

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT
KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİTLERLE
REAKSİYONLARI**

**Hazırlayan
Mehmet ÇADIR**

**Danışman
Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Haziran 2011
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT
KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİTLERLE
REAKSİYONLARI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Mehmet ÇADIR**

**Danışman
Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBY-10-2910 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Haziran 2011
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı Soyadı: Mehmet ÇADIR

İmza:



Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürlerinin Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Mehmet Çadır



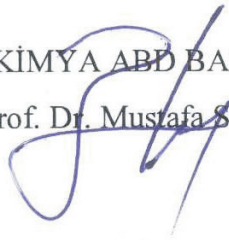
DANIŞMAN

Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN



KİMYA ABD BAŞKANI

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK



Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN danışmanlığında **Mehmet ÇADIR** tarafından hazırlanan “**Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürlerinin, Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

24/06/2011

JÜRİ :

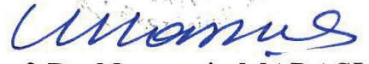
Danışman : Doç Dr. İlhan Özer İLHAN

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

ONAY :

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~26.07~~/2011 tarih ve ~~24/250~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

26.07/2011

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın danışmanlığını yürüten ve çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi değerli hocam Sayın Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında her zaman bilgilerine başvurduğum ve IR sonuçlarının alınması sırasında yardımcı olan Araştırma Görevlisi Emine ŞAHAN' a ayrıca Elementel Analiz sonuçlarının ve NMR spektrumlarının alınması sırasında yardımcı olan Uzman Semiha AYDIN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezin hazırlanmasına kadar geçen süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma ve bu araştırmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından itibaren her an yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen AİLEM' e şükranlarımı sunarım.

Mehmet ÇADIR
Kayseri, Haziran 2011

BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİTLERİN KLORÜRLERİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİTLERLE REAKSİYONLARI

Mehmet ÇADIR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2011

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

ÖZET

Bu çalışmada, 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürünün çeşitli hidrazitlerle reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma onbir yeni bileşiğin sentezi ile sonuçlanmıştır. Öncelikle 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**2**) daha sonra 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşikleri sentezlenmiştir. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**4**) ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**5**) bileşikleri (**2**) ve (**3**) bileşiklerinin SOCl₂ ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Ardından (**4**) ve (**5**) bileşiklerinin çeşitli hidrazitlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-benzoyl-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC1**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC2**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC3**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-(2-nitrobenzoyl)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC4**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC5**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-benzoyl-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC7**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC8**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-2-nitrobenzoyl-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC9**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-4-nitrobenzoyl-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC10**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC11**) bileşikleri ve bunun yanında 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşiğinin dekarboksilasyonu ile [1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-4-il]

fenilmetanon (**MC12**) bileřiēi sentez edilmiştir. Sentez edilen bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, NMR ve IR spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pirazol-3-karboksilli asit, Pirazol-3-karboksilli asit klorür, Hidrazit, Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

REACTIONS OF SOME PYRAZOLE-3 CARBOXYLIC ACIDS, VARIOUS HYDRAZIDES

Mehmet ÇADIR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Sciences

M. Sc. Thesis. June 2011

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. İlhan Özer İLHAN

ABSTRACT

In this study, the reactions of 4-Benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride and 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride with various hydrazid were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of 11 new compounds. First, the compound 4-Benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**), then 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**3**), were synthesized. 4-benzoyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**4**) and 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**5**) were obtained from the reaction of (**2**) and (**3**) with thionyl chloride. The compounds of 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-N'-benzoyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC1**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-N'-phenylacetyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC2**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-N'-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC3**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-N'-(2-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC4**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-N'-acetyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC5**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[4-nitrophenyl]-N'-benzoyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC7**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[4-nitrophenyl]-N'-phenylacetyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC8**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[4-nitrophenyl]-N'-(2-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC9**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[4-nitrophenyl]-N'-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC10**), 4-Benzoyl-5-phenyl-1-[4-nitrophenyl]-N'-acetyl-1*H*-pyrazole-3-carbohydrazide (**MC11**), were obtained from the reaction of (**4**) and (**5**) with the corresponding hydrazides and Besides [1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-

pyrazole-4-yl] phenylmethanon (**MC12**) compound were synthesized with decarboxylation compound of 4- Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (**3**). The structure of these newly synthesized compounds were confirmed by using IR, NMR spectra and Elemental Analyses.

Keywords: Pyrazole-3-carboxylic acid, Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, Hydrazide, Nucleophilic Addition

İÇİNDEKİLER

BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRLERİNİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİTLERLE REAKSİYONLARI

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	viii
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
 GİRİŞ.....	 1

1. BÖLÜM: GENEL BİLGİLER

1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin sentezi ve Reaksiyonları.....	3
1.1.1.(1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları	5
1.1.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar	6
1.1.1.2. Direk Sikloadisyonlar	8
1.1.1.3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar	9

2. BÖLÜM: MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler.....	18
2.2. Deneylerde Kullanılan Metodlar.....	18
2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	20

3. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş.....	22
3.2. (1) Bileşiğinin Sentezi	22
3.2.1. Benzalasetofenon Sentezi	22
3.2.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi	23
3.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi.....	24
3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1).....	25
3.3. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)	25
3.4. (2) Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu (4).....	26
3.5. (1) Bileşiğinin 4-nitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (3)	27
3.6. (3) Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu (5).....	27
3.7. (4) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması	28
3.8. (4) ve (5) Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları (3)	28
3.8.1. (4) Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu	29
3.8.2. (4) Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu.....	32
3.8.3. (4) Bileşiğinin 4-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	34
3.8.4. (4) Bileşiğinin 2-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	37
3.8.5. (4) Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu	40
3.8.6. (5) Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu	42
3.8.7. (5) Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu.....	45
3.8.8. (5) Bileşiğinin 2-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	48
3.8.9. (5) Bileşiğinin 4-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	51
3.8.10. (5) Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu	54
3.9. (3) Bileşiğinin Dekarboksilasyon Reaksiyonu.....	57
3.10. (MC1–5,7–11) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	60

4. BÖLÜM:

BULGULAR

4.1. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-benzoil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC1).....	61
4.2. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC2).....	62
4.3. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(4-nitrobenzoil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC3).....	62
4.4. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(2-nitrobenzoil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC4).....	63
4.5. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-asetil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC5).....	64
4.6. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-benzoil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC7).....	64
4.7. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC8).....	65
4.8. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-(2-nitrobenzoil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC9).....	66
4.9. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-(4-nitrobenzoil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC10).....	67
4.10. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-asetil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (MC11).....	67
4.11. [1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-4-il]-fenilmetanon (MC12).....	68

5. BÖLÜM:

TARTIŞMA VE SONUÇ

5. Tartışma ve Sonuç	71
----------------------------	----

KAYNAKLAR	76
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. (MC1) Bileşiğinin IR Spektrumu	30
Şekil 3.2. (MC1) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	30
Şekil 3.3. (MC1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	31
Şekil 3.4. (MC2) Bileşiğinin IR Spektrumu	32
Şekil 3.5. (MC2) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	33
Şekil 3.6. (MC2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	34
Şekil 3.7. (MC3) Bileşiğinin IR Spektrumu	35
Şekil 3.8. (MC3) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	36
Şekil 3.9. (MC3) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	36
Şekil 3.10. (MC4) Bileşiğinin IR Spektrumu	38
Şekil 3.11. (MC4) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	38
Şekil 3.12. (MC4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	39
Şekil 3.13. (MC5) Bileşiğinin IR Spektrumu	40
Şekil 3.14. (MC5) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	41
Şekil 3.15. (MC5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	42
Şekil 3.16. (MC7) Bileşiğinin IR Spektrumu	43
Şekil 3.17. (MC7) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	44
Şekil 3.18. (MC7) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	44
Şekil 3.19. (MC8) Bileşiğinin IR Spektrumu	46
Şekil 3.20. (MC8) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	47
Şekil 3.21. (MC8) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	47
Şekil 3.22. (MC9) Bileşiğinin IR Spektrumu	49
Şekil 3.23. (MC9) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	50
Şekil 3.24. (MC9) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	50
Şekil 3.25. (MC10) Bileşiğinin IR Spektrumu	52
Şekil 3.26. (MC10) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	53
Şekil 3.27. (MC10) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	53
Şekil 3.28. (MC11) Bileşiğinin IR Spektrumu	55
Şekil 3.29. (MC11) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	55
Şekil 3.30. (MC11) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	56
Şekil 3.31. (MC12) Bileşiğinin IR Spektrumu	57

Şekil 3.32. (MC12) Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	58
Şekil 3.33. (MC12) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	59

GİRİŞ

Visinal dion yapısına sahip aktif bir karbon halkası olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiği literatüre yeni heterosiklik bileşikler kazandırmış bir bileşiktir. Bileşik sahip olduğu 4 C atomunun da farklı elektrofilik özellikte olmasından dolayı, bu 4 C atomu üzerinden farklı nükleofillerle ve aynı zamanda bir dien yapısında olması nedeniyle de dienofillerle çok çeşitli reaksiyonlar vermektedir. Bu bileşiğin etkinliği göz önüne alınarak, aynı iskelete sahip furan-2,3-dion sistemleri sentezlenerek bu bileşiklerin benzer reaksiyonları da literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez çalışmasında; **(1)** Bileşiğinin sentezi ve bununla 2,4-dinitrofenil hidrazin ve 4-nitrofenil hidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(3)** bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra **(2)** ve **(3)** bileşiklerinin tıyoniklorür ile reaksiyonun da sırasıyla; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(4)** ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(5)** bileşikleri elde edilmiştir. Bu nedenlerle; iyi birer substrat olan **(4)** ve **(5)** bileşikleriyle de şimdiye kadar çalışılmamış olan çeşitli hidrazitlerin çeşitli şartlarda reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlardan elde edileceği umulan karbohidrazit türevi hetero halkalı sistemlerin biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmüştür.

Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan **(1)** ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan **(4)** ve **(5)** bileşikleri bu çalışmada çıkış maddesi olarak alınmıştır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda

bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, **(1)** tipi furan-2,3-dion bileşiklerinin bilgisayar yardımıyla, semiempirik birer yöntem olan AM1 ve PM3 metotları kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır. 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 [1-3].

Bu nedenle; **(1)** bileşiği nükleofillerle kolayca katılma, yer değiştirme, katılma-ayrılma reaksiyonları verebilir. **(4)** ve **(5)** bileşikleri de nükleofillerle -COCl grupları üzerinden kolayca nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verebilmektedir.

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

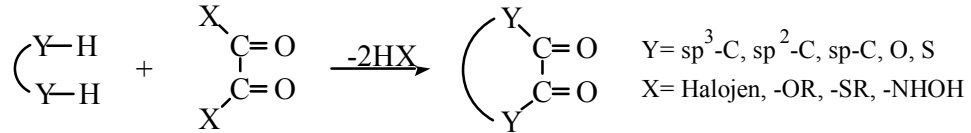
Deneyisel çalışmalarımıza başlamadan önce literatürde yapılan çalışmalar derlenerek, çalışmalarımızda takip edeceğimiz yolun belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili genel literatür bilgileri sunulmuştur.

1. BÖLÜM

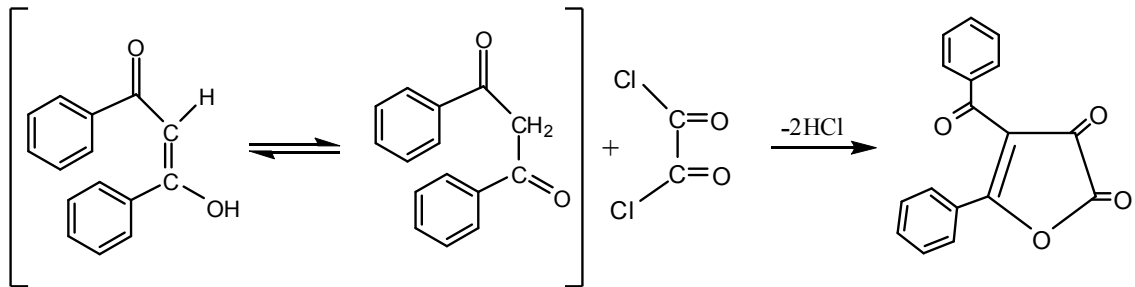
GENEL BİLGİLER

1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları

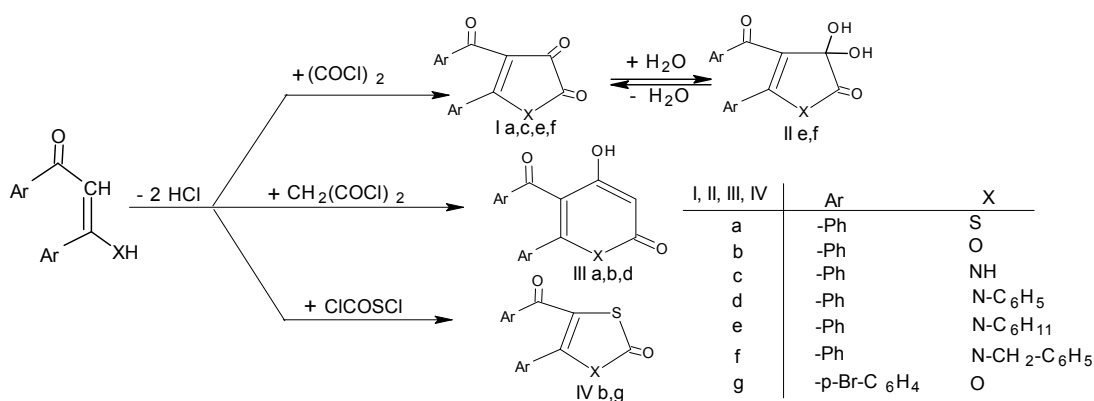
Oksalilklorür ve türevlerinin nükleofillerle reaksiyonları sonunda Visinal-Dion Sistemleri oluşmaktadır. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, siklo açılmasında da yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle reaksiyon verdikleri gibi katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [4].



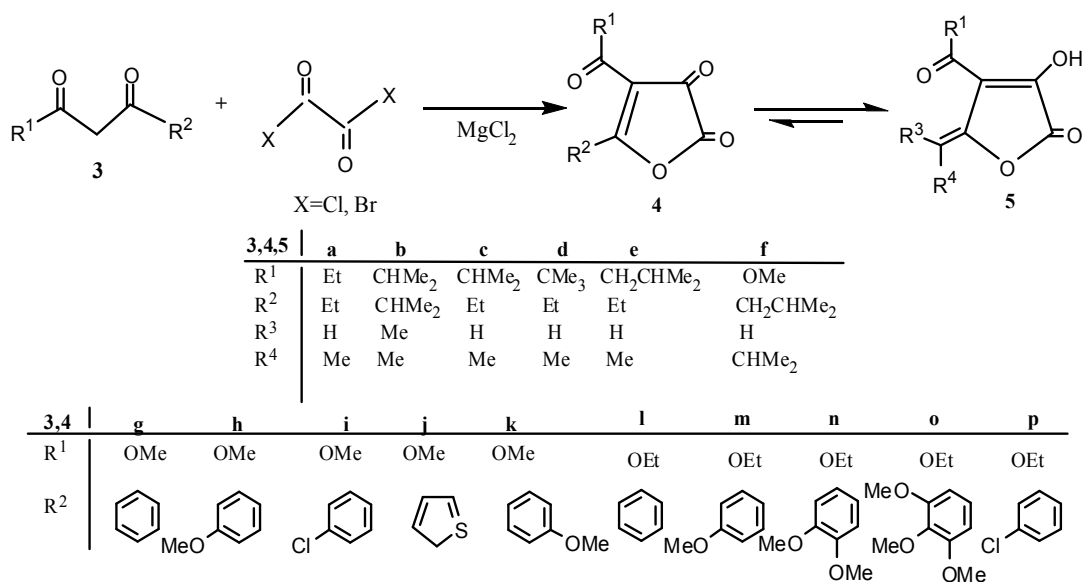
Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1-3diketon olan dibenzoil metan' ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5].



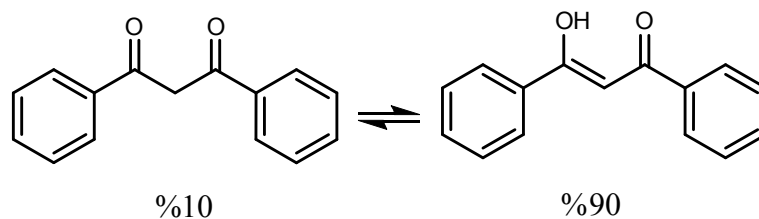
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen (**1**) bileşiği, P_2O_5 üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [5,6]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [6].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin $MgCl_2$ eşliğinde oksalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [7].



Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P_2O_5 /Parafin üzerinde muhafaza edilmelidir. Furan-2-3-dion bileşiklerinin sentezinde gerekli olan 1-3-diketon, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyon sonunda elde edildi. [5,8-10]. Bilindiği üzere, 1-3-diketon keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, Başlangıç maddesi olarak elde edilen furan-2-3-dion benzeri bileşiklerin karbonil grupları bilhassa lakton halkaları bulundurulmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve birçok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [10,12-14]. Bu nedenle yeni furandion türevi bileşiklerin sentezlenmesi önem kazanmıştır.

Çalışmalarımıza girmeden önce literatürdeki **(1)** bileşiğinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

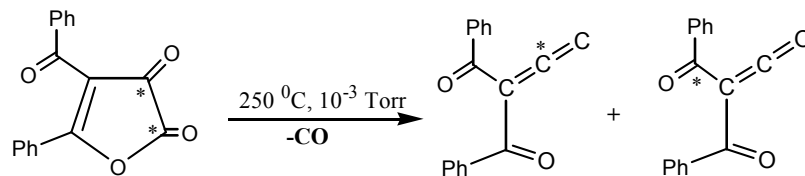
1.1.1. (1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları

(1) bileşiği ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir.

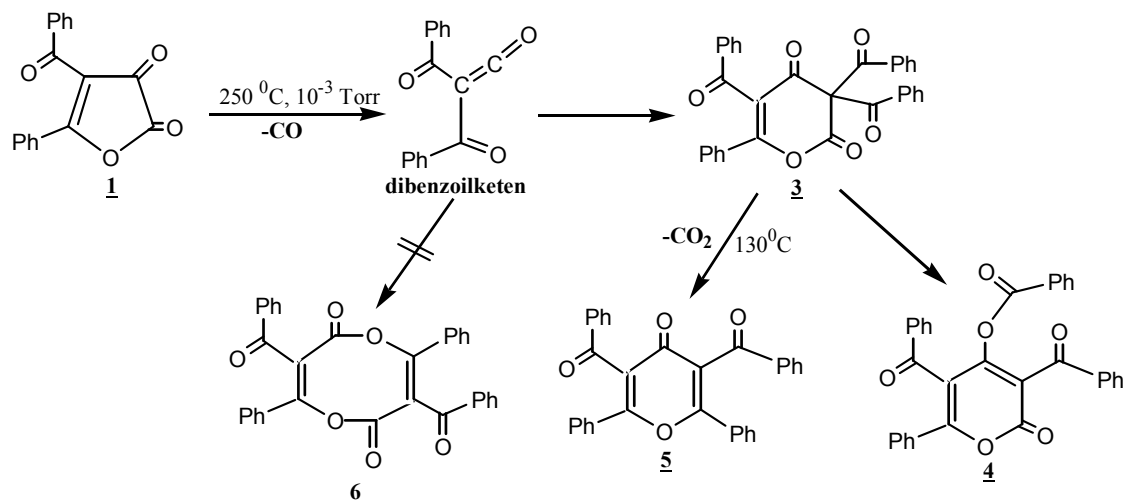
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

1.1.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

(1) bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, molekülden bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [15,16].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (1)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [15-20]. 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 [19]. 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].

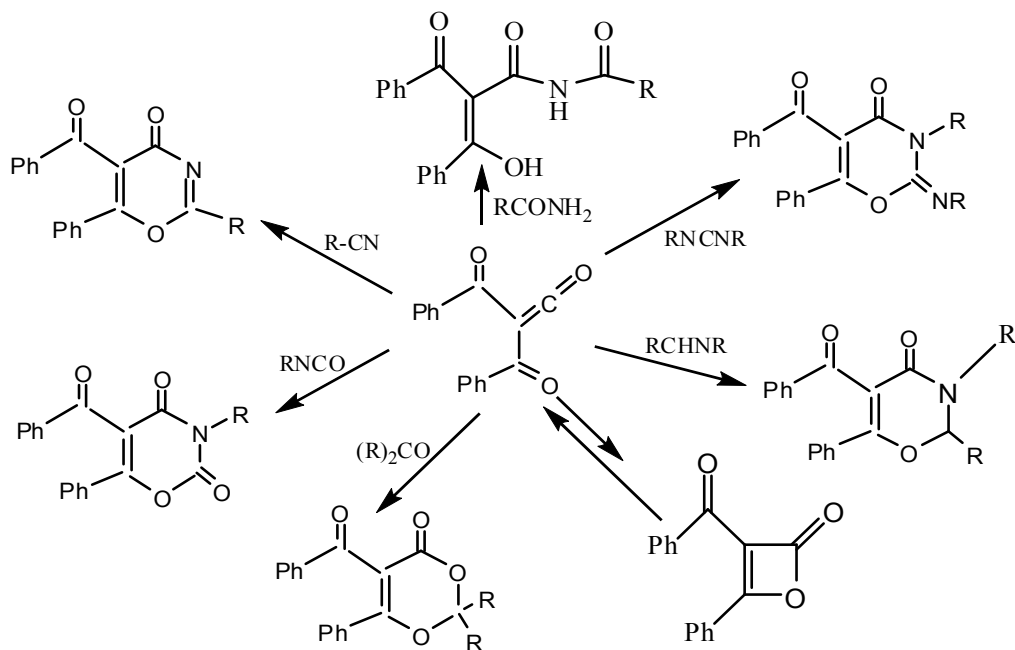


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [8,21]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikler, 1,3-dioxinon'ların

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

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [28]. 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 [29-30].

Diaçılketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [30]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -okso-ketenler de vardır [20]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir. Dipivaloilketenin kendisinin ve dimer ürünü piridin türevleriyle reaksiyonları oldukça kararlı zwitter iyonları, C ve N nükleofilleriyle reaksiyonları da açık zincirli tetrakarbonil bileşiklerini vermektedir [31].



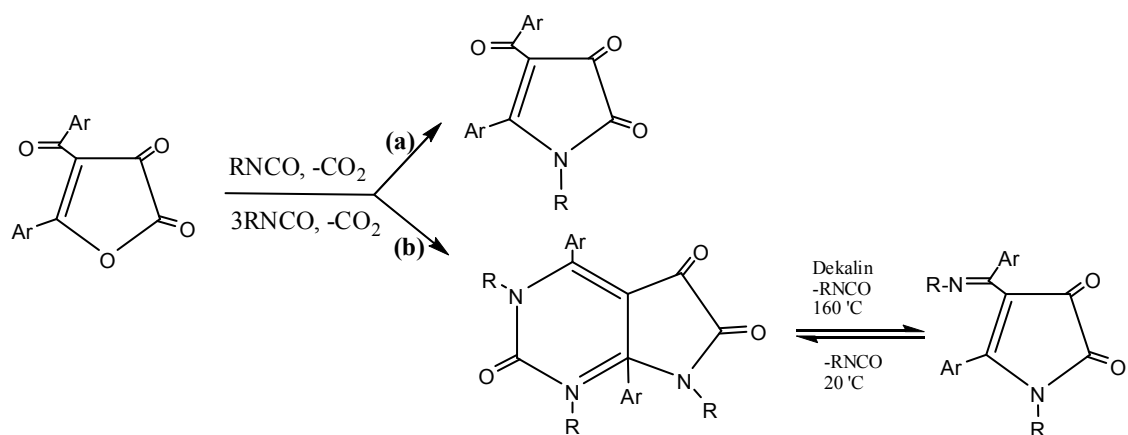
Furan 2,3-dion bileşiklerinin Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilzosianatlar, iminler,

karbodiimitler, nitriller, Schiff-bazları ve amitler 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 [32-35].

1.1.1.2. Direk Sikloadisyonlar

Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oksa-1,3-dien kısmi bir heterodiendir. Çeşitli izosiyanat'lar ve elektronca zengin alkenler ile (etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] yada [4+2] sikloadisyon reaksiyonları sonucunda mono ve bisiklik heterosiklik bileşikler oluşturur [36,37]. Çalışmalar sonucunda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubunun oluşan oksa-1,3-diene, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonu ile kondense halkalı ürünler elde edilmiştir. [38,39].

Furan-2,3-dionların çeşitli arizosiyanatlarla yapılan reaksiyonları da dirak siklo adisyonlara örnektir. 60 °C' de ve 6 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanatın heterodiene primer etkisyle [4+2] hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra de karboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [40,41].



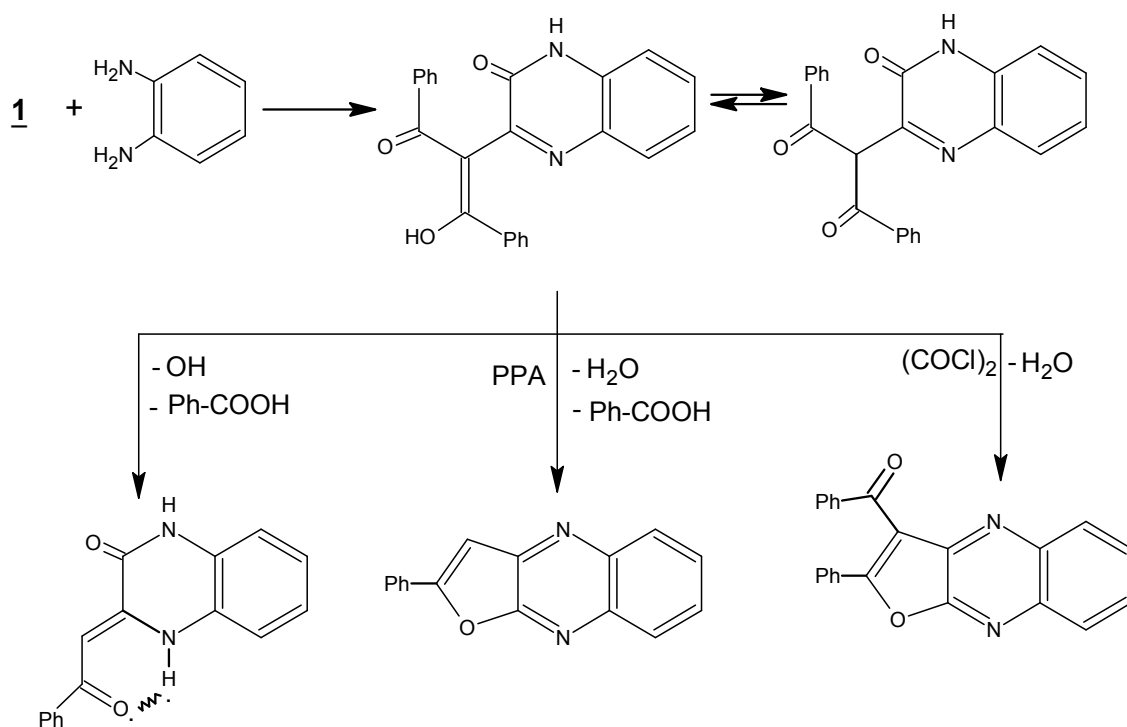
Daha sonraki çalışmalarda ¹⁷O izotopo işaretleme yöntemi, (1) bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, Karbodiimitler ve keteniminlerin reaksiyonları yeniden

araştırılmış ve daha önce elde edilen benzer mono ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasıyla önemli katkıda bulunulmuştur [42-44].

