T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

AMİNO ve TİYO ANTRAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Kamala ASGAROVA

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nihal ONUL

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

HAZİRAN, 2022

Annem Sahiba ASGAROVA ve Babam Mehman ASGAROV'a ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

AMİNO ve TİYO ANTRAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FDK-2022-36176

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım boyunca değerli görüşlerinden yararlandığım, çok değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşan saygı değer hocam, sayın danışmanım Prof. Dr. Nihal ONUL'a ve bu zaman boyunca her türlü yardım ve desteklerini eksik etmeyen, laboratuvar çalışmalarım süresince engin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Arş. Gör.Dr. Funda ÖZKÖK'e teşekkür ederim.

Hayatımın temel dayanağı olan merhum babam ASGAROV Mehman ve sevgili annem Sahiba ASGAROVA, başarımı tüm kalbimle size adıyorum. Sevgili babam başaracağıma hep inananarak, daima bana güç ve cesaret verdiğin, her koşulda yanımda olduğun, her yerde benimle gurur duyduğunu söyleyerek beni onurlandırdığın ve motive ettiğin için, güzel annem, ilk öğretmenim, eğitim hayatımdaki sonsuz katkın, dualaların sayesinde zor anların üstesinden geldiğim ve başarıyla bitirmek için ayağa kalktığımda bana hep inanıp, güvendiğiniz için bu başarı size aittir. Bu yolda sabrınız ve sevginiz için sonsuz teşekkürler ve sevgiler.

Kız kardeşim Camala ASGAROVA her daim umutsuzluğa kapıldığımda umudum olduğun, her zorlukta aşabileceğimi söylediğin için ve diğer aile üyelerim; kardeşlerim, yeğenlerim varlığınızla, sevginizle ve dualarınızla bu başarı sizin de başarınız. Beni ben yapan tüm ailem babam Mehman ASGAROV, annem Sahiba ASGAROVA,Camala ASGAROVA, Elman ASGAROV, Sevinc HUSEYİNOVA ve Gülzar GASIMOVA maddi ve manevi destekleri içinhepinize teşekkür ederim. Hepinizi çok seviyorum.

Tez çalışmamı maddi bakımdan destekleyen İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne teşekkür ederim.

Haziran 2022 **Kamala ASGAROVA**

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
BEYAN ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xvi**
ÖZET ..... **xvii**
ABSTRACT ..... **xx**
1. GİRİŞ **23**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **25**
2.1. KİNONLAR 25
2.2.2. Kinonların Reaksiyonları 31
2.1.3. Kinonların Kullanım Alanları. 34
2.2. ANTRAKİNONLAR 35
2.2.1. Antrakinonların Sentezi 38
2.2.2. Antrakinonların Reaksiyonları 41
2.2.3. Antrakinonların Kullanım Alanları 42
3. YÖNTEM **44**
3.1. N- veya S-SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ 44
3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER ve KİMYASAL MADDELER 45
3.3. ÇALIŞMA METODU 45
3.4. SENTEZLENEN AMİNO ve TİYO SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON TÜREVLERİ ve SPEKTRUMLARI 46
3.4.1. 1-Kloroantrakinon ile Dodekantiyol'ün Reaksiyonu 46
3.4.2. 1-Kloroantrakinon ile 4-Merkaptofenol'ün Reaksiyonu 50

3.4.3. 1-Kloroantrakinon ile 1-(4-Hidroksifenil)piperazin'in Reaksiyonu 54
3.4.4. 1-Kloroantrakinon ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu 59
3.4.5. 1-Kloroantrakinon ile p-aminobenzensülfonamidin'ün Reaksiyonu 63
3.4.6. 1-Kloroantrakinon ile 2-Aminotiyofenol'ün Reaksiyonu 67
3.4.7. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Amino-4-metilpiperazin'in Reaksiyonu 70
3.4.8. 1,5-Dikloroantrakinon ile 3-kloropropantiyol'ün Reaksiyonu 78
3.4.9. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-nitrotiyofenol'ün Reaksiyonu..... 85
3.4.10. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Piperidinol'ün Reaksiyonu 91
3.4.11. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-*tert*-butilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu..... 94
3.4.12. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Etilpiperazin'in Reaksiyonu 101
3.4.13. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Amino-4-metilpiperazin ve 1-Dodekantiyol'ün Reaksiyonu 105
3.4.14. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-(2- florofenil)piperazin'in Reaksiyonu 111
3.4.15. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Metilpiperidin'in Reaksiyonu..... 117
3.4.17. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Merkaptofenol'unReaksiyonu 127
3.4.18. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile pentantiyol'ün Reaksiyonu 133
3.4.19. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile metilamin'in Reaksiyonu. 134
3.4.20. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile p-klorotiyolfenol'ün Reaksiyonu 136
3.4.21. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile 2-aminoetanol'ün Reaksiyonu 138
3.4.22. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile p-aminobenzensülfonamidin'ün Reaksiyonu 139
3.4.23. 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (11) ile metilamin'in Reaksiyonu 141
4. BULGULAR..... 143
4.1. SENTEZLENEN N-ve S-SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİNİNFİZİKSEL BULGULARI..... 143
4.1.1. Deneme 1: 1-(Dodesiltiyo)antrasen-9,10-dione(2) [1-4] eldesi: 143
4.1.2. Deneme 2: 1-(4-Hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (3) eldesi: 143
4.1.3. Deneme 3: 1-(4-(4-Hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (4) eldesi: . 143
4.1.4. Deneme 4:4.1.4. Deneme 4: 1-(4-(4-nitrofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (5) eldesi: 144
4.1.5. Deneme 5: 1-(4-Aminobenzensülfonilamid-1-il)antrasen-9,10-dion (6) eldesi: .. 144
4.1.6. Deneme 6: 1-(2-Aminofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (7) eldesi: 144

4.1.7. Deneme 7: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ve 1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion (10)eldesi: 145

4.1.8.Deneme 8: 1-(3-Kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-bileşiği (11) ve 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dione (12) eldesi:..... 145

4.1.9. Deneme 9: 1-(4-Nitrofeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (13) ve 1,5-bis(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (14)eldesi: 146

4.1.10. Deneme 10: 1-(4-Hidroksipiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (15) eldesi: 147

4.1.11. Deneme 11: 1-(4-*tert*-butilbenzentiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (16) ve 1,5-bis(4-*tert*-butilbenzentiyo)antrasen-9,10-dion (17) eldesi: 147

4.1.12. Deneme 12: 1-(4-Etilpiperazin)-5-kloroantrasen-9,10,dion (18) eldesi:..... 147

4.1.13. Deneme 13: 1,5-bis(Dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (19) ve 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(dodesiltiyo)-antrasen-9,10-dion (20) eldesi: 148

4.1.14. Deneme 14: 1-(4-(2-Florofenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (21) ve yeni 1,5-bis(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (22) eldesi:..... 148

4.1.15. Deneme 15: 1-(4-Metilpiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (23) eldesi. .. 149

4.1.16. Deneme 16: 1-(4-(4-Hidroksifenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dione (24) ve 1,5-bis(4-(4-hydroksifenil)piperazin-1-il)antrasen- 9,10-dion (25) eldesi. 149

4.1.17. Deneme 17: 1-(4-Hidroksifeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (26) ve 1,5-bis(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (27) eldesi. 150

4.1.18. Deneme 18: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(pentiltiyo)-antrasen-9,10-dion (28) eldesi. 150

4.1.19. Deneme 19: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(metilamino)-antrasen-9,10-dion (29) eldesi. 151

4.1.20. Deneme 20: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-klorofeniltiyo)-antrasen-9,10-dion (30) eldesi. 151

4.1.21. Deneme 21: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(2-hidroksietilamino)antrasen-9,10-dion (31) eldesi. 151

4.1.22. Deneme 22: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion (32) eldesi..... 151

4.1.23. Deneme 23: 1-(3-Kloropropiltiyo)-5-(metilamino)antrasen-9,10-dion (33) eldesi. 152

5. TARTIŞMA..... 153

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 159

KAYNAKLAR..... 163

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI..... 173

ETİK KURUL İZİN YAZISI ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

KURUM İZNİ YAZILARI..... 174

ÖZGEÇMİŞ ..... Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil3. 1: Antrakinonlar ile nükleofiller arasındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunun muhtemel mekanizması 44

Şekil 3. 2: 2 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 46

Şekil 3. 3:2 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu 47

Şekil 3. 4:2 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 48

Şekil 3. 5:2 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 49

Şekil 3. 6:2 Bileşiğinin UV-Vis(asetonitril) spektrumu. 49

Şekil 3. 7:3 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 50

Şekil 3.8:3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu. 51

Şekil 3. 9:3 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 52

Şekil3. 10:3 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 53

Şekil 3. 11:3 Bileşiğinin UV-Vis(asetonitril) spektrumu. 53

Şekil 3. 12:4 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 54

Şekil 3. 13:4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 55

Şekil 3. 14:4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 56

Şekil 3. 15:4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 56

Şekil 3. 16:4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 57

Şekil 3. 17:4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 58

Şekil 3. 18:4 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 58

Şekil 3. 19:5 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 59

Şekil 3. 20:5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 60

Şekil 3. 21:5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 61

Şekil 3. 22:5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 61
Şekil 3. 23:5 Bileşiğinin 13C-NMR (CDCl3) spektrumu. 62
Şekil 3. 24:5 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 63
Şekil 3. 25:6 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 64
Şekil 3. 26:6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 65
Şekil 3. 27:6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 65
Şekil 3. 28:6 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 66
Şekil 3. 29:6 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 67
Şekil 3. 30:7 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 68
Şekil 3. 31:7 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu. 68
Şekil 3. 32:7 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 69
Şekil 3. 33:7 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 69
Şekil 3. 34:9 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 71
Şekil 3. 35:9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 71
Şekil 3. 36:9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 72
Şekil 3. 37:9 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 72
Şekil 3. 38:9 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 73
Şekil 3. 39:9 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu. 74
Şekil 3. 40:10 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 74
Şekil 3. 41:10 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 75
Şekil 3. 42:10 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 76
Şekil 3. 43:10 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 77
Şekil 3. 44:10 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu. 77
Şekil 3. 45:11 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 78
Şekil 3. 46:11 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 79
Şekil 3. 47:11 Bileşiğinin ^{13}C-NMR (CDCl3) spektrumu. 80
Şekil 3. 48:11 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 81

Şekil 3. 49:11 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu. 81
Şekil 3. 50:12 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 82
Şekil 3. 51:12 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 83
Şekil 3. 52:12 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 83
Şekil 3. 53:12 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 84
Şekil 3. 54:12 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu 84
Şekil 3.55:13 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 86
Şekil 3. 56:13 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu. 86
Şekil 3. 57:13 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 87
Şekil 3. 58:13 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 88
Şekil 3. 59:14 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 88
Şekil 3. 60:14 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 89
Şekil 3. 61:14 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 90
Şekil 3. 62:14 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 90
Şekil 3. 63:15 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 91
Şekil 3. 64:15 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu 92
Şekil 3. 65:15 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 93
Şekil 3. 66:15 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu 94
Şekil 3. 67:16 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 95
Şekil 3. 68:16 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 96
Şekil 3. 69:16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 97
Şekil 3. 70:16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 97
Şekil 3. 71:16 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu 98
Şekil 3. 72:17 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 99
Şekil 3. 73:17 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 99
Şekil 3. 74:17 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 100
Şekil 3. 75:17 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 101

Şekil 3. 76:18 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 102
Şekil 3. 77:18 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 102
Şekil 3. 78:18 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 103
Şekil3. 79:18 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 104
Şekil3. 80:18 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 104
Şekil 3. 81:19 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 106
Şekil 3. 82:19 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 106
Şekil 3. 83:19 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 107
Şekil 3. 84:19 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 108
Şekil 3. 85:20 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 108
Şekil 3. 86:20 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 109
Şekil 3. 87:20 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 110
Şekil 3. 88:20 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 110
Şekil 3. 89:21 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 112
Şekil 3. 90:21 Bileşiğinin 1H-NMR (CDCl3) spektrumu. 112
Şekil 3. 91: 21 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 113
Şekil 3. 92:21 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 114
Şekil 3. 93:22 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 114
Şekil 3. 94:22 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 115
Şekil 3. 95:22 Bileşiğinin 13C-NMR (CDCl3) spektrumu. 116
Şekil 3. 96:22 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 117
Şekil3. 97:23 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 118
Şekil3. 98:23 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu. 118
Şekil 3. 99:23 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 119
Şekil 3. 100:23 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 120
Şekil 3. 101:24 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 121
Şekil 3. 102:24 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 122

Şekil 3. 103:24 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 122
Şekil 3. 104:24 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 123
Şekil 3. 105:24 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 124
Şekil 3. 106:25 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 124
Şekil 3. 107:25 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 125
Şekil 3. 108:25 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 126
Şekil 3. 109:25 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 126
Şekil 3. 110:26 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 128
Şekil 3. 111:26 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu. 128
Şekil 3. 112:26 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 129
Şekil 3. 113:26 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 130
Şekil 3. 114:27 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 130
Şekil 3. 115:27 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 131
Şekil 3. 116:27 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 132
Şekil 3. 117:27 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 132
Şekil 3. 118:28 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 133
Şekil 3. 119:28 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 134
Şekil 3. 120:29 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 135
Şekil 3. 121:29 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 136
Şekil 3. 122: 30 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 137
Şekil 3. 123: 30 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 137
Şekil 3. 124: 31 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 138
Şekil 3. 125: 31 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 139
Şekil 3. 126: 32 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 140
Şekil 3. 127: 32 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 140
Şekil 3. 128: 33 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR). 141
Şekil 3. 129: 33 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu. 142

Şekil 3. 130: 33 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu. 142

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.2.1..... 37

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

R_f : Retention Faktör
g : gram
mg : Miligram
mL : Mililitre
mmol : Milimol
nm : nanometre

Kısaltmalar **Açıklama**

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TLC : İnce Tabaka Kromatografisi
$CDCl_3$: Dötorlenmiş Kloroform
ATR : Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
ESI : Elektrosprey İyonizasyon
E.n. : Erime noktası

ÖZET

DOKTORA TEZİ

AMİNO ve TİYO ANTRAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Kamala ASGAROVA

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman : Prof. Dr.Nihal ONUL

Bu tez çalışmasında 1-kloroantrakinon (**1**) ve 1,5-dikloroantrakinon (**8**) bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanılarak sentez çalışmaları yapılmıştır. 1-Kloroantrakinon (**1**) ve 1,5-dikloroantrakinon (**8**) bileşiklerinin amino ve tiyo grubu içeren çeşitli nükleofillerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucunda amino- ve tiyo- sübstitüe antrakinon türevleri sentezlenmiştir.

Tez çalışmamızın ilk aşamasında, 1-kloroantrakinon (**1**) bileşiğinin dodekantiyol, 4-merkaptofenol, 1-(4-hidroksifenil)piperazin, 1-(4-nitrofenil)piperazin, *p*-aminobenzensulfonamid ve 2-aminotiyofenol reaktifleri ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığında 120-130 ^{0}C sıcaklığındaki reaksiyonundan sırasıyla 1-(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**2**), 1-(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (**3**), 1-(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (**4**), 1-(4-(4-nitrofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (**5**), 1-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion (**6**), 1-(2-aminofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (**7**) bileşikleri sentezlendi.

Tez çalışmamızın ikinci aşamasında 1,5-dikloroantrakinon (**8**) bileşiğinin 1-amino-4-metilpiperazin, 3-kloropropantiyol, 4-nitrotiyofenol, 4-piperidinol, 4-*tert*-butilbenzilmerkaptan, 1-etilpiperazin, 1-(2-florofenilpiperazin), 4-metilpiperidin, 1-(4-hidroksifenil)piperazin ve 4-merkaptofenol reaktifleri ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığında 120-130 ^{0}C sıcaklığındaki reaksiyonundan sırasıyla 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**9**), 1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion (**10**), 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**11**), 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dion (**12**), 1-(4-nitrofeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**13**), 1,5-bis-(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (**14**), 1-(4-hidroksipiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**15**), 1-(4-*tert*-butilbenzentiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**16**), 1,5-bis-(4-*tert*-butilbenzentiyo)antrasen-9,10-dion (**17**), 1-(4-etilpiperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**18**), 1-(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**21**), 1,5-bis(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (**22**), 1-(4-metilpiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**23**), 1-(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**24**), 1,5-bis(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (**25**), 1-(4-hidroksifeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**26**), 1,5-bis(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (**27**)[5] şeklinde mono sübstitüe ve di sübstitüe amino veya tiyo antrakinon türevleri elde edildi. Çalışmamızın bir kısmında 1,5-dikloroantrakinon (**8**) bileşiğinin ekimolar oranda 1-dodekantiyol ve 1-amino-4-metilpiperazin reaktiflerinin aynı balonda, etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığında 120-130 ^{0}C sıcaklığındaki reaksiyonundan 1,5-bis(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**19**) ve 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**20**) bileşikleri aynı reaksiyon da iki ürün olarak sentezlendi.

Tez çalışmamızın son aşamasında sentezlenen bazı mono sübstitüe antrakinon bileşiklerinin çeşitli nükleofiller ile reaksiyonları yapılarak farklı nükleofillerin bağlı olduğu antrakinon türevleri sentezlendi. Bir önceki aşamada sentezlenen 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantresen-9,10-dion (**9**) bileşiği pentantiyol, metilamin, *p*-klorotiyofenol, 2-aminoetanol ve *p*-aminobenzensulfonamid reaktifleri ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığında 120-130 ^{0}C sıcaklığındaki reaksiyonundan sırasıyla 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(pentiltiyo)antrasen-9,10-dion (**28**), 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(metilamino)antrasen-9,10-dion (**29**), 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-klorofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (**30**), 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(2-hidroksietilamino)antrasen-9,10-dion (**31**) ve 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion (**32**)

bileşikleri elde edildi. Yine çalışmamızın daha önceki aşamasında sentezlenen 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**11**) bileşiği metilamin bileşiği ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığında 120-130 ^{0}C sıcaklığındaki reaksiyonundan 1-(3-kloropropiltiyo)-5-(metilamino)antrasen-9,10-dion (**33**) bileşiği sentezlendi.

Elde edilen bütün ham reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Sentezlenen amino ve tiyo antrakinon türevleri FTIR, ^{1}H-NMRve ^{13}C-NMR ve Kütle Spektroskopisi ile karakterize edilerek yapıları aydınlatıldı. Sentez yöntemi farklı olarak gerçekleştilen reaksiyonlar sonucu elde edilen otuz bir adet yeni bileşik kimyanın çeşitli alanlarında kullanım alanı bulabilecek bileşikler olup, organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı kanısındayız.

Haziran 2022 , 179 sayfa.

Anahtar kelimeler: Antrakinon, Tiyol, Amin, Organik Sentez, Tiyo Antrakinon, Amino Antrakinon.

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION of AMINO AND THIO ANTRAQUINONE DERIVATIVES

Kamala ASGAROVA

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Organic Chemistry

Supervisor: Prof. Dr.Nihal ONUL

In this thesis, synthesis studies were carried out by using 1-Chloroanthraquinone (**1**) and 1,5-Dichloroanthraquinone (**8**) compounds as starting materials. The reactions of 1-Chloroanthraquinone (**1**) and 1,5-Dichloroanthraquinone (**8**) compounds with various nucleophiles containing amino and thio groups were carried out. As a result of the reactions, amino- and thio-substituted anthraquinone derivatives were synthesized.

In the first stage of the thesis study, 1-Chloroanthraquinone (**1**) compound was used with dodecanthiol, 4-Mercaptophenol, 1-(4-hydroxyphenyl)piperazine, 1-(4-nitrophenyl)piperazine, p-aminobenzenesulfonamide and 2-aminothiophenol reagents in the presence of ethylene glycol and potassium hydroxide at a temperature of 120-130 ^{0}C respectively, 1-(dodecylthio)anthracene-9,10-dione (**2**) [1-4], 1-(4-hydroxyphenylthio)anthracene-9,10-dione (**3**), 1-(4-(4-hydroxyphenyl)piperazin-1-yl)anthracene-9,10-dione (**4**), 1-(4-(4-nitrophenyl)piperazin-1-yl)anthracene-9,10-dione (**5**), 1-(4-aminobenzenesulfonamide-1-yl)anthracene-9,10-dione (**6**), 1-(2-aminophenylthio)anthracene-9,10-dione (7) compounds were synthesized.

In the second stage of the thesis study, the reaction of 1,5-Dichloroanthraquinone (**8**) compound with 1-amino-4-methylpiperazine, 3-chloropropantiol, 4-nitrothiophenol, 4-piperidinol, 4-*tert*-butylbenzylmercaptan, 1-ethylpiperazine, 1-(2-fluorophenylpiperazine), 4-methylpiperidine, 1-(4-hydroxyphenyl)piperazine and 4-mercaptophenol reagents in the presence of ethylene glycol and potassium hydroxide at 120-130 ^{0}C respectively, 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**9**), 1,5-bis(4-methylpiperazin-1-ylamino)anthracene-9,10-dione (**10**), 1-(3-chloropropylthio)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**11**), 1,5-bis(3-chloropropylthio)anthracene-9,10-dione (**12**), 1-(4-nitrophenylthio)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**13**), 1,5-bis-(4-nitrophenylthio)anthracene-9,10-dione (**14**), 1-(4-hydroxypiperidin-1-yl)-5-chloroanthracene -9,10-dione (**15**), 1-(4-*tert*-butylbenzenthio)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**16**), 1,5-bis-(4-tert-butylbenzenthio)anthracene-9,10-dione (**17**), 1-(4-ethylpiperazin-1-yl)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**18**), 1-(4-(2-fluorophenyl)piperazin-1-yl)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**21**), 1,5-bis(4-(2-fluorophenyl)piperazin-1-yl)anthracene-9,10-dione (**22**), 1-(4-methylpiperidine-1-yl)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**23**), 1-(4-(4-hydroxyphenyl)piperazin-1-yl)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**24**), 1,5 -bis(4-(4-hydroxyphenyl)piperazin-1-yl)anthracene-9,10-dione (**25**), 1-(4-hydroxyphenylthio)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**26**), 1,5-bis(4-hydroxyphenylthio)anthracene-9,10-dione (**27**) were obtained.In a part of our study, 1,5-bis(dodecylthio)anthracene-9,10-dione (**19**) and 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-(dodecylthio)anthracene-9,10-dione (**20**) compounds were synthesized from the reaction of 1,5-Dichloroanthraquinone (**8**) in equimolar ratio of 1-dodecanthiol and 1-amino-4-methylpiperazine reagents in the same flask in the presence of ethylene glycol and potassium hydroxide at 120-130 ^{0}C.

In the last stage of the thesis study, Some mono-substituted anthraquinone compounds that we synthesized were reacted with various nucleophiles. And anthraquinone derivatives with different nucleophiles were synthesized.The compound 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-chloroantrecen-9,10-dione (**9**) synthesized in the previous step, was reacted with the reagents of pentantiol, methylamine, p-chlorothiophenol, 2-aminoethanol and p-aminobenzenesulfonamide in the presence of ethylene glycol and potassium hydroxide at 120-130 ^{0}C respectively, 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-(pentylthio)anthracene-9,10-dione (**28**), 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-(methylamino)anthracene-9,10-dione (**29**), 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-(4-chlorophenylthio)anthracene-9,10-dione (**30**), 1-(4-methylpiperazin-1-ylamino)-5-(2-hydroxyethylamino)anthracene-9,10-dione (**31**) and 1-(4-

methylpiperazin-1-ylamino)-5-(4-aminobenzenesulfonamide-1-yl)anthracene-9,10-dione (**32**) compounds were obtained.In addition, 1-(3-chloropropylthio)-5-chloroanthracene-9,10-dione (**11**) compound, which was synthesized in the previous stage of our study, was reacted with methylamine compound in the presence of ethylene glycol and potassium hydroxide at a temperature of 120-130^{0}C 1-(3-chloropropylthio)-5-(methylamino)anthracene-9,10-dione (**33**) compound was synthesized.

All the crude reaction products obtained were purified by column chromatography. The synthesized amino and thioanthraquinone derivatives were characterized by FTIR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR and Mass Spectroscopy and their structures were elucidated. Thirty-one new compounds obtained as a result of reactions performed with different synthesis methods are compounds that can find use in various fields of chemistry, and we believe that they will contribute to the organic chemistry literature.]

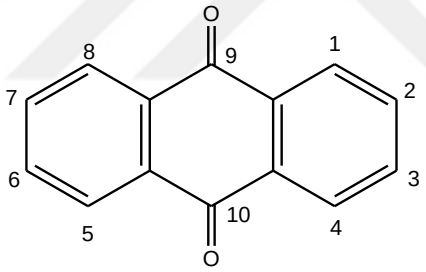
June2022, [179]pages.

Keywords:[Anthraquinone, Thiole, Amine, Organic Synthesis,Thio Anthraquinone, Amino Anthraquinone.]

1. GİRİŞ

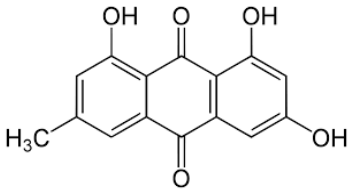
Antrakinonlar, doğada yaygın olarak bulunan kinon ailesinin en önemli üyelerinden birisidir. Tedavi edici ya da boyar madde olarak tarihsel geçmişi oldukça geçmişe dayanan kinon ailesi ve özellikle antrakinon bileşikleri doğanın insanlığa verdiği lütuflardandır. Antrakinonlar, yüzyıllardır çeşitli terapötik uygulamalarda kullanılan ayrıcalıklı kimyasal bileşiklerdir. Doğadan elde edilmesi çok uzun yıllar önce olsa da sentetik uygulamaları çok eskiye dayanmamaktadır. Özellikle tedavi edici ilaçların geliştirilmesi için doğayı örnek aldığımızda kinonlar ve antrakinonlar mükemmel modellerdir.

Antrakinonlar, karbonil fonksiyonel grubu kinon parçasının 9. ve 10. karbon pozisyonlarında bulunan halkalı diketon yapısında bileşiklerdir.

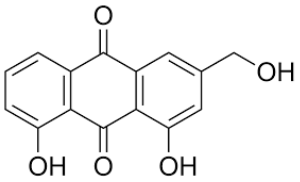


Antrakinon

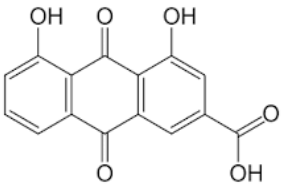
Antrakinon halkasının düzlemselliği ve aromatik olması farmakolojik özelliklerini çalışmaya teşvik edicidir. Özellikle molekülün düzlemselliği, DNA çift sarmalına gömülme avantajı sağlayarak DNA interkalatörü görevi yapmasının yardımcı olur. Antrakinon çekirdeğinin doğada bulunan örnekleri emodin, aloe-emodin, rhein ve krisophanoldur. Bu tip bileşikler birçok antikanser ajanının geliştirilmesinde başlangıç materyali olarak kullanılmıştır. Doğada yaygın olarak bulunan antrakinonlar bitkilerde, mantarlarda, alglerde, likenlerde ve böceklerde sekonder metabolit olarak üretilirler. Antrakinonları içeren başlıca bitkiler Aloe, Cascara Sagada, Çin Tarçını, Barut Ağacı, Ravent ve Sinamekidir. Özellikle *Rubiaceae, Polygonaceae* ve *Rhamnaceae* familyalarında bulunur [1-4].



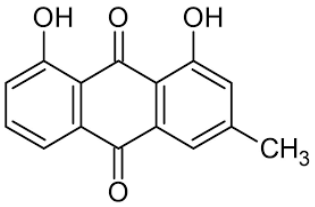
Emodin



Aloe emodin



Rhein



krisophenol

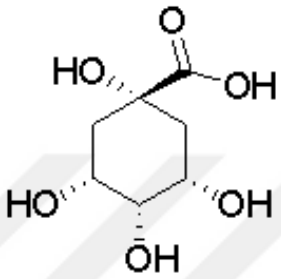
Yapısında iki karbonil grubu olması antrakinon bileşiklerine kromofor özellik kazandırmış ve bu özelliklerinden dolayı kulllanıldığı en önemli alanlardan biri boyarmadde üretimi olmuştur. Boyar madde yanında polimerleşme inhibitörleri için başlangıç maddesi, fotoğrafçılık kimyasalı, antioksidan ve ilaç sanayinde üretim maddesi olarak kullanılır. Bu bileşikler optik veri transferi ve depolamada biyoanalitik problarda ve güneş enerjisi dönüşümü gibi teknolojik uygulamalarda, elektron transferi ve elektrokromizm çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Antrakinonların rapor edilen farmakolojik etkileri antibakteriyal, antifungal, antioksidan, antiviral, emetik, böcek öldürücü, antikanser, şeker hastalığı tedavi edici, böbrek hastalığı tedavi edici, karaciğer hastalığı tedavi edici ve sıtma tedavisi gibidir [5-10].

Doğadan elde edilmiş olsun ya da laboratuvarlarda sentezlenmiş olsun antrakinon türevleri farmasötik veya diğer uygulama alanları olarak önemli organik bileşiklerdir. Literatür bilgileri ışığında doktora tezimizde antrakinon bileşiklerinin türevlerini sentezlemeyi amaçladık. Tiyol ve amino grupları seçerken özellikle biyolojik aktivite gösterebilecek bileşikleri seçmeye özen gösterildi.Çalışmanın sonunda çeşitli amino ve tiyo grupları içeren yeni antrakinon türevleri elde edildi. Sentezlenen bileşikler kromatografik yöntemler ile saflaştırıldı. Saf bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle (IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS) aydınlatıldı. Bu bileşiklerin bazıları ile farmasötik ve kimya endüstrisinin diğer alanlarında kullanımları için çeşitli üniversiteler ile çalışmalar yaptık. Bu çalışmalar sonucunda ve halen devam etmekte olan çalışmalarımız sonucunda antrakinon bileşiklerinin kimya literatürüne katkı sağlayacağı kanısındayız.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

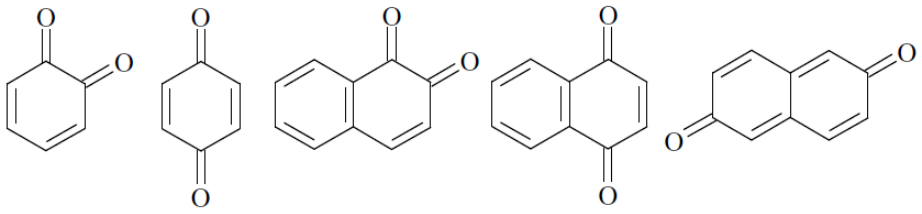
2.1. KİNONLAR

Kinonlar siklohekzadiendion bileşikleridir. Aromatik bileşiklerin diokso türevlerinin α,β-doymamış ketonlarıdır. Kinon bileşiğinin en basit üyesi 1838 yılında Kinik asidinin oksidasyonu ile sentezlenmiştir. Bu sebeple bu bileşiklere kinol genel adı verilmiştir. Kinik asidi Kına ağacı kabuğunun ekstrakte edilmesiyleelde edilir [11-14].



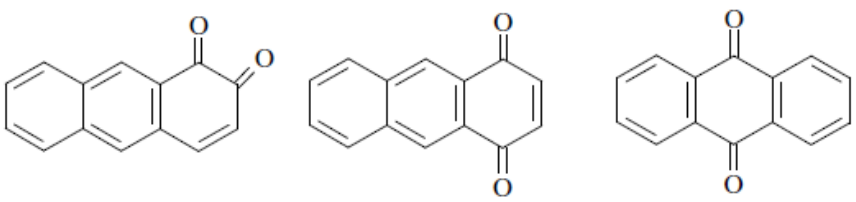
Kinik asit

Kinonlarda aromatiklerden farklı olarak iki eşlenik çift bağ vardır. Kinonlar konjugasyonla kararlı kılınmış elektrofilik alıcılardır. Kinon yapısına ve indirgemenin olacağı pozisyona bağlı olarak indirgeme ürünü ya aromatikleştir ya da konjugasyonu bozabilir.
Eşlenik çift bağ içeren kinon bileşik örnekleri aşağıda verilmiştir [15].

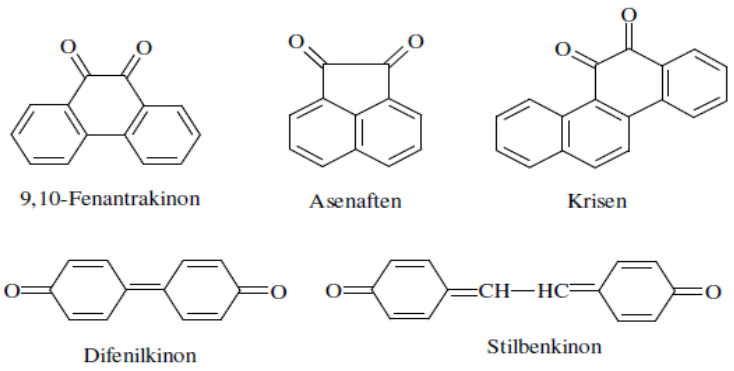


o-Benzokinon p-Benzokinon 1,2-Naftokinon 1,4-Naftokinon 2,6-Naftokinon

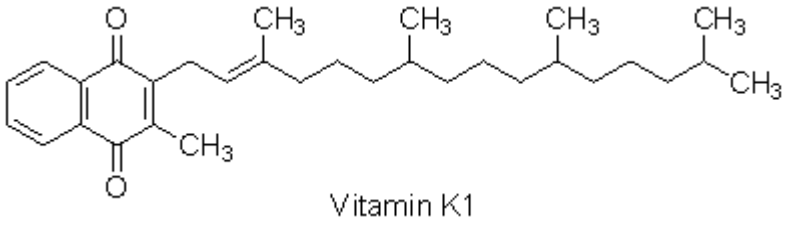
Antrasen kinon bileşiği oluşturabilir [12,13].



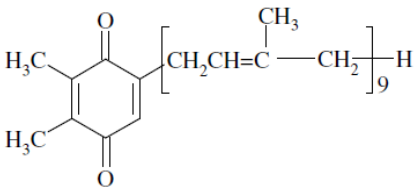
Difenilkinonlar ve stilbenkinon gibi çok çekirdekli kinonlar da mevcuttur [12,13].



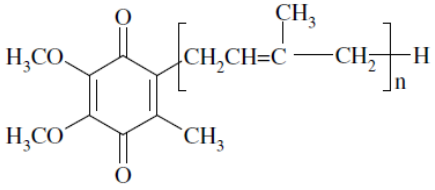
Kinonlar, bitkilerden, böceklerden, mikroorganizmalardan izole edilmistir. Yırtıcı hayvanlardan korunmak için böcekler kötü kokulu ve tatlı olan benzokinonları sentezler. Koenzim Q içeren ve biyolojik önemi olan kinonları üreten bazı bakteri çeşitleri vardır. Kına ağacı yapraklarında ve tomurcuklarında, cevizağacının kabuklarında hidroksinaftokinonlar (juglonlar) bulunur. Bir kısım polihidroksinaftokinonlar bazı deniz canlılarının kabuklarına ve iğnelerine kırmızı renk verir. Doğada yaygın olan fenantrakinonlar arasında teleforik asit ve ksilinden gibi pigmentler vardır. Teleforik asit mantar ve likenlerde, ksilinden ise meşe ağacının dalları üzerinde yeşil bir örtü olarak bulunur. Biyolojik mekanizmaları doğaya uyumlu olduğu için doğada birçok kinon bulunmaktadır. Kanın pıhtılaştırıcı özelliğini yardımcı olan K1 vitamini 1,4-naftokinon yapısı içermektedir [12].



Hidrolapakol, plumbagin, plastokinon ve ubikinon doğal biyoaktif kinon türevleridir. Bu bileşikler çoğu hayvan, bitki veya mikroorganizmalardaki metabolik kimyasal reaksiyonları oluştururlar [12].

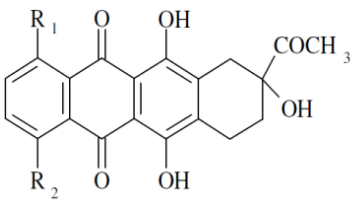


Plastokinon A veya PQ 9

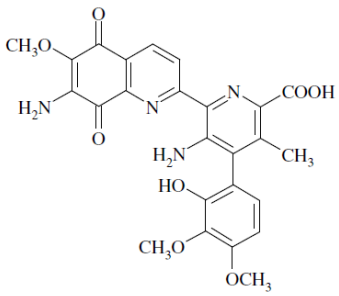


Ubikinon 10 veya koenzim Q_{10}

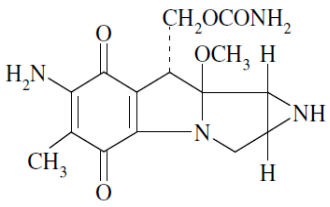
Koenzim Q10'un çeşitli antitümör aktivitesi gösterdiği tespit edilmiş ve benzer olarak 1,4-benzokinon türevleri sentezlenmiştir. Kinon çekirdeğinde 5-kloro veya 5-hidroksi sübstitüentlerinin olması veya doymamış bir yan zincir ve dallanma olmasının antitümör aktivitesini arttırdığı görülmüştür [16]. *Streptomyces peucetius* bakterilerinin metaboliti olan daunomisin tümörlerin gelişmesini kuvvetle engelleyen bir antibiyotiktir. Yapılan araştırmalara göre streptonigrin'in antikanser özelliğini destekleyen en olası yapısı aşağıda gösterilmiştir. Mitomisinler *Streptomyces caespitosus*'dan elde edilen bir grup antitümör antibiyotiğidir [17].



Daunomisin



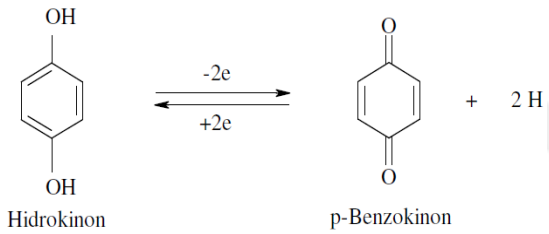
Streptonigrin



Mitomisin

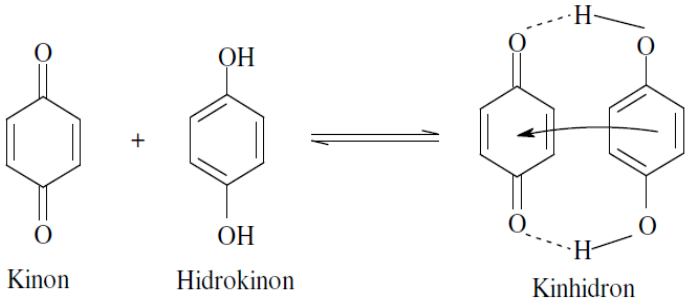
Kinonların fiziksel özelliklerinden ikisi çok önemlidir. Bunlar koku ve renktir. 1,4-benzo, 1,4-naftokinonlar ve türevlerinin çoğu keskin, tahriş edici kokuya sahiptir [17]. Çok fazla konjüge olmaları nedeniyle kinonlar renklidirler. Çoğunlukla doğanın ürettiği bitki pigmentleridir [18]. Çözünürlüğü yapısına bağlı olduğundan fenol, karboksilik veya glikosil grupları içeren kinonlar suda veya alkali çözeltilerde çözünür. Karminik asit su ve etanolde çözünür, kermesik asit sadece suda çözünür. Alizarin suda az çözündüğü halde, etanolde çözünür. Hemen hemen bütün kinonlar organik çözücülerde çözünürler. Kinonlar sarıdan turuncuya, kırmızıdan mor renge kadar çok geniş bir renk aralığına sahiptirler. *p*-Benzokinon, naftokinon ve antrakinonlar parlak sarı kristaller halindedir. Fenantren kinon portakal rengi büyük kristaller şeklindedir [19].

p-Benzokinon hidrokinonun yükseltgenmesi ile oluşur. Yükseltgenme işlemi ılımlı yükseltgenlerle yapılır. Yükseltgenler hidrokinondan bir elektron çifti (2e-) ve iki proton çıkarır.



Hidrokinon p-Benzokinon

p-Benzokinon indirgenlerle kolayca hidrokinona indirgenir yani bu tepkime tersinirdir [20]. Genelikle bütün kinonlar indirgenme tepkimesini verirler. Bu indirgenmede önce bir elektron, sonra ikinci bir elektron alan kinon, sırası ile bir radikal anyon ve bir dianyon oluşturur. Bu kolay dönüşüm uygun bir yükseltgenme indirgenme sistemi sağlar. Kinonlar bu özelliklerinden dolayı tersinir biyokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde (elektron transferi) çok önemli bir rol oynarlar. Pek çok reaksiyon yük-transfer olayı ile açıklanmaktadır [21].
p-Benzokinon'un indirgenmesi sırasında, kinhidron oluşmasından dolayı yeşil bir renk görülür. Kinhidron ekimolar oranda kinon ve hidrokinon ihtiva eden moleküler bir komplekstir. Bu kompleks bir π kompleksi veya bir yük-transfer kompleksidir. Kinon ve hidrokinon molekülleri iki paralel düzlem içinde bulunurlar. İki molekül arasında oluşan hidrojen bağları ve benzen halkasının nükleofilik oluşu nedeniyle hidrokinon halkasından kinon halkasına elektron aktarımının olması moleküllerin assosasyonuna neden olur [22].



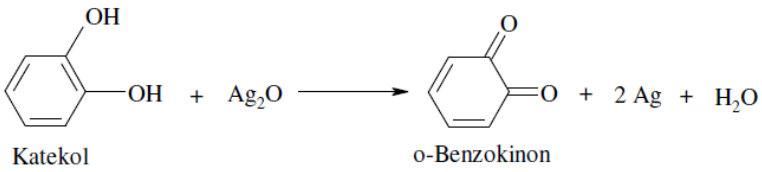
Kinon ve hidrokinonun birbirine dönüşme denklemi bu iki bileşik ve hidrojen iyonu arasındaki bağıntıyı gösterir. Buna göre kinon-hidrokinon çifti bir redoks sistemidir. Bu sistem bir yarım pil olarak kullanılabilir. Kinon-hidrokinon sistemlerinin kolaylıkla indirgenip yükseltgenmeleri, bu sistemin redoks katalizörü olarak kullanılmalarını sağlar.

2.1.1. Kinonların Sentezi

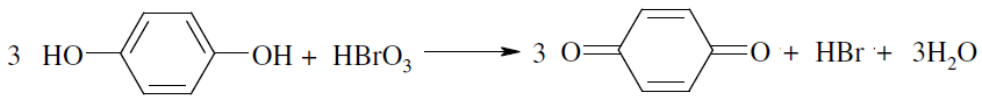
Kinonların sentezlenmesi için yükseltgeme ve katılma reaksiyonları kullanılabilir.

Kinonların elde edilmesi için en önemli yöntem yükseltgenmedir. Kinon türlerine karşılık gelen benzen türevleri *o*- ve *p*-hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerin yani difenollerin, aminofenollerin ve diaminlerin kolayca gerçekleştirilebilen yükseltgenme reaksiyonlarından meydana gelebilir. Yükseltgenme kolaylığı koşulların ılıman ve verimin yüksek oluşu tarafından bakıldığında dihidro bileşiği alfa fenol ve anilin, alfa hidrokarbon sırasında azalır.

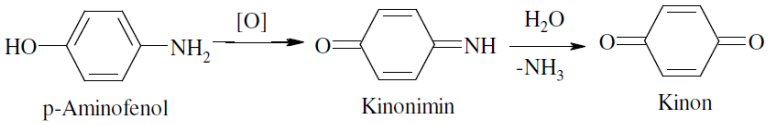
Eter içindeki gümüşoksit ile o-dihidroksibenzen (katekol)'in o-kinonlara yükseltgenmesi mümkündür [14, 21].



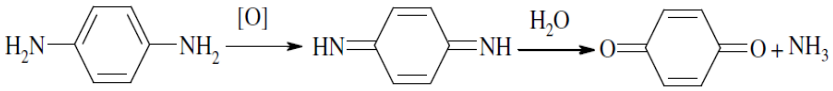
o-Hidrokinon'un yükseltgenmesinde $FeCl_3$, $HBrO_3$ ve benzeri yükseltgenler kullanılabilir.



Aminofenollerin ve diaminlerin yükseltgenmesinde ise ilk basamakta kinoniminler ve kinondiiminler daha sonra kinonlar oluşur.

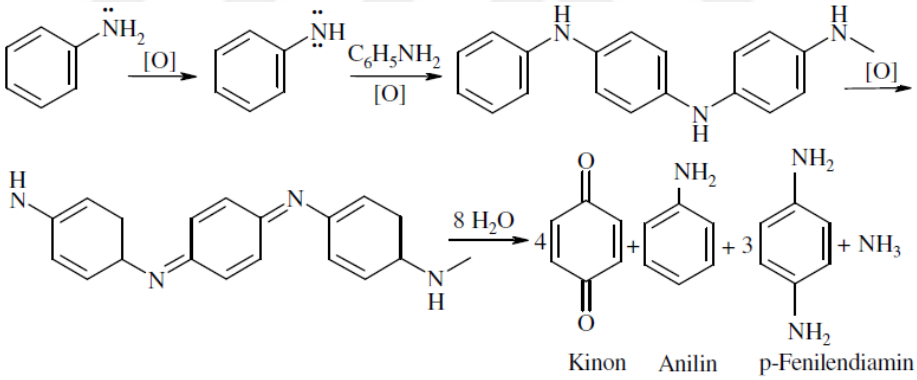


p-Aminofenol Kinonimin Kinon



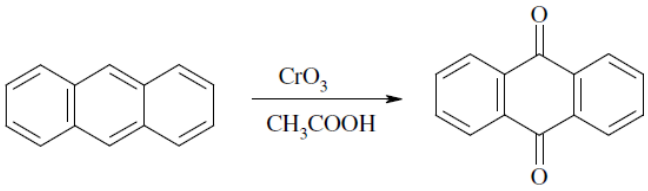
p-Fenilendiamin Kinondimin Kinon

Anilin oksidasyonu ile önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün daha sonra *p*-benzokinon bileşiği elde edilir [22].

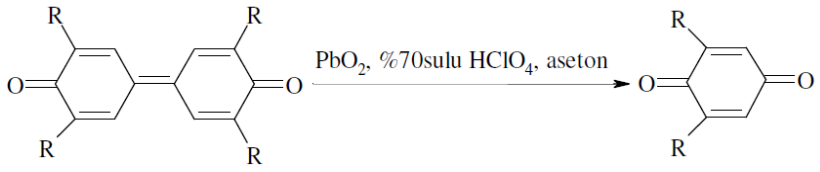


Kinon Anilin p-Fenilendiamin

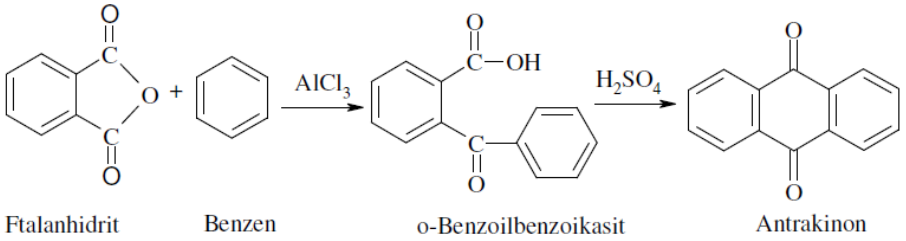
Arenler uygun reaktifler ile kinonlara yükseltgenebilirler.



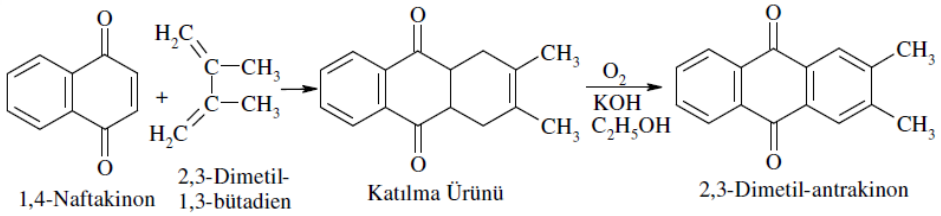
Difenokinonlar PbO_2 ile kuvvetli sulu asitlerin varlığında yüükseltgenerek *p*-benzokinonları meydana getirirler [23].



o-Aroilbenzoikasitlerin molekül içi halka kapanmasıyla kinonlar oluşur.Reaksiyon sonucunda meydana gelen kinonlar kolayca hidrokinonlara indirgendiklerinden bu sentez polihalkalı hidrokarbonların hazırlanmasında da önemlidir.

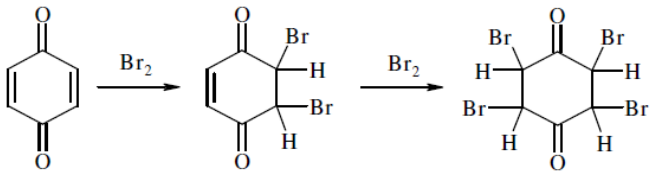


Diels-Alder reaksiyonunda dienofiller ve 1,3-dienlerle kinonlaryeni kinonları oluştururlar.

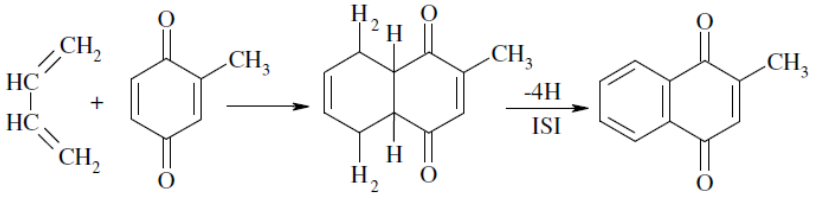


2.2.2. Kinonların Reaksiyonları

Halkada 4 tane pi elektronu içerirler. α,β-doymamış ketonların özelliklerine benzer davranırlar. Karbonil grubuna ait reaksiyonları verirler. *p*-Benzokinona brom katılabilir [11,12].



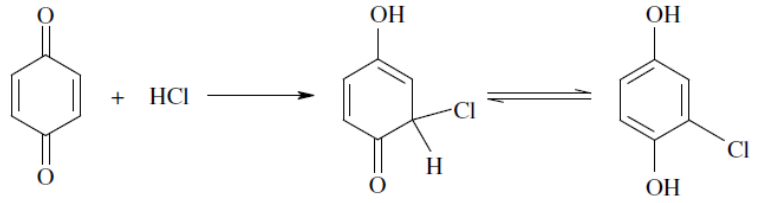
İki karbonil grubu arasında çifte bağ olan bütün bileşiklerde olduğu gibi kinonlarda konjuge diolefinlerle birleşebilirler. Tolukinon butadienle birleşerek 2-metil-1,4-naftokinonu yani K vitaminini meydana getirmesi buna örnektir.



K_3 vitamini
(Menadion)

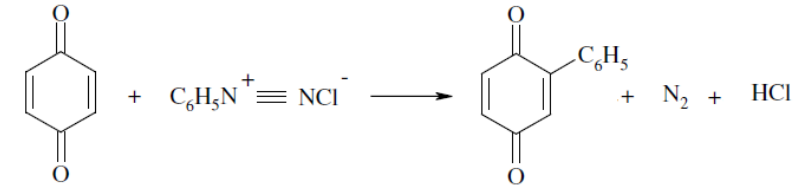
Kinonlar 1,4-katılmaları verirler. HCl, HCN, aminler, tiyofenol, tiyosülfürikasit, asit klorürleri, asit anhidritleri1,4-katılmaları yapar [14].

Aktif hidrojen atomlarına sahip bileşikler kinonlara katılabilir. Hidrojen oksijene bağlanır ve enolizasyon meydana gelir [11,12].



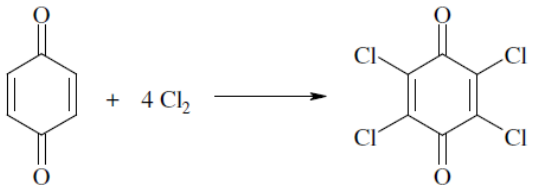
Klorohidrokinon

Diazonyum tuzları p-benzokinon aracılığı ile arillendirilebilir [17].



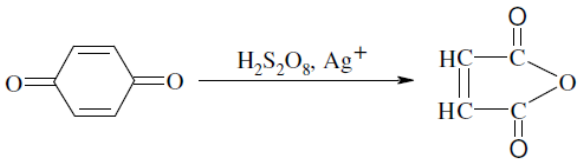
p-Benzokinon

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



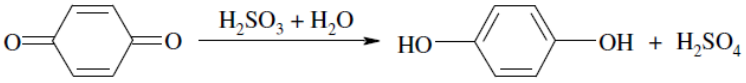
p-Kloranil

Kinonlar yükseltgendikleri zaman halka parçalanarak maleik anhidrit elde edilir [22].



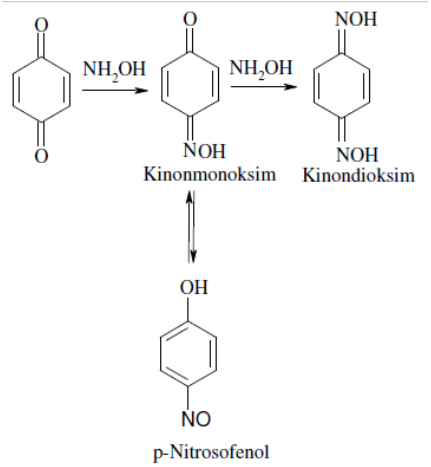
Maleik anhidrit

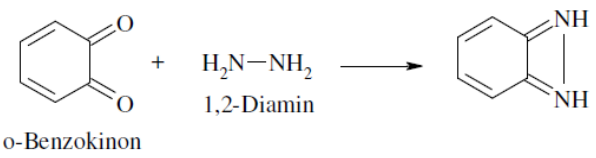
Hidrokinon kinonların indirgenme ürünüdür.



Hidrokinon

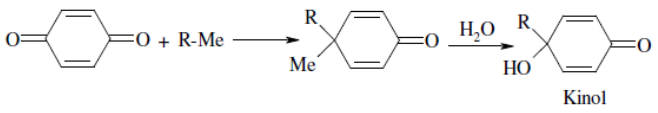
p-Benzokinon karbonil grubu reaksiyonlarını aşağıdaki şekilde verir.



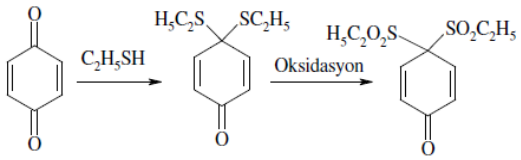


o-Benzokinon

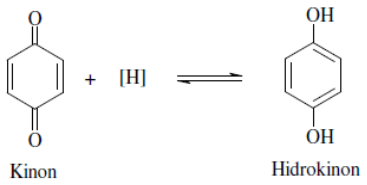
Kinonlara organometalik bileşiklerin etkisi ile kinolleri meydana getirir.



p-Benzokinonun etantiyol ile reaksiyonu 2-etiltiyohidrokinonu verir. Elde edilen bileşikten yükseltgenme ile disülfona dönüşür.



Kinonlar katalitik hidrojenlenme ve metallerin etkisi ile hidrojen atomlarının kinonların negatif yüklü uçlarına bağlanmasıyla kinoid sistemler benzoid sistemlere çevrilir [24].



2.1.3. Kinonların Kullanım Alanları.

Kinonların en önemli kullanım alanı renkli olmarından dolayı boyar madde olarak kullanılmasıdır. Günümüzde kinon bileşikleri luminoforezde, optik kuantum jeneratörlerde, likitkristallerde, fotokromik materyallerde ve sintilatörler olarak kullanılırlar. Bunlardan başka analitik reaktifler, bitki büyüme düzenleyicileri ve katalizörler olarakkullanırlar. Bu birleşiklerin organik sentezlerdede reaktif olarak kullanılması görülmektedir [25].

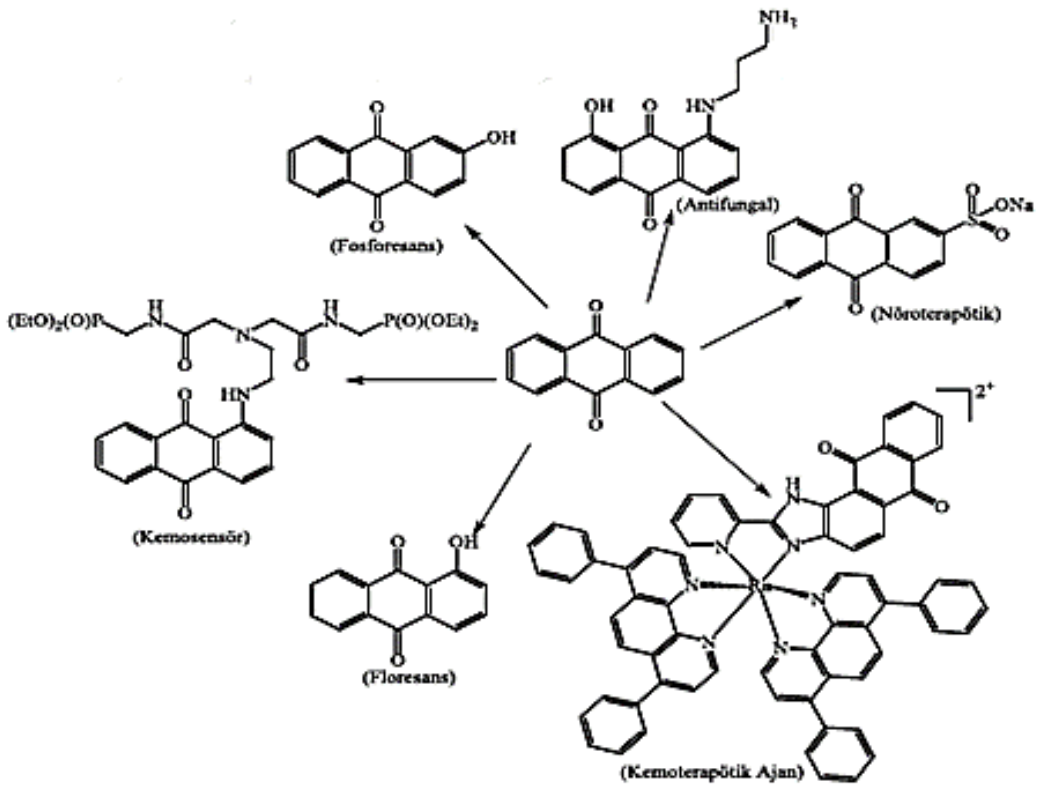
Kinon türevleri farmakolojik olarak aktif bileşiklerdir [26]. Benzokinon ve antrakinon doymamış yan zincir içerenleri polimerler verebilirler. Oluşan polimerler sudan oksijenin uzaklaştırılmasında ve suyun saflaştırılmasında kullanılabilir [27]. Buna ilave olarak hidrojen peroksidin üretilmesinde kullanılır.

Hidrokinon vasıtasıyla gümüş iyonlarını metalik gümüşe indirgemesi fotoğrafçılığın temelini oluşturur. Işıktan etkilenmiş gümüş halojenür kristalindeki gümüş iyonları,etkilenmemiş

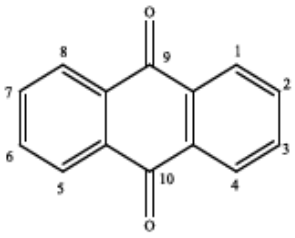
kristaldekiyle kıyasladıkda oldukça kolay indirgenirler. Fotoğraf banyosunda kullanılan hidrokinon, ışıkla etkileştirilmiş bu iyonları diğerinden daha hızlı indirger. Sonda ise tepkimeye girmeyen gümüş iyonları, sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) ile suda çözünen gümüş kompleksine dönüştürülür ve film üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır. Sonuçta bilinen negatif film oluşur. Tetrakloro-p-benzokinon, tetrabromo-p-benzokinon ve 2,3-dikloro- ve 2,3-dibromo-1,4-naftakinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar mantar öldürücü etki gösterirler [28].

2.2. ANTRAKİNONLAR

Doğada bazı bitki, mikroorganizma ve böceklerde bulunan, yapılarında metabolitik olarak oluşan önemli organik bileşiklerden biri de antrakinonlardır. Antrakinonların renkli yapılarından ve biyolojik aktivitelerinden dolayı boyalardan biyolojik ve tıbbi ürünlere kadar çok farklı alanlarda kullanılmasına neden olmuştur [29, 30]. Çeşitli özelliklere sahip antrakinonlar aşağıda verilmiştir. Antifungal [31], nöroterapötikajan [32], kemoterapötik ajan [33], floresans, kemosensör, fosforesans özellikler gösterir [34, 35].

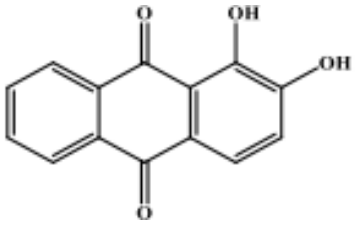
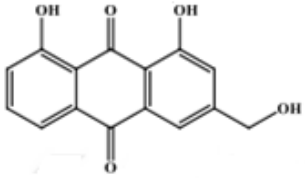
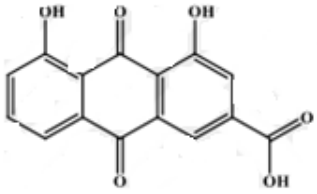
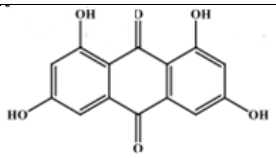
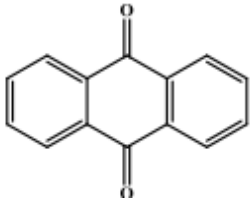


Antrakinon kapalı formülü $C_{14}H_8O_2$ olan antrasenin kinon türevidir. Antrakinon çekirdeği polisiklik yapı içermekte ve 9,10 pozisyonlarında karbonil grupları katılmış iki benzen halkasına sahiptirler [29]. Antrakinonlar 9,10-dihidro, 9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10-antrasendion olarak bilinmektedir. Antrakinon bileşiğinde numaralandırma sağ kısımdaki benzen halkasından başlar.



Doğada 79 antrakinon türevininbulunduğu bilinmektedir [36]. Poligonaceae (kuzukulağıgiller), Rhamnaceae (çehrigiller), Liliaceae (zambakgiller), Rubiaceae (kökboyasıgiller), Rumex (labada), baklagiller, aloe gibi türlerde yaygın olarak bulunur [37]. Literatürde doğal antrakinonların anti-kanser [38, 39], antitümör [40], antiinflamatuar [41], diüretik [36] antiartritik [42], antifungal [43], antibakteriyel [44], antimalaryal [45] ve antioksidan gibi geniş bir aralıkta biyolojik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Tablo 2.2.1'te antioksidan özellik gösteren bazı antrakinon türevleri örnek olarak verilmiştir [46, 47].

Tablo 2.2.1:Antioksidan özellik gösteren bazı antrakinon türevleri [46, 47].

Bileşigin İsmi	Bileşigin Şekli	%Antioksidan
Alizarin		**%93**
Aloe-Emodin		**%78**
Rhein		**%71**
Emodin		**%36**
Antrakinon		**%8**

Antrakinon bileşiğinde 1,4,5 ve 8 konumları α, 2,3,6 ve 7 konumları ise β olarak tanımlanmaktadır. OH, -CH_3, -OCH_3, -CH_2OH, -CHO, -COOH, -NH_2 gibi farklı fonksiyonel gruplar çeşitli pozisyonlara olabilir [48,49]. Antrakinon türevleri doğal kinon gruplarının en büyük üyelerindendir. Antrakinonlar en büyük doğal pigment grubu olup, en çok karşımıza

çıkan örnekleri emodin, physcion, catenarin ve rhein'dir. Bu bileşikler bitkilerden, liken ve mantarlardan elde edilir [37].

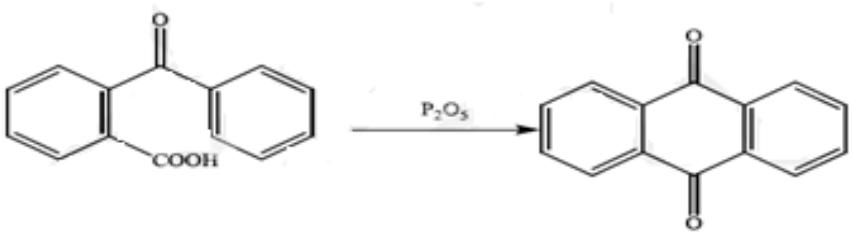
Antrakinonlar yükseltgenmeye karşı oldukça dayanıklıdırlar, kolay bir şekilde indirgenerek çeşitli ürünlerin elde edilmesinde kullanılırlar. Suda çözünürlüğü hemen hemen hiç olmayan antrakinonlar, oda sıcaklığındaki organik çözücülerde (etanol, toluen vb.) kısmen çözünürler. Çözücü sıcaklığı arttırıldığında çözünme artar [50, 51].

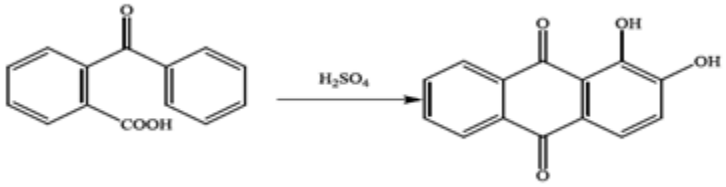
Antrakinonlar doğada bulunmasına rağmen 1835 yılında Laurent tarafından antrasenin nitrik asit ile yükseltgenme reaksiyonu sonucu kimyasal olarak sentezlenmiştir [52]. Antrakinon yapısında bulunan iki karbonil grubu yapısına kromofor (renk veren) özelliği verir. Ticari öneme sahip boyar madde özelliğine sahip antrakinon üretmek için yapıya NH_2 ve OH gibi güçlü elektron veren gruplar eklenmektedir [53]. Basit elektron verengrupların antrakinon bileşiğine bağlanması ile absorpsiyon görünür bölgeye kayar. Elektron donör gruplarının etkisi $OH<NH_2<NR_2<NHAr$ şeklinde değişirken absorpsiyon da uzun dalga boyuna kayar. Antakinon türevlerinin β-yerinde hidroksil ve amino içererek H-bağı oluşturabilenler, α-yerinde sübstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır [54].

