



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİNONLAR VE BAZI NÜKLEOFİLLERDEN YENİ
SÜBSTİTÜE KİNONLARIN SENTEZİ**

**Nilüfer BAYRAK
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL**

Haziran, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma /06/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr. Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Süleyman Tanyolaç
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

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

Prof.Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof.Dr. Zuhâl Turgut
Yıldız Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin T-868/02062006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca engin bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL'e, Sayın Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e, Sayın Y.Doç.Dr. Nihal ONUL'a, Y.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN ve Y.Doç.Dr. Gökşin AYDINLI'ya; tez çalışmalarım da emeği geçen, benden yardım ve desteğini esirgemeyen, Sülya SARI ve Özlem BOR başta olmak üzere, isimlerini saymakla bitiremeyeceğim tüm organik kimya akademik kadrosuna en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, hayatım boyunca desteklerini her zaman hissettiğim Merhum Babam Eyüp AKGÜN'e, Annem Şaziye AKGÜN'e, ve Ağabeylerim Sebahattin ve Alaattin AKGÜN'e, Ablam Fatma AKGÜN'e, Yengem Havva AKGÜN'e ve yeğenlerim Hüseyin ve Berra İzem AKGÜN'e sonsuz teşekkürler.....

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen ve desteğini her zaman hissettiren fedakâr Eşim Tamer BAYRAK'a sonsuz teşekkürler...

Bu çalışmanın tam ortasında hayatıma merhaba diyen ve tarif edilmez usluluğuyla da yükümü hafifleten kızım, Beril BAYRAK'a sonsuz teşekkürler...

Bu çalışma boyunca, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne de çok teşekkür ederim.

Haziran, 2009

Nilüfer BAYRAK

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------|
| ÖNSÖZ..... | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | ix |
| TABLO LİSTESİ | xiv |
| ÖZET..... | xv |
| SUMMARY | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1. KİNONLAR | 3 |
| 2.1.1. Giriş | 3 |
| 2.1.2. Kinonların Adlandırılması | 4 |
| 2.1.3. Kinonların Doğada Bulunuşu | 5 |
| 2.1.4. Kinonların Özellikleri | 6 |
| 2.1.4.1. Biyolojik..... | 6 |
| 2.1.4.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu..... | 10 |
| 2.1.4.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..... | 11 |
| 2.1.4.4. Yük-Transfer Kompleksleri | 12 |
| 2.1.4.5. Redoks Özellikleri | 15 |
| 2.1.5. Kinonların Sentezi..... | 15 |
| 2.1.5.1. Kinonların Yükseltgeme ile Hazırlanması..... | 15 |
| 2.1.5.1.1. <i>o</i> -Dihidroksibenzenlerin Yükseltgenmesi ile;..... | 16 |
| 2.1.5.1.2. <i>p</i> -Dihidroksi Benzen (Hidrokinon)'in Yükseltgenmesi ile;..... | 16 |
| 2.1.5.1.3. <i>p</i> -Aminofenolün ve Diaminlerin Yükseltgenmesi ile; | 16 |
| 2.1.5.1.4. Anilinin Yükseltgenmesi ile;..... | 17 |
| 2.1.5.1.5. Arenlerin Yükseltgenmesi ile; | 18 |
| 2.1.5.1.6. 4,4'-Difenokinonların Yükseltgenmesi ile; | 19 |
| 2.1.5.2. Kinonların Elektrofilik Reaksiyonlar ile Hazırlanması..... | 19 |
| 2.1.5.2.1. <i>o</i> -Aroilbenzoik asitlerden;..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| 2.1.5.2.2. Fenollerden ve Nitröz Asitten; | 19 |
| 2.1.5.3. Kinonların Halkalı Katılma Reaksiyonları ile Hazırlanması..... | 20 |
| 2.1.5.3.1. Kinonlardan ve 1,3-Dienlerden; | 20 |
| 2.1.6. Kinonların Reaksiyonları | 20 |
| 2.1.6.1. Katılma Reaksiyonları..... | 20 |
| 2.1.6.1.1. Etilen Bağlantıları İçeren Katılmalar | 20 |
| 2.1.6.1.1.1. Brom katılması | 20 |
| 2.1.6.1.1.2. Diels-Alder Reaksiyonu..... | 21 |
| 2.1.6.1.2. Etilen ve Karbonil Bağlantıları İçeren Katılmalar (1,4-Katılmaları)..... | 21 |
| 2.1.6.1.2.1. HCl Katılması | 22 |
| 2.1.6.1.2.2. Asetik Anhidrit Katılması | 22 |
| 2.1.6.1.2.3. Anilin Katılması | 23 |
| 2.1.6.2. Sübstitüsyon Reaksiyonları | 23 |
| 2.1.6.2.1. Diazonyum Tuzları ile Etkileşimi | 24 |
| 2.1.6.2.2. Açılperoksitler ile Etkileşimi | 24 |
| 2.1.6.2.3. Klorla Reaksiyonu..... | 24 |
| 2.1.6.3. Yükseltgenme Reaksiyonları | 25 |
| 2.1.6.4. İndirgenme Reaksiyonları | 25 |
| 2.1.6.5. Karbonil Grubu Reaksiyonları..... | 26 |
| 2.1.6.5.1. Hidroksilamin ile Reaksiyonu (Oksim Oluşumu) | 26 |
| 2.1.6.5.2. o-Benzokinonun Hidrazin ile Reaksiyonu | 26 |
| 2.1.6.5.3. Schmidt Reaksiyonu | 27 |
| 2.1.6.5.4. Metal-Organik Bileşiklerin Etkisi | 27 |
| 2.1.6.5.5. Nitrofenilhidrazinler ile Reaksiyonu | 27 |
| 2.1.6.5.6. Etantiyol ile Reaksiyonu..... | 27 |
| 2.1.6.6. Katalitik Hidrojenleme ve Metallerin Etkisi | 28 |
| 2.1.6.7. Polimerleşme Reaksiyonları | 28 |
| 2.1.7. Kinonların Kullanım Alanları..... | 29 |
| 2.1.8. Önemli Kinonlar..... | 30 |
| 2.1.8.1. Alizarin..... | 30 |
| 2.1.8.2. Lawson | 30 |
| 2.1.8.3. Juglon..... | 31 |
| 2.1.8.4. Plastokinonlar..... | 31 |
| 2.1.8.5. Ubikinonlar | 32 |
| 2.1.8.6. Karminik Asit | 32 |
| 2.2. TİYOLLER | 33 |
| 2.2.1. Giriş | 33 |
| 2.2.2. Doğada Bulunuşu | 33 |
| 2.2.3. Tiyollerin Adlandırılmaları..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 34 |
| 2.2.5. Tiyollerin Sentezi..... | 36 |
| 2.2.5.1. Alkil Halojenürlerin H_2S , $NaSH$ ve KSH ile Reaksiyonundan | 36 |
| 2.2.5.2. Alkenlerin H_2S ile Reaksiyonundan..... | 37 |
| 2.2.5.3. Alkollerin H_2S ile Reaksiyonundan | 37 |
| 2.2.5.4. Disülfürlerin İndirgenmesi ile..... | 37 |
| 2.2.5.5. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Tiyolatlarla Reaksiyonundan | 38 |
| 2.2.5.6. Grignard Reaktiflerinden..... | 38 |
| 2.2.5.7. Alkiltiyoller (Tiyöüre)den..... | 39 |
| 2.2.5.8. Mono ve Dihalohenürlerin Sodyumtrikarbonat ile Reaksiyonundan..... | 39 |
| 2.2.6. Tiyollerin Reaksiyonları | 40 |
| 2.2.6.1. Disülfid Oluşumu | 40 |
| 2.2.6.2. 1,3-Butadienlere Katılma..... | 41 |
| 2.2.6.3. Olefinlere Katılma | 41 |
| 2.2.6.4. Tiyollerin Olefinlere Yükseltgen Katılması | 42 |
| 2.2.6.5. Aldehitlerle Reaksiyonları..... | 42 |
| 2.2.6.6. Asetilenlere Katılmalar | 43 |
| 2.2.6.7. α -Halotiyöeter Yapısı Oluşumu | 43 |
| 2.2.6.8. Yükseltgenmeleri..... | 43 |
| 2.2.6.9. Tiyofenol ile Propilenin Reaksiyonu | 43 |
| 2.2.6.10. Tiyolatlardan Tiyöeter Oluşumu | 44 |
| 2.2.6.11. Trisülfid Oluşumu | 44 |
| 2.2.7. Aromatik Tiyoller..... | 44 |
| 2.2.8. Heterosiklik Tiyoller | 45 |
| 2.2.9. Tiyollerin Kullanıldığı Yerler | 46 |
| 2.3. TİYOETERLER..... | 47 |
| 2.3.1. Giriş | 47 |
| 2.3.2. Tiyöeterlerin Doğada Bulunuşu..... | 47 |
| 2.3.3. Tiyöeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 48 |
| 2.3.4. Tiyöeterlerin Elde Edilme Yolları..... | 48 |
| 2.3.4.1. Grignard Bileşiklerinden | 48 |
| 2.3.4.2. Disülfürlerden..... | 49 |
| 2.3.4.3. Williamson Sentezi ile | 49 |
| 2.3.4.4. Alkali metal Sülfürler ile | 49 |
| 2.3.4.5. Kurşun merkaptürlerden..... | 50 |
| 2.3.4.6. Tiyollerin Olefinlere Katılmasından | 50 |
| 2.3.4.7. Tiyollerin Asetilenlere Katılmasından | 50 |
| 2.3.4.8. Tiyollerin Alkollere Katılmasından..... | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.4.9. Aromatik Diazonyum Tuzlarından | 51 |
| 2.3.4.10. Tiyollerin Aldehit ve Ketonlara Katılmasından | 51 |
| 2.3.5. Tiyoterlerin Reaksiyonları..... | 51 |
| 2.3.5.1. Halojenlerle Reaksiyonu | 51 |
| 2.3.5.2. Alken Sentezi | 52 |
| 2.3.5.3. Metil Karbokasyon Oluşumu | 52 |
| 2.3.5.4. Ağır Metal Tuzları ve Asitlerle Reaksiyonu | 53 |
| 2.3.5.5. Tiyoterlerin Yükseltgenmesi | 54 |
| 2.3.6. Tiyoterlerin Fizyolojik Etkileri | 55 |
| 2.3.7. Tiyoterlerin Kullanım Alanları | 56 |
| 2.3.8. Taç Eterler | 57 |
| 2.3.8.1. Tiya-taç Eterler | 57 |
| 2.4. TİYOKİNONLAR | 58 |
| 2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDESİ | 64 |
| 2.5.1. p-Kloranil..... | 64 |
| 2.5.1.1. Genel Bilgi | 64 |
| 2.5.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 64 |
| 2.5.1.3. Elde Edilme Yöntemleri | 64 |
| 2.5.1.4. Kullanım Alanları | 65 |
| 2.5.1.5. Analiz Yöntemi | 65 |
| 2.5.2. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon | 65 |
| 2.5.2.1. Elde Edilme Yöntemleri | 66 |
| 2.6. REAKSİYONA GİREN TİYOL BİLEŞİKLERİ | 67 |
| 2.6.1. n-Dodekantiyol | 67 |
| 2.6.2. n-Dekantiyol..... | 67 |
| 2.6.3. n-Oktantiyol..... | 67 |
| 2.6.4. n-Pentantiyol..... | 68 |
| 2.6.5. n-Propantiyol | 68 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 69 |
| 3.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ | 69 |
| 3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI..... | 70 |
| 3.2.1. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu | 70 |
| 3.2.2. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu.. | 75 |
| 3.2.3. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Oktantiyol ile Reaksiyonu.... | 79 |
| 3.2.4. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Heptantiyol ile Reaksiyonu .. | 83 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.5. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Pentiltiyol ile Reaksiyonu... | 87 |
| 3.2.6. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Bütiltiyol ile Reaksiyonu | 91 |
| 3.2.7. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Propiltiyol ile Reaksiyonu .. | 95 |
| 3.2.8. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Toluentiyol ile Reaksiyonu | 102 |
| 3.2.9. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Klorobenzentiyol ile Reaksiyonu..... | 107 |
| 3.2.10. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Klorobenzentiyol ile Reaksiyonu..... | 111 |
| 3.2.11. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Toluentiyol ile Reaksiyonu | 113 |
| 3.2.12. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu | 118 |
| 3.2.13. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu | 121 |
| 3.2.14. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu | 124 |
| 3.2.15. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Oktiltiyol ile Reaksiyonu | 131 |
| 3.2.16. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Heptiltiyol ile Reaksiyonu | 138 |
| 3.2.17. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Pentiltiyol ile Reaksiyonu | 142 |
| 3.2.18. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Butiltiyol ile Reaksiyonu | 146 |
| 3.2.19. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Propiltiyol ile Reaksiyonu | 150 |
| 3.2.20. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un p-Klorobenzentiyol ile Reaksiyonu..... | 155 |
| 3.2.21. p-Kloranil (1)'in n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu | 159 |
| 3.2.22. p-Kloranil (1)'in p-Klorobenzentiyol ile Reaksiyonu..... | 164 |
| 3.2.23. p-Kloranil (1)'in p-Toluentiyol ile Reaksiyonu..... | 168 |
| 3.2.24. p-Kloranil (1)'in Feniltiyol ile reaksiyonu..... | 171 |
| 3.2.25. p-Kloranil (1)'in p-Toluentiyol ile Reaksiyonu..... | 175 |
| 4. BULGULAR | 179 |
| 4.1. DENEYSEL KISIM | 179 |
| 4.1.1. Deneyleerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler | 179 |
| 4.1.2. Standart Çalışma Metodu 1: | 179 |
| 4.1.3. Standart Çalışma Metodu 2: | 180 |

| | |
|--|-----|
| 4.2. DENEMELER | 180 |
| 4.2.1. Deneme 1: 2,6-Dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (4) | 180 |
| 4.2.2. Deneme 1: 2-Etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (5)..... | 180 |
| 4.2.3. Deneme 2: 2,6-Dietoksi-3,5-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (6)..... | 181 |
| 4.2.4. Deneme 3: 2,6-Dietoksi-3,5-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (7)..... | 181 |
| 4.2.5. Deneme 4: 2,6-Dietoksi-3,5-di(heptiltiyo)-1,4-benzokinon (8)..... | 182 |
| 4.2.6. Deneme 5: 2,6-Dietoksi-3,5-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (9)..... | 182 |
| 4.2.7. Deneme 6: 2,6-Dietoksi-3,5-di(bütiltiyo)-1,4-benzokinon (10) | 183 |
| 4.2.8. Deneme 7: 2,6-Dietoksi-3,5-di(propiltiyo)-1,4-benzokinon (11) | 183 |
| 4.2.9. Deneme 7: 2,6-Dietoksi-3-propiltiyo-5-kloro-1,4-benzokinon (12) | 184 |
| 4.2.10. Deneme 8: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-toluentiyo)-1,4-benzokinon (13) | 184 |
| 4.2.11. Deneme 9: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokinon (14) | 185 |
| 4.2.12. Deneme 10: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokinon (14) | 185 |
| 4.2.13. Deneme 11: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-toluentiyo)-1,4-benzokinon (13) | 185 |
| 4.2.14. Deneme 11: 2,6-dietoksi-3-(p-toluentiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (15)..... | 186 |
| 4.2.15. Deneme 12: 2,5-Dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (16) | 186 |
| 4.2.16. Deneme 13: 2,3,5,6-Tetra(desiltiyo)-1,4-benzokinon (17) | 187 |
| 4.2.17. Deneme 13: 2-Etoksi-3,5,6-tri(desiltiyo)-1,4-benzokinon (18)..... | 187 |
| 4.2.18. Deneme 14: 2,5-Dietoksi-3,6-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (19)..... | 187 |
| 4.2.19. Deneme 14: 2,5,6-Trietoksi-3-desiltiyo-1,4-benzokinon (20) | 188 |
| 4.2.20. Deneme 15: 2,5-Dietoksi-3,6-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (21)..... | 188 |
| 4.2.21. Deneme 15: 2,5-Dietoksi-3-oktiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (22) | 189 |
| 4.2.22. Deneme 16: 2,5-Dietoksi-3-heptiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (23) | 189 |
| 4.2.23. Deneme 17: 2,5-Dietoksi-3,6-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (24) | 190 |
| 4.2.24. Deneme 18: 2,5-Dietoksi-3,6-di(bütiltiyo)-1,4-benzokinon (25) | 190 |
| 4.2.25. Deneme 19: 2,5-Dietoksi-3,6-di(propiltiyo)-1,4-benzokinon (26) | 191 |
| 4.2.26. Deneme 20: 2,5-dietoksi-3,6-di-p-klorobenzentiyo-1,4-benzokinon (27) | 191 |
| 4.2.27. Deneme 21: 2,6-Dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (4) | 191 |
| 4.2.28. Deneme 21: 2-Etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (5)..... | 192 |
| 4.2.29. Deneme 21: 2,5-Dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (16) | 192 |
| 4.2.30. Deneme 21: 2,3,5,6-Tetra(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (28)..... | 192 |
| 4.2.31. Deneme 22: 2,3,6-Tri(p-klorobenzentiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (29) | 193 |
| 4.2.32. Deneme 23: 2,3,5,6-Tetra(p-metilfeniltiyo)-1,4-benzokinon (30) | 193 |
| 4.2.33. Deneme 24: 2,3,6-Tri(feniltiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (31)..... | 193 |
| 4.2.34. Deneme 24: 2,3,5,6-Tetra(feniltiyo)-1,4-benzokinon (32) | 194 |
| 4.2.35. Deneme 25: 2,3,6-Tri(p-toluentiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (33)..... | 194 |

| | |
|--|------------|
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 195 |
| 5.1. SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU HALDE FORMÜLLERİ..... | 200 |
| KAYNAKLAR | 203 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 211 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 3.1. Bileşik (2), (4) ve (5)'in UV Spektrumu | 72 |
| Şekil 3.2. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu | 72 |
| Şekil 3.3. Bileşik (4)'ün ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 73 |
| Şekil 3.4. Bileşik (4)'ün ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 73 |
| Şekil 3.5. Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu | 74 |
| Şekil 3.6. Bileşik (5)'in Kütle Spektrumu | 75 |
| Şekil 3.7. Bileşik (2) ve (6)'nın UV Spektrumu | 77 |
| Şekil 3.8. Bileşik (6)'nın IR Spektrumu | 77 |
| Şekil 3.9. Bileşik (6)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 78 |
| Şekil 3.10. Bileşik (6)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 78 |
| Şekil 3.11. Bileşik (6)'nin Kütle Spektrumu | 79 |
| Şekil 3.12. Bileşik (2) ve (7)'nin UV Spektrumu | 81 |
| Şekil 3.13. Bileşik (7)'nin IR Spektrumu | 81 |
| Şekil 3.14. Bileşik (7)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 82 |
| Şekil 3.15. Bileşik (7)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 82 |
| Şekil 3.16. Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu | 83 |
| Şekil 3.17. Bileşik (2), ve (8)'in UV Spektrumu | 85 |
| Şekil 3.18. Bileşik (8)'in IR Spektrumu | 85 |
| Şekil 3.19. Bileşik (8)'in ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 86 |
| Şekil 3.20. Bileşik (8)'in ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 86 |
| Şekil 3.21. Bileşik (8)'in Kütle Spektrumu | 87 |
| Şekil 3.22. Bileşik (2), ve (9)'un UV Spektrumu | 89 |
| Şekil 3.23. Bileşik (9)'un IR Spektrumu | 89 |
| Şekil 3.24. Bileşik (9)'un ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 90 |
| Şekil 3.25. Bileşik (9)'un ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 90 |
| Şekil 3.26. Bileşik (9)'un Kütle Spektrumu | 91 |
| Şekil 3.27. Bileşik (2) ve (10)'un UV Spektrumu | 93 |
| Şekil 3.28. Bileşik (10)'un IR Spektrumu | 93 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.29. Bileşik (10)'un ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 94 |
| Şekil 3.30. Bileşik (10)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 94 |
| Şekil 3.31. Bileşik (10)'un Kütle Spektrumu | 95 |
| Şekil 3.32. Bileşik (2), (11) ve (12)'nin UV Spektrumu | 97 |
| Şekil 3.33. Bileşik (11)'in IR Spektrumu | 98 |
| Şekil 3.34. Bileşik (11)'in ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 98 |
| Şekil 3.35. Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 99 |
| Şekil 3.36. Bileşik (11)'in Kütle Spektrumu | 99 |
| Şekil 3.37. Bileşik (12)'nin IR Spektrumu | 101 |
| Şekil 3.38. Bileşik (12)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 101 |
| Şekil 3.39. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 102 |
| Şekil 3.40. Bileşik (12)'nin Kütle Spektrumu | 102 |
| Şekil 3.41. Bileşik (2) ve (13)'ün UV Spektrumu | 104 |
| Şekil 3.42. Bileşik (13)'ün IR Spektrumu | 105 |
| Şekil 3.43. Bileşik (13)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 105 |
| Şekil 3.44. Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 106 |
| Şekil 3.45. Bileşik (13)'ün Kütle Spektrumu | 106 |
| Şekil 3.46. Bileşik (2) ve (14)'ün UV Spektrumu | 108 |
| Şekil 3.47. Bileşik (14)'ün IR Spektrumu | 109 |
| Şekil 3.48. Bileşik (14)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 109 |
| Şekil 3.49. Bileşik (14)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 110 |
| Şekil 3.50. Bileşik (14)'ün Kütle Spektrumu | 110 |
| Şekil 3.51. Bileşik (2) ve (14)'ün UV Spektrumu | 112 |
| Şekil 3.52. Bileşik (14)'ün IR Spektrumu | 112 |
| Şekil 3.53. Bileşik (2), (13) ve (15)'in UV Spektrumu | 114 |
| Şekil 3.54. Bileşik (13)'ün IR Spektrumu | 114 |
| Şekil 3.55. Bileşik (15)'in IR Spektrumu | 116 |
| Şekil 3.56. Bileşik (15)'in ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 116 |
| Şekil 3.57. Bileşik (15)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 117 |
| Şekil 3.58. Bileşik (15)'in Kütle Spektrumu | 117 |
| Şekil 3.59. Bileşik (3) ve (16)'nın UV Spektrumu | 119 |
| Şekil 3.60. Bileşik (16)'nın IR Spektrumu | 120 |
| Şekil 3.61. Bileşik (16)'nın ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 120 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.62. Bileşik (16)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 121 |
| Şekil 3.63. Bileşik (16)'nın Kütle Spektrumu | 121 |
| Şekil 3.64. Bileşik (3), (17) ve (18)'in UV Spektrumu | 123 |
| Şekil 3.65. Bileşik (17)'nin Kütle Spektrumu | 123 |
| Şekil 3.66. Bileşik (18)'in Kütle Spektrumu | 124 |
| Şekil 3.67. Bileşik (3), (19) ve (20)'nin UV Spektrumu | 126 |
| Şekil 3.68. Bileşik (19)'un ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 127 |
| Şekil 3.69. Bileşik (19)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 127 |
| Şekil 3.70. Bileşik (19)'un Kütle Spektrumu | 128 |
| Şekil 3.71. Bileşik (20)'nin IR Spektrumu | 129 |
| Şekil 3.72. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 130 |
| Şekil 3.73. Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 130 |
| Şekil 3.74. Bileşik (20)'nin Kütle Spektrumu | 131 |
| Şekil 3.75. Bileşik (3), (21) ve (22)'nin UV Spektrumu | 133 |
| Şekil 3.76. Bileşik (21)'in IR Spektrumu | 134 |
| Şekil 3.77. Bileşik (21)'in ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 134 |
| Şekil 3.78. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 135 |
| Şekil 3.79. Bileşik (21)'in Kütle Spektrumu | 135 |
| Şekil 3.80. Bileşik (22)'nin IR Spektrumu | 137 |
| Şekil 3.81. Bileşik (22)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 137 |
| Şekil 3.82. Bileşik (22)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 138 |
| Şekil 3.83. Bileşik (22)'nin Kütle Spektrumu | 138 |
| Şekil 3.84. Bileşik (3) ve (23)'ün UV Spektrumu | 140 |
| Şekil 3.85. Bileşik (23)'ün IR Spektrumu | 141 |
| Şekil 3.86. Bileşik (23)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 141 |
| Şekil 3.87. Bileşik (23)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 142 |
| Şekil 3.88. Bileşik (23)'ün Kütle Spektrumu | 142 |
| Şekil 3.89. Bileşik (3) ve (24)'ün UV Spektrumu | 144 |
| Şekil 3.90. Bileşik (24)'ün IR Spektrumu | 145 |
| Şekil 3.91. Bileşik (24)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 145 |
| Şekil 3.92. Bileşik (24)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 146 |
| Şekil 3.93. Bileşik (24)'ün Kütle Spektrumu | 146 |
| Şekil 3.94. Bileşik (3) ve (25)'in UV Spektrumu | 148 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.95. Bileşik (25)'in IR Spektrumu | 149 |
| Şekil 3.96. Bileşik (25)'in ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 149 |
| Şekil 3.97. Bileşik (25)'in ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 150 |
| Şekil 3.98. Bileşik (25)'in Kütle Spektrumu | 150 |
| Şekil 3.99. Bileşik (3) ve (26)'nin UV Spektrumu | 152 |
| Şekil 3.100. Bileşik (26)'nin IR Spektrumu | 153 |
| Şekil 3.101. Bileşik (26)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 153 |
| Şekil 3.102. Bileşik (26)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 154 |
| Şekil 3.103. Bileşik (26)'nin Kütle Spektrumu | 154 |
| Şekil 3.104. Bileşik (3) ve (27)'nin UV Spektrumu | 156 |
| Şekil 3.105. Bileşik (27)'nin IR Spektrumu | 157 |
| Şekil 3.106. Bileşik (27)'nin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 157 |
| Şekil 3.107. Bileşik (27)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 158 |
| Şekil 3.108. Bileşik (27)'nin Kütle Spektrumu | 158 |
| Şekil 3.109. Bileşik (1), (4), (5), (16) ve (28)'in UV Spektrumu | 160 |
| Şekil 3.110. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu | 160 |
| Şekil 3.111. Bileşik (5)'in IR Spektrumu | 161 |
| Şekil 3.112. Bileşik (16)'nin IR Spektrumu | 162 |
| Şekil 3.113. Bileşik (28)'in IR Spektrumu | 163 |
| Şekil 3.114. Bileşik (1) ve (29)'un UV Spektrumu | 165 |
| Şekil 3.115. Bileşik (29)'un IR Spektrumu | 166 |
| Şekil 3.116. Bileşik (29)'un ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 166 |
| Şekil 3.117. Bileşik (29)'un ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 167 |
| Şekil 3.118. Bileşik (29)'un Kütle Spektrumu | 167 |
| Şekil 3.119. Bileşik (1) ve (30)'un UV Spektrumu | 169 |
| Şekil 3.120. Bileşik (30)'un Ortep III Şekli..... | 170 |
| Şekil 3.121. Bileşik (1) ve (31)'in UV Spektrumu | 172 |
| Şekil 3.122. Bileşik (31)'in IR Spektrumu | 173 |
| Şekil 3.123. Bileşik (31)'in ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 173 |
| Şekil 3.124. Bileşik (31)'in ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃) | 174 |
| Şekil 3.125. Bileşik (31)'in Kütle Spektrumu | 174 |
| Şekil 3.126. Bileşik (1) ve (33)'ün UV Spektrumu | 176 |
| Şekil 3.127. Bileşik (33)'ün IR Spektrumu | 177 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.128. Bileşik (33)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 177 |
| Şekil 3.129. Bileşik (33)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3) | 178 |
| Şekil 3.130. Bileşik (33)'ün Kütle Spektrumu | 178 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|---|-----|
| Tablo 2.1. Kinonların redoks özellikleri..... | 15 |
| Tablo 2.2. Tiyollerin ve alkollerin bağ kopma enerjileri..... | 34 |
| Tablo 2.3. Tiyol ve alkollerde bağ açıları..... | 35 |
| Tablo 2.4. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri..... | 36 |
| Tablo 2.5. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri..... | 48 |
| Tablo 3.1. 30 Nolu Bileşiğin Bazı Kristallografik Değerleri | 170 |
| Tablo 3.2. 30 Nolu Bileşiğin Molekülüçü Bazı Bağ Uzunlukları(A^0) ve Bağ Açılıarı(0) | 170 |

ÖZET

KİNONLAR VE BAZI NÜKLEOFİLLERDEN YENİ SÜBSTİTÜE KİNONLARIN SENTEZİ

Bu doktora tez çalışmasının amacı, pek çok kullanım sahası olan değerli kinon bileşiklerinin değişik nükleofillerle reaksiyonlarının incelenmesi ve yeni tiyokinon bileşikleri sentezlenmesidir.

Bu çalışmada, 2,3:5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranil) (**1**) ve bu bileşikten literatürdeki metotla sentezlenen 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) ile 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanıldı ve bu maddelerin; çeşitli düz zincirli ve halkalı tiyol bileşikleri ile bazik ortamdaki reaksiyonları incelendi.

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon bileşikleri (**3**)’den çıkılarak bazı S-nükleofilleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu literatürde mevcut olan ve olmayan bileşikler sentezlendi.

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)’un n-dodekantiyol ile (1:2) reaksiyonu sonucu; yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (**4**) ve bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (**5**), n-dekantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (**6**), n-oktantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (**7**), n-heptantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(heptiltiyo)-1,4-benzokinon (**8**), n-pentantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (**9**), n-bütantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(bütiltiyo)-1,4-benzokinon (**10**), n-propantiyol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(propiltiyo)-1,4-benzokinon (**11**) ve yeni 2,6-dietoksi-3-propiltiyo-5-kloro-1,4-benzokinon (**12**), p-toluentiyol ile (1:3) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-

3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (**13**), p-klorobenzentiylol ile (1:2) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (**14**), p-klorobenzentiylol ile (1:3) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (**14**), p-toluentiyol ile (1:2) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (**13**) ve 2,6-dietoksi-3-(p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (**15**) bileşikleri elde edildi.

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-dodekantiylol ile (1:2) mol oranında reaksiyonu sonucu; yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**16**), n-dekantiylol ile (1:2) reaksiyonu sonucu bilinen 2,3,5,6-tetra(desiltiyol)-1,4-benzokinon (**17**) ve bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(desiltiyol)-1,4-benzokinon (**18**), n-dekantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(desiltiyol)-1,4-benzokinon (**19**) ve yeni 2,5,6-trietoksi-3-desiltiyol-1,4-benzokinon (**20**), n-oktantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(oktiltiylol)-1,4-benzokinon (**21**) ve yeni 2,5-dietoksi-3-oktiltiylol-6-kloro-1,4-benzokinon (**22**), n-heptantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3-heptiltiyol-6-kloro-1,4-benzokinon (**23**), n-pentantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(pentiltiyol)-1,4-benzokinon (**24**), n-bütantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(bütiltiyol)-1,4-benzokinon (**25**), n-propantiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(propiltiyol)-1,4-benzokinon (**26**), p-klorobenzentiylol ile (1:1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (**27**) bileşikleri elde edilmiştir.

p-Kloranil (**1**)'in n-dodekantiylol ile (1:4) reaksiyonu sonucu; yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**4**), bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**5**), yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**16**) ve bilinen 2,3,5,6-tetra(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**28**), p-klorobenzentiylol ile (1:3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(p-klorobenzentiylol)-5-kloro-1,4-benzokinon (**29**), p-toluentiyol (1:4) reaksiyonu sonucu bilinen 2,3,5,6-tetra(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (**30**), feniltiyol ile (1:3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(feniltiyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (**31**) ve 2,3,5,6-tetra(feniltiyol)-1,4-benzokinon (**32**), p-toluentiyol ile (1:3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-p-benzokinon (**33**) bileşikleri elde edildi.

Ele geçen bütün bileŖikler kromatografik yöntemlerle saflaŖtırıldı. Yapıları ise mikroanaliz ve spektroskopik metotlarla (IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) tayin edilerek aydınlatıldı.

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUE QUINONES FROM QUINONES and SOME NUCLEOPHILES

The aim of this PhD thesis was to investigate the reactions of valuable quinone compounds which used in various area with some nucleophiles and to synthesize new thioquinone compounds.

In this study, 2,3:5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil) (**1**) and 2,6-diethoxy-3,5-dichloro-1,4-benzoquinone (**2**) and 2,5-diethoxy-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone (**3**) compounds which were synthesized from 2,3:5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil) (**1**) according to the literature were used as starting compounds and reactions of these compounds with various aliphatic thiol and cyclic thiol compounds in basic medium, were investigated.

The compounds which present in the literature or not in the literature were synthesized by the reactions of 2,6-diethoxy-3,5-dichloro-1,4-benzoquinone (**2**) and 2,5-diethoxy-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone (**3**) compounds with some S-nucleophiles.

2,6-Diethoxy-3,5-dichloro-1,4-benzoquinone (**2**) was reacted with n-dodecanethiol, n-decanethiol, octanethiol, n-heptanethiol, n-pentanethiol, n-butanethiol, n-propanethiol, p-toluenthiol, p-chlorobenzenethiol and new 2,6-diethoxy-3,5-di(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**4**) and known 2-ethoxy-3,5,6-tri(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**5**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(decylthio)-1,4-benzoquinone (**6**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(octylthio)-1,4-benzoquinone (**7**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(heptylthio)-1,4-benzoquinone (**8**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(pentylthio)-1,4-benzoquinone (**9**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(butylthio)-1,4-benzoquinone (**10**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(propylthio)-1,4-benzoquinone (**11**) and new 2,6-diethoxy-3-propylthio-5-chloro-1,4-benzoquinone (**12**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(p-toluenthiol)-1,4-benzoquinone (**13**), new 2,6-diethoxy-

3,5-di(p-chlorobenzenthio)-1,4-benzoquinone (**14**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(p-chlorobenzenthio)-1,4-benzoquinone (**14**), new 2,6-diethoxy-3,5-di(p-toluenthio)-1,4-benzoquinone (**13**) and 2,6-diethoxy-3-(p-toluenthio)-5-chloro-1,4-benzoquinone (**15**) compounds were synthesized.

2,5-Diethoxy-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone (**3**) was reacted with n-dodecanethiol, n-decanethiol, octanethiol, n-heptanethiol, n-pentanethiol, n-butanethiol, n-propanthiol, p-chlorobenzenthio and new 2,5-diethoxy-3,6-di(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**16**), known 2,3,5,6-tetra(decylthio)-1,4-benzoquinone (**17**) and known 2-ethoxy-3,5,6-tri(decylthio)-1,4-benzoquinone (**18**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(decylthio)-1,4-benzoquinone (**19**) and new 2,5,6-triethoxy-3-decylthio-1,4-benzoquinone (**20**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(octylthio)-1,4-benzoquinone (**21**) and new 2,5-diethoxy-3-octylthio-6-chloro-1,4-benzoquinone (**22**), new 2,5-di(ethoxy)-3-heptylthio-6-chloro-1,4-benzoquinone (**23**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(pentylthio)-1,4-benzoquinone (**24**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(butylthio)-1,4-benzoquinone (**25**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(propylthio)-benzoquinone (**26**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(p-chlorobenzenthio)-1,4-benzoquinone (**27**) compounds were synthesized.

2,3:5,6-Tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil) (**1**) was reacted with n-dodecanthiol, new 2,6-diethoxy-3,5-di(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**4**), known 2-ethoxy-3,5,6-tri(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**5**), new 2,5-diethoxy-3,6-di(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**16**) ve known 2,3,5,6-tetra(dodecylthio)-1,4-benzoquinone (**28**), new 2,3,6-tri(p-chlorobenzenthio)-5-chloro-1,4-benzoquinone (**29**), known 2,3,5,6-tetra(p-toluenthio)-1,4-benzoquinone (**30**), new 2,3,6-tri(phenylthio)-5-chloro-1,4-benzoquinone (**31**) and known 2,3,5,6-tetra(phenylthio)-1,4-benzoquinone (**32**), new 2,3,6-tri(p-toluenthio)-5-chloro-1,4-benzoquinone (**33**) compounds were synthesized.

The known and new products were purified by chromatographic methods. The structures of compounds were determined by micro analysis and spectroscopic methods (IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

1. GİRİŞ

Kinon bileşikleri ve türevleri; biyolojik aktivite göstermesi, geniş bir kullanım alanına sahip olması ve reaksiyonları açısından özel bileşiklerdir. Bu yüzden bu bileşiklere giden yeni sentetik yöntemler, günümüzde oldukça önem kazanmıştır.

Kinon türevlerinin bazıları; böbrek, akciğer, beyin ve kalp gibi organların, hastalıklara karşı korunmasında ve tedavisinde, bazıları da; bakterisit, fungusit, insektisit, antitümör antibiyotikleri olarak tıpta kullanılır. Eczacılıkta, bazı ilaç bileşimlerinde de kinon bileşiklerinin kullanıldıkları bilinmektedir (Shinji ve Kohei, 1992).

Kinon bileşiklerinde; aromatik özellik kaybolduğundan reaksiyonları daha çok alifatik bileşiklere benzer, fakat bazı hallerde tamamen aromatik bileşikmiş gibi davranırlar. Kinon bileşikleri, tiyollerdeki –SH grubunun güçlü bir nükleofil olması nedeniyle belirli şartlar altında tiyoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen bileşikler, tiyokinon bileşikleri olarak isimlendirilir. Ayrıca literatürde mevcut olan çalışmalardan da; mono-, ditiyo-, tritiyo-, tetratiyo- türevi veya halka oluşumu ile sonuçlanacak şekilde tiyollerin kinonlara katılabildiği bilinmektedir (Tjepkema, 1952; Otsubo ve diğ., 1988; Göksel, İbiş ve diğ., 2005; İbiş ve Güneş, 2008).

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak; 2,3:5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranil) bileşiğinden literatürdeki metodla sentezlenen 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon bileşikleri kullanılmıştır (Berlin ve Makarova, 1961).

Çalışmamızın ilk bölümünde; kinonlar, tiyoller, tiyoeterler, tiyokinonlar ile başlangıç maddeleri p-kloranil, 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon bileşikleriyle ilgili literatür araştırması yapılmış, sözü edilen konular hakkında genel bilgi derlenmiştir. Toplanan verilerin değerlendirilmesi ile çalışma yöntemi belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerine de kısaca yer verilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise; 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon, 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ve p-kloranil bileşiklerinin alifatik ve siklik tiyoller ile bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda bilinen ve yeni olmak üzere bazı tiyokinon bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılmış yapıları da mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Tiyokinon bileşiklerinin bir kısmının, süper iletkenlik için yeni elektron alıcıları olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu bileşikler biyolojik aktivite göstermesi ve geniş bir kullanım alanına sahip olması sebebiyle de değer kazanmaktadır (Otsubo ve diğ., 1988; Elbert ve Merlin, 1947).

Tiyokinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde de kullanıma sahiptir. Molekül içi π - π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapılu tetratiyabenzokinon boyaları, verici olarak etki eden kükürt atomları ve alıcı olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük-transfer sistemine sahiptir. Bazı tiyokinon boya moleküllerinin; organik optik malzeme, organik ışık iletici, elektrolüminesans yayma yani ışımaya gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür (Takagi ve diğ., 1998).

Ayrıca literatürde; tiyokinonların, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı, motor yağı endüstrisinde bu bileşiklerden yararlandığı ve yine aynı bileşiklerin fungusit olarak da kullanıldığı bilinmektedir (Evans, 1945; Schlicht, 1973; Tjepkema, 1954).

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin, kimya literatürüne katkıda bulunarak, pek çok kullanım alanı bulacağını ümit etmekteyiz.

2. GENEL KISIMLAR

Tez çalışmamızın bu bölümünde kinonlar, tiyoller, tiyoeterler ve tiyokinonlar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bunun yanında başlangıç maddelerimiz olan 2,3:5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (p-kloranil), 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon tanıtılmıştır.

2.1. KİNONLAR

2.1.1. Giriş

Oldukça özel bir çeşit olan α , β doymamış ketonlara kinonlar denir. Kinonlar, dihidroaromatik sistemlerin renkli diokso türevleridir. Bir başka ifadeyle kinonlar, sikloheksadiendionlardır. Oksijen atomları orto veya para mevkinde olabilir fakat m-kinonlar mevcut değildir. Karbon atomu dört bağ yapabildiği için böyle bir sistemin varlığı da mümkün değildir (Kirk ve Othmer, 1968; Noller, 1957).

Bu grup bileşiklerin en basit üyesinin 1838 yılında, Liebig'in laboratuvarında Kina asidinin MnO_2 ve H_2SO_4 ile yükseltgenmesiyle elde edilmesinden dolayı bu bileşiklere kinol genel adı verilmiştir. Kina asidi, kina ağacının kabuğunun ekstrakte edilmesiyle elde edilir ve 1,3,4,5-tetraoksiheksahidro benzoik asit olarak isimlendirilir (Noller, 1957; Kirk ve Othmer, 1968; Snell ve Ettore, 1971; Fieser ve Fieser, 1961).

Kinon ismi bu sınıf bileşikler için genel bir terim olmasına rağmen, karakteristik bir isim olarak p-benzokinon için de kullanılır. Günümüzde kullanılan kinon adı sonradan Berzelius tarafından konulmuştur (Kirk ve Othmer, 1968; Noller, 1957; Snell ve Ettore, 1971).

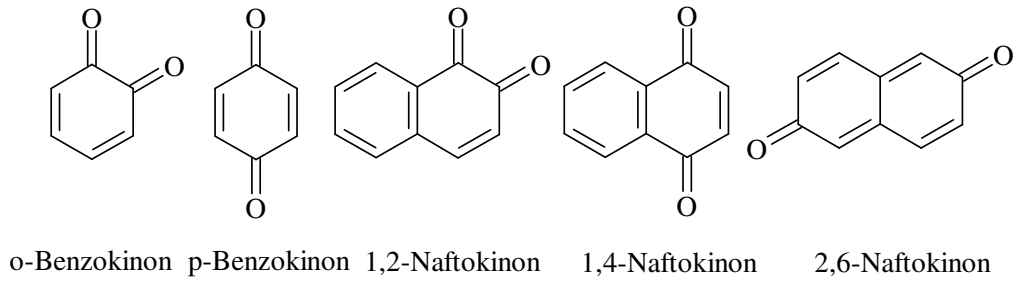
Kinonlar, bir halkaya bağlı olan iki çift bağ ile karakterize edilirler. Aromatik halkalarda, eşlenik durumda 3 tane çifte bağ bulunmasına karşın kinonlarda iki tane eşlenik çifte bağ vardır. Bu nedenle halka sistemleri benzoid ve kinoid halkalar olarak

iki sınıfa ayrılabilir. Benzenoid bir bileşik olan benzen veya bazı benzen türevleri, oksitleme ile kinoid sistemlere çevrilirler (Noller, 1966).

2.1.2. Kinonların Adlandırılması

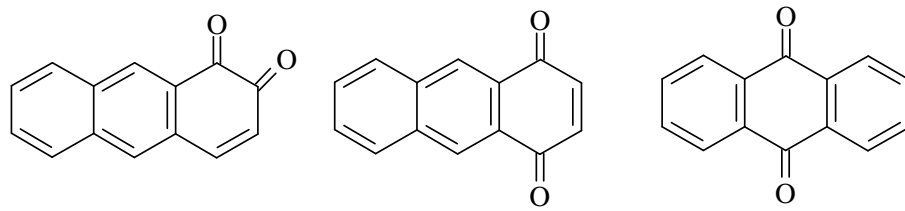
Aromatik sistemlerin türevleri olarak adlandırılırlar. Örneğin, benzenden türeyen kinonlara o- ve p- benzokinon, toluen ve ksilenden türeyene tolu- ve ksilo-kinon, naftalin ve antrasenden meydana gelene nafto- ve antrakınon adları verilir.

Naftalen, altı kinon oluşturma yeteneğindedir, bunlardan bilinen üçü 1,2-, 1,4 ve 2,6-naftokinonlardır (Kirk ve Othmer, 1968; Snell ve Ettre, 1971).



(2. 1)

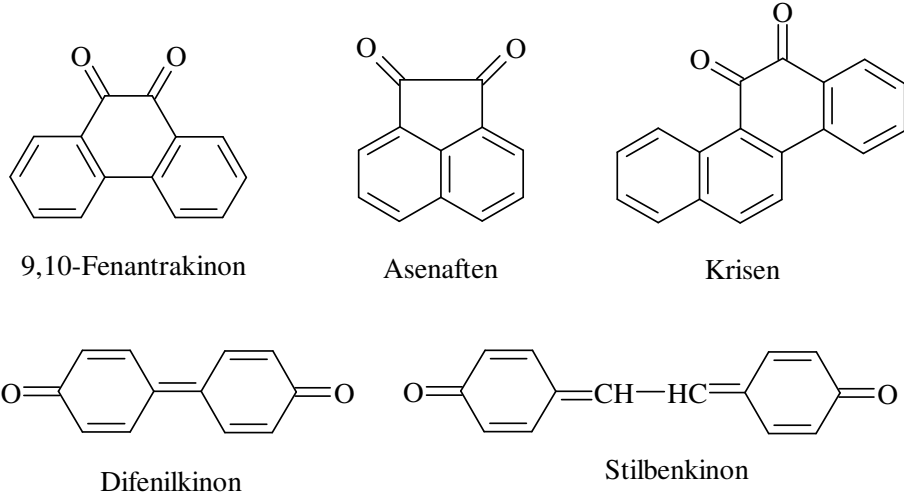
Antrasen, 8 kinon oluşturabilir, bunlardan üçü bilinmektedir (Kirk ve Othmer, 1968; Snell ve Ettre, 1971).



Antresen'in 8 kinon türevinden 3'ü

(2. 2)

Fenantren bir düzineden fazla kinon oluşturabilir, bunlardan sadece biri iyi bilinir. Altıdan fazla halkalı kinonlar da literatürde mevcuttur. Çok çekirdekli kinonlar; difenokinonlar ve stilbenkinon gibi kinonlar da mevcuttur (Kirk ve Othmer, 1968; Snell ve Ettre, 1971).



(2. 3)

Kinonların karakteristik konjuge çifte bağlı bağ sistemi (kinoid ve ya kinonoid) oksijen yerine N,S,C,... gibi diğer elementleri içeren pek çok halkalı bileşikte mevcut olabilir (Kirk ve Othmer, 1968).

Kinoniminler (kinonmonoiminler ve kinondiiminler); kinonimid diye de adlandırılırlar, bunlarda kinonların karbonil grubundaki oksijen atomlarının biri ya da ikisi yerine =NH veya =NR grupları geçmiştir. Kinoniminlerin N-Aril türevleri, genellikle aniller olarak adlandırılır. $O=C_6H_4=CH_2$ tipi metilenkinonlar, genellikle kinonmetitler olarak adlandırılırlar (Müller ve Bayer, 1979; Kirk ve Othmer, 1968).

Kinonların sübstütie ürünleri, önce sübstitüentin adı verilmek suretiyle söz konusu kinon adı ile adlandırılır, oksi-antrakinon gibi.

2.1.3. Kinonların Doğada Bulunuşu

Kinonlar, bitkilerde ve hayvanlarda oldukça yaygındır. 160'ın üzerinde kinon bitkiler aleminden; 30 civarında kinon da çoğunluğu böcekler ve deniz kestanesi olmak üzere hayvanlar aleminden izole edilmiştir (Noller, 1966). Birçok böcek, yırtıcı hayvanlardan korunmak için, yüksek buhar basıncına sahip, tatları ve kokuları kötü olan basit benzokinonları sentezler. Tütün, kaba yonca, buğday tohumu gibi bazı bitkiler, çeşitli benzokinonları ve onların halkalı ürünlerini içerirler (Örnek: tokoferoller, vs.). Bazı bakteri kültürleri, koenzim Q içeren ve biyolojik önemi olan kinonları üretirler (Kirk ve Othmer, 1968).

Naftokinonlar da çeşitli bitkilerde bulunur, K₁ vitamini bitki yaşamında ve K₂ vitamini bakteri etkisinin bir ürünü olarak çürümüş balık yemlerinde bulunur (Kirk ve Othmer, 1968).

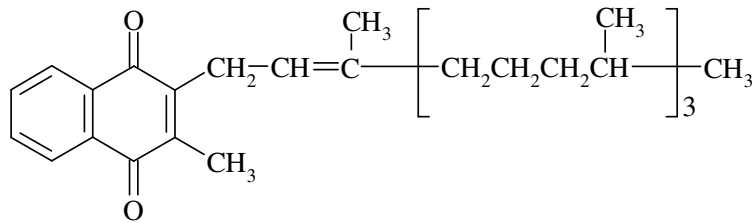
Hidroksinaftokinonlar (juglonlar); kına yapraklarında ve tomurcuklarında, fındık ağaçlarının yeşil kabuklarında bulunur. Bazı polihidroksinaftokinonlar (ekinokronlar), denizlerdeki bazı canlıların kabuklarına ve iğnelere kırmızı renk verir (Kirk ve Othmer, 1968).

Doğada bulunan fenantrakinonlar arasında, teleforik asit (permanganat rengi) ve ksilinden gibi pigmentler vardır. Teleforik asit mantar ve likenlerde; ksilinden ise meşe ve diğer sert ağaçların sarkan dalları üzerinde yeşil bir örtü olarak bulunur (Kirk ve Othmer, 1968).

2.1.4. Kinonların Özellikleri

2.1.4.1. Biyolojik

Doğada birçok kinon bulunduğu için, biyolojik mekanizmalara iyi uydukları aşıkardır. Daha basit kinonların bazıları, savunma amaçları için son ürünler olabilir. Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K₁, K₂) sahiptir. 1,4- naftokinon yapısı içeren K₁ vitamini önemli bir beslenme faktörüdür ve kanın pıhtılaştırıcı özelliklerinin sürdürülmesinde yararlıdır (Kirk ve Othmer, 1968).

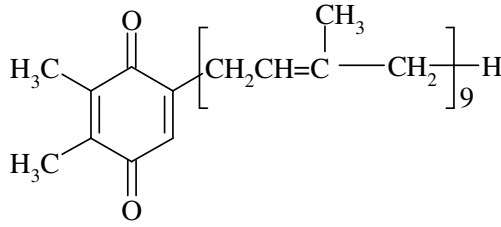


K₁ Vitamini

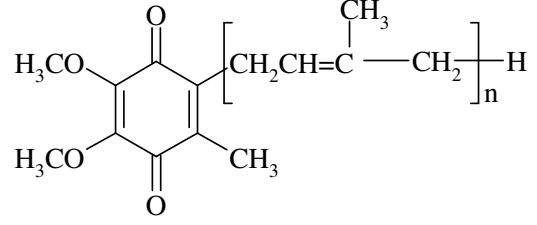
(2. 4)

Kinonların bazıları bakteriostatik (ftiokol), bazıları sıtmaya karşı (hidrolapakol), bazıları da uyarıcı (plumbagin) olarak kullanılır. Biyolojik olarak aktif kinonlara örnek olarak plastokinon ve ubikinon verilebilir (Koenzim Q). Bunlar bazı hayvan, bitki ve

mikroorganizmalardaki bazı biokimyasal reaksiyonları katalizlerler (Kirk ve Othmer, 1968).



Plastokinon A veya PQ 9

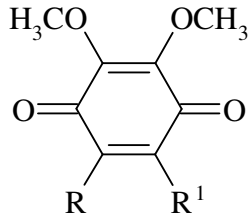


Ubikinon 10 veya koenzim Q₁₀

(2. 5)

Bu bileşikler, koenzimlerin birinden diğerine elektron transfer edebilmek için, uygun redoks aktivitesinde, büyüklük ve görünüşte olmalıdır. Fosforlandırılmış kinollerin yükseltgen fosforilasyonu ve solunum çevrimi üzerine önemli araştırmalar vardır (Kirk ve Othmer, 1968).

Koenzim Q₁₀'un çeşitli 1,4-benzokinon benzerleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin antitümör aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Koenzim Q₁₀'un en iyi antitümör özelliği gösteren 10 benzerinin hepsi de, sıçanlardaki Walker carcinosarcoma 256'ya karşı uzun süreli tedavi etkisi göstermiştir. Genelde kinon çekirdeğinde, 5-kloro- veya 5-hidroksi- sübstitüentlerinin olması veya doymamış bir yan zincir ve dallanma olmasının, antitümör aktivitesini arttırdığı görülmüştür (Porter ve diğ., 1978).

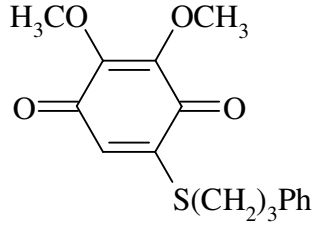


2,3-Dimetoksi-1,4-benzokinon türevleri

(2. 6)

Lösemi 1210 hücrelerinde nükleik asit sentezinin yavaşlatılması, koenzim Q₁₀'un antimetabolitleriyle gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada koenzim Q₁₀'un hücre içinde antitümör aktivitesine sahip 13 farklı antimetaboliti, doku kültüründe büyüyen L 1210

hücrelerinin DNA ve RNA'sının içine, tiryumla işaretlenmiş timin ve ürinin alımını yavaşlatması konusunda test edilmiştir. Bu antimetabolitlerin 8 tanesi, antikanser ilaçları olan Rubidazon ve Elliptisin'le aynı büyüklükte yavaşlatıcı etki göstermiştir. ED₅₀ değeri 2.1 ve 4.0 µm olan 5-ω-fenilpropilmerkpto-2,3-dimetoksi-1,4-benzokinon da, nükleik asit sentezinin güçlü bir yavaşlatıcısı olarak tespit edilmiştir (Folkers ve diğ., 1978).

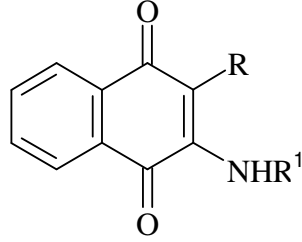


5-ω-fenilpropilmerkpto-2,3-dimetoksi-1,4-benzokinon

(2. 7)

Plasmodium (sıtma mikrobu)'un biyokimyasının keşfedilmesiyle, sıtma karşıtı yeni ilaçların da başarıları artmıştır. Bu ilaçların insandaki sıtmanın tedavisi için kullanılması, hem tıbbi açıdan hem de hastalıktan korunmak için insan kullanımı açısından çok değerlidir. 1948 yılı civarında ilaca dayanıklı sıtma mikrobusunun keşfedilmesi, yeni ilaçların ve yaklaşımların araştırılmasını teşvik etmiştir. Koenzim Q₈'in Plasmodium'da keşfedilmesinden sonra, koenzim Q₈'in değişik analogları sentezlenmiş ve bunların memeli sistemlerdeki CoQ-enzimler'ini yavaşlatmasının analizi, sıtma karşıtı etkinlik testleri için uygun analogların seçimiyle tayin edilmiştir. Yapılan bir çalışmada, sıtmaya karşı kullanılan kinonların hastalıktan korumasının, Plasmodium (sıtma mikrobu)'daki elektron transferinin durdurulması mantığına dayandığı tespit edilmiştir. Parazit, enerjisi için elektron transferi gerektirir ve böyle enerji mekanizmalarını inceleyebilen teknikler mevcuttur. Koenzim Q₈'in Plasmodium'da keşfedilmesinden sonra, enzim Q₈'in de Plasmodium'da keşfedilmesi, parazitin elektron transferinde bu redoks varlığı için, koenzim Q_n'in diğer hayat biçimlerindeki fonksiyonuna benzer olarak, kaçınılmaz bir işlevselliği olduğunu göstermiştir (Wan ve diğ., 1974).

2,3-disübstitüye-1,4-naftakinon türevleri; antibakteriyel ve antifungal etkilerinin tayin edilmesi için hücre içinde *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* 10231, *Pseudomonas aeruginosa*, NCTC10490, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538p, *Escherichia coli* NIHJ, *Aspergillus niger* KCTC 1231 ve *Tricophyton mentagrophytes* KCTC 6085'e karşı test edildi. Bu türevlerden aşağıdaki, potansiyel antibakteriyel etkinin yanında antifungal etki de gösterdi (Ryu ve Kim, 1992).

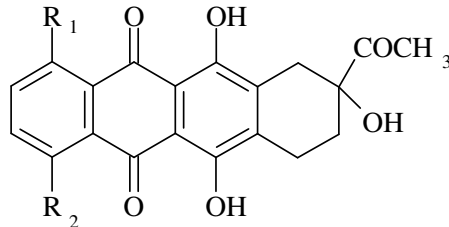


R = Br, R¹ = 4-aminopiridin, 4-metilpiperidin

R = Cl, R¹ = 1-(2-hidroksietil) piperizin

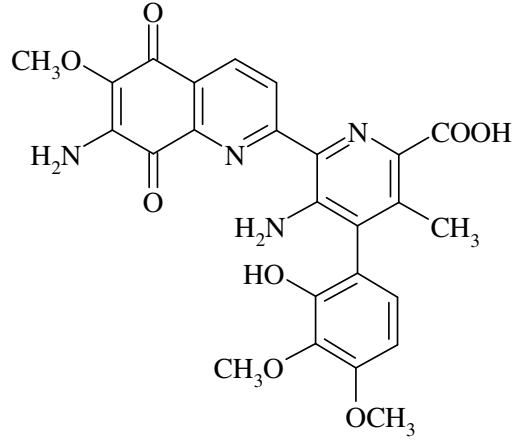
(2. 8)

Kinonların birçoğu biyolojik önem taşır. Örneğin; plumbagin (5-hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon) antibakteriyel ve tedavi edici özelliklere sahip, juglon ise görünürde ticari olarak kullanılmasa da güçlü bir fungusittir (Kirk ve Othmer, 1968). *Streptomyces peucetius* bakterilerinin metaboliti olan daunomisin, çeşitli deneysel tümörlerin gelişmesini kuvvetle engelleyen bir antibiyotiktir. Çeşitli hayvansal tümörlere karşı tedavi amacı ile kullanılır. Yapılan araştırmalara göre streptonigrin'in, antikanser özelliğini destekleyen en olası yapı aşağıda gösterilmiştir. Mitomisinler de, *Streptomyces caespitosus*'dan elde edilen bir grup antitümör antibiyotiğidir.



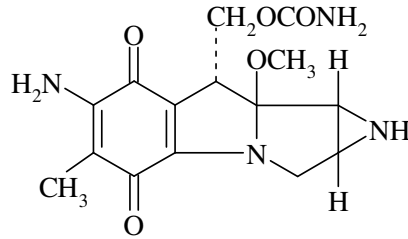
Daunomisin

(2. 9)



Streptonigrin

(2. 10)



Mitomisin

(2. 11)

2.1.4.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu

p-Benzokinon'un UV absorpsiyon spektrumu, aromatik karakterden çok alifatik karakter göstermektedir ve bir konjuge diketonun UV absorpsiyon spektrumuna benzer. Polarlıkları geniş aralıklarda değişen çözücülerde ana absorpsiyon 240-250 nm aralığında meydana gelir. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiliye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400 nm'den daha yüksek nm'de gözlenir. Konjugasyonun kaynaşmış benzen halkalarıyla genişletilmesi sonucu, ikinci absorpsiyon görünür alana doğru kayar. Bazı ekinokromlar, hidroksil gruplarının naftokinonlar üzerindeki oksokromik etkisinden dolayı 550 nm dolayında maksimum absorpsiyonlara sahiptir ve bundan dolayı kırmızıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi ksiliden yeşildir ve bundan dolayı 400-500 nm arasında ve 600 nm'de absorpsiyon verir. o-Kinonlar p- kinonlardan daha renklidir. o-Benzokinon, 260 ve 375 nm'de absorpsiyon verir, fakat önemli

absorpsiyonu 590 nm'den sonra görünür alanda meydana gelir (Astreitwieser ve Heatcock, 1976; Kirk ve Othmer, 1968).

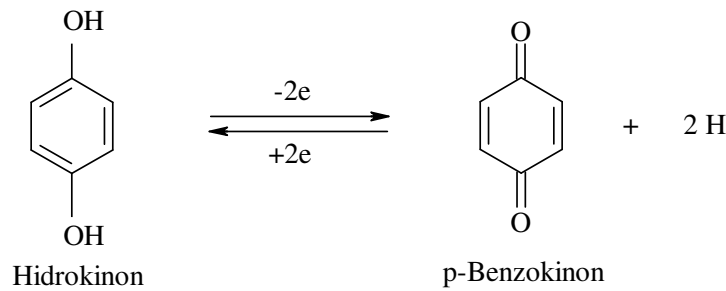
2.1.4.3. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kinonlar, çok fazla konjüge olmaları nedeniyle renklidirler. Pek çoğu, doğanın ürettiği bitki pigmentleridir (Hart ve diğ., 1998). Aromatik bileşiklere göre kolay parçalanırlar ve güzel kristallenebilen keskin kokulu maddelerdir.

p-Benzokinon, 115.7 °C erime noktasına sahip parlak sarı kristallerden oluşur. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenebilir ve bu destillenme sırasında daima bir miktarı bozunur. Aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır. Su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür. Tahriş edicidir ve katı, buhar ve çözünmemiş hallerde özellikle de gözler için tehlikelidir. Birkaç durumda da farkedilebilir görme kaybına neden olmuştur (Kirk ve Othmer, 1968).

Naftokinonlar, genellikle sarıdır ve yalnızca 1,4-bileşikleri su buharı ile uçucudur. 1,4-bileşikleri p-benzokinona benzer şekilde kokar ve kolayca süblime olur. Antrakininon, 284-285 °C'de eriyen, kokusuz, su buharı ile uçucu olmayan, çözücülerde güç çözünen sarı kristaller halindedir. Fenantrenkinon da, 209 °C'de eriyen, kokusuz, uçucu olmayan, portakal rengi büyük kristaller şeklindedir.

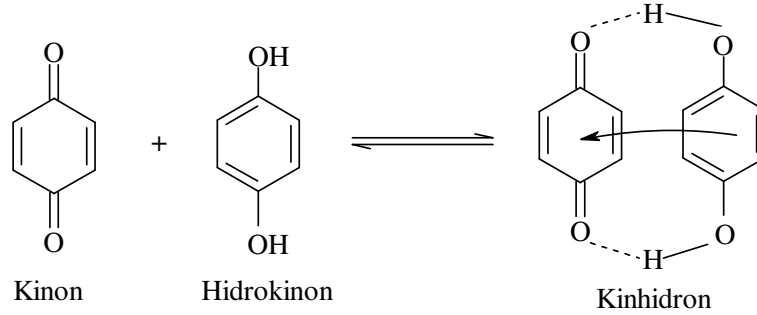
p-Benzokinon, hidrokinonun (1,4-benzendiol) yükseltgenmesi ile oluşan bir bileşiktir. Yükseltgenme işlemi ılıman yükseltgenlerle yapılır. İlıman yükseltgenler hidrokinondan bir elektron çifti ($2e^-$) ve iki proton çıkarır (Bu yükseltgenmeyi bir hidrojen molekülü, H:H, çıkarılması olarak da tanımlayabiliriz).



Bu tepkime tersinirdir; p-benzokinon indirgenlerle kolayca hidrokinona indirgenir (Solomons ve Fryhle, 2002). Bütün kinonlar indirgenme tepkimesini verirler. Bu indirgenmede önce bir elektron, sonra ikinci bir elektron alan kinon, sırası ile, bir radikal anyon ve bir dianyon oluşturur. Bu kolay dönüşüm, uygun bir yükseltgenme-indirgenme sistemi sağlar. Kinonlar bu özelliklerinden dolayı tersinir biyokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde (elektron transferi) çok önemli bir rol oynarlar. Pek çok reaksiyon yük-transfer olayı ile açıklanmaktadır (Astreiwieser ve Heatcock, 1976).

2.1.4.4. Yük-Transfer Kompleksleri

p-Benzokinon'un indirgenmesi sırasında, kinhidron, $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ oluşmasından dolayı yeşil bir renk görülür. Kinhidron; ekimolar oranda kinon ve hidrokinon ihtiva eden moleküler bir komplekstir. Bu kompleks, bir π kompleksi veya bir yük-transfer kompleksidir. Kinon ve hidrokinon molekülleri, iki paralel düzlem içinde bulunurlar. İki molekül arasında oluşan hidrojen bağları ve benzen halkasının nükleofilik oluşu nedeniyle hidrokinon halkasından kinon halkasına elektron aktarımının olması moleküllerin assosyasyonuna neden olur (English ve Cassidy, 1956).



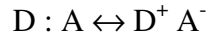
(2.13)

Kinon ve hidrokinonun birbirine dönüşme denklemi, bu iki bileşik ve hidrojen iyonu arasındaki bağıntıyı gösterir. Buna göre kinon-hidrokinon çifti bir redoks sistemidir. Bu sistem bir yarım pil olarak kullanılabilir. Kinon-hidrokinon sistemlerinin kolaylıkla indirgenip yükseltgenmeleri, bu sistemin redoks katalizörü olarak kullanılmalarını sağlar. Canlı organizmada kinon bulunmadığı için bu görevi naftokinon sistemi görür (English ve Cassidy, 1956).

Kinhidron'un erime noktası, 171 °C'dir. Sıcak suda çözünür ve bu tamponlanmış çözelti, bir standart referans elektrot olarak kullanılmaktadır, yani bir 'kinhidron elektrot' bir çözeltinin pH'ını ölçmek için kullanılabilir (English ve Cassidy, 1956).

Çoğu hallerde canlı organizmalarda meydana gelen yükseltgeme, indirgeme çevrimlerinde kinonların rol aldığı görülmektedir (Morrison ve Boyd, 1992).

Yük-transfer kompleksleri, elektronca-zengin (verici) bir bileşenle, kuvvetli elektron-çekici (alıcı) bileşenden oluşur; bundan dolayı bu kompleksler, iki rezonans yapısının bir hibriti olarak karakterize edilirler. Yük-transfer komplekslerinin genellikle yoğun renkli olması, bir elektronik geçiş ile birlikte olur, burada bir elektronun önemli bir fraksiyonu, vericiden alıcıya transfer edilir.



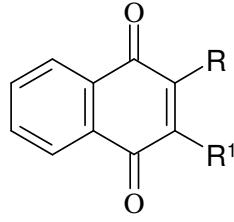
(2.14)

Bu ikinci yapı, 'yük-transfer yapısı' toplam elektronik yapıya sadece küçük bir katkıda bulunur; yani , bu ikinci yapı , iki bileşeni bir arada tutan bağı sağlar, fakat bağ kuvveti sadece bir kaç kcal/mol'dür.

Yük-transfer kompleksleri oluşturan tipik donörler, -OH, -OCH₃, -N(CH₃)₂, -CH₃ gibi elektron verici gruplar içeren benzen halkalarıdır. Yaygın akseptörler; kinonlar, pikrik asit veya 1,3,5-trinitrobenzen gibi birkaç nitro gruplu bileşiklerdir. Özellikle ilave elektron çekici gruplar içeren kinonlar kuvvetlidir; kloranil (tetrakloro-p-benzokinon), önemli bir örnektir. Kloranil ve heksametilbenzenden oluşan kompleksin bağ kuvveti, yaklaşık 5 kcal/mol'dür.

Literatürde kinonların değişik alıcılara oluşturduğu çok sayıda yük-transfer kompleksleri incelenmiş bunlardan bazıları aşağıda bahsedilmiştir:

1,4-naftokinon türevleri hazırlanarak bunların piren ve dibenzotetratyafulvalenle oluşturduğu kompleksler ve bu bileşiklerin elektron ilgileri incelenmiştir (Kampars ve diğ., 1980).



R = Oktadesil

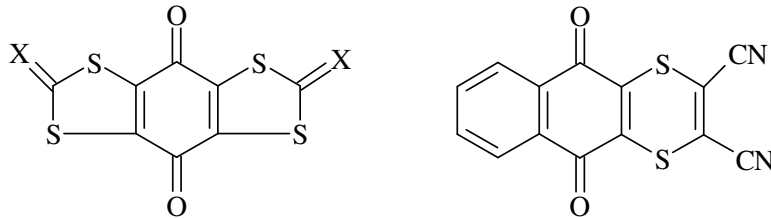
R¹ = H, Cl

(2.15)

TTF-kloranil (1:1) bileşiği, moleküler dimerizasyonu kanıtlamak amacıyla 27-290 K'de x-ışını difraktometresi ile incelenmiş ve dimerizasyona bağlı olarak difraksiyon yoğunluklarında ani değişiklikler olduğu gözlenmiştir (Kanai ve diğ., 1984).

2-Merkaptobenzazol; tetrasiyanoetilen (TCNE), 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ), kloranil (CHL), disiyanometilenindan-1,3-dion (CNIND), 2,3-disiyano-1,4-naftakinon (DCNQ), 9-disiyanometilen-2,4,7-trinitrofluren (DTF) ve 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (DCHNQ) gibi π -alıcılarıyla çeşitli heterosiklik bileşikler oluşturmak için yük transfer kompleksler aracılığıyla etkileşir (Hassan ve diğ., 1995).

Heterosiklik sülfürlerle kaynaşmış kinon tipli alıcılar sentezlenmiş ve indirgenme potansiyelleri incelenmiştir. Bu heterosiklik sülfürlerin, güçlü elektron çekici halkalar olarak davrandıkları ve bu bileşiklerin anyon radikallerinin, termodinamik olarak kararlı oldukları tespit edilmiştir. Bu bileşikler birkaç elektron vericiyle yük-transfer kompleksleri oluşturmuş ve bu komplekslerin elektrik direnci ölçüldüğünde oldukça yüksek iletkenliğe sahip kompleksler olduğu belirlenmiştir (Yamashita ve diğ., 1986).



X = C(CN)₂, S, O.

(2.16)

2.1.4.5. Redoks Özellikleri

Anorganik kimyada değişken değerlikli metallerde olduğu gibi kinonların indirgenmesi, tersinir bir işlemdir. Birçok kinon üzerinde yapılan çalışmalarda, aromatik özelliklerin tayini için birçok kinonun yükseltgenme-indirgenme potansiyeli incelenmiştir. Özellikle kaynaşmış halka sistemleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bazı değerler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kinonların redoks özellikleri

| Kinon | Normal Potansiyel, E ⁰ , Volt | |
|--------------------|--|-----------------|
| | Sulu Çözelti | Alkollü Çözelti |
| p- benzokinon | 0,699 | 0,715 |
| o-benzokinon | 0,794 | |
| 1,2-naftokinon | 0,555 | 0,576 |
| 1,4-naftokinon | 0,470 | 0,484 |
| 1,2-antrakinon | | 0,490 |
| 1,4-antrakinon | | 0,401 |
| 1,2-fenantrenkinon | | 0,660 |
| 1,4-fenantrenkinon | | 0,523 |

Bu potansiyeller üzerinde, halka süstituentlerinin önemli bir etkisi vardır ve birçok reaksiyonun gidişi, onlar tarafından düzenlenir.

2.1.5. Kinonların Sentezi

Kinonların sentezinde; yükseltgeme reaksiyonları, elektrofilik reaksiyonlar ve siklo katılma reaksiyonları kullanılabilir.

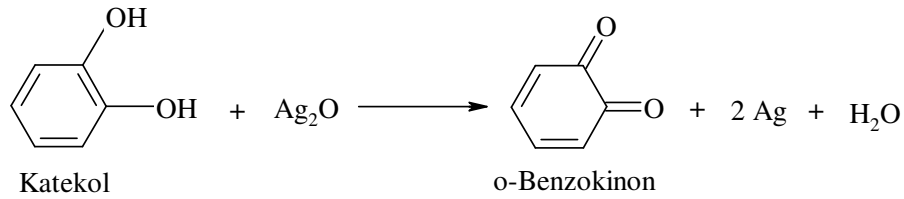
2.1.5.1. Kinonların Yükseltgeme ile Hazırlanması

Kinonların elde edilmesi için en önemli yöntem yükseltgenmedir. Kinon türlerine karşılık gelen benzen türevleri yükseltgenir. Bu yükseltgenme o- ve p-hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerin yani difenollerin, aminofenollerin ve diaminlerin kolayca gerçekleştirilebilen reaksiyonlarından meydana gelebilir. Yükseltgenme kolaylığı, koşulların ılıman ve verimin yüksek oluşu bakımından dihidro bileşiği > fenol ve anilin > hidrokarbon sırasında azalır, diğer taraftan pek çok dihidroksi ve diamino bileşiği yükseltgenme sırasında polimerleşebilir. Reaksiyondaki dehidrojenlenme sonucunda

çift bağlar kinoid sistemine dönerler. Meta izomerler için bu tip bir yükseltgenme sözkonusu değildir çünkü bir meta kinon için yazılabilen kararlı bir yapı yoktur (Noller, 1966).

2.1.5.1.1. o-Dihidroksibenzenlerin Yükseltgenmesi ile;

o-Dihidroksibenzen (katekol)'in o-kinonlara yükseltgenmesi, eter içindeki gümüş oksit ile yapılabilir. o-Benzokinon, suya karşı hassas olan kırmızı kristaller oluşturur, hazırlanması sırasında, yükseltgenmede oluşan suyu uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfat kullanılır (Astreitwieser ve Heatcock, 1976; Fieser ve Fieser, 1961).

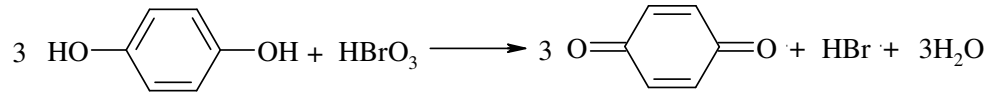


(2.17)

o-Benzokinon iki şekilde bulunabilir. Kararlı olmayan şekli, yeşil iğneler halinde kristallenir. Kararlı şekli ise parlak kırmızı iğneler halindedir. Kolaylıkla polimerleşir. Birçok doğal ürünün rengi, bunların pigmentlerinde bulunan benzokinon tipli bileşiklerden ileri gelir.

2.1.5.1.2. p-Dihidroksi Benzen (Hidrokinon)'in Yükseltgenmesi ile;

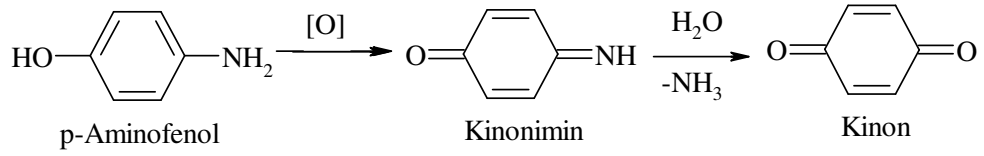
Hidrokinon'un yükseltgenmesinde FeCl_3 , HBrO_3 ...vb yükseltgenler kullanılabilir.



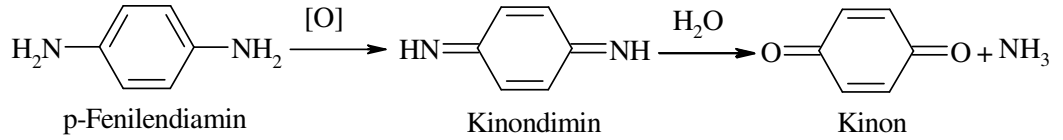
(2.18)

2.1.5.1.3. p-Aminofenolün ve Diaminlerin Yükseltgenmesi ile;

Aminofenollerin ve diaminlerin yükseltgenmesinde, başlangıçta kinoniminler ve kinondiiminler oluşurlar ve bunlar sulu çözeltide kolaylıkla hidroliz olurlar. Sulu alkali ortamda yan reaksiyonlar meydana geldiğinden, yükseltgeyici olarak kuru gümüş oksit veya bikromat-sülfürik asit gibi reaktifler kullanılır.



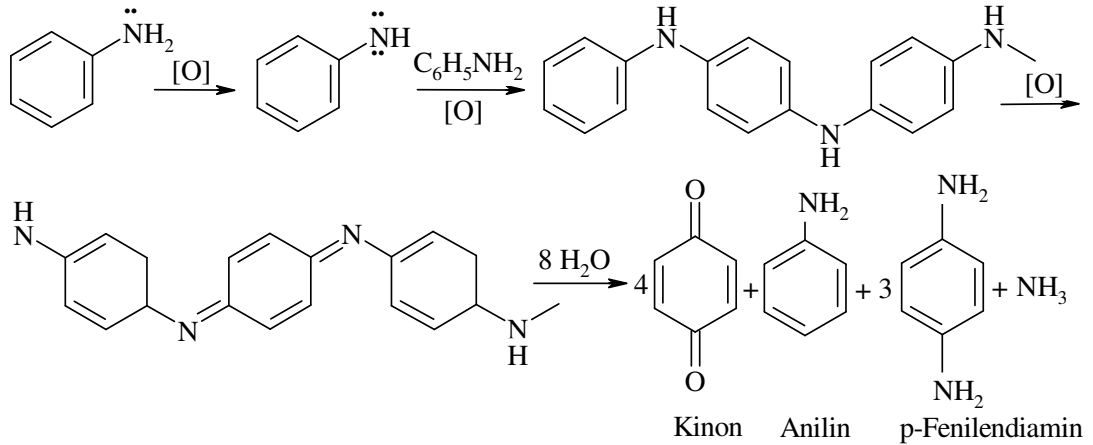
(2.19)



(2.20)

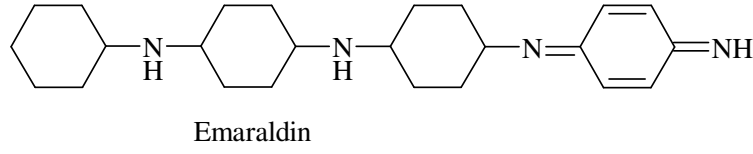
2.1.5.1.4. Anilinın Yükseltgenmesi ile;

Anilin, sülfat asitli bikromat çözeltisi içinde, serbest radikalik mekanizmaya göre yürüyen bir reaksiyon verir. Önce önemli bir pamuk boyar maddesi olan anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün meydana gelir. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi ile kinon sınıfına ait sarı renkli, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ kapalı formülüne sahip p-benzokinon bileşiği elde edilir (English ve Cassidy, 1956).



(2.21)

Sülfat asitli bikromat çözeltisinin normal sıcaklıkta aniline etkisi ile bir anilin molekülünün para yerine diğer anilin molekülünün amino grubu, hidrojen çıkarıcı bir kondensasyon reaksiyonu ile bağlanır. Bu olayın birçok kere tekrarlanması ile sekiz anilin molekülü içeren bir zincir molekülü oluşur. İzole edilemeyen bu bileşiğin dehidrojenlenmesi ile emeraldin elde edilir.

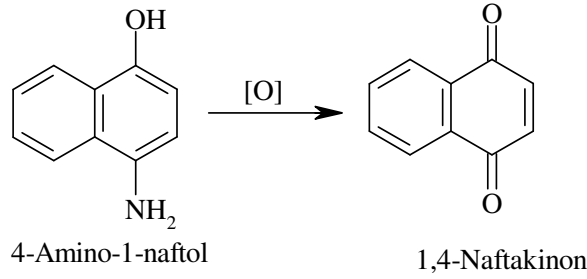


(2.22)

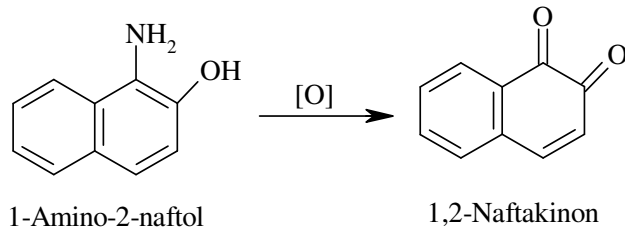
Daha sonra nigranilin ve sonunda pernigralin oluşur. Pernigralin molekülünde dört kinoid grup vardır ve asitli ortamda reaksiyon sonucunda p-benzokinon ve p-fenilendiamin sabunlaşır. Böylece bütün anilini kinona çevirmek mümkündür.

2.1.5.1.5. Arenlerin Yükseltgenmesi ile;

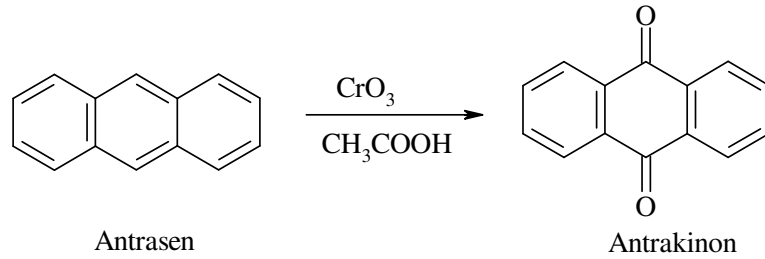
Arenler; CrO_3 -asetik asit, H_2O_2 -asetik asit gibi yükseltgenlerle kinonlara yükseltgenebilirler. Yöntemin üstünlüğü kolay bulunan maddelerin kullanılmasıdır, fakat verim çoğunlukla % 50'den düşüktür.



(2.23)



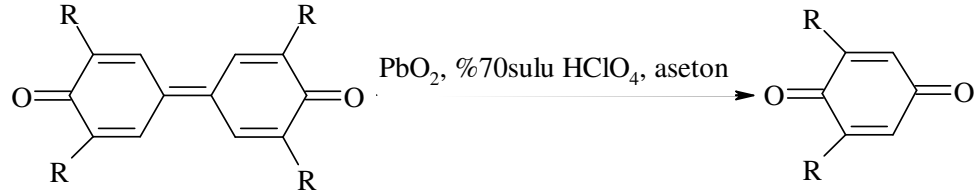
(2.24)



(2.25)

2.1.5.1.6. 4,4'-Difenokinonların Yükseltgenmesi ile;

Güçlü sulu asitlerin varlığında difenokinonlar, PbO_2 ile yükseltgenerek, uygun p-benzokinonları oluştururlar (Omura, 2000).

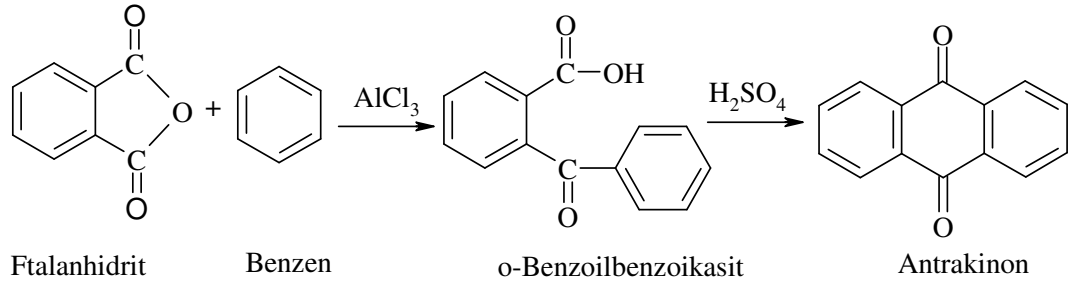


(2.26)

2.1.5.2. Kinonların Elektrofilik Reaksiyonlar ile Hazırlanması

2.1.5.2.1. o-Aroilbenzoik asitlerden;

o-Aroilbenzoik asitlerin molekül içi halka kapanmasıyla kinonlar oluşur. En çok kullanılan katalizörler; dumanlı H_2SO_4 , $ZnCl_2$ ve PPA (polifosforik asit)'dir. Burada oluşan kinonlar, kolayca hidrokinonlara indirgendiklerinden bu sentez, polihalkalı hidrokarbonların hazırlanmasında da önemlidir.



