

152092

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-1H-PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK
ASİT KLORÜRÜNÜN BAZI AMBİDENT
NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI**

**Tezi Hazırlayan
Elif DEMİR**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. İsmail YILDIRIM**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

152092

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
desteklenmiştir.**

**Temmuz 2004
KAYSERİ**

Bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

28 /07 / 2004

JÜRİ:

Üye : Prof. Dr. Behzat ALTURAL.....

Üye : Prof. Dr. Şenol KARTAL.....

Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 14 -09- 2004 tarih ve 03..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

10 KASIM 2004
Prof. Dr. Nurettin AYYILDIZ
Enstitü Müdürü
Mühür ve İmza

TEŐEKKÖR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail YILDIRIM'a, çalışmalarımızı her zaman destekleyen değerli hocam Sayın Yozgat Fen-Edeb. Fak.Dekanı Prof.Dr. Yunus AKÇAMUR'a teőekkörü bir borç bilirim.

NMR analizlerinin alınmasında yardımları olan Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN ve Yrd. Doç. Dr. Cavit KAZAZ Beylere, bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, iş arkadaşlarıma ve bu araştırmayı destekleyen **ERCIYES ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAşTIRMA PROJELERİ BİRİMİ** yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme ve babama şükranlarımı sunarım.

4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-1*H*-PİRAZOL-3- KARBOKSİLİK ASİT KLORÜRÜNÜN BAZI AMBİDENT NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI

ÖZET

Bu çalışmada, 4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürünün çeşitli ambident nükleofillerle olan reaksiyonları araştırılmıştır.

Bu araştırma on iki yeni bileşiğin senteziyle sonuçlanmıştır. Öncelikle 4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit (2)'in SOCl₂ ile reaksiyonundan 4-Benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit klorürü (3) bileşiği sentezlenmiştir. Ardından 3 bileşiğinin çeşitli aromatik diaminlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-fenilendiamin (4), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,4-fenilendiamin (5), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-metil-1,2-fenilendiamin (6), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (7), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-klor-1,2-fenilendiamin (8), da N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-nitro-1,2-fenilendiamin (9), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2,3-diaminopiridin (10), 2-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3*H*-imidazo[4,5-*b*]piridin-1,4-diiumdiklorür (11), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-propandiamin (12), N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-etilendiamin (13), N,S-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2-aminotiyofenol (14), 2-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino} fenil 4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksilat (15) bileşikler sentez edilmiştir. Sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, NMR ve IR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

Sonuçlar reaksiyonlarda kullanılan nükleofillerin ve sentez edilip kullanılan substratların yapı ve özellikleri yönünden karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pirazol-3-karboksilik asit klorür, Alifatik diamin, Aromatik diamin, Aminofenol.

REACTIONS OF 4-BENZOYL-1,5-DIPHENYL-1H-PYRAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID CHLORIDE WITH VARIOUS BINUCLEOPHILES

SUMMARY

In this study, the reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride with various aromatic and aliphatic diamines were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of 12 new compounds. First, the compound of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**) was synthesized. Then of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**3**) was obtained from the reaction of **2** with thionyl chloride. *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-1,2-phenylenediamine (**4**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-1,4-phenylenediamine (**5**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-4-methyl-1,2-phenylenediamine (**6**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-4,5-dimethyl-1,2-phenylenediamine (**7**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-4-chloro-1,2-phenylenediamine (**8**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-4-nitro-1,2-phenylenediamine (**9**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-2,3-diaminopyridine (**10**), 2-(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)-3*H*-imidazo[4,5-*b*]pyridine-1,4-diiumdichloride (**11**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-1,2-propanediamine (**12**), *N,N'*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-1,2-ethylenediamine (**13**), *N,S*-bis(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl-carbonyl)-2-aminothiophenol (**14**), 2-([(4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)carbonyl]amino)phenyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazol-3-carboxylate (**15**) were obtained from the reaction of **3** with the corresponding some diamines and aminophenols. The structure of these synthesized new compounds were confirmed by using IR, NMR spectra and elemental analyse.

The effects and the behavior of the nucleophiles and the new substrates in these reactions were discussed comparably according to their properties and structures.

Key words: 1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride, Aliphatic diamine, Aromatic diamine Aminophenol.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX

BÖLÜM 1 GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.2. Literatür Bölümü	2
1.3. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları	4
1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar	5
1.3.2. Direkt Sikloadisyon reaksiyonları	7
1.3.3. 1 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	8

BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	14
2.3. Deneylerde Kullanılan Metodlar	15

BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Araştırmanın Amacı	16
3.2. 1 Bileşiğinin Sentezi	16
3.2.1. Benzalasetofenon Sentezi	16
3.2.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi	17
3.2.3. Dibenzoilmetanın Sentezi	17
3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion'un Sentezi	18
3.3. 1 Bileşiğinin Fenil hidrazin ile Reaksiyonu	19
3.3.1. 2 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması	20
3.4. 2 Bileşiğinin Tiyoniklorür ile Reaksiyonu	20
3.4.1. 3 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması	20

VII

3.5.	2 ve 3 Bileşiklerinin Aromatik Diaminlerle Reaksiyonları	21
3.5.1.	3 Bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	22
3.5.2.	2 Bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	28
3.5.3	3 Bileşiğinin 1,4-fenilendiamin ile Reaksiyonu	28
3.5.4.	3 Bileşiğinin 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	33
3.5.5.	2 Bileşiğinin 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	34
3.5.6.	3 Bileşiğinin 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	38
3.5.7.	3 Bileşiğinin 4-Klor-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	42
3.5.8.	3 Bileşiğinin 4-Nitro-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu	47
3.5.9.	3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonları	51
3.5.9.1.	3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonu (A)	51
3.5.9.2.	1-10 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyon Mekanizması	55
3.5.9.3.	3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonu (B)	55
3.5.9.3.1.11	Bileşiğinin Oluşum Reaksiyon Mekanizması	59
3.6.	3 Bileşiğinin Alifatik Diaminlerle Reaksiyonları	59
3.6.1.	3 Bileşiğinin 1,2-propandiamin ile Reaksiyonu	60
3.6.2.	3 Bileşiğinin 1,2-Etandiamin ile Reaksiyonu	65
3.7.	3 Bileşiğinin 2-Aminotiyofenol ile Reaksiyonu	70
3.8.	3 Bileşiğinin Aminofenoller ile Reaksiyonları	73
3.8.1.	3 Bileşiğinin 2-Metilaminofenol ile Reaksiyonu	73

BÖLÜM 4 BULGULAR

4.1.	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-1,2-fenilendiamin	78
4.2.	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-1,4-fenilendiamin	79
4.3.	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-4-metil-1,2-fenilendiamin	79
4.4.	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin	80
4.5	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-4-klor-1,2-fenilendiamin	81
4.6.	N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-4-nitro-1,2-fenilendiamin	82

VIII

4.7.	<i>N,N'</i> -bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-2,3-diaminopiridin	82
4.8.	2-(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il)-3 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>b</i>]piridin-1,4-diiumdiklorür	83
4.9.	<i>N,N'</i> -bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-1,2-propandiamin	84
4.10.	<i>N,N'</i> -bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-1,2-etilendiamin	85
4.11.	<i>N,S</i> -bis(4-benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il-karbonil)-2-aminotiofenol	86
4.12.	4-benzoil- <i>N</i> -(2-hidroksi-6-metilfenil)-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pyrazole-3-kaboksamid	86

BÖLÜM 5 TARTIŞMA VE SONUÇ

88

KAYNAKLAR

92

ÖZGEÇMİŞ

99

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>ŞEKİL NO</u>	<u>SAYFA</u>
<u>NO</u>	
ŞEKİL 3.1. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu	25
ŞEKİL 3.2. 4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	26
ŞEKİL 3.3. 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	27
ŞEKİL 3.4. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu	30
ŞEKİL 3.5. 5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	31
ŞEKİL 3.6. 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	32
ŞEKİL 3.7. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu	35
ŞEKİL 3.8. 6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	36
ŞEKİL 3.9. 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	37
ŞEKİL 3.10.7 Bileşiğinin IR Spektrumu	39
ŞEKİL 3.11.7 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	40
ŞEKİL 3.12.7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	41
ŞEKİL 3.13.8 Bileşiğinin IR Spektrumu	44
ŞEKİL 3.14.8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	45
ŞEKİL 3.15.8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	46
ŞEKİL 3.16.9 Bileşiğinin IR Spektrumu	48
ŞEKİL 3.17.9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	49
ŞEKİL 3.18.9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	50
ŞEKİL 3.19.10 Bileşiğinin IR Spektrumu	53
ŞEKİL 3.20.10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	54
ŞEKİL 3.21.10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	54
ŞEKİL 3.22.11 Bileşiğinin IR Spektrumu	57
ŞEKİL 3.23.11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	58
ŞEKİL 3.24.11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	58
ŞEKİL 3.25.12 Bileşiğinin IR Spektrumu	62
ŞEKİL 3.26.12 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	63
ŞEKİL 3.27.12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	64
ŞEKİL 3.28.13 Bileşiğinin IR Spektrumu	67
ŞEKİL 3.29.13 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	68

ŞEKİL 3.30.13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	69
ŞEKİL 3.31.14 Bileşiğinin IR Spektrumu	71
ŞEKİL 3.32.14 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	72
ŞEKİL 3.33.14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	72
ŞEKİL 3.34.15 Bileşiğinin IR Spektrumu	75
ŞEKİL 3.35.15 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	76
ŞEKİL 3.36.15 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu	77



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Araştırmanın Amacı

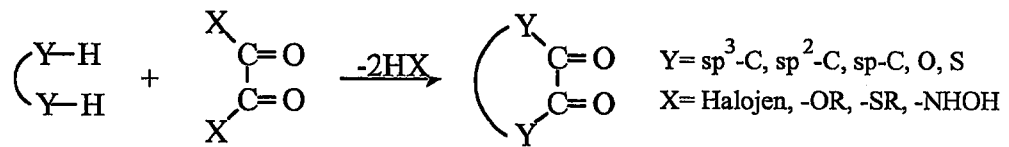
Bu çalışmada, lakton halkası ihtiva eden aktif furan türevi visinal-dion tipindeki 1 bileşiğinin sentezi ve bunun önce fenilhidrazin ile ve ardından tıyoniklorürle reaksiyonundan sırasıyla elde edilen 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit (2) ve 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) bileşiklerinin çeşitli aromatik diamin, alifatik diamin ve aminofenoller gibi bazı ambident nükleofillerle çeşitli şartlarda, şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1) ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 2 ve 3 bileşikleri bu çalışmada çıkış maddeleri olarak alınmışlardır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif oldukları gözlenmiştir. Ayrıca, 1 tipi furan-2,3-dion bileşiklerinin bilgisayar yardımıyla, semiempirik bir yöntem olan AM1 ve PM3 metotları kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır [1,2]. Bileşik yapısındaki atom yükleri incelendiğinde çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6 no. lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle, 1 bileşiği nükleofillerle kolayca adisyon, süstitüsyon veya kondenzasyon reaksiyonları verebilir. 2 ve 3 bileşikleri de nükleofillerle -COOH, -COCl grupları üzerinden kolayca nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmektedir.

Bu nedenlerle iyi birer substrat olan 2 ve 3 bileşikleri ile çeşitli aromatik, alifatik diaminler ve aminofenoller gibi bazı ambident nükleofillerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlardan elde edileceği umulan amit türevi heterohalkalı sistemlerin biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve çeşitli farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmüştür.

Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır. Bazı reaksiyonlarda ise maalesef başarılı olunamamıştır. Bu denemelerde de ürünler oluşmasına rağmen laboratuvar imkanları dahilinde bu ürünleri saflaştırma çabaları sonuç vermemiştir. Bunlarla ilgili çalışmalara yine devam edilecektir.

1.2. Literatür Bölümü

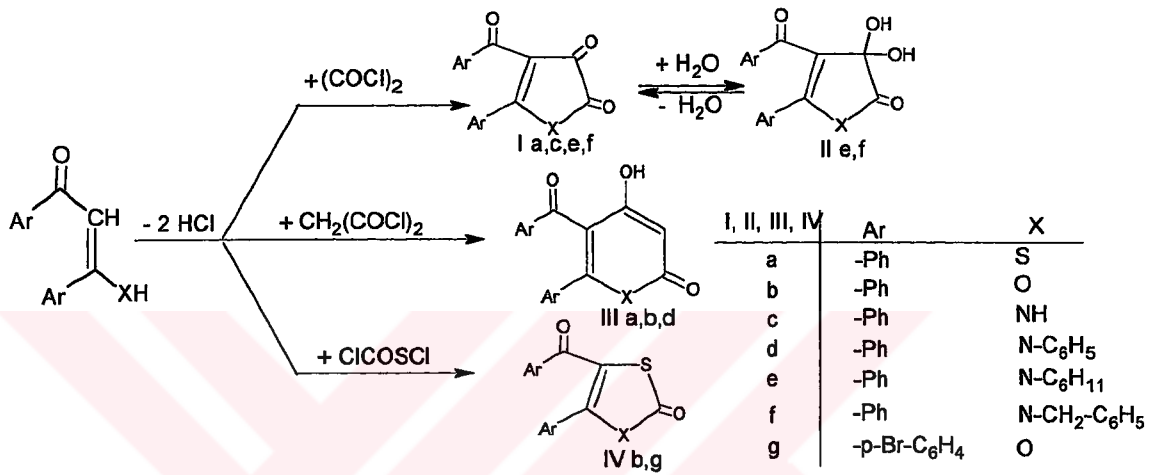
Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalilklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, bu tür visinal-dion sistemlerinin olduğu gözlenmiştir. Oksalikasit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [3].



Çalışmalarımızda önem taşıyan ve başlangıç maddesi olan visinal-dion sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalil klorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [4].

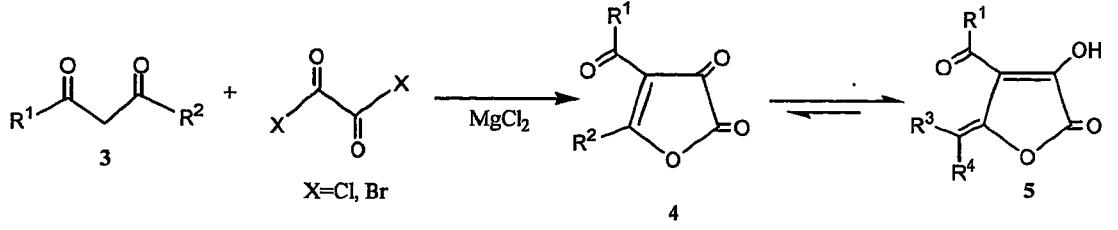
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1) elde edilir. Elde edilen 1 bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [4]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile

siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [4,5,6]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aryl-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [7].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [8].

Furandion türevi 1 ve 2 bileşikleri su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/Parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. 1 bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [4,9]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [10].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ²	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂
R ³	H	Me	H	H	H	H
R ⁴	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe ₂

3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ²										

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, 1 ve 2 bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [9,11,12,13].

Bu nedenle yeni furan-2,3-dion türevi bileşiklerin sentez çalışmalarına girmeden önce literatürdeki 1 ve 2 bileşiği reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

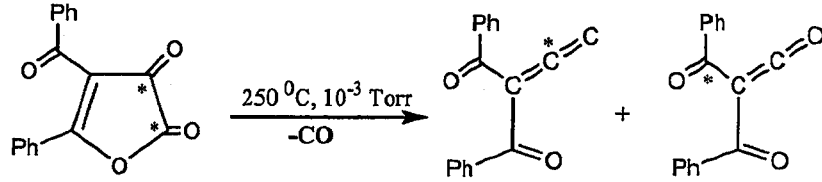
1.3. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları

1 Bileşiği ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir:

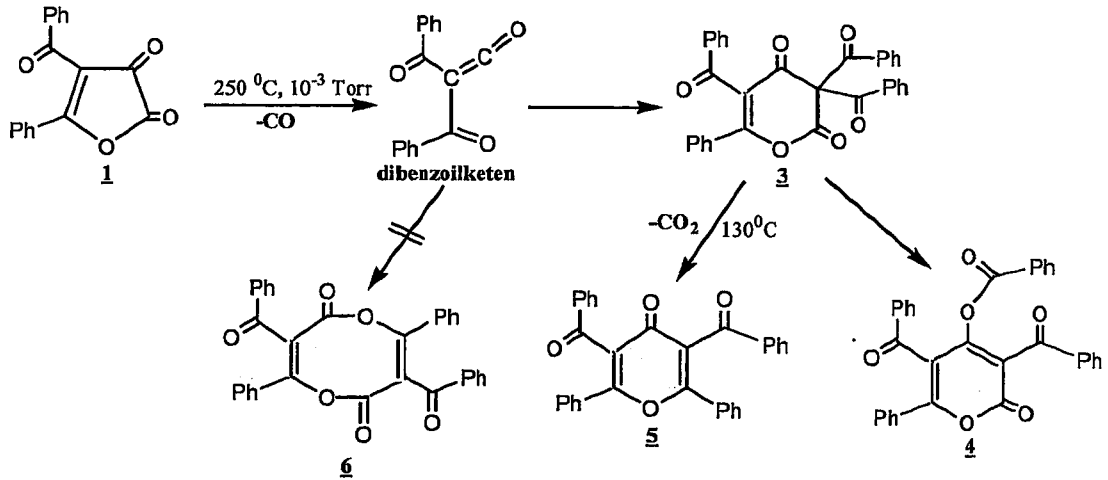
- 1-Termoliz sonucu oluşan ketenlerin sikloadisyonları ve nükleofillerle reaksiyonları,
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

1 Bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin olduğu belirlenmiştir [14,15,16,17].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, 1'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [15,16,18]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de 1'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile 5 no'lu, [4+4] sikloadisyonu ile de 6 no'lu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [14]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla 6 no'lu bileşiğin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile 4 no'lu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [16].



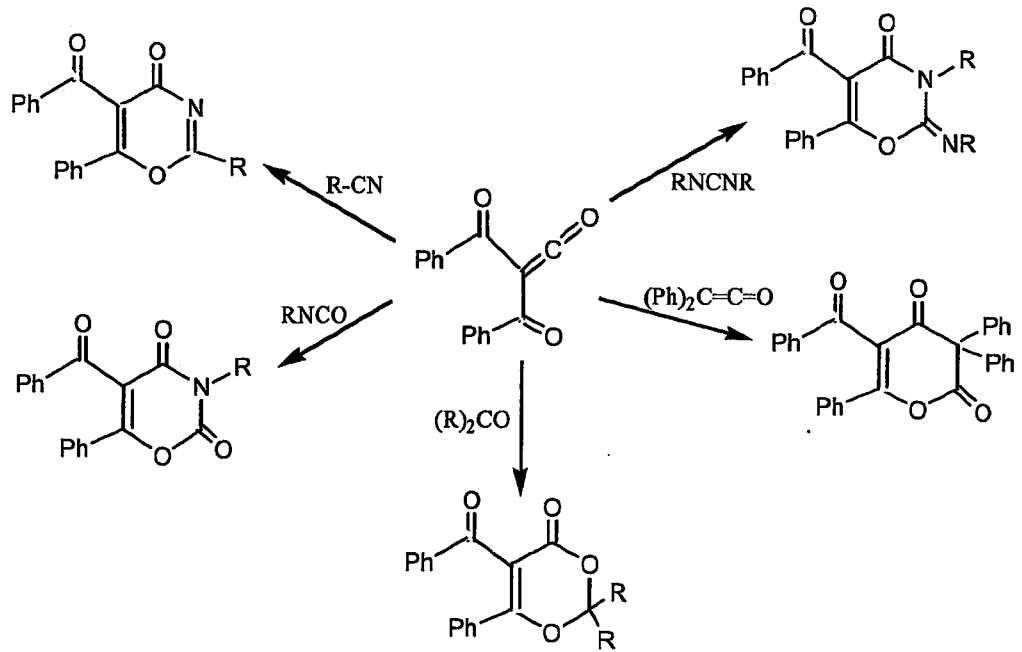
Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [19,20]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikler, 1,3-dioxinon'ların ter

molizi ya da fotoliziyle elde edilirler [21,22,23,24,25,26]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [27,28,29].

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E / Z ketenler oluşur [30,31,32,33]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açılketenin açıl grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açılketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açıl- γ -pyron oluşur [34,35].

Diaçılketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [35,36]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -okso-ketenler de vardır [19]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.

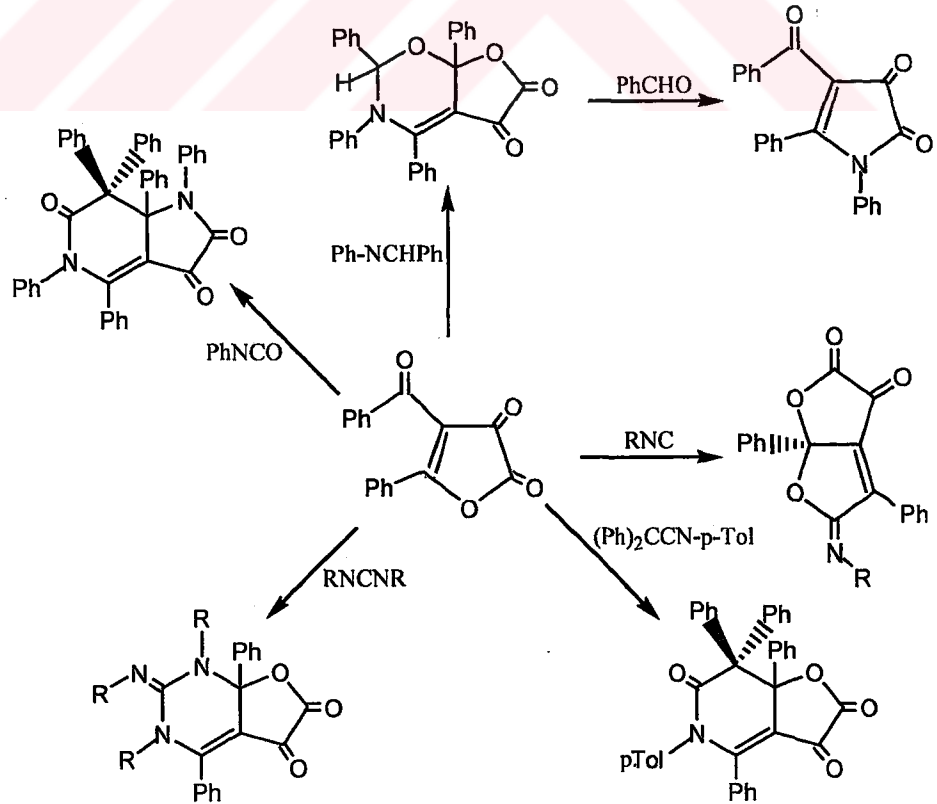
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilozosiyanatlar [37], karbodiümitler [37], nitriller [38,39] ve schiff-bazları [40] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [41].



1.3.2. Direkt Sikloadisyon Reaksiyonları

Beş üyeli sübstitüe heterosiklik 2,3-dion'lar (furandion veya pirroldion), çeşitli heterokumulenlere mono- veya bisiklik hetero bileşikleri oluşturmak üzere katılırlar. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin yapısı X-ışını çalışmalarıyla aydınlatılmıştır [42-47]. Reaksiyonlarda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oxa-1,3-dien'in, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonu ile kondanse halkalı sistemlerin oluştuğu görülmüştür. Ancak şimdiye kadar ilk katılma ürünü izole edilememiştir. Dimroth ve benzeri özel çevrilme reaksiyonları ile yeni bileşikler elde edilmiştir. ^{13}C ve ^{17}O izotop işaretleme ile mekanizmalar aydınlatılmaya çalışılmıştır [48,49].

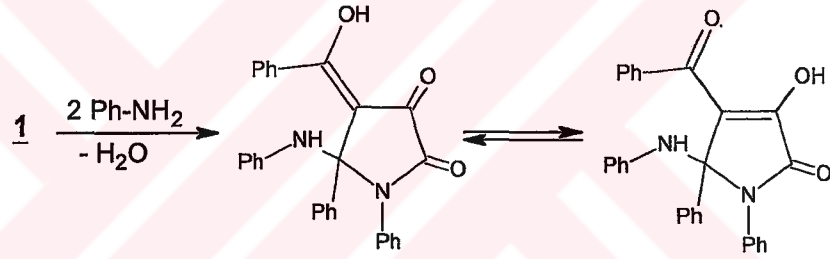
Yüksek sıcaklıkta keten oluştuğundan genellikle düşük sıcaklıkta (60-80 °C'de) Schiff bazları, izonitril, izosiyanat, karbodiimid ve ketenimin gibi dienofillerle yapılan reaksiyonlarda kondense çok halkalı bileşikler sentez edilmiştir.



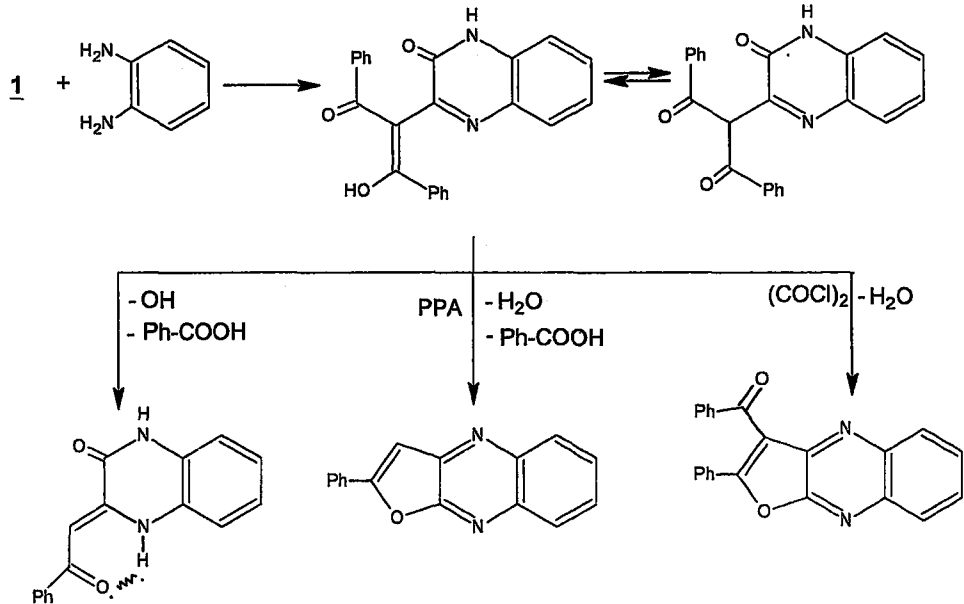
1.3.3. 1 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, 1 bileşiğinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozunarak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [50].

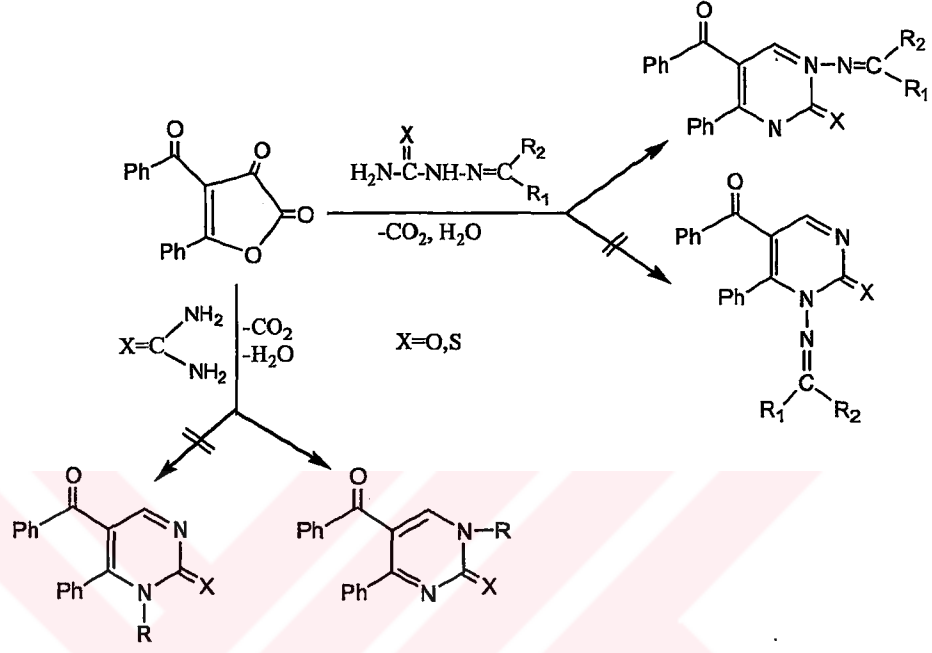
Literatürde yer alan 1'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. 1'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [51].



1 Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [50].

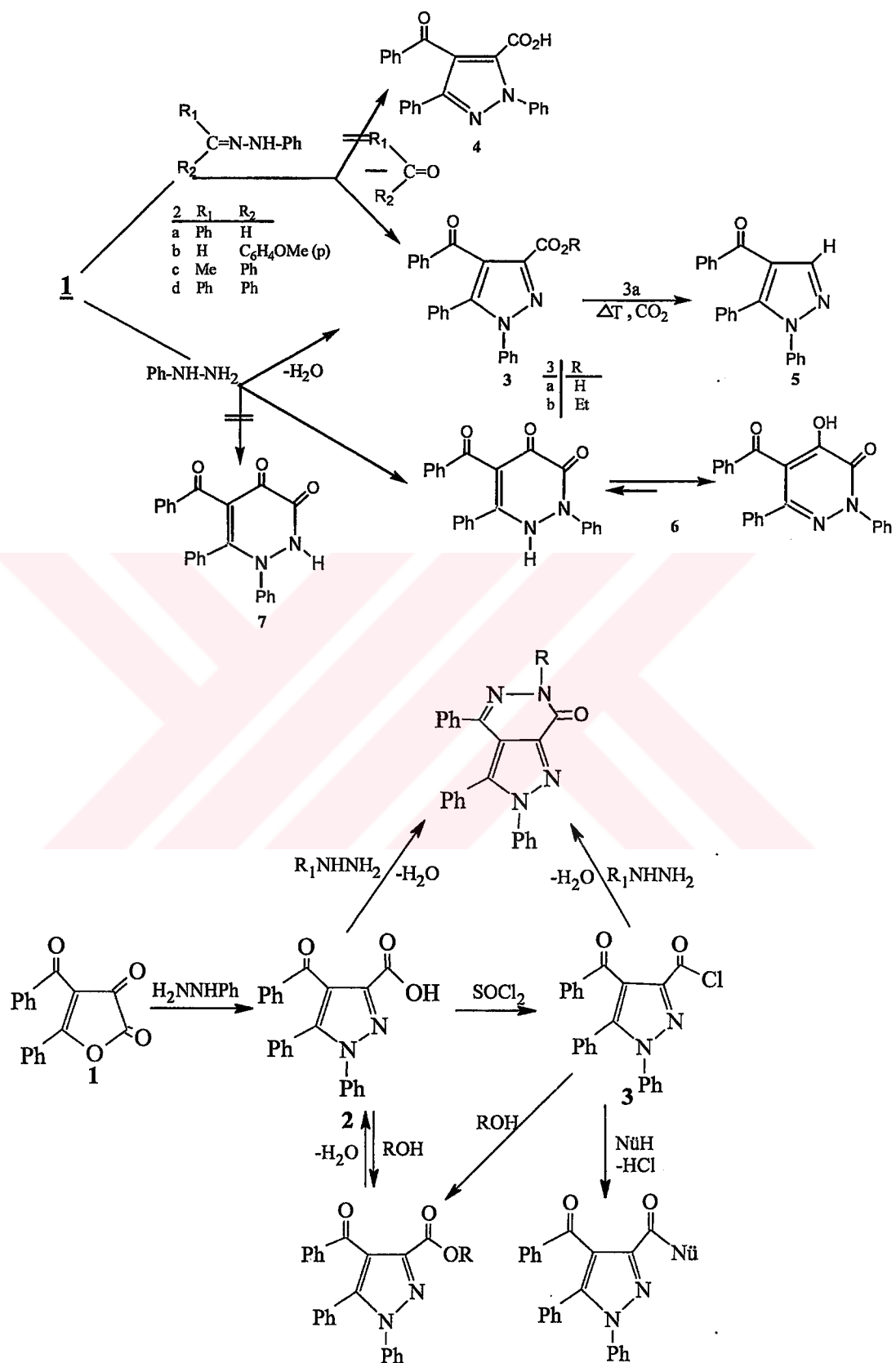


1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [51,52,53,54].

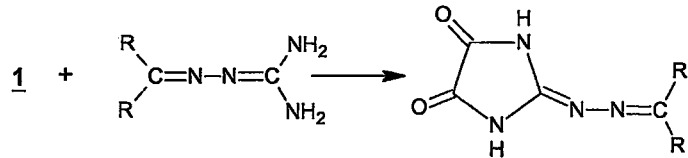


Diğer bir ilginç reaksiyonda 1'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, 1 ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilik asit türevini vermektedir [55]. Buradan elde edilen asit türevi daha sonra kolayca asit klorürüne dönüştürülmüş ve bunun üzerinden çeşitli amin ve alkollerle yeni amit ve esterler elde edilmiştir [56,57]. Bizim çalışmamızda buna paralel nitelikte olup sadece diaminler ve aninofenoller gibi ambident nükleofillerle yukarıda bahsedilen asit klorürünün genel nükleofilik sübstitüsyon şeklindeki reaksiyonlarıdır.

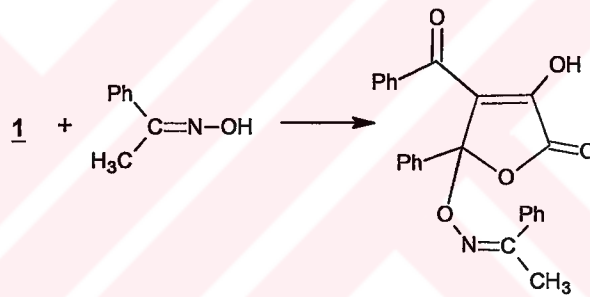
Diğer yönden 1'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [55]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



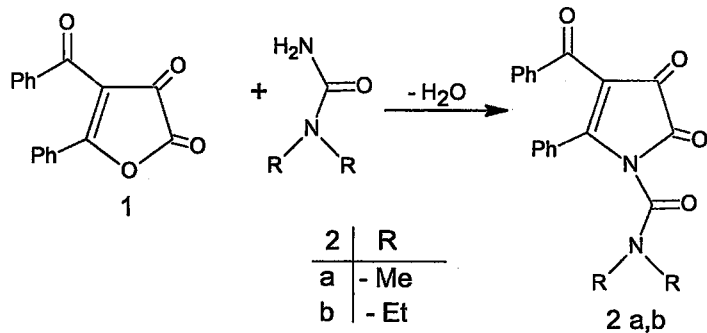
1'in çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [58].



İ'in oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [59].

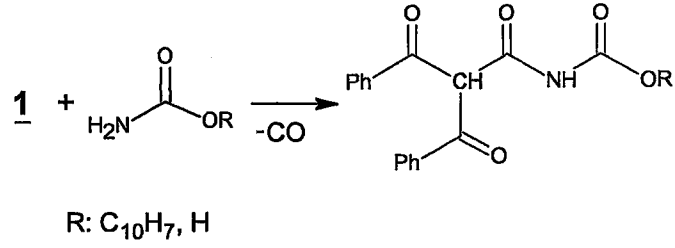


1 Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [11,60].