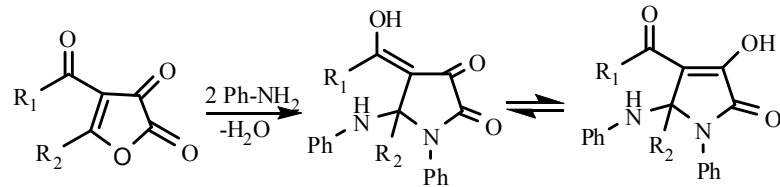
1.1.1.3. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

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 bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [45].

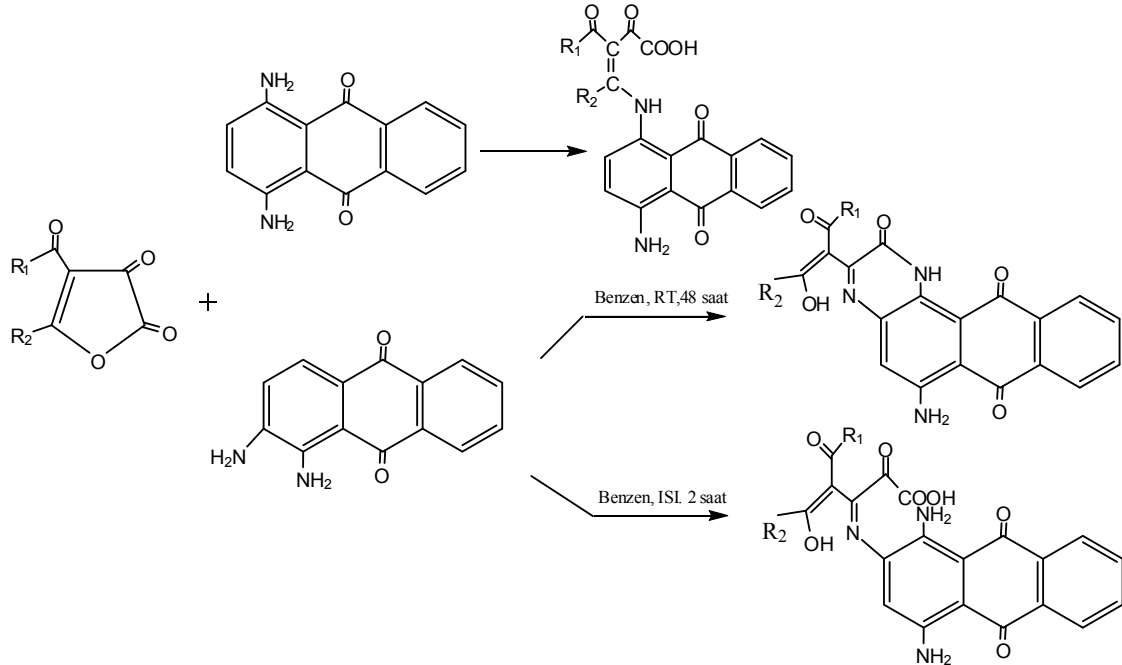
(1) Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [46]. Daha sonra **(1)** bileşiğinin türevleriyle de aynı çalışmalar tekrarlanarak yayınlanmıştır [47,48].



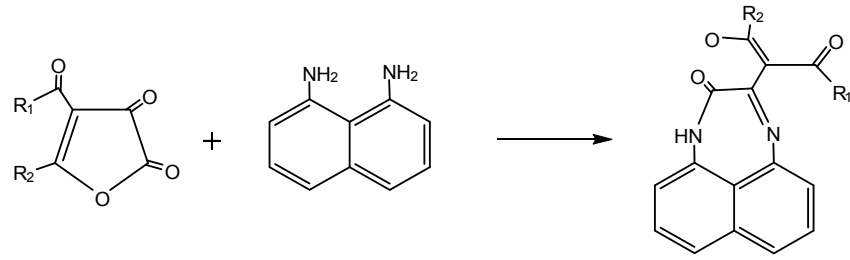
Literatürde yer alan Furan-2,3,-dionların çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **(1)**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [49,50-52].



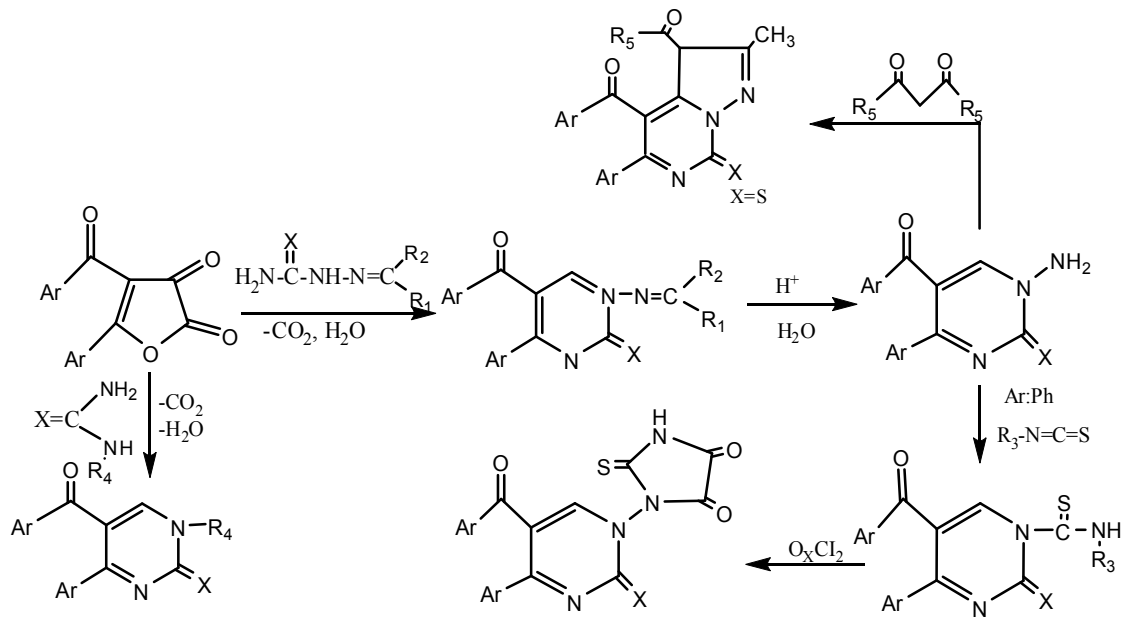
Yakın zamanda yapılan bir çalışma ile de furan-2,3-dion bileşiklerinin diaminoantrakinonlar ile reaksiyonlarından nafto-kinoksalin-trion ve antrakinon tipi bileşikler sentezlenmiş bu bileşiklerin boyar madde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [53].



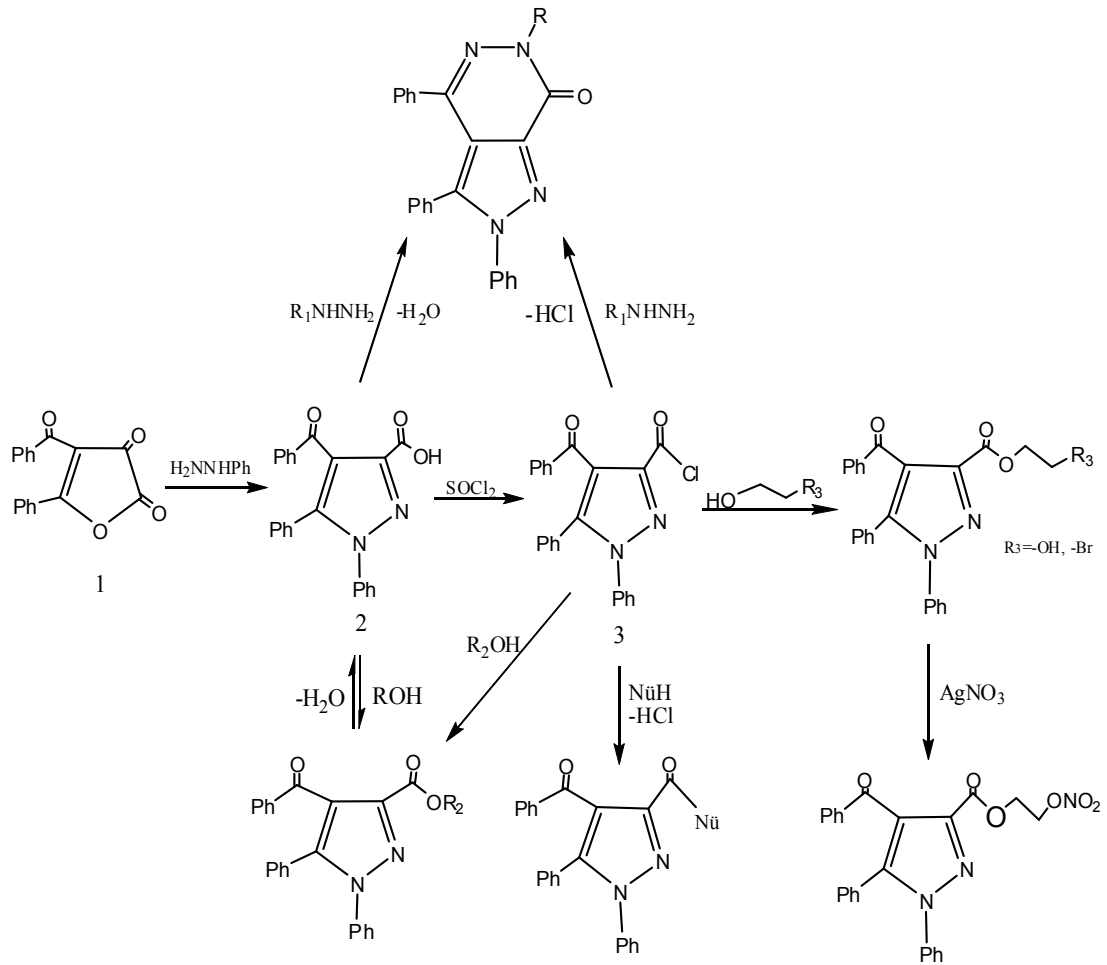
Benzer şekilde diaminonaftalin türevleri ile de naftoazepinon türevi bileşikler sentezlenmiştir [54].



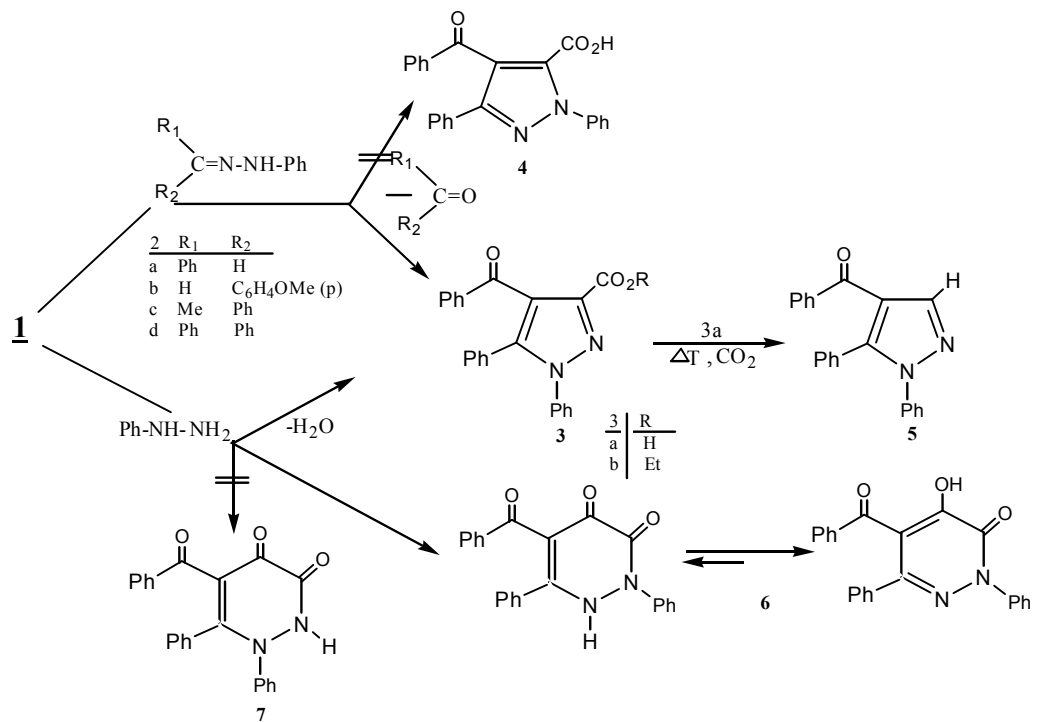
(1) bileşiği ve türevlerinin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [55-59]. Bu pirimidin türevi bileşiklerin oluşum reaksiyon mekanizmalarıyla bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve konformasyon analizleri de ayrıca yayınlanmıştır [57,60-63]. Semi ve tiyosemi karbazonlarla reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen metilenaminopirimidinlerini hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen bileşiklerin izosiyanatlarla reaksiyonlarından elde edilen pirimidin halkalı tiyo ürelerinde halka kapanması ile imidazolil pirimidin türü bileşikler, metilen amino pirimidinlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile de pirazolopirimidin türevleri elde edilmiştir [64-76].



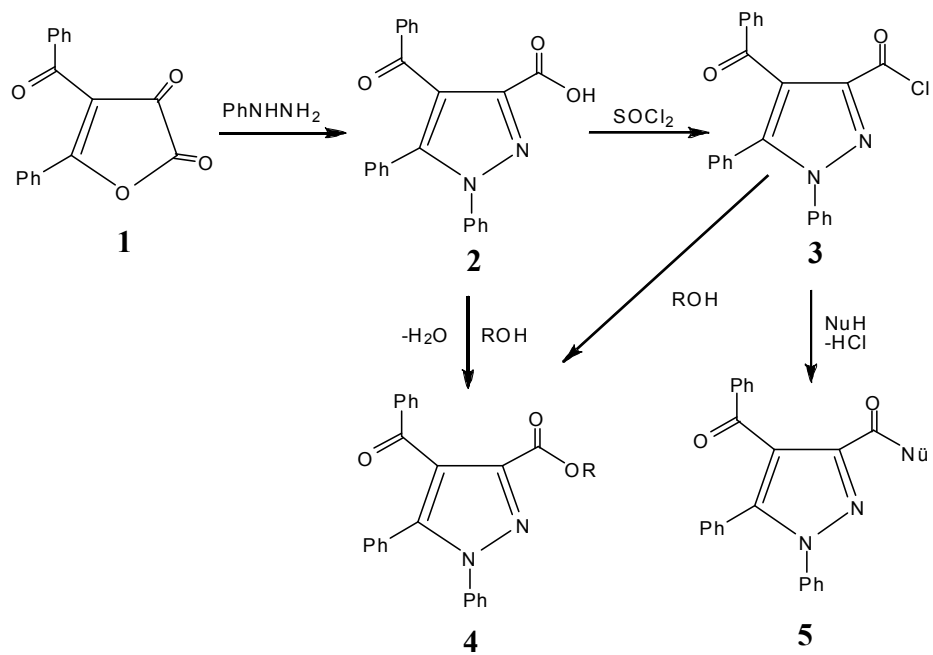
Diğer bir ilginç reaksiyonda furan-2,3-dion sistemlerinin fenilhidrazin, çeşitli aril hidrazinler ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, furan-2,3-dion sistemi ile gerek çözücü ortamında ve gerekse 70-80°C’ lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir [13,77-83]. Elde edilen pirazol karboksilli asit bileşikleri ise çok aktif bir bileşik olan asit klorürüne dönüşerek çeşitli aminler, alkoller, hidrazitler gibi nükleofillerle reaksiyonları yapılmış ve elde edilen bazı bileşiklerin biyolojik aktiviteleri ile reaksiyon mekanizmaları incelenerek literatüre kazandırılmıştır [84-91]. **(1)** bileşiğinin fenilhidrazin yada 1-benziliden-2-fenil hidrazon ile reaksiyonundan elde edilen pirazol karboksilli asit bileşiğinin fonksiyonlandırılması ile elde edilen pirazol-NO hibrit bileşiklerinin de biyolojik olarak NO verici özelliğinden dolayı aktifliği literatüre yakın zamanda kazandırılmıştır [91].



Diğer yönden **(1)** ve türevlerinin hidrazinler ile reaksiyonlarının süzüntüsünden de piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [77,92].

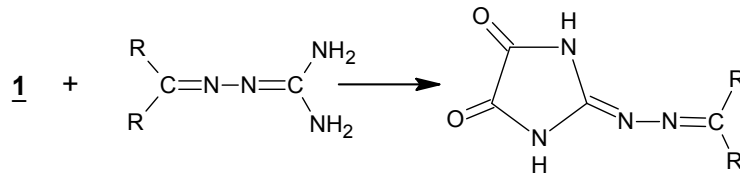


Buradan elde edilen asit türevi daha sonra kolayca asit klorürüne dönüştürülmüş ve bunun üzerinden çeşitli amin ve alkollerle yeni amit ve esterler elde edilmiştir [78,84].

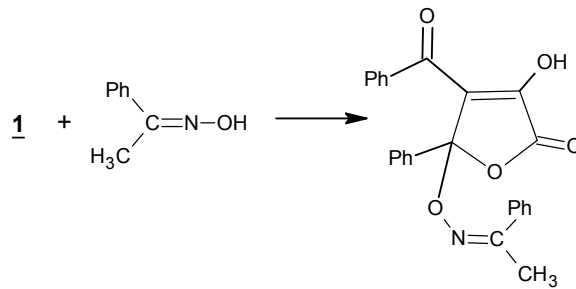


Aynı şekilde (1) bileşiği ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle 1:2 mol oranında reaksiyonları pirazol karboksilli asit hidrazitlerini ve pirazolo türevi bileşikleri vermiştir [93-97]. Yine elde edilen pirazolopiridazin bileşiklerin de antibakteriyel ve antifungal aktiflik gösterdiği yapılan çalışmalar ile gözlenmiştir.

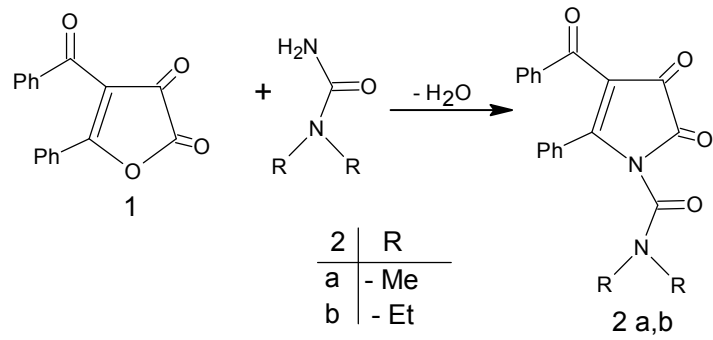
Furan-2,3-dion türevlerinin çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [98,99].



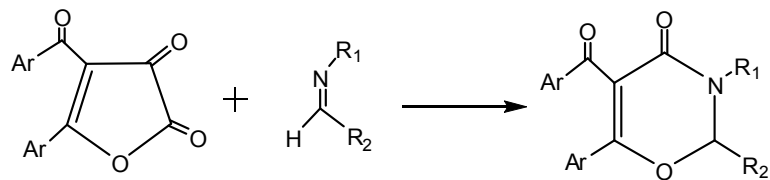
(1)' in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [100].



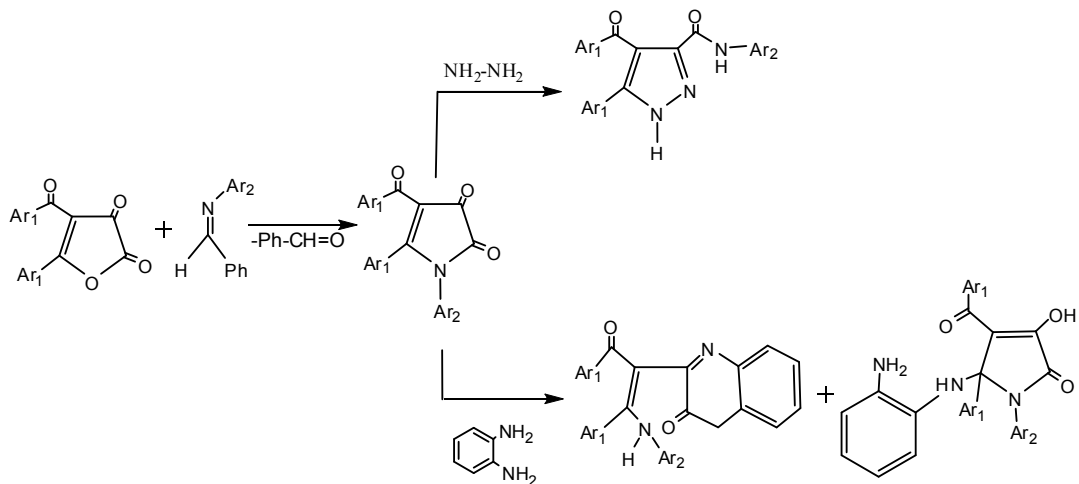
(1) Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [101].



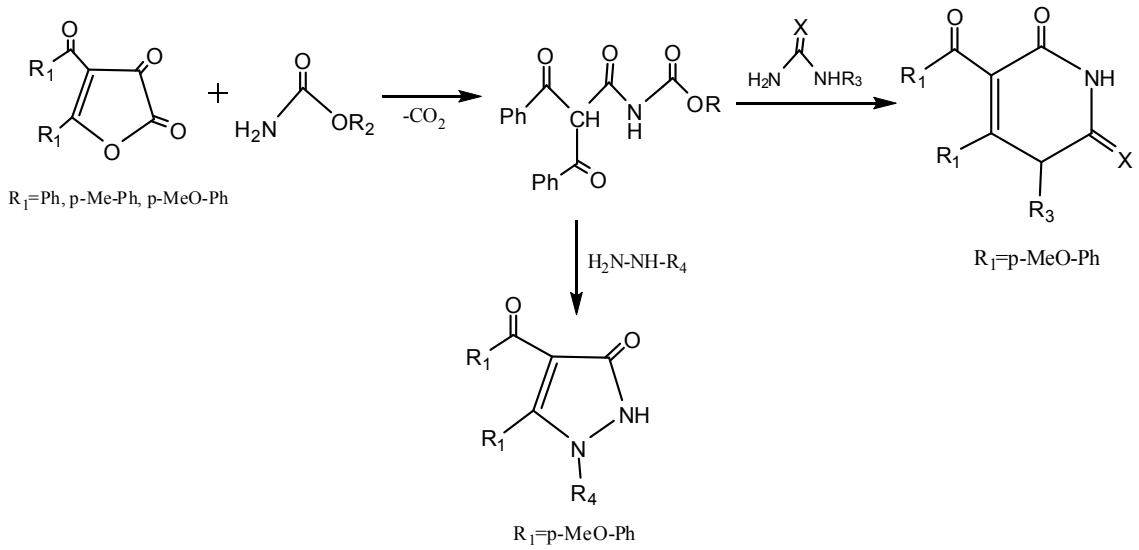
Benzer furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile de reaksiyonları incelenmiş, 175 $^{\circ}\text{C}$ ' de yapılan reaksiyonlarda oksazin türevi bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamalarında yapılarak yayınlanmıştır [3,102].



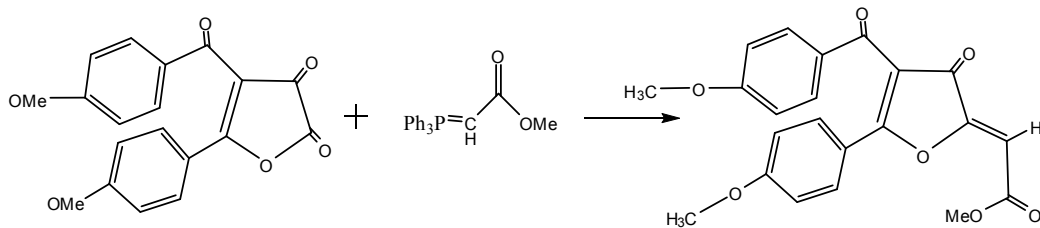
Yine furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyonları pirrol-dionları vermiş ve bu pirroldionların da daiminler ve hidrazinlerle reaksiyonları sonrasında pirazol-3-karboksamit ve pirrol-2-on tipi bileşikler elde edilmiştir [103,104].



