



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



DOKTORA TEZİ

**AZOT VE KÜKÜRT İÇEREN YENİ HETERO
KİNONLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Semih KURBAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. M.Çiğdem SAYIL

II. Danışman

Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

Haziran 2016

Bu çalışma 13/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:




İmza

Prof. Dr. M.Çiğdem SAYIL (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

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



İmza

Prof. Dr. Zuhale TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Okan SİRKEÇİOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 43723 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. M.Çiğdem Sayıl'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. F. Serpil Göksel ve Doç. Dr. Zeliha Gökmen'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve manevi destekleri ile yanımda olan değerli hocalarım Doç. Dr. Nihal Onul'a ve Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin Aydınli'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. N. Gülşah Deniz'e, Arş. Gör. Dr. Sibel Şahinler Ayla'ya, Arş. Gör. Dr. Ayşecik Şahin'e, Arş. Gör. Dr. Funda Özkök'e; ayrıca yardımlarını esirgemeyen ve desteklerini hep yanımda gördüğüm kıymetli arkadaşım Şenol YAVUZ ' a teşekkürlerimi sunarım.

Ve bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi olarak her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen çok kıymetli eşim ve kızım Funda Kurban ve Sare Beren Kurban ' a, değerli babam Özay Kurban ve annem Hatice Kurban'a, canım ablam Buket Kurban ve kardeşim Beyza Nur Kurban' a sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Tez çalışmasını maddi bakımdan destekleyen İ.Ü Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederim.

Haziran 2016

Semih KURBAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KİNONLAR	3
2.1.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.1.2. Kinonların Elde Edilmesi.....	4
2.1.3. Kinonların Reaksiyonları	6
2.2. NAFTAKİNONLAR	8
2.2.1. Naftakinon Türevleri ve Özellikleri.....	9
2.2.2. Naftakinonların Elde Edilmesi.....	11
2.2.3. Naftakinonların Reaksiyonları	16
2.2.4. Naftakinon ve Kinon Türevlerinin Kullanım Alanları.....	22
2.2.5. Naftakinonlarla İlgili Güncel Çalışmalar	24
2.3. FENOKSAZONLAR	27
2.3.1. Fenoksazonların Özellikleri	27
2.3.2. Fenoksazonların Elde Edilmesi.....	28
2.3.3. Fenoksazonların Reaksiyonları	30
2.3.4. Fenoksazonların Kullanım Alanları	31
2.4. AMİNLER	32
2.4.1. Aminlerin Genel Özellikleri.....	33
2.4.1.1. 2.4.1.1. Fiziksel Özellikleri	33
2.4.1.2. 2.4.1.2. Kimyasal Özellikleri	34
2.4.2. Amin Bileşiklerinin Elde Edilmesi	35
2.4.3. Aminlerin Reaksiyonları	37

2.4.4.	Aminlerin Kullanım Alanları	40
2.5.	TİYOLLER.....	41
2.5.1.	Tiyollerin Özellikleri.....	42
2.5.2.	Tiyollerin Elde Edilmesi	43
2.5.3.	Tiyollerin Reaksiyonları.....	45
2.5.4.	Tiyollerin Kullanım Alanları.....	48
2.6.	REAKSİYONLAR İÇİN SENTEZLENEN ORGANİK BAŞLANGIÇ MADDELERİ	50
2.6.1.	2-(Hekzadesiltiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion	50
2.6.2.	2-Kloro-3-(oktadesiltiyo)naftalen-1,4-dion	50
2.6.3.	2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion.....	50
2.6.4.	2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion.....	51
2.6.5.	2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion.....	51
2.6.6.	2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion	51
2.6.7.	2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion	52
2.6.8.	2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion	52
2.7.	SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER	53
2.7.1.	2,3-Dikloro-1,4-naftakinon	53
2.7.2.	Sodyumazid.....	53
2.7.3.	Kloranil	53
2.7.4.	Anilin	54
2.7.5.	Benzen-1,2-diamin	54
2.7.6.	2-Aminofenol	55
2.7.7.	Etantiyol	55
2.7.8.	2,3-Diaminopiridin.....	55
2.7.9.	4-Florobenzilamin	55
2.7.10.	1-(2-Aminoetil)piperidin.....	55
2.7.11.	2,5-Diflorobenzilamin.....	56
2.7.12.	2,4,6-Trifloroanilin.....	56
2.7.13.	4-Florotiyofenol	56
2.7.14.	2,3-Difloroanilin.....	56
2.7.15.	1,3-Dimetilbütilamin.....	57
3.	MALZEME VE YÖNTEM	58
3.1.	YENİ S VE N SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ....	58

3.1.1. 2-(Hekzadesiltiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin'in Reaksiyonu:	58
3.1.2. 2-Kloro-3-(oktadesiltiyo)naftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin'in Reaksiyonu:	62
3.1.3. 2-Hekzadesiltiyo-3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu:	66
3.1.4. 2-Kloro-3-(oktadesiltiyo)naftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu:	70
3.1.5. 2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin' in Reaksiyonu:	74
3.1.6. 2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu: ...	78
3.1.7. 2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile etantiyol'ün Reaksiyonu: ...	82
3.1.8. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,3-diaminopiridin'in Reaksiyonu:	86
3.1.9. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,5-Diflorobenzilamin' in Reaksiyonu:	90
3.1.10. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,4,6-Trifloroanilin'in Reaksiyonu:	94
3.1.11. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 4-florobenzentiyl'ün Reaksiyonu:	98
3.1.12. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-Aminoetil)piperidin' in Reaksiyonu:	102
3.1.13. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,3-Difloroanilin'in Reaksiyonu:	106
3.1.14. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 7-amino-2-metil-4H-kromen-4-one 'in Reaksiyonu:	110
3.1.15. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 1,3-Dimetilbütilamin' in Reaksiyonu: .	114
3.1.16. 2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:	118
3.1.17. 2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:	122
3.1.18. 2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:	126
3.1.19. 2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:	130
3.1.20. Kloranil ile 4-Florobenzilamin' in Reaksiyonu:	135
3.1.21. Kloranil ile 2,4,6-Trifloroanilin 'in Reaksiyonu:	149
3.1.22. Kloranil ile (2,5-diflorofenil)metanamin'in Reaksiyonu:	157
3.1.23. Kloranil ile 1-(2-Aminoetil)piperidin' in Reaksiyonu:	162
4. BULGULAR	170
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	170
4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	170

4.2.1.	Sentez Yöntemi 1	170
4.2.2.	Sentez Yöntemi 2	171
4.2.3.	Sentez Yöntemi 3	171
4.3.	SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	172
4.3.1.	Deneme 1: 6-(Hekzadesiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (2).....	172
4.3.2.	Deneme 2: 6-(Oktadesiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (4)	172
4.3.3.	Deneme 3: 6-(Hekzadesiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (5)	173
4.3.4.	Deneme 4: 6-(Oktadesiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (6).....	173
4.3.5.	Deneme 5: 6-(Etiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (8).....	174
4.3.6.	Deneme 6: 6-(Etiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (9)	175
4.3.7.	Deneme 7: 2-(Etiltiyo)-3-(fenilamino)naftalen-1,4-dion (11)	175
4.3.8.	Deneme 8: Benzo[g]pirido[3,2-b]kuinoksalin-6,11(5H,12H)-dion (13) ..	176
4.3.9.	Deneme 9: 2-Kloro-3-(2,5-diflorobenzilamino)naftalen-1,4-dion (14)....	176
4.3.10.	Deneme 10: 2-Kloro-3-(2,4,6-triflorofenilamino)naftalen-1,4-dion (15) 177	
4.3.11.	Deneme 11: 2,3-Bis(4-florofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (16).....	177
4.3.12.	Deneme 12: 2-kloro-3-((2-(piperidin-1-yl)etil)amino)naftalen-1,4- dion (17).....	178
4.3.13.	Deneme 13: 2-kloro-3-((2,3-diflorofenil)amino)naftalen-1,4-dion (18)	179
4.3.14.	Deneme 14: 2-etoksi-3-((2-metil-4-oxo-4H-kromen-7- yl)amino)naftalen-1,4-dion (19).....	179
4.3.15.	Deneme 15: 2-Kloro-3-((4-metilpentan-2-yl)amino)naphthalene-1,4- dione (20)	180
4.3.16.	Deneme 16: 2-Florobenzo[b]fenazin-6,11-dion (22).....	180
4.3.17.	Deneme 17: 1-Metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (24).....	181
4.3.18.	Deneme 18: 2-Metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (26).....	181
4.3.19.	Deneme 19: 1,3-Dimetoksibenzo[b]fenazin-6,11-dion (28).....	182
4.3.20.	Deneme 20: 2-Kloro-3,6-dietoksi-5-((4-florobenzil)amino)siklohekza- 2,5-dien-1,4-dion (30) bileşiği, 2-kloro-5-etoksi-3,6-bis((4- florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (31) bileşiği, 2-Kloro-5,6- dietoksi-3-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (32) bileşiği ve 2,5-Dietoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (33) 183	
4.3.21.	Deneme 21: 2,5-Dikloro-3,6-bis((2,4,6- triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (34) ve 2,5-dikloro-3-etoksi- 6-((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (35) bileşiği	185
4.3.22.	Deneme 22: 2,5-dikloro-3-((2,5-diflorobenzil)amino)-6- etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (36) bileşiği.....	186

4.3.23. Deneme 23: 2-(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (37) bileşigi ve 2,5-bis(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (38) bileşigi	186
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	188
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ.....	190
KAYNAKLAR	194
ÖZGEÇMİŞ.....	199

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	59
Şekil 3.2: 2 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	60
Şekil 3.3: 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	61
Şekil 3.4: 2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.5: 4 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	63
Şekil 3.6: 4 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	64
Şekil 3.7: 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	65
Şekil 3.8: 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	66
Şekil 3.9: 5 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	67
Şekil 3.10: 5 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	68
Şekil 3.11: 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 3.12: 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	70
Şekil 3.13: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	71
Şekil 3.14: 6 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	72
Şekil 3.15: 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 3.16: 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	74
Şekil 3.17: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	75
Şekil 3.18: 8 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	76
Şekil 3.19: 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	77
Şekil 3.20: 8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	78
Şekil 3.21: 9 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	79
Şekil 3.22: 9 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	80
Şekil 3.23: 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	81

Şekil 3.24: 9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	82
Şekil 3.25: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	79
Şekil 3.26: 11 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	80
Şekil 3.27: 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	85
Şekil 3.28: 11 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 3.29: 13 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	83
Şekil 3.30: 13 Bileşiğinin- ESI modundaki Full MS Spektrumu	84
Şekil 3.31: 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	85
Şekil 3.32: 13 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 3.33: 14 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	87
Şekil 3.34: 14 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	88
Şekil 3.35: 14 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	89
Şekil 3.36: 14 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	94
Şekil 3.37: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	95
Şekil 3.38: 15 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	96
Şekil 3.39: 15 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.40: 15 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	98
Şekil 3.41: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	95
Şekil 3.42: 16 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	96
Şekil 3.43: 16 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.44: 16 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	98
Şekil 3.45: 17 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	99
Şekil 3.46: 17 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	104
Şekil 3.47: 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	105
Şekil 3.48: 17 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 3.49: 18 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	107
Şekil 3.50: 18 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	108
Şekil 3.51: 18 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	109

Şekil 3.52: 18 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	110
Şekil 3.53: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	111
Şekil 3.54: 19 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	112
Şekil 3.55: 19 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	113
Şekil 3.56: 19 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	114
Şekil 3.57: 20 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	115
Şekil 3.58: 20 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	116
Şekil 3.59: 20 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	117
Şekil 3.60: 20 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	118
Şekil 3.61: 22 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	119
Şekil 3.62: 22 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	120
Şekil 3.63: 22 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	121
Şekil 3.64: 22 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	122
Şekil 3.65: 24 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	123
Şekil 3.66: 24 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	124
Şekil 3.67: 24 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	125
Şekil 3.68: 24 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	126
Şekil 3.69: 26 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	127
Şekil 3.70: 26 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	128
Şekil 3.71: 26 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	129
Şekil 3.72: 26 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	130
Şekil 3.73: 28 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	131
Şekil 3.74: 28 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	132
Şekil 3.75: 28 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	133
Şekil 3.76: 28 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	134
Şekil 3.77: 30 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	136
Şekil 3.78: 30 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	137
Şekil 3.79: 30 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	138

Şekil 3.80: 30 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	139
Şekil 3.81: 31 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	140
Şekil 3.82: 31 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu	140
Şekil 3.83: 31 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	141
Şekil 3.84: 31 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	142
Şekil 3.85: 32 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	143
Şekil 3.86: 32 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu	143
Şekil 3.87: 32 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	144
Şekil 3.88: 32 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	145
Şekil 3.89: 33 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	146
Şekil 3.90: 33 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	147
Şekil 3.91: 33 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	148
Şekil 3.92: 33 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	149
Şekil 3.93: 34 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	150
Şekil 3.94: 34 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	151
Şekil 3.95: 34 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	152
Şekil 3.96: 34 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	153
Şekil 3.97: 35 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	154
Şekil 3.98: 35 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	155
Şekil 3.99: 35 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	156
Şekil 3.100: 35 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	157
Şekil 3.101: 36 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	158
Şekil 3.102: 36 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	159
Şekil 3.103: 36 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	160
Şekil 3.104: 36 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	161
Şekil 3.105: 37 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	162
Şekil 3.106: 37 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	163

Şekil 3.107: 37 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	164
Şekil 3.108: 37 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	165
Şekil 3.109: 38 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	166
Şekil 3.110: 38 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.....	167
Şekil 3.111: 38 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	168
Şekil 3.112: 38 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	169

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AZOT VE KÜKÜRT İÇEREN YENİ HETERO KİNONLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Semih Kurban

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. M.Çiğdem SAYIL

II. Danışman : Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

Yapmış olduğumuz bu çalışmada, başlangıç maddesi olan 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon bileşiklerinin tiyol ve amin bileşikleriyle olan reaksiyonları incelendi.

S-, N-, S,N- nükleofilleri ile kinon bileşiklerinin çeşitli reaksiyonları sonucu bilinmeyen yeni süstitüe kinon bileşikleri sentezlendi. Yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde; başlangıç maddesi olarak 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon bileşiği kullanıldı.

Çalışmanın ilk aşamasında 2-(hegzadesiltiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**1**), 2-kloro-3-(oktadesiltiyo)naftalen-1,4-dion (**3**) ve 2-kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) bileşikleri benzen-1,2-diamin ve 2-aminofenol ile reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni 6-(hegzadesiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one(**2**), 6-(oktadesiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (**4**), 6-(hegzadesiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (**5**), 6-(oktadesiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (**6**), 6-(etiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (**8**), ve 6-(etiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (**9**) gibi fenoksazon bileşikleri elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında, 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon(**29**) bileşikleri S-, N-, S,N- nükleofilleri içeren bileşikler ile reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni naftakinon ve benzokinon bileşikleri (**11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38**) sentezlendi.

Çalışmanın son aşamasında, mono amin naftakinon bileşikleri (**21, 23, 25, 27**) sodyumazür ile reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni naftakinon ve fenazin bileşikleri (**22, 24, 26, 28**) sentezlendi.

Sentezlenen yeni kinon bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı. Bu bileşiklerin yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) kullanılarak aydınlatıldı.

Haziran 2016, 215 sayfa

Anahtar kelimeler: Kinonlar, naftakinonlar

SUMMARY

Ph.D. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION NITROGEN- AND SULFUR-CONTAINING OF NEW HETERO QUINONES

Semih Kurban

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Organic Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. M.Çiğdem SAYIL

Co-Supervisor : Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

In this study that we have done, reactions of thiol and amine compounds with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone as a starting compounds, were investigated.

The unknown new substituted-quinone compounds were synthesized by reactions of S-, N-, S,N- nucleophiles with quinones. 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone were used as starting material to synthesis of new quinone compounds.

In the first step of this study, firstly 2-(hexadecylthio)-3-(chloro) naphthalene-1,4-dione (**1**), 2-chloro-3-(octadecylthio)naphthalene-1,4-dione (**3**) ve 2-chloro-3-(ethylthio) naphthalene-1,4-dione (**7**) compounds were reacted with benzene-1,2-diamine and 2-aminophenol compounds and unknown novel phenoxazine compounds 6-(hexadecylthio)benzo[a]phenazin-5(7H)-one (**2**), 6-(octadecylthio)benzo[a]phenazine-5(7H)-one (**4**), 6-(hexadecylthio)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-one (**5**), 6-(octadecylthio)-5-benzo[a]phenoxazine-5-one (**6**), 6-(ethylthio)benzo[a]phenazine-5(7H)-one (**8**), ve 6-(ethylthio)-5H-benzo[a]phenoxazin-5-one (**9**) were obtained.

In the second step of this study, 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**12**) and 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (**29**) compounds was reacted with compounds containing S-, N-, S,N- nucleophiles that unknown novel naphthoquinone and benzoquinone (**11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38**) in the literature, were synthesized.

The last step of this study, mono amine naphthoquinone compounds (**21, 23, 25, 27**) were reacted with sodium azide and unknown novel naphthoquinone and phenazine compounds (**22, 24, 26, 28**) in the literature, were synthesized.

The novel synthesized quinone compounds were purified by chromatographic methods. The structures of compounds were determined by using micro analysis and spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

June 2016, 215 pages.

Keywords: Quinones, naphthoquinones.

1. GİRİŞ

Kinon bileşiklerinin bir türü olan naftakinon türevleri diğer kinon bileşikleri gibi boyar madde, biyolojik aktivite ve antioksidan özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir [9]. Bu özelliklerinden dolayı günümüzde naftakinon türevlerinin önemi gittikçe artmakta ve yeni sentez yöntemleri geliştirilmektedir.

Bazı kinon türevlerinin; böbrek, akciğer, beyin ve kalp gibi organların, hastalıklara karşı korunmasında ve tedavisinde, bazıları; insektisit, bakterisit, fungusit, antitümör antibiyotikleri olarak tıpta kullanılır. Eczacılıkta, bazı ilaç bileşimlerinde de kinon bileşiklerinin kullanıldıkları bilinmektedir [28].

Naftakinon bileşiklerinin reaksiyonları daha çok alifatik bileşiklerin reaksiyonlarına benzer yapıdadır. Tiyol ve amin bileşiklerindeki -SH ve -NH₂ guruplarının nükleofilik özelliklerinden dolayı uygun şartlar altında naftakinon bileşikleriyle reaksiyon verirler. Reaksiyonlar sonucunda monoamin, monotiyol, diamin ve ditiyo naftokinon bileşikleri sentezlenebilir.

Çalışmamızın ilk bölümünde kinonlar, naftakinonlar, aminler, tiyoller, tiyoeterler hakkında ve başlangıç maddemiz olan 2,3-diklor-1,4-naftakinon ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon ile ilgili literatür araştırmaları yapılmış, konular hakkında birçok genel bilgi toplanmıştır. Toplanan verilerden yola çıkılarak çalışma yöntemleri belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlerde kullanılan organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bahsedilmiştir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise; 2,3-diklor-1,4-naftakinon ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon bileşikleri ile tiyol ve amin bileşiklerinin, bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda yeni kinon bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılmış olup yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

1,4-Naftakinon ve kloranil bileşiklerinin amino ve tiyoeter türevleri redoks özelliklerinden dolayı oldukça yüksek biyolojik aktivite özelliklerine sahiptirler. Antiviral, antikanser, antibakteriyal ve antifungal özellikleri yapılan çalışmalardan bazılarıdır [31].

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Molekül içi π - π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapılı tetratiyobenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyosüstitüe kinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik lineer olmayan optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür [23].

Ayrıca literatürde; tiyosüstitüe kinonların, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı, motor yağı endüstrisinde bu bileşiklerden yararlandığı belirtilmiş ve yine aynı bileşiklerin fungusit olarak da kullanıldığı bilinmektedir [55,56].

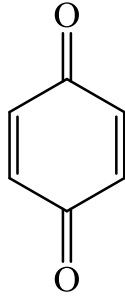
Öngörülen bu bilgilerle sentezlediğimiz bu yeni bileşiklerin kimya sektöründe pek çok kullanım alanı bulacaklarını ve yeni çalışmalara destek sağlayacağını ummaktayız.

2. GENEL KISIMLAR

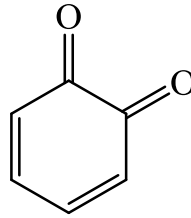
2.1. KİNONLAR

Kinonlar, karbon atomu bir halka üyesi olan karbonil gurubu içeren bileşiklerdir. Benzenden aromatik halka topluluklarından ve kaynaşmış çok halkalı sistemlerden kinonlar türeyebilirler ve bunlar türedikleri halka sistemine göre adlandırılırlar. Aromatik halkalarda, klasik yazılışa göre, eşlenik durumda üç tane çift bağ bulunmasına karşın, kinonlarda iki tane konjuge çifte bağ vardır. Böyle yapılara sırasıyla kinoid ve benzoid yapılar denir.

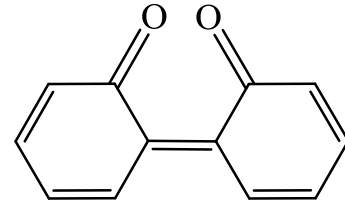
Kinon bir sınıf adı olmakla beraber, yalnız kinon denilince p-benzokinon anlaşılır. Bu bileşik kinik asidin oksidasyonundan elde edilmiş ve kinoil ismi verilmiştir. Bugün kullanılan kinon adı sonradan Berzelius tarafından konulmuştur. Genel kinon türlerinden bazıları aşağıda gösterilmiştir [1].



p-Benzokinon



o-Benzokinon



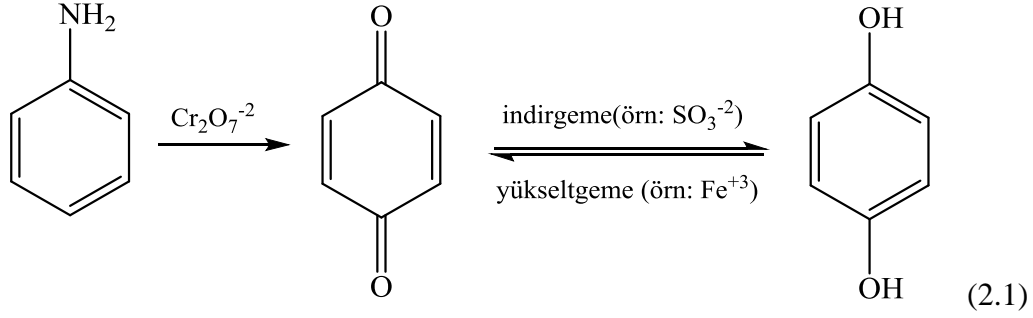
Difenokinon

2.1.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kinonlar çok fazla konjuge olmaları nedeniyle renkli özellik gösterirler. Birçok kinon bileşiği, doğanın ürettiği bitki pigmentleridir [2].

p-Benzokinon erime noktası 115-116 °C olan, parlak sarı kristallerden oluşan bir bileşiktir. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenebilir, aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır, su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür [3].

Kinonlar yine çok konjüge olmalarından dolayı kararlıdırlar ve hidrokinonlara göre enerji bakımından daha dengelidirler. Çoğu hallerde canlı organizmalarda meydana gelen yükseltgeme, indirgeme çevrimlerinde kinonların rol aldığı görülmektedir [4]. Kinonlar indirgenme ile di-hidroksi fenollere yani hidrokinonlara dönüştürülürler.

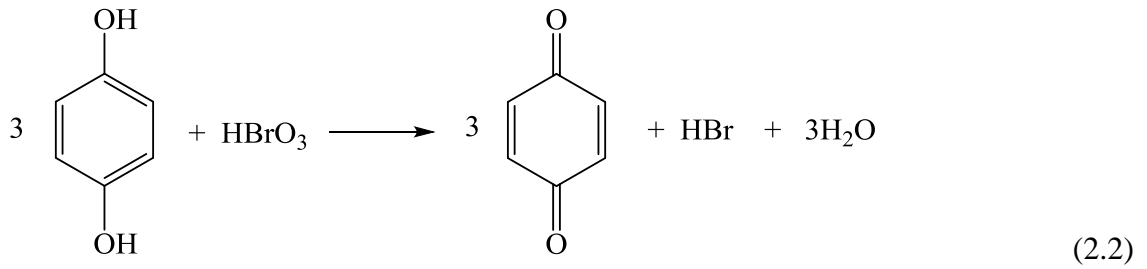


2.1.2. Kinonların Elde Edilmesi

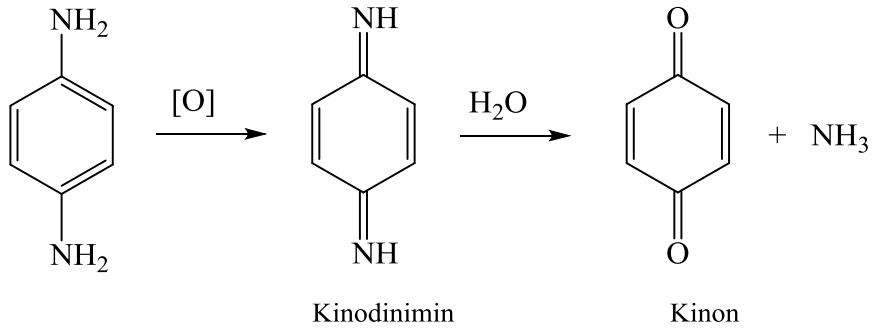
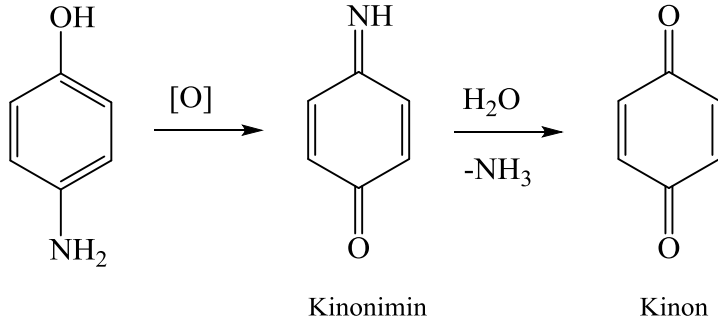
Kinonlar, benzene türevlerinin yükseltgenmesinden elde edilirler. Aromatik halkada orto ve para durumunda hidroksi ve amino gurupları içeren bileşiklerin, yani difenollerin, aminofenollerin ve diaminlerin kolayca gerçekleştirilebilen oksidasyonlarından elde edilirler. Bu yükseltgenme asidik dikromat (VI), permanganat çözeltileri ile veya teknikte mangandioksit ile yapılabilir [1].

Aminofenollerin ve diaminlerin oksidasyonunda, başlangıçta kinoniminler oluşurlar ve bunlar sulu çözeltide kolaylıkla hidrolize olurlar.

Hidrokinon oksitlenmesi ile kinon sentezi.



Aminofenoller ve diaminlerin oksidasyona uğramasıyla kinoniminler ve kinon diiminler oluşur bu yapılar sulu çözeltide hidrolize uğrayarak kinon yapılarını oluştururlar.

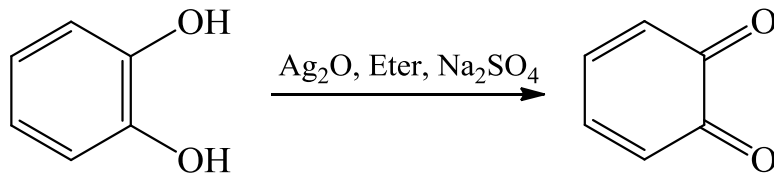


(2.3)

Kinoid halkadaki iki tane çifte bağ C=O gurupları ile bir eşlenik sistem oluşturur. o-Kinonlarda ise birbirlerine göre eşlenik durumdadırlar. Bu nedenle, kinonlar karalı bileşiklerdir [1].

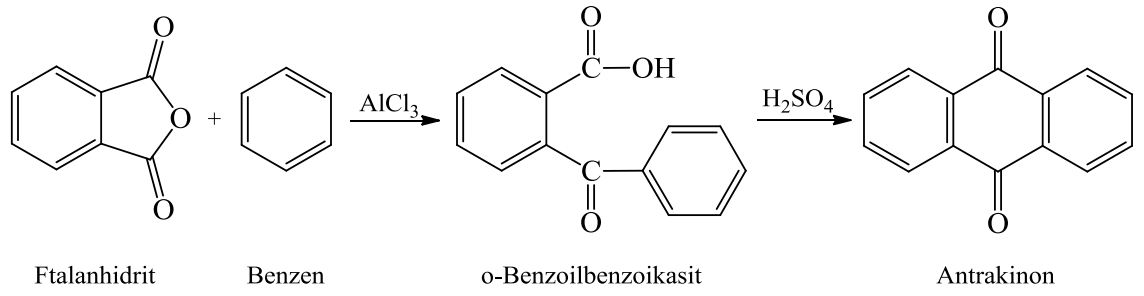
Kinon türlerine karşılık gelen benzen türevleri kolayca yükseltgenir. Reaksiyondaki dehidrojenlenme sonucunda çift bağlar kinoid sistemine dönerler. Meta izomerler için böyle bir yükseltgenme sözkonusu değildir çünkü meta kinon için yazılabilen kararlı bir yapı yoktur [5].

Bazı kinonlar çok reaktiftirler, yükseltgenmeye karşı reaksiyon şartları çok dikkatli ve kontrollü bir şekilde ayarlanmalıdır



(2.4)

o-Aroilbenzoikasitlerin molekül içi halka kapanmasıyla kinonlar oluşur. Bu reaksiyon kinonların elektrofilik reaksiyonlarına örnek olarak gösterilebilir. Reaksiyon sırasında H₂SO₄, ZnCl₂ katalizör olarak kullanılır.

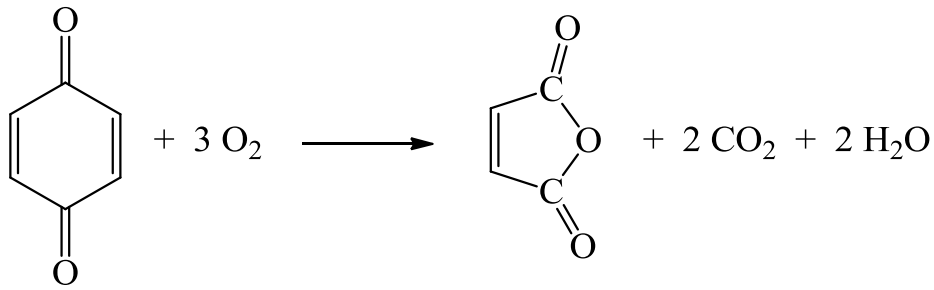


(2.5)

2.1.3. Kinonların Reaksiyonları

Kinonlar, halkada dört tane π elektronu içermeleri nedeniyle aromatik bir bileşik değildir. Özellikleri aromatik bileşiklerinkine değil, α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzerler. Bu nedenle karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeyede yatkınlık gösterirler.

Örneğin, kinonların oksidasyonunda halka yapısı bozulur ve maleik anhidrit oluşur ki, bu reaksiyon benzenin aynı bileşiği veren oksidasyonuna benzer.



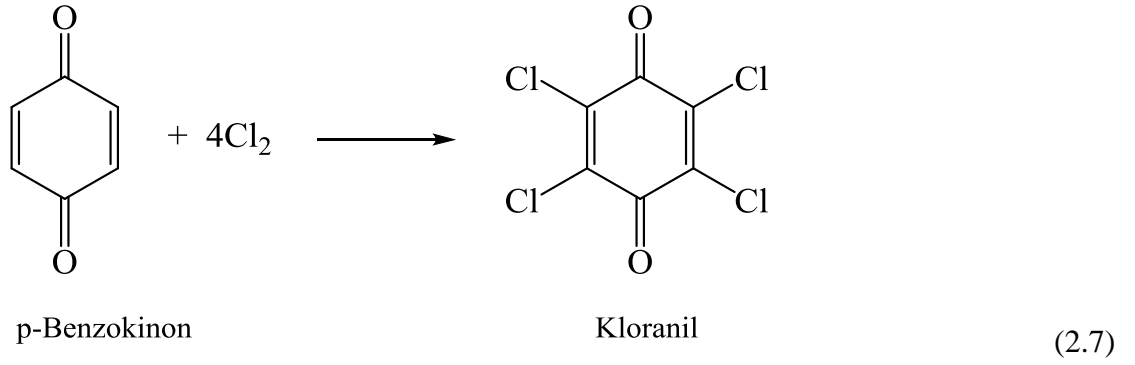
Kinon

Maleik anhidrit

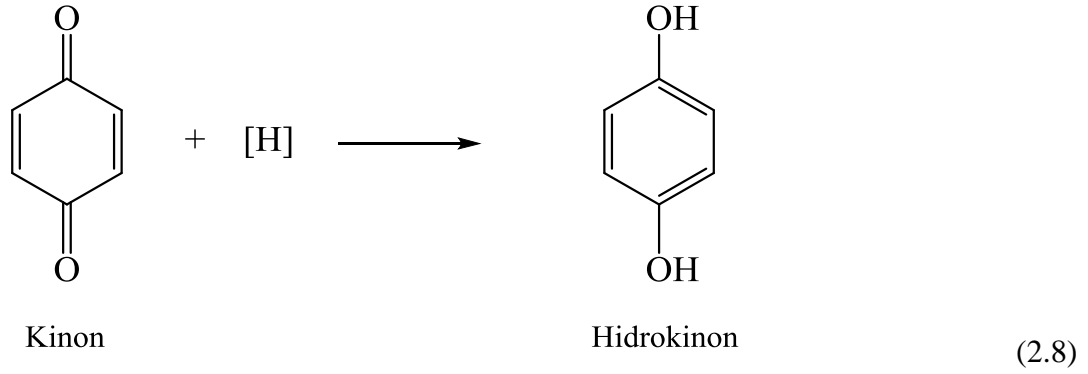
(2.6)

Kinonoid tipli bileşiklerin halkalı yapıdaki sülfidlerle reaksiyonlarında sülfonyum bileşikleri oluşur [6].

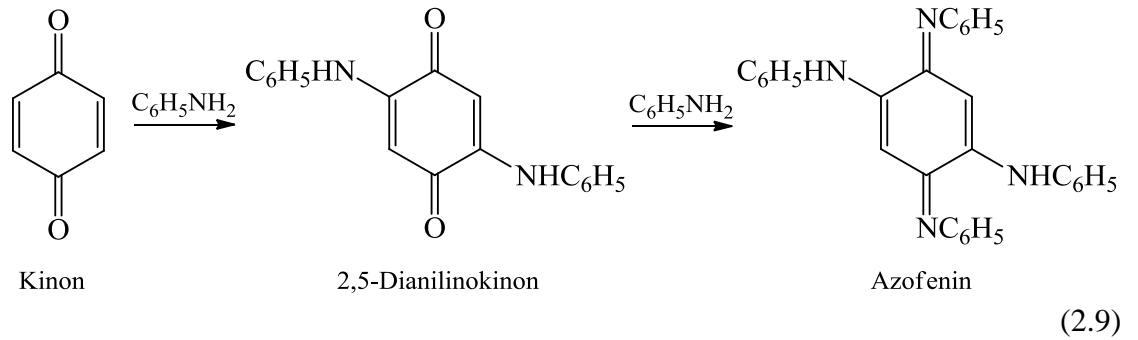
p-Benzokinon çifte bağlarına halojen katılması ile Kloranil bileşiği elde edilir [1].



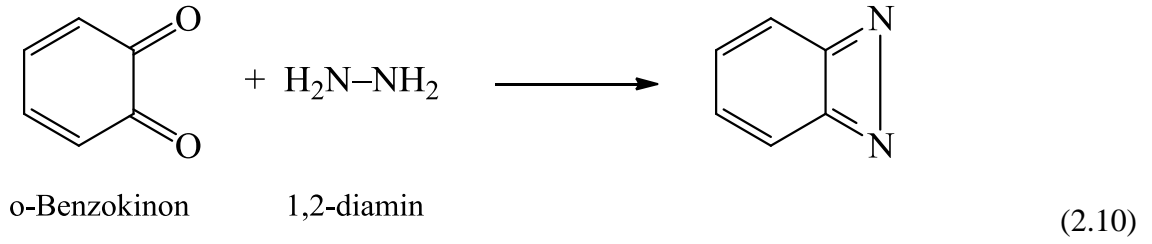
Kinonlara katalitik hidrojenlenmenin ve metallerin etkisi sonucunda hidrojen atomlarının, kinonların negatif yüklü uçlarına bağlanmasıyla kinoid sistemler benzoid sistemlere dönüşür [6].



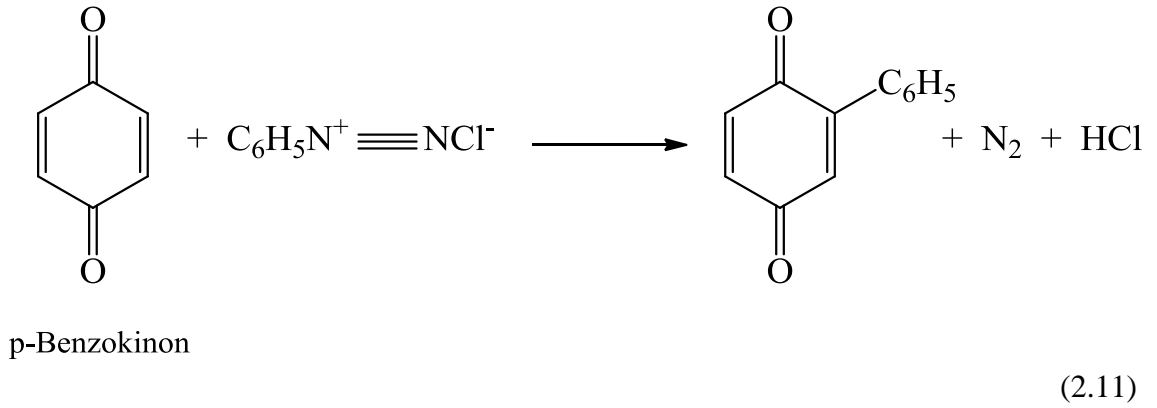
Kinonun anilin ile olan reaksiyonunda da, 2,5-dianilinokinon üzerinden, azofenin adı ile bilinen 2,5-dianilinokinon dianil oluşur.



o-Benzokinin; 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 [3].



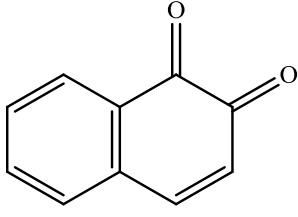
p-Benzokininon Diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilirler ve belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidrosillendirilmiş, halojenlendirilmiş) p-benzokininonların açilperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır.



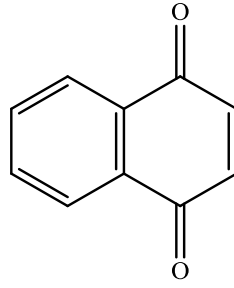
2.2. NAFTAKINONLAR

Naftakinonlar, kinonların bir türevidirler. Kinoid yapılarından dolayı oksijen atomları orto ve para konumunda olabilir fakat meta konumunda olması mümkün değildir.

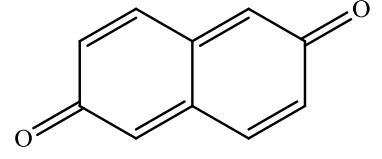
Naftakinonların adlandırılmaları da diğer kinon türevlerine benzer şekilde yapılarını meydana getiren aromatik bileşiğin hidrojenine göre yapılır. Örneğin, benzenden türeyen kinonlara o- ve p- benzokininon denildiği gibi naftalinden türeyen kinonlarada naftokinon adı verilir. Naftalen, altı farklı kinon oluşturmaktadır, bunlardan en bilinen üçü 1,2-, 1,4 ve 2,6- naftakinonlardır [3-7].



1,2-naftakinon



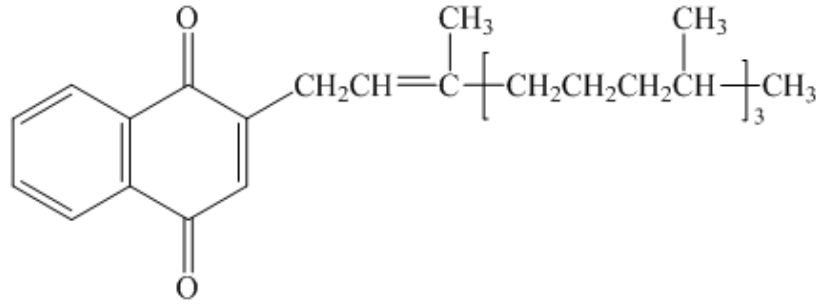
1,4-naftakinon



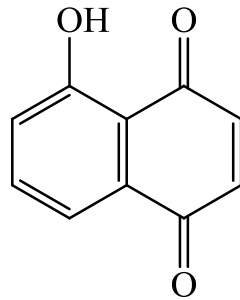
2,6-naftakinon

2.2.1. Naftakinon Türevleri ve Özellikleri

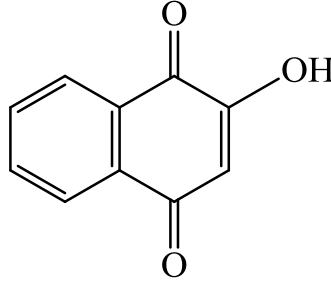
1,4-naftakinon yapısı içeren K vitamini biyolojik açıdan oldukça önemli bir naftakinon türevidir. Bakteri etkisinin bir ürünü olarak, K₁ vitamini bitki yaşamında ve K₂ vitamini çürümüş balık yemlerinde bulunur.

K₁ vitamini

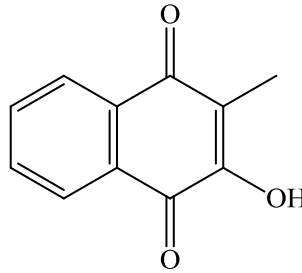
Sarı renkli ve 155°C erime noktasına sahip olan **juglon** kuvvetli bir fungusittir.



Hidroksinaftakinonlar (juglonlar), kına yapraklarında ve tomurcuklarında, fındık ağaçlarının yeşil kabuklarında bulunmaktadır. Bazı polihidroksinaftakinonlar (ekinokronlar), denizlerdeki bazı canlıların kabuklarına ve iğnelere kırmızı renk verir [3].



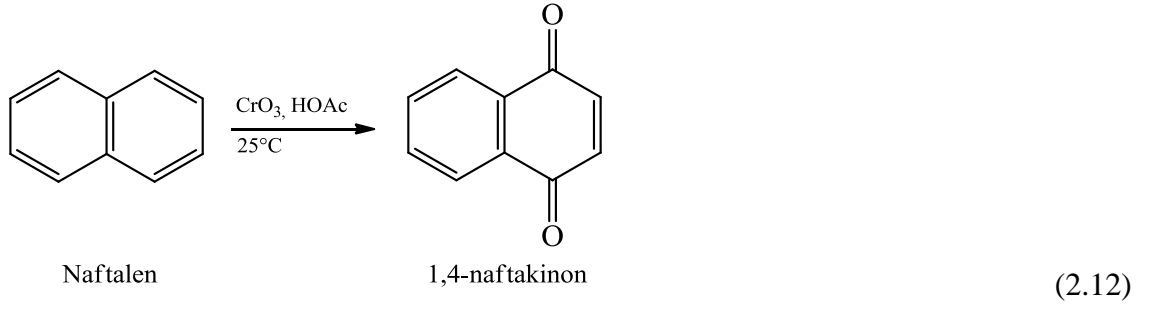
Lawson, kınadan elde edilen bir kinon pigmentidir. Kahve-kızıl rengindeki bu bileşik yün ve ipeği turuncuya, saçı kızıla boyar. Erime noktası 192°C dir.



Fityokol olarak bilinen 2-hidroksi-3-metil-1,4-naftakinon antibiyotik olarak kullanılır.

Naftakinonlar genellikle sarı renkli olup erime noktası 125-128°C dir. Yalnızca 1,4 bileşikleri su buharı ile uçar. Özellikle 1,4-naftakinonun p-benzokinona benzer bir kokusu vardır ve kolaylıkla süblimasyona uğrar. Naftakinonlar polar organik çözücülerde rahatça çözünür [8].

Naftakinonlar diğer kinon bileşikleri gibi indirgenme, yükseltgenme tepkimeleri verirler. Naftakinonlar reaktif olarak benzokinonlardan daha az yeteneklidir ve hızlı bir şekilde indirgenmezler. SO₂ ile 1,4-naftakinonun indirgenmesi yavaş olmasına rağmen SnCl₂ ile daha hızlıdır. Naftakinonun karbonil fonksiyonları ise biraz daha aktiftir [9].



Naftalen oksidasyona uğrayarak 1,4-naftakinon bileşimini verir. Naftalenin 1,4-naftakinona yükseltgenmesi çok zor şartlar altında gerçekleşir bunun nedeni naftalende bulunan iki halkanın kararlı bir yapı oluşturmasıdır.

Naftakinon bileşikler yükseltgenmeyle oluşan bileşiklerdir. Naftalen türevlerinden yükseltgenlerin bir elektron çifti koparmasıyla naftakinon bileşikler oluşur. Bu reaksiyonlar geri dönüşümlü reaksiyonlardır bu nedenle naftakinonlar uygun indirgenlerle kolayca indirgenerek naftalen yapısına dönüşebilir. Bu dönüşüm, uygun bir yükseltgenme- indirgenme sistemi oluşturur. Naftakinonlar bu özelliklerinden dolayı tersinir biyokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde oldukça önemli rol oynarlar [10]. Özellikle canlı organizmalarda kinon bulunmadığı için naftakinon türevleri elektron transfer işlemini üstlenmiştir [11].

Kinon yapılarının indirgenmesi tersinir bir işlemdir. Kinonlarla yapılan çalışmalarda, aromatik özelliklerin tayini için birçok kinonun yükseltgenme indirgenme potansiyeli incelenmiştir. Özellikle naftakinon gibi kaynaşmış halka sistemleri üzerinde çalışmalar yapılmış ve çeşitli veriler gözlemlenmiştir.

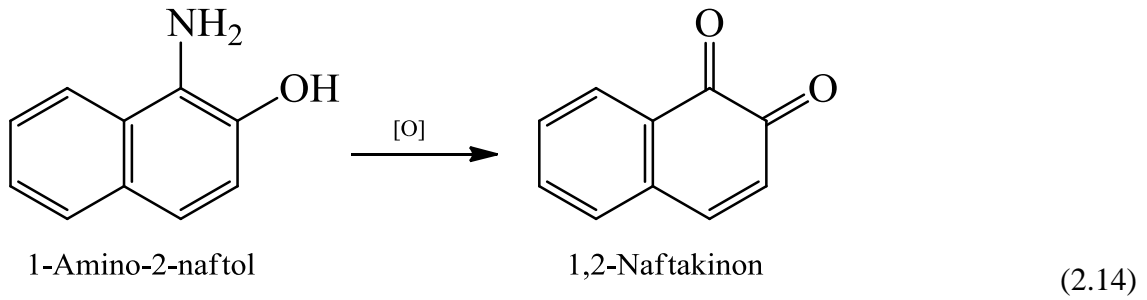
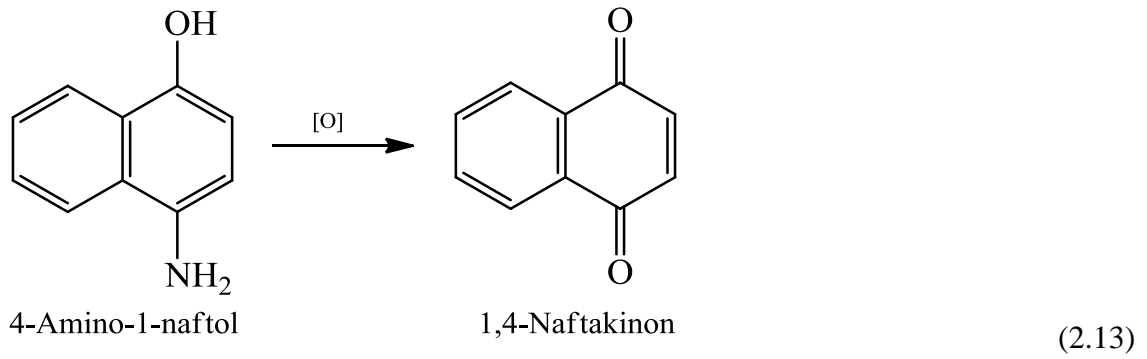
2.2.2. Naftakinonların Elde Edilmesi

Naftakinonların sentezlenmesi genellikle yükseltgenme yöntemi ile gerçekleştirilir. Naftakinon sentezi için elektrofilik ve siklo katılma reaksiyonları da kullanılmaktadır. Ayrıca bazı bitkilerden biyosentezle naftakinon sentezlendiği bilinmektedir [12].

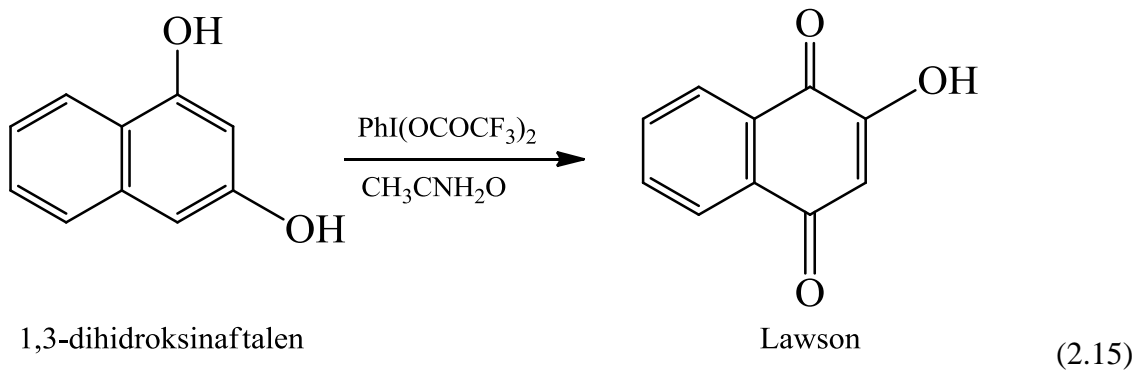
Naftakinonların elde edilmesi naftalen türevlerinin yükseltgenmesi ile meydana gelir. Hidroksi ve amino gurubu gibi fonksiyonel gruplar bulunduran naftalen türevleri kolaylıkla yükseltgenerek naftakinon bileşiklerini oluşturabilir. Bunlara naftalendiol, aminonaftol gibi yapılar örnek olarak verilebilir. Reaksiyonlardaki dehidrojenlenme

sonucu çift bağlar kinoid sistemlere dönerler. Meta izomerler için böyle bir yükseltgenme yoktur çünkü bir meta kinon için yazılabilen kararlı bir yapı yoktur [5].

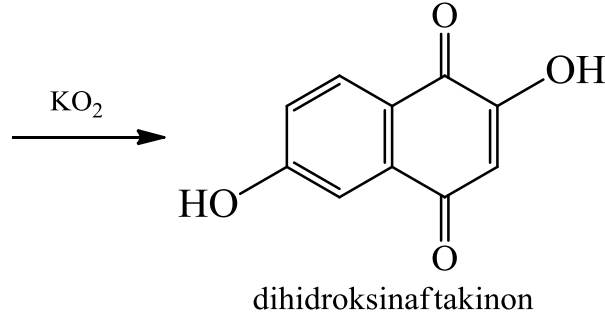
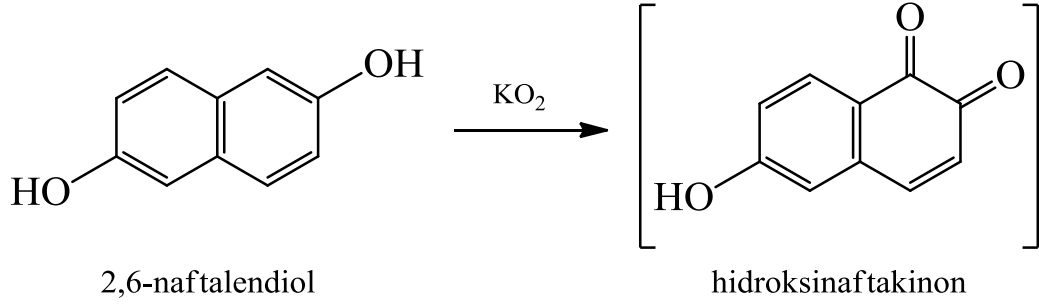
En çok bilinen sentez yöntemlerinin başında 4-amino-1-naftol bileşiğinin 1,4-naftakinona ve 1-amino-2-naftol bileşiğinin 1,2-naftokinona yükseltgenmesi gelir. Bu yöntem CrO_3 -asetik asit, H_2O_2 -asetik asit gibi yükseltgenler varlığında gerçekleşir. Başlangıç ürünlerinin kolay tedarik edilen maddeler olması avantaj sağlar. Verim ise çoğu zaman düşüktür.



1,3-dihidroksinaftalenin oksidasyonu ile bir naftakinon türevi olan Lawson elde edilir.

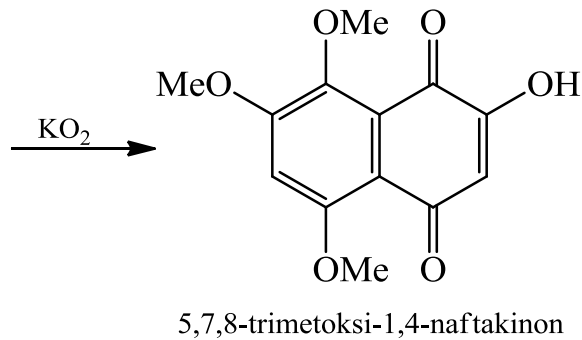
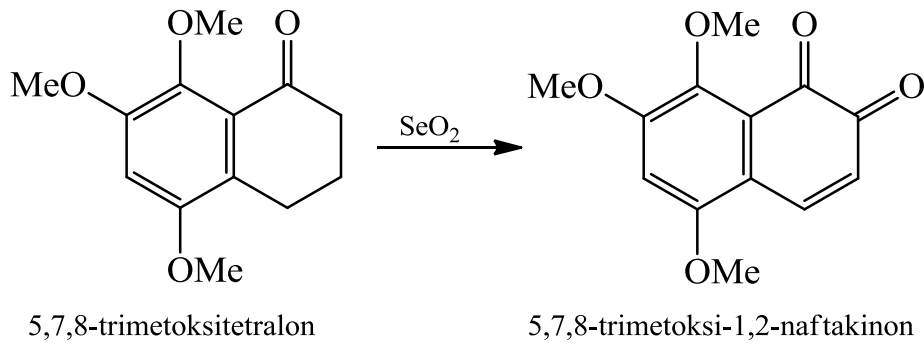


Potasyum süperoksit reaktifi kullanılarak naftalendiolden hidroksinaftakinon elde edilebilir. Reaksiyon iki basamak şeklinde ilerler orto ve para konumunda naftakinonlar oluştur [13].



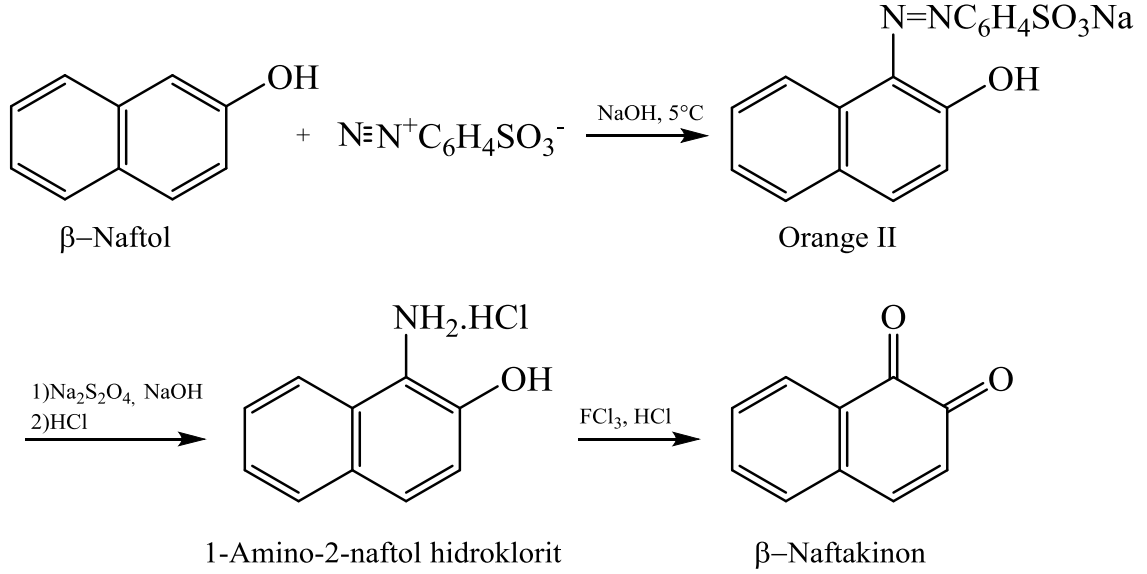
(2.16)

Tetralon oksidasyonunda SeO_2 ve KO_2 gibi reaktifler kullanılarak kolayca naftakinon türevleri elde edilebilir [14].



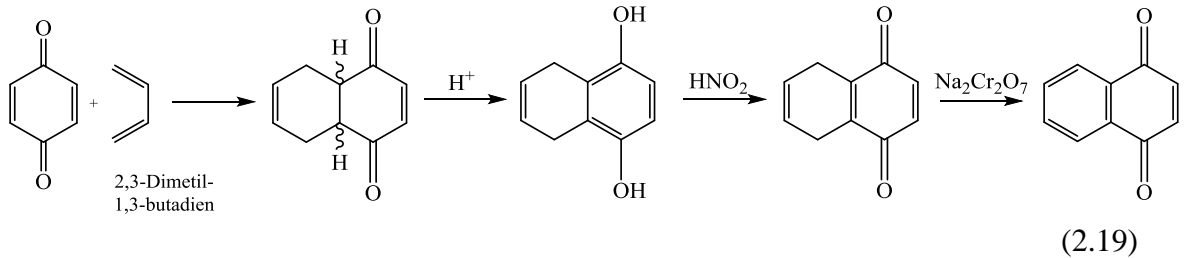
(2.17)

Naftakinonlardan azo boyaları aracılığıyla da yararlanılabilir. Örneğin β -naftol alkali bir çözeltide diazot sülfenilik asit ile reaksiyona girmesi sonucu Orange II denilen bir boyar madde azo boyası elde edilir. Buda sodyumhidrosülfid ile indirgenir ve amino naftol elde edilir. Ara basamakta elde edilen aminonaftol son olarak FeCl_3 ile yükseltgenmesi sonucu β -naftakinon elde edilir [15].



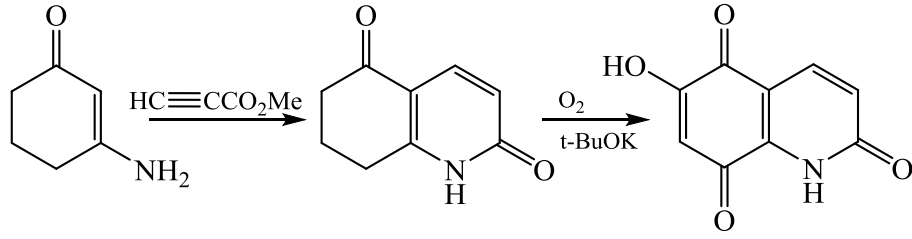
(2.18)

Sentez yöntemlerinden biride Diels-Alder reaksiyonu ile naftakinon elde edilmesidir. *p*-Benzokininon'un 1,3-bütadien ile Diels-Alder reaksiyonundan 1,4-naftakinon bileşiği elde edilir [16].



(2.19)

3-Amino-2-sikloheksenondan çıkılarak oksijen ve potasyum *t*-butoksit reaktifleri kullanılarak 6-hidroksi-5,8-dioksokarbostril elde edilir [17].

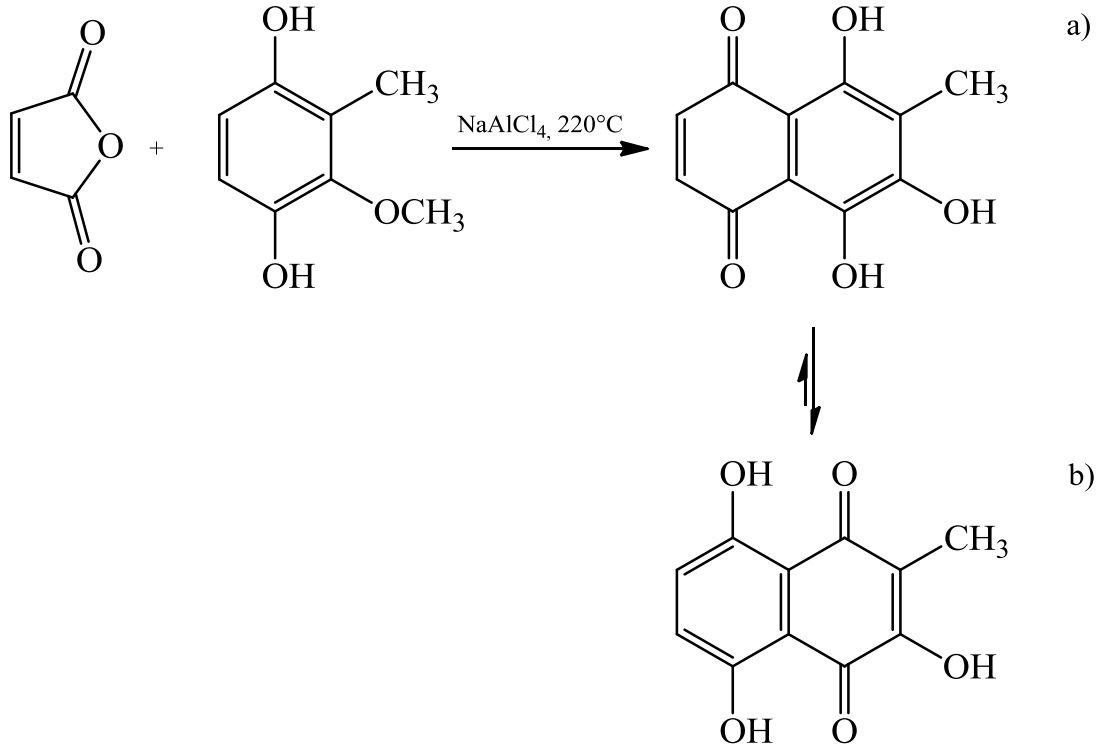


3-Amino-2-siklohekzenon

6-Hidroksi-5,8-dioksokarbostril

(2.20)

Naftakinonların elektrofilik reaksiyonlar ile hazırlanması da bilinen yöntemlerden biridir. Bu yöntemde H_2SO_4 , $ZnCl_2$, $AlCl_3$ gibi birçok katalizör kullanılır. Bu yöntemle oluşan kinon türevleri hidrokinonlara indirgendiklerinden bu sentez, poli halkalı hidrokarbonların hazırlanmasında da etkilidir. Örneğin maleik anhidrit ile hidrokinon türevinin reaksiyonu sonucu hidroksidroseron yapısı oluşur. Burada a) formu tautomeri olan b) formuna göre daha az kararlıdır. Bunun nedeni a) formundaki metil ve hidroksil guruplarının halkada potansiyel düşürücü etki yapmasıdır. Hidroksidroseron sarı renktedir ve erime noktası $178^\circ C$ dir [15].



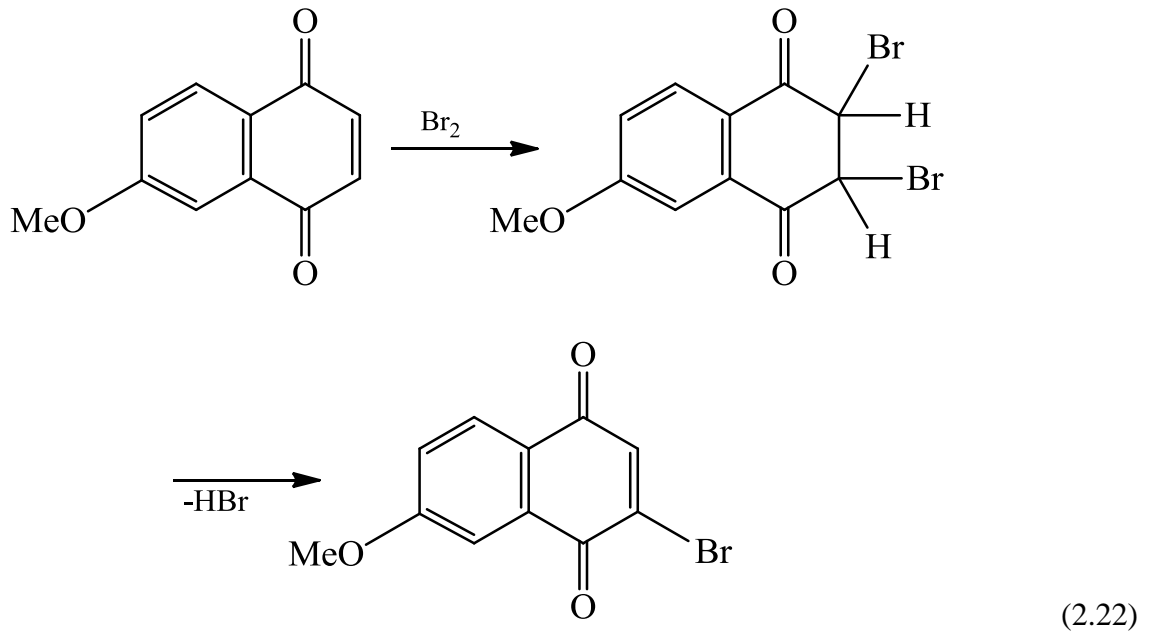
(2.21)

2.2.3. Naftakinonların Reaksiyonları

Kinon bileşikleri genel olarak aromatik özellikleri kaybaldığından reaksiyonları alifatik bileşiklere benzer şekilde ilerler. Kinonlar halkada 4 π elektronu içermeleri nedeniyle aromatik bileşik değildirler. Ancak bazı durumlarda aromatik bileşikler gibi davranırlar. Kinonların özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Naftakinonlar da aynı özellikleri gösterirler. Bu nedenle de naftakinonlar karbonil gurubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar [15].

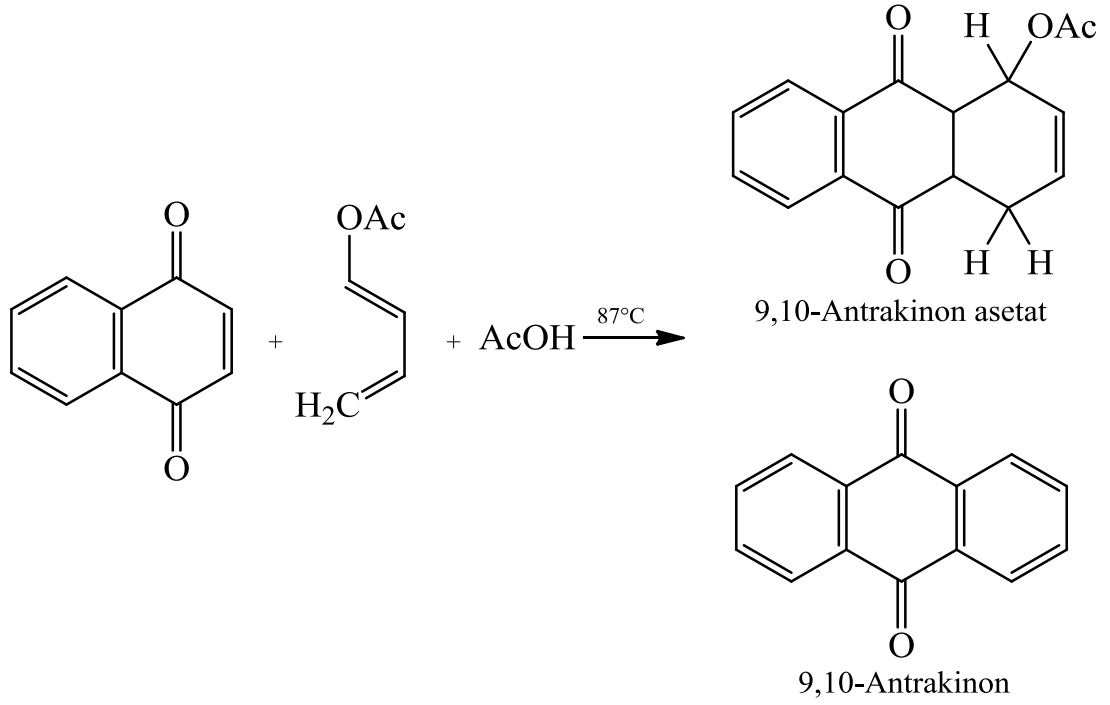
Naftakinonlar reaktif olarak, iki halka yanyana bağlanmasından dolayı benzokinonlardan daha az aktiftir. Fakat karbonil fonksiyonları daha aktiftir.

Naftakinonların etilen bağına brom katılması bilinmektedir.



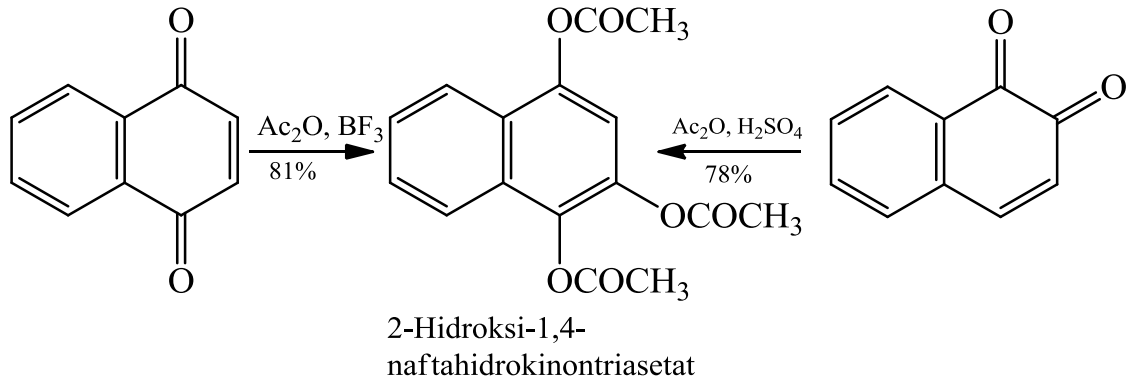
6-Metoksi-1,4-naftakinonun bromlanması sonucu 3-bromo-6-metoksi-1,4-naftakinon bileşiği elde edilir [18].

Naftakinonlar dienlerle Diels-Alder reaksiyonları 1,4- katılmalarını verirler. 1,4-Naftakinon bileşiğinin 1,3-bütadien asetat ile reaksiyona girmesi sonucu 9,10-antrakinon ve 9,10-antrakinon asetat oluşur.



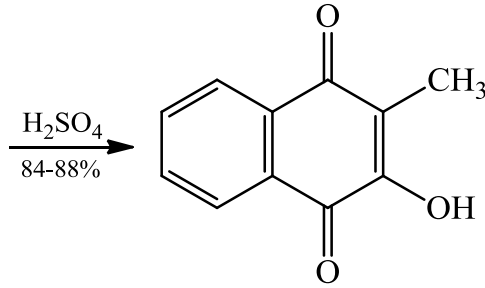
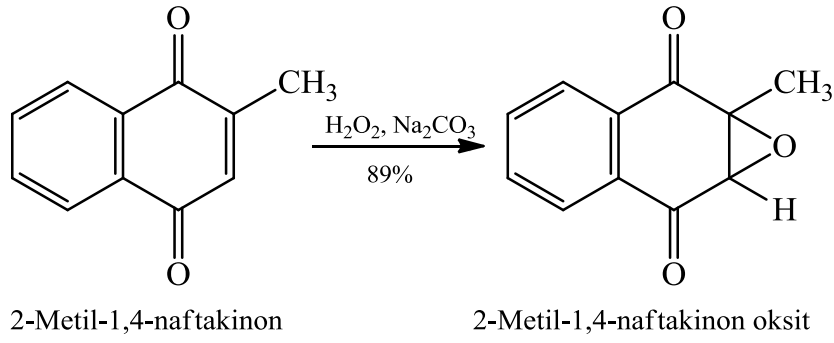
(2.23)

Asetik anhidridin naftokinona katılması Thiele reaksiyonu olarak bilinen özel bir katılma reaksiyondur. Asetik anhidrit orto ve para naftokinonla sülfürik asit veya bortriflorür reaktifleri eşliğinde reaksiyona girer. Hidroksikinontriasetat elde edilir [15].



(2.24)

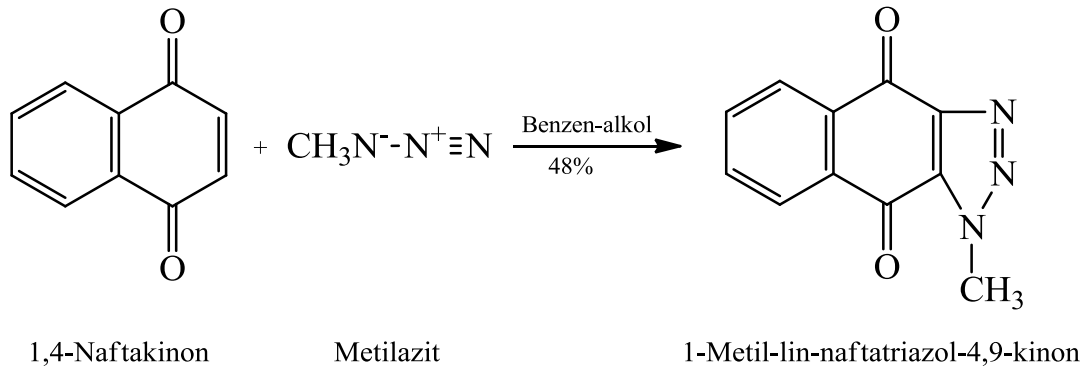
2-Metil-1,4-naftakinon hidrojen peroksit reaktifi altında yükseltgenerek oksitlenmiş formunu verir. Oksitlenmiş halka sülfürik asit ile soğuk ortamda kolayca parçalanarak 2-metil-3-hidroksi-1,4-naftokinon (phthiocol) sentezlenir. Bu reaksiyon naftakinonun yükseltgenme ve indirgenme üzerinden ilerlemesi açısından önemlidir [15].



Fitiokol (2-Metil-3-hidroksi-1,4-naftakinon)

(2.25)

1,4-Naftakinon bileşikleri metilazit varlığında reaksiyon oluşturarak doymamış azot bileşiklerinin, daha yüksek halkalı kinon bileşikleri oluşturması açısından önemini göstermektedir. Bu tip reaksiyonlarda diazoalken, diazometan ve fenilazit gibi diazo bileşikleri kullanılabilir [15].

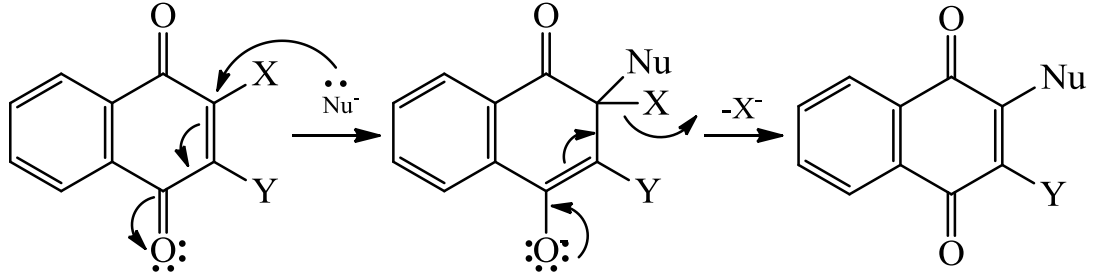


(2.26)

Diğer kinon bileşikleri gibi naftakinonların yükseltgenme, indirgenme, Diels-Alder katılma reaksiyonlarının yanında nükleofilik reaksiyonları da son zamanlarda yaygın olarak incelenmektedir. Nükleofilik reaksiyonları genel kinon bileşikleri üzerinden düşünecek olursak halojenli ve siyanür gruplu kinonlar organik sentezlerde yaygın olarak kullanılırlar. Kinon bileşiklerindeki elektron yoğunluğunun yüksek olması

nükleofilik özellik bakımından sentez potansiyelini artırmaktadır. Elektrofilik açıdan kinonların reaksiyonları biraz daha sınırlı olmasına rağmen nükleofilik açıdan kararlı yapılar olduğu bilinmektedir.

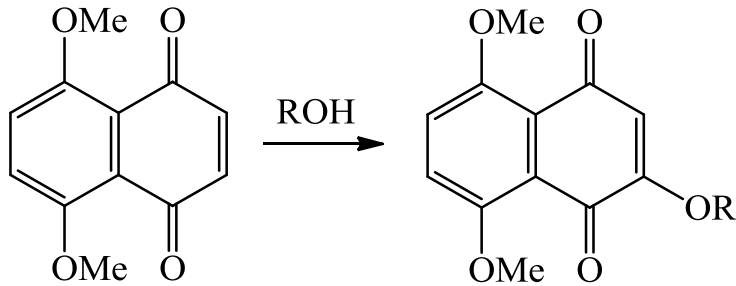
2,3-Dikloro-1,4-naftakinon üzerinde nükleofilik süstitüsyon reaksiyon mekanizması aşağıda incelenmiştir [19].



(2.27)

Nükleofilik katılma reaksiyonuna basit bir örnek verecek olursak;

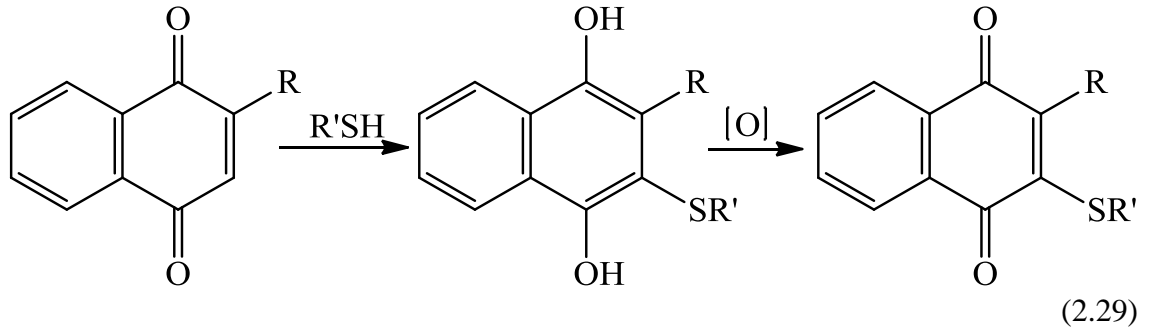
1,4-Naftakinonların özellikle 5 ve 8 pozisyonlarındaki e⁻ verici süstitüentleri olan türleri alkoller ile 2 alkoksi türevlerini vermek üzere reaksiyona girerler. Burada katalizör olarak sülfürik asit ve demir sülfat kullanılır.



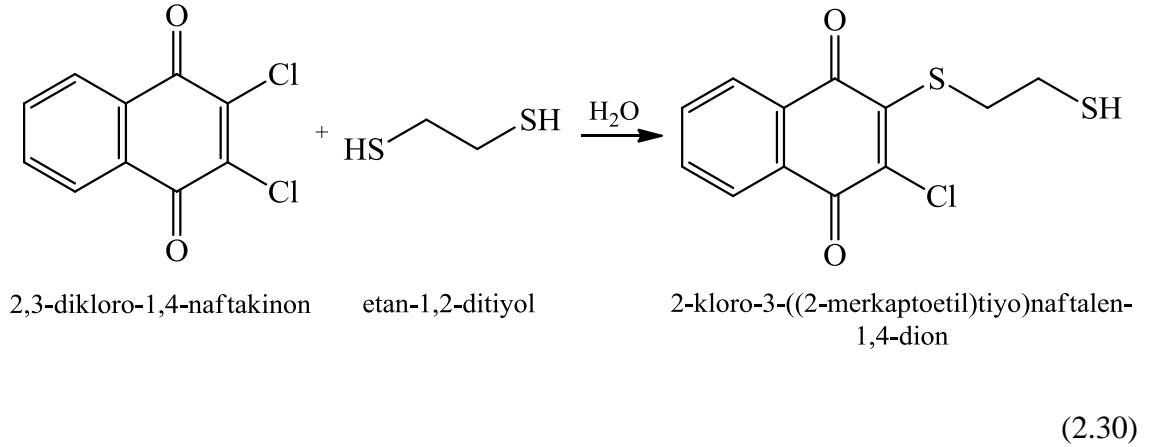
(2.28)

Son zamanlardaki güncel çalışmalardan olan naftakinon ve kinon türevlerinin tiyol ve aminlerle olan reaksiyonlarında katılma ve yükseltgenme reaksiyonları üzerinden ilerler. Özellikle naftakinon türevlerinin tiyol ve aminlerle olan reaksiyon ürünleri yüksek biyolojik aktivite göstermesi açısından önem kazanmıştır.

Tiyol bileşiklerinin naftakinonlarla olan reaksiyonu nükleofilik katılma ve yükseltgenme sonucu tiyoeter yapıları oluşturur. Naftakinona ilk basamakta katılma olduktan sonra hava ile yükseltgenir ve alkil tiyo veya aril tiyokinonlara dönüşür.

