

079.1

Tezi Hazırlayan
Şevket Hakan ÜNGÖREN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Behzat ALTURAL

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi Olarak Sunulmuştur.

Nisan – 2000

KAYSERİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,**

Bu çalışma, jürimiz tarafından **Kimya** anabilim dalında **yüksek lisans** tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

22/05/2000

Başkan : Prof.Dr.Yunus AKÇAMUR

Üye : Prof.Dr. Behzat ALTURAL

Üye : Doç.Dr.Mustafa SOYLAK

(Handwritten signatures of Prof. Dr. Yunus Akçamur, Prof. Dr. Behzat Altural, and Doç. Dr. Mustafa Soyçok)

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

02 HAZİRAN 2000
...../...../2000

(Handwritten signature of Prof. Dr. Latif Elçi)

Prof.Dr. Latif ELÇİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şevket Hakan ÜNGÖREN
Ana Adı : Gülten
Baba Adı : Şevket
Doğum Yeri Ve Tarihi : Kayseri - 1974

İlk orta ve liseyi Kayseri tamamladıktan sonra 1991 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı.1997 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Kimya öğretmenliği yapmaktadır.

Adres: Esenyurt M. Hangar C. No: 34/15 Melikgazi / KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve tez çalışmamın danışmanlığını yürüten değerli hocam Prof. Dr. Behzat ALTURAL' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İR ve elementel analizlerimin yapılmasında yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN hocama teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmalarımnda beni maddi ve manevi destekleyen anneme, ağabeyime ve nişanlıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada; asetofenon, 4-metilasetofenon, 4-metoksiasetofenon, 2-asetilnaftalin bileşiklerini, etil asetat ile reaksiyona sokarak 1,3-diketon bileşiklerinin elde edilmesi ve bu 1,3-diketon bileşikleriyle oksalil klorürün sikloadisyonu sonucu, 2,3-furandion bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca ele geçen 2,3-furandion bileşiklerinin fenilhidrazin ve 1,5-difenilkarbazit ile ürünlerinin eldesi çalışmamızın diğer bir amacıdır.

Bu çalışma sonucunda benzoilaseton , p-metilbenzoilaseton, p-metoksibenzoilaseton, 2-naftoilaseton bileşikleri sentez edildi. Sentezi gerçekleştirilen 1,3-diketon bileşiklerini oksalil klorür ile etkileştirerek 4-asetil-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion, 4-asetil-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion, 4-asetil-5-(2-naftil)-2,3-furandion bileşikleri elde edildi. Yapısı kısa sürede bozulan bu 2,3-furandion bileşiklerinin fenilhidrazinle; 4-asetil-5-(4-metilfenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit, 4-asetil-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit, 4-asetil-5-(2-naftil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit ürünleri ve 1,5-difenilkarbazitle; 5-asetil-1-{{5-asetil-6-(4-metilfenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil}karbonil}-6-(4-metil fenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion, 5-asetil-1-{{5-asetil-6-(4-metoksifenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil}karbonil}-6-(4-metoksifenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion, 5-asetil-1-{{5-asetil-6-(2-naftil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil}karbonil}-6-(2-naftil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion ürünleri sentezlendi.

Sentezlediğimiz yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR , ¹³C-NMR spektrumları yardımı ile belirlendi ve sonuçlar preparatif organik kimya açısından tartışıldı.

ABSTRACT

The aim of the present work was to synthesize 1,3-diketone by the reaction of ethyl acetate with acetophenone, 4-methylacetophenone, 4-methoxyacetophenone and 2-acetylnaphthalene and the synthesis of 2,3-furandione compounds by cycloaddition reaction of oxalylchloride with those 1,3-diketone compounds. Another aim of this study was to synthesize the resulting products of the reaction of 2,3-furandione with phenylhydrazine and 1,5-diphenyl carbazide.

In this study we synthesised a number of compounds presented below;

Benzoylacetone, p-methylbenzoylacetone, p-methoxybenzoylacetone and 2-naphthoylacetone by the reaction of ethyl acetate with aryl-methyl ketones.

4-Acetyl-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandione, 4-acetyl-5-(methoxyphenyl)-2,3-furandione, 4-acetyl-5-(2-naphthyl)-2,3-furandione by the treatment of oxalylchloride with 1,3-diketone compounds.

4-Acetyl-5-(4-methylphenyl)-1-phenyl-pyrazole-3-carboxyl acid, 4-acetyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-3-pyrazole carboxyl acid and 4-acetyl-5-(2-naphthyl)-1-phenyl-3-pyrazole carboxyl acid by the reaction of those unstable 2,3-furandione compounds with phenylhydrazine,

5-Acetyl-1-{{5-acetyl-6-(4-methylphenyl)-3,4-dioxo-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-pyridazinyl}carbonyl}-6-(4-methylphenyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-3,4-pyridazindione, 5-acetyl-1-{{5-acetyl-6-(4-methoxyphenyl)-3,4-dioxo-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-pyridazinyl}carbonyl}-6-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-3,4-pyridazindione, 5-acetyl-1-{{5-acetyl-6-(2-naphthyl)-3,4-dioxo-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-pyridazinyl}carbonyl}-6-(2-naphthyl)-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-3,4-pyridazindione the reaction of 2,3-furandione with 1,5-diphenylcarbazine.

The structures of the synthesized compounds listed above were determined by using IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectrums, elemental analysis method and the results were analysed and discussed in the corresponding sections.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No :

ÖZGEÇMİŞ	I
TEŞEKKÜR	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1.	ARAŞTIRMANIN AMACI	1
1.2.	<u>1</u> ve <u>2</u> BİLEŞİKLERİ İLE İLGİLİ LİTERATÜR	1
1.2.1.	<u>1</u> ve <u>2</u> Bileşiğinin reaksiyonlarının Sınıflandırılması	3
1.2.2.	<u>1</u> ve <u>2</u> Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	3

BÖLÜM II

MATERYEL VE METOT

2.1.	DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	7
2.2.	DENEYLERDE KULLANILAN ARAÇ ve CİHAZLAR	7
2.3.	DENEYLERDE KULLANILAN METOTLAR	8

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.	KETON ve ESTER BİLEŞİKLERİNDEN 1,3-DİKETON BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ	9
3.1.1.	1-Fenil-1,3-Bütadion Bileşiğinin Sentezi	9
3.1.2.	1-p-Tolil-1,3-Bütadion Bileşiğinin Sentezi	10
3.1.3.	1-p-Anisil-1,3-Bütadion Bileşiğinin Sentezi	10
3.1.4.	1-β-Naftil-1,3-Bütadion Bileşiğinin Sentezi	11
3.1.5.	<u>HK1</u> , <u>HK2</u> , <u>HK3</u> , <u>HK4</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	11
3.2.	<u>HK2</u> , <u>HK3</u> , <u>HK4</u> BİLEŞİKLERİNİN OKSALİL KLORÜR İLE REAKSIYONLARI	12
3.2.1.	<u>HK2</u> Bileşiğinin Oksalil Klorür İle Reaksiyonu	12
3.2.2.	<u>HK3</u> Bileşiğinin Oksalil Klorür İle Reaksiyonu	15
3.2.3.	<u>HK4</u> Bileşiğinin Oksalil Klorür İle Reaksiyonu	17
3.2.4.	<u>HF2</u> , <u>HF3</u> , <u>HF4</u> Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	19
3.3.	<u>HF2</u> , <u>HF3</u> , <u>HF4</u> BİLEŞİKLERİNİN FENİLHİDRAZİN İLE REAKSIYONLARI	19

VI

3.3.1.	HF2 Bileşiminin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu	19
3.3.2.	HF3 Bileşiminin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu	23
3.3.3.	HF4 Bileşiminin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu	26
3.3.4.	HHF2 , HHF3 , HHF4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	29
3.4.	HF2 , HF3 , HF4 BİLEŞİKLERİNİN 1,5-DİFENİLKARBAZİTLE REAKSİYONU	29
3.4.1.	HF2 Bileşiminin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu	29
3.4.2.	HF3 Bileşiminin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu	33
3.4.3.	HF4 Bileşiminin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu	37
3.4.4.	DKHF2 , DKHF3 , DKHF4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	40

BÖLÜM IV

BULGULAR

4.1.	4-Asetil-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (HF2)	41
4.2.	4-Asetil-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion (HF3)	41
4.3.	4-Asetil-5-(2-naftil)-2,3-furandion (HF4)	42
4.4.	4-Asetil-5-(4-metilfenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HHF2)	42
4.5.	4-Asetil-5-(4-metoksifenil)-1-fenil- pirazol-3-karboksilli asit (HHF3)	43
4.6.	4-Asetil-5-(2-naftil)-1- fenil- pirazol-3-karboksilli asit (HHF4)	43
4.7.	5-Asetil-1- {[5-asetil-6-(4-metilfenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil}-6-(4-metilfenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF2)	43
4.8.	5-Asetil-1- {[5-asetil-6-(4-metoksifenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil}-6-(4-metoksifenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF3)	44
4.9.	5-Asetil-1- {[5-asetil-6-(2-naftil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil}-6-(2-naftil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF4)	44

BÖLÜM V

TARTIŞMA VE SONUÇ

45

KAYNAKLAR

48

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL NO :SAYFA NO :

ŞEKİL-3.1.	(HF2)	Bileşiğinin IR Spektrumu	14
ŞEKİL-3.2.	(HF3)	Bileşiğinin IR Spektrumu	16
ŞEKİL-3.3.	(HF4)	Bileşiğinin IR Spektrumu	18
ŞEKİL-3.4.	(HHF2)	Bileşiğinin IR Spektrumu	21
ŞEKİL-3.5.	(HHF2)	Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu	22
ŞEKİL-3.6.	(HHF3)	Bileşiğinin IR Spektrumu	24
ŞEKİL-3.7.	(HHF3)	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	25
ŞEKİL-3.8.	(HHF4)	Bileşiğinin IR Spektrumu	27
ŞEKİL-3.9.	(HHF4)	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	28
ŞEKİL-3.10.	(DKHF2)	Bileşiğinin IR Spektrumu	31
ŞEKİL-3.11.	(DKHF2)	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	32
ŞEKİL-3.12.	(DKHF3)	Bileşiğinin IR Spektrumu	35
ŞEKİL-3.13.	(DKHF3)	Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu	36
ŞEKİL-3.14.	(DKHF4)	Bileşiğinin IR Spektrumu	38
ŞEKİL-3.15.	(DKHF4)	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	39

BÖLÜM I

GİRİŞ

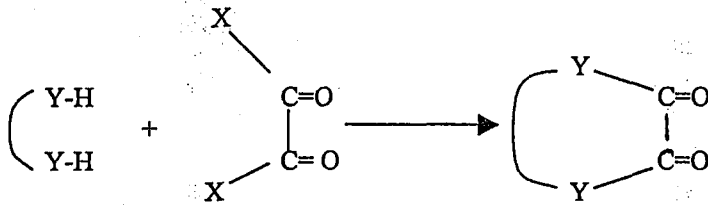
1.1. ARAŞTIRMANIN AMACI

İlk kez E.Ziegler ve çalışma gurubu tarafından sentezlenen, 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion **1** ; 1,3-diketon olan dibenzoilmetanın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [1]. Daha sonraları bölümümüz araştırma laboratuvarlarında benzer yapıda 4-p-metoksibenzoil-5-p-metoksifenil-2,3-furandion **2** sentez edilmiştir [2].