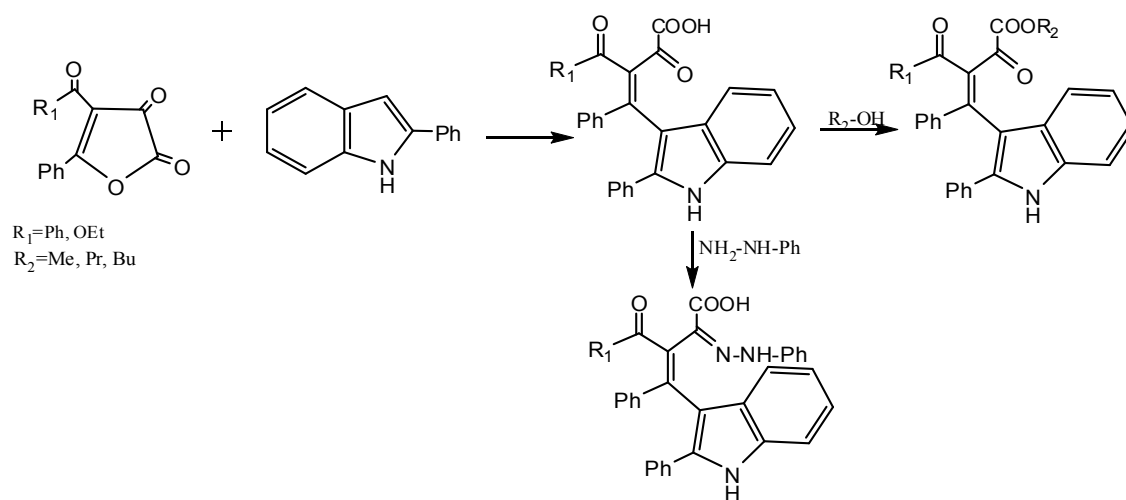
(1) ve benzeri bileşiklerin amitlerle deneysel ve teorik çalışmaları da yayınlanmıştır [105-110]. Furan-2,3-dionların üretan, anilid ve amit türevleriyle reaksiyonları düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Bu bileşiklerin üreler, hidrazinler ve amino asitlerle reaksiyonları da başka bir çalışmaya konu olmuştur [111].



Yine bir furan türevi olan 2,3-dihidro-4-(4-metoksibenzoil-5-(4-metoksifenil)-furan-2,3-dion (2) bileşiğinin metil(trifenilfosforanilidin) ile wittig reaksiyonu sonucunda furan-3(2H)-on tipi bileşik elde edilmiş [112,113], bu furan-3(2H)-on tipi bileşiğinin bazı aminoasitler, aminlerle, esterler ve amitlerle [112], reaksiyonları çalışılmış ve bu 2,3-dihidro-1H-pirrol-3-on tipi bileşikler elde edilmiştir [113-117].



Furan-2,3-dionların 2-fenilindol ile oda sıcaklığında reaksiyonu da okzaloasetik asit ve pürivik asit türevlerini vermiştir. Bu bileşiklerin de hidrazin ve alkollerle türevleri de çalışılmıştır [118].



2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Carlo Erba, Aldrich ve Fluka gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Bu maddelerden benzaldehit, asetofenon, sodyum hidroksit, brom ve okzalil klorür (1) bileşiğinin sentezi için, 2,4-dinitrofenilhidrazin, *p*-nitrofenilhidrazin ve tiyonil klorür ise (2), (3), (4) ve (5) bileşiklerinin sentezi için, etil alkol, metil alkol çalışılan diğer reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, ksilen, asetik asit, kloroform, metanol ve etanol v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleri sonucu saflaştırılarak tekrar tekrar kullanılmıştır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Metodlar

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi, reaksiyona girecek başlangıç maddeleri başta olmak üzere, birçok etkene bağlıdır. Bir reaksiyonun doğru sonuçlanması; hazırlık ve ortam şartlarının doğru ayarlanmasıyla ancak mümkün olabilir. Öncelikli reaksiyonun planlanması, literatür taramasının doğru yapılması ve sonrasında literatüre uygun madde ve malzemelerin seçilmesi ile başlar. Reaksiyonun mekanizması ile olası ürün ve yan ürünlerin başlangıçta değerlendirilmesi de reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunun etkin bir şekilde yapılmasında büyük öneme sahiptir.

Reaksiyonda kullanılacak malzemelerin temizliği ve kimyasal malzemelerin saflığı çok önemlidir. Deneylere başlamadan önce kullanılacak bütün kimyasal maddelerin

saflıklarının, erime/kaynama noktaları ya da kırılma indisleri gibi fiziksel sabitleri literatürlerle karşılaştırılarak kontrol edilmesi, katılar için ise kristallendirme ya da kromotografik yöntemlerle saflaştırılması gerekmektedir.

Reaksiyonlar, özel olarak otoklav ya da basınçlı sistemler gerektirmediği sürece açık sistemlerle gerçekleştirilmeli ve bununla birlikte; ortam şartlarının özellikle havadaki suyun reaksiyon ortamını etkilememesi için kurutma başlıklarının kullanılması hedeflenen reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşmesini sağlar.

Bir reaksiyonda, o reaksiyona uygun ön şartlar yerine getirildikten sonra reaksiyonun başlatılmasının ardından elde edilmesi planlanan ürün doğru parametrelerle birlikte çalışma ile sağlanabilir. Çünkü; bir reaksiyonun gidişinde en önemli parametreler; sıcaklık, süre, konsantrasyon, reaksiyonda kullanılan reaktiflerin özellikleri, katalizör ve çözücünün özellikleridir. Bir reaksiyonda çözücü, sıcaklık, konsantrasyon parametreleri çeşitli denemelerle belirlendikten sonra denemenin hangi zamanda bitirileceği çok önemlidir. Reaksiyon ilerleyişi genellikle ince tabaka kromatografisi yardımıyla kontrol edilerek takip edilir ve reaksiyonda oluşan yeni ürünlerin varlığı ve sürenin belirlenmesi bu yöntemle sağlanır. Ayrıca reaksiyon ortamından alınan örneklerin $^1\text{H-NMR}$ veya IR gibi yöntemlerle incelenmesi de reaksiyon süresinin belirlenmesinde yardımcı olur.

Bu çalışmada her bir reaksiyon için literatür taramalarına müteakip doğru reaksiyon koşulları ve mekanizmaları belirlenmeye çalışılmış, defalarca yapılan denemelerle, çözücü, uygun sıcaklık ve gerekli durumlarda katalizör seçimi belirlenmiştir. Uygun çözelti ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar CaCl_2 gibi kurutma başlıkları kullanılan geri soğutucu altında karıştırılarak veya aynı zamanda belirlenen sıcaklıkta ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka kromatografisi yöntemiyle reaksiyon ortamının takip edilmesi ile reaksiyon süresi belirlenmiş, sonrasında da aynı koşul sürelerin tekrarlanabilirliği kontrol edilerek doğru reaksiyon parametreleri elde edilmiştir.

Sentezlenen gerçekleştirilen bu bileşikler, uygun çözücülerle kristallendirilmesi ile saflaştırıldıktan sonra, IR, elementel analiz, NMR, spektrofotometreleri kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi.

IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı önbilgileri elde etmede kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımasından yararlanılarak elde edilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum veya çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) tekniği ile ele alındı. Elde edilen spektrumlar yardımcı kaynaklar [119] ve IR kolerasyon ile literatür bilgilerin faydalanılarak değerlendirildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopi yöntemidir. Çekirdeklerin 4-900 MHz aralığındaki radyo frekans elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. En yaygın kullanılan çekirdekler ^1H ve ^{13}C ’dür, ancak çoğu başka elementinde bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. NMR spektroskopisi incelenen bileşiğin yapısında bulunan atomların türü, manyetik çevreleri ve sayıları hakkında bilgi veren bir yöntemdir. CDCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korelasyon tabloları, literatür, kaynak kitaplardan ve bilgisayar programlarından faydalanılarak yapılmıştır [120].

2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C,H ve N gibi elementel analizleri, Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarları ve Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırma Merkezi’nde, FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü’nde, NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırma Merkezi’nde alınmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görölmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmaktadır.

- Bruker-400 MHz Ultra Shield NMR Spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FT-IR Spektrofotometresi,
- Carlo-Erba 1180 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Electrothermal Marka 9200 Model Erime noktası Cihazı,
Ayrıca deneyler süresince;
- Su Banyosu,
- Vakum Pompası,
- Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,
- Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı
- 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)
- R 17 Cot Marka Karıştırıcı

3. BÖLÜM

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 **(1)** bileşiğinin sentezi ve bunun da 2,4-dinitrofenilhidrazin ve *p*-nitrofenilhidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(3)** bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra **(2)** ve **(3)** bileşiklerinin tiyoniklorür ile reaksiyonundan da sırasıyla; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(4)** ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(5)** bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerle çeşitli hidrazitlerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu araştırma sonucu literatüre orjinal izole edilmiş heterosiklik karbohidrazit türevi bileşikler ve bunların elde edildiği reaksiyon metotları kazandırıldı.

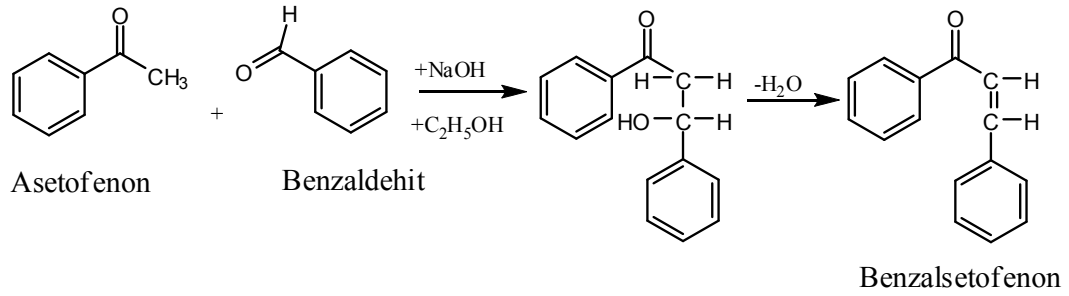
3.2. (1) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiğinin sentez basamakları sırasıyla aşağıdaki gibidir.

3.2.1. Benzalasetofenon Sentezi

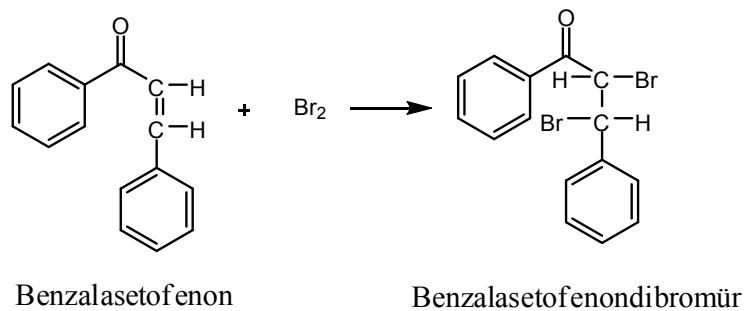
1 lt'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 ml su + 140 ml etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde

karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 ml destile asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 ml destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5–6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10) °C civarında tutulur. Arada 20 ml etil alkol ilave edilerek, kristalleşmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 ml su + 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, E.N: 58-59°C’ dir [5,121].



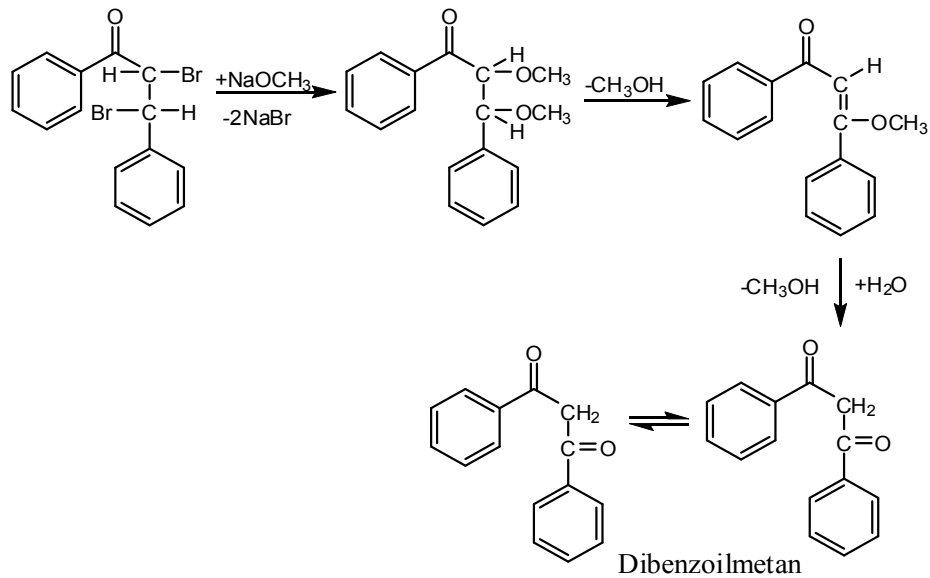
3.2.2. Benzalsetofenondibromür Sentezi

Tartılan 110 g Benzalsetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl₄’de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar, karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla brom’un uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, kurutulur. Ürün, 11.8 g. civarındadır (verim % 70) [5,121].



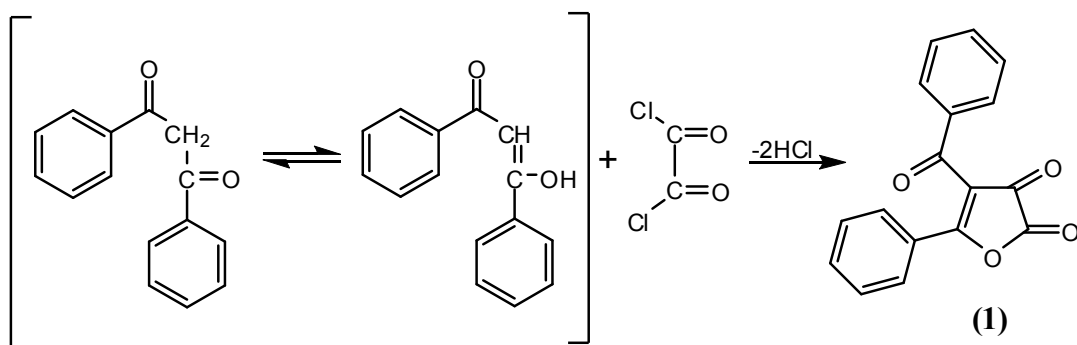
3.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g Benzalasetofenon-dibromür 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 destile metanol erlen içerisine konur. Daha sonra küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g. Metalik sodyum eklen-dikten sonra oluşmuş olan NaOCH_3 damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer açık ucu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH_3) yavaş yavaş balona ilave edilirken, sıcaklığın $60-65^\circ\text{C}$ olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat daha sürdürülür. Süre tamamlandığında, ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir ($\text{pH}=1$ olmalı). Daha sonra 8 ml HCl ilave edilir ve sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra, madde olduğu gibi, buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzülür ve % 50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk saf su ile yıkanır ve metanol' den kristallendirilir. Süzülen ürün vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutulur. **(1)**'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce turuncu kristaller halinde elde edilen bu maddenin E.N: $77-78^\circ\text{C}$ ' dir [5,121].



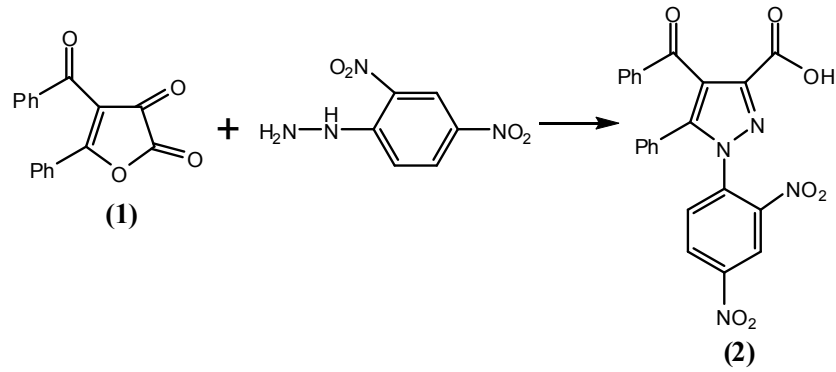
3.2.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)

10 g. Dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml'lik mutlak eter ilave edilerek çözülür. Sonra, üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsî kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzülür ve CCl_4 'den kristallendirilir. Çöken kristal madde, vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde kurutulur [5,121]. E.N: 120°C ' dir, MA: 278.26 g/mol.



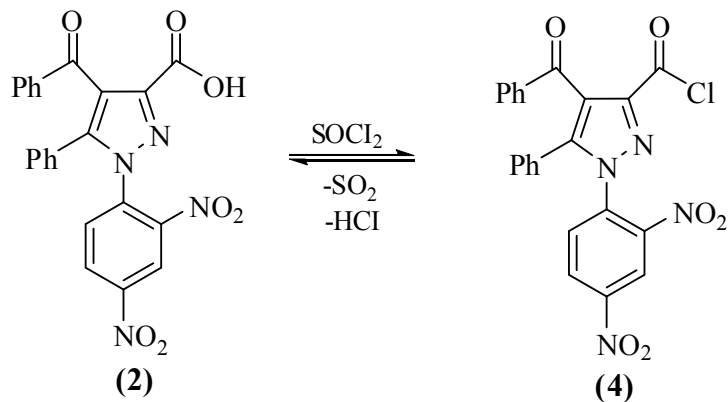
3.3. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)

(1) bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile 2,4-dinitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek CaCl_2 başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine sikloheksan ilavesi ile sarı renkli bir çökelti oluştu, çöken ham ürün süzülerek toluende kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Böylece literatürde verilen ve çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (2) bileşiği elde edildi [14]. E.N: $223-224^\circ\text{C}$ ' dir, M.A. 458,38 g/mol.



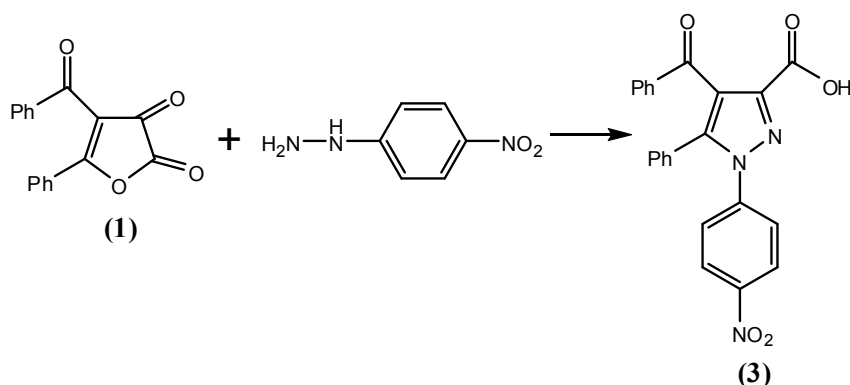
3.4. (2) Bileşiğinin Tiyonil klorür ile reaksiyonu (4)

(2) Bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [90]. Bunun için şilifli bir balon içerisine konulan (2) bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyonilklorür'den 1:1 mol oranında ilave edilip üzerine CaCl₂ kurutma başlıklı geri soğutucu takılarak, 85 °C'de su banyosunda 4 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) Yapılan reaksiyon sonucu elde edilen ham ürünün, (2) bileşiğinden farklı bir madde olduğu TLC yardımı ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün CCl₄'den kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (4) kapalı formülü C₂₃H₁₃N₄O₆Cl olarak belirlendi [90]. E.N: 238⁰C' dir, M.A. 476,83 g/mol.



3.5. (1) Bileşiğinin p-nitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (3)

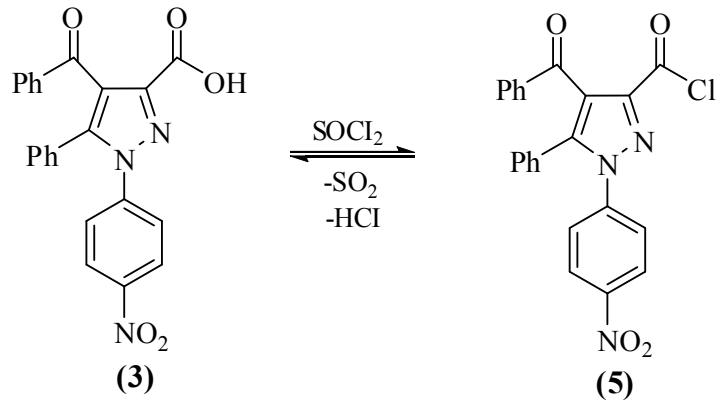
(1) Bileşiğinin p-nitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile p-nitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 4 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine mutlak eter ilave edilip magnetle karıştırıldı. Eterde çöken ham ürün süzülerek asetik asitte kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Böylece literatürde verilen 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (3) bileşiği elde edildi [14]. E.N: 249⁰C' dir, M.A. 413,38 g/mol.



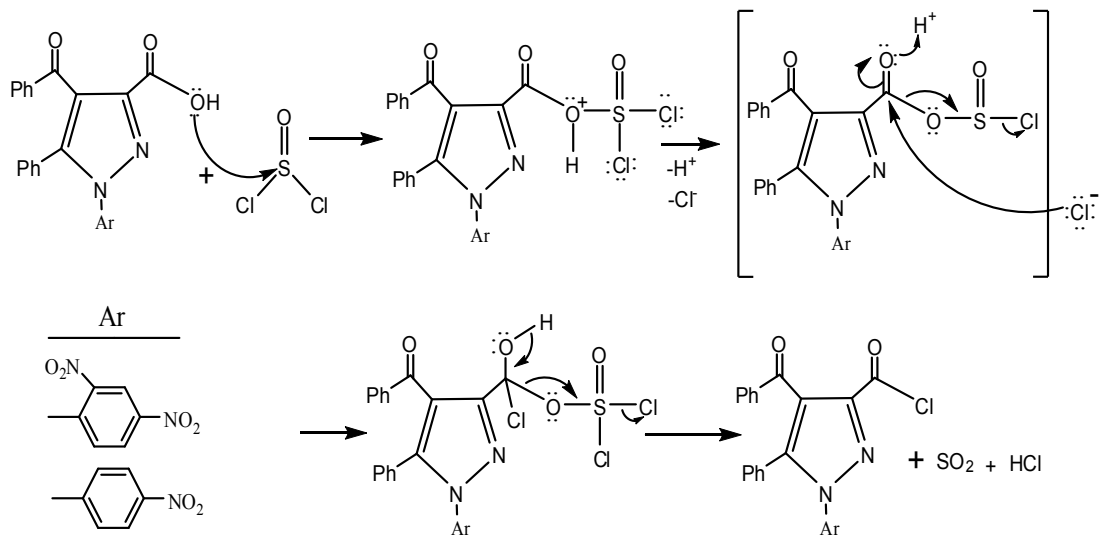
3.6. (3) Bileşiğinin Tiyonil klorür ile reaksiyonu (5)

(3) Bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için şilifli bir balon içerisine konulan (3) bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyonil klorür'den 1:1 mol oranında ilave edilip üzerine CaCl₂ kurutma başlıklı geri soğutucu takılarak, 85⁰C'de su banyosunda 4.5 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) Yapılan reaksiyon sonucu elde edilen ham ürünün, (3) bileşiğinden farklı bir madde olduğu TLC ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün CCl₄'den kristallendirilerek analize hazırlandı. Böylece çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden birisi olan 4-Benzoil-1-

(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(5)** bileşiği elde edildi [14].
(E.N: 167⁰C' dir. M.A. 431,83 g/mol.



3.7. (4) ve (5) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



3.8. (4) ve (5) Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları

Literatürdeki ilgili reaksiyonlar incelendiğinde gerek pirazol karboksilik asit ve gerekse pirazol karboksilik asit klorürünün azotlu nükleofilik reaktiflerle etkileşerek karbohidrazit türevi bileşikler oluşturduğu gözlenebilir [89]. **(4)** ve **(5)** bileşikleri – COCl elektrofilik merkezine sahip aktif bileşikler olup nükleofilik bileşiklerle kolayca nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verebilmektedir. Bu nedenle çeşitli hidrazitlerle

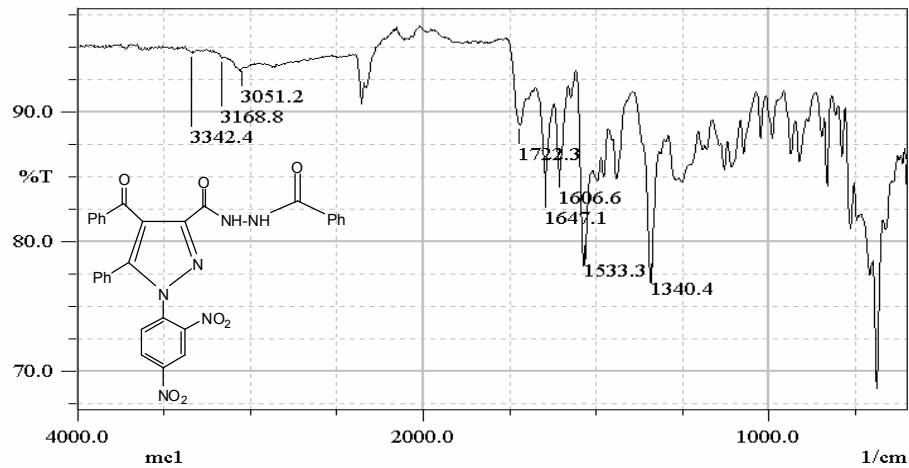
de böyle reaksiyonlar verebilecekleri düşünülmüş ve bu tez kapsamındaki çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyonlarımız için; benzen ve toluen gibi çözücülerde başlangıç maddelerinin 1:1 yada 2:1 mol oranlarında alınmasıyla, çeşitli sıcaklıklarda yapılan denemelerde, elde ettiğimiz sonuçlar literatüre paralel niteliktedir. Bu ürünlerin oluştuğu TLC, erime noktası tayinleri, elementel ve spektral analizler sonucunda tespit edildi.