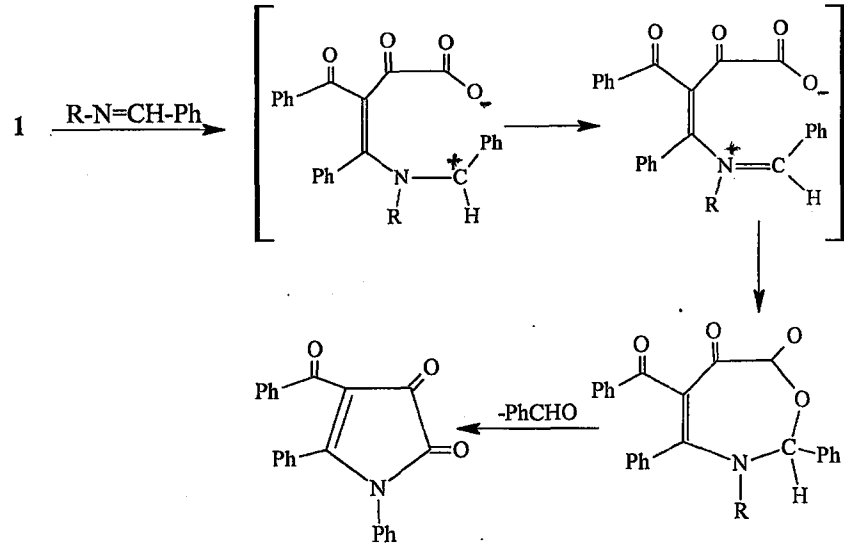


1 Bileşiğinin ürethan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincirli yapıda sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik

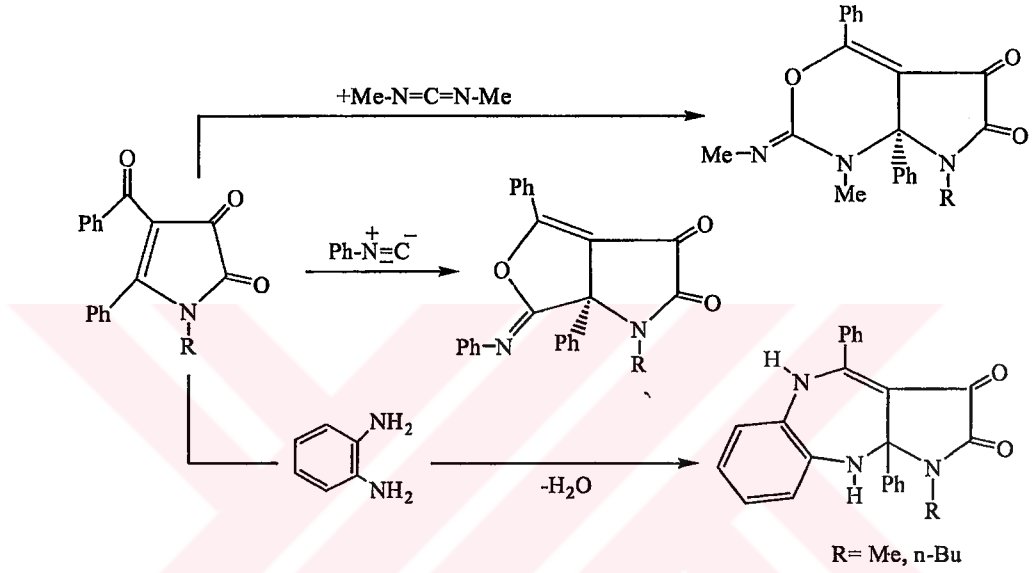
asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [12,61,62]. Daha sonra bu düz zincir yapısındaki bileşikler üzerinde çalışılarak halka kapama reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir.



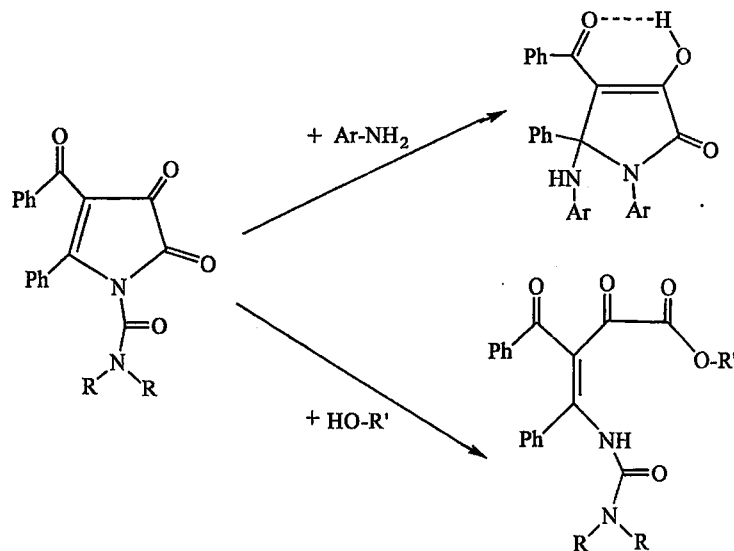
Daha sonraki bir çalışmayla **1** ve türevi bir bileşiğin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmıştır [12]. Tipik bir Schiff-bazı olan benzilidenanilin'in **1** bileşiği ile reaksiyonu ise pirol-2,3-dion türevi vermiştir. Reaksiyon azometin'in nükleofilik hücumuyla başlar. Önce yedili bir sistem olan 1,3-oksaazepin türevi oluşur. Düşük sıcaklıklarda tamamen kararlı olan bu yedili lakton sisteminin, daha sonra 20 °C de yedi ile on dört gün içerisinde benzaldehit'in ayrılması ile kantitatif bir şekilde pirol-2,3-dion sistemine dönüştüğü görülmüştür [63,64].



Literatür incelendiğinde pirrol-2,3-dionların çeşitli nükleofillerle verdiği pek çok reaksiyonlara rastlanmaktadır. Karbodiimidlerle reaksiyonlarından pirroli-oksazin türevleri [46], düşük sıcaklıkta izonitrillerle reaksiyonlarından furo-pirrol kondanse sistemleri [42], aminlerle Michael tipi katılma ürünleri ve *o*-fenilendiamin ile reaksiyonlarından ise kondanse halkalı pirrolidino-benzodiazepinler oluşmaktadır [65,66].



Yine pirrol-2,3-dion sistemleri olan bileşiklerle aromatik aminler ve alkollerin bölümümüz laboratuvarlarında yapılan reaksiyonlarından da sırasıyla kararlı pirrolin türevleri ve açık zincirli α -okso karboksilli asit esterleri elde edilmiştir [11,67].



BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Bu maddelerden benzaldehit, asetofenon, sodyum hidroksit, brom ve okzalil klorür 1 bileşiğinin sentezi için, fenilhidrazin ve SOCl_2 2, 3 bileşiklerinin sentezi için, 1,2-fenilendiamin, 1,4-fenilendiamin, 4-metil-1,2-fenilendiamin, 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin, 4-klor-1,2-fenilendiamin, 4-nitro-1,2-fenilendiamin, 2,3-diaminopiridin, 1,2-diaminopropan, 1,2-diaminoetan, 2-aminotiofenol, 2-amino-4-metilfenol diğer çalışılan reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen ve etanol v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleri sonucu saflaştırılarak tekrar tekrar kullanılmışlardır.

2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmıştır.

- Gemini-Varian 200 MHz NMR Spektrofotometresi
- Jasco 460 FTIR ve Shimadzu 435-IR Spektrofotometreleri
- Isıticılı mıknatık karıştırıcı
- Electrothermal marka 9200 model erime noktası cihazı
- Buchi RE 111 marka rotavapor
- Camag marka İnce Tabaka kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları

- Nüve marka FN-500 model etüv (0-300 °C)
- Vakum Pompası
- R 17 Cot Marka karıştırıcı
- Carlo-Erba 1108 HP 105 marka elementel analiz cihazı

2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler gözönüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla ve yukarıda belirtilen parametreler gözönünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir. Çözücü ortamında gerçekleştirilemeyen reaksiyonlar, çözücüsüz olarak direkt (katı-katı fazı) reaksiyonuna tabi tutulmuşlardır. Bu reaksiyonlar yağ banyosu üzerinde oda koşullarında, termostatl etüvde veya mikrodalga fırında denenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR spektrofotometrelerinden faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilebilir. CDCl₃ veya DMSO'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgiler, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapılmıştır.

Elementel analizler, Erciyes Üniversitesi Kayseri Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, FT-IR analizleri ise Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Giriş

Bu çalışmada daha önce araştırma laboratuvarımızda sentez edilen ve lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion'un (1) önce fenil hidrazin ve ardından tiyonilklörürle reaksiyonundan sırasıyla elde edilen 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit (2) ve 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klörürü (3) bileşiklerinin [55-57] aromatik diamin, alifatik diamin ve aminofenoller gibi bazı ambident nükleofillerle çeşitli şartlarda, şimdiye kadar yapılmamış olan reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu araştırma sonucunda literatüre bir çok orijinal izole poliheterosiklik amit ve ester türevi bileşikler ve bunların elde edildiği reaksiyon metotları kazandırıldı.

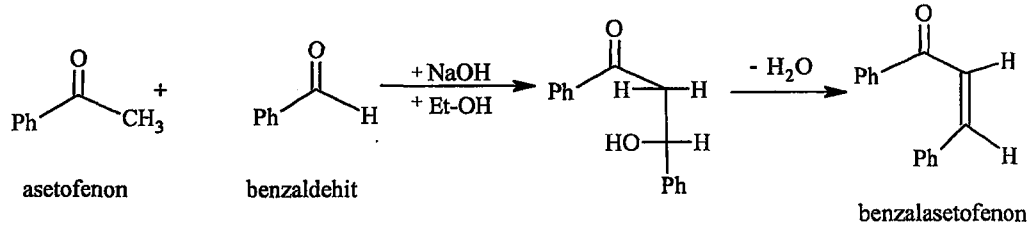
3.2. 1 Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furan'dion (1) bileşiğinin sentez basamakları sırasıyla aşağıdaki gibidir.

3.2.1. Benzalasetofenon Sentezi

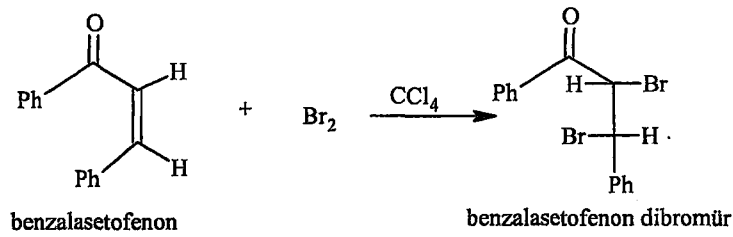
1 Litrelik üç boyunlu bir balona 22 g NaOH konur ve üzerine 200 ml su + 140 ml etil alkol karışımı ilave edilir. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Üzerine damlatma hunisine alınan 51 ml distile asetofenon damla damla ilave edilir. Bu işlem tamamlanınca, 46 ml distile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine ilave edilir. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Sıcaklık -10 °C civarında tutulmalıdır. Bu arada verimin artması ve kristal oluşumunun daha kolay olması için reaksiyon ortamına 20 ml etil alkol ilave edilir. Çöken katı madde buzdolabında bir

gece bekletilir. Vakumlanarak süzildükten sonra (200 ml su +140 ml etil alkol) karışımı ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınıp, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Ürün açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, erime noktası: 58-59 °C dir [4,68].



3.2.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi

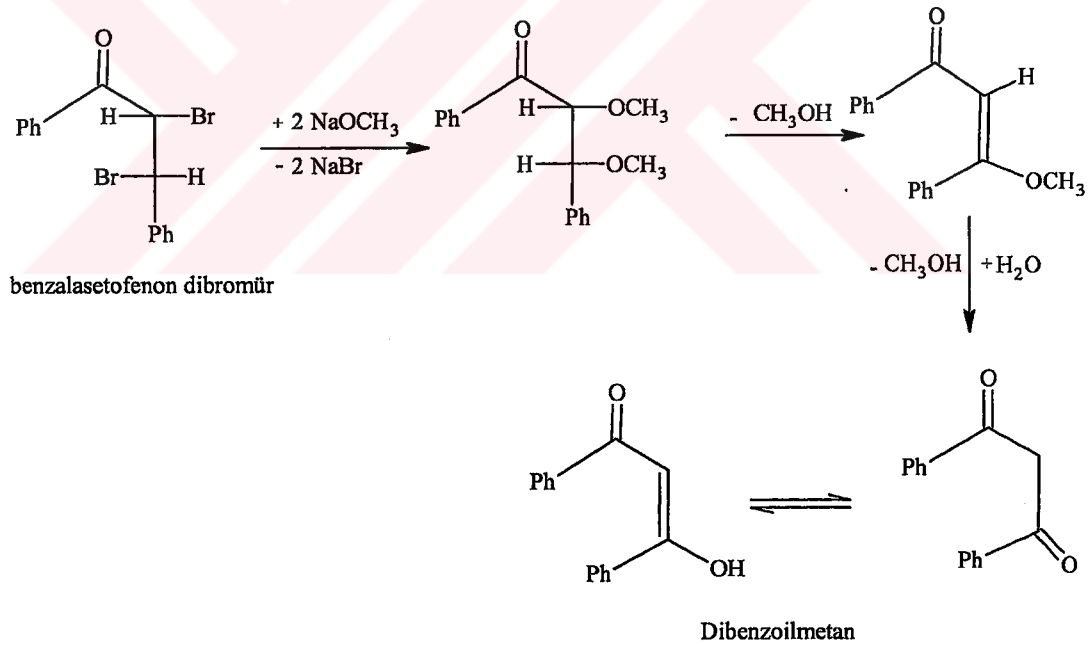
Tartılan 110 g benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl_4 'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocaktan vakumlanması gerekir. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemine brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha devam edilir. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla brom'un uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur [4,68].



3.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konur ve üzerine 100 ml metil alkol ilave edilir. Diğer taraftan, şilifli kuru 300 ml'lik erlene üzerinde CaCl_2 kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takılır. Önce 120 ml distile metanol erlen içerisine konur, sonra

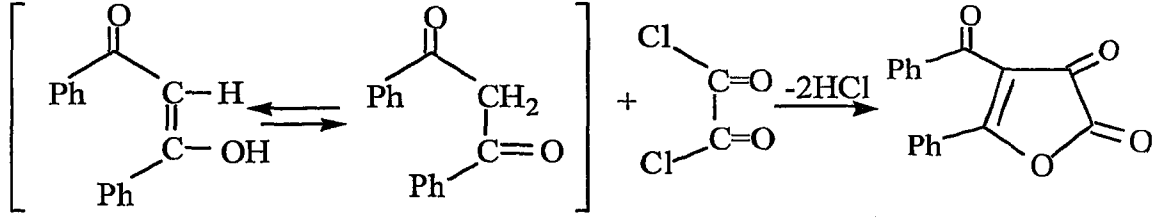
küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g metalik sodyum ilave ettikten sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer boynu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH₃) yavaş yavaş balona ilave edilirken sıcaklığın 75°C olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyona bu sıcaklıkta 1 saat daha devam edilir. Süre tamamlandığında ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir (pH = 1 olmalı). Bundan sonra 8 ml daha HCl ilave edilerek sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra madde olduğu gibi buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzöldükten sonra %50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk saf su ile yıkanır ve metanol'den kristallendirilir. Süzölen kristal ürün desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. 1'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. Bu maddenin erime noktası: 77-78°C' dir [4,68].



3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion'un Sentezi

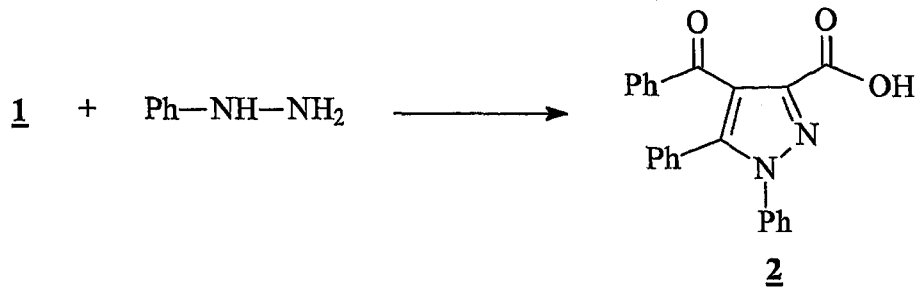
10 g dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml mutlak eter ilave edilerek çözöür. Anorganik tuzlardan iyice ayrılması için filtre edilir. Sonra üzerine 4.1 ml okzaliklorür ilave edilerek CaCl₂ başlığı altında laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsı kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzöür

ve CCl_4 'den kristallendirilir. Çöken kristal madde, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur [4,5,6]. Erime Noktası: 120°C , MA = 278.26 g/mol.

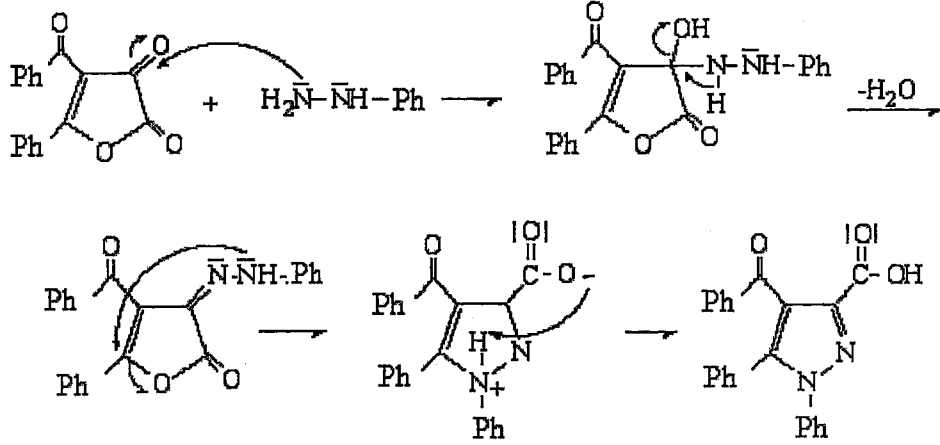


3.3. 1 Bileşiğinin Fenil hidrazin ile Reaksiyonu

1 Bileşiğinin fenil hidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [55]. Bunun için 1 bileşiğinin benzendeki çözeltisine, 1:1 mol oranında fenil hidrazin ilave edilerek, üzerine CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilip, manyetle karıştırıldı. Eterde çöken ham ürün süzülerek ayrıldı, metil alkolde kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün olduğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Bu ürünün EN: $195\text{-}196^\circ\text{C}$ olarak bulundu. Böylece literatürde verilen ve çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit (2) bileşiği elde edildi [55].

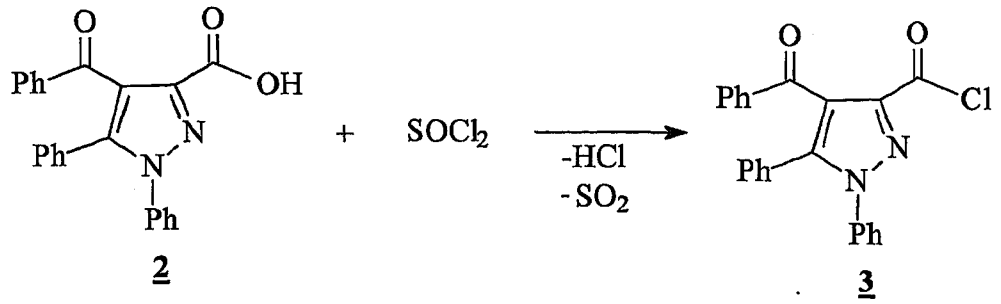


3.3.1. 2 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

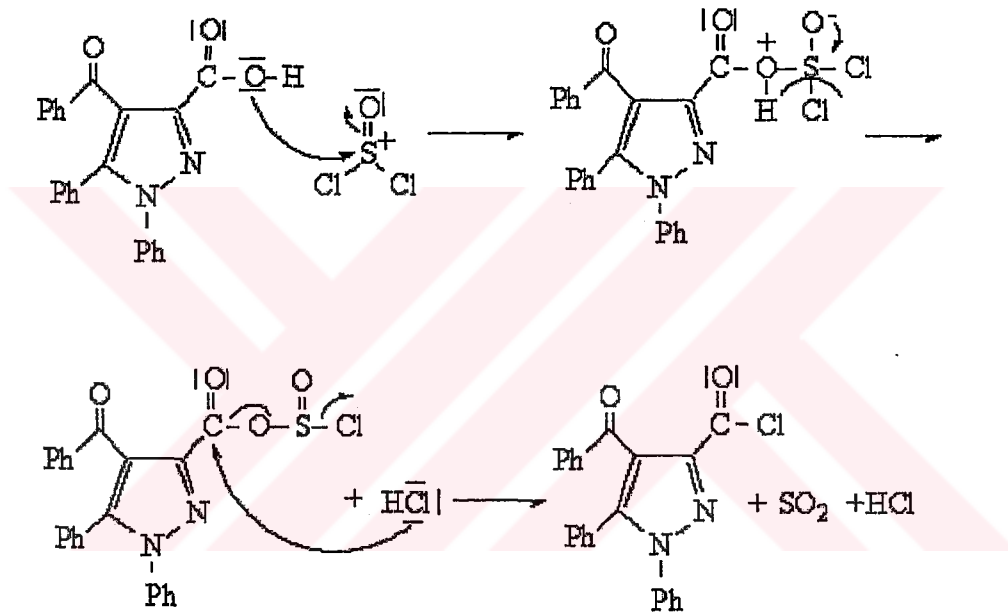


3.4. 2 Bileşiğinin Tiyoniklorür ile Reaksiyonu

Şilifli bir erlen içerisinde konulan 2 bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyoniklorürden 1:1 mol oranında ilave edilip, erlen üzerine CaCl_2 kurutma başlığı takılarak 80°C sıcaklıkta, su banyosunda 3 saat süreyle (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) reaksiyon sürdürüldü. Çözücü kullanmadan direk olarak yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürünün, 2 bileşiğinden ve tiyoniklorürden farklı bir madde olduğu ince tabaka kromatografisi (TLC) ile tespit edildi. Daha sonra yapılan Beilstein alev testi neticesinde alevin yeşil renkte yanması, elde edilen bileşikte klor'un varlığını gösterdi. Elde edilen ham ürünün CCl_4 'den kristallendirilmesi sonucunda 3 bileşiği elde edildi [56]. Elde edilen bileşiğin IUPAC adlandırma sistemine göre adı 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıda verildi.



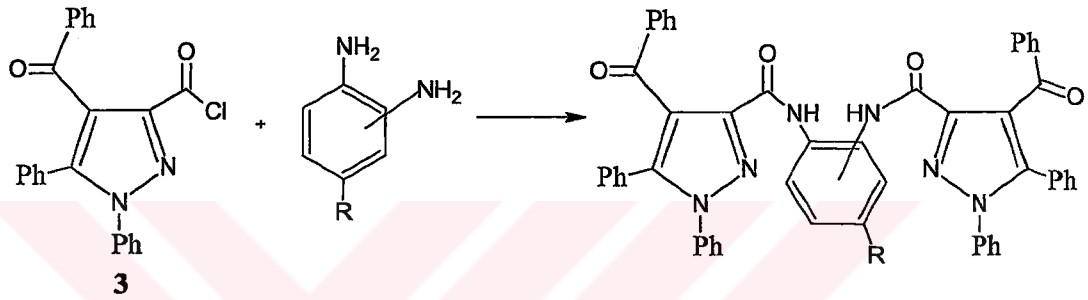
3.4.1 3 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması



3.5. 2 ve 3 Bileşiklerinin Aromatik Diaminlerle Reaksiyonları

Literatürdeki ilgili reaksiyonlar incelendiğinde gerek pirazol karboksilik asit **2** ve gerekse pirazol karboksilik asit klorürünün **3** azotlu nükleofilik reaktiflerle etkileşerek amit türevi bileşikler oluşturduğu gözlenebilir [13,56,57]. **3** Bileşiği -COCl elektrofilik merkezine sahip aktif bir bileşik olup nükleofilik bileşiklerle kolayca nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları verebilmektedir. **2** Bileşiği de **3** bileşiği kadar olmasa da nükleofillere karşı oldukça aktif bir başlangıç bileşiğidir. Literatürde **2** ve **3** çıkış bileşikleriyle yapılan sentez örnekleri çoktur [13,57,69]. Bu nedenle, diaminlerle de böyle reaksiyonlar verebilecekleri düşünülmüş ve sunulan bu tez kapsamındaki

çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyonlarımız için; benzen, toluen, ksilen gibi çözücülerde, başlangıç maddelerinin 1:1 ya da 2:1 mol oranlarında alınmasıyla, çeşitli sıcaklıklarda yapılan denemelerde, elde ettiğimiz sonuçlar literatüre paralel niteliktedir. Elde edilen yeni ürünlerin diamin türevi reaktiflere iki uçtan da asit **2** (veya asit klorürünün **3**) bağlı olduğu di-amit türevi bileşikler olduğu anlaşıldı. Bu ürünlerin oluştuğu TLC, erime noktası tayinleri, elementel ve spektral analizler sonucunda tespit edildi. Çalışılan reaksiyon genel denklemi aşağıdaki gibidir:



3.5.1. 3 Bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu (A)

Yukarıda bahsedilen bilgilere dayanılarak bir aromatik diamin olan 1,2-fenilendiamin bileşiği ilk ambident nükleofil olarak seçilmiştir. Organik reaksiyonlar üzerinde sıcaklık, zaman, katalizör, çözücü, v.b. parametrelerin çok etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle laboratuarda bir reaksiyon yapılırken bu parametreler üzerinde bir seri değişiklikler yapılarak sonuca gidilmeye çalışılır. **3** bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile olan reaksiyonları farklı sıcaklık, çözücü, zaman gibi parametreler değiştirilerek yapıldı ve bu reaksiyonlar sonucunda söz konusu aromatik diamine iki nükleofilik uçtan bağlanmanın gerçekleştiği ürün elde edildi.

3 Bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile reaksiyonu için, literatür bilgileri ışığında reaktifler 2:1 ve 1:1 mol oranlarında alınarak, benzen, toluen, ksilen gibi farklı çözücülerde, 1-24 saat arası farklı sürelerle, CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde kaynatılarak veya oda sıcaklığında sadece karıştırılarak bir seri denemeler yapıldı. Elde edilen bulgular değerlendirilerek optimum reaksiyon şartları şöyle belirlendi. 2:1 ve 1:1 mol oranlarında alınan reaktifler benzen, toluen veya ksilen çözücülerinden birisinde karıştırılarak 9-16 saat ısıtıldı. Çözücülerin rotavapordan atılmasıyla kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilerek çöken ham

ürünler süzüldü. Ön tesbiti yapıldıktan sonra n-bütanolde kristallendirildi. Bu ürünlerin hepsinin aynı olduğu TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile anlaşıldı. Bu denemelerden 3 bileşiği ile 1,2-fenilendiaminin gerek farklı sıcaklık, gerekse farklı mol oranlarında yapılan reaksiyonlarının aynı ürünü verdiği tespit edildi. En iyi verimin benzende 12 saat kaynatmakla elde edildiği belirlendi. Bu yeni ürünün elementel analiz verilerine göre kapalı formülünün $C_{52}H_{36}N_6O_4$ şeklinde olduğu anlaşıldı. Elde edilen yeni ürünün yapı formülünün belirlenmesi için gerekli diğer spektroskopik (IR, NMR) analizlerinin yaptırılmasına geçildi.

Bilindiği gibi, IR spektroskopisi tekniği yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniği ile bir bileşiğin spektrumu alınırken, kullanılan KBr'ün çok kuru olmasına dikkat edilmelidir. Genelde KBr yeterince saf olarak üretilir. Fakat KBr preslemeye hazırlanırken, ince öğütülüp yüzey alanı genişlediği için nem çekme olasılığı artar. Nemlilik özellikle 3450 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} de bozucu etki yapar. Bu etkiyi azaltmak için KBr birkaç saat boyunca 200°C civarında kurutulmalıdır. En iyi kurutma vakum desikatörü içerisinde 150°C 'de yapılır. Kurutulmuş KBr silikajel (özellikle mavisi) bulunan desikatörde saklanmalıdır [70]. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan ve paket bilgisayar programlarından yararlanılmıştır. IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bağları genellikle N-H bağlarından daha geniş, şiddetli ve yayvan bantlardır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [71,72,73,74].

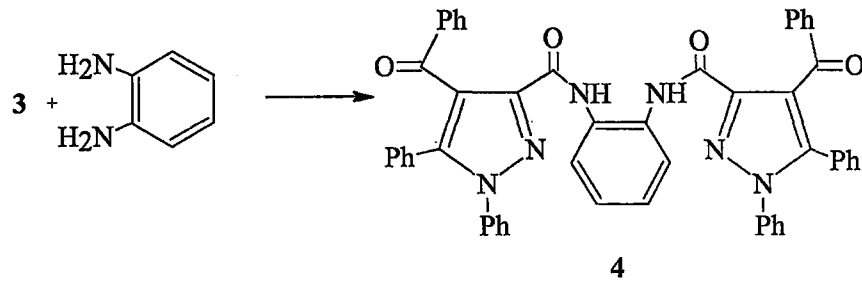
Şekil 3.1'de sunulan, KBr disk tekniği ile alınmış olan 4 bileşiği IR spektrumunun hidrojen gerilme bölgesinde $3600\text{-}3120\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan orta şiddetteki band, molekülde hidrojen köprüsü bağı yapmış olan N-H bağı gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Ayrıca bu pik ile üst üste binmiş karbonil grubu overtonu da görülmektedir. 3040 cm^{-1} de görülen pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. $1700\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen şiddetli pikler moleküldeki karbonil grupları gerilme titreşimlerine aittir. $1590\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $C\equiv C$ ve $C\equiv N$ gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir.

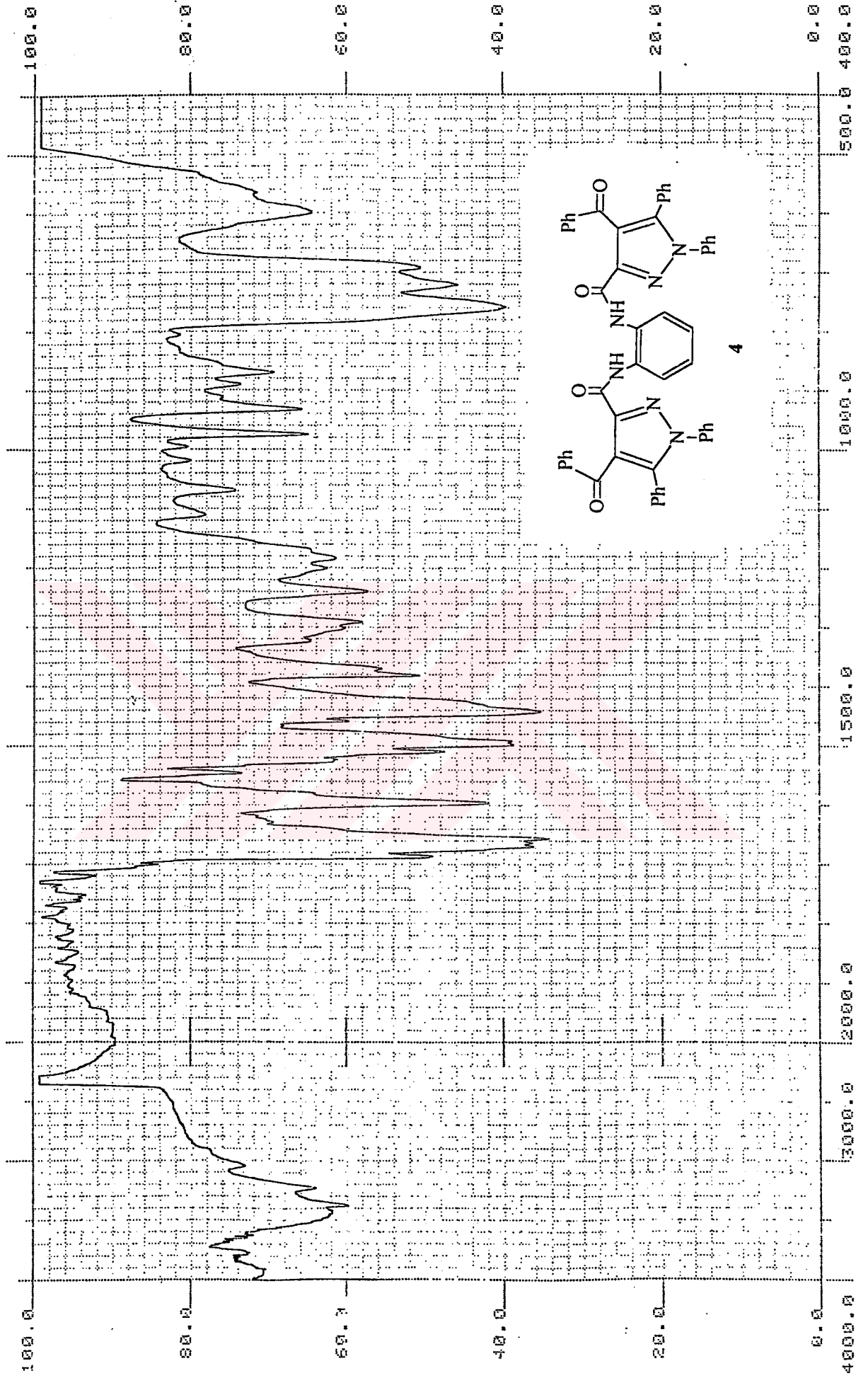
Şekil-3.2’de 4 bileşiğinin CDCl_3 ’te çözülerek alınan ^1H -NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki pikler çeşitli NMR tabloları ve ACD-Labs paket programı yardımıyla yorumlanmıştır [71,72,73]. $\delta=9.43$ ppm deki pik N-H protonlarını temsil etmekte olup 2 protona karşılık gelir. $\delta=7.90$ -7.13 ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara ait olup 34 protona karşılık gelir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil 3.3’de verilen 4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır. $\delta=193.60$ ppm’de görülen pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. $\delta=161.34$ ppm’deki pik ise amit karbonunu temsil etmektedir. $\delta=147.10$ (C-3, C-3’), 145.80 (C-5, C-5’), 141.01, 140.16 (N-Ph), 134.10, 132.12, 131.83, 131.10, 131.23, 131.04, 130.53, 130.26, 128.09, 127.28 (C-Ph), 124.53 (C-4, C-4’) ppm ‘deki pikler de çeşitli aromatik karbon atomlarını göstermektedir. Spektrumda $\delta=78$ ppm civarında görülen pikler ise çözücü olarak kullanılan CDCl_3 ’a ait piklerdir.