(2.27)

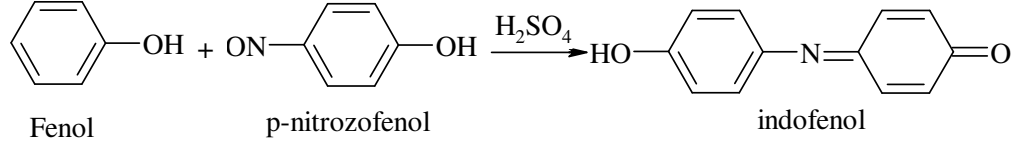
2.1.5.2.2. Fenollerden ve Nitröz Asitten;

Nitröz asit fenolle etkileştiğinde p-nitrozofenol oluşur. Bu yapı, tautomeri olan kinonmonoksim ile dengededir.



(2.28)

Nitrozofenoller, birer süstitüe kinonmonoksim olan indofenollerin sentezinde kullanılır.

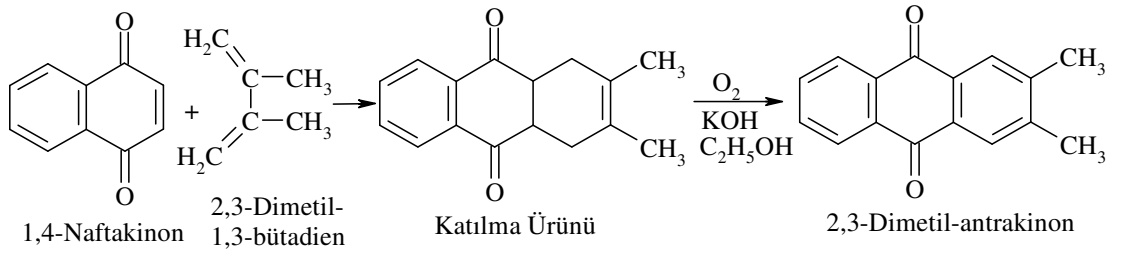


(2.29)

2.1.5.3. Kinonların Halkalı Katılma Reaksiyonları ile Hazırlanması

2.1.5.3.1. Kinonlardan ve 1,3-Dienlerden;

Kinonlar, Diels-Alder reaksiyonunda dienofildirler ve 1,3-dienlerle yeni kinonları oluştururlar.



(2.30)

2.1.6. Kinonların Reaksiyonları

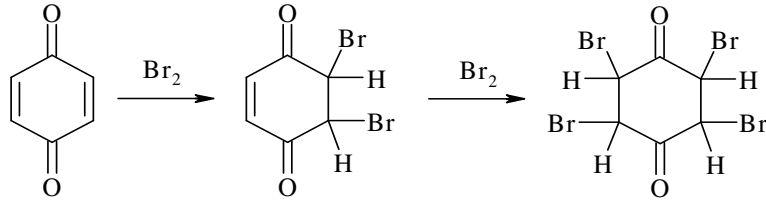
Kinonlar, halkada 4 tane π elektronu içermeleri nedeniyle aromatik bileşik değildirler. Özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bu nedenle de karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmalar yaparlar (Noller, 1966).

2.1.6.1. Katılma Reaksiyonları

2.1.6.1.1. Etilen Bağlantıları İçeren Katılmalar

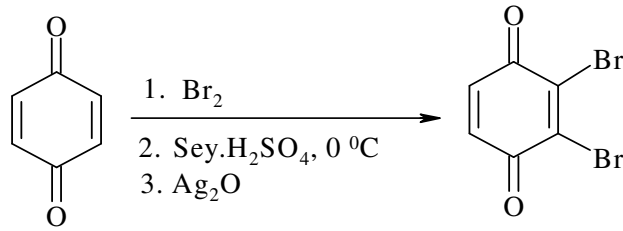
2.1.6.1.1.1. Brom katılması

p-Benzokinon'un etilen bağlarına brom katılabilir (Kirk ve Othmer, 1968).



(2.31)

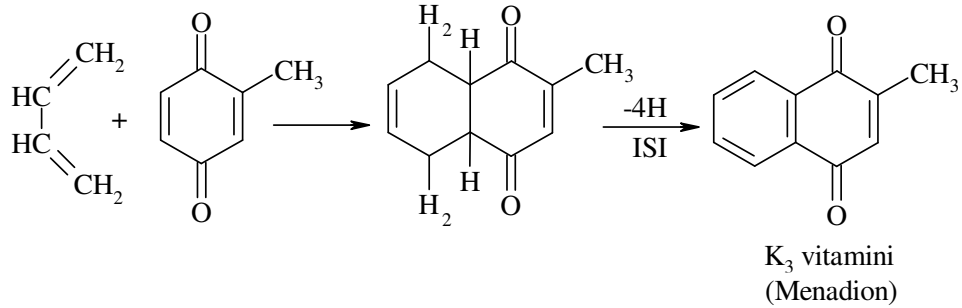
p-Benzokininon'dan aşağıdaki yöntemle 2,3-dibromo-1,4-benzokininon elde edilebilir (Yu ve Mattern, 1999).



(2.32)

2.1.6.1.1.2. Diels-Alder Reaksiyonu

İki karbonil grubu arasında olefinik bağ içeren bütün maddelerde olduğu gibi, kinonlar da konjuge diolefinlerle birleşebilirler. Örneğin; tolukinon butadienle birleşerek 2-metil-1,4-naftokinonu yani K₃ vitaminini meydana getirir.



(2.33)

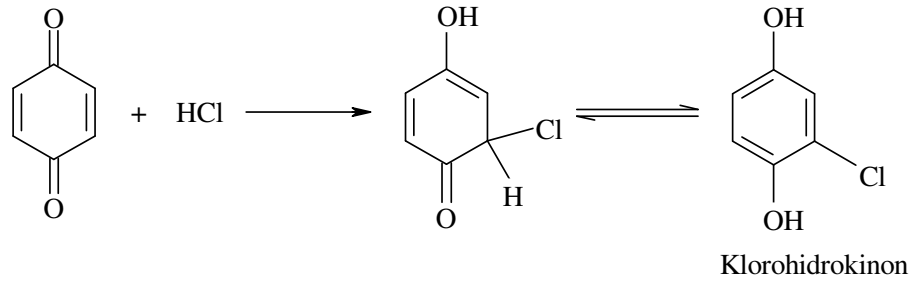
2.1.6.1.2. Etilen ve Karbonil Bağlantıları İçeren Katılmalar (1,4-Katılmaları)

Kinonlar, birçok bakımdan doymamış ketonlar gibi davranırlar. Kinonların birçok önemli reaksiyonları, 1,4-katılmaları ile gerçekleşir. Örneğin; HCl, HCN, aminler, tiyofenol, tiyosülfürikasit, asit klorürleri, asit anhidritleri vb. buna göre katılırlar. Bir kinona 1,4-katılması, ilk kez 1863 yılında Hoffman tarafından yapılan deneyler

sonucunda meydana gelmiştir. Hoffman, kinonu anilinle alkolde ısıtarak 2,5-dianilino-1,4-benzokinon ve hidrokinon elde etmiştir ve böylece katılmanın, başlangıç materyalleriyle ürünün yükseltgeme-indirgeme dengesiyle devam ettiğini göstermiştir (Fieser ve Fieser, 1961).

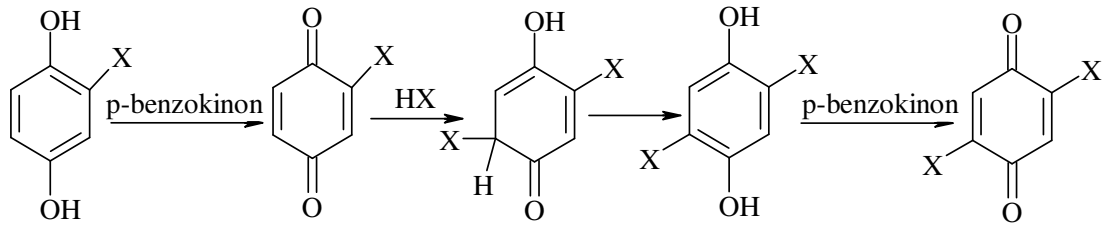
2.1.6.1.2.1. HCl Katılması

Kinonlara aktif hidrojen atomlarına sahip bileşiklerin katılması, bir karbonil ve bir halka çift bağının konjuge sisteminin 1,4 pozisyonlarında meydana gelir; hidrojen oksijene bağlanır ve enolizasyon ile devam eder (English ve Cassidy, 1956; Noller, 1966).



(2.34)

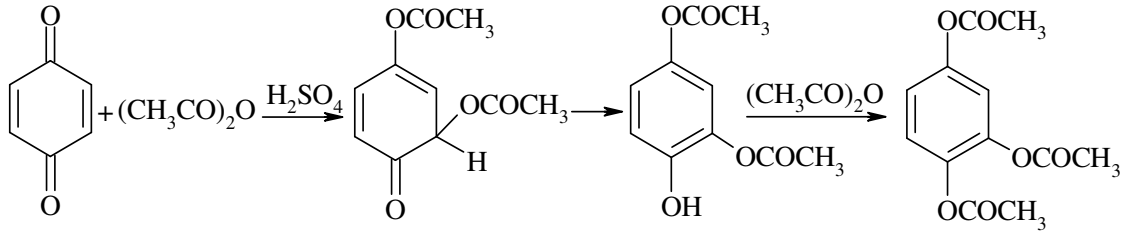
Eğer oluşan süstitüe hidrokinon, p-benzokinondan daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahipse reaksiyon daha ileri gitmez. Diğer taraftan eğer yükseltgenme potansiyeli p-benzokinondan düşük ise, ürünün yükseltgenmesi daha fazla HX katılmasıyla 2,5-disüstitüsyonunu vererek olur (Snell ve Weissberger, 1939).



(2.35)

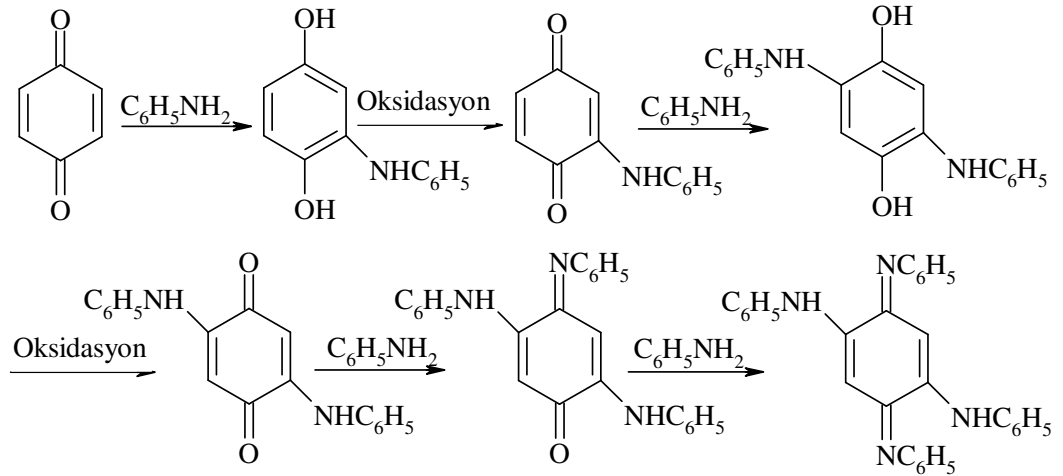
2.1.6.1.2.2. Asetik Anhidrit Katılması

p-Benzokinonlar, asetik anhidrit katılması reaksiyonu da verir (Noller, 1966).



2.1.6.1.2.3. Anilin Katılması

Anilin ile p-benzokinon belli şartlarda, dianilinokinon'u verir. Bununla birlikte, 1,4-katılmasıyla bu reaksiyonda, 2,5-dianilinokinon ve 2,5-dianilinohidrokinon ürünleri oluşur. Burada ilk reaksiyon ürünü olarak anilino-hidrokinon elde edilir, fakat reaksiyon burada durmaz, bu ilk ürün ile henüz reaksiyon ortamında olan kinon arasında hemen karşılıklı bir hidrojenleme ve dehidrojenleme vuku bulur, bu hal kinonun birçok reaksiyonları için karakteristiktir.



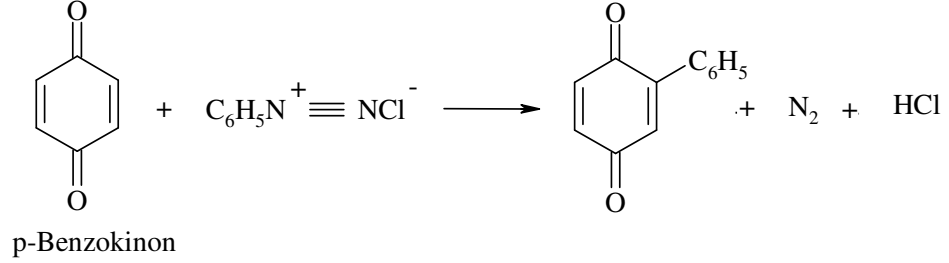
Kinonun kolaylıkla hidrojenlenmesi, anilino-kinonun oluşumuna sebep olur. Molekülün henüz reaksiyona girmemiş olan öteki yarısına da aynı suretle bir mol anilin katılabilir. Oluşan dianilino-hidrokinon da ilk ürün gibi dianilino-kinona döner.

2.1.6.2. Sübstitüsyon Reaksiyonları

p-Benzokinon halkasında indirgenme olmaksızın yerdeğiştirme, serbest radikal mekanizmaları içerir (Kirk ve Othmer, 1968).

2.1.6.2.1. Diazonyum Tuzları ile Etkileşimi

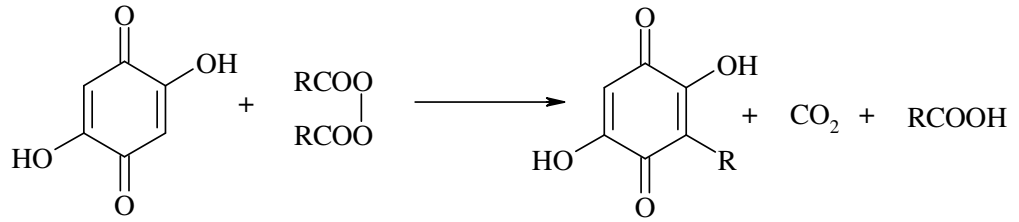
p-Benzokinon diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilir (Kirk ve Othmer, 1968).



(2.38)

2.1.6.2.2. Açılperoksitler ile Etkileşimi

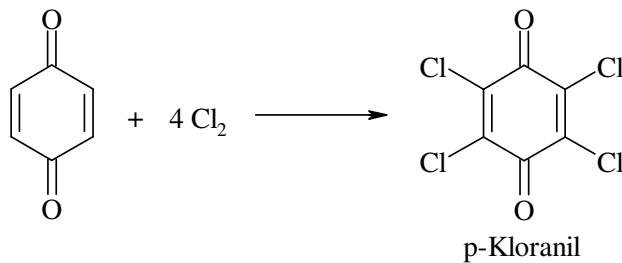
Belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidroksillendirilmiş, halojenlendirilmiş) p-benzokinonların açılperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır (Kirk ve Othmer, 1968).



(2.39)

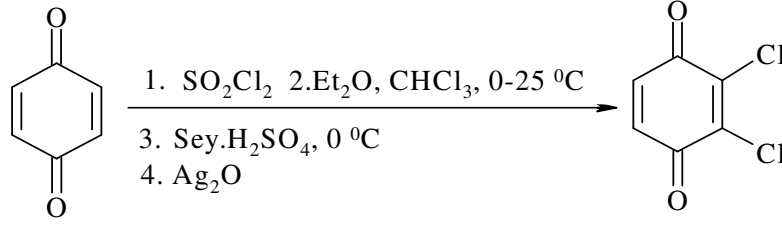
2.1.6.2.3. Klorla Reaksiyonu

Benzokinon bromla bir katılma ürünü verdiği halde, klorla bir yerdeğiştirme ürünü meydana gelir.



(2.40)

p-Benzokinin'den aşağıdaki yöntemle 2,3-dikloro-1,4-benzokinin elde edilebilir (Yu ve Mattern, 1999).

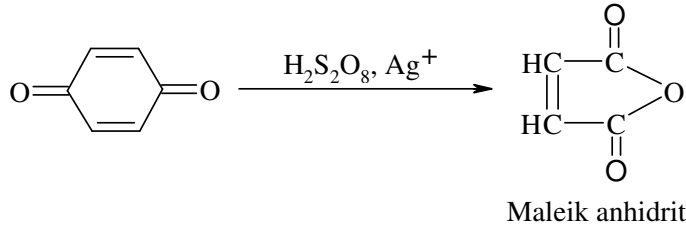


(2.41)

Kloranil dehidrojenleme aracı olarak kullanılır.

2.1.6.3. Yükseltgenme Reaksiyonları

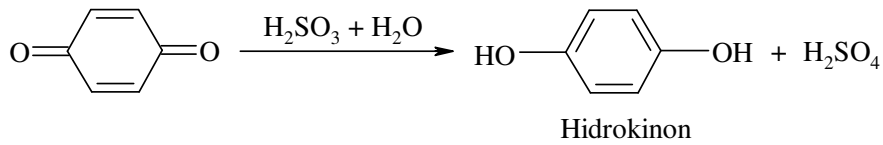
Kinonlar, yükseltgendikleri zaman halka parçalanarak maleik anhidrit oluşur ki bu reaksiyon, benzenin aynı bileşiği veren yükseltgenmesine benzer (English ve Cassidy, 1956; Khushuakhtova ve Numanov, 1980).



(2.42)

2.1.6.4. İndirgenme Reaksiyonları

Kinonların indirgenme ürünü dihidroksifenol yani hidrokinondur. En uygun indirgeme vasıtası SO₂ çözeltisidir.



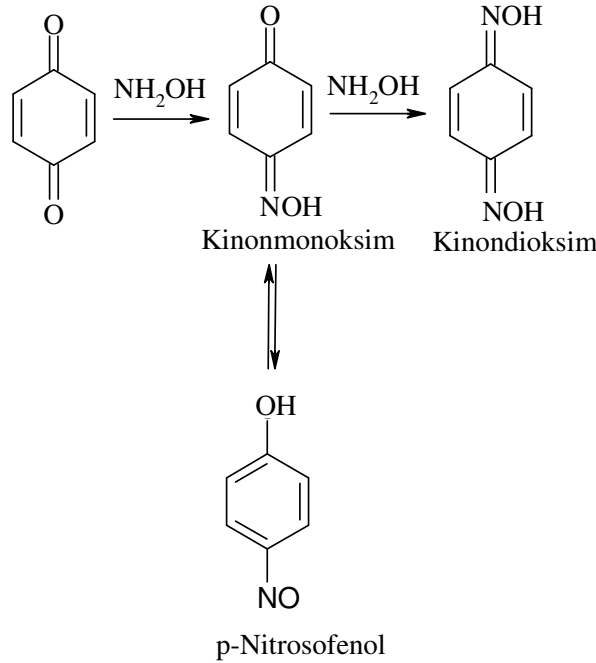
(2.43)

2.1.6.5. Karbonil Grubu Reaksiyonları

p-Benzokininonun karbonil grupları, böyle grupların normal reaksiyonlarını her zaman göstermemekle beraber bazı reaksiyonlarını da verirler.

2.1.6.5.1. Hidroksilamin ile Reaksiyonu (Oksim Oluşumu)

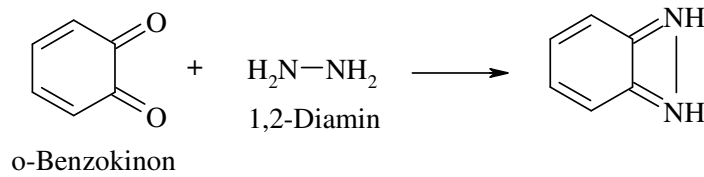
Kinonlar bir veya iki mol hidroksilamin ile reaksiyona girerek “kinonmonoksim” ve “kinondioksime” verirler. Kinonmonoksim p-nitrosafenolün tautomeridir. p-Benzokininonun dioksime, monoksime gibi kolay hazırlanır, fakat fenilhidrazinin aşırısı hidrokinona indirgenmeye neden olur (Kirk ve Othmer, 1968; English ve Cassidy, 1956).



(2.44)

2.1.6.5.2. o-Benzokininonun Hidrazin ile Reaksiyonu

o-Benzokininon; 1,2-diaminlerin, kinoksalinler ve fenazinler oluşumu yoluyla karakterize edilmesinde kullanılır. Bununla birlikte daha büyük o-kinonlar, genellikle daha çok kristal ürünler verdiklerinden daha kullanışlıdır (Kirk ve Othmer, 1968).



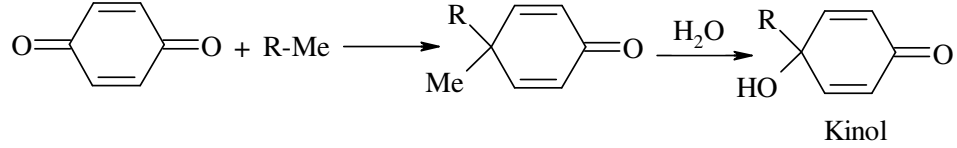
(2.45)

2.1.6.5.3. Schmidt Reaksiyonu

Kinonlar, hidrazoik asitle reaksiyona girerek azepindionları verirler. Derişik sülfirik asitte bu reaksiyon % 75-85'ten daha iyi verimle elde edilirler.

2.1.6.5.4. Metal-Organik Bileşiklerin Etkisi

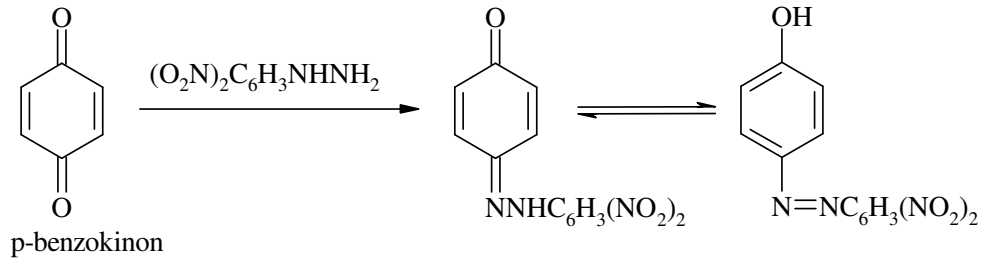
Kinonlara metal-organik bileşiklerin etkisi ile kinoller meydana gelir.



(2.46)

2.1.6.5.5. Nitrofenilhidrazinler ile Reaksiyonu

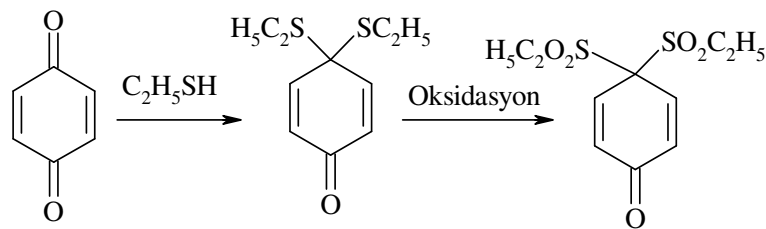
p-Benzokinonun, 2,4-dinitrofenilhidrazin gibi nitrofenilhidrazinler ile reaksiyonundan, 4-arilazofenol meydana gelir. 4-Arilazofenol, p-nitrozofenol'ün aynı şekilde oluşan hidrazol bileşiminin tautomeridir (Kirk ve Othmer, 1968).



(2.47)

2.1.6.5.6. Etantiyol ile Reaksiyonu

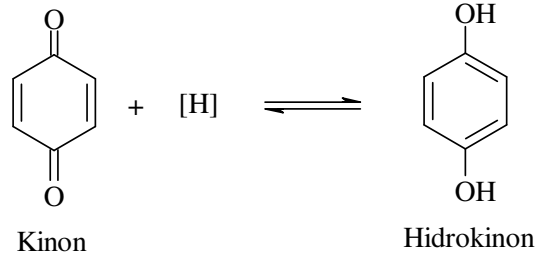
p-Benzokinonun etantiyol ile reaksiyonu, beklenen 2-etiltiyohidrokinon'a ilaveten bir 1,1-bis-(etilmerkapt) türevi verir. Bu türev bir β-disülfona yükseltgenebilir. Geriye kalan karbonil grubu, hidroksil amin ve semikarbazite karşı reaktif değildir.



(2.48)

2.1.6.6. Katalitik Hidrojenleme ve Metallerin Etkisi

Kinonlara katalitik hidrojenlenmenin ve metallerin etkisi sonucunda; hidrojen atomlarının, kinonların negatif yüklü uçlarına bağlanmasıyla kinoid sistemler benzoid sistemlere dönüşür.

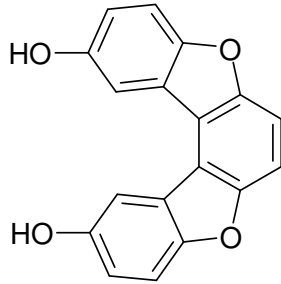


(2.49)

2.1.6.7. Polimerleşme Reaksiyonları

Kinonlar, örneğin p-benzokinon, AlCl_3 veya SnCl_4 gibi metal halojenür katalizörlerinin varlığında, bir organik çözücünde, 50-100 °C'de ısıya dirençli polimerler vererek polimerleşirler (Ragimov and Sadykh, 1973).

Kinonların asitlerle polimerizasyonundan ürünler karışımı meydana gelir. Bunlardan biri o-terfenil iskeletli bir trimer olarak tanımlandı (Fieser ve Fieser, 1961).



(2.50)

Kinonlarla difenildisülfürlerin yükseltgen polimerizasyonu sonucu 1,4-konjuge yapıya sahip poli(p-fenilsülfür), saf beyaz toz halinde elde edildi. Yükseltgen polimerizasyon bir dizi katyonik mekanizmayla ilerler. Kinonların bu polimerizasyondaki etkisinin redoks potansiyelleriyle ilgili olduğu açıklanmıştır (Tsuchida ve diğ., 1990).

2.1.7. Kinonların Kullanım Alanları

Tarihsel olarak kinonların ilk ve en büyük uygulama alanlarından biri kurutucu endüstrisidir. Bugün de kinon tipli bileşikler kurutucu olarak, fotoğrafçılıkta ve elektrofotografçılıkta luminoforez olarak, optik kuantum jeneratörlerde, likit kristallerde, fotokromik materyallerde ve sintilatörler olarak kullanılırlar. Bunların dışında analitik reaktifler, bitki büyüme düzenleyicileri ve katalizörler olarak kullanılırlar. Bunların yanında halojeno- ve siyano-kinonlar organik sentezlerde vazgeçilmez bir dehidrojenlendirme aracıdır ve en güçlü organik yükseltgeyicilerden biri 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon'dur (Kutyrev ve Moskva, 1991).

Yapılan bir çalışmada π alıcısı olan kinonlar, ince tabaka levhalarında penisilinlerin tespit edilebilmesi için sprey reaktifleri olarak kullanılmıştır. Örnekler silika jel TLC levhalarına uygulanmış ve dioksandaki ve DMF'deki % 0.5 p-kloranil, dioksandaki % 0.5 p-floranil veya 2,5-dikloro-p-benzokinon bu levhalara püskürtülmüştür. Nötr ve yarı sentetik penisilinler bu reaktiflerle sonuç vermiştir. Hızlı bir biçimde çok renkli lekeler vererek reaksiyon gösterdiği için reaktif olarak kloranil-DMF tercih edilmiştir. Bu reaktifler oldukça duyarlı ve lekeler birkaç hafta boyunca değişmeden sabit kalmıştır (Agarwal and Nwaiwu, 1985).

Kinon türevlerinin bazıları; böbrek, akciğer, beyin ve kalp gibi organların hastalıklara karşı korunmasında ve tedavisinde kullanılır. Eczacılıkta bazı ilaç bileşimlerinde de kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda faydalı bileşiklerdir (Shinji ve Kohei, 1992).

Doymamış yan zincirli benzokinon ve antrakinon, polimer zinciri boyunca kinon yapıları içeren polimerler verebilirler. Bu polimerler, sudan oksijenin uzaklaştırılmasında ve suyun saflaştırılmasında kullanılabilir (Suslov ve Kurochkin, 1982). Ayrıca hidrojen peroksidin üretilmesinde, yardımcı biyokimyasal reaksiyonlarda (redoks ajanlarından dolayı kirliliğin istenmediği yerlerde), gastrointestinal ülserlerin tedavisinde ve renkli fotoğraf sistemleri için yayılmayan indirgeyici araçlarda kullanılır.

Hidrokinonun, gümüş iyonlarını metalik gümüşe indirgemesi fotoğrafçılığın temelini oluşturur. Işıktan etkilenmiş gümüş halojenür kristalindeki gümüş iyonları, etkilenmemiş kristaldekine göre oldukça kolay indirgenirler. Fotoğraf banyosunda

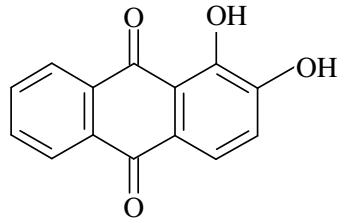
kullanılan hidrokinon, ışıkla etkileştirilmiş bu iyonları diğerine göre daha hızlı indirger. Daha sonra tepkimeye girmeyen gümüş iyonları, sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile suda çözünen gümüş kompleksine dönüştürülür ve film üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır. Sonuçta bilinen negatif film oluşur.

Tetrakloro-p-benzokinon, tetrabromo-p-benzokinon ve 2,3-dikloro- ve 2,3-dibromo-1,4-naftakinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar, mantar öldürücü etki gösterirler (Elbert ve Merlin, 1947).

2.1.8. Önemli Kinonlar

2.1.8.1. Alizarin

Alizarin, Eski Mısırlılar, İranlılar ve Hintliler tarafından kullanıldığı bilinen bir kinon boyasıdır. Eskiden, çok yıllık olan bir bitki olan kökboyası bitkisinden elde edilir ve alüminyum gibi bazı metallerin iyonları yardımı ile kumaşa tutturulurdu. Daha sonraları 2-antrakinonsülfonik asit sodyum tuzundan sentezlenmiştir. Portakal kırmızısı rengindedir. 110 °C'de süblimleşir, erime noktası 290 °C ve kaynama noktası 430 °C'dir. Alkolde orta dereceli, sıcak metanolde ve 25 °C'deki eterde de kolayca çözünür. Ayrıca benzen, toluen, ksilen, piridin, karbon disülfid ve glasiyel asetik asitte de çözünür.

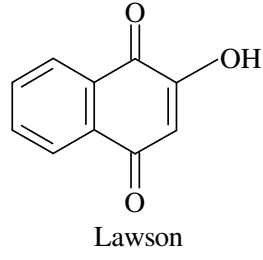


Alizarin

(2.51)

2.1.8.2. Lawson

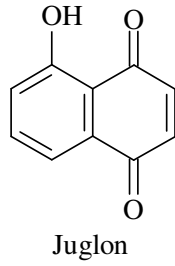
Kınadan elde edilen kahve-kızıl renginde bir kinon pigmentidir. Yün ve ipeği turuncuya, saçı kızıla boyar. Erime noktası 192 °C'dir.



(2.52)

2.1.8.3. Juglon

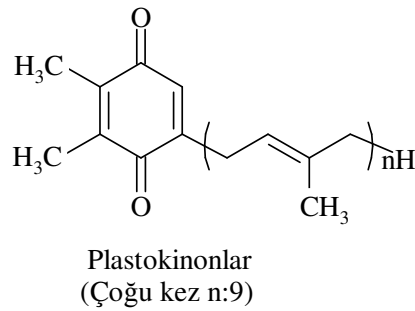
İlk kez fındık kabuğundan (*Juglans regia*) elde edilen bir hidroksinaftokinon olan juglon; kına yapraklarında ve tomurcuklarında da bulunur. Güçlü bir fungusittir. Havada kinona yükseltgenir. Juglon deriyi kahverengiye boyar. Sarı renklidir ve erime noktası 155 °C'dir.



(2.53)

2.1.8.4. Plastokinonlar

Bitki dokularında bulunan plastokinonlar, fotosentezin işlevine benzer bir işlev görürler. Bu kinonlardaki uzun izoprenoit karbon zinciri yağda çözünmeyi sağlar (Hart ve diğ., 1998).

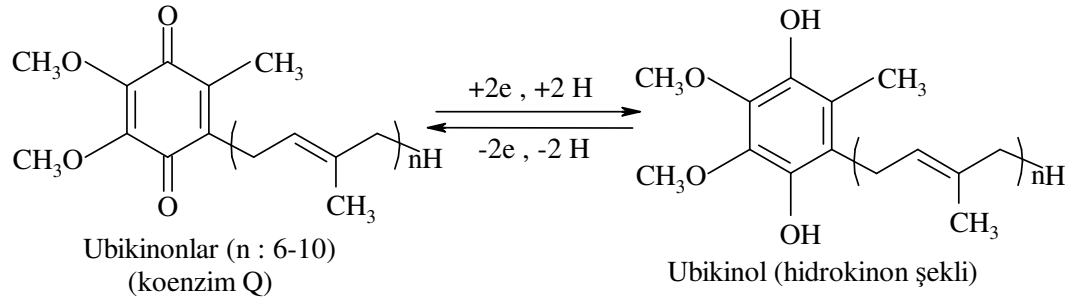


(2.54)

2.1.8.5. Ubikinonlar

Doğada, yukarıdakine benzer tipte (hidrokinon \leftrightarrow p-benzokinon) tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine çok sık rastlanır. Enzim katalizli bu tepkimelerde bir bileşikten diğerine bir elektron çifti aktarılır. Aşağıda verilen bu önemli bileşiklere ubikinonlar denir (Ubiquitous + kinondan, bu kinonlar bütün canlı hücrelerin iç mitokondriyal zarlarında bulunurlar). Ubikinonlara koenzim Q (CoQ) da denir.

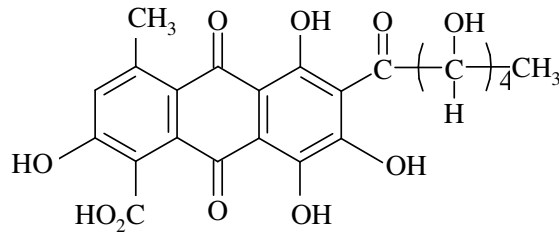
Ubikinonlar izoprenden türemiş uzun yan zincirler taşırlar. İnsan ubikinonlarının yan zincirinde on izopren birimi vardır. Yapılarının bu kısmı oldukça apolardır ve ubikinonların mitokondriyal iç zardaki yağ benzeri (hidrofobik) iki tabakada çözümlerini sağlar. Zar çevresindeki bu çözünme, ubikinonların elektron aktarım zincirinin bir bileşeninden diğerine yanal geçişlerini kolaylaştırır. Ubikinonlar elektron aktarım zincirinde iki elektron ve iki hidrojen atomu alarak hidrokinona dönüşürler. Bu hidrokinon da iki elektronu zincir içerisinde bir sonraki alıcıya taşır.



(2.55)

2.1.8.6. Karminik Asit

Karminik asit, kırmızı böceğinin (*Coccus cacti* L.) öğütülmesiyle elde edilir. Suda koyu kırmızı renge sahiptir. Asit çözeltilerinde ise menekşe renklidir. Gıda ve kozmetik boyası olarak kullanılır.



Karminik Asit

(2.56)

2.2. TİYOLLER

2.2.1. Giriş

Tiyoller, alkollerin (-2) değerlikli oksijen yerine, (-2) değerlikli kükürt geçmiş türevleridir ve genel formülleri R-SH şeklinde ifade edilir. Endüstride “merkaptan” olarak ta bilinirler. Bu sınıfın izole edilebilen ilk üyesi etantiyol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), 1834 yılında Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından baryumhidrojensülfid ve kalsiyummetilsülfat’tan elde edilmiştir (Ullman ve Foerst, 1995; Kirk ve Othmer, 1969). Tiyollerin keşfedilmesiyle, organik kimya için sadece yeni bir bileşik grubu elde edilmiş olmadı, aynı zamanda yeni ve kapsamlı bir konu ortaya çıkarılmış oldu. Günümüzde de tiyollerin, sentezleri, reaksiyonları ve kullanım alanlarıyla ilgili çalışmalar büyük ilgi görmektedir.

2.2.2. Doğada Bulunuşu

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. –SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar. Metiltiyol ve izopropiltiyol okaliptusta bulunmaktadır. Bütiltiyol, kokarca ve bu tür hayvanların savunma salgılarında bulunan basit bir alkantiyol bileşiğidir. Bitkilerde ise sarımsaktaki 2-propen-1-tiyol (allil merkaptan) ve soğandaki propantiyolün varlığı bilinmektedir. Çeşitli besin ürünlerinde örneğin; peynir, süt, kahve ve istiridyelerde tiyoller (özellikle metantiyol) ppm konsantrasyonlarında bulunmuştur. Doğal gazlar, metantiyol ve etantiyol içerir. Ayrıca bazı düşük alkantiyoller ham petrolde bileşen olarak az miktarda bulunurlar (Reid, 1960, Challenger ve Greenwood, 1949; Kirk ve Othmer, 1963).

2.2.3. Tiyollerin Adlandırılmaları

Bu bileşikler ilk kez Zeise tarafından civayı yakalama özelliklerinden dolayı latince bu anlama gelen merkaptanlar olarak isimlendirilmiştir. 1930 yılında IUPAC tarafından merkaptan yerine tiyol isminin benimsenmesi önerilmiştir (Reid, 1960). Bu sistemde “tiyol” ismi, uygun düz zincirlere göre türetilmiştir. Örneğin; ter-butil merkaptan, 2-metil-2-propantiyol adını alır. Alkollere benzer şekilde, birden fazla –SH grubu varlığında ditiyol, tritiyol v.b. olarak adlandırılır. $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 1,2-etanditiyol, $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SH}$ ise 1,2,3-propantritiyol olarak adlandırılır. Ancak –SH ve diğer

fonksiyonel grupların her ikisine sahip olan bileşikler için merkaptan ismi IUPAC sisteminde de hala kullanılmaktadır. Örnek olarak; $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-merkaptoetanol, HSCH_2COOH merkaptoasetik asit verilebilir. $-\text{SH}$ bileşikleri için sıklıkla kullanılan bir tip adlandırma da, sülfür ile oksijenin yer değişimini göstermek için alışılmış isimlere tiyo ilavesi yapılarak adlandırmadır. Örnek olarak; tiyofenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ve tiyoglikolik asit HSCH_2COOH . Bileşikdeki R- grubu aromatik ise Ar-SH şeklinde gösterilir ve yine tiyo türevi şeklinde adlandırılır (Kirk ve Othmer, 1969).

2.2.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyollerin en önemli özelliği çok kötü kokulu ve zehirli olmalarıdır. Küçük moleküllü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini (~ 0.01 ppm), insan burnu fark edebilir. Bu özellik molekül ağırlığı arttıkça zayıflar. Nitekim 1-dodekantiyol'ün rahatsız edici bir kokusu yoktur (Kirk ve Othmer, 1969; Reid, 1960).

Tablo 2.2'de bazı tiyollerin ve oksijen analoglarının bağ kopma enerjileri gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi S-H (C-S) bağ enerjisi O-H (C-O) bağ enerjisinden daha düşüktür. Bu da S-H bağında serbest radikal olan hidrojenin O-H bağından daha kolay ayrılmasına bağlanabilir. İyi bir hidrojen vericisi olan Br atomunun H-Br bağından kopma enerjisi 87.5 kcal/mol'dür.

Tablo 2.2. Tiyollerin ve alkollerin bağ kopma enerjileri

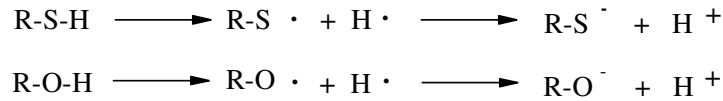
| BİLEŞİK | BAĞ KOPMA ENERJİSİ, kcal/mol | |
|----------------------------------|------------------------------|------|
| | X=S | X=O |
| HX-H | 89 | 116 |
| $\text{CH}_3\text{X-H}$ | 89 | 100 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{X-H}$ | 87 | 63.5 |
| $\text{CH}_3\text{-XH}$ | 67 | 90 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{-XH}$ | 63.5 | 90 |
| $\text{PhCH}_2\text{-XH}$ | 53 | 73 |

Tablo 2.3’de tiyollerde kükürt atomunun etrafındaki bağ açılarının, oksijen analoglarında yer alan oksijen atomunun etrafındaki bağ açılarından daha küçük olduğu gözlenmektedir. Bu da kükürt atomunun bağ orbitallerinin, oksijen atomunun bağ orbitallerinden daha fazla p karakteri gösterdiği sonucuna götürür.

Tablo 2.3. Tiyol ve alkollerde bağ açıları

| BİLEŞİK | pKa | |
|--|-------------|---------------|
| | X=S | X=O |
| $\begin{array}{c} \text{X} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ | 92.2 ± 0.10 | 104.45 ± 0.10 |
| $\begin{array}{c} \text{X} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ | 100.3 ± 0.2 | 108 ± 2 |

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanabilir. İkinci basamak S-H bağ enerjisinin (81 kcal/mol) O-H bağ enerjisinden (110 kcal/mol) daha az olması nedeniyle, tiyoller için daha kolaydır (Rodd, 1964).



(2.57)

Tiyoller suda çözünmezler ve kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür. Etanolün kaynama noktası 78 °C’dir. Oysa molekül ağırlığı buna yakın olan metantiyolün kaynama noktası 6 °C’dir, yaklaşık 70 °C’lik bir düşüş vardır. Kaynama noktası ve suda çözünme durumu, aynı molekül ağırlığındaki alkil bromürlerinki ile hemen hemen aynıdır. Buna göre tiyol molekülleri kendi aralarında hidrojen bağı yapmadığı gibi su molekülleri arasında da hidrojen bağı yapmazlar. Etantiyol, propantiyol ve bütantiyoller; benzen ve toluen dışındaki doymuş hidrokarbonlarla azeotropolar oluştururlar. Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller, suda tekabül eden alkollerden fark edilir derecede daha fazla çözünürler.

Aşağıdaki çizelgede bazı tiyollerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir (Kirk ve Othmer, 1969; Reid, 1960).

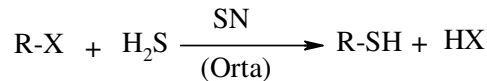
Tablo 2.4. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

| TİYOL | FORMÜLÜ | E.N. (°C) | K.N. (°C) |
|-------------------------------------|--|--------------|--------------|
| Metantiyol (Metil Merkaptan) | CH ₃ SH | -123 | 6.0 |
| Etantiyol (Etil Merkaptan) | CH ₃ CH ₂ SH | -147 | 34.7 |
| 1-Propantiyol (n-Propil merkaptan) | CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH | -113 | 67.5 |
| 2-Propantiyol (izopropil merkaptan) | CH ₃ CH(SH)CH ₃ | -131 | 52.9 |
| 1-Butantiyol (n-Butil merkaptan) | C ₄ H ₉ SH | -116 | 98.0 |
| 2-Butantiyol (s-Butil merkaptan) | CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃ | -165 | 84.5 |
| 1-Pentantiyol | CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ SH | -75.7 | 126.5 |
| 1-Hegzantiyol | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ SH | -80.49 | 152.6 |
| 1-Heptantiyol | CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ SH | -43.23 | 176.9 |
| 1,2-Etantiyol (Etilen di merkaptan) | HSCH ₂ CH ₂ SH | -41 | 146.0 |
| Benzentiyol (Tiyofenol) | C ₆ H ₅ SH | -15 | 169.5 |
| Benziltiyol | C ₇ H ₇ SH | | 195 |
| 1-Tiyonaftol | C ₁₀ H ₇ SH | | 187,2 |
| 2-Tiyonaftol | C ₁₀ H ₇ SH | 81 | |

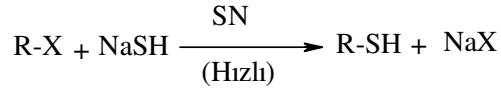
2.2.5. Tiyollerin Sentezi

2.2.5.1. Alkil Halojenürlerin H₂S, NaSH ve KSH ile Reaksiyonundan

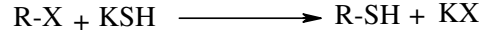
Alkil halojenürler organik kimya laboratuvarlarında kolayca elde edilebildiği için tiyollerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılabilirler. Alkil halojenürlerle hidrojen sülfür ve alkali hidrojensülfürlerin reaksiyonları sonucu tiyoller elde edilir. Bu reaksiyon yerdeğiştirme (S_N) reaksiyonları şeklinde gerçekleşir. Kuvvetli indirgeyici ajanların küçük bir miktarının bile tiyollerin verimini iyileştirdiği söylenebilir. Bu tip reaksiyonlar için tetrahidrofurfurilalkol uygun bir reaksiyon ortamıdır. (Overman ve diğ., 1974; Reid, 1960).



(2.58)



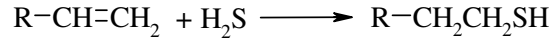
(2.59)



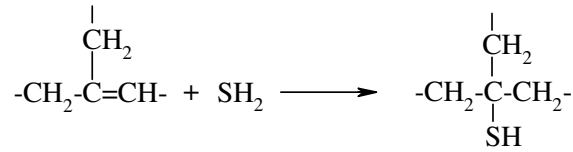
(2.60)

2.2.5.2. Alkenlerin H_2S ile Reaksiyonundan

Endüstride kullanılan yöntemlerden biridir. Asidik bir katalizör varlığında yapılır. Bu reaksiyon Markovnikoff kuralına uyar (Reid, 1960).



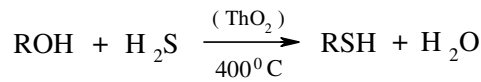
(2.61)



(2.62)

2.2.5.3. Alkollerin H_2S ile Reaksiyonundan

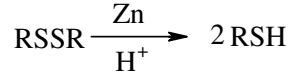
Bu yöntemde alkol, tiyol elde edebilmek için sülfür ve hidrojenle basınç altında bir katalizörle ısıtılır. Alkol ve hidrojen sülfür buharları 400°C 'de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilerek tiyoller elde edilebilir (Wardell, 1974).



(2.63)

2.2.5.4. Disülfürlerin İndirgenmesi ile

Alkil ve aril disülfürler çeşitli yollarla tiyollere indirgenebilirler. İndirgen olarak; LiAlH_4 ve NaHSO_3 gibi indirgenler kullanılabilir (Reid, 1960).

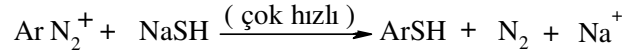


(2.64)

2.2.5.5. Aromatik Diazonyum Tuzlarının Tiyolatlarla Reaksiyonundan

Hidrojen sülfür iyonu (HS^-) çok güçlü bir nükleofil olduğundan reaksiyon çok hızlı olur ve kontrolden çıkarak patlamalar olabilir. Bunun için HS^- yerine, nükleofil gücü daha az olan ksantat tuzları kullanılabilir. Ksantatlar kolayca elde edilebilir ve tiyollere kolayca dönüşebilen tiyoesterleri elde edebilmek için oldukça iyi başlangıç maddeleridir (Reid, 1960).

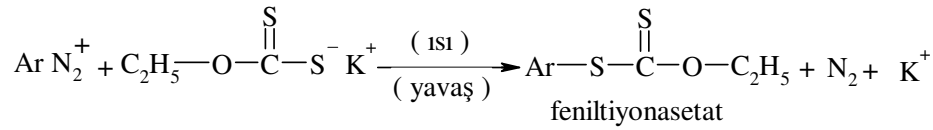
SH^- bağlanması ;



H_3O^+ , ısı (hidroliz)

- COS ; - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

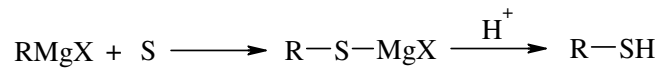
Ksantat bağlanması ;



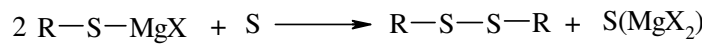
(2.65)

2.2.5.6. Grignard Reaktiflerinden

Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonunda alifatik ve aromatik tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir. Eğer sülfürün aşırısı yoksa verim % 80 kadar yüksek olabilir (Reid, 1960).



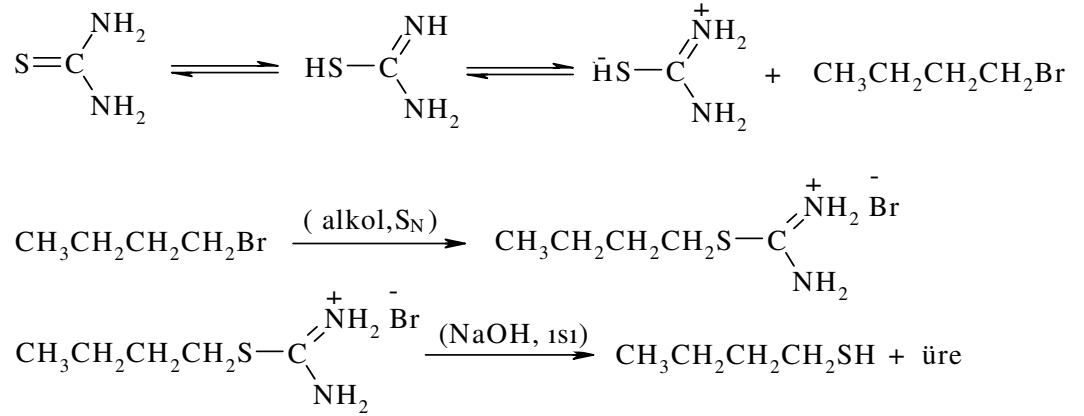
(2.66)



(2.67)

2.2.5.7. Alkiltiyoller (Tiyöüre)den

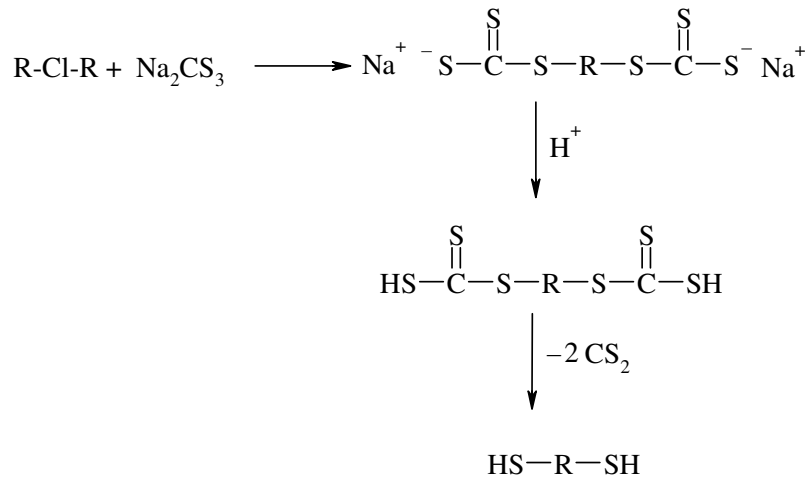
Alkil halojenürlerin tiyöüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilebilir. En çok kullanılan yöntemlerden biridir. Kolayca kontrol edilebildiği ve yan ürün olarak ta alkil sülfürler oluşmadığı için avantajlı bir yöntemdir. Tiyöüre, alkil halojenürlerle S-üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyöüreler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyöüre erime noktası 180 °C olan, suda ve alkolde çözünebilen bir katıdır (Wardell, 1974, Reid, 1960).



(2.68)

2.2.5.8. Mono ve Dihalohenürlerin Sodyumtrikarbonat ile Reaksiyonundan

Mono ve di-halojenürler sodyum tritriyokarbonat ile reaksiyona girerek kolayca uygun mono- veya ditiyollere dönüşebilirler. Reaksiyon hızlıdır ve verim yüksektir (Martin ve Greco, 1968).

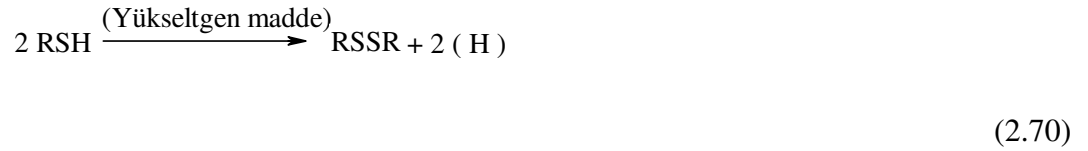


(2.69)

2.2.6. Tiyollerin Reaksiyonları

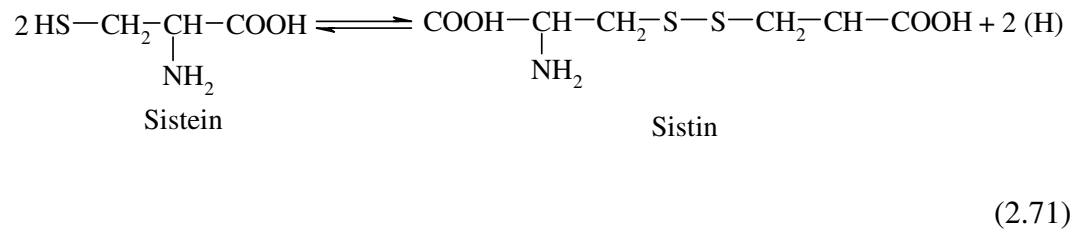
2.2.6.1. Disülfid Oluşumu

Tiyollerin en önemli reaksiyonları oksijenle olan reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda tiyoller, disüflitleri verirler. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit, $FeCl_3$, periyodik asit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disüflitlere yükseltgenebilirler (Rodd, 1964). Kinonlar ve halojenler de yükseltgen madde olarak kullanılabilir. Reaksiyonların hızlandırılabilmesi için katalizörlere başvurulabilir. Yükseltgenme reaksiyonları için aminler önemli katalizörlerdir. Tiyollerin çözünürlüğünün de reaksiyon hızına etkisi vardır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa yükseltgenme de o kadar zor olacaktır.

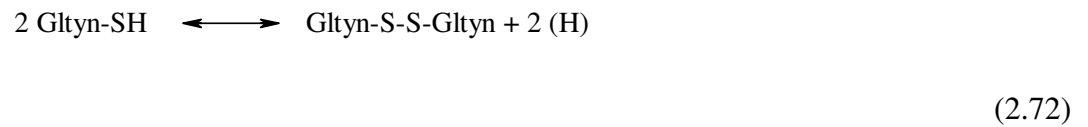


Tiyol safsızlıklarının disüflitlere yükseltgenmesiyle ham petrol, tiyollerden kurtarılır (Reid, 1960).

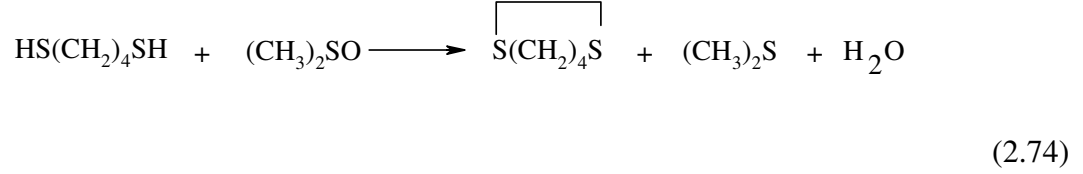
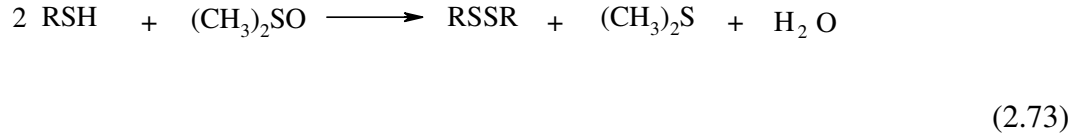
Biyolojik olaylarda tiyollerin disüflürlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren amino asit sisteindir, disüflür şekli ise sistindir.



Glutasyon bir tripeptittir ve tiyol grubu içerir ve kolaylıkla disüflür haline dönüşür. Bu reaksiyonla, biyokimyasal moleküller arasında elektron taşınır (Ullmann ve Foerst, 1983).



Tiyoller sıcak ortamda, dimetilsülfoksit beraberinde yine disüflürleri verir (Danahy ve diğ., 1967). Bu metodla bazı uç ditiyoller halkalı disüflürlere kolayca dönüştürülebilir.

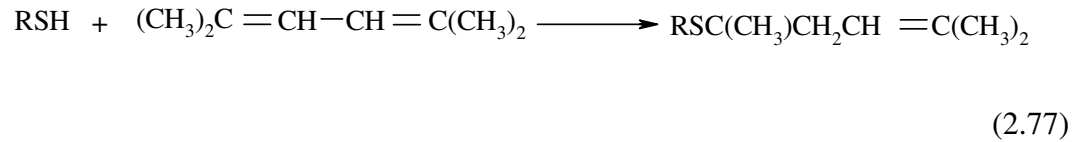


Tiyoller genel olarak sıvıdırlar. Tiyollerden oluşan disülfürler ise katıdır ve sabit erime noktaları vardır, tiyolleri tanımak için türev olarak kullanılırlar. Oluşan disülfürler, LiAlH_4 , NaHSO_3 gibi indirgenlerle tiyollere indirgenebilirler (Rodd, 1964).



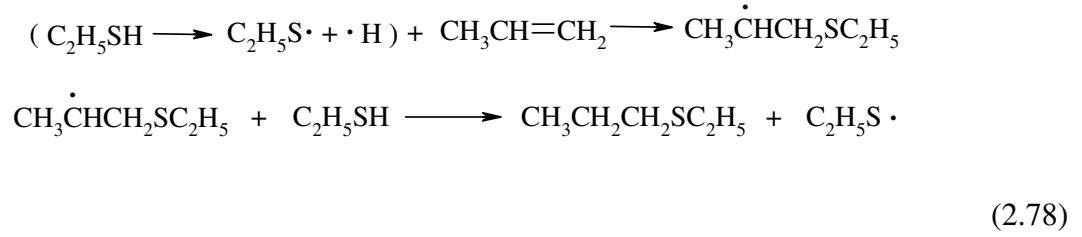
2.2.6.2. 1,3-Butadienlere Katılma

Tiyoller serbest radikal mekanizması üzerinden butadienlere ya da 1,3-substitue butadienlere katılarak sadece 1,4-katılma ürününü verir. Tiyoller, bazı konjuge dienlerle (dış substitue grublu) örneğin 2,5-dimetil-2,4-hekzadienle 1,2-katılma ürününü verir (Ipatieff ve diğ., 1938).

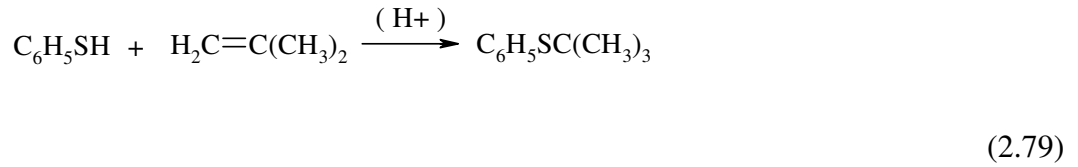


2.2.6.3. Olefinlere Katılma

Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril ya da UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Bu reaksiyon Anti-Markovnikof katılmanın bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil n-propil sülfürler oluşur. Bu tip bir reaksiyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürür.

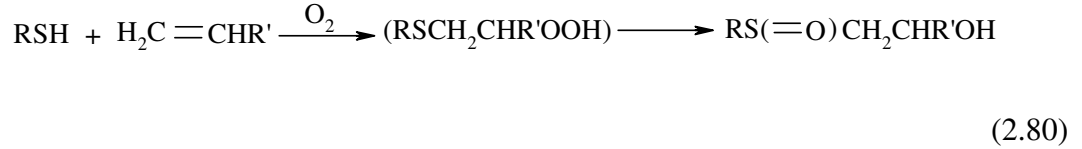


Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizmayla da mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile isobutilen sülfirik asit beraberinde fenil ter-butil sülfürü verir (Stacey ve diğ., 1963).

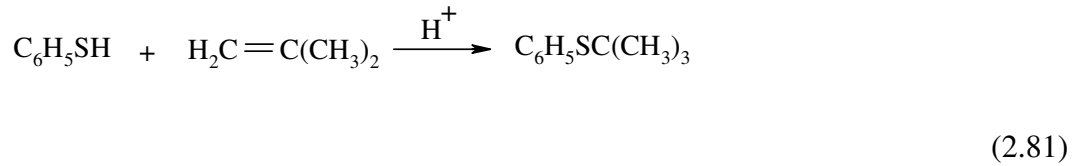


2.2.6.4. Tiyollerin Olefinlere Yükseltgen Katılması

Tiyollerin, olefinlere yükseltgen katılması sonucu β -hidroksisülfoksitler meydana gelir. Ara ürün olarak hidroperoksit oluşur fakat oda sıcaklığında kararlı değildir ve tekrar sülfoksitlere döner (Fryling, 1954).

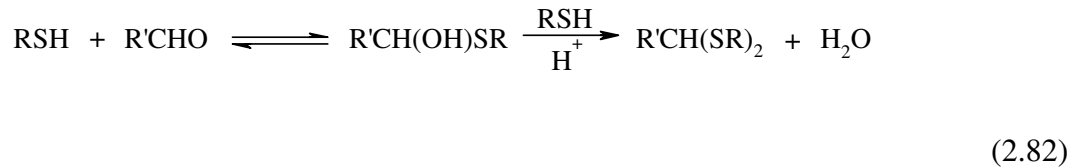


Bu katılma iyonik mekanizma ile de mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile isobutilen, sülfirik asit beraberinde fenil ter-butil sülfürü verir (Cameron ve diğ., 1967).



2.2.6.5. Aldehitlerle Reaksiyonları

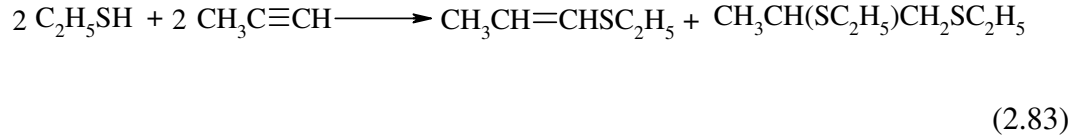
Tiyollerin aldehitlerle birlikte asit-katalizli reaksiyonlarından merkaptaller elde edilir. Bu reaksiyonda ara ürün olarak oluşan hemimerkaptal kararlı değildir.



Bu reaksiyon alkol-aldehit katılma reaksiyonlarına benzemektedir. Daha reaktif tiyoller, çeşitli ketonlarla benzer bir katılmaya uğrarlar. Reaksiyonda oluşan ürünler merkaptoller şeklinde adlandırılır (Stacey ve diğ., 1963).

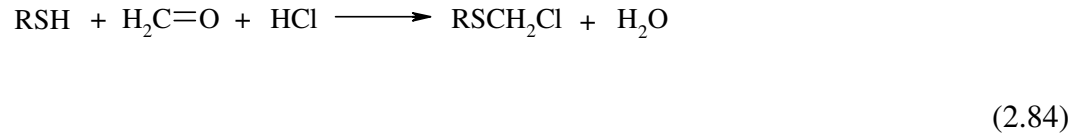
2.2.6.6. Asetilenlere Katılmalar

Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di katılma ürününü verir (Fryling, 1963).



2.2.6.7. α -Halotiyoeter Yapısı Oluşumu

Tiyol-aldehit karışımı, hidrojenhalojenürlerle karıştırıldığında α -halotiyoeter yapıları elde edilir. Bu reaksiyon genelde reaktif klormetil sülfürlerin hazırlanmasında kullanılır (Ullmann ve Foerst, 1983).



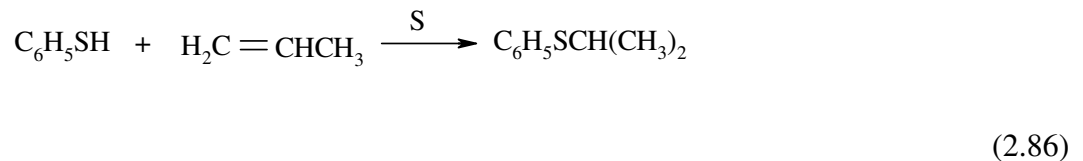
2.2.6.8. Yükseltgenmeleri

KMnO_4 , HNO_3 gibi bileşikler güçlü yükseltgenlerdir ve bunlar tiyolleri sülfonik asitlere kadar yükseltgerler (Stacey ve diğ., 1963).



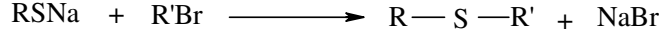
2.2.6.9. Tiyofenol ile Propilenin Reaksiyonu

Tiyofenol, propilenle birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikov katılma mekanizmasına göre yürür (Kirk ve Othmer, 1969).



2.2.6.10. Tiyolatlardan Tiyoter Oluşumu

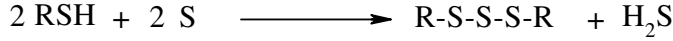
Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril halojenürlerle tiyoterleri oluştururlar (Kohler ve diğ., 1935).



(2.87)

2.2.6.11. Trisülfid Oluşumu

Elementel kükürt ile amin veya sodyum hidroksit varlığında trisülfitleri oluştururlar (Ullmann ve Foerst, 1995).

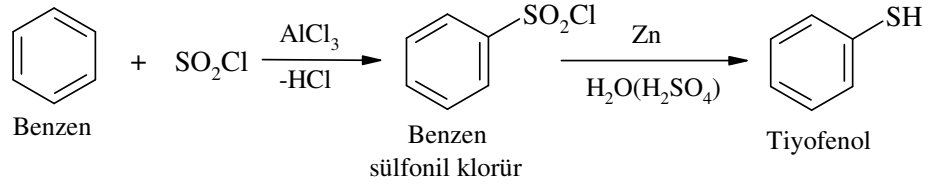


(2.88)

2.2.7. Aromatik Tiyoller

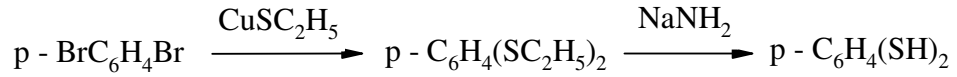
Fenollerin kükürt analogları, Ar-SH, yani aromatik tiyollerdir. Arentiyoller; alifatik tiyollerden farklı olarak, doğal materyallerde çok sınırlı olarak oluşur. Bunun sebebi, aromatik tiyollerin daha kolay oksitlenerek disülfürlere dönüşmeleridir. Oldukça kuvvetli nükleofil olan aren tiyoller, bundan dolayı süstitüsyon ve adisyon reaksiyonlarını oldukça kolaylaştırır.

Aromatik tiyoller alifatik tiyoller gibi alkil halojenürlerden elde edilebilirler. Aromatik halkada bulunan halojen atomunun tiyol grubuyla yer değiştirmesi için halkada bazı elektron çekici süstitüentlerin bulunması gerekir. Aromatik halkada halojene göre 2 veya 4 pozisyonunda nitro-, benzoil-, aminosülfonil-, fenil-, alkilsülfonil-, siyano-, gibi gruplar bulunmalıdır. Reaksiyon ısısının yaklaşık olarak 50-140⁰C arasında olması uygundur. Bu koşullar altında heksahalojen benzenden bir ya da birkaç halojen atomu tiyol grubuyla yer değiştirebilir. Aril halojenürlerin sodyumhidrojen sülfür veya sodyum disülfür ile kloronitro bileşiklerinin reaksiyonundan nitrofenoller oldukça iyi bir verimle elde edilebilirler. Sülfoklorürlerin ve disülfidlerin indirgenmesiyle aromatik tiyoller elde edilebilirler (Ullmann ve Foerst, 1983, 1995).



(2.89)

Benzen di- ve tritiyoller, brombenzenlerden elde edilebilir.



(2.90)

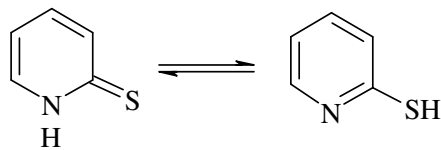
Aromatik aminler, diazonyum tuzları üzerinden sodyumdisülfit ile tiyollere dönüştürülebilir. Aromatik tiyollerin çoğu petrol rafinasyonu sonucu kazanılır.

2.2.8. Heterosiklik Tiyoller

Heterosiklik tiyoller ve türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Kauçuk yardımcı maddesi olarak, boyar madde sentezinde, fotoğrafçılıkta, bitki koruyucusu olarak ve ilaç sanayinde çeşitli kullanım alanları vardır. Daha çok tiyoeter yapısında bulunurlar (Ullmann ve Foerst, 1983).

Halka sistemleri sabit olan heterosiklik tiyol bileşiklerinin reaksiyonlarının çoğunda bu halka sistemi değişmeden kalır ve heterosiklik bileşikler adı altında incelenenler de bu tip bileşiklerdir.

Heterosiklik tiyoller, zayıf karakteristik kokulu, renksiz veya açık sarı renkli bileşiklerdir. N içeren heterosiklik tiyollerde tiyol ve tiyon formları arasında tautometrik denge vardır.



(2.91)

Spektroskopik çalışmalar bu dengenin tiyon formu yönüne olduğunu gösterir. Heterosiklik tiyollerin reaksiyonları tiyol veya tiyon formunun oluşmasıyla sonuçlanabilir.

2.2.9. Tiyollerin Kullanıldığı Yerler

Düşük karbon sayılı tiyoller kötü kokularından dolayı endüstride kullanım açısından dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yüksek karbon sayılı tiyoller kullanım açısından daha uygundur. Tiyollerin reaktif olması ve kendilerinden değişik bileşiklerin sentezlenebilmesi bu bileşikleri çekici başlangıç maddeleri yapmaktadır. Endüstride kullanımları da gün geçtikçe artmaktadır.

Alifatik tiyoller emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için kullanılır. 1940'ların başlarında A.B.D.'de sentetik kauçuğun hızla gelişmekte olduğu görülmüştür. Bu gelişmede merkaptan değiştiricilerinin büyük rol aldığı gözlenmiştir. Örneğin, 1-dodekantiyol sentetik kauçuk imalinde kullanılan ilk tiyol bileşiği olmuştur. 2-merkaptobenzotiyazol ve türevleri kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak kullanılır (Goshorn ve diğ., 1965).

Tiyoller, antioksidan ve inhibitörler olarak kullanılırlar. Tiyollerin antioksidan ve dengeleyici gücü kinonların katalitik yerdeğiştirmesine bağlıdır. Tiyoller genelde oksidasyonda bakır tuzlarının katalitik etkisini inhibe ederler (Reid, 1960).

Etil tiyol, sülfanol ($\text{Me}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Et})_2$) yapımı için uzun bir süreden beri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin şiddetli kokusundan doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarma işleminde faydalanılır. Metil tiyol metiyonin'in endüstriyel sentezinde kullanılır (Reid, 1960).

Düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller ve *p*-klorobenzen tiyoller insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfidlerin hazırlanmasında ara maddelerdir (Lefave ve diğ., 1965).

Aren tiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Aromatik ditiyoller plastik endüstrisinde monomer ve değiştirici olarak kullanılır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizer olarak kullanılır (Cameron ve diğ., 1967).

Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-merkaptetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. A-tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir (Cameron ve diğ., 1967).

2.3. TİYOETERLER

2.3.1. Giriş

Tiyoeterler, eterlerin oksijen atomu yerine kükürt atomu geçmiş benzerleridir. Tiyoeterler genellikle eterlere benzer bir yöntemle adlandırılırlar. Örneğin $\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$, etil metil sülfür ya da etilmetil tiyoeter şeklinde adlandırılır. I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoetan adı kullanılır (Connor, 1943).

2.3.2. Tiyoeterlerin Doğada Bulunuşu

Tiyoeterler küçük miktarlarda olmasına rağmen doğada yaygın olarak bulunur. Metilsülfür, Afrika ve Reunion'daki ıtır ve nane yağı'nda vardır. Aynı zamanda kömür katranında da mevcuttur. Sarımsağın kokusu allil sülfürden kaynaklanır. γ -Metilmerkaptopropanol ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), soya sosundan destillenmiştir. Metil, etil, metil-etil, etil-propil, propil, bütil ve heksil sülfürler petrolün destilasyon ürünlerinde bulunur. Fenil sülfür'ün de mineral yağda bulunduğu bilinmektedir (Reid, 1960). Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir.

2.3.3. Tiyoterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. Eterler gibi çok zayıf bazdırlar ve saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu “[$(C_2H_5)_2SH$]⁺HSO₄⁻” oluşur. Tiyoterler, suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktiftirler. Paylaşılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir (Rodd, 1964).

Tablo 2.5. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

| FORMÜL | E.N. (°C) | K.N. (°C) | D 20/4 | N 20/D |
|---------------------|-----------|-----------|--------|--------|
| Me ₂ S | -98.25 | 37.3 | 0.8483 | 1.4353 |
| MeSEt | -105.91 | 66.6 | 0.8422 | 1.4403 |
| EtSEt | -103.01 | 92.0 | 0.8363 | 1.4427 |
| MeSPr | -112.98 | 95.6 | 0.8424 | 1.4442 |
| MeSBu | | 122.5 | 0.8427 | 1.4478 |
| EtSPr | -117.04 | 118.5 | 0.8370 | 1.4461 |
| EtSBu | -95.13 | 144.2 | 0.8376 | 1.4491 |
| PrSPr | -102.6 | 142.8 | 0.8377 | 1.4487 |
| i-Pr ₂ S | -78.08 | 119.0 | 0.8166 | 1.4395 |
| BuSBu | -79.7 | 187.0 | 0.8402 | 1.4530 |
| i-Bu ₂ S | -105.5 | 169.0 | 0.8263 | 1.4469 |
| s-Bu ₂ S | | 165.5 | 0.8348 | 1.4506 |

Açık zincirli ve siklik bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfidler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir.

2.3.4. Tiyoterlerin Elde Edilme Yolları

2.3.4.1. Grignard Bileşiklerinden

Grignard bileşiklerinin kükürt ile etkileşmesinden tiyoterler sentezlenebilir.



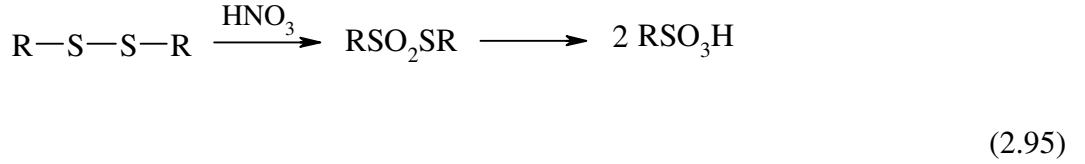
(2.92)

2.3.4.2. Disülfürlerden

Disülfürler, Grignard bileşiklerinin yardımıyla tiyoeterlere dönüştürülebilirler (Reid, 1960).

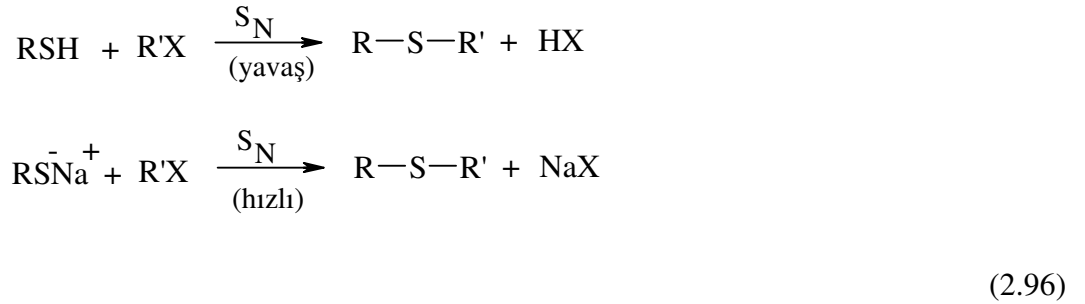


Disülfürlerin halojenürlerle bölünmesi sonucu sülfenil halojenürler elde edilir.



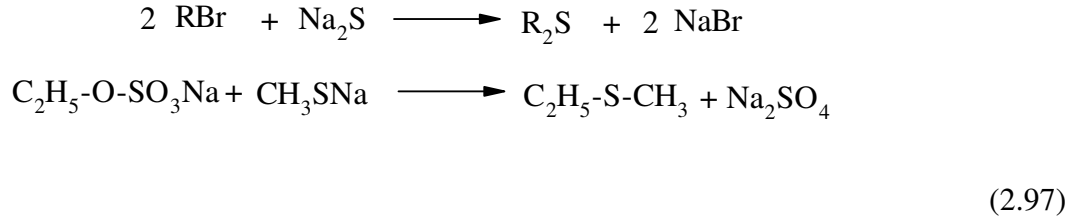
2.3.4.3. Williamson Sentezi ile

Tiyoeterler, Williamson yöntemine göre tiyollerin ya da tiyolat tuzlarının alkil halojenürlerle etkileşmesiyle elde edilebilir.



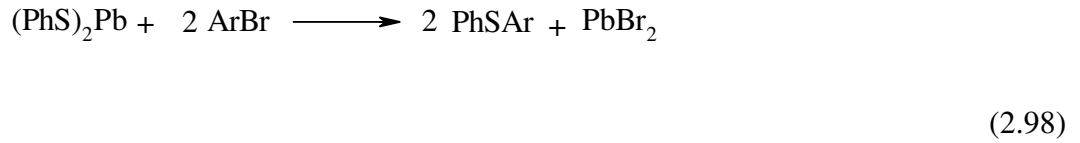
2.3.4.4. Alkali metal Sülfürler ile

Alkali metal sülfürlerin veya merkaptidlerin alkil halojenürlerle veya alkali alkil sülfatlarla alkillenmesiyle tiyoeterler elde edilirler. Alkali metal sülfürler kullanıldığında simetrik sülfürler, merkaptidler kullanıldığında simetrik olmayan sülfürler oluşur (Rodd, 1964; Reid, 1960).

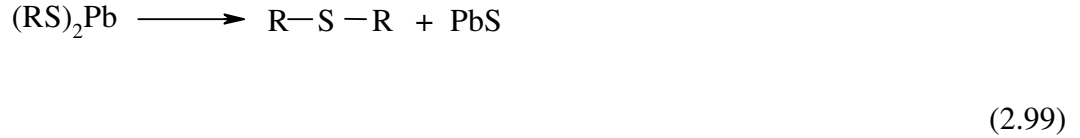


2.3.4.5. Kurşun merkaptürlerden

Kurşun merkaptürlerle bir aromatik bromürün yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan tiyoeterler oluşur (Reid, 1960).

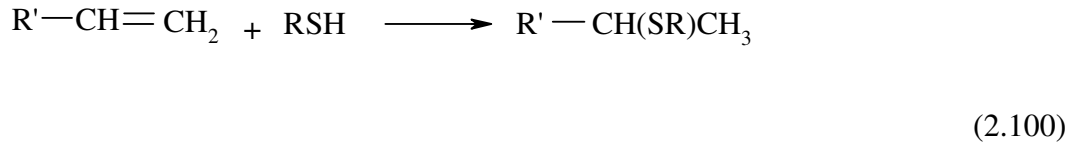


Kurşun merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.



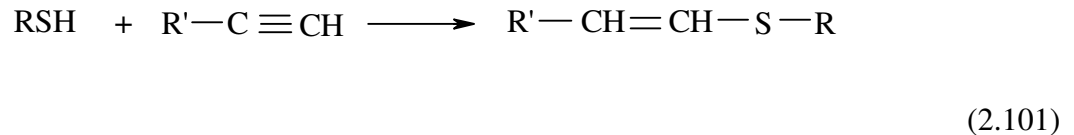
2.3.4.6. Tiyollerin Olefinlere Katılmasından

Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler elde edilir. Ortamda ışık veya peroksit olmadığı durumlarda alkenlere katılma, Markovnikov kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik ya da serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Reaksiyon genelde yavaş yürüdüğü için bu tip reaksiyonlarda asit katalizörlerini kullanmak gerekir.



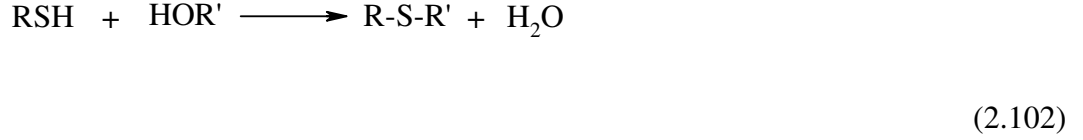
2.3.4.7. Tiyollerin Asetilenlere Katılmasından

Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di ürünü elde edilir (Ross, J., 1934).

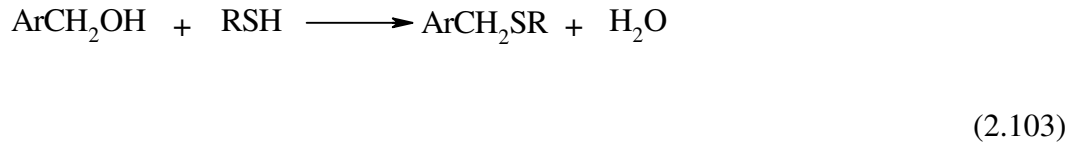


2.3.4.8. Tiyollerin Alkollere Katılmasından

Bir tiyoeter, bir alkolün ve bir tiyolün asit katalizli reaksiyonundan elde edilebilir (Reid, 1960)

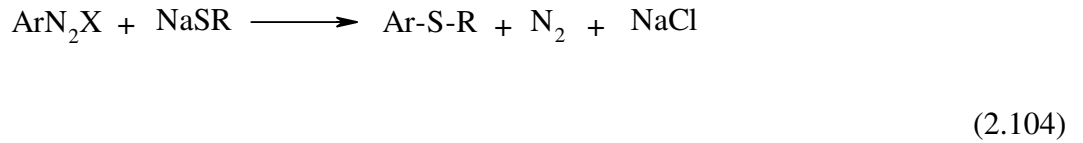


Bir süstitüe benzilalkol bir tiyol ile bir asit varlığında tiyoeter oluşturur (Reid, 1960).



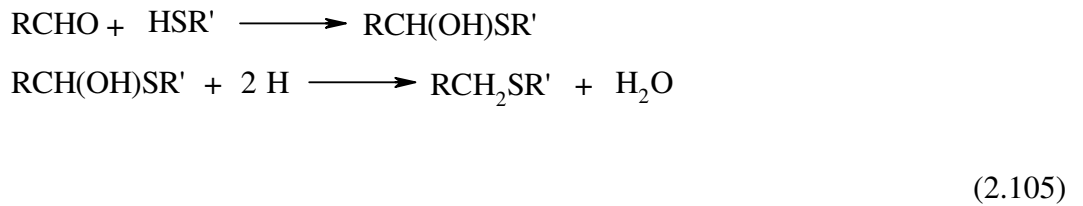
2.3.4.9. Aromatik Diazonyum Tuzlarından

Aromatik diazonyum tuzları merkaptidlerle reaksiyon vererek tiyoeterleri oluştururlar (Reid, 1960).



2.3.4.10. Tiyollerin Aldehit ve Ketonlara Katılmasından

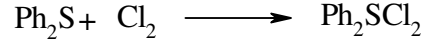
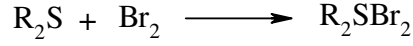
Bir aldehit ve keton bir tiyol varlığında hidrojenlendiği zaman ürün bir tiyoeterdir. Bu reaksiyonun hemimerkaptalin indirgenmesiyle gerçekleştiği varsayılır (Reid, 1960).