3.8.1. (4) Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile benzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 3 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsi kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (MC1) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $170^{\circ}C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (MC1) kapalı formülünün $C_{30}H_{20}N_6O_7$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC1 bileşiğinin Şekil 3.1' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3342 cm^{-1} ve 3169 cm^{-1} de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1647 cm^{-1} , 1606 cm^{-1} de yer alan pik C=O titreşimlerini, $1533\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1340 cm^{-1} de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



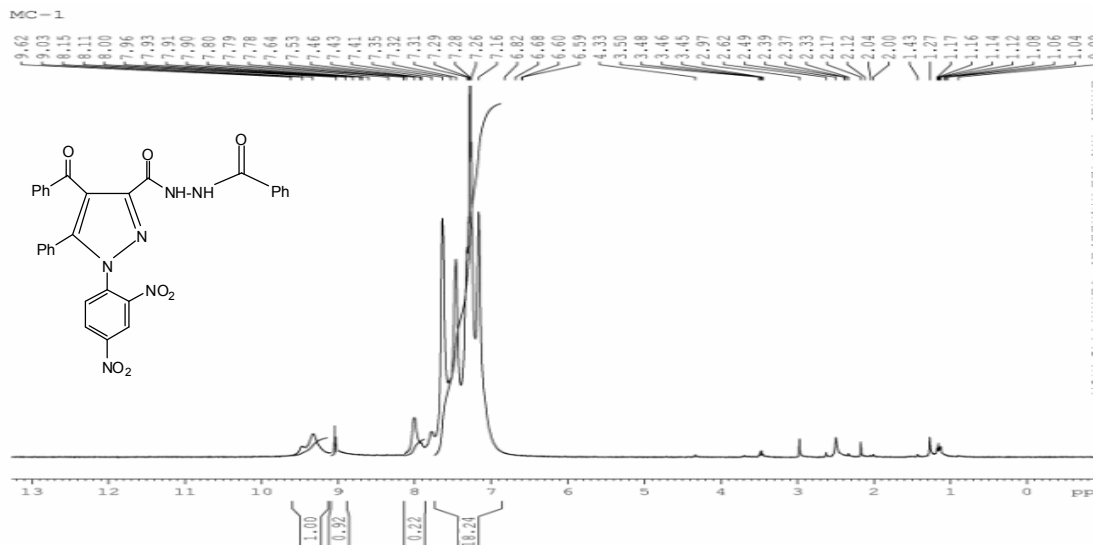
Şekil 3.1. MC1 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.2' de görülen MC1 bileşiği 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu CDCl₃' te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.16–8.15 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.03 ve 9.62 ppm' de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

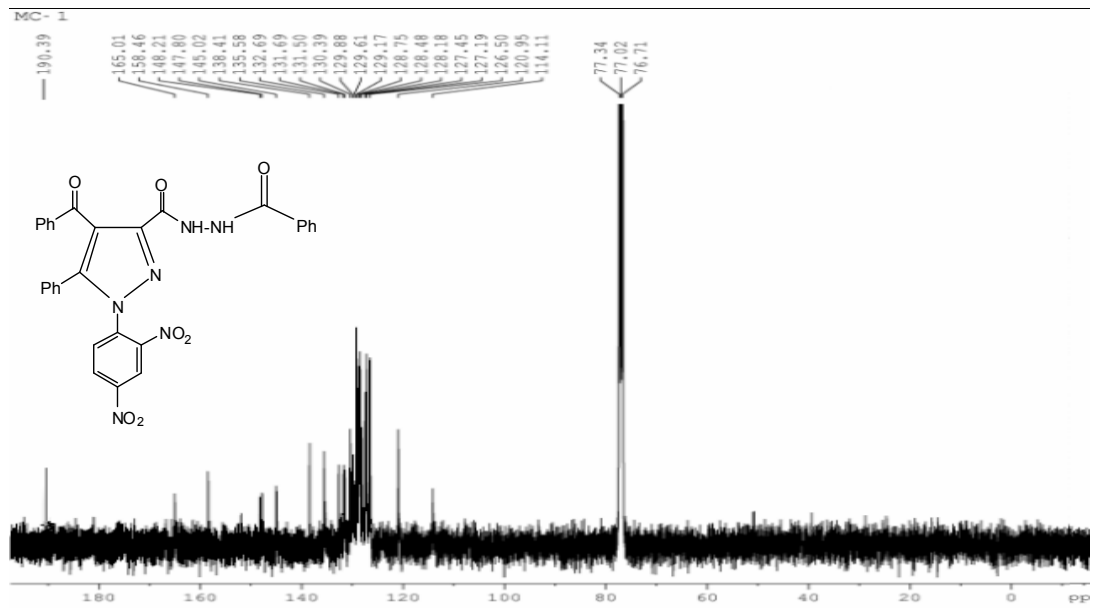
Kimyasal kayma (δ: ppm): 9.62 9.03 7.16–8.15

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 18



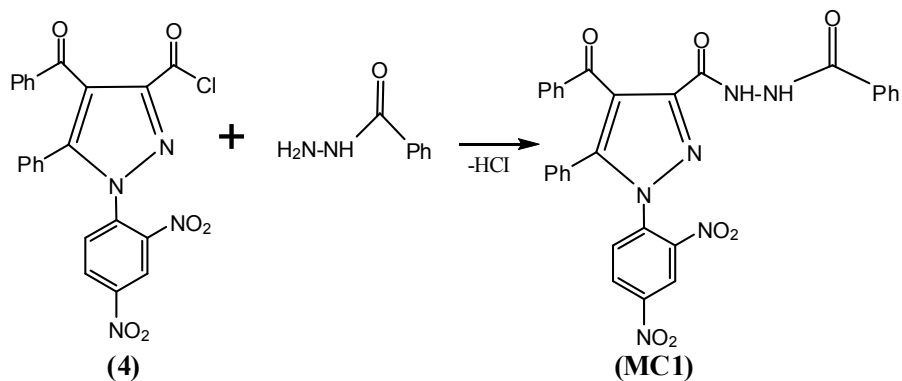
Şekil 3.2. MC1 bileşiği için ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 3.3’ de görülen **MC1** bileşiği 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumu CDCl_3 ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 114.11–148.21 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 145.02, 147.80 ve 148.21 ppm’ de görülen pikler aromatik yapıdaki $-\text{C}-\text{NO}_2$ grubuna ait karbonları, 158.46 ve 165.01 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonlarını, 190.39 ppm’deki pikler ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.3. **MC1** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoyl–1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-benzoil-1*H*-pirazol–3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

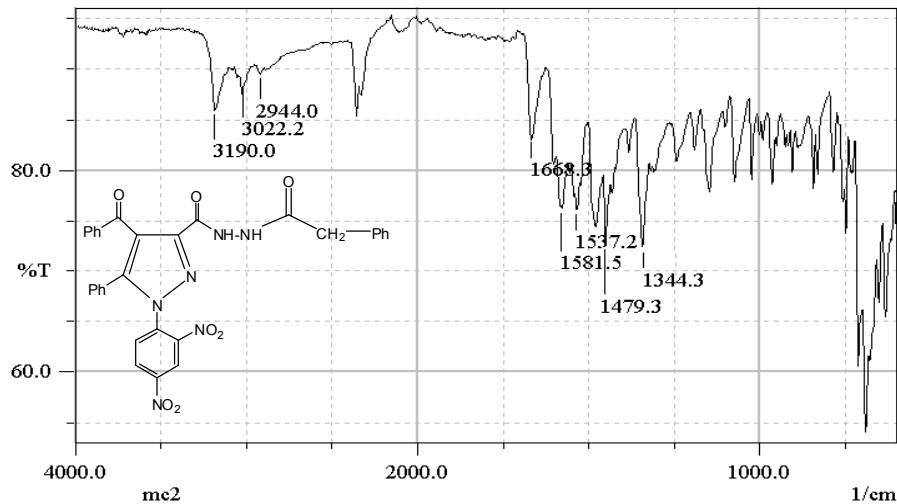


3.8.2. (4) Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile fenilasetikhidrazit toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (MC2) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $225^{\circ}C$ ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (MC2) kapalı formülünün $C_{31}H_{22}N_6O_7$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC2 bileşiğinin Şekil 3.4' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3190 cm^{-1} ' de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki alifatik C-H titreşimlerini, 1668 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} de yer alan şiddetli pik C=O titreşimlerini, $1537\text{-}1479\text{ cm}^{-1}$ ' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1344 cm^{-1} ' de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

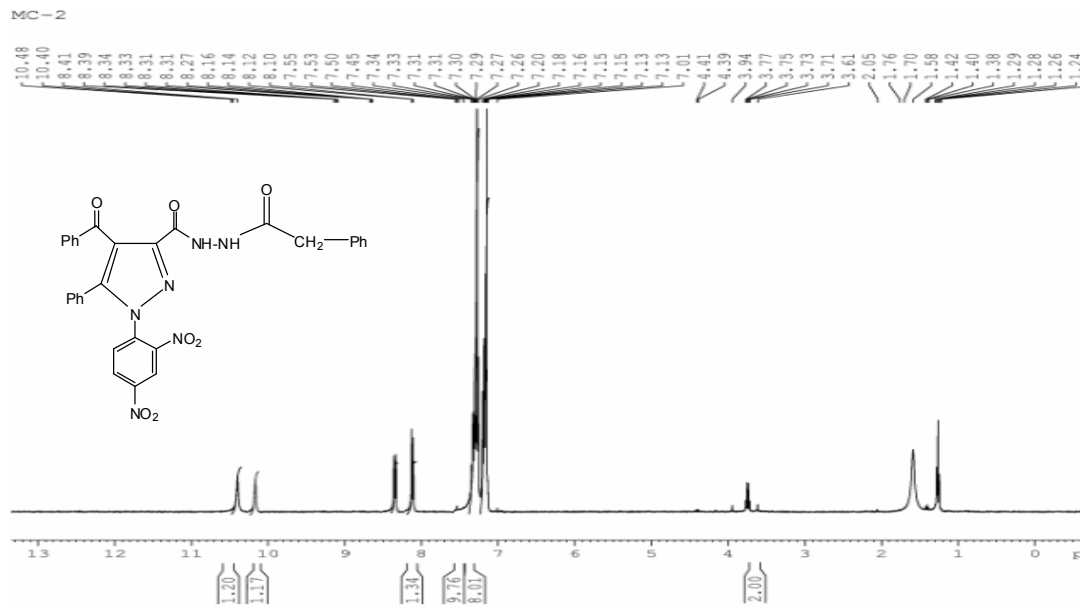


Şekil 3.4. MC2 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.5’ de görülen **MC2** bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 3.77’ de görülmekte olan pik $-\text{CH}_2-$ protonlarını, 7.01-8.41 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.40 ve 10.48 ppm’ de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

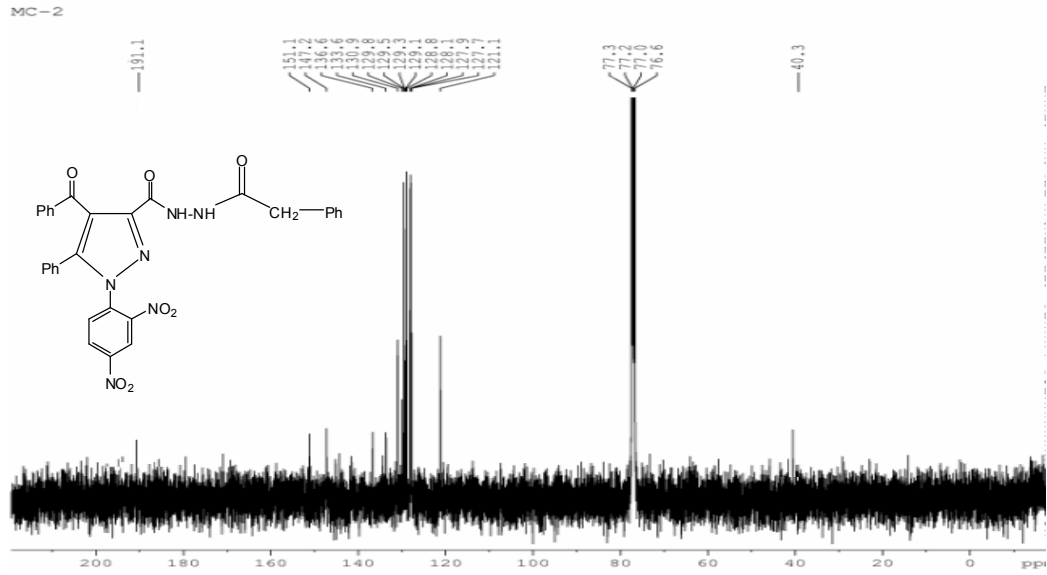
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	10.48	10.40	7.01–8.41	3.77
İntegrasyon (proton sayısı):	1	1	18	2



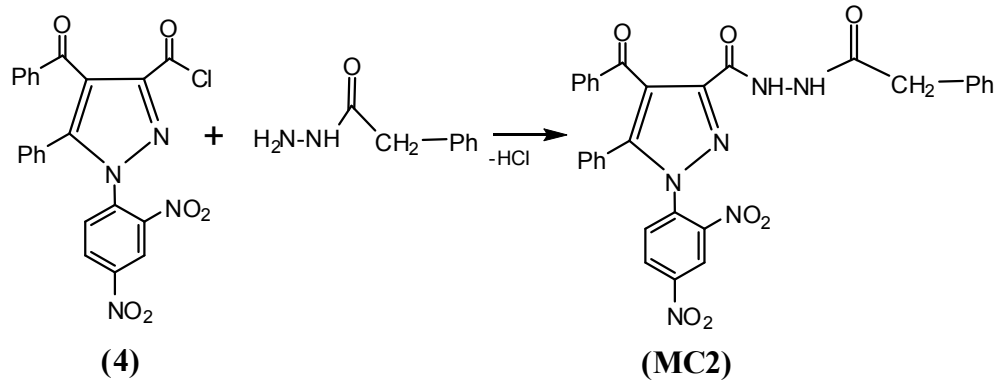
Şekil 3.5. **MC2** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.6’ da görülen **MC2** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu CDCl_3 ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 40.30 ppm’ de yapıda yer alan pik $-\text{CH}_2-$ grubu karbonunu, 121.10–136.60 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 147.20 ve 151.10 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonlarını, 191.10 ppm’ deki pikler ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.6. MC2 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.



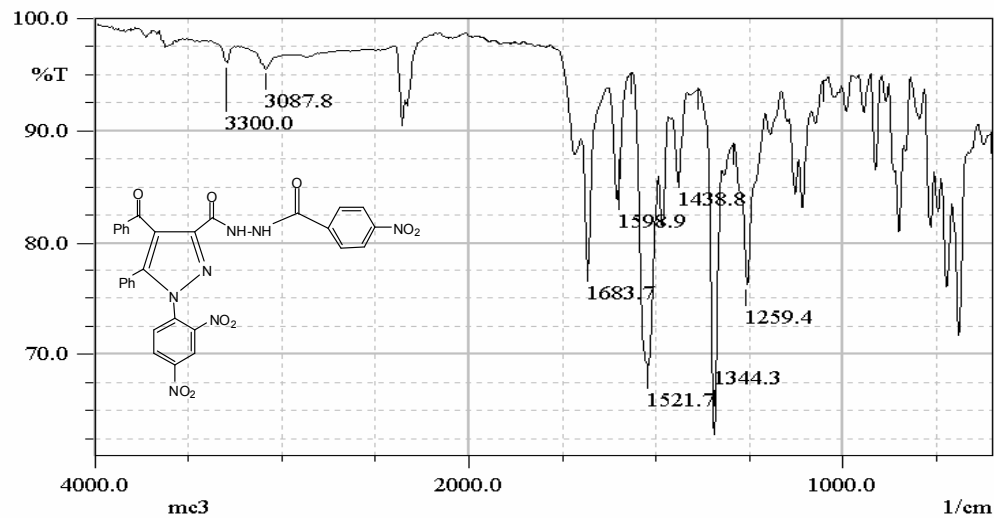
3.8.3. (4) Bileşiğinin 4-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(4)** bileşiği ile 4-nitrobenzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan

sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (**MC3**) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $216^{\circ}C$ dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (**MC3**) kapalı formülünün $C_{30}H_{19}N_7O_9$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC3 bileşiğinin Şekil 3.7’ de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300 cm^{-1} ’ de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1684 cm^{-1} ’ de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1522\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ ’ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1344 cm^{-1} ve 1259 cm^{-1} ’ de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



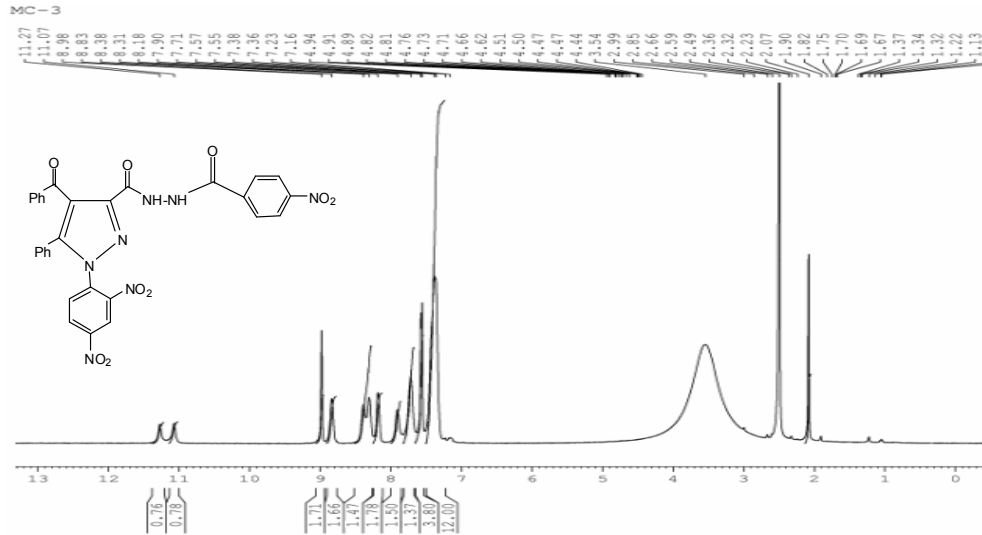
Şekil 3.7. **MC3** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.8’ de görülen **MC3** bileşiği 400 MHz ’lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre $7.16\text{--}8.98\text{ ppm}$ arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 11.07 ve 11.27 ppm ’ de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

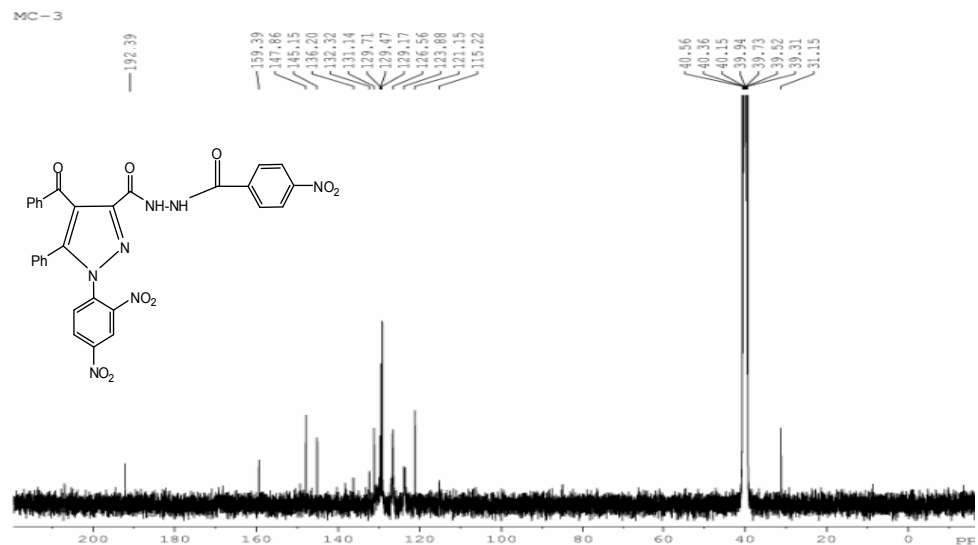
Kimyasal kayma (δ :ppm): 11.27 11.07 7.06-8.98

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 17



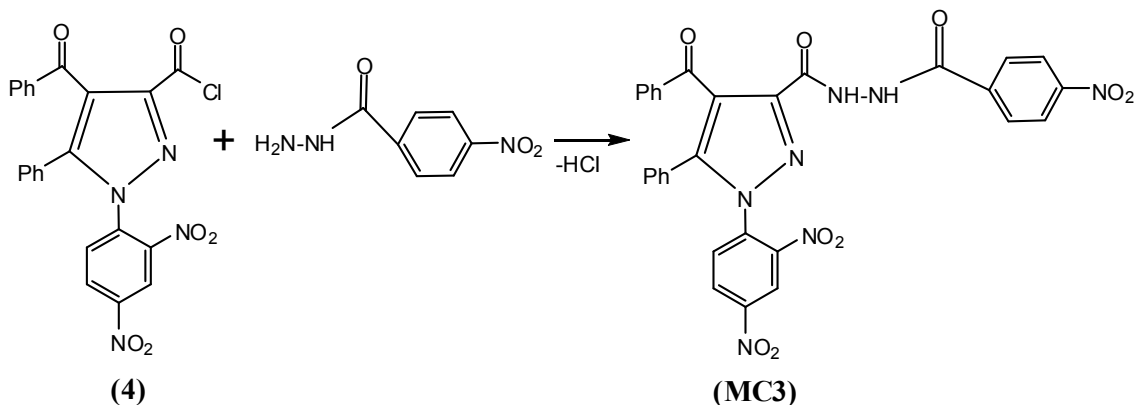
Şekil 3.8. MC3 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.9' da görülen MC3 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 115.22–145.15 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 147.86 ve 159.39 ppm' de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 192.39 ppm' deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.9. MC3 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(4-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

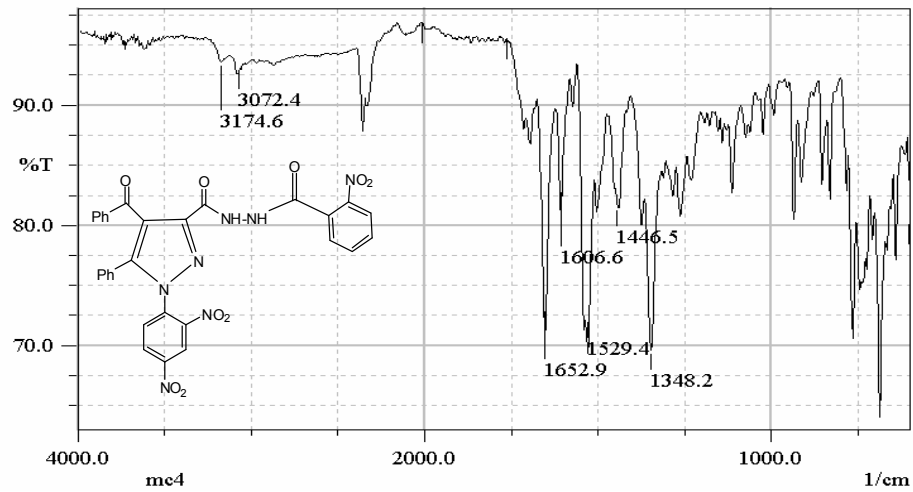


3.8.4. (4) Bileşiğinin 2-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile 2-nitrobenzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileter-petroleteri karışımında çözüldü. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (MC4) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 185⁰C' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (MC4) kapalı formülünün C₃₀H₁₉N₇O₉ şeklinde olduğu belirlendi.

