

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ DİSÜBSTİTÜE ANTRAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

UFUK PARLADI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ARALIK 2019

Tezin Başlığı: Yeni Disüstitüe Antrakınon Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Ufuk PARLADI

Sınav Tarihi: 13.12.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri:

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülkü YILMAZ
Malatya Turgut Özal Üniversitesi

Prof. Dr. Yetkin GÖK
İnönü Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ebru YABAŞ
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr. Kazım TÜRK
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Yeni Disüstitüe Antrakinon Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakça da yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

UFUK PARLADI



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ DİSÜBSTİTÜE ANTRAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ufuk PARLADI

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

42 + ix sayfa

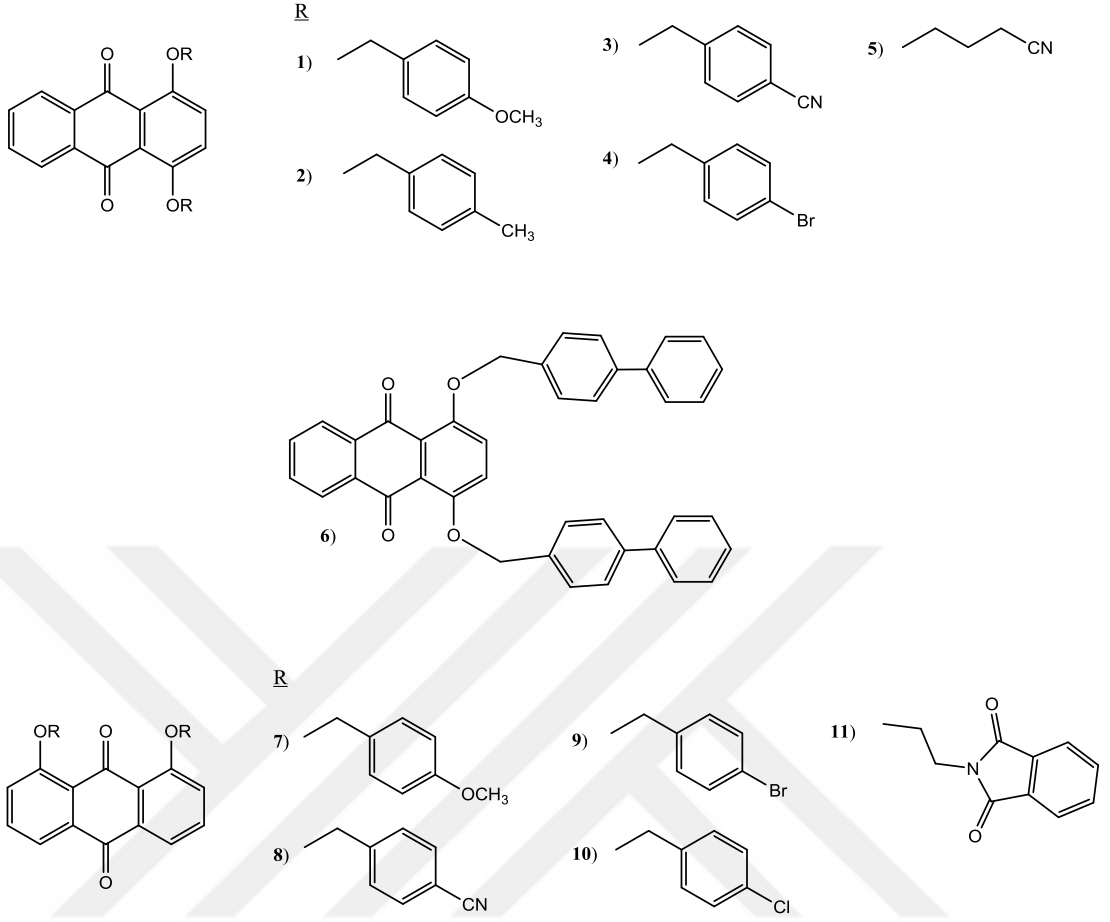
2019

Danışman: Prof. Dr. Ülkü YILMAZ

Çoğu boya, ilaç ve organik materyalin doğal ya da sentetik bileşeni olarak kullanılan antrakinonlar poliaromatik bileşikler sınıfında önemli ve tanınmışlardır. Antrakinon boyaları azo boyalarından sonra en önemli ikinci boya sınıfıdır. En önemli avantajları parlaklık ve solmazlıklarıdır. Dahası, antrakinonlar besin ve kozmetik ürünleri için de renklendirici olarak kullanılmaya uygundur. Bir dizi doğal ve sentetik antrakinonlar antitümör, antiviral, antifungal, anti-inflammatuar, antiplatelet ve nöro koruyucu etki gibi geniş bir spektrumda farmakolojik aktiviteler göstermektedirler.

Bu bağlamda, yeni bir grup 1,4 ve 1,8-disübstitüeantrakinon türevleri dantron ve kinizarin kullanılarak sentezlendi. Sentezlenen bileşikler ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and UV-Vis, elemental analiz yöntemi ve erime noktaları belirlenerek karakterize edildi.

Bu tezde sentezlenen bileşikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir;



ANAHTAR KELİMELEER: Antrakinin, dantron, kinizarin, disübstitüe antrakinin.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF NOVEL DISUBSTITUTED ANTHRAQUINONE DERIVATIVES AND INVESTIGATION THEIR PROPERTIES

Ufuk PARLADI

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

42 + ix pages

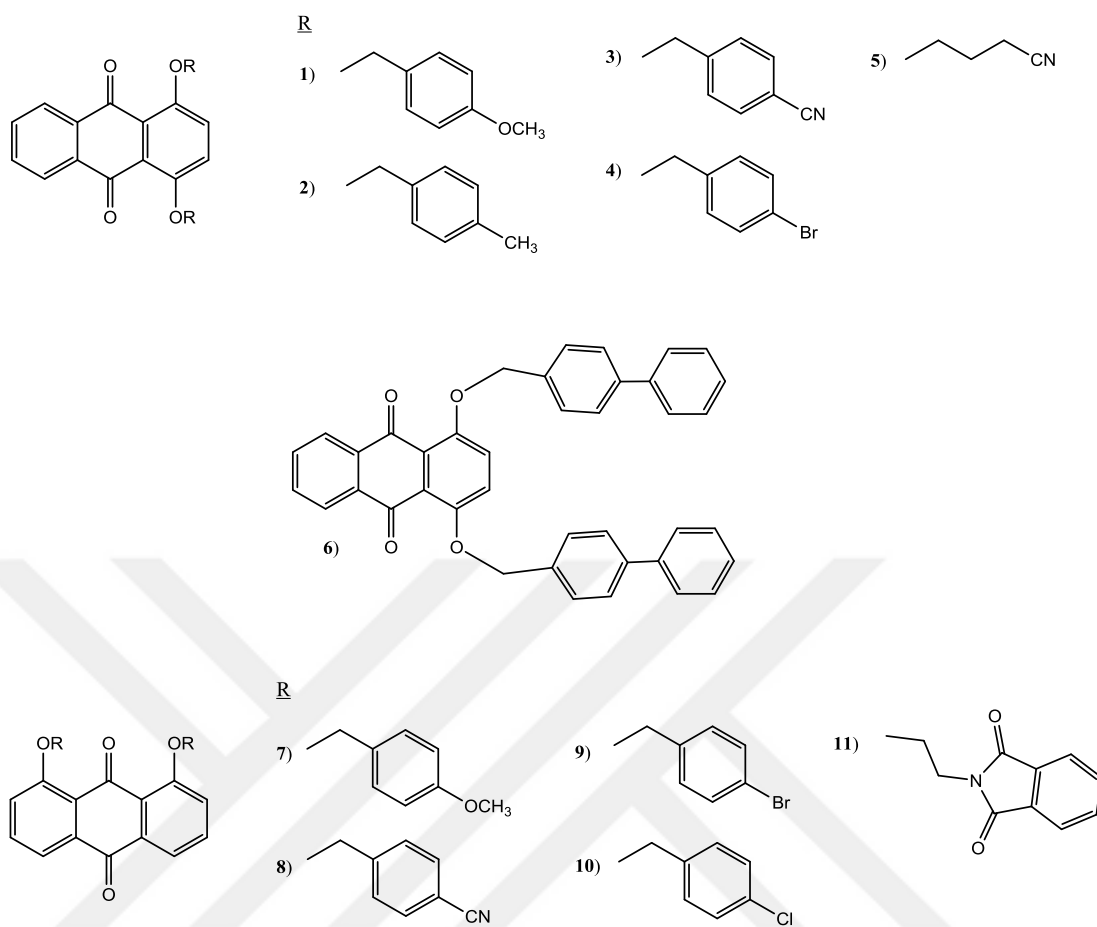
2019

Supervisor: Prof. Dr. Ülkü YILMAZ

Anthraquinones are important and well-known class of polyaromatic compounds that have been used as natural or synthetic component for many dyes, drugs and organic materials. Anthraquinone dyes are the second most important class after the azo dyes. The major advantages of good fastness and their are brightness. Moreover, anthraquinones are approved for use as colorants in cosmetics and foods. A number of natural and synthetic anthraquinones have shown a wide range of pharmacological activities including antitumor, antiviral, antifungal, anti-inflammatory, antiplatelet and neuro protective effects.

In this case, a new group of 1,4 and 1,8-disubstituted anthraquinone derivatives were synthesized in the menu of dantron and kinizarin. The synthesized compounds were determined by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and UV-Vis, elemental analysis method and melting points.

The compounds are summarized as follows in this thesis;



KEYWORDS: Anthraquinone, danhtron, quinizarin, disubstituted anthraquinone

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanması ve çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan, destek, emek ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ülkü YILMAZ' a tüm içtenliğimle sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Nesrin BUĞDAY' a ve deneyisel çalışmalarımı yapabilmem için araştırma laboratuvarından faydalanmamı sağlayan Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY' a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve yüksek lisans eğitimim sürecinde de benden desteklerini esirgemeyen değerli AİLEM' e özellikle eşim Fatma Müzeyyen PARLADI, kızlarım Nisa PARLADI ve Zehra PARLADI' ya teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1 GİRİŞ ve KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Antrakinin	1
1.2. Antrakininin Elde Edilme Yöntemleri	1
1.2.1. Benzen ve ftalik anhidritin friedel crafts reaksiyonu ile antrakinin sentezi	1
1.2.2. Naftakinon ve bütadienin diels alder tepkimesini takiben gerçekleşen dehidrojenasyonla antrakinin sentezi	2
1.2.3. Antrasenin yükseltgenmesi ile antrakinin sentezi	3
1.3. Antrakinin Türevlerinin Kullanım Alanları	3
1.4. Çalışmanın Amacı	14
2. MATERYAL ve YÖNTEM	15
2.1. 1,4-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (1) Sentezi	16
2.2. 1,4-Bis(4-metilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (2) Sentezi	17
2.3. 1,4-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (3) Sentezi	17
2.4. 1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (4) Sentezi	17
2.5. 1,4-Bis(3-siyanopropil)oksi)antrasen-9,10-dion (5) Sentezi	17
2.6. 1,4-Bis(4-fenilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (6) Sentezi	17
2.7. 1,8-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (7) Sentezi	18
2.8. 1,8-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (8) Sentezi	18
2.9. 1,8-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (9) Sentezi	18
2.10. 1,8-Bis(4-klorobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (10) Sentezi	18
2.11. 1,8-Bis(2-N-ftalimidoetil)oksi)antrasen-9,10-dion (11) Sentezi	18
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	19
3.1. 1,4-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (1)	19
3.2. 1,4-Bis(4-metilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (2)	21
3.3. 1,4-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (3)	22
3.4. 1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (4)	24
3.5. 1,4-Bis(3-siyanopropil)oksi)antrasen-9,10-dion (5)	25
3.6. 1,4-Bis(4-fenilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (6)	27
3.7. 1,8-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (7)	28
3.8. 1,8-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (8)	30
3.9. 1,8-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (9)	31
3.10. 1,8-Bis(4-klorobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (10)	33
3.11. 1,8-Bis(2-N-ftalimidoetil)oksi)antrasen-9,10-dion (11)	34
3.12. Bileşik Spektrumlarının Değerlendirilmesi	36
4. SONUÇ ve ÖNERİLER	39
5. KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

CDCl ₃	: Dötero Kloroform
DMF	: <i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetil sülfoksit
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
s	: Singlet
d	: Dublet
t	: Triplet
m	: Multiplet
PDT	: Foto dinamik terapi
THF	: Tetrahidrofuran
UV-Vis	: Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

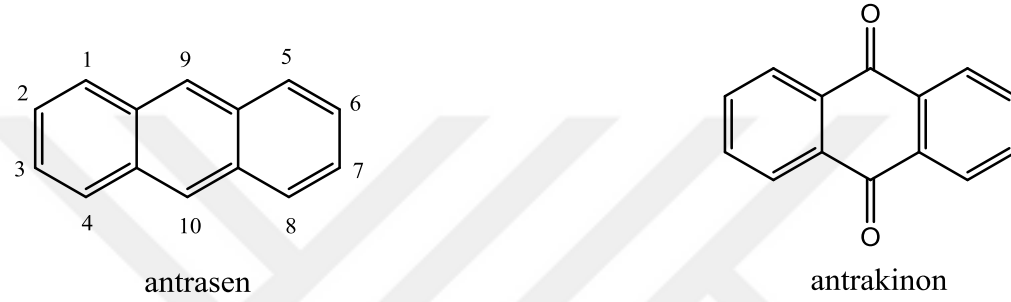
Şekil 1.1.	Antrasen ve antrakinon' un açık yapıları.....	1
Şekil 1.2.	Benzen ve ftalik anhidritten antrakinon sentezi.....	2
Şekil 1.3.	Diels Alder tepkimesi ile antrakinon sentezi.....	2
Şekil 1.4.	Antrasenin yükseltgenmesi ile antrakinon sentezi.....	3
Şekil 1.5.	Indanthren Blue RS' in açık yapısı.....	4
Şekil 1.6.	Antrakinon ve dispers red 60 boyalarının açık yapısı.....	4
Şekil 1.7.	Kinizarin, dispers red 15 ve dispers blue 14 boyalarının açık yapısı.....	4
Şekil 1.8.	Remazol Brilliant Blue R indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi.....	5
Şekil 1.9.	Mangrov mantarlarının metabolitlerinden izole edilen antikanser aktiviteye sahip antrakinon türevleri.....	6
Şekil 1.10.	Krizofanol' un açık yapısı.....	6
Şekil 1.11.	PDT kullanılan aminoantrakinon türevi.....	7
Şekil 1.12.	PDT için kullanılan aminoantrakinon türevinin açık yapısı.....	7
Şekil 1.13.	Sıvı kristal yapıda sentezlenen aminoantrakinon türevi.....	8
Şekil 1.14.	Rein-8-O-glukozid' in açık yapısı.....	8
Şekil 1.15.	Enerji depolama ajanı olarak kullanılabilen antrakinon türevlerinin açık yapısı.....	9
Şekil 1.16.	Miktarı artan antrakinon türevlerinin açık yapısı.....	9
Şekil 1.17.	Sentezlenen 2-süstitüye antrakinon boyaları.....	10
Şekil 1.18.	Sentezlenen katyonik antrakinon türevlerinin gösterimi.....	10
Şekil 1.19.	Meta-aramid lifleri için boya olarak kullanılan katyonik antrakinon türevleri.....	11
Şekil 1.20.	Oligoeter türevi antrakinonlar.....	12
Şekil 1.21.	Siklopentanoidlerin sentezi.....	12
Şekil 1.22.	Azaantrakinonların sentezi.....	13
Şekil 1.23.	Kinizarin ve dantron' un açık yapıları.....	13
Şekil 1.24.	Antrakinon sentezi.....	13
Şekil 1.25.	Kükürt içeren antrakinonlar' ın sentezi.....	14
Şekil 2.1.	Sentezlenen yeni antrakinon türevleri.....	16
Şekil 3.1.	Sentezlenen yeni antrakinon türevleri.....	19
Şekil 3.2.	Bileşik 1 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.3.	Bileşik 1 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	20
Şekil 3.4.	Bileşik 1 e ait IR spektrumu.....	21
Şekil 3.5.	Bileşik 2 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	21
Şekil 3.6.	Bileşik 2 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	22
Şekil 3.7.	Bileşik 2 e ait IR spektrumu.....	22
Şekil 3.8.	Bileşik 3 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.9.	Bileşik 3 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	23
Şekil 3.10.	Bileşik 3 e ait IR spektrumu.....	24
Şekil 3.11.	Bileşik 4 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 3.12.	Bileşik 4 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	25
Şekil 3.13.	Bileşik 4 e ait IR spektrumu.....	25
Şekil 3.14.	Bileşik 5 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.15.	Bileşik 5 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	26
Şekil 3.16.	Bileşik 5 e ait IR spektrumu.....	27
Şekil 3.17.	Bileşik 6 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	27
Şekil 3.18.	Bileşik 6 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	28

Şekil 3.19.	Bileşik 6 e ait IR spektrumu.....	28
Şekil 3.20.	Bileşik 7 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.21.	Bileşik 7 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	29
Şekil 3.22.	Bileşik 7 e ait IR spektrumu.....	30
Şekil 3.23.	Bileşik 8 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	30
Şekil 3.24.	Bileşik 8 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	31
Şekil 3.25.	Bileşik 8 e ait IR spektrumu.....	31
Şekil 3.26.	Bileşik 9 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.27.	Bileşik 9 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 3.28.	Bileşik 9 e ait IR spektrumu.....	33
Şekil 3.29.	Bileşik 10 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.30.	Bileşik 10 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	34
Şekil 3.31.	Bileşik 10 e ait IR spektrumu.....	34
Şekil 3.32.	Bileşik 11 e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 3.33.	Bileşik 11 e ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	35
Şekil 3.34.	Bileşik 11 e ait IR spektrumu.....	36
Şekil 3.35.	Bileşik 4 e ait UV-Vis spektrumu (bileşik sarı renkli).....	37
Şekil 3.36.	Bileşik 6 e ait UV-Vis spektrumu (bileşik kırmızı-kahve renkli).....	38

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1. Antrakinon

Antrakinon sarı renkli bir bileşik olup prizmalar şeklindedir. Dioksoantrasen olarak da adlandırılan bileşik 286 °C erime noktasına sahiptir ve 380 °C’ de süblimleşir. Özgül ağırlığı 1,438 g/mL’ dir. Antrakinon suda çözünmezken alkol, eter ve aseton gibi çözücülerde çözünür. Kapalı formülü C₁₄H₈O₂ olup antrasenin en önemli kinon türevidir. Antrakinon, antrasenin 9. ve 10. konumlarından yükseltgenmesiyle (Şekil 1.1) sentezlenir [1].



Şekil 1.1. Antrasen ve antrakinon’ un açık yapıları [1]

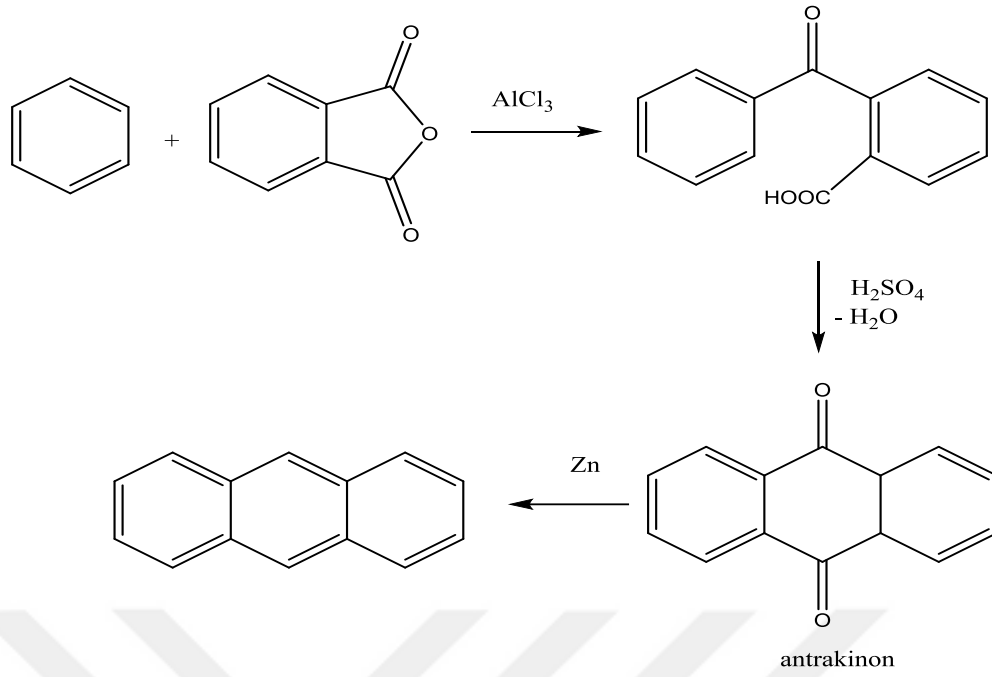
1.2. Antrakinonun Elde Edilme Yöntemleri

Antrakinonlar, işlevsel olarak çeşitlilik gösteren ve antrasen türevi aromatik bileşiklerdir. Antrakinon çekirdeği 9,10-antrakinon, 9,10-antrasendion, antradion, antrasen-9,10-kinon, şeklinde adlandırılabilir.

Antrakinonlar çoğu bitki ve mikroorganizmaların kompozitlerinde bir pigment sınıfı olarak bulunmaktadır. Dolayısıyla doğal antrakinonlar bitkilerden, likenlerden ve mantarlardan izole edilebilirler. Özütleme yöntemi dışında antrakinon sentezi için bazı yöntemler de mevcuttur [2-6].