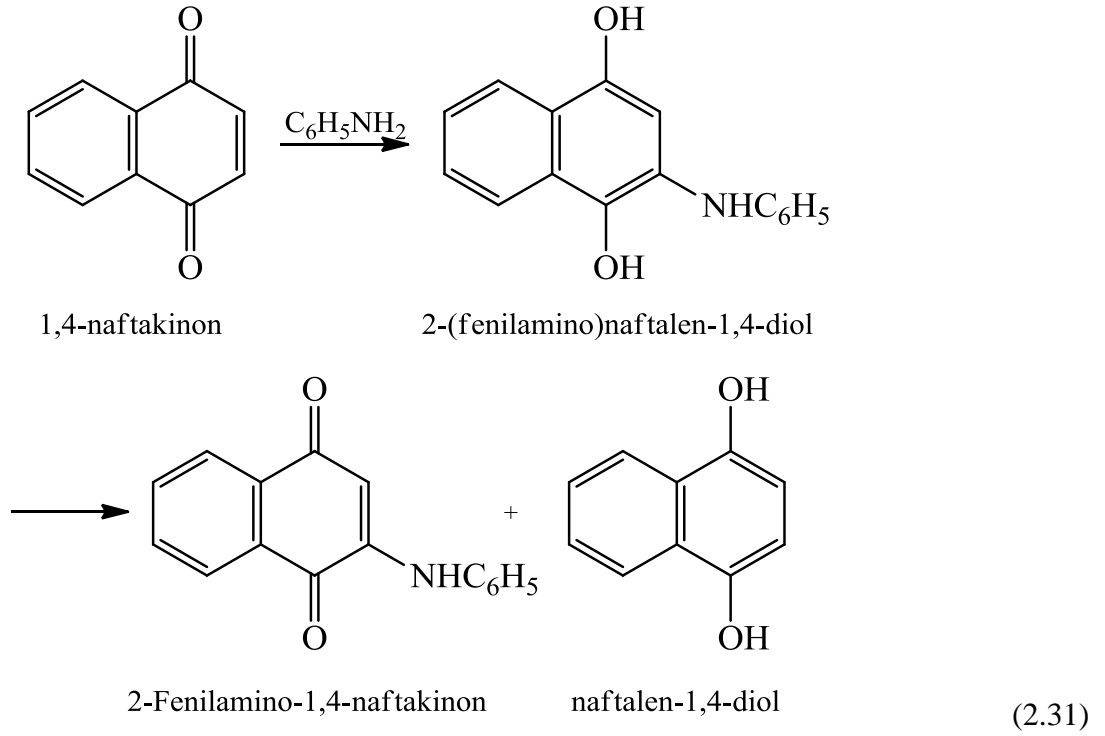


Etan-1,2-ditiyolün 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile sulu ortamda olan reaksiyonu oldukça yeni bir çalışmadır. Bu reaksiyonda katalizör olarak herhangi bir baz kullanılmamıştır. Reaksiyon ürünü olarak 2-kloro-3-((2-merkaptoetil)tiyo)naftalen-1,4-dion bileşiği elde edilmiştir [19].

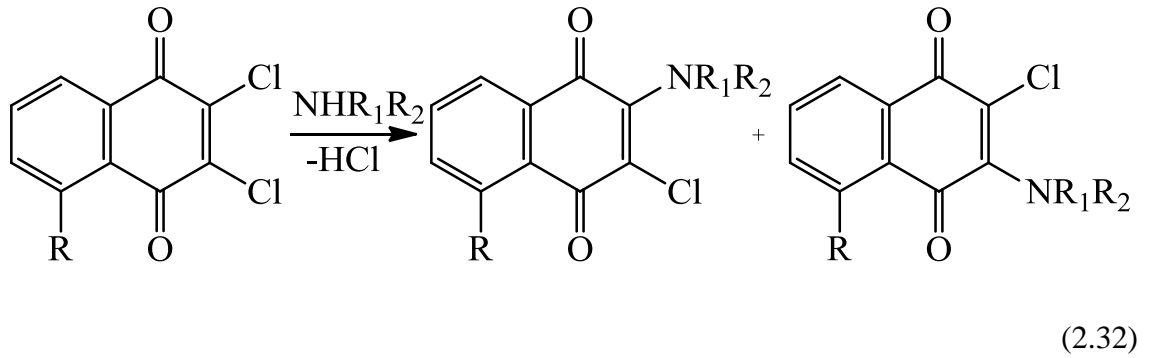


Aminlerde kinonlara karşı oldukça aktiftir. Kinonların 1,4 katılmaları ilk olarak Hoffman tarafından 1863 yılında gerçekleştirilmiştir. Hoffman bu tarihte kinonu alkolde anilin ile ısıtmış ve 2,5-dianilino-1,4-benzokinon ve hidrokinon elde etmiştir. Böylece katılmanın bir yükseltgenme ve indirgenme denge ürünü şeklinde olduğunu tespit etmiştir.

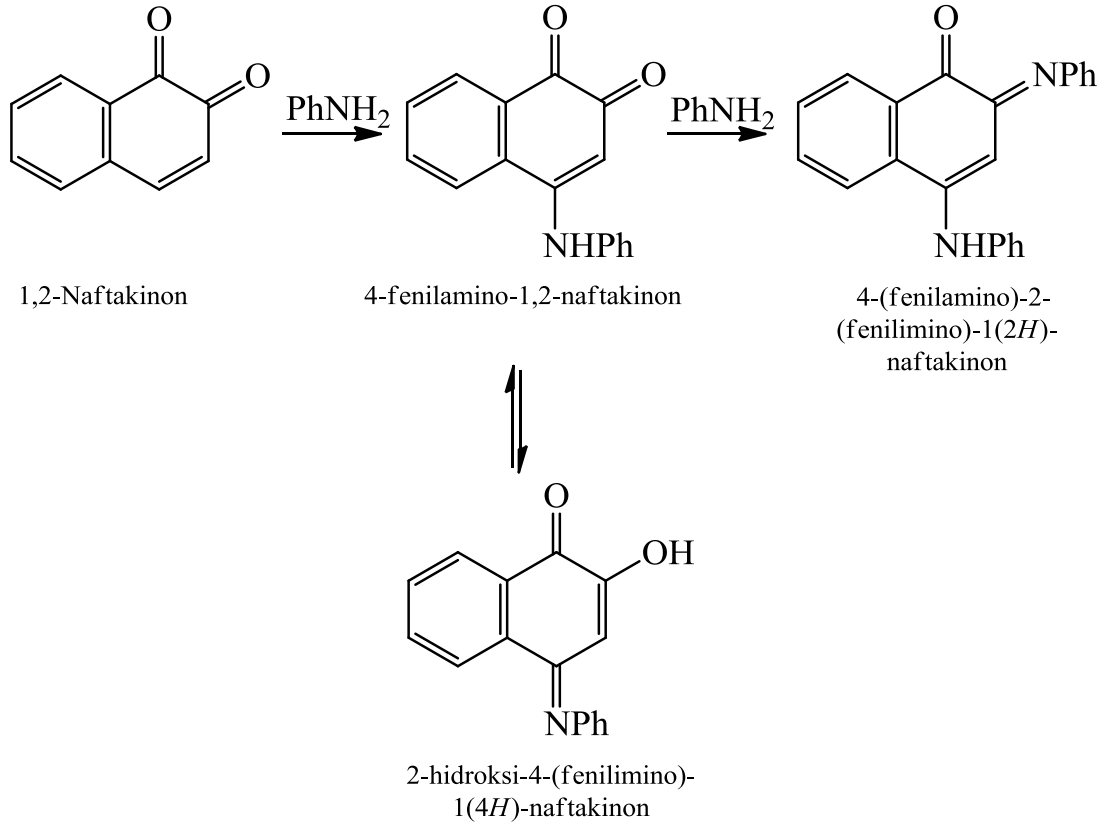
Anilinın 1,4-naftakinonla reaksiyonu da nükleofilik katılma üzerinden indirgenme-yükseltgenme şeklinde ilerler.



2,3-Dikloro-1,4-naftakinon gibi halojenli naftakinon türevleri aktif halojen guruplarından dolayı aminlerle kolayca reaksiyona girerler. Reaksiyon sırasında HCl açığa çıkar. Özellikle pirazol, imidazol gibi siklik yapıli aminlerle kolay ürün elde edilir [20,21].



1,2-Naftakinona anilinin katılmasıyla 4-fenilamino-1,2-naftokinon elde edilir. Reaksiyon sırasında tersinir olarak 1,4-kinon imin formuda oluşur. İkinci bir anilin molekülünün katılmasıyla bir kinon imin olan 4-(fenilamino)-2-(fenilimino)-1(2H)-naftakinon final ürünü olarak sentezlenir [22].

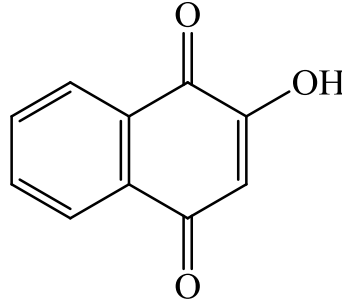


(2.33)

2.2.4. Naftakinon ve Kinon Türevlerinin Kullanım Alanları

Kinonların kullanımı daha çok boya sanayinde yaygındır. Konjuge yapıları kinonlara renkli özellik kazandırması nedeniyle boya olarak kullanılırlar. Ayrıca boyarın elde edilmesinde ara ürün olarakta kullanılırlar. Naftakinonlar renkli yapılarıyla boya sanayinde kullanılan kinonların büyük bir kısmını oluşturur [23]. Bazı tiyosüstitüe naftakinon bileşiklerinin katı hal kimyası incelendiğinde Nonlineer Optik (NLO), Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere sahip olduğu görülmüştür [24].

Kinonların oldukça iyi vitamin aktivitesine sahip oldukları bilinmektedir. Özellikle K vitaminleri iyi bir beslenme faktörü olmakla birlikte kanın pıhtılaşmasını sağlar. K₃ vitamini 2-metil-1,4-naftakinon yapısı içerir. Metil gurubu yerine farklı karbon atom sayısına sahip vitamin aktivitesi gösteren naftakinon türevleride vardır. Genel olarak yağda çözünen K vitaminleri çeşitli bitkilerden izole edilirler ve ısıya dayanıklıdırlar [25].

K₃ Vitamini

Kinonların fotoğrafçılık sektöründe kullanımı oldukça eskiye dayanır. Kinon çözeltilerinin gümüş ile reaksiyonu sonucu indirgenme olur ve fotoğraf banyosunda negatiflerde tonlaşma sağlar. Bu özelliği fotoğrafçılıkta önemli bir yer edinmesini sağlamıştır.

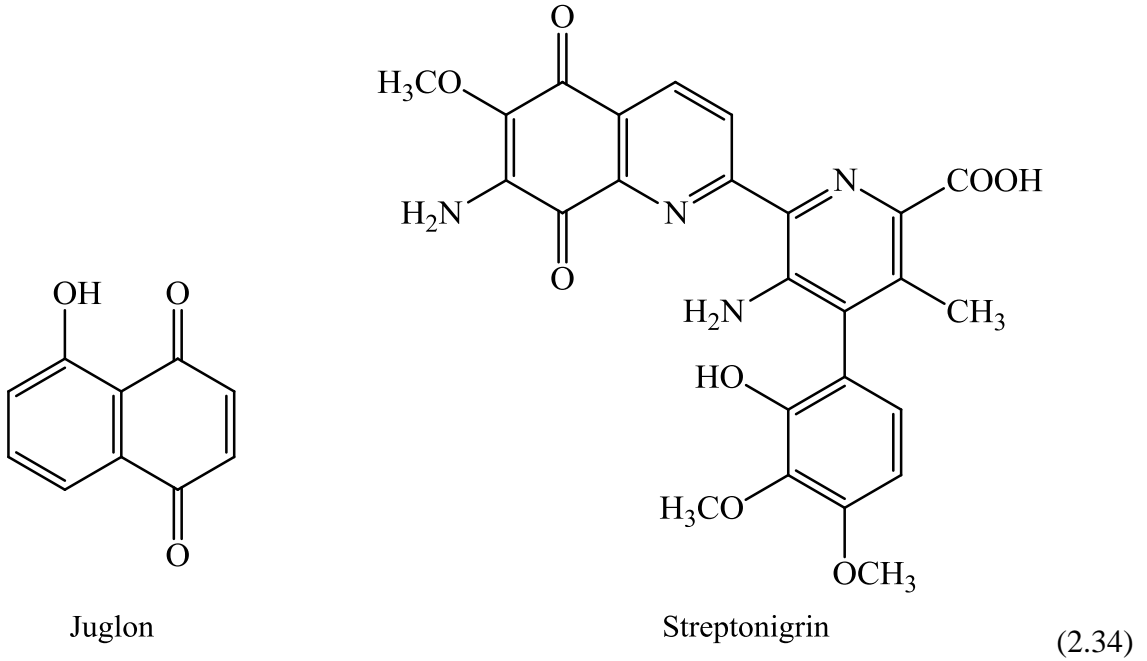
Bu özelliklerin yanında kinonlar reaktif, bitki büyüme düzenleyicileri ve katalizörler olarak kullanılırlar. Halojen ve siyanür fonksiyonel gruplarına sahip kinonlar organik sentezlerde dehidrojenlendirme aracıdır. Kinonlar aynı zamanda yükseltgeyici inhibitörler (antioksidan) reaksiyon ürünü olarakta kullanılırlar. Antioksidanlar vücuttaki serbest radikalleri yakalarlar. En güçlü organik yükseltgeyicilerden biri 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinondur. Kinonların tanenimsi özellikleri deri sektöründe oldukça önem taşır [26].

Tetrakloro-p-benzokinon, tetrabromo-p-benzokinon, 2,3-dikloro ve 2,3-dibromo-1,4-naftokinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar, mantar öldürücü etki gösterirler [27].

Kinonların biyolojik etkileride mevcuttur. Örneğin kurt düşürücü olarak anti bakteriyal özellik gösterir ve tıbbi amaçlarda kullanılabilirler. Böbrek akciğer, beyin ve kalp gibi organların tedavisinde kullanılır. Eczacılıkta bazı ilaç bileşimlerinde kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda faydalı bileşiklerdir [28].

Kinon-hidrokinon redoks potansiyeli sayesinde indirgeme-yükseltgeme sistemi sağlanmaktadır. Bu sistem fotosentez ve solunum gibi biyolojik redoks tepkimelerinde önemli rol oynar [29].

Kinonların herbisit, fungusit, insektisit gibi özellikleri olduğu bilinmektedir. Kloranil, 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ticari olarak önemi olan kinon bileşikleridir. p-Benzokinon dioksim ise çok geniş kullanımı olan bakterisit, fungusit ve insektisit preparatların ana bileşimidir. 1,4-naftakinon türevleri ile yapılan çalışmalarda antibakteriyel ve antifungal aktiviteler gösterdiği görülmüştür [30]. Kına yapraklarında ve tomurcuklarında bulunan juglon iyi bir fungusittir. Bazı hayvansal tümörlere karşı tedavi amacı ile kullanılan kinon yapılarının yanında streptonigrinin denilen antikanser özelliği gösteren yapısında araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır.

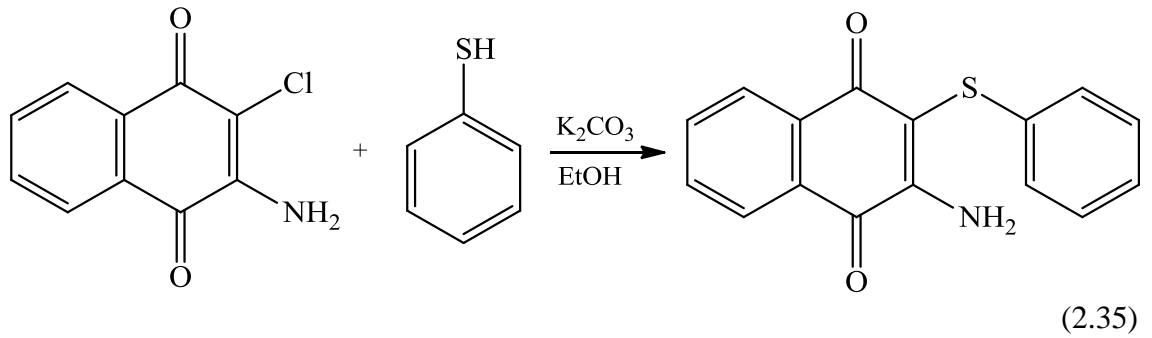


2.2.5. Naftakinonlarla İlgili Güncel Çalışmalar

Naftakinonlar canlıların yaşamında farklı etkilere sahiptir. Bu doğrultuda son yıllarda naftakinonlarla ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Genel olarak incelediğimizde naftakinonların canlılarda çeşitli hastalıkların tedavisinde büyük öneme sahip olduğu

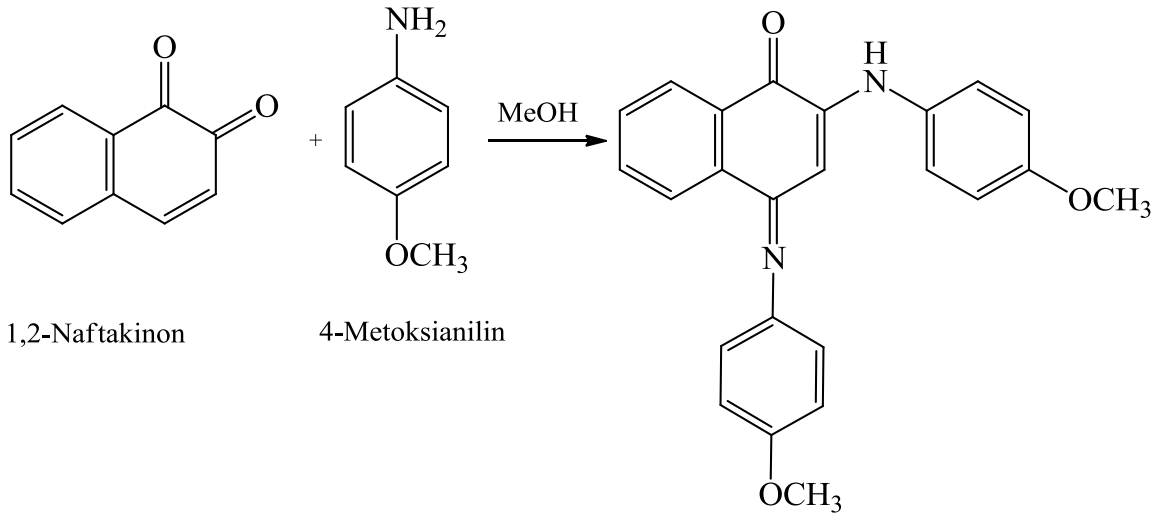
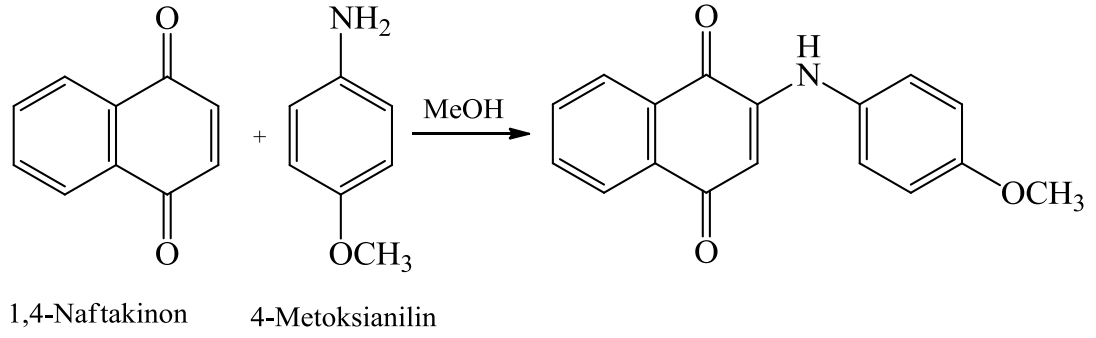
bilinmektedir. Bu amaçla bilim adamları naftakinonların hastalıklara karşı etkinliğini artıracak çalışmalar yapmış, naftakinon türevleri elde etmek amacıyla farklı sentez yöntemleri geliştirmiş ve maddenin çeşitli kristalizasyon yapılarını incelemişlerdir.

Yakın zamanda yapılan çalışmaları birkaç örnekle destekleyecek olursak Vishnu K.Tandon ve arkadaşları 2009 yılında iki çalışma yapmış çalışmalarından birinde naftakinonlara tiyol ve amin bileşikleri bağlayarak farklı naftakinon türevleri sentezlemiş ve çeşitli biyolojik aktivite çalışmaları yaparak bu bileşiklerin antifungal ve antibakteryal etkilerini incelemişlerdir [31].



[31].

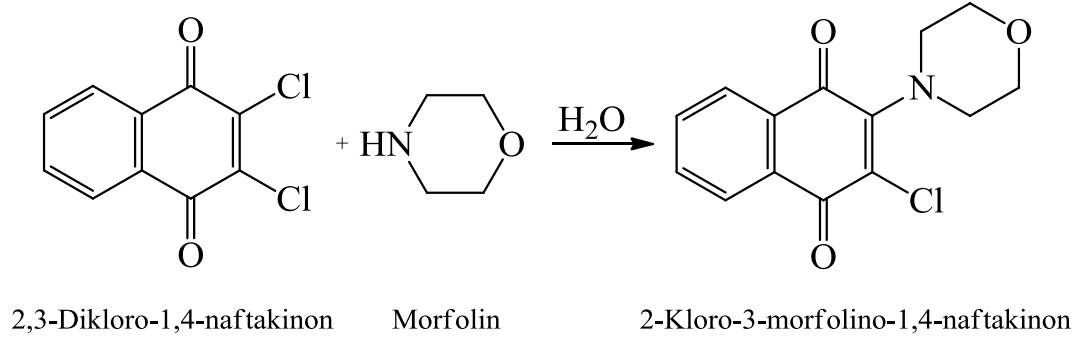
Marjit W. Singh ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı çalışmada 1,4 ve 1,2-naftakinona primer amin katılımı ile oluşan farklı yapıları gözlemlenmiştir. Örneğin, 1,4-naftakinona 4-metoksianilin katılımla 2 konumunda bağlanma olurken 1,2-naftakinona 4-metoksianilin katılması kinonimin yapısını oluşturur. Sentezlenen bu ürünlerin kristal yapıları incelenmiş ve farklı özellikleri vurgulanmıştır [32].



(2.36)

2009 yılında Vishnu K.Tandon ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada antifungal ve antibakteryal özellik gösteren amin ve tiyo sübstitüe naftakinon türevlerinin sentezi konusunda farklı yöntemler geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmalarda, sentez sırasında su ve katalizör kullanmadan yeşil kimyayı destekleyici yönde yöntemler kullanılmıştır. Sentez sırasında suyun kullanımı ekonomik çevresel ve güvenli olması bakımından önemli ayrıntılardır.

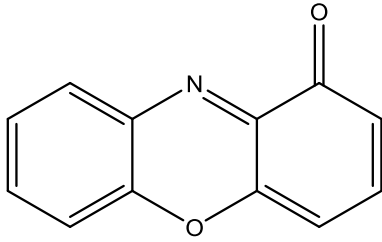
Aşağıdaki reaksiyondan etanollü ortamda K_2CO_3 kullanılarak 16 saatte %68 verim alınırken, su ortamında baz kullanmadan 30 dakikada %98 verim elde edilmiştir.



(2.37)

2.3. FENOKSAZONLAR

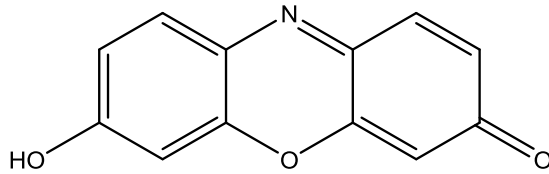
Bir o-aminofenol bileşiminin yer değiştirme reaksiyonu veya yeniden düzenlemesi ile fenoksaizon sistemini oluşur.[33]



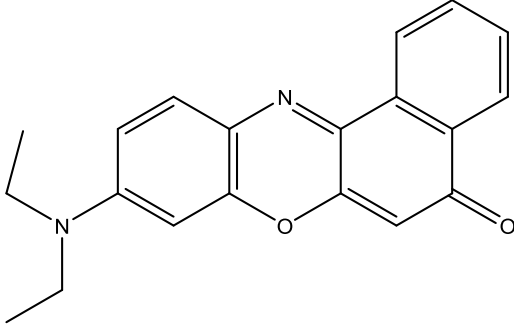
Fenoksaizon

2.3.1. Fenoksaizonların Özellikleri

Aminofenol gruplarının kinon bileşikleri ile düzenlenmesi fenoksaizon yapılarını meydana getirir. Aşağıda bazı fenoksaizon yapıları örnek olarak verilmiştir.



7-hydroxy-3H-phenoxazin-3-one



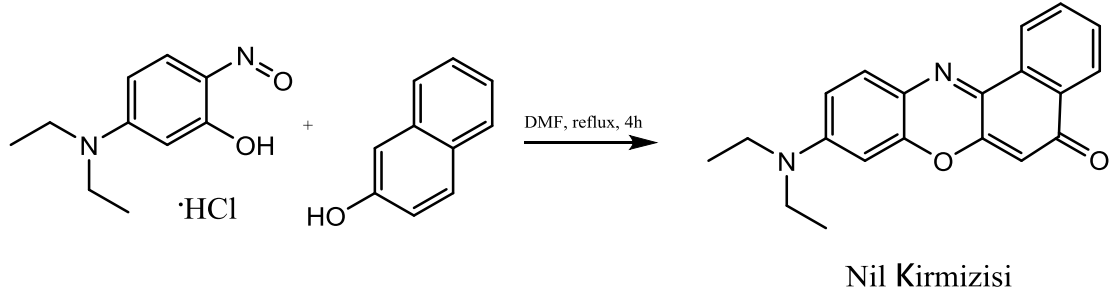
Nil Kirmizisi (Benzo [a] fenoksazin-5-one)

En bilinen yapılardan biri, benzo [α] fenoksazin-5-one bileşiği , yani ‘nil kırmızısı’, yaygın olarak kullanılan florasan lazer boyadır. Nil kırmızısı isimli fenoksazon bileşiği; VIS aralığında bulunan yoğun bir emilme şeridi ve elektron yoğunluğu dietilamino grubundan karbonil grubuna hareket eden bazı yük transfer karakteri gösterir ayrıca buna bağlı olarak bir itme-çekme kromoforu olarak adlandırılır. Absorpsiyon ve emisyon bantlarının konumları, çözücüye oldukça duyarlıdır ve maksimum absorpsiyon seviyesi pentan içinde 484 nm, trifloroasetik asit içinde 629 nm aralığındadır [34].

Böyle çarpık molekül içi yük transferi özellikleri sergileyen Benzo [α] fenoksazin-5-one bileşiği , Nil kırmızısı isimli fenoksazon örneği; kimyasal ve biyofiziksel ortamlarda yaygın olarak polarite probu şeklinde kullanılır [34].

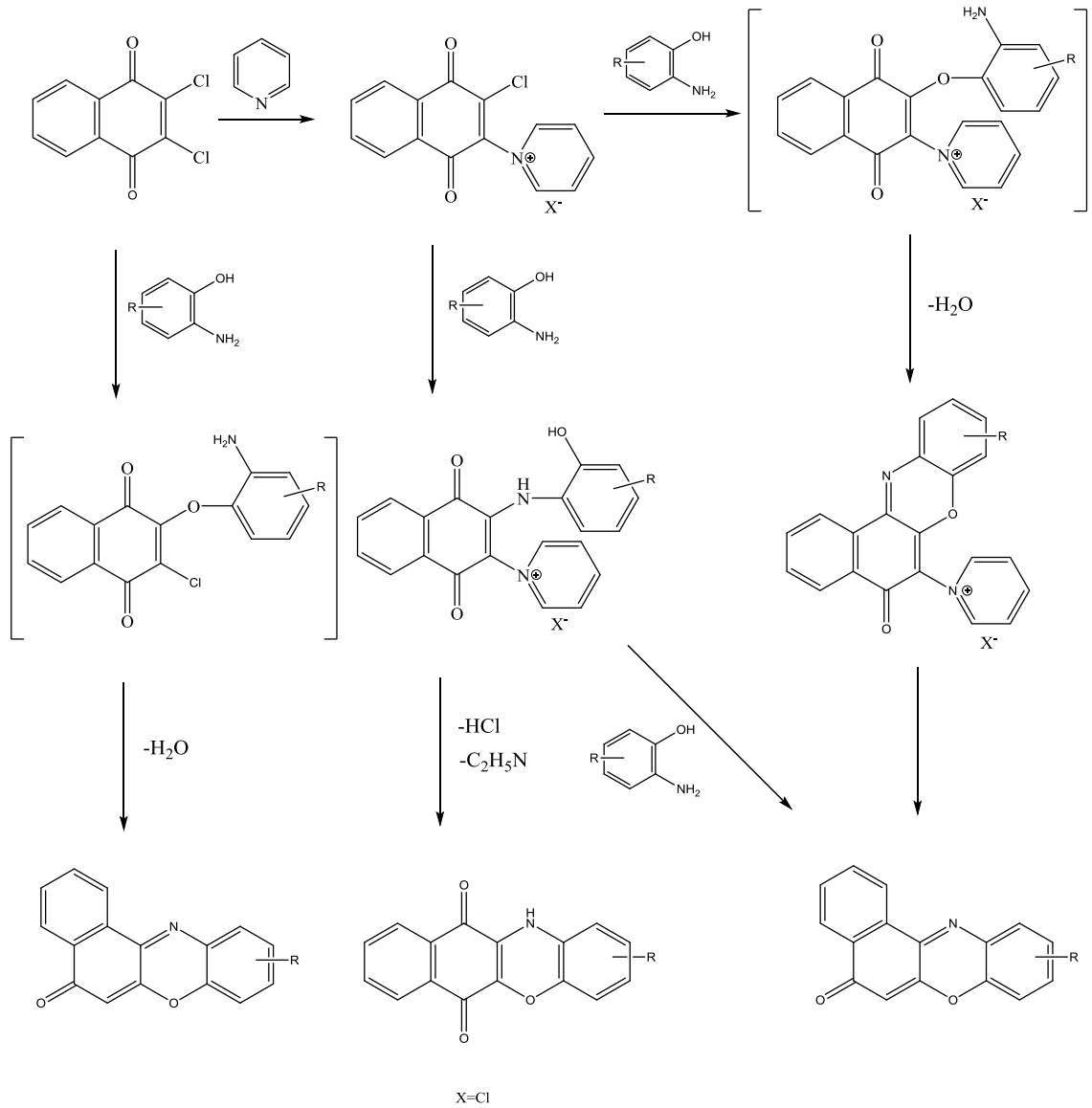
2.3.2. Fenoksazonların Elde Edilmesi

Kinonlar ve o-aminofenollerden gelen fenoksazon sentezi için kullanılan yöntemlerin çoğu, kinon oluşumu ve daha sonraki halka kapanma işlemi üzerindeki o-aminofenol amino grubunun ilk atağını içerdiğini göstermektedir. Bir o-aminofenol yer değiştirme reaksiyonu veya yeniden düzenlemesi fenoksazon sistemini oluşturur.[33]



Asitler ve Nil kırmızısı arasındaki kompleks oluşumunda reaksiyon nil kırmızısı içindeki karbonil oksijen atomu üzerinden gerçekleşir, zayıf ve asetonitril gibi daha koordine çözücüler içinde yer almaz. Nil kırmızısı yani Benzo [α] fenoksazin-5-one bileşiği; yaygın bir polarite probu olarak kullanılması ve nil kırmızısının elektronik yapısı çok sayıda teorik çalışmalara konu olmasına rağmen, fenoksazon yapısı kromofor içeren bir bileşiğin kristal yapı tayininin ilk örneği olarak açıklanmaktadır.[34]

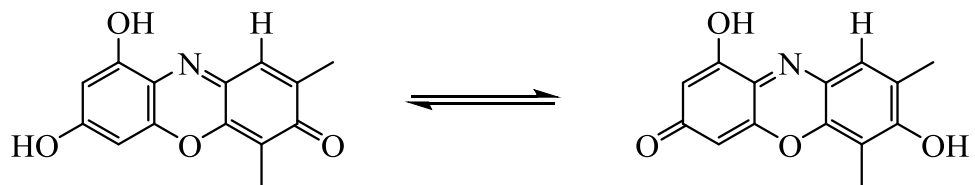
Kinon ve fenoksazon kimyası araştırması kapsamında başka bir çalışmada, benzokinonlar ve naftokinonların 2-aminofenoller ile tepkimeleri incelenmiştir. Bu seride alkol içinde 1-aminofenoller ile 2,3-dikloro-1,4-naftakinon reaksiyonu araştırılmıştır. Bu çalışma yeni yüksek verimle 6-kloro-5H-benzo[α]fenoksazin sentezi ile sonuçlanmıştır[35].



(2.38)

2.3.3. Fenoksazonların Reaksiyonları

Fenoksazonların tautomerleşme reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir [39].

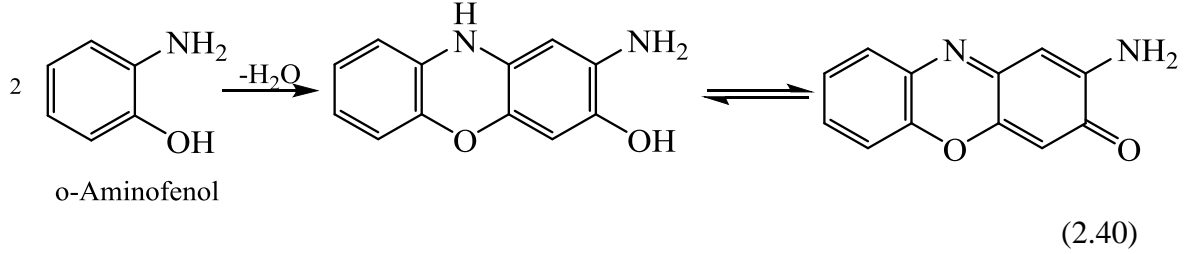


7,9-dihidroksi-2,4-dimetil-3H-fenoksazin-3-on

1,7-dihidroksi-6,8-dimetil-3H-fenoksazin-3-on

(2.39)

Fenoksazonların antitüberkuloz özelliklerinin incelenmesi için o-aminofenol bileşiği ile yapılan reaksiyon gösterilmiştir [40].



2.3.4. Fenoksazonların Kullanım Alanları

Fenoksazon sistemleri farmasötik çalışmalarda kullanılmıştır. Stabil kinonimin sistemleri içeren bazı fenoksazon ve fenotiazon türevleri, biyolojik ve farmasötik çalışma etkinlikleri için sentezlenmiştir, örneğin antitümör aktiviteleri, bunlar için faydalı pigmentler elde edilmiştir[36]. Yine fenoksazon bileşikleriy boya olarak da kullanılmaktadır. Benzo [α] fenoksazin-5-one bileşiği , Nil kırmızısı, yaygın olarak kullanılan florasan lazer boyadır [34].

Yapılan çalışmalarda, değişken uzunlukta ve farklı terminal grupların aminoalkil yan zincirleri olan sentetik fenoksazon ilaç, bir dizi yapı-aktivite ilişkileri, biyolojik aktivitesi ve DNA kompleks afinitesi incelenerek araştırılmıştır. İnsan MOLT-3 hücre çizgisi kullanılarak apoptoz ve hücre döngüsü düzensizlikleri uyarabilme özelliklerinden biyolojik aktiviteleri belirlenmiştir. Farklı terminal grupları (amino, dimetilamino ve dietilamino) olan bileşiklerin aktivitelerini karşılaştırarak alkilamino yan zincirde anti-tümör aktivitesi için önemli bir faktör olan dimetilamino grubu bir terminal varlığı bulunmuştur[37].

Bir diğer çalışmada ise, fenoksazon boyaların bir dizi elektronik yapısı ve spektrumların kuantum mekanik hesaplamaları verilmiştir. Elektron yoğunluğu dağılımı analizi, bu bileşiklerin renk kökenini açıkça görünür hale getirir ve renk kontrastı ve analitik reaksiyonlar hassasiyet açısından organik reaktifler doğrudan değerlendirme imkanı vermiştir[38].

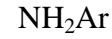
2.4. AMİNLER

Aminler, amonyağın organik türevleri olarak bilinirler. Amonyak molekülündeki hidrojenlerin bir, iki, üç alkil grubu ya da aril gruplarının yerine geçmesiyle oluşan bileşiklere amin denir. [41].

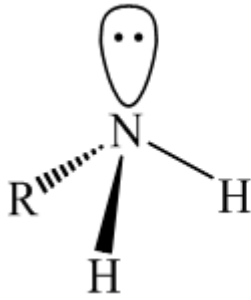
Amonyak

Alkilamin

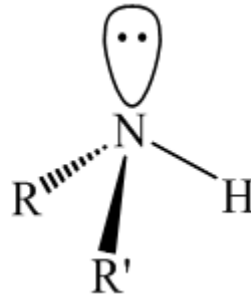
Arilamin



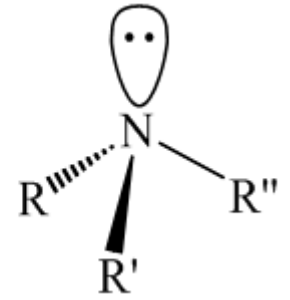
Amonyagın hidrojenleri yerine bir, iki, üç veya dört alkil veya aril grubu bağlanabilir ve sırasıyla primer aminler (R-NH_2), sekonder aminler (R_2NH), tersiyer aminler (R_3N) ve kuarterner amonyum katyonu (R_4N^+) meydana gelir.



Primer Amin



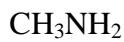
Sekonder Amin



Tersiyer Amin

Alkollerle karşılaştırdığımızda, alkollerde karbon atomu üzerine bağlanan alkil gruplarının sayısı primer, sekonder ve tersiyerliği belirlediği halde primer, sekonder ve tersiyer aminlerin belirlenmesinde amonyak azotuna bağlanan alkil (R-) veya aril (Ar-) gruplarının sayısı temel alınır; $\text{R}_3\text{C-NH}_2$, tersiyer değil, primer bir amindir.

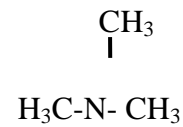
Aminler genel olarak “alkil amin” olarak adlandırılırlar.



Metil amin

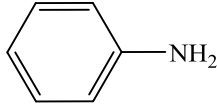


Etil metil amin



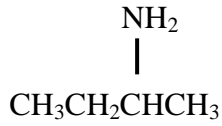
Trimetil amin

Aromatik aminler, en basit üyesi olan anilin.in türevi şeklinde adlandırılırlar.

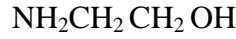


Anilin

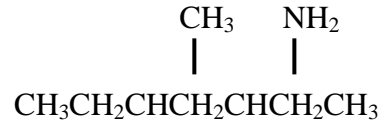
Yüksek molekül kütleli aminlerin adlandırılmasında ise IUPAC kuralları benimsenir. IUPAC kurallarına göre aminler türedikleri hidrokarbon adının önüne amino- öneki getirilerek adlandırılırlar.



2-Aminobütan



2-Amino etanol



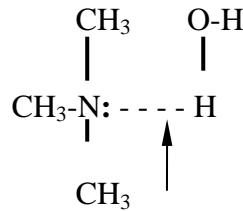
5-Amino-3-metilheptan

2.4.1. Aminlerin Genel Özellikleri

2.4.1.1.2.4.1.1. Fiziksel Özellikleri

Aminler, azot atomu karbon atomundan daha elektronegatif olduğundan polar bileşiklerdir. Primer ve sekonder aminlerin molekülleri arasında hidrojen bağlanması olduğundan su gibi protik çözücülerde çözünmelerini sağlar. Ancak tersiyer aminlerin moleküllerinde hidrojen olmadığı için hidrojen bağlanması gerçekleşmez. Tersiyer aminler ancak su ve metanol gibi protik çözücülerde hidrojen bağlanması gerçekleştirebilirler. Bu durum karbon sayısı küçük tersiyer aminlerin suda çözünmelerini sağlar. Hidrojen bağı yapma özelliğinden dolayı primer ve sekonder aminlerin kaynama noktası tersiyer aminlerin kaynama noktasından daha yüksektir.

Tersiyer aminin su ile yapmış olduğu hidrojen bağı şekilde görülmektedir.



Hidrojen bağı

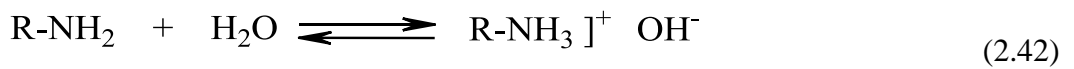
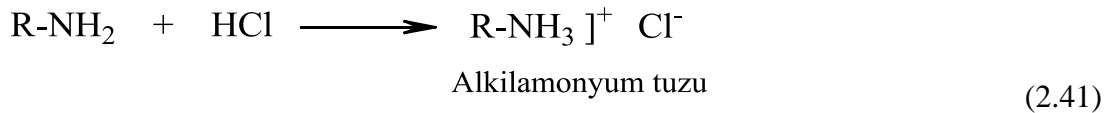
Aynı moleküler kütleyle sahip aminlerin, moleküller arası etkileşimleri ve buna bağlı olarak fiziksel sabitleri tersiyer aminden primer amine doğru artar. Molekül kütleleri düşük olan primer aminler gaz veya uçuculukları yüksek sıvılardır. Bu tür aminlerin sudaki çözünürlükleri çok yüksektir. Genellikle karbon sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalmakta ve fiziksel sabitleri yükselmektedir. Aminler sudan başka etanol gibi protik çözücülerde ve eter gibi aprotik çözücülerde de çözünebilmektedirler [42].

2.4.1.2. 2.4.1.2. Kimyasal Özellikleri

Aminlerdeki karbon-azot bağları karbon-oksijen ve karbon-halojen bağlarından daha az polarize bağlardır. Bu nedenle aminlerdeki amino grupları ayrılan grup olarak davranamazlar. Ayrıca aminler, azot atomu üzerinde bir çift bağ yapmamış elektron içeren bileşiklerdir. Aminlerin kimyasal özellikleri azot atomu üzerindeki bu elektron çiftinin varlığından kaynaklanır. Bu nedenle aminler "**nükleofil**" ve "**baz**" olarak davranabilirler.

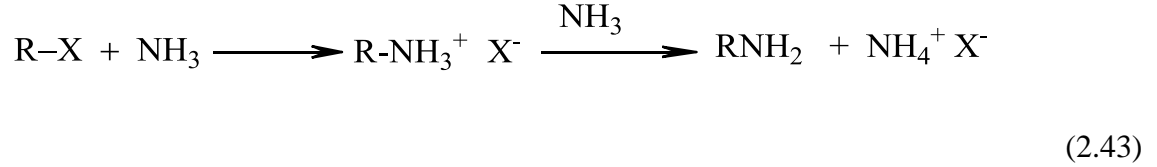
Aminlerdeki azot atomu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Dört eş sp^3 hibrit orbitallerinden üçü, hidrojen, alkil ve aril gruplarına σ bağı ile bağlıdır. Dördüncü sp^3 orbitali ise bağ yapmadan kalır. Bu özelliğinden dolayı aminler zayıf birer bazdırlar ve iyi birer nükleofildirler.

Amonyakla karşılaştırıldığında ise amonyaktan daha kuvvetli bazdırlar ve amonyak gibi asitlerden ve sudan proton kopartarak tuz oluştururlar.

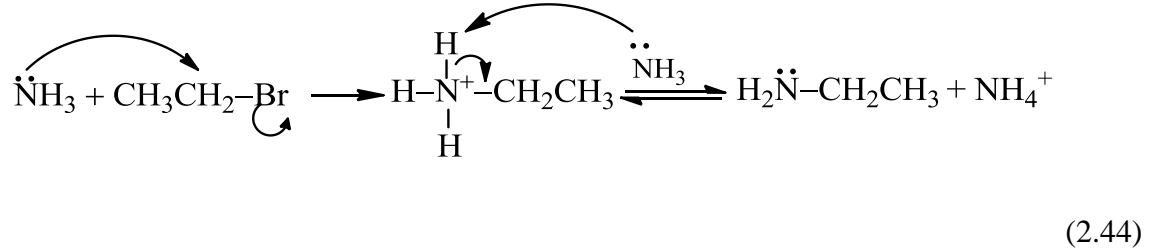


2.4.2. Amin Bileşiklerinin Elde Edilmesi

Aminlerin elde edilmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri amonyağın alkillenmesidir. Amonyağın alkil halojenürler ile reaksiyona girmesi sonucu amonyum tuzu ve primer amin oluşur. Daha sonraki aşamalarda alkil halojenür miktarı artırılarak sekonder ve tersiyer aminler de elde edilebilir [43].

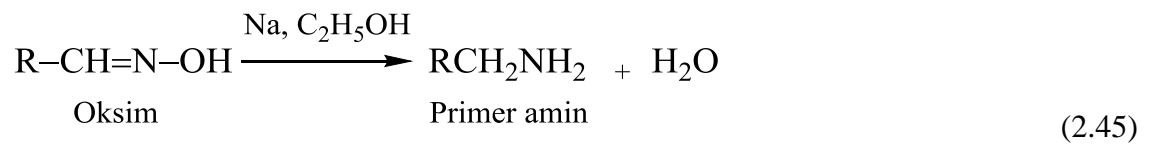


Örnek olarak amonyakla etil bromür mekanizması aşağıda verilmiştir.

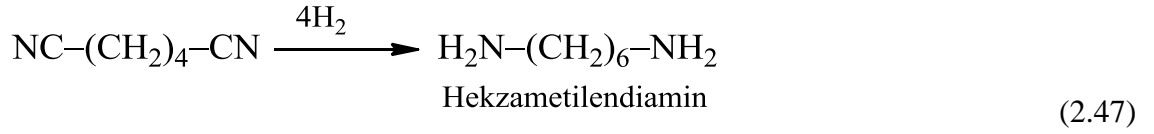


Amonyağın alkillenmesi bakımından alkil halojenürlerin aktiviteleri, halojen cinsine göre iyodür > bromür > klorür, alkil zincir cinsine göre ise SN² tepkimelerinde olduğu gibi primer > sekonder > tersiyer sıralamasını izler.

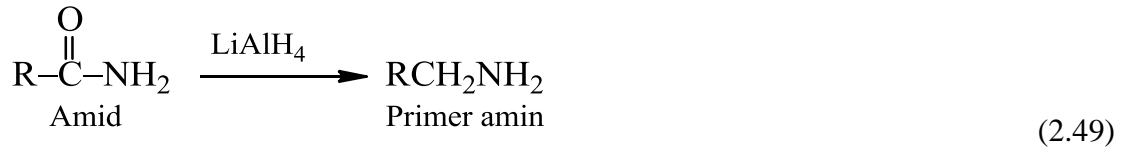
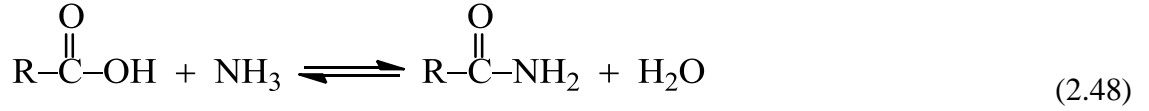
Oksim ve nitrilli bileşikler indirgenerek amin bileşiklerini meydana getirir [44].



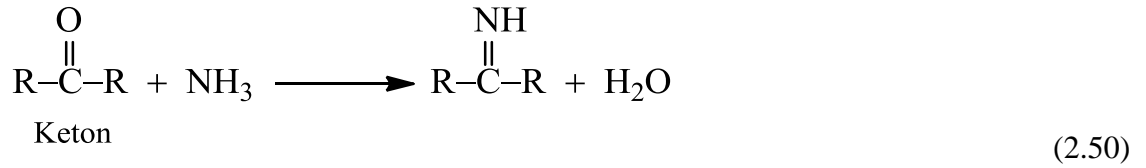
Örnek olarak nitrillerin hidrojenlenmesi ile heksametilendiamin eldesi sanayide oldukça yaygındır.



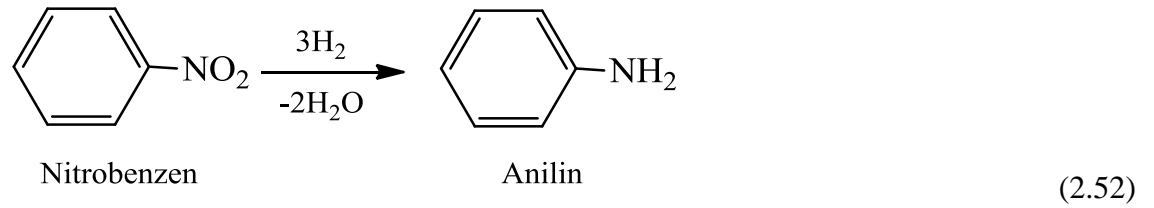
Karbonil bileşikleri ve karbon asitleri hidrojen ve amonyak karışımı ile hidrojenleştirilir.



Keton bileşikleri de amonyakla birlikte iki aşamada primer amin bileşiklerini oluşturur. Ayrıca aldehitlerde benzer şekilde amin bileşiği oluştururlar.

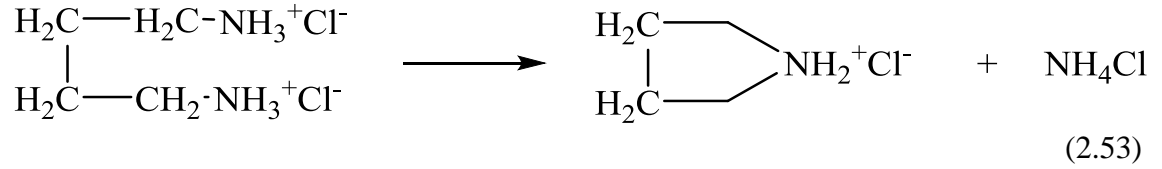


Nitro bileşiklerin hidrojenlenmesi 1842 yılında Zinin tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle sanayide anilin üretilmektedir [45].



Hidrojenlenme için (HCl + Fe) karışımı veya NaOH ile aktif metaller (Zn, Fe) kullanılır.

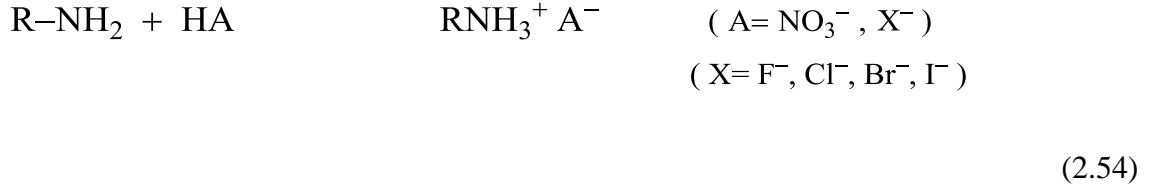
Heterosiklik amin elde edilmesinde bazı özel yöntemler vardır. Alifatik diaminlerin dihidroklorürleri ısıtılarak bazı heterosiklik aminler elde edilebilir [36].



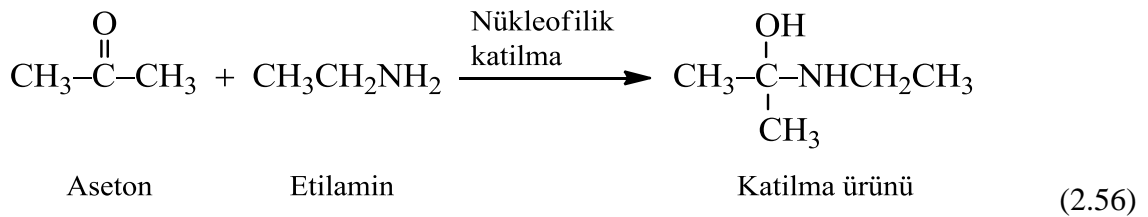
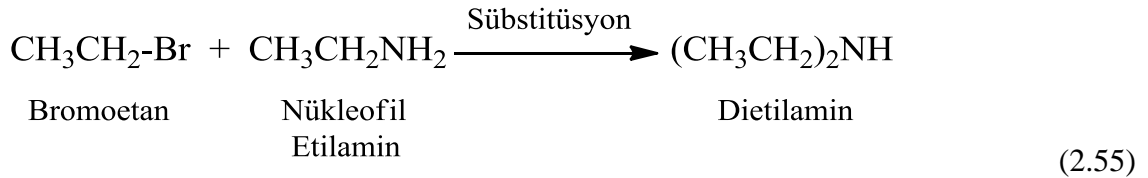
2.4.3. Aminlerin Reaksiyonları

Aminlerin reaksiyonları yaygın olarak bilinmektedir. En önemlileri baz ve nükleofil özellik göstermesi ile ilgilidir.

Aminler bazik organik bileşiklerdir. Aminlerin, sülfürik asit, (H_2SO_4), halojenik asit (HF , HCl , HBr , HI), nitrik asit (HNO_3) gibi kuvvetli asitlerle reaksiyonu sonucu amin tuzları oluşur. Benzer şekilde RCOOH gibi asitlerle de amin bileşikleri tuz oluştururlar, ancak aminler karboksilik asitlerden daha zayıf asitlerle tuz oluşturamazlar.

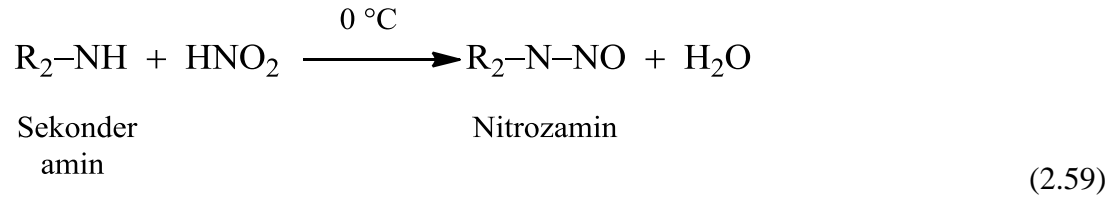
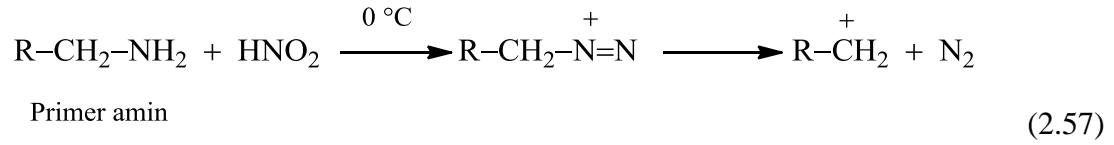


Aminler nükleofil özelliklerine ilişkin olarak halojenoalkanlarla "süstitüsyon reaksiyonları", aldehit ve ketonlarla "katılma reaksiyonları" verirler.



Primer ve sekonder aminler nitroz asitle (soğukta ve asitli ortamda) değişik reaksiyon verirler:

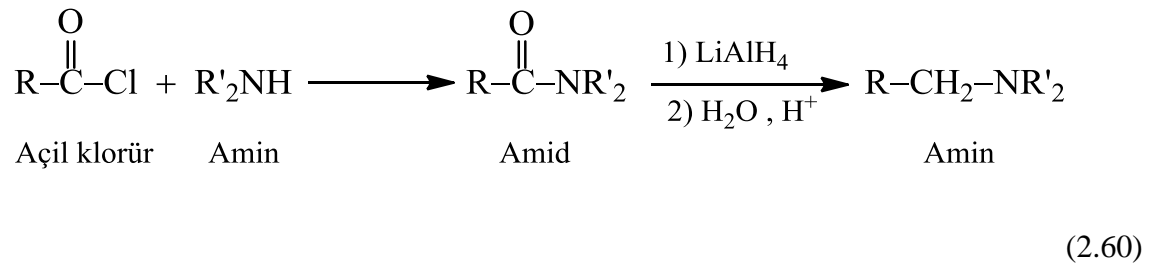
Primer aminler azot çıkışıyla primer alkoller; sekonder aminler nitrozaminleri verirler. Tersiyer aminler ise reaksiyon vermezler [46].



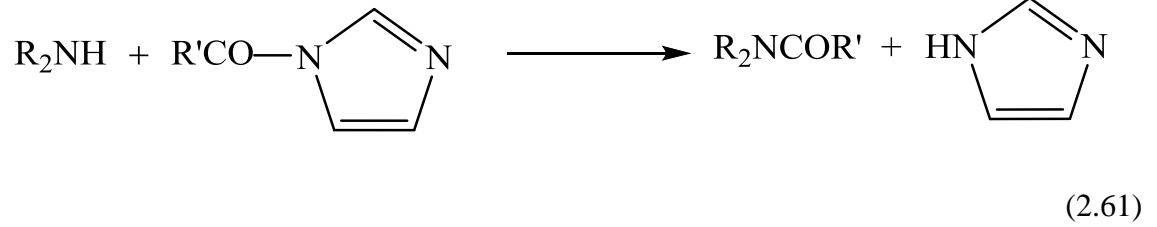
Açılleme;

Primer ve sekonder aminlerin reaksiyonlarından en bilinenlerinden biride açılleme reaksiyonlarıdır. Asit anhidritler, açıl klorürler, açilimidazoller ve açilamidler açılleme reaktifleri olarak kullanılırlar. Bu reaktifler uygun şartlar altında kolaylıkla amino grupları ile reaksiyon vermektedir. Gıda örneklerinin analizinde aminlerin çok düşük konsantrasyonlarda olmaları ve özellikle fenolik ve karboksilik asit gruplu bileşkerin fazla olması sebebiyle açılleme reaktifleri ile istenilen verime ulaşılammaktadır [47].

Açıl klorür ile;

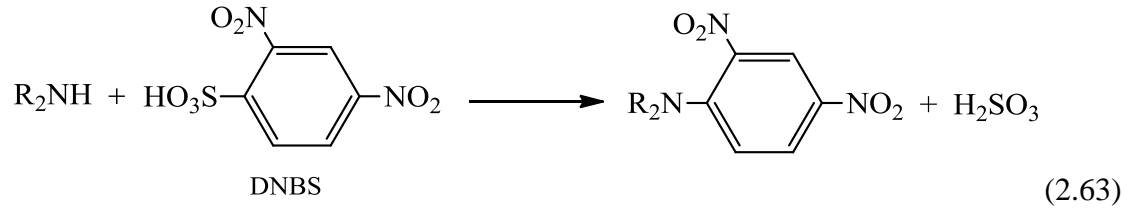
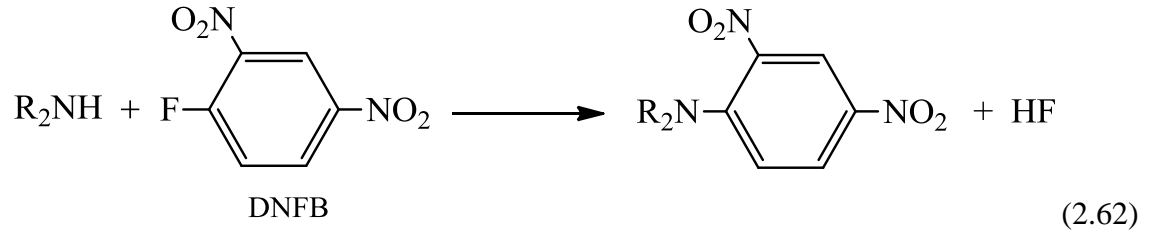


Açilimidazol ile;



Dinitrofenilleme;

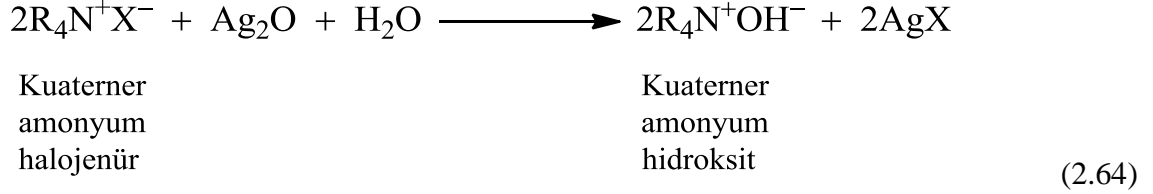
Dinitrofenilleme reaksiyonu sulu ortamda primer ve sekonder aminleri türetmede kullanılmaktadır. 2,4-Dinitroflorobenzen (DNFB) ve 2,4-dinitrobenzen sülfonikasıit (DNBS) reaktifleri bu reaksiyonda kullanılmaktadır.



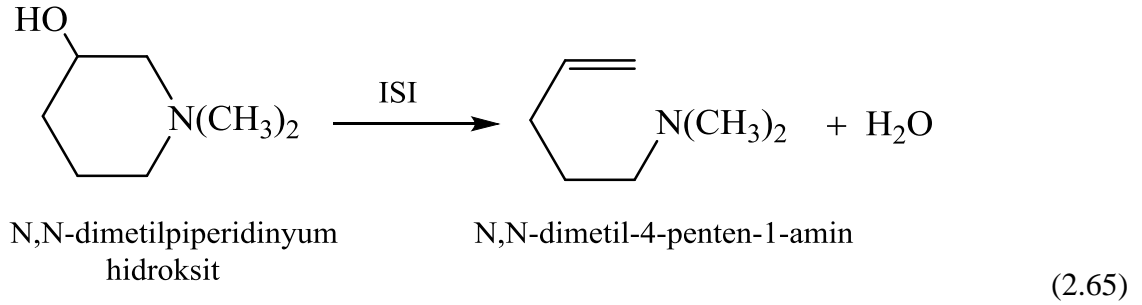
DNBS ile yapılan türetme reaksiyonunun en avantajlı yönü reaktifin amino grupları ile diğer gruplardan (hidroksil, tiyol, imidazol) daha iyi reaksiyon vermesidir. Bununla beraber, bu reaksiyonların çok yavaş olması ve büyük miktarlarda kuvvetli alkali ortamlara ihtiyaç duyulması bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Hoffmann Ayrılması;

Hoffmann ayrılma tepkimeleri kuaterner amonyum hidroksitler amonyum halojenürlerin sulu gümüş oksitle tepkimeye girmesi sonucu elde edilmesidir.



Heterohalkalı kuaterner amonyum hidroksitde açık zincirli aminlerde olduğu gibi ayrılma oluşur. Azot atomu halkanın bir parçası olduğu için parçalanma ürünleri oluşmaz ve bunun yerine hem amino, hem de alkenil grubu içeren bir molekül meydana gelir [48].



2.4.4. Aminlerin Kullanım Alanları

Başta boya ve ilaç endüstrisi olmak üzere birçok alanda aminlerin yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Özellikle aromatik aminler azo boyalarının yapımı için başlangıç malzemesi olarak tercih edilmektedir. Nitrit asit (HNO₂) ile tepkiyip diazonyum tuzları oluşturur, bu da birleşme tepkimesi sonucunda azo bileşiği oluşturur. Azo bileşikleri renkli özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar [49]. Metil turuncusu, gün batımı sarısı, Ponceau kırmızısı renkli yapılara örnek olarak verilebilir.

Boyarmadde sentezinde önemli bir ara ürün de benzidin bileşiğidir (p,p'-diaminodifenil)

Klorlu alkilaminler kanser tedavisinde hücre bölünmesini önleyen ilaçların yapısında bulunan önemli bileşiklerdir.

- Klorfenilamin bir antihistamindir, soğuk algınlığı, saman nezlesi, böcek sokması gibi durumlar için kullanılır.
- Klorpromazin bir sakinleştiricidir. Anksiyete, heyecan, yerinde duramama ve hatta akıl hastalıklarında kullanılır.
- Amfetamin, metamfetamin yasal olmayan ilaçlardır.

Suda çözülmüş monoetanolamin, diglikolamin, dietanolamin, diisopropanolamin ve metildietanolamin, doğal gaz hatlarından ve rafineri atıklarından karbon dioksit ve hidrojen sülfür gazlarını arıtmak için endüstride yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca bacalardan CO₂'nin arıtılması için de kullanılabilirler ve sera etkisinin önüne geçme potansiyelleri vardır.

Alkil aminler sanayi alanında pas önleyici, korozyon önleyici, otomobil yakıtları için antioksidan ve stabilizatör olarak kullanılırlar.

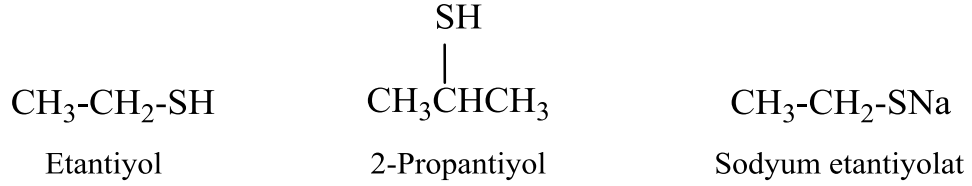
Bir amino alkol olan kolin $[\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]$ de bir kuarterner amonyum bileşiktir; hayvan ve bitkilerde serbest ve bağlı olarak bol bulunur. Kolinin bir asetik asit esteri olan asetil kolin $[\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]$, sinir sisteminde önemli etkileri olan doğal bir maddedir.

Tekstil alanında da oldukça aktif olarak kullanılan amin bileşikleri, dayanıklı baskı sağlayan bazı bileşiklerde, elastanın hafif kararlılığı, çekmez yün, statik koruma ve güveye karşı dayanıklılık gibi çeşitli uygulamalar içinde kullanılmaktadır. Hekzametilendiamin (H₂N-(CH₂)₆-NH₂), naylon endüstrisinde kullanılan önemli bir daimindir [50].

2.5. TİYOLLER

Merkaptanlar olarak da bilinen tiyoller alkollerin kükürtlü analoglarıdır. Merkaptan isminin, 1930 yılında IUPAC tarafından tiyol olarak değiştirilmesi önerilmesine rağmen endüstride hala yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk elde edilen tiyol bileşiği olan etantiyol (CH₃CH₂SH) 1834 yılında Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından sentezlenmiştir [51]. Tiyollerin bulunmasıyla organik kimyada oldukça geniş bir konu ortaya çıkmıştır.

IUPAC'a sistemine göre tiyollerin adlandırılması alkan isminin sonuna tiyol eki getirilerek yapılır. Birden fazla tiyol varsa bu durumda ditiyol, tritiyol vb. şekilde adlandırılır. Örneğin 1,2,3-propantiyol gibi. Eğer yapıda öncelikli bir süstitüent varsa tiyol adı yerine merkaptto ön eki getirilir [52]. Bileşikdeki R- grubu aromatik olması durumunda bu bileşikler tiyo türevi olarak adlandırılır [53].



Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranda bulunmaktadır. –SH ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal ve bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik alanda da önemli rol oynarlar. Örneğin bütiltiyol, kokarcanın savunma salgısında bulunan basit bir alkan tiyol bileşimidir. Bitkilerde ise sarımsaktaki 2-propen-1-tiyol ve soğandaki propentiylolün varlığı bilinmektedir. Peynir, süt, kahve gibi çeşitli besin ürünlerinde tiyoller ppm konsantrasyonunda bulunmaktadır. Doğal gazlar, etantiyol ve metantiyol içerir. Ayrıca bazı düşük alkantiyoller ham petrolde bileşen olarak az miktarda bulunurlar [52,53].

2.5.1. Tiyollerin Özellikleri

Alkollere benzer özellik gösteren tiyoller moleküler assosiyasyon yapamamaları nedeniyle, karşılıkları olan alkollerden çok daha düşük kaynarlar ve kaynama noktaları eşit molekül ağırlığındaki alkanlarınkinin hemen hemen aynıdır. Hidrofil assosiyasyon yapamamaları nedeniyle de sudaki çözünürlükleri alkollerinkinden çok daha azdır. Tiyollerin en tipik özellikleri kokularıdır. Düşük molekül ağırlığına sahip tiyoller karakteristik bir kötü kokuya sahiptir. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalır. Örneğin, 1-dodekantiylolün kötü bir kokusu yoktur [1]. Tiyollerin erime noktaları karbon zincir uzunluğuna bağlı olarak değişir. C1-C9 alkantiyollerin erime noktaları farklı değişkenlik gösterir. Çift sayılı karbon atomuna sahip moleküller, bir önceki tek karbon atomuna sahip molekülden daha düşük erime noktasına sahiptir [54].

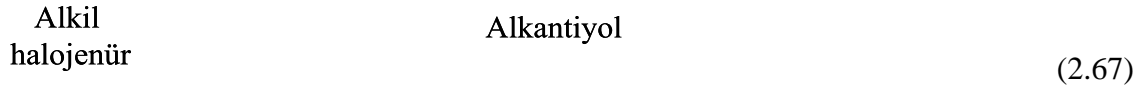
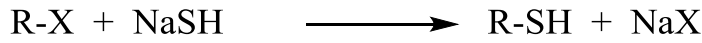
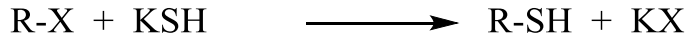
Tiyoller ve oksijen analoglarının bağ kopma enerjileri incelendiğinde, S-H (S-C) bağ enerjisinin O-H (C-O) atomuna bağ enerjisinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da

S-H bağında serbest radikal olan hidrojenin O-H bağından daha kolay ayrılmasıyla açıklanabilir.

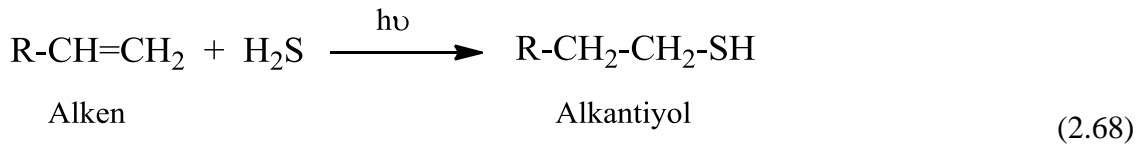
Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanır. [55].

2.5.2. Tiyollerin Elde Edilmesi

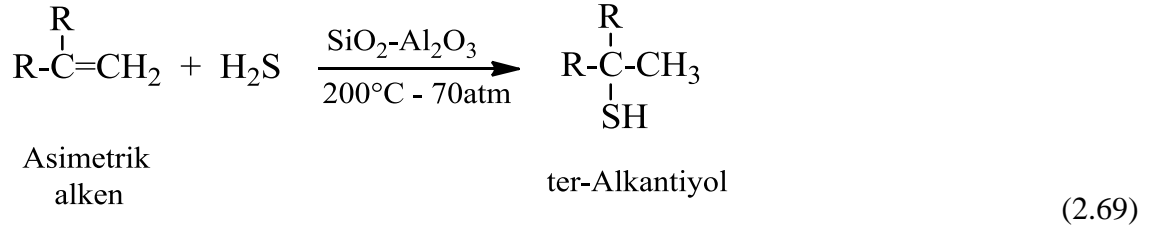
$-SH^-$ iyonunun alkilendirilmesi tiyollerin elde edilmelerinde kullanılan yöntemlerden biridir. Potasyum hidrojen sülfürün sulu çözeltisi veya sodyum hidrojen sülfürün alkollü çözeltisi bir alkil halojenür ile ısıtıldığı zaman, tiyol oluşur. Reaksiyonlar yer değiştirme reaksiyonları şeklinde ilerleme gösterirler [1].



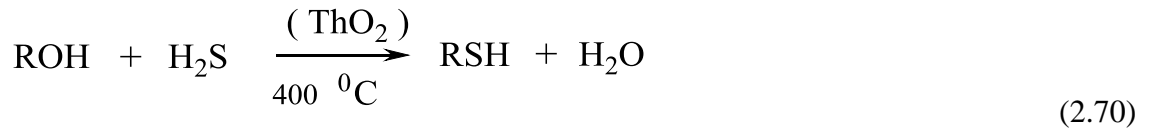
Alkenlerin hidrojen sülfür (H_2S) ile reaksiyonundan primer tiyoller elde edilebilirler. Serbest radikal mekanizması ile yürüyen ve Markownikoff karşıtı gerçekleşen bu katılmada primer alkil alkan tiyoller oluşur. Ayrıca bazı durumlarda yan ürün olarak dialkil sülfidler oluşabilir.



Asimetrik süstitüe etilenlerin yüksek sıcaklıkta ve $SiO_2-Al_2O_3$ katalizörü üzerinde H_2S ile verdikleri katılmada tersiyer alkil alkan tiyoller oluşurlar. Bu reaksiyon Markownikoff kuralına uygun şekilde ilerler [5].



Alkollerin H₂S ile reaksiyonundan tiyol elde edilebilmesi için sülfür ve hidrojen basınç altında bir katalizörle ısıtılır. Alkol ve hidrojen sülfür buharları 400°C'de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilerek tiyoller elde edilebilir [56].



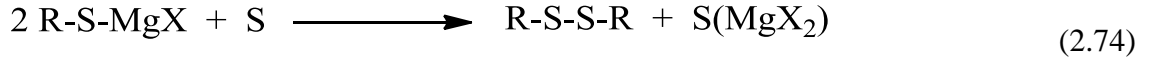
Aromatik tiyoller, alkil halojenürlerden elde edilebilirler. Aromatik halkadaki halojen atomunun tiyol grubuyla yer değiştirmesi için halkada elektron çekici sübstituentlerin olması gerekir. Aromatik halkada halojene göre 2- veya 4- pozisyonunda (nitro-, benzoil-, fenil-, alkilsülfonil-, siyano- gibi) gruplar bulunmalıdır. Reaksiyon ısısının yaklaşık olarak 50-140°C arasında olmalıdır. Bu şartlar altında heksahalojen benzenden bir veya birkaç halojen atomu tiyol grubu ile yer değiştirebilir [57]. Aromatik tiyollerin elde edilmesi sülfoklorürlerin ve disülfidlerin indirgenmesiyle gerçekleşir.



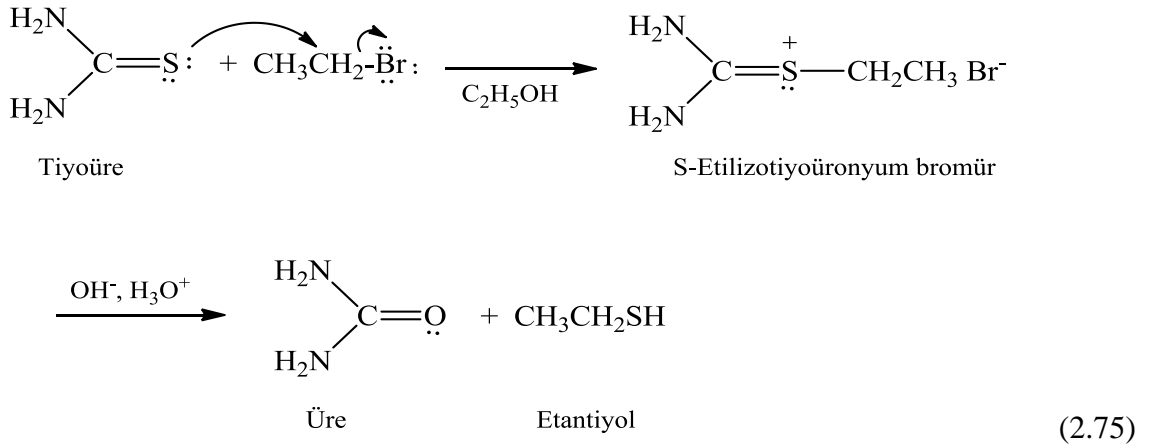
Dialkil disülfürlerin indirgenmeleri de tiyol oluşumunu sağlar. LiAlH₄ ve NaHSO₃ gibi indirgen maddeler reaksiyon sırasında kullanılabilir.



Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucu alifatik ve aromatik tiyol eldesi mümkündür. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur, Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyollerini verir [52].

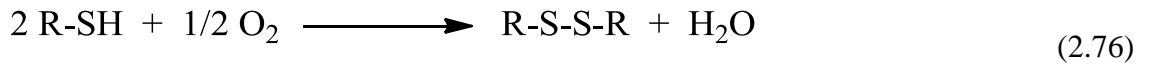


Alkil halojenürler, tiyoüre ile tepkimeye girerek S-Alkil-İzotiyöüre oluştururlar. Meydana gelen bu bileşiklerin hidroliziyle farklı tiyoller elde edilebilir.

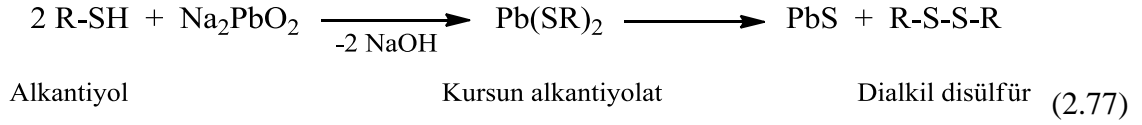


2.5.3. Tiyollerin Reaksiyonları

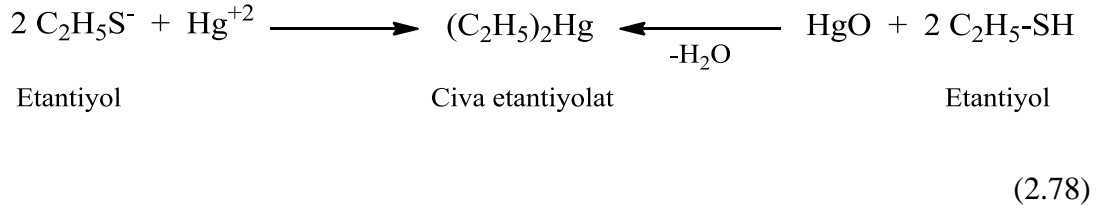
Tiyollerin yükseltgenerek disülfid oluşturması en bilinen reaksiyonlarındanıdır. Hava oksijeni veya hidrojen peroksit, FeCl₃, periyodik asit gibi yükseltgenlerle, Tiyoller disüfidlere yükseltgenebilirler [55]. Uzun alkil zincirli tiyollerin yükseltgenmesi kısa zincirli tiyollere göre daha zor olur. çeşitli katalizörler ile yükseltgenme hızı artırılabilir.



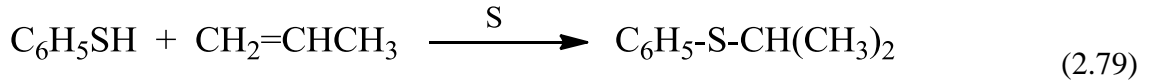
Tiyol bileşikleri, sodyum plumbit [Na₂PbO₂] ile etkileşimi sonucuda disüförlere yükseltgenirler, petrol rafinasyonunda “Doctor İşlemi” olarak bilinen bu işlem aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir.



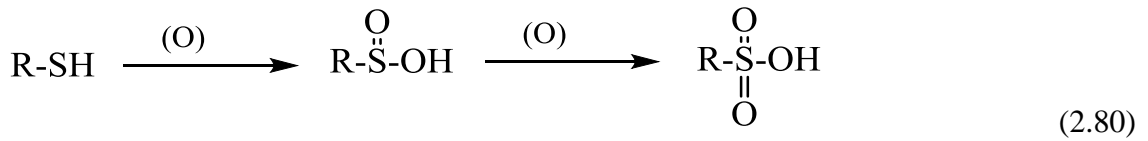
Alkantiyol bileşikleri asidik olmaları ve indirgen olarak etki edebilmeleri nedeniyle çeşitli reaksiyonlar verirler. Hidrojen sülfürün sudan daha asidik olmasıyla beraber alkantiyoller de alkollerden daha fazla asidiktirler ve sulu alkalilerde tuz oluşturarak çözünürler. Bunların tuzlarına “Alkantiyolatlar” denir. Alkali alkantiyolat çözeltilerinin ağır metal tuzları ile veya alkantiyollerin ağır metal oksitleriyle muamelesinden ağır metal tiyolatlar oluşurlar.



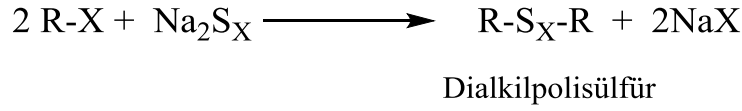
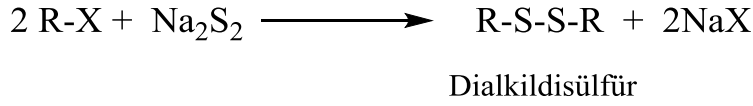
Benzentiylolün propilene katılması kükürt varlığında Markownikoff katılmasına uygun olarak gerçekleşir.



Tiyollerin nitrik asit, permanganate gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonu sonucu sülfonik asit oluşur.

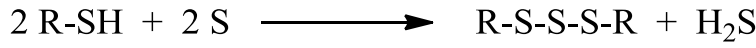


Dialkil disülfürler, tiyollerin veya tiyolatların yükseltgenlerle yükseltgenmesinden elde edildiği gibi sodyum disülfürün alkil halojenür ile alkilendirilmesinden de elde edilirler. [58].



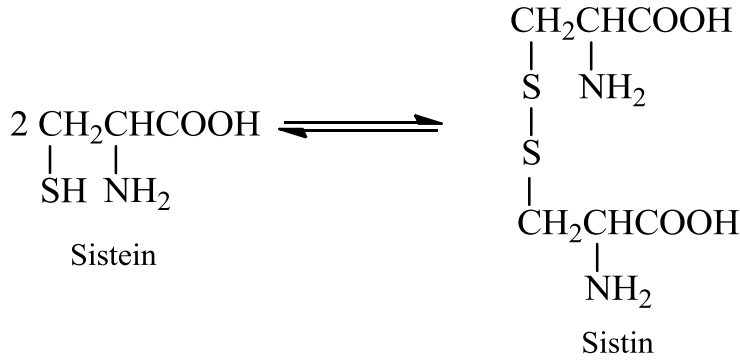
(2.81)

Tiyoller elementel kükürt ile amin veya sodyum hidroksit varlığında trisüflitleri oluştururlar [51].



(2.82)

Biyolojik açıdan önemli olan tiyollerin disüflürlere dönüşümü, özellikle yaşam hücrelerinin solunumu açısından önemlidir. Tiyol gurubu içeren amino asit olan sistein, disülfür şekline dönüştürülerek sistin elde edilir.

