

50886

SEMİ- VE TİYOSEMİKARBAZİT İLE TÜREVLERİNİN 1,3-
DİKETON YAPISINDAKİ BİLEŞİKLERLE REAKSİYONLARININ
ARAŞTIRILMASI

Tezi Hazırlayan
Mustafa SAÇMACI

Tez Yöneticisi
Doç.Dr.Behzat ALTUĞAL

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
KİMYA Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi Olarak
Sunulmuştur.

Ocak 1996
KAYSERİ

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA
anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak
kabul edilmiştir.

25/01/1996

BAŞKAN : Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR

ÜYE : Prof. Dr. Tüfrik Pınar KÖK

ÜYE : Doç. Dr. Behret ALTUNAL

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim
üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28/03/1996

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Mustafa SAÇMACI
Ana Adı : Venhar
Baba Adı : İhsan
Doğum Yeri ve Tarihi : KAYSERİ-1971

İlkokulu Nazmi Toker, Ortaokulu 50. Yıl Dedeman Ortaokulu ve Lise'yi Fevzi Çakmak Lisesi'nde Kayseri'de tamamladıktan sonra,1989 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı.1993 yılında mezun oldu.Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans'a başladı.

Adres: Kılıçaslan mah. Kızılırmak cad. Elif ap. No : 48/15
38030 - Melikgazi /KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR'a ve tez çalışmamın danışmanlığını yürüten, değerli hocam Sayın Doç.Dr.Behzat ALTURAL'a en içten teőekkürlerimi sunarım. Labaratuar çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Anatoly DİMOğLU'na Yrd.Doç.Dr.Emin SARIPINAR'a, Yrd.Doç.Dr.İsmail YILDIRIM'a , çalışmamda sentezleri gerçekteştirilen bileşiklerin elementel ve spektral analizlerinin yapılmasında ve tez hazırlamam sırasında her türlü destek gördüğüm Yrd.Doç.Dr.Yahya GÜZEL'e, Arş.Gör. Zülbiye ÖNAL'a, Arş.Gör. İ.Özer İLHAN'a, Arş.Gör. Murat SARAÇOğLU'na ve bu ana gelmemde bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem ve sevgili babam'a teşekkür ederim. Ayrıca,bu çalışmayı destekleyen ERCİYES ÜNİVERSİTESİ ARAŐTIRMA FONU yöneticilerine teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Semi- ve tiyosemikarbazit bileşikleriyle mono karbonil aldehit ve ketonların reaksiyonlarının yaygın olarak bilinmesine karşılık, bu bileşiklerin dikarbonil özellikle 1,3-diketon bileşikleriyle reaksiyonlarının literatürde rastlanılmamış olması bizi bu konuda çalışmaya yöneltmiştir.

Çalışmamızın birinci bölümünde, semi- ve tiyosemikarbazit bileşikleriyle Dibenzoilmetan Asetil aseton ve İndan-1,3-dion gibi bileşiklerle reaksiyonları yapılmış ve sırasıyla 3,5-Difenil pirazol (**1a,1b**), 1-Amido-3,5-Dimetil pirazol (**2a**), 1-Tiyokarbamido 3,5- Dimetil pirazol (**2b**) ve İndan-1,3-dion semikarbazon (**5a**) bileşikleri sentez edilmiştir.

Çalışmamızın ikinci kısmında Kroton aldehit'in semi- ve tiyosemikarbazit bileşikleriyle reaksiyonları yapılarak Kroton aldehit semikarbazon (**4a**) ve Kroton aldehit tiyosemikarbazon (**4b**) bileşikleri elde edilmiştir.

Son olarak 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H) trion bileşiği literatürde verildiği şekilde semikarbazit hidroklorürden sentezlenip, bu bileşiğin asidik ortamda halka genişlemesi reaksiyonu ile 1,2,4-Triazin-3,4,6-trion (**3a**) bileşiğinin elde edilmesi gerçekleştirilmiştir.

Sentez edilen bu bileşiklerin yapıları elementel analiz ve IR spektrumları yardımıyla aydınlatılmıştır. Sonuçlar reaksiyonlarda kullanılan nükleofillerin ve substratların yapı ve özellikleri yönünden karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

SUMMARY

Although it wasn't commonly known the reactions of semi- and thiosemicarbazides with the monocarbonyl aldehydes and ketones, there aren't any reports on the reactions of semi- and thiosemicarbazides with the dicarbonyl compounds, especially; 1,3-diketones, such as dibenzoylmethane and acetyl acetone. Since there aren't any tangible studies published in this area, we are interested in doing investigation of this subject.

In the first section of this study, the compounds of **3,5-Diphenyl pyrazole (1a,1b)**, **1-Amido-3,5-Dimethyl pyrazole (2a)**, **1-Thiocarbamido-3,5-dimethyl pyrazole (2b)** and **Indan-1,3-dion semicarbazone (5a)** were obtained from the reactions of semi- and thiosemicarbazides with dibenzoylmethane diacetylmethane, and Indane-1,3-dion respectively.

In the second section of this study, croton aldehyde semi- and thiosemicarbazones were prepared from croton aldehyde and semi- and thiosemicarbazide with similar to common reaction of the semicarbazones.

Finally, the compound, 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H) trione was synthesized from acetophenone semicarbazone in the way noted down at the literature and realized **1,2,4-Triazin 3,4,6-trione (3a)** with the reaction of the ring size at the acidic medium.

The structures of these synthesized compounds were determined by the interpretation of the results obtained from the elemental analysis and IR spectrums. The conditions of the reactions and the results were discussed comparably according to their properties and structures.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZGEÇMİŞ	I
TEŞEKKÜR.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY	IV
İÇİNDEKİLER	V

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.2. Semikarbazonlar ve Tiyosemikarbazonlar	1
1.3. 1,3-Diketonlar	4

BÖLÜM II

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	8
2.1.1. Dibenzoilmetan Sentezi.....	8
2.1.2. Asetofenon Semikarbazon ve Asetofenon Tiyosemikarbazon Sentezi	11
2.1.3. 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H)-Trion (B) Sentezi	12
2.1.4. İndan-1,3- Dion Sentezi.....	13
2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	14
2.3. Deneylerde Kullanılan Yöntem	15

BÖLÜM III

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Dibenzoilmetan'ın Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu.....	16
3.2. Dibenzoilmetan'ın Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	17
3.3. <u>1a</u> ve <u>1b</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	20
3.4. Dibenzoilmetan'ın Asetofenon Semikarbazon ile Reaksiyonu.....	22
3.5. Dibenzoilmetan'ın Asetofenon Tiyosemikarbazon ile Reaksiyonu	22
3.6. Asetil Aseton'un Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu.....	23
3.7. Asetil Aseton'un Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	24
3.8. <u>2a</u> ve <u>2b</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	28
3.9. <u>B</u> Bileşiğinin 1,2,5-Triazin 3,5,6-Trion'a Dönüşümü	29
3.10. <u>3a</u> Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması.....	31
3.11. Kroton Aldehit'in Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu	32
3.12. Kroton Aldehit'in Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu.....	32
3.13. <u>4a</u> ve <u>4b</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	36
3.14. İndan-1,3-Dion'un Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu	36
3.15. <u>5a</u> Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması	39

BÖLÜM IV

4. BULGULAR

4.1. 3,5-Difenil Pirazol (<u>1a</u>).....	40
4.2. 3,5-Difenil Pirazol (<u>1b</u>).....	41
4.3. 1-Amido-3,5-Dimetil Pirazol (<u>2a</u>)	41
4.4. 1-Tiyokarbamido-3,5-Dimetil Pirazol (<u>2b</u>).....	42
4.5. Kroton Aldehit Semikarbazon (<u>3a</u>)	42
4.6. Kroton Aldehit Tiyosemikarbazon (<u>3b</u>).....	43

4.7. İndan-1,3-Dion Semikarbazon (5a)	43
4.8. 1,2,4-Triazin-3,4,6-Trion (3a).....	44

BÖLÜM V

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	45
6. KAYNAKLAR.....	48



BÖLÜM I

1.GİRİŞ

1.1.Araştırmanın Amacı :

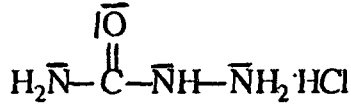
Bu çalışma, semikarbazit hidroklorür, tiyosemikarbazit, semikarbazonlar ve tiyosemikarbazonların ; 1,3-diketon bileşikleriyle ne tarzda reaksiyon verebileceğini araştırmak için yapılan bir çalışmadır.Gerek semikarbazit hidroklorür ;gerekse tiyosemikarbazit,mono aldehit ve ketonlarla, semikarbazonları ve tiyosemikarbazonları oluşturur [1,2,3].Çeşitli semi- ve tiyosemikarbazonlarla 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion bileşiğinin reaksiyonları daha önceki çalışmalarımızda araştırılmış ve literatüre çok sayıda önemli bileşikler kazandırılmıştır [4,5].Ayrıca bazı semikarbazonların okzalil klorürle halkalaşma reaksiyonları da çalışma grubumuz tarafından yapılmıştır [6].

1.2.Semikarbazonlar ve Tiyosemikarbazonlar:

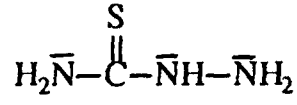
Semikarbazit hidroklorür ve tiyosemikarbazit, mono aldehit ve ketonlarla nükleofilik katılma-kondenzasyon reaksiyonları sonucu semi- ve tiyosemikarbazonları oluşturur [7].Semi- ve tiyosemikarbazonlar keskin bir erime noktası verdiklerinden aldehit ve ketonların teşhis reaksiyonlarında sıkça baş vurulur [8].Semikarbazit hidroklorür ve tiyosemi

karbazit bileşikleri, moleküllerinde yer alan azot atomlarından dolayı güçlü nükleofil özellik gösterir ve amino guanidinle analog olan bileşiklerdir.

Yalnız semikarbazit bileşiği serbest halde çok kararlı olmadığından, hidroklorürü halinde bulunur [9,10].

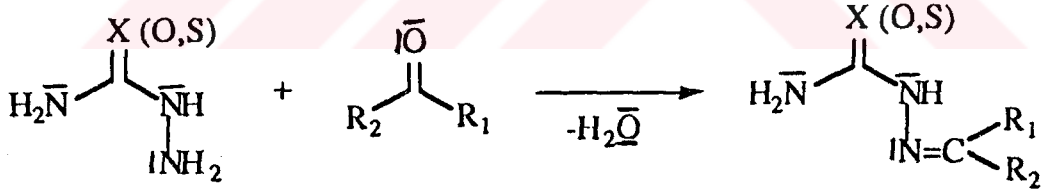


Semikarbazit Hidroklorür

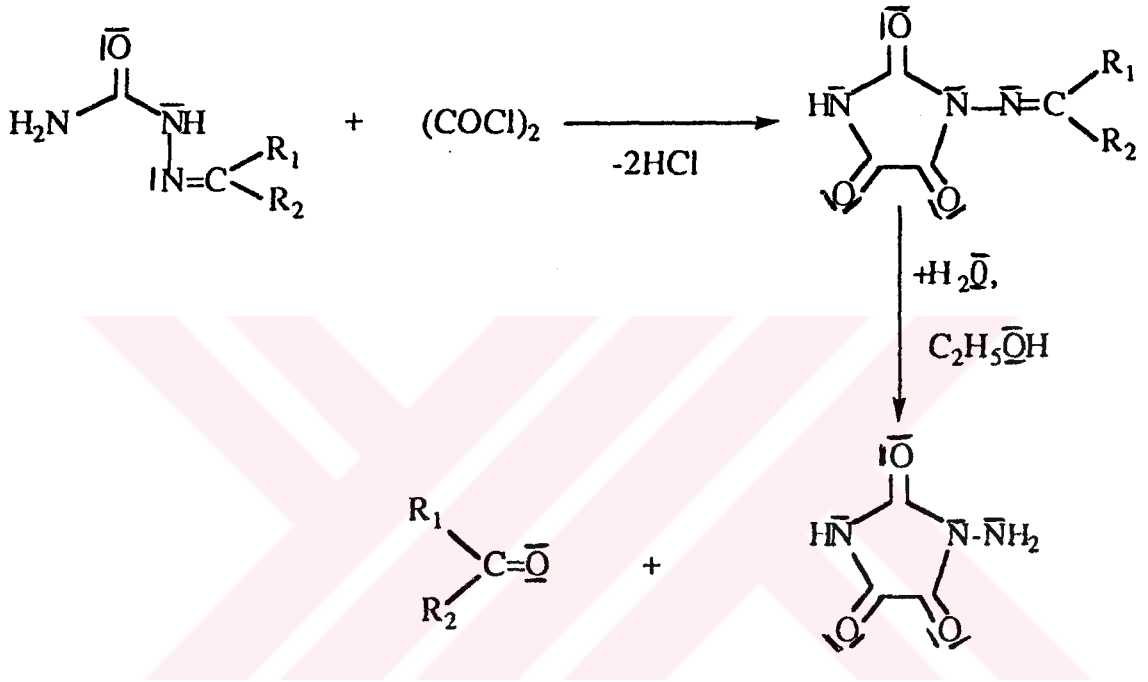


Tiyosemikarbazit

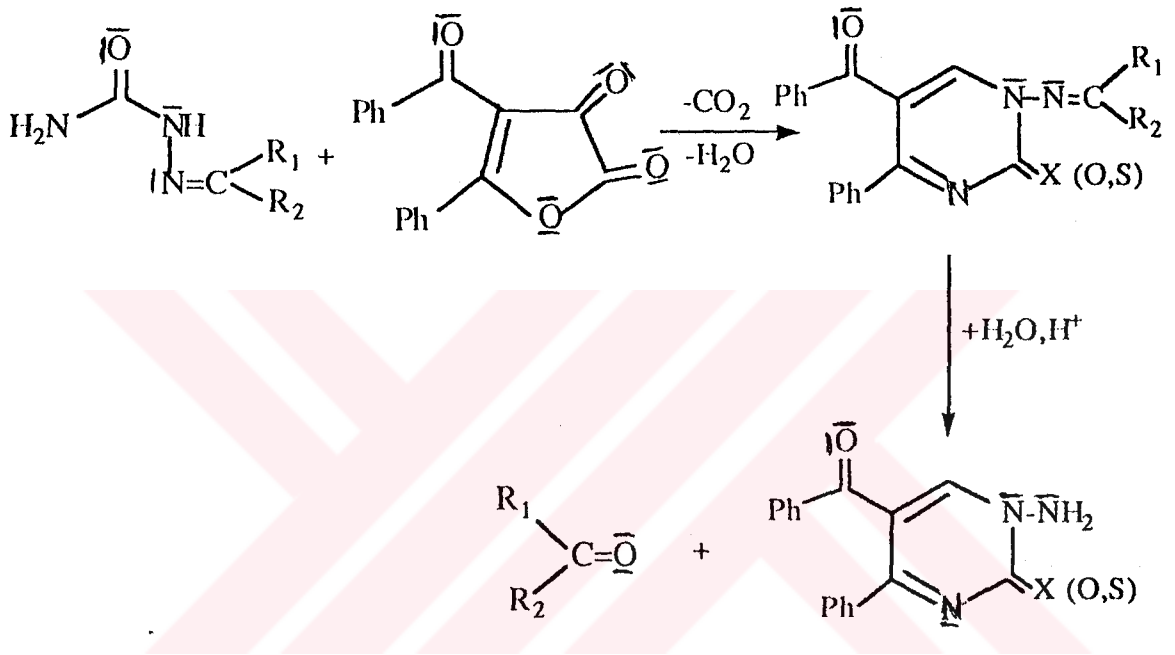
Karbazon oluşumunda karbona göre β (beta) pozisyonunda bağlı olan amin azotu üzerinden karbonil grubuna bağlanma gerçekleşir [11,12,13].



Karbazonlar okzalil klorürle imidazol trion türevi bileşikler oluşturur [6,14,15].

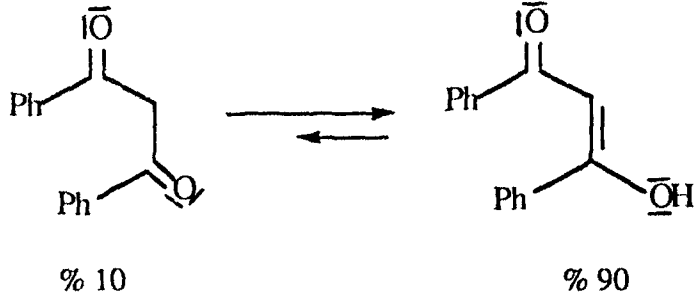


Semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion'un reaksiyonları yapılarak pirimidin türevli bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir [4,5].

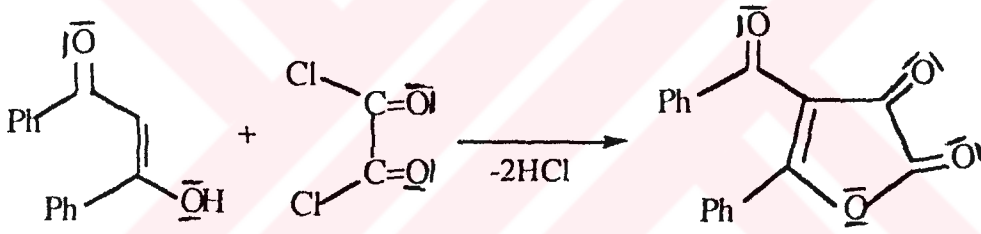


1.3. 1,3-Diketonlar :

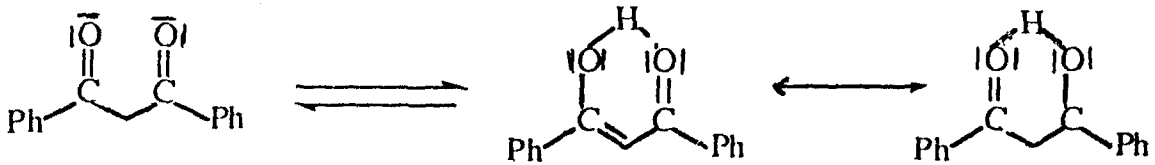
Çalışmalarımızda reaktif olarak kullandığımız bileşiklerden biri de dibenzoilmetan'dır. Dibenzoilmetan keto-enol tautomerisi gösterir [16,17,18].