MC4 bileşiğinin Şekil 3.10' da görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3175 cm⁻¹' de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, 3100-3000 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1653 cm⁻¹' de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, , 1529-1446 cm⁻¹' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C≡C ve aromatik C≡N titreşimlerini, 1348 cm⁻¹' de yer alan pik yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



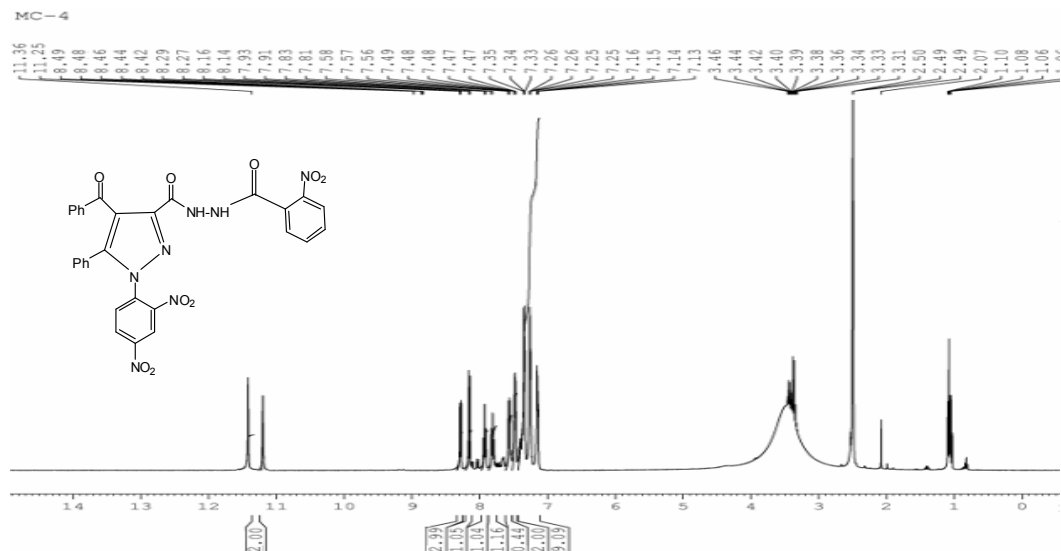
Şekil 3.10. MC4 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.11' de görülen **MC4** bileşiği 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.13–8.49 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 11.25 ve 11.36 ppm' de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

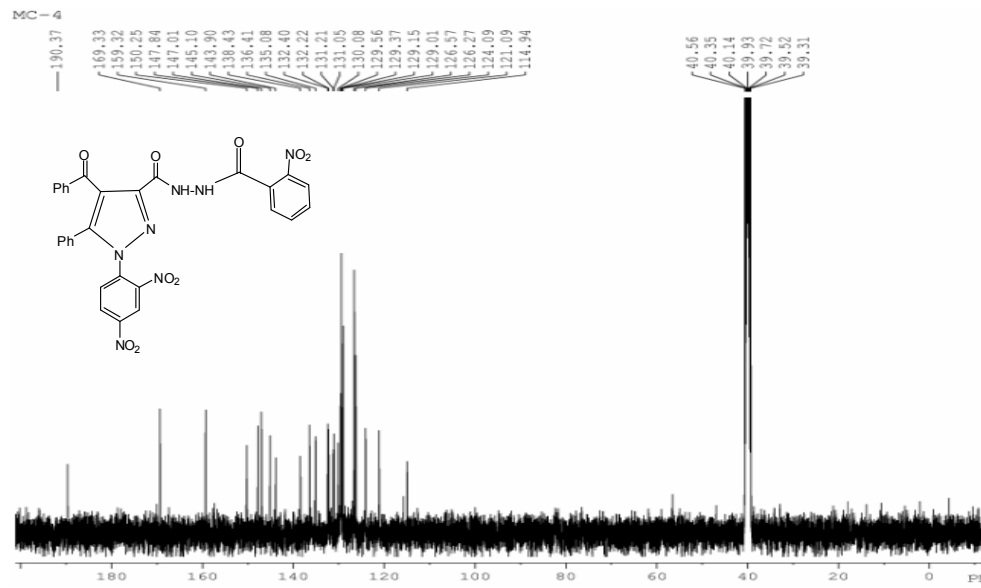
Kimyasal kayma (δ :ppm): 11.36 11.25 7.13-8.49

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 17



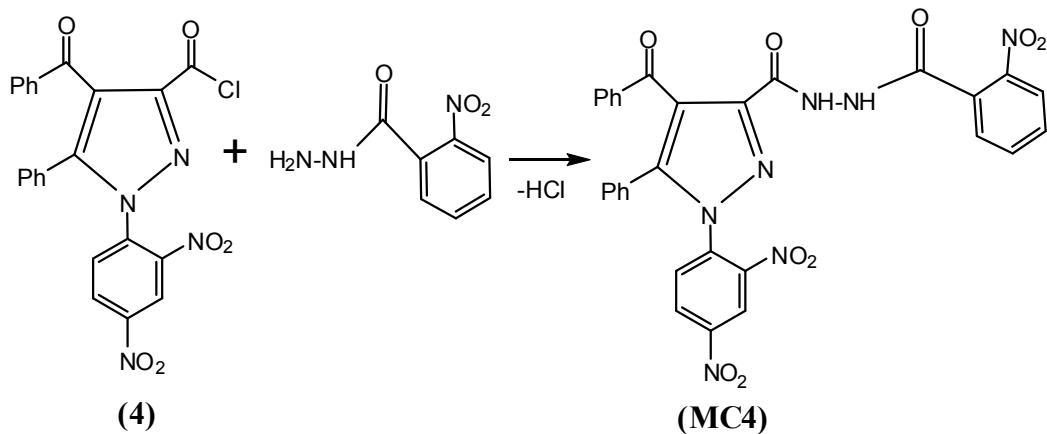
Şekil 3.11. MC4 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.12’ de görülen **MC4** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 114.94–150.25 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 150.25, 147.84 ve 147.01 ppm’ de görülen pikler aromatik yapıdaki $-\text{C}-\text{NO}_2$ grubuna ait karbonları, 159.32 ve 169.33 ppm’ deki görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 190.37 ppm’ deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.12. **MC4** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(2-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

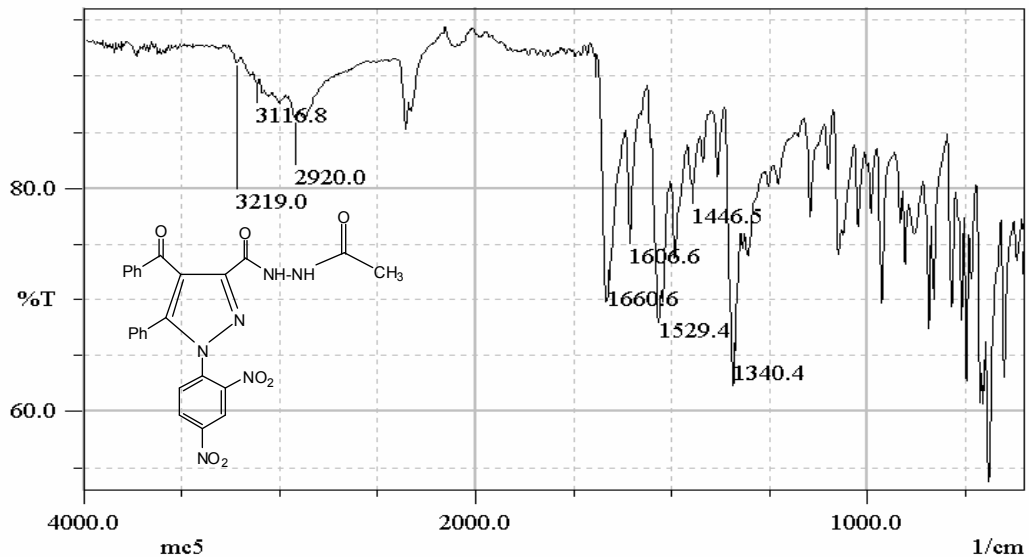


3.8.5. (4) Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (4) bileşiği ile asetikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 3 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (MC5) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $268^{\circ}C$ dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (MC5) kapalı formülünün $C_{30}H_{19}N_7O_9$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC5 bileşiğinin Şekil 3.13' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3219 cm^{-1} ve 3117 cm^{-1} de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki alifatik C-H titreşimlerini, 1660 cm^{-1} de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1529-1446\text{ cm}^{-1}$ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1340 cm^{-1} de yer alan pik yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

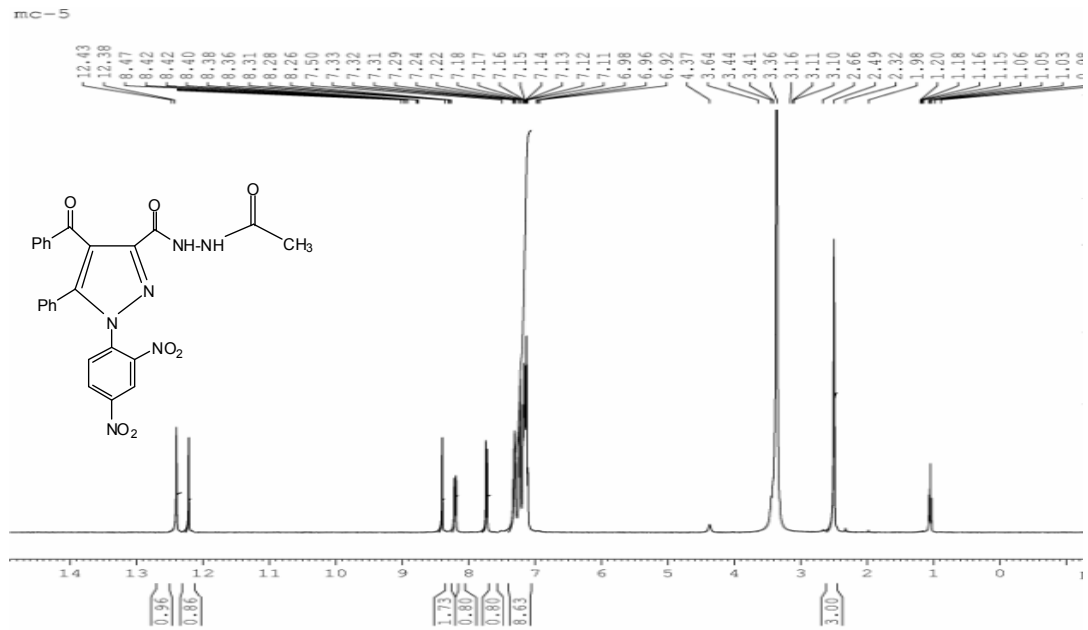


Şekil 3.13. MC5 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.14’ de görülen **MC5** bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 2.66 ppm’ deki pik yapıdaki $-\text{CH}_3$ protonlarını, 6.92–8.47 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 12.38 ve 12.43 ppm’ deki yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

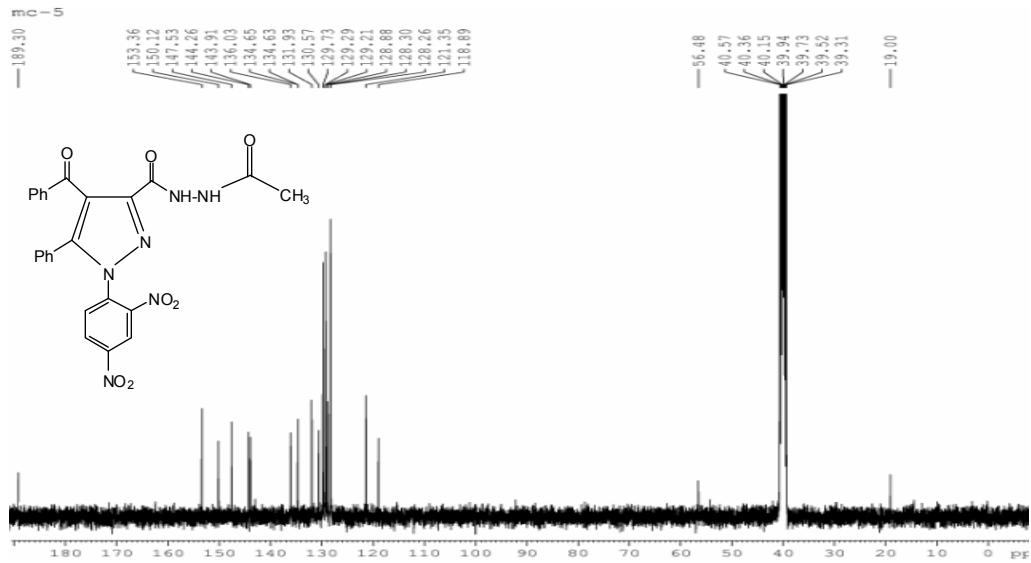
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	12.43	12.38	6.92-8.47	2.66
İntegrasyon (proton sayısı):	1	1	13	3



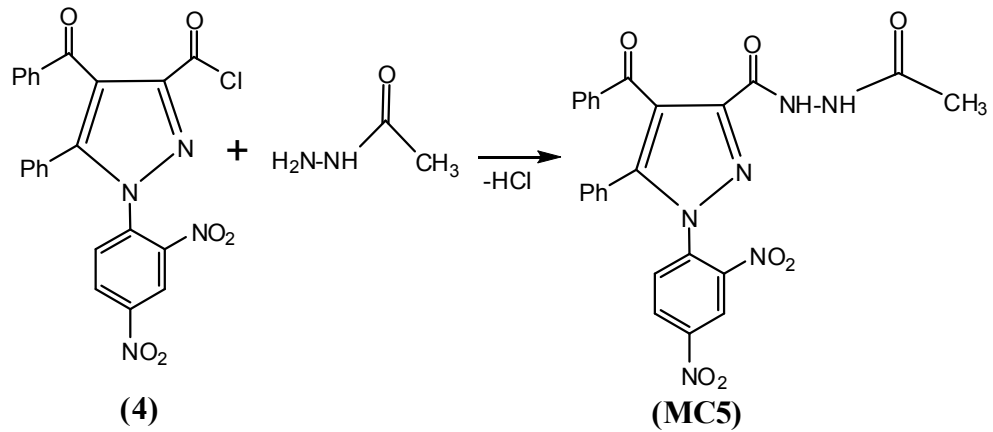
Şekil 3.14. **MC5** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.15’ de görülen **MC5** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 19.00 ppm’ deki pik yapıdaki $-\text{CH}_3$ grubuna ait karbonu, 118.89–147.53 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 150.12 ve 153.36 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 189.30 ppm’ deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.15. **MC5** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.



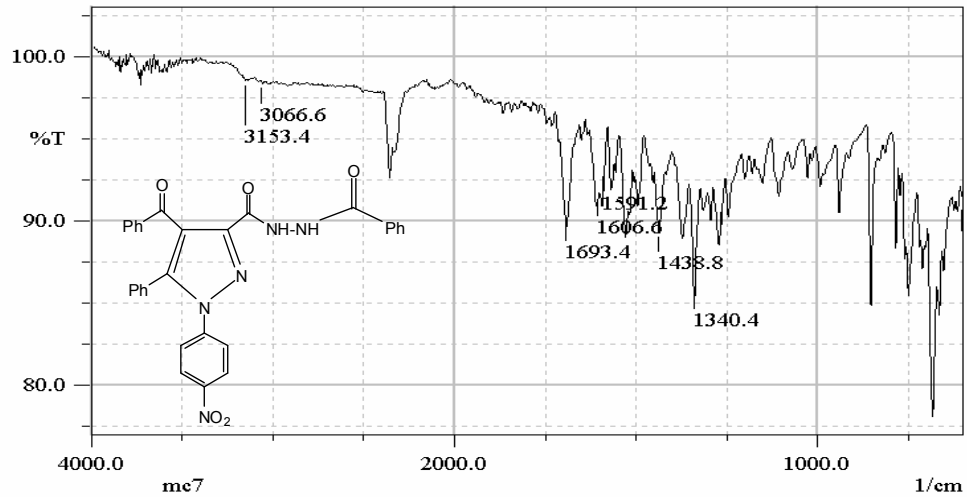
3.8.6. (5) Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(5)** bileşiği ile benzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağmsı kısım önce az miktarda dietileterde

çözüldü. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda labaratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (**MC7**) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $230^{\circ}C$ 'dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (**MC7**) kapalı formülünün $C_{30}H_{21}N_5O_5$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC7 bileşiğinin Şekil 3.16' da görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3153 cm^{-1} de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, $1693\text{-}1606\text{ cm}^{-1}$ de yer alan şiddetli pikler C=O titreşimlerini, $1591\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1340 cm^{-1} de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



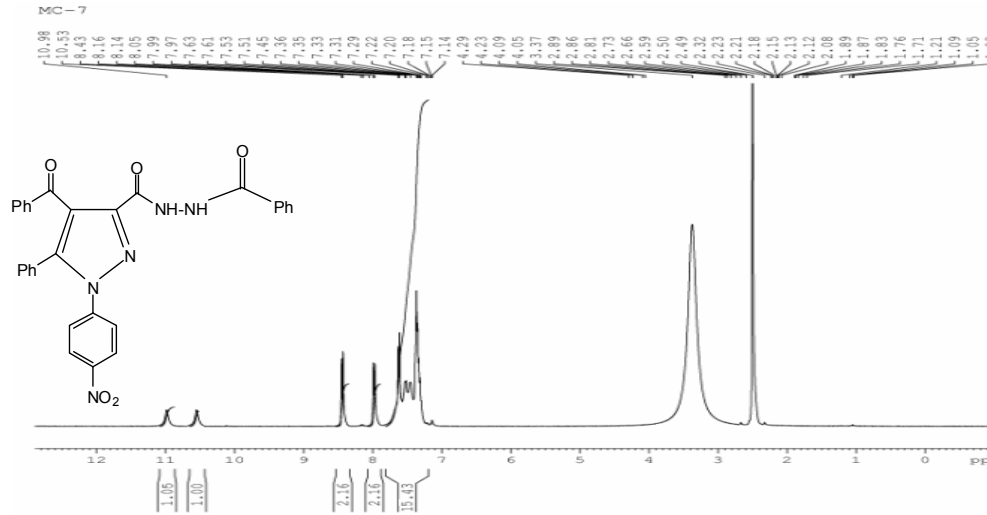
Şekil 3.16. **MC7** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.17' de görülen **MC7** bileşiği 400 MHz'lik 1H -NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.14–8.43 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.53 ve 10.98 ppm' de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

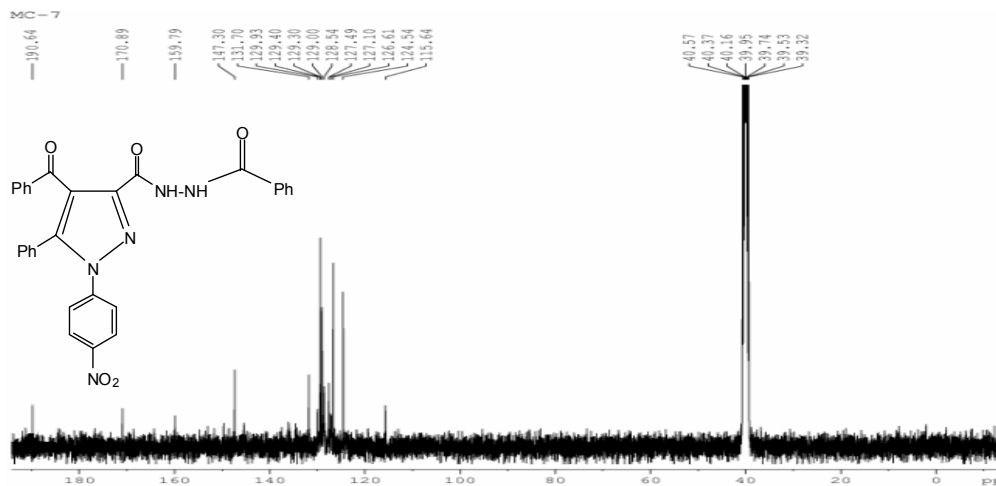
Kimyasal kayma (δ :ppm): 10.98 10.53 7.14-8.43

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 19



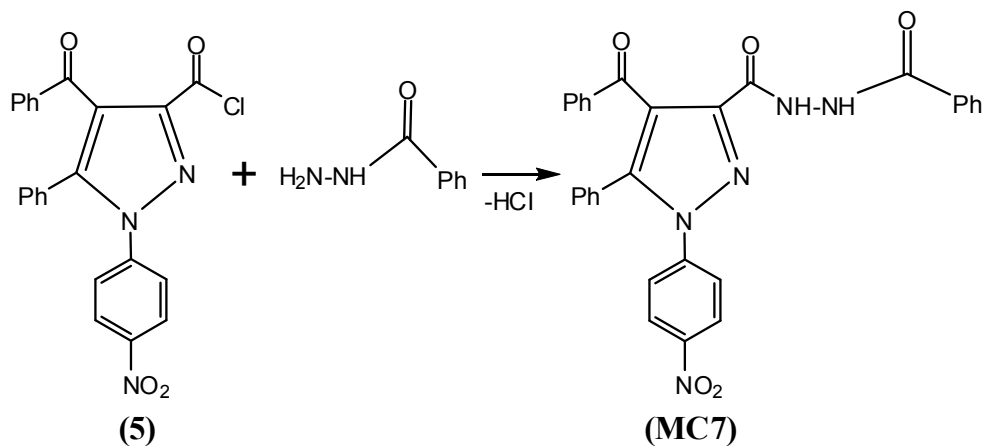
Şekil 3.17. MC7 bileşiği için ^1H -NMR ve spektrumu.

Şekil 3.18' de görülen MC7 bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 115.64–147.30 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 147.30 ppm' de görülen pik aromatik yapıdaki $-\text{C}-\text{NO}_2$ grubuna ait karbonu, 159.79 ve 170.89 ppm' deki görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 190.64 ppm' deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.18. MC7 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC7** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil- N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.



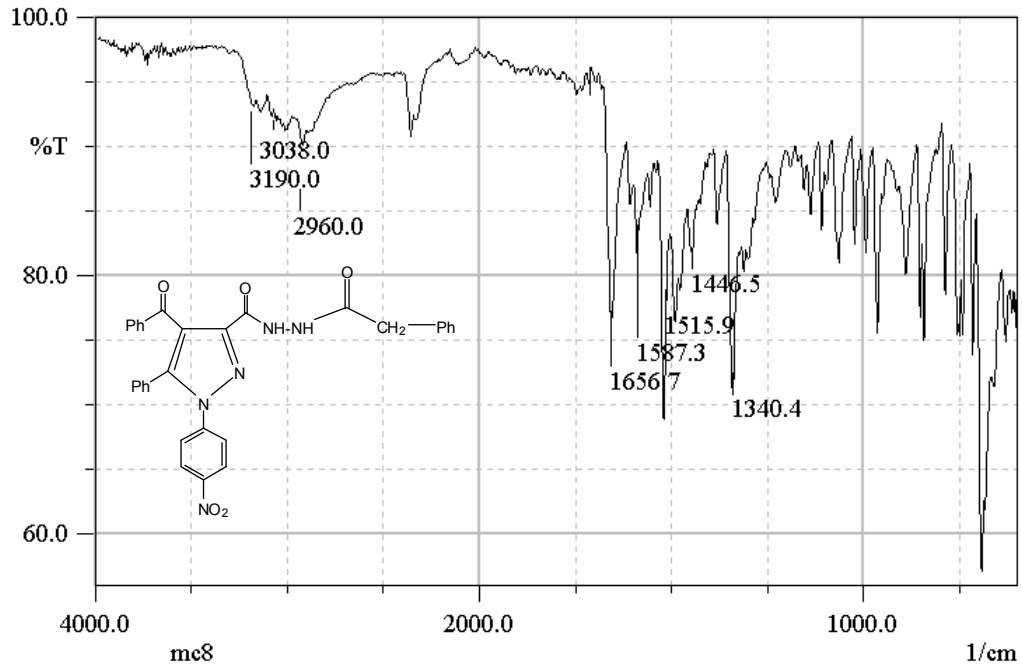
3.8.7. (5) Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan (5) bileşiği ile fenilasetikhidrazit toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 3 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (MC8) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 237^0C ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (MC8) kapalı formülünün $C_{31}H_{23}N_5O_5$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC8 bileşiğinin Şekil 3.19' da görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3190 cm^{-1} de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1656 cm^{-1} de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1516\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını

ait $C\equiv C$ ve aromatik $C\equiv N$ titreşimlerini, 1340 cm^{-1} 'de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik $N=O$ titreşimlerini temsil etmektedir.

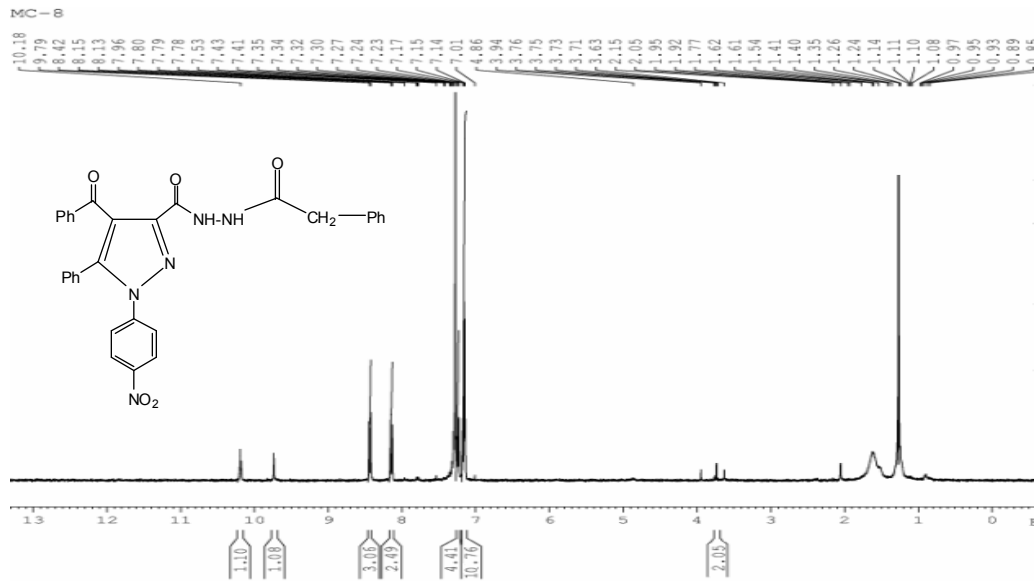


Şekil 3.19. **MC8** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.20' de görülen **MC8** bileşiği 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 3.76 ppm' de görülmekte olan pik $-\text{CH}_2-$ protonlarını 7.14-8.42 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.79 ve 10.18 ppm' de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

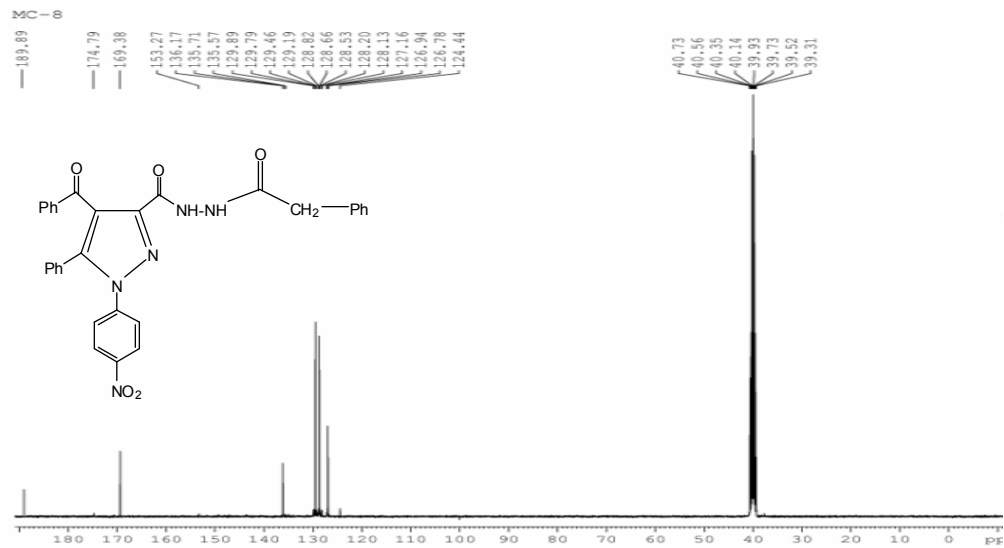
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	10.18	9.79	7.14-8.42	3.76
İntegrasyon (proton sayısı):	1	1	19	2



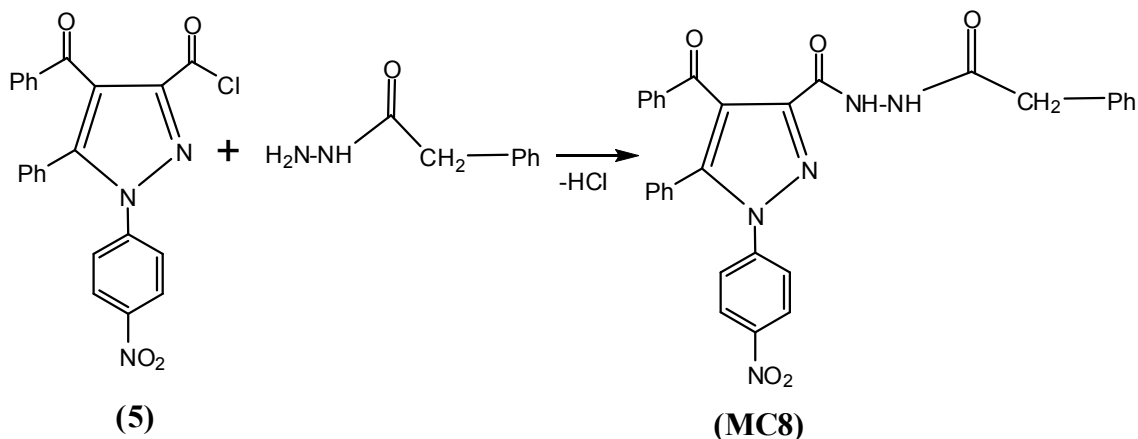
Şekil 3.20. MC8 bileşiği için ¹H-NMR ve spektrumu.