Bu çalışmada 2,3-furandion bileşiklerinin başlangıç maddeleri olan bazı 1,3-diketonları, keton ve esterlerden sentezleyerek yeni 2,3-furandion bileşikleri elde etmeyi amaçladık. **1** ve **2** bileşikleri simetrik yapıya 1,3-diketon bileşiklerinden elde edilmiştir. Bizim sentezlemeyi amaçladığımız 2,3-furandion bileşiklerini; simetrik olmayan 1,3-diketonlardan elde edilmesi düşünülmüştür.

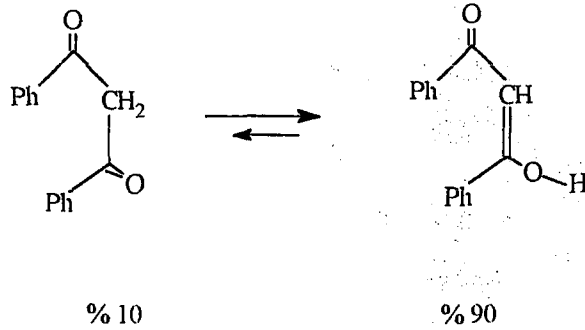
1.2. **1** ve **2** BİLEŞİKLERİYLE İLGİLİ LİTERATÜR

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



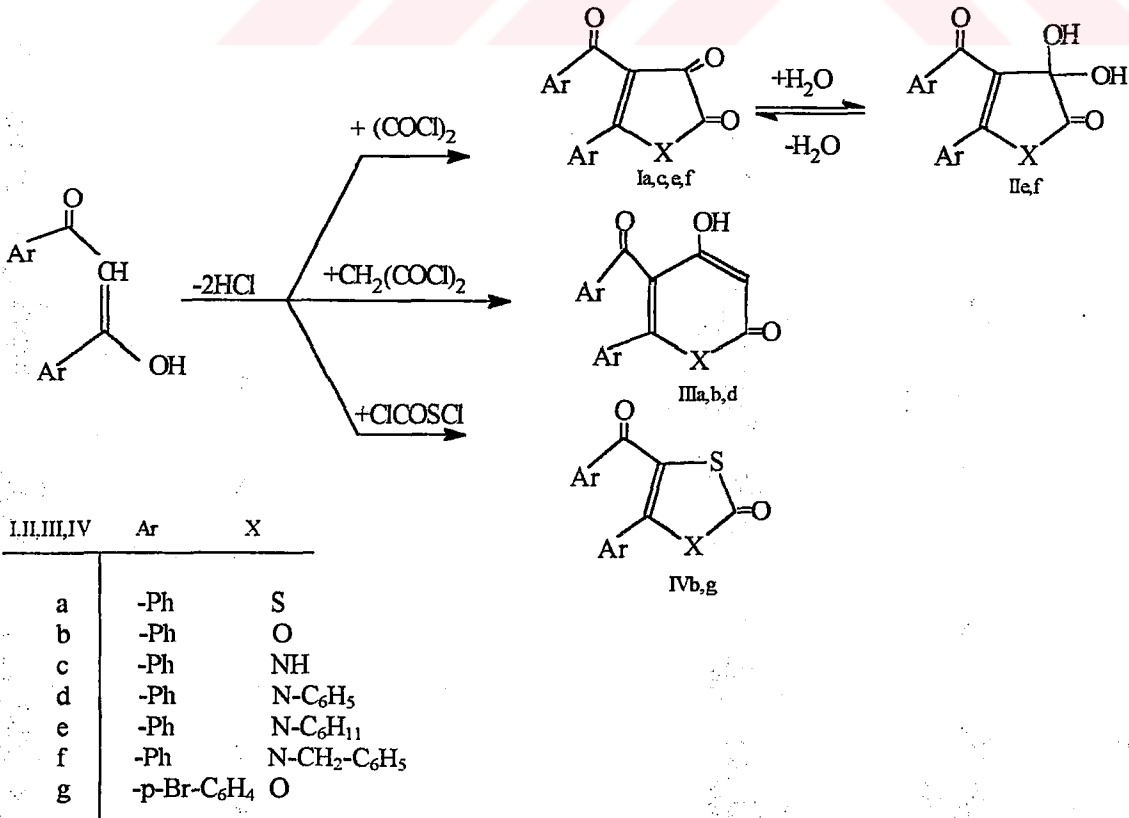
Y= sp³-C , sp²-C , sp-C , O , S X= Halojen , -OR , -SR , -NHOH

Bilindiği gibi 1,3-diketonlar aşağıdaki gibi keto-enol tautomerisi gösterirler.



Tautomeri yüzdesi çözücü ve sıcaklığa bağlı olup genelde enol yüzdesi apolar çözücülerde daha yüksektir[4].

Dibenzoilmetan'ın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda temperaturündeki reaksiyonlarından sarı renkte , heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edilir. Elde edilen bileşik , P_2O_5 üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [1]. Literatür araştırmalarında dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda beşli heterosiklik sistemler; malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altı halkalı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [1,5,6]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak dibenzoilmetan veya di-p-brom-benzoilmetanın klorokarbonil sülfonil klorür ile reaksiyonundan benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksatiol-2-on bileşiği sentezlenmiştir [7].



Yukarıdaki incelenen literatür sonucunda 2,3-furandion bileşiğinin karbonil gurupları ve bilhassa lakton halkası bulundurması nedeniyle oldukça aktif olduğu ve birçok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldığı görülmektedir [8].

Bu tezde ; literatürdeki benzer 2,3-furandion bileşiklerinden farklı olarak asimetrik diketonlardan elde edilen 2,3-furandion bileşikleri sentezine çalışılacak olup, başlangıç bileşiklerinin iki farklı enol formu gösterebilecek olmasına rağmen oksalil klorür ile tek ürün verip vermeyeceği, tek tip ürün verirse bunların visinal-dion yapısı ve ihtiva ettiği lakton halkası nedeniyle oldukça aktif bileşikler olacağı ayrıca heterosiklik kimyasal sentez için çok önemli başlangıç maddeleri olacağı muhtemeldir. Elde edilecek bu ürünlerin ayrıca diğer 2,3-furandion 'ların reaksiyon vermediği nükleofiller ile ürünler oluşturabileceği ihtimali de vardır. Çünkü her ne kadar benzer yapıli organik bileşikler çoğu zaman benzer reaksiyon verdiği görülse de sterik etki , nükleofilin etkileştiği gurubun aktifliği gibi birçok değişen kriterler tepkime ürünlerinin yapısını ve verimini etkilemektedir.

1.2.1. 1 ve 2 Bileşiğinin Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde gerek kimyasal işlem gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir.

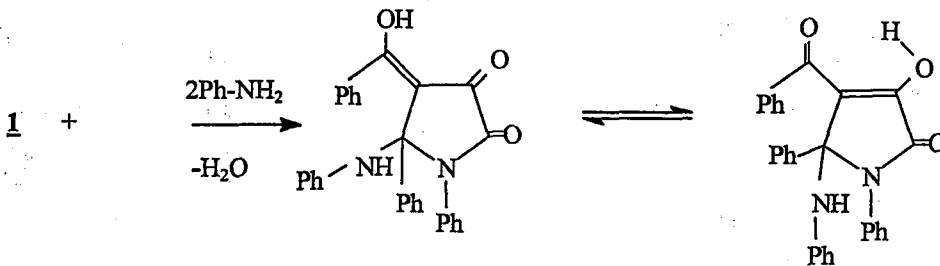
- 1- Termoliz sonucu oluşan ketenlerin ;sikloadisyon reaksiyonları ve nükleofilik adisyon reaksiyonları.
- 2- Direkt sikloadisyon reaksiyonları.
- 3- Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

Bu tez çalışmasında elde edilen 2,3-furandionların tanıma reaksiyonları “ nükleofillerle verilen reaksiyonlar” gurubuna girdiği için literatür bilgileri bu yönde ele alınacaktır.

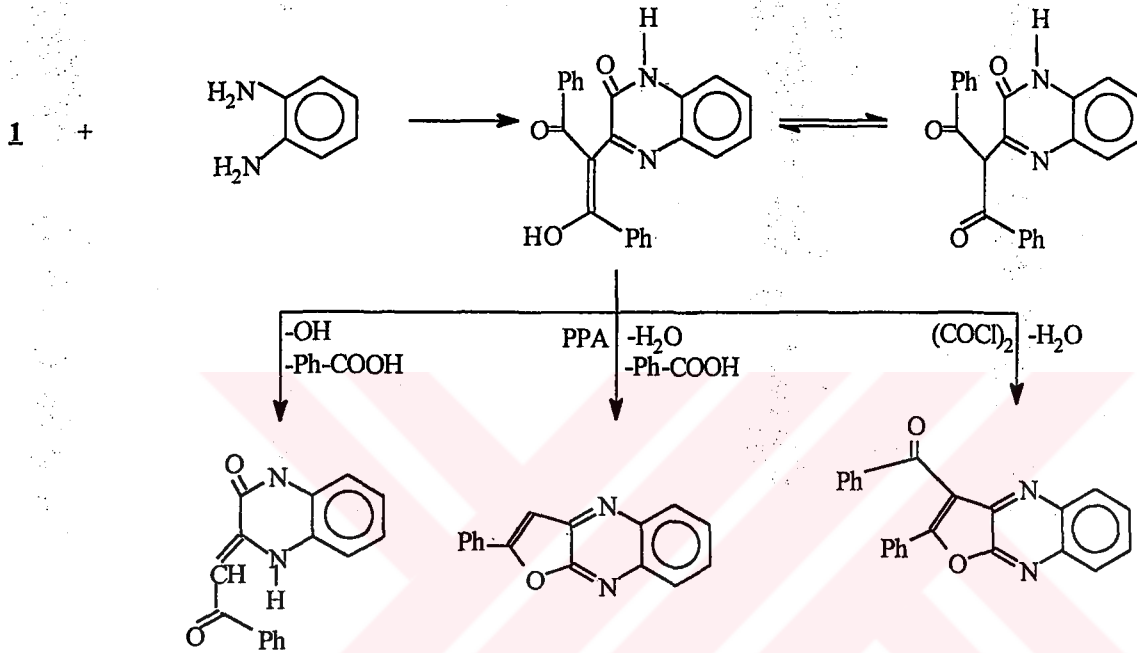
1.2.2. 1 ve 2 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Yukarıda belirtildiği gibi 1 ve 2 bileşiği oldukça aktif olup nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Bu bileşikler su ve etilalkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek başlangıç bileşiği olan 1,3-diketona ve oksalik asit ya da uygun esterlerine dönüşebilir [1,8,9].

