

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-AROİL-5-ARİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİKLERİNİN
AKTİVE EDİLMİŞ π BAĞI İÇEREN NÜKLEOFİLLER VE
ÇEŞİTLİ ÜRE TÜREVLERİYLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
İrfan KOCA

Tezi Yöneten
Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Temmuz 2008
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-AROİL-5-ARİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİKLERİNİN
AKTİVE EDİLMİŞ π BAĞI İÇEREN NÜKLEOFİLLER VE
ÇEŞİTLİ ÜRE TÜREVLERİYLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
İrfan KOCA

Tezi Yöneten
Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi
tarafından FBT-05-40 kodu ile desteklenmiştir.

Temmuz 2008
KAYSERİ

Prof. Dr. İsmail YILDIRIM danışmanlığında İrfan KOCA tarafından hazırlanan “**Bazı 4-Aroil-5-aril-2,3-furandion Bileşiklerinin Aktive Edilmiş π Bağ İçeren Nükleofiller ve Çeşitli Üre Türevleriyle Reaksiyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

18/07/2008

JÜRİ :

Başkan : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR.....

Üye : Prof. Dr. Behzat ALTURAL.....

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK.....

Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM.....

Üye : Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN.....

ONAY :

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/08/2008..... tarih ve 2008/23-06..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



N. Ayyıldız
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmail YILDIRIM'a, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Mustafa SAÇMACI ve Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN'e, NMR analizlerinin alınmasında yardımları olan Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN ve Arş. Gör. Elif KORKUSUZ'a, bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, iş arkadaşlarıma ve bu araştırmayı destekleyen **ERCİYES ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ BİRİMİ** yetkililerine teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın bir bölümünde Tez İzleme Komitesinde yer alan, maddi ve manevi yönden her zaman bana destek olan, bilgilerinden ve tecrübelerinden yararlandığım merhum Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR'u saygıyla anıyorum.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, desteğini sürekli arkamda hissettiğim eşime ve biricik kızıma şükranlarımı sunarım.

**4-AROİL-5-ARİL-2,3-FURANDİON BİLEŞİKLERİNİN AKTİVE EDİLMİŞ π
BAĞI İÇEREN NÜKLEOFİLLER VE ÇEŞİTLİ ÜRE TÜREVLERİYLE
REAKSİYONLARI**

İrfan KOCA

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Temmuz 2008

Tez Danışmanı: Prof.Dr. İsmail YILDIRIM

ÖZET

Bu çalışmada başlangıç bileşiği olarak kullanılan dört adet 2,3-furandion türevi bileşik literatüre göre sentez edildi. Bu bileşiklerden, on beş adet yeni pirimidin bileşiği, 4-*p*-metilbenzoil-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion ve 4-(3,4-dimetoksi benzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-furandion ile çeşitli *N*-alkilüre ve -tiyoüre türevlerinin reaksiyonlarından sentez edildi. Ayrıca dört adet 2,3-pirroldion bileşiği, yukarıdaki 2,3-furandion bileşiklerinin *N,N*-dialkil ürelerle reaksiyonlarından elde edildi. Sentez edilen 2,3-pirroldion bileşiklerinin aromatik diaminlerle reaksiyonları incelendi ve dört adet kinoksalin-2-on türevi bileşik sentez edildi.

2,3-Furandionların çok bileşenli reaksiyonları araştırıldı. 2,3-Furandionlar, dialkil asetilendikarboksilatlar ile trifenil fosfin eşliğinde reaksiyona sokuldu. Furo[3,2-*c*]piran-4-on iskeletine sahip heterosiklik bileşikler elde edildi.

1,3-Dikarbonil bileşiklerinin trifenil fosfin mevcudiyetinde asetilenik esterlerle reaksiyonları oldukça iyi verimlerle (% 86-92) yeni fosforan türevlerini vermiştir.

Anahtar Kelimeler: 2,3-Furandion, Pirimidin-2-on, Pirimidin-2-tiyon, 2,3-Pirroldion, Furo[3,2-*c*]piran-4-on, Dialkil asetilendikarboksilat.

**REACTIONS OF 4-AROYL-5-ARYL-2,3-FURANDIONE COMPOUNDS WITH
NUCLEOPHILES INVOLVING ACTIVATED π BOND AND UREA
DERIVATIVES**

İrfan KOCA

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, July 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

ABSTRACT

In this study, four 2,3-furandione derivatived compounds which are used as substrat were synthesized according to literature. From these compounds, fifteen novel pyrimidine compounds were synthesized by reaction of various *N*-alkylurea and -thiourea with 4-*p*-methylbenzoyl-5-*p*-methylphenyl-2,3-furandione and 4-(3,4-dimethoxybenzoyl)-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,3-furandione. Also four 2,3-pyrroldione derivatived compounds were obtained from reaction of *N,N*-dialkylureas with the 2,3-furandiones above mentioned. Reactions of the synthesized 2,3-pyrroldiones with aromatic diamines were investigated and four quinoxalin-2(1*H*)-one derivatives were obtained.

Multicomponent reactions of the 2,3-furandiones were studied. The 2,3-furandiones reacted with dialkyl acetylenedicarboxylate in the presence of triphenyl phosphine. So, heterocyclic compounds including furo[3,2-*c*]pyran-4-one skeleton were produced.

The reactions of 1,3-dicarbonyl compounds with acetylenic esters in the presence of triphenyl phosphine leads to form of the new phosphorane derivatives in fairly high yields (% 86-92).

Keywords: 2,3-Furandione, Pyrimidine-2-one, Pyrimidine-2-thione, 2,3-Pyrroldione, Furo[3,2-*c*]pyran-4-one, Dialkyl acetylenedicarboxylate.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi

1. BÖLÜM**GİRİŞ**

1.1	2,3- Furandion Kimyası.....	2
1.1.1	1 Bileşiminin Reaksiyonları	4
1.1.1.1.	Termoliz Sonucu Oluşan Siklokatalımlar	4
1.1.1.2.	Direkt Siklokatalımlar	6
1.1.1.3.	1 Bileşiminin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	8
1.1.1.4.	Fotokimyasal Reaksiyonları	12

2. BÖLÜM**ÇOK BİLEŞENLİ REAKSİYONLAR**

2.1.	Çok Bileşenli Reaksiyonlara Örnekler	15
2.1.1.	Strecker Sentezi	15
2.1.2.	Hantzsch Piridin Sentezi	15
2.1.3.	Radziszewski İmidazol Sentezi	16
2.1.4.	Hantzsch Pirrol Sentezi	16
2.1.5.	Biginelli Reaksiyonu	16
2.1.6.	Mannich Reaksiyonu	17
2.1.7.	Robinson Tropinon Sentezi	17
2.1.8.	Passerini Reaksiyonu	18
2.1.9.	Bucherer- Bergs Reaksiyonu	18
2.1.10.	Asinger Reaksiyonu	18
2.1.11.	Ugi Reaksiyonu	19
2.1.12.	Gewald Reaksiyonu	19

2.2.	Organik Sentezde Nükleofilik Karben Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar ve Uygulamaları	20
2.2.1.	İzonitril ile Nükleofilik Karben Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar	20
2.2.2.	Dimetoksi Karben ile Nükleofilik Karben Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar	22
2.2.3.	N-Heterosiklik Karbenler ile Nükleofilik Karben Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar.	23
2.2.4.	İzokinolin ile Nükleofilik Karben Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar	23
2.3.	Nükleofiller Tarafından Başlatılan İki Bileşenli Reaksiyonlar	24

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.2.	Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	26
3.3.	Deneylerde Kullanılan Metotlar	27

4. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1.	2,3-Furandion Bileşiklerinin Sentez Çalışmaları	28
4.1.1.	4- <i>p</i> -Metoksibenzoil-5- <i>p</i> -Metoksifenil-2,3-Furandion (2) Bileşiğinin Sentez Basamakları	28
4.1.1.1.	<i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi	28
4.1.1.2.	<i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenondibromür Sentezi	29
4.1.1.3.	Dianisoilmetan Sentezi	29
4.1.1.4.	2 Bileşiğinin Sentezi	30
4.1.2.	4- <i>p</i> -Metilbenzoil-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion (3) Bileşiğinin Sentez Basamakları	30
4.1.2.1.	<i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi	30
4.1.2.2.	<i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon dibromür Sentezi.....	31
4.1.2.3.	Di(<i>p</i> -metil benzoil)metan (1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion) Sentezi.	31
4.1.2.4.	3 Bileşiğinin Sentezi	32

4.1.3.	4-(3,4-Dimetoksibenzoil)-5-(3,4-Dimetoksifenil)-2,3-Furandion (4) Bileşiğinin Sentez Basamakları	32
4.1.3.1.	3,4,3',4'-Tetrametoksi Benzalasetofenon Sentezi	32
4.1.3.2.	3,4,3',4'-Tetrametoksi Benzalasetofenondibromür Sentezi	32
4.1.3.3.	Di-(3,4-dimetoksibenzoil) metan Sentezi	33
4.1.3.4.	4 Bileşiğinin Sentezi	33
4.1.4.	4-(Etoksikarbonil)-5-fenil-2,3-furandion (5) Bileşiğinin Sentezi	34
4.2.	3 Bileşiğinin ile Çeşitli <i>N</i> -Alkilüre ve -tiyoüre Türevleri ile Reaksiyonları	34
4.2.1.	3 Bileşiğinin <i>N</i> -alliltiyoüre ile Reaksiyonu	34
4.2.2.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -allilüre ile Reaksiyonu	42
4.2.3.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -etilüre ile Reaksiyonu.....	45
4.2.4.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -metilüre ile Reaksiyonu	47
4.2.5.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -bütilüre ile Reaksiyonu	49
4.2.6.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -metiltiyoüre ile Reaksiyonu	52
4.2.7.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -etiltiyoüre ile Reaksiyonu	59
4.2.8.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -feniltiyoüre ile Reaksiyonu	62
4.2.9.	3 Bileşiğinin ile <i>N</i> -benzilüre ile Reaksiyonu	64
4.3.	4 Bileşiğinin <i>N</i> -Alkilüre ve -tiyoüre Türevleri ile Reaksiyonları.....	66
4.3.1.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -alliltiyoüre ile Reaksiyonu	66
4.3.2.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -allilüre ile Reaksiyonu	68
4.3.3.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -metilüre ile Reaksiyonu	71
4.3.4.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -bütilüre ile Reaksiyonu	73
4.3.5.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -etiltiyoüre ile Reaksiyonu	75
4.3.6.	4 Bileşiğinin ile <i>N</i> -benzilüre ile Reaksiyonu	78
4.4.	C-1 - C-15 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyon Mekanizması	80
4.5.	3 Bileşiğinin <i>N,N</i> -Dialkilüre Türevleri ile Reaksiyonları.....	81
4.5.1.	3 Bileşiğinin <i>N,N</i> -dimetilüre ile Reaksiyonu.....	81
4.5.2.	3 Bileşiğinin <i>N,N</i> -dietilüre ile Reaksiyonu.....	84
4.6.	4 Bileşiğinin ile <i>N,N</i> -Dialkilüre Türevleri ile Reaksiyonları.....	86
4.6.1.	4 Bileşiğinin <i>N,N</i> -dimetilüre ile Reaksiyonu.....	86
4.6.2.	4 Bileşiğinin <i>N,N</i> -dietilüre ile Reaksiyonu.....	89
4.7.	C-16 - C-19 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması .	91

4.8.	2,3- Pirroldion Bileşiklerinin Aromatik Diamin Bileşikleri ile Reaksiyonları	92
4.8.1.	C-16 ve C-17 Bileşiklerinin 1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu	92
4.8.2.	C-16 ve C-17 Bileşiklerinin 4,5-Dimetil-1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu	94
4.8.3.	C-18 ve C-19 Bileşiklerinin 1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu	97
4.8.4.	C-18 ve C-19 Bileşiklerinin 4,5-Dimetil-1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu	99
4.9.	C-20 - C-23 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması .	101
4.10.	2,3-Furandion Türevi Bileşiklerin Trifenil fosfin ve Dialkilasetilen dikarboksilatlar ile Reaksiyonlarının İncelenmesi	102
4.10.1.	3 Bileşiğinin TPP ve Dimetil asetilendikarboksilat ile Reaksiyonu.....	102
4.10.2.	2 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu.....	105
4.10.3.	4 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu.....	108
4.10.4.	5 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu.....	111
4.10.5.	3 Bileşiğinin TPP ve Dietil asetilendikarboksilat (DEAD) ile Reaksiyonu	113
4.10.6.	2 bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu.....	116
4.10.7.	4 Bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu	119
4.10.8.	5 Bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu	121
4.11.	C-24 – C-31 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması	124
4.12.	3-Furanon Bileşiklerinin Trifenil fosfin ve Dialkilasetilen dikarboksilatlar ile Reaksiyonlarının İncelenmesi	125
4.13.	1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Asetilenik Esterler ile TPP varlığında Reaksiyonları	125
4.13.1.	Dibenzoil metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu	126
4.13.2.	Dianisoil metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu.....	129
4.13.3.	Di(p-metil benzoil)metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu	134
4.13.4.	Di-(3,4-dimetoksibenzoil) metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu	136
4.13.5.	Dibenzoil metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu.....	138
4.13.6.	Dianisoil metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu.....	140
4.13.7.	Di(p-metil benzoil)metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu	142
4.13.8.	Di-(3,4-dimetoksibenzoil) metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu	146
4.14.	C-32 – C-39 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması	148

5. BÖLÜM

BULGULAR

5.1.	1-Allil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-1) ...	149
5.2.	1-Allil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (C-2).....	150
5.3.	1-Etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (C-3).....	151
5.4.	1-Metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (C-4)	151
5.5.	1-Bütil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (C-5).....	152
5.6.	1-Metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-6) ..	152
5.7.	1-Etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-7).....	153
5.8.	1-Fenil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-8)...	154
5.9.	1-Benzil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (C-9).....	154
5.10.	1-Allil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-10)	155
5.11.	1-Allil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-on (C-11)	156
5.12.	1-Metil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-on (C-12)	156
5.13.	1-Bütil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-on (C-13)	157
5.14.	1-Etil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-tiyon (C-14)	157
5.15.	1-Benzil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin -2(1 <i>H</i>)-on (C-15)	158
5.16.	1-(<i>N,N</i> -dimetilkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)- 2,3-pirroldion (C-16)	159
5.17.	1-(<i>N,N</i> -dietilkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)- 2,3-pirroldion (C-17)	160
5.18.	1-(<i>N,N</i> -dimetilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)- 2,3-pirroldion (C-18)	160
5.19.	1-(<i>N,N</i> -dietilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)- 2,3-pirroldion (C-19)	161
5.20.	3-[2-(4-Metilfenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-on (C-20).....	162

5.21.	6,7-Dimetil-3-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetiliden] kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-on(C-21)	162
5.22.	3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-on (C-22)	163
5.23.	6,7-Dimetil-3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetil] kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-on(C-23)	163
5.24.	Metil 7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-metoksi-4-okso-4 <i>H</i> -furo [3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-24)	164
5.25.	Metil 2-metoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4 <i>H</i> -furo [3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-25)	165
5.26.	Metil 2-metoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso- 4 <i>H</i> -furo[3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-26)	165
5.27.	7-Etil 3-metil 6-fenil-2-metoksi-4-okso-4 <i>H</i> -furo[3,2- <i>c</i>]piran-3,7- dikarboksilat (C-27)	166
5.28.	Etil 2-etoksi-7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-4-okso-4 <i>H</i> -furo [3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-28).....	167
5.29.	Etil 2-etoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4 <i>H</i> - furo[3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-29)	167
5.30.	Etil 2-etoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso-4 <i>H</i> - furo[3,2- <i>c</i>]piran-3-karboksilat (C-30)	168
5.31.	Dietil 2-etoksi-6-fenil-4okso-4 <i>H</i> -furo[3,2- <i>c</i>]piran-3,7-dikarboksilat(C-31)	169
5.32.	Dimetil 2-[1-benzoil-2-okso-2-feniletil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-32)	170
5.33.	Dimetil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3- (trifenilfosforaniliden)süksinat (C-33)	170
5.34.	Dimetil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenil- fosforaniliden)süksinat (C-34)	171
5.35.	Dimetil 2[1-(3,4-dimetoksibenzoil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]- 3-(trifenilfosforaniliden) süksinat (C-35).....	172
5.36.	Dietil 2-[1-benzoil-2-okso-2-feniletil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-36)	172
5.37.	Dietil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3-(trifenil- fosforaniliden)süksinat (C-37)	173

5.38.	Dietil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenil-fosforaniliden)süksinat (C-38)	174
5.39.	Dietil 2-[1-(3,4-dimetoksifenil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden) süksinat (C-39)	174

6. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ	176
KAYNAKLAR	185
ÖZGEÇMİŞ	196

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1.	2,3-Furandion Bileşiklerinin Genel Sentez Reaksiyonu.....	34
Şekil 4.2.	C-1 bileşiğinin FT-IR spektrumu	35
Şekil 4.3.	C-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	36
Şekil 4.4.	C-1 Bileşiğinin GC-MS spektrumu	37
Şekil 4.5.	C-1 Bileşiğinin molekül yapısı ORTEP çizimi	37
Şekil 4.6.	C-1 Bileşiğinin kütle spektrumuna göre önemli bazı parçalanma ürünleri ve oranları.....	38
Şekil 4.7.	C-2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.8.	C-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 4.9.	C-3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.10.	C-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 4.11.	C-4 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.12.	C-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	48
Şekil 4.13.	C-5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 4.14.	C-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	51
Şekil 4.15.	C-6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.16.	C-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 4.17.	C-6 Bileşiğinin Ortep Çizimi.....	54
Şekil 4.18.	C-7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.19.	C-7 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	61
Şekil 4.20.	C-8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4.21.	C-8 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	63
Şekil 4.22.	C-9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 4.23.	C-9 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.24.	C-10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4.25.	C-10 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	68
Şekil 4.26.	C-11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.27.	C-11 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.28.	C-12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 4.29.	C-12 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	72

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.30. C-13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 4.31. C-13 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.32. C-14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 4.33. C-14 Bileşiğinin ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	77
Şekil 4.34. C-15 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	78
Şekil 4.35. C-15 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	79
Şekil 4.36. C-16 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 4.37. C-16 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	83
Şekil 4.38. C-17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	85
Şekil 4.39. C-17 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.40. C-18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 4.41. C-18 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	88
Şekil 4.42. C-19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 4.43. C-19 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 4.44. C-20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 4.45. C-20 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	94
Şekil 4.46. C-21 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
Şekil 4.47. C-21 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	96
Şekil 4.48. C-22 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
Şekil 4.49. C-22 bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	98
Şekil 4.50. C-23 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	100
Şekil 4.51. C-23 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.52. C-24 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 4.53. C-24 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	103
Şekil 4.54. C-24 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	104
Şekil 4.55. C-24 Bileşiğinin Ortep Çizimi.....	105
Şekil 4.56. C-25 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 4.57. C-25 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.58. C-26 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	108
Şekil 4.59. C-26 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	110
Şekil 4.60. C-27 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	111
Şekil 4.61. C-27 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	112

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.62. C-28 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	114
Şekil 4.63. C-28 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	115
Şekil 4.64. C-29 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	116
Şekil 4.65. C-29 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	117
Şekil 4.66. C-30 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	119
Şekil 4.67. C-30 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	120
Şekil 4.68. C-31 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 4.69. C-31 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	123
Şekil 4.70. C-32 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	127
Şekil 4.71. C-32 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	128
Şekil 4.72. C-33 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	129
Şekil 4.73. C-33 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	130
Şekil 4.74. C-33 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	131
Şekil 4.75. Fosforlu Bileşiklerin Kimyasal Kaymaları.....	131
Şekil 4.76. Fosforlu Bileşiklerin Kimyasal Kaymaları.....	132
Şekil 4.77. Fosforlu Bileşiklerin Kimyasal Kaymaları.....	133
Şekil 4.78. C-33 Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	134
Şekil 4.79. C-34 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	135
Şekil 4.80. C-34 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	136
Şekil 4.81. C-35 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	137
Şekil 4.82. C-35 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	138
Şekil 4.83. C-36 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	139
Şekil 4.84. C-36 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	140
Şekil 4.85. C-37 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	141
Şekil 4.86. C-37 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	142
Şekil 4.87. C-38 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	143
Şekil 4.88. C-38 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	144
Şekil 4.89. C-38 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	144
Şekil 4.90. C-38 Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	145
Şekil 4.91. C-39 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	146
Şekil 4.92. C-39 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	147

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 5.1.	2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için 1. ihtimal	180
Şekil 5.2.	2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için 2. ihtimal	180
Şekil 5.3.	2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için 3. ihtimal	181

TABLULAR LİSTESİ

<u>Tablo No</u>		<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1.	C-1 Bileşiği için kristal yapı analizi sonuçları	39
Tablo 4.2.	C-1 Bileşiği için fraksiyonel atomik koordinatlar ve eşdeğer parametreleri	40
Tablo 4.3.	C-1 Bileşiğinin bazı bağ uzunluk ve bağ açları	41
Tablo 4.4.	C-1 Bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi.....	42
Tablo 4.5.	C-6 Bileşiğinin kristal bilgileri	54
Tablo 4.6.	C-6 Bileşiği için fraksiyonel atomik koordinatlar ve eşdeğer parametreleri	55
Tablo 4.7.	C-6 Bileşiği için atomik yerleşme parametreleri	56
Tablo 4.8.	C-6 Bileşiği için geometrik parametreler	56
Tablo 4.9.	C-6 Bileşiği için hidrojen-bağ geometrisi	58
Tablo 5.1.	Pirimidin bileşiklerinin bazı özellikleri	177
Tablo 5.2.	2,3-Pirroldion türevi bileşiklerin özellikleri	179
Tablo 5.3.	Kinoksalin-2-on türevi bileşiklerin özellikleri.....	179
Tablo 5.4.	Furo[3,2-c]piran-4-on türevi bileşiklerin özellikleri.....	182
Tablo 5.5.	C-32 – C-39 Bileşiklerin özellikleri	183

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Literatür incelendiğinde preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı lakton halkası bulunduran visinal-dion tipinde furan türevi aktif başlangıç bileşiklerinin varlığı anlaşılır. Daha önce veya yakın zamanlarda araştırma laboratuvarlarımızda sentezi gerçekleştirilen 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1), 4-(*p*-metoksibenzoil)-5-(*p*-metoksifenil)-2,3-furandion (2), 4-(*p*-metilbenzoil)-5-(*p*-metilfenil)-2,3-furandion (3) ve 4-(3,4-Dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-furandion (4) bileşikleri böyle başlangıç maddeleridir.

Bu çalışmamızda, öncelikle başlangıç bileşiği olarak kullandığımız 2,3-furandion bileşiklerini sentez edilmiştir. Bunlardan 3 ve 4 bileşiklerinin *N*-alkilüre ve -tiyoüre türevleriyle reaksiyonlarından pirimidin türevi bileşiklerin sentezi amaçlanmıştır. Ayrıca 3 ve 4 bileşiklerinin asimetrik disübstitüeüre türevleriyle reaksiyonları araştırılıp pirroldion bileşiklerinin elde edilmesi ve bu bileşiklerin müteakip reaksiyonları sonucu kinoksalin bileşiklerinin sentezi hedeflenmiştir.

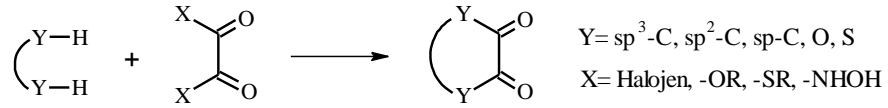
Çalışmamızın diğer bir bölümünde 2,3-furandionların şimdiye kadar hiç çalışılmamış çok bileşenli reaksiyonları incelenerek orijinal heterosiklik bileşiklerin literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalarımızın son kısmında ise çeşitli 1,3-dikarbonil bileşiklerinin asetilenik esterler ve trifenil fosfin ile çok bileşenli reaksiyonları üzerinde durularak fosfor ihtiva eden yeni organik bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalara ışık tutması amacıyla literatür bilgileri araştırılıp derlenmiştir. Bu bilgiler aşağıda sunulmuştur.

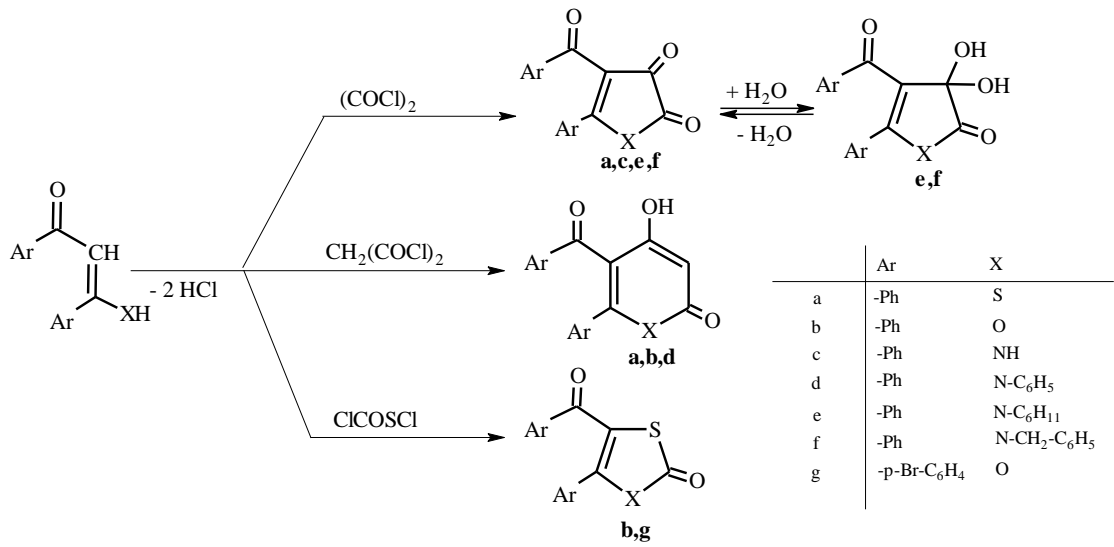
1.1. 2,3- Furandion Kimyası

Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalil klorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, çeşitli visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direkt olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklo kondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [1].

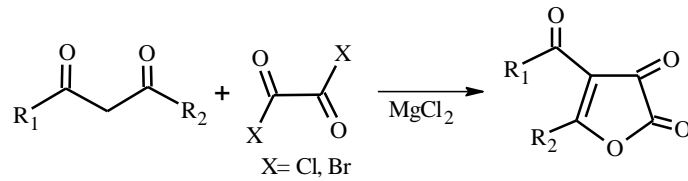


Çalışmalarımızda büyük önemi olan, örnek alınan visinal-dion sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalil klorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [2].

Dibenzoilmetan'ın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [2]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [2-4]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetan'ın klorokarbonil sülfonil klorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [5].



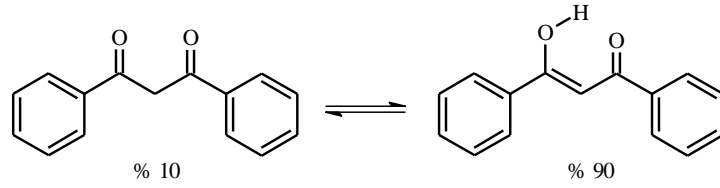
Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [6].



	a	b	c	d	e	f
R ₁	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ₂	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂

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

Furandion türevi **1** ve onun analogları olan 4-(*p*-metoksibenzoil)-5-(*p*-metoksifenil)-2,3-furandion (**2**) ve 4-(*p*-metilbenzoil)-5-(*p*-metilfenil)-2,3-furandion (**3**) bileşikleri su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. **1-3** Bileşiklerinin sentezi için gerekli olan β-diketonlar, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [2,7-10]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, 2,3-furandion bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [10,12-17].

Bu nedenle 2,3-furandion bileşiklerinden yola çıkarak yeni heterosiklik bileşiklerin sentez çalışmalarına girmeden önce literatürdeki **1-3** bileşiklerinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

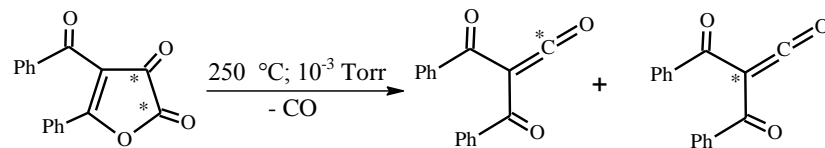
1.1.1. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları

1-3 Bileşikleri ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından çalışmalar dört şekilde sınıflandırılabilir:

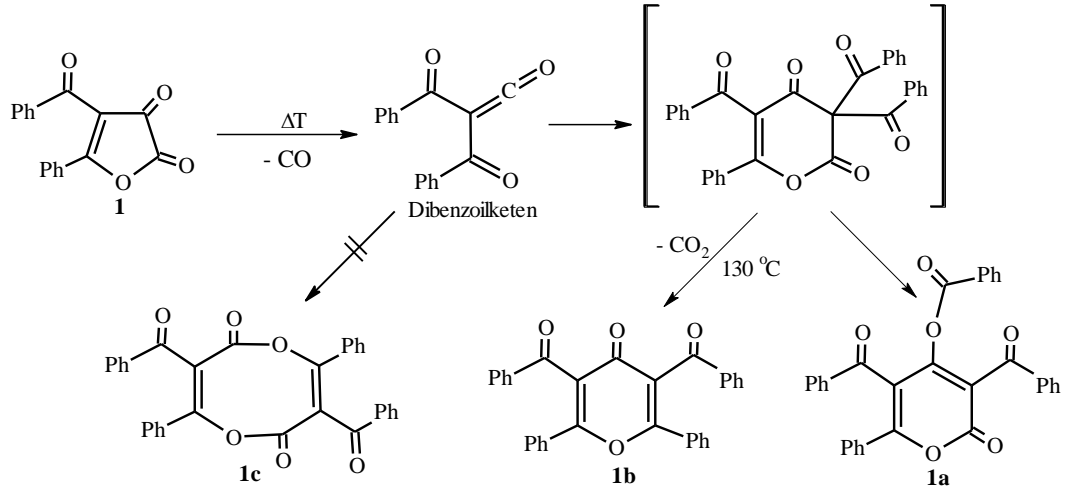
1. Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar
2. Direkt siklokatılmalar
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar
4. Fotokimyasal reaksiyonlar

1.1.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Siklokatılmalar

1 Bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin olduğu belirlenmiştir [18-20].

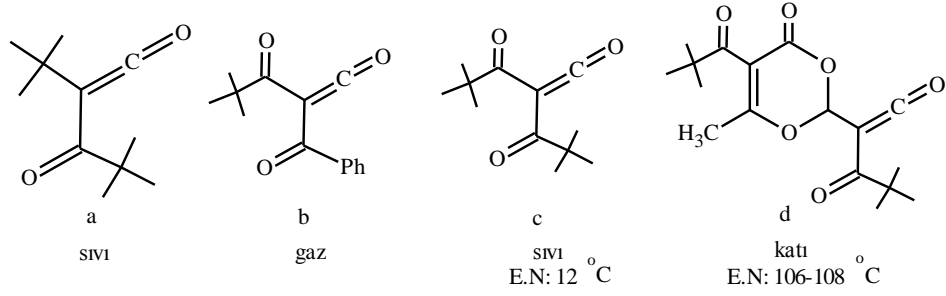


Bu termoliz reaksiyonlarıyla, **1**'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademedede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda siklokatalıma yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [18,19,21,22]. Böylece, termoliz sonucu siklokatalımlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de **1**'in termolizi neticesinde [4+2] siklokatalıması ile **1b** bileşiğinin, [4+4] siklokatalıması ile de **1c** bileşiğinin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [23]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla **1c** bileşiğinin oluşmadığı, [4+2] siklo dimerizasyonu ile **1a** bileşiğinin meydana geldiği belirlenmiştir [19].

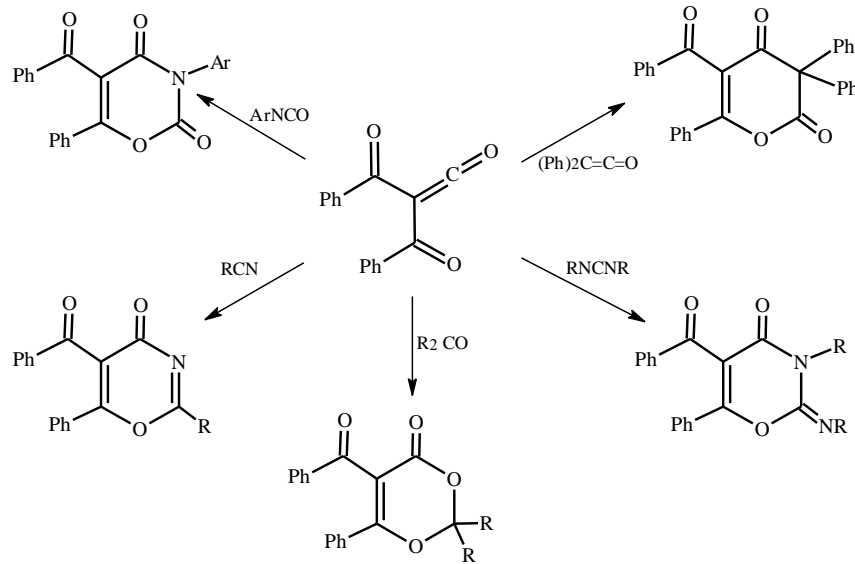


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -oksoketenler) sentez edilmiştir [7,8,24,25]. α -Oksoketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikler, 1,3-dioksinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [23,26-30]. Ayrıca α -oksoketenler; 2,3-furandion, β -ketoester ve asit klorürlerinin sadece termolizi ile de elde edilebilirler [31,32].

Diaçilketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, argon matriks ortamında ya da inert çözelti ortamında oluşurlar [33,34]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -oksoketenler de vardır [24]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.



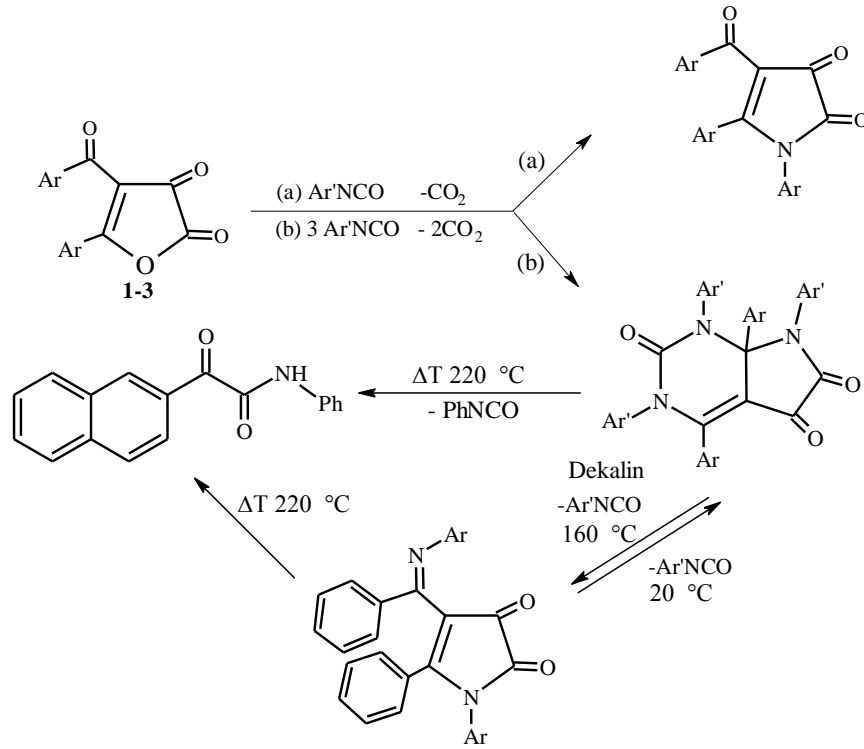
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilizosiyanatlar, karbodiimidler [35], nitriller [36,37] ve schiff bazları [38] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] siklokatılma reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [39].



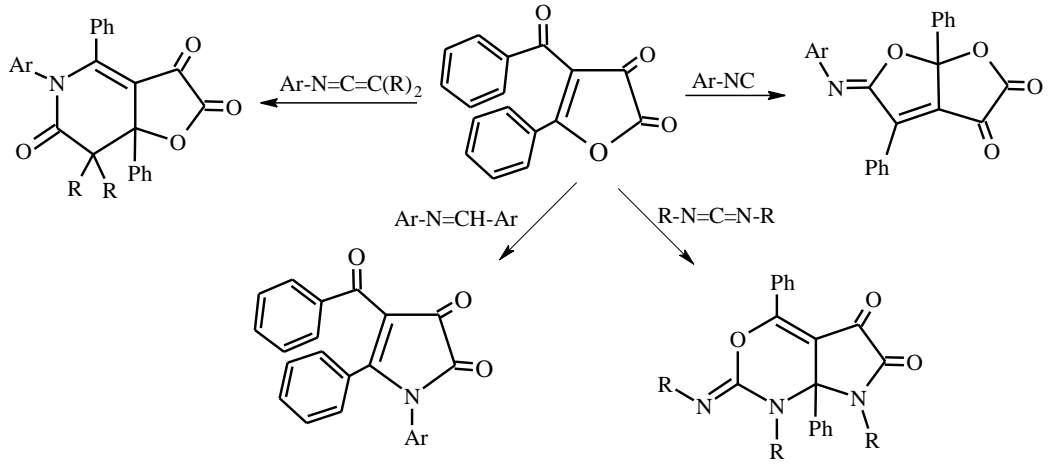
1.1.1.2. Direkt Siklokatılmalar

Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oksa-1,3-dien kısmı bir heterodiendir, çeşitli izosiyanatlar ve elektronca zengin alkenler ile (etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] ya da [4+2] siklokatılma reaksiyonları sonucunda mono-ve bisiklik heterosiklik halkalı oluşturur [40-42]. Çalışmalar sonucunda, beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oksa-1,3-diene, heterokümülenin [4+2] siklokatılma reaksiyonuyla kondense halkalı ürünler elde edilmiştir [43-45].

1-3 Bileşiklerinin çeşitli arilizosiyanat'larla yapılan reaksiyonları da direkt siklokatılmalara örnektir. 60 °C'de ve 3 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanat'ın heterodiene primer etkisiyle [4+2] hetero-siklo katılması gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [43,46,47].



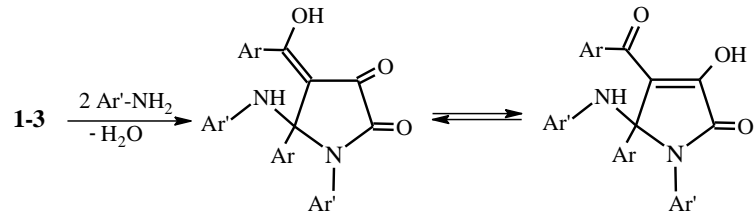
Genellikle düşük sıcaklıkta (60-80 °C'de) izonitril, schiff bazları, karbodiimit, izosiyanat ve ketenimin gibi çeşitli dienofillerle yapılan reaksiyonlarda kondense halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ¹⁷O izotopunu işaretleme yöntemi, 1 bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, karbodiimitler, keten iminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilene benzer hetero mono- ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla, reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasına önemli katkılarda bulunulmuştur [48,49].



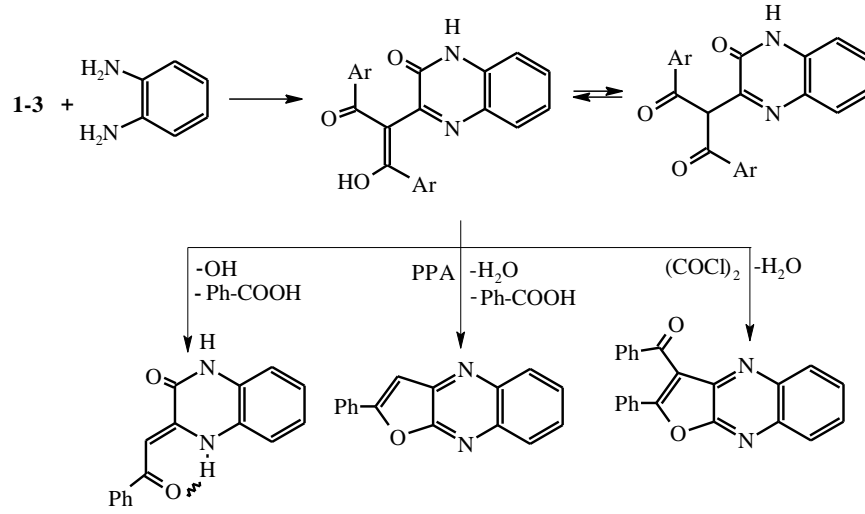
1.1.1.3. Nükleofillerle Olan Reaksiyonlar

Daha önce de belirtildiği gibi, **1-3** bileşiklerinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftirler. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedirler. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve oksalik asit (alkol takdirinde ester) türevleri verecek şekilde bozunarak başlangıç maddelerine dönüştükleri bilinmektedir [50,51].

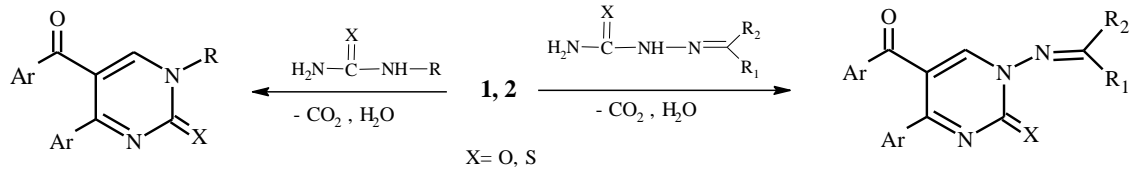
Literatürde yer alan **1-3**'ün çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **1-3**'ün aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrolin türevi bileşikler sentez edilmiştir [8,16,50].



1-3 Bileşiklerinin *o*-fenilendiaminlerle uygun şartlardaki reaksiyonlarında ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiş ve bunların da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [16,52,53].

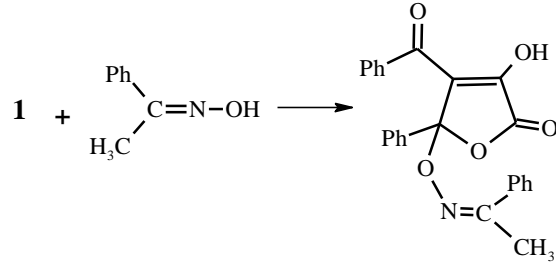


1 ve **2**'nin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [54-56]. **3**'ün semi- ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları da çalışılmıştır [57-59].

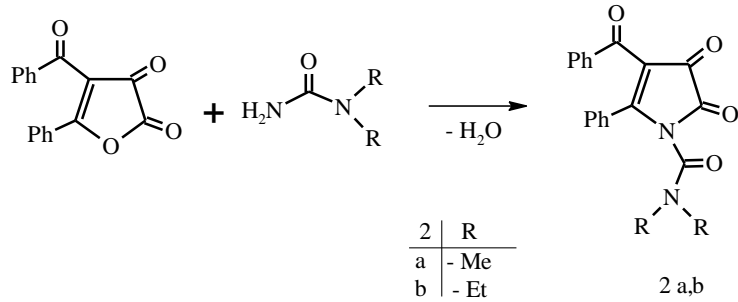


Diğer bir ilginç çalışma da **1** ve **2**'nin fenilhidrazinlerle ve **1**'in çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonlarıdır. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde direkt olarak bir pirazol-3-karboksilik asit türevini vermektedir [60-62]. Ayrıca **2** bileşiğinin hidrazonlarla reaksiyonu sonucu propanohidrazit türevi olan düz zincirli bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [63]. Diğer yönden **1** ve **2**'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [60]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.

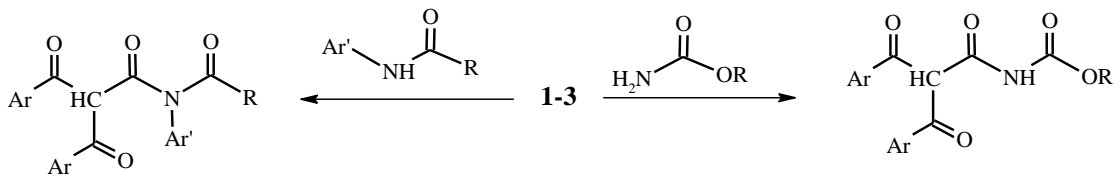
1'in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [67].



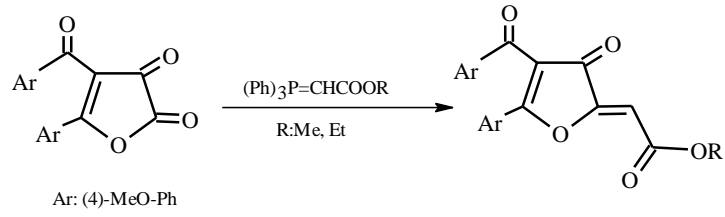
1 Bileşiğinin *N,N*-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirroldion türevi bileşikler elde edilmiştir [68].



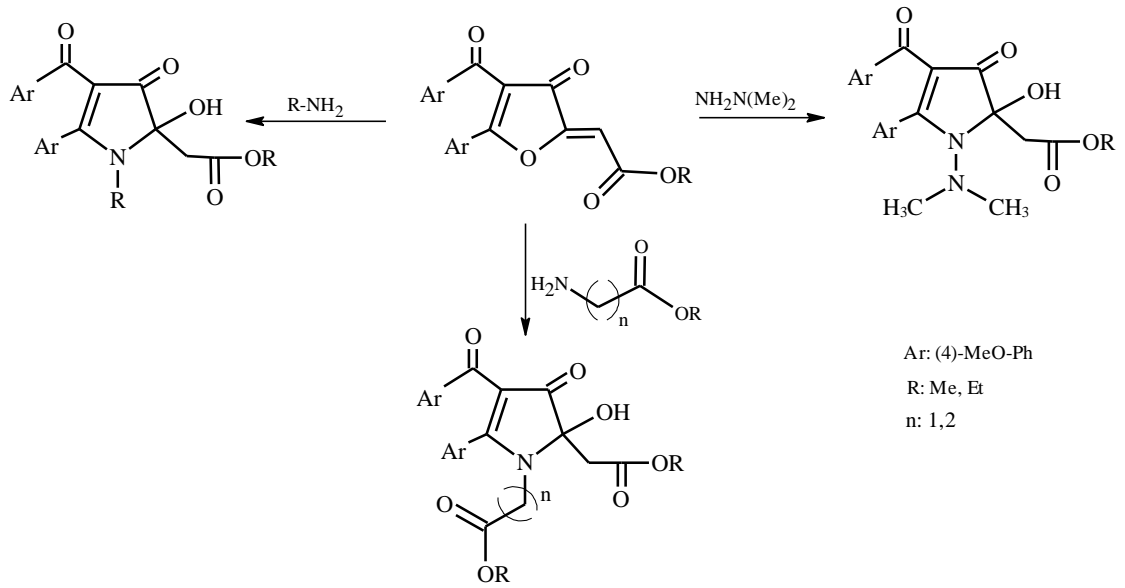
1-3 Bileşiklerinin üretan, anilit ve amit türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-*N*-karboksialkil amit ve dibenzoilasetik asit-*N*-alkil amit türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [69-74].



Son yıllarda, **2** bileşiğinin bazı Wittig reaktifleri ile çözücü ortamında reaksiyonları sonucunda yeni furan-3(2*H*)-on bileşikleri sentezlenmiştir [75].

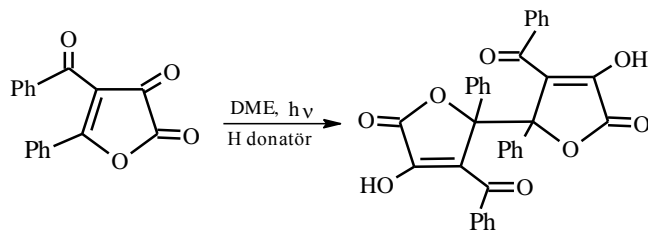


Bu bileşikler çeşitli aminler, hidrazinler, amino asitler ve amino asit esterleri ile reaksiyonlarından çok sayıda pirrol-3-on türevleri elde edilmiştir [76,77].



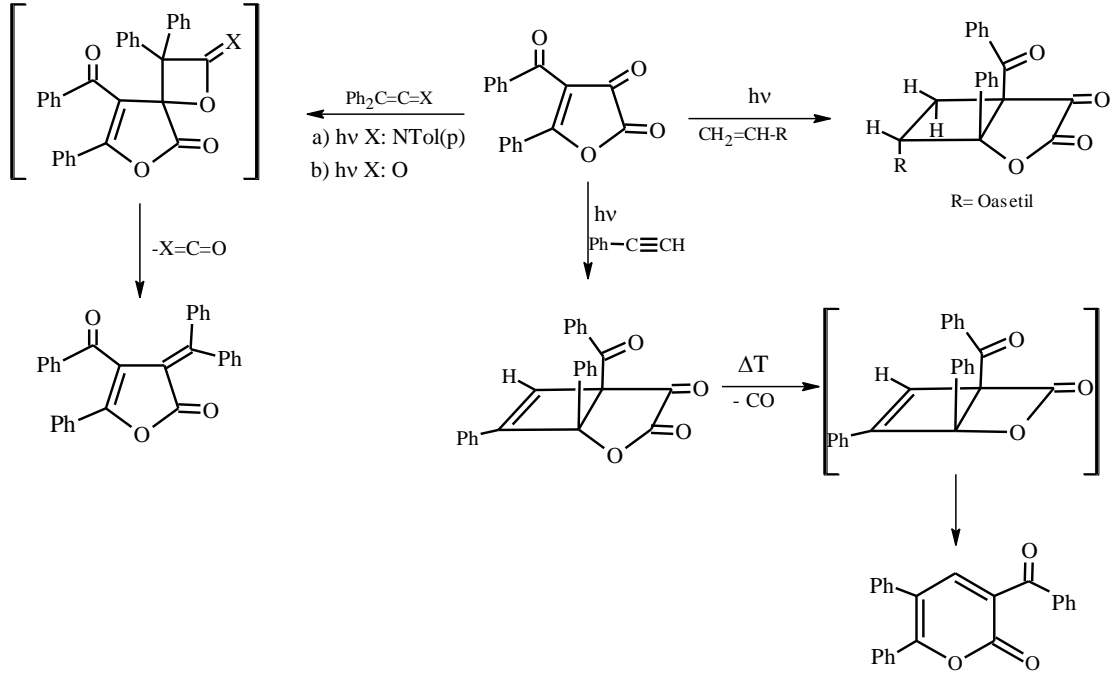
1.1.1.4. Fotokimyasal Reaksiyonları

1 Bileşiğinin yüksek basınçlı civa lambası ile inert bir çözücü (dimetoksietan, toluen) içerisinde bir H-donatörle fotokimyasal indirgenmesi sonucu bis-furanon türevi bileşik sentez edilmiştir [51].



Vinil asetat, fenil asetilen gibi, elektronca zengin alken ve alkinlerin **1** bileşiği ile [2+2] siklo katılma reaksiyonu neticesinde bisiklik yapıda heterosiklik bileşikler ve α -piron

türevi ürünler elde edilmiştir. Ayrıca difenil keten veya N-aril difenilketenimin ile fotokimyasal reaksiyonlarından furanon türevi bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [42,51,78].



2. BÖLÜM

ÇOK BİLEŞENLİ REAKSIYONLAR

Çok bileşenli reaksiyonlar; kolay reaksiyona girebilen, üç veya daha fazla bileşenin tek bir reaksiyon kabında, yeni bir ürün oluşturmak üzere birbirleriyle tepkimeye girdikleri reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, minimum sentez süresi ve çabası ile çok çeşitli moleküllerin sentezine imkan sağlamaktadır.

Çok bileşenli reaksiyonlar bir domino süreci gibi, bir önceki ara kademedede oluşan ara ürünün ardışık düzenlenmeler içerisinde yeni ürün oluşumuna yönelik basamaklı tepkime dizisi şeklinde ilerler. Değişik sentez yolları ile organik bileşiklerin büyük bir kısmına kolay ve hızlı bir şekilde ulaşımı sağlaması nedeniyle bu tip reaksiyonlar oldukça ilgi çekici ve sentetik açıdan stratejik reaksiyonlardır. Tek kap reaksiyonu olarak, bu tip reaksiyonların diğer çok basamaklı sentez reaksiyonlarına göre gerçekleşmesi daha kolaydır. Az miktardaki başlangıç maddeleri ile farmakolojik araştırmalarda kullanılabilen çok çeşitli moleküller kısa zamanda elde edilebilir.

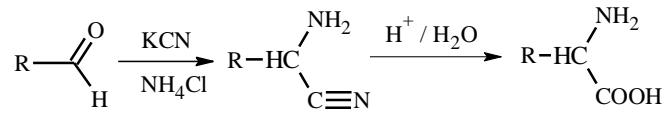
Çok bileşenli reaksiyonlar, modern organik kimyada uygun özelliklerine ve çok çeşitli bileşiklerin sentezine olanak sağlamasına rağmen son elli yıl içerisinde çok az ilgi görmüştür. Bununla beraber son on yıl içerisinde biyolojik araştırma verilerinin derlenmesi sonucu ilaç keşfi için bu tip reaksiyonların önemi daha çok anlaşılmıştır. Bunun üzerine akademik ve endüstriyel araştırmacılar bu yöntemleri kullanarak heterosiklik, terepatik önemi olan bileşiklerin sentezine odaklanmışlar ve bu yöntemlerle sentez ettikleri bileşikler ile ilgili olarak yapı-aktivite bağlantı (SAR) çalışmalarını da birlikte gerçekleştirmişlerdir [79].

2.1. Çok Bileşenli Reaksiyonlara Örnekler

1850’li yıllardan günümüze kadar çok sayıda çok bileşenli reaksiyonlar geliştirilmiştir. Çeşitli kaynaklar araştırılarak en çok karşılaştığımız çok bileşenli reaksiyonlar hakkında kısaca aşağıda bilgi verilmektedir [80,81].

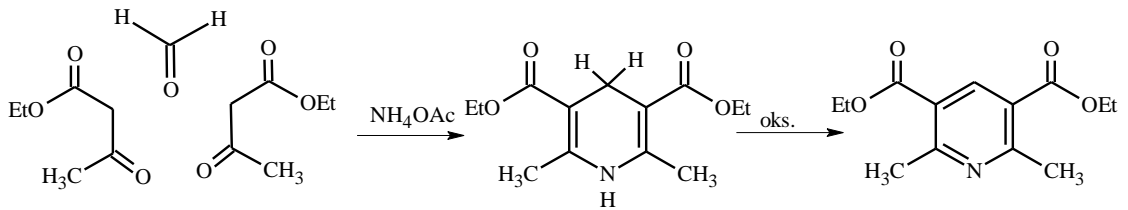
2.1.1. Strecker Sentezi

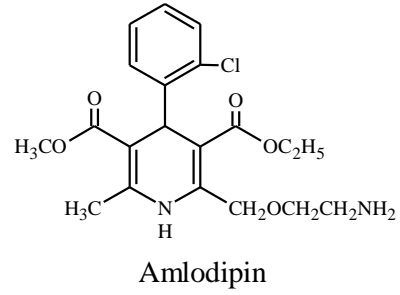
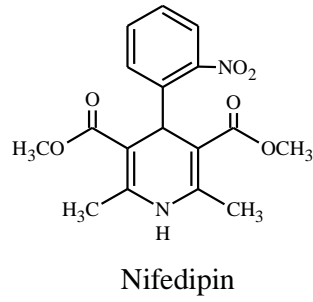
1850 yılında Adolph Strecker tarafından gerçekleştirilen aminoasit sentezine yönelik bir reaksiyondur. Bir aldehit bileşiğinin potasyum siyanür varlığında amonyum klorür ile kondenzasyonu sonucu α -amino nitril bileşiği oluşur. Bu bileşiğin hidrolizi neticesinde aminoasit bileşiği elde edilir.



2.1.2. Hantzsch Piridin Sentezi

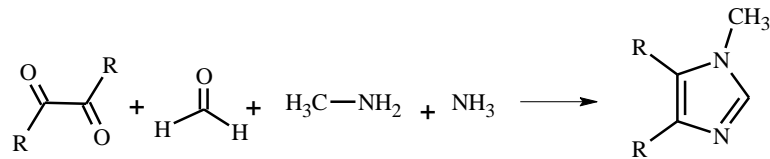
1882 yılında A. Hantzsch tarafından 2 mol β -ketoester ile bir mol aldehitin amonyum asetat eşliğinde tepkimesi sonucu 1,4-dihidropiridin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 1,4-dihidropiridin bileşikleri reaksiyon ortamında kolaylıkla oksidasyona uğrayarak piridin türevi bileşikler elde edilirler. Aşağıda yapıları gösterilen 1,4-dihidropiridin dikarboksilat türevi olan nifedipin, amlodipin gibi maddeler ticari olarak ilaç şeklinde kullanılmaktadır.





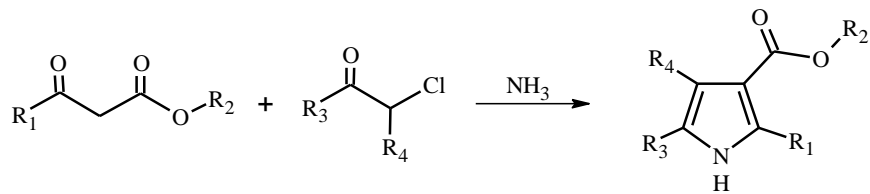
2.1.3. Radziszewski İmidazol Sentezi

α -diketon bileşiklerinin amonyak veya ürotropin beraberinde aldehit ve aminlerle reaksiyonu sonucu imidazol bileşikleri oluşur. Bu reaksiyon Radziszewski reaksiyonu olarak bilinir.



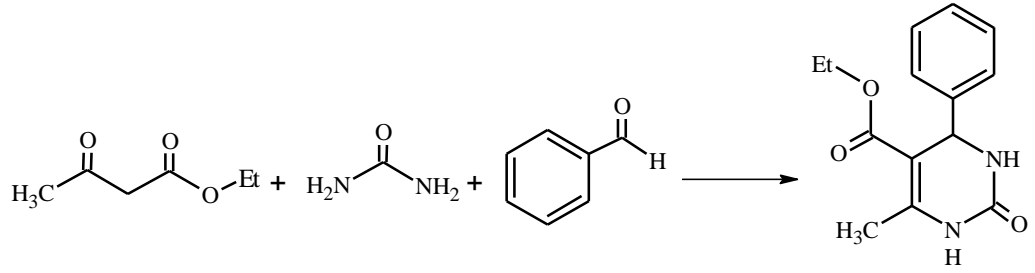
2.1.4. Hantzsch Pirrol Sentezi

Hantzsch pirrol sentezinde β -ketoesterlerin amonyak (primer amin) ve α -haloketonların reaksiyonu sonucu süstitüe pirroller oluşur.



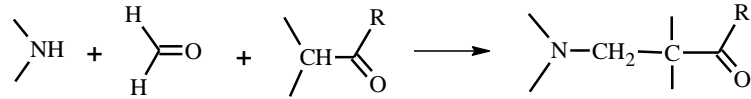
2.1.5. Biginelli Reaksiyonu

İtalyan kimyacı P. Biginelli tarafından 1891 yılında gerçekleştirilen bu reaksiyonda, etil asetoasetat, aldehit ve üre, Lewis asitleri katalizörlüğünde etkileştirilerek dihidro pirimidinon bileşikleri sentez edilmiştir. Dihidro pirimidinon bileşikleri günümüzde antihipertansif ilaç olarak kullanılmaktadır.



2.1.6. Mannich Reaksiyonu

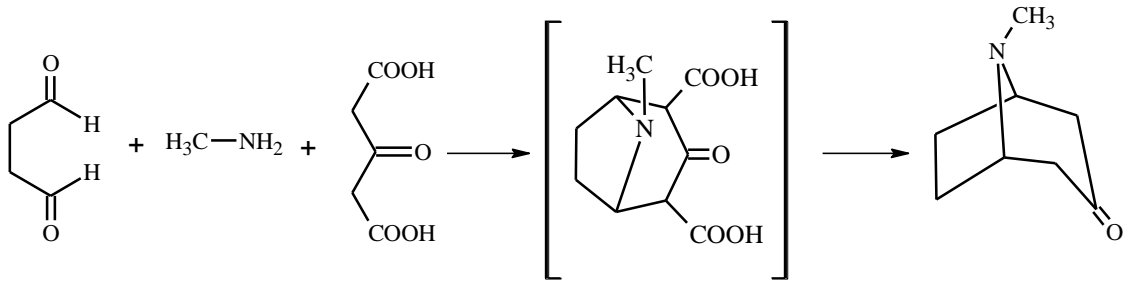
Aktif hidrojeni bulunan karbonil bileşiklerinin formaldehit ve primer (sekonder) aminlerle reaksiyonu sonucu β -amino karbonil bileşiklerinin sentez edildiği reaksiyon olarak bilinir.



Mannich reaksiyonu peptit, nükleotit, antibiyotik ve alkaloid gibi doğal bileşiklerin sentezinde oldukça sık kullanılmaktadır. Örneğin rolitetrasiklin, fluoksetin, tolmetin sentezlerinde bu reaksiyon kullanılmıştır.

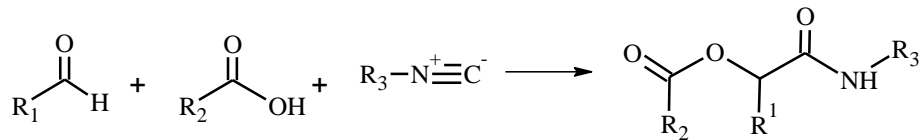
2.1.7. Robinson Tropinon Sentezi

Robinson tarafından süksinaldehit, metil amin ve aseton dikarboksilik asit kullanılarak doğal bir bileşik olan tropinon sentezi 1917 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu sentez yeni halka sistemleri sentezi ile biyogenetik sentezlere en iyi örneklerden biridir. İlk sentezlerde verim % 17 civarlarında iken daha sonra gerçekleştirilen uygulamalar ve sentez metotları ile % 90 lara ulaşmıştır.



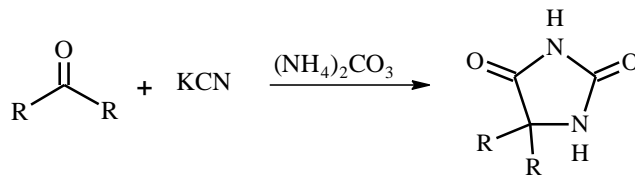
2.1.8. Passerini Reaksiyonu

1921 yılında M. Passerini tarafından α -açiloksi amit bileşiklerinin sentez edildiği bu reaksiyon izonitril, aldehit ve karboksilli asit bileşiklerinin etkileşimi sonucu ortaya çıkmıştır.



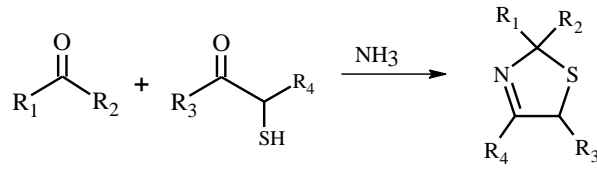
2.1.9. Bucherer- Bergs Reaksiyonu

Karbonil veya siyanhidrin bileşiklerinin amonyum karbonat ve potasyum siyanür ile etkileşimi sonucu hidantoin bileşiklerinin sentez edildiği reaksiyondur.



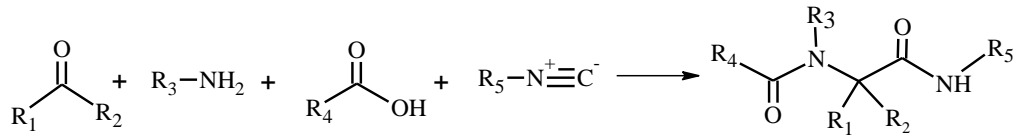
2.1.10. Asinger Reaksiyonu

α -Halokarbonil bileşikleri sodyum hidrojen sülfid ile tiyol bileşiklerini verir. Bu tiyol bileşiklerinin karbonil grubu ihtiva eden bileşiklerle amonyak beraberinde reaksiyonu sonucu tiyazolin bileşikleri oluşur. Asinger reaksiyonu olarak bilinen bu reaksiyon 1958 yılında yayımlanmıştır.



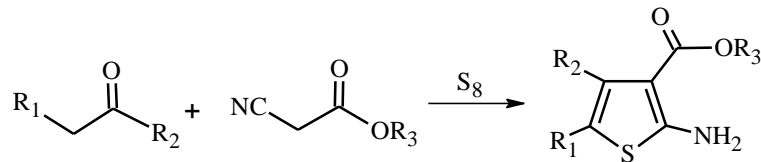
2.1.11. Ugi Reaksiyonu

1962 yılında I. K. Ugi tarafından yayımlanan bir çalışmada dört bileşen tek bir kaptaki reaksiyona sokularak bis amit türevi bileşikler elde edilmiştir. Bu çalışmada karbonil bileşiklerinin yanı sıra amin, izonitril ve karboksilli asit kullanılmıştır. Ugi reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup izonitril bileşiğinin ilave edilmesiyle birkaç dakika içerisinde son bulmaktadır. DMF gibi polar aprotik çözücülerde yüksek derişimlerde çalışıldığında yüksek verimler elde edilmektedir.



2.1.12. Gewald Reaksiyonu

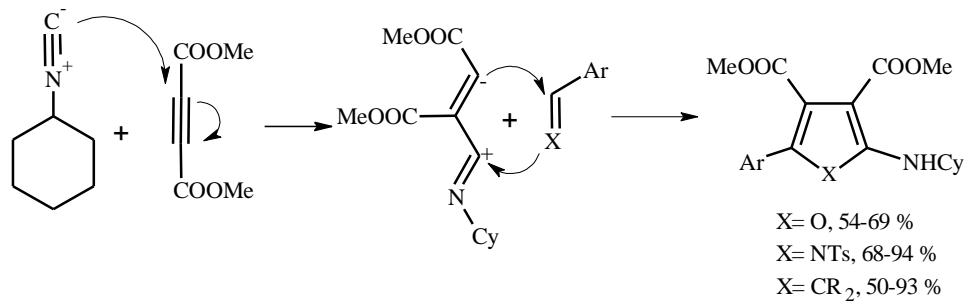
Gewald reaksiyonu aktif metilen grubu içeren ketonların α -siyano esterlerin elementel kükürt varlığında kondenzasyonu sonucu poli süstitüe 2-amino tiyofen bileşiklerinin elde edildiği reaksiyondur. 1966 yılında K. Gewald tarafından yayımlanmıştır.



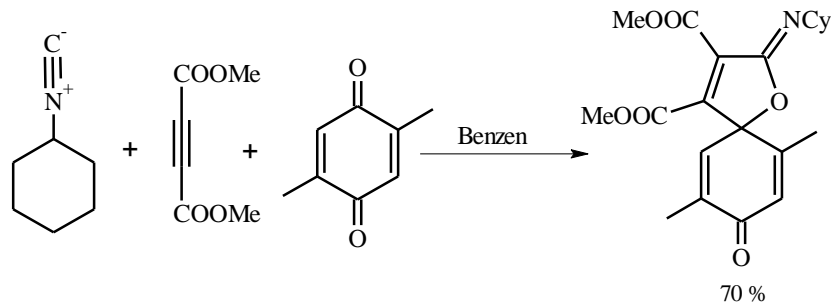
2.2. Organik Sentezde Nükleofilik Karbon Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar ve Uygulamaları

2.2.1. İzonitriller ile Nükleofilik Karbon Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar

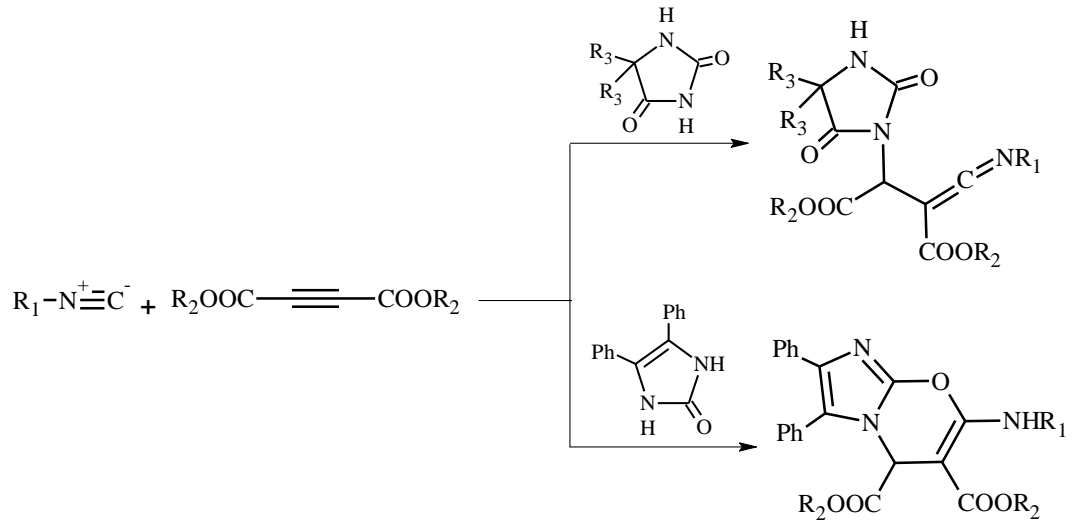
İzonitril bileşiklerinin dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) gibi aktif asetilen bileşiklerine katılma reaksiyonu ile elde edilen ara ürün ile Winterfeldt, 1970'li yıllarda çok sayıda çalışmalar yapmıştır [82]. 1,3-dipol yapısında olan bu ara ürünün dipolarofil bileşiklerle reaksiyonu sonucu beş üyeli halkalı sistemler elde edilmektedir. Örneğin aldehitler, sikloheksil izonitril ve DMAD ile benzende kaynatıldığında iyi verimle (% 54-69) 2-aminofuran türevi bileşikleri vermektedir [83]. Aldehit yerine olefinik dipolarofiller kullanıldığında tamamen süstitüe siklopentadienler elde edilmektedir [84].



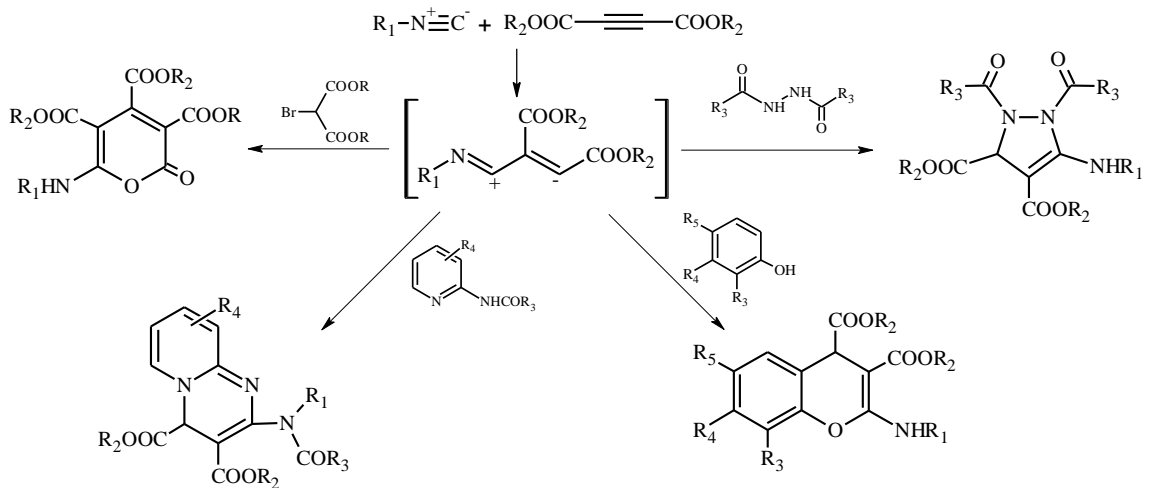
1,4- Benzokinon türevi bileşiklerin bu ara ürün ile çok bileşenli reaksiyonu sonucu spiro siklik iminolakton bileşikleri elde edilmektedir [85].