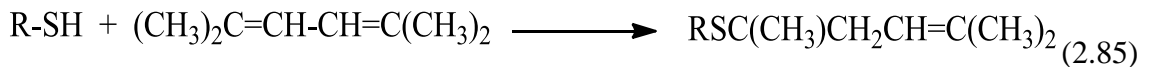


(2.83)

Tiyollerin serbest radikal mekanizması üzerinden gerçekleşen reaksiyonları ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Tiyollerin butadien ve 1,3- substitue butadienlere katılması ile 1,4- katılma ürünü oluşur. Ayrıca bazı konjuge dienlerle örneğin 2,5-dimetil-2,4-hekzadienle 1,2-katılma ürünü verir.

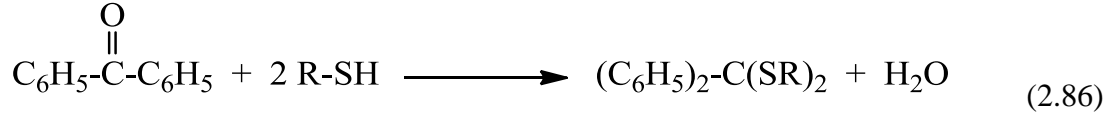


(2.84)

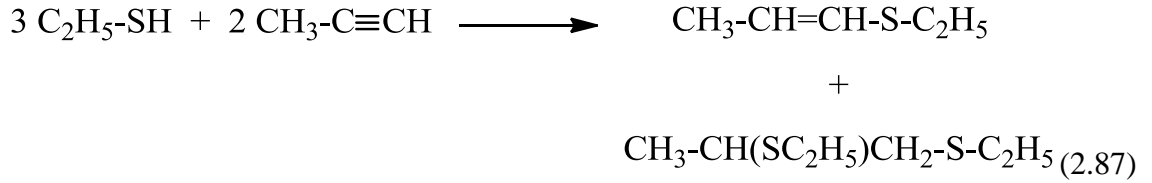


(2.85)

Ketonlar tiyollerle merkaptollerini oluştururlar [59].



Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle meydana gelen reaksiyon anti-markownikoff (mono- ve di-) ürünüdür.



2.5.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Düşük molekül ağırlığına sahip alkantiyoller çeşitli ilaç ve tarım kimyasallarının sentezi için ara madde olarak kullanılır [54]. 2,3-Dimerkapto-1-propanol savaş gazı, Lewisit için bir panzehirdir. Merkaptasetikasit ve merkaptoglikoasitler saçta dalga veren perma kimyasalında kullanılır. Ara madde olarak 2- metil-2-propantiyol içeren C3-C4 alkantiyol karışımları gaz endüstrisinde koku verici olarak kullanılır. Gaz sızıntısı, patlama, yangın ve diğer tehlikelere karşı ikaz maddesidirler [60].

Antioksidan ve inhibitörler olarak kullanılan tiyollerin, antioksidan ve dengeleyici gücü kinonların katalitik yerdeğıştirmesine bağlanır. Tiyoller genel olarak oksidasyon sırasında bakır tuzlarının katalitik etkisini inhibe ederler [52].

Tiyoller tıbbi amaçlarla da kullanılmakla beraber, yara tedavisinde dezenfektan olarak rol oynarlar. Bazı sülfonik asit türevleri ve özellikle N-sübtitüe p-aminobenzen sülfonikasit amidler son zamanlarda ilaç kimyasında önem kazanmışlardır. Merkaptaminoasit ve türevleri ağrı kesici özelliğine sahiptirler. Diaminoditiyoller radyoaktif teşhislerde kullanılırlar. Özellikle 2-merkaptoetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda koruma sağlar. Ayrıca tiyoller zararlı böceklerle mücadelede de kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit ve fungusit özellik gösterir.

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 [61].

Merkaptoasetik asit (tiyoglokolik asit) amonyum ve alkanolamin tuzları saçları yumuşatmak için permaların bileşiminde kullanılır. 2-Piridintiyol-1,1-oksit' in çinko tuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılmaktadır. Merkaptoasit esterleri ve alkantiyoller reçine stabilizasyonunda kullanılan sülfiterin imalinde ara üründür [60].

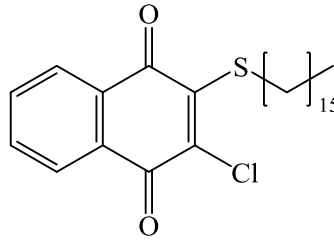
Etil tiyol, sülfanol ($\text{Me}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Et})_2$) yapımı için uzun bir süreden beri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin şiddetli kokusundan faydalanılarak doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntılar açığa çıkartılır. Metil tiyol ise metiyoninin endüstriyel sentezinde kullanılır [52].

2.6. REAKSİYONLAR İÇİN SENTEZLENEN ORGANİK BAŞLANGIÇ MADDELERİ

Reaksiyonlar için sentezlenen başlangıç maddeleri sentez yöntemi 2'ye göre yapılarak aşağıdaki bileşikler elde edilmiştir.

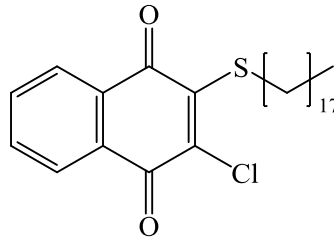
2.6.1. 2-(Hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion

2-(Hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion; 449.09 g/mol kütle sine sahip, sarı kristal bileşiktir. Erime noktası 91-93°C' dir. [62].



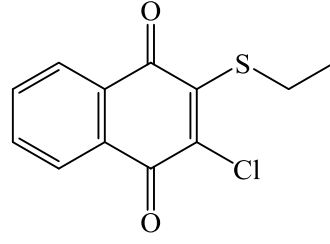
2.6.2. 2-Kloro-3-(oktadesiltiy)naftalen-1,4-dion

2-Kloro-3-(oktadesiltiy)naftalen-1,4-dion; 476.25 g/mol kütle sine sahip, sarı kristal bileşiktir. Erime noktası 91-92°C' dir. [63].



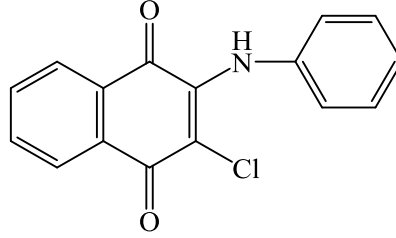
2.6.3. 2-Kloro-3-(etiltiy)naftalen-1,4-dion

2-Kloro-3-(etiltiy)naftalen-1,4-dion; 252.0 g/mol kütle sine sahip, koyu mor kristal bileşiktir. [64].



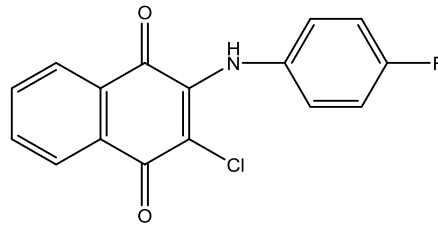
2.6.4. 2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion

2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion; 283.04 g/mol kütlesine sahip, kırmızı kristal bileşiktir. Erime noktası 215-216°C' dir. [31].



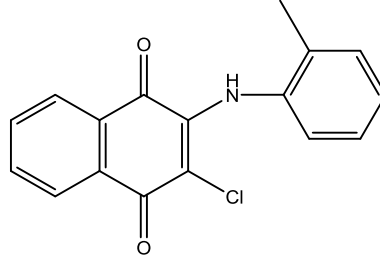
2.6.5. 2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion

2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion; 301.03 g/mol kütlesine sahip, kırmızı kristal bileşiktir. Erime noktası 233-234°C' dir. [65].



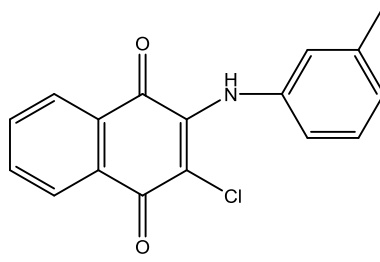
2.6.6. 2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion

2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion; 297.06 g/mol kütlesine sahip, kırmızı kristal bileşiktir. Erime noktası 162-163°C' dir. [65].



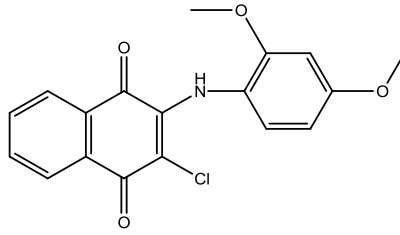
2.6.7. 2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion

2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion; 297.06 g/mol kütlesine sahip, kırmızı kristal bileşiktir. Erime noktası 177-179°C' dir. [65].



2.6.8. 2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion

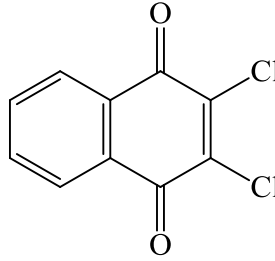
2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion; 343.06 g/mol kütlesine sahip, kırmızı kristal bileşiktir. Erime noktası 155-156°C' dir. [65].



2.7. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER

2.7.1. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon

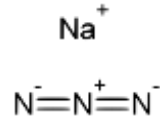
2,3-Dikloro-1,4-naftakinon [CAS No: 117-80-6]; 227.05 g/mol kütlesine sahip, sarı triklinik kristal sınıfında kristaller halinde bulunan organik bileşiktir. Kaynama noktası 275°C, erime noktası 194-197°C' dir.



Soğuk suda az çözünür, petrol eteri içersinde çözünürlüğü, suda olduğundan biraz daha fazladır. Polar organik çözücüler içinde kırmızı-kahverengi bir çözelti verir. 1,4-Naftokinon türevleri, aromatik stabiliteyi sayesinde anti-bakteriyel ve anti-tümör özelliğine sahiptirler. Bilinen birçok doğal organik maddenin, özellikle K vitaminin, merkezi kimyasal yapısını oluştururlar.

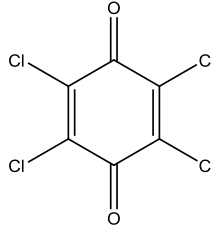
2.7.2. Sodyumazid

Sodyumazid [CAS No: 26628-22-8]; 65.01 g/mol kütlesine sahip, beyaz renktedir. Erime noktası 275°C, yoğunluğu 1.84 g/ml'dir.



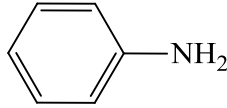
2.7.3. p-Kloranil

p-Kloranil [CAS No: 118-75-2]; 245.8 g/mol kütlesine sahip, sarı triklinik kristal sınıfında kristaller halinde bulunan organik bileşiktir. Erime noktası 295-296°C, yoğunluğu 1.97 g/ml'dir.



2.7.4. Anilin

Anilin [CAS No: 62-53-3]; 93.12 g/mol kütlesine sahip Renksiz kokulu bir sıvıdır. Kaynama noktası 181-185°C, erime noktası -6.2°C, yoğunluğu 1.021 g/ml'dir. Boya ve türevleri olarak da ilaç yapımında kullanılan organik bileşiktir.

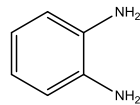


Aromatik sınıftan primer amin benzen halkasından karbonlardan birine bağlı H yerine NH₂ amin grubu bağlanmasıyla oluşur. Fenil amin ve aminobenzen de denir. İlk kez 1826 yılında O. Unverdorben tarafından indigo adlı bitkisel bir boya maddesinin damıtılmasıyla elde edilmiştir. Boya endüstrisinde nitro benzenin (C₆H₅NO₂) indirgenmesinden elde edilmiştir.

Organik kimyada büyük önemi olan anilinden boya yapımında kullanılan ilkel maddeler elde edilmiştir. Bu yüzden deri boyamacılığında, fotoğrafçılıkta, matbaacılıkta kullanılan bu tür boyalar anilin boyalar olarak adlandırılır.

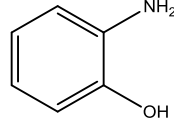
2.7.5. Benzen-1,2-diamin

Benzen-1,2-diamin [CAS No: 95-54-5]; 108.14 g/mol kütlesine sahiptir. Kaynama noktası 252°C, erime noktası 104°C, yoğunluğu 1,03 g/ml'dir. o-Toluidin aniline benzer özellik gösterir.



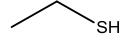
2.7.6. 2-Aminofenol

2-Aminofenol [CAS No: 95-55-6]; 109.1 g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 190°C, erime noktası 174°C, yoğunluğu 1.32 g/ml'dir.



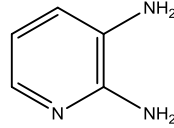
2.7.7. Etantiyol

Etantiyol [CAS No: 75-08-1]; 62.13 g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 35°C, erime noktası -148°C, yoğunluğu 0.86 g/ml'dir.



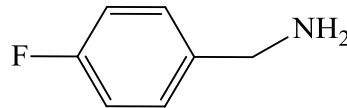
2.7.8. 2,3-Diaminopiridin

2,3-Diaminopiridin [CAS No: 452-58-4]; 109.1 g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 195°C, erime noktası 110-115°C'dir.



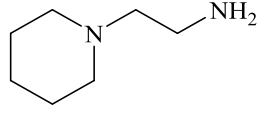
2.7.9. 4-Florobenzilamin

4-Florobenzilamin [CAS No: 140-75-0]; 125.15 g/mol kütlesine sahip renksiz sıvı bir amin bileşigidir. Kaynama noktası 183-185°C, yoğunluğu 1.09 g/ml'dir.



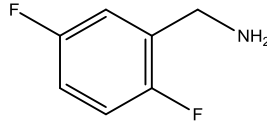
2.7.10. 1-(2-Aminoetil)piperidin

1-(2-Aminoetil)piperidin [CAS No: 27578-60-5]; 128.22g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 186°C, yoğunluğu 0.89 g/ml'dir.



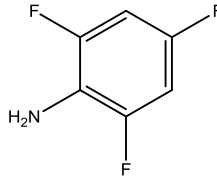
2.7.11. 2,5-Diflorobenzilamin

2,5-Diflorobenzilamin [CAS No: 85118-06-5]; 143.13g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 76-78°C, yoğunluğu 1.22 g/ml'dir.



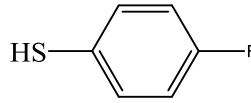
2.7.12. 2,4,6-Trifloroanilin

2,4,6-Trifloroanilin [CAS No: 363-81-5]; 147.1g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 151,7°C, erime noktası 33-37°C, yoğunluğu 1.4 g/ml'dir.



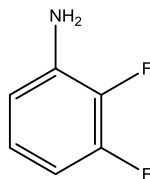
2.7.13. 4-Florotiyofenol

4-Florobenzentiyoil [CAS No: 371-42-6]; 128.1g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 164-168°C, erime noktası 43-46°C, yoğunluğu 1.2 g/ml'dir.



2.7.14. 2,3-Difloroanilin

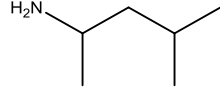
2,3-Difloroanilin [CAS No: 4519-40-8]; 129.1g/mol kütlesine sahip bir bileşiktir. Kaynama noktası 68-69°C, yoğunluğu 1.24 g/ml'dir.



2.7.15. 1,3-Dimetilbütülin

1,3-Dimetilbütülin [CAS No: 108-09-8]; 101.19g/mol kütesine sahip bir bileşiktir.

Kaynama noktası 108-110 °C, yoğunluğu 0.7 g/ml'dir.

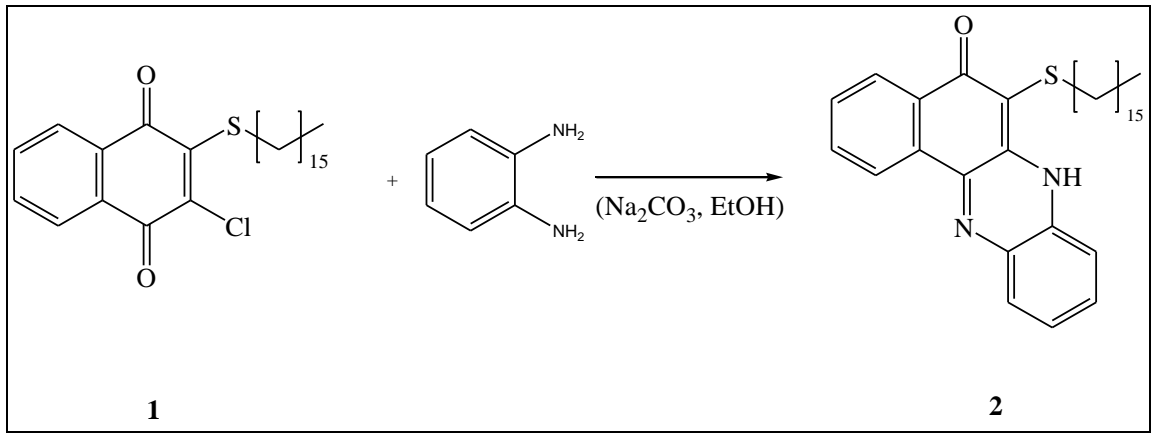


3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YENİ S VE N SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

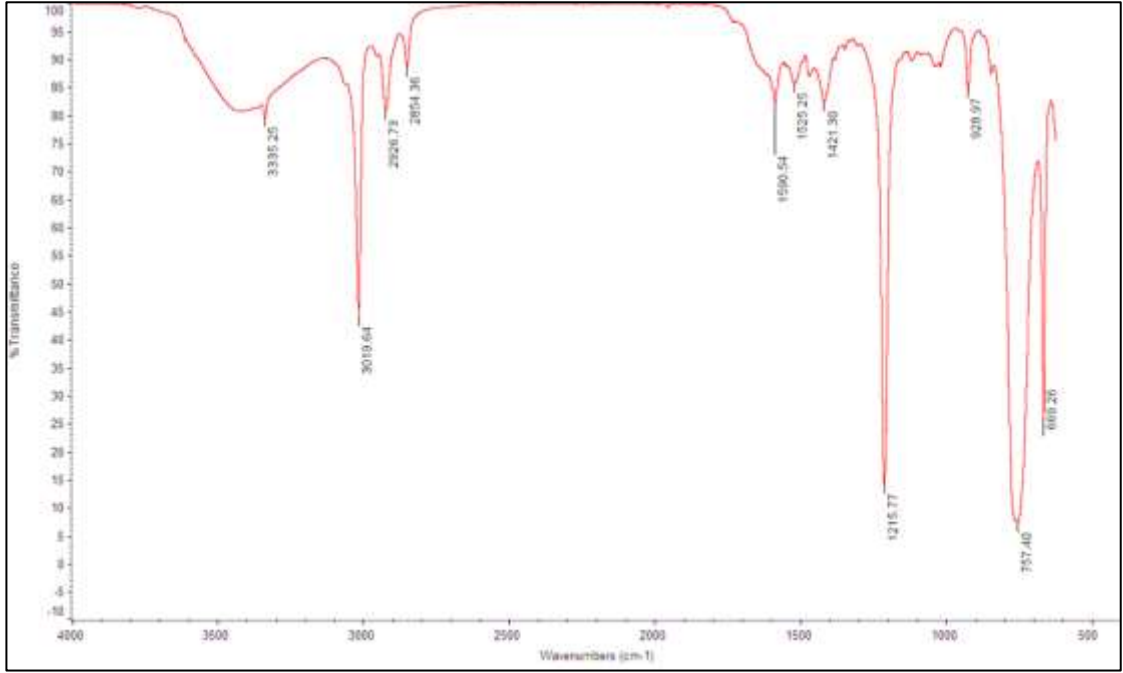
3.1.1. 2-(Hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin'in Reaksiyonu:

2-(Hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (1) ile benzen-1,2-diamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(hekzadesiltiy)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (2) bileşiği elde edildi.



(3.1)

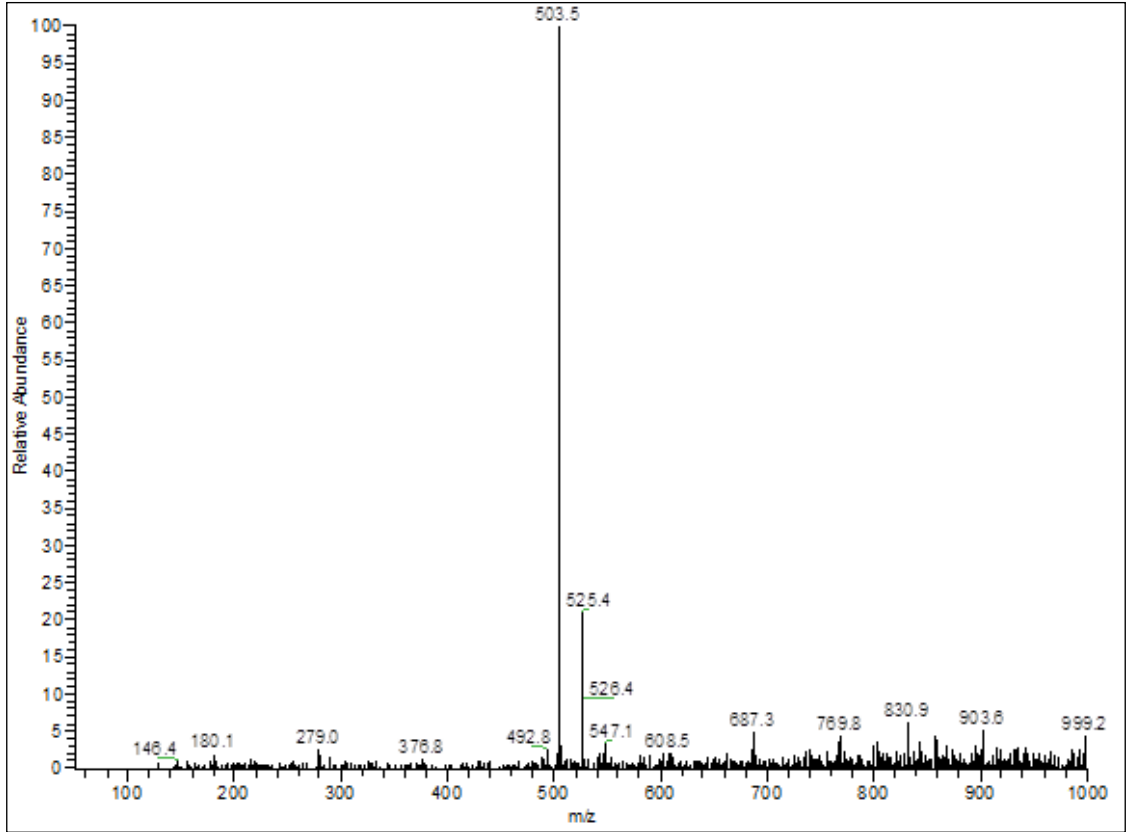
2 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2926-2854 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1601-1590 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3335 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

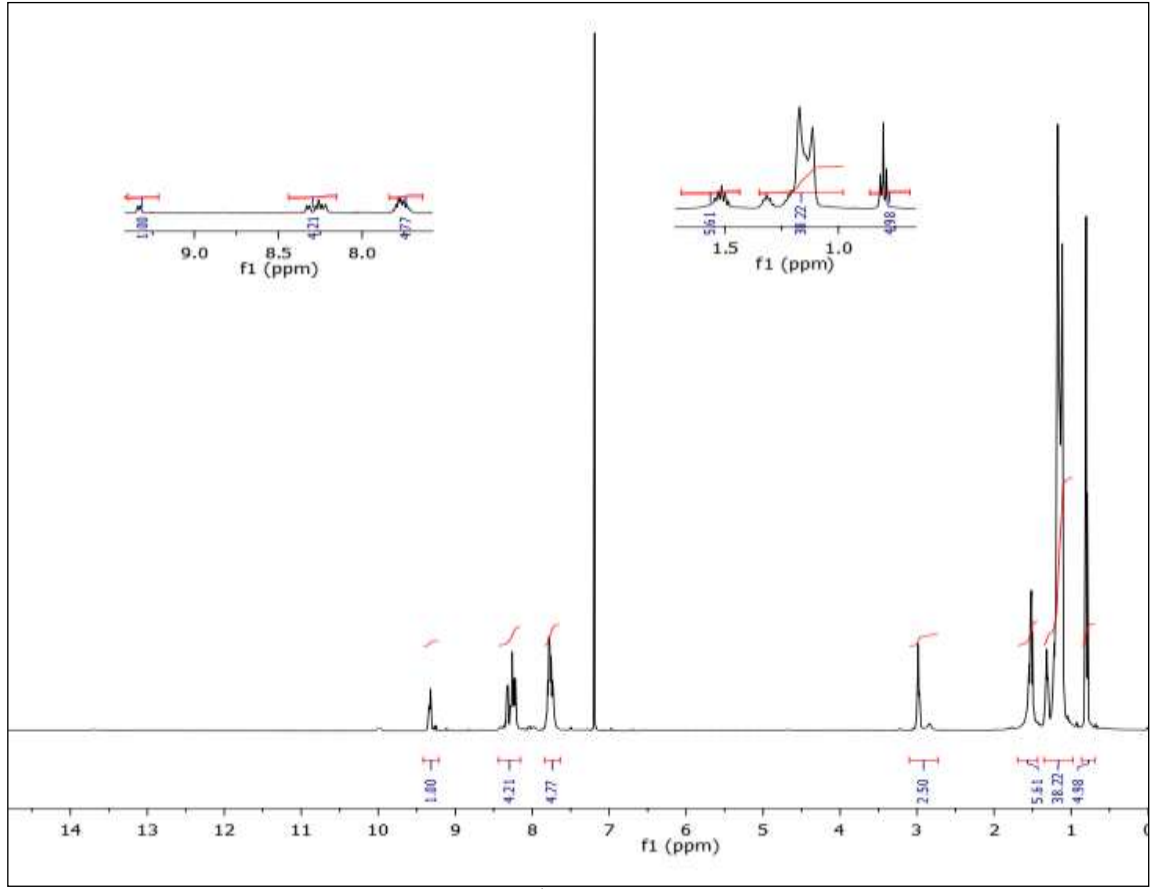
2 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 76.45; H, % 8.42; N, % 5.57; S, % 6.38 Bulunan: C, % 76.63; H, % 9.01; N, % 5.62; S, % 6.35.

2 Bileşiğinin ($C_{32}H_{42}N_2OS$, 502.75 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, 2 bileşiğinin mol piki $m/z = 503.5 (M+H)^+$ olarak belirlendi.



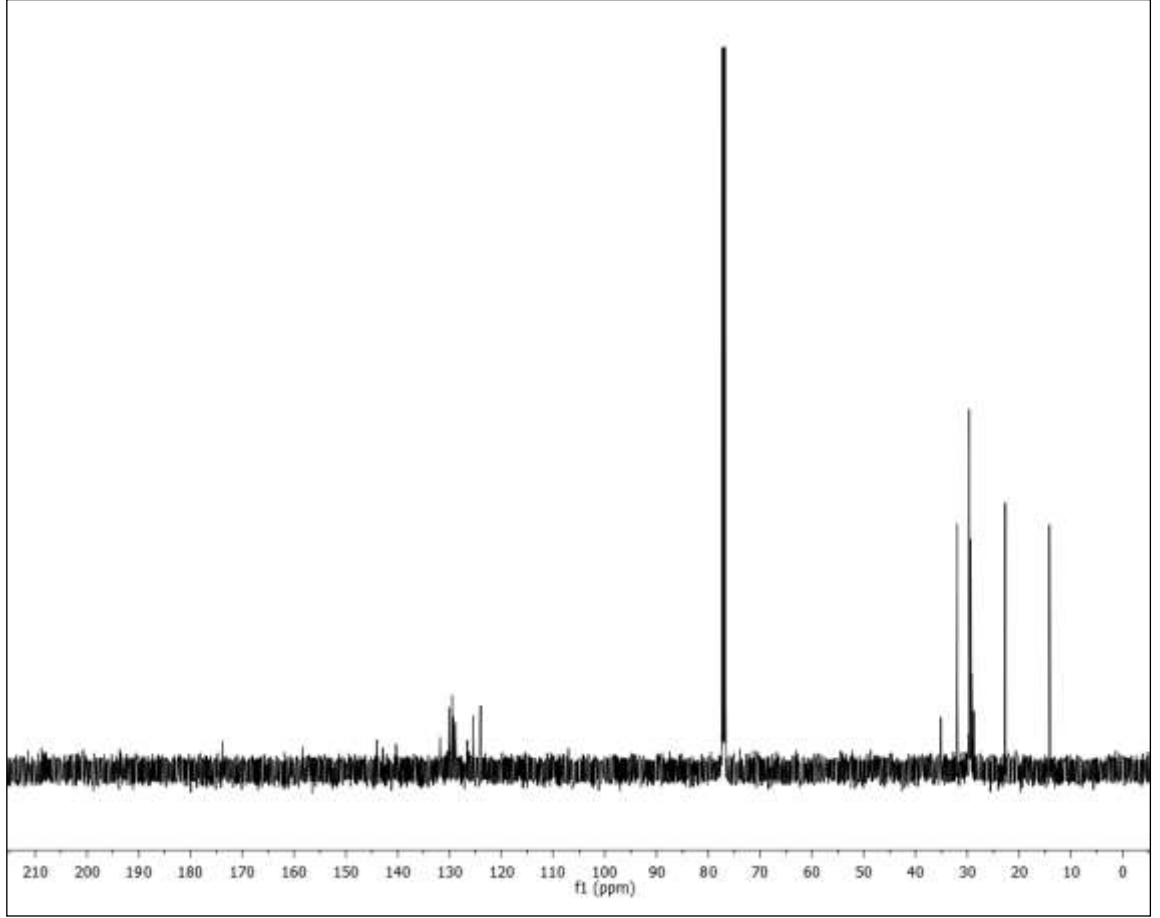
Şekil 3.2: 2 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

2 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 9.32-9.34, 8.30-8.36$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 8.23-8.28, 7.74-7.84$ ppm'de dublet, multiplet, ($-\text{NH}-$) $\delta = 2.84$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 2.97-3.00$ ppm'de bir triplet, ($-\text{CH}_2-$) $\delta = 1.11-1.54$ ppm'de multipletler ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.78-0.82$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3: 2 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

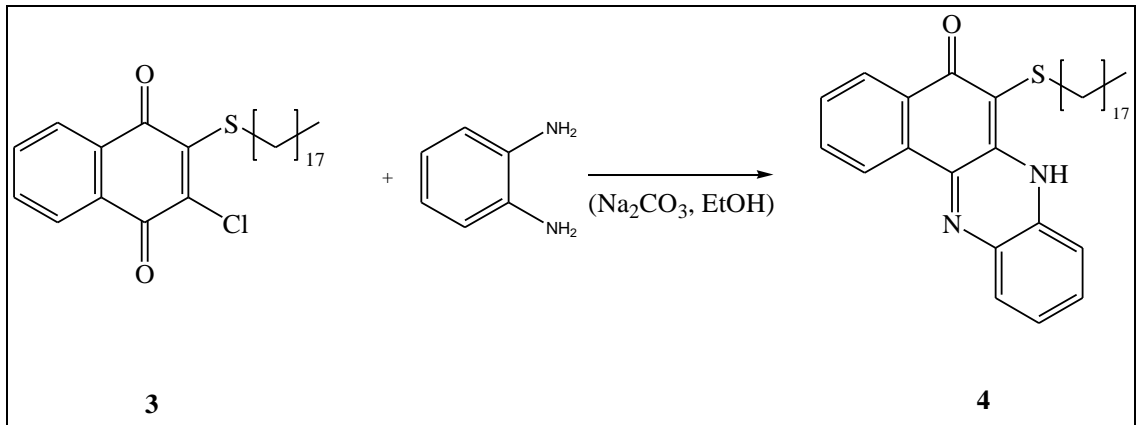
2 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 174.4$ ppm'de, (C=N) $\delta = 140.1$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 129.2, 129.5, 129.9, 130.0, 131.8$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 142.7, 123.8$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 123.9, 125.5, 128.8, 129.3$ ppm'de, (-N-C_{arom}) 140.0 ppm'de, (-NH-C_{arom}) $\delta = 144.0$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (CH₂) $\delta = 22.7-31.9$ ppm'de, (-CH₃) $\delta = 14.1$ ppm'de ve (-S-CH₂-) $\delta = 35.2$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.4: 2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

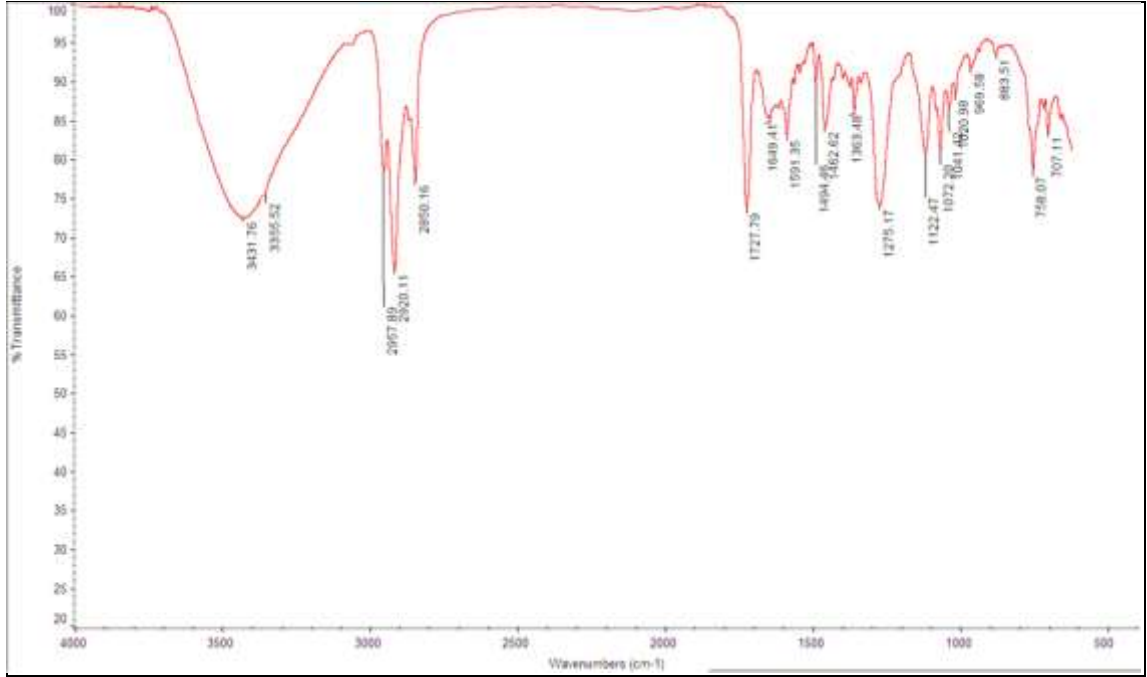
3.1.2. 2-Kloro-3-(oktadesiltiyonaftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin'in Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(oktadesiltiyonaftalen-1,4-dion (3) ile benzen-1,2-diamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(oktadesiltiyobenzo[a]fenazin-5(7H)-one (4) bileşiği elde edildi.



(3.2)

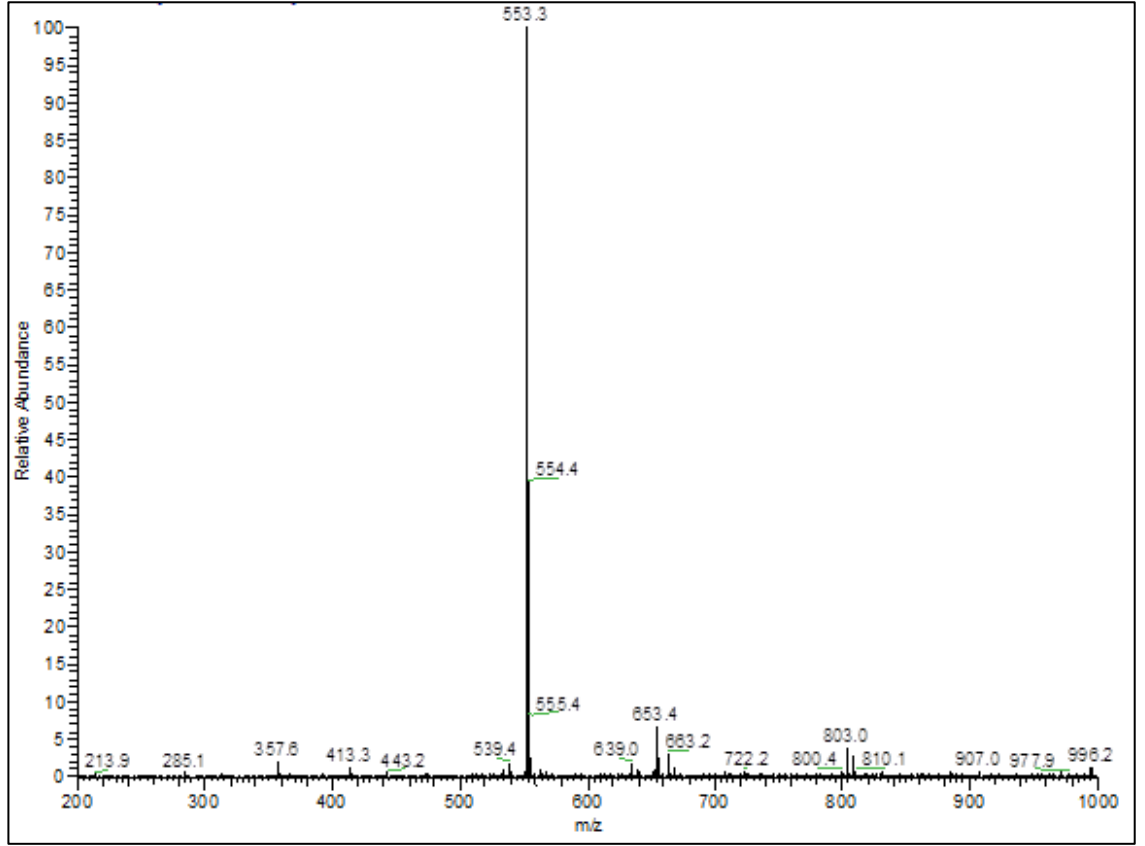
4 Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 2957 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2920\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) karakteristik gerilme bantları $\nu= 1727\text{-}1649 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 1591 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3355 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.5: **4** Bileşğinin IR spektrumu (KBr).

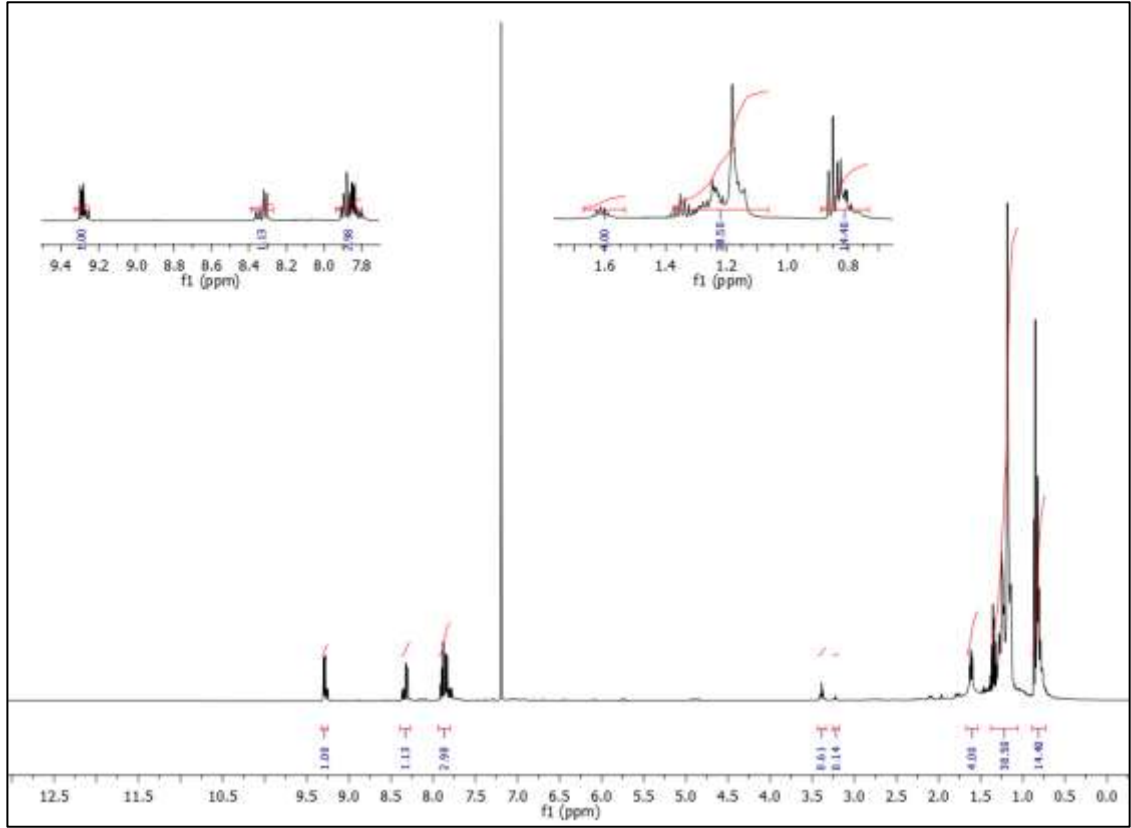
4 Bileşğinin elementel analiz sonucu beklendiğ i gibidir. Hesaplanan: C, % 76.93; H, % 8.74; N, % 5.28; S, % 6.04 Bulunan: C, % 77.05; H, % 8.99; N, % 5.33; S, % 6.01

4 Bileşğinin ($\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OS}$, 530.33 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniğ i kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **4** bileşğinin mol piki $m/z = 553.3$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ olarak belirlendi.



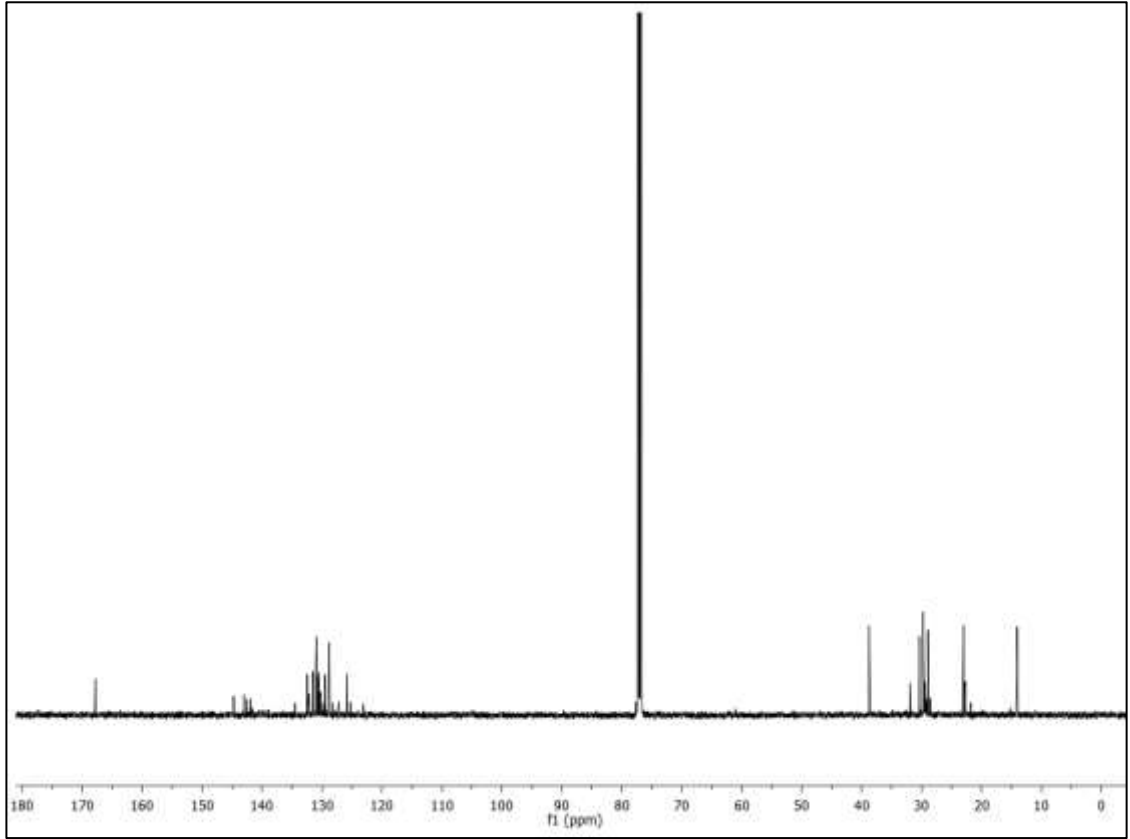
Şekil 3.6: 4 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 9.28-9.32$, $8.30-8.35$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.87-7.91$, $7.82-7.87$ ppm'de dublet, multiplet, ($-\text{NH}-$) $\delta = 3.21$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 3.37-3.42$ ppm'de bir triplet, ($-\text{CH}_2-$) $\delta = 1.13-1.61$ ppm'de multipletler ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.81-0.84$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.7: 4 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

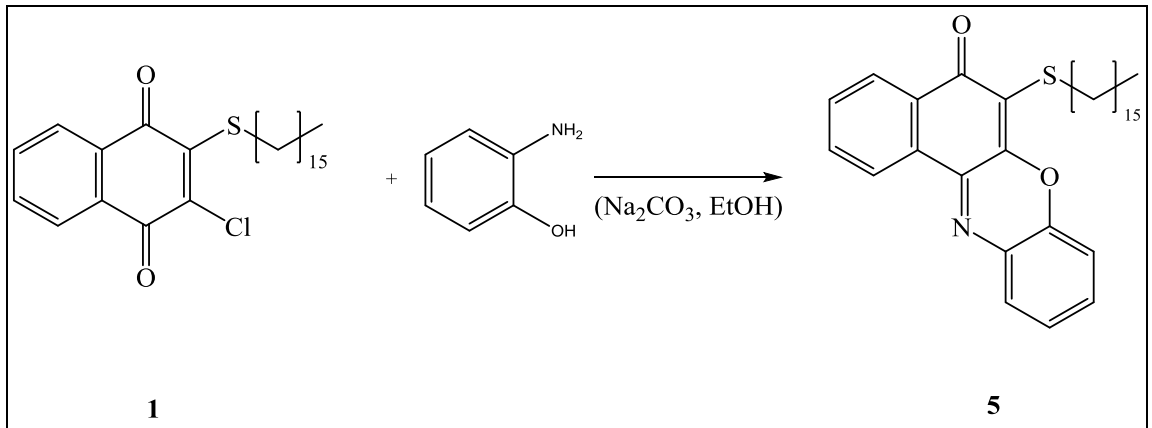
4 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 167.8$ ppm'de, (C=N) $\delta = 141.9$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 129.5, 130.5, 130.7, 130.9, 131.5, 132.5$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 143.1, 125.7$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 123.2, 125.9, 128.8, 129.8$ ppm'de, (-N-C_{arom}) 141.6 ppm'de, (-NH-C_{arom}) $\delta = 144.8$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (CH₂) $\delta = 22.8-31.9$ ppm'de, (-CH₃) $\delta = 14.1$ ppm'de ve (-S-CH₂-) $\delta = 38.7$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.8: 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

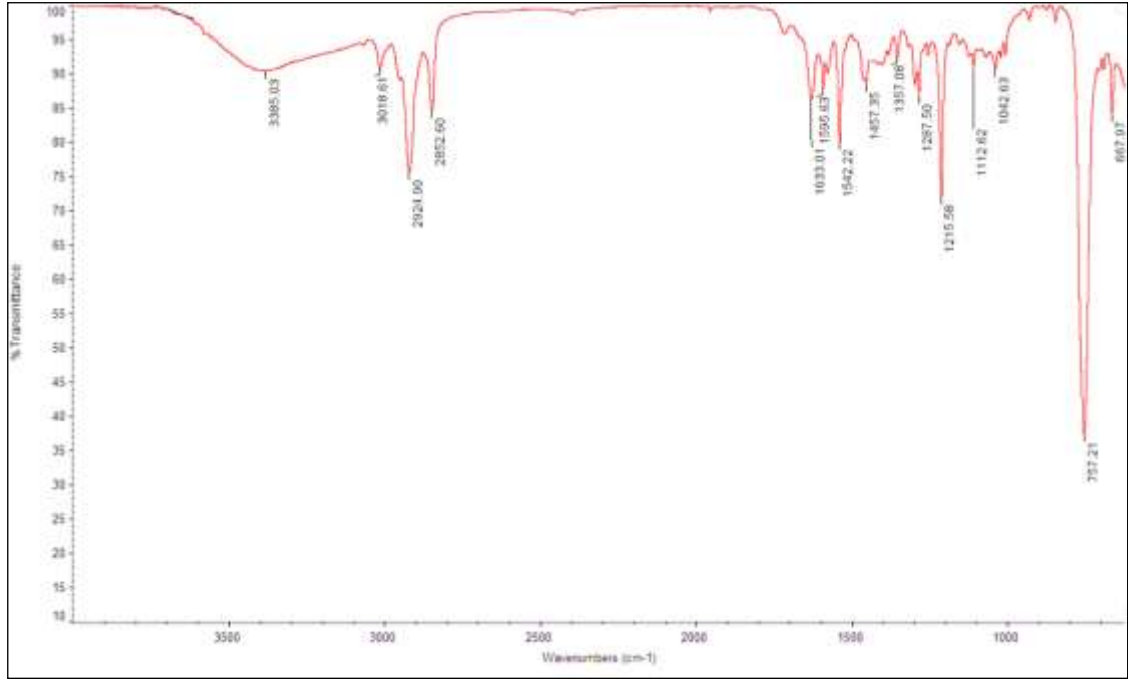
3.1.3. 2-Hekzadesiltiyo-3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu:

2-(Hekzadesiltiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**1**) ile 2-aminofenol'ün etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(hekzadesiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (**5**) bileşiği elde edildi.



(3.3)

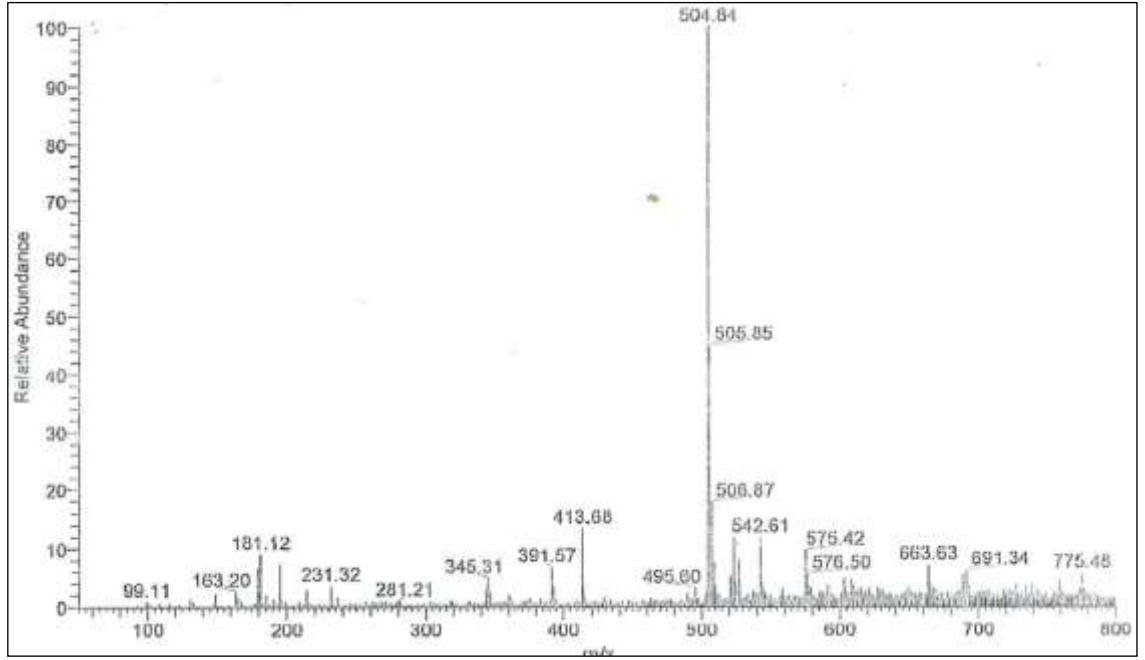
5 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$ de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2924\text{-}2852 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1633\text{-}1595 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1542 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9: **5** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

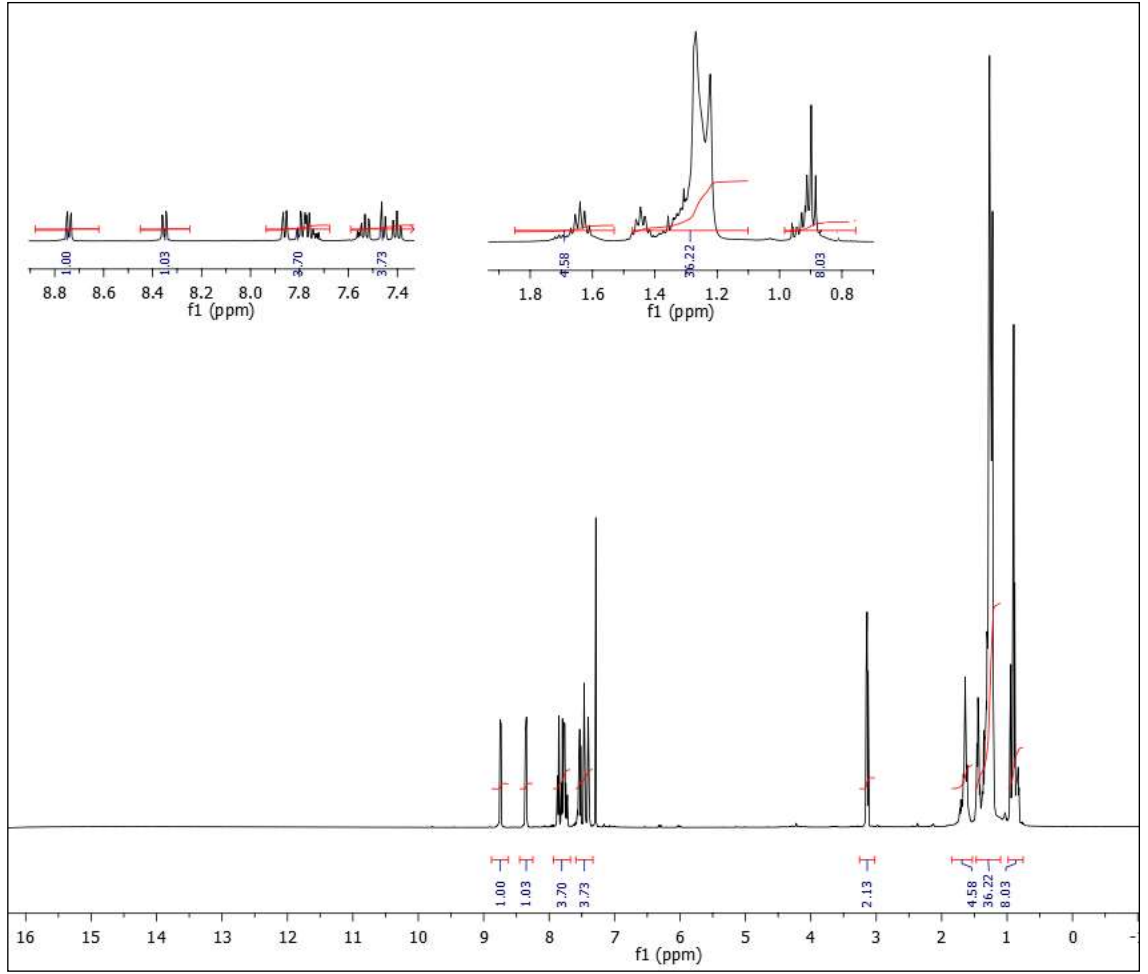
5 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 76.30; H, % 8.20; N, % 2.78; S, % 6.37 Bulunan: C, % 76.72; H, % 8.77; N, % 2.84; S, % 6.30.

5 Bileşiğinin ($\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_2\text{S}$, 503.74 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **5** bileşiğinin mol piki $m/z = 504.84$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



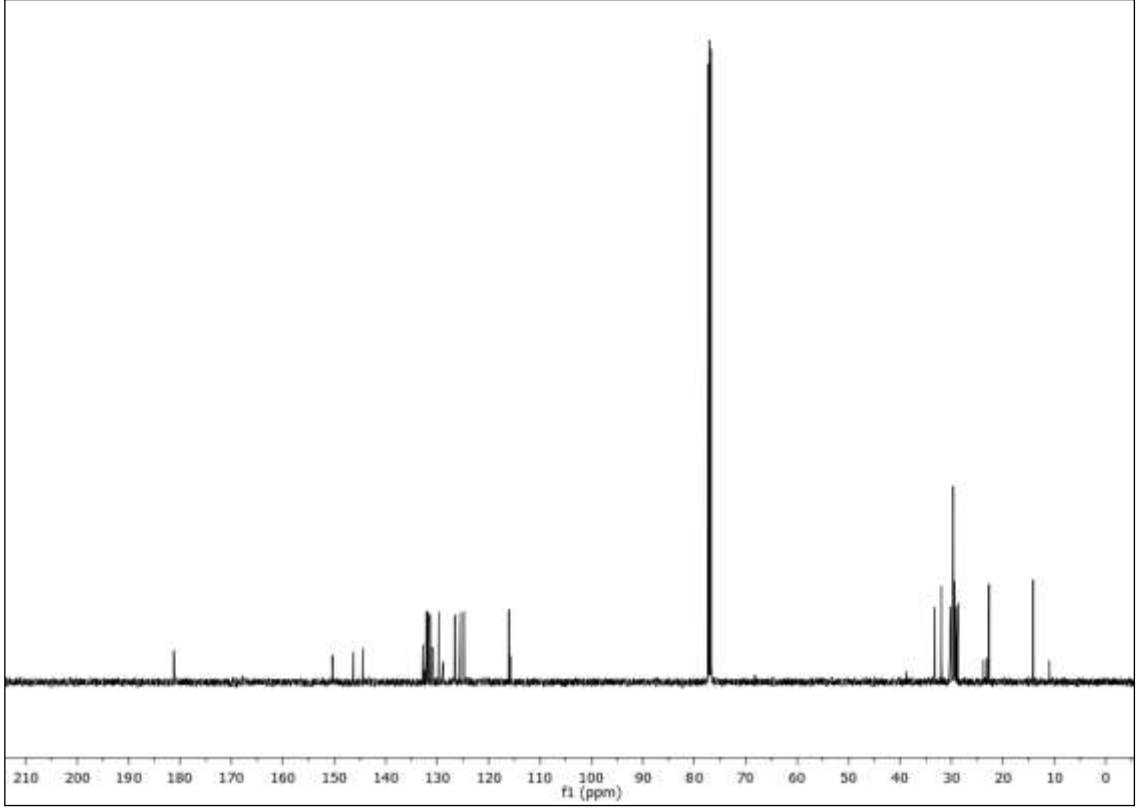
Şekil 3.10: 5 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.35-8.75$, $7.71-7.81$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.84-7.88$, $7.44-7.47$, $7.52-7.57$, $7.42-7.38$ ppm'de dubletin dubleti, multiplet şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 3.12-3.17$ ppm'de bir triplet, ($-\text{CH}_2-$) $\delta = 1.21-1.68$ ppm'de multipletler ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.89-0.91$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.11: 5 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

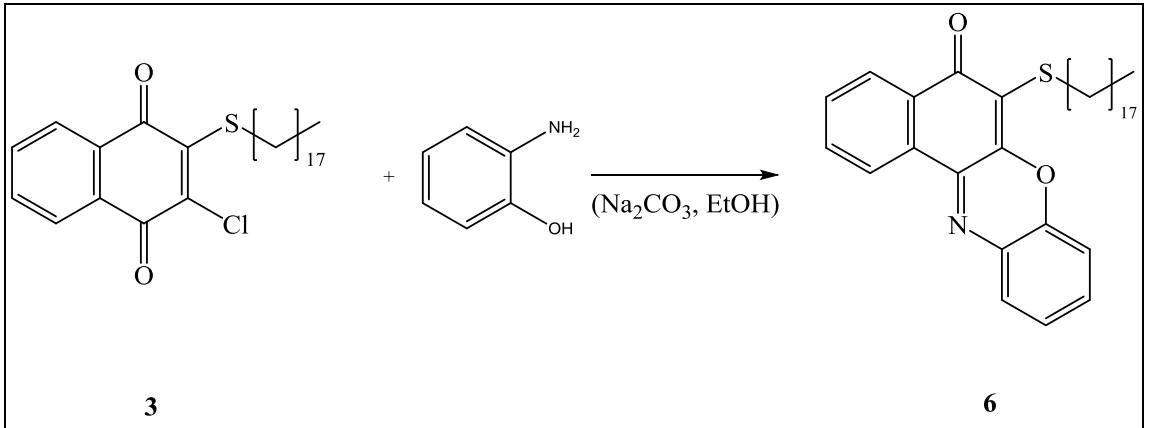
5 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grubu (C=O) ve (C=N) $\delta = 183.0, 144.0$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 128.7, 129.6, 131.1, 131.8, 132.1, 132.4$ ppm'de, (-O-C_{nafta}) ve (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 146.5, 117.2$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 115.9, 124.3, 125.7, 127.0$ ppm'de, (-N-C_{arom}) $\delta = 133.0$ ppm'de, (-O-C_{arom}) $\delta = 150.2$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (CH₂) $\delta = 22.7-32.0$ ppm'de, (-CH₃) $\delta = 14.1$ ppm'de ve (-S-CH₂-) $\delta = 33.4$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.12: 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

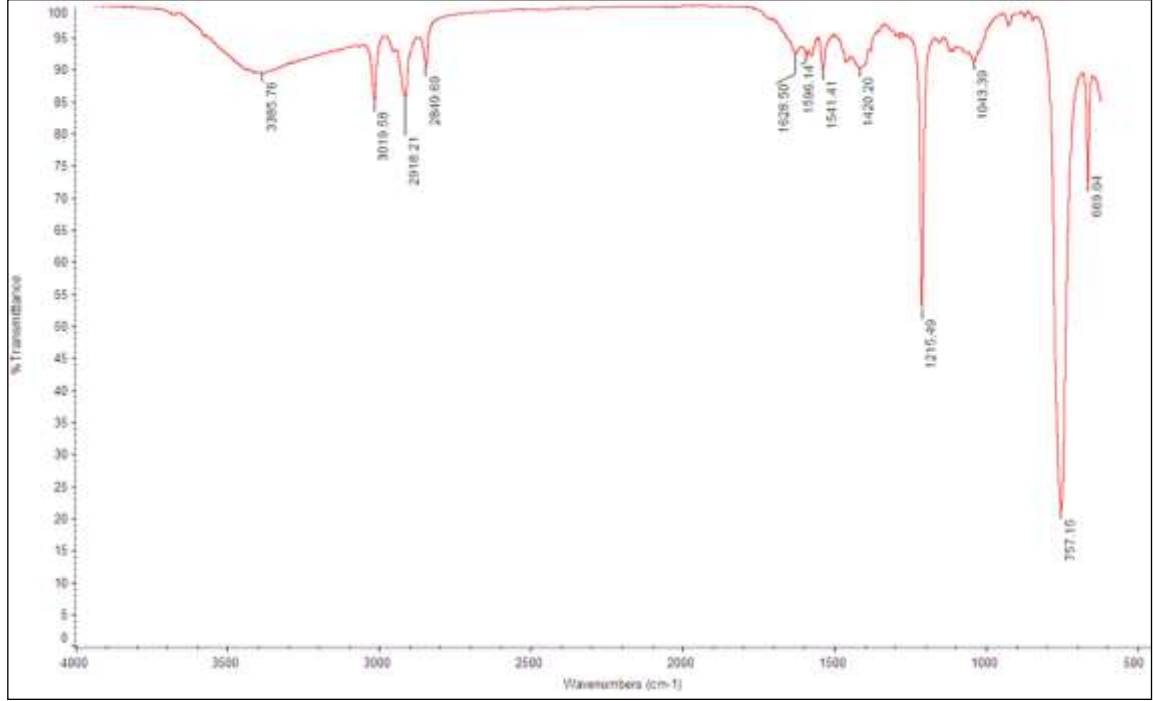
3.1.4. 2-Kloro-3-(oktadesiltiyonaftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(oktadesiltiyonaftalen-1,4-dion (**3**) ile 2-aminofenol'ün etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(oktadesiltiyonaftalen-5-yl)-5H-benzo[*a*]fenoksazin-5-one (**6**) bileşiği elde edildi.



(3.4)

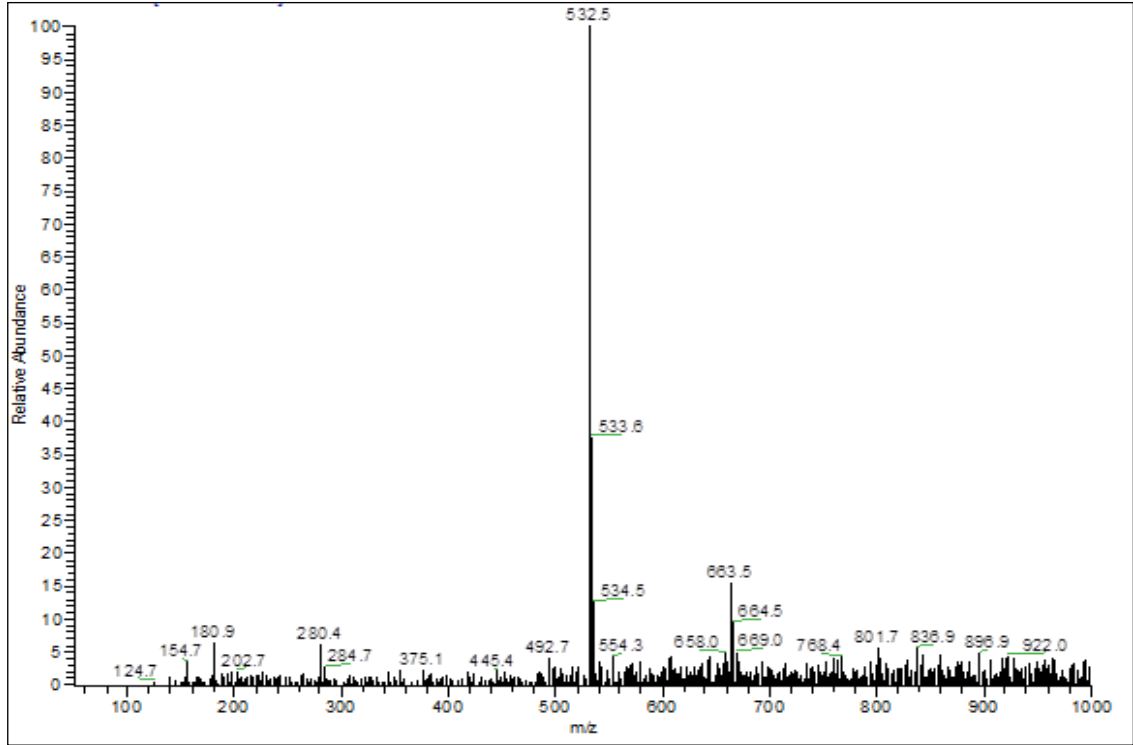
6 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2918\text{-}2849 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1628\text{-}1596 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.13: **6** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

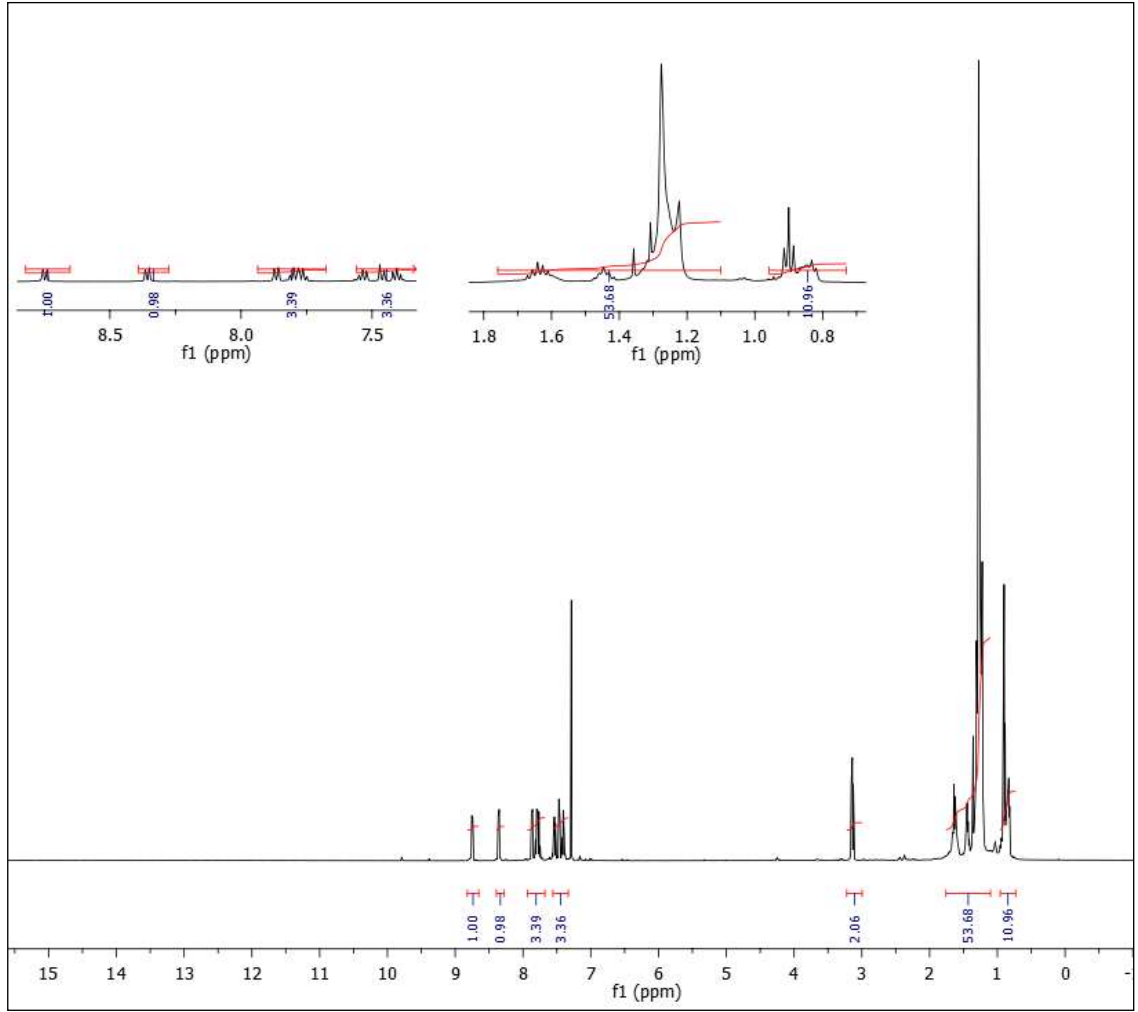
6 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 76.79; H, % 8.53; N, % 2.63; S, % 6.03 Bulunan: C, % 76.95; H, % 8.84; N, % 2.66; S, % 5.98.

6 Bileşiğinin ($\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{S}$, 531.79 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **6** bileşiğinin mol piki $m/z = 532.5 (\text{M}+\text{H})^+$ olarak belirlendi.



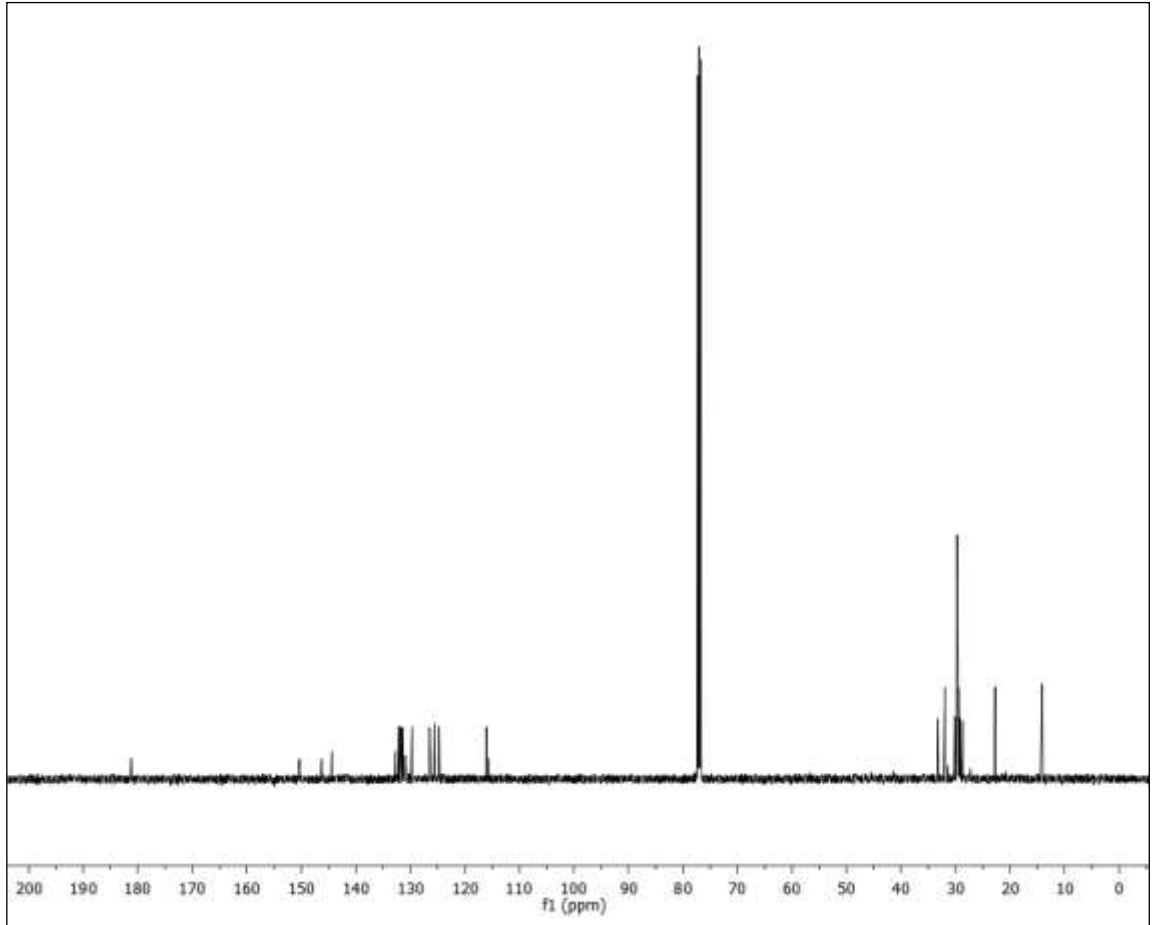
Şekil 3.14: 6 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.35-8.75$, $7.73-7.82$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.86-7.89$, $7.45-7.48$, $7.52-7.56$, $7.42-7.38$ ppm'de dubletin dubleti, multipler şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 3.12-3.17$ ppm'de bir triplet, ($-\text{CH}_2-$) $\delta = 1.21-1.68$ ppm'de multipler ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.87-0.91$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.15: 6 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

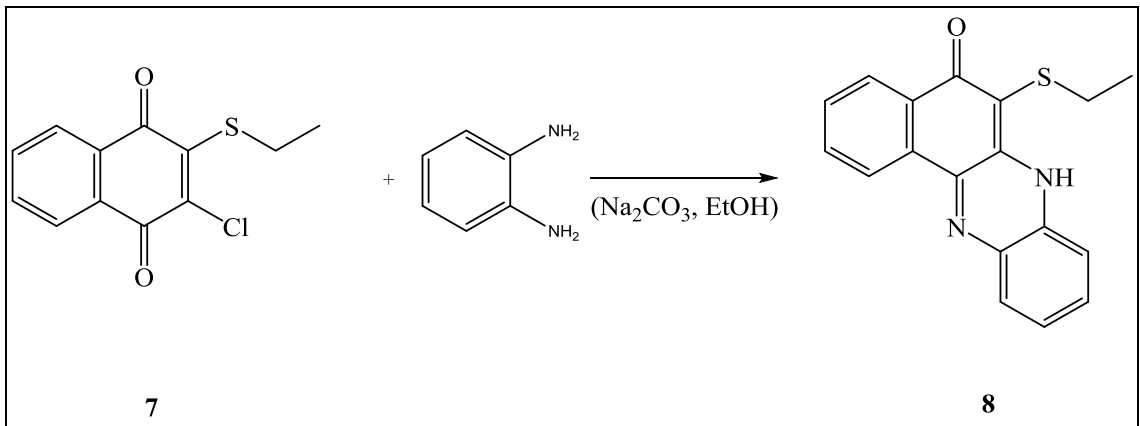
6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) ve ($\text{C}=\text{N}$) $\delta = 181.2, 144.4$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 129.6, 131.0, 131.5, 131.9, 132.1, 132.2$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{C}_{\text{nafta}}$) ve ($-\text{S}-\text{C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 146.3, 116.1$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 115.9, 124.7, 125.5, 126.5$ ppm'de, ($-\text{N}-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.8$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 150.4$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (CH_2) $\delta = 22.7-32.0$ ppm'de, ($-\text{CH}_3$) $\delta = 14.1$ ppm'de ve ($-\text{S}-\text{CH}_2-$) $\delta = 33.4$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.16: 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

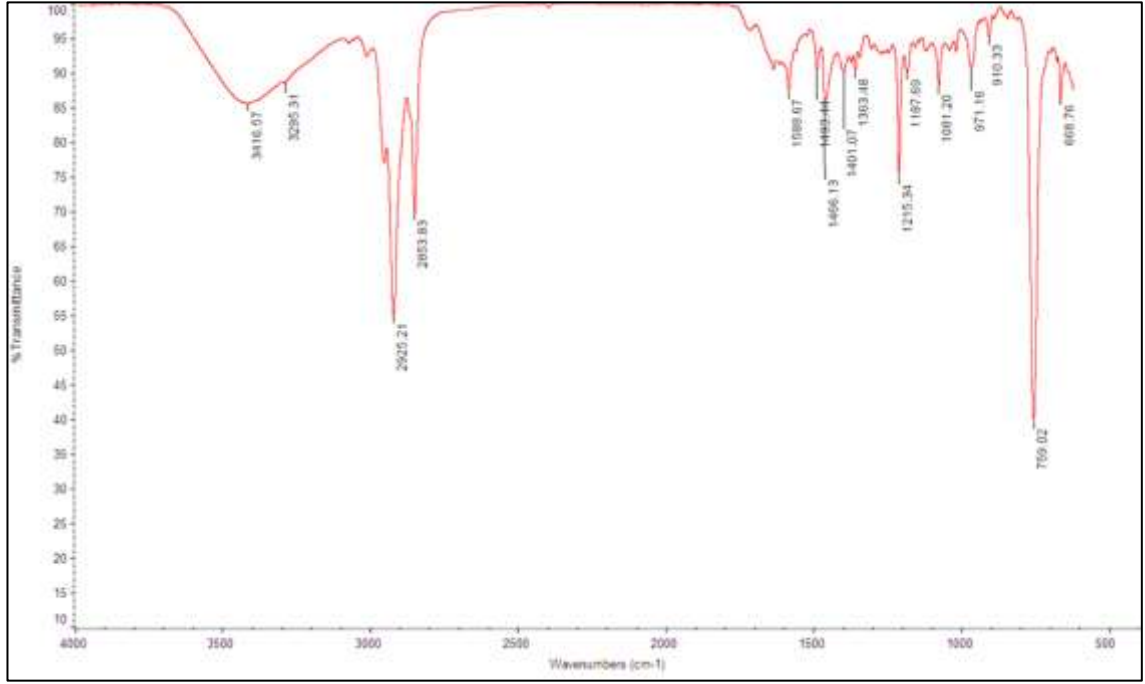
3.1.5. 2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion ile Benzen-1,2-diamin' in Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) ile benzen-1,2-diamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(etiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (**8**) bileşiği elde edildi.