2.2.1. Antrakinonların Sentezi

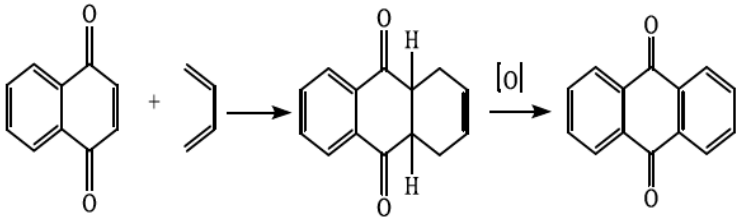
Antrakinon bileşiklerinin sentez yöntemlerinden bazıları önemli sonuçlar vermiş ve genişuygulama alanı bulmuştur. Bazıları ise daha az kullanılmıştır. 1868'de Graebe ve Liebermann tarafından antrasenden alizarin elde edilmiştir. Aynı araştırmacılar tarafından antrasen, antrakinon ve alizarin arasındaki ilişkinin anlaşılması sonucu antrakinon kimyası ve türevleri için yeni bir dönem başlamıştır. Antrakinon bileşikleri için sentez metotları aşağıdaki gibidir.

Antrakinon ilk önce *o*-benzoilbenzoik asitten elde edilmişti.

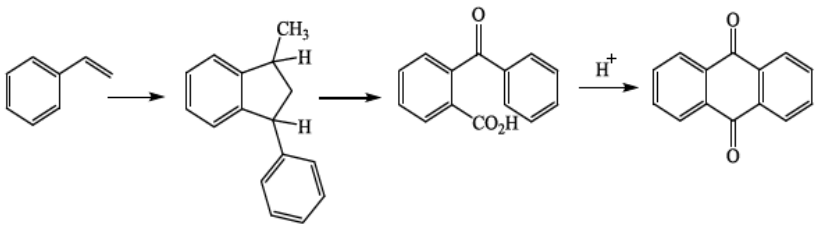




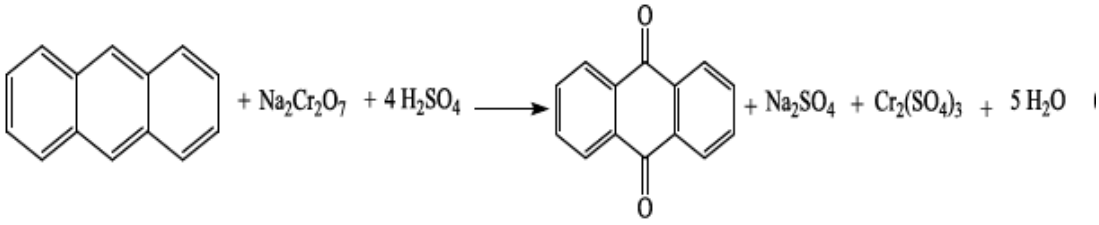
1,4-Naftokinonun 1,3-bütadien içerisinde 100-110 °C' dereaksiyonu sonucu atrakinon sentezlenmiştir .



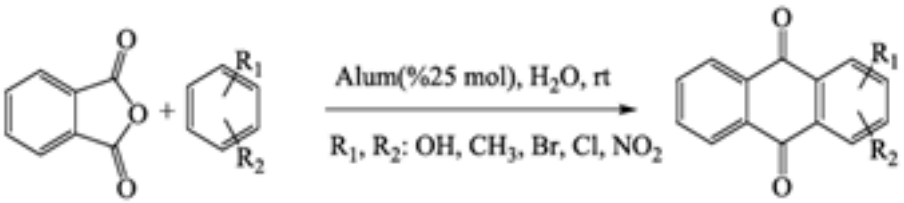
Stirenin dimerleşmesi sonucu halkalaşma reaksiyonu sonucu antrakinon elde edilir.

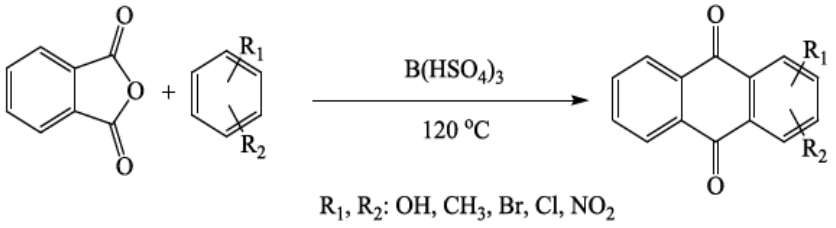


Endüstrideençokkullanılan yöntemlerden biriantrasenin oksidasyon ile antrakinona dönüştürülmesidir.

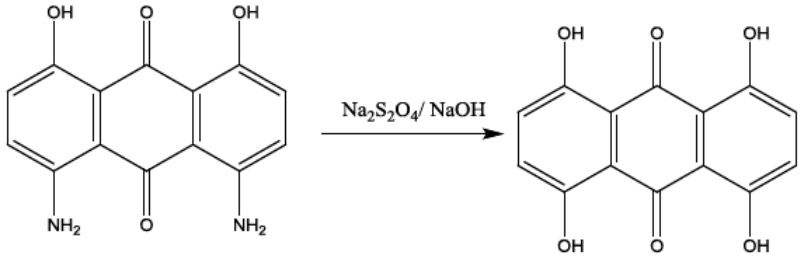


Ftalik anhidrit ve sübstitüe benzen Alum ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$) katalizörlüğünde odasıcaklığında antrakinon türevlerini verir.

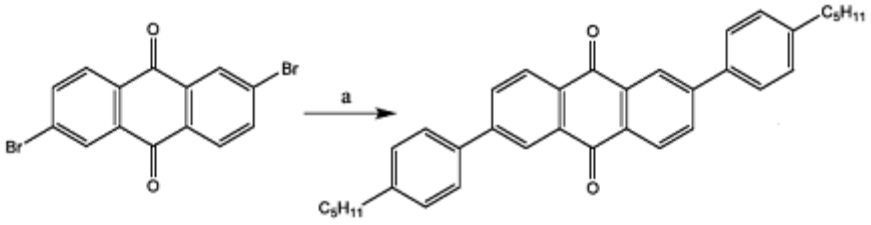




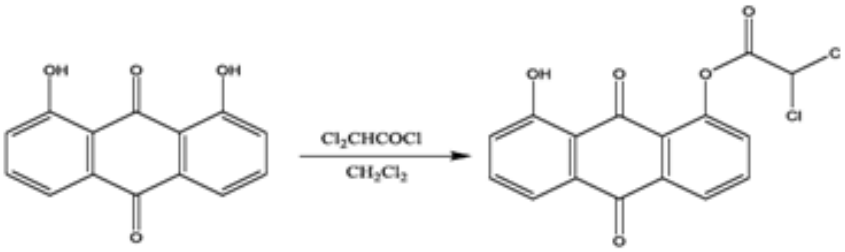
1,8-Dihidroksi-4,5-diaminoantrakinondan 1,4,5,8-tetrahidroksiantrakinonsodyumhidrosülfit ve alkali varlığında oluşmuştur.



2,6-Dibromoantrakinondan paladyum katalizörlü Suzuki çapraz bağlama reaksiyonu ile oda sıcaklığında dikroik antrakinon boyarmaddesi oluşmuştur.

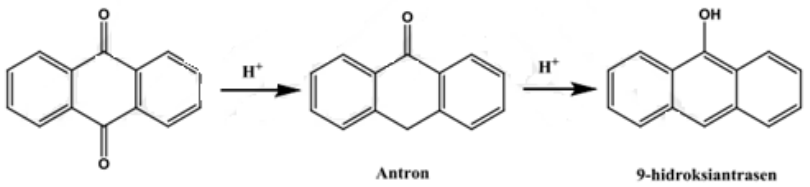


1,8-Dihidroksiantrakinondan 8-hidroksi-9,10-antrakinon-1-il 2,2-diklorasetat elde edilmiştir [55-59].



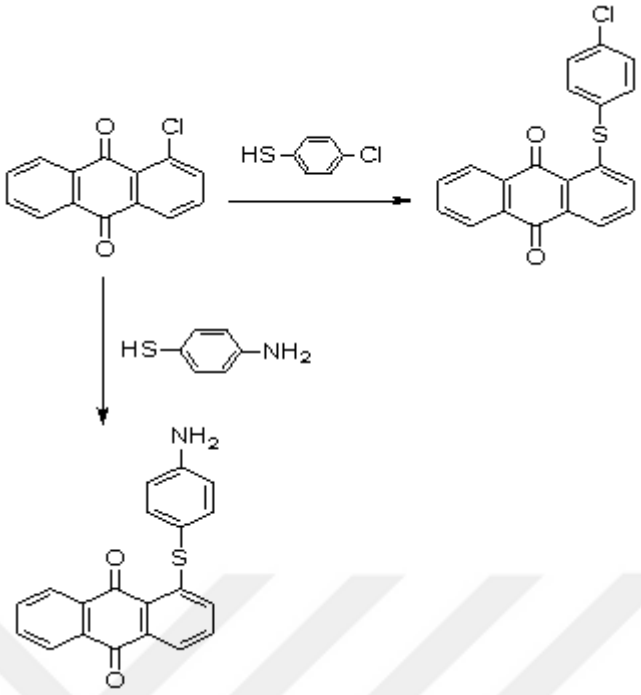
2.2.2. Antrakinonların Reaksiyonları

Antrakinonlar oksitleyici reaktifler varlığında bile termal kararlılık gösterir. Antrakinonlar ancak aktif koşullar altında oksitleyici reaktifler tarafından bozulur. Antrakinon, sıradan indirgeyici maddelerle veya bir katalizörvarlığında hidrojenle kolayca indirgenebilir. Daha güçlü indirgeyici koşullar altında (kalay-hidroklorik asit, yüksek basınçya da yüksek sıcaklıkta) antrona ardından da antrasen ve hidroksi antrasene indirgenebilir.



Antrakinonlar kinonlar gibi reaksiyona kolayca girmez. Antrakinonların tiyoller ve aminler ile reaksiyonlarından kükürt ve amino içeren antrakinon türevleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin göğüs kanser hücreleri üzerinde antikanser etkisi gösterdikleri yapılan çalışmada gözlemlenmiştir.

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada sentezlenen yeni bir amino antrakinon türevi (1-(2-Aminoetil) piperazinil-9.10 diokso-antrakinon'un antibakteriyal, antimikrobiyal ve antimikotik aktiviteleri, sitotoksisitesi, konformasyonel, yapısal ve vibrasyonel özelliklerini gösterdiği verilmiştir [60-65].



2.2.3. Antrakinonların Kullanım Alanları

Doğal ürünler, yeni ilaçların, özellikle de antikanser ajanların geliştirilmesi için prototip görevi gören önemli yapılardır. Bu bileşikler sınıfına eklenen birkaç antrakinon, bu özelliklere sahip olan doğal kökenli önemli kimyasal başlangıçlar olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıftaki bileşikler, geniş biyolojik aktiviteler yelpazesi nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve halen araştırılmaya devam edilmektedir.

Yapılan birçok çalışma doğal antrakinonların antikanser, anti-inflamatuar, immünosupresif, antimikrobiyal, diüretik, katartik, müshil, damar gevşetici, antioksidan ve fitoöstrojen aktiviteleri gibi çok çeşitli biyoaktivitelere sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca yine biyolojik aktivite olarak antiviral, antifungal özellikleri olduğu da saptanmıştır.

Kaempfer portakal ağacından (*Hemerocallis fulva*) izole edilen antrakinon kwanzokinon C ekstraktı dört farklı tümör hücresinin büyümesini inhibe ettiği görüldüğü için kanser kemoterapisi için ilgi çekici bir bileşiktir.

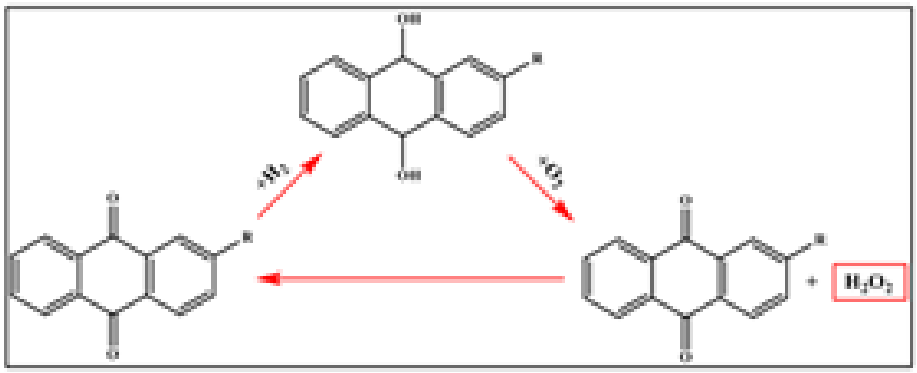
Aloe-emodin; anti-kanser ve anti-inflamatuar etki göstermektedir. Antrakinonların bir diğer önemli özelliği ise bitkilerin biyolojik süreçlerini devam ettirebilmesi için elektron taşıma zincirinde önemli bir role sahip olmasıdır.

Emodin ve Krisoptanol doğal antrakinonlardır. Bu bileşiklerin ve C-metil-modifiyeli yeni türevlerinin (özellikle pozitif yük içeren) çift DNA sarmalına girebileceği görülmüştür. Bu

bileşiklerin insan lösemi HL-60 ve fare lösemi L1210 hücre hatlarına karşı anti-kanser aktivitesinin yapı-aktivite ilişkileri incelenmiştir. Ayrıca yapısında bir amino grubu taşıyan antrakinon bileşiklerinin DNA üzerinde etkisi olduğu ifade edilmiştir. Bileşiklerin DNA-afinite sonuçları ile sitotoksik etki sonuçları spektrofotometrik olarak incelenmiş ve aralarında doğrudan bir ilişkinin olmadığı açıklanmıştır. Sentezi gerçekleştirilmiş antrakinonun sitotoksik etkisi zamana bağlı olmakla birlikte DNA replikasyonunun ilk inhibisyonuna doğruca bir etkisinin olmadığı açıklanmıştır.

Sentetik boyalar alanında önemli bir role sahip 400'den fazla antrakinon boyası türü vardır. Doğada da antrakinon boyar maddelerine çok fazla örnek bulunmaktadır.

Hidrojen peroksit üretiminde; Endüstride 1939 yıllarında patenti alınmasıyla birlikte o yıllardan günümüze kadar hidrojen peroksit üretimi neredeyse yalnızca antrakinon proses kullanılarak yapılmaktadır.

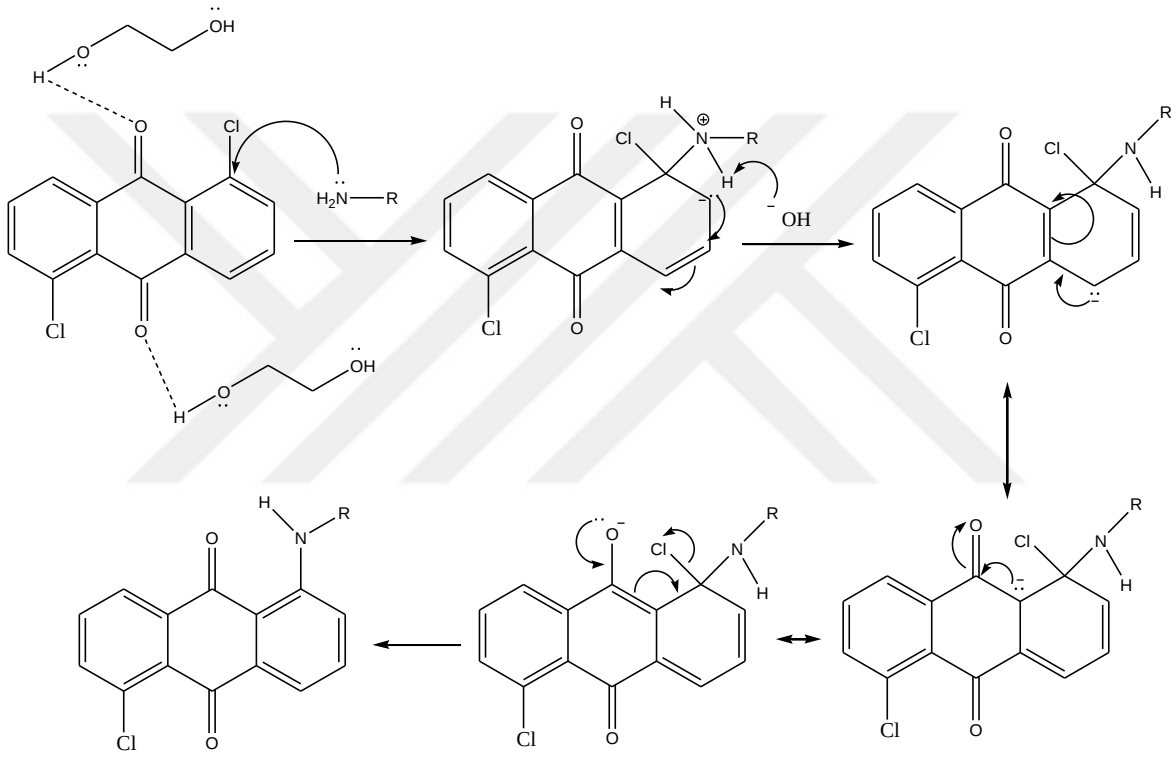


Biyolojik bir pestisit olarakantrakinon ve türevleri mahsulleri korumak için etkili standartları karşılamaktadır. Bu sebeple böcek ilacı ve beslenme engelleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinden biri olan kraft yönteminde kraft pişirme çözeltisinde antrakinon ilave edilmesi hamur veriminin artmasını sağlamış ve endüstriyel kâğıt hamuru üretimde yerini almıştır. İlaçlarda antrikonon türevi olan doksorubisin ve mitoksantron kanser tedavisinde kullanılan ilaçlardır. Aynı zamanda bağırsak fonksiyonlarını düzenlemek için kullanılan ve Senna (Sinameki) bitkisinden elde edilen sennazoit A ve B antrakinon türevleridir [66-77].

3. YÖNTEM

3.1. N- veya S-SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

1-Kloroantrakinon veya1,5-dikloroantrakinon bileşiğinin çeşitli nükleofillerle reaksiyonlarından tiyo ve amino antrakinon türevleri sentezlenmiştir. Reaksiyon için muhtemel mekanizma aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1: Antrakinonlar ile nükleofiller arasındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunun muhtemel mekanizması [78].

1-Kloroantrakinon veya 1,5-dikloroantrakinon bileşiğinin amin veya tiyol gibi nükleofiller ile reaksiyonunun muhtemel mekanizmasında elektron çekici karbonil grubu yapıyı(S_NAr) nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonuna yönlendirir. Etilen glikol ile karbonil grubunun oksijeni arasında hidrojen bağı oluştuğu ve antrakinonun elektrofilliğini arttırarak nükleofilin atağını kolaylaştırdığı daha önce rapor edilmiştir [78].

3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER ve KİMYASAL MADDELER

FTIR spektrometrisi: JASCO 6600, Bruker Vertex 70 ATR, SHIMADZU IR Spirit.

NMR spektrometrisi: JEOL $ECZ_{500}R$ (11.75 Tesla) [$CDCl_3$, DMSO-d6 çözücü, TMS ($\delta = 0$) internal standart].

Erime noktası cihazı: Büchi SMP20 (B-540).

UV lambası: CAMAG Muttenz-Schweiz 29200.

İnce tabaka kromatografisi: DC-AlufolienKieselgel 60F254 (merck).

Silicagel 60 (0.063-0.2mm) (Fluka).

Rotavapor Büchi Heatig Bath B-490.

Kurutma cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A.

Kütle spektrometresi: Shimadzu LC-MS 8045 Triple Quadrupole Mass spektrometresi.

Na_2SO_4 (Merck), KOH (Merck), Petrol eteri (Teknik), Etil asetat (Teknik), $CHCl_3$ (Teknik), CH_2Cl_2 (Teknik), *n*-Hegzan (Teknik), Metanol (Teknik), Etanol (Teknik), 1-Kloroantrakinon (Merck), 1,5-Dikloroantrakinon (Merck), Dodekantiyol (Merck), 4-merkaptofenol (Merck), 1-(4-Hidroksifenil)piperazin (Merck), 1-(4-Nitrofenil)piperazin (Merck), 1-Amino-4-metilpiperazin (Merck), 3-Kloropropantiyol (Merck), 4-Nitrofenol (Merck), 4-piperedinol (Merck), 4-*tert*-butilbenzilmerkaptan (Merck), Etilpiperazin (Merck), Pentantiyol (Merck), Metilamin (Merck), 1-(2-Florofenil) piperazin (Merck), 4-Metilpiperazin (Merck), 1-(4-hhidroksifenil)piperazin (Merck), *p*-Klorotiyofenol (Merck), 2-Aminotiyofenol (Merck), 2-Aminoetanol (Merck).

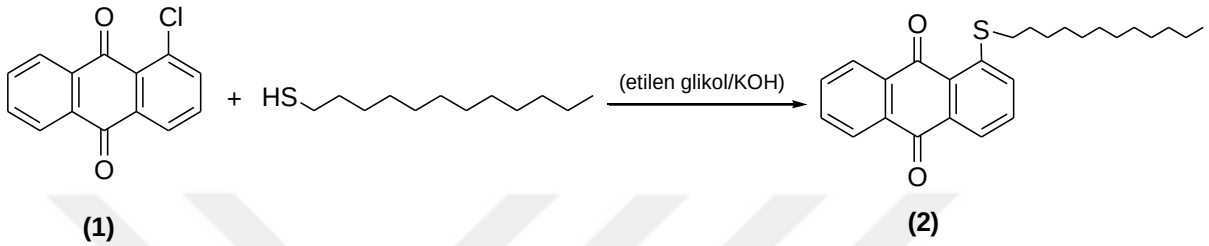
3.3. ÇALIŞMA METODU

1-Kloroantrakinon veya 1,5-dikloroantrakinon bileşiği 250 mL boyutunda bir balona alınır ve 25 mL etilen glikol ilave edilir. Çözelti haline geldiğinde ekimolar oranda amino veya tiyo nükleofil ve KOH ilave edilir. Reaksiyon karışımı 110-120 ^{0}C'de geri soğutucu altında 48 saat refluks edilir. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edilir. Reaksiyon ham ürünü kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz su (3x50 mL) ile yıkanır ve sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü evaporatörde geri kazanılır. Ham ürünler kolon kromatografisi ile fraksiyonlanarak saflaştırılır. Ürünler vakumlu kurutma fırınında kurutulur [79].

3.4. SENTEZLENEN AMİNO ve TİYO SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON TÜREVLERİ ve SPEKTRUMLARI

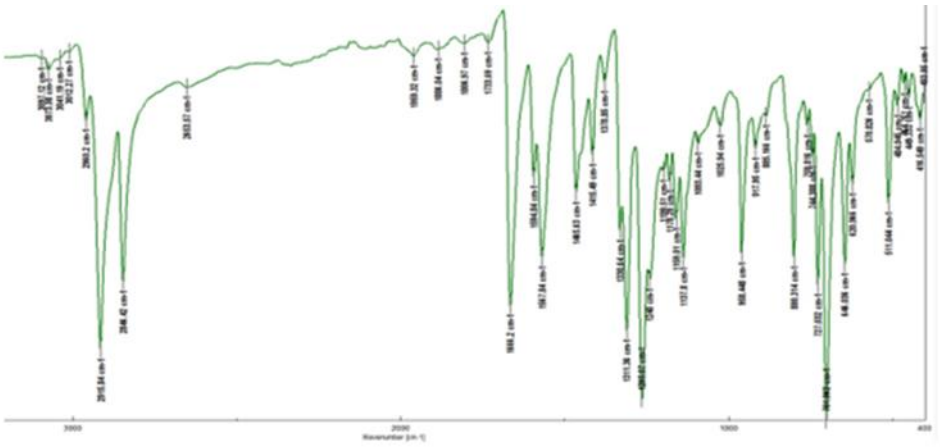
3.4.1. 1-Kloroantrakinon ile Dodekantiyol'ün Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile dodekantiyol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan tez çalışmamız sırasında Patent tescili yapılmış yeni 1-(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**2**) bileşiği elde edildi [80-83].



(1) **(2)**

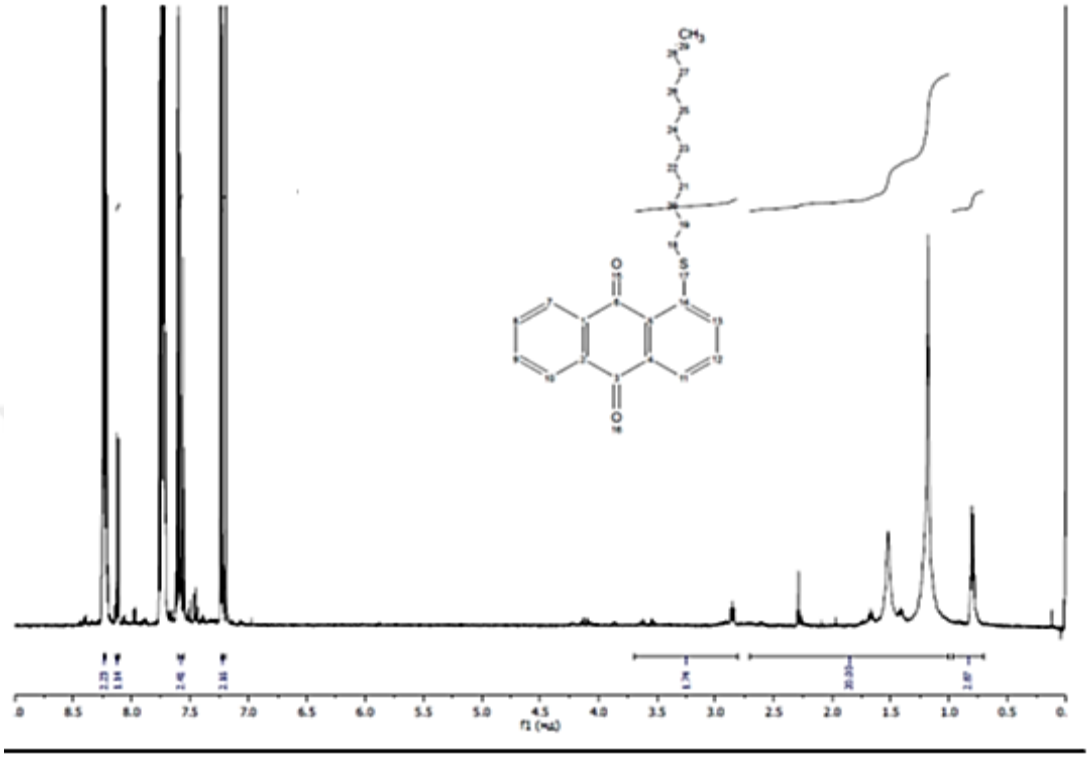
2 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3012 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2960, 2915, 2846 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1666 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1567, 1594 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2: 2 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

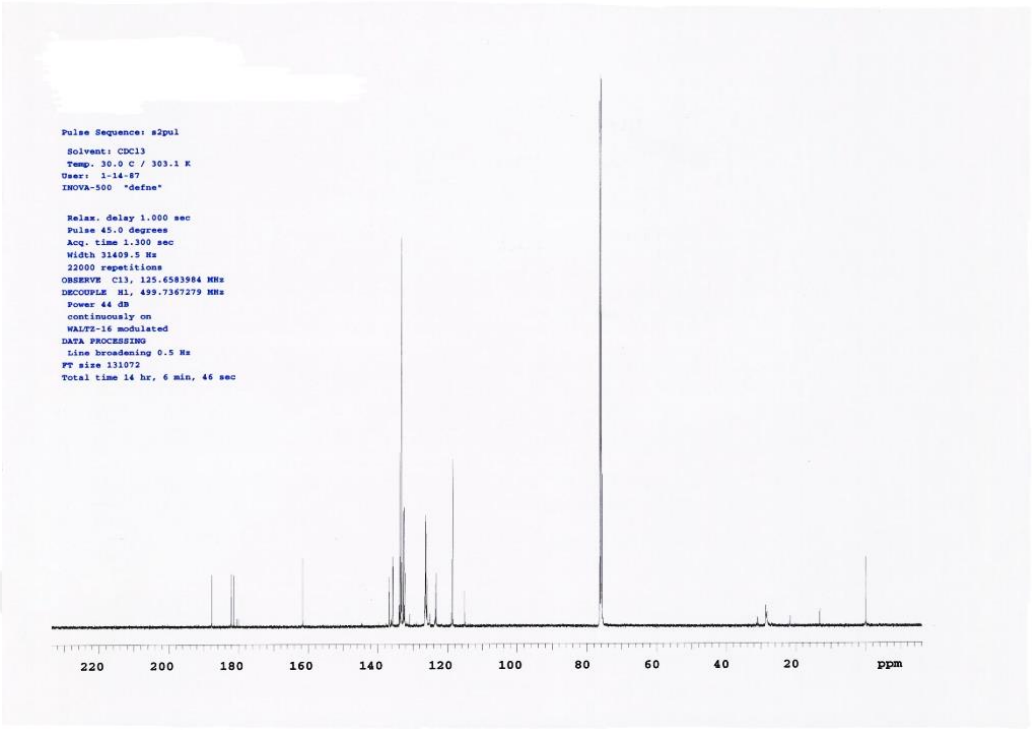
2 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik hidrojenler δ=7.18-8.25 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Dodekantiyolun alifatik zincirindeki

protonları δ=0.81-1,55 ppm'de multiplet, kükürde yakın protonlar δ=2.28-2.32 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.3).



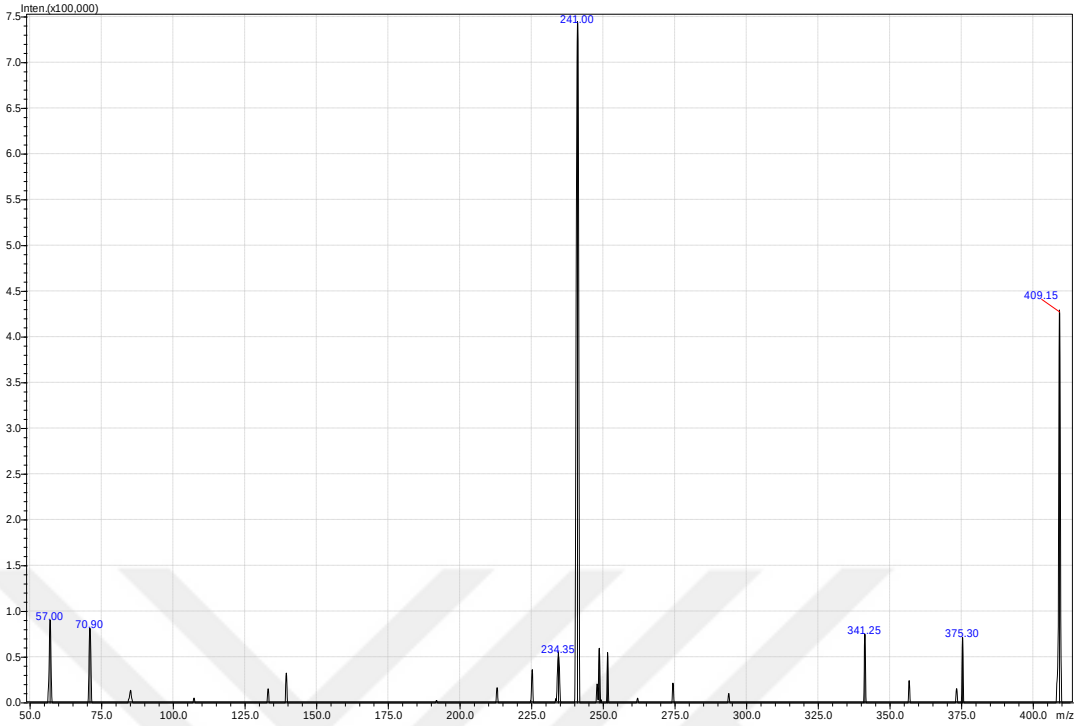
Şekil 3. 3:2 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

2 Bileşiğinin^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.1 ppm'de, antrakinon halkasındaki kuvaterner karbonları δ=136.7, 135.7, 133.6 ppm'de ve tersiyer karbonları δ=133.1, 132.2, 126.3 ppm'de görülmüştür. Antrakinon halkasındaki kükürte bağlı karbon ise δ=144.6 ppm'de gözlenmiştir. Dodekantiyoldaki metil (CH_3) karbonu δ=14.10ppm'de, metilenkarbonları ise δ= 32.2, 31.9, 29.4, 29.3, 29.3,29.3, 27.8, 22.7 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.4).



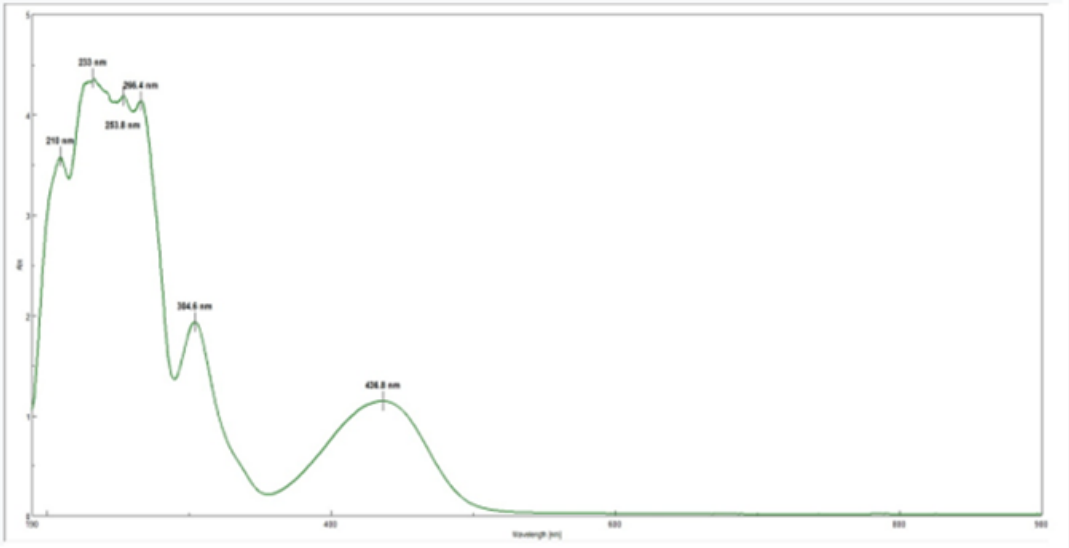
Şekil 3. 4:2 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

2 Bileşiğinin ($C_{26}H_{32}O_2S$, M=408.60 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=409.15 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=241 $[M-(CH_2)_{11}CH_3]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3. 5:2 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

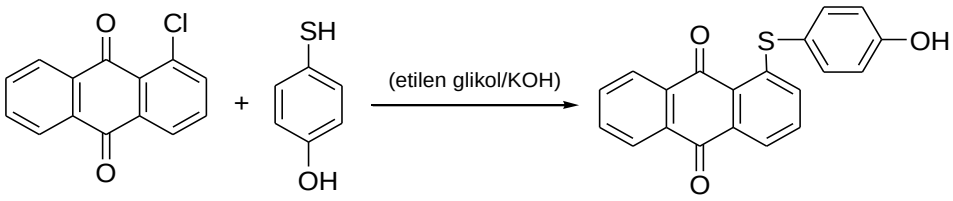
2 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril): λmax(logε)= 436 (3.91), 304 (4.14), 266 (4.54), 253 (4.66) 233 (4.73) nm olarak gözlendi (Şekil 3.6).



Şekil 3. 6: 2 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu.

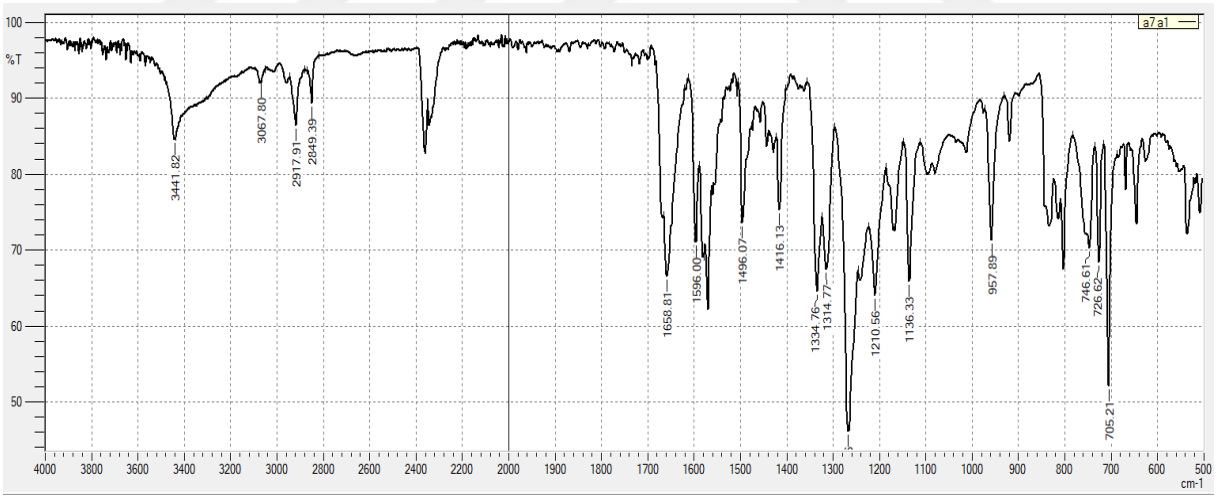
3.4.2. 1-Kloroantrakinon ile 4-Merkaptofenol'ün Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile 4-merkaptofenol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(3)** bileşiği elde edildi.



(1) **(3)**

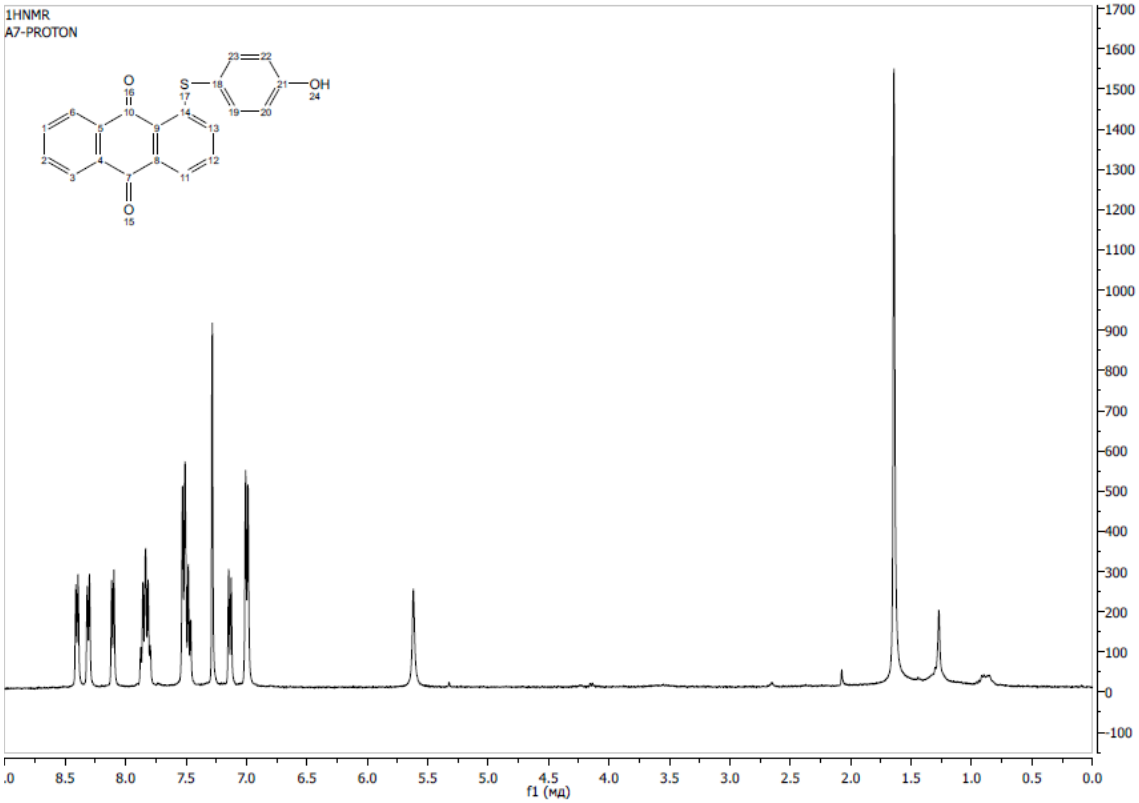
3 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda υ= 3441cm^{-1}(OH), υ= 3067cm^{-1} de aromatik halkanın ($CH_{arom.}$) bağlarına ait gerilme bandı, υ = 2917, 2849cm^{-1} alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1658 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları ve 1595, 1590 cm^{-1} (C=C) bağlarına ait gerilme bantları gözlenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3. 7: 3 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

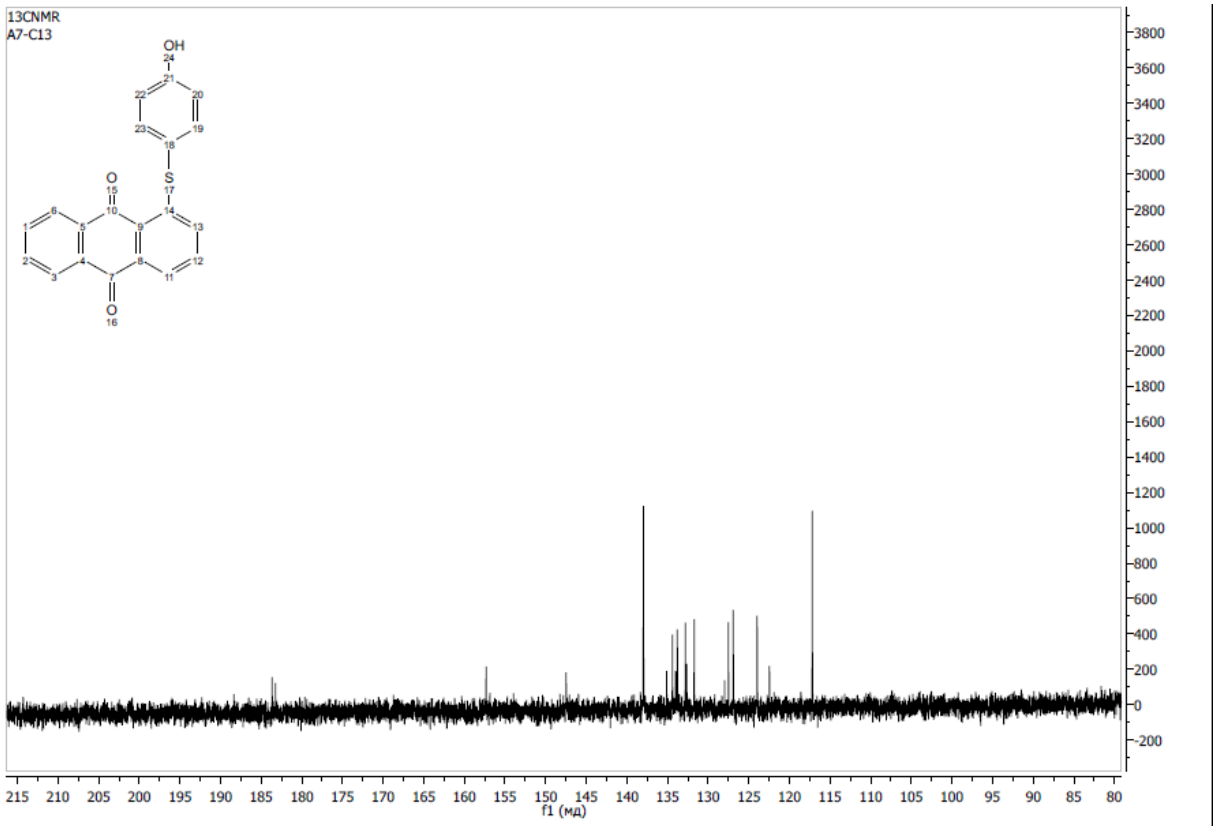
3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde antrakinon halkasındaki 6 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ= 8,39-8,41 ppm arasında dublet, 3 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 8,30-8,32 ppm arasında dublet, 11 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 8,10-8,12 ppm arasında dublet, 1 ve 2 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 7,83 ppm'de multiplet,

12 ve13 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 7,51 ppm'de multiplet, 19 ve 23 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 7,28 ppm'de dublet, 20 ve 22 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 6.9-7.1 ppm arasında dublet, 24 numaralı OH grubu hidrojeni δ = 5.57 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.8).



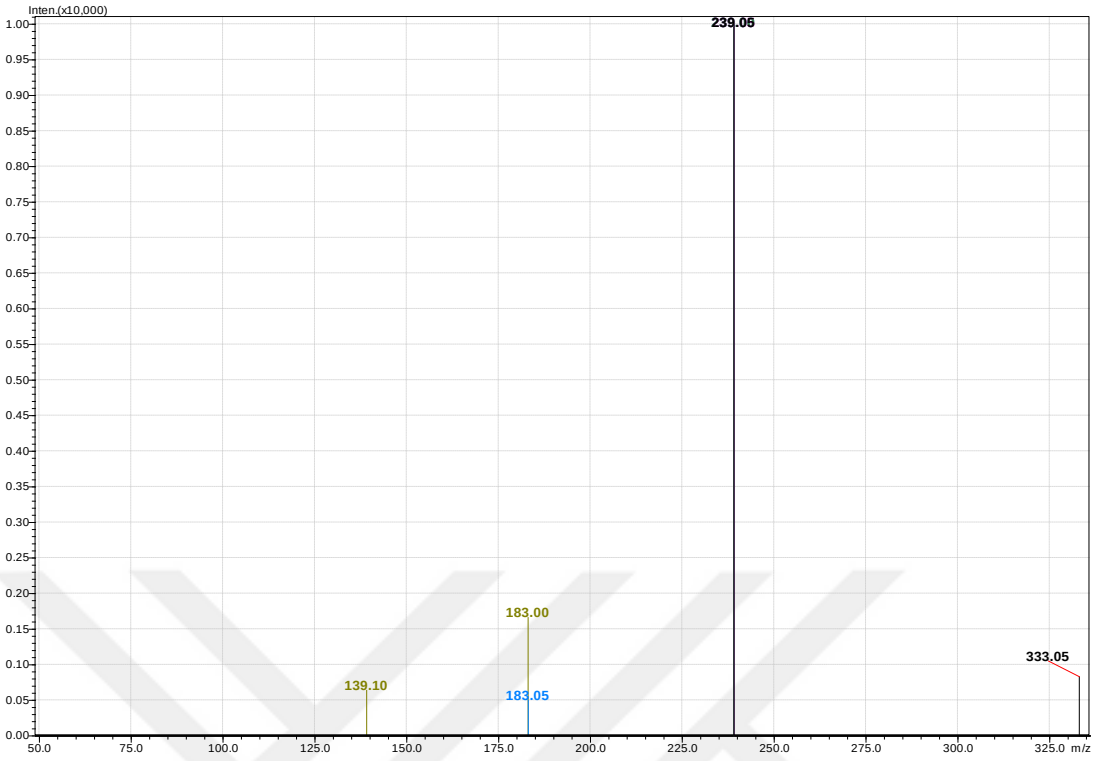
Şekil 3.8: 3 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu.

3 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.7, 183.3 ppm`de görülmüştür. Antrakinonun kuvaterner karbonları δ=134.4, 137.9, 133.8 ppm'de, tersiyer karbonları ise δ=127.5, 131.7, 127.5,132.8 ppm'de görülmüştür. 4-Merkaptofenilalkoldeki hidroksile bağlı karbon δ= 157.4 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=119.97, 123.97, 126.92 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.9).



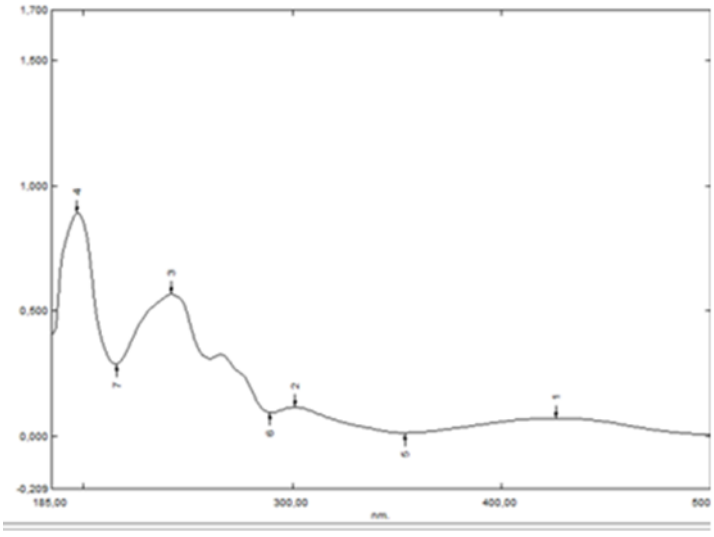
Şekil 3. 9: 3 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

3 Bileşiğinin ($C_{20}H_{12}O_3S$, M=332.37 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=333.05 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=239.06 $[M-C_6H_5\text{-}OH]^+$parçalanma iyonları gözlenmiştir(Şekil 3.10).



Şekil 3. 10:3 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

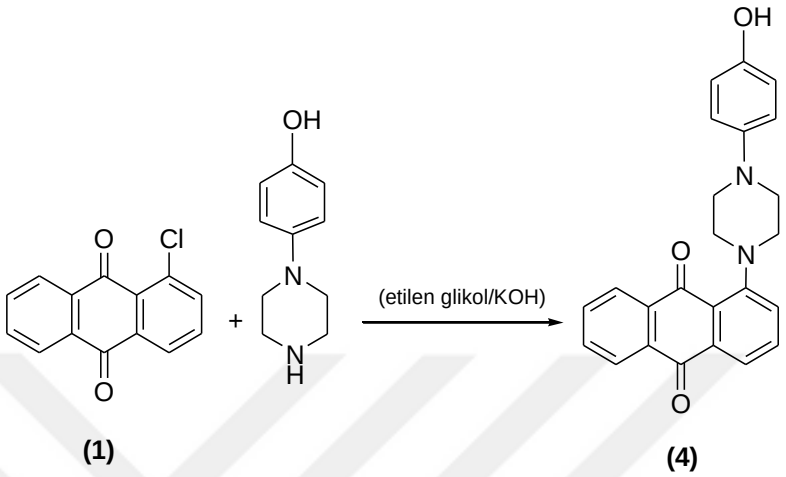
3 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumunda; λ(logε) = 426 (0.072), 301 (0.116), 242 (0.567) nm olarak bulundu (Şekil 3.11).



Şekil 3. 11:3 Bileşiğinin UV-Vis(asetonitril) spektrumu.

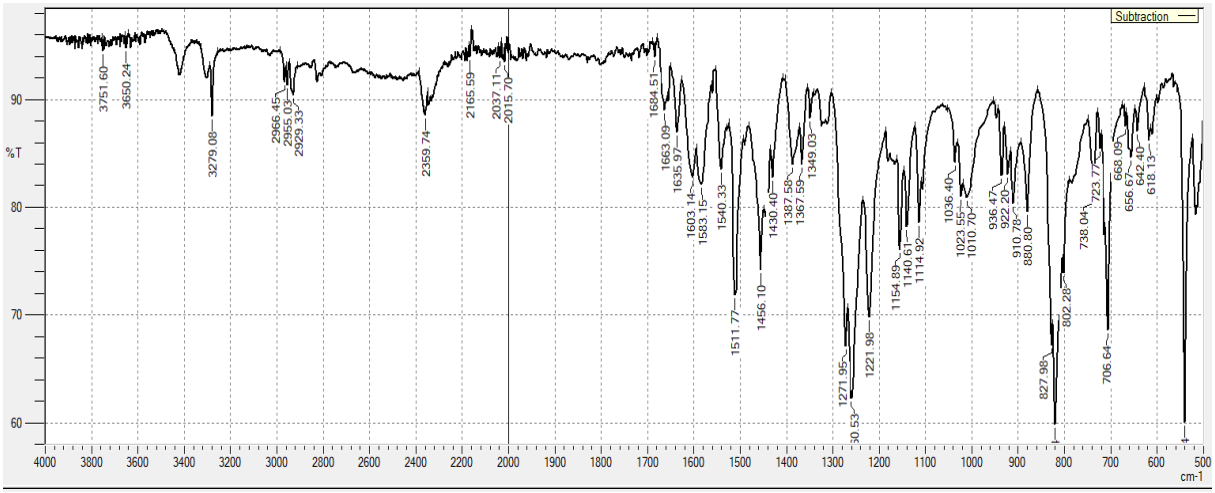
3.4.3. 1-Kloroantrakinon ile 1-(4-Hidroksifenil)piperazin'in Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile 1-(4-hidroksifenil)piperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(4)** bileşiği elde edildi.



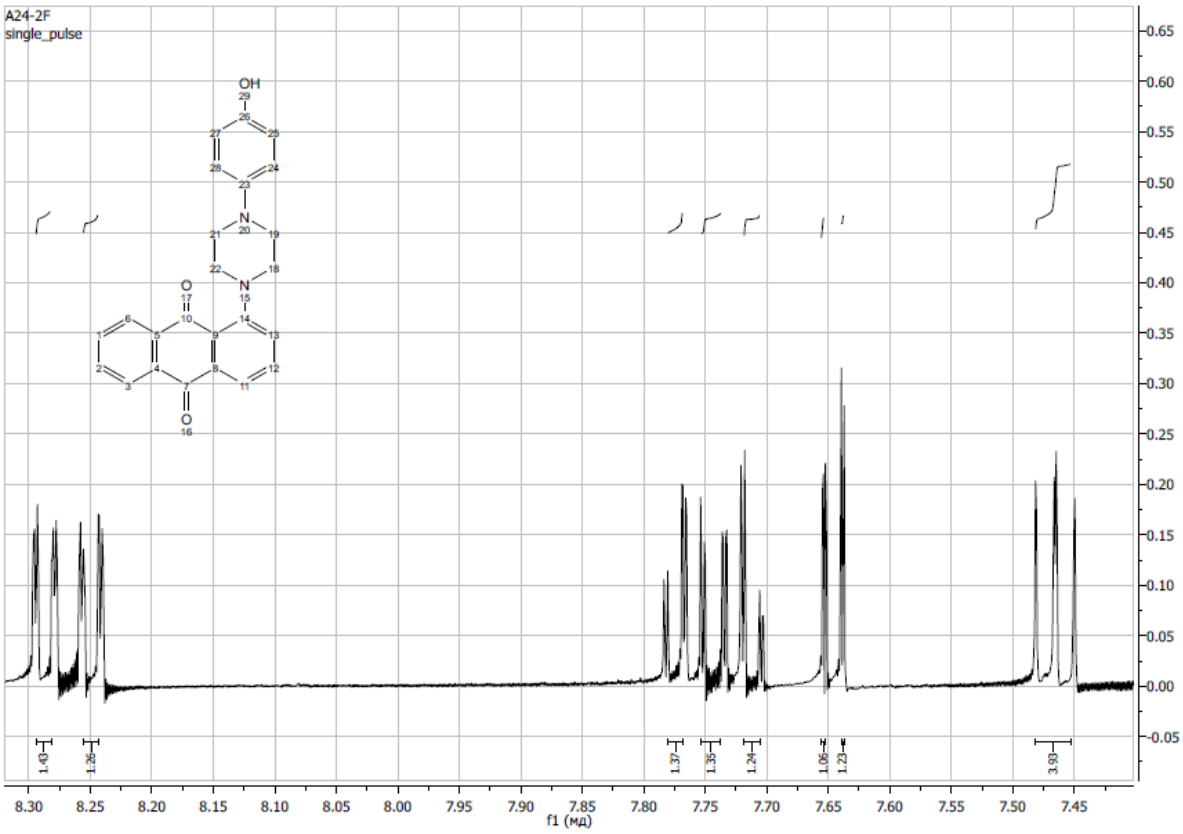
(1) **(4)**

4 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ= 3412 cm^{-1} de (OH), υ=3280, 3279 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2996, 2955, 2929 cm^{-1} de alifatik (CH) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. Karbonil grubuna (C=O) bağlarına ait gerilme bantları υ= 1603, 1583 cm^{-1} de ve υ= 1511, 1456 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.12).

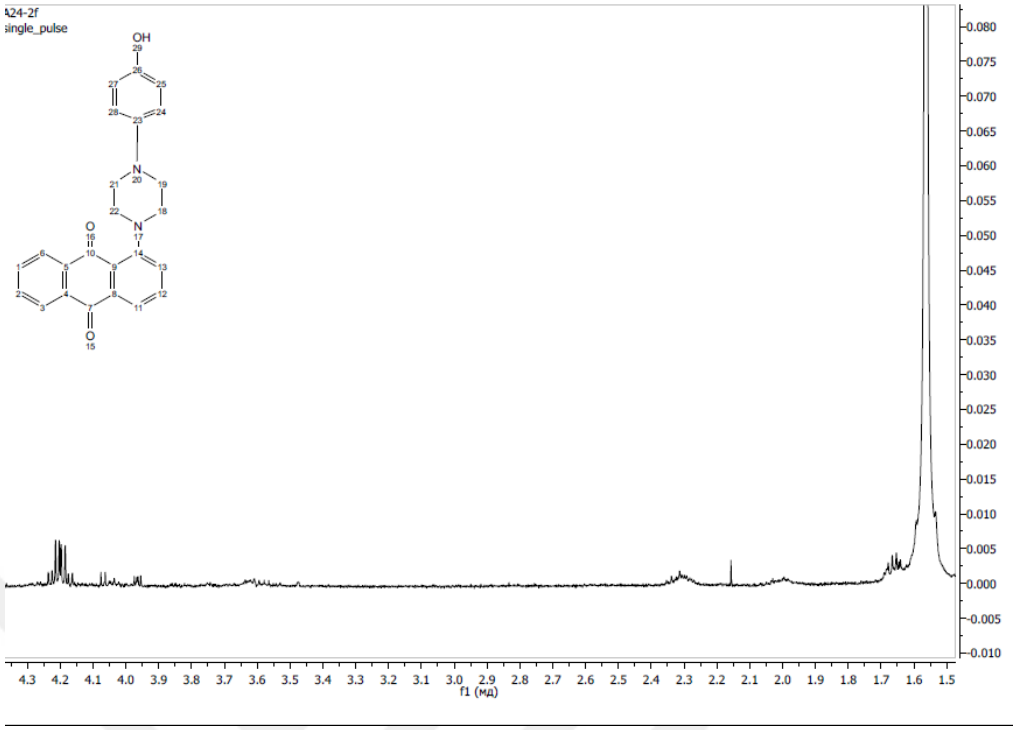


Şekil 3. 12: 4 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

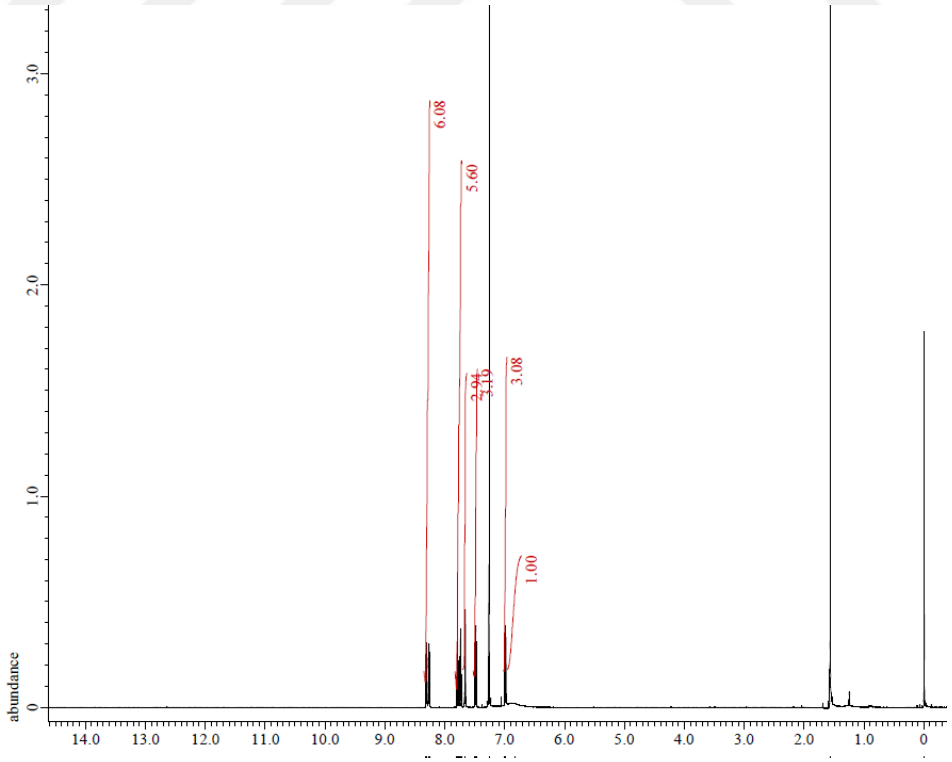
4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde; antrakinon halkasındaki 6,3 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 8,24-8,30 ppm arasında dublet, 1,2,11,12,13 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ= 7,64-7,78 ppm arasında multiplet, 4-hidrofenil piperazinde 24,25, 27,28 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 7.45-7,48 ppm'de multiplet, 18,19, 21,22 numaralı CH_2 hidrojenleri δ= 4.03-4.30ppm'de, 29 numaralı OH grubu hidrojeni δ = 1.57 ppm'de arasında singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.13), (Şekil 3.14) ve (Şekil 3.15).



Şekil 3. 13: 4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

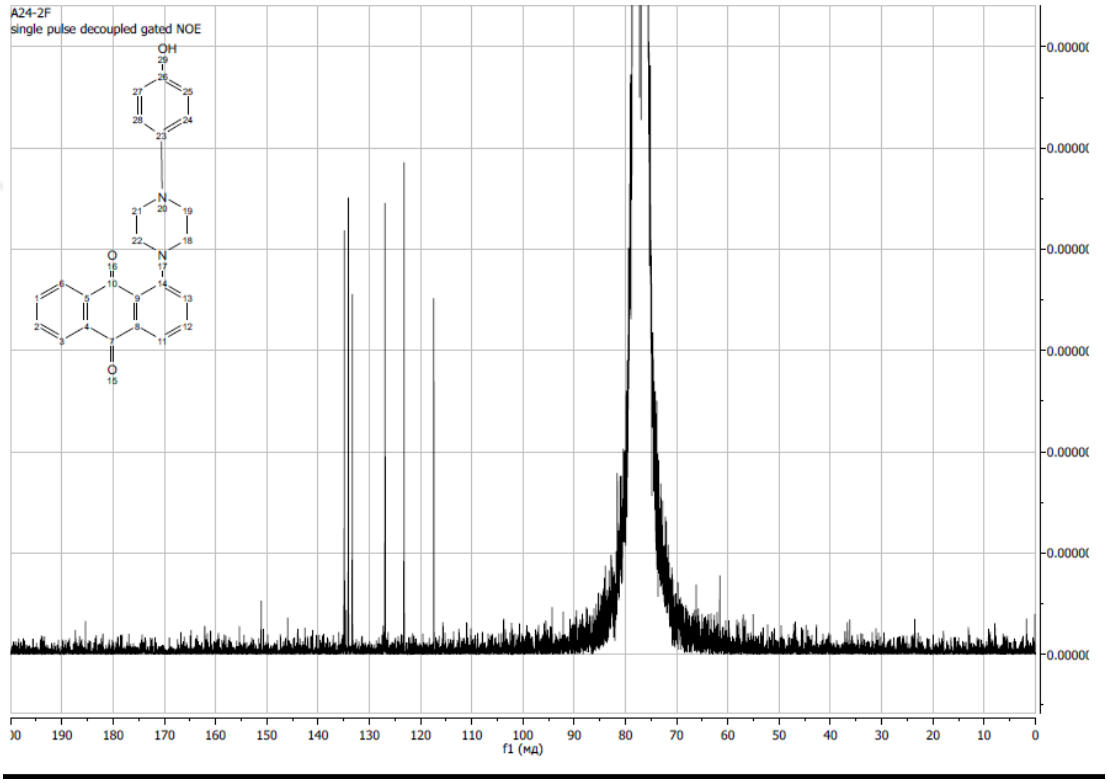


Şekil 3. 14:4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

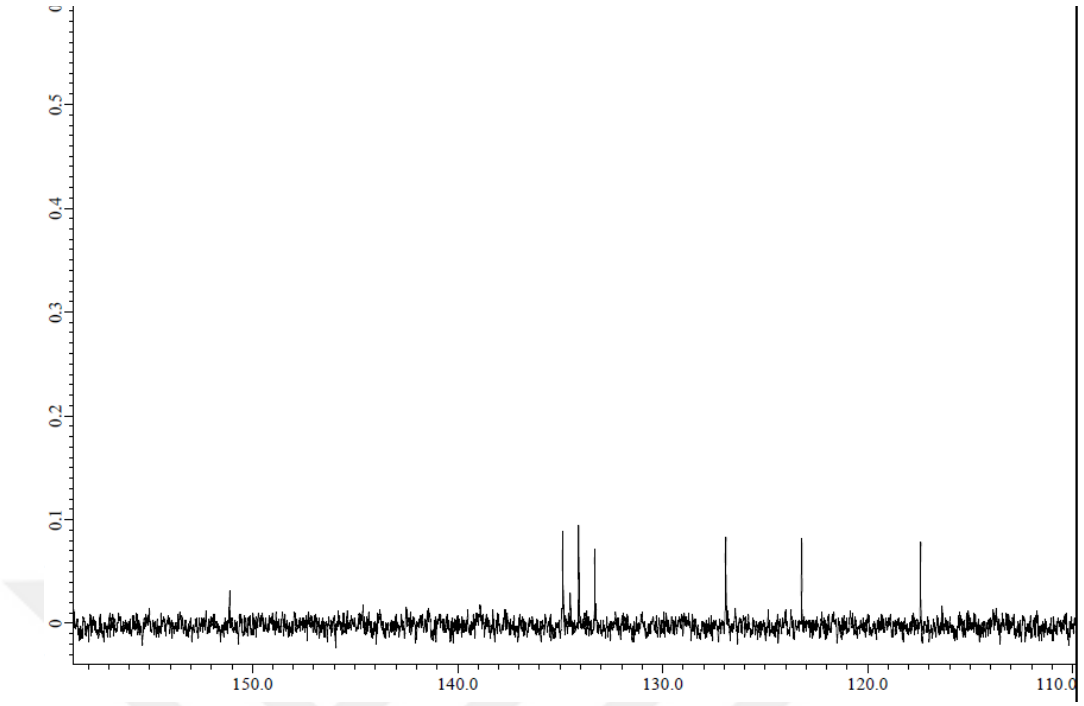


Şekil 3. 15:4 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=184.9,182.7 ppm, azota bağlı karbon (C-N) δ=142.9 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun ve 4-Hidroksofenilpiperazinin aromatik karbonları δ=134.9, 134.1, 133.3, 129.4, 126.9,122.8,112.2 ppm'de gözlenmiştir. 4-Hidroksofenilpiperazinde hidroksile bağlı metilen δ= 150.8ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=65.1. ppm'de görülmüştür (Şekil 3.16) ve (Şekil 3.17).