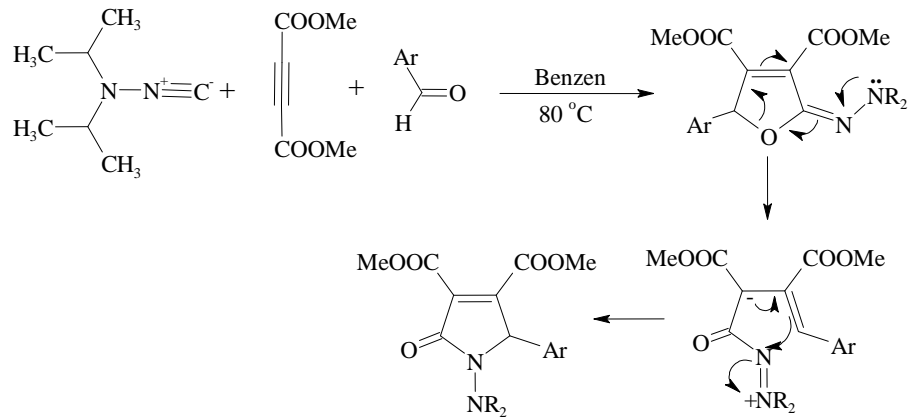
Aseton ortamında izonitril bileşiklerinin dialkil asetilendikarboksilatlar ile hidantoin eşliğinde, oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu kararlı keten imin bileşikleri, hidantoin yerine imidazol-2-on bileşikleri kullanıldığında imidazolo-oksazin bileşikleri elde edilmektedir [86,87].



İzonitrillerle elde edilen ara ürünün 1,2-diaçil hidrazinlerle reaksiyonundan sübtitüe pirazoller, dialkil bromo malonat ile reaksiyonundan pıran-2-on türevi bileşikler, poli hidroksi benzenler ile reaksiyonundan 4*H*- kromen türevi bileşikler, *N*-(2-hetero aril) amit bileşikleri ile reaksiyonundan ise pırido-pırimidin türevi bileşikler elde edilmektedir [88-91].

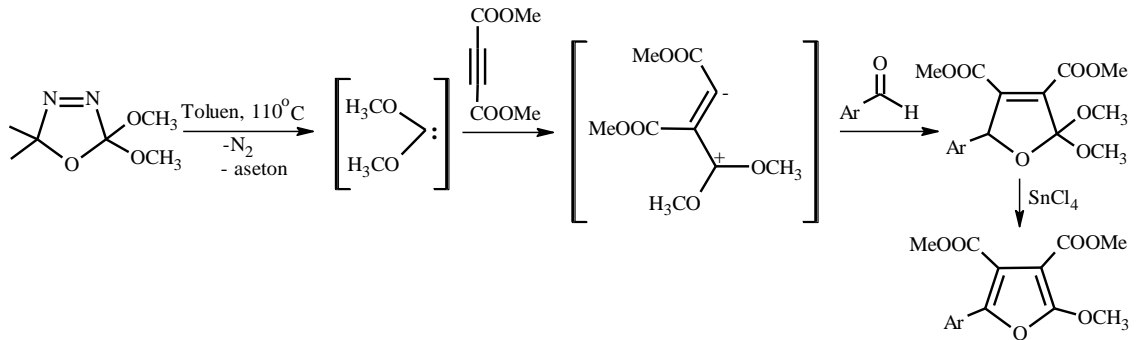


Amino izonitril, DMAD ve aldehitler ile çok bileşenli reaksiyonlar gerçekleştirildiğinde ara kademedede furanon hidrazon bileşiği oluşur. Sonrasında Dimroth çevrilmesiyle son ürün olarak pırolinon bileşikleri elde edilir [92].

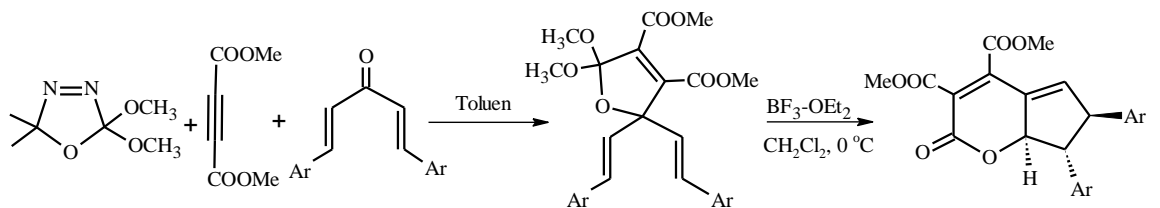


2.2.2. Dimetoksi Karben ile Nükleofilik Karbon Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar

Dialkoksi karbenler oldukça reaktif ara ürünlerdir. Bunlar, izonitril bileşikleri gibi, reaksiyon ortamında DMAD ile 1,3-dipol yapısında ara ürünler verirler. Bu ara ürünün aldehitlerle reaksiyonu sonucu dihidrofuran türevi bileşikler elde edilir. Bunlar da kolaylıkla furan türevlerine dönüşür [93].

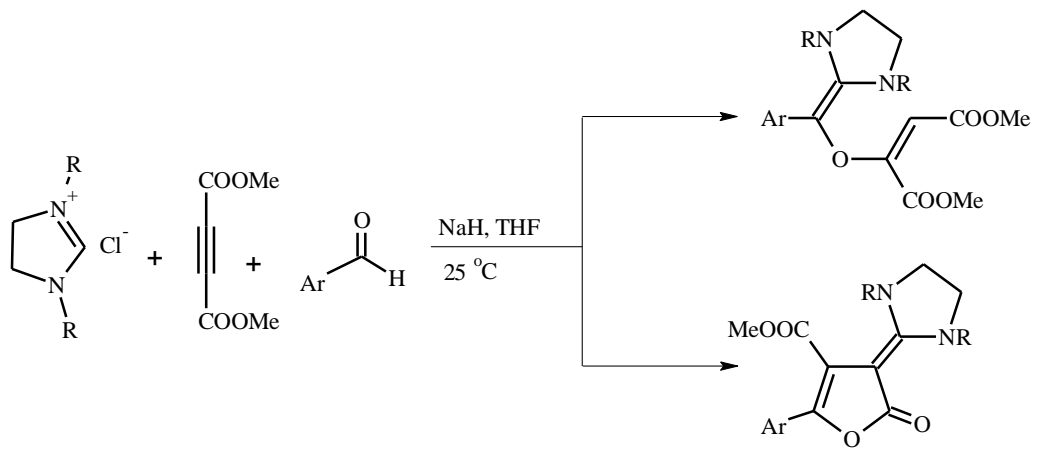


Divinil ketonların dimetoksi karben ve DMAD ile üçlü reaksiyonu sonucu divinil dihidrofuranlar sentez edilir. Bunların da Lewis asitleri ile etkileşimi sonucu bisiklik γ -laktonlar elde edilir [94].



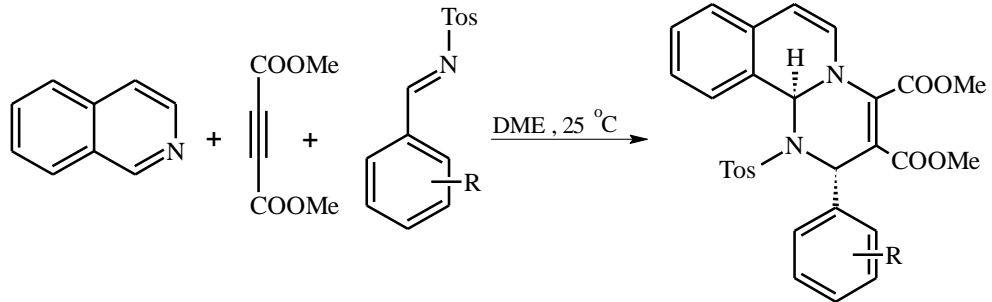
2.2.3. *N*-Heterosiklik Karbenler ile Nükleofilik Karbon Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar

1991 yılında Arduengo tarafından kararlı diamino karbenler elde edildiğinden bu yana bu bileşikler yapıları ve kimyasal reaktiviteleri yönüyle oldukça ilgi çekmektedir [95]. Vijay Nair ve grubu ilk defa *N*-heterosiklik karbenleri çok bileşenli reaksiyonlarda kullanmışlardır. Bu bileşiklerin DMAD ve aldehitlerle reaksiyonundan şartların değiştirilmesi sonucu iki farklı ürün elde edilmiştir [96].



2.2.4. İzokinolin ile Nükleofilik Karbon Esaslı Çok Bileşenli Reaksiyonlar

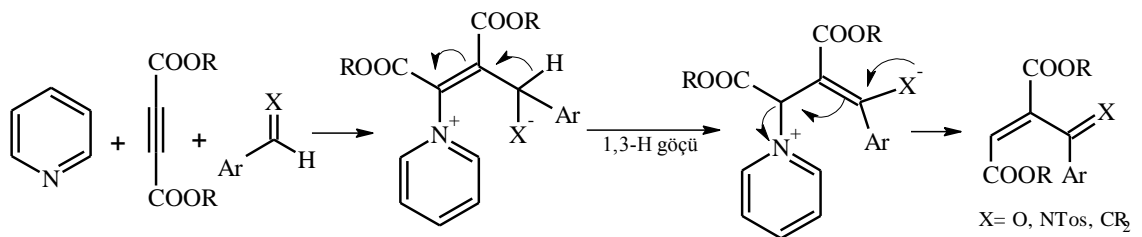
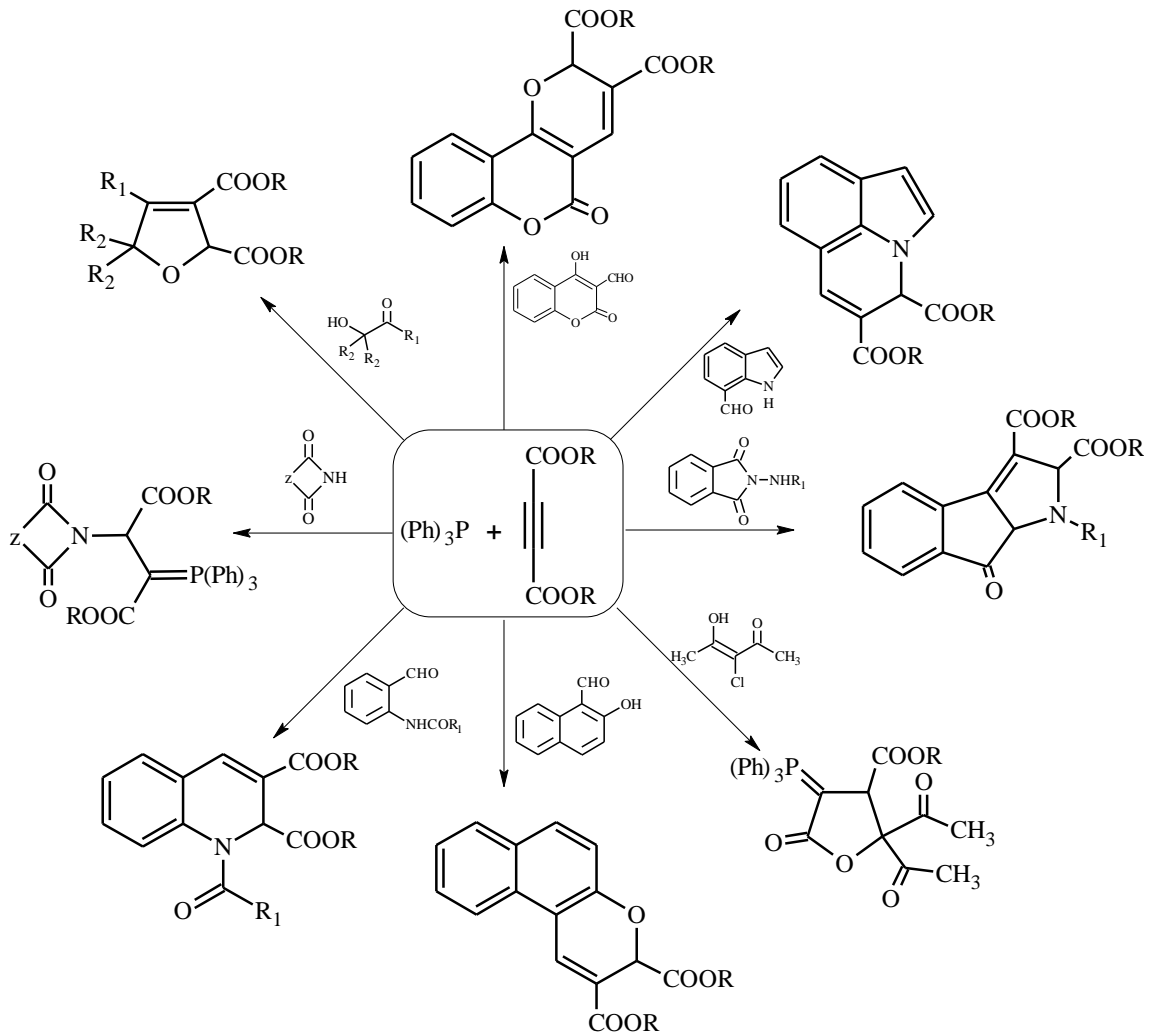
İzokinolin ve DMAD'ın etkileşimi sonucu oluşan, izole edilemeyen 1,4-dipol bileşiğinin *N*-tosilimin türevleriyle reaksiyonları sonucu, iyi verimle stereoseçimli olarak pirimido-izokinolin bileşikleri elde edilmiştir [97].

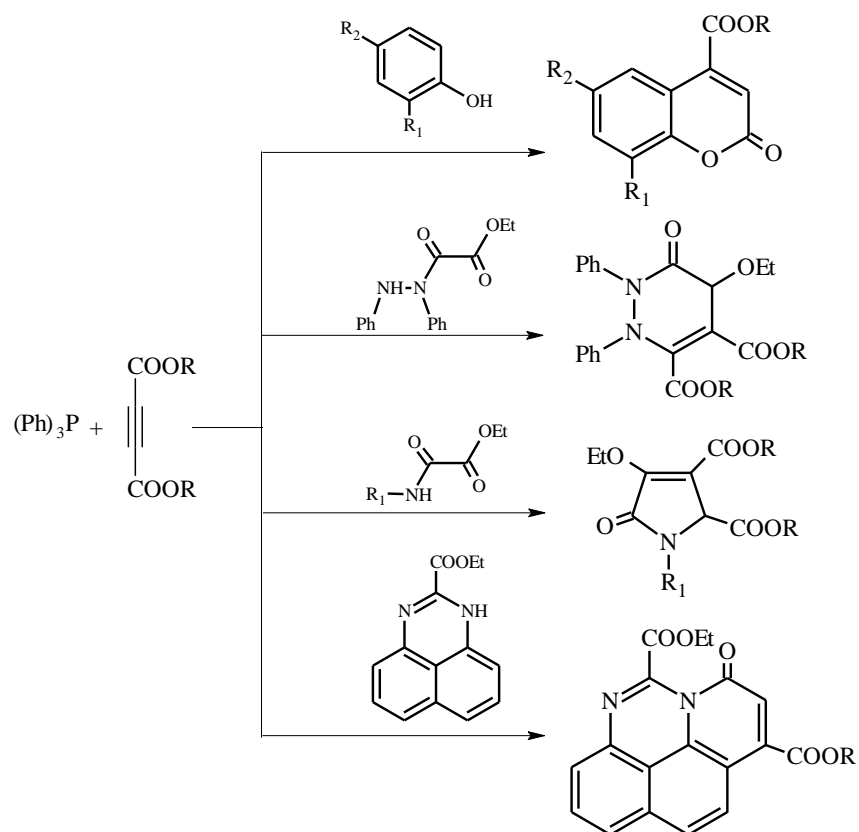


N-Tosil imin yerine aldehit kullanıldığında oksazino-izokinolin bileşikleri, 1,2- ve 1,4-kinonlar kullanıldığında ise spiro oksazino-izokinolin bileşikleri elde edilmiştir [98].

2.3. Nükleofiller Tarafından Başlatılan İki Bileşenli Reaksiyonlar

Fosfin, piridin gibi nükleofillerin aktive edilmiş asetilen bileşiklerine katılması sonucu reaktif dipoller oluşur. Dipollerin oluşumunda kullanılan nükleofiller bazen katalizör görevi görür, bazen de molekül içi Wittig reaksiyonu ile yeni sistemlerin oluşumunu sağlarlar. Bu konu ile literatür araştırıldığında oldukça çok sayıda çalışmanın yapıldığı görülür. Bunlardan bir kısmı aşağıda gösterilmiştir [99-111].





3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, etil alkol, v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli işlemlerle saflaştırılarak kullanılmışlardır.

3.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

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

- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı,
- Jasco 460 FT-IR spektrofotometresi,
- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka döner buharlaştırıcı,
- Varian Gemini 200 MHz NMR spektrometresi,
- Bruker 200, 300 ve 400 MHz NMR spektrometreleri,
- Shimadzu GCMS-Q5050A model kütle spektrometresi
- Stoe IPDS 2 difraktometresi,
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları.
- R17 Cot marka mekanik karıştırıcı
- Edwards marka vakum pompası

3.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla veya oda sıcaklığında karıştırılmak suretiyle, yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR, GC-MS ve X-Ray spektrofotometrelerinden faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır [112,113]. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilebilir. CDCl₃ ve d₆-DMSO'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapılmıştır [112-114].

Elementel analizler, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR analizleri Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, IR analizleri ise Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, X-Ray analizleri de Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yapılmıştır.

4. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Literatür incelendiğinde lakton halkası ihtiva eden ve çok aktif olan 2,3-furandion türevi bileşiklerin daha önceden sentez edildiği ve çeşitli nükleofillerle reaksiyonlarının incelendiği görülmüştür [2,8,71]. Bizim çalışmamızın da ilk adımını çeşitli 2,3-furandion bileşiklerinin sentezlenmesi oluşturmaktadır. Elde edilen bu bileşiklerden; 4-*p*-metilbenzoil-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion (**3**) ve 4-(3,4-Dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-furandion (**4**)'un çeşitli üre türevleriyle reaksiyonları incelenmiştir.

Ayrıca sentez edilen 2,3-furandion bileşikleri ile aktive edilmiş π bağı içeren nükleofillerin reaksiyonları araştırılmış ve bu reaksiyonlardan furo[3,2-*c*]piran-4-on türevi yeni bileşikler elde edilmiştir.

Çalışmamızın son bölümünde ise 1,3-diketon bileşiklerinin aktive edilmiş π bağı içeren nükleofillerle çok bileşenli reaksiyonları sonucu fosforan tipinde organofosfor bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

4.1. 2,3-Furandion Bileşiklerinin Sentez Çalışmaları

4.1.1. 4-*p*-Metoksibenzoil-5-*p*-Metoksifenil-2,3-Furandion (2) Bileşiğinin Sentez Basamakları

4.1.1.1. *p,p'*-Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi

2 Litrelik üç boyunlu bir balona 40 g NaOH konur ve üzerine 280-290 mL saf su ilave edilir. Bir motora bağlı karıştırıcı vasıtasıyla tuz-buz banyosunda karıştırılarak çözülür. Üzerine, damlatma hunisine alınan 87 g (85.3 mL) destile edilmiş *p*-metoksi asetofenon'un 650 mL etil alkoldeki çözeltisi, karıştırılma esnasında, damla damla ilave

edilir. Bu işlem tamamlanınca, taze destile edilmiş 78 g (70.24 mL) *p*-metoksi benzaldehit üç boyunlu balon içerisine dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık -10 °C civarında tutulmalıdır. Reaksiyon balonunda, başlangıçta koyu sarı bir renk varken, karıştırma işleminin ilerleyen saatlerinde açık sarı renkte çökeltme başlar. Bu arada 20 mL etil alkol daha ilave edilerek, çökeltmenin daha iyi ve yüksek verimli olması sağlanır. Süre sonunda çöken katı madde buzdolabında yaklaşık on iki saat bekletilir. Daha sonra vakumda süzülen çökelek, 200 mL saf su + 150 mL etil alkol karışımıyla iyice yıkanır ve bir petri kabına alınıp vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, 2 gün bekletilerek kurutulur. Ürün, sarı renkli olup, verim % 70'dir.

4.1.1.2. *p,p'*-Dimetoksi Benzalasetofenon dibromür Sentezi

8.3 g Dimetoksi benzalasetofenon, üç boyunlu bir balonda, 150 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında, iyice çözüldükten sonra, eşdeğer mol miktarındaki 2 mL brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık 0 °C civarında tutulmak kaydıyla ve bir cam uçlu mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak, yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, damlatılan brom renginin kaybolmadığı zamana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra, aynı sıcaklıkta bir buçuk saat daha sürdürülür. Vakum altında süzildükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için, önce soğuk etil alkolle, daha sonra da ılık etil alkolle iyice yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, kurutulur. Elde edilen ürün 11.8 g'dır (verim % 90).

4.1.1.3. Dianisoilmetan Sentezi

29 g *p,p'*-Dimetoksi benzalasetofenon dibromür üç boyunlu bir balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edilir. Diğer taraftan, şilifli kuru bir erlene, üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan, bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 40 mL destile metanol konur ve sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum, aralıklı olarak ilave edilir. 3.5 g sodyumun çözünmesi tamamlandıktan sonra, oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona takılır. Karıştırılan balona, damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş ilave edilirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklığın 50-60 °C'de tutulmasına dikkat edilir. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra, karıştırma ve ısıtma kesilip, soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığında pH=1 olacak

şekilde, kontrol edilerek, yaklaşık 15-20 mL derişik HCl ilave edilir. Bundan sonra ısıtmaya başlanılan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl, sıcakta eklenir. Beş dakika daha karıştırılıp bırakılan madde buz dolabında bir saat bekletilir. Vakumda süzöldükten sonra % 50'lik soğuk 50 mL kadar metanol ile yıkanır. Bu işlemin ardından da soğuk destile su ile ayrıca yıkanır. Daha sonra metanolde kristallendirilir ve vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iyice kurutulur. İnce sarı kristaller halinde olan maddenin erime noktası, 117-118 °C'dir [9].

4.1.1.4. 2 Bileşğinin Sentezi

I. Yöntem :

3.0 g Dianisoilmetan 250 mL'lik şilifli kuru bir erlene konur. Üzerine 60 mL susuz eter eklenerek çözüür. Sonra üzerine 0.9 mL oksalil klorür ilave edilir. Erlene CaCl₂ başlığı takılıp 2-3 gün kapalı bir yerde bekletilir. Kiremit kırmızısı ince kristaller halinde çöken madde, vakumda süzöür ve kurutulmak üzere P₂O₅ eşliğinde, vakum desikatörüne konur. Erime noktası 155 °C'dir.

II. Yöntem :

3.0 g Dianisoilmetan 30-40 mL taze destile edilmiş benzende çözüür. Sonra üzerine 0.9 mL oksalil klorür eklenir. Üzerinde CaCl₂ başlığı takılı olan bir ısıtıcıda 1 saat süre ile kaynatılır. Çözücü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla atılır. Ele geçen yağimsı ürün mutlak eter ile bir süre karıştırıldıktan sonra süzöür. Kurutulmak üzere, P₂O₅ eşliğinde, vakum desikatörüne konur. Erime noktası, 155 °C'dir.

4.1.2. 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion (3) Bileşğinin Sentez

Basamakları

4.1.2.1. *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenon Sentezi

2 Litrelik üç boyunlu balona 22 g (0.55 mol) NaOH konulur ve üzerine 200 mL su + 140 mL etil alkol karışımı ilave edilir. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında karıştırılarak çözüür. Üzerine, damlatma hunisine alınan 67 g (67 mL, 0.5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edilir. Bu işlem tamamlanınca 60 g (58.8

mL, 0.5 mol) *p*-metil benzaldehit ilave edilerek karıştırma işlemine 4-5 saat devam edilir. Reaksiyon balonunda başlangıçta berraklık varken zamanla açık sarı bulanıklık ve çökelme görülür. Bu arada verimin artması ve kristal oluşumunun daha kolay olması için reaksiyon ortamına 20 mL etil alkol ilave edilir. Süre sonunda çöken katı madde on iki saat buzdolabında bekletilip oluşan çökelek vakumda süzülür ve 200 mL su + 140 mL teknik etil alkol karışımı ile iyice yıkanır. Elde edilen ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ürün açık sarı renkli olup 116 gramdır (verim: % 98).

4.1.2.2. *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenon dibromür Sentezi

11.52 g (0.05 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 7.8 g (2.5 mL, 0.05 mol) brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş yavaş damlatılır. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocakta emici fana bağlanmasına özen gösterilir. Bromlama işlemi bromun renginin kaybolmadığı ana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemi, brom ilavesi bittikten sonra aynı sıcaklıkta bir buçuk saat daha sürdürülür. Bu süre sonunda elde edilen ürün vakumlanarak süzülür ve fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk etil alkolle, daha sonra ılık etil alkolle iyice yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten açık sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ele geçen ürün 9.23 gramdır (verim: % 60).

4.1.2.3. Di(*p*-metilbenzoil)metan (1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion) Sentezi

20 g (0.05 mol) *p,p'*-dimetil benzalasetofenon dibromür üç boyunlu balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edilir. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 40 mL destile metanol konur, sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum aralıklı olarak ilave edilir. 2.32 g (0.10 mol) sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takılır. Karıştırılan balona damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklık 50-60 °C arasında tutulmaya çalışılır. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma işlemi kesilip soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığında pH = 1 olacak şekilde kontrol edilerek yaklaşık 20 mL derişik HCl ilave edilir. Bundan sonra ısıtmaya

başlanılan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl eklenir. Beş dakika karıştırılan madde buzdolabında bir saat bekletilir. Vakumda süzöldükten sonra 50 mL kadar % 50'lik soğuk metanol ve soğuk saf su ile yıkanır. Metanolde kristallendirilir. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. E.N.= 122 °C, verim: % 51 dir.

4.1.2.4. 3 Bileşğinin Sentezi

1.0 g *p,p'*-Dimetildibenzoilmetan yaklaşık 30 mL benzende çözüldür. Üzerine 0.4 mL oksalil klorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatılır. Bu süre sonunda benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağmsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılır. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzöldür. E.N.= 127 °C, verim: % 82 dir [7,8,53].

4.1.3. 4-(3,4-Dimetoksibenzoil)-5-(3,4-Dimetoksifenil)-2,3-Furandion (4) Bileşğinin Sentez Basamakları

4.1.3.1. 3,4,3',4'-Tetrametoksi Benzalasetofenon Sentezi

0.5 Litrelik üç boyunlu balona 1.2 g (0.030 mol) NaOH konulur ve üzerine 36 mL su + 26 mL etil alkol karışımı ilave edilir. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında karıştırılarak çözüldür. Üzerine 4.5 g (0.025 mol) 3,4-dimetoksiasetofenon azar azar ilave edilir. Bu işlem tamamlanınca 4.0 g (0.025 mol) 3,4-dimetoksibenzaldehit ilave edilir. Karıştırma işlemine 4-5 saat devam edilir. Çökelek oluşumunun daha kolay ve hızlı olması için reaksiyon ortamına 5 mL etil alkol daha ilave edilir. Süre sonunda çöken katı madde on iki saat buzdolabında bekletilir ve çökelti vakumda süzölerek 36 mL su + 26 mL etil alkol karışımı ile iyice yıkanır. Elde edilen ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ürün sarı renkli kristaller olup 6.28 gramdır (verim: % 80).

4.1.3.2. 3,4,3',4'-Tetrametoksi Benzalasetofenon dibromür Sentezi

6.40 g (0.02 mol) 3,4,3',4'-tetrametoksi benzalasetofenon üç boyunlu balonda 100 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 3.12 g (1 mL, 0.02 mol) brom damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş yavaş damlatılır. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocakta emici fana bağlanması gerekir. Bromlama işlemi bromun

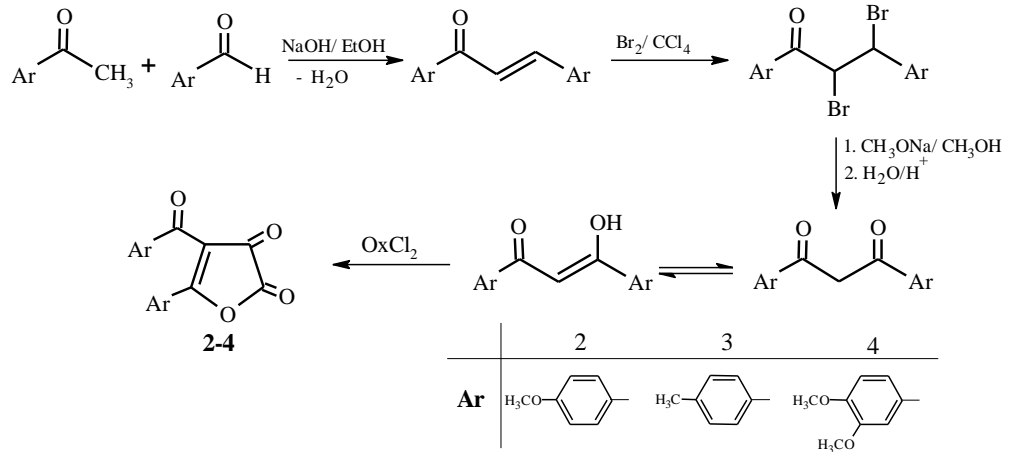
renginin kaybolmadığı ana kadar devam ettirilir. Karıştırma işlemi, brom ilavesi bittikten sonra aynı sıcaklıkta bir buçuk saat daha sürdürülür. Bu süre sonunda elde edilen ürün vakumlanarak süzülür. Fazla bromun uzaklaştırılması için soğuk % 50' lik etil alkolle iyice yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten açık sarıya dönüşür. Ürün açık havada bırakıldığında çabucak bozulduğu için petri kabına alınarak vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur (verim: % 45).

4.1.3.3. Di-(3,4-dimetoksibenzoil) metan Sentezi

5 g (0.01 mol) 3,4,3',4'-Tetrametoksibenzalasetofenon dibromür üç boyunlu balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edilir. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde $CaCl_2$ kurutma başlığı bulunan bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 15 mL destile metanol konulduktan sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum aralıklı olarak ilave edilir. 0.50 g (0.021 mol) sodyumun çözünmesi tamamlanınca oluşmuş olan $NaOCH_3$ damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takılır. Karıştırılan balona damlatma hunisindeki $NaOCH_3$ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklığın 50-60 °C arasında olması sağlanır. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma işlemi kesilip soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığında pH = 1 olacak şekilde, kontrol edilerek yaklaşık 3 mL derişik HCl ilave edilir. Bundan sonra ısıtmaya başlanılan maddeye karıştırılırken 1 mL daha derişik HCl eklenir. Beş dakika karıştırılan madde buzdolabında bir saat bekletilir. Vakumda süzildükten sonra 50 mL kadar % 50'lik soğuk metanol ve soğuk saf su ile iyice yıkanır. Ham ürün metanolde kristallendirilir. Çöken ince, çubuk şeklindeki sarı kristaller süzülerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur. E.N.= 131 °C, verim: % 10 dur.

4.1.3.4. 4 Bileşğinin Sentezi

0.24 g Di-(3,4-dimetoksibenzoil)metan yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.06 mL oksalil klorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatılır. Bu süre sonunda benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılır. Çöken kırmızı renkli ürün vakumda süzülür. E.N.= 158 °C, verim: % 54 dür [7,8].



Şekil 4.1. 2,3-Furandion Bileşiklerinin Genel Sentez Reaksiyonu

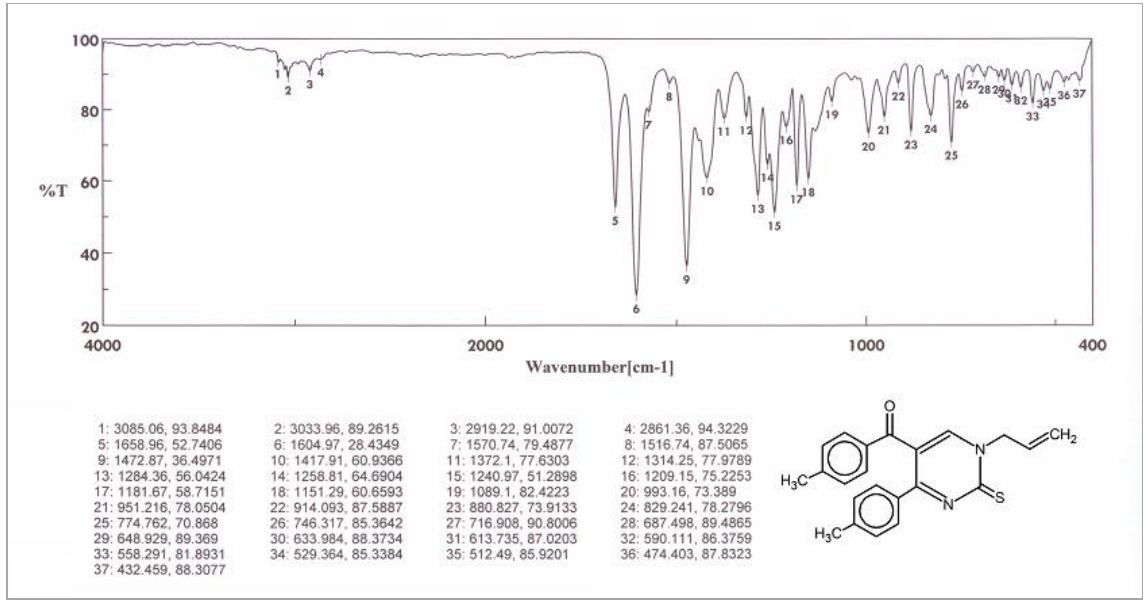
4.1.4. 4-(Etoksikarbonil)-5-fenil-2,3-furandion (5) Bileşiğinin Sentezi

2.22 g (2 mL) Etil benzoil asetat 40 mL eter/n-heksan (3:1) karışımında çözülür. Buz banyosunda 10 mL heksanda çözülmüş 1.47 g (1 mL) okzalil klorür damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra oda sıcaklığında iki gün bekletilir. Çöken ürün süzülerek kazanılır. Vakum desikatöründe P_2O_5 ile kurutulur [6].

4.2. 3 Bileşiğinin Çeşitli *N*-Alkilüre ve -tiyoüre Türevleri ile Reaksiyonları

4.2.1. 3 Bileşiğinin *N*-alliltiyoüre ile Reaksiyonu

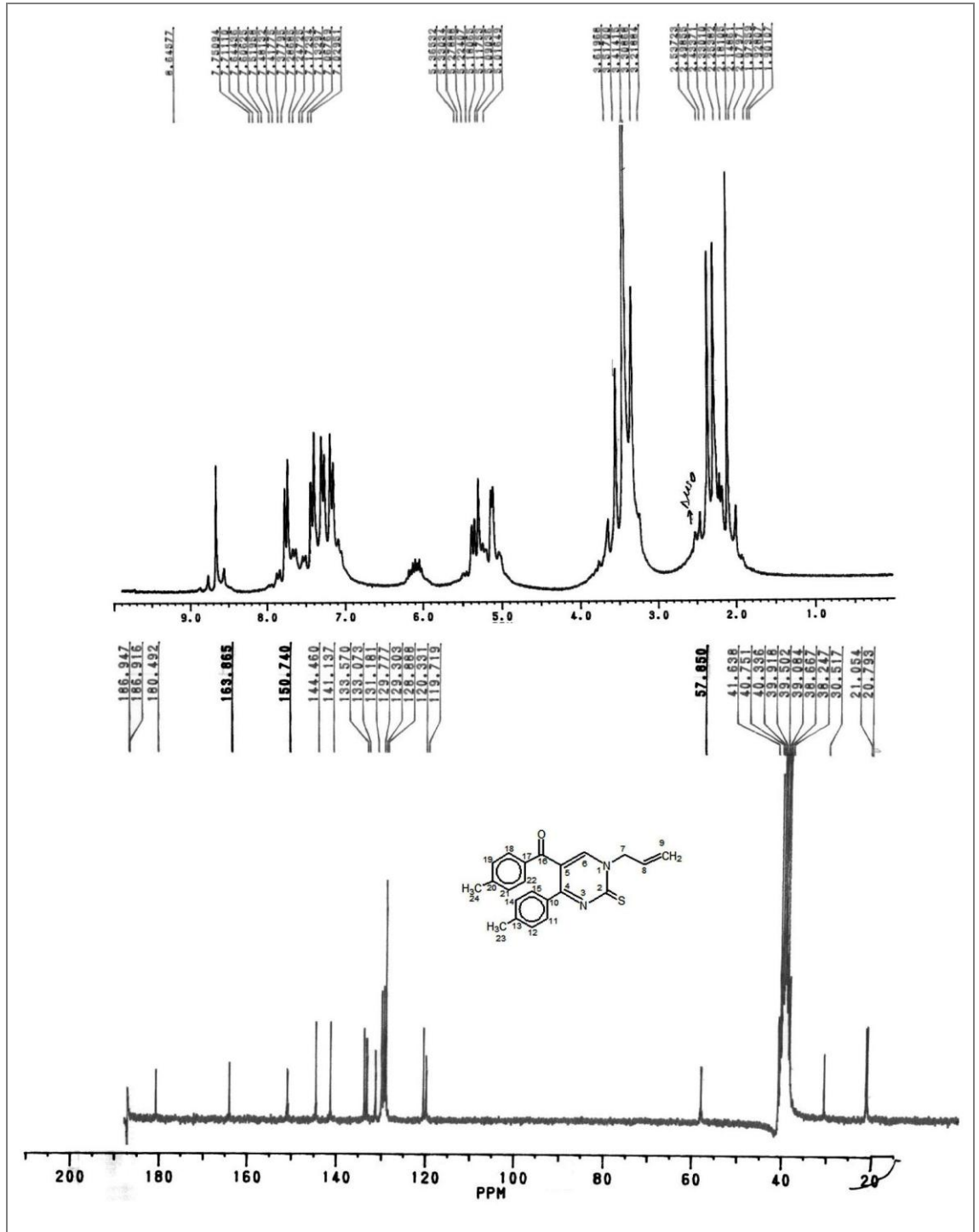
0.50 g (1.63 mmol) **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.19 g (1.63 mmol) *N*-alliltiyoüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk koyu kırmızıya doğru değişmeye başladı. Dört saat sonra benzen döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerine dietileter-metanol (2:1) karışımı ilave edildi. Yaklaşık iki saat karıştırıldı. Sarı renkli ham ürün vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün bütanol ve asetik asitte kristallendiği gözlemlendi. Asetik asitte kristallendirilen ürün (**C-1**) 0.38 g dır (verim: % 65). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.2. C-1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.2’de verilen KBr diskiyle alınmış C-1 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3085-2861 cm^{-1} aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H titreşimlerine, 1659 cm^{-1} ’de görülen pik aroil karboniline aittir. 1605-1473 cm^{-1} aralığındaki pikler allil, fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N titreşimlerini, 1182 cm^{-1} görülen pik ise C=S grubunu temsil etmektedir.

Şekil 4.3’te verilen ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Bruker AC 200 model spektrometrede DMSO’te çözülerek 200 MHz ve 50 MHz’de alınmıştır. 8.65 ppm’de görülen pik pirimidin halkasında bulunan altı nolu karbondaki hidrojeni, 7.75-7.03 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6.11-6.02 ppm aralığındaki pik grubu allil grubundaki (=C-)’a bağlı hidrojeni, 5.37-5.28 ppm aralığındaki pikler (=CH₂)’a bağlı hidrojenleri, 5.17-5.09 ppm aralığındaki pikler pirimidin halkası azotuna bağlı CH₂ hidrojenlerini, 2.43-1.90 aralığındaki iki tane singlet pik ise aromatik halkadaki CH₃ hidrojenlerini temsil etmektedir.



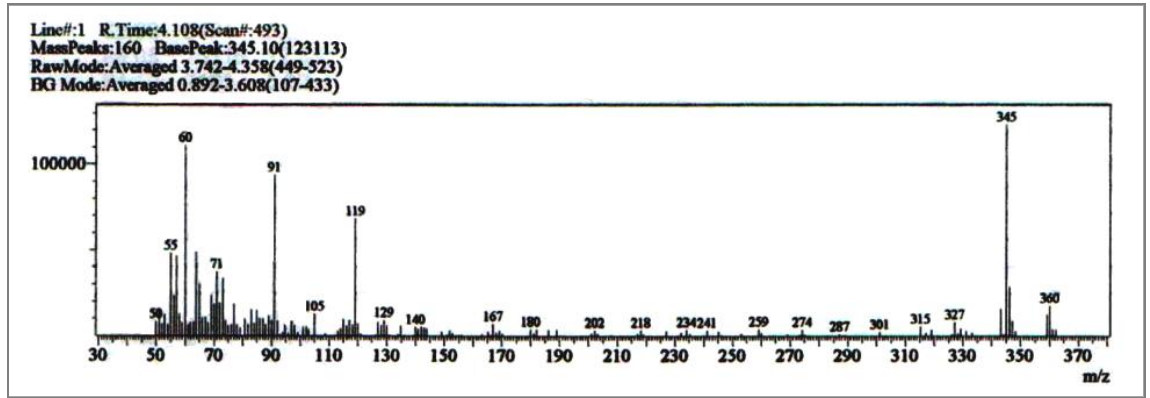
Şekil 4.3. C-1 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Şekil 4.3'te verilen C-1 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna göre moleküldeki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri ppm olarak aşağıdaki gibidir.

C_{16}	: 186.95	C_5	: 119.72
C_2	: 180.49	C_7	: 58.75

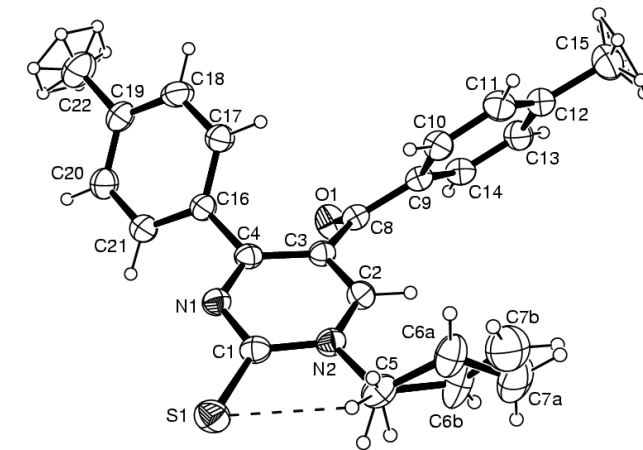
C ₄	: 163.87	C ₂₄	: 21.05
C ₆	: 150.74	C ₂₃	: 20.79
Ar. ve olefinik C	: 144.46-128.55		

Shimadzu GCMS-QP5050A model kütle spektrometresinde alınan GC-MS spektrumu Şekil 4.4'te verilmiştir. Spektrum yorumu aşağıdaki gibi yapılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.4. C-1 Bileşiğinin GC-MS spektrumu

C-1 Bileşiğinin X-ışını analizi verileri Stoe IPDS 2 difraktometresi ile toplanmış ve X-ışını kristal yapı tayini çalışmalarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir (Tablo 4.1-4.4).



Şekil 4.5. C-1 Bileşiğinin molekül yapısı ORTEP çizimi

Tablo 4.1. C-1 Bileşiği için kristal yapı analizi sonuçları

Kristal sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	$P2_1/c$
Birim hücre boyutları:	
a (Å)	10.6674 (13)
b (Å)	10.1077 (7)
c (Å)	17.9467 (19)
α (°)	90
β (°)	98.460 (9)
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	1914.0 (3)
Z (birim hücredeki molekül sayısı)	4
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1.251
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.182
F (000) (max. saçılma genliği)	760
Kristal boyutları (mm)	0.25 × 0.22 × 0.20
θ aralığı (°)	1.93 / 27.06
index aralığı (h, k, l)	-12/12, -11/12, -21/21
Toplanan yansıma	16340
Bağımsız yansıma (R_{int})	3368 (0.0690)
Gözlenen yansıma ($> 2\sigma$)	1877
Absorpsiyon düzeltmesi	İntegrasyon
Min. and max. geçirgenlik	0.9501 ve 0.9727
Kristal uyumu F^2	0.98
Toplam R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	0.036
En geniş diferansiyel pik ve aralığı (e Å ⁻³)	0.102 ve -0.135

Tablo 4.2. C-1 Bileşiği için fraksiyonel atomik koordinatlar ve eşdeğer parametreleri (\AA^2)

Atom	Yeri	x	y	z	U_{eq}^a
S1	1	0.11495(6)	0.19922(6)	0.06449(3)	0.06527(18)
O1	1	0.16909(13)	0.04311(15)	-0.27883(7)	0.0667(4)
N1	1	0.18775(15)	0.05570(15)	-0.04353(9)	0.0488(4)
N2	1	-0.01252(15)	0.15659(15)	-0.07318(9)	0.0477(4)
C1	1	0.09618(19)	0.13444(18)	-0.02161(10)	0.0477(5)
C2	1	-0.02000(19)	0.11332(18)	-0.14466(11)	0.0480(5)
C3	1	0.07447(17)	0.04344(18)	-0.16911(10)	0.0426(5)
C4	1	0.17806(17)	0.01022(18)	-0.11319(11)	0.0447(5)
C5	1	-0.1197(2)	0.2331(2)	-0.04994(11)	0.0644(6)
C6A	0.688(7)	-0.2447(3)	0.1926(4)	-0.08848(18)	0.0707(15)
C7A	0.688(7)	-0.3178(5)	0.2701(6)	-0.1342(5)	0.102(2)
C6B	0.312(7)	-0.2219(4)	0.2618(6)	-0.1118(2)	0.082(3)
C7B	0.312(7)	-0.3314(10)	0.2014(15)	-0.1201(11)	0.111(6)
C8	1	0.07322(19)	0.02023(18)	-0.25149(10)	0.0464(5)
C9	1	-0.04413(18)	-0.02577(18)	-0.29850(10)	0.0430(5)
C10	1	-0.13411(19)	-0.10248(19)	-0.27021(11)	0.0521(5)
C11	1	-0.2395(2)	-0.1477(2)	-0.31779(12)	0.0581(6)
C12	1	-0.26044(19)	-0.1152(2)	-0.39312(12)	0.0543(6)
C13	1	-0.1695(2)	-0.0394(2)	-0.42090(11)	0.0585(6)
C14	1	-0.0631(2)	0.00418(19)	-0.37507(10)	0.0519(5)
C15	1	-0.3769(2)	-0.1595(2)	-0.44460(12)	0.0801(7)
C16	1	0.27750(18)	-0.08347(19)	-0.12829(10)	0.0461(5)
C17	1	0.24415(19)	-0.1996(2)	-0.16699(11)	0.0565(5)
C18	1	0.3362(2)	-0.2901(2)	-0.17888(11)	0.0637(6)
C19	1	0.4631(2)	-0.2669(2)	-0.15472(11)	0.0573(6)
C20	1	0.4953(2)	-0.1510(2)	-0.11579(12)	0.0646(6)
C21	1	0.4038(2)	-0.0616(2)	-0.10173(11)	0.0599(6)
C22	1	0.5620(2)	-0.3660(2)	-0.16996(13)	0.0861(8)

$$a: U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a^i a_j$$

Tablo 4.3. **C-1** Bileşiğinin bazı bağ uzunluk (Å) ve bağ açıları (°)
(Standart sapmalar parantez içinde verilmiştir).

S1—C1	1.663(2)	C4—N1—C1	121.12(16)
O1—C8	1.220(2)	C2—N2—C1	120.55(16)
N1—C4	1.322(2)	C2—N2—C5	119.67(16)
N1—C1	1.362(2)	C1—N2—C5	119.74(16)
N2—C2	1.347(2)	N1—C1—N2	117.69(16)
N2—C1	1.391(2)	N1—C1—S1	120.34(15)
N2—C5	1.489(2)	N2—C1—S1	121.97(15)
C2—C3	1.355(2)	N2—C2—C3	122.35(18)
C3—C4	1.419(2)	C2—C3—C4	115.66(17)
C3—C8	1.495(2)	C2—C3—C8	120.20(17)
C4—C16	1.476(2)	C4—C3—C8	123.69(17)
C5—C6B	1.466(3)	N1—C4—C3	122.06(17)
C5—C6A	1.467(3)	N1—C4—C16	115.99(17)
C6A—C7A	1.307(5)	C3—C4—C16	121.85(17)
C6B—C7B	1.307(5)	C6B—C5—N2	114.0 (2)
C12—C15	1.503(3)	C6A—C5—N2	113.89(19)
C19—C22	1.509(3)	C7A—C6A—C5	123.1 (3)
		C7B—C6B—C5	123.2 (4)
		O1—C8—C9	121.33(18)
		O1—C8—C3	118.82(17)
		C9—C8—C3	119.83(17)
		N2—C5—C6A—C7A	-115.1(6)
		N2—C5—C6B—C7B	106.2(14)

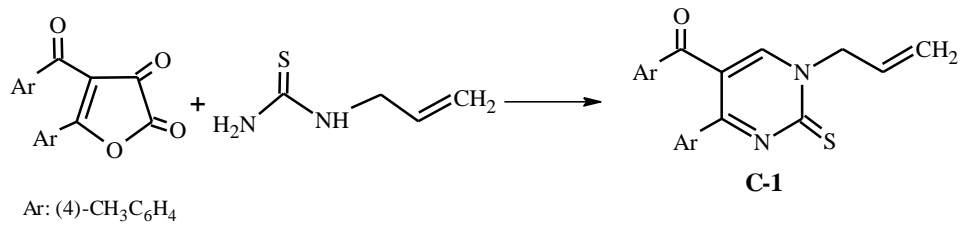
Tablo 4.4. **C-1** Bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi (Å).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C5—H5A····· S1	0.97	2.57	3.014(2)	107.8
C22—H22F····· O1 ⁱ	0.96	2.70	3.270(3)	118.8
C6A—H6A····· N1 ⁱⁱ	0.93	2.81	3.444(4)	126.6
C15—H15C····· N1 ⁱⁱⁱ	0.96	2.84	3.539(3)	130.7
C5—H5C····· N1 ⁱⁱ	0.97	2.64	3.496(3)	147.6
C7A—H7A1····· O1 ^{iv}	0.93	2.79	3.646(7)	154.0
C14—H14····· S1 ^v	0.93	2.93	3.792(2)	154.6
C6B—H6B····· O1 ^{iv}	0.93	2.63	3.547(7)	167.6
C10—H10····· S1 ⁱⁱ	0.93	2.87	3.796(2)	174.6

Simetri kodları: (i) 1-x, y-1/2,-1/2-z (ii) -x,-y,-z (iii) -x, y-1/2,-1/2-z

(iv) -x, 1/2+y,-1/2-z (v) x, 1/2-y, z-1/2

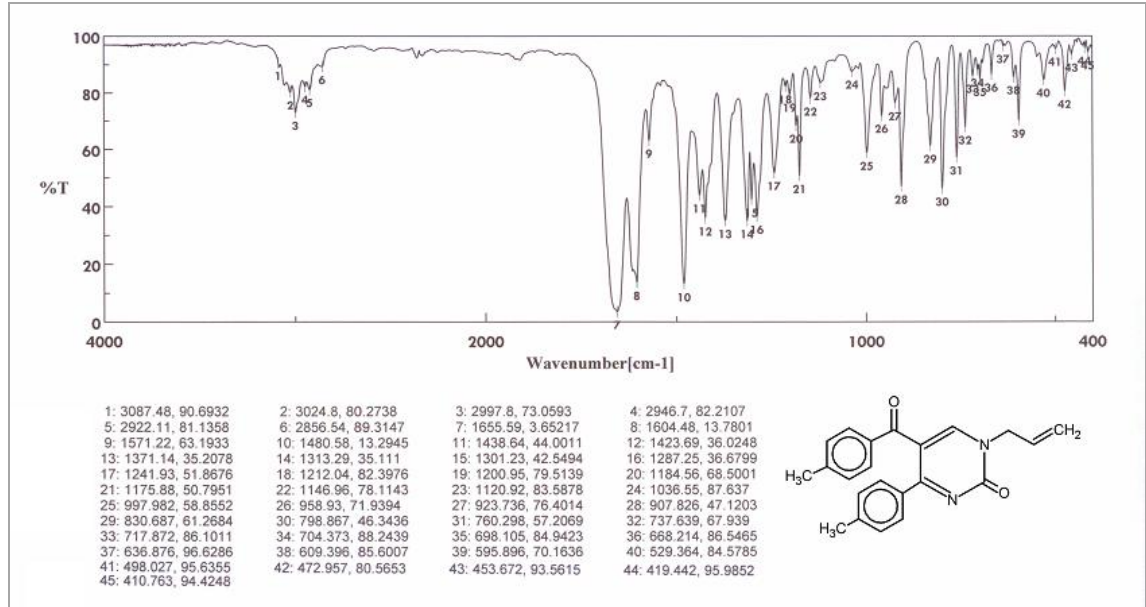
Yukarıda verilen bilgiler ışığında, oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-allil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-tiyon (**C-1**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir [115]:



4.2.2. 3 Bileşiğinin *N*-allilüre ile Reaksiyonu

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.17 g *N*-allilüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk turuncuya doğru değişmeye başladı. Dört saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Çöken beyaz renkli ürün (**C-2**) vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün 2-propanol ve toluende kristallendiği gözlemlendi. 2-

propanolden kristallendirilen ürün 0.21 g dır (verim: % 38). TLC ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün $C_{22}H_{20}N_2O_2$ olduğu belirlendi.



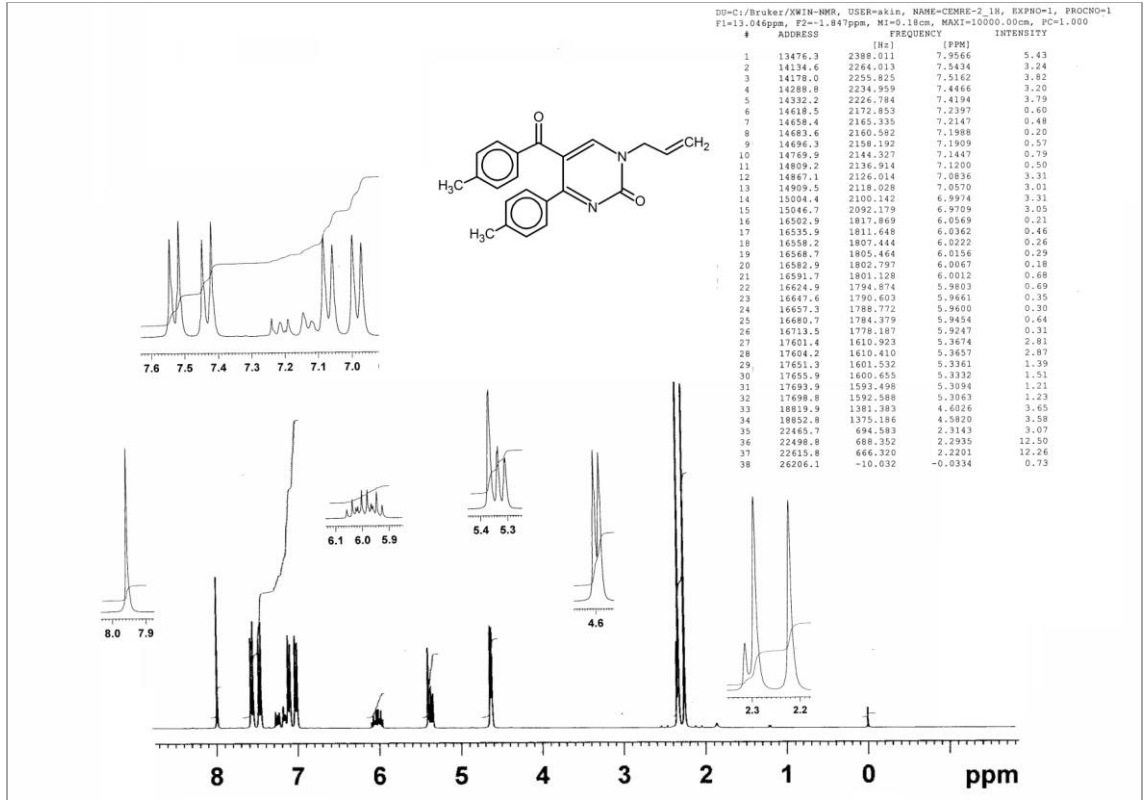
Şekil 4.7. C-2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aşağıdaki bilgiler elde edilebilir. 3087-2857 cm^{-1} arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, olefinik, alifatik C-H titreşimlerini, 1656 cm^{-1} 'de görülen şiddetli geniş pik karbonil gruplarını, 1604-1481 cm^{-1} aralığındaki pik grubu allil, fenil ve pirimidin halkası $C=C$ ve $C=N$ titreşimlerini temsil etmektedir.

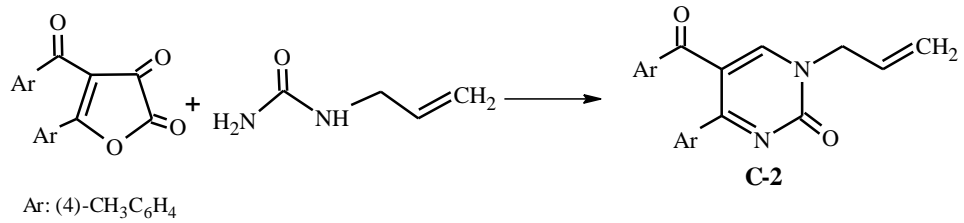
Şekil 4.8'de verilen C-2 bileşiğinin 300 MHz'lik 1H -NMR spektrumu $CDCl_3$ 'da çözülerek alınmıştır. Buna göre pirimidin halkası altı nolu karbondaki hidrojen 7.96 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir. Aromatik halkada bulunan hidrojenler ise 7.54-6.97 ppm aralığında pik vermiştir. 6.06-5.92 ppm arasındaki multipler (=CH-) grubu hidrojenlerini, 5.37-5.31 ppm arasındaki pikler (=CH₂) grubu hidrojenlerini, 4.60-4.58 ppm deki dublet (N-CH₂) grubu hidrojenlerini, 2.29-2.22 ppm'de gözlenen iki adet singlet pik ise (Ar-CH₃) gruplarında bulunan hidrojenleri ifade etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal	7.96	7.54-6.97	6.06-5.92	5.37-5.31	4.60-4.58	2.29-2.22
Kayma:						
Proton Sayısı:	1	8	1	2	2	6

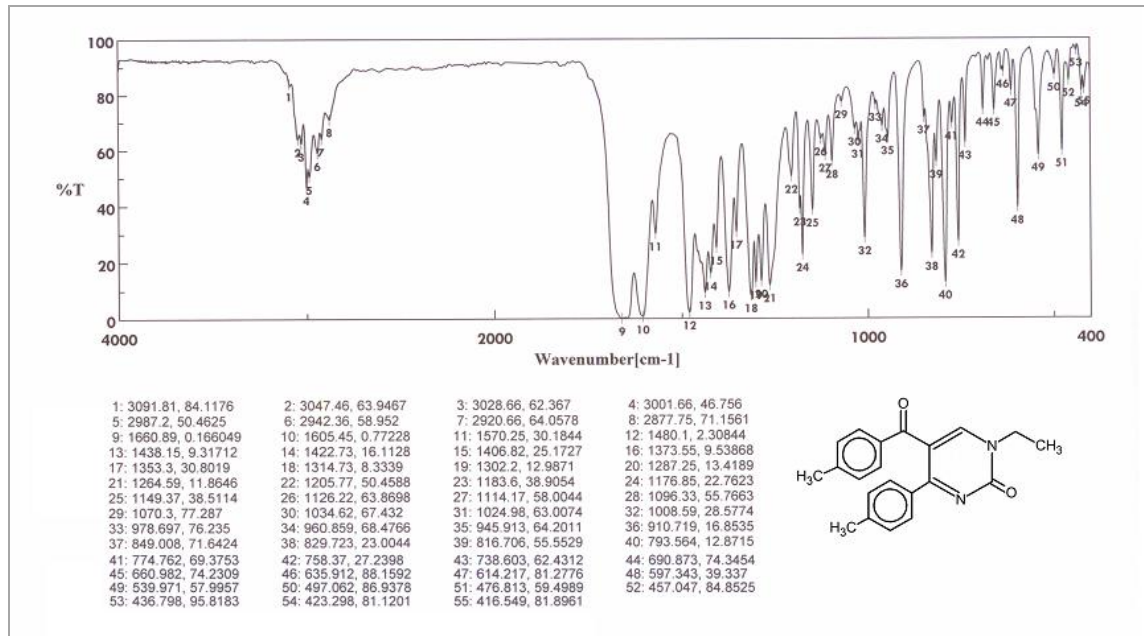
Şekil 4.8. C-2 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-allyl-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-on (C-2) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.2.3. 3 Bileşiminin *N*-etilüre ile Reaksiyonu

0.50 g 3 bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.14 g *N*-etilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Altı saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Çöken beyaz renkli ürün (**C-3**) vakumda süzülde. Kristallendirme çalışmaları sonucunda ham ürünün etanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.29 g ürün elde edildi (verim: % 51). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz verilerine göre bileşimin kapalı formülünün $C_{21}H_{20}N_2O_2$ olduğu anlaşıldı.

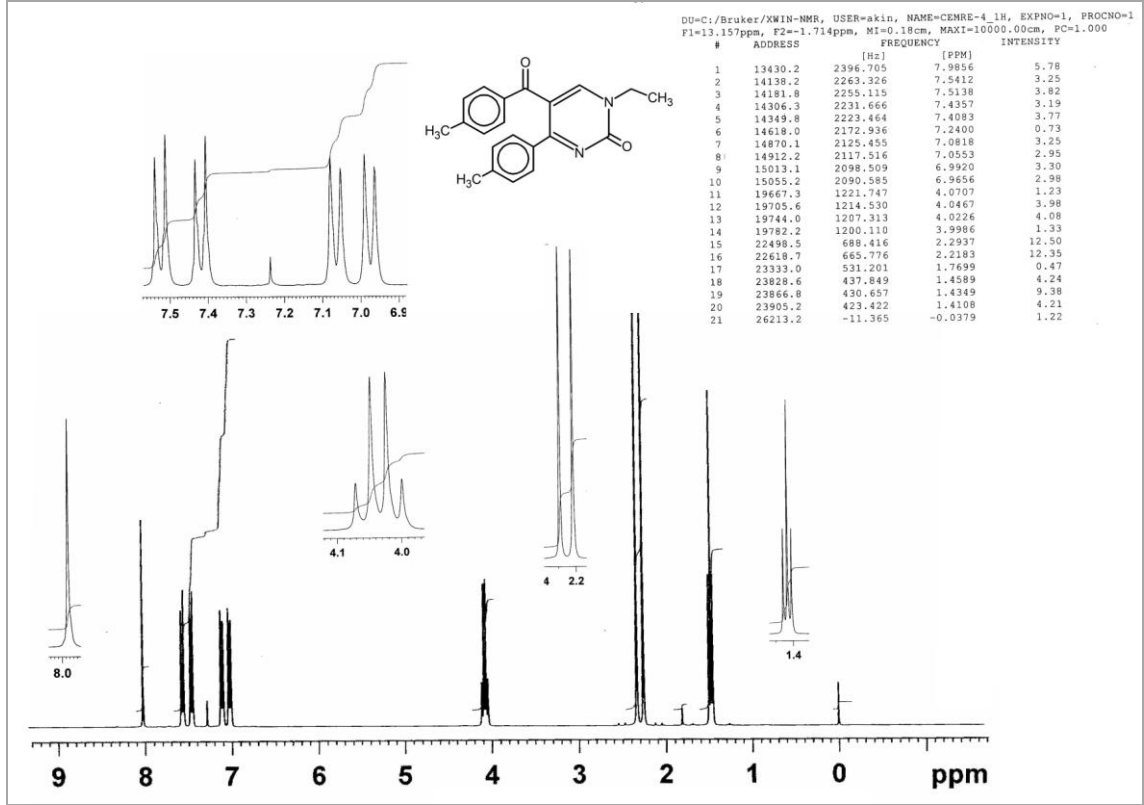


Şekil 4.9. **C-3** Bileşiminin FT-IR spektrumu

C-3 Bileşiminin FT-IR spektrumu incelendiğinde aşağıdaki bilgiler elde edilebilir. 3092-2878 cm^{-1} arasında görülen pikler aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1661 cm^{-1} 'de görülen şiddetli geniş pik karbonil gruplarını, 1605-1480 cm^{-1} aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $C=C$ ve $C=N$ titreşimlerini temsil etmektedir.

$CDCl_3$ 'da çözümlenerek alınan **C-3** bileşiminin 300 MHz'lik 1H -NMR spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre pirimidin halkasında bulunan hidrojen 7.99 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir. Aromatik halkada bulunan hidrojenler ise 7.54-6.97 ppm aralığında pik vermiştir. 4.07-4.00 ppm arasındaki quartet azota bağlı CH_2 grubu

hidrojenlerine, 2.29-2.22 ppm aralığındaki iki tane singlet aromatik halkaya bağlı CH₃ hidrojenlerine, 1.46-1.41 ppm arasındaki triplet ise CH₃ grubu hidrojenlerine aittir.



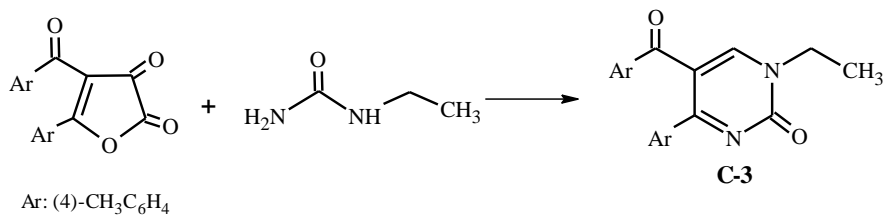
Şekil 4.10. C-3 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma : 7.99 7.54-6.97 4.07-4.00 2.29-2.22 1.46-1.41

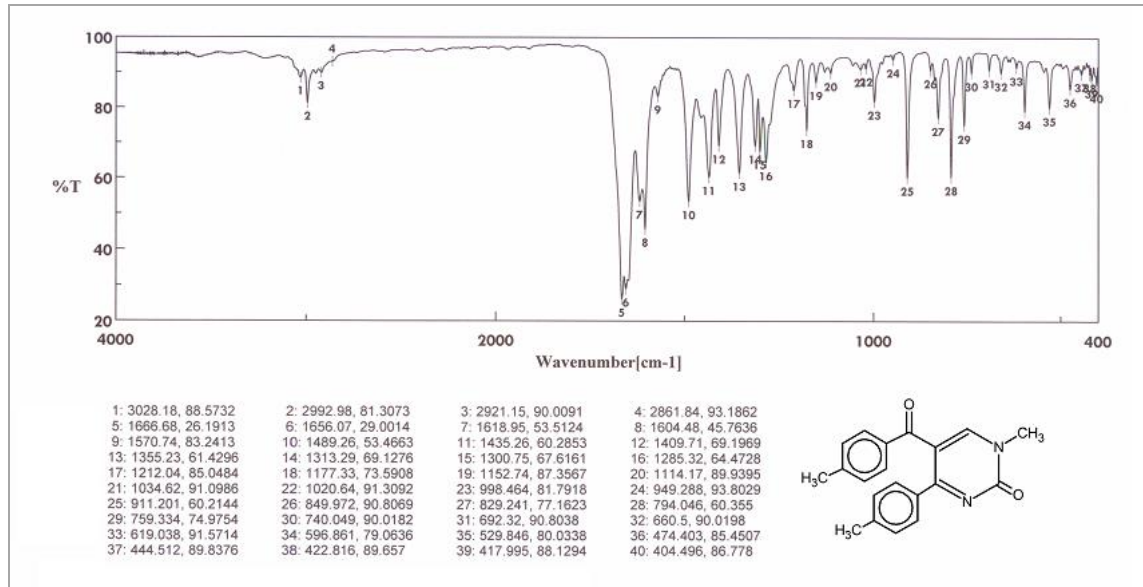
Proton Sayısı : 1 8 2 6 3

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, C-3 bileşiğinin IUPAC adlandırması 1-etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-3) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.2.4. 3 Bileşiğinin *N*-metilüre ile Reaksiyonu

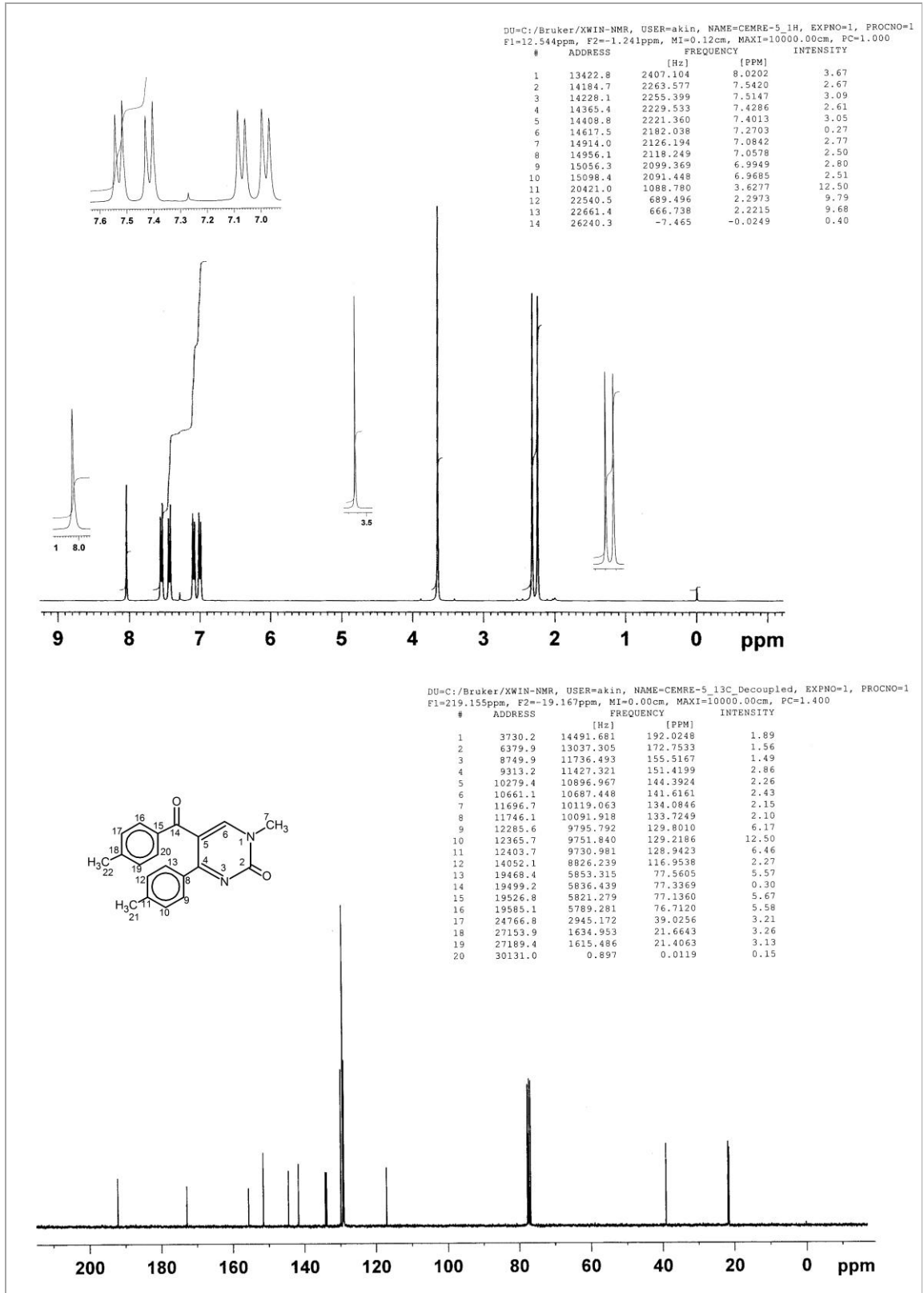
0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.12 g *N*-metilüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. Beş saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık iki saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün (**C-4**) vakumda süzülde. Kristallendirme çalışmaları sonucunda ham ürün bütanolde kristallendirildi. 0.31 g (verim: % 60). Yapılan tektikler sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün kapalı formülünün C₂₀H₁₈N₂O₂ olduğu elementel analiz sonucu anlaşıldı.