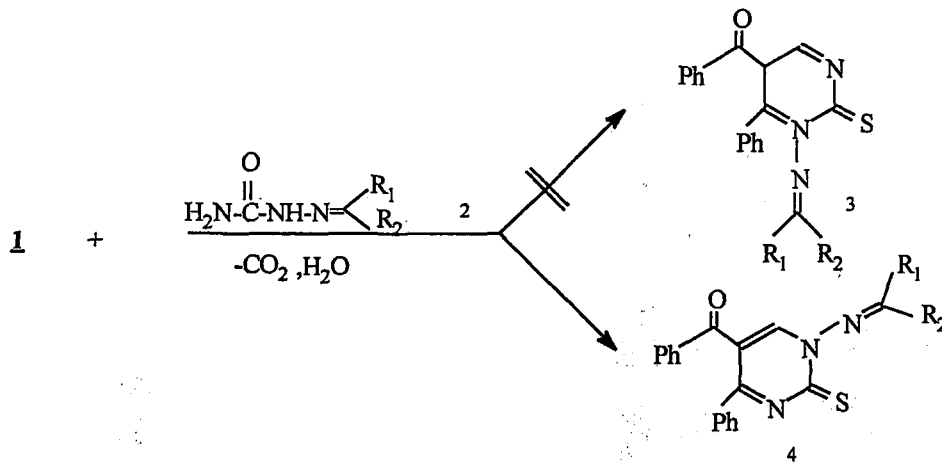
Aşağıda 1'in çeşitli aminler ile yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları görülmektedir. 1'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarından çeşitli pirrol-dion türevi bileşikler sentezlenmiştir [10].



1'in o-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiştir [9].

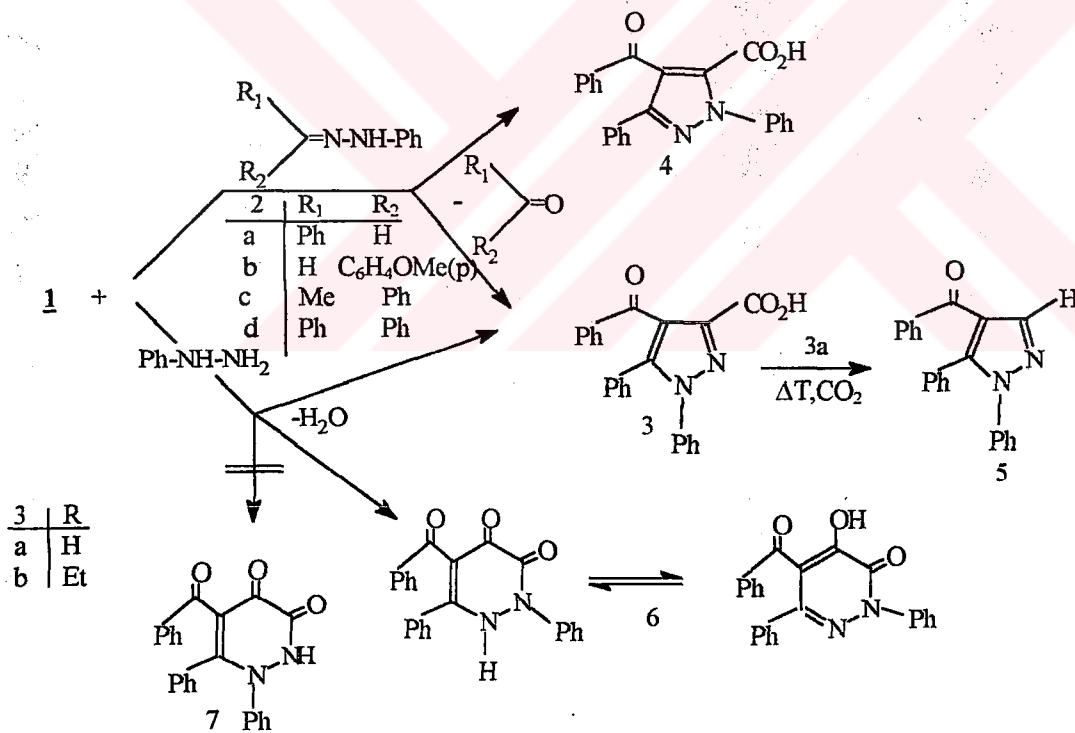


1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlarla yapılan nükleofilik reaksiyonları sonucunda da pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [11].

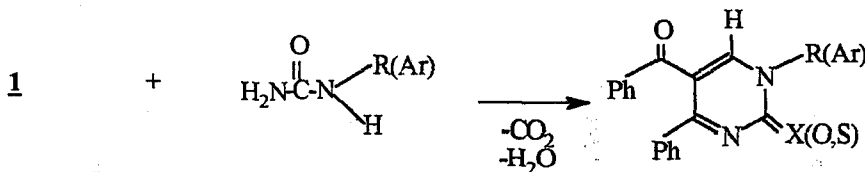


2.4	R ₁	R ₂
a	H	Ph
b	Me	Ph
c	Ph	Ph
d	Me	Me
e	Me	Me
f	Me	i-Bu
g	s-Hcksen	

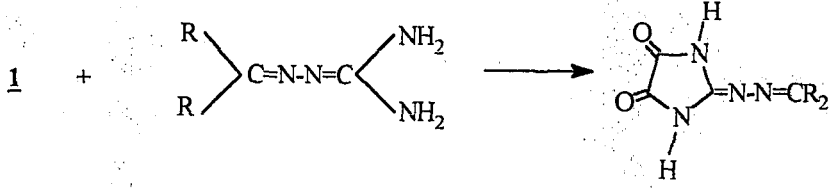
1'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla yapılan reaksiyonlarında dikkat çekicidir. **1**'in benzenli ortamda 70°-80°C'ler de direkt olarak yapılan reaksiyonlarında pirazol-3-karboksilli asit türevi elde edilmiştir. Öte yandan **1**'in fenilhidrazin reaksiyon süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi elde edilmiştir. Eğer çalışma daha yüksek sıcaklıklarda, mesela ksilende reaksiyon kaynatılarak yapılırsa pirazol-3-karboksilli asit yerine düz zincir yapısına sahip dibenzoil asetasiti-hidrazidleri sentezlenir [12].



1'in üre, tiyüre ve bunların çeşitli alkil ve aril türevleriyle yapılan katılma reaksiyonları sonucu, çeşitli n-alkil-pirimidin-2-on ve n-alkil-2-tiyon'lar sentezlenmiştir [13].



1'in çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [14].



BÖLÜM II

MATERYAL VE METOT

2.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Dencylerinizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck , Fluka ve Sigma gibi fir-malrın maddeleridir. Bu maddelerden sodyumamid , p-metilasetofenon , p-metoksiasetofenon , 2-asetil naftalin , etil asetat ve asetik asit; 1,3-diketonlar sentezinde , oksaliklorür; 2,3-furandion sentezinde , fenilhidrazin ; pirazol-3-karboksilli asitler sentezinde , 1,5-difenilkarbazit ise piridazin halkası ihtiva eden bileşiklerin sentezinde kullanılmıştır.

Çözücü olarak ;distile su, dietil eter benzen kullanılırken kristallendirme işlemlerinde dietileter 40-60°C petrol eteri, n-hekzan, etanol kullanılmıştır.

2.2. DENEYLERDE FAYDALANILAN ARAÇ VE CİHAZLAR

Dency ve analizlerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerde yararlanılmıştır.

- Shimadzu 435 V-04 model IR spektrofotometresi
- Isıtıcılı mağnetik karıştırıcı
- Buchi 510 marka erime noktası belirleme cihazı
- Buchi RE 111 marka rotavapor
- DC Alufoilen Kieselgel 60/254 Merck TLC levhaları
- Nüve marka FN-500 model etiv (0-300°C)
- Vakum pompası
- Instruction Manual EA 1108 CHNS-O marka elementel analiz cihazı
- Camag marka UV lambası
- Gemini-Varian 200 MHz: ¹H-NMR ve ¹³C-NMR cihazı

2.3. DENEYLERDE KULLANILAN METODLAR

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda herhangi bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metodlarına göre kurutma başlığıyla uygun çözücülerde gerektiğinde etkin karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı TLC ile kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise ; elementel analiz , IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrometresinden faydalanılmıştır. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır.

Elementel analizler ve IR spektrumları , Kayseri E.Ü.Fen- Edebiyat Fak. Kimya Bölümün'de , $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ise Erzurum A.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün'de yapılmıştır.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

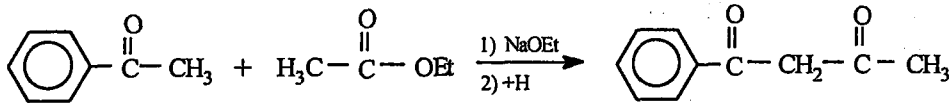
3.1. KETON ve ESTER BİLEŞİKLERDEN 1,3-DİKETON BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ

Bilindiği gibi α -hidrojeni bulunduran keton ve ester bileşiklerinin bu α -hidrojenlerini; NaNH_2 , NaOEt , ve Na gibi oldukça kuvvetli bazlarla koparmak mümkündür [15]. Böylece enolat iyonu oluşturarak çok aktif bir nükleofil elde etmiş oluruz. Böyle bir teknikle elde edilen keton bileşiğinin enolat iyonu; uygun çözücüde ve sıcaklıkta ester bileşiklerinin ($\text{C}=\text{O}$) karbonil karbonuna hücumu ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1,3-diketonların enolat iyonları elde edilebilmektedir [15]. Ürünler asitlendirildiğinde ise keto-enol formuna sahip 1,3-diketonlar ele geçer.

3.1.1. 1-Fenil-1,3-bütadion Bileşiğinin Sentezi

İyice kurutulmuş bir balondaki 2 ml etanole, Na (0.23g ; 10 mmol) parça parça katılır ve sonra su banyosunda geri soğutucu altında tamamen çözünene kadar kaynatılır. Oluşan viskoz çözelti su banyosu üstünde düşük basınçta (su trompu basıncında) buharlaştırılarak kuru toz $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ hazırlanır.

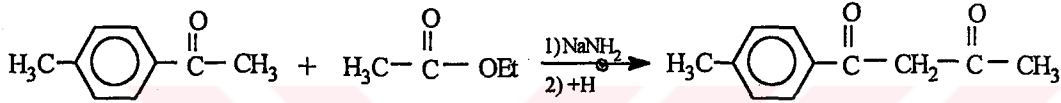
Balona bir damlatma hunisi takılır; balona etil asetat (0,9 g; 10 mmol) konur ve damlatma hunisinden asetofenon (1,2 g ; 10 mmol) katılır. Oluşan koyu renkli karışım buz banyosunda soğutulursa benzoilaseton Na tuzu ayrılır. Tuz trompta süzülür. Dietyl eterle yıkanır ve havada kurutulur. Soğuk suda çözülür ve sey. HAc ile asitlendirilirse ham benzoilaseton ayrılır. Ürün süzülür, havada kurutulur. Kılıç balondan damıtılır. $\text{KN}:260-262^\circ\text{C}$, $\text{EN}:61^\circ\text{C}$, Verim:% 62 , [15].