Bu bileşik okzalil klorürle enol formu üzerinden furandion türevi bir bileşik oluşturur [19]. Bu furan türevinin termoliz, sikloadisyon ve nükleofilik katılmalar şeklinde pek çok reaksiyonları yapılmıştır [20,21,22,23].



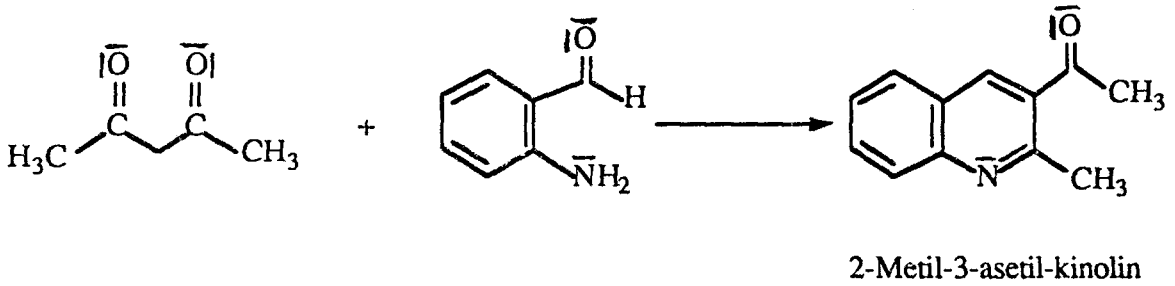
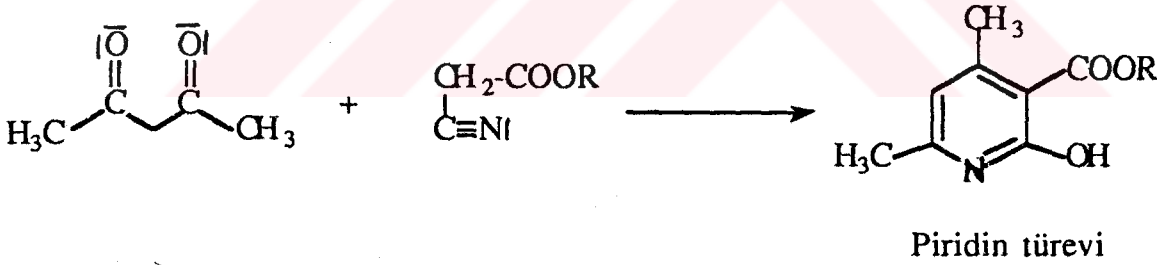
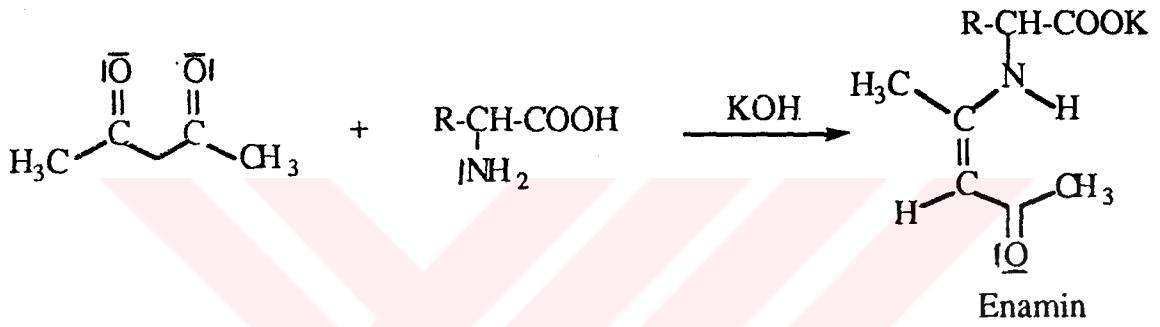
Dibenzoilmetan'ın enol formu molekül içi hidrojen bağı oluşturması nedeniyle keto formundan daha karardır.



Dibenzoilmetan'ın enol yüzdesi apolar çözücülerde daha yüksektir. Zira, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı kararlılık göstermez.

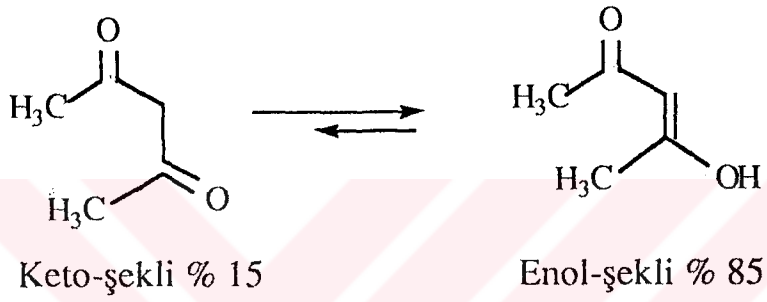
Çalışmalarımızda kullandığımız diğer 1,3-diketon, dibenzoilmetan'ın alifatik analogu olan asetil aseton'dur [24]. Asetil aseton'un özelliklerinin çoğu dibenzoilmetan'a benzerlik gösterir. Bu bileşik kısaca diasetil-metan olarak da adlandırılır.

Asetil aseton amino asitlerle enamin [25], alkil siyano asetat'la piridin [26], a-amino benzaldehit ile kinolin [27] ve hidrazinle pirazol oluşturduğu reaksiyonları yapmıştır [28,29].

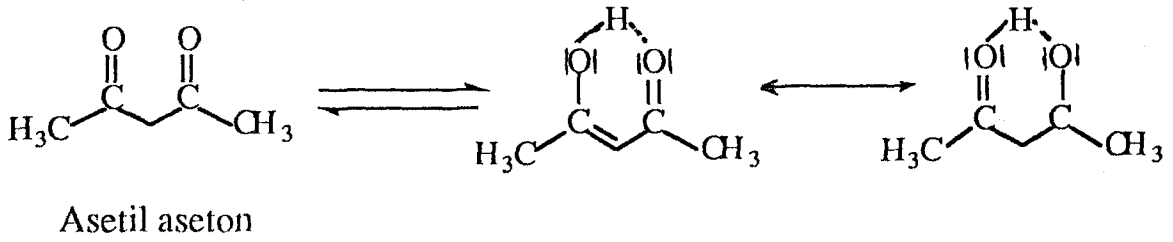


Asetil aseton'daki CH_2 grubunun H-atomu komşu karbonil gruplarının -I etkisinden dolayı asidik özellik kazanır. Bu nedenle asetil aseton, asidik reaksiyon verir ve dibenzoilmetan'daki gibi keto-enol tautomerisi gösterir [24].

Aşağıdaki denge daha ziyade enol tarafındadır:



Enolleşmeye konjuge bir çift bağ ve molekül içi hidrojen köprüsünün teşekkülü yardım eder.



BÖLÜM II

2.MATERYAL VE METOD

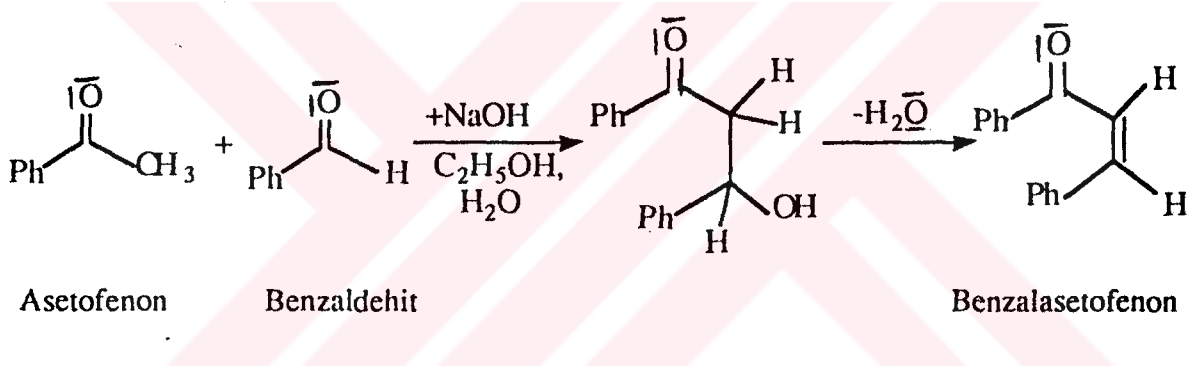
2.1.Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler :

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler,analitik saflıkta olup, Merc,Fluka,ve Sigma gibi tanınmış firmaların üretimleridir.Bu maddelerden Benzaldehit, Asetofenon, Sodyum Hidroksit, Brom, Metalik Sodyum, Etil Asetat, Dietil Ftalat, Okzalil Klorür, Asetil Aseton, Kroton Aldehit, Semikarbazit Hidroklorür, Tiyosemikarbazit, Dioksan, Petrol Eteri, Kloroform reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir.Bu kimyasal maddeler kullanılarak, Dibenzoilmetan, Asetofenon semikarbazon, Asetofenon tiyosemikarbazon, İndan-1,3-dion, 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H.3H)-Trion sentezleri yapıldı. Deneylerde kullanılan çözücüler genelde teknik olduğu için bu çözücülerin destilasyon ve diğer tekniklerin kullanılması ile imkanlar ölçüsünde saflaştırılmaya çalışıldı.

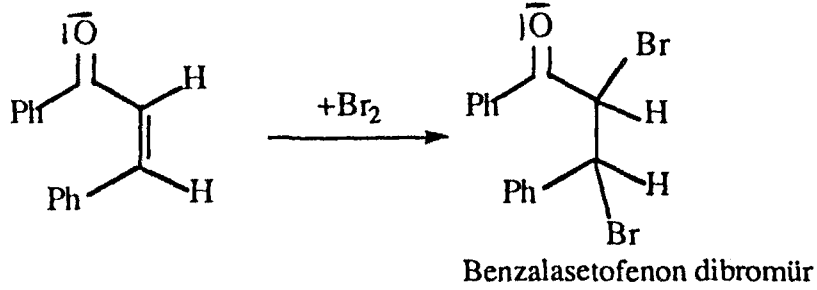
2.1.1.Dibenzoilmetan Sentezi :

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan dibenzoilmetan'ın sentezi,üç aşamada gerçekleşmektedir.

Birinci Safha: 1 litre'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH kondu. Bunun üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200ml su+140ml etil alkol) ilave edildi. Bir karıştırıcı vasıtasıyla 51 ml destile Asetofenon yavaş yavaş damlatıldı. Bu işlem tamamlanınca, 46ml destile Benzaldehit üç boyunlu balon içerisine eklendi. Üç boyunlu balon içindeki karışım tuz-buz ortamında soğutularak 5-6 saat karıştırıldı. (Sıcaklık -10°C civarında tutulmalıdır!) Arada 20ml daha alkol ilavesi yapıldı. Bunda amaç, kristallenmenin daha iyi olması içindi. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletildi. Vakumlanarak süzildikten sonra (200ml su+140ml etanol) ile yıkandı. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınıp, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde iki gece bekletilerek kuruması sağlandı. Açık sarı yuvarlak kristaller halinde olan Benzalasetofenon'un erime noktası : $58-59^{\circ}\text{C}$ 'dır [18].

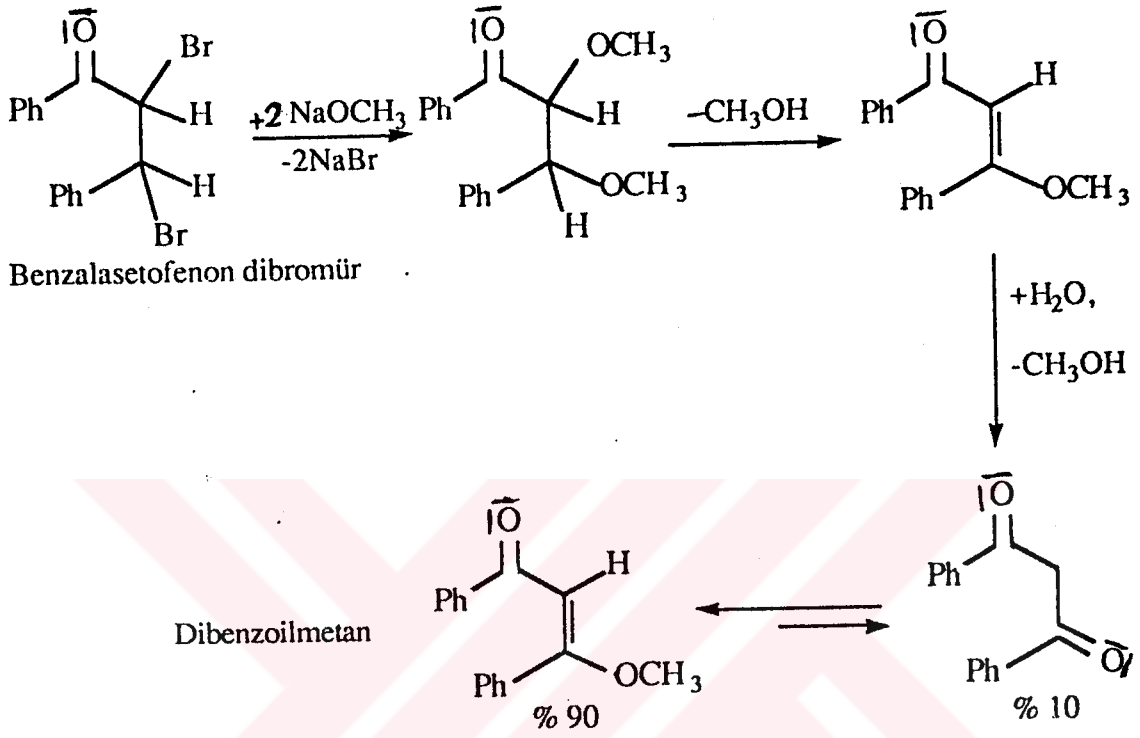


İkinci Safha: Tartılan 110 g. benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl_4 'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda Brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatıldı. (Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocaktan vakumlanması gerekir!) Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar devam ettirildi. Karıştırma işlemine brom ilavesi bittikten sonra 1 saat devam edildi. Vakumlanarak süzildikten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkandı. Petri kabına alınan Benzalasetofenon dibromür vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu [18].



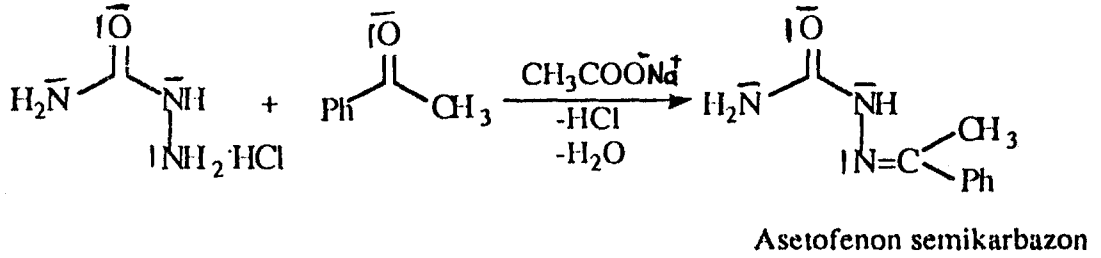
Üçüncü Safha: 90 g. benzalasetofenon dibromür üç boyunlu balona kondu ve üzerine 100 ml metil alkol ilave edildi. Diğer taraftan, şilifli kuru 300 ml'lik erlene üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takıldı. Önce 120 ml destile metanol erlen içerisine kondu ve üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edildi. 12 g. metalik sodyum ilave ettikten sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alındı ve üç boyunlu balona monte edildi. Balonun diğer boynu kapatıldı. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH₃) yavaş yavaş balona ilave edilirken sıcaklığın 75 °C olması sağlandı. Reaksiyona bu sıcaklıkta 1 saat devam edildi. Süre tamamlandığında ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletildi. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edildi. (pH=1 olmalı!). Bundan sonra 8 ml daha HCl ilave edilerek sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra madde olduğu gibi buzdolabında 1 saat bekletildi. Vakumlanarak süzildükten sonra % 50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk destile su ile yıkandı ve metanol'de kristallendirildi. Süzülen kristal ürün desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutuldu. İnce sarı kristaller halinde olan bu maddenin erime noktası : 77-78 °C'dir [18].



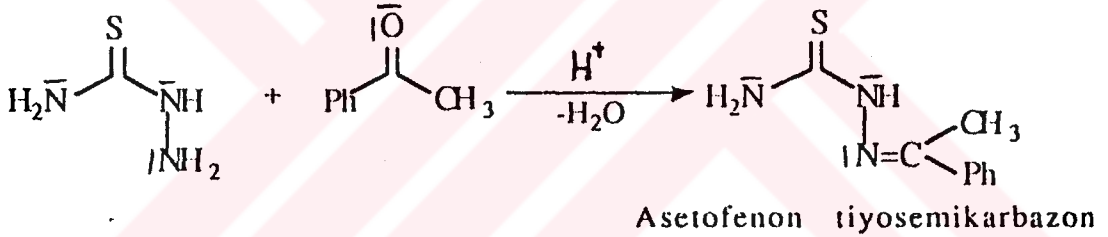


2.1.2. Asetofenon Semikarbazon ve Asetofenon Tiyosemikarbazon Sentezi :

1 mol semikarbazit hidroklorür ve 1 mol asetofenon 0.1 g. sodyum asetat katalizörlüğünde 100 ml etil alkol (% 90) ortamında bir geri soğutucu yardımıyla 1 saat kaynatıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve etanol'de kristallendirildi. Pul pul şeklinde olan bu maddenin erime noktası : 196-197 °C



1 mol tiyosemikarbazit ve 1 mol asetofenon 100 ml % 50'lik etanol içerisinde 2 ml asetik asit katalizörlüğünde bir geri soğutucu yardımıyla 1 saat kadar kaynatıldı. Sonra ürün soğutuldu ve etil alkol'de kristallendirildi. Erime noktası : 118 °C [30,31].