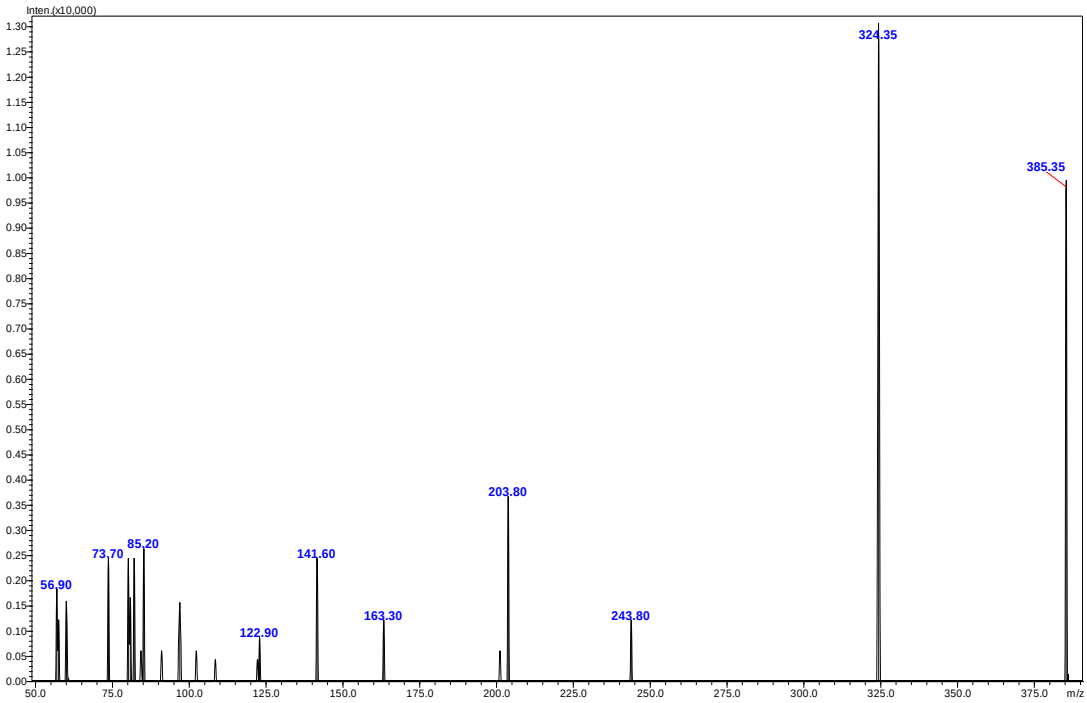


Şekil 3. 16: 4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



Şekil 3. 17: 4 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

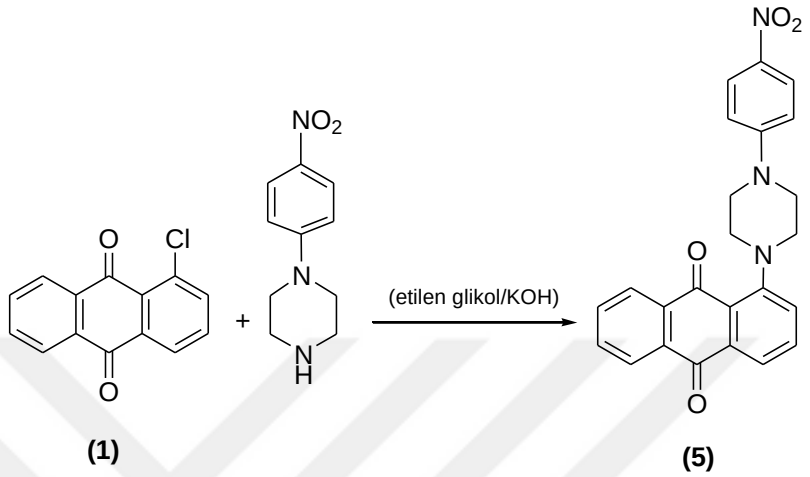
4 Bileşiğinin ($C_{24}H_{20}N_2O_3$), (M_A=384.15 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 385.10 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3. 18:4 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

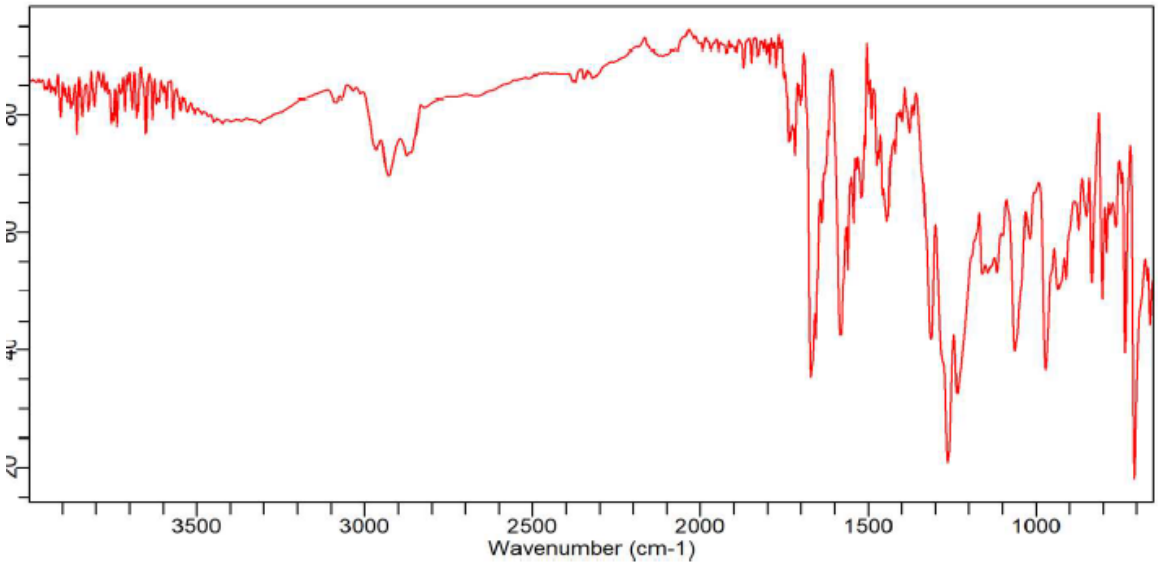
3.4.4. 1-Kloroantrakinon ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-(4-nitrofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(5)** bileşiği elde edildi.



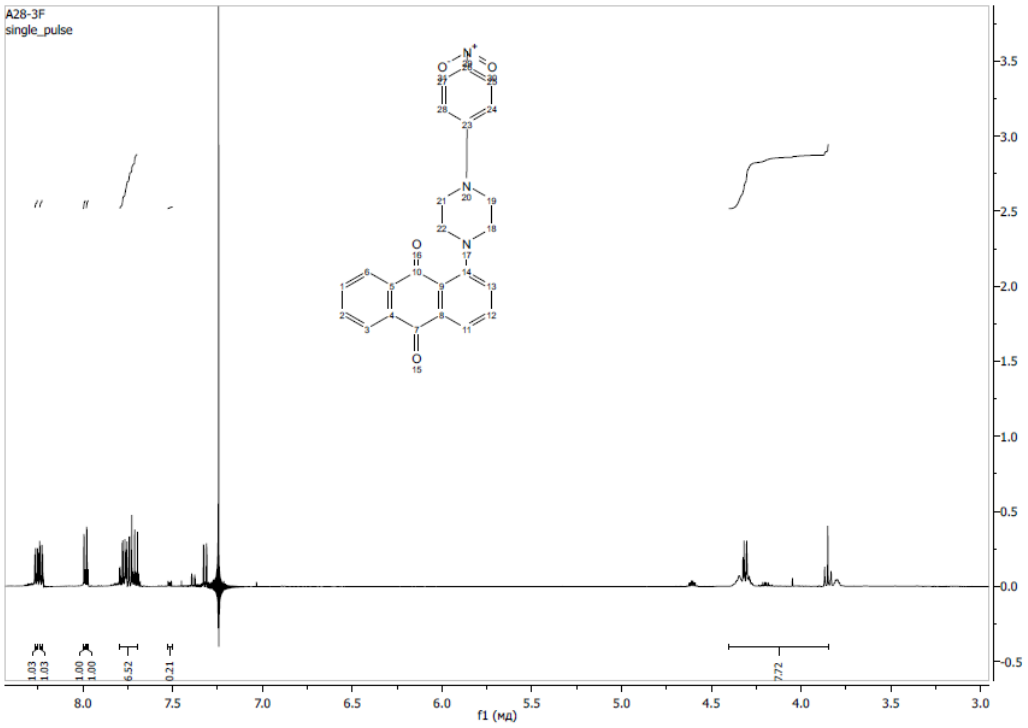
(1) **(5)**

5 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, υ=3073 cm^{-1} de (CH_{arom}) bağına ait gerilme bandı, υ=2938, 2876 cm^{-1} de ($CH_{alif.}$) bağına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1668,1662 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1581 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı,υ=1442 cm^{-1} de ($C_{aromatik\text{-}NO2}$) bağına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.19).

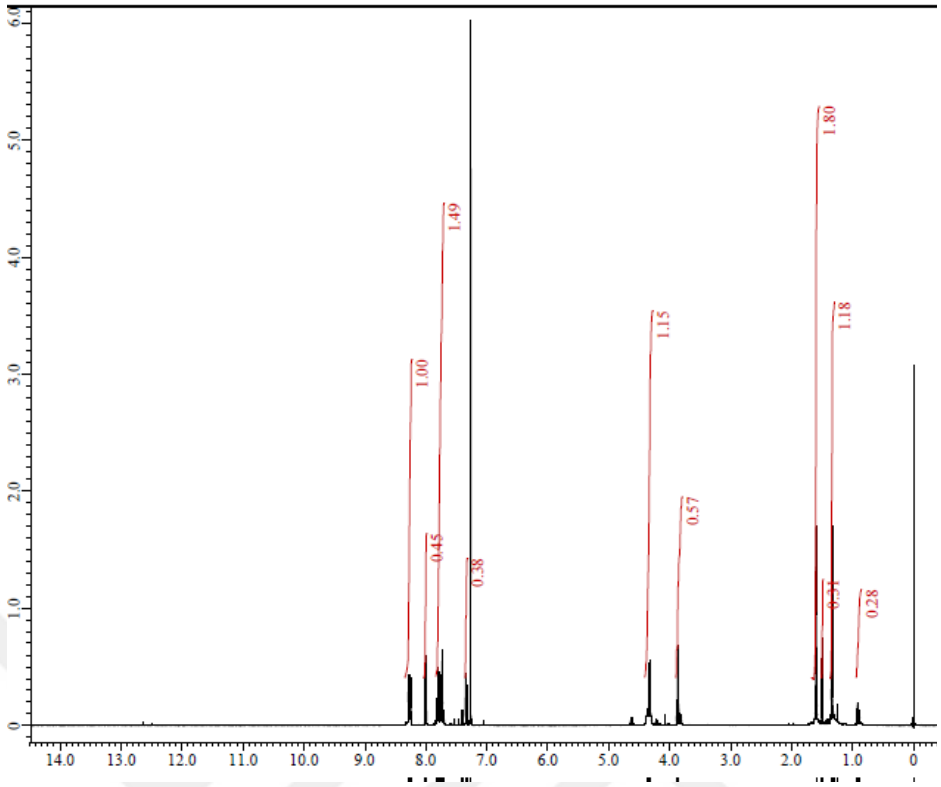


Şekil 3. 19: 5 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

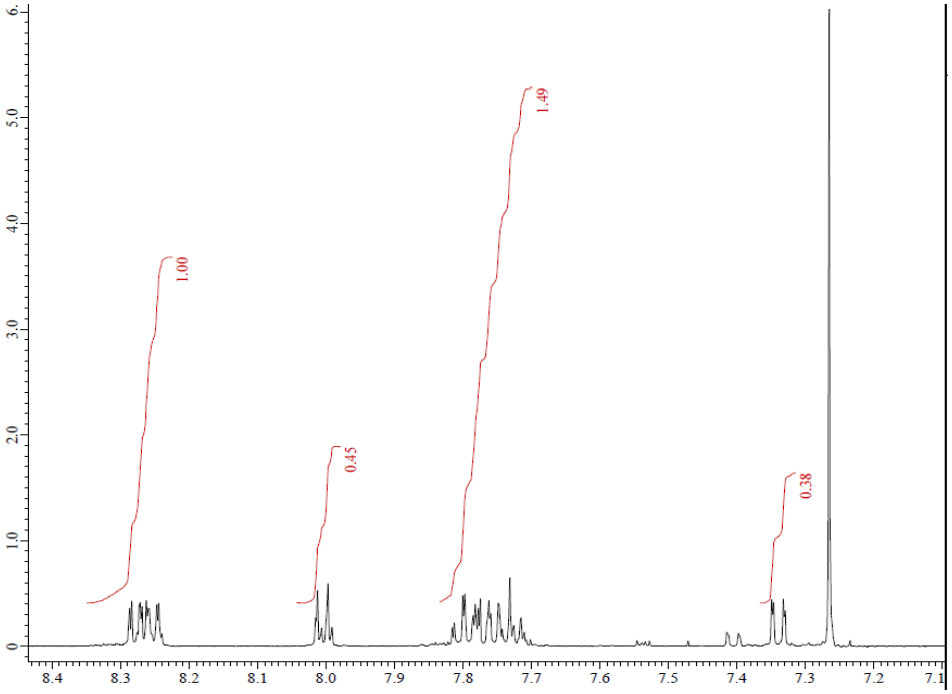
5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki 6 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.28 ppm'de multiplet, 3 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.24 ppm'de multiplet, antrakinon halkasındaki 2,11, 1, 12,13 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni ve piperazin halkasındakı 24 ve 28 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.71-7.8.1 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Piperazin halkasındakı 25 ve 27 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ=8.01-7.99 ppm'de multipletve piperazin halkasındakı CH_2 metilen protonları δ=4.36-3.85 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.20), (Şekil 3.21) ve (Şekil 3.22).



Şekil 3. 20: 5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

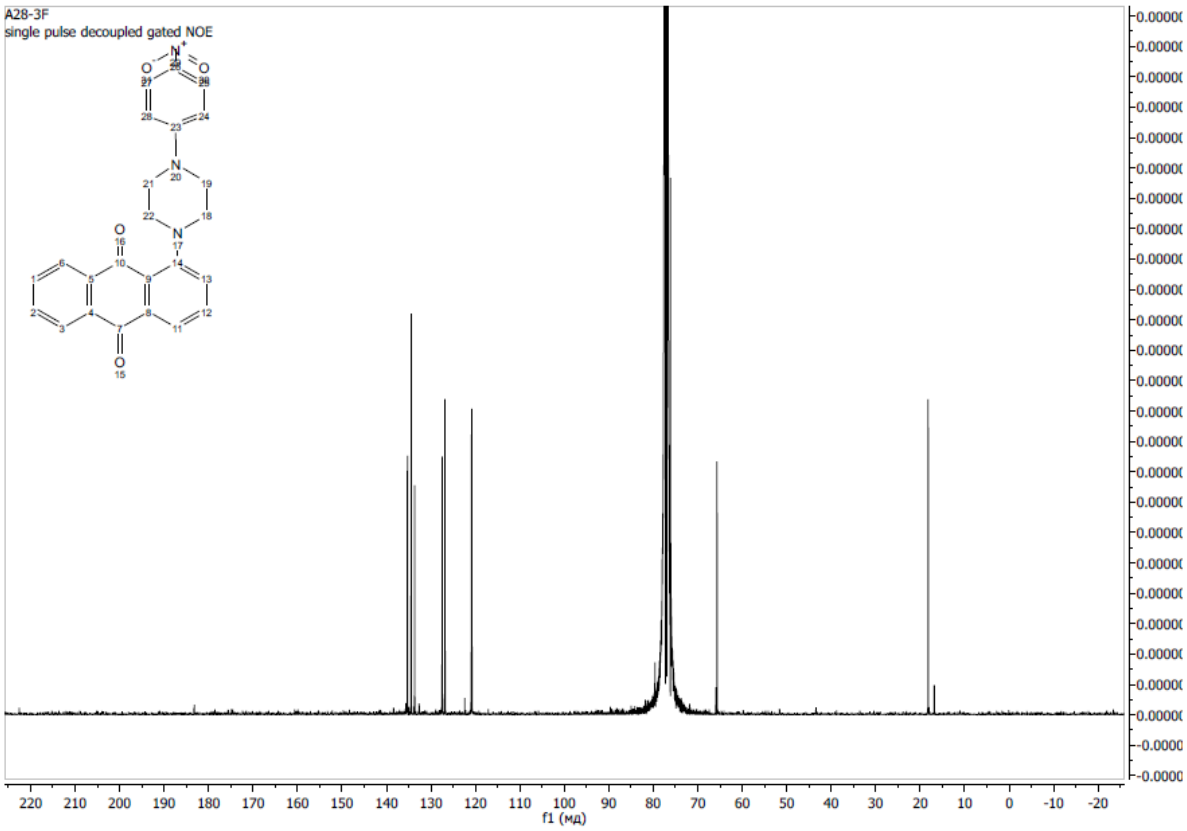


Şekil 3. 21: 5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



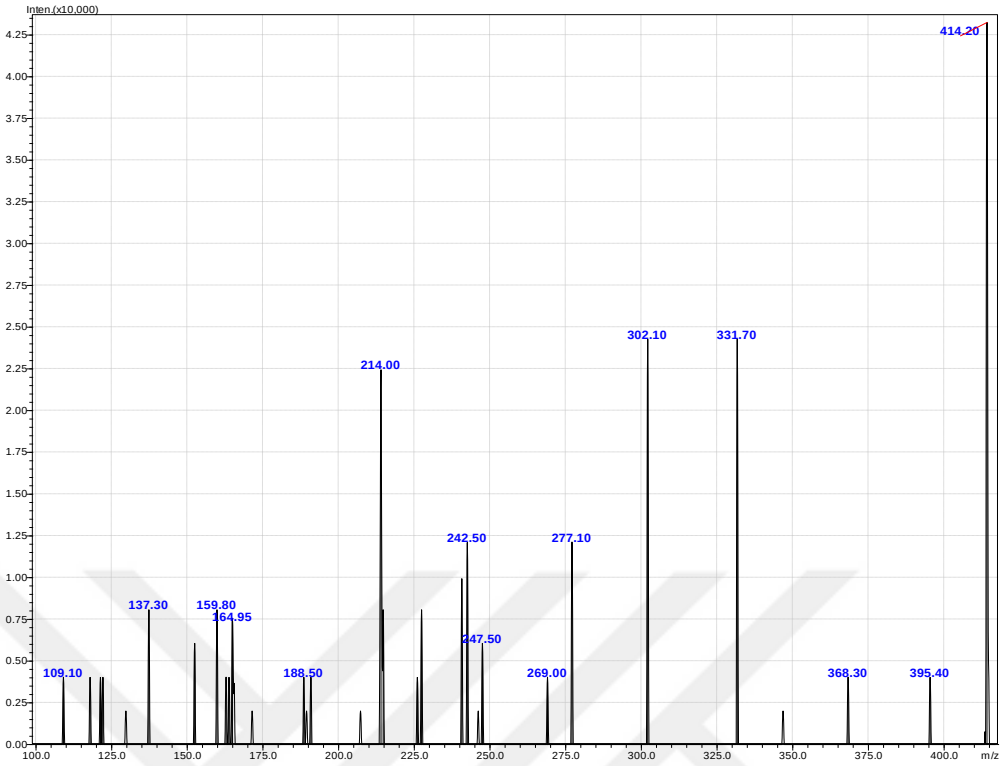
Şekil 3. 22: 5 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

5 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183.3, 182.2 ppm'de, azota bağlı kuvaterner karbonları (C-NH) δ=160,(C-NO_2) 148.2 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun kuvaterner karbonları δ=135.6,133.8,132.6 ppm'de, tersiyer karbonları ise δ= 134.9,133.6, 128.9, 127.5, 126.8, 122.3, 120.9 ppm'de görülmüştür. Fenil halkasındaki karbonlar δ= 127.5, 120.8 ppm'de, piperazinin metilen karbonları δ=65.9, 65.7,18.4,16.2 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.23).



Şekil 3. 23: 5 Bileşiğinin ^{13}C-NMR (CDCl3) spektrumu.

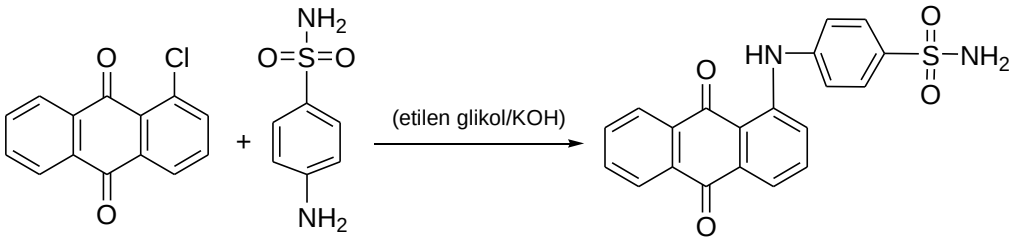
5 Bileşiğinin ($C_{24}H_{19}N_3O_4$, M=413.14g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=414.20 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=368.30 $[M-NO_2]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3. 24: 5 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

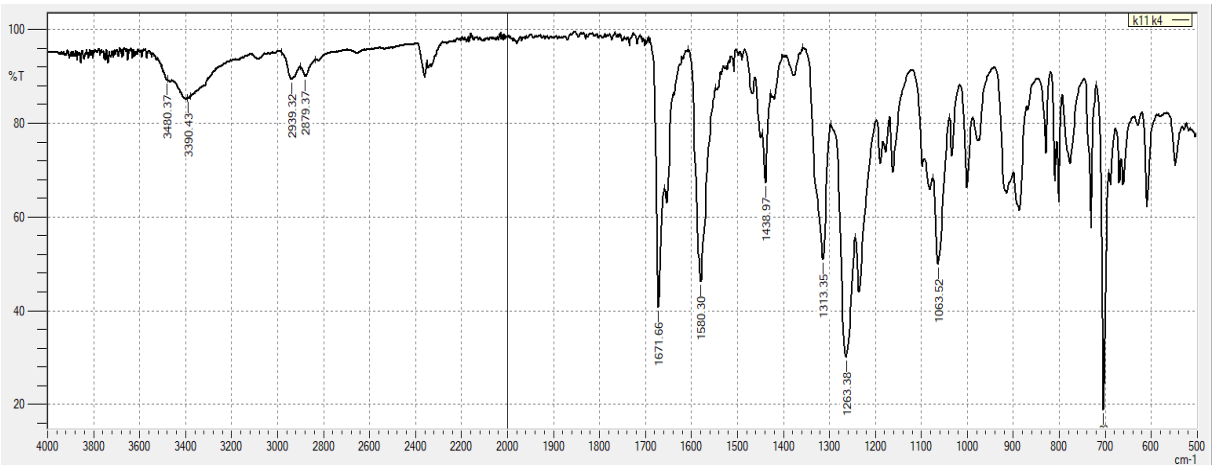
3.4.5. 1-Kloroantrakinon ile p-aminobenzensülfonamidin'ün Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile p-aminobenzensülfonamid'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion **(6)** bileşiği elde edildi.



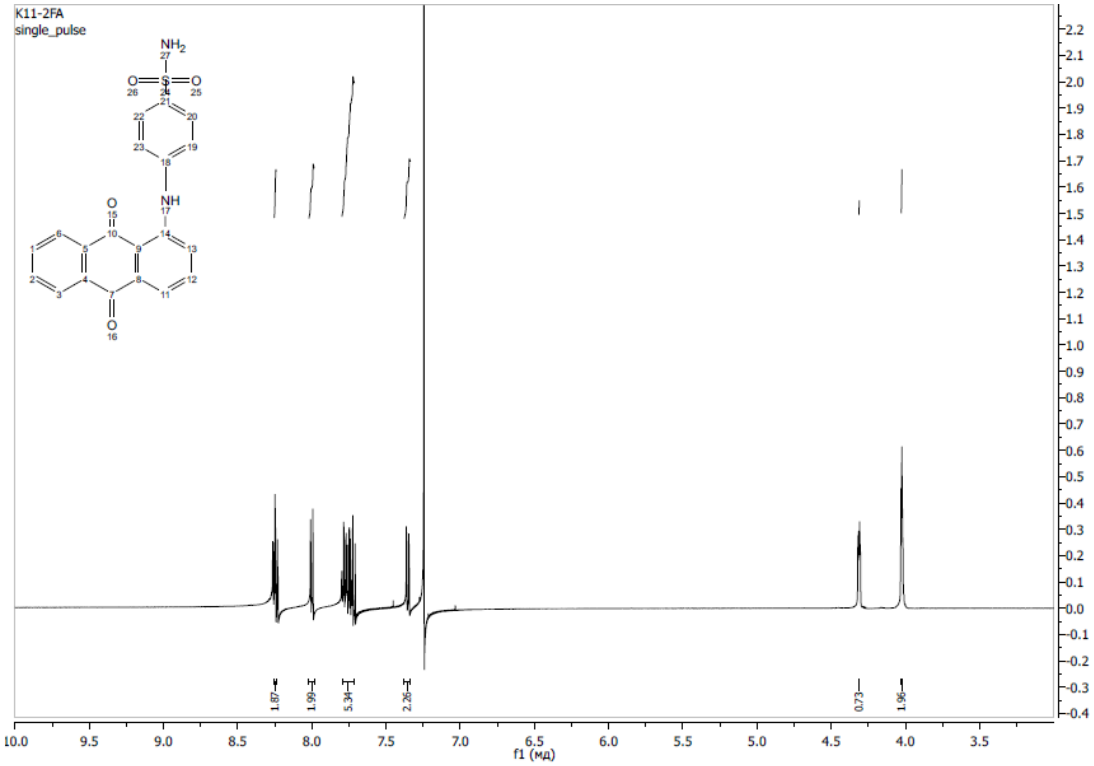
(1) **(6)**

6 bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda; υ= 3390cm^{-1} (N-H) gerilme bandı, υ= 2939, 2879 cm^{-1} (C-H) gerilme bandı görülmüştür. Antrakinon halkasındaki karbonil grubu (C=O) υ= 1671, 1580cm^{-1} de ve aromatik (C=C) gerilme bandı υ= 1438 cm^{-1} de, υ=1313, 1263 ve 1163 cm^{-1} de (S=O) gerilme bandları görülmüştür (Şekil 3.25).

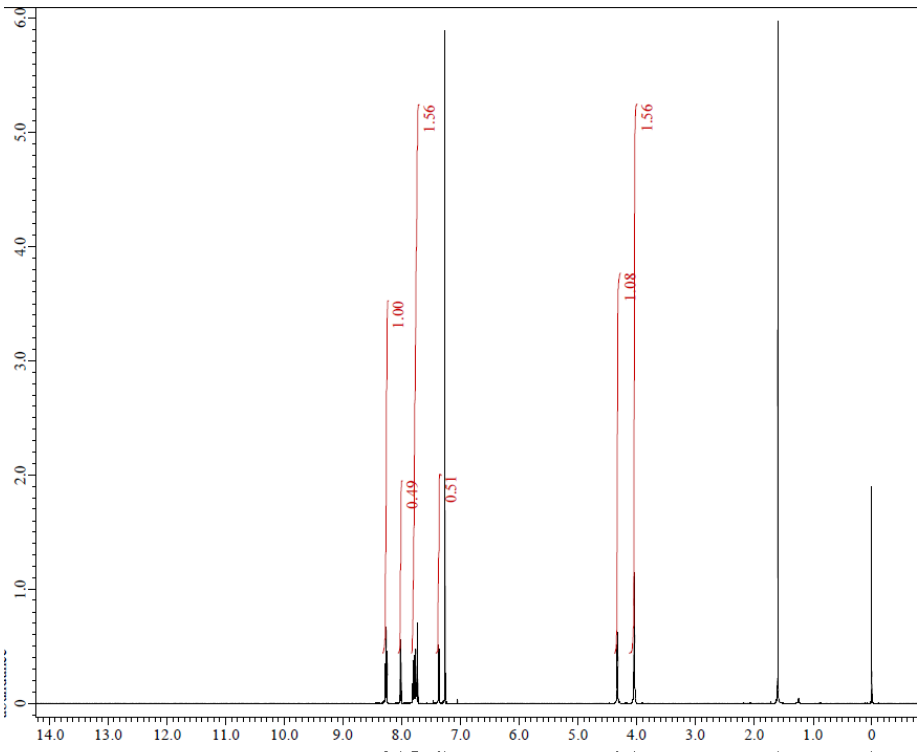


Şekil 3. 25:6 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda ($CDCl_3$), antrakinon halkasındaki aromatik 6 ve 3 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8,03-8,28 ppm de dublet,1,2, 11, 12, 13 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7,71-7,79 ppm de multiplet olarak görülmüştür. Sulfonilamid'deki 19 ve 21 numaralı aromatik CH sinyalleri δ= 8,05-8,15 ppm'de dublet, 18 ve 22 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7,36-7,33 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. NH_2 ve NH proton sinyalleri 4.31,4.03 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.26) ve (Şekil 3.27).

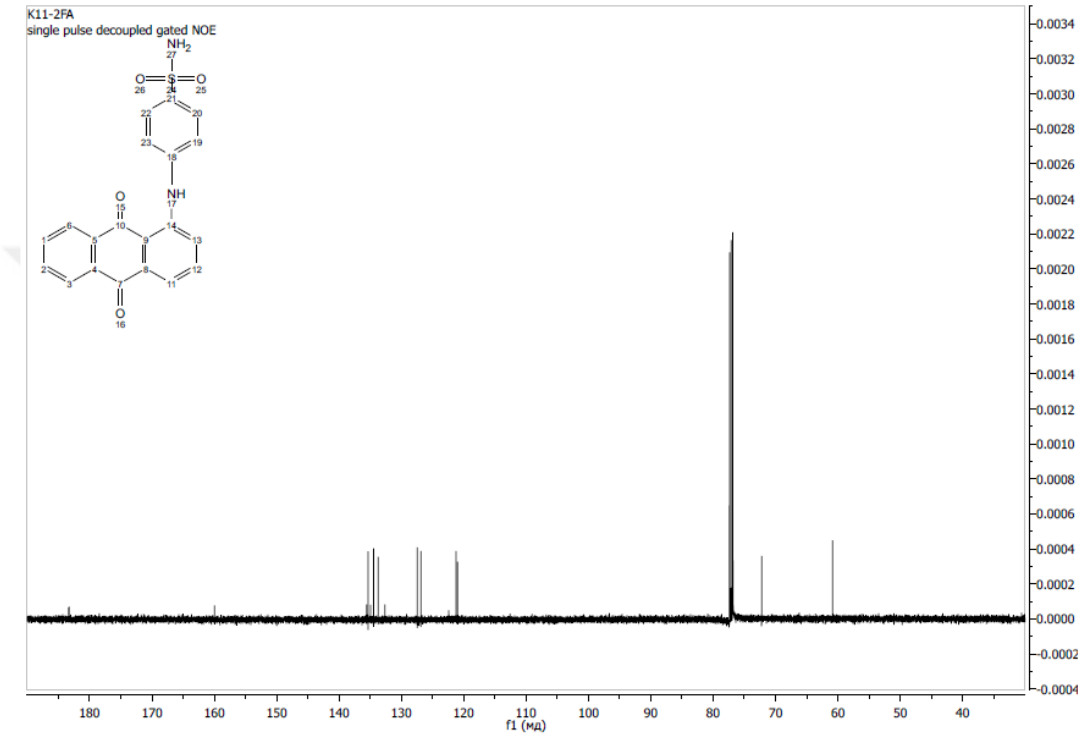


Şekil 3. 26: 6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



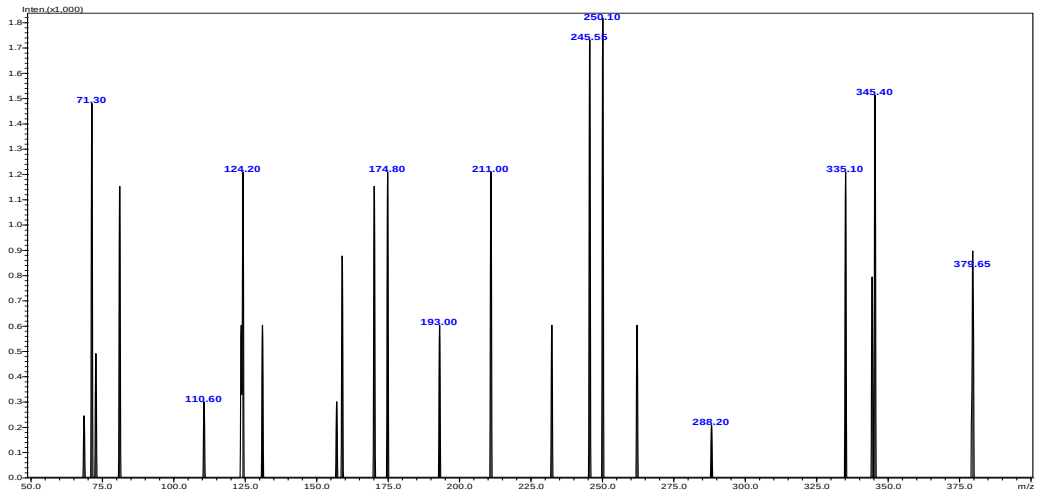
Şekil 3. 27: 6 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

6 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda ($CDCl_3$), antrakinon halkasındaki karbonil grupları karbonları (C=O) δ= 183.4, 183.2 ppm'de, antrakinon kısmındaki aromatik (-CH) ve (C) karbonları δ= 135.6, 132.6, 126.8 ve 122.3,134.4, 120.8 ppm'de, sülfonamid yapısındaki aromatik (-CH) ve (C) karbonları 72.6 ve 61.2 ppm'de, (-C-N) 159.9 ve 160.3 ppm'de, (C-S) 134.5 ppm'de gözlenmiştir(Şekil 3.28).



Şekil 3. 28: 6 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

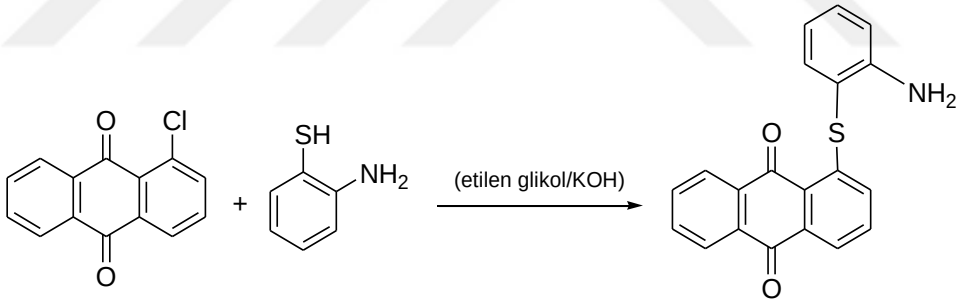
6 Bileşiğinin($C_{20}H_{14}N_2O_4S$), (M=378.07 g/mol), ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda*m/z* = 379.65 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=345.4 $[M\text{-}ONH_2]^+$*m/z*=335.1 $[M\text{-}OONH_2]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir (Şekil 3.29).



Şekil 3. 29: 6 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

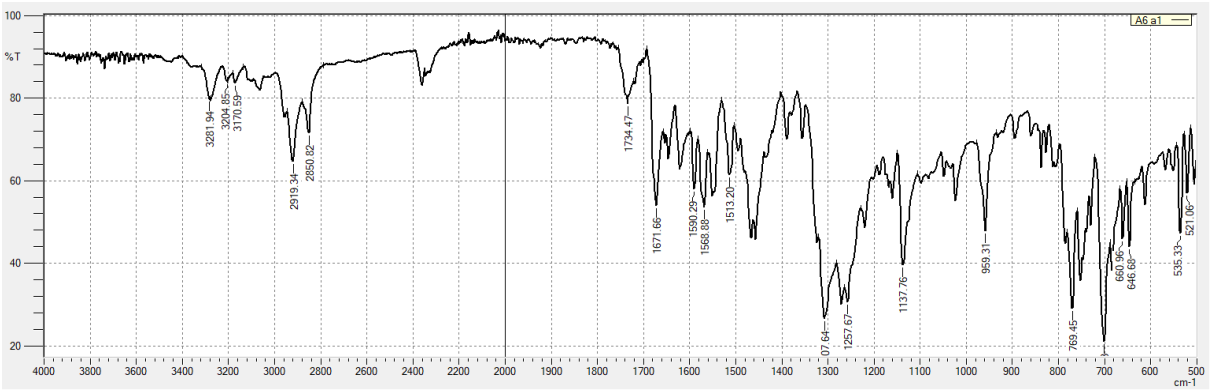
3.4.6. 1-Kloroantrakinon ile 2-Aminotiyofenol'ün Reaksiyonu

1-Kloroantrakinon **(1)** ile 2-aminotiyofenol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(2-aminofeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(7)** bileşiği elde edildi.



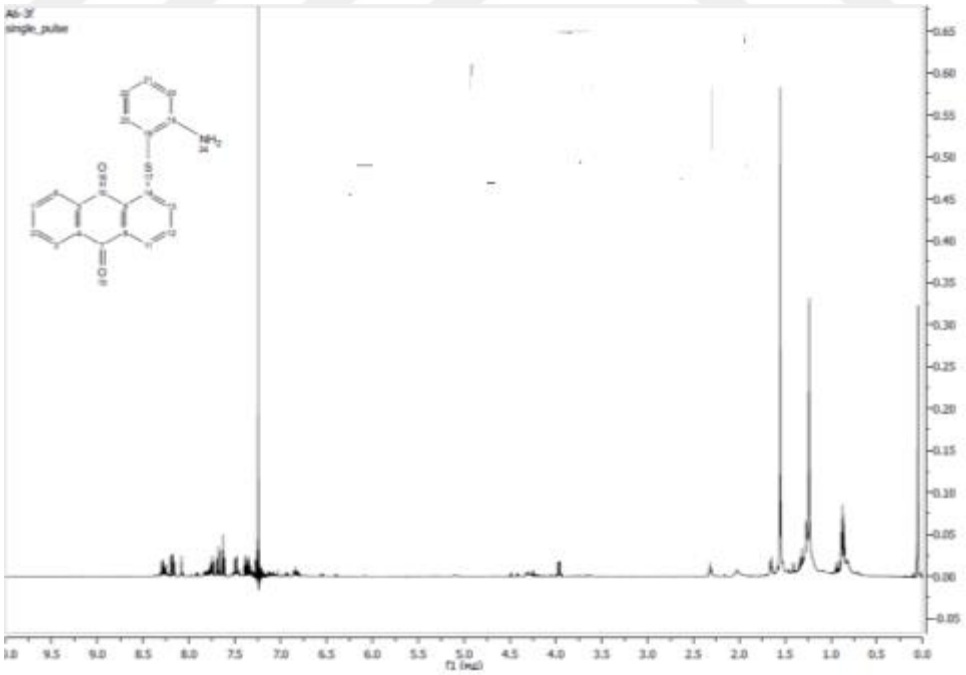
(1) **(7)**

7 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ= 3281cm^{-1}(NH_2), υ=3204, 3170 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı,υ=2919, 2850 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1671, 1590 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ = 1568cm^{-1}(C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.30).



Şekil 3. 30: 7 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

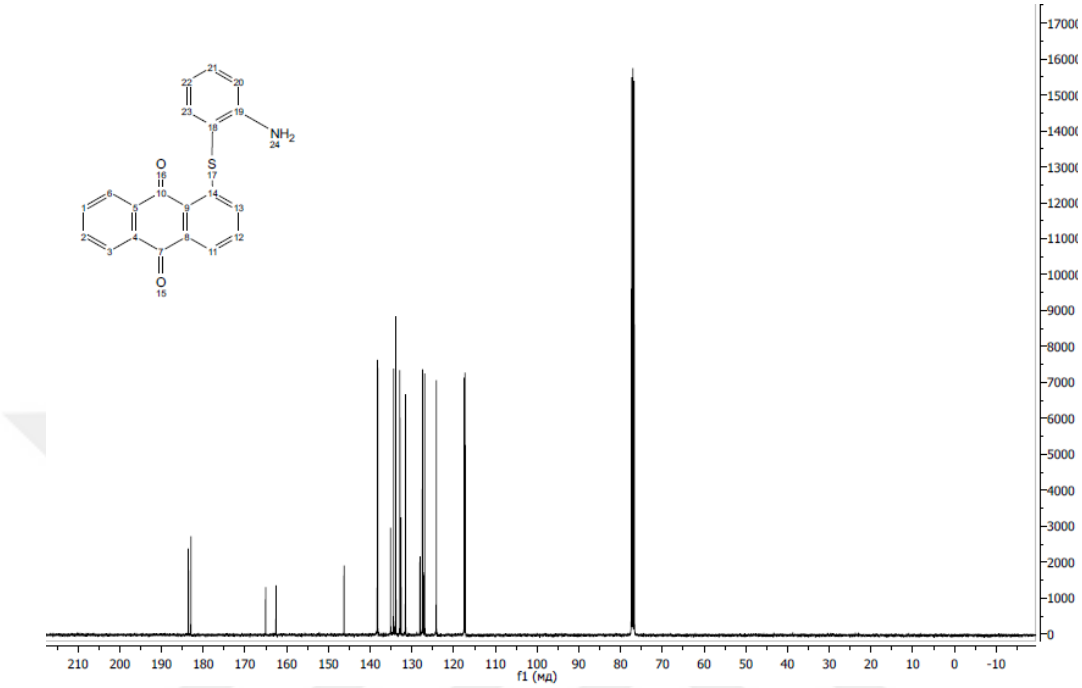
7 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki 6,3 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.16-8.32 ppm'de multiplet, 11 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.90-7.92 ppm'de multiplet, antrakinon halkasındaki 2, 1, 12,13numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.46-7.8.1 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. 2-Aminotiyol halkasındaki aromatik CH grubu hidrojeni δ= 6.79-7.39 ppm'de multiplet, (NH_2)protonu ise δ=2.32 ppm'de singlet vermiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3. 31: 7 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu.

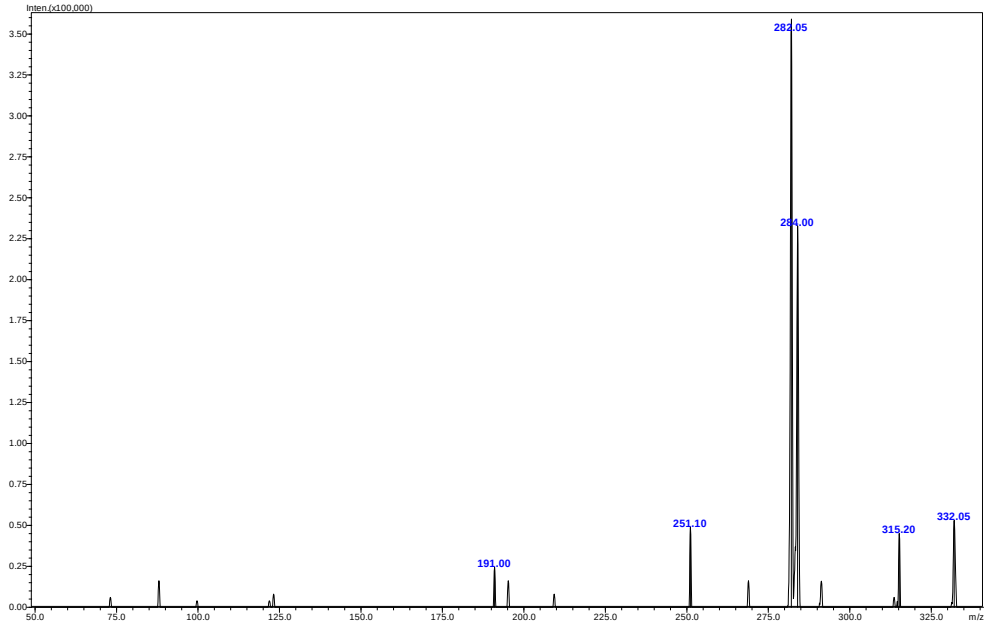
7 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183.5, 182.7 ppm'de görülmüştür. Antrakinon halkasındaki kuvaterner

karbonları δ=146.2, 138.4, 134.4 ve tersiyer karbonları δ=133, 127.3, 126.5 ppm'de görülmüştür. 2-Aminotiyol halkasındaki karbonlar ise δ=132.8, 117.5 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3. 32: 7 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

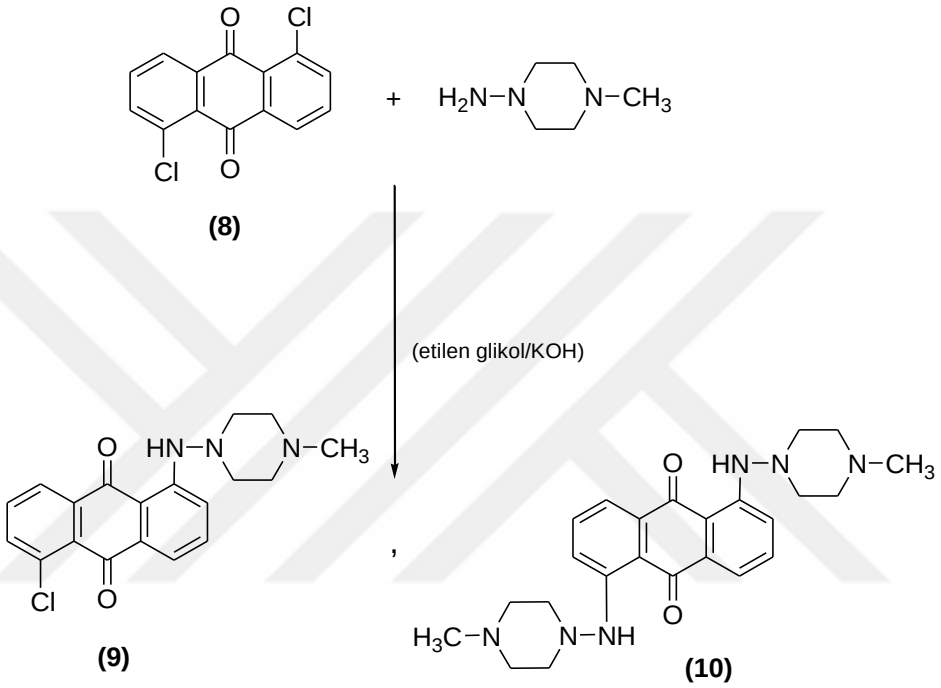
7 Bileşiğinin($C_{20}H_{13}NO_2S$), (M_A=331.39 g/mol), ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 332.05$[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*= 315.2 $[M-NH_2]^+$ parçalanma moleküler iyonugözlenmiştir (Şekil 3.33).



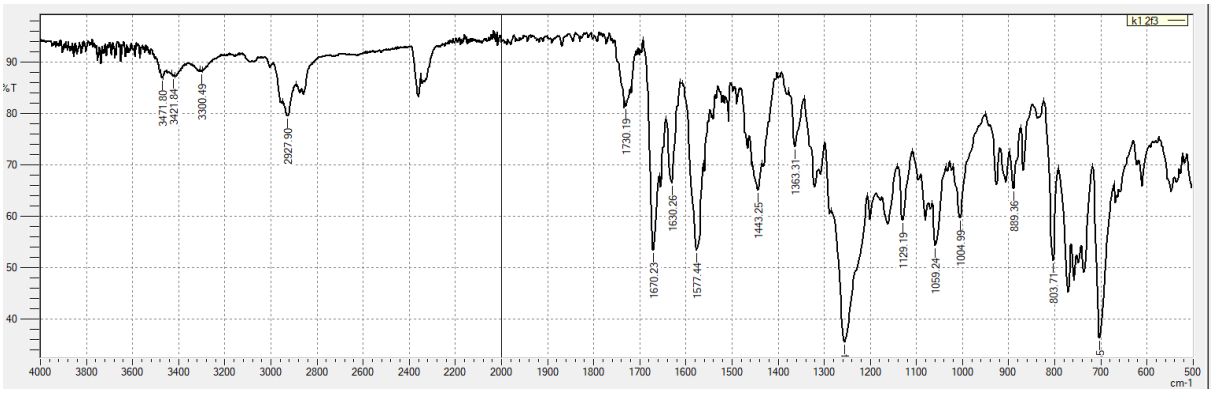
Şekil 3. 33: 7 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.7. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Amino-4-metilpiperazin'in Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 1-amino-4-metilpiperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ve yeni 1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion **(10)** bileşikleri elde edildi.

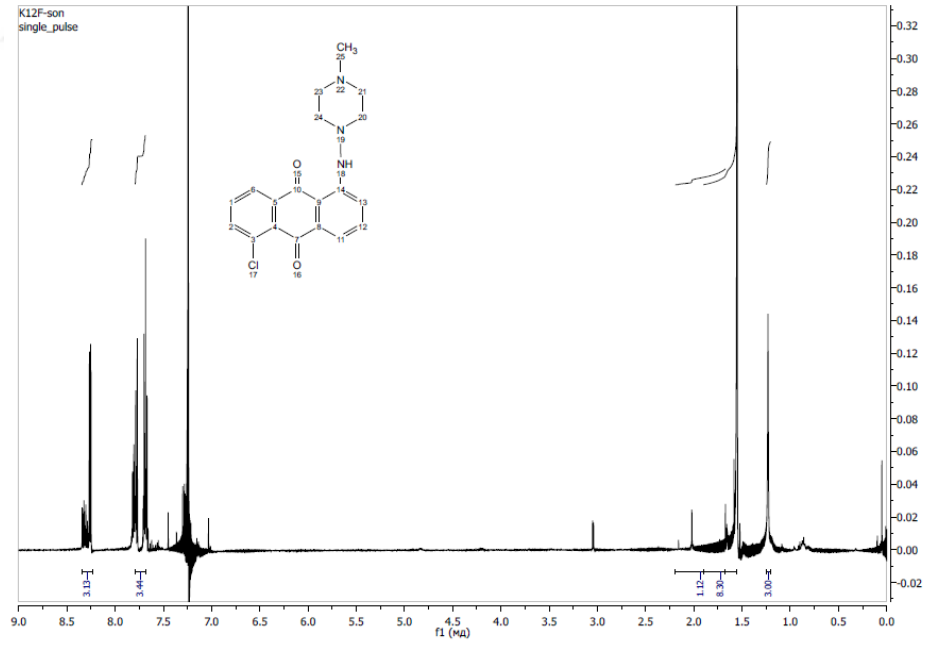


9 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3471 cm^{-1} de (N-H) bağına ait gerilme bandı, υ=3049 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2927, 2870 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1670, 1630 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1577 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.34).

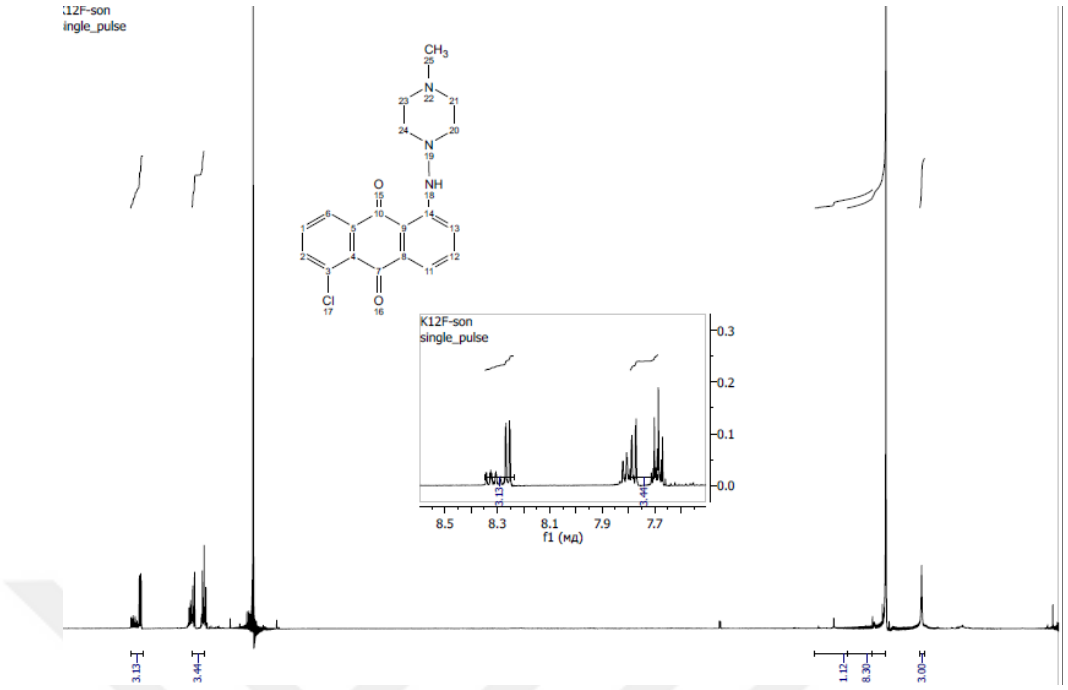


Şekil 3. 34: 9 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu spektrumu incelendiğinde antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ= 8.28-7.69 ppm arasında multiplet, NH hidrojenleri δ = 1.9 ppm'de singlet, 1-amino-4-metilpiperazinde olan CH_3 hidrojenleri δ= 1.25 ppm'de singlet, CH_2 grubu hidrojenleri δ = 1.5-1.85 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.35) ve (Şekil 3.36).

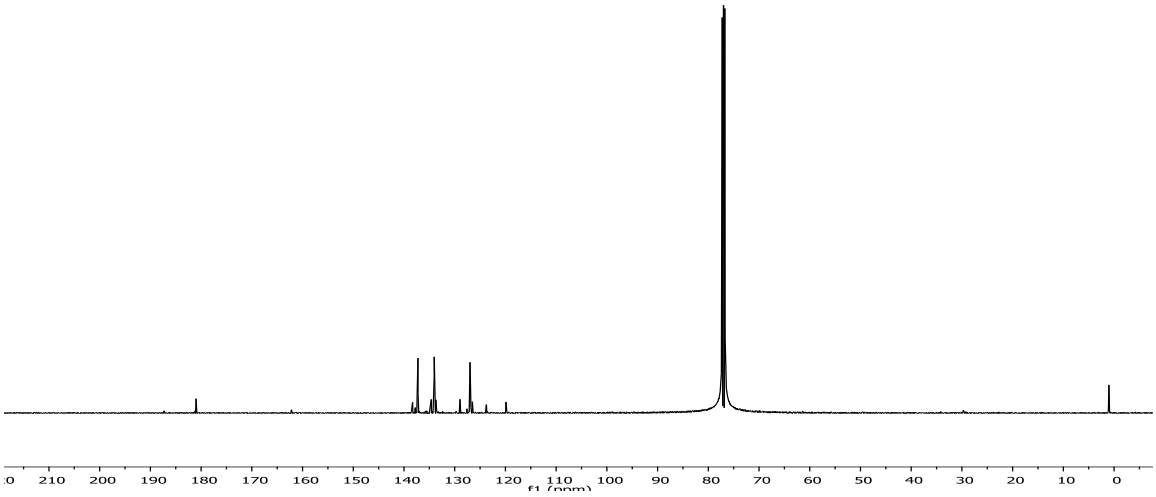


Şekil 3. 35: 9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



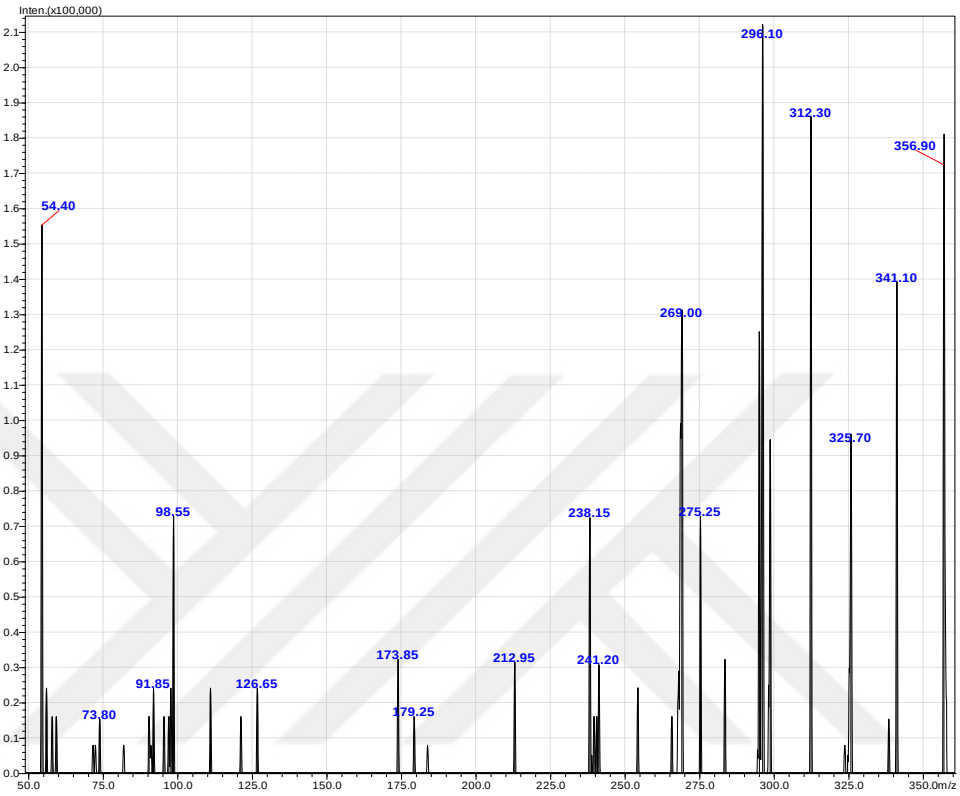
Şekil 3. 36: 9 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

9 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=180.7 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun aromatik kuvaterner karbonları δ=133.7, 134.3, 136.9, 123.4 ppm'de,tersiyer karbonları ise 119.6, 133.4, 128.6, 126.7, 126.2 ppm'de görülmüştür. 1-Amino-4-metilpiperazin'de azota bağlı metilen(N-C)δ= 137.3 ppm'de, metil (CH_3) ve diğer karbonlar ise δ=29.4,33,8 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.37).



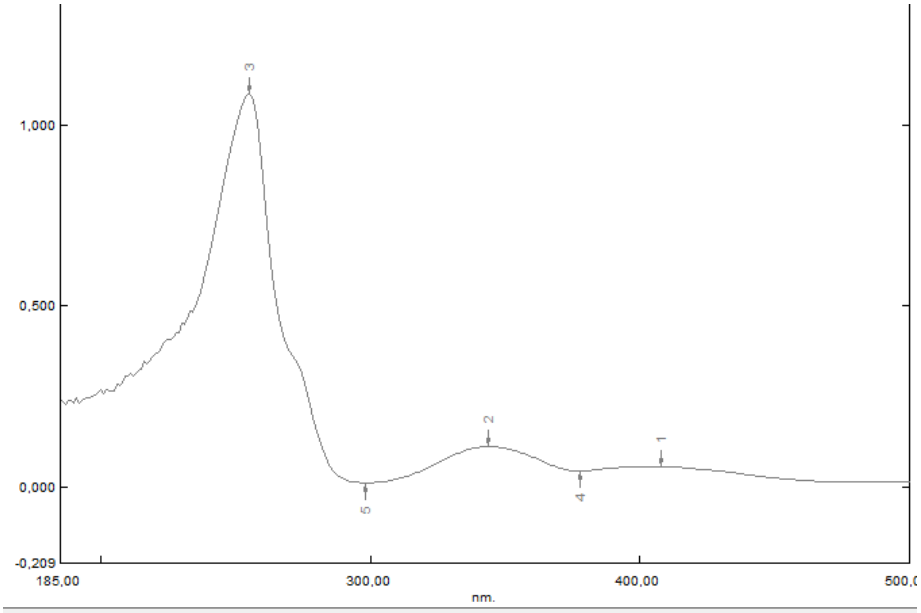
Şekil 3. 37:9 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

9 Bileşiğin ($C_{19}H_{18}ClN_3O_2$, M=355.82 g/mol) ESI (+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=356.9 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=341.1 $[M-CH_3]^+$, *m/z*=325.7 $[M-Cl]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir (Şekil 3.38).



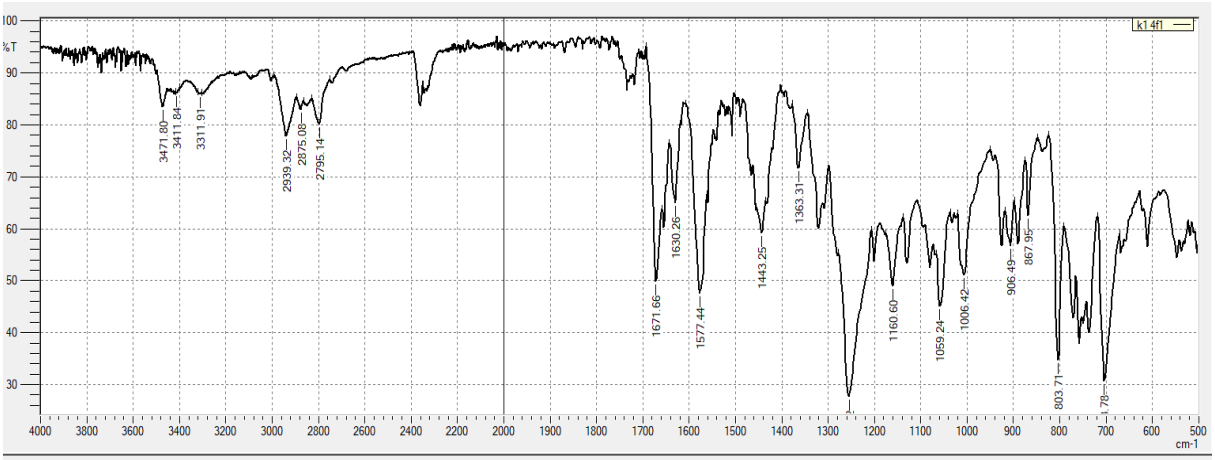
Şekil 3. 38: 9 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

9 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumunda; λ(logε)= 408, (0.058), 344 (0.113), 255, (1.085) nm olarak bulundu (Şekil 3.39).



Şekil 3. 39: 9 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu.

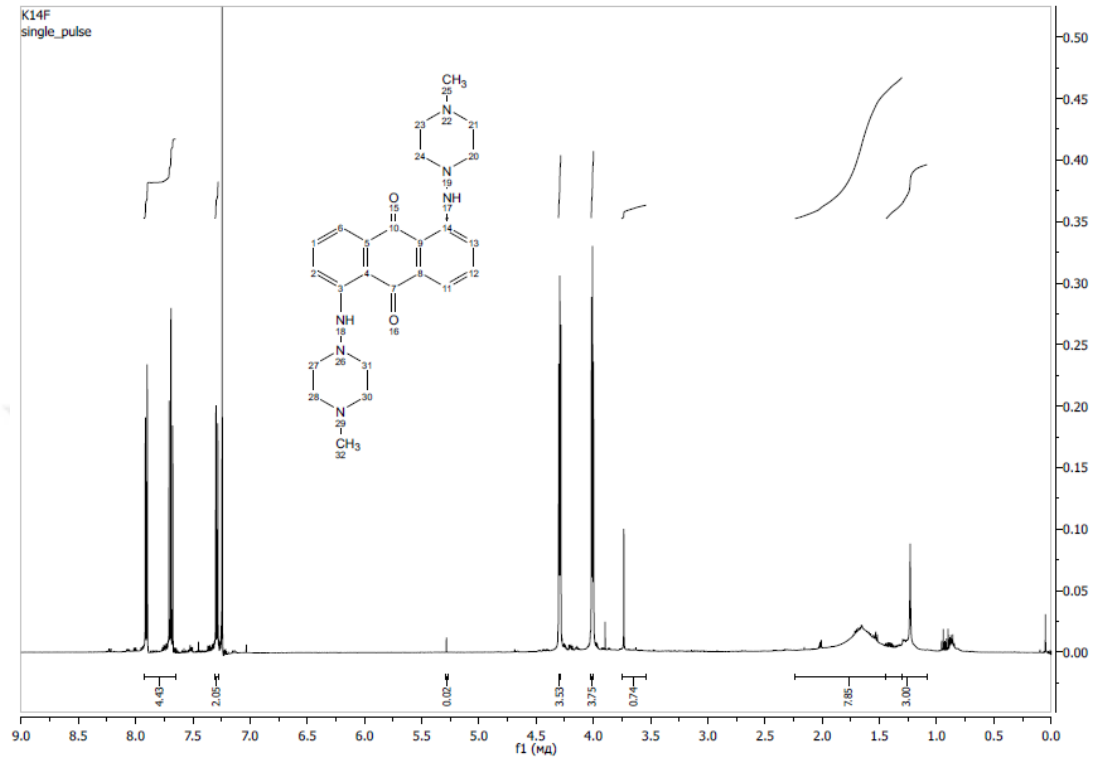
10 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3471,3411 cm^{-1} de (N-H)bağına ait gerilme bandı, υ=3001cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2939, 2875, 2795 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1671 ve 1630 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1443 cm^{-1}de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.40).



Şekil 3. 40: 10 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

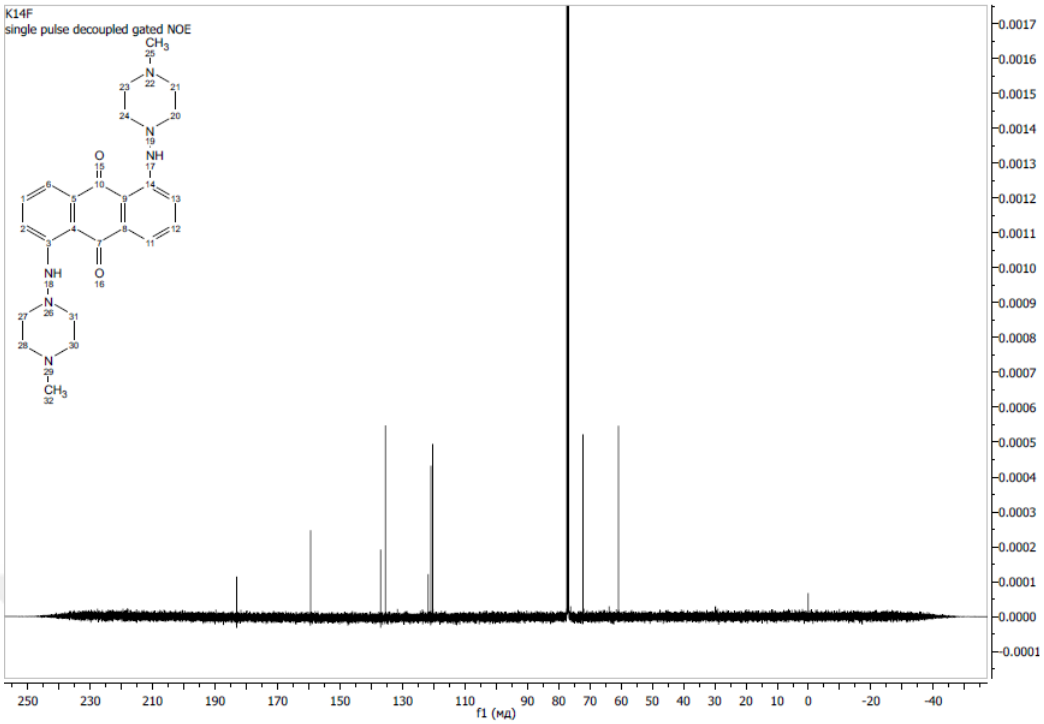
10 Bileşiğinin ^{1}H-NMR($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde, antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ= 7,24-7.91 ppm arasında multiplet, NH hidrojenleri δ = 3.69 ppm'de singlet, 1-amino-4-metilpiperazin'de olan CH_3 hidrojenleri δ= 1.3ppm'de singlet 20,24,28,30 numaralı

CH_2 grubu hidrojenleri δ = 1.65-1.71 ppm arasında multiplet,21, 23, 31, 27 numaralı CH_2 grubu hidrojenleri δ= 4.30-4.40 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.41).