1-Fenil-1,3-bütadion (Benzoilaseton), (HK1)

3.1.2. 1-p-Tolil-1,3-bütadion Bileşiğinin Sentezi

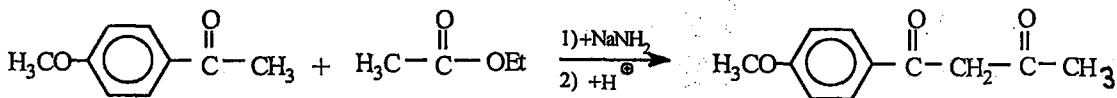
100ml' lik rodajlı kuru bir balona (0.05 mol ; 20 ml) etil asetat ve (0.05 mol ; 6.71 g) 4-metilasetofenon konular ve balonun ağzı kurutma başlığı ile kapatılır. Buzlu su içindeki düzenek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak soğutulur. Kristalize NaNH_2 ' den (0.05 mol ; 1.95 g) iki parça halinde nemle temas ettirilmeden balona ilave edilir. 1-2 saat karıştırılır. Çökmenin olması amonyak gazının çıkışı ile başlar. Çözelti karıştırılmayacak duruma gelince 50 ml. dietil eter ilave edilir ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. Sonra çözelti süzülerek dietil eterle yıkanır. Açık havada iyice kurutulan 1-p-tolil-1,3-bütadion'nun Na tuzu 100 ml saf suda çözülerek vakum yardımıyla adi süzgeç kağıdından filtre edilir. 10°C 'nin altına kadar soğutulup %60-70'lik HAc çözeltisiyle asidik olana kadar asitlendirilir. Bulanık çözelti 24 saat soğukta bekletilirse 1-p-tolil-1,3-bütadion kristalleri çöker. Kristaller erimeden süzülür petrol eterinde kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde kurutulur. EN= 35°C , Verim:% 56



1-p-Tolil-1,3-bütadion (4-Metilbenzoilaseton) (HK2)

3.1.3. 1-p-Anisil-1,3-bütadion Bileşiğinin Sentezi

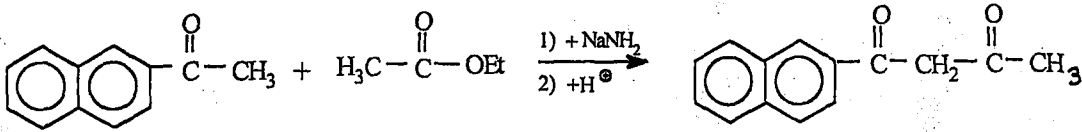
100 ml'lik kuru rodajlı bir balona (0.1 mol ; 9.0 g) etilasetat ilave edilip manyetle karıştırılırken üzerine (15.018 g ; 0.1 mol) 4-metoksiasetofenon eklenir. Baz ilavesi ile aşırı ısınacağı için buzlu suda 5 dk. soğutulur. Bu işlemler sırasında balona kurutma başlığı takılmalıdır. (3.9 g ; 0.1 mol) kristalize NaNH_2 iki kısımda ilave edilir. 30 dk. soğukta karıştırılan çözeltide 1,3-diketonun sodyum tuzu çökerken amonyak gazı çıkışı gözlenir. Bu sırada 40ml eter ilavesi ile etkin karıştırma sağlanır. Bir gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra ürün süzülür, 40 ml eterle yıkanıp açık havada kurutulur. Ham ürün soğuk suda (200 ml) çözülür. Vakum yardımıyla filtre kağıdından geçirilir. Çözelti %50'lik HAc ile asitlendirilir. Bir kaç saat buzlukta bekletilirse kristaller bütür. Ürün süzülür ve saf su ile yıkanır. İyice kuruduktan sonra n-heksanda veya petrol eterinde kristallendirilir. Beyaz kristaller P_2O_5 üzerinde kurutulur. EN: 50.8°C Verim:% 31



1-p-Anisil-1,3-bütadion (4-Metoksibezoilaseton) (HK3)

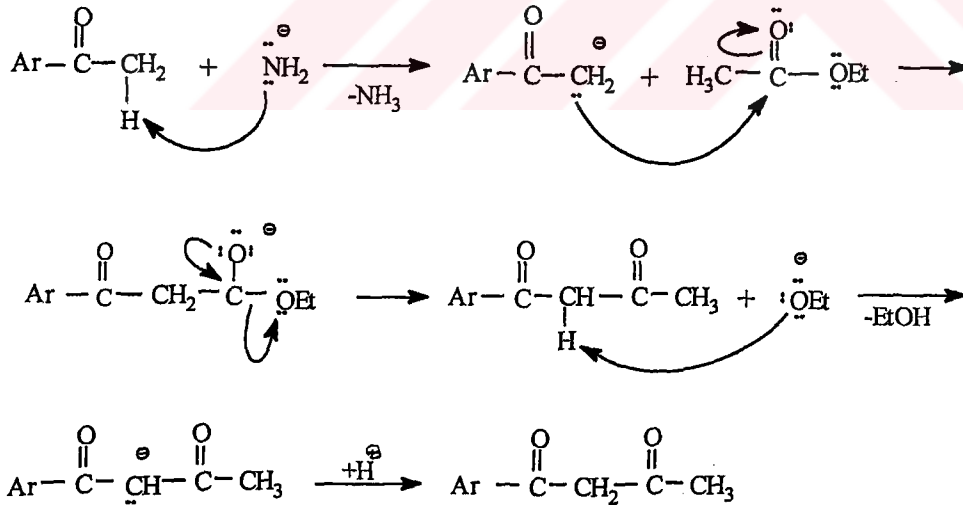
3.1.4. 1-β-Naftil-1,3-bütadion Bileşiğinin Sentezi

Üzerinde kurutma başlığı olan 100ml'lik rodajlı balona (20 ml;0,05 mol) etil asetat ve (0,05 mol ;8,51 g) 2-asetil naftalin konularak karıştırılır. Bu sırada balon buzlu su ile soğutulur. Çözücü olarak 40-50 ml kuru dietil eter ilave edilir. Soğuk çözeltiliye kristalize NaNH_2 'den (1,95 g; 0,05 mol) iki kısım halinde ilave edilir. 1 saat soğukta bir gün oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken beyaz kristaller süzülür ve eter ile yıkanır. Açık havada kurutulur. 150 ml soğuk saf suda çözülür ve süzgeç kağıdından vakumlanarak filtre edilir. Süzüntüye % 50'lik HAc çözelti asidik oluncaya kadar eklenir. Bulanık çözeltiliden bütüyen kristaller süzülür. Su ile yıkanır ve kurutulur. Petrol eteriyle kristallendirilir. P_2O_5 üzerinde kurutulur. EN:77,5° C Verim: %28



1-β-Naftil-1,3-bütadion , (2-Naftoilaseton) (HK4)

3.1.5. HK1 , HK2 , HK3 , HK4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



1,3-Bütadion Bileşiği

	Ar
HK1	-Ph
HK2	-Ph-CH ₃ (P)
HK3	-Ph-OCH ₃ (P)
HK4	-2-Naftil

3.2. HK2, HK3, HK4 BİLEŞİKLERİNİN OKSALİL KLORÜR İLE EAKSİYONLARI

1,3-Diketonların dietil eterde OxCl_2 ile reaksiyonu sonucu oluşan 2,3-furandion bileşikleri visinal-dion yapısı ve ihtiva ettiği lakton halkası nedeniyle oldukça aktif bileşikleridir. Literatürde belirtilen **1** ve **2** bileşiklerinin sentez yöntemlerine benzer çalışmalarımız sonucunda benzer yapıda 2,3-furandion bileşiklerini elde edilmiştir.

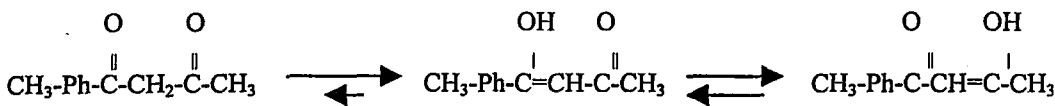
3.2.1. HK2 Bileşiğinin Oksalil Klorür İle Reaksiyonu

Bu çalışmada **1** ve **2** bileşiklerinin literatüründe belirtildiği gibi reaksiyonu kuru eterde yapılmıştır. Defalarca denemeler sonucunda, çözücü olarak kullanılan eterin reaktiflere oranları belirlendi. Dietil eterin fazla kullanımı verimin düşmesine ve reaksiyonun gecikmesine, az kullanımı ise 1,3-diketonun çözünmemesine neden olduğu gözlemlendi. Benzen, toluen gibi çözücüler ürünün çökmesini engelledi. Ayrıca çözücüler ve reaktifler çok kuru olmalıdır. Bu ön bilgiler ışığında ürünün elde edilişi aşağıda anlatıldığı gibi yapıldı.

Şifli bir erlene ; 20 ml dietil eter ve (1,5 g ; 0.0085 mol) **HK2** bileşiği konulup erlenin ağzı CaCl_2 kurutma başlığı ile kapatıldı. Erlen hafifçe çalkalanarak homojen çözelti elde edildi. Ardından taze distile edilmiş (1,08g ; 0.73ml) oksalil klorür ilave edildi. Işıktan etkilenmemesi için karanlık bir yerde oda sıcaklığında bir gün bekletildi. İlk bir saat içinde çökmenin başladığı görüldü. Daha sonra çöken iğnemsî sarı renkli kristaller çeker ocakta vakumlanarak süzülür ve az bir miktar eterle yıkandı. Eter türlünü çözdüğü için yıkama da fazla eter kullanılmamalıdır. Birkez de n-hexsan ile yıkanan kristaller hemen vakumda P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Kristallendirme çalışmalarında , başlangıç maddelerinden erime noktası tayini ile farklı olduğu anlaşılan ürünün; CCl_4 'de kristallendiği gözlenmesine rağmen elementel analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında kristallenme sırasında bozulduğu anlaşıldı. Isı ve neme çok dayanıksız ürünün kromatografisi ise sağlıklı alınamamaktadır. Vakumda P_2O_5 üzerinde 2-3 gün kararlı bir şekilde bekleyebilen ürünün elementel analiz ışığında kapalı formülü ; $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (**HF2**) olarak belirlendi.

Böylece sentezi gerçekleştirilen ve aktif bir bileşik olan (**HF2**) literatüre göre yeni bir bileşik olup IR spektrumu şekil-3.1'de görülmektedir. Bileşikteki karbonil guruplarına ait overton $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. Karbonil guruplarına ait üç pik görülmektedir. Bunlardan 1820 cm^{-1} 'deki lakton karboniline, 1720 cm^{-1} 'deki üç nolu karbonile, 1685 cm^{-1} 'deki de asetil karboniline ait olduğu IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [16,17]. Aromatik halkadaki ($\text{C}=\text{C}$) gerilme titreşimleri 1600 cm^{-1} 'deki şiddetli bant ile temsil edilmektedir.

Kapalı formülü $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ olan bileşiğin kesin yapısı nükleofillerle reaksiyonu sonucu oluşan karalı türünlerin elementel analiz , IR , $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ 'i ile belirlendi.