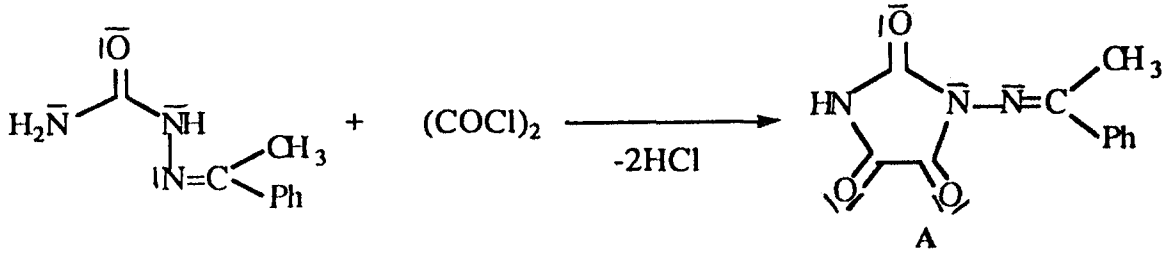


2.1.3. 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H)-Trion Sentezi :

Bu bileşiğin sentezi iki safhada yapıldı. Bu safhalar:

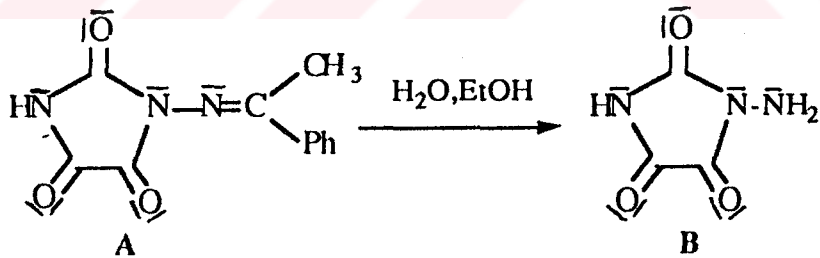
1) 1-(Metilfenilmetilenamino)imidazol-2,4,5-(1H,3H)-Trion (Δ) Sentezi :

100 mg.(0.56 mmol) asetofenon semikarbazon ve 0.06 ml okzalil klorür 5 ml susuz eterde 3 saat 20 °C de karıştırıldı. Oluşan renksiz, beyaz çökelek susuz eterde yıkandı ve susuz etanol'de kristallendirildi.



2) 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H) Trion (B) Sentezi :

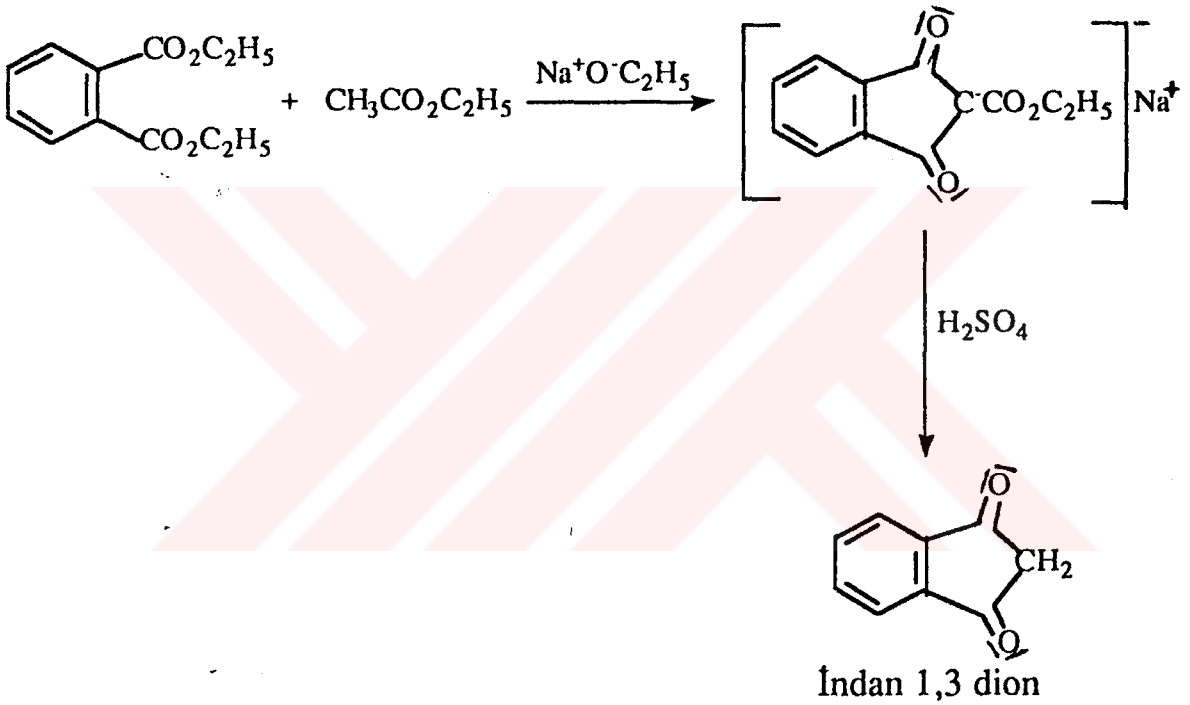
1-(Metilfenilmetilenamino) imidazol-2,4,5-(1H,3H)-Trion'dan 100 mg alındı ve 2 ml etanol (% 96) içinde 3-5 dakika bir geri soğutucu yardımıyla ısıtıldı.Reaksiyonun ısısı kesildikten sonra soğumaya bırakıldı.Beyaz, renksiz kristaller etil alkol'de kristallendirildi [6,32].



2.1.4. İndan-1,3-Dion Sentezi :

106.5 ml dietil ftalat ve 25 g.sodyum üç boyunlu bir balon içerisine kondu.Bir geri soğutucu ve bir damlatma hunisi bu balona tutturuldu.Damlatma hunisinin içerisine 136 ml etil asetat ve 2.5 ml absolu (susuz) etanol kondu.Reaksiyon bir su banyosunda yapıldı.Damlatma hunisindeki madde damla damla 1.5 saat içerisinde ilave edildi.Oluşan sodyum tuzu cam krozede süzüldü ve etil asetatla yıkandı.Daha sonra sodyum tuzu 1400 ml su içerisine alınarak (sodyum'un olup olmadığı kontrol edilmelidir!) çözüldü.Çözelti

70° C'ye soğutuldu ve 100 ml % 75'lik H₂SO₄ azar azar ilave edilerek iyice karıştırıldı. Karışım 15 °C'ye soğutulduktan sonra oluşan İndan-1,3-dion süzüldü ve az su ile yıkandı. Ürün 58 g. (% 71). Dioxan-benzen ve petrol eteri karışımında kristallendirilerek saf İndan-1,3-dion elde edildi. Erime noktası :130 °C [33].



2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar :

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

- Shimadzu 435 V-04 model IR Spektrofotometresi
- Buchi RE 111 marka rotavapor
- Buchi 510 Erime noktası cihazı
- DC Alufolien Kieselgel 60/254 Merck TLC Levhaları
- Nüve marka FN.500 model etüv (0-300 °C)
- Isıtıcı mığnetik karıştırıcı
- Su banyosu
- R 17 Cat Marka Karıştırıcı
- Vakum Pompası
- Instruction Manual EA 1108 CHNS-O Marka Elementel Analiz Cihazı
- Camag Marka UV Lambası

2.3.Deneylerde Kullanılan Yöntem :

Reaktif maddeler genellikle geri soğutucu altında ısıtıcı mığnetik karıştırıcı üzerinde reaksiyona şokuldu.Reaksiyonların ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi ile kontrol edildi.Gerektiğinde çözücü rotavapor'dan atıldı.Kristallendirme metodu ile saflaştırma işlemi yapıldı.Bilinmeyen maddeler elementel analiz, IR spektrumları ve erime noktası tayini ile belirlenmeye çalışıldı.

BÖLÜM III

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu kısımda yapılan çalışmalarda reaksiyon şartlarını belirlemek için, genel olarak tüm organik reaksiyonlarda dikkate alınan sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörleri değiştirmek suretiyle çalışmalar yapıldı. Neticede yöntem farklı olmak kaydıyla birbirinin aynı olan tek madde, iki farklı deneysel çalışmalar sonucunda elde edildi. Bundan başka birbirinden farklı olan yeni maddeler literatüre kazandırıldı.

3.1. Dibenzoilmetan'ın Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu :

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler: sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle en uygun reaksiyon şartları belirlenmeye çalışıldı. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalardaki denemeler bize ışık tutmuş ve yeni reaksiyon şartları aşağıdaki gibi tesbit edilmiştir.

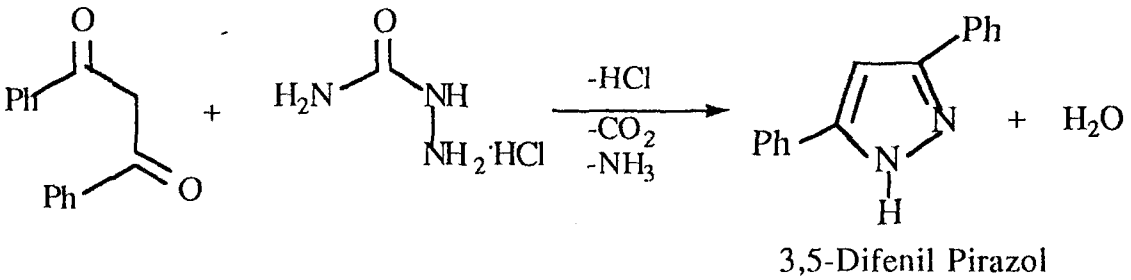
% 60'lık etil alkol içerisinde dibenzoilmetan ve semikarbazit hidroklorür ayrı ayrı çözüldü. Sonra her iki çözelti birbiriyle karıştırılarak sodyum asetat katalizöründe 4 saat süreyle bir geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonun tamamlanmasına az bir zaman kalması üzerine çökelmenin olduğu görüldü. Daha sonra reaksiyonun ısısı kesilip soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra çöken beyaz, renksiz ham ürün süzülde. Uygun çözücüler denendikten sonra etanol'de kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni ürünün elementel analizi yapıldı.

Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre,yeni sentez edilen bu bileşiğin (**1a**) kapalı formülünün $C_{15}H_{12}N_2$ şeklinde olduğu belirlendi.

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 alınan spektrumların değerlendirilmesinde,IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır [33,34,35,36,37,38].

Şekil-3.1'de görülen **1a** bileşiği IR spektrumunda; 2900-3000 cm^{-1} civarındaki orta şiddette geniş absorpsiyon piki N-H gerilme titreşimine aittir.Zira:1600-1500 cm^{-1} arasında görülen üçlü pik grubunda yer alan piklerden birinin, N-H eğilme titreşimine ait olduğu görülmüş olup;düşüncemizin doğruluğunu açığa çıkarmaktadır.1600-1500 cm^{-1} arasında yer alan üçlü pik grubundaki piklerden birisinin N-H eğilme titreşimine ait olduğunu yukarıda söylemiştik.Diğer ikisinin C=N- ve C=C yapılarının gerilme titreşimine ait olduğu düşünüldü.Çünkü IR korelasyon tablolarına bakıldığında C=C, C=N- gerilme titreşimleri ile N-H eğilme titreşimlerinin 1750-1500 cm^{-1} arasında yer aldığı belirtilmektedir [38].

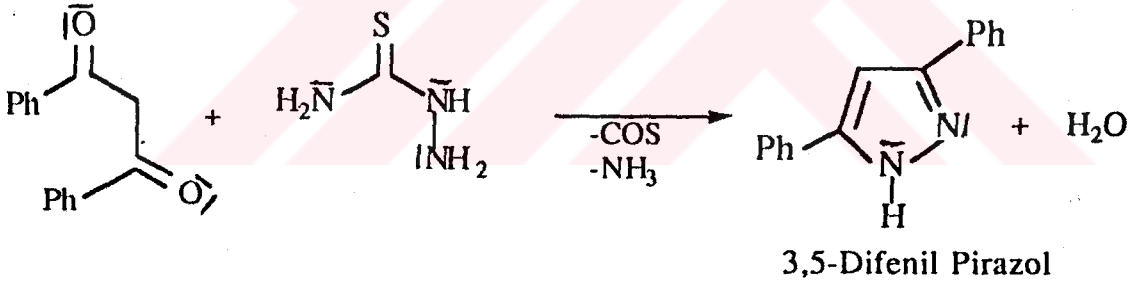
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (**1a**) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik 3,5 Difenil Pirazol şeklinde adlandırıldı [39].

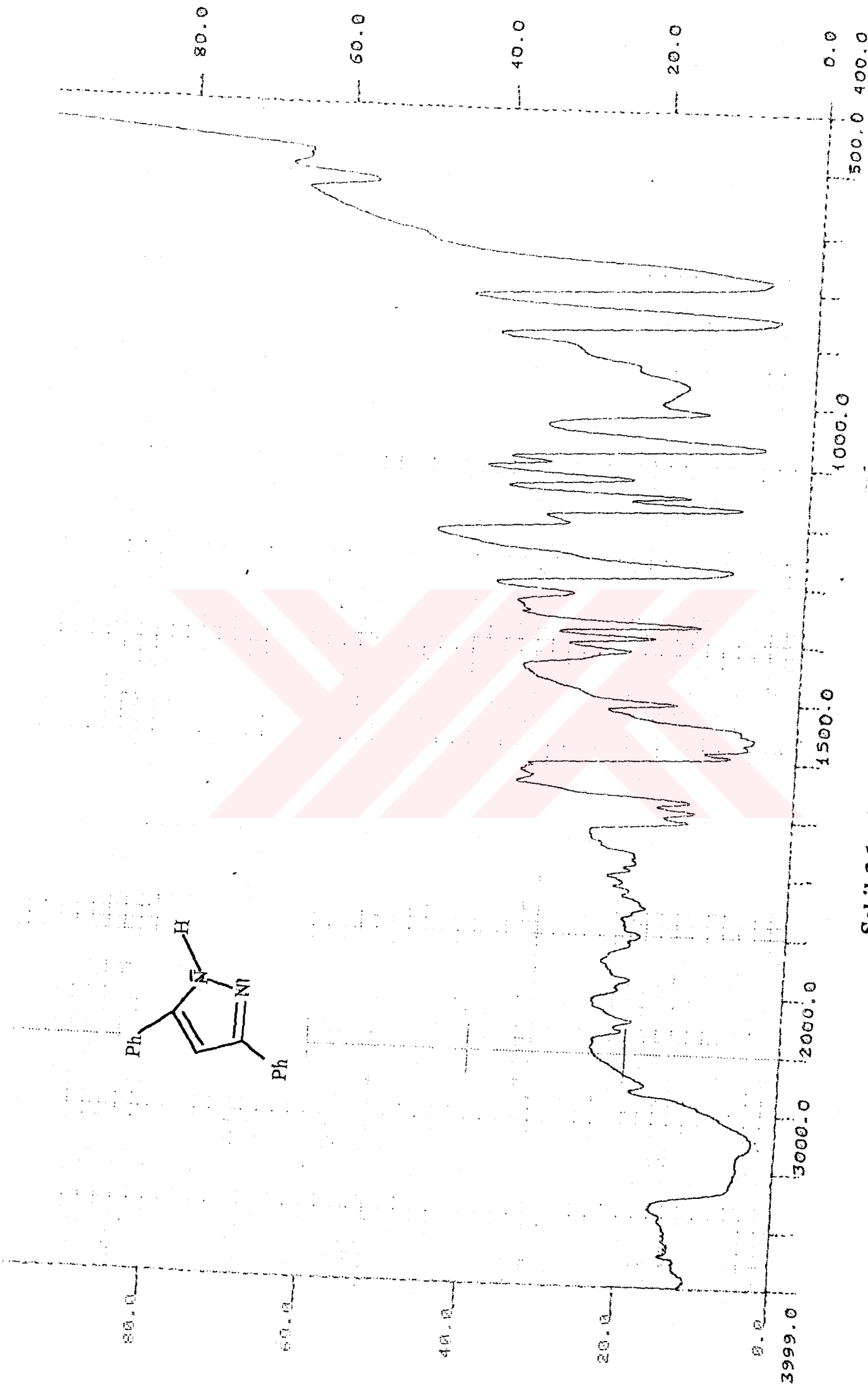


3.2.Dibenzoilmetan'ın Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu :

Daha önceki çalışmalar göz önünde tutularak bir seri denemeler yapıldı.Bu çalışmamızda bir önceki çalışmamızdan farklı olarak katalizör ve reaksiyon süresi değiştirildi.Bu reaksiyonda