1.2.1. Benzen ve ftalik anhidritin “Friedel Crafts” reaksiyonu ile antrakinon sentezi

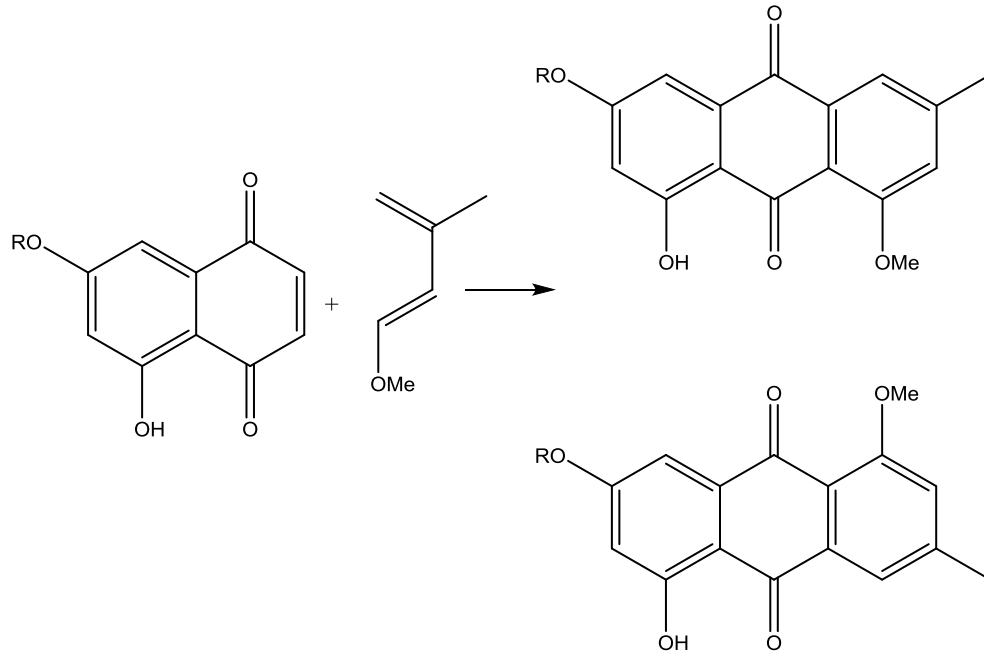
Antrakinon, benzen ve ftalik anhidritten AlCl₃ katalizörlüğünde sentezlenebilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Benzen ve ftalik anhidritten antrakinon sentezi [2-6]

1.2.2. Naftakinon ve bütadienin “Diels Alder” tepkimesini takiben gerçekleşen dehidrojenasyonla antrakinon sentezi

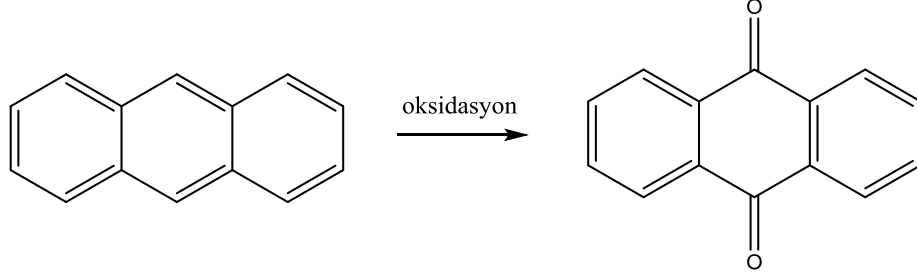
Naftakinon ve cis-bütadienin tepkimesiyle antrakinon türevleri sentezlenebilmektedir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Diels Alder tepkimesi ile antrakinon sentezi [2-6]

1.2.3. Antrasenin yükseltgenmesi ile antrakinin sentezi

Endüstride en çok kullanılan antrakinin sentez yöntemidir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Antrasenin yükseltgenmesi ile antrakinin sentezi

1.3. Antrakinin Türevlerinin Kullanım Alanları

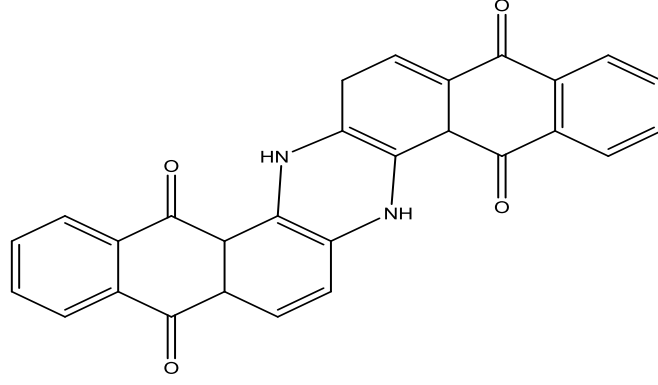
Antrakinin türevleri besin kimyası, tıp ve boya endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır [3].

Antrakinin boyaları azo boyalarından sonra ikinci en önemli boya sınıfını oluşturmaktadır. Antrakinin boyalarının en önemli avantajları parlaklık ve solmazlıktır.

Bu bileşikler doğal ve sentetik tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılmalarının yanı sıra yiyecek ve kozmetik ürünlerinin de renklendirilmesinde kullanılmaktadır.

Organik boyar maddeler sınıflara ayrıldığında bu grupta antrakinin boyaları önemli bir yer tutmaktadır ve bu sınıf boyalar antrakinin molekül çekirdeğini içeren boyar maddeler grubudur. Bu boyalar her türlü elyaf üzerinde, çok dayanıklı ve farklı boya tonları meydana getirmektedir. Renklerin canlılığı, güneş ışığı ve yıkama ile solmama özellikleriyle çok değerli boyarmaddelerdir. Antrakinin boyalarının başlıcaları: Alizarin, kinizarin, purpurin, antrasen mavisi, asit yün boyaları, küp boyaları, benzotren boyaları, antrakininimid boyaları, antrakininakridon boyalarıdır [7].

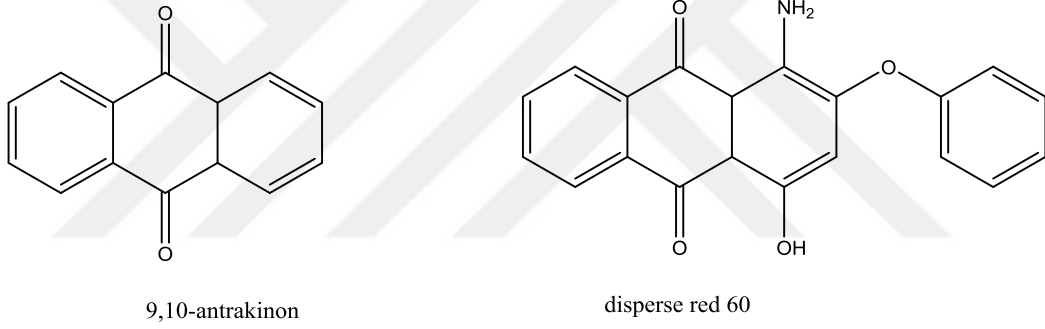
Antrakinin birçok boyarmadde ve pigment sınıfının ana maddesidir. İlk antrakinin küp boyası olan Indanthren Blue RS bunlardan biridir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Indanthren Blue RS' in açık yapısı [7]

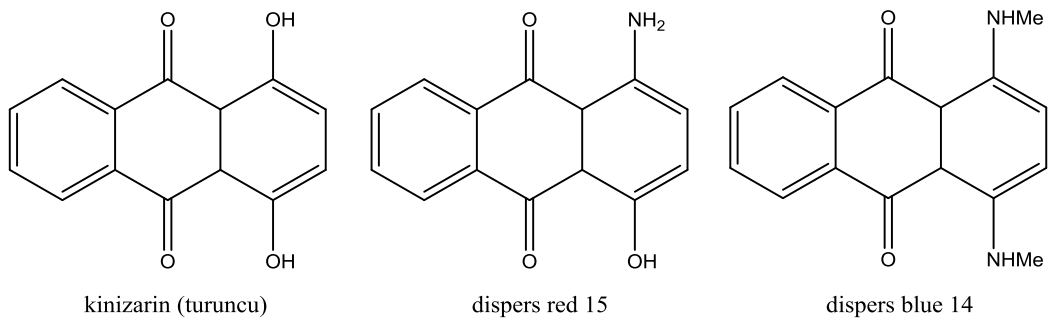
Yükseltgenmeye karşı son derece karardır, indirgenerek ise çeşitli ürünlere dönüşebilir.

Temel kromofor yapısı 9,10-antrakınon renksiz yapıda olup üzerine fonksiyonel gruplar eklendiğinde ise değişik renkler elde edilmektedir (Şekil 1.6).



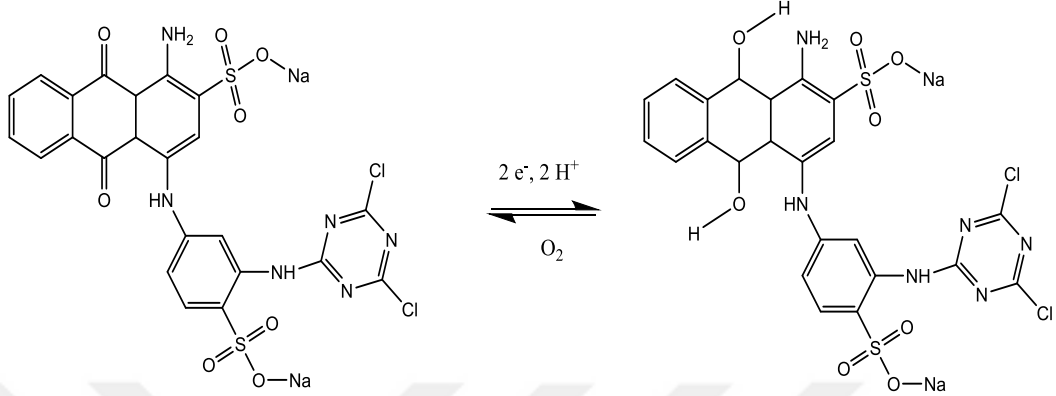
Şekil 1.6. Antrakinon ve dispers red 60 boyalarının açık yapısı [7]

Antrakinon çekirdeğinin farklı fonksiyonel gruplar ile farklı türevlere dönüştürülmesi sonucunda farklı renklere sahip antrakinon türevleri elde edilmektedir (Şekil 1.7)



Şekil 1.7. Kinizarin, dispers red 15 ve dispers blue 14 boyalarının açık yapısı [7]

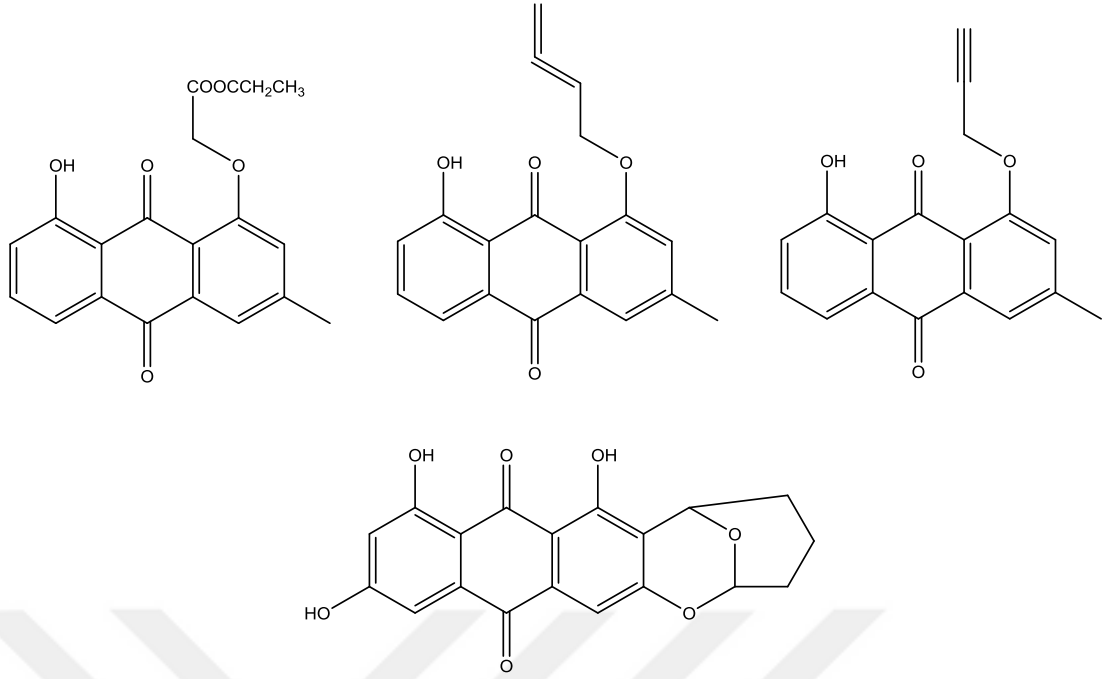
Khankaew ve çalışma grubu bir antrakinon boyası olan Remazol Brilliant Blue R' nin indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri sonucunda renk değiştiğini gözlemlemiştir [8]. Bu sayede dondurulmuş gıdaların taze olup olmadıkları hakkında ortamda bulunan oksijen sensörü olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Remazol Brilliant Blue R indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi [8]

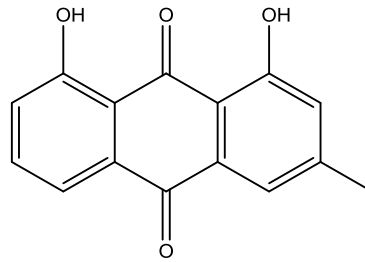
Ayrıca antrakinon boyaları polimer gruplara bağlanarak daha kaliteli boya özelliği kazanırlar. Böylece sentezlenen polimerik boyanın termal ve kimyasal kararlılığı artırılabilir. Antrakinon çekirdeklere sahip bileşiklerden polimerik yapılara geçildiğinde boyanın parlaklığı artar ve antibakteriyel özellik kazandırılabilir [9].

Güney Çin Denizi' ndeki Mangrov mantarlarının metabolitlerinden izole edilmiş 86 bileşik, MTT analizi ile kanser hücrelerini engelleme etkinliği için tarandı. Bunlardan 11 adeti güçlü sitotoksik aktivite gösterdi [10]. Bunların bazıları aşağıdaki gibidir (Şekil 1.9).



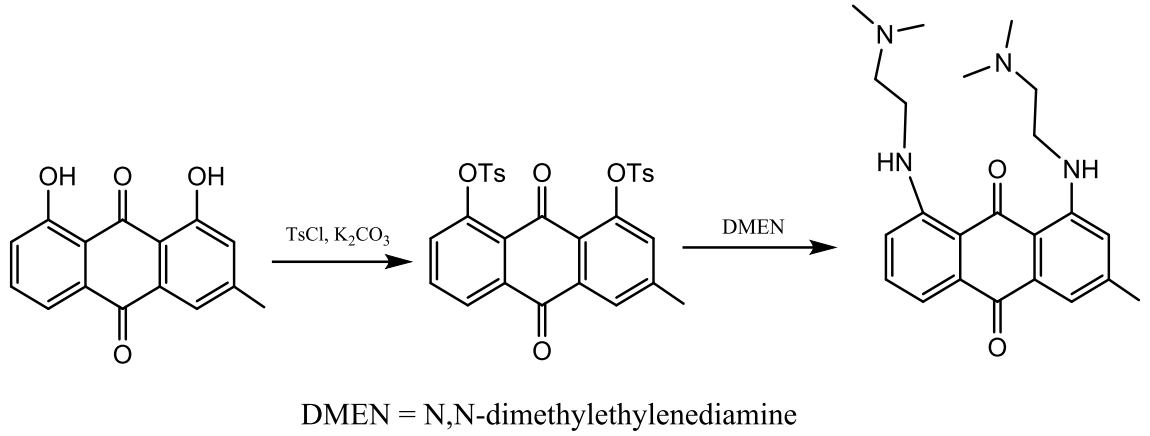
Şekil 1.9. Mangrov mantarlarının metabolitlerinden izole edilen antikanser aktiviteye sahip antrakinon türevleri [10]

Bazı antrakinon türevleri foto dinamik terapide (PDT) kullanılmaktadırlar. Örneğin, Chrysophanol adlı antrakinon türevi doğal bir boya pigmentidir ve yüksek foto hassas özellik gösterdiğinden PDT ajanı olarak kullanılabilir. Foto dinamik terapi (PDT) modern kanser tedavisi yöntemi olarak ortaya çıkmıştır ve yüksek seçiciliğe sahiptir. PDT üç faktörü gerektirir; Moleküler oksijen, toksik olmayan ve ışığa duyarlı maddeler ve PDT'yi etkileyecek ışık (Şekil 1.10).



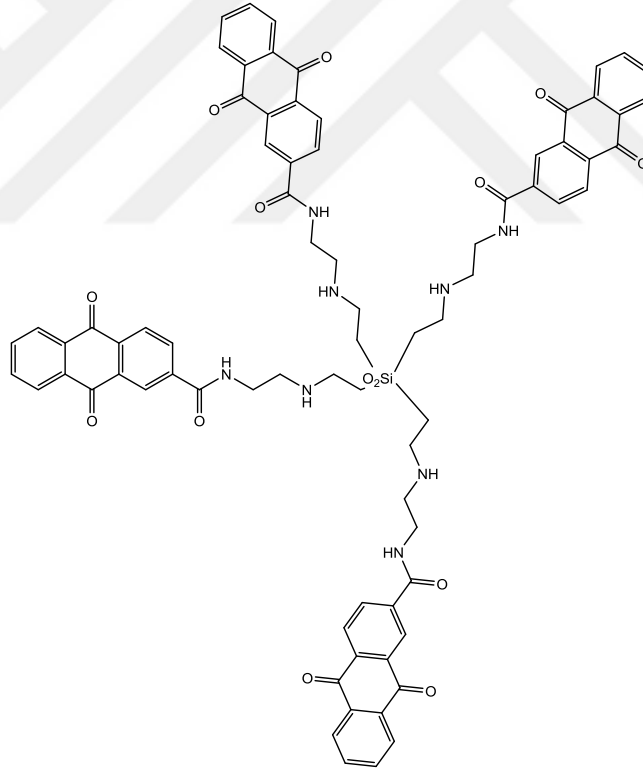
Şekil 1.10. Krizofanol' un açık yapısı [10]

Bian ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada [11] aminasyon reaksiyonu ile yeni bileşiğe dönüştürülen krizofanol PDT için kullanılmıştır (Şekil 1.11).



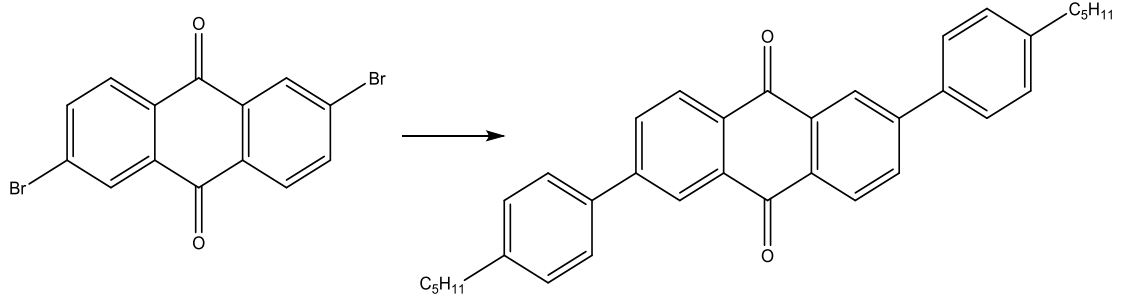
Şekil 1.11. PDT kullanılan aminoantrakinon türevi [11]

Antrakinon bileşikleri PDT ile kanser önleyici etki göstermektedirler. İlgili başka bir çalışmada silika bağlantılı antrakinon türevleri kullanılmıştır (Şekil 1.12) [12].



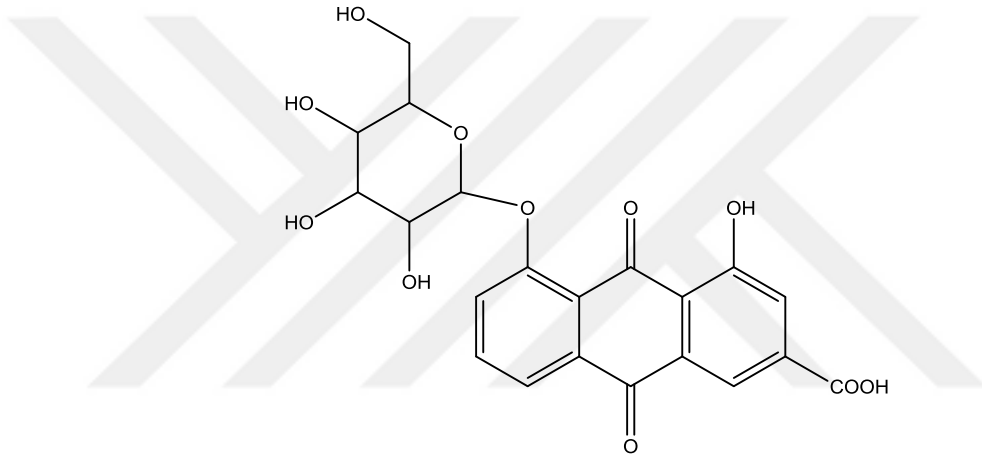
Şekil 1.12. PDT için kullanılan antrakinon türevinin açık yapısı [12]

Zhang ve grubunun yaptığı bir çalışmada [13] sıvı kristal yapıda antrakinon boyaları sentezlenerek bileşiklerin çözünürlükleri artırılmıştır (Şekil 1.13).



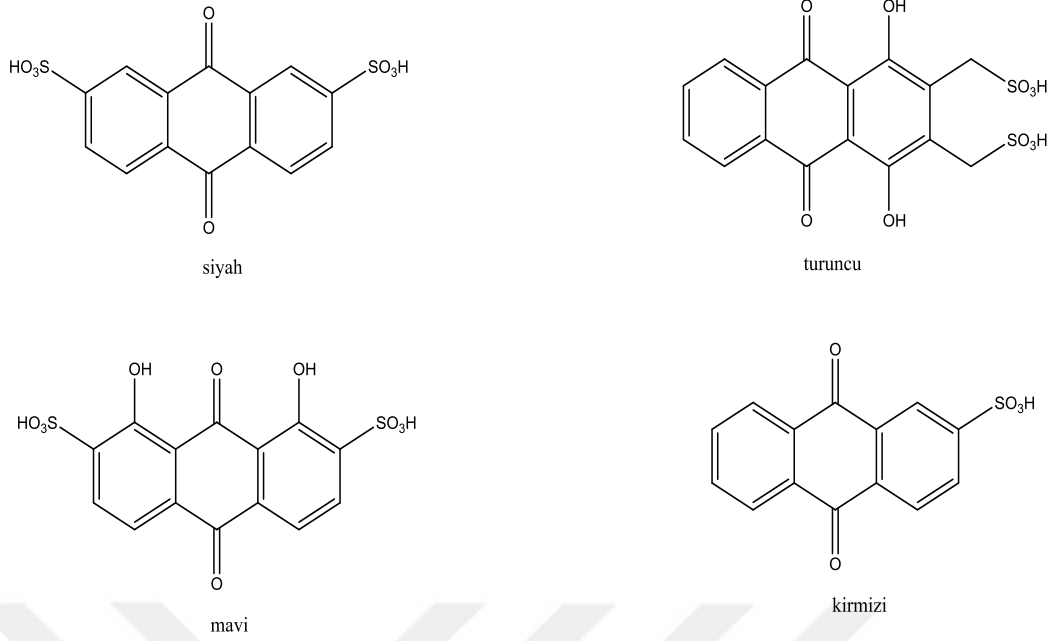
Şekil 1.13. Sıvı kristal yapıda sentezlenen antrakinon türevi [13]

Rein-8-O-glukozid gibi antrakinon bileşikleri [14] antioksidan aktivite de göstermektedirler (Şekil 1.14).