1-p-Tolil-1,3-bütadion

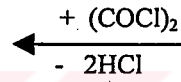
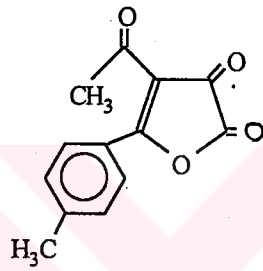
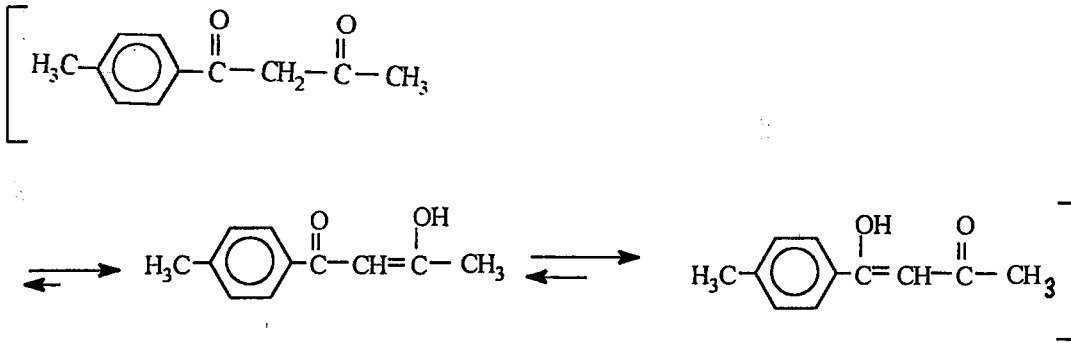
Keto Formu

I-Enol Formu

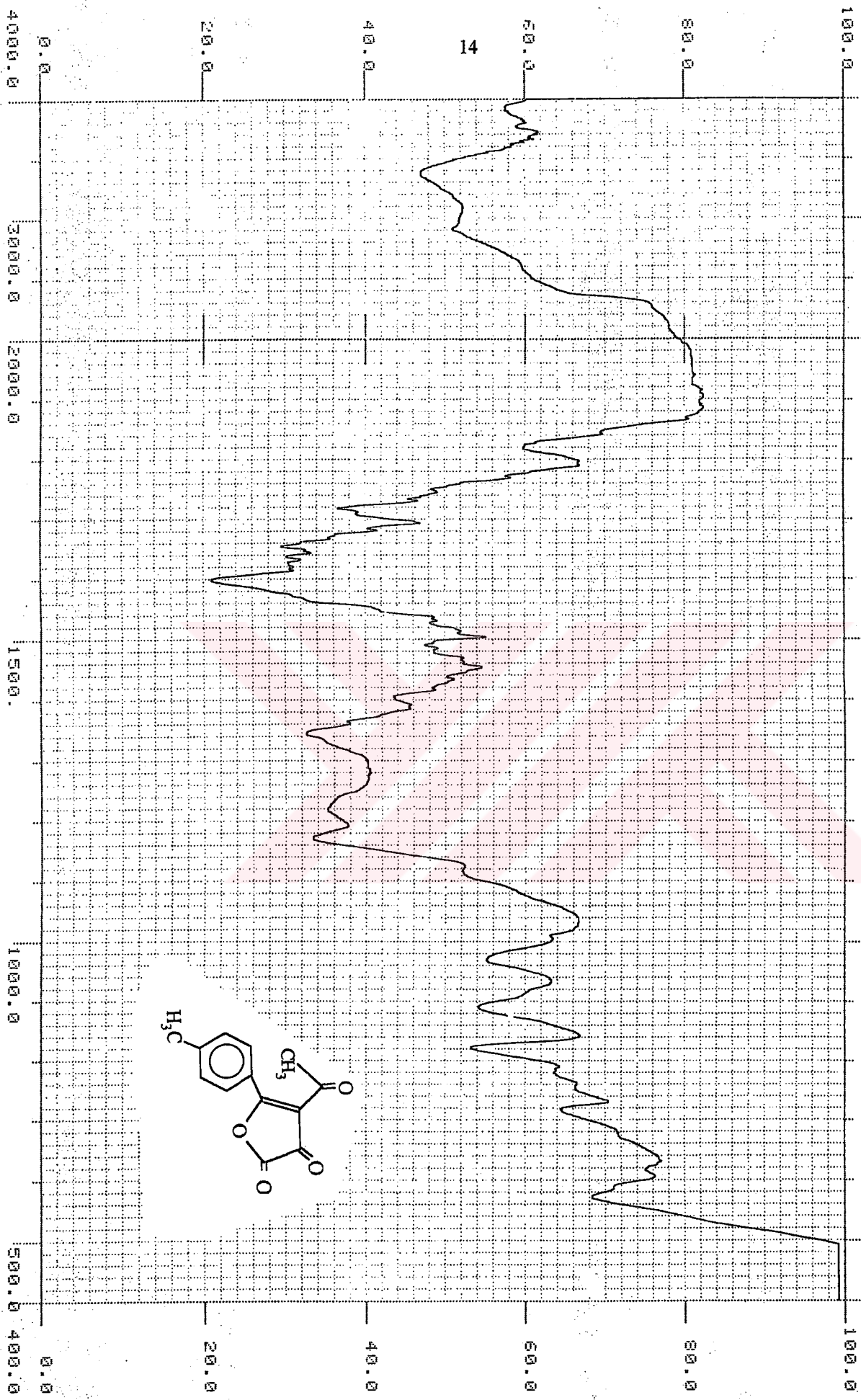
II-Enol Formu

(-Ph-CH₃)= p-Tolil

HF2 bileşiğinin oksalil klorürle reaksiyonu **1** bileşiğinin reaksiyon mekanizması göz önüne alınarak enol formu üzerinden gerçekleştiği bilinmektedir [1].



4-Asetil-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (**HF2**)



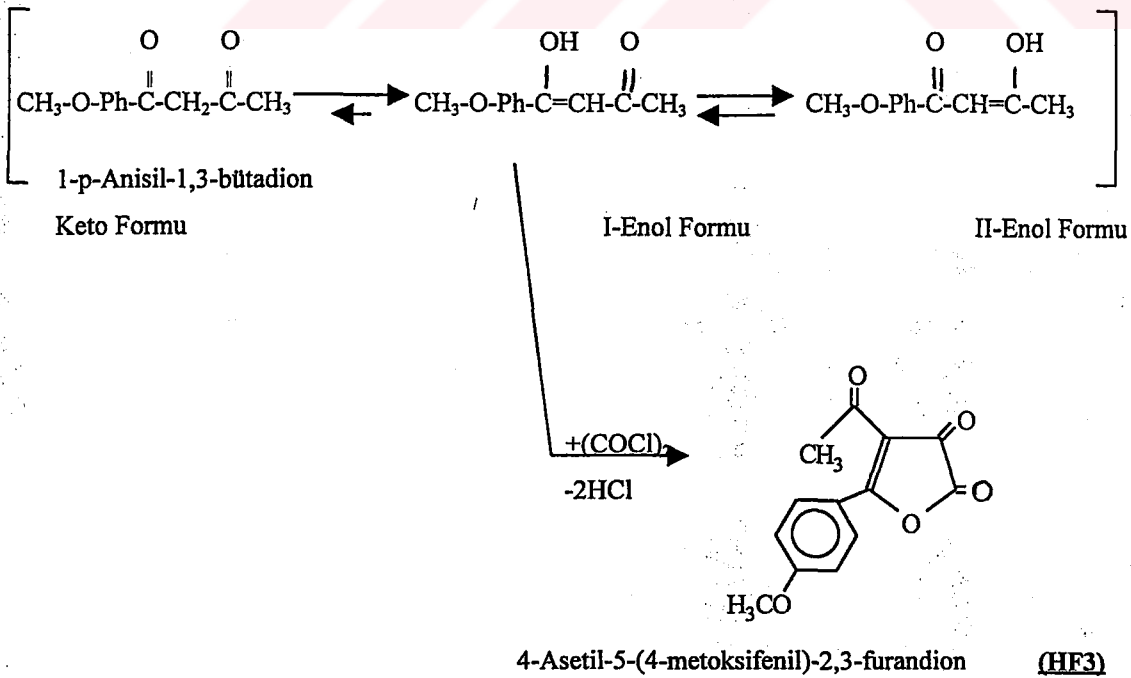
Şekil-3.1. HF2 Bileşiğinin IR Spektrumu

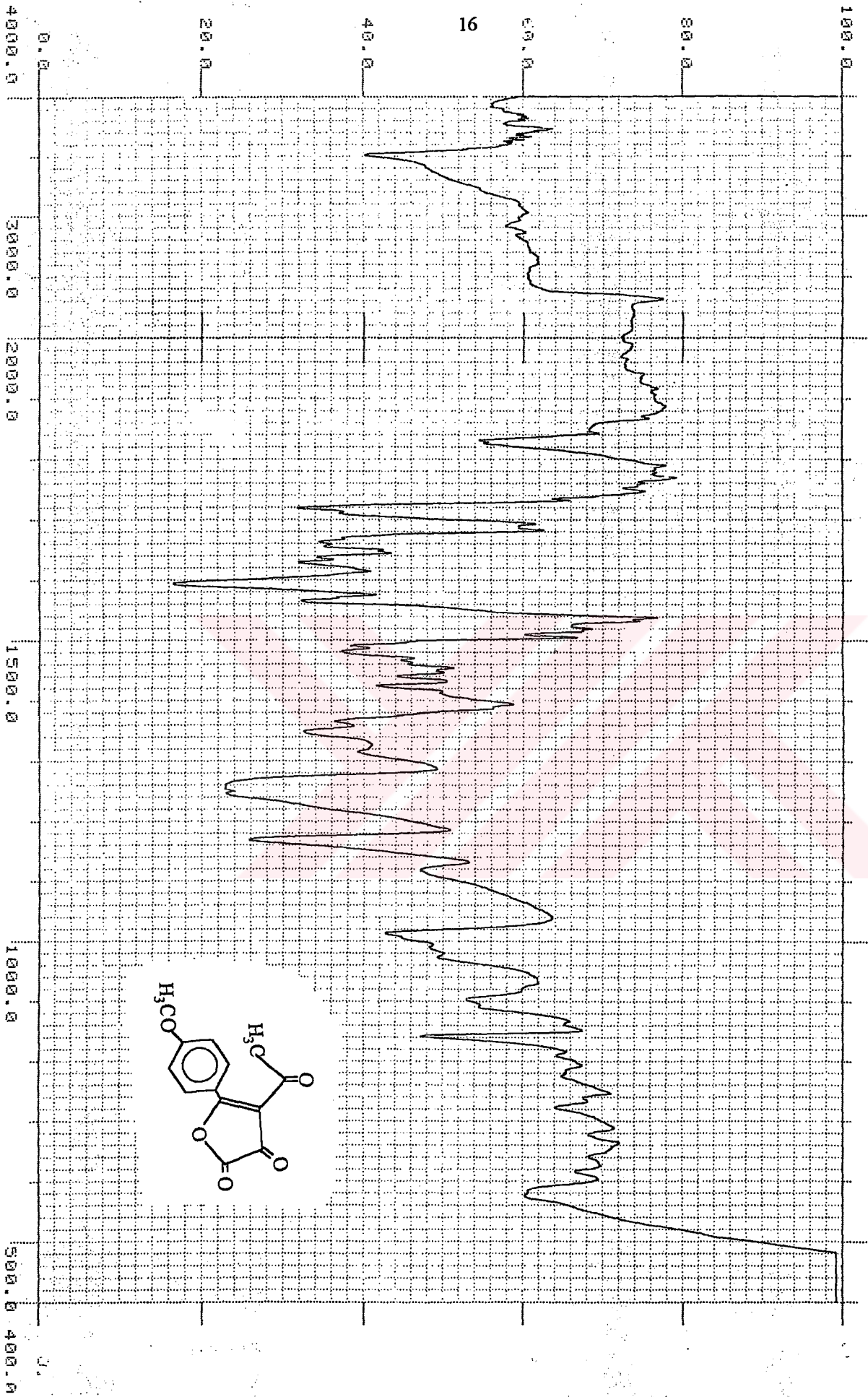
3.2.2. HK3 Bileşiğinin Oksalil Klorür İle Reaksiyonu