2.3.5. Tiyoterlerin Reaksiyonları

2.3.5.1. Halojenlerle Reaksiyonu

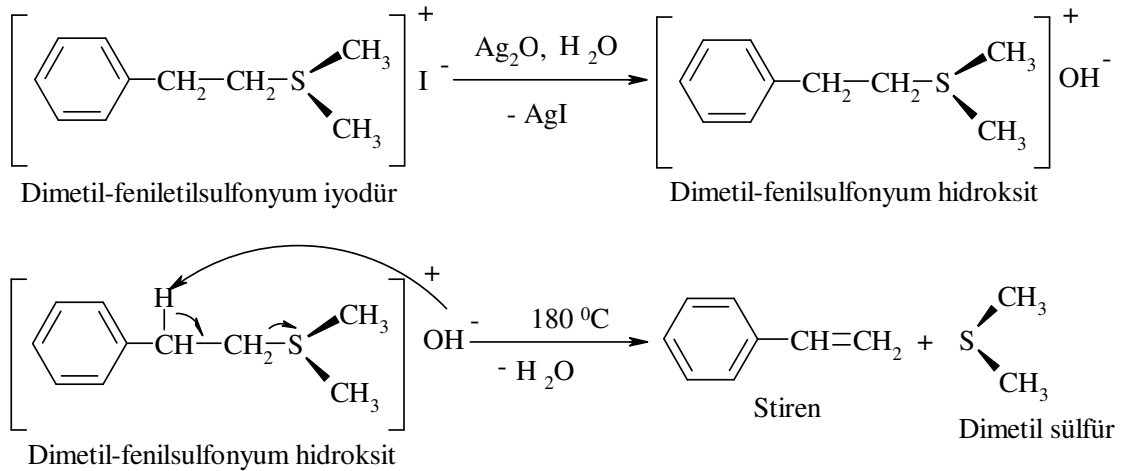
Klor ve brom alkil sülfürlerle katılma reaksiyonu verirler (Reid, 1960).



(2.106)

2.3.5.2. Alken Sentezi

Alkil halojenürlerle tiyoeter kükürdünün elektron çiftine alkil grubu bağlanarak sülfonyum katyonu (tuz) meydana gelir. Halojen sülfonyum tuzları oldukça karardır, ıslak Ag_2O ile etkileştiğinde hidroksitleri de elde edilebilir. Sülfonyum hidroksitler, güçlü bazdır ve termolitik koşullarda eliminasyonla alken + tiyoeter verirler. Yukarıda ki örnekte verilen dimetil-feniletilsülfonyum iyodürün Ag_2O , H_2O ile etkileşmesiyle elde edilen sülfonyum hidroksit, $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar ısıtıldığında stiren ve dimetil sülfüre ayrışır.

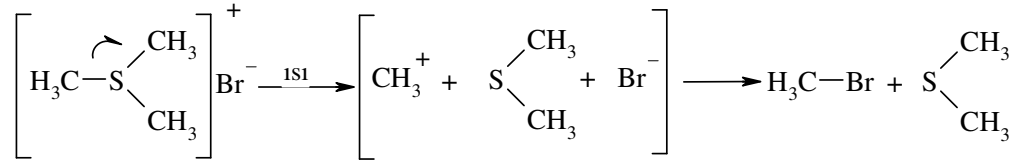


(2.107)

Bu reaksiyondan yararlanılarak alkenler sentezlenebilir. Eğer reaksiyonda iki alken meydana geliyorsa, burada da Hofmann eliminasyonunda olduğu gibi en az dallanmış ürün en çok meydana gelir, yani Saytzev yönlendirmesinin aksi ürünler meydana gelir.

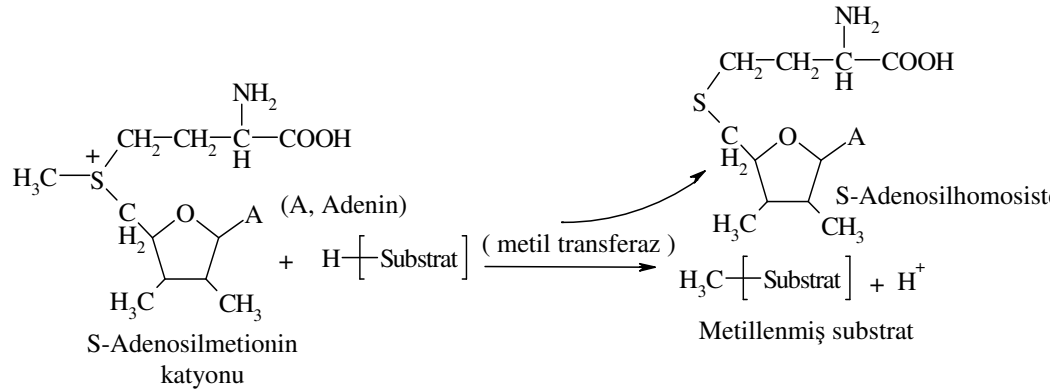
2.3.5.3. Metil Karbokasyon Oluşumu

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



(2.108)

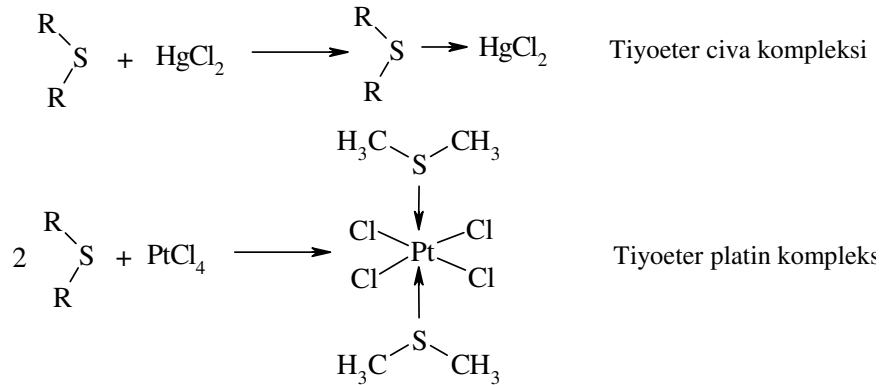
Böyle bir reaksiyonun biyokimyasal karşıtı olarak, metiyonine adenosil grubu bağlandığında S-adenosilmetiyonin sülfonyum katyonu meydana gelir; bu, bir substrata enzimatik olarak metil karbokasyon aktararak onu metiller.



(2.109)

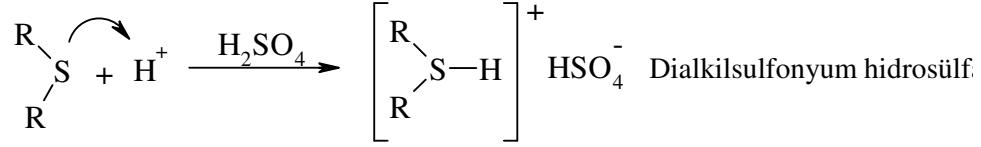
2.3.5.4. Ağır Metal Tuzları ve Asitlerle Reaksiyonu

Tiyoeterlerin en belirgin özelliklerinden biri ağır metal tuzlarıyla katılma ürünleri oluşturmalarıdır. Bu komplekslerden cıva ve platin tuzlarını içerenlerinin sayısı oldukça fazladır (Reid, 1960).



(2.110)

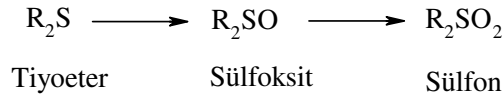
Tiyoeterler güçlü asitlerle kükürt üzerine proton bağlayarak dialkil sülfonyum katyonu verirler.



(2.111)

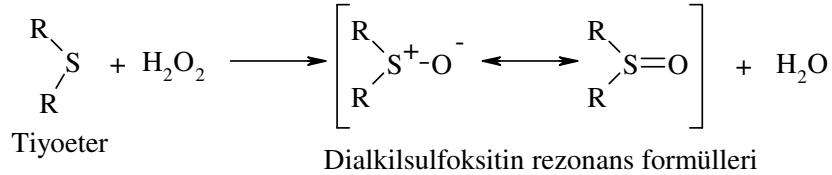
2.3.5.5. Tiyoeterlerin Yükseltgenmesi

Tiyoeterler, zayıf yükseltgenlerle sülfoksitlere, güçlü yükseltgenlerle sülfonlara yükseltgenirler (Reid, 1960).



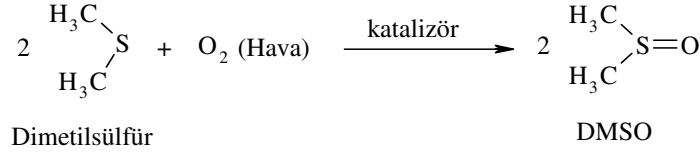
(2.112)

Hidrojen peroksit zayıf bir yükseltgendir, tiyoeterleri sülfoksitlere yükseltgebilirler.



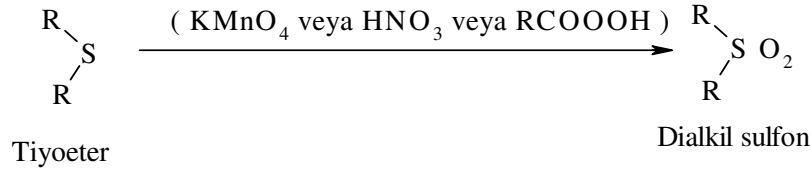
(2.113)

Sülfoksitler rezonans katkı formülünden de görülebileceği gibi çok polar bileşiklerdir, suda ve organik çözücülerde çözünürler. En basit üyesi olan dimetilsülfoksit (DMSO), K.n. 189 °C olan renksiz veya hafif sarı bir sıvıdır. Polar bir çözücü olarak organik kimya laboratuvarlarında sıklıkla kullanılır; yerdeğiştirme reaksiyonları için ideal bir çözücüdür. 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.



(2.114)

KMnO₄, nitrik asit, perasitler gibi güçlü yükseltgenlerle tiyoeterler sülfonlara kadar yükseltgenebilirler.



(2.115)

Sülfonlar, erime noktaları yüksek olan polar katı bileşiklerdir.

2.3.6. Tiyoeterlerin Fizyolojik Etkileri

Metil sülfürün fizyolojik etkisi ile ilgili 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 sülfürün üzerinde yapılan çalışmalar daha fazla olup, bu ilgi, doymuş süfürlere nazaran daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiğin meduladaki solunum merkezine etki ettiği ve civcivlerde bulunan bir tür asalak solucanın öldürülmesinde kullanıldığı, ayrıca domuzlarda yapılan denemelerde, uyguladıktan bir süre sonra idrardaki kükürt miktarında artış olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur. Allil sülfürün antiseptik özelliklerinin olduğu ve erişilebilir tüberküloz lezyonlarında faydalı görüldüğü bulunmuştur. PhSEt ve *p*-RSC₆H₄C(:NH)NH₂ bileşiklerinin tuberculosis, basillus ve pneumococcus bakterilerine karşı aktivitelerinin test edildiği bildirilmektedir. PhSCH₂CH₂SPh disülfürünün, culicine türü sivrisinek larvalarına karşı hafif bir zehirlilik gösterdiği tespit edilmiştir.

2.3.7. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Literatürlerde, bu türden bileşiklerin çok sayıda kullanım alanı olduğu görülmektedir. Bir çok sülfür bileşiğinin ve bunların bulunduğu karışımların insektisit, fungusit, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür. Nitrofenil ve bis(nitrotrienil) sülfürlerin yanı sıra, bir çok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel etkinliği test edilmiştir.

Çeşitli sınıflardan sülfür bileşiklerinin platin ve nikel dehidrojenasyon katalizörleri üzerine katalizör zehiri olabilme etkinliği incelenmiş olup, metil ve etil sülfürün, katalizör zehiri olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir.

Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanıldığı bildirilmiştir.

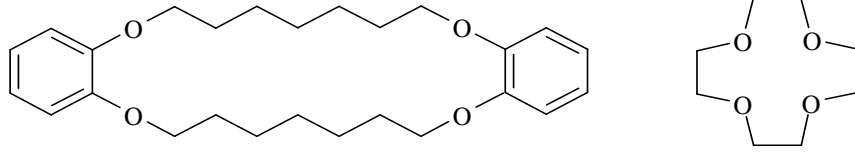
Alifatik sülfürler polimetil metakrilat polimerlerinde ısıya bağlı kararlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Pek çoğundan emülsiyon polimerleşmesinde faydalanılmaktadır. Etil fenil sülfürün polisülfon reçinelerin dayanıklılığını arttırdığı bulunmuştur. Sübstitüe difenil sülfürler, kauçuk bileşiklerinde yaşlanmaya direnç gösteren bileşikler olarak bilinirler. Dilauril sülfür gibi daha yüksek sülfürler emülsiyonlaştırıcı ve yuzdürme araçları olarak bilinmektedir. Fenil sülfür, odunun yüksek sıcaklıkta suyla yapılan digestion (sindirilme) işleminde kullanılmakta ve plastik özelliklerini arttırmaktadır.

Bir uçta karboksil ya da sülfonat grubu ihtiva eden sülfürler ve yüksek molekül ağırlıklı sülfürlerin yüzey aktif madde olarak faydalı olduğu bildirilmiştir.

Sülfürlerin yağlayıcı malzemelerde faydalı kullanımlarına da rastlanmıştır. Yağlayıcı malzemelerin film kalınlığı ve diğer özellikleri, belli sülfürlerin ilavesiyle geliştirilmektedir. Allil 3-tienil sülfür, bir yağ katkısı olarak bilinmektedir. $S(CH_2CH_2SAm)_2$ trisülfür bileşiği, cihazlarda kullanılan ve korrozif özelliği olmayan bir yağlayıcıdır. Bir gaz türbinindeki yakıtta %0,1-5 arasında sülfür bileşiği ilave edildiğinde faydalı sonuçlar alındığı bildirilmiştir. Alkil sülfürlerin yağlardaki antioksidanlar gibi önemli derecede etkili bileşikler olduğu söylenmektedir.

2.3.8. Taç Eterler

Lüttringhaus'un 1937'de, 1,3-dihidroksibenzen'den türetilmiş birkaç makrosiklik bileşiği sentezlemesinden beri sentetik makrosiklik polieterler bilinmektedir. 1950'lerde de diğer makrosiklik polieterler sentezlenmiştir.



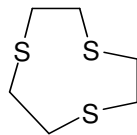
İlk Sentezlenen okso-taç eterler

(2.116)

1967'lerde Pedersen sentezlediği makrosiklik polieterin alkali ve toprak alkali metal iyonları için yüksek bir ilgiye sahip olduğunu keşfetti. Bunu keşfettikten sonra da makrosiklik polieterlerin değişik analoglarını sentezledi. Pedersen şekillerini kral tacına benzettiği için bu bileşiklere taç terler adını vermiştir. Oksotaç eterlerin önemli bir özelliği apolar ortamlarda alkali metal tuzlarını çözme yetenekleridir. Taç eterlerin diğer bir önemli özelliği de kation seçicilikleridir. Genellikle taç eterler bu kationları boşluk kısımlarına uyarlamak için yüksek eğilime sahiptir. Bununla birlikte kompleks kationların tacın boşluğundan daha küçük ve ya daha büyük olması da mümkündür.

2.3.8.1. Tiya-taç Eterler

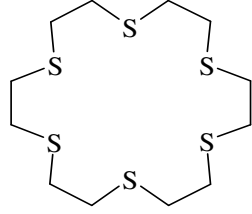
Taç eterlerdeki oksijenin yerine kükürt atomunun geçmesiyle tiya eterler oluşur. Tiya taçeter bileşiklerinin adlandırılması da taç eterlere benzer şekilde yapılır. Ancak eter halkasındaki oksijen atomlarının yerine geçen kükürt atomlarını belirtmek için tiya ön eki kullanılır.



1, 4, 7-tritiya (9-crown)-3

(2.117)

18 üyeli tiya-taç eter bileşikleri 1934 yılında Meadow ve Reid tarafından sentezlenmiştir.



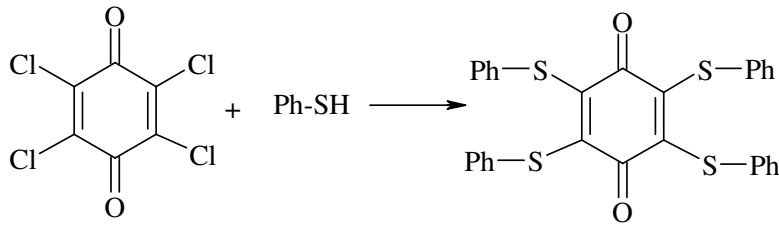
18 Üyeli Tiya-taç eter

(2.118)

2.4. TİYOKİNONLAR

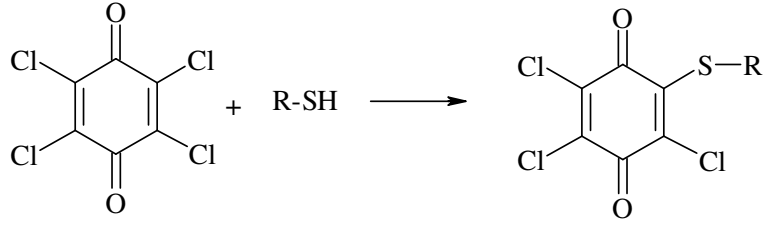
Kinonların ve tiyollerin sahip olduğu özelliklerden dolayı zengin bir kimyaları vardır. Bu yüzden de bu iki bileşiğin oluşturduğu tiyokinon bileşikleri de oldukça değerli bileşiklerdir. Günümüzde de bu bileşiklerin sentezi, reaksiyonları ve özelliklerini inceleyen birçok çalışma mevcuttur. Aşağıda tiyokinon bileşikleri ile yapılmış bazı çalışmalardan bahsedilmiştir:

Kloranil ve tiyofenolün reaksiyonundan tetrafeniltiyobenzokinon elde edilmiştir (Blackhall ve Thomson, 1953).



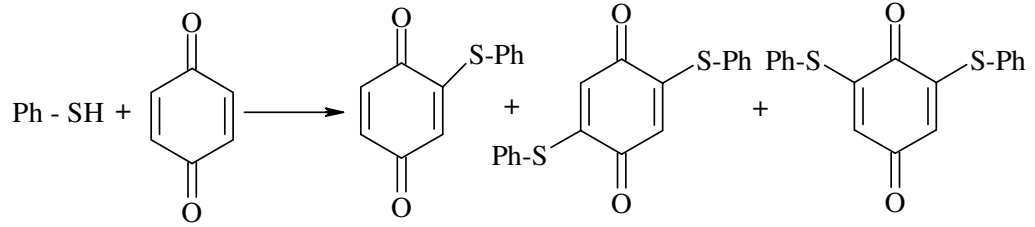
(2.119)

Kloranil ve bromanil'in tiyollerle reaksiyonundan 2-alkiltiyo-3,5,6-trikloro/bromo-1,4-benzokinon sentezlenmiştir (Kallmayer, 1994).



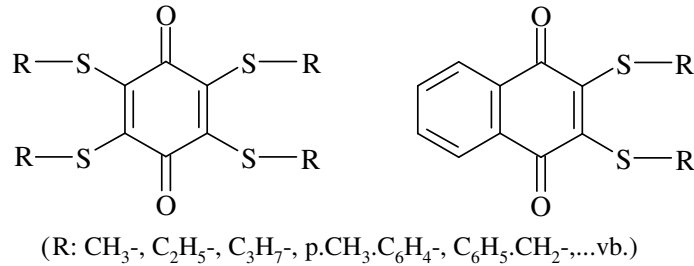
(2.120)

Benzokininlere tiyofenol katılarak 2-feniltiyobenzokinon, 2,5- ve 2,6-di(feniltiyo)benzokinon ürünlerini içeren bir karışım elde edilebilir (Blackhall ve Thomson, 1953; Becker ve diğ., 1988).



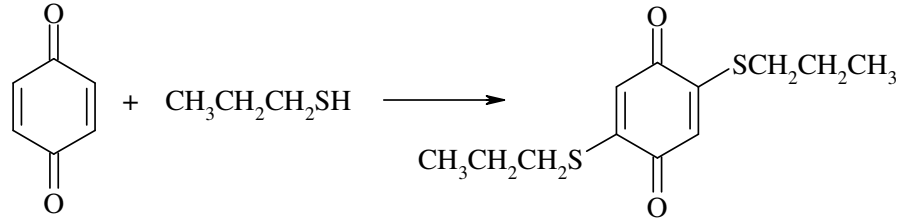
(2.121)

Kloranil ve naftakinon'un; etil merkaptan, bütül merkaptan, dodesil merkaptan gibi düz zincirli ve benzil merkaptan, p-metil tiyofenol gibi aromatik yapılı tiyollerle reaksiyonundan tetratiyobenzokinonlar ve 2,3-di(alkiltiyo)naftakinonlar elde edilmiştir (Tjepkema, 1952).



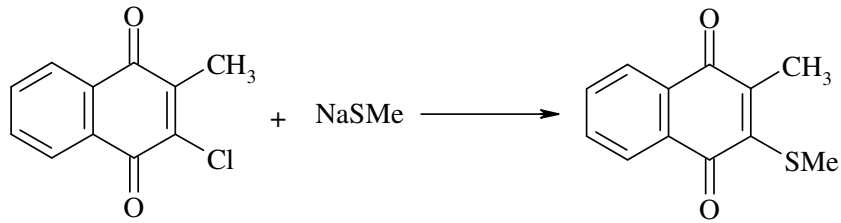
(2.122)

Benzokininlere propan-1-tiyol katılarak, 2,5-di(propiltiyo)benzokinon elde edilebilir (Blackhall ve Thomson, 1953).



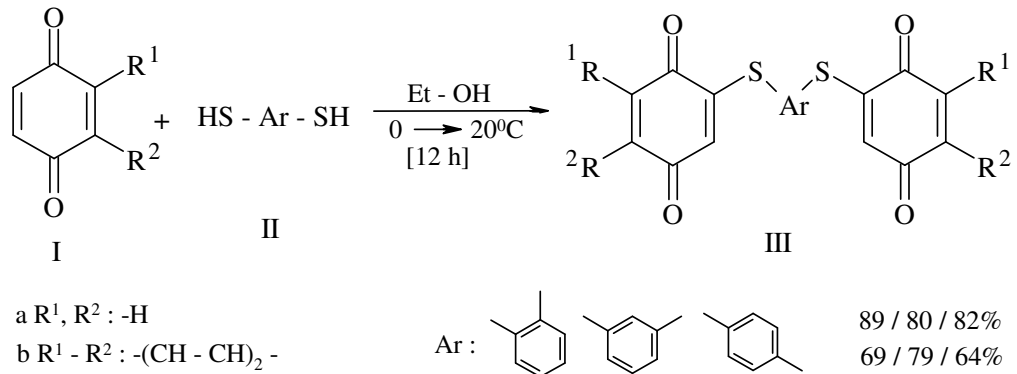
(2.123)

Metil-1,4-naftakinonlar yan zincir alkilasyonlarıyla NaSMe'nin aşırısıyla reaksiyon verir. NaSCH₂Ph ve 4-MeC₆H₄SH kullanılarak daha düşük verimlerde benzer ürünler elde edilir (Thomson and Worthington, 1980).



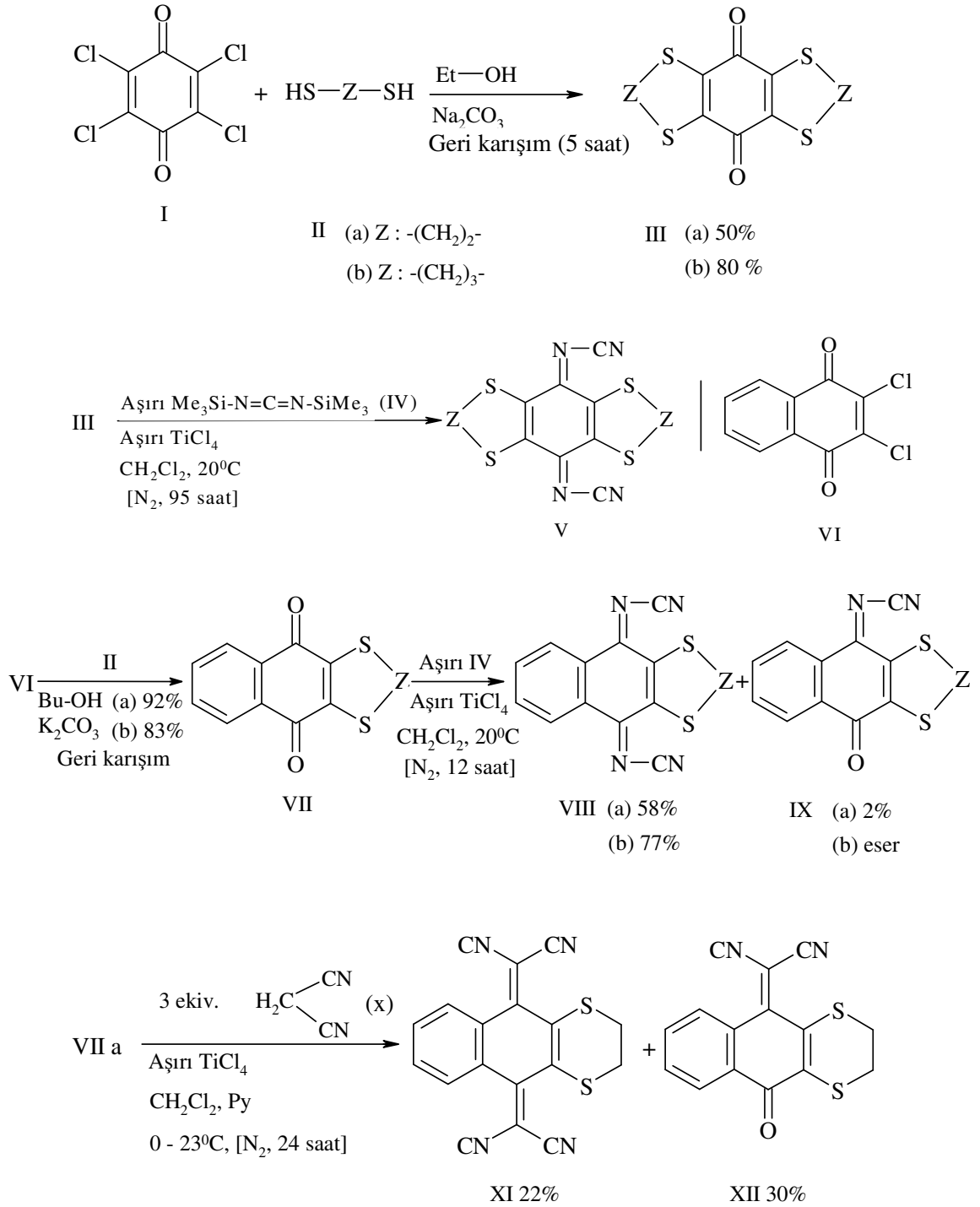
(2.124)

Fenilenditiyo dikinonların eldesiyle ilgili bir çalışma da mevcuttur (Otsubo ve diğ., 1988).



(2.125)

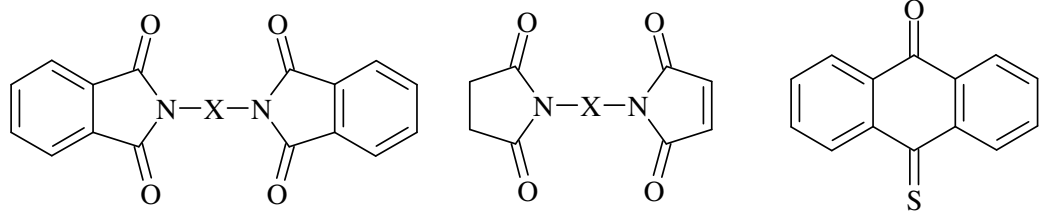
2,3:5,6-Bis (etilenditiyo-) ve bis(trimetilenditiyo)-N,N¹ -disiyanokinondiiminler yeni elektron akseptörleri olarak elde edilmiştir (Otsubo ve diğ., 1988).



(2.126)

Monotiyoantrakinon, elemental sülfürün diazoantronla sıcak DMF çözeltisinde reaksiyonu ile sentezlenebilir. Bu ender tiyona alternatif bir yöntemin araştırılması sonucunda, antron çözeltisinin piridin içeren dimetilformamiddeki DBP ve ya DBS'nin biriyle ısıtılmasıyla kolayca hazırlanabildiği gözlenmiştir. Antronun doğrudan

tiyalanma reaksiyonunun başarısı, bu reaksiyonun uzatılarak bilinmeyen keto tiyonların bir dizisinin sentezlenmesini teşvik etmiştir (Huang ve diğ., 1986).



1- X= S

2- X= S-S (DBP)

3- X= S-S (DBS)

Monotiyoantron

(2.127)

Naftakinon tiyol-taç eterler sentezlenmiş ve bunların bakterilere ve mantarlara karşı etkileriyle, hücreleri tahrip edici etkileri incelenmiştir (Huang ve diğ., 2002).

Kinonlarla tiyollerin reaksiyonu sonucu elde edilen tiyokinon bileşikleri, fungusit olarak oldukça değerli bileşiklerdir. Saflaştırma olmaksızın kullanılabilir olmaları onlara pratiklik kazandırmaktadır. Bu maddelerin mantarlara karşı kullanılmasını sağlayan özellik, onların yağlarda çözünebilmesidir. Bu özellik onların bitkilerde, yağda çözünebilir mantar ilacı kullanımını mümkün kılar (Tjepkema, 1954).

Etilenditiyol ile kinonların reaksiyonu sonucunda bis(etilenditiyo) türevleri hazırlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, birleşen grupların elektronik ve sterik etkilerine bağlı olarak, zayıf π -elektron alıcı olarak davrandıkları ve tetratiyatetrasen ile yük transfer kompleksi verdikleri saptanmıştır (Otsubo ve diğ., 1988).

Tetraalkilmerkaptop-p-benzokinonlar, motor yağı endüstrisinde kül bırakmayan yağlama yağı katkısı olarak kullanıma sahiptir. Bu grubun özellikle tanımlanan üyesi tetra-n-dodesilmerkaptop-p-benzokinon, yağların kullanım sırasında kalınlaşmasına ve artan aşınmaya sebep olan katkı maddelerine alternatiftir. Hidrokinon yağlama yağlarına ilave edilen tetra-n-dodesilmerkaptop-p-benzokinon'un, oksidasyona ve paslanmaya karşı

beklenmeyecek kadar üstün direnç özellikleri ve yağın kalınlaşmasına direnci ile aşınmanın iyileşmesine olan katkısı büyüktür (Schlicht, 1973; Evans, 1945).

Tiyokinon bileşiklerinin türevlerinden olan tetrathiabenzokinon bileşikleri, boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Organik materyallerin pekçok fonksiyonu, π elektronları tarafından yönlendirilen moleküller arası etkileşim sonucu oluşur. $\pi - \pi$ etkileşimini içeren moleküler etkileşim, özel fonksiyonalitye etkileyen en önemli faktördür. Boya molekülleri genellikle konjuge π elektronlarına sahiptir ve organik fonksiyonlu materyaller için değerli adaylardır. Molekül içi $\pi - \pi$ etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapıları tetrathiabenzokinon boyaları, verici olarak etki eden sülfür atomları ve alıcı olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük-transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyokinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının organik nonlineer optik malzeme, organik fotokondüktör, elektrolüminesans yayma gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür (Takagi ve diğ., 1998).

Nonlineer optik malzemeler, lazer operasyonlarının dalga boylarını değiştirmek için kullanılır. Bunlar elektrik sinyallerini optik sinyallere ve görünür ışığa dönüştürür. Güçlü bir lazer ışığı, organik ve inorganik bileşiklere etki ettiğinde holografik etki gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Bu etkiler genellikle nonlineer optik olaylar ile ilgilidir. Bu olayların çoğu, optik bilgi depolarının silinebilmesi, optik hesaplama, optik iletişim gibi yüksek teknolojik alanlarda oldukça önemlidir (Marder, 1996).

2-Merkapto-3,5,6-trimetil-1,4-dioksibenzen'in stabilize edici, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye sahip olduğu, katı, sıvı yağlar ve gıdalarda ısı ve ışık varlığında oksijenle meydana gelen bozunmalara karşı koruyucu olarak kullanıldığı da görülmüştür (Takao ve diğ., 1982; Hu ve Nikles, 2000).

2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDESİ

2.5.1. p-Kloranil

2.5.1.1. Genel Bilgi

p-Kloranil ilk olarak, Uniroyal Firmasının bir kolu olan Naugatuck Chemical Co. tarafından 1939 yılında ortaya çıkarılmıştır. Tohum koruyucusu olarak kullanılmasının yanında fungusit olarak da kullanılmış ve "spergon" isimli ticari bir fungusidin ana bileşeni olmuştur.

2.5.1.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kapalı formülü $C_6Cl_4O_2$ olan ve 245.88 g/mol molekül ağırlığına sahip olan p-kloranil'in erime noktası 290 °C' dir. Suda ve soğuk alkolde çözünmez; sıcak alkolde, $CHCl_3$, CCl_4 , CS_2 'de oldukça az, eterde biraz daha fazla çözünür. AcOH, aseton, benzen ve toluenden kristalizasyon yoluyla, altın sarısı kristaller şeklinde elde edilebilir. (Staub, 1926 a, b).

2.5.1.3. Elde Edilme Yöntemleri

Kloranil'in literatürde çok fazla sentez yöntemi bulunmakla beraber en yaygın olanlarından aşağıda bahsedilmektedir:

p-Aminofenol'ün HCl çözeltisi içinde 80-90 °C'de klor gazının geçirilmesiyle kloranil elde edilebilir (Furuya ve Komine, 1954).

Kloranil, fenolden (der.HNO₃ + dum.HCl) gün ışığında, açık balonda ısıtılarak %25 verimle elde edilir veya dumanlı HCl içinde alkali çözeltideki fenol üzerine klorun etkisiyle de kloranil hazırlanabilir.

Bu metodların en iyisi derişik HCl + %30'luk H₂O₂ kullanılarak, 60 °C'de, benzokinon-1,4'ten elde yöntemidir.

p-Aminofenolden SO₂Cl₂ ile 70 °C'de dönüşüm yoluyla veya 40-45 °C'de dört gün (verim %73) süre ile N,N-dikloro-2,3:5,6-tetrakloro-4-aminofenol'e (e.n:71.5 °C) dönüştürülmesi ve sonra bunun kaynayan etil alkol ile inert bir çözücü varlığında reaksiyonuyla, 2,3,5-trikloro-1,4-benzokinon içermeyen çok saf kloranil, elde edilebilir. Toplam verimi %80-85' tir.

p-Fenilendiamin veya fenolün, potasyum klorat ve hidroklorik asit ile veya triklorofenol'ün kromik asit ile oksidasyonundan, pentaklorofenolden, heksaklorofenolden, 2,4,6-triiodofenolden, p-benzokinon ve triklorobenzokinon gibi çeşitli kinonlardan da elde edilebilir (Fisher, 1932).

2.5.1.4. Kullanım Alanları

p-Kloranil tıpta mantar öldürücü olarak kullanılabilir (Ladd and Harvey, 1947).

Asit çözeltilerinde kararludur ve alkali ile reaksiyona girerek kloranilik asitin tuzunu oluşturur. Farelere ağızdan 4000 mg/kg verildiğinde öldürücü etki gösterir. Ticari şekli sulandırılabilir toz şeklindedir ve %48 aktif madde içermesi halinde püskürtme daldırma amaçlı, sulandırılabilir toz %96 aktif madde içermesi durumunda ise tohum tedavisi için toz olarak ve %5 veya 10 aktif madde içerirse yaprakların üzerini tozla kaplamak için kullanılır.

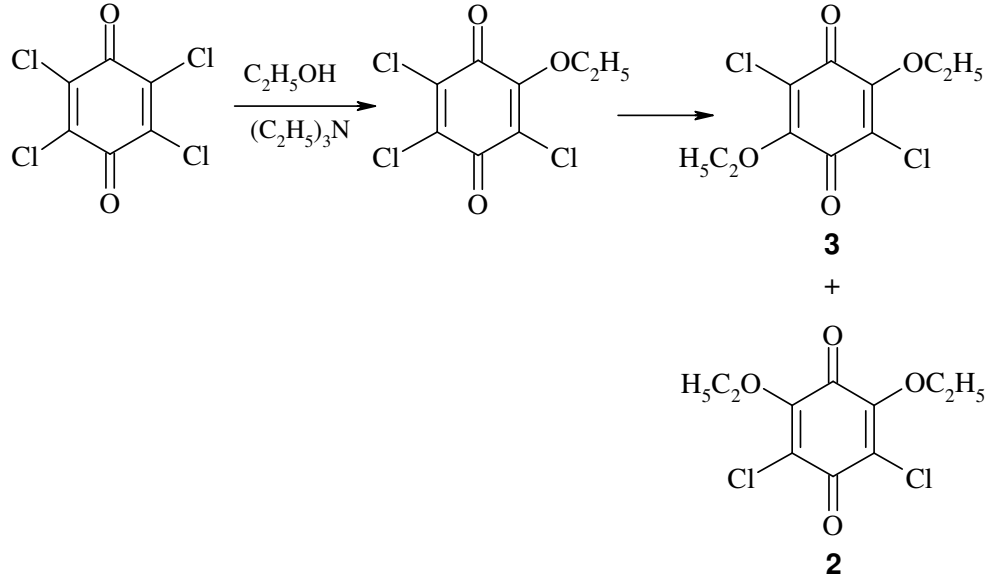
Oksitleyici olarak kullanılır, klor ile dikloro malein asidine parçalanırlar. Kloranil, dikkatlice ısıtıldığında erimeksizin süblimleşir; azaltılmış basınçta süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Kloranil, asetik asit veya asetondan kristallendirildiğinde altın sarısı tabaka; benzen veya toluenden kristallendirildiğinde ise monoklinik prizma şeklini alır. Stiren'in ve tabii kauçuğun polimerizasyonu ve yapı depolimerizasyonu üzerinde kloranilin etkisi vardır. Hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için kloranil faydalı bir bileşiktir. Kloranil vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak ta kullanılır (Ullmann ve Foerst, 1983).

2.5.1.5. Analiz Yöntemi

Yiyecek ürünlerinin artıklarında bulunan kloranil, benzen içine çekilir ve Wurster tuzunu oluşturmak üzere p-difenildiamin ile reaksiyona sokulur. Wurster tuzu, asidik çözeltide mavi renklidir ve spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

2.5.2. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon

Her iki bileşik parlak, turuncu renkli kristaller şeklindedir. 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinonun erime noktası ise 97-98 °C, 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinonun erime noktası 104-105 °C'dir.



(2.130)

2.6. REAKSİYONA GİREN TİYOL BİLEŞİKLERİ

2.6.1. n-Dodekantiyol

Kapalı formül: $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_1$, Kaynama noktası: 142°C , d: 0.85 g/cm^3 , n_D : 1,45-1,47.

Diğer adı lauril merkaptan olarak bilinir. Donuk renkli bir sıvıdır. Metanol, eter, aseton, benzen ve etilasetatta çözünmesine karşın suda çözünmez. N-dodesil alkolün, tiyüire ve hidrobromik asit ile sekiz saat geri soğutucu altında kaynatılmasından elde edilir. Reaksiyonda yüksek verimle (%77-90) tiyol kazanılır. 1-Dodekantiyol, sentetik kauçuk ve plastiklerin üretiminde kullanılır. Teknik n-dodesil merkaptan, az miktarda izomerik karışımları da içerir. Aynı zamanda eczacılıkta ilaç sentezinde, insektisit ve fungusit imalinde kullanılmasının yanı sıra iyonik olmayan deterjanların bileşiminde de bulunur (Cossar ve diğ., 1962).

2.6.2. n-Dekantiyol

Kapalı formül: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_1$, Kaynama noktası: $113-114^\circ\text{C}$, d: 0.8395 g/cm^3 , n_D : 1.4536.

Kokulu, az yanıcı, renksiz bir sıvıdır. Suda çözünmez, alkol, kloroform, benzen ve eterde çözünür.

2.6.3. n-Oktantiyol

Kapalı Formülü: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$, K.n.: 199.1°C , n_D^{20} : 1.4540, d_4^{20} : 0.8433 g/cm^3 .

Kokulu, az yanıcı bir sıvıdır. 1-Oktantiyol suda çözünmez, alkol, kloroform, benzen ve eterde çözünür. Fotokimyasal katalizörlüğünde 1- okten ,ile hidrojen sülfürün reaksiyonundan elde edilir. Kauçuk sentezinde polimerizasyon aşamasını kontrol edici reaktif olarak kullanıldığı gibi, insektisit ve ilaç aktif maddelerin sentezinde hammadde olarak da kullanılır.

2.6.4. n-Pentantiyol

Kapalı formül: $C_5H_{12}S_1$, K.n: $125^{\circ}C$, d: 0.843 g/cm^3 , n_D : 1,448.

Kokulu, yanıcı, havaya karşı duyarlı, renksiz bir sıvıdır.

2.6.5. n-Propantiyol

Kapalı formül: $C_3H_8S_1$, d: 0.840 g/cm^3 , Molekül ağırlığı: 76,16 g/mol

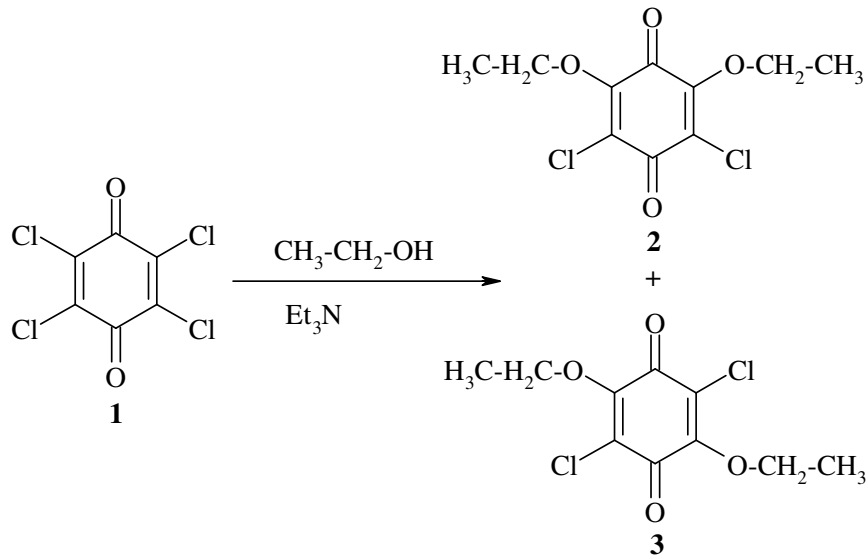
Kokulu, az yanıcı, havaya karşı duyarlı, renksiz bir sıvıdır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

p-Kloranil (**1**)'in etanol ile reaksiyonu, trietilamin bulunan bir ortamda gerçekleştirildi. 1 gr (4mMol) p-kloranil bileşiği ve 30 ml etanol, 1.1 ml trietilamin varlığında geri soğutucu altında (80 °C) ısıtıldı (Berlin ve Makarova, 1961).

Reaksiyonun ilerleyişi, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendikten sonra, reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Çözücü, evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, ürünler kolon kromatografisi ile ayrıldı ve saf olarak iki madde elde edildi. Bileşik (**2**)'nin turuncu rengi, kristal şekli ve 96 °C erime noktası, bilinen 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (97-98 °C Berlin ve Makarova, 1961) bileşiği ile; bileşik (**3**)'ün turuncu rengi, kristal şekli ve 103 °C erime noktası da bilinen 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (104-105 °C Berlin ve Makarova, 1961) bileşiği ile uygunluk gösterdi.



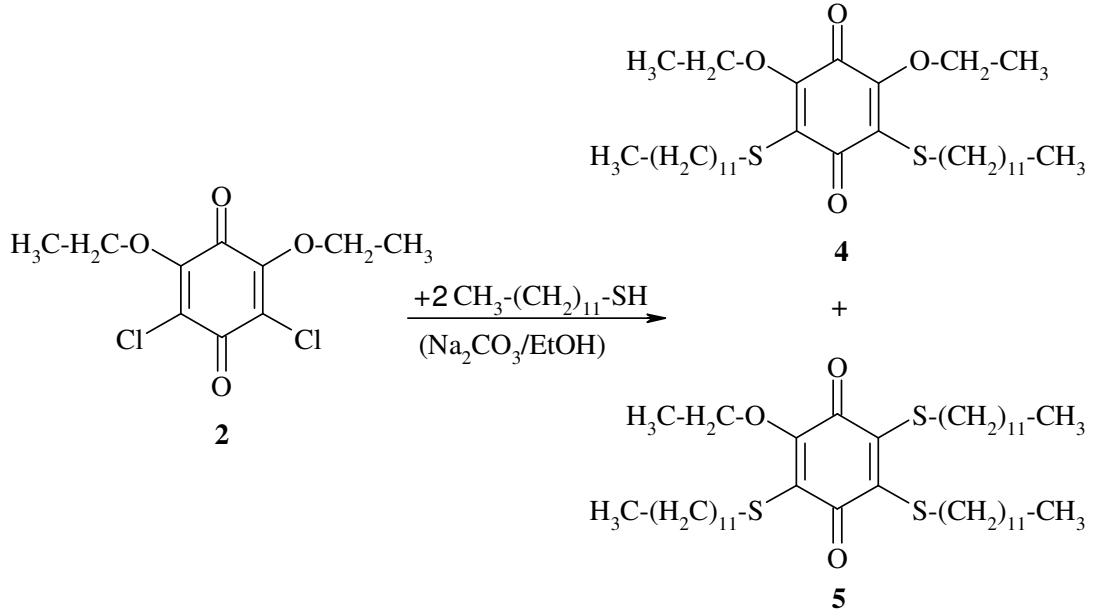
(3. 1)

3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI

3.2.1. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-dodekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve n-dodekantiyol (1:2) mol oranlarında alınarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, ürünler kolon kromatografisi ile ayrıldı ve iki madde elde edildi. Bu ürünler; kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (4) ve siyah renkli, toz şeklindeki, bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (Yıldız, 2007) (5) bileşikleridir.



(3. 2)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik

(4)'ün $\lambda_1 = 245$, $\lambda_2 = 312$ ve $\lambda_3 = 388$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.1).

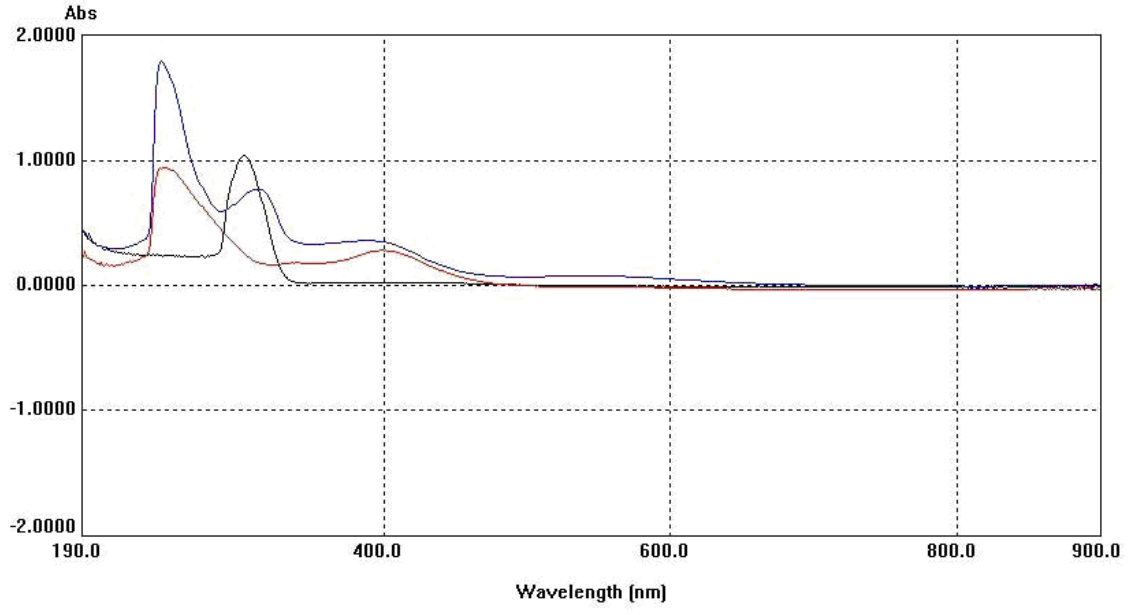
Bileşik (4)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983$ cm^{-1} 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1555$ cm^{-1} 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1600, 1658$ cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 3.2).

Bileşik (4)'ün $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.80-0.82$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.18-1.53$ ppm arasında multipler olarak görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.96-2.99$ ppm'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.22-4.26$ ppm'de dörde yarılmış olarak gözlenmektedir (Şekil 3.3).

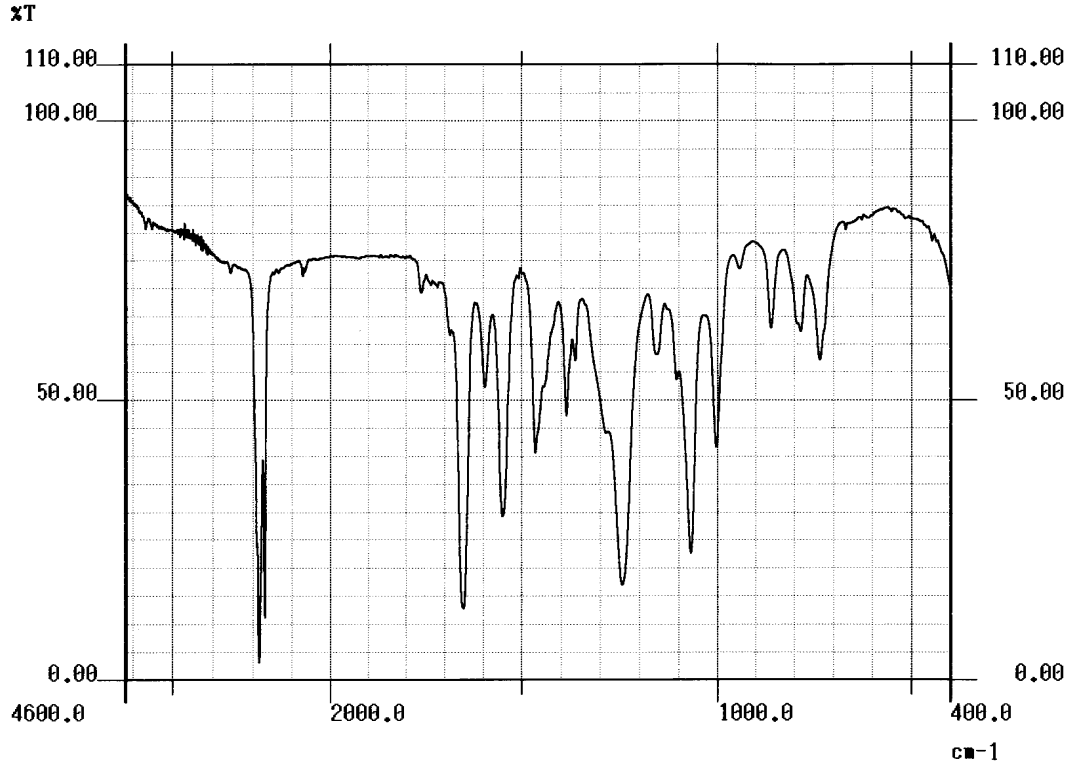
Bileşik (4)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.07$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar 14.74 ppm'de, alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.66-30.91$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.23$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.78$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.15, 153.77$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.21, 180.96$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.4).

Kapalı formülü ($\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{S}_2$) olan bileşik (4)'ün teorik molekül ağırlığı $M = 596.98$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 597.34$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.5).

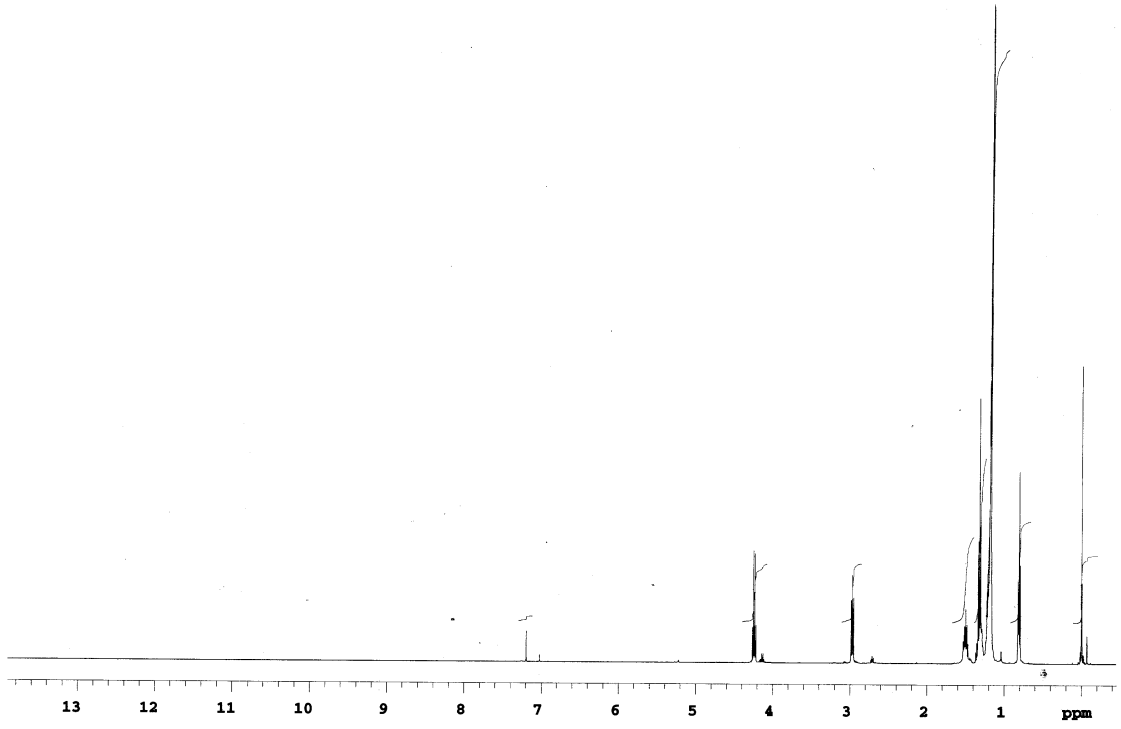
Spektroskopik veriler, bileşik (4)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



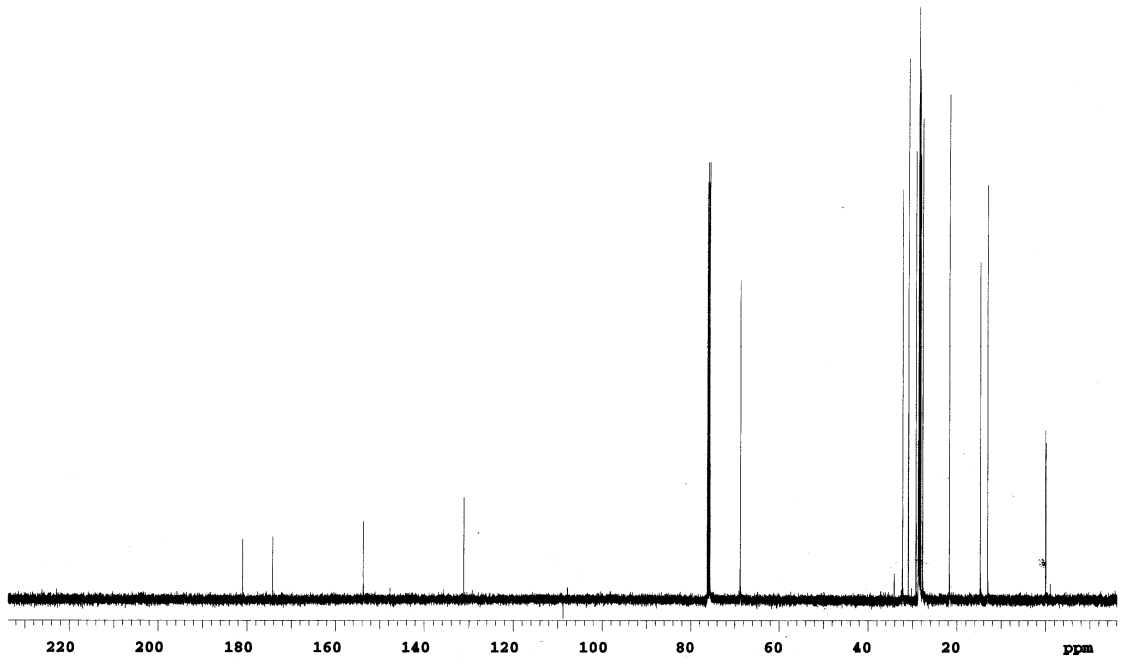
Şekil 3.1. Bileşik (2), (4) ve (5)'in UV Spektrumu



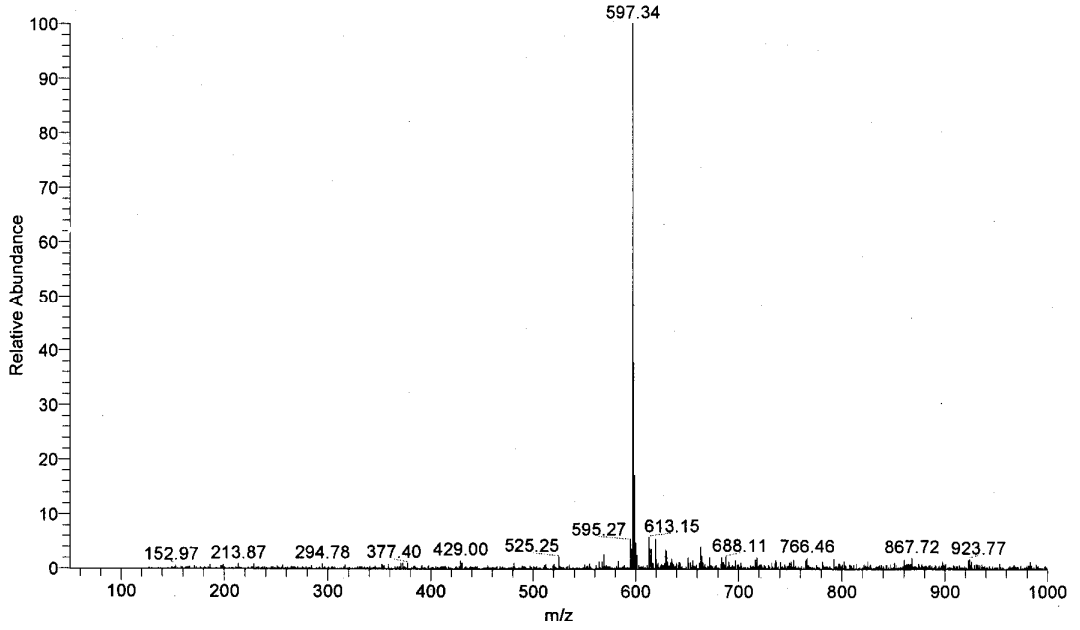
Şekil 3.2. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.3. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.4. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

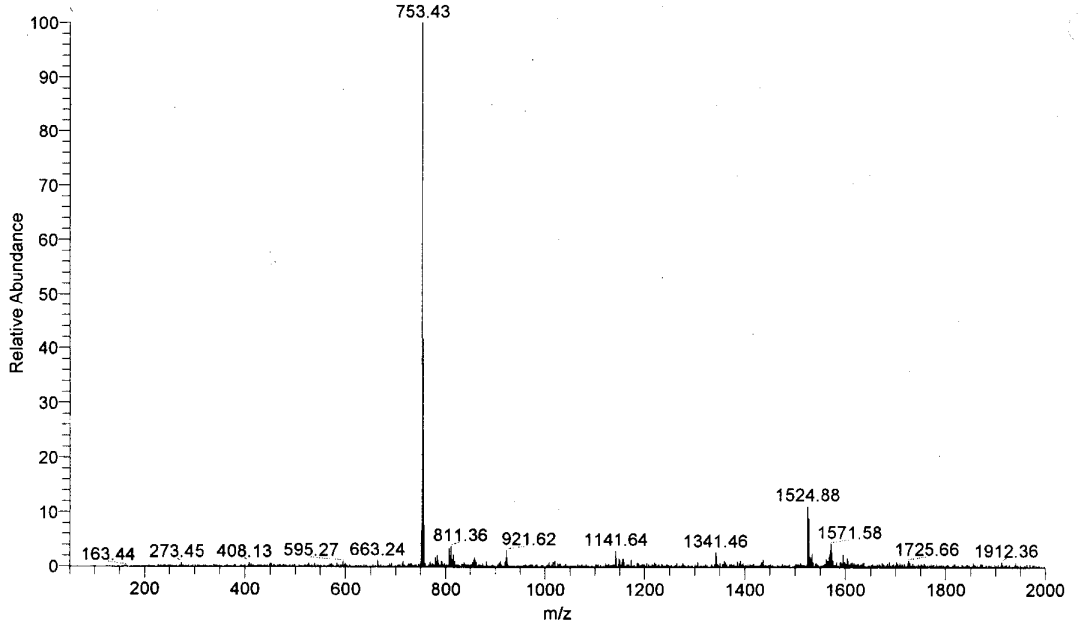


Şekil 3.5. Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (5)'in $\lambda_1 = 249$ ve $\lambda_2 = 401 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.1).

Kapalı formülü ($\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_3\text{S}_3$) olan bileşik (5)'in teorik molekül ağırlığı $M = 753.32 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 753.43$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.6).

Spektroskopik veriler, bileşik (5)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.

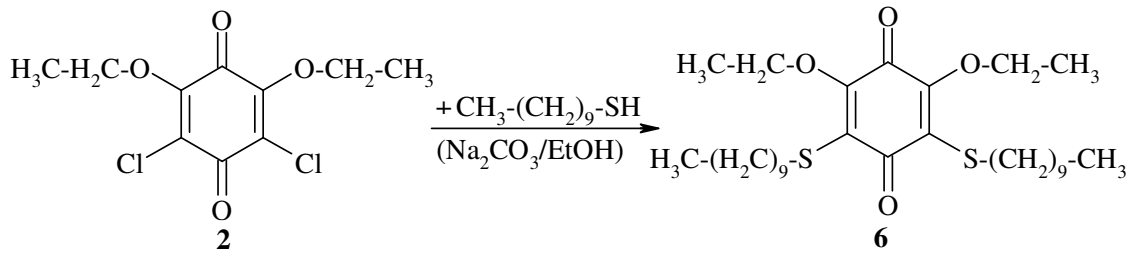


Şekil 3.6. Bileşik (5)'in Kütle Spektrumu

3.2.2. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-dekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve n-dekantiyol, (1:1) mol oranlarında alınarak, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı tespit edildikten sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ürünler, kolon kromatografisi ile ayrıldı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(desiltiyol)-1,4-benzokinon (6) bileşiğidir.



(3.3)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**6**)'nın $\lambda_1 = 245$, $\lambda_2 = 305$ ve $\lambda_3 = 394 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.7).

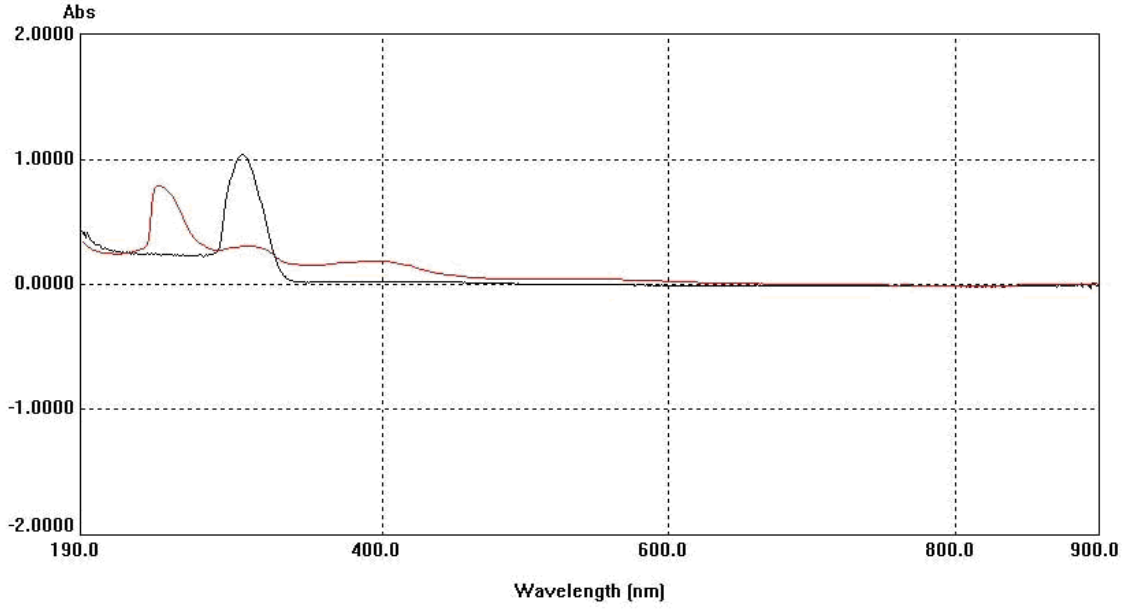
Bileşik (**6**)'nin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1658 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.8).

Bileşik (**6**)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.86\text{-}0.89 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.26\text{-}1.60 \text{ ppm}$ arasında multipllet görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3.03\text{-}3.06 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.29\text{-}4.33 \text{ ppm}$ 'de dörde yarılmış olarak gözlenmektedir (Şekil 3.9).

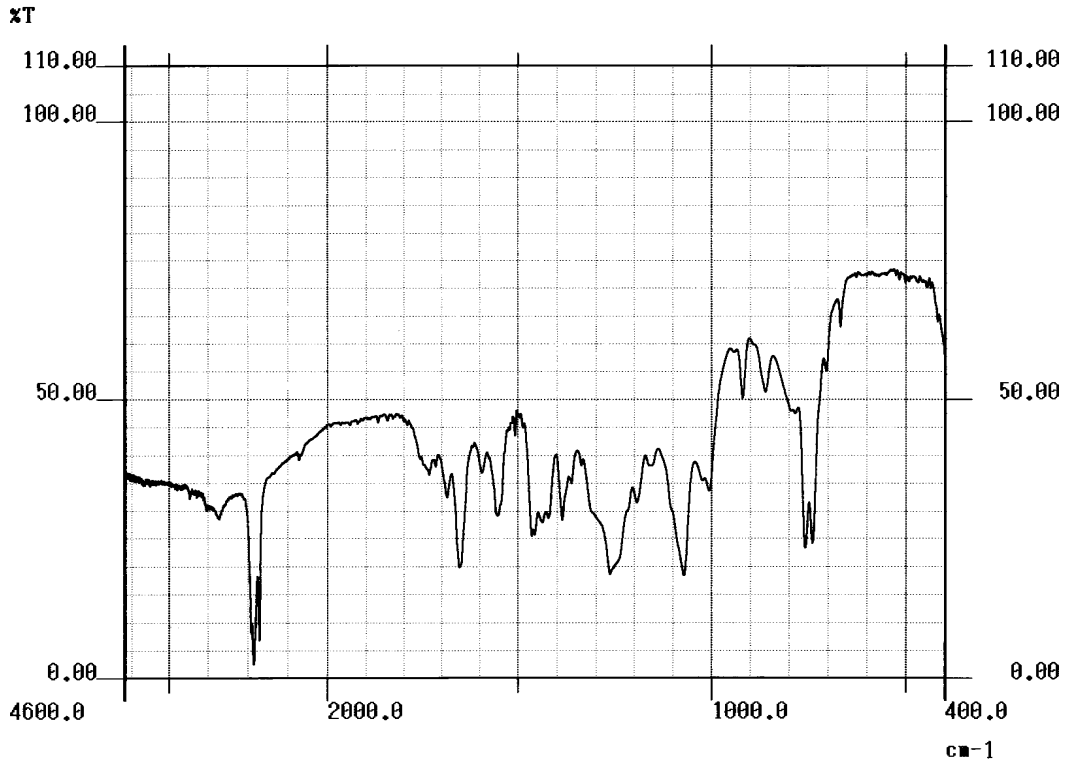
Bileşik (**6**)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.06$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.75 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.66\text{-}30.88 \text{ ppm}$ arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.24 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.78 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.15$, 153.77 ppm 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.22$, 180.97 ppm 'de görülmektedir (Şekil 3.10).

Kapalı formülü ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{S}_2$) olan bileşik (**6**)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 540.87 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 541.16$ 'da gözlenmektedir (Şekil 3.11).

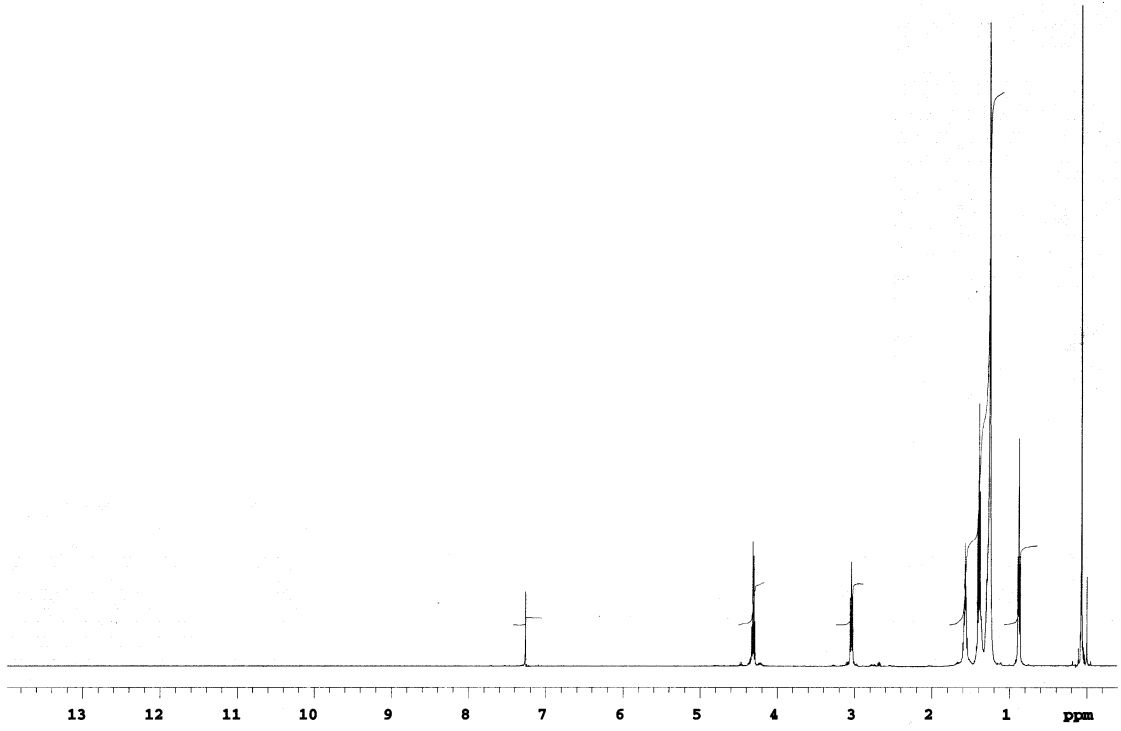
Spektroskopik veriler, bileşik (6)'nın yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



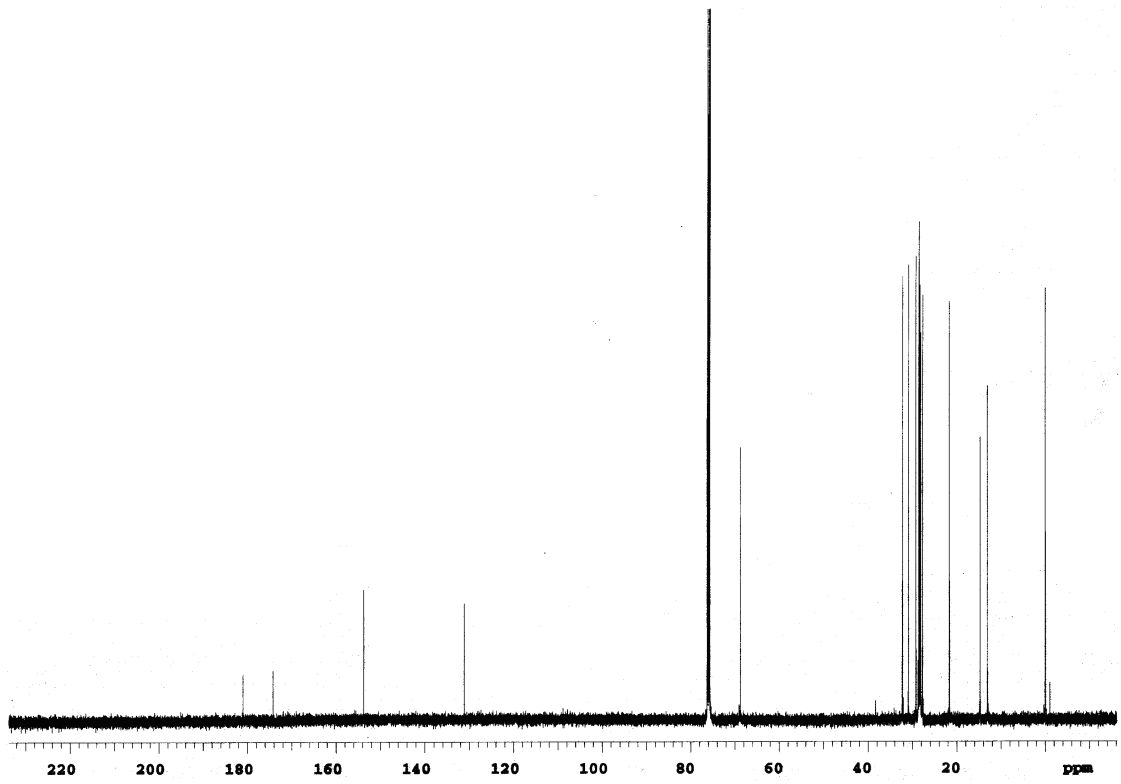
Şekil 3.7. Bileşik (2) ve (6)'nın UV Spektrumu



Şekil 3.8. Bileşik (6)'nın IR Spektrumu



Şekil 3.9. Bileşik (6)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.10. Bileşik (6)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**7**)'nin $\lambda_1 = 245$, $\lambda_2 = 305$ ve $\lambda_3 = 392 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.12).

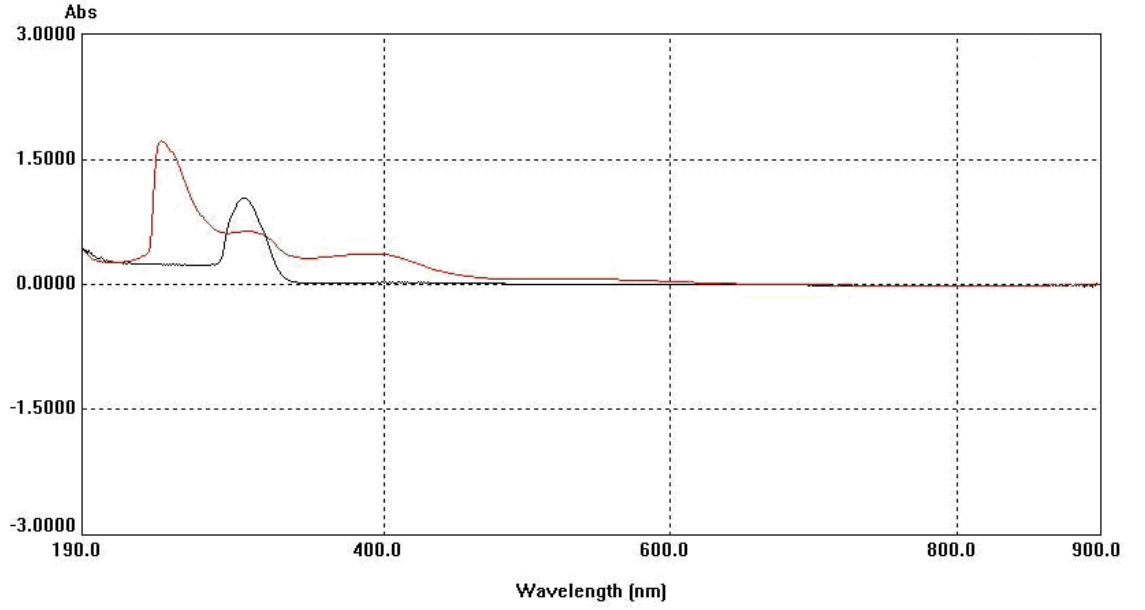
Bileşik (**7**)'nin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2876 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.13).

Bileşik (**7**)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.19\text{-}1.52 \text{ ppm}$ arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.95\text{-}2.99 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.22\text{-}4.29 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.14).

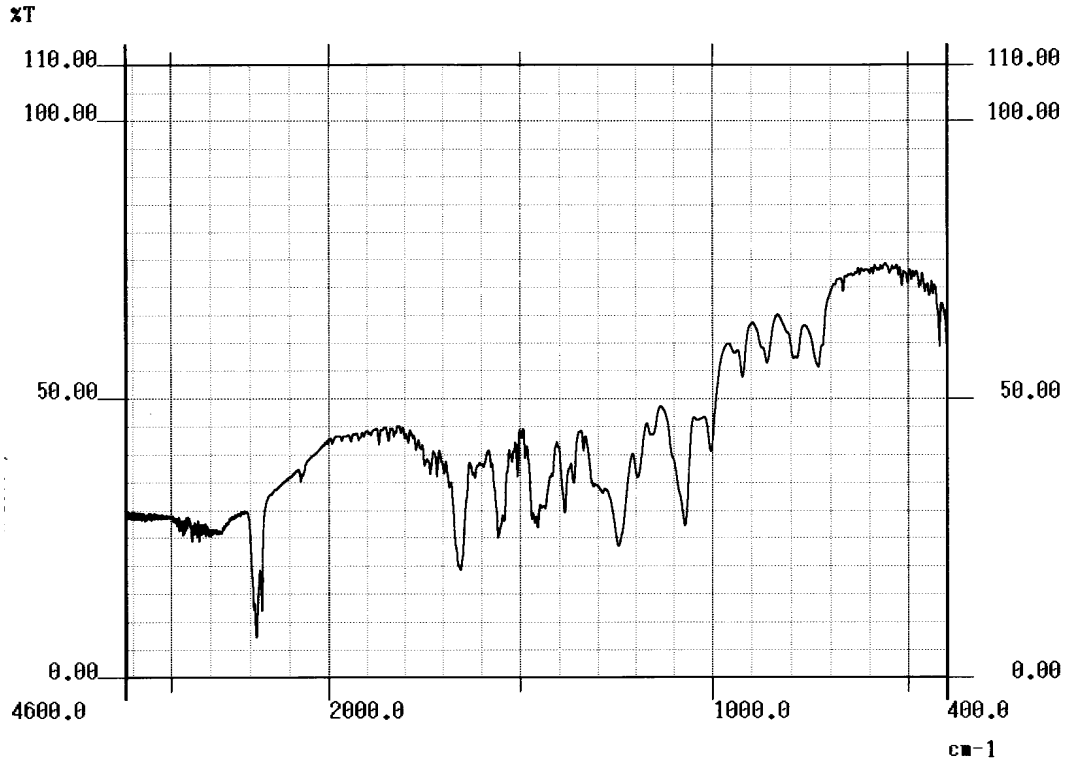
Bileşik (**7**)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.04$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.74 \text{ ppm}$ 'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.61\text{-}30.76 \text{ ppm}$ arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.23 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.78 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.15$, 153.78 ppm 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.22$, 180.97 ppm 'de görülmektedir (Şekil 3.15).

Kapalı formülü ($\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (**7**)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 484.76 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 485.12$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.16).