(3.5)

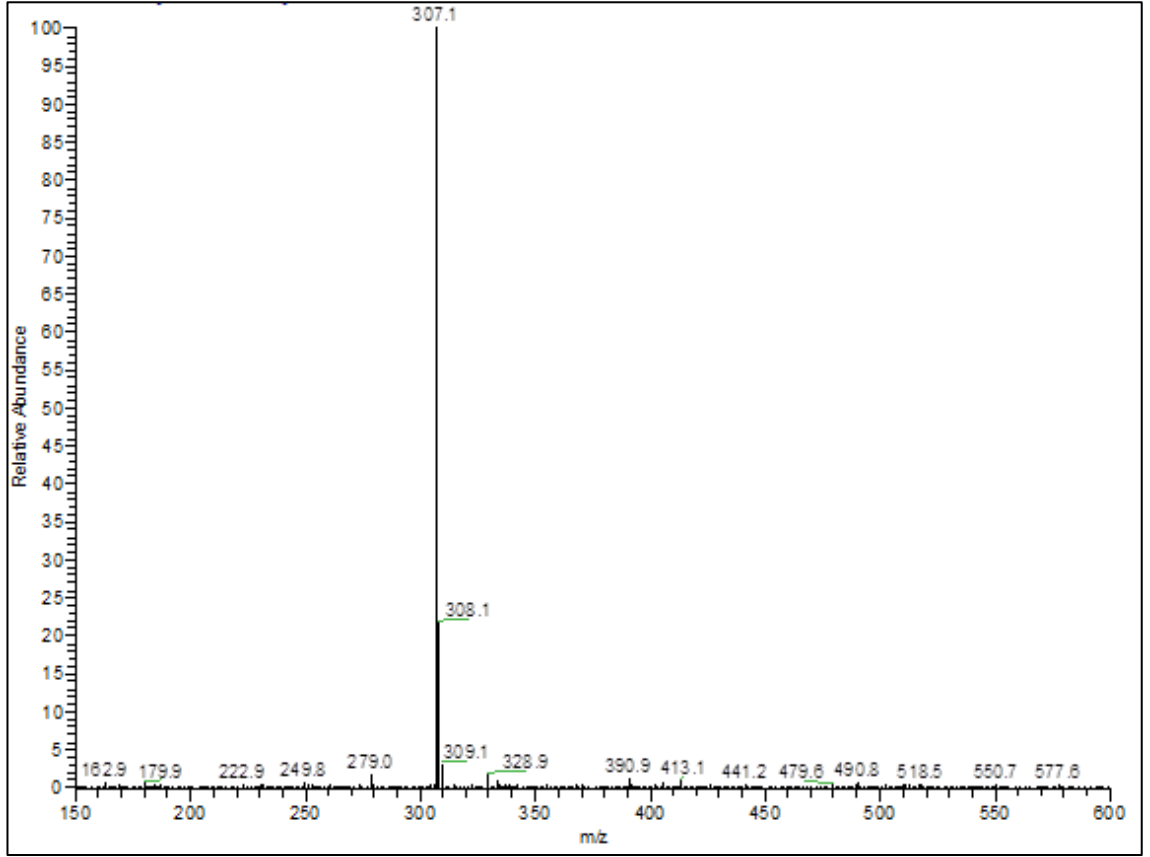
8 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2925\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) ait karakteristik gerilme bantları bantları $\nu = 1600\text{-}1588 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1522 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3295 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.17: **8** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

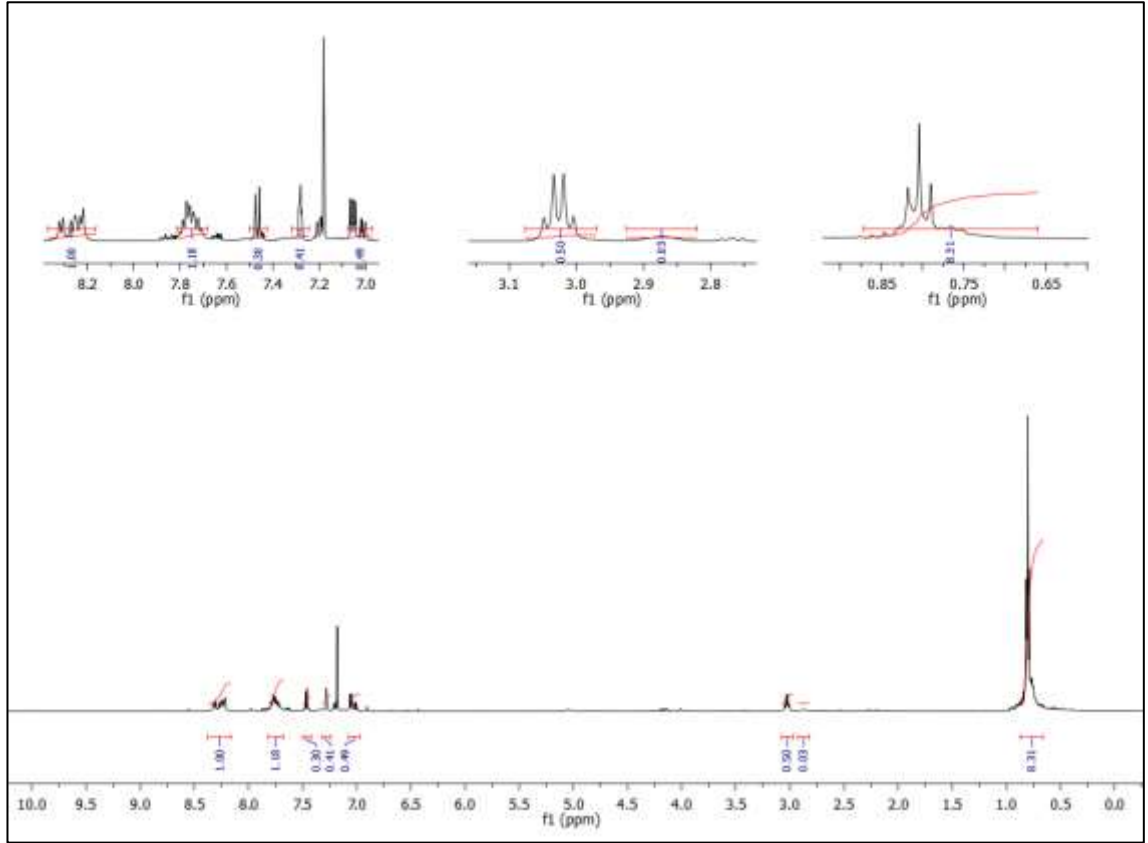
8 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 70.56; H, % 4.61; N, % 9.14; S, % 10.46 Bulunan: C, % 70.83; H, % 4.92; N, % 9.17; S, % 10.45.

8 Bileşiğinin ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$, 306.38 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **27** bileşiğinin mol piki $m/z = 307.10$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



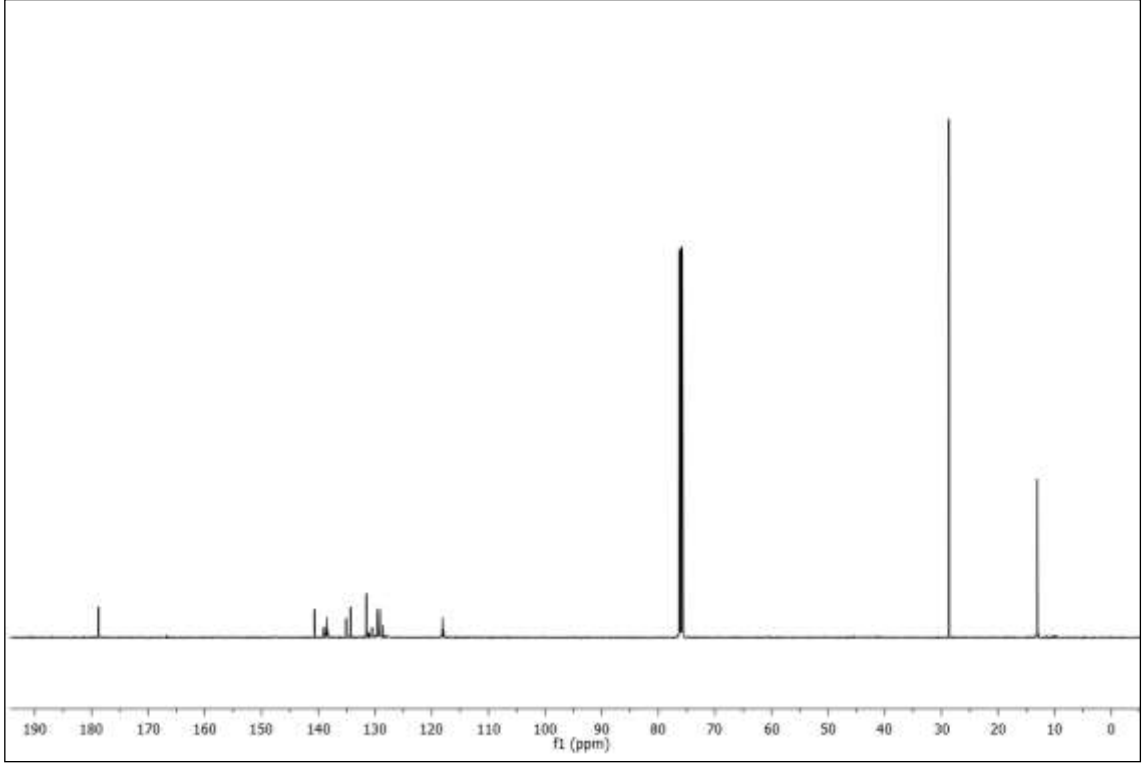
Şekil 3.18: 8 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.29-8.33$, $7.73-7.78$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.46-7.48$, $7.27-7.29$, $7.18-7.21$ $7.00-7.07$ ppm'de dubletler, multipletler, ($-\text{NH}-$) $\delta = 2.87$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 2.97-3.04$ ppm'de bir quartet ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.79-0.83$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.19: 8 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

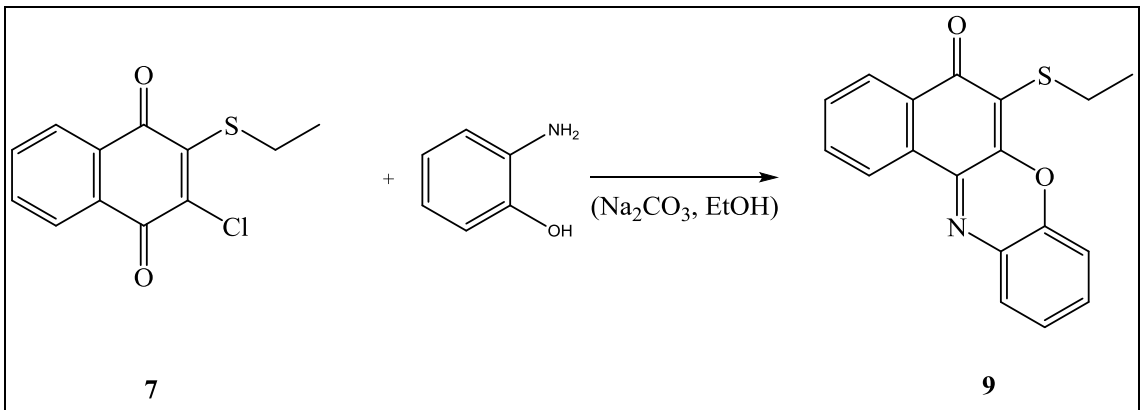
8 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 178.5$ ppm'de, (C=N) $\delta = 142.1$ ppm'de naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 131.3, 131.4, 131.9, 132.5, 134.0, 135.1$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 141.6, 118.6$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 118.7, 127.9, 128.1, 129.3$ ppm'de, (-N-C_{arom}) $\delta = 135.2$ ppm'de, (-NH-C_{arom}) $\delta = 142.0$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (-CH₃) $\delta = 13.5$ ppm'de ve (-S-CH₂-) $\delta = 28.8$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.20: 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

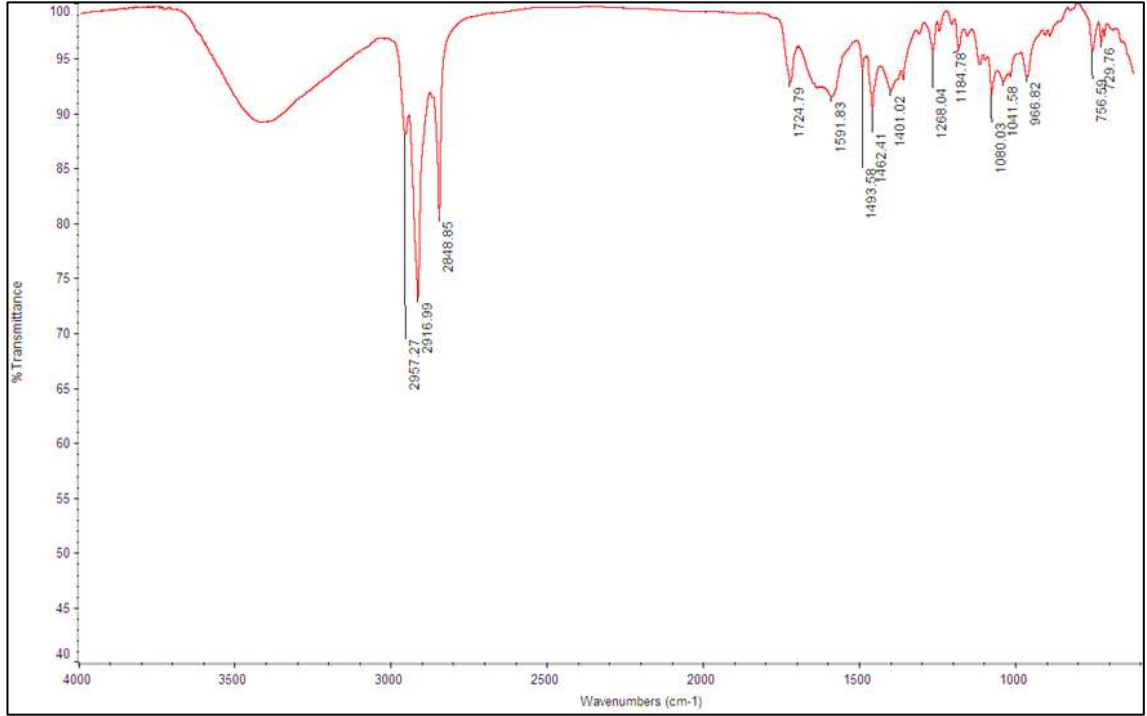
3.1.6. 2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion ile 2-Aminofenol'ün Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) ile 2-aminofenol'ün etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 6-(etiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (**9**) bileşiği elde edildi.



(3.6)

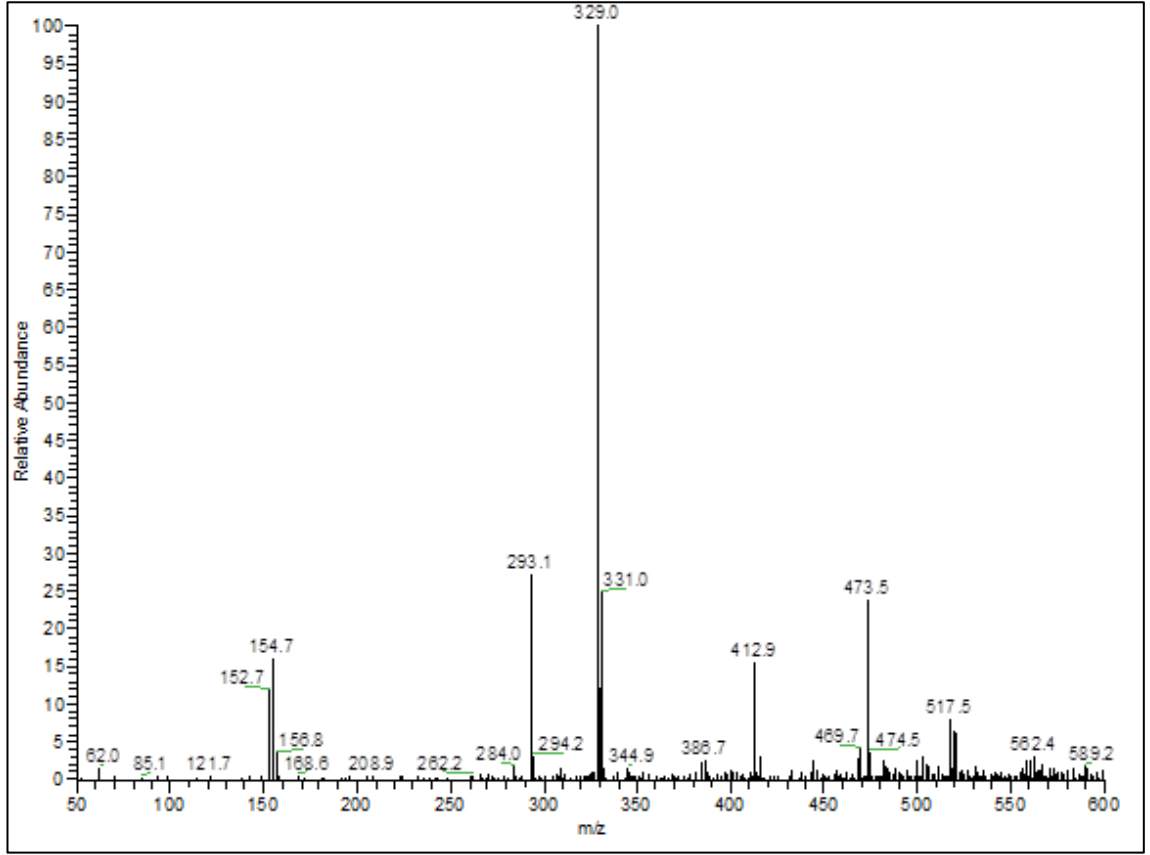
9 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2957$ cm^{-1} de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2916-2848$ cm^{-1} de kuvvetli, karbonil ve imin gruplarına ait (C=O) ve (C=N) karakteristik gerilme bantları $\nu= 1724-1625$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1591$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.21: **9** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

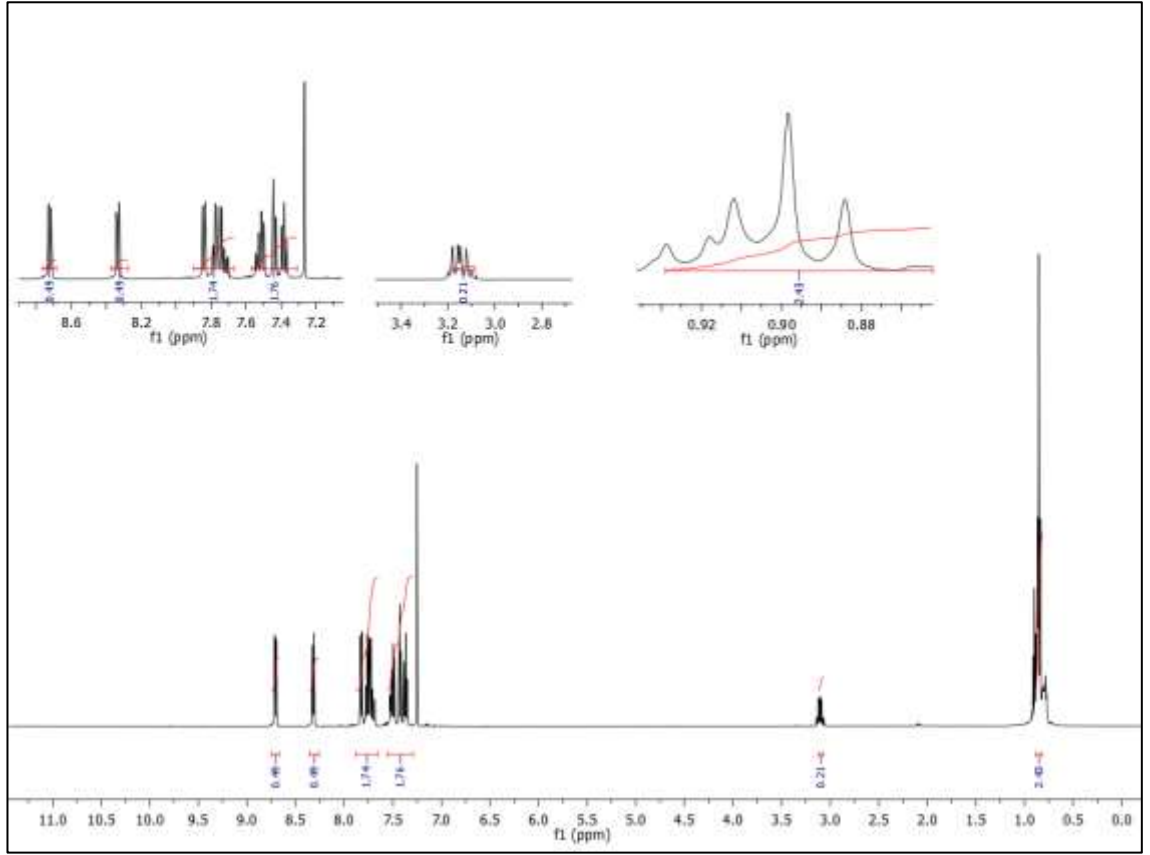
9 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 70.34; H, % 4.26; N, % 4.56; S, % 10.43 Bulunan: C, % 70.47; H, % 4.52; N, % 4.59; S, % 10.39.

9 Bileşiminin ($\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$, 307.07 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **9** bileşiminin mol piki $m/z = 329.0$ ($\text{M}+\text{Na}-\text{H}$)⁻ olarak belirlendi.



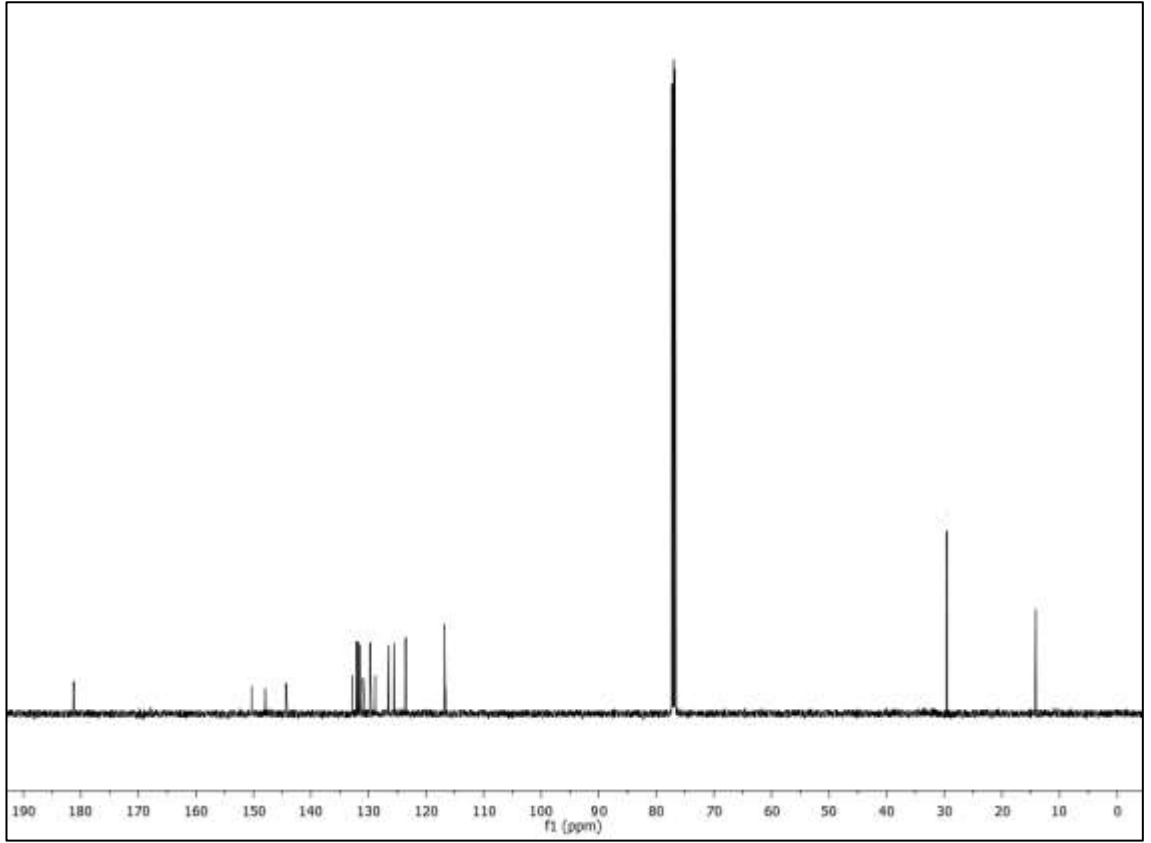
Şekil 3.22: 9 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

9 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.33-8.73$, $7.69-7.79$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.82-7.86$, $7.42-7.44$, $7.51-7.55$, $7.40-7.36$ ppm'de dubletler, multipletler şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 3.09-3.14$ ppm'de bir quartet ve ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.86-0.88$ ppm'de bir triplet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.23: 9 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

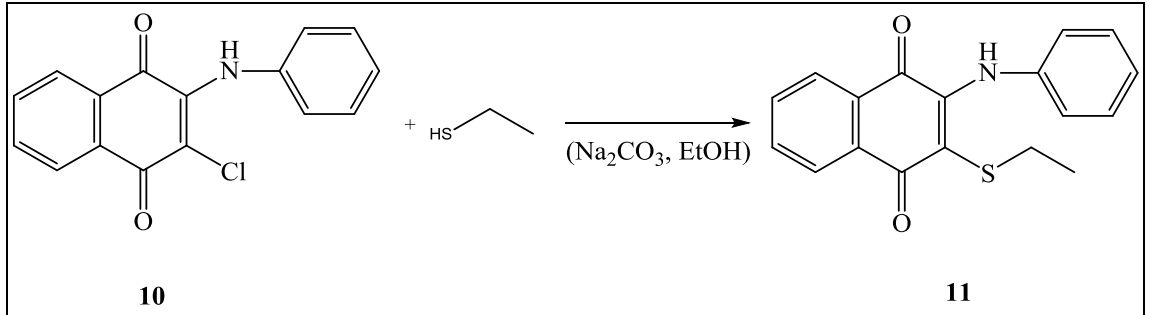
9 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.3$ ppm'de, (C=N) $\delta = 144.5$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 128.8, 129.7, 130.9, 131.5, 132.1, 132.7$ ppm'de, (-O-C_{nafta}) ve (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 147.5, 117.0$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 117.1, 124.0, 125.5, 126.5$ ppm'de, (-N-C_{arom}) $\delta = 132.8$ ppm'de, (-O-C_{arom}) $\delta = 150.3$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, (-CH₃) $\delta = 14.3$ ppm'de ve (-S-CH₂-) $\delta = 29.7$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.24: 9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

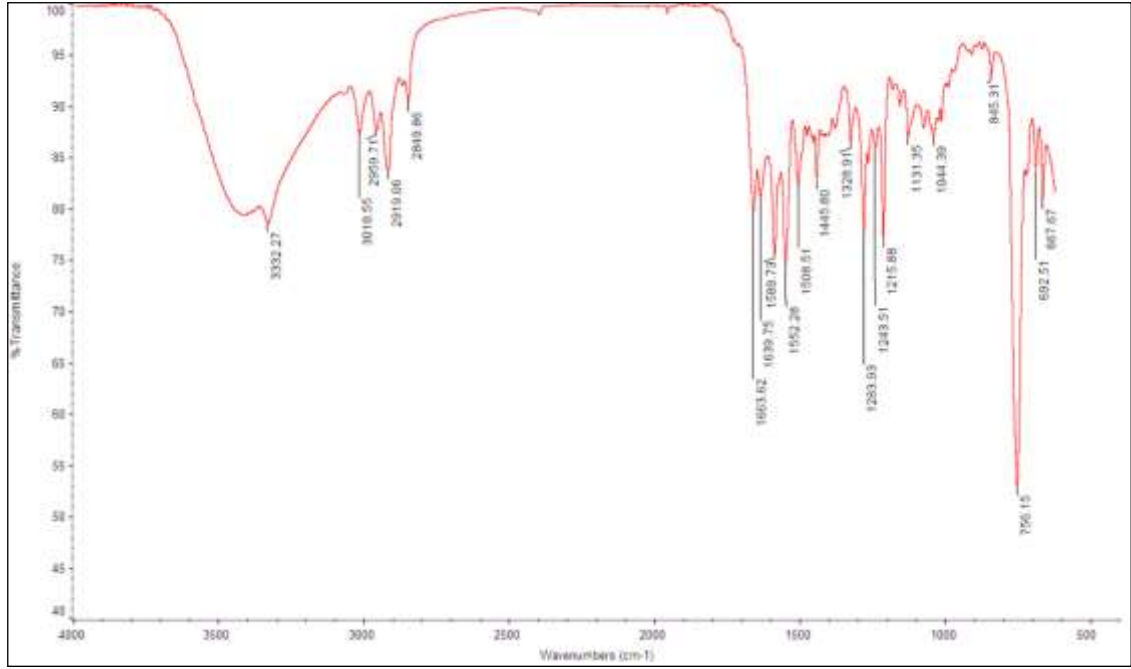
3.1.7. 2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion ile etantiyol'ün Reaksiyonu:

2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**10**) ile etantiyolün etanolde oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-(etiltiyo)-3-(fenilamino)naftalen-1,4-dion (**11**) bileşiği elde edildi.



(3.7)

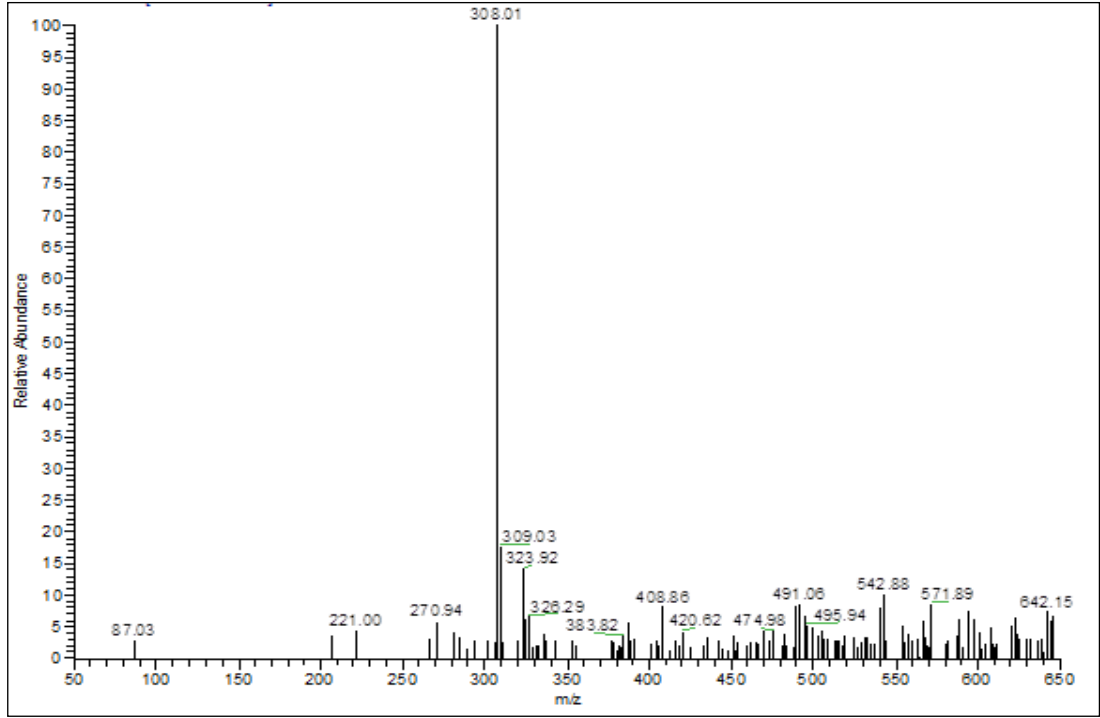
11 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$ de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2919\text{-}2849 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1663\text{-}1639 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1589\text{-}1552 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3332 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.25: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

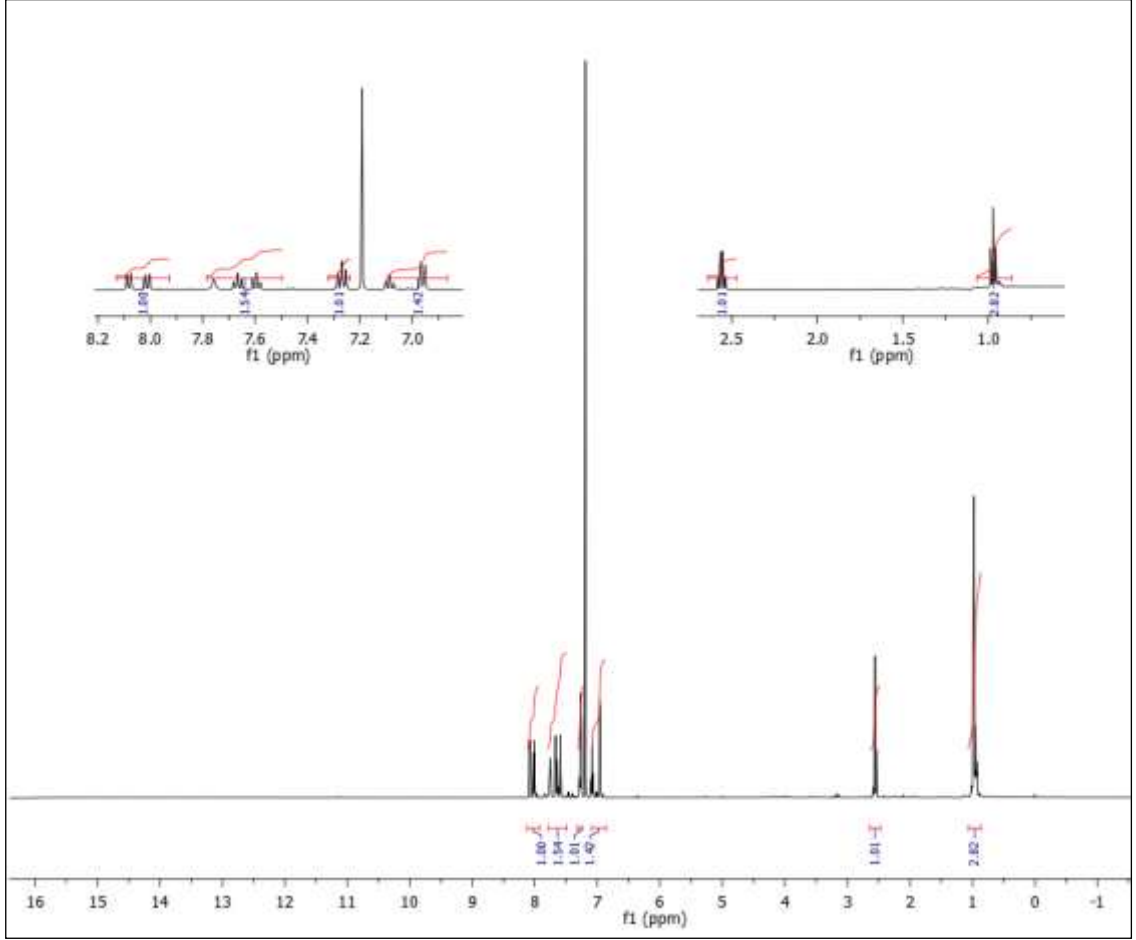
11 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 69.88; H, % 4.69; N, % 4.53; S, % 10.36. Bulunan: C, % 70.04; H, % 4.98; N, % 4.57; S, % 10.35.

11 Bileşiğinin ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$, 309.08 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **11** bileşiğinin mol piki $m/z = 308.01$ (M-H^-) olarak belirlendi.



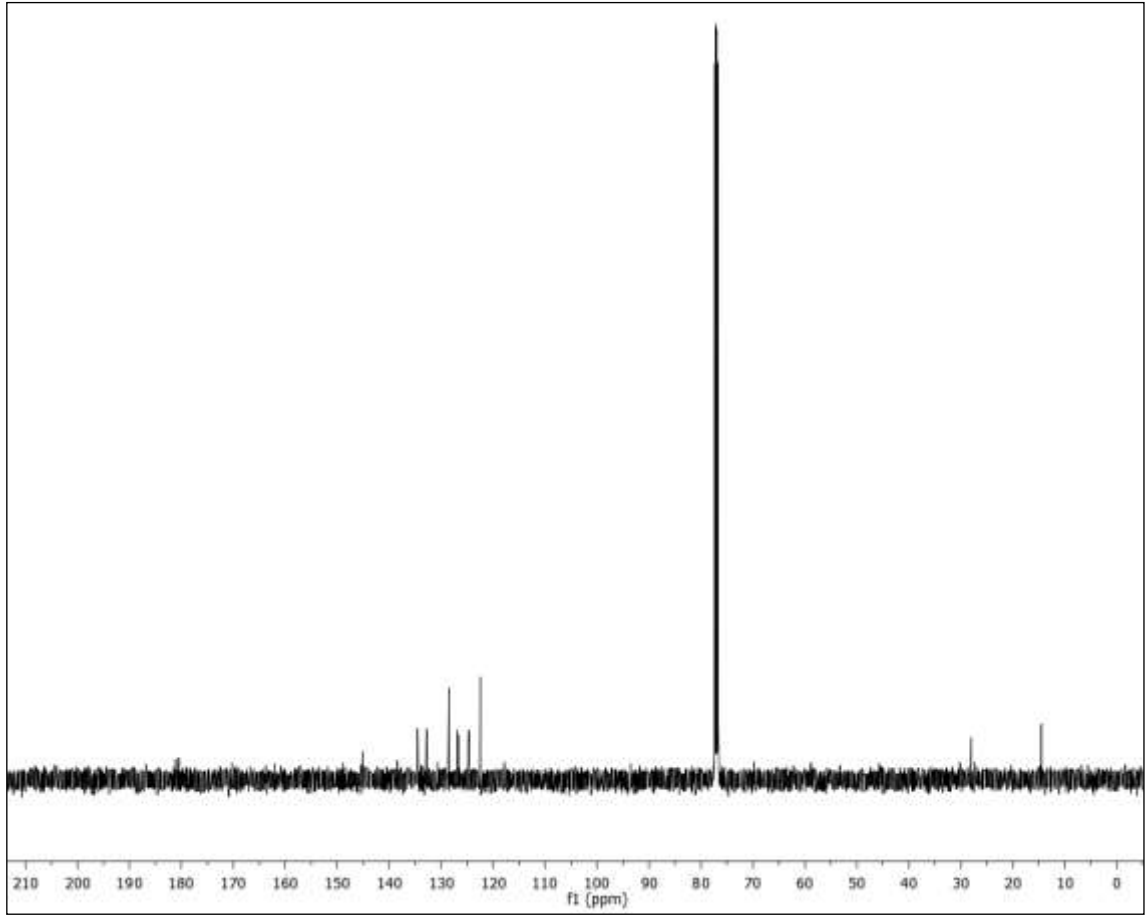
Şekil 3.26: 11 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.00-8.09$, $7.58-7.68$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.24-7.28$, $7.06-7.10$, $6.96-6.98$ ppm'de triplet, triplet, dublet ve ($-\text{NH}-$) $\delta = 7.76$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. Alifatik gruba ait hidrojenler için, (S-CH_2) $\delta = 2.54-2.59$ ppm'de bir quartet, ($-\text{CH}_3$) $\delta = 0.94-0.98$ ppm'de bir triplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.27: 11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

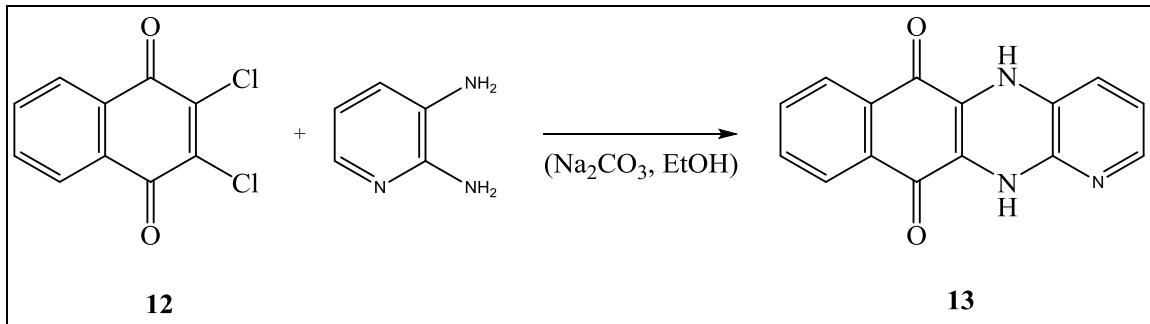
11 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.5, 181.1$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 128.6, 129.4, 130.8, 132.8, 134.6, 138.5$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{nafta}}$) ve ($-\text{S-C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 126.8, 124.5$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 122.5, 124.7, 126.6$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 145.0$ ppm'de görüldü. Alifatik gruba ait karbonlar için, ($-\text{CH}_3$) $\delta = 14.5$ ppm'de ve ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta = 28.0$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



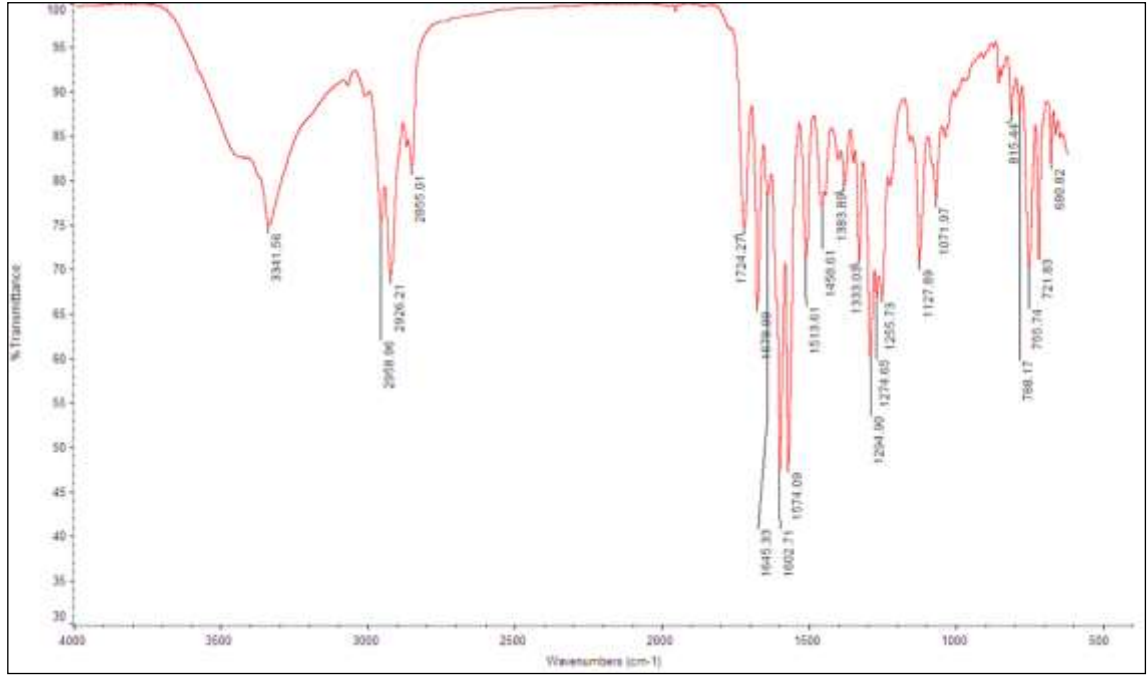
Şekil 3.28: 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.8. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,3-diaminopiridin'in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 2,3-diaminopiridin'in etanolde sodyumkarbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni benzo[g]pirido[3,2-b]kuinoksalin-6,11(5H,12H)-dion (**13**) bileşiği elde edildi.



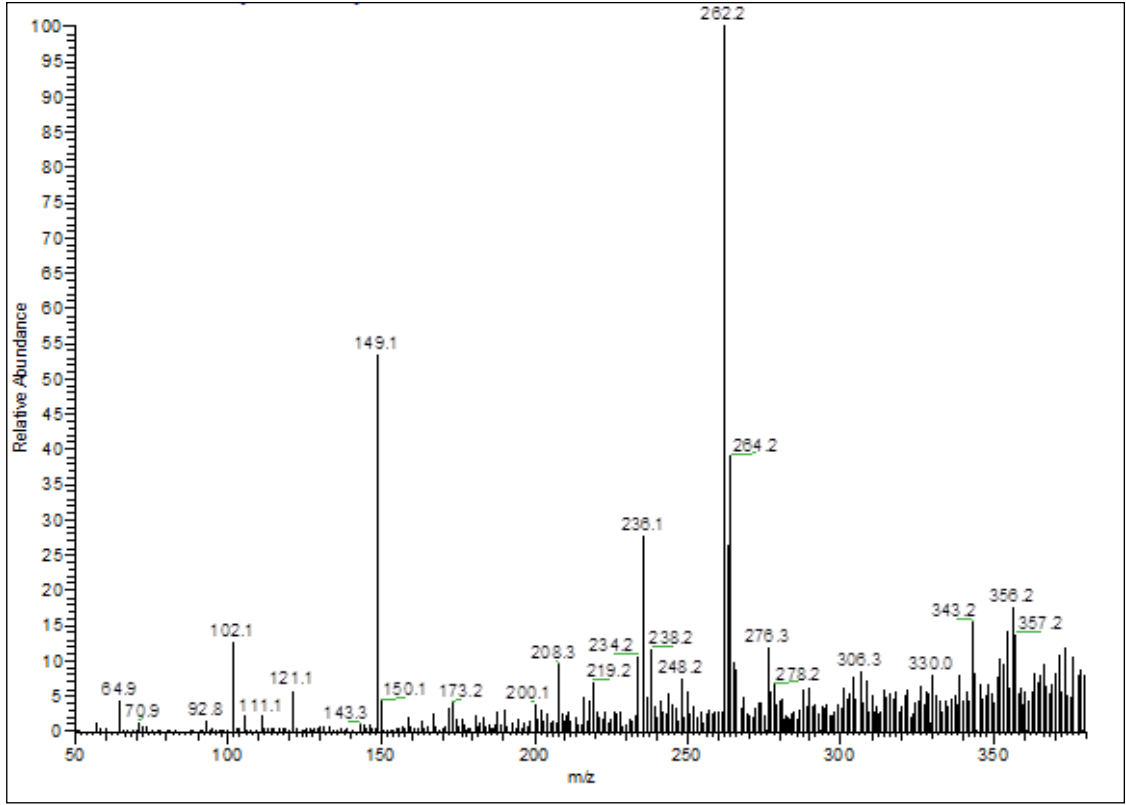
13 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$ de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2926-2855 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1678-1645 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1602-1574 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3341 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.29: 13 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

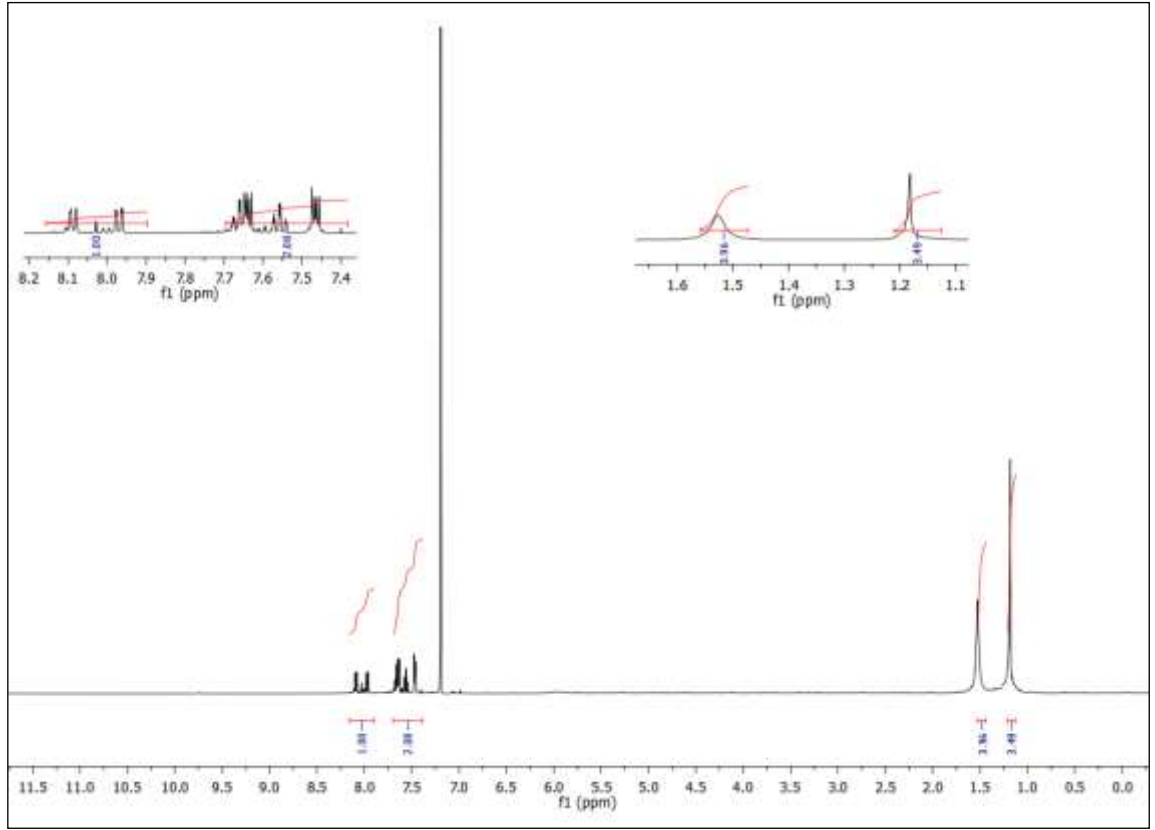
13 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 68.44; H, % 3.45; N, % 15.96 Bulunan: C, % 68.87; H, % 3.68; N, % 16.02.

13 Bileşiminin ($\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, 263.25 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **13** bileşiminin mol piki $m/z = 262.2$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



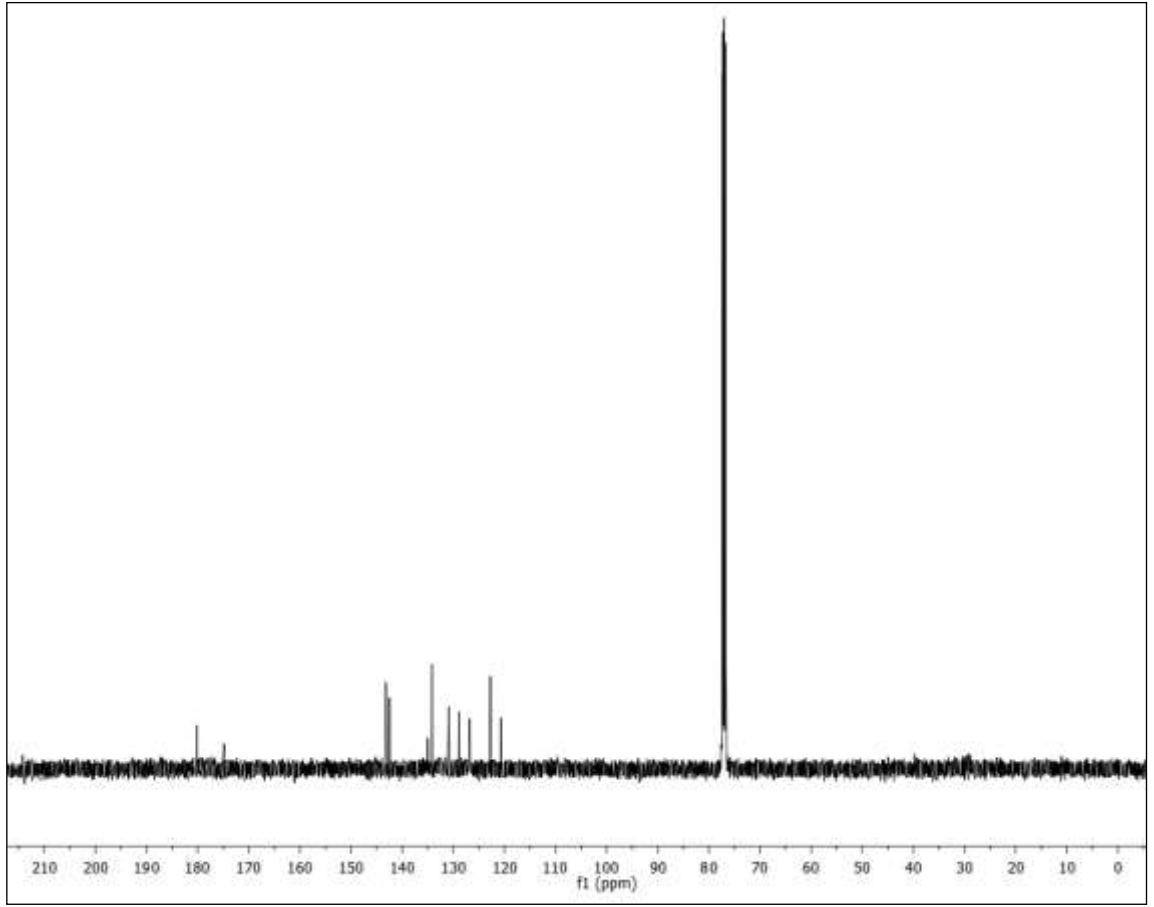
Şekil 3.30: 13 Bileşiğinin- ESI modundaki Full MS Spektrumu.

13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.97\text{-}8.08$, $7.54\text{-}7.66$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.99\text{-}8.03$, $7.63\text{-}7.65$, $7.45\text{-}7.49$, ppm'de multipler ve (-NH-) $\delta = 1.19$, 1.52 ppm'de singletler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.31: 13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

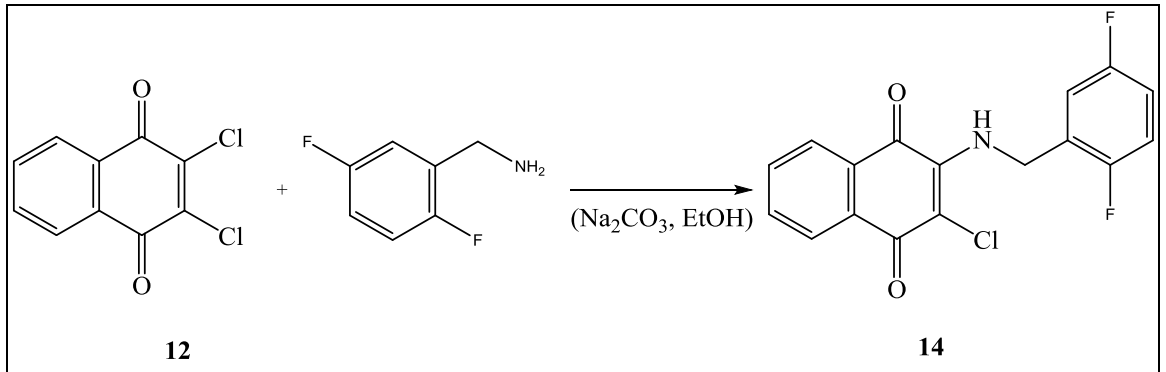
13 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 176.0, 181.1$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 131.2, 134.9, 135.3$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{nafta}}$) ve ($-\text{NH-C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 126.9, 128.2$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 120.8, 126.0, 142.9$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{arom-N}}$) ve ($-\text{NH-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 143.3, 123.4$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.32: 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

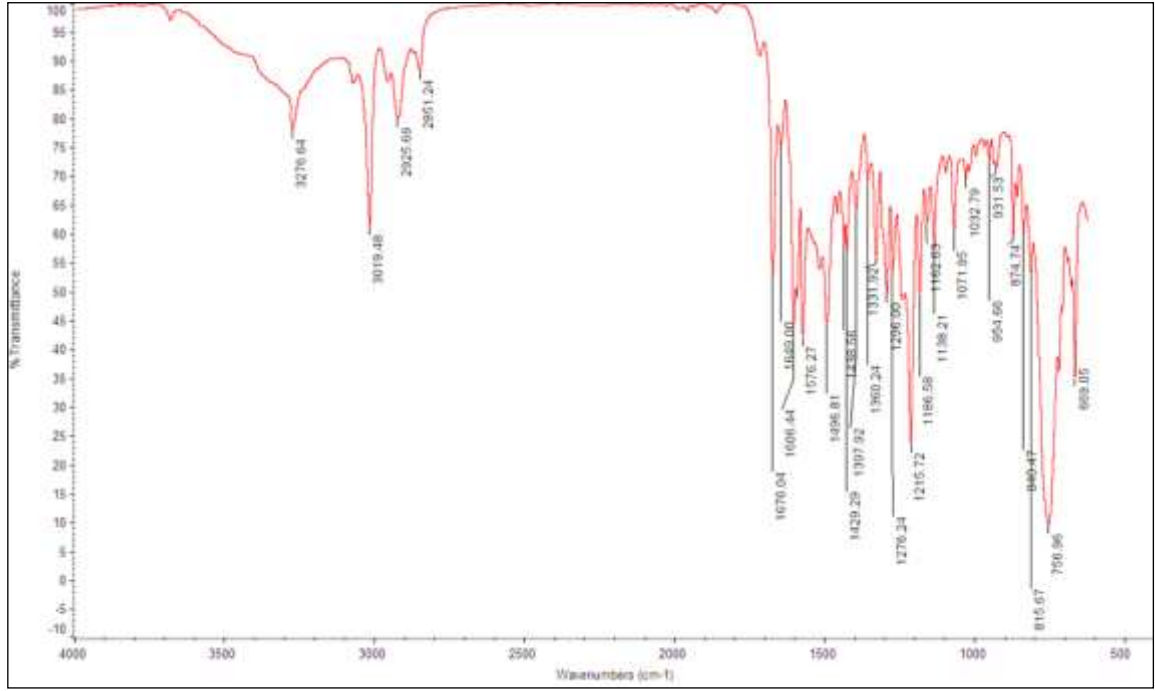
3.1.9. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,5-Diflorobenzilamin'in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 2,5-diflorobenzilamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-(2,5-diflorobenzilamino)naftalen-1,4-dion (**14**) bileşiği elde edildi.



(3.9)

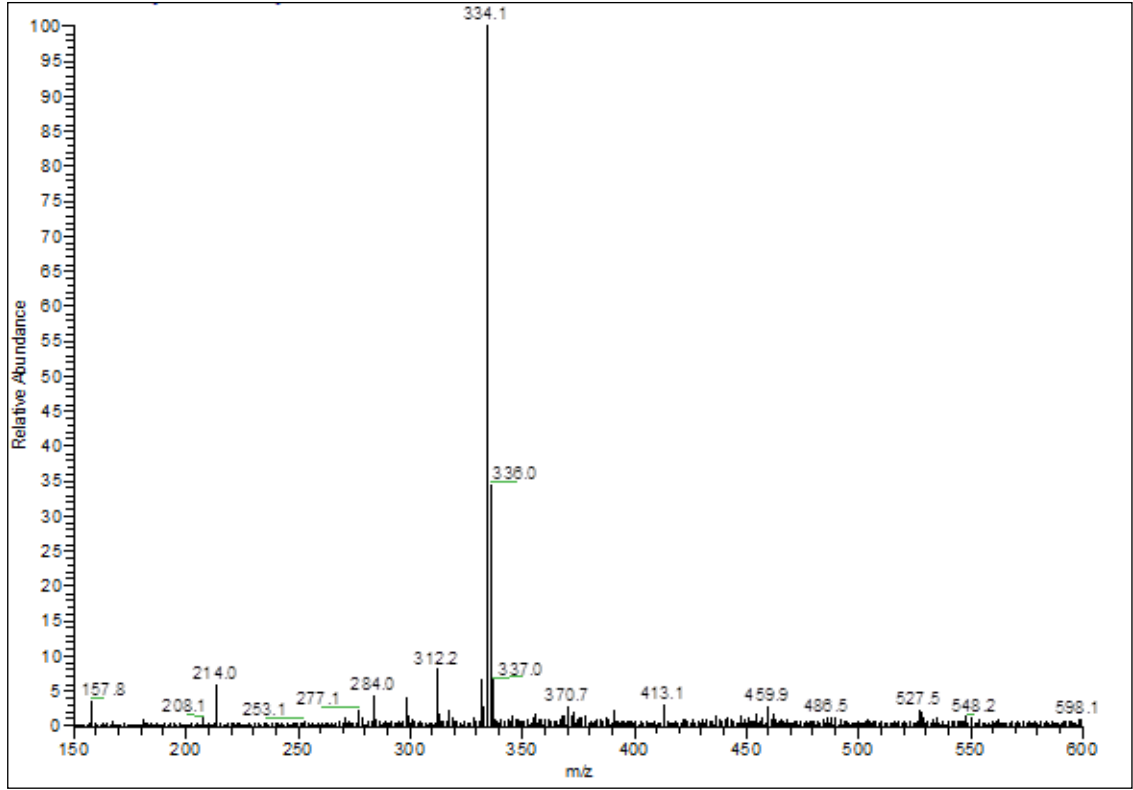
14 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2925\text{-}2851 \text{ cm}^{-1}$ de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1676\text{-}1649 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1576 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3276 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.33: 14 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

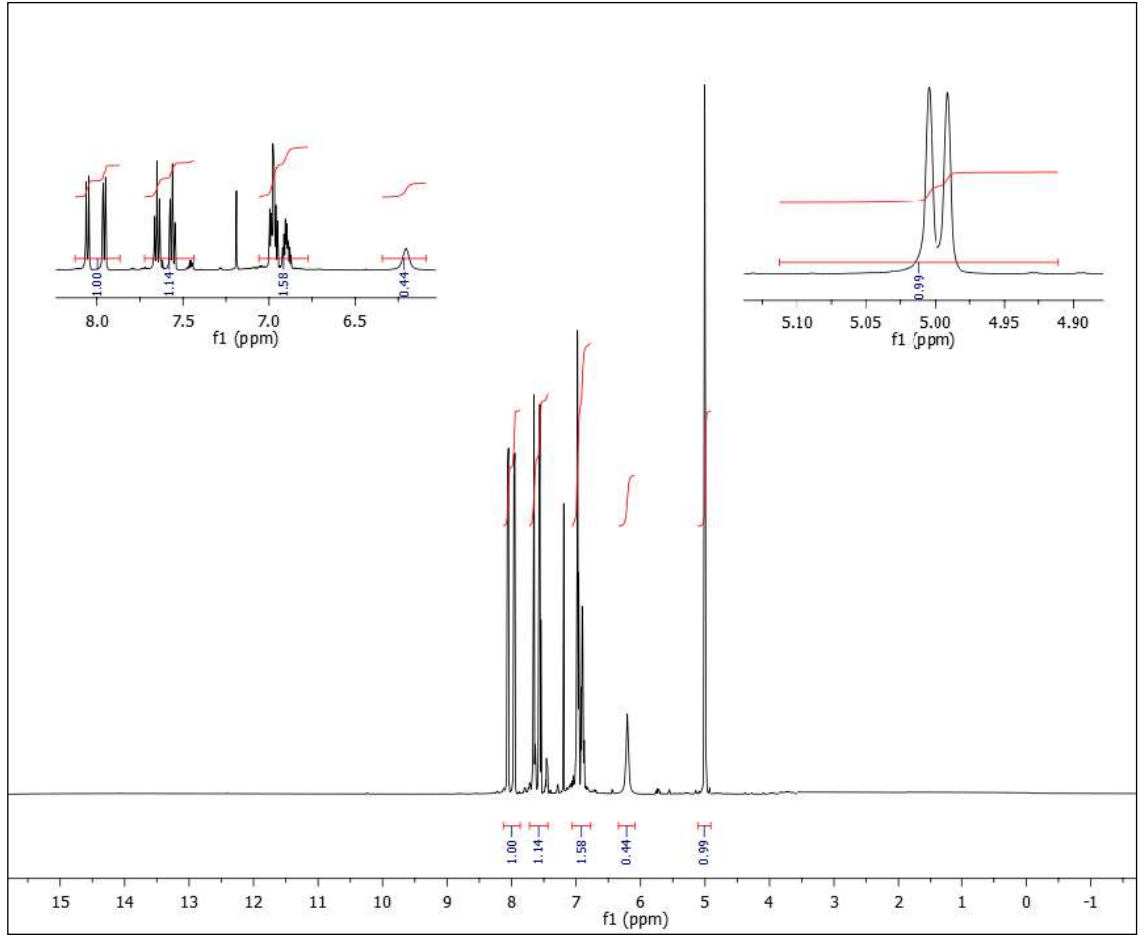
14 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 61.18; H, % 3.02; N, % 4.20; Bulunan: C, % 61.41; H, % 3.34; N, % 4.14.

14 Bileşiminin ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NO}_2$, 333.04 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **14** bileşiminin mol piki $m/z = 334.1$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



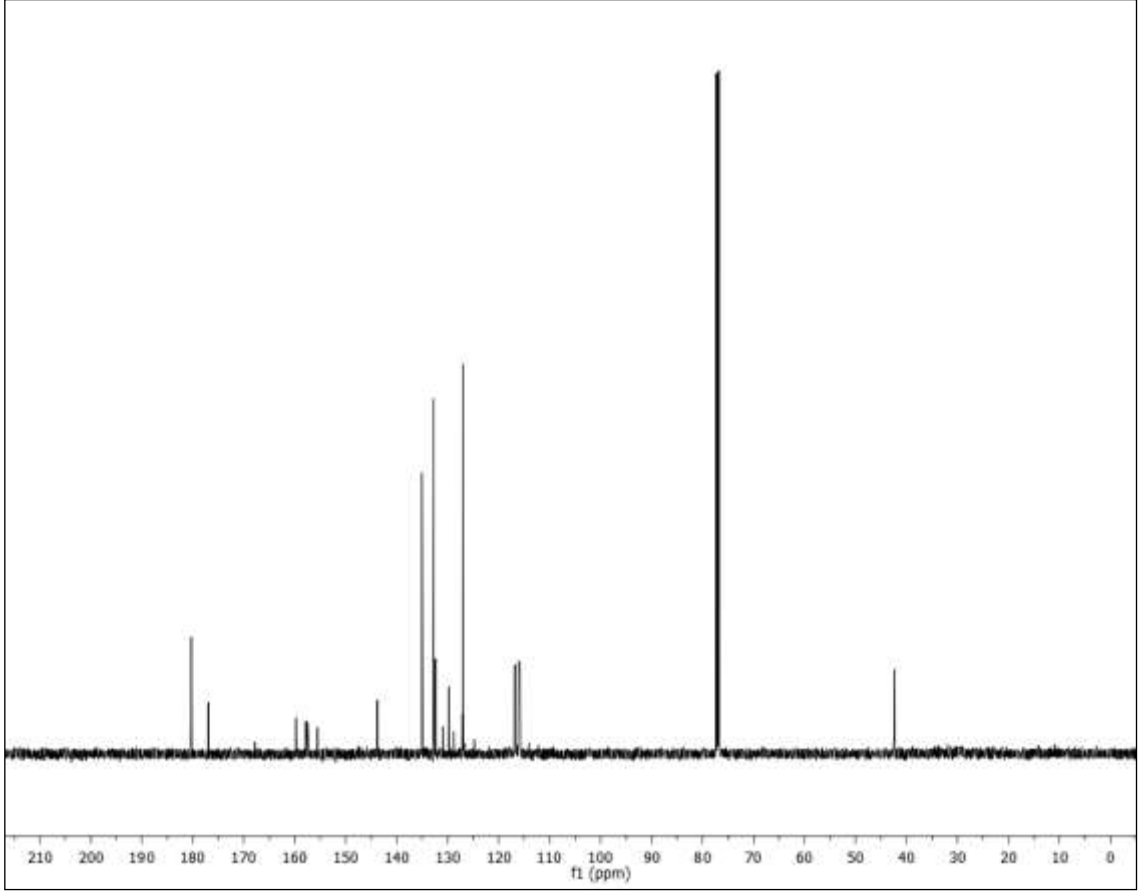
Şekil 3.34: 14 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftokinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.96\text{-}8.08$, $7.55\text{-}7.66$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 6.88\text{-}7.00$ ppm'de multipllet, ($-\text{NH-CH}_2$) $\delta = 4.99\text{-}5.01$ ppm'de dublet ve ($-\text{NH-}$) $\delta = 6.21$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.35: 14 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

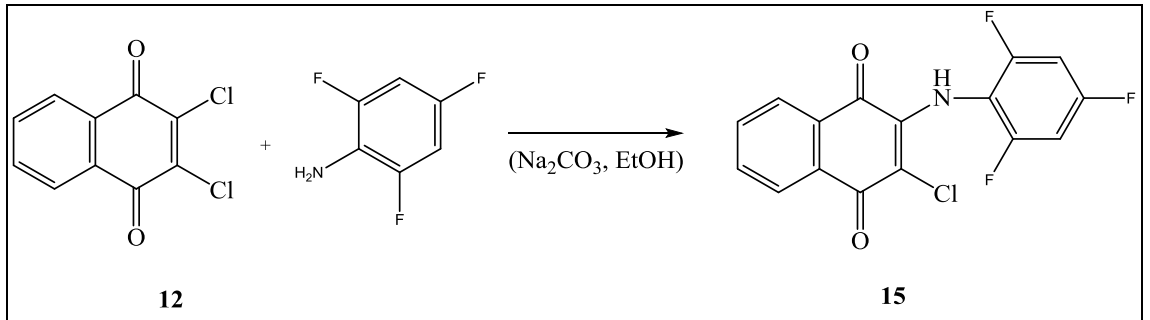
14 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 177.1, 180.2$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 126.9, 128.8, 130.9, 132.4, 132.7, 135.0$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-Cl-C_{nafta}) karbonları $\delta = 143.7, 115.8$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 115.6, 116.7, 116.9$ ppm'de, (C_{arom}) $\delta = 129.8$ ppm'de, (F-C_{arom}) $\delta = 155.6-157.4, 157.8-159.7$ ppm'de, (-NH-CH₂-) $\delta = 42.4$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.36: 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

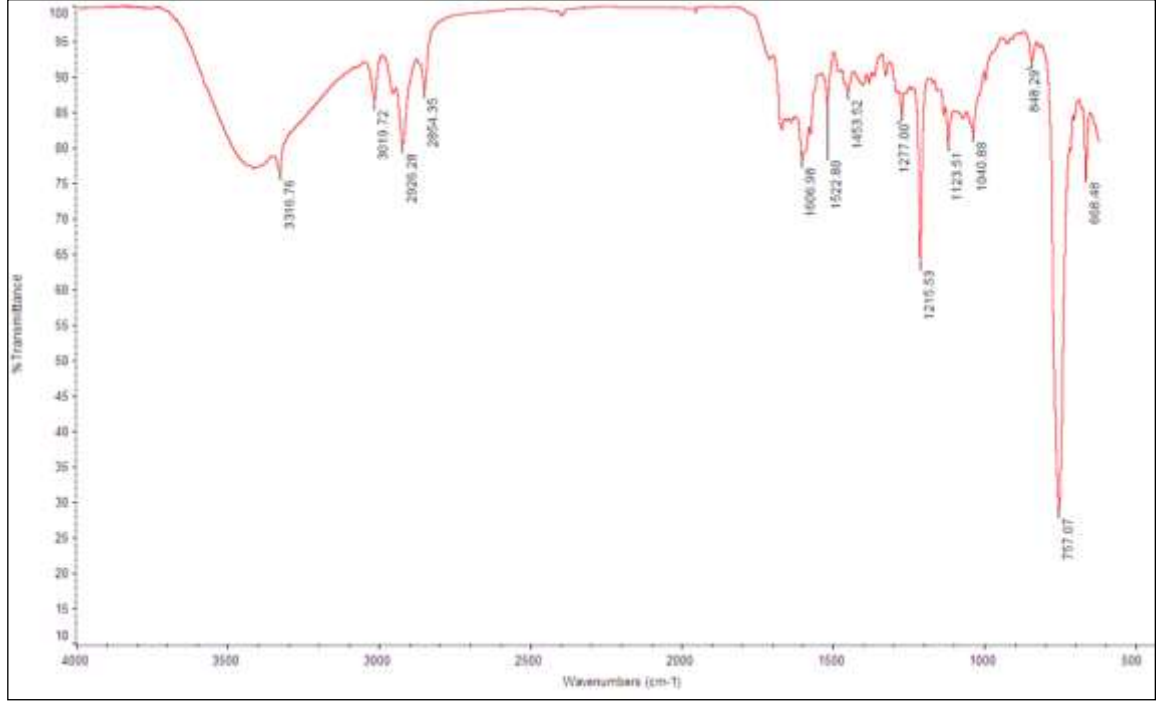
3.1.10. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,4,6-Trifloroanilin'in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 2,4,6-trifloroanilin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-(2,4,6-triflorofenilamino)naftalen-1,4-dion (**15**) bileşiği elde edildi.



(3.10)

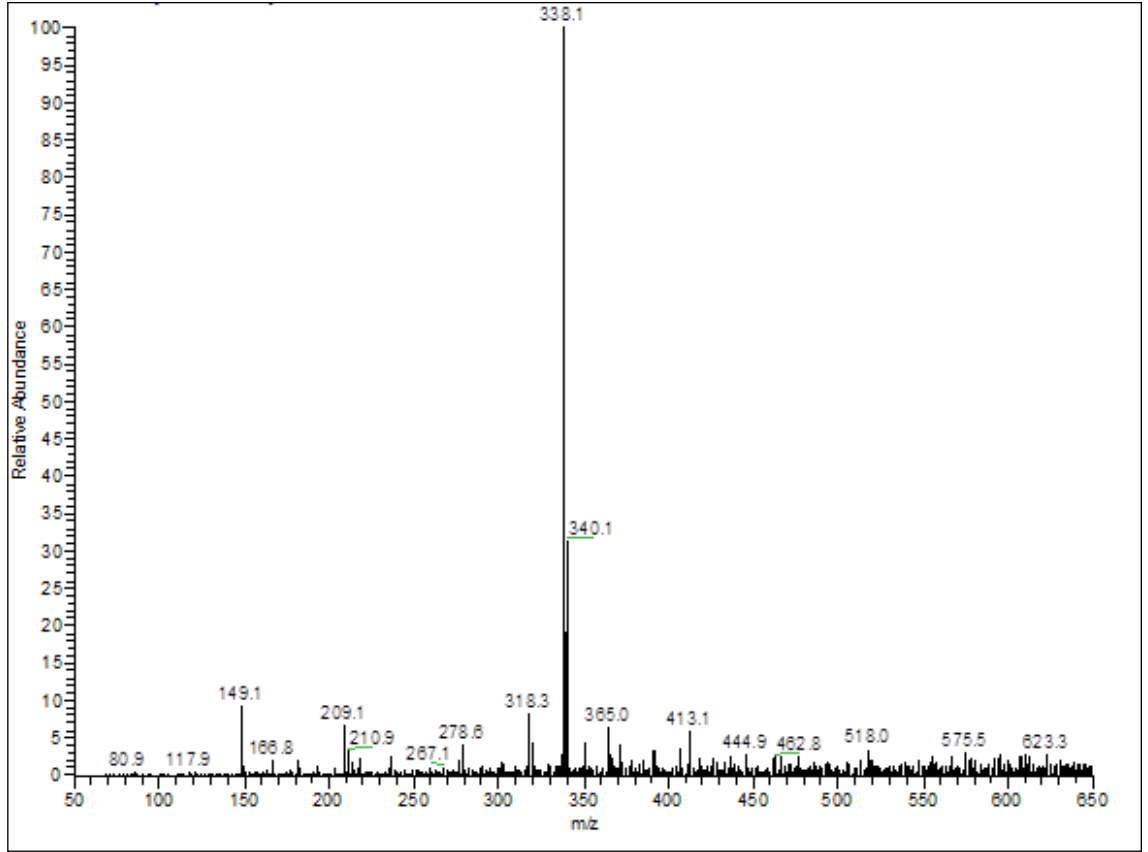
15 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3019$ cm^{-1} de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2926-2854$ cm^{-1} de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1606$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 1522$ cm^{-1} de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3316$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.37: **15** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

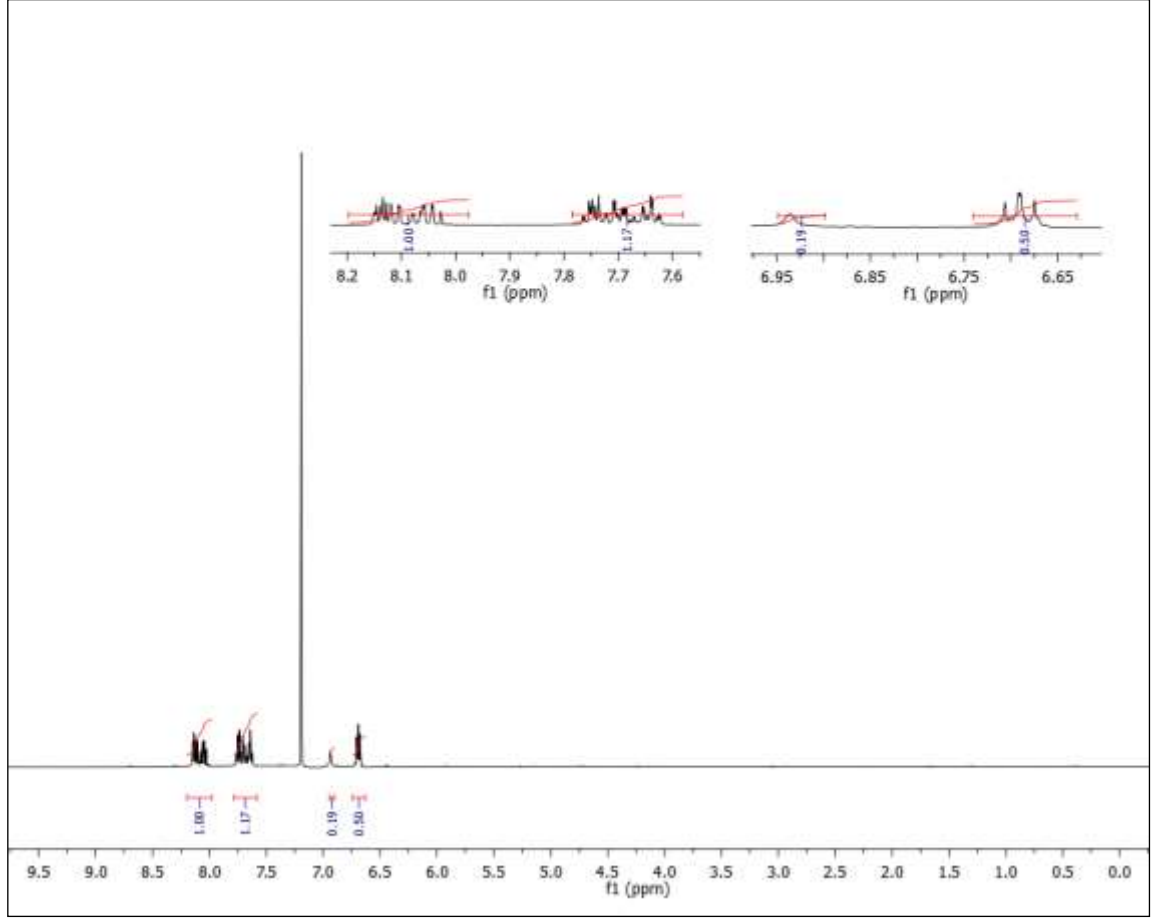
15 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 56.91; H, % 2.09; N, % 4.15 Bulunan: C, % 57.13; H, % 2.34; N, % 4.12.

15 Bileşiminin ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{ClF}_3\text{NO}_2$, 337.01 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **15** bileşiminin mol piki $m/z = 338.1$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



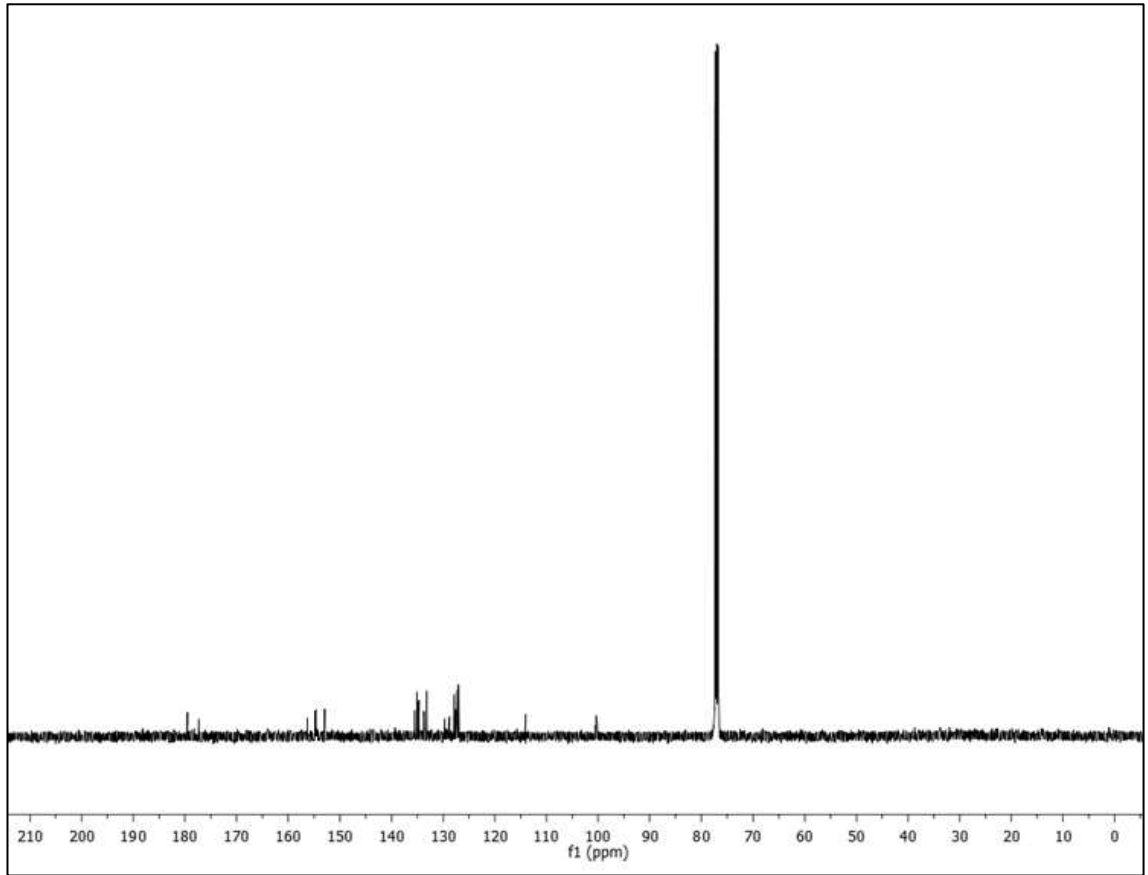
Şekil 3.38: 15 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

15 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.04-8.14$, $7.62-7.76$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 6.67-6.71$ ppm'de multipler ve (-NH-) $\delta = 6.93$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.39: 15 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

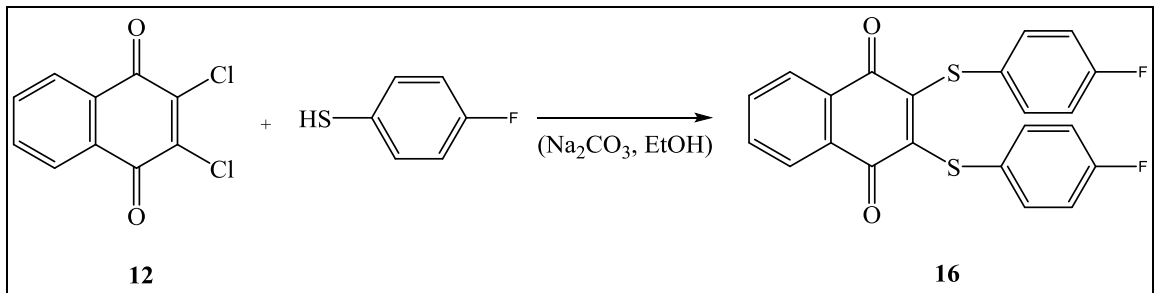
15 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 177.4, 179.5$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 127.7, 128.9, 133.2, 133.8, 134.7, 135.6$ ppm'de, ($-\text{Cl-C}_{\text{nafta}}$) ve ($-\text{NH-C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 114.1, 135.1$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 100.2, 100.6$ ppm'de, (F-C_{arom}) $\delta = 152.5-154.4, 154.4-156.2$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 127.0$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.40: 15 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

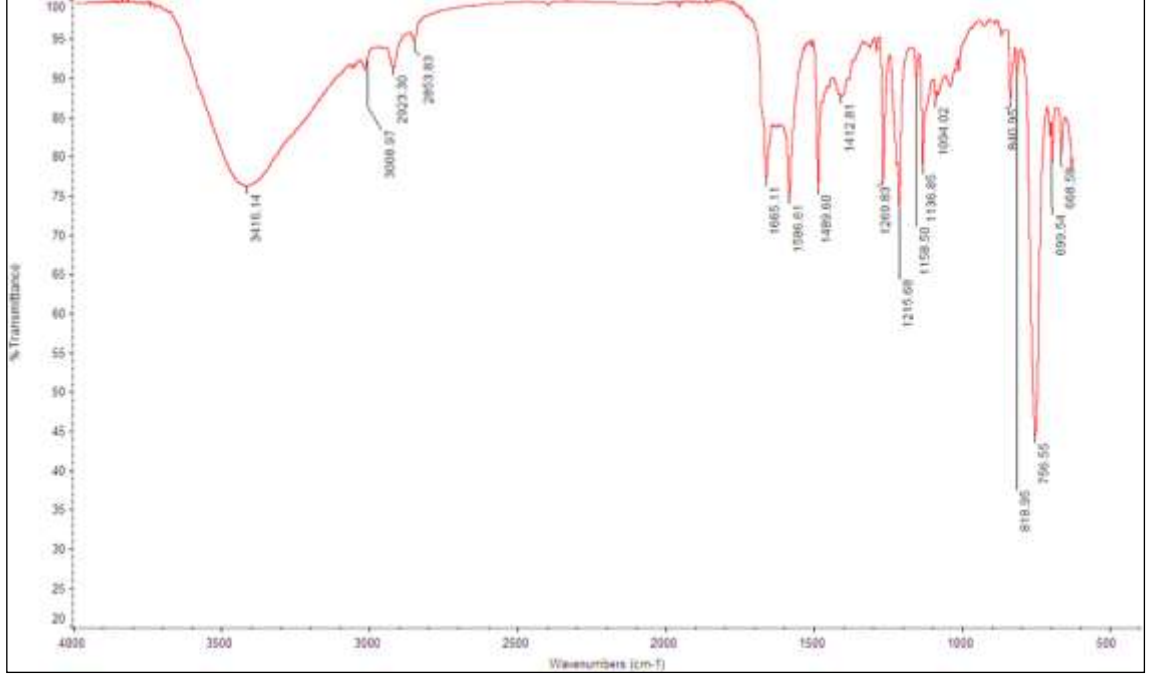
3.1.11. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 4-florobenzentiyoil'ün Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 4-florobenzentiyoil'ün etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2,3-bis(4-florofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (**16**) bileşiği elde edildi.