Şekil 4.11. **C-4** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.11’de verilen **C-4** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3028-2862 cm⁻¹ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1667, 1656 cm⁻¹’de görülen şiddetli pik karbonil gruplarını, 1619-1489 cm⁻¹ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N titreşimlerini temsil etmektedir.

Şekil 4.12’de verilen **C-4** bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu CDCl₃’da çözümlenmiştir. Spektre göre pirimidin halkasında bulunan hidrojen 8.02 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir. Aromatik hidrojenler ise 7.54-6.97 ppm aralığında pik vermiştir. 3.63 ppm’de gözlenen singlet azota bağlı CH₃ grubuna, 2.30-2.22 ppm’de gözlenen iki adet singlet pik ise aromatik halkadaki CH₃ gruplarına aittir.



Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisinde.

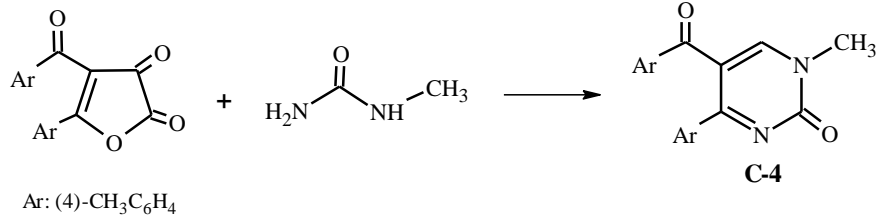
Kimyasal Kayma:	8.02	7.54-6.97	3.63	2.30-2.22
Proton Sayısı :	1	8	3	6

C-4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-14	: 190.02	C-5	: 116.95
C-4	: 172.75	C-7	: 39.03
C-6	: 155.52	C-22	: 21.66
C-2	: 151.42	C-21	: 21.41

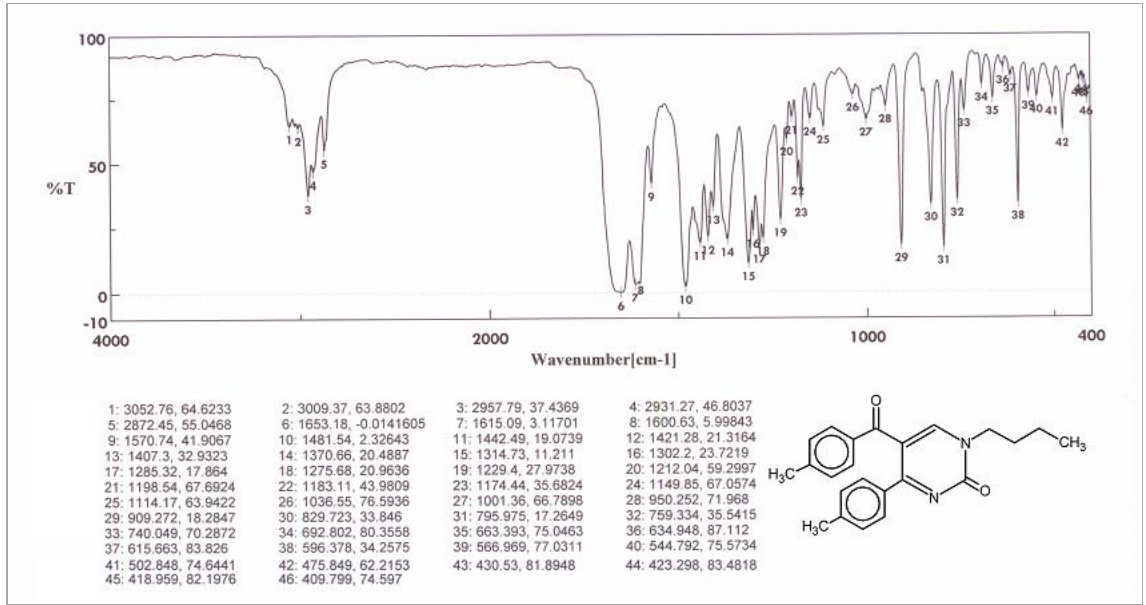
Aromatik C'lar: 144.39-128.94

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-on (C-4) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.2.5. 3 Bileşiğinin *N*-bütilüre ile Reaksiyonu

0.75 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.29 g *N*-bütilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Dört saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün (**C-5**) vakumda süzülde. Kristallendirme vasıtası olarak en uygun çözücünün etil alkol olduğu görüldü. Etil alkolde ham ürün kristallendirildi. 0.45 g (verim: % 51). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı olan bu yeni bileşiğin kapalı formülü C₂₃H₂₄N₂O₂'dir.



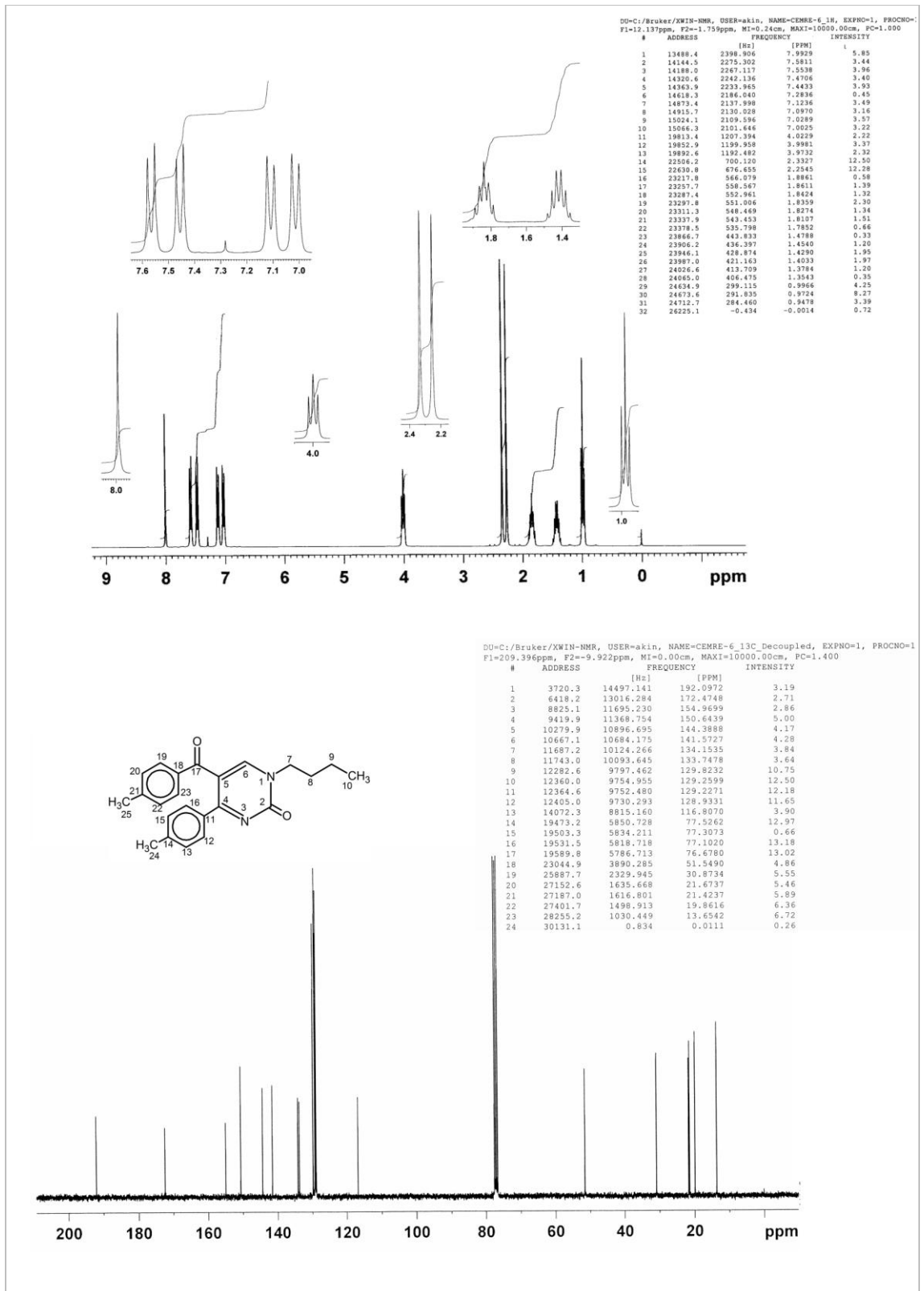
Şekil 4.13. C-5 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.13'te verilen C-5 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3053\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1653 cm^{-1} 'de görülen şiddetli geniş pik karbonil gruplarını, $1615\text{-}1482\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir.

C-5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır. Şekil 4.14'te verilen spektruma göre 7.96 ppm 'de gözlenen singlet pirimidin halkasında bulunan hidrojene, $7.58\text{-}7.00\text{ ppm}$ aralığındaki pikler aromatik hidrojenlere, $4.02\text{-}3.97\text{ ppm}$ 'de gözlenen triplet azota bağlı CH_2 grubu hidrojenlerine, $2.33, 2.25\text{ ppm}$ 'deki iki adet singlet aromatik halkadaki CH_3 grubu hidrojenlerine aittir. Bütil grubundaki ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) hidrojenleri $1.89\text{-}1.78\text{ ppm}$ 'de, ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) hidrojenleri de $1.48\text{-}1.35\text{ ppm}$ 'de multipler olarak, ($-\text{CH}_3$) hidrojenleri $1.00\text{-}0.95\text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayısı elemental analiz ile uyum içerisindedir.

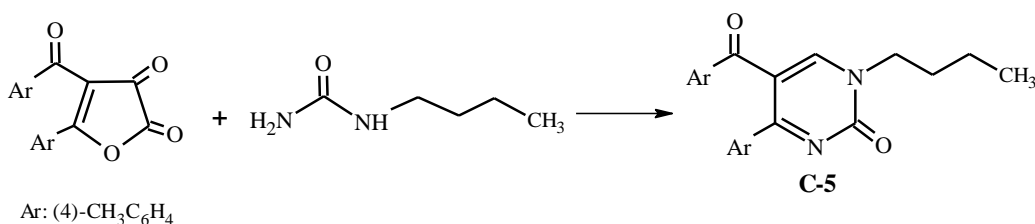
Kimyasal	7.96	7.58-7.00	4.02-3.97	2.33-2.25	1.89-1.78	1.48-1.35	1.00-0.95
Kayma :							
Proton	1	8	2	6	2	2	3
Sayısı:							



C-5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-17	: 192.10	C-7	: 51.55
C-4	: 172.47	C-8	: 30.87
C-6	: 154.97	C-24	: 21.67
C-2	: 150.64	C-25	: 21.42
Aromatik C'lar:	144.39-128.93	C-9	: 19.86
C-5	: 116.81	C-10	: 13.65

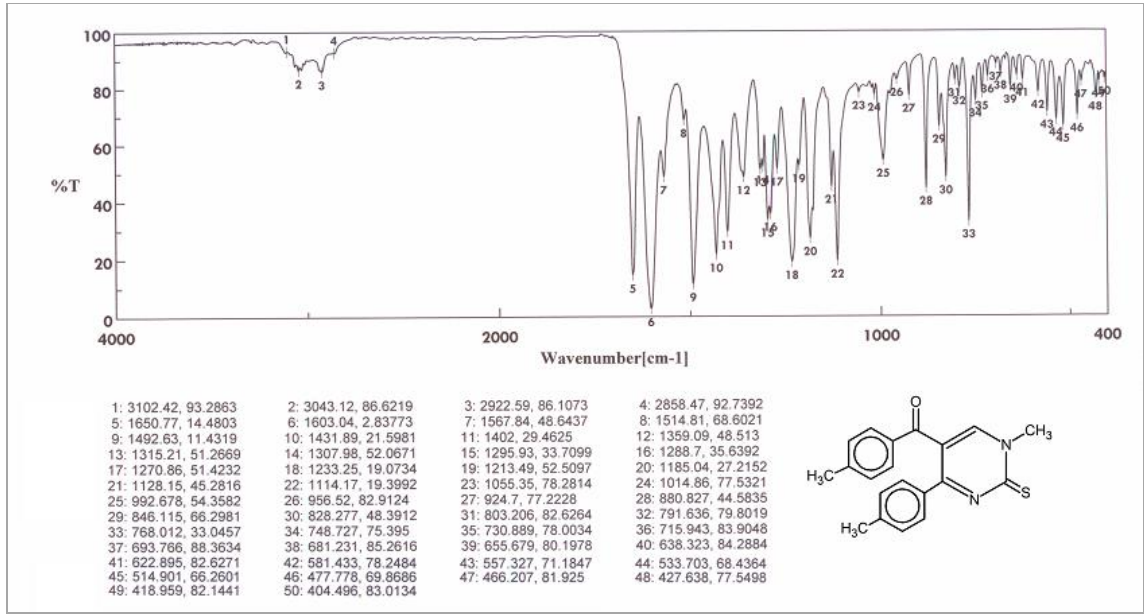
Yukarıda verilen bilgiler ışığında, oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-n-bütül-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-5**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



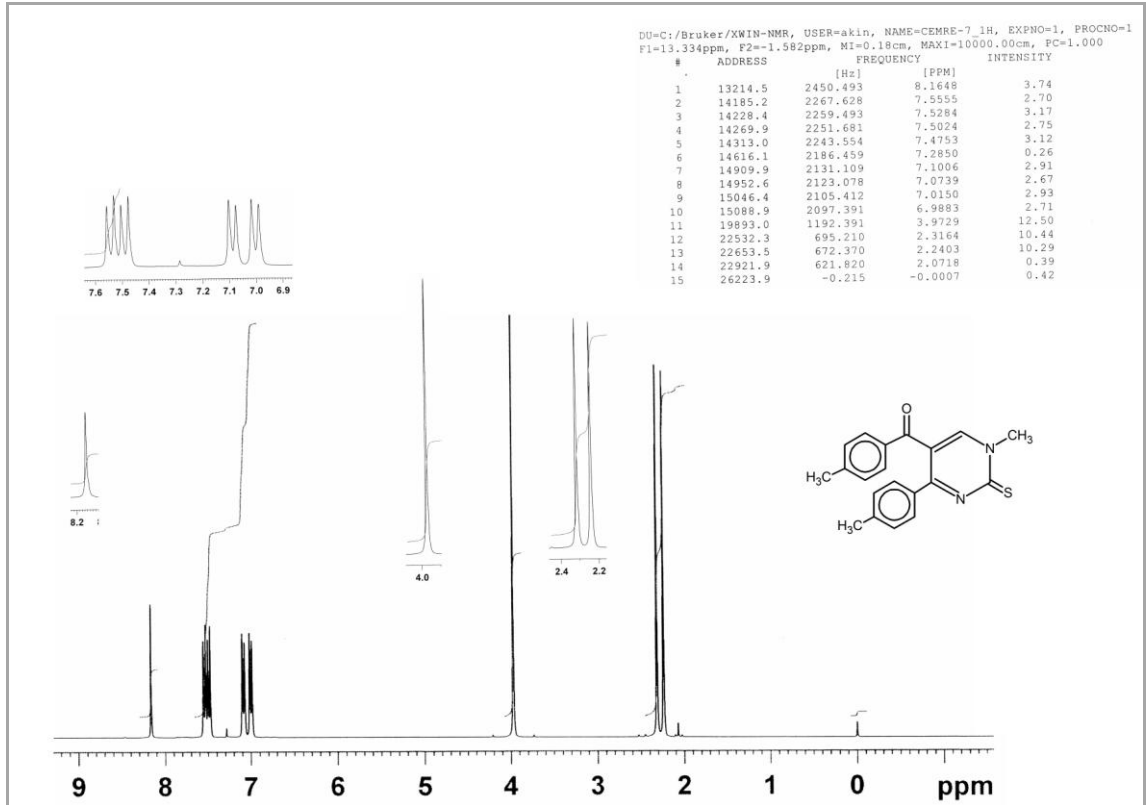
4.2.6. 3 Bileşiğinin *N*-metiltiyöre ile Reaksiyonu

0.50 g (1.63 mmol) **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.15 g (1.63 mmol) *N*-metiltiyöre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılmaya başlandı. On dakika sonra renk turuncuya doğru değişmeye başladı. Üç saat sonra reaksiyon bitirilerek benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık on iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ham ürün (**C-6**) vakumda süzüldü. Etanolde kristallendirildi. 0.35 g ürün elde edildi (verim: % 64). Yapılan tetkikler sonucu başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin kapalı formülünün $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ olduğu belirlendi.

Şekil 4.15'te verilen **C-6** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3102\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1651 cm^{-1} 'de görülen pik karbonil grubunu, $1603\text{-}1493\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir. 1185 cm^{-1} 'de görülen pik $\text{C}=\text{S}$ grubuna aittir.



Şekil 4.15. C-6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

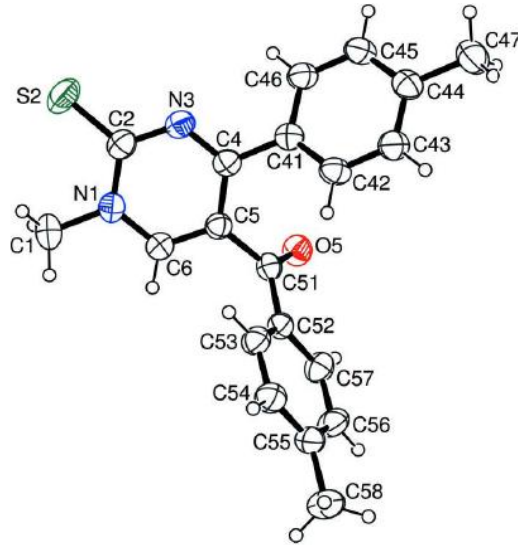
Şekil 4.16. C-6 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

C-6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözümlenerek alınmıştır. Şekil 4.16'da verilen spektruma göre pirimidin halkası hidrojeni 8.16 ppm'de singlet olarak, aromatik hidrojenler 7.56-6.99 ppm aralığında dört adet dublet olarak, azota bağlı CH_3 hidrojenleri 3.97 ppm'de singlet olarak, aromatik halkaya bağlı CH_3 hidrojenleri 2.31-2.24 ppm'de iki adet singlet olarak gözlenmiştir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma :	8.16	7.56-6.99	3.97	2.31-2.24
Proton Sayısı :	1	8	3	6

C-6 Bileşiğinin X-ray çalışması Stoe IPDS II difraktometresi ile yapılmış ve elde edilen veriler aşağıda sıralanmıştır(Tablo 4.5-4.9)[116].



Şekil 4.17. **C-6** Bileşiğinin Ortep Çizimi

Tablo 4.5. **C-6** Bileşiğinin Kristal Bilgileri

Mr = 334.42	V = 1709.0 (2) Å ³
Monoklinik, P_{21}/c	Z = 4
a = 5.8203 (5) Å	Mo K α radyasyon
b = 15.6178 (10) Å	$\mu = 0.20 \text{ mm}^{-1}$
c = 19.4161 (16) Å °	T = 296 K
$\beta = 104.466 (6)^\circ$	0.61 x 0.35 x 0.20 mm

Tablo 4.6. **C-6** Bileşiği için fraksiyonel atomik koordinatlar ve eşdeğer parametreleri (\AA^2) (Standart sapmalar parantez içinde verilmiştir).

	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eg}
S2	0.46693 (13)	0.34236 (4)	0.50064 (3)	0.0795 (2)
O5	0.6981 (3)	0.54459 (8)	0.24409 (7)	0.0582 (3)
N1	0.2814(3)	0.44445 (10)	0.39131 (7)	0.0513(4)
N3	0.5736 (3)	0.34751 (9)	0.37627 (8)	0.0522 (4)
Cl	0.1086(4)	0.47291 (14)	0.43011 (11)	0.0665 (6)
H1A	0.1881	0.5061	0.4707	0.100
H1B	0.0355	0.4239	0.4456	0.100
H1C	-0.0108	0.5074	0.3994	0.100
C2	0.4422 (3)	0.37950 (12)	0.41885 (9)	0.0518(4)
C4	0.5771 (3)	0.38456(11)	0.31569(9)	0.0450 (4)
C5	0.4461 (3)	0.46083(11)	0.29287 (8)	0.0447 (4)
C6	0.2926 (3)	0.48546 (12)	0.33108(9)	0.0502 (4)
H6	0.1924	0.5317	0.3155	0.060
C41	0.7127(3)	0.34048 (10)	0.27081 (9)	0.0464 (4)
C42	0.6388 (4)	0.34305(11)	0.19719(9)	0.0525 (5)
H42	0.5051	0.3747	0.1754	0.063
C43	0.7608 (4)	0.29933 (12)	0.15594(10)	0.0555 (5)
H43	0.7066	0.3014	0.1067	0.067
C44	0.9619(4)	0.25246(11)	0.18617(10)	0.0531 (4)
C45	1.0344(4)	0.24938 (12)	0.25993 (10)	0.0598 (5)
H45	1.1682	0.2176	0.2815	0.072
C46	0.9127(3)	0.29225 (12)	0.30189(10)	0.0539 (5)
H46	0.9646	0.2889	0.3512	0.065
C47	1.0966(4)	0.20643 (14)	0.14034(12)	0.0702 (6)
H47A	0.9894	0.1908	0.0960	0.105
H47B	1.1683	0.1558	0.1644	0.105
H47C	1.2177	0.2434	0.1314	0.105
C51	0.4959 (3)	0.51927(10)	0.23664 (9)	0.0450 (4)
C52	0.2996 (3)	0.54438 (10)	0.17599 (8)	0.0447 (4)
C53	0.0838 (4)	0.50202(11)	0.16035 (9)	0.0514(4)
H53	0.0575	0.4584	0.1901	0.062
C54	-0.0921 (4)	0.52392 (13)	0.10124(10)	0.0581 (5)
H54	-0.2355	0.4945	0.0914	0.070
C55	-0.0594 (4)	0.58882 (13)	0.05625 (9)	0.0566 (5)
C56	0.1566(4)	0.63170(13)	0.07211 (10)	0.0624 (5)
H56	0.1813	0.6759	0.0427	0.075
C57	0.3338 (4)	0.60988 (12)	0.13040(10)	0.0559 (5)
H57	0.4780	0.6388	0.1397	0.067
C58	-0.2554 (5)	0.61164(16)	-0.00808(11)	0.0796 (7)
H58A	-0.3507	0.6566	0.0041	0.119
H58B	-0.3525	0.5622	-0.0235	0.119
H58C	-0.1875	0.6307	-0.0457	0.119

Tablo 4.7. C-6 Bileşiği için atomik yerleşme parametreleri (Å)

S2	0.0944 (5)	0.0918(4)	0.0535 (3)	-0.0007 (3)	0.0208 (3)	0.0217(3)
O5	0.0490 (9)	0.0646(8)	0.0613 (8)	-0.0083 (7)	0.0141 (6)	0.0010(6)
N1	0.0519(10)	0.0569 (9)	0.0478 (8)	-0.0017(7)	0.0174(7)	-0.0001 (6)
N3	0.0521 (10)	0.0539 (9)	0.0485 (8)	0.0008 (7)	0.0087 (7)	0.0058 (6)
C1	0.0691 (16)	0.0777 (14)	0.0615(11)	0.0007(11)	0.0330 (10)	-0.0042 (10)
C2	0.0502 (12)	0.0544 (10)	0.0494 (9)	-0.0073 (9)	0.0100 (8)	0.0030 (8)
C4	0.0392(11)	0.0486 (9)	0.0444 (8)	-0.0035 (7)	0.0048 (7)	0.0002 (7)
C5	0.0430(11)	0.0472 (9)	0.0428 (8)	0.0001 (8)	0.0088 (7)	0.0012 (7)
C6	0.0512(12)	0.0528 (10)	0.0468 (9)	0.0026 (8)	0.0124 (8)	0.0034 (7)
C41	0.0449(11)	0.0437 (9)	0.0494 (9)	-0.0019(8)	0.0095 (7)	0.0007 (7)
C42	0.0497 (12)	0.0505 (10)	0.0518(9)	0.0060 (8)	0.0020 (8)	-0.0040 (8)
C43	0.0617(14)	0.0518(10)	0.0500(9)	0.0036 (9)	0.0084 (9)	-0.0049 (8)
C44	0.0531 (12)	0.0418(9)	0.0668(11)	-0.0025 (8)	0.0193 (9)	-0.0019(8)
C45	0.0528(13)	0.0585(11)	0.0672 (12)	0.0133 (9)	0.0135 (9)	0.0079 (9)
C46	0.0517(12)	0.0552(11)	0.0521 (10)	0.0057 (9)	0.0078 (8)	0.0062 (8)
C47	0.0744 (17)	0.0586(13)	0.0851 (14)	0.0067(11)	0.0342 (12)	-0.0048 (10)
C51	0.0461 (12)	0.0441 (9)	0.0466 (9)	-0.0016(8)	0.0151 (7)	-0.0043 (7)
C52	0.0495 (12)	0.0422 (9)	0.0442 (9)	0.0031 (8)	0.0151 (7)	0.0009 (7)
C53	0.0505 (13)	0.0534(10)	0.0508 (9)	-0.0005 (8)	0.0138(8)	0.0097 (8)
C54	0.0477 (13)	0.0680 (12)	0.0568 (10)	0.0016(9)	0.0094 (8)	0.0054 (9)
C55	0.0635 (14)	0.0570(11)	0.0481 (9)	0.0169(10)	0.0118(9)	0.0028 (8)
C56	0.0816(17)	0.0527(11)	0.0536(11)	0.0070(11)	0.0181 (10)	0.0144 (8)
C57	0.0636 (14)	0.0494 (10)	0.0560 (10)	-0.0073 (9)	0.0174(9)	0.0033 (8)
C58	0.0835 (18)	0.0877(16)	0.0610(12)	0.0265 (13)	0.0054(11)	0.0140(11)

Tablo 4.8. C-6 Bileşiği için geometrik parametreler (Å)

S2—C2	1.6628(18)	C44—C47	1.507(3)
O5—C51	1.215(2)	C45—C46	1.379(3)
N1—C6	1.349(2)	C45—H45	0.9300
N1—C2	1.393(2)	C46—H46	0.9300
N1—C1	1.468(2)	C47—H47A	0.9600
N3—C4	1.316(2)	C47—H47B	0.9600
N3—C2	1.354(2)	C47—H47C	0.9600
C1—H1A	0.9600	C51—C52	1.474(2)
C1—H1B	0.9600	C52—C53	1.384(3)
C1—H1C	0.9600	C52—C57	1.399(2)
C4—C5	1.424(2)	C53—C54	1.377(3)

Tablo 4.8. (Devam ediyor)

C4—C41	1.483(2)	C53—H53	0.9300
C5—C6	1.352(2)	C54—C55	1.382(3)
C5—C51	1.506(2)	C54—H54	0.9300
C6—H6	0.9300	C55—C56	1.390(3)
C41—C42	1.387(2)	C55—C58	1.509(3)
C41—C46	1.391 (3)	C56—C57	1.370(3)
C42—C43	1.377(3)	C56—H56	0.9300
C42—H42	0.9300	C57—H57	0.9300
C43—C44	1.381 (3)	C58—H58A	0.9600
C43—H43	0.9300	C58—H58B	0.9600
C44—C45	1.389(3)	C58—H58C	0.9600
C6—N1—C2	120.33(16)	C45—C46—C41	120.27(17)
C6—N1—C1	119.26(16)	C45—C46—H46	119.9
C2—N1—C1	120.28(15)	C41—C46—H46	119.9
C4—N3—C2	121.39(16)	C44—C47—H47A	109.5
N1—C1—H1A	109.5	C44—C47—H47B	109.5
N1—C1—H1B	109.5	H47A—C47—H47B	109.5
H1A—C1—H1B	109.5	C44—C47—H47C	109.5
N1—C1—H1C	109.5	H47A—C47—H47C	109.5
H1A—C1—H1C	109.5	H47B—C47—H47C	109.5
H1B—C1—H1C	109.5	O5—C51—C52	122.87(16)
N3—C2—N1	117.52(15)	O5—C51—C5	117.83(16)
N3—C2—S2	121.80(15)	C52—C51—C5	119.29(16)
N1—C2—S2	120.67(14)	C53—C52—C57	118.39(16)
N3—C4—C5	121.29(16)	C53—C52—C51	121.85(15)
N3—C4—C41	116.78(15)	C57—C52—C51	119.68(17)
C5—C4—C41	121.84(15)	C54—C53—C52	120.61 (17)
C6—C5—C4	116.30(15)	C54—C53—H53	119.7
C6—C5—C51	119.91 (15)	C52—C53—H53	119.7
C4—C5—C51	123.21 (16)	C53—C54—C55	121.2(2)
N1—C6—C5	121.48(17)	C53—C54—H54	119.4
N1—C6—H6	119.3	C55—C54—H54	119.4
C5—C6—H6	119.3	C54—C55—C56	118.24(17)
C42—C41—C46	118.24(17)	C54—C55—C58	120.1 (2)
C42—C41—C4	121.24(16)	C56—C55—C58	121.65(19)
C46—C41—C4	120.46(16)	C57—C56—C55	121.07(18)
C43—C42—C41	120.87(18)	C57—C56—H56	119.5
C43—C42—H42	119.6	C55—C56—H56	119.5
C41—C42—H42	119.6	C56—C57—C52	120.49(19)

Tablo 4.8. (Devam ediyor)

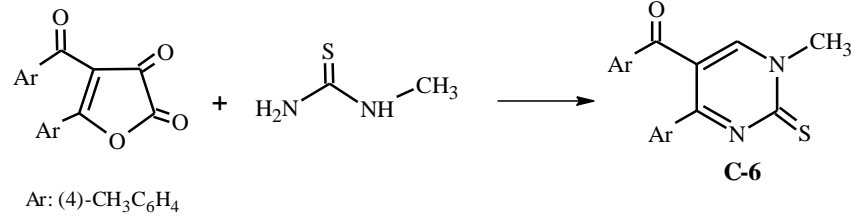
C42—C43—C44	121.41 (17)	C56—C57—H57	119.8
C42—C43—H43	119.3	C52—C57—H57	119.8
C44—C43—H43	119.3	C55—C58—H58A	109.5
C43—C44—C45	117.60(18)	C55—C58—H58B	109.5
C43—C44—C47	120.84(18)	H58A—C58—H58B	109.5
C45—C44—C47	121.56(19)	C55—C58—H58C	109.5
C46—C45—C44	121.58(18)	H58A—C58—H58C	109.5
C46—C45—H45	119.2	H58B—C58—H58C	109.5
C44—C45—H45	119.2		
C4—N3—C2—N1	10.2 (3)	C42—C43—C44—C47	-178.71 (19)
C4—N3—C2—S2	-170.65(14)	C43—C44—C45—C46	-0.8 (3)
C6—N1—C2—N3	-13.5(3)	C47—C44—C45—C46	179.28(19)
Cl—N1—C2—N3	170.69(17)	C44—C45—C46—C41	-0.3 (3)
C6—N1—C2—S2	167.39(14)	C42—C41—C46—C45	0.8 (3)
Cl—N1—C2—S2	-8.4 (2)	C4—C41—C46—C45	178.15(17)
C2—N3—C4—C5	1.1 (3)	C6—C5—C51—O5	118.22(19)
C2—N3—C4—C41	-175.58(16)	C4—C5—C51—O5	-52.7 (2)
N3—C4—C5—C6	-9.4 (3)	C6—C5—C51—C52	-60.9 (2)
C41—C4—C5—C6	167.09(16)	C4—C5—C51—C52	128.16(18)
N3—C4—C5—C51	161.81 (16)	O5—C51—C52—C53	166.43 (17)
C41—C4—C5—C51	-21.7(3)	C5—C51—C52—C53	-14.5 (2)
C2—N1—C6—C5	5.2 (3)	O5—C51—C52—C57	-10.3 (2)
Cl—N1—C6—C5	-178.97(18)	C5—C51—C52—C57	168.79(15)
C4—C5—C6—N1	6.1 (3)	C57—C52—C53—C54	0.1 (3)
C51—C5—C6—N1	-165.48(16)	C51—C52—C53—C54	-176.60(17)
N3—C4—C41—C42	145.70(18)	C52—C53—C54—C55	-0.4 (3)
C5—C4—C41—C42	-31.0(3)	C53—C54—C55—C56	0.1 (3)
N3—C4—C41—C46	-31.5(2)	C53—C54—C55—C58	-179.87(19)
C5—C4—C41—C46	151.79(18)	C54—C55—C56—C57	0.6 (3)
C46—C41—C42—C43	-0.3 (3)	C58—C55—C56—C57	-179.47(19)
C4—C41—C42—C43	-177.57(17)	C55—C56—C57—C52	-0.9 (3)
C41—C42—C43—C44	-0.8 (3)	C53—C52—C57—C56	0.5 (3)
C42—C43—C44—C45	1.4(3)	C51—C52—C57—C56	177.33(17)

Tablo 4.9. C-6 Bileşiği için hidrojen-bağ geometrisi (Å, °)

D—H \cdots A	D—H	H \cdots A	D \cdots A	D—H \cdots A
C47—H47B—O5'	0.96	2.47	3.393 (3)	162

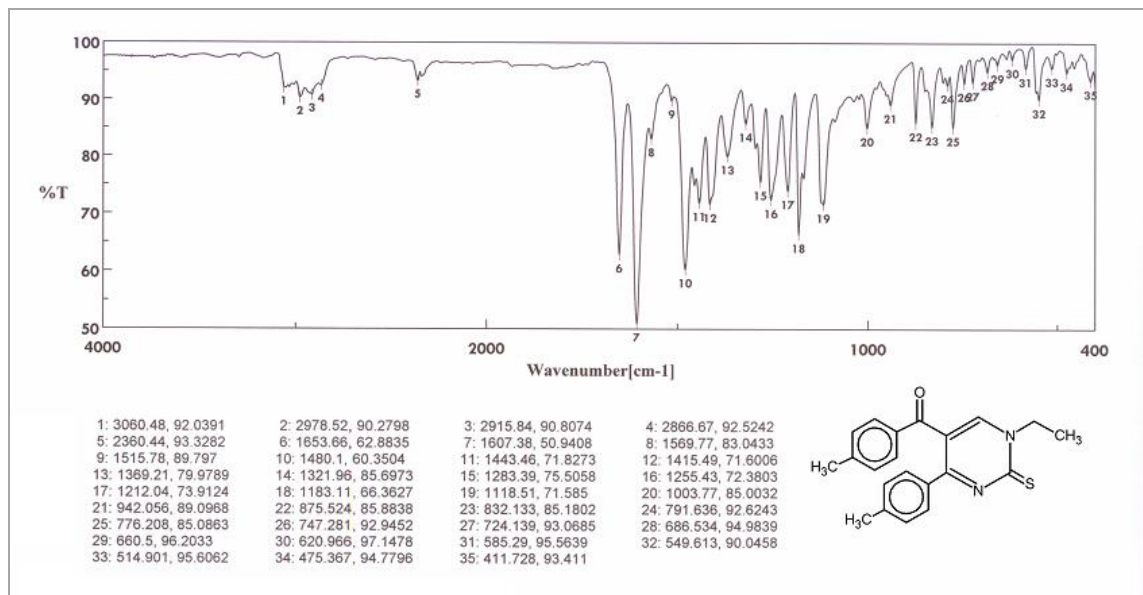
Simetri kodları: (i) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-tiyon (C-6) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.2.7. 3 Bileşiğinin *N*-etilthiyoüre ile Reaksiyonu

0.50 g 3 bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.17 g *N*-etilthiyoüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Dört saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülde. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün metanol ve etanolde kristallendiği gözlemlendi. Etanolde kristallendirilen ürün (C-7) 0.34 g'dır (verim: % 60). Bileşiğin kapalı formülünün C₂₁H₂₀N₂OS şeklinde olduğu elementel analiz sonucunda anlaşıldı.



Şekil 4.18. C-7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3060-2857 cm^{-1} arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1654 cm^{-1} 'de görülen pik karbonil grubunu, 1607-1480 cm^{-1} aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir. 1183 cm^{-1} 'de görülen pik C=S grubuna aittir.

C-7 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır. Şekil 4.19'da verilen spektruma göre pirimidin iskeletinde bulunan hidrojen 8.12 ppm'de singlet şeklinde, aromatik hidrojenler 7.53-6.96 ppm arasında dört adet dublet şeklinde, azota bağlı CH_2 hidrojenleri 4.55-4.48 ppm'de quartet şeklinde, aromatik halkada bulunan CH_3 hidrojenleri 2.29-2.21 ppm'de iki adet singlet şeklinde, alifatik CH_3 hidrojenleri ise 1.54-1.50 ppm'de triplet şeklinde pik vermiştir.

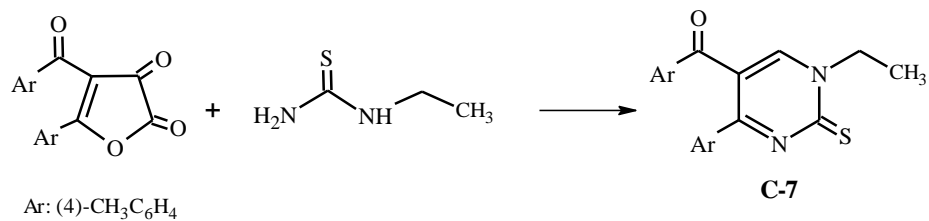
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

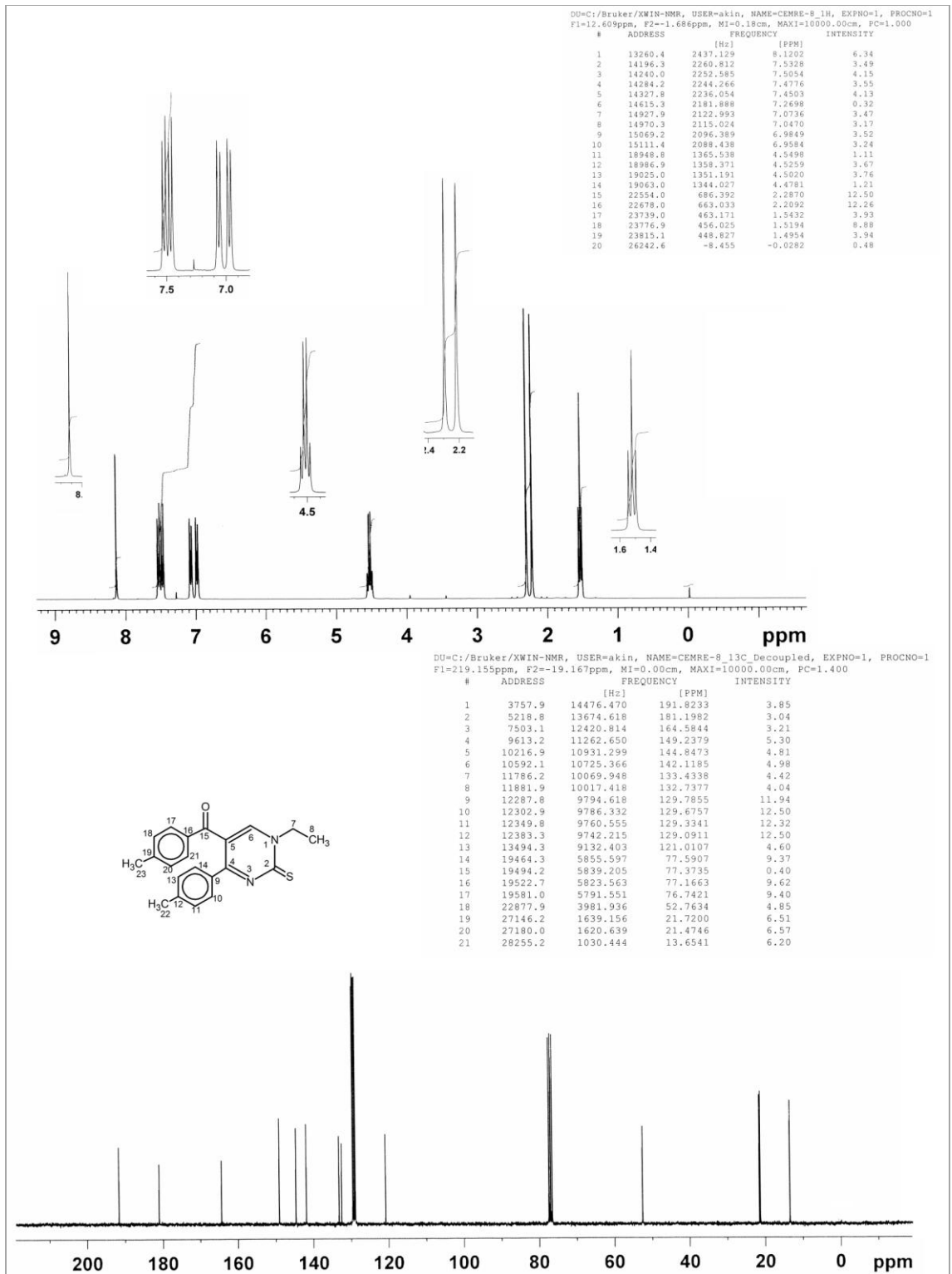
Kimyasal Kayma :	8.12	7.53-6.96	4.55-4.48	2.29-2.21	1.54-1.50
Proton Sayısı :	1	8	2	6	3

C-7 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-15	: 191.82	C-5	: 121.01
C-2	: 181.20	C-7	: 52.76
C-4	: 164.58	C-23	: 21.72
C-6	: 149.24	C-22	: 21.47
Aromatik C'lar:	144.85-129.09	C-8	: 13.65

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-tiyon (**C-7**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

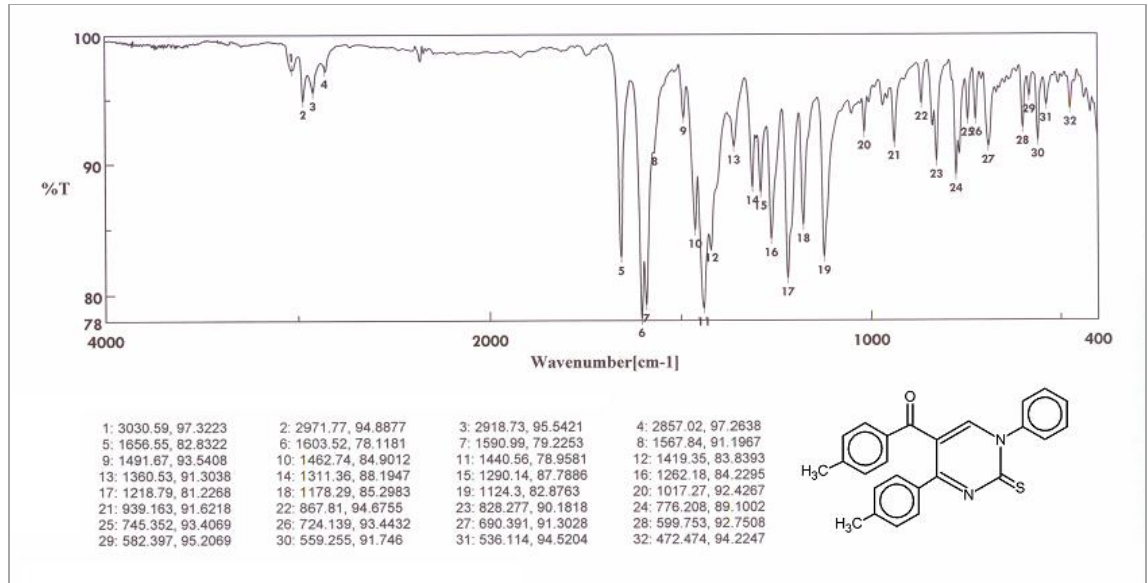




Şekil 4.19. C-7 Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

4.2.8. 3 Bileşiğinin *N*-feniltiyöre ile Reaksiyonu

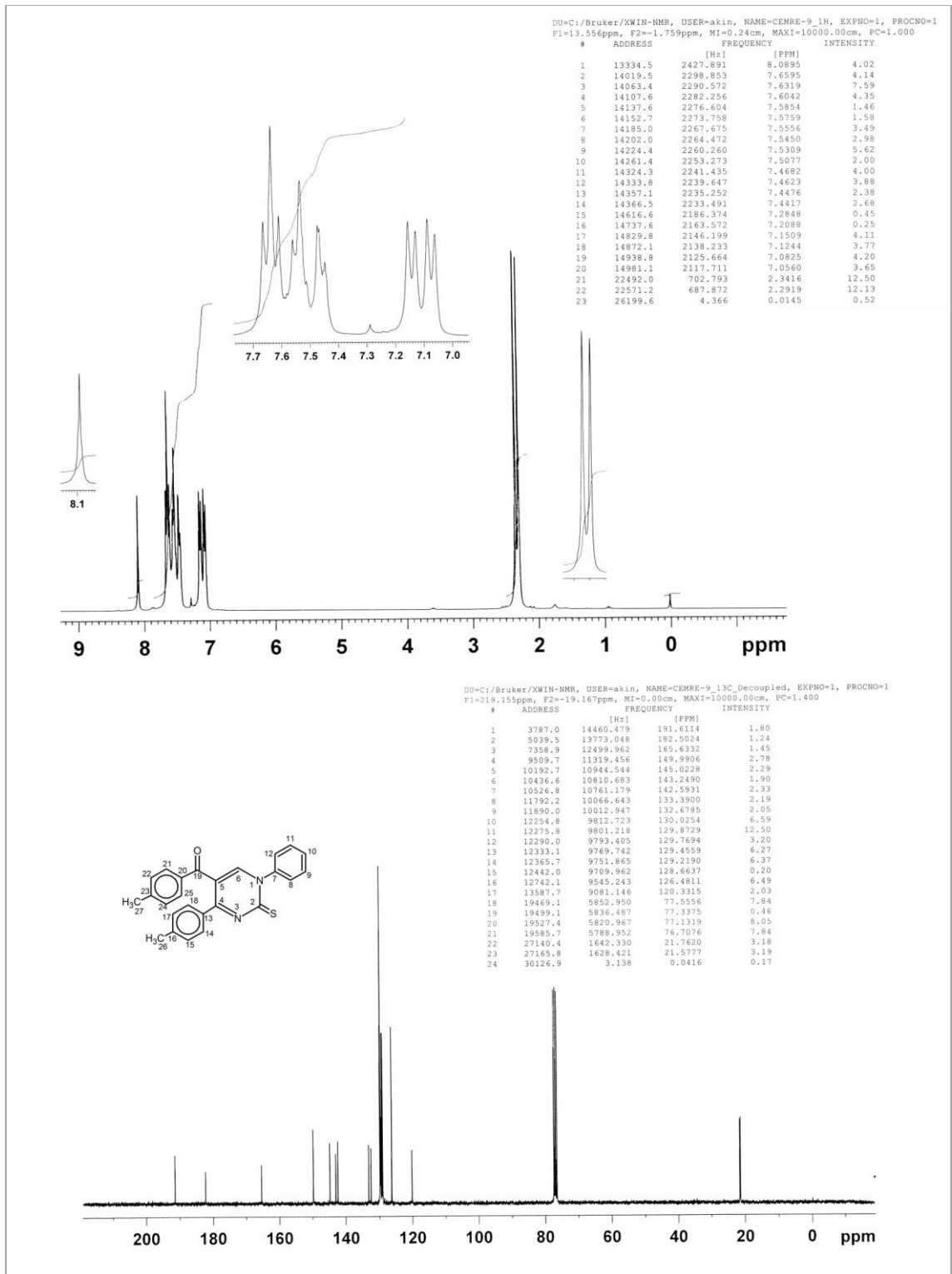
0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.25 g *N*-feniltiyöre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Bir saat sonra çökme gözlemlendi. Daha sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün (**C-8**) vakumda süzülde. Kristallendirme çalışmaları sonucu metanolde kristallendiği gözlemlendi. Elde edilen ürün 0.21 g'dır (verim: % 33). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elemental analiz sonucu, molekülün kapalı formülünün $C_{25}H_{20}N_2OS$ olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.20. **C-8** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.20'de verilmiştir. Spektrumdan şu bilgiler elde edilebilir. Moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimleri $3031-2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil grubu 1657 cm^{-1} 'de, fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N titreşimleri $1604-1463\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=S grubu ise 1178 cm^{-1} 'de pik vermiştir.

$CDCl_3$ 'da çözülerek alınan **C-8** bileşiğinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.21'de verilmiştir. 8.09 ppm'de pirimidin hidrojeni, 7.66-7.06 aralığında aromatik hidrojenler, 2.34-2.29 ppm'de ise aromatik halkadaki CH_3 grupları pik vermiştir.



Şekil 4.21. C-8 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

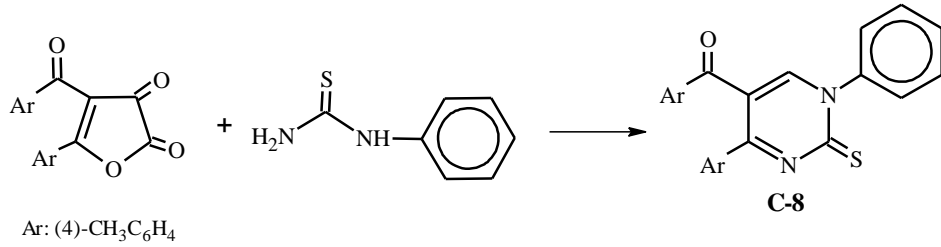
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma :	8.09	7.66-7.06	2.34-2.29
Proton Sayısı :	1	13	6

C-8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-19	: 191.61	Aromatik C'lar:	145.02-126.48
C-2	: 182.50	C-5	: 120.33
C-4	: 165.63	C-27	: 21.76
C-6	: 149.99	C-26	: 21.58

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-fenil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-tiyon (**C-8**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

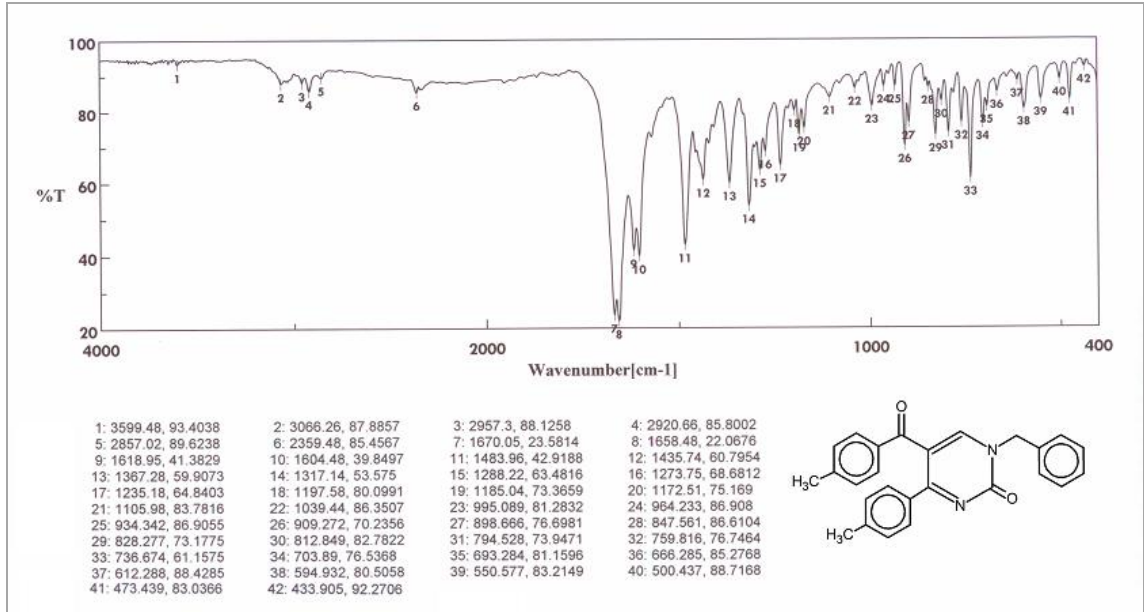


4.2.9. 3 Bileşiğinin *N*-benzilüre ile Reaksiyonu

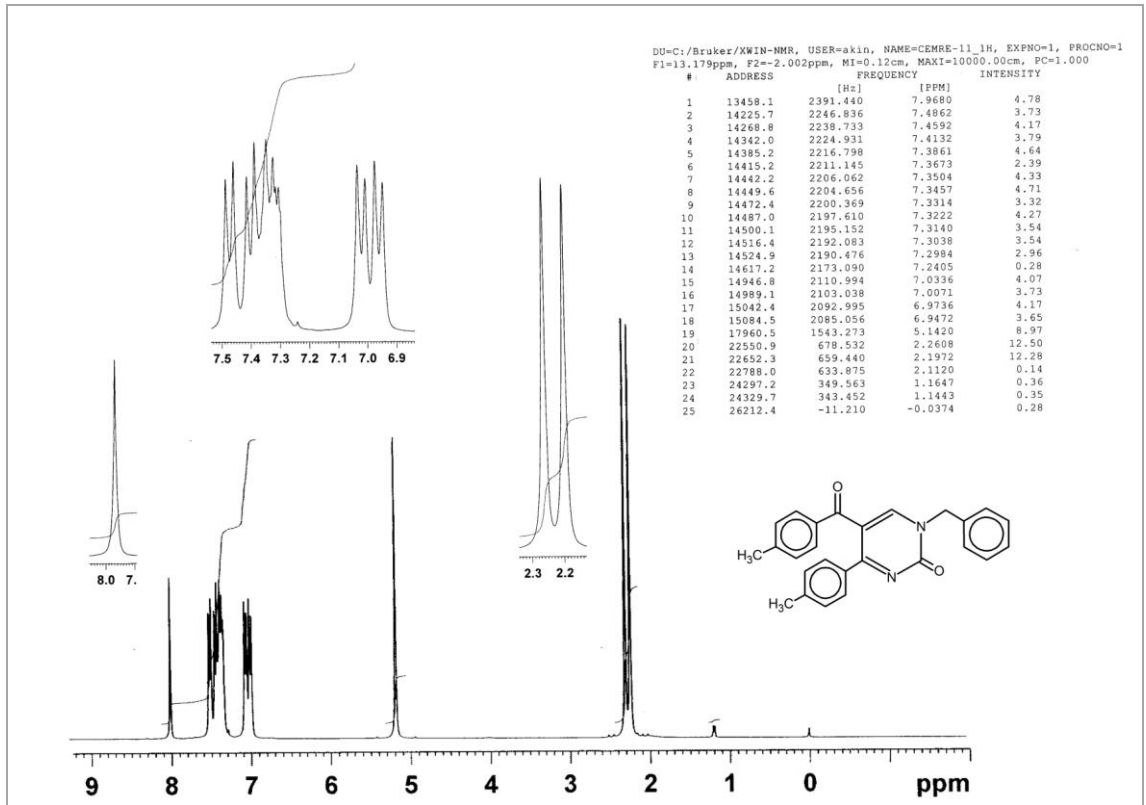
0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.25 g *N*-benzilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyona sokuldu. Üç saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yarım saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün vakumda süzülde. Ham ürün *i*-propanolde kristallendirildi. Elde edilen ürün 0.37 g'dır (verim: % 58). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan bu bileşiğin (**C-9**) kapalı formülü C₂₆H₂₂N₂O₂'dir.

Şekil 4.22'de verilen FT-IR spektrumuna göre 3066-2857 cm⁻¹ aralığındaki pikler aromatik, alifatik C-H gruplarının, 1670 ve 1658 cm⁻¹ deki iki adet şiddetli pik karbonil

gruplarının, $1618-1435\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ gruplarının varlığından söz etmektedir.



Şekil 4.22. C-9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu



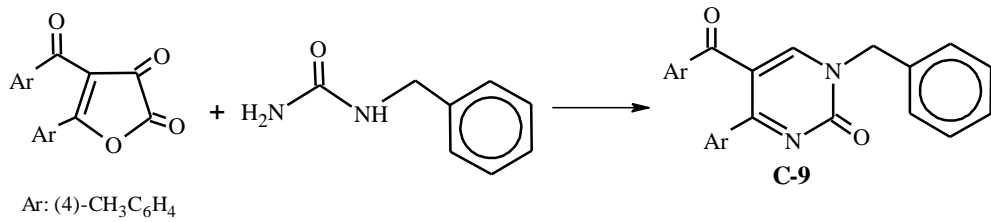
Şekil 4.23. C-9 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.23'te verilen **C-9** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu CDCl₃'da çözülerek alınmıştır. Spektruma göre 7.97 ppm'de gözlenen singlet pik pirimidin halkasında bulunan hidrojene, 7.49-6.95 ppm aralığındaki multiplet pik grubu aromatik hidrojenlere, 5.14 ppm'de bulunan singlet pik azota bağlı CH₂ hidrojenlerine, 2.26-2.20 ppm'de gözlenen iki adet singlet pik ise aromatik halkadaki CH₃ hidrojenlerine aittir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içersindedir.

Kimyasal Kayma :	7.97	7.49-6.95	5.14	2.26-2.20
Proton Sayısı :	1	13	2	6

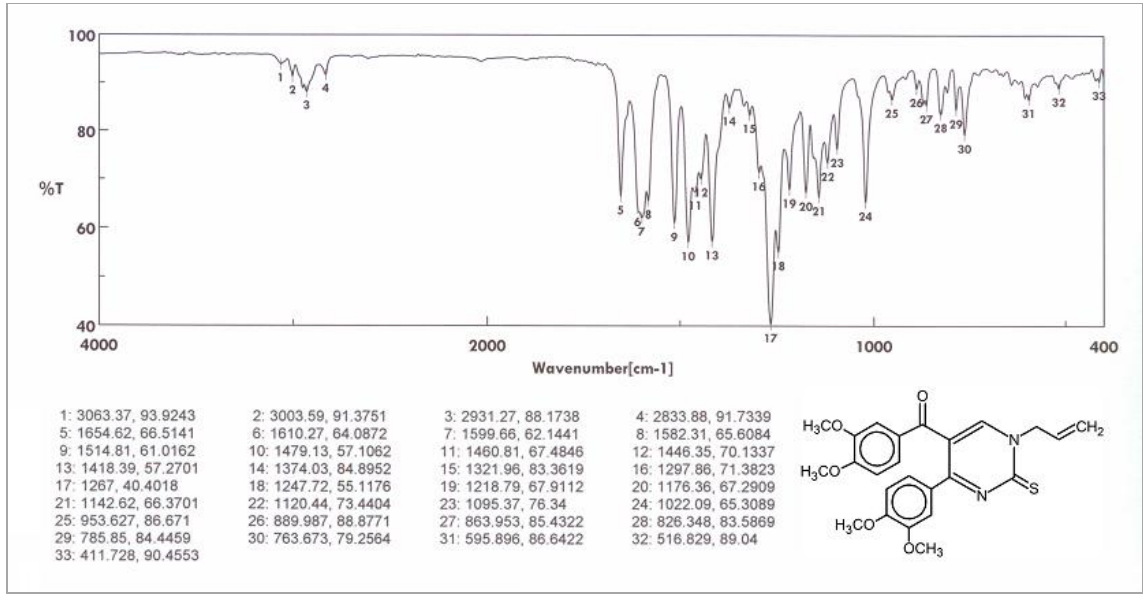
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-benzil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-9**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.3. 4 Bileşiğinin ile *N*-Alkilüre ve -tiyoüre Türevleri ile Reaksiyonları

4.3.1. 4 Bileşiğinin *N*-alliltiyoüre ile Reaksiyonu

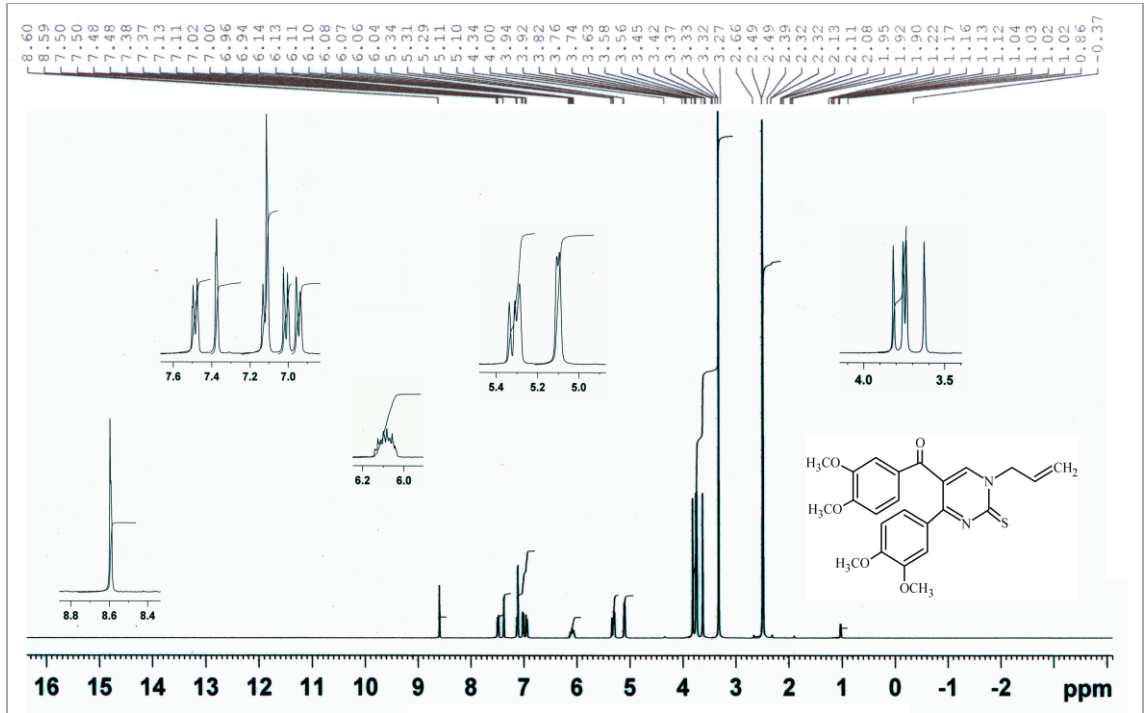
0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.15 g alliltiyoüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk koyu kırmızıya doğru değişmeye başladı. Dört buçuk saat sonra benzen döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldı. Sarı renkli ham ürün (**C-10**) vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün 2-propanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.46 g ürün elde edildi (verim: % 81). İnce Tabaka Kromatografisi ve erime noktası tetkikleri sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan reaksiyon ürününün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün C₂₄H₂₄N₂O₅S olduğu belirlendi.



Şekil 4.24. C-10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

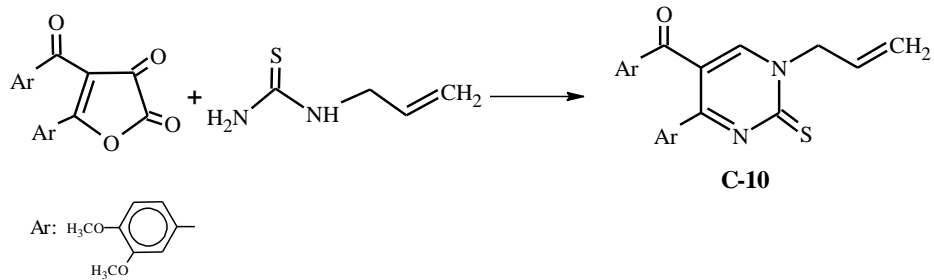
C-10 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda $3063\text{-}2834\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan pikler aromatik, olefinik, alifatik C-H titreşimlerine, 1655 cm^{-1} 'de görülen pik aroil karboniline aittir. $1610\text{-}1479\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler allil, fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini, $1267, 1248\text{ cm}^{-1}$ görülen pikler C-O-C gruplarını, 1176 cm^{-1} 'deki pik ise C=S grubunu temsil etmektedir.

Şekil 4.25'te verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $d_6\text{-DMSO}$ 'te çözülerek 400 MHz'lik Bruker marka spektrometrede alınmıştır. 8.60 ppm'de görülen pik pirimidin halkasında bulunan altı nolu karbondaki hidrojeni, 7.71-6.82 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6.14-6.04 ppm aralığındaki pik grubu allil grubundaki =CH- hidrojenini, 5.51-5.29 ppm aralığındaki pikler =CH₂ hidrojenlerini, 5.16-5.10 ppm aralığındaki pikler pirimidin halkası azotuna bağlı CH₂ hidrojenlerini, 3.82-3.63 aralığındaki dört adet singlet pik ise aromatik halkadaki OCH₃ hidrojenlerini temsil etmektedir.



Şekil 4.25. **C-10** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-allyl-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-tanyon (**C-10**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

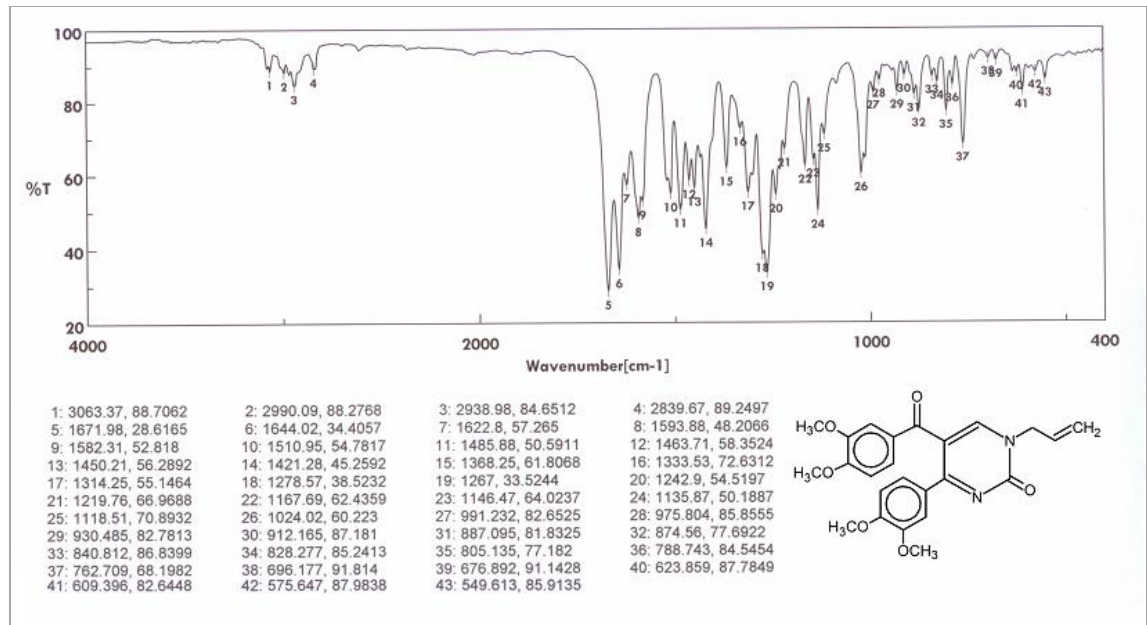


4.3.2. 4 Bileşiğinin *N*-allilüre ile Reaksiyonu

0.50 g 4 bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.13 g allilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. 10 dakika sonra renk turuncuya doğru değişmeye başladı. Altı saat sonra benzen rottan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Çöken krem renkli ürün (**C-11**) vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün bütanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.43 g ürün elde edildi (verim: % 79). TLC ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni

bir bileşik olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün $C_{24}H_{24}N_2O_6$ olduğu belirlendi.

C-11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aşağıdaki bilgiler elde edilebilir. 3063-2840 cm^{-1} arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, olefinik, alifatik C-H titreşimlerini, 1672 ve 1644 cm^{-1} 'de görülen şiddetli iki pik karbonil gruplarını, 1623-1486 cm^{-1} aralığındaki pik grubu allil, fenil ve pirimidin halkası $C=C$ ve $C=N$ titreşimlerini, 1279, 1267 cm^{-1} görülen pikler C-O-C titreşimlerini temsil etmektedir.