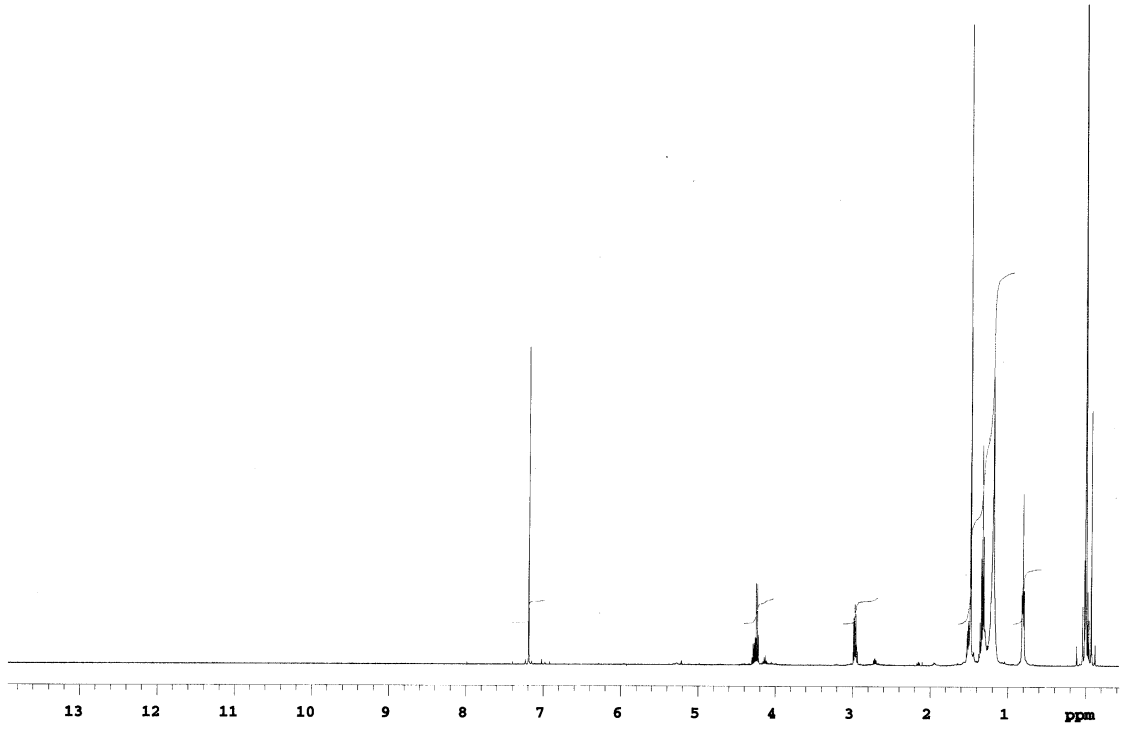
Spektroskopik veriler, bileşik (7)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



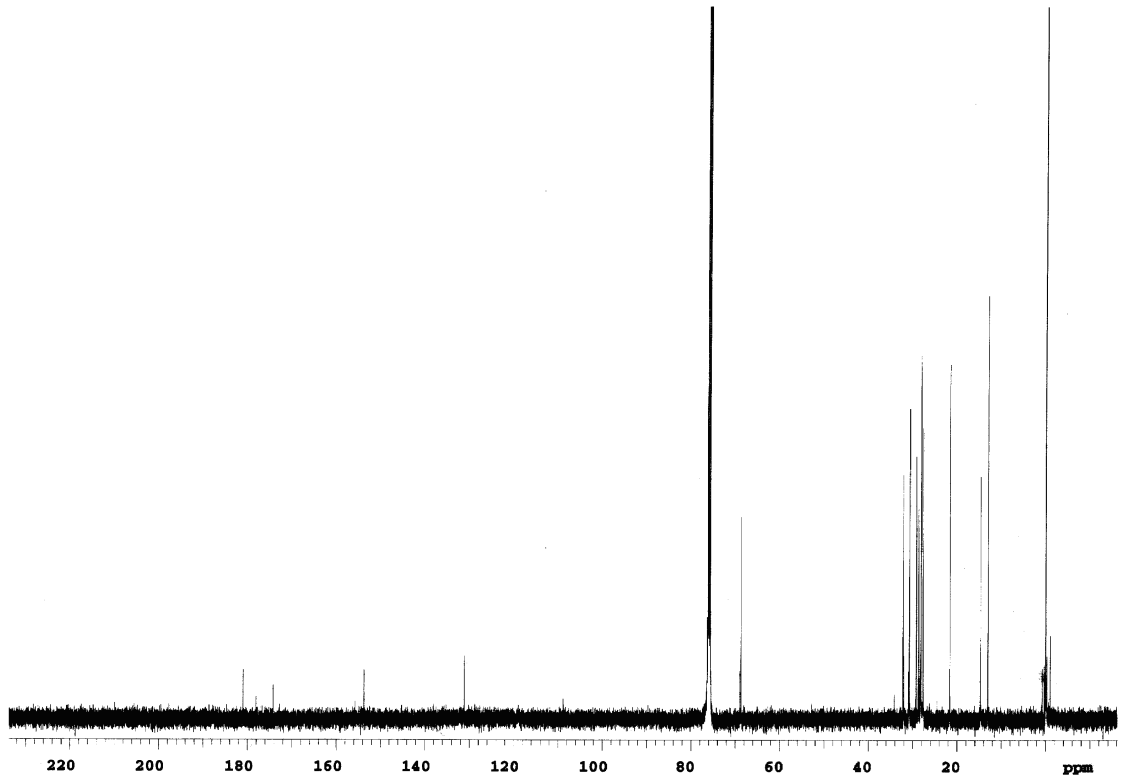
Şekil 3.12. Bileşik (2) ve (7)'nin UV Spektrumu



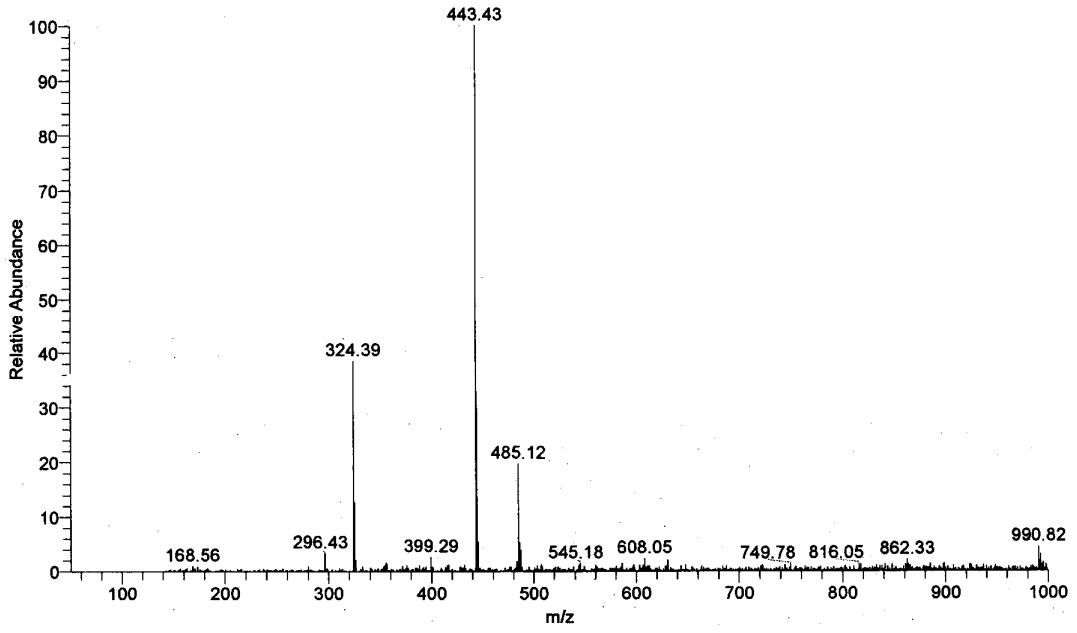
Şekil 3.13. Bileşik (7)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.14. Bileşik (7)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.15. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

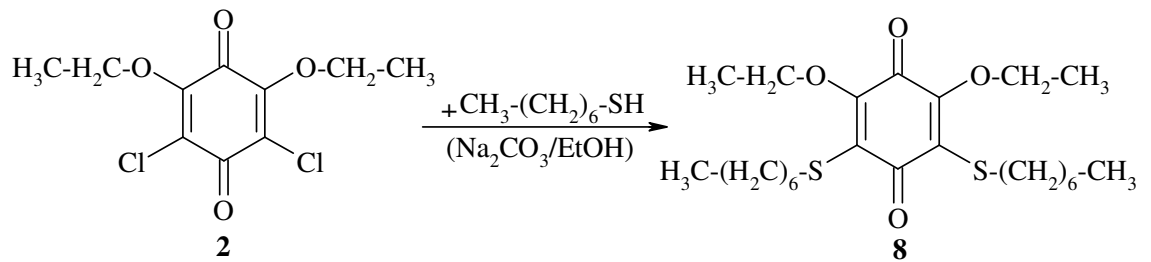


Şekil 3.16. Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu

3.2.4. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Heptiltiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-heptiltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve n-heptiltiyol (1:1) mol oranlarında alınarak, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında, oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan alınan organik faz su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Organik fazın evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra, ürüne kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı-kahverengi renkli, yağ halinde, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(n-heptiltiyol)-1,4-benzokinon (8) bileşiğidir.



(3.5)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**8**)'in $\lambda_1 = 243$ ve $\lambda_2 = 301 \text{ nm}$ ' de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.17).

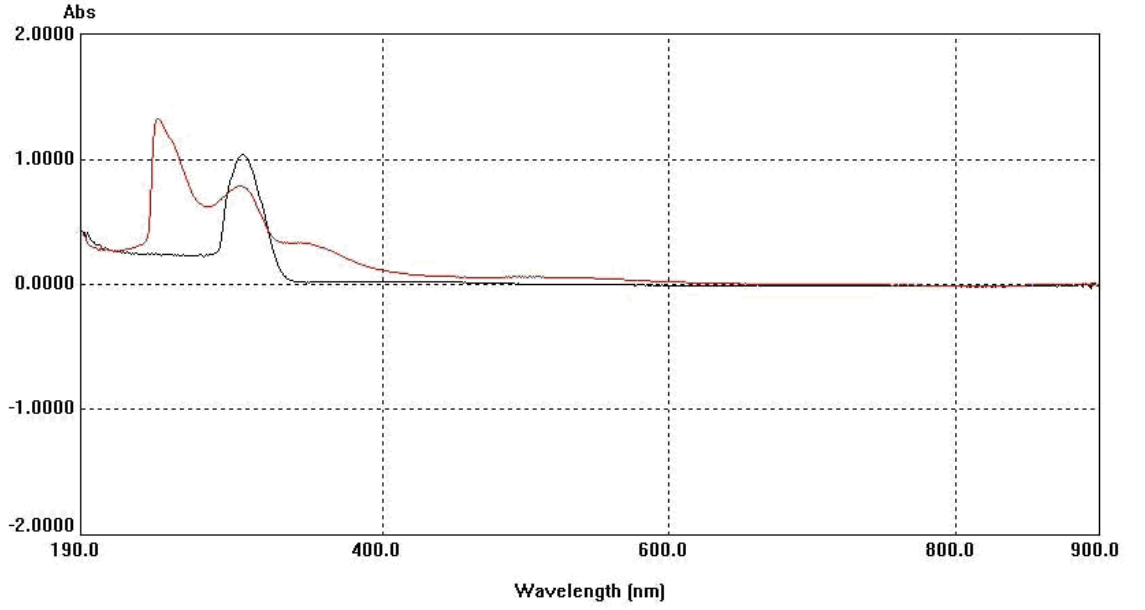
Bileşik (**8**)'in IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.18).

Bileşik (**8**)'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79-0.81 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.17-1.55 \text{ ppm}$ arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 3.01-3.04 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.20-4.42 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.19).

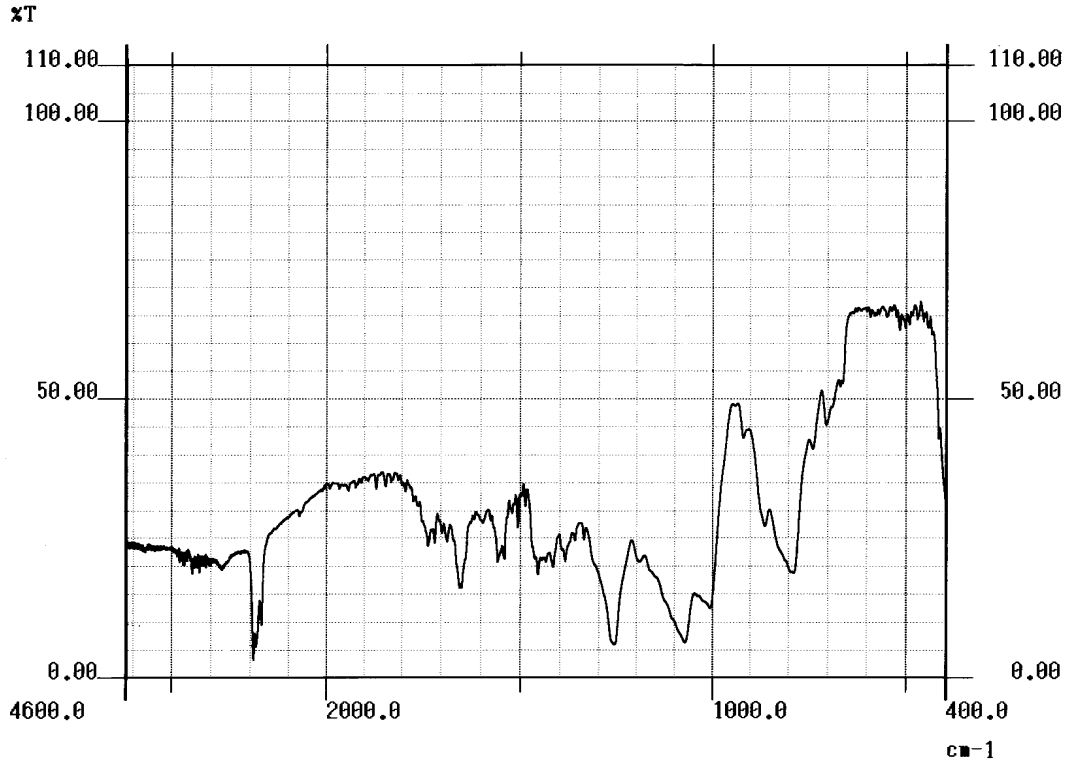
Bileşik (**8**)'in $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.00$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.70 \text{ ppm}$ 'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.54-30.65 \text{ ppm}$ arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.34 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.00 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.10, 152.28 \text{ ppm}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.61, 176.94 \text{ ppm}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.20).

Kapalı formülü ($\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (**8**)'in teorik molekül ağırlığı $M = 456.71 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 455.13$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.21).

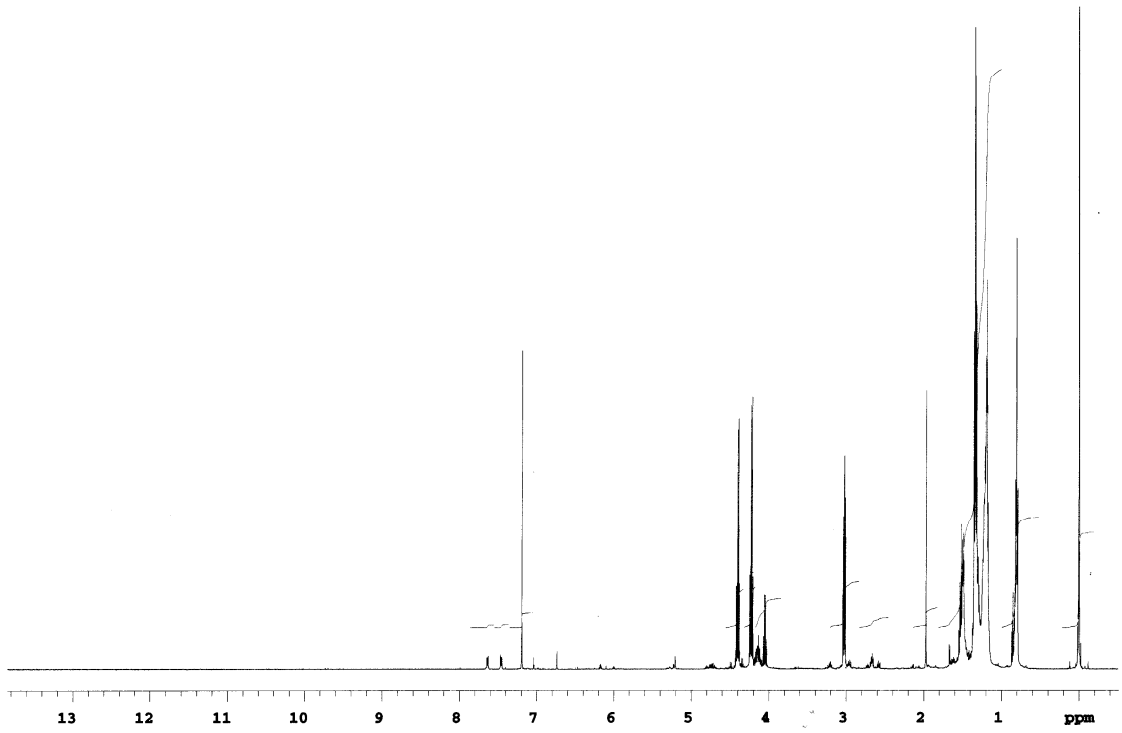
Spektroskopik veriler, bileşik (8)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



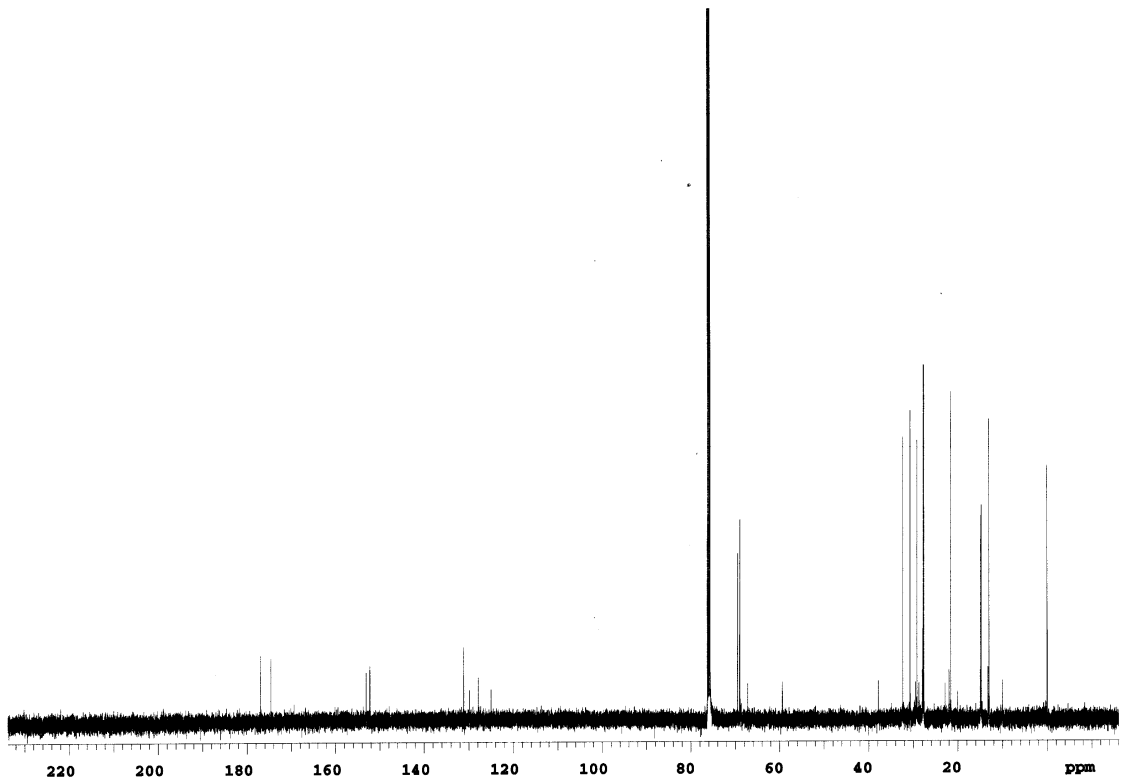
Şekil 3.17. Bileşik (2), ve (8)'in UV Spektrumu



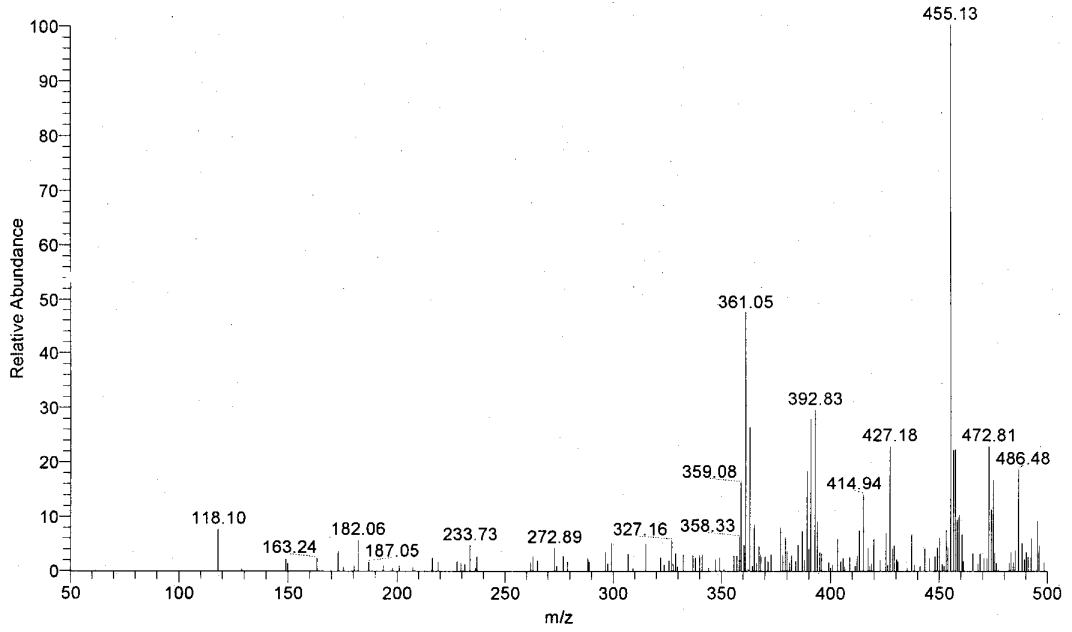
Şekil 3.18. Bileşik (8)'in IR Spektrumu



Şekil 3.19. Bileşik (8)'in ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.20. Bileşik (8)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

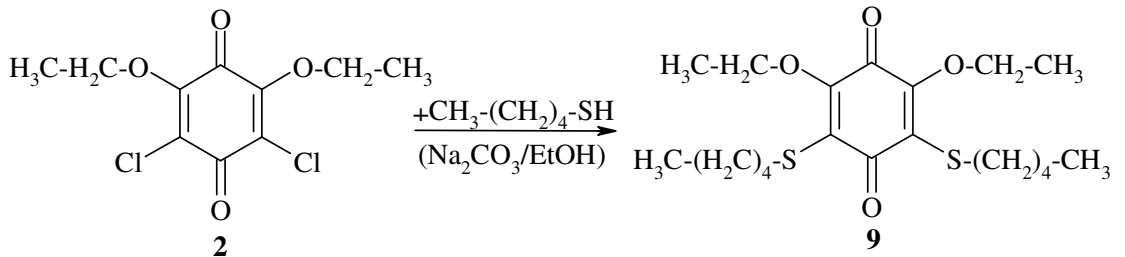


Şekil 3.21. Bileşik (8)'in Kütle Spektrumu

3.2.5. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Pentiltiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-pentiltiyol ile reaksiyonu, bazik ortamda gerçekleştirildi. Reaksiyon 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve n-pentiltiyol, (1:1) mol oranlarında alınarak, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldıktan sonra, elde edilen bu reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Evaporatörde bu karışımın çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler kolon kromatografisi ile ayrıldı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kahverengi renkli, yağ halinde, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (9) bileşiğidir.



(3. 6)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**9**)'un $\lambda_1 = 245$ nm ve $\lambda_2 = 309$ 'da maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.22).

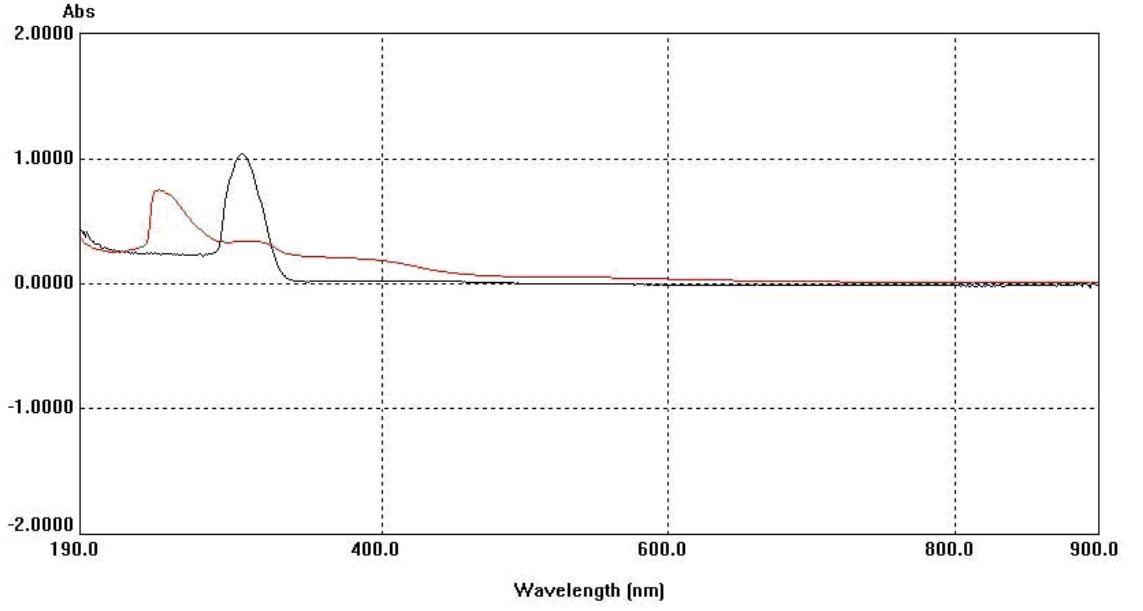
Bileşik (**9**)'un IR spektrumunda (film), yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2898$ cm^{-1} 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1555$ cm^{-1} 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662$ cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 3.23).

Bileşik (**9**)'un $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.77$ - 0.86 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.19$ - 1.56 ppm arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.95$ - 3.00 ppm'de multipler olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.23$ - 4.30 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.24).

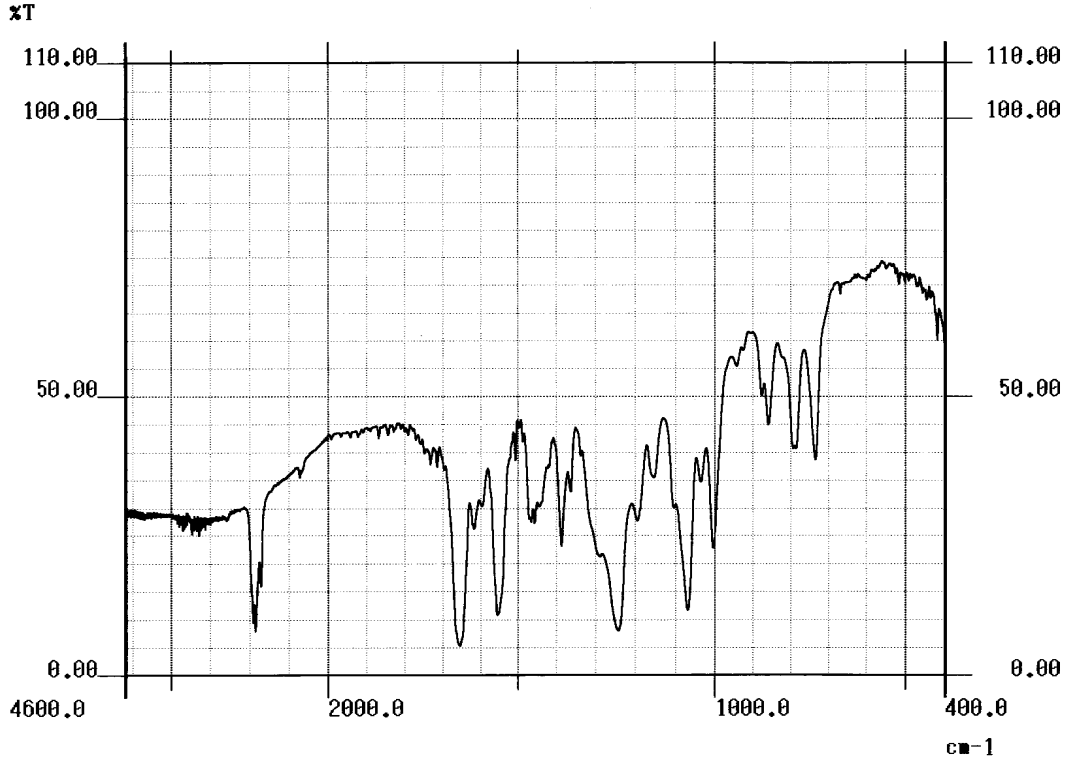
Bileşik (**9**)'un $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.89$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.74$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.20$ - 29.83 ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.19$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.79$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.12$, 153.78 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.22$, 178.10 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.25).

Kapalı formülü ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (**9**)'un teorik molekül ağırlığı $M = 400.60$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 401.12$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.26).

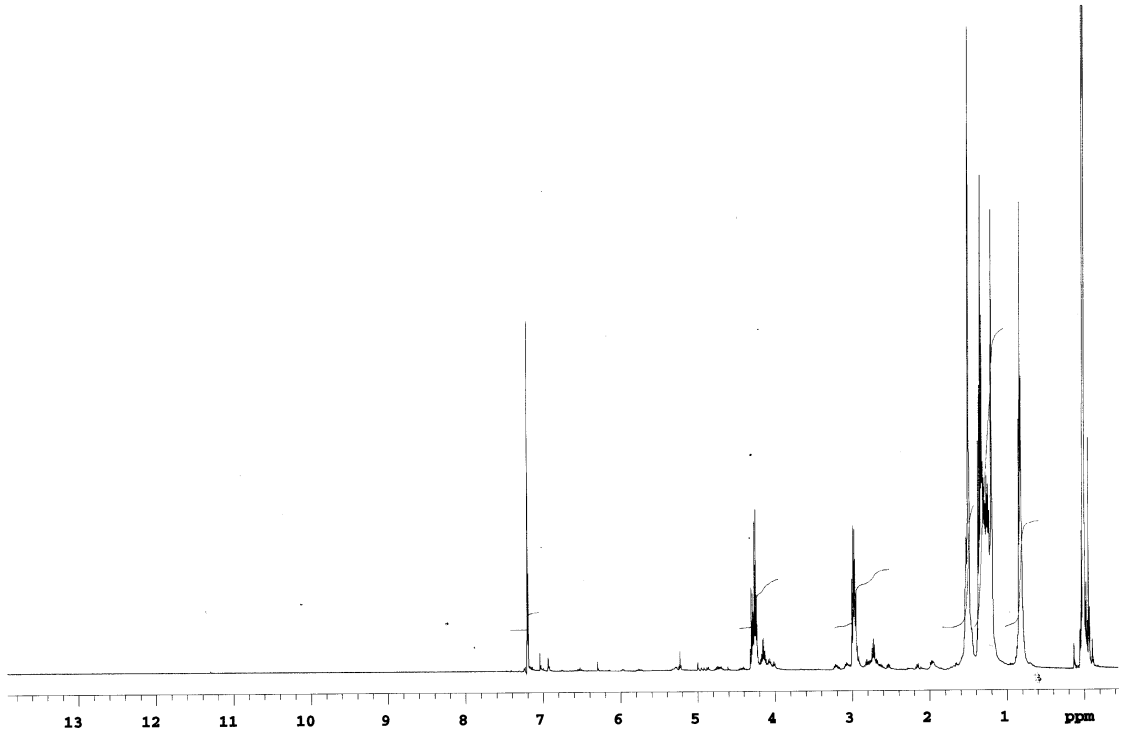
Spektroskopik veriler, bileşik (9)'un yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



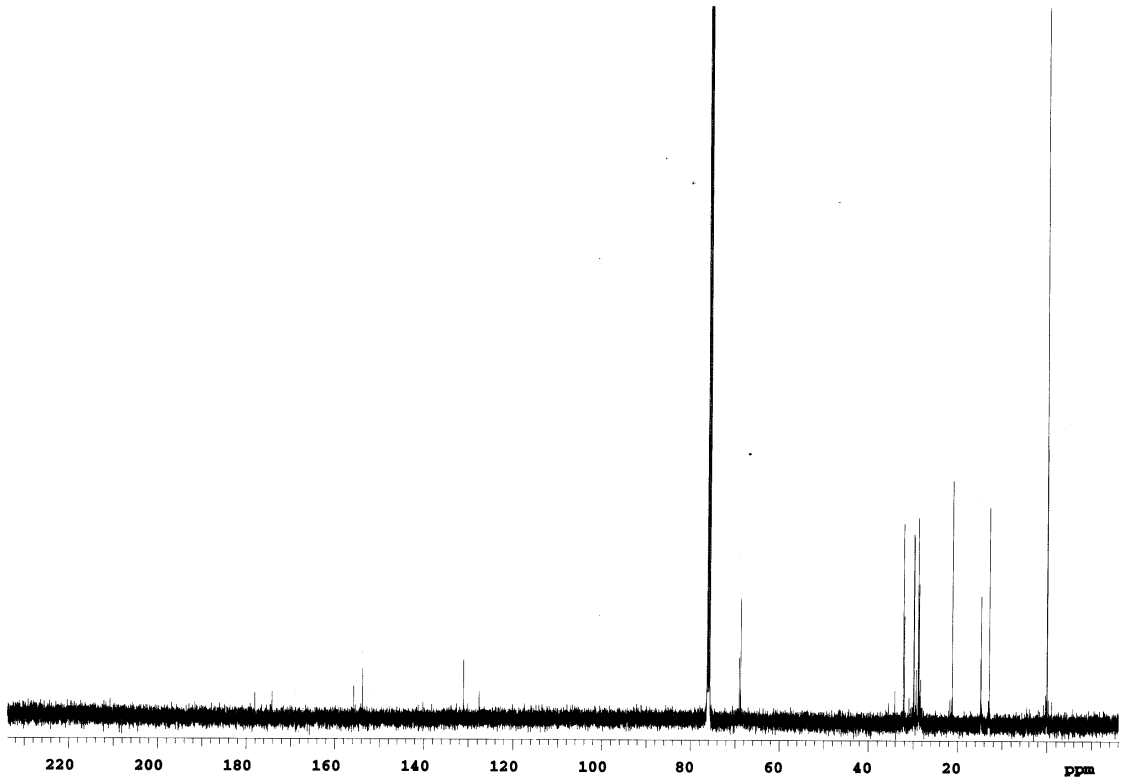
Şekil 3.22. Bileşik (2), ve (9)'un UV Spektrumu



Şekil 3.23. Bileşik (9)'un IR Spektrumu



Şekil 3.24. Bileşik (9)'un ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.25. Bileşik (9)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**10**)'un $\lambda_1 = 246$, $\lambda_2 = 295$ ve $\lambda_3 = 397 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.27).

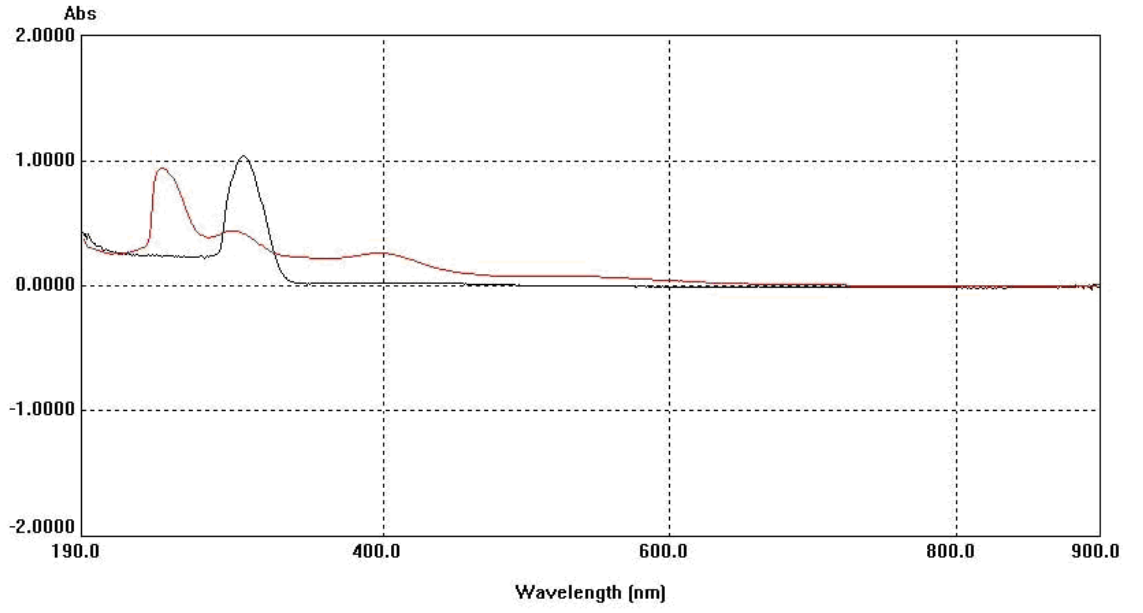
Bileşik (**10**)'un IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2962 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.28).

Bileşik (**10**)'un $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.82\text{-}0.86 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.31\text{-}1.52 \text{ ppm}$ arasında multipllet görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.94\text{-}2.99 \text{ ppm}$ 'de multipllet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.22\text{-}4.40 \text{ ppm}$ 'de multipllet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.29).

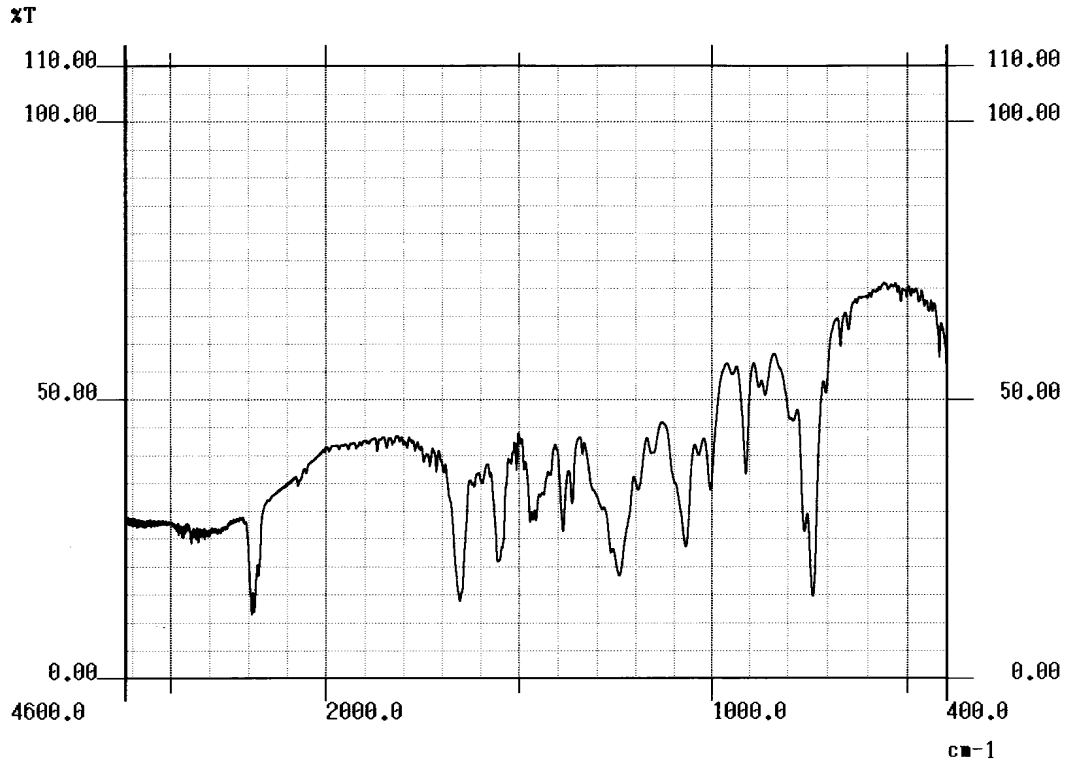
Bileşik (**10**)'un $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.58$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.74 \text{ ppm}$ 'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 20.81\text{-}31.22 \text{ ppm}$ arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 31.91 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.79 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.10$, 153.81 ppm 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.23$, 180.98 ppm 'de görülmektedir (Şekil 3.30).

Kapalı formülü ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$) olan bileşik (**10**)'un teorik molekül ağırlığı $M = 372.55 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 373.08$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.31).

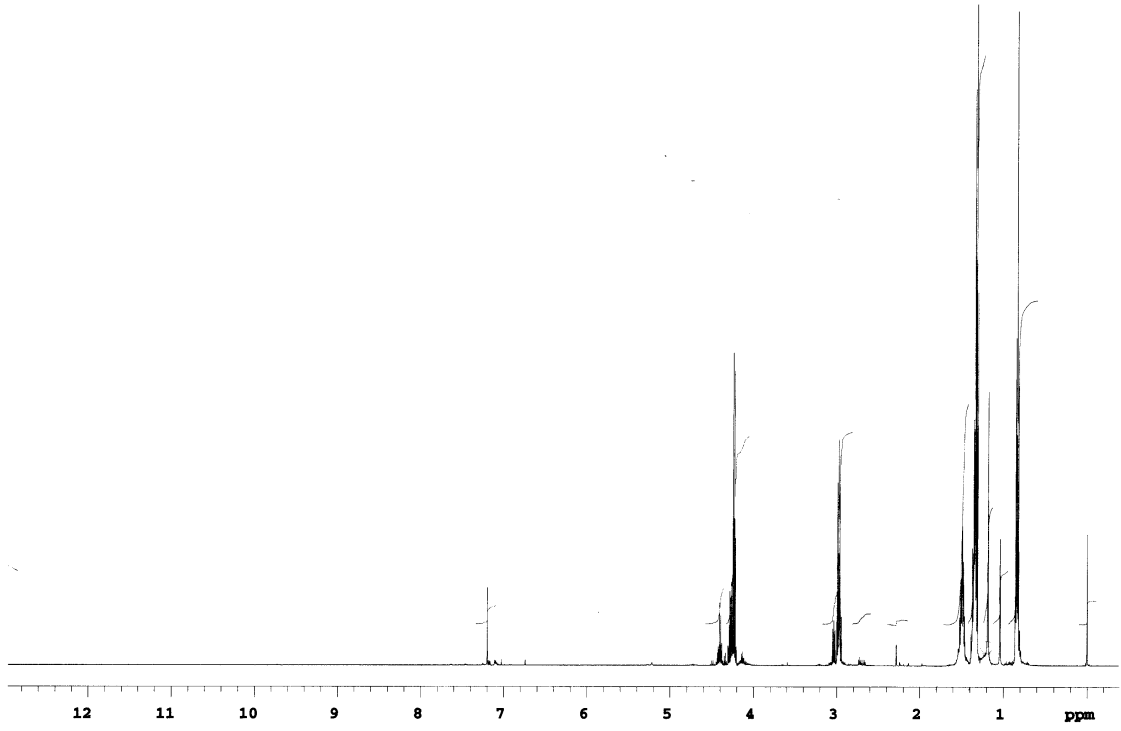
Spektroskopik veriler, bileşik (10)'un yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



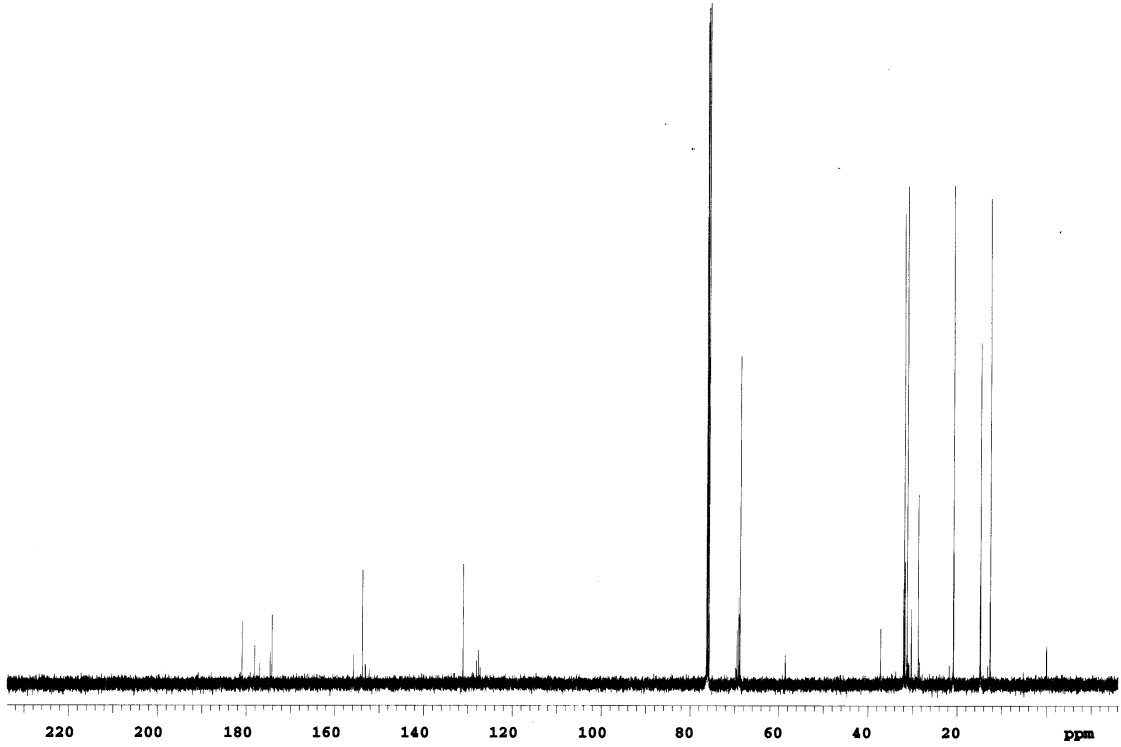
Şekil 3.27. Bileşik (2) ve (10)'un UV Spektrumu



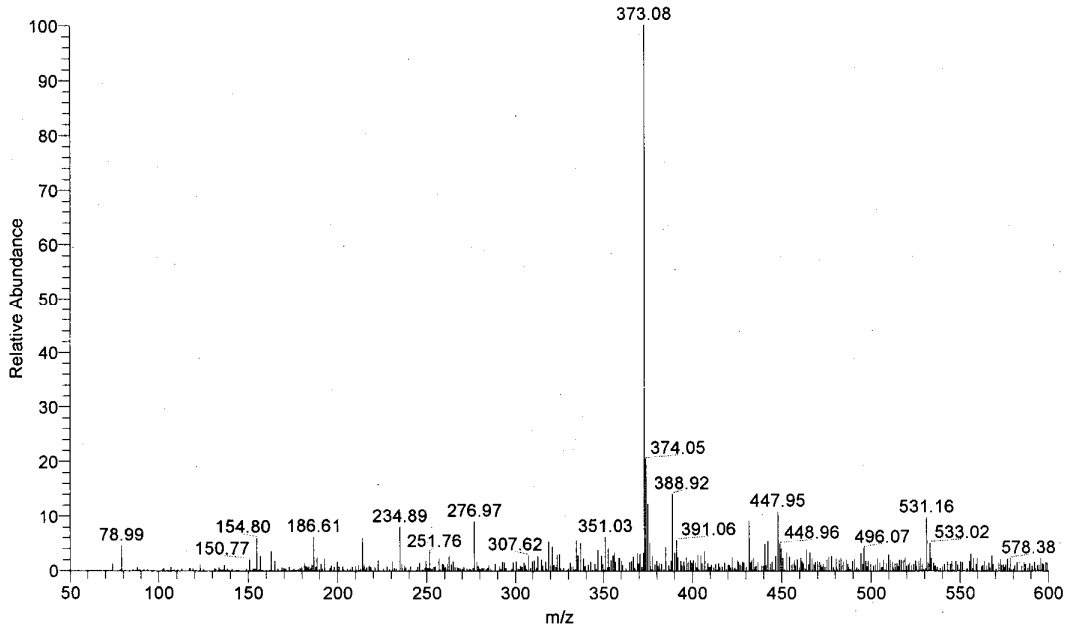
Şekil 3.28. Bileşik (10)'un IR Spektrumu



Şekil 3.29. Bileşik (10)'un ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.30. Bileşik (10)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.31. Bileşik (10)'un Kütle Spektrumu

3.2.7. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-Propiltiyol ile Reaksiyonu

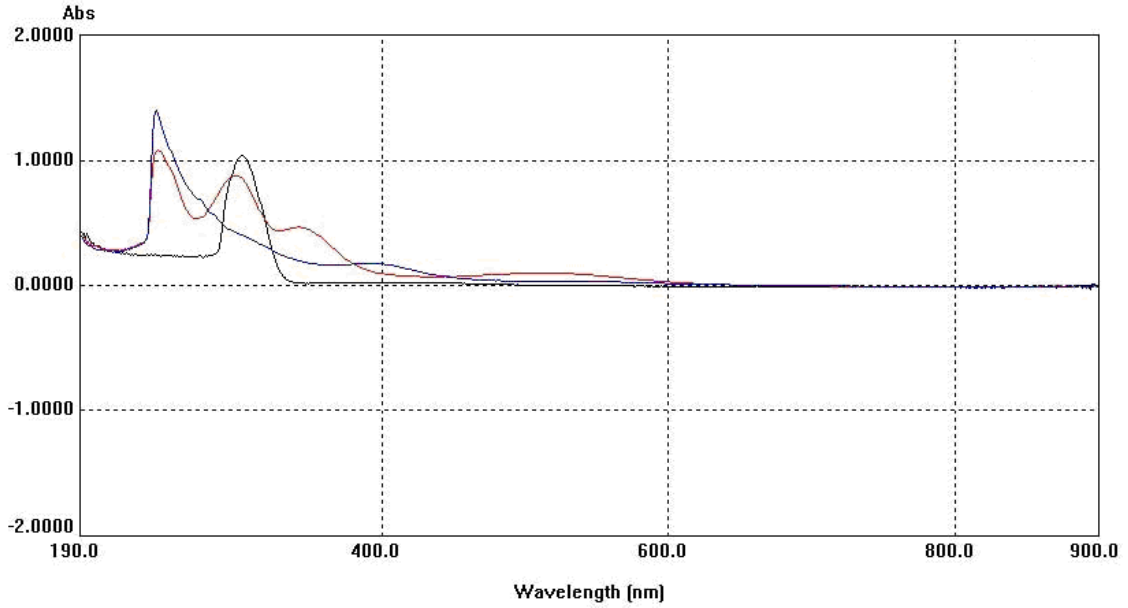
2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-propiltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve n-propiltiyol (1:1) mol oranlarında alındı, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında ve oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Buradan ele geçen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 ile kurutulup süzüldü, evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen ürünler, kolon kromatografisi ile ayrıldı ve saf iki madde elde edildi. Bu ürünler; kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(propiltiyol)-1,4-benzokinon (11) ve kırmızı renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3-propiltiyol-5-kloro-1,4-benzokinon (12) bileşikleridir.

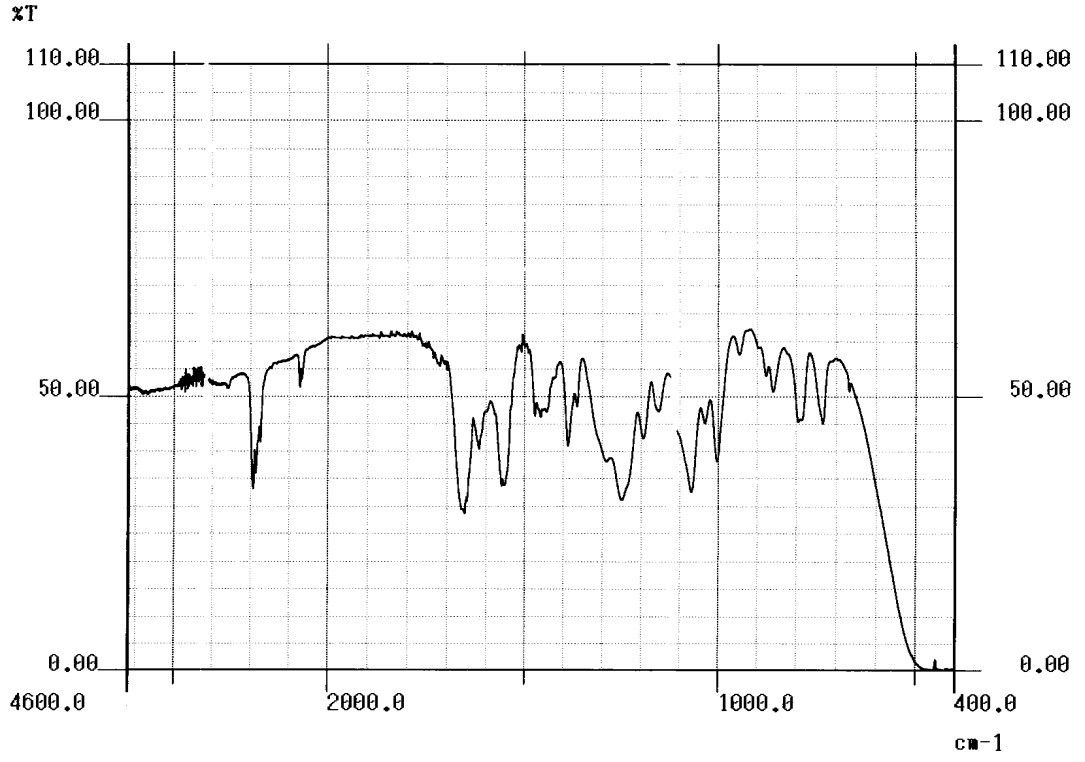
karbonlar $\delta = 14.73$ ppm'de, alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 22.05$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 34.56$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.81$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.00, 153.86$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.23, 180.99$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.35).

Kapalı formülü ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (**11**)'in teorik molekül ağırlığı $M = 344.49$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 345.01$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.36).

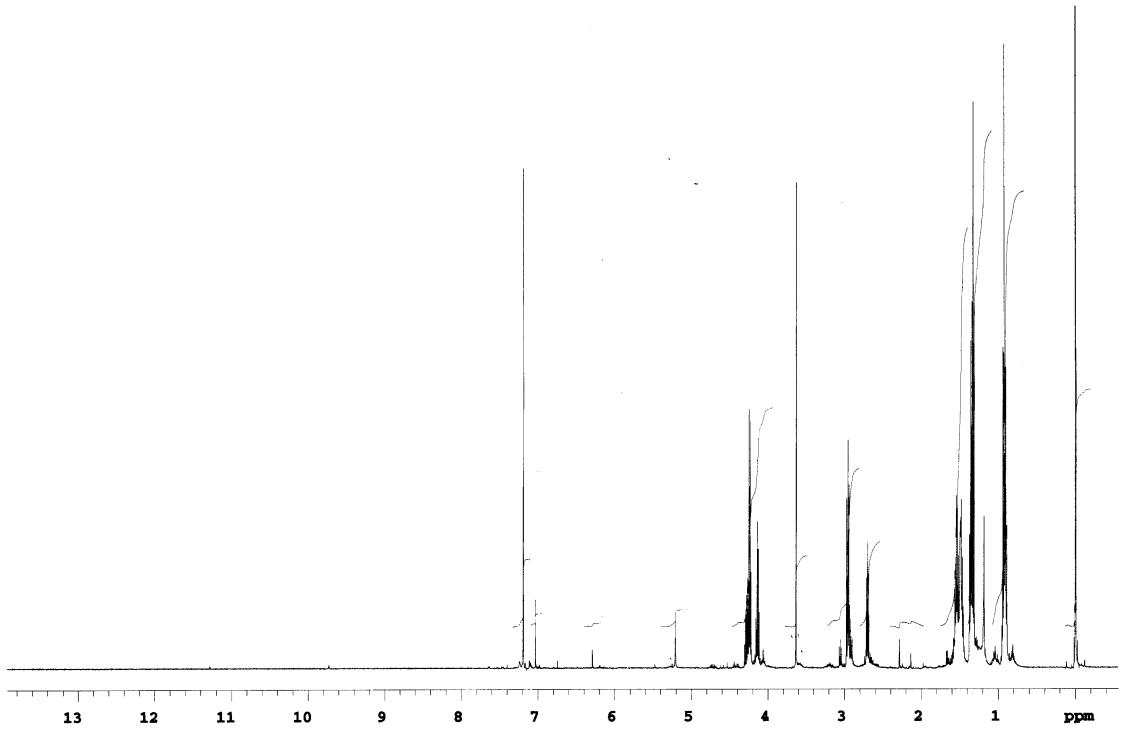
Spektroskopik veriler, bileşik (**11**)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



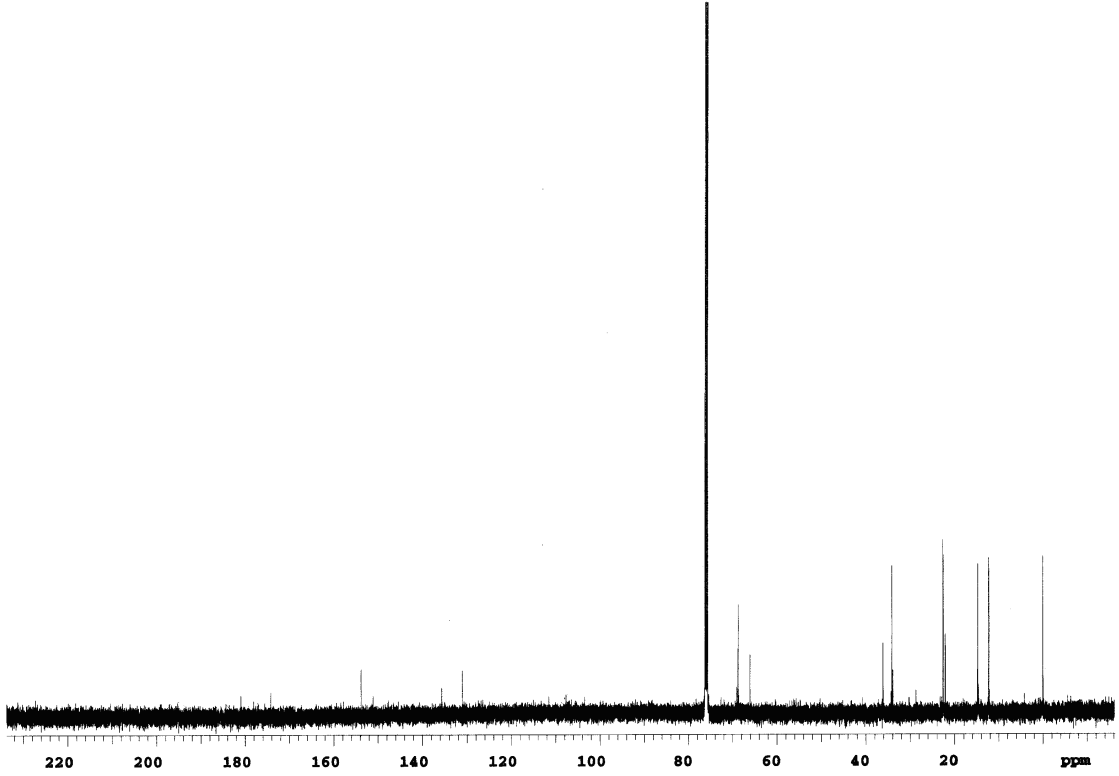
Şekil 3.32. Bileşik (2), (**11**) ve (**12**)'nin UV Spektrumu



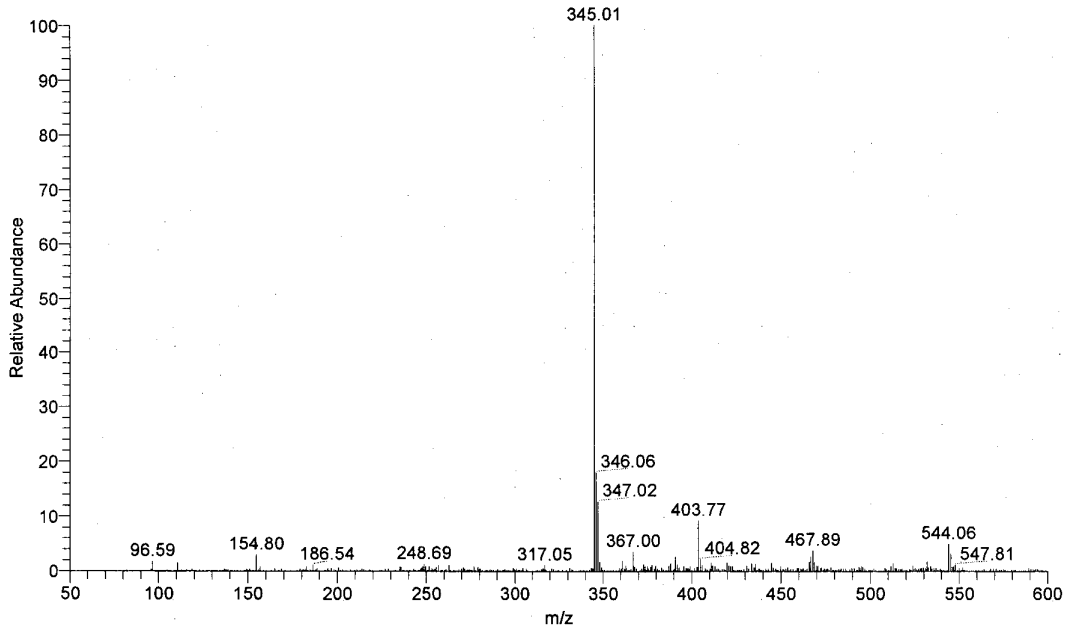
Şekil 3.33. Bileşik (11)'in IR Spektrumu



Şekil 3.34. Bileşik (11)'in ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.35. Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.36. Bileşik (11)'in Kütle Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**12**)'nin $\lambda_1 = 244$ nm, $\lambda_2 = 298$ ve $\lambda_3 = 342$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.32).

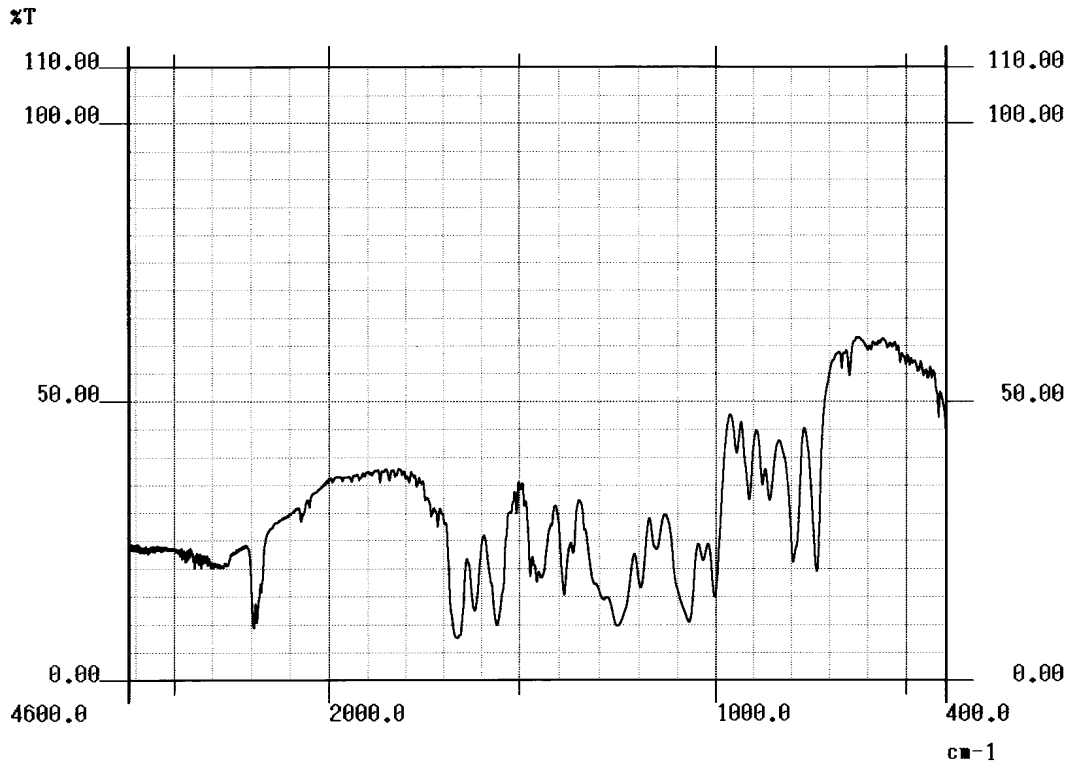
Bileşik (**12**)'nin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1624$ ve 1671 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 3.37).

Bileşik (**12**)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.91\text{-}0.95 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir. Alkil zincirindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.32\text{-}1.59 \text{ ppm}$ arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.92\text{-}3.02 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.21\text{-}4.45 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.38).

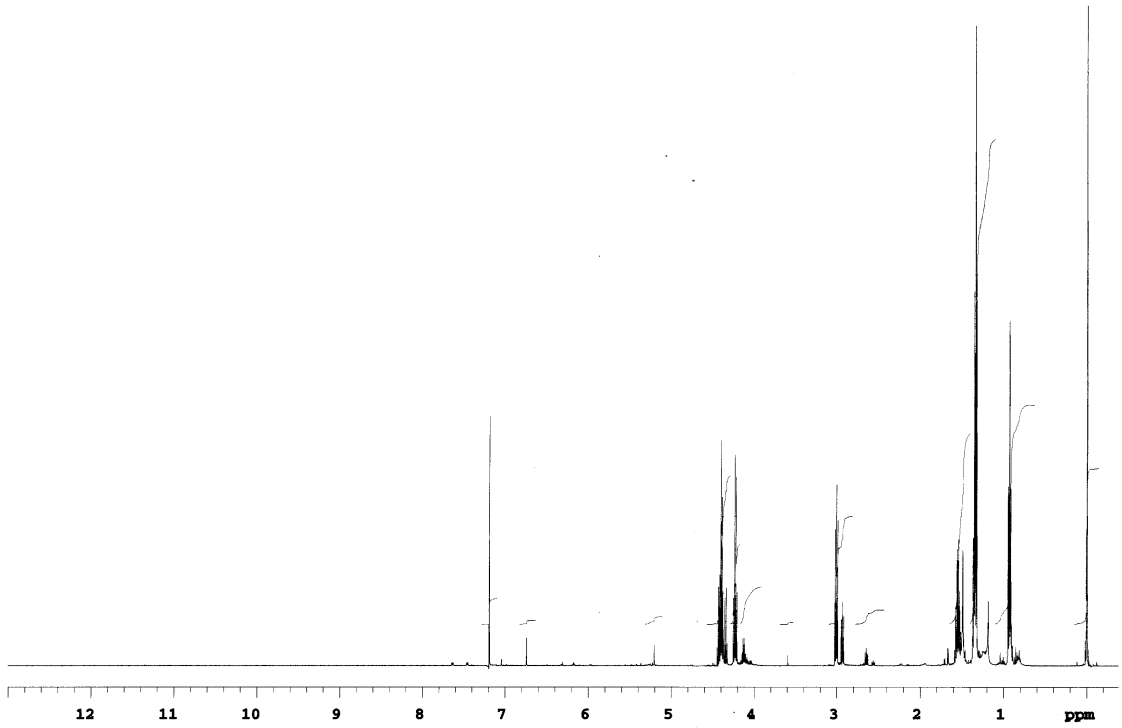
Bileşik (**12**)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.22$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.70, 14.84 \text{ ppm}$ 'de , alkil zincirindeki CH_2 - grubunun karbonu ise $\delta = 22.56 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 34.25 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.03, 69.48 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 130.93, 152.28, 153.23 \text{ ppm}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.62, 176.95 \text{ ppm}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.39).

Kapalı formülü ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_4\text{S}$) olan bileşik (**12**)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 304.79 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 304.98$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.40).

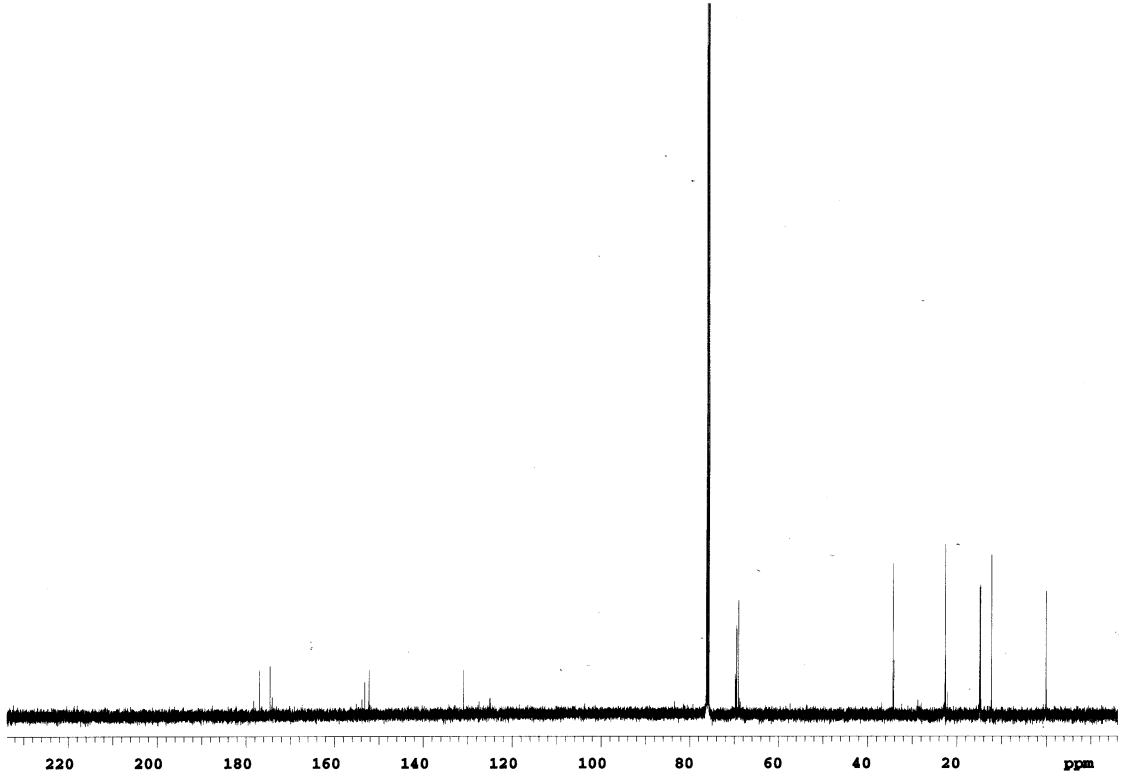
Spektroskopik veriler, bileşik (**12**)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



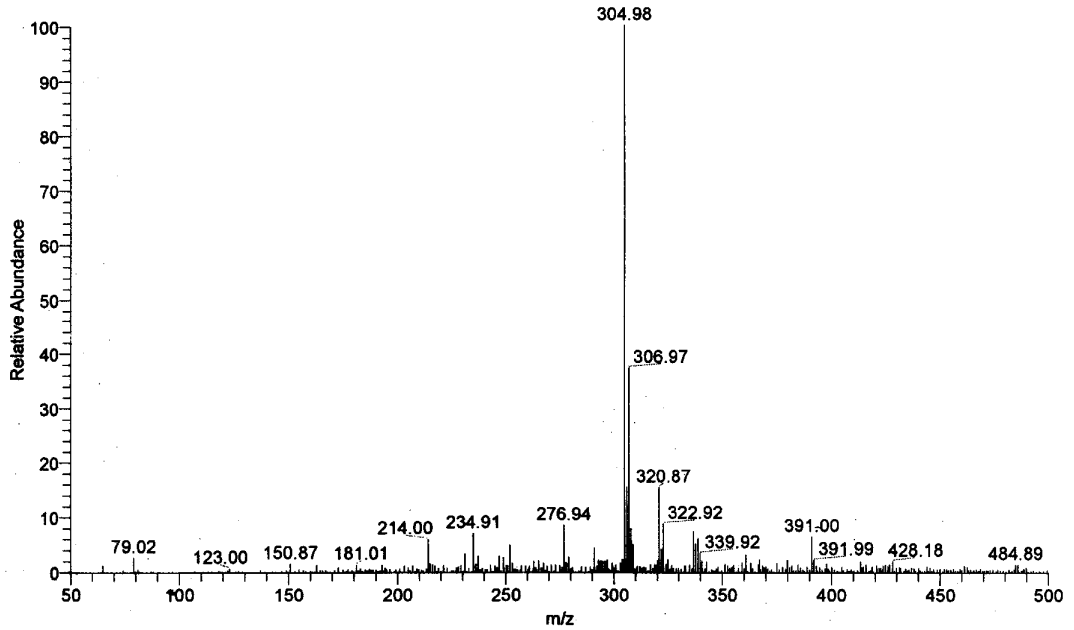
Şekil 3.37. Bileşik (12)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.38. Bileşik (12)'nin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.39. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



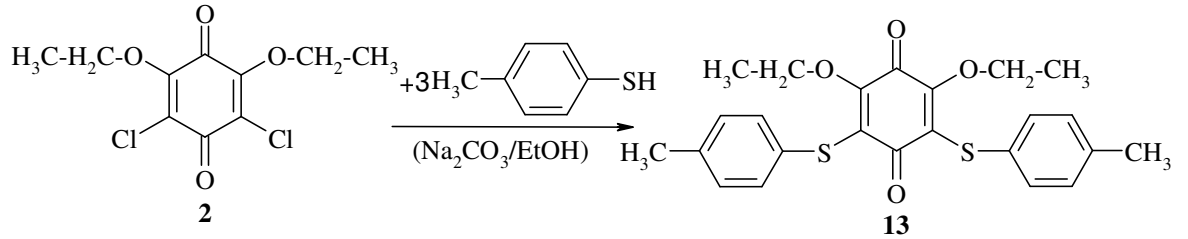
Şekil 3.40. Bileşik (12)'nin Kütle Spektrumu

3.2.8. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Toluentiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) 'un p-toluentiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve p-

toluentiyol, (1:3) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında, oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; siyah renkli, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-toluentiyo)-1,4-benzokinon (**13**) bileşiğidir.



Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) 'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**13**)'ün $\lambda = 249$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.41).

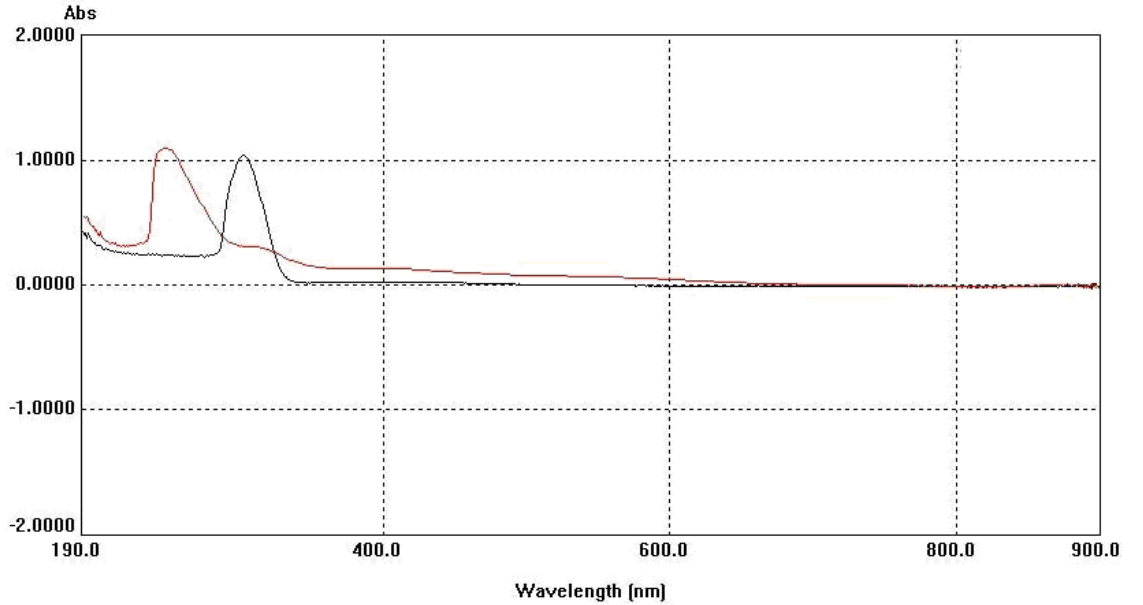
Bileşik (**13**)'ün IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2979$ cm⁻¹'de ve alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2860$ ve 2918 cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkadaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1400-1592$ cm⁻¹ arasında, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1652$ ve 1675 cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.42).

Bileşik (**13**)'ün ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; etoksi grubundaki CH₃- hidrojenleri $\delta = 1.05-1.08$ ppm'de triplet olarak, aromatik halkaya bağlı CH₃- hidrojenleri $\delta = 2.23$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.08-4.12$ ppm'de quartet olarak ve diğer aromatik hidrojenler de $\delta = 6.95-7.18$ ppm'de multipl olarak gözlenmektedir (Şekil 3.43).

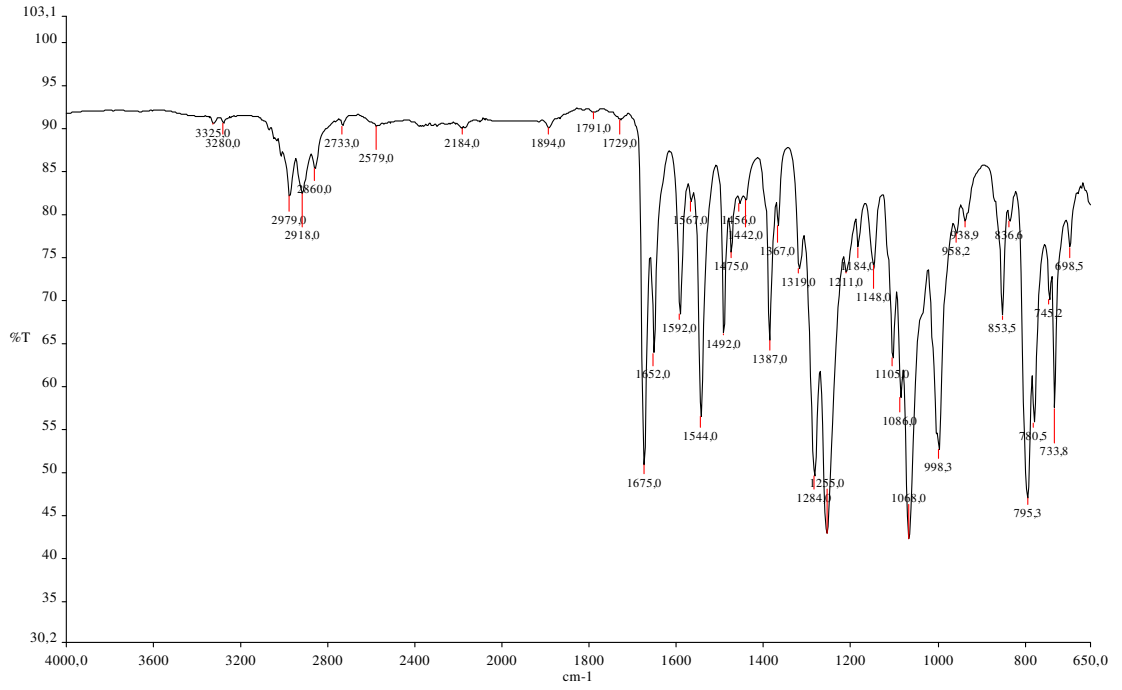
Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.40$ ppm'de, aromatik halkaya bağlı CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 20.09$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 68.85$ ppm'de ve aromatik halka karbonları $\delta = 128.60$ - 130.56 ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 136.53$, 154.53 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 175.21$, 179.58 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.44).

Kapalı formülü ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (13)'ün teorik molekül ağırlığı $M = 440.58$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 440.17$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.45).

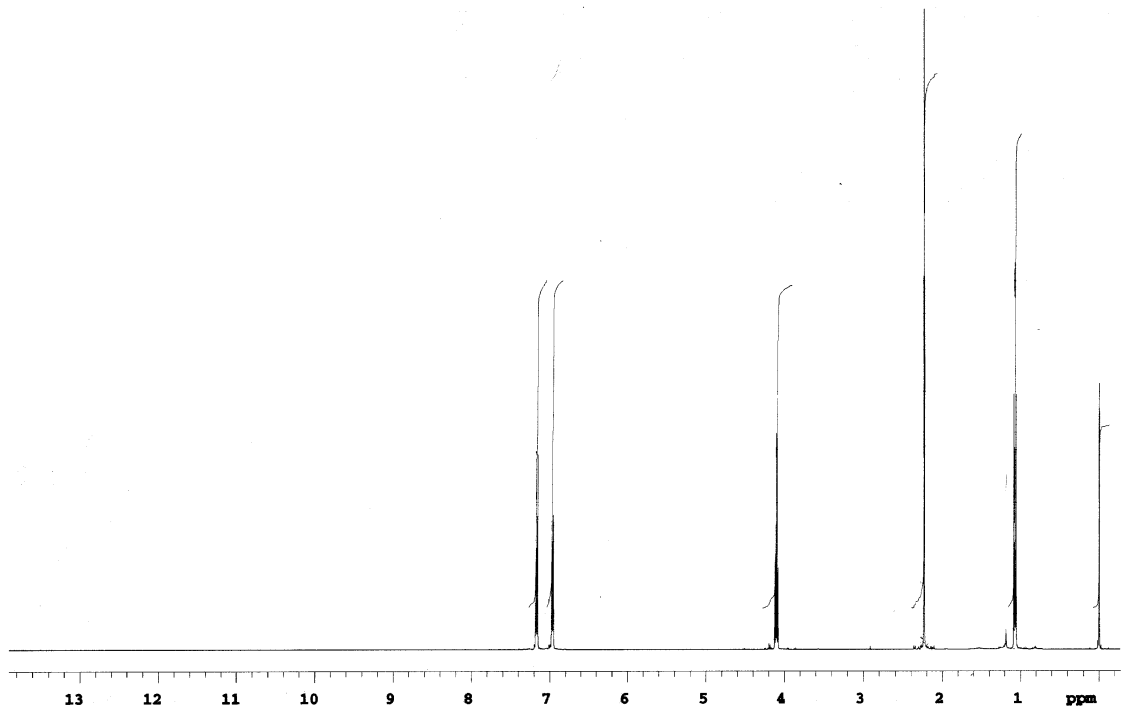
Spektroskopik veriler, bileşik (13)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



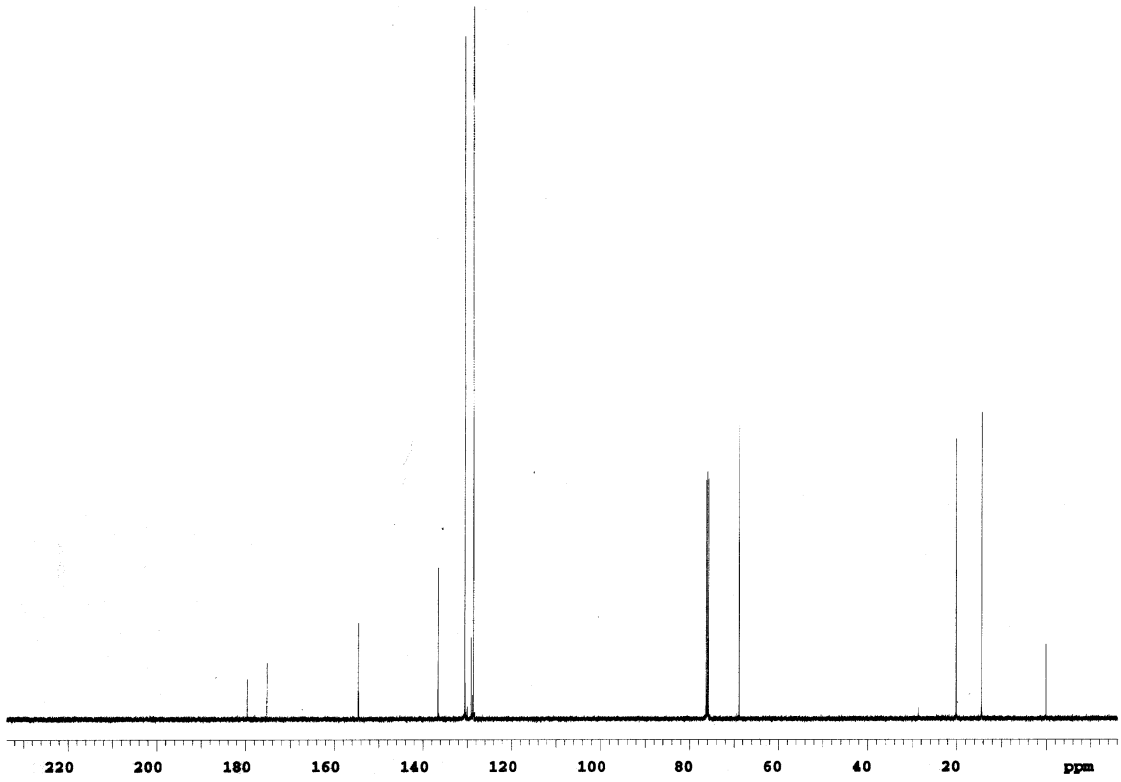
Şekil 3.41. Bileşik (2) ve (13)'ün UV Spektrumu



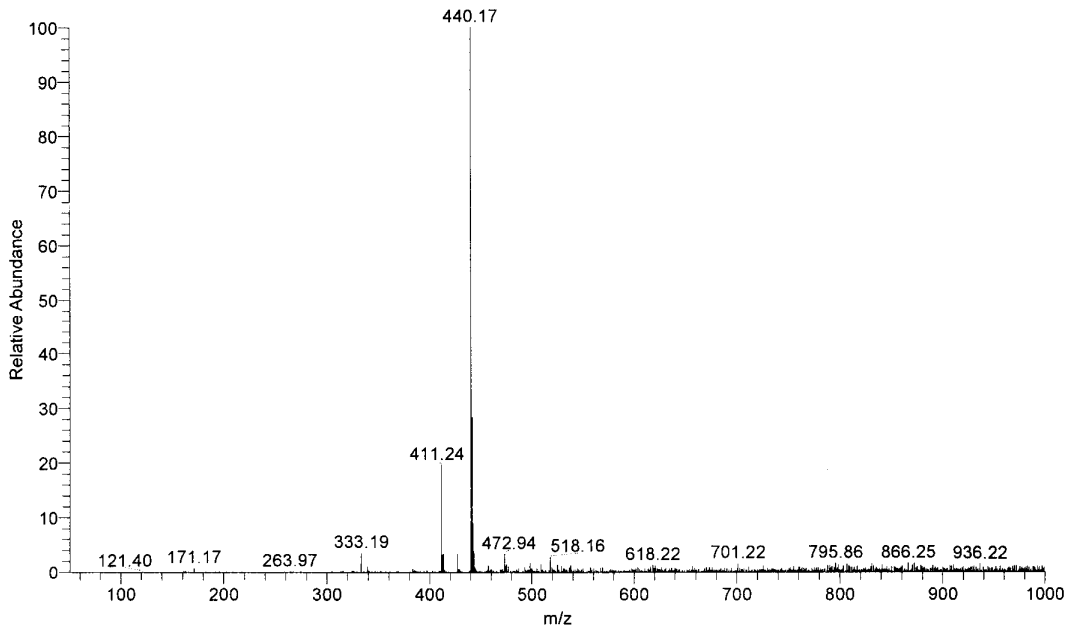
Şekil 3.42. Bileşik (13)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.43. Bileşik (13)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.44. Bileşik (13)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

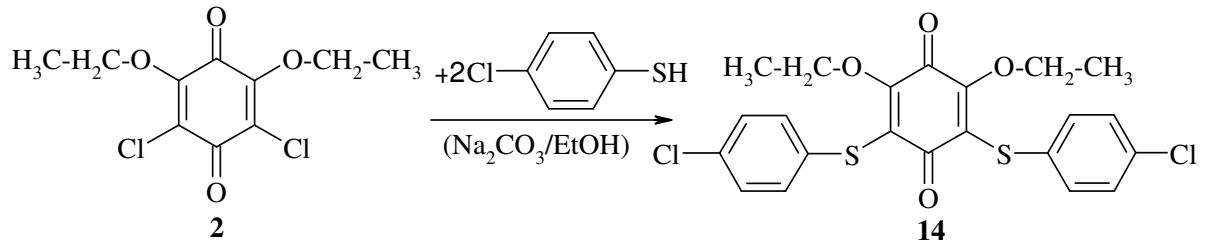


Şekil 3.45. Bileşik (13)'ün Kütle Spektrumu

3.2.9. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Klorobenzentiyoil ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-klorobenzentiyoil ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve p-klorobenzentiyoil, (1:2) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendikten sonra elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiyoil)-1,4-benzokinon (14) bileşiğidir.