Şekil 3.21’ de görülen MC8 bileşiği ¹³C-NMR spektrumu DMSO-*d*₆’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 39.31–40.73 ppm arasında kalan bölgede DMSO’ e ait çözücü pikinin altında kalan pikin (çözücüye ait 7 pikden bir fazlası gözlenmekte) -CH₂- grubu karbonunu, 124.12–136.17 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 169.38 ve 174.79 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 189.89 ppm’ deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.21. MC8 bileşiği için ¹³C-NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC8** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.



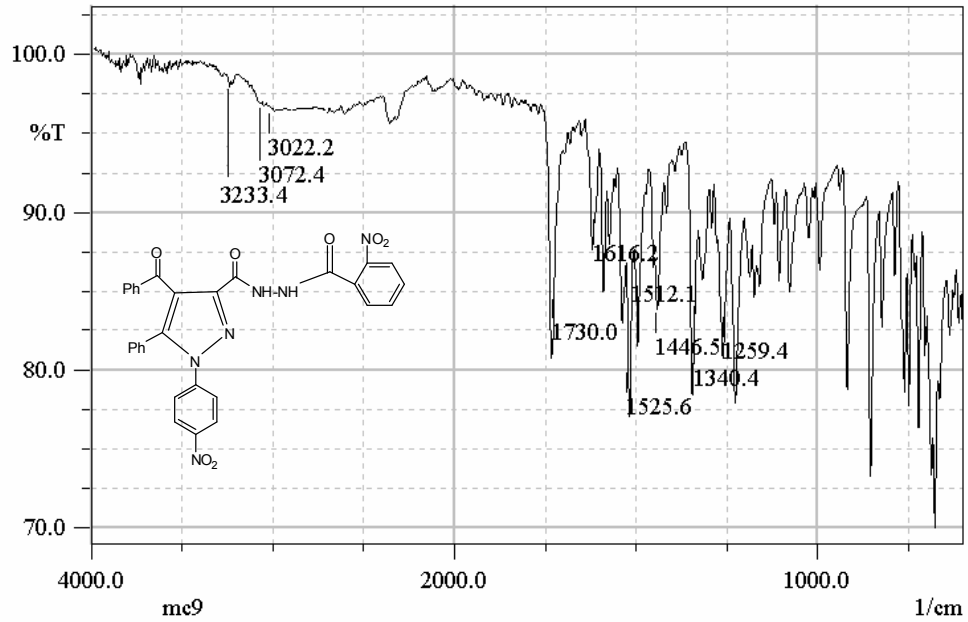
3.8.8. (5) Bileşiğinin 2-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(5)** bileşiği ile 2-nitrobenzoikhidrazit toluende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 48 saat magnetik karıştırıcı da laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün **(MC9)** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 234⁰C' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **(MC9)** kapalı formülünün C₃₀H₂₀N₆O₇ şeklinde olduğu belirlendi.

MC9 bileşiğinin Şekil 3.22' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3233 cm⁻¹' de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, 3100-3000 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1730 cm⁻¹' de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, 1526-1447 cm⁻¹' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait

C≡C ve aromatik C≡N titreşimlerini, 1340 cm⁻¹ ve 1259 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



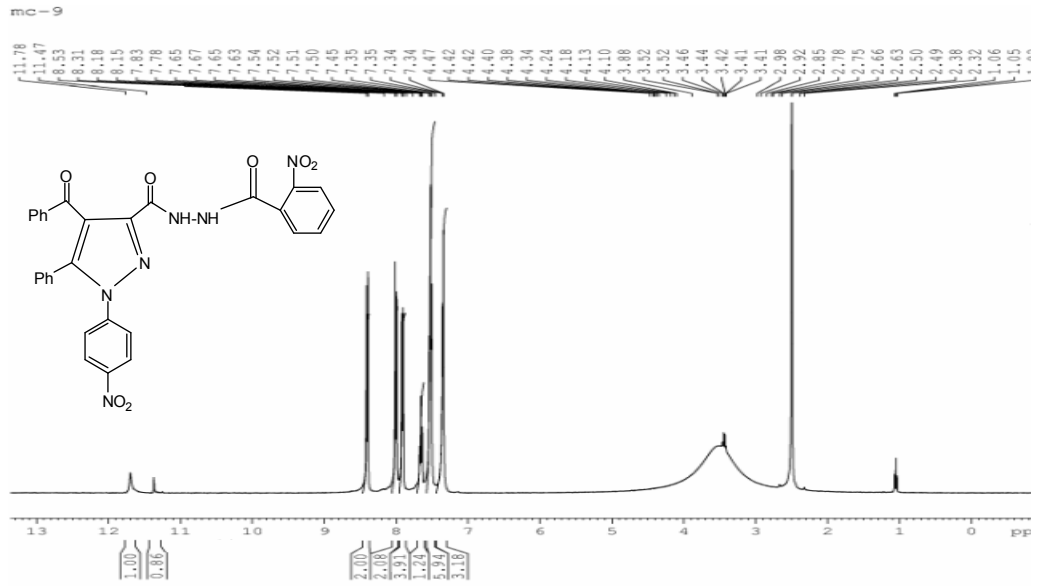
Şekil 3.22. **MC9** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.23’ de görülen **MC9** bileşiği 400 MHz’lik ¹H-NMR spektrumu DMSO ‘ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.34-8.53 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 11.47 ve 11.78 ppm’ de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

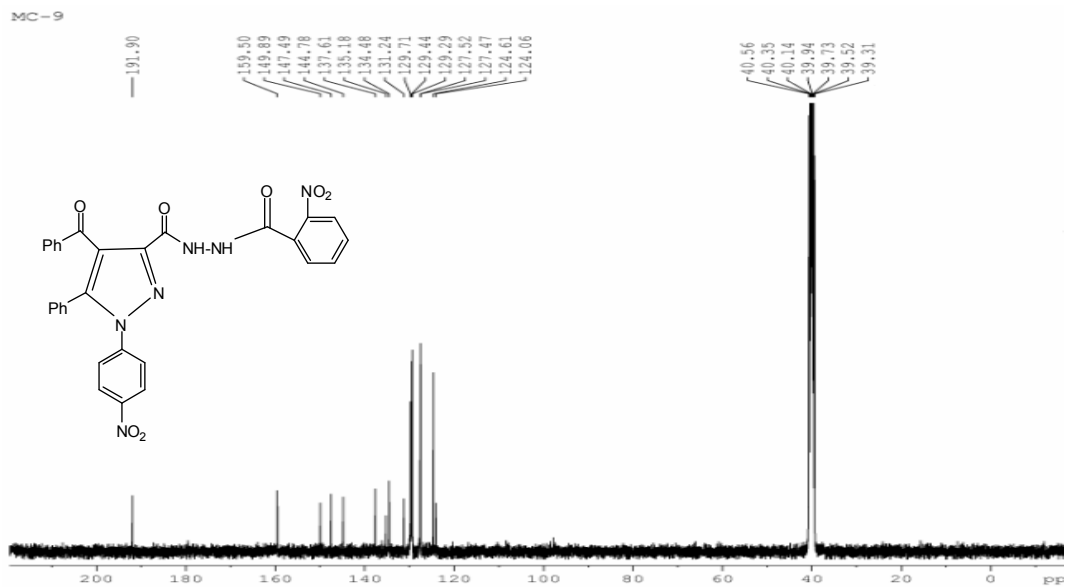
Kimyasal kayma (δ:ppm): 11.78 11.47 7.34-8.53

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 18



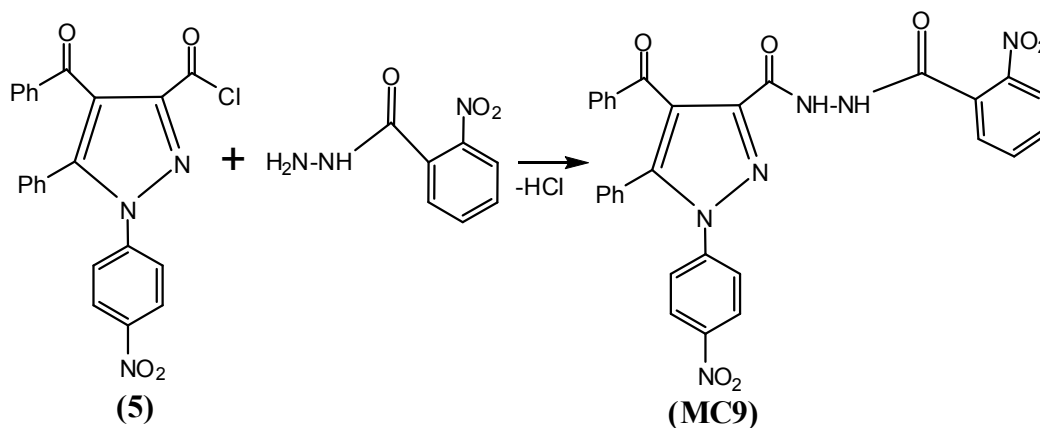
Şekil 3.23. **MC9** bileşiği için ^1H -NMR ve spektrumu.

Şekil 3.24’de görülen **MC9** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 124.06–147.49 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 147.49 ve 144.78 ppm’ de görülen pikler aromatik yapıdaki $-\text{C}-\text{NO}_2$ grubuna ait karbonları, 149.89 ve 159.50 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 191.90 ppm’ deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.24. **MC9** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC9** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil- N'-(2-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.



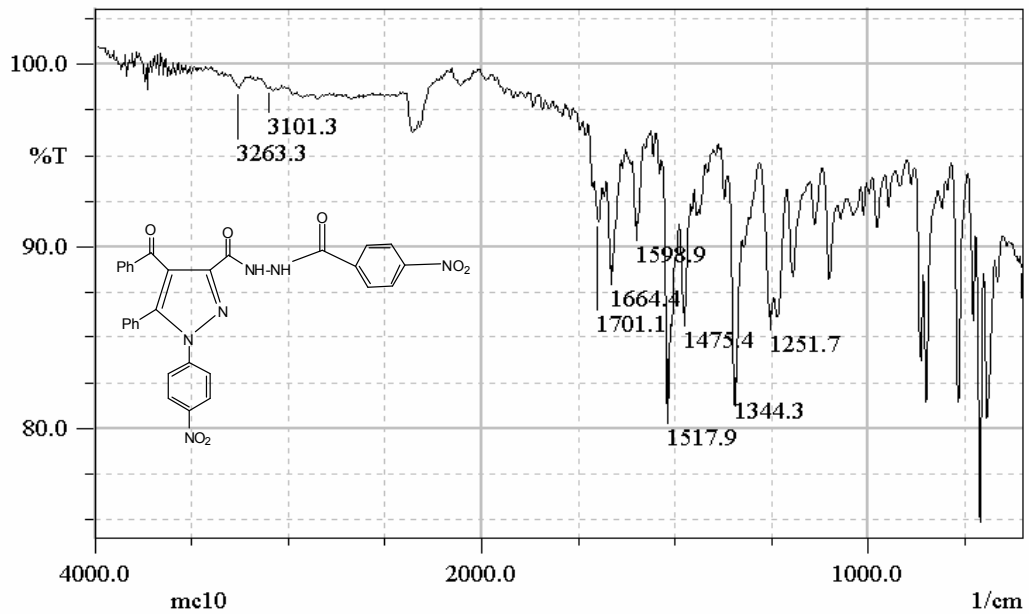
3.8.9. (5) Bileşiğinin 4-nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(5)** bileşiği ile 4-nitrobenzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 3 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün **(MC10)** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 214⁰C'dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **(MC10)** kapalı formülünün C₃₀H₂₀N₆O₇ şeklinde olduğu belirlendi.

MC10 bileşiğinin Şekil 3.25' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3263 cm⁻¹' de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, 3100-3000 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1664 cm⁻¹ de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, 1518-1475 cm⁻¹ de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait

C $\equiv$ C ve aromatik C $\equiv$ N titreşimlerini, 1344 cm⁻¹ ve 1252 cm⁻¹'de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

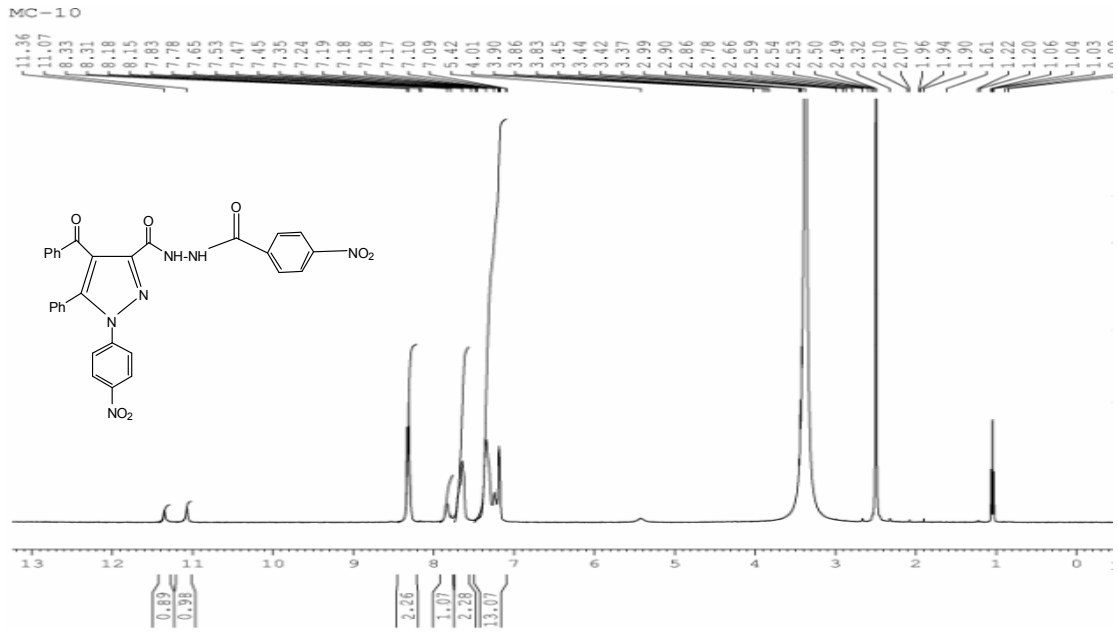


Şekil 3.25. **MC10** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.26' da görülen **MC10** bileşiği 400 MHz'lık ¹H-NMR spektrumu DMSO' de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.09-8.33 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 11.07 ve 11.36 ppm' de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

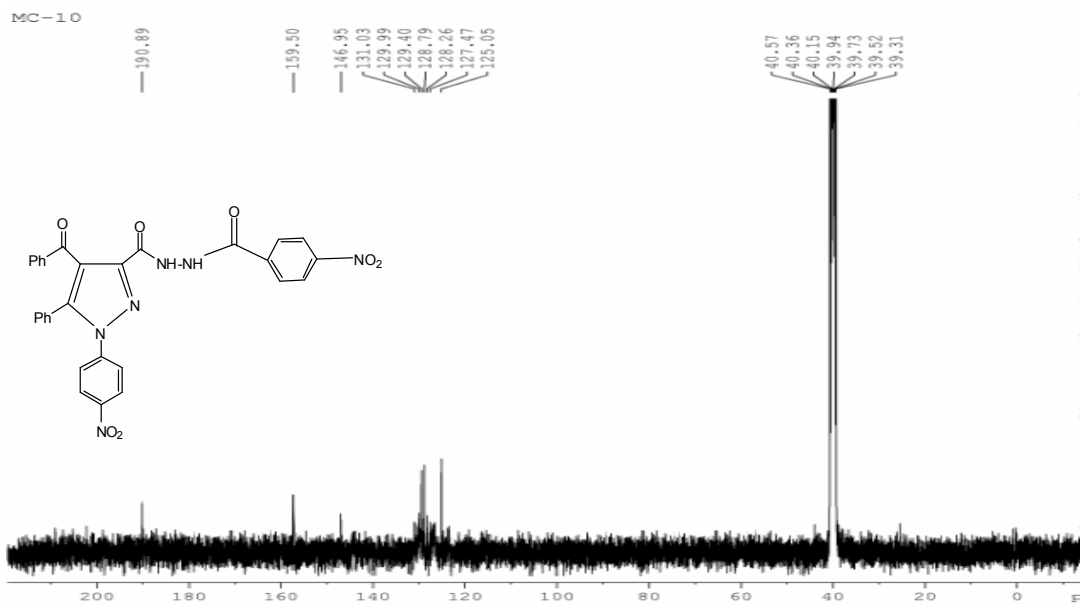
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	11.36	11.07	7.09-8.33
İntegrasyon (proton sayısı):	1	1	18



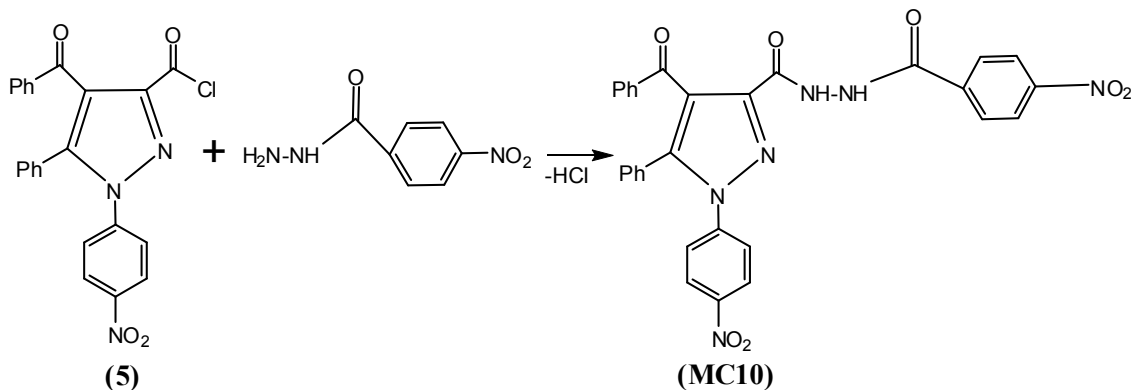
Şekil 3.26. **MC10** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.27’ de görülen **MC10** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 125.05–131.03 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 146.95 ve 159.50 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 190.89 ppm’ deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.27. **MC10** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC10** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil- N'-(4-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

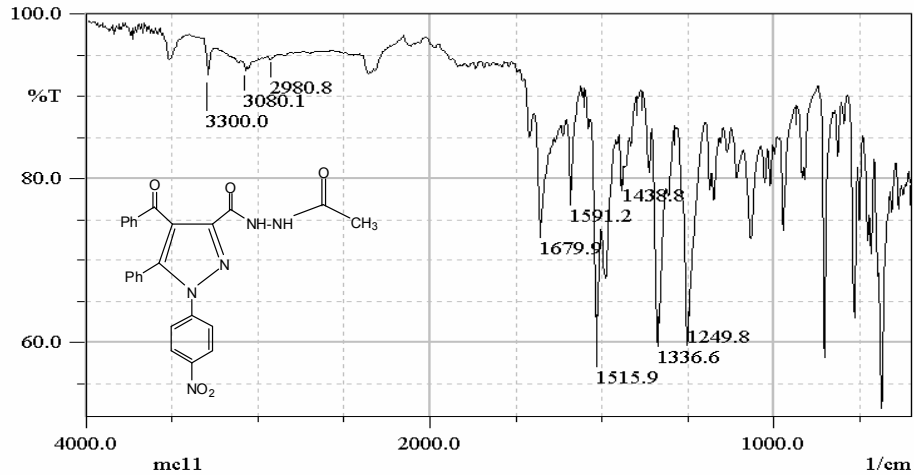


3.8.10. (5) Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **(5)** bileşiği ile asetikhidrazit benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcı da laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün **(MC11)** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: $230^{\circ}C$ 'dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin **(MC11)** kapalı formülünün $C_{25}H_{19}N_5O_5$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC11 bileşiğinin Şekil 3.28' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3300 cm^{-1} 'de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1680 cm^{-1} 'de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1516\text{-}1439\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1340 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} 'de yer alan pik yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



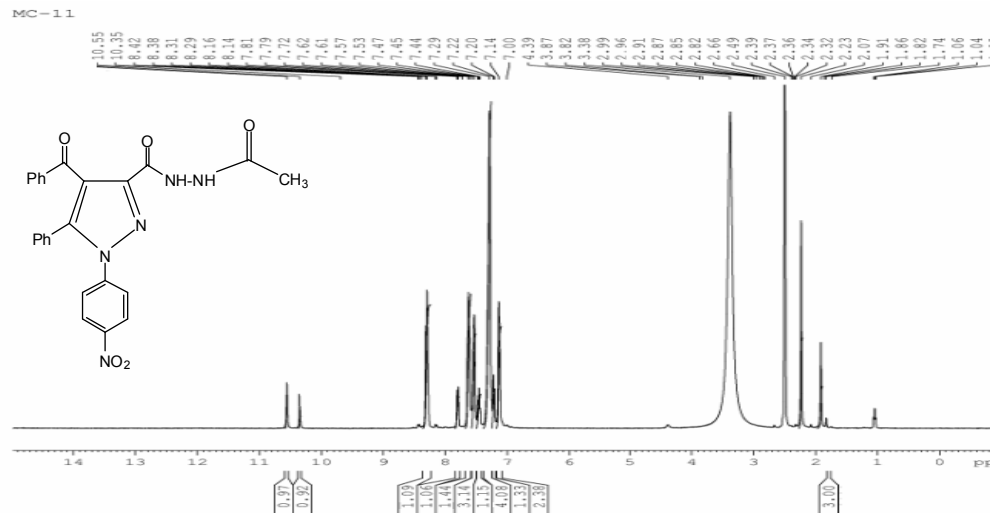
Şekil 3.28. **MC11** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.29’ da görülen **MC11** bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 1.86 ppm’ deki pik yapıdaki $-\text{CH}_3$ protonlarını, 7.00–8.42 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.35 ve 10.55 ppm’ deki yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

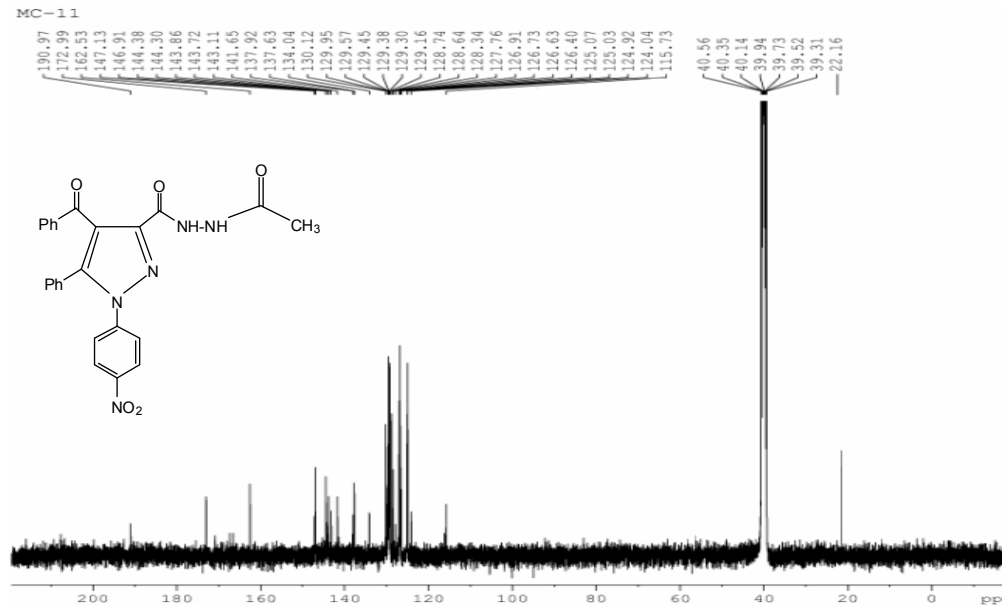
Kimyasal kayma (δ : ppm): 10.55 10.35 7.00-8.42 1.86

İntegrasyon (proton sayısı): 1 1 14 3



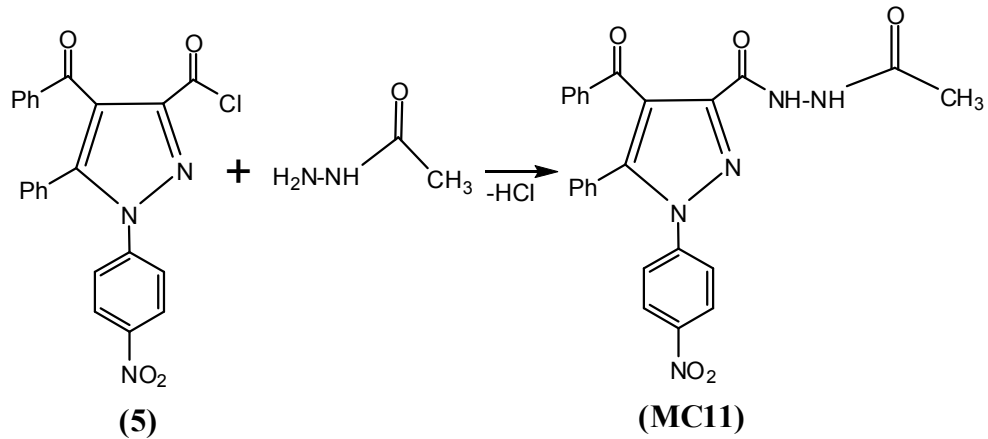
Şekil 3.30. **MC11** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.30’ da görülen **MC11** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu DMSO’ de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 22.16 ppm ‘de yer alan pik yapıdaki $-\text{CH}_3$ grubu karbonunu, 115.73–147.13 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 162.53 ve 172.99 ppm’ de görülen pikler hidrazit grubuna ait karbonil karbonunu, 190.97 ppm’ deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.30. **MC11** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **MC11** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-Benzoyl-1-[4-nitrofenil]-5-fenil- N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

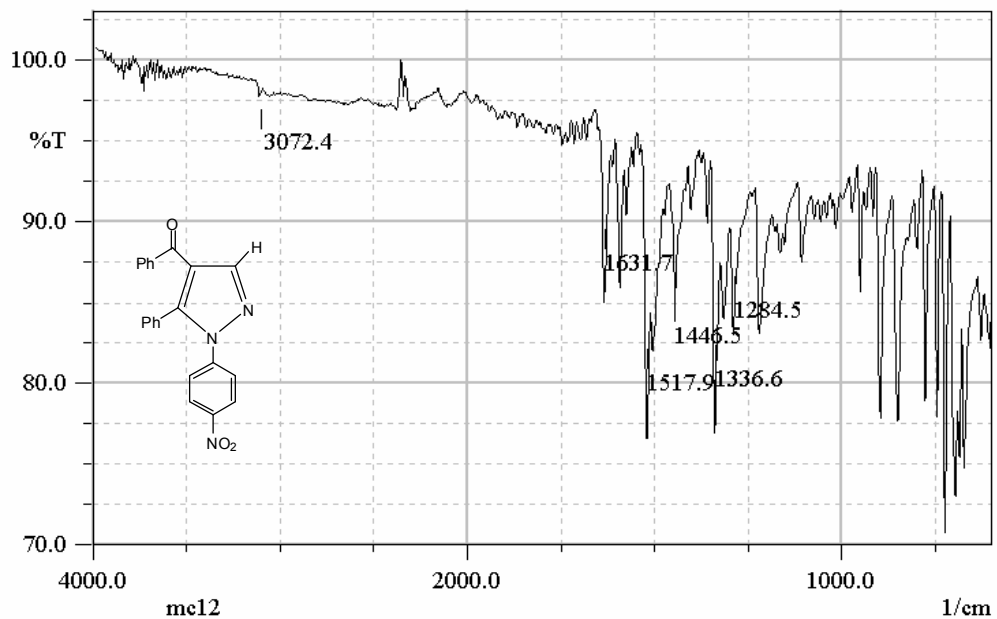


3.9. (3) Bileşiğinin Dekarboksilasyon Reaksiyonu

1.10^{-3} mol oranında tartılan **(3)** bileşiği 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda alındı. Sıcaklığı 150°C ' ye ayarlanan etüvde 4 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında elde edilen yağimsı ürün önce az miktarda dietileterde çözüldü. Karışım 24 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisinde tek leke olduğu gözlenen ürün (**MC12**) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize hazırlandı. E.N: 220°C ' dir.