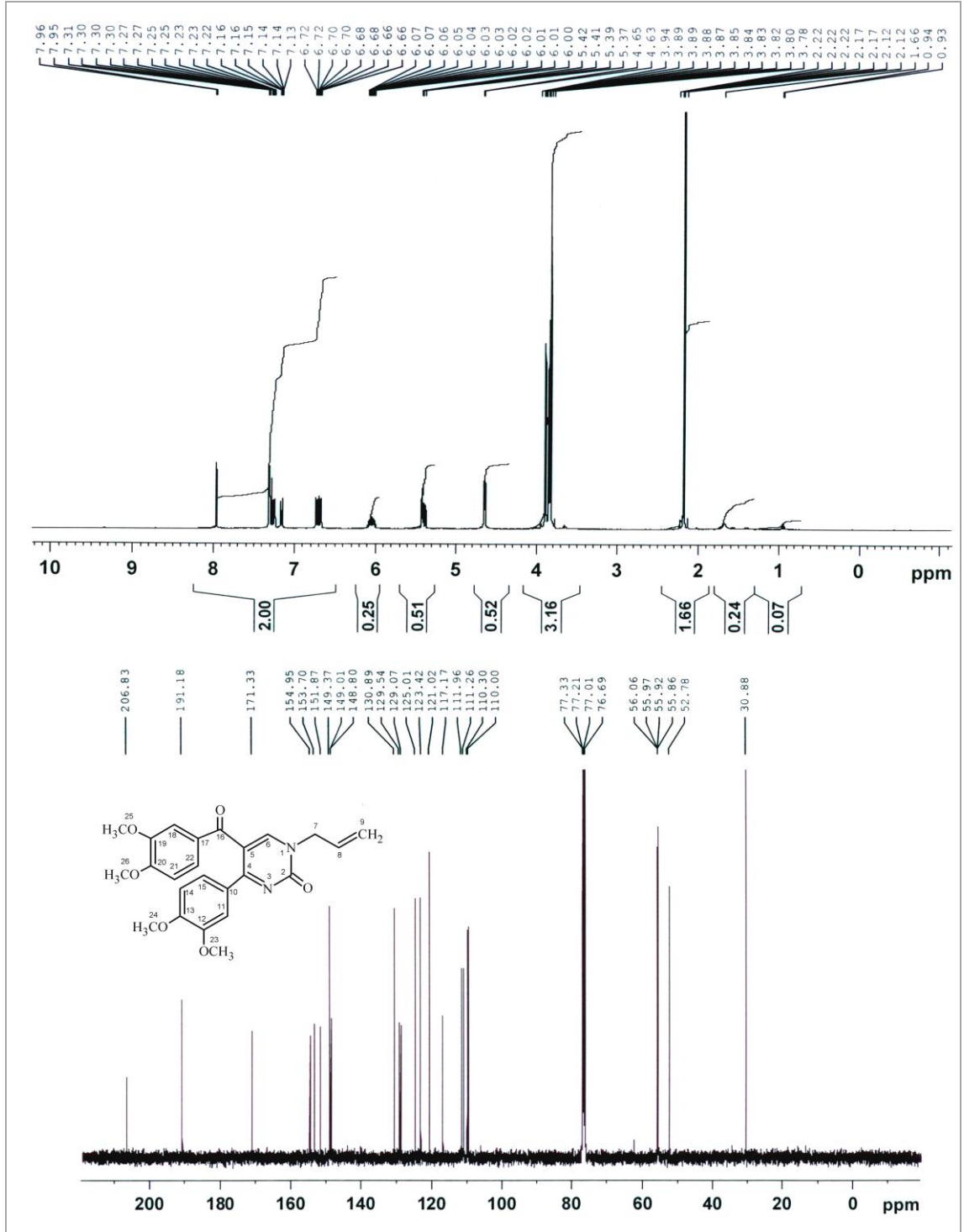


Şekil 4.26. **C-11** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.27'de verilen **C-11** bileşiğinin 1H -NMR spektrumu $CDCl_3$ 'da çözülerek alınmıştır. Buna göre pirimidin halkası altı nolu karbondaki hidrojen 7.95 ppm'de singlet olarak sinyal vermiştir. Aromatik halkada bulunan hidrojenler ise 7.31-6.66 ppm aralığında pik vermiştir. 6.07-6.00 ppm arasındaki multipl pik grubu ($=CH-$) grubu hidrojenlerini, 5.42-5.37 ppm arasındaki pikler ($=CH_2$) grubu hidrojenlerini, 4.65-4.63 ppm'deki dublet ($N-CH_2$) grubu hidrojenlerini, 3.98-3.80 ppm'deki pik grubu ise ($Ar-OCH_3$) grubu hidrojenlerini ifade etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal	7.95	7.31-6.66	6.07-6.00	5.42-5.37	4.65-4.63	3.98-3.80
Kayma:						
Proton Sayısı:	1	6	1	2	2	12

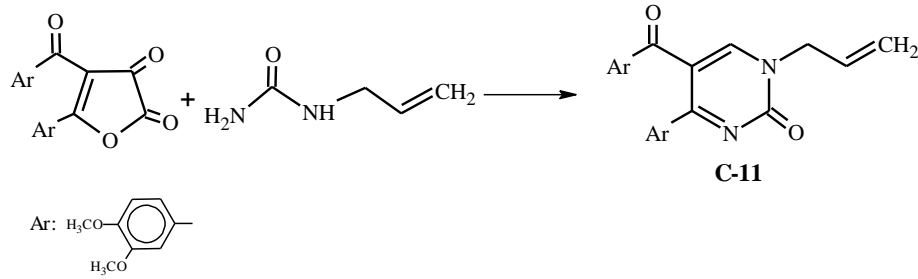


Şekil 4.27. C-11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

C-11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-16	: 191.18	Arom.C ve C=C:	149.37-110.00
C-4	: 171.33	C-5	: 121.02
C-6	: 154.95	C-23 - C-26	: 56.06-55.86
C-2	: 153.70	C-7	: 52.78

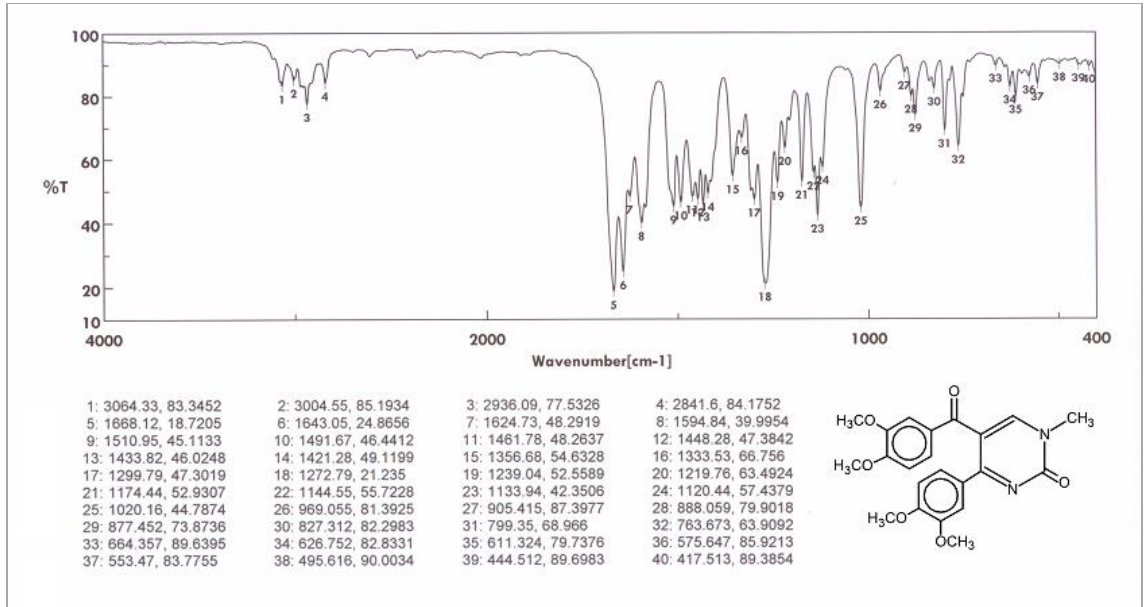
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-allil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-11**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



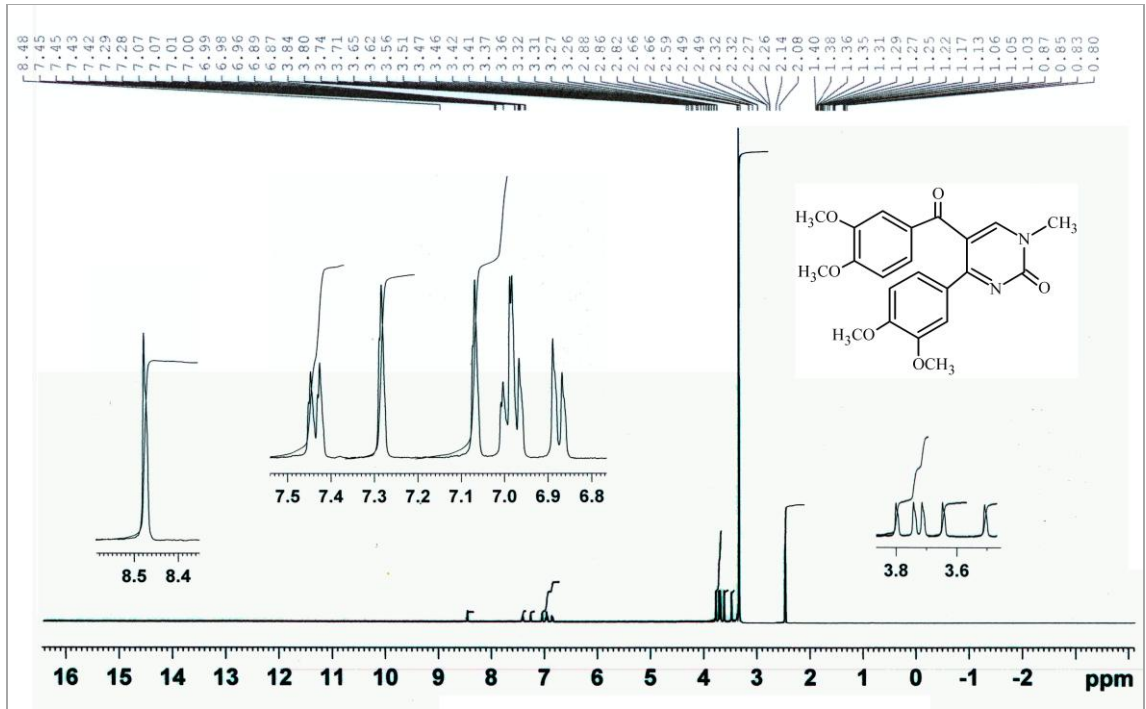
4.3.3. 4 Bileşiğinin *N*-metilüre ile Reaksiyonu

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.10 g *N*-metilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Beş buçuk saat sonra benzen döner buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık iki saat karıştırıldıktan sonra çöken krem renkli ürün (**C-12**) vakumda süzülde. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün bütanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.38 g ürün elde edildi (verim: % 74). Yapılan tektikler sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün kapalı formülünün $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ olduğu elementel analiz sonucu anlaşıldı.

Şekil 4.28'de verilen **C-12** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3064\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, $1668, 1643\text{ cm}^{-1}$ de görülen şiddetli pik karbonil gruplarını, $1625\text{-}1493\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini, 1273 cm^{-1} de görülen şiddetli geniş pik C-O-C titreşimlerini temsil etmektedir.



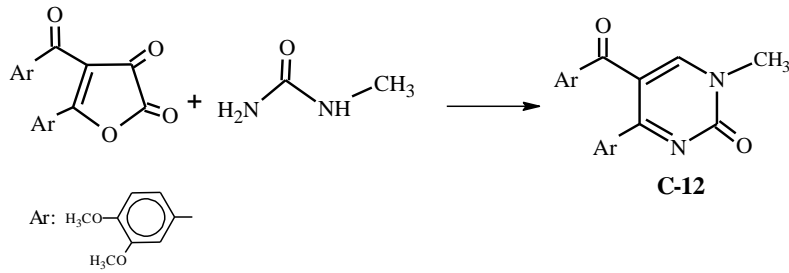
Şekil 4.28. C-12 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.29. C-12 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.29’da verilen C-12 bileşiğinin 400 MHz’lik ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO’te çözülerek alınmıştır. Spektruma göre pirimidin halkasında bulunan hidrojen 8.48 ppm’de singlet olarak sinyal vermiştir. Aromatik hidrojenler ise 7.45-6.87 ppm aralığında pik vermiştir. 3.88 ppm’de gözlenen singlet azota bağlı CH₃ hidrojenlerine,

3.74-3.51 ppm aralığında gözlenen dört adet singlet pik ise aromatik halkadaki OCH₃ hidrojenlerine aittir.

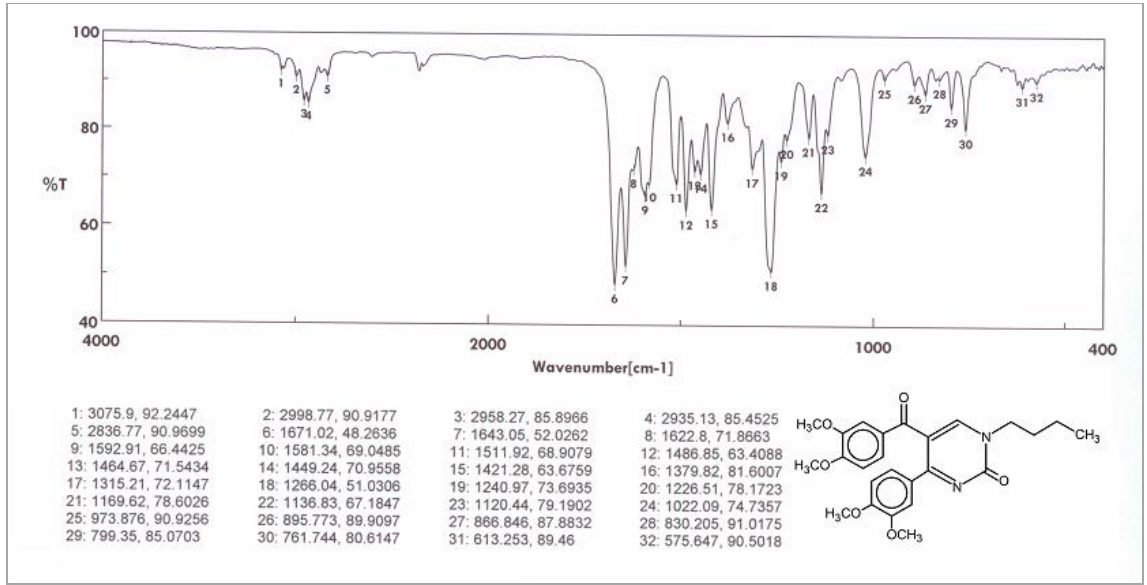
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-metil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-12**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



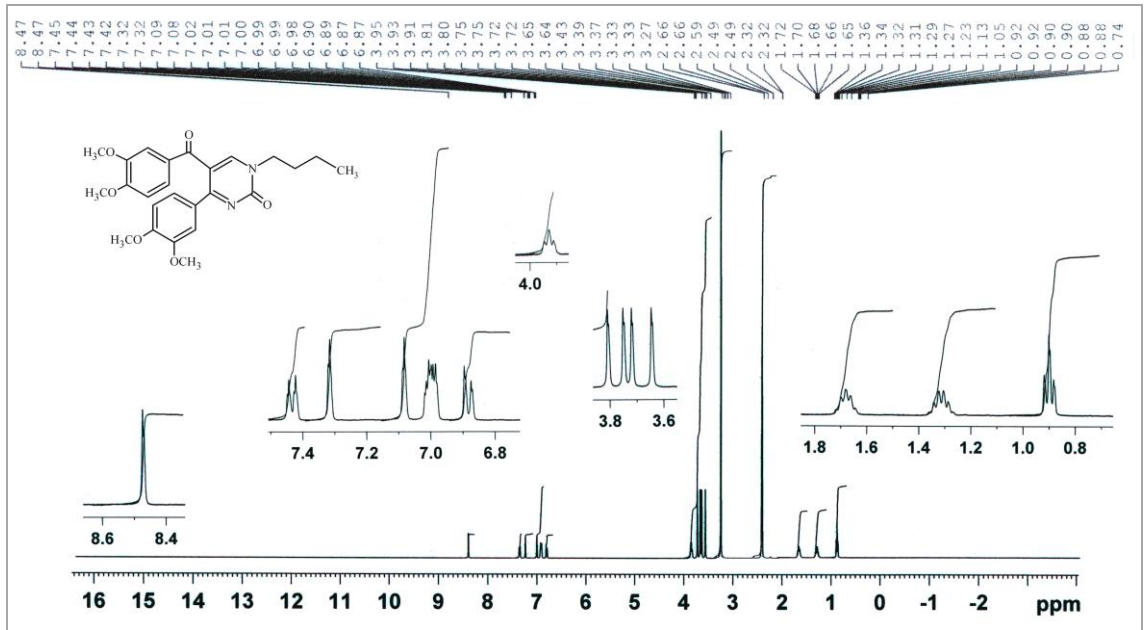
4.3.4. 4 Bileşiğinin *N*-bütilüre ile Reaksiyonu

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.15 g *N*-bütilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Beş saat sonra benzen düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Üzerine eter ilave edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken krem renkli ürün (**C-13**) vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün etanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.33 g ürün elde edildi (verim: % 58). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı olan bu yeni bileşiğin kapalı formülü C₂₅H₂₈N₂O₆'dır.

Şekil 4.30'da verilen **C-13** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3076-2837 cm⁻¹ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1671, 1643 cm⁻¹'de görülen şiddetli iki pik karbonil gruplarını, 1623-1487 cm⁻¹ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N titreşimlerini, 1266 cm⁻¹'de görülen şiddetli geniş pik C-O-C titreşimlerini temsil etmektedir.



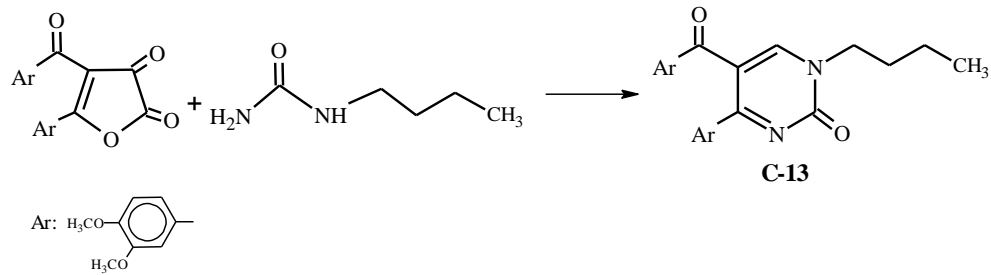
Şekil 4.30. C-13 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.31. C-13 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

C-13 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO'te çözülerek alınmıştır. Şekil 4.31'de verilen spektruma göre 8.47 ppm'de gözlenen singlet pirimidin halkasında bulunan hidrojene, 7.45-6.87 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenlere, 3.98-3.91 ppm'de gözlenen triplet azota bağlı CH₂ hidrojenlerine, 3.81-3.64 ppm'deki dört adet singlet aromatik halkadaki OCH₃ hidrojenlerine aittir. Bütil grubundaki (CH₂-CH₂-CH₂)

hidrojenleri 1.72-1.65 ppm'de, ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) hidrojenleri de 1.36-1.27 ppm'de multipllet olarak, ($-\text{CH}_3$) hidrojenleri 0.92-0.88 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir.

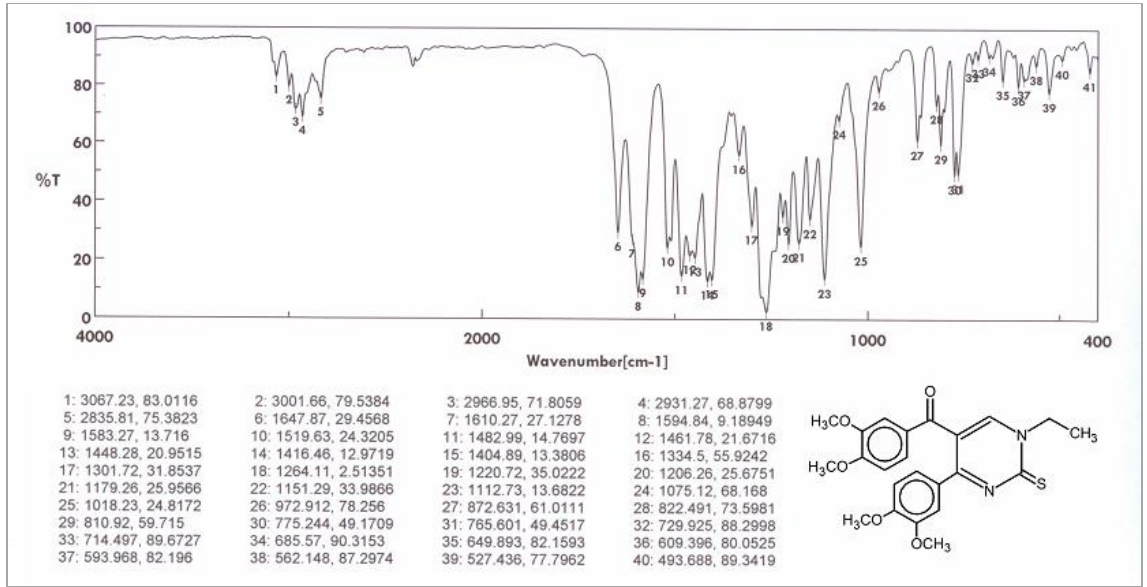
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-bütül-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-13**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.3.5. 4 Bileşiğinin *N*-etiltiyoüre ile Reaksiyonu

0.57 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.13 g *N*-etiltiyoüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Altı saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülde. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün etanolde kristallendiği gözlemlendi. Etanolde kristallendirilen ürün (**C-14**) 0.40 g'dır (verim: % 72). Bileşiğin kapalı formülünün $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ şeklinde olduğu elementel analiz sonucunda anlaşıldı.

C-14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3067\text{-}2836\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H titreşimlerini, 1648 cm^{-1} 'de görülen pik karbonil grubunu, $1610\text{-}1483\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik grubu fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerini temsil etmektedir. 1264 cm^{-1} civarında görülen şiddetli geniş pik C-O-C titreşimlerine, 1179 cm^{-1} 'de görülen pik C=S grubuna aittir.



Şekil 4.32. C-14 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

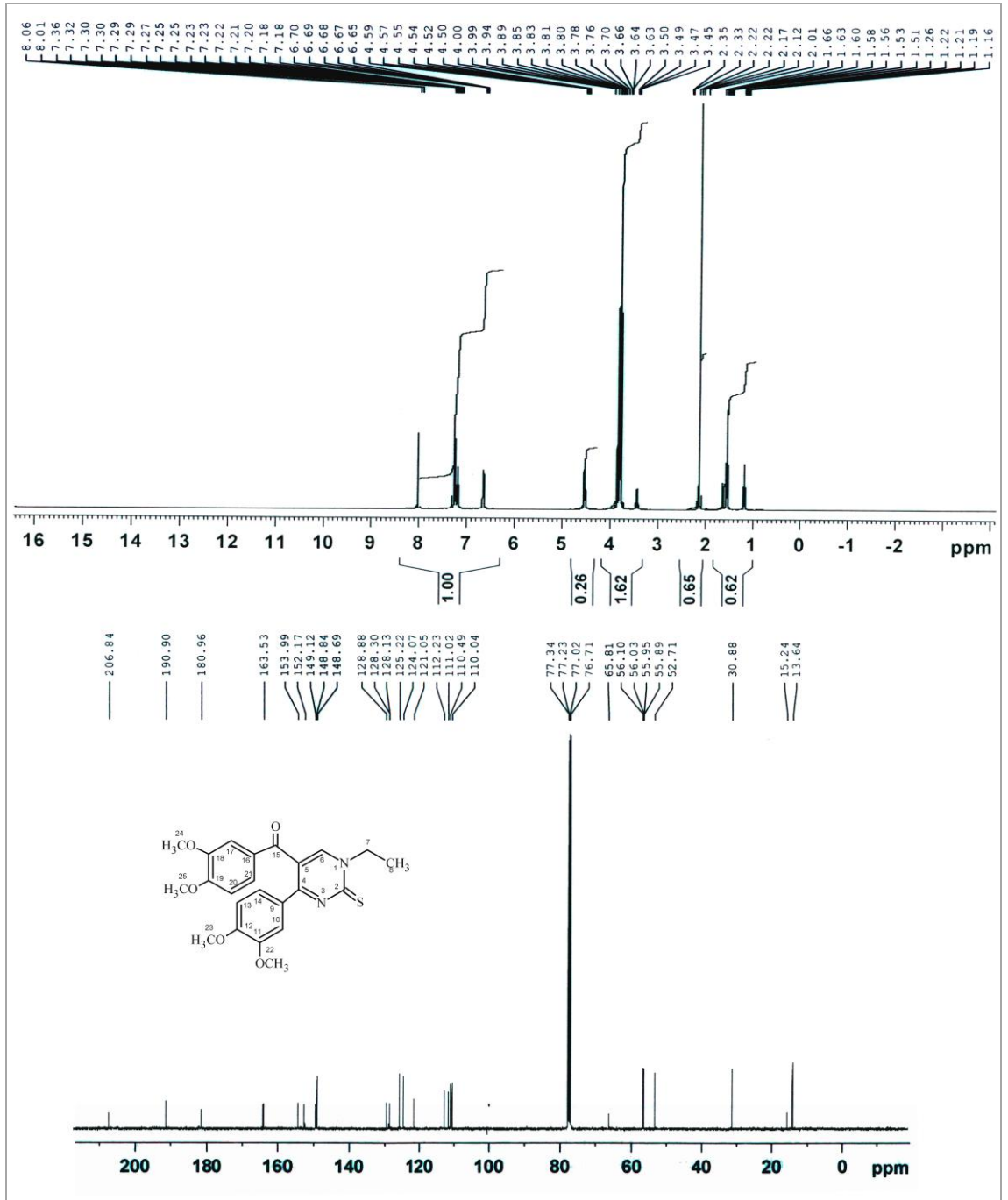
C-14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır. Şekil 4.33'te verilen spektruma göre pirimidin iskeletinde bulunan hidrojen 8.06 ppm'de singlet şeklinde, aromatik hidrojenler 7.36-6.65 ppm arasında multiplet şeklinde, azota bağlı CH_2 hidrojenleri 4.59-4.50 ppm'de quartet şeklinde, aromatik halkada bulunan OCH_3 hidrojenleri 3.89-3.78 ppm'de, alifatik CH_3 hidrojenleri ise 1.63-1.56 ppm'de triplet şeklinde pik vermiştir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma :	8.06	7.36-6.65	4.59-4.50	3.89-3.78	1.63-1.56
Proton Sayısı :	1	6	2	12	3

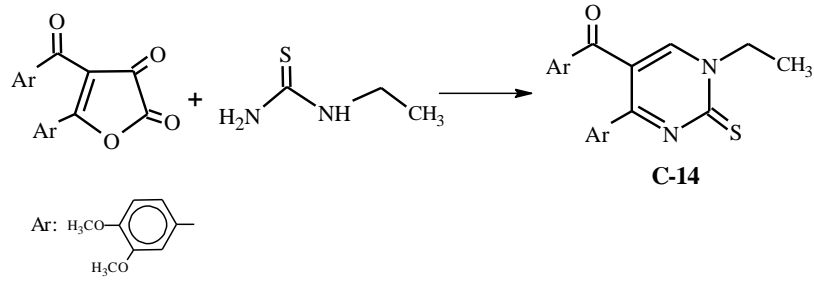
C-14 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-15	: 190.90	Aromatik C'lar:	152.17-110.04
C-2	: 180.96	C-22 - C-25	: 56.10-55.89
C-4	: 163.53	C-7	: 52.71
C-6	: 153.99	C-8	: 13.64



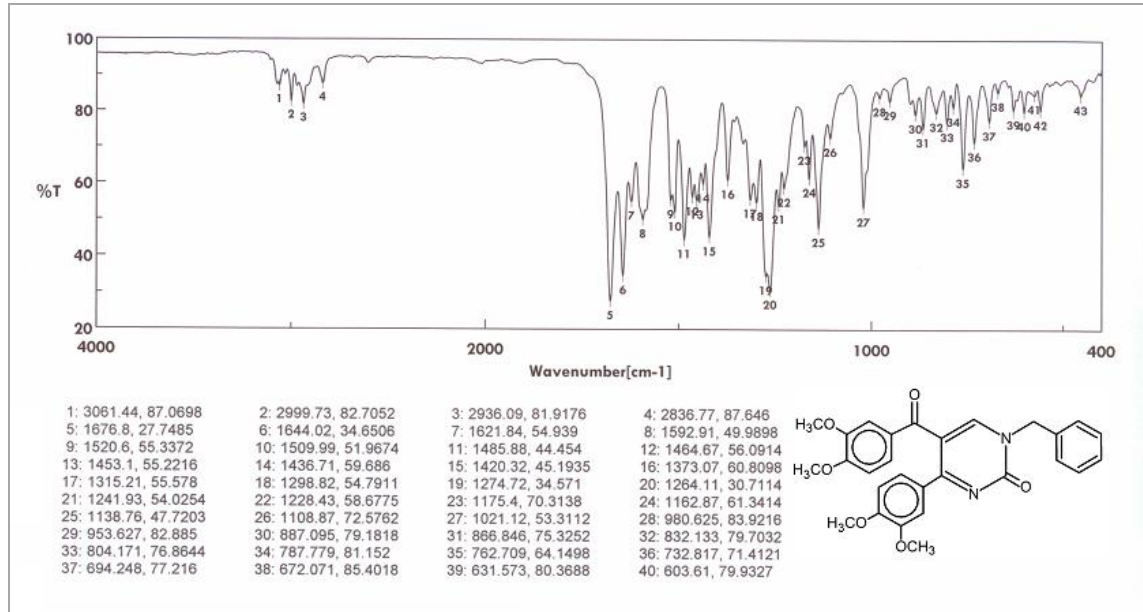
Şekil 4.33. C-14 Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-etil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-tanyon (C-14) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.3.6. 4 Bileşiminin *N*-benzilüre ile Reaksiyonu

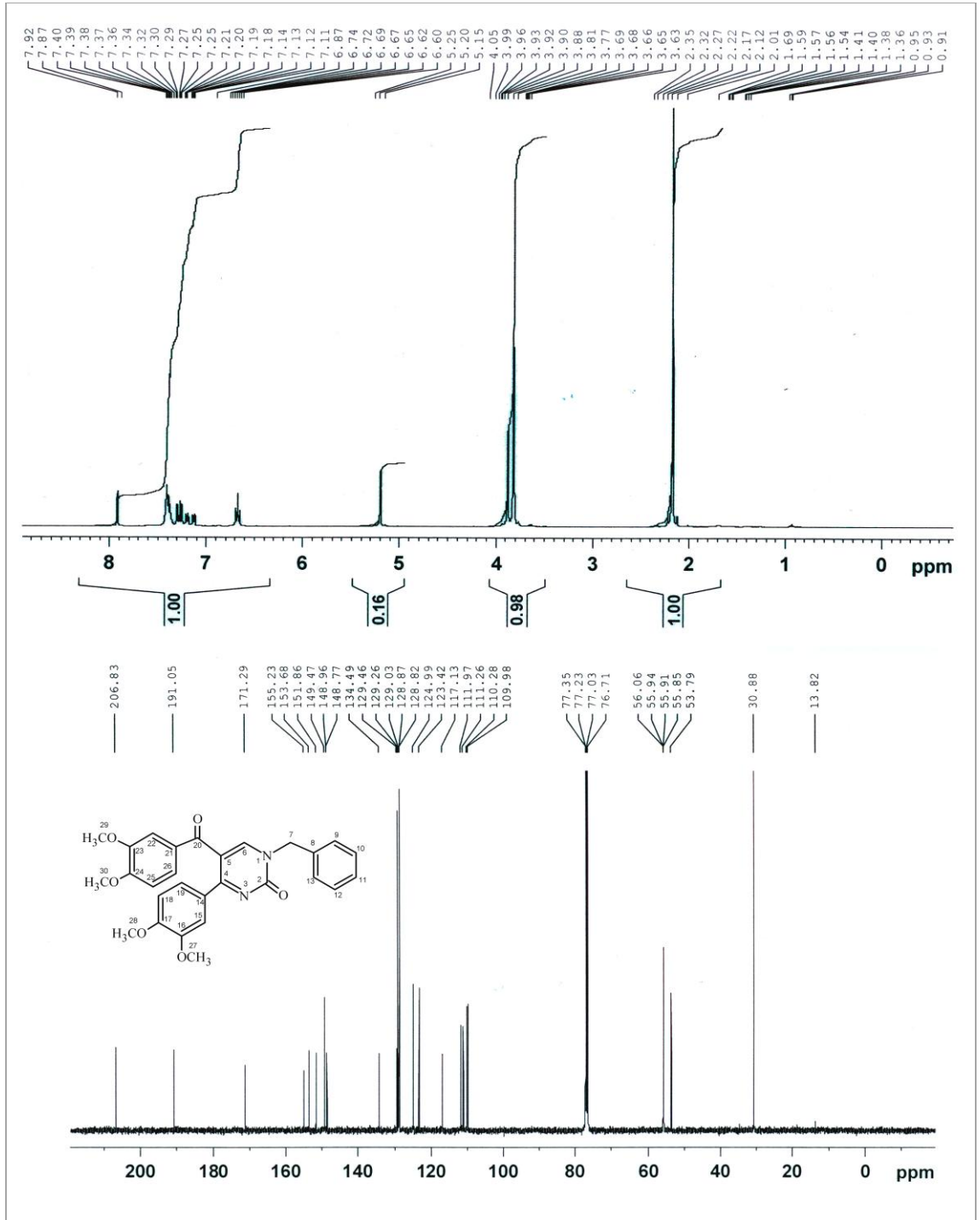
0.50 g 4 bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.12 g *N*-benzilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Üç buçuk saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Bir saat karıştırıldıktan sonra çöken krem renkli ürün vakumda süzülde. Ham ürün *n*-propanolde kristallendirildi. Elde edilen ürün 0.28 g'dır (verim: % 76). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan bu bileşiğin (**C-15**) kapalı formülü $C_{28}H_{26}N_2O_6$ 'dır.



Şekil 4.34. **C-15** Bileşiminin FT-IR spektrumu

Şekil 4.34'te verilen FT-IR spektrumuna göre $3061-2837\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik, alifatik C-H gruplarının, 1677 ve 1644 cm^{-1} 'deki iki adet şiddetli pik karbonil

gruplarının, $1622-1437\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ bağlarının, $1274, 1264\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ gruplarının varlığından söz etmektedir.



Şekil 4.35. C-15 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

Şekil 4.35'te verilen **C-15** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'de çözülerek alınmıştır. Spektruma göre 7.92 ppm'de gözlenen singlet pik pirimidin halkasında bulunan hidrojene, 7.40-6.60 ppm aralığındaki multiplet pik grubu aromatik hidrojenlere, 5.20 ppm'de bulunan singlet pik azota bağlı CH_2 hidrojenlerine, 3.93-3.81 ppm'de gözlenen pik grubu ise aromatik halkadaki OCH_3 hidrojenlerine aittir.

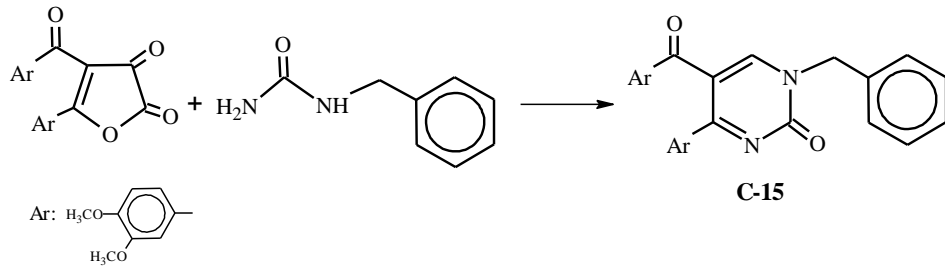
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içersindedir.

Kimyasal Kayma :	7.92	7.40-6.60	5.20	3.93-3.81
Proton Sayısı :	1	11	2	12

C-15 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-20	: 191.05	Aromatik C'lar:	151.86-109.98
C-4	: 171.29	C-5	: 117.13
C-6	: 155.23	C-27 - C-30	: 56.06-55.85
C-2	: 153.68	C-7	: 53.79

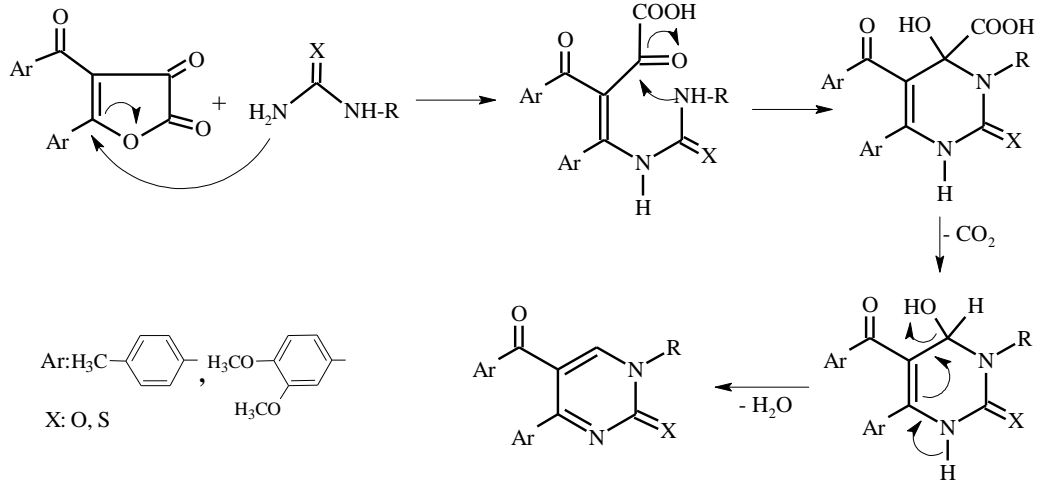
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-benzil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1*H*)-on (**C-15**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.4. C-1 - C-15 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyon Mekanizması

Üre bileşiğindeki NH_2 grubu furandion bileşiği 5 nolu karbon atomuna Michael katılması şeklinde atak yapar ve furan halkası açılır. Ara kademede oluşan α -oksobütanoik asit bileşiğinde bulunan karbonil grubuna ürenin diğer NH grubunun

saldırısı ile tekrar halka kapanır. Sıcaklığın da etkisiyle yapıdan su ve karbondioksit ayrılmasıyla pirimidin bileşikleri elde edilir.



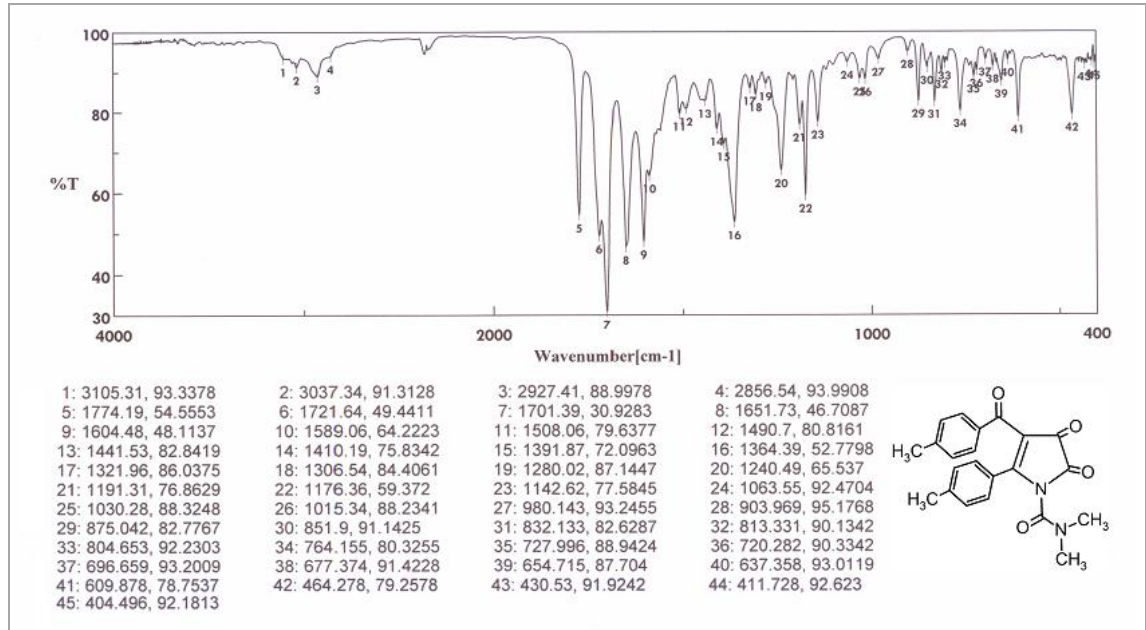
4.5. 3 Bileşiğinin *N,N*-Dialkilüre Türevleri ile Reaksiyonları

Literatür incelendiğinde **1** bileşiğinin asimetrik disüstitüe'lerle (*N,N*-dialkilüre'lerle) reaksiyonları sonucu pirroldion türevi bileşiklerin sentez edildiği görülür [68]. Aynı denemeler **2** bileşiği ile de tekrarlanmış, ancak kararlı ürünler elde edilememiştir. Bu nedenle **3** ve **4** bileşiklerinin de asimetrik disüstitüe'lerle reaksiyon verip veremeyeceği merak edilerek bu yönde çalışmalar yapılmış ve literatüre paralel olan aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

4.5.1. 3 Bileşiğinin *N,N*-dimetilüre ile Reaksiyonu

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.15 g *N,N*-dimetilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk turuncuya doğru değişmeye başladı. Altı saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. On iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ham ürün (**C-16**) vakumda süzöldü. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Kristallendirme çalışmaları sonucu 2-propanol ve toluende kristallendiği gözlemlendi. 0.29 g ürün elde edildi (verim: % 47). Elementel analiz çalışmaları neticesinde molekülün kapalı formülününün C₂₂H₂₀N₂O₄ olduğu belirlendi.

Şekil 4.36'da verilen **C-16** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3105-2856 cm^{-1} aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimleri, 1774, 1722, 1701, 1652 cm^{-1} 'de karbonil gruplarının titreşimleri, 1604-1441 cm^{-1} aralığında fenil ve pirrol halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri gözlenmektedir.



Şekil 4.36. **C-16** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.37'de verilen **C-16** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları, CDCl_3 'da çözülüp Varian XL Gemini 200 MHz NMR spektrofotometresi kullanılarak Erzurum Atatürk Üniversitesi'nde alınmıştır. 7.98-7.25 ppm arasında gözlenen pikler aromatik hidrojenleri, 3.37 ve 3.17 ppm'de gözlenen iki adet singlet pik azota bağlı CH_3 hidrojenlerini, 2.50 ve 2.44 ppm'de gözlenen singlet pikler de aromatik halkada bulunan CH_3 hidrojenlerini temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma : 7.98-7.25 3.37,3.17 2.50,2.44

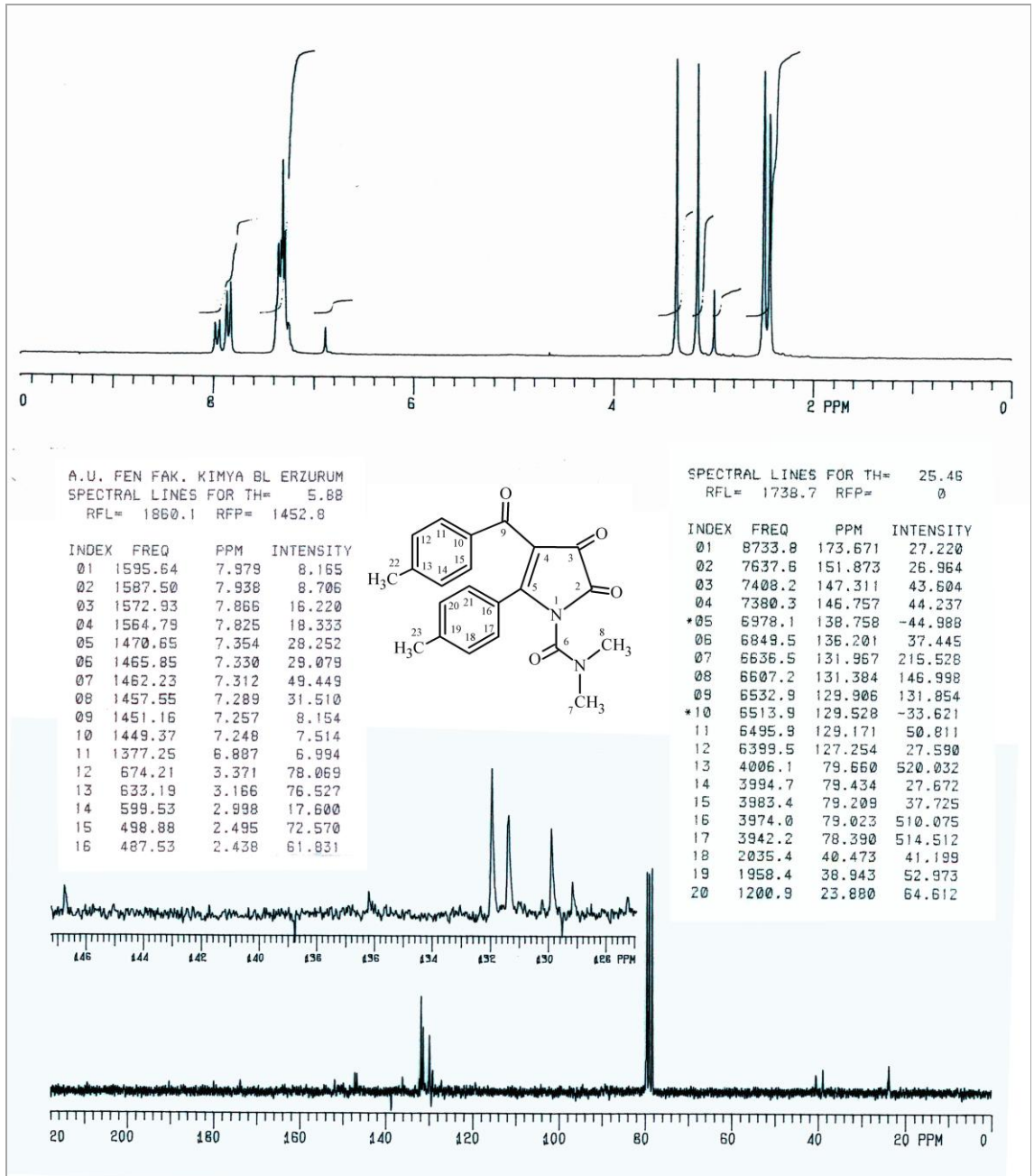
Proton Sayısı : 8 6 6

C-16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-9 : 190.8

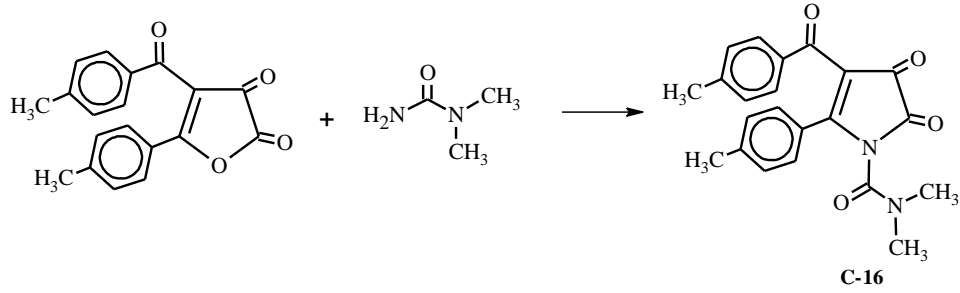
Aromatik C'lar: 147.3-127.3

C-3	: 180.2	C-7, C-8	: 40.5, 38.9
C-2	: 173.7	C-23	: 23.9
C-6	: 163.8	C-22	: 23.8
C-5	: 152.0		



Şekil 4.37. C-16 Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

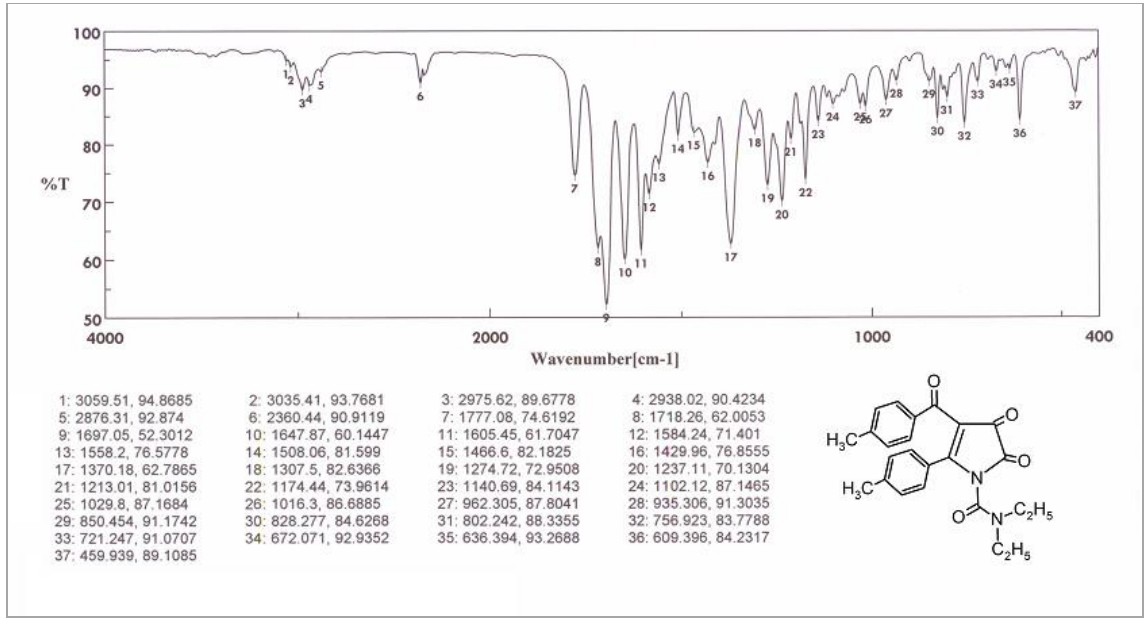
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-(*N,N*-dimetilkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-pirrodion (**C-16**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



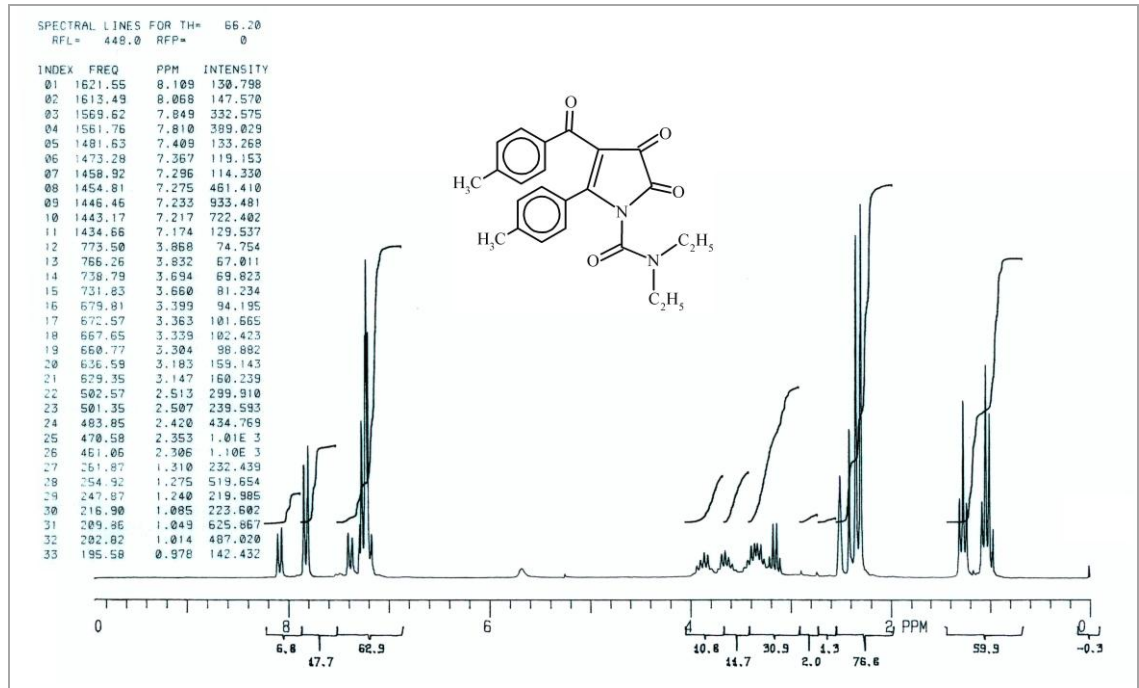
4.5.2. 3 Bileşiğinin *N,N*-dietilüre ile reaksiyonu

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.19 g *N,N*-dietilüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk turuncuya doğru değişmeye başladı. Dört buçuk saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. On iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ham ürün (**C-17**) vakumda süzülde. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. 0.32 g ürün elde edildi (verim: % 49). Kristallendirme çalışmaları sonucu 2-propanol ve toluende kristallendiği gözlemlendi. Her iki çözücü ile de kristallendirme yapıldı. **C-17** bileşiğinin kapalı formülünün $C_{24}H_{24}N_2O_4$ olduğu elementel analiz çalışmaları sonucu belirlendi.

C-17 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik, alifatik C-H titreşimleri $3060-2876\text{ cm}^{-1}$ aralığında, moleküldeki karbonil grupları $1777, 1718, 1697, 1648\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, fenil ve pirrol halkası $C=C, C=N$ titreşimleri ise $1605-1430\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler olarak görülmektedirler.



Şekil 4.38. C-17 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

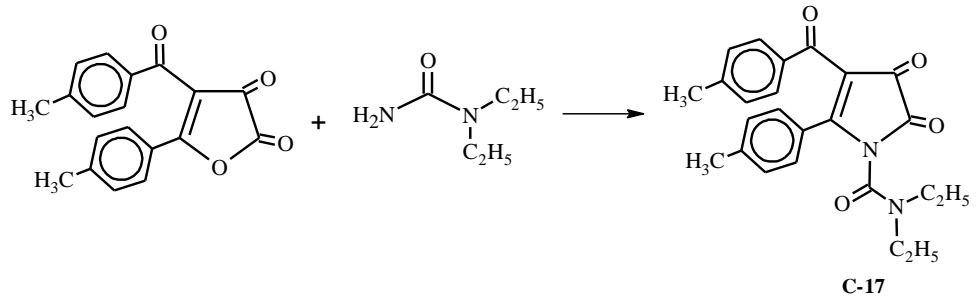
Şekil 4.39. C-17 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiği zaman 8.11-7.17 ppm aralığında aromatik protonların, 3.40-3.15 ppm'de azota bağlı CH₂ protonlarının, 2.35-2.31 ppm'de aromatik halkadaki CH₃ protonlarının, 1.28-1.05 ppm'de ise alifatik CH₃ protonlarının pik verdiği gözlenmektedir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal Kayma :	8.11-7.17	3.40-3.15	2.35-2.31	1.28-1.05
Proton Sayısı :	8	4	6	6

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-(*N,N*-diethylkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-pirrolidion (**C-17**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

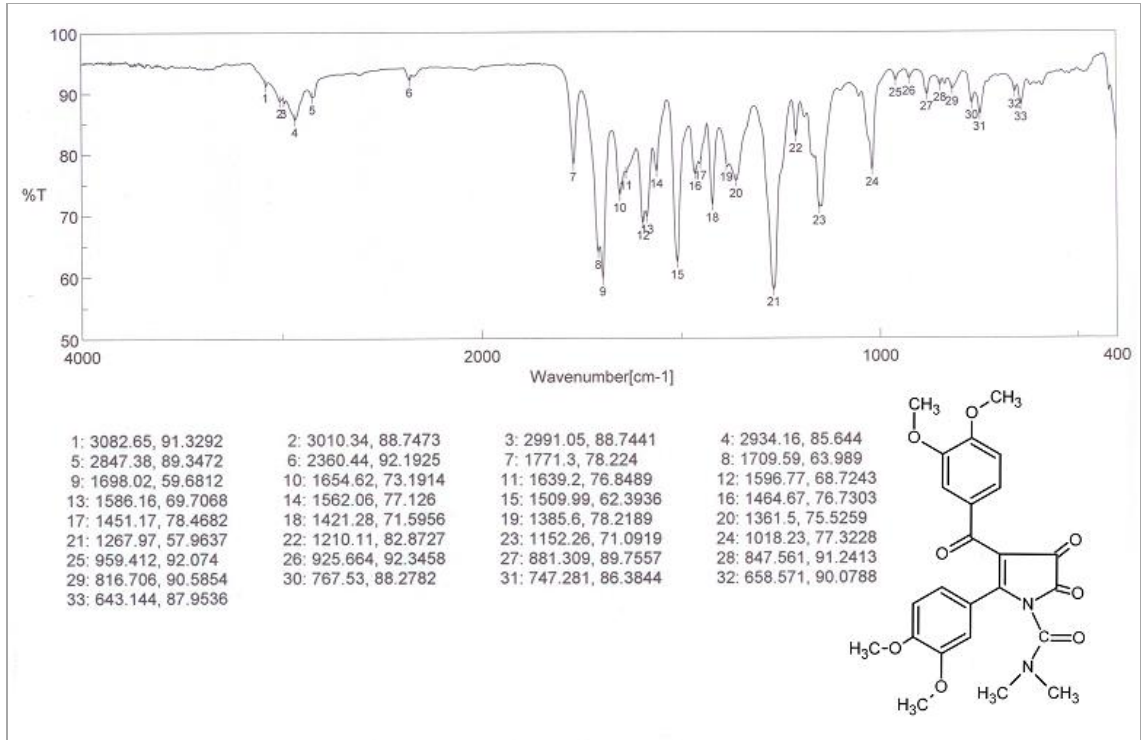


4.6. 4 Bileşiği ile *N,N*-Dialkilüre Türevlerinin Reaksiyonları

4.6.1. 4 Bileşiğinin *N,N*-dimetilüre ile reaksiyonu

0.40 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.09 g *N,N*-dimetilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk turuncuya dönüşmeye başladı. Dört saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldıktan sonra çöken turuncu renkli ham ürün vakumda süzülde. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. 2-propanolde kristallendirildi. 0.32 g ürün (**C-18**) elde edildi (verim: % 68). Kapalı formülünün $C_{24}H_{24}N_2O_8$ olduğu elementel analiz çalışmaları sonucu belirlendi.

C-18 Bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik, alifatik C-H titreşimleri 3083-2847 cm^{-1} aralığında, moleküldeki karbonil grupları 1771, 1710, 1698, 1655 cm^{-1} 'lerde, fenil ve pirrol halkası $C=C$, $C=N$ titreşimleri ise 1597-1451 cm^{-1} aralığında, C-O-C titreşimleri ise 1268 cm^{-1} 'de pik vermektedir.

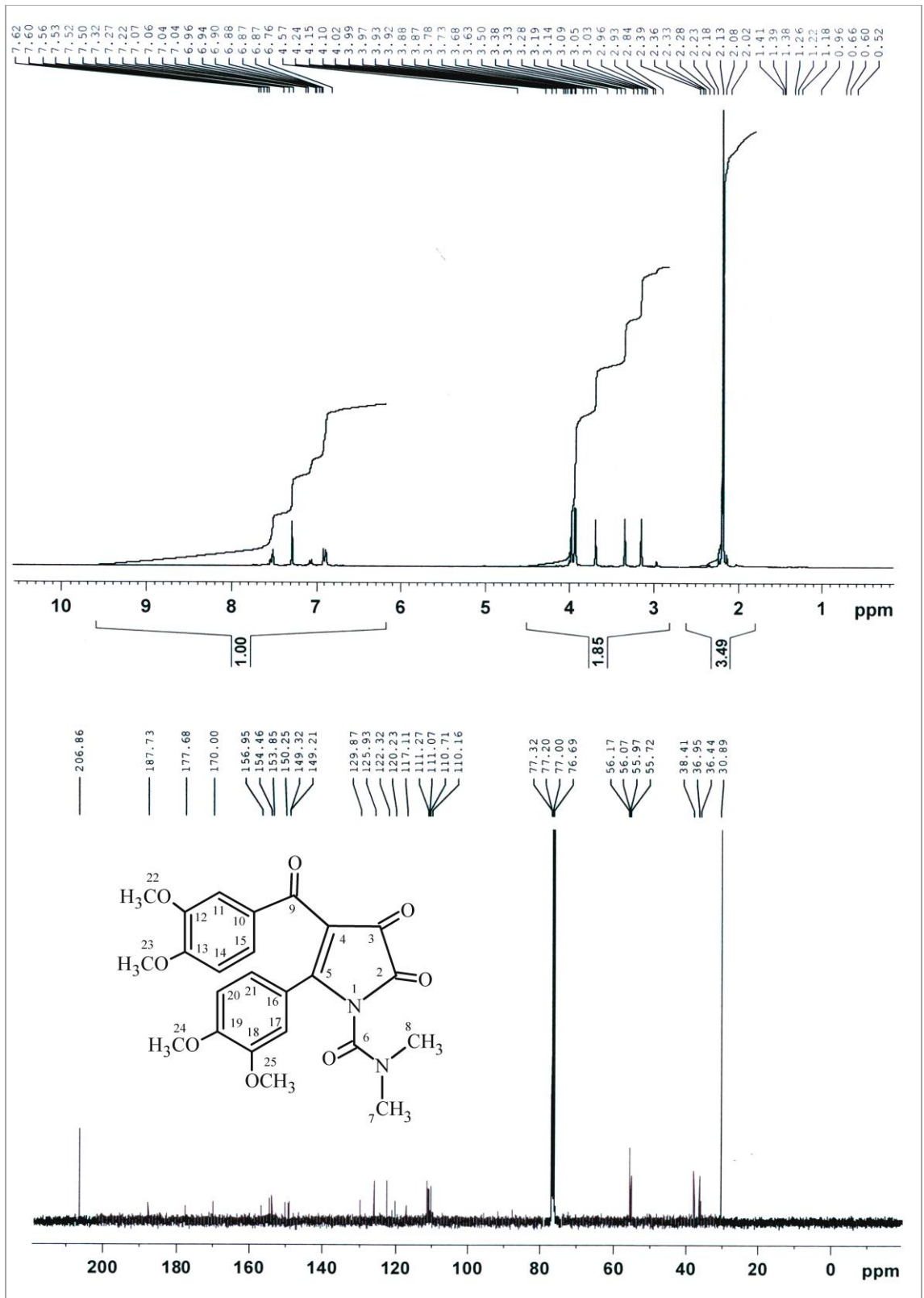


Şekil 4.40. C-18 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-18 Bileşiğinin 400 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ ve 100 MHz'lik $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.41'de görülmektedir. Spektruma göre aromatik hidrojenler 7.62-6.76 ppm aralığında, OCH_3 gruplarına ait pikler 3.99-3.63 ppm aralığında, azota bağlı CH_3 hidrojenleri 3.38 ve 3.14 ppm'de sinyal olarak gözlenmiştir.

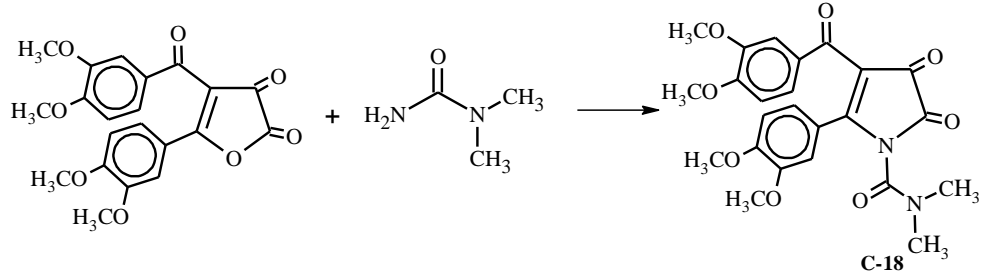
C-18 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-9 : 187.73	C-6 : 154.46
C-3 : 177.68	Aromatik C'lar: 150.25-110.16
C-2 : 170.00	C-22 - C-25 : 56.17-55.72
C-5 : 156.95	C-7, C-8 : 38.41, 36.95



Şekil 4.41. C-18 Bileşiminin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

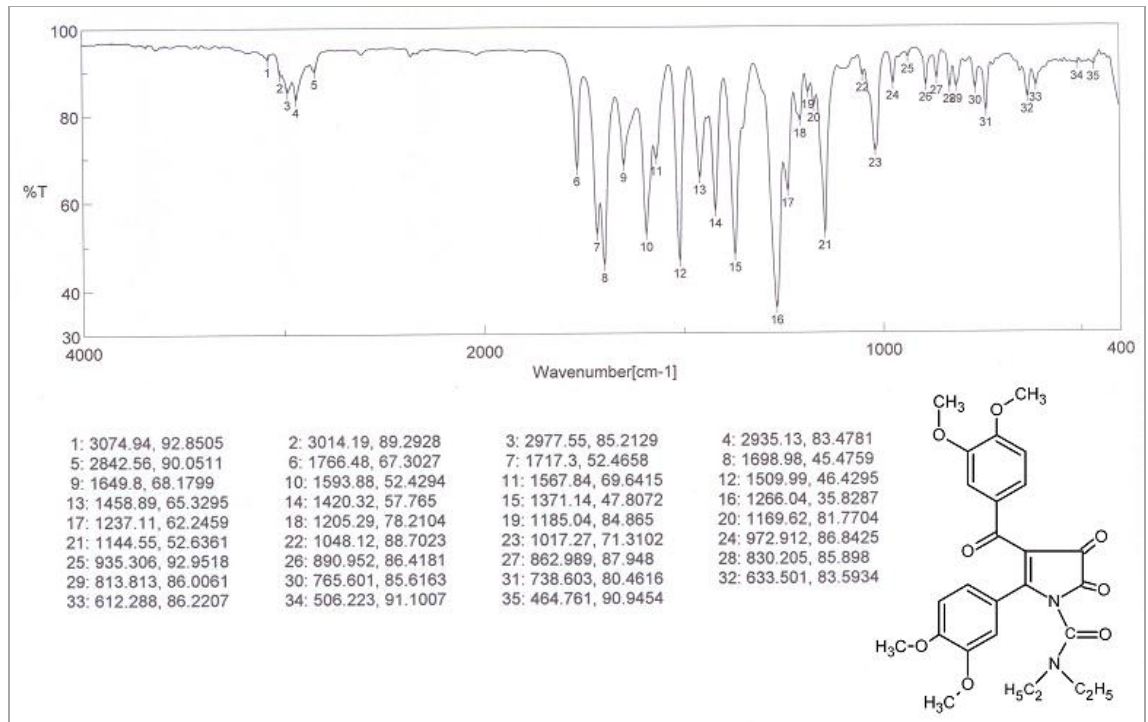
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-(*N,N*-dimetilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-pirroldion (**C-18**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



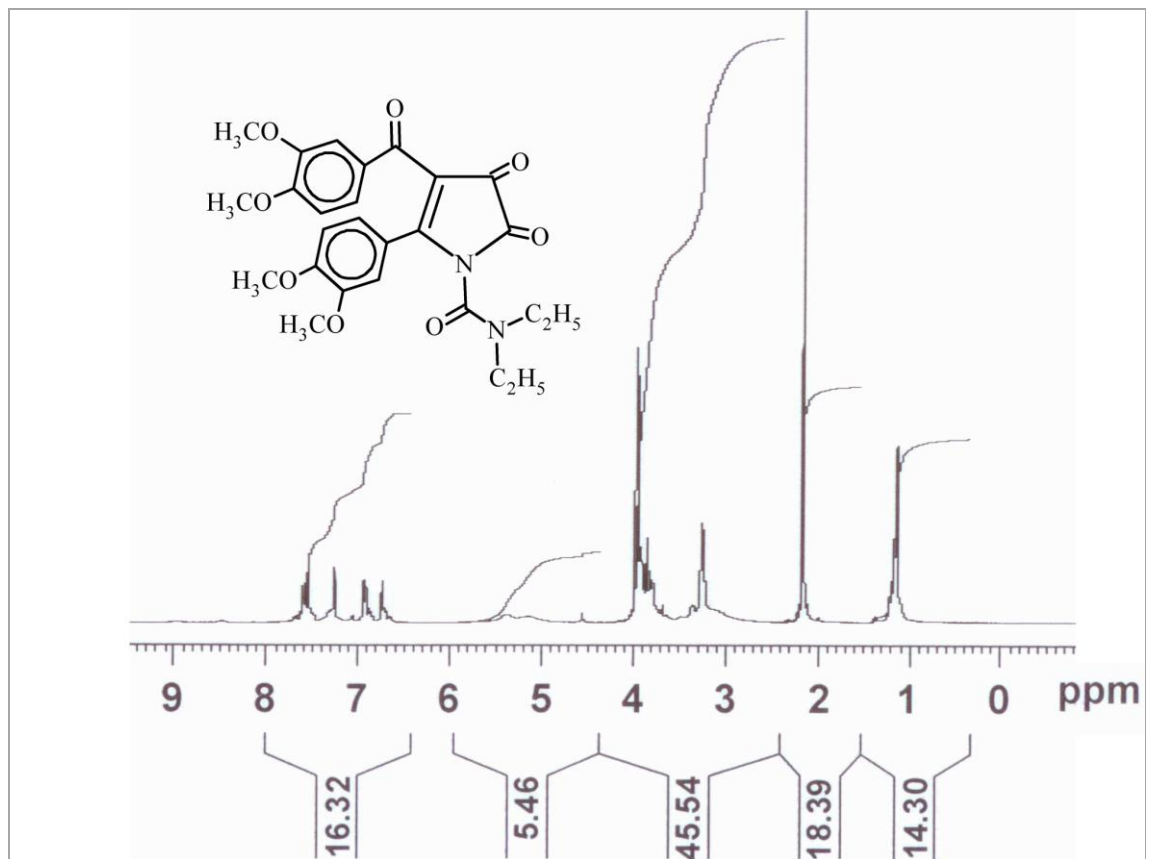
4.6.2. 4 Bileşiğinin *N,N*-dietilüre ile reaksiyonu

0.40 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözüldü. Üzerine 0.12 g *N,N*-dietilüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokuldu. On dakika sonra renk turuncuya dönüşmeye başladı. Dört buçuk saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atıldı. Üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldıktan sonra çöken turuncu renkli ham ürün vakumda süzüldü. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. 2-propanolde kristallendirildi. 0.27 g ürün (**C-19**) elde edildi (verim: % 54). Elementel analiz sonucu kapalı formülünün C₂₆H₂₈N₂O₈ olduğu belirlendi.

Şekil 4.42'de verilen **C-19** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3075-2843 cm⁻¹ aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimleri, 1766, 1717, 1699, 1650 cm⁻¹'lerde karbonil gruplarının titreşimleri, 1594-1459 cm⁻¹ aralığında fenil ve pirrol halkası C=C, C=N titreşimleri, 1266 cm⁻¹'de C-O-C titreşimleri gözlenmektedir.

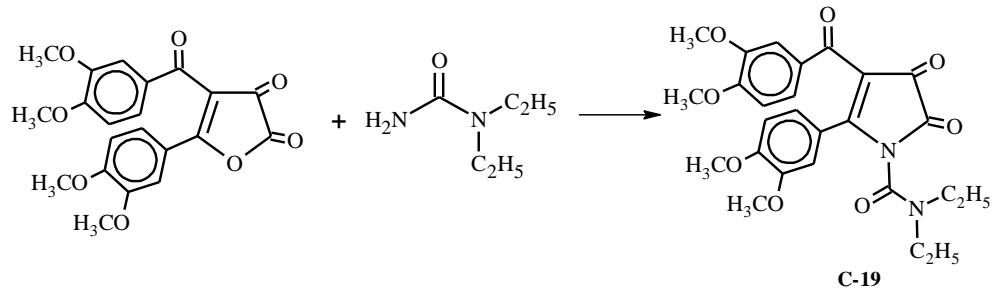


Şekil 4.42. C-19 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.43. C-19 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

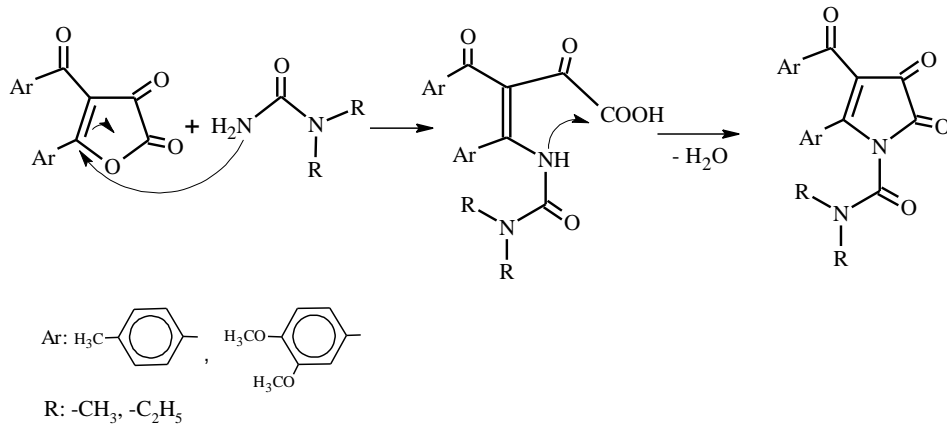
Şekil 4.43'te verilen **C-19** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'da çözümlenerek alınmıştır. Spektruma göre aromatik hidrojenlerin 7.60-6.70 ppm aralığında, moleküldeki metoksi grubu hidrojenlerinin 4.00-3.70 ppm aralığında, azota bağlı CH_2 hidrojenlerinin 3.35-3.20 ppm aralığında, etil gruplarında bulunan CH_3 hidrojenlerinin 1.25-1.10 ppm aralığında pik verdiğini söyleyebiliriz.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 1-(*N,N*-dietilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-pirroldion (**C-19**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.7. C-16 - C-19 Bileşiklerin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

2,3-Pirroldion bileşikleri oluşurken ilk basamak, asimetrik disüstitüe ürede bulunan NH_2 grubunun furan halkası 5 nolu karbonuna nükleofilik atağı ile başlar. Halka açılması ve devamında su kaybı ile tekrar halka kapanması sonucu nihai ürün elde edilir.