(3.10)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (14)'ün $\lambda = 254$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.46).

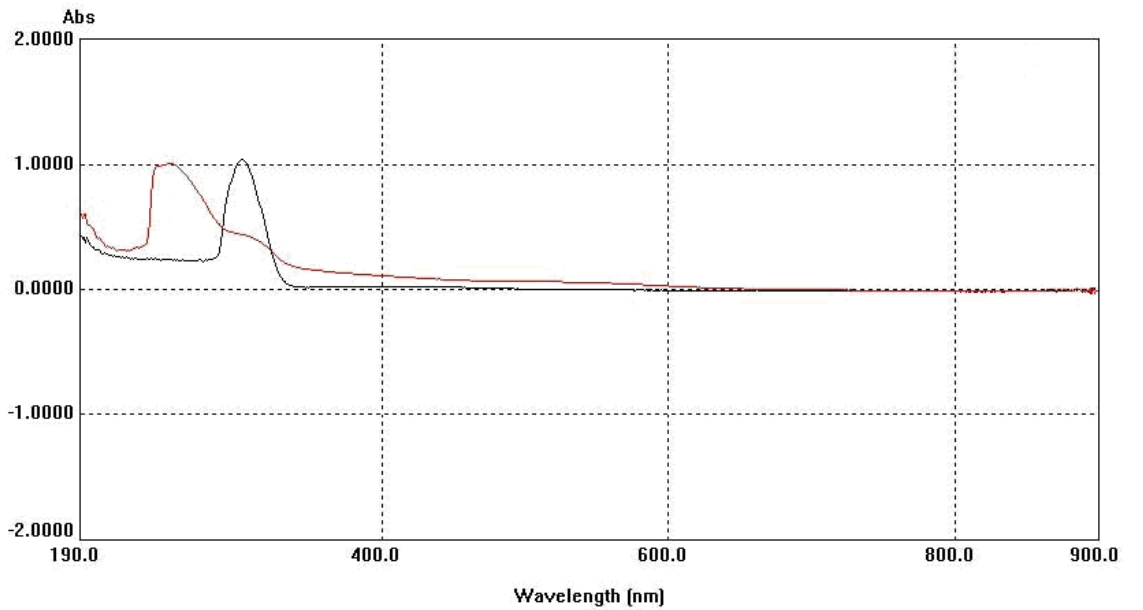
Bileşik (14)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik ve aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2900, 2936$ ve 2981 cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1552$ ve 1599 cm⁻¹'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1616$ ve 1660 cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.47).

Bileşik (**14**)'ün $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.10$ - 1.12 ppm'de triplet olarak görülmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.16$ - 4.20 ppm'de multipler olarak ve diğer aromatik hidrojenler $\delta = 7.12$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.48).

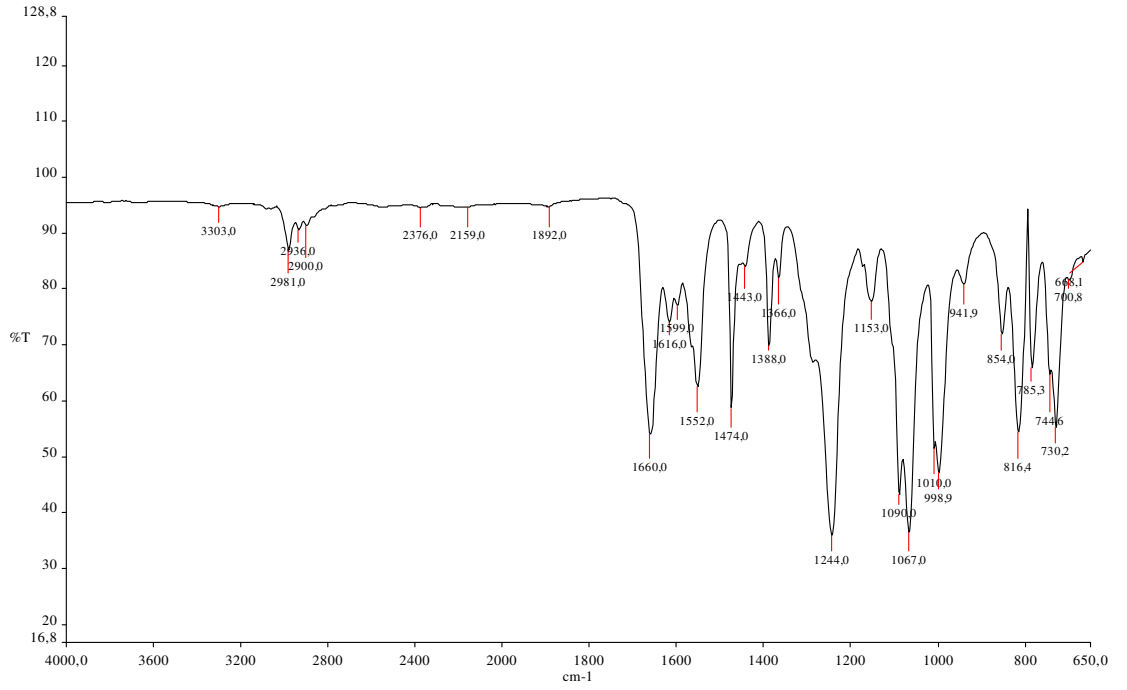
Bileşik (**14**)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.52$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.22$ ppm'de, aromatik halka karbonları $\delta = 128.02$ - 131.65 ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; ($\text{C}=\text{C}$) grupları karbonları $\delta = 152.34$, 154.90 ppm'de ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grupları karbonları $\delta = 174.97$, 178.89 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.49).

Kapalı formülü ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (**14**)'ün teorik molekül ağırlığı $M = 481.42$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 481.37$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.50).

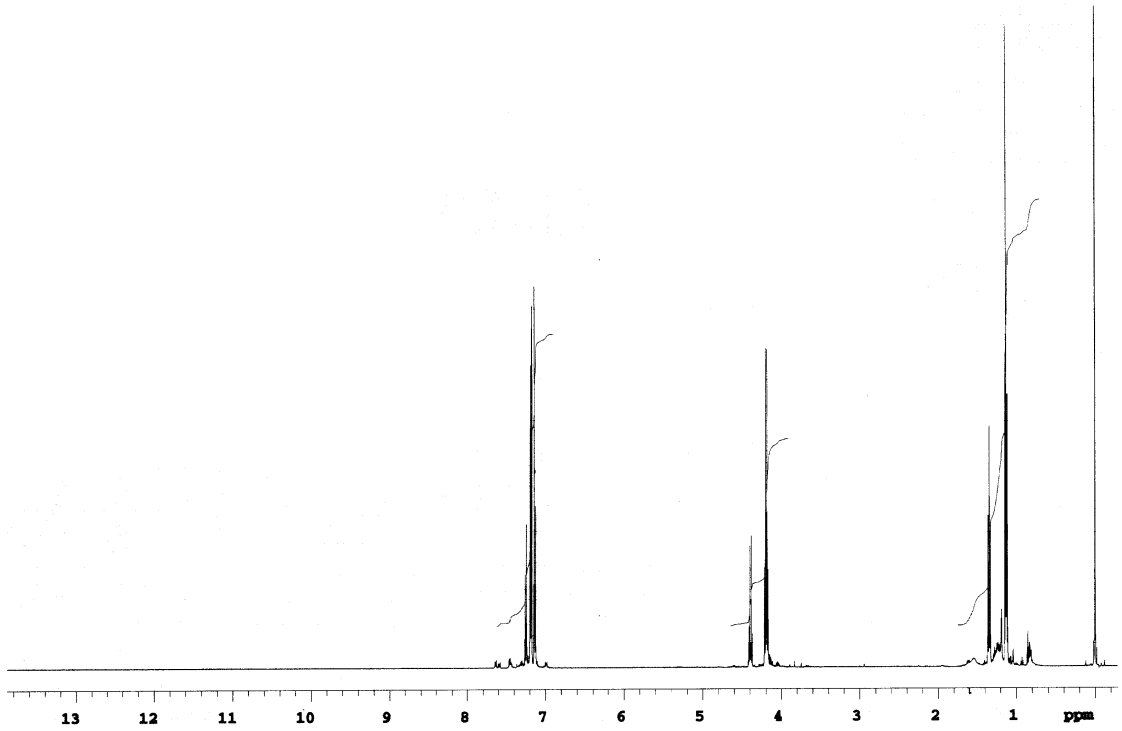
Spektroskopik veriler, bileşik (**14**)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



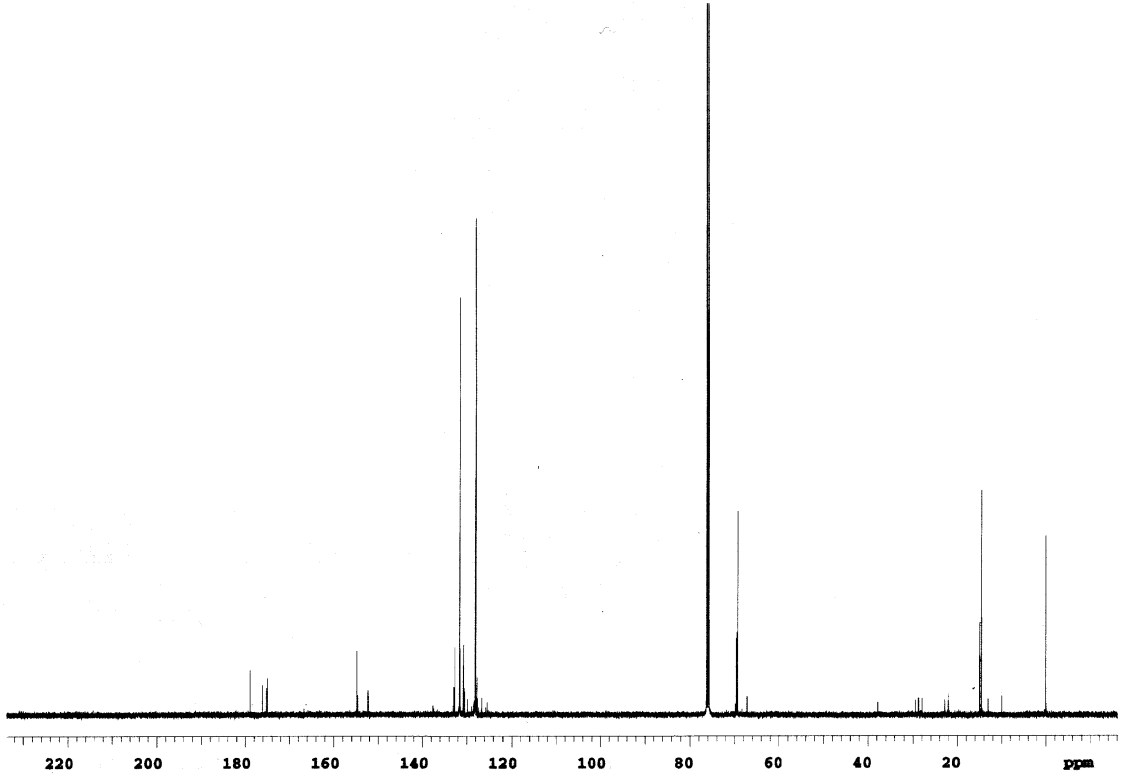
Şekil 3.46. Bileşik (2) ve (**14**)'ün UV Spektrumu



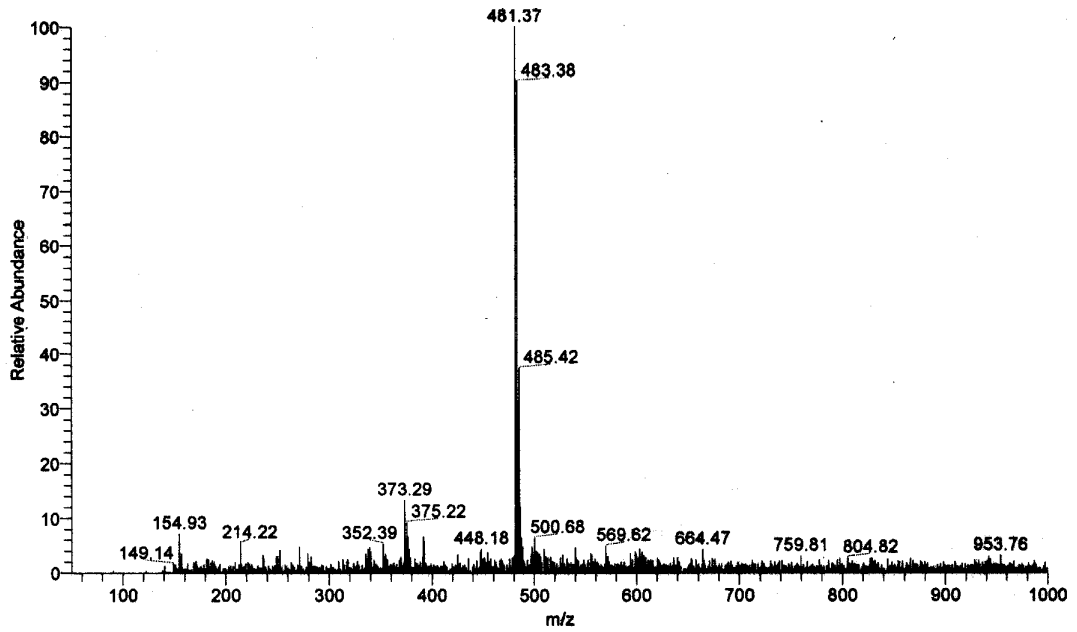
Şekil 3.47. Bileşik (14)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.48. Bileşik (14)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.49. Bileşik (14)'ün ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)

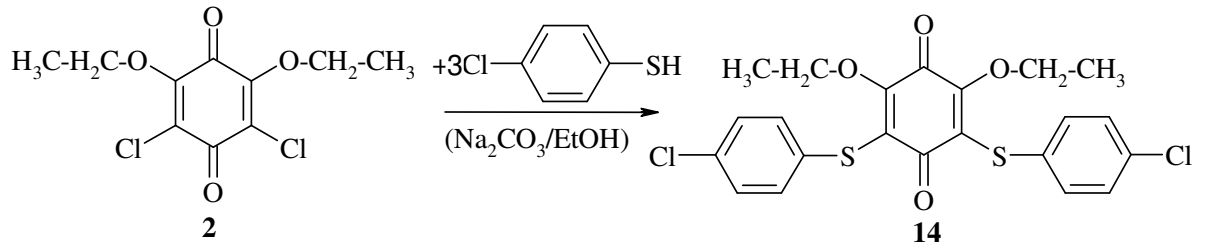


Şekil 3.50. Bileşik (14)'ün Kütle Spektrumu

3.2.10. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Klorobenzentiylol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-klorobenzentiylol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve p-klorobenzentiylol, (1:3) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendikten sonra elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra ürünler kolon kromatografisi ile ayrıldı ve saf olarak tek madde elde edildi. Bu ürün kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (14) bileşiğidir.

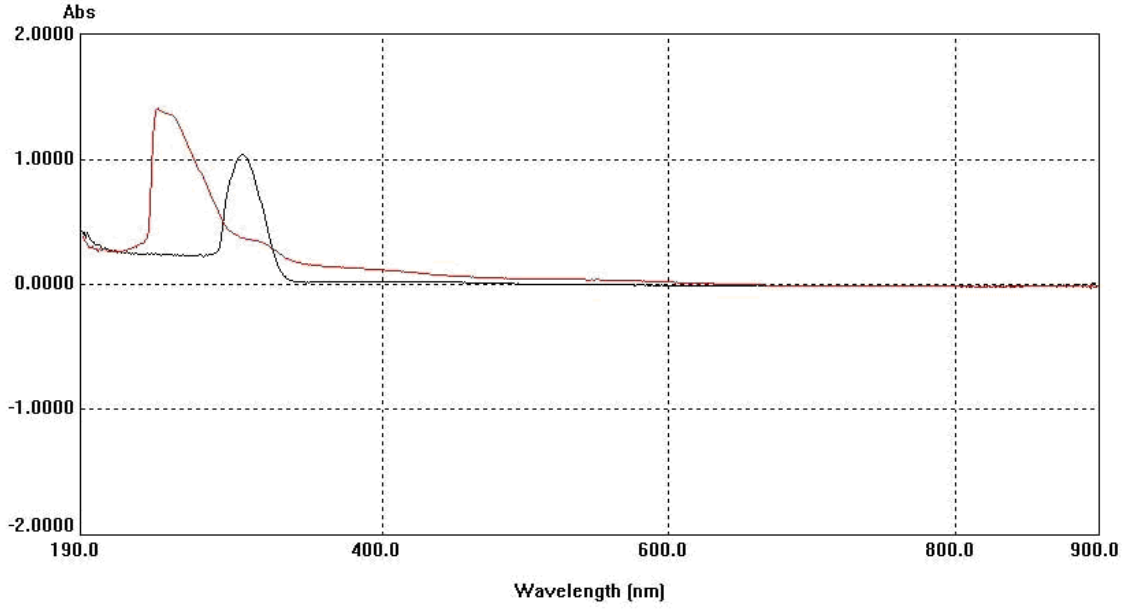


(3.11)

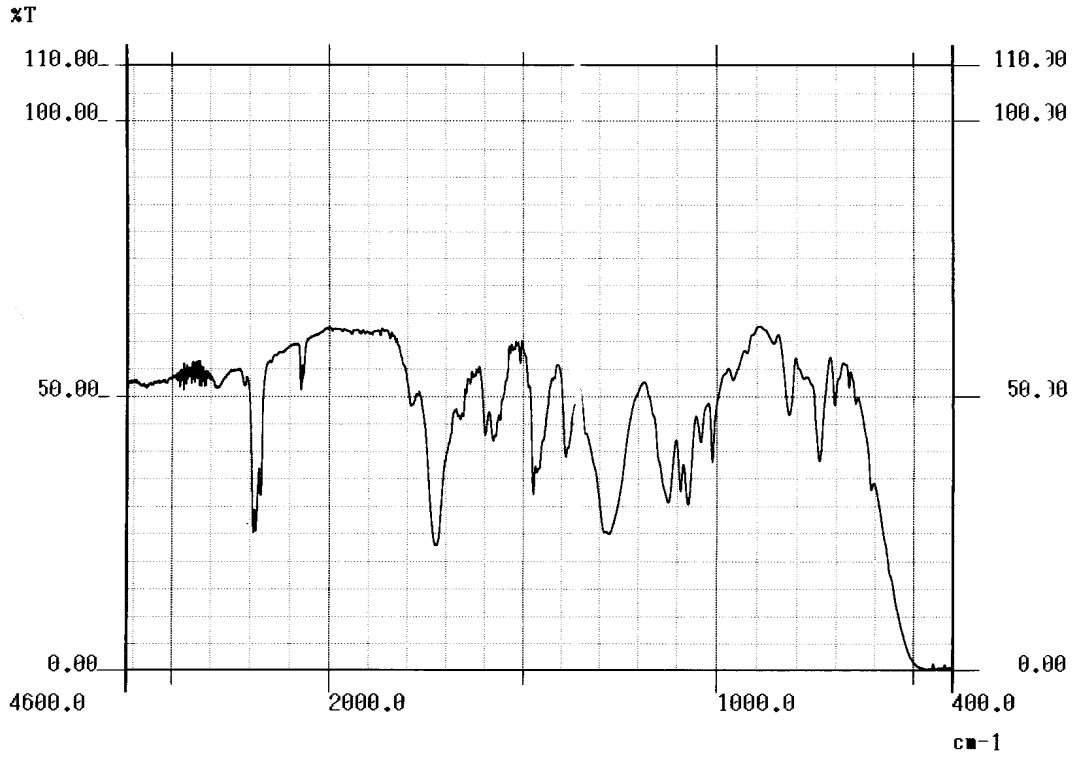
Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon'un (2) UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (14)'ün $\lambda = 244$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlemlenmiştir (Şekil 3.51).

Bileşik (14)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik ve aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2861, 2931$ ve 2961 cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkadaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1475, 1600$ cm⁻¹'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662, 1727$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.52).

Spektroskopik veriler, bileşik (14)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.51. Bileşik (2) ve (14)'ün UV Spektrumu

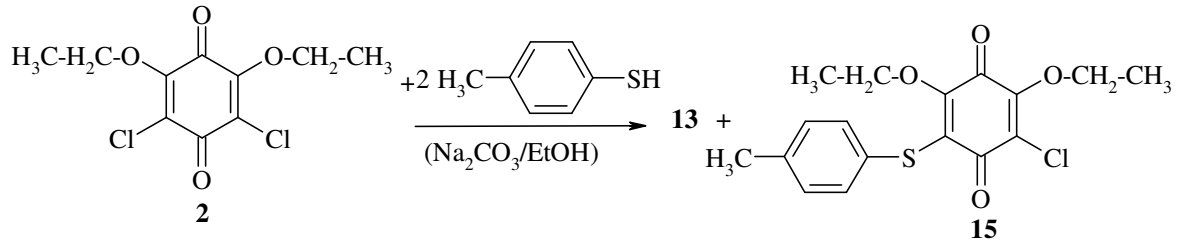


Şekil 3.52. Bileşik (14)'ün IR Spektrumu

3.2.11. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-Toluentiyol ile Reaksiyonu

2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un p-toluentiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,6-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2) bileşiği ve p-toluentiyol, (1:2) mol oranlarında alınarak Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

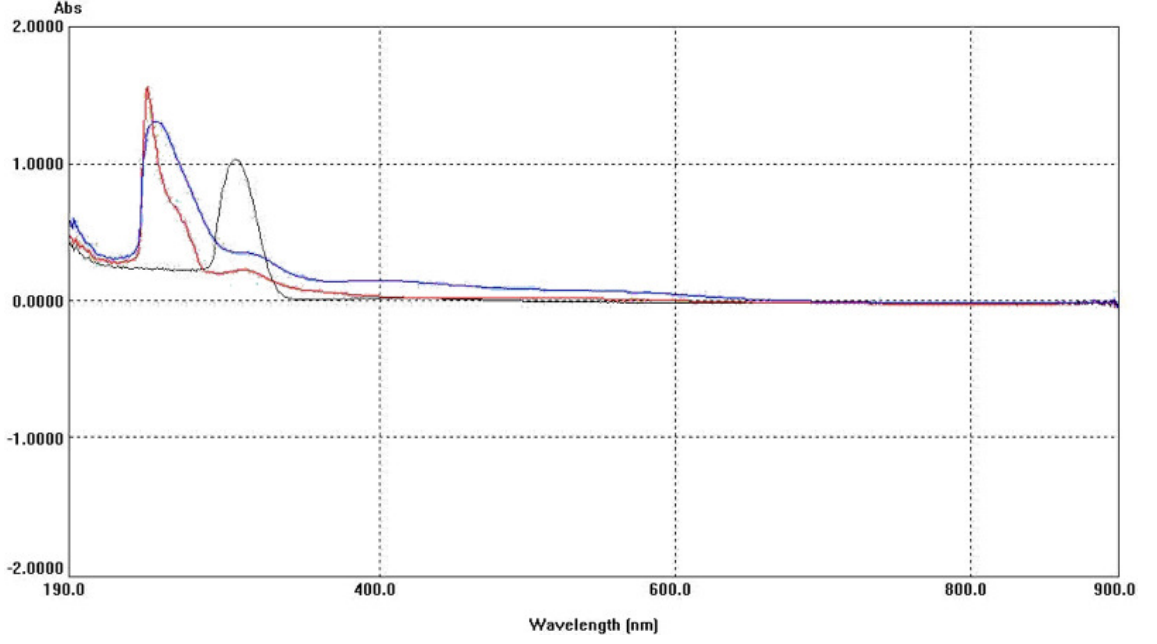
Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek, reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve iki madde elde edildi. Bu ürünler; siyah renkli, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (13) ve kırmızı renkli, yağ şeklindeki 2,6-dietoksi-3-(p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (15) bileşikleridir.



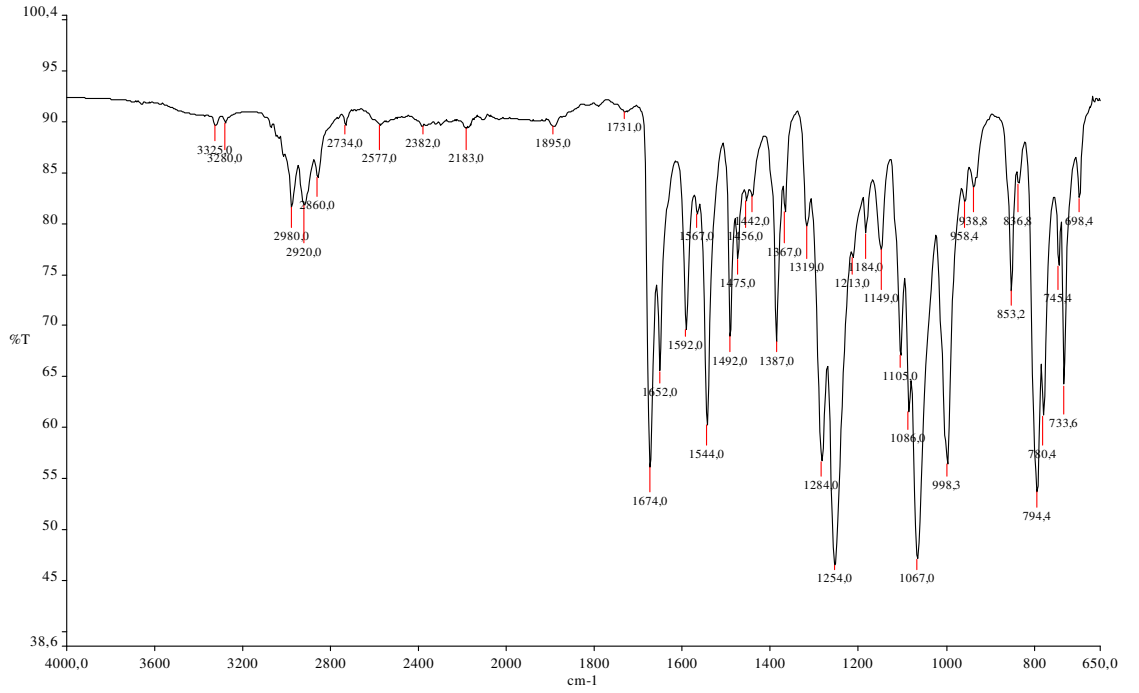
(3.12)

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 302$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (13)'ün $\lambda = 248$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.53).

Bileşik (13)'ün IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2980$ cm⁻¹'de ve alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2920$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1400-1592$ cm⁻¹ arasında, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1652, 1674$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.54).



Şekil 3.53. Bileşik (2), (13) ve (15)'in UV Spektrumu



Şekil 3.54. Bileşik (13)'ün IR Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon'un (2) UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 302 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (15)'in $\lambda_1 = 243$ ve $\lambda_2 = 309 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.53).

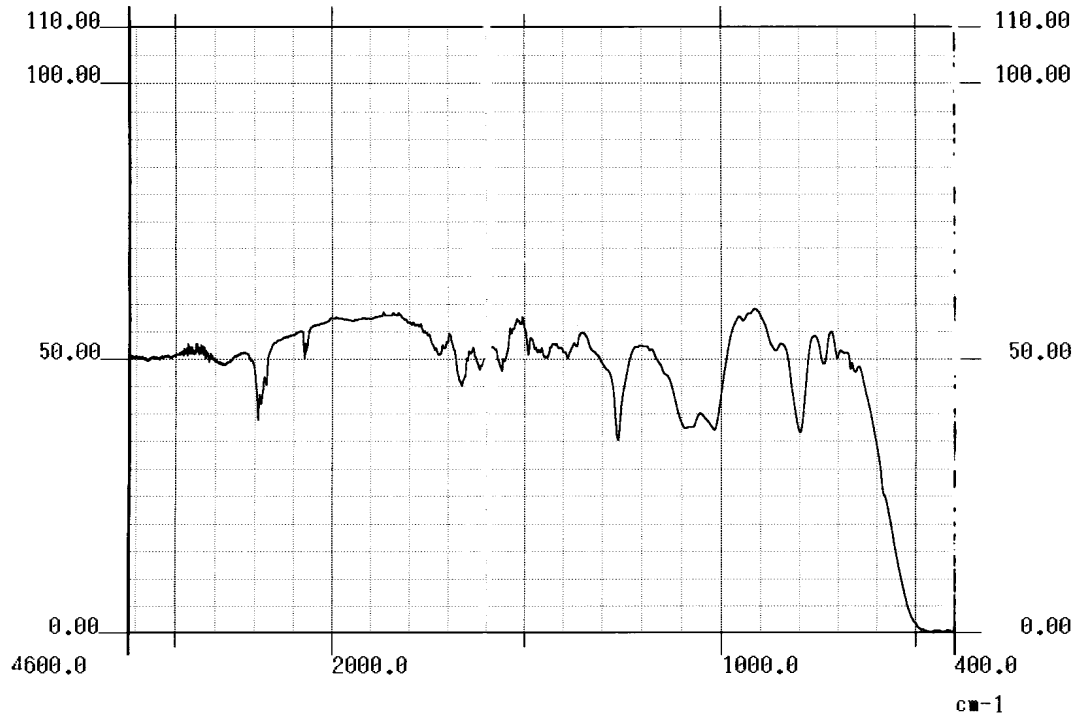
Bileşik (15)'in IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik ve aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı ve aromatik(C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1400-1550 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1610, 1675 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.55).

Bileşik (15)'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.06-1.09 \text{ ppm}$ 'de multiplet, aromatik halkaya bağlı CH_3 - hidrojenleri $\delta = 2.25 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.08-4.40 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak ve diğer aromatik hidrojenler de $\delta = 7.01-7.24 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.56).

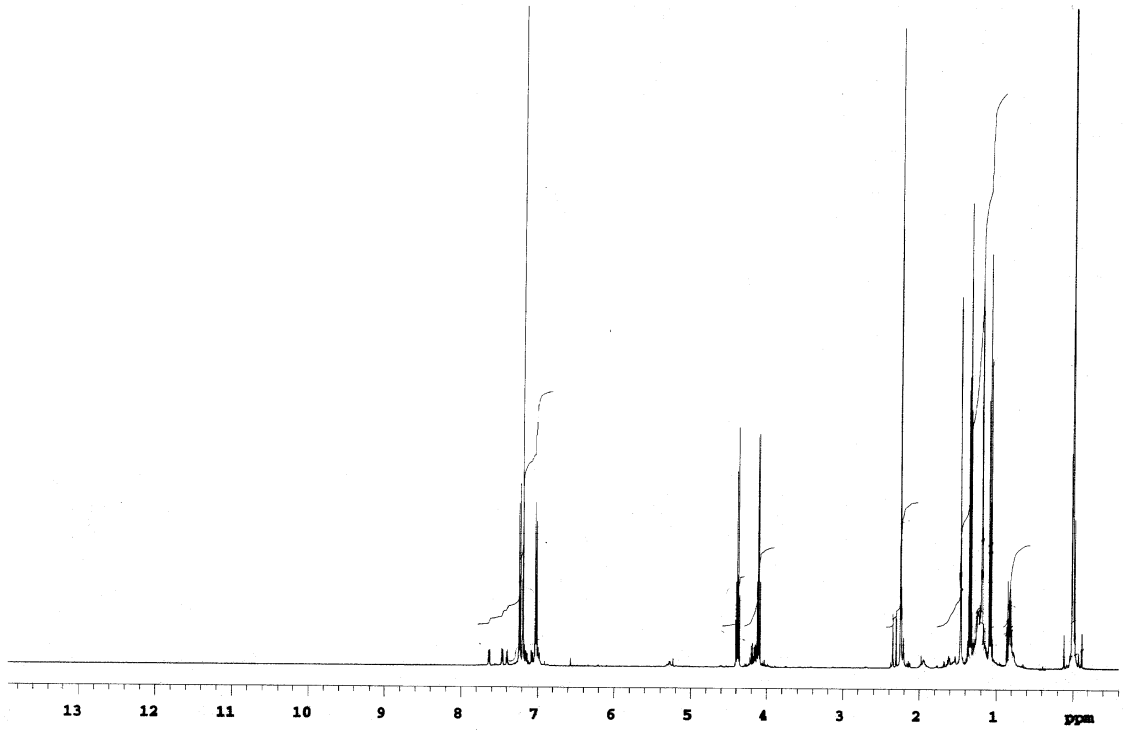
Bileşik (15)'in $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.37 \text{ ppm}$ 'de, aromatik halkaya bağlı CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 20.11 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.11 \text{ ppm}$ 'de ve aromatik halka karbonları $\delta = 128.16-130.85 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 135.49, 137.01, 152.30, 154.17 \text{ ppm}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 175.29, 176.38 \text{ ppm}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.57).

Kapalı formülü ($\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_4\text{S}$) olan Bileşik (15)'in teorik molekül ağırlığı $M = 352.84 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 353.42$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.58).

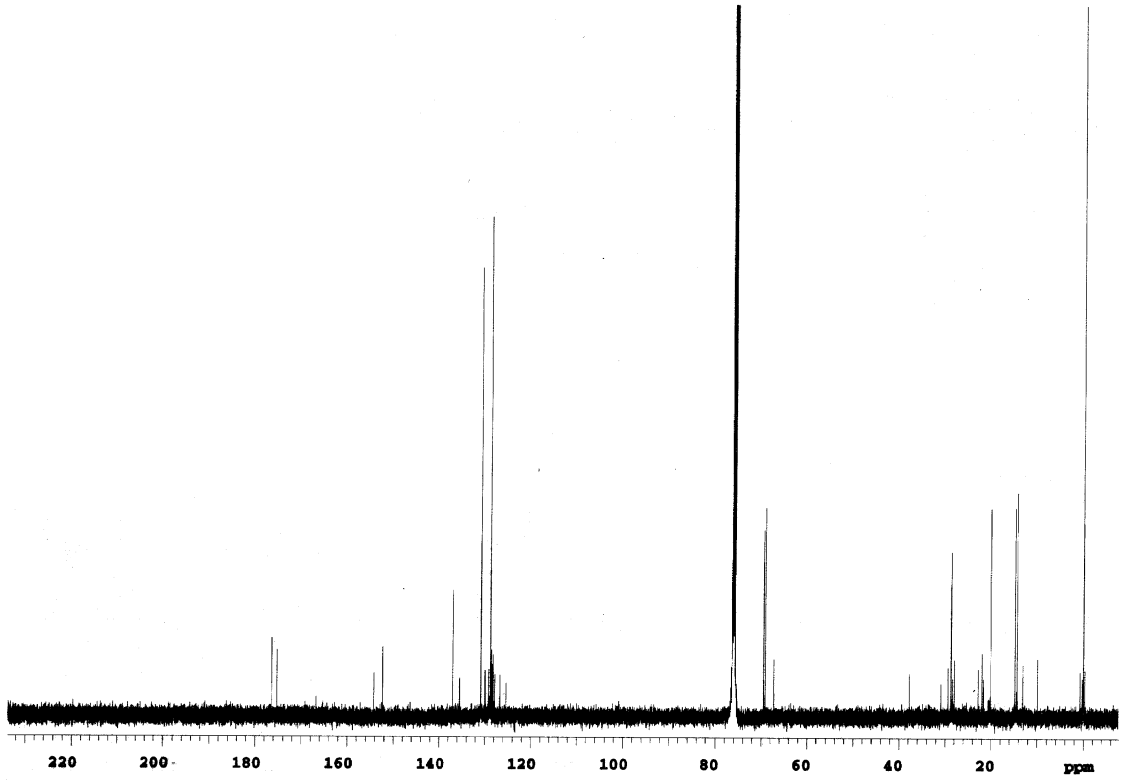
Spektroskopik veriler, bileşik (15)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



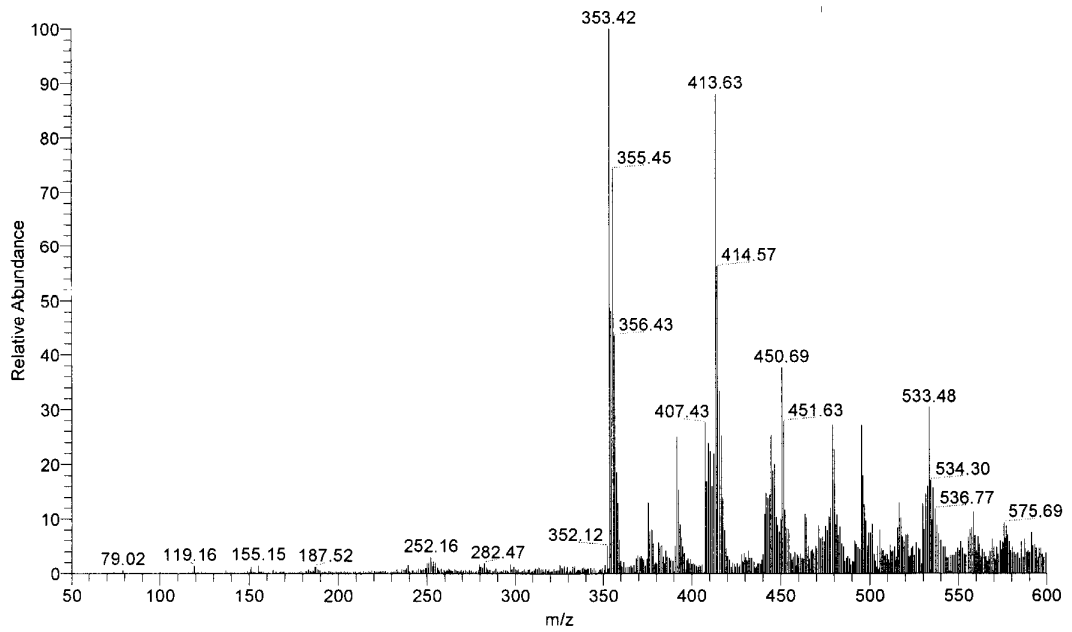
Şekil 3.55. Bileşik (15)'in IR Spektrumu



Şekil 3.56. Bileşik (15)'in ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.57. Bileşik (15)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

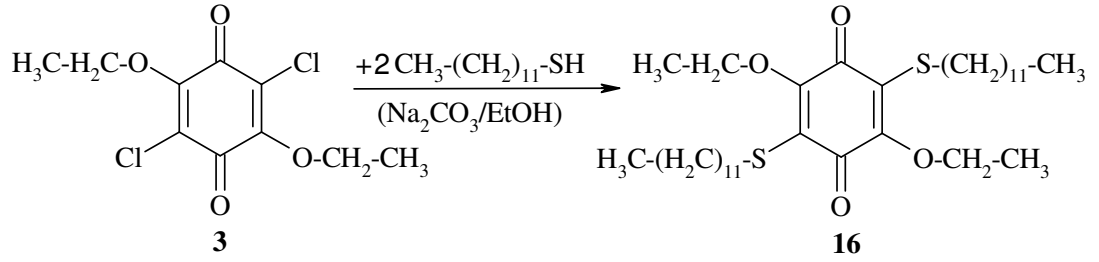


Şekil 3.58. Bileşik (15)'in Kütle Spektrumu

3.2.12. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-dodekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-dodekantiyol (1:2) mol oranlarında alınarak Na₂CO₃/EtOH varlığında, oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi, reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup, süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kiremit renkli, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (16) bileşiğidir.



(3.13)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 305 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (16)'nın $\lambda_1 = 255 \text{ nm}$ ve $\lambda_2 = 398 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.59).

Bileşik (16)'nın IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2918 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1567 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1639 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.60).

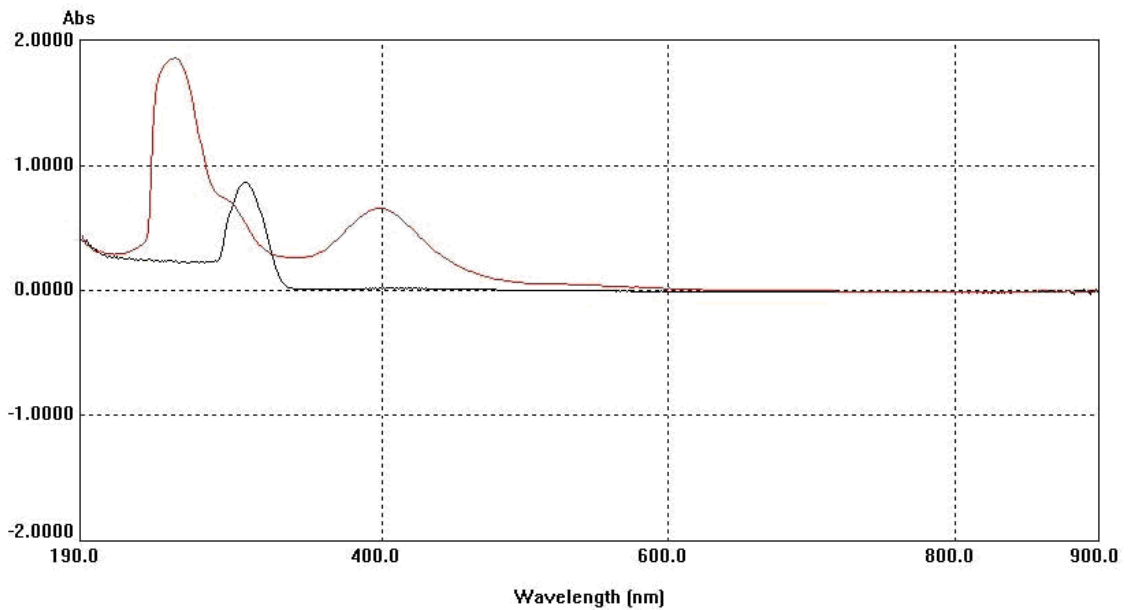
Bileşik (16)'nın ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH₃- hidrojenleri δ

= 1.18-1.51 ppm arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH₂- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.93-2.96$ ppm'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.25-4.30$ ppm'de dörde yarılmış olarak gözlenmektedir (Şekil 3.61).

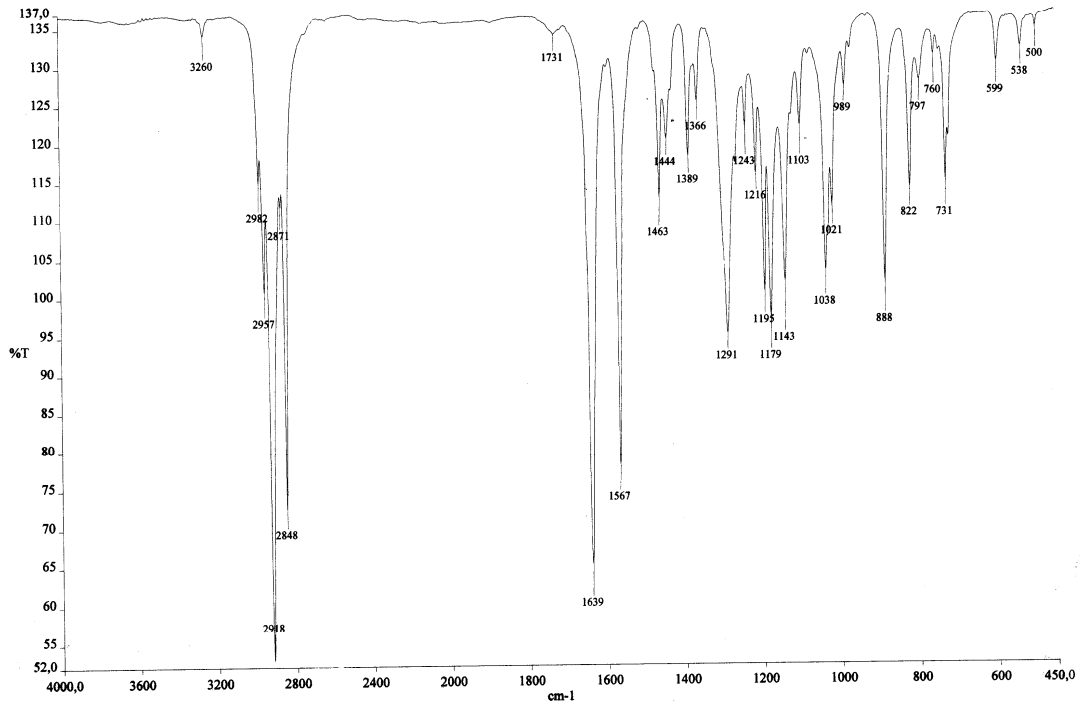
Bileşik (16)'nın ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait karbonlar $\delta = 14.10$ ve etoksi grubunda bulunan CH₃- grubuna ait karbonlar $\delta = 15.84$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarının karbonları ise $\delta = 22.69-31.92$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu da $\delta = 33.04$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu $\delta = 70.12$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 128.62, 156.78$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 179.13$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.62).

Kapalı formülü (C₃₄H₆₀O₄S₂) olan bileşik (16)'nın teorik molekül ağırlığı M = 596.98 g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki M/z = 595.35'de gözlenmektedir (Şekil 3.63).

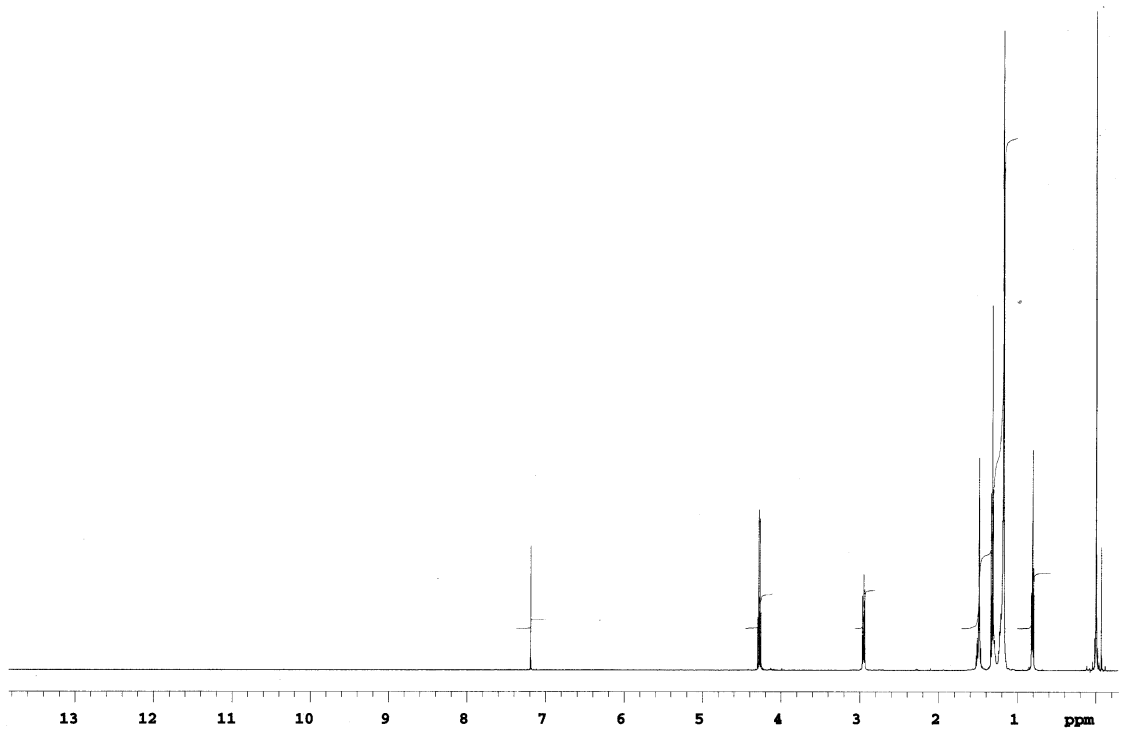
Spektroskopik veriler, bileşik (16)'nın yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



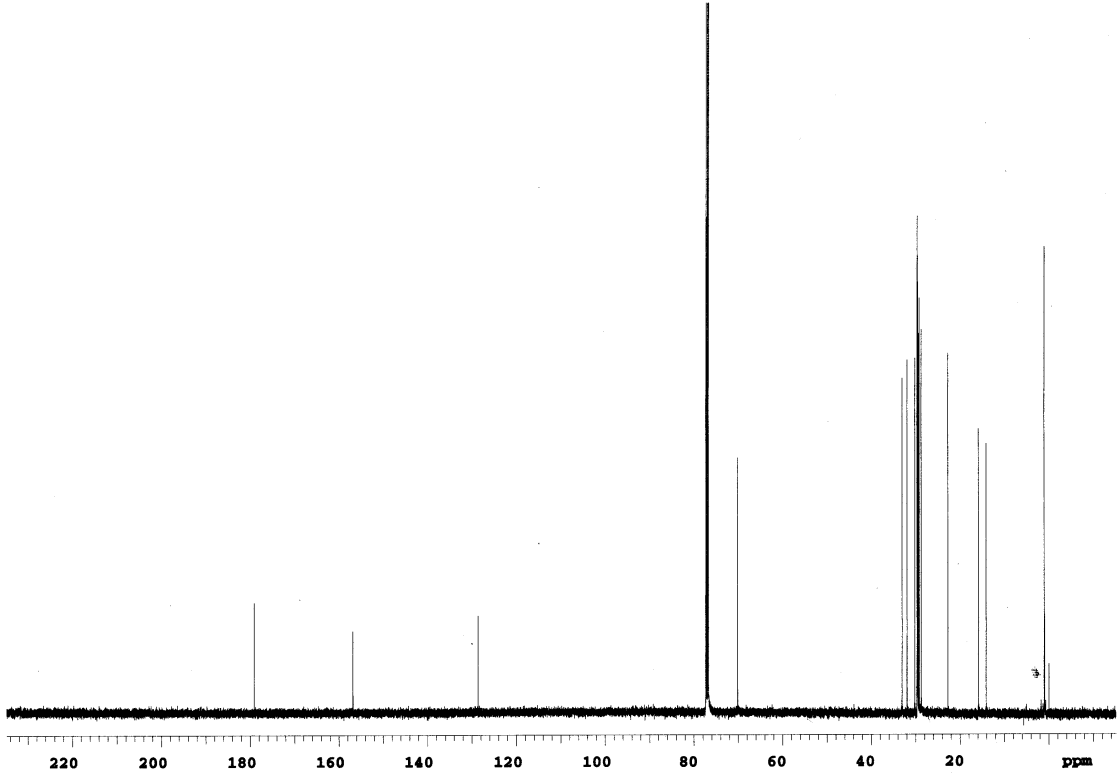
Şekil 3.59. Bileşik (3) ve (16)'nın UV Spektrumu



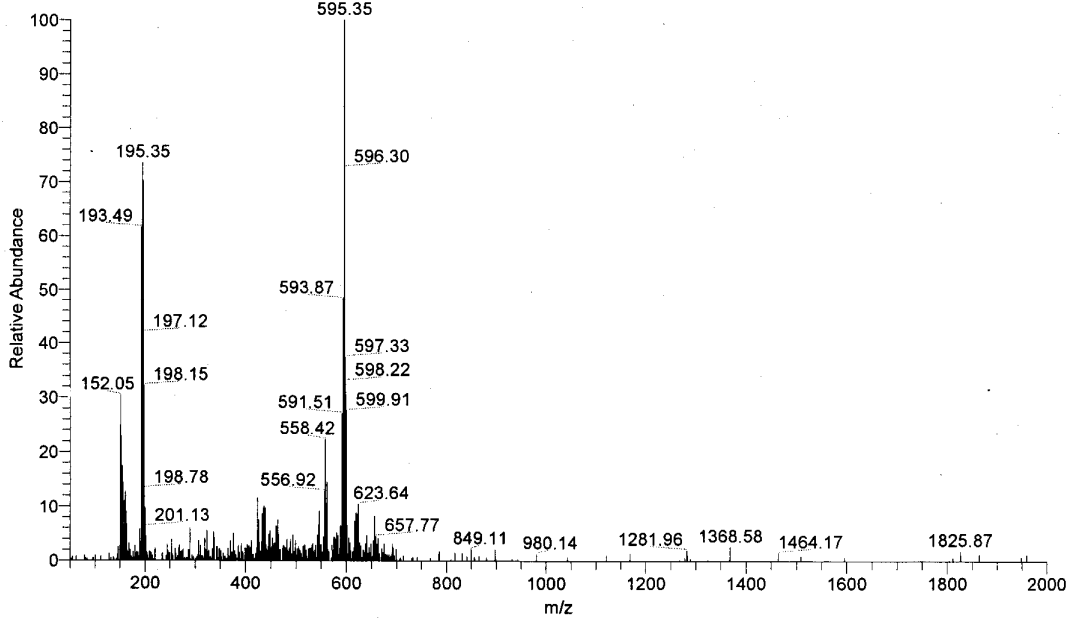
Şekil 3.60. Bileşik (16)'nın IR Spektrumu



Şekil 3.61. Bileşik (16)'nın ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.62. Bileşik (16)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

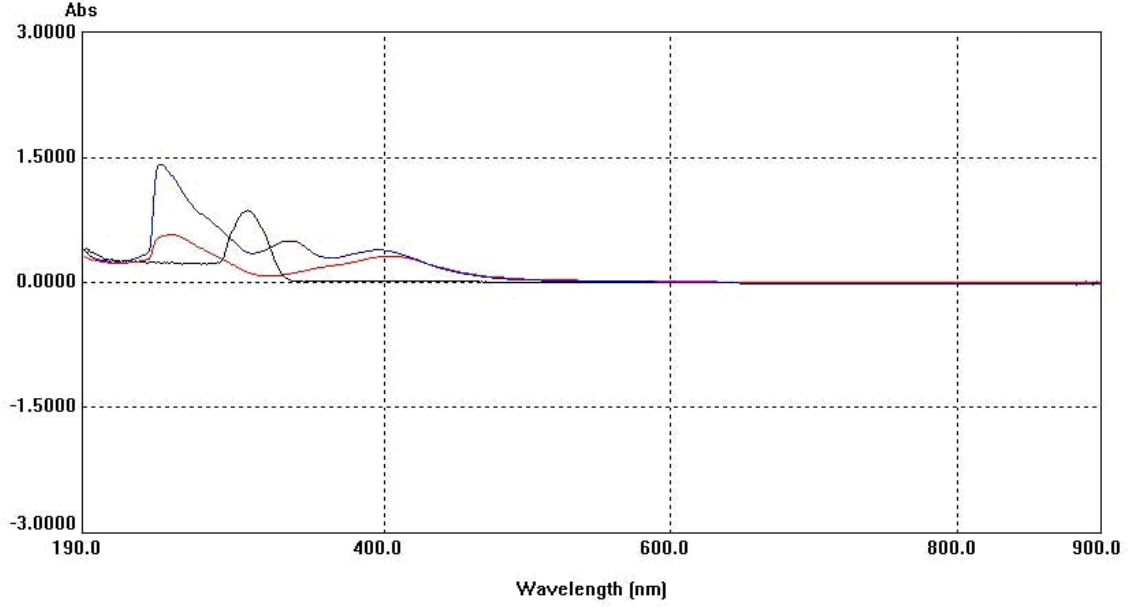


Şekil 3.63. Bileşik (16)'nin Kütle Spektrumu

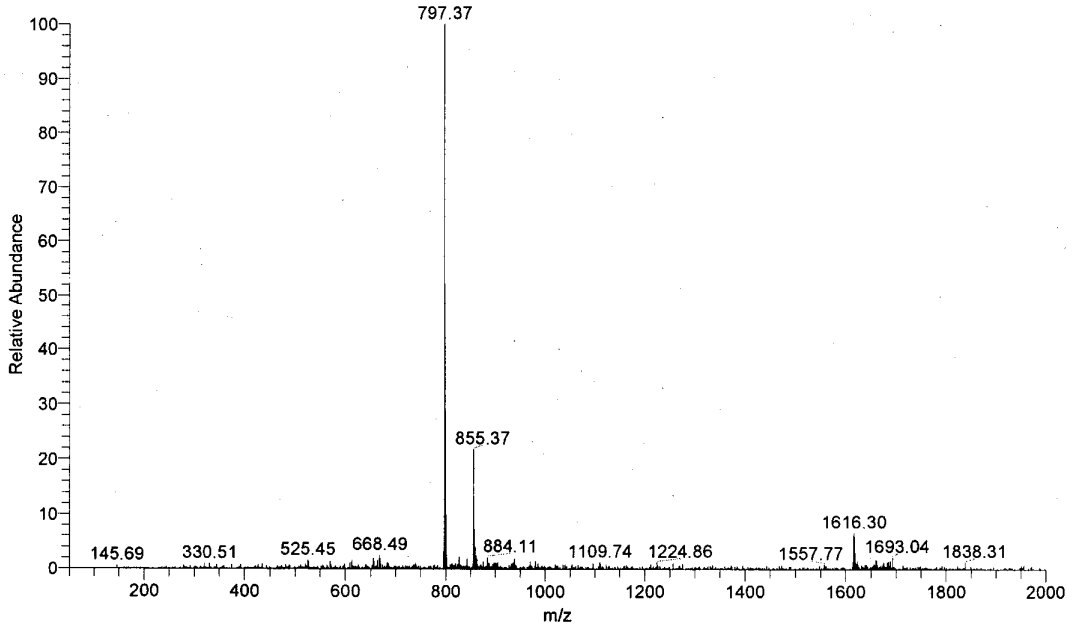
3.2.13. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-dekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-

Spektroskopik veriler, bileşik (17)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.64. Bileşik (3), (17) ve (18)'in UV Spektrumu

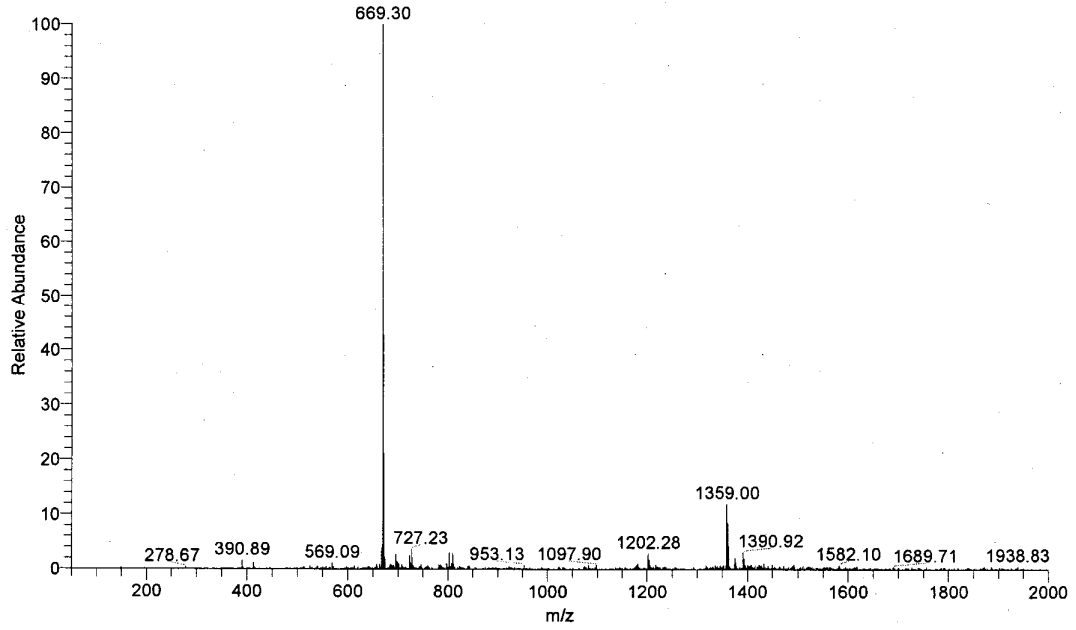


Şekil 3.65. Bileşik (17)'nin Kütle Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (18)'in $\lambda_1 = 244 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 334$ ve $\lambda_3 = 397$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.64).

Kapalı formülü ($C_{38}H_{68}O_3S_3$) olan bileşik (**18**)'in teorik molekül ağırlığı $M = 669.15$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 669.30$ 'da gözlenmektedir (Şekil 3.66).

Spektroskopik veriler, bileşik (**18**)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.66. Bileşik (**18**)'in Kütle Spektrumu

3.2.14. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-Dekantiyol ile Reaksiyonu

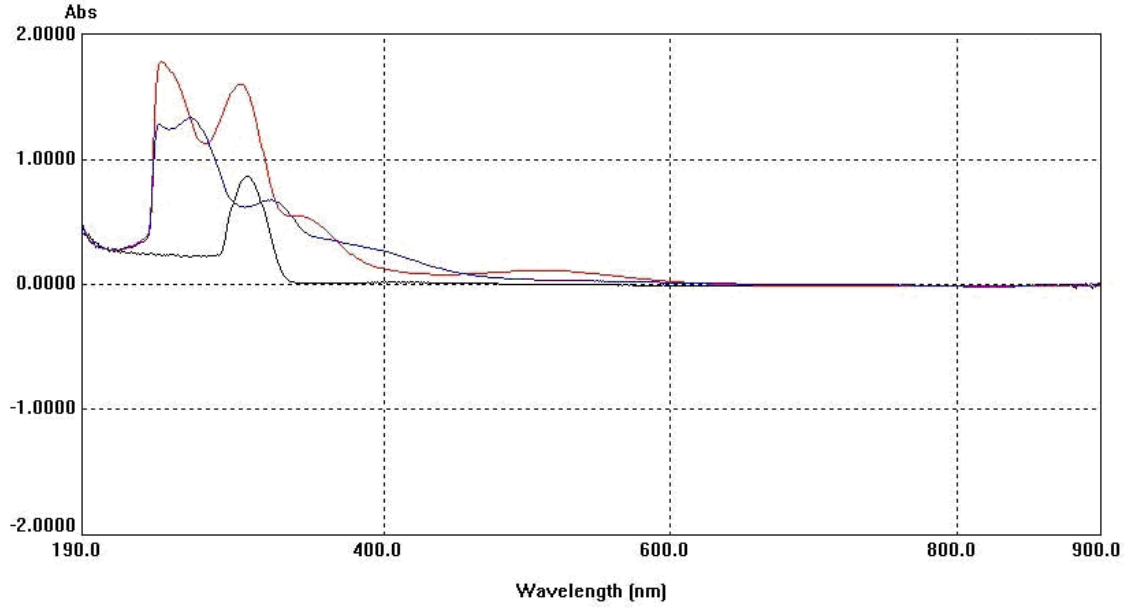
2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-dekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) bileşiği ve n-dekantiyol, (1:1) mol oranlarında alınarak $Na_2CO_3/EtOH$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyonda organik faz su ile yıkandıktan sonra $CaCl_2$ ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, ürünlere kolon kromatografisi uygulandı ve iki madde elde edildi. Bu ürünler; kahverengi renkli, yağ halindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-

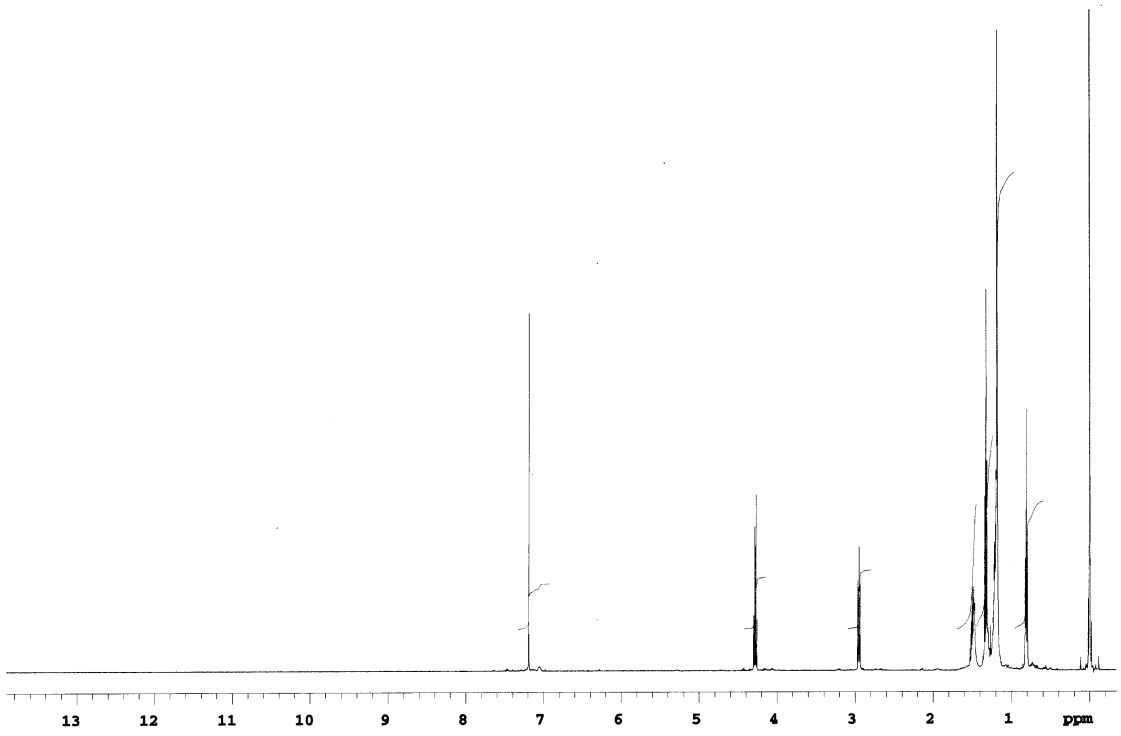
21.64-30.87 ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu da $\delta = 32.01$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu $\delta = 69.09$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 127.59$, 155.75 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 178.10$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.69).

Kapalı formülü (C₃₀H₅₂O₄S₂) olan bileşik **(19)**'un teorik molekül ağırlığı M = 540.87 g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki M/z = 541.32'de gözlenmektedir (Şekil 3.70).

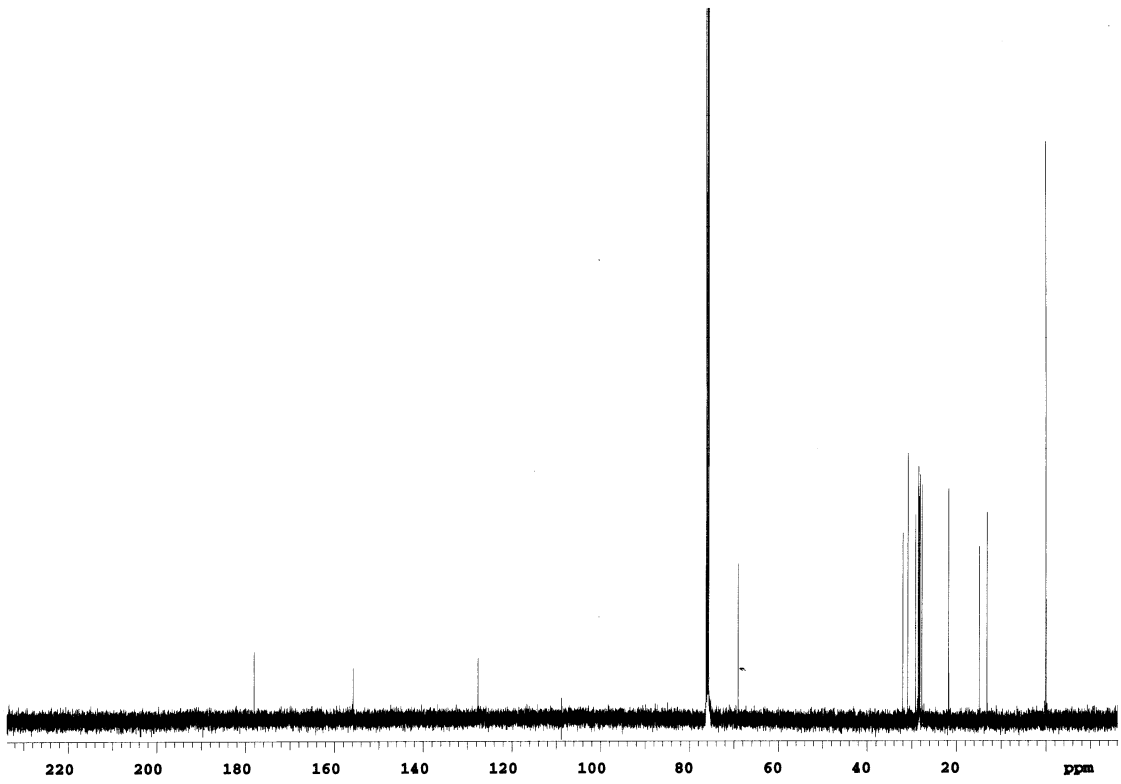
Spektroskopik veriler, bileşik **(19)**'un yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



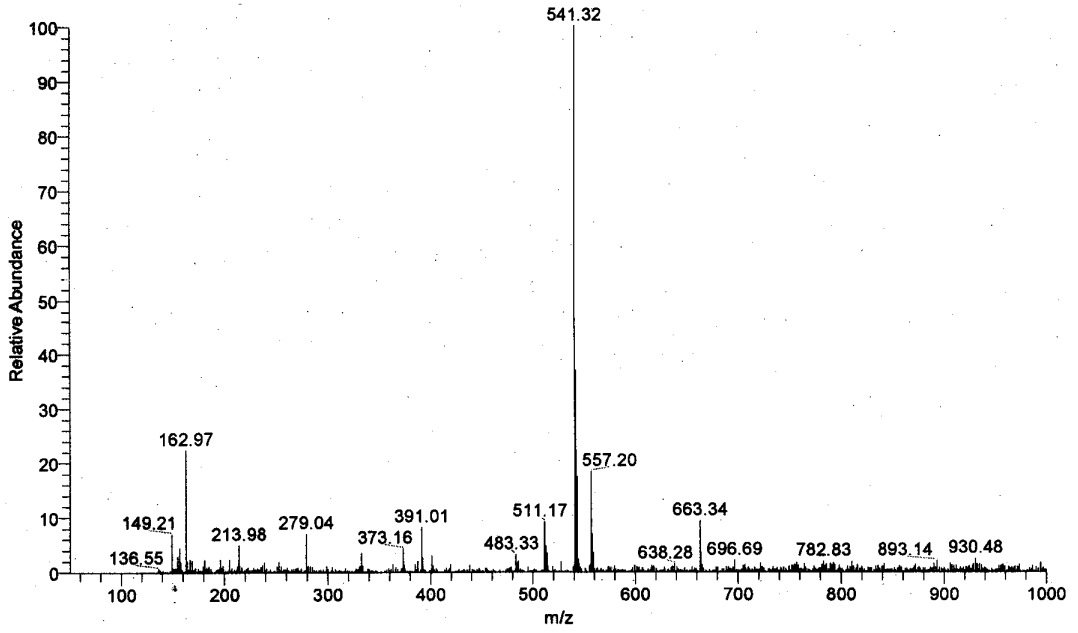
Şekil 3.67. Bileşik (3), **(19)** ve **(20)**'nin UV Spektrumu



Şekil 3.68. Bileşik (19)'un ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.69. Bileşik (19)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.70. Bileşik (19)'un Kütle Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (20)'nin $\lambda_1 = 245$ ve $\lambda_2 = 300 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.67).

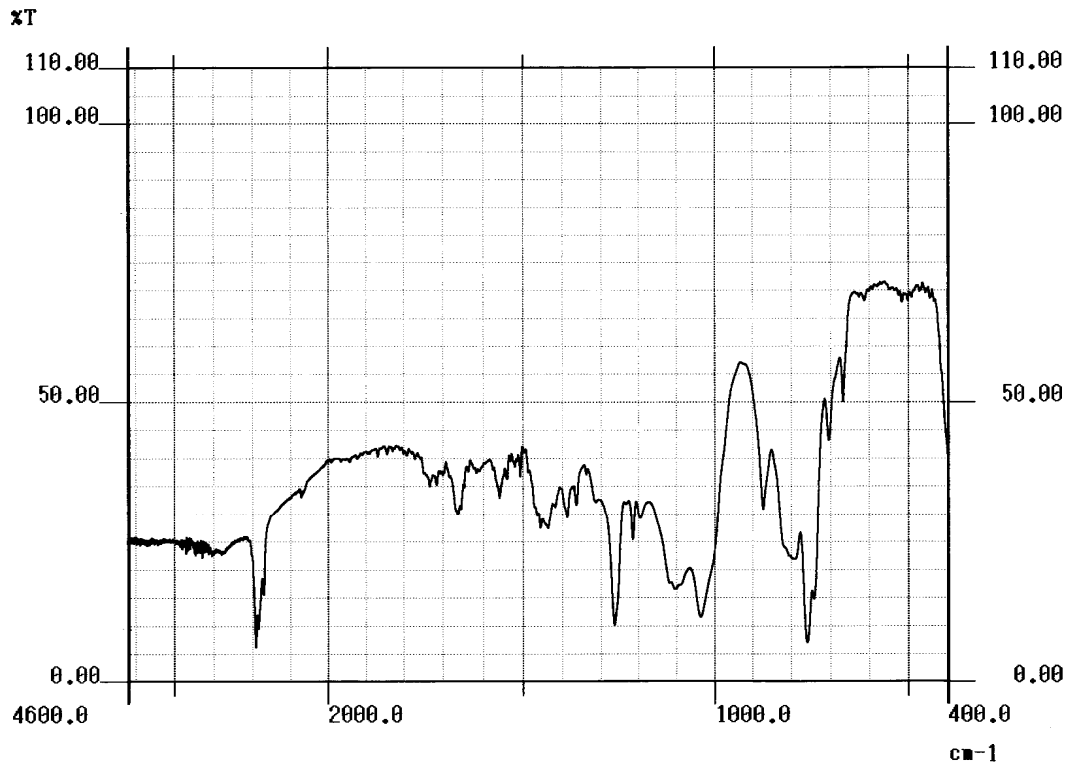
Bileşik (20)'nin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları, $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.71).

Bileşik (20)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.04\text{-}1.51 \text{ ppm}$ arasında multipler gözlenmektedir. Alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ise de $\delta = 2.93\text{-}2.96 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Ayrıca etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler ise $\delta = 4.34\text{-}4.43 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.72).

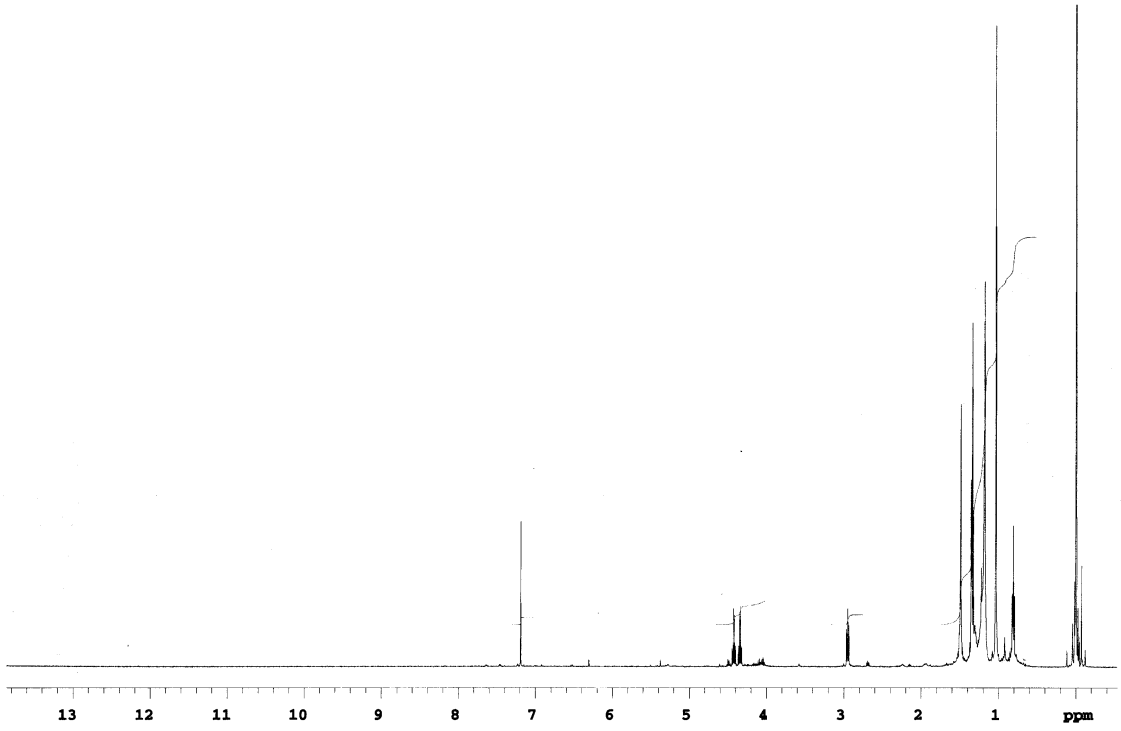
Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.07$ ppm'de ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.82$ ve 14.89 ppm'de gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 -gruplarının karbonları ise $\delta = 21.65$ - 30.86 ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.14$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonları $\delta = 69.53$ ve 69.74 ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 122.77$, 127.56 , 153.82 , 155.03 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.11$ ve 178.29 ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.73).

Kapalı formülü ($\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{S}$) olan bileşik (20)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 412.59$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 413.22$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.74).