Tezin bulgular bölümünde sunulan Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (**MC12**) kapalı formülünün $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ şeklinde olduğu belirlendi.

MC12 bileşiğinin Şekil 3.31' de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1631 cm^{-1} ' de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1518\text{--}1447\text{ cm}^{-1}$ ' de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1337 cm^{-1} ve 1285 cm^{-1} ' de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



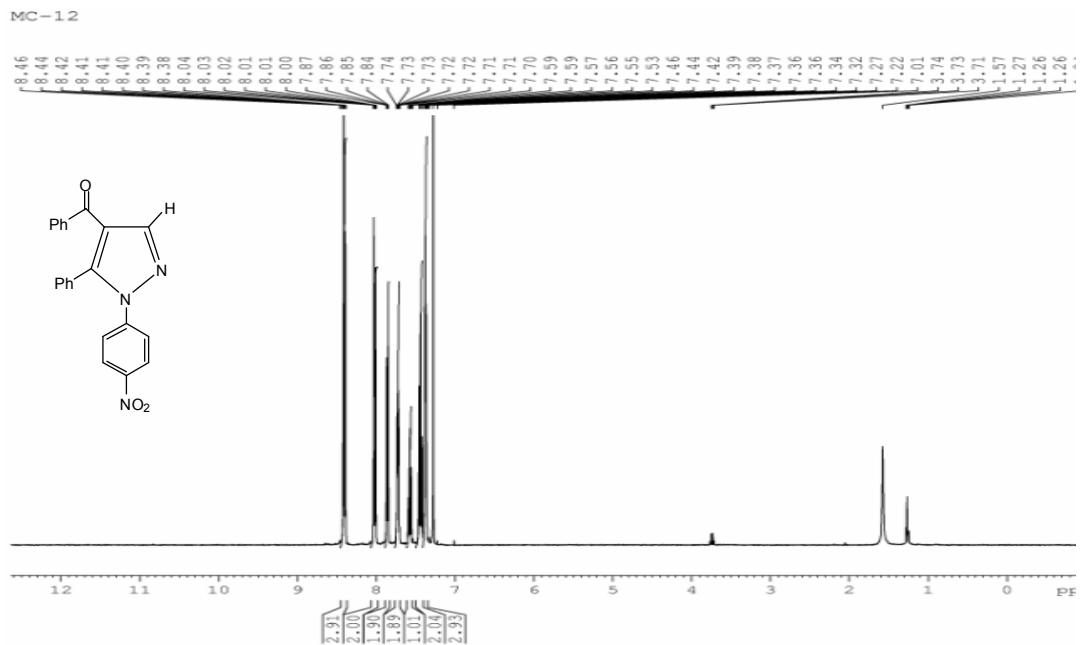
Şekil 3.31. **MC12** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.32’ de görülen **MC12** bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.01–8.46 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 7.01-8.46

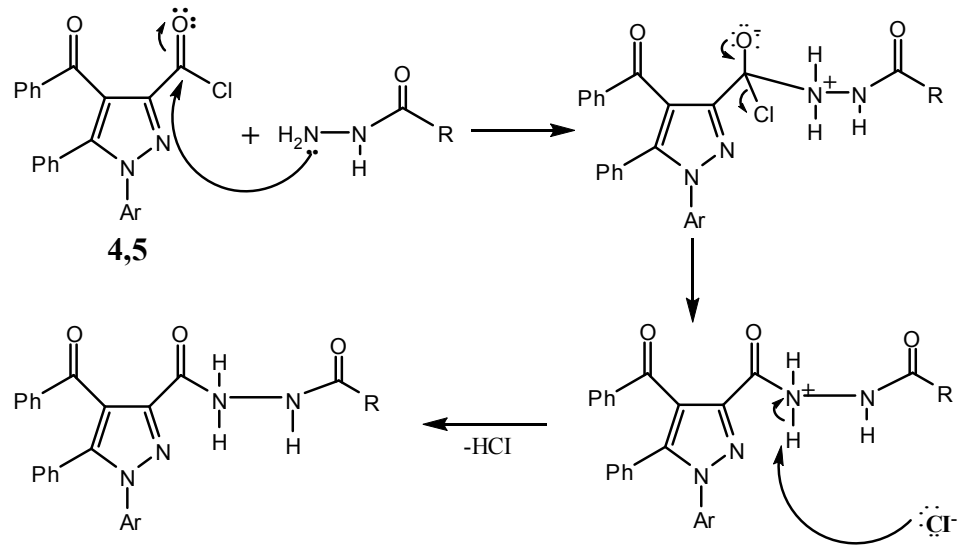
İntegrasyon (proton sayısı): 15



Şekil 3.32. **MC12** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.33’ de görülen **MC12** bileşiği ^{13}C -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 119.11–155.09 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonu, 155.09 ppm’ de görülen pikler aromatik yapıdaki $-\text{C}-\text{NO}_2$ grubuna ait karbonları, 189.69 ppm’ de yer alan pik yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

3.10. (MC1-5,7-11) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



4, 5	R
MC1,7	-Ph
MC2,8	-CH ₂ -Ph
MC3,10	-Ph-NO ₂ (o)
MC4,9	-Ph-NO ₂ (p)
MC5,11	-CH ₃

	Ar
4	
5	

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC1)

0,2 g (4) bileşiği ile 0,06 g benzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek açık yeşil maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,216 g, Verim %90, E.N: 170⁰C

Molekül formülü: C₃₀H₂₀N₆O₇ (576,52 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	62.50	3.50	14.58
Bulunan	:	62.32	3.62	14.20

FT-IR (cm⁻¹) : 3342 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
1647, 1606 (C=O), 1533-1400 (C $\equiv$ C C $\equiv$ N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.16-8.15 (m, 18H, aromatik),
9.03 (s, 1H, -NH-), 9.62 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ = ppm) : 114.11-148.21 (m, 24C, aromatik), 145.02-148-21(-C-NO₂).
158.46-165.01 (-CO-NH-NH-CO), 191.55 (-CO-Ph).

4.2. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC2)

0,2 g (4) bileşiği ile 0,06 g fenilasetik hidrazit toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,20 g, Verim %80, E.N: 225⁰C

Molekül formülü: C₃₁H₂₂N₆O₇ (590,54 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	63.05	3.75	14.23
Bulunan	:	62.99	3.60	14.52

FT-IR (cm⁻¹) : 3190 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
3000-2900 (Alifatik, C-H), 1668 (C=O),
1537-1479 (C≡C C≡N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 3.77 (-CH₂-), 7.01-8.41 (m, 22H, aromatik),
10.48 (s, 1H, -NH-), 10.40 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 40.30 (-CH₂-), 121.10-136.60 (m, 24C, aromatik),
147.62-151.10 (-CO-NH-NH-CO), 191.10 (-CO-Ph).

4.3. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(4-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC3)

0,2 g (4) bileşiği ile 0,08 g 4-nitrobenzoikhidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek açık yeşil maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,22 g, Verim %85, E.N: 216⁰C

Molekül formülü: C₃₀H₁₉N₇O₉ (621,51 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	57.97	3.08	15.78
Bulunan	:	57.66	3.54	15.68

FT-IR (cm⁻¹) : 3300 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H), 1684 (C=O),
1522-1439 (C≡C, C≡N), 1344, 1259 (C-N=O, asim,sim).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.16-7.98 (m, 17H, aromatik),
11.07 (s, 1H, -NH-), 11.27 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 115.22-145.15 (m, 24C, aromatik),
147.86-159.39 (-CO-NH-CO), 192.39 (-CO-Ph).

4.4. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-(2-nitrobenzoil)-1H-pirazol-3-karbohidrazit (MC4)

0,2 g (4) bileşiği ile 0,08 g 2-nitrobenzoik hidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter-petroleteri ilave edilerek açık yeşil maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,20 g, Verim %76, E.N: 185⁰C

Molekül formülü: C₃₀H₁₉N₇O₉ (621,51 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	57.97	3.08	15.78
Bulunan	:	57.66	3.42	15.55

FT-IR (cm⁻¹) : 3175 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H), 1653 (C=O),
1529-1446 (C≡C, C≡N), 1348 (C-N=O, asim,sim).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.13-8.49 (m, 17H, aromatik),
11.25 (s, 1H, -NH-), 11.36 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 114.94-150.25 (m, 24C, aromatik), 150.25-147.01 (-C-NO₂).
159.32-169.33 (-CO-NH-CO), 190.37 (-CO-Ph).

4.5. 4-Benzoil-1-[2,4-dinitrofenil]-5-fenil-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC5)

0,2 g (**4**) bileşiği ile 0,03 g asetik hidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,14 g, Verim %65, E.N: 268⁰C

Molekül formülü: C₂₅H₁₈N₆O₇ (514,45 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	58.37	3.53	16.34
Bulunan	:	58.22	3.38	16.59

FT-IR (cm⁻¹) : 3219 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
3000-2900 (Alifatik, C-H), 1660 (C=O),
1529-1446 (C≡C C≡N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 2.66 (-CH₃), 6.92-8.47 (m, 13H, aromatik),
12.38 (s, 1H, -NH-), 12.43 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) :19.00 (-CH₃), 118.89-147.53 (m, 18C, aromatik),
150.12-153.36 (-CO-NH-NH-CO), 189.30 (-CO-Ph).

4.6. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC7)

0,2 g (**5**) bileşiği ile 0,06 g benzoik hidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 4 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek açık kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,21 g, Verim %84, E.N: 230°C

Molekül formülü: C₃₀H₂₁N₅O₅ (531, 52 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	67.79	3.95	13.18
Bulunan	:	68.02	4.19	13.46

FT-IR (cm⁻¹) : 3153 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
1693, 1606 (C=O), 1591-1439 (C $\equiv$ C C $\equiv$ N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.14-8.43 (m, 19H, aromatik),
10.53 (s, 1H, -NH-), 10.98 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ = ppm) : 115.64-147.30 (m, 24C, aromatik), 147.30 (-C-NO₂)
159.79-170.89 (-CO-NH-NH-CO), 190.64 (-CO-Ph).

4.7. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC8)

0,2g (**5**) bileşiği ile 0,07 g fenilasetikhidrazit toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek açık kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,22 g, Verim %87, E.N: 237°C

Molekül formülü: C₃₁H₂₃N₅O₅ (545,54 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	68.25	4.25	12.84
Bulunan	:	67.99	4.53	12.56

FT-IR (cm⁻¹) : 3190 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
3000-2900 (Alifatik, C-H), 1656 (C=O),
1516-1447 (C $\equiv$ C C $\equiv$ N).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 3.76 ($-\text{CH}_2-$), 7.14-8.42 (m, 19H, aromatik),
9.79 (s, 1H, $-\text{NH}-$), 10.18 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 39.31 ($-\text{CH}_2-$), 124.12-136.17 (m, 24C, aromatik),
169.38-174.79 ($-\text{CO-NH-NH-CO}$), 189.89 ($-\text{CO-Ph}$).

4.8. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-(2-nitrobenzoil)-1H-pirazol-3-karbohidrazit (MC9)

0,2 g (**5**) bileşiği ile 0,08 g 2-nitrobenzoik hidrazit toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 4 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek koyu kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,18 g, Verim %70, E.N: 234⁰C

Molekül formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7$ (576,52 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	62.50	3.50	14.58
Bulunan	:	62.76	3.71	14.26

FT-IR (cm^{-1}) : 3233 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H), 1730 (C=O),
1526-1447 ($\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1340, 1259 (N=O, asim, sim).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 7.34-8.53 (m, 18H, aromatik),
11.47 (s, 1H, $-\text{NH}-$), 11.78 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 124.06-147.49 (m, 24C, aromatik), 147.49-144.78 ($-\text{C-NO}_2$)
149.89-159.50 ($-\text{CO-NH-CO}$), 191.90 ($-\text{CO-Ph}$).

4.9. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-(4-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC10)

0,2 g (**5**) bileşiği ile 0,08 g 4-nitrobenzoik hidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek koyu kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,17 g, Verim %65, E.N: 214⁰C

Molekül formülü: C₃₀H₂₀N₆O₇ (576,52 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	62.50	3.50	14.58
Bulunan	:	62.72	3.68	14.63

FT-IR (cm⁻¹) : 3263 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H), 1664 (C=O),
1518-1475 (C≡C, C≡N), 1344, 1252 (N=O, asim,sim).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.09-8.33 (m, 18H, aromatik),
11.07 (s, 1H, -NH-), 11.36 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 125.05-131.03 (m, 24C, aromatik),
146.95-159.50 (-CO-NH-CO), 190.89 (-CO-Ph).

4.10. 4-Benzoil-1-[4-nitrofenil]-5-fenil-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (MC11)

0,2 g (**5**) bileşiği ile 0,03 g asetik hidrazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine dietileter ilave edilerek açık kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,13 g, Verim %70, E.N: 230⁰C

Molekül formülü: C₂₅H₁₉N₅O₅ (469,45 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	63.96	4.08	14.92
Bulunan	:	63.74	4.29	14.63

FT-IR (cm⁻¹) : 3300 (N-H), 3100-3000 (Aromatik, C-H),
3000-2900 (Alifatik, C-H), 1680 (C=O),
1516-1439 (C $\equiv$ C C $\equiv$ N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 1.86 (-CH₃), 7.00-8.42 (m, 14H, aromatik),
10.35 (s, 1H, -NH-), 10.55 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ = ppm) : 22.16 (-CH₃), 115.73-147.13 (m, 18C, aromatik),
162.53-172.99 (-CO-NH-NH-CO), 190.97 (-CO-Ph).

4.11. [1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-4-il]-fenilmetanon (MC12)

0,5 g (**3**) bileşiği 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda konularak etüvde 150⁰C ' de 4 saat süreyle ısıtılır. Reaksiyon sonunda elde edilen yağimsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek açık kahverengi maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek etil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,31 g, Verim %70, E.N: 220⁰C

Molekül formülü: C₁₅H₁₅N₃O₃ (369,37 g/mol)

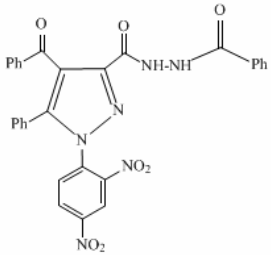
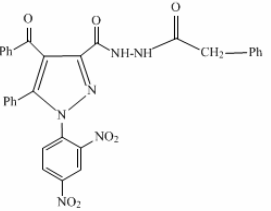
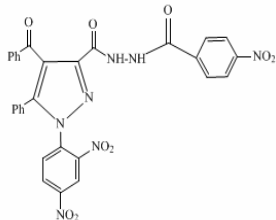
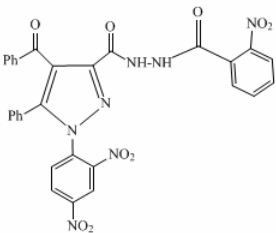
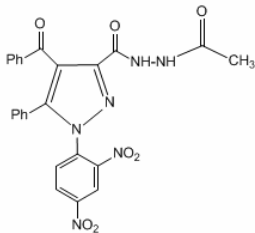
Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	71.54	4.09	11.38
Bulunan	:	71.72	4.13	11.00

FT-IR (cm⁻¹) : 3100-3000 (Aromatik, C-H), 1631 (C=O),
1518–1447 (C $\equiv$ C C $\equiv$ N), 1337, 1285 (N=O, asim,sim).

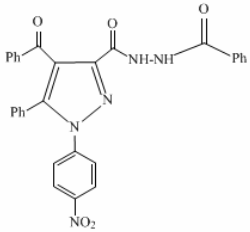
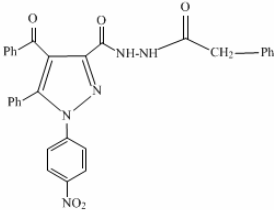
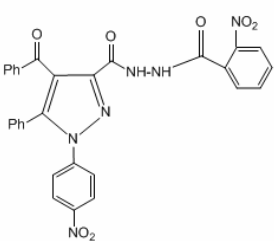
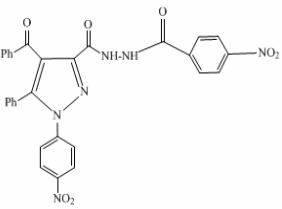
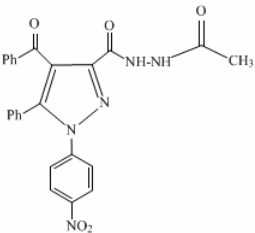
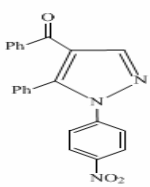
¹H-NMR (δ = ppm) : 7.01-8.46 (m, 15H, aromatik).

¹³C-NMR (δ = ppm) : 119.11-155.09 (m, 18C, aromatik C), 155.09 (-C-NO₂)
157,62-164.16 (-CO-NH-CO), 198.69 (-CO-Ph).

Tablo 4.1. Elde edilen bileşiklerin bazı özellikleri

Bileşik ve Kapalı For.	Açık Formülü	MA (g/mol)	Verim %	Krist. Vasıtası	E.N. (°C)
MC1 $C_{30}H_{20}N_6O_7$		576.52	90	Etanol	170
MC2 $C_{31}H_{22}N_6O_7$		590.54	85	Etanol	225
MC3 $C_{30}H_{19}N_7O_9$		621.51	80	Etanol	216
MC4 $C_{30}H_{19}N_7O_9$		621.51	76	Etanol	185
MC5 $C_{25}H_{18}N_6O_7$		514.45	65	Etanol	268

Tablo 4.1. Devamı

MC7 $C_{30}H_{21}N_5O_5$		531.52	84	Etanol	230
MC8 $C_{31}H_{23}N_5O_5$		545.54	87	Etanol	237
MC9 $C_{30}H_{20}N_6O_7$		576.52	70	Etanol	234
MC10 $C_{30}H_{20}N_6O_7$		576.52	60	Etanol	214
MC11 $C_{25}H_{19}N_5O_5$		469.45	75	Etanol	230
MC12 $C_{22}H_{15}N_3O_3$		369.37	70	Etanol	220

5. BÖLÜM

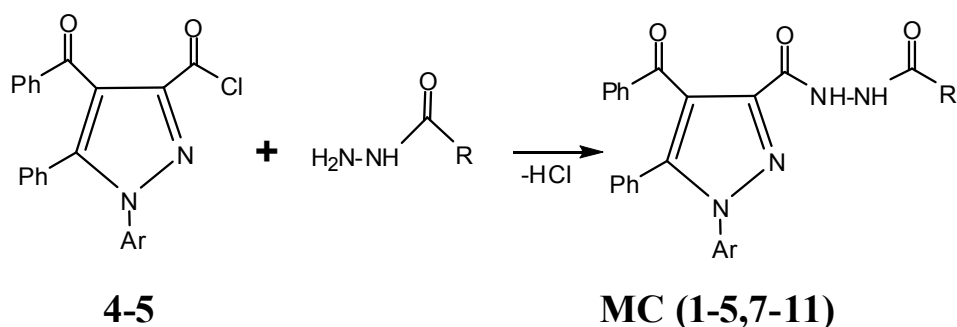
TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmalarımızın giriş kısmında heterosiklik aktif bir bileşik olan (1)'in çeşitli reaktiflerle reaksiyonları ve bu reaksiyonlar neticesi meydana gelen bileşiklerden kısaca bahsedilmişti. Yapılan literatür çalışmaları neticesinde, bu bileşiklerden bir kısmının ileri kademe reaksiyonları yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu yüksek lisans çalışması, bir preparatif organik kimya çalışması olup; pirazol karboksilli asit türevlerinin hidrazitlerle reaksiyonları, incelenmiştir. Bu çalışmada yapısı, gerek Elementel Analizleri gerekse IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmış olan (1)'in 2,4-dinitrofenilhidrazin ve *p*-nitrofenilhidrazin ile reaksiyonları sonucunda sırasıyla; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (2) ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (3) bileşikleri elde edilmiştir. Bunların da tiyonil klorür ile reaksiyonundan sırasıyla elde edilen; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (4) ve 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (5) bileşiklerinin ileri kademe reaksiyonları literatür bilgilerine uygun şekilde sentez edilmiştir.

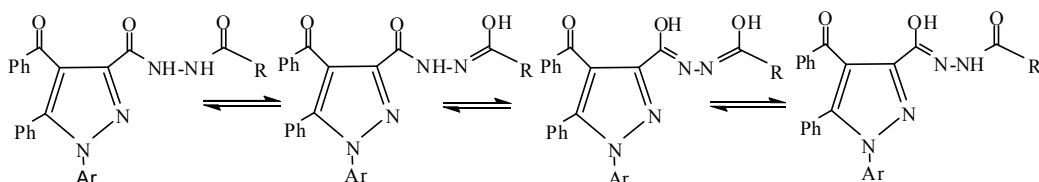
Çalışmalarımızda sentezlerini gerçekleştirdiğimiz bileşikler reaksiyon yolu ve sentezlenen bileşikler yönünden tamamen yeni olan karbohidrazit türevleri sentezlenmiştir. Ayrıca karbohidrazit türevi yeni bileşiklerin oluşum reaksiyonlarının tersinir olması nedeniyle, doğrudan karboksilli asit (2) ve (3) bileşikleri kullanmak yerine daha ziyade karboksilik asit klorürü (4) ve (5) bileşikleri kullanılmış, böylece Shotten-Bauman sentez metodu uygulanmıştır.

Çalışmamızda önce; Deneysel çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiklerimiz olan **(4)** ve **(5)** bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin hidrazitlerle reaksiyonlarında benzoik, fenilasetik, 2-nitrobenzoik, 4-nitrobenzoik ve asetik hidrazitler kullanılmış ve **(MC1)**, **(MC2)**, **(MC3)**, **(MC4)**, **(MC5)**, **(MC7)**, **(MC8)**, **(MC9)**, **(MC10)**, **(MC11)**, bileşikleri sentezlenmiştir.

Reaksiyonumuzun genel şeması aşağıdaki gibidir.

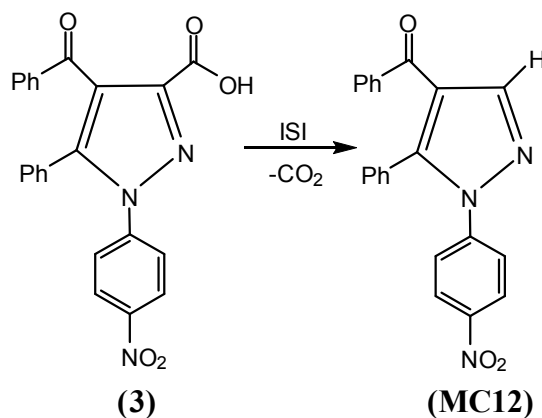


Sentez edilen bu bileşiklerin genel keto-enol tatomer yapıları aşağıdaki şemada gösterilmektedir.



Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları genelde 10-12 ppm arasında görülen -NH- gruplarına ait iki adet singlet pik, **MC** bileşiklerinin yapısının çoğunlukla ilk yapı olan keto tautomeri olduğu düşünülmektedir. Literatürde benzer yapıları rastlanmış, bu yapıların keto tautomerleri olduğu ve -NH-NH- protonlarının da $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, çalışmamızda olduğu gibi iki adet singlet pik olarak karşılaşıldığı görülmüştür [122,123]. Ayrıca bu bileşik reaksiyonlarının yüksek verimle gerçekleşiyor olması asit klorürünün aktivitesinden, sterik engel olmayışından azotlu ve oksijenli nükleofillerinin etkinliğinden ileri geldiği söylenebilir.