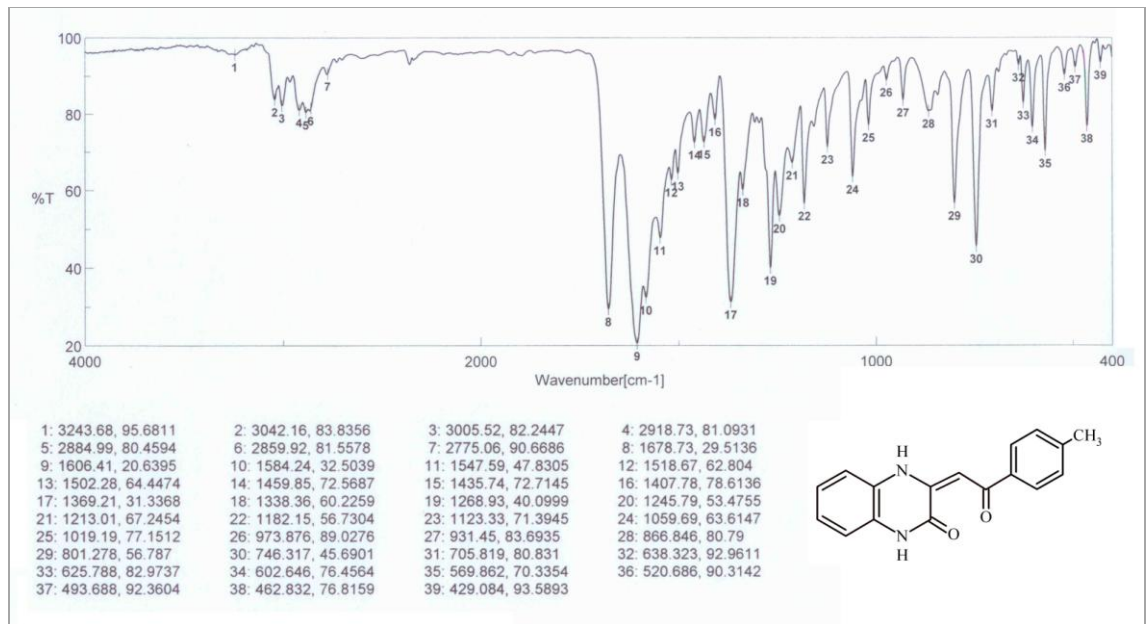


4.8. 2,3- Pirroldion Bileşiklerinin Aromatik Diamin Bileşikleri ile Reaksiyonları

Literatür incelendiğinde 2,3-pirroldion tipi bileşiklerin 1,2-fenilendiamin ile gerçekleştirilen reaksiyonlarından kinoksalin iskeletine sahip bileşiklerin sentez edildiği görülür [52,117]. Sentezlediğimiz 2,3-pirroldion tipi C-16 - C-19 bileşiklerinin de benzer reaksiyonları vereceğini düşünerek bu bileşiklerin aromatik diaminler ile reaksiyonlarını incelemeye karar verdik.

4.8.1. C-16 ve C-17 Bileşiklerinin 1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu

0.40 g C-17 bileşiği 0.11 g 1,2-fenilendiamin ile etanollü ortamda geri soğutucu altında on beş dakika kaynatıldı. Daha sonra ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığında bir gün karışması sağlandı. Bu süre sonunda çöken sarı renkli ürün süzüldü. Asetik asit-su (1:2) karışımında kristallendirildi. Elde edilen ürün 0.19 g'dır (verim: % 69). Yapılan TLC, IR ve erime noktası tetkikleriyle, başlangıç maddelerinden farklı, saf bir ürünün elde edildiği anlaşıldı. Yukarıda bahsedilen denemenin benzeri C-16 bileşiği içinde tekrarlandı. Elde edilen ürünlerin TLC ve erime noktası kontrolleri neticesinde aynı olduğu gözlemlendi. Laboratuvarımızda yapılan elementel analiz çalışmaları sonucu elde edilen bu bileşiğin kapalı formülünün $C_{17}H_{14}N_2O_2$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.44. C-20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-20 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3244 cm^{-1} 'de $\text{NH} \rightleftharpoons \text{OH}$ gerilmeleri, $3042\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimleri, 1679 cm^{-1} 'de karbonil grubu titreşimleri, $1606\text{-}1407\text{ cm}^{-1}$ aralığında fenil ve kinoksalin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ titreşimleri görülmektedir.

CDCl_3 'da çözülerek alınan **C-20** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 4.45'te verilmiştir. Spektrum incelendiğinde kinoksalin halkası N-H hidrojenlerinin 13.85 ppm tautomeri fenolik O-H hidrojenlerinin de 10.00 ppm 'de, aromatik hidrojenlerin $8.00\text{-}7.20\text{ ppm}$ aralığında, $(=\text{CH}-)$ hidrojeninin 7.00 ppm 'de, toli grubundaki CH_3 hidrojenlerinin 2.45 ppm 'de pik verdiği görülür.

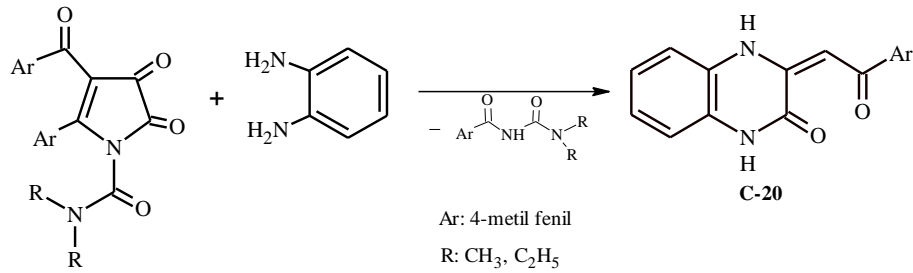
C-18 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C-12 : 190.42 C-11 : 91.04

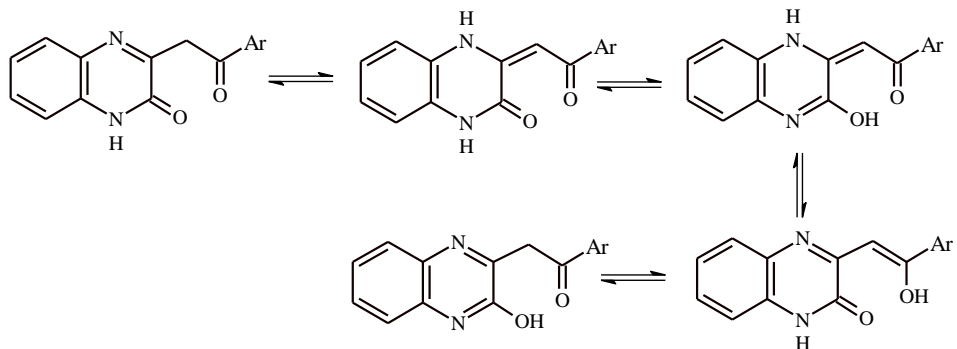
C-2 : 157.40 C-19 : 21.59

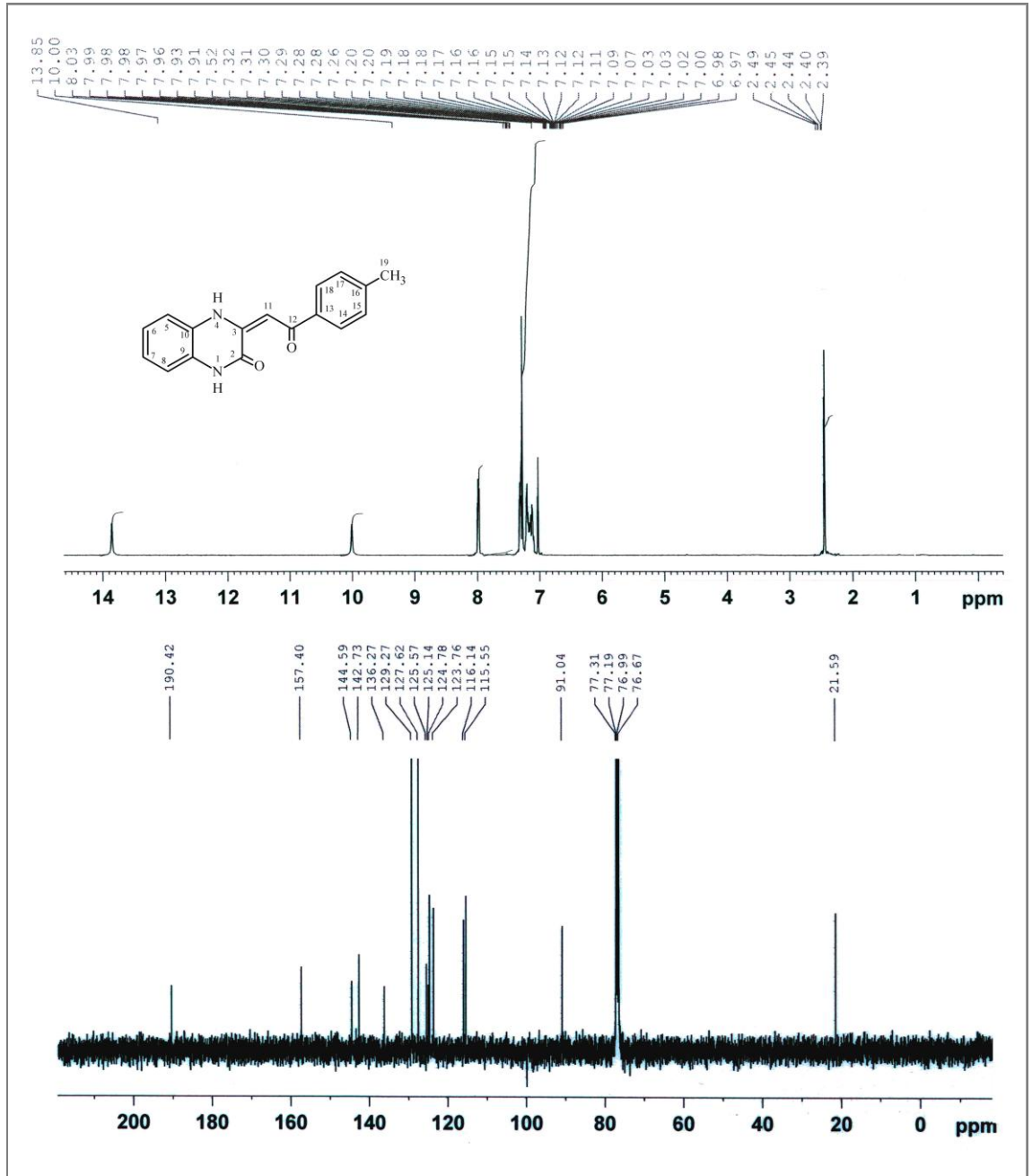
Aromatik C'lar: 144.59-115.55

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 3-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (**C-20**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



Elde edilen bu bileşiğin tautomer yapıları aşağıdaki gibi gösterilebilir.





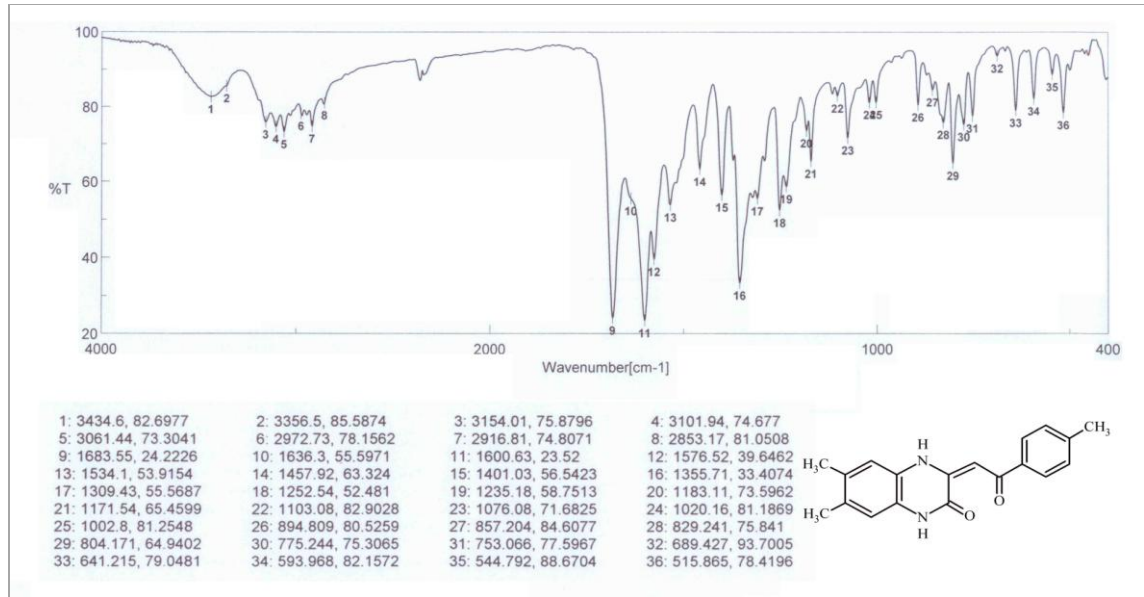
Şekil 4.45. C-20 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

4.8.2. C-16 ve C-17 Bileşiklerinin 4,5-Dimetil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

C-16 ve C-17 bileşiklerinin 1,2-fenilendiamin ile gerçekleştirilen reaksiyon şartları sadece etanol değil, benzen, toluen gibi çözücüler ile 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin bileşiği için de denendi. Ancak yapılan incelemelerde kinoksalin bileşiği oluşurken ayrılan grubun (açıl üre) bir kısmının ayrılmadan kaldığı, reaksiyon sonunda ürünün

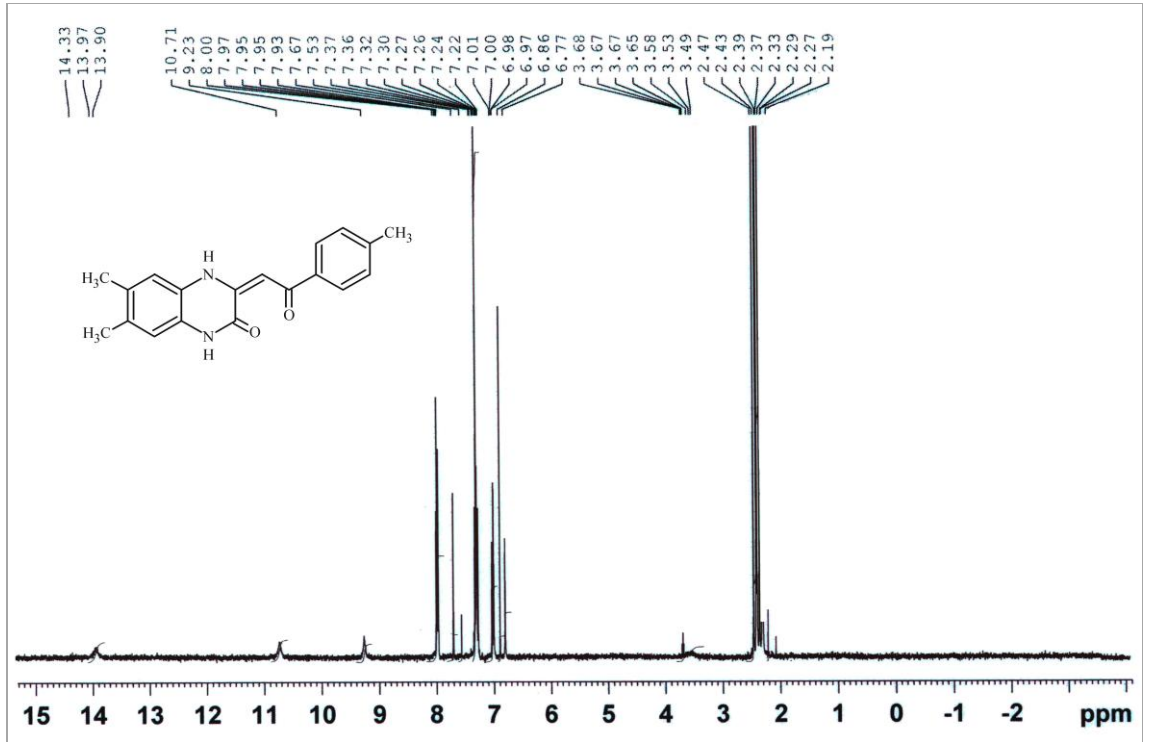
karışım halinde olduğu gözlemlendi. Bunun üzerine reaksiyon şartları üzerinde çalışmalara devam edildi.

0.50 g **C-16** ve 0.18 g 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin 30 mL etanol içerisinde yaklaşık on beş dakika kaynatıldı. Daha sonra reaksiyon ortamına 1 mL 2N NaOH çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. 1N HCl ile reaksiyon ortamının pH değeri 4 civarına getirildi. Buzdolabında yaklaşık bir saat bekletildikten sonra çöken turuncu renkli ürün süzülde. Sırasıyla asetik asit, etanol ve eter ile yıkandı. Elde edilen ürün 0.25 g'dır (verim: % 61). Yapılan incelemeler sonucu elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf bir bileşik (**C-21**) olduğu anlaşıldı. Elementel analiz çalışmaları sonucu bu bileşiğin kapalı formülünün $C_{19}H_{18}N_2O_2$ olduğu belirlendi. Aynı denemeler **C-17** bileşiği ile de tekrarlandı. Denemeler sonucu aynı bileşiğin elde edildiği TLC, erime noktası ve IR tetkikleri sonucu anlaşıldı.



Şekil 4.46. **C-21** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

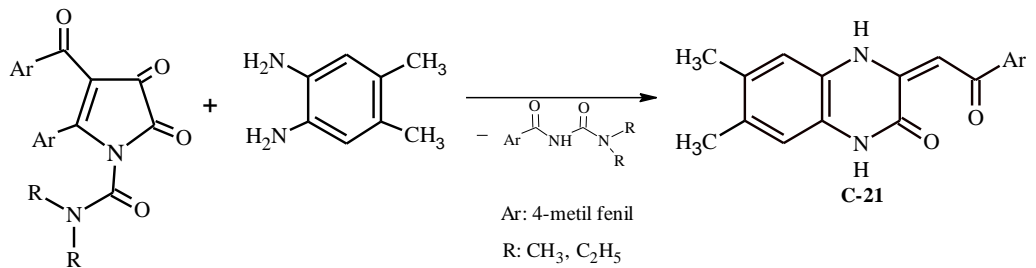
C-21 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3154-2853\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, alifatik C-H ve N-H titreşimleri, 1684 cm^{-1} 'de karbonil grubu titreşimleri, $1601-1458\text{ cm}^{-1}$ aralığında fenil ve kinoksalin halkası $C=C$, $C=N$ titreşimleri görülmektedir.



Şekil 4.47. C-21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

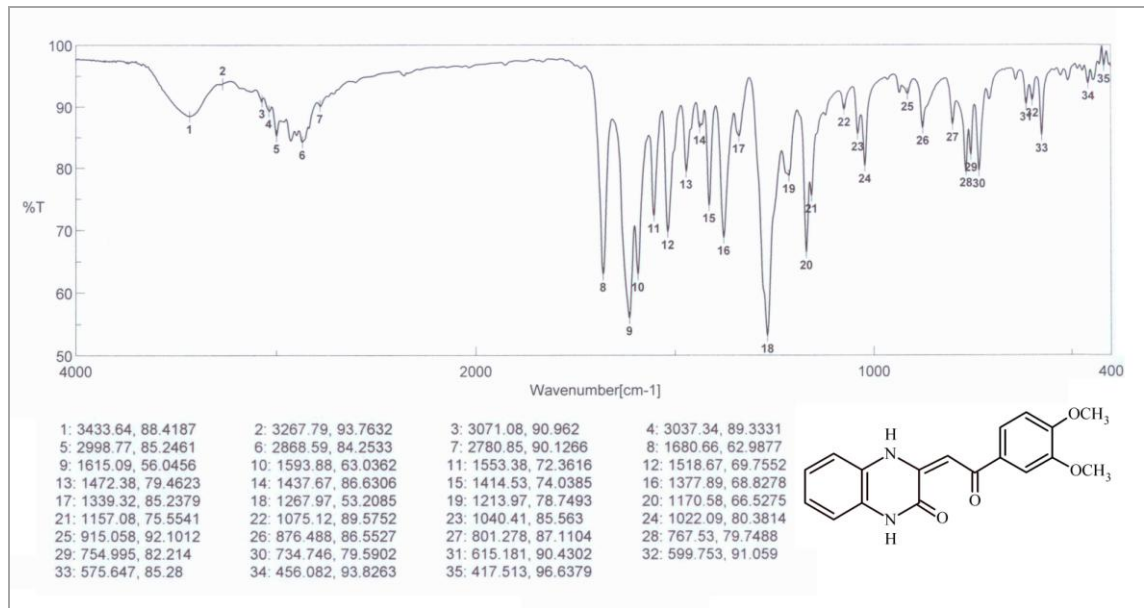
C-21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında kinoksalin halkası N-H ve tautomer OH hidrojenlerinin 13.90 ve 10.71 ppm'de, aromatik hidrojenlerin 8.00-6.86 ppm aralığında, (=CH-) hidrojeninin 6.77 ppm'de, aril gruplarındaki CH_3 hidrojenlerinin 2.47-2.33 ppm aralığında pik verdiği görülür.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 6,7-dimetil-3-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (C-21) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.8.3. C-18 ve C-19 Bileşiklerinin 1,2-Fenilendiamin ile Reaksiyonu

0.47 g **C-18** bileşiği ve 0.11 g 1,2-fenilendiamin bileşiği 30 mL etanolde geri soğutucu altında on beş dakika kaynatıldı. Daha sonra ısıtma işlemine son verilip reaksiyon ortamına 1 mL 2 N NaOH çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldı. Ertesi gün 1N HCl ile reaksiyon ortamının pH değeri 4 civarına getirildi. Buzdolabında yaklaşık bir saat bekletildikten sonra çöken sarı renkli, pamuksu ürün (**C-22**) süzüldü. Çeşitli çözücülerle yıkama sonucu saflaştırıldı. Elde edilen ürün 0.24 g'dır (verim: % 74). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Bileşiğin kapalı formülünün $C_{18}H_{16}N_2O_4$ şeklinde olduğu elemental analiz sonucunda anlaşıldı. Yapılan çalışma **C-19** bileşiği ile de tekrarlandı. Aynı sonuç elde edildi.

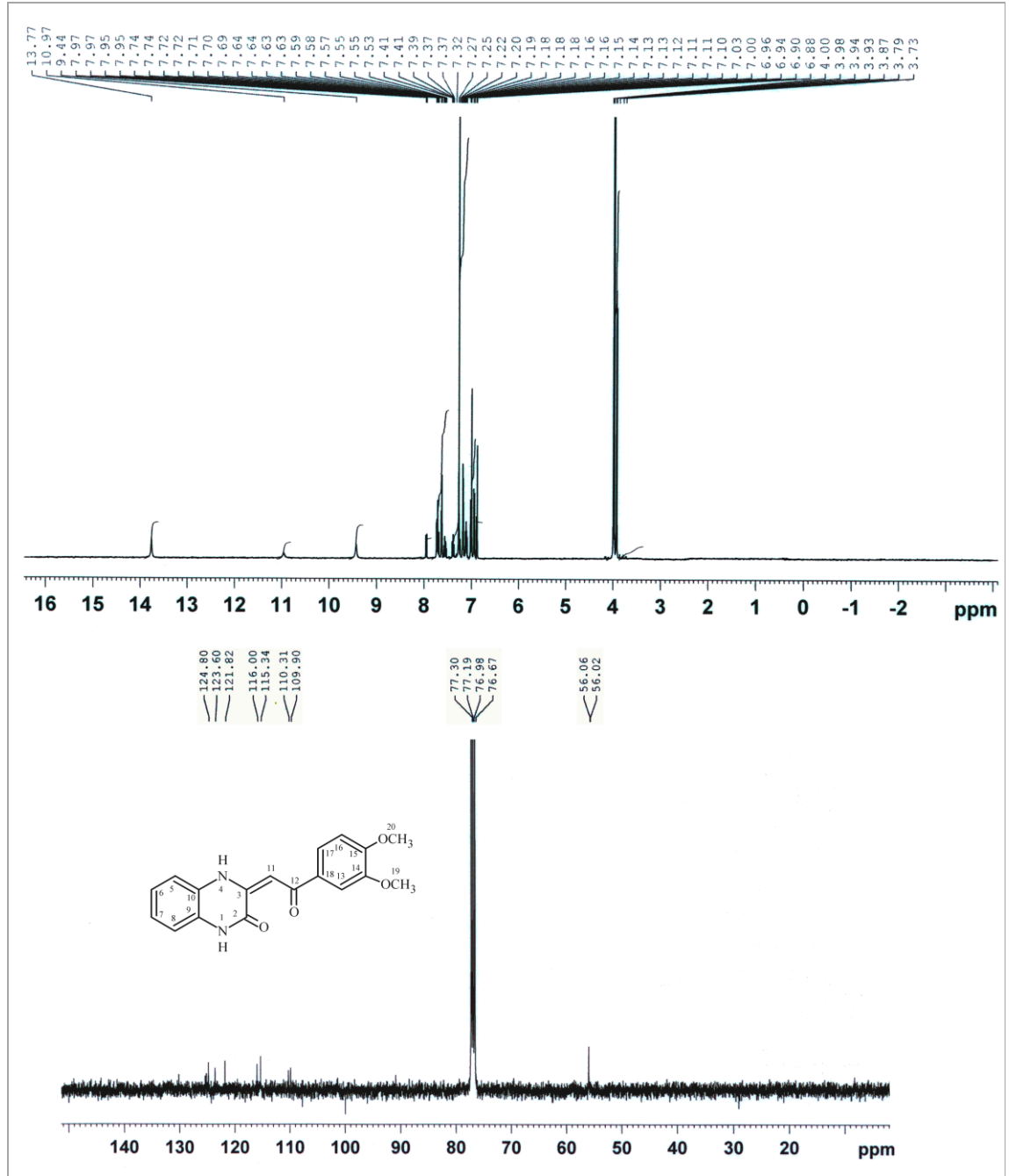


Şekil 4.48. **C-22** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-22 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3268-2780\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H ve N-H titreşimlerini, 1681 cm^{-1} 'de görülen pik karbonil grubu titreşimlerini, $1615-1472\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler fenil ve kinoksalin halkası $C\equiv C$, $C\equiv N$ titreşimlerini, 1268 cm^{-1} C-O-C titreşimlerini temsil etmektedir.

Kinoksalin-2-on türevi olan **C-22** bileşiğinin 400 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yer alan 13.77, 10.97 ve 9.44 ppm'deki pikler kinoksalin halkası N-H ve tautomerindeki

O-H hidrojenlerine aittir. Aromatik hidrojenler 7.97-6.90 ppm arasında pik olarak gözlenmiştir. (=CH-) hidrojeni 6.88 ppm'de, aril grubundaki metoksi hidrojenleri ise 3.94 ve 3.87 ppm'de pik vermiştir.

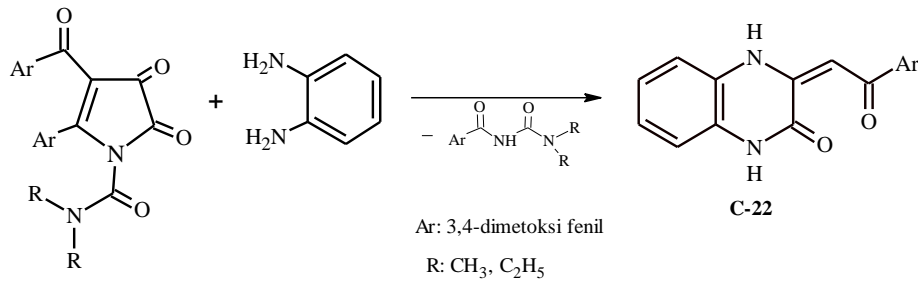


Şekil 4.49. C-22 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

C-22 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 56.06 ve 56.02 ppm'de aril grubundaki metoksi karbonları, 91.00 ppm civarında kinoksalin halkası 3 nolu konumda

bulunan (=CH-) karbonu pik olarak gözlenmiştir. Spektrum taraması 150 ppm civarına kadar yapıldığından aromatik karbonların bir kısmı gözlenmekte (145.00-109.90 ppm), karbonil grupları ise gözlenmemektedir.

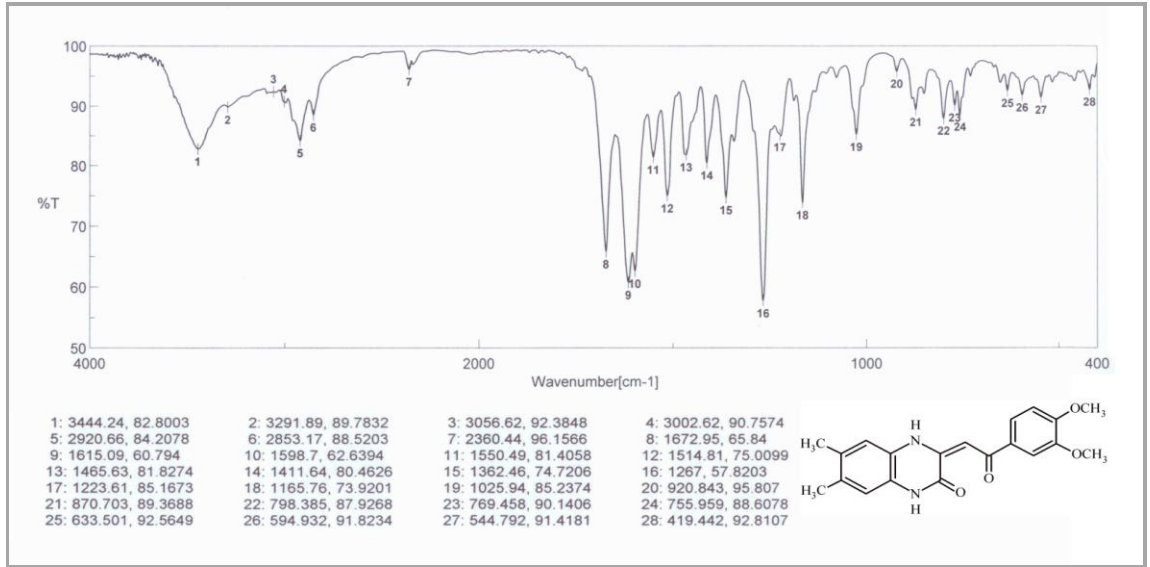
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1*H*)-on (**C-22**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



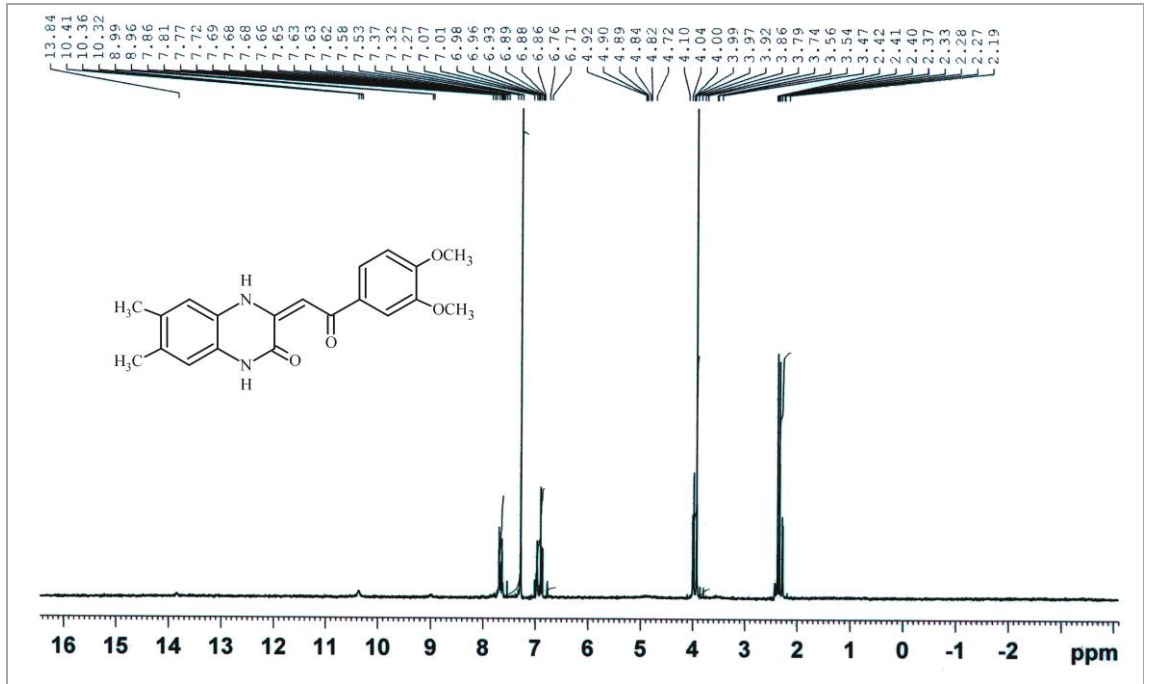
4.8.4. C-18 ve C-19 Bileşiklerinin 4,5-Dimetil-1,2-fenilendiamin ile Reaksiyonu

0.47 g **C-18** bileşiği ve 0.14 g 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin kullanılarak **C-22** bileşiğinin sentez metodu aynen uygulandı. Turuncu renkli ürün (**C-23**) elde edildi. Elde edilen ürün 0.23 g'dır (verim: % 65). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz çalışmaları sonucu **C-23** bileşiğinin kapalı formülünün C₂₀H₂₀N₂O₄ olduğu anlaşılmıştır.

C-23 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3291-2853 cm⁻¹ arasında görülen pikler moleküldeki aromatik, alifatik C-H ve N-H titreşimlerini, 1673 cm⁻¹'de görülen pik karbonil grubu titreşimlerini, 1615-1466 cm⁻¹ aralığındaki pikler fenil ve kinoksalin halkası C=C, C=N titreşimlerini, 1268 cm⁻¹ C-O-C titreşimlerini temsil etmektedir.

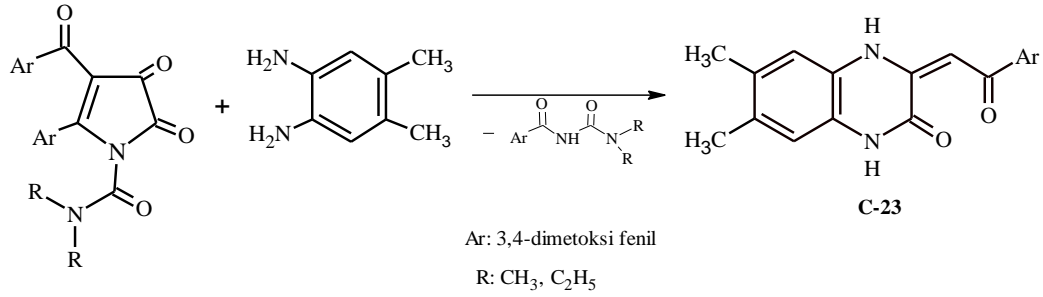


Şekil 4.50. C-23 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.51. C-23 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

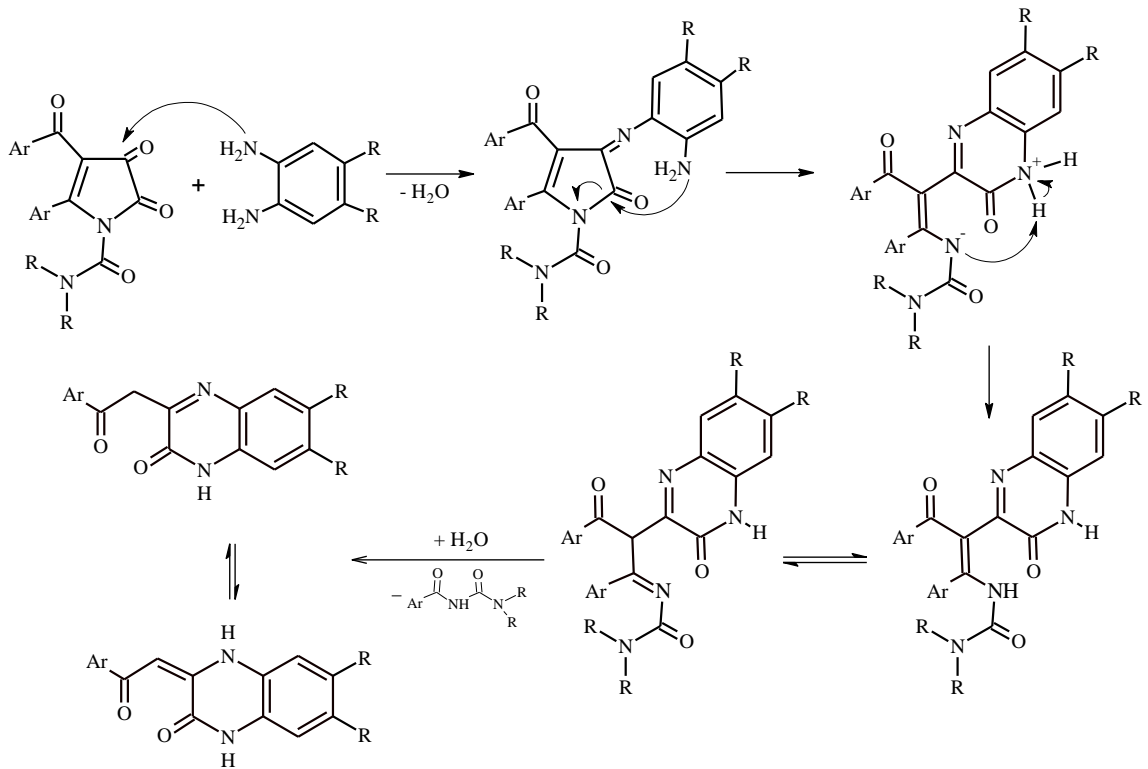
Şekil 4.51’de verilen C-23 bileşiğinin 400 MHz’lik ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde kinoksalin halkası NH \rightleftharpoons OH hidrojenlerinin 13.84 ve 10.41 ppm’de, aromatik hidrojenlerin 7.86-6.86 ppm aralığında, (=CH-) hidrojeninin 6.76 ppm’de, metoksi gruplarının 4.04 ve 3.99 ppm’de, kinoksalin halkası CH₃ hidrojenlerinin 2.33 ve 2.28 ppm’de pik verdiği görülür.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 6,7-dimetil-3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1*H*)-on (**C-23**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.9. C-20 - C-23 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

Reaksiyon aromatik diamin bileşiğindeki NH₂ grubunun pirrol halkası 3 nolu karbonil grubuna nükleofilik atağı ile başlar. Bunu, diğer NH₂ grubunun 2 nolu karbonil grubuna saldırısı takip eder. Bunun neticesinde pirrol halkası açılır ve oluşan ara üründen hidrolizle polar bir grubun ayrılması ile kararlı kinoksalin-2-on bileşikleri oluşur.



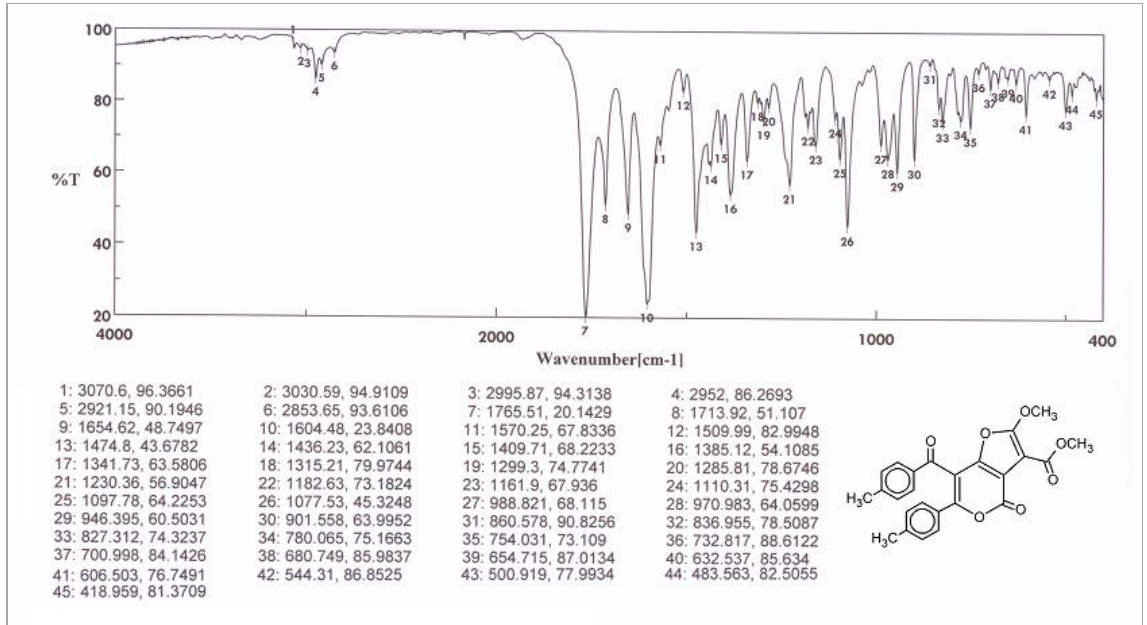
4.10. 2,3-Furandion Türevi Bileşiklerin Trifenil fosfin ve Dialkilasetilen dikarboksilatlar ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

Son yıllarda preparatif organik kimya alanında trifenil fosfin (TPP) ve dialkilasetilen dikarboksilat'ın etkileştirilmesiyle elde edilen karbon nükleofili ara ürünlerinin reaksiyonları oldukça ilgi çekmektedir [111]. 4-Aroil-5-aril-2,3-furandion bileşikleri, yapısındaki elektropozitif merkezler nedeniyle nükleofillere karşı oldukça hassastırlar [50,51]. Bu nedenle 2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve dialkilasetilen dikarboksilat ile etkileştirilmesiyle yeni bileşiklerin sentez edilebileceği düşünülerek bu yönde çalışmalar yapılmıştır. Tez çalışmamızın bu bölümü 2,3-furandion'ların şimdiye kadar hiç yapılmamış orjinal reaksiyonlarını ve ürünlerini içermektedir.

4.10.1. 3 Bileşiğinin TPP ve Dimetil asetilendikarboksilat ile Reaksiyonu

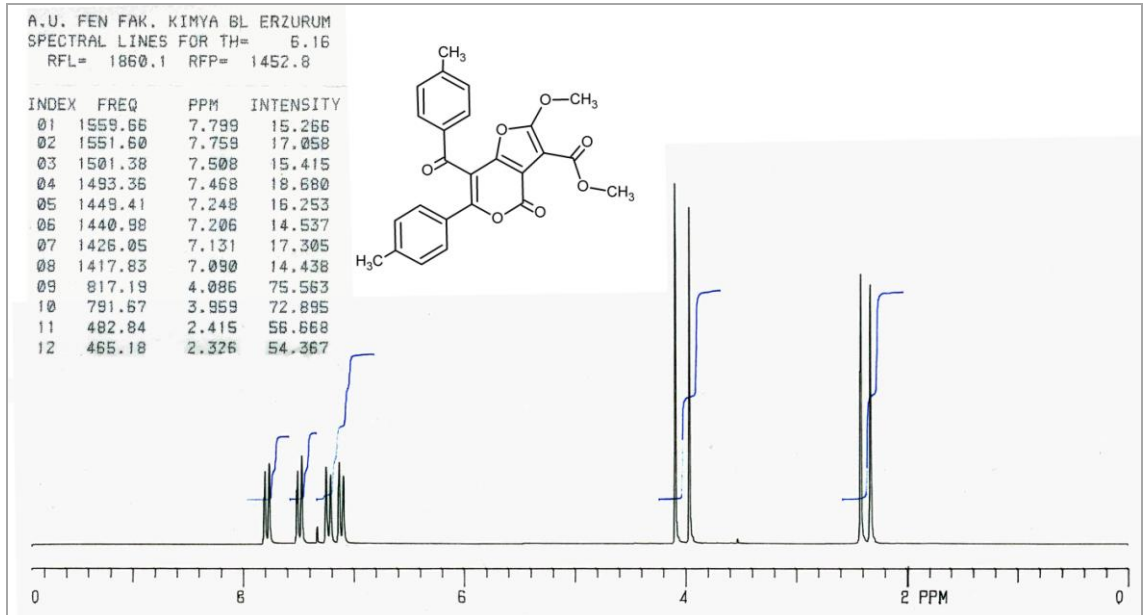
0.50 g **3** bileşiği ile 0.20 mL dimetil asetilendikarboksilat (DMAD) üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülüp geri soğutucu altına yerleştirildi. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.43 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işlemi biter bitmez ısıtıcı açılarak benzenin kaynaması sağlandı. Benzenin kaynamasıyla renk koyu kırmızıya doğru değişmeye başladı. Yaklaşık on beş dakika sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine metanol eklendi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzüldü. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün metanolde kristallendiği gözlemlendi. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşiğin oluştuğu anlaşıldı. 0.36 g ürün (**C-24**) elde edildi (verim: % 51). Bileşiğin elementel analiz çalışmaları sonucu kapalı formülünün $C_{25}H_{20}O_7$ olduğu belirlendi.

Şekil 4.52'de verilen **C-24** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında 3071-2854 cm^{-1} aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimlerine ait pikler, 1766, 1714, 1655 cm^{-1} larde karbonil grubu titreşimlerine ait pikler, 1604-1475 cm^{-1} aralığında aromatik C=C titreşimlerine ait pikler, 1230 cm^{-1} civarında ise C-O-C titreşimine ait pik görülmektedir.



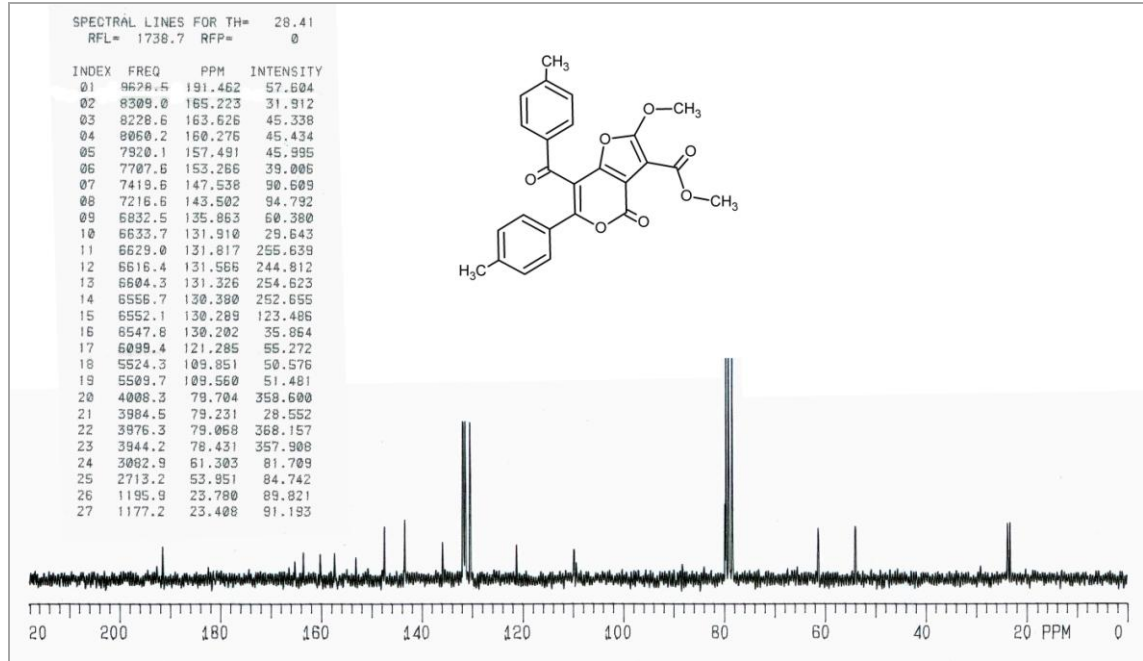
Şekil 4.52. C-24 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-24 Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian Gemini 200 model spektrometrede sırasıyla 200 MHz ve 50 MHz'de CDCl_3 'da çözülerek alınmıştır.

Şekil 4.53. C-24 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Molekülün ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde 7.80-7.09 ppm arasında görülen piklerin aromatik hidrojenlere, 4.09 ve 3.96 ppm'de gözlenen singlet piklerin

moleküldeki metoksi hidrojenlerine, 2.42 ve 2.33 ppm'de gözlenen iki adet singlet pikin aromatik halka metil hidrojenlerine ait olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.54. C-24 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

C-24 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O : 191.46

C=O (ester) : 160.28

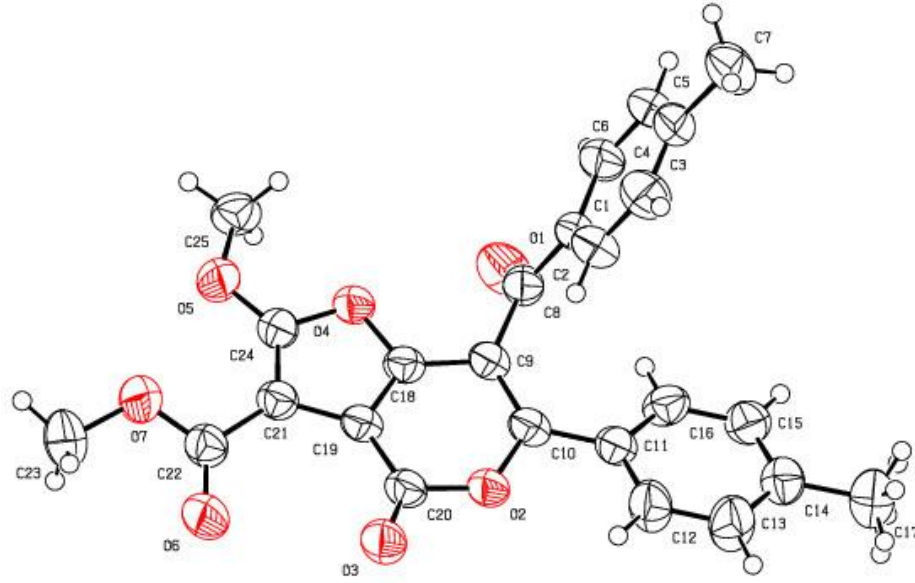
C=O (lakton) : 157.49

Aromatik ve halka C : 165.22-88.60

-OCH₃ : 61.30, 53.95

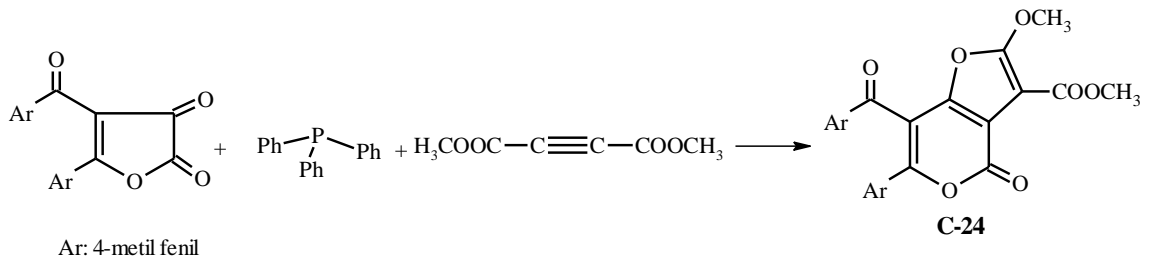
-CH₃ : 23.78, 23.41.

Ayrıca C-24 bileşiğinin X-ışını çalışmaları yapılmış ve bileşiğinin yapısını belirleyen çalışma verilerinden çıkarılan ortep çizim sonucu aşağıda verilmiştir:



Şekil 4.55. C-24 Bileşiğinin Ortep Çizimi

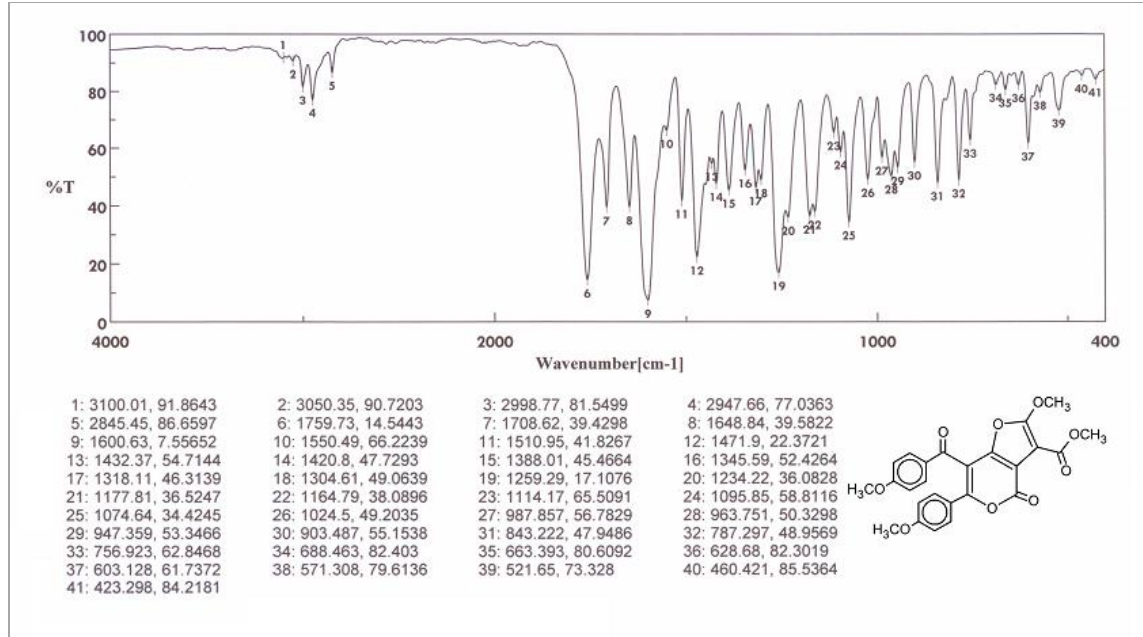
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması metil 7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-metoksi-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (C-24) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir:



4.10.2. 2 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu

0.50 g 2 bileşiği ile 0.18 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülüp geri soğutucu altına yerleştirildi. 0.39 g TPP 5 mL benzende çözüldü. Oda sıcaklığında damla damla diğer karışım üzerine ilave edildi. Damlatma işlemi biter bitmez çözelti yaklaşık on beş dakika kaynatıldıktan sonra benzen rotavaporda uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine 2-propanol eklendi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzülde. Ham ürün 1-propanolde kristallendirildi. 0.25 g ürün (C-25) elde edildi (verim: % 36). C-25 Bileşiğinin TLC ve erime noktası tayini

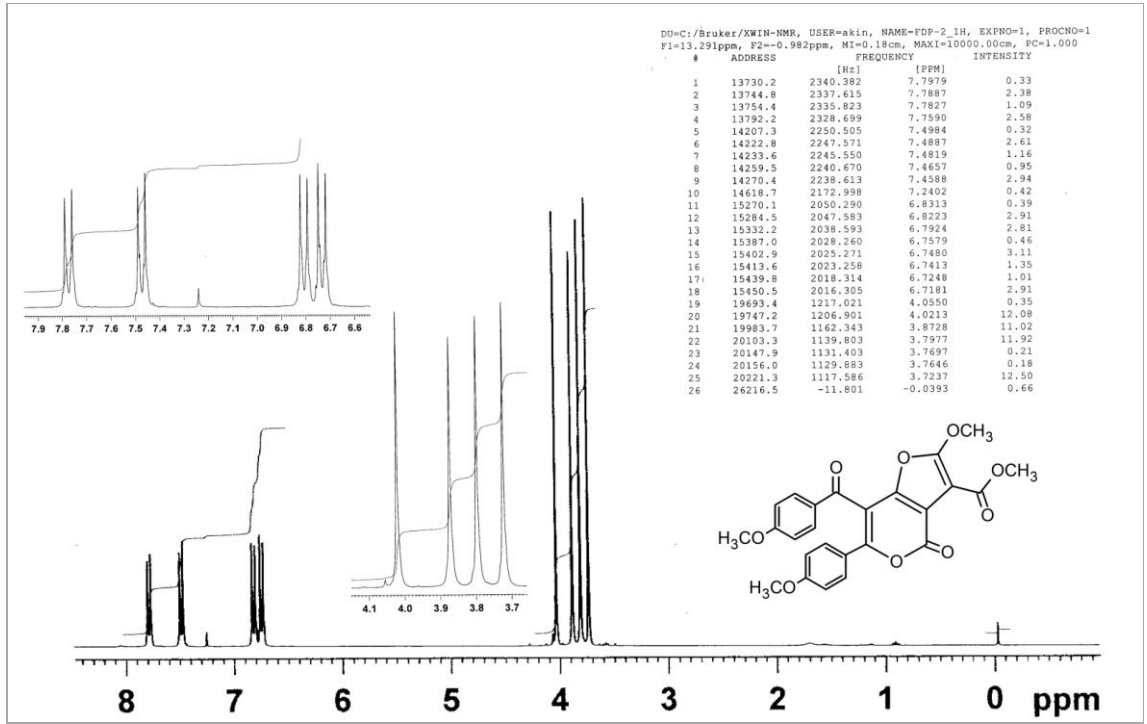
ile yapılan incelemelerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz çalışmaları sonucu kapalı formülünün $C_{25}H_{20}O_9$ olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.56. C-25 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.56’da verilen C-25 bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik, alifatik C-H titreşimleri $3100-2845\text{ cm}^{-1}$ aralığında, moleküldeki karbonil gruplarına ait titreşimler $1760, 1709, 1649\text{ cm}^{-1}$ ’lerde, aromatik $C=C$ titreşimleri $1601-1472\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-O-C grubuna ait titreşim ise 1259 cm^{-1} ’de sinyal olarak görülmektedir.

Şekil 4.57’de verilen C-25 bileşiğinin 300 MHz’lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 ’da çözülerek alınmıştır. Spektrumda $7.80-6.72\text{ ppm}$ arasında aromatik hidrojenler, $4.02-3.72\text{ ppm}$ arasında metoksi hidrojenleri dört adet singlet şeklinde pik vermişlerdir.



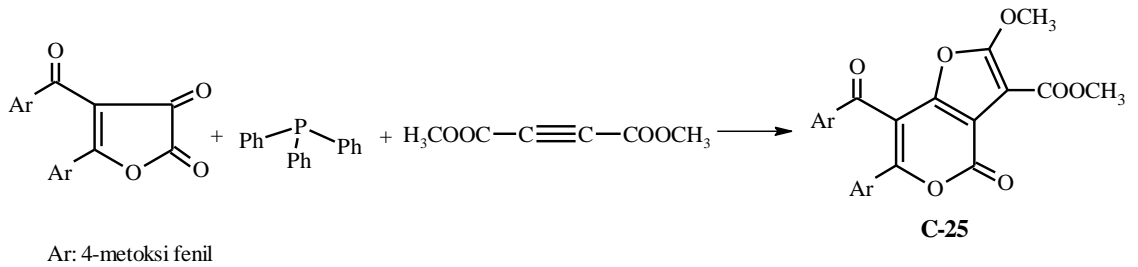
Şekil 4.57. C-25 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içersindedir.

Kimyasal Kayma : 7.80-6.72 4.02-3.72

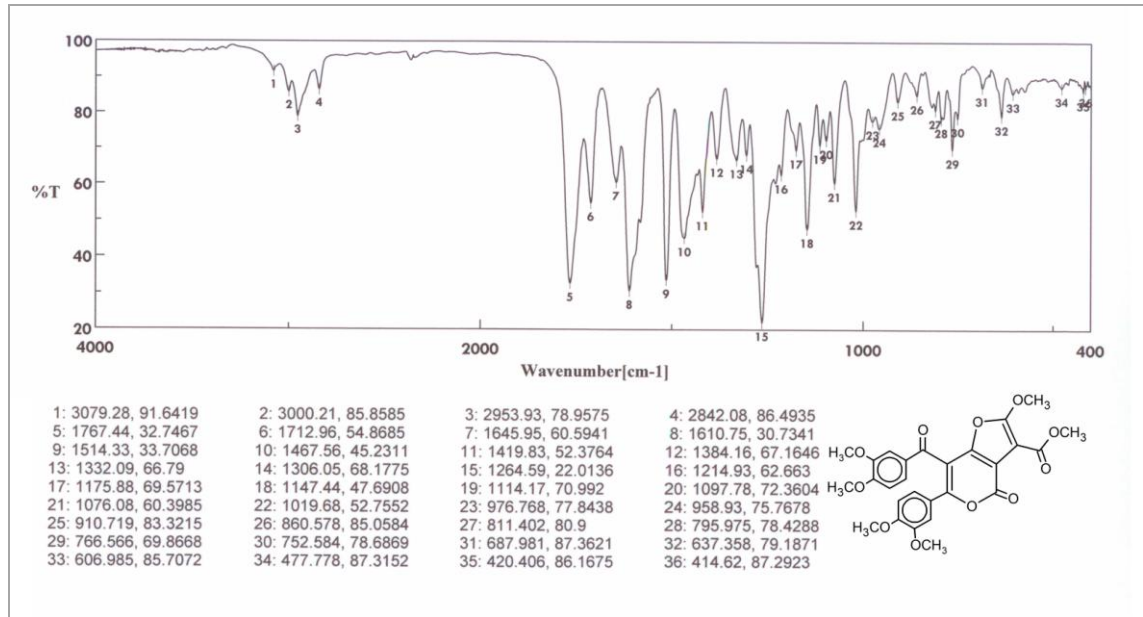
Proton Sayısı: 8 12

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması metil 2-metoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (C-25) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir:



4.10.3. 4 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu

0.50 g 4 bileşiği ile 0.16 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülüp geri soğutucu altına yerleştirildi. Damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.33 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işlemi biter bitmez benzen kaynatılmaya başlandı. Yaklaşık on beş dakika kaynatıldıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine metanol eklendi. Bir saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzülde. Ham ürün metanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. 0.30 g ürün (**C-26**) elde edildi (verim: % 46). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşılan **C-26** bileşiğinin element analiz çalışmaları sonucu kapalı formülünün $C_{27}H_{24}O_4$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.58. **C-26** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-26 Bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.58’de verilmiştir. Spektruma göre 3079-2842 cm^{-1} arasında aromatik, alifatik C-H titreşimleri, 1767, 1713, 1646 cm^{-1} ’de moleküldeki karbonil grupları, 1611-1468 cm^{-1} aralığında aromatik $C=C$ titreşimleri, 1265 cm^{-1} ’de C-O-C grubuna ait titreşimler pik şeklinde gözlenmektedir.

Şekil 4.59’da verilen **C-26** bileşiğinin 300 MHz’lik 1H -NMR ve 75 MHz’lik ^{13}C -NMR spektrumu $CDCl_3$ ’da çözülerek alınmıştır. 1H -NMR spektrumunda 7.50-6.72 ppm

arasında aromatik hidrojenler, 4.10-3.78 ppm arasında metoksi hidrojenleri altı adet singlet şeklinde pik vermiştir.

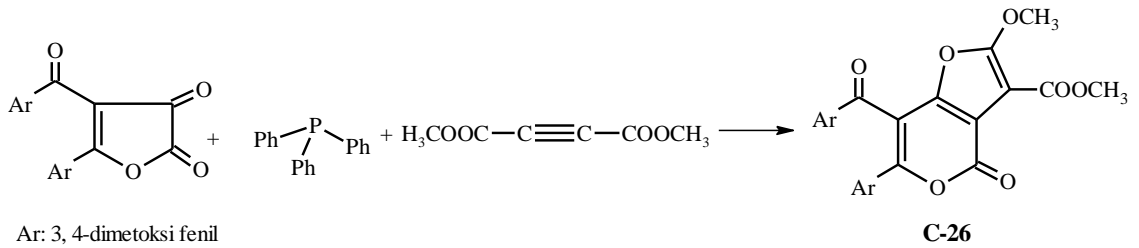
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

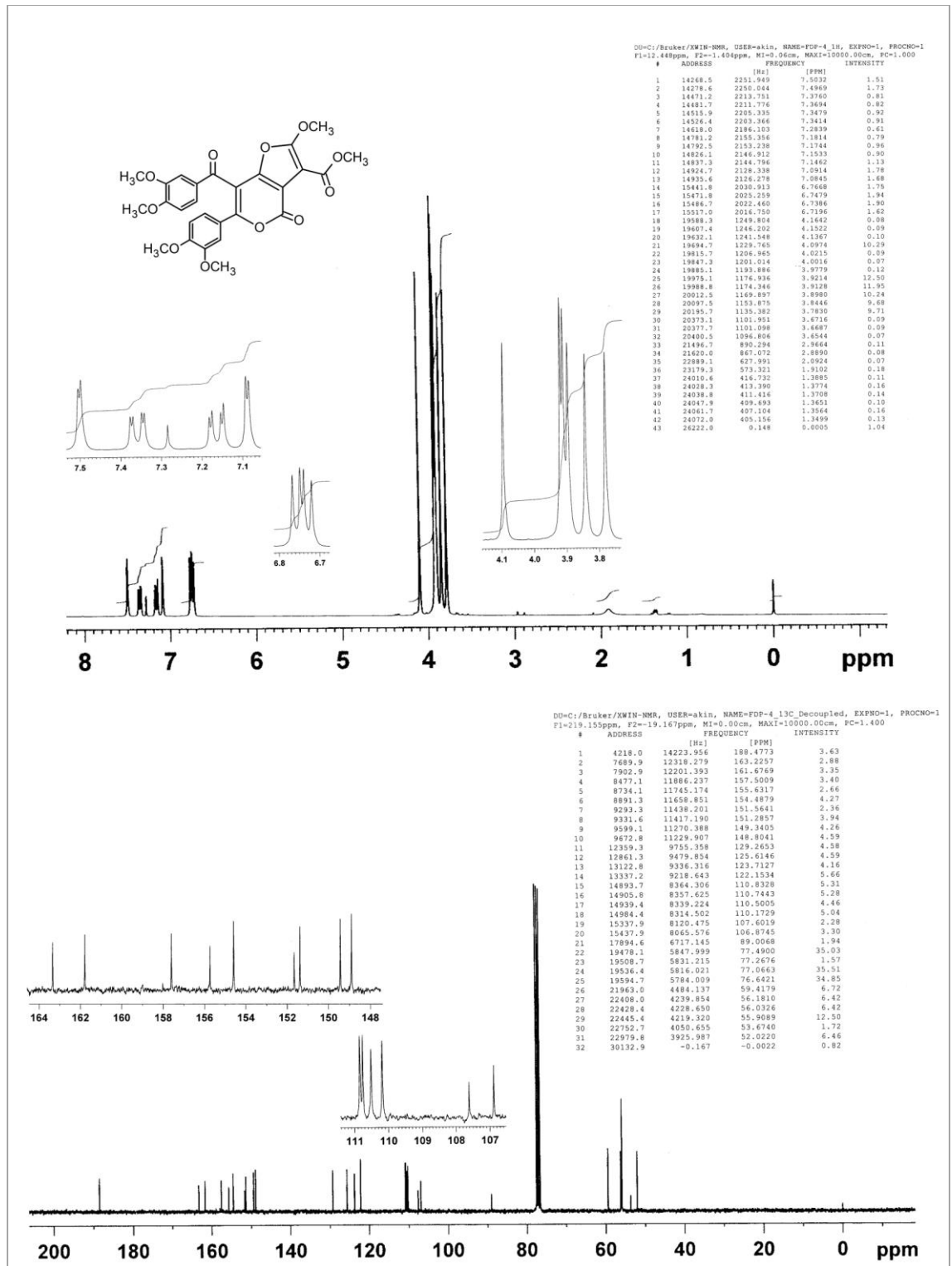
Kimyasal Kayma : 7.50-6.72 4.10-3.78
Proton Sayısı : 6 18

C-26 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O : 188.48
C=O (ester) : 155.63
C=O (lakton) : 154.49
Aromatik ve Halka C : 163.22-89.01
-OCH₃ : 59.42-52.02

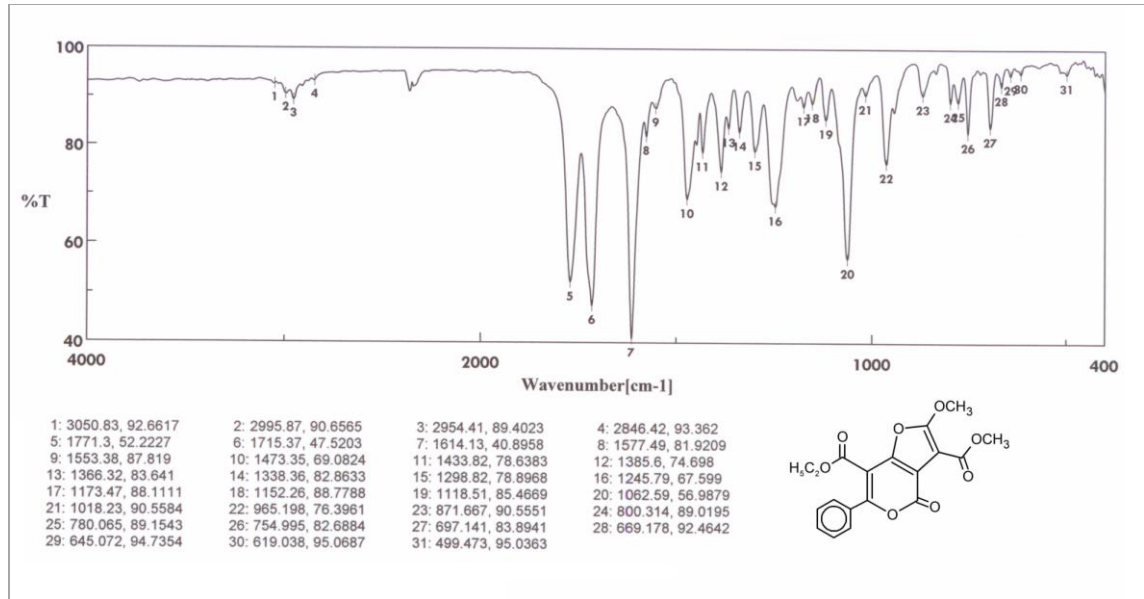
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması metil 2-metoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (C-26) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir:



Şekil 4.59. C-26 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

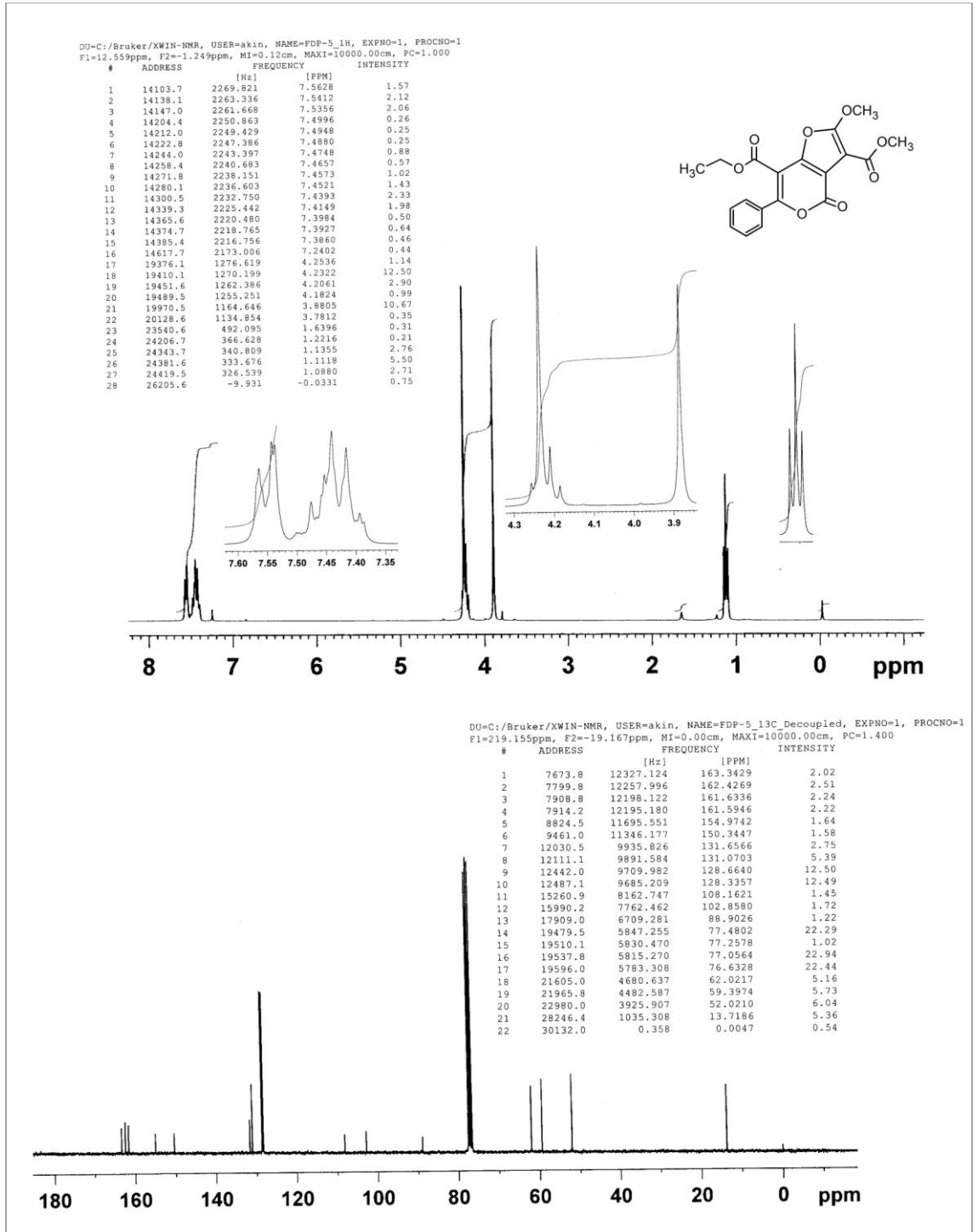
4.10.4. 5 Bileşiğinin TPP ve DMAD ile Reaksiyonu

0.50 g **5** bileşiği ile 0.25 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.53 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işlemi biter bitmez geri soğutucu altında yaklaşık on dakika kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlanınca çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine metanol eklendi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün (**C-27**) vakumda süzülde. Kristallendirme çalışmaları sırasında ham ürünün metanolde kristallendiği gözlemlendi. 0.34 g ürün elde edildi (verim: % 45). Bu bileşiğin TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Kapalı formülünün $C_{19}H_{16}O_8$ olduğu elementel analiz çalışmaları sonucu belirlendi.