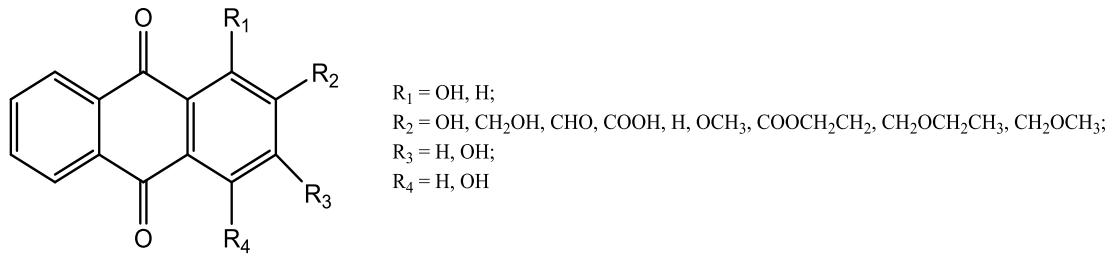
Şekil 1.14. Rein-8-O-glukozid' in açık yapısı [14]

Antrakinon türevleri enerji depolama uygulamalarında da kullanılabilirler [15]. Hızlı redox kinetikleri ve kimyasal olarak ayarlanabilirlikleri enerji depolama ajanı olarak kullanılmalarını sağlar (Şekil 1.15).



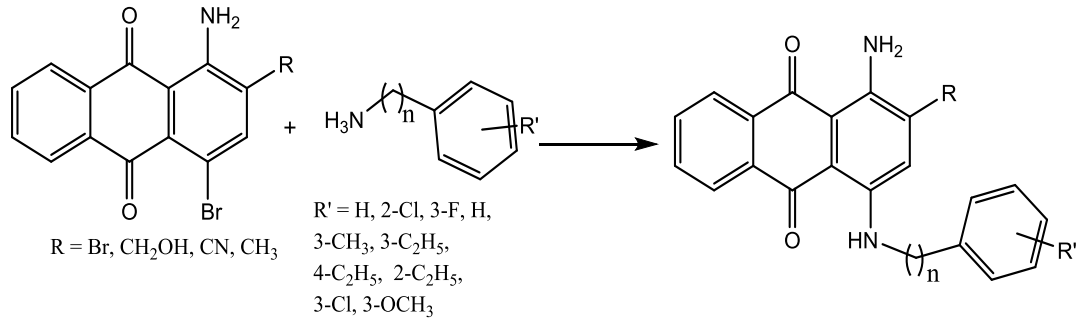
Şekil 1.15. Enerji depolama ajanı olarak kullanılabilen antrakinon türevlerinin açık yapısı [15]

Orban ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada [16] ise *Rubia tinctorum* un (kök boyası bitkisi) hücre süspansiyon kültüründe elde edilen antrakinon türevlerinin sentezinin farklı elicitorlerle etkileşimleri araştırılmış ve bazı elicitorlerin antrakinon sentezini bitkide arttırdığı gözlemlenmiştir (Şekil 1.16).



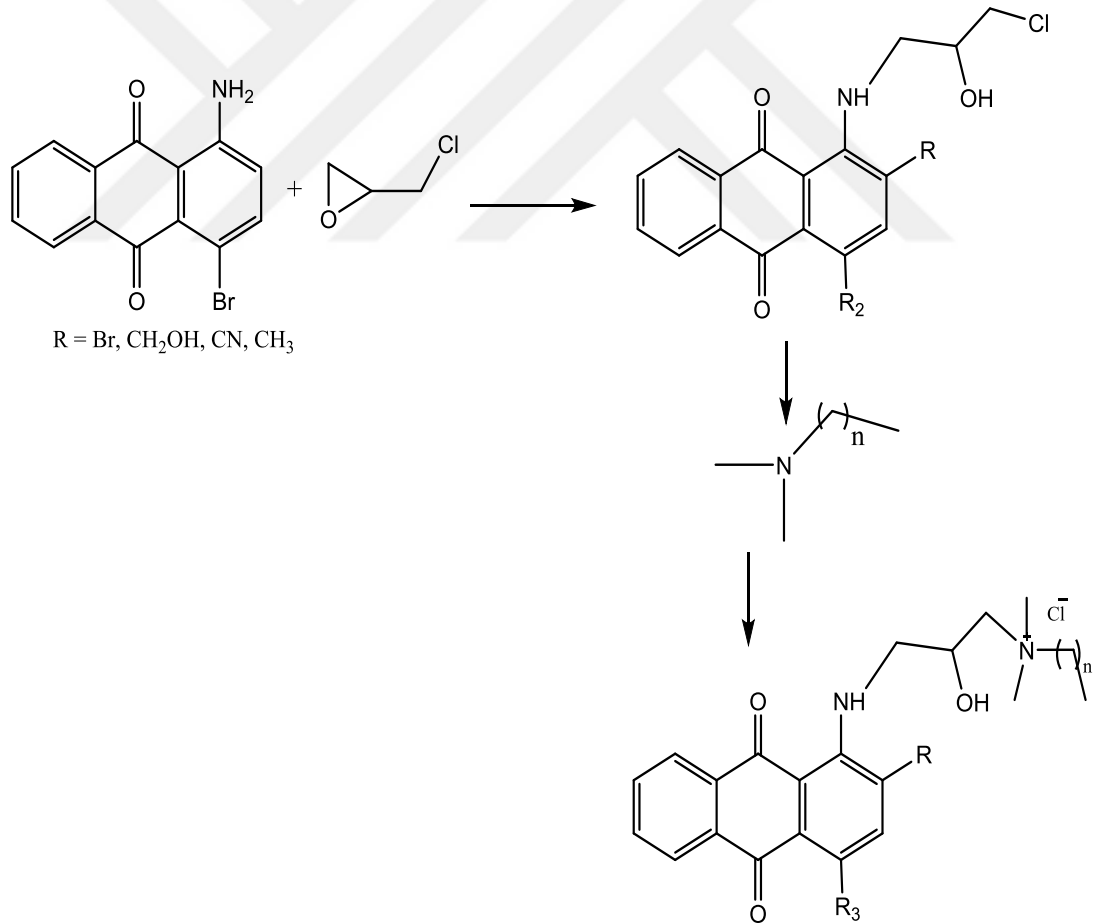
Şekil 1.16. Miktarı artan antrakinon türevlerinin açık yapısı [16]

Malik ve grubu yaptıkları çalışmada [17] Ullmann tepkimelerini kullanarak 1-amino-4-bromoantrakinon grupları taşıyan çeşitli yeni 2-süstitüye döşeme boyaları sentezlemişlerdir (Şekil 1.17).

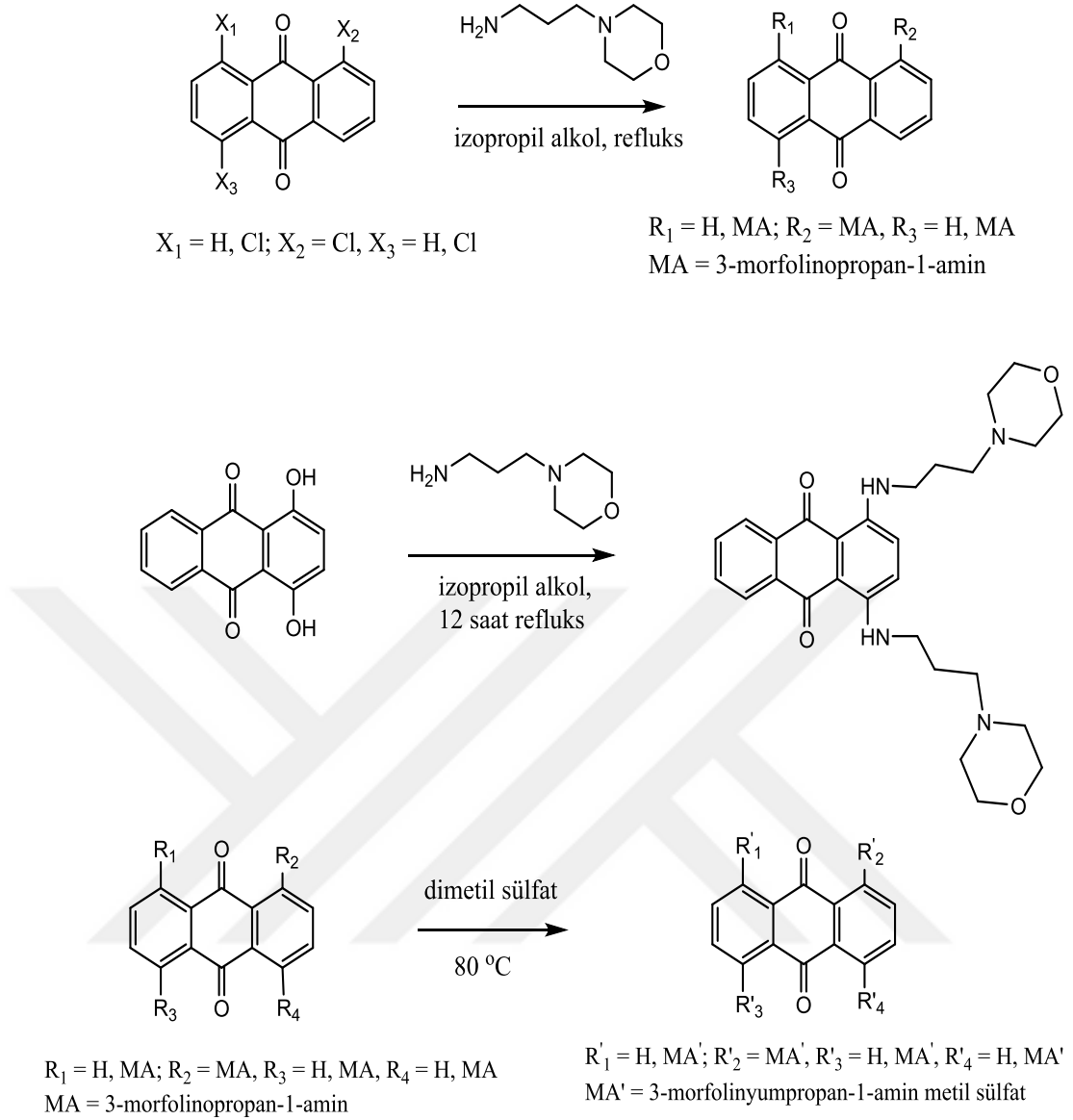


Şekil 1.17. Sentezlenen 2-süstitüe antrakınon boyaları [17]

Çoğu katyonik boyaların antimikrobiyal fonksiyonlarının olduğu ve bu yüzden de 19. Yüz yıldan bu yaba besinlerin saklanması ve taze kalması için ve klinik olarak da bu boyalar kullanılmaktadırlar. Bu yüzden katyonik boya sentezi de dikkat çekici bir alandır. Liu ve grubu [18] ayrıca Kim ve çalışma grubu da [19] yeni katyonik boyalar sentezlemişlerdir (Şekil 1.18, 1.19).

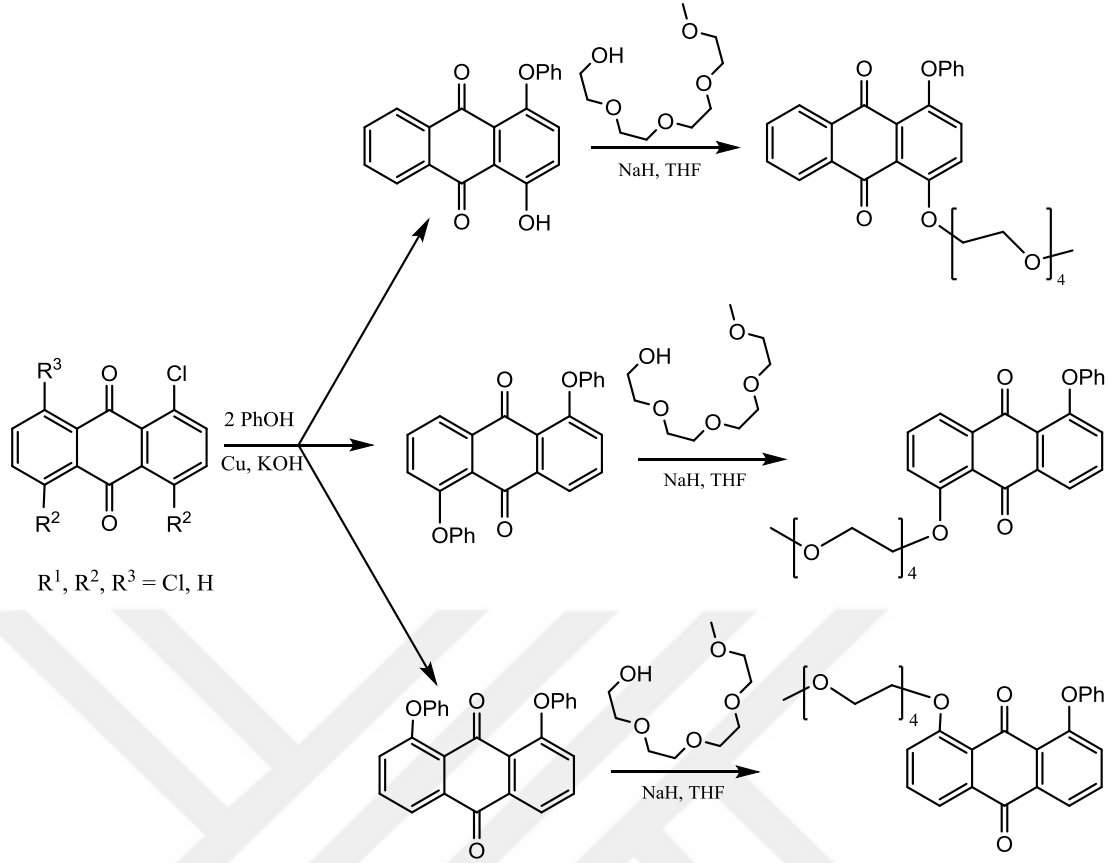


Şekil 1.18. Sentezlenen katyonik antrakınon türevlerinin gösterimi [18]

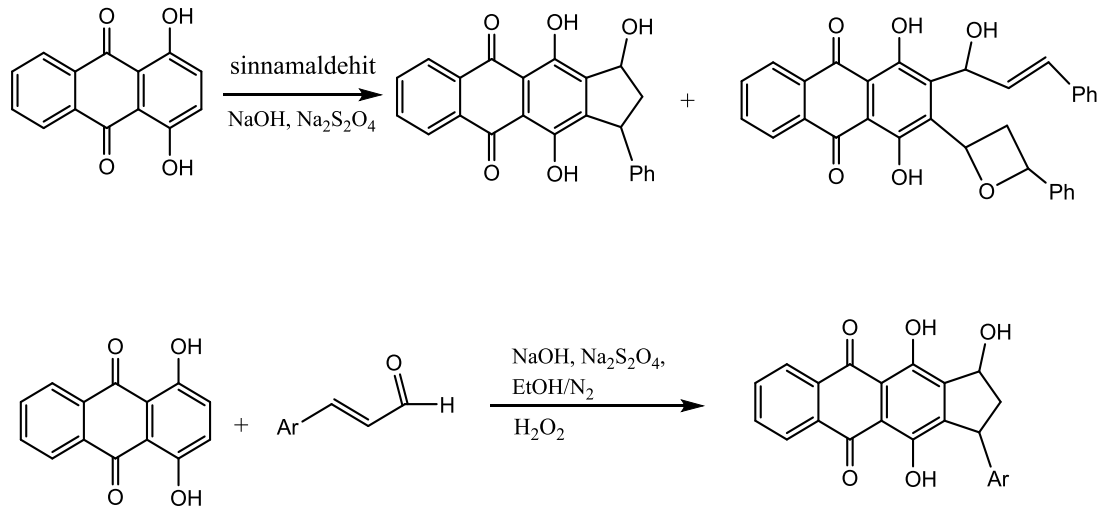


Şekil 1.19. Meta-aramid lifleri için boya olarak kullanılan katyonik antrakinon türevleri [19]

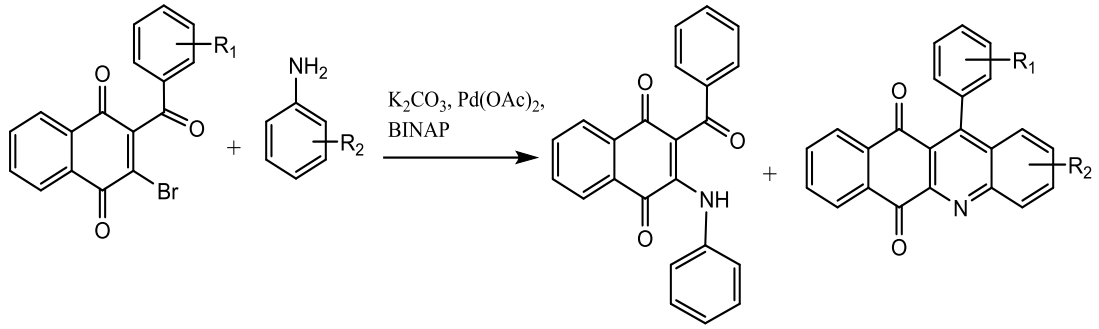
Martyanov ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada [20] oligoeter türevi antrakinonlar sentezlenerek metal katyonları ile kompleks oluşturma yetenekleri incelenmiştir (Şekil 1.20).



Cao ve grubu tarafından yapılan başka bir çalışmada [21] α,β -doymamış aldehitler ile kinizarinin halkalaşma tekimelerinden yeni siklopentanoidler sentezlenmiştir (Şekil 1.21).

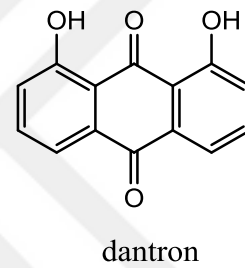
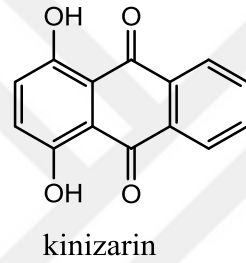


Borah ve çalışma arkadaşları [22] lewis asit katalizli tepkimelerle yeni azaantrakinonlar sentezlemişlerdir (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Azaantrakinonların sentezi [22]

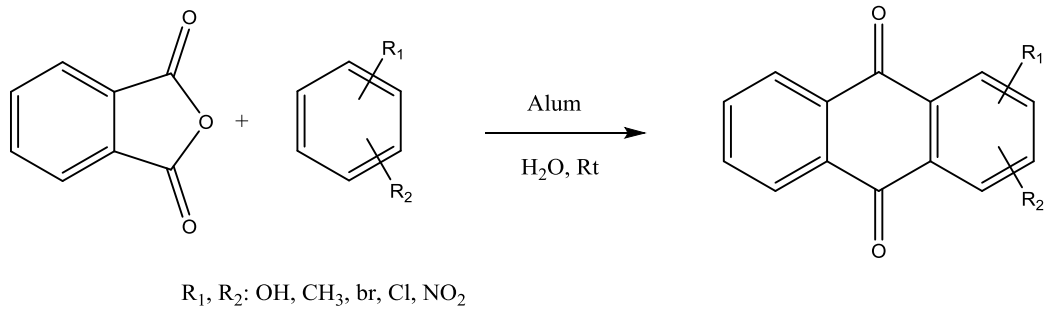
Yapılan başka bir çalışmada [23] ise Verebova ve grubu kinizarin ve dantronun doğrusal DNA ile etkileşerek DNA' yı uzatabildiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Kinizarin ve dantron' un açık yapıları [23]

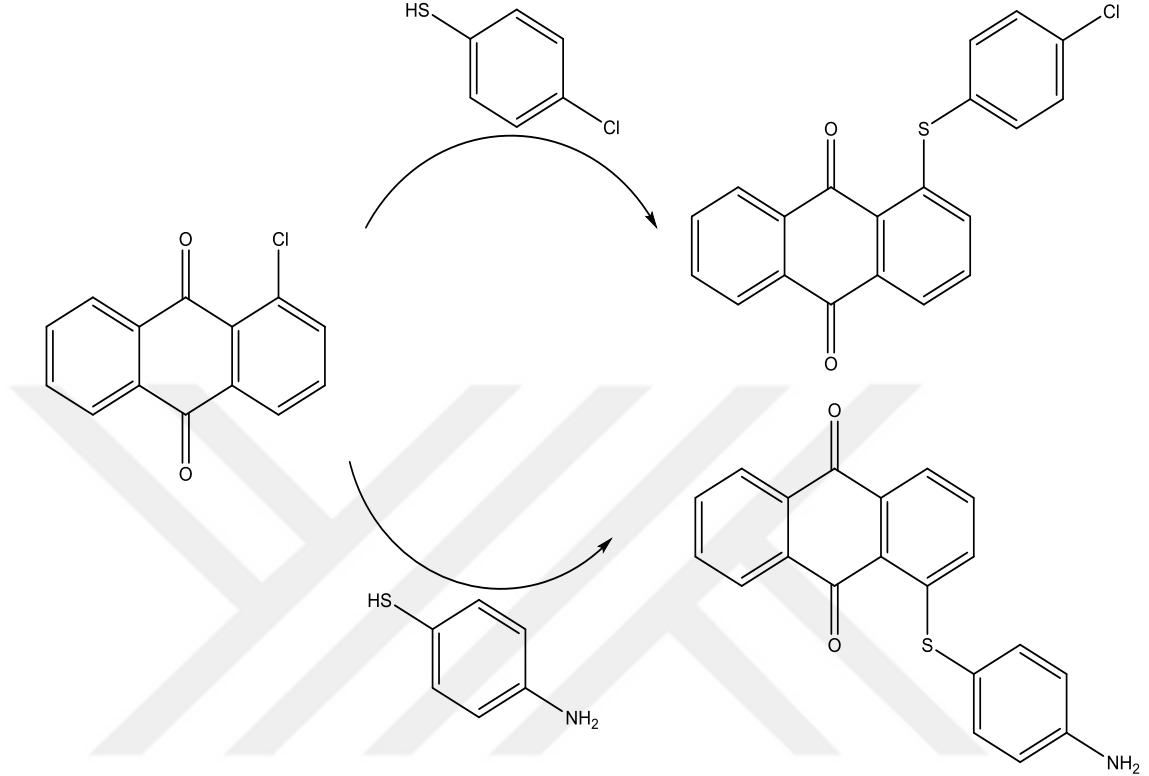
Li ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada [24] antrakinon boyalarının farklı polariteye sahip organik çözücüler içerisinde foto fiziksel özelliklerinin farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir.