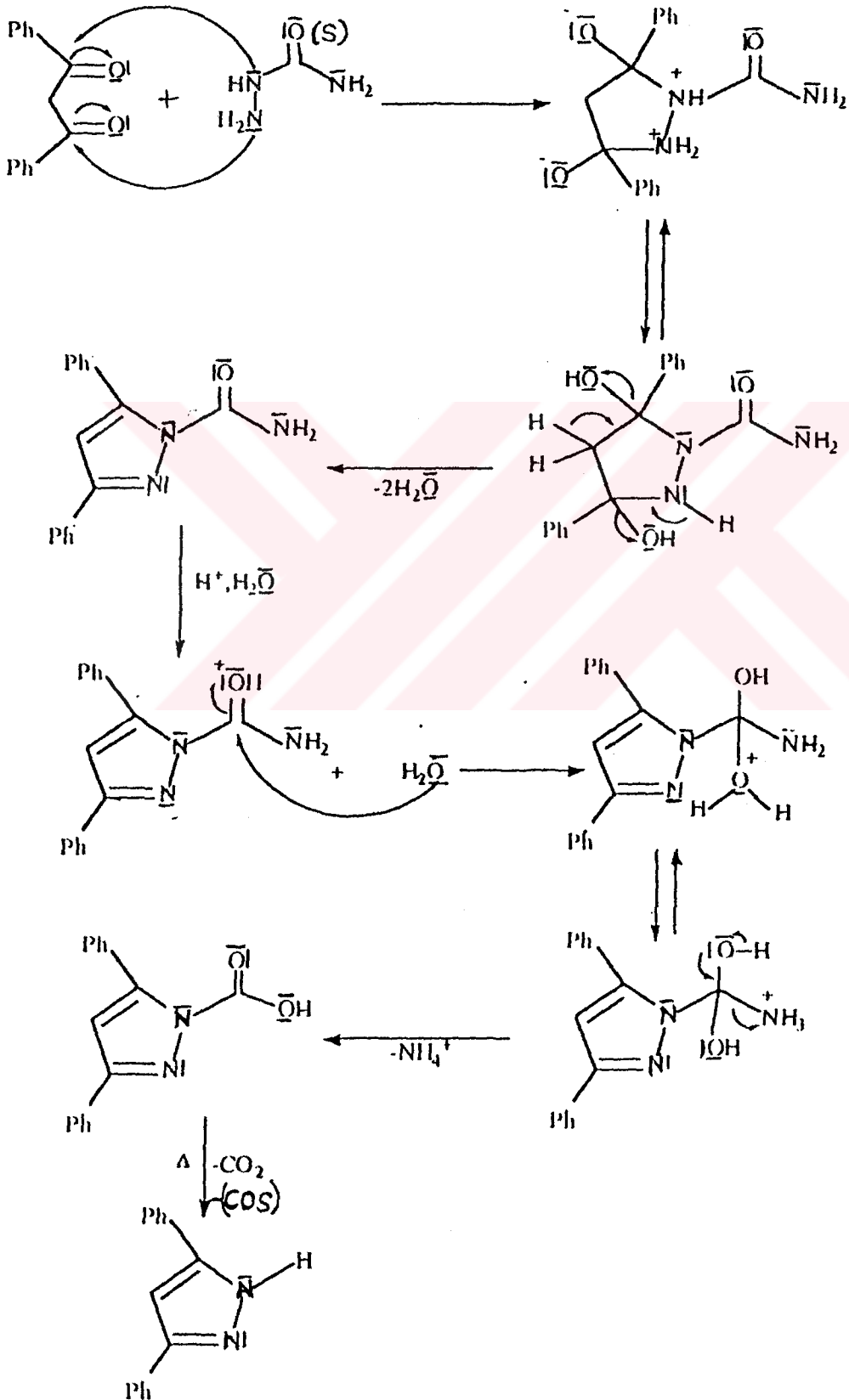
da reaktifler (1:1) mol oranında alınarak % 70'lik etanol içerisinde dibenzoilmetan ve tiyosemikarbazit 10 saat süreyle bir geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Reaksiyonun bitmesine az bir zaman çözelti ortamının açık yeşil renkte olduğu gözlemlendi. Daha sonra reaksiyon ısısı kesildi ve soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra çöken ham ürün süzülür ve eter ortamına alındı. Eter ortamında çöken beyaz ürün çeşitli denemeler sonucunda etil alkol'de kristallendirildi. Elementel analiz sonuçlarından bu bileşiğin (1b) kapalı formülünün $C_{15}H_{12}N_2$ şeklinde (1a) bileşiği ile benzer olduğu belirlendi. (1b) bileşiğinin IR spektrumu (1a) bileşiğinin IR spektrumu ile aynı olduğu şekil 3.2'de görülmektedir. Bu sebeple (1b) bileşiğinin IR spektrumunu ayrıca açıklamaya gerek duymadık. Bu spektrumun açıklanmasında (1a) bileşiği için yaptığımız bütün açıklamalar (1b) bileşiği içinde geçerli olup; bunlar yukarıda izah edilmiştir. Bütün yapılan bu açıklamaların ışığında (1b) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik, 3,5-Difenil Pirazol şeklinde adlandırıldı.

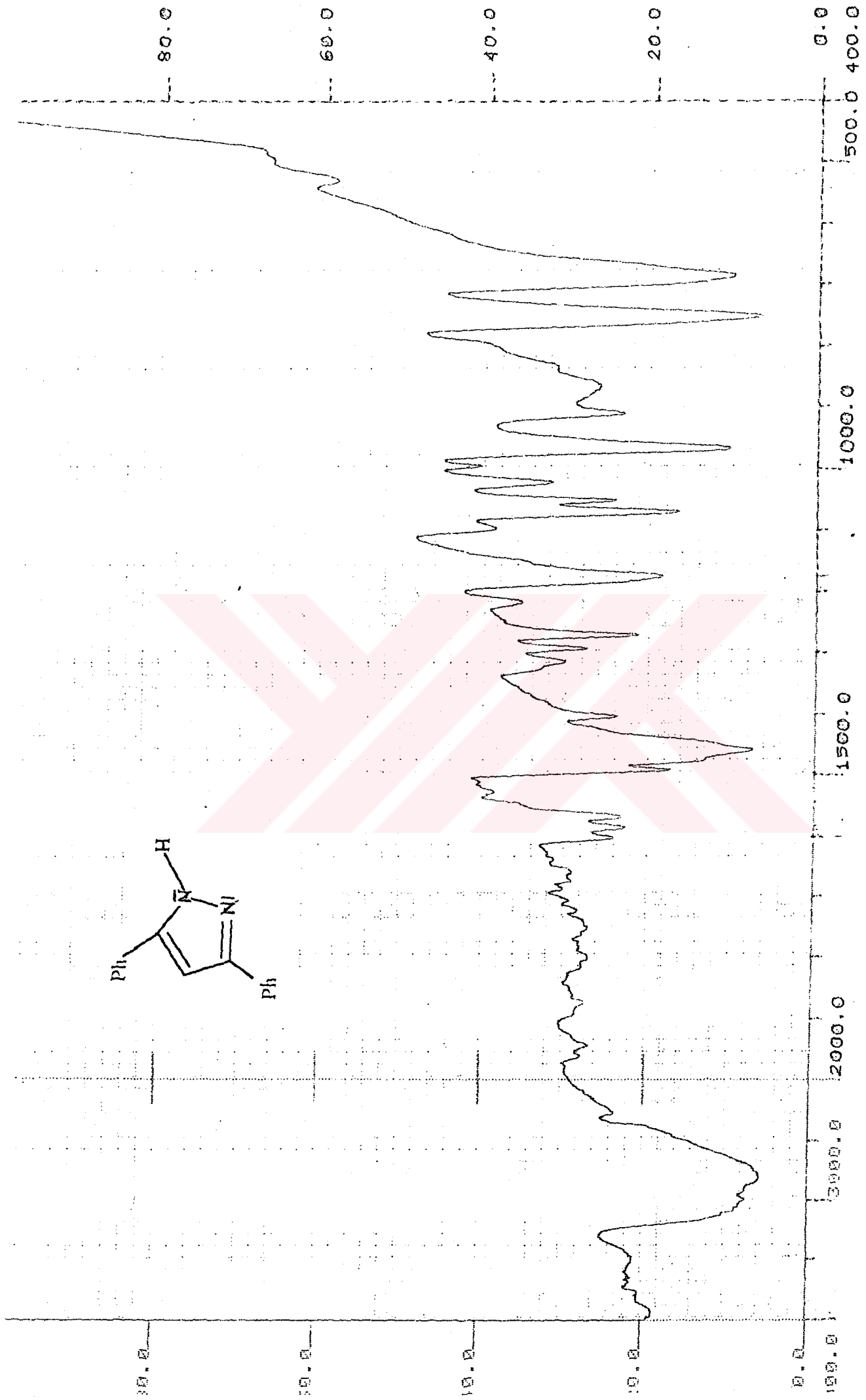




Şekil-3.1: 1a Bileşiğinin IR Spektrumu

3.3.1a ve 1b Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması :





Şekil-3.2 : 1b Bileşiminin IR Spektrumu

3.4.Dibenzoilmetan'ın Asetofenon Semikarbazon ile Reaksiyonu :

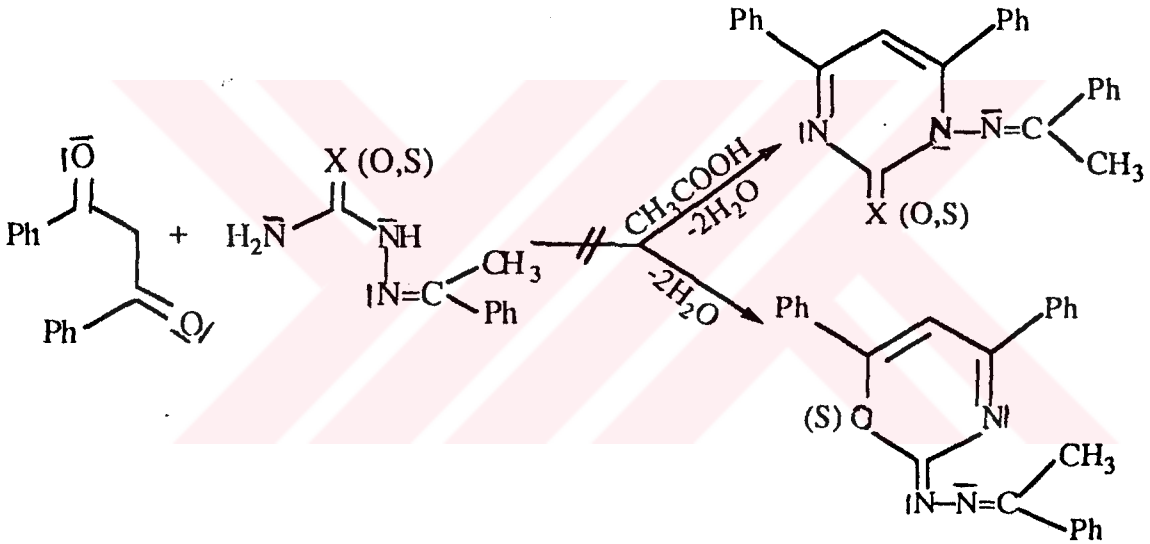
Bu çalışmamızda dibenzoilmetan ve asetofenon semikarbazon arasında (1a) ve (1b) bileşiklerinde olduğu gibi sıcaklık,zaman,çözücü gibi parametreler değiştirilerek bir takım denemeler yapıldı.İlk deneysel çalışmamız benzen çözücü ortamında reaktifler (1:1) mol oranında alınarak 1 damla CH_3COOH katalizörlüğünde bir geri soğutucu yardımıyla gerçekleştirildi.Reaksiyonun gidişi İnce Tabaka Kromatografisi ile (TLC) takip edildi.Bunun sonucunda reaktiflerin reaksiyona girmediği anlaşıldı ve hemen çözücü ortamı değiştirildi.Bu sefer toluen içerisinde denemeler yapıldı.Fakat yeni bir ürünün ele geçmediği bu çalışma sonucunda da tayin edildi.Bütün bunların sonucunda reaksiyon denemeleri polar ortamda ve direkt olarak yapıldı.İlk önce reaktifler etanol içerisinde (1:1) mol oranında alınarak bir geri soğutucu yardımıyla 5 saat süre ile kaynatıldı.Bir saat peryotlarla reaksiyonun gidişi TLC ile takip edildi.Fakat herhangi bir değişimin olmadığı reaktiflerin reaksiyona girmediği gözlemlendi.Bunun üzerine reaksiyon n.bütanol içerisinde 1 damla CH_3COOH katalizörlüğünde bir geri soğutucu altında 2 saat süreyle devam ettirildi.Bu süre sonunda reaksiyon TLC ile kontrol edildi ve ortamda reaktiflerden farklı bir ürün olduğu tesbit edildi.Ortamda herhangi bir çökelek meydana gelmediği için n.bütanol rotavapor'dan atıldı.Ele geçen ürün eter ortamına alındı ve renksiz ham ürün süzüldü.Uygun çözücülerin denenmesi sonucu etil alkol'de kristallendirildi.Ancak bütün bu deneysel çalışmalar sonucunda ele geçen bu ürünün reaktiflerden asetofenon semikarbazon ile aynı özelliği gösterdiği gerek, TLC ve gerekse erime noktası tayini ile görüldü.Daha sonra sıcaklık aralıkları ve reaksiyon süresi değiştirilerek çözücü olmaksızın direkt reaksiyon denemeleri yapıldı.Reaktiflerden farklı,yeni ve saf bir ürün yapılan bu çalışmalar sonucunda da elde edilemedi.

3.5.Dibenzoilmetan'ın Asetofenon Tiyosemikarbazon ile Reaksiyonu :

Yine burada da bir evvelki çalışmamıza benzer reaksiyon çalışmaları yapıldı.Reaksiyon ortamını daha önceki çalışma tecrübemizden yararlanarak ve yukarıdaki çalışmalara da paralellik olacağı düşünülerek n.bütanol içerisinde reaktifler (1:1) mol oranında karıştırılarak yapıldı.Ortama 1 damla CH_3COOH ilave edildi ve bir geri soğutucuyla bu deneme 10 saat kadar sürdürüldü.Bu süre sonunda çözelti ortamının açık sarı olduğu

gözlemlendi. Hemen reaksiyonun ısısı kesildi ve soğumaya bırakıldı. Ancak bir çökmenin olmaması nedeniyle çözücü rotavapor'dan atıldı. Ele geçen sarı ham ürün eter içerisinde karıştırıldı. Daha sonra bu ürün süzülür ve sarı rengin kaybolduğu tesbit edildi. Bu ürünün de reaktiflerden asetofenon tiyosemikarbazonla aynı özellikleri gösterdiği İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tayini ile belirlendi

Yukarıda izah ettiğimiz reaksiyonlar için beklenen yapıların aşağıdaki gibi olabileceği düşünülmeye karşın bütün gayretlerimize rağmen istenilen hedefe ulaşamadık.



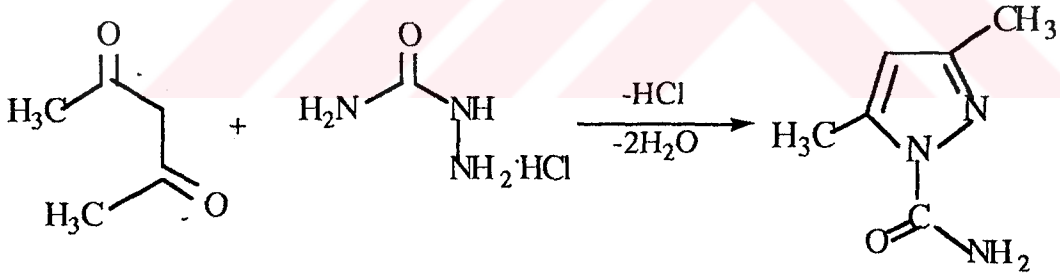
3.6. Asetil Aseton'un Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu :

Bu çalışmamızda asetil aseton'un da dibenzoilmetan'daki denemelere benzer şekilde reaksiyon verebileceği düşünüldü. Bunun sonucunda en uygun reaksiyon şartları aşağıdaki gibi belirlendi.