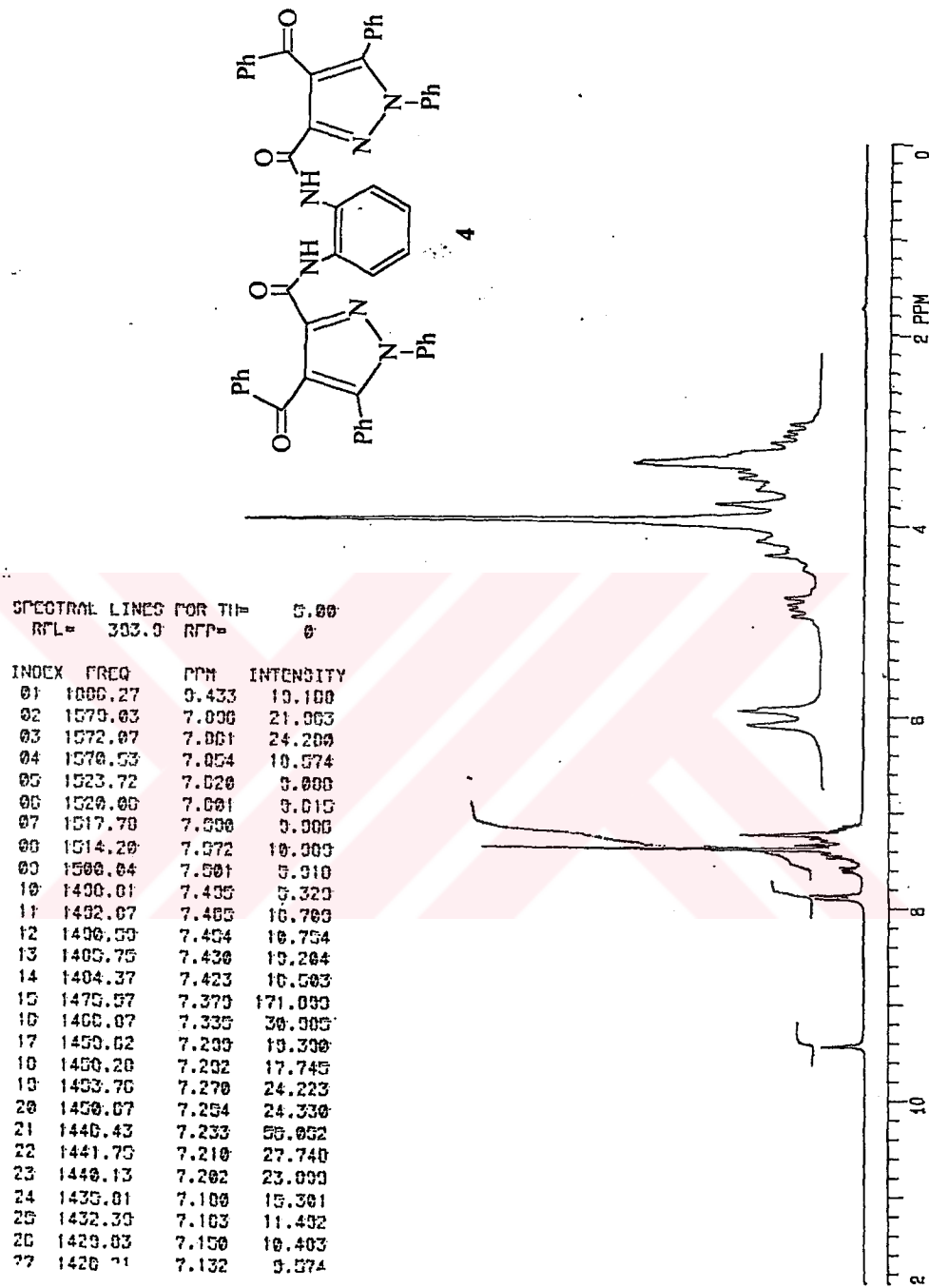
FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz bilgileri ışığında 4 bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1,5-difenil-N-(2-[[4-benzoil-1,5-difenil-1H-pirazol-3il]karbonil]amino}fenil)-1H-pirazol-3-karboksamit şeklinde ya da N,N’-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1H-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-fenilendiamin şeklinde adlandırılır.

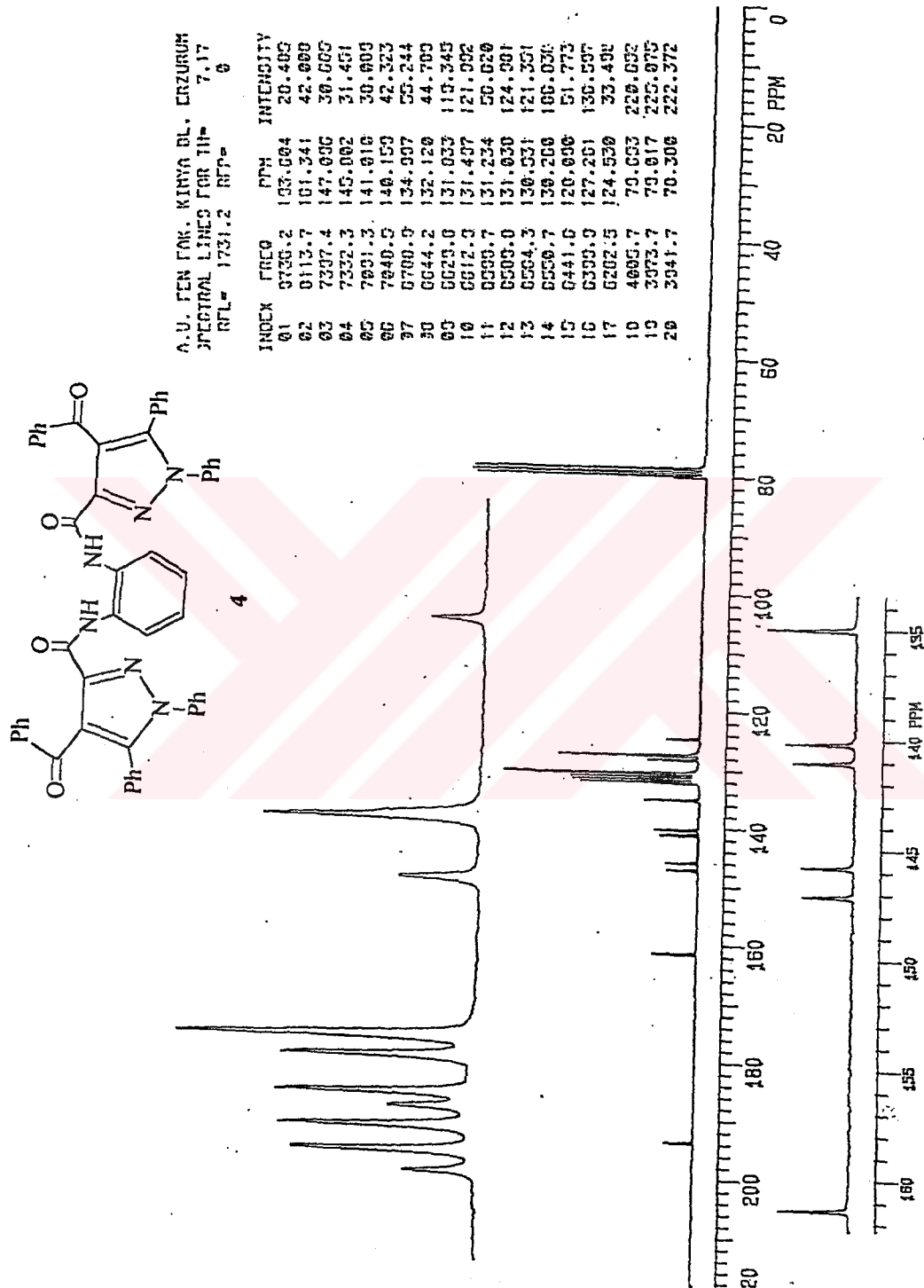
Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development Inc.) firmasının “IUPAC Name Generator” ve internetten alınan “Beilstein AutoNom (ISIS draw 2.5)” ve “Chemsketch 5.0” programlarından yararlanılmıştır.





Şekil 3.1. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.2. 4 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.3. 4 Bileşiminin ¹³C-NMR Spektrumu

3.5.2. 2 Bileşiğinin 1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu (B)

Yukarıda bahsedilen bilgilere dayanılarak 1,2-fenilendiamin ile, 3 bileşiğinden sonra 2 'nin reaksiyonu da çalışıldı. Denemeler sonucunda optimum reaksiyon şartları şu şekilde belirlendi: 2:1 mol oranlarında alınan reaktifler ksilen içinde karıştırılarak, katalitik miktardaki sülfürik asit beraberinde, geri soğutucu altında yaklaşık 16-24 saat ısıtıldı. Çözücünün rotavapordan atılmasıyla kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilerek çöken ham ürün süzüldü. Ele geçen ürünün, yukarıda verilen 3 bileşiği ile yapılan reaksiyon ürünü 4 bileşiği ile aynı olduğu TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile anlaşıldı. Yalnız bu reaksiyonda elde edilen yeni bileşiğin (4) hem verimi düşüktü hem de ortamda safsızlıklar ve başlangıç bileşikler de bulunuyordu. Bundan sonraki reaksiyonlarda da 2 bileşiğinin 3 'e göre etkileşiminin hep daha az ve zor olduğu görüldü. Bunun üzerine; bundan sonraki reaksiyonlarda reaktiflerle genellikle 3 substratının etkileştirilmesi yoluna gidildi.

3.5.3. 3 Bileşiğinin 1,4-fenilendiamin ile Reaksiyonu

3 Bileşiğinin 1,4-fenilendiamin ile reaksiyonunda optimum şartların belirlenmesi için bir seri reaksiyon denemeleri yapıldı. Öncelikle benzen, toluen , ksilen gibi farklı çözücülerde 1:1 ve 2:1 mol oranlarında başlangıç maddeleri alınarak reaksiyonlar çalışıldı. Ancak bu denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin aynı olduğu, erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile anlaşıldı. Buna göre; 3 bileşiğinin 1,4-fenilendiamin ile olan reaksiyonu için optimum şartlar şu şekilde belirlendi:

3 Bileşiği ile 1,4-fenilendiamin 2:1 mol oranında alınarak susuz ksilende, CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında ısıtıcı üzerinde 12 saat kaynatıldı. Reaksiyonun olduğu ilk 30 dakikadaki renk değişimi ve ortamın bulanıklaşmasıyla anlaşıldı. Reaksiyonun gidişatı TLC ile kontrol ve takip edildi. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra çöken ürün süzülerek çözücünden ayrıldı. Elde edilen ham ürün DMF de yıkanarak saflaştırıldı. Başlangıç maddelerinden farklı bu yeni 5 bileşiğinin elementel analizine göre kapalı formülü $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4$ şeklinde belirlendi.

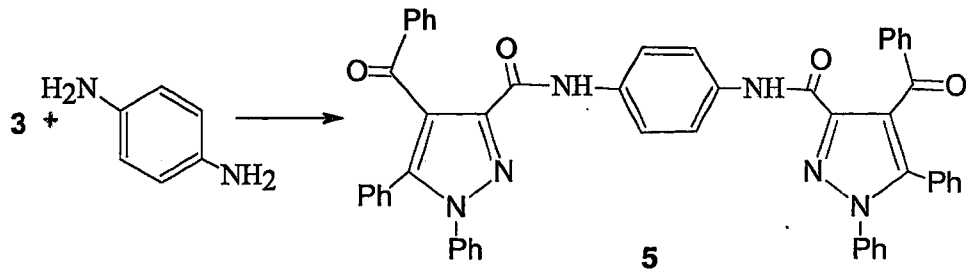
1,4-Fenilendiamin reaktifiyle 2 bileşiğinin reaksiyonu da çalışıldı ve elde edilen ürünün yukarıdakinin aynısı, 5 bileşiği olduğu yapılan TLC tetkiki ve E.N. tayini ile anlaşıldı.

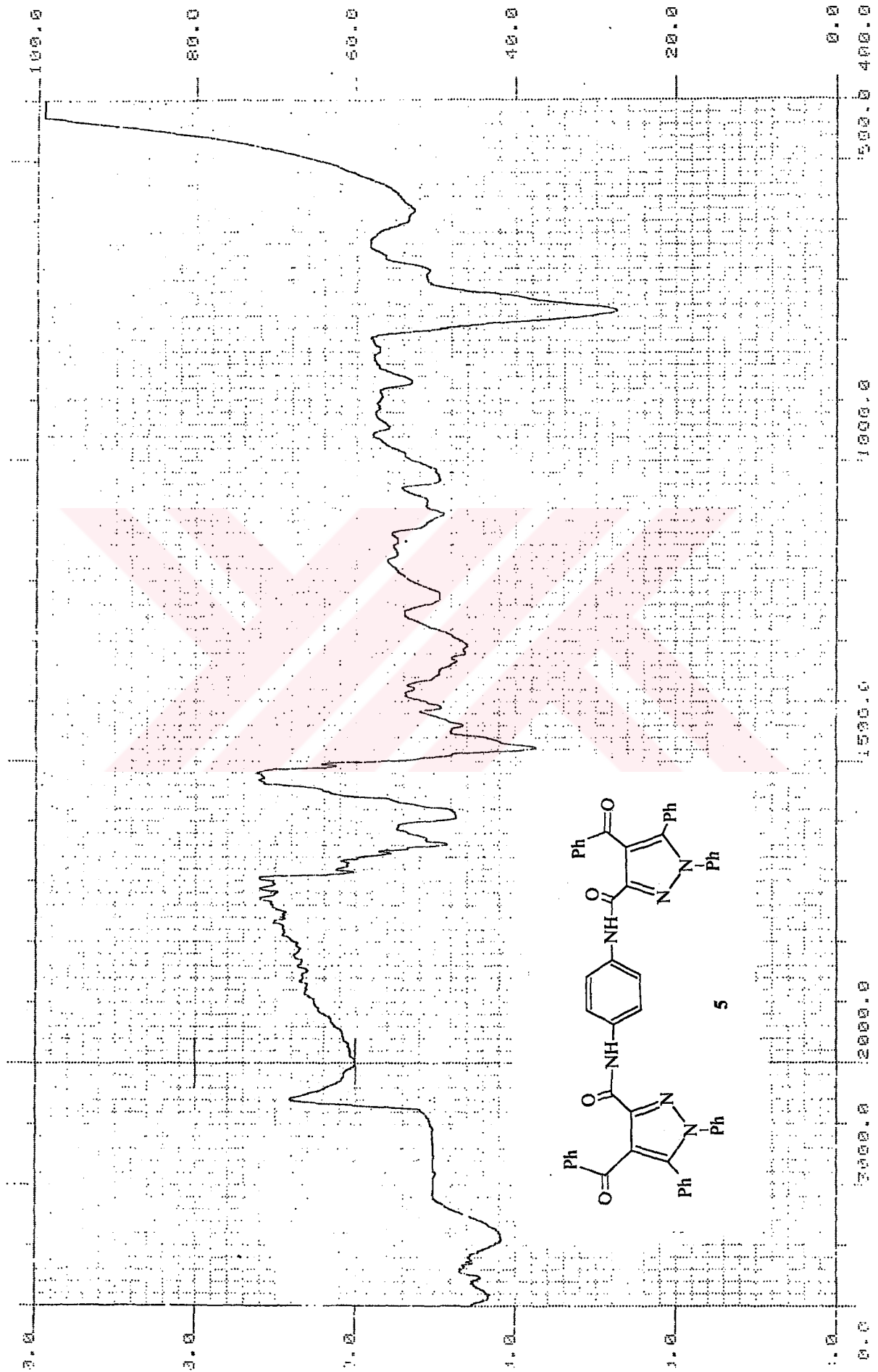
Şekil 3.4'te verilen IR spektrumunda $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yayvan pik, karbonil overtonu ile üst üste binmiş, hidrojen köprüsü bağı yapan N-H bağı gerilme titreşimlerini, $3050-3020\text{ cm}^{-1}$ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. $1690-1630\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu ise karbonil grupları gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. $1600-1440\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise aromatik halka iskeleti $\text{C}^{\text{---}}\text{C}$ ve $\text{C}^{\text{---}}\text{N}$ gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimlerine aittir.

Şekil 3.5'te verilen **5** bileşiğinin DMSO'da çözülerek alınan $200\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta=7.824-7.18\text{ ppm}$ 'de görülen multiple pikler aromatik protonları göstermekte olup 34 protona karşılık gelmektedir. $\delta=10.46\text{ ppm}$ 'deki singlet ise N-H protonlarını göstermekte olup 2 protona karşılık gelmektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içersindedir.

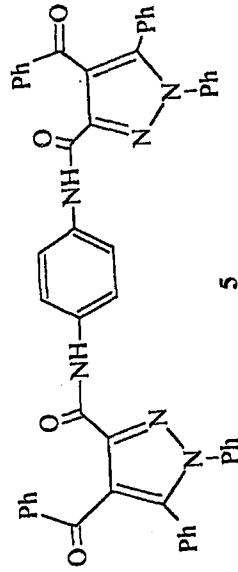
Şekil 3.6'da verilen **5** bileşiğinin DMSO'da çözülerek alınan $50\text{ MHz } ^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna göre $\delta=192.48\text{ ppm}$ 'deki pik karbonil karbonlarını temsil etmektedir. $\delta=160.85\text{ ppm}$ 'deki pik amit karbonlarını, $\delta=147.52\text{ (C-3, C-3')}$, $145.15\text{ (C-5, C-5')}$, 140.32 , 139.41 (N-Ph) , 136.03 , 135.08 , 131.39 , 131.08 , 131.02 , 130.89 , 130.77 , 130.61 , 130.26 , 129.57 , 127.86 (C-Ph) , 123.39 , $122.25\text{ (C-4, C-4')}$ ppm'deki pikler ise çeşitli aromatik karbonları göstermektedir.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **5** bileşiğinin IUPAC adlandırması: 4-benzoil-1,5-difenil-N-(4-[(4-benzoil-1,5-difenil-1H-pirazol-3-il) karbonil]amino}fenil)-1H-pirazol-3-karboksamit şeklinde veya N,N'-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1H-pirazol-3-il-karbonil)-1,4-fenilendiamin şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:





Şekil 3.4. 5 Bileşiğinin IR Spektrumu

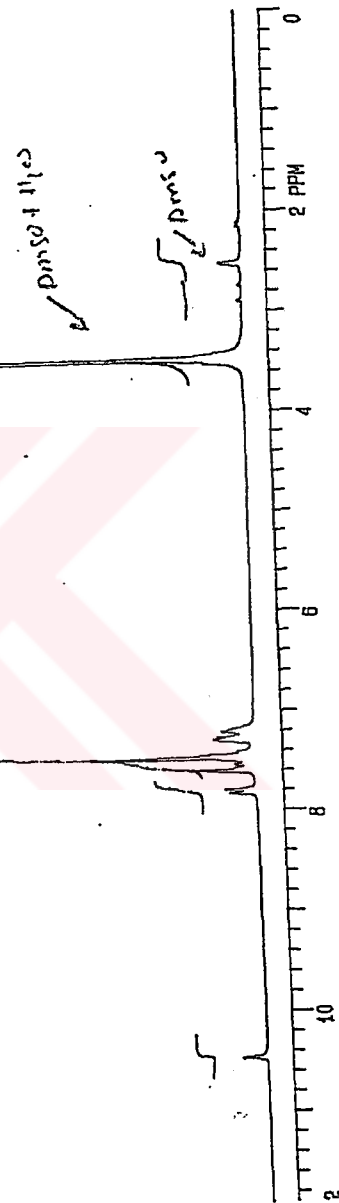


SPECTRAL LINES FOR THE
RFL= 425.3 RFP=

6.99

0

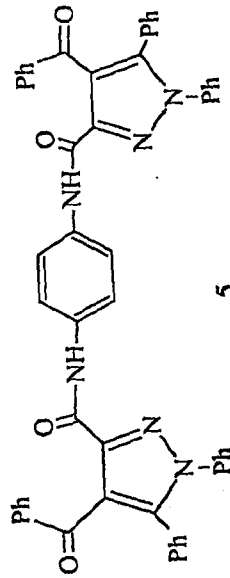
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2001.99	10.401	12.040
02	1564.61	7.824	14.002
03	1557.20	7.787	17.346
04	1513.40	7.500	35.621
05	1514.35	7.573	11.600
06	1506.60	7.534	11.501
07	1493.02	7.466	66.002
08	1489.73	7.485	10.331
09	1457.94	7.291	22.273
10	1452.03	7.265	20.423
11	1440.07	7.201	10.103
12	1436.33	7.183	12.000
13	764.04	3.525	21.611
14	693.80	3.470	424.017
15	682.79	3.414	15.214
16	564.03	2.520	12.393



Şekil 3.5. 5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR THE
REF= 2003.0 RPP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9600.4	162.494	15.779
02	9675.1	160.651	23.910
03	7410.7	147.521	20.093
04	7280.4	145.147	10.526
05	7030.7	140.331	24.043
06	7010.9	139.411	21.003
07	6041.0	136.033	29.125
08	6733.1	135.000	20.197
09	6607.3	131.300	40.413
10	6501.0	131.077	14.700
11	6500.0	131.010	10.597
12	6502.4	130.031	71.346
13	6576.4	130.771	40.557
14	6500.5	130.014	25.003
15	6550.9	130.204	55.000
16	6510.1	129.572	24.517
17	6423.0	127.050	62.070
18	6205.3	123.392	10.103
19	6147.0	122.251	43.143
20	2137.0	42.511	73.071
21	2110.0	42.035	219.401
22	2100.5	41.547	45.404
23	2000.0	41.070	422.000
24	2007.0	41.510	61.614
25	2074.0	41.200	402.175
26	2007.4	41.110	40.323
27	2053.0	40.041	410.302
28	2032.0	40.422	205.092
29	2011.0	40.004	65.712



3.5.4 3 Bileşiğinin 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

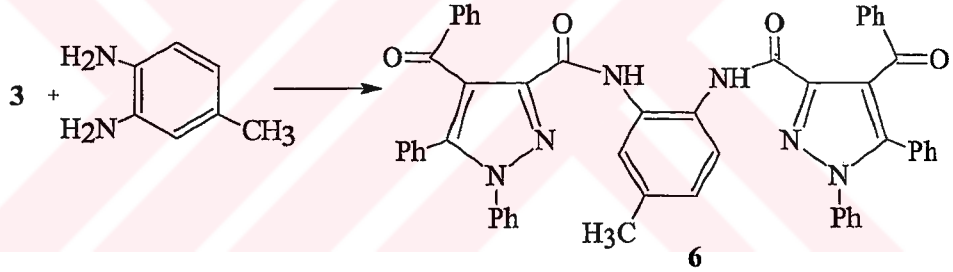
3 Bileşiği ile 4-metil-1,2-fenilendiaminin reaksiyonu için yapılan denemelerden sonra optimum şartlar şöyle belirlendi. 2:1 mol oranında alınan reaktifler benzen ortamında, CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 7 saat süreyle kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutularak çözücü rotavapordan atıldı. kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilerek çöken ürün süzülür. Etil alkolde kristallendirildi. Bu maddenin başlangıç maddelerinden farklı bir bileşik olduğu TLC kontrolü ve E.N tayini ile anlaşıldı. Bu yeni ürünün elementel analiz verilerine göre kapalı formülü $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4$ şeklindedir.

Şekil 3.7’de verilen 6 bileşiği IR spektrumunun hidrojen gerilme bölgesinde $3600\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan orta şiddetteki geniş band N-H bağı gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca bu pik ile üst üste binmiş karbonil grubu overtonu da görülmektedir. Bundan sonra 3050 cm^{-1} de görülen diğer pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2860 cm^{-1} deki zayıf pik metil grubundaki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. $1950\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf bandlar da aromatik gruplara ait overton veya kombinasyonlardır. Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde $1800\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen çok şiddetli piklerle belirlenir. Spektrumda $1700\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki şiddetli pikler moleküldeki C=O grupları gerilme titreşimlerine karşılıktır. $1590\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen şiddetli bantlar ise aromatik halkalarda yer alan delokalize $\text{C}^{\equiv}\text{C}$ ve $\text{C}^{\equiv}\text{N}$ gruplarından, aromatik halka iskelet titreşimlerinden ve N-H eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Ayrıca $780\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise moleküldeki C=C bağlarının eğilme titreşimlerine ait olmalıdır.

Şekil 3.8’de verilen 6 bileşiğinin 200 MHz ’lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre $\delta=9.40$ ve 8.30 ppm de gözlenen singlet pikler N-H protonlarına ait olup 2 protonu temsil etmektedir. $\delta=7.88\text{-}7.10\text{ ppm}$ arasındaki multiple pik grubu moleküldeki aromatik halka protonlarını göstermekte olup 33 protona aittir. $\delta=2.26$ ’daki sinyal ise $-\text{CH}_3$ protonlarına ait olup 3 protonu göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

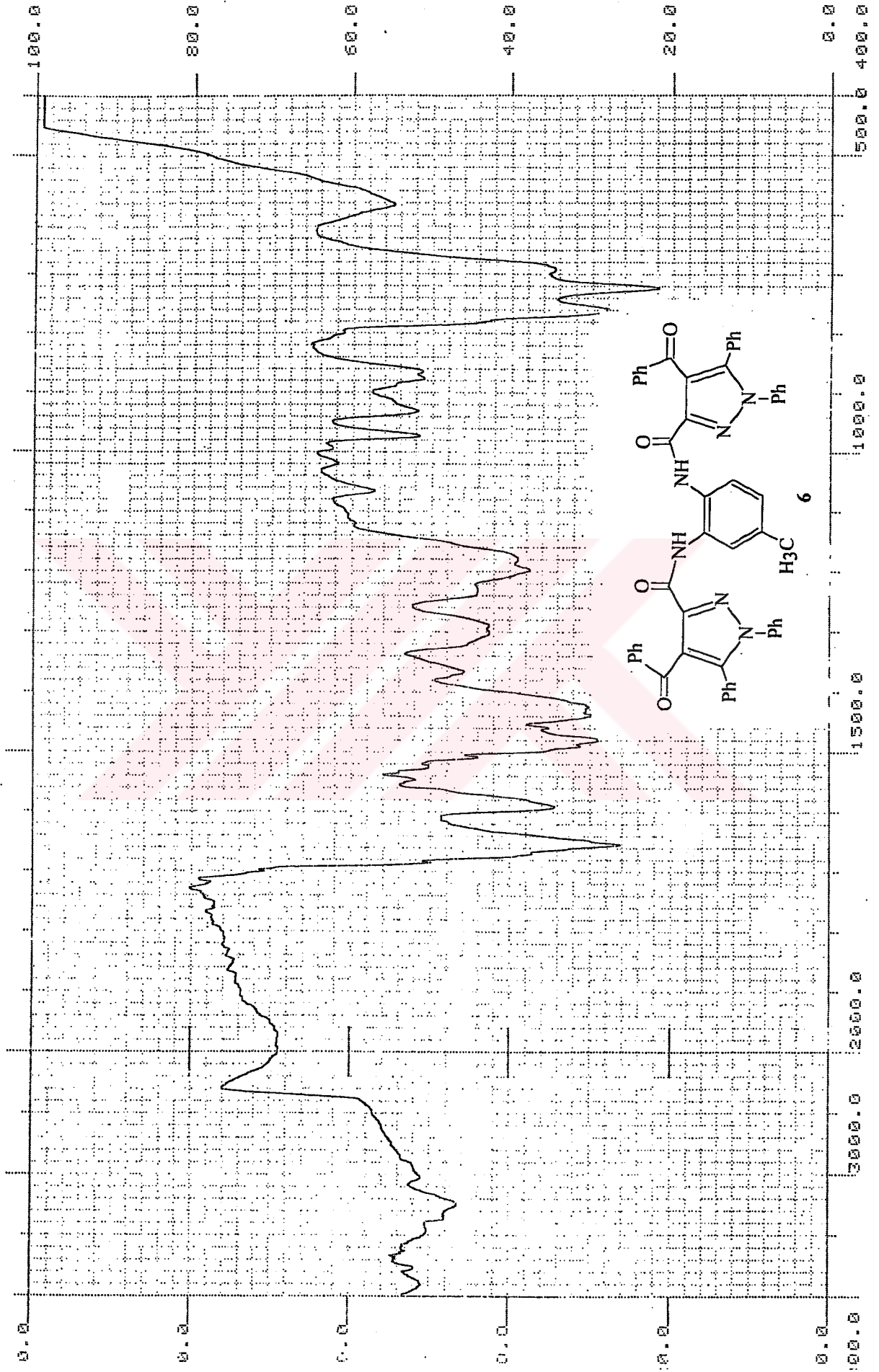
6 Bileşiğinin CDCl_3 'da çözülerek alınan 50 MHz'lik ^{13}C -NMR spektrumu şekil-3.9'da verilmiştir. Spektruma göre $\delta=193.62\text{ppm}$ 'deki pik moleküldeki karbonil gruplarını, 161.37, 161.23 ppm'deki pikler ise amit karbonlarını göstermektedir. $\delta=147.17$ (C-3, C-3'), 145.77, 145.71 (C-5, C-5'), 141.01, 140.16 (N-Ph), 138.27, 134.97, 132.19, 131.82, 131.51, 131.40, 131.20, 131.02, 130.60, 130.51, 130.24, 129.17, 128.73 (C-Ph), 127.27, 124.51 (C-4, C-4') aromatik halkaların çeşitli karbonlarını ve 22.90 ppm'deki pik ise metil grubu karbon atomunu temsil etmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **6** bileşiğinin yapısı ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı: 4-Benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino)-4-metilfenil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit şeklinde ya da *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-metil-1,2-fenilendiamin şeklindedir.



3.5.5 2 Bileşiğinin 4-metil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

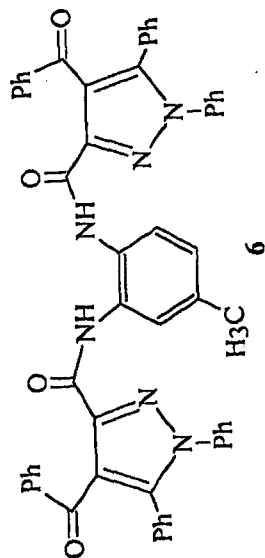
4-metil-1,2-fenilendiaminin **3** bileşiği ile reaksiyonu için yapılan denemelerden sonra **2** bileşiğiyle reaksiyonları da çalışıldı ve optimum şartlar şöyle belirlendi. 2:1 mol oranında alınan reaktifler benzen ortamında, katalitik miktarda sülfürik asit eşliğinde, CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 14 saat süreyle kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutularak çözücü rotavapordan atıldı. Kalan yağimsı kısım mutlak dietil eter ile muamele edilerek oluşturulan beyaz renkli ham ürünün başlangıç maddelerinden farklı, fakat yukarıdaki reaksiyon ürünü ile aynı, **6** bileşiği olduğu TLC kontrolü ve E.N tayini ile anlaşıldı. Bu durum **6** bileşiğinin sentezinin **2** veya **3** bileşiklerinden herhangi birinden çıkılarak mümkün olduğunu gösterdi.