Şekil 4.60. C-27 Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.60'ta verilen C-27 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik, alifatik C-H titreşimleri $3051-2846\text{ cm}^{-1}$ aralığında, moleküldeki karbonil gruplarına ait titreşimler $1771, 1715\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, aromatik $C=C$ titreşimleri $1614-1473\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-O-C grubuna ait titreşim ise 1246 cm^{-1} 'de geniş bir pik şeklinde sinyal olarak görülmektedir.



Şekil 4.61. C-27 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

CDCl_3 'da çözülerek alınan C-27 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 7.56-7.24 ppm aralığında aromatik hidrojenler pik vermektedir. Moleküldeki OCH_2 hidrojenleri ile OCH_3 hidrojenleri 4.25-4.18 ppm aralığında üst üste binmiş şekilde pik

vermiştir. Ayrıca diğer O-CH₃ grubu 3.88 ppm'de singlet olarak, OCH₂ grubuna komşu CH₃ grubu ise 1.14-1.09 ppm'de triplet olarak pik vermiştir.

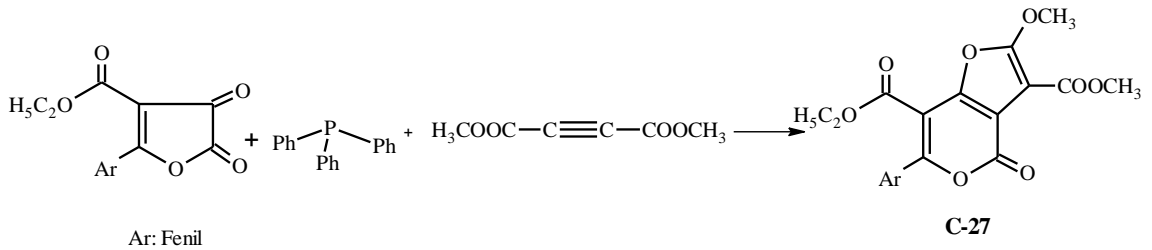
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal Kayma :	7.56-7.24	4.25-4.18	3.88	1.14-1.09
Proton Sayısı :	5	5	3	3

Şekil 4.61'deki **C-27** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C=O (etil esteri)	: 162.43
C=O (metil esteri)	: 161.63
C=O (lakton)	: 161.59
Aromatik ve halka C	: 163.34-88.90
-OCH ₂	: 62.02
2 x -OCH ₃	: 59.40, 52.02
-CH ₂ -CH ₃	: 13.72

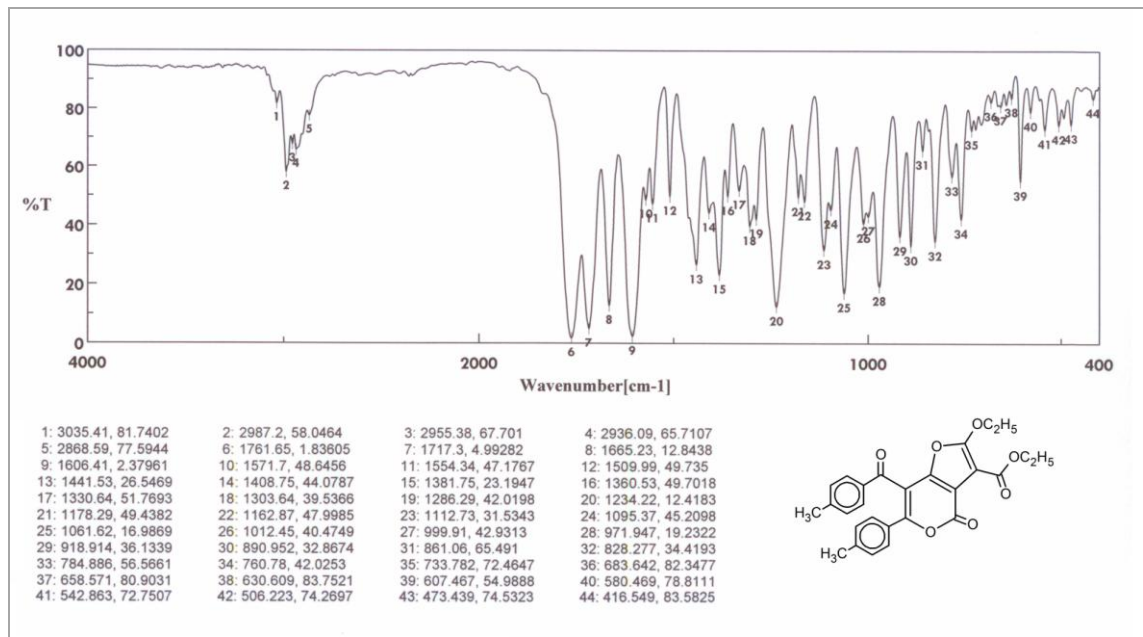
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması 7-etil 3-metil 6-fenil-2-metoksi-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3,7-dikarboksilat (**C-27**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir:



4.10.5. 3 Bileşiğinin TPP ve Dietil asetilendikarboksilat (DEAD) ile Reaksiyonu

0.50 g furandion bileşiği (**3**) ile 0.26 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.43 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işlemi sona erdiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on dakika

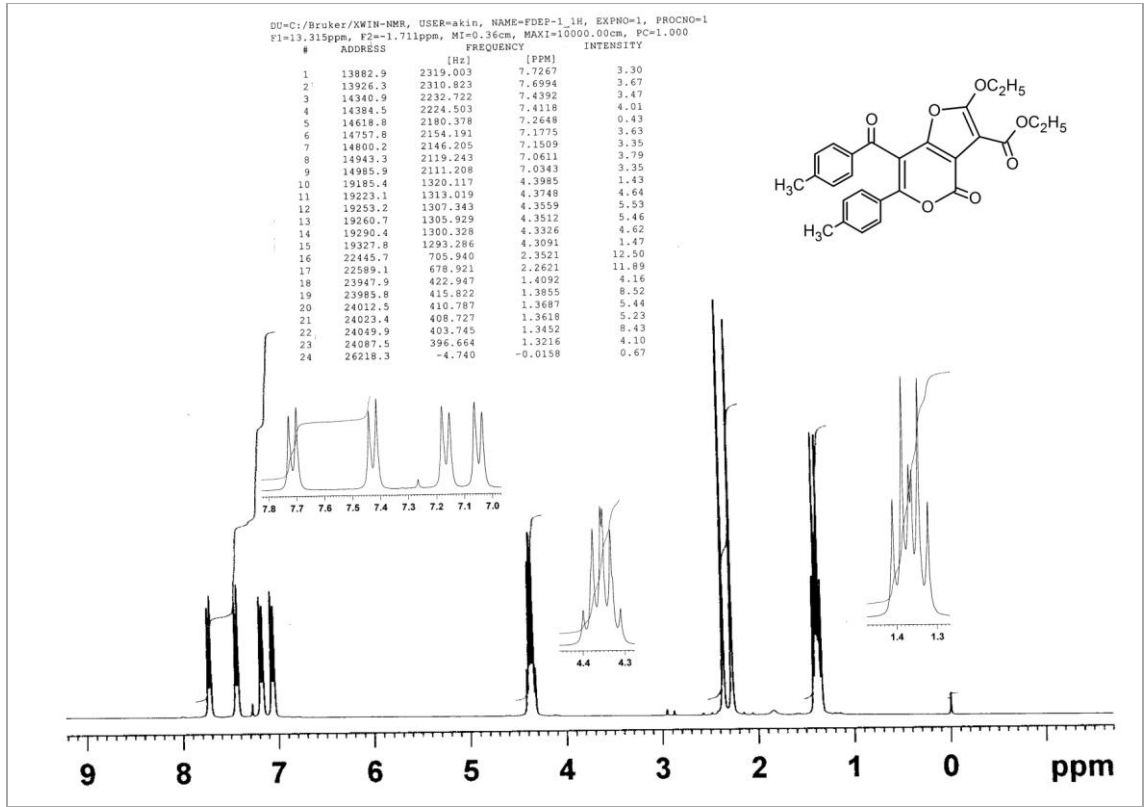
da kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlanınca çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan bakiye çeşitli çözücülerle çöktürülmeye çalışıldı ama çökme gözlenmedi. DMF-su (4:1) karışımında ısıtılarak bir hafta oda sıcaklığında bekletildi. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzüldü. 0.25 g ürün (**C-28**) elde edildi (verim: % 33). TLC ve erime noktası ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz çalışmaları sonucu molekülün kapalı formülünün $C_{27}H_{24}O_7$ olduğu anlaşıldı.



Şekil 4.62. **C-28** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.62'de verilen **C-28** bileşiğinin FT-IR spektrumunda aromatik, alifatik C-H titreşimleri $3035-2869\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil grupları $1762, 1717, 1665\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, aromatik $C=C$ titreşimleri $1606-1442\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C-O-C titreşimleri 1234 cm^{-1} 'de sinyal olarak gözlenmektedir.

Şekil 4.63'te verilen spektruma göre **C-28** bileşiğinin yapısındaki aromatik hidrojenler $7.73-7.03\text{ ppm}$ arasında dört adet dublet şeklinde, O-CH₂ hidrojenleri üst üste binmiş şekilde $4.40-4.31\text{ ppm}$ aralığında, tolil gruplarındaki CH₃ hidrojenleri $2.35-2.26\text{ ppm}$ arasında iki adet siglet şeklinde, CH₃ hidrojenleri $1.41-1.32\text{ ppm}$ aralığında iki adet triplet şeklinde pik vermiştir.



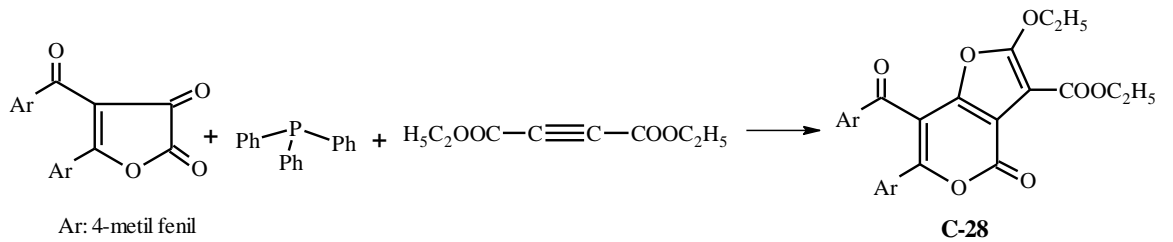
Şekil 4.63. C-28 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içersindedir.

Kimyasal Kayma : 7.73-7.03 4.40-4.31 2.35-2.26 1.41-1.32

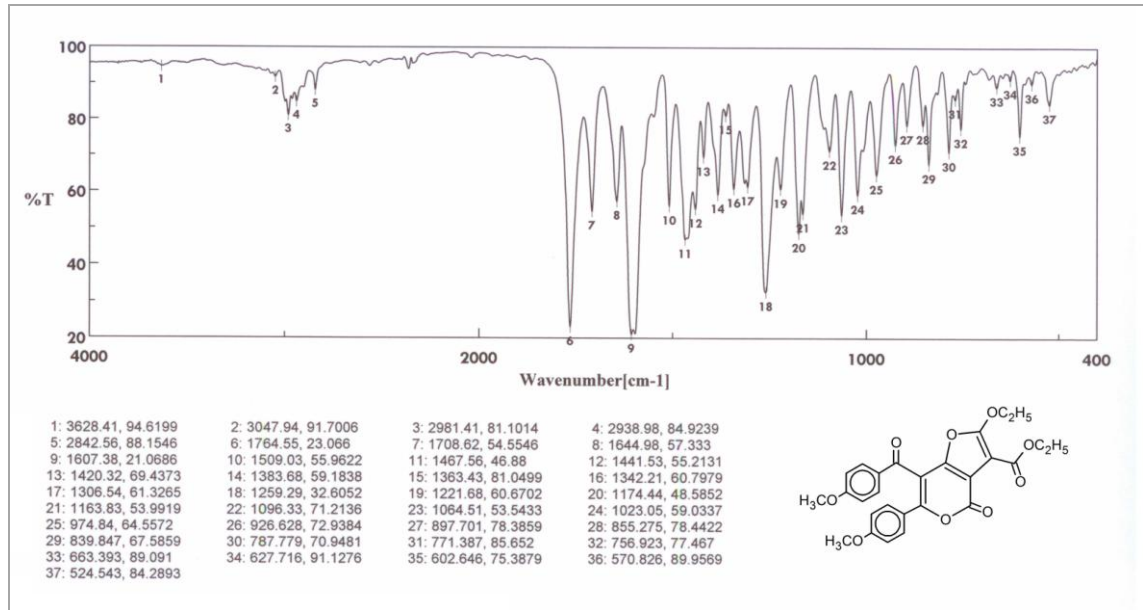
Proton Sayısı : 8 4 6 6

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması etil 2-etoksi-7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (C-28) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir:



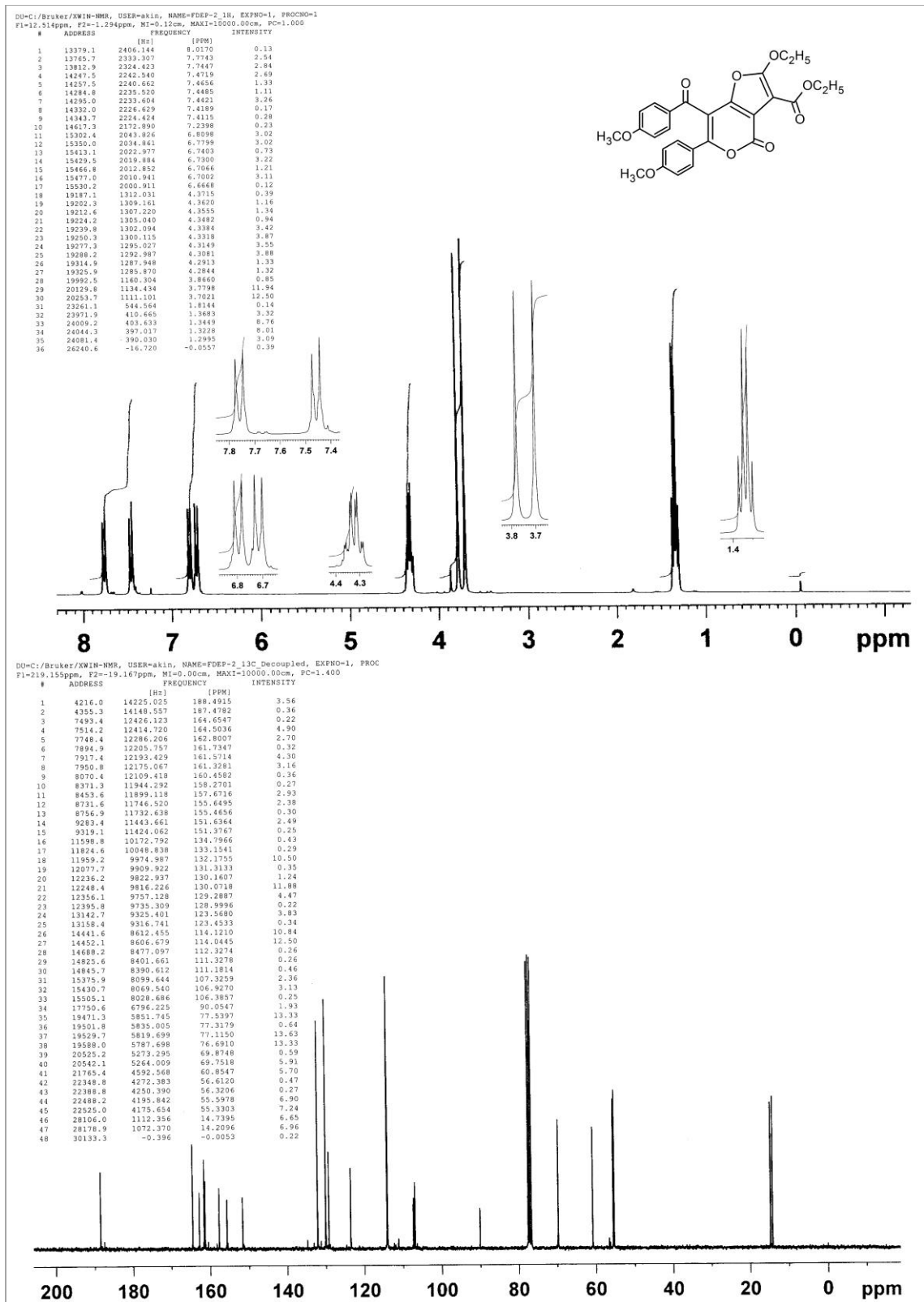
4.10.6. 2 bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu

0.46 g 2 bileşiği ile 0.22 mL DEAD, üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.36 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işleminin devamında geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlanınca çözücü rotavapor vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine etanol eklenip yaklaşık on iki saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzüldü. Ham ürün metanolde kristallendirildi. 0.34 g ürün (**C-29**) elde (verim: % 51). Erime noktası tayini ve TLC ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Molekülün kapalı formülünün $C_{27}H_{24}O_9$ olduğu elemental analiz çalışmaları sonucu belirlendi.



Şekil 4.64. **C-29** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-29 Bileşiğinin spektrumu incelendiğinde $3048-2843\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimlerinin, $1765, 1709, 1645\text{ cm}^{-1}$ 'lerde karbonil titreşimlerinin, $1607-1442\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $C=C$ titreşimlerinin, 1259 cm^{-1} 'de C-O-C titreşimlerinin pik verdiği gözlenmektedir.



Aromatik hidrojenlerin 8.02-6.67 ppm aralığında dört adet dublet şeklinde, O-CH₂ grubu hidrojenlerinin 4.37-4.28 ppm aralığında birbirine girmiş iki adet kuartet şeklinde, anisil grubundaki OCH₃ hidrojenlerinin 3.78, 3.70 ppm'lerde singlet şeklinde, CH₃ grubu hidrojenlerinin de 1.37-1.30 ppm aralığında üst üste binmiş iki adet triplet şeklinde pik verdiği Şekil 4.65.'te verilen **C-29** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumundan anlaşılmaktadır.

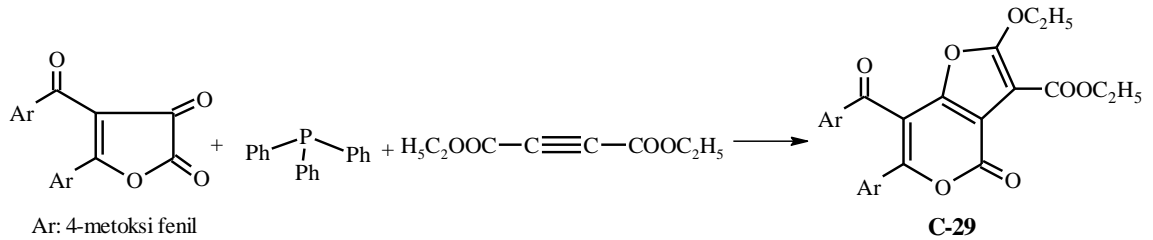
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma :	8.02-6.67	4.37-4.28	3.78-3.70	1.37-1.30
Proton Sayısı :	8	4	6	6

Şekil 4.65'te verilen **C-29** bileşiğinin CDCl₃'da çözülerek alınan 75 MHz'lik ¹³C-NMR spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır:

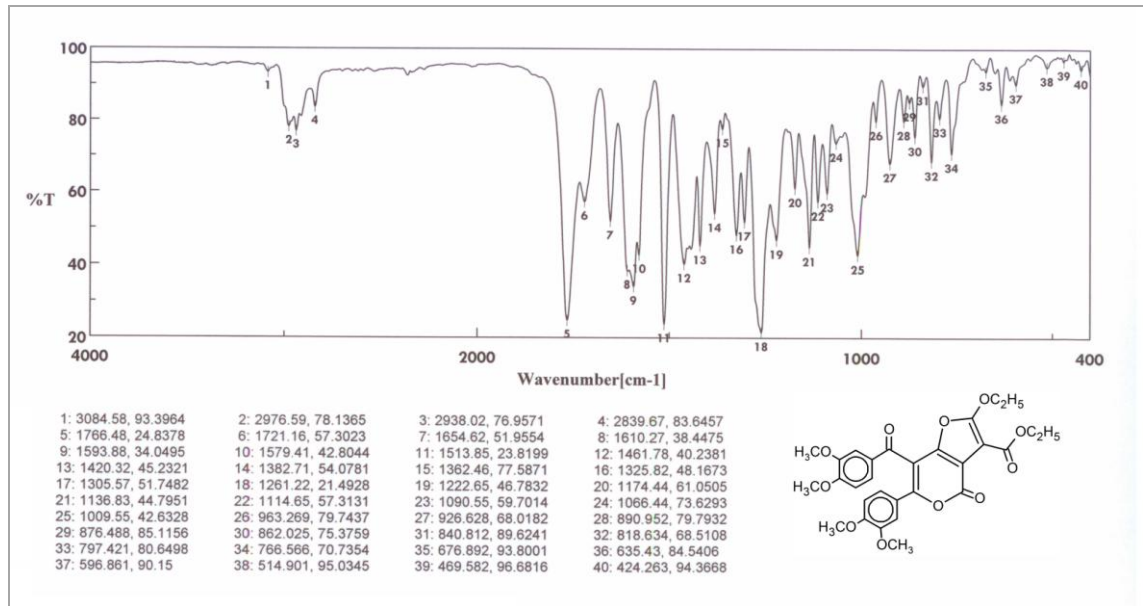
Ar-C=O	: 188.49
C=O (ester)	: 161.33
C=O (lakton)	: 157.67
Aromatik ve halka C	: 164.50-90.05
2 x -OCH ₂	: 69.75, 60.85
2 x -OCH ₃	: 55.60, 55.33
2 x -CH ₂ -CH ₃	: 14.73, 14.21.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması Etil 2-etoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (**C-29**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir.



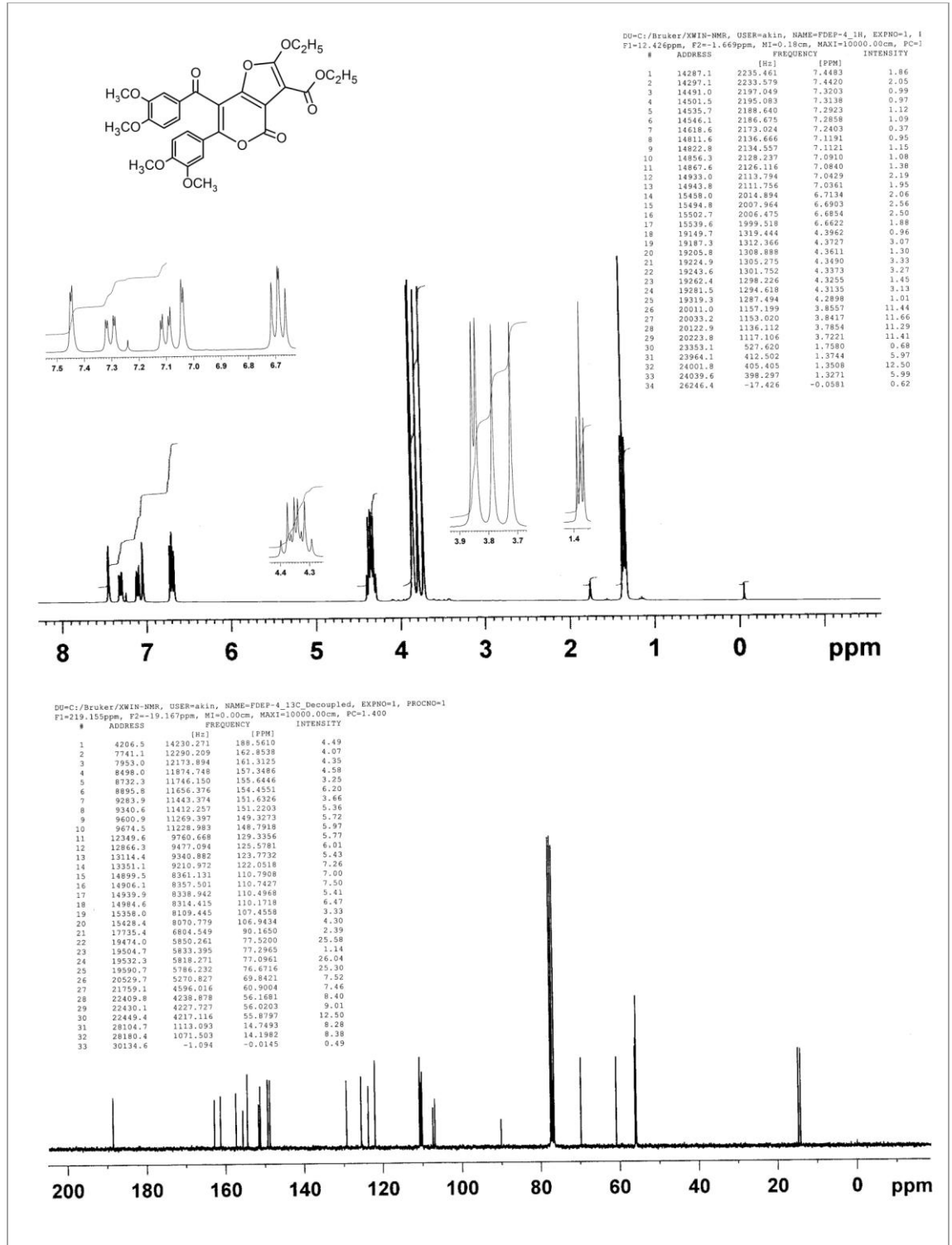
4.10.7. 4 Bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu

0.50 g 4 bileşiği ile 0.20 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülüp geri soğutucu altına yerleştirildi. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.33 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık on dakika sürdü. Damlatma işlemi biter bitmez ısıtıcı açılarak çözücünün kaynaması sağlandı. Yaklaşık otuz dakika kaynatıldıktan sonra çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine metanol eklendi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzülürdü, metanolde kristallendirildi. 0.34 g ürün (**C-30**) elde edildi (verim: % 49). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkikte başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz çalışmaları sonucu kapalı formülünün $C_{29}H_{28}O_{10}$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.66. **C-30** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-30 Bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.66’da verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 3085-2840 cm^{-1} aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimlerinin, 1766, 1721, 1655 cm^{-1} ’lerde moleküldeki karbonil gruplarının titreşimlerinin, 1610-1462 cm^{-1} aralığında aromatik C=C titreşimlerinin, 1261 cm^{-1} ’de ise C-O-C titreşimlerinin pik verdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.67. C-30 Bileşiminin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

C-30 Bileşiminin CDCl_3 'de çözülerek alınan ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.67'de görülmektedir. Aromatik hidrojenlerin 7.45-6.66 ppm aralığında, OCH_2 gruplarında bulunan hidrojenlerin üst üste binmiş bir şekilde 4.40-4.29 ppm aralığında, metoksi

hidrojenlerinin dört adet singlet şeklinde 3.86-3.72 ppm'de, alifatik metil hidrojenlerinin üst üste binmiş bir şekilde 1.37-1.33 ppm'de pik verdiği gözlenmektedir.

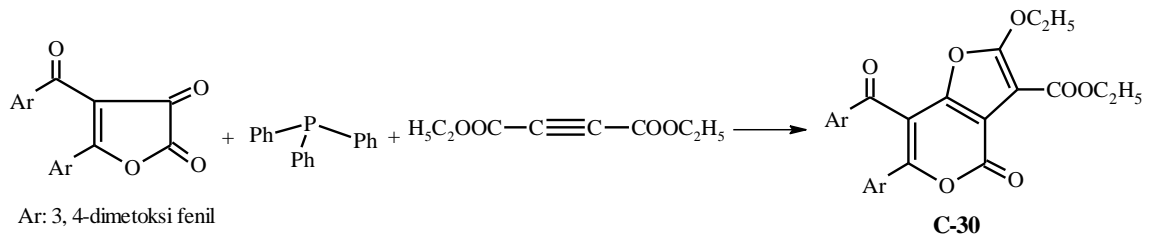
Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elemental analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma :	7.45-6.66	4.40-4.29	3.86-3.72	1.37-1.33
Proton Sayısı :	6	4	12	6

C-30 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O	: 188.56
C=O (ester)	: 155.64
C=O (lakton)	: 154.46
Aromatik ve halka C	: 162.85-90.17
2 x -OCH ₂	: 69.84, 60.90
4 x -OCH ₃	: 56.17-55.88
2 x -CH ₂ -CH ₃	: 14.75, 14.20.

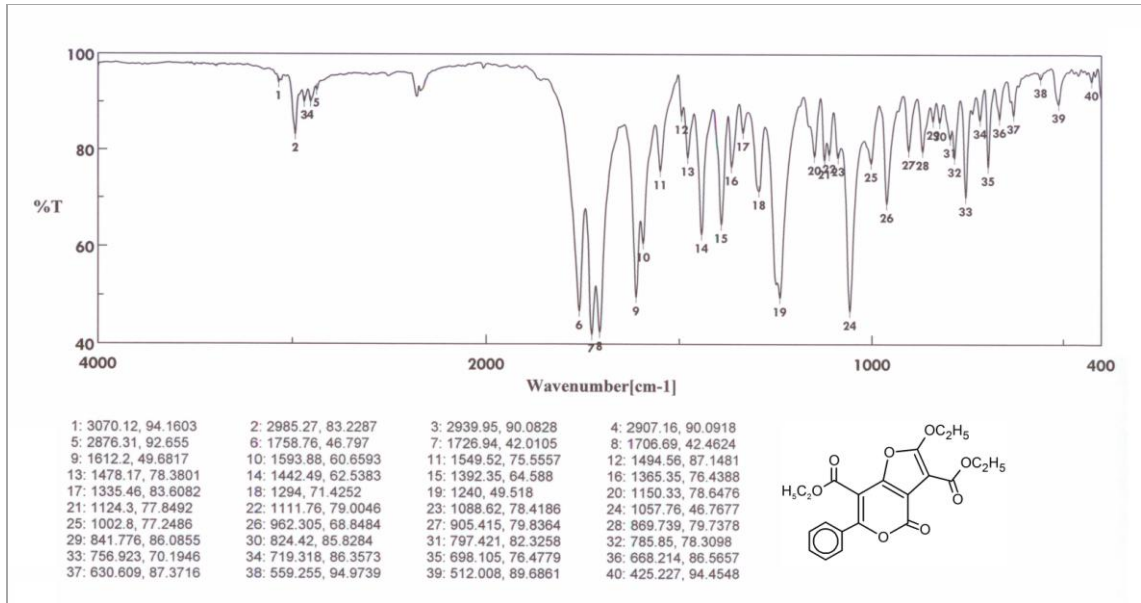
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması etil 2-etoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3-karboksilat (**C-30**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir.



4.10.8. 5 Bileşiğinin TPP ve DEAD ile Reaksiyonu

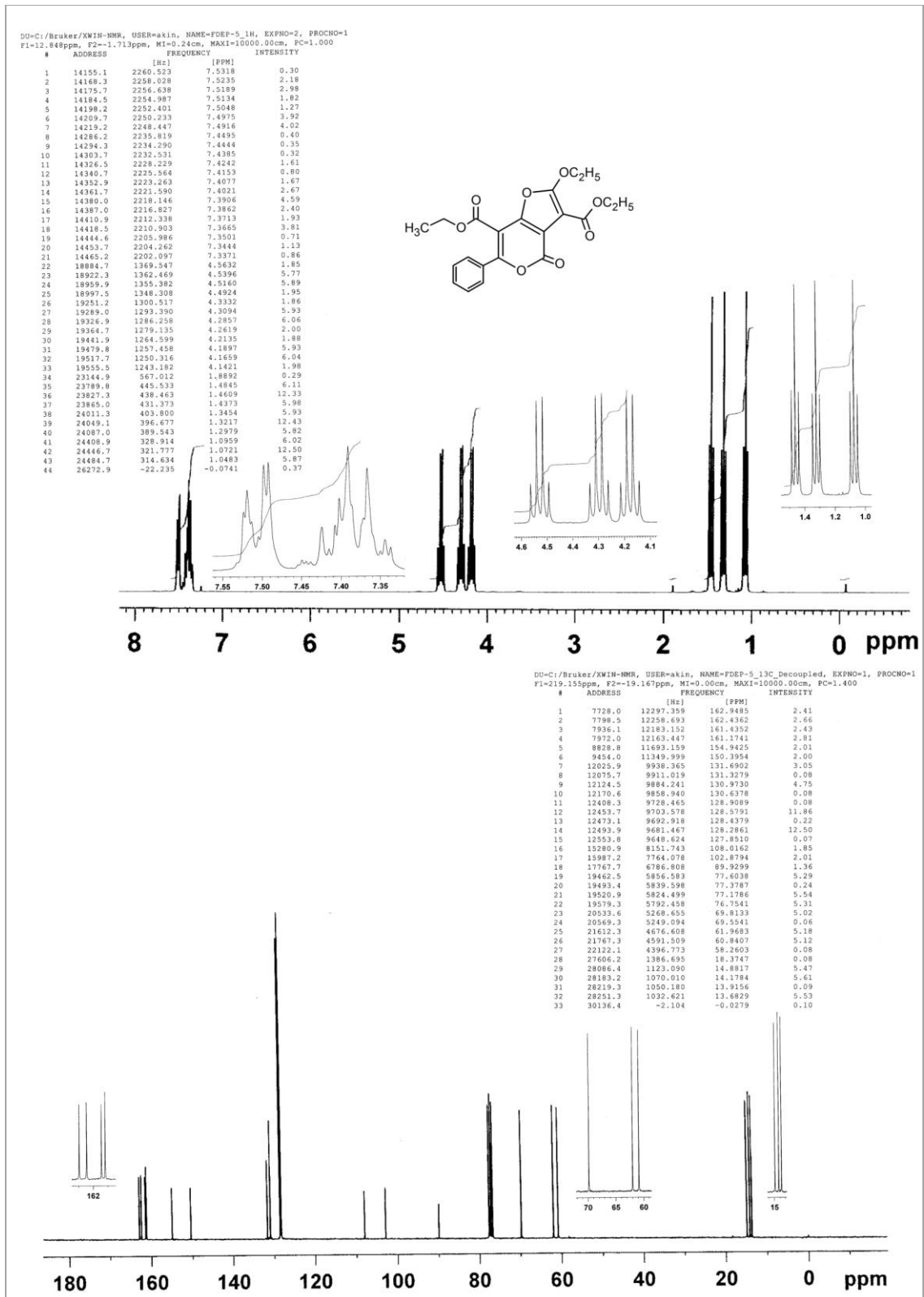
0.50 g **5** bileşiği ile 0.31 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözüldü. Üzerine oda sıcaklığında damlatma hunisi yardımıyla 5 mL benzende çözülmüş 0.50 g TPP damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yaklaşık 10 dakika sürdü. Damlatma işlemi biter bitmez reaksiyon ortamı geri soğutucu altına yerleştirildi.

Yaklaşık 15 dakika kaynatma işlemi yapıldıktan sonra benzen rotavapor vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine 2-propanol eklendi. İki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzülde. Etanolde kristallendirildi. 0.38 g ürün (**C-31**) elde edildi (verim: % 50). TLC ile yapılan tetkikte başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre molekülün kapalı formülününün $C_{21}H_{20}O_8$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.68. **C-31** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.68’de verilen **C-31** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde $3070-2876\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, alifatik C-H titreşimleri, $1759, 1727, 1707\text{ cm}^{-1}$ ’lerde karbonil grubu titreşimleri, $1612-1442\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $C=C$ titreşimleri, $1251, 1240\text{ cm}^{-1}$ ’lerde moleküldeki C-O-C titreşimleri pik vermektedir.



Şekil 4.69'da $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilen **C-31** bileşiği CDCl_3 'da çözülmüştür. Spektrumda 7.53-7.34 ppm aralığında fenil halkasındaki hidrojenler, 4.56-4.14 ppm aralığında O-CH_2 gruplarına ait hidrojenler üç tane kuartet şeklinde, 1.48-1.05 ppm aralığında CH_3 gruplarına ait hidrojenler üç tane triplet şeklinde vermiştir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal Kayma : 7.53-7.34 4.56-4.14 1.48-1.05

Proton Sayısı : 5 6 9

C-31 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ise aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

C=O (C_7 -ester) : 162.44

C=O (C_3 -ester) : 161.44

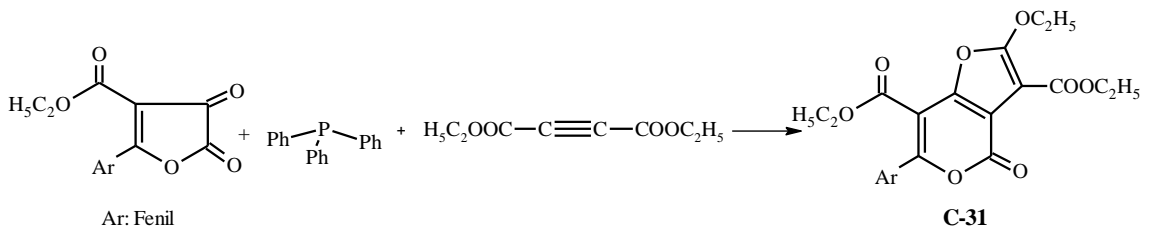
C=O (lakton) : 161.17

Aromatik ve Halka C : 162.95-89.93

3 x $-\text{OCH}_2$: 69.81, 61.97, 60.84

3 x $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$: 14.88, 14.18, 13.68

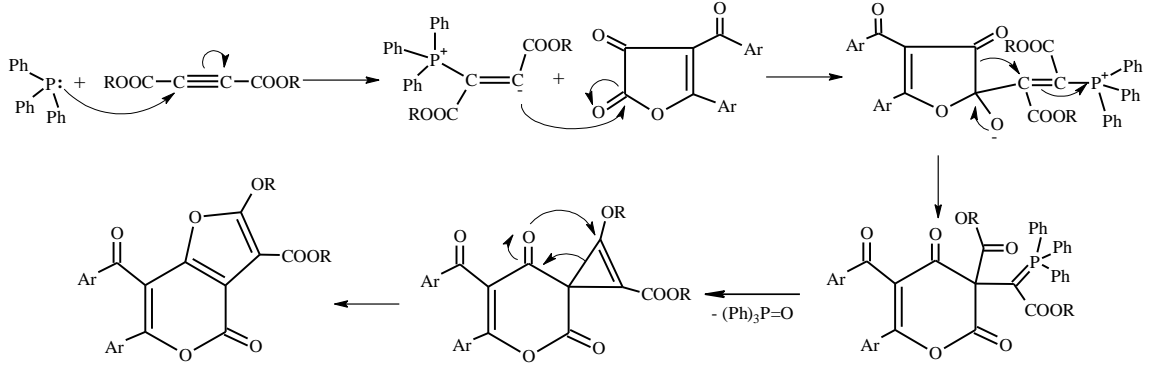
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dietil 2-etoksi-6-fenil-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3,7-dikarboksilat (**C-31**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün yapısı aşağıdaki gibidir



4.11. C-24 – C-31 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

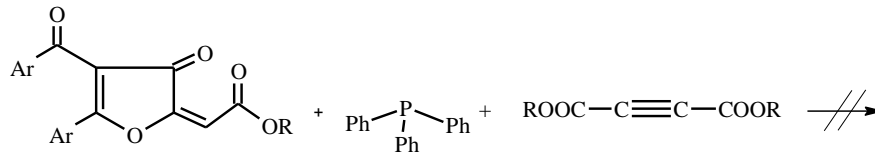
Reaksiyon TPP'de bulunan fosfor atomunun ortaklaşmamış elektron çifti ile asetilen türevi bileşiğe Micheal tipi katılması ile zwitter iyon oluşumu ile başlar. Daha sonra zwitter iyondaki nükleofilik karbon furan halkası 2 nolu karboniline saldırır ve çevrilme reaksiyonu ile halka genişlemesi gerçekleşir. Yapıdan trifenil fosfinoksit ayrılması ve

molekülün yeniden düzenlenmesi ile son ürün furo[3,2-c]piran-4-on türevi bileşik elde edilir.



4.12. 3-Furanon Bileşiklerinin Trifenil fosfin ve Dialkilasetilen dikarboksilatlar ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

2,3-Furandionların çok bileşenli reaksiyonları yapılırken, yapıları aşağıda verilen 3-furanon bileşikleri ile de benzer reaksiyonlar verip veremeyeceği bizde merak uyandırmış ve bunun neticesinde çeşitli reaksiyon şartları incelenerek denemeler yapılmıştır. TLC ile yapılan kontrollerde çalışılan denemelerin hepsinde 3-furanon bileşiklerinin sürekli olarak reaksiyon ortamında bulunduğu ve reaksiyona girmediği gözlenmiştir. Bu çalışma, **C-24** – **C-31** bileşikleri oluşurken reaksiyonun mekanizma olarak lakton karbonili üzerinden yürüdüğünü desteklemesi açısından önemlidir.



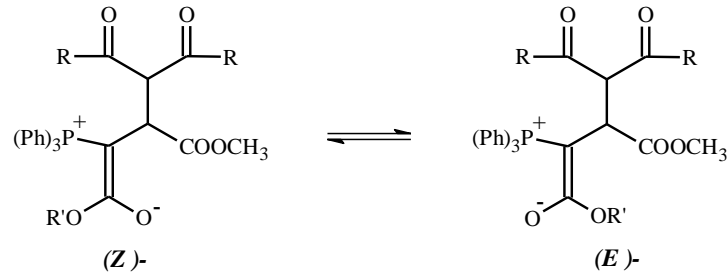
Ar: 4-metoksi fenil

R: Me, Et

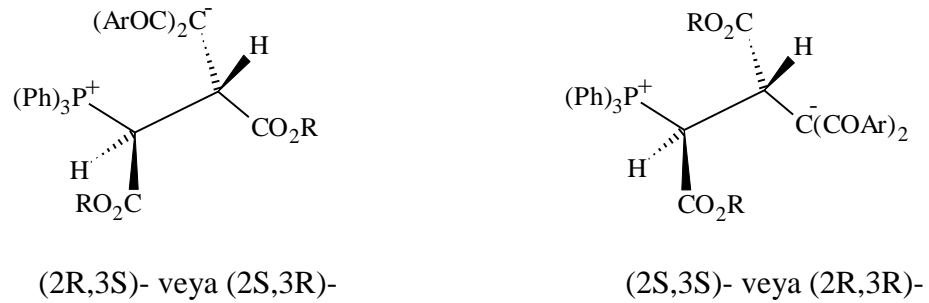
4.13. 1,3-Dikarbonil Bileşiklerinin Asetilenik Esterler ile TPP varlığında Reaksiyonları

Çok bileşenli reaksiyonlar ile ilgili literatür taraması yapılırken İssa Yavari ve ekibi tarafından çeşitli diketon türevleriyle dialkil asetilen dikarboksilatların çok bileşenli

reaksiyonlarına da rastlanıldı [118,119]. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin bazılarının 1,4-diiyonik yapıda olduğu, bazılarının da fosforan türevi olduğu gözlemlendi. Fosforan tipi bileşiklerin aşağıdaki gibi gösterilen *E*- ve *Z*- olmak üzere iki diastereomer yapısının mevcut olduğu ve bunların karakterizasyonunun ileri NMR teknikleri ile gerçekleştirildiği gözlenmiştir [118].



İyonik yapılu ürünlerin de aşağıda gösterildiği gibi diastereomer karışımlar halinde bulunduğu kaynaklarda belirtilmiştir. Bu ürünlerin yapılarının aydınlatılması da yine ileri NMR teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



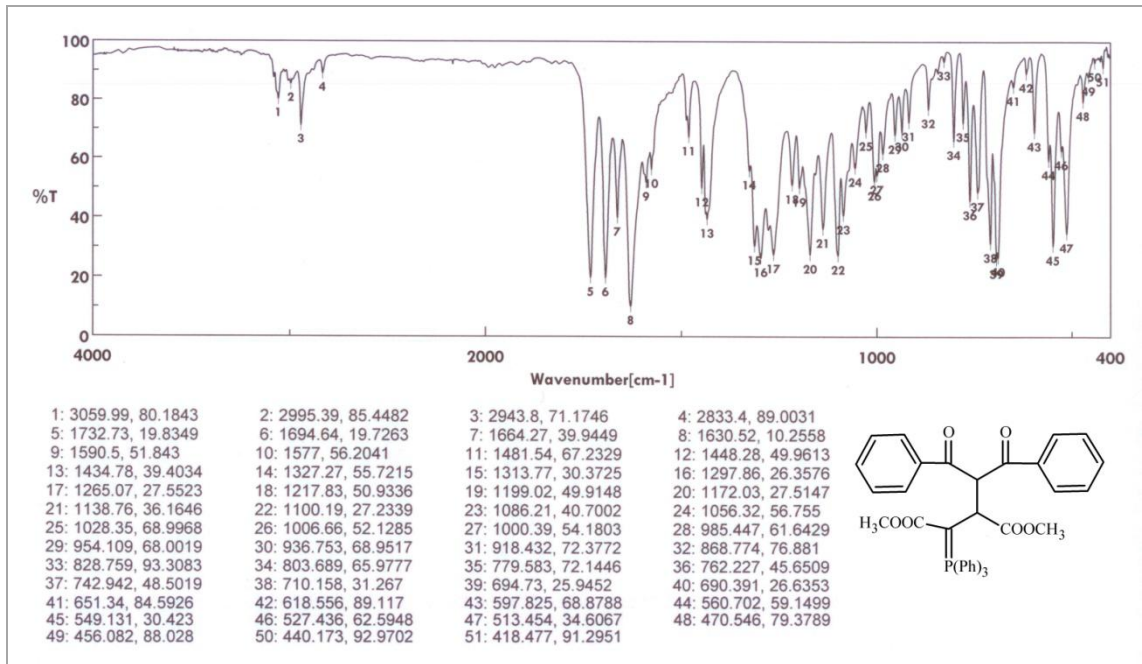
Bunun üzerine, laboratuvarlarımızda furandionların sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullandığımız 1,3-dikarbonil bileşiklerinin de benzer reaksiyonları vereceği düşüncesi ile 1,3-dikarbonil bileşiklerinin çok bileşenli reaksiyonları üzerinde duruldu. Ürünlerimizin *E/Z* izomerliği gösteren fosforan yapısında oldukları NMR tekniğiyle anlaşıldı.

4.13.1. Dibenzoil metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu

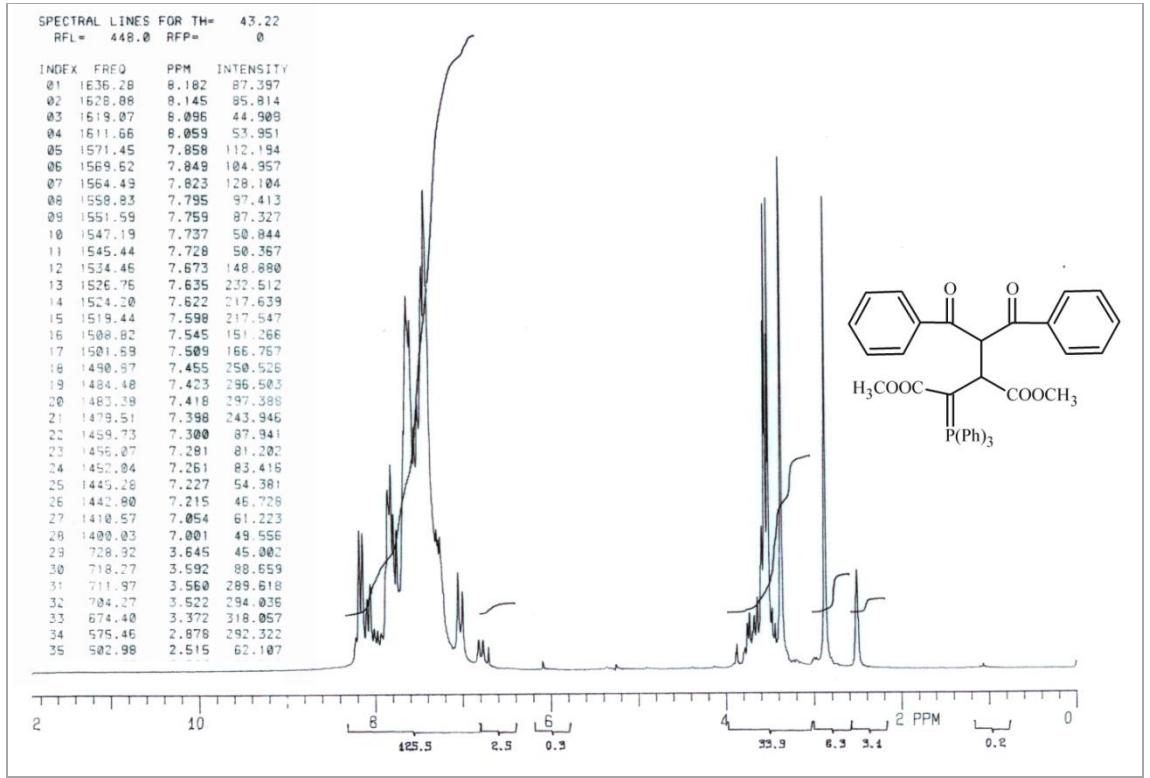
0.27 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g dibenzoil metan ve 0.59 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma

tamamlandıktan sonra çözelti beş dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonu buz banyosundan alınıp oda sıcaklığında üç saat daha karıştırıldı. CH_2Cl_2 rotavapor vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün (**C-32**) süzülüp metanolde kristallendirildi. 1.20 g ürün elde edildi (verim: % 86). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{P}$ olduğu belirlendi.

C-32 Bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.70’te görülmektedir. Spektruma göre 3060-2833 cm^{-1} aralığında görülen pikler aromatik, alifatik C-H gerilmelerine, 1733, 1695, 1664, 1631 cm^{-1} ’de görülen pikler karbonil grupları titreşimlerine, 1590-1480 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimlerine, 1435 cm^{-1} ’de görülen pik P-Ar titreşimlerine, 1265 cm^{-1} ’de görülen pik ise C-O-C titreşimlerine aittir.



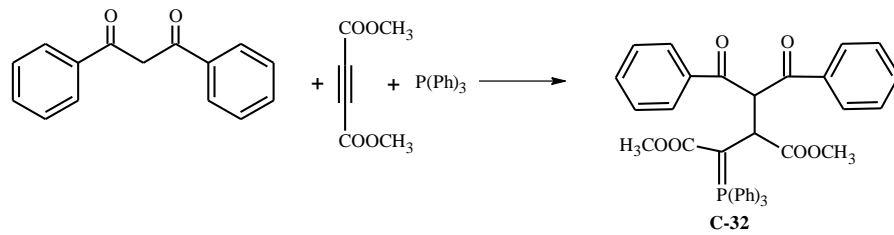
Şekil 4.70. **C-32** Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.71. C-32 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

d_6 -DMSO'te çözülerek alınan C-32 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde aromatik hidrojenlerin 8.18-7.23 ppm aralığında, benzoil gruplarına komşu hidrojenlerin 7.05-6.80 ppm aralığında iki adet dublet şeklinde (*E/Z* izomerlerindeki H'lerden dolayı), P-C-CH hidrojeninin 3.80-3.59 ppm aralığında, metoksi grubu hidrojenlerinin 3.56-2.88 ppm aralığında pik verdiği söylenebilir.

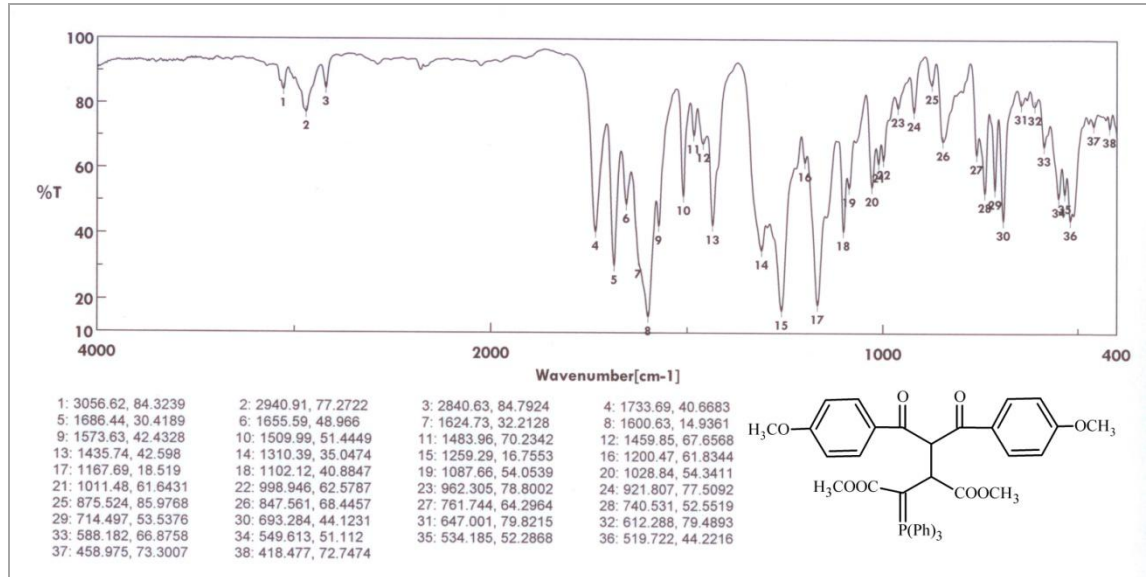
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dimetil 2-(1-benzoil-2-okso-2-feniletıl)-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-32) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



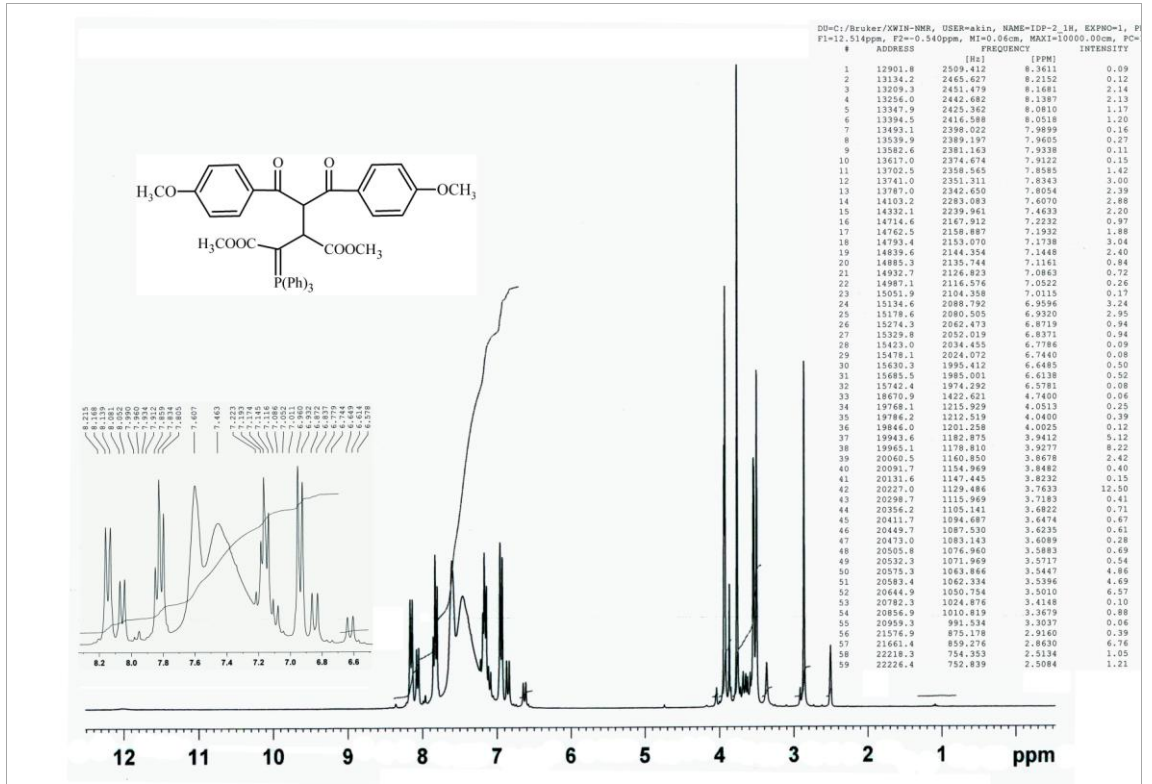
4.13.2. Dianisoil metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu

0.22 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g dianisoil metan ve 0.46 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Damlatma tamamlandıktan sonra çözelti beş dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Sonrasında oda sıcaklığında üç saat daha karıştırıldı. CH₂Cl₂ düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün (**C-33**) süzülüp metanolde kristallendirildi. Elde edilen ürün 1.10 g'dır (verim: % 91). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün C₄₁H₃₇O₈P olduğu belirlendi.

Şekil 4.72'de verilen **C-33** bileşiğinin FT-IR spektrumuna göre aromatik, alifatik C-H gerilmeleri 3057-2841 cm⁻¹ aralığında, karbonil grupları titreşimleri 1734, 1686, 1656, 1625 cm⁻¹'lerde, aromatik C=C titreşimleri 1601-1460 cm⁻¹ aralığında, P-Ar titreşimleri 1436 cm⁻¹'de, C-O-C titreşimleri 1259 cm⁻¹'de pik olarak gözlenmektedir.



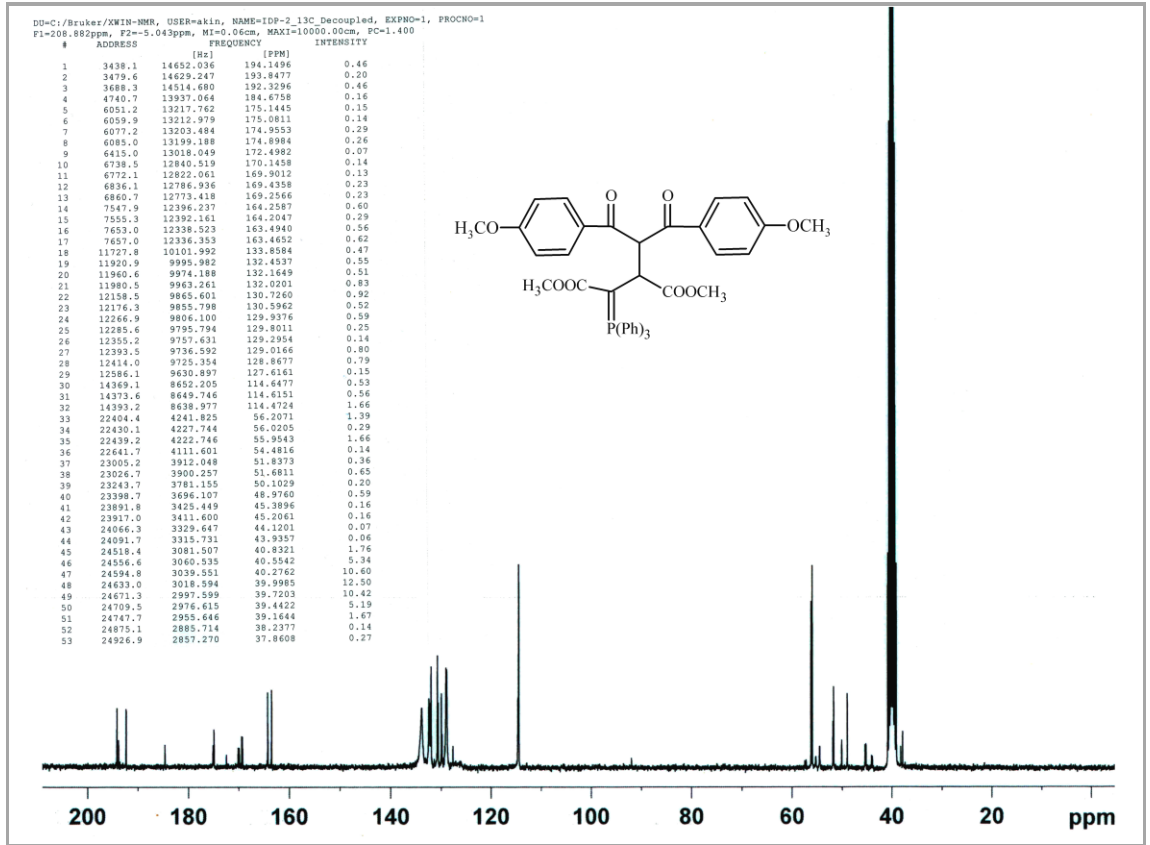
Şekil 4.72. **C-33** Bileşiğinin FT-IR spektrumu



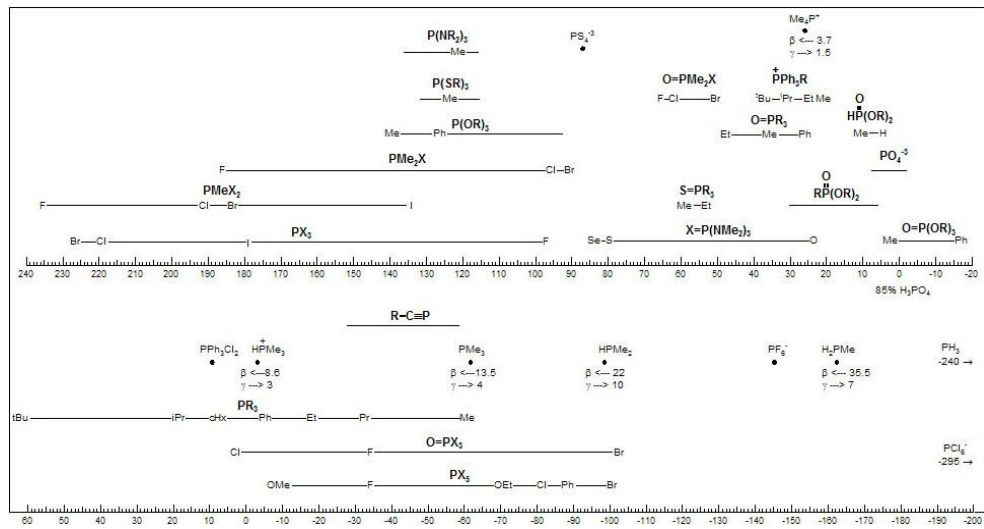
Şekil 4.73. C-33 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.73'te verilen C-33 bileşiğinin 300 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu d₆-DMSO'te çözülerek alınmıştır. Spektruma göre aromatik hidrojenler 8.17-6.93 ppm aralığında, anisoiil gruplarına komşu hidrojen yaklaşık olarak 6.67-6.61 ppm aralığında, 3.94-2.86 ppm aralığındaki altı adet singlet pik izomerler nedeniyle metoksi grubu hidrojenlerine aittir. P-C-CH hidrojenine ait pikler metoksi grupları ile üst üste bindiğinden tam olarak ayrılamamıştır.

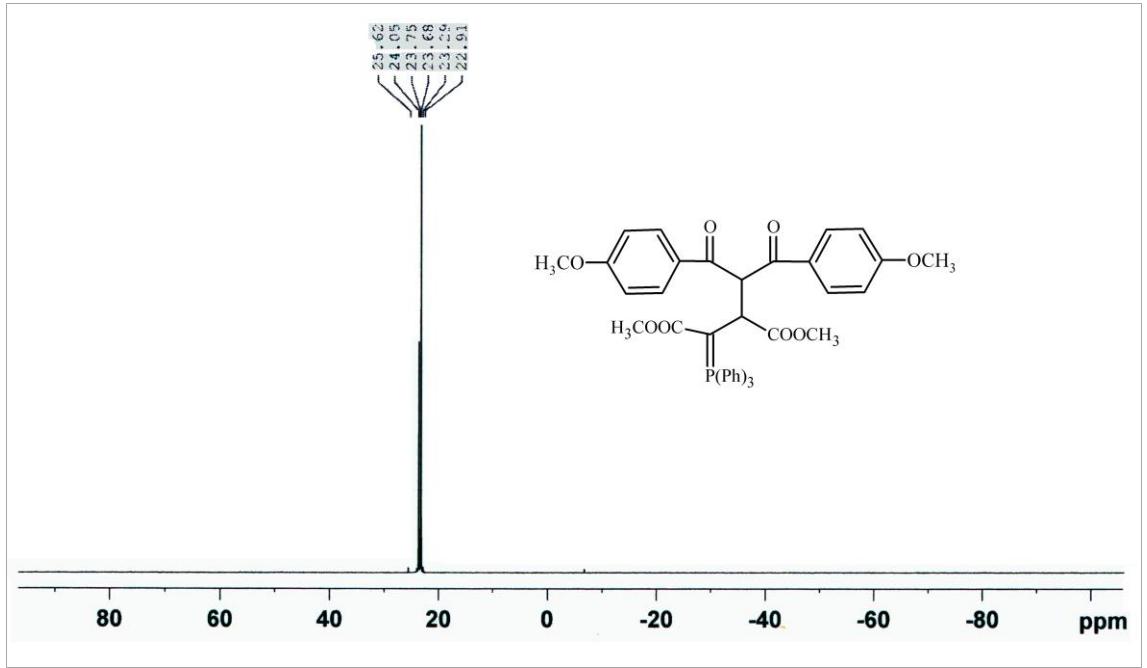
d₆-DMSO'te çözülerek alınan C-33 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde aroil karbonilleri 194.15-184.68 ppm aralığında, fosfor atomuna yakın olan ester grubu karbonili 175.14-174.90 ppm aralığında, diğer ester grubu ise 170.15-169.26 ppm aralığında pik vermiştir. Aromatik halka karbonları 164.26-114.47 ppm aralığında gözlenirken aroil karbonilleri arasındaki karbon atomu keto-enol yapılarından dolayı 90.88 ve 56.21 ppm'lerde pik vermiştir. İzomerlerdeki metoksi grupları 55.95-48.98 ppm aralığında, P-C-C karbonu 45.39-43.94 ppm aralığında, P-C karbonu 38.24-37.86 ppm aralığında sinyal olarak gözlenmiştir.

Şekil 4.74. C-33 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Fosfor atomu doğada en çok ^{31}P izotopü olarak bulunur. ^{31}P izotopunun spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ dir. Bu nedenle ^1H -NMR spektrumlarının yorumlanmasında yaralandığımız kurallar ^{31}P -NMR spektrumları için de geçerlidir. Bazı fosforlu bileşiklerin kimyasal kayma değerleri aşağıda gösterilmiştir [112,120].