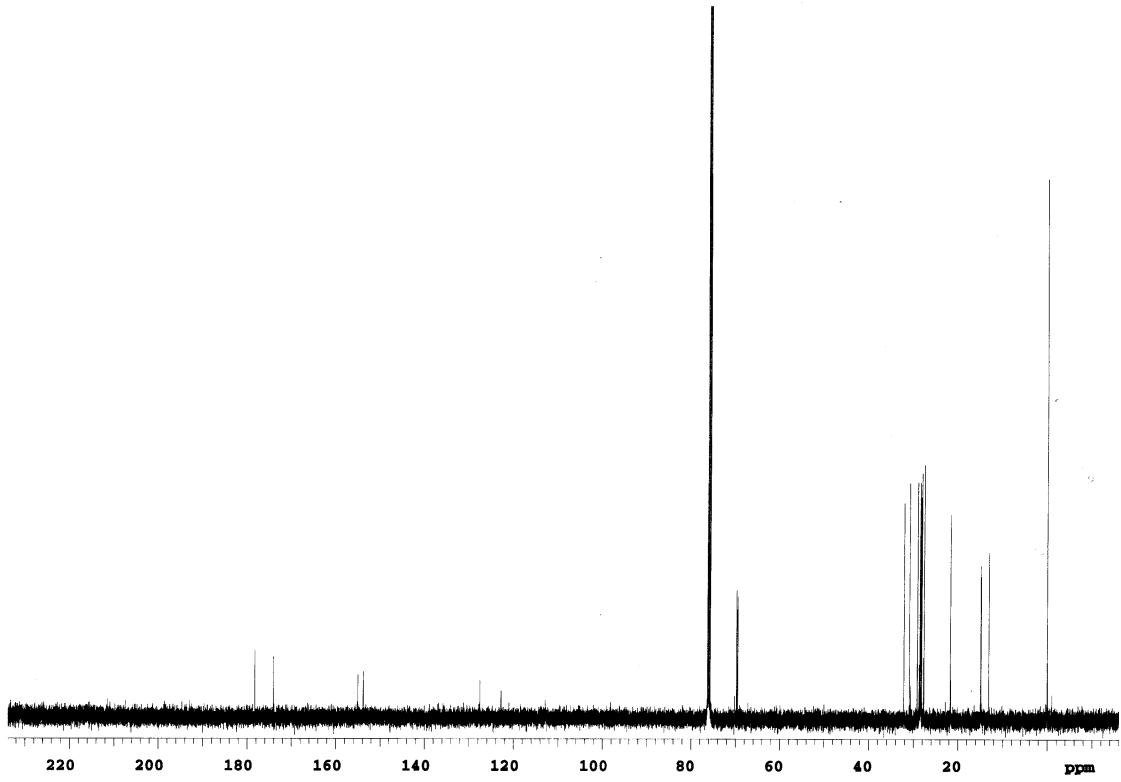
Spektroskopik veriler, bileşik (20)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



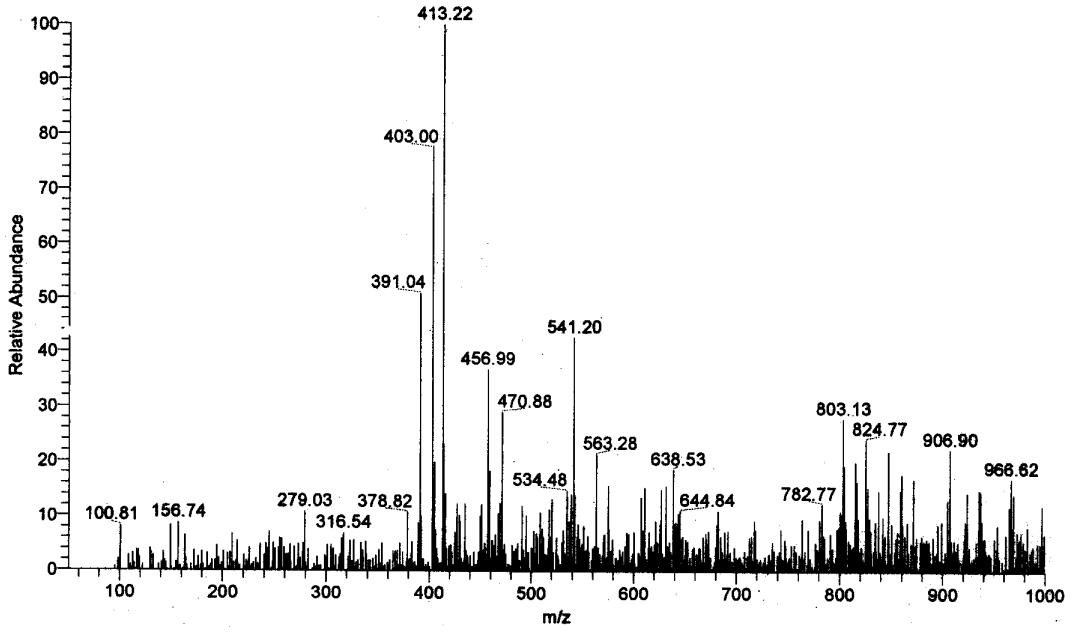
Şekil 3.71. Bileşik (20)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.72. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.73. Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

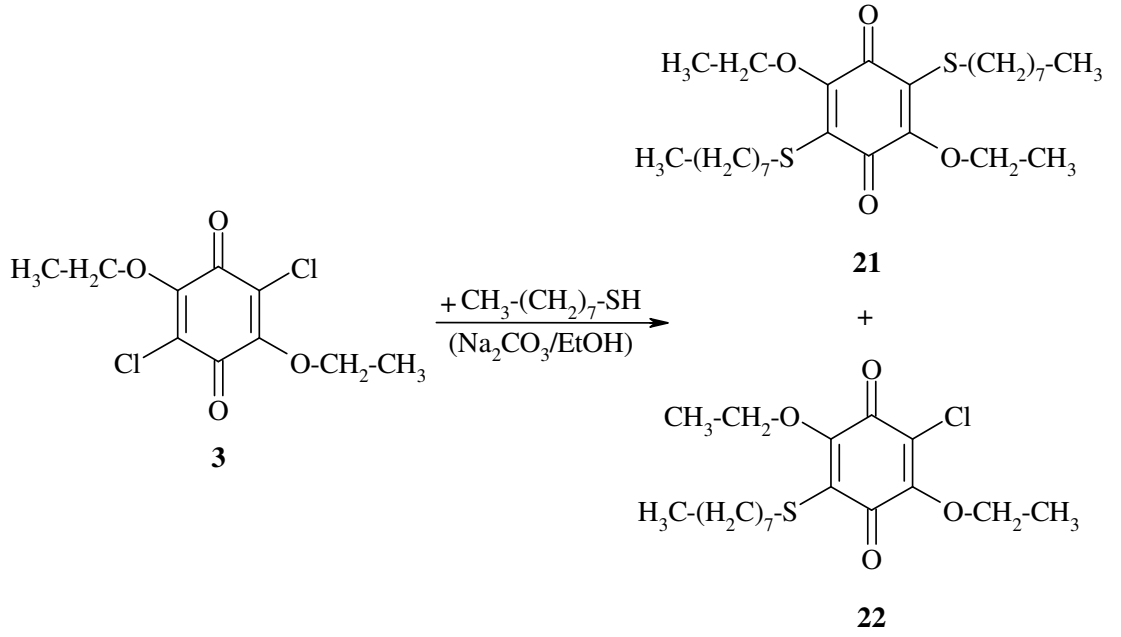


Şekil 3.74. Bileşik (20)'nin Kütle Spektrumu

3.2.15. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Oktiltiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-oktiltiyol ile reaksiyonu, bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-oktiltiyol, (1:1) mol oranlarında alınarak, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında, oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirildi.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Buradan elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Bu fazın evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra, ürünler kolon kromatografisi ile ayrıldı ve iki madde elde edildi. Bu ürünler; kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(oktitiyo)-1,4-benzokinon (21) ve kırmızı renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3-(oktitiyo)-6-kloro-1,4-benzokinon (22) bileşikleridir.



(3.16)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünlerinden olan bileşik (**21**)'in $\lambda = 243 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.75).

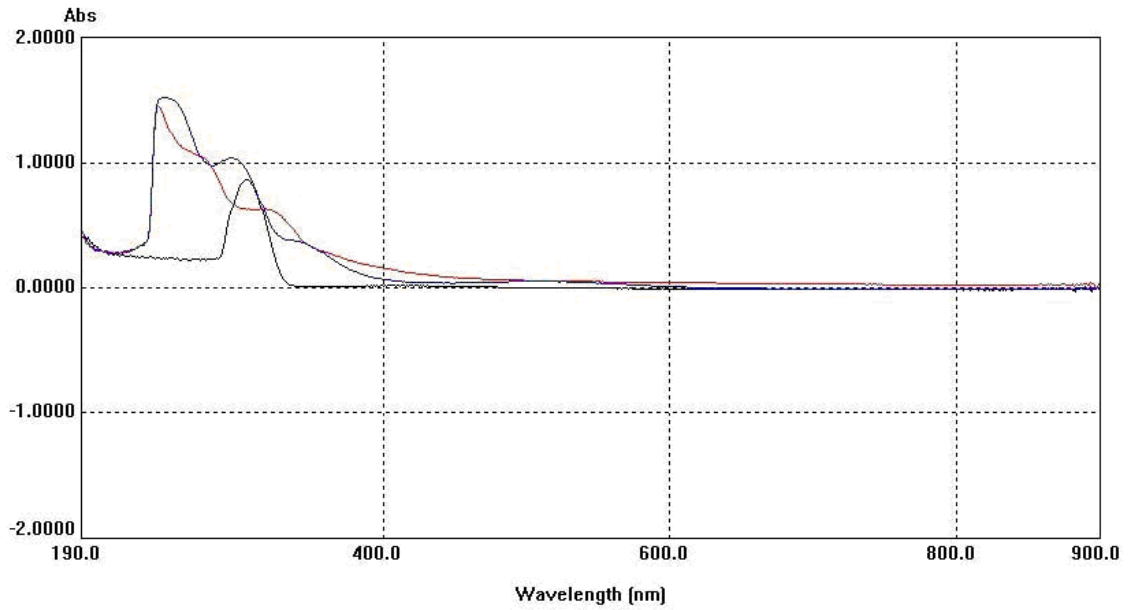
Bileşik (**21**)'in IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2962 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.76).

Bileşik (**21**)'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.17\text{-}1.51 \text{ ppm}$ arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.72\text{-}2.96 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.03\text{-}4.30 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.77).

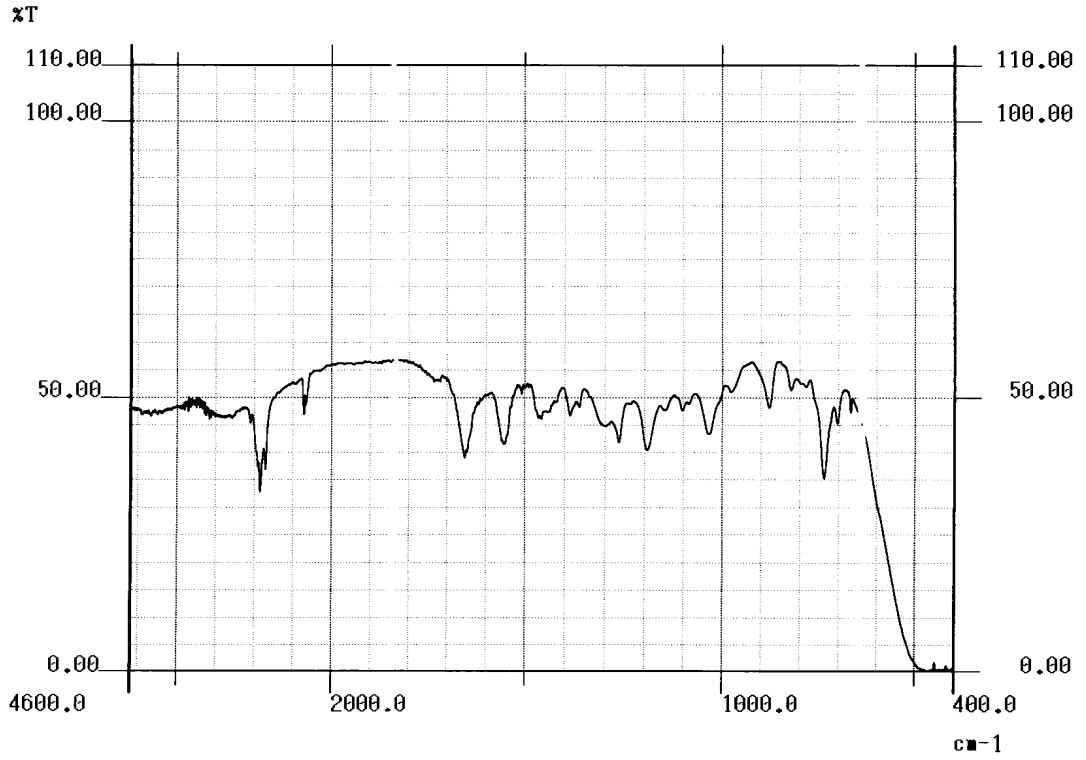
Bileşik **(21)**'in ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.04$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.81$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 21.60$ - 30.92 ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 34.35$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonları $\delta = 68.26$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 127.59$, 142.64 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 178.10$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.78).

Kapalı formülü ($\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{S}_2$) olan bileşik **(21)**'in teorik molekül ağırlığı $M = 484.76$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 485.72$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.79).

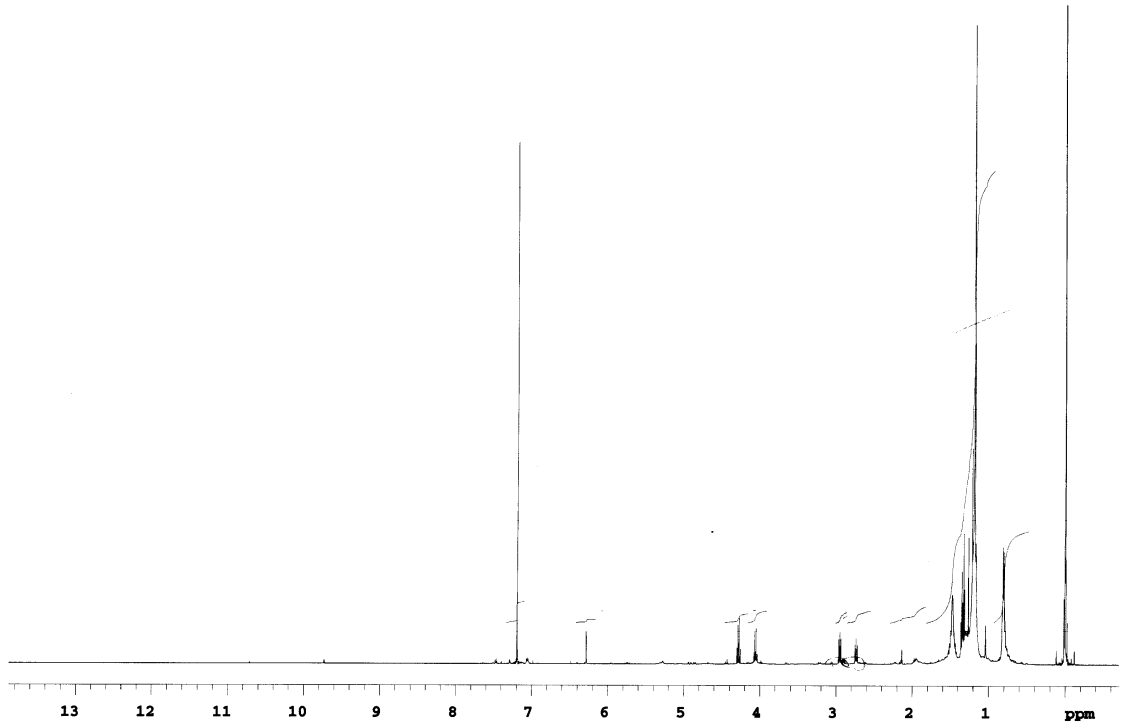
Spektroskopik veriler, bileşik **(21)**'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



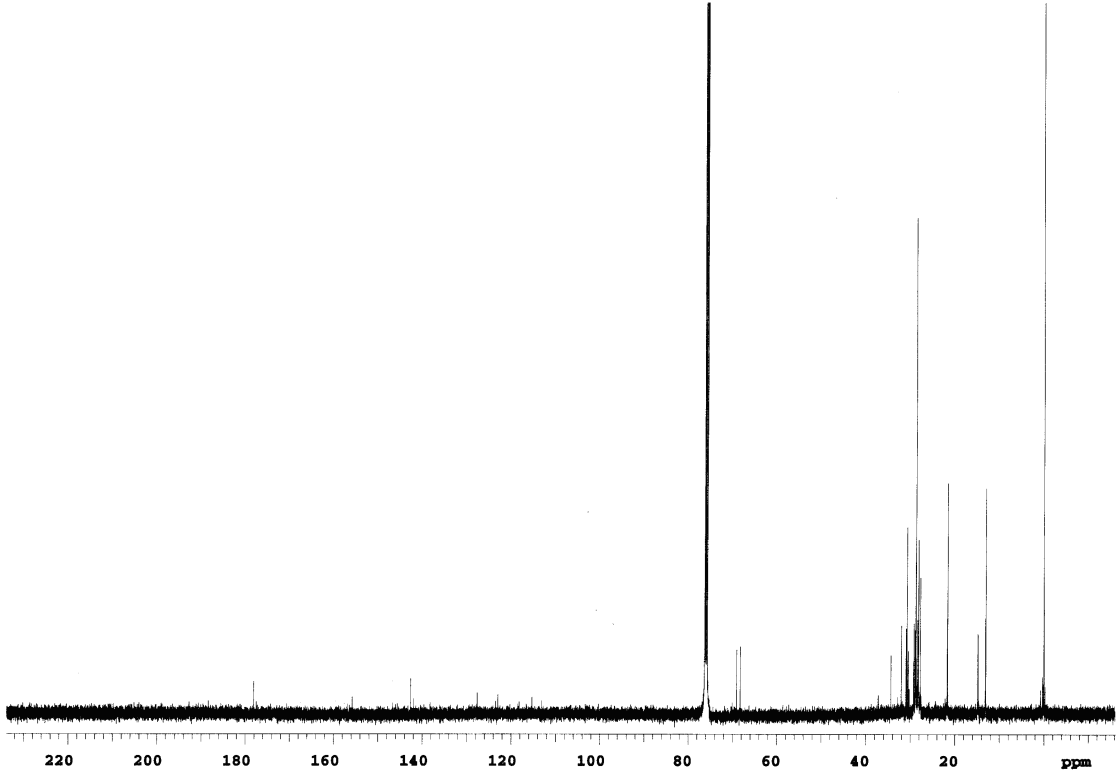
Şekil 3.75. Bileşik (3), (21) ve (22)'nin UV Spektrumu



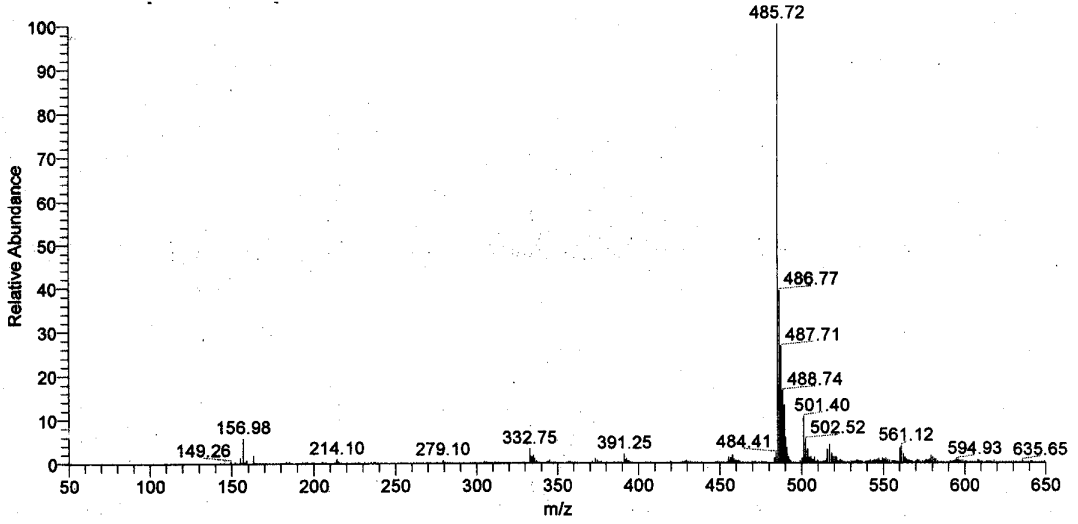
Şekil 3.76. Bileşik (21)'in IR Spektrumu



Şekil 3.77. Bileşik (21)'in ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.78. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.79. Bileşik (21)'in Kütle Spektrumu

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**22**)'nin $\lambda_1 = 248$ ve $\lambda_2 = 295$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.75).

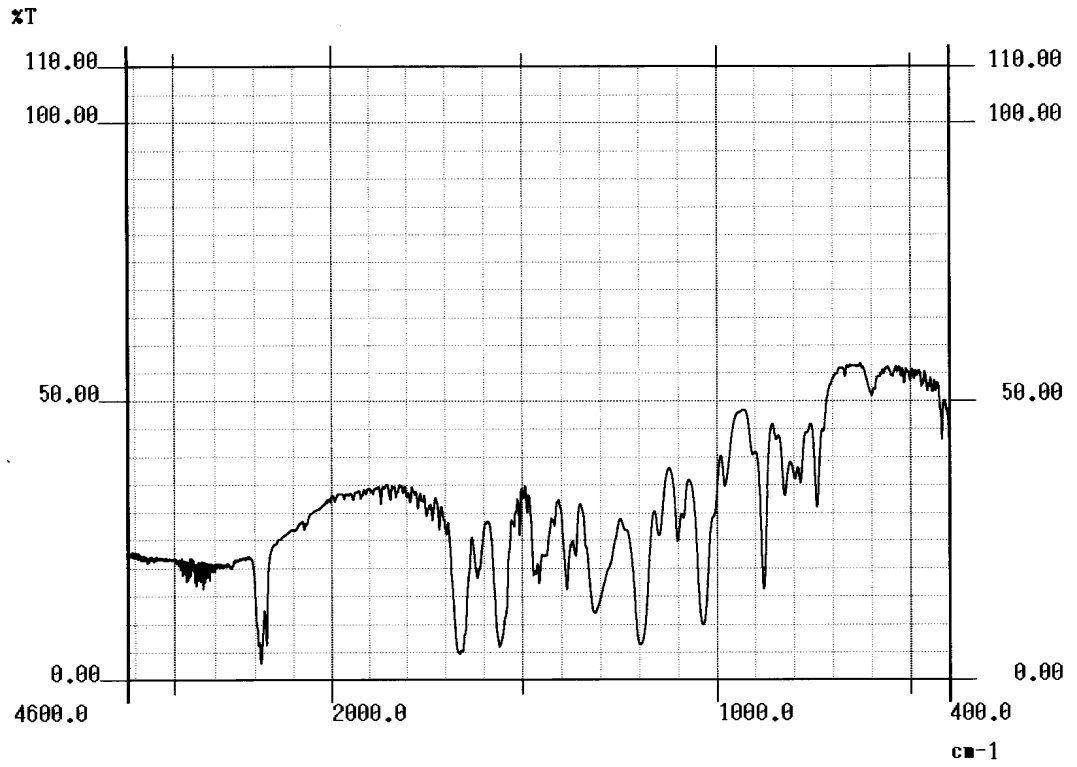
Bileşik (22)'nin IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1635, 1662 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.80).

Bileşik (22)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.81 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.17\text{-}1.52 \text{ ppm}$ arasında multipler gözlenmektedir. Alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ise de $\delta = 2.93\text{-}2.96 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Ayrıca etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler ise $\delta = 4.32\text{-}4.44 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.81).

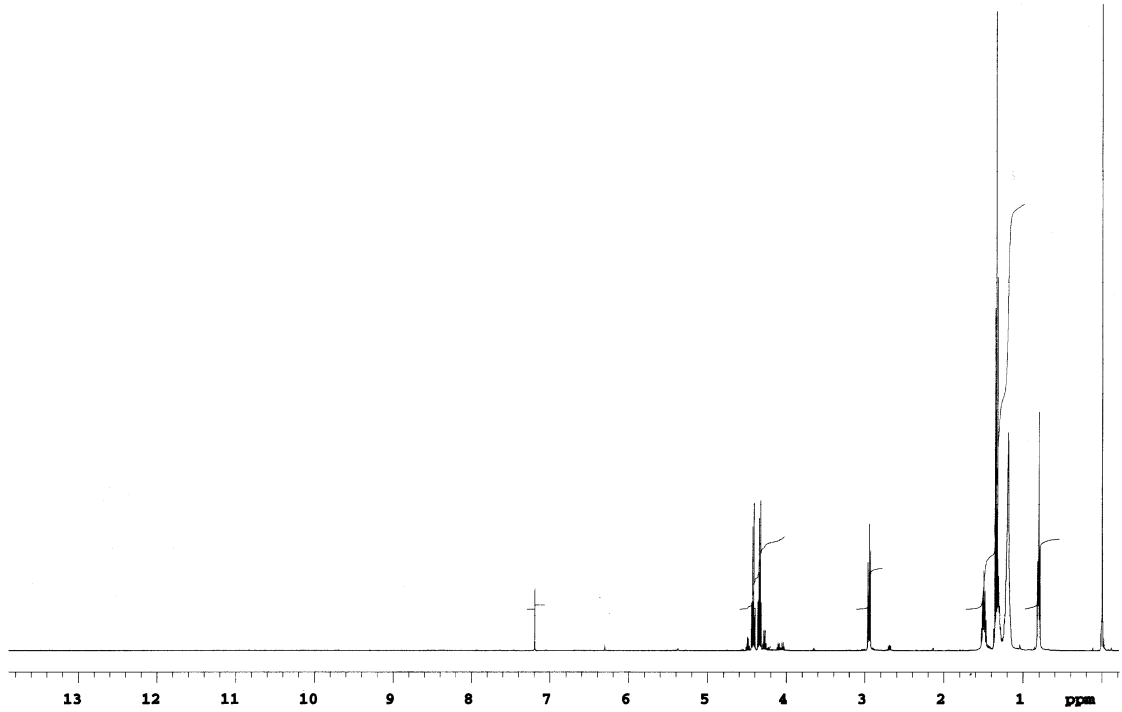
Bileşik (22)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.03 \text{ ppm}$ 'de ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbon $\delta = 14.82$ ve 14.89 ppm 'de gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 -gruplarının karbonları ise $\delta = 21.60\text{-}30.75 \text{ ppm}$ arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 32.14 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.53, 69.74 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 122.79, 127.56, 153.82, 155.04 \text{ ppm}$ 'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.10$ ve 178.28 ppm 'de gözlenmektedir (Şekil 3.82).

Kapalı formülü ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{ClO}_4\text{S}$) olan Bileşik (22)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 374.93 \text{ g/mol}$ 'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 375.13$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.83).

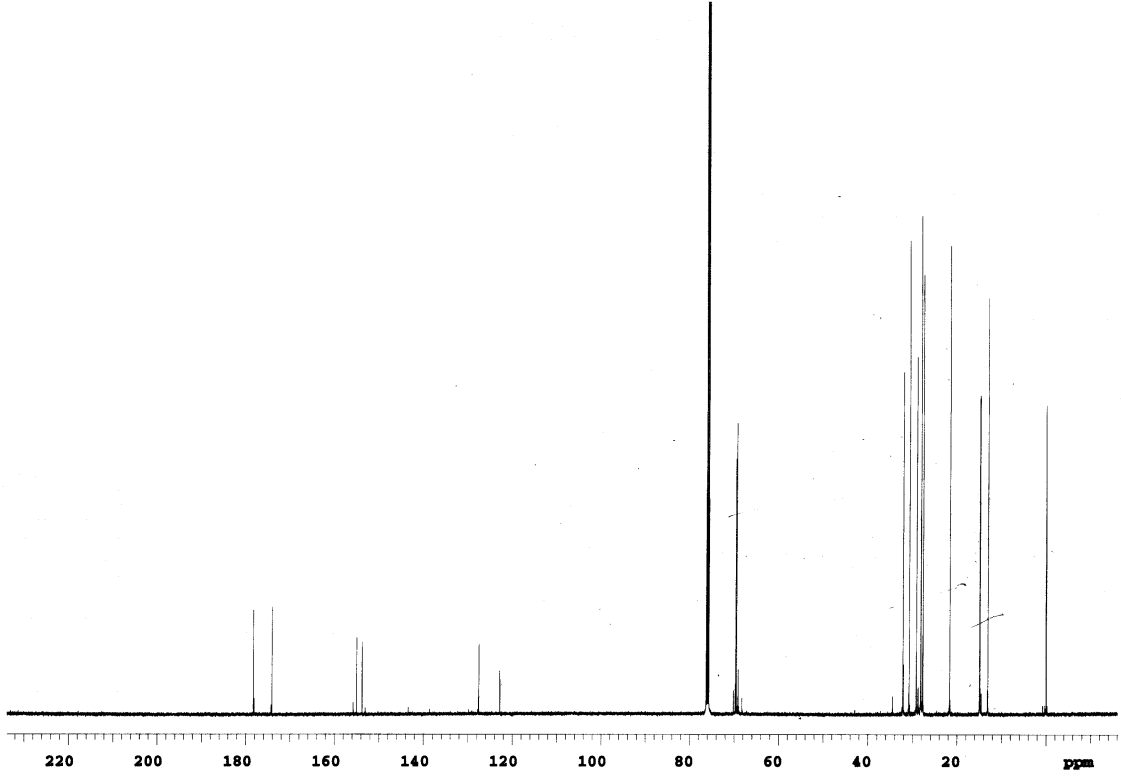
Spektroskopik veriler, bileşik (22)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



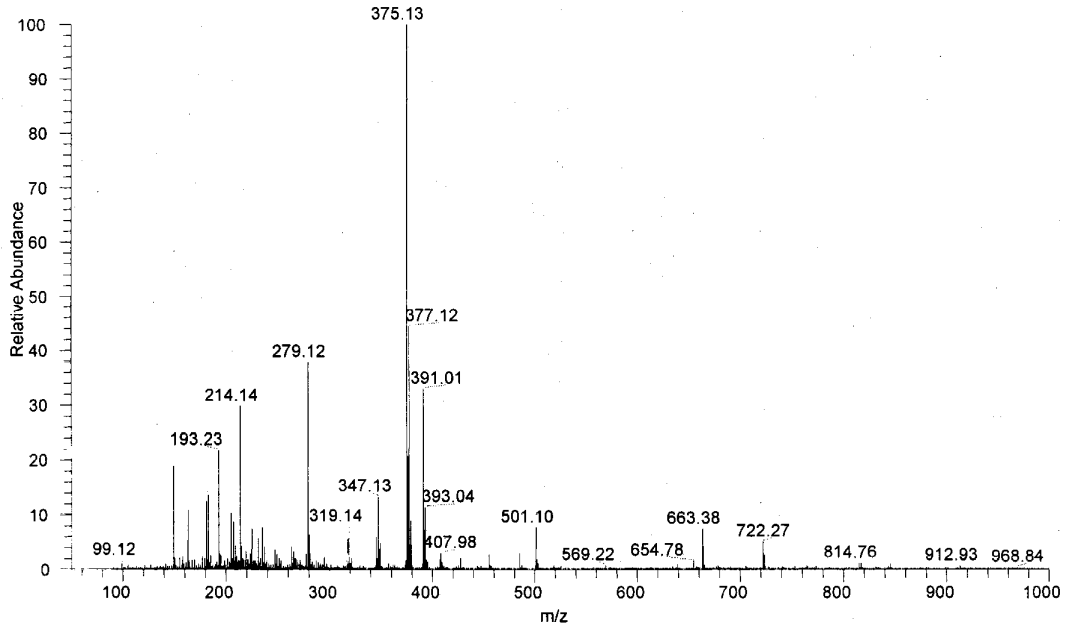
Şekil 3.80. Bileşik (22)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.81. Bileşik (22)'nin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.82. Bileşik (22)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



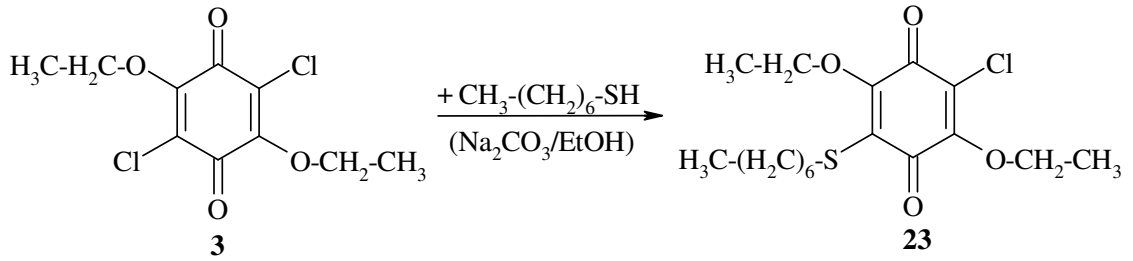
Şekil 3.83. Bileşik (22)'nin Kütle Spektrumu

3.2.16. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Heptiltiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-heptiltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-

heptiltiyol (1:1) mol oranlarında alınarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edilerek, reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3-(heptiltiyolo)-6-kloro-1,4-benzokinon (**23**) bileşiğidir.



(3.17)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**23**)'ün $\lambda_1 = 244$ ve $\lambda_2 = 301$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.84).

Bileşik (**23**)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2989$ cm^{-1} 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1568$ cm^{-1} 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1671$ cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 3.85).

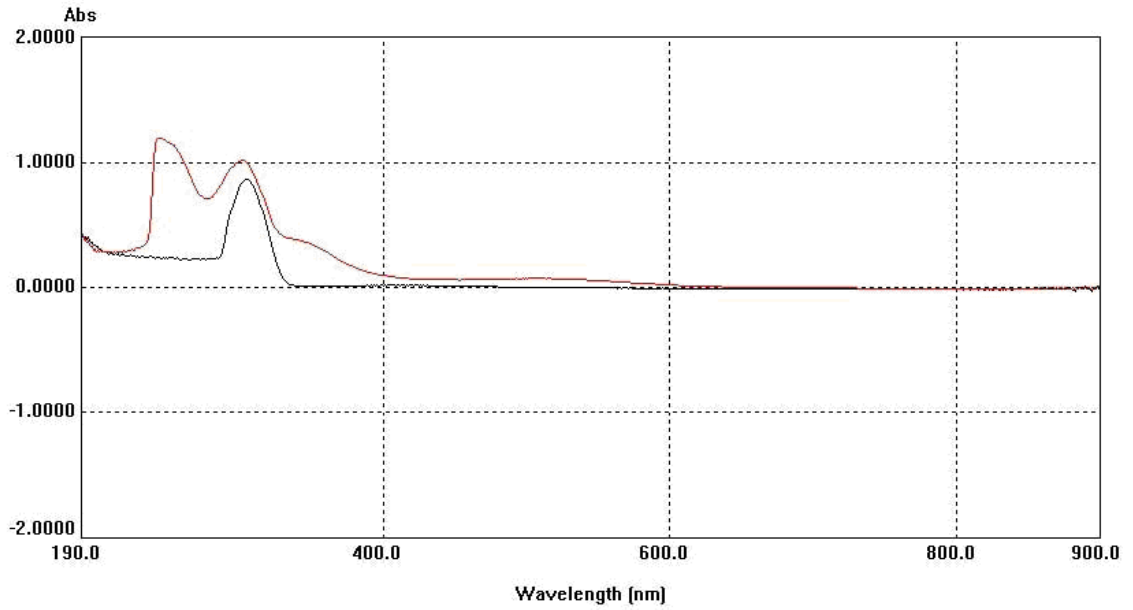
Bileşik (**23**)'ün $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.79\text{-}0.82$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.17\text{-}1.51$ ppm arasında multipler gözlenmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.93\text{-}2.97$ ppm'de triplet

olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.33-4.43$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.86).

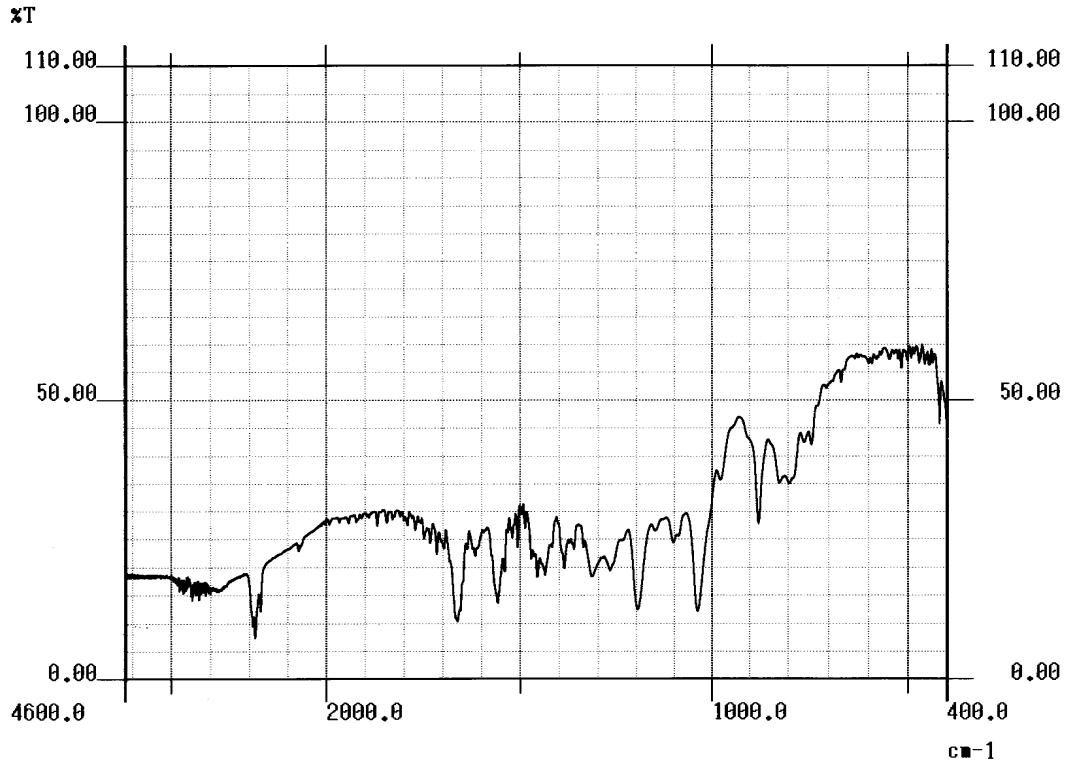
Bileşik (**23**)'ün ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait karbonlar $\delta = 13.00$ ve etoksi grubunda bulunan CH₃- grubuna ait karbonlar $\delta = 14.82, 14.89$ ppm'de, alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarının karbonları ise $\delta = 21.55-30.65$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu da $\delta = 32.14$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu $\delta = 69.53$ ppm, 69.73 ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 122.79, 127.57, 153.82, 155.04$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.11, 178.29$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.87).

Kapalı formülü (C₁₇H₂₅ClO₄S) olan Bileşik (**23**)'ün teorik molekül ağırlığı M = 360.90 g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki M/z = 360.17'de gözlenmektedir (Şekil 3.88).

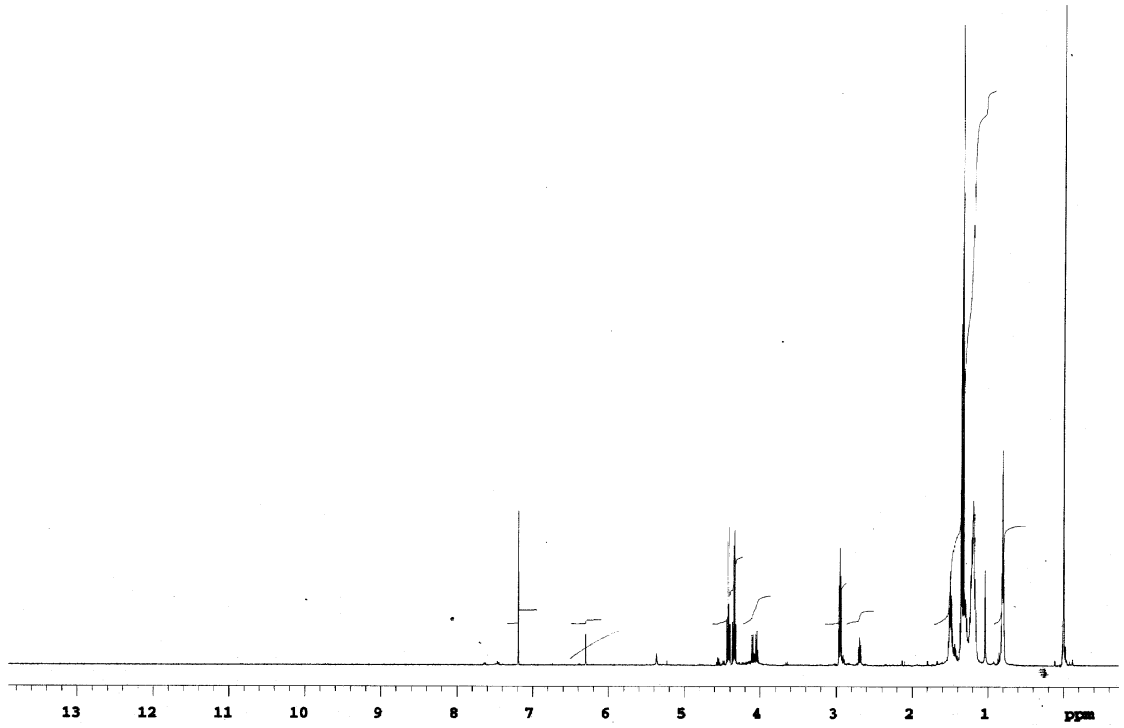
Spektroskopik veriler, bileşik (**23**)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



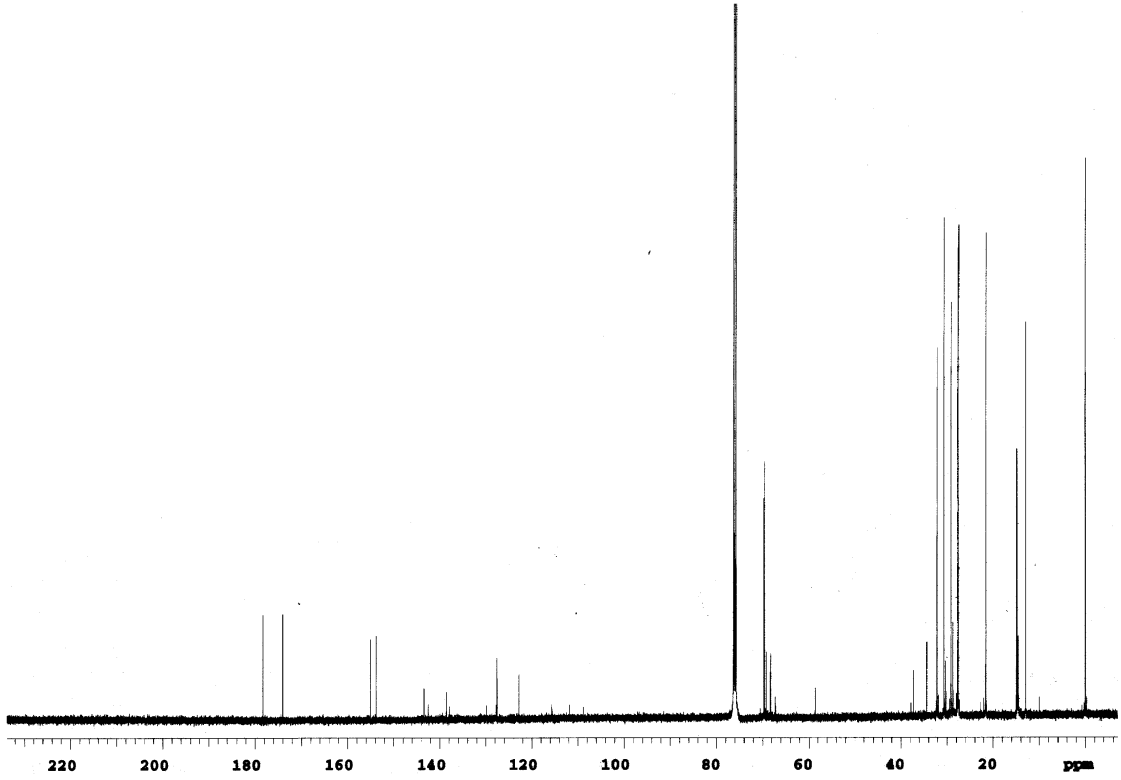
Şekil 3.84. Bileşik (3) ve (**23**)'ün UV Spektrumu



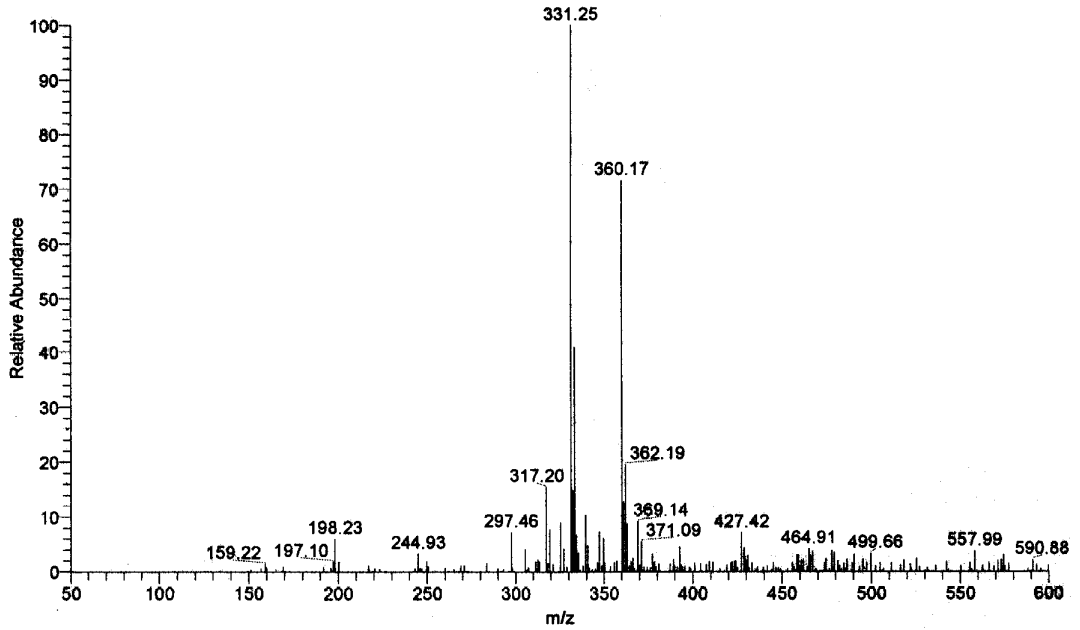
Şekil 3.85. Bileşik (23)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.86. Bileşik (23)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.87. Bileşik (23)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



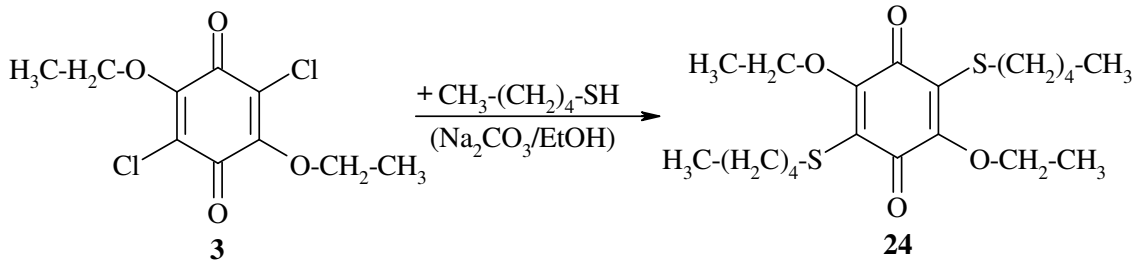
Şekil 3.88. Bileşik (23)'ün Kütle Spektrumu

3.2.17. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Pentiltiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-pentiltiyol ile reaksiyonu, bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-

pentiltiyol, (1:1) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında, oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen karışım kloroform ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (**24**) bileşiğidir.



(3.18)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 305$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**24**)'ün $\lambda_1 = 244$ ve $\lambda_2 = 302$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.89).

Bileşik (**24**)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2986$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1564$ cm⁻¹'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1635, 1671$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.90).

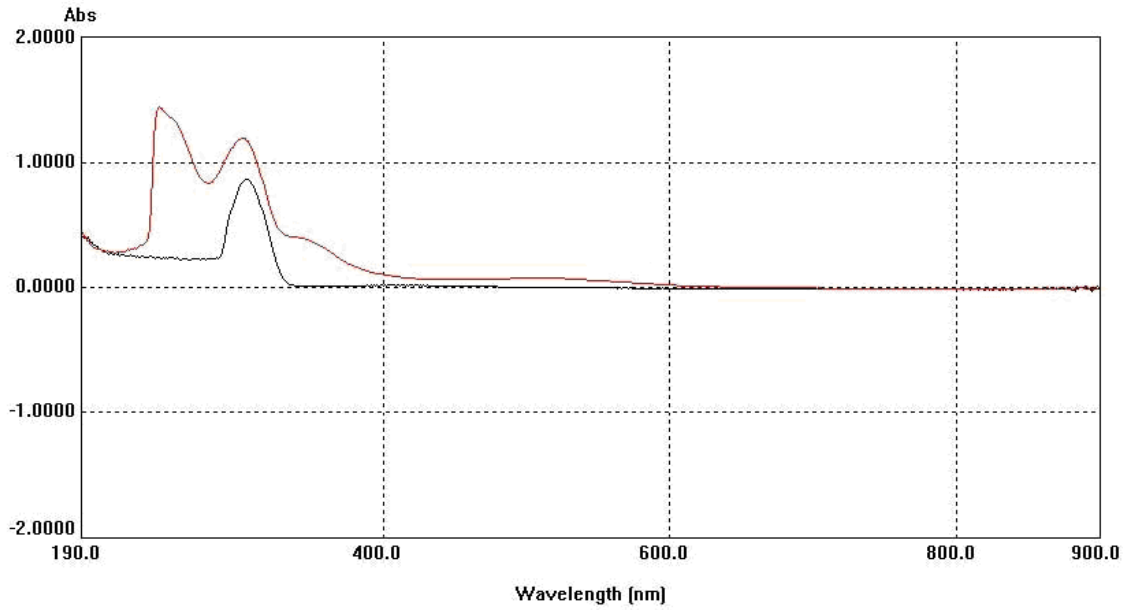
Bileşik (**24**)'ün ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.80-0.83$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH₃- hidrojenleri $\delta = 1.33-1.52$ ppm arasında multipllet görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH₂- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.94-2.97$ ppm'de triplet

olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.32-4.44$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.91).

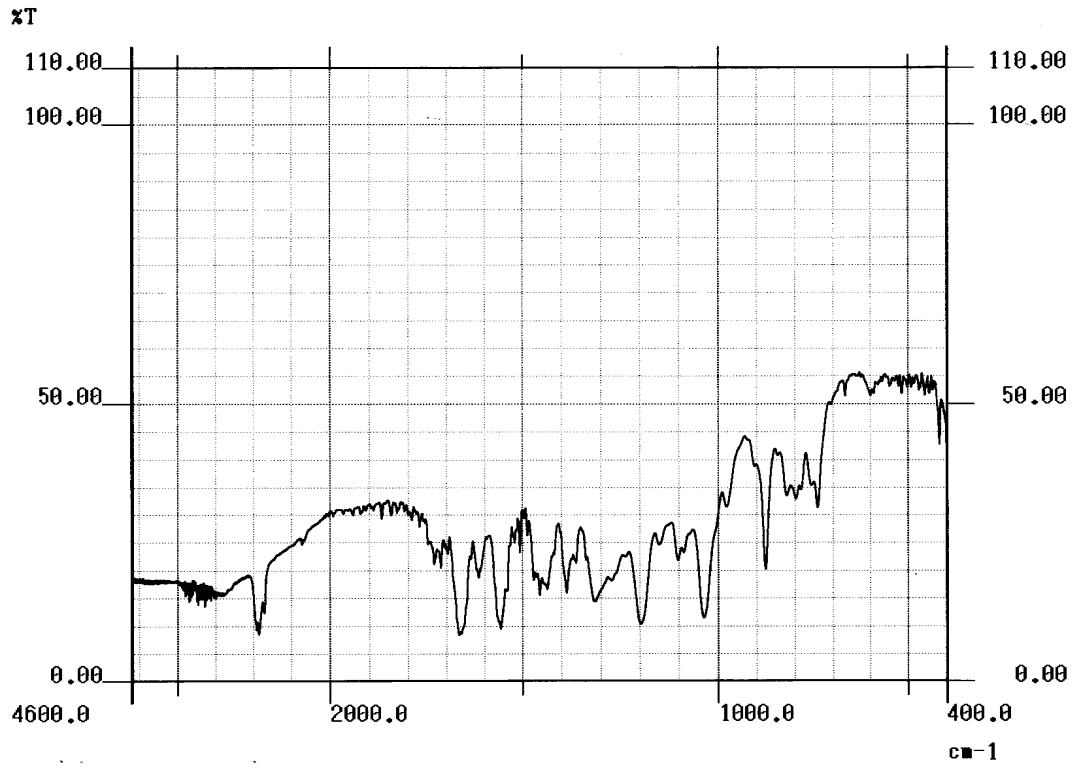
Bileşik (24)'ün ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.88$ ve etoksi grubunda bulunan CH₃- grubuna ait karbonlar $\delta = 14.89$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarının karbonları ise $\delta = 21.18-29.78$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu da $\delta = 32.11$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubunun karbonu $\delta = 69.53$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 127.54-153.81$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 178.29$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.92).

Kapalı formülü (C₂₀H₃₂O₄S₂) olan Bileşik (24)'ün teorik molekül ağırlığı M = 400.60 g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki M/z = 400.88'de gözlenmektedir (Şekil 3.93).

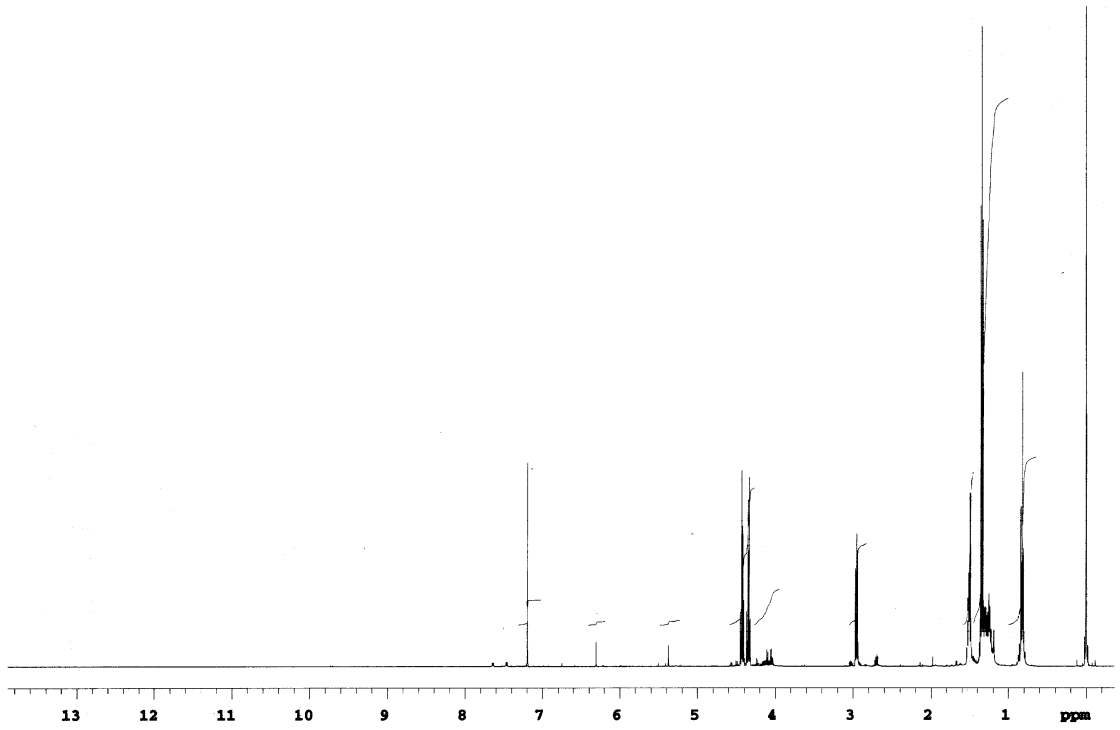
Spektroskopik veriler, bileşik (24)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



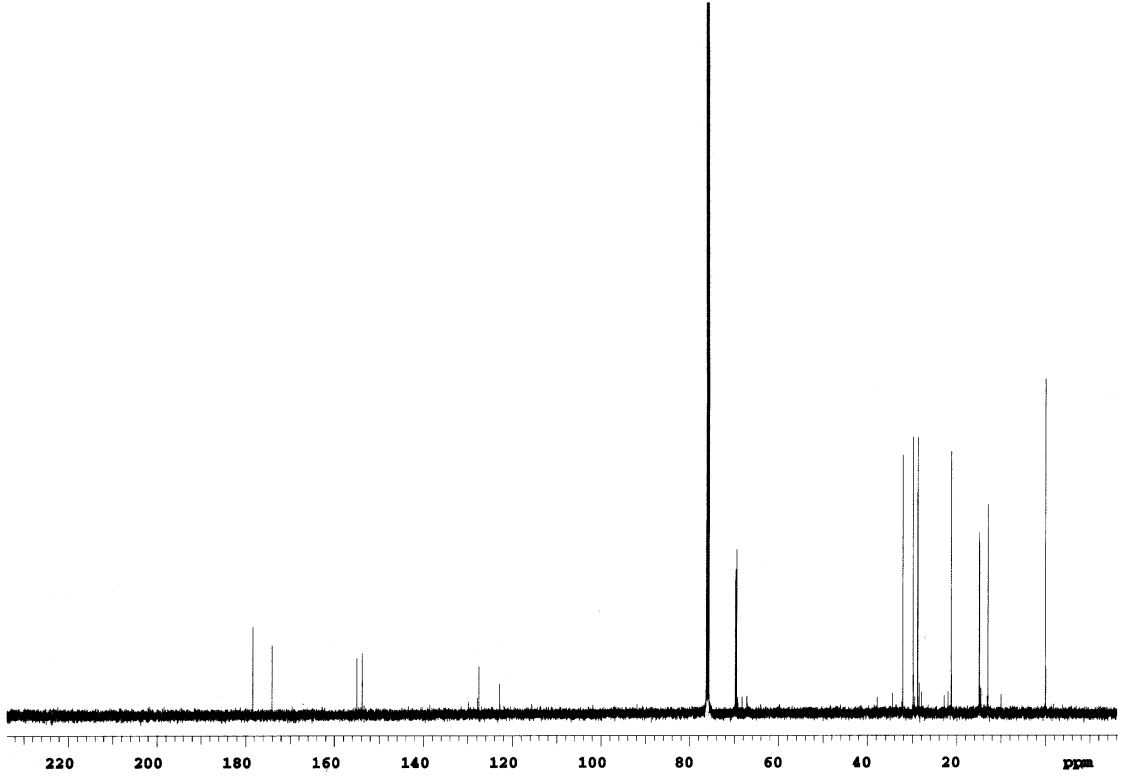
Şekil 3.89. Bileşik (3) ve (24)'ün UV Spektrumu



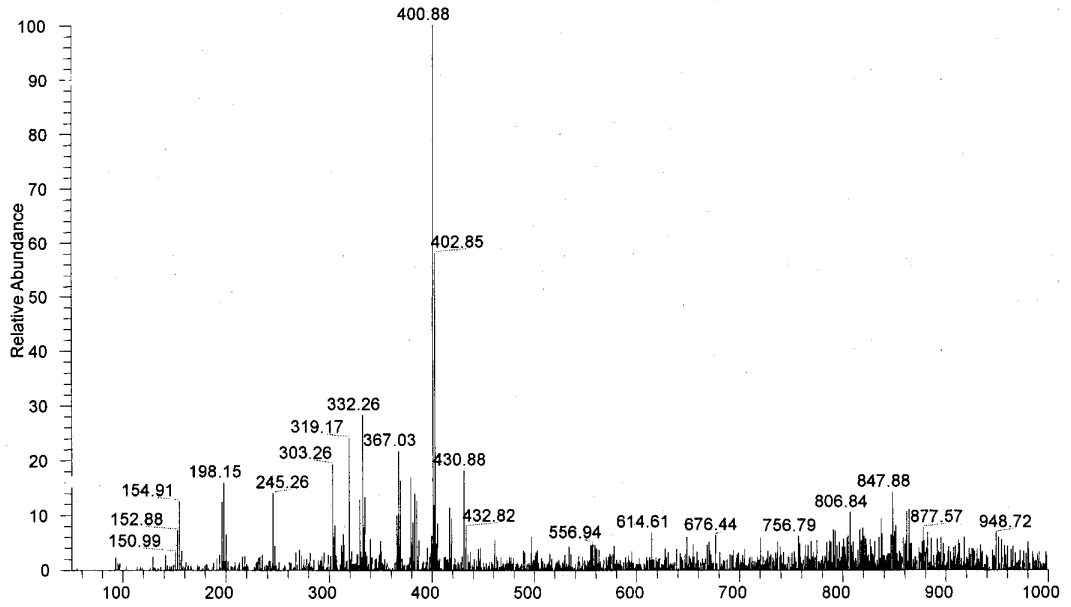
Şekil 3.90. Bileşik (24)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.91. Bileşik (24)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.92. Bileşik (24)'ün ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃)



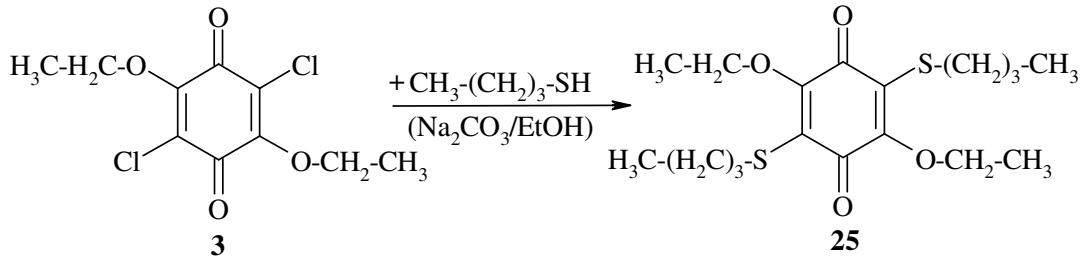
Şekil 3.93. Bileşik (24)'ün Kütle Spektrumu

3.2.18. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Butiltiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-bütiltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-

bütilyol, (1:1) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında karıştırıldı.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlanmasından sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Buradan elde edilen organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl₂ ile kurutulup süzülde. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı-kahverengi renkli, yağ halindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6 di(bütilyo)-1,4-benzokinon (**25**) bileşğidir.



(3.19)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 305$ nm'de maksimum soğurma veririrken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**25**)'in $\lambda = 246$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.94).

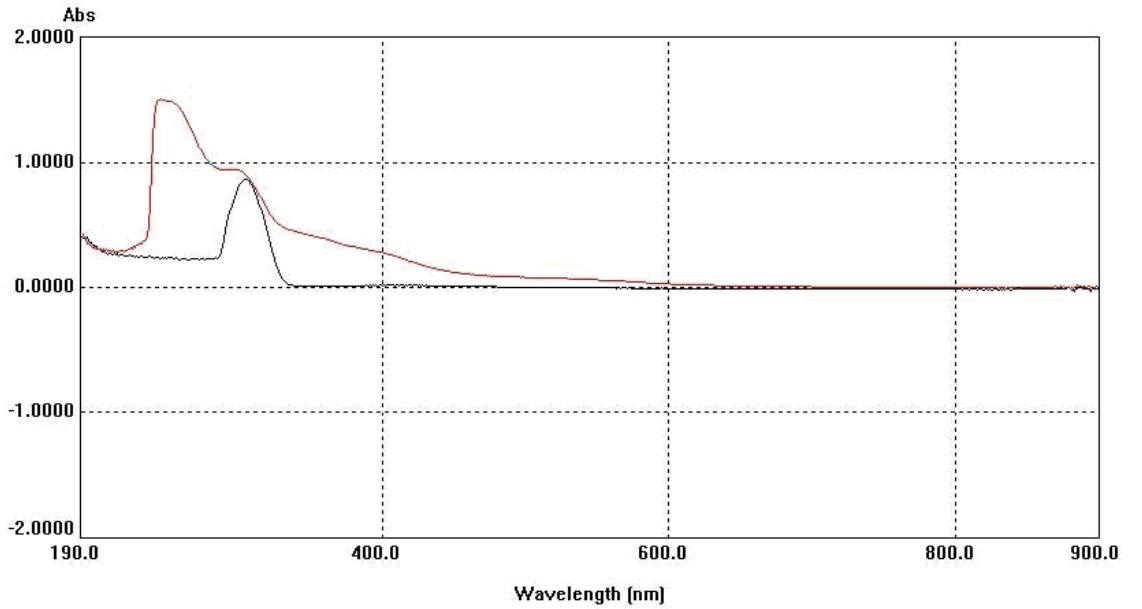
Bileşik (**25**)'in IR spektrumunda (film) yapıda bulunan alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560$ cm⁻¹'de ve karbonil (C=O) grupları bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.95).

Bileşik (**25**)'in ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH₃- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.81$ - 0.87 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH₂- gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH₃- hidrojenleri $\delta = 1.33$ - 1.53 ppm arasında multipler görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH₂- gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.95$ - 2.99 ppm'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH₂- grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.27$ - 4.46 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.96).

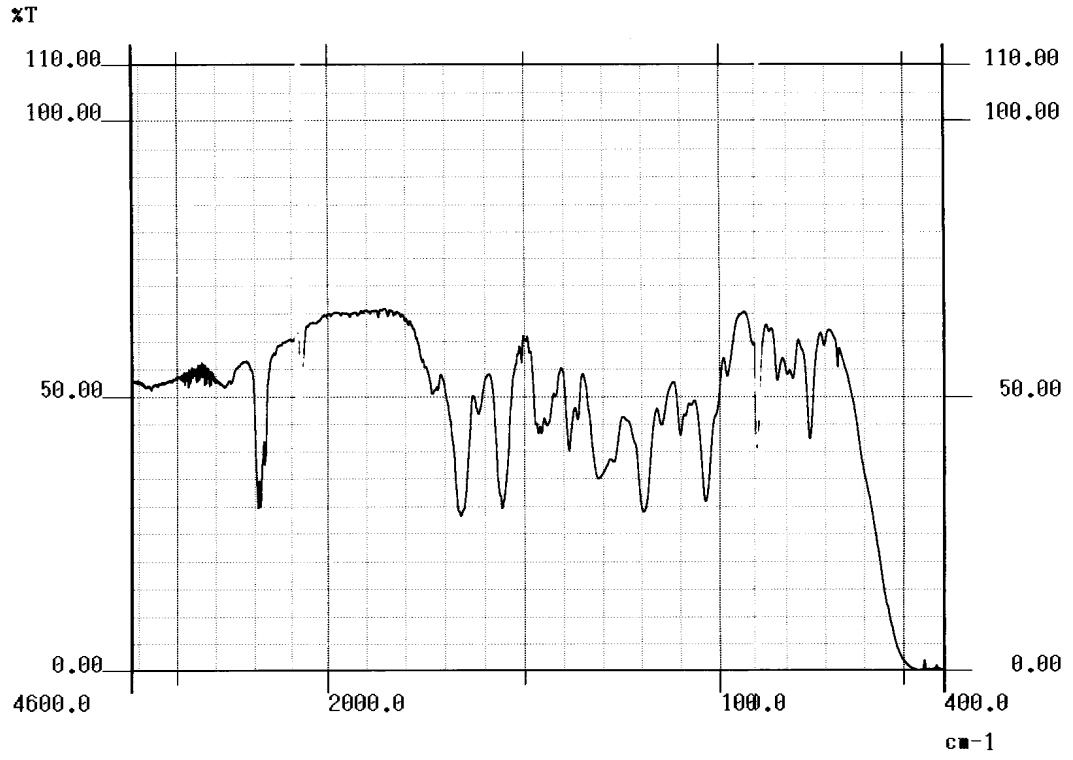
Bileşik (25)'in ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.58$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.80$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 20.78$ - 31.18 ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 31.69$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.10$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 127.56$, 155.79 ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 178.11$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.97).

Kapalı formülü ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (25)'in teorik molekül ağırlığı $M = 372.55$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 373.74$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.98).

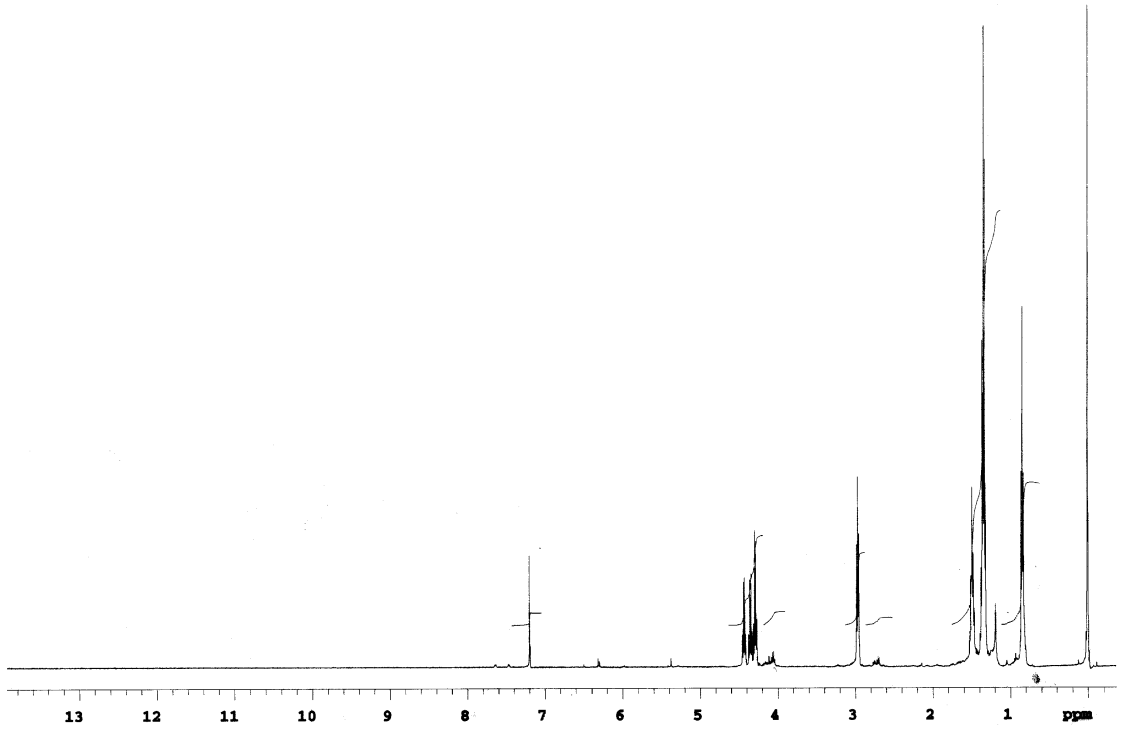
Spektroskopik veriler, bileşik (25)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



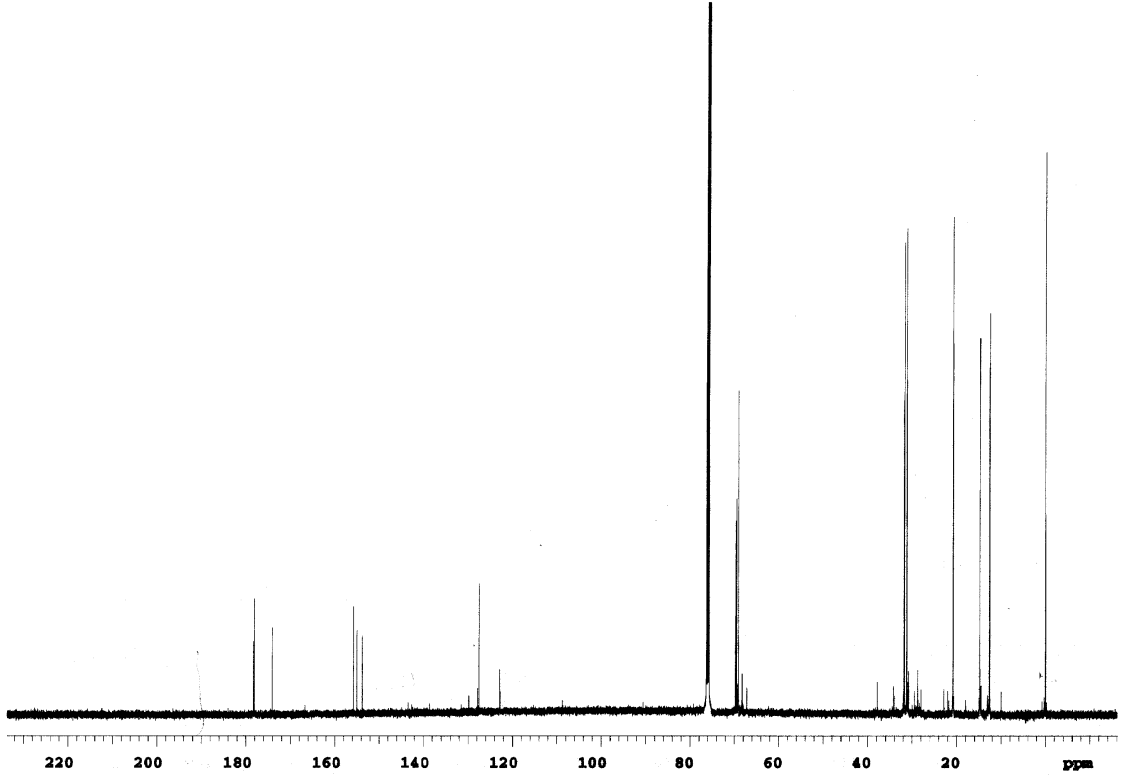
Şekil 3.94. Bileşik (3) ve (25)'in UV Spektrumu



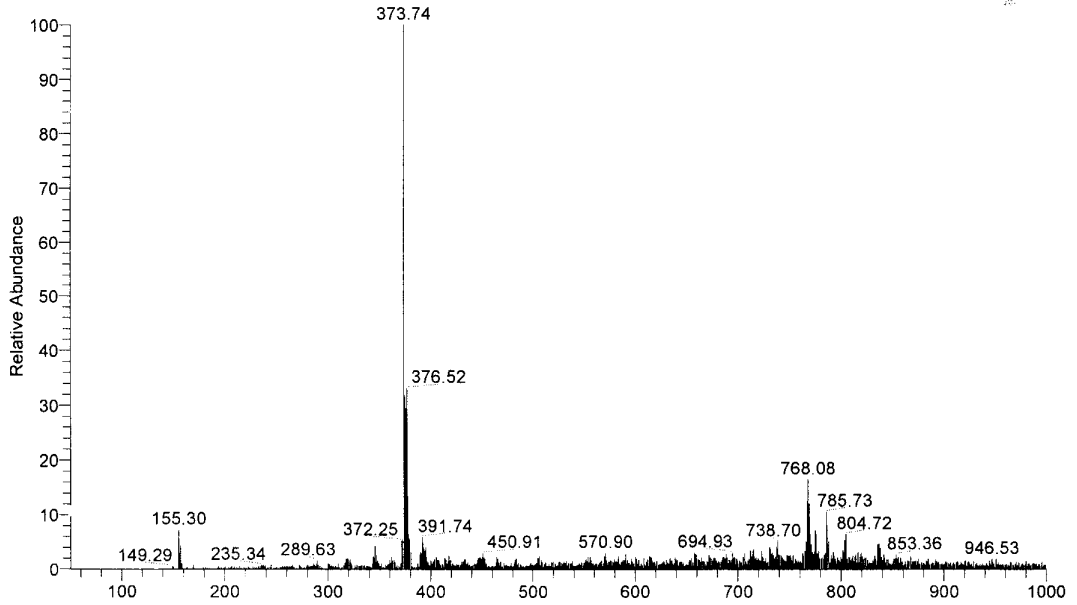
Şekil 3.95. Bileşik (25)'in IR Spektrumu



Şekil 3.96. Bileşik (25)'in ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.97. Bileşik (25)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



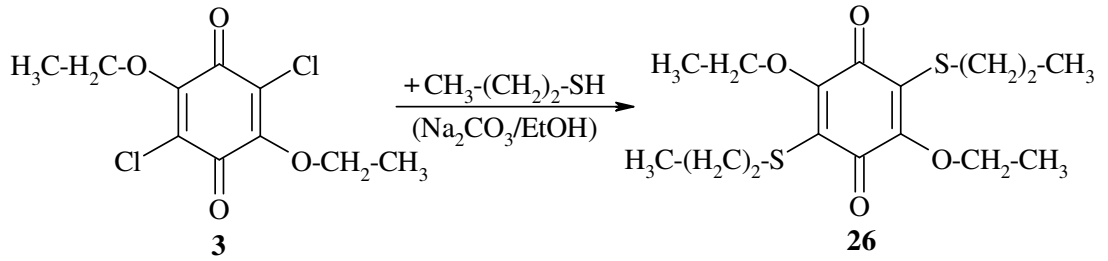
Şekil 3.98. Bileşik (25)'in Kütle Spektrumu

3.2.19. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-Propiltiyol ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-propiltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3) bileşiği ve n-

propiltiyol (1:1) mol oranlarında alınarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile kontrol edilerek, reaksiyon tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan ele geçen organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Buradan elde edilen organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(propiltiyol)-1,4-benzokinon (**26**) bileşiğidir.



(3.20)

Başlangıç maddesi 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 305 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**26**)'nın $\lambda = 244 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.99).

Bileşik (**26**)'nın IR spektrumunda (film) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2985 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.100).

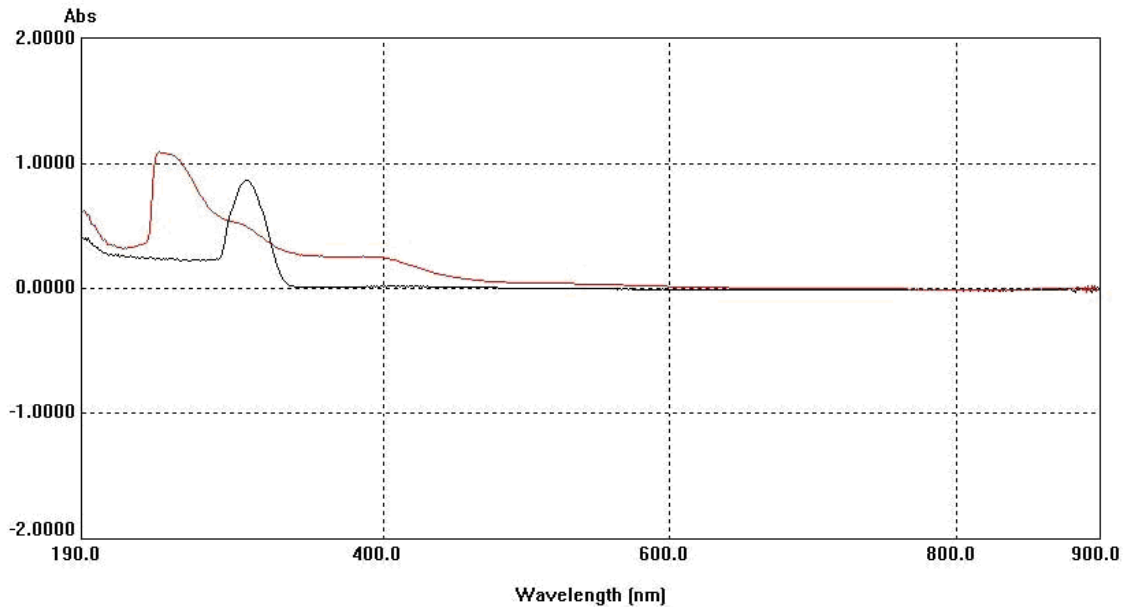
Bileşik (**26**)'nın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 -gruplarına ait hidrojenler $\delta = 0.91\text{-}0.94 \text{ ppm}$ arasında triplet olarak gözlenmektedir. Alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarına ait hidrojenler ve etoksi grubundaki CH_3 -hidrojenleri $\delta = 1.32\text{-}1.57 \text{ ppm}$ 'de multipl olarak görülmektedir. Ayrıca, alkil zincirlerinde bulunan ve S atomlarına komşu CH_2 - gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.92\text{-}2.95 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak, etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 -

grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.26-4.31$ ppm'de dörde yarılmış olarak gözlenmektedir (Şekil 3.101).

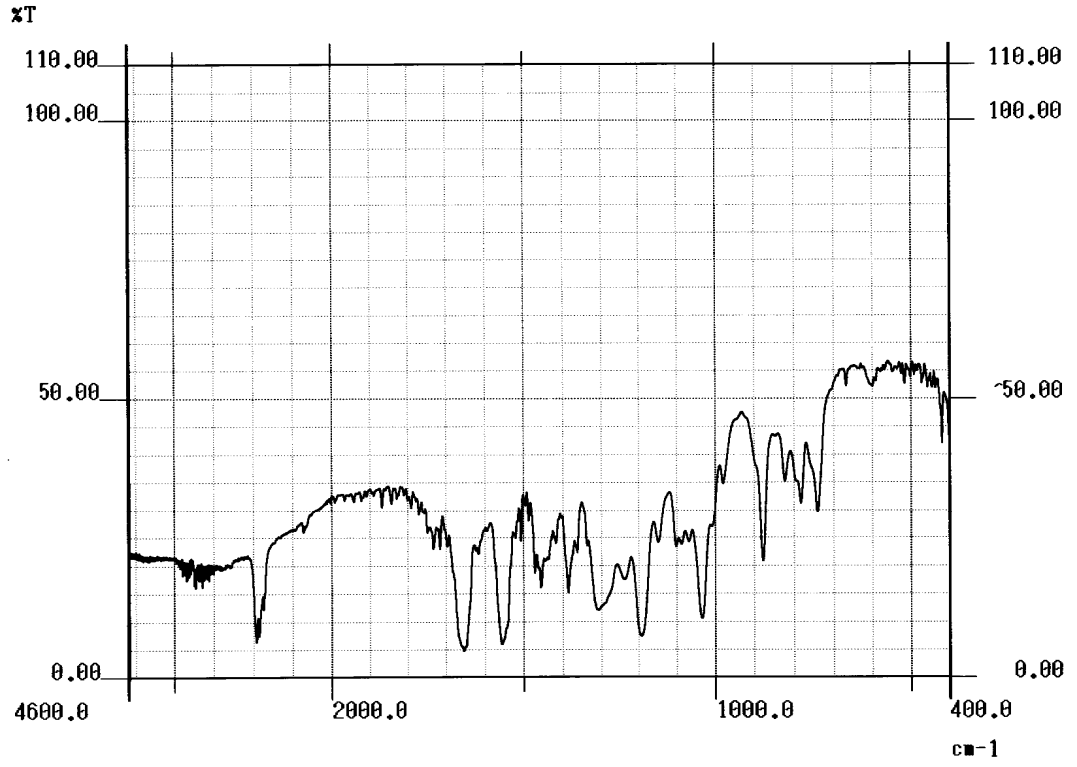
Bileşik (26)'nın ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirlerinin uçlarındaki CH_3 - gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.24$ ve etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.81$ ppm'de , alkil zincirlerindeki CH_2 - gruplarının karbonları ise $\delta = 22.52$ ppm arasında gözlenmektedir. Alkil zincirinde bulunan ve S atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu da $\delta = 33.95$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.13$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 127.45, 155.86$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 178.12$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.102).

Kapalı formülü ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$) olan bileşik (26)'nın teorik molekül ağırlığı $M = 344.49$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 345.24$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.103).