Bu reaksiyon da reaktifler (1:1) mol oranında alınarak sulu ortamda bir magnet yardımıyla oda koşullarında 2 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon sonunda beyaz bir çökelek oluştu. Bu çökelek bir krozede süzülür. Saf su içerisinde kristallendirilen iğnemsiz kristaller analize hazırlandı. Bu arada TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak elde edilen ürünün (2a) başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu

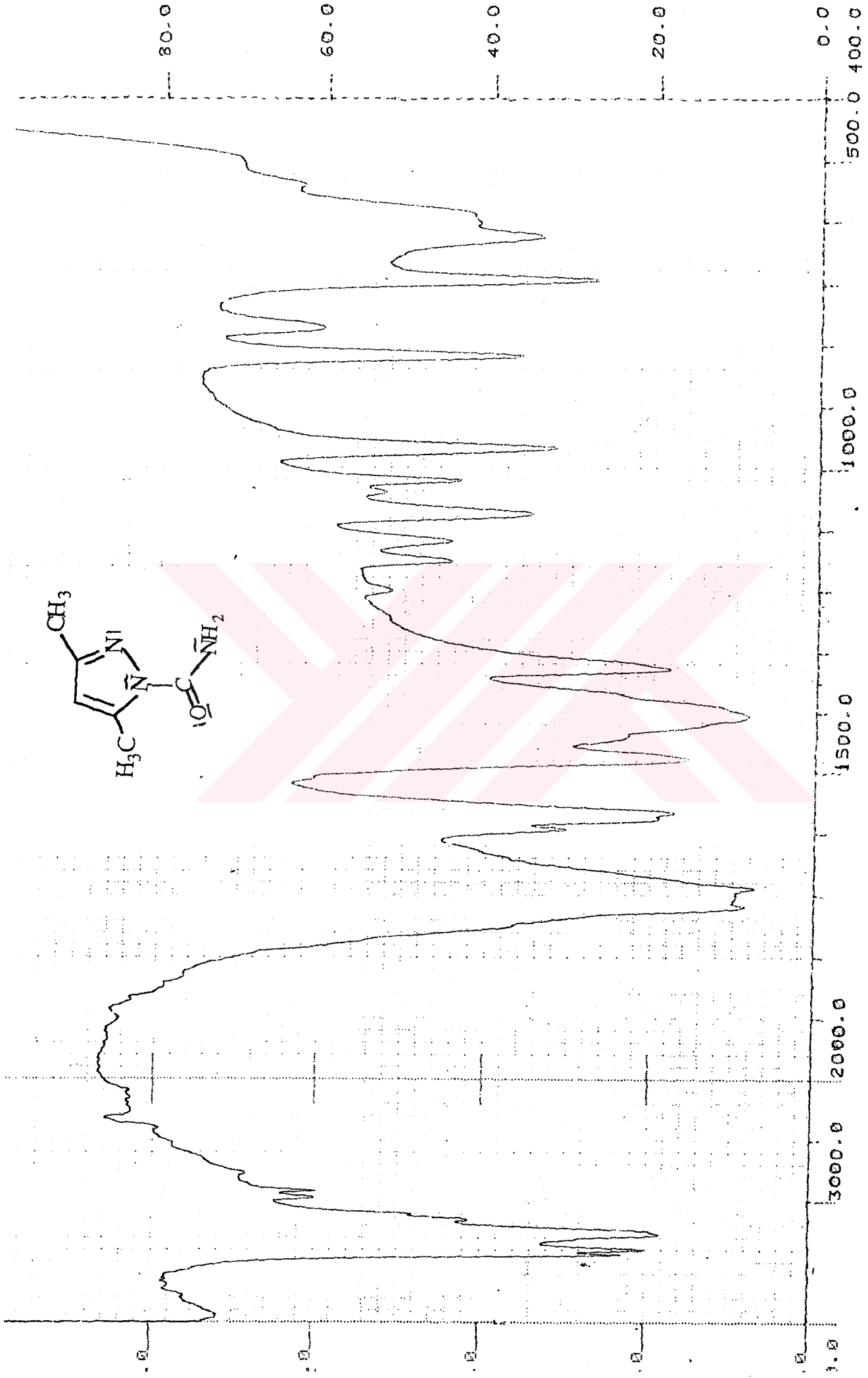
belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (2a) kapalı formülünün $C_6H_9ON_3$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Sayfa 25'de şekil-3.3'de (2a) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde, ilk olarak hidrojen gerilme bölgesinde 3300cm^{-1} görülen keskin absorpsiyon piki moleküldeki -N-H bağı gerilme titreşimine aittir. $3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında iki band şeklindeki absorpsiyon pikleri molekülde -NH₂ primer amin yapısını ihtiva ettiği buradaki yarılanmanın da bundan ileri geldiği anlaşılmaktadır. Çünkü primer amin yapısındaki absorpsiyon piklerinin bu frekanslar arasında gerilme titreşimi verdiği kaynaklarda belirtilmektedir [38]. Karbonil grupları ise spektrumun çift bağ bölgesinde $1800\text{-}1640\text{cm}^{-1}$ arasında pik verirler [38]. $1750\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen piklerden birinin C=O gerilme titreşimini, 1600 cm^{-1} 'de görülen pik ise -C=C- gerilme titreşimini göstermektedir. 1630 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki ise C-N bağı gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (2a) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik, 1-Amido-3,5-dimetil pirazol şeklinde adlandırıldı.



3.7. Asetil Aseton'un Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu :

Bu reaksiyonda da reaktifler (1:1) mol oranında alınarak denemeler yapıldı. Bu denemeler sonucunda yeni bir ürün oluştuğu şu şekilde anlaşıldı. Asetil asetone ile tiyosemikarbazit % 60'lık etil alkol içerisinde 1 damla HCl katalizörlüğünde oda koşullarında bir magnetle 3 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyonun başında önce tiyosemikarbazit etanol'de bir süre karıştırıldı. Daha sonra bunun üzerine asetil asetone ilave edildi. Reaksiyonun bitmesine başlangıçta berrak olan ortamın 3 saat süre sonunda bir çökelek oluşması üzerine karar

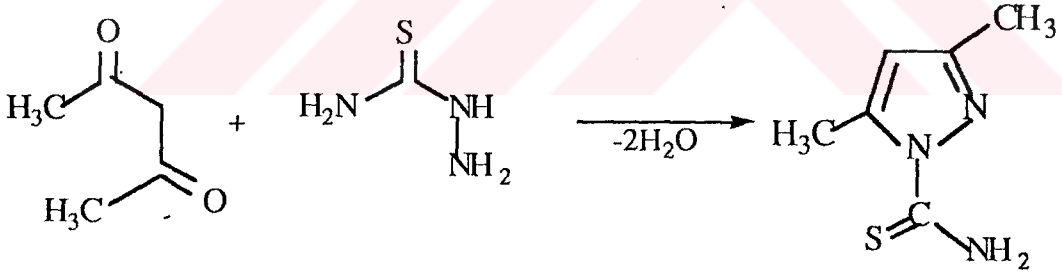


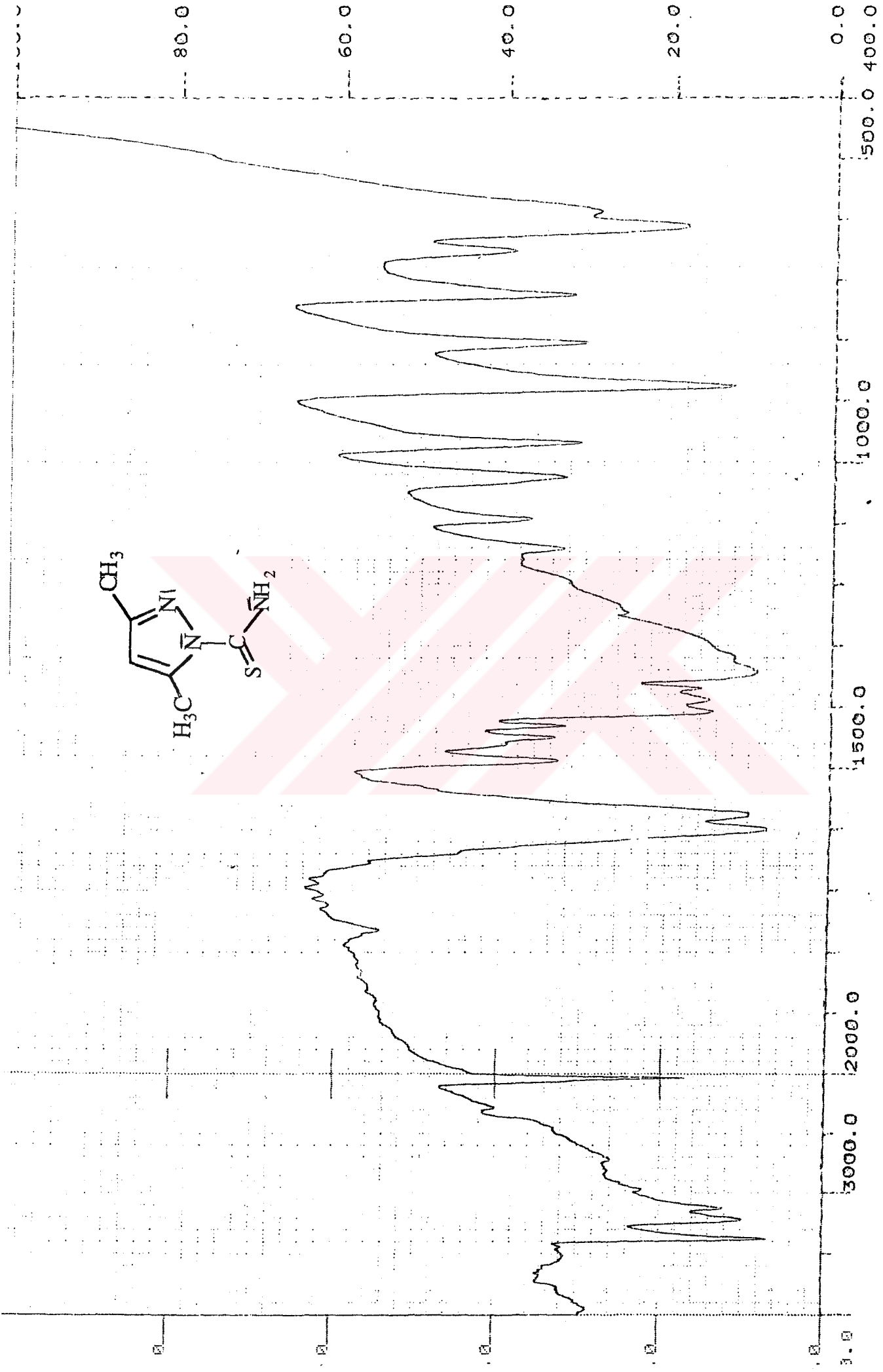
Şekil-3.3 : 2a Bileşiminin IR Spektrumu

verildi.Reaksiyon hemen durduruldu ve ham ürün süzüldü.Beyaz,renksiz olan bu ürün çeşitli denemelerden sonra % 50'lik etanol'de kristallendirildi. Bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı olduğu TLC ve erime noktasından tayin edildi.Elementel analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (**2b**) kapalı formülünün $C_6H_9SN_3$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Sayfa 27'da şekil 3.4'de (**2b**) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir.Spektrumun $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan üçlü piklerden birinin NH_2 primer amin yapısına ait olduğu düşünülmektedir.Buradaki yarılanmada primer yapıdan dolayı olduğu anlaşılmıştır. 3100 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon piki moleküldeki aromatik C-H bağı gerilme titreşimini göstermektedir.Spektrumdaki 1500 cm^{-1} civarındaki keskin pik ise C=C çift bağlarının gerilme titreşimini, 1340 cm^{-1} 'deki band ise C=S gerilme titreşimini temsil eder. 2000 cm^{-1} 'deki keskin absorpsiyon piki ise moleküldeki S-H bandına ait olduğu anlaşılmaktadır.

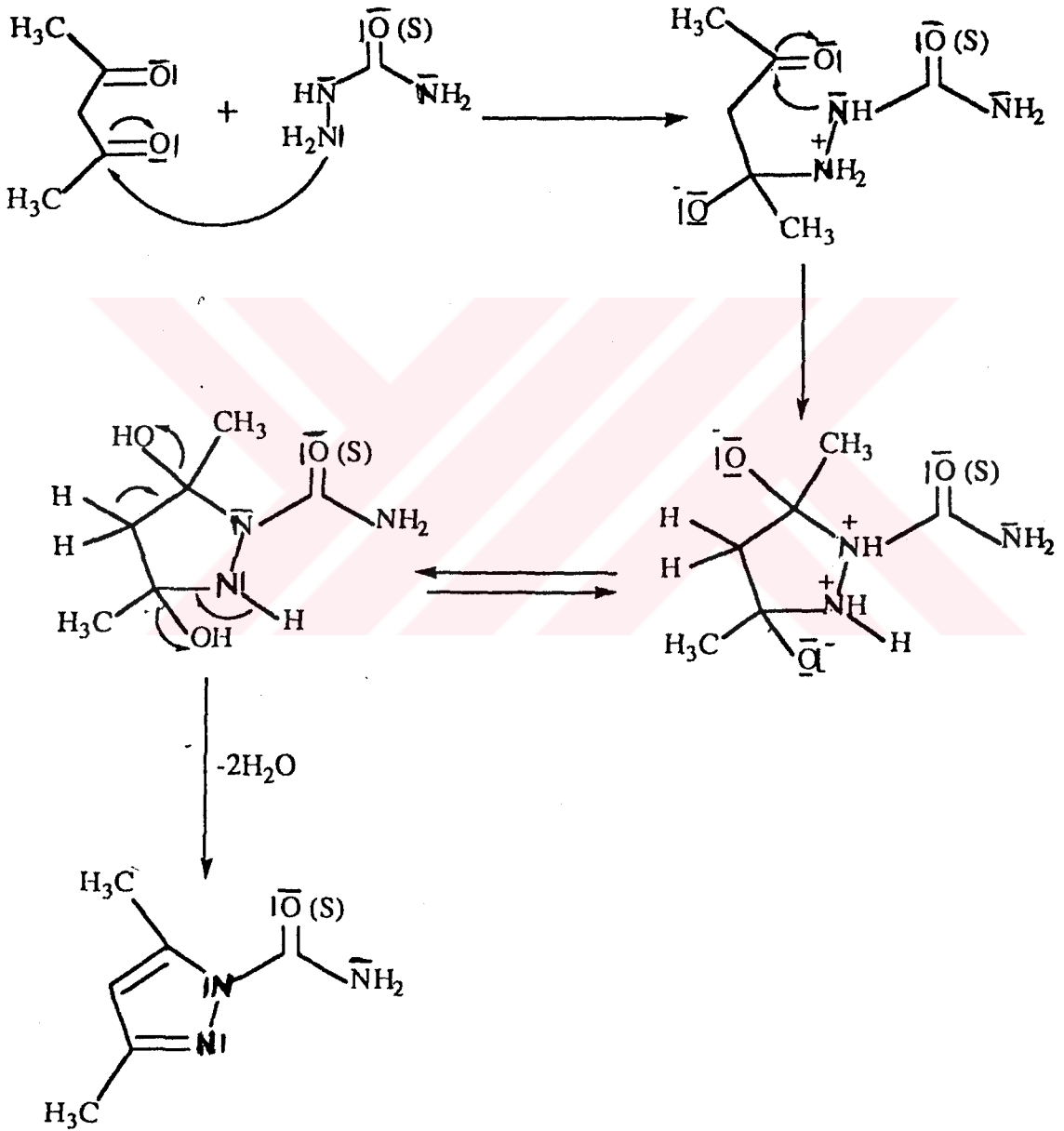
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (**2b**) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik , 1-Tiyokarbamido-3,5-dimetil pirazol şeklinde adlandırıldı.





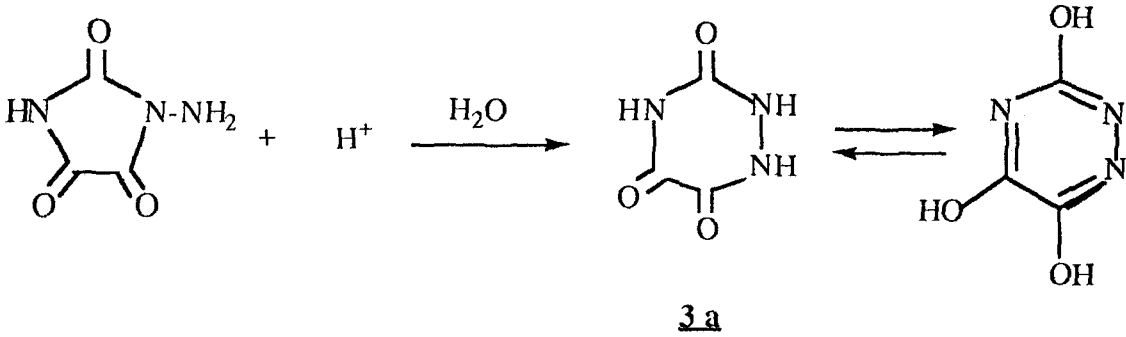
Şekil-3.4 : 2b Bileşiğinin IR Spektrumu

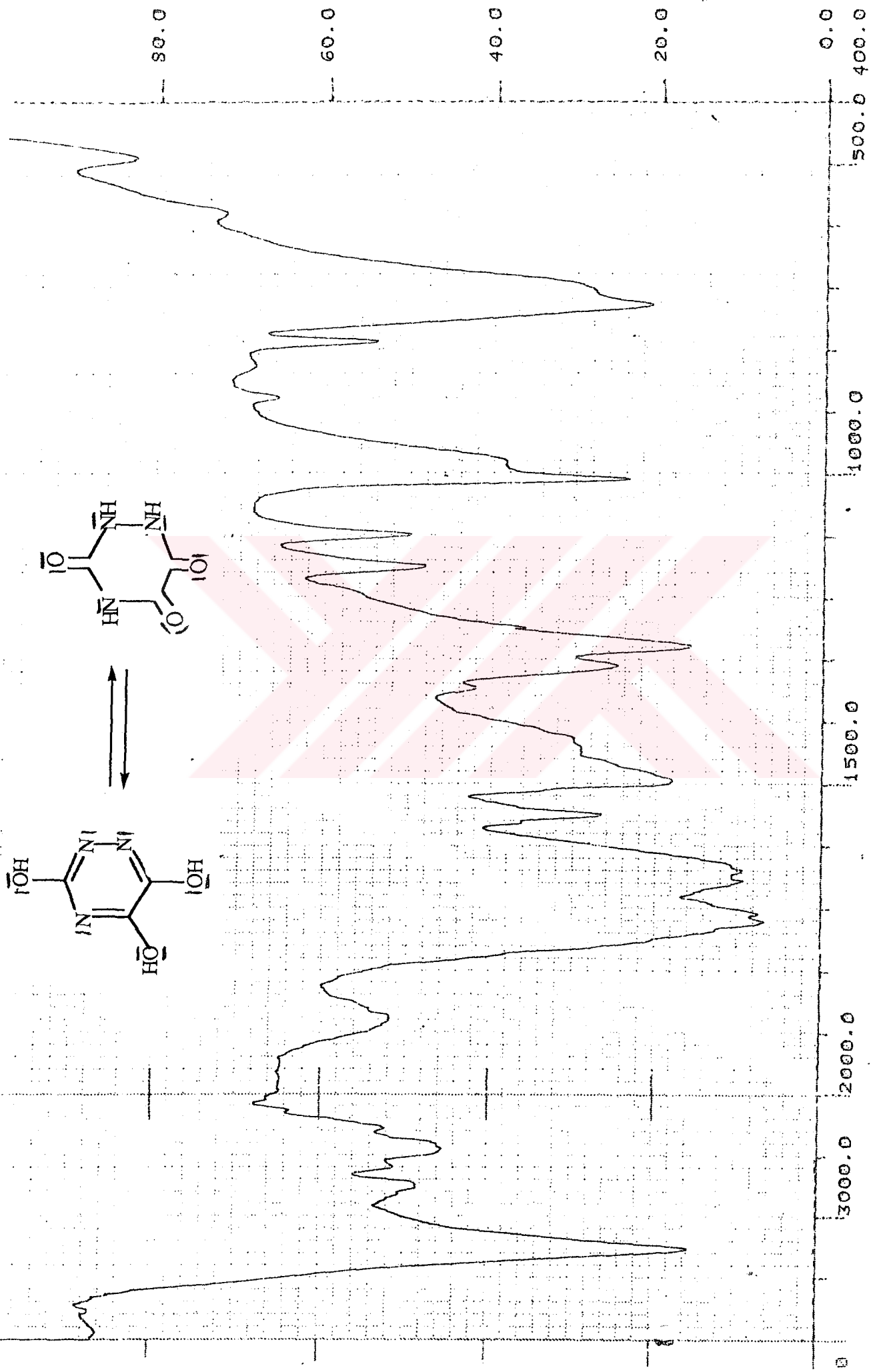
3.8.2a ve 2b Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması :



3.9.B Bileşiğinin 1,2,4-Triazin-3,5,6-Trion'a Dönüşümü :

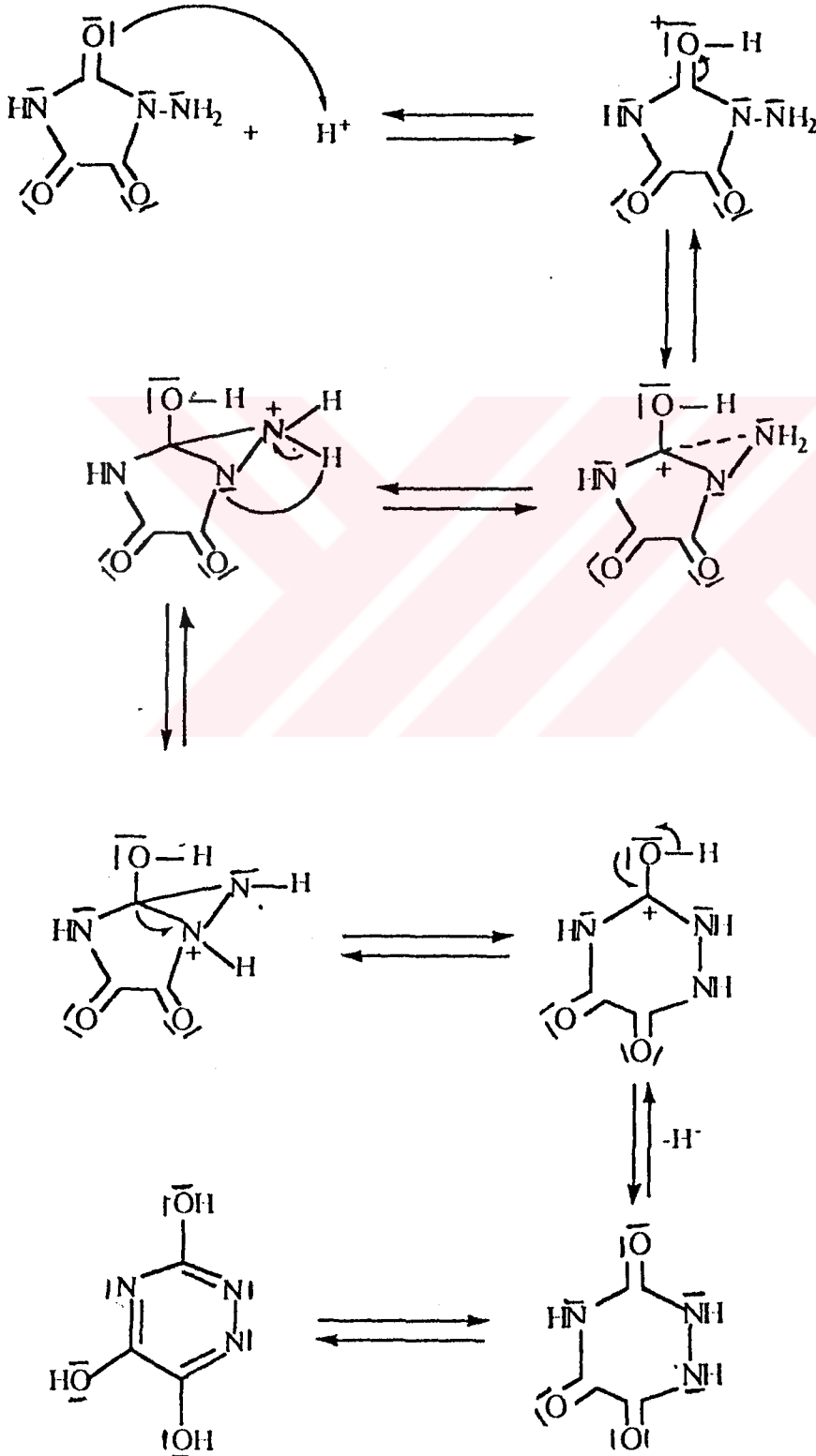
Bu denemede **B** [1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H)-Trion] bileşiğinin saf su içindeki davranışı incelendi. Öncelikle **B** bileşiği bir miktar saf su içerisinde oda koşullarında bir magnet yardımıyla karıştırılarak çözüldü. Daha sonra bunun üzerine 1 damla HCl ilave edildi. Bu haliyle reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda bir çökelmenin olduğu görüldü. Bunun üzerine reaksiyon durduruldu. Oluşan yeni, saf maddenin başlangıç maddesinden farklı olduğu erime noktasıyla tespit edildikten sonra elementel analiz sonucuna göre bu bileşiğin (**3a**) kapalı formülünün $C_3H_3N_3O_3$ şeklinde olduğu anlaşıldı. KBr disk tekniği ile alınan sayfa 30'de şekil 3.5'de (**3a**) bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan oldukça şiddetli absorpsiyon piki molekülde üst üste binmiş -N-H bağı gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Buna mukabil 1500 cm^{-1} deki orta şiddetteki pik N-H eğilme titreşimine aittir. Yine $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki keskin pikin OH gruplarının gerilme titreşimine de ait olduğu düşünülmüştür. Çift bağ bölgesindeki $1800-1640\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen bandlar, bilindiği gibi, C=O gruplarına aittir. $1720-1640\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen piklerin üst üste binmiş karbonil gruplarının gerilme titreşimleri olduğu anlaşılmaktadır. Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (**3a**) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik, 1,2,4-Triazin-3,5,6-Trion şeklinde adlandırıldı.





Şekil-3.5 : 3a Bileşinin IR Spektrumu

3.10.3a Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması :



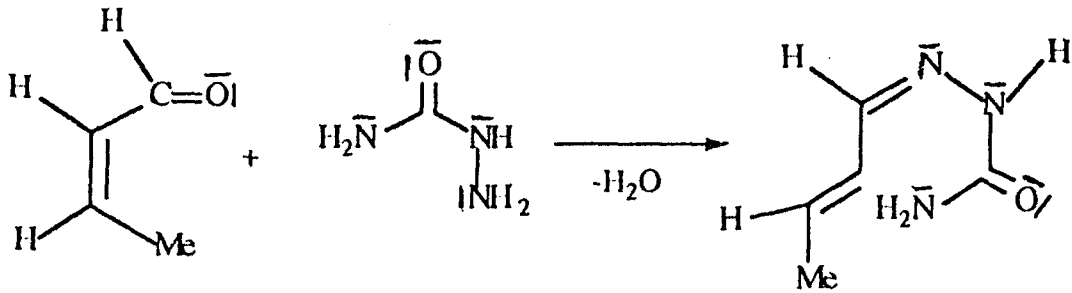
3.11.Kroton Aldehit'in Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu :

α,β doymamış aldehit olan kroton aldehit, semikarbazit hidroklorür ile bir takım denemeler sonucunda en uygun reaksiyon şartları şu şekilde tespit edilmiştir.

Reaktifler (1:1) mol oranında alınarak semikarbazit hidroklorür saf su içerisinde çözüldü ve bunun üzerine kroton aldehit eklenerek bu çözücü ortamında bir magnetle oda koşullarında 2 saat süreyle karıştırıldı.Reaksiyon,beyaz bir çökeleğin gözlenmesi sonucunda durduruldu.Beyaz, renksiz çökelek süzüldü ve saf su içerisine alınarak yıkandı.Uygun çözücülerin denenmesi sonucunda etanol'de kristallendirildi.Oluşan pul pul şeklindeki bu bileşiğin (4a) başlangıç maddelerinden farklı olduğu TLC ve erime noktasıyla beliflendi.Elementel analiz sonucuna göre bu bileşiğin kapalı formülünün $C_5H_9N_3O$ şeklinde olduğu tespit edildi.

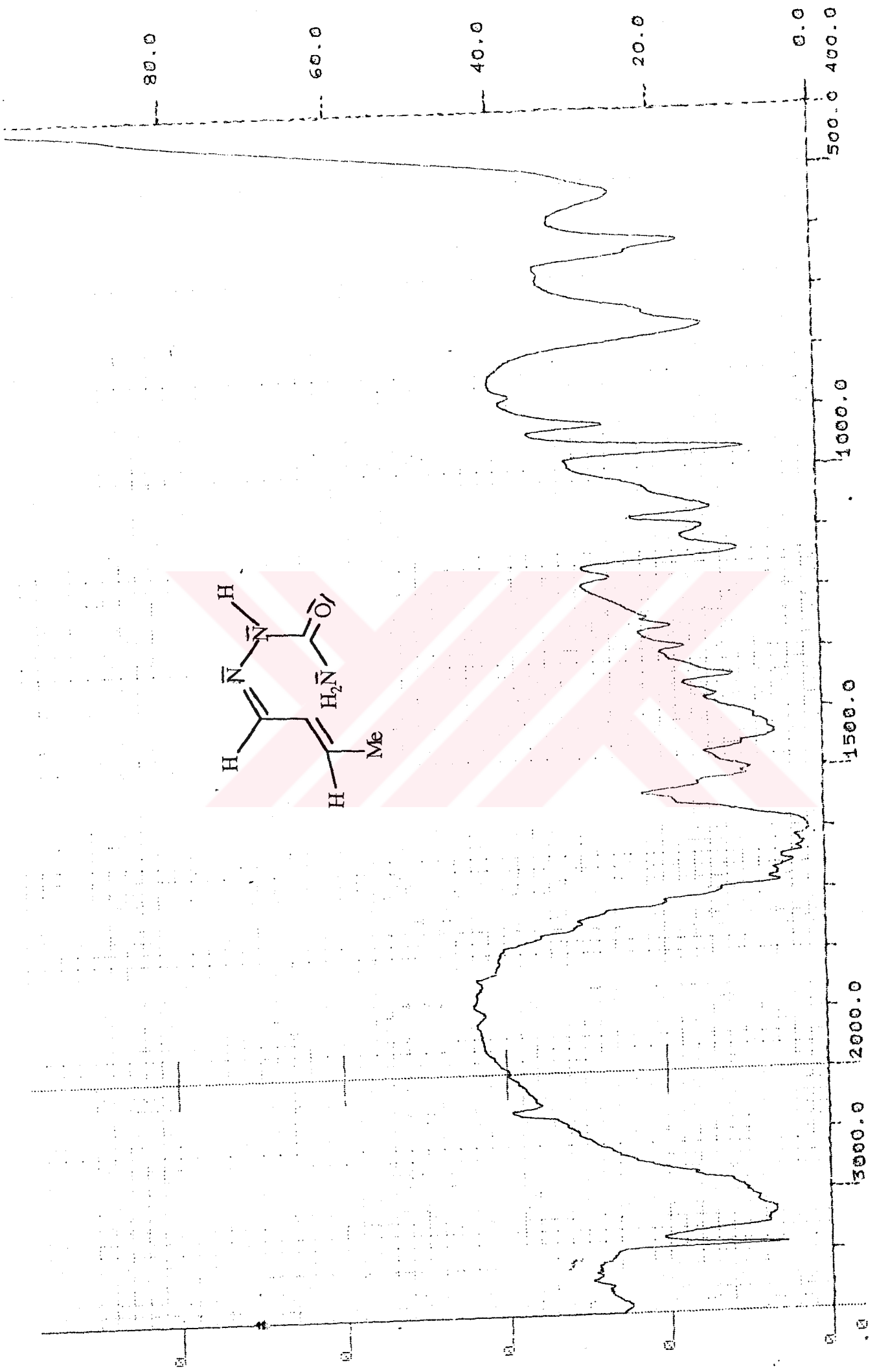
Sayfa 33, şekil 3.6'deki (4a) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, hidrojen gerilme bölgesinde 3250 cm^{-1} 'de yayvan şeklindeki absorpsiyon piki -N-H gerilme titreşimini, 3500 cm^{-1} 'deki keskin pik ise C-NH₂ bağı gerilme titreşimine aittir.Spektrumun $1700-1640\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen piklerden biri,-C=N diğeri ise -C=C- gerilme titreşimini göstermektedir.Yine bu bölgede karbonil grubunun overton'u da görülmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz sonuçlarına göre (4a) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup,IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik kroton aldehit semikarbazon şeklinde adlandırıldı.



3.12.Kroton Aldehit'in Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu :

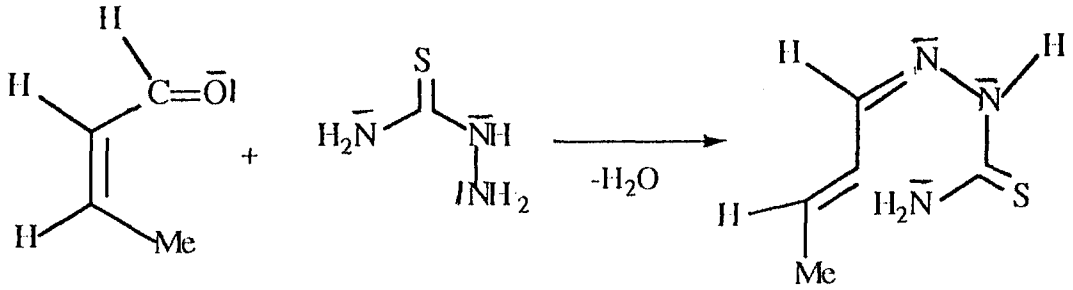
Bu denemede de reaksiyonun (4a) bileşiğinin yapılışına benzer olacağı düşünüldü ve en iyi reaksiyon şartı aşağıdaki gibi tespit edildi.

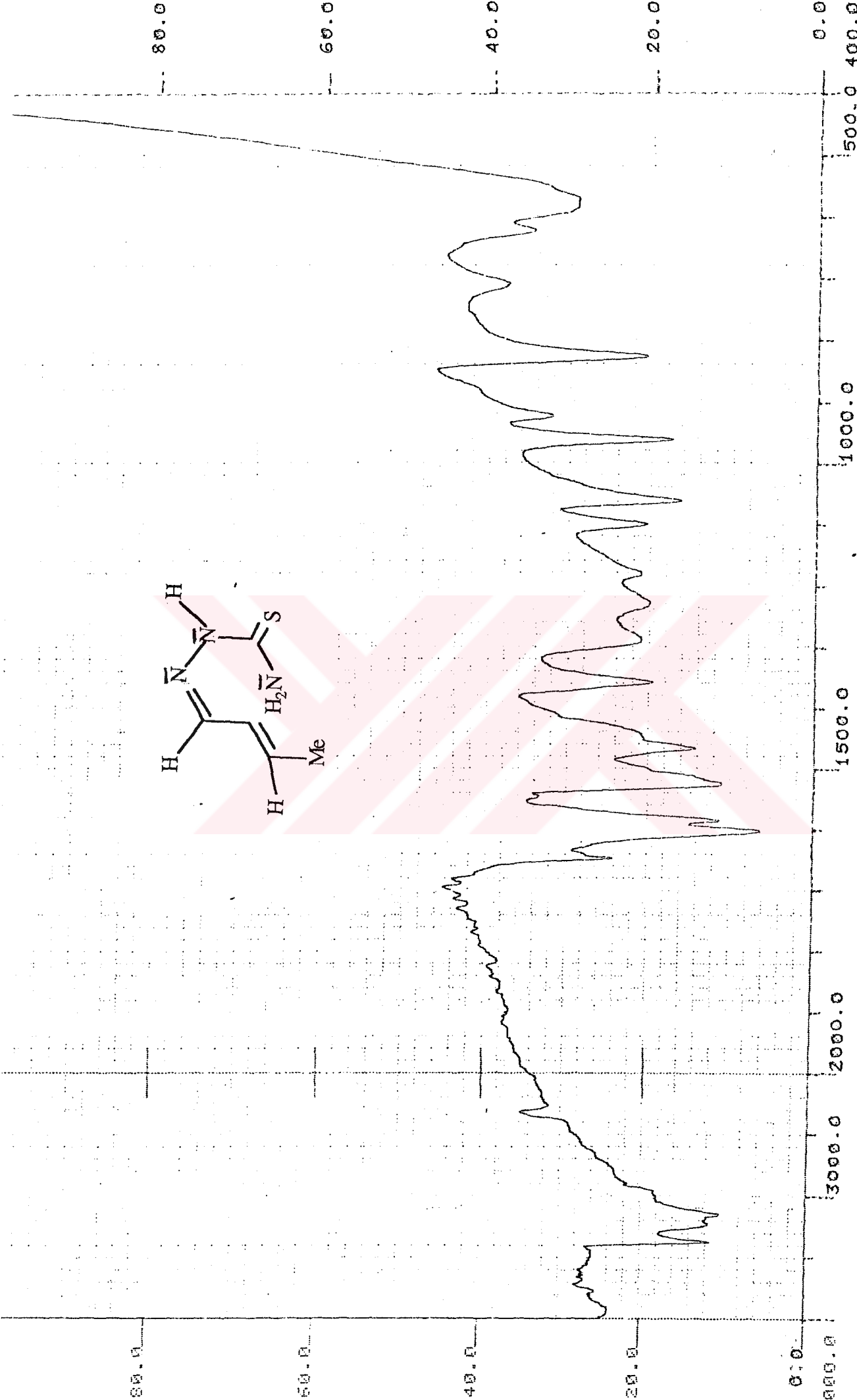


Şekil-3.6 : 4a Bileşiğinin IR Spektrumu

Yine reaktifler (1:1) mol oranında alındı.Kroton aldehit ile tiyosemikarbazit % 70'lik etanol içerisinde bir magnetle oda koşullarında 12 saat karıştırıldı.Oluşan çok açık sarı renkteki ham ürün bir krozede süzüldü.Bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı olduğu TLC ve erime noktasıyla belirlendikten sonra elementel analiz sonucuna göre yeni ve saf maddenin (4b) kapalı formülününün $C_5H_9N_3S$ şeklinde olduğu tespit edildi.Bu bileşiğin IR spektrumuna bakıldığı zaman (4a) bileşiğinin IR spektrumuna benzer olduğu görülmektedir.Bu spektrumda $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ arasındaki keskin pik moleküldeki C=S gerilme titreşimine aittir.Bunun böyle olduğu IR korelasyon tablolarında açıkça görülmektedir.Yine burada (4a) bileşiğinin spektrumunda olduğu gibi $3400-3150\text{ cm}^{-1}$ arasında çift yarık şeklindeki pik NH_2 yani primer amin bandı gerilme titreşimine ve aynı zamanda N-H absorpsiyon pikinin gerilme titreşimine aittir. 1600 cm^{-1} 'deki orta şiddetteki pik C=C gerilme titreşimini, 1650 cm^{-1} zayıf şiddetteki absorpsiyon piki de C=N- gerilme titreşimini temsil etmektedir.