Şifli bir erlene 12 ml kuru dietil eter konuldu. Erlinin ağzı nemden korunması amacıyla kurutma başlığıyla kapatıldı. Dietil etere, 1-p-anisil-1,3-bütandion (1,5 g; 0.0078 mol) eklenerek hafifçe karıştırıldı ve çözüldü. Üzerine taze distile edilmiş OXCl_2 (0.67ml;0.0078mol) ilavesinden 5dk. sonra ani bir çökme ile turuncu renkli kristaller oluştu. 5 Saat sonra çeker ocakta vakumlanarak süzülen ürün az bir miktar dietil eterle yıkandı. Bir kez de n-heksan ile yıkanıp P_2O_5 üzerinde vakumda kurutuldu. Vakumda bir hafta kadar bozulmadan bekleyebilen ürünün erime noktasına bakılarak başlangıç maddelerinden farklı olduğu görüldü. Kromatografisi sağlıklı alınamayan ürünün elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülünün $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ (HF3) olduğu belirlendi. CCl_4 'de kristalenen HF3 yine elementel analiz çalışmalarına göre yıkama ile daha iyi saflaştığı, ısı ve nem ile hemen bozulduğu anlaşılmıştır. $M_A=246,217$ g/mol Verim:%42 , EN: 80°C

Ele geçen HF3 bileşiği yeni bir bileşik olup IR spektrumu sayfa 16 'da şekil-3.2.'de görülmektedir. Bileşikteki karbonil guruplarına ait overton $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasında metoksi gurubuna ait (C-H) gerilme titreşimlerinin zayıf bantları , $2900\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ arasında yer almaktadır. Karbonil gurubuna ait üç pik vardır. Bunlardan 1810 cm^{-1} 'dekinin lakton karboniline , 1660 cm^{-1} 'dekinin asetil gurubu karboniline 1720 cm^{-1} 'dekinin 3 nolu karbonile ait olduğu belirlendi [16,17]. Aromatik halkadaki (C=C) gerilme titreşimleri $1600\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ arasındaki şiddetli bant ile bu halkanın iskelet titreşimleri ise $1550\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar ile temsil edilmektedir. $1260\text{-}1015\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerde (C-O-C) bağlarının sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir.

HK3 bileşiği yine yukarıda anlatıldığı gibi 2-enol formu gösterir. Ele geçen HF3 bileşiğinin yapısının aydınlatılması bazı nükleofillerle verdiği kararlı ürünlerin elementel analiz , IR , $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sonuçlarının değerlendirilmesi ile belirlendi. Buna göre :





Şekil-3.2. HF3 Bileşiğinin IR Spekturumu

3.2.3. **HK4** Bileşiğinin Oksalil Klorürle Reaksiyonu

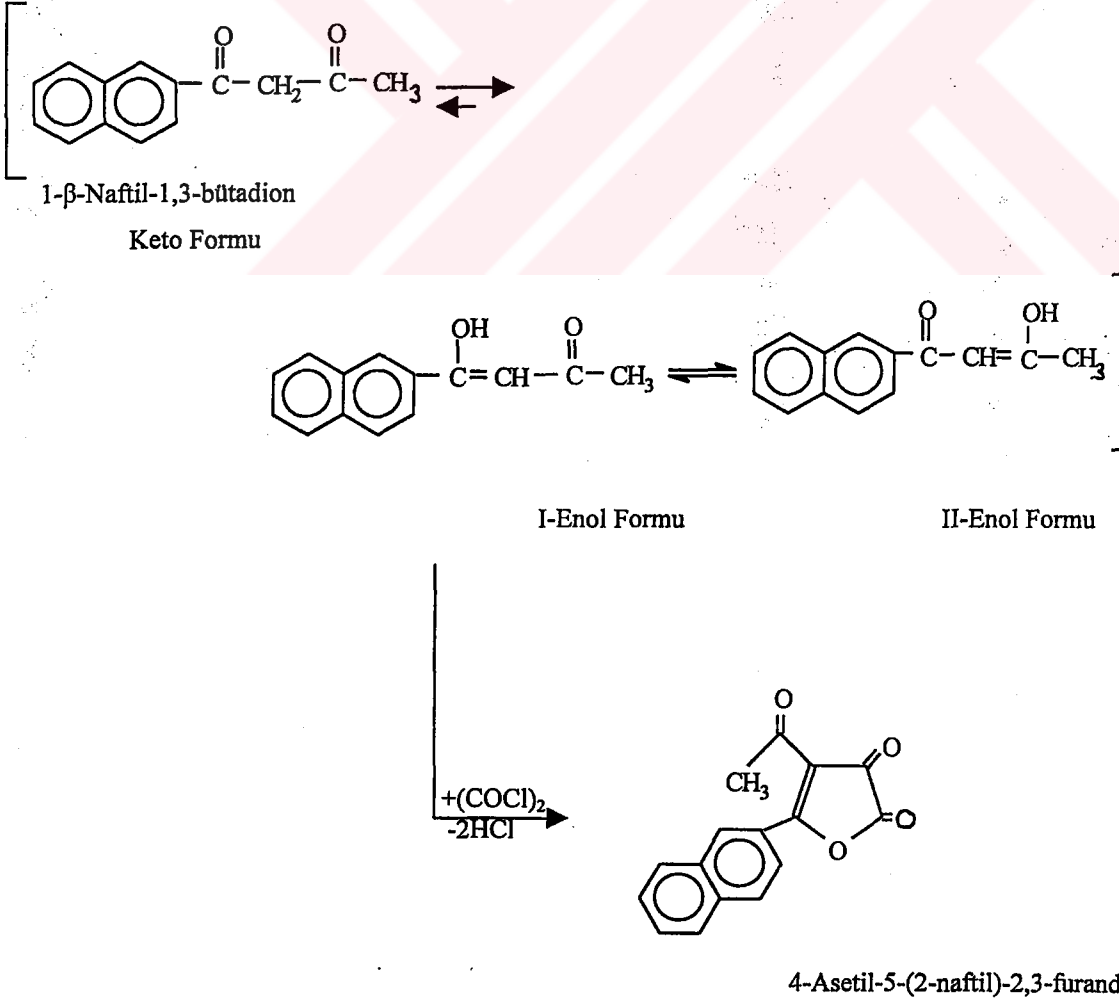
Kuru rodajlı erlene (1,5 g; 0,007 mol) **HK4** bileşiği konuldu. Üzerine 22 ml dietil eter ilave edilip erlenin ağzı kurutma başlığı ile kapatıldı. Yavaşça çalkalanarak homojen çözelti hazırlanınca üzerine (çeker ocakta) yeni distile edilmiş (0,606 ml ; 0,007 mol) OXCl_2 ilave edildi. Karanlık bir yerde 2 gün oda sıcaklığında bekletilen çözeltilde kırmızı renkli kristallerin erlenin dibine kümeleştiği görüldü. Kristaller süzüldü ve dietil eter ile yıkandı. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutuldu.

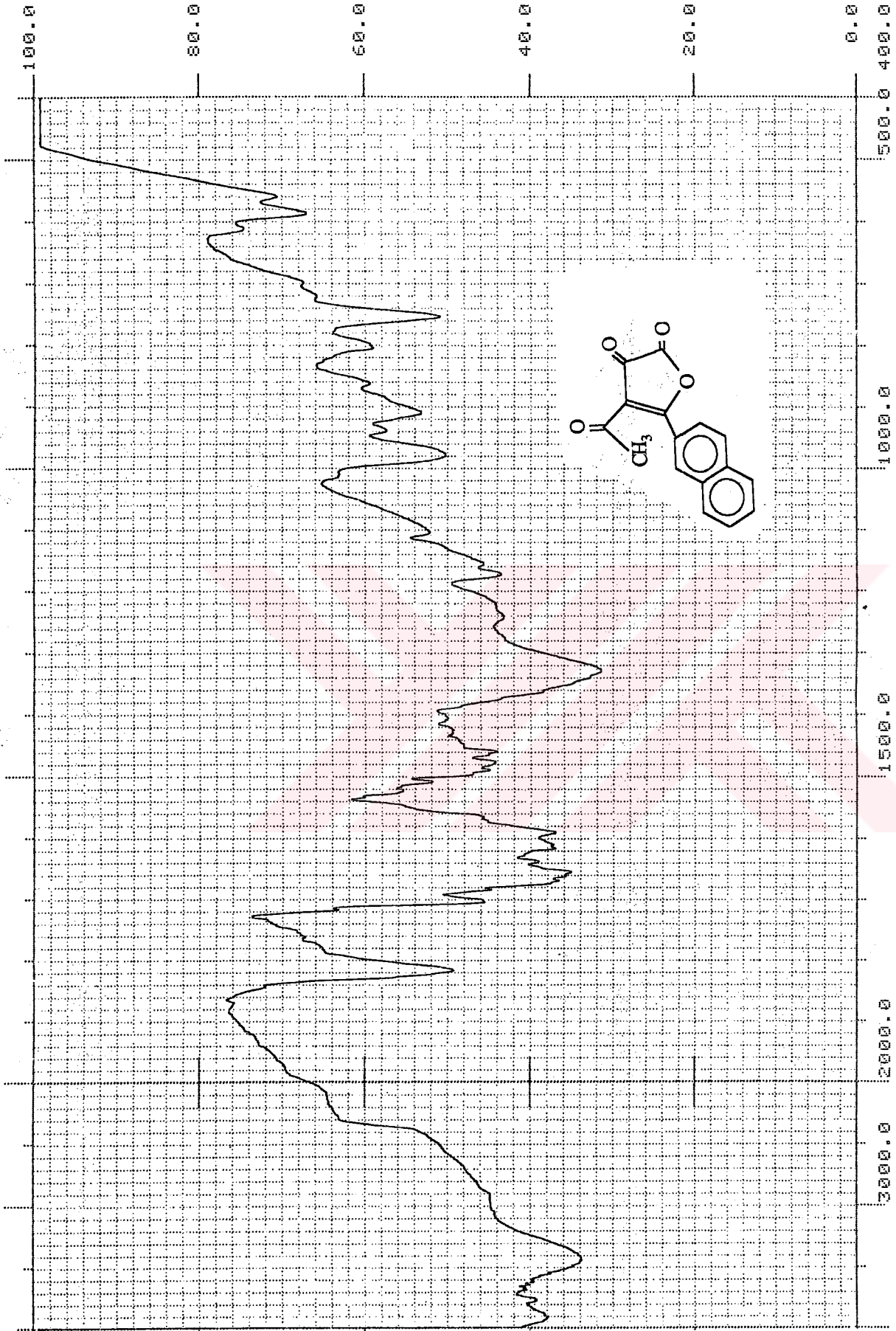
Birkaç hafta desikatörde bozulmadan bekleyebilen ürünün erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre ürünümüzün kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (**HF4**) olarak belirlendi. $M_A=266,256 \text{ g/mol}$, Verim: % 39, $\text{EN}=110^\circ\text{C}$ (Bozulur)

Elde edilen **HF4** bileşiği literatüre göre yeni bir bileşik olup IR spektrumu sayfa 18 'de şekil-3.3.'de görülmektedir.

Karbonil gurubuna ait overton $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır. 1810 cm^{-1} 'deki bant lakton karboniline, 1680 cm^{-1} 'deki asetil karboniline, 1720 cm^{-1} 'deki bant ise 3 no'lu karbonile aittir. Aromatik gurubun ($\text{C}=\text{C}$) gerilme titreşimleri $1600\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ arasında görülmektedir [16,17].