(3.11)

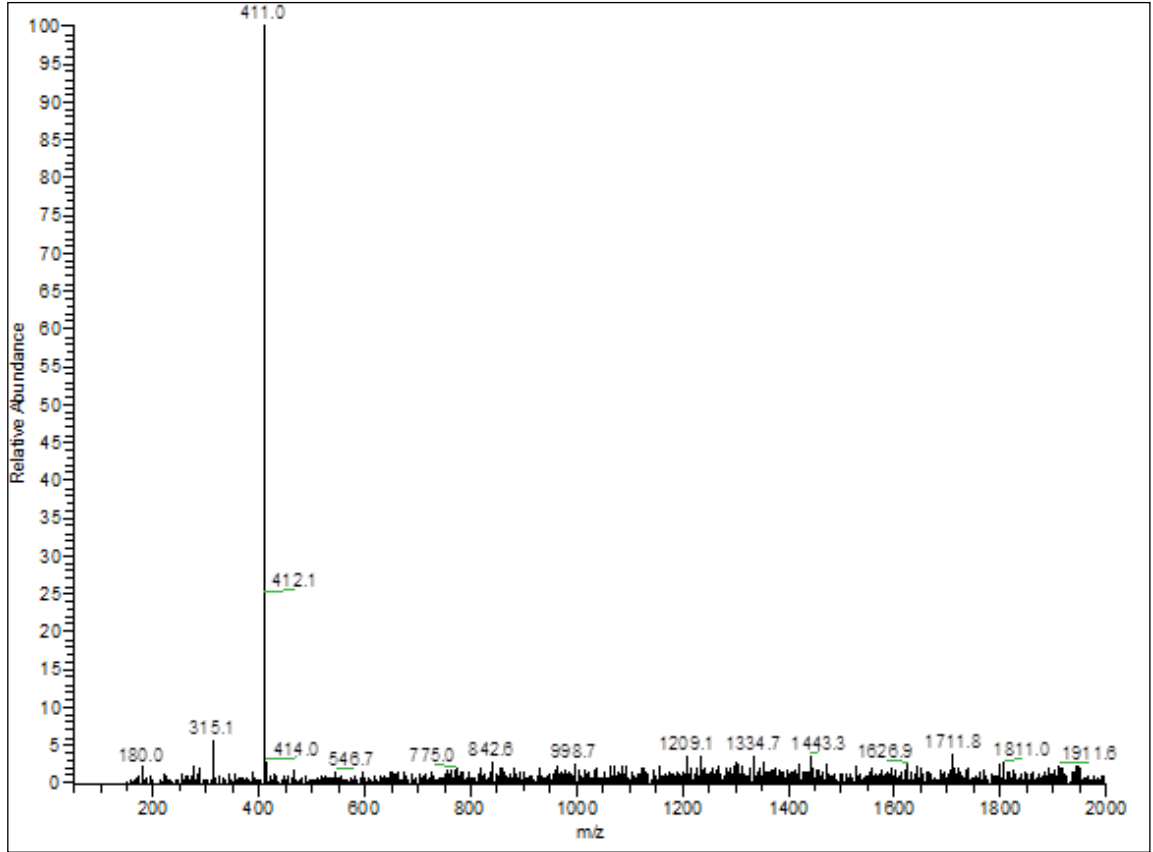
16 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3008 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2923\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1665 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.41: 16 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

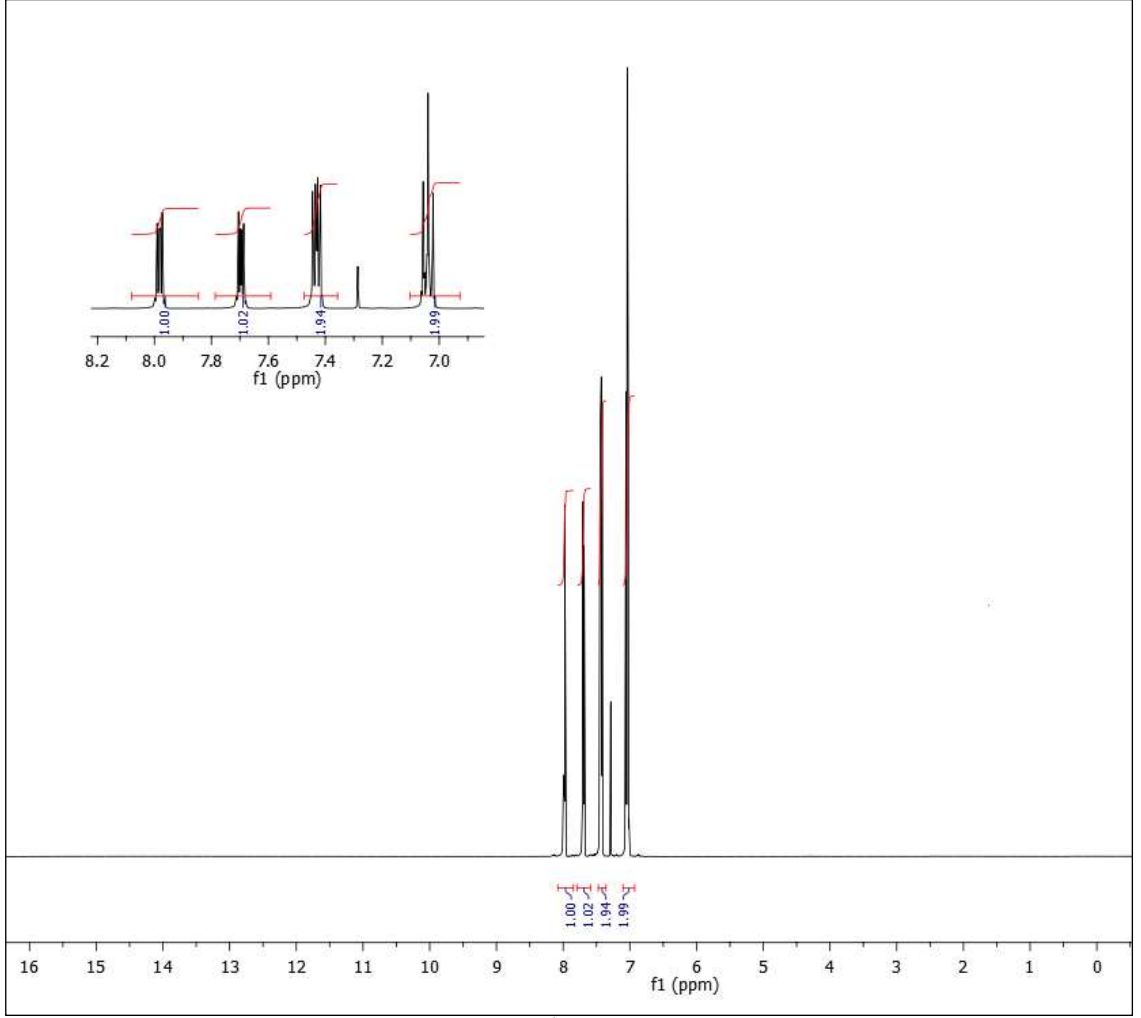
16 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 64.38; H, % 2.95; S, % 15.62 Bulunan: C, % 64.49; H, % 2.99; S, % 15.43.

16 Bileşiminin ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_2\text{S}_2$, 410.02 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **16** bileşiminin mol piki $m/z = 411.0$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



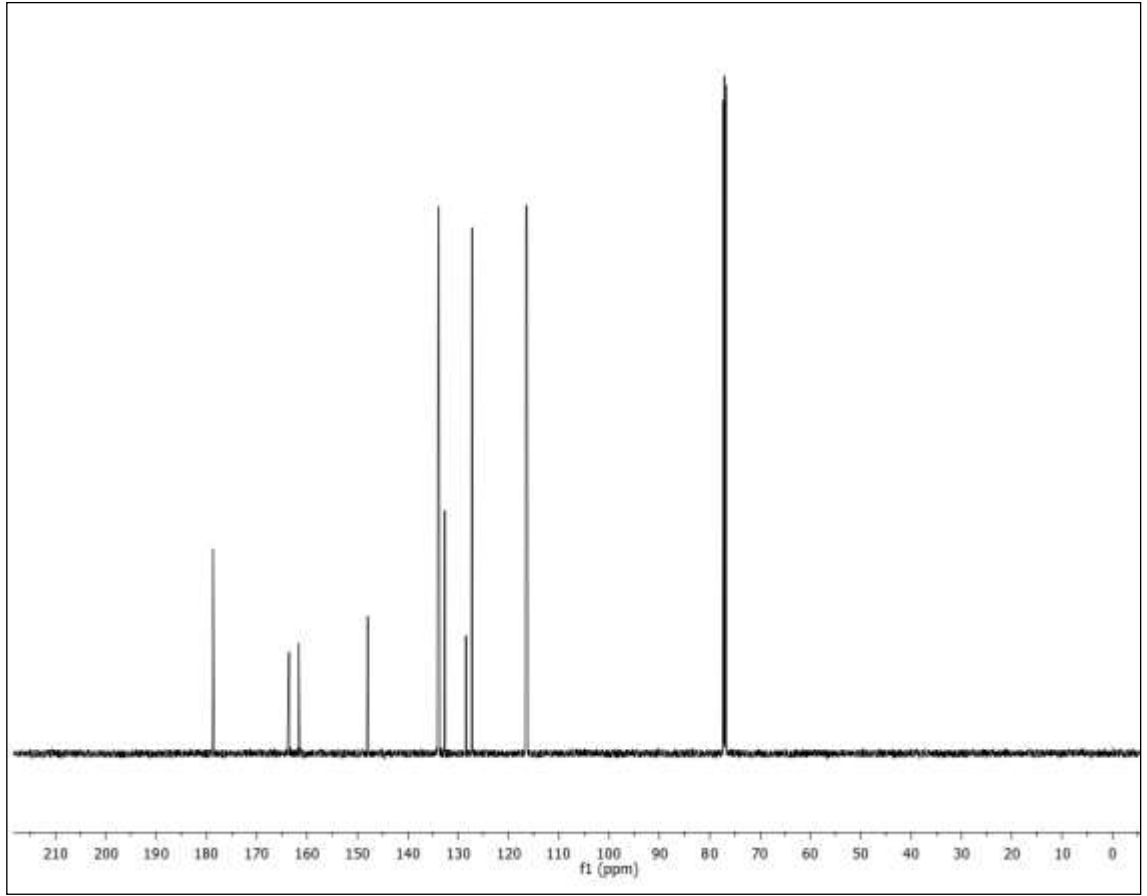
Şekil 3.42: 16 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.96\text{-}8.00$, $7.68\text{-}7.72$ ppm'de multiplerler şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.41\text{-}7.46$, $7.01\text{-}7.06$ ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.43: 16 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

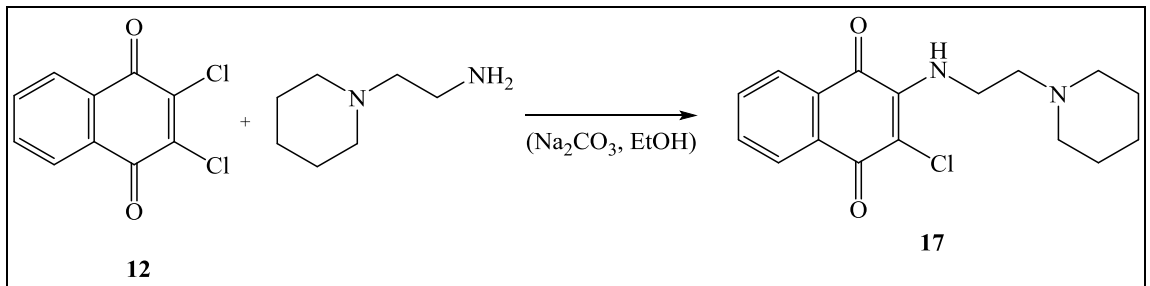
16 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 178.7, 178.7$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 127.2, 133.6, 148.9$ ppm'de, (-S-C_{nafta}) karbonları $\delta = 132.6$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 116.3-116.5, 133.7-133.9$ ppm'de, (-S-C_{arom}-) $\delta = 128.4$ ppm'de (F-C_{arom}) $\delta = 161.6-163.6$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.44: 16 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

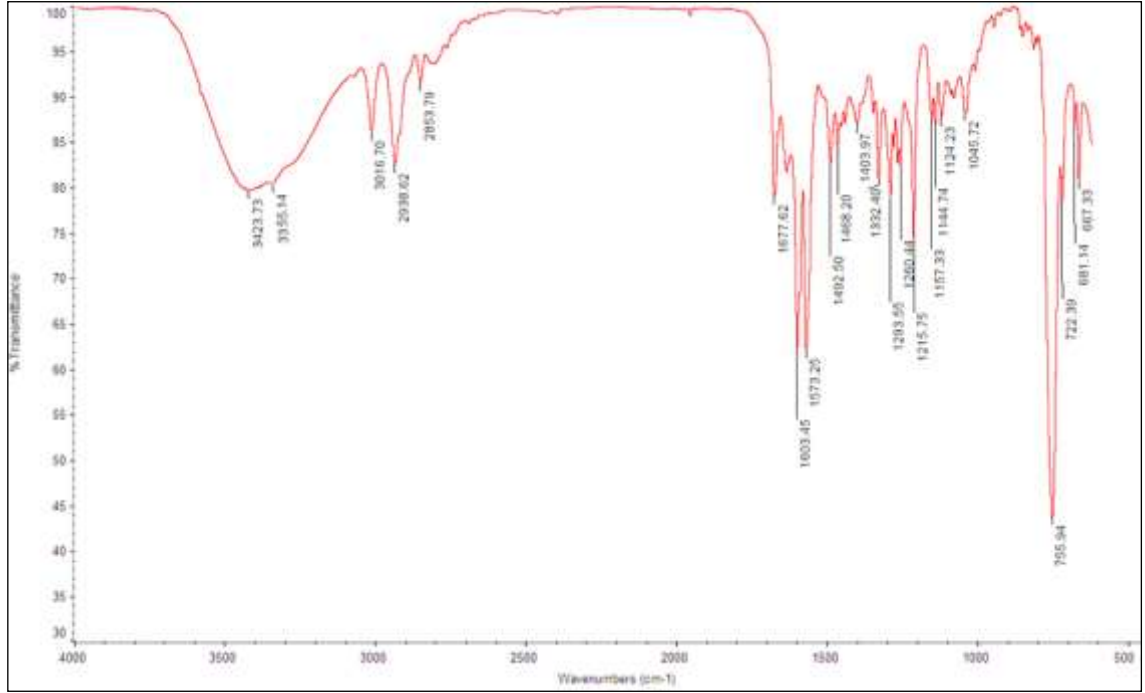
3.1.12. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-Aminoetil)piperidin' in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 1-(2-aminoetil)piperidin' in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((2-(piperidin-1-yl)etil)amino)naftalen-1,4-dion (**17**) bileşiği elde edildi.



(3.12)

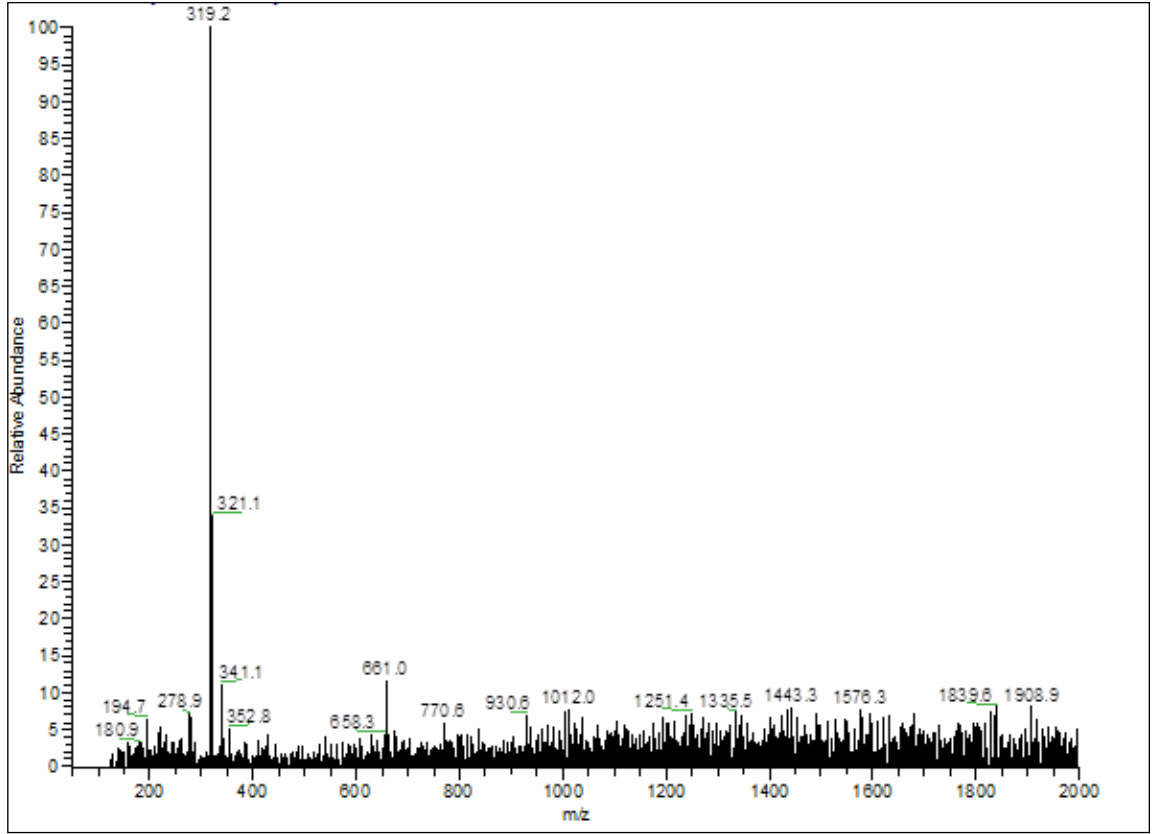
17 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3016 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2938\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1603\text{-}1573 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3355 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.45: 17 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

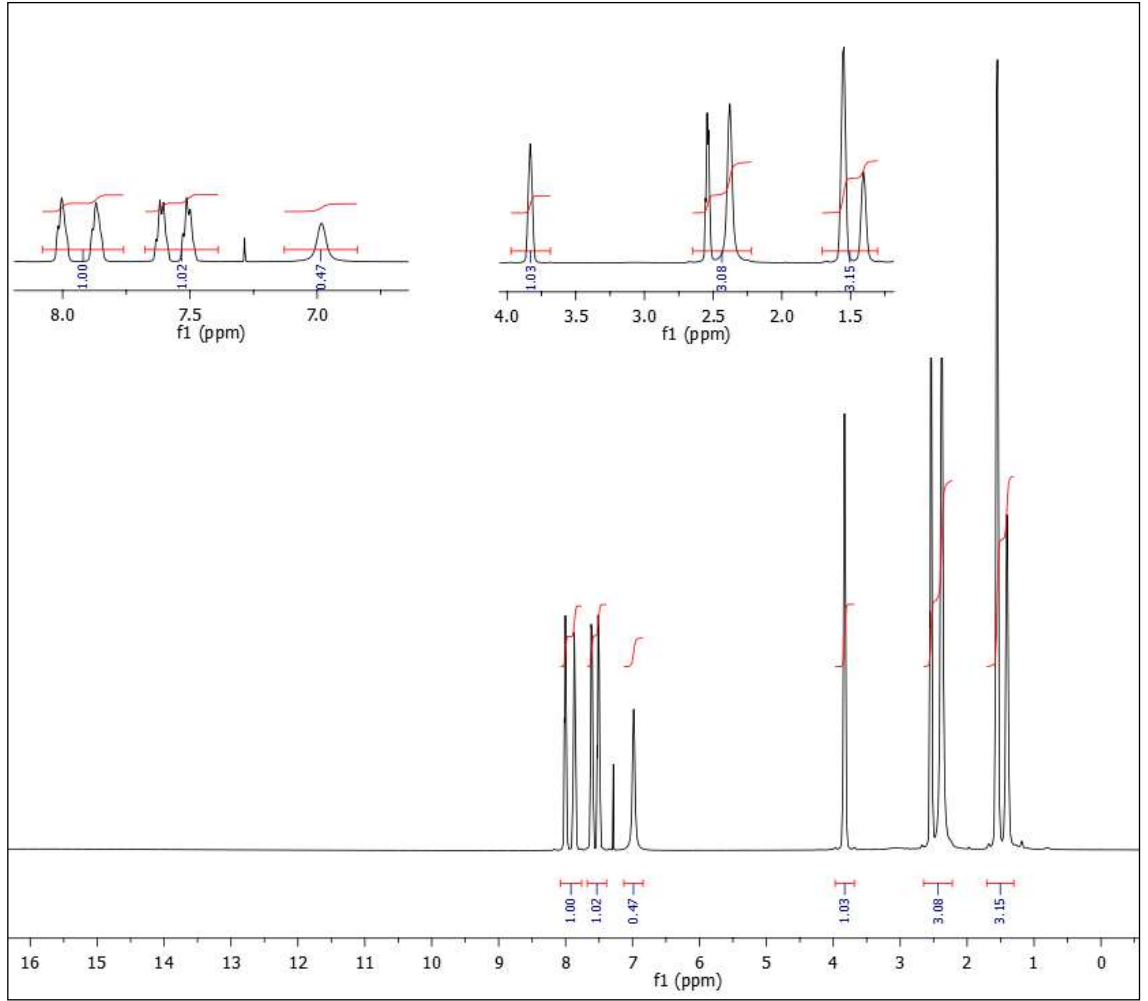
17 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 64.05; H, % 6.01; N, % 8.79; Bulunan: C, % 63.97; H, % 6.26; N, % 8.69.

17 Bileşiminin ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_2$, 318.11 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **17** bileşiminin mol piki $m/z = 319.2$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



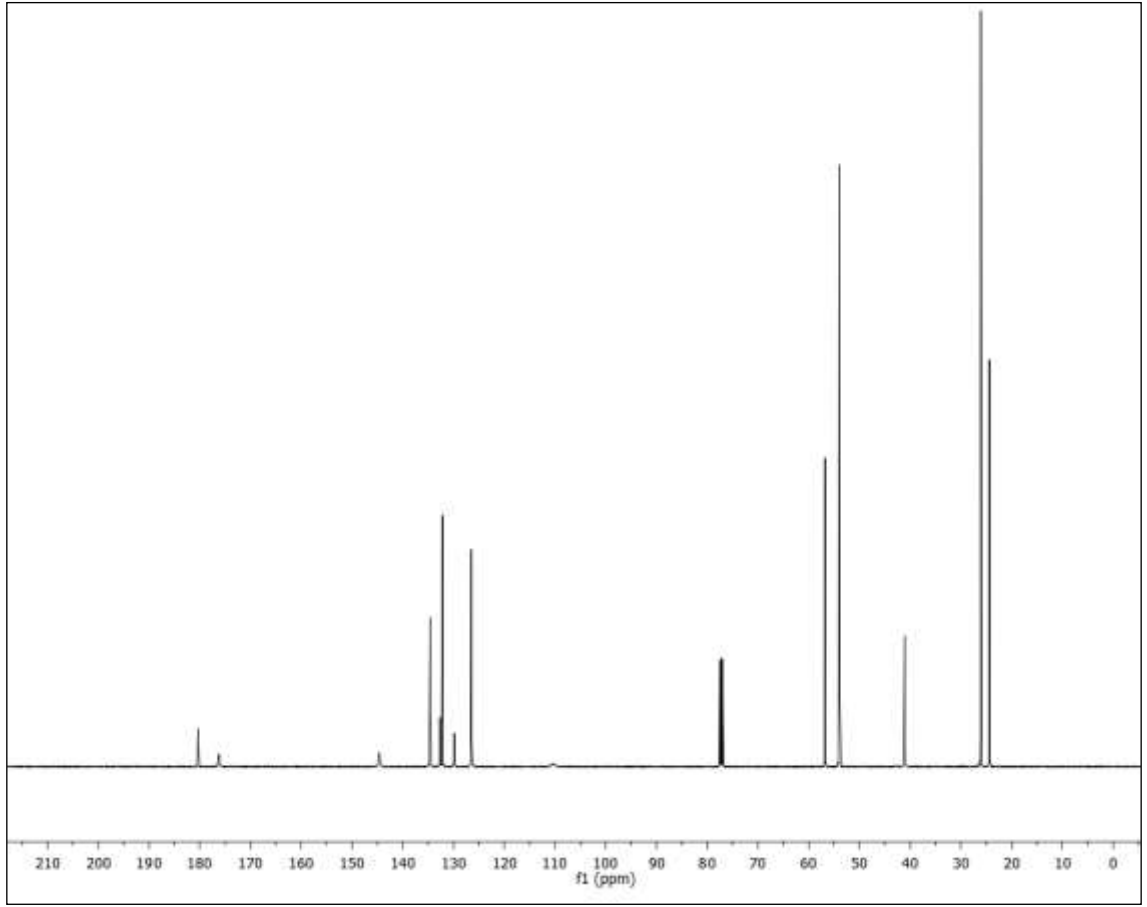
Şekil 3.46: 17 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

17 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.86-8.02$, $7.48-7.63$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute halkaya ait hidrojenler ($-\text{NH-CH}_2-$) ve ($-\text{CH}_2-\text{N}-$) $\delta = 3.79-3.81$, $2.51-2.55$ ppm'de tripletler, ($-\text{N-CH}_2_{\text{halka-}}$) ve ($-\text{CH}_2_{\text{halka-}}$) $\delta = 2.34-2.42$, $1.36-1.58$ ppm'de multipletler ve ($-\text{NH-}$) $\delta = 6.98$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.47: 17 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

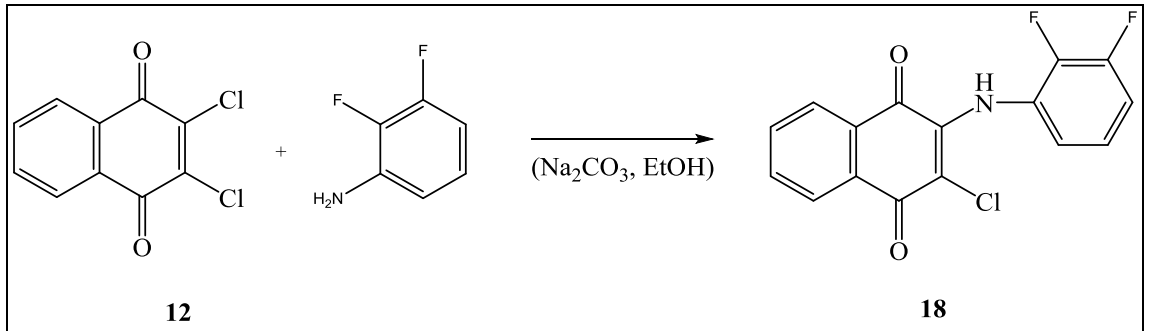
17 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 176.2, 180.4$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 126.5, 129.8, 132.2, 132.7, 134.6$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-Cl-C_{nafta}) karbonları $\delta = 144.8, 110.9$ ppm'de gözlemlendi. Substitute gruba ait karbonlar (CH₂ halka) $\delta = 24.4, 26.1$ ppm'de, (-N-CH₂ halka-) $\delta = 53.8$ ppm'de, (-N-CH₂-) $\delta = 56.8$ ppm'de ve (-NH-CH₂-) $\delta = 41.2$ ppm olarak gözlemlenmiştir.



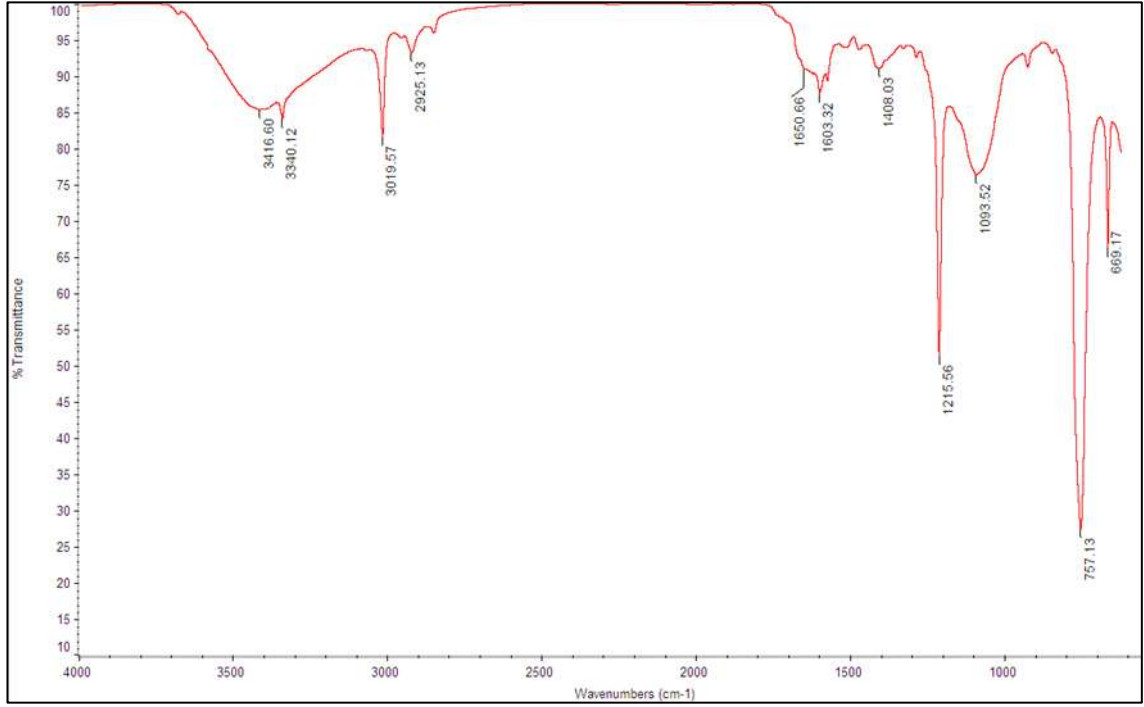
Şekil 3.48: 17 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.13. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 2,3-Difloroanilin'in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 2,3-difloroanilin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((2,3-diflorofenil)amino)naftalen-1,4-dion (**18**) bileşiği elde edildi.



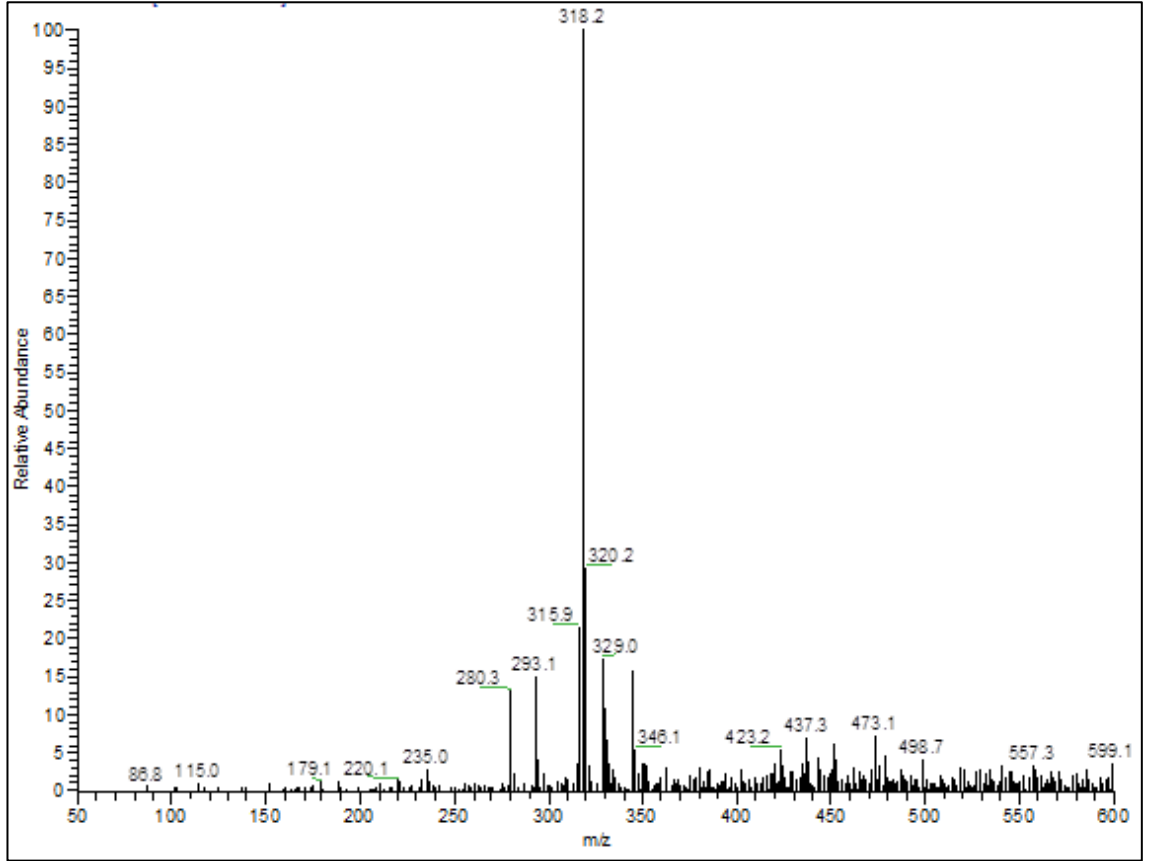
18 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3019$ cm^{-1} de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 2925$ cm^{-1} de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu= 1603-1650$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 1520$ cm^{-1} de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3340$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.49: 18 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

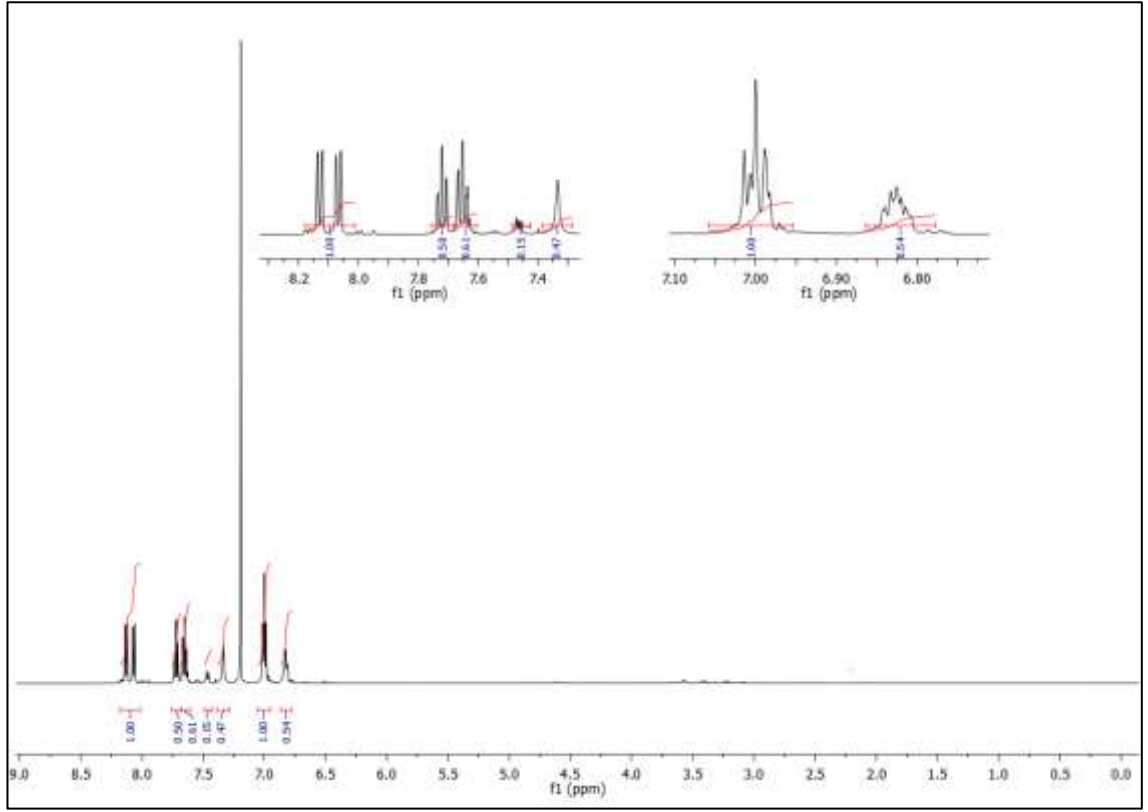
18 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 60.11; H, % 2.52; N, % 4.38; Bulunan: C, % 60.29; H, % 2.74; N, % 4.41.

18 Bileşiğinin (C₁₆H₈ClF₂NO₂, 319.02 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **18** bileşiğinin mol piki $m/z = 318.2$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



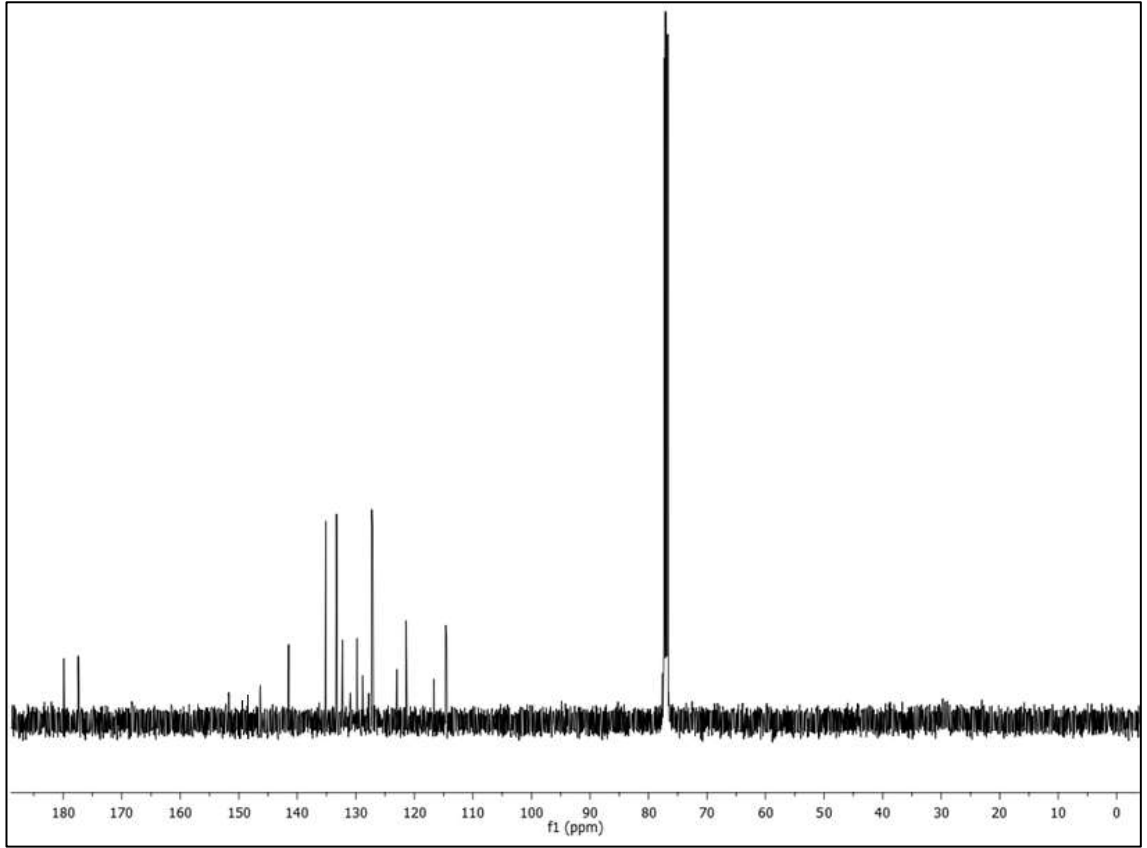
Şekil 3.50: 18 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.04-8.14$, $7.63-7.75$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 6.81-6.03$, $7.45-7.48$ ppm'de multipletler ve (-NH-) $\delta = 7.33$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.51: 18 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

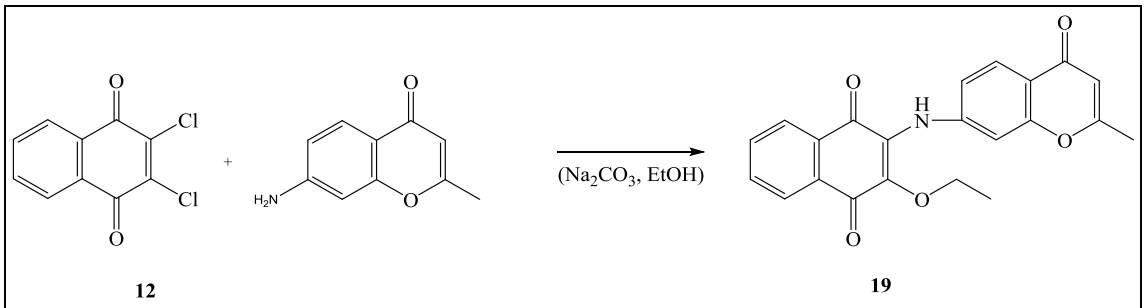
18 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 177.5, 179.9$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 127.1, 127.2, 130.9, 132.2, 133.2, 141.5$ ppm'de, (-Cl-C_{nafta}) $\delta = 116.6$ ppm'de ve (-NH-C_{nafta}) $\delta = 135.1$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 114.5, 121.4, 123.0$ ppm'de, (F-C_{arom}) karbonları $\delta = 146.2-148.8, 149.7-151.7$ ppm'de, (-NH-C_{arom}) $\delta = 129.8$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.52: 18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

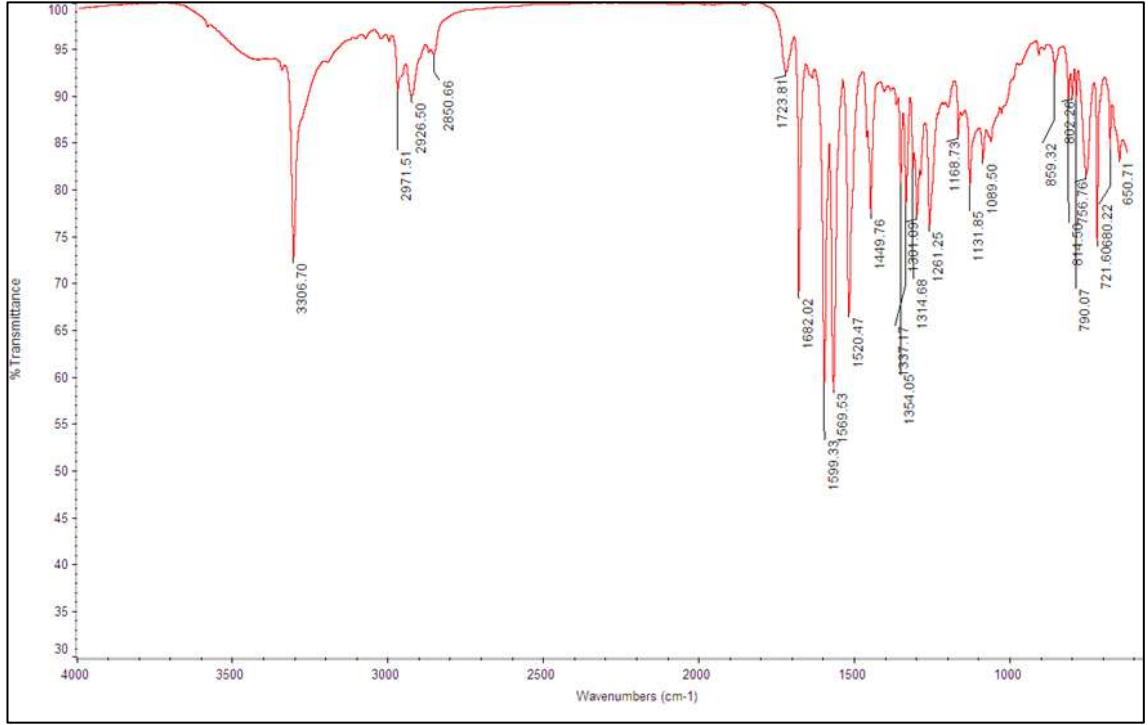
3.1.14. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 7-amino-2-metil-4H-kromen-4-one 'in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 7-amino-2-metil-4H-kromen-4-one'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3-((2-metil-4-oxo-4H-kromen-7-yl)amino)naftalen-1,4-dion (**19**) bileşiği elde edildi.



(3.14)

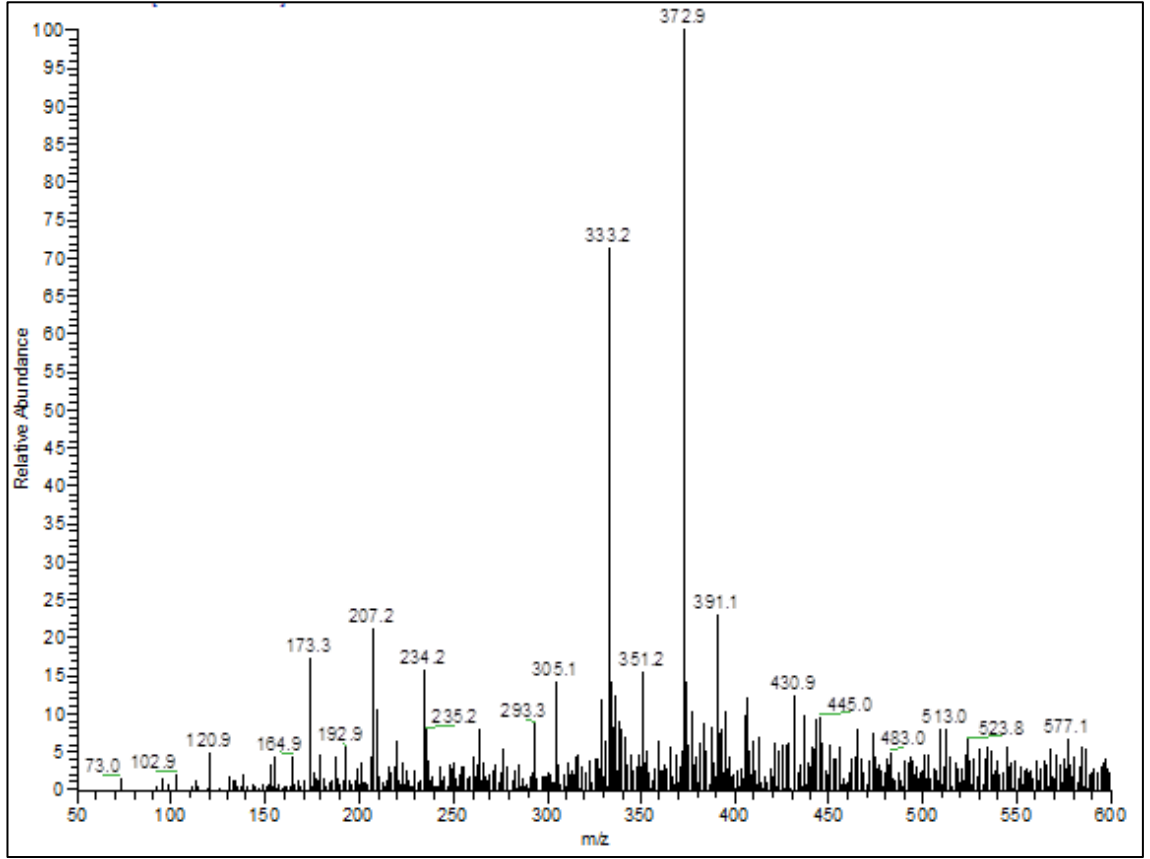
19 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 2971$ cm^{-1} de zayıf, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2926-2850$ cm^{-1} de kuvvetli, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1682$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1599-1520$ cm^{-1} de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3306$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.53: 19 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

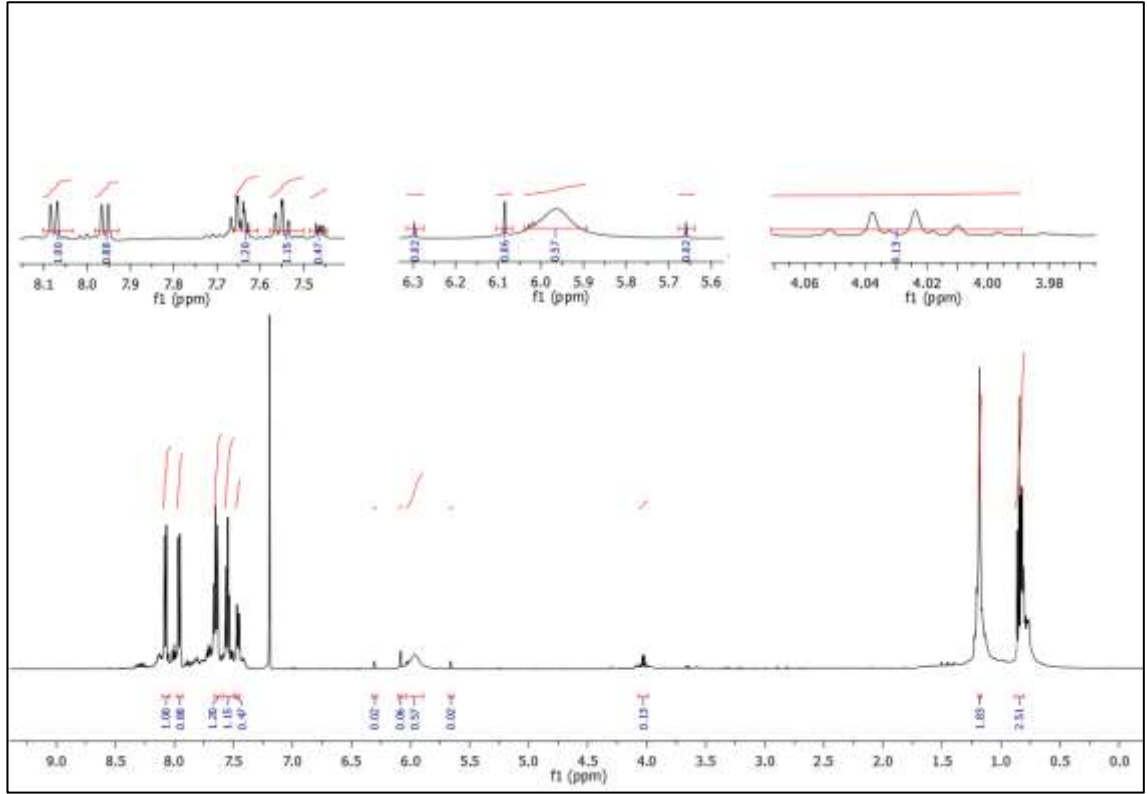
19 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 70.39; H, % 4.56; N, % 3.73 Bulunan: C, % 70.24; H, % 4.45; N, % 3.80.

19 Bileşiminin ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$, 375.11 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **15** bileşiminin mol piki $m/z = 372.9$ ($\text{M}-2\text{H}$)⁻ olarak belirlendi.



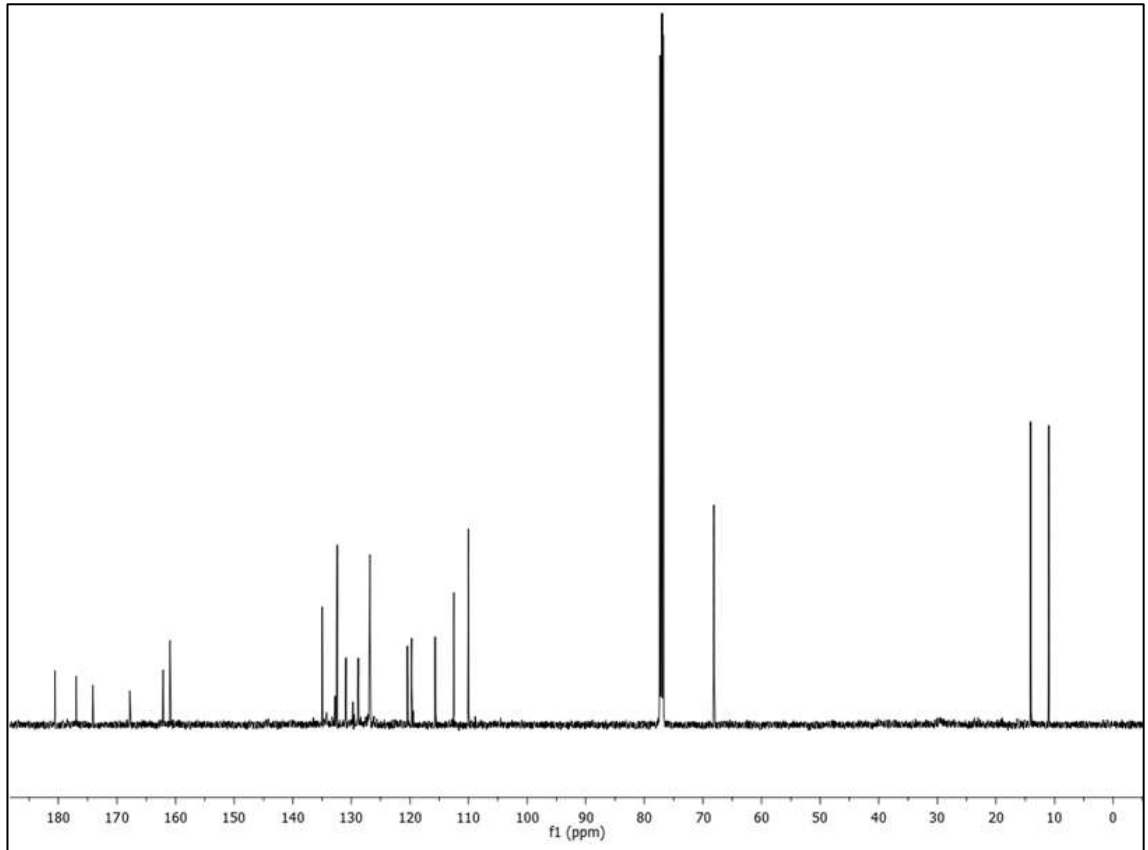
Şekil 3.54: 19 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

19 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.94-8.09$, $7.54-7.66$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute gruba ait hidrojenler ($\text{CH}_{\text{süb.}}$) $\delta = 7.44-7.46$, 6.08 , $6.28-6.29$, 5.65 ppm'de dublet, singlet, dublet, singlet, ($\text{CH}_{3\text{süb.}}$) $\delta = 1.17$ ppm'de singlet, ($\text{O-CH}_2\text{-etoksi}$) $\delta = 4.01-4.04$ ppm'de quartet, ($-\text{CH}_3\text{etoksi}$) $\delta = 0.83-0.86$ ppm'de triplet, ve ($-\text{NH}-$) $\delta = 5.96$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.55: 19 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

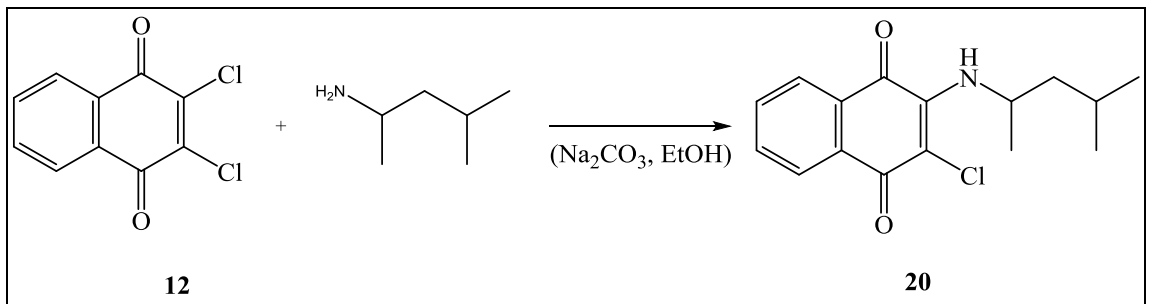
19 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 176.9, 180.5$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 128.0, 128.4, 130.8, 130.9, 132.5, 132.6$ ppm'de, (-O-C_{nafta}) ve (-NH-C_{nafta}) karbonları $\delta = 134.9, 115.5$ ppm'de gözlemlendi. Substitute gruba ait karbonlar (CH_{süb.}) $\delta = 109.9, 112.2, 119.4, 127.0$ ppm'de, (C=O_{süb.}) $\delta = 173.8$ ppm'de, (-CH₃-C_{süb.}) $\delta = 167.3$ ppm'de, (-C-O_{süb.}) $\delta = 162.0$ ppm'de, (-NH-C_{süb.}) $\delta = 160.8$ ppm'de, (C_{süb.}) $\delta = 120.5$ ppm'de, (-O-CH₂etoksi) $\delta = 68.2$ ppm'de, (CH₃süb.) $\delta = 14.1$ ppm'de, (CH₃etoksi) $\delta = 11.0$ ppm'de, ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.56: 19 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

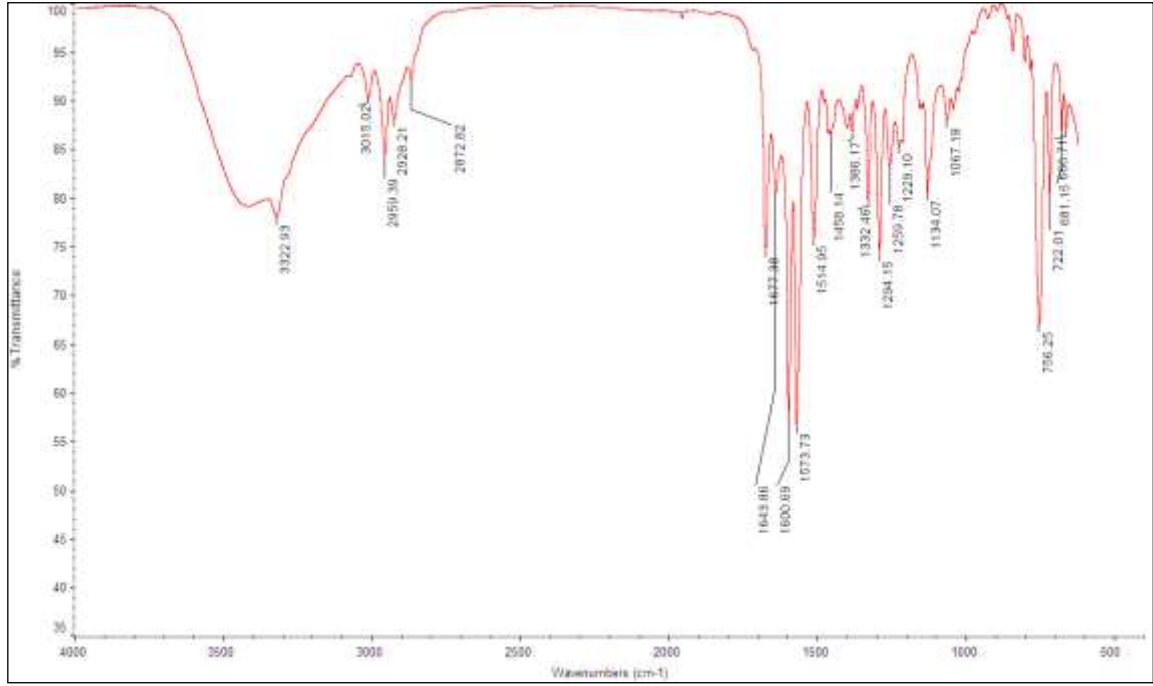
3.1.15. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ile 1,3-Dimetilbütilamin' in Reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) ile 1,3-dimetilbütilamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((4-metilpentan-2-yl)amino)naphthalene-1,4-dione (**20**) bileşiği elde edildi.



(3.15)

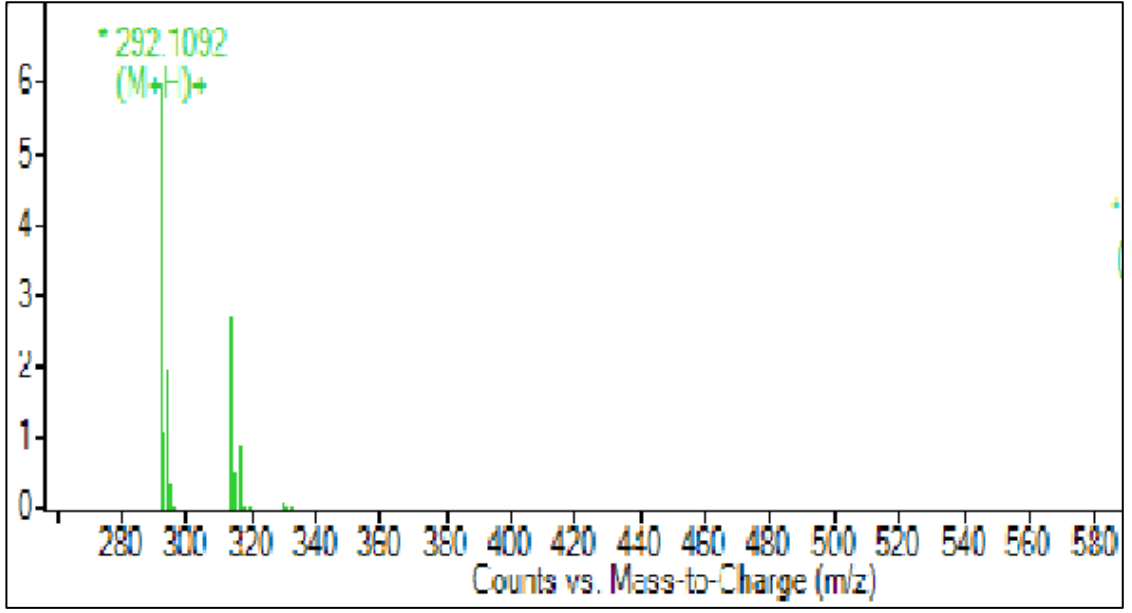
20 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3015 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2959\text{-}2928 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1677\text{-}1643 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1600\text{-}1573 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3322 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.57: 20 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

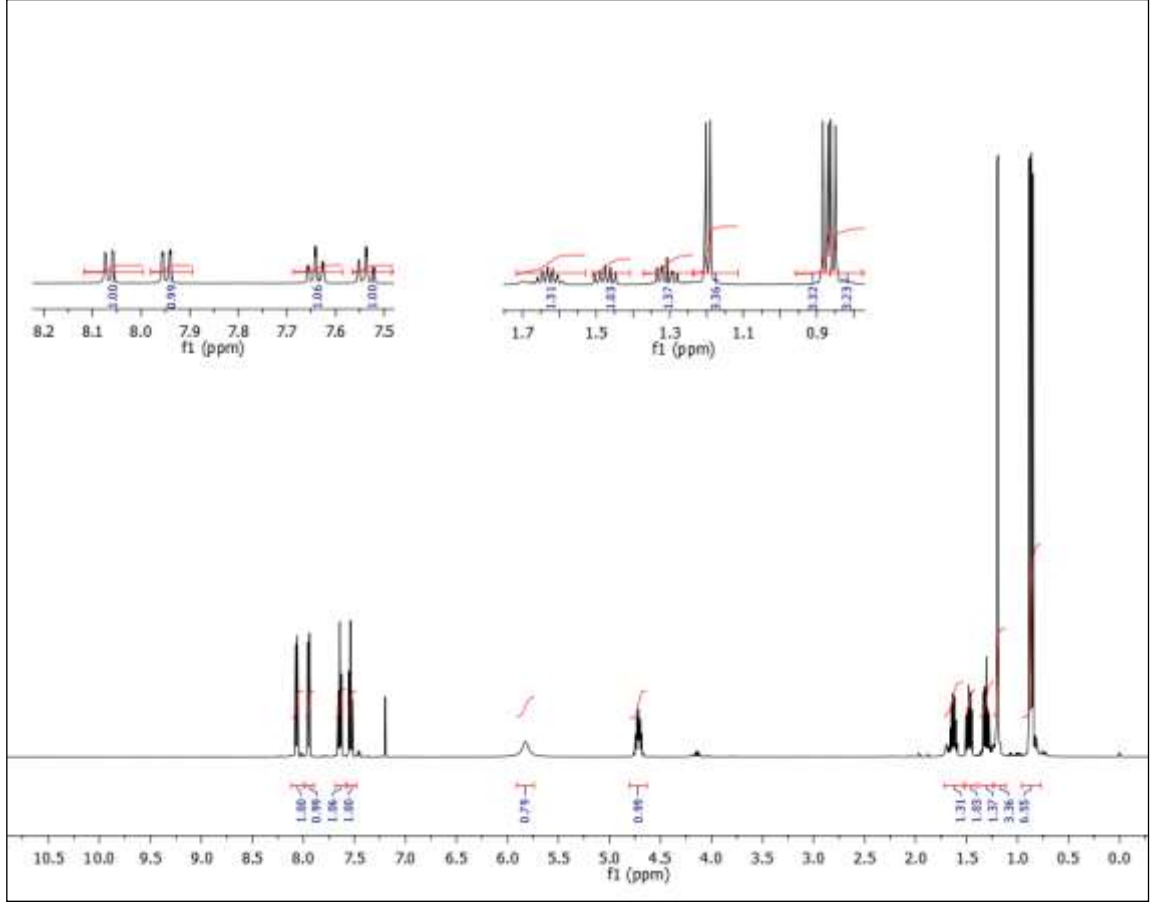
20 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 65.86; H, % 6.22; N, % 4.80 Bulunan: C, % 65.96; H, % 6.38; N, % 4.72.

20 Bileşiminin ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$, 291.78 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **27** bileşiminin mol piki $m/z = 292.10$ (M+H)⁺ olarak belirlendi.



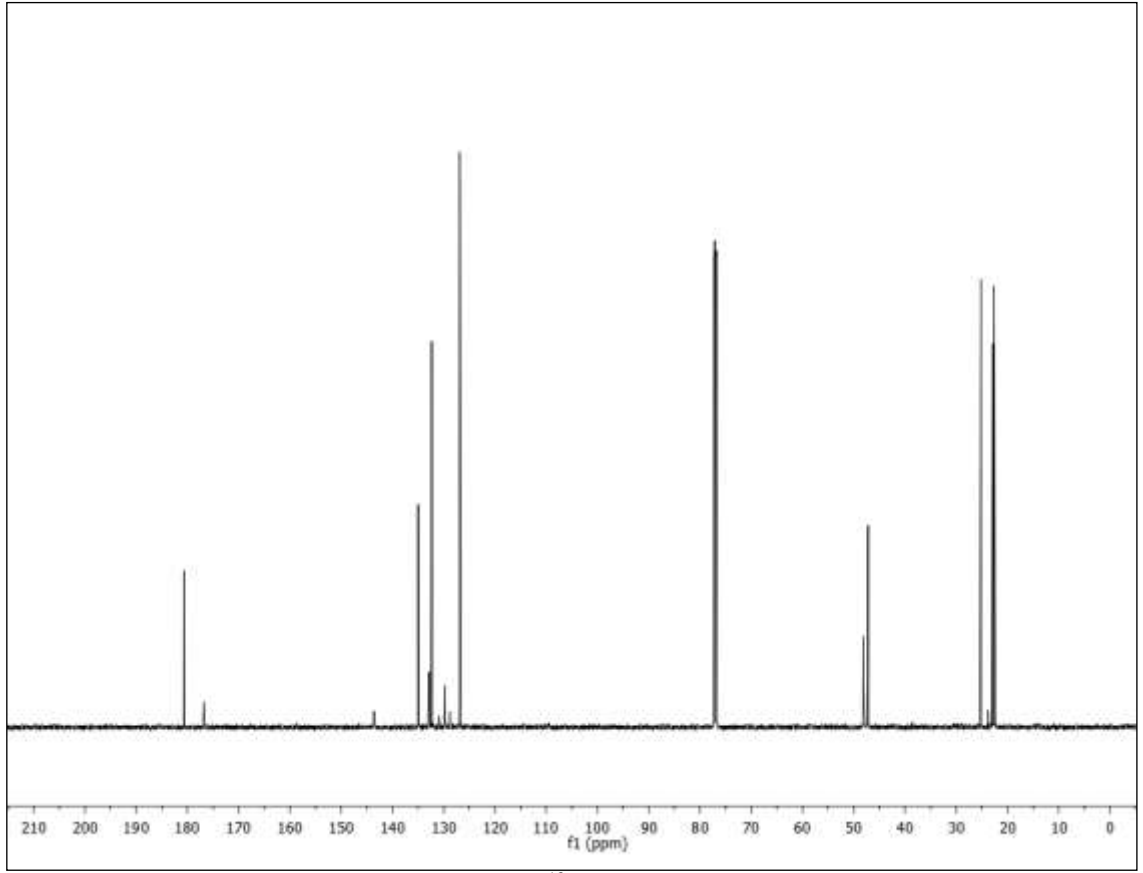
Şekil 3.58: 20 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

20 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.94-8.06$, $7.52-7.66$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait hidrojenler ($-\text{CH}_2-$) $\delta = 4.65-4.75$, $1.56-1.66$, $1.26-1.51$ ppm'de multipletler, substitute amin grubuna bağlı metil grupları ($-\text{CH}_3$) $\delta = 1.19-1.21$, $0.86-0.88$, $0.84-0.86$ ppm'de dublet ve ($-\text{NH}-$) $\delta = 5.81$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.59: 20 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

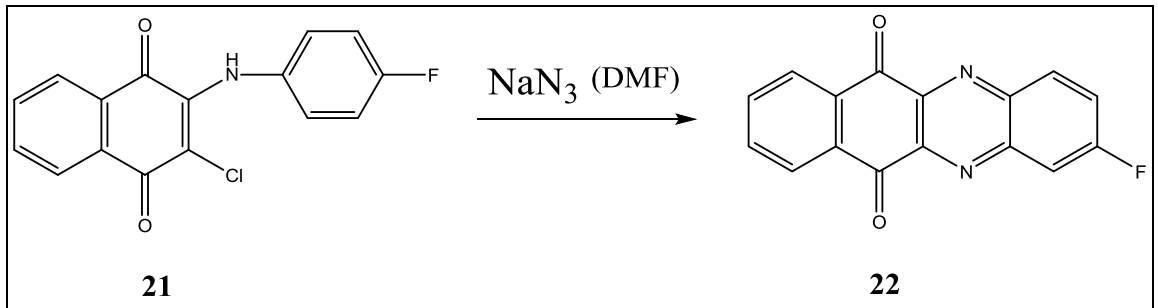
20 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 176.4, 182.1$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki (-CH) ve (C) karbonları $\delta = 128.8, 129.8, 130.9, 132.2, 132.5, 135.0$ ppm'de, (-NH-C_{nafta}) ve (-Cl-C_{nafta}) karbonları $\delta = 143.5, 126.9$ ppm'de gözlemlendi. Substitute amin grubuna ait karbonlar (CH) $\delta = 25.2, 48.2$ ppm'de, (CH₂) $\delta = 47.1$ ppm'de, (-CH₃) $\delta = 22.4, 22.6, 22.9$ ppm şeklinde gözlenmiştir.



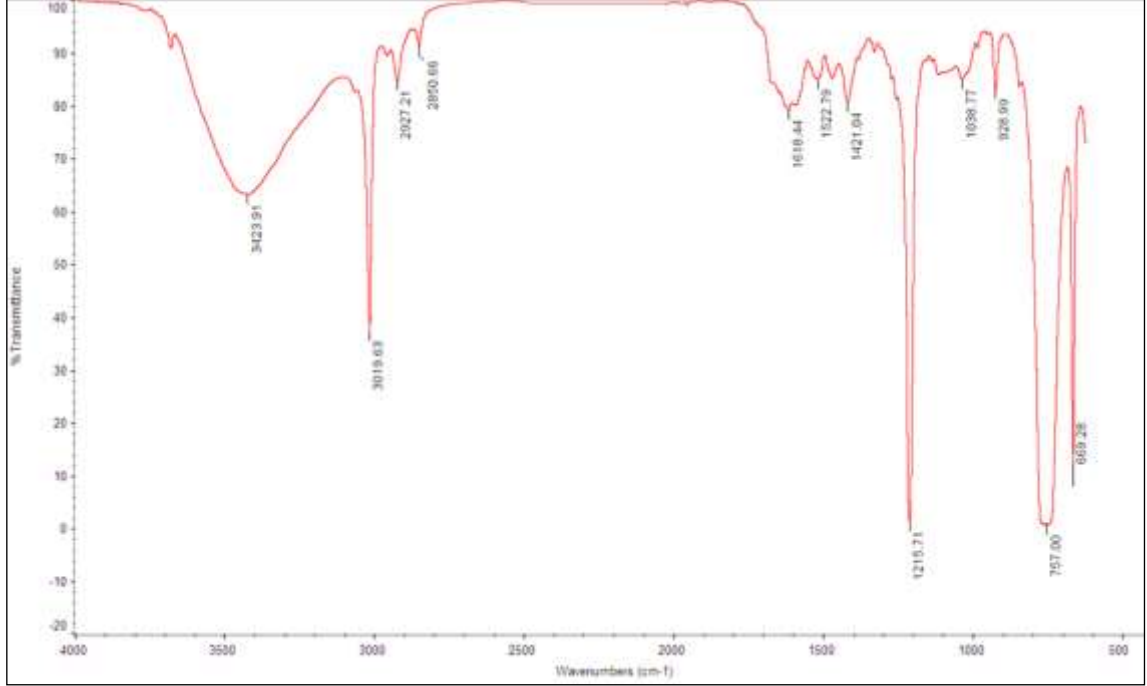
Şekil 3.60: 20 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.16. 2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:

2-(4-Florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**21**) ile sodyumazür' ün N,N-dimetil formamid varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-florobenzo[b]fenazin-6,11-dion (**22**) bileşiği elde edildi.



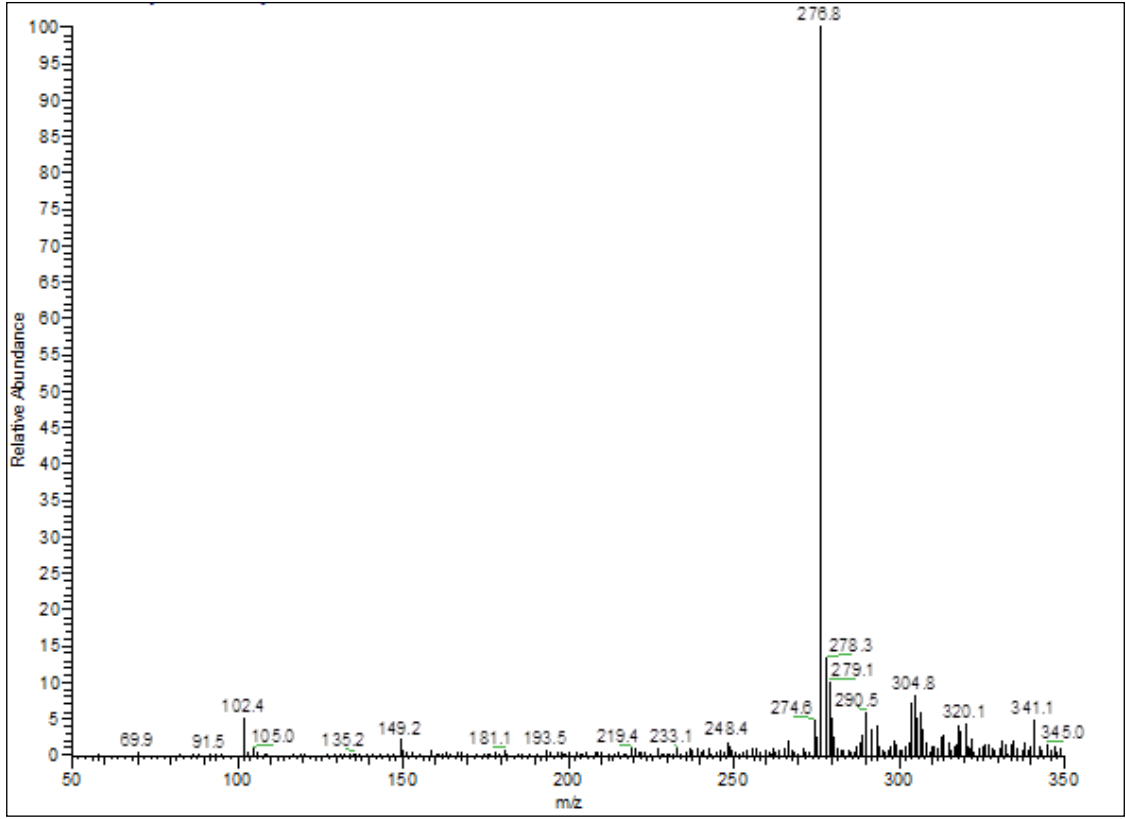
22 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019$ cm^{-1} de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2927-2850$ cm^{-1} de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1618$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1522$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.61: **22** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

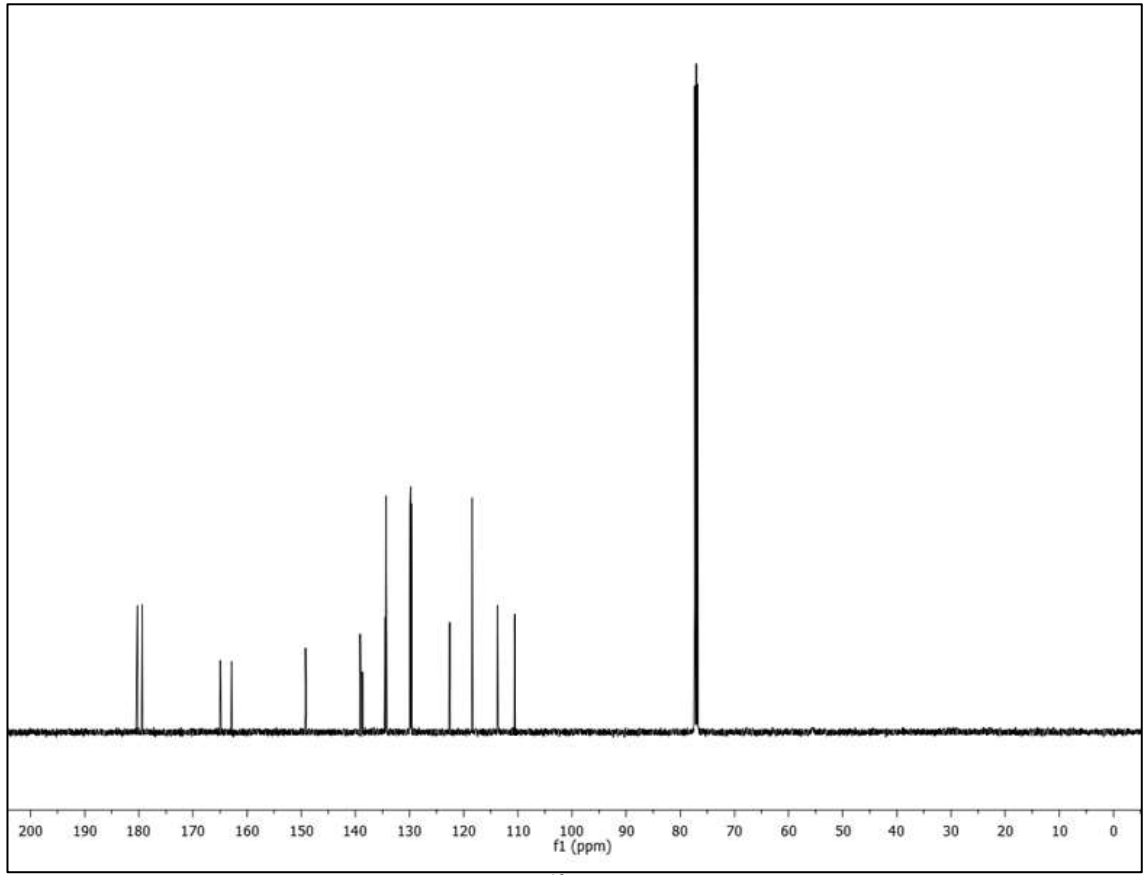
22 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 69.07; H, % 2.54; N, % 10.07 Bulunan: C, % 69.54; H, % 2.62; N, % 10.04.