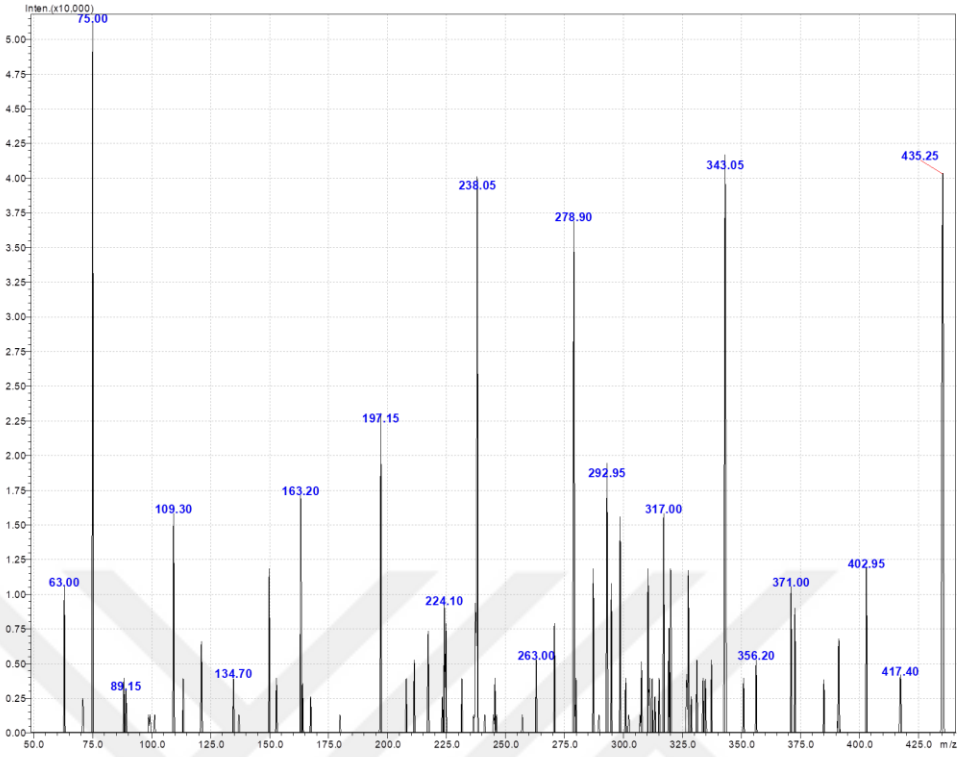
Şekil 3. 41: 10 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

10 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183.1 ppm'de görülmüştür. Antrakinon aromatik kuvaterner karbonları δ=135.3, 136.9 ppm'de, tersiyer karbonları ise 121.7, 120.8, 120.2, ppm'de görülmüştür. 1-Amino-4-metilpiperazin'de azota bağlı metilen (N-C) δ=159.3ppm'de, diğer karbonlar ise δ=60.8, 63.8 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.42).



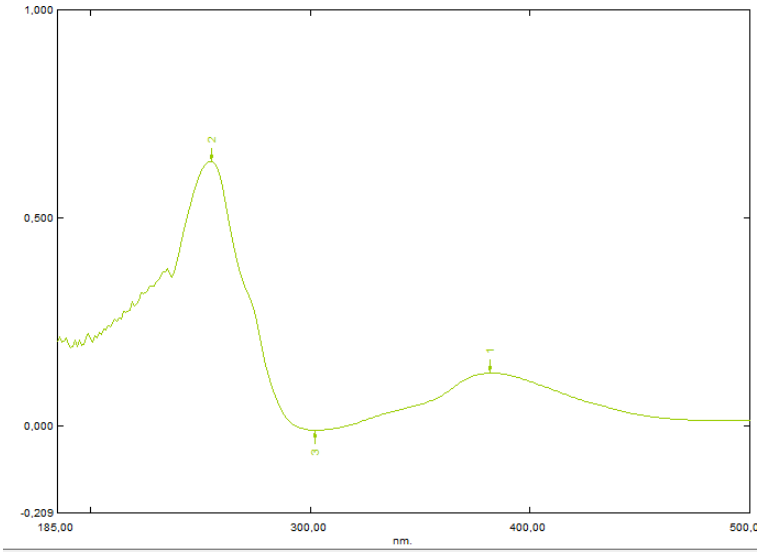
Şekil 3. 42: 10 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

10 Bileşiğin ($C_{24}H_{30}N_6O_2$, M=434.53g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=435.25 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.43).



Şekil 3. 43: 10 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

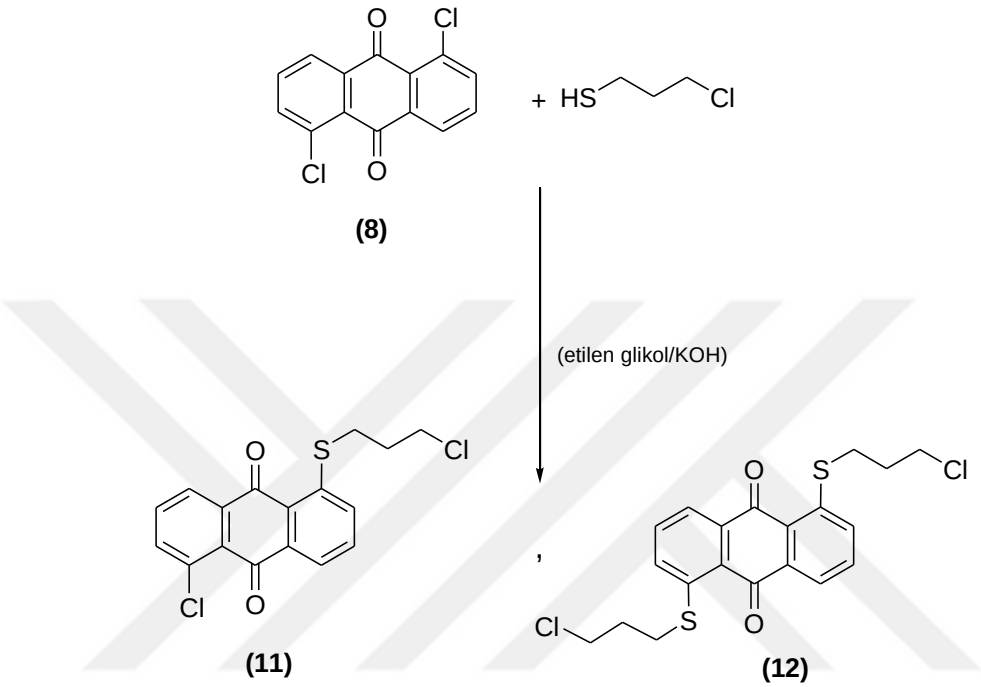
10 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumunda; λ(logε)= 382 (0.127), 255 (0.636) nm olarak bulundu (Şekil 3.44).



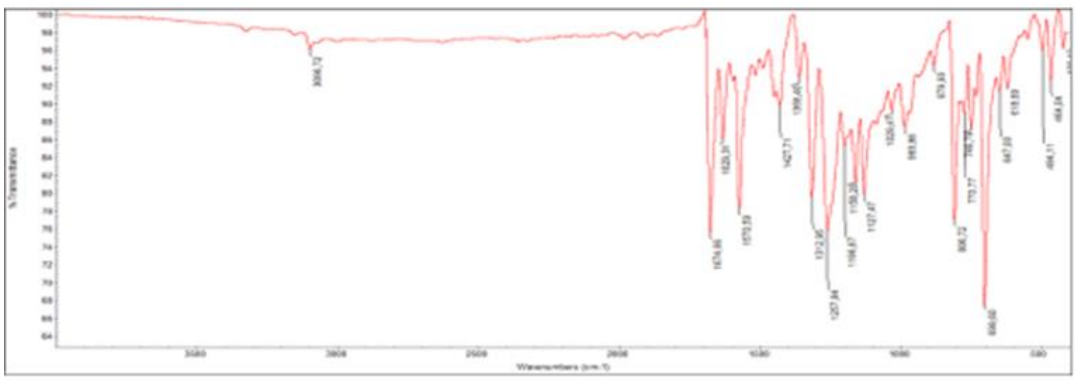
Şekil 3. 44: 10 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu.

3.4.8. 1,5-Dikloroantrakinon ile 3-kloropropantiyol'ün Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** 3-kloropropantiyol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(11)** ve yeni 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dion **(12)** bileşikleri elde edildi.

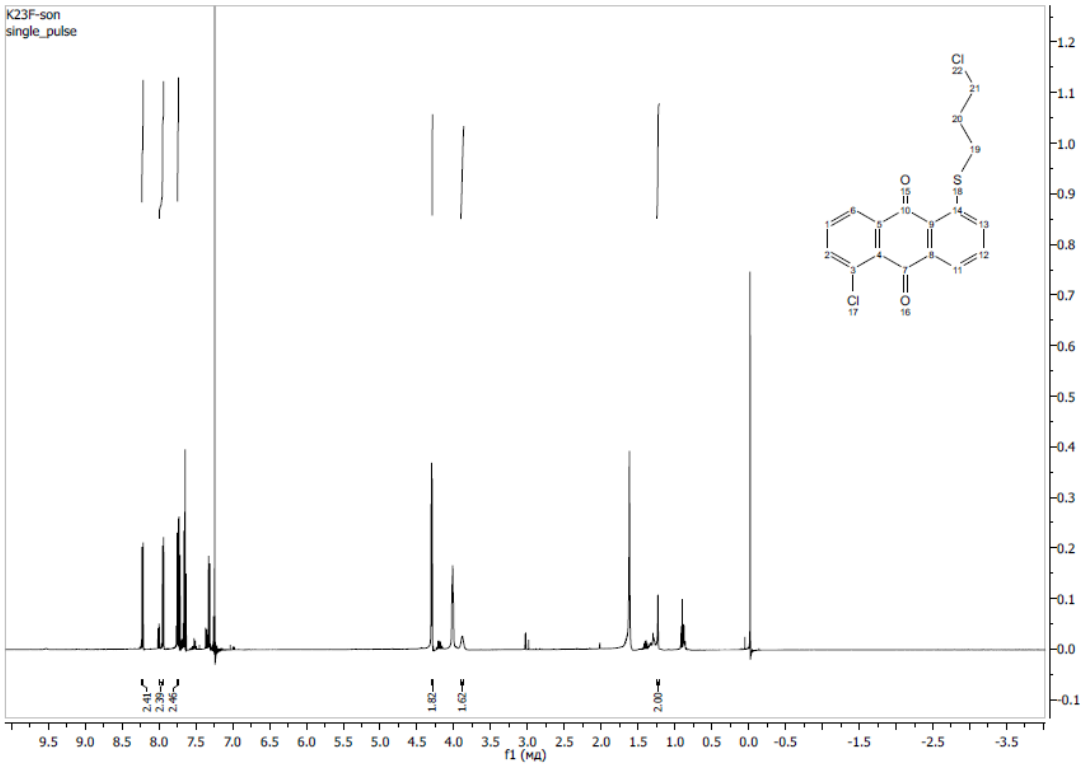


11 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3096 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı görülmüştür. υ=1674, 1624 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1629, 1570 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.45).



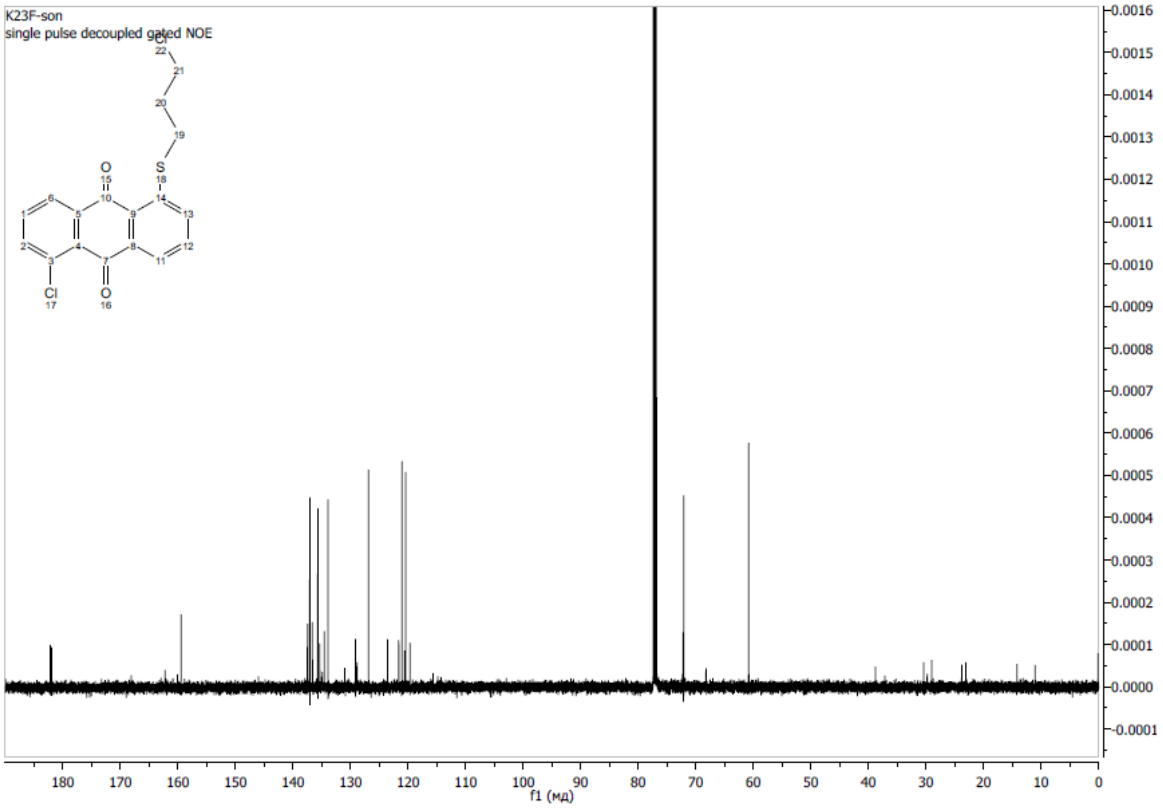
Şekil 3. 45: 11 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

11 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde, antrakinon halkasındaki aromatik 6,11numaralı (CH) hidrojenleri δ= 8.25-8.23 ppm arasında multiplet, 13,2 numaralı (CH) hidrojenleri δ= 8.03-7.95 ppm arasında multiplet, 12,1 numaralı (CH) hidrojenleri δ= 7.77-7.65 ppm arasında multiplet, CH_2grubu hidrojenleri δ= 1.2-1.6ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir. (CH_2-S) grubu hidrojenleri δ= 3.9-4.03 ppm arasında multiplet, (CH_2-Cl) grubu hidrojenleri δ= 4.31-4.32 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.46).



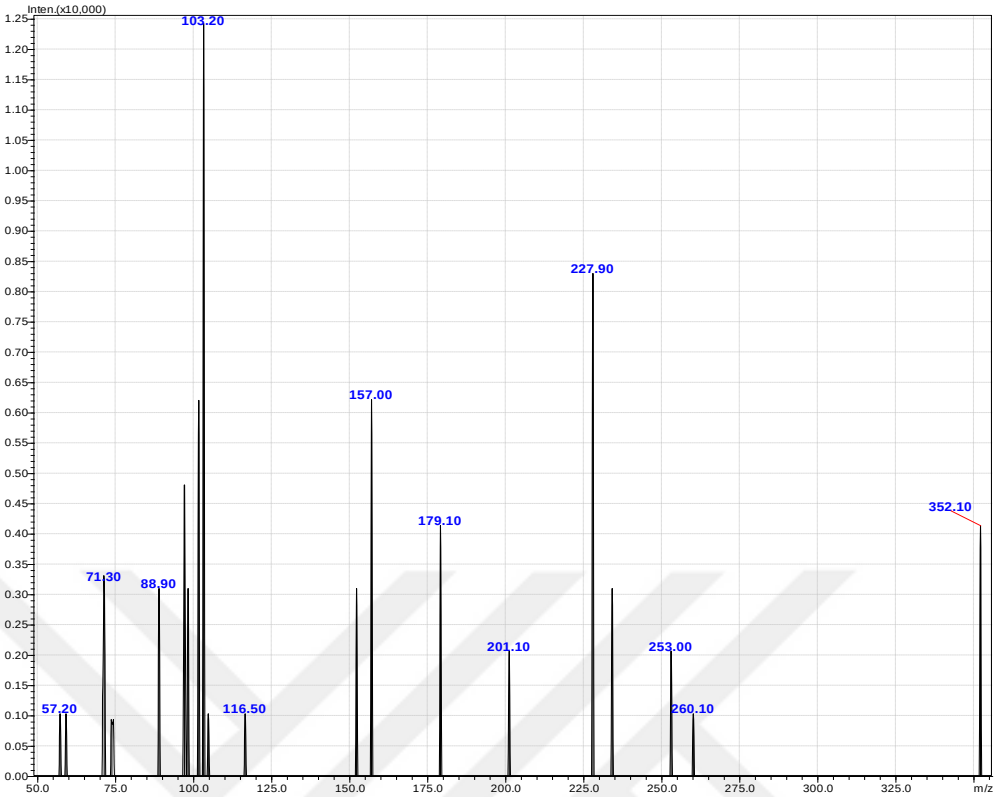
Şekil 3. 46: 11 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

11 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.1, 181.8 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun aromatik kuvaterner karbonları δ=137.4, 136.7, 135.6, 133.8 ppm'de, tersiyer karbonları ise 119.6, 120.5, 121.5, 123.4, 126.8 ppm'de görülmüştür. ($C_{antrakinon\text{-}aromatik}$-S) δ= 159.4ppm'de, 3-kloropropiltiyol'deki (CH_2–S) δ= 60.8 ppm'de, (CH_2) δ= 60.7 ppm'de,(CH_2 –Cl)δ= 72.1ppm'de görülmüştür (Şekil 3.47).



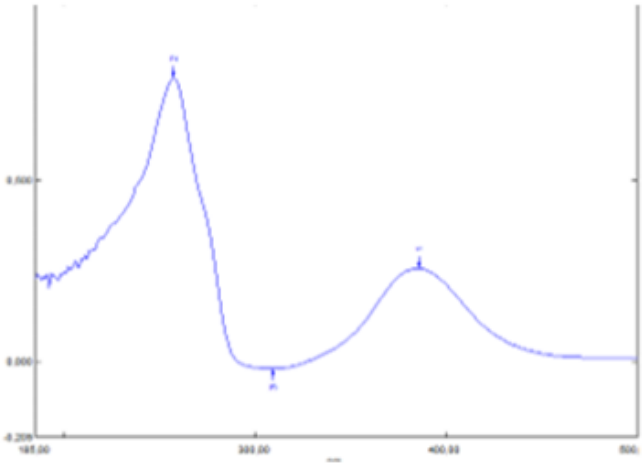
Şekil 3. 47: 11 Bileşiğinin ^{13}C-NMR (CDCl3) spektrumu.

11 Bileşiğinin ($C_{17}H_{22}$ Cl_2O_2S, M=351.25 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=352.10 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.48).



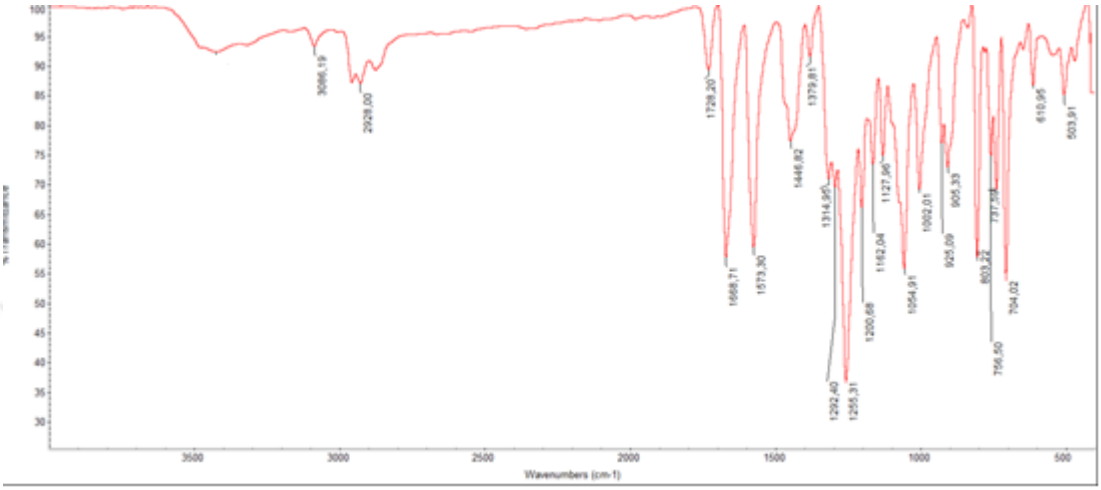
Şekil 3. 48: 11 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

11 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumunda ; λ(logε)= 386 (0.257), 257 (0.782) nm olarak bulundu (Şekil 3.49).



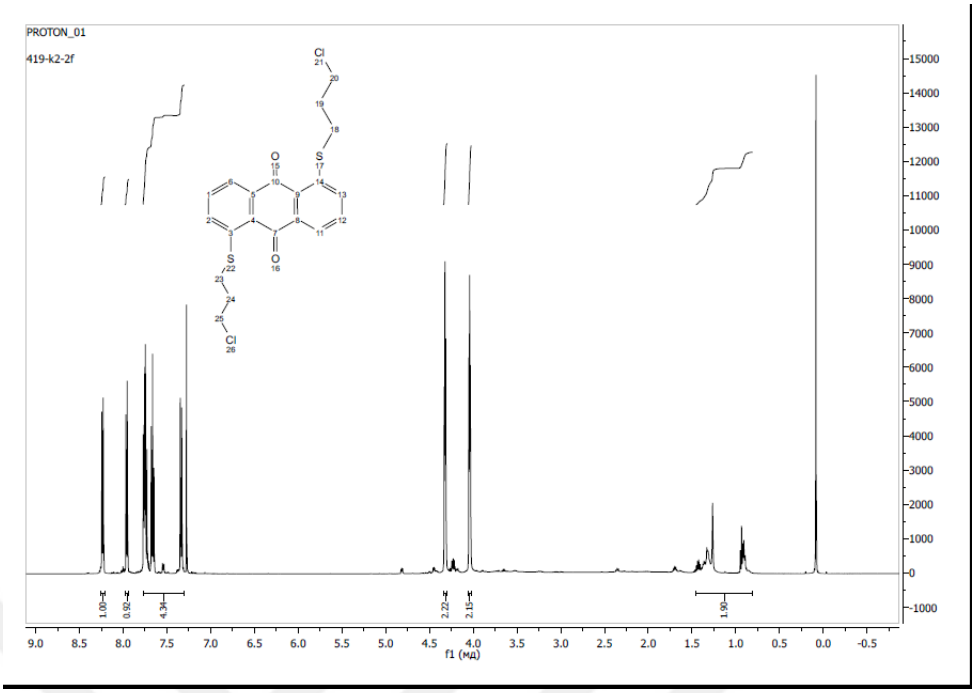
Şekil 3. 49: 11 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu.

12 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3086 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2935, 2928 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1668cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ= 1573 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.50).



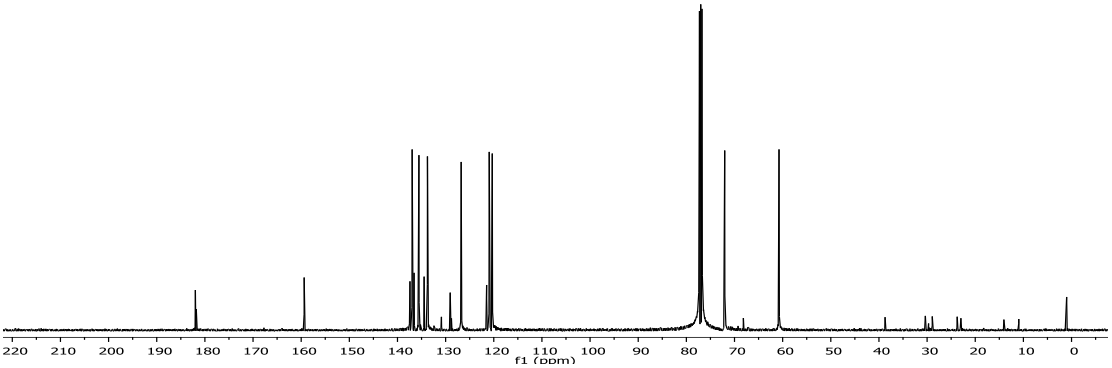
Şekil 3. 50: 12 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

12 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde, antrakinon halkasındaki aromatik 6,11 numaralı (CH) hidrojenleri δ= 8.24-7.95 ppm arasında dublet, 2,13,1,12 numaralı (CH) hidrojenleri δ= 7.77-7.28 ppm arasında multiplet, CH_2 grubu hidrojenleri δ= 1.46-0.92 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir. (CH_2-S) grubu hidrojenleri δ= 4.05-4.03 ppm arasında multiplet, (CH_2-Cl) grubu hidrojenleri δ=4.31-4.32 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.51).



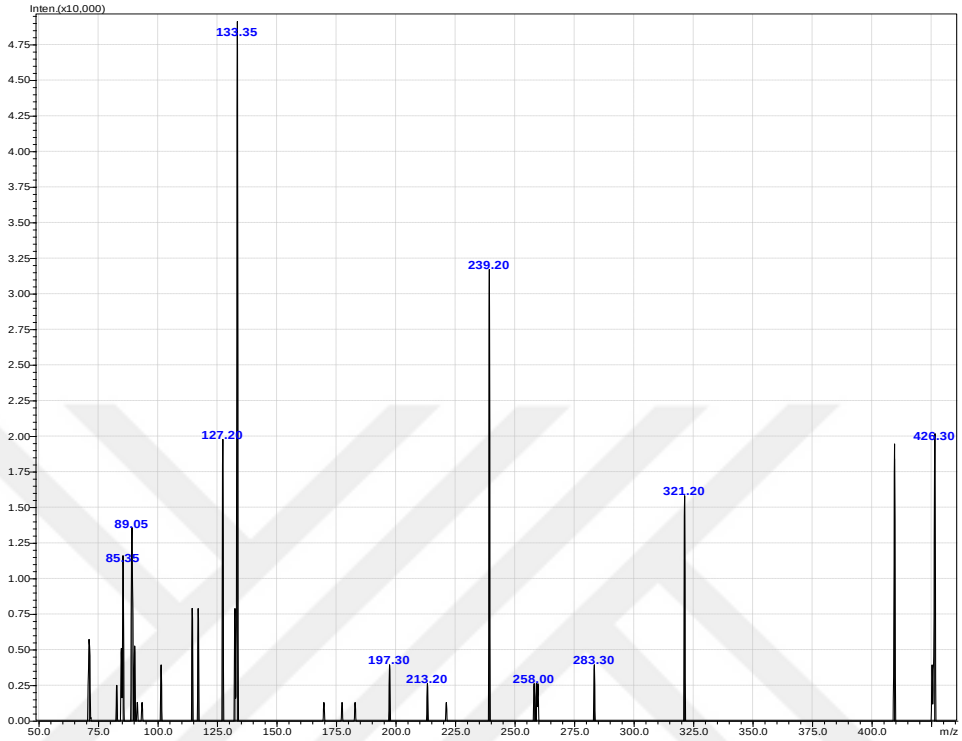
Şekil 3. 51: 12 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

12 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.1, 181.8 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun aromatik kuvaterner karbonları δ=137.4, 136.7, 135.6, 133.8 ppm'de, tersiyer karbonları ise 119.6, 120.5, 121.5, 123.4, 126.8 ppm'de görülmüştür. ($C_{antrakinon\text{-}aromatik}$-S) δ= 159.4ppm'de, 3-kloropropiltiyoldeki (CH_2 –S) δ= 60.8 ppm'de, (CH_2) δ= 60.7 ppm'de, (CH_2–Cl) δ=72.1 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.52).



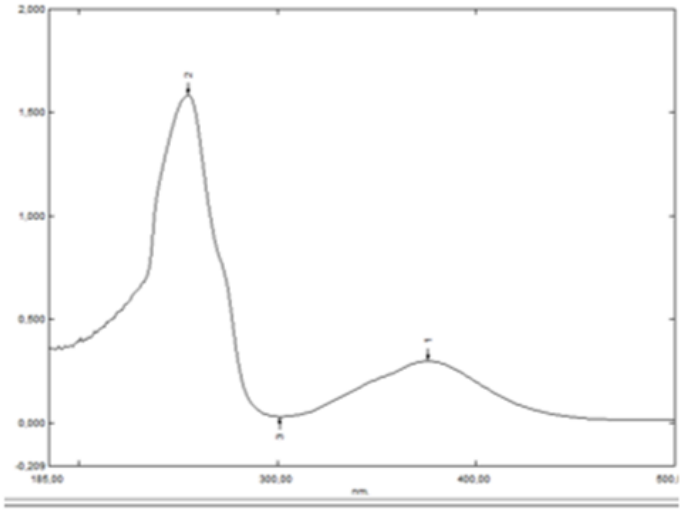
Şekil 3. 52: 12 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

12 Bileşiğinin ($C_{20}H_{18}Cl_2O_2S_2$, M=425.39 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=426.3 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.53).



Şekil 3. 53: 12 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

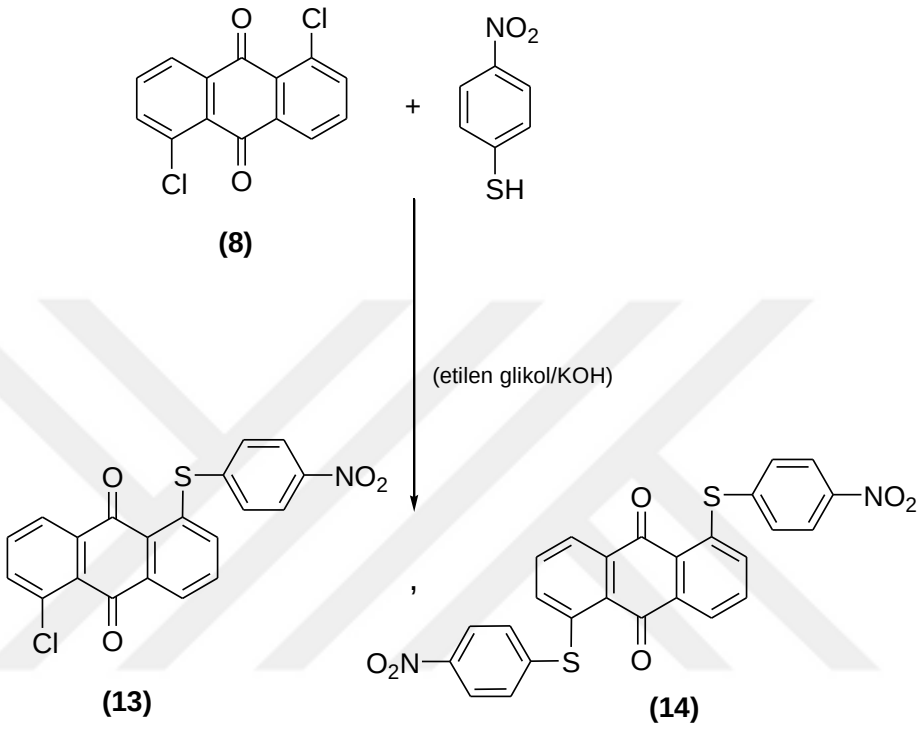
12 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumunda; λ(logε)= 376 (0.298), 301 (0.030) nm olarak bulundu (Şekil 3.54).



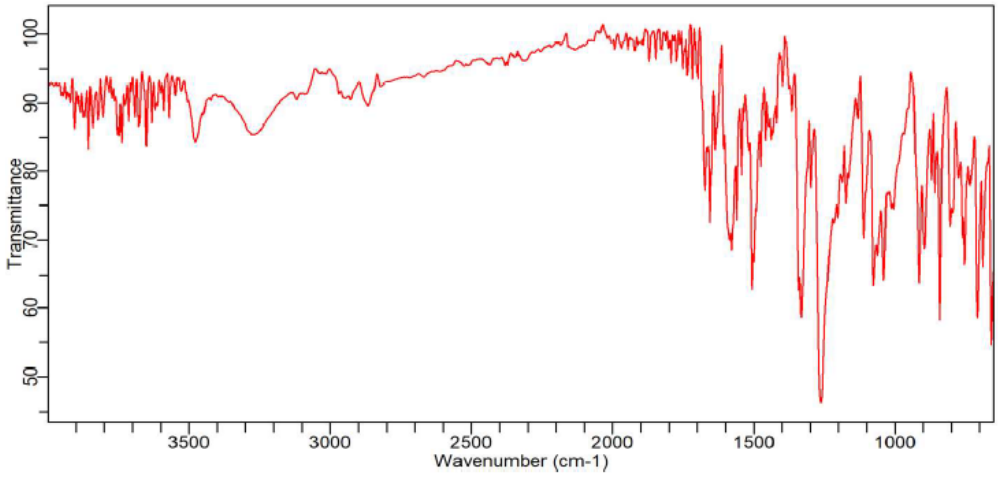
Şekil 3. 54: 12 Bileşiğinin UV-Vis (asetonitril) spektrumu

3.4.9. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Nitrotiyofenol'ün Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 4-nitrotiyofenol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-nitrofeniltiyo)5-kloroantrasen-9,10-dion **(13)** ve yeni 1,5-bis(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(14)** bileşikleri elde edildi.

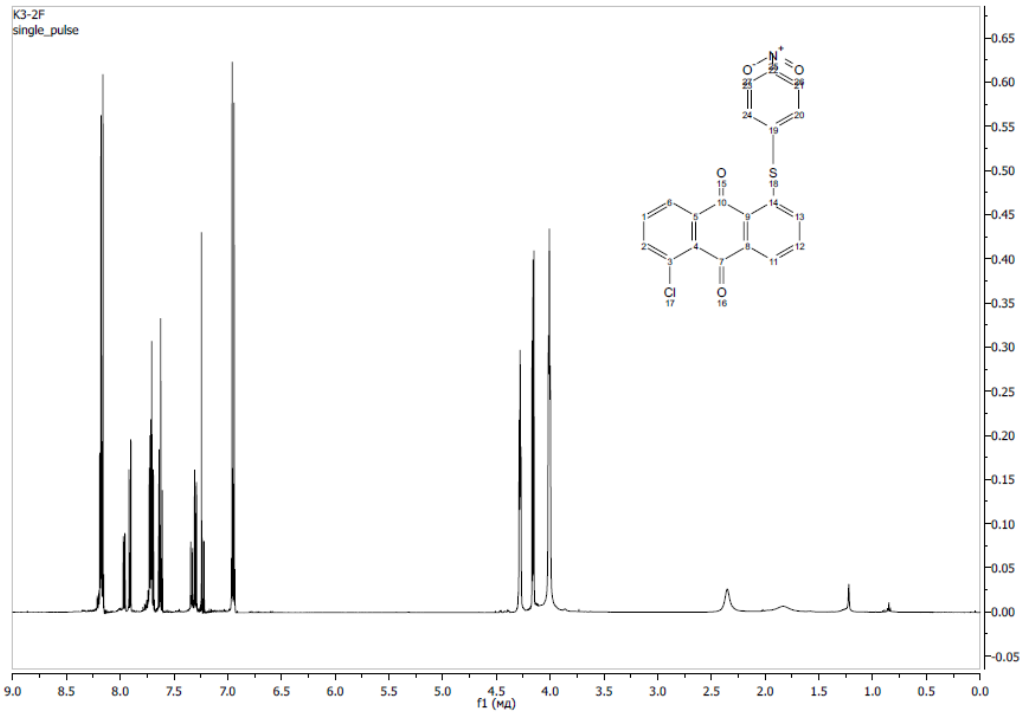


13 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3250 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2721, 2674cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1673, 1654cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları,υ=1631 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.55).



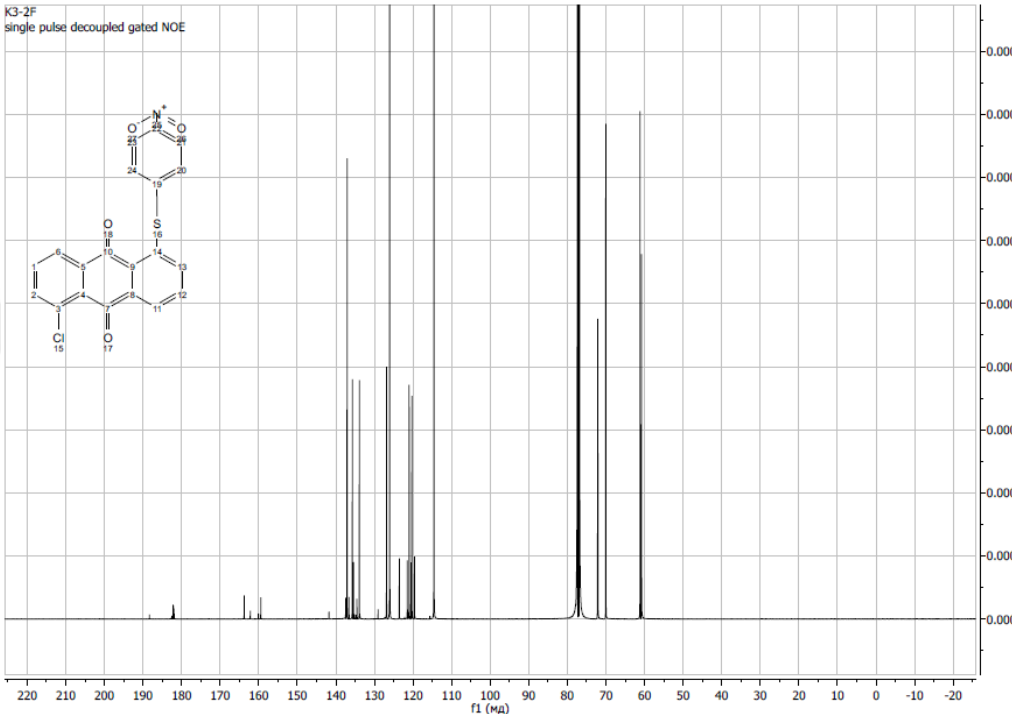
Şekil 3.55: 13 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

13 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, 21,23,11 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.18-8.22 ppm'de multiplet, 6 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.93-8.00 ppm'de multiplet, antrakinon halkasındaki 13 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.63-7.75ppm'de multiplet olarak görülmüştür. 2,12,1,20 ve 24 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ=6.96-7.37 ppm'de multiplet olarak görülmüştür (Şekil 3.56).



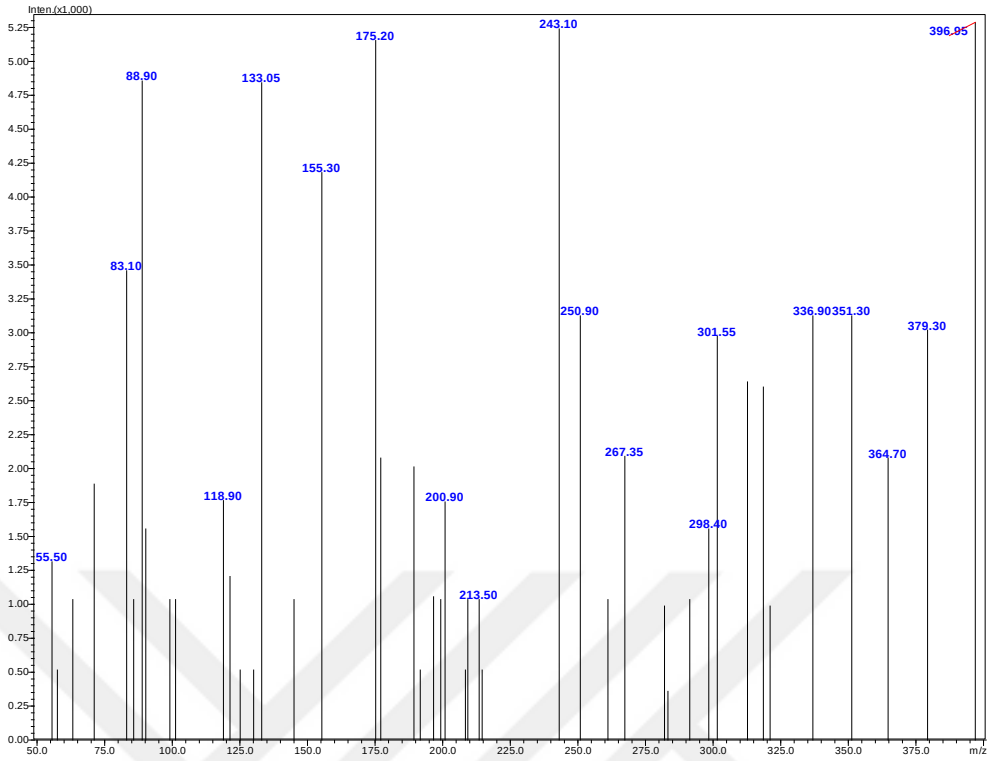
Şekil 3. 56: 13 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu.

13 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=188.3, 182.5 ppm, azot bağlı karbon($C_{aromatik}$-N) δ=181.9 ppm'de görülmüştür. Kükürt bağlı karbon ($C_{aromatik}$-S) δ=163.7, 162.2 ppm'de,diğer aromatik karbonları δ=137.1, 135.7, 133.9, 126.8, 126, 123.5, 120.3,121,119.6,115.6,114.4 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.57).



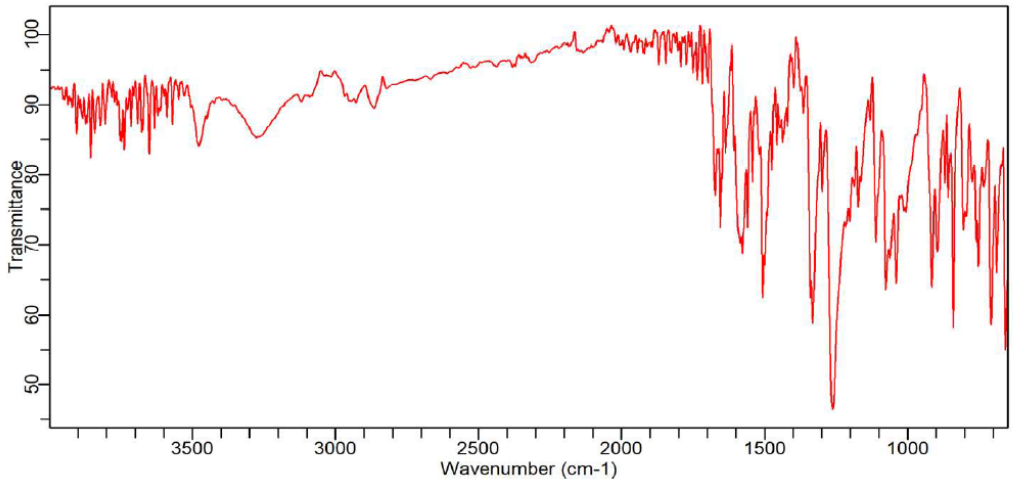
Şekil 3. 57: 13 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

13 Bileşiğinin ($C_{20}H_{10}ClNO_4S$), (M_A=395.82 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda*m/z*= 396.95 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*= 379.30 $[M-O]^+$, *m/z* = 364$[M-O_2]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir (Şekil 3.58).



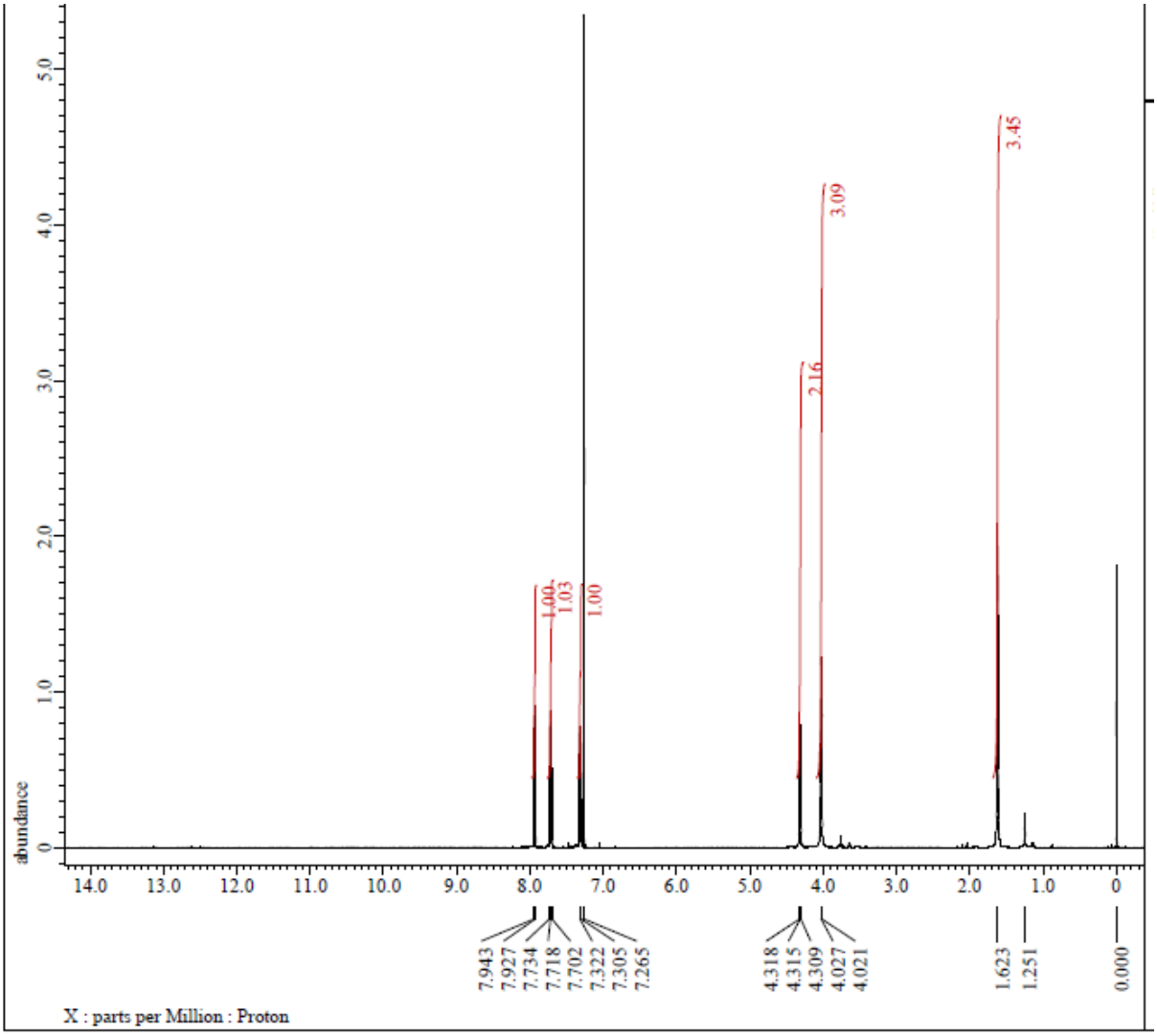
Şekil 3. 58: 13 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

14 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3050 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2751, 2680cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1648'de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ= 1468 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.59).



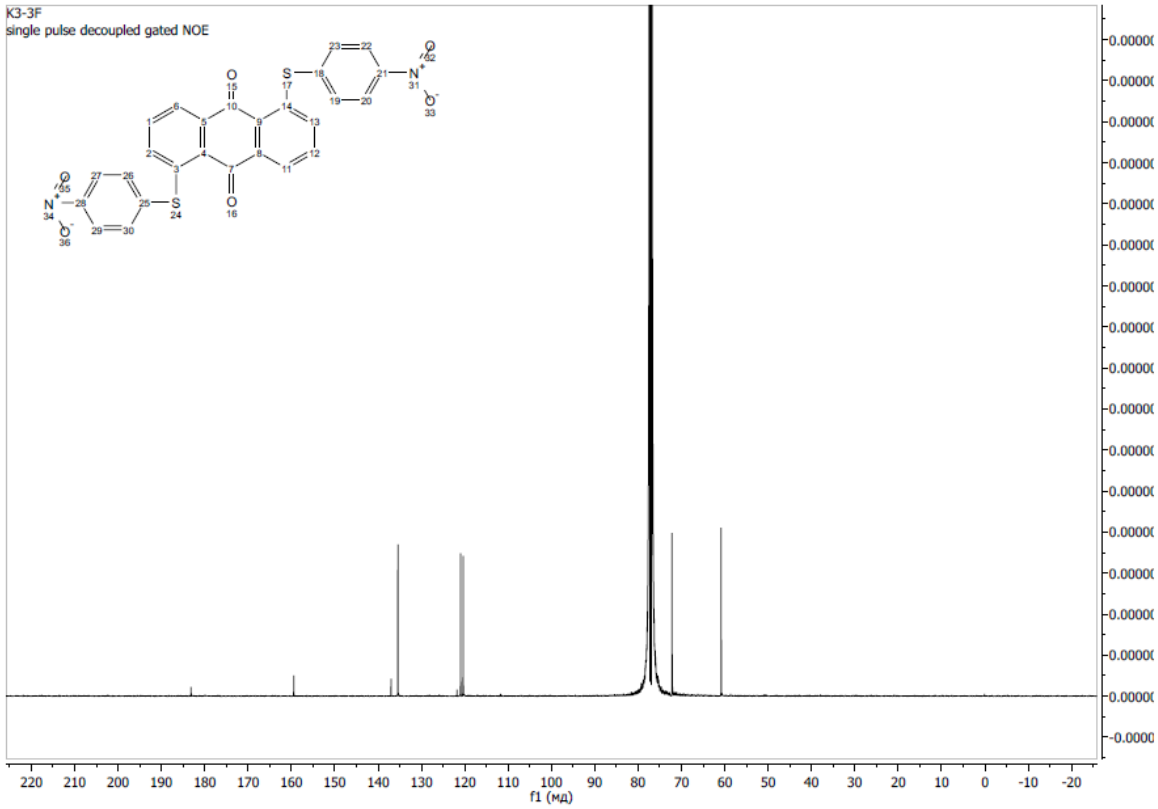
Şekil 3. 59: 14 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

14 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, aromatik hidrojenleri δ= 7.26-7.94 ppm'de multiplet olarak görülmüştür (Şekil 3.60).



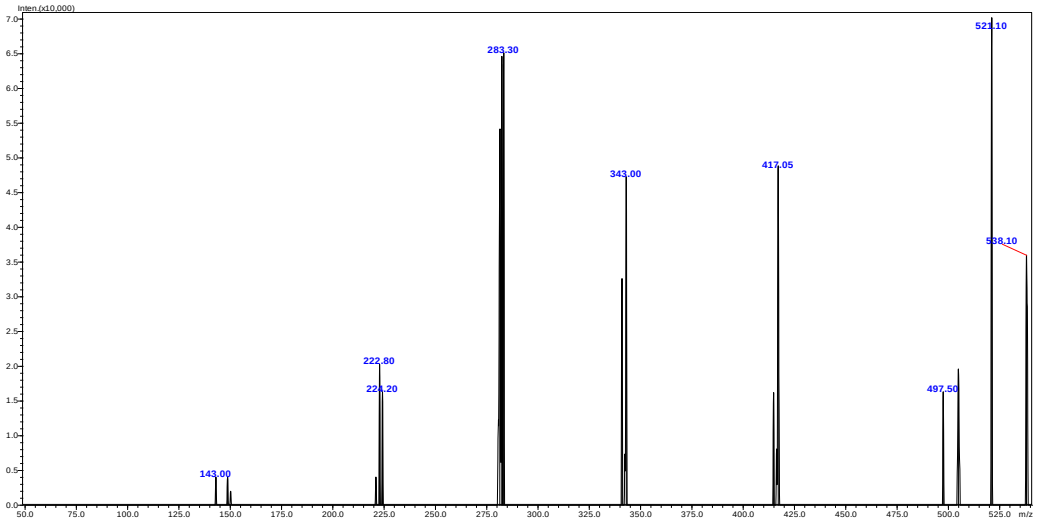
Şekil 3. 60: 14 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

14 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183ppm, azot bağlı karbon ($C_{aromatik}$-N) δ=159.3 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik karbonları δ=136.9, 135.3, 121.7, 120.8, 120.3 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.61).



Şekil 3. 61: 14 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

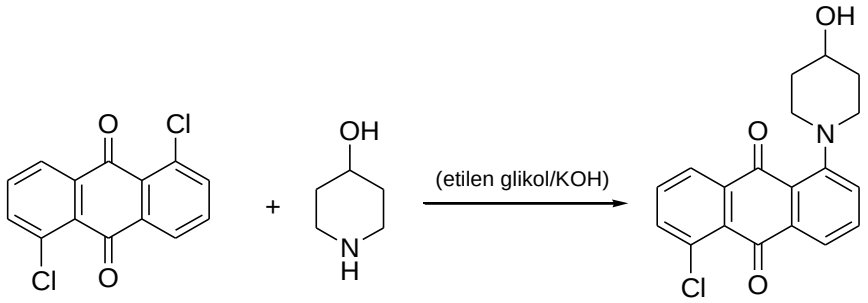
14 bileşiğinin ($C_{26}H_{14}N_2O_6S_2$), (M_A=514.03 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda, *m/z*= 538.10 $[M+Na]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.62).



Şekil 3. 62: 14 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

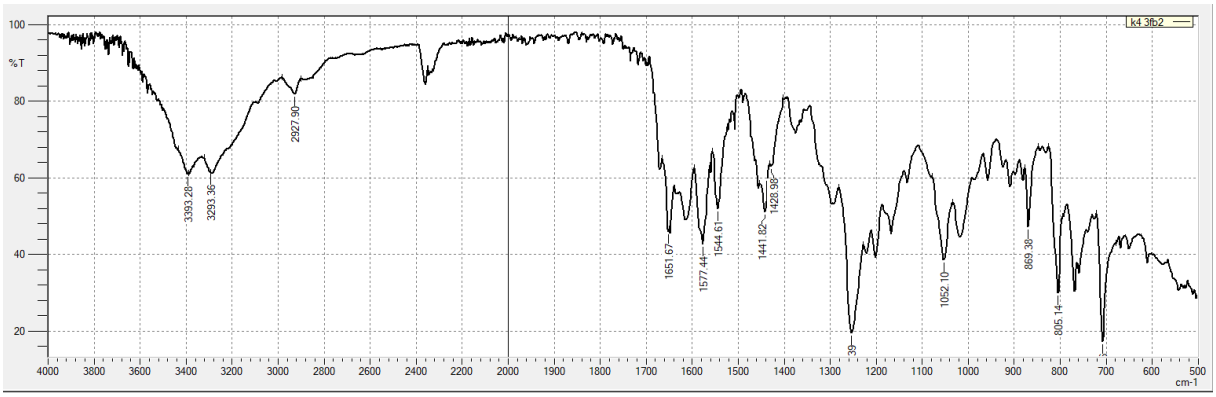
3.4.10. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Piperidinol'ün Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 4-piperidinol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-hidroksipiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dionbileşiği **(15)** elde edildi.



(8) **(15)**

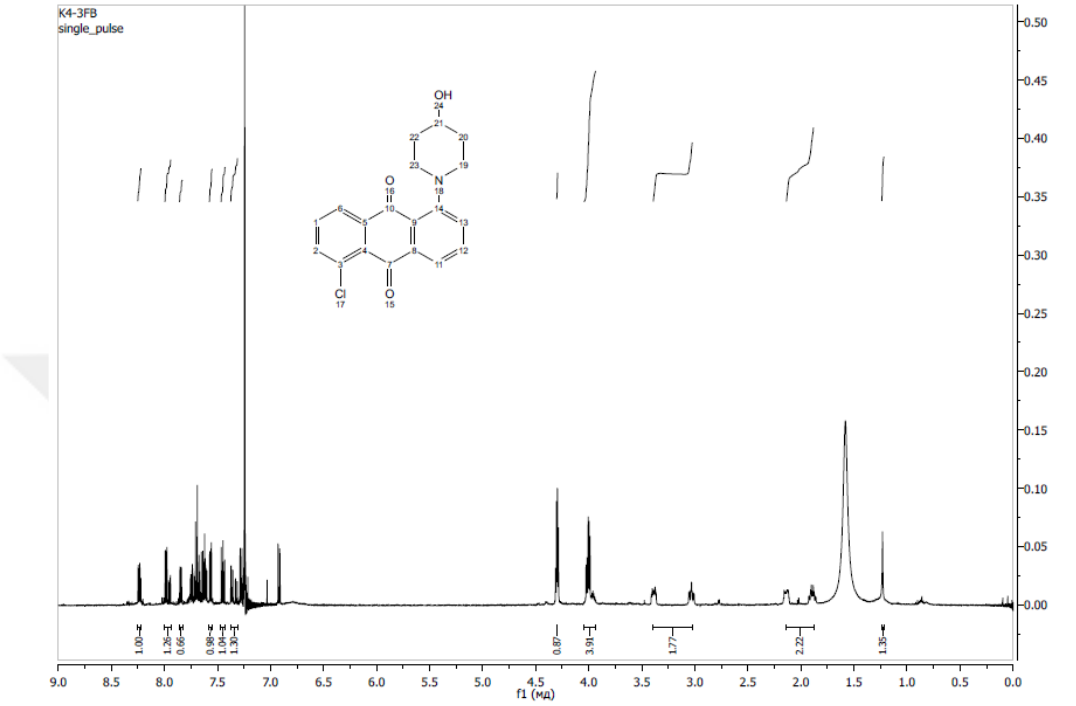
15 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3393 cm^{-1} de (OH), υ=3100 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ= 2927cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1651 ve 1577 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları ve υ=1554, 1441 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.63).



Şekil 3. 63: 15 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

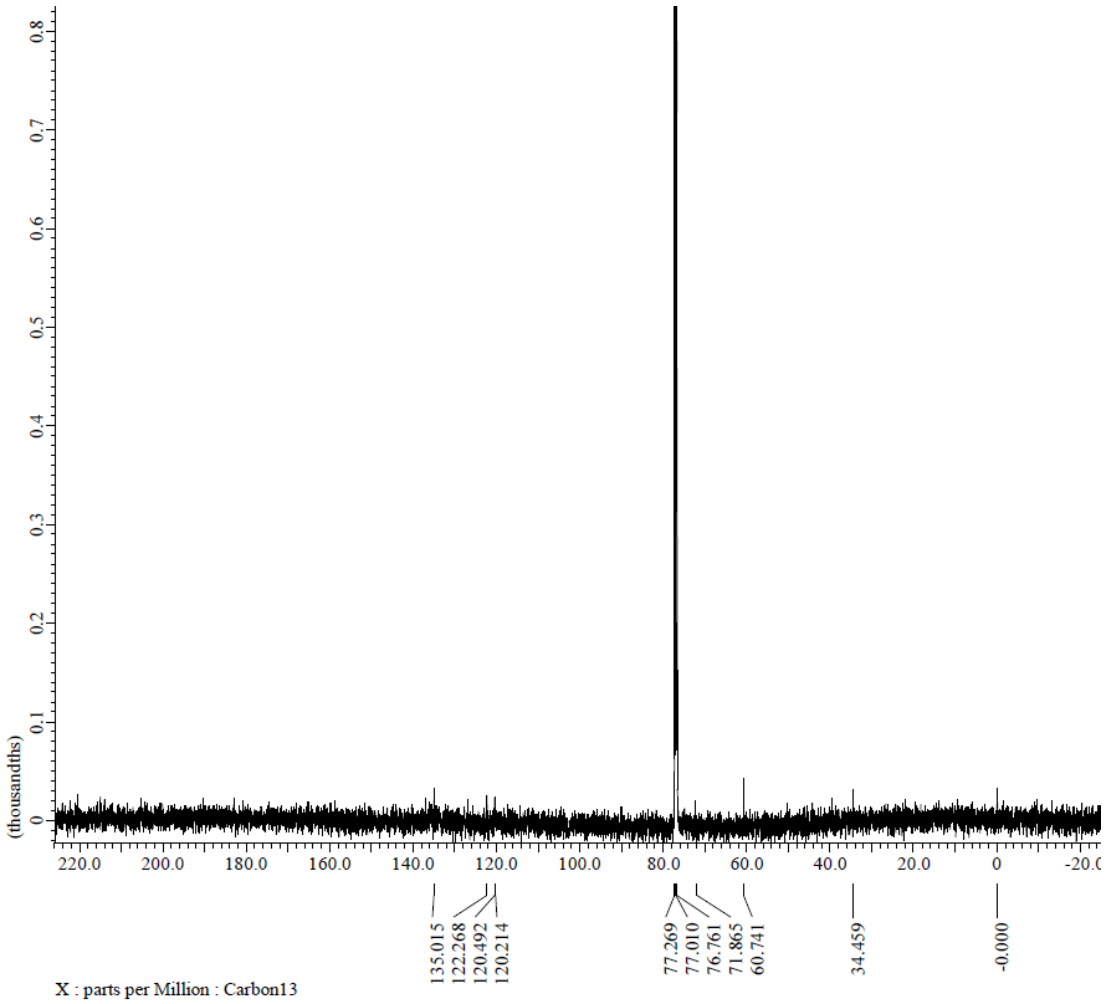
15 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde, antrakinon halkasındaki 6 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 8,24-8,27 ppm arasında multiplet, 2 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ = 7,96-8,01 ppm arasında multiplet, 11 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ= 7,72-7,87 ppm arasında multiplet, 1 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ= 7,67-7.58 ppm'de

multiplet, 12,13 numaralı aromatik CH hidrojenleri δ= 7,30-7.46 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. 4–Piperidinol CH hidrojenleri δ= 4.3-4.33 ppm arasında multiplet, CH_2 hidrojenleri δ= 1.90-4.0 ppm arasında multiplet, 24 numaralı OH grubu hidrojeni δ = 1.12 ppm'de arasında singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.64).



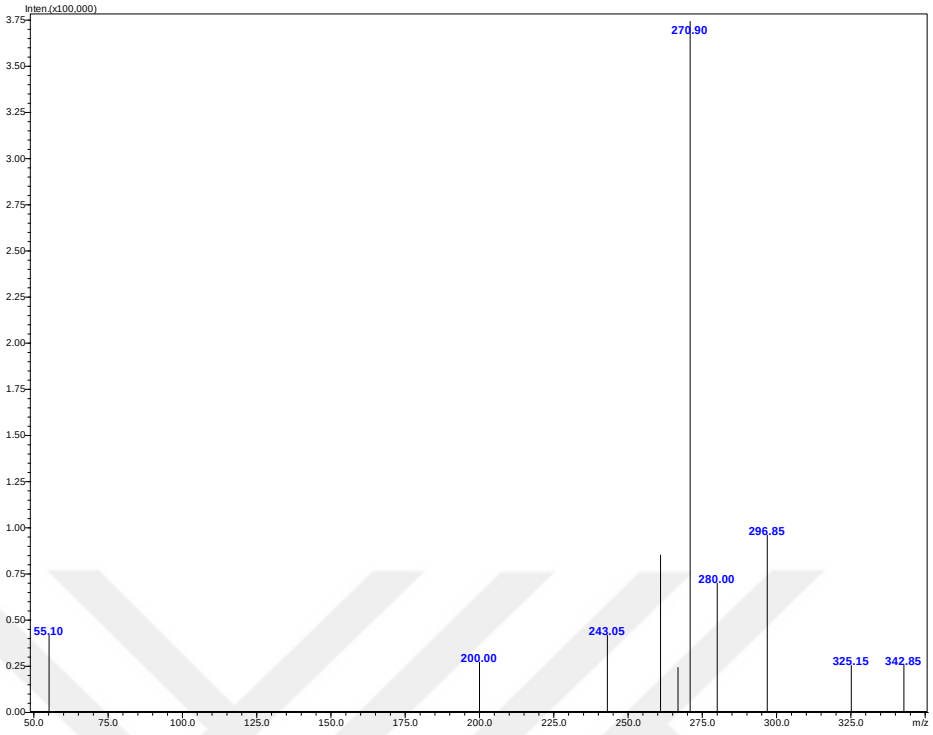
Şekil 3. 64: 15 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu

15 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=195.7, 184.3 ppm'de görülmüştür. Antrakinon halkasındaki (C ve CH) karbonları δ=141.4, 149.1, 137.5, 135.3, 133.1, 121.9, 120.2, 119.7,17.15 ppm'de görülmüştür. 4-Piperidinol'de hidroksil grubuna bağlı metilen δ= 71.9 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=34.13, 10.9, 126.9 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.65).



Şekil 3. 65: 15 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

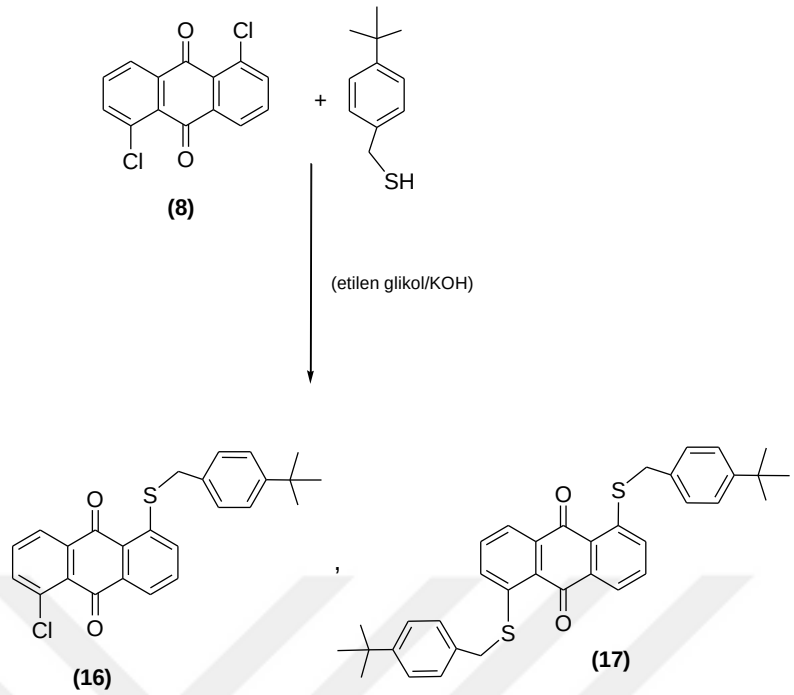
15 Bileşiğinin ($C_{19}H_{16}$ Cl NO_3, M=341.79 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=342.85 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=325.15 $[M\text{-}OH]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.66).