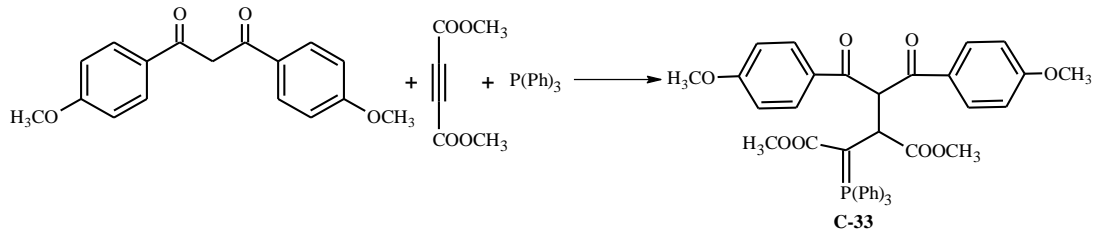
Şekil 4.75. Fosforlu bileşiklerin kimyasal kaymaları



Şekil 4.78. C-33 Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

Bu bilgiler ışığında, Malatya İnönü Üniversitesi'nde alınan, Şekil 4.78'te gösterilen C-33 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde 23.68 ve 23.29 ppm'de gözlenen pikler $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-C}$ varlığından söz etmektedir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dimetil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-33) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

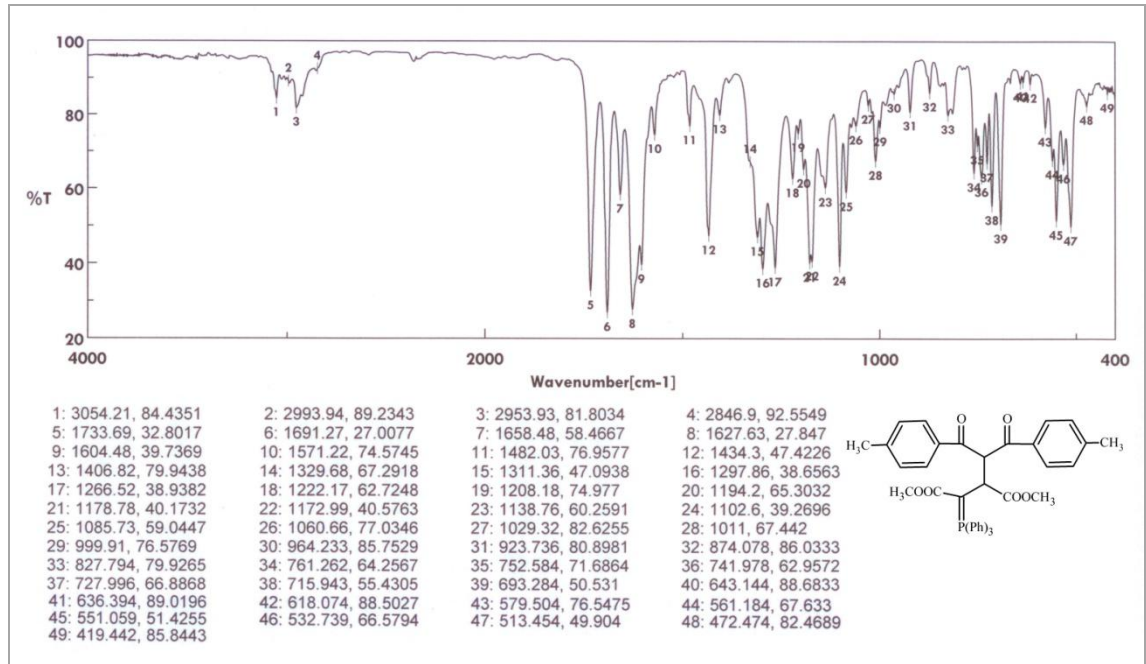


4.13.3. Di(*p*-metilbenzoil)metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu

Buz banyosunda 5 mL CH_2Cl_2 'da çözülen 0.25 mL DMAD üzerine 10 mL CH_2Cl_2 'da çözülmüş 0.50 g di(*p*-metilbenzoil)metan ve 0.52 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha

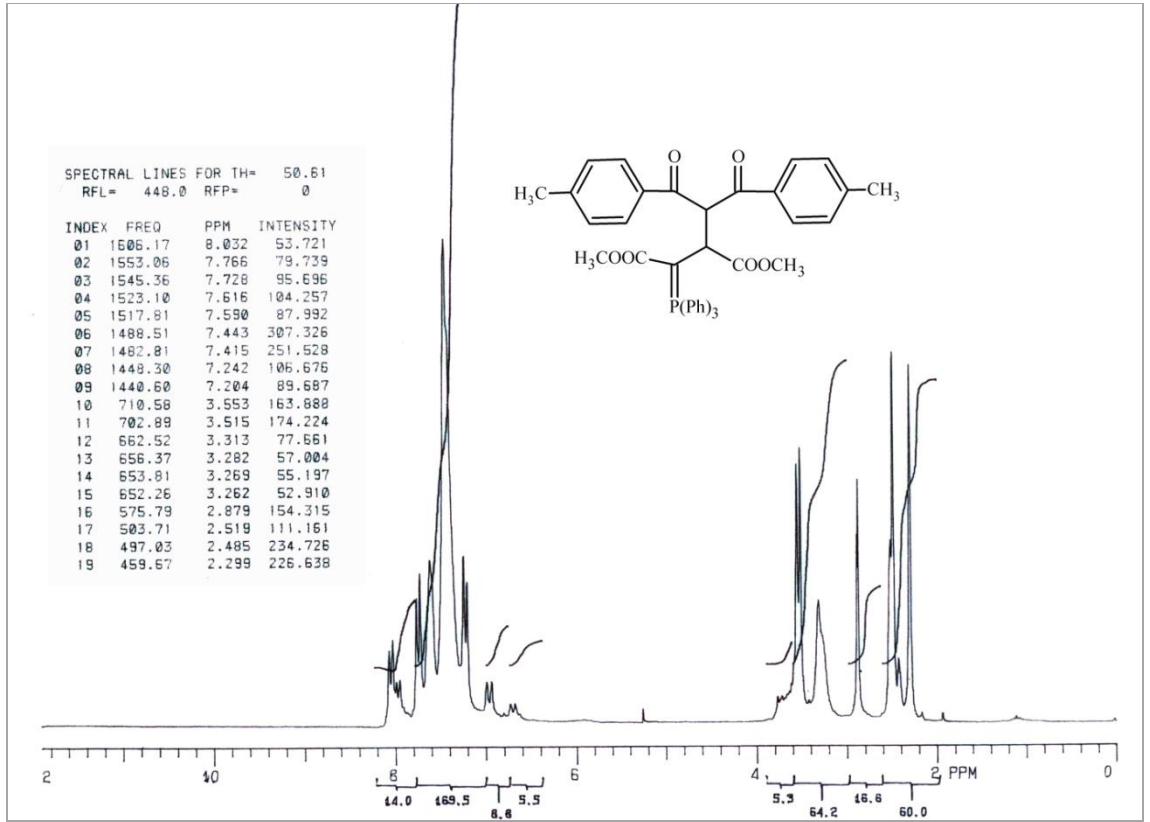
buz banyosunda karıştırıldı. Üç saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ürün (**C-34**) süzülüp metanolde kristallendirildi. 1.20 g ürün elde edildi (verim: % 92). Yapılan incelemeler sonucu başlangıç maddelerinden farklı olduğu görülen ürünün elementel analiz sonucu kapalı formülü $C_{41}H_{37}O_6P$ olarak belirlendi.

C-34 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik, alifatik C-H gerilmeleri $3054-2847\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil gruplarının titreşimleri $1734, 1691, 1658, 1628\text{ cm}^{-1}$ ’lerde, aromatik $C=C$ titreşimleri $1604-1482\text{ cm}^{-1}$ aralığında, P-Ar gerilmeleri 1434 cm^{-1} ’de, C-O-C titreşimleri 1266 cm^{-1} ’de pik verdiği görülmektedir.



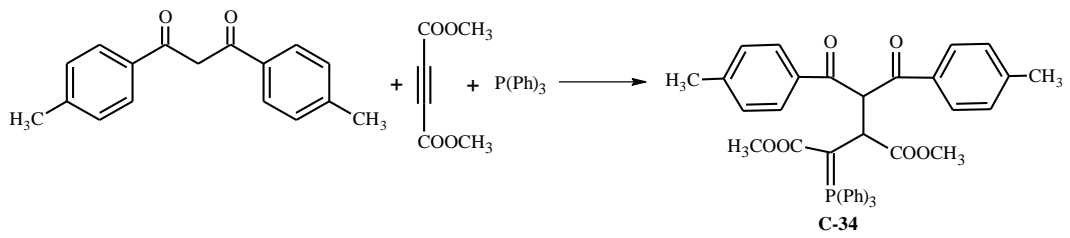
Şekil 4.79. **C-34** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

d_6 -DMSO’te çözülerek alınan **C-34** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde aromatik hidrojenler $8.03-7.20\text{ ppm}$ aralığında sinyal vermiştir. Aroil gruplarına komşu hidrojen yaklaşık olarak $7.00-6.60\text{ ppm}$ aralığında, $3.55-2.88\text{ ppm}$ aralığında pikler metoksi gruplarına, aril gruplarındaki metil hidrojenlerine ait pikler 2.48 ve 2.30 ppm ’de gözlenmiştir. P-C-CH hidrojenine ait pikler 3.80 ppm civarından başlayarak metoksi hidrojenleri ile üst üste bindiğinden tam olarak ayrılamamıştır.



Şekil 4.80. C-34 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

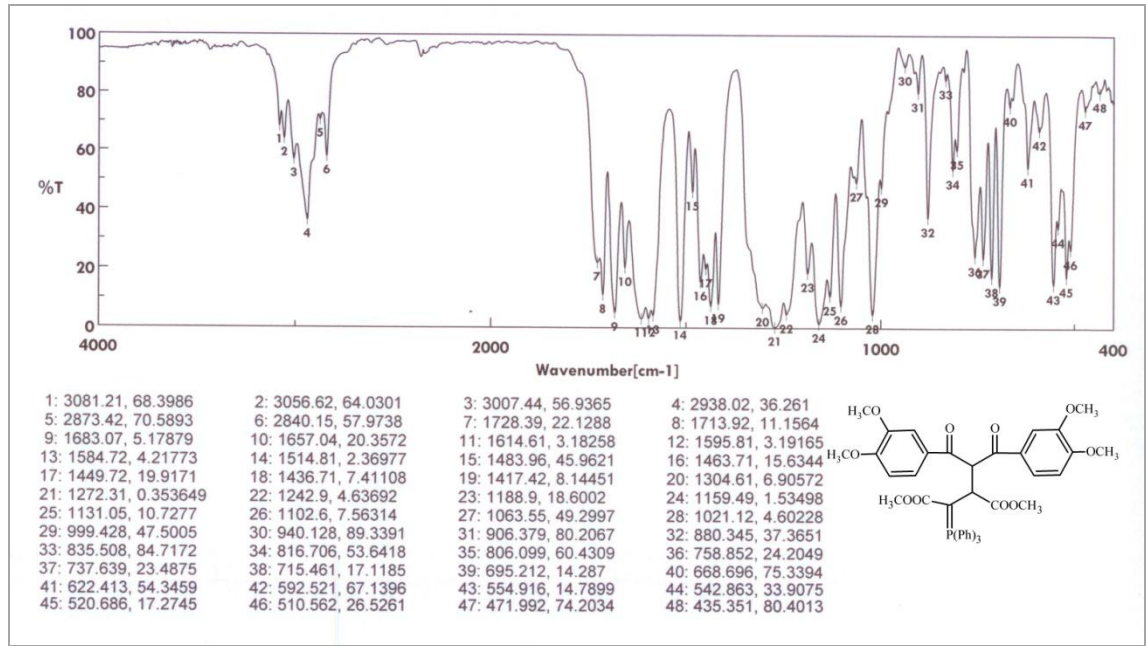
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dimetil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-34) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.13.4. Di(3,4-dimetoksibenzoil)metan'ın DMAD ve TPP ile Reaksiyonu

0.24 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirildi. 0.68 g di(3,4-dimetoksibenzoil) metan ve 0.38 g TPP karışımı 10 mL CH₂Cl₂'da çözülerek beş dakika süre içerisinde damla damla DMAD üzerine ilave edilir. Damlatma tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Sonra üç saat daha

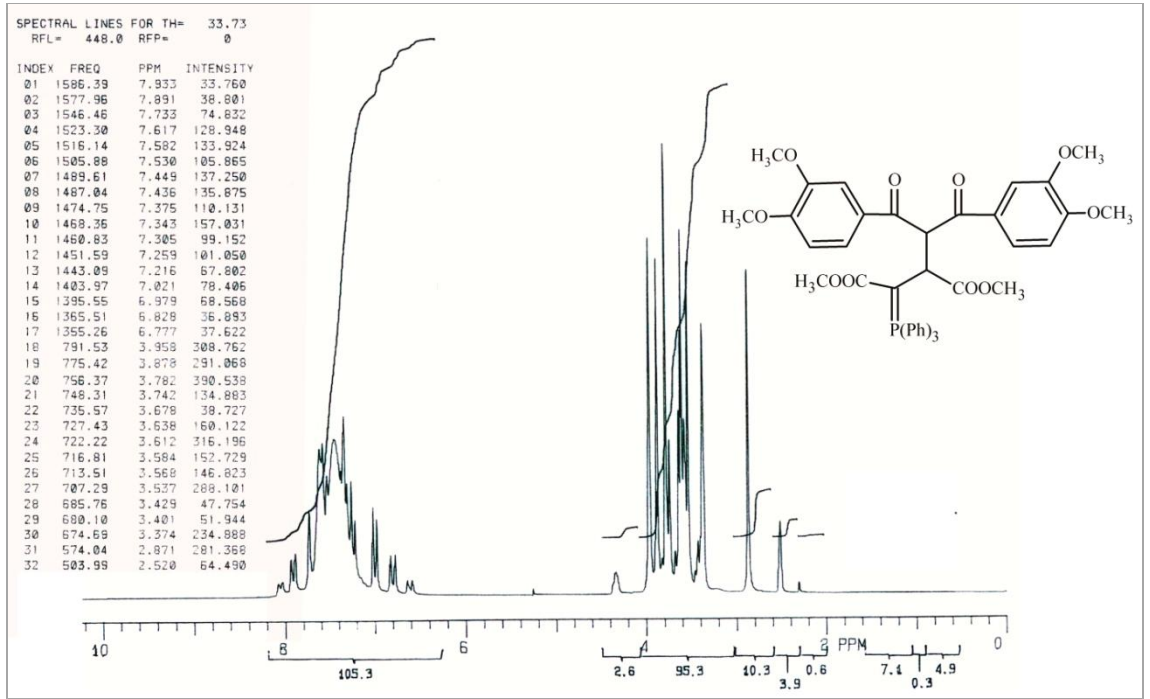
oda sıcaklığında karıştırılıp çözücü uzaklaştırıldı. Kalan bakiye üzerine eter ilave edildi ve karıştırıldı. Çöken ürün (**C-35**) süzülüp metanolde kristallendirildi. Verimi % 87 olan reaksiyondan 0.95 g ürün elde edildi. Yeni ürün olduğu çeşitli incelemeler sonucu anlaşılan **C-35** bileşiğinin kapalı formülünün $C_{43}H_{41}O_{10}P$ olduğu elementel analiz çalışmaları sonucu belirlendi.



Şekil 4.81. **C-35** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

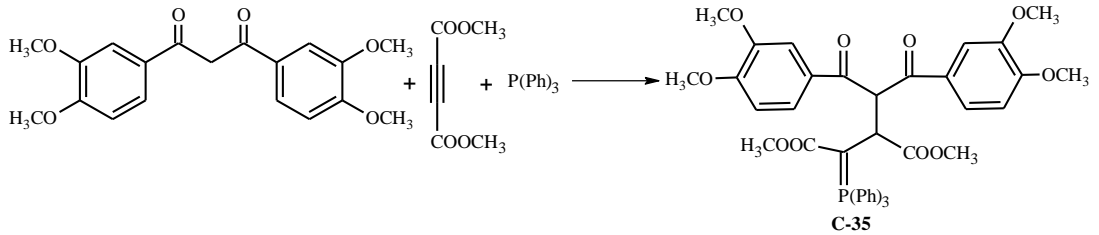
C-35 Bileşiğinin FT-IR spektrumu aşağıdaki gibi yorumlanmıştır: 3081-2840 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1728, 1714, 1683, 1657 (C=O), 1615-1464 (aromatik C=C), 1437 (P-Ar), 1272 (C-O-C).

Şekil 4.82’de verilen **C-35** bileşiğinin 200 MHz’lik 1H -NMR spektrumu d_6 -DMSO’te çözümlenmiştir. Spektruma göre aromatik hidrojenler 8.15-7.02 ppm aralığında, aroil gruplarına komşu hidrojen yaklaşık olarak 6.98-6.60 ppm aralığında, metoksi hidrojenlerine pikler 3.96-2.87 ppm aralığında gözlenmiştir. P-C-CH hidrojenine ait pikler metoksi hidrojenleri ile üst üste bindiğinden tam olarak ayrılamamıştır.



Şekil 4.82. C-35 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

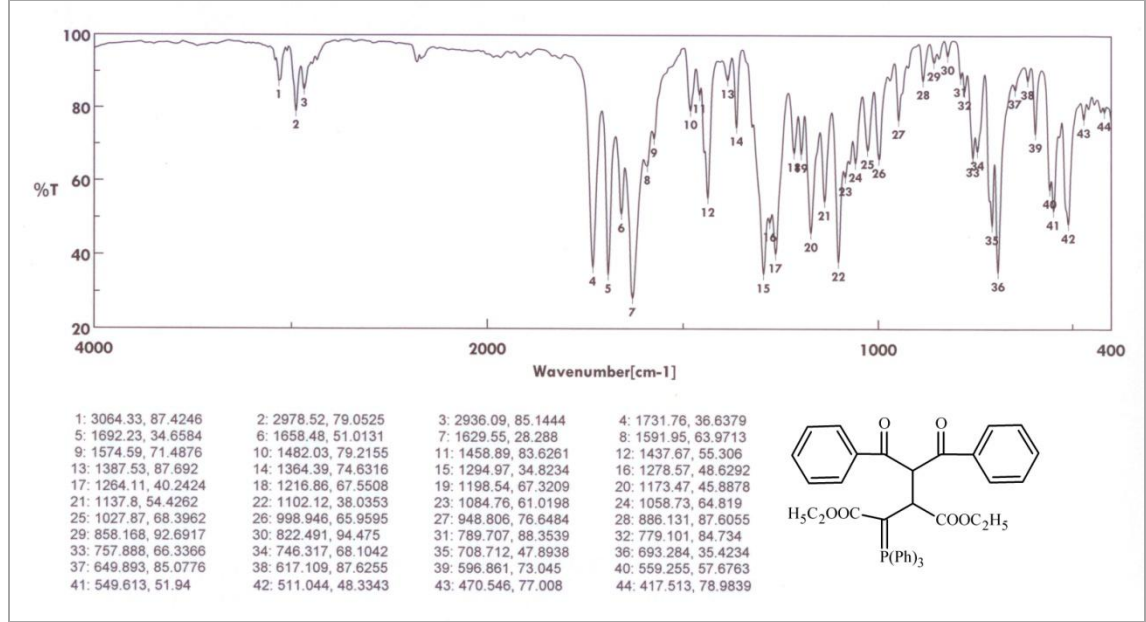
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dimetil 2-[1-(3,4-dimetoksibenzoil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden) süksinat (C-35) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.13.5. Dibenzoil metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu

Buz banyosunda 0.50 g dibenzoil metan ve 0.59 g TPP karışımı 10 mL CH₂Cl₂'da çözülerek, 5 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.36 mL DEAD üzerine damla damla ilave edildi. Beş dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına alınarak iki saat daha karıştırıldı. Çözücü rotavapor vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Yağimsı ürün eter ile çöktürülüp 1-propanolde kristallendirildi. 1.27 g ürün elde edildi (verim: % 87). Erime noktası ve

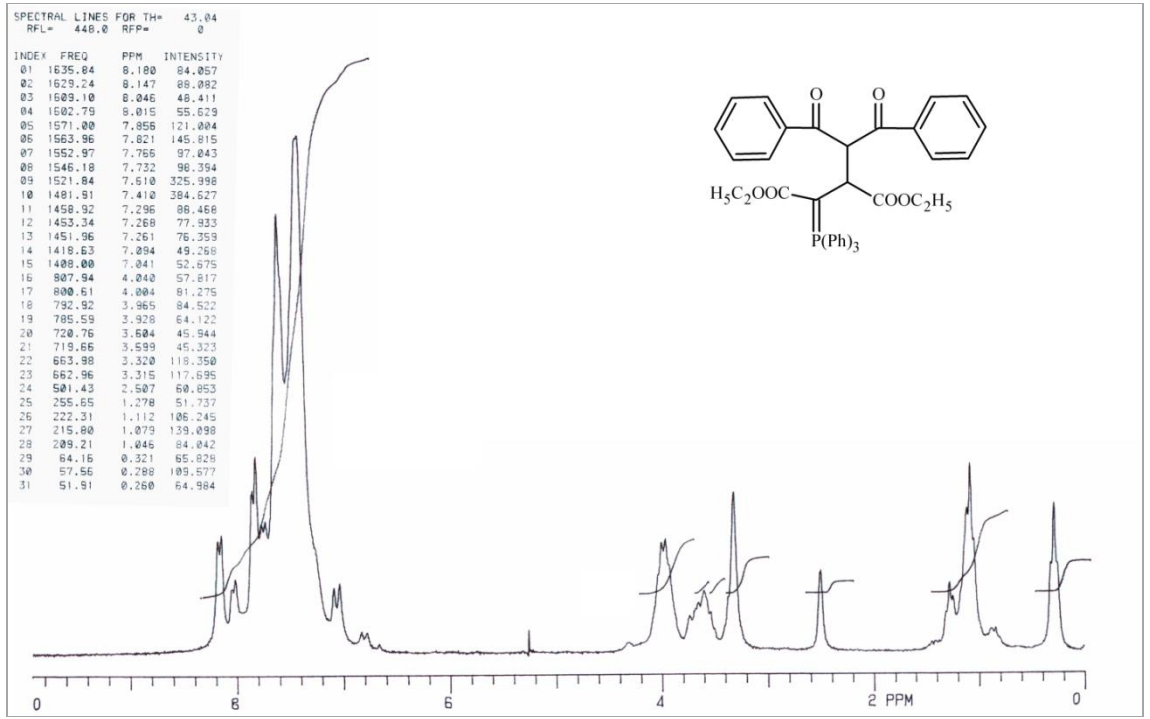
TLC tetkikleri sonucu yeni bir ürün (**C-36**) olduğu anlaşıldı. $C_{41}H_{37}O_6P$ kapalı formülüne sahip olduğu ise elementel analiz sonucu görüldü.



Şekil 4.83. **C-36** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

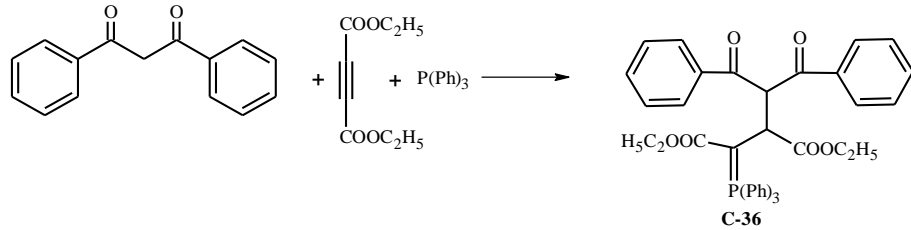
Bileşiğin FT-IR spektrumu Şekil 4.83'te verilmiştir. $3064-2867\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik, alifatik C-H gerilmeleri, $1732, 1692, 1658, 1630\text{ cm}^{-1}$ lerde karbonil grupları, $1599-1482\text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik $C=C$ titreşimleri, 1438 cm^{-1} 'de P-Ar gerilmeleri, 1264 cm^{-1} 'de C-O-C gerilmeri sinyal olarak gözlenmektedir.

C-36 Bileşiğinin d_6 -DMSO'te çözülerek alınan 200 MHz 'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında $8.18-7.26\text{ ppm}$ aralığında aromatik hidrojenlerin, yaklaşık olarak $7.09-6.80\text{ ppm}$ aralığında benzoil grubuna komşu CH hidrojeninin, $4.04-3.32\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_2 hidrojenlerinin, $1.28-0.26\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_3 hidrojenlerinin pik verdiği görülmektedir.



Şekil 4.84. C-36 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

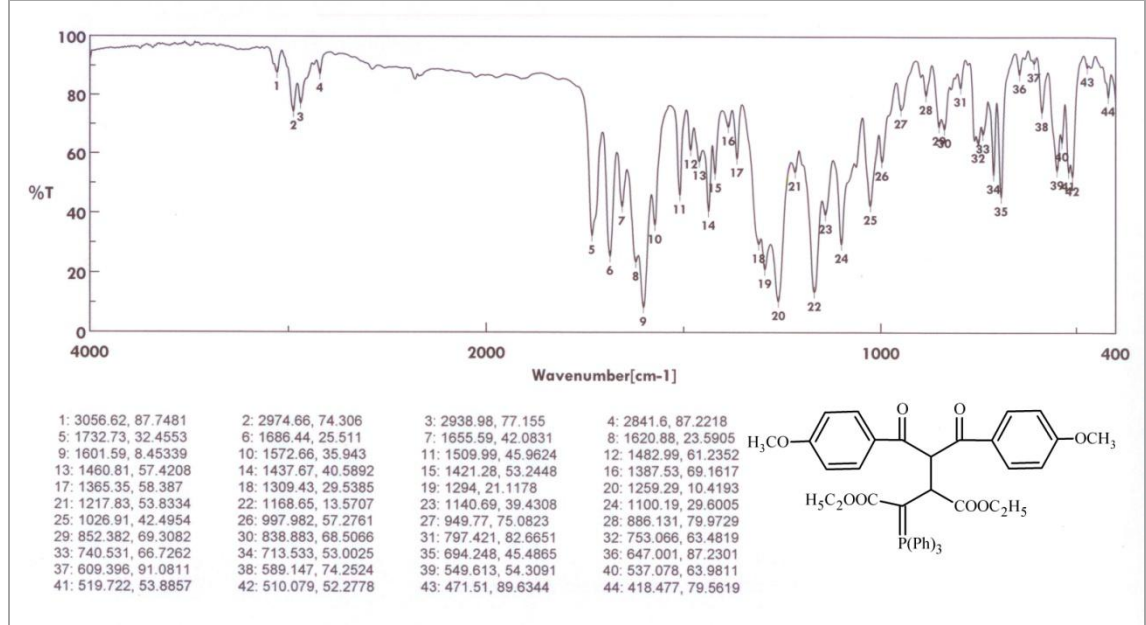
Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dietil 2-(1-benzoil-2-okso-2-feniletıl)-3-(trifenilfosforanıliden)süksinat (C-36) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.13.6. Dianisoil metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu

0.28 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözümlenerek buz banyosuna yerleştirildi. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g dianisoil metan ve 0.46 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda, sonra üç saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Yaklaşık bir saat karıştırıldıktan sonra çöken beyaz renkli ürün süzülüp etanolde kristallendirildi. Elde

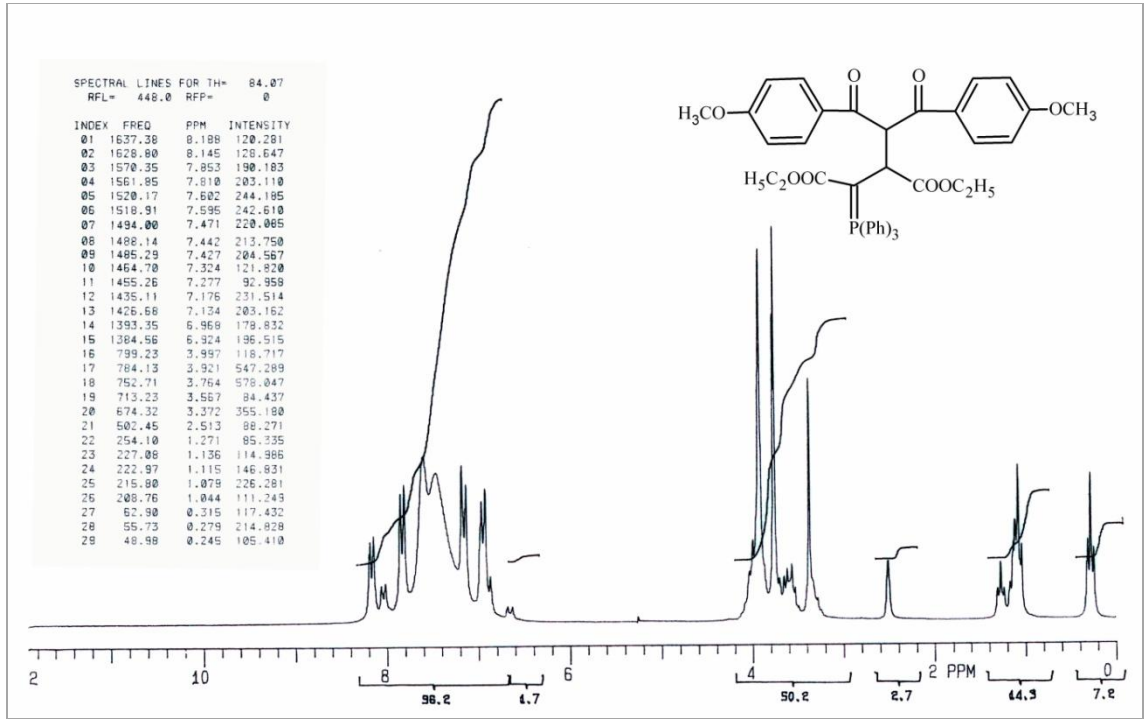
edilen ürün 1.15 g'dır (verim: % 91). TLC ve erime noktası tayini ile yapılan kontrollerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik (**C-37**) olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonucuna göre kapalı formülünün $C_{43}H_{41}O_8P$ olduğu belirlendi.



Şekil 4.85. **C-37** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

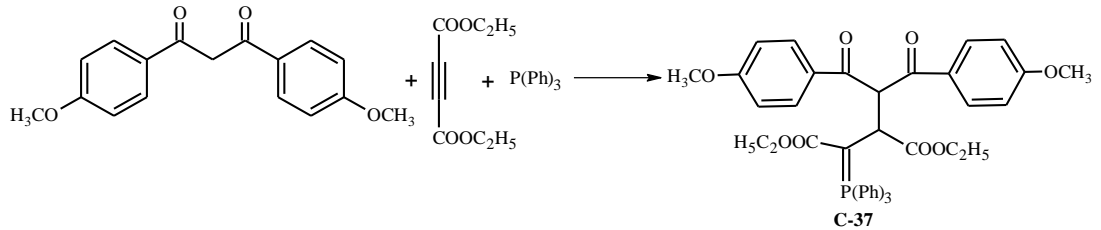
Şekil 4.85'de verilen, KBr disk yöntemi kullanılarak alınan **C-37** bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında aromatik, alifatik C-H gerilmelerinin $3057-2842\text{ cm}^{-1}$ aralığında, karbonil grubu titreşimlerinin $1733, 1686, 1656, 1621\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, C=C titreşimlerinin $1602-1461\text{ cm}^{-1}$ aralığında, P-Ar titreşimlerinin 1438 cm^{-1} 'de, C-O-C titreşimlerinin ise 1259 cm^{-1} 'de pik verdiği görülür.

C-37 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında $8.19-7.27\text{ ppm}$ aralığında aromatik hidrojenlerin, aromatik hidrojenlerle üst üste binmiş şekilde yaklaşık olarak $6.95-6.60\text{ ppm}$ aralığında anisoil gruplarına komşu CH hidrojeninin, $4.00-3.37\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_2 hidrojenlerinin, üst üste binmiş olarak 3.92 ve 3.76 ppm 'de aroil grubuna bağlı metoksi gruplarının, $1.27-0.24\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_3 hidrojenlerinin pik verdiği görülmektedir.



Şekil 4.86. C-37 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dietil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-37) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:

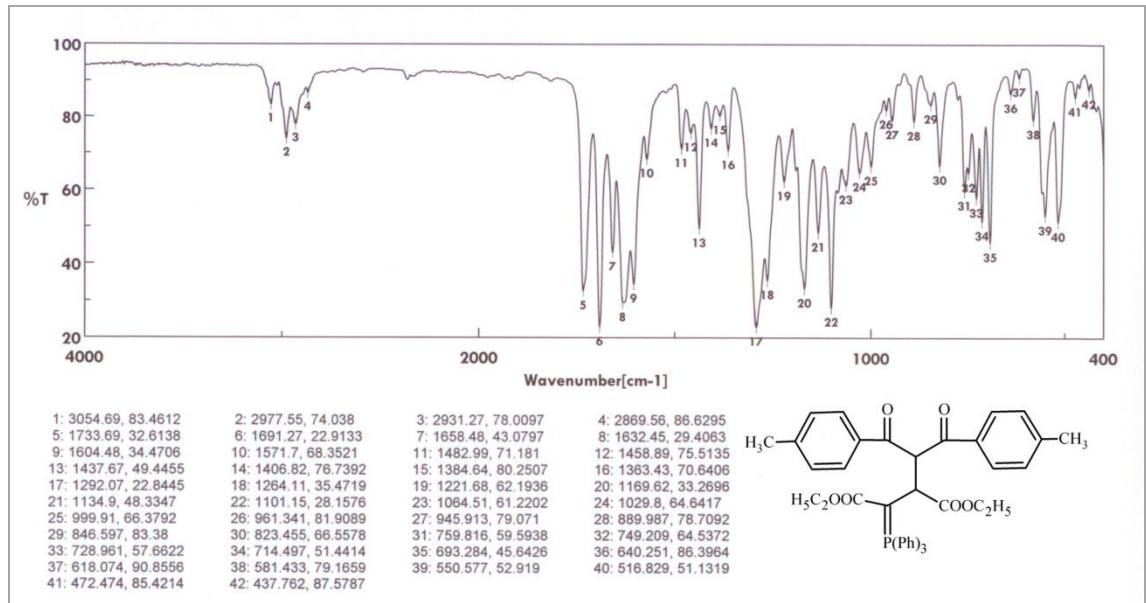


4.13.7. Di(*p*-metilbenzoil)metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu

0.32 mL DEAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirildi. 0.50 g di(*p*-metilbenzoil)metan ve 0.52 g TPP karışımı 10 mL CH₂Cl₂'da çözülerek DEAD üzerine damla damla ilave edildi. Damlatma tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Sonra üç saat oda sıcaklığında karıştırılıp CH₂Cl₂ dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Bakiye üzerine eter ilave edildi. Çöken ürün süzülüp 2-propanolde kristallendirildi. 1.19 g ürün elde edildi (verim: % 88). Erime

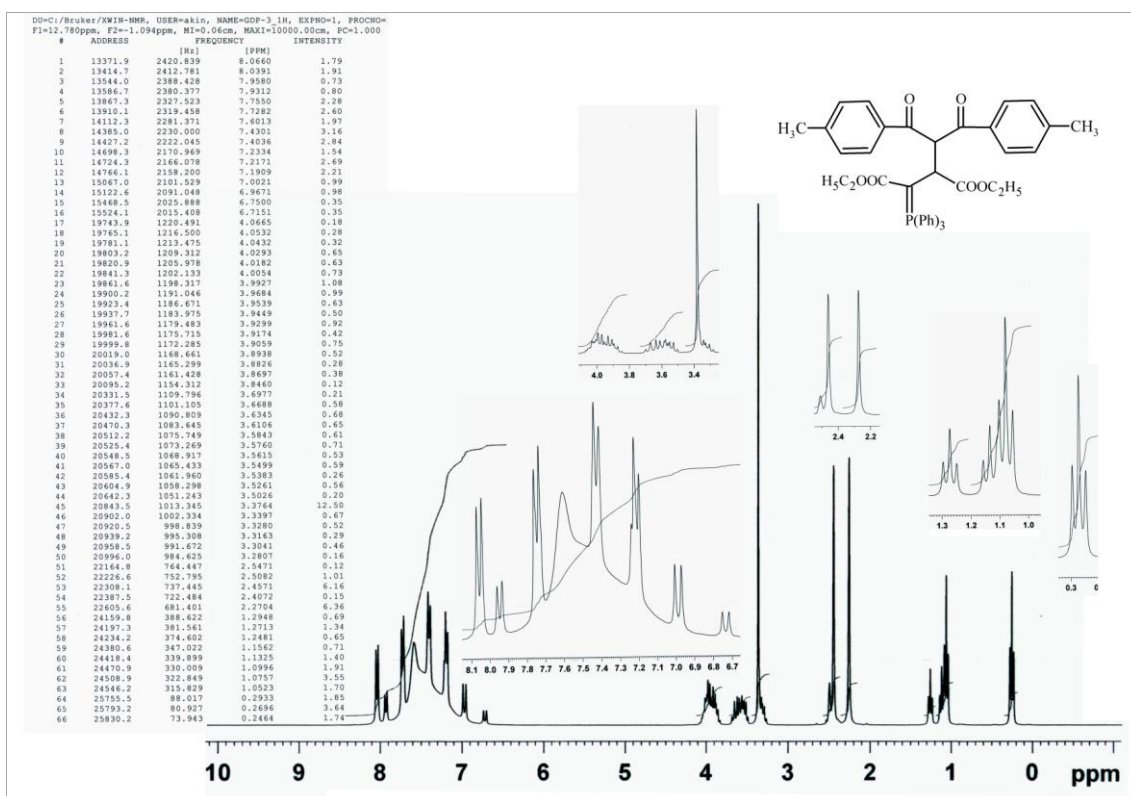
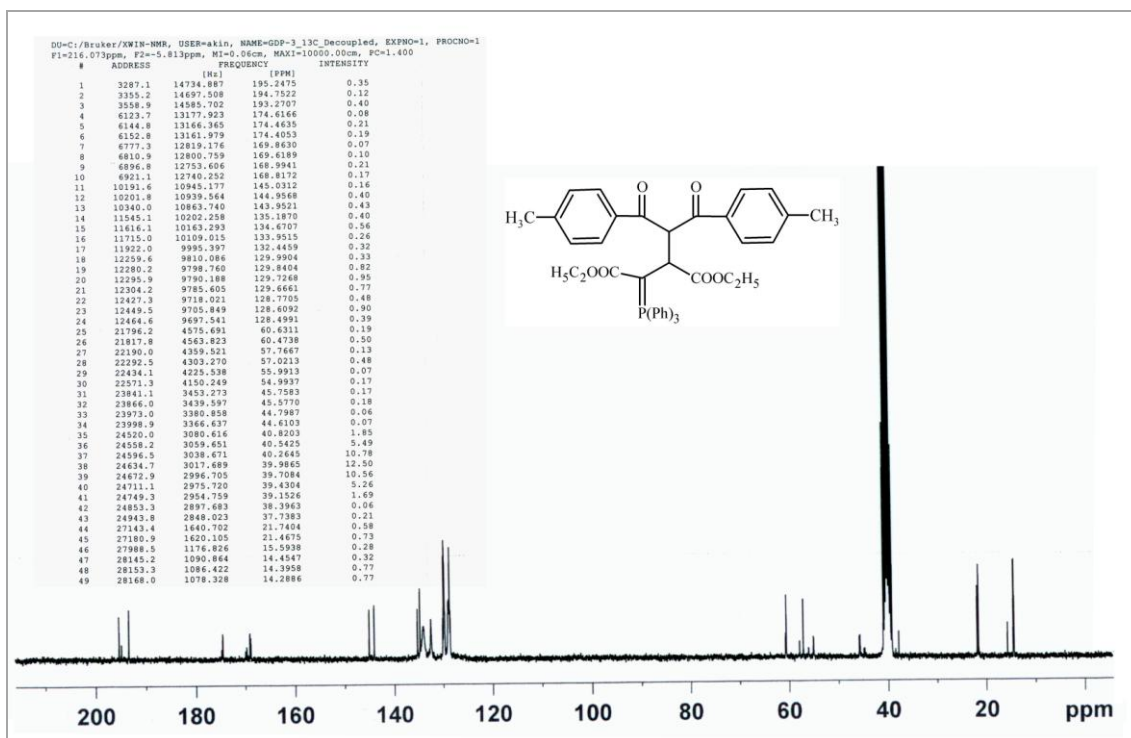
noktası ve TLC tetkikleri sonucu yeni bir ürün (**C-38**) olduğu anlaşıldı. $C_{43}H_{41}O_6P$ kapalı formülüne sahip olduğu ise elementel analiz sonucu belirlendi.

KBr disk tekniği ile alınan **C-38** bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 4.87'de görülmektedir. Spektruma göre $3055-2870\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler aromatik, alifatik C-H gerilmelerine, $1734, 1691, 1658, 1632\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler karbonil grupları titreşimlerine, $1604-1459\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik $C=C$ titreşimlerine, 1438 cm^{-1} 'de görülen pik P-Ar titreşimlerine, 1292 cm^{-1} 'deki band ise C-O-C gerilme titreşimlerine ait olmalıdır.

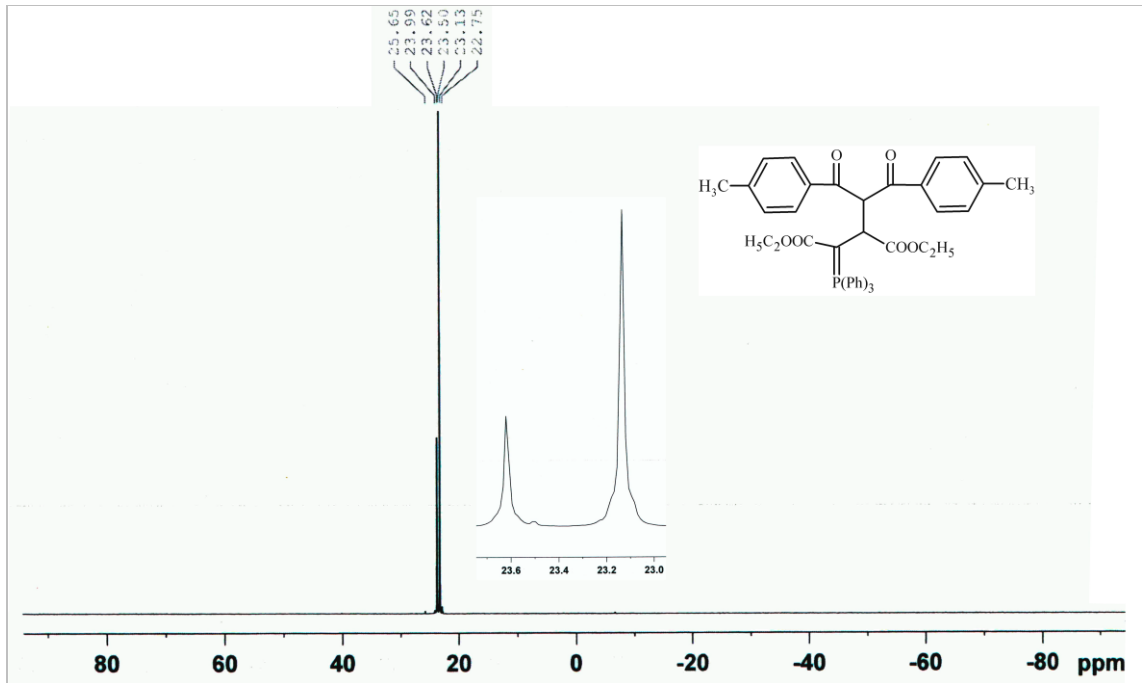


Şekil 4.87. **C-38** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

C-38 Bileşiğinin 300 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu $d_6\text{-DMSO}$ 'te çözülerek alınmıştır. Spektrum incelendiğinde $8.07-7.19\text{ ppm}$ aralığında aromatik hidrojenlerin, yaklaşık olarak $7.00-6.72\text{ ppm}$ aralığında aroil grubuna komşu C-H hidrojeninin, $4.05-3.28\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_2 hidrojenlerinin, 2.51 ve 2.27 ppm 'de tolil grubu CH_3 hidrojenlerinin, $1.20-0.25\text{ ppm}$ aralığında ester grubu CH_3 hidrojenlerinin pik verdiği görülmektedir.

Şekil 4.88. C-38 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuŞekil 4.89. C-38 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

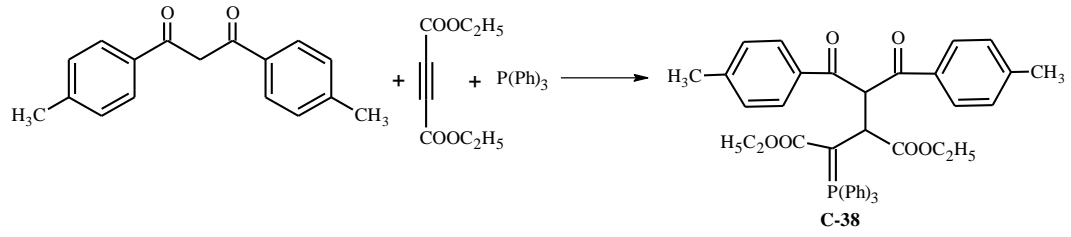
d_6 -DMSO’te çözülecek alınan **C-38** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde aroil karbonilleri 195.25-193.27 ppm aralığında, fosfor atomuna yakın olan ester grubu karbonili 174.46-174.41 ppm aralığında, diğer ester grubu ise 169.86-168.82 ppm aralığında pik vermiştir. Aromatik halka karbonları 145.03-128.50 ppm aralığında gözlenirken aroil karbonilleri arasındaki karbon atomu 60.63-60.47 ppm’lerde pik vermiştir. $-\text{OCH}_2$ grupları 57.77-54.99 ppm aralığında, P-C-C karbonu 45.76-45.58 ppm aralığında, P-C karbonu 38.40-37.74 ppm aralığında sinyal olarak gözlenmiştir. Tolil grubu CH_3 karbonları 21.74 ve 21.47 ppm’de, ester grubu CH_3 karbonları ise 15.59-14.29 ppm aralığında gözlenmiştir.



Şekil 4.90. **C-38** Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

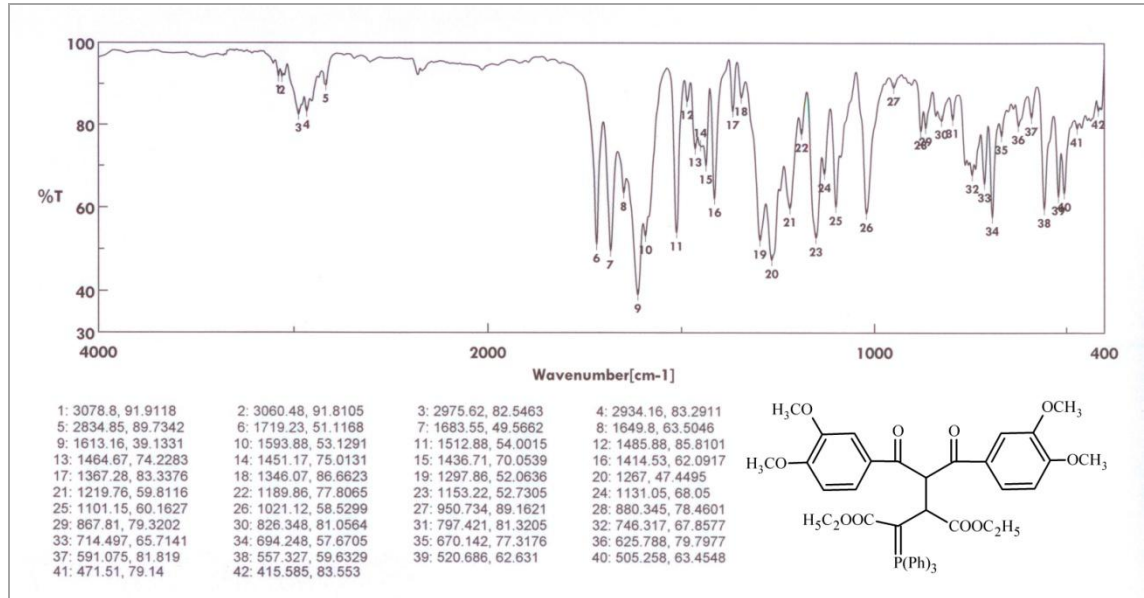
Şekil 4.90’da verilen **C-38** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde genişletilmiş çizimden görüleceği üzere 23.62 ve 23.13 ppm’de gözlenen pikler $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-C}$ varlığından söz etmektedir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dietil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (**C-38**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.13.8. Di(3,4-dimetoksibenzoil) metan'ın DEAD ve TPP ile Reaksiyonu

0.68 g Di(3,4-dimetoksibenzoil) metan ve 0.52 g TPP karışımı 10 mL CH₂Cl₂'da çözümlenerek, 5 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.32 mL DEAD üzerine buz banyosunda damla damla ilave edildi. Beş dakika buz banyosunda karıştırıldıktan sonra dört saat ta oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırıldı. Yağmsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirildi. % 88 verimle 1.35 g ürün elde edildi. TLC ve erime noktası tayini ile yapılan tetkiklerde başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşiğin (**C-39**) sentez edildiği anlaşıldı. Bileşiğin elementel analiz çalışmaları sonucu kapalı formülünün C₄₅H₄₅O₁₀P olduğu belirlendi.

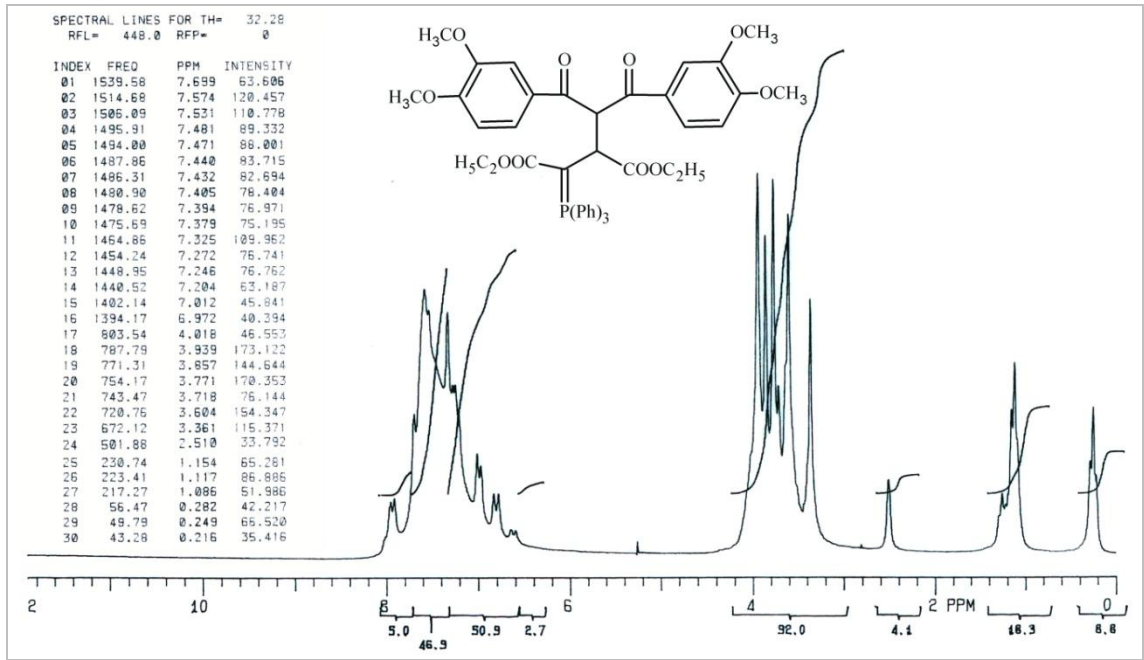


Şekil 4.91. **C-39** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 4.91'de verilen **C-39** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde aromatik, alifatik C-H titreşimleri 3079-2835 cm⁻¹ aralığında, moleküldeki karbonil gruplarına ait

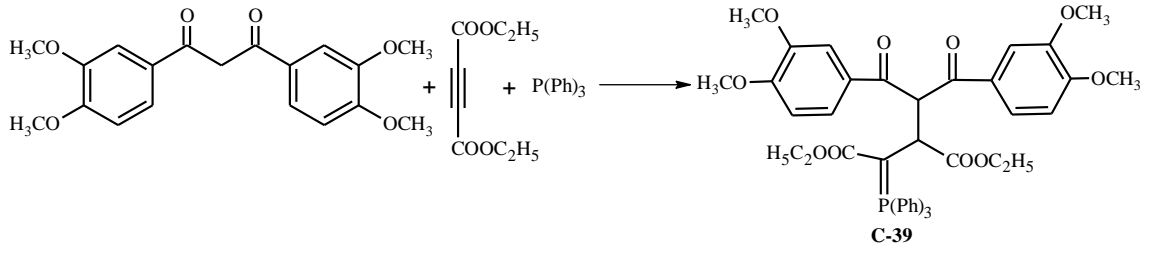
titreşimler 1719, 1684, 1650, 1613 cm^{-1} 'lerde, aromatik $\text{C}=\text{C}$ titreşimleri 1594-1451 cm^{-1} aralığında, P-Ar grubuna ait titreşim 1437 cm^{-1} 'de, C-O-C titreşimleri ise 1267 cm^{-1} 'de görülmektedir.

C-39 Bileşiğinin 200 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında aromatik hidrojenlerin 7.70- 7.01 ppm aralığında, aroil grubuna komşu C-H hidrojeninin yaklaşık olarak 7.00-6.60 ppm aralığında, aril gruplarındaki metoksi hidrojenlerinin 3.94-3.60 ppm aralığında, ester grubu CH_3 hidrojenlerinin 1.15-0.22 ppm aralığında pik verdiği görülmektedir. Ester grubu CH_2 hidrojenlerinin metoksi grubu hidrojenlerinin pik verdiği bölgede girişim yapması sonucu birbirinden ayıramamaktadır.



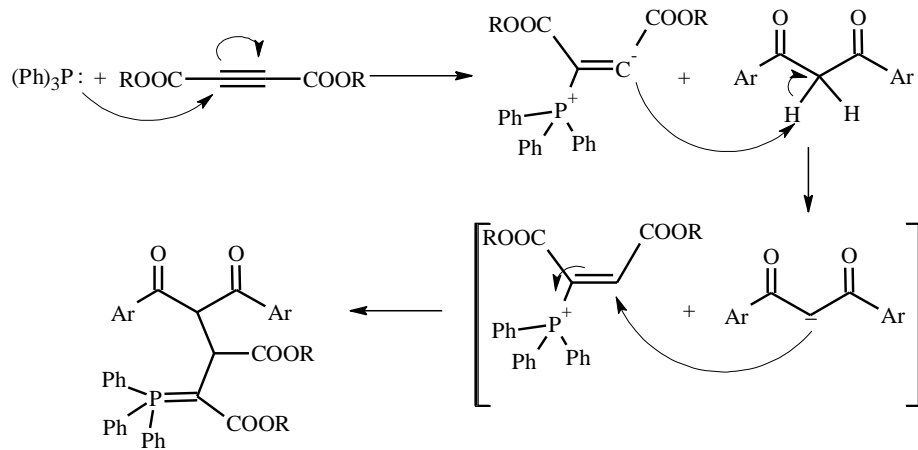
Şekil 4.92. **C-39** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Yukarıda verilen bilgiler ışığında oluşan bu yeni bileşiğin IUPAC adlandırması dietil 2-[1-(3,4-dimetoksifenil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden) süksinat (**C-39**) şeklinde olup reaksiyon denklemi ve ürünün formülü aşağıdaki gibidir:



4.14. C-32 – C-39 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Reaksiyonu Mekanizması

Reaksiyon, fosfor atomunun asetilen türevi bileşiğe Micheal katılması ile başlar. Daha sonra oluşan karbon nükleofili diketon bileşiğindeki asidik hidrojenlerden birine saldırır. Devamında enolat anyonunun asetilen türevine katılması ile fosforan bileşiği elde edilir. Benzer reaksiyon mekanizmaları literatürde bulunmaktadır[118,119].



5. BÖLÜM

BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, teorik ve deneysel olarak bulunan değerleri ile diğer spektroskopik analiz verileri belirtilmiştir.

5.1. 1-Allil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-tiyon (C-1)

0.50 g (1.63 mmol) **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.19 g (1.63 mmol) *N*-alliltiyöüre ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyona sokulur. Dört saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter-metanol (2:1) karışımı ilave edilir. Çöken sarı renkli ürün asetik asitte kristallendirilir. Ürün 0.38 g, verim: % 65.

E. N.: 211 °C.

Molekül Formülü: C₂₂H₂₀N₂OS

Molekül Kütlesi: 360.47 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	73.36	5.59	7.77	8.90
Bulunan :	73.54	5.65	7.78	8,72

IR (KBr): 3085-2861 cm⁻¹ (aromatik, olefinik, alifatik C-H), 1659 cm⁻¹ (C=O),
1605-1473 cm⁻¹ (alil, fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N),
1182 cm⁻¹ (C=S).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 8.65 ($\text{C}_6\text{-H}$), 7.75-7.03 (Ar-H), 6.11-6.02 ($=\text{CH-}$),
5.37-5.28 ($=\text{CH}_2$), 5.17-5.09 ($\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.43-1.90 ($-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 186.95 (Ar-C=O), 180.49 (C=S), 163.87 (C-4), 150.74 (C-6),
144.46-119.72 (aromatik ve olefinik C), 57.85 (allilik C),
21.05, 20.79 (CH_3).

X-ray Analizi :

Kristal sistemi : Monoklinik

Uzay grubu : $P2_1/c$

Birim hücre boyutları:

a (\AA) : 10.6674 (13)

α ($^\circ$) : 90

b (\AA) : 10.1077 (7)

β ($^\circ$) : 98.460 (9)

c (\AA) : 17.9467 (19)

γ ($^\circ$) : 90

5.2. 1-Allil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-2)

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. 0.17 g *N*-allilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Dört saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine eter ilave edilir. Çöken beyaz renkli ürün süzülerek 2-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.21 g, verim: % 38. E. N.: 149 $^\circ\text{C}$.

Molekül Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$

Molekül Kütlesi: 344.41 g/mol

Bileşen % :

C

H

N

Hesaplanan:

76.72

5.85

8.13

Bulunan :

76.91

5.76

8.14

IR (KBr): 3087-2857 cm^{-1} (aromatik, olefinik, alifatik C-H), 1656 cm^{-1} (C=O),

1604-1481 cm^{-1} (allil, fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.96 ($\text{C}_6\text{-H}$), 7.54-6.97 (aromatik protonlar), 6.06-5.92 ($=\text{CH-}$),

5.37-5.31 ($=\text{CH}_2$), 4.60-4.58 (N-CH_2), 2.29-2.22 (Ar-CH_3).

5.3. 1-Etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-3)

0.50 g **3** bileşiği 30 mL benzende çözülür. 0.14 g *N*-etilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Altı saat sonra benzen düşük basınçta uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine eter ilave edilir. Çöken beyaz renkli ürün etanolde kristallendirilir. Ürün 0.29 g, verim: % 51. E. N.: 156 °C.

Molekül Formülü: C₂₁H₂₀N₂O₂

Molekül Kütlesi: 332.15 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	75.88	6.06	8.43
Bulunan :	76.16	6.34	8.63

IR (KBr): 3092-2878 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1661 cm⁻¹ (C=O),
1605-1480 cm⁻¹ (fenil ve pirimidin halkası C≡C, C≡N).

¹H-NMR (δ= ppm) : 7.99 (C₆-H), 7.54-6.97 (aromatik protonlar), 4.07-4.00 (N-CH₂),
2.29-2.22 (Ar-CH₃), 1.46-1.41 (-CH₃).

5.4. 1-Metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-4)

0.50 g **3** bileşiği benzende çözülür. 0.12 g *N*-metilüre ilave edilerek geri soğutucu altında beş saat kaynatılır. Daha sonra çözücü rotavapordan atılır. Üzerine eter ilave edilir. Beyaz renkli ham ürün *n*-bütanolde kristallendirilir. Ürün 0.31 g, verim: % 60.
E. N.: 198 °C.

Molekül Formülü: C₂₀H₁₈N₂O₂

Molekül Kütlesi: 318.14 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	75.45	5.70	8.80
Bulunan :	75.56	5.73	8.76

IR (KBr): 3028-2862 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1667 cm⁻¹ (C=O), 1656 cm⁻¹
(Ar-C=O), 1604-1489 cm⁻¹ (fenil ve pirimidin halkası C≡C, C≡N).

¹H-NMR (δ= ppm) : 8.02 (C₆-H), 7.54-6.97 (aromatik protonlar), 3.63 (N-CH₃),
2.30-2.22 (Ar-CH₃).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 192.02 (Ar-C=O), 172.75 (C-4), 155.52 (C-6), 151.42 (C-2),
144.39-128.94 (aromatik C), 116.95 (C-5), 39.03 (N-CH₃),
21.66, 21.41 (Ar-CH₃).

5.5. 1-Bütül-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-5)

0.75 g **3** bileşiği 30 mL benzende çözülür. 0.29 g *N*-bütülüre ilave edilerek geri soğutucu altında dört saat kaynatılır. Daha sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine eter ilave edilir. Çöken beyaz renkli ürün vakumda süzülür ve etanolde kristallendirilir. Ürün 0.45 g, verim: % 51. E. N.: 153 °C.

Molekül Formülü: C₂₃H₂₄N₂O₂

Molekül Kütlesi: 360.18 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	76.64	6.71	7.77
Bulunan :	76.61	6.88	7.86

IR (KBr): 3053-2872 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1653 cm⁻¹ (C=O),
1615-1482 cm⁻¹ (fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N).

^1H -NMR (δ = ppm) : 7.96 (s, C6-H, 1H), 7.58-7.00 (m, Ar-H, 8H),
4.02-3.97 (t, N-CH₂, 2H), 2.33, 2.25 (2 x s, Ar-CH₃, 6H),
1.89-1.78 (m, CH₂-CH₂-CH₂, 2H), 1.48-1.35 (m, CH₂-CH₂-CH₃, 2H),
1.00-0.95 (t, -CH₃, 3H).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 192.10 (Ar-C=O), 172.47 (C-4), 154.97 (C-6), 150.64 (C-2),
144.39-128.93 (aromatik C'lar), 116.81 (C-5), 51.55(N-CH₂),
30.87 (CH₂-CH₂-CH₂), 21.66, 21.41 (Ar-CH₃),
19.86 (CH₂-CH₂-CH₃), 13,65 (CH₂-CH₃).

5.6. 1-Metil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-tiyon (C-6)

0.50 g **3** bileşiği benzende çözülür. 0.15 g *N*-metiltiyöüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Üç saat sonra benzen uzaklaştırılır. Üzerine eter ilave edilir. Çöken sarı renkli ürün etanolde kristallendirilir. Ürün 0.35 g, verim: % 64. E. N.: 210 °C.

Molekül Formülü:	$C_{20}H_{18}N_2OS$	Molekül Kütlesi:	334.64 g/mol	
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	71.83	5.42	8.38	9.59
Bulunan :	71.80	5.47	8.18	9.60

IR (KBr): 3102-2858 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1651 cm^{-1} (C=O),
1603-1493 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N), 1185 cm^{-1} (C=S).

1H -NMR (δ = ppm) : 8.16 (C₆-H), 7.56-6.99 (aromatik protonlar), 3.97 (N-CH₃),
2.31-2.24 (Ar-CH₃).

X-ray Analizi :

Kristal sistemi : Monoklinik

Uzay grubu : $P2_1/c$

Birim hücre boyutları:

a (Å) : 5.8203 (5)

b (Å) : 15.6178 (10)

c (Å) : 19.4161 (16)

5.7. 1-Etil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-tiyon (C-7)

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.17 g *N*-etiltiyöre ilave edilerek geri soğutucu altında dört saat kaynatılır. Daha sonra benzen rotavapordan atılır. Kalan bakiye üzerine eter ilave edilir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür ve etanolde kristallendirilir. Ürün 0.34 g, verim: % 60. E. N.: 195-196 °C.

Molekül Formülü:	$C_{21}H_{20}N_2OS$	Molekül Kütlesi:	348.13 g/mol	
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	72.38	5.79	8.04	9.20
Bulunan :	72.22	5.69	7.89	9.10

IR (KBr): 3060-2857 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1654 cm^{-1} (C=O),
1607-1480 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N),
1183 cm^{-1} (C=S).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 8.12 ($\text{C}_6\text{-H}$), 7.53-6.96 (aromatik protonlar), 4.55-4.48 (N-CH_2),
2.29-2.21 (Ar-CH_3), 1.54-1.50 ($-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 191.82 (Ar-C=O), 181.20 (C=S), 164.58 (C-4), 149.24 (C-6),
144.85-129.09 (aromatik $\text{C}'\text{lar}$), 121.01 (C-5), 52.76 (N-CH_2),
21.72, 21.47 (Ar-CH_3), 13.65 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

5.8. 1-Fenil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-tiyon (C-8)

0.50 g **3** bileşiği 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.25 g *N*-feniltiyöre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Bir saat sonra çökme gözlenince benzen rotavapordan atılır. Üzerine eter ilave edilir. Elde edilen sarı renkli ürün vakumda süzülüp metanolde kristallendirilir. Ürün 0.21 g, verim: % 33. E. N.: 249 °C.

Molekül Formülü: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$

Molekül Kütlesi: 396.13 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	75.73	5.08	7.07	8.09
Bulunan :	75.97	5.37	6.94	8.30

IR (KBr): 3031-2857 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1657 cm^{-1} (C=O),
1604-1463 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1178 cm^{-1} (C=S).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 8.09 ($\text{C}_6\text{-H}$), 7.66-7.06 (aromatik protonlar), 2.34-2.29 (Ar-CH_3),

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 191.61 (Ar-C=O), 182.50 (C=S), 165.63 (C-4),
149.99 (C-6), 145.02-126.48 (aromatik $\text{C}'\text{lar}$),
120.33 (C-5), 21.76, 21.58 (Ar-CH_3).

5.9. 1-Benzil-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)pirimidin-2(1H)-on (C-9)

0.50 g **3** bileşiği 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.25 g *N*-benzilüre ilave edilerek geri soğutucu altında üç saat kaynatılır. Akabinde benzen rotavapordan atılıp üzerine eter ilave edilir. Çöken beyaz renkli ürün vakumda süzülür. 2-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.37 g, verim: % 58. E. N.: 174 °C.

Molekül Formülü:	$C_{26}H_{22}N_2O_2$	Molekül Kütlesi: 394.17 g/mol		
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	
Hesaplanan:	79.16	5.62	7.10	
Bulunan :	78.63	5.69	7.02	

IR (KBr): 3066-2857 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1670 (Ar-C=O), 1658 cm^{-1} (C=O), 1618-1435 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası $C\equiv C$, $C\equiv N$).

1H -NMR (δ = ppm) : 7.97 (C_6 -H), 7.49-6.95 (aromatik protonlar), 5.14 (N-CH₂),
2.26-2.20 (Ar-CH₃).

5.10. 1-Allil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-tiyon (C-10)

0.50 g 4 bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.15 g *N*-alliltiyöre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Dört buçuk saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken sarı renkli ürün 2-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.46 g, verim: % 81. E. N.: 190 °C.

Molekül Formülü:	$C_{24}H_{24}N_2O_5S$	Molekül Kütlesi: 452.52 g/mol		
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	63.70	5.35	6.19	7.09
Bulunan :	63.38	5.51	5.90	6.77

IR (KBr): 3063-2834 cm^{-1} (aromatik, olefinik, alifatik C-H), 1655 cm^{-1} (C=O),
1610-1479 cm^{-1} (alil, fenil ve pirimidin halkası $C\equiv C$, $C\equiv N$),
1267, 1248 cm^{-1} (C-O-C), 1176 cm^{-1} (C=S).

1H -NMR (δ = ppm) : 8.60 (C_6 -H), 7.71-6.82 (Ar-H), 6.14-6.04 (=CH-),
5.51-5.29 (=CH₂), 5.16-5.10 (N-CH₂-), 3.82-3.63 (Ar-OCH₃).

**5.11. 1-Allil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-on
(C-11)**

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.13 g *N*-allilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Altı saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken krem renkli ürün *n*-bütanolde kristallendirilir. Ürün 0.43 g, verim: % 79. E. N.: 229 °C.

Molekül Formülü: C₂₄H₂₄N₂O₆

Molekül Kütlesi: 436.46 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	66.04	5.54	6.42
Bulunan :	65.81	5.86	6.25

IR (KBr): 3063-2840 cm⁻¹ (aromatik, olefinik, alifatik C-H), 1672, 1644 cm⁻¹ (C=O),
1623-1486 cm⁻¹ (alil, fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N),
1279, 1267 cm⁻¹ (C-O-C).

¹H-NMR (δ= ppm) : 7.95 (C₆-H), 7.31-6.66 (Ar-H), 6.07-6.00 (=CH-),
5.42-5.37 (=CH₂), 4.65-4.63 (N-CH₂-), 3.98-3.80 (Ar-OCH₃).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 191.18 (Ar-C=O), 171.33 (C-4), 154.95 (C-6), 153.70 (C-2),
149.37-110.00 (aromatik ve olefinik C), 121.02 (C-5),
56.06-55.86 (Ar-OCH₃), 52.78 (allilik C).

**5.12. 1-Metil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-on
(C-12)**

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.10 g *N*-metilüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Beş buçuk saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken krem renkli ürün *n*-bütanolde kristallendirilir. Ürün 0.38 g, verim: % 74. E. N.: 236 °C.

Molekül Formülü: C₂₂H₂₂N₂O₆

Molekül Kütlesi: 410.42 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	64.38	5.40	6.83
Bulunan :	64.15	5.46	6.86

IR (KBr): 3064-2842 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1668, 1643 cm^{-1} (C=O),
1625-1493 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C \equiv C, C \equiv N),
1273 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 8.48 (C₆-H), 7.45-6.87 (aromatik protonlar), 3.88 (N-CH₃),
3.74-3.51 (Ar-OCH₃).

**5.13. 1-Bütül-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-on
(C-13)**

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.15 g *N*-bütüle ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Beş saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken krem renkli ürün etanolde kristallendirilir. Ürün 0.33 g, verim: % 58. E. N.: 201 °C.

Molekül Formülü: C₂₅H₂₈N₂O₆

Molekül Kütlesi: 452.50 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	66.36	6.24	6.19
Bulunan :	66.24	6.32	6.45

IR (KBr): 3076-2837 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1671, 1643 cm^{-1} (C=O),
1623-1487 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C \equiv C, C \equiv N), 1266 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 8.47 (C₆-H), 7.45-6.87 (aromatik protonlar), 3.98-3.91 (N-CH₂),
3.81-3.64 (Ar-OCH₃), 1.72-1.65 (CH₂-CH₂-CH₂), 1.36-1.27
(CH₂-CH₂-CH₃), 0.92-0.88 (-CH₃).

**5.14. 1-Etil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-tiyon
(C-14)**

0.57 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.13 g *N*-etiltiyöüre ilave edilerek geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulur. Altı saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken sarı renkli ürün etanolde kristallendirilir. Ürün 0.40 g, verim: % 72. E. N.: 138 °C.

Molekül Formülü:	$C_{23}H_{24}N_2O_5S$	Molekül Kütlesi:	440.51 g/mol	
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan:	62.71	5.49	6.36	7.28
Bulunan :	63.03	5.71	6.61	7.06

IR (KBr): 3067-2836 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1648 cm^{-1} (C=O),
1610-1483 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N), 1264 cm^{-1} (C-O-C),
1179 cm^{-1} (C=S).

1H -NMR (δ = ppm) : 8.06 (C₆-H), 7.36-6.65 (Ar-H), 4.59-4.50 (N-CH₂-),
3.89-3.78 (Ar-OCH₃), 1.63-1.56 (-CH₃).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 190.90 (Ar-C=O), 180.96 (C=S), 163.53 (C-4), 153.99 (C-6),
152.17-110.04 (aromatik ve olefinik C'lar), 56.10-55.89
(Ar-OCH₃), 52.71 (N-CH₂), 13.64 (CH₃).

5.15. 1-Benzil-5-(3,4-dimetoksibenzoil)-4-(3,4-dimetoksifenil)pirimidin-2(1H)-on (C-15)

0.50 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.12 g *N*-benzilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Üç buçuk saat sonra benzen rotavapordan atılır. Üzerine dietileter ilave edilir. Çöken krem renkli ürün 1-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.28 g, verim: % 76. E. N.: 233 °C.

Molekül Formülü:	$C_{28}H_{26}N_2O_6$	Molekül Kütlesi:	486.50 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	69.12	5.39	5.76
Bulunan :	68.78	5.57	6.04

IR (KBr) : 3061-2837 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1677, 1644 cm^{-1} (C=O),
1622-1437 cm^{-1} (fenil ve pirimidin halkası C=C, C=N),
1274, 1264 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.92 (C₆-H), 7.40-6.60 (Ar-H), 5.20 (N-CH₂), 3.93-3.81 (Ar-OCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 191.05 (Ar-C=O), 171.29 (C-4), 155.23 (C-6), 153.68 (C-2), 151.86-109.98 (aromatik ve olefinik C'lar), 117.13 (C-5), 56.06-55.85 (Ar-OCH₃), 53.79 (N-CH₂).

5.16. 1-(*N,N*-dimetilkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-pirroldion (C-16)

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.15 g *N,N*-dimetilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Altı saat sonra benzen rotavapordan atılır. Yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir. On iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. 2-propanol veya toluende kristallendirilir. Verim: % 47, 0.29 g ürün elde edilir. E. N.: 131 °C.

Molekül Formülü: C₂₂H₂₀N₂O₄

Molekül Kütlesi: 376.14 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	70.20	5.36	7.44
Bulunan :	69.94	5.44	7.41

IR (KBr): 3105-2856 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1774, 1722, 1701, 1652 cm⁻¹ (C=O), 1604-1441 cm⁻¹ (fenil ve pirrol halkası C=C, C=N),

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.98-7.25 (aromatik protonlar), 3.37, 3.17 (N-CH₃), 2.50, 2.44 (Ar-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 190.8 (Ar-C=O), 180.2 (C-3), 173.7 (C-2), 163.8 (C-6), 152.0 (C-5), 147.3-127.3 (aromatik ve olefinik C'lar), 40.5, 38.9 (N-CH₃), 23.9, 23.8 (Ar-CH₃).

5.17. 1-(*N,N*-dietilkarbamil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-pirroldion (C-17)

0.50 g **3** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.19 g *N,N*-dimetilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Dört buçuk saat sonra benzen rotavapordan atılır. Yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir. On iki saat karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. Toluende kristallendirilir. Ürün 0.39 g, verim: % 49.