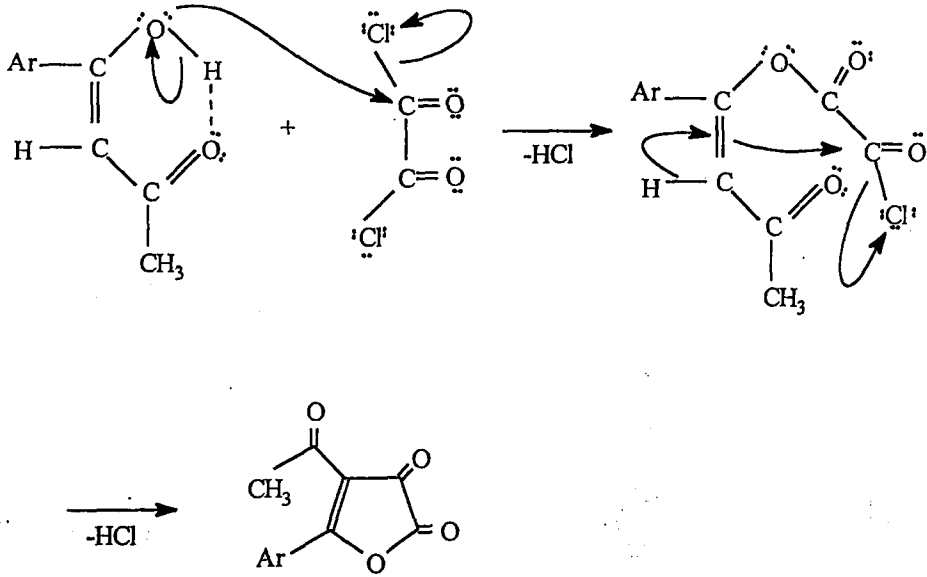
Sentezlenen bu ürünün başlangıç maddesi olan **HK4** bileşiği diğer benzer bileşiklerde olduğu gibi 2 enol yapısı göstermektedir. **HF4** bileşiğinin; fenilhidrazin ve 1,5-difenilkarbazit ile ürünlerinin yapı değerlendirilmesine göre reaksiyonu ve yapı formülü aşağıdaki gibidir.





Şekil-3.3. **HF4** Bileşiğinin IR Spektrumu

3.2.4. HF2 , HF3 , HF4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



	Ar
HF2	-Ph-CH ₃ (p)
HF3	-Ph-OCH ₃ (p)
HF4	-2-Naftil

3.3. HF2, HF3, HF4 BİLEŞİKLERİNİN FENİLHİDRAZİN İLE REAKSİYONLARI

Daha önce bölümümüzün araştırma laboratuvarında **1** ve **2** bileşiklerinin fenilhidrazin ile (1:1) , (1:2) mol reaksiyonları yapılmış ve değişik koşullarda pirazol-3-karboksilli asit ve piridazin-3,4-dion türevi bileşikler elde edildi [2,18].

3.3.1. HF2 Bileşiğinin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu

Bu çalışmada **HF2** bileşiğinin; fenilhidrazinle reaksiyonu daha önce yapılmış olan **1** ve **2** bileşiklerinin fenilhidrazinle reaksiyonlarından farklı olarak dietil eterde ve oda sıcaklığında yapıldı.

100 ml'lik cam balona (0,001 mol; 0,26 g) **HF2** konulup üzerine 40 ml dietil eter ilave edilerek çözüldü. Balonun ağzı CaCl₂ kurutma başlığı ile kapatılmadan önce (0,12 g; 0,001 mol) fenilhidrazin ilave edildi ve manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun hemen başladığı ve sarımsak kristallerin oluştuğu gözlemlendi. 4 saat kristallerin olgunlaşması için dietil eterde karışan çözelti süzülerek dietil eter ile yıkandı. Yapılan çalışmalar sonucunda etanolde kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayini ile ürünün temiz ve tek bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarından; elde edilen bileşiğin (1:1) mol oranında reaksiyona giren reaktiflerin C₁₉H₁₆O₃N₂ kapalı formülüne sahip bir ürün olduğu belirlendi.

Sayfa 21'de şekil-3.4.'de ürünün IR spektrumu incelendiğinde, hidrojen gerilme bölgesinde gözlenen 3400-3300 cm⁻¹ arasındaki şiddetli pik karboksil grubundaki moleküller arası H-köprüsü bağı yapmış olan

(O-H) guruplarına aittir. Bilindiği gibi H-köprüsü bağları bu guruplara ait pikleri genişletir ve düşük frekansa kaymasına sebep olur [19]. 3040 cm^{-1} deki pik aromatik (C-H) gerilmelerinden kaynaklanır. Asetil gurubunun (C=O) gerilmesi 1720 cm^{-1} de görülmektedir. 1590-1680 cm^{-1} deki piklerde diğer karbonil gurupları (C=O) gerilmesindedir.

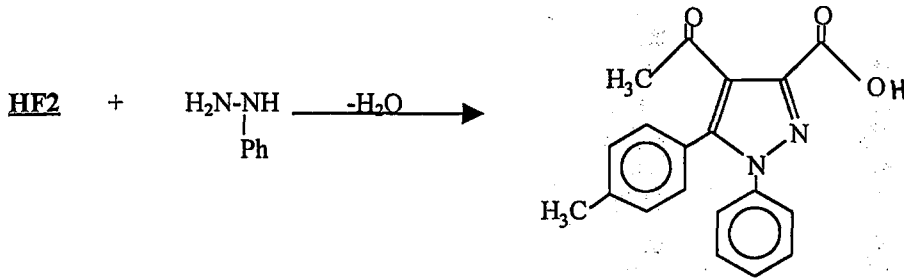
Sayfa 22'de şekil-3.5.'de verilen ve CDCl_3 'de çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumdaki protonlara ait sinyallerin kimyasal kayma değerleri, elektronegativite ve anizotropi etkileride göz önüne alınarak yorumlandığında ; $\delta=2,093$ ppm'deki tek pik asetil gurubundaki (-CH₃) protonlarına, $\delta=2,396$ ppm de görülen tek pik ise aromatik guruba bağlı olan (-CH₃) protonlarına aittir. $\delta=7,175-7,356$ ppm'arasında görülen bütün pikler aromatik gurupların protonlarına aittir. (-COOH) gurubu protonlar genelde aromatik gurup protonlarından sonra ortaya çıkar. Bazan (O-H) soğurması çekirdek kuantropol genişlemesi nedeniyle gözlenmeye bilir [9]. Asit protonu IR spektrumunda görülmüştür.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	2,093	2,396	7,175-7,356
İntegrasyon (proton sayısı) :	3	3	9

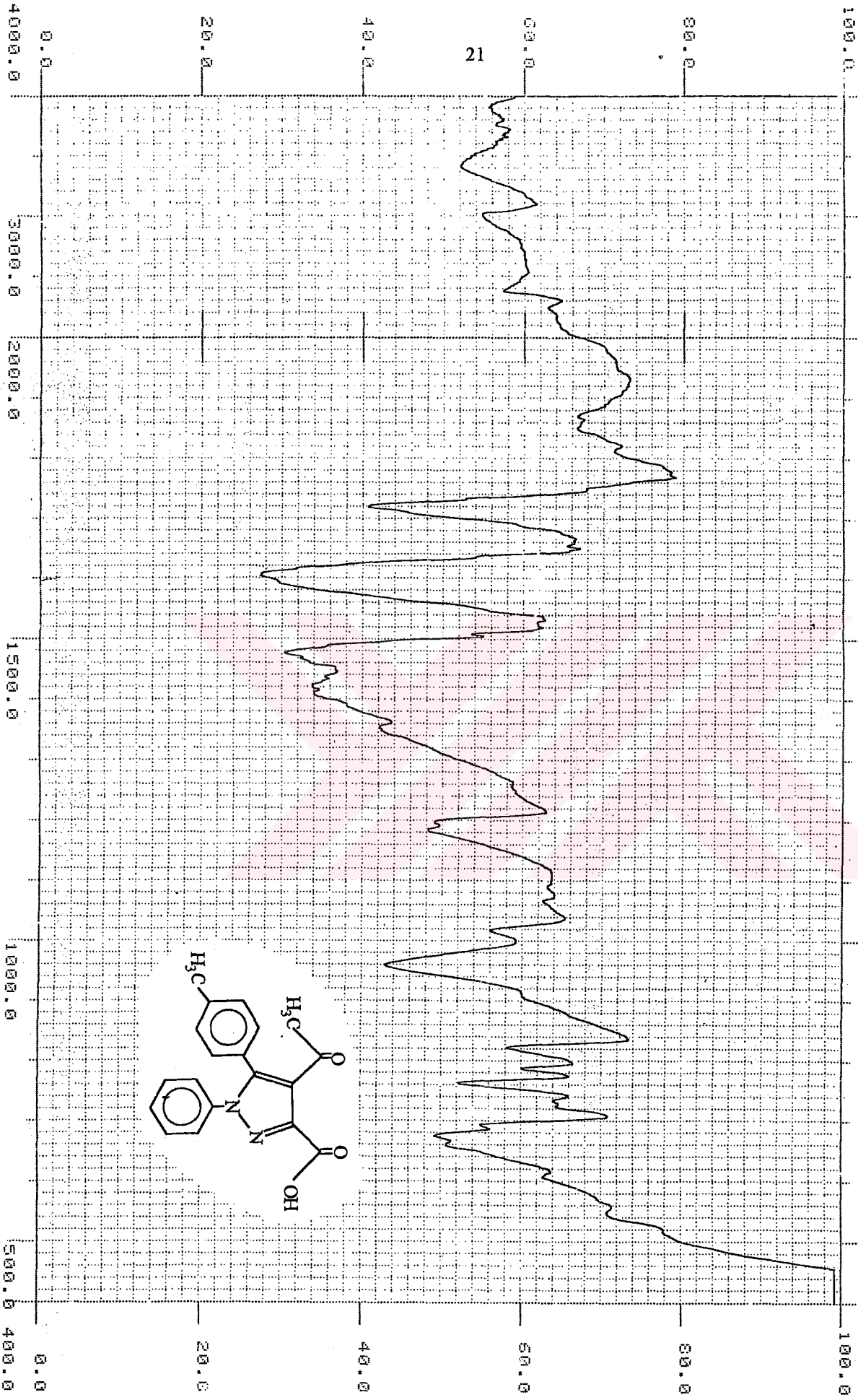
Şekil-3.5.'de görülen, ürünümüzün $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu piklerinin yerleri karbonun hibritleşmesine ve kimyasal çevresine bağlıdır. Aromatik karbonlar (alken karbonları gibi) $\delta=110-150$ ppm arasında soğurma yapar. Alkil guruplarının karbonları $\delta=0-70$ ppm arasında, karbonil karbonları ise $\delta=160-250$ ppm arasında sinyal verir. Elde ettiğimiz bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ yorumuna göre (tablolardan ve bilgisayar programlarından) karbonlarının verdiği sinyaller ve değerleri aşağıdaki gibidir.