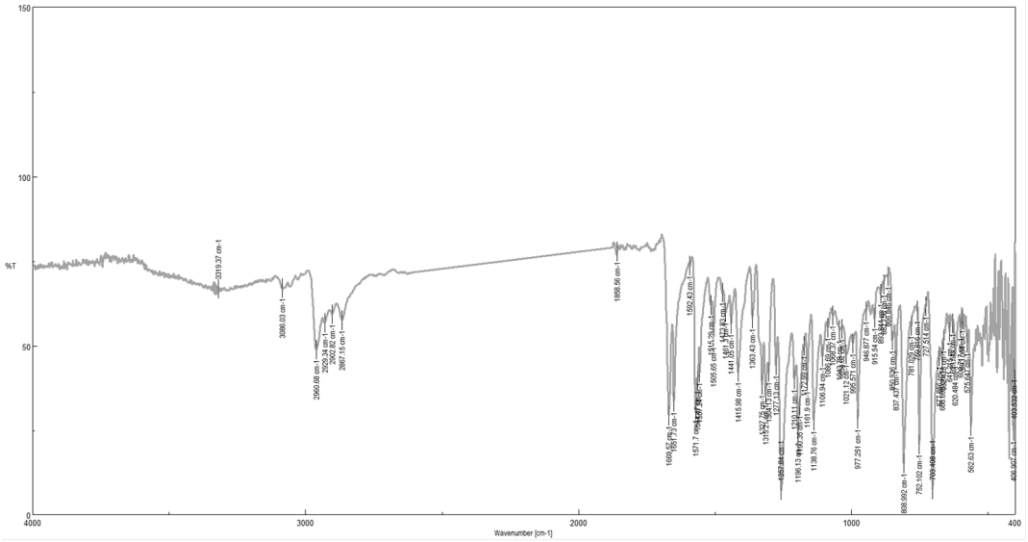
Şekil 3. 66: 15 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu

3.4.11. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-*tert*-Butilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** 4-*tert*-butilbenzilmerkaptan'ın etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-*tert*-butilbenziltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(16)** ve yeni 1,5-bis(4-*tert*-butilbenziltiyo)antrasen-9,10-dion **(17)** bileşikleri elde edildi.

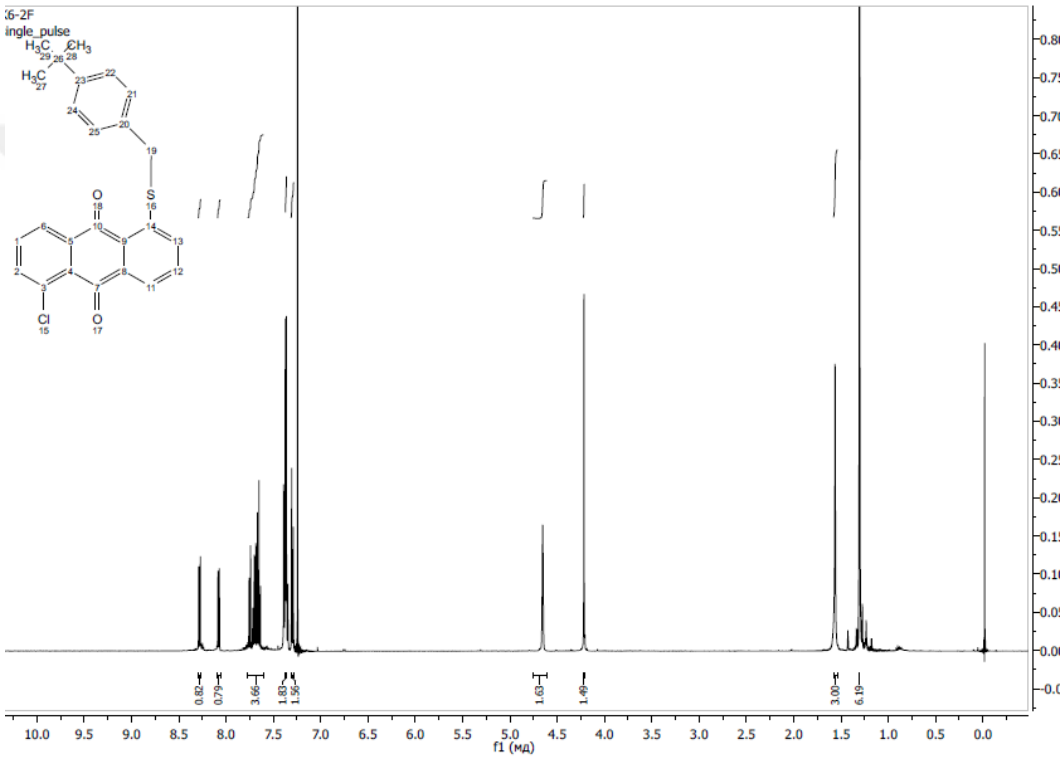


16 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ= 3086 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2960, 2929 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1669, 1661 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları ve υ=1571 cm^{-1} de aromatikhalkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.67).



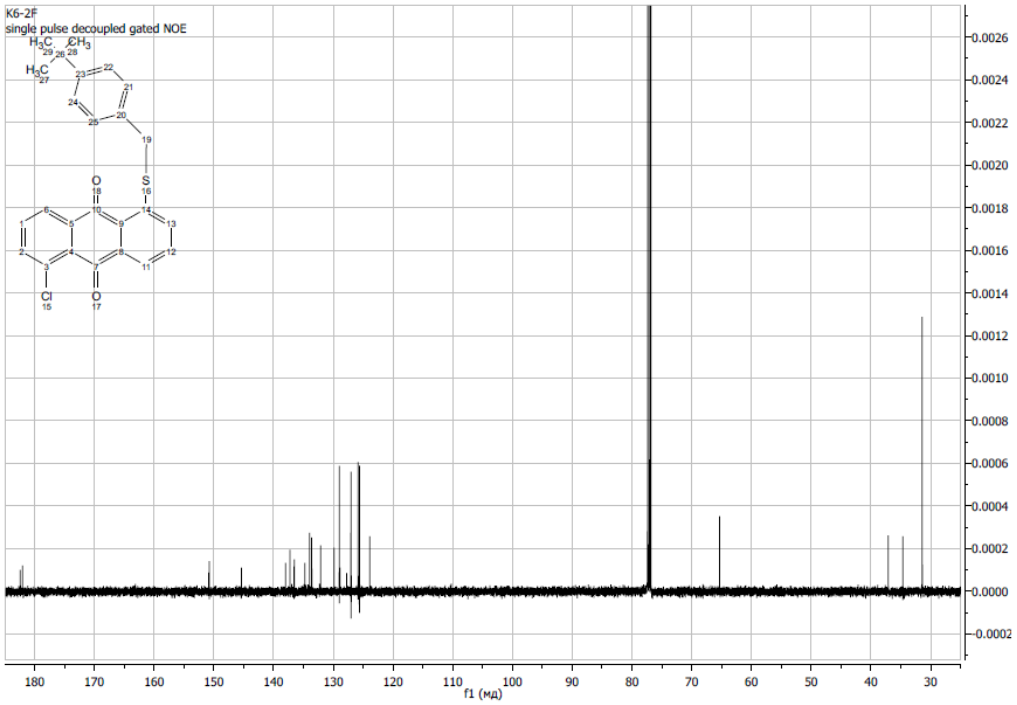
Şekil 3. 67: 16 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

16 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, 22,24,11,1 numaralı aromatik CH grubu hidrojenleri δ= 7.61-7.76 ppm'de multiplet, 6 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.27-8.29 ppm'de multiplet, antrakinon halkasındaki 13 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.07-8.09 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. 2,12,13,21 ve 25 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ=7.29-7.39 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. 19 numaralı CH_2 grubu hidrojeni δ=4.57-4.75 ppm'de multiplet, CH_3 grubu hidrojeni δ= 1.58 ppm'de singlet olarak görülmüştür (Şekil 3.68).

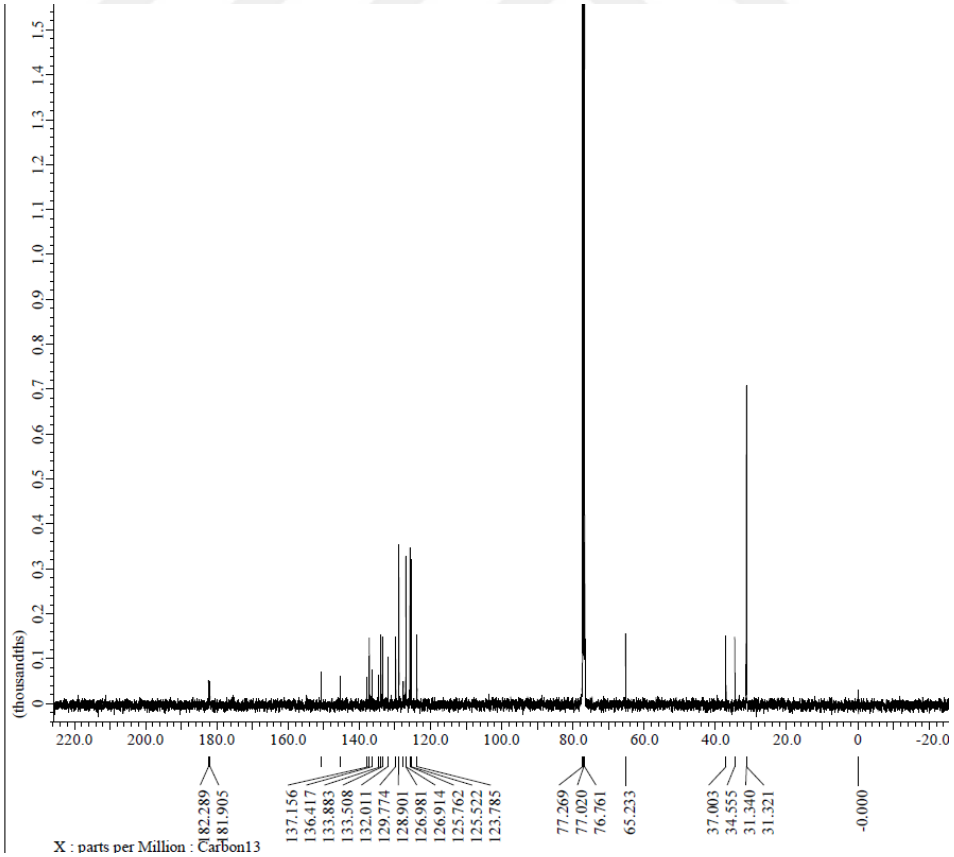


Şekil 3. 68: 16 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.9, 181.3 ppm, 20, 23 numaralı karbon($C_{aromatik}$-C) δ= 150.7, 150.8 ppm'de görülmüştür. Klor bağlı karbonlar ($C_{aromatik}$- Cl) δ= 145.3 ppm'de, diğer aromatik karbonlar δ=137.9, 137.1, 136.4, 134.6, 133.9, 133.5, 132, 129.8, 128.9, 128.8, 127.6, 126.9, 125.7, 123.7 ppm'de görülmüştür. CH_2 karbonu δ= 65.2 ppm'de, CH_3 grubu karbonları δ= 37, 34.5, 31.3 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.69) ve (Şekil 3.70).

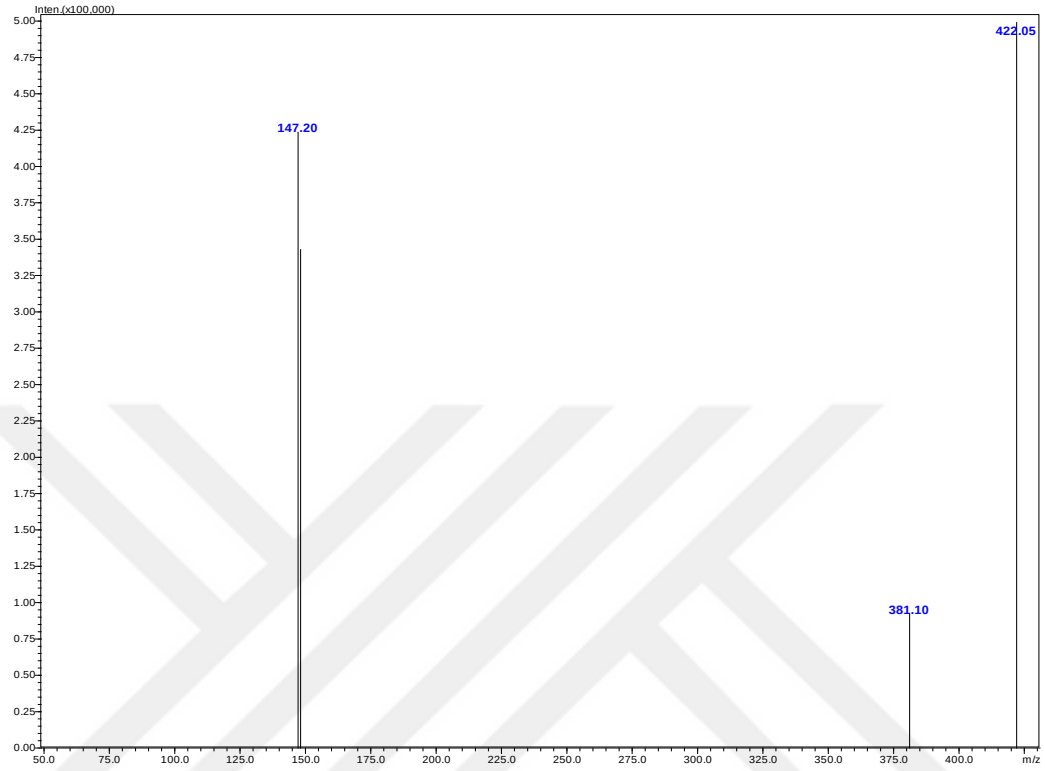


Şekil 3. 69:16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



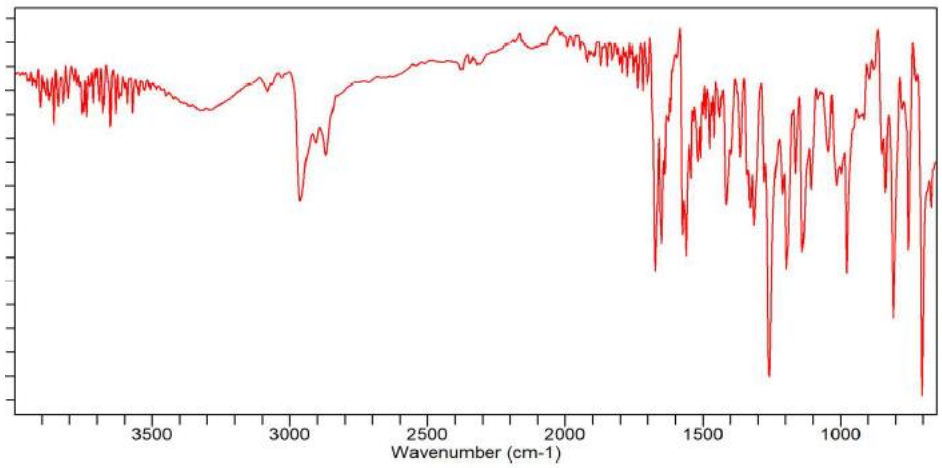
Şekil 3. 70: 16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

16 bileşiğinin ($C_{25}H_{21}ClO_2S$), (M=420.10g/mol) ESI (+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 422.05 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve m/z = 381.10 $[M-(CH_3)_3]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.71).



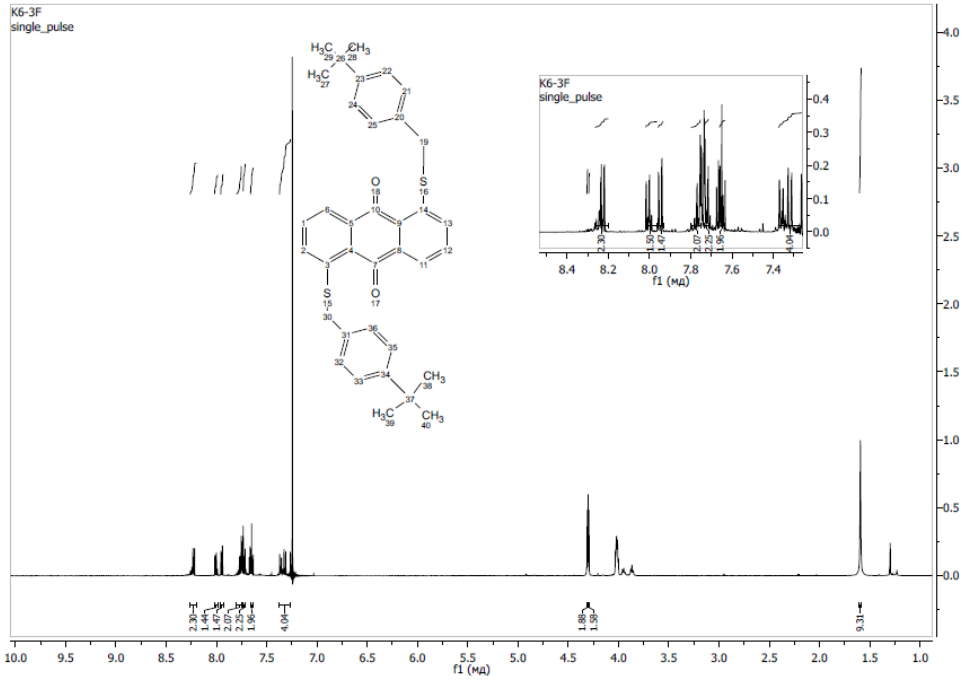
Şekil 3. 71: 16 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu

17 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3150cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2921, 2874cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1600, 1670cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları ve υ=1571 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.72).



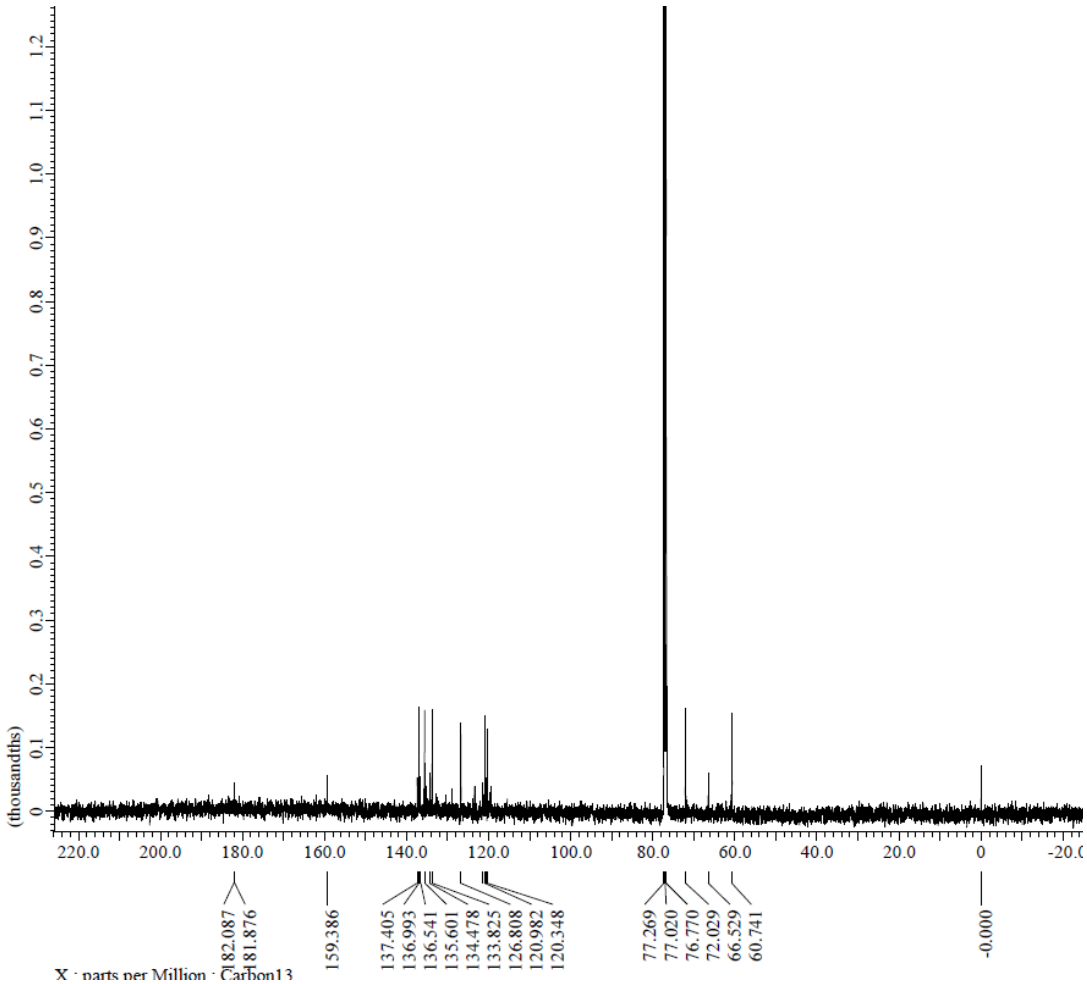
Şekil 3. 72: 17 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

17 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, 6,11 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 8.23-8.26ppm'de multiplet, antrakinon halkasındaki 1, 2, 12, 13 numaralı aromatik CH grubu hidrojeni δ= 7.75-8.03 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. 4-*tert*-Butilbenzilmerkaptan aromatik CH grubu hidrojeni δ=7.26-7.69 ppm'de multiplet, CH_2 grubu hidrojenleri δ=4.31,4.33 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. CH_3 grubu hidrojenileri δ= 1.6 ppm'de singlet olarak görülmüştür (Şekil 3.73).



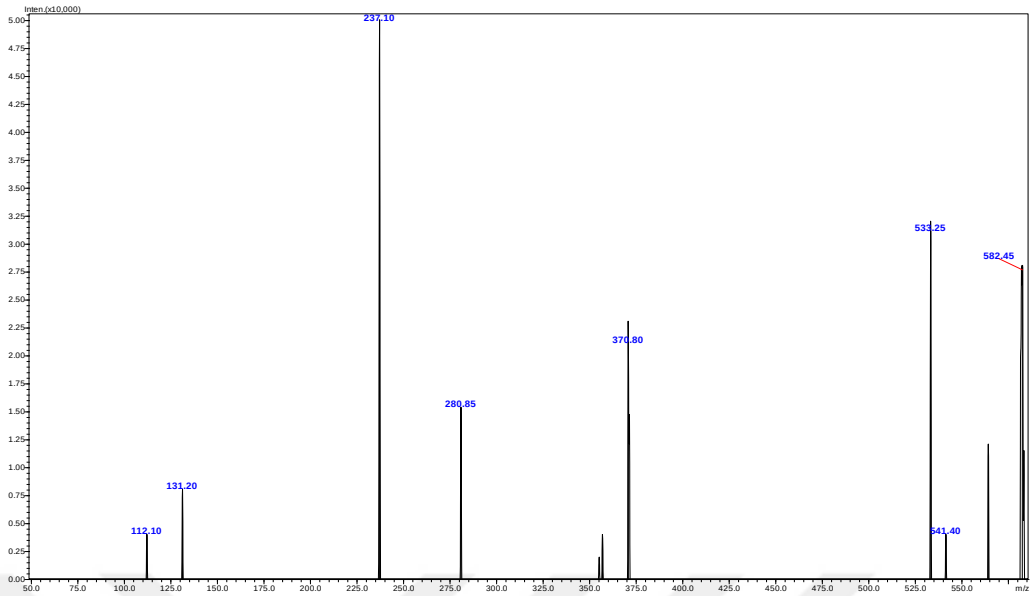
Şekil 3. 73: 17 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

17 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.1, 181.8ppm'de görülmüştür. Aromatik halkadaki 23 ve 30 numaralı karbonları δ=159.9 ppm'de, aromatik karbonlar 137.4, 136.9, 136.5, 134.6, 134.5, 133.8, 126.8, 121.5, 120.9, 120.5, 120.3 ppm'de görülmüştür. CH_2 karbonu δ= 72 ppm'de, 4-tert-butilbenzilmerkaptan halkasındaki karbonlar (C) grubu karbonları δ= 66, CH_3 grubu karbonları 60.7 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.74).



Şekil 3. 74: 17 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

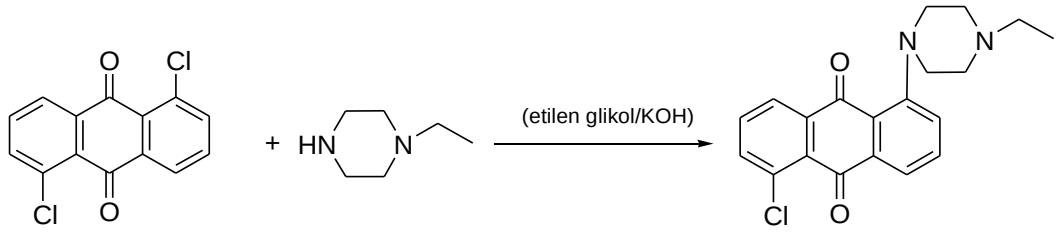
17 Bileşiğinin ($C_{36}H_{36}O_2S_2$), (M=564.22g/mol) ESI (+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 582.45 $[M+NH_4]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.75).



Şekil 3. 75: 17 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

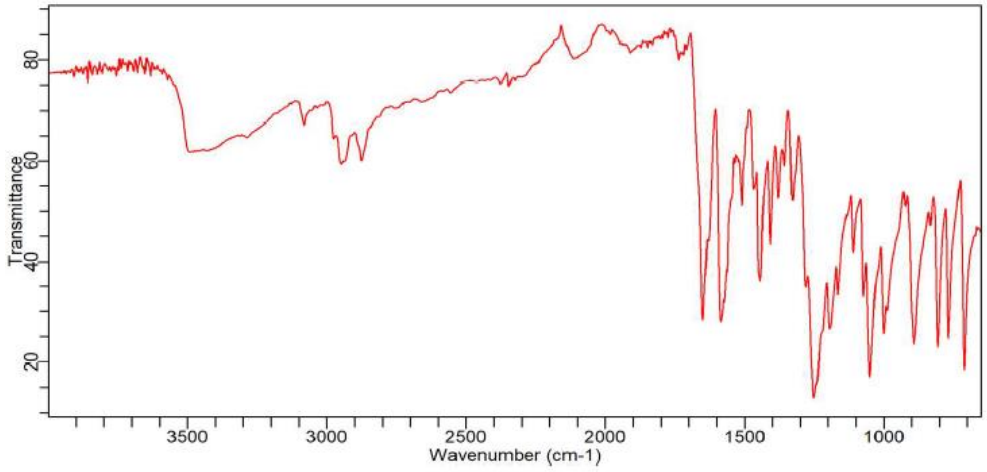
3.4.12. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Etilpiperazin'in Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 1-etilpiperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-etilpiperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10,dion bileşiği **(18)** elde edildi.



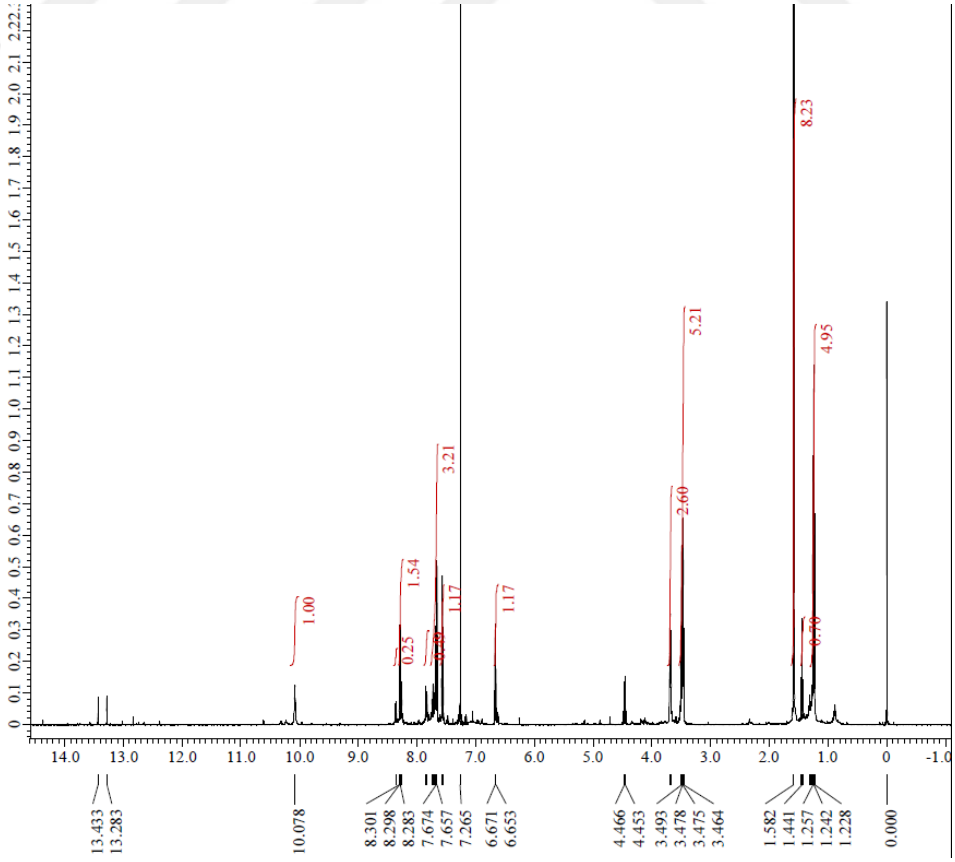
(8) **(18)**

18 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3079 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) gerilme bandı ve υ=2930, 2850 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1671, 1612 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1576, 1560 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.76).

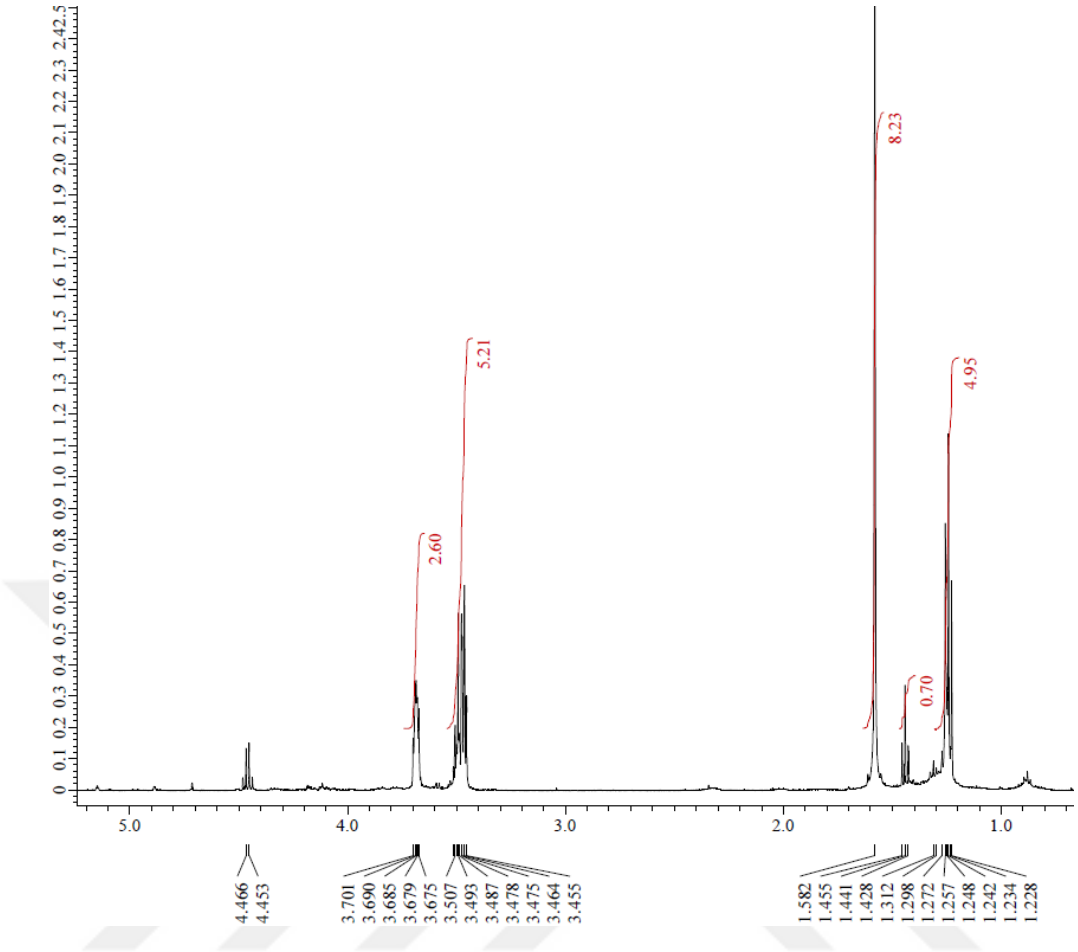


Şekil 3. 76: 18 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

18 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik hidrojenler δ=6.65-8.35 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Piperazin halkasındaki metilen protonları δ=3.45-4.46 ppm'de multiplet ve piperazin halkasına bağlı etil zincirindeki CH_3 protonları δ= 1.22-1.25 ppm`de, $CH_2$ metilen protonları ise δ=1.53-1.56 ppm`de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.77) ve (Şekil 3.78).

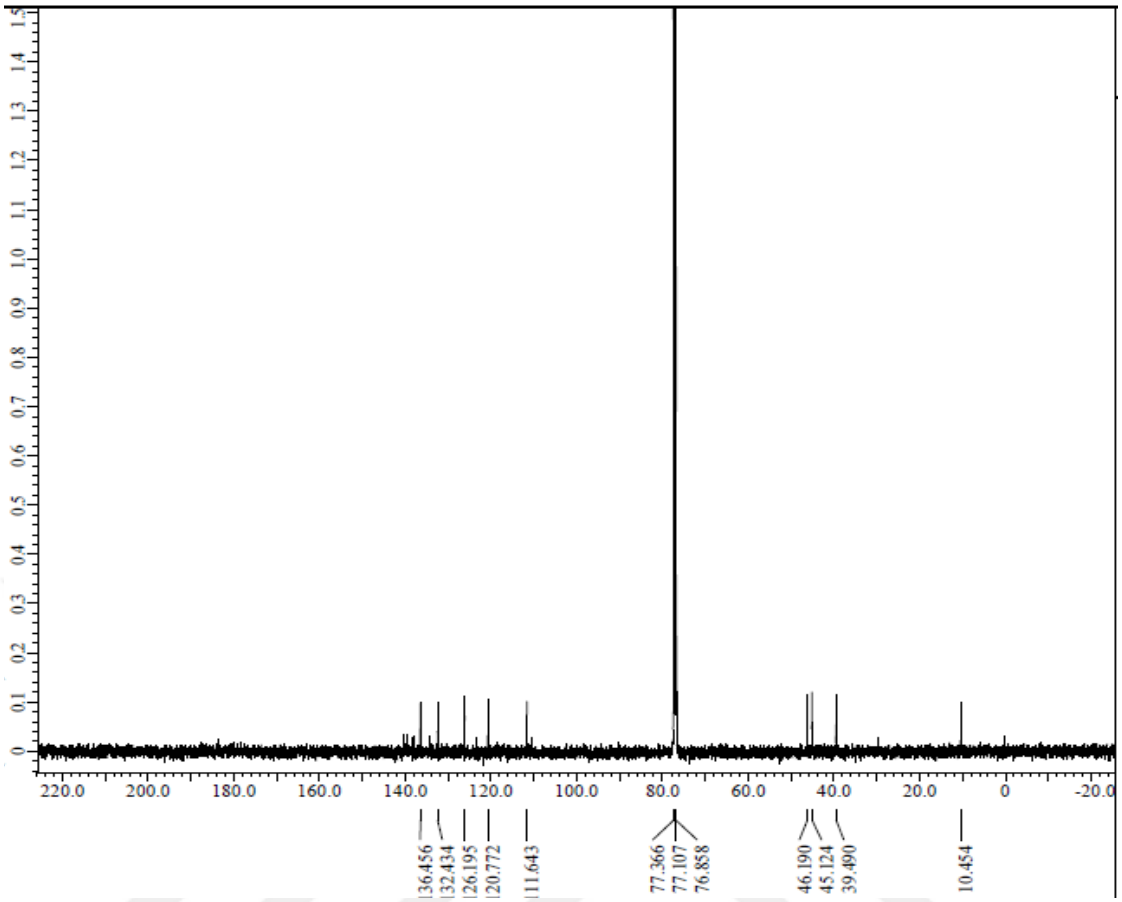


Şekil 3. 77: 18 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



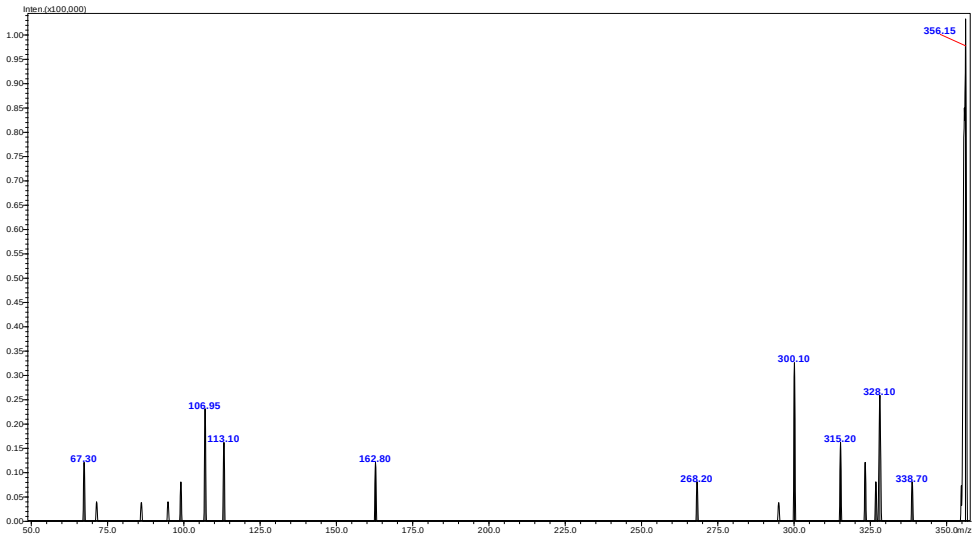
Şekil 3. 78: 18 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

18 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ= 182.66 ppm'de, antrakinon halkasındaki karbonlar δ=136.4, 132.4, 126.1, 120.8, 111.6 ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasına bağlı zincirin metilen karbonu δ= 39.5 ppm'de, metil karbonu ise δ=10.4 ppm'de gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki karbonlar δ=46.2, 45.2 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.79).



Şekil3. 79: 18 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

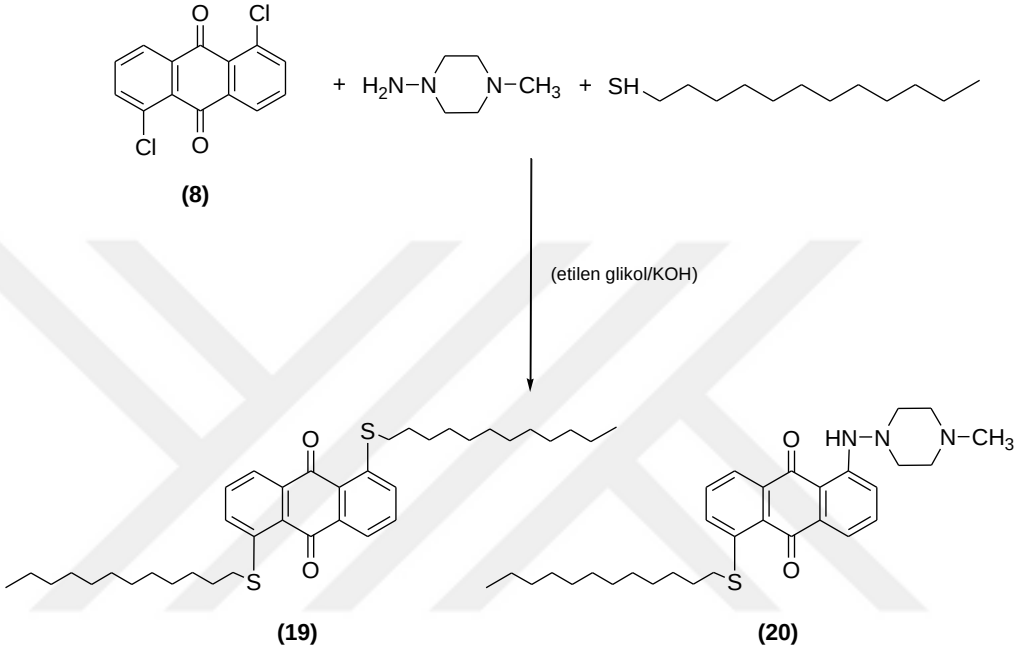
18 Bileşiğinin ($C_{20}H_{19}ClN_2O_2$, M=354.83 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=356.15 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=338.7 $[M-CH_3]^+$,*m/z*=328.1 $[M-CH_3H_2]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir (Şekil 3.80).



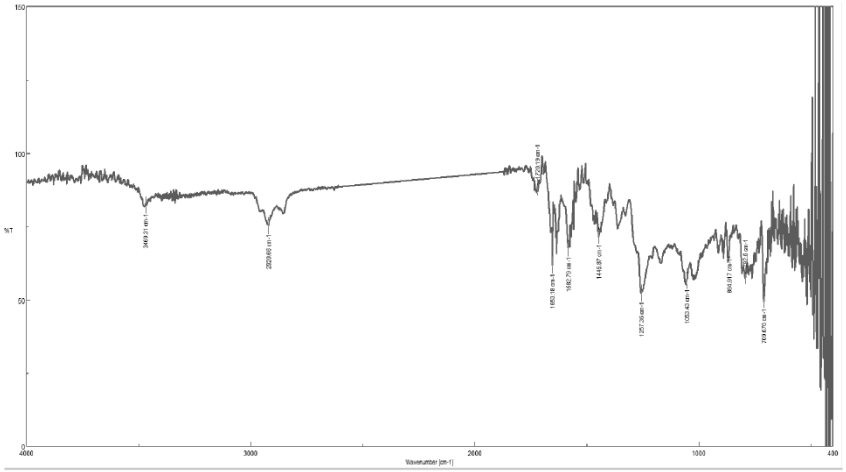
Şekil3. 80: 18 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.13. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-Amino-4-metilpiperazin ve 1-Dodekantiyol'ün Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon ile **(8)** 1-amino-4-metilpiperazin ve 1-dodekantiyol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1,5-bis(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion **(19)** ve yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(dodesiltiyo)-antrasen-9,10-dion **(20)**bileşikleri elde edildi.

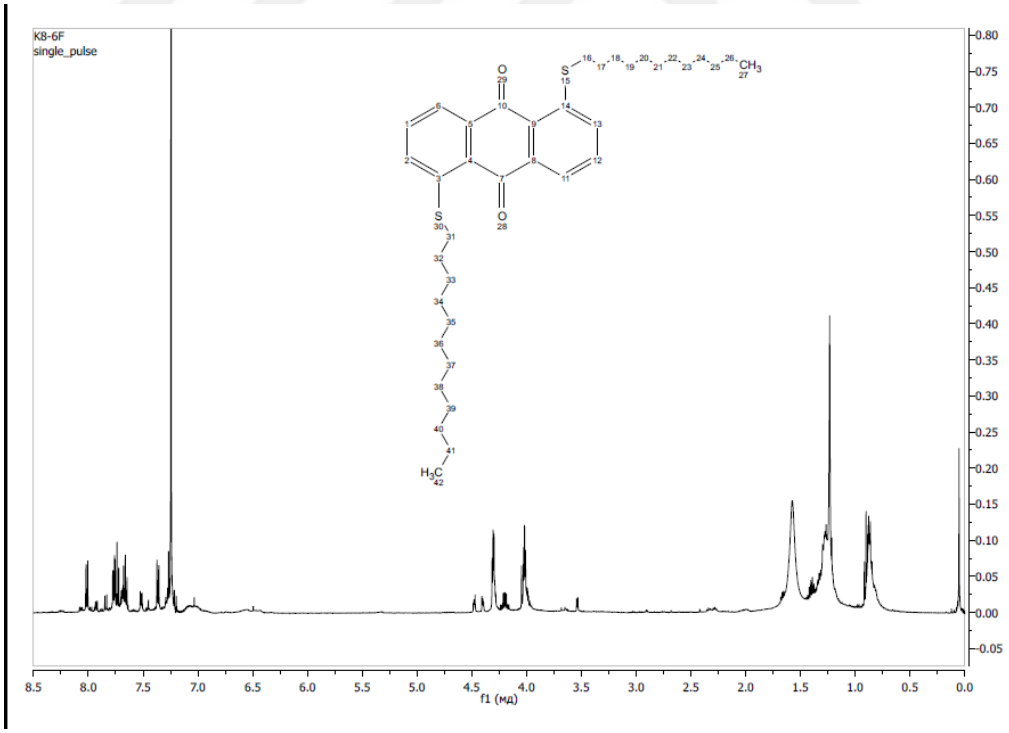


19 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3050 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2920, 2850 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1653, 1630 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1567, 1594 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.81).



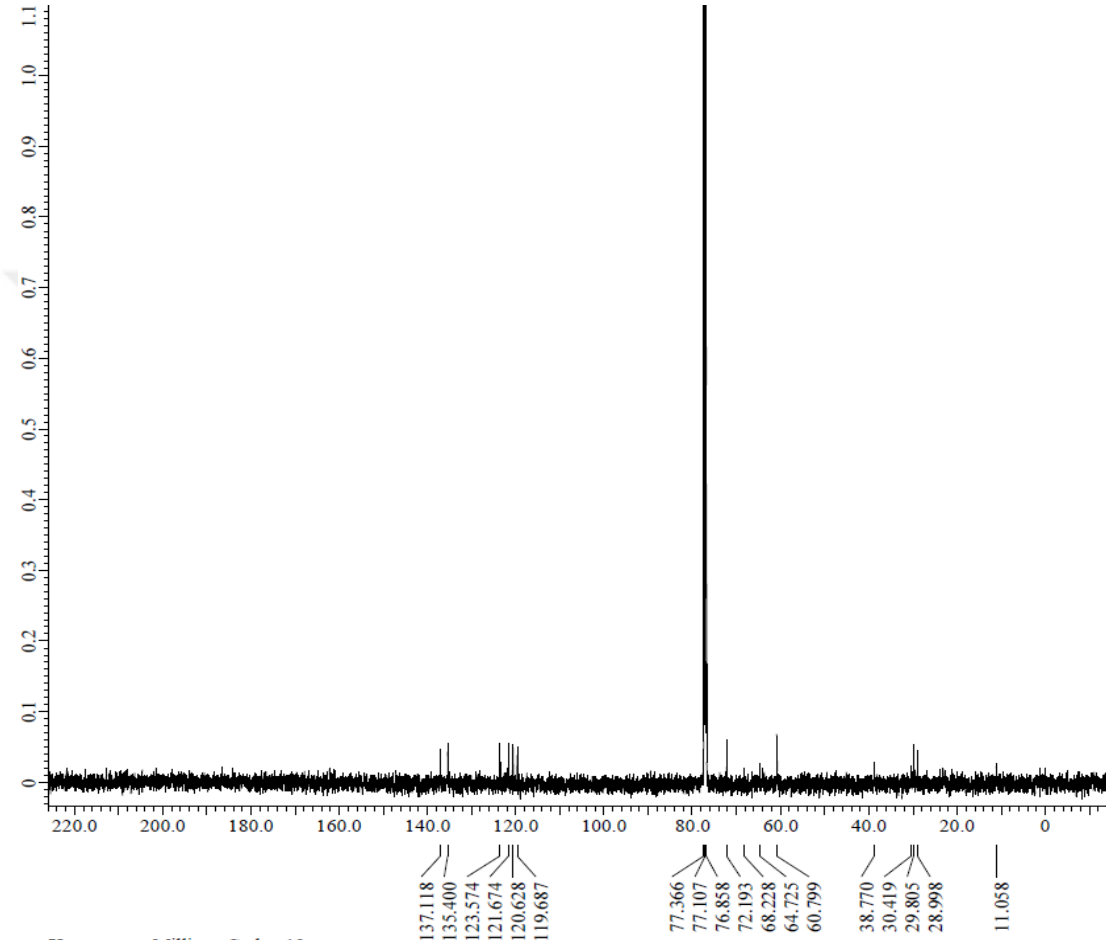
Şekil 3. 81: 19 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

19 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik hidrojenlerδ=7.07-8.04 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Dodekantiyolun alifatik zincirindekiprotonlar δ=0.85-1.70 ppm'de multiplet, kükürde yakın protonları δ=4.0-4.5 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.82).



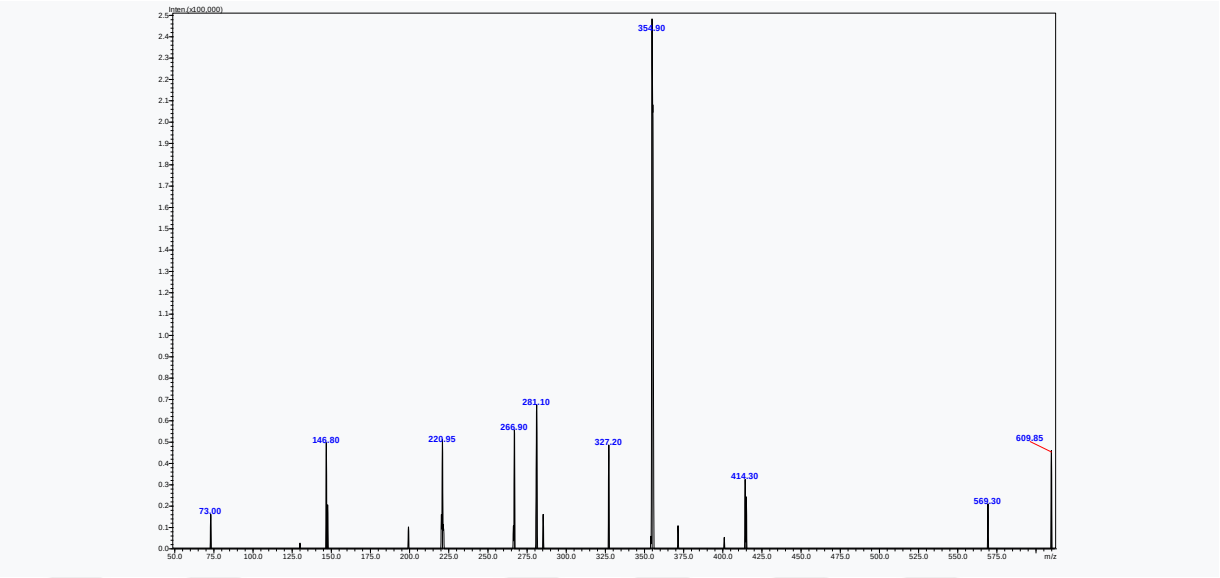
Şekil 3. 82: 19 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

19 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındakikarbonlar δ=137.1, 135.4, 123.6, 121.7, 120.6, 119.7 ppm'de görülmüştür. Antrakinon halkasındaki kükürte bağlı karbon ise δ= 68.2 ppm'de, dodekantiyoldaki metil karbonu δ=11ppm'de, metilenkarbonları ise δ= 38.8, 30.4, 29.8, 28.9 ppm'degözlenmiştir (Şekil 3.83).



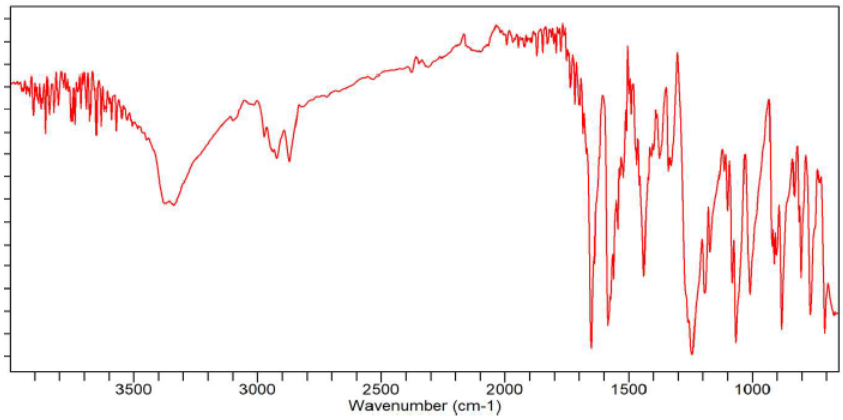
Şekil 3. 83: 19 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

19 Bileşiğinin ($C_{38}H_{56}O_2S_2$, M=608.98 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=609.85 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.84).



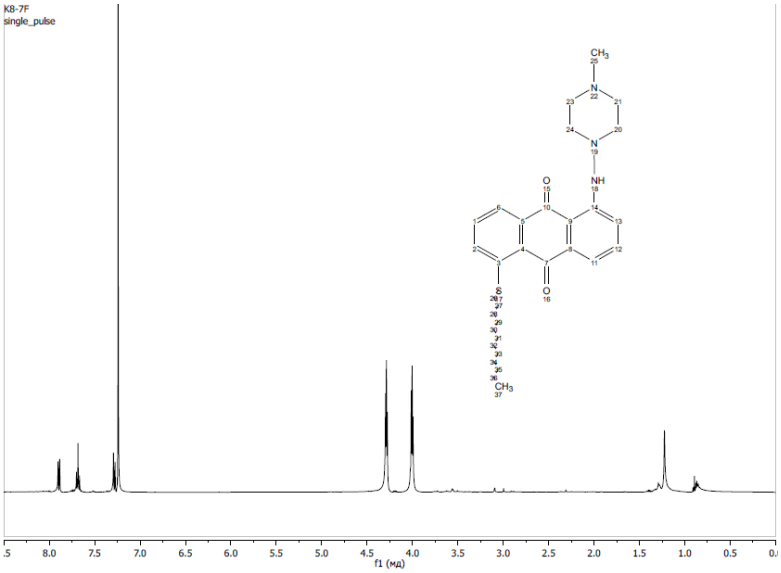
Şekil 3. 84: 19 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

20 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3400 cm^{-1} de (N-H) bağına ait gerilme bandı, υ=3080 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ= 2900, 2850 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ= 1680 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1550 cm^{-1} aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.85).



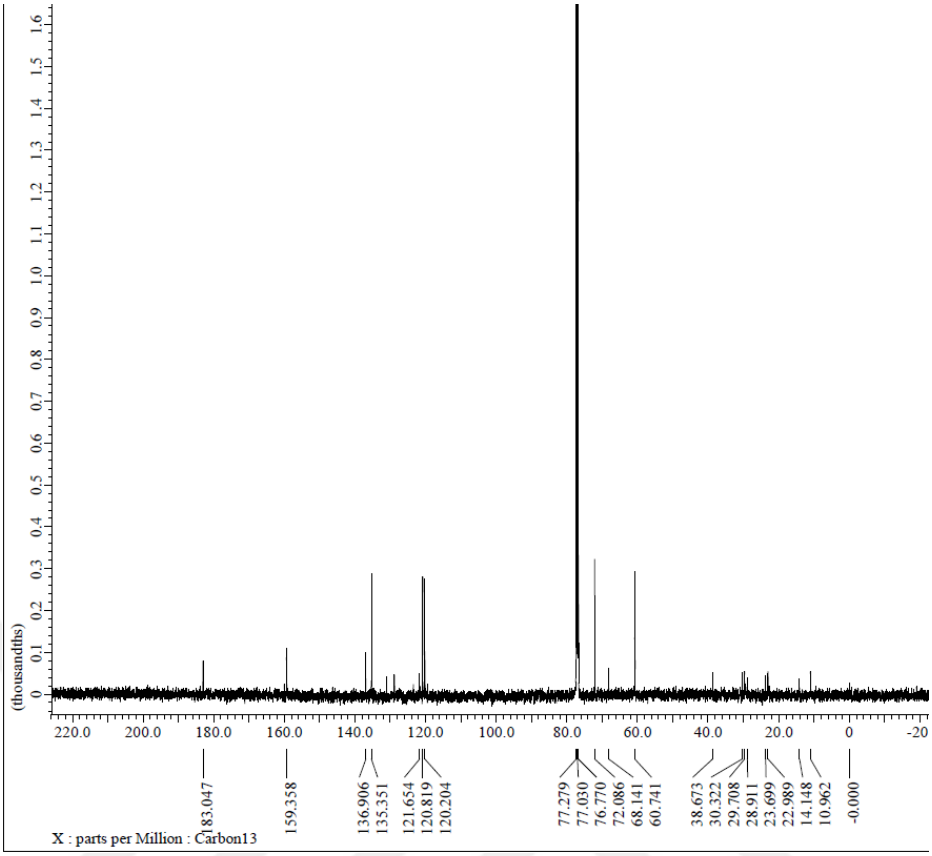
Şekil 3. 85: 20 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

20 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ = 7,26-8.03 ppm arasında multiplet, NH hidrojenleri δ = 4.3 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.86).



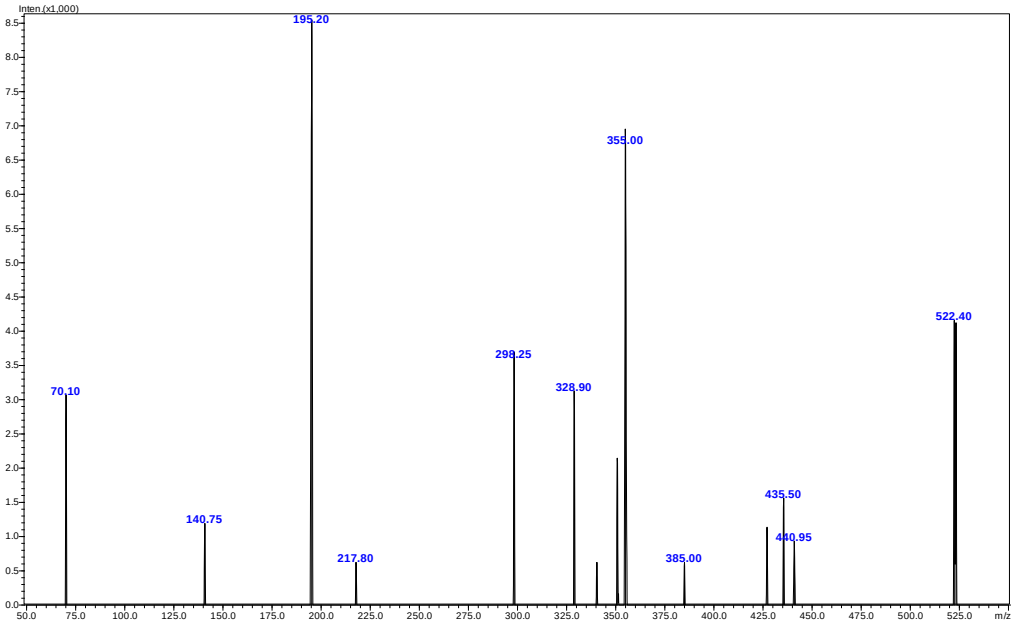
Şekil 3. 86: 20 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

20 Bileşiğinin^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183 ppm'degörülmüştür. Antrakinonun aromatik karbonları δ=137.1, 136.9, 135.4, 130.9 ppm'de, tersiyer karbonları ise 128.8, 123.5, 121.7, 129.9, 120.5, 119.6 ppm'de görülmüştür. 1-Amino-4-metilpiperazin'de azota bağlı metilen (N-C) δ= 159.3 ppm'de, (CH_3) δ= 60.7 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=68.1, 72.1 ppm'de görülmüştür. Dodekantiyoldaki (CH_3) karbonu δ= 10.9 ppm'de, metilen karbonları ise δ= 14.1, 22.9, 23.7, 28.9, 29.7, 30.3, 38.7 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.87).



Şekil 3. 87: 20 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

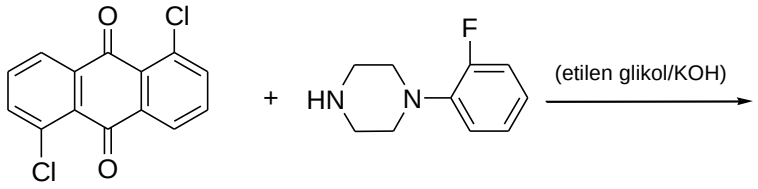
20 Bileşiğin ($C_{31}H_{43}N_3O_2S$, M=521.76 g/mol ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=522.40 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.88).



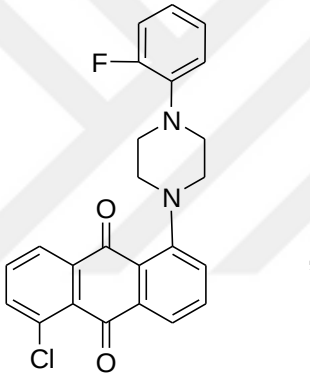
Şekil 3. 88: 20 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.14. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-(2-Florofenil)piperazin'in Reaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 1-(2-florofenil)piperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(21)** ve yeni 1,5-bis(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(22)** bileşikleri elde edildi.

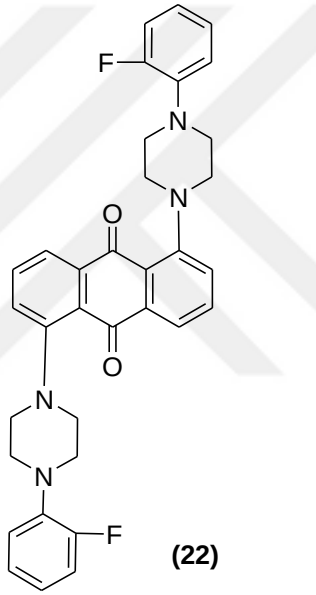


(8)



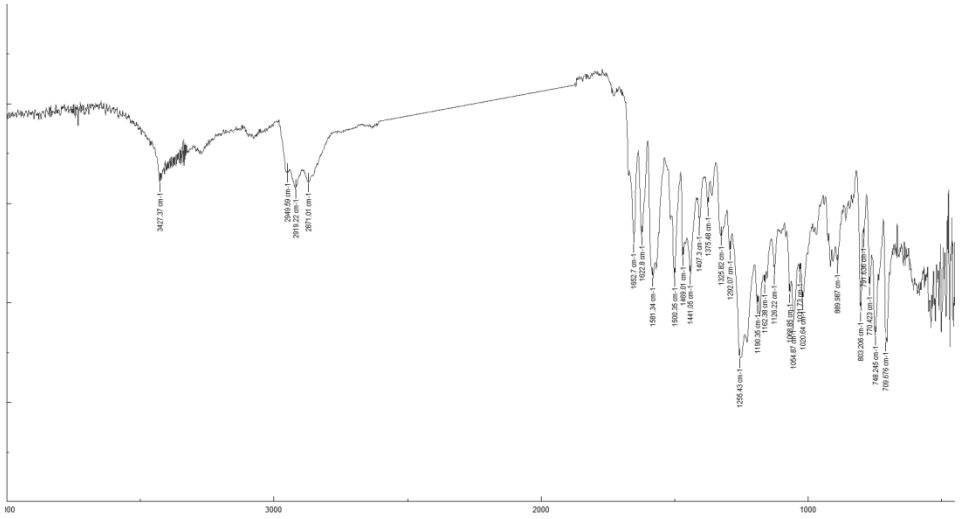
(21)

,



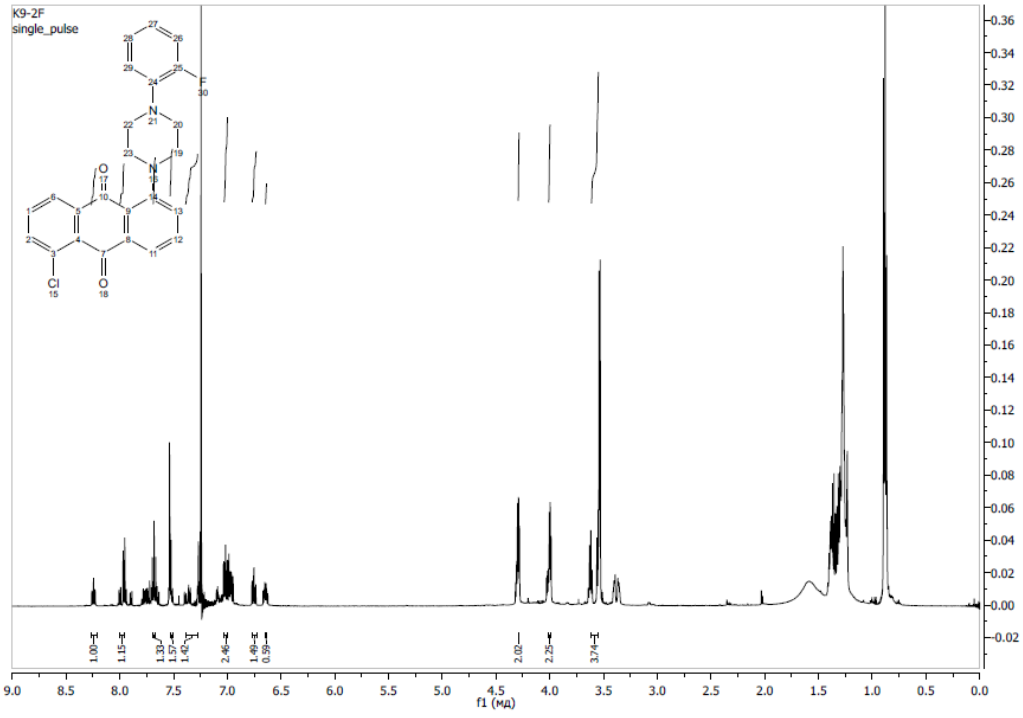
(22)

21 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=2949 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) gerilme bandı ve υ=2919, 2871 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1662, 1622cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1561, 1500 cm^{-1} de aromatik (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.89).