Madje ve çalışma grubu tarafından [25] antrakinonların, bazı benzen halkalarının alüminyum ve su varlığında oda sıcaklığında ftalik anhidrit ile etkileşerek sentezlenebileceğini kaydetmişlerdir (Şekil 1.24).



Şekil 1.24. Antrakinon sentezi [24]

Başka bir çalışmada ise [26] Hacıosmanoğlu ve grubu kükürt içeren antrakinon türevleri sentezleyerek antikanser aktivitelerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada göğüs kanser hücreleri üzerinde antikanser etkisi gösterdikleri gözlemlenmiştir (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Kükürt içeren antrakinonlar' ın sentezi [26]

1.4. Çalışmanın Amacı

Antrakinon ve türevleri uzun zamandan beri bilinen doğal kaynaklarda bulunan ve sentetik olarak da üretilebilen güçlü renk pigmentlerine sahip, boya, sensör, enerji, tıp, farmakoloji, besin güvenliği gibi birçok alanda etkin olarak kullanılan organik bileşiklerdir.

Birçok alanda kullanılan bir bileşik sınıfı olmasından dolayı yeni antrakinon türevlerinin sentezine de ilgi artmaktadır.

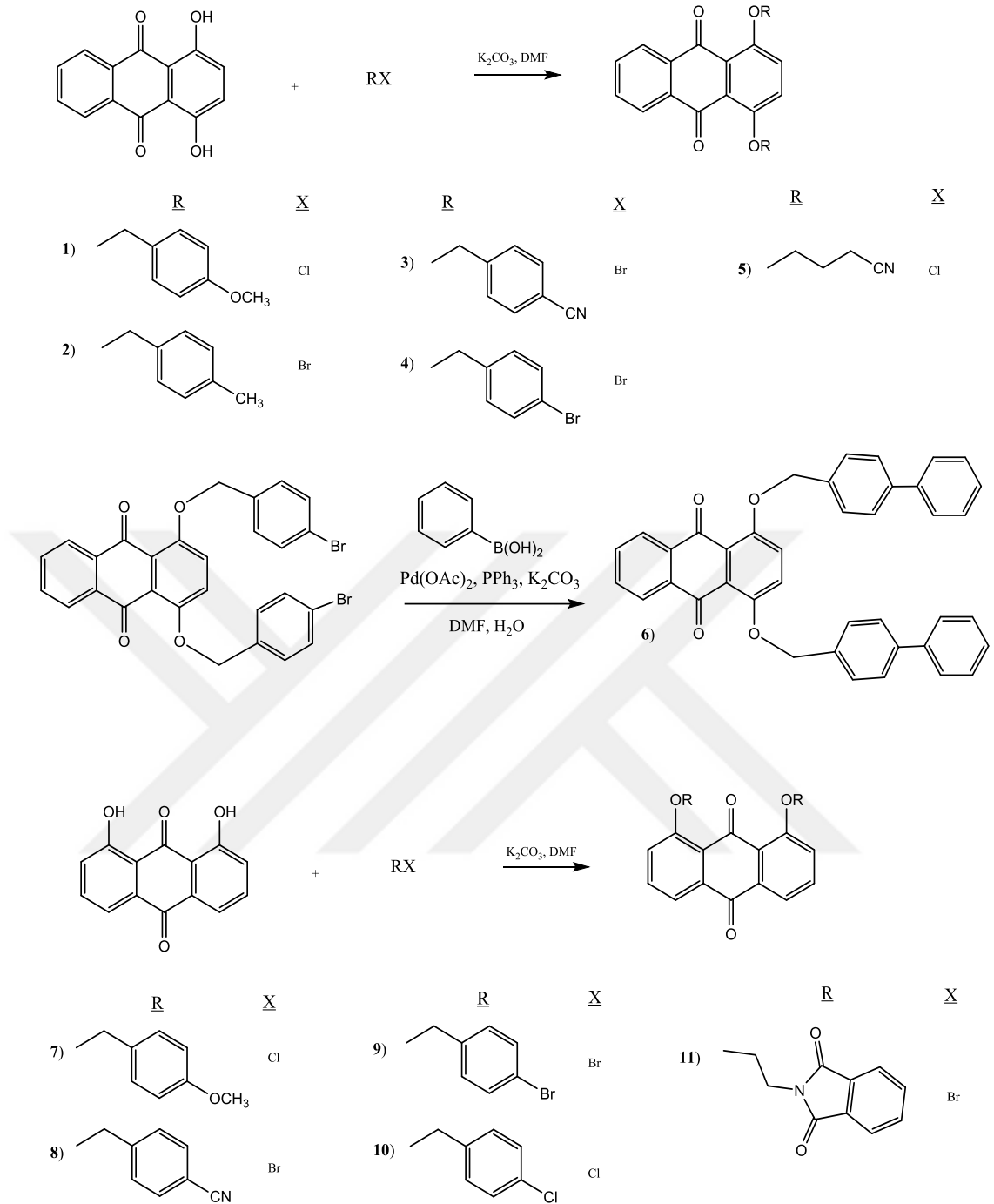
Bu çalışmada özellikle benzilik gruplara sahip disübstitüeantrakinon türevleri sentezlendi ve yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Çalışmanın sonunda 11 adet 1,4 ve 1,8 disübstitüeantrakinon türevi sentezlenerek karakterize edildi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezleme işlemi geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak normal atmosfer şartlarında cam araç gereçler (beher, balon, erlen, baget, pipet), ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Kullanılan reaktifler; 1,4-dihidroksiantrakinon (kinizarin), 1,8-dihidroksiantrakinon (dantron), alkil halojenürler, benzenboronik asit, Pd(OAc)₂, trifenilfosfin, çözücüler (DMF, dietil eter, etanol, etil asetat, kloroform, DMSO, DMSO-d₆, CDCl₃) ve K₂CO₃ ticari olarak Aldrich ve Merck firmalarından alınmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları ¹H-NMR (400 MHz), ¹³C-NMR (100 MHz) Bruker Avance III 400 MHz Ultrashield High Performance NMR spektrometresi ile, bileşiklerin IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresi (4000-650 cm⁻¹ aralığında ATR ile) ve bileşiklerin UV-Vis spektrumları Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrofotometresi ile belirlendi. Bileşiklerin kütlece C, H, ve N yüzdeleri LECO CHNS-932 elemental analiz cihazı kullanılarak belirlendi. Bileşiklerin erime noktası ise Elektrotermal-9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

Yeni antrakinon bileşikleri literatürde bulunan yönteme göre [27] DMF içerisinde alkil halojenürler ve hidroksiantrakinonun K₂CO₃ varlığındaki tepkimesinden sentezlendi. Sentezlenen ve kimyasal isimleri 1,4-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**1**), 1,4-Bis(4-metilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**2**), 1,4-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**3**), 1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**4**), 1,4-Bis(3-siyanopropil)oksi)antrasen-9,10-dion (**5**), 1,4-Bis(4-fenilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**6**), 1,8-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**7**), 1,8-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**8**), 1,8-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**9**), 1,8-Bis(4-klorobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (**10**), 1,8-Bis(2-N-ftalimidoetil)oksi)antrasen-9,10-dion (**11**) olan 11 adet antrakinon bileşiği aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Sentezlenen yeni antrakinon türevleri

2.1. 1,4-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (1) Sentezi

1,4-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-metoksibenzil klorür (1.31 g, 8.34 mmol), K_2CO_3 (1.15 g, 8.34 mmol) karışımının DMF' deki (20 mL) çözeltisi su banyosunda, geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının rengi turuncudan sarıya dönüştü. Tepkime sonunda balondaki karışım soğuk su içerisine

dökülerek çöktürüldü. Sarı renkli katı ham ürün 3 defa su ile yıkandıktan sonra Etanol/kloroform (1:1) karışımında kristallendirildi. Verim: %75 (1.50 g), e.n.: 192-193 °C. % Element analizi $C_{30}H_{24}O_6$ (480.2 g/mol): Hesaplanan C: 74.99, H: 5.03. Bulunan C: 74.52, H: 5.01.

2.2. 1,4-Bis(4-metilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (2) Sentezi

1,4-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-metilbenzil bromür' ün (1.54 g, 8.34 mmol) **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %71 (1.32 g), e.n.: 186-187 °C. % Element analizi $C_{30}H_{24}O_4$ (448.5 g/mol): Hesaplanan C: 80.34, H: 5.39. Bulunan C: 80.07, H: 5.22.

2.3. 1,4-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (3) Sentezi

1,4-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-siyanobenzil bromür' ün (1.63 g, 8.34 mmol), **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %74 (1.45 g), e.n.: 227-228 °C. % Element analizi $C_{30}H_{18}N_2O_4$ (470.5 g/mol): Hesaplanan C: 76.59, H: 3.86, N: 5.95. Bulunan C: 76.27, H: 3.72, N: 5.55.

2.4. 1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (4) Sentezi

1,4-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-bromobenzil klorür' ün (2.09 g, 8.34 mmol), **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %76 (1.82 g), e.n.: 226-227 °C. % Element analizi $C_{28}H_{18}Br_2O_4$ (578.3 g/mol): Hesaplanan C: 58.16, H: 3.14. Bulunan C: 58.10, H: 3.07.

2.5. 1,4-Bis(3-siyanopropil)oksi)antrasen-9,10-dion (5) Sentezi

1,4-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 3-siyanopropil klorür' ün (0.86 g, 8.34 mmol), **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %64 (1.00 g), e.n.: 227-228 °C. % Element analizi $C_{22}H_{18}N_2O_4$ (374.4 g/mol): Hesaplanan C: 70.58, H: 4.85, N: 7.48. Bulunan C: 70.30, H: 4.68, N: 7.35.

2.6. 1,4-Bis(4-fenilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (6) Sentezi

1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (0.58 g, 1 mmol), benzenboronik asit (0.25 g, 2 mmol), K_2CO_3 (0.28 g, 2 mmol), $Pd(OAc)_2$ (% 2

mmol), PPh₃ (% 4 mmol)' nin DMF:H₂O' deki karışımları (5:1 mL) 6 saat 120 °C de ısıtıldı. Reaksiyon kloroform ve su ile ekstrakte edildi. Kırmızı-kahve renkli ürün elde edildi. Verim: %51 (0.29 g), e.n.: 153-154 °C. % Element analizi C₄₀H₂₈O₄ (572.7 g/mol): Hesaplanan C: 83.90, H: 4.93. Bulunan C: 83.69, H: 4.76.

2.7. 1,8-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (7) Sentezi

1,8-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-metoksibenzil klorür (1.31 g, 8.34 mmol) den elde edildi. Verim: %73 (1.45 g), e.n.: 205-206 °C. % Element analizi C₃₀H₂₄O₆ (480.5 g/mol): Hesaplanan C: 74.99, H: 5.03. Bulunan C: 74.82, H: 5.00.

2.8. 1,8-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (8) Sentezi

1,8-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-siyanobenzil bromür' ün (1.63 g, 8.34 mmol) **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %71 (1.40 g), e.n.: 272-273 °C. % Element analizi C₃₀H₁₈N₂O₄ (470.5 g/mol): Hesaplanan C: 76.59, H: 3.86, N: 5.95. Bulunan C: 76.33, H: 3.74, N: 5.83.

2.9. 1,8-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (9) Sentezi

1,8-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-bromobenzil bromür' ün (2.09 g, 8.34 mmol), **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %75 (1.80 g), e.n.: 233-234 °C. % Element analizi C₂₈H₁₈Br₂O₄ (578.3 g/mol): Hesaplanan C: 58.16, H: 3.14. Bulunan C: 57.95, H: 3.08.

2.10. 1,8-Bis(4-klorobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (10) Sentezi

1,8-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 4-klorobenzil klorür' ün (1.34 g, 8.34 mmol) **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %79 (1.61 g), e.n.: 231-232 °C. % Element analizi C₂₈H₁₈Cl₂O₄ (489.4 g/mol): Hesaplanan C: 68.73, H: 3.71. Bulunan C: 68.55, H: 3.60.

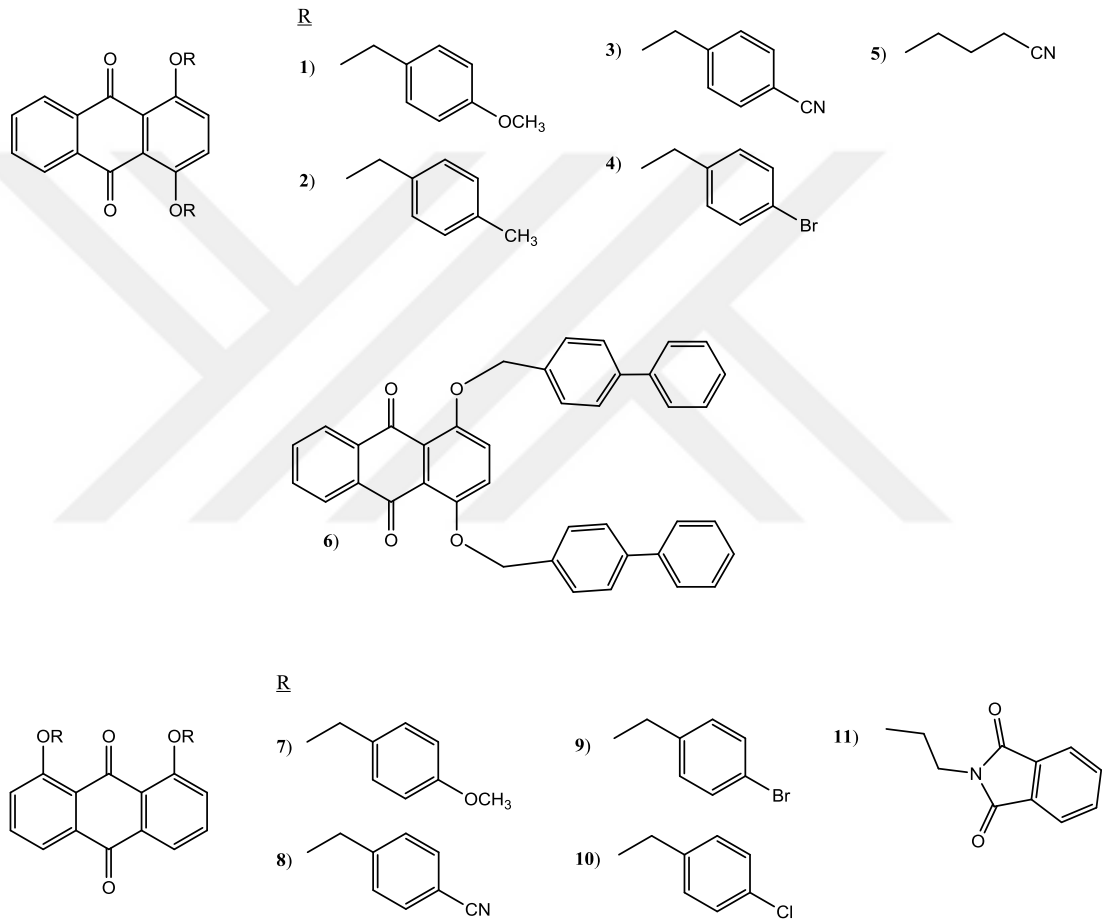
2.11. 1,8-Bis(2-N-ftalimidoetil)oksi)antrasen-9,10-dion (11) Sentezi

1,8-Dihidroksiantrakinon (1.00 g, 4.17 mmol), 2-N-ftalimidoetil bromür' ün (2.12 g, 8.34 mmol) **1** bileşiği için uygulanan sentez yöntemi uygulanarak hazırlandı. Verim: %73 (1.78 g), e.n.: 265-266 °C. % Element analizi C₃₄H₂₂N₂O₈ (586.6 g/mol): Hesaplanan C: 69.62, H: 3.78, N: 4.78. Bulunan C: 69.52, H: 3.70, N: 4.62.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Antrakınon türevleri, boya, ilaç, sensör, enerji depolama gibi birçok alanda kullanılan çok önemli bir organik bileşik sınıfı olduklarından antrakınon çekirdeği içeren yeni bileşiklerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesine olan ilgi gittikçe artmaktadır.

Bu nedenle bu çalışmada yeni disüstitüye 9,10-antrasen-dion bileşikleri sentezlenerek karakterize edildi. Çalışmada **11** adet yeni antrakınon bileşiği sentezlenerek (Şekil 3.1) bazı yöntemler ile yapısal özellikleri incelendi.



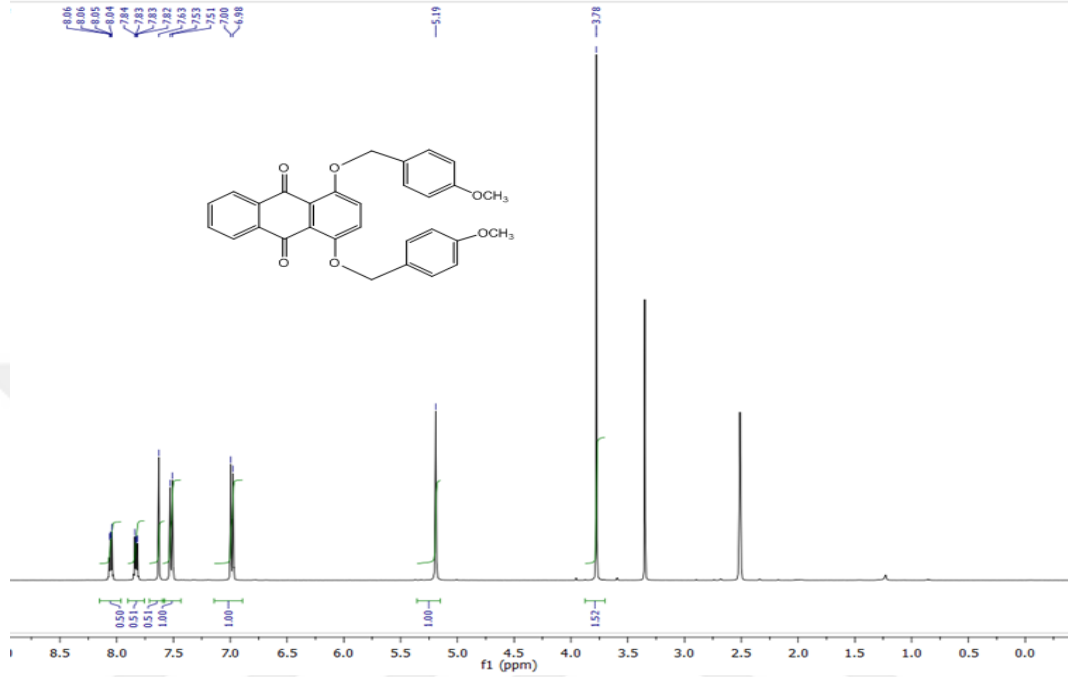
Şekil 3.1. Sentezlenen yeni antrakınon bileşikleri

Bileşikler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV-Vis spektroskopik yöntemleri ve elementel analiz ile karakterize edildi.

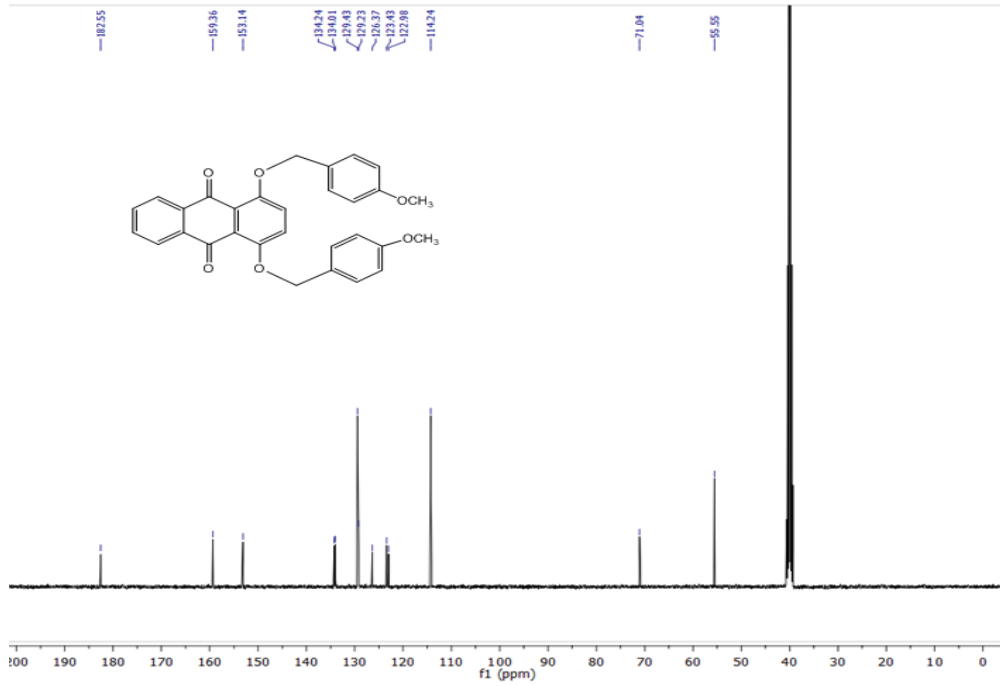
3.1. 1,4-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.06-8.04 (*m*, 2H, Ar-H), 7.84-7.82 (*m*, 2H, Ar-H), 7.63 (*s*, 2H, Ar-H), 7.52 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 6.99 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz),

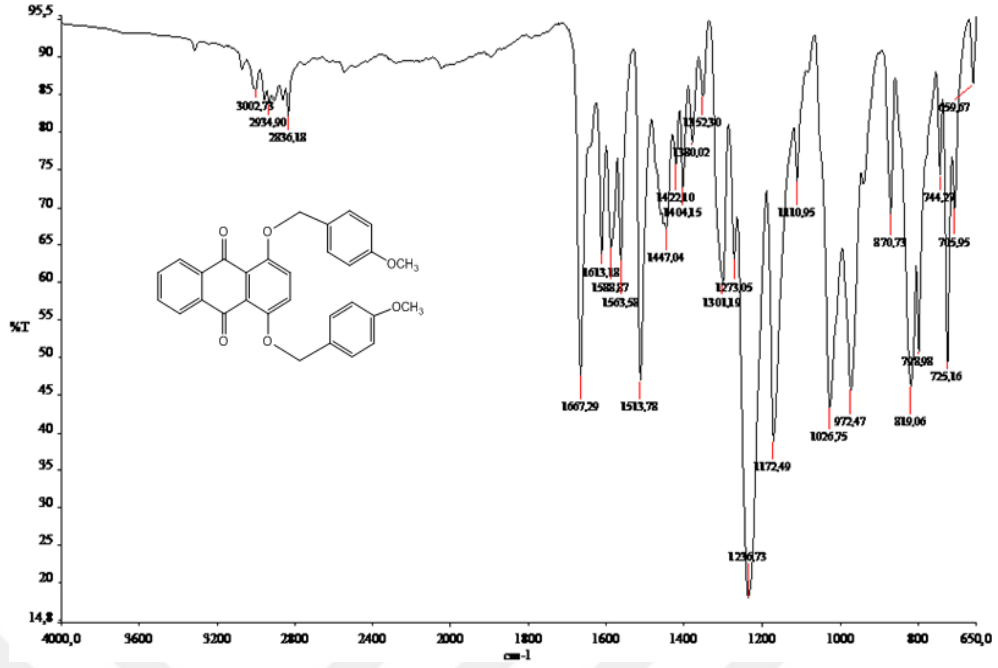
5.19 (s, 4H, CH₂), 3.78 (s, 6H, OCH₃) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 182.6 (C=O), 159.4, 153.1, 134.2, 194.0, 129.4, 129.2, 126.4, 123.4, 123.0, 114.2 (Ar-C), 71.0 (CH₂), 55.6 (OCH₃) ppm. IR: 1667 ν(C=O), 1513 ν(kinon), 1237 cm⁻¹ ν(düz. içi arom. CH).