Şekil 3.7. 6 Bileşiğinin IR Spektrumu

ALL FOR PAK. KIRYA OL. (PTUR)
SPECTRAL LINES FOR T1= 0.1
REF= 397.0 REF= a

INDEX	FREQ	PPM	INTENS
01	1070.97	9.397	25.41
02	1069.80	9.364	25.65
03	1070.70	9.079	31.74
04	1072.03	7.860	31.07
05	1069.74	7.845	30.95
06	1069.83	7.831	30.36
07	1069.35	7.823	25.82
08	1406.54	7.404	6.69
09	1405.32	7.470	9.10
10	1407.07	7.440	43.94
11	1404.04	7.420	36.23
12	1402.00	7.411	27.66
13	1400.07	7.404	27.40
14	1470.44	7.293	32.00
15	1470.29	7.292	358.84
16	1463.33	7.310	45.30
17	1461.32	7.307	42.52
18	1453.90	7.260	43.57
19	1449.05	7.240	42.11
20	1446.12	7.231	35.70
21	1441.72	7.210	116.48
22	1439.97	7.201	50.43
23	1436.00	7.105	57.02
24	1425.21	7.177	45.56
25	1432.50	7.164	12.48
26	1392.02	6.955	12.99
27	1391.54	6.959	12.97
28	1364.50	6.924	11.13
29	1303.32	6.517	10.74
30	452.00	2.200	32.27
31	341.01	1.700	23.02



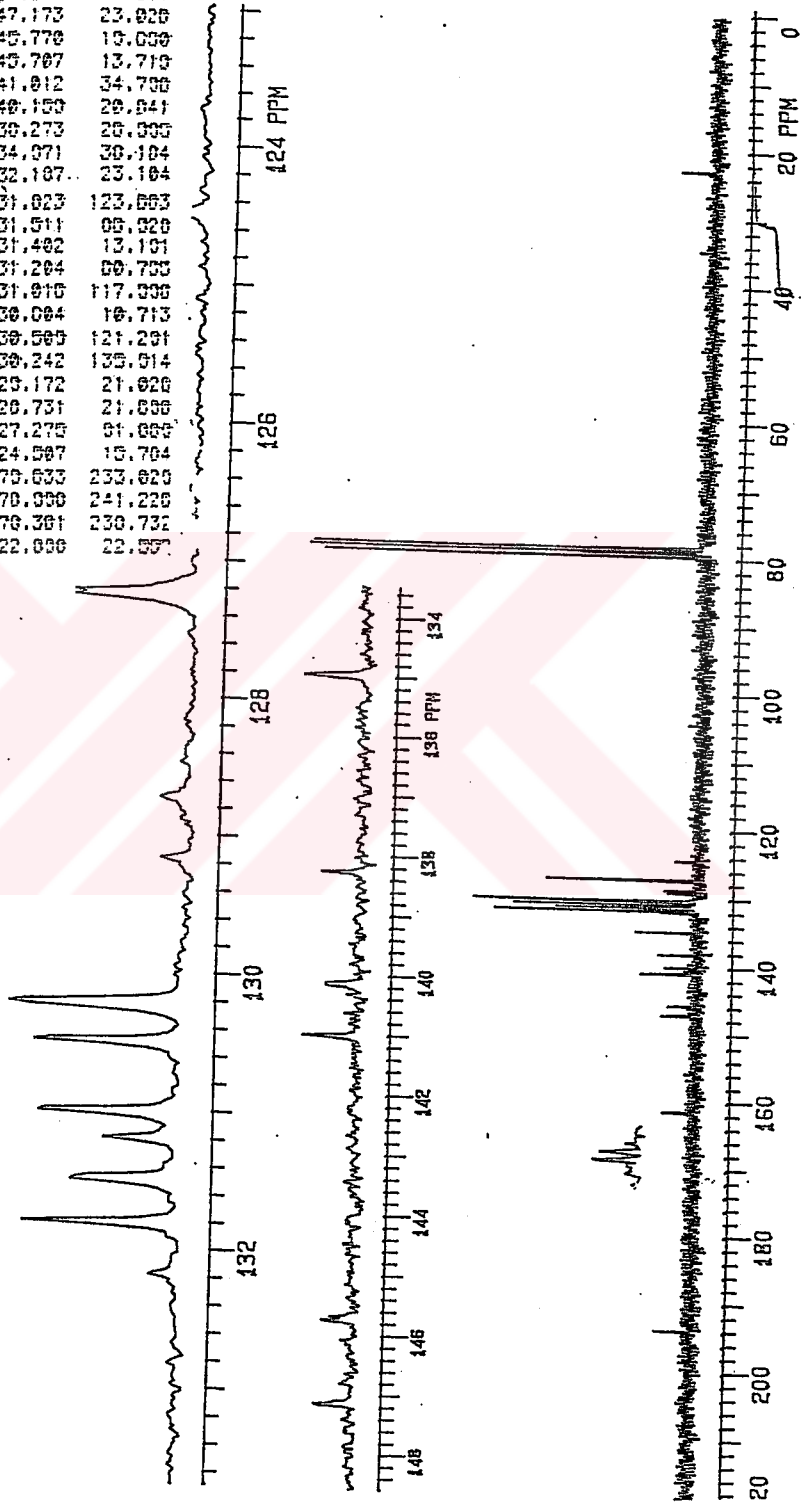
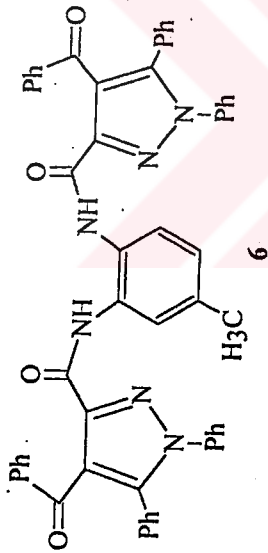
6



Şekil 3.8. 6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

100.000 MHz, KIMYA OL. ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR T1- 10.32
REF- 1731.2 REF- 0

NOEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	0735.0	103.010	23.457
02	0115.0	101.307	22.742
03	0100.1	101.220	17.071
04	7401.2	147.173	23.020
05	7330.7	145.770	10.000
06	7327.5	145.707	13.710
07	7001.4	141.012	34.700
08	7040.5	140.150	20.041
09	0003.0	130.273	20.000
10	0707.0	134.071	30.104
11	0647.0	132.107	23.104
12	0620.3	131.023	123.003
13	0613.0	131.011	00.020
14	0000.1	131.402	13.101
15	0000.2	131.204	00.700
16	0000.7	131.010	117.000
17	0000.0	130.004	10.713
18	0503.2	130.500	121.201
19	0040.0	130.242	130.014
20	0400.0	129.172	21.020
21	0473.0	120.731	21.000
22	0400.0	127.270	01.000
23	0201.4	124.507	10.704
24	4004.7	70.633	233.020
25	3072.0	70.900	241.220
26	3040.7	70.301	230.732
27	1101.5	22.000	22.000



Şekil 3.9. 6 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu Spektrumu

3.5.6. 3 Bileşiğinin 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

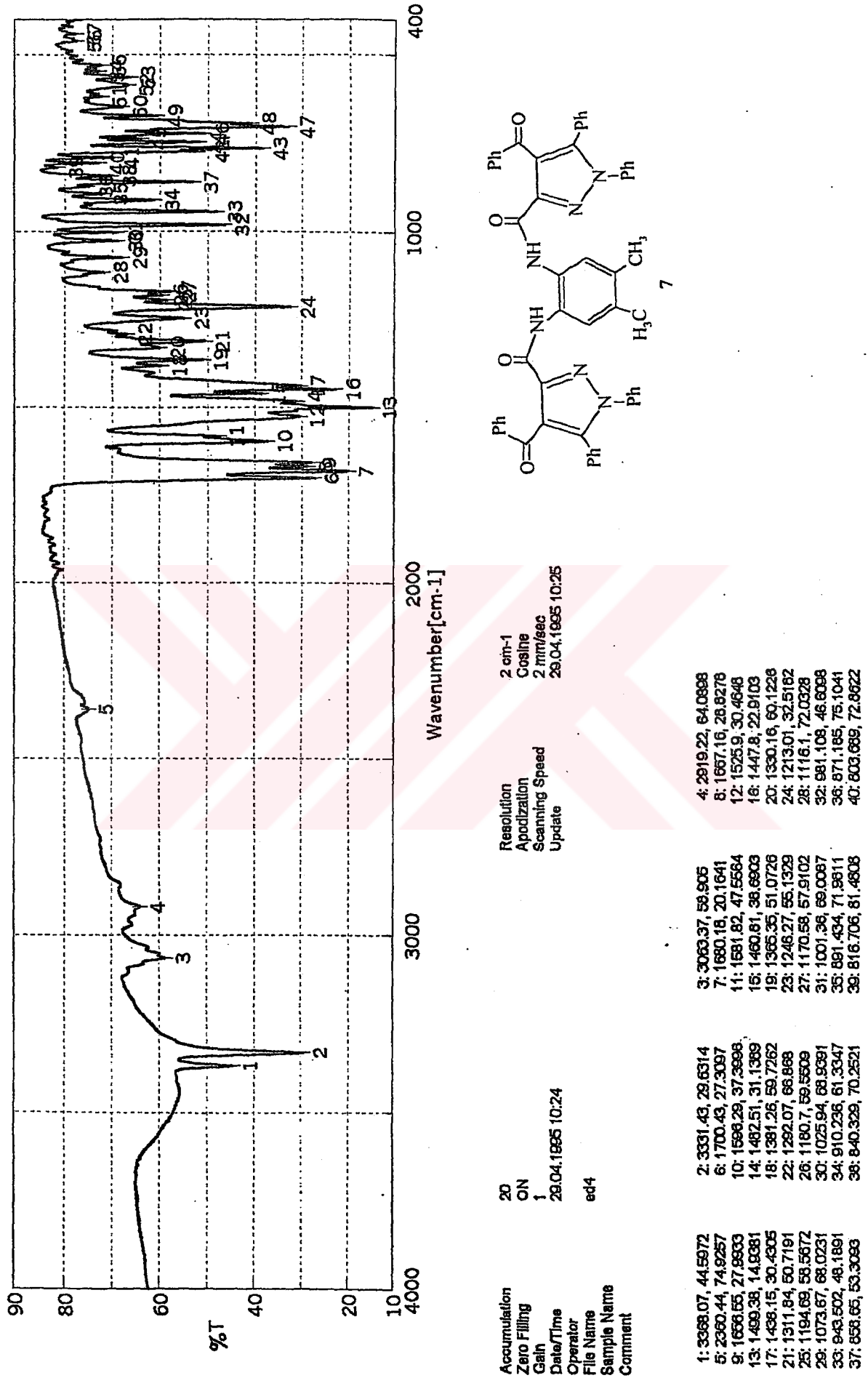
3 Bileşiği ile 4,5-dimetil-1,2-fenilendiaminin reaksiyonu, reaktifler sırasıyla 2:1 mol oranında alınarak susuz toluende geri soğutucu altında 7 saat kaynatılarak yapıldı. Reaksiyon ortamı soğutulduktan sonra çözücü rotavapordan atılarak kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilmesi ile çöken beyaz ham ürün süzüldü. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Yapılan tüm reaksiyonlar sonucunda aynı ürünlerin oluştuğu ve bu ürünün 3 bileşiği ve 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin bileşiklerinden farklı olduğu TLC kontrolü ve E.N tayini ile anlaşıldı. Bu yeni 7 ürününün elementel analiz verilerine göre kapalı formülü $C_{54}H_{40}N_6O_4$ şeklindedir.

4,5-Dimetil-1,4-fenilendiamin reaktifiyle 2 bileşiğinin reaksiyonu da çalışıldı ve elde edilen ürünün yukarıdaki 7 bileşiği ile aynı olduğu yapılan TLC tetkiki ve E.N. tayini ile anlaşıldı.

Şekil 3.10'da verilen IR spektrumunda 3368 ve 3331 cm^{-1} deki geniş band üzerindeki pikler N-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3063 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini ve 2919 cm^{-1} deki pik ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1700 , 1680 , 1667 ve 1656 cm^{-1} deki şiddetli pikler karbonil gruplarına, 1596 - 1447 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik halkalardaki delokalize $C^{\equiv}C$ ve $C^{\equiv}N$ grupları gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine aittir.

Şekil 3.11'de verilen 7 bileşiğinin 200 MHz 'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır. Spektruma göre $\delta=9.28\text{ ppm}$ de gözlenen singlet pik N-H protonlarına ait olup 2 protonu temsil etmektedir. $\delta=7.89$ - 7.20 ppm 'deki multiple pik grubu moleküldeki aromatik halka protonlarını göstermektedir. $\delta=2.18$ 'deki sinyal ise $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına ait sinyaller olup 6 proton karşılıktır. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisinde dir.

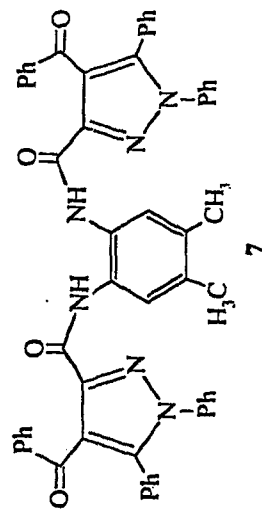
7 Bileşiğinin CDCl_3 'da çözülerek alınan 50 MHz 'lik $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil-3.12'de verilmiştir. Spektruma göre $\delta=193.64\text{ ppm}$ 'deki pik moleküldeki karbonil gruplarını, 161.23 ppm 'deki pik ise amit karbonlarını göstermektedir. $\delta=147.24$ (C-3, C-3'), 145.65 (C-5, C-5'), 141.03 , 140.16 (N-Ph), 136.67 - 129.59 (C-Ph),



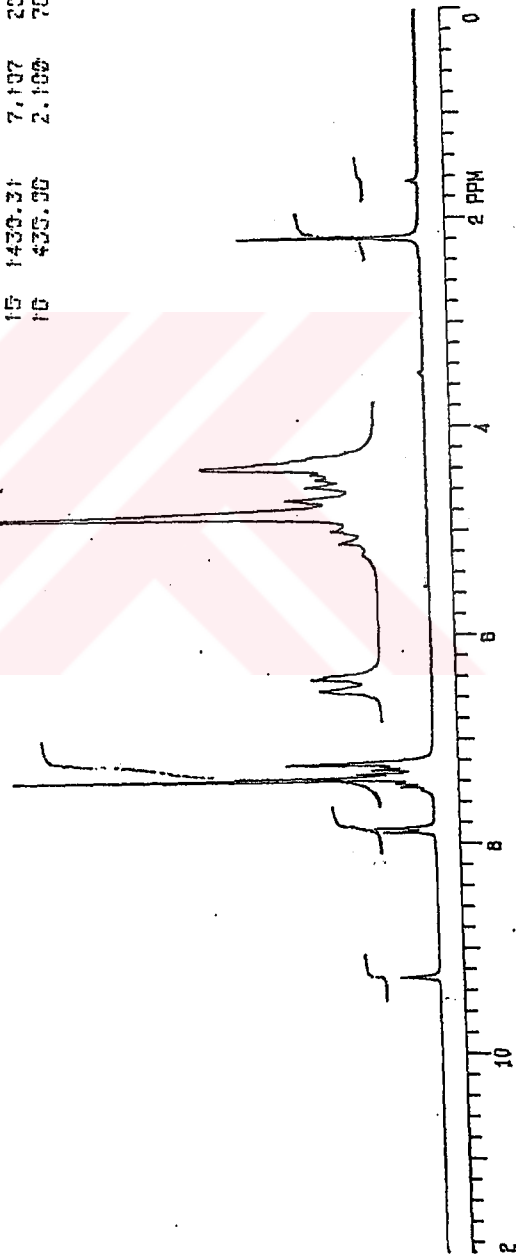
Şekil 3.10. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR THE
RFL = 333.3 RPP = 0

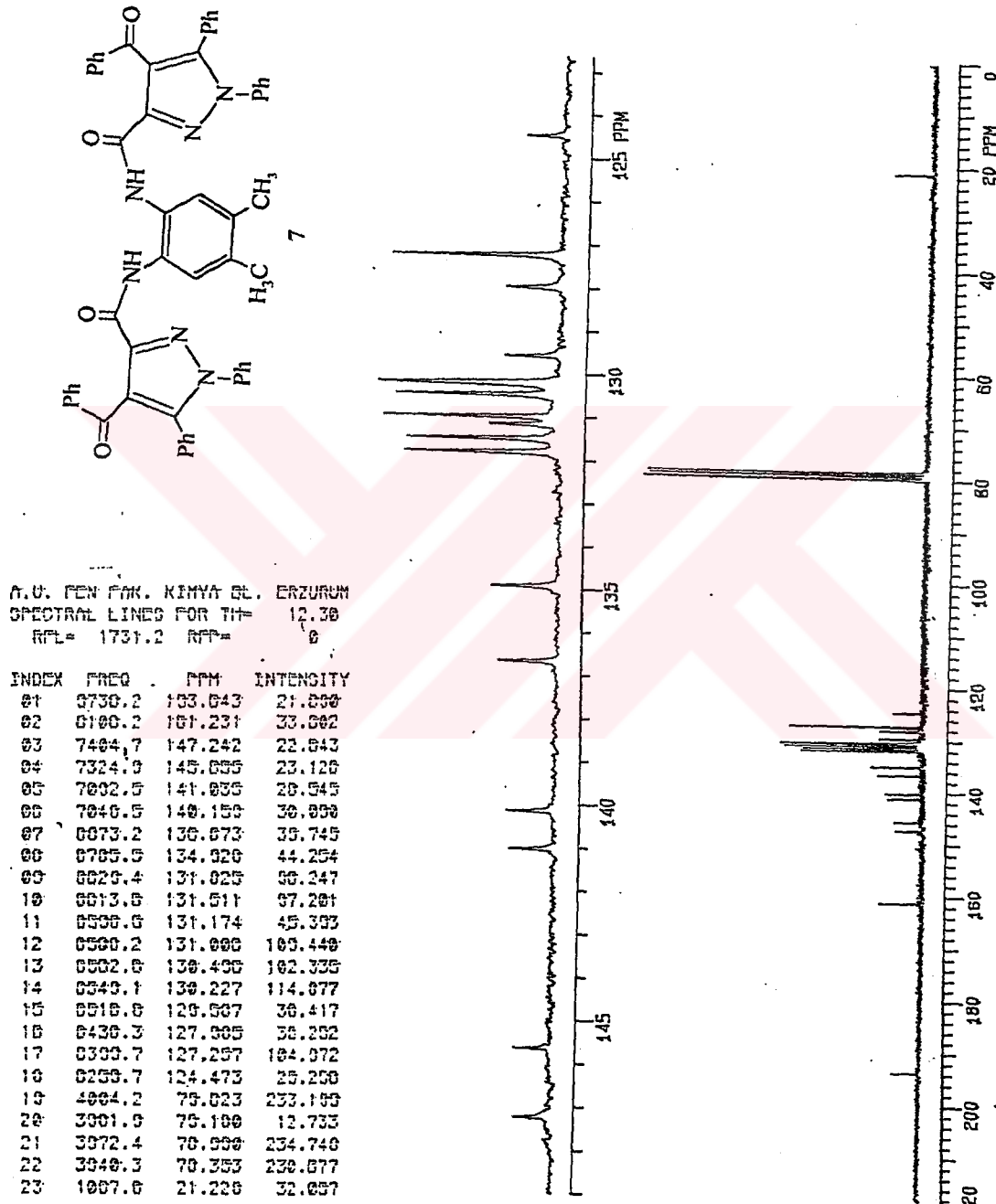
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1055.14	9.277	17.453
02	1376.03	7.005	23.137
03	1553.87	7.058	20.378
04	1580.41	7.043	22.230
05	1400.15	7.452	15.014
06	1407.74	7.440	0.004
07	1482.00	7.415	17.121
08	1401.44	7.408	14.501
09	1473.02	7.309	104.855
10	1404.34	7.323	33.703
11	1436.01	7.204	20.792
12	1452.29	7.282	22.807
13	1440.28	7.247	24.075
14	1444.52	7.224	63.797
15	1430.31	7.197	25.722
16	435.90	2.100	70.042



7



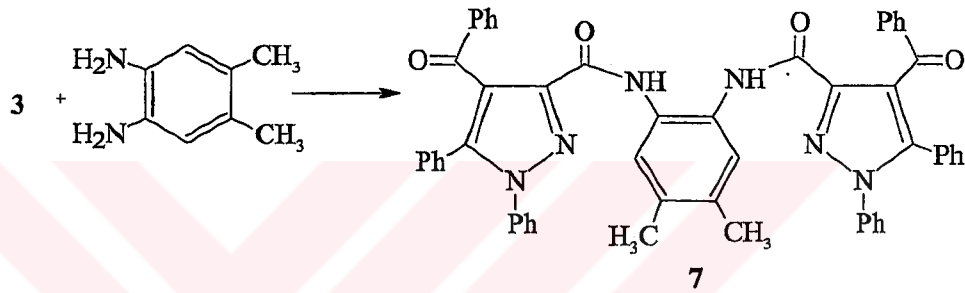
Sekil 3.11. 7 Bileşiginin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.12. 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

127.99, 127.25, 124.47 (C-4, C-4') ppm'deki pikler çeşitli aromatik karbon atomlarını ve $\delta = 21,23$ ppm'deki pik ise alifatik (CH₃) grubu karbon atomlarını temsil etmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **7** bileşiğinin yapısı ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı: 4-benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino)-4,5-dimetilfenil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit veya *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin şeklindedir.



3.5.7. **3 Bileşiğinin 4-Klor-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu**

3 bileşiğinin 4-klor-1,2-fenilendiamin ile reaksiyonu için farklı mol oranlarında, farklı sürelerle ve farklı çözücülerde çeşitli katalizörler kullanılarak defalarca denemeler yapıldı. En iyi şartların şöyle olduğu belirlendi. **3** bileşiği ile 4-klor-1,2-fenilendiamin bileşiği 2:1 mol oranında alınarak susuz toluende geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra çözücü evaporatörden atılarak kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ham ürün süzülerek n-bütanol'den kristallendirildi. E.N.'sı tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik (**8**) olduğu anlaşıldı. Elementel analiz ile de kapalı formülünün C₅₂H₃₅N₆O₄Cl şeklinde olduğu anlaşıldı.

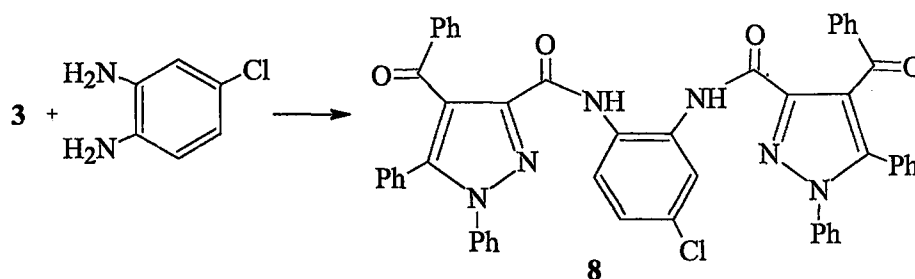
Şekil-3.13 de verilen IR spektrumuna göre 3600-3180 cm⁻¹deki geniş, yayvan band üzerinde, maksimumları 3380 ve 3274 cm⁻¹ de olan pikler keto-enol tautomerisi gösteren amit gruplarındaki N-H ve O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3052 cm⁻¹ de görülen pik aromatik C-H bağı gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda 1698, 1679 ve 1660 cm⁻¹ deki şiddetli pikler ise moleküldeki karbonil

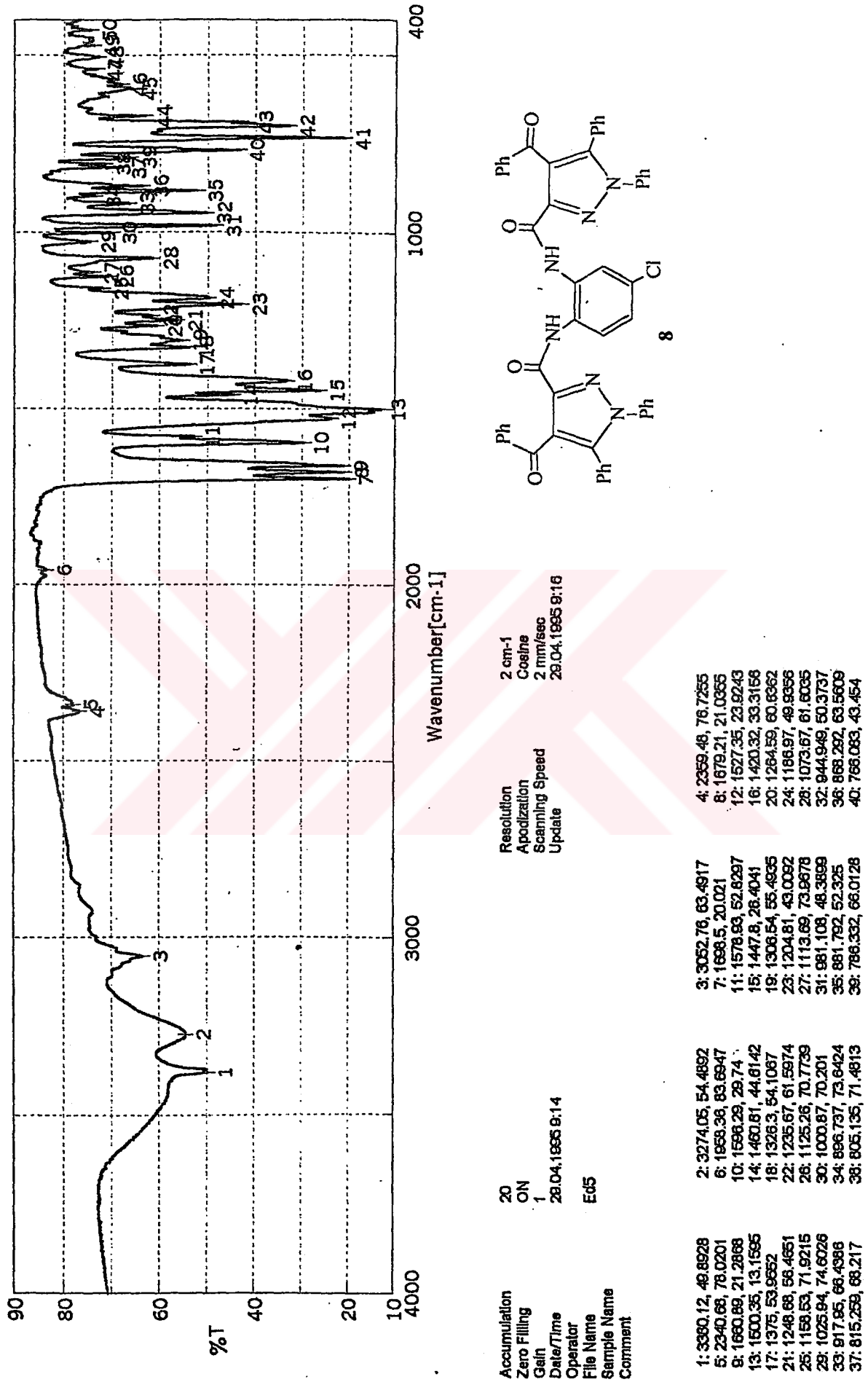
gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1596-1480 cm^{-1} arasında ise aromatik halkalardaki delokalize $\text{C}^{\equiv}\text{C}$ ve $\text{C}^{\equiv}\text{N}$ grupları gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine ait pikler yer almaktadır.

Şekil 3.14'de verilen **8** bileşiğinin 200 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır. Spektruma göre $\delta=9.47$ ve 9.38 ppm'de görülen iki singlet pik moleküldeki N-H protonlarına ait olup 2 protonu temsil etmektedir. $\delta=7.87$ - 7.09 ppm'deki multiple pikler ise aromatik halkayı temsil etmekte olup 33 protona karşılık gelmektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içersindedir.

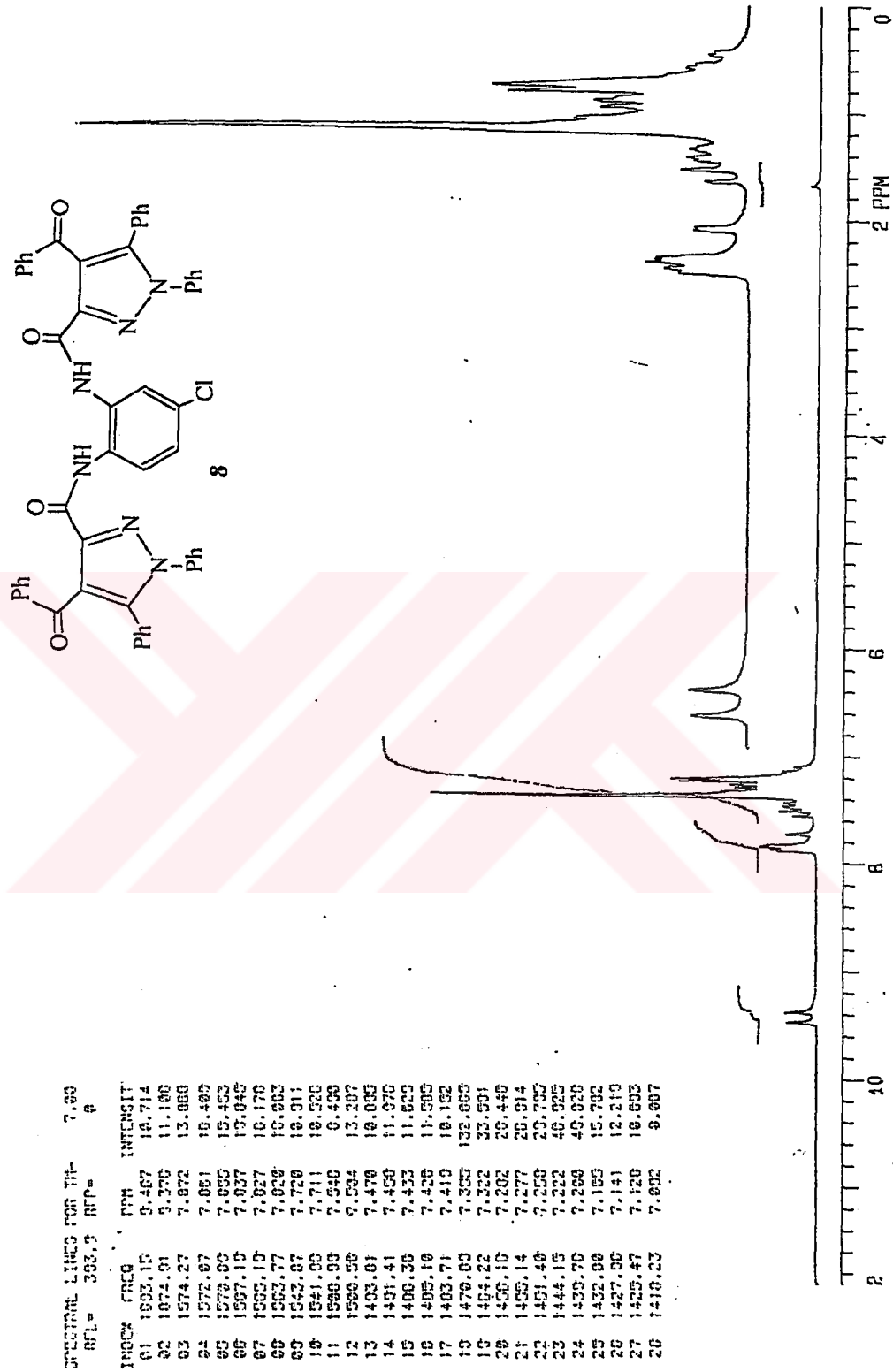
8 Bileşiğinin CDCl_3 'da çözülerek alınan 50 MHz'lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre $\delta=193.79, 193.74$ ppm'deki pikler moleküldeki karbonil gruplarını, $\delta=161.43, 161.27$ ppm'deki pik ise amit karbonlarını göstermektedir. $\delta=146.73, 146.65$ (C-3, C-3'), 145.89 (C-5, C-5'), $140.83, 139.90$ (N-Ph), $135.269-126.71$ (C-Ph), $124.43, 124.38$ (C-4, C-4') ppm'deki pik grupları da çeşitli aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **8** bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 4-Benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[[4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino)-4-klorofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit şeklinde ya da *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-klor-1,2-fenilendiamin şeklinde adlandırılır.

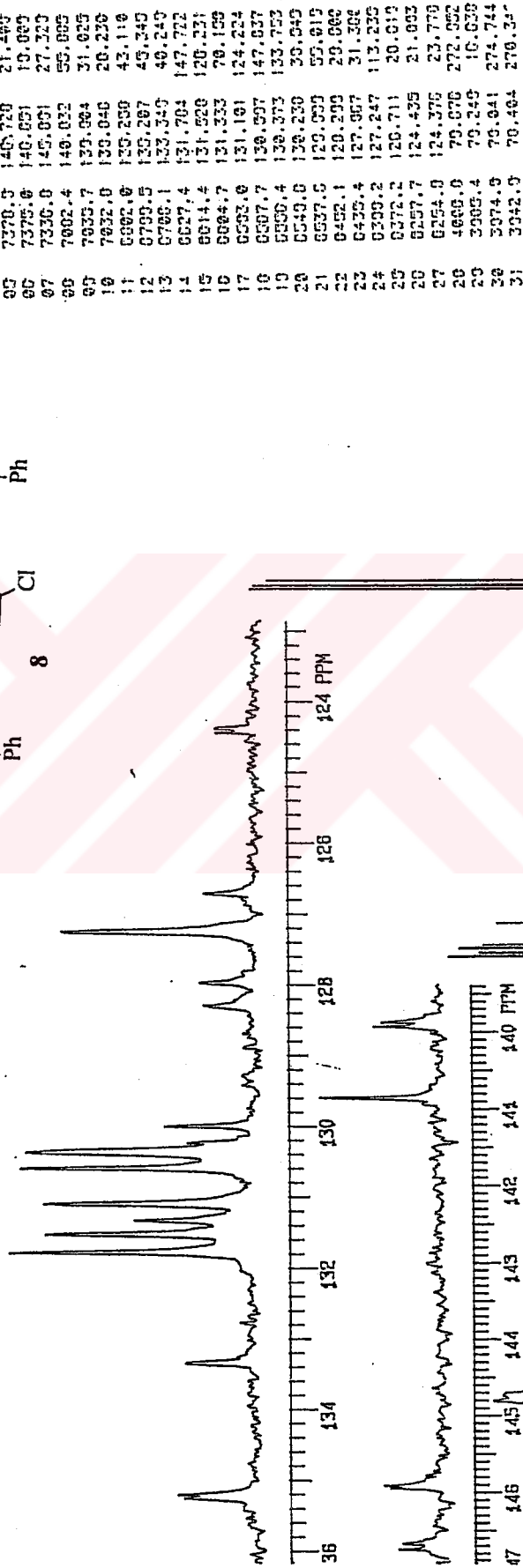
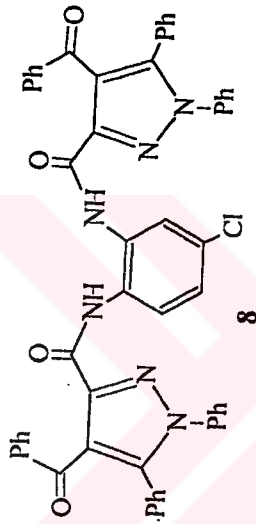




Şekil 3.13. 8 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.14. 8 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

A.U. FEN FAK. KİMYA BL. ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 12.74
REF= 1731.2 MP= 0



Şekil 3.15. 8 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

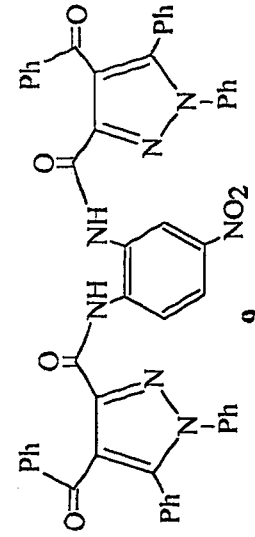
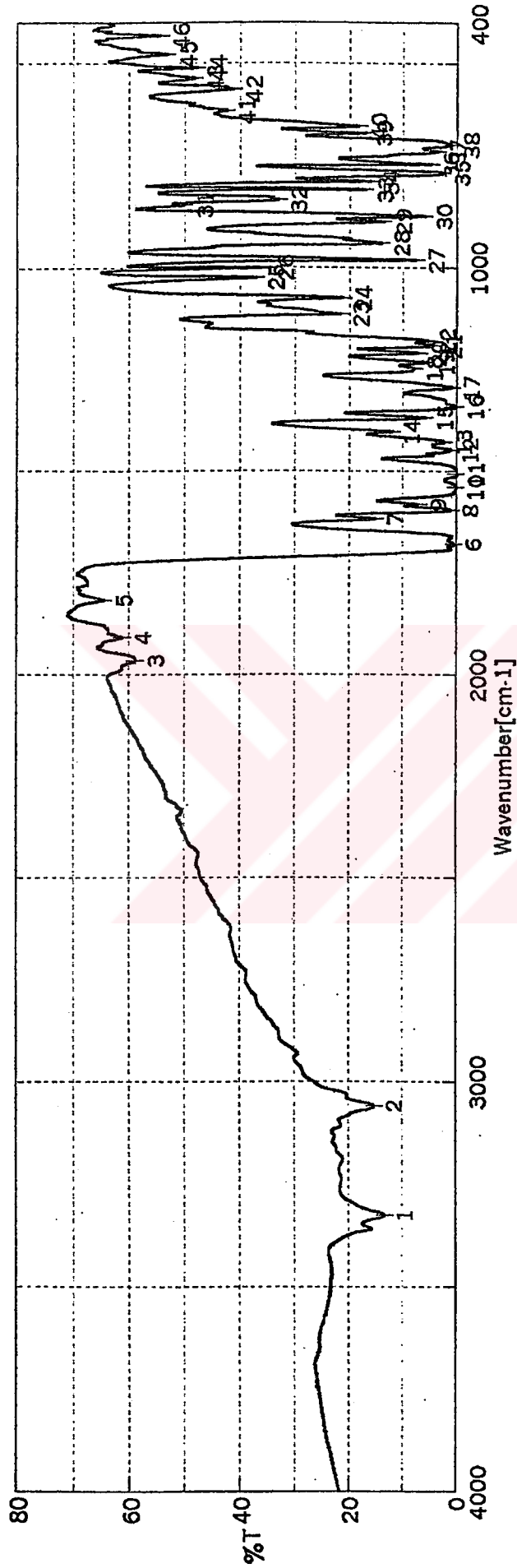
3.5.8. 3 Bileşiğinin 4-Nitro-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

3 Bileşiği ile 4-nitro-1,2-fenilendiaminin reaksiyonu için verimin en iyi olduğu şartları belirlemek için çeşitli denemeler yapıldı. Benzende 3 saat kaynatılarak en iyi verime ulaşıldı. Başlangıç maddeleri 2:1 mol oranında alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyonun tamamlandığı pH kontrolü ve TLC takibi ile anlaşıldı. Çözücü rotavapordan atılarak kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ham ürün süzülerek alındı. Ham ürün en uygun çözücü olarak belirlenen ksilenden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elementel ve spektroskopik analizler sonucunda elde edilen yeni 9 ürününün kapalı formülünün $C_{52}H_{35}N_7O_6$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Şekil-3.16 de verilen IR spektrumunda $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ deki geniş, yayvan band üzerinde, maksimumları 3360 ve 3326 cm^{-1} de olan pikler keto-enol tautomerisi gösteren amit gruplarındaki N-H ve O-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3059 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H bağı gerilme titreşimlerine aittir. Spektrumda 3, 4 ve 5 no.lu pikler olarak görülen zayıf bandlar da aromatik fenil gruplarına ait overton veya kombinasyonlardır. Spektrumda 1695 , 1678 ve 1662 cm^{-1} deki şiddetli pikler ise moleküldeki karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleridir. $1617-1500\text{ cm}^{-1}$ arasında ise aromatik halkalardaki delokalize $C^{\equiv}C$ ve $C^{\equiv}N$ grupları gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine ait pikler yer almaktadır. 1448 ve 1339 cm^{-1} deki şiddetli pikler ise sırasıyla $Ar-N^{\equiv}O$ grubu asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini, $834-668\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise $O=C-N-H$ yapısındaki N-H ve aromatik halkalardaki C-C bağı düzlem dışı eğilme titreşimlerine karşı gelmektedir [71,72,74].