Şekil 3. 89: 21 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

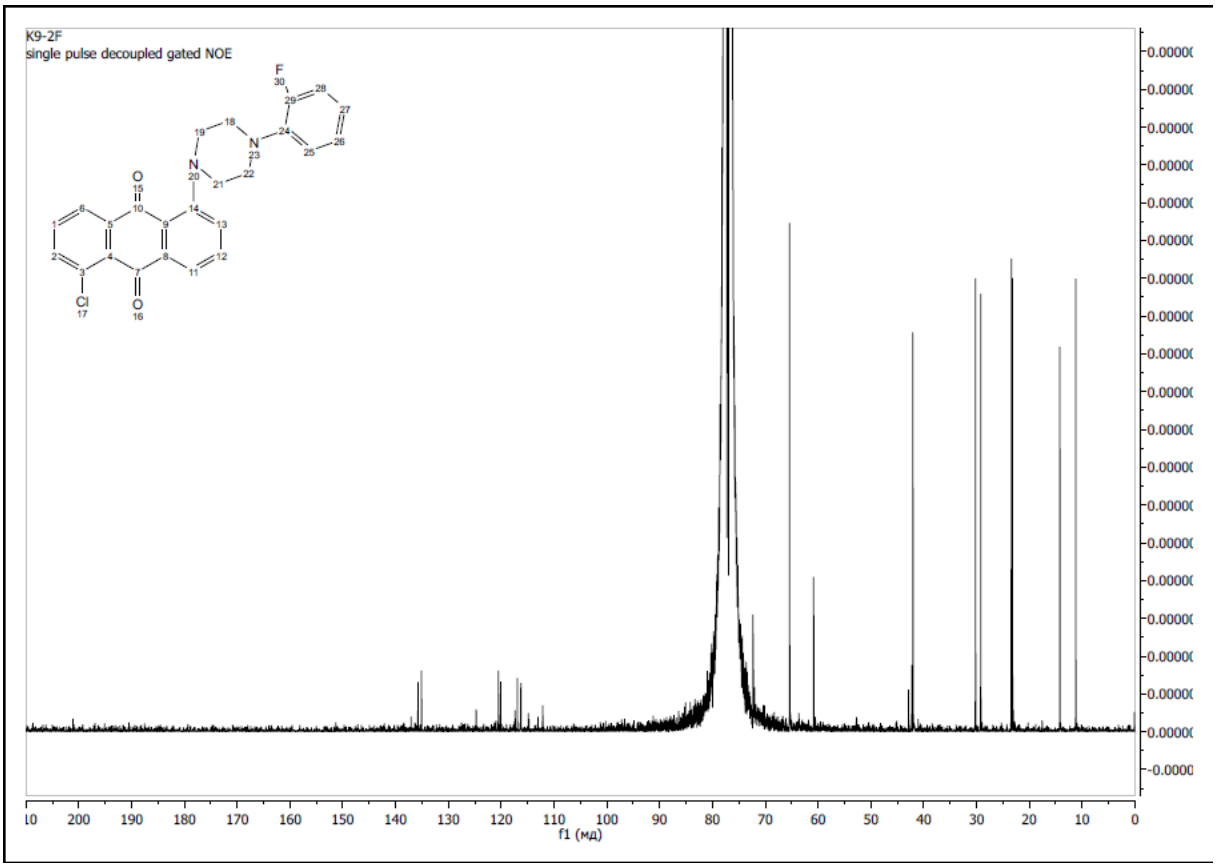
21 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik hidrojenler δ=7.26-8.26 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Piperazin halkasındakiaromatik hidrojenler δ=6.68-7.05 ppm'de,metilen protonları δ=3.37-4.32 ppm'de multiplet olarak görülmüştür (Şekil 3.90).



Şekil 3. 90: 21 Bileşiğinin 1H-NMR (CDCl3) spektrumu.

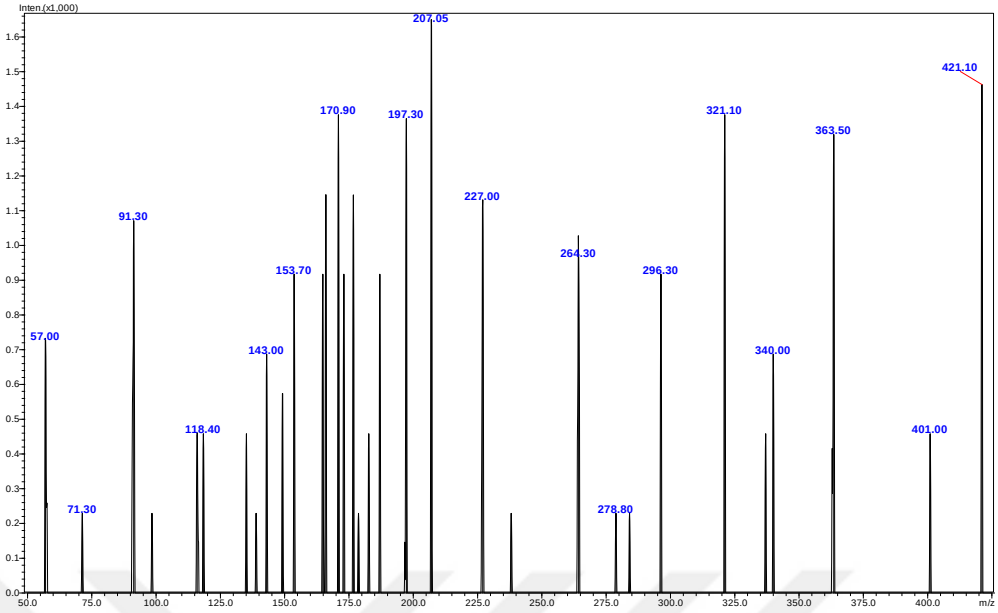
21 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, flor bağlı karbon (C-F) δ=150.8 ppm'de, antrakinonun karbonları δ=134.9, 124.6, 120.4, 120, 117.2, 116.8 ppm'de görülmüştür. Azota

bağlı karbonlar (C-N) δ=137.2, 135.6 ppm'de, piperazin halkasındaki karbonlar δ=42.8, 41.9, 30.1, 23.3, 11.1 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.91).



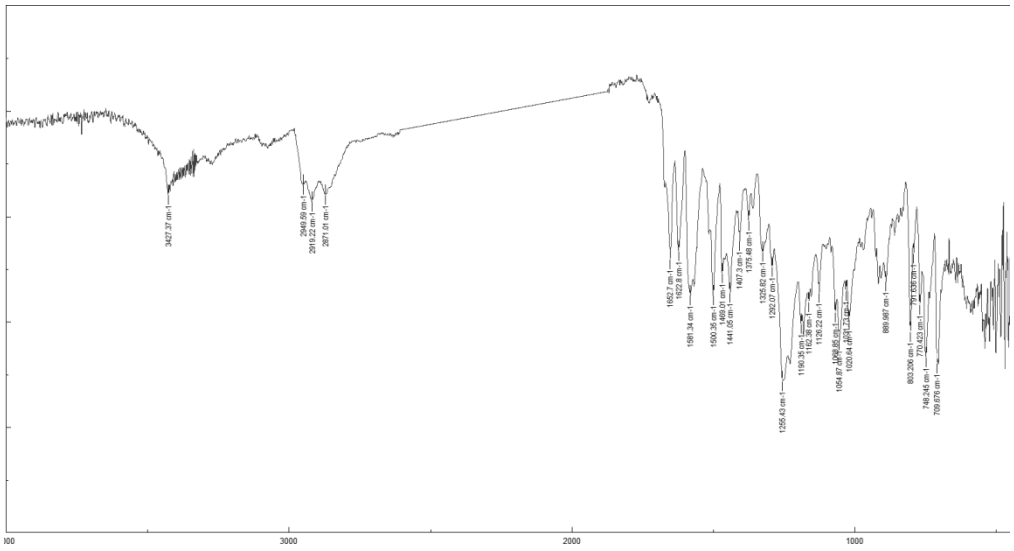
Şekil 3. 91: 21 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

21 Bileşiğinin ($C_{24}H_{18}ClFN_2O_2$, M=420.80 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=421.1 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.92).



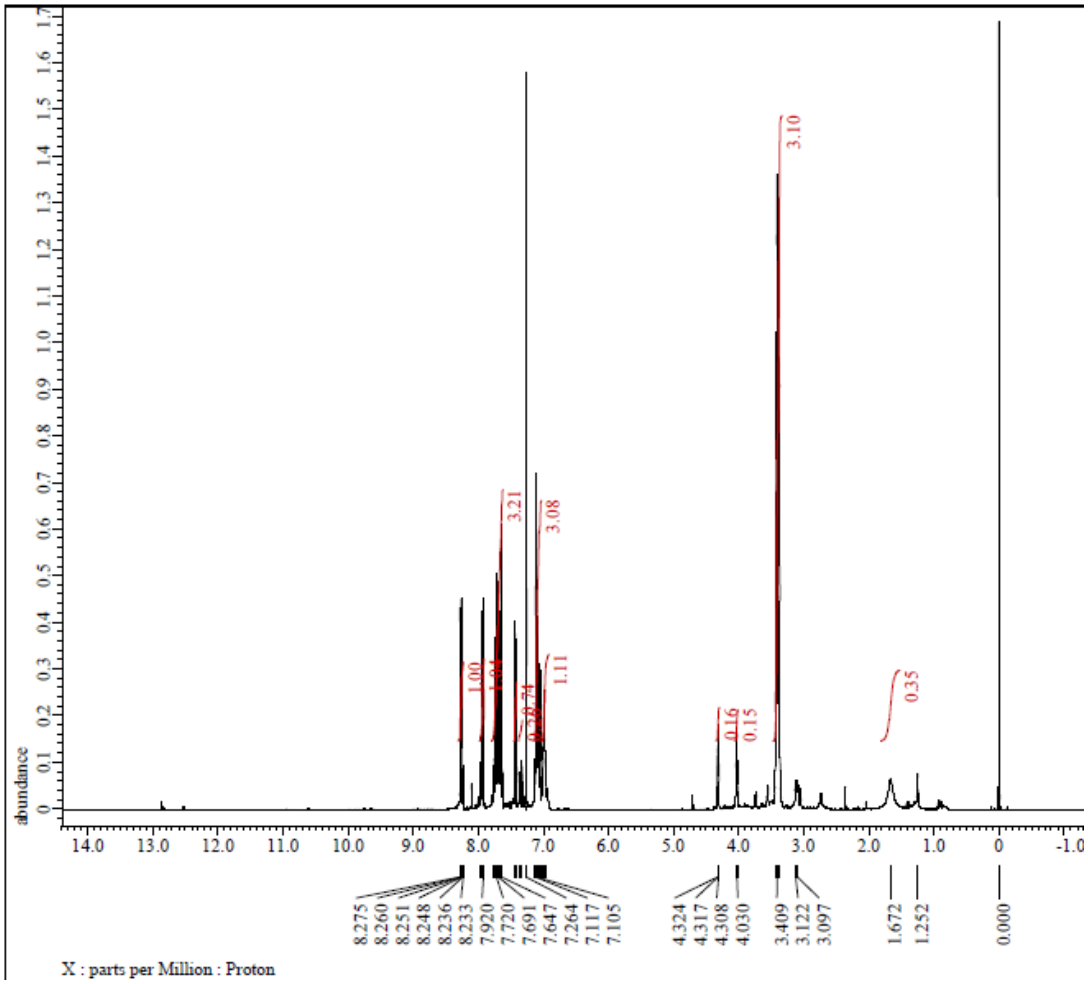
Şekil 3. 92: 21 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

22 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=2947 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) gerilme bandı ve υ= 2920, 2870 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1660, 1621cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1560, 1500 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.93).



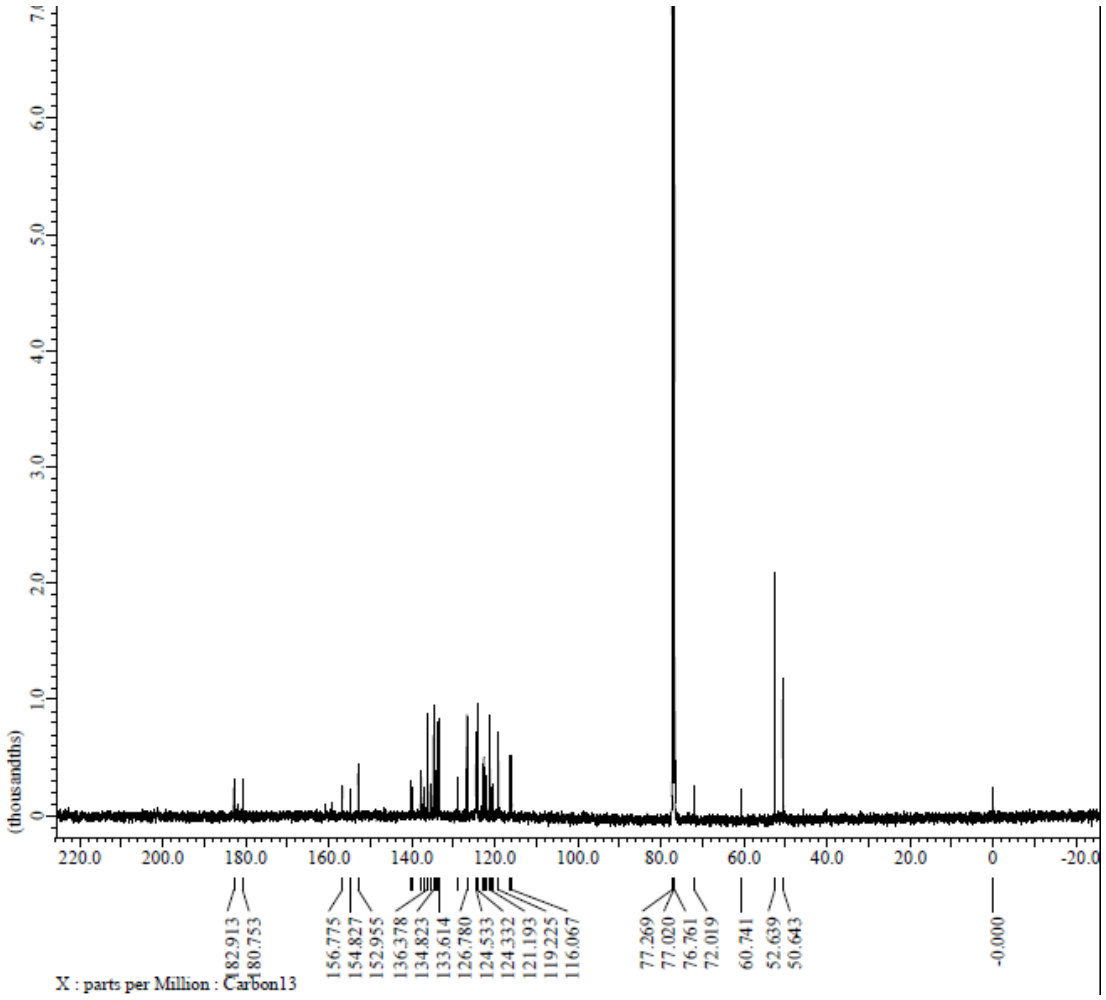
Şekil 3. 93: 22 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

22 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki ve florfenil halkasındaki aromatik hidrojenler δ= 6.9-8.3 ppm'de multiplet, piperazin halkasındaki metilen (CH_2) protonları δ=4.02-4.3 ppm'de multiplet olarak görülmüştür (Şekil 3.94).



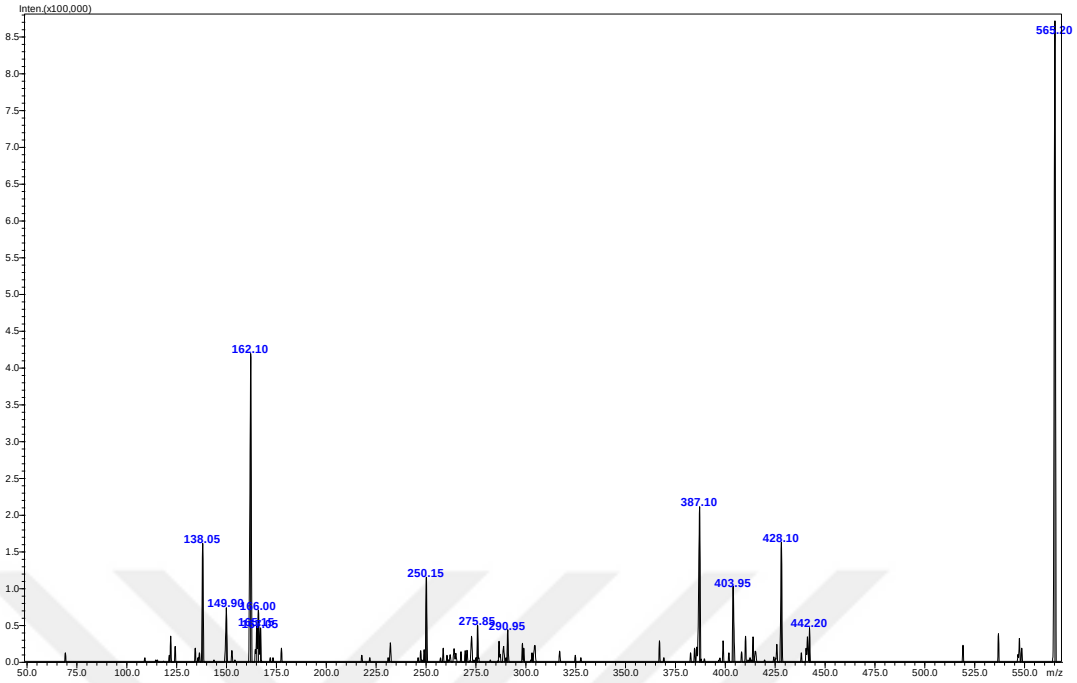
Şekil 3. 94: 22 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

22 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.9, 180.7 ppm'de, flor bağlı karbon (C-F) δ=156.7 ppm'de,azota bağlı antrakinonun karbonları ($C_{aromatik}$-N) δ=152.9 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik karbonlar δ=140.1, 139.9, 137.8, 137.7, 136.6, 135.6, 134.8, 133.6, 128.8, 126.8, 124.5, 122.7, 121.2, 119.2, 116.2, 116.1 ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasındaki karbonlar δ=72, 60.7, 52.6, 50.6 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.95).



Şekil 3. 95: 22 Bileşiğinin ^{13}C-NMR (CDCl3) spektrumu.

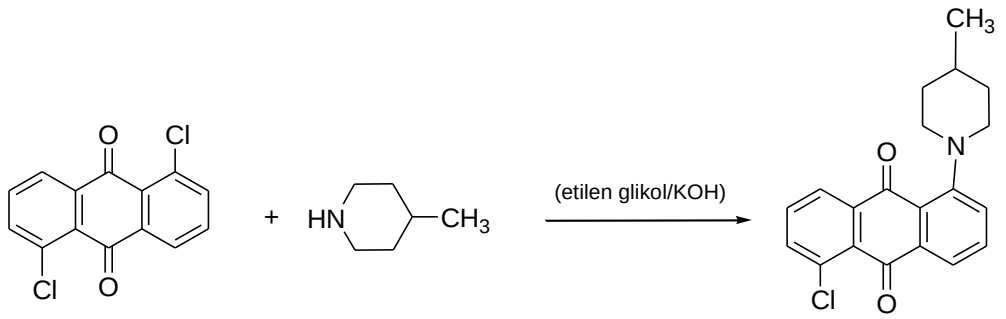
22 Bileşiğinin ($C_{34}H_{30}F_2N_4O_2$, M=564,62 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 562.2 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.96).



Şekil 3. 96: 22 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.15. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Metilpiperidin'in Reaksiyonu

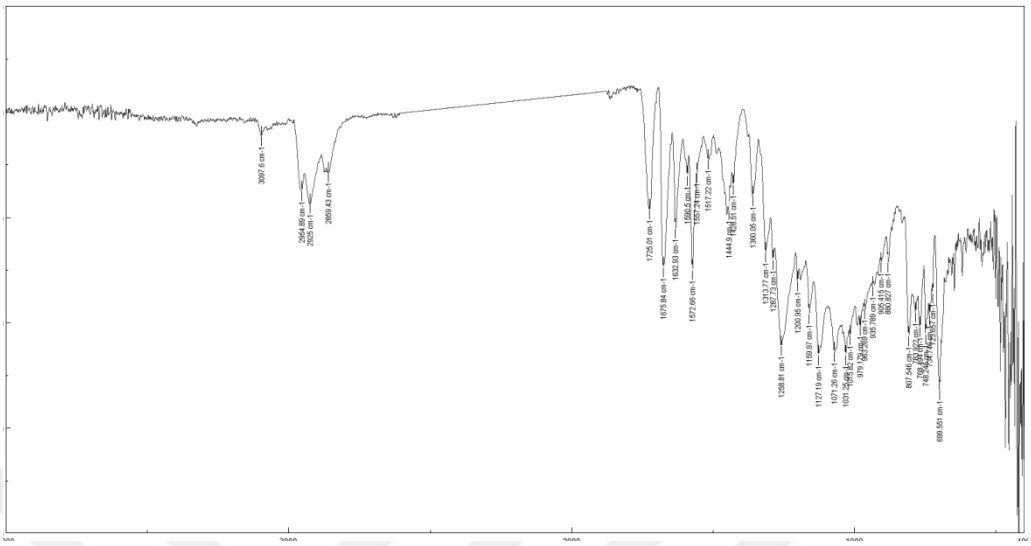
1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 4-metilpiperidin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(23)** bileşiği elde edildi.



(8) **(23)**

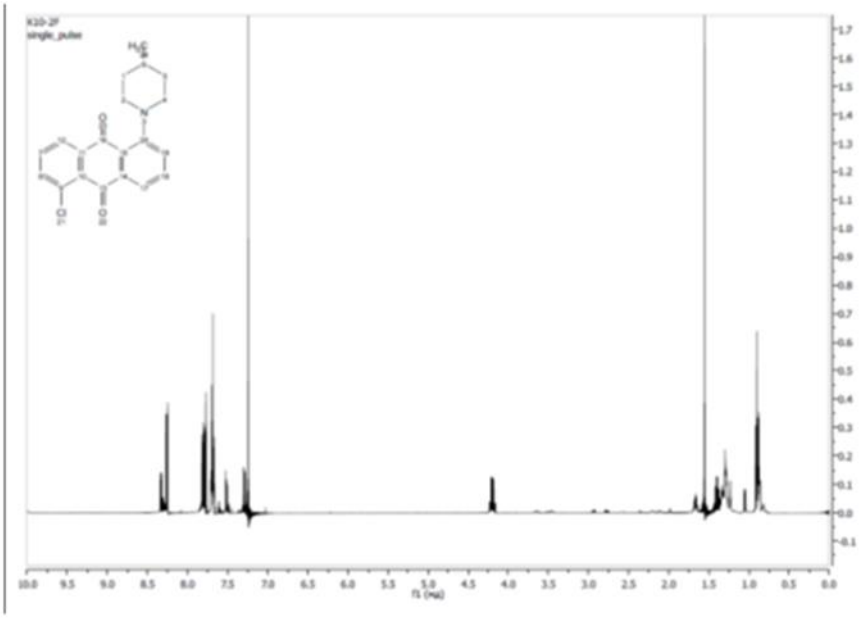
23 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3097 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) gerilme bandı ve υ=2954, 2859 cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1625, 1675 cm^{-1} de

(C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1590, 1572 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.97)



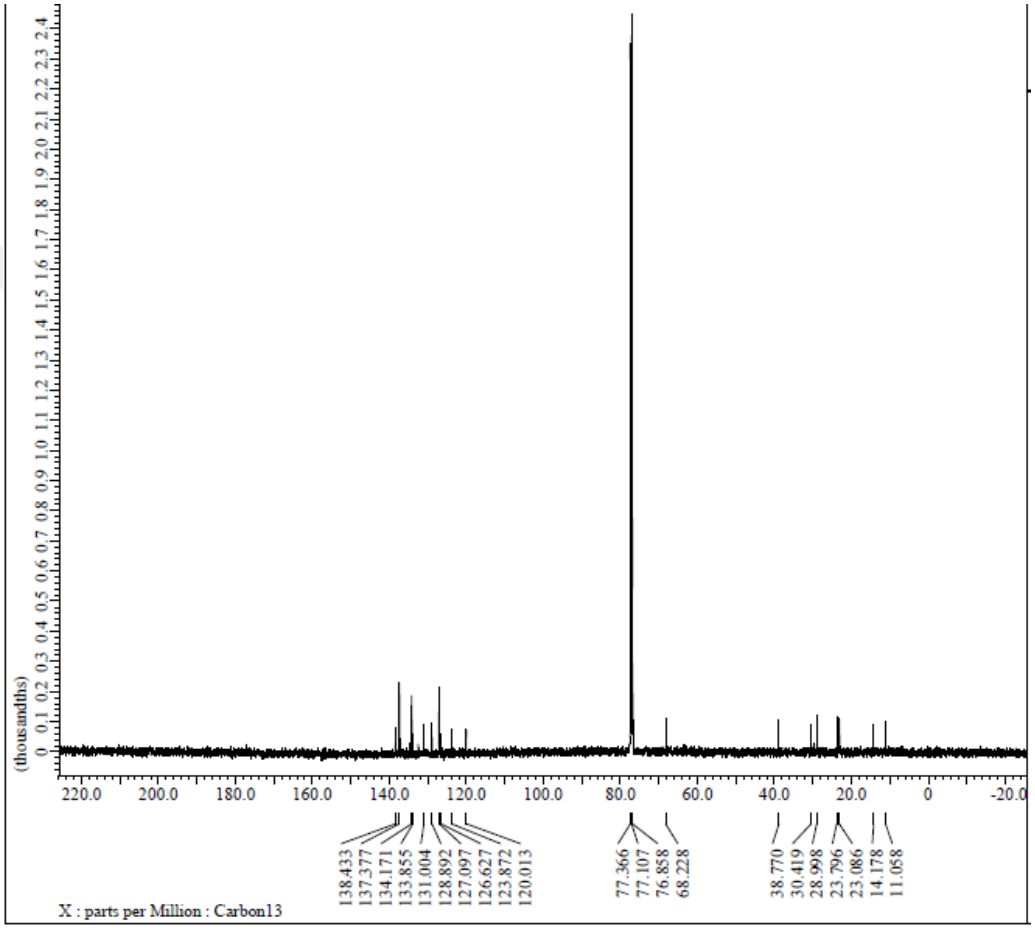
Şekil3. 97: 23 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

23 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik hidrojenler δ=7.26-8.34 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. Piperazin halkasındaki metilen protonları δ=4.20-4.23 ppm'de multiplet ve piperazin halkasına bağlı CH_3 protonları δ= 1.23-1.26 ppm'de, CH_2 metilen protonları ise δ=1.40-1.57 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.98).



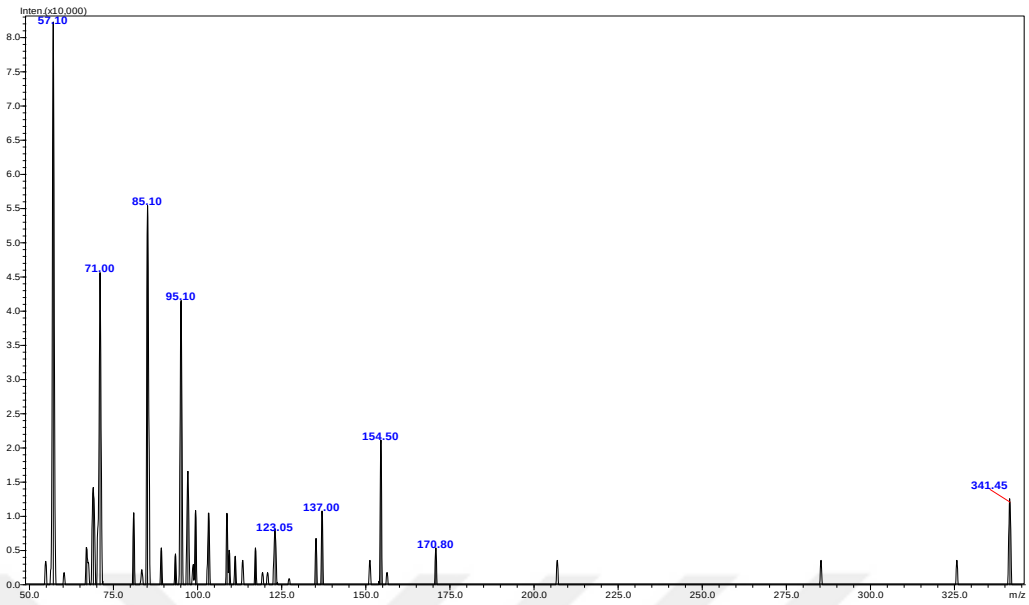
Şekil3. 98: 23 Bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu.

23 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=187.1, 180.5 ppm'de görülmüştür. Antrakinon halkasındaki karbonlar δ=138.4, 137.4, 134.2, 133.8, 131, 128.9, 127.1, 126.6, 123.8, 120 ppm'de görülmüştür. 4-metilpiperidin halkasındaki karbonlar ise δ=68.2, 38.8, 30.4, 28.9, 23.8, 14.2, 11.1 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.99).



Şekil 3. 99: 23 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

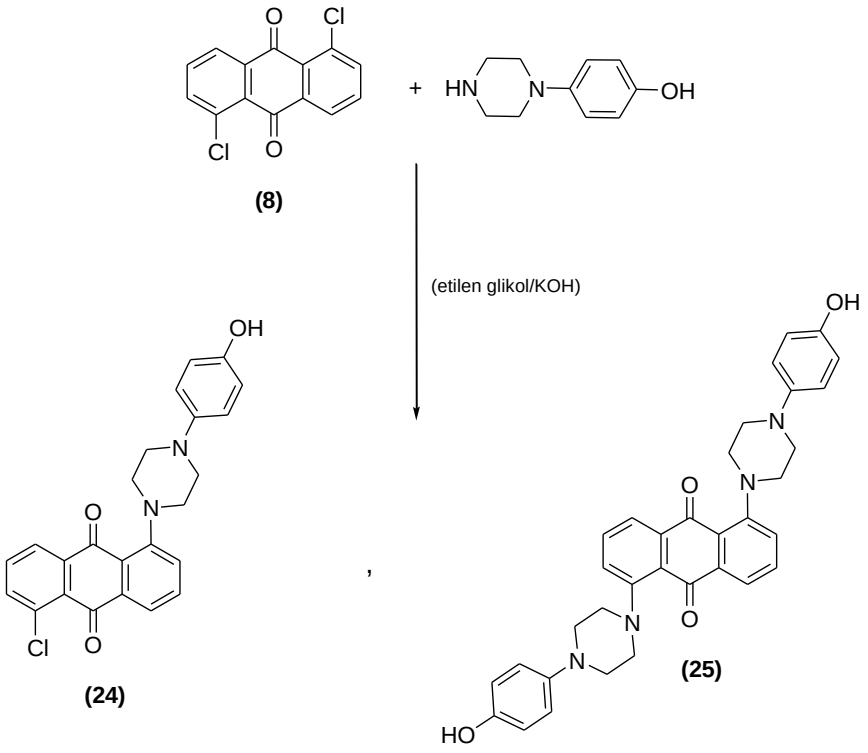
23 Bileşiğinin ($C_{20}H_{18}ClNO_2$, M=339.1 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=341.45 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=325.1 $[M-CH_3]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.100).



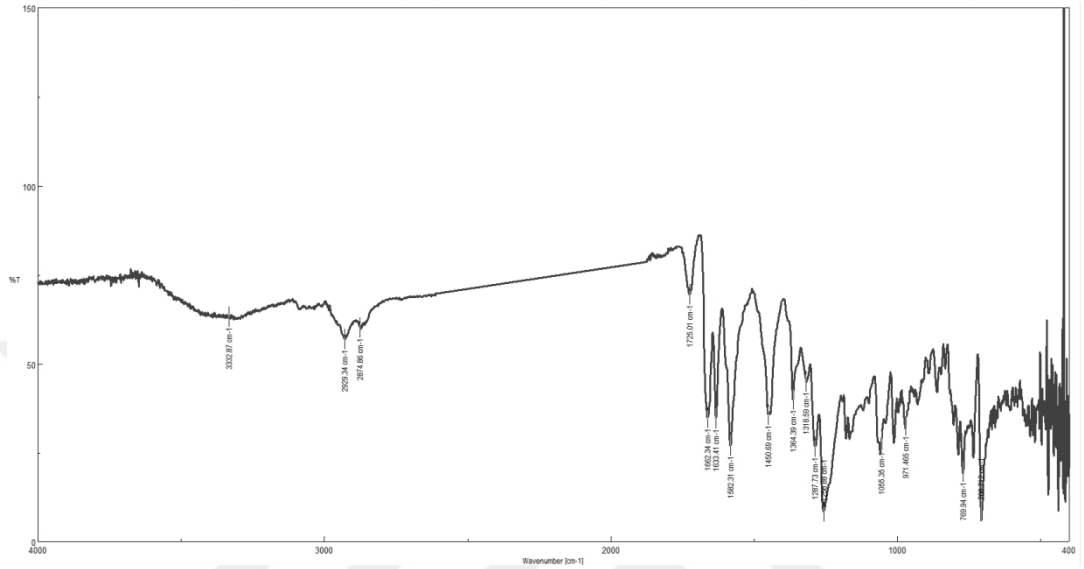
Şekil 3. 100: 23 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.16. 1,5-Dikloroantrakinon ile 1-(4-Hidroksifenil)piperazin `in Reaksiyonu

1-5 Dikloroantrakinon **(8)** ile 1-(4-Hidroksifenil)piperazin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dione **(24)** ve yeni 1,5-bis(4-(4-hydroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(25)** bileşikleri elde edildi.

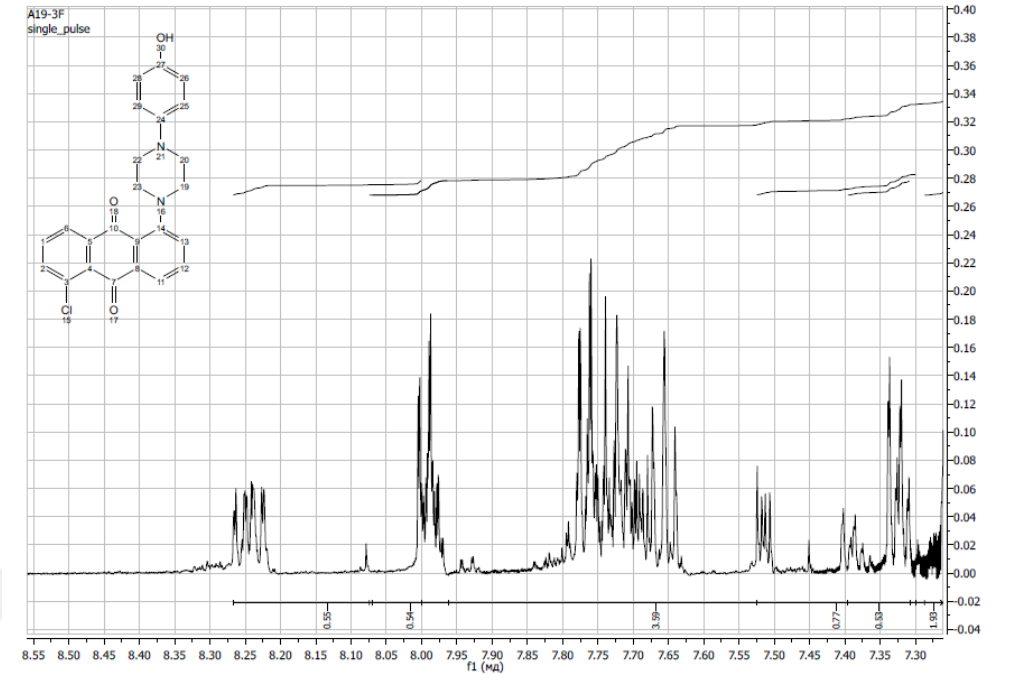


24 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3332 cm^{-1} de (OH), υ=2929 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2929, 2874cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1662, 1633 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları, υ=1580 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.101).

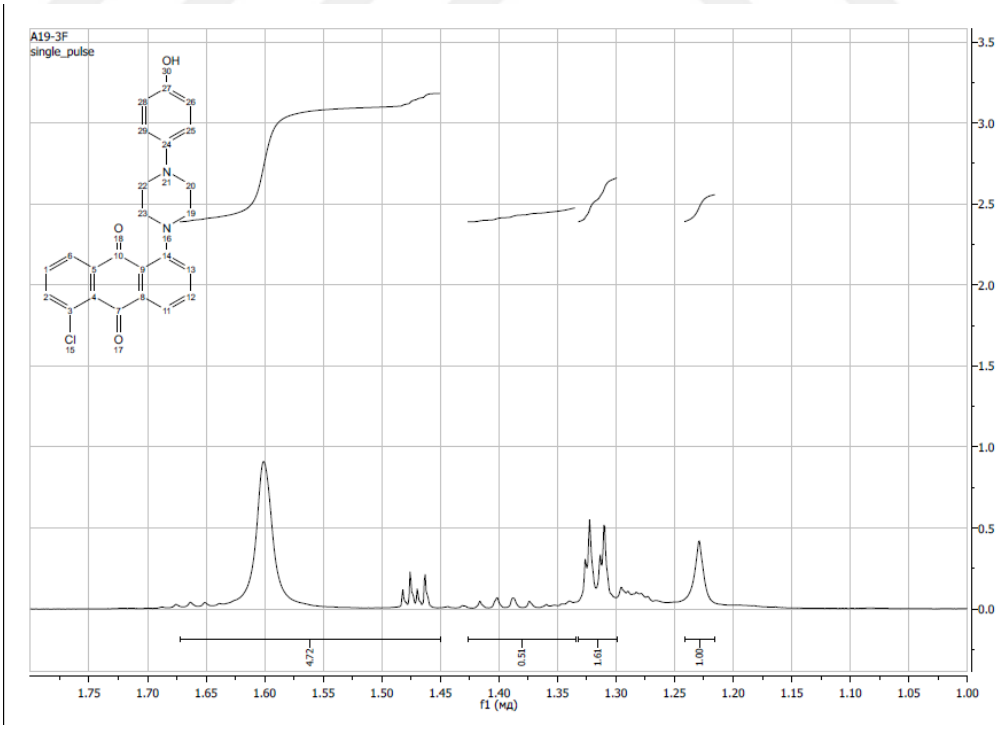


Şekil 3. 101: 24 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

24 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ= 7.79-8.27 ppm arasında multiplet, 4-hidroksifenilpiperazin'deki aromatik CH hidrojenleri δ= 7.25-7.52 ppm'de multiplet, CH_2 hidrojenleri δ = 1.61-1.29 ppm'de,OH grubu hidrojeni δ = 1.23 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.102) ve (Şekil 3.103) .

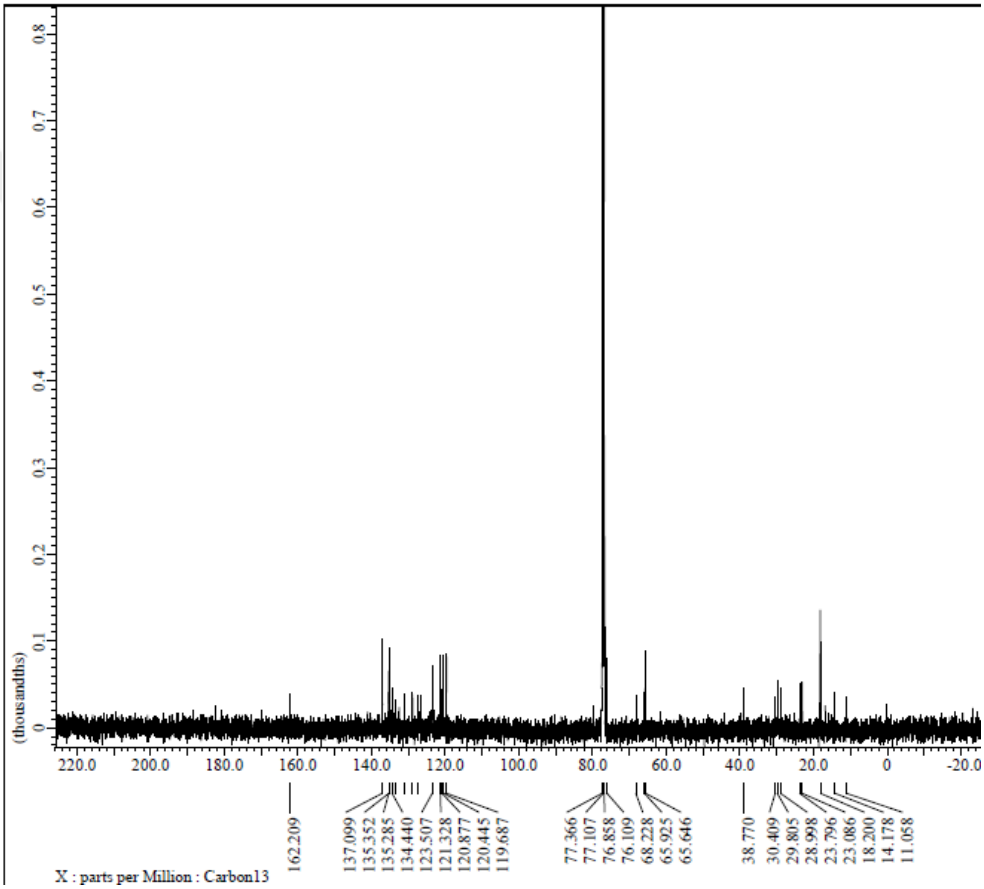


Şekil 3. 102: 24 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.



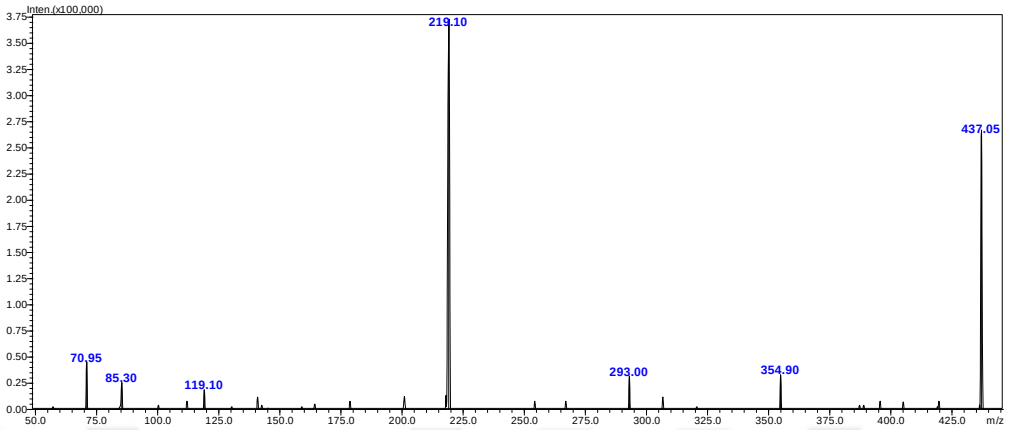
Şekil 3. 103: 24 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

24 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=189.1, 187.8 ppm, azota bağlı karbon(C-N) δ=137.1, 135.3 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun ve 4-Hidroksifenilpiperazin'in aromatik karbonları δ=135.3, 134.4, 123.5, 121.3, 120.8, 120.4, 119.7 ppm'de görülmüştür. 4-Hidroksifenilpiperazin'de hidroksil grubuna bağlı metilen δ=162.2 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=68.2, 65.9 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.104).



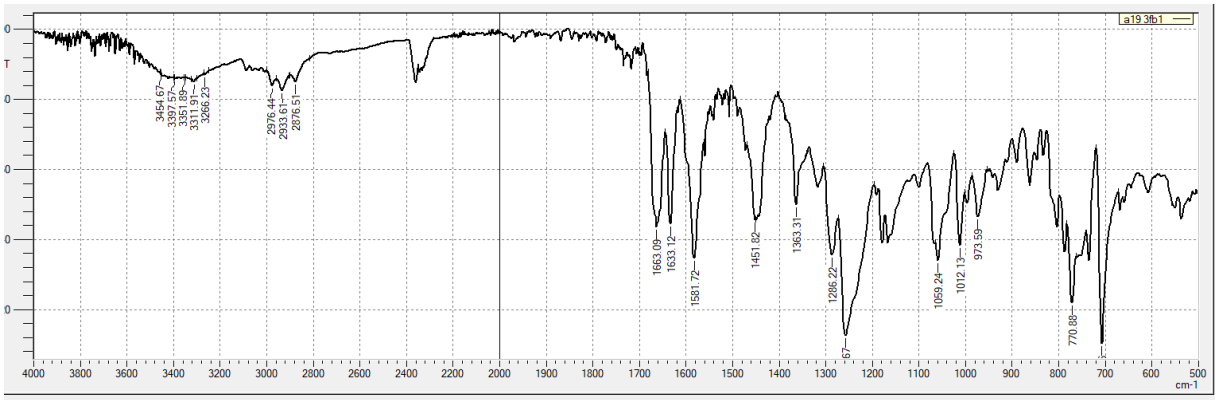
Şekil 3. 104: 24 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

24 Bileşiğinin ($C_{24}H_{19}$ Cl NO_3S, M=418.11 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=437.05 $[M+NH_4]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.105).



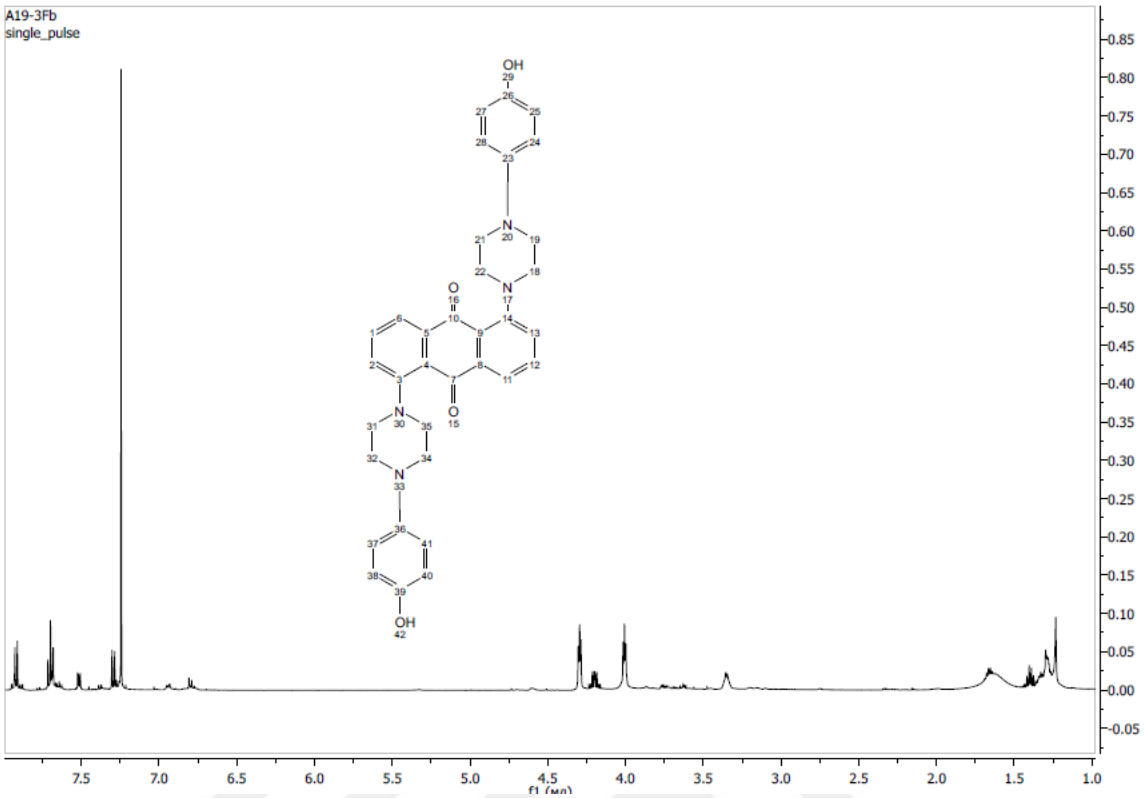
Şekil 3. 105: 24 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

25 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ=3351 cm^{-1} de (OH), υ=3260 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2976, 2933cm^{-1} de alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1663, 1633 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları ve υ=1581 cm^{-1} de aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.106).



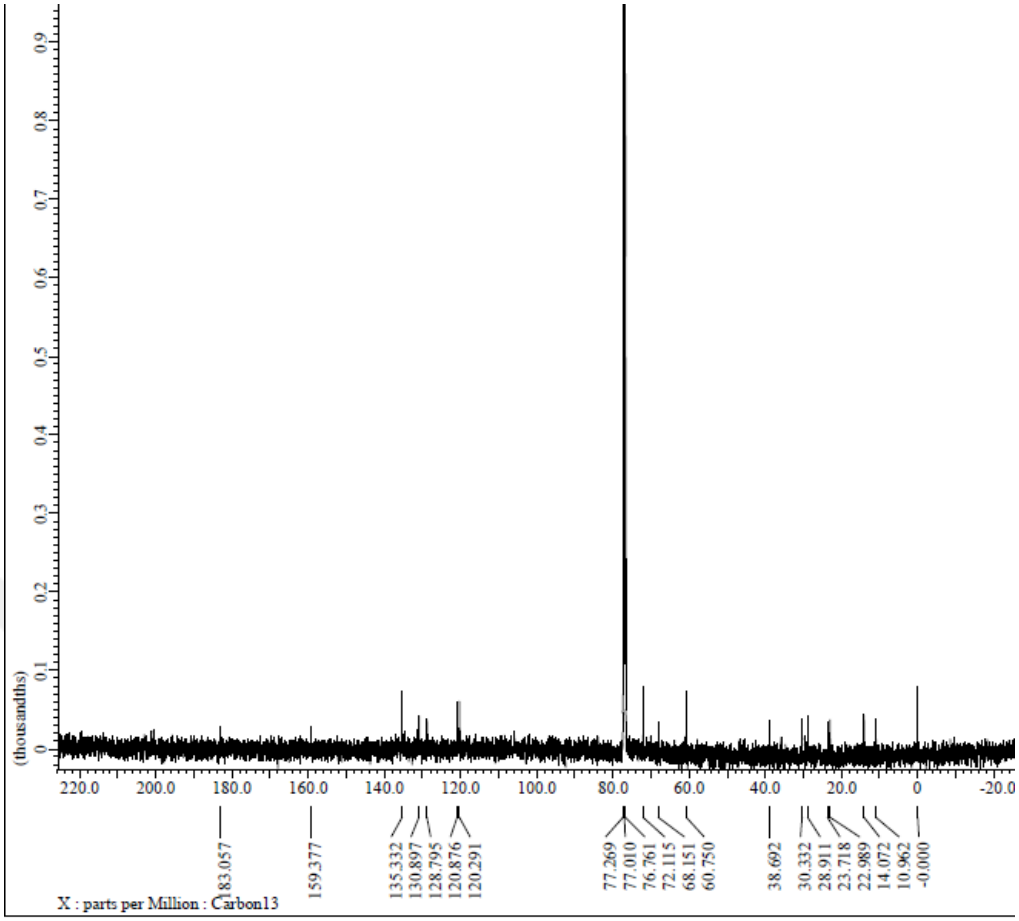
Şekil 3. 106: 25 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

25 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ= 7.70-7.94 ppm arasında multiplet, 4-hidroksifenilpiperazindeki aromatik CH hidrojenleri δ= 7.26-7,54ppm'de multiplet, CH_2 hidrojenleri δ = 4.01-4,32 ppm'de,OH grubu hidrojenleri δ = 1.25ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.107).



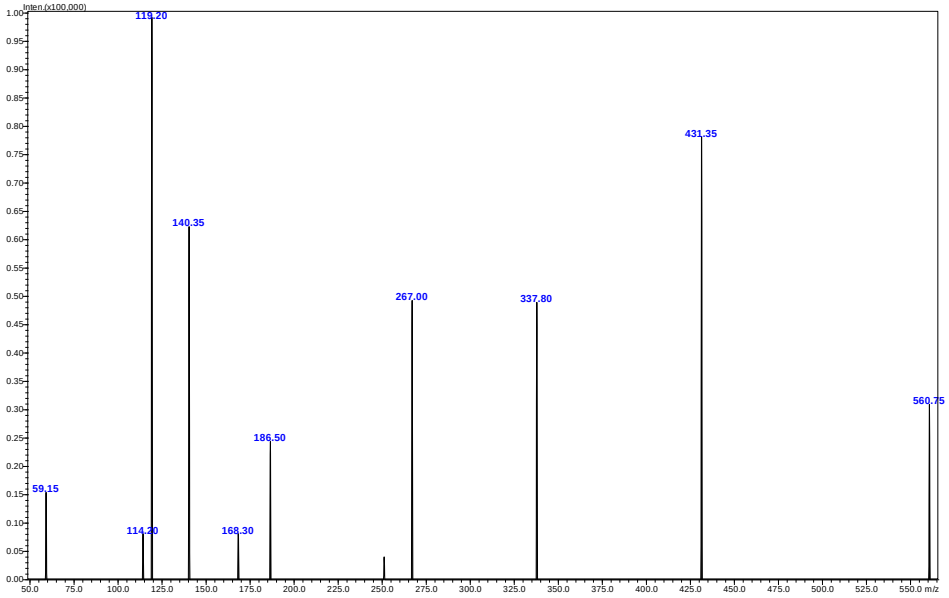
Şekil 3. 107: 25 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

25 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=183 ppm, azot bağlı karbon (C-N) δ=135.3 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun ve 4-hidroksifenilpiperazinin aromatik karbonları δ=130.9, 128.8, 120.8, 120.3 ppm'de görülmüştür. Hidroksile bağlı metilen δ=159.4 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=68.2, 65.9 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.108).



Şekil 3. 108: 25 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

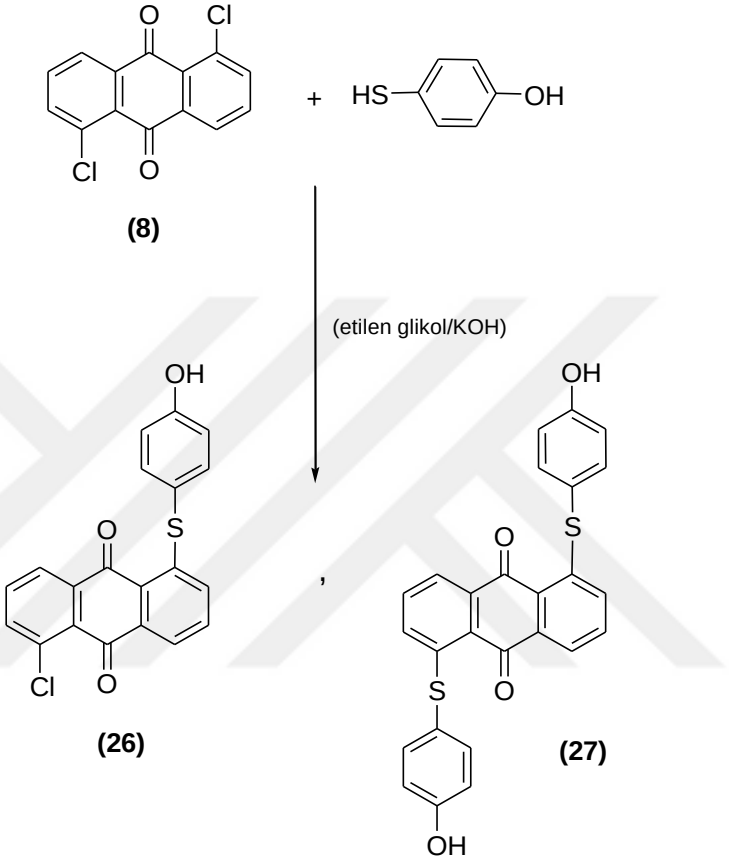
25 Bileşiğinin ($C_{35}H_{33}N_3O_4$, M=560.64 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=560.75 moleküler iyon gözlenmiştir (Şekil 3.109).



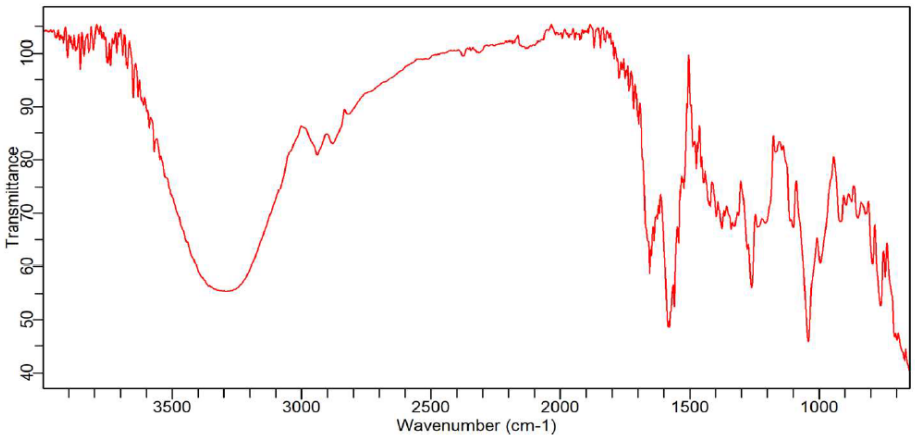
Şekil 3. 109: 25 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.17. 1,5-Dikloroantrakinon ile 4-Merkaptofenol'unReaksiyonu

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ile 4-Merkaptofenol'un etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-hidroksifeniltiyo)-5-koroantrasen-9,10-dion**(26)**ve bilinen 1,5-bis(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(27)** [84] bileşikleri elde edildi.

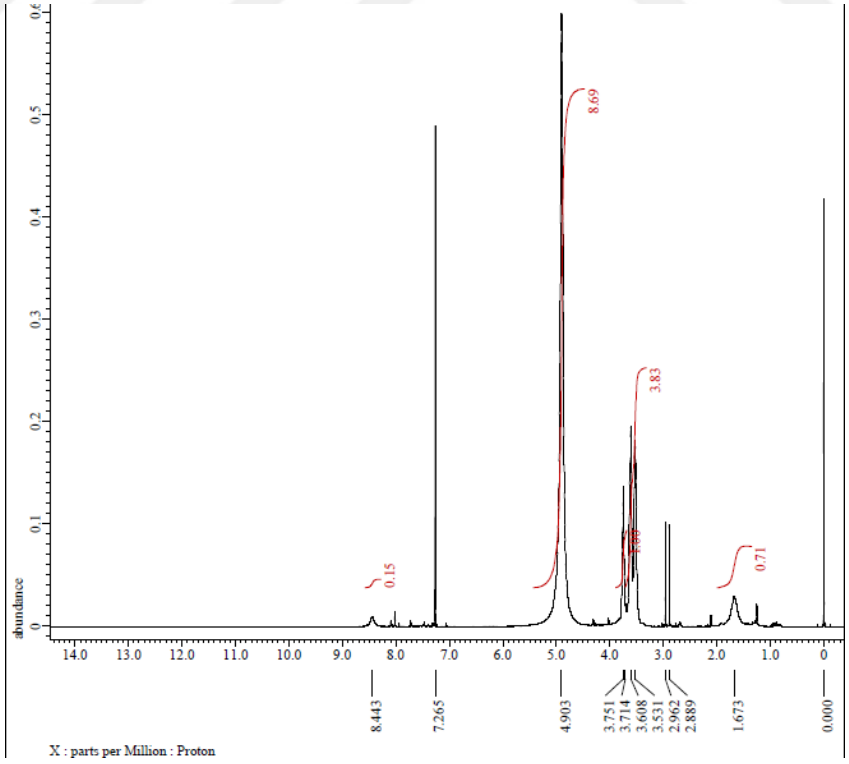


26 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda υ= 3400cm^{-1}de (OH), υ=3000cm^{-1} de aromatik halkanın ($CH_{arom.}$) bağlarına ait gerilme bandı ve υ= 2960cm^{-1} alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1650 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür .υ = 1590cm^{-1}(C=C) bağlarına ait gerilme bandıgörülmüştür (Şekil 3.110).



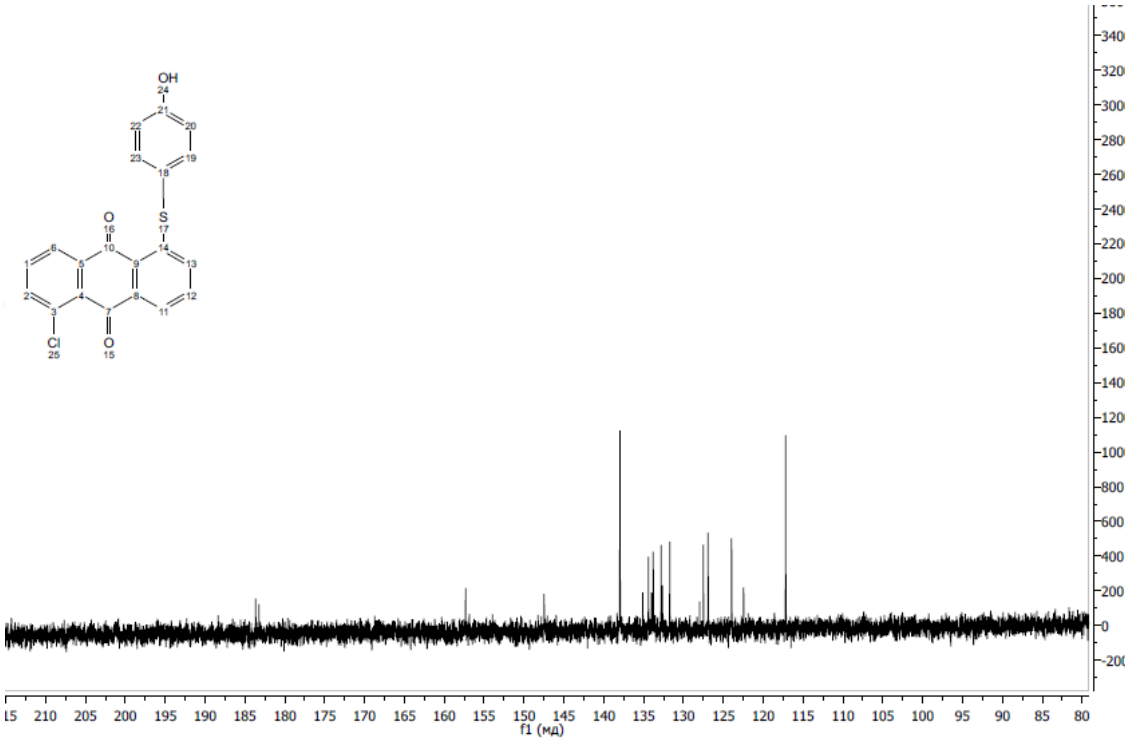
Şekil 3. 110: 26 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

26 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumundaaromatik CH hidrojenleri δ = 7.21-8.44 ppm arasında multiplet ve OH grubu hidrojeni δ= 4.9 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.111).



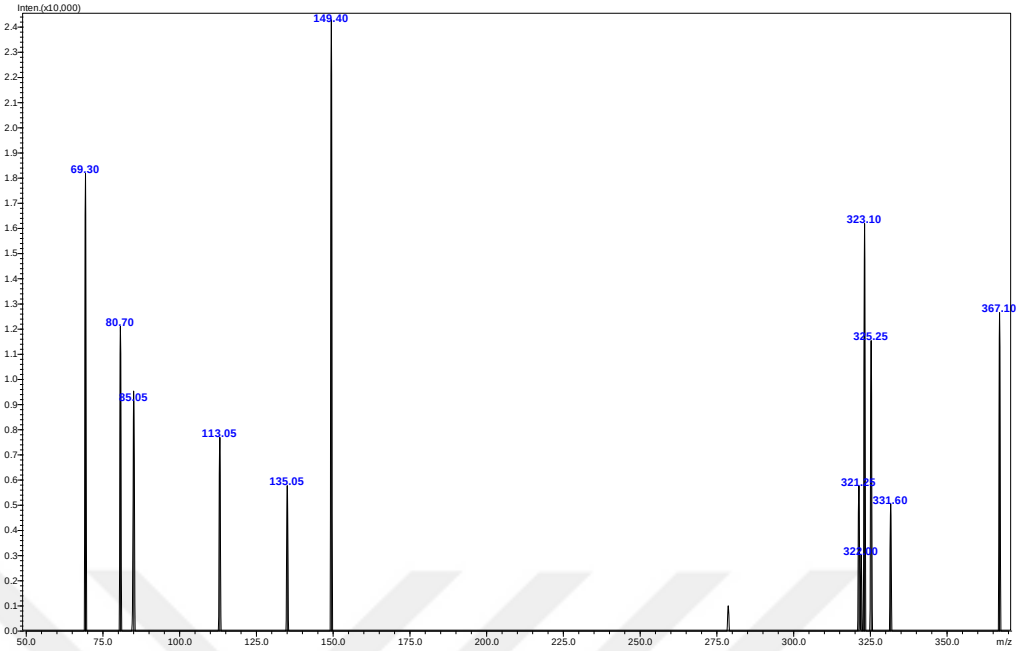
Şekil 3. 111: 26 Bileşiğinin ^{1}H-NMR (CDCl3) spektrumu.

26 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.6, 183.2 ppm'de görülmüştür. Antrakinonun kuvaterner karbonları δ=134.4, 137.8, 133.7 ppm'de, tersiyer karbonları ise δ=127.5, 131.5, 127.5, 132 ppm'de görülmüştür. Hidroksile bağlı metilen δ= 157.3 ppm'de ve diğer karbonlar ise δ=119.9, 123.9, 126.9 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.112).



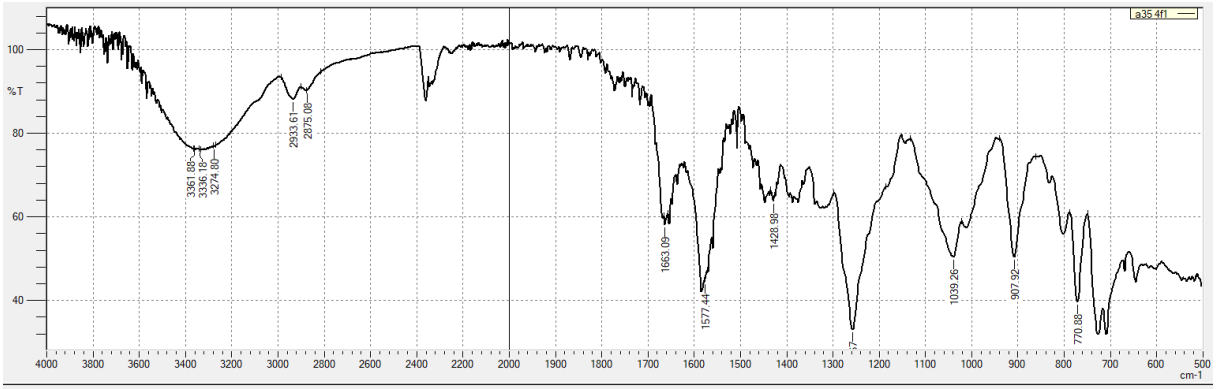
Şekil 3. 112: 26 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

26 Bileşiğinin ($C_{20}H_{11}ClO_3S$, M=366.82 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 367.1 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.113).