Şekil 3.2. Bileşik 1' e ait ¹H-NMR spektrumu



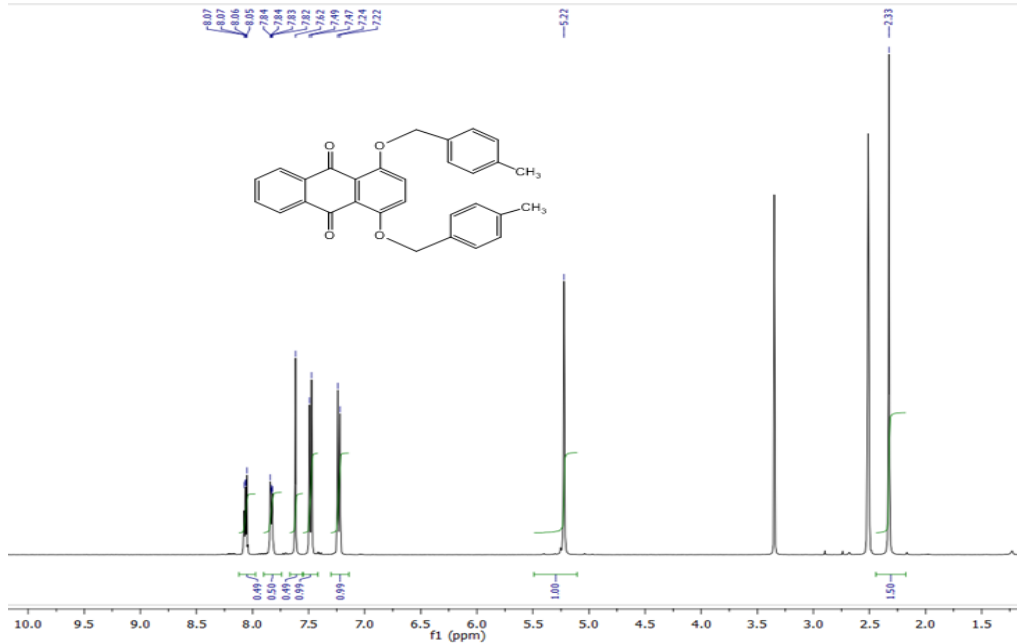
Şekil 3.3. Bileşik 1' e ait ¹³C-NMR spektrumu



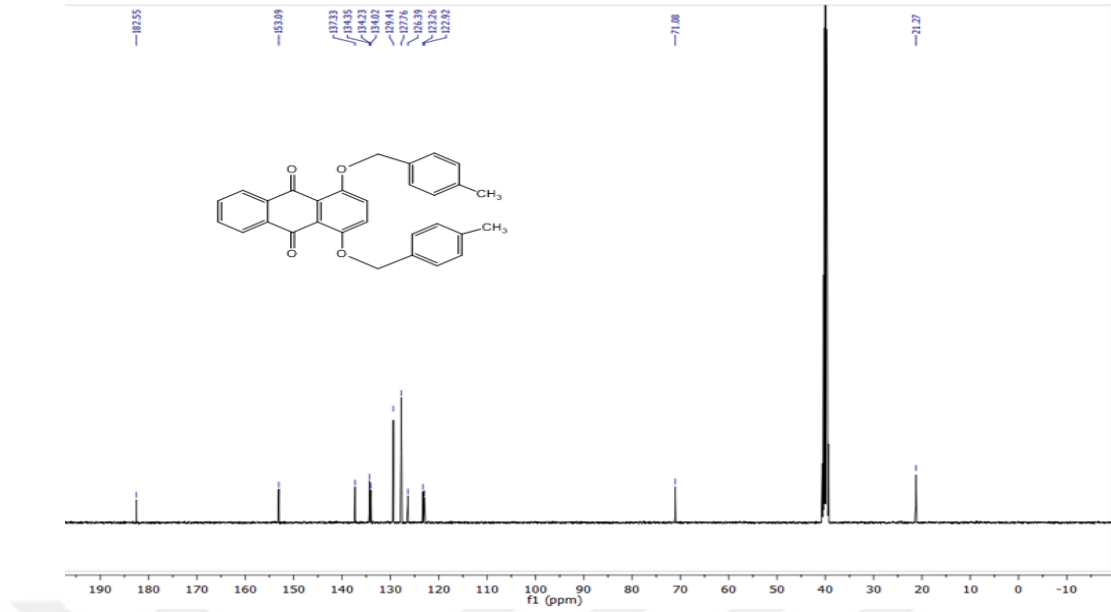
Şekil 3.4. Bileşik 1' e ait IR spektrumu

3.2. 1,4-Bis(4-metilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (2)

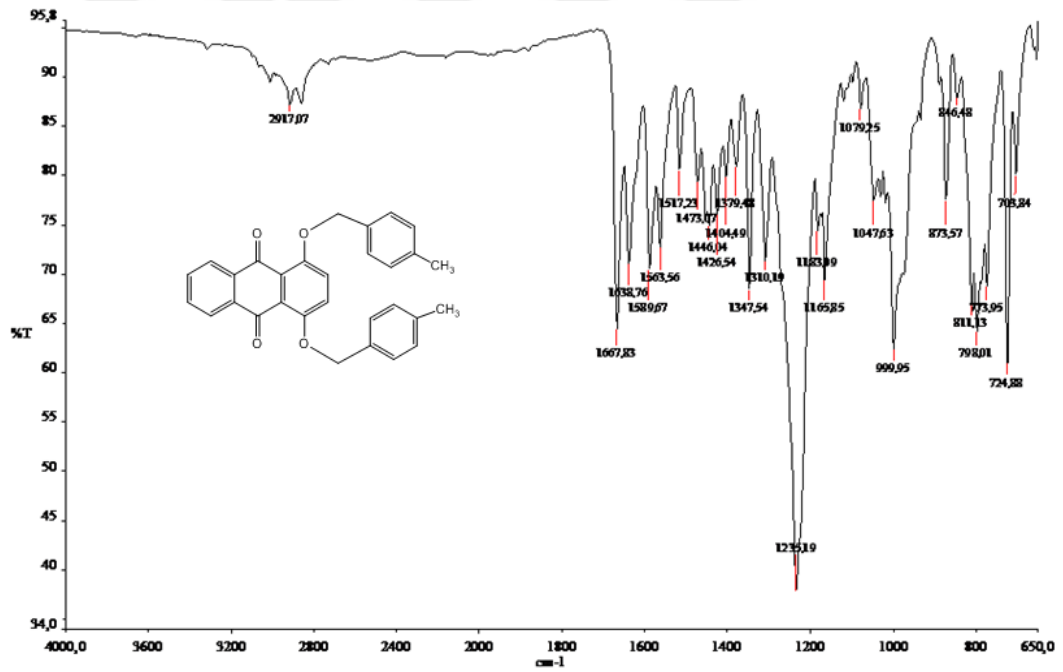
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.07-8.05 (*m*, 2H, Ar-H), 7.84-7.82 (*m*, 2H, Ar-H), 7.62 (*s*, 2H, Ar-H), 7.48 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 7.23 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 5.22 (*s*, 4H, CH_2), 2.33 (*s*, 6H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 182.6 (C=O), 153.1, 137.3, 134.4, 134.2, 134.0, 129.4, 127.8, 126.4, 123.3, 122.9 (Ar-C), 71.1 (CH_2), 21.3 (CH_3) ppm. IR: 1668 $\nu(\text{C=O})$, 1589 $\nu(\text{kinon})$, 1235 cm^{-1} $\nu(\text{düz. içi arom. CH})$.



Şekil 3.5. Bileşik 2' ye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.6. Bileşik 2' ye ait ¹³C-NMR spektrumu

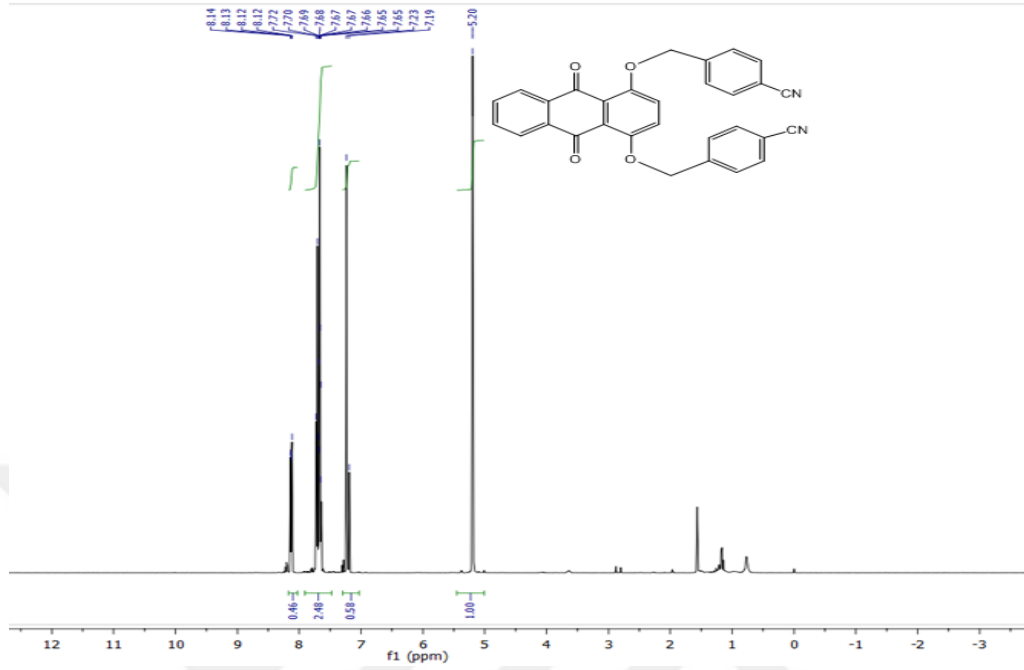


Şekil 3.7. Bileşik 2' ye ait IR spektrumu

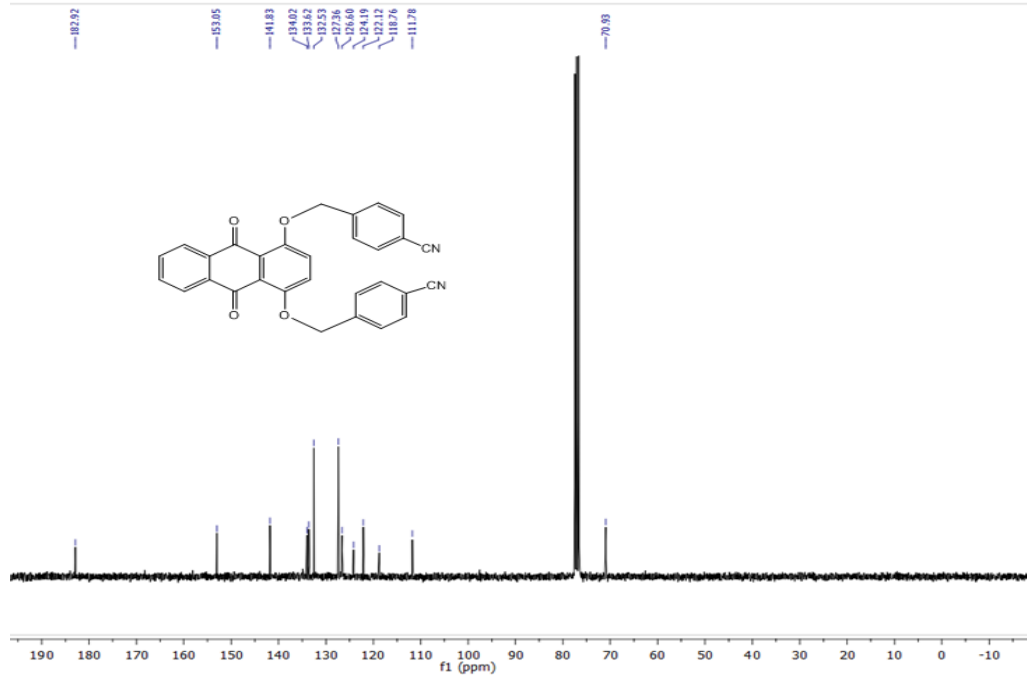
3.3. 1,4-Bis(4-siyanobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (3)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.14-8.12 (m, 2H, Ar-H), 7.72-7.65 (m, 10H, Ar-H), 7.23-7.19 (m, 2H, Ar-H), 5.20 (s, 4H, CH₂) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): 182.9 (C=O), 153.1, 141.8, 134.0, 133.5, 132.5, 127.4, 126.6, 124.1, 122.1,

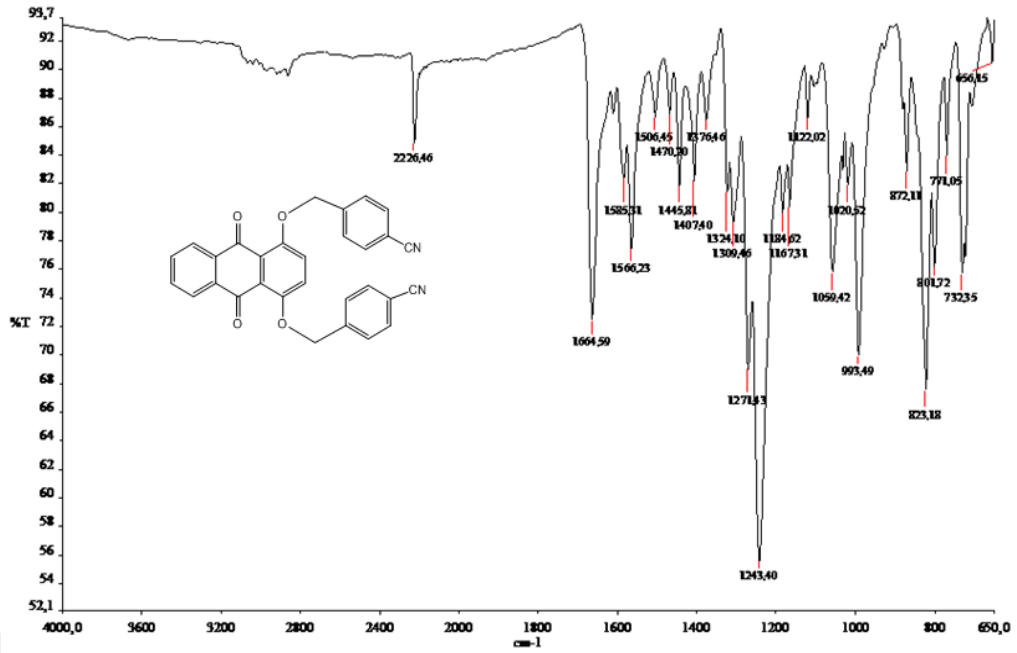
111.8 (Ar-C), 118.8 (CN), 70.9 (CH₂) ppm. IR: 2227 ν_{CN} , 1665 $\nu_{\text{C=O}}$, 1566 $\nu_{\text{(kinon)}}$, 1243 cm^{-1} $\nu_{\text{(düz. içi arom. CH)}}$.



Şekil 3.8. Bileşik 3' e ait ¹H-NMR spektrumu



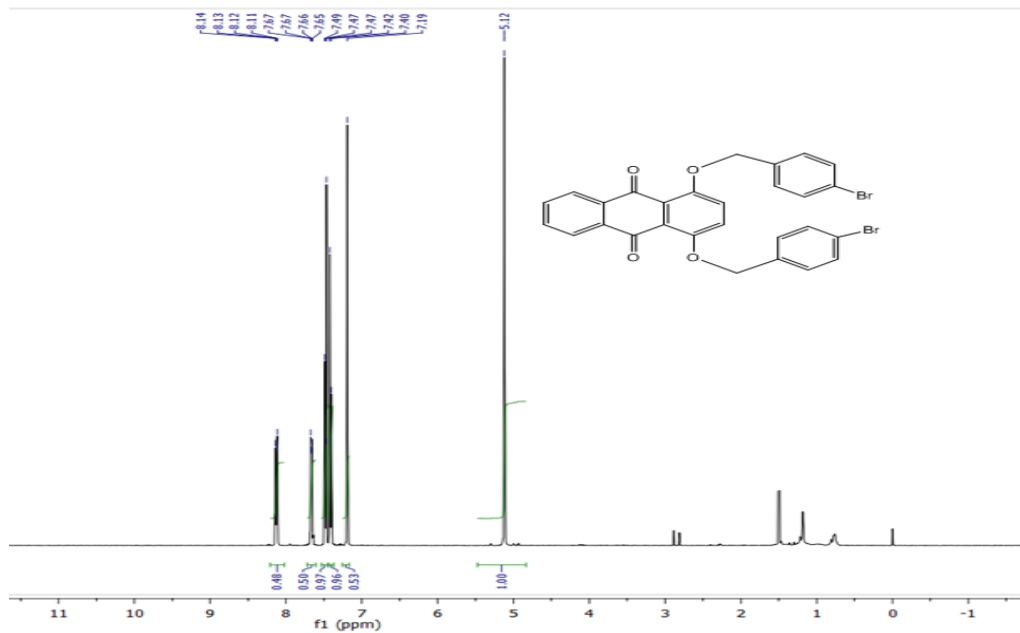
Şekil 3.9. Bileşik 3' e ait ¹³C-NMR spektrumu



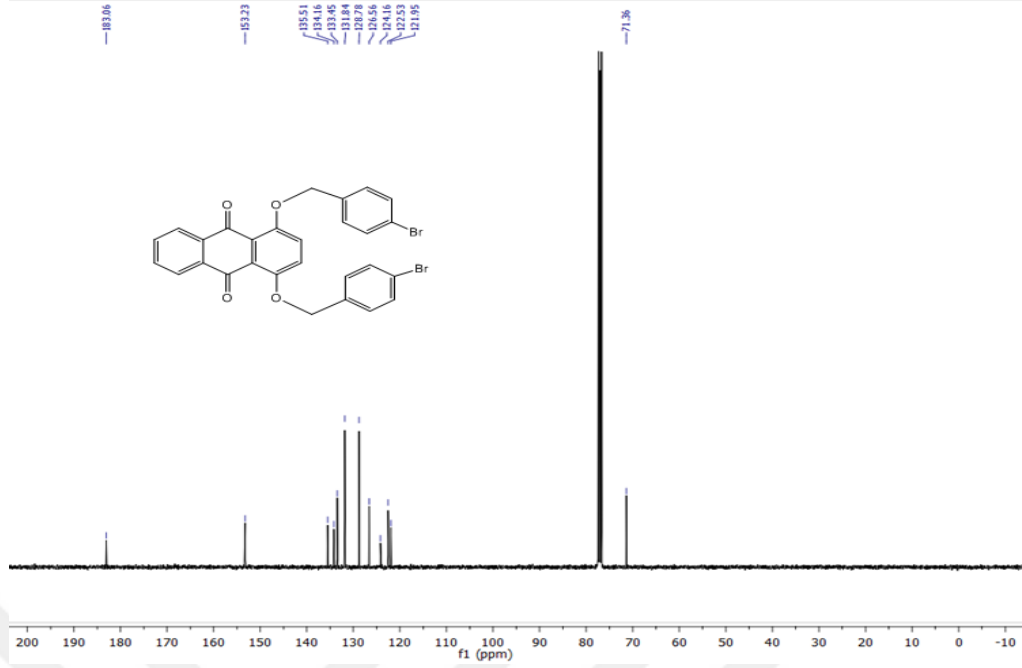
Şekil 3.10. Bileşik 3' e ait IR spektrumu

3.4. 1,4-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (4)

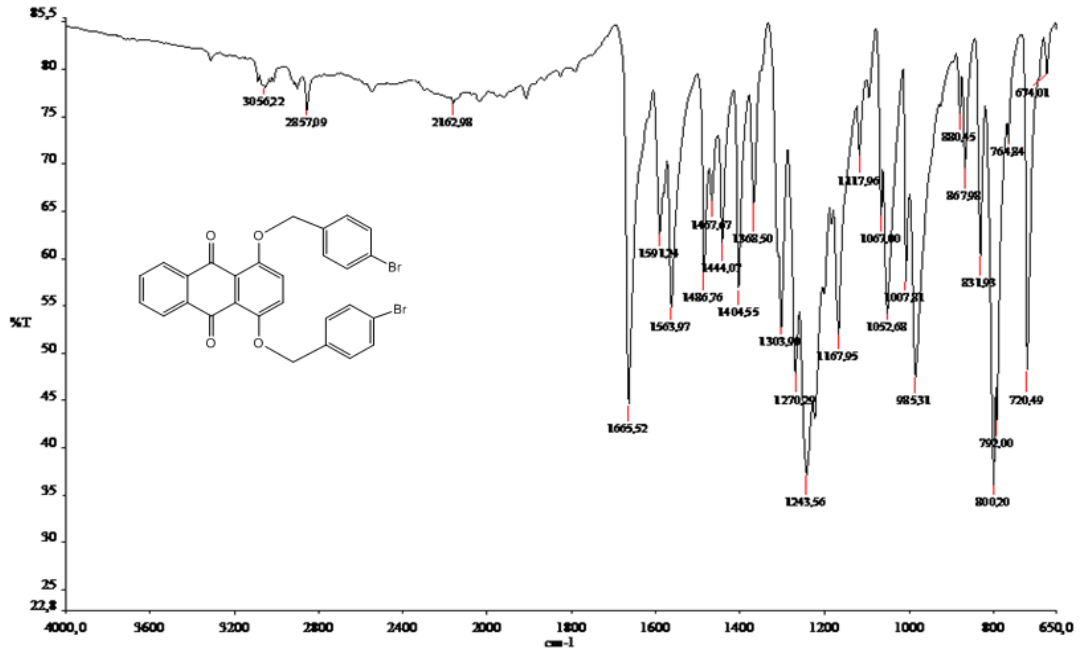
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.14-8.11 (*m*, 2H, Ar-H), 7.67-7.65 (*m*, 2H, Ar-H), 7.48 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 7.41 (*d*, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 7.19 (*s*, 2H, Ar-H), 5.12 (*s*, 4H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 183.1 ($\text{C}=\text{O}$), 153.2, 135.5, 134.2, 133.5, 131.8, 128.8, 126.6, 124.2, 122.5, 121.9 (Ar-C), 71.4 (CH_2) ppm. IR: 1666 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1564 $\nu(\text{kinon})$, 1244 cm^{-1} $\nu(\text{düz. içi arom. CH})$.