Şekil 3.17’de verilen 9 bileşiğinin $CDCl_3$ ’da çözülerek alınan 200 MHz ’lik ^1H -NMR spektrumuna göre $\delta = 9.89$ ve 9.54 ppm ’de görülen iki singlet pik moleküldeki N-H protonlarına ait olup 2 protonu temsil etmektedir. $\delta = 8.42 - 7.17\text{ ppm}$ ’deki multiple pikler ise aromatik halkayı temsil etmekte olup 33 protona karşılık gelmektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil 3.18’de verilen 9 bileşiğinin 50 MHz ’lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre $\delta = 193.53\text{ ppm}$ ’deki pik moleküldeki benzoil karbonil gruplarını, $\delta = 161.89$ ve 161.23 ppm ’deki pikler ise amit karbonil karbonlarını göstermektedir. $\delta = 146.52\text{ (C-NO}_2\text{)}$,



Resolution
Apodization
Scanning Speed
Update

2 cm-1
Cosine
2 mm/sec
29.04.1995 9:25

Accumulation
Zero Filling
Gain
Date/Time
Operator
File Name
Sample Name
Comment

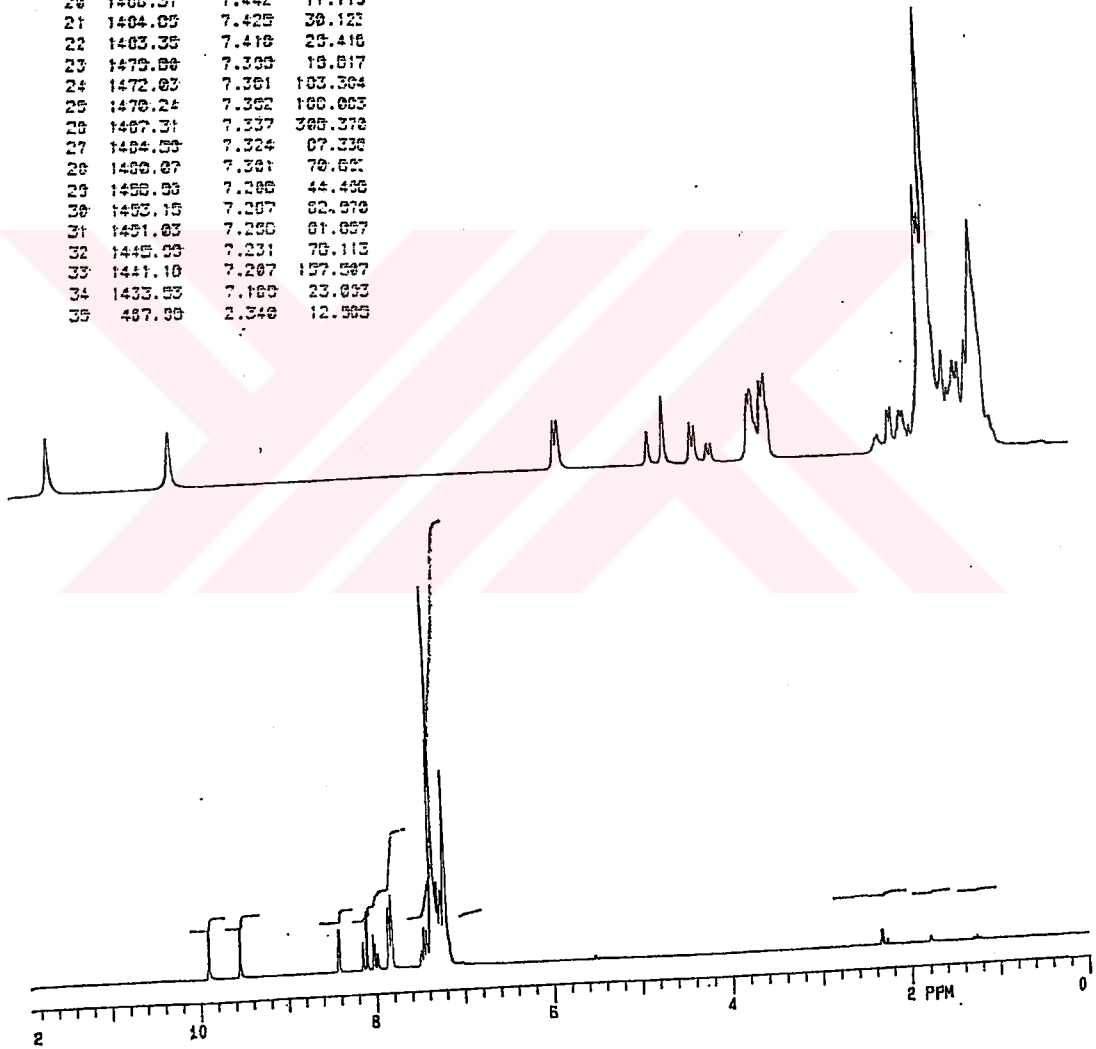
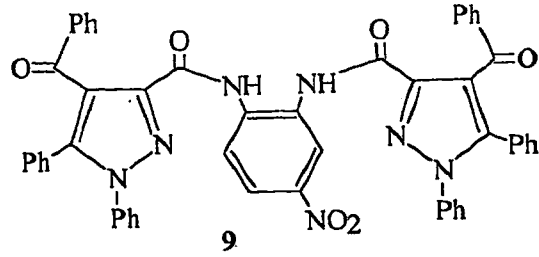
20
ON
2
29.04.1995 9:24
Ed8

1: 3326.12, 13.3513	2: 3059.51, 15.2449	3: 1966.07, 58.896	4: 1909.18, 61.2565
5: 1817.58, 64.6436	6: 1678.73, 0.547707	7: 1617.02, 15.1926	8: 1594.84, 1.15044
9: 1581.34, 7.18373	10: 1539.88, 0.208949	11: 1508.61, 0.0052037	12: 1448.28, 1.13388
13: 1428.03, 2.45633	14: 1402.96, 12.0729	15: 1367.77, 5.98296	16: 1339.8, 0.174219
17: 1292.55, 0.928973	18: 1245.79, 8.02258	19: 1231.33, 5.79909	20: 1207.7, 7.19208
21: 1189.38, 4.36245	22: 1177.33, 5.60436	23: 1113.69, 21.6952	24: 1074.16, 21.1931
25: 1025.46, 37.2289	26: 1000.87, 35.6032	27: 980.143, 7.77428	28: 939.163, 14.1498
29: 886.131, 13.7997	30: 872.631, 6.12759	31: 847.079, 50.1529	32: 834.062, 33.1347
33: 807.548, 17.2729	34: 788.815, 16.1729	35: 764.155, 2.8822	36: 743.906, 4.93029
37: 713.051, 3.66692	38: 696.177, 1.02415	39: 688.696, 17.3811	40: 652.304, 18.3604

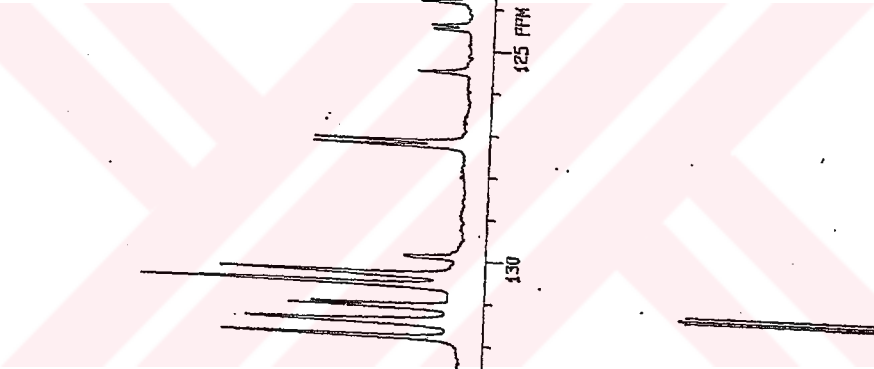
Şekil 3.16. 9 Bileşiğinin IR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR T1= 7.00
RFL= 303.0 RPP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1070.03	0.000	40.000
02	1087.10	0.037	30.517
03	1093.71	0.420	34.001
04	1091.23	0.407	34.045
05	1020.00	0.140	23.500
06	1010.00	0.101	40.400
07	1004.00	0.020	20.030
08	1002.30	0.013	20.301
09	1000.00	7.000	13.001
10	1000.32	7.000	13.071
11	1071.02	7.050	47.500
12	1000.07	7.000	50.720
13	1004.00	7.020	50.010
14	1002.10	7.011	00.034
15	1000.47	7.003	30.304
16	1400.00	7.401	13.700
17	1404.00	7.470	0.423
18	1402.42	7.403	30.011
19	1400.30	7.403	32.007
20	1400.31	7.442	11.110
21	1404.00	7.420	30.123
22	1403.35	7.410	20.410
23	1470.00	7.300	10.017
24	1472.03	7.301	103.304
25	1470.24	7.302	100.003
26	1467.31	7.337	300.370
27	1464.00	7.324	07.330
28	1460.07	7.301	70.001
29	1450.00	7.200	44.400
30	1400.15	7.207	02.070
31	1401.03	7.200	01.007
32	1440.00	7.231	70.113
33	1441.10	7.207	107.007
34	1433.03	7.100	23.033
35	407.00	2.340	12.000



Şekil 3.17. 9 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

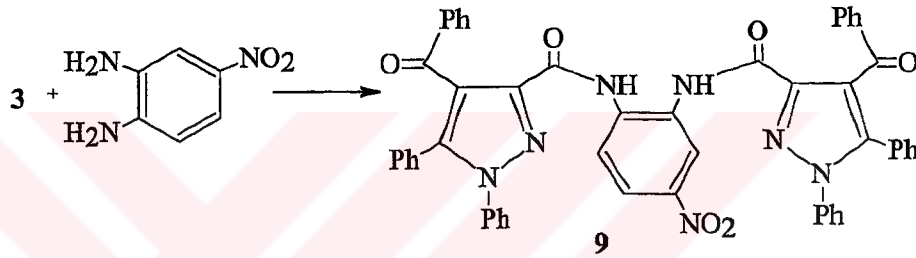


INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9732.41	193.5531	40.106
02	9141.4	161.091	62.219
03	9126.5	161.230	59.524
04	7360.5	146.522	42.532
05	7351.3	146.379	56.440
06	7250.3	146.328	48.711
07	7354.4	146.241	49.460
08	7470.5	146.144	51.522
09	7600.1	149.700	59.363
10	7632.0	139.660	55.545
11	7611.1	139.473	66.756
12	8061.6	135.240	93.020
13	8639.6	131.033	258.409
14	8612.2	131.483	215.480
15	8594.4	131.123	177.888
16	8591.4	131.605	169.793
17	8568.1	130.686	310.482
18	8554.3	130.343	297.665
19	8543.7	126.121	133.294
20	8532.0	129.384	81.400
21	8461.3	127.259	180.040
22	8305.6	127.109	156.104
23	8311.0	125.510	51.723
24	8261.0	124.439	41.531
25	8256.2	124.464	41.697
26	8227.9	123.040	51.319
27	8206.6	123.410	59.872
28	8160.7	75.712	294.390
29	3305.5	75.251	13.306
30	3970.6	70.875	234.287
31	3944.6	76.459	200.236

Şekil 3.18. 9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu Spektrumu

146.38, 146.32 (C-3, C-3'), 146.24, 146.14 (C-5, C-5'), 140.79, 139.87, 139.41 (N-Ph), 135.25-124.40 (C-Ph), 123.84, 123.42 (C-4, C-4') ppm'deki pik grupları çeşitli aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **9** bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı 4-Benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[[4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino}-4-nitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit şeklinde ya da *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-nitro-1,2-fenilendiamin şeklinde adlandırılır.



3.5.9 3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonları

3.5.9.1. 3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonu (A)

3 Bileşiği ve 2,3-diaminopiridin bileşiğinden 2:1 mol oranlarında alındı. Reaksiyon, benzende katalizör olarak ortama 2-3 damla piridin ilave edilerek, CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 6 saat ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü evaporatörden uçurularak kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilerek oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülüp izopropanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Yeni ürünün (**10**) kapalı formülü elementel analiz sonucuna göre C₅₁H₃₅N₇O₄ şeklindedir.

Şekil-3.19'da verilen IR spektrumunda 3433 cm⁻¹ de maksimumu bulunan geniş pik, keto-enol tautomerisi gösteren amit gruplarındaki hidrojen köprüsü bağı yapan N-H ve O-H bağlarına ait gerilme titreşimleridir. 3060 cm⁻¹ de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1686 ve 1670 cm⁻¹ deki şiddetli pikler karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1596-1499 cm⁻¹ arasında ise çeşitli

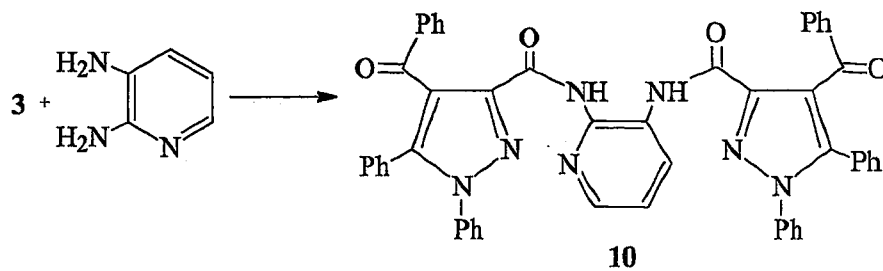
aromatik halkalardaki delokalize C[≡]C ve C[≡]N grupları gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine ait pikler yer almaktadır.

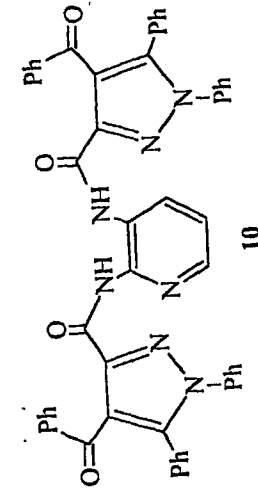
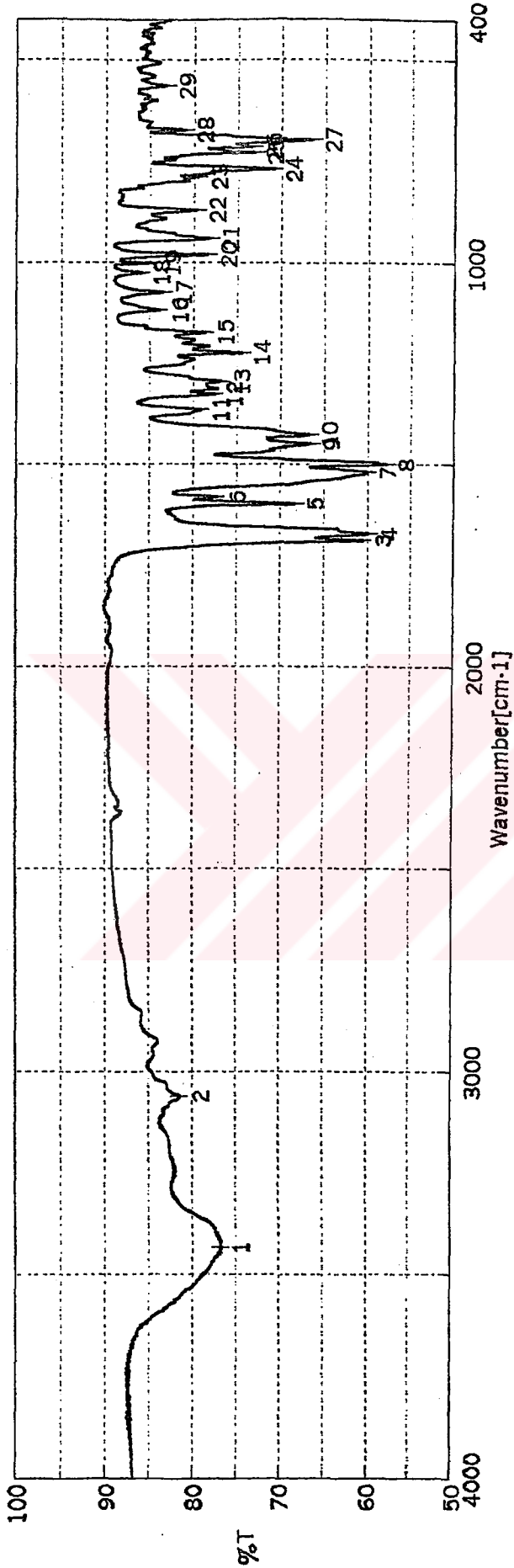
Şekil 3.20’de verilen **10** bileşiğinin CDCl₃’da çözülerek alınan 200 MHz’lik ¹H-NMR spektrumuna göre δ = 10.40 ppm de görülen singlet pik piridin halkasına 2 konumundan bağlı olan tautomerik NH≡OH protonuna, δ = 9.60 ppm deki pik ise piridin halkasına 3 konumundan bağlı olan tautomerik NH≡OH protonuna aittir. Perdelememe etkisinden dolayı benzen halkasına 2 konumundan bağlı N-H protonu 3 konumundan bağlı N-H protonuna göre düşük alana kaymıştır. δ = 8.21-7.15 ppm deki multiple pikler ise 33 protona karşılık olup çeşitli halkalardaki aromatik protonları temsil etmektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil 3.21’de verilen **10** bileşiğinin 50 MHz’lik ¹³C-NMR spektrumuna göre δ = 197.68 ve ppm’deki pik moleküldeki benzoil karbonil gruplarını, δ = 172.20 ve 161.00 ppm’deki pikler ise amit karbonil karbonlarını göstermektedir. δ = 158.04 (C-2, piridin), 147.21, 146.35, 145.65 (C-3, C-3’, C-5, C-5’ değişebilir), 141.46, 141.03 (N-Ph), 137.18-129.82(C-Ph), 127.11, 125.39, 125.12, 124.83, 124.26 (C-4, C-4’), 116.94, 114.60, 111.44 ppm’deki pik grupları da çeşitli aromatik karbonlara ait piklerdir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni sentez edilen **10** bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı:

4-benzoil-1,5-difenil-N-(2-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino}piridin-3-il)-1*H*-pirazol-3-karboksamit şeklinde ya da *N,N*’-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2,3-diaminopiridin şeklindedir:

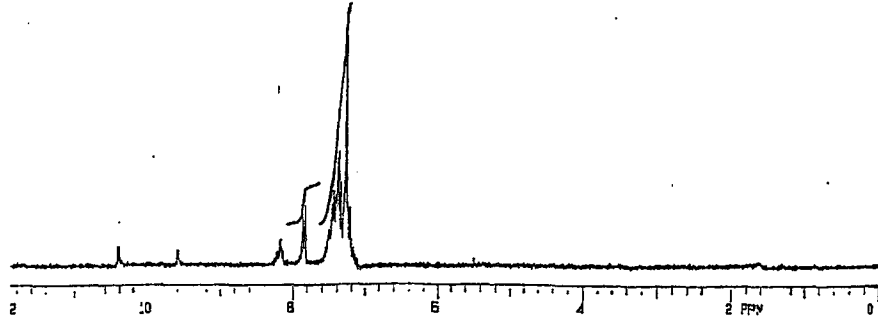




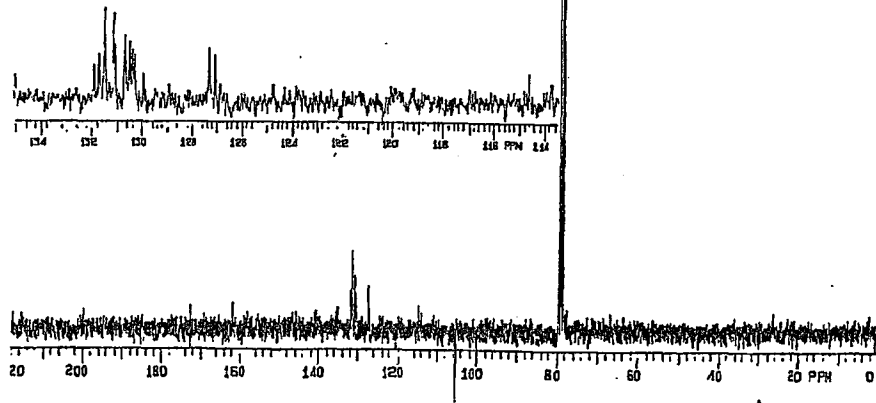
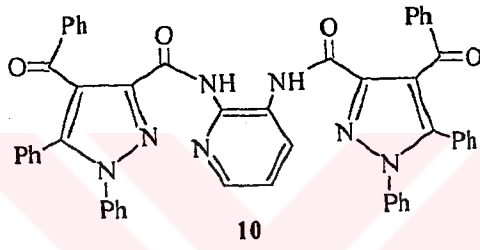
Accumulation	20	Resolution	2 cm-1
Zero Filling	ON	Apodization	Cosine
Gain	1	Scanning Speed	2 mm/sec
Date/Time	29.04.1995 9:30	Update	29.04.1995 9:33
Operator			
File Name	ed72		
Sample Name			
Comment			

1: 3433.64, 76.6997	3: 1686.93, 60.5948	4: 1670.53, 59.8928
5: 1598.77, 68.4188	7: 1518.19, 60.1859	8: 1499.38, 57.8511
9: 1448.28, 66.5329	10: 1426.1, 68.7582	12: 1326.3, 77.7715
13: 1294.97, 76.8564	14: 1223.13, 74.5898	16: 1118.51, 83.9789
17: 1074.16, 83.5957	18: 1025.46, 86.0073	20: 990.143, 78.4696
21: 940.128, 78.1763	22: 870.221, 79.7138	24: 787.53, 70.9668
25: 726.65, 73.0227	26: 712.669, 73.3523	28: 671.589, 81.0662
29: 583.112, 83.1626		

Şekil 3.19. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



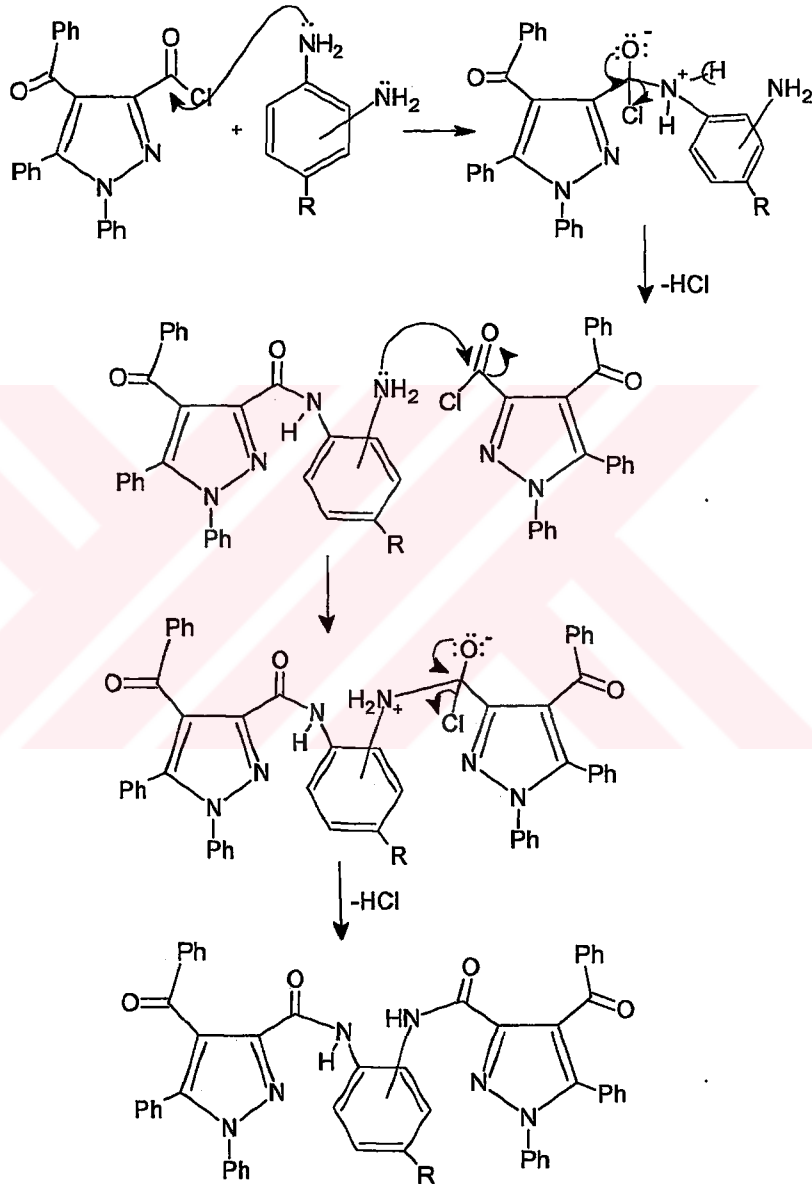
Şekil 3.20. 10 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 3.21. 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

3.5.9.2. 1-10 Bileşiklerinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

Tezin bu bölümüne kadar anlatılan reaksiyonlar ve 1-10 no.lu yeni bileşiklerin oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir:



3.5.9.3. 3 Bileşiğinin 2,3-Diaminopiridin ile Reaksiyonu (B)

3 Bileşiği ile 2,3-diaminopiridin reaktifinin reaksiyonu 1:1 mol oranında alınarak da yapıldı. Benzen ortamında, herhangi bir baz katalizörü eklemeksizin, geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü

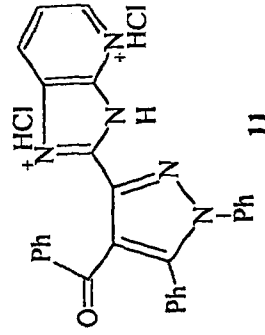
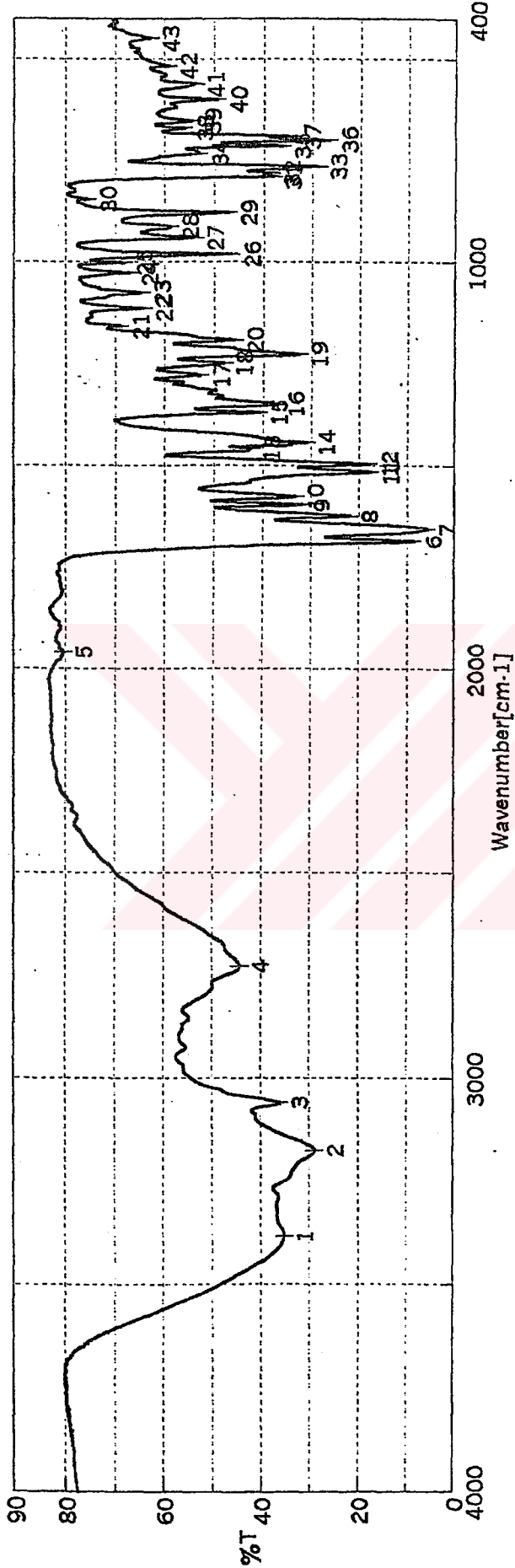
buharlaştırılarak kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edildi. Karıştırma sonucunda çöken ham ürün süzülerek ayrıldı. Kristallendirme vasıtası olarak isopropanol kullanıldı. TLC tetkiki ve E.N' sı tayini ile ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Bu yeni **11** bileşiğinin kapalı formülü yapılan elementel analiz sonuçlarına göre $C_{28}H_{21}N_5OCl_2$ şeklinde belirlendi.

Şekil 3.22' de **11** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3384 ve 3175 cm^{-1} de maksimumları bulunan geniş band N-H $\cdots$ O-H bağları gerilme titreşimlerine ve karbonil grupları overtonuna aittir. 3059 cm^{-1} deki keskin pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Bilindiği gibi amonyum tuzları 3000-2200 cm^{-1} aralığında yayvan sinyal oluşturlar [72]. Spektrumda 2727 cm^{-1} deki pik de amonyum tuzunun $\bar{N}^+-H$ bağı gerilme titreşimleridir. 1685 ve 1655 cm^{-1} deki şiddetli pikler karbonil gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleridir. 1624-1496 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik halkalardaki delokalize $C^{\equiv}C$ ve $C^{\equiv}N$ grupları gerilme ve N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1443 cm^{-1} deki pikler ise C-N bağları gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.

Şekil 3.23' de verilen **11** bileşiğinin $CDCl_3$ 'da çözülerek alınan 200 MHz'lik ^1H -NMR spektrumuna göre $\delta = 10.12$ ppm de görülen multiplet imidazol halkası N-H ve moleküldeki iki $\bar{N}^+-H$ protonlarına aittir. $\delta = 8.42-6.86$ ppm deki multiple pikler ise 18 protona karşılık olup çeşitli aromatik protonları temsil etmektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içersindedir.

Şekil 3.24' de verilen **11** bileşiğinin 50 MHz'lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre $\delta = 196.80$ ppm'deki pik moleküldeki karbonil karbonunu, $\delta = 154.02$ (C-2, piridin), 151.63, 148.92 (C-3', C-5'), 138.32-130.58 (N-Ph, C-Ph), 127.63, 126.84 (C-4'), 116.04, 115.73 ppm'deki pikler ise çeşitli aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir. $\delta = 78$ ppm civarındaki pikler ise çözücü olarak kullanılan $CDCl_3$ 'a aittir.

Bu elde edilen spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **11** bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı: 2-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3*H*-imidazo[4,5-*b*]piridin-1,4-diiumdiklorür şeklindedir.