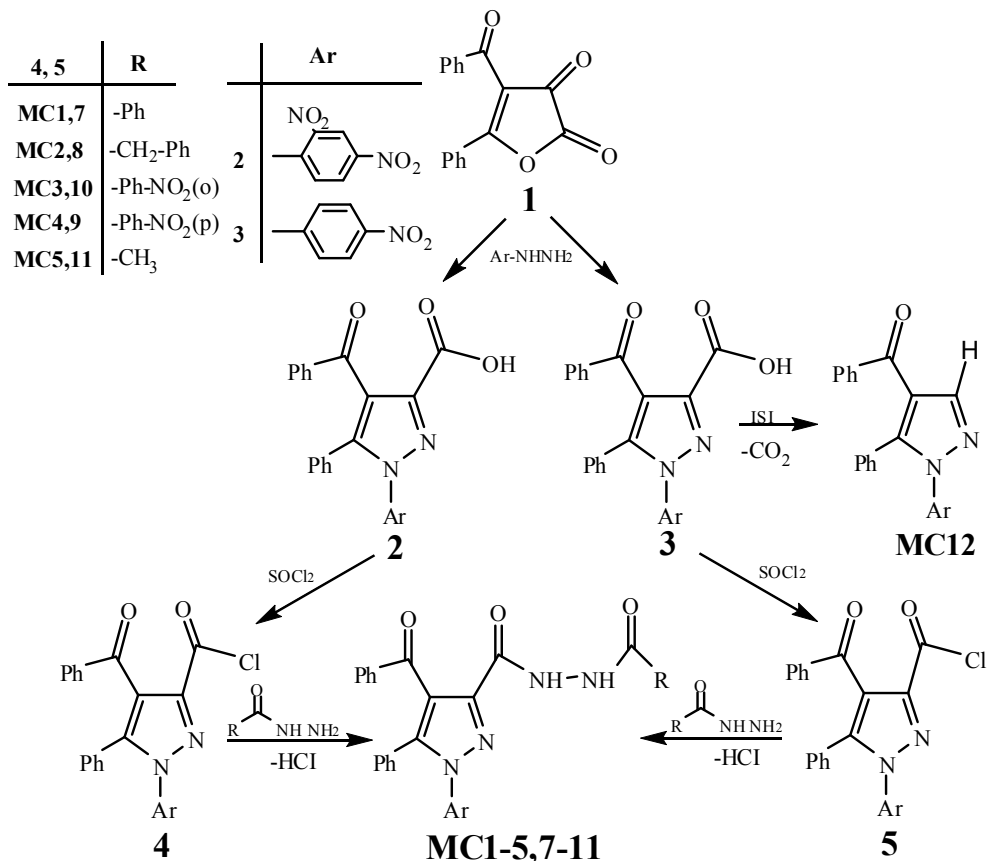
Çalışmamızda; Ayrıca 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşiğinin dekarboksilasyonu ile [1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-4-il]fenilmetanon (**MC12**) sentez edilmiştir. Reaksiyon genel denklemi aşağıdaki gibidir.



Bu bileşikler genellikle, uygun çözücü ortamında geri soğutucu altında kaynatılarak ve uygun şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb) araştırılarak sentezlenmiştir. Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı Elementel Analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır.

Çalışmalar sonucunda istediğimiz amaca ulaşarak pirazol kimyasına yeni bileşikler sentezlenerek katılmıştır. Bu bileşikler tezin bulgular kısmında, Elementel Analiz sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Bunlar sırasıyla; 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC1**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC2**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-(4-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC3**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-(2-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC4**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC5**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC7**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-fenilasetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC8**), 4-Benzoil-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-(2-nitrobenzoil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC9**), 4-Benzoil-5-

fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC10**), 4-Benzoyl-5-fenil-1-(4-nitrofenil)-N'-asetil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (**MC11**) bileşikleri ve bunun yanında 4-Benzoyl-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**3**) bileşiğinin dekarboksilasyonu ile [1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-4-il] fenilmetanon (**MC12**) bileşikleridir. Elde edilen bu bileşiklerin reaksiyon denklemleri topluca aşağıdaki gibidir.



Sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin çoğu farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşiklerdir. Sentez gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin içerdiği aktif C=O grupları ve N atomlarının bileşik yapısındaki konumu nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Bu sebeplerle; Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece organik kimya açısından değil kompleks kimyası açısından da önemli hale getirmektedir. Bu bileşiklerin ileri reaksiyonlarını gerçekleştirerek, yeni reaksiyonlara yol açan birer başlangıç maddesi olduklarını bildirmek ve anorganik komplekslerini sentezleyerek Analitik kimya

alanında özellikle eser element zenginleştirmesinde ligant olarak kullanımlarını incelemek ilerleyen zamanlar için bir hedef olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda **MC** serisi bileşiklerin biyolojik aktiviteleri olabileceğinden yola çıkılarak Biyoloji anabilim dalı araştırmacıları tarafından çalışmalara başlanmıştır. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalara yeni boyut kazandırabilir.

KAYNAKLAR

1. İlhan, İ. Ö., 1998. Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
2. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akcamur, Y., 1995. Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl furan-2,3-dion and urea, J. Mol. Struc., 334, 165-171.
3. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Onal, Z., İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., 2000. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its Synthesis, Thermolysis and Diels-Alder Reactions with Schiff Bases: Experimental data and Calculations, J. Chem. Soc. Pak., 22 (4), 308-316.
4. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., 1987. Oxalylchlorid und Desen Aquivalente als C2 Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Uni. Dresden, 36, 87-96.
5. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourakis, E., 1967, Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh. Chem., 98, 2249-2251.
6. He-Xi, C., Kollenz, G., 1993. 4-Benzoyl-5-Phenyl-1,3-Oxathiol-2-On. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, J. Heterocycl. Chem., 30, 501-504.
7. Saalfrank, R. W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H. G., 1991. Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoli-den Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, Chem. Ber., 2289-2295.
8. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2005. Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32 (1), 49-60.
9. Hökelek, T., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Akkurt, M., Akcamur, Y., 2002. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, Ağa Cryst., E58, 30-32.
10. Bosshard, P., Eugster, C. H., 1966. The Development of The Chemistry of Furans, Academic Pres, Newyork, 7, 377-488.

11. Ailen, C. F., Abell, R. D., Nomington, J. B., 1956. Org. Synth.Coll., Vol.I, 78-205.
12. Yıldırım, İ., et al., 1996. Qantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, Turk. J. Chem., 20, 27-32.
13. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., 2005. Experimental and Theorical studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and –acid Chloride with 2,3-diaminopyridine, Molecules, 10, 559-571.
14. İlhan, İ. Ö., Akcamur, Y., Sarıpinar, E., Aslan, E., 2003. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivatives, Asian J. Chem., 15, 1373-1379.
15. Berstermann, H. M., Harder, R., Winter, H. W., Wentrup, C., 1980. Acylated Ketenimines and Allenes from Oxal-5(4*H*)-one and Furan-2(3*H*)-ones, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19 (7), 564-566.
16. Wentrup, C., Winter, H. W., Gross, G., Netsch, K. P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, A. G., 1984. Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, Angew. Chem. Int. Edit. Engl., 23, 800-802.
17. Wentrup, C., Kollenz, G., 1985. ¹³C- and ¹⁷O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and applications of Isotopically Labeled Compounds, Proceedings of the Second International Symposium, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516,
18. Kollenz, G., Akcamur, Y., 1981. Cycloadditionen Nach Themolyse Heterocyclischer Fünfring-Dionen, İstanbul Univ. Fen-Fak. Meç., Seri C, 46, 59-74.
19. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, C. O., 1969. Über Reaktionen des Salicylsäurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, Monatsh. Chem., 100, 540-544.
20. Akbaş, E., Sönmez, M., Anil, B., Aslanoglu, F., 2008. Synthesis and Spectral Studies of Pyranone Derivative and its Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes, Russ. J. Gen. Chem., 78(6) 1277–1282.
21. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C. O., Wallfisch, B., Wentrup, C., 2001. On the Chemistry of Stable α -oxoketenes, Croat. Chem. Acta, 815–823.

22. Tidwell, T. T., 1995. Ketenes, John Wiley & Sons, Inc., Chap 4.6.1., 227-254.
23. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., 1994 α -oxoketenes-Preparation and Chemistry, Synthesis, 1219-1248.
24. Freiermuth, B., Wentrup, C., 1991. Direct Observation of α -oxoketenes Formed from 1,3-Dioxin-4-ones and The Enols of β -ketoesters, J. Org. Chem., 56, 2286-2289.
25. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J. P., 1988. A Very Simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, Synthesis, 720-721.
26. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C. O., Leung-Toung, R., Wentrup, 1992. Direct Observation of Benzoilketenes, C., Acta Chem. Scand., 46, 683-685.
27. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., 1986. Cycloadditions and Iterative Cyclpadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, Chem. Ber., 119, 3607-3630.
28. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W., Vogt, W., 1988. Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bie der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimestyl-1,3-Propandion in Nucleophilen, Chem. Ber., 121, 1643-1646.
29. Ailen, A. D., Mc Allister, M.A., Tidwell, T. T., 1993. The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes:Theoretical and Experimental Studies, Tetrahedron Lett, 34, 1095-1098.
30. Nikolaev, V. A., Korneev, S. M., Terent'eva, I. V., Korobytsina, I. K., 1991. Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans-4,6-di-tertButyl-2-Diazocyclohexane-1,3-diones, J. Org. Chem., USSR Engl. Transl., 27, 1845-1858.
31. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C. O., Wallfisch, B., Wentrup, C., 2001. On the Chemistry of Stable α -oxoketenes, Croat. Chem. Acta, 74(4) 815-823.
32. Ott W, Terpetschnig, E., Sterk, H., Kollenz, G., 1987. Struktur der Cycloaddukte von Alkylimien an Furandion Eine Rinchtigstellung, Synthesis, 2, 176-177.

33. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., 1976. Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 477-478.
34. Kollenz, G., Terpetschnig, E., Sterk, H. Peters, K., Peters, E. M., 1999. Regio- and Stereoselective Photocycloadditions of Heterocyclic 2,3-diones-Evidence for an Unexpected 1,2-Aryl Migration, *Tetrahedron*, 55 (10) 2973-2984.
35. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., 1973. Synthesis of 5-Benzoyl-6-Phenyl-1,3-Oxazinones, *Org. Prep. Proced. Int.*, 5(6), 261-264.
36. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Krivvets, G., 1973. Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von Heterocyclen*, *Z. Naturforschg*, 33B, 701-704.
37. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H. G., Formacek, V., Quast, H., 1984. 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-phenyl furan-2,3-dion Undihrer Produkte mit Nucleophilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 34, 1137-1164.
38. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H. G., 1984. Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, *Chem. Ber.*, 117, 1310-1329.
39. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H.G., 1987. Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, *Heterocycles*, 26, 3, 625-631.
40. Saçmacı, M., Akçamur, Y., 2004. Products from the Reactions of 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-Methoxyphenyl)-2,3-Furandione with Aryl Isocyanates, *Asian J. Chem.*, 16, 2, 877-883.
41. Adams, H., Hawxwell, S. M., Saçmacı, M., Öngören, Ş.H., Akçamur, Y., Şahingöz, R., 2005. 4,7a- Bis (4-Methoxyphenyl)-1,3,7-tris (4-Methylphneyl)-2,3,5,6,7,7a-Hexahydro-1*H*-Pyrrolo[2,3-*d*](Pyrimidine-2,5,6-Trione, *Acta Cryst. E* 61, 3953-3955.
42. Tan, A., 2007. 4-p-Metilbenzoil-5-p-Metilfenil,2,3-furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.

43. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., 1998. ^{17}O -labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-Dione with Carbodiimides, *Tetrahedron*, 54, 8025-8034.
44. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., 1991. Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by ^{17}O -Labeling, *J. Org. Chem.*, 56 (1), 235-239.
45. Kollenz, G., Heilmayer, W., 1993. Furan-2,3-diones-Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends Heterocycl. Chem.*, 3, 379-395,
46. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., 1976. Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit *o*-Phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478.
47. Sarıpınar, E., Sağlam, E. G., Oncel, İ., İlhan, I. Ö., Goktas, L., Kok, T. R., Akcamur, Y., 2005. Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various 1,2-phenylenediamines, *Heterocycles*, 65, 9, 2161-2167.
48. Şener, A., Genc, H., Tozlu, I., Şener, K., 2004. Studies on the Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione with Some NH Nucleophiles, *Türk. J. Chem.*, 28, 5, 659-665.
49. Terpetschnig, E., Ott, W., Kollenz, K., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1998. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds 26. Cyclocondensation Reaction of 4,5-Substituted Thiophene-2,3-diones and N-alkylpyrro 1-2,3-diones with *o*-Phenylendiamine, *Monatsh. Chem.*, 119, 3, 367-378.
50. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2004. 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione. *Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines*, *Asian J. Chem.*, 16 (2), 899-909.
51. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., 2006. 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-fürandione with Aromatic Aminonucleophyles, *Asian J. Chem.*, 18(2), 1261-1266.
52. Akbaş, E., Sönmez, M., Celebi, M., Aslanoglu, F., 2008. Synthesis of Some Transition Metal Complexes of Ligands Derived from 5-Phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione, *J. Chem. Res.-S*, 5, 256-259.
53. Ungoren, S. H., 2009. Synthesis of New Naphto[2,3-f]quinoxaline-2,7,12(IH)-trione and Anthra-9,10-quinone Dyes form Furan-2,3-diones, *Molecules*, 14, 1429-1437.

54. Ungoren, S. H., 2009. Transformation of Furan-2,3-diones with 1,8-Diaminonaphthalene to Naphto[1,8-ef]diazepin-2(IH)-ones, Synth. Commun., 39, 3657-3662.
55. Akcamur, Y., Altural, B., Saripinar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1988. A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-Thiones, J. Heterocycl. Chem., 25, 1419-1422.
56. Altural, B., Akcamur, Y., Saripinar, E., Yildirim, İ., Kollenz, G., 1989. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionelized *IH*-Pyrimidines, Monatsh. Chem., 120, 1015-1020.
57. Yildirim, İ., Akcamur, Y., Saripinar, E., Kollenz, G., 2002. On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures. Kuwait J. Sci. Eng., 29 (2), 57-65.
58. Ozbey, S., Kendi, E., Akcamur, Y., Yildirim, L, Elerman., Y. Soylu H., 1991. Structure of 5-Benzoyl-l-methyl-4-phenylpyrirnidine-2-thione. Acta Cryst. C47, 1105–1106.
59. Önal, Z., Yildirim İ., 2007. Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi- and thiosemi-carbazones, Heterocycl. Commun., 13, 113-120.
60. Dincer, M., Özdemir, N., Önal, Z. and Korkusuz, E., 2007. 5-[(4-Methylbenzoyl)-4-p-tolyl-l-(*IH*-tolylethylideneamino)pyrimidin-2(*IH*)-one, Acta Cryst. E63, 4791–4792.
61. Saripinar, E., Yildirim, İ., Güzel, Y., Akçamur. Y., 1996. Investigations of the Electronic Structures of 1,4,5-Substituted Derivatives of 1*H*-Pyrimidine-2-thione, Monatsh. Chem., 127, 505-513.
62. Yildirim, İ, Tezcan, M., Güzel, Y., Saripinar, E., Akçamur, Y., 1996. Quantum Chemical Investigations on The Functionalized *IH*-Pyrimidines, Türk. J. Chem., 20, 27-32.
63. Saripinar, E., Yıldız, Ç., Ünal, D., İlhan, İ. Ö., Yazir, N., Akçamur, Y., 2006. A Convenient Synthesis of Functionalized *IH*-Pyrimidine-2-ones/thiones, Pyridazine and Imidazole: Experimental Data and PM3 Calculations, Heterocycles, 68(10), 2045-2061
64. Akkurt, M., Güldeste, A., Soylu, H., Altural, B., Saripinar, E., 1992. Structure of 1-Amino-5-benzoyl 4-pheyl-*IH*-pyrimidine-2-thione, Acta Cryst., C48, 315-317.

65. Önal, Z., Altural, B., 2006. Reactions of l-Amino-5-Benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione with Various Carboxylic Anhydrides, Asian J. Chem., 18 (2), 1061-1064,
66. Akkurt, M., Öztürk S., Önal, Z., Altural, B., Büyükgüngör, O., 2004. N-(5-Benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyrimidin-1-yl)benzamide, Acta Cryst., E60, 1844-1846.
67. Aslanoglu, F., Akbaş, E., Sönmez, M., Anil, B., 2007. Studies on Reactions of Pyrimidine Compounds: Synthesis and Reactions of 5-Benzoyl-4,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-thioxopyrimidine, Phosphorus Sulfur, 182, 1589-1597.
68. Önal, Z., Altural, B., 1999. Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds, Türk. J. Chem., 23, 401-405.
69. Önal, Z., 2006. l-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-tiyon Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (1-2), 256-261.
70. Önal, Z., Altural, B., 2005.l-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-on/tiyon Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonları, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21 (1-2), 30-34.
71. Önal, Z., Altural, B., 2003. l-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-on Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 19 (1-2), 89-95.
72. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Cyclization Reaction of l-Pyrimidinyl-3-arylthiourea Derivatives with Oxalyl Dichloride, Asian J. Chem., 19 (3), 1455-1460.
73. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Reactions of l-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine Derivatives with Various Isothiocyanates, Asian J. Chem., 19 (4), 2647-2653.
74. Önal, Z., Ceran, H., Şahin, E., 2008. Synhtesis of Novel Dihydropyrazolo[1,5-c]pyrimidin-7(3*H*)-one/thione Derivatives, Heterocycl. Commun., 14, 4, 245-250.
75. Çelik, I, Akkurt, M, Ide, S., Önal, Z., Altural, B., 2000. Crystal Structure of 7-Acetyl-5-benzoyl-6-phenyl-8-methyl-4,7-dihydropyrazolo[1,5c]-1*H*-pyrimidine-2-one,Z. Kristallogr., 215, 48-51.

76. Önal, Z., Sarıpınar, E., İlhan İ. Ö., 2001. Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one with Carboxylic Anhydrides: Experimental Data and AM1 Calculations, *J. Heterocycl. Chem.*, 38, 397.
77. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1986. Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245.
78. Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, K., Bildirici, İ, and Akçamur, Y., 2002. Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones: Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, *J. Heterocyclic Chem.*, 39, 869-875.
79. Şener, A., Akbaş, E., Şener, M. K., 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-Phenyl-1-Pyridin-2-yl-1*H*-Pyrazole-3-Carboxylic Acid, *Türk. J. Chem.*, 28, 271-277.
80. Şener, A., Tozlu, I, Genc, H., Bildirici, L, Arisoy, K., 2007. Synthesis and Some Reactions of 4-(Ethoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, *J. Heterocycl. Chem.*, 44 (5), 1077-1081.
81. Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, M. K., Genc, H., 2004. Studies on Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones - 2. Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, *J. Heterocycl. Comp.*, 8, 1201-1208.
82. Şener, A., Bildirici, I, 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-1-(2,4,6-trichloro phenyl)-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, *Türk. J. Chem.*, 28, 2, 149-156.
83. Bildirici, I, Şener, A, Atalan, E., Battal, A., Genc, H., 2009. Synthesis and Antibacterial Activity of 4-Benzoyl-1-(4-carboxy-phenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and Derivatives, *Med. Chem. Res.*, 18 (5), 327-340.
84. Akçamur, Y., Şener, A., Ipekoglu, A. M., Kollenz, G., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, *J. Heterocycl. Chem.*, 34 (1), 221-224.
85. Arıcı, C., Ulku, D., Sacmacı, M., Üngören, S. H., Akcamur, Y., 2004. 4-Acetyl-5-metyl-1-Phenyl-1*H*-Pyrazole-3-carboxylic acid, *Acta Cryst.*, E60, 865-867.

86. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E., Akçamur, Y. and Işık, Ş., 2004. Methyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylate, *Açta Cryst.*, E60, 317-319.
87. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E. and Işık, Ş., 2004. "4-Benzoyl-N-methyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide", *Acta Cryst.*, E60, 946-948.
88. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., 2005. Experimental and Quantum Chemical Calculations on Some 1*H*-Pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate Derivatives Formation, *J. Mol. Struct.*, 738, 275-279.
89. Ünal, D. Altural, B., 2009. Reactions of 4-Benzoyl,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid with Hydrazides, *Asian J. Chem.*, 21 (4), 3175-3178.
90. İlhan, İ. Ö., Zühal, S., Önal, Z., Sarıpınar, E., 2009. Synthesis and Reactions of Some 1*H*-Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, *Heterocycl. Commun.*, 15 (4), 279-284.
91. Abdel-Hafez, E. S. M. N., Abou-Rahma, G. A. A., Abdel-Aziz, M., Radwan, M. F., Farag, H. H., 2009. Design, Synthesis and Biological Investigation of Certain Pyrazole-3-carboxylic acid Derivatives as Novel Carriers for Nitric oxide, *Bioorgan. Med. Chem*, 17, 3829-3837.
92. Akbaş, E., Aslanoglu, F., 2006. Syntheses of Some New 1*H*-Pyrazole, Pyridazin-3(2*H*)-one, and Oxazin-4-one Derivatives, *Heteroatom Chem.*, 17 (1), 8-12.
93. İlhan, İ. Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., 2005. Synthesis of Some Pyrazole-3-Carboxylic Acid Hydrazide and Pyrazolopyridazine Compounds, *J. Heterocycl. Chem.*, 42, 117-120.
94. Şener, A., 2004. One Step Synthesis and Some Reactions of 7-Hydrazino-3,4-Diphenyl-2*H*-Pyrazolo [3, 4-d] Pyridazine, *Türk. J. Chem.*, 28, 39-45.
95. Önal, A., Akçamur, Y., Altural, B., 1996. Synthesis of Some Pyrazolo-Pyridazine Compounds, *Türk. J. Chem.*, 20, 159-163.
96. Akbaş, E., Berber, I, 2005. Antibacterial and Antifungal Activities of New Pyrazolo[3,4-d]pyridazin Derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 40, 4, 401-405.
97. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., 2006. Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-

- pyrazole-3-carboxylic acid and acid chloride with various aminophenols, Struct. Chem., 17, 241-247.
98. Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Kollenz, G., 2005. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Synthesis of Functionalized Hydrazono-2*H*-imidazol-4,5(1*H*,3*H*)dione: Experimental Data and AM1 Calculations, Asian J. Chem., 17, 1,395-403.
 99. Dinçer, M., Özdemir, N., Sarıpınar, E., Kulak, L., Buyukgungor, O., 2005. N-(2,4-Dimethoxybenzylideneamino)guanidine Acta Cryst., E61, 722-724.
 100. Akçamur, Y., Kollenz, G., 1987. A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, Org. Prep. Proced. Int., 19, 52-56.
 101. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., 2004. Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, Heteroatom Chem., 15, 9-14.
 102. El-Nabi, H. A. A., Kollenz, G., 1997. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds XXXIX, Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dione with Heterocumulenes and Schiff Bases, Monatsh. Chem., 128, 381-387.
 103. Sarıpınar, E., Karataş, S., İlhan, İ. Ö., 2007. Reactions of Some Pyrrole-2,3-diones with Hydrazine Hydrate and o-Phenylenediamine, J. Heterocycl. Chem., 44, 1065-1069.
 104. Sarıpınar, E., Karataş, S., 2005. Synthesis and Thermolysis of the 2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2,3-diones, Pseudopericyclic Reactions of Formyl(N-phenylimidoyl)ketene: Experimental Data and PM3 Calculations, J. Heterocycl. Chem., 42, 1-10.
 105. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione, Experimental and Theoretical Investigations, J. Heterocycl. Chem. 34, 1047-1051.
 106. İlhan, İ. Ö., Altuntaş, E., Yıldırım, İ., 2007. Reactions of 4-(p-Methylbenzoyl)-5-(p-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, Asian J. Chem., 19, 3,2403-2409.
 107. İlhan, İ. Ö., Ersan, F., 2007. Reaction of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione with Various Amides, Asian J. Chem., 19, 2, 1379-1384.

108. Yıldırım, İ. İlhan, İ. Ö., 1997. Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with Some Acetanilides, *Indian J. Chem.*, 36B, 1138-1147.
109. Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxoketenes with Amides: Experimental Data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, *Heterocycles*, 57, 8, 1445-1459, 2002.
110. Fabian, W. M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T. R., Tezcan, M., Akkurt, M., Hiller, W., 1992. Synthese von Dibenzoylacetyl-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur Keto-Enol Tautomerie, *Monatsh. Chem.*, 123, 265-275.
111. Saçmacı, M., Alkan, A., Saçmacı, S., Sarıpınar, E., Şahin, E., 2008. New β -Tricarbonyl Compounds: Synthesis, Reactions with Urea and Some Thioureas, *Heterocycles*, 75, 2013-2021.
112. Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2005. 2,4,5-Substituted Furan-3(2*H*)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivatives, *Heteroatom Chem.*, 16(3), 235-241.
113. Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2004. Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, *J. Heterocycl. Chem.*, 41, 1-5.
114. Öztürk, S., Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akkurt, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. 2(R)-Hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-2-methoxycarbonylmethyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-3-pyrrolone, *Acta Cryst.*, E59, 881-882.
115. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2005. Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, *Z. Kristallogr.*, 219, 554-557.
116. Akkurt, M., Öztürk, S., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. Methyl($\pm$)-1-ethyl-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, *Acta Cryst.*, C59, 598-600.
117. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, S. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2004. Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-Aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, *Z. Kristallogr.*, 219, 554-557.

118. Şener, A., Mengeş, N., Akkurt, M., Karaca, S., Büyükgüngör, O., 2008. Efficient Synthesis of Some Oxalacetic acid and Pyruvic acid Derivatives from the Reactions of 2,3-furandiones with 2-Phenylindole, Tetrahedron Lett., 49, 2828-2831.
119. Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Yayinevi, Ankara, Bölüm 3-5.
120. Balcı, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, Ankara.
121. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., 1976. 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.
122. Daidone, G., Rafa, D., Plescia, F., Maggio, B., Roccaro, A., 2002. Synthesis of Pyrazole-4-carbohydrazide Derivatives of Pharmaceutical Interest, Arkivoc, 11,227-235.
123. Farghaly, A. R., El-KAshef, H., 2006. Stnhtesis of Some New Azoles with Antiviral Potential, Arkivoc, 11, 76-90.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet ÇADIR
Doğum Tarihi ve Yeri : Pınarbaşı / 06.12.1985
Medeni Durumu : Bekar
Tel: : 05363131698
Email : mehmetaga38@hotmail.com
Yazışma Adresi : Konaklar mah.bagcı sok. No: 42 38030
Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	E.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü	-
Lisans	Kahramanmaraş Sütçü İmam Ü. Kimya Bölümü	2008
Lise	Pınarbaşı Çok Programlı Lisesi, Kayseri	2004

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1.