Şekil 3.11. Bileşik 4' e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.12. Bileşik 4' e ait ^{13}C -NMR spektrumu



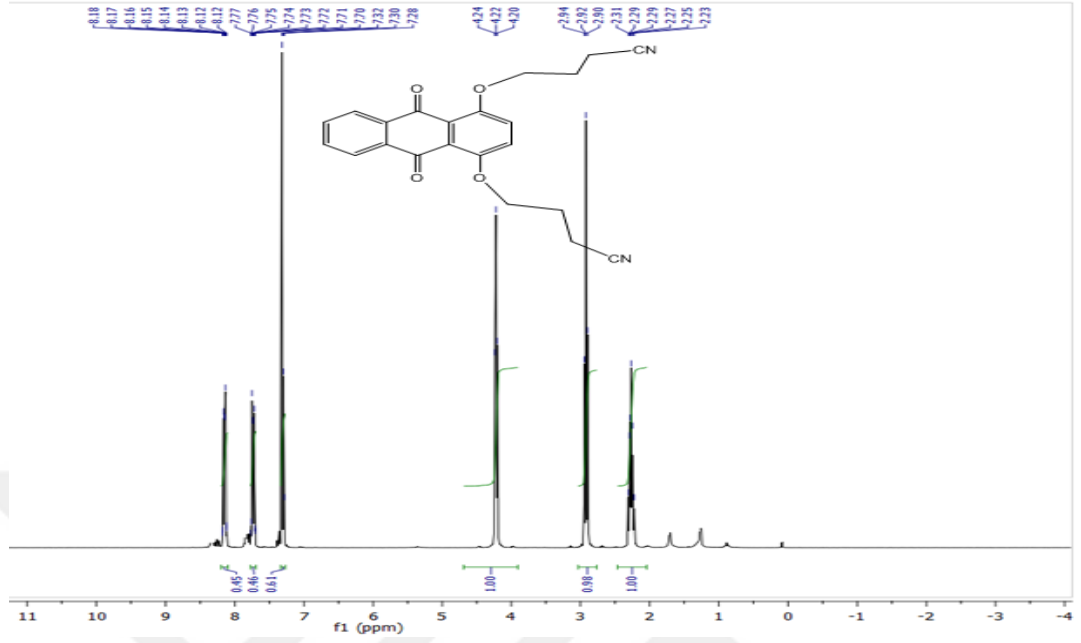
Şekil 3.13. Bileşik 4' e ait IR spektrumu

3.5. 1,4-Bis(3-siyanopropil)oksi)antrasen-9,10-dion (5)

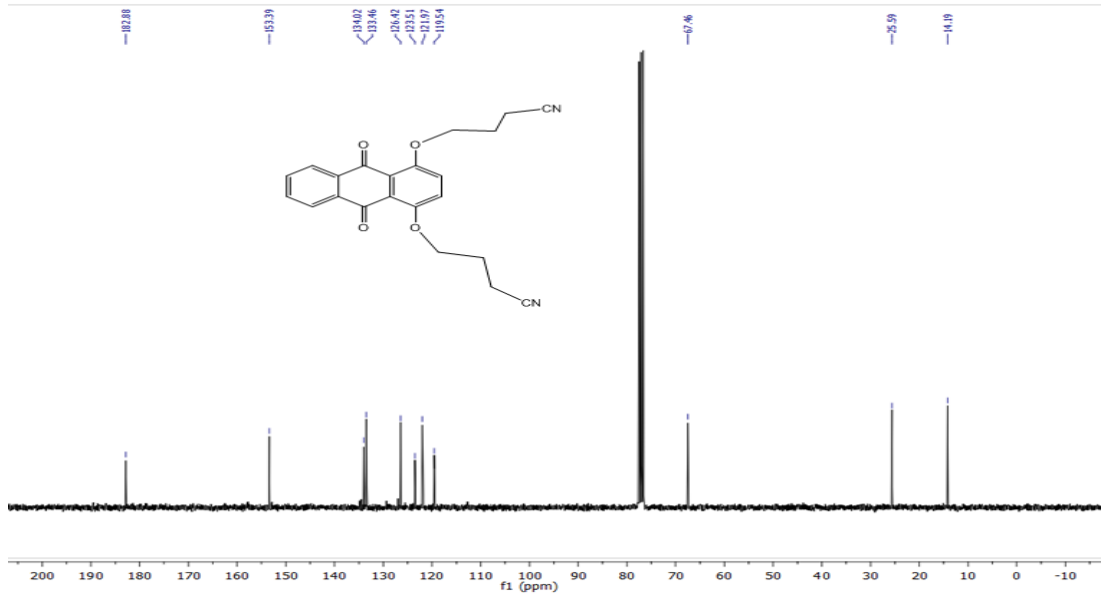
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 8.18-8.12 (m, 2H, Ar-H), 7.77-7.70 (m, 2H, Ar-H), 7.30 (t, 2H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 4.22 (t, 4H, O-CH₂, $J = 8$ Hz), 2.92 (t, 4H, CH₂-CN, $J = 8$ Hz), 2.29 (quint, 4H, CH₂, $J = 8$ Hz) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 182.9 (C=O), 153.4, 134.0, 133.5, 126.4, 123.5, 122.0 (Ar-C), 119.5 (CN), 67.5 (O-CH₂),

25.6 (CH₂CN), 14.2 (CH₂) ppm. IR: 2241 ν_{CN} , 1664 $\nu_{\text{C=O}}$, 1561 $\nu_{\text{(kinon)}}$, 1243 cm⁻¹

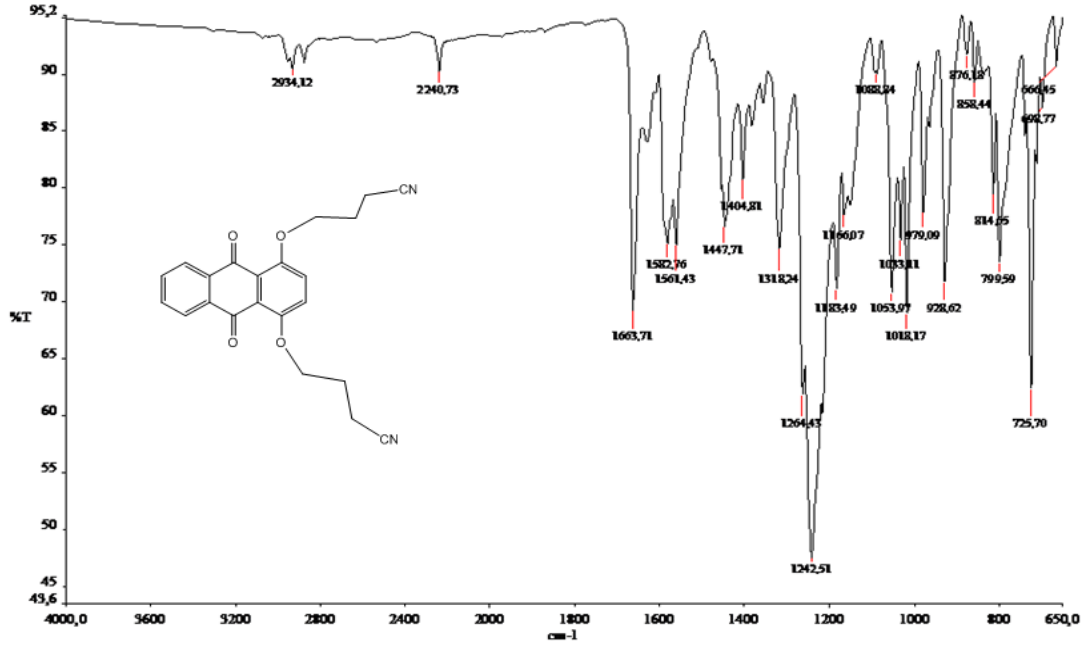
$\nu_{\text{(düz. içi arom. CH)}}$.



Şekil 3.14. Bileşik 5' e ait ¹H-NMR spektrumu



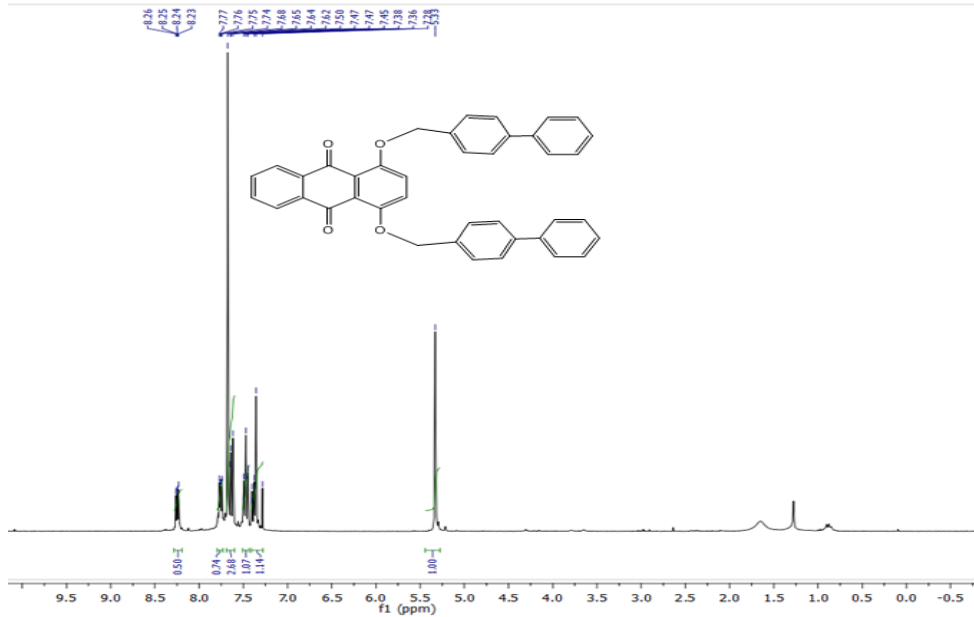
Şekil 3.15. Bileşik 5' e ait ¹³C-NMR spektrumu



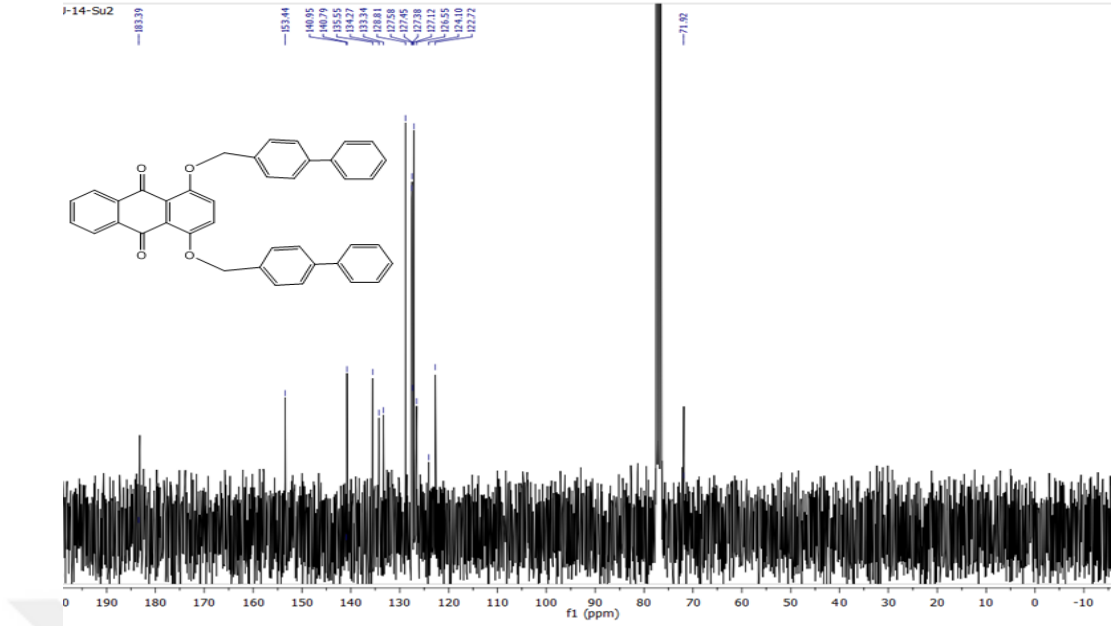
Şekil 3.16. Bileşik 5' e ait IR spektrumu

3.6. 1,4-Bis(4-fenilbenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (6)

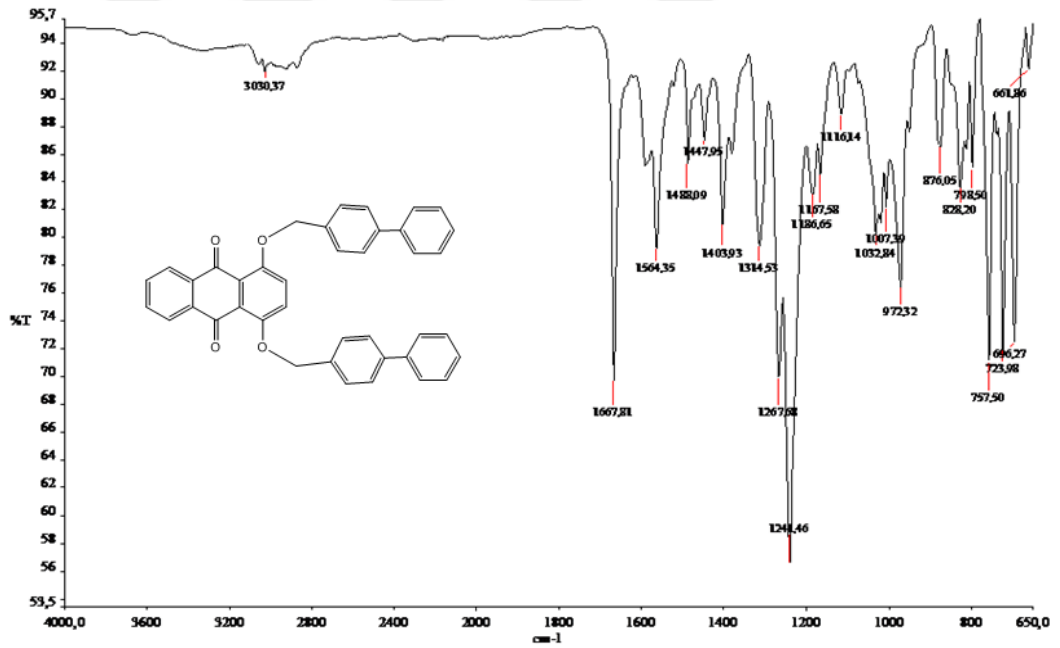
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.26-8.23 (m, 2H, Ar-H), 7.77-7.74 (m, 2H, Ar-H), 7.68-7.62 (m, 12H, Ar-H), 7.47 (t, 4H, Ar-H, $J = 8\text{Hz}$), 7.38-7.28 (m, 4H, Ar-H), 5.33 (s, 4H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): 183.4 (C=O), 153.4, 140.9, 140.8, 135.6, 134.3, 133.3, 128.8, 127.6, 127.5, 127.4, 127.1, 126.5, 124.1, 122.7 (Ar-C), 71.9 (CH_2) ppm. IR: 1668 $\nu(\text{C=O})$, 1564 $\nu(\text{kinon})$, 1242 cm^{-1} $\nu(\text{düz. içi arom. CH})$.



Şekil 3.17. Bileşik 6' ya ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.18. Bileşik 6' ya ait ^{13}C -NMR spektrum



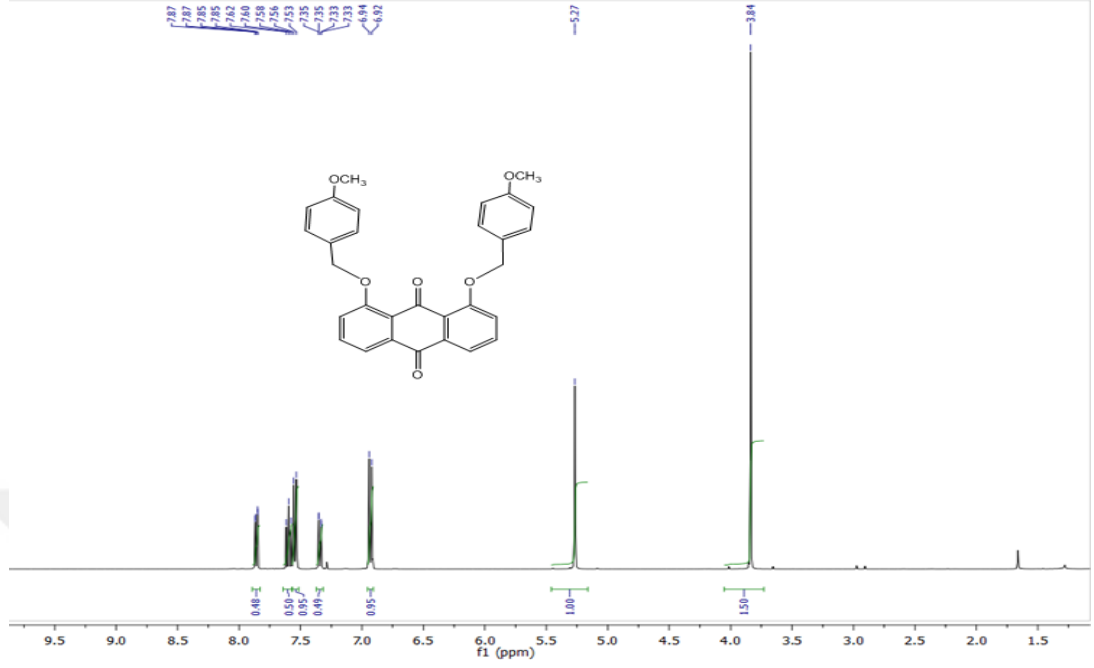
Şekil 3.19. Bileşik 6' ya ait IR spektrumu

3.7. 1,8-Bis(4-metoksibenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (7)

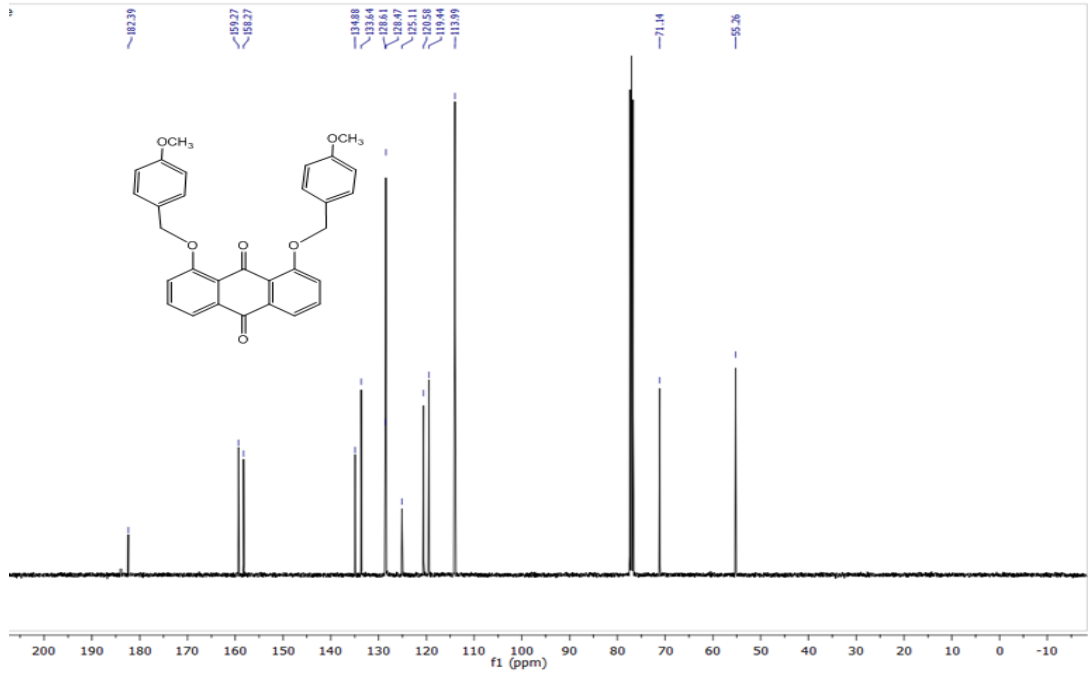
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 7.86 (d, 2H, Ar-H, $J = 8\text{H}$), 7.60 (t, 2H, Ar-H, $J = 8\text{H}$), 7.55 (d, 2H, Ar-H, $J = 8\text{H}$), 7.34 (d, 2H, Ar-H, $J = 8\text{H}$), 6.93 (d, 2H, Ar-H, $J = 8\text{H}$), 5.27 (s, 4H, CH_2), 3.84 (s, 6H, OCH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 182.4 (C=O), 159.3, 158.3, 134.9, 133.6, 128.6, 128.5, 125.1, 120.6, 119.4, 114.0

(Ar-C), 71.1 (CH₂), 55.3 (OCH₃) ppm. IR: 1666 ν (C=O), 1584 ν (kinon), 1235 cm⁻¹ ν (düz.

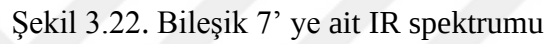
içi arom. CH).