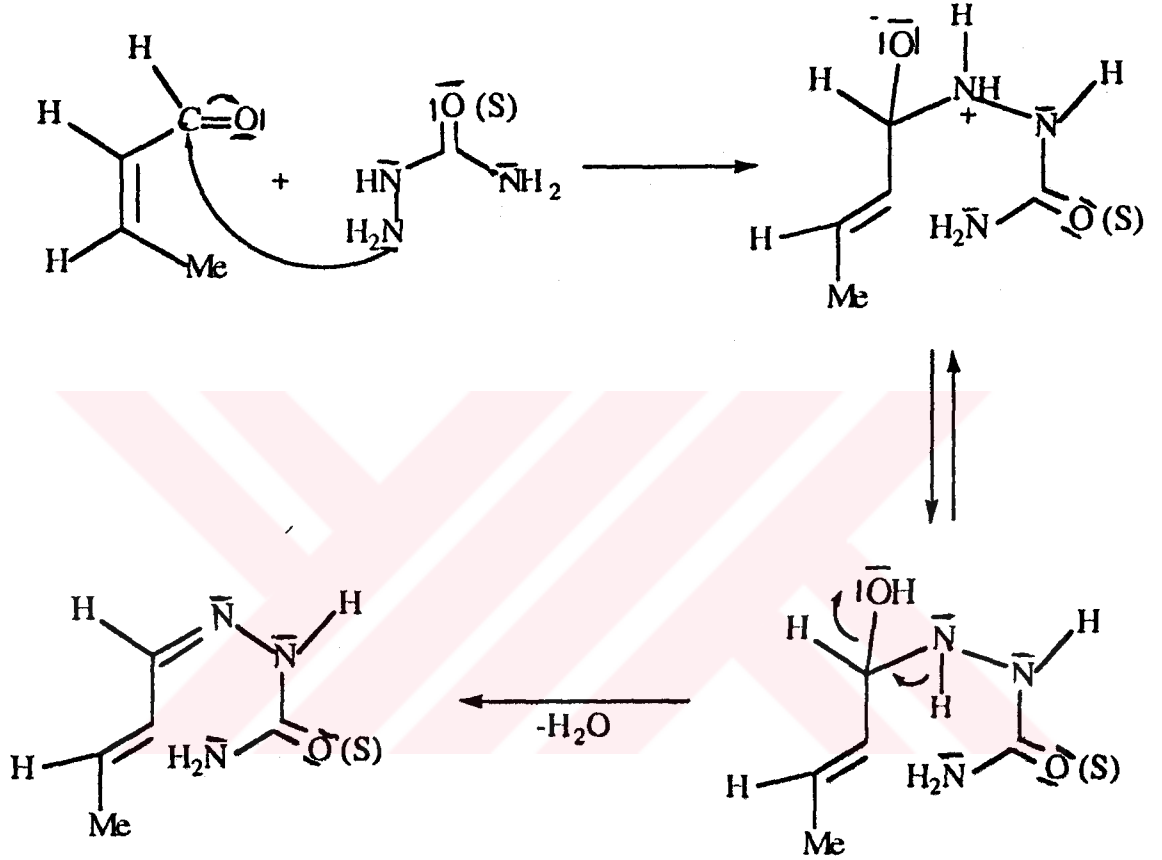
Bu spektral ve elementel analiz sonuçlarına göre (4b) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formüllü aşağıdaki gibi olup,IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik, kroton aldehit tiyosemikarbazon şeklinde adlandırıldı.





Şekil-3.7 : **4b** Bileşiğinin IR Spektrumu

3.13.4a ve 4b Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması :

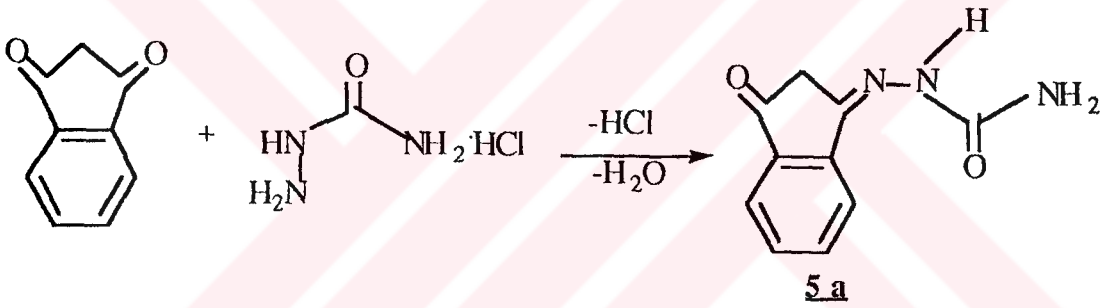


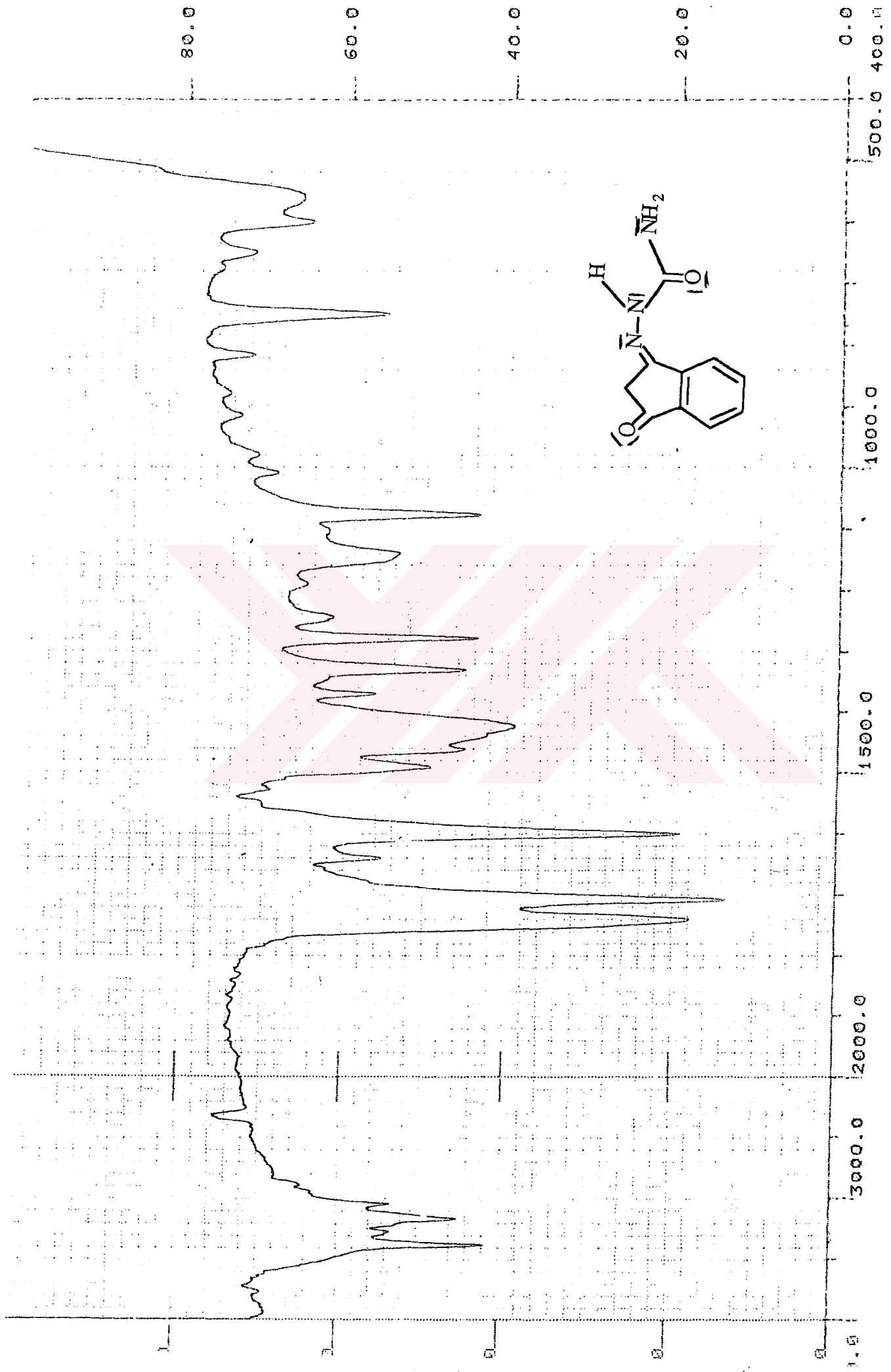
3.14.İndan-1,3-Dion'un Semikarbazit Hidroklorür ile Reaksiyonu :

Bu denemede reaktifler (1:1) mol oranında alınarak çeşitli çalışmalar yapıldı. Bu denemeler sonucunda en uygun reaksiyon şartları aşağıdaki gibi tespit edildi. İlk olarak İndan-1,3 dion % 96'lık etanol içerisinde çözüldü. Çözelti ortamı berrak, kırmızı ve oda koşullarında bir magnet yardımıyla karışan bu ortamın üzerine eşdeğer miktarda semikarbazit hidroklorür eklendi. 24 saat karıştırma sonucu ortamda çökelmenin olduğu gözlemlendi. Bunun üzerine reaksiyon durduruldu. Hafif sarı renkte olan ham ürün bir krozede süzüldü. Uygun çözücülerin denenmesi sonucunda n.bütanol'de kristallendirildi. Renksiz saf ve yeni ürün (5a) elementel analiz neticesinde kapalı formülünün C₁₀H₉N₃O₂ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Bilindiği gibi IR spektroskopisi bir moleküldeki temel titreşimleri esas alır [38].KBr disk tekniği yardımıyla alınan şekil 3.8'de sayfa 38'da (5a) bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir.Bu spektrum incelendiği zaman hidrojen gerilme bölgesinde 3400 cm^{-1} arasında çift yank şeklinde görülen keskin absorpsiyon piki moleküldeki $-\text{NH}_2$ yani primer amin gerilme titreşimini,yine bu bölgede 3100 cm^{-1} 'deki şiddetli pik N-H absorpsiyon bandına ait gerilme titreşimini göstermektedir.Spektrumun çift bağ bölgesinde 1800-1500 cm^{-1} arasındaki üç tane keskin absorpsiyon piklerinden sağdaki,C=N-N ortadaki N-C=O soldaki ise C=O grubu gerilme titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir.

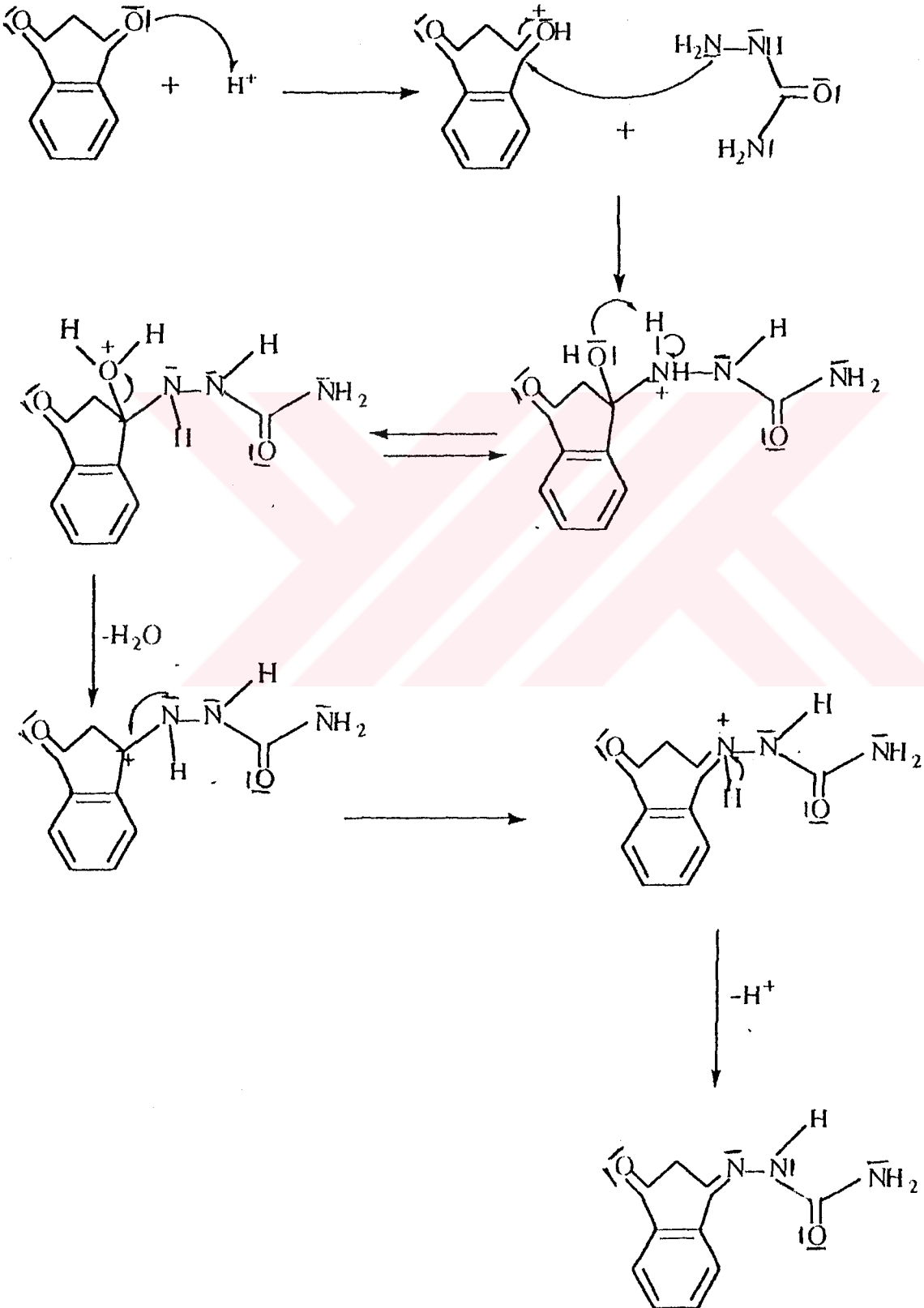
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (5a) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup,IUPAC adlandırma sistemine göre bu bileşik ,İndan-1,3 dion semikarbazon şeklinde adlandırıldı.





Şekil-3.8 : 5a Bileşiminin IR Spektrumu

3.15.5a Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması :



BÖLÜM IV

4.BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metodlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, yani yapılarında yer alan C, H ve N yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri verildi. Reaksiyonlarda kullanılan başlangıç maddeleri, literatürce bilinen bileşikler olduğundan, burada yer almadı.