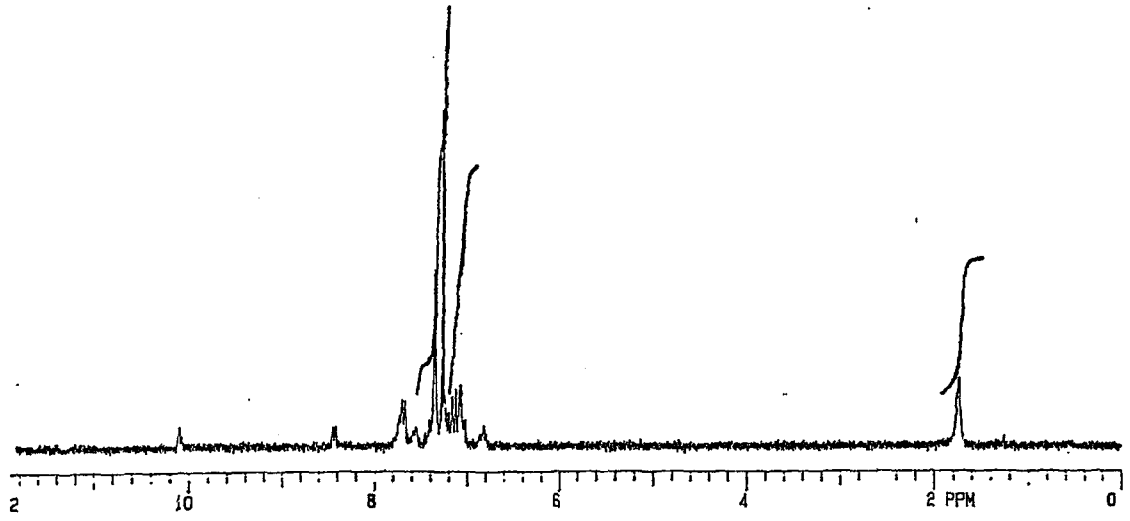


Resolution 2 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec
Update 29.04.1995 10:20

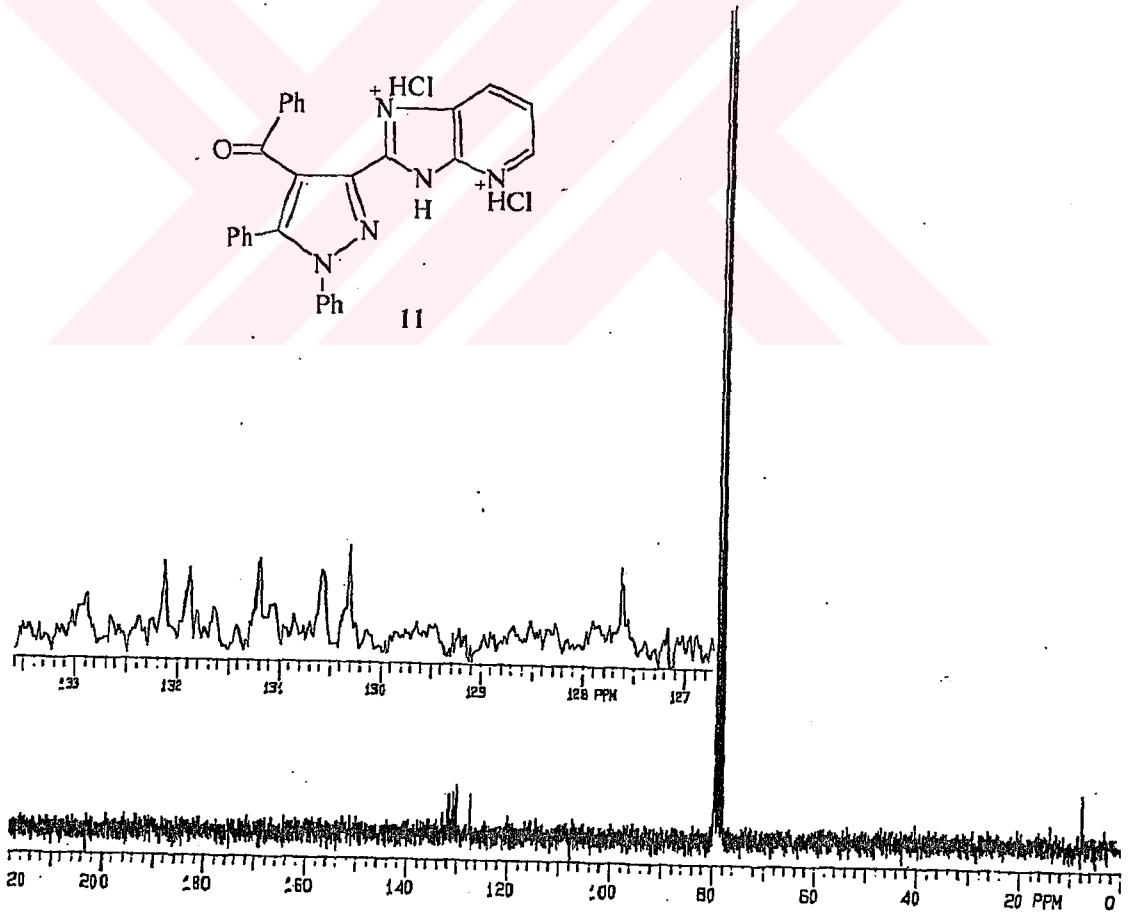
Accumulation 20
Zero Filling ON
Gain 1
Date/Time 29.04.1995 10:17
Operator ellid7
File Name
Sample Name
Comment

1: 3394.46, 35.1078	3: 3059.03, 36.1483	4: 2727.33, 44.566
5: 1900.29, 60.4948	7: 1655.11, 5.91943	8: 1624.25, 22.0334
9: 1596.29, 32.0668	10: 1576.52, 33.2734	12: 1496.01, 18.1469
13: 1459.37, 42.4509	14: 1443.04, 30.9682	16: 1349.93, 37.3634
17: 1276.09, 52.8594	18: 1246.66, 48.0398	20: 1191.79, 45.9618
21: 1157.08, 63.1178	22: 1114.17, 64.469	24: 1026.43, 67.3038
25: 1001.36, 68.4545	26: 980.625, 46.6544	28: 912.647, 59.0455
29: 878.417, 47.2869	30: 844.669, 75.7198	32: 780.665, 38.4129
33: 762.709, 28.77	34: 730.889, 63.1676	36: 697.623, 26.4847
37: 688.945, 34.1767	38: 668.696, 56.0144	40: 598.789, 49.4612

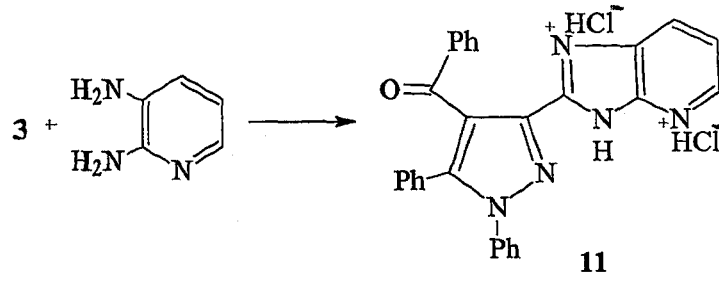
Şekil 3.22. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu



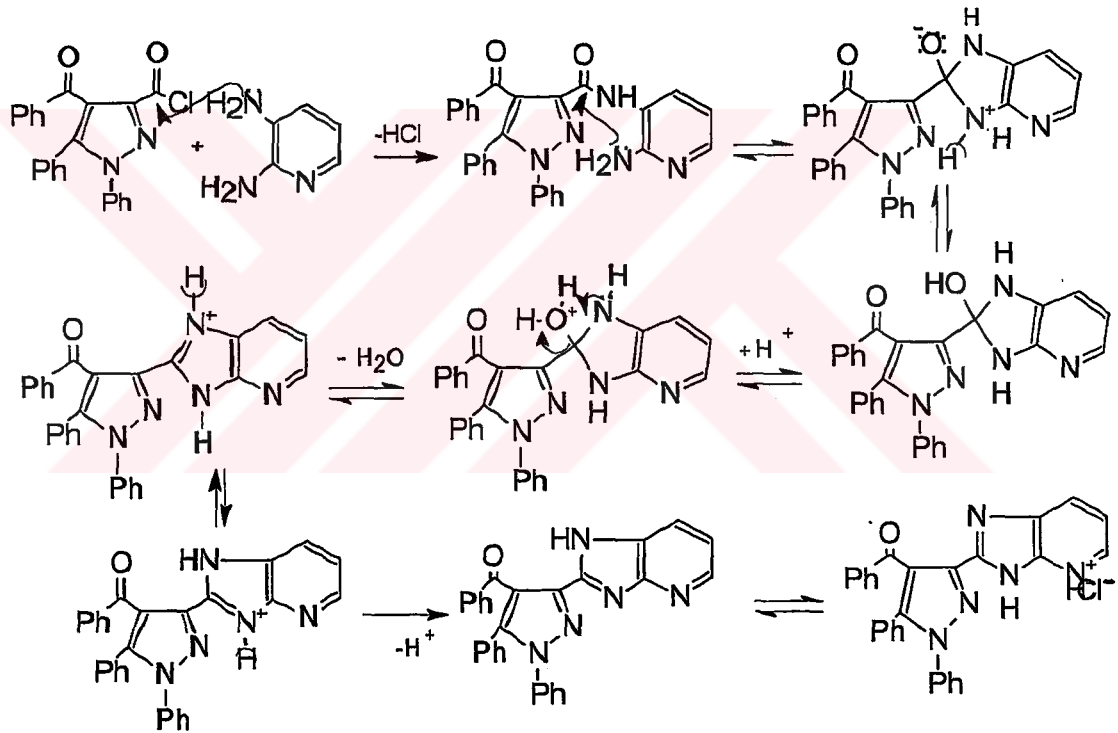
Şekil 3.23. 11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 3.24. 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



3.5.9.3.1. 11 Bileşiğinin Oluşum Reaksiyonu Mekanizması



3.6. 3 Bileşiğinin Alifatik Diaminlerle Reaksiyonları

3 Bileşiğinin aromatik diaminlere benzer şekilde alifatik diaminlerle de reaksiyonlar verebileceği ve buradan da çeşitli diamin türevi yeni bileşiklerin elde edilebileceği düşünüldü. Çeşitli çözücülerde farklı sürelerde ve başlangıç maddelerinin farklı mol oranlarında alınmasıyla yapılan reaksiyonlarda alifatik diaminlere de her iki uçtan asit klorürünün bağlandığı ürünler elde edildi. Sentez edilen yeni bileşikler için optimum reaksiyon şartları aşağıdaki gibi belirlendi.

3.6.1. 3 Bileşiğinin 1,2-propandiamin ile Reaksiyonu

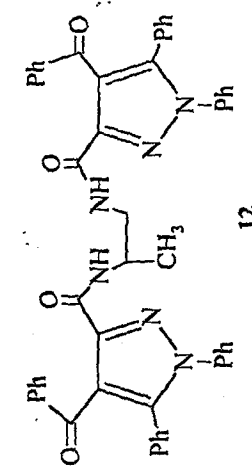
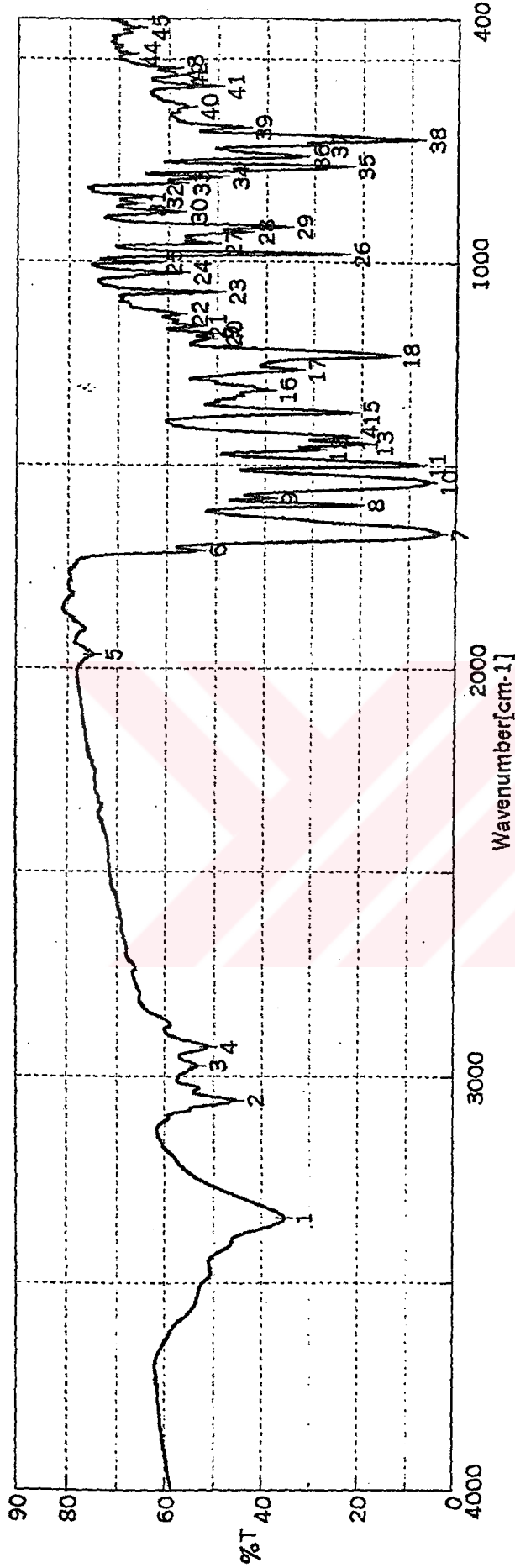
3 Bileşiğinin 1,2-propandiamin (1,2-diaminopropan) ile reaksiyonu seri haldeki çeşitli denemelerden sonra şöyle optimize edildi ve 2:1 mol oranında alınan reaktiflerle benzen ortamında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bunun için, 3 bileşiği taze destile edilmiş benzende magnetle karıştırılarak çözüldü. Üzerine 1,2-propandiamin eklenerek oda sıcaklığında, CaCl_2 başlığı takılı bir balonda, magnetle karıştırarak 4 gün boyunca reaksiyona devam edildi. İlk 30 dakika içinde çözelti içinde beyaz çökelekler oluşmaya başladı. 8 Saat sonunda çökelek yoğunluğu arttı. Gaz çıkışı olup olmadığı pH kağıdı ile kontrol edildi, pH kağıdının renginin sarıdan pembeye dönmesi ile HCl gazı çıkışının olduğu, dolayısıyla da reaksiyonun devam ettiği anlaşıldı. Dördüncü gün sonunda gaz çıkışının artık olmadığı görülerek ve TLC ile yapılan takipte ortamda başlangıç maddelerinin kalmadığı anlaşılarak reaksiyon durduruldu. Oluşan çökelekler süzildükten sonra süzüntü rotavapordan atıldı. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilip magnetle karıştırıldı. Safsızlıklar eter fazına geçtikten sonra çöken beyaz ham ürün süzülerek ayrıldı. Yapılan TLC kontrolü ile oluşan ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Ayrıca TLC tetkiki sonucunda reaksiyon sırasında çöken ve süzüntüden gelen ürünlerin aynı olduğu anlaşıldı. Uygun çözücüler denendikten sonra ksilende kristallendirilerek beyaz renkli kristaller elde edildi. TLC, FT-IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre, yeni sentez edilen bu bileşiğin kapalı formülünün $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4$ şeklinde olduğu belirlendi.

Şekil-3.25’de görülen 12 bileşiği FT-IR spektrumunda; hidrojen gerilme bölgesinde 3343 cm^{-1} de yer alan orta şiddetteki geniş band, molekülde hidrojen köprüsü bağı yapmış olan ve keto-enol tautomerisi gösteren amit gruplarındaki N-H ve O-H bağları gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Ayrıca bu pik ile üst üste binmiş karbonil grubu overtonu da görülmektedir. Bundan sonra 3057 cm^{-1} de görülen diğer pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine yani, moleküldeki fenil gruplarına aittir. Çünkü kaynaklarda $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin, aromatik gruplardaki C-H bağları gerilme titreşimlerine ait olduğu verilmektedir [71]. 2973 ve 2927 cm^{-1} deki zayıf pikler de alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 1966 cm^{-1} deki ve yanındaki zayıf bandlar da aromatik fenil gruplarına ait overton veya

kombinasyonlardır [71]. Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde 1800-1630 cm^{-1} arasında pik verirler [71,74]. Spektrumda; 1709-1667 cm^{-1} arasında görülen çok şiddetli pik grubu, moleküldeki C=O grupları gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1597-1498 cm^{-1} aralığında görülen şiddetli bandlar ise, aromatik halkalarda yer alan delokalize $\text{C}^{\equiv}\text{C}$ ve $\text{C}^{\equiv}\text{N}$ gruplarından, aromatik halka iskelet titreşimlerinden ve N-H eğilme titreşimlerinden (1540 cm^{-1} amit II bandı) ileri gelmektedir. Ayrıca; 790-668 cm^{-1} arasındaki pik grubu ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimlerine ait olmalıdır.

Şekil 3.26'de görülen 12 bileşiğinin CDCl_3 'da çözülerek alınmış 200 MHz'lik ^1H -NMR spektrumunda yer alan sinyallerin kimyasal kayma değerleri, elektronegativite ve anizotropik etkiler göz önüne alınarak şu şekilde yorumlandı: $\delta = 7.87\text{-}6.99\text{ppm}$ deki multiple pikler aromatik halkaları temsil etmekte olup 30 protona karşılık gelmektedir. $\delta = 4.30\text{-}4.17\text{ ppm}$ arasındaki multiplet ise alifatik N-CH protonuna ait pikler olup bir protona karşılıktır. Alifatik N-CH₂- protonuna ait pikler $\delta = 3.54\text{-}3.46\text{ ppm}$ arasında yer almaktadır. $\delta = 2.05\text{-}2.03\text{ ppm}$ 'deki geniş band (çekirdek kuadropol genişlemesi) moleküldeki NH $\rightleftharpoons$ OH protonlarına aittir [72]. Alifatik -CH₃- protonuna ait dublet ise $\delta = 1.24, 1.21\text{ ppm}$ 'de yer almakta olup üç protona karşılıktır. $\delta = 2.34\text{-}2.29\text{ ppm}$ aralığında yer alan pikler de çözücüye aittir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil 3.27'de verilen 12 bileşiğinin kloroform'da alınan eşleşmemiş 50 MHz'lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre $\delta = 193.67, 193.60\text{ ppm}$ 'deki pikler benzoil karbonil karbonlarını, $\delta = 163.30, 162.74\text{ ppm}$ 'deki pikler ise amit karbonil karbonlarını temsil etmektedir. 147.41, 147.27 ppm deki pikler C-3 ve C-3' atomlarını, 145.62 (C-5, C-5'), 141.04, 140.31, 139.71 (N-Ph), 134.83-128.00- (C-Ph), 127.4, 127.38, 124.14, 124.08 (C-4, C-4') ppm'deki pik grupları da çeşitli aromatik karbonları, 47.99 (N-CH), 46.37 (N-CH₂), 20.28 ppm deki pikler ise alifatik CH₃ grubu karbon atomlarını temsil etmektedir.



Resolution
Apodization
Scanning Speed
Update

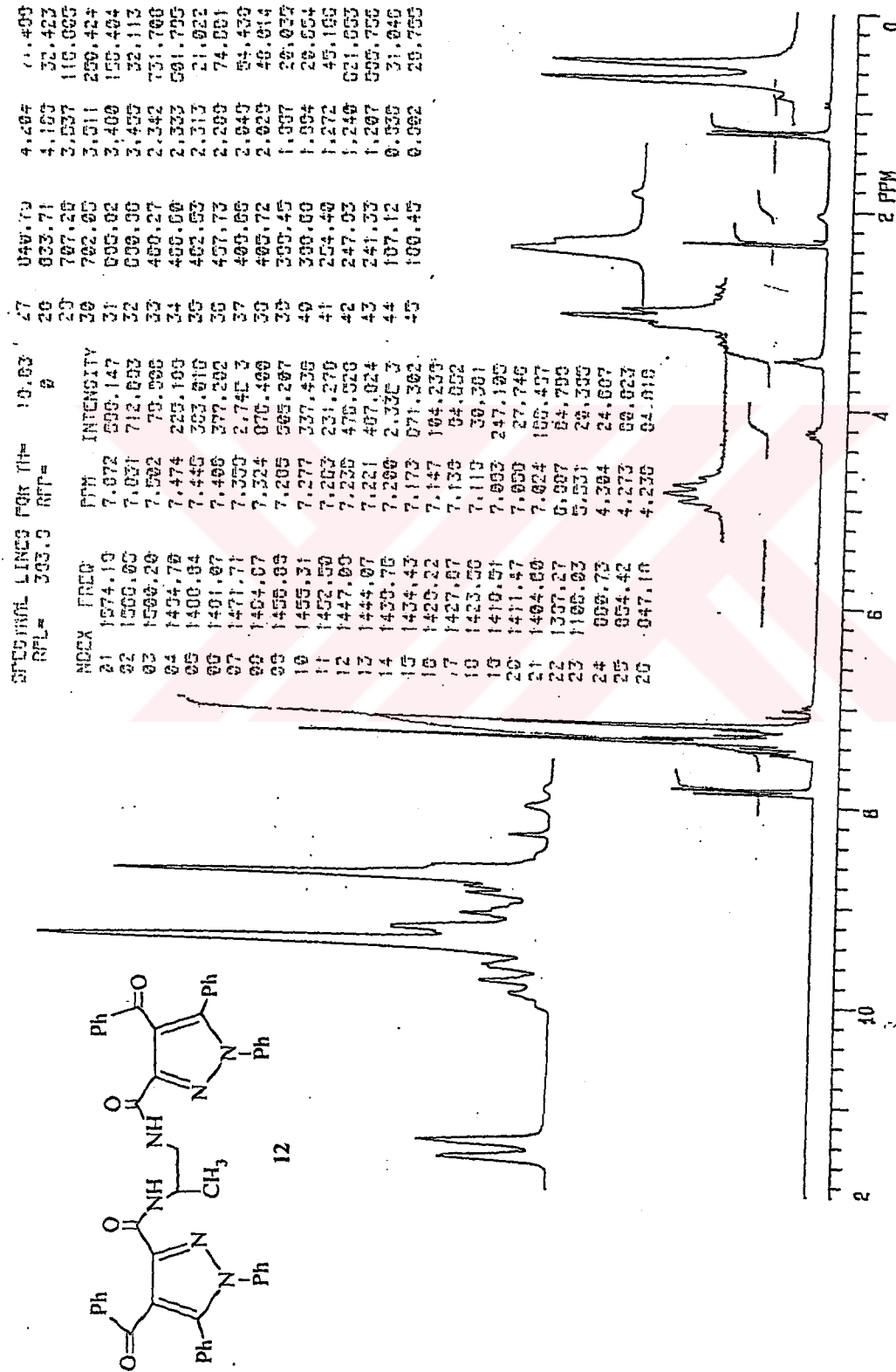
2 cm-1
Cosine
2 mm/sec
29.04.1995 9:38

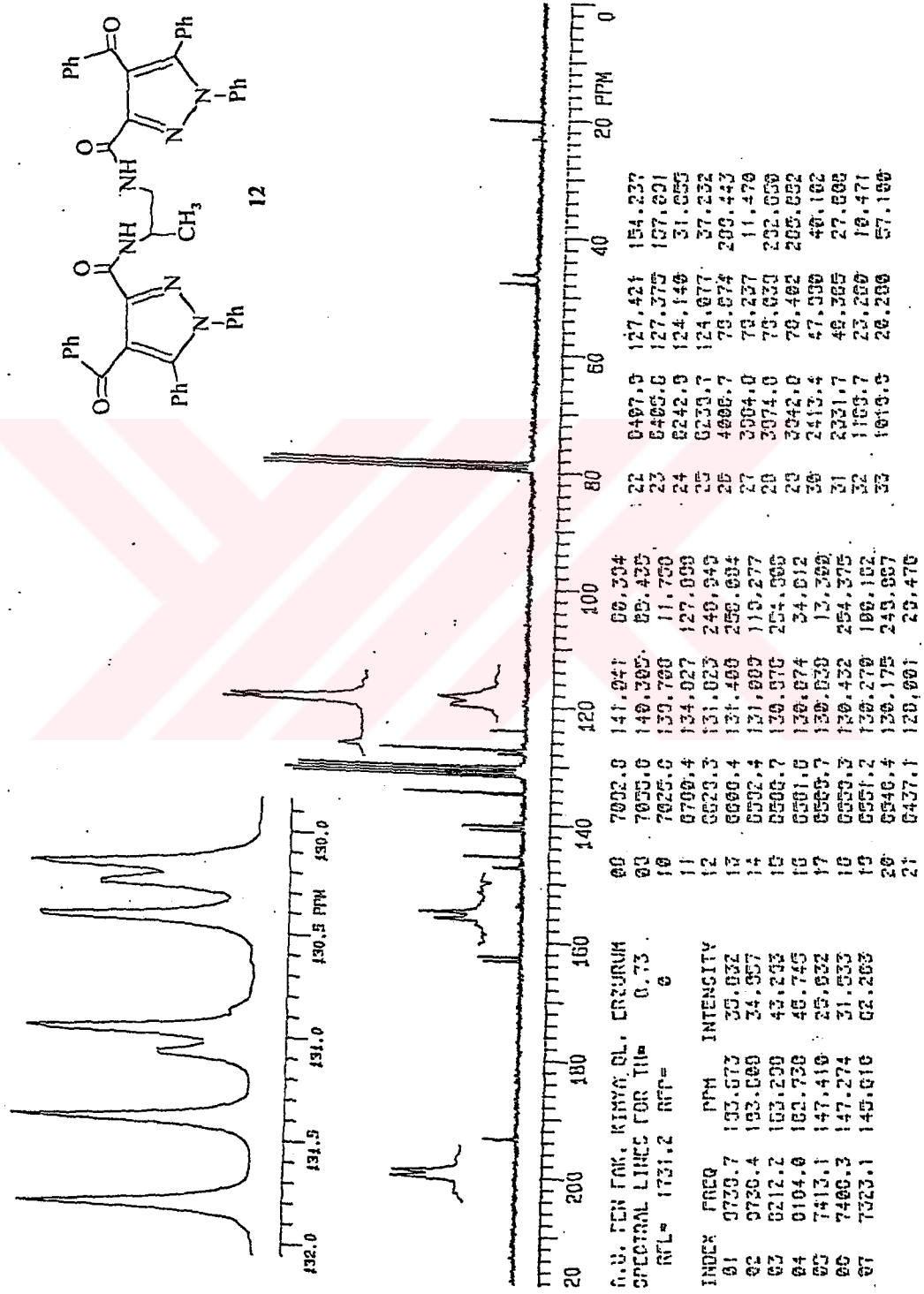
Accumulation
Zero Filling
Gain
Date/Time
Operator
File Name
Sample Name
Comment

20
ON
1
29.04.1995 9:37
ed8

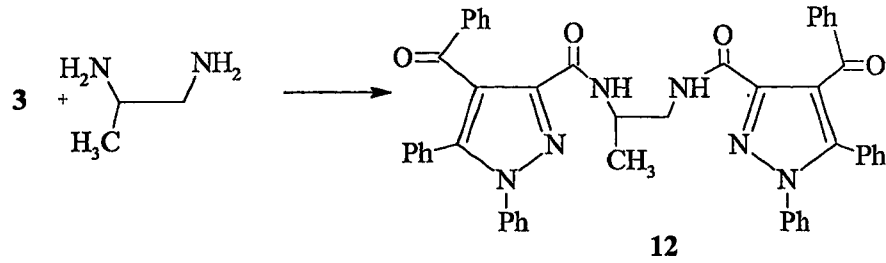
1: 3343.48, 35.4495	2: 3057.58, 45.657	3: 2973.7, 53.4745	4: 2927.41, 51.3275
5: 1966.07, 75.0658	6: 1709.59, 53.9638	7: 1667.16, 3.52343	8: 1597.25, 21.008
9: 1530.86, 39.2888	10: 1540.36, 5.77451	11: 1498.42, 8.24989	12: 1461.3, 29.0038
13: 1445.87, 19.375	14: 1430.44, 22.5005	15: 1369.69, 22.2441	16: 1315.21, 39.7611
17: 1265.56, 33.671	18: 1228.92, 14.0853	19: 1188.9, 51.605	20: 1176.38, 50.9972
21: 1157.56, 54.2998	22: 1128.64, 57.8896	23: 1074.16, 50.2877	24: 1028.43, 57.4097
25: 1000.87, 63.2146	26: 979.691, 24.5117	27: 953.627, 51.1895	28: 928.146, 44.4174
29: 913.129, 36.3362	30: 876.006, 58.0216	31: 854.793, 66.8825	32: 838.883, 63.0255
33: 804.171, 57.6363	34: 790.189, 49.6493	35: 761.744, 23.6093	36: 738.121, 32.8719
37: 708.228, 29.2635	38: 695.694, 8.65633	39: 668.214, 45.0358	40: 617.592, 56.0651

Şekil 3.25. 12 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.26. 12 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu


 Şekil 3.27. 12 Bileşiminin ¹³C-NMR Spektrumu

Bu spektral ve element analiz bilgileri ışığında **12** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 4-benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[[4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino}-1-metiletil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit veya *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-propandiamin şeklinde adlandırılır.



3.6.2. 3 Bileşiğinin 1,2-Etandiamin ile Reaksiyonu

3 Bileşiğinin 1,2-etandiamin (1,2-diaminoetan) (etilendiamin) ile olan reaksiyonu 2:1 mol oranında alınarak geri soğutucu altında, toluende 5 saat ısıtılarak yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü rotovapordan atılarak kalan yağimsı kısım üzerine eter eklendi. Karıştırılarak olgunlaştırılan ve çöken ürün süzülerek alındı. Ham ürünün başlangıç maddelerinden farlı olduğu TLC ve erime noktası tetkiki sonucu anlaşıldı. Çözücü belirleme denemelerinden sonra *n*-bütanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Yapılan elementel sonucu bileşiğin kapalı formülünün $C_{48}H_{36}N_6O_4$ şeklinde olduğu belirlendi.

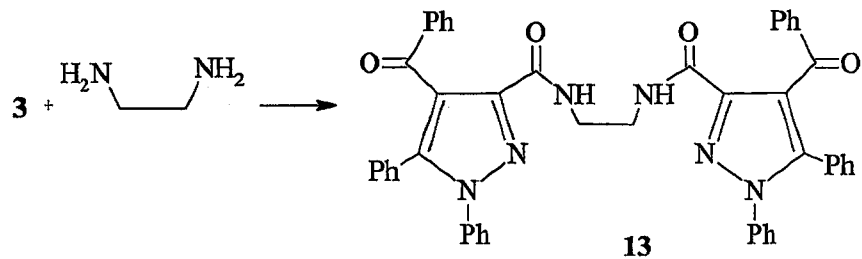
Şekil-3.28'de görülen KBr disk tekniğiyle alınan **13** bileşiği FT-IR spektrumunda; hidrojen gerilme bölgesinde 3402 cm^{-1} de yer alan orta şiddetteki keskin pik, molekülde hidrojen köprüsü bağı yapmış olan ve keto-enol tautomerisi gösteren amit gruplarındaki N-H ve O-H bağları gerilme titreşimlerini temsil etmektedir, burada N-H bağı piki daha belirgindir. Ayrıca bu pik ile üst üste binmiş geniş karbonil grubu overton'u da görülmektedir. Bundan sonra 3057 cm^{-1} de görülen diğer pik ise aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2952 cm^{-1} deki zayıf pik alifatik C-H gerilme titreşimleridir. 1961 m^{-1} deki ve sonraki zayıf bandlar da aromatik fenil gruplarına ait overton veya kombinasyonlardır. Spektrumda; 1667 cm^{-1} de görülen çok şiddetli pik, moleküldeki C=O grupları gerilme titreşimlerine karşılıktır. $1595\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$ arasında

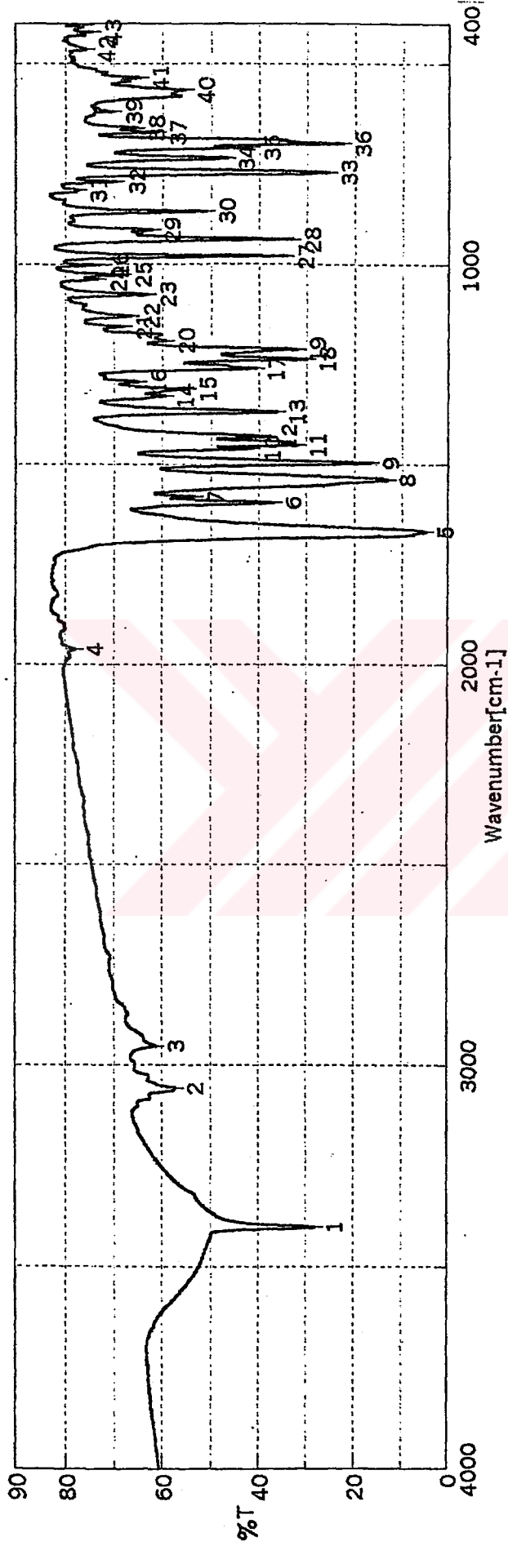
görülen şiddetli bandlar ise aromatik halkalarda yer alan delokalize C[≡]C ve C[≡]N gruplarından, aromatik halka iskelet titreşimlerinden ve N-H eğilme titreşimlerinden (1537.95 cm⁻¹ amit II bandı) ileri gelmektedir. Ayrıca, 768.01-669.66 cm⁻¹ arasındaki pik grubu ise moleküldeki C=C çift bağlarının eğilme titreşimlerine ait olmalıdır.

Şekil-3.29'de görülen **13** bileşiğinin CDCl₃'da çözülerek alınmış 200 MHz'lik ¹H-NMR spektrumunda; δ = 7.86-7.15 ppm deki multiple pikler aromatik halkaları temsil etmekte olup 30 protona karşılık gelmektedir. δ=3.55 ve 3.53 ppm deki pikler alifatik N-CH₂ protonlarına ait olup dört protona karşılıktır. δ = 1.782 ppm'deki geniş band (çekirdek kuadrupol genişlemesi) moleküldeki amit grubu NH≡OH protonlarına aittir [72]. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Şekil-3.30'de verilen **13** bileşiğinin kloroform'da alınan eşleşmemiş 50 MHz'lik ¹³C-NMR spektrumunda δ = 193.92 ppm'deki pik moleküldeki benzoil karbonil gruplarını, δ = 163.27 ppm'deki pik ise amit karbonlarını göstermektedir. Ayrıca; δ = 147.13 (C-3, C-3'), 145.58 (C-5, C-5'), 140.89, 140.05 (N-Ph), 135.08-130.07 (C-Ph), 127.334, 123.97 (C-4, C-4') ppm'deki pik grupları çeşitli aromatik karbon atomlarını ve δ = 41.28 ppm deki pik ise alifatik karbon atomlarını (N-CH₂) temsil etmektedir.

Bu spektral ve element analiz bilgileri ışığında **13** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 4-benzoil-1,5-difenil-*N*-(2-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino)etil)-1*H*-pirazol-3-karboksamit ya da *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-etilendiamin şeklinde adlandırılır.