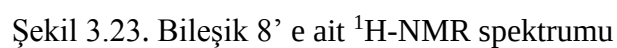
Şekil 3.20. Bileşik 7' ye ait ¹H-NMR spektrumu

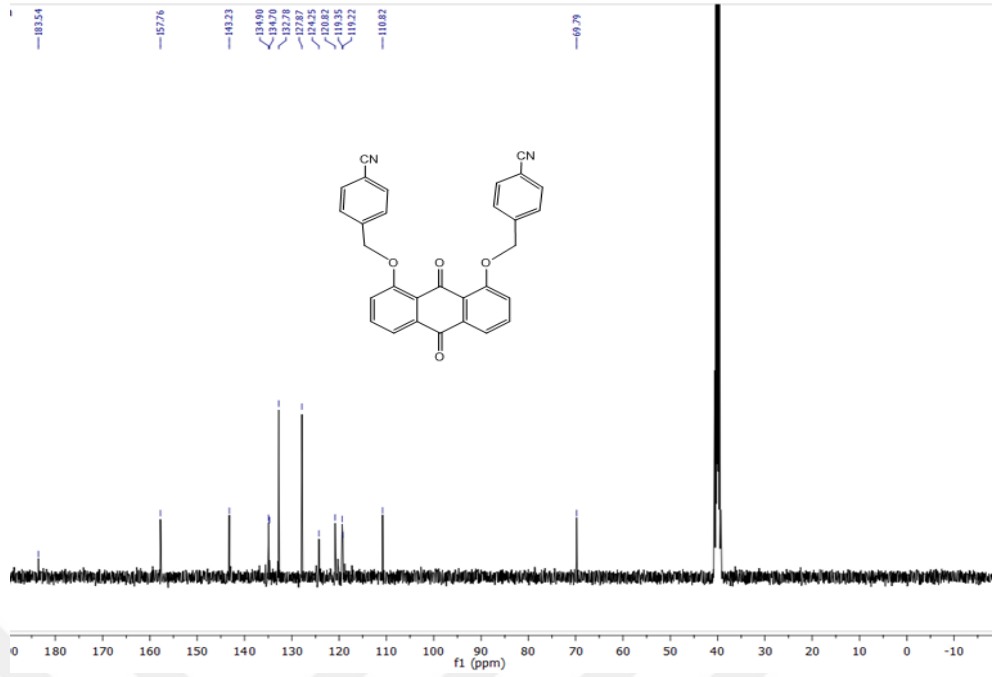


Şekil 3.21. Bileşik 7' ye ait ¹³C-NMR spektrumu

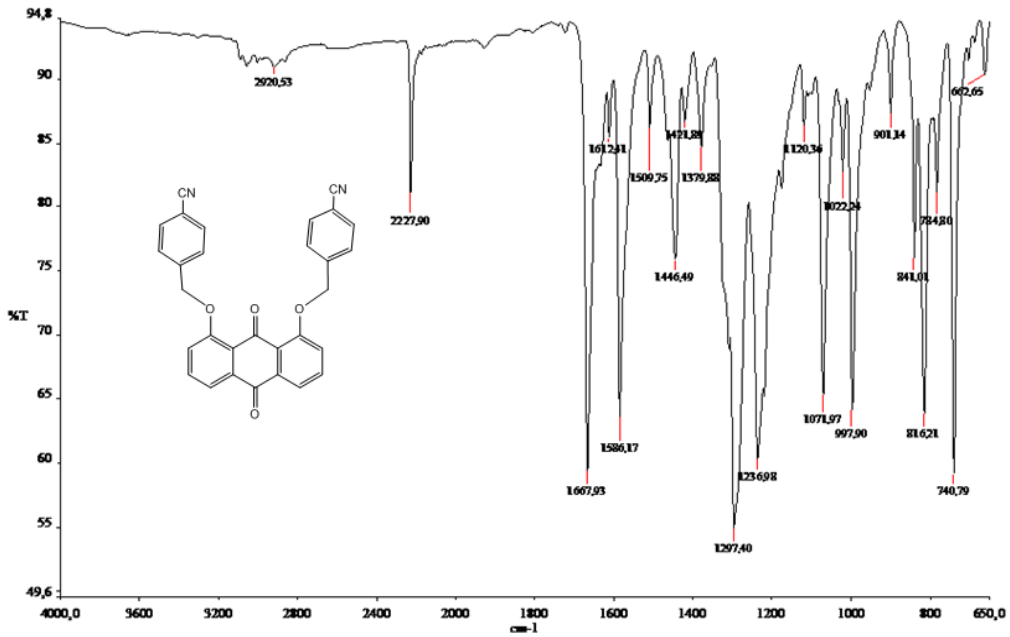


¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): 7.91-7.83 (*m*, 8H, Ar-H), 7.79-7.74 (*m*, 4H, Ar-H), 7.61 (*d*, 2H, Ar-H, *J* = 8 Hz), 5.44 (*s*, 4H, CH₂) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): 183.5 (C=O), 157.8, 143.2, 134.9, 134.7, 132.8, 127.9, 124.3, 120.8, 119.4, 110.8 (Ar-C), 119.2 (CN), 69.8 (CH₂) ppm. IR: 2228 ν(CN), 1668 ν(C=O), 1586 ν(kinon), 1297 cm⁻¹ ν(düz. içi arom. CH).





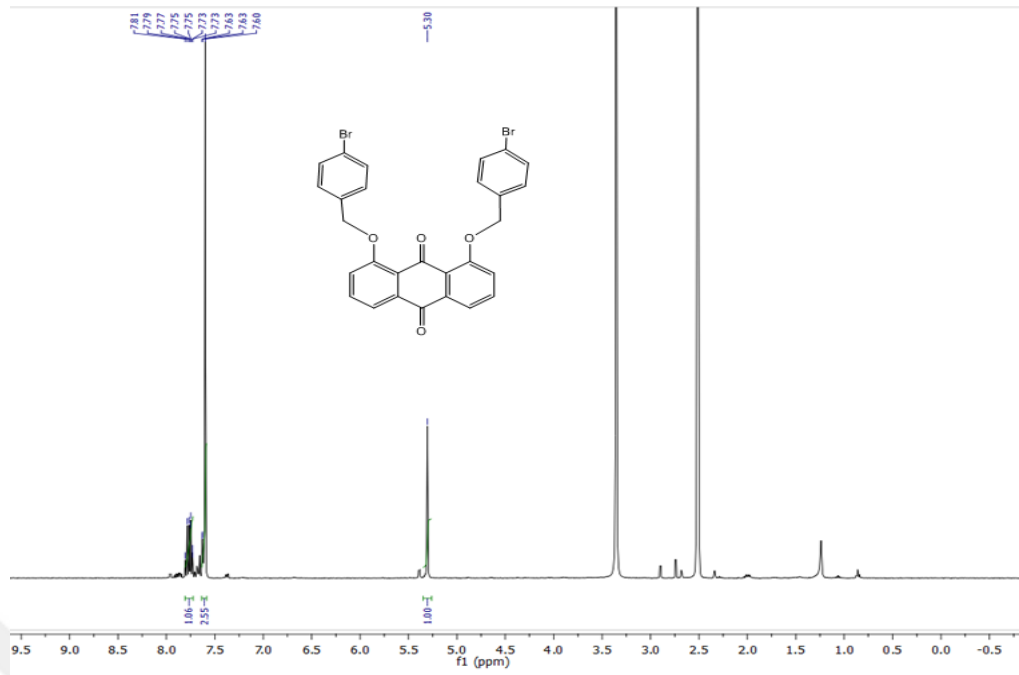
Şekil 3.24. Bileşik 8' e ait ¹³C-NMR spektrumu



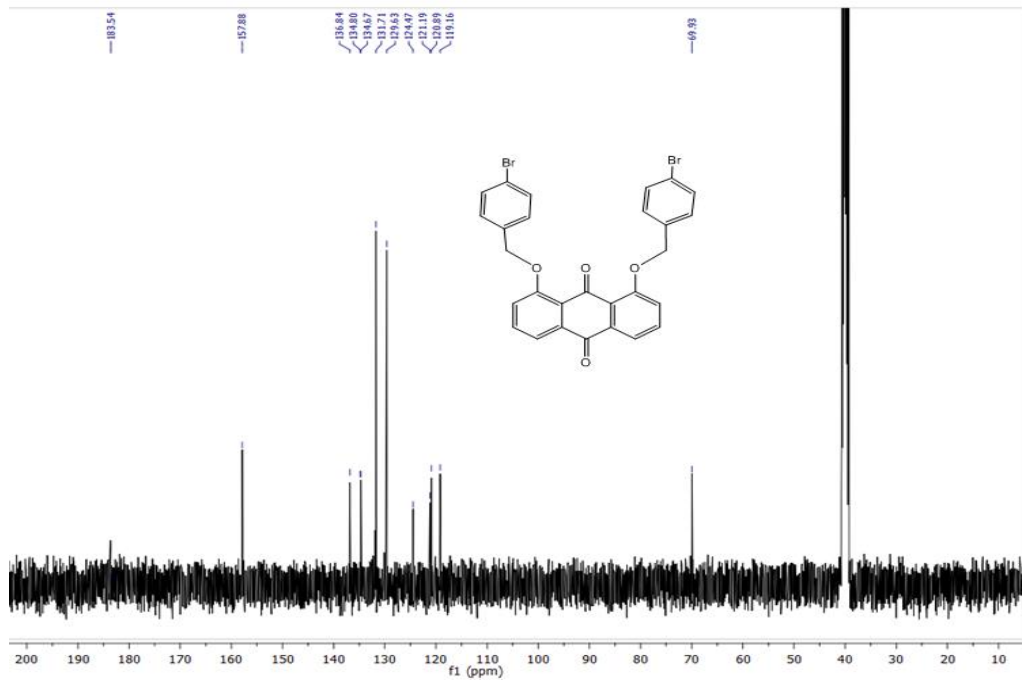
Şekil 3.25. Bileşik 8' e ait IR spektrumu

3.9. 1,8-Bis(4-bromobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (9)

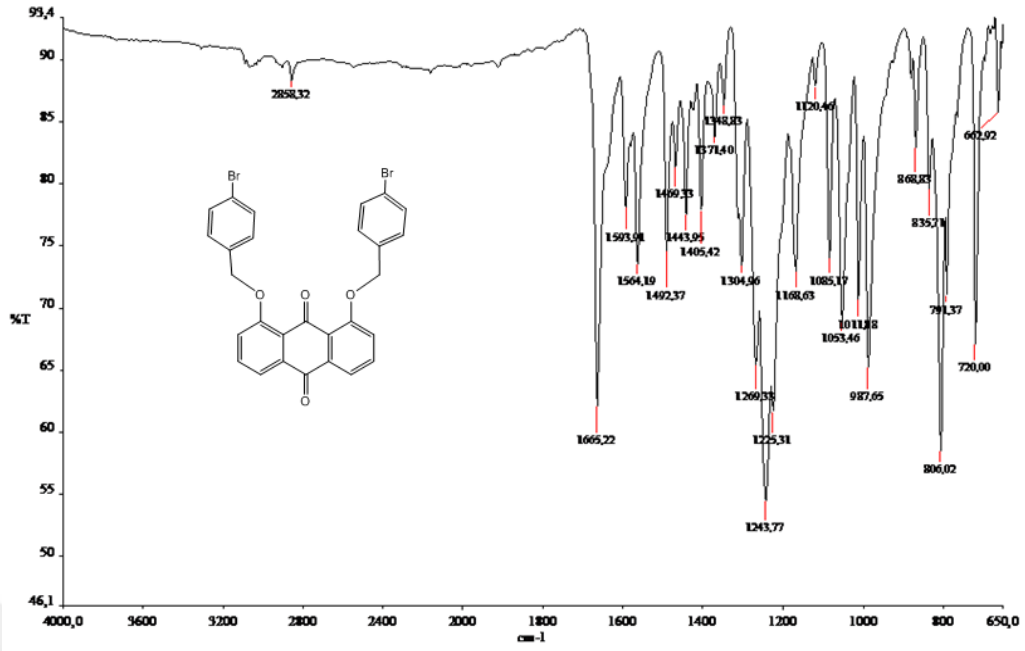
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): 7.81-7.73 (m, 4H, Ar-H), 7.63-7.60 (m, 10H, Ar-H), 5.30 (s, 4H, CH₂) ppm. ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): 183.5 (C=O), 157.9, 136.8, 134.8, 134.7, 131.7, 129.6, 124.5, 121.2, 120.9, 119.2 (Ar-C), 69.9 (CH₂) ppm. IR: 1666 ν(C=O), 1564 ν(kinon), 1244 cm⁻¹ ν(düz. içi arom. CH).



Şekil 3.26. Bileşik 9' a ait ^1H -NMR spektrumu



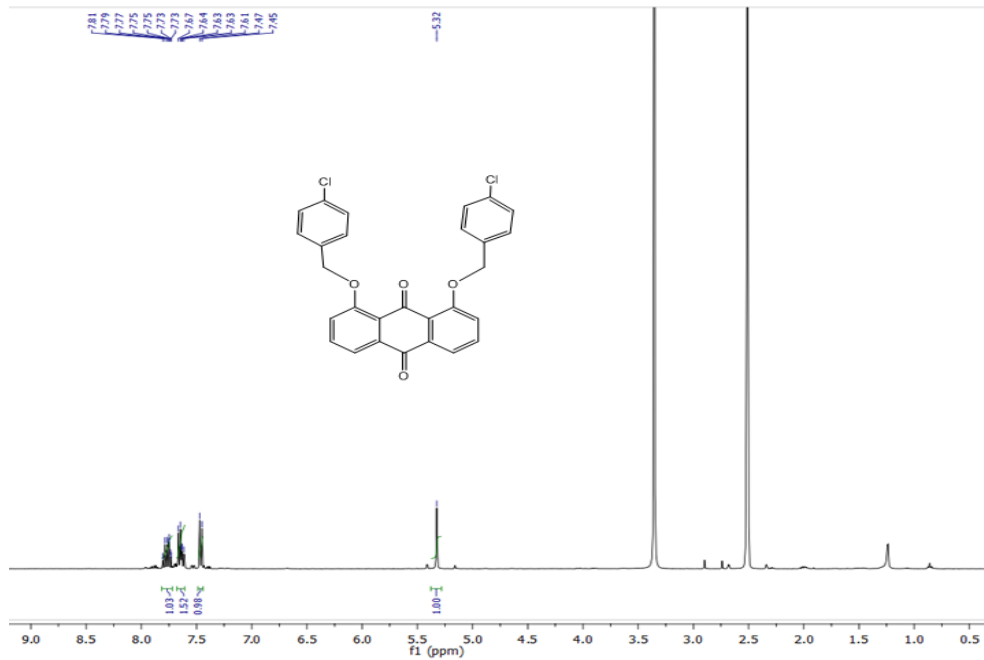
Şekil 3.27. Bileşik 9' a ait ^{13}C -NMR spektrumu



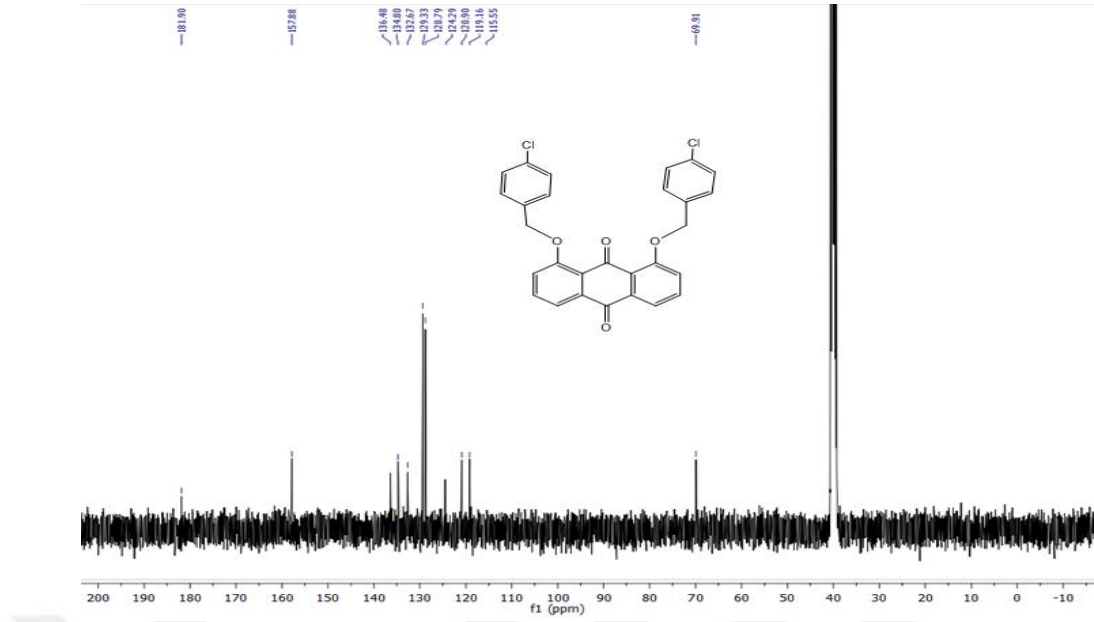
Şekil 3.28. Bileşik 9' a ait IR spektrumu

3.10. 1,8-Bis(4-klorobenzil)oksi)antrasen-9,10-dion (10)

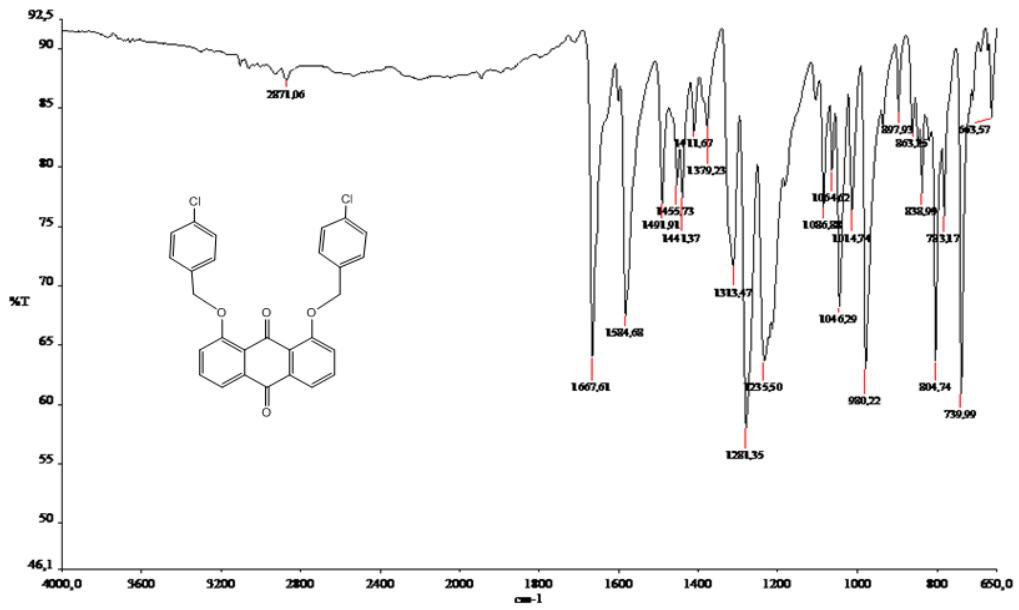
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): 7.81-7.73 (m, 4H, Ar-H), 7.67-7.61 (m, 6H, Ar-H), 7.46 (d, 4H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 5.32 (s, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): 181.9 (C=O), 157.9, 136.5, 134.8, 132.7, 129.3, 128.8, 124.3, 120.9, 119.2, 115.6 (Ar-C), 69.9 (CH_2) ppm. IR: 1668 $\nu(\text{C=O})$, 1584 $\nu(\text{kinon})$, 1281 cm^{-1} $\nu(\text{düz. içi arom. CH})$.