22 Bileşiminin ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{FN}_2\text{O}_2$, 278.05 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **22** bileşiminin mol piki $m/z = 276.8$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



Şekil 3.62: 22 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

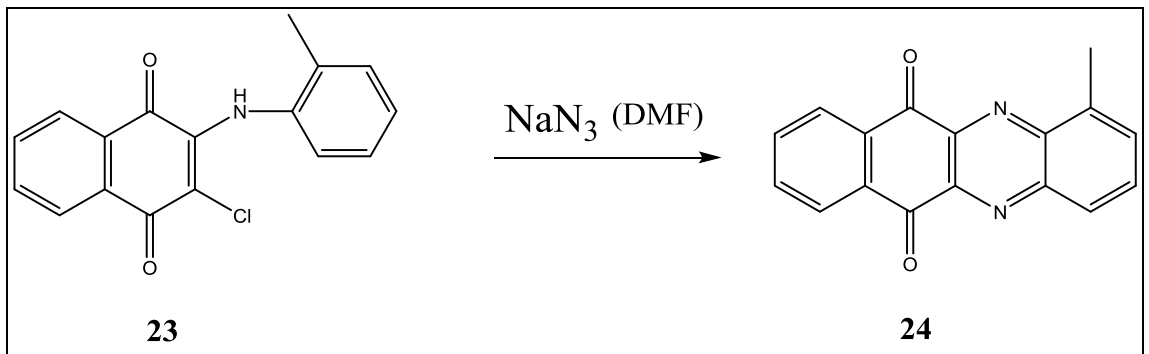
22 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.13-8.20$, $7.74-7.76$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.63-7.66$, $7.81-7.84$, $8.39-8.43$ ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.64: 22 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

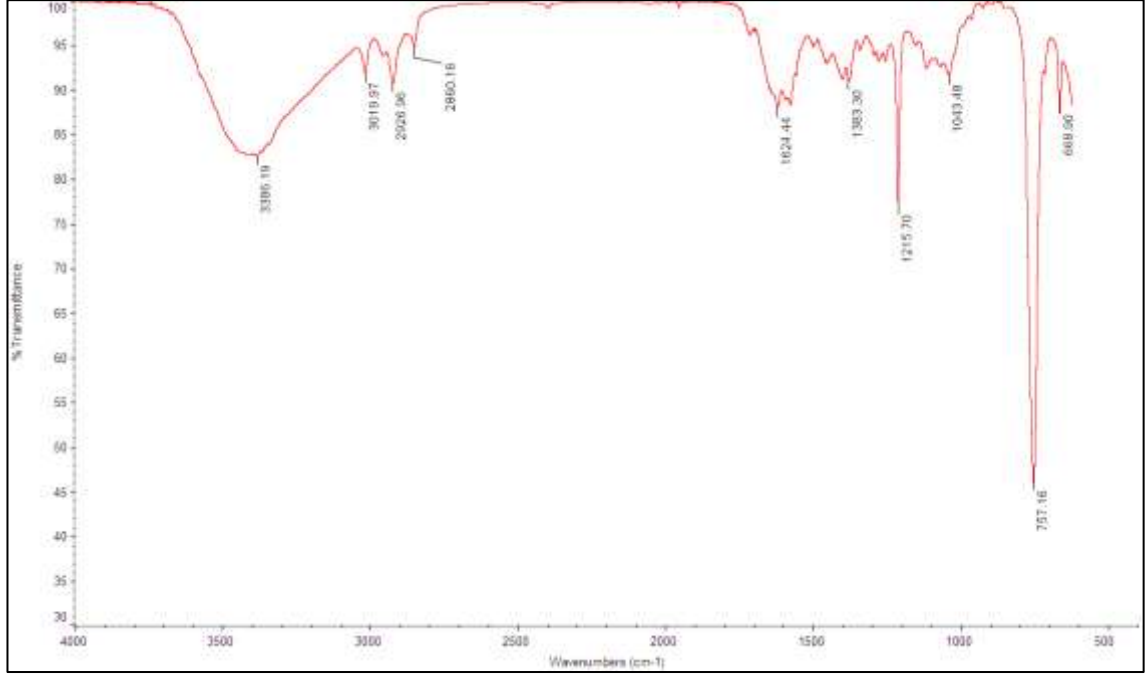
3.1.17. 2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**23**) ile sodyumazür' ün N,N-dimetil formamid varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 1-metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (**24**) bileşiği elde edildi.



(3.17)

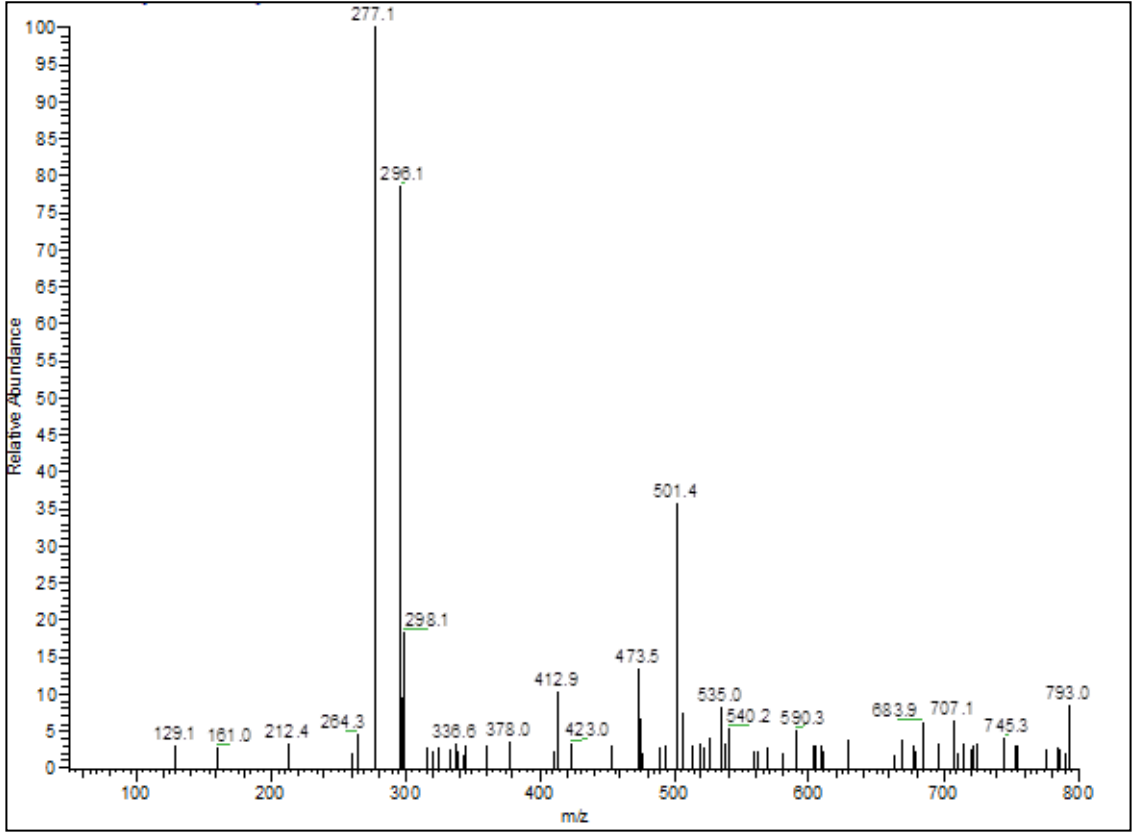
24 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2926\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1624 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1524 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.65: **24** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

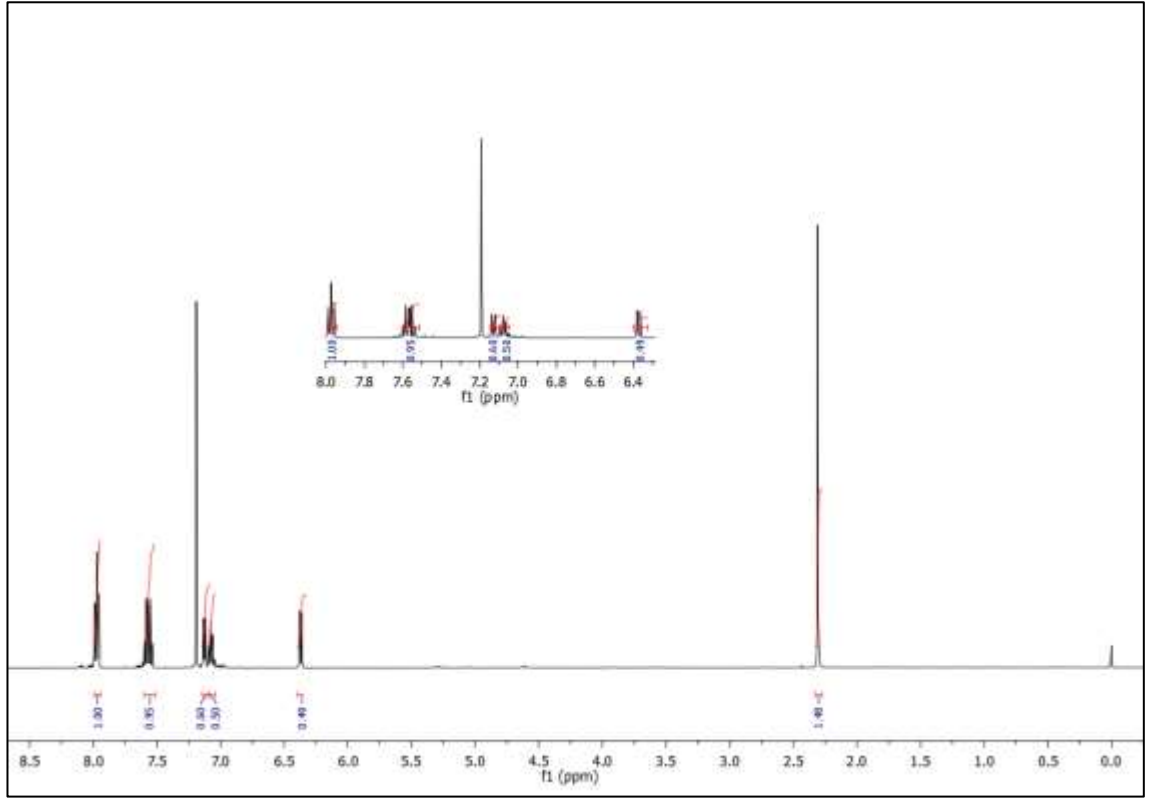
24 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 74.44; H, % 3.68; N, % 10.21 Bulunan: C, % 74.63; H, % 3.45; N, % 10.18.

24 Bileşiminin ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 276.07 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **24** bileşiminin mol piki $m/z = 277.1$ (M+H)⁺ olarak belirlendi.



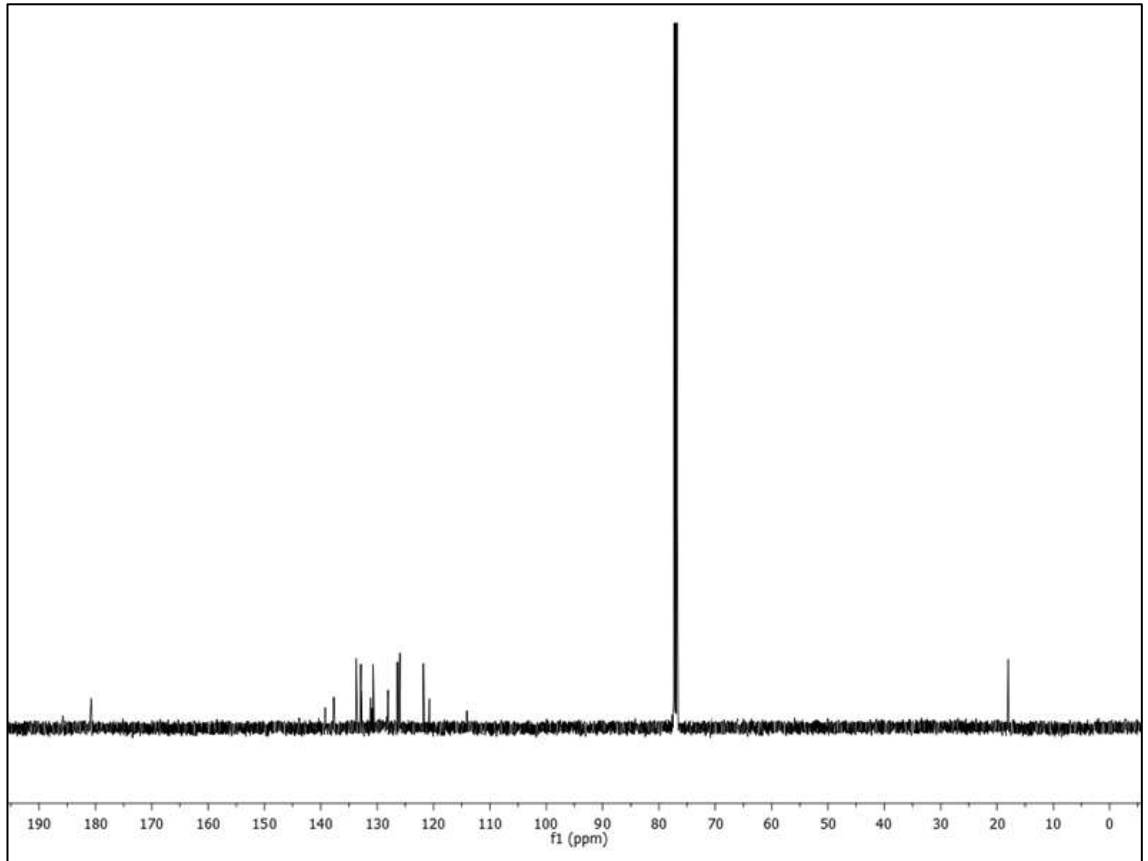
Şekil 3.66: 24 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.95\text{-}7.99$, $7.53\text{-}7.61$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.11\text{-}7.14$, $7.06\text{-}7.10$, $6.36\text{-}6.38$ ppm'de multipler, aromatik halkaya bağlı metil grubu ($-\text{CH}_{3\text{arom}}$) $\delta = 2.30$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.67: 24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

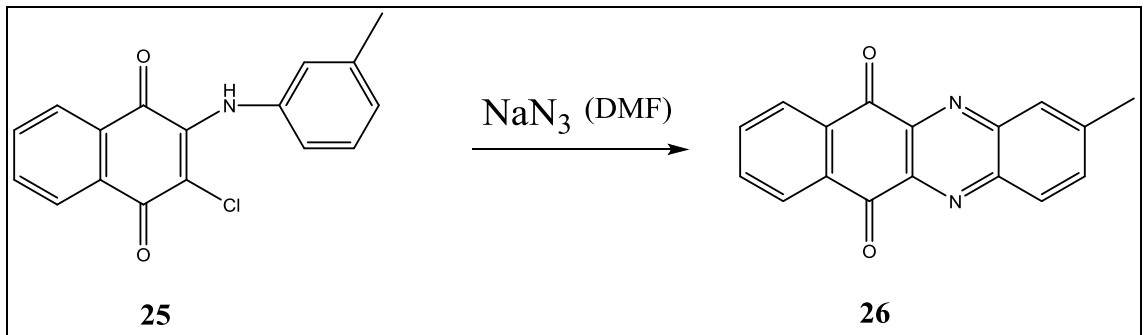
24 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 180.7, 180.8$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 121.8, 126.0, 126.2, 130.6, 130.7$ ppm'de, ($-\text{N}-\text{C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 131.7, 133.7$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 114.1, 120.7, 128.0$ ppm'de, ($\text{CH}_3-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.6$, ($-\text{CH}_{3\text{arom}}$) $\delta = 18.1$ ppm'de, ($-\text{N}=\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 137.7, 139.0$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.68: 24 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

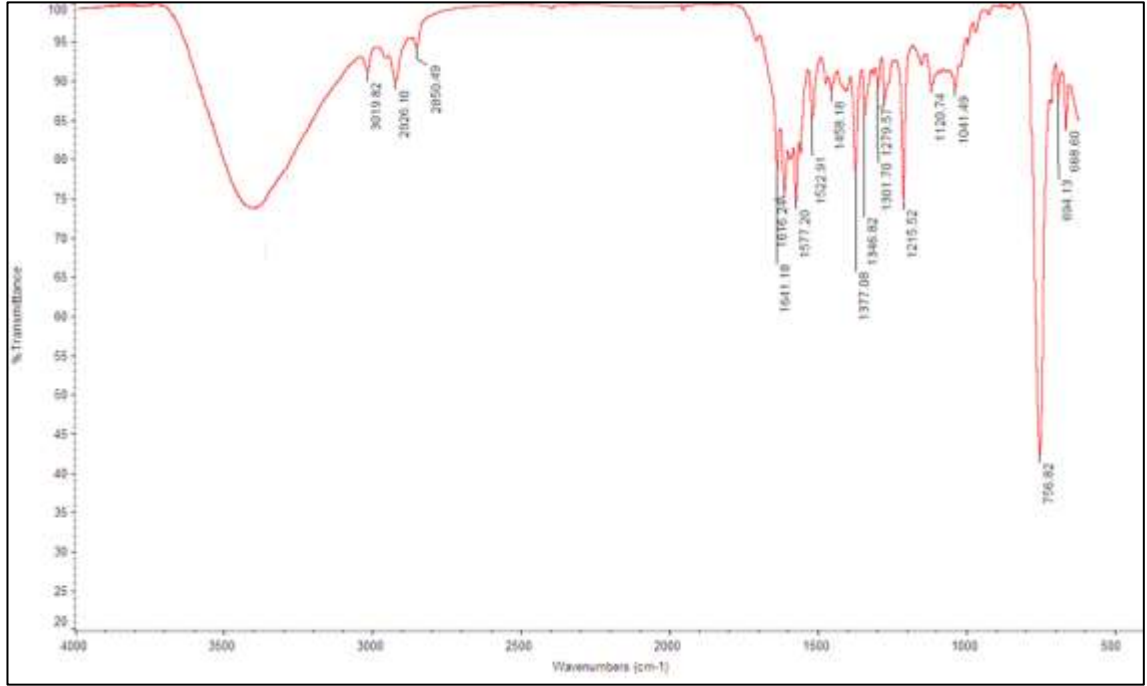
3.1.18. 2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:

2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**25**) ile sodyumazür' ün N,N-dimetil formamid varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (**26**) bileşiği elde edildi.



(3.18)

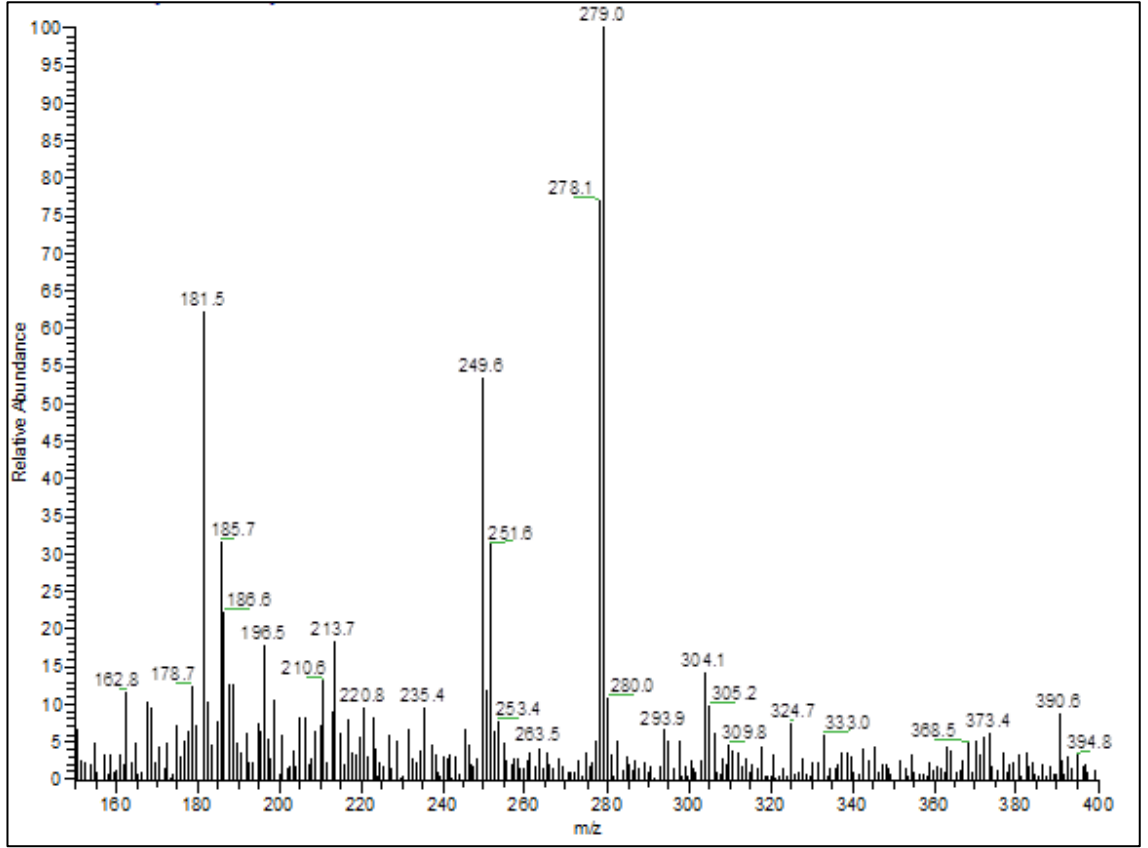
26 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019$ cm^{-1} de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2926-2850$ cm^{-1} de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1641-1616$ cm^{-1} de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1577-1522$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.69: 26 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

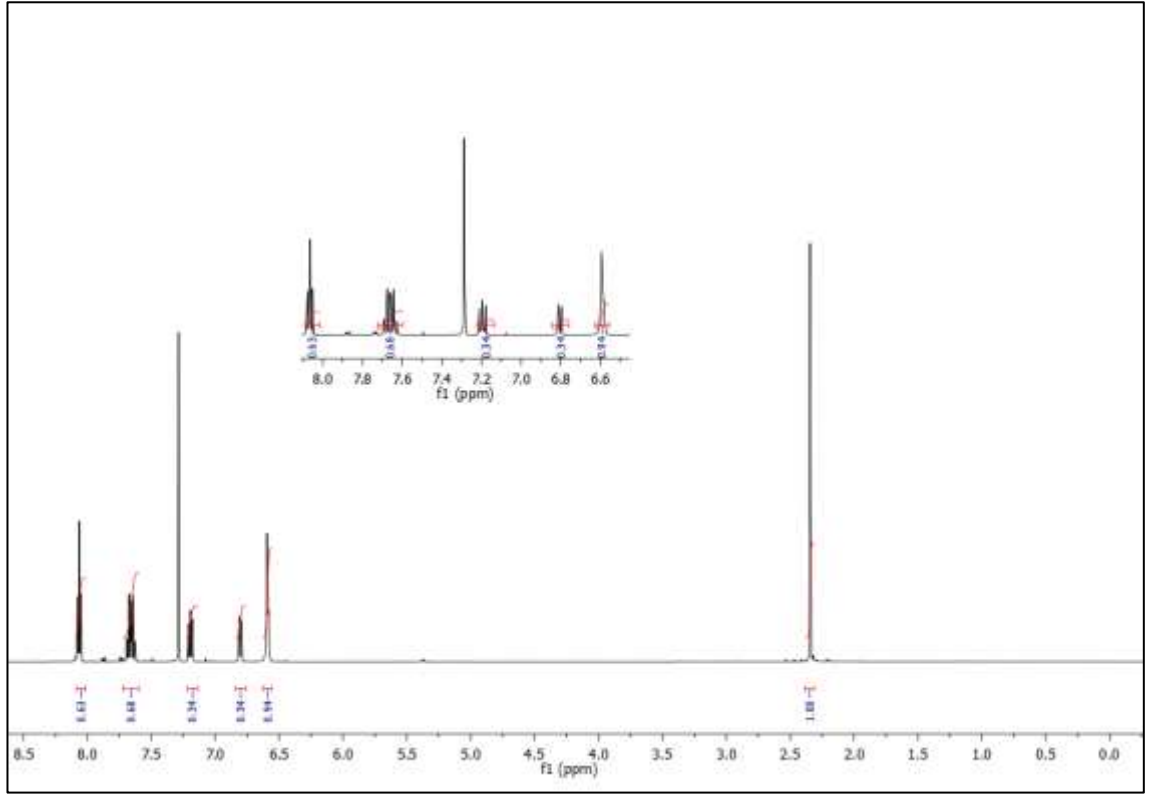
26 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 74.44; H, % 3.68; N, % 10.21 Bulunan: C, % 75.49; H, % 3.34; N, % 10.19.

26 Bileşiminin ($\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 276.07 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **26** bileşiminin mol piki $m/z = 278.1$ ($\text{M}+2\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



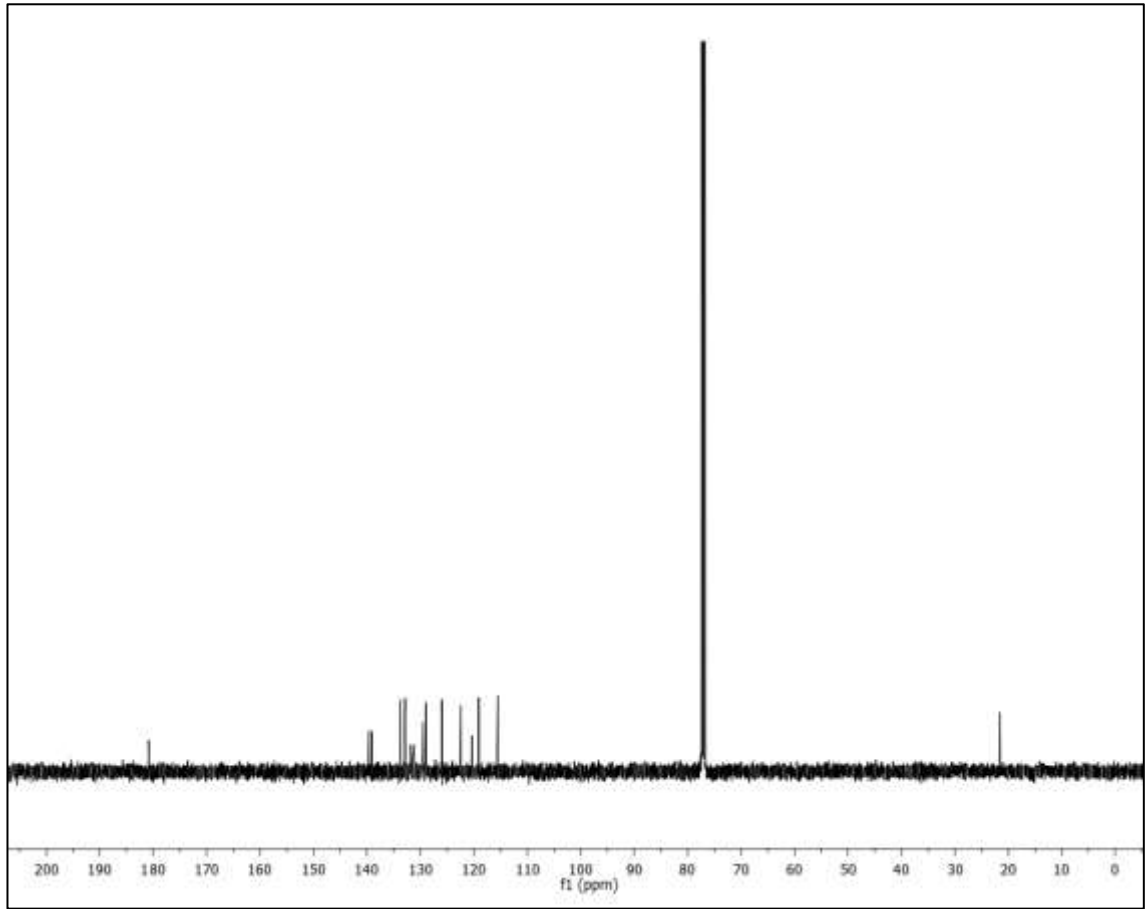
Şekil 3.70: 26 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.04-8.08$, $7.63-7.69$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.18-7.22$, $6.78-6.82$, $6.57-6.60$ ppm'de triplet, dublet, dublet, aromatik halkaya bağlı metil grubu ($-\text{CH}_{3\text{arom}}$) $\delta = 2.35$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.71: 26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

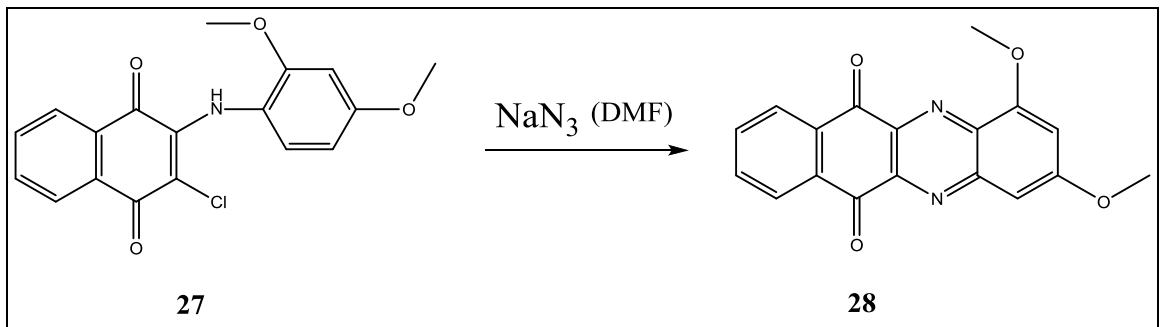
26 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.7, 180.8$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 115.5, 126.0, 126.2, 128.9, 129.5$ ppm'de, ($-\text{N-C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 131.8, 133.7$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 119.0, 120.3, 122.4$ ppm'de, ($\text{CH}_3-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.8$, ($-\text{CH}_3_{\text{arom}}$) $\delta = 21.5$ ppm'de, ($-\text{N}=\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 139.1, 139.7$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.72: 26 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

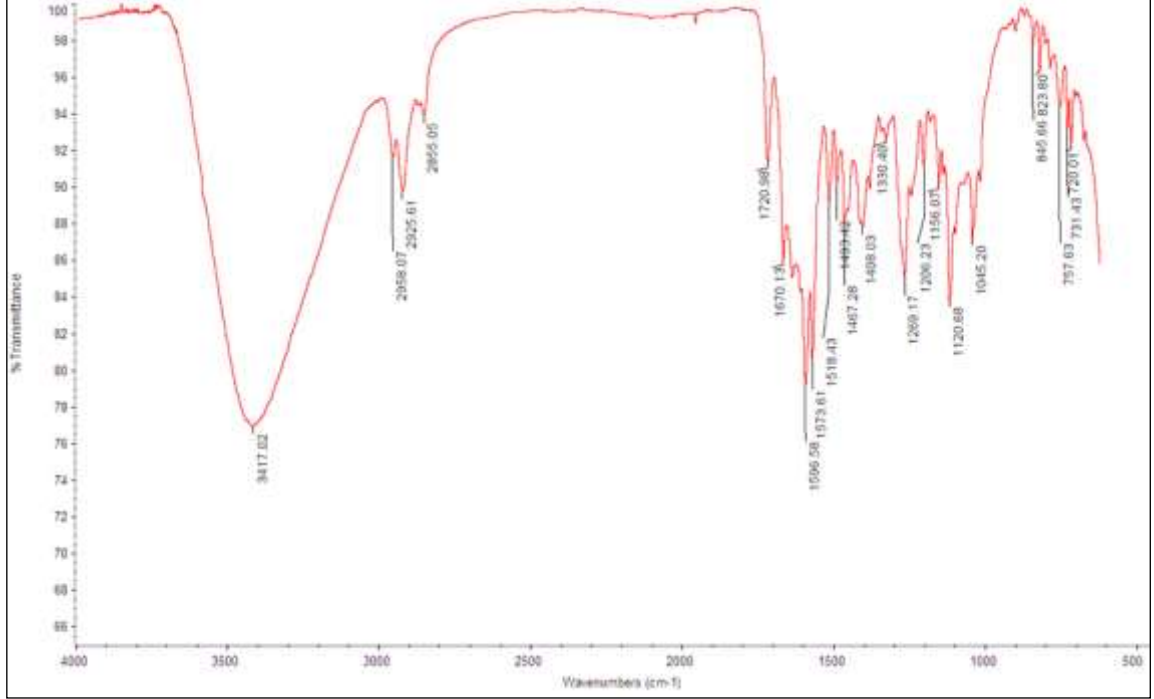
3.1.19. 2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion ile Sodyumazür' ün Reaksiyonu:

2-Kloro-3-((2,4-dimetoksifenil)amino)naftalen-1,4-dion (**27**) ile sodyumazür' ün N,N-dimetil formamid varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 1,3-dimetoksibenzo[b]fenazin-6,11-dion (**28**) bileşiği elde edildi.



(3.19)

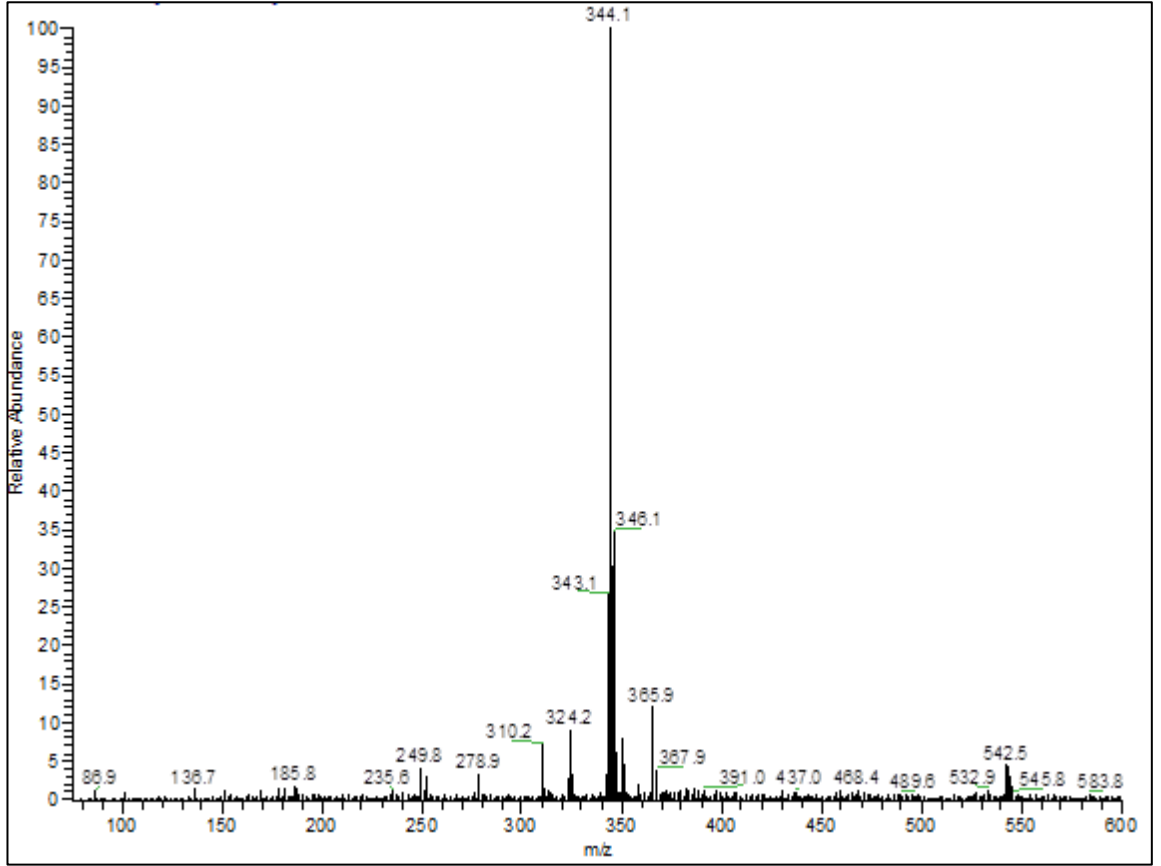
28 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2925\text{-}2855 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1596\text{-}1573 \text{ cm}^{-1}$ de özlemlenmiştir.



Şekil 3.73: 28 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

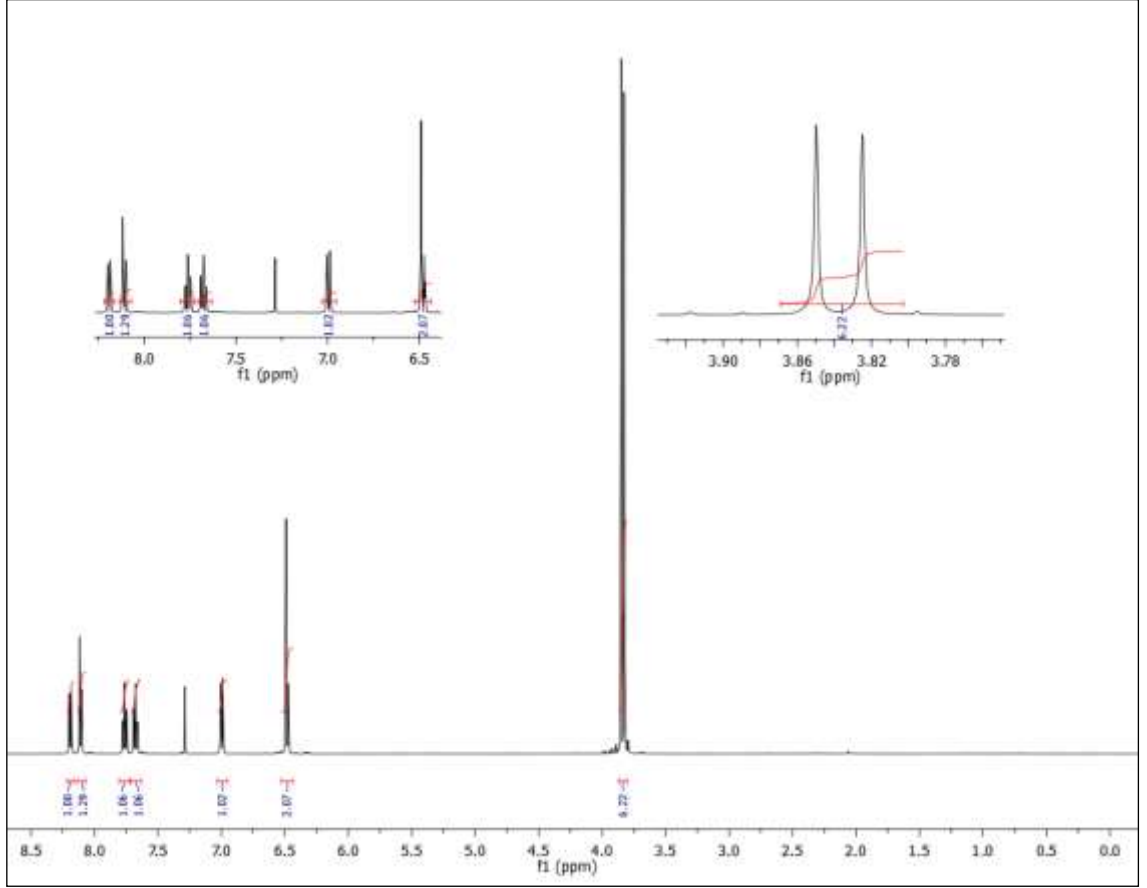
28 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 67.50; H, % 3.78; N, % 8.75 Bulunan: C, % 67.70; H, % 3.97; N, % 8.79.

28 Bileşiminin ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, 320.08 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **28** bileşiminin mol piki $m/z = 344.1$ ($\text{M}+\text{H}+\text{Na}$)⁺ olarak belirlendi.



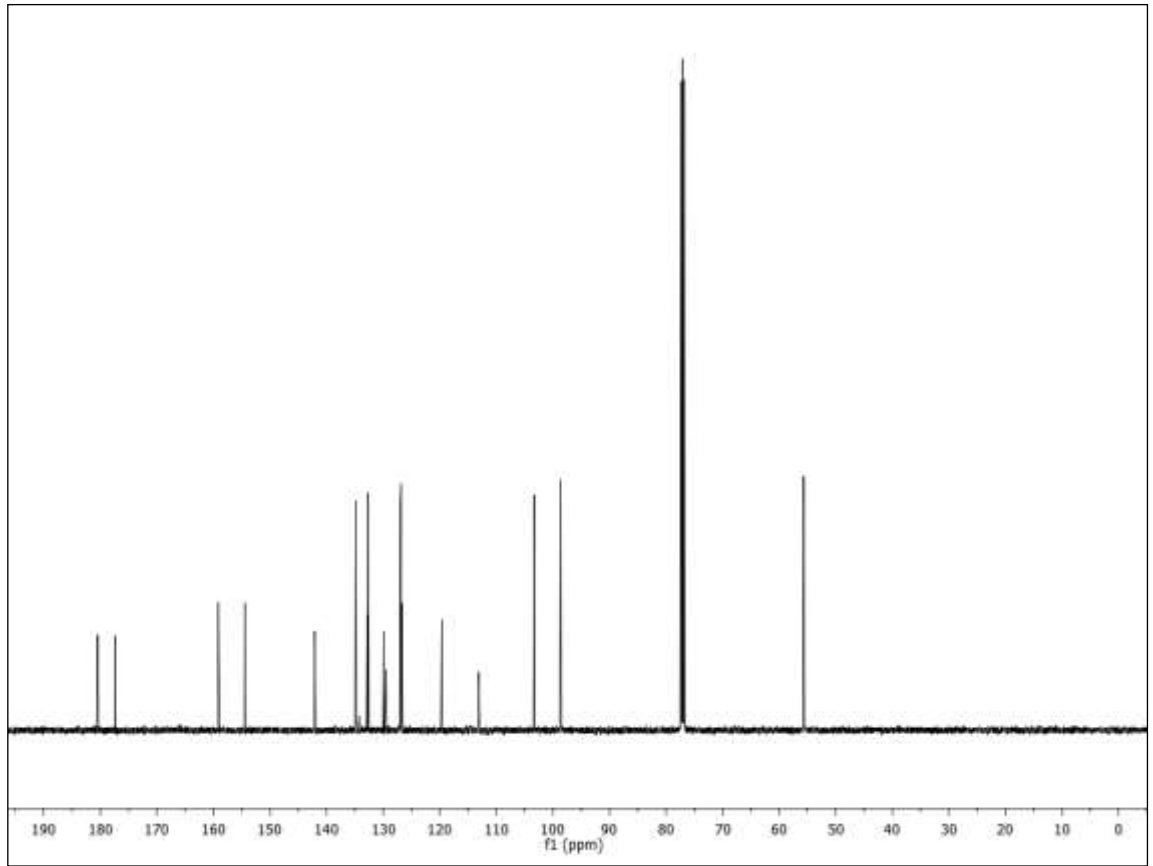
Şekil 3.74: 28 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

28 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 8.09-8.21$, $7.64-7.78$ ppm'de dubletin dubleti ve tripletin tripleti şeklinde, substitute aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 6.98-7.02$, $6.46-6.50$ ppm'de dublet, dublet, aromatik halkaya bağlı metoksi grubu ($-\text{O}-\text{CH}_3_{\text{arom}}$) $\delta = 3.82-3.86$ ppm'de dublet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.75: 28 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

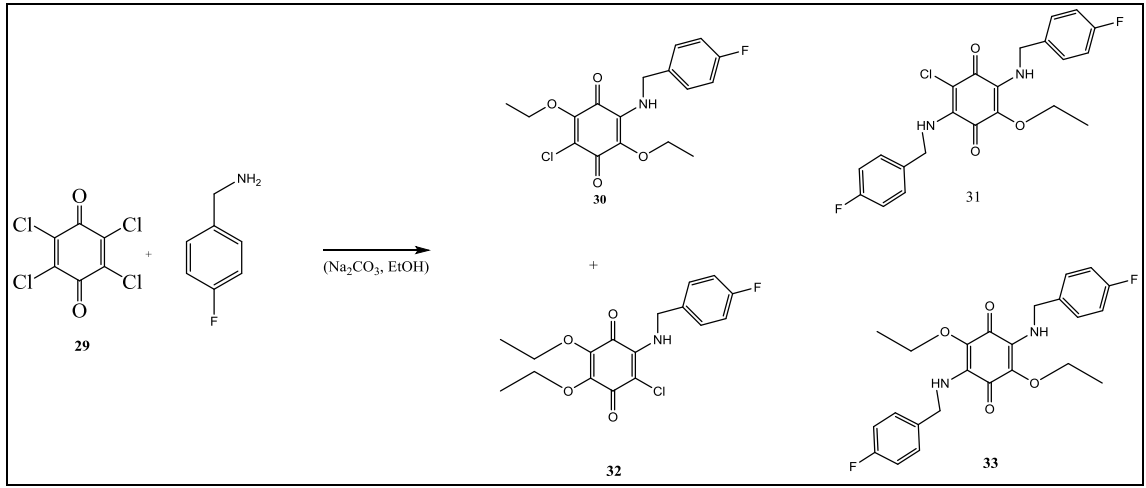
28 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta = 177.3, 180.5$ ppm'de, naftakinonun aromatik kısmındaki ($-\text{CH}$) ve (C) karbonları $\delta = 113.2, 119.6, 126.8, 127.0, 132.7, 132.8$, ppm'de, ($-\text{N-C}_{\text{nafta}}$) karbonları $\delta = 129.5, 130.0$ ppm'de gözlemlendi. Substitute aromatik gruba ait karbonlar (CH_{arom}) $\delta = 98.5, 103.3$ ppm'de, ($-\text{N}=\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 135.0, 142.1$ ppm'de, ($\text{CH}_3\text{-O-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 154.5, 159.2$ ppm'de, ($-\text{O-CH}_{3\text{arom}}$) $\delta = 55.6, 55.7$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.76: 28 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

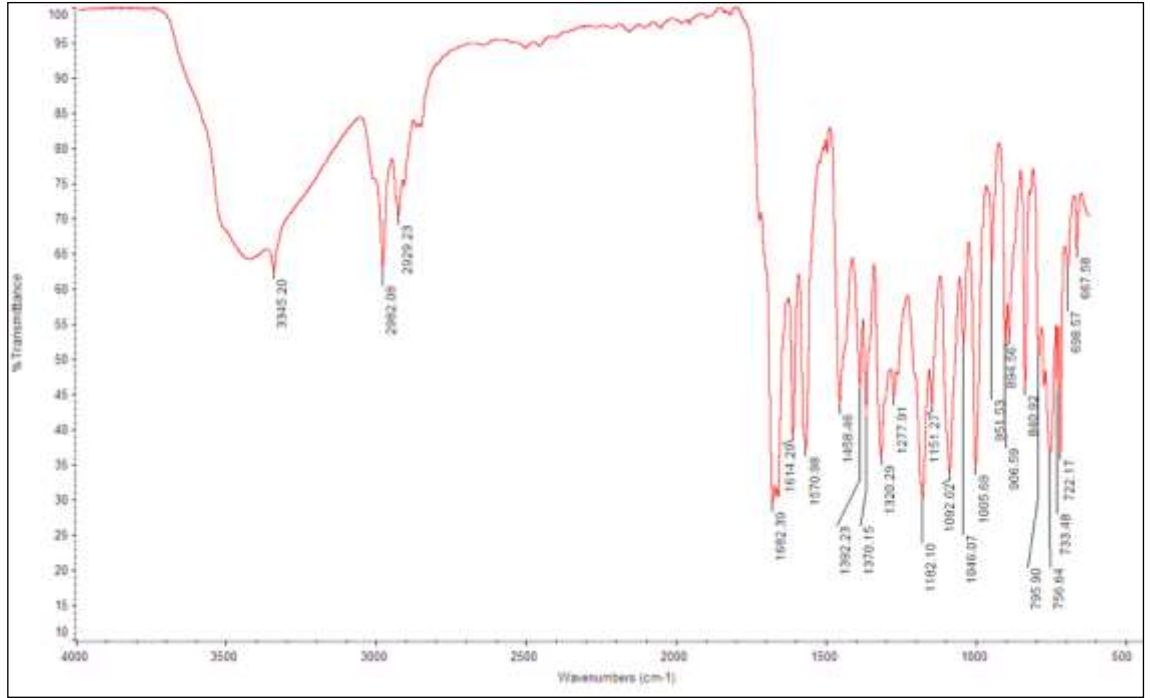
3.1.20. Kloranil ile 4-Florobenzilamin' in Reaksiyonu:

Kloranil (**29**) ile 4-florobenzilamin' in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,6-dietoksi-5-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**30**) bileşiği, 2-kloro-5-etoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**31**) bileşiği, 2-kloro-5,6-dietoksi-3-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**32**) bileşiği ve 2,5-dietoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**33**) bileşiği elde edildi.



(3.20)

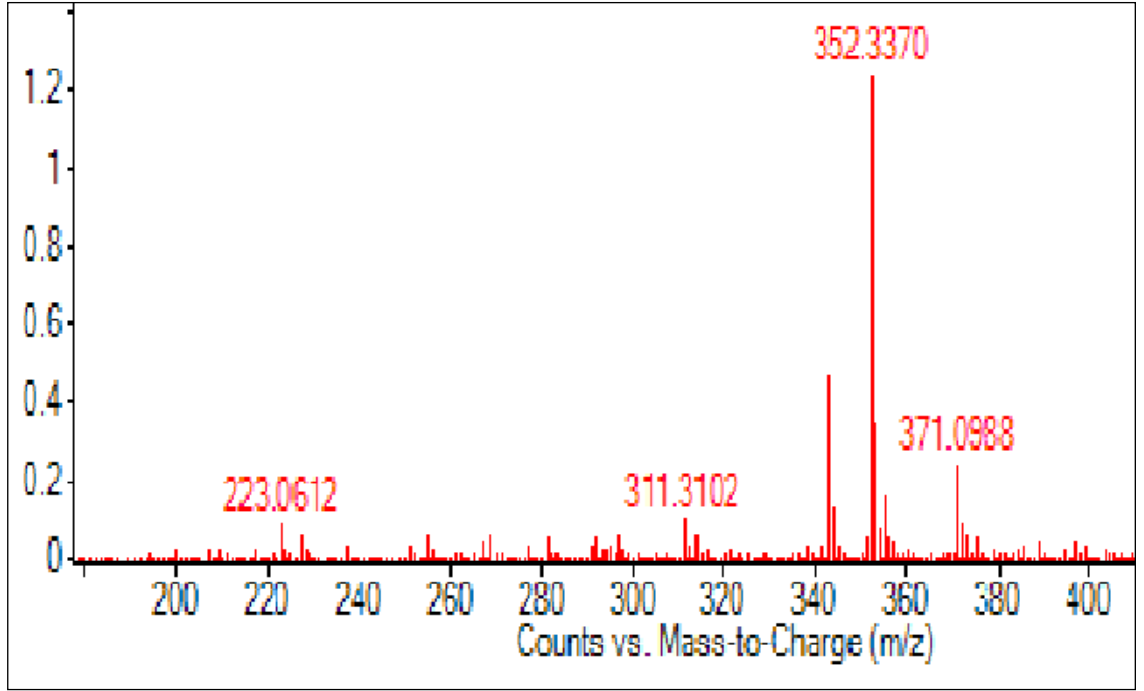
30 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3001 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2982\text{-}2929 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1682\text{-}1614 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3345 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.77: 30 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

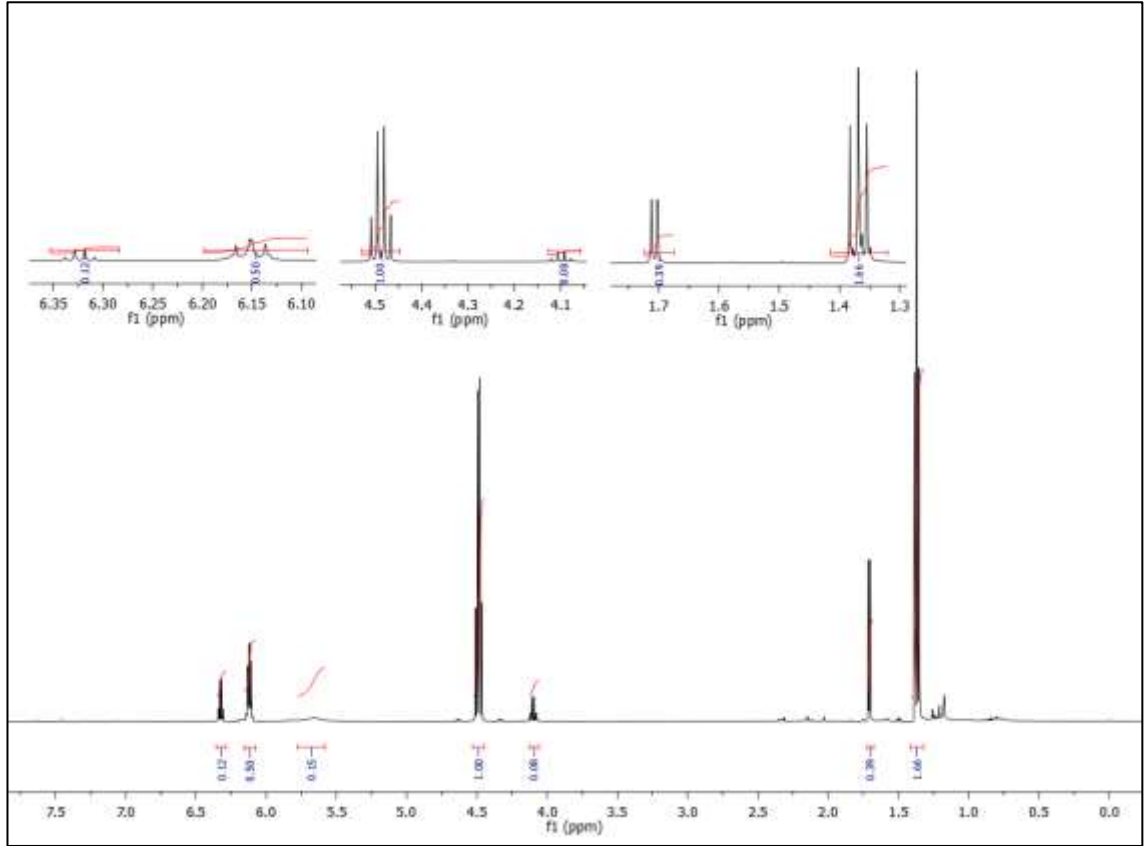
30 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 57.72; H, % 4.84; N, % 3.96 Bulunan: C, % 57.89; H, % 4.58; N, % 3.98.

30 Bileşiğinin ($C_{17}H_{17}ClFNO_4$, 353.08 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **30** bileşiğinin mol piki $m/z = 352.3$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



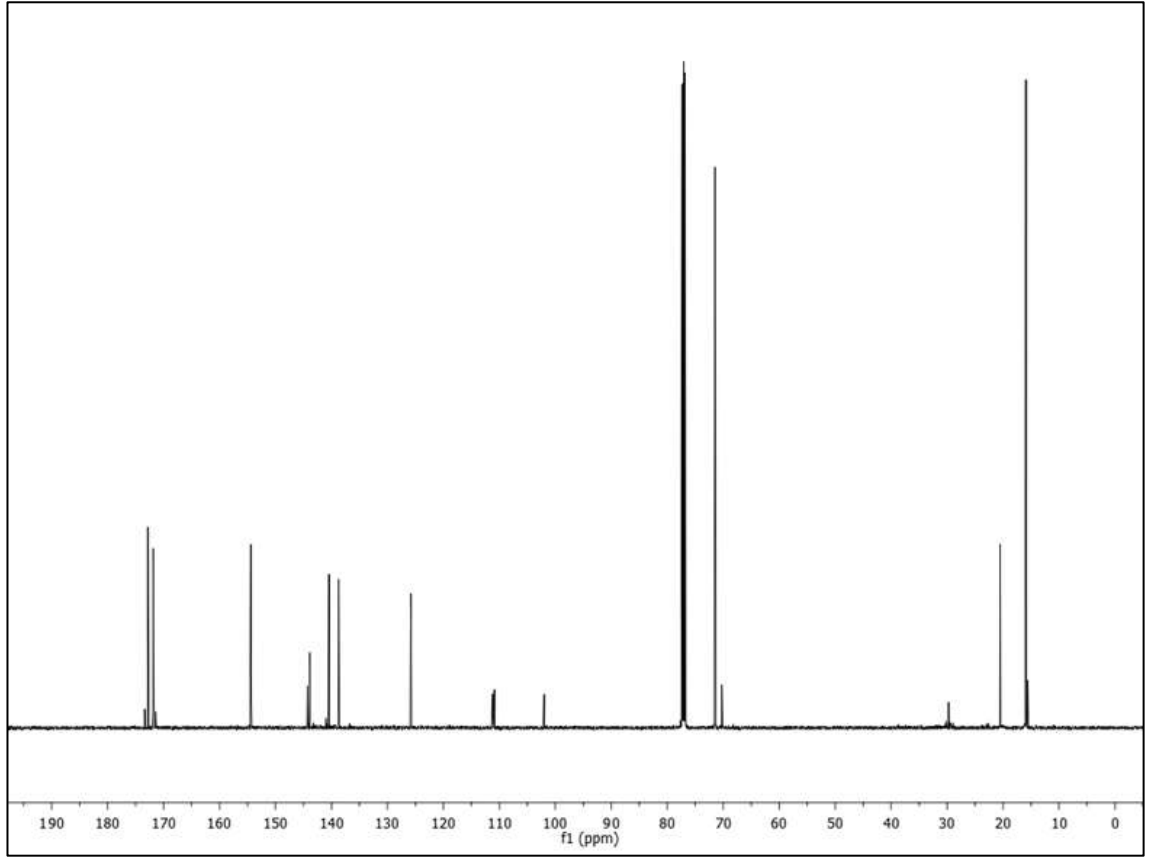
Şekil 3.78: 30 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

30 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta= 4.47\text{-}4.52$, $4.08\text{-}4.12$ ppm'de multiplerler, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta= 1.35\text{-}1.39$ ppm'de tripletler şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait hidrojenler ($-\text{NH-CH}_2$) $\delta= 1.70\text{-}1.72$ ppm'de dublet, ($-\text{NH-}$) $\delta= 5.66$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom-}}$) $\delta=6.13\text{-}6.17$, $6.31\text{-}6.35$ ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



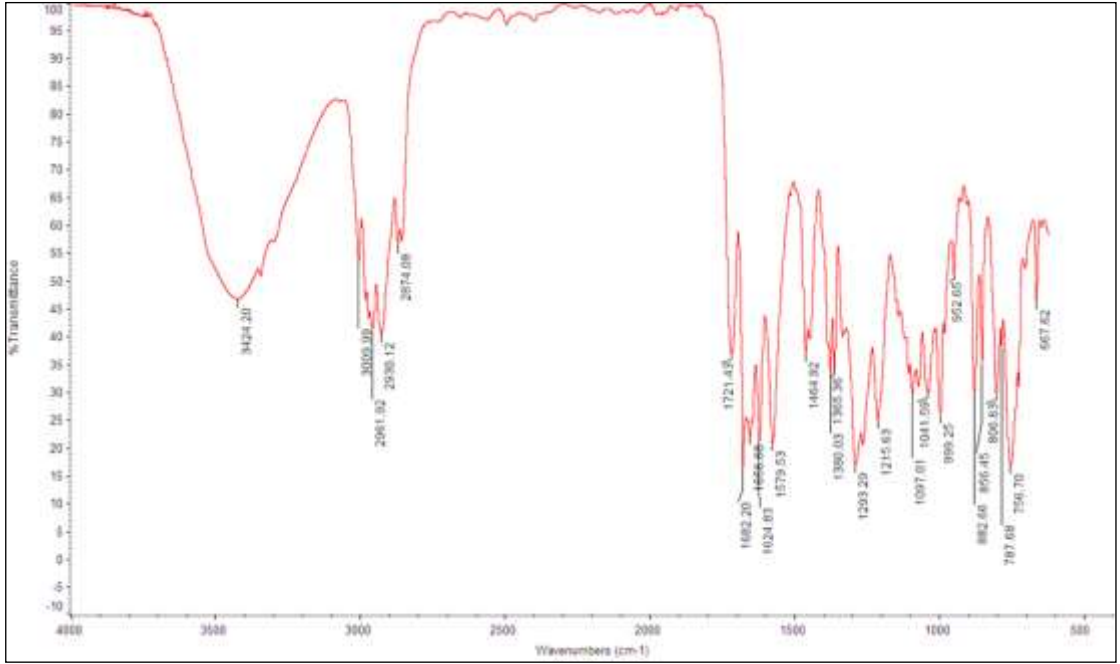
Şekil 3.79: Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

30 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) 30spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 171.7, 172.8$ ppm'de benzokinon grubundaki (C-O-) karbonları $\delta = 143.9, 154.4$ ppm'de, (C-Cl-) karbonu $\delta = 102.0$ ppm'de, (-C_{benzo}-NH-) karbonu $\delta = 125.8$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi gruplarına ait karbonlar (-CH₂etoksi) ve (-CH₃etoksi) $\delta = 70.3, 71.5, 15.9, 20.7$ ppm'de. Substitute amin gruplarına ait karbonlar (-N-CH₂-) $\delta = 29.5$ ppm'de, (-C-F_{arom}) $\delta = 171.5-173.3$ ppm'de, (-CH_{arom}) $\delta = 140.5, 138.6, 110.8, 111.4$ ppm'de, (-C_{arom}) $\delta = 144.3$ ppm olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.80: 30 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

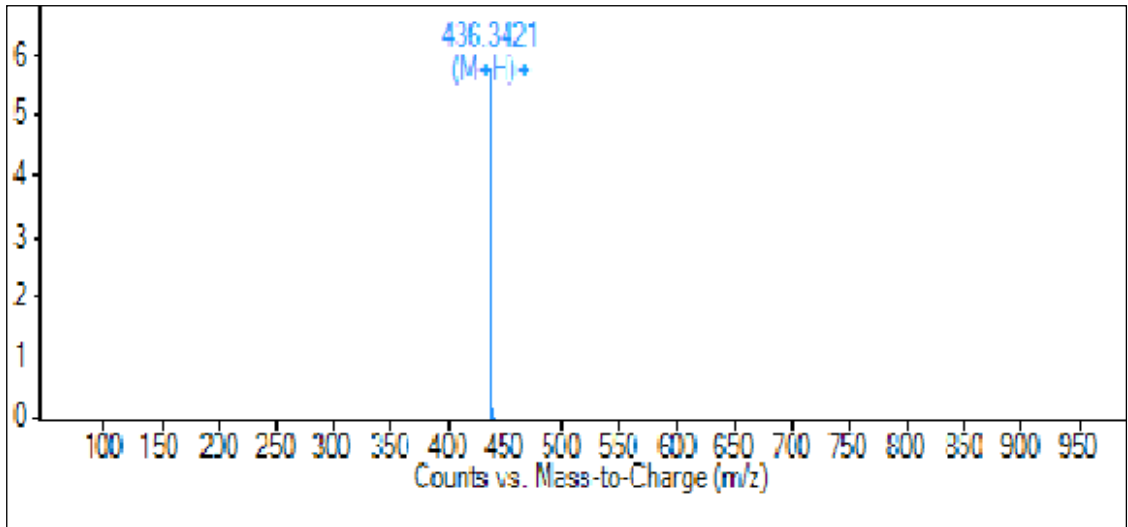
31 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3009\text{-}2961\text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2930\text{-}2874\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1682\text{-}1656\text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1624\text{-}1579\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3329\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.81: 31 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

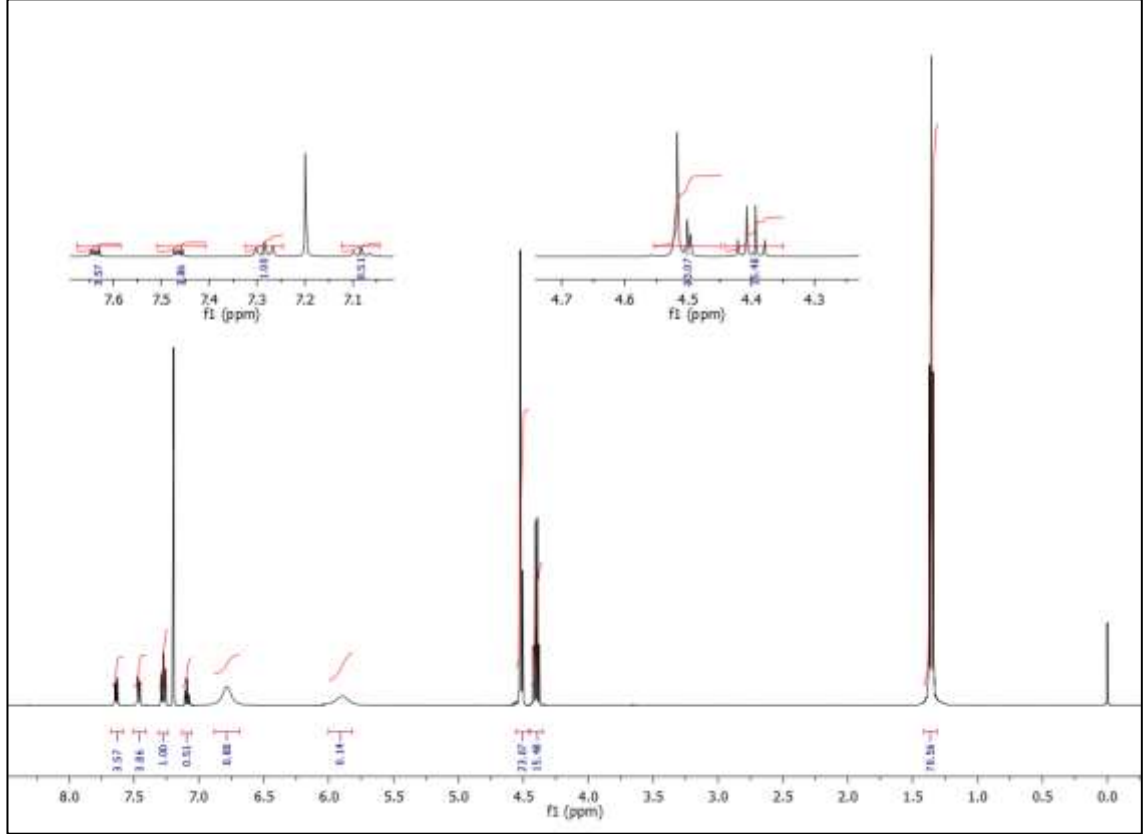
31 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 61.05; H, % 4.42; N, % 6.47 Bulunan: C, % 61.14; H, % 4.76; N, % 6.51.

31 Bileşiğinin ($C_{22}H_{19}ClF_2N_2O_3$, 434.11 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, 31 bileşiğinin mol piki $m/z = 436.3$ ($M+2H$)⁺ olarak belirlendi.



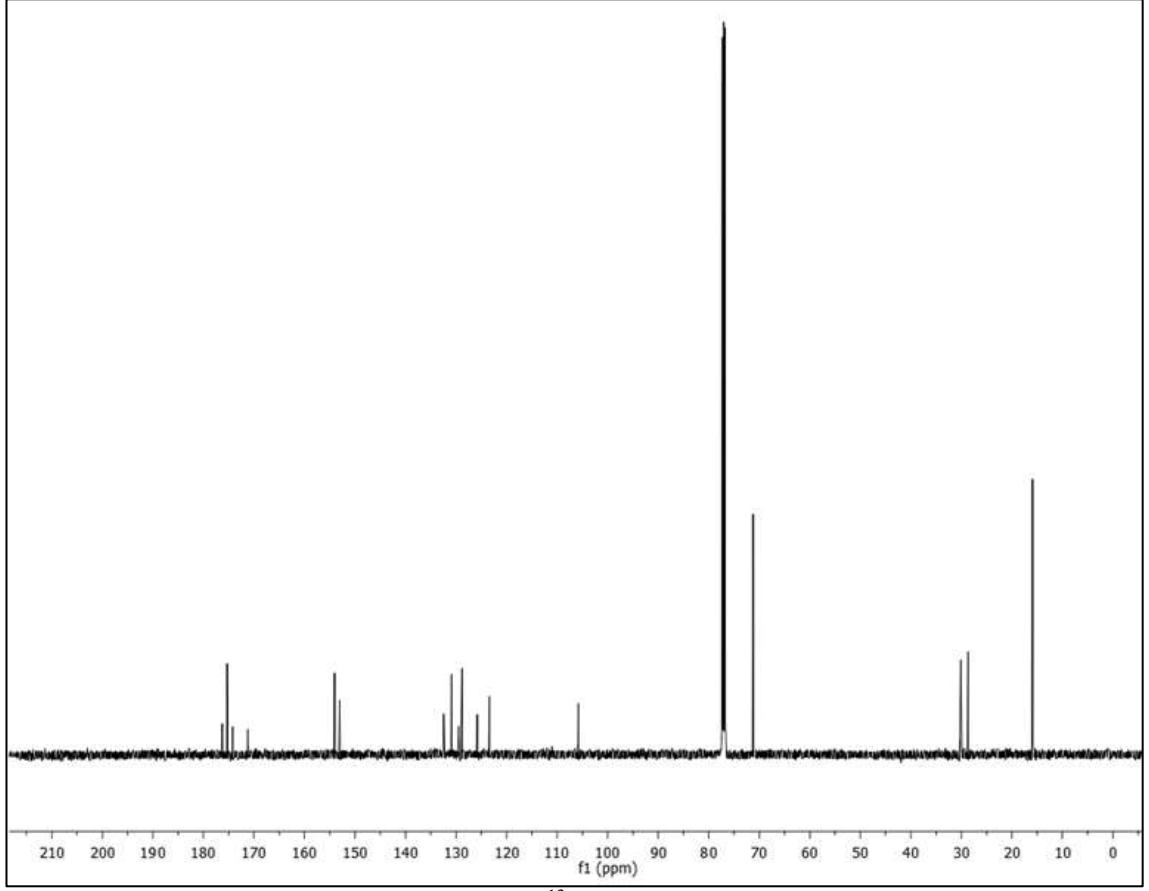
Şekil 3.82: 31 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

31 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta = 4.37-4.42$ ppm'de multipler, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 1.33-1.37$ ppm'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait hidrojenler ($-\text{NH-CH}_2-$) $\delta = 4.49-4.52$ ppm'de dubletler, ($-\text{NH-}$) $\delta = 5.81, 6.78$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom-}}$) $\delta = 7.08-7.11, 7.26-7.31, 7.45-7.48, 7.62-7.65$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



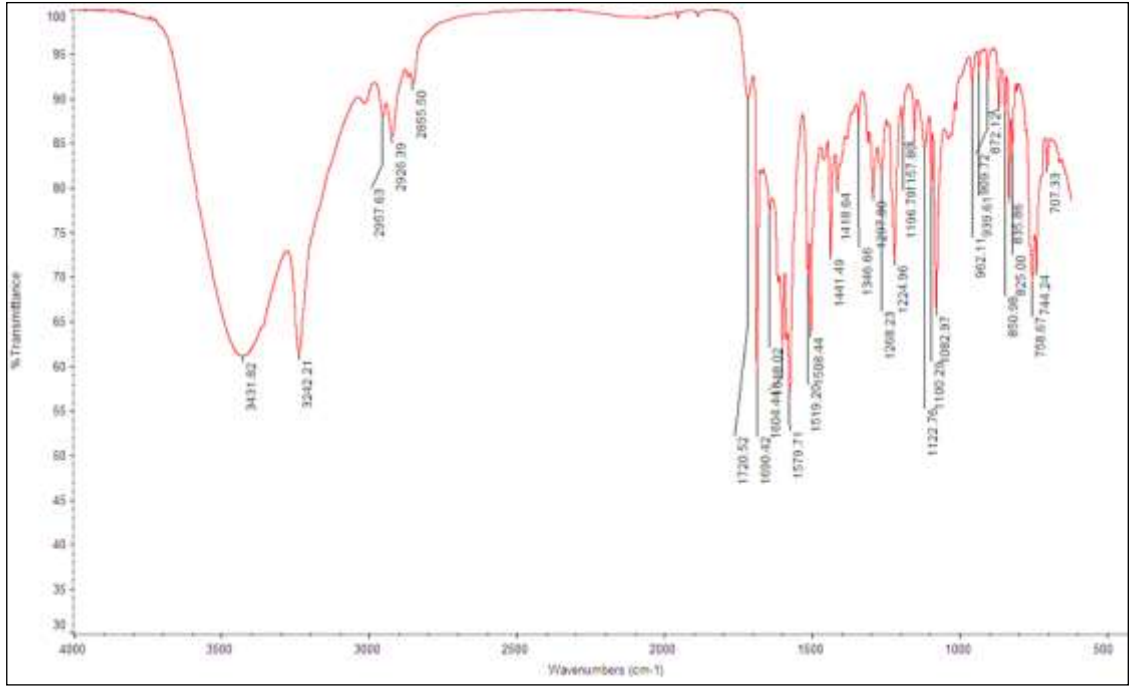
Şekil 3.83: 31 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

31 Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 171.5, 175.3$ ppm'de benzokinon grubundaki (C-O-) karbonu $\delta = 129.6$ ppm'de, (C-Cl-) karbonu $\delta = 105.9$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{benzo-NH-}}$) karbonu $\delta = 154.1, 153.1$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi gruplarına ait karbonlar ($-\text{CH}_2$ etoksi) ve ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 71.3, 15.9$ ppm'de gözlemlendi. Substitute amin gruplarına ait karbonlar ($-\text{N-CH}_2-$) $\delta = 29.0, 30.3$ ppm'de, ($-\text{C-F}_{\text{arom}}$) $\delta = 174.2-176.3$ ppm'de ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 123.4, 125.9, 128.9, 131.0$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.4$ ppm olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.84: 31 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

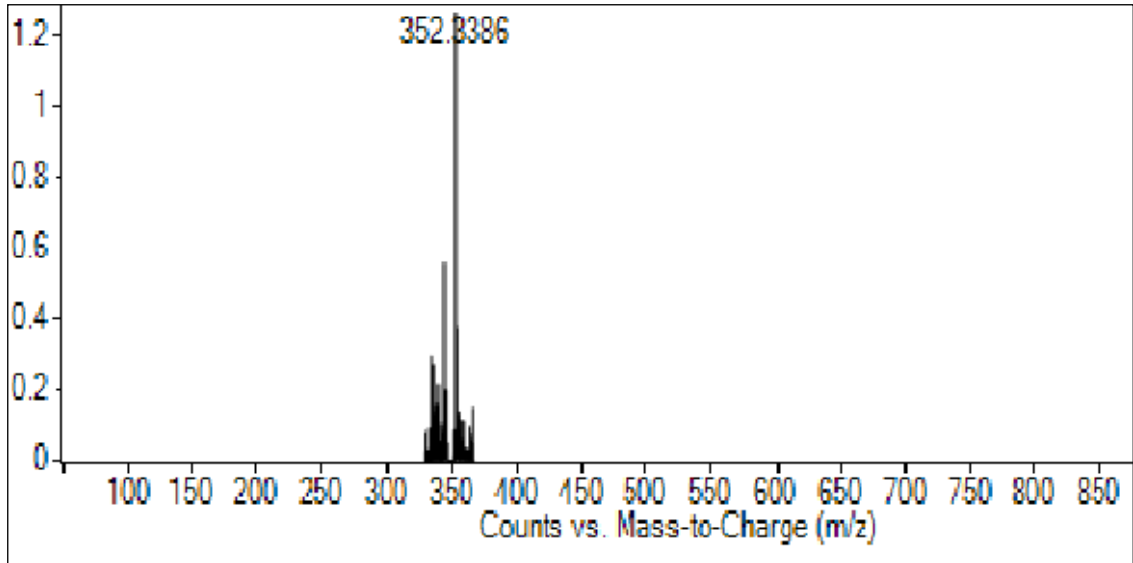
32 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 3003\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2926\text{-}2855\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu= 1690\text{-}1604\text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1579\text{-}1519\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3242\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.85: 32 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

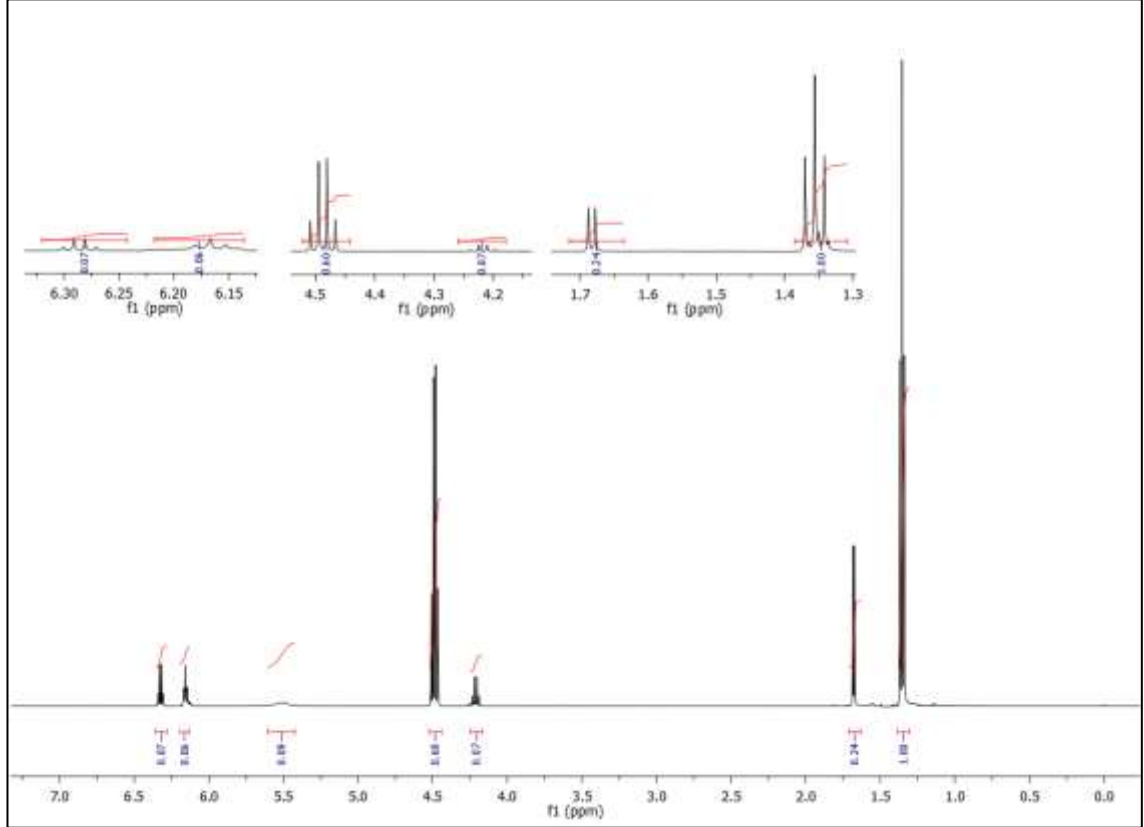
32 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 57.72; H, % 4.84; N, % 3.96 Bulunan: C, % 57.92; H, % 4.68; N, % 3.98.

32 Bileşiğinin ($C_{17}H_{17}ClFNO_4$, 353.08 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, 32 bileşiğinin mol piki $m/z = 352.33$ ($M-H$) olarak belirlendi.