E. N.: 137 °C.

Molekül Formülü: $C_{24}H_{24}N_2O_4$

Molekül Kütlesi: 404.17 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	71.27	5.98	6.93
Bulunan :	71.16	5.81	6.82

IR (KBr): 3060-2876 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1777, 1718, 1697, 1647 cm^{-1} (C=O), 1605-1430 cm^{-1} (fenil ve pirrol halkası $C\equiv C$, $C\equiv N$),

1H -NMR (δ = ppm) : 8.11-7.17 (aromatik protonlar), 3.40-3.15 (N-CH₂), 2.35-2.31 (Ar-CH₃), 1.28-1.05 (-CH₃).

5.18. 1-(*N,N*-dimetilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-pirroldion (C-18)

0.40 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.09 g *N,N*-dimetilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Dört saat sonra benzen rotavapordan atılır. Yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir. Bir saat karıştırıldıktan sonra çöken turuncu renkli ürün vakumda süzülür. 2-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.32 g, verim: % 68.

E. N.: 146 °C.

Molekül Formülü: $C_{24}H_{24}N_2O_8$

Molekül Kütlesi: 468.46 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	61.53	5.16	5.98
Bulunan :	61.57	5.36	5.67

IR (KBr): 3083-2847 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1771, 1710, 1698, 1655 cm^{-1} (C=O), 1597-1451 cm^{-1} (fenil ve pirrol halkası $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1268 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 7.62-6.76 (aromatik protonlar), 3.99-3.63 (Ar-OCH₃), 3.38-3.14 (N-CH₃),

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 187.73 (Ar-C=O), 177.68 (C-3), 170.00 (C-2), 156.95 (C-5), 154.46 (C-6), 150.25-110.16 (aromatik ve olefinik C'lar), 56.17-55.72 (Ar-OCH₃), 38.41, 36.95 (N-CH₃).

5.19. 1-(*N,N*-dietilkarbamil)-4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-pirroldion (C-19)

0.40 g **4** bileşiği yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.12 g *N,N*-dietilüre ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatılır. Dört buçuk saat sonra benzen rotavapordan atılır. Yağimsı ürün üzerine eter ilave edilir. Bir saat karıştırıldıktan sonra çöken turuncu renkli ürün vakumda süzülür. 2-propanolde kristallendirilir. Ürün 0.27 g, verim: % 54. E. N.: 190 °C.

Molekül Formülü: C₂₆H₂₈N₂O₈

Molekül Kütlesi: 496.51 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	62.89	5.68	5.64
Bulunan :	62.57	5.62	5.24

IR (KBr): 3075-2843 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1766, 1717, 1699, 1650 cm^{-1} (C=O), 1594-1459 cm^{-1} (fenil ve pirrol halkası $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1266 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 7.60-6.70 (aromatik protonlar), 4.00-3.70 (Ar-OCH₃), 3.35-3.20 (N-CH₂), 1.25-1.10 (-CH₃).

5.20. 3-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (C-20)

0.40 g **C-17** bileşiği 0.11 g 1,2-fenilendiamin ile etanollü ortamda geri soğutucu altında 15 dk kaynatılır. Daha sonra oda sıcaklığında bir gün karıştırılır. Bu süre sonunda çöken sarı renkli ürün süzülür. Asetik asit-su (1:2) karışımında kristallendirilir. Ürün 0.19 g, verim: % 69'dur. E.N.: 247 °C.

Molekül Formülü: C₁₇H₁₄N₂O₂

Molekül Kütlesi: 278.31 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	73.37	5.07	10.07
Bulunan :	73.51	4.98	9.98

IR (KBr): 3244 cm⁻¹ (NH \rightleftharpoons OH), 3042-2860 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H),
1679 cm⁻¹ (C=O), 1606-1407 cm⁻¹ (fenil ve kinoksalin halkası C=C, C=N).

¹H-NMR (δ= ppm) : 13.85, 10.00 (NH \rightleftharpoons OH), 8.00-7.20 (aromatik protonlar),
7.00 (=CH-), 2.45 (Ar-CH₃).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 190.42 (Ar-C=O), 157.40 (C₂=O), 144.59-115.55
(aromatik C'lar), 91.04 (C-11), 21.59 (Ar-CH₃).

5.21. 6,7-dimetil-3-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (C-21)

0.50 g **C-16** ve 0.18 g 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin (1:1) 30 mL etanol içerisinde yaklaşık 15 dakika kaynatılır. Daha sonra reaksiyon ortamına 1 mL 2N NaOH çözeltisi eklenir. Oda sıcaklığında bir gün karıştırılır. 1N HCl ile ortam pH değeri 4 civarına getirilir. Buzdolabında yaklaşık bir saat bekletildikten sonra çöken turuncu renkli ürün süzülür. Sırasıyla asetik asit, etanol ve eter ile yıkanarak saflaştırılır. Ürün 0.25 g, verim: % 61.

E.N.: 315 °C.

Molekül Formülü: C₁₉H₁₈N₂O₂

Molekül Kütlesi: 306.36 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	74.49	5.92	9.14
Bulunan :	74.53	5.86	8.87

IR (KBr): 3154-2853 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H, $\text{NH} \rightleftharpoons \text{OH}$), 1684 cm^{-1} (C=O),
1601-1458 cm^{-1} (fenil ve kinoksalin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 13.90, 10.71 ($\text{NH} \rightleftharpoons \text{OH}$), 8.00-6.86 (aromatik protonlar),
6.77 (=CH-), 2.47, 2.33 (Ar- CH_3).

5.22. 3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (C-22)

0.47 g **C-18** ve 0.11 g 1,2-fenilendiamin 30 mL etanol içerisinde yaklaşık 15 dakika kaynatılır. Daha sonra reaksiyon ortamına 1 mL 2N NaOH çözeltisi eklenir. Oda sıcaklığında bir gün karıştırılır. 1N HCl ile ortam pH değeri 4 civarına getirilir. Buzdolabında yaklaşık bir saat bekletildikten sonra çöken sarı renkli ürün süzülür. Asetik asit, etanol ve eter çözücülerıyla yıkanarak saflaştırılır. Ürün 0.24 g, verim % 74. E.N.: 270 °C.

Molekül Formülü: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$

Molekül Kütlesi: 324.33 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	66.66	4.97	8.64
Bulunan :	66.69	5.00	8.58

IR (KBr): 3268-2780 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H, $\text{NH} \rightleftharpoons \text{OH}$), 1681 cm^{-1} (C=O),
1615-1472 cm^{-1} (fenil ve kinoksalin halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), 1268 cm^{-1} (C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 13.77, 10.97, 9.44 ($\text{NH} \rightleftharpoons \text{OH}$), 7.97-6.90 (aromatik protonlar),
6.88 (=CH-), 3.94, 3.87 (Ar- OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 145.00-109.90 (Arom. C), 91.00 (C-11), 56.06, 56.02 (Ar- OCH_3).

5.23. 6,7-dimetil-3-[2-(3,4-dimetoksifenil)-2-oksoetiliden]kinoksalin-2(1H)-on (C-23)

0.47 g **C-18** bileşiği ve 0.14 g 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamin 30 mL etanol içerisinde yaklaşık 15 dakika kaynatılır. Daha sonra reaksiyon ortamına 1 mL 2N NaOH çözeltisi eklenir. Oda sıcaklığında bir gün karıştırılır. 1N HCl ile ortam pH değeri 4 civarına getirilir. Buzdolabında yaklaşık bir saat bekletildikten sonra çöken sarı renkli ürün

süzülür. Asetik asit, etanol ve eter çözücülerıyla yıkanarak saflaştırılır. Ürün 0.23 g, verim % 65. E.N.: 253 °C.

Molekül Formülü:	$C_{20}H_{20}N_2O_4$	Molekül Kütlesi:	352.38 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan:	68.17	5.72	7.95
Bulunan :	67.67	5.51	7.73

IR (KBr): 3291-2853 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H, $NH \rightleftharpoons OH$), 1673 cm^{-1} (C=O), 1615-1466 cm^{-1} (fenil ve kinoksalin halkası $C \equiv C$, $C \equiv N$), 1268 cm^{-1} (C-O-C).

1H -NMR (δ = ppm) : 13.84, 10.41 ($NH \rightleftharpoons OH$), 7.86-6.86 (aromatik protonlar), 6.76 (=CH-), 4.04, 3.99 (Ar-OCH₃), 2.33, 2.28 (Ar-CH₃).

5.24. Metil 7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-metoksi-4-okso-4H-furo[3,2-c]piran-3-karboksilat (C-24)

0.50 g **3** bileşiği ile 0.20 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.43 g TPP, 10 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine metanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülüp metanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.36 g, verim: % 51. E.N.: 168-170 °C.

Molekül Formülü:	$C_{25}H_{20}O_7$	Molekül Kütlesi:	432.42 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	69.44	4.66	
Bulunan :	69.56	4.79	

FT-IR (KBr): 3071-2854 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1766, 1714, 1655 cm^{-1} (C=O), 1604-1475 cm^{-1} (aromatik $C \equiv C$), 1230 cm^{-1} (C-O).

1H -NMR (δ = ppm) : 7.80-7.09 (Ar-H), 4.09, 3.96 (-OCH₃), 2.42, 2.33 (Ar-CH₃).

¹³C-NMR (δ = ppm) : 191.46 (Ar-C=O), 160.28 (ester C=O), 157.80 (lakton C=O),
165.22-88.60 (aromatik ve halka C), 61.30, 53.95 (-OCH₃),
23.78, 23.41 (-CH₃).

**5.25. Metil 2-metoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4H-furo
[3,2-c]piran-3-karboksilat (C-25)**

0.50 g **2** bileşiği ile 0.18 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.39 g TPP, on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine 2-propanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülüp 1-propanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.25 g, verim: % 36. E.N.: 176 °C.

Molekül Formülü: C₂₅H₂₀O₉

Molekül Kütlesi: 464.42 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	64.65	4.34
Bulunan :	64.75	4.25

FT-IR (KBr): 3100-2845 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1760, 1709, 1649 cm⁻¹ (C=O),
1601-1472 cm⁻¹ (aromatik C=C), 1259 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (δ = ppm): 7.80-6.72 (aromatik protonlar), 4.02-3.72 (-OCH₃).

**5.26. Metil 2-metoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso-4H-
furo[3,2-c]piran-3-karboksilat (C-26)**

0.50 g **4** bileşiği ile 0.16 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.33 g TPP, on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine metanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülüp metanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.30 g, verim: % 46.

E.N.: 130 °C.

Molekül Formülü:	$C_{27}H_{24}O_4$	Molekül Kütlesi:	524.13 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	61.83	4.61	
Bulunan :	61.58	4.76	

FT-IR (KBr): 3079-2842 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1767, 1713, 1646 cm^{-1} (C=O),
1611-1468 cm^{-1} aromatik (C \equiv C), 1265 cm^{-1} (C-O).

1H -NMR (δ = ppm) : 7.50-6.72 (aromatik protonlar), 4.10-3.78 (-OCH₃).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 188.48 (Ar-C=O), 155.63 (ester C=O), 154.49 (lakton C=O),
163.22-89.01 (aromatik ve halka C), 59.42-52.02 (-OCH₃).

5.27. 7-Etil 3-metil 6-fenil-2-metoksi-4-okso-4*H*-furo[3,2-*c*]piran-3,7-dikarboksilat (C-27)

0.50 g **5** bileşiği ile 0.25 mL DMAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.53 g TPP on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine metanol eklenir. Çöken beyaz renkli ürün vakumda süzülüp metanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.34 g, verim: % 45.

E.N.: 147 °C.

Molekül Formülü:	$C_{19}H_{16}O_8$	Molekül Kütlesi:	372.33 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	61.29	4.66	
Bulunan :	61.01	4.48	

FT-IR (KBr): 3051-2846 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1771, 1715 cm^{-1} (C=O),
1614-1473 cm^{-1} (aromatik C \equiv C), 1246 cm^{-1} (C-O).

1H -NMR (δ = ppm) : 7.56-7.24 (aromatik protonlar), 4.25-4.18 (O-CH₂),
4.23 (O-CH₃), 3.88 (O-CH₃), 1.14-1.09 (-CH₃).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 162.43 (etil ester C=O), 161.63 (metil ester C=O),
161.59 (lakton C=O), 163.34-88.90 (aromatik ve halka C),
62.02 (-OCH₂), 59.40, 52.02 (2 x -OCH₃), 13.72 (-CH₂-CH₃).

5.28. Etil 2-etoksi-7-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-4-okso-4H-furo[3,2-c]piran-3-karboksilat (C-28)

0.50 g **3** bileşiği ile 0.26 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.43 g TPP on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye DMF-su (4:1) karışımında kristallendirilerek bir hafta oda sıcaklığında bekletilir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.25 g, verim: % 33. E.N.: 136 °C.

Molekül Formülü: C₂₇H₂₄O₇

Molekül Kütlesi: 460.48 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	70.42	5.25
Bulunan :	70.72	5.44

FT-IR (KBr): 3035-2869 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1762, 1717, 1665 cm⁻¹ (C=O),
1606-1442 cm⁻¹ (aromatik C=C), 1234 cm⁻¹ (C-O).

^1H -NMR (δ = ppm) : 7.73-7.03 (aromatik protonlar), 4.40-4.31 (O-CH₂),
2.35-2.26 (Ar-CH₃), 1.41-1.32 (-CH₃).

5.29. Etil 2-etoksi-7-(4-metoksibenzoil)-6-(4-metoksifenil)-4-okso-4H-furo[3,2-c]piran-3-karboksilat (C-29)

0.46 g **2** bileşiği ile 0.22 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.36 g TPP, on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan

bakiye üzerine etanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. Metanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.34 g, verim: % 51.

E.N.: 120 °C.

Molekül Formülü: C₂₇H₂₄O₉

Molekül Kütlesi: 492.14 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	65.85	4.91
Bulunan :	65.40	4.78

FT-IR (KBr): 3048-2843 cm⁻¹ (aromatik, alifatik C-H), 1765, 1709, 1645 cm⁻¹ (C=O),
1607-1442 cm⁻¹ (aromatik C=C), 1259 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (δ= ppm) : 8.02-6.67 (aromatik protonlar), 4.37-4.28 (O-CH₂),
3.78, 370 (2 x -OCH₃), 1.37-1.30 (-CH₃).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 188.49 (Ar-C=O), 161.33 (ester C=O), 157.67 (lakton C=O),
164.50-90.05 (aromatik ve halka C), 69.75, 60.85 (2 x -OCH₂),
55.60, 55.33 (2 x -OCH₃), 14.73, 14.21 (2 x -CH₂-CH₃).

5.30. Etil 2-etoksi-7-(3,4-dimetoksibenzoil)-6-(3,4-dimetoksifenil)-4-okso-4H-furo [3,2-c]piran-3-karboksilat (C-30)

0.50 g **4** bileşiği ile 0.20 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.33 g TPP on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık otuz dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine metanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. Metanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.34 g, verim: % 49.

E.N.: 144 °C.

Molekül Formülü: C₂₉H₂₈O₁₀

Molekül Kütlesi: 552.53 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	63.04	5.11
Bulunan :	62.88	5.21

IR (KBr): 3085-2840 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1766, 1721, 1655 cm^{-1} (C=O),
1610-1462 cm^{-1} (aromatik C=C), 1261 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm): 7.45-6.66 (aromatik protonlar), 4.40-4.29 (O-CH₂), 3.86-3.72
(-OCH₃), 1.37-1.33 (-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 188.56 (Ar-C=O), 155.64 (ester C=O), 154.46 (lakton C=O),
162.85-90.17 (aromatik ve halka C), 69.84, 60.90 (2 x -OCH₂)
56.17-55.88 (4 x -OCH₃), 14.75, 14.20 (2 x -CH₂-CH₃).

5.31. Dietil 2-etoksi-6-fenil-4okso-4H-furo[3,2-c]piran-3,7-dikarboksilat (C-31)

0.50 g **5** bileşiği ile 0.31 mL DEAD üç boyunlu balon içerisinde 20 mL benzende çözülür. Üzerine oda sıcaklığında 5 mL benzende çözülmüş 0.50 g TPP on dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittiğinde geri soğutucu altında yaklaşık on beş dakika kaynatılır. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılır. Kalan bakiye üzerine 2-propanol eklenir. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür. Etanolde kristallendirilir. Vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.38 g, verim: % 50.

E.N.: 126 °C.

Molekül Formülü: C₂₁H₂₀O₈

Molekül Kütlesi: 400.38 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	63.00	5.03
Bulunan :	62.80	5.09

IR (KBr): 3070-2876 cm^{-1} (aromatik, alifatik C-H), 1759, 1727, 1707 cm^{-1} (C=O),
1612-1442 cm^{-1} (aromatik C=C), 1251, 1240 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm): 7.53-7.34 (Ar-H), 4.56-4.14 (O-CH₂), 1.48-1.05 (-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 162.44 (ester C₇=O), 161.44 (ester C₃=O), 161.17 (lakton C=O)
162.95-89.93 (aromatik ve halka C), 69.81, 61.97,
60.84 (3 x -OCH₂), 14.88, 14.18, 13.68 (3 x -CH₂-CH₃).

5.32. Dimetil 2-[1-benzoil-2-okso-2-feniletıl]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-32)

0.27 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözümlenerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözümlenmiş 0.50 g dibenzoil metan ve 0.59 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra üç saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.20 g, verim % 86. E. N.: 207 °C.

Molekül Formülü: C₃₉H₃₃O₆P

Molekül Kütlesi: 628.65 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	74.51	5.29
Bulunan :	74.35	5.13

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3060-2833 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1733, 1695, 1664, 1631 (C=O), 1590-1480 (C≡C), 1435 (P-Ar), 1265 (C-O-C).

¹H-NMR (δ= ppm): 8.18-7.23 (aromatik protonlar), 7.05-6.80 (-CH), 3.80-3.59 (P-C-CH), 3.56-2.88 (OCH₃).

5.33. Dimetil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-33)

0.22 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözümlenerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözümlenmiş 0.50 g dianisoil metan ve 0.46 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.10 g, verim % 91. E. N.: 202 °C.

Molekül Formülü:	$C_{41}H_{37}O_8P$	Molekül Kütlesi:	688.70 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	71.50	5.42	
Bulunan :	71.41	5.33	

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3057-2841 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1734, 1686, 1656, 1625 (C=O), 1601-1460 (C≡C), 1436 (P-Ar), 1259 (C-O-C).

1H -NMR (δ = ppm): 8.17-6.93 (aromatik protonlar), 6.67-6.61 (-CH), 3.94-2.86 (OCH₃).

^{13}C -NMR (δ = ppm): 194.15-184.68 (Ar-C=O), 175.14-174.90 (ester C=O), 170.15-169.26 (ester C=O), 164.26-114.47 (aromatik C'lar), 90.88, 56.21 (CH), 55.95-48.98 (-OCH₃), 45.39-43.94 (P-C-C), 38.24-37.86 (P-C).

^{31}P -NMR (δ = ppm): 23.68, 23.29 (Ph₃P⁺-C).

5.34. Dimetil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenil-fosforaniliden)süksinat (C-34)

0.25 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g di(4-metilbenzoil)metan ve 0.52 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra üç saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.20 g, verim % 92. E. N.: 221 °C.

Molekül Formülü:	$C_{41}H_{37}O_6P$	Molekül Kütlesi:	656.70 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	74.99	5.68	
Bulunan :	74.97	5.67	

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3054-2847 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1734, 1691, 1658, 1628 (C=O), 1604-1482 (C≡C), 1434 (P-Ar), 1266 (C-O-C).

¹H-NMR (δ = ppm): 8.03-7.20 (aromatik protonlar), 7.00-6.60 (-CH), 3.55-2.88 (OCH₃), 2.48, 2.30 (Ar-CH₃).

5.35. Dimetil 2-[1-(3,4-dimetoksibenzoil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden) süksinat (C-35)

0.24 mL DMAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.68 g di(3,4-dimetoksibenzoil)metan ve 0.38 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 0.97 g, verim % 87. E. N.: 157 °C.

Molekül Formülü: C₄₃H₄₁O₁₀P

Molekül Kütlesi: 748.75 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	68.98	5.52
Bulunan :	69.19	5.71

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3081-2840 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1728, 1714, 1683, 1657 (C=O), 1615-1464 (C=C), 1437 (P-Ar), 1272 (C-O-C).

¹H-NMR (δ = ppm): 8.15-7.02 (aromatik protonlar), 6.98-6.60 (-CH), 3.96-2.87 (OCH₃).

5.36. Dietil 2-[1-benzoil-2-okso-2-feniletıl]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-36)

0.36 mL DEAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g dibenzoil metan ve 0.59 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra iki saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp 1-propanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.27 g, verim % 87. E. N.: 210 °C.

Molekül Formülü:	$C_{41}H_{37}O_6P$	Molekül Kütlesi:	656.70 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	74.99	5.68	
Bulunan :	74.59	5.60	

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3064-2867 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1732, 1692, 1658, 1630 (C=O), 1599-1482 (C=C), 1438 (P-Ar), 1264 (C-O-C).

1H -NMR (δ = ppm): 8.18-7.26 (aromatik protonlar), 7.09-6.80 (-CH), 4.04-3.32 (O-CH₂), 1.28-0.26 (CH₃).

5.37. Dietil 2-[1-(4-metoksibenzoil)-2-okso-2-(4-metoksifenil)etil]-3-(trifenilfosforaniliden)süksinat (C-37)

0.28 mL DEAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözümlenerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g dianisoil metan ve 0.46 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp etanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.15 g, verim % 91. E. N.: 162 °C.

Molekül Formülü:	$C_{43}H_{41}O_8P$	Molekül Kütlesi:	716.75 g/mol
Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>	
Hesaplanan:	72.06	5.77	
Bulunan :	71.87	5.66	

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3057-2842 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1733, 1686, 1656, 1621 (C=O), 1602-1461 (C=C), 1438 (P-Ar), 1259 (C-O-C).

1H -NMR (δ = ppm): 8.19-7.27 (aromatik protonlar), 6.95-6.60 (-CH), 4.00-3.37 (O-CH₂), 3.92, 3.76 (Ar-OCH₃), 1.27-0.24 (CH₃).

5.38. Dietil 2-[1-(4-metilbenzoil)-2-okso-2-(4-metilfenil)etil]-3-(trifenil-fosforaniliden)süksinat (C-38)

0.32 mL DEAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.50 g di(4-metilbenzoil)metan ve 0.52 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra üç saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp 2-propanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.19 g, verim % 88. E. N.: 198 °C.

Molekül Formülü: C₄₃H₄₁O₆P

Molekül Kütlesi: 684.75 g/mol

Bileşen % : C H

Hesaplanan: 75.42 5.65

Bulunan : 75.54 6.04

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3055-2870 (Aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1734, 1691, 1658, 1632 (C=O), 1604-1459 (C=C), 1438 (P-Ar), 1292 (C-O-C).

¹H-NMR (δ= ppm): 8.07-7.19 (aromatik protonlar), 7.00-6.72 (-CH), 4.05-3.28 (O-CH₂), 2.51, 2.27 (Ar-CH₃), 1.20-0.25 (CH₃).

¹³C-NMR (δ= ppm): 195.25-193.27 (Ar-C=O), 174.46-174.41 (C=O, ester), 169.86-168.82 (C=O, ester), 145.03-128.50 (Aromatik C), 60.63-60.47 (CH), 57.77-54.99 (-OCH₂), 45.76-45.58 (P-C-C), 38.40-37.74 (P-C), 21.74, 21.47 (Ar-CH₃), 15.59-14.29 (CH₃).

³¹P-NMR (δ= ppm): 23.62, 23.13 (Ph₃P⁺-C).

5.39. Dietil 2-[1-(3,4-dimetoksifenil)-2-okso-2-(3,4-dimetoksifenil)etil]-3-(trifenil-fosforaniliden) süksinat (C-39)

0.32 mL DEAD 5 mL CH₂Cl₂'da çözülerek buz banyosuna yerleştirilir. Üzerine 10 mL CH₂Cl₂'da çözülmüş 0.68 g di(3,4-dimetoksibenzoil)metan ve 0.52 g TPP karışımı damlatma hunisi yardımıyla beş dakika süre içerisinde damla damla ilave edilir. İlave

işlemi tamamlandıktan sonra beş dakika daha buz banyosunda karıştırılır. Sonra dört saat oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü dönel buharlaştırıcı vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bakiye üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ürün süzülüp metanolde kristallendirilir ve vakum altında P₂O₅ ile kurutulur. Ürün 1.35 g, verim % 88. E. N.: 165 °C.

Molekül Formülü: C₄₅H₄₅O₁₀P

Molekül Kütlesi: 776.80 g/mol

Bileşen % :	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan:	69.58	5.84
Bulunan :	70.04	5.62

FT-IR(KBr, cm⁻¹): 3079-2835 (aromatik, alifatik C-H gerilmesi), 1719, 1684, 1650, 1613 (C=O), 1594-1451 (C≡C), 1437 (P-Ar), 1267 (C-O-C).

¹H-NMR (δ= ppm): 7.70- 7.01 (aromatik protonlar), 7.00-6.60 (-CH), 3.94-3.60 (OCH₃), 1.15-0.22(CH₃).

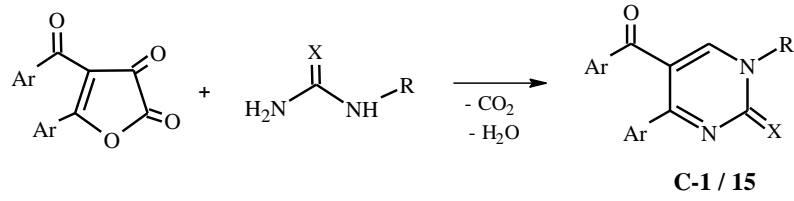
6. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Sentetik organik kimya konusundaki bu çalışmada, çeşitli 2,3-furandion ve 1,3-diketon bileşikleri substrat olarak kullanılmış ve bu bileşiklerin üre, tiyöüre ve nükleofilik karbon içeren bileşiklerle reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapılarının tayini için elementel analiz, IR, NMR, GC-MS ve X-Ray spektral analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

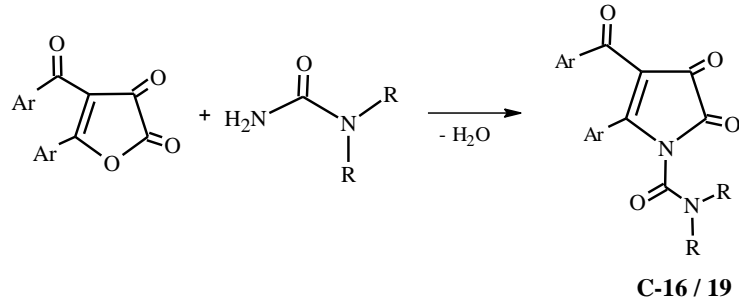
Çalışmamızın ilk aşamasında, başlangıç maddeleri olarak kullanılan 4-*p*-metoksibenzoil-5-*p*-metoksifenil-2,3-furandion (**2**), 4-*p*-metilbenzoil-5-*p*-metilfenil-2,3-furandion (**3**), 4-(3,4-dimetoksi benzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-furandion (**4**) ve 4-(etoksikarbonil)-5-fenil-2,3-furandion (**5**) bileşikleri literatür bilgilerine göre basamaklar halinde sentez edilmişlerdir [6,7,9].

Pirimidin bileşikleri antibakteriyel, antifungal, antiviral v.b. biyolojik aktiviteleri nedeniyle farmakolojik açıdan geniş kullanım alanları bulduğundan oldukça ilgi çeken bileşiklerdir [121-124]. Bu nedenle sentez edilen **3** ve **4** bileşiklerinin çeşitli *N*-alkilüre ve -tiyöüre türevleri ile geri soğutucu altındaki reaksiyonları sonucu pirimin iskeletine sahip on beş adet yeni bileşik laboratuvarımızda sentez edilmiştir. Bu bileşiklerin verimleri karşılaştırıldığında, tiyöüre türevleri ile elde edilen bileşiklerin verimleri diğer üre türevlerine göre daha yüksektir. Bu durum oksijenin kükürtten daha elektronegatif olması nedeniyle, tiyöüre bileşiklerindeki NH₂ gruplarının nükleofilik gücünün üre türevlerine göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fenil tiyöüre ile elde edilen **C-8** bileşiğinin veriminin düşük olması da fenil halkasının sterik engelinden dolayıdır. Sentez edilen bu bileşiklerin bazı özellikleri Tablo 5.1'de ve reaksiyon denklemi aşağıda gösterilmiştir.



Tablo 5.1. Pirimidin bileşiklerinin bazı özellikleri

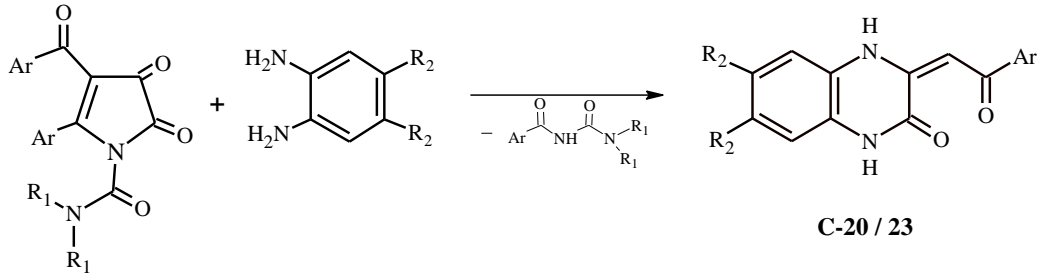
Bileşik	Ar	R	X	Reaksiyon Şartı	Krist. Vasıtası	E. N. (°C)	Verim %
C-1	4-Metil fenil	Allil	S	Benzen, 4 saat ısıtma	Asetik asit	211	65
C-2	4-Metil fenil	Allil	O	Benzen, 4 saat ısıtma	2-propanol	149	38
C-3	4-Metil fenil	Etil	O	Benzen, 6 saat ısıtma	Etanol	151	56
C-4	4-Metil fenil	Metil	O	Benzen, 5 saat ısıtma	1-Bütanol	198	60
C-5	4-Metil fenil	Bütil	O	Benzen, 4 saat ısıtma	Etanol	153	51
C-6	4-Metil fenil	Metil	S	Benzen, 3 saat ısıtma	Etanol	210	64
C-7	4-Metil fenil	Etil	S	Benzen, 4 saat ısıtma	Etanol	195-196	60
C-8	4-Metil fenil	Fenil	S	Benzen, 1 saat ısıtma	Metanol	249	33
C-9	4-Metil fenil	Benzil	O	Benzen, 3 saat ısıtma	2-propanol	174	58
C-10	3,4-Dimetoksi fenil	Allil	S	Benzen, 4,5 saat ısıtma	2-propanol	190	81
C-11	3,4-Dimetoksi fenil	Allil	O	Benzen, 6 saat ısıtma	1-Bütanol	229	79
C-12	3,4-Dimetoksi fenil	Metil	O	Benzen, 5,5 saat ısıtma	1-Bütanol	236	74
C-13	3,4-Dimetoksi fenil	Bütil	O	Benzen, 5 saat ısıtma	Etanol	201	58
C-14	3,4-Dimetoksi fenil	Etil	S	Benzen, 6 saat ısıtma	Etanol	138	72
C-15	3,4-Dimetoksi fenil	Benzil	O	Benzen, 3,5 saat ısıtma	1-propanol	233	76



Tez çalışmasının diğer bir bölümünde yukarıdaki reaksiyon denkleminde de görüleceği gibi **3** ve **4** bileşiklerinin *N,N*-dialkil üre bileşikleriyle reaksiyonları incelenmiştir. 90. Sayfada verilen mekanizmadan da görüleceği gibi reaksiyon asimetrik disüstitüe üredeki sterik engelsiz NH₂ grubunun furan halkası 5 nolu karbon atomuna atağı ile başlar. Ara kademede oluşan bütenoik asit türevinden su ayrılması ile pirroldion bileşikler oluşmaktadır. Elde edilen dört adet yeni bileşiğin (**C-16**, **C-17**, **C-18**, **C-19**) FT-IR spektrumları incelendiğinde sırasıyla 1774-1652 cm⁻¹, 1777-1647 cm⁻¹, 1771-1655 cm⁻¹, 1766-1650 cm⁻¹ aralıklarında pikler görülmektedir. Bu pikler her bir yapıdaki dört adet karbonil grubunu doğrulamaktadır. Bileşiklerin ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları da incelendiğinde yapı ile uyumlu sinyaller gözlenmektedir.

Pirroldion bileşikler yapılarındaki laktam ve karbonil grupları gibi elektropozitif merkezler sayesinde çeşitli reaktiflerle bir çok heterosiklik bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaları yönüyle preparatif organik kimya açısından önemli bileşiklerdir. Ayrıca, süstitüe pirrol türevi bileşikler farmakolojik açıdan da önemli bileşiklerdir [125,126]. Sentez edilen pirroldion bileşiklerinin reaksiyon şartları ve bazı özellikleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Çalışmamızın sonraki bölümünde **C-16** – **C-19** bileşiklerinin aromatik diaminlerle reaksiyonları çalışılmış ve bunun neticesinde erime noktaları yüksek, kararlı kinoksalin-2-on türevi bileşikler elde edilmiştir. Reaksiyon, tezin 100. sayfasında verildiği gibi, iki uçlu nükleofil olan aromatik diaminlerin pirrol halkası 2 ve 3 nolu karbon atomlarına birbiri ardınca yaptığı ataklarla katılırken laktam halkasını da açar. Oluşan ara üründen hidrolizle polar bir grup ayrılarak kararlı kinoksalin bileşikler elde edilir. Reaksiyon denklemi ve elde edilen bileşiklerin bazı karakteristik özellikleri aşağıda verilmiştir.



Tablo 5.2. 2,3-Pirrodion türevi bileşiklerinin bazı özellikleri

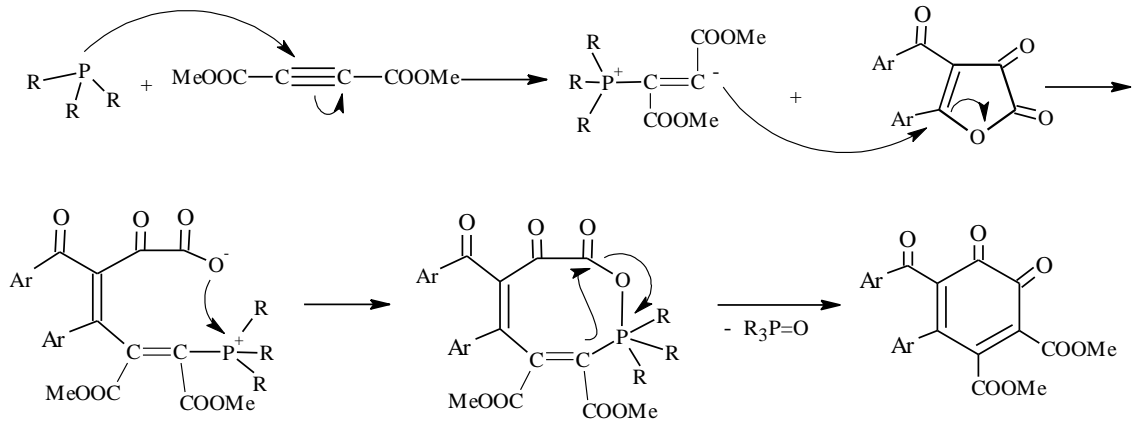
Bileşik	Ar	R	Reaksiyon Şartı	Krist. Vasıtası	Renk	E.N. (°C)	Verim %
C-16	4-Metil fenil	-CH ₃	Benzen, 6 saat ısıtma	Toluen	Sarı	131	47
C-17	4-Metil fenil	-C ₂ H ₅	Benzen, 4.5 saat ısıtma	Toluen	Sarı	137	49
C-18	3,4-Dimetoksi fenil	-CH ₃	Benzen, 4 saat ısıtma	2-propanol	Turuncu	146	68
C-19	3,4-Dimetoksi fenil	-C ₂ H ₅	Benzen, 4.5 saat ısıtma	2-propanol	Turuncu	190	54

Tablo 5.3. Kinoksalin-2-on türevi bileşiklerinin bazı özellikleri

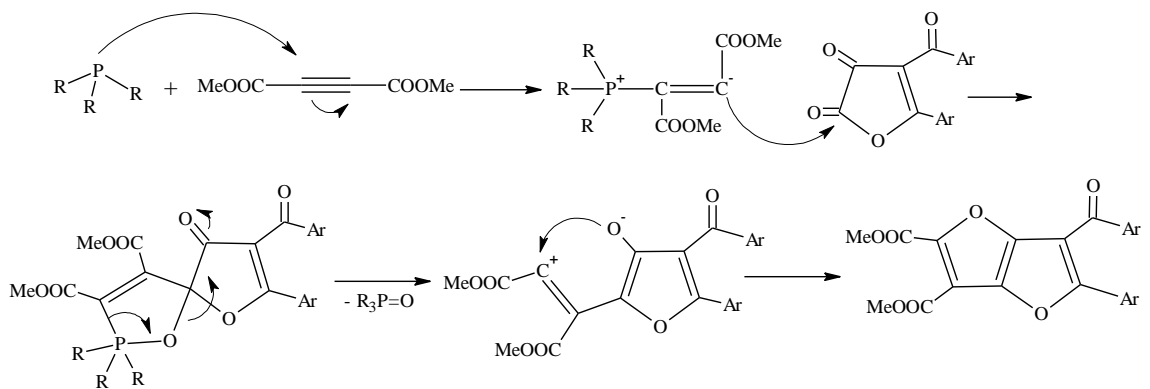
Bileşik	Ar	R ₁	R ₂	Reaksiyon Şartı	Renk	E.N. (°C)	Verim %
C-20	4-Metil fenil	-CH ₃ veya -C ₂ H ₅	-H	Etanol, 1 gün oda sıcaklığı	Sarı	247	69
C-21	4-Metil fenil	-CH ₃ veya -C ₂ H ₅	-CH ₃	Etanol, 1 gün oda sıcaklığı	Turuncu	315	61
C-22	3,4-Dimetoksi fenil	-CH ₃ veya -C ₂ H ₅	-H	Etanol, 1 gün oda sıcaklığı	Sarı	270	74
C-23	3,4-Dimetoksi fenil	-CH ₃ veya -C ₂ H ₅	-CH ₃	Etanol, 1 gün oda sıcaklığı	Turuncu	253	65

Son yıllarda özellikle organik kimya ve biyokimya alanlarındaki bilimsel makaleler incelendiğinde çok bileşenli reaksiyonlara oldukça sık rastlanır [127,128]. TPP ve dialkil asitilen dikarboksilat türevi bileşiklerin çeşitli substratlarla reaksiyonlarından çok çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezlendiğine Bölüm II’de yer verilmiştir. Bunun üzerine bizimde substrat olarak kullandığımız furandionların bu tip reaksiyonlar verip

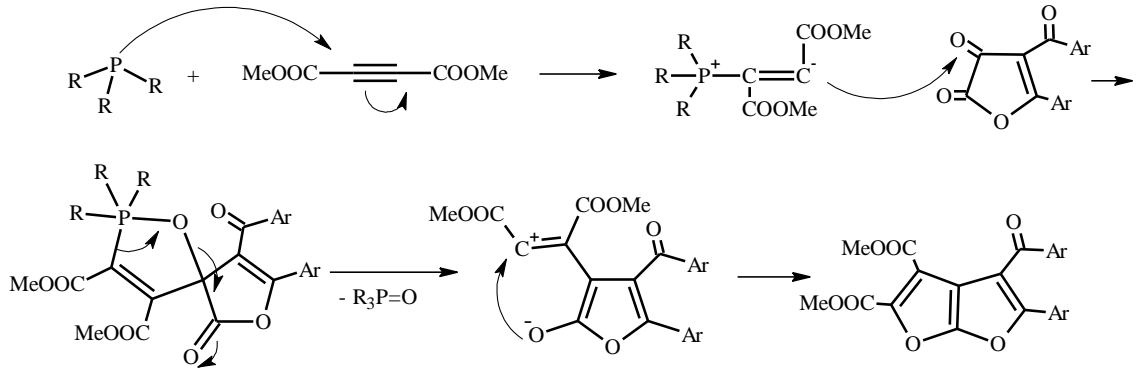
veremeyeceği bizde merak uyandırmış ve 2,3-furandionların çok bileşenli reaksiyonları üzerinde durulmuştur. Bu reaksiyonlarla ilgili çalışmamızın hedefini o-benzokinon türevi bileşiklerin sentez edilmesi oluşturmaktaydı. Reaksiyon şartları optimize edilip elde edilen ürünlerin yapılarının belirlenmesi aşamasında yapılan elementel analiz, IR, $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları o-benzokinon bileşiklerini destekler durumdaydı. Ancak $^{13}\text{C-NMR}$ verileri yapıyı tam olarak desteklememekteydi. Bunun üzerine çeşitli reaksiyon mekanizmaları düşünülerek oluşabilecek izomer ürünlerin yapıları üzerinde duruldu. Bu ihtimaller aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 5.1. 2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için **1. ihtimal**

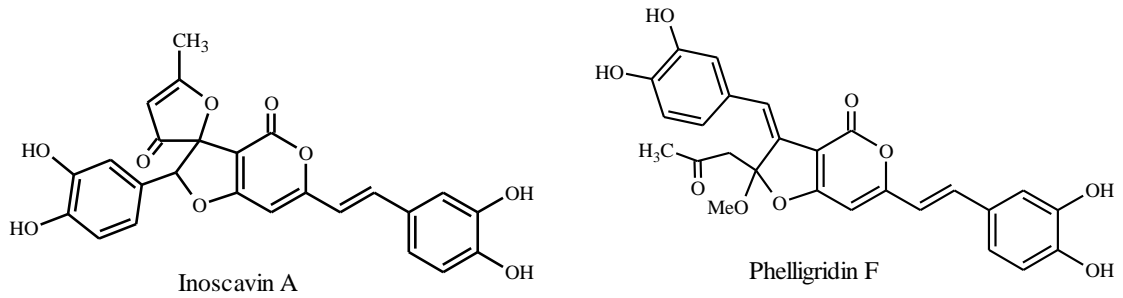


Şekil 5.2. 2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için **2. ihtimal**

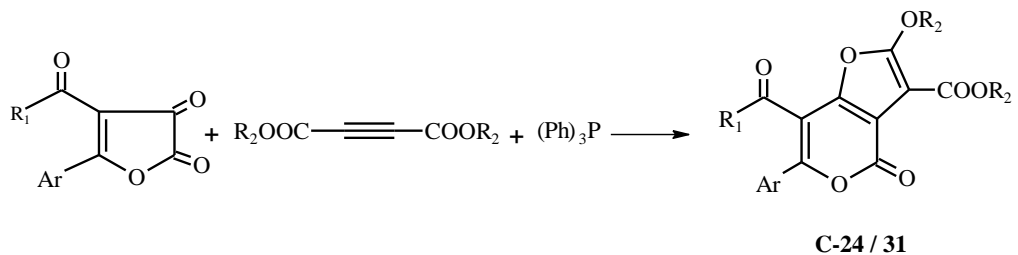


Şekil 5.3. 2,3-furandion bileşiklerinin TPP ve DMAD ile reaksiyonu için **3. ihtimal**

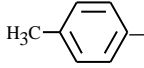
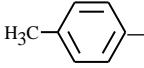
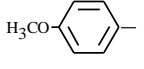
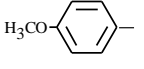
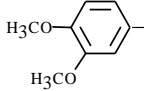
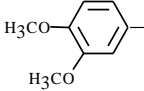
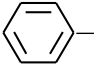
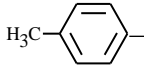
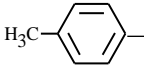
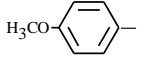
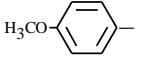
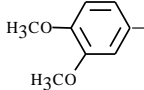
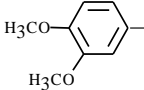
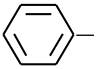
X-Ray difraksiyon spektrofotometresi ile yapılan çalışmalar sonucu yapının bu üç üründen hiç birinin olmadığı, furo[3,2-c]piran-4-on iskeletine sahip olduğu kesinlik kazanmıştır. Ayrıca ¹³C-NMR spektrumları da furo[3,2-c]piran-4-on iskeletini desteklemektedir. Doğru ürünün muhtemel reaksiyon mekanizması deneysel çalışmalar bölümünde verilmiştir. Literatür incelendiğinde furo[3,2-c]piran-4-on iskeletine sahip bileşiklerden Inoscavin A ve Phelligridin F bileşiklerinin *Phellinus igniarius* tür mantardan izole edildiği belirtilmektedir[129]. Bu nedenle elde ettiğimiz **C-24** – **C-31** bileşiklerinin çeşitli biyolojik yönleri ile farmakolojik açıdan incelenmeye değer bileşikler olduğunu düşünmekteyiz. Bu konu ile ilgili gereken girişimlerde bulunulacaktır.



Sentez ettiğimiz **C-24** – **C-31** bileşiklerinin bazı özellikleri ve reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.

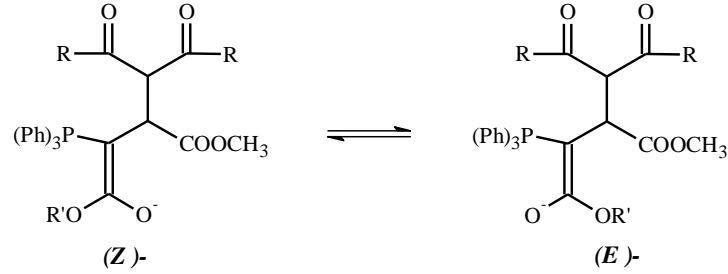


Tablo 5.4. Furo[3,2-c]piran-4-on türevi bileşiklerin bazı özellikleri

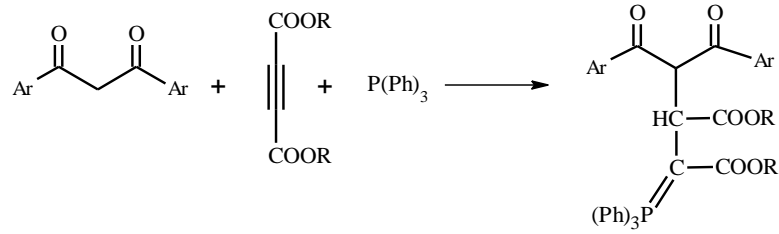
Ürün	Ar	R ₁	R ₂	Krist. Vasıtası	Renk	E.N. (°C)	Verim %
C-24			-Me	Metanol	Sarı	168-170	51
C-25			-Me	1-propanol	Sarı	176	36
C-26			-Me	Metanol	Sarı	130	46
C-27		-OC ₂ H ₅	-Me	Metanol	Beyaz	147	45
C-28			-Et	DMF-Su	Sarı	136	33
C-29			-Et	Metanol	Sarı	120	51
C-30			-Et	Metanol	Sarı	144	49
C-31		-OC ₂ H ₅	-Et	Etanol	Sarı	126	50

Çok bileşenli reaksiyonlar ile ilgili literatür taraması yapılırken çeşitli 1,3-dikarbonil bileşiklerinin de TPP ve DMAD ile reaksiyonlarına rastlanılmıştır. Daha önce laboratuvarlarımızda sentezlediğimiz 1,3-diketonlarla bu tip reaksiyonların yapılmamış olması üzerine, çalışmamızın son bölümünde de dibenzoil metan türevi bileşiklerle dialkil asetilen dikarboksilatların TPP varlığında reaksiyonları yapılarak fosforan grubu içeren yeni sekiz adet bileşik literatüre kazandırılmıştır. Reaksiyonlar ortaklanmamış elektron çifti içeren fosfor atomunun, dialkil asetilendikarboksilat bünyesinde bulunan üçlü bağa atağıyla başlar. Akabinde 1,3-dikarbonil bileşiğinde bulunan asidik proton üçlü bağa katılır. İkinci asidik protonun π bağına katılmasıyla fosfonyum ilür yapısında bir bileşik oluşur. Literatür incelenirken, **C-32** – **C-39** bileşiklerine benzer yapıdaki bileşiklerin çeşitli diastereomer karışımlar ihtiva ettikleri gözlenmiştir. İlgili makalelerde diastereomer karışımlarının tayini ileri NMR çalışmalarıyla gerçekleştirilmiştir [118]. Sentez edilen **C-32** – **C-39** bileşiklerinin ¹H-NMR

spektrumlarını yorumlarken spektrumlarda görülen fazla pikler nedeniyle diastereomer karışımlarından bahsedilmiştir. Olası diastereomerlerin yapısı aşağıda verilmiştir.



Elde edilen bileşiklerin reaksiyon denklemi ve bazı özellikleri aşağıda özetlenmiştir.



Tablo 5.5. C-32 – C-39 Bileşiklerinin bazı özellikleri

Bileşik	Ar	R	Reaksiyon Şartı	Krist. Vasıtası	Renk	E.N. (°C)	Verim %
C-32	Fenil	-CH ₃	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	Metanol	Beyaz	207	86
C-33	4-Metoksi fenil	-CH ₃	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	Metanol	Beyaz	202	91
C-34	4-Metil fenil	-CH ₃	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	Metanol	Beyaz	221	92
C-35	3,4-Dimetoksi fenil	-CH ₃	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	Metanol	Beyaz	157	87
C-36	Fenil	-C ₂ H ₅	CHCl ₃ , 2 saat oda sıcaklığı	2-Propanol	Beyaz	210	87
C-37	4-Metoksi fenil	-C ₂ H ₅	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	Etanol	Beyaz	162	91
C-38	4-Metil fenil	-C ₂ H ₅	CHCl ₃ , 3 saat oda sıcaklığı	2-Propanol	Beyaz	198	88
C-39	3,4-Dimetoksi fenil	-C ₂ H ₅	CHCl ₃ , 4 saat oda sıcaklığı	Metanol	Beyaz	165	88

Sentez edilen bu yeni bileşiklerin ihtiva ettikleri aktif karbonil grupları nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Gerek azot'lu nükleofiller ve gerekse hidroliz ve indirgenme reaksiyonlarına karşı oldukça uygun substratlar olarak değerlendirilebilirler. Ayrıca Wittig reaktifi olarak organik sentez çalışmalarında da kullanılabilirler. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu tür reaksiyonları da gerçekleştirmeye çalışacağız.

Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece organik kimya açısından değil, anorganik ve analitik kimya açısından da önem arz etmektedir. Bu bileşiklerde yer alan oksijen veya azot atomları üzerinden ligand olarak değişik metal katyonlarıyla şelat komplekslerinin sentezi de mümkün olabilir. Böylece, örneğin; özellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde ligand olarak kullanılabilirler. Ayrıca; elde edilen ürünlerin farmakolojik ve biyolojik aktiviteleri olabileceği düşünülmektedir, bundan sonra incelenecektir. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.

KAYNAKLAR

1. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C₂ Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Uni. Dresden, 36, 87-96, 1987.
2. Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C., Prewedourakis, E., Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
3. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., Prewedourakis, E., 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
4. Kollenz, G., Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 103, 947-950, 1972.
5. He-Xi C., Kollenz, G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with *N*-Nucleophiles, J. Heterocyclic Chem., 30, 501-504, 1993.
6. Saalfrank, R.W., et al., Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, Chem. Ber., 2289-2295, 1991.
7. Yıldırım, İ., Koca, İ., Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-aryloxy-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32/1, 49-60, 2005.
8. Koca, İ., Yeni 2,3-Furandion Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
9. Hökelek, T., et al., 4-(4-Methoxy benzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, Acta Cryst., E58, 30-32, 2002.
10. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of the Chemistry of Furans, Academic Press, Newyork, 7, 377, 1966.
11. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., Org.Synth.Coll., Vol.I, 78-205, 1956.
12. Yıldırım, İ., et al., Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-formyl furan-2,3-dion and urea, J. Mol. Struct., 334, 165-171, 1995.

13. Yıldırım, İ., et al., Quantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, Turk J. Chem., 20, 27-32, 1996.
14. Yıldırım İ., İlhan, İ. Ö., Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion. Experimental and Theoretical Investigations, J. Heterocyclic Chem., 34(4), 1047-1051, 1997.
15. İlhan, İ.Ö., et al., Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with various Hydrazine derivates, Asian J. Chem., 15, 1373-1379, 2003.
16. Yıldırım, İ., Koca, İ., 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, 2004.
17. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., Experimental and Theoretical 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, 2005.
18. Berstermann, H.M., et al., Acylated Ketenimines and allenes from Oxazol-5(4*H*)-one and Furan-2(3*H*)-ones, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19(7), 564-566, 1980.
19. Wentrup, C., et al., Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23, 800-802, 1984.
20. Wentrup, C., Kollenz, G., 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, 1985.
21. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Themolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen, İstanbul Üniv. Fen-Fak. Mec., Seri C, 46, 59-74, 1981.
22. Dinçer, M., et al., 3,5-Bis(4-methylbenzoyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4*H*-pyran-4-one, Acta Cryst., E60, o207-o209, 2004.
23. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -Oxoketenes-Preparation and Chemistry, Synthesis, 1219-1248, 1994.
24. Kollenz, G., et al., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, Croat. Chem. Acta, 815-823, 2001.

25. Stadler, A., et al., Neat Carbomethoxypivaloyl-ketene-preparation and Chemical Reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
26. Tidwell, T.T., Ketenes, Chap 4.6.1., 227-254, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1995.
27. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-Diazo-1,3-Diketones with 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides: A New Synthesis of Monohetero-atomic Five and Six Membered Rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
28. Cossy, J., et al., Very Simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
29. Kaneko, C., et al., 1,3-Dioxin-4-ones as Versatile Intermediates for Organic Synthesis, *J. Heterocyclic Chem.*, 27, 25-30, 1990.
30. Meier, H., et al., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
31. Andreichikov, Y., et al., Direct Observation of Benzoilketenes, *Acta Chem. Scand.*, 46, 683-685, 1992.
32. Lynch, J.E., et al., Mechanism of an Acidchloride-imine Reaction and by Low Temperature FT-IR: β -Lactam Formation Occurs Exclusively Through a Ketene Intermediate, *J. Org. Chem.*, 54, 3792-3796, 1989.
33. Nikolaev, V.A., et al., 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, 1991.
34. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.
35. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., Über Reactionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., *Monatsh. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
36. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Org. Prep. Proceed. Int.*, 5(6), 261-264, 1973.
37. Ziegler, E., et al., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Aliphatischen Nitrilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 12, 1751-1757, 1977.

38. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffschén Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
39. Kollenz, G., et al., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von Heterocyclen, Z. Naturforschg*, 33B, 701-704, 1973.
40. Kollenz, G., et al., Struktur der [4+1]-cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, *Liebigs Ann. Chem.*, 73, 1801-1813, 1980.
41. Kollenz, G., et al., 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenyl furan-2,3-dion undihrer Produkte mit Nucleophilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 34, 1137-1164, 1984.
42. Terpetschnig, E., Photochemical Reactions of Five-membered Heterocyclic 2,3-diones, *Doktora Tezi, Graz Üniversitesi*, 33, 1989.
43. Kollenz, G., et al., Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine aus 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten, *Chem. Ber.*, 117, 1299-1309, 1984.
44. Kollenz, G., et al., Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparin systeme, *Chem. Ber.*, 117, 1310-1329, 1984.
45. Kollenz, G., et al., Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, *Heterocycles*, 26(3), 625-631, 1987.
46. Saçmacı, M., Akçamur, Y., Products from The Reactions of 4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-furandione with aryl isocyanates, *Asian J. Chem.*, 16(2), 877-883, 2004.
47. Tan, A., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşğinin Çeşitli İzosiyanatlarla Reaksiyonları, *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri*, 2007.
48. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., ¹⁷O-labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione with Carbodiimides, *Tetrahedron*, 54, 8025-8034, 1998.
49. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by ¹⁷O-Labeling, *J. Org. Chem.*, 56(1), 235-239, 1991.

50. Terpetschnig, E., et al., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds 26. Cyclocondensation Reaction of 4,5-Substituted Thiophene-2,3-diones and N-alkylpyrrol-2,3-diones with o-Phenylendiamine, *Monatsh. Chem.*, 119(3), 367-378, 1988.
51. Kollenz, G., Heilmayer, W., Furan-2,3-diones- Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, 3, 379-395, 1993.
52. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-Phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
53. Yıldırım, İ., Koca, İ., Dinçer, M., Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds: Synthesis and Thermolysis of 2,3-Dihydro-4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione and its *N*-Reactions with Nucleophiles, *J. Chem. Soc. Pak.*, 30(1), 134-141, 2008.
54. Akçamur, Y., et al., A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-thiones, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
55. Altural, B., et al., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionalized 1*H*-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
56. Yıldırım, İ., et al., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, 29(2), 57-65, 2002.
57. Ceran, H., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Bazı Semikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
58. Şahin, E., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Ürünlerinin 1,3-Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
59. Önal Z., Yıldırım, İ., Reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-(*p*-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi-/thiosemi-carbazones, *Heterocycl. Commun.*, 13/2-3, 113-120, 2007.
60. Akçamur, Y., et al., Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245, 1986.
61. Yıldırım, İ., et al., 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate, *Acta Cryst.*, E61, o256-o258, 2005.

62. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., Experimental and Quantum-Chemical Calculations on Some 1*H*-pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate derivatives Formation, *J. Mol. Struct.-TheoChem.*, 738 /1-3, 275-279, 2005.
63. Saçmacı, M., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Novel Proponohydrazides and Their Hydrolysis Reactions, *Turk J. Chem.*, 29, 401-407, 2005.
64. Akçamur, Y., et al., Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocyclic Chem.*, 34, 221-224, 1997.
65. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Some Pyrazole-3-carboxylic acid-hydrazide and Pyrazolopyridazine compounds, *Heterocycles*, 42, 117, 2005.
66. Sarıpınar, E., 4-Benzoyl-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1990.
67. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proceed. Int.*, 19, 52-56, 1987.
68. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Experimental and theoretical studies on some new pyrrol-2,3-diones formation, *Heteroatom Chem.*, 15, 9-14, 2004.
69. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., 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, 1997.
70. Fabian, W.M., et al., Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur keto-enol Tautomerie, *Monatsh. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
71. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
72. Saçmacı, M., Bazı Visinal Diketo-furan Sistemlerinin Hidrazonlar, İzosiyanatlar, Üratanlar ile Reaksiyonlarının Deneysel ve Semiempirik Verileri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.
73. İlhan, İ.Ö., Altuntas, E., Yıldırım, İ., Reactions of 4-(*p*-methylbenzoyl)-5(*p*-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, *Asian J. Chem.*, 19(3), 2403-2409, 2007.

74. İlhan, İ.Ö., Ersan, F., Reaction of 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Amides, *Asian J. Chem.*, 19(2), 1379-1384, 2007.
75. Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, *J. Heterocyclic Chem.*, 41, 151-155, 2004.
76. Saçmacı, M., et al., 2,4,5- Substituted Furan-3(2H)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivates, *Heteroatom Chem.*, 16, 235-241, 2005.
77. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Preparation and Characterization of Novel Pyrrol-3-ones Attached to α/β -Amino Acids Esters and Amides, *Amino Acids*, 31(4), 397-401, 2006.
78. Terpetsching, E., et al., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds. Photochemical and Thermal 2+2 Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketene-*N*-(4-Metyl-Phenyl)-imine to Five Membered Heterocyclic 2,3-diones, *Tetrahedron*, 47, 3045-3058, 1991.
79. Veljković, I. S., Multicomponent Reactions of Siloxycyclopropanes for Synthesis of Unnatural Amino acids and Their Application in Synthesis of Peptidomimetics, *Doktora Tezi, Freien Üniversitesi, Berlin*, 2005.
80. Wikipedia The Free Encyclopedia, Multicomponent Reactions, http://en.wikipedia.org/wiki/Multi-component_reaction, Mart 2008.
81. Organic Chemistry Portal, Reactions, Special Topics, Multicomponent Reactions, <http://www.organic-chemistry.org/topics/multicomponent-reactions.shtm>, Mart 2008.
82. Dillinger, H. J., et al., Additionen an die dreifachbindung-XXI : Das Kinetisch Kontrollierte Addukt aus tert-butylisonitril und Acetylendicarbonester, *Tetrahedron*, 30(15), 2553-2559, 1974.
83. Nair, V., Vinod, A. U., The reaction of Cyclohexyl isocyanide and Dimethyl acetylenedicarboxylate with Aldehydes: a Novel Synthesis of 2-aminofuran Derivatives, *Chem. Commun.*, 12, 1019-1020, 2000.
84. Nair, V., et al., A Novel Multicomponent Reaction Involving isocyanide, Dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD), and Electrophilic styrenes: Facile Synthesis of Highly Substituted Cyclopentadienes, *Org. Lett.*, 6(5), 767-769, 2004.

85. Nair, V., et al., The reaction of cyclohexyl isocyanide and dimethyl acetylenedicarboxylate with o- and p-quinones: a novel synthesis of iminolactones, *Tetrahedron Lett.*, 41(34), 6675-6679, 2000.
86. Adib, M., et al., Reaction Between Isocyanides and Dialkyl Acetylenedicarboxylates in the Presence of Hydantoins – A One-pot Synthesis of Stable Ketenimines, *Monatsh. Chem.*, 137, 191–196, 2006.
87. Adib, M., Ghanbary, K., Mostofi, M., Reaction between isocyanides and dialkyl acetylenedicarboxylates in the presence of 4,5-diphenyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-one. One-pot synthesis of 5H-imidazo[2,1-b][1,3]oxazine derivatives, *Tetrahedron*, 61, 2645–2648, 2005.
88. Adib, M., Sayahi, M. H., Rahbari, S., Reactions between isocyanides and dialkyl acetylenedicarboxylates in the presence of 1,2-diacylhydrazines. One-pot synthesis of highly functionalized pyrazoles, *Tetrahedron Lett.*, 46, 6545–6547, 2005.
89. Yavari, I., et al., A New and Efficient One-Pot Synthesis of 6-tert-Butylamino-2H-pyran-2-one-3,4,5-tricarboxylates, *J. Chem. Res-S.*, 268-369, 1999.
90. Yavari, I., Djahaniani, H., Nasiri, F., Reaction Between Alkyl isocyanides and Dimethyl acetylenedicarboxylate in the presence of Polyhydroxybenzenes. Synthesis of 4H-chromene derivatives, *Tetrahedron*, 59, 9409–9412, 2003.
91. Adib, M., et al., A new, One-pot, Three-component synthesis of 4H-pyrido[1,2-a]-pyrimidines, 4H-pyrimido[1,2-a]pyrimidines, and 4H-pyrazino[1,2-a]pyrimidines, *Tetrahedron*, 63,11135–11140, 2007.
92. Nair, V., et al., Aminoisocyanides in Multicomponent Reactions (MCRs): A Facile Synthesis of Substituted 3(5H)-pyrrolin-2-ones via a Dimroth-type Rearrangement, *Chem. Lett.*, 7, 738-739, 2001.
93. Nair, V., Bindu, S., Balagopal, L., A Novel Multicomponent Reaction of Dimethoxycarbene and DMAD with Aldehydes and Quinones: Facile Synthesis of Dihydrofuran derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 42(10), 2043-2044, 2001.
94. Nair, V., et al., A Novel Approach to the Synthesis of Bicyclic Lactones via an Interrupted Nazarov reaction of gem-divinyl dihydrofurans, *Org. Lett.*, 4(17), 2821-2823, 2002.
95. Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M., A Stable Crystalline Carbene, *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1), 361-363, 1991.

96. Nair, V., et al., Unprecedented Reactivity of N-heterocyclic Carbenes toward DMAD and Aldehydes Leading to Novel Multicomponent Reactions, *Org. Lett.*, 5(5), 665-667, 2003.
97. Nair, V., et al., A Novel Three-Component Reaction for the Diastereoselective Synthesis of 2H-pyrimido[2,1-a]isoquinolines via 1,4-dipolar Cycloaddition, *Org. Lett.*, 4(21), 3575-3577, 2002.
98. Nair, V., et al., The Reaction of Isoquinoline and Dimethyl acetylenedicarboxylate with 1,2-and 1,4-Benzoquinones: a Novel Synthesis of Spiro[1,3]oxazino[2,3-a]isoquinolines, *Tetrahedron Lett.*, 44(4), 729-732, 2003.
99. Adib, M., Sayahi, M. H., An Efficient One-pot Synthesis of 4H-Pyrrolo[3,2,1-ij]quinolines, *Monatsh. Chem.*, 137, 207-211, 2006.
100. Islami, M. R., et al., An Efficient Synthesis of New Stable Phosphorus Ylides Containing Sulfur and Nitrogen Atoms, *Phosphorus, Sulfur.*, 182, 1003-1010, 2006.
101. Islami, M. R., Hassani, Z., Sheibani, H., A Facile One-pot Synthesis of Highly Functionalized Stable Heterocyclic Phosphorus Ylides in Aqueous Media, *Phosphorus, Sulfur.*, 177, 2547-2554, 2002.
102. Yavari, I., Mosslemin, M. H., An Efficient One-pot Synthesis of Dialkyl 2,5-Dihydrofuran-2,3-dicarboxylates Mediated by Vinyltriphenyl phosphonium Salt, *Tetrahedron*, 54, 9169-9174, 1998.
103. Yavari, I., Baharfar, R., Vinyltriphenylphosphonium Salt Mediated One-pot Synthesis of Functionalized 3-(Triphenylphosphoranylidene)butyrolactones, *Tetrahedron Lett.*, 38 (24), 4259-4262, 1997.
104. Yavari, I., Shoar, R. H., Zonouzi, A., A New and Efficient Route to 4-Carboxymethylcoumarins Mediated by Vinyltriphenylphosphonium Salt, *Tetrahedron Lett.*, 39, 2391-2392, 1998.
105. Yavari, I., Adib, M., An Easy Route to Functionalised Tetrahydropyridazines, *J. Chem. Res-S.*, 543-545, 2001.
106. Yavari, I., Bayat, M., New Synthesis of Highly Functionalized 3-Pyrrolin-2-ones, *Synthetic Commun.*, 32(16), 2527-2534, 2002.

107. Yavari, I., et al., Vinylphosphonium Salt Mediated Simple Synthesis of 7-oxo-7H-pyrido[1,2,3-cd]perimidine Derivatives. Dynamic NMR Spectroscopic study of Prototropic Tautomerism in ethyl 1H-perimidine-2-carboxylate, *Tetrahedron*, 58, 6901–6906, 2002.
108. Yavari, I., Ramazani, A., Esmaili, A. A., One-step Synthesis of Dialkyl 1,2-Dihydroquinoline-2,3-dicarboxylates. A Vinyltriphenylphosphonium Salt Mediated Intramolecular Wittig Reaction, *J. Chem. Res-S.*, 208–209, 1997.
109. Moghadam, K.R., Mohseni, M., A Route to the Synthesis of Novel Coumarins, *Monatsh. Chem.*, 135, 817-821, 2004.
110. Yavari, I., Ramazani, A., An Efficient One-Pot Synthesis of Dialkyl 3H-Naptho[2,1-b]pyran-2,3-dicarboxylates Mediated By Vinyl Triphenylphosphonium Salt, *Synthetic Commun.*, 27 (8), 1385-1390, 1997.
111. Nair, V., Menon, R. S., Sreekumar, V., Multicomponent Reactions Based on Nucleophilic Carbenes and Their Applications in Organic Synthesis, *Pure App. Chem.*, 77 (7), 1191-1198, 2005.
112. Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3-5, Gazi Yayınevi, Ankara, 1993.
113. Silverstein, R.M., Bassler, A.C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, p. 95-304, Forth Edition, John Wiley and Sons, N.Y. USA, 1981.
114. *ACD/Labs 6.00 Versiyonu*, Advanced Chemistry Development Inc. Toronto, Canada, 2002.
115. Yıldırım, İ., et al., Crystal and molecular structure of 1-allyl-5-(4-ethylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)pyrimidine-2(1H)-thione, *Cryst. Res. Technol.* 41(12), 1236-1241, 2006.
116. Dinçer, M., et al., 1-Methyl-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)pyrimidine-2(1H)-thione, *Acta Cryst. E*63, o4789–o4790, 2007.
117. Yıldırım, İ., Akçamur, Y., Yeni Pirrol-2,3-Dion'ların Bazı Alkol, Amin ve Diaminlerle Reaksiyonlarının İncelenmesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18 (1-2), 92-98, 2002.
118. Yavari, İ., Nasiri, F., Djahaniani, H., Triphenylphosphine Catalized Reaction Between 1,3-Dicarbonyl Compounds and Acetylenic Esters, *Phosphorus, Sulfur.*, 178, 2627-2638, 2003.

119. Shaabani, A., et al., 1,4-Diionic Organophosphorus Compounds; Stereoselective synthesis of dialkyl 2-(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-dioxo-pentane-3-yl-3ylide)-3-triphenyl phosphoniobutane-1,4-dioates, *J. Fluorine Chem.*, 103, 155-157, 2000.
120. Phosphorus NMR Data, <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/Handouts/nmr/P-data.htm>, Haziran 2008.
121. Brown, D. J., *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, The Pyrimidines, Suppl. II*, edited by A. Weissberger & E. C. Taylor. Interscience, New York, USA, 1985.
122. Cannito, A., et al., Synthesis and Pharmacological Activities of Some 3-Substituted Thienopyrimidin-4-one-2-thiones, *Eur. J. Med. Chem.* 25, 635–639, 1990.
123. Henriksen, U., Facile Syntheses of N-(1-alkenyl)derivates of 2,4-pyrimidine-diones, *Nucleos. Nucleot. Nucl.* 19(7), 1093-1100, 2000.
124. Badawey, E. S. A. M., El-Ashmawey, I. M., Nonsteroidal Antiinflammatory Agents-Part I: Antiinflammatory, Analgesic and Antipyretic Activity of Some New 1-(Pyrimidin-2-yl)-3-pyrazoline-5-ones and 2-(Pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5,6,7-hexahydro-3*H*-indazol-3-ones, *Eur. J. Med. Chem.*, 33, 349-361, 1998.
125. Sano, T., Horiguchi, Y., Tsuda, Y., Dioxopyrrolines. 29. Solvolytic Behavior of Ethoxycarbonyl-2-phenyl- Δ -2-pyrroline-4,5-diones in Protic Solvents, *Chem. Phar. Bull.*, 33(1), 110-120, 1985
126. Sano, T. et al., Dioxopyrrolines. 29. Synthesis of 2-Aryl-3-Ethoxycarbonyl- Δ -2-pyrroline-4,5-diones, *Chem. Phar. Bull.*, 32(2), 497-503, 1984.
127. Lamberth, C., et al., Multicomponent reactions in fungicide research: The discovery of mandipropamid, *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 1531–1545, 2008.
128. Akritopoulou-Zanze, I., Isocyanide-based multicomponent reactions in drug discovery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 12, 2008, in pres.
129. Mo, S., Et al., Phelligridins C-F: Cytotoxic Pyrano[4,3-c][2]benzopyran-1,6-dione and Furo[3,2-c]pyran-4-one Derivatives from the Fungus *Phellinus igniarius*, *J. Nat. Prod.*, 67, 823-828, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İrfan KOCA
Baba Adı : Veli
Ana Adı : Fatma
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 31/07/1977

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladıktan sonra, 1995 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans’a başladı. 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi oldu. 2003 Yılında yüksek lisans çalışmasını tamamladıktan sonra Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora öğretimine başladı. 2006 yılında Bozok Üniversitesinin kurulmasıyla Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etti. Halen aynı kurumda çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

Adres: Şeyh Osman Mah. Toki 1. Bölge

D-10 Blok No:8 66200 YOZGAT

e-mail: irfankoca@erciyes.edu.tr