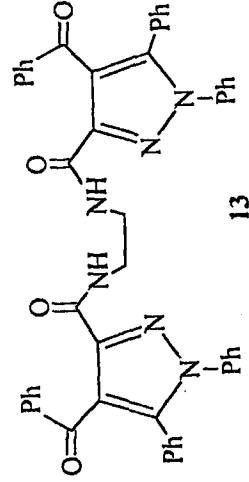




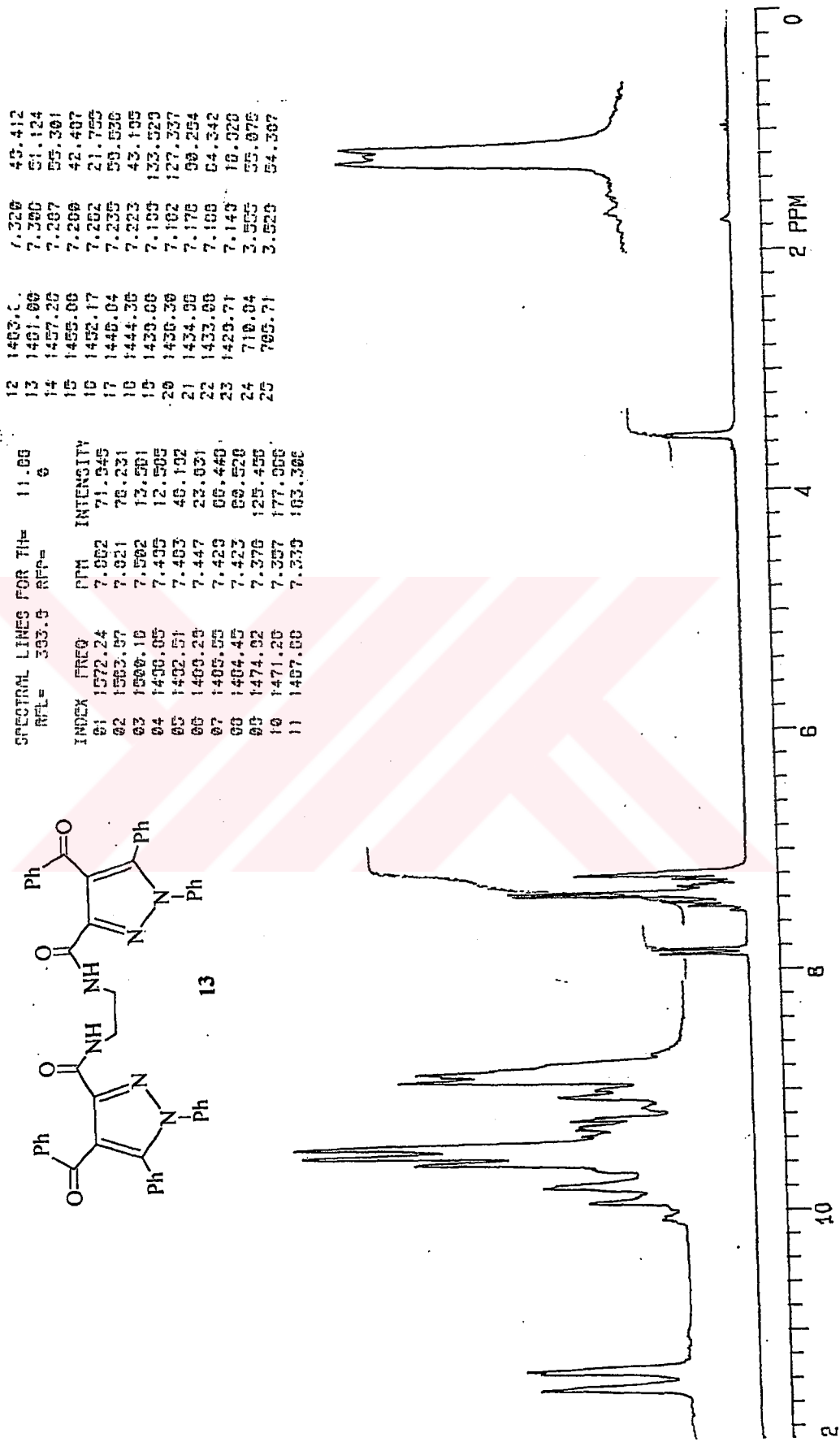
Accumulation 20
Zero Filling ON
Gain 1
Date/Time 29.04.1995 9:42
Operator ed9
File Name
Sample Name
Comment

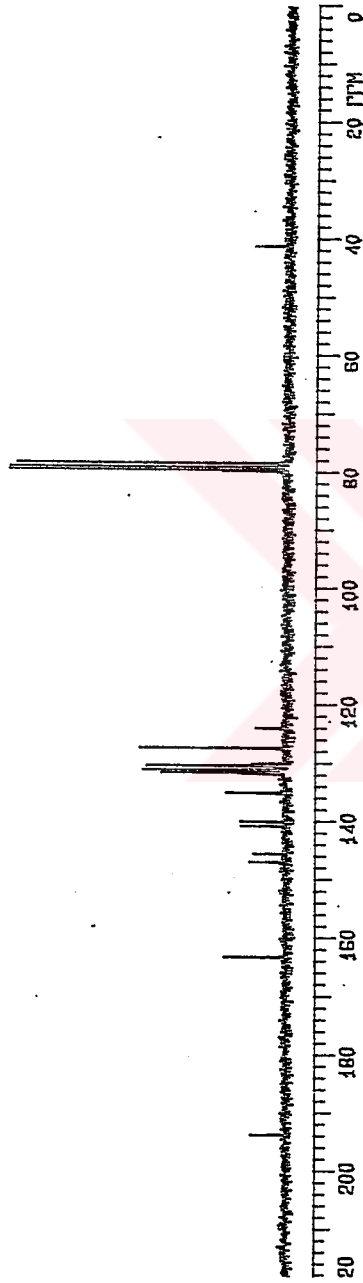
Resolution 2 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec
Update 29.04.1995 9:43

1: 3402.3, 28.1551	2: 3057.1, 57.3797	3: 2952.48, 61.287	4: 1961.73, 78.1292
5: 1607.84, 49.6594	6: 1595.81, 38.983	7: 1590.38, 53.3538	8: 1537.95, 13.1186
9: 1495.53, 16.6536	10: 1461.3, 41.5144	11: 1451.65, 31.8694	12: 1430.44, 38.032
13: 1369.21, 36.2488	14: 1328.71, 59.5283	15: 1311.84, 54.8772	16: 1293.04, 65.0368
17: 1259.77, 40.7823	18: 1236.63, 29.9355	19: 1212.52, 31.9209	20: 1190.83, 59.307
21: 1155.15, 68.174	22: 1129.12, 66.6685	23: 1074.16, 63.185	24: 1036.55, 73.3724
25: 1025.46, 68.2741	26: 1000.87, 73.011	27: 979.178, 34.4874	28: 937.235, 33.0589
29: 913.129, 62.2291	30: 887.328, 50.9902	31: 812.967, 77.5014	32: 792.118, 69.8416
33: 768.012, 25.59	34: 734.264, 46.8915	35: 707.747, 41.6651	36: 696.177, 22.8822
37: 669.66, 61.082	38: 659.054, 65.5728	39: 617.592, 70.2931	40: 565.041, 55.3548



Şekil 3.28. 13 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.29. 13 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



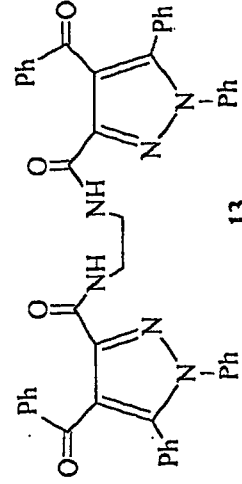
A.U. FEN FAK. KİMYA BL. ERZURUM

SPECTRAL LINES FOR TH= 5.10

RFL= 1731.2 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9751.0	133.010	0.910
02	9210.7	103.270	11.770
03	7390.0	147.120	7.125
04	7321.1	145.500	6.500
05	7005.2	140.000	0.953
06	7043.0	140.050	9.020
07	6793.3	135.004	11.043
08	6520.0	131.750	24.147

09	5511.0	121.459	22.003
10	5537.2	121.104	11.280
11	5531.7	121.075	20.244
12	5504.3	120.531	25.174
13	5550.1	120.307	13.029
14	5552.7	120.300	23.613
15	5541.1	120.070	7.501
16	5403.0	127.334	27.110
17	5234.4	123.970	0.750
18	4007.0	79.094	51.403
19	3975.7	79.057	51.970
20	3943.0	78.422	51.747
21	2073.3	41.227	7.093



13

Şekil 3.30. 13 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

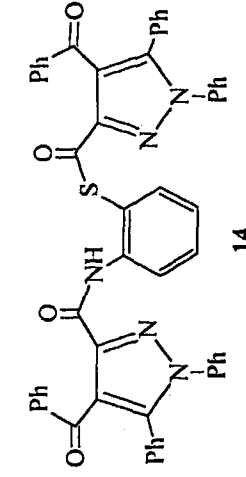
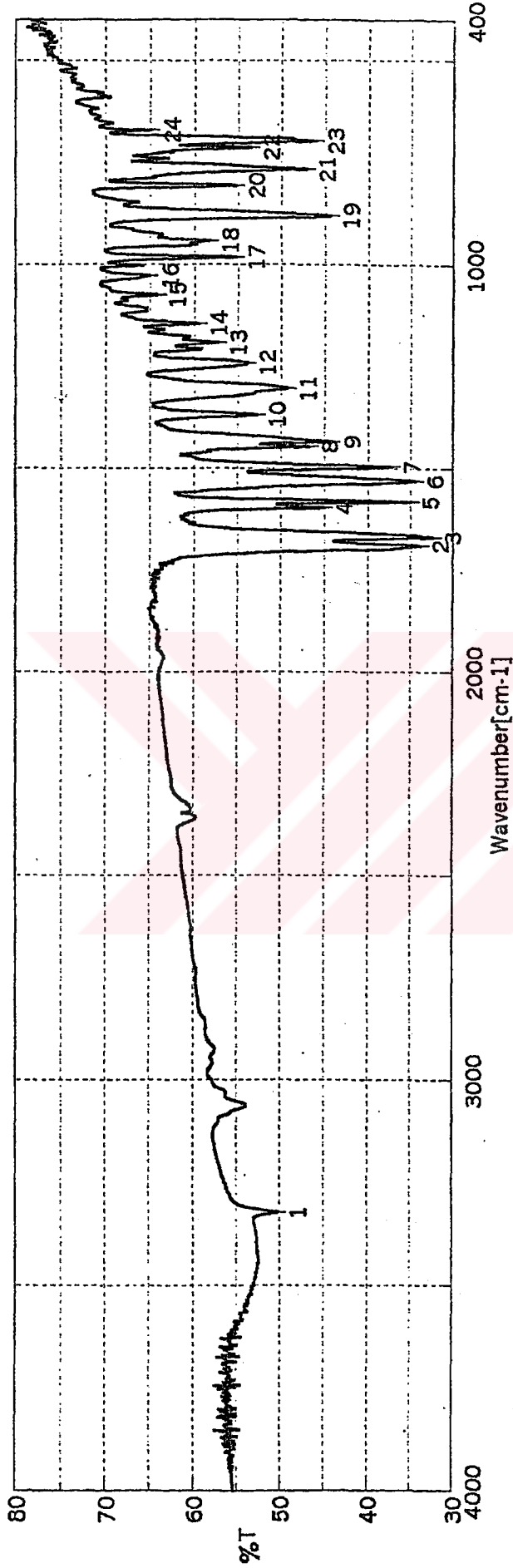
3.7. 3 Bileşiğinin 2-Aminotiyofenol ile Reaksiyonu

3 Bileşiği ile 2-aminotiyofenol'ün reaksiyonunda sıcaklık, zaman, çözücü ve katalizör gibi parametreler üzerinde değişiklikler yapılarak seri halde denemeler yapıldı ve optimum reaksiyon şartları bulunmaya çalışıldı. Denemeler sonucu reaktiflerin 2:1 mol oranında alınmasıyla geri soğutucu altında benzende 5 saat kaynatılarak en iyi ürün verimine ulaşıldı. 5 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra kalan yağimsı kısım üzerine eter ilave edilerek karıştırıldı. Çöken ham ürün n-bütanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin kapalı formülü $C_{52}H_{35}N_5O_4S$ olarak belirlendi.

Şekil 3.31 de verilen 14 bileşiğinin FT-IR spektrumuna göre 3323 cm^{-1} deki pik N-H grubunu, 3060 cm^{-1} civarında çıkan zayıf pikler ise aromatik C-H gerilmelerini temsil etmektedir. $\nu = 1689$ ve 1668 cm^{-1} deki şiddetli pikler karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleridir. $1596\text{-}1496\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise aromatik halkalarda yer alan delokalize $C^{\equiv}C$ ve $C^{\equiv}N$ gruplarından, aromatik halka iskelet titreşimlerinden ve N-H eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. $1434\text{-}1241\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de C-O-C gerilme titreşimlerine ait olmalıdır.

Şekil 3.32'de verilen 14 bileşiğinin $CDCl_3$ 'da çözülerek alınmış 200 MHz'lik ^1H -NMR spektrumuna göre $\delta = 9.64$ ppm de görülen singlet pik N-H protonuna aittir. $\delta = 8.42\text{-}7.13$ ppm deki multiple pikler ise aromatik halkaları temsil etmekte olup 34 protona karşılık gelmektedir.

Şekil 3.33'de verilen 14 bileşiğinin $CDCl_3$ 'da çözülerek alınmış 50 MHz'lik C-H eşleşmemiş ^{13}C -NMR spektrumuna göre $\delta = 193.30$ ppm'deki pik moleküldeki benzoil karbonil gruplarını, $\delta = 184.22$ ppm'deki pik tiyoester karbonunu ($-S-C=O$), 160.32 ppm'deki pik ise amit karbonunu ($-NH-C=O$) göstermektedir. $\delta = 147.03$ ve 146.16 ppm'deki pikler ise kesin ayırt edilememekle birlikte C-3, C-3' ve C-5, C-5' atomlarına ait olmalıdır. Sonraki sinyaller; $\delta = 141.94, 140.00$ (N-Ph), $138.82\text{-}126.23$ (C-Ph) ve $124.18, 123.85$ (C-4, C-4'), $116.91, 114.47, 104.84$ 'deki pik grupları olup belirtilen çeşitli aromatik karbon atomlarını temsil etmektedir.



Resolution
Apodization
Scanning Speed
Update

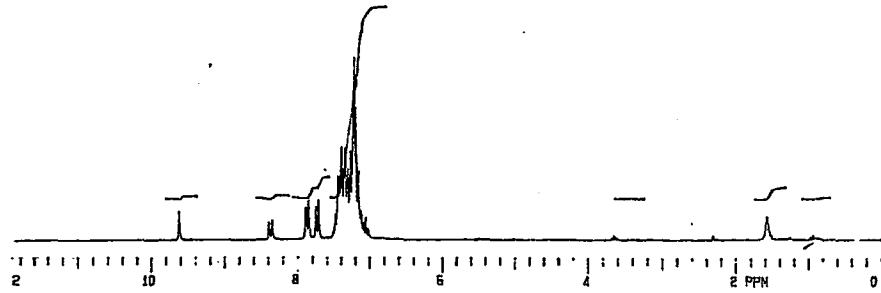
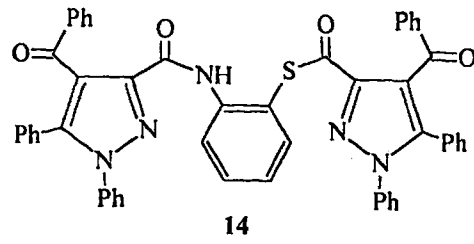
2 cm-1
Cosine
2 mm/sec
29.04.1995 9:50

Accumulation
Zero Filling
Gain
Date/Time
Operator
File Name
Sample Name
Comment

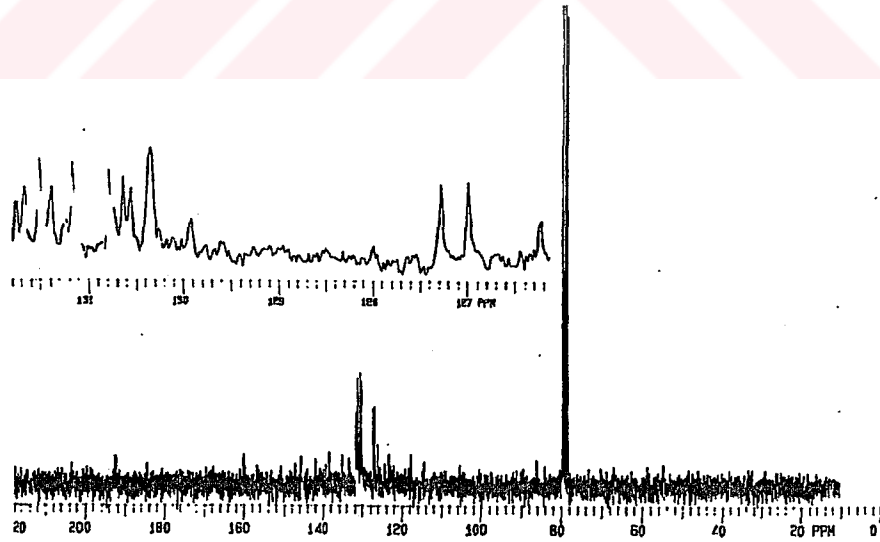
20
ON
1
29.04.1995 9:48
ed10

- | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1: 3323.23, 50.2808 | 3: 1688.12, 32.4625 | 4: 1596.77, 45.1333 |
| 5: 1582.31, 35.0174 | 7: 1498.01, 37.24 | 8: 1448.35, 48.823 |
| 9: 1434.3, 44.2738 | 10: 1368.73, 52.8351 | 12: 1241.45, 53.9662 |
| 13: 1191.31, 57.3428 | 14: 1144.55, 59.5952 | 16: 1026.91, 65.1071 |
| 17: 981.59, 55.3215 | 18: 941.092, 58.2644 | 20: 805.135, 55.307 |
| 21: 764.637, 47.2039 | 22: 711.604, 53.6261 | 24: 688.696, 64.9018 |

Şekil 3.31. 14 Bileşiğinin IR Spektrumu

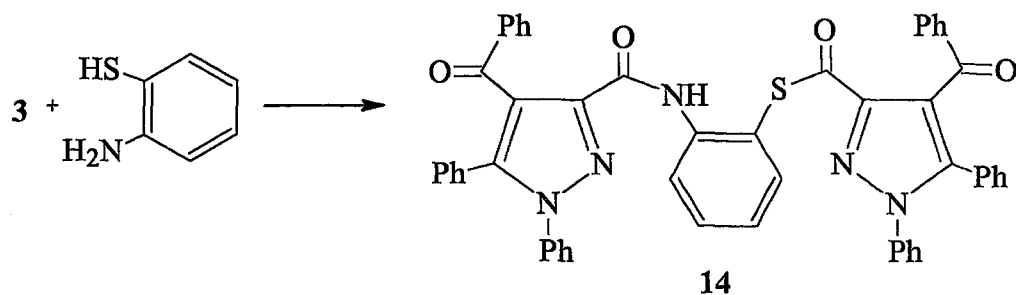


Şekil 3.32. 14 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 3.33. 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni 14 bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; *S*-(2-([(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]amino}fenil)-4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karbotiyoat veya *N,S*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2-aminotiyofenol şeklinde adlandırılır.



3.8. 3 Bileşiğinin Aminofenoller ile Reaksiyonları

3.8.1. 3 Bileşiğinin 2-Amino-4-metil fenol ile Reaksiyonu

3 Bileşiği ile 2-amino-4-metil fenol bileşiğinin reaksiyonu için değişik denemelerden sonra en uygun şartlar belirlendi. Isıtıcı bir magnetik karıştırıcı üzerinde, benzen ortamında 7 saat kadar kaynatıldı. Havadaki nemden reaksiyon ortamının etkilenmemesi için, geri soğutucu üzerine CaCl_2 kurutma başlığı da takıldı. Reaksiyonun gidişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edildi. Reaktiflerden farklı bir lekenin oluşup TLC plakasında netleşmesinden sonra, ısıtma kesildi. Çözücü rotavapor yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsi kısım üzerine mutlak eter eklenip karıştırılarak istenmeyen safsızlıklar eter fazına alındı. Çöken ham ürün süzüldü ve uygun çözücüler denendikten sonra, *n*-bütanolde kristallendirildi. TLC, FTIR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni ürünün (15) elementel analizine göre kapalı formülü $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ olarak belirlendi.

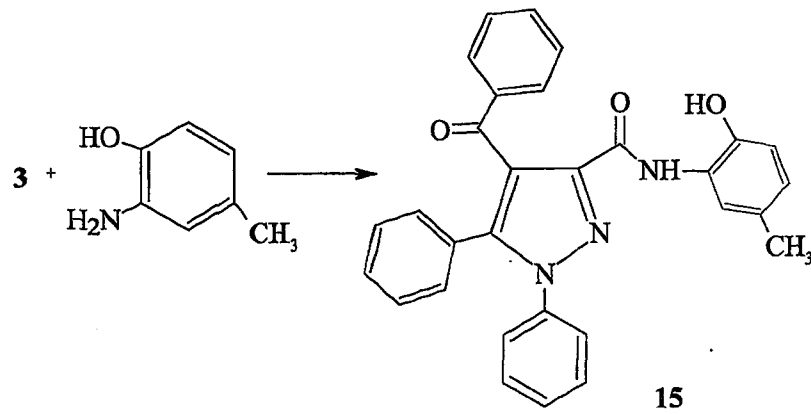
Şekil 3.34'da verilen IR spektrumunda; 3378 cm^{-1} deki keskin pik bileşikteki N-H bağı gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3218 cm^{-1} deki yayvan pik ise O-H gerilme titreşimlerini ve alt ucundaki omuz şeklinde görülen band ise aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$ deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine, overtonlardan sonraki 1685 ve 1631 cm^{-1} deki şiddetli pikler de karbonil

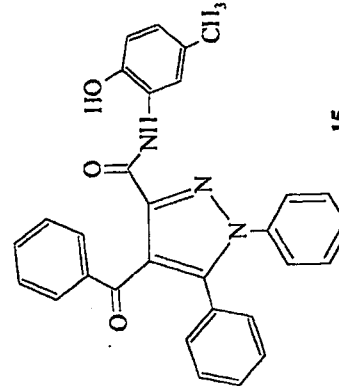
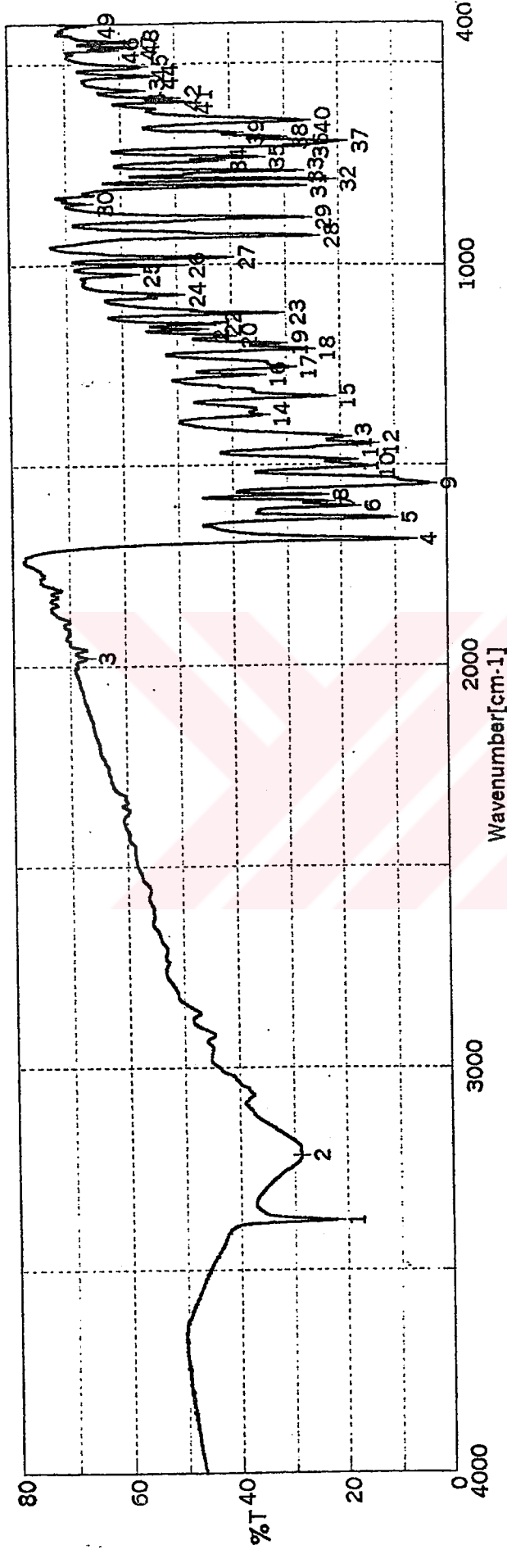
gruplarına ve N-H eğilme titreşimlerine aittir. $\nu = 1602-1488 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise aromatik halkalarda yer alan delokalize $\text{C}^{\equiv}\text{C}$ ve $\text{C}^{\equiv}\text{N}$ gruplarından, aromatik halka iskelet titreşimlerinden ve N-H eğilme titreşimlerinden ileri gelmektedir.

Şekil 3.35’de verilen **15** bileşiğinin 200 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’da çözülerek alınmıştır. Spektruma göre $\delta = 9.56 \text{ ppm}$ de gözlenen singlet pik -OH protonlarını, $\delta = 8.53 \text{ ppm}$ de gözlenen pik N-H protonunu, $\delta = 7.83-6.89 \text{ ppm}$ ’deki multiple pik grubu ise moleküldeki aromatik halkaları temsil etmekte olup 18 protona karşılık gelmektedir. $\delta = 2.25 \text{ ppm}$ ’deki sinyal ise $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına ait sinyaller olup 3 protonu temsil etmektedir.

15 Bileşiğinin CDCl_3 ’da çözülerek alınmış 50 MHz’lik C-H eşleşmemiş ^{13}C -NMR spektrumu şekil 3.36’da verilmiştir. Spektruma göre $\delta = 193.78 \text{ ppm}$ ’deki pik moleküldeki benzoil karbonil karbonlarını, $\delta = 161.74 \text{ ppm}$ ’deki pik ise amit karbonunu ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) göstermektedir. $\delta = 148.63, 146.81$ ve 146.38 ppm ’deki pikler ise kesin ayırt edilememekle birlikte C-3 ve C-5 atomlarına ait olmalıdır. Sonraki sinyaller; $\delta = 140.78, 139.96$ (N-Ph), $135.19-126.80$ (C-Ph) ve $124.75, 124.14, 121.60, 114.63$ (C-4)’deki pik grupları olup belirtilen çeşitli aromatik karbon atomlarını ve $\delta = 22.25 \text{ ppm}$ deki pik ise alifatik karbon atomlarını (CH_3) temsil etmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında yeni **15** bileşiğinin yapısı ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre adı; 4-benzoil-N-(2-hidroksi-5-metilfenil)-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-kaboksamid şeklindedir.





Resolution 2 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec
Update 28.04.1995 9:55

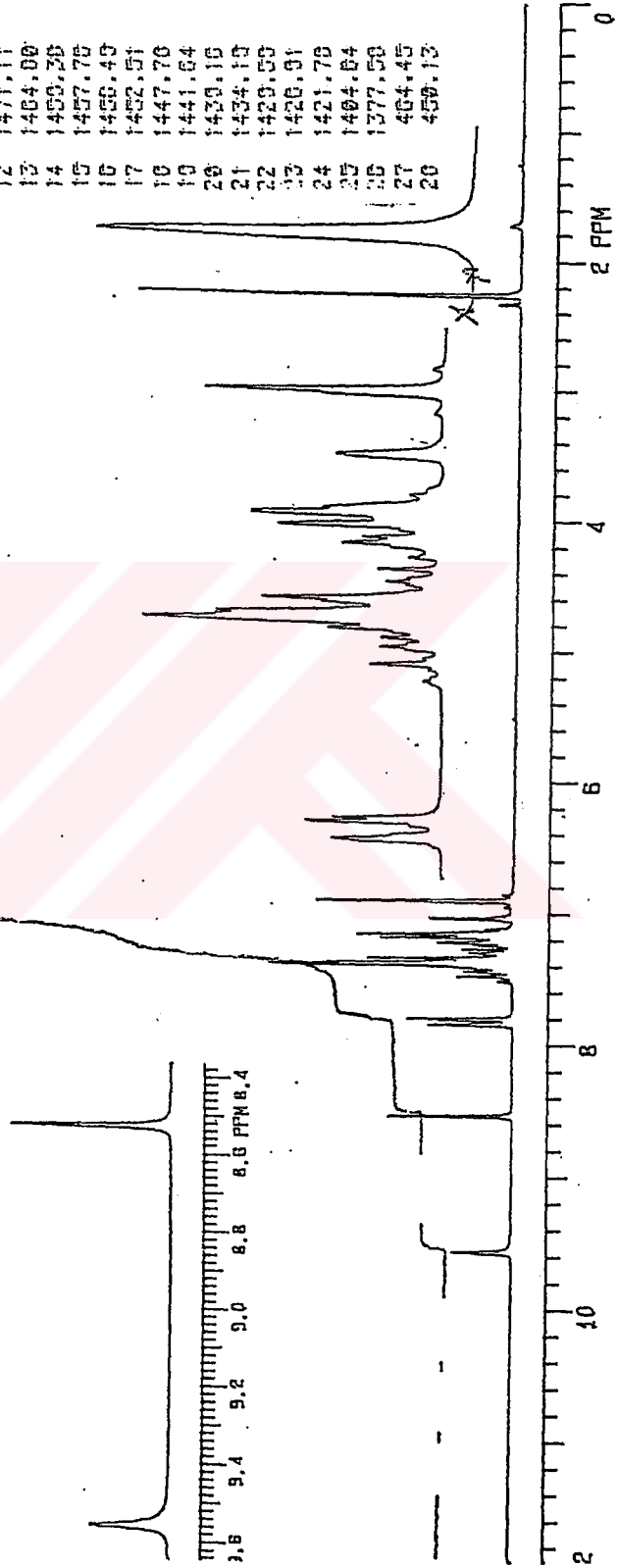
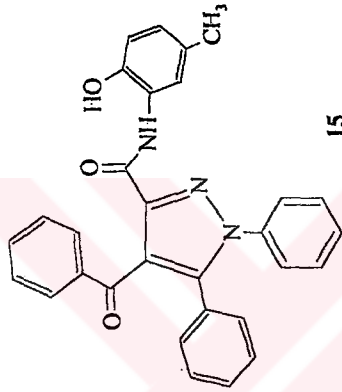
Accumulation 20
Zero Filling ON
Gain 2
Date/Time 28.04.1995 9:54
Operator
File Name ed12
Sample Name
Comment

1: 3378.67, 22.1565	2: 3218.13, 28.6668	3: 1979.09, 67.1505	4: 1685, 7.4071
5: 1631.48, 10.9539	6: 1602.56, 17.9363	7: 1590.99, 22.5858	8: 1575.08, 23.8522
9: 1547.11, 3.52092	10: 1503.72, 15.2208	11: 1488.29, 18.2703	12: 1447.8, 14.468
13: 1430.92, 19.5605	14: 1375.34, 7528	15: 1329.2, 22.4628	16: 1275.2, 35.4099
17: 1255.91, 29.7421	18: 1210.6, 28.2058	19: 1197.1, 31.3113	20: 1177.81, 40.6879
21: 1160.45, 45.7669	22: 1147.44, 43.6411	23: 1121.4, 31.6274	24: 1073.67, 50.1019
25: 1023.05, 58.3366	26: 1000.39, 50.0883	27: 981.59, 41.0876	28: 928.557, 25.1438
29: 892.756, 26.6812	30: 846.115, 66.543	31: 803.208, 27.4457	32: 787.297, 21.9605
33: 768.083, 28.0531	34: 740.531, 42.2904	35: 732.335, 35.1979	36: 704.855, 27.0018
37: 692.802, 19.7354	38: 682.195, 30.8998	39: 671.589, 38.9857	40: 641.697, 26.6522

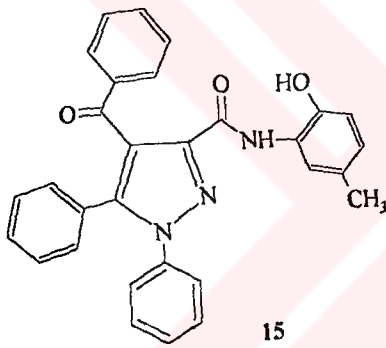
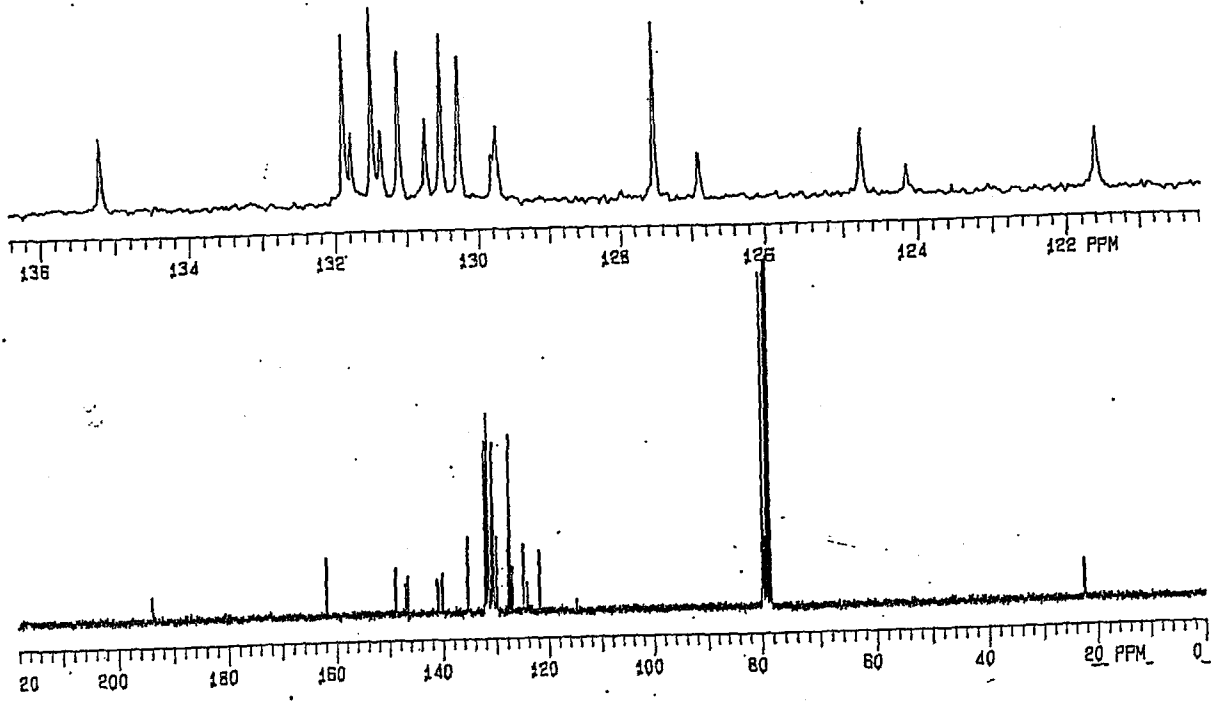
Şekil 3.34. 15 Bileşiminin IR Spektrumu

A.V. FEN FAK. KİMYA OL ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 5.56
RFL= 307.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1311.30	0.550	10.620
02	1705.00	0.520	24.420
03	1505.40	7.020	24.030
04	1550.32	7.703	30.770
05	1506.02	7.705	23.334
06	1402.63	7.404	15.702
07	1405.23	7.427	13.062
08	1404.01	7.421	0.720
09	1401.44	7.400	14.100
10	1477.25	7.307	24.844
11	1473.95	7.371	50.300
12	1471.11	7.350	50.052
13	1404.00	7.325	40.205
14	1450.30	7.290	0.000
15	1457.70	7.290	12.007
16	1450.40	7.203	0.000
17	1452.51	7.203	15.000
18	1447.70	7.240	0.235
19	1441.64	7.203	21.957
20	1430.10	7.107	17.042
21	1434.10	7.172	37.507
22	1420.50	7.140	43.010
23	1420.01	7.135	20.033
24	1421.70	7.110	0.015
25	1404.04	7.024	23.201
26	1377.50	6.000	54.000
27	404.45	2.323	5.003
28	450.13	2.251	100.033



Şekil 3.35. 15 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



A.U. FEN FAK. KİMYA OL. ORZURUM
SPECTRAL LINES FOR T1= 10.00
RFL= 1731.2 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9745.1	133.700	24.700
02	9134.0	101.743	55.450
03	7474.5	140.020	47.004
04	7303.0	140.011	32.202
05	7301.0	140.303	30.000
06	7070.0	140.702	32.070
07	7030.0	130.050	30.511
08	6700.0	130.107	73.200
09	6030.3	131.002	12.101
10	6032.0	131.077	107.350
11	6020.0	131.774	73.210
12	6012.0	131.470	103.014
13	6000.1	131.302	70.374
14	6003.2	131.100	107.037
15	6074.0	130.735	03.774
16	6053.7	130.910	107.007
17	6051.1	130.200	100.530
18	6020.4	120.017	40.400
19	6025.1	120.750	73.222
20	6412.4	127.510	173.002
21	6301.0	120.003	00.107
22	6273.7	124.702	00.007
23	6243.1	124.144	20.107
24	6110.2	121.000	50.403
25	5704.0	114.032	12.110
26	4003.0	70.000	350.434
27	3981.3	70.100	10.000
28	3071.0	70.074	307.024
29	3030.0	70.330	350.642
30	1110.1	22.253	30.440

Şekil 3.36. 15 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

BÖLÜM 4

BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi ve spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani; yapılarında yer alan C, H ve N % oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri verildi.