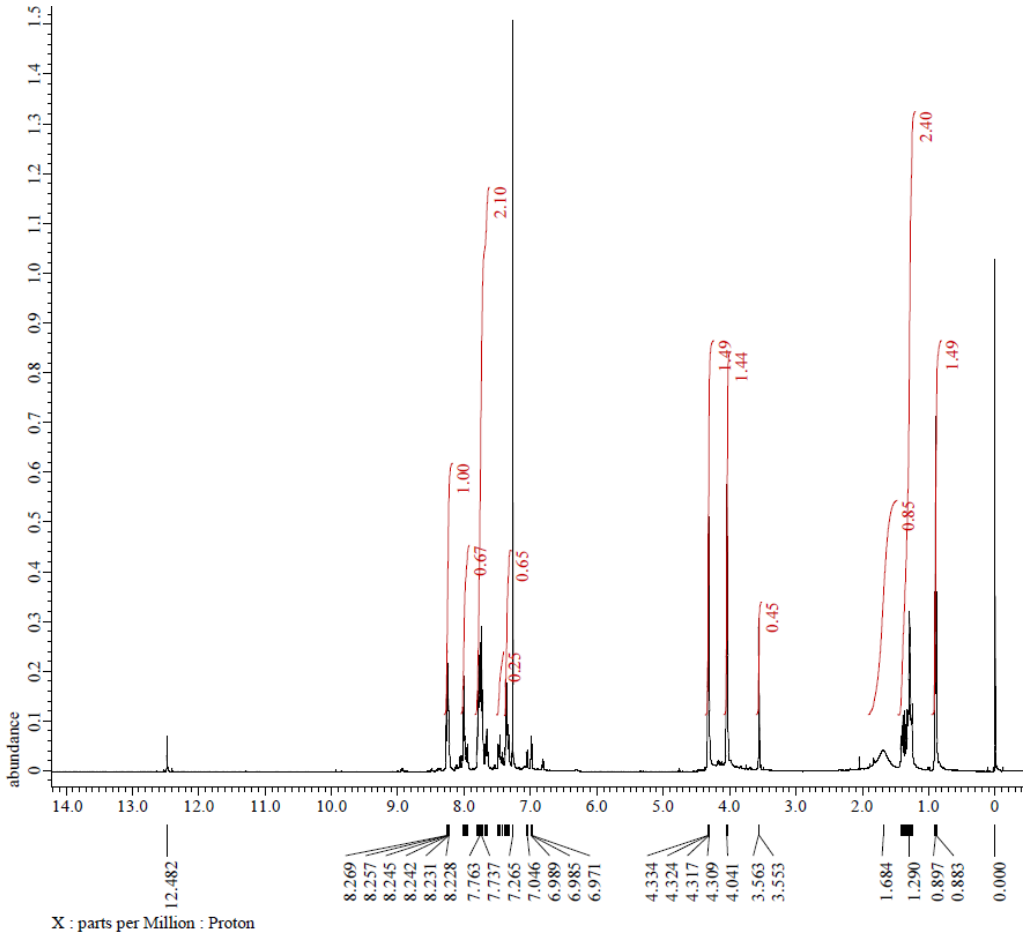
Şekil 3. 113: 26 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

27 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda υ= 3361cm^{-1} (OH), υ= 2933cm^{-1} de aromatik halkanın ($CH_{arom.}$) bağlarına ait gerilme bandı, υ= 2875cm^{-1} alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1663 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür.υ = 1517cm^{-1}(C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.114).



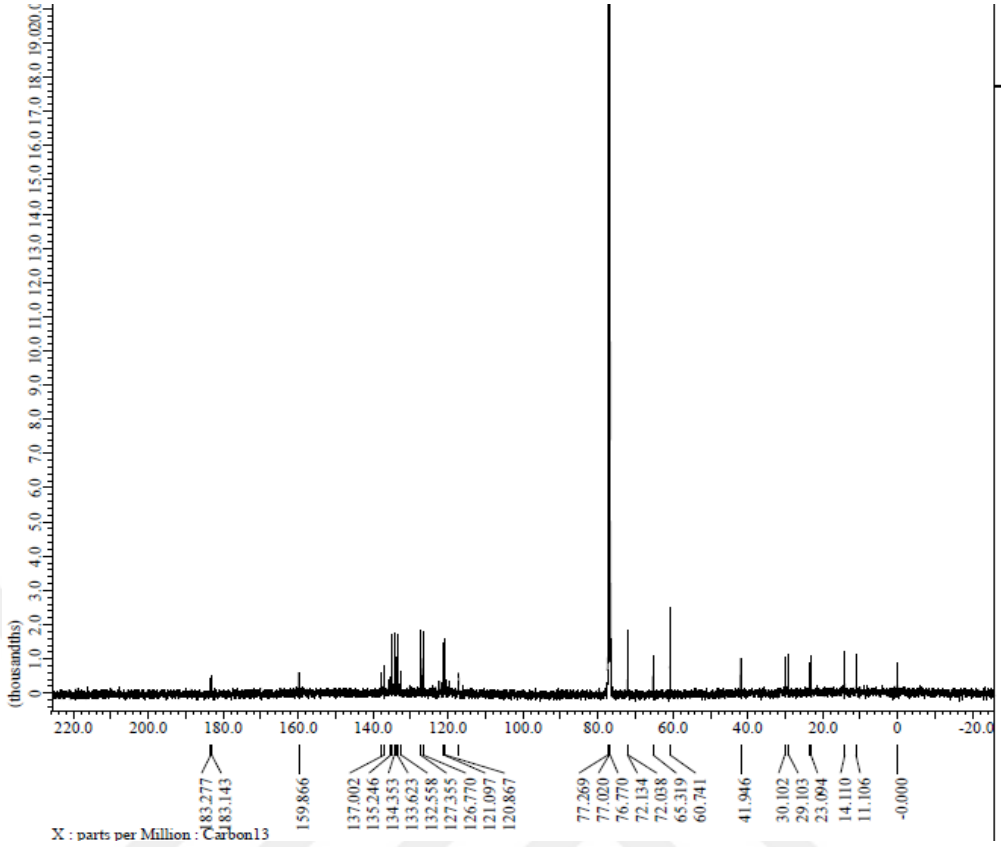
Şekil 3. 114: 27 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

27 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda antrakinon halkasındaki aromatik CH hidrojenleri δ= 7.66-8,27 ppm arasında multiplet, 4-merkaptofenolün aromatik CH hidrojenleri δ =6-7.48 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir. OH grubu hidrojenleri δ = 4.3ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.115).



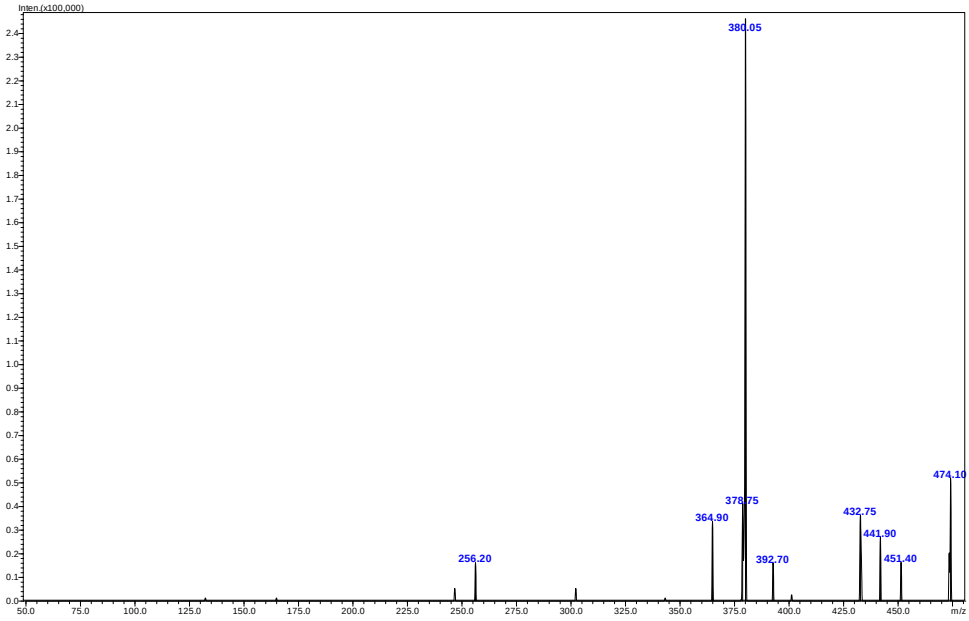
Şekil 3. 115: 27 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

27 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, antrakinon halkasındaki karbonil grubu karbonları (C=O) δ=182.3, 183.1 ppm'de görülmüştür.Aromatik halkadaki CH grubu karbonları δ=137.9, 137,135.5,134.3,133.8,133.6,132.5 ,127.3,126.7 ,117.2 ,121.1,120.8 ppm'de görülmüştür. 4-Merkaptofenoldeki hidroksile bağlı metilen karbonu δ= 159.8 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.116).



Şekil 3. 116: 27 Bileşiğinin ^{13}C-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

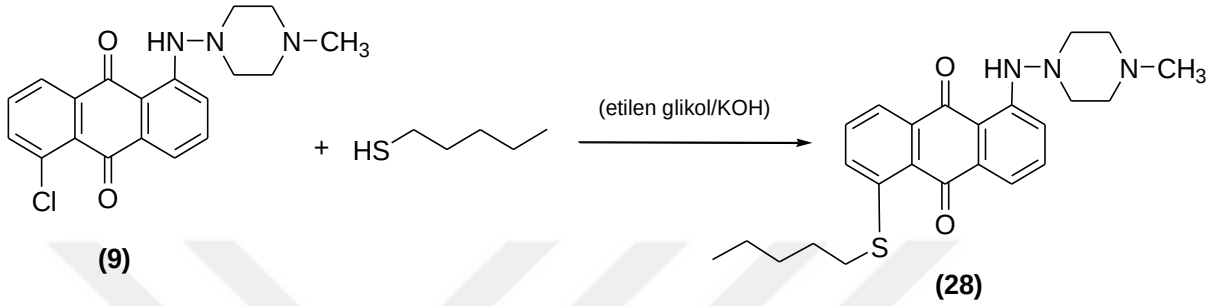
27 Bileşiğinin ($C_{26}H_{16}O_4S_2$, M=456.53 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 474.1 $[M+NH_4]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.117)



Şekil 3. 117: 27 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

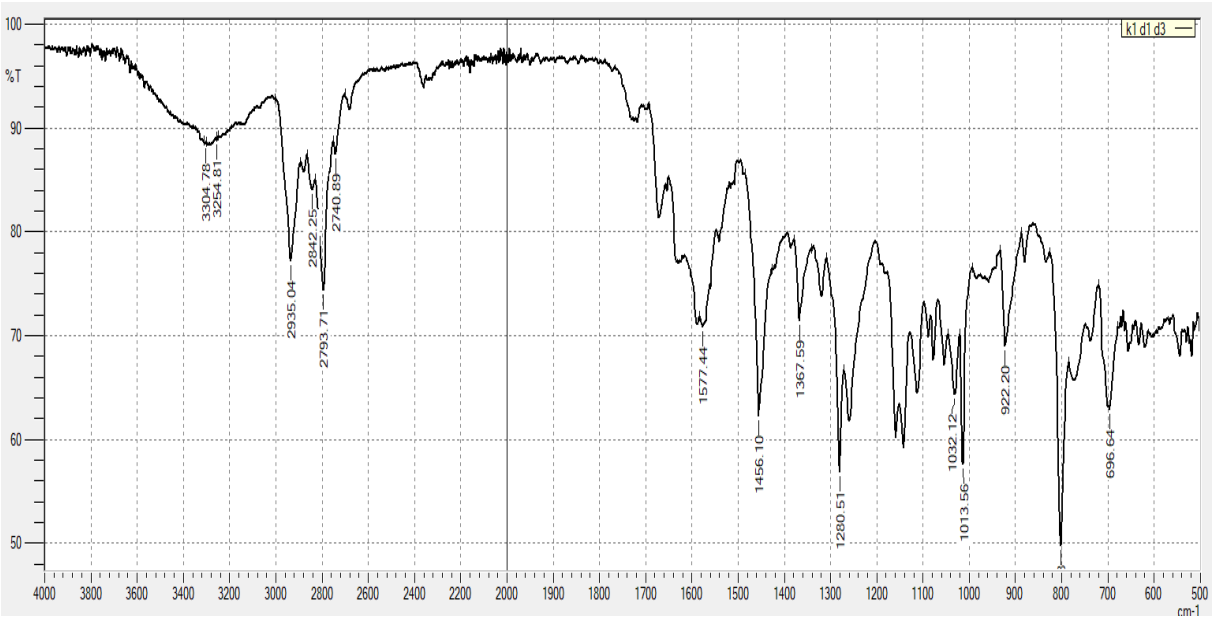
3.4.18. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile Pentantiyol'ün Reaksiyonu

1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ile pentantiyol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(pentiltiyo)-antrasen-9,10-dion **(28)** bileşiği elde edildi.



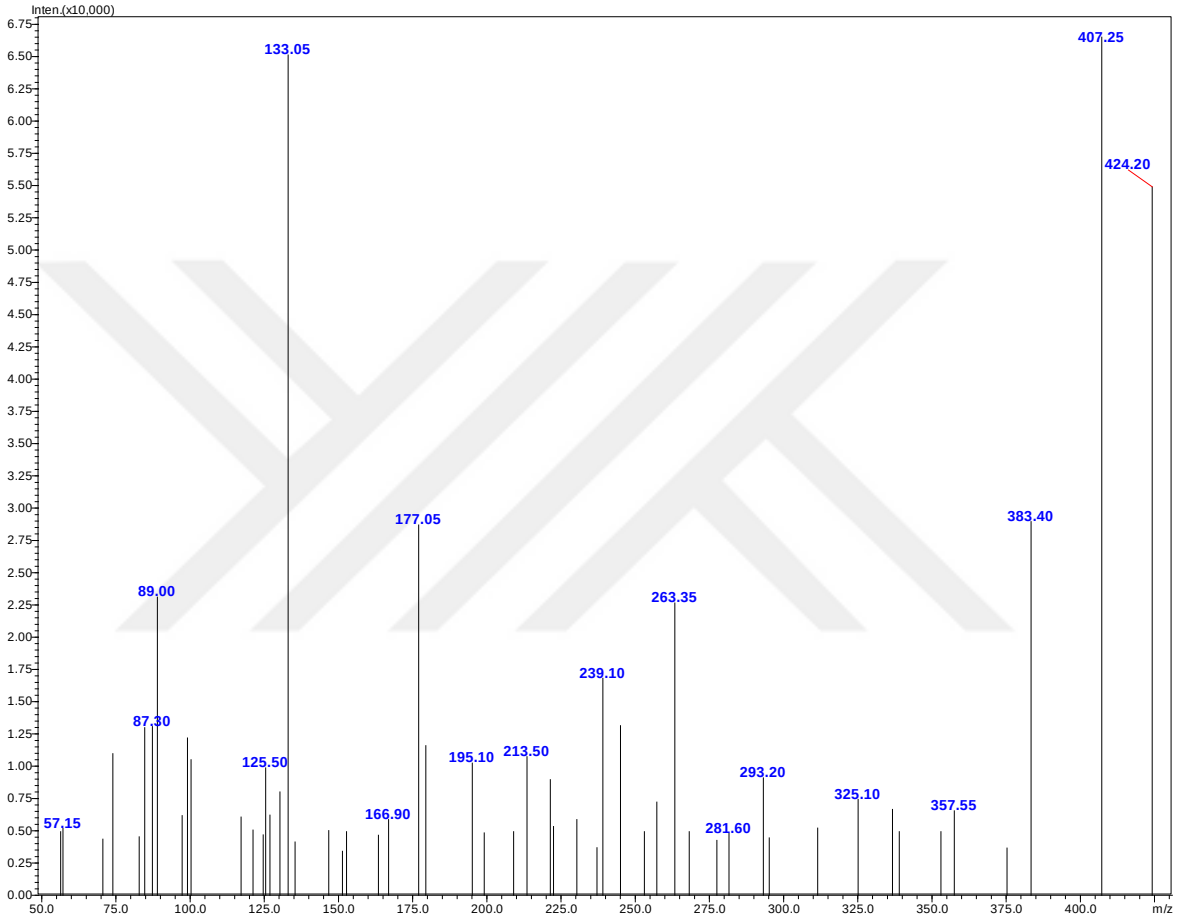
(9) **(28)**

28 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3304 cm^{-1} de (N-H)bağına ait gerilme bandı, υ=2935 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2739, 2740 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1600,1577 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1456 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.118).



Şekil 3. 118: 28 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

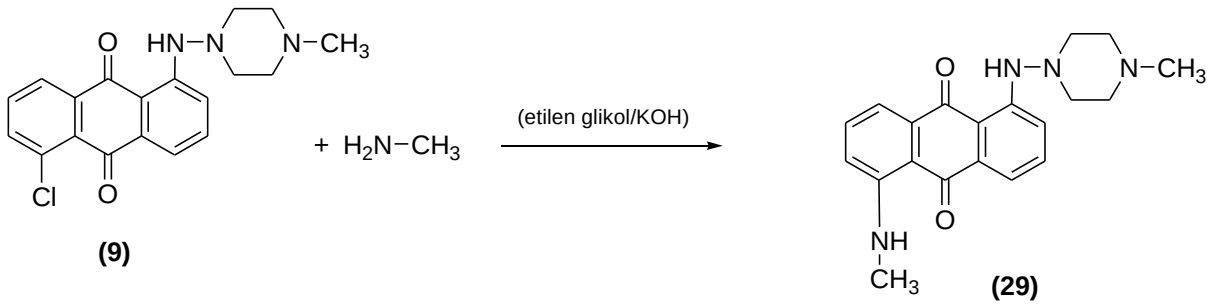
28 Bileşiğin ($C_{24}H_{29}N_3O_2S$, M= 423.2 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= $[M+H]^+$= 424.2 g/mol moleküler iyonu ve *m/z*=407.25 $[M-CH_3]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.119).



Şekil 3. 119: 28 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

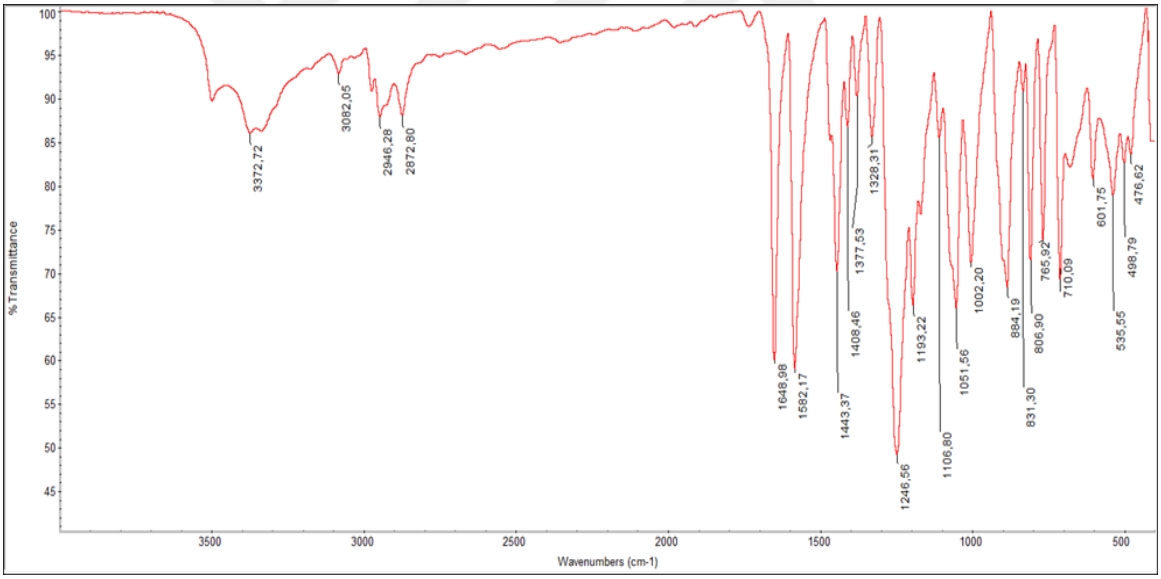
3.4.19. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile Metilamin'in Reaksiyonu.

1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ile metilamin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120 °C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(metilamino)-antrasen-9,10-dion **(29)** elde edildi.



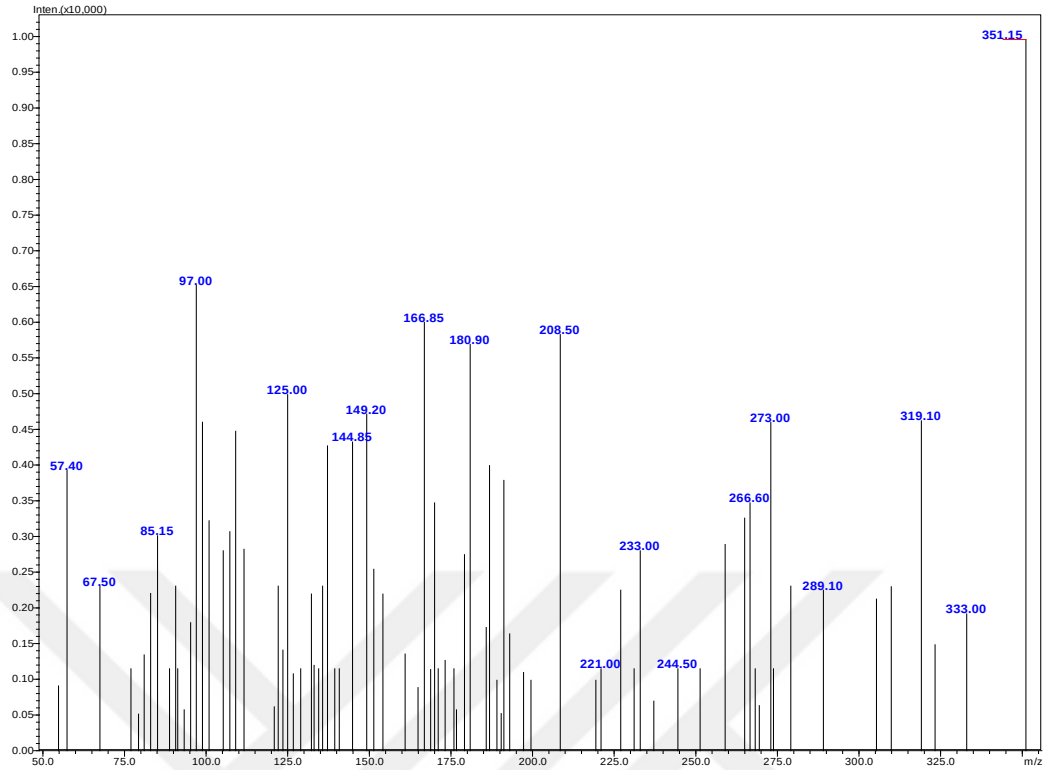
(9) **(29)**

29 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3372 cm^{-1} de (N-H) bağına ait gerilme bandı, υ=3082 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2946, 2872 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1648 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1582 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.120).



Şekil 3. 120: 29 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

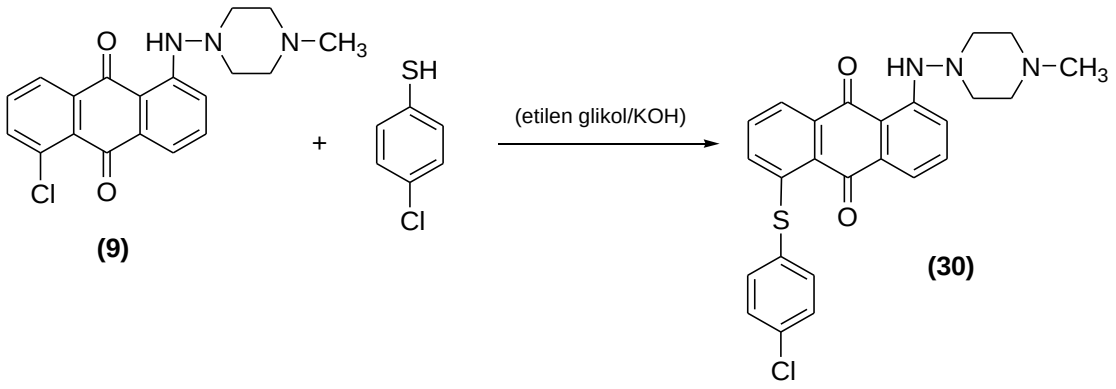
29 Bileşiğin ($C_{20}H_{22}N_4O_2$, M=350.41 g/mol)ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 351.15 $[M-H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*= 333.25 $[M-CH_3]^+$, *m/z*= 319.1 $[M-NHCH_3]^+$parçalanma iyonları gözlenmiştir (Şekil 3.121).



Şekil 3. 121: 29 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

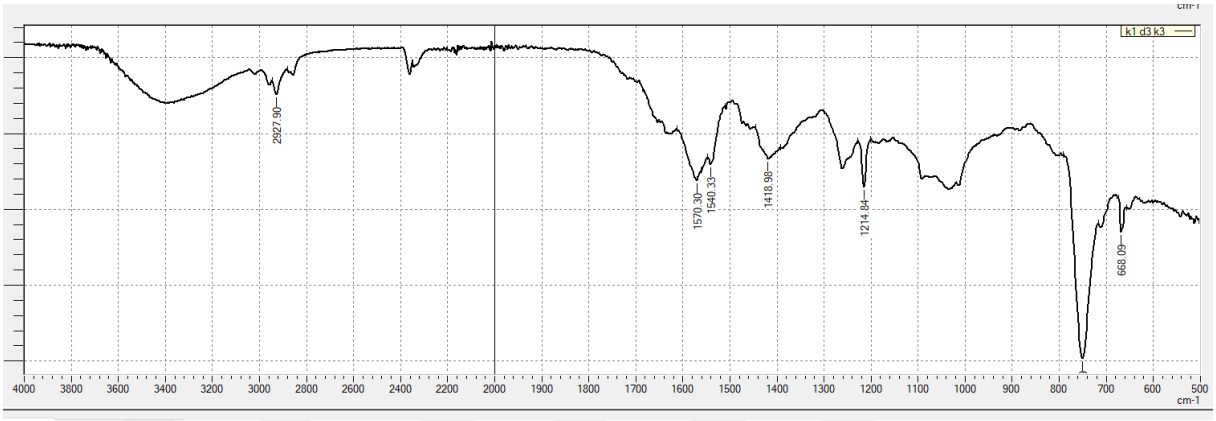
3.4.20. 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile *p*-Klorotiyolfenol'ün Reaksiyonu

1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**9**) ile *p*-klorotiyofenol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-klorofeniltiyo)-antrasen-9,10-dion (**30**) bileşiği elde edildi.



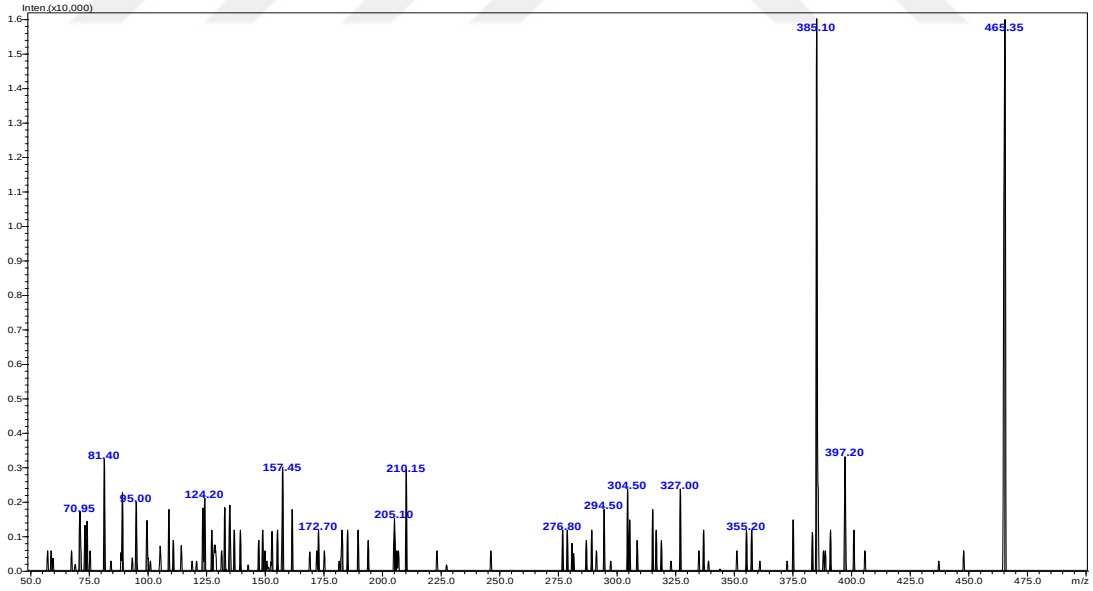
30 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3400 cm^{-1} de (N-H) bağına ait gerilme bandı, υ= 3050 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ= 2927, 2840 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait

gerilme bantları görülmüştür. υ=1570,1540 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1418 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.122).



Şekil 3. 122: 30 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

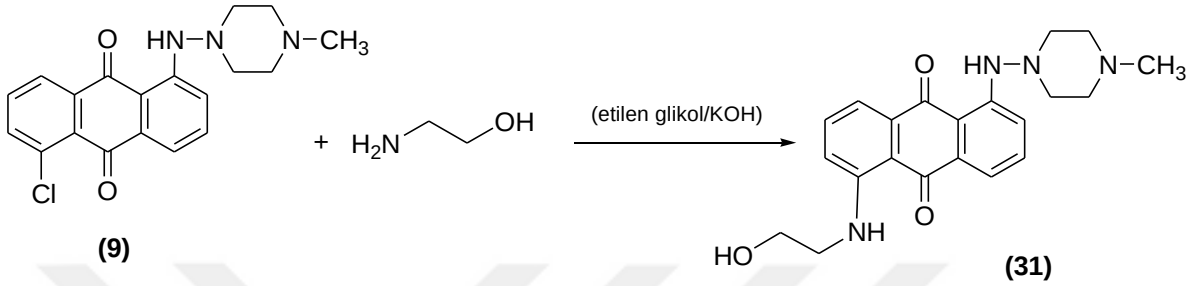
30 Bileşiğin ($C_{25}H_{22}ClN_3O_2S$, M=463.96 g/mol) +ESI spektrumunda *m/z*=465.35 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.123).



Şekil 3. 123: 30 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

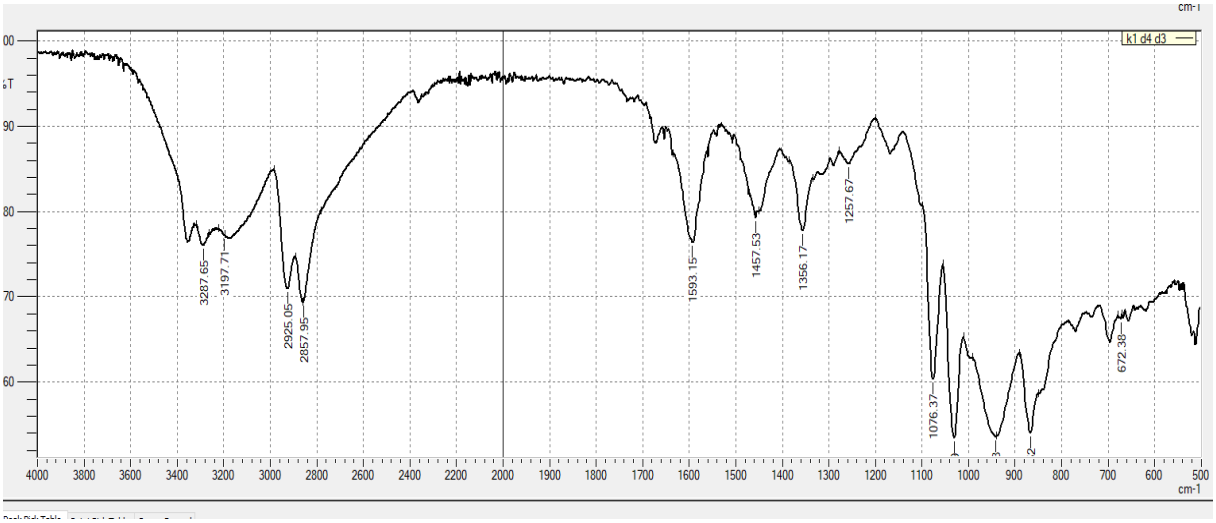
3.4.21. 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile 2-Aminoetanol'ün Reaksiyonu

1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (**9**) ile 2-aminoetanol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(2-hidroksietilamino)antrasen-9,10-dion (**31**) bileşiği elde edildi.



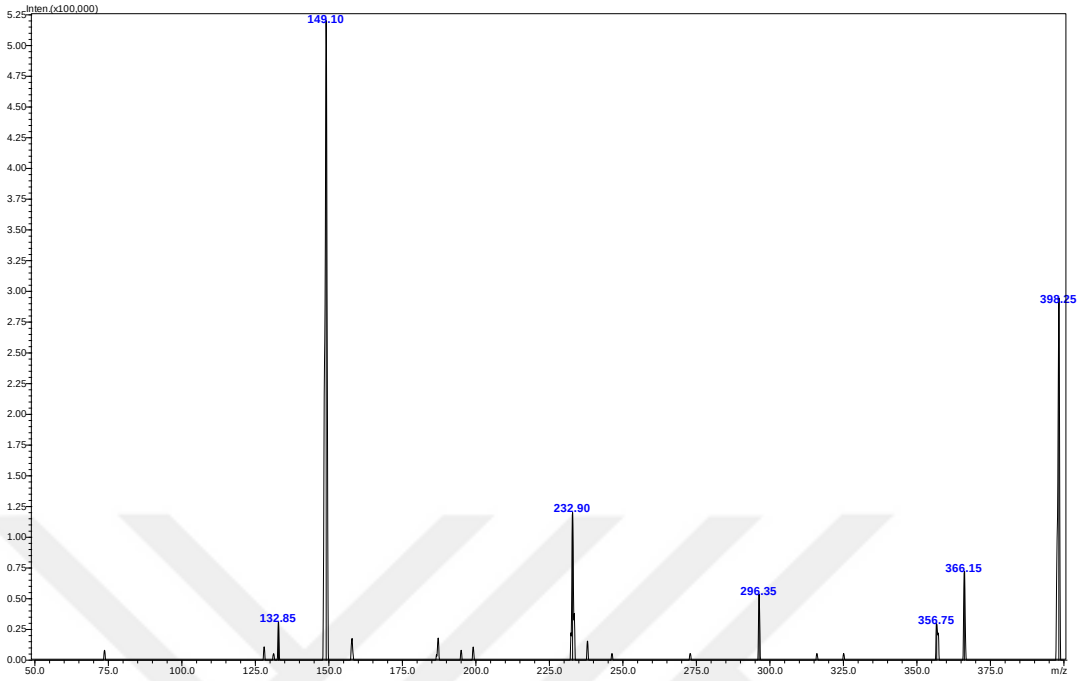
(9) **(31)**

31 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3380, 3287, 3197 cm^{-1} de (N-H) ve (OH) bağına ait gerilme bantları, υ=2925, 2857 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1593 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı ve υ=1457 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.124).



Şekil 3. 124: 31 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

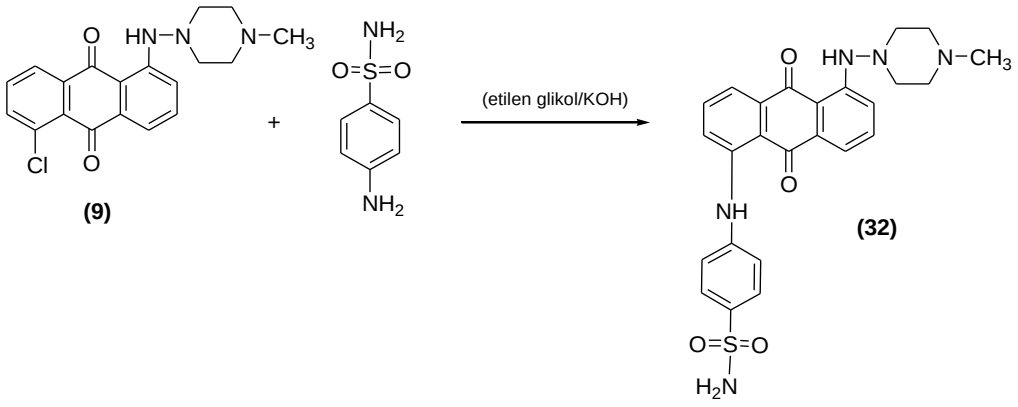
31 Bileşiğinin ($C_{21}H_{24}N_4O_3$, M=380.44 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*= 398.25 $[M+NH_4]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.125).



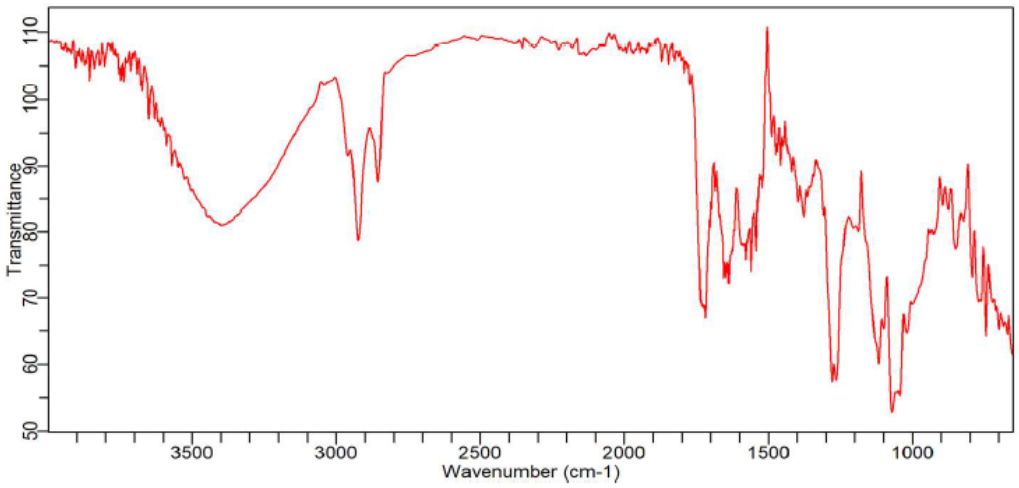
Şekil 3. 125: 31 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

3.4.22. 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ile *p*-Aminobenzensülfonamid'in Reaksiyonu

1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ile *p*-aminobenzensülfonamid'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120°C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion **(32)** bileşiği elde edildi.

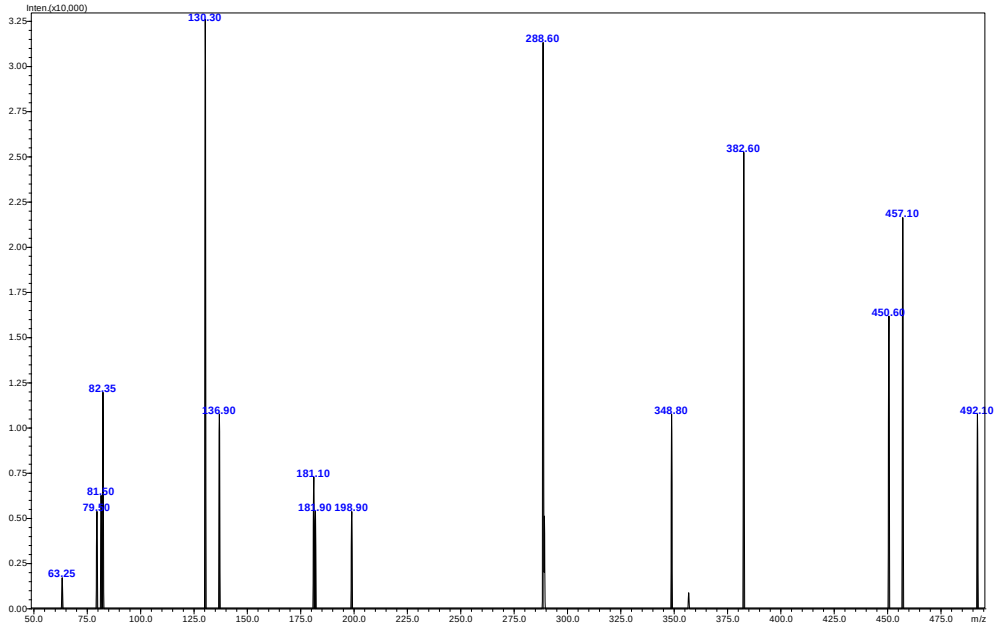


32 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, 3480 cm^{-1} de (NH_2)bağına ait gerilme bandı, υ=3020 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2980, 2820 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1750 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1582 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı görülmüştür. SO_2 bağlarına ait gerilme bantları υ=1280 cm^{-1} de görülmüştür (Şekil 3.126).



Şekil 3. 126: 32 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

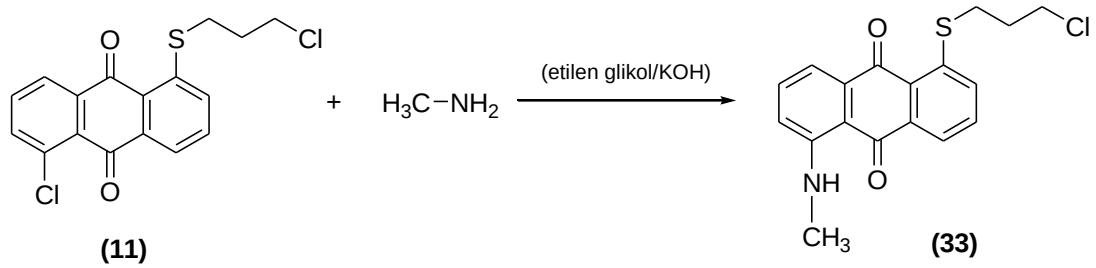
32 Bileşiğinin ($C_{25}H_{25}N_5O_4S$, M=491.16 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=492.1 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.127).



Şekil 3. 127: 32 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

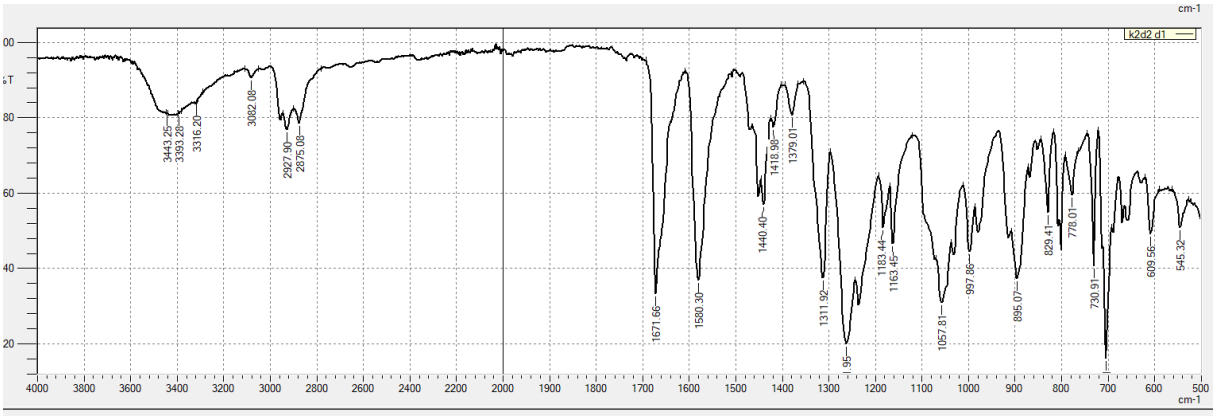
3.4.23. 1-(3-Kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (11) ile Metilamin'in Reaksiyonu

1-(3-Kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(11)** ile metilamin'in etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 110-120 °C sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1-(3-kloropropiltiyo)-5-(metilamino)antrasen-9,10-dion **(33)** bileşiği elde edildi.



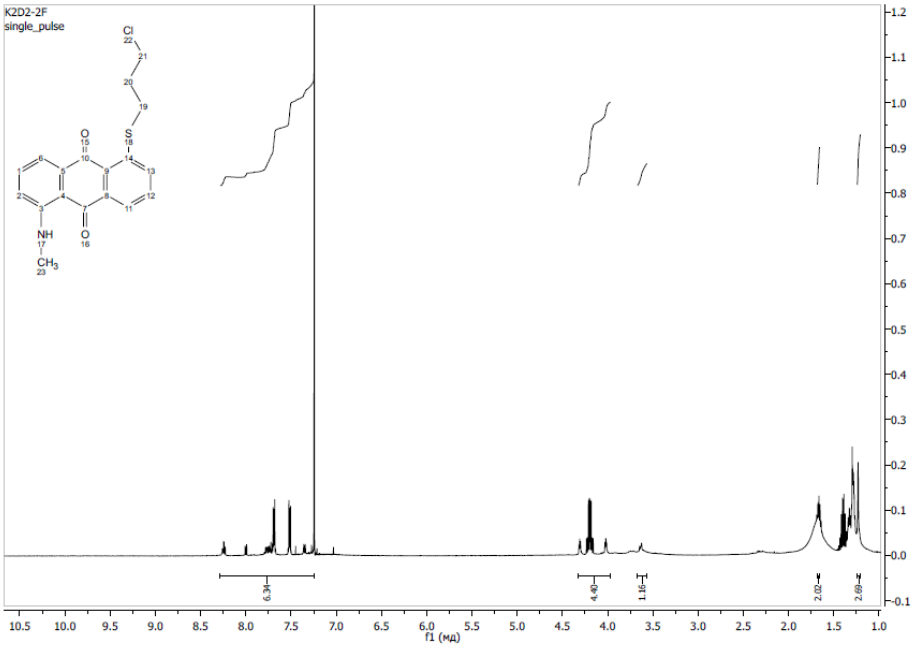
(11) **(33)**

33 Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda, υ= 3443 cm^{-1} de (NH) bağına ait gerilme bandı, υ=3082 cm^{-1} de ($CH_{arom.}$) bağına ait gerilme bandı ve υ=2927, 2875 alifatik ($CH_{alif.}$) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür. υ=1671, 1580 cm^{-1} de (C=O) bağlarına ait gerilme bandı, υ=1440 cm^{-1} de antrakinonun aromatik halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları görülmüştür (Şekil 3.128).



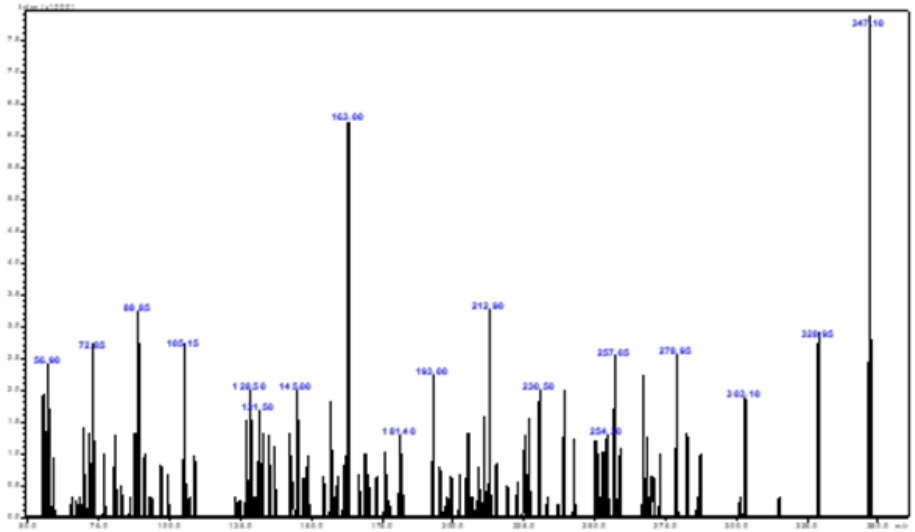
Şekil 3. 128: 33 Bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).

33 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumunda antrakinon halkasındaki aromatik (CH) hidrojenleri δ = 7,26-8.23 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir.(CH_2-S) grubu ve(CH_2-Cl) grubu hidrojenleri δ = 3.96-4.33 ppm arasında multiplet,CH_2 grubu hidrojenleri δ = 1.36-1.85 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir. CH_3 grubu hidrojenleri δ = 1.25 ppm de singlet, (NH) grubu hidrojenleri δ =3.63ppm de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.129).



Şekil 3. 129: 33 Bileşiğinin ^{1}H-NMR ($CDCl_3$) spektrumu.

33 Bileşiğinin ($C_{18}H_{16}$ $ClNO_2S$, M=345.06 g/mol) ESI(+) polaritedeki kütle spektrumunda *m/z*=347.10 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir (Şekil 3.130).



Şekil 3. 130: 33 Bileşiğinin MS [+ESI] spektrumu.

4. BULGULAR

4.1. SENTEZLENEN N- ve S-SÜBSTİTÜE ANTRAKİNON BİLEŞİKLERİNİN FİZİKSEL BULGULARI

4.1.1. Deneme 1: 1-(Dodesiltiyo)antrasen-9,10-dione(2) [80-83] eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)** ve 0.66 g (4 mmol) Dodekantiyol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

2: Parlak sarı katı. 0.81 g (% 48). E.n: 99–100 °C. R_f: 0.49 (Kloroform). FTIR (ATR):υ (cm^{-1})= 3012 ($CH_{arom.}$), 2960, 2915, 2846 (CH_{alif}), 1567, 1594 (C=C), 1666 (C=O); UV–Vis(asetonitril): λ_{max}(logε)= 436 nm (3.91), 304 nm (4.14), 266 nm (4.54), 253 nm (4.66), 233 nm (4.73);^{1} H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): 7.18–8.25(m, 7H, H_{arom}), 2.28-2.32 (m, 2H, S-CH_2), 0.81-1,55 (m, 25H, $CH_{2dodekantiyol}$); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ =182.1 (C=O), 144.6 (S-$C_{arom.}$), 133.6, 135.7, 136.7 (C_{arom}), 126.3, 132.2, 133.1(CH_{arom}), 32.2, 31.9, 29.4, 29.3, 29.3, 29.3, 27.8, 22.7 (CH_2), 14.1 (CH_3);ESI (+):*m/z*= 409.15 $[M+H]^+$, 241 $[M-(CH_2)_{11}CH_3]^+$, $C_{26}H_{32}O_2S$ (M= 408.60 g/mol).

4.1.2. Deneme 2: 1-(4-Hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (3) eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)** ve 0.45 g (4 mmol) 4-Merkaptofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

3: Turuncu katı. Verim: 0.2 g (%14.7**)**. E.n: 250-251°C. R_f:0.47 (1Petroleteri/1Metilenklorür). FTIR (ATR):υ (cm^{-1})= 3441 (OH), 3067 (CH_{arom}),1595, 1590 (C=C),1658 (C=O), 2917, 2849 ($CH_{alif.}$); UV–Vis(asetonitril): λ_{max} (logε)= 426 nm (0.0072), 301 nm(0.116), 242nm (0.567);^{1}H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ= 5.57 (s, 1H, *OH*),6.9-8.41 (m, 11H, CH_{arom});^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): 133.8, 134.4, 137.9 (C_{arom}), 127.5, 131.7, 127.5, 132.8(CH_{arom}),182.7, 183.3 (C=O),157.4(C-OH). ESI (+):*m/z*= 333.05 $[M+H]^+$, 239.06 $[M-C_6H_5-OH]^+$, $C_{20}H_{12}O_3S$, (M= 332.37 g/mol).

4.1.3. Deneme 3: 1-(4-(4-Hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (4) eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)** ve 0.8 g (4 mmol)1-(4-Hidroksifenil)piperazin alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

4: Koyu kırmızı katı. Verim:1 g (%52**)**. E.n: 260-261°C. R_f:0.46 (metilenklorür). FTIR (ATR):υ (cm^{-1})=3412 (OH), 3280, 3279 (CH_{arom}),1511, 1456 (C=C),1603, 1583 (C=O), 2996, 2955,

2929 ($CH_{alif.}$); ^{1}H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ= 1.57 (s, 1H, *OH*), 7.45-7.48 (m, 4H, CH_{arom}), 4.03-4.30(m, 8H, CH_2), 7.64-8.30 (m, 7H, CH_{arom}).^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ= 134.9, 134.1, 133.3, 129.4, 126.9,122.8,112.2 (C_{arom} CH_{arom}), 184.9,182.7 (C=O), 150.8 (HO-C),65.1(CH_2). ESI (+):*m/z*= 385.10 $[M+H]^+$, ($C_{24}H_{20}N_2O_3$), (M=384.15 g/mol).

4.1.4. Deneme 4:4.1.4. Deneme 4: 1-(4-(4-nitrofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (5) eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)**ve 0.86 g (4 mmol) 1-(4-nitrofenil)piperazinalınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

5: Mor katı. Verim: 1.5 g (% 83). E.n: 151.3-151.4 °C. R_f: 0.67 (metilenklorür). FTIR (ATR):υ (cm^{-1})= 3073 ($CH_{arom.}$), 2938, 2876 ($CH_{alif.}$), 1668,1662 (C=O), 1581 (C=C), 1442 (NO_2); ^{1}H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ=7.71-8.28 (m, 7H, CH_{arom} ve 4H$CH_{piperazi.}$), 7.01-8.01 (m, 2H, $CH_{piperazin}$), 4.36-3.85 (m, 8H, $CH_{2piperazin}$); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ=183.3, 182.2 (C=O), 160.02 (C-NH), 148.2 (C-NO_2), 135.6,133.8,132.6 ($C_{arom.}$), 134.9,133.6, 128.9, 127.5,126.8,122.5,120.9 ($CH_{arom.}$), 127.5, 120.8 (C_{fenil}), 65.9, 65.7,18.2,16.1 ($CH_{piperazin}$). ESI(+): *m/z*=414.20 $[M+H]^+$, 368.30 $[M-NO_2]^+$, $C_{24}H_{19}N_3O_4$, (M= 413.14 g/mol).

4.1.5. Deneme 5: 1-(4-Aminobenzensülfonilamid-1-il)antrasen-9,10-dion (6) eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)**ve 0.68 g (4 mmol)p-aminobenzensülfonamid alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

6: Sarı katı. 0.3 g (% 30.). E.n: 172-173°C.R_f = 0.53 (etil asetat). FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3390 (NH), 2939,2879 (C-$H_{aromatik}$), 1671, 1580 (C=O), 1438 (C=C), 1313, 1263, 1163 (SO_2). ^{1}H-NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 4.31 (H, NH), 8.03-8.28(d, 2H, CH_{antra}), 7.71-7.79(m, 5H, CH_{antra}), 8.05-8.15 (d, 2H, $CH_{sülfonamid}$), 7.36-7.33 (m, 2H, $CH_{sülfonamid}$), 4.03 (2H, NH_2). ^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 183.4, 183.2(C=O_{antra}), 135.6, 132.6, 126.8, 122.3, 134.4, 120.8 ($CH_{antra,aromatik}$, $C_{antra,aromatik}$), 160.3, 159.9 (-C-N), 134.5(-C-S), 72.6, 61.2 ($CH_{sülfonamid,aromatik}$, $C_{sülfonamid,aromatik}$). ESI(+): *m/z*=379.65$[M+H]^+$, 335 $[M-SO_2NH_2]^+$,$C_{20}H_{14}N_2O_4S$, (M=378.07 g/mol).

4.1.6. Deneme 6: 1-(2-Aminofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (7) eldesi:

1 g (4 mmol) 1-Kloroantrakinon **(1)** ve 0.57 g (4 mmol) 2-Aminotiyofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

7: Kahverengi katı. Verim: 0.73 g (% 57). E.n: 172-173°C. R_f :0.61 (metilenklorür). FTIR (ATR): υ (cm^{-1})=3281 (NH_2), 3204, 3170 ($CH_{arom.}$), 2919, 2850 ($CH_{alif.}$), 1671, 1590 (C=O), 1568 (C=C). ^{1}H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ=7.46-8.32 (m, 7H, $CH_{arom.}$), 4.19-4.50 (m, 4H, $CH_{2Aminotiyol}$), 2.32(NH_2). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ=183.5, 182.7(C=O), 14.1, 162.7 (C-N), 146.2, 138.4, 134.4 ($C_{arom.}$), 133, 127.3, 126.5 ($CH_{arom.}$), 132.8, 117.5($C_{amintiyol}$). ESI(+): *m/z*=332.05 $[M+H]^+$, 315.2 $[M-NH_2]^+$, $C_{20}H_{13}NO_2$ S, (M= 331.39 g/mol).

4.1.7. Deneme 7: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion (9) ve 1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion (10)eldesi:

1 g (3.6 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.62 g (3.6 mmol) 1-amino-4-metilpiperazin alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

9: Koyu kırmızı katı. 0.12 g (% 75). R_f = 0.52 (Kloroform). E.n:158-159°C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3471 (NH), 3049 (C-$H_{aromatik}$), 2927, 2870 ($CH_{alif.}$), 1670, 1630 (C=O), 1577 (C=C). UV-Vis λ_{max} (logε) = 408nm, (0.058), 344nm (0.113), 255nm (1.085).^{1}H-NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 1.9 (s, H, NH), 8.28-7.69(m, 6H, CH_{antra}), 1.25 (s, 3H,CH_3),1.5-1.85 (m, 2H, CH_2).^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 180.7($C=O_{antra}$), 133.7, 134.3, 136.9, 123.4 ($C_{antra,aromatik}$),119.6, 133.4, 128.6, 126.7, 126.2 ($CH_{antra,aromatik}$), 137.3(N-C),29.4, 33.8(CH_2). ESI(+): *m/z*=356.9 $[M+H]^+$, 341.1 $[M-CH_3]^+$, 325.7 $[M-Cl]^+$, $C_{19}H_{18}ClN_3O_2$, (M=355.82 g/mol).

10: Koyu kırmızı katı. 0.24 g (%16). R_f = 0.52 (Kloroform). E.n: 156-157°C. FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3471, 3411 (NH), 3001 (C-$H_{aromatik}$), 1671,1630 (C=O), 1443 (C=C), 2939, 2875, 2795 (CH_{alif}). UV-Vis; λ_{max}(logε) = 382 (0.127), 255 (0.636). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 3.69 (H, NH), 7.24-7.9 1(m, 6H, CH_{antra}),1.3 (s, 6H, CH_3), 1.65-1.71 (m, CH_2). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 183.1(C=O), 135.3, 136.9 ($C_{antra,aromatik}$), 121.7, 120.8, 120.2($CH_{antra,aromatik}$), 159.3(N-C),60.7 (CH_3), 63.8(CH_2).ESI(+): *m/z*=435.25 $[M+H]^+$, 238.05 [M-2(1-amino-4-metilpiperazin)]$^+$, $C_{24}H_{30}N_6O_2$, (M=434.53g/mol).

4.1.8.Deneme 8: 1-(3-Kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-bileşiği (11) ve 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dione (12) eldesi:

1 g (3.6 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.40 g (3.6 mmol) 3-kloropropantiyol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi

11: Koyu sarı katı. 0.62 g (% 49.6). R_f = 0.67 (7 etilasetat/3hegazan).E.n: 176-177°C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3096 (C-$H_{aromatik}$), 1674, 1624 (C=O), 1629, 1570. UV-Vis λ_{max}(logε) = 386

nm (0.257), 257 nm (0.782) nm. ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 8.25-7.65(m, 6H, CH_{antra}), 1.2-1.6(m, 2H, CH_2) ,3.9-4.03 (m ,2H, CH_2-S), 4.31-4.32 (m,2H,CH_2-Cl). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 182.1, 181.8 (C=O), 137.4, 136.7, 135.6, 133.8 ($C_{antra,aromatik}$),119.6, 120.5, 121.5, 123.4, 126.8 ($CH_{antra,aromatik}$), 159.4($C_{antrakinon\text{-}aromatik}$-S),60.8 ($CH_2$–S),137.3(N-C), 60.7.($CH_2$),72.1(CH_2–Cl).ESI(+): *m/z*=352.10 $[M+H]^+$, $C_{17}H_{22}Cl_2O_2$ S, (M=351.25 g/mol).

12. Açık sarı katı madde. 0.24 g (% 41). R_f = 0.41 (7 etilasetat/3hekzan). E.n: 211-212°C. FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3086 (C-$H_{aromatik}$), 1668 (C=O), 1573 (C=C), 2935,2928 (CH_{alif}). UV-Visλ_{max}(logε)= 376 nm (0.298), 301 nm (0.030). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.28-8.24(m, 6H, CH_{antra}), 0.92-1.46 (m, 4H,CH_2) 4.03-4.05 (m ,4H, CH_2-S), 4.31-4.32 (m,4H,CH_2-Cl). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 182.1, 181.8 (C=O), 137.4, 136.7, 135.6, 133.8 ($C_{antra,aromatik}$),119.6, 120.5, 121.5, 123.4, 126.8 ($CH_{antra,aromatik}$), 159.4($C_{antrakinon\text{-}aromatik}$-S),60.8 ($CH_2$–S),137.3(N-C),60.7($CH_2$),72.1($CH_2$–Cl). ESI(+): *m/z*=426.3 $[M+H]^+$, $C_{20}H_{18}Cl_2O_2$ S_2, (M=425.39g/mol).

4.1.9. Deneme 9: 1-(4-Nitrofeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (13) ve 1,5-bis(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion (14)eldesi:

1 g (3.6 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.55 g (3.6 mmol) 4-nitrotiyofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

13: Kahve katı madde. 0.22 g (% 30.59). R_f = 0.67 (7 etilasetat/3heksan). E.n: 92-93°C.FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3250 (C-$H_{aromatik}$), 2721, 2674 ($CH_{alif.}$) 1673, 1654 (C=O), 1631 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 6.96-8.22(m, 10 H, CH_{antra}). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 188.3, 182.5 (C=O), 137.1, 135.7, 133.9, 126.8 ($C_{antra,aromatik}$), 126, 123.5, 120.3, 121, 119.6, 115.6, 114.4 ($CH_{antra,aromatik}$),163.7, 162.2 ($C_{aromatik}$-S),181.9($C_{aromatik}$-N).ESI(+): *m/z*=396.95 $[M+H]^+$, 379.30 $[M-O]^+$, 364$[M-O_2]^+$, $C_{20}H_{10}ClO_4S$, (M=395.82 g/mol).

14: Koyu sarı katı. 0.62 g (% 49.6). R_f = 0.52 (metilenklorür). E.n: 206-208°C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3050 (C-$H_{aromatik}$), 2751, 2680 ($CH_{alif.}$), 1648 (C=O), 1468 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.26-7.94(m, 14H, CH_{antra}). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 183 (C=O), 136.9, 135.3, 121.7, 120.8, 120.3 ($C_{antra,aromatik}$,$CH_{antra,aromatik}$),159.3 ($C_{aromatik}$-N).ESI(+): *m/z*= 538.10 $[M+Na]^+$, $C_{26}H_{14}N_2O_6S_2$, (M=514.03g/mol).

4.1.10. Deneme 10: 1-(4-Hidroksipiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (15)eldesi:

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.73 g (7.2 mmol) 4-nitrotiyofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

15: Mor katı madde. 0.22 g (% 33). R_f = 0.47 (3 etilasetat/1heksan). E.n: 193-194^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3393 (OH), 3100 ($CH_{aromatik}$), 2927 ($CH_{alif.}$) 1651, 1577 (C=O), 1554, 1441 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.30-8.24(m, 6 H, CH_{antra}), 4.3-4.33 (CH), 1.90-4.0 (CH_2),1.12 (OH). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 195.7, 184.3 (C=O), 141.4, 149.1, 137.5, 135.3, 133.1, 121.9, 120.2, 119.7, 17.15($C_{aromatik}$,$C_{aromatik}$H), 71.9 (C-OH), 34.13, 10.9, 126.9 (CH_2). ESI(+): *m/z*=342.85 $[M+H]^+$,325.15 $[M-OH]^+$,$C_{19}H_{16}ClNO_3$, (M=341.79 g/mol).

4.1.11. Deneme 11: 1-(4-*tert*-butilbenzentiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (16) ve 1,5-bis(4-*tert*-butilbenzentiyo)antrasen-9,10-dion (17) eldesi:

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.73 g (7.2 mmol) 4-*tert*-butilbenzilmerkaptanalınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

16: Turuncu katı madde. 0.67 g (% 49.59). R_f = 0.46 (kloroform). E.n: 264-265^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3086 ($CH_{aromatik}$), 2960, 2929 ($CH_{alif.}$), 1669, 1661 (C=O), 1571 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.29-8.29(m, 10H, CH_{antra}), 4.57-4.75 (m,2H, CH_2), 1.58 (s,9H,CH_3). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 182.9, 181.3 (C=O), 150.7,150.8($C_{aromatik}$-C) , 145.3($C_{aromatik}$- Cl), 137.9, 137.1, 136.4, 134.6, 133.9, 133.5, 132, 129.8, 128.9, 128.8, 127.6, 126.9, 125.7, 123.7 ($C_{,aromatik}$, $CH_{aromatik}$), 65.2 (CH_2), 37, 34.5, 31.3 (CH_3).ESI(+): *m/z*=422.05 $[M+H]^+$, 381.10 $[M-(CH_3)_3]^+$, $C_{25}H_{21}ClO_2S$, (M=420.10 g/mol).

17: Turuncu katı madde. 0.42 g (% 45). R_f = 0.41 (kloroform). E.n: 122-123^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3150 ($CH_{aromatik}$), 2921, 2874 ($CH_{alif.}$), 1600, 1670 (C=O), 1571 (C=C).^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.26-8.26(m, 14 H, CH_{antra}) , 4.31-4.33 (m,4H, CH_2), 1.6 (s,18H,CH_3).^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 182.1, 181.8 (C=O), 159.9 ($C_{aromatik}$-C),137.4, 136.9, 136.5, 134.6, 134.5, 133.8, 126.8, 121.5, 120.9, 120.5, 120.3($C_{,aromatik}$, $CH_{aromatik}$), 72(CH_2), 66($C_{kuaterner}$), 60.7 (CH_3).ESI(+): *m/z*=582.45 $[M+NH_4]^+$, $C_{36}H_{36}ClO_2S_2$, (M=564.22g/mol).

4.1.12. Deneme 12: 1-(4-Etilpiperazin)-5-kloroantrasen-9,10,dion (18) eldesi:

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.82 g (7.2 mmol) 1-etilpiperazin alınarak çalışma metodu`na göre sentezlendi.

18: Mor katı madde. 0.12 g (% 28). R_f = 0.48 (kloroform). E.n: 120-121^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3079 ($CH_{aromatik}$), 2930, 2850 ($CH_{alif.}$), 1671, 1612 (C=O), 1576,1560 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 6.65-8.35 (m, 6 H, CH_{antra}), 3.45-4.46 (m,8 H, $CH_{2(piperazin)}$), 1.22-1.25 (s,3H,CH_3), 1.53-1.56(m, 2H, CH_2) ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 182.7, (C=O), 136.4, 132.4, 126.1, 120.8, 111.6 ($C_{,aromatik}$, $CH_{aromatik}$), 46.2, 45.2 ($C_{piperazin}$), 39.5 (CH_2), 10.4 (CH_3).ESI(+): *m/z*=356.15 $[M+H]^+$, 338.7 $[M-CH_3]^+$, *m/z*=328.1 $[M-CH_3H_2]^+$, $C_{20}H_{19}$ Cl N_2O_2, (M=354.83 g/mol).