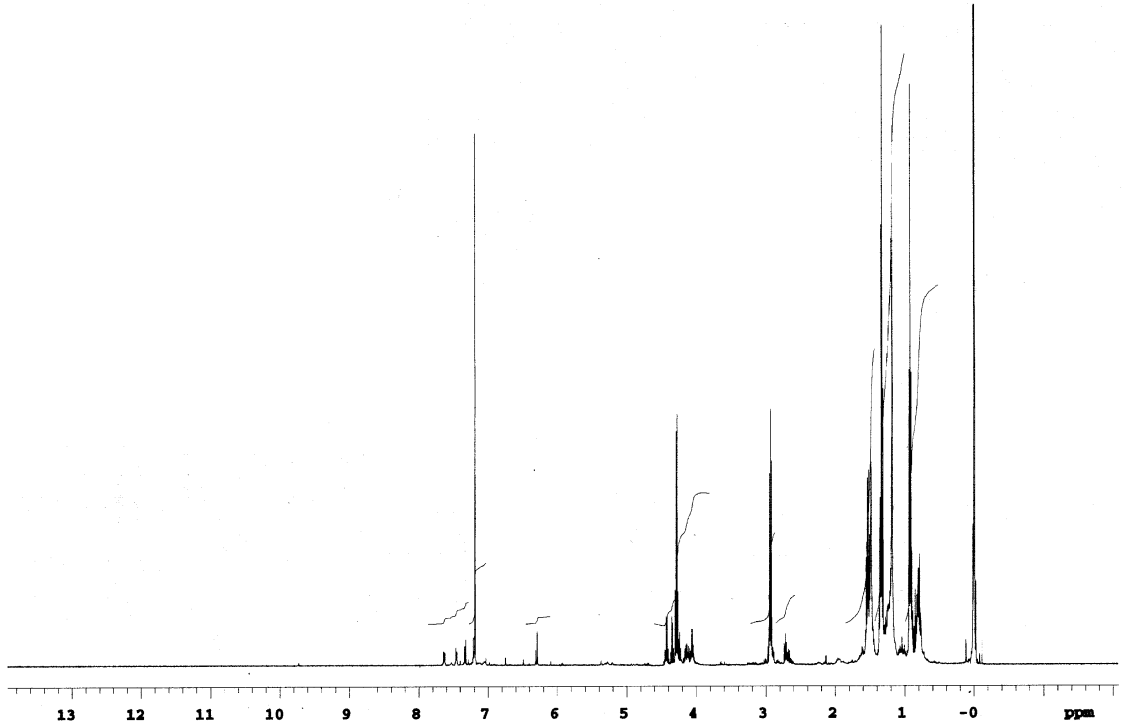
Spektroskopik veriler, bileşik (26)'nın yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



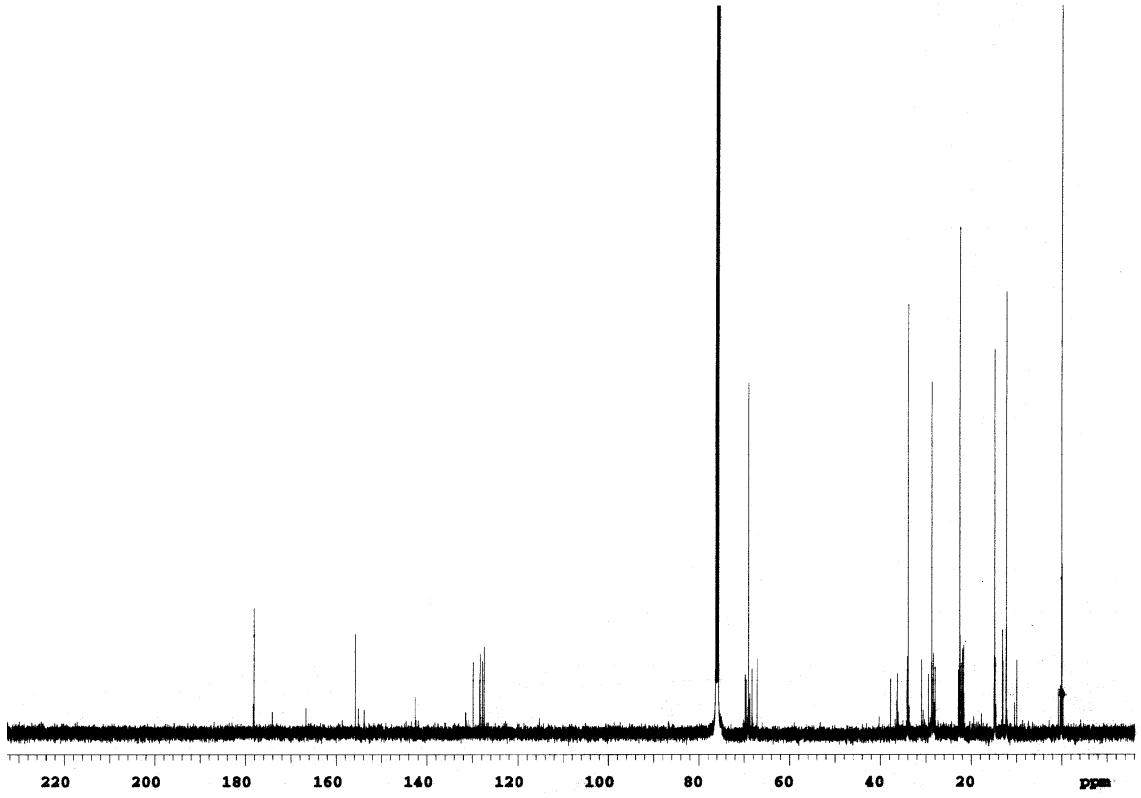
Şekil 3.99. Bileşik (3) ve (26)'nın UV Spektrumu



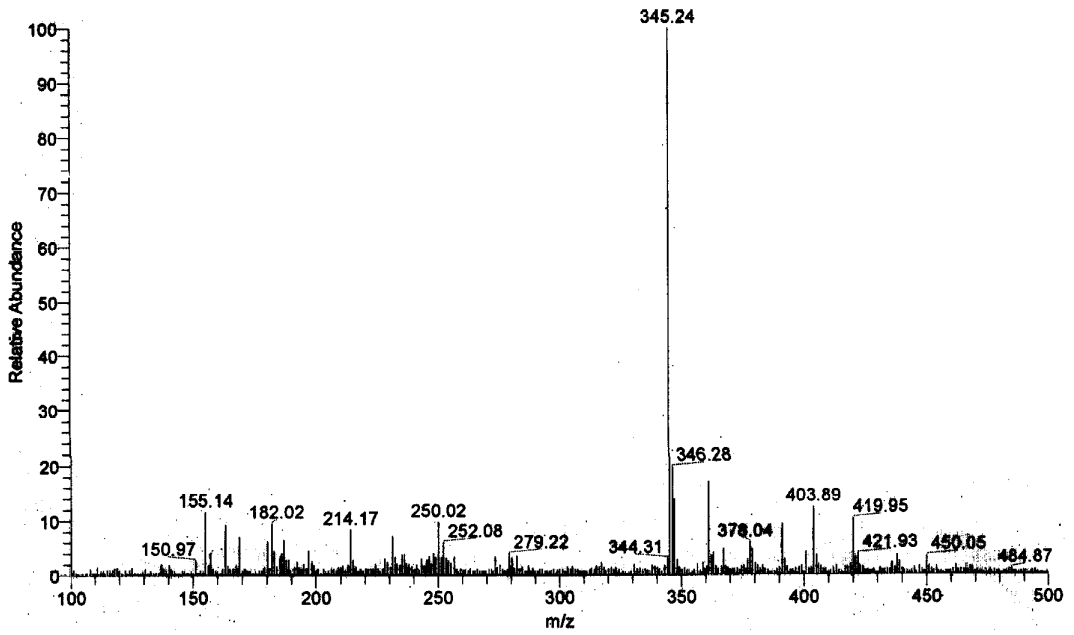
Şekil 3.100. Bileşik (26)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.101. Bileşik (26)'nin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.102. Bileşik (26)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

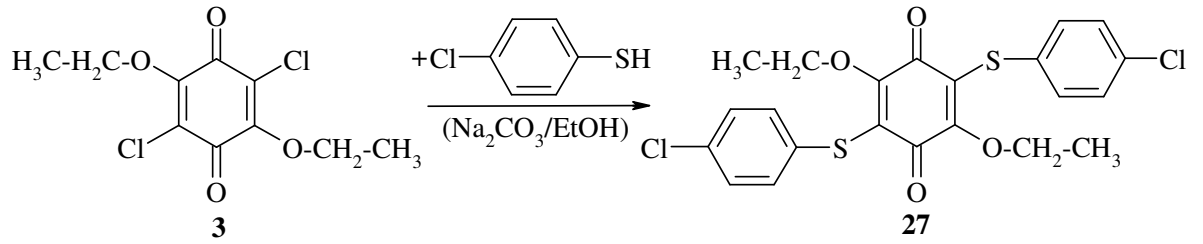


Şekil 3.103. Bileşik (26)'nin Kütle Spektrumu

3.2.20. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokininon (3)'un p-Klorobenzentiyoil ile Reaksiyonu

2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokininon'un (3) p-klorobenzentiyoil ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. 2,5-Dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokininon (3) bileşiği ve p-klorobenzentiyoil, (1:1) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntıya kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün turuncu renkli, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokininon (27) bileşiğidir.



(3.21)

Başlangıç maddesi 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokininon (3)'un UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 305$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (27)'nin $\lambda = 256$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.104).

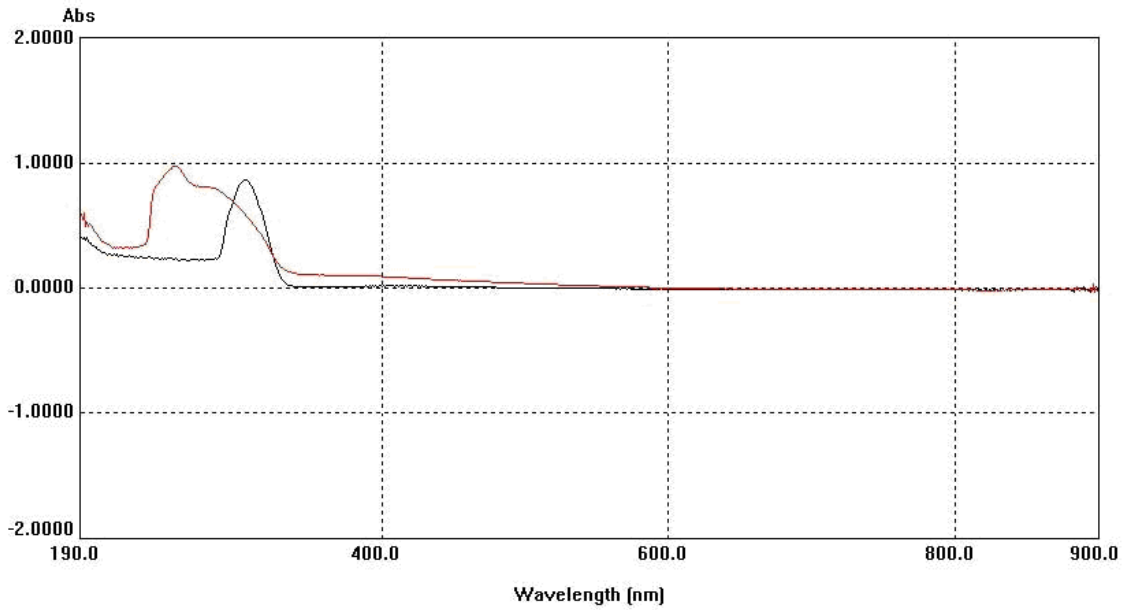
Bileşik (27)'nin IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 3017, 2976$ cm⁻¹'de ve alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2923, 2853$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokininon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1547$ cm⁻¹'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1663$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.105).

Bileşik (27)'nin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubundaki CH_3 - hidrojenleri $\delta = 1.09$ - 1.36 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.25$ - 4.51 ppm'de multipler olarak ve diğer aromatik hidrojenler de $\delta = 7.12$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.106).

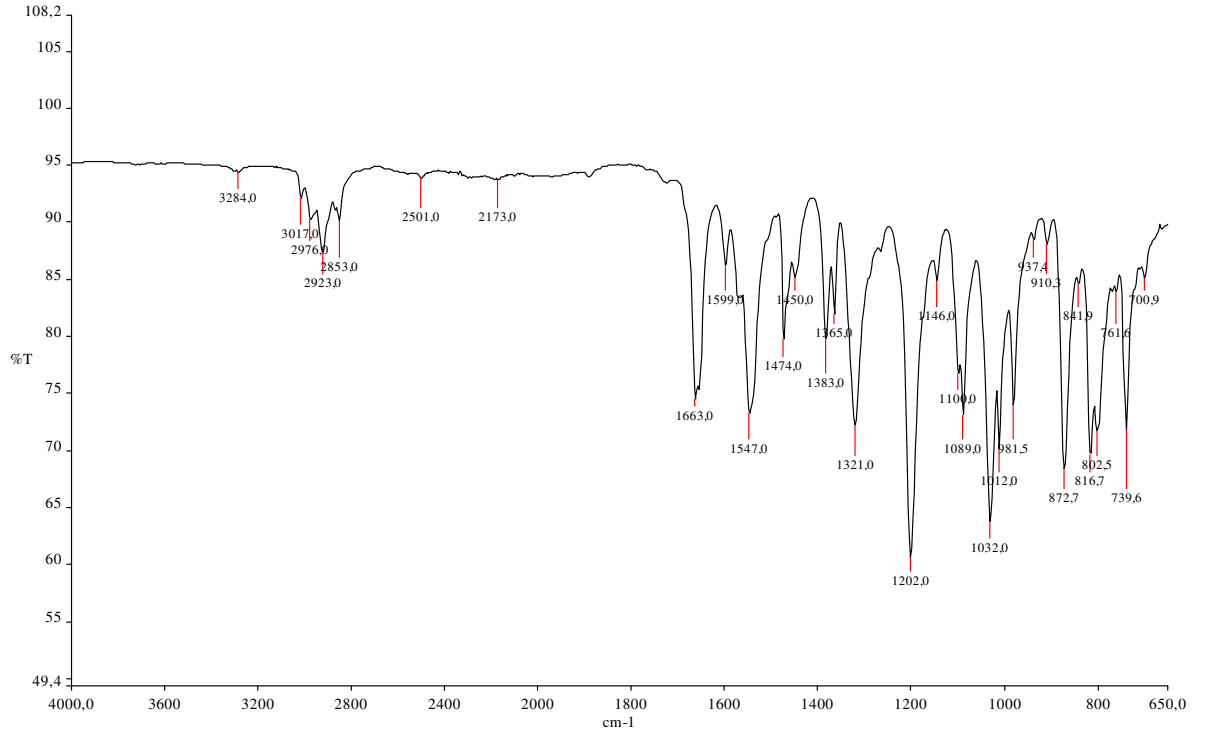
Bileşik (27)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; etoksi grubunda bulunan CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 14.60$ ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunda bulunan ve O atomuna komşu olan CH_2 - grubunun karbonu $\delta = 69.77$ ppm'de ve aromatik halka karbonları $\delta = 129.00$ - 131.00 ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; ($\text{C}=\text{C}$) grupları karbonları $\delta = 153.07$, 157.53 ppm'de ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grupları karbonları $\delta = 174.27$, 177.48 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.107).

Kapalı formülü ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$) olan Bileşik (27)'nin teorik molekül ağırlığı $M = 481.42$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 480.04$ ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.108).

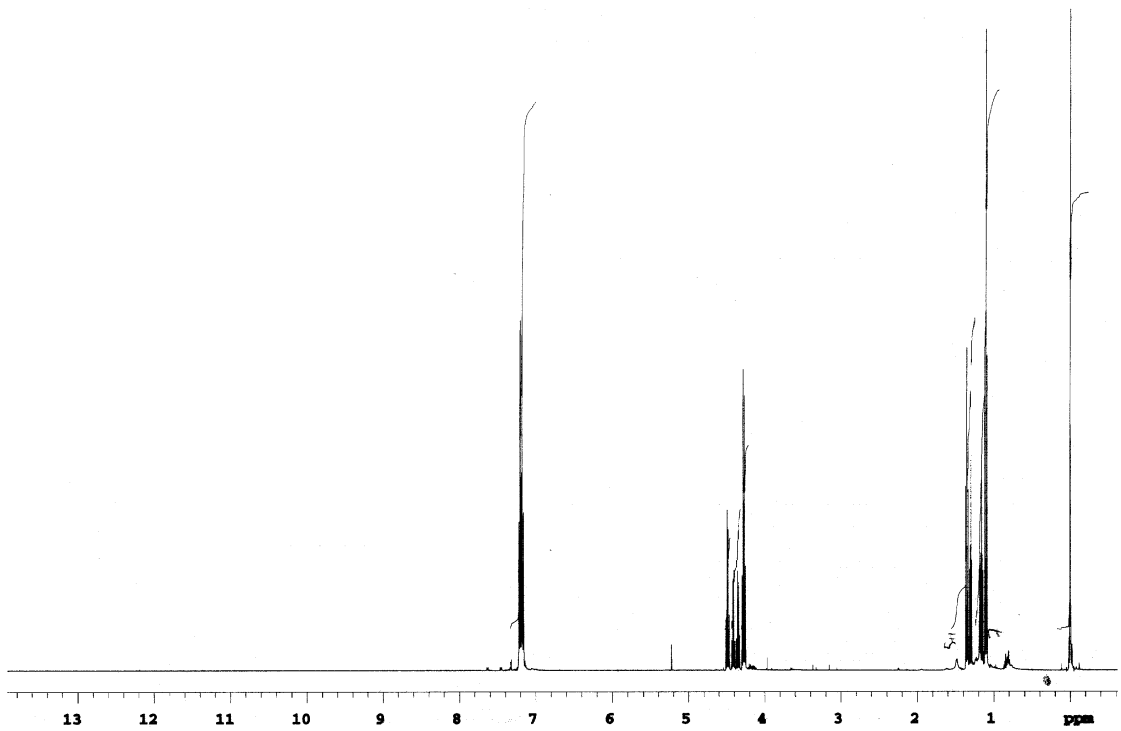
Spektroskopik veriler, bileşik (27)'nin yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



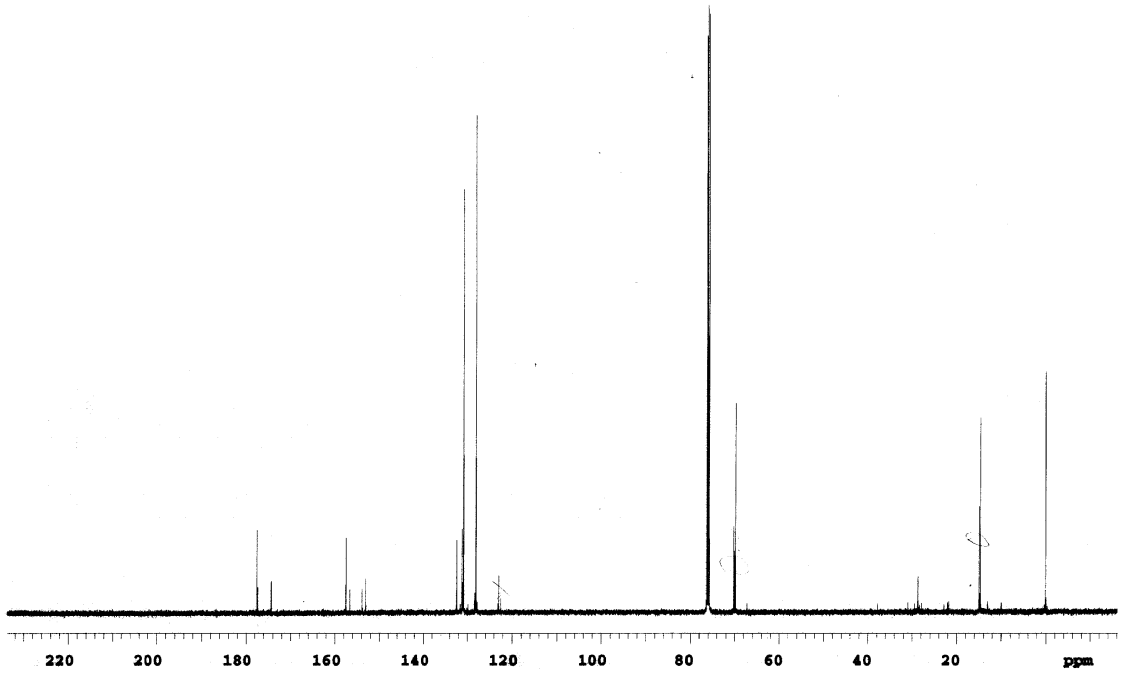
Şekil 3.104. Bileşik (3) ve (27)'nin UV Spektrumu



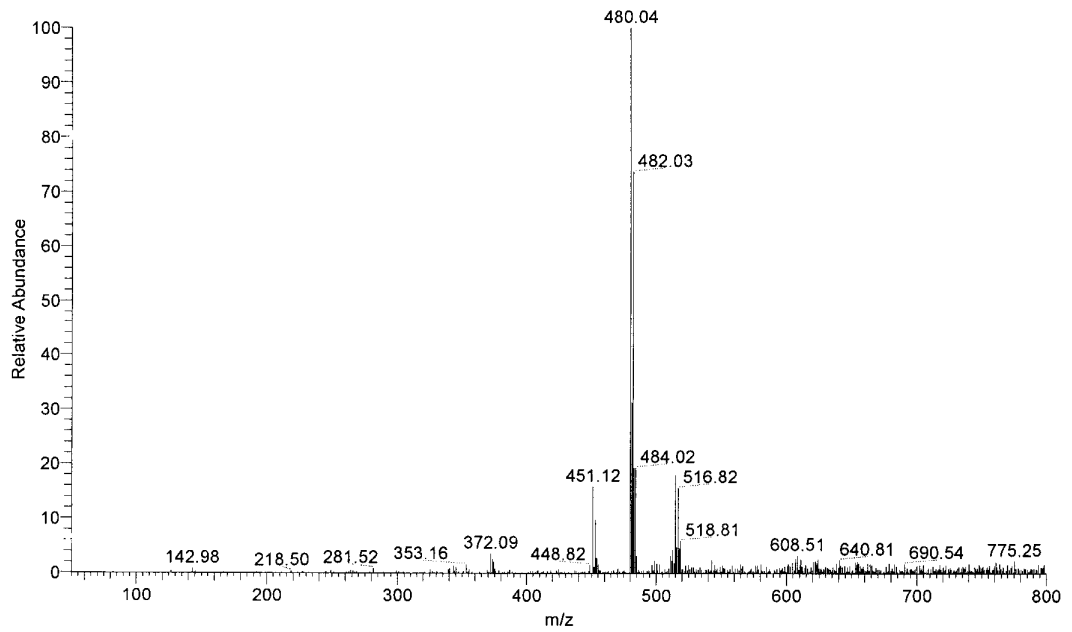
Şekil 3.105. Bileşik (27)'nin IR Spektrumu



Şekil 3.106. Bileşik (27)'nin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.107. Bileşik (27)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

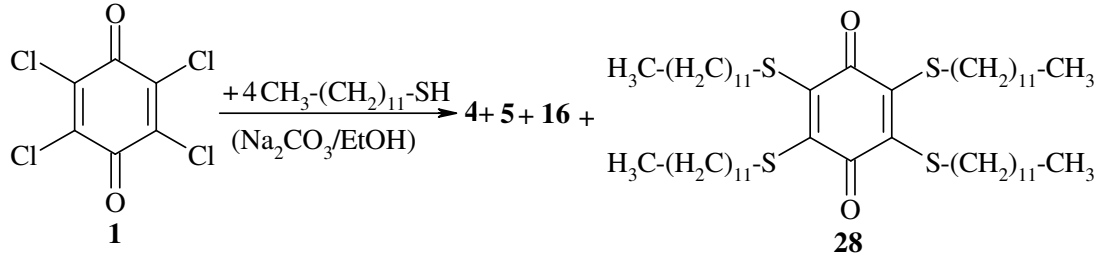


Şekil 3.108. Bileşik (27)'nin Kütle Spektrumu

3.2.21. p-Kloranil (1)'in n-Dodekantiyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil (1)'in n-dodekantiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. p-Kloranil bileşiği (1) ve n-dodekantiyol, (1:4) mol oranlarında alınarak Na₂CO₃/EtOH varlığında geri soğutucu altında ısıtıldı.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışım soxhlet cihazı ile ekstrakte edildi. Elde edilen bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntıya kolon kromatografisi uygulandı ve saf olarak dört madde elde edildi. Bu ürünler; kırmızı-kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (4); siyah renkli, toz şeklindeki, bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (Yıldız, 2007) (5); kiremit rengi, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (16) ve turuncu renkli, toz şeklindeki, bilinen 2,3,5,6-tetra(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) (28) bileşikleridir.



(3.22)

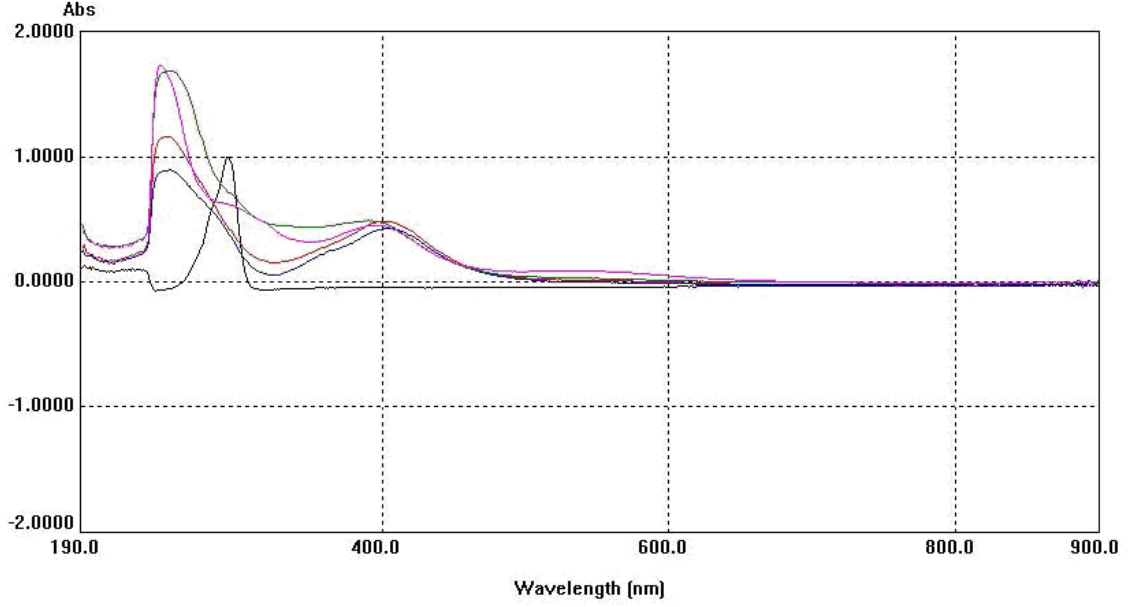
Başlangıç maddesi p-kloranil (1)'in UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 293$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (4)'ün $\lambda_1 = 246$, $\lambda_2 = 310$ ve $\lambda_3 = 390$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.109).

Bileşik (4)'ün IR spektrumunda (film) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2983$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1555$ cm⁻¹'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1600, 1658$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.110).

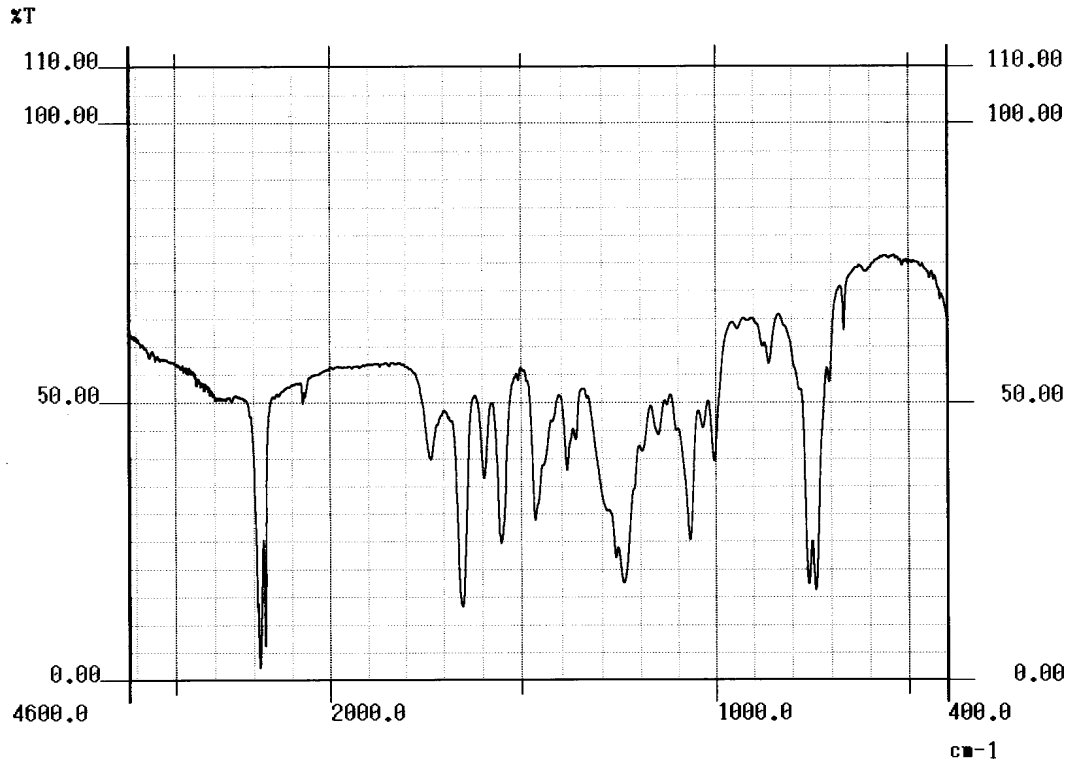
Bu reaksiyondan elde edilen bileşik (4)'ün UV spektrumu, IR spektrumu, R_f (CCl₄): 0.56 değeri ve kırmızı-kahverengi renkli yağ şekli; 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (2)'un n-dodekantiyol ile (1:2) reaksiyonundan elde edilen (4) bileşiğinin

UV spektrumu, IR spektrumu, R_f (CCl₄): 0.56 değeri ve kırmızı-kahverengi renkli yağ şekli ile uygunluk gösterdi.

Spektroskopik veriler, bileşik (4)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.109. Bileşik (1), (4), (5), (16) ve (28)'in UV Spektrumu

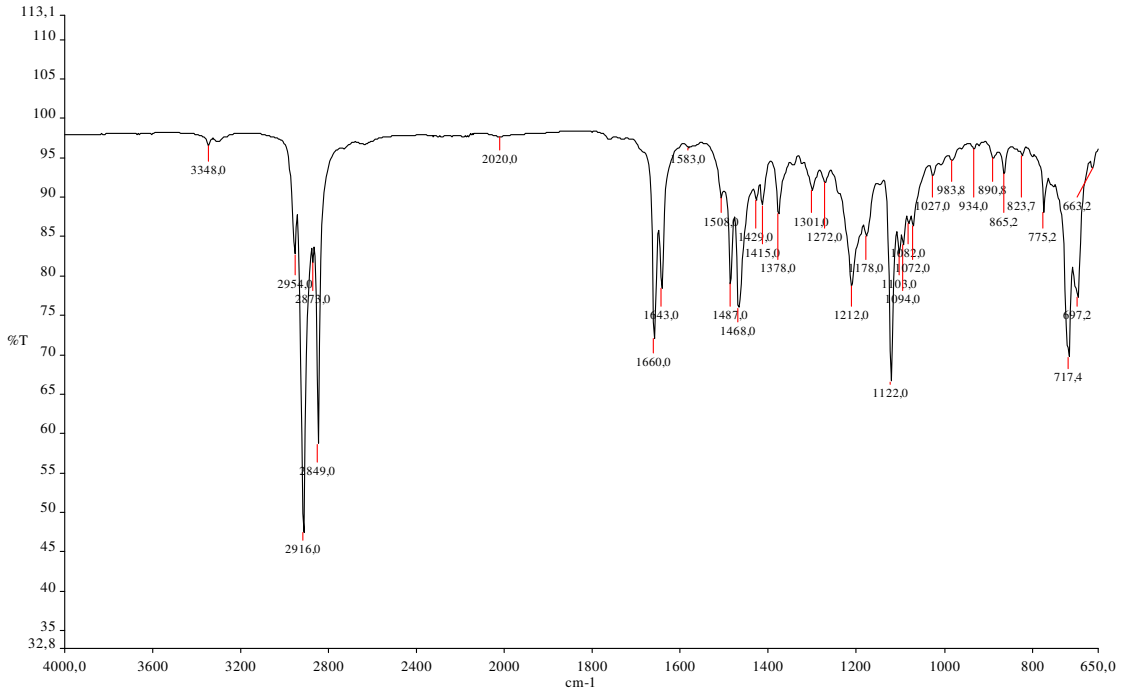


Şekil 3.110. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu

Başlangıç maddesi p-kloranil (**1**)'in UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 293 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**5**)'in $\lambda_1 = 251$ ve $\lambda_2 = 402 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.109).

Bileşik (**5**)'in IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2916 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1487 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1643, 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.111).

Bu reaksiyondan elde edilen bileşik (**5**)'in UV spektrumu, IR spektrumu, Rf (CCl_4): 0.63 olması, siyah renkli toz şeklinde olması ve erime noktasının $40\text{-}41^\circ\text{C}$ olması, (**5**) bileşiğinin daha önceki bir çalışmada (Yıldız, 2007) bu bileşik için bulunan UV spektrumu, IR spektrumu, Rf (CCl_4): 0.63 değeri, siyah renkli toz şeklinde olması ve $40\text{-}41^\circ\text{C}$ erime noktası ile uygunluk gösterdi.



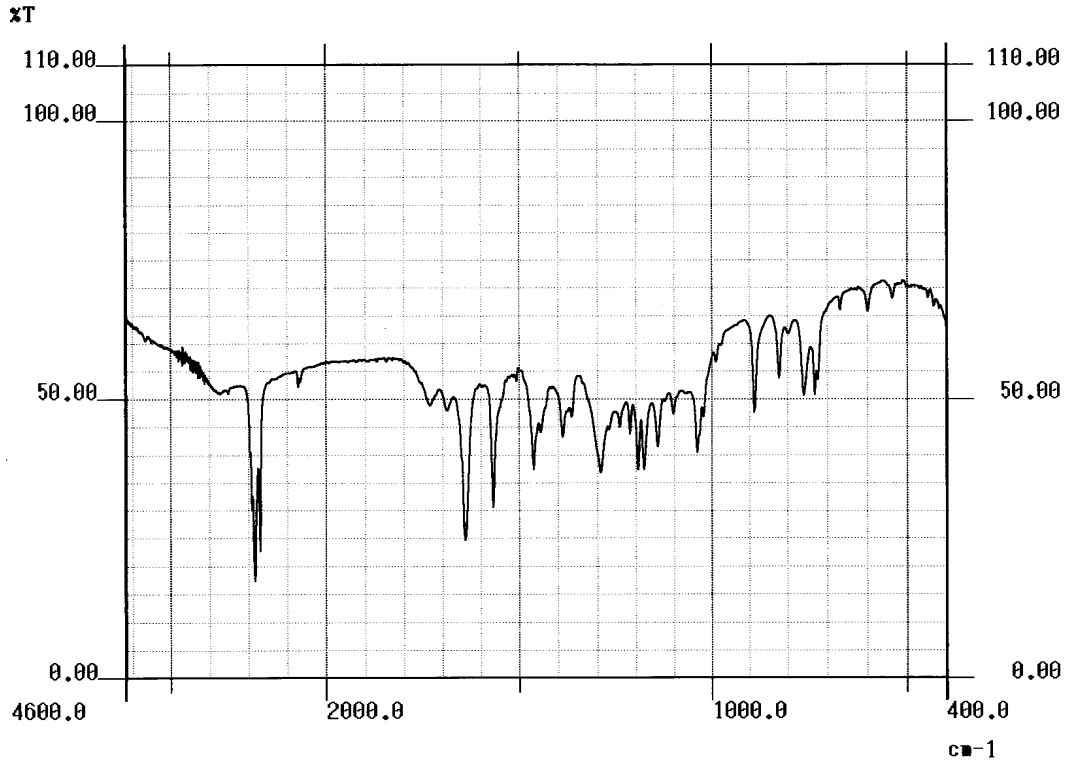
Şekil 3.111. Bileşik (**5**)'in IR Spektrumu

Başlangıç maddesi p-kloranil (**1**)'in UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 293 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**16**)'nin $\lambda_1 = 252$ ve $\lambda_2 = 395 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.109).

Bileşik (16)'nın IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.112).

Bu reaksiyondan elde edilen bileşik (16)'nın UV spektrumu, IR spektrumu, Rf (CCl₄): 0.59 değeri, kiremit renkli toz halinde olması, 68 °C erime noktasının olması; 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (3)'un n-dodekantiyol ile sırasıyla (1:2) mol oranında yapılan reaksiyonundan elde edilen (16) bileşiğinin UV spektrumu, IR spektrumu, Rf (CCl₄): 0.59 değeri, kiremit renkli toz hali ve 68 °C erime noktası ile uygunluk gösterdi.

Spektroskopik veriler, bileşik (16)'nın yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



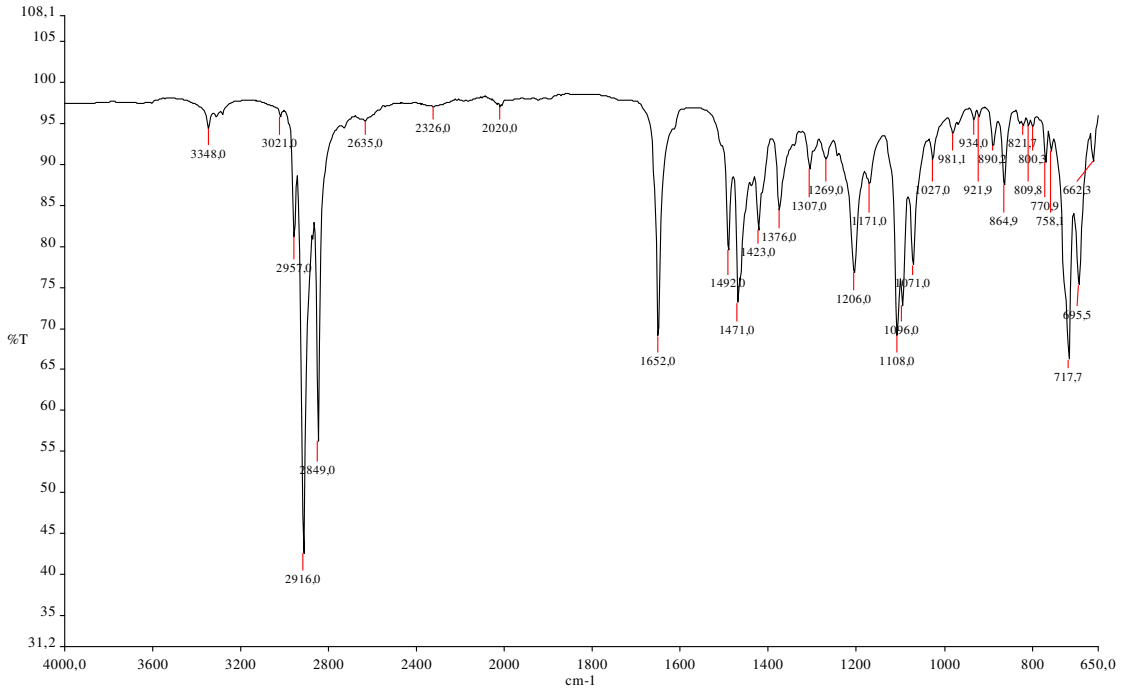
Şekil 3.112. Bileşik (16)'nın IR Spektrumu

Başlangıç maddesi p-kloranil (**1**)'in UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 293 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (**28**)'in $\lambda_1 = 252$ ve $\lambda_1 = 406 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.109).

Bileşik (**28**)'in IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2916 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1492 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1652 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.113).

Bu reaksiyondan elde edilen bileşik (**28**)'in IR spektrumu, $R_f (\text{CCl}_4)$: 0.77 değeri, turuncu renkli toz şekli ve $47\text{-}48 \text{ }^\circ\text{C}$ erime noktası, (**28**) bileşiğinin daha önceki bir çalışmada (Tjepkema, 1952) bu bileşik için bulunan IR spektrumu, $R_f (\text{CCl}_4)$: 0.77 değeri, turuncu renkli toz şekli ve $48\text{-}49 \text{ }^\circ\text{C}$ erime noktası ile uygunluk gösterdi.

Spektroskopik veriler, bileşik (**28**)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.

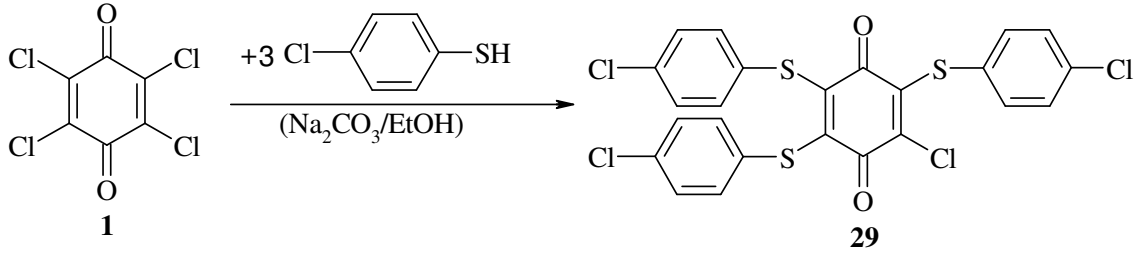


Şekil 3.113. Bileşik (**28**)'in IR Spektrumu

3.2.22. p-Kloranil (1)'in p-Klorobenzeniyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil (1)'in p-klorobenzeniyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. p-Kloranil (1) bileşiği ve p-klorobenzeniyol, (1:3) mol oranlarında alınarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile izlendikten sonra elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyonda, organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra ürün, kolon kromatografisi ile ayrıldı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kiremit renkli, yağ halindeki, bilinmeyen yeni 2,3,6-tri(p-klorobenzeniyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (29) bileşiğidir.



(3.23)

Başlangıç maddesi p-kloranil (1)'in UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 293 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (29)'un $\lambda_1 = 243$ ve $\lambda_2 = 393 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.114).

Bileşik (29)'un IR spektrumunda (film) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2918 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkalarda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.115).

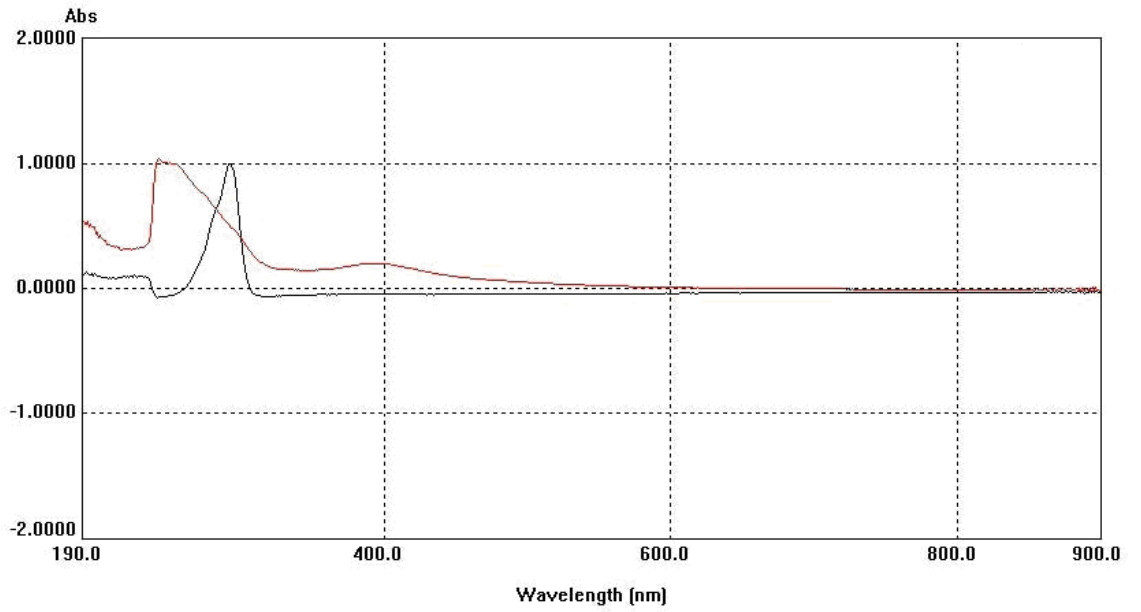
Bileşik (29)'un $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik hidrojenler $\delta = 7.10-7.15 \text{ ppm}$ 'de multipl olarak gözlenmektedir (Şekil 3.116).

Bileşik (29)'un $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka karbonları $\delta = 128.30-132.63 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları

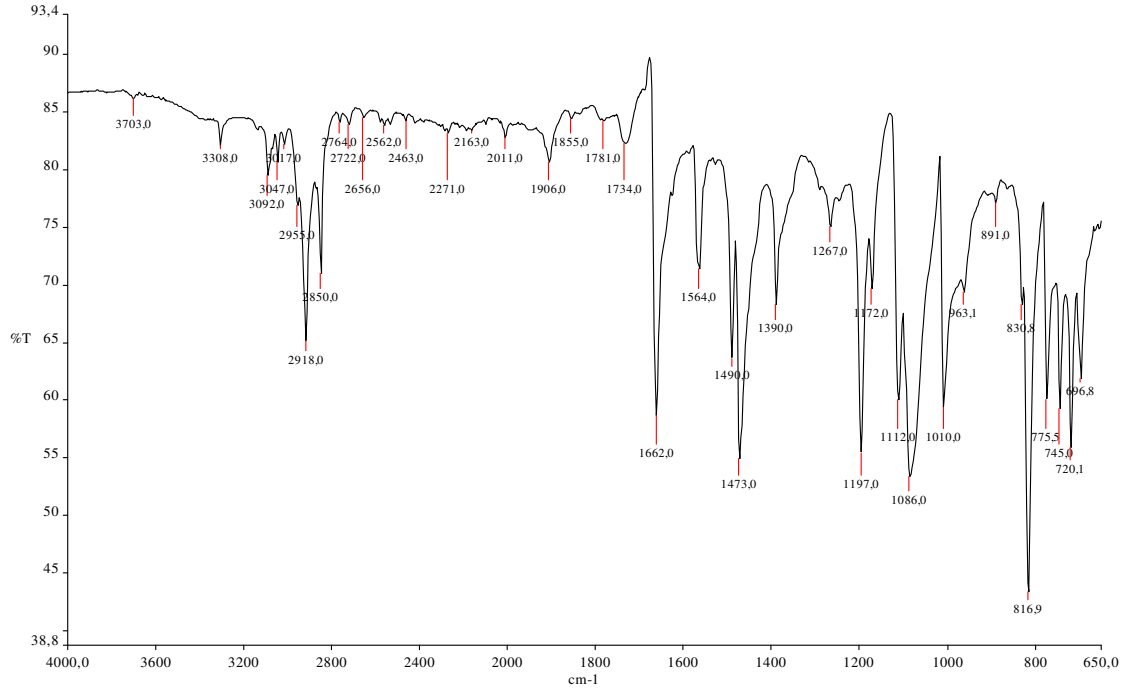
karbonları $\delta = 133.97, 145.05$ ppm'de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 171.75$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.117).

Kapalı formülü ($C_{24}H_{12}Cl_4O_2S_3$) olan Bileşik (29)'un teorik molekül ağırlığı $M = 570.37$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 570.00$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.118).

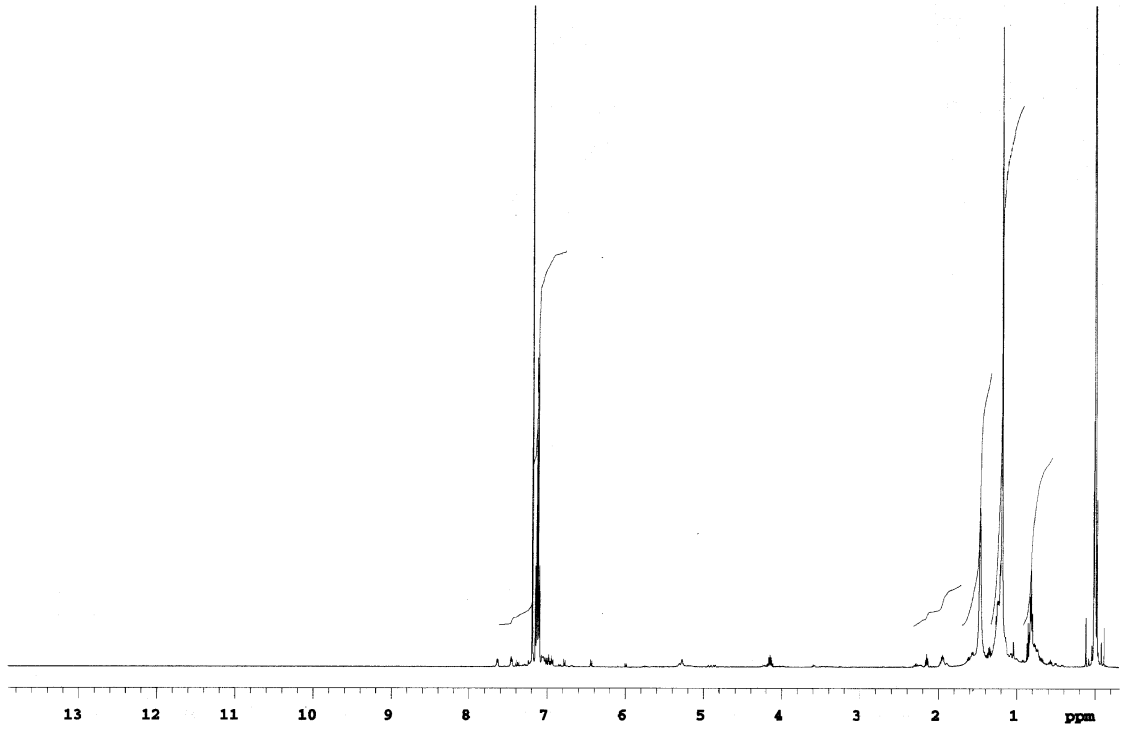
Spektroskopik veriler, bileşik (29)'un yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



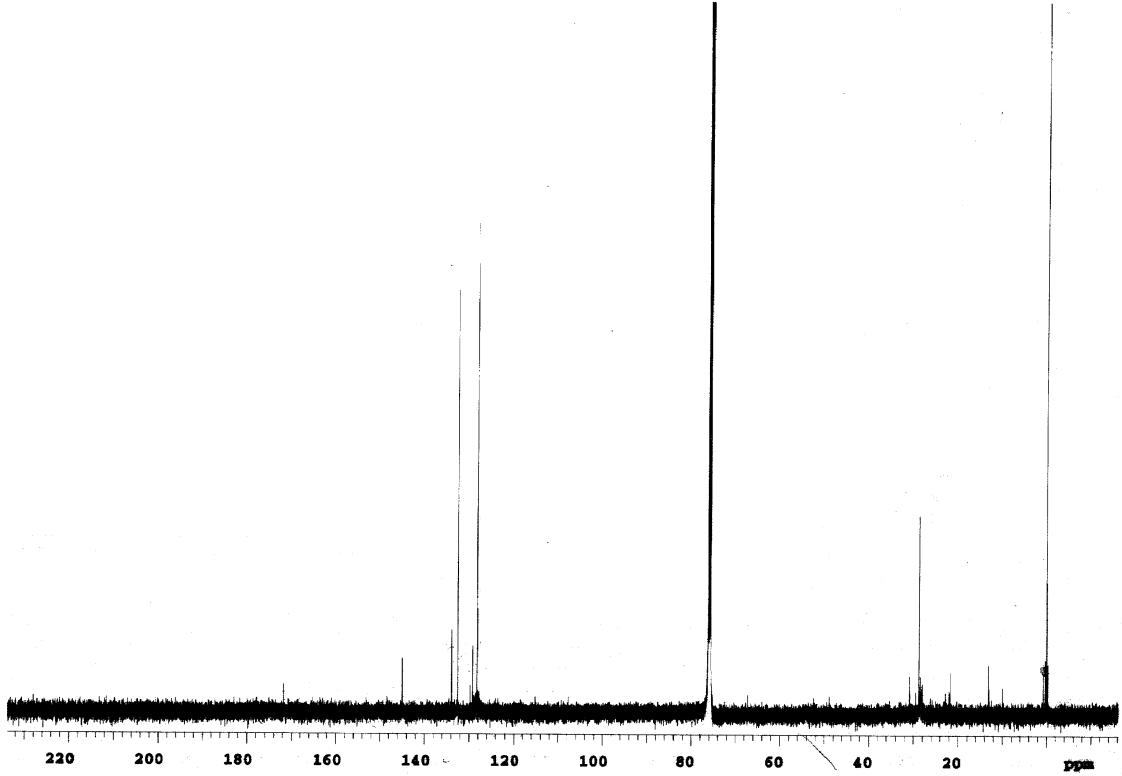
Şekil 3.114. Bileşik (1) ve (29)'un UV Spektrumu



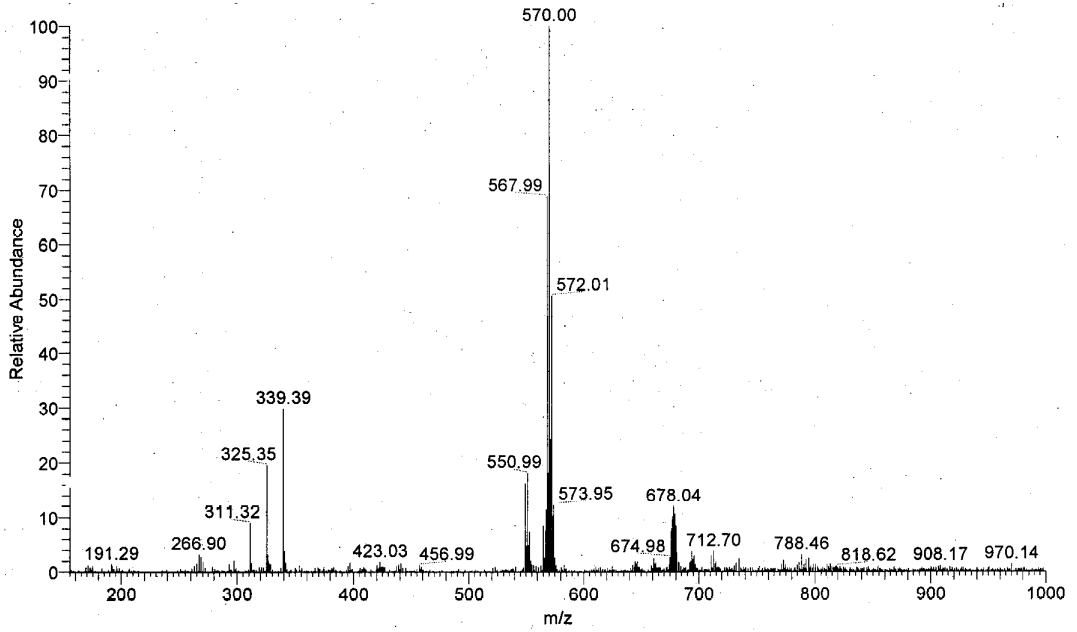
Şekil 3.115. Bileşik (29)'un IR Spektrumu



Şekil 3.116. Bileşik (29)'un ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.117. Bileşik (29)'un ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

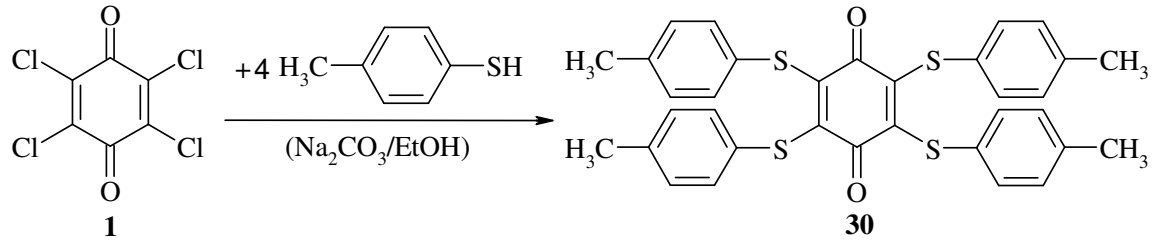


Şekil 3.118. Bileşik (29)'un Kütle Spektrumu

3.2.23. p-Kloranil (1)'in p-Toluentiyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil (1)'in p-toluentiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. p-Kloranil (1) bileşiği ve p-toluentiyol, (1:4) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı.

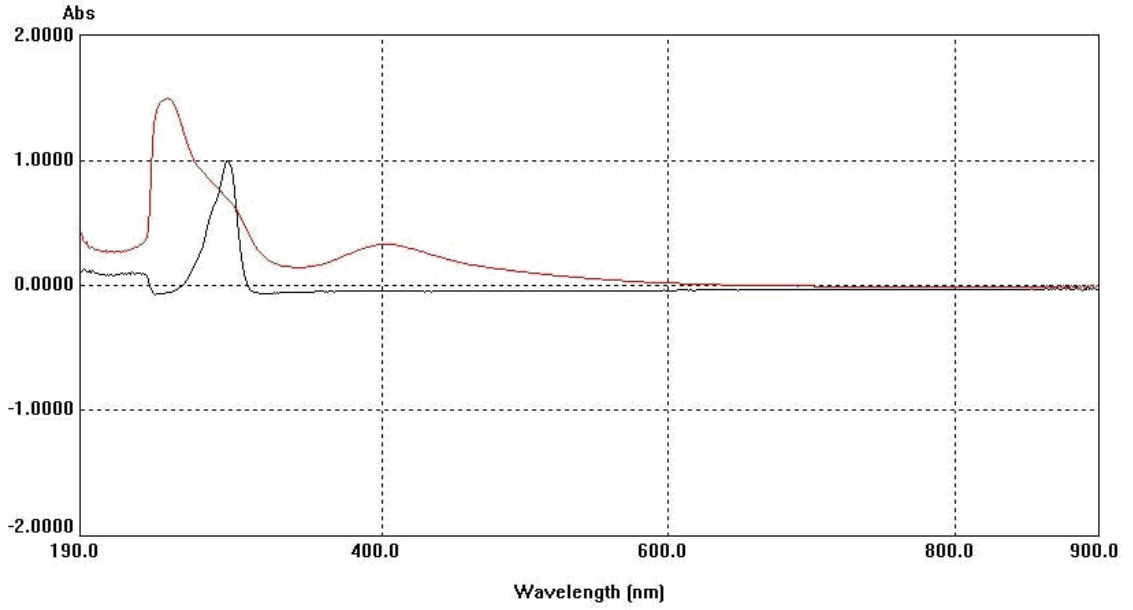
Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlanmasından sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyonda, organik faz su ile yıkandıktan sonra, CaCl₂ ile kurutulup süzülde. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve saf olarak tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı renkli, kristal şeklindeki, bilinen, 2,3,5,6-tetra(p-toluentiyol)-1,4-benzokinin (Tjepkema, 1952)(30) bileşiğidir.



(3.24)

Başlangıç maddesi p-kloranil (1)'in UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 293$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (30)'un $\lambda_1 = 251$ ve $\lambda_2 = 403$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.119).

Spektroskopik veriler, bileşik (30)'un yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 3.119. Bileşik (1) ve (30)'un UV Spektrumu

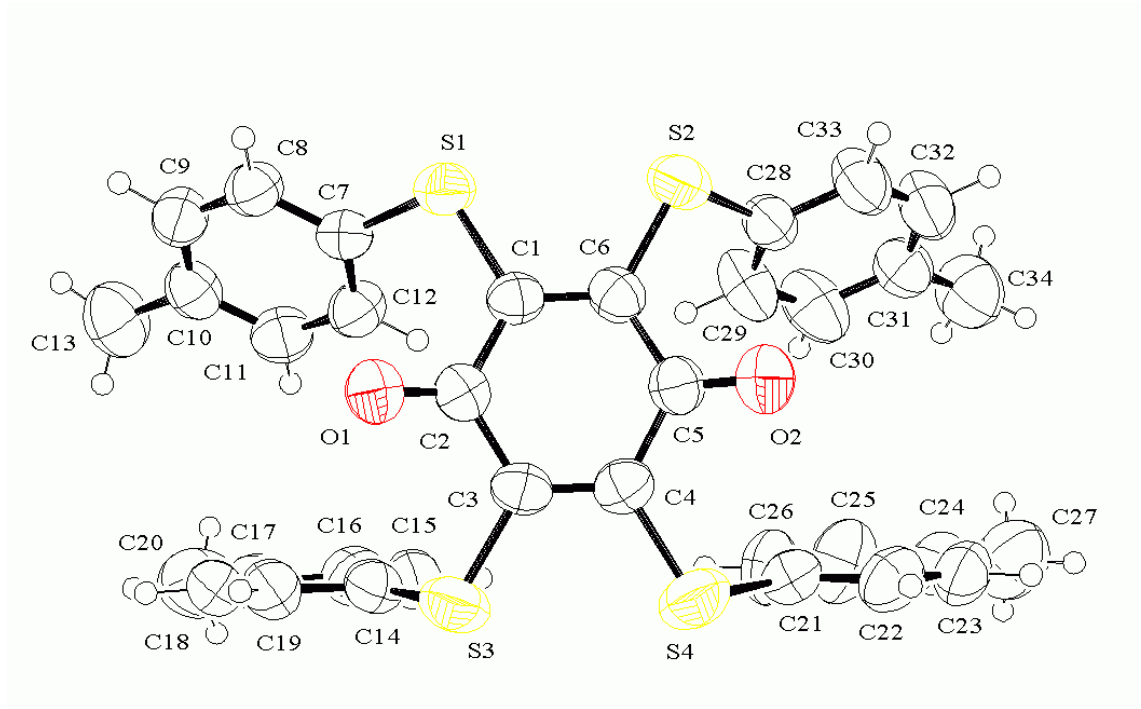
Ayrıca bileşik 30'un tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile yapısı aydınlatılmıştır.

Bileşik (30) uygun tek kristal elde etmek amacıyla etanol içerisinde oda sıcaklığında kristallendirilmiştir. Oluşan kırmızı yığın halindeki kristaller öncelikle mikroskopik incelemeden geçirilmiş ve içerisinde tek kristal formuna uygun bir kristal örneği seçilmiştir. 0.50 x 0.30 x 0.20 mm büyüklüğündeki tek kristal örneği bir glassfiber üzerine takılarak Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazına yerleştirilmiştir. Crystal Clear 1.3.5., Crystal Structure 3.5.1 [54] ve Direct Method (SIR 92) programları kullanılarak data toplama, değerlendirme ve gerekli iyileştirme işlemleri yapılmış ve tek kristalin yapısı, birim hücre parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, vb.) saptanmıştır. Tek kristal örneğinin molekül modelleme işleminde ORTEPII ve ORTEPIII programları kullanılmıştır (Şekil 3.120).

Yapı tayini ve bilgi toplamak için kullanılan kristalografik parametreler aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.1. 30 Nolu Bileşğin Bazı Kristalografik Değerleri

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| Crystal System, space group | Monoklinik, P2 ₁ /n (#14) |
| a (Å) | 8.9990(7) |
| b (Å) | 29.393(2) |
| c (Å) | 12.0565(9) |
| β (Å) | 107.843(3) |
| [Å ³] | V = 3035.7(4) |
| Z | 4 |

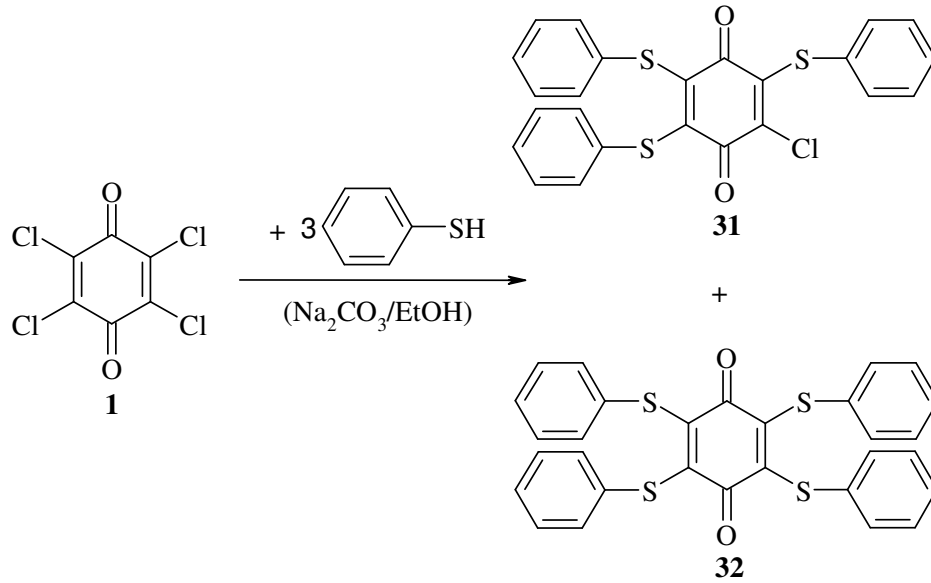
**Şekil 3.120.** Bileşik (30)'un Ortep III Şekli**Tablo 3.2. 30 Nolu Bileşğin Moleküli Bazı Bağ Uzunlukları(A⁰) ve Bağ Açılımları(°)**

| Atom | Uzunluk |
|-------|----------|
| O1-C2 | 1.211(4) |
| O2-C5 | 1.202(4) |
| S1-C1 | 1.759(4) |
| S2-C6 | 1.744(4) |
| S4-C4 | 1.753(4) |
| S3-C3 | 1.757(4) |

3.2.24. p-Kloranil (1)'in Feniltiyol ile reaksiyonu

p-Kloranil (1)'in feniltiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. p-Kloranil (1) bileşiği ve feniltiyol, (1:3) mol oranlarında alınarak $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen reaksiyon karışımı, kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan ele geçen organik faz, su ile yıkandıktan sonra, CaCl_2 ile kurutulup süzüldü. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uçurulduktan sonra, kolon kromatografisi uygulandı ve iki madde elde edildi. Bu ürün; kahverengi renkli, yağ şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,3,6-tri-feniltiyol-5-kloro-1,4-benzokinon (31) ve bilinen kırmızı renkli katı halindeki 2,3,5,6-tetra(feniltiyol)-1,4-benzokinon (Blackhall ve Thomson, 1953) (32) bileşikleridir.



(3.25)

Başlangıç maddesi p-kloranil (1)'in UV-VIS spektrumu (CHCl_3); $\lambda = 293 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (31)'in $\lambda = 246 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.121).

Bileşik (31)'in IR spektrumunda (film) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2918 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Benzokinon ve aromatik halkalarda

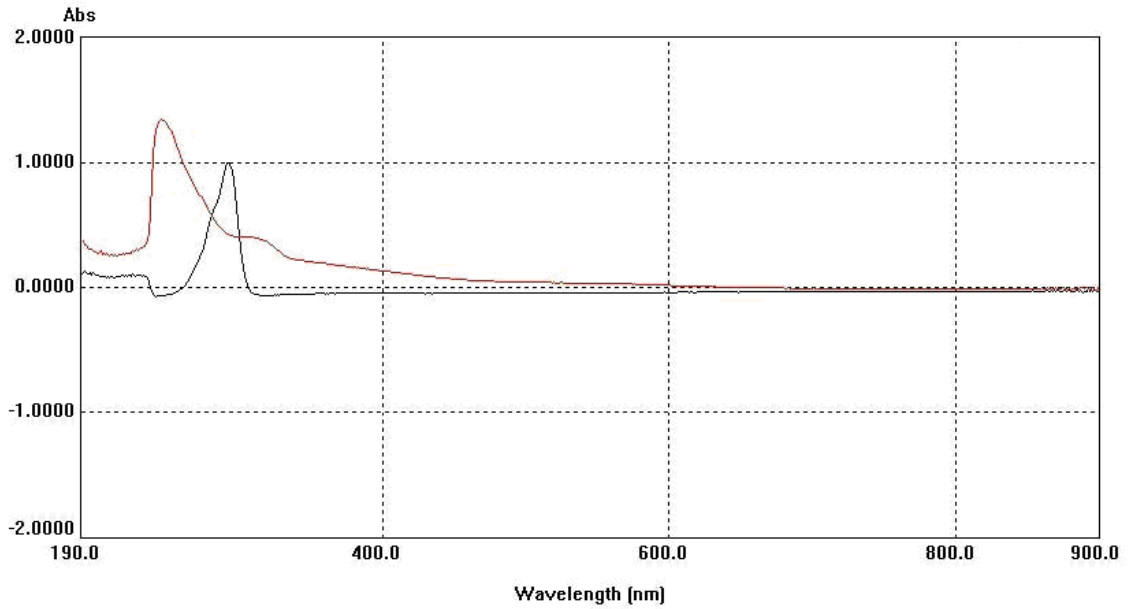
bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1555 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.122).

Bileşik (31)'in $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik hidrojenler $\delta = 7.12-7.30$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.123).

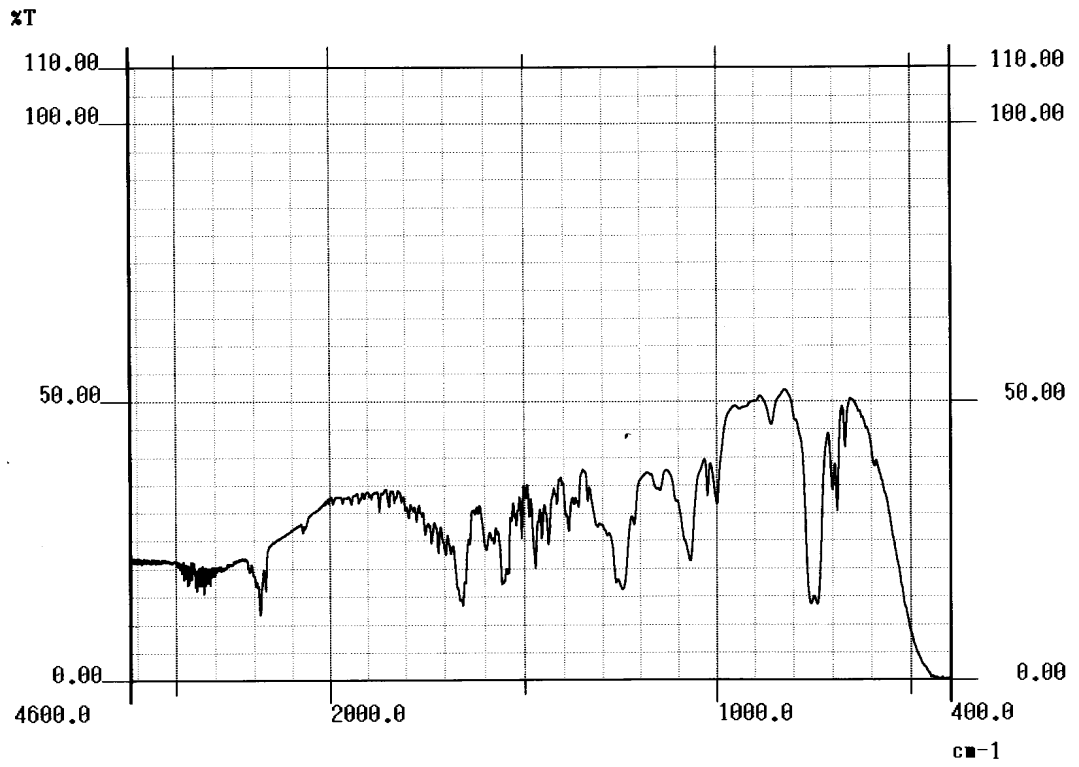
Bileşik (31)'in $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka karbonları $\delta = 127.87-132.43$ ppm'de gözlenmektedir. Benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 135.59-154.94$ ppm arasında ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 175.23, 179.49$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.124).

Kapalı formülü ($\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{S}_3$) olan Bileşik (31)'in teorik molekül ağırlığı $M = 467.03$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 467.04$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.125).

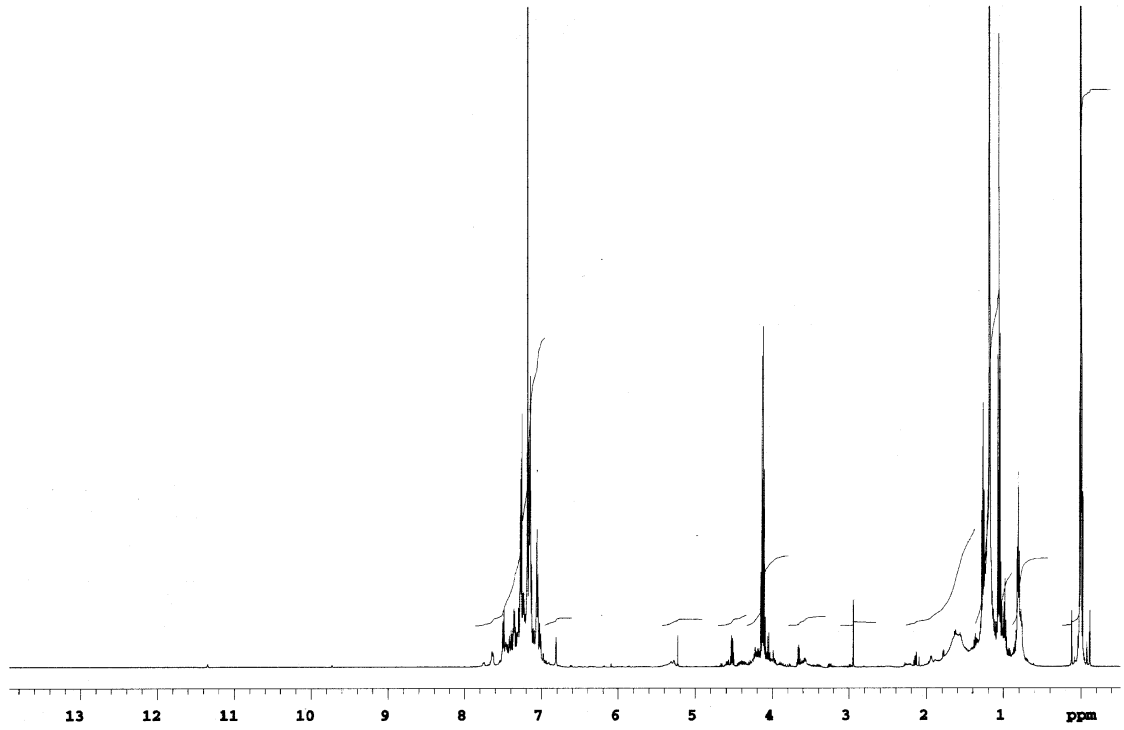
Spektroskopik veriler, bileşik (31)'in yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



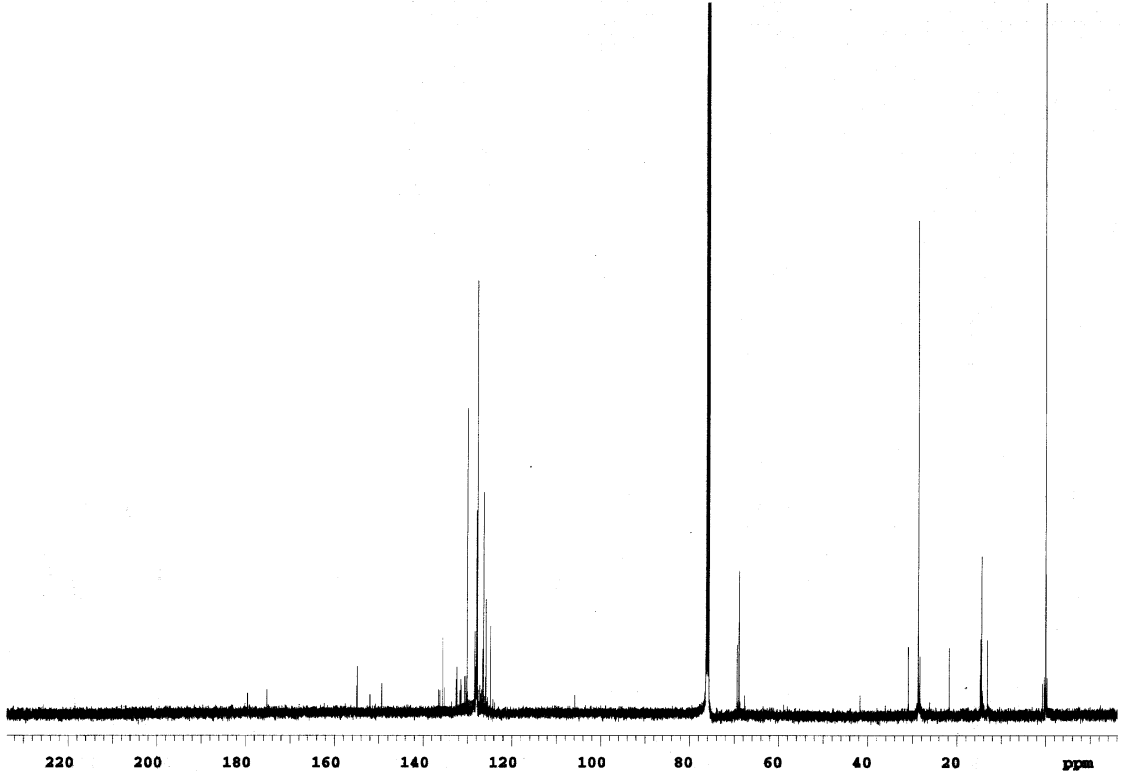
Şekil 3.121. Bileşik (1) ve (31)'in UV Spektrumu



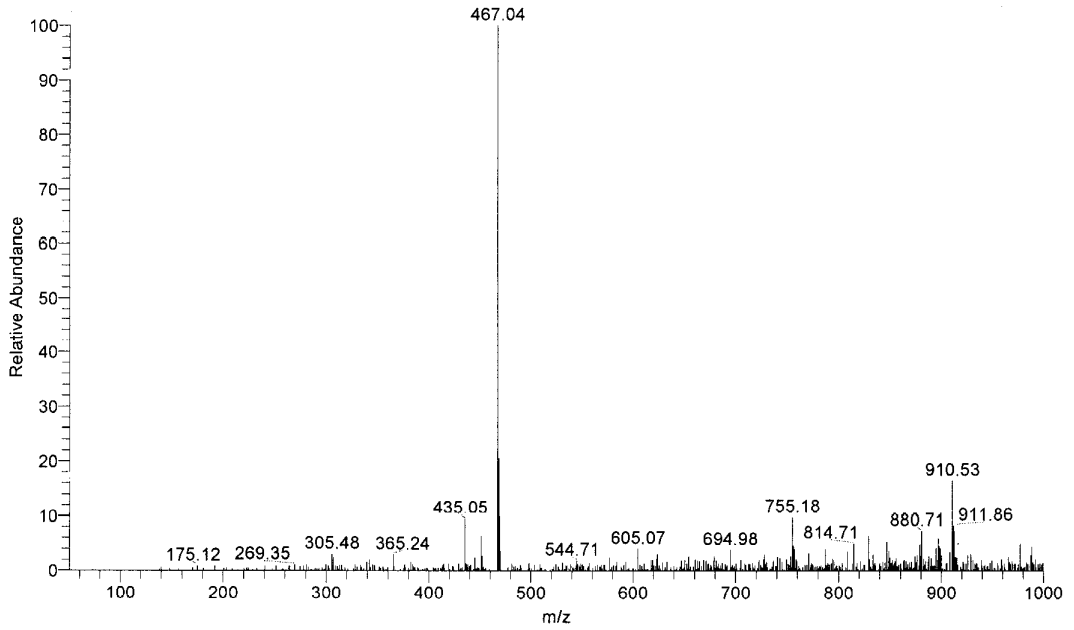
Şekil 3.122. Bileşik (31)'in IR Spektrumu



Şekil 3.123. Bileşik (31)'in ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.124. Bileşik (31)'in ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



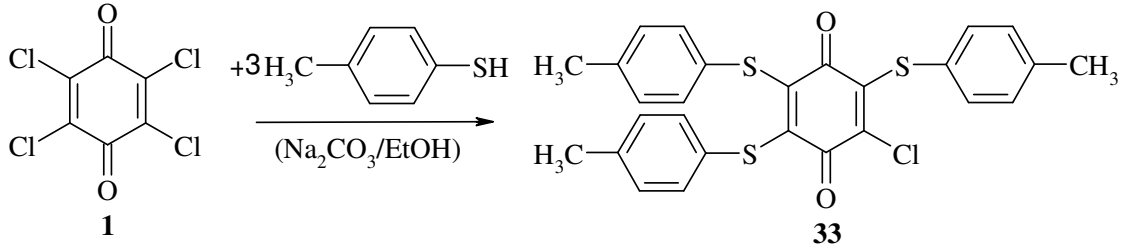
Şekil 3.125. Bileşik (31)'in Kütle Spektrumu

Bileşik (32)'nin kırmızı katı hali ve 175 °C erime nokası, (32) bileşiğinin daha önce yapılan bir çalışmada (Blackhall ve Thomson, 1953) bu bileşik için elde edilen kırmızı katı hali ve 176-177 °C erime nokası ile uygunluk gösterdi.

3.2.25. p-Kloranil (1)'in p-Toluentiyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil (1)'in p-toluentiyol ile reaksiyonu bazik ortamda gerçekleştirildi. p-Kloranil (1) bileşiği ve p-toluentiyol, (1:3) mol oranlarında alınarak, Na₂CO₃/EtOH varlığında oda sıcaklığında, karıştırılarak reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonun ilerlemesi, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, elde edilen reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyondan elde edilen organik faz, su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ ile kurutulup süzülde. Bu organik fazın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntıya kolon kromatografisi uygulandı ve tek madde elde edildi. Bu ürün; kırmızı-siyah renkli, toz şeklindeki, bilinmeyen yeni 2,3,6-tri (p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-benzokinin (33) bileşiğidir.



(3.26)

Başlangıç maddesi p-kloranil (1) 'in UV-VIS spektrumu (CHCl₃); $\lambda = 293$ nm'de maksimum soğurma verirken, reaksiyon ürünü olan bileşik (33)'ün $\lambda_1 = 250$ ve $\lambda_2 = 408$ nm'de maksimum soğurma verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.126).

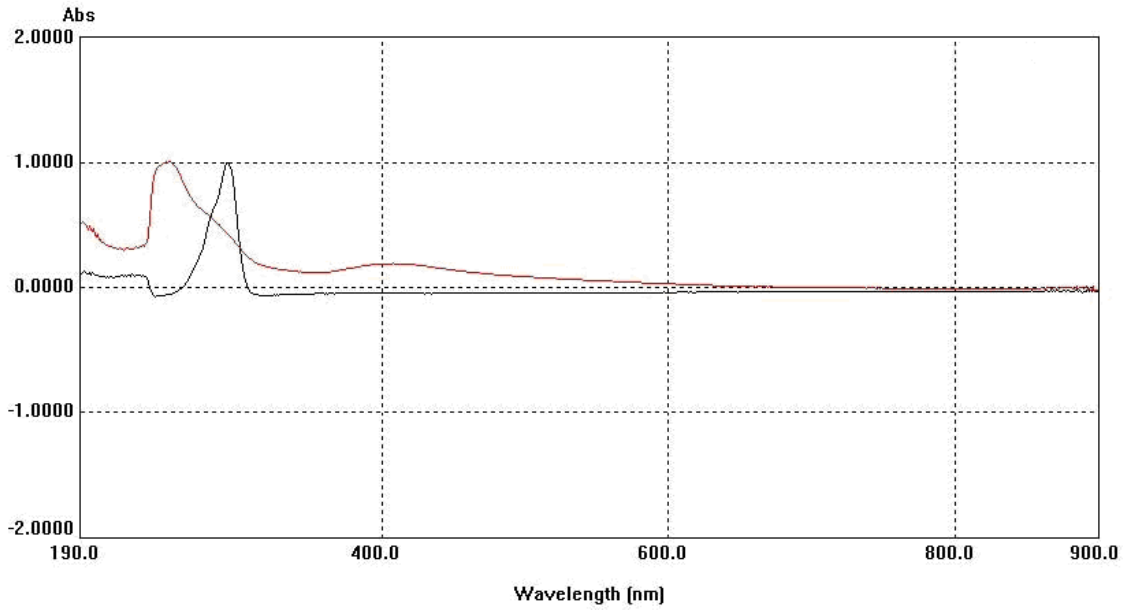
Bileşik (33)'ün IR spektrumunda (KBr) yapıda bulunan aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 3022$ cm⁻¹'de ve metil (C-H) gerilmesi $\nu = 2862, 2918$ cm⁻¹'de gözlemlendi. Benzokinin ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1400-1596$ cm⁻¹ arasında, karbonil grupları (C=O) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1657, 1687$ cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 3.127).

Bileşik (33)'ün ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya bağlı CH₃-hidrojenleri $\delta = 2.24-2.25$ ppm'de singlet olarak, aromatik hidrojenler $\delta = 6.86-7.23$ ppm'de multipl olarak gözlenmektedir (Şekil 3.128).