4.1. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-fenilendiamin (4)

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) 40 ml toluende çözülür. Üzerine 0.14 g (1.29×10^{-3} mol) 1,2-fenilendiamin ilave edilip CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Bu süre sonunda toluen rotavapordan atılır ve kalan yağimsı kısım susuz eter ile karıştırılır. Ürün vakumda süzülükten sonra n-bütanol'den kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde kurutulur. E.N.: 267-268°C, verim: %85'dir.

Molekül Formülü: $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4$

Molekül Ağırlığı: 808.9 g/mol.

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	77.21	4.49	10.39
Bulunan :	77.02	4.42	10.17

IR Spektrumu: $\nu = 3600-3120 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi),

3040 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi),

$1700-1640 \text{ cm}^{-1}$ (C=O grupları),

$1590-1460 \text{ cm}^{-1}$ (arom. halka $\text{C} \cdots \text{C}$, $\text{C} \cdots \text{N}$, N-H eğilme=amitII bandı).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 9.43 7.90-7.13
(2H, NH) (34H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 193.60 161.34 147.10-124.53
(Ph-C=O) (-NH-C=O) (Ar-H)

4.2. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,4-fenilendiamin (5) :

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) yaklaşık 30 ml benzende çözülür. Üzerine 0.14 g (1.29×10^{-3} mol) 1,4-fenilendiamin (2:1 mol) ilave edilerek 8 saat kaynatılır. Bu süre sonunda benzen rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilerek çöken beyaz ürün vakumda süzöldükten sonra DMF ile yıkanarak saflaştırılır. E.N.= 357-358°C, verim: %89 dir.

Molekül Formülü: $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_4$

Molekül Ağırlığı: 808.9 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	77.21	4.49	10.39
Bulunan :	76.98	4.36	10.32

IR Spektrumu: 3600-3100 cm^{-1} (N-H),
3050-3020 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi)
1690-1630 cm^{-1} (C=O grupları)
1600-1440 cm^{-1} (arom. halka C=C, C=N, N-H eğilme = AmitII bandı).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$): 10.46 7.82-7.18
(2H, NH) (34H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 192.48 160.85 147.52-122.25
(Ph-C=O) (-NH-C=O) (Aromatik C)

4.3. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-metil-1,2-fenilendiamin (6):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) 30 ml benzende çözüldükten sonra üzerine 0.16 g (1.29×10^{-3} mol) 4-metil-1,2-fenilendiamin

(2:1 mol) ilave edilerek CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 7 saat kaynatılır. Reaksiyon sonunda çözücü rotavapordan uçurularak etanolde kristallendirilir. E.N.: 234°C , verim= %84'dür.

Molekül Formülü: $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4$

Molekül Ağırlığı: 822.9 g/mol

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	77.36	4.65	10.21
Bulunan :	77.11	4.55	9.99

IR Spektrumu: $3600\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ (N-H),

$3050\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ (sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilmesi),

$1700\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ (C=O),

$1590\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ (arom halka $\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{N}$, N-H eğilme = Amit II bandı),

$780\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ (C=C eğilme titreşimleri).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) :	9.40	8.30	7.88-7.10	2.26
		(1H, NH)	(1H, NH)	(33H, Ar-H)
				(3H, CH ₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) :	193.62	161.37-161.23	147.17-124.51	22.90
	(Ph-C=O)	(-NH-C=O)	(Aromatik C)	(-CH ₃)

4.4. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (7):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) 0.176 g (1.29×10^{-3} mol) 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (2:1 mol) 30 ml toluende çözülerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. 7 saat sonunda toluen rotavapordan uçurularak kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir ve çöken ham ürün etanolde kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: $269\text{-}270^\circ\text{C}$, (0.89 g), verim = %82'dir.

Molekül Formülü: $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_4$

Molekül Ağırlığı: 836.95 g/mol

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	77.50	4.82	10.04
Bulunan :	77.29	4.79	9.92

IR Spektrumu: 3368-3331 cm^{-1} (N-H),
 3063-2919 cm^{-1} (sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilmesi),
 1700-1656 cm^{-1} (C=O),
 1596-1447 cm^{-1} (arom. halka C $\cdots$ C, C $\cdots$ N, N-H eğilme= Amit II bandı).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 9.28 7.89-7.20 2.18
 (2H, NH) (32H, Ar-H) (6H, CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 193.64 161.23 147.24-124.47 21.23
 (Ph-C=O) (-NH-C=O) (Aromatik C) (-CH₃)

4.5. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-klor-1,2-fenilendiamin (8):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 3 bileşiği ile 0.18 g (1.29×10^{-3} mol) 4-klor-1,2-fenilendiamin (2:1 mol) 30 ml toluende geri soğutucu altında 12 saat kaynatılır. Bu süre sonunda toluen rotavapordan uçurularak kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edilerek çöken ürün vakumda süzülür. Metil alkolde krsitallendirilerek saflaştırıldı. E.N.: 240°C, verim = %80'dir.

Molekül Formülü:	C ₅₂ H ₃₅ N ₆ O ₄ Cl			Molekül Ağırlığı:	843.34 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>		
Hesaplanan:	74.06	4.18	9.97		
Bulunan :	74.19	4.12	9.89		

IR Spektrumu: 3380-3274 cm^{-1} (N-H),
 3052 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmesi),
 1698-1660 cm^{-1} (C=O),
 1596-1480 cm^{-1} (aromatik halka C $\cdots$ C ve C $\cdots$ N, N-H eğilme titreşimleri).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 9.47 9.38 7.87-7.09
 (1H, NH) (1H, NH) (33H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 193.79-193.74 161.43-161.27 146.73-124.38
 (Ph-C=O) (-NH-C=O) (Aromatik C)

4.6. *N,N'*-Bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-4-nitro-1,2-fenilendiamin (9):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0.198 g (1.29×10^{-3} mol) 4-nitro-1,2-fenilendiamin (2:1 mol) 30ml benzende çözülerek CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çözücü rotavapordan atılarak kalan yağmsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilerek çöken ham ürün vakumda süzülür. Ksilende kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 257-258°C, verim= %80'dir.

Molekül Formülü:	$\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}_6$			Molekül Ağırlığı:	853.9 g/mol
Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>		
Hesaplanan:	73.14	4.13	11.48		
Bulunan :	73.31	4.24	11.25		

IR Spektrumu: $3360\text{-}3326\text{ cm}^{-1}$ (NH),
 3059 cm^{-1} (Aromatik C-H gerilme titreşimleri),
 $1695\text{-}1662\text{ cm}^{-1}$ (C=O),
 $1617\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, aromatik gerilme titreşimleri, NH bağı),
 $1448\text{-}1339\text{ cm}^{-1}$ (asimetrik and simetrik N $\equiv$ O titreşimleri),
 $834\text{-}668\text{ cm}^{-1}$ (aromatik halka C-C düzlemdışı eğilme titreşimleri).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 9.89 9.54 8.42 -7.17
 (1H, NH) (1H, NH) (Aromatik-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 193.53 161.89, 161.23 146.52-123.42
 (Ph-C=O) (-NH-C=O) (Aromatik C)

4.7. *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2,3-diaminopiridin (10):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0.14 g (1.28×10^{-3} mol) 2,3-diaminopiridin (2:1 mol) 30 ml benzende çözülür. 2 damla H_2SO_4 katalizörlüğünde 5 saat ısıtıldıktan sonra çözücü rotavapordan uçurulur. Kalan yağmsı

ürün üzerine eter ilave edilir. Çöken ham ürün metanolde kristallendirilir. E.N.: 250 °C (0.348 g) verim= %67'dir.

Molekül Formülü: $C_{51}H_{35}N_7O_4$

Molekül Ağırlığı: 809.89 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	75.64	4.36	12.11
Bulunan :	75.88	4.51	12.09

IR Spektrumu: 3433 cm^{-1} (NH $\rightleftharpoons$ OH),
 3060 cm^{-1} (Aromatik C-H gerilmeleri)
 1686-1670 cm^{-1} (C=O)
 1596-1499 cm^{-1} (C $\equiv$ C, C $\equiv$ N, aromatik halka gerilme titreşimleri)

^1H -NMR (δ = ppm) :	10.40 (1H,-NH)	9.60 (1H,-NH)	8.21 -7.15 (Arom. H.)
^{13}C -NMR (δ = ppm) :	197.68 (Ph-C=O)	172.20-161.00 (-NH-C=O)	158.06-111.44 (Arom. C)

4.8. 2-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3*H*-imidazo[4,5-*b*]piridin-1,4-diüymdiklorür (11):

1 g (2.59×10^{-3} mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0.28 g (2.57×10^{-3} mol) 2,3-diaminopiridin (1:1 mol) 30 ml benzende çözüldükten sonra geri soğutucu altında 5 saat ısıtılır. Reaksiyon sonunda çözücü rotavapordan uçurularak kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir. Çöken ham ürün izopropanolde kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 221 °C, (0.64g) verim = %49'dir.

Molekül Formülü: $C_{28}H_{21}N_5OCl_2$

Molekül Ağırlığı: 514.41 g/mol.

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	65.38	4.11	13.61
Bulunan :	65.35	4.09	13.32

IR Spektrumu: 3384-3175 cm^{-1} (N-H $\cdots$ O-H gerilme titreşimleri),
 3059 cm^{-1} (Aromatik C-H gerilme titreşimleri)
 2727 cm^{-1} (amonyum tuzunun N^+-H bağı gerilme titreşimleri),
 1685-1655 cm^{-1} (C=O),
 1624-1496 cm^{-1} (aromatik. C=C, C=N), 1443 cm^{-1} (C-N).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 10.12 8.42-6.86
 (-NH) (Ar. Prot.)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 196.80 154.02-115.73
 (Ph-C=O) (Aromat C)

4.9. *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-propandiamin (12):

1 g ($2,59 \times 10^{-3}$ mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0,1 ml ($1,29 \times 10^{-3}$ mol) 1,2-diaminopropan (2:1 mol) 30 ml taze distile edilmiş benzende çözülür. Üzerinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde, karıştırılarak 6 saat süre ile ısıtılır. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra benzen rotavapordan uçurulur. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilip manyetle karıştırıldıktan sonra ham ürün süzülerek alınır. Ksilende kristallendirilerek saflaştırılır. E.N. = 144°C, verim = %93'tür.

Molekül Formülü: $\text{C}_{49}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_4$ Molekül Ağırlığı: 774,88 g/mol

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	75.95	4.94	10.85
Bulunan :	76.16	5.02	10.62

IR Spektrumu: 3343 cm^{-1} (N-H $\cdots$ O-H gerilme titreşimleri)
 3057 cm^{-1} (Arom. C-H,
 2973-2927 cm^{-1} (alifa. C-H),
 1709-1667 cm^{-1} (C=O),
 1597-1498 cm^{-1} (aroma. C=C iskelet titreşimleri, N-H eğilme titreşimleri), 790-668 cm^{-1} (C=C eğilme titreşimleri).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.87-6.99 4.30-4.16 3.53-3.45 2.05-2.03 1.24-1.21
 (Ar. Prot.) (N-CH-) (-N-CH₂-) (NH $\rightleftharpoons$ OH) (-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 193.67-193.61 163.30-162.74 147.41-124.08
 (Ph-C=O) (-NH-C=O) (aromat. C)
 47.99 46.37 20.28
 (N-CH) (N-CH₂) (-CH₃)

4.10 *N,N'*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-1,2-etilendiamin (13):

1 g ($2,59 \times 10^{-3}$ mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0,1 ml ($1,29 \times 10^{-3}$ mol) 1,2-diaminoetan (2:1 mol) 30 ml taze distile edilmiş benzende çözülür. Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde, 5 saat süre ile ısıtılır. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra benzen rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilip çöken ham ürün süzülerek alınır. n-Bütanolde kristallendirilerek saflaştırılır. E.N. = 248°C, verim = %81'dir.

Molekül Formülü: C₄₈H₃₆N₆O₄ Molekül Ağırlığı: 760.838 g/mol.

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	75,77	4,77	11,05
Bulunan :	75,64	4,71	11,02

IR Spektrumu: 3402 cm⁻¹ (hidrojen bağı yapmış N-H)
 3057 cm⁻¹ (Arom.C-H), 2952 cm⁻¹ (alifa.C-H),
 1667 cm⁻¹ (C=O),
 1595-1495 cm⁻¹ (delokalize C[≡]C, C[≡]N iskelet, N-H eğilme titreşimleri),
 768-669 cm⁻¹ (C=C eğilme titreşimleri).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.86-7.15 3.55-3.53 1.78
 (Ar. Prot.) (alifatik N-CH₂) (NH $\rightleftharpoons$ OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 193.92 163.27 147.13-123.97 41.28
 (Ph-C=O) (-NH-C=O) (Ar. C'lar) (alifatik N-CH₂)

4.11. *N,S*-bis(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il-karbonil)-2-aminotiyofenol (14):

1 g ($2,59 \times 10^{-3}$ mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0.28 g ($2,57 \times 10^{-3}$ mol) 2-aminotiyofenol'den (2:1 mol) 30 ml benzende çözülerek 5 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Bu süre sonunda çözücü uçurularak kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edilir. öken ürün vakumda süzülerek alınır. n-Bütanolde kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 246 °C, verim: %43'dir.

Molekül Formülü: $C_{52}H_{35}N_5O_4S$

Molekül Ağırlığı: 825.932 g/mol.

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	75.62	4.27	8.48	3.88
Bulunan :	75.75	4.12	8.22	4.09

IR Spektrumu: 3323 cm^{-1} (NH),

3060 cm^{-1} (Aromatik C-H gerilme titreşimleri)

$1689\text{-}1668\text{ cm}^{-1}$ (C=O),

$1596\text{-}1496\text{ cm}^{-1}$ (C...C, C...N, arom. gerilme titreşimleri, N-H eğilme),

$1434\text{-}1241\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C gerilme titreşimleri);

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 9.64 8.42-7.13
(2H, NH) (Aromatik-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 193.30 184.22 160.32 147.03-104.84
(Ph-C=O) (-S-C=O) (-NH-C=O) (Aromatik C)

4.12. 4-Benzoil-*N*-(2-hidroksi-6-metilfenil)-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-kaboksamid (15):

1 g ($2,59 \times 10^{-3}$ mol) 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit klorürü (3) ile 0,50 g (1.80 mol) 2-amino-4-metilfenol (1:1 mol) 30ml benzende çözülerek CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 7 saat kaynatılır. Bu süre sonunda çözücü rotavapordan atılarak kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edilerek çöken ham ürün vakumda süzülür. n-Bütanolde kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 254°C, (0.50g) verim= %41'dir.

Molekül Formülü: $C_{30}H_{23}N_3O_3$ Molekül Ağırlığı: 473.522 g/mol.

Bileşen %:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	76.09	4.90	8.87
Bulunan :	76.18	5.02	9.01

IR Spektrumu: 3378 cm^{-1} (-NH), 3218 cm^{-1} (O-H,aromatik C-H)

2900 cm^{-1} (alifatik C-H),

$1685\text{-}1631\text{ cm}^{-1}$ (C=O ve N-H eğilme titreşimleri),

$1602\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ ($C^{\equiv}C$, $C^{\equiv}N$ aromatik gerilme titreşimleri, NH bağı),

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) :	9.56	8.53	7.83-6.89	2.25
	(1H, OH)	(1H, NH)	(Aromatik-H)	(-CH ₃)

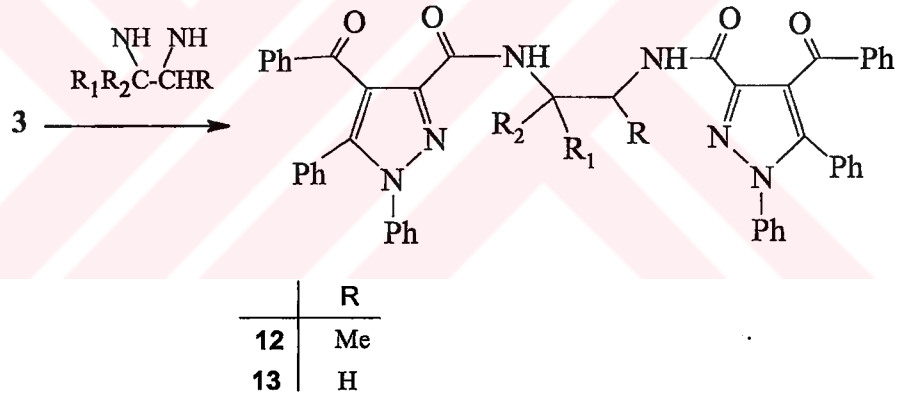
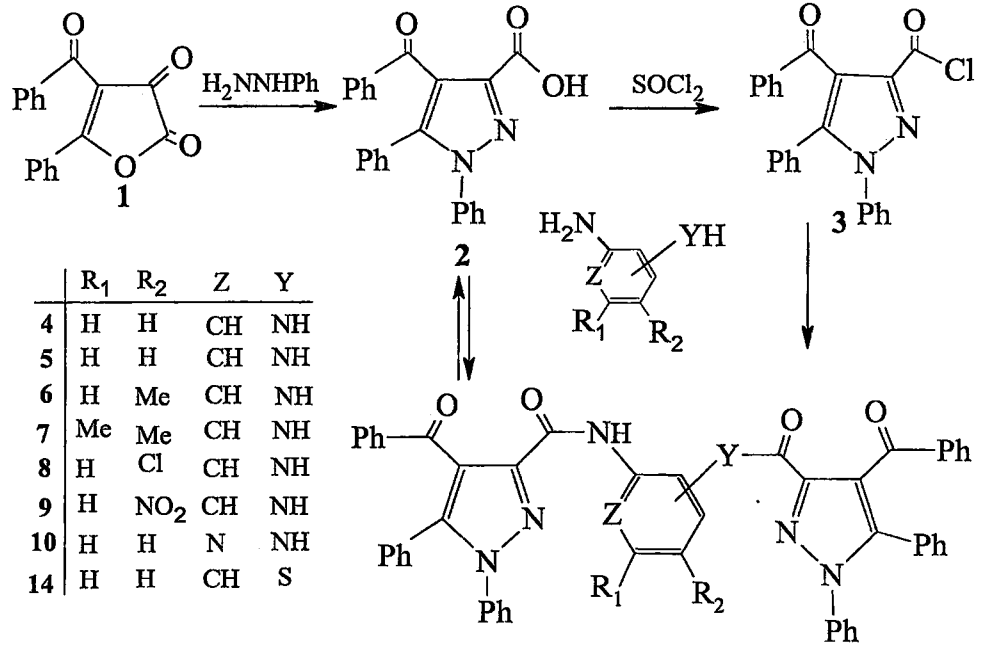
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) :	193.78	161.74	148.63-114.63	22.25
	(Ph-C=O)	(-NH-C=O)	(Aromatik C)	(alifatik C)

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, furandion türevi aktif lakton halkası içeren 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1) bileşiği başlangıç maddesi olarak sentez edilmiş ve 1'in çeşitli reaktiflerle reaksiyonları ile bu reaksiyonlar neticesinde meydana gelen bileşiklerden çalışmamızın giriş kısmında kısaca bahsedilmiştir. Yapılan literatür araştırmaları neticesinde, bu bileşiklerden bir kısmının ileri basamak reaksiyonlarının yapılmadığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmada, yapısı gerek element analiz gerekse IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmış olan, ayrıca; bileşikte bulunan fenil gruplarının yerleri ¹⁵N-NMR spektrumuyla tespit edilmiş olarak literatürde bulunan 1'in fenilhidrazin ve fenilhidrazonlarla reaksiyonu sonucu oluşan, 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazolkarboksilik asit (2)'in ileri kademe reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyonu ilk defa yapılarak sentezi gerçekleştirilen amit türevi yeni bileşiklerin oluşum reaksiyonlarının tersinir olabilmesi nedeniyle, doğrudan karboksilik asit 2 bileşiği kullanmak yerine daha ziyade -karboksilik asit klorürü 3 bileşiği kullanılmış, böylece Shotten-Bauman sentez metodu uygulanmıştır. Sentezi yapılan bu yeni bileşiklerin çoğu farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşiklerdir. Çalışmamızda, reaksiyonlar bulgular bölümünde belirtildiği gibi ksilen veya toluen ortamında, ısıtılarak veya oda sıcaklığında karıştırılarak oldukça iyi verimlerle yapılmıştır. Aromatik diamin ve alifatik diaminlerle yapılan reaksiyonlar paralellik göstermiş ve her iki seriden de diamine iki nükleofilik uçtan da (-NH₂) asit klorürünün 3 bağlandığı ürünler elde edilmiştir. Aminofenollerle yapılan reaksiyonlarda yalnızca -NH₂ ucundan asit klorürünün bağlandığı hidroksi fenil amit türevi bileşikler elde edilmiştir. Genel reaksiyon denklemi ve oluşan ürünler toplu olarak aşağıda verilmiştir.



3 Bileşiğinin daha önce çeşitli amin ve alkollerle reaksiyonları yapılmıştır [56]. Diamin ve aminofenol ambident nükleofilleriyle reaksiyonları ise ilk defa tarafımızdan ele alınmıştır. Reaksiyon şartları üzerinde çeşitli denemeler yapılmış yani, kinetik ve termodinamik kontrollü şartlarda denemeler gerçekleştirilmiş olup hepsinden kararlı yeni heterosiklik amit türevi bileşikler elde edilmiştir.

Dinükleofillerle 3 bileşiğinin sayfa 55'de verilen reaksiyon mekanizmasına göre, reaksiyonun açıl karbonu üzerindeki nükleofilik sübstitüsyon (açıl S_N) şeklinde olduğu görülmektedir. Diamin'in azot atomunun ilk atağı ile başlayan reaksiyonun ilk adımı nükleofilik adisyondur. Böylece katılma sonucu oluşan kararsız diyon ara ürününden 1 mol HCl ayrılması, ikinci eliminasyon adımıdır. Bu şekilde diaminin birinci molekül

pirazol-3-karboksilik asit klorürü ile olan reaksiyonu tamamlanır ardından ikinci molekül pirazol-3-karboksilik asit klorürü ile diğer amino grubunun aynı şekilde adisyon-eliminasyonu sonucunda yeni bileşikler oluşur.

Reaksiyonların denenene pek çok şekilde ve yüksek verimlerle gerçekleşiyor olması asit klorürü'nün aktivitesinden, sterik engel olmayışından ve azotlu diamin nükleofilinin etkinliğinden ileri geliyor olmalıdır. Reaksiyonların sürelerine bakıldığında alifatik diaminlerle yapılan reaksiyonların daha kısa sürede gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum alifatik aminlerdeki $-NH_2$ grubunun üzerindeki elektron yoğunluğunun daha fazla olmasından yani; nükleofilik ve bazik güçlerinin fazla oluşundan kaynaklanmaktadır. Çalışmalarımızda pirazol-3-karboksilli asit klorürü 3 yerine pirazol-3-karboksilli asit 2 alınarak yapılan denemelerde de aynı ürüne gidildiği TLC takibi ve E.N.'sı tayini ile görülmüştür. Fakat karboksilli asitle gerçekleştirilen reaksiyonların tersinir olmasından dolayı elde edilen ürün miktarının oldukça az olduğu gözlenmiştir. Buraya kadar yaptığımız çalışmalar literatürde verilenlerle uyum içindedir. Her bir reaksiyonun süresi, verim ve E.N.'sı kristallendirme çözücüsü aşağıda Tablo 4.1 de verilmiştir:

Tablo.4.1. Ürünlerin E.N.'sı, Kristallendirme Çözücüsü, Reaksiyon Süresi, Verimleri.

Bileşik	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
E.N. °C	267- 268	357- 358	234	269- 270	240	257- 258	250	221	144	248	246	254
Kristal. Çözücü	n-büt. Alkol	DMF	Etanol	Etanol	Metil Alkol	Ksilen	Metil alkol	İsoprop alkol	ksilen	n-büt Alkol	n-büt. Alkol	n-büt Alkol
Reak. Süresi	12	8	7	7	12	4	5	5	6	5	5	7
%verim	85	89	84	82	80	80	67	49	93	81	43	41

Sentez edilen bu yeni bileşiklerin ihtiva ettiği aktif karbonil grupları nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini, bir kat daha artırmaktadır. Elde edilen bu yeni bileşikler gerek azot'lu

nükleofiller ve gerekse hidroliz ve indirgenme reaksiyonlarına karşı oldukça uygun substratlar olarak değerlendirilebilirler.

Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşik sadece organik kimya açısından değil, anorganik ve analitik kimya açısından da önem arz etmektedir. Bulundurdukları -NH, -OH ve karbonil grupları nedeniyle iyi birer ligand olarak çeşitli metallerle bir çok yeni kompleksin sentezine imkan vermektedirler. Yine bu bileşiklerde yer alan oksijen veya azot atomları üzerinden değişik metal katyonlarıyla şelat komplekslerinin sentezi de mümkün olabilir. Böylece,  rneğin; eser elementlerin zenginleştirilmesinde ligand olarak kullanılabilir. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.



KAYNAKLAR

1. İlhan, İ. Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
2. Yıldırım, I., et al., Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-formyl furan-2,3-dion and Urea, J. Mol. Struct. (Theochem), 334, 165-171, 1995.
3. Wiesener, K., Beckert, R. und Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C₂ Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Üni. Dresden, 36, 87-96, 1987.
4. Ziegler, E., et al., Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsch. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
5. Kollenz, G., et al., 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
6. Kollenz, G., Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch. Chem., 103, 947-950, 1972.
7. He-Xi, C. and Kollenz, G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, J. Heterocycl. Chem., 30, 501-504, 1993.
8. Saalfrank, R.W., et al., Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden Kristal- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, Chem.Ber., 2289-2295, 1991.
9. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of the Chemistry of Furans, Academic Pres, Newyork, 7, 377, 1966.
10. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., Org.Synth.Coll., Vol.I, 78-205, 1956.
11. Yıldırım, İ., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1992.

12. Sarıpınar, E., İlhan, I. Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo Ketenes with Amides: Experimental data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, *Heterocycles*, 57, 8, 1445-1459, 2002.
13. İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., Sarıpınar, E. and Aslan, E., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivates, *Asian J. Chem.*, Vol. 15, Number, 384, 1373-1379, 2003.
14. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127. Mitt. : Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, *Monatsh.Chem.*, 100, 540-544, 1969.
15. Winter, H. W, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg, 1980.
16. Wentrup, C., Winter, H. W., Gross, G., Netsch, K. P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, Acyl-and Thioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, *Angewandte Chemie*, Vol.23, Number, 10, 800-802, 1984.
17. Wentrup, C., Kollenz, G., ^{13}C - and ^{17}O -labeling of novel rearrangements with five-membered 2,3-dioxoheterocycles, synthesis and applications of isotopically labeled compounds, *Proceedings of the II. International symposium*, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
18. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen, *İst.Üniv. Fen-Fak. Mec.*, Seri C, 46, 59-74, 1981.
19. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croatica Chemica Acta*, 815-823, 2001.
20. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat Carbomethoxypivaloyl Ketene-Preparation and Chemical Reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
21. Tidwell, T.T., Ketenes, John Wiley & Sons, Inc., Newyork, Chapter, 4.6.1., pp., 227-254, 1995.
22. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -Oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.
23. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-diazo-1,3-diketones with 1,3-ambident nucleophilic phosphorus ylides: A new synthesis of monoheteroatomic five and six membered rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
24. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A Very Simple Synthesis of α -Substituted β -Ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.

25. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., 1,3-Dioxin-4-ones as versatile intermediates for organic synthesis, *J.Heterocycl.Chem.*, 27, 25-30, 1990.
26. Freiermuth, B., Wentrup, C., Direct Observation of α -Oxo Ketenes Formed from 1,3-Dioxin-4-Ones and the Enols of β -ketoesters, *J. Org. Chem.*, 56, 2286-2289, 1991.
27. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of Benzoilketenes, C., *Acta Chem., Scand.*, 46, 683-685, 1992.
28. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative Cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes *Chem. Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
29. Lynch, J.E., Riseman, S.M., Laswell, W.L, Tschaen, D.M., Volante, R.P., Smidt, B.B., Shinkal, I., Mechanism of an Acid Chloride-Imine Reaction and by Low Temperature FT-IR: β -lactam Formation Occurs Exclusively through a Ketene Intermediate, *J. Org. Chem.*, 54, 3792-3796, 1989.
30. Meier, H., Lauer, W. und Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
31. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W. und Vogt, W., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E-und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
32. Allen, A.D., McAllister, M.A. and Tidwell, T.T., The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes: Theoretical and Experimental Studies, *Tetrahedron Letters*, 34, 1095-1098, 1993.
33. Kappe, C.O., Evans, R.A., Kennard, C.H.L. and Wentrup, C., Dipivaloylketene and Its Unusual Dimerization to a Permanently Stable α -Oxoketene, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4234-4237, 1991.
34. Terpetsching, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., Schnering, H.G.von, Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds-32. Photochemical and thermal 2+2 Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketene-N-(4-Methyl-Phenyl)-imine to Five Membered Heterocyclic 2,3-diones, *Tetrahedron*, 47, 3045-3058, 1991.
35. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds X, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff

- Rearrangment of cis- and trans- 4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, J. Org. Chem., USSR Engl.Transl., 27, 1845-1858, 1991.
36. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, J. Chem. Soc., Perkin Trans.2, 1791-1794, 1993.
 37. Kollenz, G., Igel, H. und Ziegler, E., Über Reactionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6.Mitt., Monatsch. Chem., 103, 450-459, 1972.
 38. Kollenz, G., Ziegler, E. and Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, Org. Prep. Proc. Int., 5(6), 261-264, 1973.
 39. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G. und Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Aliphatischen Nitrilen, Liebigs Ann. Chem., 12, 1751-1757, 1977.
 40. Ziegler, E., Kollenz, G. and Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffschen Basen, Synthesis, 11, 679-680, 1973.
 41. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. und Kriwetz, G., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, Synthesen von Heterocyclen, Z. Naturforschg, 32B, 701-704, 1973.
 42. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, K., von Schnering H.G. und Quast, H., Struktur der [4+1]-cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, Liebigs Ann. Chem., 73, 1801-1813, 1980.
 43. Kollenz, G., Ott, W Ziegler, E., E.M., Peters,K., von Schnering, H.G., Formacek, V. und Quast, H., 1-Adukke von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5- Phenylfuran-2,3-dion undihrer Produkte mit Nucleophilen, Liebigs Ann.Chem., 34, 1137-1164, 1984.
 44. Terpetschnig, E., Photochemical Reactions of Five-Membered Heterocyclic 2,3-diones, University of Graz, 33, 1989.
 45. Kollenz, G., Penn, G., Dolenz, G., Akçamur, Y., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., Chem. Ber., 117, 1299-1309, 1984.
 46. Kollenz, G.,Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden-Eine Synthesemöglichkeit für Heteroanaloge-7-Desazoparin-Systeme, Chem. Ber., 117, 1310-1329, 1984.

47. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E.-M., von Schnering, H.G., Heteroanalogous Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, *Heterocycles*, 26(3), 625-631, 1987.
48. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., Reactions of cyclic oxalyl compounds, *Tetrahedron*, 54, 5025-8034, 1998.
49. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., Mechanistic investigations aided by isotopic labeling. 10. Investigations of novel furan-2,3-dione rearrangements by oxygen-1,4-labeling, *J. Org. Chem.*, Vol. 56, No.1, 235-239, 1991.
50. Ott, W., Ziegler, E., and Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
51. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E.M, von Schnering, H.G., A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-thiones[1], *J. Heterocycl. Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
52. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, I., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
53. Yıldırım, I. and İlhan, I. Özer, Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-furandione. Experimental and Theoretical Investigations, *J. Heterocycl. Chem.*, 34 (4), 1047-1051, 1997.
54. Yıldırım, I., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Kollenz, G., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, Vol. 29 (2), 57-65, 2002.
55. Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M. und von Schnering, Zur Reaktion von 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245, 1986.
56. Akçamur, Y., A.Şener, A.M. İpekoğlu and G.Kollenz, Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocycl. Chem.*, 34, 221-224, 1997.
57. Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, M.K., Bildirici, I., Akçamur, Y., Studies on the reactions of Cyclic Oxalyl Compounds With Hydrazones Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1(3-Nitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocycl. Chem.*, 39, 869-875, 2002.

58. Sarıpınar, E., 4-Benzoyl-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un Çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1990.
59. Akçamur, Y., and Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, Org. Prep. Proced. Int., 19, 52-56, 1987.
60. Yıldırım, I. and Kandemirli, F., Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, Heteroat. Chem., 15 (1), 9-14, 2004.
61. Yıldırım, I., İlhan, I. Özer, Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with Some Acetanilides, Indian J. Chem., Vol. 36B, 1138-1147, 1997.
62. Fabian, W.M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T.R., Tezcan, M., Akkurt, M., und Hiller, W., von Dibenzoylacetyl-N-Carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie, Monatsch. Chem., 123, 265-275, 1992.
63. Terperschnig, E., Ott, W., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E. M, Von Schnering, H.G., Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, 26. Mit. [1] Cyclokondensation von 4,5-substituierten Thiophen-bzw. N-alkylpyrrol-2,3-dionen mit o-phenylenediamin, Monatsch. Chem., 119, 367-378, 1988.
64. Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., Synthese von Heterocyclen; 182: Reaktionen von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit Schiffschen Basen, Synthesis, No: 7, 433-434, 1975.
65. Kollenz, G., und Akçamur, Y., Cycloadditionen an Heterocyclischen fünfringdionen, İst. Üniv., Fen-Fak. Mec., Seri C, 46, 75-79, 1981.
66. Kollenz, G., Synthesen von Heterocyclen, CLXIX, Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, IX. Zur Reaction Substituierter 2,3-Dihidropyrrol-2,3-dion mit o-phenylendiamin, Liebigs Ann. Chem., 762, 13-22, 1972.
67. Yıldırım, İ. ve Akçamur, Y., Yeni Pirrol-2,3-Dion'ların Bazı Alkol, Amin ve Diaminlerle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 18, 91-98, 2002.
68. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., Synthesen von Heterocyclen, Reaktionen mit Cyclischen Oxalyl Verbindungen, XVIII. Zur Reaction von 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dion mit H-Aktiven Nucleophilen, Z. Naturforschg, 31, 1511-1514, 1976.

69. Şener, A., One Step Synthesis and some Reactiones of 7-Hydrazino-3,4-diphenyl-2H-Pyrazolo [3,4-d] Pyridazine, Turk. J. Chem., 18, 39-45, 2004.
70. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
71. Silverstein, R. M., Bassler, A. C., Morrill, T. C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., p.95-304, USA, 1981.
72. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Gazi Yayınevi, Ankara, 1993.
73. Willard, E. D. H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
74. Williams, D. H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklärung, Stuttgart, p. 45-75, 1975.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif DEMİR
Baba Adı : Mehmet
Ana Adı : Hanım
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 27/08/1980

İlk, orta ve lise öğrenimini Hatay'ın Kırıkhan ilçesinde tamamladıktan sonra, 1997 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2001 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans'a başladı. 2002 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi oldu. Halen aynı kurumda görevine devam etmektedir.

Adres: Erciyes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

e-mail: elifdus@hotmail.com