Şekil 3.29. Bileşik 10' a ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



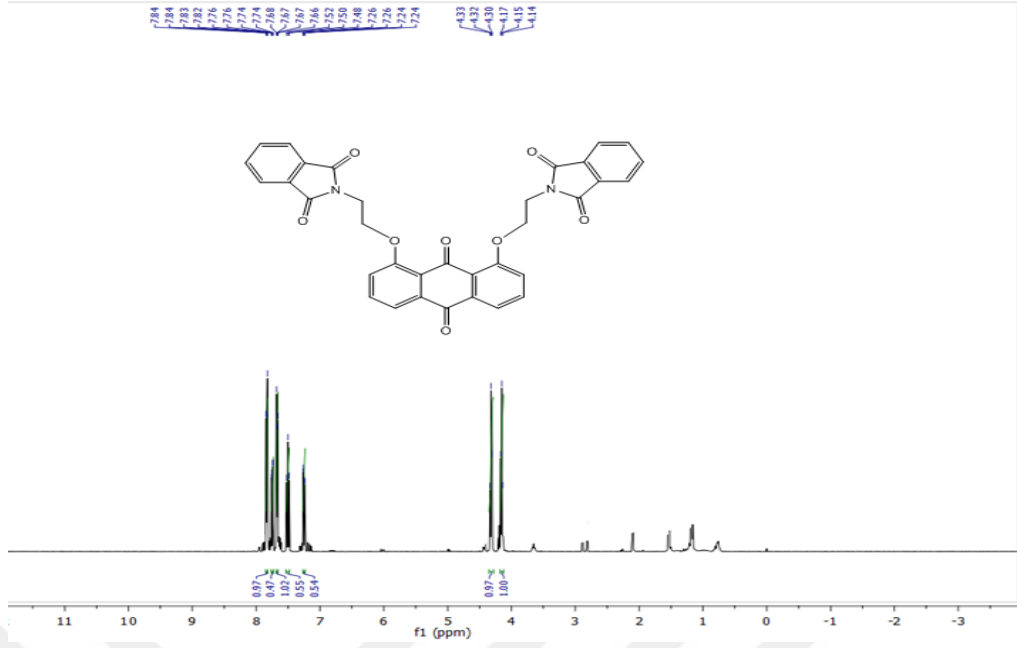
Şekil 3.30. Bileşik 10' a ait ^{13}C -NMR spektrumu



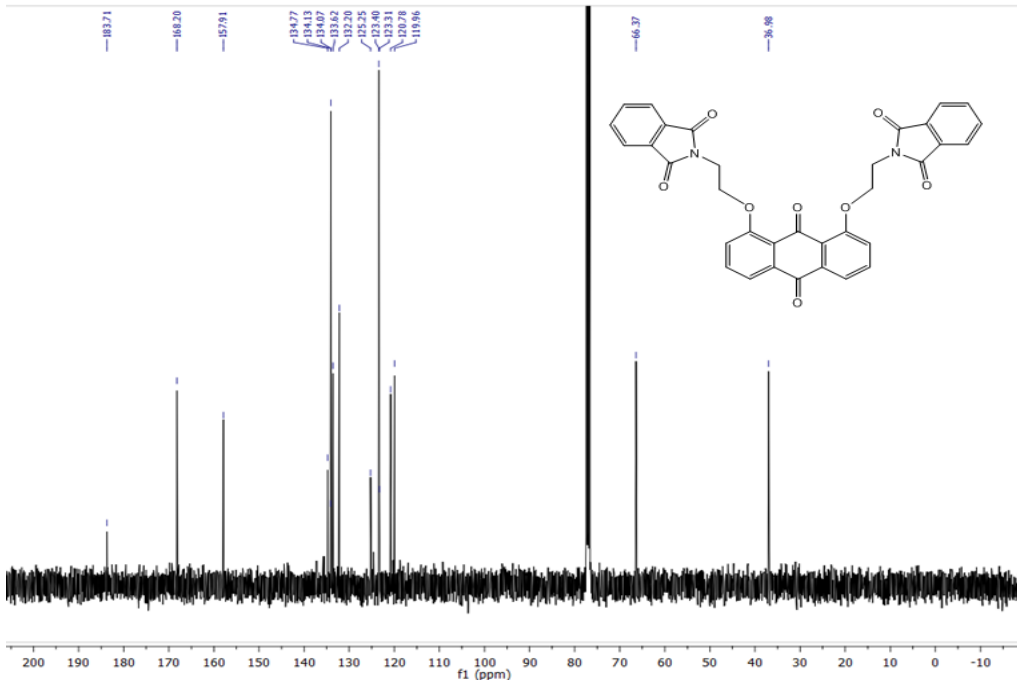
Şekil 3.31. Bileşik 10' a ait IR spektrumu

3.11. 1,8-Bis(2-N-ftalimidoetil)oksi)antrasen-9,10-dion (11)

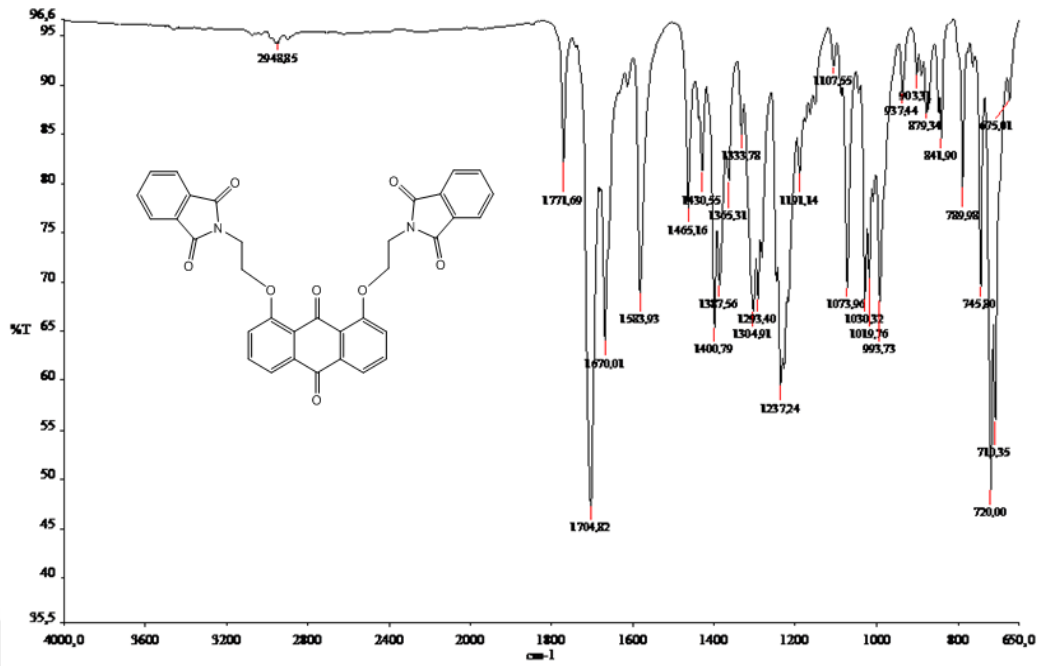
^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 7.84-7.82 (m, 4H, Ar-H), 7.75 (d, 2H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 7.68-7.66 (m, 4H, Ar-H), 7.50 (t, 2H, Ar-H, $J = 8$ Hz), 7.26-7.24 (m, 2H, Ar-H), 4.32 (t, 4H, CH_2 , $J = 8$ Hz), 4.15 (t, 4H, CH_2 , $J = 8$ Hz) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 183.7 ($\text{C}=\text{O}$ antrakionon), 168.2 ($\text{C}=\text{O}$ ftalimit), 157.9, 134.8, 134.1, 134.0, 133.6, 132.2, 125.3, 123.4, 123.3, 120.8, 119.9 (Ar-C), 66.4 (CH_2), 37.0 (CH_2) ppm. IR: 1705 $\nu(\text{C}=\text{O}$ imit), 1670 $\nu(\text{C}=\text{O}$ antrakionon), 1583 $\nu(\text{kinon})$, 1237 cm^{-1} $\nu(\text{düz. içi arom. CH})$.



Şekil 3.32. Bileşik 11' e ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.33. Bileşik 11' e ait ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 3.34. Bileşik 11' e ait IR spektrumu

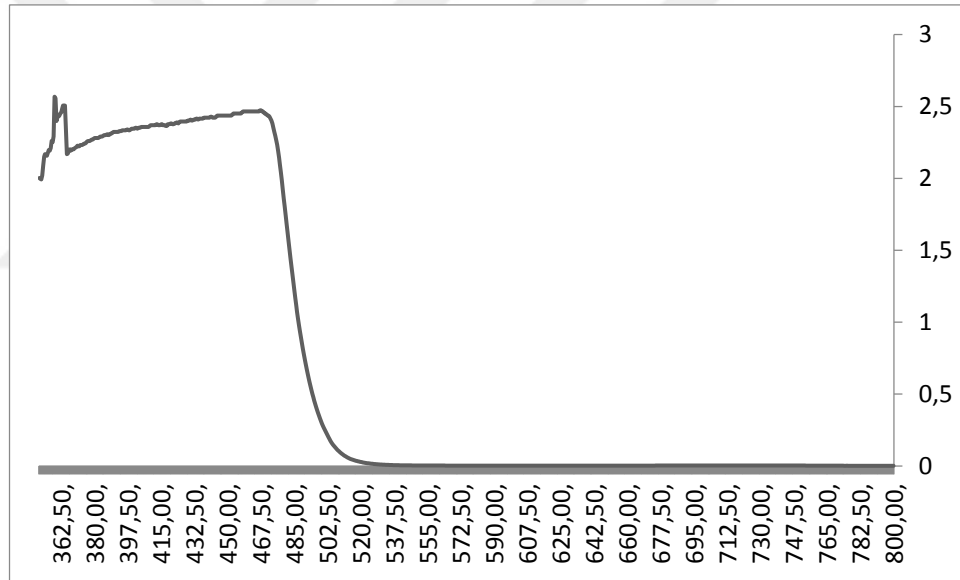
3.12. Bileşik Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Bileşiklere ait ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde 8.06-6.99 ppm aralığında aromatik H' lara ait pikler, 5.44-5.12 ppm aralığında ise benzilik CH_2 gruplarına ait singlet pikler gözlemlendi. Bunların yanı sıra **1.** bileşiğe ait metoksi grubuna ait proton piki 3.78 ppm de gözlenirken **7.** bileşiğe ait metoksi grubuna ait proton piki 3.84 ppm de gözlemlendi. **2.** bileşiğe ait CH_3 grubunun protonlarına ait pik 2.33 ppm de singlet olarak, **5.** bileşiğe ait 3 adet CH_2 grubunun protonlarına ait pikler ise sırayla 4.22 ppm, 2.92 ppm triplet ve 2.29 ppm' de quintet olarak gözlemlenmiştir. Yarılmalara ait etkileşim sabitleri 8 Hz olarak hesaplanmıştır. **11.** bileşiğe ait spektrum incelendiğinde ise iki farklı CH_2 grubuna ait proton pikleri 4.32 ppm ve 4.15 ppm de triplet olarak gözlemlenmiştir.

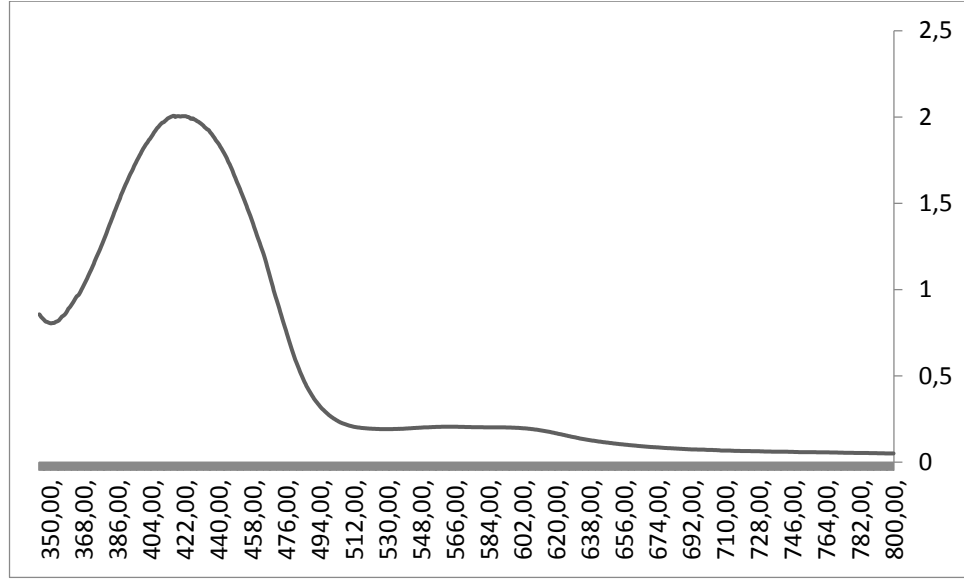
Bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde bileşiklerin antrakinon çekirdeğinde bulunan 9 ve 10. konumlardaki $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait karbon pikleri sırayla; 182.6 ppm, 182.6 ppm, 182.9 ppm, 183.1 ppm, 182.9 ppm, 183.4 ppm, 182.4 ppm, 183.5 ppm, 183.5 ppm, 181.9 ppm ve 183.7 ppm' de gözlemlendi. **11.** bileşik de ise ftalimit gruplarına ait $\text{C}=\text{O}$ karbon piki 168.2 ppm de görülmektedir. Yine bileşiklerin benzilik gruplarına ait CH_2 karbon pikleri 69.8-71.9 ppm aralığında gözlemlendi.

Bileşiklere ait IR spektrumları incelendiğinde en dikkat çeken şiddetli pikler antrakinin çekirdeğine ait C=O grupları sırayla; 1667 cm^{-1} , 1668 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} , 1666 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} , 1668 cm^{-1} , 1666 cm^{-1} , 1668 cm^{-1} , 1666 cm^{-1} , 1668 cm^{-1} ve 1670 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca **11.** bileşiğe ait imit grubunun C=O piki ise 1705 cm^{-1} de gözlemlendi. Bunlara ek olarak **3.**, **5.** ve **8.** bileşiklerde bulunan CN gruplarına ait nitril pikleri sırayla 2227 cm^{-1} , 2241 cm^{-1} ve 2228 cm^{-1} de gözlemlendi. Ayrıca kinon yapısı ile ilgili titreşim pikleri 1589-1513 cm^{-1} aralığında ve antrakinin çekirdeğine ait düzlem içi aromatik hidrojenlere ait titreşim pikleri 11297-1235 cm^{-1} aralığında gözlemlendi.

Bileşiklere ait UV-Vis spektrumları DMSO çözücüsü ile 1.10^{-3} M derişimdeki çözeltileri hazırlanarak alındı. 200-800 nm arasındaki dalga boylarındaki soğurum bantları gözlemlendi. **4.** ve **6.** bileşiklere ait UV-Vis spektrumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.35. Bileşik 4 e ait UV-Vis spektrumu (bileşik sarı renkli)



Şekil 3.36. Bileşik 6 e ait UV-Vis spektrumu (bileşik kırmızı-kahve renkli)

Bileşiklerin spektrumlarına bakıldığında **4.** bileşiğin 473 nm, 365 nm ve 332 nm' de **6.** bileşiğin ise 611 nm, 429 nm ve 293 nm de π - π^* ve n- π^* geçişlerine ait pikleri görülmektedir. Diğer bileşiklere ait pik aralıkları ise 475-428, 364-359 nm aralıklarında pik verdikleri gözlenmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Antrakininon, yapısı bilinen birçok faydalı kullanım alanlarına sahip aromatik çoklu halkalı önemli bir bileşik sınıfıdır. Çoğu boya, ilaç ve organik materyalin doğal ya da sentetik bileşeni olarak kullanılan antrakininonlar, poliaromatik bileşikler sınıfında önemli ve tanınmışlardır. Antrakininon boyaları azo boyalarından sonra en önemli ikinci boya sınıfıdır. En önemli avantajları parlaklık ve solmazlıklarıdır. Dahası, antrakininonlar besin ve kozmetik ürünleri için de renklendirici olarak kullanılmaya uygundur. Bir dizi doğal ve sentetik antrakininonlar antitümör, antiviral, antifungal, anti-inflammatuar, antiplatelet ve nöro koruyucu etki gibi geniş bir spektrumda farmakolojik aktiviteler göstermektedirler.

Yukarıda özet olarak anlatıldığı üzere birçok kullanım alanına sahip antrakininon bileşiklerinin sentezlenmesi ya da doğal olan antrakininon bileşiklerinin izole edilmesi önemli ve ilgi çekicidir.

Bu yüzden bu tez kapsamında yeni antrakininonların sentezi planlanmış ve aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılanlar özetlenecek olursa;

- a- Dantron ve kinizarin alkil halojenürler ile etkileştirilerek 1,4 ve 1,8-disübstitüeantrakininonlar sentezlendi.
- b- Sentezlenen bileşikler DMF, Etanol ve Etilasetat çözücülerini kullanılarak saflaştırıldılar.
- c- Son olarak bileşiklerin yapıları ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri, elemental analiz ve erime noktası tayini yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Bu tür organik bileşikler yapılarında oksijen bulundurdukları için direk ışıkla uyarımında singlet oksijen oluşur bu da bileşiklerin antioksidan aktivite gösterebilecekleri gibi PDT de kullanılabileceği öngörüsünde bulunmamızı sağlar. UV-Vis spektrumları incelendiğinde görünür bölgeye kayan pikler daha küçük dalga boylu (düşük enerjili) ışıkla aktiveleştirilebilecek yapıda olduklarını gösterir.

5. KAYNAKLAR

- [1] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Anthraquinone>.
- [2] R.H. Thomson. *Naturally occurring quinones*. IV Blackie Academic Professionals, Chapman Hall, ,1997, 1-746.
- [3] S. Patai, Z.Rappoport, *The chemistry of quinonoid compounds*. Vols. 1 and 2. Wiley, New York, 1988, 1-28.
- [4] K. Dzierzbicka and A.M. Kolodziejczyk, *Anthracenedion analogues-synthesis and biological activity*, **Pol. J. Chem.**, 79 (2005) 1-29.
- [5] R. Singh, S. Geetanjali and S.M.S. Chauchan, *9,10-Anthraquinones and their biologically active compounds from the genus Rubia*, **Chem. Biodivers.**, 1 (2004) 1241-1264.
- [6] Y. Yavari, A.R. Albrozi and B. Mohtat, *Synthesis of highly functionalized 9,10-anthraquinones*, **Dye and Pigments**, 68 (2006) 85-88.
- [7] <https://www.britannica.com>. "Anthraquinone dye pigment".
- [8] S. Khankaew, A. Mills, D. Yusufu, N. Wells, S. Hodgen, W. Boonsupthip and P. Suppakul, *Multifunctional anthraquinone-based sensors: UV, O₂ and time*. **Sensors and Actuators B**, 238 (2017) 76-82.
- [9] D. Lv, J. Cui, Y. Wang, G. Zhu, M. Zhang and X. Li, *Synthesis and color properties of novel polymeric dyes based on grafting of anthraquinone derivatives onto O-carboxymethyl chitosan*, **RSC. Adv.**, 7 (2017) 33494.
- [10] X.M. Zhou, C.J. Zheng, G.Y. Chen, X.P. Song, C.R. Han, G.N. Li, Y.H. Fu, W.H. Chen, Z.G. Niu (2014). Bioactive anthraquinone derivatives from the mangrove-derived fungus stemphylium sp. 33231. *J. Nat. Prod.*, 77(9), 2021-2028.
- [11] Y. Bian, M. Li, J. Fan, J. Du, S. Long and X. Peng, *A proton-activatable aminated-chrysophanol sensitizer for photodynamic therapy*, **Dye and Pigments**, 147 (2017) 476-483.
- [12] R.C.S. Olivera, R.J. Correa, R.S.P. Teixeira, D. D. Queiroz, R.S. Souza, S.J. Garden, N. C. Lucas, M.D. Pereira, J.S.B. Forero, E.C. Romani and E.S. Ribeiro, *Silica nanoparticles dopey with anthraquinone for lung cancer phototherapy*, **J. Photochem. Photobio. B: Biology**, 165 (2016) 1-9.
- [13] W. Zhang, C. Zhang, K. Chen, Z. Wang, M. Wang, H. Ding, J. Xiao, D. Yang, H. Yu, L. Zhang and H. Yang, *Synthesis and characterisation of liquid crystalline anthraquinone dyes with excellent dichroism and solubility*, **Liquid Cryst.**, 43 (2016) 1307-1314.
- [14] B. Tripathi, R. Bhatia, A. Pandey, J. Gaur, G. Chawala, S. Walia, E.H. Choi and P. Attri *Potential antioxidant anthraquinones isolated from Rheum emodi showing nematocidal activity against Meloidogyne incognita*, **J. Chem.**, 2014 (2014) 1-9.
- [15] M.R. Gerhardt, L. Tong, R. Gomez-Bombarelli, Q. Chen, M.P. Marshak, C.J. Galvin, A. Aspuru-Guzik, R.G. Gordon and M.J. Aziz, *Anthraquinone derivatives in aqueous flow batteries*, **Adv. Energy Mater.**, 7 (2017) 1601488.
- [16] N. Orban, I. Boldzizsar, Z. Szucs and B. Danos, *Influence of different elicitors on the synthesis of anthraquinone derivatives in Rubia tinctorum L. cell suspension cultures*, **Dyes and Pigments**, 77 (2008) 249-257.
- [17] E.M. Malik, M. Rashed, L. Wingen, Y. Baqi and C.E. Müller, *Ullmann reactions of 1-amino-4-bromoanthraquinones bearing various 2-substituents furnishing novel dyes*, **Dye and Pigments**, 131 (2016) 33-40.

- [18] J. Liu and G. Sun, *The synthesis of novel cationic anthraquinone dyes with high potent antimicrobial activity*, **Dye and Pigments**, 77 (2008) 380-386.
- [19] E.-m. Kim and J.-h. Choi, *Synthesis of cationized anthraquinone dyes and their dyeing properties for meta-aramid fiber*, **Fib. Polym.**, 14(12) (2013) 2054-2060.
- [20] T.P. Mart' yanov, L.S. Klimenko and E.N. Ushakov, *Oligoether derivatives of 1-phenoxanthraquinone: synthesis, photochromism, and complex formation with metal cations*, **Russ. J. Org. Chem.**, 52(8) (2016) 1126-1136.
- [21] F.-X. Cao and L.-M. Zhao, *Cyclization of 1,4-dihydroanthraquinone with α,β -unsaturated aldehyde: a new strategy for the synthesis of cyclopentanoids*, **Tetrahedron Lett.**, 56 (2015) 2724-2727.
- [22] A. Borah, A. Sharma, H. Hazarika, K. Sharma and P. Gogoi, *Synthesis of 1-azaanthraquinone: sequential C-N bond formation/Lewis acid catalyzed intramolecular cyclization strategy*, **J.Org.Chem.**, 82 (2017) 8309-8316.
- [23] V. Verebova, J. Adamcik, P. Danko, D. Podhradsky, P. Miskovsky and J. Stanicova, *Anthraquinones quinizarin and danthron unwind negatively supercoiled DNA and lengthen linear DNA*, **Biochem. Biophysic. Research Commun.**, 444 (2014) 50-55.
- [24] Y. Li, T. Tan, S. Wang, Y. Xiao and X. Li, *Highly solvatochromic fluorescence of anthraquinone dyes based on triphenylamines*, **Dye and Pigments**, 144 (2017) 262-270.
- [25] B.R. Madje, K.F. Shelke, S.B. Sapkal, G.K. Kakade and M.S. Shingare, *An efficient one-pot synthesis of anthraquinone derivatives catalyzed by alum in aqueous media*, **Green Chem. Lett. Rev.**, 3(4) (2010) 269-273.
- [26] E. Haciosmanoglu, F. Ozkok, A.K. Onsu, M. Bektas, B. Varol and S. Pehlivan, *Synthesis of new anthraquinone derivatives and anticancer effects on breast cancer cell lines*, **EPSTEM-2018**, 4 (2018) 271-276.
- [27] S.M.M. Nor, M.A.H.M. Sukari, S.S.S.A. Azziz, W.C. Fah, H. Alimon and S.F. Juhan, *Synthesis of new cytotoxic aminoanthraquinone derivatives via nucleophilic substitution reactions*, **Molecules**, 18 (2013) 8046-8062.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ufuk PARLADI

Doğum Yeri ve Tarihi: Karaman/ 01.01.1985

E-Posta: ufuk_parladi@hotmail.com

Lisans: Çukurova Üniversitesi, Mühendislik- Mimarlık Fakültesi,
Tekstil Mühendisliği Bölümü (2001-2005)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı (2016-)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Akkanat Holding Beyteks Tekstil A.Ş. –

- İplik İşletme Mühendisi (2005-2017)

Sanko Holding İsko Denim Tekstil A.Ş. –

- Boya Terbiye İşletme Mühendisi (2007-2014)

Çalık Holding Çalık Denim Tekstil A.Ş. –

- Boya Terbiye İşletme Şefi (2014-2019)

Hich Solutions –

- Finishing and Technical Manager (2019-Devam ediyor)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/ SUNUMLAR:

1) U. Parladi, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, Synthesis of New Anthraquinone Derivatives. 4. International Conference Natural and Engineering Science (ICNES 2018), 68, 9-12 Ekim, 2018, Bodrum, Turkey.