4.1. 3,5-Difenil Pirazol (1a) :

0.5 g. Dibenzoilmetan ve 0.25 g semikarbazit hidroklorür (1:1 mol) 0.1 g NaCH₃COO katalizörlüğünde geri soğutucu yardımıyla etil alkol içerisinde 4 saat kaynatıldı. Reaksiyonun tamamlanmasına az bir zaman kalması üzerine ortamda renksiz, beyaz bir çökelme meydana geldi. Daha sonra reaksiyonun ısı kesilip soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra ham ürün süzüldü ve eter ortamına alındı. Buradan ele geçen ürün % 60'lık etanol'de kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=201°C

Verim=% 72

MA : C₁₅H₁₂N₂ (220 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	81,81	5,45	12,72
Bulunan :	81,59	5,27	12,83

IR Spektrumu : 1580 cm⁻¹ (N-H), 1590 cm⁻¹ (C=N), 1600 cm⁻¹ (C=C)

4.2. 3,5- Difenil Pirazol (1b) :

0.5 g Dibenzoilmetan ve 0.2 g tiyosemikarbazit (1:1 mol) 1 damla asetik asit katalizörlüğünde bir geri soğutucu altında etil alkol içerisinde 10 saat kaynatıldı. Bu sürenin sonuna doğru çözelti ortamı açık yeşildi. Reaksiyonun ısısı kesildi ve soğumaya bırakıldı. Renksiz ürün süzüldü ve eter içerisine alındı. Daha sonra % 60'lık etanol içerisinde kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=201°C , Verim=% 65 , MA : C₁₅H₁₂N₂ (220g./mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	81,81	5,45	12,72
Bulunan :	81,85	5,26	12,74

IR Spektrumu : 1580 cm⁻¹ (N-H) , 1590 cm⁻¹ (C=N), 1600 cm⁻¹ (C=C)

4.3. 1-Amido-3,5 Dimetil Pirazol (2a) :

0.5 ml Asetil Aseton ve 0.5 g semikarbazit hidroklorür (1:1 mol) sulu ortamda oda koşullarında bir magnet yardımıyla 2 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon sonunda renksiz, beyaz bir çökelek oluştu. Ham ürün süzüldü. Saf suda kristallendirildikten sonra P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=126°C , Verim=% 68 , MA: C₆H₉ON₃ (139 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	51,79	6,47	30,20
Bulunan :	51,90	6,51	30,90

IR Spektrumu : (3450-3400) cm⁻¹ (-NH₂), 3300cm-1 (-N-H) 1680 cm⁻¹ (C=O),1600 cm¹ (C=C) 1580cm⁻¹ (C=N)

4.4. 1-Tiyokarbamido-3,5-Dimetil Pirazol (2b) :

0.48 ml Asetil aseton ve 0.4 g tiyosemikarbazit 1 damla HCl katalizörlüğünde % 80'lik etil alkol içerisinde bir magnet yardımıyla oda koşullarında 3 saat süre ile karıştırıldı.Reaksiyon sonunda ortamda renksiz, beyaz çökelek oluştu.Daha sonra % 60'lık etil alkol içerisinde kristallendildi ve P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N= 80°C , Verim=% 79 , MA : C₆H₉SN₃ (155 g./mol)

Bileşen % :	C	H	N	S
Hesaplanan :	46,45	5,80	27,09	20,64
Bulunan :	46,32	5,88	27,03	19,34

IR Spektrumu : (3400-3200) cm⁻¹ (-NH₂), 3100 cm-1 arom.(C-H), 2000 cm⁻¹ (S-H),1340 cm⁻¹ (C=S), 1500 cm⁻¹ (C=C)

4.5. Kroton Aldehit Semikarbazon (4a) :

0.45 ml Kroton aldehit ve 0.6 g semikarbazit hidroklorür (1:1 mol) sulu ortamda 2 saat süreyle bir magnet yardımıyla karıştırıldı.Bu süre sonunda oluşan beyaz ham ürün süzüldü.Daha sonra saf su ile yıkandı.% 96'lık etanol'de kristallendirilip P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=200°C , Verim=% 75 , MA : C₅H₉N₃O (127 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	47,24	7,086	33,07
Bulunan :	47,12	7,091	32,97

IR Spektrumu: 3250 cm⁻¹(N-H),3500 cm⁻¹,(C-NH₂),1600 cm⁻¹ (C=C),1660 cm⁻¹ (C=N)

4.6. Kroton Aldehit Tiyosemikarbazon (4b) :

0.36 ml Kroton aldehit ve 0.5 g.tiyosemikarbazit % 60'lık etanol içerisinde 12 saat oda koşullarında bir mağnetle karıştırıldı.Bu süre sonunda renksiz, beyaz ürün oluştu Ham ürün süzüldü ve % 60'lık etil alkol'de kristallendirildikten sonra P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=190°C , Verim=% 67 , MA : C₅H₉N₃S (143 g/mol)

Bileşen % :	C	H	N	S
Hesaplanan :	41,95	6,29	29,37	22,37
Bulunan :	42,01	6,38	29,71	22,22

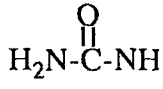
IR Spektrumu: (3400-3150) cm⁻¹ ,(NH₂) ,3400 cm⁻¹ (N-H) ,1600 cm⁻¹ (C=C),1650 cm⁻¹ (C=N)

4.7.İndan-1,3-Dion Semikarbazon (5a) :

0.5 g.İndan-1,3-dion 0.38 g.semikarbazit hidroklorür (1:1 mol) % 96'lık etanol içerisinde oda koşullarında bir mağnet yardımıyla 24 saat karıştırıldı.Bu süre sonunda oluşan açık sarı renkli ham ürün süzüldü.Süzülen ham ürün n.bütanol'de kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N= 330°C , Verim=% 55 , MA : C₁₀H₉N₃O₂ (203 g./mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	59,11	4,43	20,68
Bulunan :	59,31	4,42	20,18

IR Spektrumu : 3400 cm⁻¹ (NH₂), 3100 cm⁻¹ (N-H), 1600 cm⁻¹  1700 cm⁻¹ (C=N), 1740 cm⁻¹ (C=O)

4.8. 1,2,4-Triazin-3,4,6-Trion (3a) :

0.5 g 1-Aminoimidazol-2.4.5-(1H.3H)-Trion 1 damla HCl katalizörlüğünde 30 ml saf su içerisinde bir mıknatısla oda koşullarında 8 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyonun bitmesine az bir zaman kala başlangıçtaki berrak ortamın bulandığı görüldü. Ürün bir krozede süzüldü ve su ile yıkanarak kristallendirmeden P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutuldu.

E.N=238°C , Verim=% 30 , MA: C₃H₃N₃O₃ (129 g./mol)

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	27,90	2,32	32,55
Bulunan :	28,13	2,27	32,64

IR Spektrumu : 3300 cm⁻¹ (N-H veya OH), 1720 cm⁻¹ (N-C=O) 1660 cm⁻¹ (C=N-N)

BÖLÜM V

5.TARTIŞMA VE SONUÇ :

Yapılan bu çalışmalarda etanol'de dibenzoilmetan'ın semikarbazit hidroklorür ile 2 saat, tiyosemikarbazit'le 10 saat sürelerle çeşitli denemeler sonucunda (1a) ve (1b) diye adlandırdığımız, birbirinin benzeri olan 3,5-difenil pirazol bileşiği elde edilmiştir.Organik reaksiyonlardaki sürenin,reaksiyonların yürüyüşüne etkisi burada açıkça görülmüştür.Asetil aseton'un semikarbazit hidroklorür ile sulu ortamda reaksiyonundan 1-Amido-3,5-dimetil pirazol (2a); tiyosemikarbazit'le reaksiyonundan 1-Tiyokarbamido-3,5-dimetil pirazol (2b) halkası elde edilmiştir.Metil gruplarının,pirazol halkasına bağlanması yine (3,5) mevkilerinde olduğu anlaşılmış ve buradaki reaksiyonların,bu şekilde yürüyüşünde indüktif etkinin etkili olduğu düşünülmüştür.

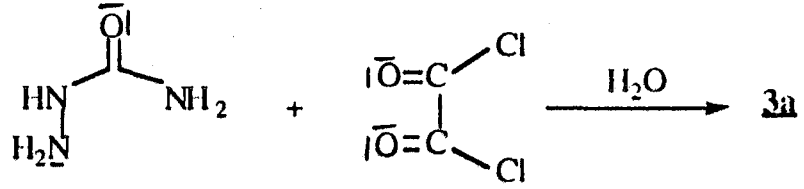
Semikarbazit hidroklorür ve tiyosemikarbazit'in asetofenon'la oluşturduğu asetofenon semi-tiyosemikarbazon'ların ,dibenzoilmetan ile n.bütanol içerisinde sırasıyla 2 ve 10 saat süreyle bir geri soğutucu altında kaynatılması sonucu, çözücü ortamında belirlenen bir ürün tespit edildi.Ancak bu ürün izole edilemedi.Bunun nedeni de n.bütanol'ün gerek asetofenon semikarbazon gerekse asetofenon tiyosemikarbazon'la asetal oluşturduğu düşünülmüş ve bu fikrimiz,n.bütanol ile asetofenon semi- tiyosemikarbazon bir geri soğutucu altında yukarıda verilen sürelerde bir reaksiyon yapılarak dibenzoilmetan'ın asetofenon semi- ve tiyosemikarbazon'la bu çözücü ortamında reaksiyon vermediği ; buna bağlı olarak n.bütanol'ün asetofenon semi-ve tiyosemikarbazon'la bu ortamda reaksiyona girdiği ve asetal diye bilinen kararsız bir ürün oluşturduğu anlaşılmıştır.Ana maddelerimiz olan dibenzoil metan ve asetofenon semi-ve tiyosemikarbazon'un birbiriyle reaksiyona girmemesinde en büyük etken: semi-ve tiyosemikarbazit türevi olan asetofenon semi-tiyosemikarbazon'ların büyük moleküllerden oluşmasıdır.Şartlar zorlandığında ,yani

ortamın biraz daha asidik yapılması sonucu,asetofenon semi-tiyosemikarbazon'lardaki bağlarda parçalanma meydana gelmiştir.

Kroton aldehit'in,semikarbazit hidroklorür ile sulu ortamda reaksiyonu yapılmıştır.Çünkü etanol ortamında reaksiyon veriminin düşük olduğu belirlenmiştir.Aynı şartlarda yapılan paralel iki denemede,sulu ortamdaki verim % 79 iken,etil alkol içerisinde % 60'a kadar düştüğü belirlenmiştir.Bunda da en büyük etkenin polarite farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.

α,β doymamış aldehit olan kroton aldehit'in,asetofenon semi-tiyosemikarbazon'larla etanol içerisinde sıra ile 10 ve 6 saat olmak üzere yapılan çalışmalarda,karşımıza biri floresans özelliği gösteren,diğeri bu özelliği taşımadığı tespit edilen iki ürün çıkmıştır.Bu ürünlerin ayırt edilmesi için kolon kromatografisi tekniği kullanılmıştır.Bunun sonucunda ürünler birbirinden ayrılmış,ancak;hava ortamında oksitlenmeleri sonucu izole edilememişlerdir.

Yeni bir deneme olan İndan-1,3-dion'un semikarbazit hidroklorür ile etanol içerisinde İndan-1,3-dion semikarbazon (5a) bileşiği elde edilmiştir.Buradaki reaksiyon süresinin oda koşullarında 24 saat değilde;hafif ısı ortamında,bu maddelerin bir geri soğutucu ile 1 saat kaynatılması sonucunda da yine aynı ürün elde edilmiştir.Buradan da organik kimyada sıcaklık tesirinin reaksiyon hızını artırdığı gözlenmektedir.İndan-1,3-dion'un asetofenon semikarbazonla, 1 damla der. HCl katalizörlüğünde de reaksiyon denemesi yapılmış ve yeni bir ürün diye düşünülen maddenin İndan-1,3-dion semikarbazon olduğu anlaşılmıştır. 1-Aminoimidazol-2,4,5-(1H,3H)-trion bileşiğinin asit katalizörlüğünde sulu ortamda halka genişlemesi reaksiyonu ile 1,2,4-triazin-3,4,6-trion (3a) bileşiği oluşturulmuştur.(3a) bileşiğinin amino imidazol türevi olan başlangıç maddesiyle aynı kromatografik özellik göstermesinden dolayı elimizde mevcut TLC metoduyla farklı bir ürün olup olmadığı belirlenememiştir.Diğer taraftan (3a) bileşiğinin elementel analiz sonucu başlangıç maddesiyle aynı bulunmuştur.(3a) bileşiğinin erime noktası ve IR spektrumu amino imidazol trion bileşiğinin erime noktası ve IR spektrumundan farklılık gösterdiği noktasından hareketle bu bileşiğin amino imidazol ile yapı izomeri olduğu anlaşılmıştır.Ayrıca (3a) bileşiği semikarbazit hidroklorür'ün okzalil klorür ile sulu ortamda reaksiyona girmesi sonucu aşağıdaki reaksiyonla da elde edilmiştir.



Böylece **(3a)** bileşiğinin yapısı bir bakıma doğrulanmıştır.Önemli saydığımız bu **(3a)** bileşiği ile ilgili çalışmalarımızı devam ettirmek düşüncesindeyiz.



KAYNAKLAR

1. A. Michael, The Relations between the Chemical Structure of Carbonyl Derivatives and their Reactivities toward Salts of Semicarbazide, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 393-424 (1918).
2. T.W. Graham Solomons, *Organic Chemistry*, 4th. Ed., s.757 (1988).
3. P.Chabrier et E.Cattelain, thiosemicarbazones, *Memoires A La Soc.Chim.*, 50-55 (1950).
4. Y.Akçamur, B.Altural and E.Sarıpınar G. Kollenz and O. Kappe, K. Peters, E. Maria Peters and Hans-Georg van Schnering, A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419-1422 (1988).
5. B.Altural, Y.Akçamur, E. Sarıpınar, İ. Yıldırım ve G. Kollenz, Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.* 120, 1015-1020 (1989).
6. B.Altural, Y. Akçamur ve G. Kollenz Preparations and Some Simple Reactions of 1-Substituted Imidazole -2,4,5-triones, *Org. Prep. and Pro., Int.*, 23 (2) 147-151 (1991).
7. J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, 3rd. Ed., s. 784 (1985).
8. E.Erdik, M.Obalı, N.Y. Işık, A.Öktemer, T.Pekel, ve E. İhsanoğlu, *Deneysel Organik Kimya*, Ankara Üniv., s.145 (1987).
9. J. March, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanism, and Structure*, 3rd. Ed., s.179 (1985).
10. J.Thiele und O.Stange: Ueber Semicarbazid, *Ber.* 27, 32 (1894).
11. B.S.Furniss, A.Hannaford, V.Rogers, P.W.G.Smith ve A.R Tatchell, *Vogel's Text book of Practical Org.Chem.* 4th Ed., s. 1112, (1981).
12. R.K. Makie ve D.M. Smith *Guide Book to Organic Synthesis*, s. 122 (1983).
13. Gatterman-Wicland, Çev.C.Dikmen-L.Ergener, *Organik Kimya Laboratuvarı*, s. 106 (1971).
14. R.Beckert und R.Mayer Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C₂-Synthesebausteine für Heterocyclen *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden.* 36, H.2 (1987).
15. R.Neidlein, H.Hege, *Chemiker, Zeitung.*, 98, s. 512 (1974).
16. R.O.C.Norman *Principles of Organic Synthesis*, s.244 Second Ed. Chapman and Hall, London (1978).
17. W.Ott, G.Kollenz, E.Ziegler, Synthese von Heterocyclen; 195. Reaktionen von cyclischen Oxalyl-Verbindungen-17. Cyclokondensation von Oxalyl-Chlorid und Malonyl-chlorid mit 1,3-h-aktiven Carbonyl-Verbindungen, *Synthesis*, 8, 546-547 (1976).
18. C.F.Allen, R.D.Abell ve J.B.Nomington, *Org.Synth.Coll.*, Vol.I, 7 8-205 (1956).

19. E.Ziegler, G.Kollenz und H.Igel, Synthesen von Heterocyclen, 158.Mitt (Über Reaktionen mit cyclischen Oxalyl-verbindungen, 5.Mitt.), Monatsh.Chem., s. 1769 (1971).
20. H.W.Winter, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg (1980).
21. G.Kollenz, E.Ziegler ve W.Ott.Synthesis of 5-Benzoyl-6-Phenyl-(1,3) Okzazinones, Org.Prep. and Proced. Int. ,s. 5 (6) , 261-264 (1983).
22. Y.Akçamur, Doçentlik Tezi Çalışması İstanbul (1979).
23. G.Kollenz, H.Igel und E.Ziegler, Über Reaktionen mit Cyclichen Oxalyl verbindungen, 6.Mitt: Synthesen von Heterocyclen, 161, Mitt. Monatsh. Chem. s. 103,450-459 (1972).
24. Hans Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie , 258 ,S.Hirzel Verlay Leipzig (1968)
25. E.Dane, F.Dreses, P.Konrad ve T.Dockner, Angevante Chem, İnternat.Ed.1, 658 (1962)
26. R.Jonas, R.Pohlike, G.Seitz and R.Unger, Synthetica Merk , Reagenzien für die Organische Synthese, Band 19 (1969); J.L.Simensen und M.Noyak.Soc.794 (1915).
27. O.Stark, Chinoline, Ber., 40, 3427 (1907), R.O.C. Norman Principles of Organic Synthesis,s.386 Second Ed. Chapman and Hall, London (1978).
28. Org. Synth. Coll. Vol. IV, 351 (1963).,H.Beyer W.Walter Lehrbuch der Organischen Chemie 19.Auflage ,s.302 s.Hirzel Verlag Stuttgart (1981).
29. F.Seidel, W.Thier, A.Uber und J.Dittmer , Analog Reaction mit Hydraziden (Knorr'sche Synthese).Ber. 68, 1922 (1935).
30. F.Sigmund und R.Uchann, Umwandlung in das Semicarbazon des Acetophenons, Monatsh. 51: 250 (1929).
31. E.Campaigne, P.A.Monroe, B.Arnwine and W:L.Archer; Thio semicarbazones of Thiophene Derivatives, Journal American Chemistry Society 75,988 (1950).
32. B.Altural and G.Kollenz, Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds , Part 30: Some Reactions with N-Amino -Pyrimidine Derivatives, Monatsh.Chem., 121,677-682 (1990).
33. B.S.Furniss, A.Hannaford, V.Rogers, P.W.G.Smith ve A.R. Tatchell, Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry Fourth Ed.,s.860 (1980).
34. R.M.Silverstein, A.C.Bassler, T.C.Morrill," Spectrometric Identification of Organic Compounds " ,Fourth Edition ,John Wiley and Sons,N.Y.,p.95-304 (1981)
35. H.Günzler, H.Böck., "IR-Spektroskopie" Taschetext, (1975).
36. R.C.Weast, "CRC Handbook of Chem.and Phys." 60 th Edition,P.F.246-277 (1981).

37. H.Willard, L.Meritt, A. Dean and E.Settle, "Instrumental Methods of Analysis", 6th Ed. D.Van Nostrand's Comp., New York, p. 177-216 and 316-372 (1981).
38. E. Erdik "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler" Ankara Üniversitesi Fen Fak.,s.(82-130) (1993).
39. R.J. Fessenden and J.S.Fessenden Organic Chemistry, Çev.Edit. T.Uyar, Organik Kimya, s.1141-1164, Güneş Kitabevi Ltd.Şti. (1992).