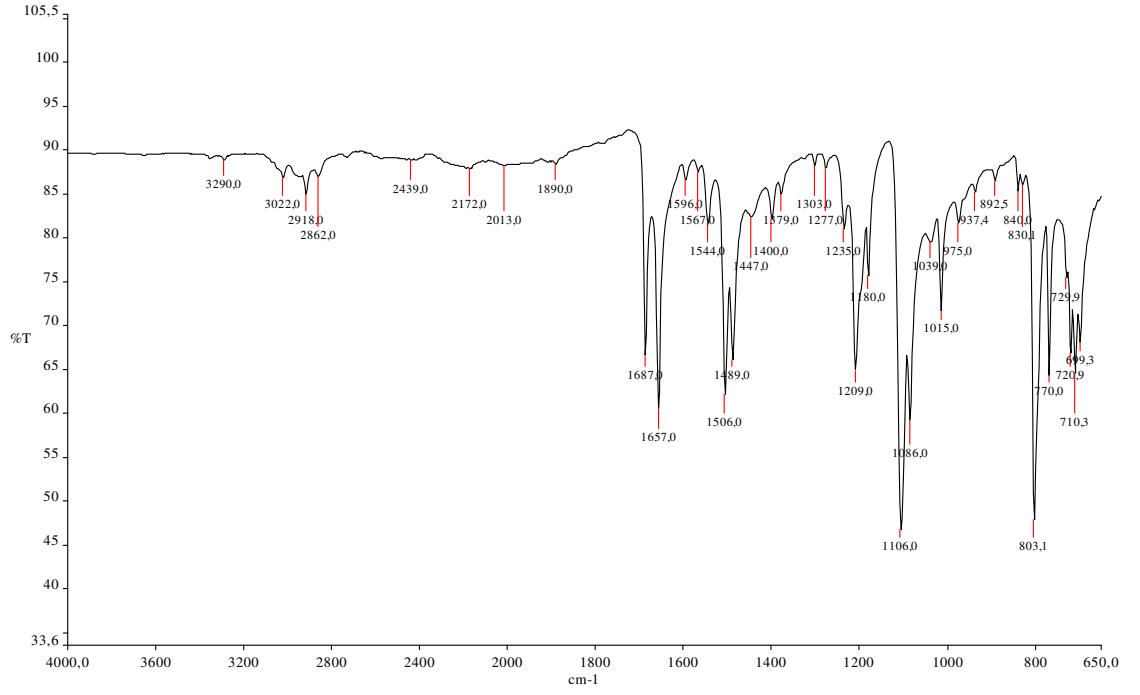
Bileşik (33)'ün ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya bağlı CH_3 - grubuna ait karbonlar $\delta = 20.21, 20.25$ ppm'de, aromatik halka karbonları $\delta = 128.82-137.64$ ppm'de, benzokinon halkasında bulunan; ($\text{C}=\text{C}$) grupları karbonları $\delta = 142.23, 146.29, 147.55$ ppm'de ve karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grupları karbonları $\delta = 170.36, 173.02$ ppm'de görülmektedir (Şekil 3.129).

Kapalı formülü ($\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{S}_3$) olan Bileşik (33)'ün teorik molekül ağırlığı $M = 509.11$ g/mol'dür. Kütle spektrumunda çıkan moleküler iyon piki $M/z = 508.22$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.130).

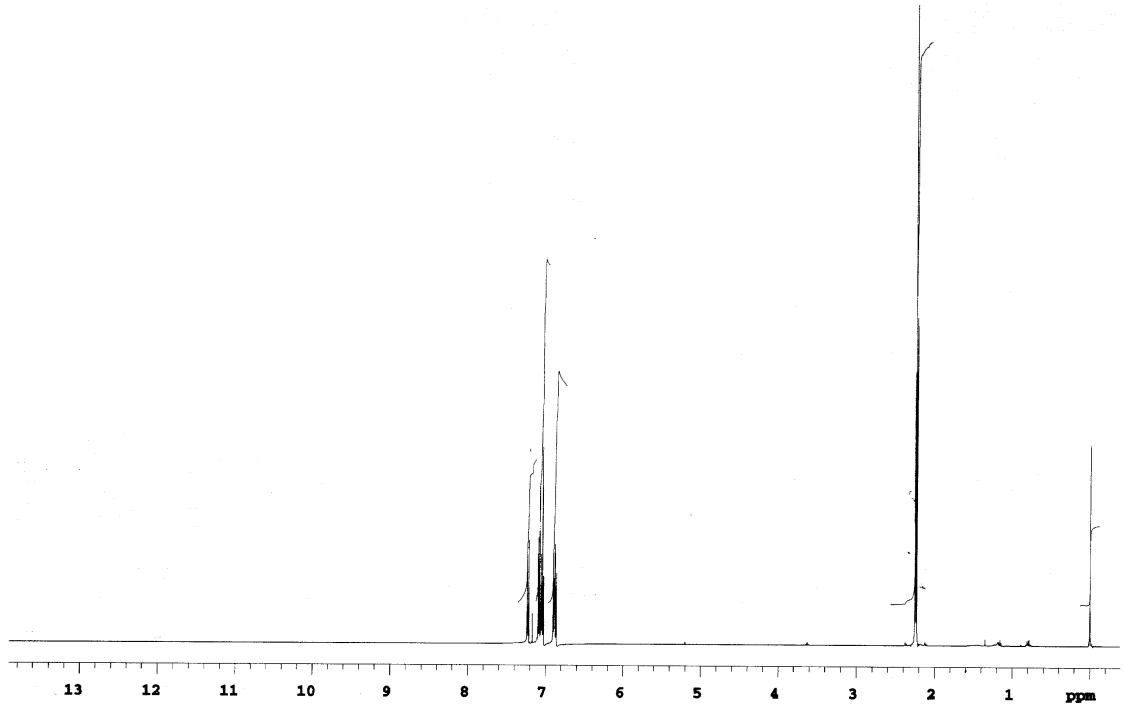
Spektroskopik veriler, bileşik (33)'ün yapısının yukarıda gösterildiği gibi olduğunu doğrulamaktadır.



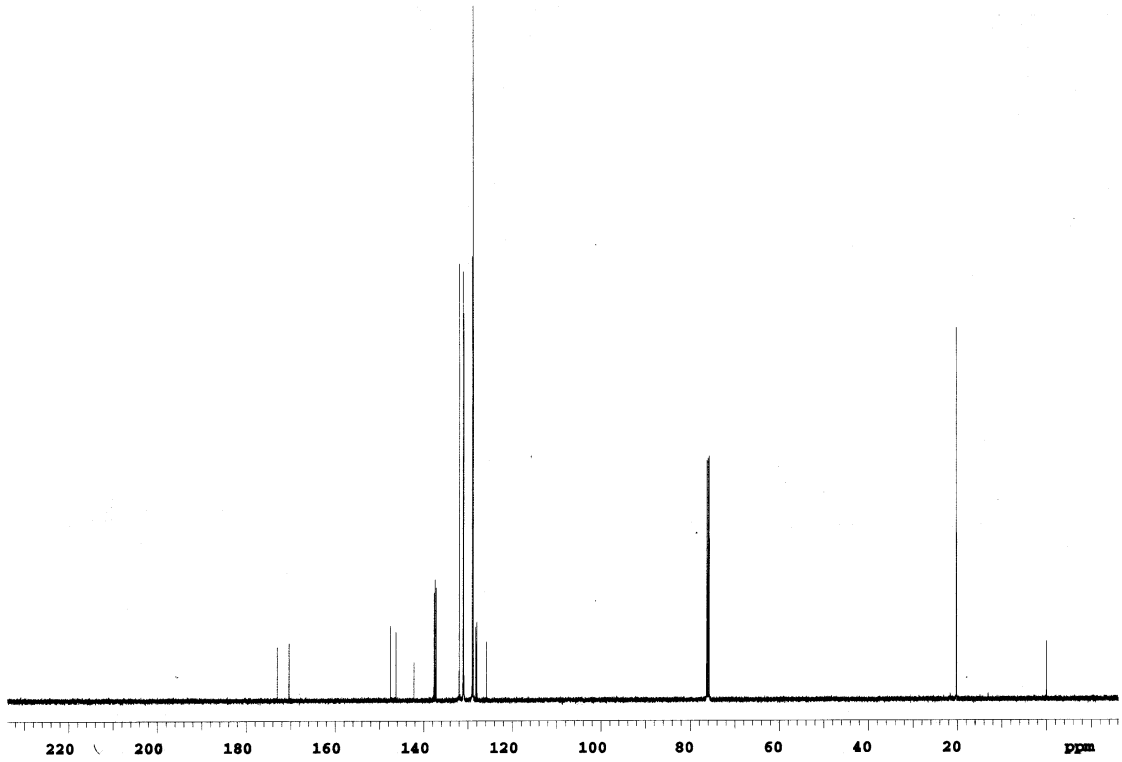
Şekil 3.126. Bileşik (1) ve (33)'ün UV Spektrumu



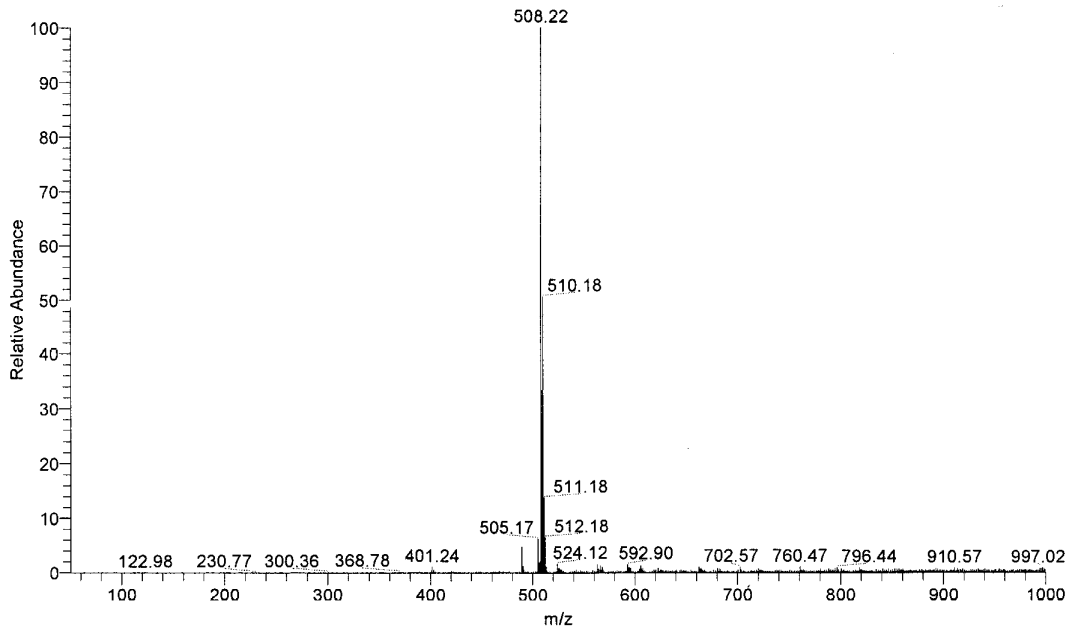
Şekil 3.127. Bileşik (33)'ün IR Spektrumu



Şekil 3.128. Bileşik (33)'ün ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.129. Bileşik (33)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.130. Bileşik (33)'ün Kütle Spektrumu

4. BULGULAR

4.1. DENEYSEL KISIM

4.1.1. DeneYlerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

İnce tabaka kromatografisi; DC-AlufoUien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck). Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) (Merck). UV lambası; CAMAG Muttentz-Schweiz 29200. Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20. Elemental analiz cihazı; Carlo-Erba 1106 Elemental Analyser. UV spektrofotometresi; UV-VIS TU-1901. IR spektrometresi; Shimadzu FTIR-8101. ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrometresi; Varian ^{UNITY}INOVA 500 MHz (CDCl₃). Kütle spektrometresi; Thermo Elemental X Series ICP-MS.

Etil alkol (Teknik), Na₂CO₃ (Merck), Petrol eteri (Teknik), CCl₄ (Teknik), CHCl₃ (Teknik), Etil asetat (Teknik), CH₂Cl₂ (Riedel-de Haën), p-Kloranil (Fluka), n-Dodekantiyol (Merck), n-Dekantiyol (Merck), n-Oktiltiyol (Merck), n-heptiltiyol (Merck), n-hegziltiyol (Merck), n-Pentantiyol (Fluka), n-Bütiltiyol (Fluka), n-Propantiyol (Fluka), p-toluentiyol (Fluka), p-klorobenzentiyol (Fluka), feniltiyol (Fluka).

4.1.2. Standart Çalışma Metodu 1:

250 mL.'lik bir reaksiyon balonu içine Na₂CO₃ ve etanol karışımı alındı ve Na₂CO₃ çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti karıştırılırken üzerine önce p-kloranil daha sonra da yavaş yavaş tiyol ilave edildi.. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra reaksiyon karışımının çözücüsü olan etanol, rotavaporde uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde, uygun çözücü seçilerek ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kromatografik yöntemlerle elde edildi. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.1.3. Standart Çalışma Metodu 2:

250 mL.'lik bir reaksiyon balonu içine Na_2CO_3 ve etanol karışımı alındı ve geri soğutucu altında Na_2CO_3 çözünene kadar ısıtıldı. Daha sonra tiyol ve p-kloranil ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü olan etanol, rotavaporde uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde soxhlet cihazına alınıp, uygun çözücü seçilerek ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kromatografik yöntemlerle elde edildi. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2. DENEMELER

4.2.1. Deneme 1: 2,6-Dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (4)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.27 ml (1.12 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (4): Verim = 0.194 g. (%59). R_f (CCl_4) = 0.56. Kırmızı-kahverengi yağ. –IR (Film): $\nu = 2983 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), $\nu = 1555 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), $\nu = 1600, 1658 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). –UV (CHCl_3): $\lambda_1 = 245, \lambda_2 = 312$ ve $\lambda_3 = 388 \text{ nm}$. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80\text{-}0.82 \text{ ppm}$ (t, J = 7.32, 6H, 2CH_3), $\delta = 1.18\text{-}1.53 \text{ ppm}$ (m, 40H, 20CH_2 ; 6H, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$), $\delta = 2.96\text{-}2.99 \text{ ppm}$ (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH_2), $\delta = 4.22\text{-}4.26 \text{ ppm}$ (q, J = 7.32, 4H, $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.07 \text{ ppm}$ (CH_3), $\delta = 14.74 \text{ ppm}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$), $\delta = 21.66, 27.70, 28.15, 28.33, 28.49, 28.57, 28.61, 28.63, 29.18, 30.91 \text{ ppm}$ (CH_2), 32.23 ppm (S-CH_2), $\delta = 68.78 \text{ ppm}$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$), $\delta = 131.15, 153.77 \text{ ppm}$ (C=C), $\delta = 174.21, 180.96 \text{ ppm}$ (C=O). $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{S}_2$ (M = 596.98 g/mol), MS $m/z = 597.34$. Teorik: %C = 68.41, %H = 10.13, %S = 10.74; Bulunan: %C = 68.42, %H = 9.16, %S = 10.77.

4.2.2. Deneme 1: 2-Etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (5)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.27 ml (1.12 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (5): Verim = 0.105 g. (%25). R_f (CCl_4) = 0.63. Siyah toz. E.n = 40-41 °C (40-41 °C Yıldız, 2007). –UV (CHCl_3): $\lambda_1 = 249$ ve $\lambda_2 = 401$ nm. $\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{O}_3\text{S}_3$ (M = 753.32 g/mol), MS $m/z = 753.43$.

4.2.3. Deneme 2: 2,6-Dietoksi-3,5-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (6)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.12 ml (0.56 mmol) n-dekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (6): Verim = 0.220 g (%72). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f (CHCl_3 -PET 1:2) = 0.60. –IR (Film): $\nu = 2983$ (C-H), 1560 (C=C), 1658 (C=O). –UV (CHCl_3): $\lambda_1 = 245$, $\lambda_2 = 305$ ve $\lambda_3 = 394$ nm. ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ -0.89 ppm (t, J = 6.83, 6H, 2 CH_3), $\delta = 1.26$ -1.60 ppm (m, 32H, 16 CH_2 ; 6H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 3.03$ -3.06 ppm (t, J = 6.84, 4H, 2S- CH_2), $\delta = 4.29$ -4.33 ppm (m, 4H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.06$ ppm (CH_3), $\delta = 14.75$ ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 21.66$, 27.70, 28.15, 28.28, 28.49, 28.52, 29.18, 30.88 ppm (CH_2), 32.24 ppm (S- CH_2), $\delta = 68.78$ ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 131.15$, 153.77 ppm (C=C), $\delta = 174.22$, 180.97 ppm (C=O). $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{S}_2$ (M = 540.87 g/mol), MS $m/z = 541.16$. Teorik: %C = 66.62, %H = 9.69, %S = 11.86; Bulunan: %C = 66.35, %H = 10.95, %S = 11.72.

4.2.4. Deneme 3: 2,6-Dietoksi-3,5-di(okiltiyo)-1,4-benzokinon (7)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.09 ml (0.56 mmol) n-okiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (7): Verim = 0.110 g (%40). Kahverengi yağ. R_f (CHCl_3 -PET 1:2) = 0.50. –IR (Film): $\nu = 2876$ (C-H), 1560 (C=C), 1667 (C=O). –UV (CHCl_3): $\lambda_1 = 245$, $\lambda_2 = 305$ ve $\lambda_3 = 392$ nm. ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.79$ -0.82 ppm (m, 6H, 2 CH_3), $\delta = 1.19$ -1.52 ppm (m, 24H, 12 CH_2 ; 6H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 2.95$ -2.99 ppm (m, 4H, 2S- CH_2), $\delta = 4.22$ -4.29 ppm (m, 4H, 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -). ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.04$ ppm (CH_3), $\delta = 14.74$ ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 21.61$, 27.69, 28.10, 28.13, 29.17, 30.76 ppm (CH_2), 32.23 ppm (S- CH_2), $\delta = 68.78$ ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), $\delta = 131.15$, 153.78

ppm (C=C), $\delta = 174.22, 180.97$ ppm (C=O). $C_{26}H_{44}O_4S_2$ (M = 484.76 g/mol), MS $m/z = 485.12$. Teorik: %C = 64.42, %H = 9.15, %S = 13.23; Bulunan: %C = 63.83, %H = 9.20, %S = 11.57.

4.2.5. Deneme 4: 2,6-Dietoksi-3,5-di(heptiltiyol)-1,4-benzokinon (8)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.087 ml (0.56 mmol) n-heptiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (8): Verim = 0.189 g (%72). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f ($CHCl_3$ -PET 1:2) = 0.48. -IR (Film): $\nu = 2983$ (C-H), 1556 (C=C), 1654 (C=O). -UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 243, \lambda_2 = 301$ nm. 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.79-0.81$ ppm (t, J = 7.32, 6H, 2 CH_3), $\delta = 1.17-1.55$ ppm (m, 20H, 10 CH_2 ; 6H, 2 CH_3CH_2O -), $\delta = 3.01-3.04$ ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S- CH_2), $\delta = 4.20-4.42$ ppm (m, 4H, 2 CH_3CH_2O -). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 13.00$ ppm (CH_3), $\delta = 14.70$ ppm (CH_3CH_2O -), $\delta = 21.54, 27.61, 27.76, 29.13, 30.65,$ ppm (CH_2), 32.34 ppm (S- CH_2), $\delta = 69.00$ ppm (CH_3CH_2O -), $\delta = 131.10, 152.28$ ppm (C=C), $\delta = 174.61, 176.94$ ppm (C=O). $C_{24}H_{40}O_4S_2$ (M = 456.71 g/mol), MS : $m/z = 455.13$. Teorik %C = 63.12, %H = 8.83, %S = 14.04; Bulunan %C = 61.29, %H = 7.60, %S = 12.01.

4.2.6. Deneme 5: 2,6-Dietoksi-3,5-di(pentiltiyol)-1,4-benzokinon (9)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.07 ml (0.56 mmol) n-pentiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (9): Verim = 0.027 g (%12). Kahverengi yağ. R_f ($CHCl_3$ -PET 1:1) = 0.50. -IR (Film): $\nu = 2898$ (C-H), 1555 (C=C), 1662 (C=O). -UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 245, \lambda_2 = 309$ nm. 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.77-0.86$ ppm (t, J = 7.32, 6H, 2 CH_3), $\delta = 1.19-1.56$ ppm (m, 12H, 6 CH_2 ; 6H, 2 CH_3CH_2O -), $\delta = 2.95-3.00$ ppm (m, 4H, 2S- CH_2), $\delta = 4.23-4.30$ ppm (m, 4H, 2 CH_3CH_2O -). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 12.89$ ppm (CH_3), $\delta = 14.74$ ppm (CH_3CH_2O -), $\delta = 21.20, 28.84, 29.83$ ppm (CH_2), 32.19 ppm (S- CH_2), $\delta = 68.79$ ppm (CH_3CH_2O -), $\delta = 131.12, 153.78$ ppm (C=C), $\delta = 174.22, 178.10$

ppm (C=O). $C_{20}H_{32}O_4S_2$ (M = 400.60 g/mol), MS m/z = 401.12. Teorik: %C = 59.96, %H = 8.05, %S = 16.01; Bulunan: %C = 60.38, %H = 8.42, %S = 13.64.

4.2.7. Deneme 6: 2,6-Dietoksi-3,5-di(bütilyo)-1,4-benzokinon (10)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.06 ml (0.56 mmol) n-bütilyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (10): Verim = 0.13 g (%62). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f ($CHCl_3$ -PET 1:2) = 0.50. -IR (Film): ν = 2962 (C-H), 1560 (C=C), 1662 (C=O). -UV ($CHCl_3$): λ_1 = 246, λ_2 = 295 ve λ_3 = 397 nm. 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.82-0.86 ppm (t, J = 7.32, 6H, 2 CH_3), δ = 1.31-1.52 ppm (m, 8H, 4 CH_2 , 6H, 2 CH_3CH_2O-), δ = 2.94-2.99 ppm (m, 4H, 2S- CH_2), δ = 4.22-4.40 ppm (m, 4H, 2 CH_3CH_2O-). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.58 ppm (CH_3), δ = 14.74 ppm (CH_3CH_2O-), δ = 20.81, 31.22 ppm (CH_2), 31.91 ppm (S- CH_2), δ = 68.79 ppm (CH_3CH_2O-), δ = 131.10, 153.81 ppm (C=C), δ = 174.23, 180.98 ppm (C=O). $C_{18}H_{28}O_4S_2$ (M = 372.55 g/mol), MS m/z = 373.08. Teorik: %C = 58.03, %H = 7.58, %S = 17.21; Bulunan: %C = 57.33, %H = 8.13, %S = 15.70.

4.2.8. Deneme 7: 2,6-Dietoksi-3,5-di(propilyo)-1,4-benzokinon (11)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.05 ml (0.56 mmol) n-propilyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (11): Verim = 0.045 g (%23). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f ($CHCl_3$ -PET 1:1) = 0.45. -UV ($CHCl_3$): λ = 243 nm. -IR (Film): ν = 2980 (C-H), 1560 (C=C), 1667 (C=O). 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89-0.95 ppm (m, 6H, 2 CH_3), δ = 1.31-1.59 ppm (m, 4H, 2 CH_2 , 6H, 2 CH_3CH_2O-), δ = 2.66-2.97 ppm (m, 4H, 2S- CH_2), δ = 4.10-4.31 ppm (m, 4H, 2 CH_3CH_2O-). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.25 ppm (CH_3), δ = 14.73 ppm (CH_3CH_2O-), δ = 22.05 ppm (CH_2), 34.56 ppm (S- CH_2), δ = 68.81 ppm (CH_3CH_2O-), δ = 131.00, 153.86 ppm (C=C), δ = 174.23, 180.99 ppm (C=O). $C_{16}H_{24}O_4S_2$ (M = 344.49 g/mol), MS m/z = 345.01. Teorik: %C = 55.79, %H = 7.02, %S = 18.62; Bulunan: %C = 57.45, %H = 8.21, %S = 16.21.

4.2.9. Deneme 7: 2,6-Dietoksi-3-propiltiyol-5-kloro-1,4-benzokinon (12)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.05 ml (0.56 mmol) n-propiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (12): Verim = 0.115 g (%67). Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.52. –IR (Film): ν = 2983 (C-H), 1564 (C=C), 1624, 1671 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_1 = 244, λ_2 = 298 ve λ_3 = 342 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.91-0.95 ppm (m, 3H, 1CH₃), δ = 1.32-1.59 ppm (m, 2H, 1CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.92-3.02 ppm (m, 2H, 1S-CH₂), δ = 4.21-4.45 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.22 ppm (CH₃), δ = 14.70, 14.84 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 22.56 ppm (CH₂), 34.25 ppm (S-CH₂), δ = 69.03 ppm, 69.48 (CH₃CH₂O-), δ = 130.93, 152.28, 153.23 ppm (C=C), δ = 174.62, 176.95 ppm (C=O). C₁₃H₁₇ClO₄S (M = 304.79 g/mol), MS m/z = 304.98. Teorik: %C = 51.23, %H = 5.62, %S = 10.52; Bulunan: %C = 51.52, %H = 5.44, %S = 8.25.

4.2.10. Deneme 8: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (13)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.21gr (1.68 mmol) p-toluentiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (13): 0.102 g (%41). Siyah toz. E.n. = 74-75 °C. R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.50. –IR (KBr): ν = 2979 (C-H_{arom.}), 2860, 2918 (C-H), 1400-1592 (C=C), 1652, 1675 (C=O). –UV (CHCl₃): λ = 249 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.05-1.08, δ = ppm (t, J = 7.32, 6H, 2CH₃CH₂O -), δ = 2.23. ppm (s, 6H, 2CH₃), δ = 4.08-4.12 ppm (q, J = 7.32, 4H, 2CH₃CH₂O-), δ = 6.95-7.18 ppm (m, 8H, 2C₆H₄arom). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.40, 20.09 ppm (CH₃), δ = 68.85 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 128.60, 129.124, 130.56 ppm (C_{arom.}), 136.53, 154.53 (C=C), δ = 175.21, 179.58 ppm (C=O). C₂₄H₂₄O₄S₂ (M = 440.58 g/mol), MS m/z = 440.17. Teorik: %C = 65.43, %H = 5.49, %S = 14.56; Bulunan: %C = 67.04, %H = 5.83, %S = 16.27

4.2.11. Deneme 9: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokinon (14)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.16 gr (1.12 mmol) p-klorobenzentiyo bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (14): 0.162 g (%60). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.63. –IR (film): ν = 2900, 2936, 2981 (C-H), 1552, 1599 (C=C), 1616, 1660 (C=O). –UV (CHCl₃); λ = 254 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.10-1.12 (m, 6H, 2CH₃CH₂O -), δ = 4.16-4.20 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-), δ = 7.12 ppm (m, 8H, 2C₆H₄arom). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.52 ppm (CH₃), δ = 69.22 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 128.02, 128.14, 131.56, 131.65 ppm (C_{arom}), 152.34, 154.90 (C=C), δ = 174.97, 178.89 ppm (C=O). δ = C₂₂H₁₈Cl₂O₄S₂ (M = 481.42). MS : m/z = 481.37.

4.2.12. Deneme 10: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokinon (14)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.243 gr (1.68 mmol) p-klorobenzentiyo bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (14): 0.08 g (%30). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.63 –IR (film): ν = 2861, 2931, 2961 (C-H), 1475, 1600 (C=C), 1662, 1727 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_{max} = 244 nm.

4.2.13. Deneme 11: 2,6-Dietoksi-3,5-di(p-toluentiyo)-1,4-benzokinon (13)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.14 gr (1.12 mmol) p-toluentiyo bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (13): 0.20 g (%65). Siyah toz. E.n. = 74-75 °C. R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.50. –IR (KBr): ν = 2980 (C-H_{arom}), 2920 (C-H), 1400-1592 (C=C), 1652, 1674 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_{max} = 248 nm.

4.2.14. Deneme 11: 2,6-dietoksi-3-(p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (15)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.14 gr (1.12 mmol) p-toluentiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (15): 0.027 g (%14) Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.60. -IR (Film): ν = 2980 (C-H), 1400-1550 (C=C), 1610, 1675 (C=O). -UV (CHCl₃); λ_1 = 243 ve λ_2 = 309 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.06-1.09 (m, 6H, 2CH₃CH₂O-) δ = 2.25 ppm (s, 3H, 1CH₃-), δ = 4.08-4.40 (m, 4H, 2CH₃CH₂O-) ppm δ = 7.01-7.24 ppm (m, 4H, 1C₆H₄). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃); δ = 14.37, 20.11 ppm (CH₃), δ = 69.11 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 128.16, 128.68, 130.94, 130.85 (C_{arom}), δ = 135.49, 137.01, 152.30, 154.17 (C=C), δ = 175.29, 176.38 ppm (C=O). C₁₇H₁₇ClO₄S (M = 352.84 g/mol). MS :m/z = 353.42

4.2.15. Deneme 12: 2,5-Dietoksi-3,6-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (16)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.27 ml (1.12 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (16): Verim = 0.218 g. (%66). R_f (CCl₄) = 0.59. Kiremit rengi toz. E.n. = 68 °C. -IR (KBr): ν = 2918 cm⁻¹ (C-H), ν = 1567 cm⁻¹ (C=C), ν = 1639 cm⁻¹ (C=O). -UV (CHCl₃); λ_1 = 255 ve λ_2 = 398 nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (t, J = 6.83, 6H, 2CH₃), δ = 1.18-1.51 ppm (m, 40H, 20CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.93-2.96 ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.25-4.30 ppm (q, J = 7.33, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.10 ppm (CH₃), δ = 15.84 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 22.69, 28.69, 29.17, 29.35, 29.50, 29.58, 29.63, 29.65, 30.16, 31.92 ppm (CH₂), 33.04 ppm (S-CH₂), δ = 70.12 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 128.62, 156.78 ppm (C=C), δ = 179.13 (C=O). C₃₄H₆₀O₄S₂ (M = 596.98 g/mol), MS m/z = 595.35. Teorik: %C = 68.41, %H = 10.13, %S = 10.74; Bulunan: %C = 68.41, %H = 10.58, %S = 12.87.

4.2.16. Deneme 13: 2,3,5,6-Tetra(desiltiyo)-1,4-benzokinon (17)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.23 ml (1.12 mmol) n-dekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (17): Verim = 0.276 g. (%61). R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.60. Kırmızı toz. E.n. = 43-44 °C (43-45 °C, Tjepkema, 1952). -UV (CHCl₃): λ_1 = 252 ve λ_2 = 404 nm. C₄₆H₈₄O₂S₄ (M = 797.44 g/mol), MS m/z = 797.37. Teorik: %C = 69.29, %H = 10.62, %S = 16.08; Bulunan: %C = 69.08, %H = 11.37, %S = 17.25.

4.2.17. Deneme 13: 2-Etoksi-3,5,6-tri(desiltiyo)-1,4-benzokinon (18)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.23 ml (1.12 mmol) n-dekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (18): Verim = 0.020 g. (%5). R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.43. Kahverengi yağ (Yıldız, 2007). -UV (CHCl₃): λ_1 = 244, λ_2 = 334 ve λ_3 = 397 nm. C₃₈H₆₈O₃S₃ (M = 669.15 g/mol), MS m/z = 669.30.

4.2.18. Deneme 14: 2,5-Dietoksi-3,6-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (19)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.12 ml (0.56 mmol) n-dekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (19): Verim = 0.040 g (%13). Kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.57. -UV (CHCl₃): λ_1 = 266 ve λ_2 = 319 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (t, J = 6.84, 6H, 2CH₃), δ = 1.18-1.51 ppm (m, 32H, 16CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.93-2.96 ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.25-4.30 ppm (q, J = 7.32, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.06 ppm (CH₃), δ = 14.81 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.64, 27.66, 28.14, 28.27, 28.47, 28.51, 29.13, 30.87 ppm (CH₂), 32.01 ppm (S-CH₂), δ = 69.09 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 127.59, 155.75 ppm (C=C), δ = 178.10 ppm (C=O). C₃₀H₅₂O₄S₂ (M= 540.87 g/mol), MS m/z = 541.32. Teorik: %C = 66.62, %H = 9.69, %S = 11.86; Bulunan: %C = 67.51, %H = 9.90, %S = 9.62.

4.2.19. Deneme 14: 2,5,6-Trietoksi-3-desiltiyo-1,4-benzokinon (20)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.12 ml (0.56 mmol) n-dekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (20): Verim = 0.178 g (%77). Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.45. –IR (Film): ν = 2983 (C-H), 1570 (C=C), 1667 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_1 = 245 ve λ_2 = 300 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (t, J = 7.32, 3H, 1CH₃), δ = 1.04-1.51 ppm (m, 16H, 8CH₂; 9H, 3CH₃CH₂O-), δ = 2.93-2.96 ppm (t, J = 7.32, 2H, 1S-CH₂), δ = 4.34-4.43 ppm (m, 6H, 3CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.07 ppm (CH₃), δ = 14.82, 14.89 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.65, 27.63, 28.11, 28.27, 28.45, 28.50, 29.09, 30.86 ppm (CH₂), 32.14 ppm (S-CH₂), δ = 69.53 ve 69.74 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 122.77, 127.56, 153.82, 155.03 ppm (C=C), δ = 174.11, 178.29 ppm (C=O). C₂₂H₃₆O₅S (M= 412.59 g/mol), MS m/z = 413.22. Teorik: %C = 64.04, %H = 8.79, %S = 7.77; Bulunan: %C = 63.58, %H = 9.37, %S = 7.18.

4.2.20. Deneme 15: 2,5-Dietoksi-3,6-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (21)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.09 ml (0.56 mmol) n-oktiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (21): Verim = 0.035 g (%13). Kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-Pet 1:1) = 0.45. –UV (CHCl₃): λ = 243 nm. –IR (Film): ν = 2962 (C-H), 1560 (C=C), 1662 (C=O). ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (m, 6H, 2CH₃), δ = 1.17-1.51 ppm (m, 24H, 12CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.72-2.96 ppm (m, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.03-4.30 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.04 ppm (CH₃), δ = 14.81 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.60, 27.65, 28.12, 28.68, 30.76, 30.92 ppm (CH₂), 34.35 ppm (S-CH₂), δ = 68.26 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 127.59, 142.64 ppm (C=C), δ = 178.10 ppm (C=O). C₂₆H₄₄O₄S₂ (M = 484.76 g/mol), MS m/z = 485.72. Teorik %C = 64.42, %H = 9.15, %S = 13.23; Bulunan: %C = 64.57, %H = 10.26, %S = 12.42.

4.2.21. Deneme 15: 2,5-Dietoksi-3-oktiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (22)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.09 ml (0.56 mmol) n-oktiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (22): Verim = 0.122 g (%58). Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.42. –IR (Film): ν = 2983 (C-H), 1560 (C=C), 1635, 1662 (C=O). UV (CHCl₃): λ_1 = 248 ve λ_2 = 295 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.81 ppm (t, J = 6.84, 3H, 1CH₃), δ = 1.17-1.52 ppm (m, 12H, 6CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.93-2.96 ppm (t, J = 7.32, 2H, 1S-CH₂), δ = 4.32-4.44 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.03 ppm (CH₃), δ = 14.82, 14.89 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.60, 27.62, 28.07, 28.10, 29.09, 30.75 ppm (CH₂), 32.14 ppm (S-CH₂) δ = 69.53, 69.74 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 122.79, 127.56, 153.82, 155.04 ppm (C=C), δ = 174.10, 178.28 ppm (C=O). C₁₈H₂₇ClO₄S (M = 374.93 g/mol), MS m/z = 375.13. Teorik: %C = 57.66, %H = 7.26, %S = 8.55; Bulunan: %C = 56.59, %H = 7.11, %S = 8.40.

4.2.22. Deneme 16: 2,5-Dietoksi-3-heptiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (23)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.08 ml (0.56 mmol) n-heptiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (23): Verim = 0.127 g (%49). Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:5) = 0.58. –IR (Film): ν = 2989 (C-H), 1568 (C=C), 1671 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_1 = 244 ve λ_2 = 301 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (m, 3H, 1CH₃), δ = 1.17-1.51 ppm (m, 10H, 5CH₂, 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.93-2.97 ppm (t, J = 7.32, 2H, 1S-CH₂), δ = 4.33-4.43 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.00 ppm (CH₃), δ = 14.82, 14.89 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.55, 27.59, 27.77, 29.10, 30.65 ppm (CH₂), 32.14 ppm (S-CH₂), δ = 69.53, 69.73 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 122.79, 127.57, 153.82, 155.04 ppm (C=C), δ = 174.11, 178.29 ppm (C=O). C₁₇H₂₅ClO₄S (M = 360.90 g/mol), MS m/z = 360.17. Teorik: %C = 56.58, %H = 6.98, %S = 8.88; Bulunan: % C = 57.30, % H = 7.76, % S = 7.65

4.2.23. Deneme 17: 2,5-Dietoksi-3,6-di(pentiltiyol)-1,4-benzokinon (24)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.06 ml (0.56 mmol) n-pentiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (24): Verim = 0.16 g (%72). Kırmızı yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:10): 0.49. -IR (Film): ν = 2986 (C-H), 1564 (C=C), 1635, 1671 (C=O). -UV (CHCl₃): λ_1 = 244 ve λ_2 = 302 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-0.83 ppm (t, J = 7.32, 6H, 2CH₃), δ = 1.33-1.52 ppm (m, 12H, 6CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.94-2.97 ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.32-4.44 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.88 ppm (CH₃), δ = 14.89 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 21.18, 28.76, 29.78 ppm (CH₂), 32.11 ppm (S-CH₂), δ = 69.53 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 127.54, 153.81 ppm (C=C), δ = 178.29 ppm (C=O). C₂₀H₃₂O₄S₂ (M = 400.60 g/mol), MS: m/z = 400.88. Teorik: %C = 59.96, %H = 8.05, %S = 16.01; Bulunan: %C = 60.38, %H = 8.42, %S = 14.64.

4.2.24. Deneme 18: 2,5-Dietoksi-3,6-di(bütültiyol)-1,4-benzokinon (25)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.06 ml (0.56 mmol) n-bütültiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (25): Verim = 0.140 g (%66). Kırmızı-kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.42. -IR (Film): ν = 2983 (C-H), 1560 (C=C), 1662 (C=O). -UV (CHCl₃): λ = 246 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.87 ppm (m, 6H, 2CH₃), δ = 1.33-1.53 ppm (m, 8H, 4CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.95-2.99 ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.27-4.46 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.58 ppm (CH₃), δ = 14.80 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 20.78, 31.18 ppm (CH₂), 31.69 ppm (S-CH₂), δ = 69.10 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 127.56, 155.79 ppm (C=C), δ = 178.11 ppm (C=O). C₁₈H₂₈O₄S₂ (M = 372.55 g/mol), MS m/z = 373.74. Teorik: % C = 58.03, % H = 7.58, % S = 17.21; Bulunan: % C = 58.59, % H = 8.19, % S = 15.87.

4.2.25. Deneme 19: 2,5-Dietoksi-3,6-di(propiltiyol)-1,4-benzokinon (26)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.05 ml (0.56 mmol) n-propiltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (26): Verim = 0.108g (%57); Kırmızı-kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:1): 0.58. –IR (Film): ν = 2985 (C-H), 1564 (C=C), 1662 (C=O). –UV (CHCl₃): λ = 244 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.91-0.94 ppm (t, J = 7.32, 6H, 2CH₃), δ = 1.32-1.57 ppm (m, 4H, 2CH₂; 6H, 2CH₃CH₂O-), δ = 2.92-2.95 ppm (t, J = 7.32, 4H, 2S-CH₂), δ = 4.26-4.31 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 12.24 ppm (CH₃), δ = 14.81 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 22.52 ppm (CH₂), 33.95 ppm (S-CH₂), δ = 69.13 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 127.45, 155.86 ppm (C=C), δ = 178.12 ppm (C=O). C₁₆H₂₄O₄S₂ (M = 344.49 g/mol), MS m/z = 345.24. Teorik: %C = 55.79, %H = 7.02, %S = 18.62; Bulunan: %C = 56.49, %H = 7.75, %S = 17.99 .

4.2.26. Deneme 20: 2,5-dietoksi-3,6-di-p-klorobenzentiyo-1,4-benzokinon (27)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.56 mmol) 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ile 0.081 gr (0.56 mmol) p-klorobenzentiyo-1,4-benzokinon ile 0.081 gr (0.56 mmol) p-klorobenzentiyo-1,4-benzokinon bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (27): 0.20 g (%65). Turuncu toz. E.n. = 78-79 °C. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.56. –IR (KBr): ν = 2976, 3017 (C-H_{arom.}), 2853, 2923 (C-H), 1547 (C=C), 1663 (C=O). –UV (CHCl₃): λ = 256 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.09-1.36 (m, 6H, 2CH₃CH₂O -), δ = 4.25-4.51 ppm (m, 4H, 2CH₃CH₂O-), δ = 7.12 ppm (m, 8H, 2C₆H₄). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.60 ppm (CH₃), δ = 69.77 ppm (CH₃CH₂O-), δ = 129.00-131.00 (C_{arom.}), δ = 153.07, 157.53 ppm (C=C), δ = 174.27, 177.48 ppm (C=O). C₂₂H₁₈Cl₂O₄S₂ (M = 481.42 g/mol). MS m/z = 480.04. Teorik: %C = 54.89, %H = 3.77, %S = 13.32; Bulunan: %C = 53.43, %H = 4.12, %S = 11.74

4.2.27. Deneme 21: 2,6-Dietoksi-3,5-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (4)

Standart çalışma metodu 2'ye göre; 1.845 g. (7.5 mmol) p-kloranil ile 7.14 ml (30 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (4): Verim = 0.670 g. (%15). R_f (CCl_4) = 0.56. Kırmızı-kahverengi yağ. –UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 246$, $\lambda_2 = 310$ ve $\lambda_3 = 390$ nm. –IR (Film): $\nu = 2983$ cm^{-1} (C-H), $\nu = 1555$ cm^{-1} (C=C), $\nu = 1600$, 1658 cm^{-1} (C=O).

4.2.28. Deneme 21: 2-Etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (5)

Standart çalışma metodu 2'ye göre; 1.845 g. (7.5 mmol) p-kloranil ile 7.14 ml (30 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (5): Verim = 2.120 g. (%38). R_f (CCl_4) = 0.63. Siyah toz. E.n = 40-41 °C. (40-41 °C Yıldız, 2007). –UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 251$ ve $\lambda_2 = 402$ nm. –IR (KBr): $\nu = 2916$ cm^{-1} (C-H), $\nu = 1487$ cm^{-1} (C=C), $\nu = 1643$, 1660 cm^{-1} (C=O).

4.2.29. Deneme 21: 2,5-Dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (16)

Standart çalışma metodu 2'ye göre; 1.845 g. (7.5 mmol) p-kloranil ile 7.14 ml (30 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (16): Verim = 0.450 g. (%10). R_f (CCl_4) = 0.59. Kiremit rengi toz. E.n = 68 °C – UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 252$ ve $\lambda_2 = 395$ nm. –IR(KBr): $\nu = 2920$ cm^{-1} (C-H), $\nu = 1568$ cm^{-1} (C=C), $\nu = 1640$ cm^{-1} (C=O).

4.2.30. Deneme 21: 2,3,5,6-Tetra(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (28)

Standart çalışma metodu 2'ye göre; 1.845 g. (7.5 mmol) p-kloranil ile 7.14 ml (30 mmol) n-dodekantiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (28): Verim = 1.710 g. (%25). R_f (CCl_4) = 0.77. Turuncu toz. E.n = 47-48 °C (48-49 °C Tjepkema, 1952). –UV ($CHCl_3$): $\lambda_1 = 252$ ve $\lambda_2 = 406$ nm. –IR (KBr): $\nu = 2916$ cm^{-1} (C-H), $\nu = 1492$ cm^{-1} (C=C), $\nu = 1652$ cm^{-1} (C=O).

4.2.31. Deneme 22: 2,3,6-Tri(p-klorobenzenitiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (29)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.60 mmol) p-kloranil ile 0.260 gr (1.8 mmol) p-klorobenzenitiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (29): Verim = 0.188 g (%55). Kiremit rengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.66. – IR (Film): ν = 2918 (C-H_{arom}), 1564 (C=C), 1662 (C=O). –UV (CHCl₃): λ_1 = 243 ve λ_2 = 393 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.10-7.15 ppm (m, 12H, 3C₆H₄arom). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 128.30, 129.22, 129.84, 132.63 ppm (C_{arom}), δ = 133.97, 145.05 ppm (C=C), δ = 171.75 ppm (C=O). C₂₄H₁₂Cl₄O₂S₃ (M = 570.37 g/mol), MS : m/z = 570.00. Teorik: %C = 50.54, %H = 2.12, %S = 16.86; Bulunan: %C = 51.34, %H = 2.86, %S = 15.89

4.2.32. Deneme 23: 2,3,5,6-Tetra(p-metilfeniltiyo)-1,4-benzokinon (30)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.60 mmol) p-kloranil ile 0.298 gr (2.4 mmol) p-toluentiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (30): Verim = 0.30 g (%90). Kırmızı kristal. E.n. = 196-197 °C. (200 °C Tjpekema, 1952), R_f (CHCl₃-PET 1:1) = 0.56.–UV (CHCl₃): λ_1 = 251 ve λ_2 = 403 nm.

4.2.33. Deneme 24: 2,3,6-Tri(feniltiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (31)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.60 mmol) p-kloranil ile 0.183 ml (1.8 mmol) feniltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (31): 0.112g (%40). Kahverengi yağ. R_f (CHCl₃-PET 1:1): 0.46. –IR (Film): ν = 2918 (C-H), 1555 (C=C), 1667 (C=O). –UV (CHCl₃): λ = 246 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.12-7.30 ppm (m, 15H, 5C₆H₅arom). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 127.87, 127.96, 128.41, 130.11, 132.43, ppm (C_{aromatik}), δ = 135.59-154.94 ppm (C=C), δ = 175.23, 179.49 ppm (C=O). C₂₄H₁₅ClO₂S₃ (M = 467.03 g/mol), MS: m/z = 467.04. Teorik %C = 61.72, %H = 3.24, %S = 20.60; Bulunan: %C = 62.27, %H = 3.71, %S = 18.52

4.2.34. Deneme 24: 2,3,5,6-Tetra(feniltiyo)-1,4-benzokinon (32)

Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.60 mmol) p-kloranil ile 0.183 ml (1.8 mmol) feniltiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (32): 0.144g (%45). Kırmızı katı. E.n. =175 °C (176-177 °C Blackhall ve Thomson, 1953). R_f (CHCl₃-PET 1:1): 0.55.

4.2.35. Deneme 25: 2,3,6-Tri(p-toluentiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (33)

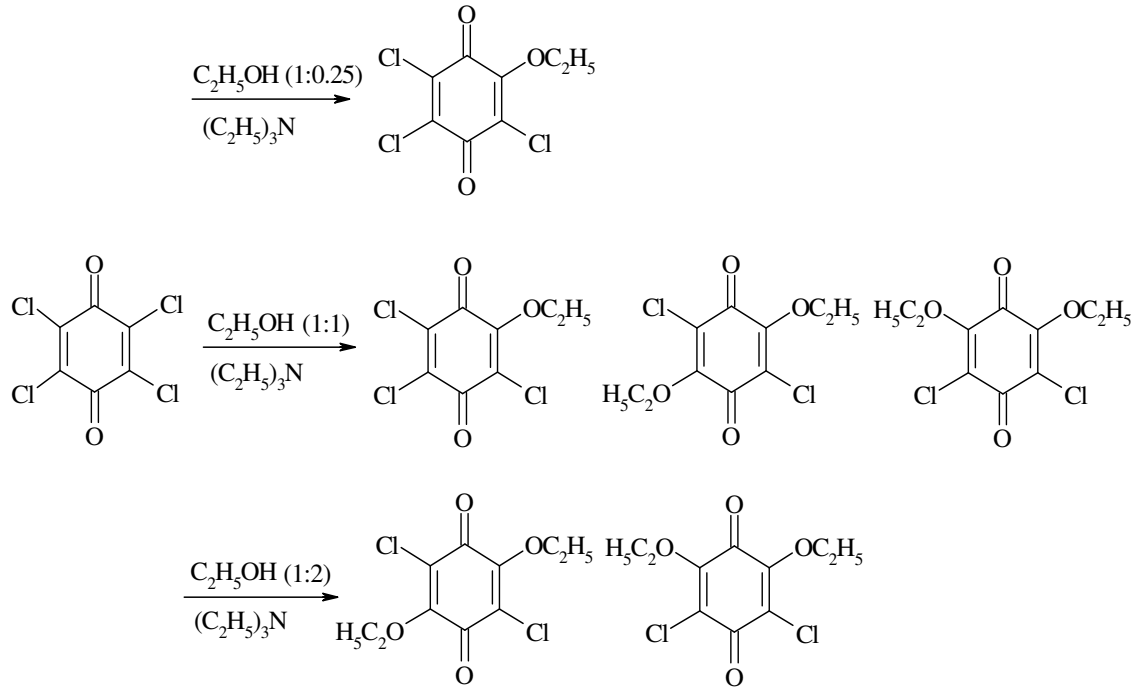
Standart çalışma metodu 1'e göre; 0.148 g. (0.60 mmol) p-kloranil ile 0.22 gr (1.8 mmol) p-toluentiyol bileşiğinin reaksiyonundan elde edilen ham ürün, kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı.

Bileşik (33): 0.20 g (%65). Kırmızı-siyah toz. E.n. =160-161 °C. R_f (CHCl₃-PET 1:2) = 0.59. -IR (KBr): ν = 3022 (C-H_{arom}), 2918, 2862 (C-H), 1400-1596 (C=C), 1657, 1687 (C=O). -UV (CHCl₃); λ_1 = 250 ve λ_2 = 408 nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.24-2.25 ppm (s, 9H, 3CH₃-), δ = 6.86-7.23 ppm (m, 12H, 3C₆H₄). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.21, 20.25 ppm (CH₃), δ = 128.82, 129.02, 130.94, 131.10, 137.64 (C_{arom}), δ = 142.23, 146.29, 147.55 ppm (C=C), δ = 170.36, 173.02 ppm (C=O). C₂₇H₂₁ClO₂S₃ (M = 509.11 g/mol). MS : m/z =508.22. Teorik: %C = 63.70, %H = 4.16, %S = 18.89; Bulunan: %C = 61.25, %H = 4.18, %S = 16.20

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmalarımıza yeni potansiyel biyoaktif kinonları sentezlemek amacıyla başladık ve bir seri tiyokinon bileşiği sentezledik. Kinonlar, belirli şartlar altında tiyoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar; kloranil bileşiğinin, klor atomları ve iki karbonil grubu içerdiğinden dolayı çok reaktif olması ve tiyollerdeki –SH grubunun da alkollerdeki –OH grubundan daha güçlü bir nükleofil olması sayesinde gerçekleşebilmektedir. Ayrıca daha önceden yapılmış çalışmalardan da; monotiyo-, ditiyo-, tetra- türevi veya halka oluşumu ile sonuçlanacak şekilde tiyollerin kinonlara katılabildiği anlaşılmıştır (Tjepkema, 1952, Otsubo ve diğ., 1988, Göksel ve diğ., 2005, İbiş ve Güneş, 2007).

A.Y.Berlin ve A.N.Makarova (1960), kinonoid halkalar üzerindeki halo ve alkoksi sübstitüentlerinin kombinasyonu üzerine çalışmışlar ve aşağıdaki sonucu bulmuştur.



Bizim denemelerimizde de yine A.Y.Berlin ve A.N.Makarova (1960)'nın başka bir çalışmasına uygun olarak kinon Et₃N oranı 1:2 yaklaşık olarak alınmıştır.

Çalışmanın deneysel aşamasında; öncelikle p-kloranil (**1**)’den 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) bileşikleri sentezlendi. Daha sonra da p-kloranil (**1**), 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. Bu bileşiklerin n-dodekantiyol, n-dekantiyol, n-oktantiyol, n-heptantiyol, n-pentantiyol, n-bütantiyol, n-propantiyol, p-klorobenzentiylol, p-toluentiyol, feniltiyol ile reaksiyonlarından bilinmeyen yeni tiyokinon bileşikleri (**4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 31, 33**) ve literatürde mevcut olan 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (Yıldız, 2007) **5**, 2,3:5,6-tetradodesiltiyol-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) **28**, 2,3:5,6-tetradesiltiyol-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) **17**, 2-etoksi-3,5,6-tri(desiltiyol)-1,4-benzokinon (Yıldız, 2007) **18**, 2,3,5,6-tetra(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) **30** ve 2,3,5,6-tetra(feniltiyol)-1,4-benzokinon (Blackhall ve Thomson, 1953) **32** bileşikleridir.

2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)’un n-dodekantiyol ile (1-2) reaksiyonu sonucu; yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**4**) ve bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**5**), n-dekantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(desiltiyol)-1,4-benzokinon (**6**), n-oktantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(oktantiyol)-1,4-benzokinon (**7**), n-heptantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(heptantiyol)-1,4-benzokinon (**8**), n-pentantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(pentantiyol)-1,4-benzokinon (**9**), n-bütantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(bütantiyol)-1,4-benzokinon (**10**), n-propantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(propantiyol)-1,4-benzokinon (**11**) ve yeni 2,6-dietoksi-3-propantiyol-5-kloro-1,4-benzokinon (**12**), p-toluentiyol ile (1-3) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (**13**), p-klorobenzentiylol ile (1-2) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (**14**), p-klorobenzentiylol ile (1-3) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-klorobenzentiylol)-1,4-benzokinon (**14**), p-toluentiyol ile (1-2) reaksiyonu sonucu yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(p-toluentiyol)-1,4-benzokinon (**13**) ve 2,6-dietoksi-3-(p-toluentiyol)-5-kloro-1,4-benzokinon (**15**) bileşikleri elde edildi.

2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-dodekantiyol ile (1-2) reaksiyonu sonucu; yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (**16**), n-dekantiyol ile (1-2) reaksiyonu sonucu bilinen 2,3,5,6-tetra(desiltiyo)-1,4-benzokinon (**17**) ve bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(desiltiyo)-1,4-benzokinon (**18**), n-dekantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(desiltiyo)-1,4-benzokinon (**19**) ve yeni 2,5,6-trietoksi-3-desiltiyo-1,4-benzokinon (**20**), n-oktantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (**21**) ve yeni 2,5-dietoksi-3-oktiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (**22**), n-heptantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3-heptiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (**23**), n-pentantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(pentiltiyo)-1,4-benzokinon (**24**), n-bütantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(bütiltiyo)-1,4-benzokinon (**25**), n-propantiyol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(propiltiyo)-1,4-benzokinon (**26**), p-klorobenzentiylol ile (1-1) reaksiyonu sonucu yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(p-klorobenzentiyo)-1,4-benzokinon (**27**) bileşikleri elde edilmiştir.

p-Kloranil (**1**)'in n-dodekantiyol ile (1-4) reaksiyonu sonucu; yeni 2,6-dietoksi-3,5-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (**4**), bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (Yıldız, 2007) (**5**), yeni 2,5-dietoksi-3,6-di(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (**16**) ve bilinen 2,3,5,6-tetra(dodesiltiyo)-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) (**28**), p-klorobenzentiylol ile (1-3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(p-klorobenzentiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (**29**), p-toluentiyol (1-4) reaksiyonu sonucu bilinen 2,3,5,6-tetra(p-toluentiyo)-1,4-benzokinon (Tjepkema, 1952) (**30**), feniltiyol ile (1-3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(feniltiyo)-5-kloro-1,4-benzokinon (**31**) ve 2,3,5,6-tetra(feniltiyo)-1,4-benzokinon (Blackhall ve Thomson, 1953) (**32**), p-toluentiyol ile (1-3) reaksiyonu sonucu; yeni 2,3,6-tri(p-toluentiyo)-5-kloro-1,4-p-benzokinon (**33**) bileşikleri elde edildi.

Yüksek lisans çalışması sırasında p-kloranil (**1**)'in dodekantiyol ile (**1:4**) (kinon/tiyol) mol oranlarında reaksiyonunda ana ürün olarak tetra bağlı ürün oluşurken, yan ürün olarak ta, klor atomlarının ikisi yerine tiyol bilşeginin geçtiği, diğer ikisine de reaksiyon ortamını oluşturan çözücü etanolden gelen etoksi grubunun bağlandığı gözlenmiş fakat ¹³C-NMR spektrumu çekilmemiş olduğundan dolayı etoksi grubunun hangi pozisyonda bağlı olduğu tam olarak tespit edilememiştir. Doktora çalışmamızda ilk olarak bu

bileşiklerin yapısını aydınlatmak amacıyla literatürdeki metodla (Berlin ve Makarova, 1961) p-kloranil (**1**)’den 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**) ve 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) bileşikleri sentezlendi ve bu iki bileşiğin her ikisi de -n-dodekantiyol ile **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyona sokularak (**4**), (Yıldız, 2007) (**5**) ve (**16**) ürünleri elde edildi, spektroskopik verilerle yapı tayini yapıldı. Yine mukayese edebilmek için yüksek lisansta yapılan p-kloranil ve dodekantiyol bileşiklerinin **1:4** mol oranlarındaki reaksiyonu tekrarlandı ve 4 ürün elde edildi. Bilinen 2-etoksi-3,5,6-tri(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**5**) (Yıldız, 2007), 2,3,5,6-tetra(dodesiltiyol)-1,4-benzokinon (**28**) (Tjepkema, 1952) ürünlerinin yanında iki ürün daha oluştu ve bu ürünler (**4**) ve (**16**) ile kıyaslanarak bu ürünlerin yapısı karakterize edildi.

2,6-Dietoksi-3,5-didodesiltiyol-1,4-benzokinon (**4**) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 131.15, 153.77$ ppm’de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 174.21, 180.96$ ppm’de gözlenirken 2,5-dietoksi-3,6-didodesiltiyol-1,4-benzokinon bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ise benzokinon halkasında bulunan; (C=C) grupları karbonları $\delta = 128.62, 156.78$ ppm’de ve karbonil (C=O) grupları karbonları $\delta = 179.13$ ppm’de görülmektedir. (**4**) bileşiğinin (C=O) gruplarının etrafında farklı iki grup olmasından dolayı karbonil karbonları iki pik olarak gözlenirken iken, (**16**) bileşiğinin (C=O) gruplarının etrafında tek tip grup olmasından dolayı karbonil karbonları tek pik olarak gözlenmiştir.

2,5-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**3**) dekantiyol ile **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyona sokularak di-sübstitüe ürünlerin sentezlenmesi hedeflenmişti fakat (**3**) bileşiğinin dekantiyol ile reaksiyonundan elde edilen tetra sübstitüe (**17**) (Tjepkema, 1952)ve tris (**18**) (Yıldız, 2007) ürünlerin oluştuğu gözlemlendi. Aynı reaksiyon **1:1** (kinon/tiyol) mol oranında tekrar denendiğinde hedeflenen 2,5-dietoksi-3,6-di(desiltiyol)-1,4-benzokinon (**19**) ve 2,5,6-trietoksi-3-desiltiyol-1,4-benzokinon (**20**) bileşikleri elde edildi.

2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**2**)’un n-propiltiyol ile reaksiyonundan hedeflenen 2,6-Dietoksi-3,5-di(propiltiyol)-1,4-benzokinon (**11**) bileşiği oluşurken 2,6-dietoksi-3-propiltiyol-5-kloro-1,4-benzokinon (**12**) bileşiğinin de oluştuğu gözlemlendi.

2,5-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-oktiltiyol ile reaksiyonundan hedeflenen 2,5-dietoksi-3,6-di(oktiltiyo)-1,4-benzokinon (**21**) bileşiği oluşurken, 2,5-dietoksi-3-oktiltiyo-6-kloro-1,4-benzokinon (**22**) bileşiğinin de oluştuğu gözlemlendi.

2,5-Dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon (**3**)'un n-heptiltiyol ile reaksiyonundan hedeflenen 2,5-dietoksi-3,6-di(heptiltiyo)-1,4-benzokinon bileşiğinin yerine 2,5-dietoksi-3-(heptiltiyo)-6-kloro-1,4-benzokinon (**23**) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.

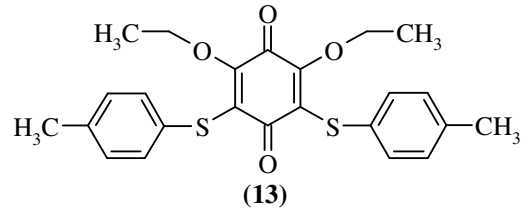
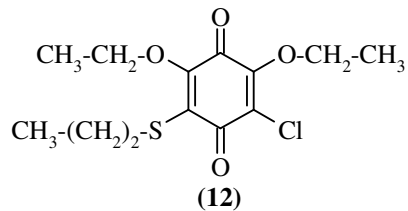
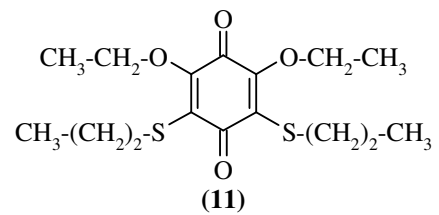
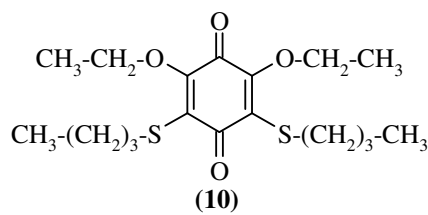
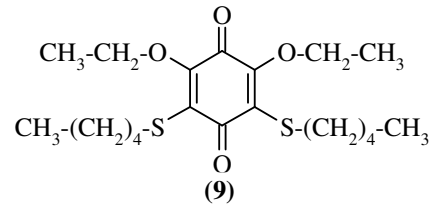
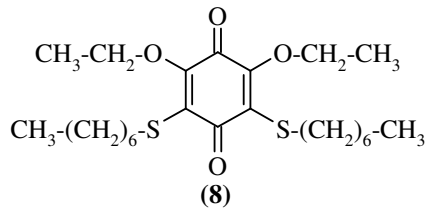
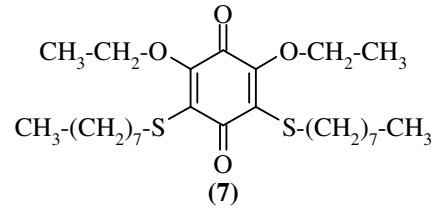
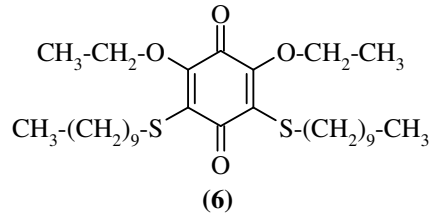
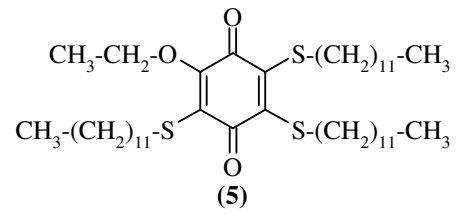
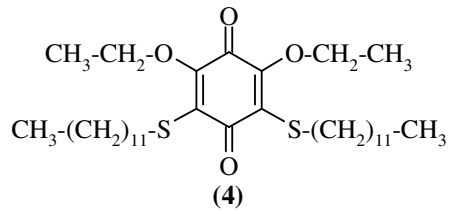
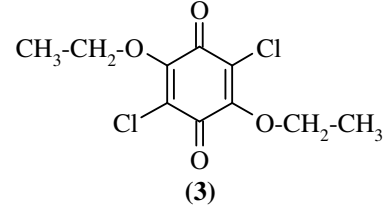
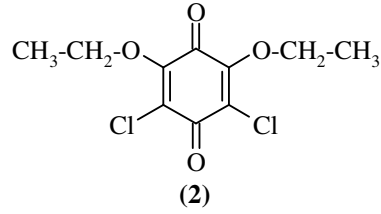
Etoksi bağlı bu ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında; O atomuna bağlı CH_2 - grubu hidrojenlerinin $\delta = 4.00$ ppm'ler civarında, S atomuna bağlı CH_2 - grubu hidrojenlerinin ise $\delta = 3.00$ ppm'ler civarında çıkmasının nedeni, O atomunun S atomundan daha elektronegatif bir atom olmasıdır. Bu yüzden kendisine komşu olan hidrojenlerin etrafındaki elektronları daha kuvvetli bir şekilde çeker ve o hidrojenlerin kimyasal çevrelerindeki elektron yoğunluğu azaldığından dolayı rezonans olmaları için gereken dış manyetik alan miktarı da azalır. Böylece bu piklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun aşağı alanına kayarak, aşağı alanda çıktığı düşünülmektedir.

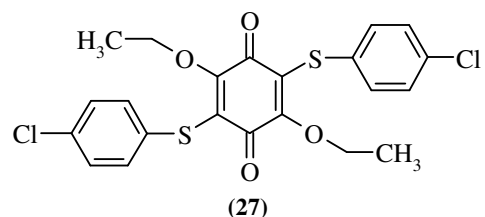
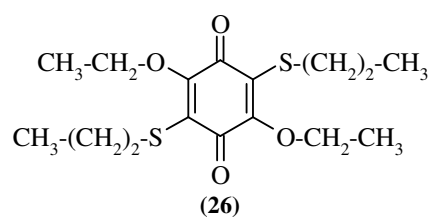
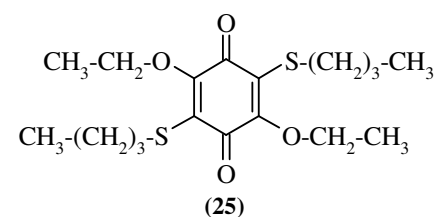
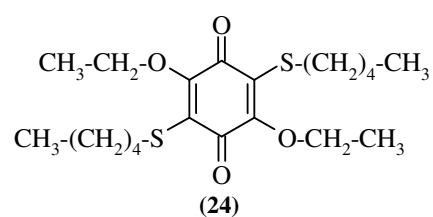
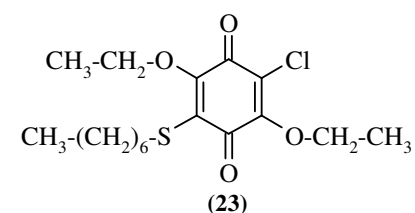
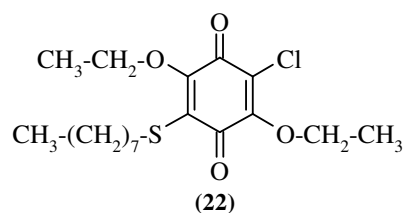
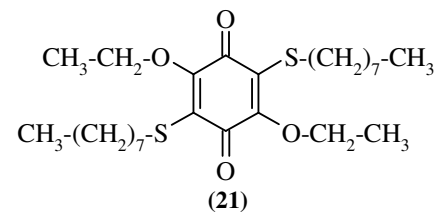
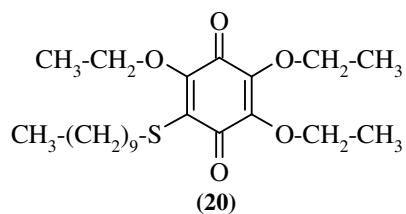
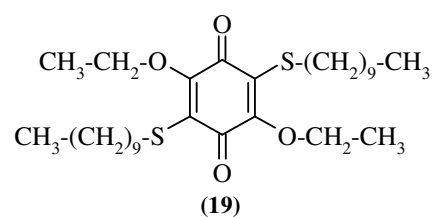
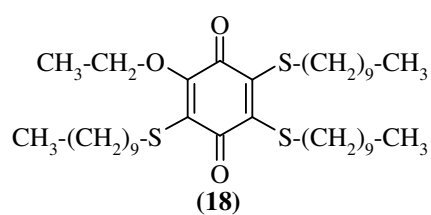
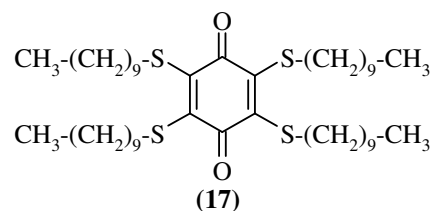
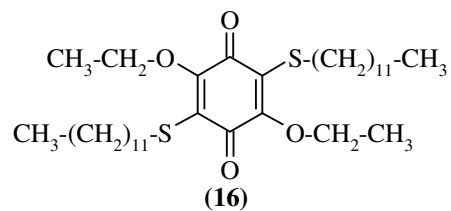
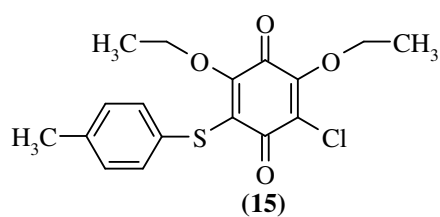
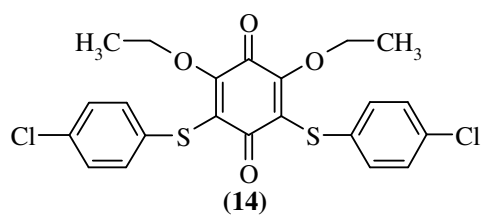
Denemelerin tamamı, etanol ve Na_2CO_3 ortamında, yöntem1 ve yöntem 2'ye göre sentezlenmiş, ekstraksiyon yapılmış ve elde edilen ürünler kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır.

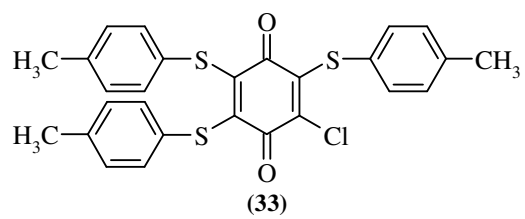
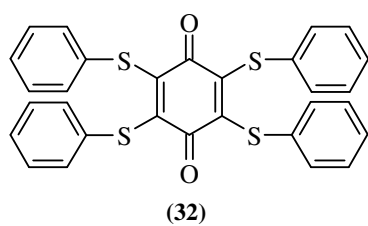
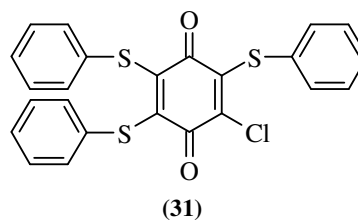
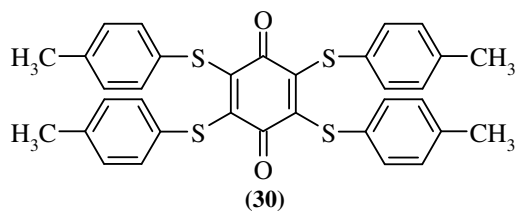
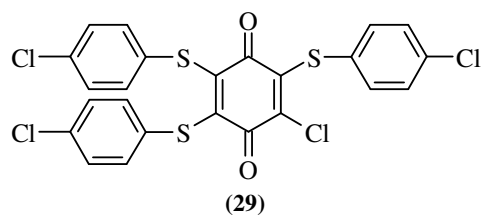
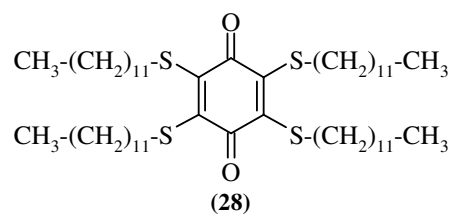
Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları, elemental analiz ve spektroskopik yöntemlerle (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin çok sayıda uygulama alanı bulacağını ümit etmekteyiz.

5.1. SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU HALDE FORMÜLLERİ







KAYNAKLAR

AGARWAL, S.P., NWAIWU, J., 1985, Use of π -acceptors as spray reagents for the detection of penicillins on thin-layer plates, *J.chromatogr.*, 323(2), 424-8.

ASTREITWIESER, A., HEATCOCK, C.H., 1976, *Introduction to organic chemisrty*, Collier Mac Millan International Editions, U.S.A, 0024180106.

BECKER, J.Y., BERNSTEIN, J., BITTER, S., HARLEV, F., SARMA, J.A.R.D., SHAIK, S.S., 1988, 2-5-Bis-(phenylthio)-benzoquinone and 2,6 bis-(phenylthio)-benzoquinone, *New j. Chem.*, 12, 875-880.

BERLIN, A.Y., MAKAROVA, A.N., 1960, Reaction of ethoxychloroquinones with amines. Reaction of diethoxydichloro-1,4-benzoquinones, *Zh.obshch.khim.*, 30, 1411

BERLIN, A.Y., MAKAROVA, A.N., 1961, Reaction of ethoxychloroquinones with amines. Reaction of diethoxydichloro-1,4-benzoquinones, *C.a*, 55, 499.

BLACKHALL, A., THOMSON, R., H., 1953, The addition of mercapto-acids to benzoquinones and 1:4-napthaquinone, *J.chem.soc.*, 1138.

CAMERON, G.H., DUKE, A.J., 1967, U.S.Pat.3,352,810.

CARRENO, M.C., GARCIA RUANO, J.L., URBANO, A., 1992, Asymmetric diels-alder reactions of (S)-2-(p-tolylsulfinyl)-1,4-naphtoquinones, *J.org.chem.*, 57(25), 6870-6

CHALLENGER, F., GREN WOOD, D., 1949, Sulphur compounds of the genus *Allium*. Detection of n-propylthiol in the onion. The fission and methylation of diallyl disulphide in cultures of *Scopulariopsis brevicaulis*, *Biochem.j.*, 44, 87.

CONNOR, R., 1943, Organic sulfur compounds in *Organic Chem.*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.

COSSAR, B.C., FOURNIER, J.O., FIELDS, D. L., REYNOLDS, D. D., 1962, Preparation of thiols, *J.org. chem.*, 27, 93-95.

DANEHY and HUNTER, 1967, The alkaline decomposition at organic disulfides II. Alternative pathways as determined by structure, *J. am. chem. soc.*, 32, 2047.

ELBERT, C.L., MERLIN, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.

ENGLISH, J., CASSIDY, H.G, 1956, *Principles of organic chemistry*, Second edition, McGraw-Hill Book Company, USA.

EVANS, E.A., 1945, U.S.Pat: 2,367,344.

FISHER, 1932, Vulcanization accelerators, *The Navgatuck chem.co. Frech*, 740, 978.

FIESER, L.F., FIESER M., 1961, *Advanced organic chemistry*, Reinhold Publishing Corporation Chapman & Hall, Ltd., USA.

FOLKERS, K., PORTER, T.H, ACTON, E., TAYLOR, D.L., HENRY, D., 1978, Inhibition of nucleic acid synthesis in Leukemia 1210 cells by antimetabolites of coenzyme Q₁₀, *Biochem. biophys. res. commun.*, 83(2), 353-6.

FRYLING, C.F., 1954, *Synthetic rubber*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

FURUYA, S., KOMINE, M., 1954, Chloranil, *Japan*, 3770 (52).

GOSHORN, R.H., ALBERT, H.E., BUCHHOLZ, B., 1965, U.S.Pat.3,188,304.

GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New bis(thio)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)- substituted quinones from the reactions of p-chloranil with some thiols and dithiols, *Phosphorus, sulfur and silicon*, 180, 1961-1965.

HART, H., HART, J.D., CRAINE, E.L., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 1998, *Organik kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.

HASSAN, A.A., Mohamed, N.K., El-Tamany, E.H.; Ali, B.A, Mourad, A.E., 1995, Chemical interactions between 2-mercaptobenzazoles and π -acceptors, *Monatsh.chem.*, 126, 653-62.

HU, Y., NIKLES, D.E., 2000, Preparation of sulfur-quinone polyurethanes and their use to inhibit the corrosion of iron particles, *Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry*, 38, 3278-3283.

HUANG, N.Z, LAKSHMIKANTHAM, M.V., CAVA, M.P., 1986, Thiation reactions of some active carbonyl compounds with sulfur transfer reagents, *J. of organic chem.*, 52, 2.

HUANG, S.T., Kuo, H.S., Hsiao, C.L, Lin, Y.L., 2002, Efficient synthesis of 'Redox-switched' naphthoquinone thiol-crown ethers and their biological activity evaluation, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 10, 1947-1952.

IBIS, C., GÜNEŞ, Z.Ö., 2008, The synthesis and spectral properties of novel thioquinone dyes, *Dyes and pigments*, 77, 39-42.

IPATIEFF, V.N., PINES, H.N., FRIEDMAN, B.S., 1938, Reaction of aliphatic olefins with thiophenol, *J.am.chem.soc.*, 60, 2731.

KALLMAYER, H.J., FRITZEN, W., 1994, Photoreactivity of some 2-alkylthio/phenylthio-3,5,6-trichloro/bromo-1,4-benzoquinones, *Pharmazie*, 49, 412-15.

KAMPARS, V., DOKUCHAEVA, V.M., NEILANDS, O., 1980, Charge-transfer complexes of some 1,4-naphthoquinone derivatives, *Latv. psr.zinat. akad. vestis, kim. ser.*, 1, 93-7.

KANAI, Y., TANI, M., KAGOSHIMA, S., TOKURA, Y., KODA, T., 1984, X-ray evidence for the molecular dimerization in TTF-Chloranil, *Synth.met.*, 10(2), 157-160.

KHUSHUAKHTOVA, S.J., NUMANOV, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Dokl.akad.nauk.tadzh.ssr.*, 23(12), 717-21.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1963, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.

KOHLER, E.P., POTTER, H., 1935, The properties of unsaturated sulfur compounds. I. Alpha beta unsaturated sulfones, *J.am.chem.soc.*, 57, 1316.

KUTYREV, A.A., MOSKVA, V.V., 1991, Nucleophilic reactions of quinones, *Uspekhi khimii*, 60, 134-168.

LADD, C.E., HARVEY, P.M., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.

LEFAVE, G.M., HAYASHI, F.Y., FRADKIN, A.W., 1965, U.S.Pat. 3,258,495.

MARDER, S.R., 1996, Metal containing materials for nonlinear optics, *Inorganic Materials*, D.W.Bruce and D.O'Hare (eds), Wiley, Chichester, 2.edn., 121-169.

MARTIN, D.J., GRECO, J.J., 1968, A simple thiol synthesis, *J. org. chem.*, 33 (3), 1275–1276.

MITANI, T., SAITO, G., TOKURA, Y., KODA, T., 1984, Solution formation at the neutral-to-ionic phase transition in the mixed-stack charge-transfer crystal TTF-pchloranil, *Phys.rev.lett.*, 1984, 53(8), 842-5.

MORRISON, BOYD, 1992, *Organic chemistry*, Sixth edition, Prentice-Hall.Inc., USA 0-13-643669-2.

MULLER, E., BAYER, O., 1979., *Methoden der organischen chemie*, (Houben weyl), Thime, Stuttgart, 978-3132064041.

NOLLER, C.R., 1957, *Chemistry of organic compounds*, 2nd edition, W.B.Saunders Company, USA.

NOLLER, C.R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3rd edition, W.B.Saunders Company, USA.

OMURA, K., 2000, Oxidation of 4,4'-diphenoquinones giving p-benzoquinones, *Tetrahedron lett.* 41, 5, 685-689.

OTSUBO, T., NABUHARA, Y., KANEFUJI, K., ASU, Y., OGURA, F., 1988, 2,3:5,6-Bis(ethylenedithio)- and bis(trimethylenedithio)-N,N'-dicyanoquinonediimines as new electron acceptors, *J.phsy.org.chem.*, 1, 275-280.

OVERMAN, L.E., SMOOT, J. and OVERMAN, J.D., 1974, The reduction of aryl disulfides with triphenylphosphine and water, *Synthesis*, 59-60.

PORTER, T.H., KISHI, T., KISHI, H., FOLKERS, K., 1978, Syenthesis, enzyme inhibition, and antitumor activity of new 1,4-benzoquinone analogs of coenzyme Q₁₀, *Bioorg.chem.*, 7(3), 333-50.

RAGIMOV, A.V.; SADYKH-ZADE, S.I., 1973, Polyquinones, *U.S.S.R.*, 376, 410.

REID, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.

RODD, E.H., 1964, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, Second edition, Elsevier Publishing Company, Netherlands.

ROSS, J., 1934, The action of sodium ethoxide upon phenyl thiocyanate, *J. am. soc.*, 56, 727.

RYU, C.K, KIM, D.H, 1992, The synthesis and antimicrobial activities of some 1,4-naphthoquinones, *Arch. pharmacal res.*, 15(3), 263-8.

SCHLICHT, R.C., 1973, Brit.Pat: 1,404,567, U.S.Pat: 3,764,535.

SHINJI, T., KOHEI, N., 1992, U.S.Pat: 5,106,858.

SNELL, F.D., ETTRE, L.S., 1971, *Encyclopedia of industrial chemical analysis*, John Wiley and Sons, Inc., USA, 9780471810032.

SNELL, J.M., WEISSBERGER, A., 1939, The reaction of thiol compounds with quinones, *J.am.chem.soc.*, 61, 450-3.

SOLOMONS, G., FRYHLE, C., (Çeviri Editörleri: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 2002, *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-8431-87-0.

STACEY, F.W., HARRIS, J.F., 1963, *Organic reactions*, John Wiley & Sons.Inc., Newyork.

STAUB, H., 1926a, Metabolic studies on rabbits suffering liver in jury from technical chloranil by products, *Biochem-z.*, 179, 125-43.

STAUB, H., 1926b, Chemistry of normal and poisoned rabbit livers products, *Biochem-z.*, 179, 227-37-43.

SUSLOV, S.N., KUROCHKIN, V.N., 1982, Removal of sulfur-containing compounds from wastewater, *U.S.S.R. su.*, 941, 302.

TAKAGI, K., MIZUNO, A., IWAMOTO, A., FURUSYO, M. AND MATSUOKA, M., 1998, Spectral properties of tetrathiabenzquinones and their self-assembly in the solid state, *Dyes and pigments*, 36, 35-43.

TAKAO, Y., TOMOYUKI, K., MITSUO, Y., 1982, JP.Pat: 57,085,366.

THOMSON, R.H., WORTHINGTON, R., D., 1980, Sidechain alkylthiolation of methyl-1,4-naphthoquinones, *J.chem.soc., Perkin trans*, 1, 282-8

TJEPKEMA, J.J., 1952, The preparation of alkylthio substituted naphthoquinones-1,4 and benzoquinones-1,4, *Recueil*, 71, 853-856.

TJEPKEMA, J.J., 1954, U.S.Pat: 2,691,661, DUTCH.Pat: 76,835.

TOKURA, Y., KANEKO, Y., OKAMOTO, H., TANUMA, S., KODA, T., MITANI, T., SAITO, G., 1985, Spectroscopic study of the neutral-to-ionic phase transition in TTF-chloranil, *Mol.cryst.liq.cryst.*, 125 (1-4), 71-80.

TSUCHIDA, E., YAMAMOTO, K., JKLEI, M., NISHIDE, H., 1990, Oxidative polymerization of diphenyl disulfides with quinones. Formation of ultrapure poly(p-phenylene sulfide)s, *Macromolecules*, 23(4), 930-4.

ULLMAN, F., FOERST, W., 1983, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20023-1.

ULLMAN, F., FOERST, W., 1995, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20126-2.

WALLENFELS, K., DRABER, W., 1957, Fluoroquinones. I. Synthesis of fluoranil by halogen exchange, *Chem.ber.*, 90, 2819-32.

WARDELL, J.L., 1974, *The chemistry of the thiol group*, J. Wiley & Sons, London, 0471669482.

WAN, Y.P., PORTER, T.H., FOLKERS, K., 1974, Antimalarial quinones for prophylaxis based on a rationale of inhibition of electron transfer in Plasmodium, *Proc. nat. acad. sci.*, 71, 952-956.

YAMASHITA, Y., SUZUKI, T., SAITO, G., MUKAI, T., 1986, Novel quinone-type acceptors fused with sulfur heterocycles and their highly conductive complexes with electron donors, *J.chem.soc., Chem. commun.*, 19, 1489-91.

YILDIZ, M., 2007, *Halosubstitüe benzokinonun S-nükleofilleri ile reaksiyonlarından yeni tiyoeterlerin sentezi*, Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

YU, D., MATTERN, D.L., 1999, Convenient preparations of the three 2,3-dihalo-1,4-benzoquinones, *Synth. commun.*, 29, 5, 821-825.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Şair Baki İlkokulu ve Fetihtepe Ortaokulu'nda, lise öğrenimini Tuna Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1999 yılında Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2000-2001 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı. 2001-2003 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Organik Kimya Ana Bilimdalı'na Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. 2004-2005 yılları arasında özel bir ilaç firmasında Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalıştı. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında doktora eğitimine başladı.