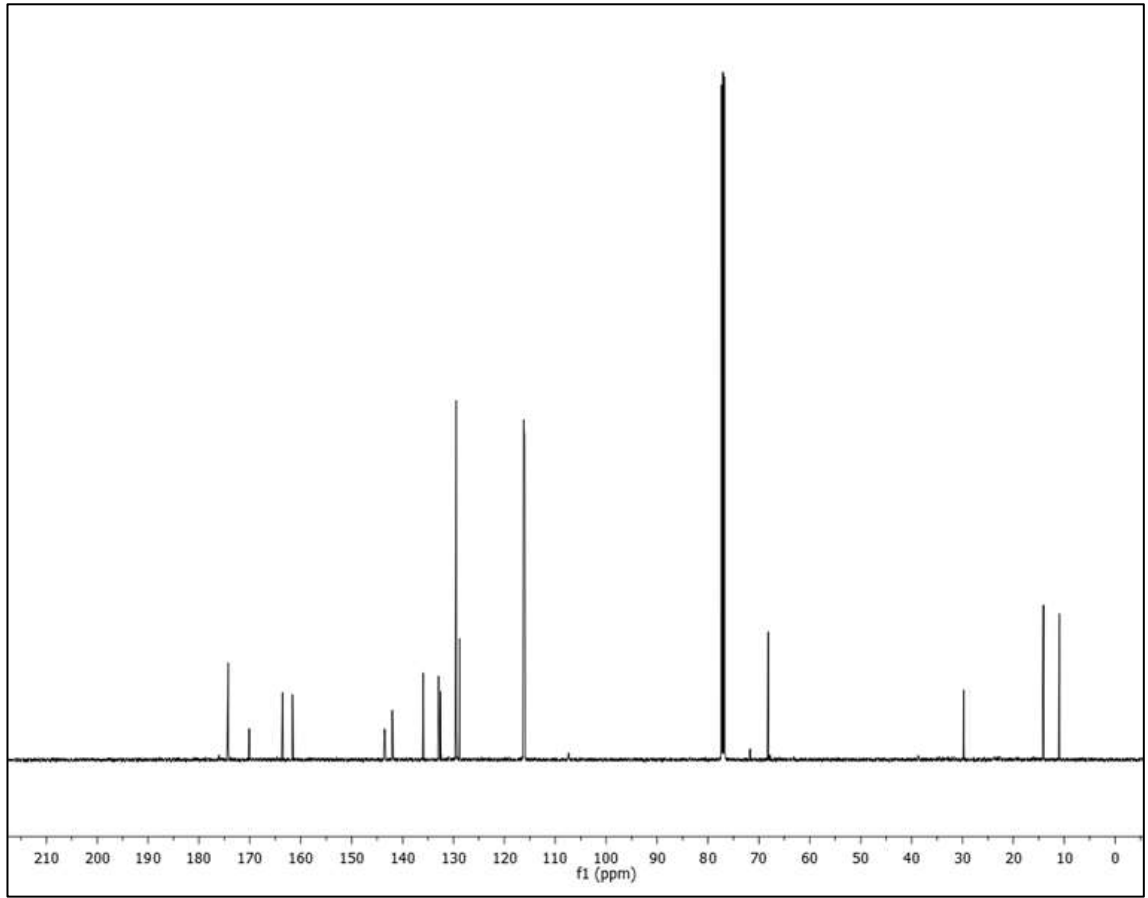
Şekil 3.86: 32 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

32 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta = 4.19-4.24$, $4.46-4.53$ ppm'de quartetler, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 1.34-1.37$ ppm'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait hidrojenler ($-\text{NH-CH}_2-$) $\delta = 1.67-1.69$ ppm'de dublet, ($-\text{NH-}$) $\delta = 5.49$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom-}}$) $\delta = 6.15-6.18$, $6.24-6.30$ ppm'de multipletler olarak gözlenmiştir.



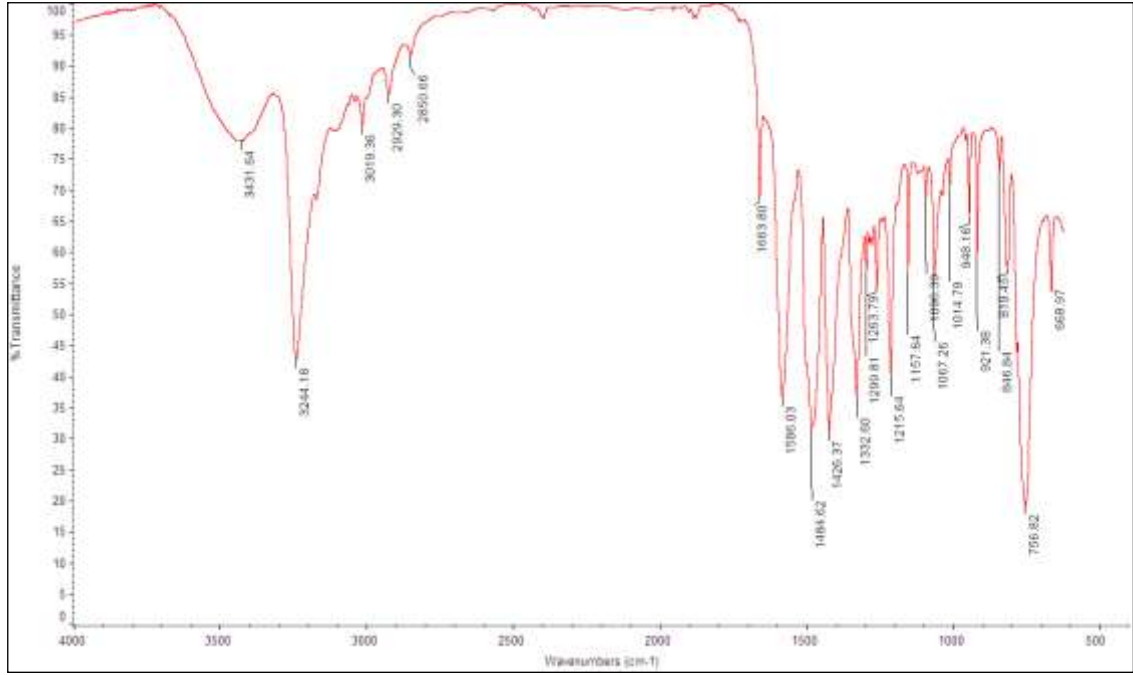
Şekil 3.87: 32 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

32 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 169.9$, 174.2 ppm'de benzokinon grubundaki (C-O-) karbonları $\delta = 135.9$, 142.0 ppm'de, (C-Cl-) karbonu $\delta = 128.7$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{benzo-NH-}}$) karbonu $\delta = 143.5$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi gruplarına ait karbonlar ($-\text{CH}_2$ etoksi) ve ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 68.2$, 71.6 , 11.0 , 14.1 ppm'de. Substitute amin gruplarına ait karbonlar ($-\text{N-CH}_2-$) $\delta = 29.8$ ppm'de, ($-\text{C-F}_{\text{arom}}$) $\delta = 163.6-161.7$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.9$ ppm'de, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 129.4$, 129.6 , 116.0 , 116.2 ppm olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.88: 32 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

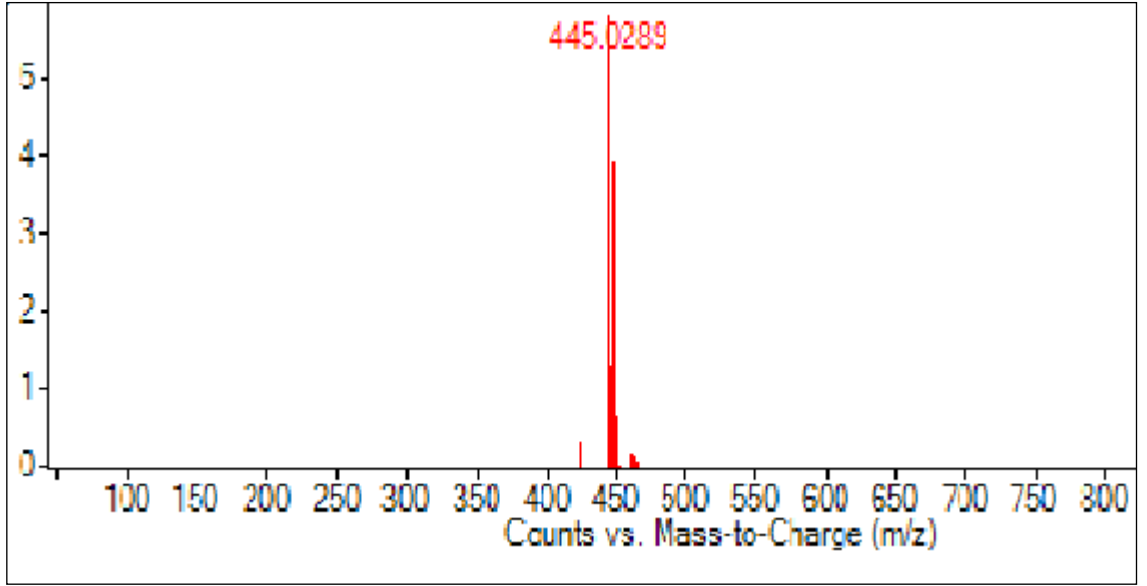
33 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019$ cm^{-1} de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2929-2850$ cm^{-1} de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1663$ cm^{-1} de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1586$ cm^{-1} de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3244-3236$ cm^{-1} de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.89: 33 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

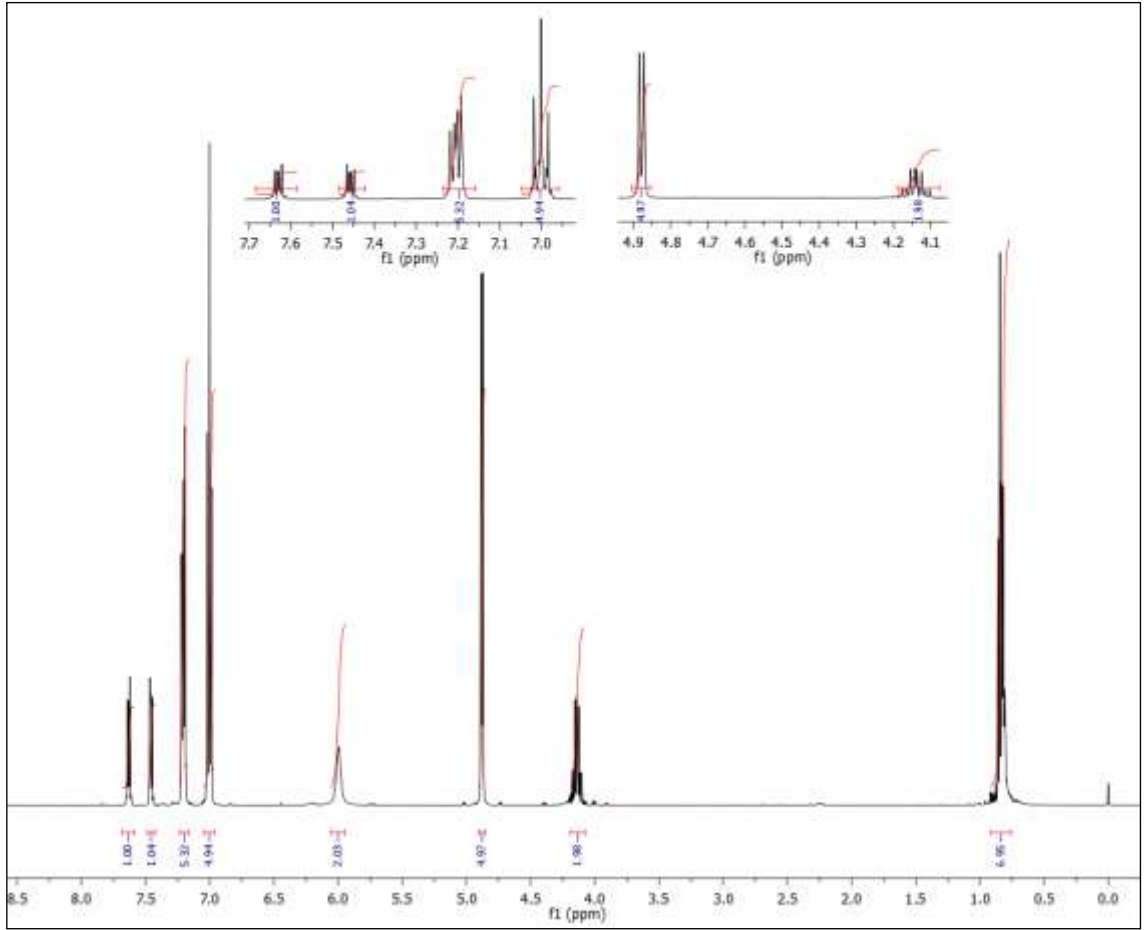
33 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 65.15; H, % 5.47; N, % 6.33 Bulunan: C, % 65.08; H, % 5.80; N, % 6.27.

33 Bileşiminin ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$, 443.46 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **23** bileşiminin mol piki $m/z = 445.0$ ($\text{M}+2\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



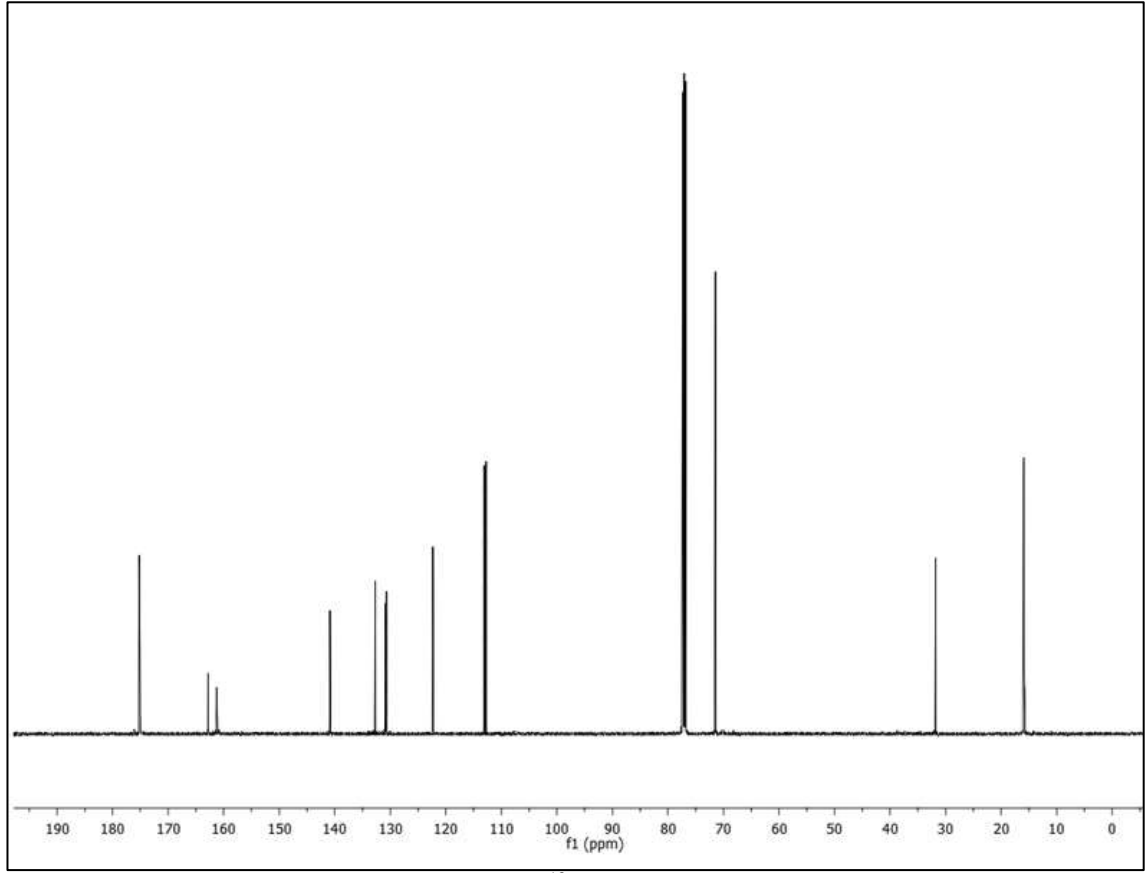
Şekil 3.90: 33 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

33 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta= 4.10-4.18$ ppm'de multipletler, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta= 0.80-0.87$ ppm'de tripletler şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait hidrojenler ($-\text{NH-CH}_2$) $\delta= 4.86-4.89$ ppm'de dublet, ($-\text{NH-}$) $\delta= 6.00$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom-}}$) $\delta=6.98-7.02, 7.19-7.22, 7.44-7.47, 7.62-7.64$ ppm'de multipletler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.91: 33 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

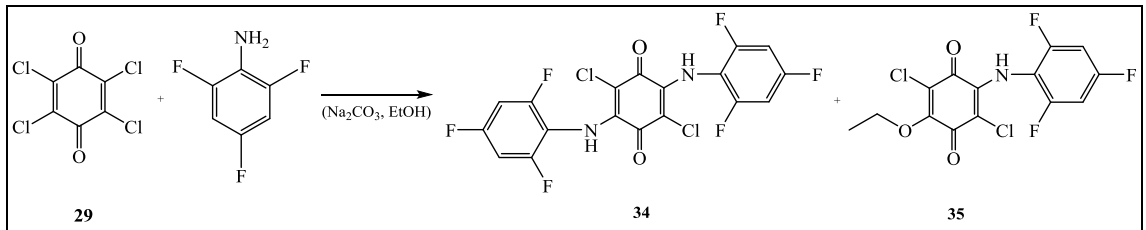
33 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 175.1$ ppm'de benzokinon grubundaki ($\text{C}_{\text{benzo-O}}$) karbonları $\delta = 132.7$ ppm'de, ($\text{C}_{\text{benzo-NH}}$) karbonları $\delta = 122.4$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi gruplarına ait karbonlar ($-\text{CH}_{2\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$) $\delta = 71.4, 15.9$ ppm'de. Substitute amin gruplarına ait karbonlar ($-\text{N-CH}_2-$) $\delta = 32.0$ ppm'de, ($-\text{C-F}_{\text{arom}}$) $\delta = 161.2, 163.0$, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 130.8, 131.0, 112.9, 113.1$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 140.2$ ppm olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.92: 33 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

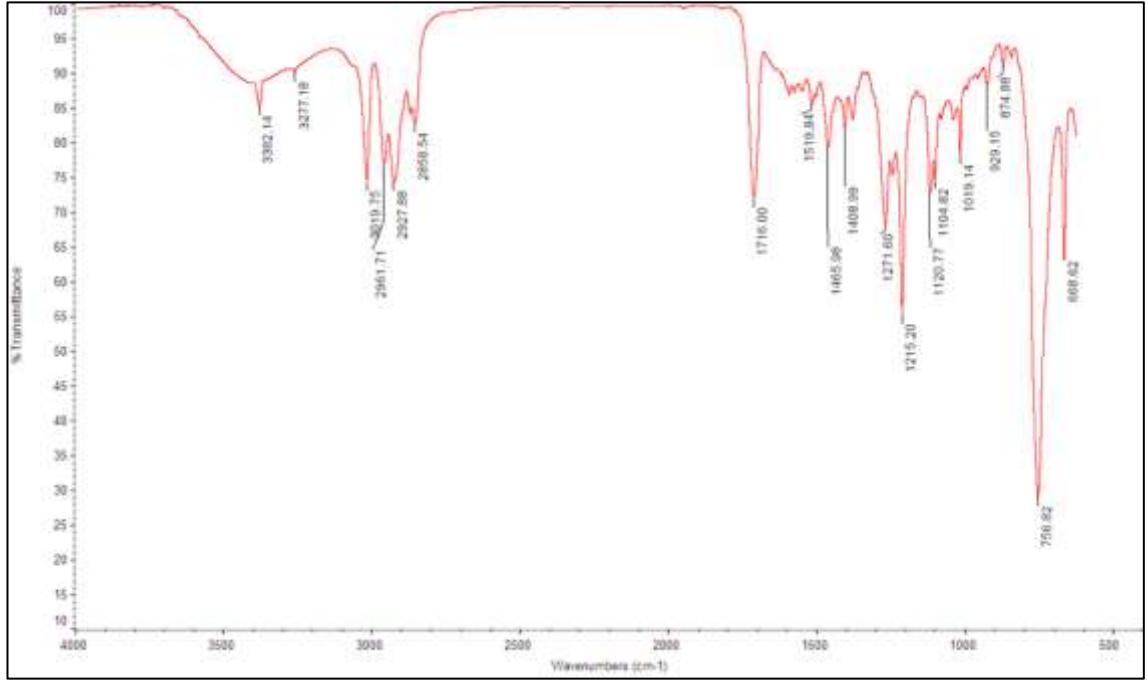
3.1.21. Kloranil ile 2,4,6-Trifloroanilin 'in Reaksiyonu:

Kloranil (**29**) ile 2,4,6-trifloroanilin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**34**) ve 2,5-dikloro-3-etoksi-6-((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**35**) bileşiği elde edildi.



(3.21)

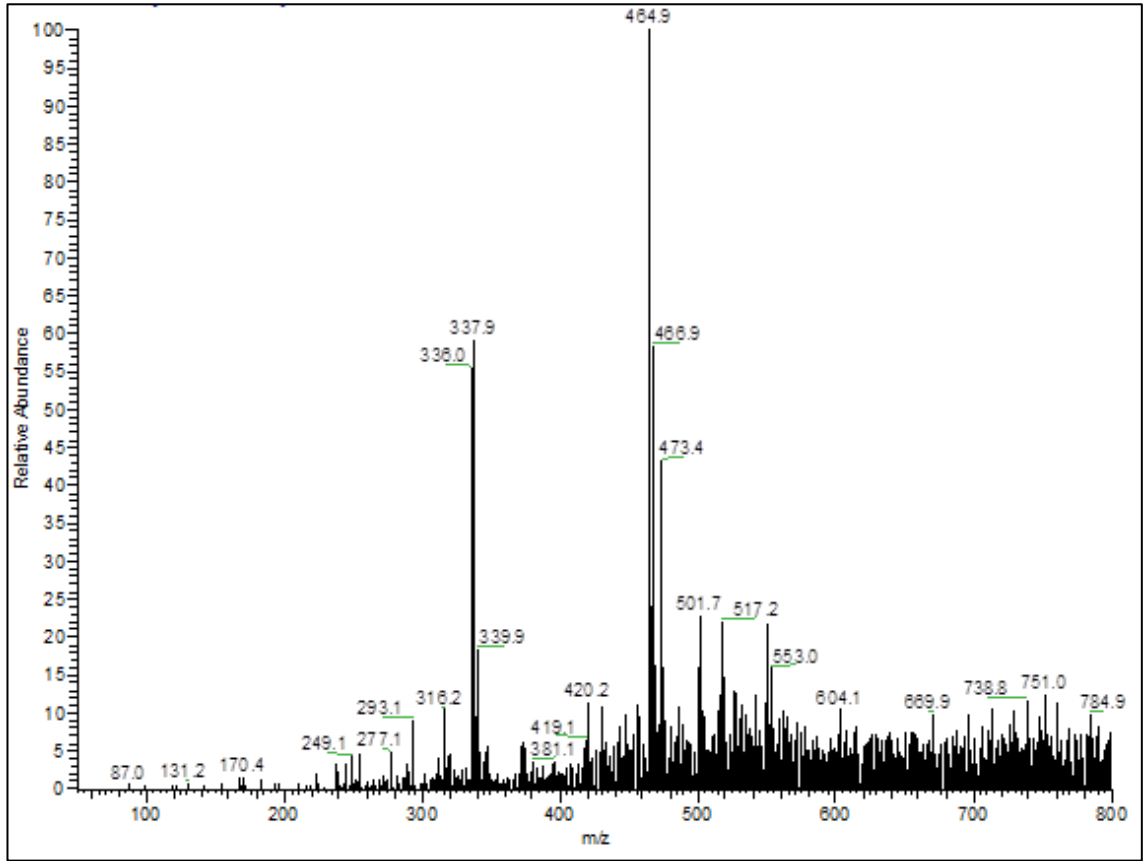
34 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 3019-2961 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2927-2858 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1716 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 1519 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 3277-3382 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.93: 34 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

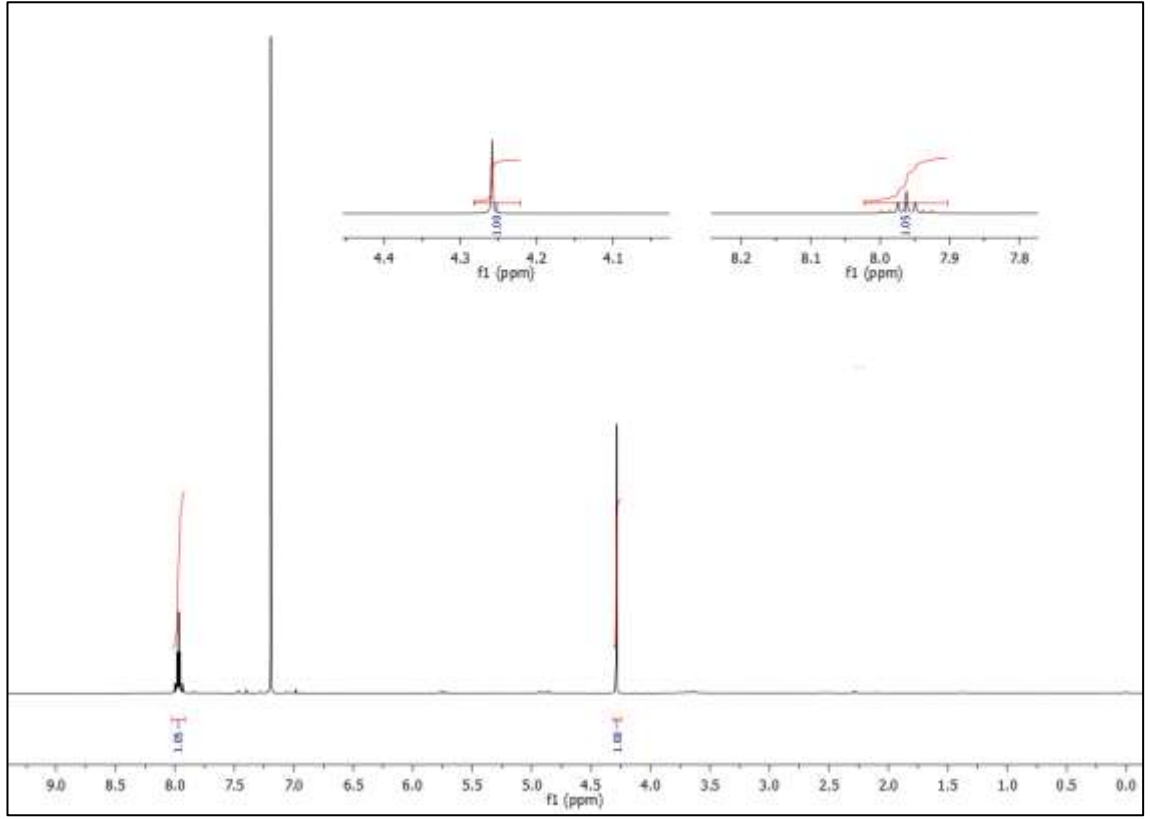
34 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 46.28; H, % 1.29; N, % 6.00 Bulunan: C, % 46.40; H, % 1.25; N, % 6.09.

34 Bileşiminin ($\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$, 465.97 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **15** bileşiminin mol piki $m/z = 464.9$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



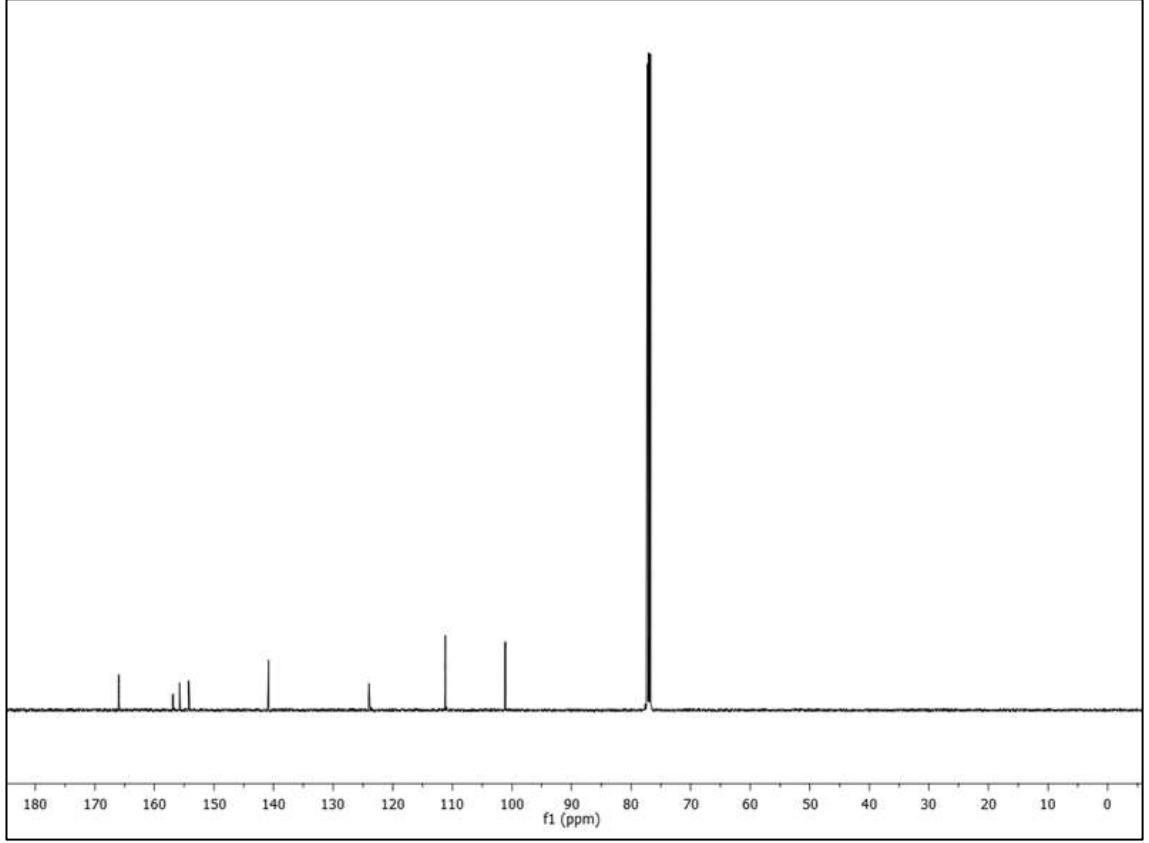
Şekil 3.94: 34 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

34 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; Substitute amin grubuna ait (-NH-) $\delta=4.26$ ppm'de singletler, (-CH_{arom}-) $\delta=7.93-7.98$ ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



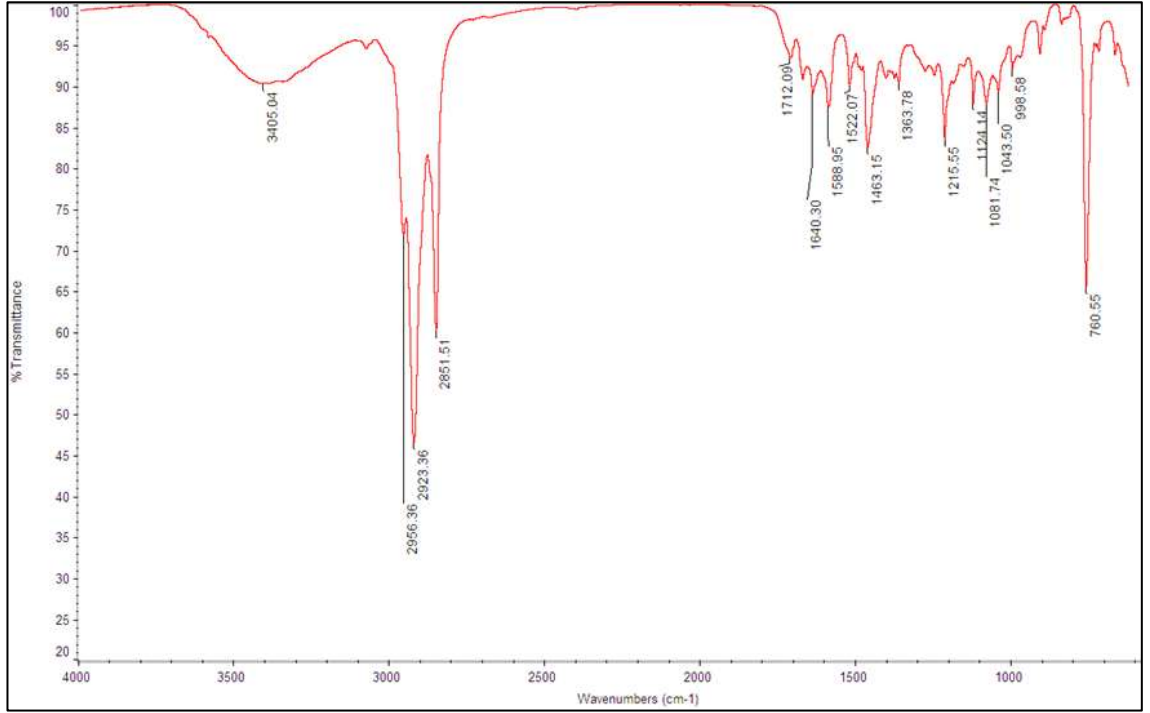
Şekil 3.95: 34 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

34 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 166.0$ ppm'de, benzokinon grubundaki (C-C1-) karbonları $\delta = 111.3$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{benzo}}$) karbonları $\delta = 141.0$ ppm'de gözlemlendi. Substitute grubuna ait karbonlar (C-F-) karbonları $\delta = 153.9-155.8$, $155.8-157.3$ ppm'de, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 101.2$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 124.3$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.96: 34 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

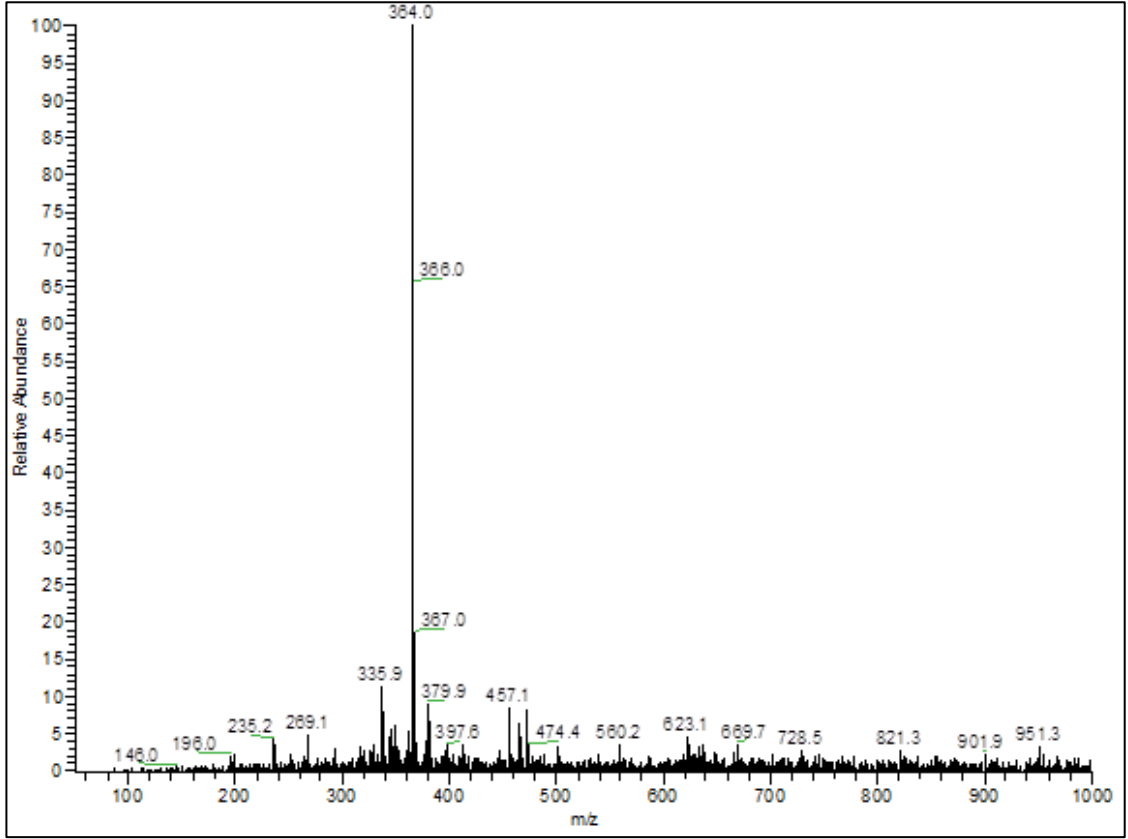
35 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 3018-2956 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2923-2851 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu= 1712-1640 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1588-1522 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3341 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.97: 35 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

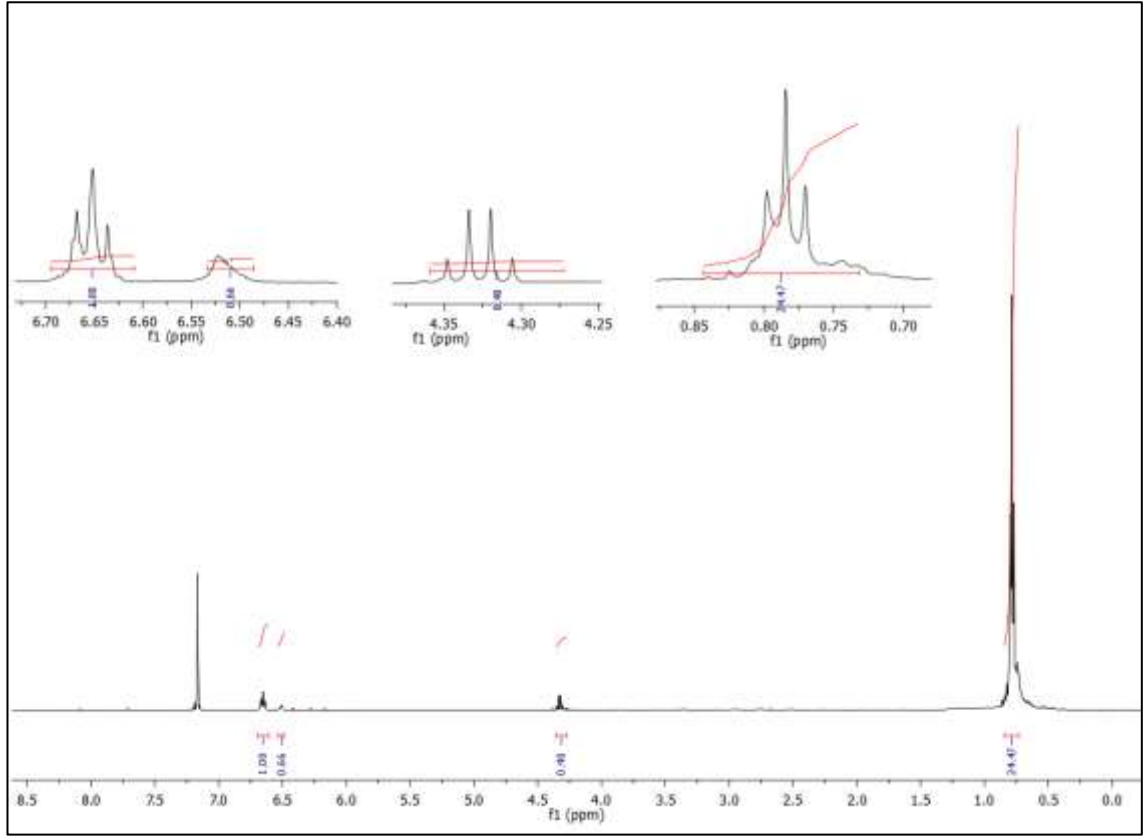
35 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 45.93; H, % 2.20; N, % 3.83 Bulunan: C, % 45.98; H, % 2.19; N, % 3.94.

35 Bileşiminin ($C_{14}H_8Cl_2F_3NO_3$, 364.98 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **15** bileşiminin mol piki $m/z = 364.0$ (M)⁺ olarak belirlendi.



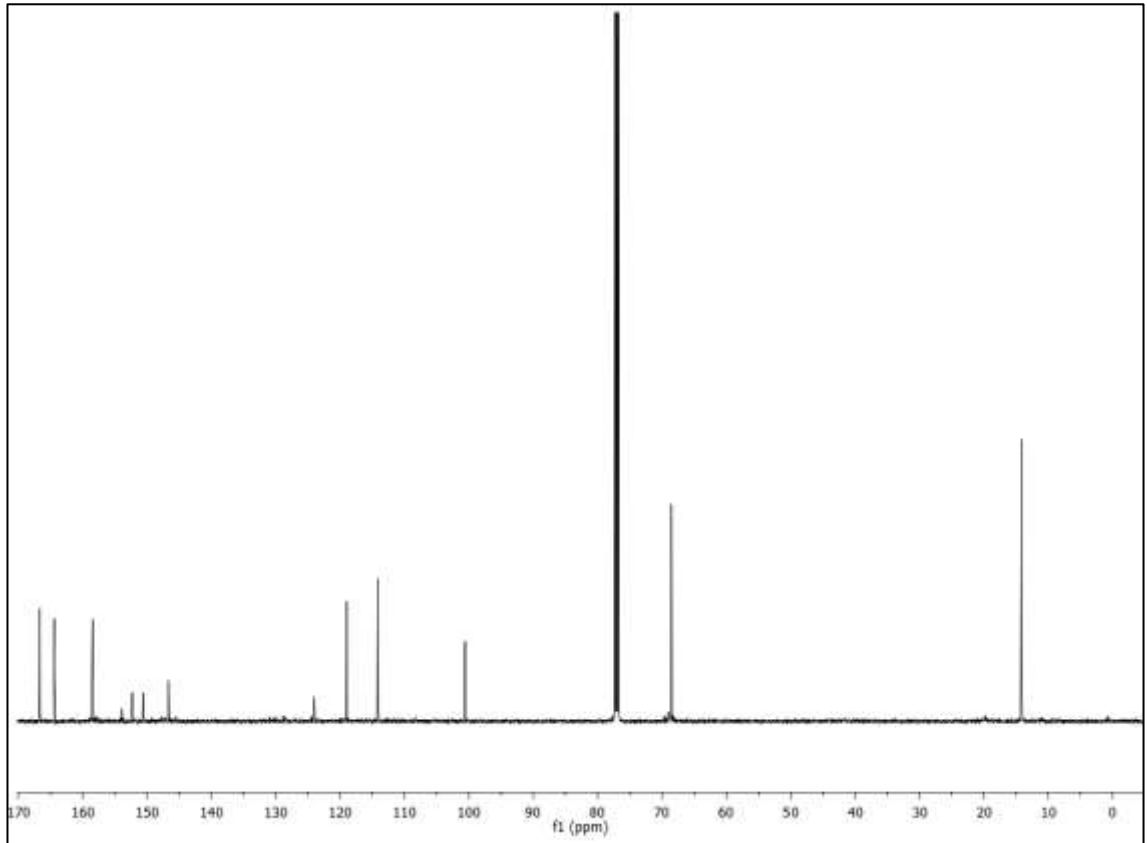
Şekil 3.98: 35 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

35 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta = 4.31-4.35$ ppm'de quartet, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 0.77-0.81$ ppm'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait ($-\text{NH}-$) $\delta = 6.52$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom}}-$) $\delta = 6.63-6.67$ ppm'de multipletler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.99: 35 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

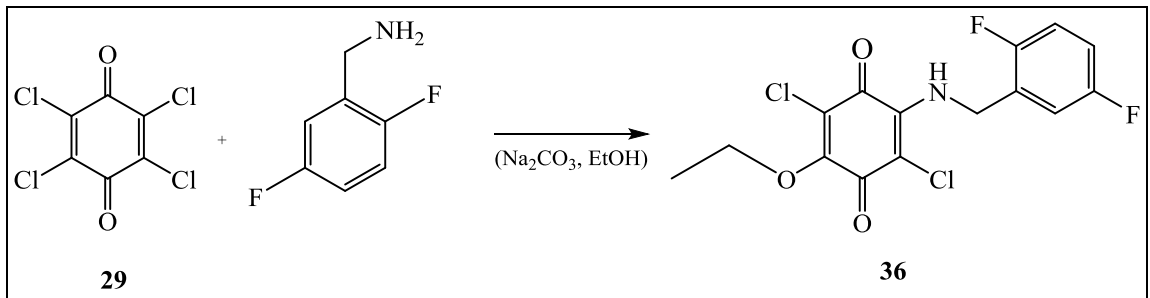
35 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 164.5, 166.8$ ppm'de, benzokinon grubundaki (C-O-) karbonu $\delta = 158.0$ ppm'de, (C-Cl-) karbonları $\delta = 114.2, 118.9$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{benzo}}$) karbonu $\delta = 146.9$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi grubuna ait karbonlar ($-\text{CH}_2_{\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_3_{\text{etoksi}}$) $\delta = 68.1, 14.2$ ppm'de, (C-F-) karbonları $\delta = 150.3-152.1, 152.1-154.0$ ppm'de, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 100.5, 100.5$ ppm'de, ($-\text{NH-C}_{\text{arom}}$) $\delta = 124.3$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.100: 35 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

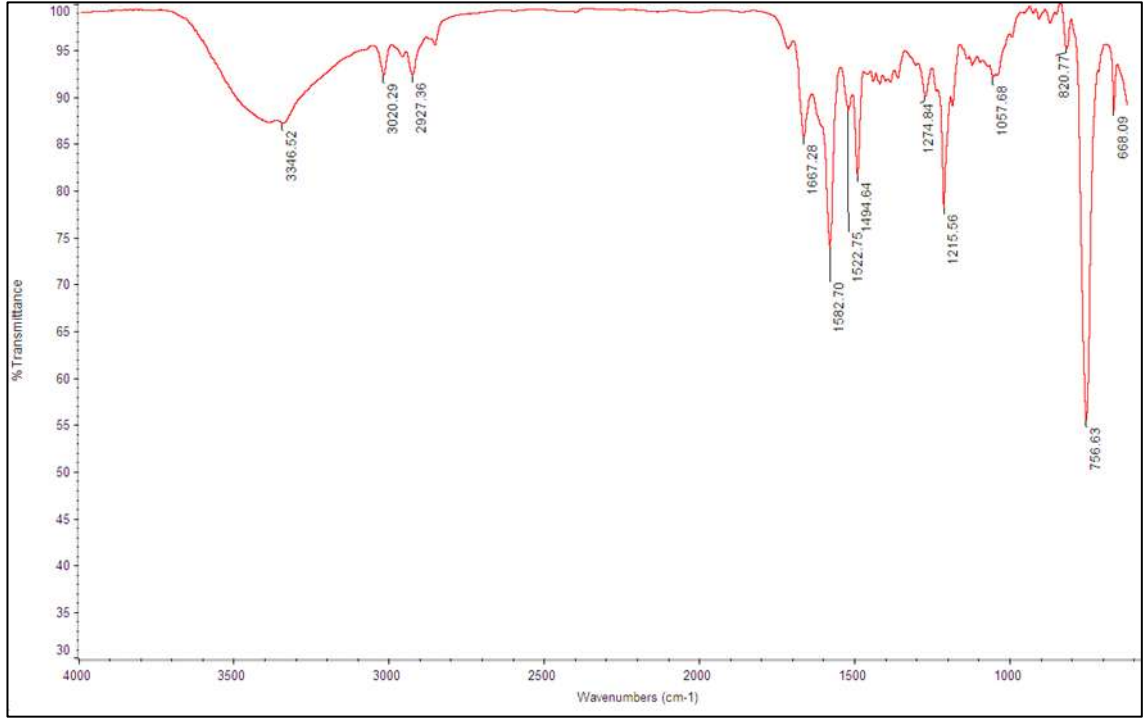
3.1.22. Kloranil ile (2,5-diflorofenil)metanamin'in Reaksiyonu:

Kloranil (**29**) ile (2,5-diflorofenil)metanamin'in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3-((2,5-diflorobenzil)amino)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**36**) bileşiği elde edildi.



(3.22)

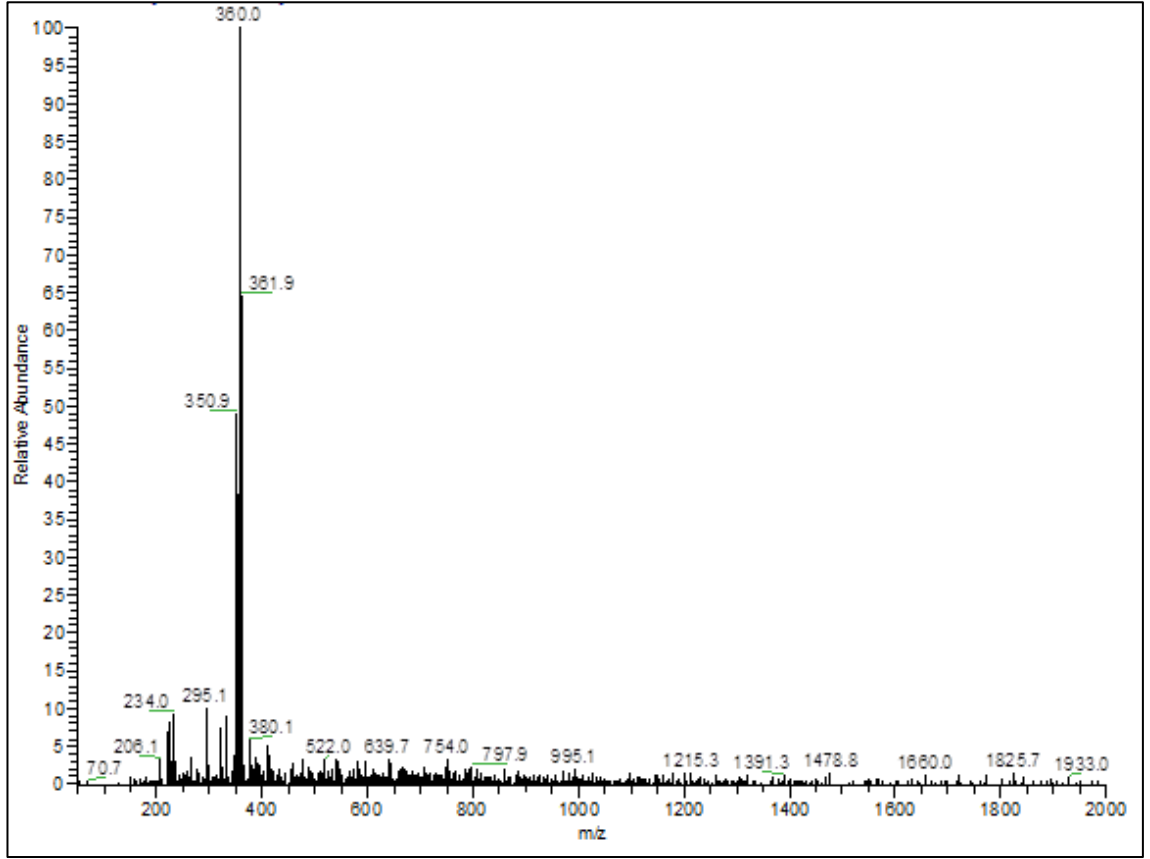
36 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2927\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1522 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3346 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.101: 36 Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

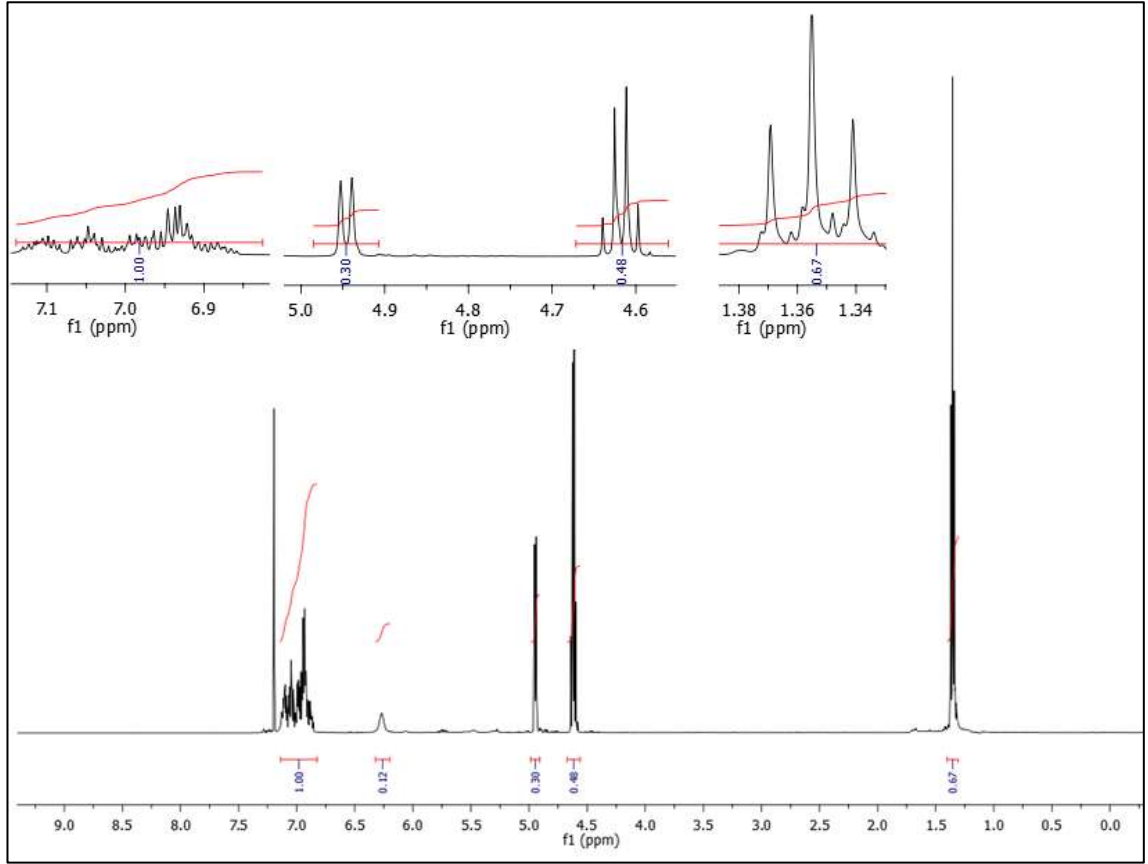
36 Bileşiminin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 49.75; H, % 3.06; N, % 3.87 Bulunan: C, % 49.96; H, % 3.00; N, % 3.91.

36 Bileşiminin (C₁₅H₁₁Cl₂F₂NO₃, 361.01 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **15** bileşiminin mol piki $m/z = 360.0$ (M-H)⁻ olarak belirlendi.



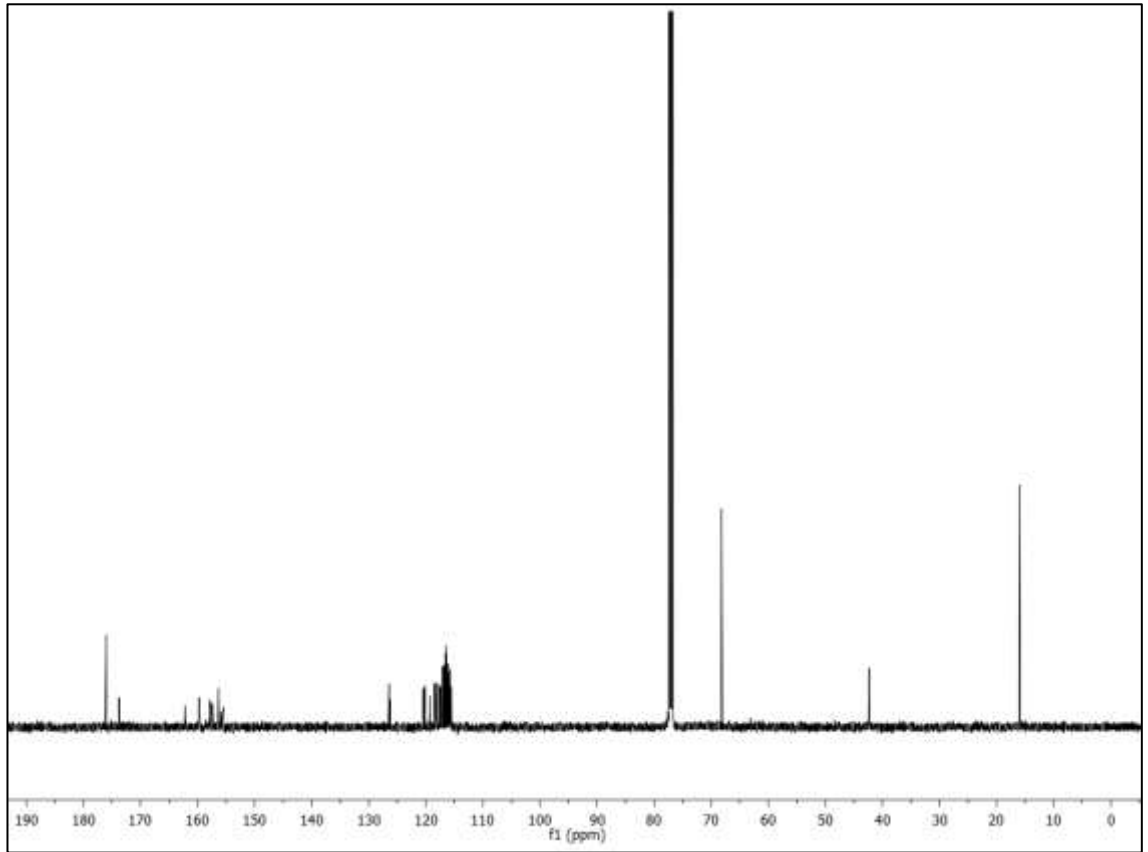
Şekil 3.102: 36 Bileşiğinin -ESI modundaki Full MS Spektrumu.

36 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2$ etoksi) $\delta= 4.59-4.64$ ppm'de quartet, ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta= 1.34-1.37$ ppm'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait ($-\text{NH-CH}_2$) $\delta= 4.93-4.96$ ppm'de dublet, ($-\text{NH-}$) $\delta= 6.27$ ppm'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{halka-}}$) $\delta=6.85-7.15$ ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.103: 36 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

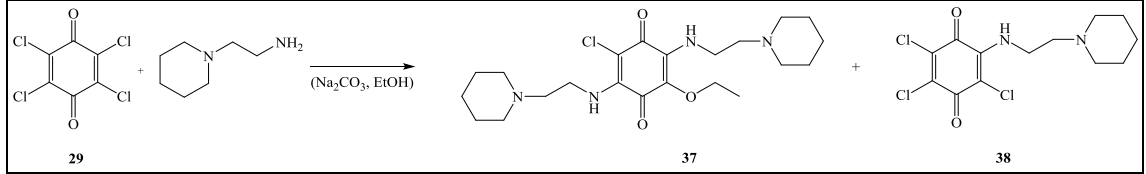
36 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 175.9, 173.8$ ppm'de, benzokinon grubundaki ($\text{C}-\text{O}$) karbonu $\delta = 162.2$ ppm'de, ($\text{C}-\text{Cl}$) karbonları $\delta = 115.8, 119.4$ ppm'de, ($-\text{NH}-\text{C}_{\text{benzo}}$) karbonu $\delta = 156.4$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi grubuna ait karbonlar ($-\text{CH}_2_{\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_3_{\text{etoksi}}$) $\delta = 68.0, 16.1$ ppm'de, ($-\text{CH}_2-\text{NH}-$) $\delta = 42.4$ ppm'de, ($\text{C}-\text{F}$) karbonları $\delta = 155.5-157.4, 157.8-159.7$ ppm'de, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 116.4, 117.5, 120.3$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 126.5$ ppm şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.104: 36 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

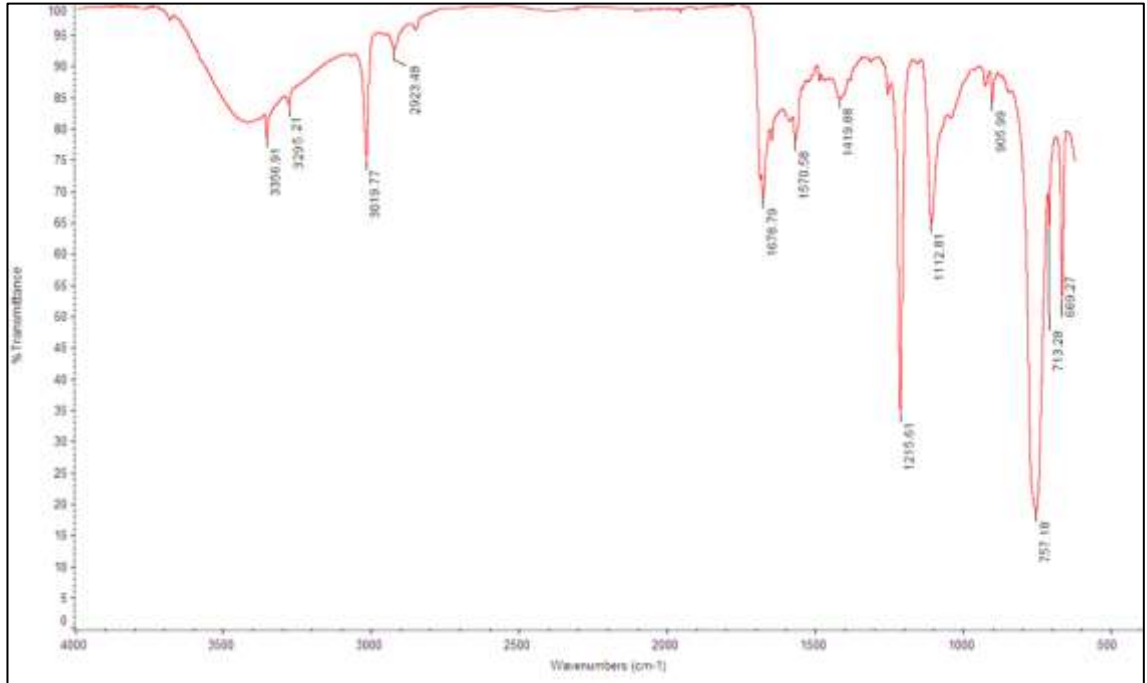
3.1.23. Kloranil ile 1-(2-Aminoetil)piperidin' in Reaksiyonu:

Kloranil (**29**) ile 1-(2-Aminoetil)piperidin' in etanolde sodyum karbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni 2,5-bis(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**37**) bileşiği, 2-(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**38**) bileşiği elde edildi.



(3.23)

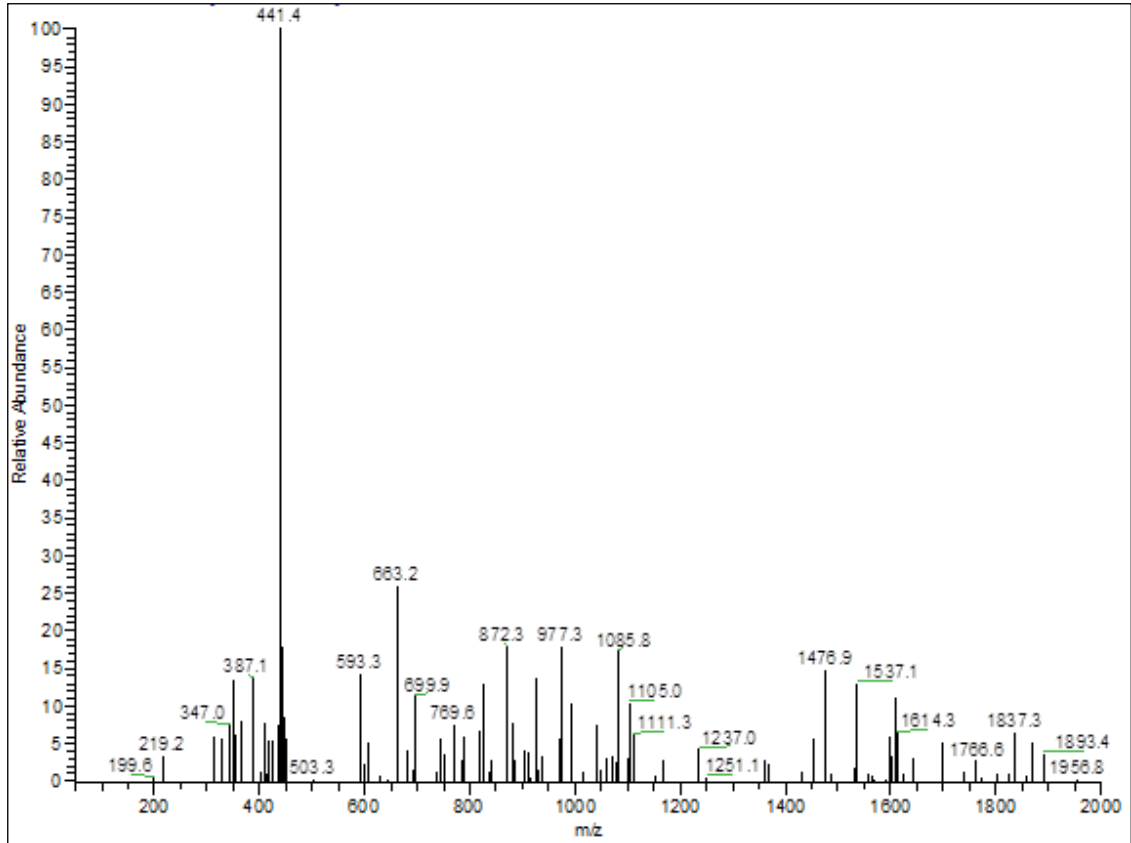
37 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH₂) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3019-2923 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1678 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon grubunda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3356-3295 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.105: 37 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

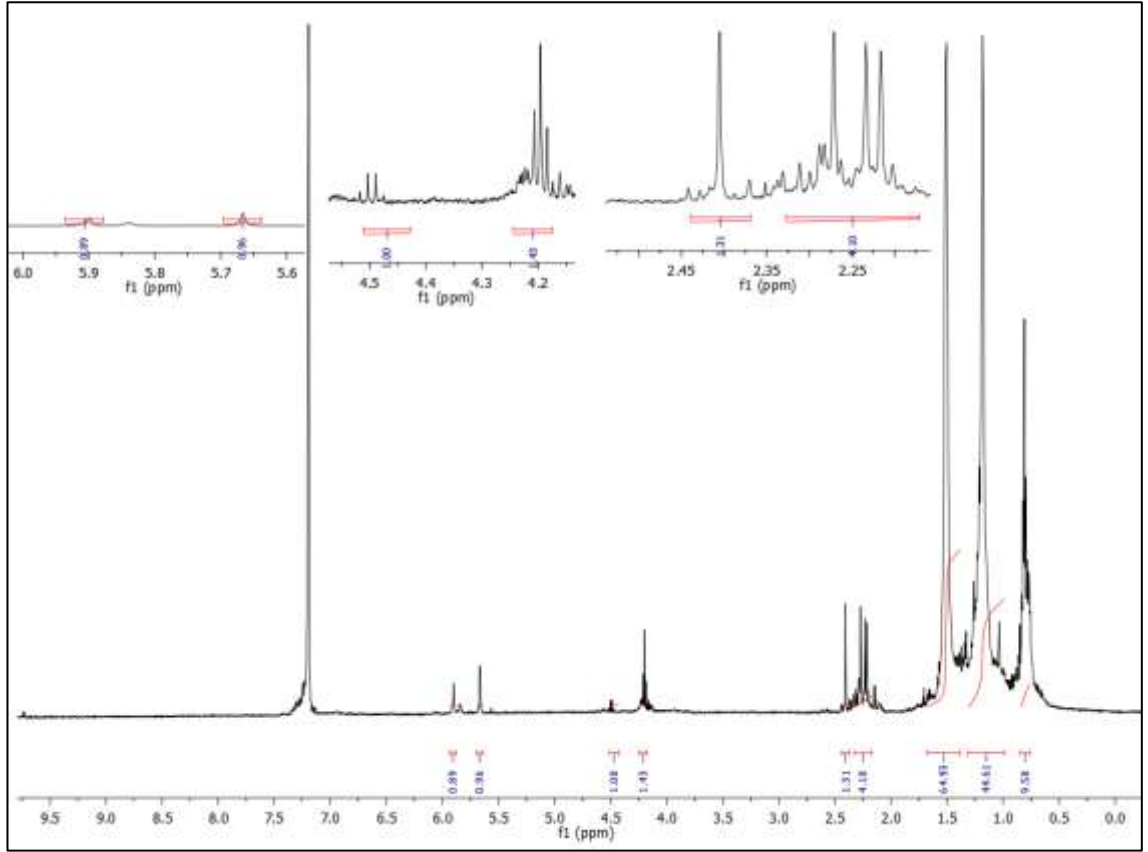
37 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 60.19; H, % 8.04; N, % 12.76 Bulunan: C, % 60.14; H, % 8.21; N, % 12.68.

37 Bileşiğinin ($C_{22}H_{35}ClN_4O_3$, 439.0 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **37** bileşiğinin mol piki $m/z = 441.4$ ($M+2H$)⁺ olarak belirlendi.



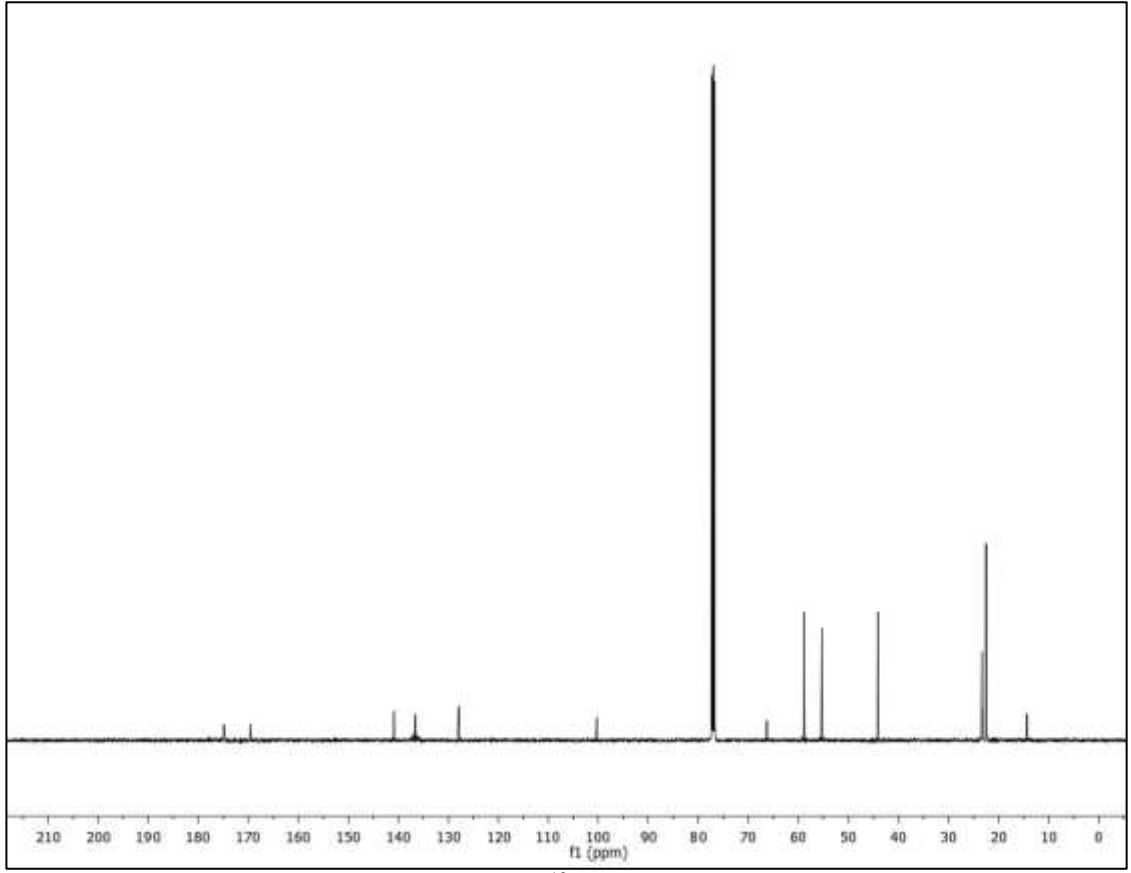
Şekil 3.106: 37 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

37 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; substitute etoksi grubuna ait hidrojenler ($-O-CH_2$ etoksi) $\delta = 4.48-4.52$ ppm'de quartet, ($-NH$) $\delta = 5.67, 5.90$ ppm'de singletler, ($-CH_3$ etoksi) $\delta = 0.79-0.82$ ppm'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Substitute amin grubuna ait ($-NH-CH_2$) $\delta = 4.13-4.23$ ppm'de triplet, ($-N_{halka}-CH_2$) $\delta = 2.26-2.28, 2.38-2.41$ ppm'de tripletler, ($-CH_{2halka}$) $\delta = 1.15-1.55, 2.10-2.24$ ppm'de multipletler olarak gözlenmiştir.



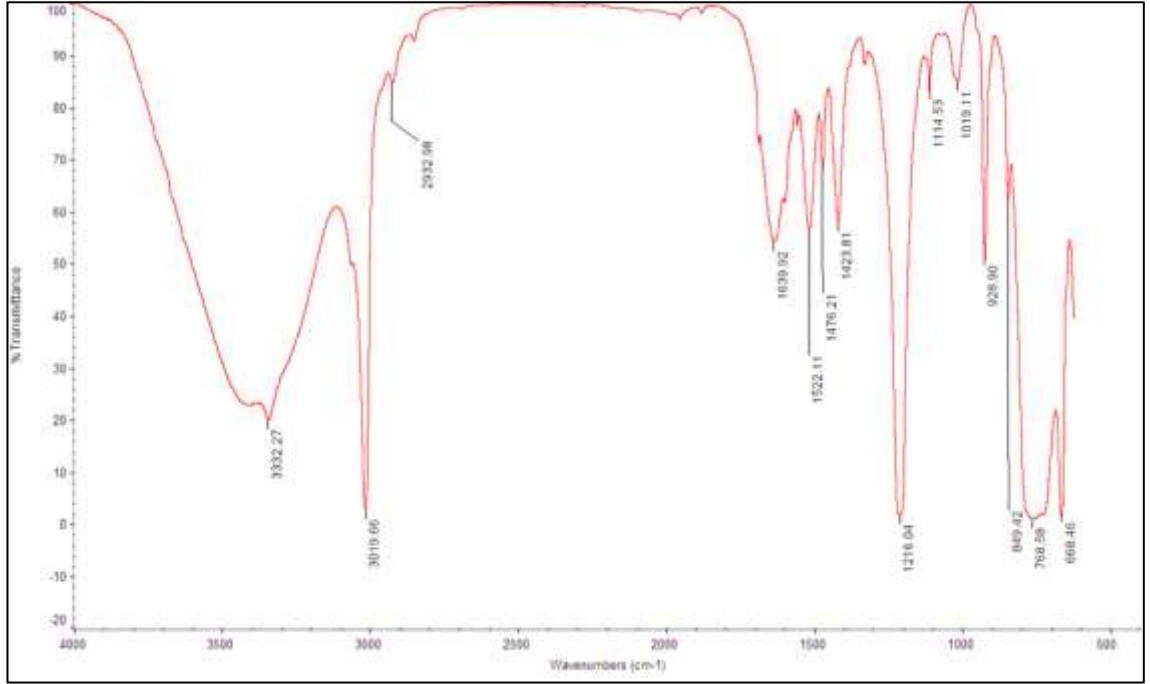
Şekil 3.107: 37 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

37 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 169.2, 175.0$ ppm'de benzokinon grubundaki ($\text{C}-\text{O}$ -) karbonu $\delta = 127.8$ ppm'de, ($\text{C}-\text{Cl}$ -) karbonu $\delta = 100.2$ ppm'de, ($\text{C}-\text{NH}$ -) karbonları $\delta = 136.3, 140.5$ ppm'de gözlemlendi. Substitute etoksi grubuna ait karbonlar ($-\text{CH}_2$ etoksi) ve ($-\text{CH}_3$ etoksi) $\delta = 66.1, 14.8$ ppm'de, ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$) $\delta = 44.4, 58.6$ ppm'de, ($-\text{CH}_2$ halka) $\delta = 23.0, 23.0, 23.7, 23.7, 55.7, 55.7$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.108: 37 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

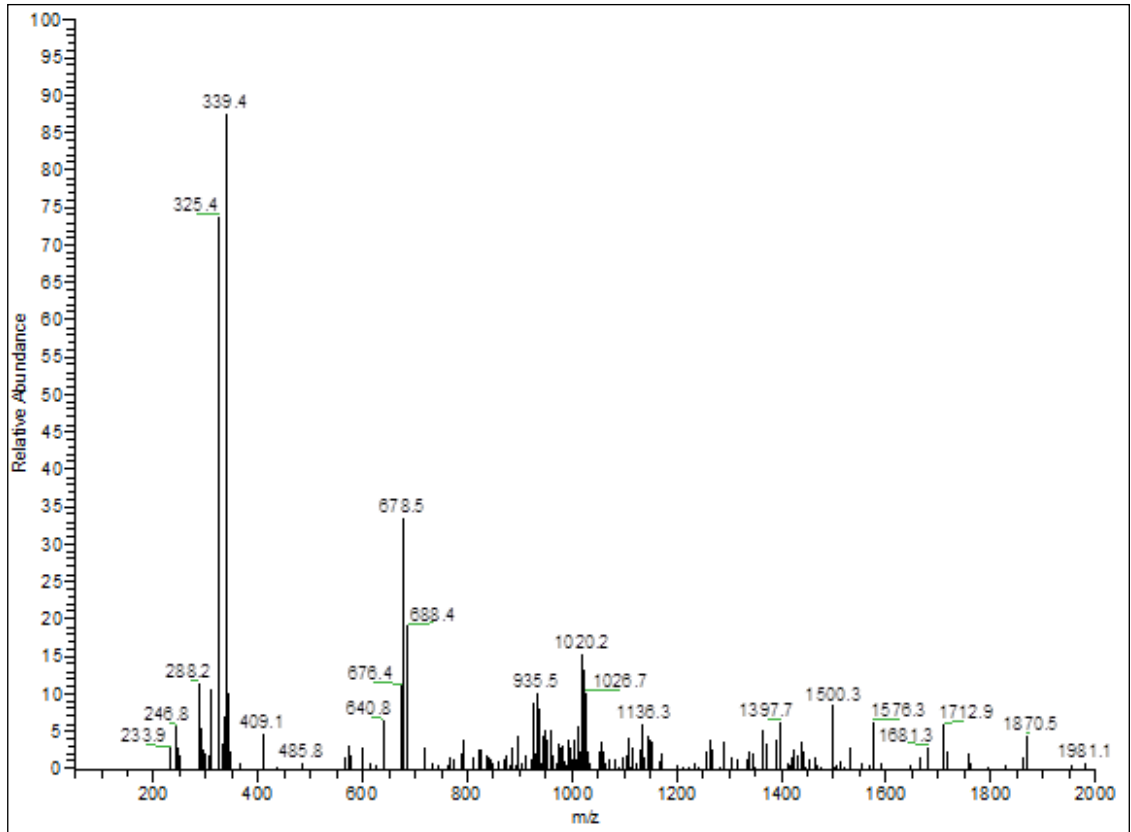
38 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_2) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3019\text{-}2932\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1639\text{ cm}^{-1}$ de, kinon grubunda bulunan ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1522\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3332\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.109: 38 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

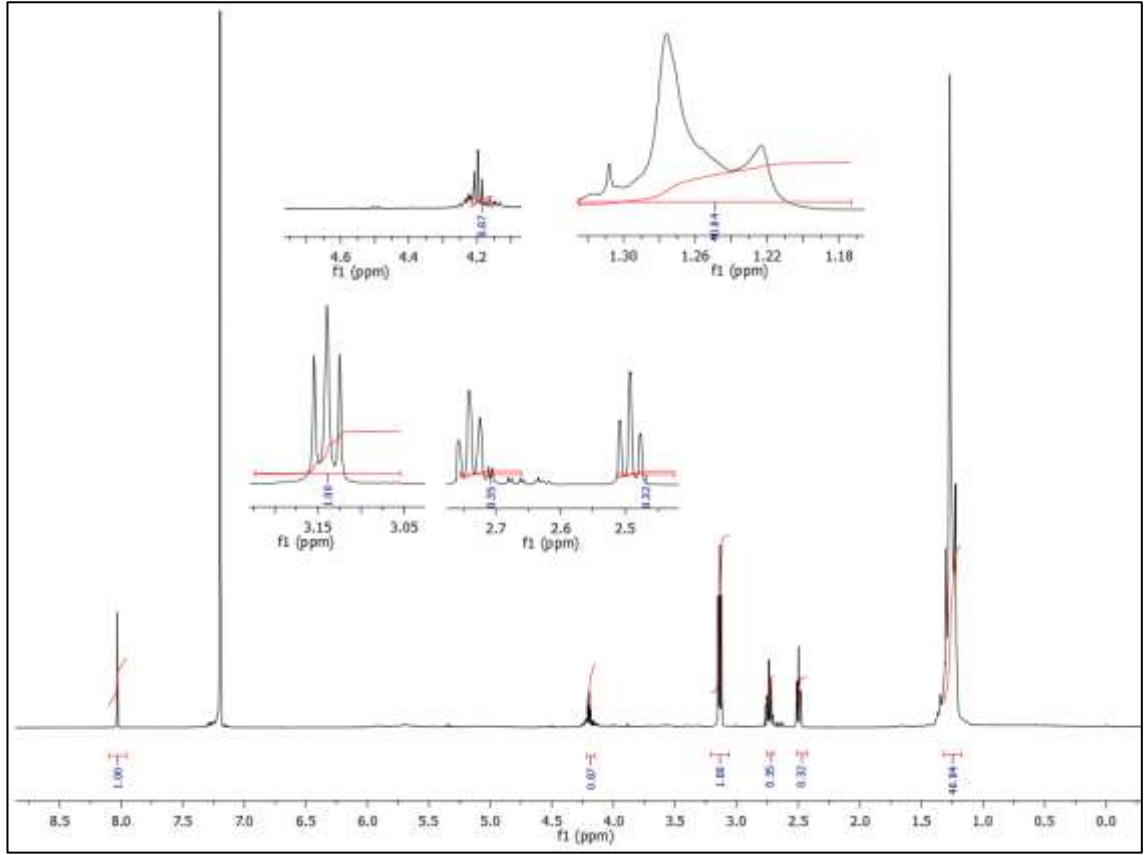
38 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C, % 46.25; H, % 4.48; N, % 8.30 Bulunan: C, % 46.22; H, % 4.72; N, % 8.25.

38 Bileşiğinin ($C_{13}H_{15}Cl_3N_2O_2$, 337.63 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumunda, **38** bileşiğinin mol piki $m/z = 339.4$ ($M+2H$)⁺ olarak belirlendi.