4.1.13. Deneme 13: 1,5-bis(Dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (19) ve 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(dodesiltiyo)-antrasen-9,10-dion (20) eldesi:

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.42 g (3.6 mmol) 1-amino-4-metilpiperazin,0.75 g (3.6 mmol) 1-dodekantiyol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

19: Koyu kırmızı katı. 0.04 g (% 45). R_f = 0.42 (kloroform). E.n: 264-265^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3050 (C-$H_{aromatik}$), 2920, 2850 alifatik ($CH_{alif.}$), 1653, 1630 (C=O), 1567, 1594 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.07-8.04(m, 6H, CH_{antra}), 4.0-4.5 (m, CH_3,CH_2) 0.85–1.70 (m, 2H, SCH_2). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 137.1, 135.4, 123.6, 121.7, 120.6, 119($CH_{antra,aromatik}$, $C_{antra,aromatik}$),68.2 (SCH_2), 11(CH_3), 38.8, 30.4, 29.8, 28.9(-CH_2-). ESI(+): *m/z*=609.85 $[M+H]^+$, $C_{38}H_{56}O_2$ S_2, (M=608.98 g/mol).

20: Koyu kırmızı katı. 0.2g (% 35). R_f = 0.52 (metilenklorür).E.n: 154-155^{0}C. FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3400 (NH), 3080 (C-$H_{aromatik}$), 2900, 2850 ($CH_{alif.}$), 1680 (C=O), 1550 (C=C) . ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 4.3 (s, H, NH), 7,26-8.03 (m, 6H, CH_{antra}). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 183 ($C=O_{antra}$), 137.1, 136.9, 135.4, 130.9 ($C_{antra,aromatik}$),119.6, 128.8, 123.5, 121.7, 129.9, 120.5, 119.6 ($CH_{antra,aromatik}$), 159.3 (N-C),60.7(CH_3), 14.1, 22.9, 23.7, 28.9, 29.7, 30.3, 38.7(CH_2). ESI(+): *m/z*=522.40 $[M+H]^+$, $C_{31}H_{43}N_3O_2$ S, (M=521.76 g/mol).

4.1.14. Deneme 14: 1-(4-(2-Florofenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (21) ve yeni 1,5-bis(4-(2-florofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion (22) eldesi:

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 1.3 g (7.2 mmol) 1-(2-florofenil)piperazin alınarak Çalışma metodu'na göre sentezlendi.

21: Koyu kırmızı katı. 0.4 g (% 35). R_f = 0.48 (metilenklorür).E.n: 224-225^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 2949 ($CH_{aromatik}$), 2919, 2871 ($CH_{alif.}$), 1662, 1622 (C=O), 1561, 1500 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.26-8.26 (m, 6H, $CH_{antra,aromatik}$), δ=6.68-7.05 (m, 4H, $CH_{piperazin\ ,aromatik}$), 3.37-4.32 4.0-4.5 (m, 8H,CH_2)^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 134.9,

124.6, 120.4, 120, 117.2, 116.8 ($CH_{antra,aromatik}$, $C_{antra,aromatik}$), 150.8 (C-F), 137.2, 135.6(C-N), 42.8, 41.9, 30.1, 23.3, 11.1(-$CH_{piperazin,aromatik}$,-$CH_{2piperazin}$). ESI(+): *m/z*=421.1 $[M+H]^+$, $C_{24}H_{18}ClFN_2O_2$, (M=420.80 g/mol).

22: Koyu kırmızı katı. 0.5 g (% 55). R_f = 0.56 (kloroform).E.n: 222-223 ^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 2947 ($CH_{aromatik}$), 2920, 2870 ($CH_{alif.}$), 1660, 1621 (C=O), 1560, 1500 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 6.9-8.3 (m, 14H, $CH_{aromatik}$), 4.02-4.3 (m, 16H,CH_2)^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$):δ (ppm): 134.9, 124.6, 120.4, 120, 117.2, 116.8 ($CH_{antra,aromatik}$, $C_{antra,aromatik}$), 150.8 (C-F),137.2, 135.6(C-N), 42.8, 41.9, 30.1, 23.3, 11.1 (-$CH_{piperazin,aromatik}$,-$CH_{2piperazin}$). ESI(+): *m/z*=562.2 $[M+H]^+$, $C_{34}H_{30}F_2N_4O_2$, (M=564,62 g/mol).

4.1.15. Deneme 15: 1-(4-Metilpiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion (23) eldesi.

2g (7.2 mmol) 1,5-dikloroantrakinon (**8**) ve 0.72 g (7.2 mmol) 4-metilpiperidinalınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

23: Mor katı. 0.22 g (% 33). R_f = 0.47 (3 etilasetat/1 heksan). E.n: 212.5-213.4.^{0}C. FTIR (ATR): 3097 ($CH_{aromatik}$), 2954, 2859 ($CH_{alif.}$), 1625, 1675 (C=O), 1590, 1572 (C=C). ^{1}HNMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.26-8.34(m, 6 H, CH_{antra}),4.20-4.23 (CH_2 piperazin), 1.40-1.57 (CH_2), 1.23-1.26 (s,3H,CH_3). ^{13}CNMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 187.1, 180.5 (C=O), 138.4,137.4, 134.2, 133.8, 131, 128.9, 127.1, 126.6, 123.8, 120 ($C_{aromatik}$,$C_{aromatik}$H),68.2, 38.8, 30.4, 28.9, 23.8, 14.2, 11.1(CH_3,$CH_{2piperedin}$).ESI(+): *m/z*=341.45 $[M+H]^+$, 325.1 $[M-CH_3]^+$, $C_{20}H_{18}ClNO_2$, (M=339.1 g/mol).

4.1.16. Deneme 16: 1-(4-(4-Hidroksifenil)piperazin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dione (24) ve 1,5-bis(4-(4-hydroksifenil)piperazin-1-il)antrasen- 9,10-dion (25) eldesi.

1 g (3.6 mmol) 1,5-dikloroantrakinon **(8)** ve 0.64 g (3.6 mmol) 1-(4-Hidroksifenil)piperazin alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

24: Kahve katı. Verim: 0.36 g (%42**)**. E.n: 148-149°C. R_f= 0.46 (metilenklorür).FTIR (ATR)υ= 3332 (OH); 2929 (CH_{arom}); 1580 (C=C); 1662, 1633 (C=O), 2929, 2874($CH_{alif.}$). ^{1}H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ= 1.23 (s, 1H, *OH*); 1.61-1.29 (m, 8H, *CH_2*-,); 7.79-8.27 (m, 6H, $CH_{antrakinon,arom}$), 7.25-7.52(m, 4H, $CH_{piperazin,arom}$). ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ=135.3, 134.4, 123.5, 121.3, 120.8, 120.4, 119.7 (C_{arom} and CH_{arom}), 189.1,187.8 (C=O), 162.2 (HO-C);68.2,65.9 (CH_2). ESI(+): *m/z*=437.05 $[M+NH_4]^+$, $C_{24}H_{19}ClNO_3S$(M=418.11 g/mol).

25: Kahve katı. Verim: 0. 4g (%43**)**. E.n: 152-153°C. R_f=0.52(CH_2Cl_2); FTIR (ATR): υ = 3351 (OH); 3260 (CH_{arom}); 1581 (C=C); 1663, 1633 (C=O), 2976, 2933 ($CH_{alif.}$). ^{1}H NMR (499.74

MHz, $CDCl_3$): δ= 1.25 (s, 2H, *OH*); 4.01-4,32 (m, 16H, *CH_2*-,); 7.70-7.94 (m, 6H, $CH_{antrakinon,arom}$),7.26-7,54 (m, 8H, $CH_{piperazin,arom}$). ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ=130.9, 128.8, 120.8, 120.3 (C_{arom} and CH_{arom}), 183 (C=O),159.4 (HO -C), 135.3 (C-N), 68.2, 65.9 (CH_2).ESI(+): *m/z*=560.75 $[M+H]^+$, $C_{35}H_{33}N_3O_4$,(M=560.64 g/mol).

4.1.17. Deneme 17: 1-(4-Hidroksifeniltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion (26) ve 1,5-bis(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (27) eldesi.

1 g (3.6 mmol) 1,5-Dikloroantrakinon **(8)** ve 0.45 g (3.6 mmol)4-Merkaptofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

26: Turuncu katı. Verim: 0.2 g (%14.7**)**. E.n: 255-256°C. R_f :0.47 (1 petroleteri/1 metilenklorür); FTIR (ATR) : υ = 3400 (OH), 3000 (CH_{arom}), 2960 ($CH_{alif.}$), 1590 (C=C), 1650 (C=O). ^1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ= 4.9 (s, 1H, *OH*); 7.21-8.44 (m, 10 H, *CH_{arom}*). ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ= 134.4, 137.8, 133.7 ($C_{antrakinon,arom}$), 127.5, 131.5, 127.5, 132 ($CH_{antrakinon,arom}$),182.6, 183.2 (C=O), 157.3 ($C_{aromatik}$ –OH), 119.9, 123.9, 126.9 ($C_{aromatik}$, $C_{aromatik}$ H). ESI(+): *m/z*=367.1 $[M+H]^+$, $C_{20}H_{11}ClO_3S$, (M=366.82 g/mol)

27 [84]**:** Sarı katı. Verim: 0.3 g (%24.7**)**. E.n: 205-206°C. R_f: 0.43 (1 petroleteri/1 metilenklorür).FTIR (ATR): υ = 3361 (OH), 2933 (CH_{arom}), 2875 ($CH_{alif.}$), 1517 (C=C), 1663 (C=O). ^1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ= 4.3 (s, 2H, *OH*), 6-8.27 (m, 14 H, *CH_{arom}*).^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ= 134.4, 137.8, 133.7 ($C_{antrakinon,arom}$), 127.5, 131.5, 127.5, 132 ($CH_{antrakinon,arom}$),182.3, 183.1 (C=O), 159.8 ($C_{aromatik}$ –OH), 137.9, 137, 135.5, 134.3, 133.8, 133.6, 132.5,127.3, 126.7,117.2,121.1, 120.8 ($C_{aromatik}$, $C_{aromatik}$ H).ESI(+): *m/z*=474.1 $[M+NH_4]^+$, $C_{26}H_{16}O_4S_2$, (M=456.53 g/mol).

4.1.18. Deneme 18: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(pentiltiyo)-antrasen-9,10-dion (28) eldesi.

0.084 g (0.23 mmol) 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)**ve 0.025g (0.23 mmol) pentantiyol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

28: Koyu kırmızı katı. 0.005 g (% 7). R_f = 0.85 (kloroform). E.n: 160-161^{0}C. FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3304 (NH), 2935 (C-$H_{aromatik}$), 2739, 2740 ($CH_{alif.}$), 1600, 1577 (C=O), 1456 (C=C). ESI(+): *m/z*=424.2 $[M+H]^+$, 407.25 $[M-CH_3]$, $C_{24}H_{29}N_3O_2S$, (M= 423.2 g/mol).

4.1.19. Deneme 19: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(metilamino)-antrasen-9,10-dion (29) eldesi.

0.067 g (0.1 mmol) 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion**(9)**ve 0.006g (0.2 mmol) metilamin alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

29: Koyu kırmızı katı. 0.002 g (% 11). R_f = 0.80 (etilasetat). E.n: 78-79^{0}C. FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3372 (NH), 3082 (C-$H_{aromatik}$), 2946, 2872 alifatik ($CH_{alif.}$), 1648 (C=O), 1582 (C=C). ESI(+): *m/z*=351.15 $[M+H]^+$, 333.25 $[M-CH_3]^+$,319.1 $[M-NHCH_3]^+$. ($C_{20}H_{22}N_4O_2$, M=350.41 g/mol).

4.1.20. Deneme 20: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-klorofeniltiyo)-antrasen-9,10-dion (30) eldesi.

0.1g (0.28 mmol) 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion**(9)**ve 0.04g (0.28 mmol) *p*-klorotiyofenol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

30: Koyu kırmızı katı. 0.002 g (% 11). R_f = 0.75 (etilasetat).E.n: 98-99^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3400 (NH), 3050 ($CH_{aromatik}$), 2927, 2840 ($CH_{alif.}$), 1570, 1540 (C=O), 1418 (C=C). ESI(+): *m/z*=465.35$[M+H]^+$, ($C_{25}H_{22}ClN_3O_2$ S, M=463.35 g/mol).

4.1.21. Deneme 21: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(2-hidroksietilamino)antrasen-9,10-dion (31) eldesi.

0.1g (0.28 mmol) 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ve 0.017g (0.28 mmol) 2-aminoetanol alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

31: Kırmızı katı. 0.004 g (% 30). R_f = 0.70 (etilasetat).E.n: 78-79^{0}C. FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3380, 3287, 3197 (NH) (OH), 2925, 2857 ($CH_{alif.}$), 1593 (C=O), 1457 (C=C). ESI(+): *m/z*=398.25 $[M+NH_4]^+$, ($C_{21}H_{24}N_4O_3$, M=380.44 g/mol).

4.1.22. Deneme 22: 1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-(4-aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion (32) eldesi.

0.1g (0.28 mmol) 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ve 0.049g (0.28 mmol) *p*-aminobenzensülfonamidalınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

32: Sarı katı. 0.003 g (% 25). R_f = 0.56 (etilasetat). E.n 87-88^{0}C.FTIR (ATR): υ (cm^{-1}): 3480 (NH_2), 3020 ($CH_{aromatik}$), 2980, 2820 ($CH_{alif.}$), 1750 (C=O), 1280 (SO_2), 1582 (C=C). ESI(+): *m/z*=492.1 $[M+H]^+$, ($C_{25}H_{25}N_5O_4$ S, M=491.16 g/mol).

4.1.23. Deneme 23: 1-(3-Kloropropiltiyo)-5-(metilamino)antrasen-9,10-dion (33) eldesi.

0.05g (0.14 mmol) 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(11)**ve 0.047 g (0.14 mmol) metilamin alınarak Çalışma Metodu'na göre sentezlendi.

33: Koyu sarı viskoz sıvı. 0.62mg (% 11). R_f = 0.41 (etilasetat/hekzan). FTIR (ATR): υ(cm^{-1}): 3443 (NH), 3082 (C-$H_{aromatik}$), 2927, 2875 alifatik ($CH_{alif.}$),1671, 1580 (C=O), 1440 (C=C), 1459 (C-C). ^{1}H-NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm): 7.26-8.23(m, 6H, CH_{antra}), 3.96-4.33(CH_2-S, CH_2-Cl), 1.36-1.85 (CH_2), 1.25 (CH_3),3.63(NH). ESI(+): *m/z*=347.10 $[M+H]^+$, $C_{18}H_{16}ClNO_2S$, (M=345.06 g/mol).

5. TARTIŞMA

Bilimin var oluşundan bu yana organik sentez alanında çalışmalar yapan araştırmacılar aktif özellik gösteren molekül arayışına girmişlerdir. Doğayı taklit ederek başlayan sentez çalışmaları çeşitli sınıftaki organik bileşiklerinin türevlerinin elde edilmesine olanak sağlamıştır. Kinonlar doğadan ve sentetik olarak elde edilebilen organik bileşiklerdir. Kullanım alanı genişliğiaçısından organik kimyacıların ilgisini çeken önemli bileşik sınıfındadırlar. Antrakinonlar ise kinonların alt sınıfından olup, doğada en yaygın bulunan kinon bileşikleridir.

Antrakinonlar yapısındaki redoks sistemi sebebiyle biyolojik ve kimyasal reaksiyonlarda oldukça aktiftir. Antrakinon halkası üzerinde çeşitli pozisyonlarda yer alan klor atomu biyoaktif amin ve tiyol gruplu nükleofillerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu verir. Reaksiyonlar sonucu biyolojik olarak aktif amino ve tiyo antrakinon analogları elde edilir. Daha önceki çalışmalarımızda amino ve tiyo antrakinon analoglarının sentezi için orijinal, ekonomik, pratik, tek adımlı ve özgün bir sentez metodolojisi geliştirilmiş [84].Yeni geliştirilen sentez yöntemi ile bu tez çalışmasında ve daha önceki çalışmalarımızda birçok amino ve tiyoantrakinon türevi sentezlenmiştir. Sentezlenen bu türevlerin kimyasal ve biyolojik özellikleri incelenmiştir [80-83, 85-90].

Çalışmamızda 1-Kloro- ve 1,5-Dikloroantrakinonun amin ve tiyol grubu içeren nükleofillerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen özgün moleküller kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmış ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Tez çalışmamız sırasında, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Üsküdar Üniversitesi ve İstanbul Arel Üniversitesi ortaklığında gerçekleştirilen multidisipliner çalışma ile Dodekantiyol ve 1-Kloroantrakinon (1) bileşiğinin etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan elde edilen 1-(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**2**) bileşiği (Çatal Reaktifi) olarak Patent tescili almıştır. 1-(Dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**2**) bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=409.15 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=241 $[M-(CH_2)_{11}CH_3]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir. 1-Kloroantrakinon (1) bileşiğinin dodekantiyol nükleofili ile sübstitüsyon reaksiyonu vererek, antrakinon halkasına dodekantiyo grubunun bağlandığını ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis spektrumları ile doğruladık. Ekibimizin yaptığı multidisipliner çalışmada 1-

(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion (**2**) bileşiği, demir (II) sülfatın spektrofotometrik olarak hassas tespiti için yeni bir reaktif olarak davranmıştır. Yapılan denemeler sonucunda yeni Catal reaktifinin sulu çözeltilerde demir (II) sülfatın hassas spektrofotometrik tespiti için kullanılabileceğini göstermiştir [80-83]. Geliştirilen tiyoantrakinon analoğu için moleküler modelleme çalışmaları yapılmış, bileşiğin kimyasal ve moleküler yapısı GaussView 5 ve Gaussian 09 programları ile hesaplama yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çatal Reaktifi isimli çalışma için ulusal ve uluslararası patent (PCT patent) başvurusu yapıldı. Ulusal Patentimizin tescil belgesi alındı ve uluslararası patentimizin tescil işlemleri devam etmektedir [82,83]. İlerleyen süreçlerde patent çalışmasında elde edilen ürünün ticarileştirilmesi düşünülmektedir. Ticarileşecek reaktif ve kit ürününün atık ve içme sularının temizlenmesi, sağlık alanında demir iyonun tespiti ve Demir (II) sensörü olarak uygulama alanları mevcuttur. Aynı zamanda kit ürünü Demir (II) iyonuna karşı hassas olduğu için bu üründen demir (II) iyonlarını tutabilen membran malzemeleri hazırlanabilir.

Histoloji alanında çeşitli doku ve organlardaki hastalıkların tıbbi olarak görüntülenmesi ve teşhisi için çeşitli doku boyaları geliştirilmiştir. Doğal antrakinon boyası olan Alizarin doku boyanmasında ve dokularda biriken kalsiyumun belirlenmesinde kullanım alanı bulmuştur [91,92].

Tez çalışmamızda elde edilen 1-(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion (3)bileşiği; İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Üsküdar Üniversitesi ve İstanbul Arel Üniversitesi ortaklığında gerçekleştirilen diğer bir multidisipliner çalışmada kullanılmıştır. **3** nolu bileşik Nöranj Boyası olarak özellik göstermiştir. Bu molekül ile mevcut uygulamalarda bulunmayan yeni bir biyolojik doku boyası geliştirilmiştir. Ekibimiz tarafından geliştirilen bu boya beyin dokusu bölümlerini şu anda kullanılan yöntemlerden daha hızlı analiz etmeyi mümkün kılmaktadır. Ayrıca, aşındırıcı kimyasalların bulunmaması antrakinon boyasını sağlık ve güvenlik açısından tercih edilebilir kılmaktadır. Çalışma için ulusal ve uluslararası patent başvurusu (PCT patent) yapılmıştır. Nöranj Boyası (Neuorange Stain) adı verilen yeni bir biyolojik boya kullanarak beyin dokusu kısımlarını ışık mikroskobunda görselleştirebilen özgün bir karışım hazırlanmıştır. Nöranj boyası, kimya, tıp, biyokimya, biyoteknoloji, adli tıp ve tanı endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca beyin örneklerinin patolojik incelemesi için kullanılacaktır. Bu patente konu olan araştırma, beyin doku örneklerinde/kesitlerinde kullanıma uygun doku boyasının geliştirilmesi ve ticari amaçlı kullanım alanına biyolojik doku boyası geliştirilmesini kapsamaktadır. Antrakinon türevi doku boyasının özellikle hastaneler,

üniversiteler, araştırma merkezleri, ilaç firmaları ve embriyoloji birimleri tarafından kullanım alanı bulacağı tahmin edilmektedir.

3 Bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=333.05 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=239.06 $[M-C_6H_5\text{-}OH]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir. Ayrıca FTIR (ATR) spektrumunda υ=3438 cm^{-1} de OH grubunun gerilme bandı görülmüştür. 1-Kloroantrakinon **(1)** bileşiğinin 4-merkaptofenol ile sübstitüsyon reaksiyonu vererek, antrakinon halkasına nüklofilin bağlandığını ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis spektrumları ile doğruladık.

Antrakinon türevleri farmakolojik ve anti-tumor özellikleri sebebiyle geniş bir yelpazede birçok kanser türünde etkilidirler. Antrakinon türevleri olan Emodin ve Mitoksantron en çok bilinen anti-kanser ilaçlarıdır. Yapılan çalışmalarda Emodinin kolon kanseri, meme kanseri, safra kesesi kanseri, pankreas kanseri, akciğer kanseri ve insan rahim ağzı kanseri gibi birçok kanser hücresinin çoğalmasını engellediği bildirilmiştir [93-101]. Meme kanseri tedavisinde kullanılan geleneksel kemoterapötik ajanlarının çoğu sistematik toksisiteye neden olmaktadır. Amino antrakinonlarve türevleri antikanser ilacı olarak günümüzde kullanılmaktadırlar. Meme kanseri standart tedavisinde kullanılan en yaygın aminoantrakinon örneklerinden biri olan Mitoksantron sitotoksik antibiyotik sınıfına dâhildir.

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa ve İstanbul Üniversitesi Tıp Fakültesi multidisipliner ortaklığında yapılan çalışmada, tez çalışmamızdan elde edilen 1-(4-(4-hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(4)** bileşiğinin MCF-7 ve MDA-MB-231 meme kanseri hücre hatlarında in-vitro çalışmaları gerçekleştirildi [102]. Çalışmada amino antrakinon molekülünün insan meme kanseri hücreleri (MCF-7) ile insan damar kordonu endotel hücreleri (HUVEC) üzerine standart tedavide kullanılan MTX ilacı ile birlikte gösterdikleri etki incelenmiştir. Bu kapsamda sitotoksisite testleri (MMT test yöntemi) yapılmıştır. Çalışmalar sırasında hem aminoantrakinon türevi hem de antrakinon türevi ile birlikte kullanılan standart MTX ilacı enkapsüle edilerek nanopartikülleri hazırlanmıştır. Aminoantrakinonun belirli dozlarda hücre ölümü gerçekleştirdiği ve standart MTX ilacının etkisini arttırdığı tespit edilmiştir. Antrakinon türevinin belirli bir dozun üzerinde HUVEC hücreleri üzerinde sitotoksik etki göstermesi molekülün yüksek sinerjik etkisinden kaynaklanmaktadır. Anti-kanser özelliği tespit edilen aminoantrakinon türevi ilerleyen süreçlerde farklı kanser türlerinde denenebilir ve sitotoksik etkinin azaltılması için standart anti kanser ilaçları ile birlikte kullanımı öngörülebilir.

1-(4-(4-Hidroksifenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(4)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*= 385.10 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir. FTIR (ATR) spektrumunda υ=3412 cm^{-1} de OH grubuna ait gerilme bandı görülmüştür. Ayrıca **(4)** bileşiğinin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ile doğrulanmıştır.

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** bileşiğinin 1-amino-4-metilpiperazin ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan elde edilen 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** ve 1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion **(10)** bileşiklerinin yapılarını ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis spektrumları ile doğruladık.
1-(4-Metilpiperazin-1-ilamino)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(9)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=356.9 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=341.1 $[M-CH_3]^+$, *m/z*=325.7 $[M-Cl]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir.1,5-bis(4-metilpiperazin-1-ilamino)antrasen-9,10-dion **(10)** bileşiğinin kütle spektrumunda ise *m/z*=435.25 $[M+H]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir.
1,5-Dikloroantrakinon **(8)** bileşiğinin 3-kloropropantiyol ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan elde edilen 1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(11)** ve 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dion **(12)** bileşiklerinin yapılarını ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR ve UV-Vis spektrumları ile doğrulanmıştır.
1-(3-kloropropiltiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(11)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=352.10 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve 1,5-bis(3-kloropropiltiyo)antrasen-9,10-dion **(12)**bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=426.3 $[M+H]^+$moleküler iyonu gözlenmiştir.

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa ve Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi Genom ve Kök Hücre Merkezi ortaklığında gerçekleştirilen çalışmamızda; tez çalışmamızda sentezlediğimiz **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(12)** bileşiklerinin meme kanseri MDA-MB-231 hücre hattında in-vitro çalışmaları gerçekleştirildi. Çalışma kapsamında MTS analizi ile hücre canlılığı proliferasyonu tespit edildi. Çalışma sonuçlarına göre antrakinon molekülünün artan konsantrasyonlarına bağlı olarak hücre canlılığı azaldı. Kanser hücrelerinin en önemli özelliklerinden birisi toplanıp koloni oluşturması (klonojenik)dır. Çalışmada antrakinon molekülünün hastalıklı hücrelerin koloni oluşturma üzerine etkisi incelenmiş ve artan antrakinon türevi konsantrasyona bağlı olarak koloni sayısında önemli azalma gözlenmiştir.

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** bileşiğinin 4-nitrotiyofenol ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan elde edilen 1-(4-nitrofeniltiyo)5-kloroantrasen-9,10-dion **(13)** ve 1,5-bis(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(14)** bileşiklerinin yapılarını spektroskopik veriler

ile doğruladık. 1-(4-Nitrofeniltiyo)5-kloroantrasen-9,10-dion **(13)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*= 396.95 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*= 379.30 $[M-O]^+$, *m/z* = 364$[M-O_2]^+$ parçalanma iyonları gözlenmiştir. 1,5-bis(4-nitrofeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(14)** bileşiğininkütle spektrumunda, *m/z*= 538.10 $[M+Na]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir. **(13)** Bileşiğinin İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı bünyesinde elektrokimyasal özellikleri incelendi.

1-(4-(4-Nitrofenil)piperazin-1-il)antrasen-9,10-dion **(5)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=414.20 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=368.30 $[M-NO_2]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir. 1-(4-Aminobenzensülfonamid-1-il)antrasen-9,10-dion **(6)** bileşiğinin kütle spektrumunda*m/z* = 379.65 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=345.4 $[M-ONH_2]^+$*m/z*=335.1 $[M-OONH_2]^+$parçalanma iyonları gözlenmiştir. Bileşiğin FTIR (ATR) spektrumunda υ= 1313, 1262 cm^{-1} de SO_2 gerilme bantları görülmüştür. 1-(2-Aminofeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(7)** bileşiğinin kütle spektrumunda*m/z*= 332.05 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*= 315.2 $[M-NH_2]^+$ parçalanma moleküler iyonugözlenmiştir. Bileşiğin FTIR(ATR) spektrumunda NH_2, υ= 3250 cm^{-1}gerilme bandı vermiştir.

1-(4-Hidroksipiperidin-1-il)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(15)** bileşiğinin kütle spektrumunda *m/z*=342.85 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve *m/z*=325.15 $[M-OH]^+$ parçalanma iyonu gözlenmiştir.

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** bileşiğinin 4-*tert*-butilbenzilmerkaptan ile etilen glikol ve potasyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan 1-(4-*tert*-butilbenzentiyo)-5-kloroantrasen-9,10-dion **(16)** ve 1,5-bis(4-*tert*-butilbenzentiyo)antrasen-9,10-dion **(17)** bileşikleri elde edildi. Elde edilen mono ve disübstiüte **(16)** ve **(17)** bileşiklerinin kütle spektrumları incelendiğinden **(16)** bileşiği için *m/z*= 422.05 $[M+H]^+$ moleküler iyonu ve m/z = 381.10 $[M-(CH_3)_3]^+$ parçalanma iyonu, **(17)** bileşiği için *m/z*= 582.45 $[M+NH_4]^+$ moleküler iyonu gözlenmiştir.

1,5-Dikloroantrakinon ile **(8)** 1-amino-4-metilpiperazin ve 1-dodekantiyol'ün etilen glikol içerisinde KOH varlığında ve 120-130°C sıcaklığındaki tek kap içersinde yapılan reaksiyonundan aynı anda oluşan 1,5-bis(dodesiltiyo)antrasen-9,10-dion **(19)** ve 1-(4-metilpiperazin-1-ilamino)-5-(dodesiltiyo)-antrasen-9,10-dion **(20)** bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektroskopisi ile aydınlatılarak, diğer spektroskopik veriler ile doğrulandı. **20** Bileşiğinin FTIR(ATR) spektrumunda NH bağına ait band 3400 cm^{-1} de verilmiştir.

1,5-Dikloroantrakinon **(8)** bileşiğinden elde edilen1-(4-hidroksifeniltiyo)-5-koroantrasen-9,10-dion **(26)** ve 1,5-bis(4-hidroksifeniltiyo)antrasen-9,10-dion **(27)** bileşiklerinin FTIR(ATR) spektrumunda OH bağına ait band 3400ve 3420 cm^{-1} de görülmüştür.

Elde edilen bütün bileşiklerin yapıları MS, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır.

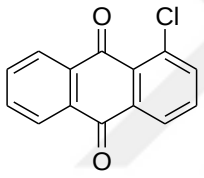
İlerleyen süreçlerde tez kapsamında elde edilen biyoaktif amino ve tiyoantrakinon türevlerinden nanopartikül eldesi, metal kompleksi eldesi, doku mühendisliği ve biyomalzeme çalışmaları, farklı hücre hatlarında anti-kanser çalışmaları yapılması hedeflenmektedir.

Aynı zamanda antrakinon türevi moleküllerin farmakolojik özelliklerinden yararlanılarak ilaç salım sistemlerindeki aktivitelerinin incelenmesi de planlanan çalışmalar arasındadır. Son yıllarda antrakinon ve türevlerinin enerji depolama özelliğinden faydalanılarak yeni nesil enerji sistemlerinde kullanımıyla ilgili birçok güncel çalışma yayınlanmıştır. Tez kapsamında sentezlenen ve elektrokimyasal özellikleri iyi olan moleküllerden süperkapasitör benzeri enerji depolama araçlarında kullanılabilinecek ara malzeme üretimi yapılması hedeflenmektedir. Tıp, Eczacılık, Kimya, Malzeme, Biyomalzeme, Boya, Gıda ve Tekstil gibi geniş bir yelpazede kullanım alanı bulabilen, kimyasal ve biyolojik açıdan üstün özelliklere sahip antrakinon türevleri ile yapılan tez çalışmasının bilime ve sanayiye yeni bir perspektif kazandıracağı düşünülmektedir.

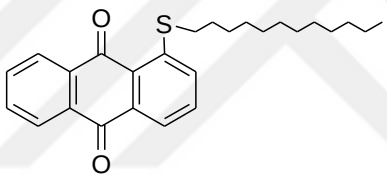
6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, 1-kloroantrakinon ve 1,5-dikloroantrakinon bileşiklerinin amino- ve tiyo-grupları içeren çeşitli nükleofiller ile reaksiyonları yapılmıştır. Reaksiyonlar sonucu literatürde yer almayan otuz yeni bileşik sentezlenmiştir. Antrakinon bileşiklerinin sahip oldukları yüksek biyolojik aktiviteleri tez çalışması sonucu elde edilen bileşikler için umut verici olmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen bileşiklerin kimyasal ve farmokolojik uygulamaları hâlihazırda devam etmektedir. Sentezlenmiş antrakinon türevlerinin literetüre katkı sağlayacak veriler sağlayacağı söylenebilir.

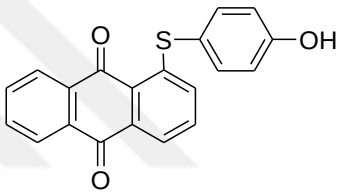
Aşağıda çalışmamızda kullanılan antrakinon bileşikleri ve sentezlenen bileşiklerin formülleri verilmiştir.



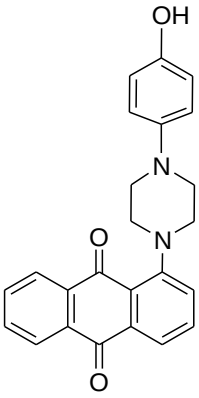
(1)



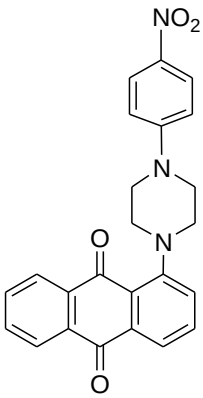
(2)



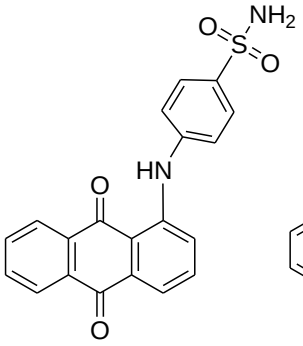
(3)



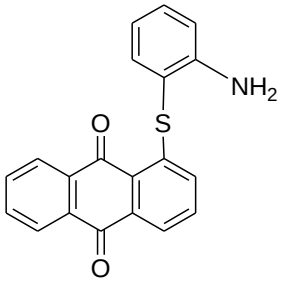
(4)



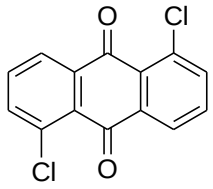
(5)



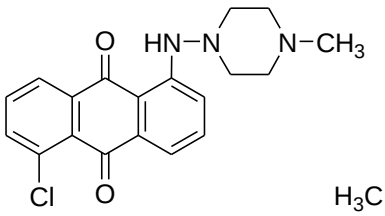
(6)



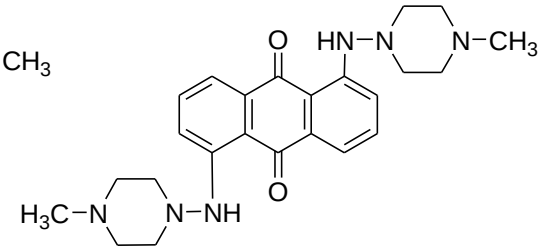
(7)



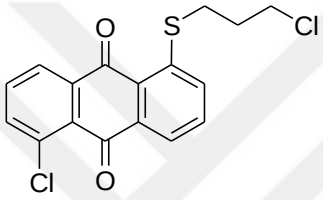
(8)



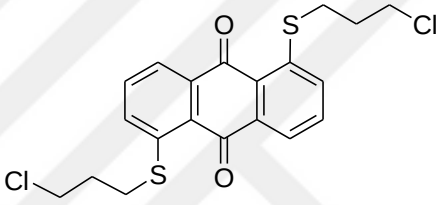
(9)



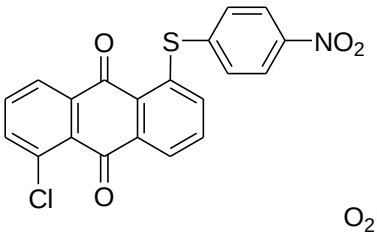
(10)



(11)

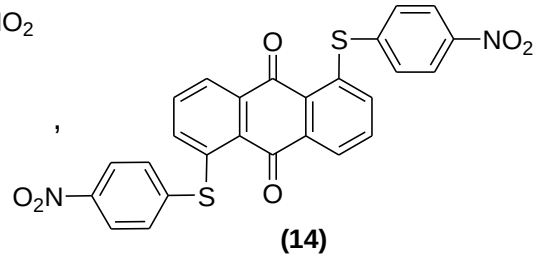


(12)

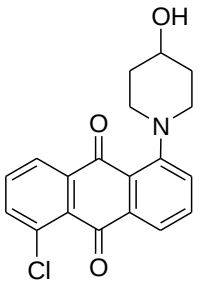


(13)

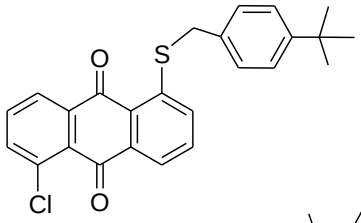
,



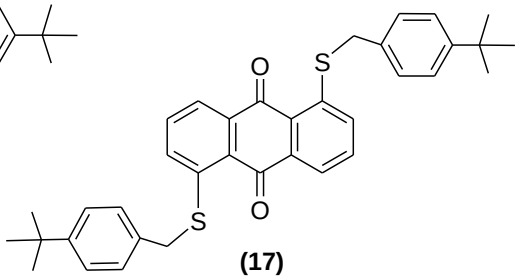
(14)



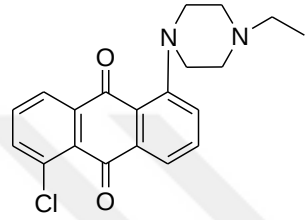
(15)



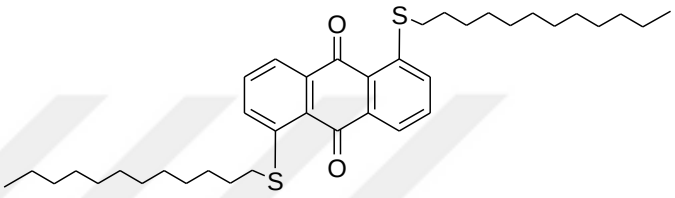
(16)



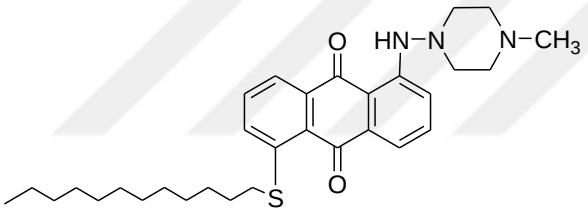
(17)



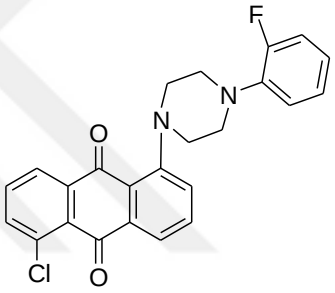
(18)



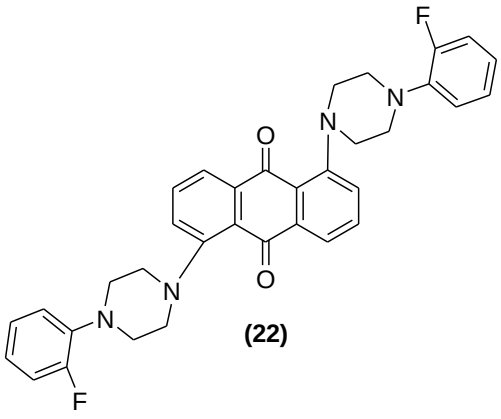
(19)



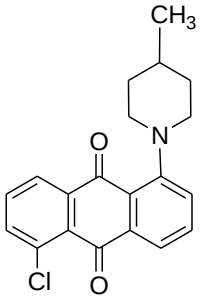
(20)



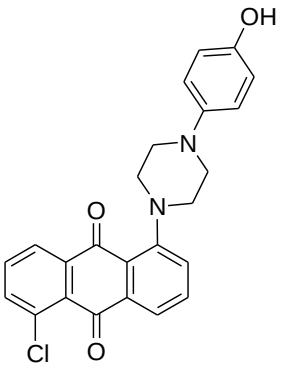
(21)



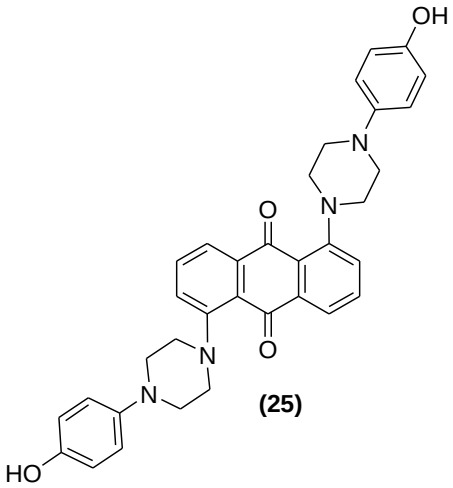
(22)



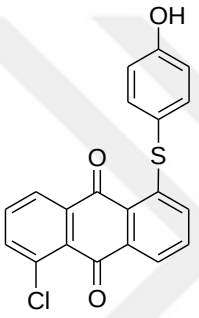
(23)



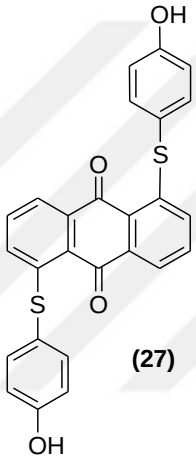
(24)



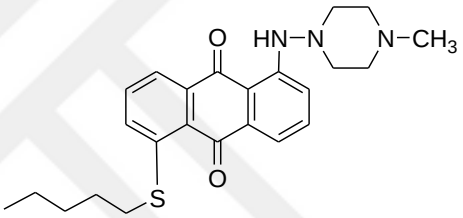
(25)



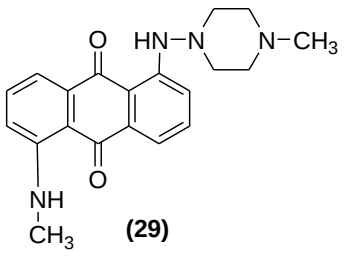
(26)



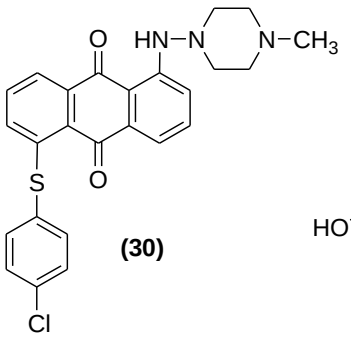
(27)



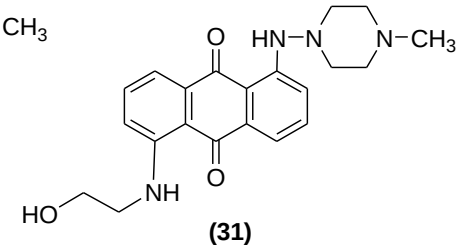
(28)



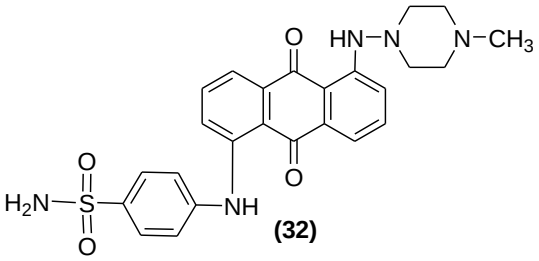
(29)



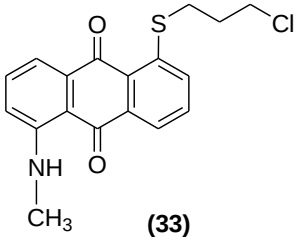
(30)



(31)



(32)



(33)

KAYNAKLAR

[1]. Malik, M. S., Alsantali, R.I., Jassas, R.S., Alsimaree, A.A., Syed, R., Alsharif, M.A., Kalpana, K., Morad, M., Althagafia, I.I., Ahmed, S., 2021, Journey of anthraquinones as anticancer agents a systematic review of recent literatüre, *RSC Advances*, 11 (57), 35806-35827.

[2]. Tian, W., Wang, C., Li, D., Hou, H., 2020, Novel anthraquinone compounds as anticancer agents and their potential mechanism, *Future Medicinal Chemistry*,12 87), 627–644.

[3].Tikhomirov, A. S., Shtil, A.A., Shchekotikhin, A.E.,2018, Advances in the Discovery of Anthraquinone-Based Anticancer Agents, *Recent Patents on Anti-cancer Drug Discovery*, 13(2), 159-183.

[4]. Malik, E.M., Müller, C.E., 2016, Anthraquinones As Pharmacological Tools and Drugs, *Medicinal Research Review*, 36 (4), 705-748.

[5]. Caro, Y., Anamale, L., Fouillaud, M., Laurent, P., Petit, T., Dufosse, L., 2012, Natural hydroxyanthraquinoid pigments as potent food grade colorants: An overview, *Natural Products and Bioprospecting*, 2 (2),174–193.

[6]. Wang, G., Fu, X., Huang, J., Wu, L., Du, Q., 2010, Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films, *Electrochimica Acta*, 55 (23), 6933–6940.

[7]. Murthy, Y. L. N., Kumari, B. J., Murthy, C.V.V.S., Varma, K.S., 2009, Synthesis of 2-

Methoxy 5-nitro-9,10-anthraquinone and study photophysical properties, *Oriental Journal of Chemistry*, 25(3), 665-670.

[8].Chien, S. C., Wu, Y. C., Chen, Z. W., Yang, W. C., 2015, Naturally occurring anthraquinones: Chemistry and therapeutic potential in autoimmune diabetes, *Evid Based Complement Alternat Medicine*, 2015:357357, 1-13.

[9]. Martins-Teixeira, M. B., Carvalho, I., 2020, Antitumour Anthracyclines: Progress and Perspectives, *ChemMedChem,* 15 (11), 933–948.

[10]. Perchellet, E.M., Magill, M.J., Huang, X., Dalke, D.M., Hua, D.H., Perchellet, J.P., 2000,1,4-Anthraquinone: an anticancer drug that blocks nucleoside transport, inhibits macromolecule synthesis, induces DNA fragmentation, and decreases the growth and viability of L1210 leukemic cells in the same nanomolar range as daunorubicin *in vitro*, *Anti-Cancer Drugs*,11 (5), 339–352.

[11]. Noller, C.R., 1957, *Chemistry Of Organic Compounds*, 2nd Edition, W.B.Saunders Company, USA.

[12]. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.

[13]. Snell, F.D., ETttre, L.S., 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., USA.

[14]. Fieser, L.F., Fieser, M., 1961, *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation Chapman & Hall, Ltd., USA.

[15]. Noller, C.R., 1966, *Chemistry of Organic Compounds*, 3nd edition, W.B.SaundersCompany, USA.

[16]. Porter, T.H., Kishi, T., Kishi, H., Folkers, K., 1978, Syenthesis, enzymeinhibition, and antitumor activity of new 1,4-benzoquinone analogs of coenzyme Q10,*Bioorganic Chemistry*, 7(3), 333-350.

[17]. Considine,G.D., 2005, *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, 5th edition,John Wiley & Sons Inc, USA.

[18]. Hart, H., Hart, J.D., Craine, E.L., 1998, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, ISBN: 975-7477-37-0.

[19]. Socaciu, C., 2008, Food colorants chemical and functional properties, CRS Press Taylor & Francis Group, USA, ISBN: 978-0-8493-9357-0

[20].Solomons, G., Fryhle, C., 2002,Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, istanbul, ISBN:975-8431-87-0.

[21].Aststreitwieser, A., Heatcock, C.H., 1976, *Introduction to Organic Chemisrty*,Collier Mac Millan International Editions, U.S.A, ISBN:0024180106.

[22]. English, J., Cassidy, H.G, 1956, *Princeples of Organic Chemistry*, Second edition, McGrow-Hill Book Company, USA.

[23]. Omura, K., 2000, Oxidation of 4,4'-diphenoquinones giving p-benzoquinones,*Tetrahedron Letters*, 41 (5), 685-689.

[24]. Khushuakhtova, S.J., Numanov, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclicsulfides with quinoid type compounds, *Dokl.akad.nauk.tadzh.ssr*., 23(12), 717-721.

[25]. Kutyrev, A.A., Moskva, V.V., 1991, Nucleophilic reactions of quinones, *Uspekhi Khimii*, 60, 134-168.

[26]. Shinji, T., Kohei, N., 1992, Quinone derivatives, their production and use, Japan, Takeda Pharmaceutical Co Ltd, U.S. Pat. No 5,106,858.

[27]. Suslov, S.N., Kurochkin, V.N., 1982, Removal of sulfur-containing compoundsfrom wastewater, U.S.S.R., 941, 302.

[28]. Elbert, C.L., Merlin, P.H., 1947, Derivatives of Chlorinated Quinones As Fungucides, United States Rubber Company, New York, US 2,430,722.

[29]. Langdon-Jones, E.E., Simon, Pope J.A., 2014, The coordination chemistry of substitued

anthraquinones: developments and applications,*Coordination Chemistry Reviews*. 269 (1), 32-53.

[30]. Gordon, P.F., Gregory, P., 1983, *Organic Chemistry In Color*, GDR Press, Berlin, 22, 163-173.

[31]. Hill, E.L., 2012, Evaluating the fungistatic and fungicidal activities of bianthrones assynthetic intermediates to novel hypericin analogues, *Master thesis*, University ofCentral Lancashire, England.

[32]. Jackson, T.C., Verrier, J.D., KochaneK, P.M., 2013, Anthraquinone-2-sulfonic acid (AQ2S) is A Novel Neurotherapeutic Agent, *Cell Death & Disease*, 4, e451i 1-12.

[33]. Qian, C., Wang, J. Q., Song, C. L., Wang, L. L., Ji, L. N., Chao, H., 2013, The induction

of mitochondria-mediated apoptosis in cancer cells by ruthenium (II) asymmetriccomplexes, *Metallomics*, 5(7), 844-854.

[34]. Allen, N.S., McKellar, J. F., 1976, Fluorescence, phosphorescence and light fastness of

Hydroxyanthraquinones,Journal of Photochemistry, 5 (4), 317-320.

[35]. Ranyuk, E., Uglov, A., Meyer, M., LemeunE, A.B., Denat, F., Averin, A., Beletskaya, I.,Guilard, R., 2011, Rational design of aminoanthraquinone for colorimetricdetection of heavy metal ions in aqueous solution,*Dalton Transactions*, 40 (1), 10491-10502.

[36]. Griffiths, P.D. and Grundy, J.E., 1987, Molecular biology and immunology of cytomegalovirus, *Biochemical Journal*, 241, 313-324.

[37]. Seigler D.S., 2012, Benzoquinones, Naphthoquinones, and Anthraquinones, *Plant Secondary Metabolism*, Springer Science & Business Media, New York, 76-93, ISBN: 978-1-4615-4913-0.

[38]. Kang, J., Zhang, P., Gao, Z., Zhang, J., Yan, Z., Wang, H., Chen, R., 2016, Naphthohydroquinones, naphthoquinones, anthraquinones, and a naphthohydroquinone dimer isolated from the aerial parts of Morinda parvifolia and their cytotoxic effects through up-regulation of p53, *Phytochemistry*, 130, 144-151.

[39]. Huang, Q., Lu, G., Shen, H. M., Chung, M. C., Ong, C. N., 2007, Anti-cancer properties of anthraquinones from rhubarb, *Medicinal Research Reviews*, 27 (5), 609-630.

[40]. Tikhomirov, A. S., Litvinova, V. A., Andreeva, D. V., Tsvetkov, V. B., Dezhenkova, L. G., Volodina, Y. L., Shchekotikhin, A. E., 2020, Amides of pyrrole-and thiophene-fused anthraquinone derivatives: A role of the heterocyclic core in antitumor properties, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 199 (1), 112294.

[41]. Luo, H., Wang, Y., Qin, Q., Wang, Y., Xu, J., He, X., 2021, Anti-inflammatory naphthoates and anthraquinones from the roots of *Morinda officinalis*, *Bioorganic Chemistry*, 110, 104800-104810.

[42]. Hu, Y., Luo, Y., Xiang, L., Wu, J., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, P., 2021, Assessment of the anti-inflammatory effects of three rhubarb anthraquinones in LPS-Stimulated RAW264.7 macrophages using a pharmacodynamic model and evaluation of the structure-activity relationships, *Journal of Ethnopharmacology*, 273, 114027-114037.

[43]. Shang, X. F., Zhao, Z. M., Li, J. C., Yang, G. Z., Liu, Y. Q., Dai, L. X., Zhang, J. Y.,2019, Insecticidal and antifungal activities of *Rheum palmatum L.* anthraquinones and structurally related compounds, *Industrial Crops and Products*, 137, 508-520.

[44]. Zhang, L., Chen, P., Xu, Y., Nie, W., Zhou, Y., 2020, Enhanced photo-induced antibacterial application of graphene oxide modified by sodium anthraquinone-2-sulfonate under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 265, 118572-118582.

[45]. Jarrahpour, A., Ebrahimi, E., Khalifeh, R., Sharghi, H., Sahraei, M., Sinou, V., Brunel, J. M., 2012, Synthesis of novel β-lactams bearing an anthraquinone moiety, and evaluation of their antimalarial activities, *Tetrahedron*, 68(24), 4740-4744.

[46]. Zarren, G., Shafiq, N., Arshad, U., Rafiq, N., Parveen, S., & Ahmad, Z., 2021, Copper-catalyzed one-pot relay synthesis of anthraquinone based pyrimidine derivative as a probe forantioxidant and antidiabetic activity, *Journal of Molecular Structure*, 1227, 129668-129678.

[47]. Lakshman, S., Murthy, Y. L. N., Rao, K. R. M., 2021, Studies on synthesis and antioxidant property of anthraquinone analogues, *Materials Today: Proceedings*, 40, S75-S78.

[48]. Phillips M., 1929, The Chemistry of Anthraquinone, *Chemical Reviews*, 6, 157-174.

[49]. Fouillaud, M., Caro, Y., Venkatachalam, M., Grondin, I., 2018, Anthraquinones, *Phenolic Compounds in Food*, ISBN: 9781315120157.

[50]. Cofrancesco A.J., 2000, Anthraquinone, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1-13.

[51]. Vogel, A., 2000, Anthraquinone, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, ISBN: 9783527303854.

[52]. Othmer, K., 1978, Anthraquinone, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley Sons Inc, Zurich, 2, 701-750.

[53]. Başer, İ., İnancı, Y., 1990, *Boyar Madde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2115.

[54].Venkataraman, K., 1971, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press Inc., New York and London, ISBN: 9780323142953.

[55]. Müller, E., 1979, III. Herstellung von 9,10-Anthrachinonen mit bestimmten Substituenten (VI), *Methoden der organischen chemie, (Houben weyl)*, VII/3c: Chinone, 169-171.

[56]. Diels O., Alder K., 1928, Syntheses in der hydroaromatischen *Reihe, Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 460, 98-122.

[57].Davulga, G., 2012, *Polioksa grubu taşıyan metalli ftalosiyanin sentezi vekarakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.

[58]. Madje, B.R., Shelke K.F., Sapkal S.B., Kakade G.K., Shingare M.S., 2010, An efficient

one-pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by alum in aqueousmedia,*Green Chemistry Letters and Reviews*, 2(4), 269-273.

[59]. Madje, B.R., Ubale M.B., Baharad J.V., Shingare M.S., 2011, $B(HSO_4)_3$: an efficientsolid acid catalyst for the synthesis of anthraquinone derivative, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 9, 19-25.

[60].Kumar, P.H., Prakash, S.S., Kumar, S.K., 2011, Synthesis of Mitoxantrone Analoguesand their in-vitro Cytotoxicity,*International Journal of Science and Research*, 3(2), 690-694.

[61]. Zhang, W., Zhang, C., Chen, K., Wang, Z., Wang, M., Ding, H., Xiao, J., Yang, D., Yu,

H., Zhang, L., Yang, H., 2016, Synthesis and characterisation of liquid crystallineanthraquinone dyes with excellent dichroism and solubility, Liquid Crystals, 43(10),1307-1314.

[62]. Zhu L., Wang W., Miao J., Yin X., Hu X., Yuan Y., 2017, Synthesis, NMR andcomputational studies on tautomerism of dichloroacetate of hydroxyanthraquinone, *Journal of Molecular Structure*, 1141, 462-468.

[63]. Graebe C., Liebermann C., 1868, Alizarin und Anthracen, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, Deutsche Chemische Gesellschaft (Germany), 1(1), 49–51.

[64].Kim, K., Min, M. and Hong, S., 2017, Efficient Synthesis of Anthraquinones from Diaryl Carboxylic Acids via Palladium(II)-Catalyzed and Visible Light-Mediated Transformations,*Advanced Synthesis & Catalysis*, 359(5), 848-852.

[65].Reynolds, T., 2005, Aloes: The Genus Aloe, *Journal of Natural Products*, 68, 150-155.

[66].Agarwal, S., Singh, S. S., Verma, S. and Kumar, S., 2000, Antifungal activity of anthraquinone derivatives from Rheum emodi, *Journal of Ethnopharmacology*, 72(1-2), 43-46.

[67].Barnard, D. L., Huffman, J. H., Morris, J. L., Wood, S. G., Hughes, B. G. and Sidwell, R. W., 1992, Evaluation of the antiviral activity of anthraquinones, anthrones and anthraquinone derivatives against human cytomegalovirus, *Antiviral Research*, 17(1), 63-77.

[68]. Diaz, M. G., Miranda, I. L., Sartori, S. K., de Rezende, D. C., Diaz, M. A.,2018, Anthraquinones: An Overview,*Studies in Natural Products Chemistry*, 58, 313-338.

[69]. Tabolacci, C., Cordella, M., Turcano, L., Rossi, S., Lentini, A., Mariotti, S., Beninati, S., 2015, Aloe-emodin exerts a potent anticancer and immunomodulatory activity on BRAF-mutated human melanoma cells, *European Journal of Pharmacology*, 762, 283-292.

[70]. Liu, J., Wu, F., Chen, C., 2015, Design and synthesis of aloe-emodin derivatives as potent anti-tyrosinase, antibacterial and anti-inflammatory agents,*Bioorganic &Medicinal Chemistry Letters*, 25(22), 5142-5146.

[71]. Duval, J., Pecher, V., Poujol, M., Lesellier, E.,2016, Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review, *Industrial Crops and Products*, 94, 812-833.

[72]. Koyama M., Takahashi K., Chou T.C., Darzynkiewicz Z., Kapuscinski J., Kelly T.R., WatanabeK.A. W, 1989, Intercalating agents with covalent bond forming capability. A novel type of potential anticancer agents.2.Derivatives of chrysophanol and emodin, *Journal of Medicinal Chemistry*, 32, 1594-1599.

[73]. Bien, H. S., Stawitz, J.,Wunderlich, K., 2000, Anthraquinone dyes and intermediates, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ISBN: 9783527303854.

[74]. Goor G., Glenneberg J., Jacobi S., 2000, Hydrogen peroxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ISBN: 9783527303854.

[75]. DeLiberto, S. T., Werner, S. J., 2016, Review of anthraquinone applications for pest management and agricultural crop protection, *Pest Management Science*, 72(10), 1813-1825.

[76]. Gülsoy, S. K., 2012, Kraft hamurunun verimini etkileyen faktörler, *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 12 (1), 144-156.

[77]. Neidhart, J. A., Gochnour, D., Roach, R., Hoth, D., Young, D., 1986, A comparison of mitoxantrone and doxorubicin in breast cancer, *Journal of Clinical Oncology*, 4 (5), 672-677.

[78].Preeti, L.P., Rishikant, K. S., Ganapati S. S., 2018, Choline Hydroxide Promoted Synthesis of N-Aryl Anthraquinone Derivatives: Metal Free Approach to Ullmann Coupling Reactions, Chemistry Select, 3(19), 5249-5253.

[79]. Özkok, F., Şahin, Y. M., 2016, Biyoaktif Antrakinon Anologlarının Sentezine Yönelik Özgün Metot Geliştirilmesi, Türkiye, TR 2016/19610.

[80]. Ozkok, F., Sahin, Y.M., Atalay, V.E.., Asgarova K., Onul, N. Catal, T, 2020, Spectroscopy Sensitive detection of iron (II) sulfate with a novel reagent using spectrophotometry, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, 240 (1), 118631-118639.

[81]. Ozkok, F., Sahin, Y.M., Atalay, V.E., Asgarova K., Onul, N. Catal, T, 2020, Dataset on Catal's reagent: Sensitive detection of iron (II) sulfate using spectrophotometry, *Data in Brief*, 32 (1), 106149-106160.

[82]. Catal, T., Atalay, V.E., Ozkok, F., Sahin, Y. M., Onul, N., Asgarova, K., 2019, Kolorimetrik yöntemle demir sülfat tayininde kullanilmak üzere yeni bir reaktif ve kit, Türkiye, TR 2019/17962.

[83]. Catal, T., Atalay, V.E., Ozkok, F., Sahin, Y. M., Onul, N., Asgarova, K., 2019, Kolorimetrik yöntemle demir sülfat tayininde kullanilmak üzere yeni bir reaktif ve kit, PCT/TR2020/050061.

[84]. Ohtani, K., Muto, H., Suzuki, S., Yoshimoto, T., 2021, Anthraquinone compound, liquid crystal composition for dimming including said compound, and dimming element, Japan, Nıppon Kayaku Co.Ltd., WO2021261181A1.]

[85]. Celik S., Ozkok F., Ozel A.E., Sahin M.Y., Akyuz S., Sigirci B.D., Kahraman B.B., Darici H., Karaoz E., 2019, Synthesis, FT-IR and NMR characterization, antimicrobial activity, cytotoxicity and DNA docking analysis of a new anthraquinone derivate compound, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 38 (3), 756-770.

[86]. Şahin YM., 2018, Synthesis of an Antimicrobial Thio-anthraquinone Compound to Produce Biodegradable Electrospun Mats for Tissue Engineering Purposes, *JOTCSA*, 5(3), 1119-1134.

[87]. Hacıosmanoğlu, E., Özkök F., Onsu A.K., Bektaş M., Varol B., Pehlivan S., 2018, Synthesis of new anthraquinone derivates and anticancer effects on breast cancercell lines, *EPSTEM*, 4, 271-276.

[88]. Çelik, Özel, S, A.E., Akyuz, S., Ozkok, F.,Şahin, Y.M., Sığırcı, B.D., Kahraman, B.B., Darıcı, H., Karaoz, E.,2018, Antibakteriyel ve antimikotik etki arz eden amino antrakinon analoğu ve bunun moleküler modellemesi, Türkiye, Tr 2018/06753.

[89]. Ozkok, F., Şahin, M.Y., Ortaboy, S., Atun, G., Ozyurt, V.H., Hamurcu, Z., 2019, Antrakinon türevi, sentezi ve kullanimlari, Türkiye, Tr 2019/22464.

[90]. Celik, S., Vagifli, F., Akyuz, S., Ozkok, F., Ozel, A.E., Dosler, S., Onul, N., 2022, Synthesis, vibrational spectroscopic investigation, molecular docking, antibacterial and antimicrobial studies of a new anthraquinone derivative compound, *Spectroscopy Letters*, 55 (4), 259-277.

[91]. Akar, K.B., 2021, Evaluation of alizarin and purpurin dyes for their ability to visualize latent fingermark on porous surfaces,*Science & Justice*, 61 (2),130-141.

[92]. Mrak, P., Žnidaršič, N., Štrus, J., 2013, Alizarin red S staining of the crustacean cuticle: implementation in the studyof *Porcellio scaber larvae*, *Acta Bıologıca Slovenıca*

Ljubljana, 56 (2), 51–62.

[93]. Shadrack, D.M., Ndesendo, V.M.K., 2017, Molecular docking and admet study ofemodin derivatives as anticancer ınhibitors ofNAT2, COX2 and TOP1 enzymes, *Computational Molecular Bioscience*, 7(1), 1-18.

[94]. Ma, Y.S., Weng, S.W., Lin, M.W., Lu, C.C., Chiang, J.H., Yang, J.S., Lai, K.C., Lin,

J.P., Tang, N.Y., Lin, J.G., Chung, J.G., 2012 Antitumor effects of emodin on LS1034 human colon cancer cells *in vitro* and *in vivo*: roles of apoptotic cell death and LS1034 tumor xenografts model, *Food and Chemical Toxicology*, 50,1271-1278.

[95]. Damodharan, U., Ganesan, R. and Radhakrishnan, U.C.,2011, Expression ofMMP2 and MMP9 (Gelatinases A and B) in human colon cancer cells,*Applied Biochemistry and Biotechnology* , 165 (1), 1245-1252.

[96]. Huang, Z., Chen, G. and Shi, P., 2008, Emodin-Induced apoptosis in human breast cancer Bcap-37 cells through the mitochondrial signalling pathway, *Archives of Pharmacal Research*, 31 (1), 742-748.

[97]. Huang, Z., Chen, G. and Shi, P., 2009, Effects of emodin on the gene expressionprofiling of human breast carcinoma cells, *Cancer Detection and Prevention*, 32 (1),286-291.

[98]. Li, X.X., Dong, Y., Wang, W., Wang, H.L., Chen, Y.Y., Shi, G.Y. and Wang, J., 2013, Emodin as an effective agent in targeting cancer stem-like side population cells of gallbladder carcinoma, *Stem Cells and Development*, 22 (1), 554-566.

[99]. Liu, A., Chen, H., Wei, W., Ye, S., Gong, J., Jiang, Z., Wang, L. and Lin, S., 2011, Antiproliferative and antimetastatic effects of emodin on human pancreatic cancer, *Oncology Reports* , 26 (1), 81-89.

[100]. Ko, J.-C., Su, Y.-J., Lin, S.-T., Jhan, J.-Y., Ciou, S.-C., Cheng, C.M. and Lin, Y.-W., 2010, Suppression of ERCC1 and Rad51 expression through ERK1/2 inactivation is essential in emodin-mediated cytotoxicity in human non-small cell lung cancer cells,*Biochemical Pharmacology*, 79 (1), 655-664.

[101]. Wang, Y., Hui, Y., Zhang, Y., Liu, Y., Ge, X. and Wu, X., 2013, Emodin induces apoptosis of human cervical cancer Hela Cells via intrinsic mitochondrial and extrinsic death receptor pathway,*Cancer Cell International*, 13 (1), 71.

[102]. Çap, H., 2021, *Yeni sentezlenen amino antrakinon türevinin antikanser etkisinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

Kamala ASGAROVA Doktora Tez

ORİJİNALLİK RAPORU

%12	%10	%4	%2
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%5
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	%1
3	www.hindawi.com İnternet Kaynağı	%1
4	www.mdpi.com İnternet Kaynağı	%1
5	Cemil İbis, Sibel Şahinler Ayla. "The Synthesis of New Thiosubstituted Compounds with Butadienyl and Butenynyl Groups", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2010 Yayın	<%1
6	apps.dtic.mil İnternet Kaynağı	<%1
7	pubs.rsc.org İnternet Kaynağı	<%1

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐**Kurum izni gerekmektedir.**

☒**Kurum izni gerekmemektedir.**

Kamala ASGAROVA