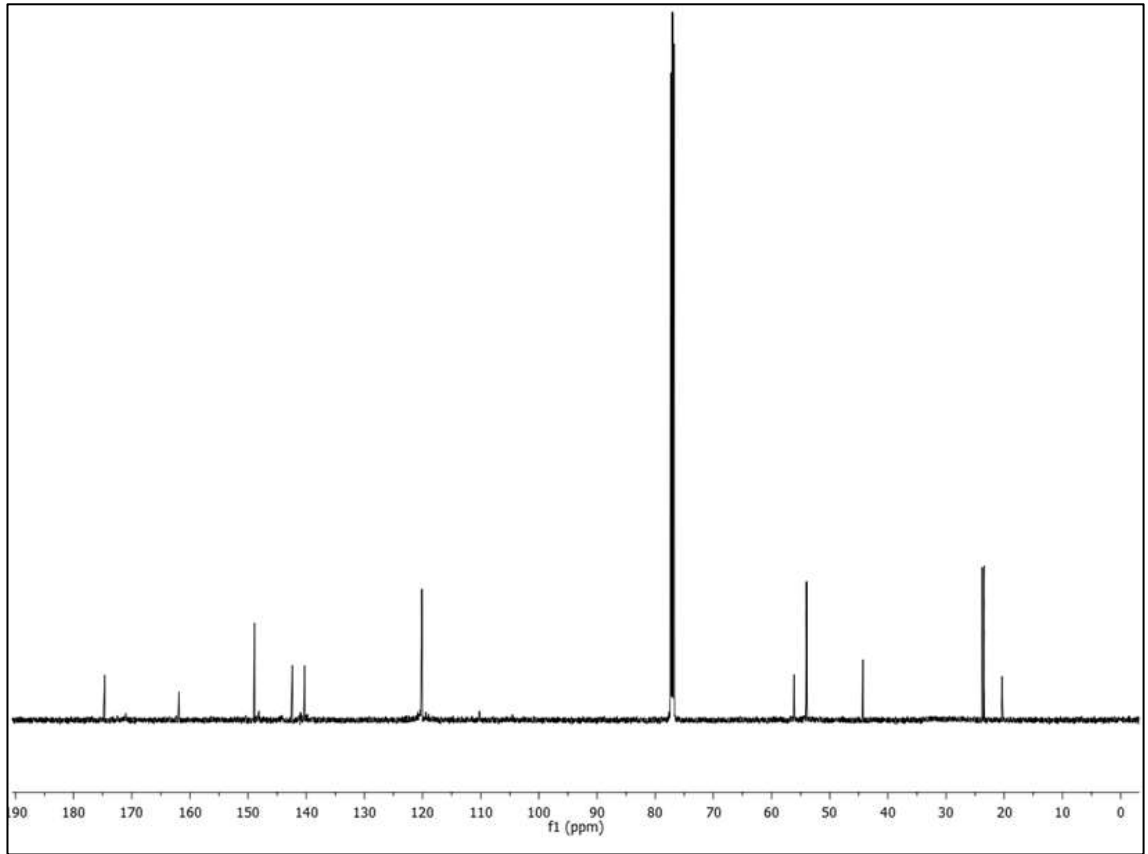
Şekil 3.110: 38 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

38 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; Substitute amin grubuna ait hidrojenler, (-NH) $\delta= 8.03$ ppm'de singlet, (-NH- CH_2 -) $\delta= 4.17$ - 4.22 ppm'de triplet, (- $\text{N}_{\text{halka}}\text{-CH}_2$ -) $\delta= 3.12$ - 3.17 ppm'de triplet, (- $\text{CH}_{2\text{halka}}$ -) $\delta=1.22$ - 1.32 , 2.44 - 2.76 ppm'de multiplerler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.111: 38 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

38 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; benzokinon grubuna ait karbonlar için karbonil grupları (C=O) $\delta = 162.3, 174.9$ ppm'de benzokinon grubundaki (C-Cl) karbonları $\delta = 120.0, 140.1, 142.7$ ppm'de, (C-NH-) karbonu $\delta = 148.4$ ppm'de gözlemlendi. Substitute amin grubuna ait karbonlar ($-\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$) $\delta = 44.0, 56.1$ ppm'de, ($-\text{CH}_2\text{halka}$) $\delta = 20.0, 23.8, 23.9, 54.1, 54.2$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.112: 38 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

4. BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan aletler, bilinen ve bilinmeyen yeni maddelerin sentez yöntemleri hakkında bilgi ve spektroskopik veriler inceleyeceğiz.

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

İnce tabaka kromatografisi: DC-Alufohlen Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck, Darmstadt). Silika jel: Merck Silica gel 60 (63-200 µm). Rotavapor: Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A. Erime noktası cihazı: Büchi SMP 20 (B-540). Elementel analiz cihazı: Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. IR spektrometresi: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR. ¹H ve ¹³C-NMR spektrometresi: Varian ^{UNITY} INOVA 500 MHz. Kütle spektrometresi: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS spectrometer.

Etil alkol (Teknik), Na₂CO₃ (Merck), Trietilamin (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Petrol eteri (Teknik), CHCl₃ (Teknik), CH₂Cl₂ (Teknik), Etil asetat (Teknik), Metanol (Teknik), 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (Fluka), Hekzadekantiyol (Merck), Oktadekantiyol (Fluka), Anilin (Merck), Benzen-1,2-diamin (Merck), 2-Aminofenol (Merck), Etantiyol (Merck), 2,3-Diaminopiridin (Merck), 4-Florobenzilamin (Merck), 1-(2-Aminoetil)piperidin (Merck), 2,5-Diflorobenzilamin (Merck), 2,4,6-Trifloroanilin (Merck), 4-Florotiyofenol (Merck), 2,3-Difloroanilin (Merck), 1,3-Dimetilbütilamin (Merck).

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1. Sentez Yöntemi 1

60 mL etanol, 250 mL'lik bir reaksiyon balonu içine alındı. Etanol üzerine ilk olarak naftakinon bileşiği daha sonra nükleofil bileşikler (N-, S-) eşdeğer miktarda yavaş yavaş ilave edildi, daha sonra Na₂CO₃ ilave edilerek reaksiyon bir karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra reaksiyon karışımının çözücüsü etanol,

rotavaporda uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde, sokshlet cihazına alınıp, uygun çözücü seçilerek ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutucuda kurutuldu.

4.2.2. Sentez Yöntemi 2

50 mL etanol, 250 mL'lik bir reaksiyon balonu içine alındı. Etanol üzerine ilk olarak benzokinon bileşiği daha sonra nükleofil bileşikler (N-, S-) eşdeğer miktarda yavaş yavaş ilave edildi, daha sonra Na₂CO₃ ilave edilerek reaksiyon bir karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlendikten sonra reaksiyon karışımının çözücüsü etanol, rotavaporda uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde, kloroform ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutucuda kurutuldu.

4.2.3. Sentez Yöntemi 3

100 mL DMF, 250 mL'lik bir reaksiyon balonu içine alındı. DMF üzerine ilk olarak 1 mol naftakinon bileşiği çözüldü. 10 ml suda çözülmüş 2 mol kadar sodyum azür bileşiği yavaş yavaş ilave edilerek, reaksiyon geri soğutucu yardımıyla ısıtılarak bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlendikten sonra reaksiyon karışımının çözücüsü DMF, rotavaporda uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde, kloroform ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutucuda kurutuldu.

4.3. SENTEZLENEN BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 6-(Hekzadesiltiy)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (2)

2-(hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**1**) (0.2 g, 0.445 mmol) bileşiği ile Benzen-1,2-diamin (0.048 g, 0.445 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 6-(hekzadesiltiy)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (**2**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2: Kırmızı kristal. Verim: % 10.4 (0.023 g). E.N.: 112.1-113.9 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.60. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2926-2854 (C-H_{alifatik}), 3019 (C-H_{arom}), 1601-1590 (C=O) ve (C=N), 1525 (C=C), 3335 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.78-0.82 ppm (t, 3H, *J*= 7.11 Hz, CH₃), 1.11-1.54 ppm (m, 28H, CH₂), 2.84 ppm (bs, H, -NH), 2.97-3.00 ppm (t, 2H, *J*= 7.31 Hz, S-CH₂), 7.74-7.84 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 8.23-8.28 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 8.30-8.36 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 9.32-9.34 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 ppm (-CH₃), 22.7-31.9 ppm (-CH₂-), 35.2 ppm (SCH₂-), 123.8 ppm (S-C_{nafta}), 142.7 ppm (NH-C_{nafta}), 129.2, 129.5, 129.9 ppm (CH_{nafta}), 130.0, 131.8 ppm (C_{nafta}), 123.9, 125.5, 128.8, 129.3 ppm (CH_{arom}), 140.0 ppm (N-C_{arom}), 144.0 ppm (NH-C_{arom}), 174.4 ppm (C=O), 140.1 ppm (C=N). MS (+ESI): *m/z* = 503.5 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₃₂H₄₂N₂OS, (M_A= 502.75 g/mol). Hesaplanan: C, % 76.45; H, % 8.42; N, % 5,57; S, % 6.38 Bulunan: C, % 76.63; H, % 9.01; N, % 5,62; S, % 6.35.

4.3.2. Deneme 2: 6-(Oktadesiltiy)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (4)

2-Kloro-3-(oktadesiltiy)naftalen-1,4-dion (**3**) (0.4 g, 0.838 mmol) bileşiği ile Benzen-1,2-diamin (0.090 g, 0.838 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 6-(oktadesiltiy)benzo[a]fenazin-5(7H)-one(**4**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 4: Koyu turuncu kristal. Verim: % 9.3 (0.041 g). E.N.: 117.6-118.4 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.58. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2920-2850 (C-H_{alifatik}), 2957 (C-H_{arom}), 1649-1727 (C=O) ve (C=N), 1591 (C=C), 3355 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.84 ppm (t, 3H, *J*= 7.46 Hz, CH₃), 1.13-1.61 ppm (m, 32H, CH₂), 3.21 ppm (bs, H, -NH), 3.37-3.42 ppm (t, 2H, *J*= 7.32 Hz, S-CH₂), 7.82-7.87 ppm (m,

2H, CH_{arom}), 7.87-7.91 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 8.30-8.35 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 9.28-9.32 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 ppm ($-\text{CH}_3$), 22.8-31.9 ppm ($-\text{CH}_2-$), 38.7 ppm (SCH_2-), 125.7 ppm ($\text{S}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 143.1 ppm ($\text{NH}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 129.5, 130.5, 130.7, 130.9 ppm (CH_{nafta}), 131.5, 132.5 ppm (C_{nafta}), 123.2, 125.9, 128.8, 129.8 ppm (CH_{arom}), 141.6 ppm ($\text{N}-\text{C}_{\text{arom}}$), 144.8 ppm ($\text{NH}-\text{C}_{\text{arom}}$), 167.8 ppm ($\text{C}=\text{O}$), 141.9 ppm ($\text{C}=\text{N}$). MS (+ESI): m/z = 553.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OS}$, ($M_A=530.33$ g/mol). Hesaplanan: C, % 76.93; H, % 8.74; N, % 5,28; S, % 6.04 Bulunan: C, % 77.05; H, % 8.99; N, % 5,33; S, % 6.01.

4.3.3. Deneme 3: 6-(Hekzadesiltiy)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (5)

2-(Hekzadesiltiy)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (1) 0.4 g, 0.890 mmol) bileşiği ile 2-aminofenol (0.097 g, 0.890 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6-(hekzadesiltiy)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (5) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Kırmızı kristal. Verim: % 13.7 (0.061 g). E.N.: 80,6-81,9 °C. R_f (3PET:1 CHCl_3): 0.61. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2924-2852 (C-H_{alifatik}), 3018 (C-H_{arom}), 1633-1595 (C=O) ve (C=N), 1542 (C=C). ^1H -NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 0.89-0.91 ppm (t, 3H, $J=7.09$ Hz, CH_3), 1.21-1.68 ppm (m, 28H, CH_2), 3.12-3.17 ppm (t, 2H, $J=7.48$ Hz, $\text{S}-\text{CH}_2$), 7.38-7.47 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.52-7.84 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.71-7.81 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.35-8.75 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 ppm ($-\text{CH}_3$), 22.7-32.0 ppm ($-\text{CH}_2-$), 33.4 ppm (SCH_2-), 117.2 ppm ($\text{S}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 146.5 ppm ($\text{O}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 128.7, 129.6, 131.1, 131.8 ppm (CH_{nafta}), 132.1, 132.4 ppm (C_{nafta}), 115.9, 124.3, 125.7, 127.0 ppm (CH_{arom}), 133.0 ppm ($\text{N}-\text{C}_{\text{arom}}$), 150.2 ppm ($\text{O}-\text{C}_{\text{arom}}$), 183.0 ppm (C=O), 144.0 ppm (C=N). MS (+ESI): m/z = 504.84 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_2\text{S}$, ($M_A=503.74$ g/mol). Hesaplanan: C, % 76.30; H, % 8.20; N, % 2.78; S, % 6.37 Bulunan: C, % 76.72; H, % 8.77; N, % 2.84; S, % 6.30.

4.3.4. Deneme 4: 6-(Oktadesiltiy)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (6)

2-Kloro-3-(oktadesiltiy)naftalen-1,4-dion (3) (0.4 g, 0.838 mmol) bileşiği ile 2-Aminofenol (0.091 g, 0.838 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6-(oktadesiltiy)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (6) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 6: Kırmızı kristal. Verim: % 11.9 (0.053 g). E.N.: 88-89 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.62. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2918-2849 (C-H_{alifatik}), 3019 (C-H_{arom}), 1628-1596 (C=O) ve (C=N), 1541 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.87-0.91 ppm (t, 3H, J = 7.09 Hz, CH₃), 1.21-1.68 ppm (m, 32H, CH₂), 3.12-3.17 ppm (t, 2H, J = 7.39 Hz, S-CH₂), 7.38-7.48 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.52-7.89 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.73-7.82 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.35-8.75 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 ppm (-CH₃), 22.7-32.0 ppm (-CH₂-), 33.4 ppm (SCH₂-), 116.1 ppm (S-C_{nafta}), 146.3 ppm (O-C_{nafta}), 129.6, 131.0, 131.5, 131.9 ppm (CH_{nafta}), 132.1, 132.2 ppm (C_{nafta}), 115.9, 124.7, 125.5, 126.5 ppm (CH_{arom}), 132.8 ppm (N-C_{arom}), 150.4 ppm (O-C_{arom}), 181.2 ppm (C=O), 144.4 ppm (C=N). MS (+ESI): m/z = 532.5 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₃₄H₄₅NO₂S, (M_A= 531.79 g/mol). Hesaplanan: C, % 76.79; H, % 8.53; N, % 2.63; S, % 6.03 Bulunan: C, % 76.95; H, % 8.84; N, % 2.66; S, % 5.98.

4.3.5. Deneme 5: 6-(Etiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (8)

2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (7) (0.5 g, 1.978 mmol) bileşiği ile benzen-1,2-diamin (0.213 g, 1.978 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6-(etiltiyo)benzo[a]fenazin-5(7H)-one (8) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Turuncu kristal. Verim: % 18.4 (0.111 g). E.N.: 86.1-88.5 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.52. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2925-2853 (C-H_{alifatik}), 3018 (C-H_{arom}), 1600-1588 (C=O) ve (C=N), 1522 (C=C), 3295 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.83 ppm (t, 3H, J = 6.81 Hz, CH₃), 2.97-3.04 ppm (q, 2H, J = 7.32 Hz, S-CH₂), 2.87 ppm (bs, H, -NH), 7.00-7.07, 7.18-7.21 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.46-7.48, 7.27-7.29 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.73-7.78 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.29-8.33 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 13.5 ppm (-CH₃), 28.8 ppm (SCH₂-), 118.6 ppm (S-C_{nafta}), 141.6 ppm (NH-C_{nafta}), 131.3, 131.4, 131.9, 132.5 ppm (CH_{nafta}), 134.0, 135.1 ppm (C_{nafta}), 118.7, 127.9, 128.1, 129.3 ppm (CH_{arom}), 135.2 ppm (N-C_{arom}), 142.0 ppm (NH-C_{arom}), 178.5 ppm (C=O), 142.1 ppm (C=N). MS (+ESI): m/z = 307.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₄N₂OS, (M_A= 306.38 g/mol). Hesaplanan: C, % 70.56; H, % 4.61; N, % 9.14; S, % 10.46 Bulunan: C, % 70.83; H, % 4.92; N, % 9.17; S, % 10.45.

4.3.6. Deneme 6: 6-(Etiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (9)

2-Kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (7) (0.4 g, 1.587 mmol) bileşiği ile 2-aminofenol (0.173 g, 1.586 mmol) bileşiğinin 40°C 18 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6-(etiltiyo)-5H-benzo[a]fenoksazin-5-one (9) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 9: Turuncu kristal. Verim: % 15.8 (0.077 g). E.N.: 78.2-80.0 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.48. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2916-2848 (C-H_{alifatik}), 2957 (C-H_{arom}), 1724-1625 (C=O) ve (C=N), 1591 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.86-0.88 ppm (t, 3H, J = 7.09 Hz, CH₃), 3.09-3.14 ppm (q, 2H, J = 7.42 Hz, S-CH₂), 7.42-7.44, 7.40-7.36 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.82-7.86, 7.51-7.55 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.69-7.79 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.33-8.73 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 ppm (-CH₃), 29.7 ppm (SCH₂-), 117.0 ppm (S-C_{nafta}), 147.5 ppm (O-C_{nafta}), 128.8, 129.7, 130.9, 131.5 ppm (CH_{nafta}), 132.1, 132.7 ppm (C_{nafta}), 117.1, 124.0, 125.5, 126.5 ppm (CH_{arom}), 132.8 ppm (N-C_{arom}), 150.3 ppm (-O-C_{arom}), 181.3 ppm (C=O), 144.5 ppm (C=N). MS (-ESI): m/z = 329.0 [M+Na-H]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₃NO₂S, (M_A= 307.07 g/mol). Hesaplanan: C, % 70.34; H, % 4.26; N, % 4.56; S, % 10.43 Bulunan: C, % 70.47; H, % 4.52; N, % 4.59; S, % 10.39.

4.3.7. Deneme 7: 2-(Etiltiyo)-3-(fenilamino)naftalen-1,4-dion (11)

2- Fenilamino -3-(kloro)naftalen-1,4-dion (10) (0.5 g, 1.762 mmol) bileşiği ile etantiyol (0.110 ml, 1.762 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 2 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(etiltiyo)-3-(fenilamino)naftalen-1,4-dion (11) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Kırmızı kristal. Verim: % 91.5 (0.498 g). E.N.: 92-94 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.57. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3018 (C-H_{arom}), 2919-2849 (C-H_{alifatik}), 1663-1639 (C=O), 1589-1552 (C=C), 3332 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.94-0.98 ppm (t, 3H, J = 7.38 Hz, CH₃), 2.54-2.59 ppm (q, 2H, J = 7.39 Hz, S-CH₂), 6.96-6.98 ppm (d, 2H, J = 7.74 Hz, CH_{arom}), 7.06-7.10 ppm (t, 1H, J = 7.44 Hz, CH_{arom}), 7.24-7.28 ppm (t, 2H, J = 7.56 Hz, CH_{arom}), 7.58 ppm (t, 1H, J = 7.53 Hz, CH_{nafta}), 7.68 ppm (t, 1H, J = 7.53 Hz, CH_{nafta}), 7.76 ppm (bs, 1H, NH), 8.00 ppm (d, 1H, J = 7.7 Hz, CH_{nafta}), 8.09 ppm (d, 1H, J = 7.7 Hz, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.5 ppm (-CH₃), 28.0 ppm (SCH₂-), 122.5, 124.7, 126.6 ppm (CH_{arom}), 124.5 ppm (S-

C_{nafta}), 126.8 ppm ($-\text{NH}-C_{\text{nafta}}$), 129.4, 130.8, 132.8 ppm (CH_{nafta}), 134.6, 138.5 ppm (C_{nafta}), 145.0 ppm ($\text{NH}-\text{C}$), 180.5, 181.1 ppm ($\text{C}=\text{O}$). MS (-ESI): $m/z = 309.08$ [$\text{M}-\text{H}$]⁻, Mikro analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ ($M_A = 308.01$ g/mol). Hesaplanan: C, % 69.88; H, % 4.69; N, % 4.53; S, % 10.36. Bulunan: C, % 70.04; H, % 4.98; N, % 4.57; S, % 10.35.

4.3.8. Deneme 8: Benzo[g]pirido[3,2-b]kuinoksalin-6,11(5H,12H)-dion (13)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.3 g, 1.321 mmol) bileşiği ile 2,3-diaminopiridin (0.144 g, 1.321 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 6 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni benzo[g]pirido[3,2-b]kuinoksalin-6,11(5H,12H)-dion (**13**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Koyu turuncu kristal. Verim: % 75.2 (0.261 g). E.N.: 85-87 °C. R_f (2PET:1CHCl₃): 0.60. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3018 (C-H_{arom.}), 2926-2855 (C-H_{alifatik}), 1678-1645 (C=O), 1602-1574 (C=C), 3341 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19$ ppm (bs, 1H, **NH**), 1.52 ppm (bs, 1H, **NH**), 7.45-7.49 ppm (m, 1H, **CH**_{arom}), 7.63-7.65 ppm (m, 1H, **CH**_{arom}), 7.99-8.03 ppm (m, 1H, **CH**_{arom}), 7.54 ppm (t, 1H, $J = 7.52$ Hz, **CH**_{nafta}), 7.66 ppm (t, 1H, $J = 7.52$ Hz, **CH**_{nafta}), 7.97 ppm (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, **CH**_{nafta}), 8.08 ppm (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, **CH**_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 120.8, 126.0, 142.9$ ppm (**CH**_{arom}), 126.9 ppm ($-\text{NH}-C_{\text{nafta}}$), 128.2 ppm ($-\text{NH}-C_{\text{nafta}}$), 131.2, 134.9 ppm (**CH**_{nafta}), 135.3 ppm (**C**_{nafta}), 123.4 ppm ($\text{NH}-\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$), 143.3 ppm ($\text{NH}-\text{C}_{\text{arom}}-\text{N}$), 176.0, 181.1 ppm ($\text{C}=\text{O}$). MS (+ESI): $m/z = 262.2$ [$\text{M}-\text{H}$]⁻, Mikro analiz: $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ ($M_A = 263.25$ g/mol). Hesaplanan: C, % 68.44; H, % 3.45; N, % 15.96 Bulunan: C, % 68.87; H, % 3.68; N, % 16.02.

4.3.9. Deneme 9: 2-Kloro-3-(2,5-diflorobenzilamino)naftalen-1,4-dion (14)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.6 g, 2.634 mmol) bileşiği ile 2,5-diflorobenzilamin (0.308 ml, 2.634 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 4 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-(2,5-diflorobenzilamino)naftalen-1,4-dion (**14**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Turuncu kristal. Verim: % 77.9 (0.683 g). E.N.: 123-125 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.52. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3019 (C-H_{arom.}), 2925-2851 (C-H_{alifatik}), 1676-1649 (C=O), 1576 (C=C), 3276 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.99-$

5.01 ppm (d, 2H, $J = 6.68$ Hz, -NH- CH_2), 6.21 ppm (bs, 1H, NH), 6.88-7.00 ppm (m, 3H, CH_{arom}), 7.55 ppm (t, 1H, $J = 7.54$ Hz, CH_{nafta}), 7.66 ppm (t, 1H, $J = 7.54$ Hz, CH_{nafta}), 7.96 ppm (d, 1H, $J = 7.72$ Hz, CH_{nafta}), 8.08 ppm (d, 1H, $J = 7.72$ Hz, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6$ - 157.4, 157.8-159.7 ppm (-F- C_{arom}), 115.6, 116.7, 116.9 ppm (CH_{arom}), 129.8 ppm (C_{arom}), 143.7 ppm (-NH- C_{nafta}), 115.8 ppm (-Cl- C_{nafta}), 126.9, 128.8, 130.9, 132.4 ppm (CH_{nafta}), 132.7, 135.0 ppm (C_{nafta}), 177.1, 180.2 ppm ($\text{C}=\text{O}$). MS (+ESI): $m/z = 334.1$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NO}_2$ ($M_A = 333.04$ g/mol). Hesaplanan: C, % 61.18; H, % 3.02; N, % 4.20; Bulunan: C, % 61.41; H, % 3.34; N, % 4.14.

4.3.10. Deneme 10: 2-Kloro-3-(2,4,6-triflorofenilamino)naftalen-1,4-dion (15)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.4 g, 1.761 mmol) bileşiği ile 2,4,6-trifloroanilin (0.259 g, 1.761 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 4 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-(2,4,6-triflorofenilamino)naftalen-1,4-dion (**15**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Turuncu kristal. Verim: % 62.6 (0.372 g). E.N.: 139-141 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.49. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3019 ($\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$), 2926-2854 ($\text{C}-\text{H}_{\text{alifatik}}$), 1606 ($\text{C}=\text{O}$), 1522 ($\text{C}=\text{C}$), 3316 (N-H). ^1H -NMR (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.93$ ppm (bs, 1H, NH), 6.67-6.71 ppm (m, 2H, CH_{arom}), 7.62-7.76 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.04-8.14 ppm (m, 2H, , CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 127.0$ ppm (-NH- C_{arom}), 152.5-154.4, 154.4-156.2 ppm (-F- C_{arom}), 100.2, 100.6 ppm (CH_{arom}), 135.1 ppm (-NH- C_{nafta}), 114.1 ppm (-Cl- C_{nafta}), 127.7, 128.9, 133.2, 133.8 ppm (CH_{nafta}), 134.7 135.6 ppm (C_{nafta}), 177.4, 179.5 ppm ($\text{C}=\text{O}$). MS (+ESI): $m/z = 338.1$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{ClF}_3\text{NO}_2$ ($M_A = 337.01$ g/mol). Hesaplanan: C, % 56.91; H, % 2.09; N, % 4.15 Bulunan: C, % 57.13; H, % 2.34; N, % 4.12.

4.3.11. Deneme 11: 2,3-Bis(4-florofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (16)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.4 g, 1.761 mmol) bileşiği ile 4-florobenzentiyo (0.375 ml, 3.523 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 5 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2,3-bis(4-florofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (**16**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 16: Turuncu kristal. Verim: % 79.1 (0.443 g). E.N.: 175-177 °C. R_f (2PET:1CHCl₃): 0.55. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3008 (C-H_{arom.}), 2923-2853 (C-H), 1665 (C=O), 1586 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.41-7.46 ppm (m, 4H, CH_{arom.}), 7.01-7.06 ppm (m, 4H, CH_{arom.}), 7.68-7.72 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}), 7.96-8.00 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 128.4 ppm (-S-C_{arom.}), 161.6-163.6 ppm (-F-C_{arom.}), 116.3-116.5, 133.7-133.9 ppm (CH_{arom.}), 132.6 ppm (-S-C_{nafta.}), 127.2, 133.6 ppm (CH_{nafta.}), 148.9 ppm (C_{nafta.}), 178.7, 178.7 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z = 411.0 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₂H₁₂F₂O₂S₂ (M_A= 410.02 g/mol). Hesaplanan: C, % 64.38; H, % 2.95; O, % 7.80; S, % 15.62 Bulunan: C, % 64.38; H, % 2.94; O, % 7.80; S, % 15.62.

4.3.12. Deneme 12: 2-kloro-3-((2-(piperidin-1-yl)etil)amino)naftalen-1,4-dion (17)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) 0.5 g, 2.202 mmol) bileşiği ile 1-(2-aminoetil)piperidin (0.317 ml, 2.202 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 4 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((2-(piperidin-1-yl)etil)amino)naftalen-1,4-dion (**17**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 17: Kırmızı kristal. Verim: % 80.9 (0.545 g). E.N.: 108-110 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.48. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3016 (C-H_{arom.}), 2938-2853 (C-H_{alifatik}), 1677 (C=O), 1603-1573 (C=C), 3355 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.36-1.58 ppm (m, 6H, -CH_{2halka-}), 2.34-2.42 ppm (m, 4H, -N-CH_{2halka}), 2.51-2.55 ppm (t, 2H, J = 5.96 Hz, -CH₂-N-), 3.79-3.81 ppm (t, 2H, J = 5.88 Hz, -NH-CH₂), 6.98 ppm (bs, 1H, NH), 7.48 ppm (t, 1H, J = 7.55 Hz, CH_{nafta.}), 7.63 ppm (t, 1H, J = 7.55 Hz, CH_{nafta.}), 7.86 ppm (d, 1H, J = 7.25 Hz, CH_{nafta.}), 8.02 ppm (d, 1H, J = 7.25 Hz, CH_{nafta.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 24.4, 26.1 ppm (CH_{2halka}), 41.2 ppm (-NH-CH₂), 56.8 ppm (-N-CH₂), 53.8 ppm (-N-CH_{2halka}), 144.8 ppm (-NH-C_{nafta.}), 110.9 ppm (-Cl-C_{nafta.}), 126.5, 129.8, 132.2 ppm (CH_{nafta.}), 132.7, 134.6 ppm (C_{nafta.}), 176.2, 180.4 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z = 319.2 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₁₇H₁₉ClN₂O₂ (M_A= 318.11 g/mol). Hesaplanan: C, % 64.05; H, % 6.01; N, % 8.79; Bulunan: C, % 63.97; H, % 6.26; N, % 8.69.

4.3.13. Deneme 13: 2-kloro-3-((2,3-diflorofenil)amino)naftalen-1,4-dion (18)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.5 g, 2.212 mmol) bileşiği ile 2,3-difloroanilin (0.287 g, 2.212 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 4 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((2,3-diflorofenil)amino)naftalen-1,4-dion (**18**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 18: Turuncu kristal. Verim: % 71.1 (0.481 g). E.N.: 106-109 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.51. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019 (C-H_{arom.}), 2925 (C-H_{alifatik}), 1603-1650 (C=O), 1520 (C=C), 3340 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 ppm (bs, 1H, NH), 6.81-6.03, 7.45-7.48 ppm (m, 3H, CH_{arom.}), 7.63-7.75 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.04-8.14 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 129.8 ppm (-NH-C_{arom.}), 146.2-148.8, 149.7-151.7 ppm (-F-C_{arom.}), 114.5, 121.4, 123.0 ppm (CH_{arom.}), 135.1 ppm (-NH-C_{nafta}), 116.6 ppm (-Cl-C_{nafta}), 127.1, 127.2, 130.9, 141.5 ppm (CH_{nafta}), 133.2, 132.2 ppm (C_{nafta}), 177.5, 179.9 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 318.2 [M-H]⁻, Mikro analiz: C₁₆H₈ClF₂NO₂ (M_A= 319.02 g/mol). Hesaplanan: C, % 60.11; H, % 2.52; N, % 4.38; O, % 10.01 Bulunan: C, % 60.12; H, % 2.50; N, % 4.40; O, % 9.99.

4.3.14. Deneme 14: 2-etoksi-3-((2-metil-4-oxo-4H-kromen-7-yl)amino)naftalen-1,4-dion (19)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**)(0.5 g, 2.202 mmol) bileşiği ile 7-amino-2-metil-4H-kromen-4-one (0.385 g, 2.202 mmol) bileşiğinin 45°C 11 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3-((2-metil-4-oxo-4H-kromen-7-yl)amino)naftalen-1,4-dion (**19**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 19: Kırmızı kristal. Verim: % 54.9 (0.416 g). E.N.: 140-142 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.58. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2971 (C-H_{arom.}), 2926-2850 (C-H_{alifatik}), 1682 (C=O), 1599-1520 (C=C), 3306 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.83-0.86 ppm (t, 3H, J= 7.52 Hz, CH_{3etoksi}), 1.17 ppm (bs, 3H, CH_{3süb.}), 4.01-4.04 ppm (q, 2H, J= 7.06 Hz, O-CH_{2etoksi}), 7.44-7.46 ppm (d, 1H, J= 7.06 Hz, CH_{süb.}), 6.08 ppm (bs, 1H, CH_{süb.}), 7.44-7.46, 6.28-6.29 ppm (d, 1H, J= 7.06 Hz, CH_{süb.}), 5.65 ppm (bs, 1H, CH_{süb.}), 7.54 ppm (t, 1H, J= 7.53 Hz, CH_{nafta}), 7.66 ppm (t, 1H, J= 7.53 Hz, CH_{nafta}), 5.96 (bs, 1H, NH), 7.94 ppm (d, 1H, J= 7.7 Hz, CH_{nafta}), 8.09 (d, 1H, J= 7.7 Hz, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 11.0 ppm (-CH_{3etoksi}), 14.1 ppm (-

$\text{CH}_{3\text{süb.}}$), 68.2 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_{2\text{etoksi}}$), 109.9, 112.2, 119.4, 127.0 ppm ($\text{CH}_{\text{süb.}}$), 120.5 ppm ($\text{C}_{\text{süb.}}$), 167.3 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{\text{süb.}}$), 162.0 ppm ($\text{C}-\text{O}_{\text{süb.}}$), 160.8 ppm ($\text{NH}-\text{C}_{\text{süb.}}$), 173.8 ppm ($\text{C}=\text{O}_{\text{süb.}}$), 134.9 ppm ($\text{O}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 115.5 ppm ($-\text{NH}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 128.0, 128.4, 130.8, 130.9 ppm (CH_{nafta}), 132.5 132.6 ppm (C_{nafta}), 176.9, 180.5 ppm ($\text{C}=\text{O}$). MS (+ESI): $m/z = 372.9$ [M-2H]⁻, Mikro analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ ($M_A = 375.11$ g/mol). Hesaplanan: C, % 70.39; H, % 4.56; N, % 3.73 Bulunan: C, % 70.24; H, % 4.45; N, % 3.80.

4.3.15. Deneme 15: 2-Kloro-3-((4-metilpentan-2-yl)amino)naphthalene-1,4-dione (20)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**12**) (0.7 g, 3.083 mmol) bileşiği ile 1,3-dimetilbütülamın (0.433 ml, 3.083 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 2 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-((4-metilpentan-2-yl)amino)naphthalene-1,4-dione (**20**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 20: Turuncu kristal. Verim: % 89.6 (0.884 g). E.N.: 98-99 °C. R_f (2PET:1CHCl₃): 0.48. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3015 (C-H_{arom}), 2959-2928 (C-H_{alifatik}), 1677-1643 (C=O), 1600-1573 (C=C), 3322 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.84-0.86$ ppm (d, 3H, $J = 7.52$ Hz, -CH₃), 0.86-0.88 ppm (d, 3H, $J = 6.62$ Hz, -CH₃), 1.19-1.21 ppm (d, 3H, $J = 6.37$ Hz, -CH₃), 4.65-4.75, 1.56-1.66 ppm (m, 2H, -CH), 1.44-1.51, 1.26-1.34 ppm (m, 2H, -CH₂), 5.81 ppm (bs, 1H, NH), 7.52 ppm (t, 1H, $J = 7.54$ Hz, CH_{nafta}), 7.66 ppm (t, 1H, $J = 7.54$ Hz, CH_{nafta}), 7.94 ppm (d, 1H, $J = 7.98$ Hz, CH_{nafta}), 8.06 ppm (d, 1H, $J = 7.71$ Hz, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.4, 22.6, 22.9$ ppm (-CH₃), 25.2, 48.2 ppm (-CH-), 47.1 ppm (-CH₂-), 143.5 ppm (-NH-C_{nafta}), 126.9 ppm (-Cl-C_{nafta}), 128.8, 129.8, 130.9, 132.2 ppm (CH_{nafta}), 132.5, 135.0 ppm (C_{nafta}), 176.4, 182.1 ppm (C=O). MS (+ESI): $m/z = 192.1$ [M+H]⁺, Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$ ($M_A = 291.78$ g/mol). Hesaplanan: C, % 65.86; H, % 6.22; N, % 4.80; O, % 10.97 Bulunan: C, % 65.82; H, % 6.24; N, % 4.81; O, % 10.96.

4.3.16. Deneme 16: 2-Florobenzo[b]fenazin-6,11-dion (22)

2-(4-Florofenilamino)-3-cloronaftalen-1,4-dion (**21**) (0.5 g, 1.657 mmol) bileşiği ile sodyumazür (0.215 g, 3.314 mmol) bileşiğinin 40°C 32 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre, bilinmeyen yeni 2-florobenzo[b]fenazin-6,11-dion (**22**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 22: Koyu lacivert kristal. Verim: % 71.6 (0.330 g). E.N.: 155-157 °C. R_f (1 Etilasetat): 0.55. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3019 ($\text{C-H}_{\text{arom.}}$), 2927-2850 (C-H), 1618 (C=O), 1522 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 7.63-7.66, 7.81-7.84, 8.39-8.43 ppm (m, 3H, $-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.74-7.76 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 8.20-8.13 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 163.1-165.0 ppm ($\text{C-F}_{\text{arom.}}$), 110.8, 113.7, 122.4 ppm ($-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 139.5, 149.0 ppm ($-\text{N}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.0, 139.7 ppm ($-\text{N}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 130.0, 129.8, 118.1, 118.0 ppm (CH_{nafta}), 134.9 ppm (C_{nafta}), 179.8, 180.2 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 276.8 $[\text{M-H}]^-$, Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{FN}_2\text{O}_2$ (M_A = 278.05 g/mol). Hesaplanan: C, % 69.07; H, % 2.54; N, % 10.07 Bulunan: C, % 69.54; H, % 2.62; N, % 10.04.

4.3.17. Deneme 17: 1-Metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (24)

2-Kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**23**) (0.3 g, 1.007 mmol) bileşiği ile sodyumazür (0.131 g, 2.015 mmol) bileşiğinin 40°C 32 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre, bilinmeyen yeni 1-metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (**24**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 24: Koyu lacivert kristal. Verim: % 75.7 (0.212 g). E.N.: 139-141 °C. R_f (1PET:1CHCl₃): 0.53. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3019 ($\text{C-H}_{\text{arom.}}$), 2926-2860 (C-H), 1624 (C=O), 1524 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 ppm (bs, 3H, $-\text{CH}_3_{\text{arom.}}$), 7.11-7.14 ppm (d, 1H, J = 7.81 Hz, $-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.06-7.10 ppm (t, 1H, J = 7.83 Hz, $-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.36-6.38 ppm (d, 1H, J = 7.88 Hz, $-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.53-7.61 ppm (m, 2H, CH_{nafta}), 7.95-7.99 ppm (m, 2H, CH_{nafta}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 18.1 ppm ($\text{CH}_3_{\text{arom.}}$) 114.1, 120.7, 128.0 ppm ($-\text{CH}_{\text{arom.}}$), 132.6 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.7, 139.0 ppm ($-\text{N}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 131.7, 133.7 ppm ($-\text{N}-\text{C}_{\text{nafta}}$), 121.8, 126.0, 126.2 ppm (CH_{nafta}), 130.6, 130.7 ppm (C_{nafta}), 180.7, 180.8 ppm C=O). MS (+ESI): m/z = 277.1 $[\text{M+H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (M_A = 276.07 g/mol). Hesaplanan: C, % 74.44; H, % 3.68; N, % 10.21 Bulunan: C, % 74.63; H, % 3.45; N, % 10.18.

4.3.18. Deneme 18: 2-Metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (26)

2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**25**) (0.2 g, 0.672 mmol) bileşiği ile sodyumazür (0.087 g, 1.344 mmol) bileşiğinin 40°C 32 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre, bilinmeyen yeni 2-metilbenzo[b]fenazin-6,11-dion (**26**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 26: Koyu lacivert kristal. Verim: % 73.0 (0.157 g). E.N.: 193-195 °C. R_f (2PET:1CHCl₃): 0.50. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019 (C-H_{arom.}), 2926-2850 (C-H), 1641-1616 (C=O), 1577-1522 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 ppm (bs, 3H, -CH_{3arom.}), 7.18-7.22 ppm (t, 1H, J = 7.81 Hz, -CH_{arom.}-), 6.78-6.82 ppm (d, 1H, J = 7.49 Hz, -CH_{arom.}-), 6.57-6.60 ppm (d, 1H, J = 7.52 Hz, -CH_{arom.}-), 7.63-7.69 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}), 8.04-8.08 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 ppm (CH_{3arom.}) 119.0, 120.3, 122.4 ppm (-CH_{arom.}), 132.8 ppm (CH₃-C_{arom.}), 139.1, 139.7 ppm (-N=C_{arom.}), 131.8, 133.7 ppm (-N-C_{nafta.}), 115.5, 126.0, 126.2 ppm (CH_{nafta.}), 128.9, 129.5 ppm (C_{nafta.}), 180.7, 180.8 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z = 278.1 [M+2H]⁺, Mikro analiz: C₁₇H₁₀N₂O₂ (M_A= 276.07 g/mol). Hesaplanan: C, % 74.44; H, % 3.68; N, % 10.21 Bulunan: C, % 75.49; H, % 3.34; N, % 10.19.

4.3.19. Deneme 19: 1,3-Dimetoksibenzo[b]fenazin-6,11-dion (28)

2-Kloro-3-((2,4-dimetoksipentil)amino)naftalen-1,4-dion (27) (0.1 g, 0.565 mmol) bileşiği ile sodyumazür (0.073 g, 1.131 mmol) bileşiğinin 40°C 36 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 1,3-dimetoksibenzo[b]fenazin-6,11-dion (28) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 28: Koyu lacivert kristal. Verim: % 66.5 (0.104 g). E.N.: 159-161 °C. R_f (1 Etilasetat): 0.54. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2958 (C-H_{arom.}), 2925-2855 (C-H), 1670 (C=O), 1596-1573 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.82 ppm (bs, 3H, -O-CH_{3arom.}), 3.86 ppm (bs, 3H, -O-CH_{3arom.}), 6.98-7.02 ppm (d, 1H, J = 8.05 Hz, -CH_{arom.}-), 6.46-6.50 ppm (d, 1H, J = 8.05 Hz, -CH_{arom.}-), 7.64-7.78 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}), 8.09-8.21 ppm (m, 2H, CH_{nafta.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 55.6, 55.7 ppm (-O-CH_{3arom.}), 98.5, 103.3 ppm (-CH_{arom.}), 154.5, 159.2 ppm (-CH₃-O-C_{arom.}), 135.0, 142.1 ppm (-N=C_{arom.}), 129.5, 130.0 ppm (-N-C_{nafta.}), 113.2, 119.6, 126.8, 127.0 ppm (CH_{nafta.}), 132.7, 132.8 ppm (C_{nafta.}), 177.3, 180.5 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z = 344.1 [M+H+Na]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₂N₂O₄ (M_A= 320.08 g/mol). Hesaplanan: C, % 67.50; H, % 3.78; N, % 8.75 Bulunan: C, % 67.70; H, % 3.97; N, % 8.79.

4.3.20. Deneme 20: 2-Kloro-3,6-dietoksi-5-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (30) bileşiği, 2-kloro-5-etoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (31) bileşiği, 2-Kloro-5,6-dietoksi-3-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (32) bileşiği ve 2,5-Dietoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (33)

Kloranil (**29**) (0.6 g, 2.440 mmol) bileşiği ile 4-florobenzilamin (0.275 ml, 2.440 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 6 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **2**'ye göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,6-dietoksi-5-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**30**) bileşiği, 2-kloro-5-etoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**31**) bileşiği, 2-kloro-5,6-dietoksi-3-((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**32**) bileşiği ve 2,5-dietoksi-3,6-bis((4-florobenzil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**33**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 30: Koyu kırmızı kristal. Verim: % 21.1 (0.182 g). E.N.: 60-62 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.58. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3001 (C-H_{arom}), 2982-2929 (C-H), 1682-1614 (C=O), 1570 (C=C), 3345 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.35-1.39 ppm (t, 6H, J = 7.06 Hz, -CH₃etoksi), 4.47-4.52, 4.08-4.12 ppm (m, 4H, -O-CH₂etoksi), 1.70-1.72 ppm (d, 2H, J = 4.97 Hz, -NH-CH₂-), 5.66 ppm (bs, 1H, -NH-), 6.13-6.17, 6.31-6.35 ppm (m, 4H, -CH_{arom}-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 171.5-173.3 ppm (-C-F_{arom}), 140.5, 138.6, 110.8, 111.4 ppm (-CH_{arom}), 144.3 ppm (-C_{arom}), 29.5 ppm (-N-CH₂-) 70.3, 71.5, 15.9, 20.7 ppm (-CH₂etoksi) ve (-CH₃etoksi), 125.8 ppm (-C_{benzo}-NH-) 102.0 ppm (C-Cl-), 143.9, 154.4 ppm (C-O-), 171.7, 172.8 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 352.3 [M-H]⁻, Mikro analiz: C₁₇H₁₇ClFNO₄ (M_A = 353.08 g/mol). Hesaplanan: C, % 57.72; H, % 4.84; N, % 3.96 Bulunan: C, % 57.89; H, % 4.58; N, % 3.98.

Bileşik 31: Turuncu kristal. Verim: % 37.3 (0.394 g). E.N.: 82-84 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.55. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3009-2961 (C-H_{arom}), 2930-2874 (C-H), 1682-1656 (C=O), 1624-1579 (C=C), 3329-3300 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.33-1.37 ppm (t, 3H, J = 7.05 Hz, -CH₃etoksi), 4.37-4.42 ppm (q, 2H, J = 7.05 Hz, -O-CH₂etoksi), 4.49-4.52 ppm (d, 4H, J = 8.09 Hz, -NH-CH₂-), 5.81, 6.78 ppm (bs, 2H, -NH-), 7.08-7.11, 7.26-7.31, 7.45-7.48, 7.62-7.65 ppm (m, 8H, -CH_{arom}-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 174.2-176.3 ppm (-C-F_{arom}), 123.4, 125.9, 128.9, 131.0 ppm (-CH_{arom}), 132.4 ppm (-C_{arom}), 29.0, 30.3 ppm (-N-CH₂-), 71.3, 15.9 ppm (-

$\text{CH}_{2\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$), 154.1, 153.1 ppm ($-\text{C}_{\text{benzo-NH-}}$), 105.9 ppm (C-Cl-), 129.6 ppm (C-O-), 171.5, 175.3 ppm (C=O). MS (+ESI): $m/z = 436.3 [\text{M+H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_A = 434.11$ g/mol). Hesaplanan: C, % 61.05; H, % 4.42; N, % 6.47 Bulunan: C, % 61.14; H, % 4.76; N, % 6.51.

Bileşik 32: Koyu kırmızı kristal. Verim: % 18.2 (0.157 g). E.N.: 104-106 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.51. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3003-2957 (C-H_{arom}), 2926-2855 (C-H), 1690-1604 (C=O), 1579-1519 (C=C), 3242 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.34-1.37$ ppm (t, 6H, $J = 7.05$ Hz, $-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$), 4.19-4.24, 4.46-4.53 ppm (q, 4H, $-\text{O-CH}_{2\text{etoksi}}$), 1.64-1.66 ppm (d, 2H, $J = 4.97$ Hz, $-\text{NH-CH}_2$), 5.49 ppm (bs, 1H, $-\text{NH-}$), 6.15-6.18, 6.24-6.30 ppm (m, 4H, $-\text{CH}_{\text{arom}}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 163.6-161.7$ ppm ($-\text{C-F}_{\text{arom}}$), 129.4, 129.6, 116.0, 116.2 ppm ($-\text{CH}_{\text{arom}}$), 132.9 ppm ($-\text{C}_{\text{arom}}$), 29.8 ppm ($-\text{N-CH}_2$), 68.2, 71.6, 11.0, 14.1 ppm ($-\text{CH}_{2\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$), 143.5 ppm ($-\text{C}_{\text{benzo-NH-}}$), 128.7 (C-Cl-), 135.9, 142.0 ppm (C-O-), 169.9, 174.2 ppm (C=O). MS (-ESI): $m/z = 352.33 [\text{M-H}]$, Mikro analiz: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClFNO}_4$ ($M_A = 353.08$ g/mol). Hesaplanan: C, % 57.72; H, % 4.84; N, % 3.96 Bulunan: C, % 57.92; H, % 4.68; N, % 3.98.

Bileşik 33: Uçuk pembe kristal. Verim: % 16.4 (0.177 g). E.N.: 226-228 °C. R_f (5PET:2CHCl₃): 0.48. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3019 (C-H_{arom}), 2929-2850 (C-H), 1663 (C=O), 1586 (C=C), 3244-3236 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.80-0.87$ ppm (t, 6H, $J = 7.46$ Hz, $-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$), 4.10-4.18 (m, 4H, $-\text{O-CH}_{2\text{etoksi}}$), 4.86-4.89 (d, 2H, $J = 6.18$ Hz, $-\text{NH-CH}_2$), 6.00 ppm (bs, 2H, $-\text{NH-}$), 6.98-7.64 ppm (m, 8H, $-\text{CH}_{\text{arom}}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 161.2, 163.0$ ppm ($-\text{C-F}_{\text{arom}}$), 130.8, 131.0, 112.9, 113.1 ppm ($-\text{CH}_{\text{arom}}$), 140.2 ppm ($-\text{C}_{\text{arom}}$), 32.0 ppm ($-\text{N-CH}_2$), 71.4, 15.9 ppm ($-\text{CH}_{2\text{etoksi}}$) ve ($-\text{CH}_{3\text{etoksi}}$), 122.4 ppm ($-\text{C}_{\text{benzo-NH-}}$), 132.7 ppm (C-O-), 175.1 ppm (C=O). MS (+ESI): $m/z = 445.0 [\text{M+2H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_4$ ($M_A = 443.17$ g/mol). Hesaplanan: C, % 65.15; H, % 5.47; N, % 6.33 Bulunan: C, % 65.08; H, % 5.80; N, % 6.27.

4.3.21. Deneme 21: 2,5-Dikloro-3,6-bis((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (34) ve 2,5-dikloro-3-etoksi-6-((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (35) bileşiği

Kloranil (**29**) (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 2,4,6-trifloroanilin(0.597 g, 2.440 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 5 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **2**'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**34**) ve 2,5-dikloro-3-etoksi-6-((2,4,6-triflorofenil)amino)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**35**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 34: Açık sarı kristal. Verim: % 39.2 (0.744 g). E.N.: 154-156 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.55. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019-2961 (C-H_{arom}), 2927-2858 (C-H), 1716 (C=O), 1519 (C=C), 3277-3382 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): 4.26 ppm (bs, 2H, -NH-), 7.93-7.98 ppm (m, 4H, -CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 101.2 ppm (-CH_{arom}), 153.9-155.8, 155.8-157.3 ppm (C-F-), 124.3 ppm (NH- C_{arom}), 141.0 ppm (-NH-C_{benzo}), 111.3 ppm (C-Cl-), 166.0 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 464.9 [M-H]⁻, Mikro analiz: C₁₈H₆Cl₂F₆N₂O₂ (M_A= 465.97 g/mol). Hesaplanan: C, % 46.28; H, % 1.29; N, % 6.00 Bulunan: C, % 46.40; H, % 1.25; N, % 6.09.

Bileşik 35: Kırmızı kristal. Verim: % 28.3 (0.419 g). E.N.: 131-132 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.51. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3018-2956 (C-H_{arom}), 2923-2851 (C-H), 1712-1640 (C=O), 1588-1522 (C=C), 3341 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.77-0.81 ppm (t, 3H, J = 7.08 Hz, -CH₃etoksi), 4.31-4.35 ppm (q, 2H, J = 7.05 Hz, -O-CH₂etoksi), 6.52 ppm (bs, 1H, -NH-), 6.63-6.67 ppm (m, 6H, -CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 100.5, 100.5 ppm (-CH_{arom}), 150.3-152.1, 152.1-154.0 ppm (C-F-), 124.3 ppm (NH- C_{arom}), 14.2 ppm (-CH₃etoksi), 68.1 ppm (-CH₂etoksi), 146.9 ppm (-NH- C_{benzo}), 114.2, 118.9 ppm (C-Cl-), 158.0 ppm (C-O-), 164.5, 166.1 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 364.0 [M]⁻, Mikro analiz: C₁₄H₈Cl₂F₃NO₃ (M_A= 364.98 g/mol). Hesaplanan: C, % 45.93; H, % 2.20; N, % 3.83 Bulunan: C, % 45.98; H, % 2.19; N, % 3.94.

4.3.22. Deneme 22: 2,5-dikloro-3-((2,5-diflorobenzil)amino)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (36) bileşiği

Kloranil (**29**) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile (2,5-diflorofenil)metanamin (0.290 g, 2.033 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 3 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **2'**ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3-((2,5-diflorobenzil)amino)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**36**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 36: Koyu mor kristal. Verim: % 52.4 (0.385 g). E.N.: 73-74 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.47. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3020 (C-H_{arom}), 2927-2856 (C-H), 1667 (C=O), 1522 (C=C), 3346 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.34-1.37 ppm (t, 3H, J = 7.05 Hz, -CH₃_{etoksi}), 4.59-4.64 ppm (q, 2H, J = 7.03 Hz, -O-CH₂_{etoksi}), 4.93-4.96 ppm (d, 2H, J = 6.72 Hz, -NH-CH₂), 6.27 ppm (bs, 1H, -NH-), 6.85-7.15 ppm (m, 3H, -CH_{halka}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 116.4, 117.5, 120.3 ppm (-CH_{arom}), 126.5 ppm (-C_{arom}), 155.5-157.4, 157.8-159.7 ppm (C-F-), 42.4 ppm (-CH₂-NH-), 16.1 ppm (-CH₃_{etoksi}), 68.0 ppm (-CH₂_{etoksi}), 156.4 ppm (-NH-C_{benzo}), 115.8, 119.4 ppm (C-Cl-), 162.2 ppm (C-O-), 175.9, 173.8 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z = 360.0 [M-H]⁻, Mikro analiz: C₁₅H₁₁Cl₂F₂NO₃ (M_A= 361.01 g/mol). Hesaplanan: C, % 49.75; H, % 3.06; N, % 3.87 Bulunan: C, % 49.96; H, % 3.00; N, % 3.91.

4.3.23. Deneme 23: 2-(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (37) bileşiği ve 2,5-bis(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (38) bileşiği

Kloranil (**29**) (0.4 g, 1.626 mmol) bileşiği ile 1-(2-Aminoetil)piperidin (0.208 g, 1.626 mmol) bileşiğinin oda sıcaklığındaki 5 saatlik reaksiyonundan sentez yöntemi **2'**ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-bis(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**37**) bileşiği, 2-(2-(piperidin-1-yl)etilamino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**38**) bileşiği ve (Z)-3-kloro-2,5,6-trietoksi-4-((2-(piperidin-1-yl)etil)imino)siklohekza-2,5-dien-1-one (**39**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 37: Koyu kırmızı kristal. Verim: % 36.3 (0.259 g). E.N.: 241-243 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.54. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019-2923 (C-H₂), 1678 (C=O), 1570 (C=C), 3356-3295 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.82 ppm (t, 3H, J = 7.03 Hz, -CH₃_{etoksi}), 1.15-1.55, 2.10-2.24 ppm (m, 20H, -CH₂_{halka}-N-), 2.26-2.28, 2.38-

2.41 ppm (m, 4H, -N_{halka}-CH₂), 4.13-4.23 ppm (m, 4H, -NH-CH₂), 4.48-4.52 ppm (q, 2H, *J*= 5.35 Hz, O-CH₂etoksi-), 5.67, 5.90 ppm (bs, 2H, -NH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 23.0, 23.0, 23.7, 23.7, 55.7, 55.7 ppm (-CH₂halka), 44.4, 58.6 ppm (-N-CH₂-CH₂-N-), 14.8 ppm (-CH₃etoksi), 66.1 ppm (-CH₂etoksi) 136.3, 140.5 ppm (-C-NH-), 100.2 ppm (C-Cl-), 127.8 ppm (C-O-), 169.2, 175.0 ppm (C=O). MS (+ESI): *m/z* = 441.4 [M+2H]⁺, Mikro analiz: C₂₂H₃₅ClN₄O₃ (M_A= 439.0 g/mol). Hesaplanan: C, % 60.19; H, % 8.04; N, % 12.76 Bulunan: C, % 60.14; H, % 8.21; N, % 12.68.

Bileşik 38: Koyu mor kristal. Verim: % 33.3 (0.182 g). E.N.: 60-62 °C. R_f (3PET:1CHCl₃): 0.51. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019-2932 (C-H₂), 1639 (C=O), 1522 (C=C), 3332 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.22-1.32, 2.44-2.76 ppm (m, 10H, -N_{halka}-CH₂), 3.12-3.17 ppm (t, 2H, *J*= 5.67 Hz, -CH₂halka-N-), 4.17-4.22 ppm (m, 2H, -NH-CH₂), 8.03 ppm (bs, 1H, -NH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 20.0, 23.8, 23.9, 54.1, 54.2 ppm (-CH₂halka), 44.0, 56.1 ppm (-N-CH₂-CH₂-N-), 148.4 ppm (-C-NH-), 120.0, 140.1, 142.7 ppm (C-Cl-), 162.3, 174.9 ppm (C=O). MS (+ESI): *m/z* = 339.4 [M+2H]⁺, Mikro analiz: C₁₃H₁₅Cl₃N₂O₂ (M_A= 337.63 g/mol). Hesaplanan: C, % 46.25; H, % 4.48; N, % 8.30 Bulunan: C, % 46.22; H, % 4.72; N, % 8.25.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ve 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon uygun şartlar altında -N, -S, -O gibi nükleofilik özellik gösteren guruplara sahip bileşiklerle, yapısındaki klor ve karbonil gruplarından dolayı kolayca reaksiyon verirler. Tiyol ve amin bileşiklerinin 2,3-dikloro-1,4-naftakinona katılmasıyla tiyo ve amino süstitüe kinon bileşikleri elde edilir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmalarda amaç, kinon bileşiklerinin farklı ortamlarda -S ve -N nükleofilleri ile reaksiyona sokularak yeni kinon türevlerin sentezlenmesidir. Farklı yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalarda, ilk olarak mono süstitüe naftakinon bileşiği elde edilmiş daha sonra di süstitüe naftakinon bileşikleri sentezlenmiştir. Ayrıca benzokinon bileşiklerine çeşitli amin ve tiyol bileşikleri bağlanarak yeni benzokinon bileşikleri elde edilmiştir.

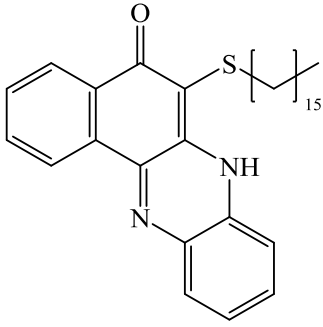
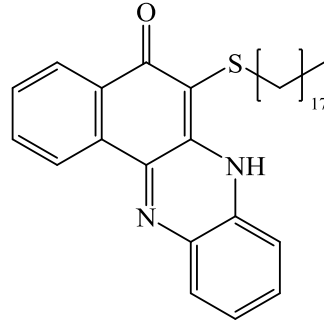
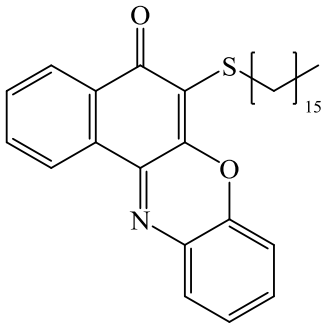
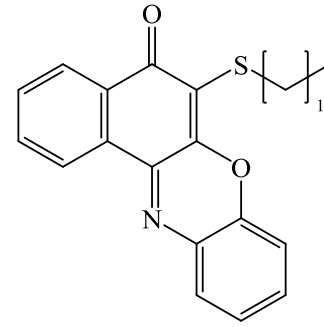
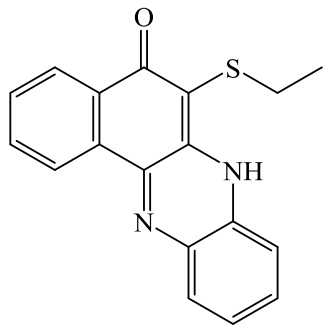
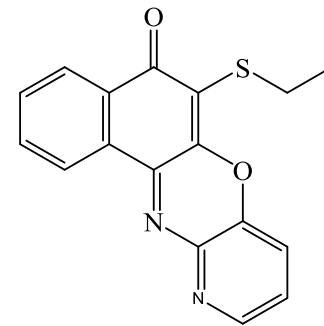
Yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-(hegzadesiltiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**1**), 2-kloro-3-(oktadesiltiyo)naftalen-1,4-dion (**3**) ve 2-kloro-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) bileşiği benzen-1,2-diamin ve 2-aminofenol bileşikleriyle farklı ortamlarda yapılan reaksiyonlar sonucu literatürde bilinmeyen yeni naftakinon bileşikleri (**2, 4, 5, 6, 8, 9**) sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatıldı. Burada elde edilen fenoksazon yapılarının verimlerinin düşük olduğu görüldü.

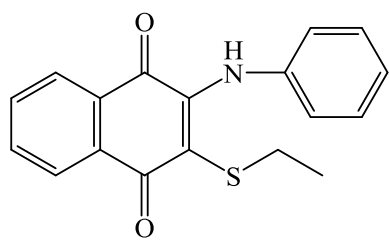
2,3-Dikloro-1,4-naftakinon bileşiğinin 2,3-diaminopiridin, 2,5-diflorobenzilamin, 2,4,6-trifloroanilin, 4-florobenzentiyol, 1-(2-aminoetil)piperidin, 2,3-difloroanilin, 7-amino-2-methyl-4H-chromen-4-one ve 1,3-dimetilbütilamin ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:1** (kinon-tiyol/amin) mol oranında reaksiyonundan yeni (**13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20**) bileşikleri sentezlendi. 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon bileşiğinin 4-florobenzilamin, 2,4,6-Trifloroanilin, (2,5-diflorofenil)metanamin, ve 1-(2-Aminoetil)piperidin ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:1** (kinon-tiyol/amin) mol oranında reaksiyonundan yeni (**30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38**) bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve

yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) aydınlatıldı.

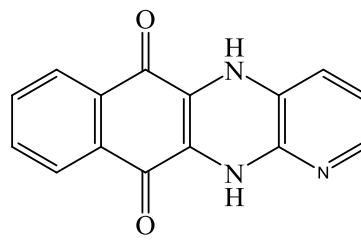
2-(4-florofenilamino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**21**), 2-kloro-3-(o-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**23**), 2-Kloro-3-(m-tolilamino)naftalen-1,4-dion (**25**) ve 2-Kloro-3-((2,4-dimetoksipentil)amino)naftalen-1,4-dion (**27**) bileşiği sodyum azür bileşiği ile DMF varlığında farklı sürelerde yapılan reaksiyonlar sonucu literatürde bilinmeyen yeni naftakinon bileşikleri (**22**, **24**, **26**, **28**) sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) aydınlatıldı. Burada benzer naftakinon yapılarının farklı sürelerde farklı ürünler oluşturduğu görülmüştür.

Çalışmalar sonucunda sentezlenen yeni naftakinon ve benzokinon bileşiklerinin, organik kimya literatürü için katkı sağlayacağını ve kimya sektöründe yararlı olabileceklerini ummaktayız.

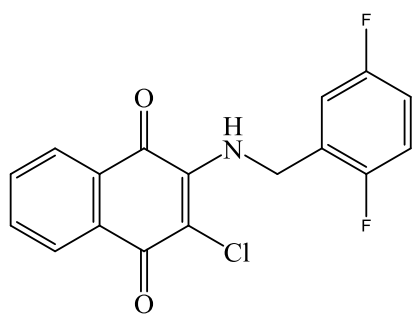
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ**2****4****5****6****8****9**



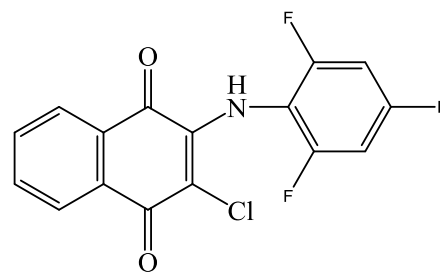
11



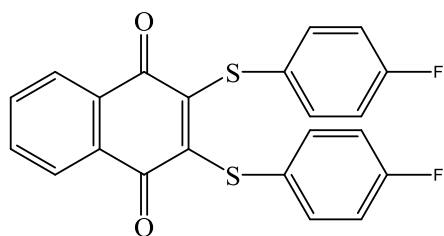
13



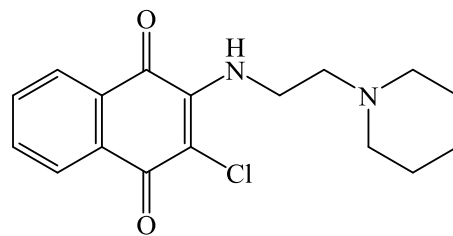
14



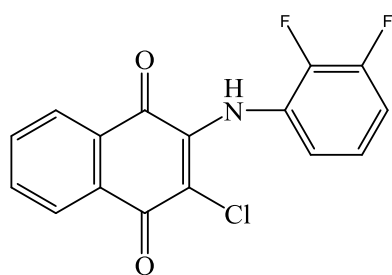
15



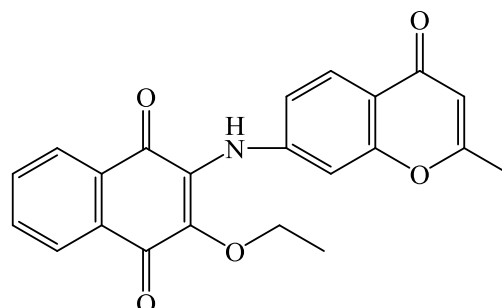
16



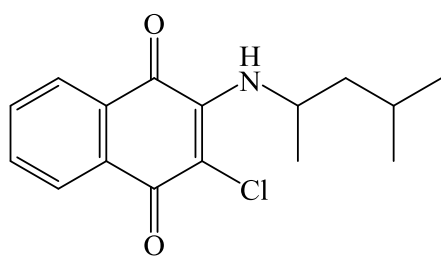
17



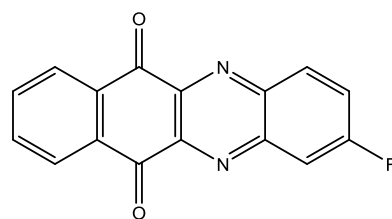
18



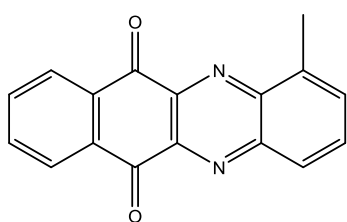
19



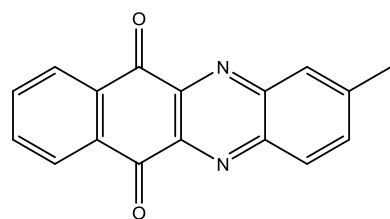
20



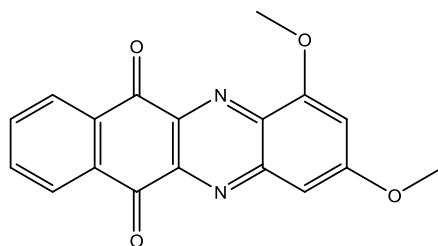
22



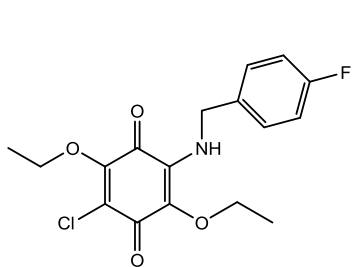
24



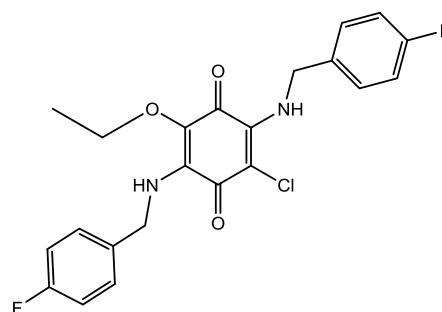
26



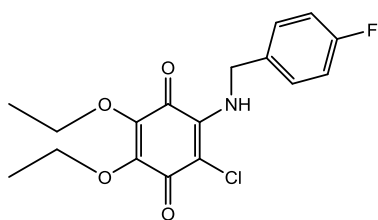
28



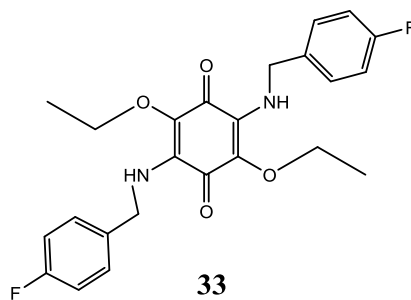
30



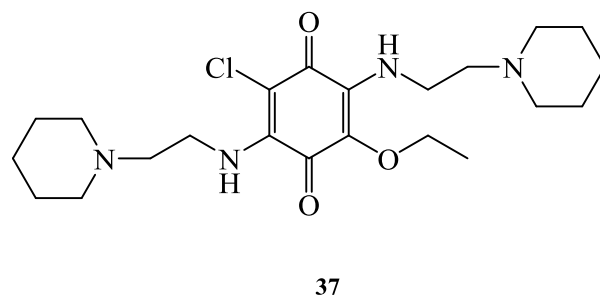
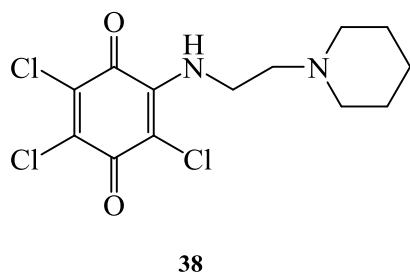
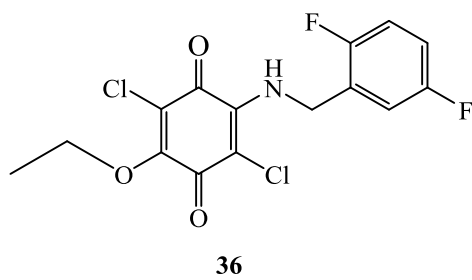
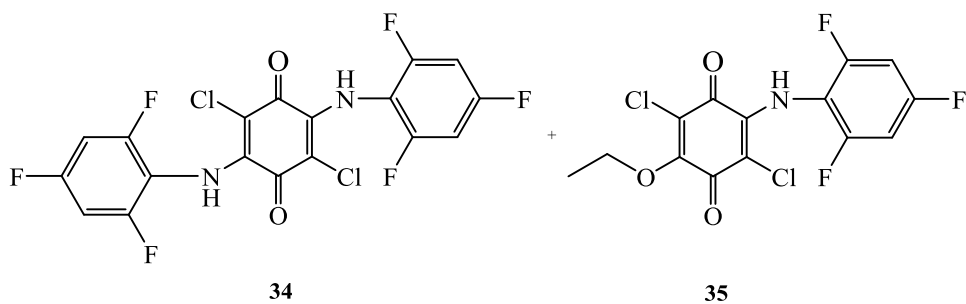
31



32



33



KAYNAKLAR

- [1]. Kurban S., 2011, *Yüksek karbonlu bazı alifatik tiyoller ve aminlerden naftakinon türevlerinin sentezi*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [2]. Hart, H. Hart, J.D., Crame, E.L., (Çevri Editörü: UYAR, T.), 1998, *Organik kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
- [3]. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1968, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- [4]. Morrison, Boyd, 1992, *Organic Chemistry*, Sixth Edition Prentice-Hall, Inc, 684.
- [5]. Noller, C.R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3rd edition, W.B.Saunders Company, USA.
- [6]. 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.
- [7]. Snell, F.D., Ettore, L.S., (redaktor, editor), 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 13, 202-210.
- [8]. S Patai, 1974, *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Vol. 1, Intersci, London, p,1247.
- [9]. Houben - Weyl, 1977, *Methoden der Organischen Chemie*, 4th Edition, Vol. VII/3a p-Quinones; Vol. VII/3b o-Quinones, Diphen- and Stilbenequinones, Higher Ring Ketones, Quinoles, Quinone Derivates, 1979.
- [10]. Astreiwieser, A. Heatcock, C.H., 1976, *Introduction to organic chemistry*, Collier Mac Millan International Editions, U.S.A., 0024180106.
- [11]. Sezen, Ü., 1980, *Organik kimya alifatik ve aromatik bileşikler*, İTÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları:135, İstanbul.
- [12]. Jindaprasert, A., Springob, K., Schmidt, J., De-Eknamkul, W., Kutchan, T.M., 2008, Pyrone polyketides synthesized by a type III polyketide synthase from *Drosophyllum lusitanicum*, *Phytochemistry* 69, 3043-3053.
- [13]. Croux, S.; Maurette, M.-T.; Hocquaux, M.; Ananides, A.; Braun, A.M.; Oliveros, E., 1990, Kinetic parameters of the reactivity of dihydroxynaphthalenes with singlet oxygen. *New J. Chem.*, 14, 161-167.
- [14]. Bekaert, A.; Andrieux, J.; Plat, M.; Brion, J-D., 1997, A convenient synthesis of monpain trimethylether. *Tetrahedron Lett.*, 38, 4219-4220.
- [15]. Louis F. Fieser; Mary Fieser, 1961, *Advanced Organic Chemistry*.

- [16]. Khajuria, R.; Jain, S.; Phar, K., 1996, Studies on cycloaddition reactions of 2,4-dihydroxy-3-undecyl-1,4-benzoquinone (embelin) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene. *Indian J. Chem., Section B.*, 35B(8), 860-861.
- [17]. Pettit, G. R.; Fleming, W. C.; Paull, K. D., 1968, Synthesis of the 6- and 7-hydroxy-5,8 dioxocarbostyrils *J. Org. Chem.*, 33, 1089-1092.
- [18]. D W Cameron, G I Feutrill, 1981, *Aust. J. Chem.*, 34, 1513.
- [19]. Vishnu K. Tandon, Hardesh K. Maurya, 2009, 'On water': unprecedented nucleophilic substitution and addition reactions with 1,4-quinones in aqueous suspension, *Tetrahedron Letters*, 5896-5902.
- [20]. L G Ignatovich, Ya Dregeris, Ya F Freimanis, 1980, et al. *Zh. Org. Khim.*, 16 598
- [21]. Ga Reynolds, Ja Vanallen, Re Adel, 1965, *J. Org. Chem.*, 30, 3819-3821.
- [22]. C Grundmann, 1977, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben Weyl), Georg Thieme, VII/3A, 768.
- [23]. 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(1), 35-43.
- [24]. Bella, S.A., Fragala, I.L., Ratner, M.A., Marks, T.J., 1993, Electron-donor acceptor complexes as potential high - efficiency 2nd-order nonlinear optical-materials-computational investigation, *J.Am.Chem.Soc.*, 115(2), 682.
- [25]. Patrızia, D.N., Paolo, M., Graziano, Z., 2006, Effect of vitamin K-3 on plasma membrane - bound H⁺ -ATP ase and reductase activities in plants, *Plant Science*, 170, 936-941.
- [26]. Kutyrev, A.A. Moskva, V.V., 1991, Nucleophilic reactions of quinones, *Uspekhi khimii*, 60, 134-168.
- [27]. Elbert, C.L., Merlin, P.H., 1947, U.S. Pat:2,430,722.
- [28]. Shinji, T., Kohei, N., 1992, U.S. Pat: 5,106, 858.
- [29]. Scherbak, N., Strid, A., Eriksson, L.A., 2005, Non-enzymatic oxidation of NADH by quinones, *Chem.Phys.Lett.*, 414, 243-247.
- [30]. C.İbis, N.G.Deniz, 2010, Synthesis and spectroscopic properties of -S, -O substituted naphthoquinone dyes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*, 185: 11, 2324 - 2332.
- [31]. Vishnu K. Tandon, Hardesh K. Maurya, 2009, Design, synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur containing hetero-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents, *European*

Journal of Medicinal Chemistry, 44,3130–3137.

- [32]. Marjith W Singh, Anirban Karmakar, 2007, Variations in product in reactions of naphthoquinone with primary amines, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10.1186/1860-5397-3-10.
- [33]. Nand L. Agarwal, Wolfram Schaefer, 1980, Quinone chemistry. Reaction of 2,3 - dichloro - 1,4 -naphthoquinone with o-aminophenols under various conditions, *The Journal of Organic Chemistry*, 45 (11), pp 2155–2161.
- [34]. Anders Døssing, Magnus Magnussen, 2006, Crystal Structure and Optical Properties of a Lanthanum(III) Complex of the Solvatochromic Dye “Nile Red”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1), 2006, p. 43-46.
- [35]. Nand L. Agarwal, Wolfram Schaefer, 1980, Quinone chemistry. Reaction of 2,3-dichloro - 1,4-naphthoquinone with 2-aminophenols in pyridines, *The Journal of Organic Chemistry*, 45 (25), pp 5144–5149.
- [36]. Hitoshi Hayakawa, Seiko Nanya, Tetsuo Yamamoto, 1986, Synthesis of 1-and 4-substituted-5H- benzo[α]phenoxazin -5- ones, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, pp 1737–1740
- [37]. Alexei N. Veselkov, Vladimir YA. Maleev, Evgenie N. Glibin, Leonid Karawajew, David B. Davies, 2003, Structure – activity relation for synthetic phenoxazone drugs, *The FEBS Journal* , 10.1046/j.1432-1033.
- [38]. A.T.Pilipenko, L.I.Savransky, 1980, Electronic spectra and structure of some phenoxazone-type dyes, *Elsevier Publishing Company*, 4-349-356.
- [39]. E.Ružička, V.Bekárek and P.Heinz, 1972, Reactions of nitrosophenols. VI. Preparation of some hydroxyphenoxazones, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 37, 1905-1907.
- [40]. Hajime Okamoto, 2010, The japanese medical journal number 5 experiments on the chemotherapeutic effect of o- aminophenol upon tubercle bacilli, *The Japanese Medical Journal*, 5 P 422-426.
- [41]. Cossar, B.C., Fournier, J.D., Fields, D. L., Reynolds, D. D., 1962, *J. Org. Chem.*, 27, 93-95.
- [42]. Flashchenträger, B., Wannschaff, G., 1934, *Chem. Ber.*, 215, 1121.
- [43]. Pollard and Macdowell, 1934, A New Synthesis of N- monophenylpiperazine, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2199-2201.
- [44]. Mosher et.al., 1953, Synthesis of Piperazines by Reductive Cyclization, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4949-4953.
- [45]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R.V., 1976, Action of nitric acid on certain

- octachlorohexanes, *Zh.Org.Khim.*, 12 (9), 2039-2040.
- [46]. Tüzün. C., 1999, Organik Kimya, *Palme Yayın Dağıtım*, Ankara. 240-258.
- [47]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R.V., Potkin, V. I., 1979, Crystal and Molecular Structure of 3-(Trichloromethyl)-4-chloro-5-isopropoxyisothiazole, *Zh. Org. Khim.*, 15 (5), 1099-1100.
- [48]. Fessenden, R. J.AND Fessenden, J. S., 1993, Organik Kimya, Çev. Ed. Tahsin Uyar, *Günes Kitabevi*, Ankara, 230p.
- [49]. İbiş, C., Göksel, F.S., 1994, Neue Thioether aus 2-Nitro-pentachlor-1,3-butadiene und Sulfonyl - und Sulfinyl - 1,3 - butadiene aus Tetrakis(organylthio)-und Tris(organylthio) - 1,3 -butadien Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 97, 165-168.
- [50]. OL.Dekop, Yu.A.; Kaberdin, R.V., Potkin, V.I.; Shingel, I. A., 1979, *Zh. Org. Khim.*, 15 (1), 46-50.
- [51]. Ullman, F., Forrst, W., 1995, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20126-2.
- [52]. Reid, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.
- [53]. Challenger, F., Greenwood, D., 1949, Sulfur 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, 87-91.
- [54]. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, John & Wiley Sons, Inc., Newyork.
- [55]. Rodd, E.H., 1964, Rodd's chemistry of carbon compounds, 2st ed., *Elsevier Publishing Company*, Netherlands.
- [56]. Wardell, J.L., 1974, The chemistry of the thiol group, *J. Wiley & Sons*, I, 211-215.
- [57]. Leuckhardt, 1888, Verfahren zur darstellung von thiophenolen bezw. Thiophenetolen durch einwirkung von salzen sogen thiosarem auf diazakerper, *Ber.*, 21, 915-917.
- [58]. Danehy, J.P., Hunter, W.E., 1967, The alkaline decomposition at organic disulfides II. alternative phatways as determined by structure, *J.Org.Chem.*, 32, 2047-2053.
- [59]. Bohme, 1936, Zur kenntnis dera-halogenierten thioether, *Ber.*, 169, 1610.

- [60]. Kirk - Othmer Encyclopedia OF Chemicals Techology, Turk S. D., 1963, "Thiols", 8, Interscience Publishers, a *division of John WILEY & SONS.*, Inc., Newyork, 858-867.
- [61]. Goshorn, R.H., Albert, H.E., Buchholz, B., 1965, U.S.Pat.3,188,304.
- [62]. SAYIL Ç., İBİŞ C., 2010, "Synthesis And Spectral Properties Of 1,4-Naphthoquinone Sulfanyl Derivatives", *Russian Journal of Organic Chemistry*, 46, 10, 209-215.
- [63]. SAYIL Ç., İBİŞ C., 2010, "Synthesis And Spectral Properties Of Novel Thionaphtoquinone Dyes", *Bulletin of The Korean Chemical Society*, 31, 5, 1233-1236.
- [64]. Fieser, Louis F.; Brown, Russell H., 1949, "Synthesis of naphthoquinones for studies of the inhibition of enzyme systems" *Journal of The American Chemical Society*, 71, 3609-14.
- [65]. Sayil C., Kurban S. and Ibis C., 2013, "Synthesis and Characterization of Nitrogen and Sulfur Containing 1,4-Napthoquinones", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 188, 1855-1867.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Semih KURBAN
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	13/12/1986
Telefon	0536 3805207
E-mail	semihkurban09@gmail.com

Eğitim

Derece	Organik Kimya Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Organik Kimya Anabilim Dalı	2012/2016
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Organik Kimya Anabilim Dalı	2008/2011
Lisans	Kocaeli Üniversitesi / Fen Edebiyat Fak. / Kimya bölümü	2004/2008
Lise	M.Niyazi Altuğ Lisesi	2001/2003

Makaleler / Bildiriler

Sayil C., Kurban S. and Ibis C., 2013, “ Synthesis and Characterization of Nitrogen and Sulfur Containing 1,4-Napthoquinones”, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 188, 1855-1867.