C ₇	201.059 ppm	C ₁₂	140.109 ppm	C ₁₀	127.925 ppm
C ₆	162.176 ppm	C ₁₁	132.080 ppm	C ₉	127.417 ppm
C ₅	151.532 ppm	C ₁₇	131.097 ppm	C ₄	122.627 ppm
C ₃	146.146 ppm	C ₁₆	130.860 ppm	C ₈	31.827 ppm
C ₁₄	143.087 ppm	C ₁₅	130.294 ppm	C ₁₃	23.440 ppm

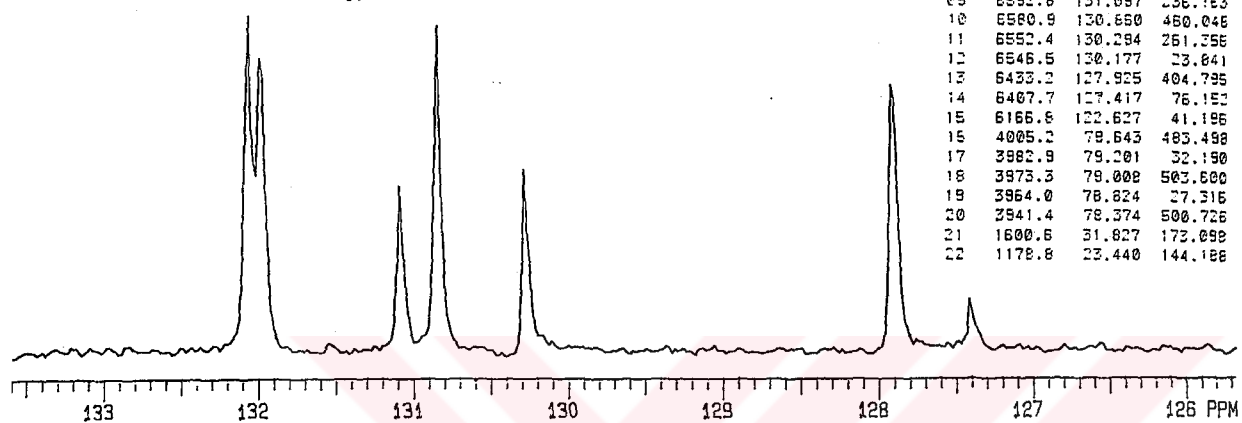
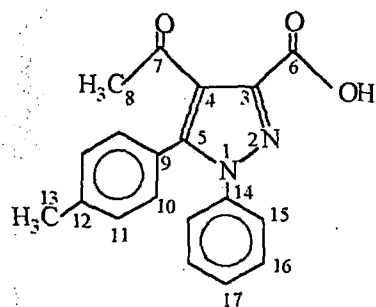
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında bileşiğinin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 4-asetil-5-(4-metilfenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit şeklinde (**HHF2**) adlandırıldı.



4-Asetil-5-(4-metilfenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (**HHF2**)

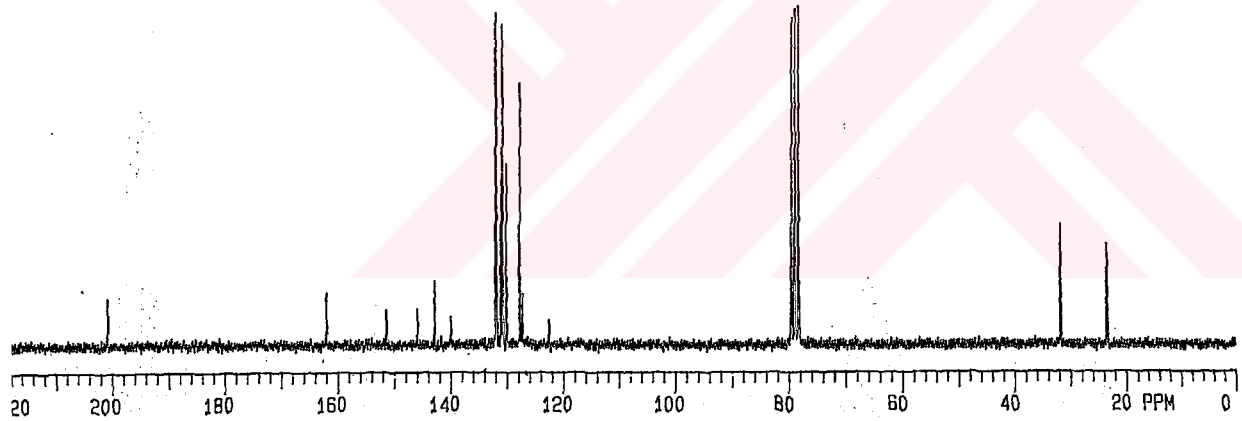


Şekil-3.4. **HHF2** Bileşiğinin IR Spektrumu



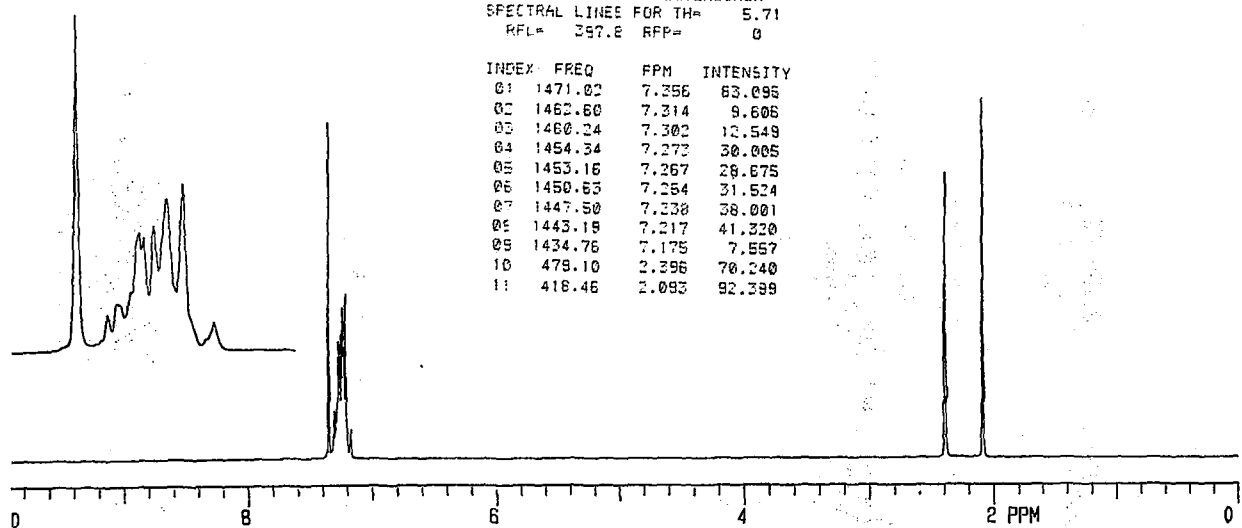
SPECTRAL LINES FOR TH= 18.57
RFL= 1731.2 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	10111.1	201.059	71.567
02	6155.7	167.176	76.001
03	7620.5	151.532	49.509
04	7349.6	146.146	51.955
05	7195.7	143.067	93.157
06	7046.0	140.109	41.538
07	6642.2	132.080	476.127
08	6636.2	132.001	439.213
09	6592.6	131.097	236.163
10	6580.9	130.650	460.046
11	6552.4	130.284	261.356
12	6546.5	130.177	23.641
13	6433.2	127.925	404.795
14	6407.7	127.417	76.152
15	6166.6	122.627	41.196
16	4005.2	79.645	483.498
17	3982.9	79.201	32.190
18	3973.3	79.008	503.600
19	3964.0	78.824	27.316
20	3941.4	78.374	500.726
21	1600.6	31.827	172.099
22	1178.6	23.440	144.188



H.O.FEN FAK.FİMİA BLERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 5.71
RFL= 397.8 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1471.02	7.356	63.096
02	1462.60	7.314	9.606
03	1460.24	7.302	12.549
04	1454.34	7.272	30.005
05	1453.16	7.267	29.675
06	1450.65	7.254	31.524
07	1447.50	7.238	38.001
08	1443.19	7.217	41.320
09	1434.76	7.175	7.557
10	478.10	2.396	70.240
11	416.46	2.093	92.399



Şekil-3.5. HFF2 Bileşiminin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumu

3.3.2. HF3 Bileşiğinin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu

HF2'nin fenilhidrazin ile reaksiyonunu göz önüne alarak HF3 bileşiğinin de dietil eterde reaksiyonunu (1:1mol) düşündük. Buradaki amacımız HF2 ve HF3 bileşiklerinin fenilhidrazinle benzer ürünlerini elde etmektir. Bu çalışmamızda aşağıdaki işlemler takip edilerek amaçlanmış olduğumuz bileşik sentezlendi.

0.72 g HF3 bileşiği (0,0029 mol) cam balona konuldu. Üzerine çözünene kadar dietil eter (40 ml) ilave edildi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Ağız kurutma başlığıyla kapalı olan balondaki çözeltiye (0,3g; 0,3 ml) fenilhidrazin ilave edildi ve dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan kristaller süzülür ve dietil eterle yıkandı. Etanol de kristallendirildi. Erime noktası ve TLC'den ürünün temiz ve saf olduğu anlaşıldı.

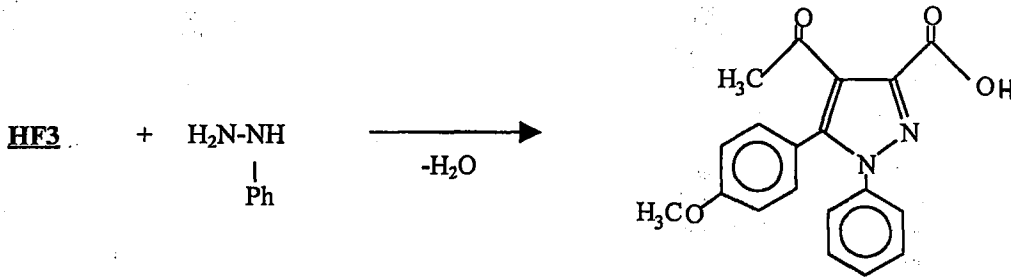
P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutulan bileşiğin kapalı formülünün elementel analiz sonucuna göre C₁₉H₁₆O₄N₂ (HHF3) olduğu belirlendi. M_A= 336 g/mol

Sayfa 24 'de şekil-3.6.'da HHF3 bileşiğinin IR spektrumunu görülmektedir. 3400-3300 cm⁻¹ arasındaki şiddetli pik karboksil grubundaki moleküller arası H-köprüsü bağı yapmış olan (OH) grubuna aittir [19]. 3100-2850 cm⁻¹ arasındaki yayvan pik aromatik gruplardaki (C-H) bağı gerilme titreşimine aittir. 2000-1800 cm⁻¹'deki zayıf bantlar ise aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarıdır. 1740-1680 cm⁻¹ arasında görülen bant moleküldeki (C=O) gruplarını temsil eder. 1625-1480 cm⁻¹arası pikler aromatik halkadaki (C-C),(C-N) bağları gerilme titreşimlerinin iskelet bantlarını gösterir. 3000-2900 cm⁻¹ de görülen zayıf şiddetteki pik metoksi grubundaki (C-H) bağları gerilme titreşimleridir [16,17].

Sayfa 25'de şekil-3.7.'de HHF3 bileşiğinin CDCl₃'de alınan ¹H-NMR spektrumunu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde δ=2,115 ppm 'de asetil grubunun (-CH₃) protonları δ=3,844 ppm'de (-OCH₃) protonları görülmektedir. δ=7,193-7,361 ppm'deki piklerin fenil grupları protonlarına ait olduğu belirlenmiştir. (-COOH) protonları quadrupol genişlemesi nedeniyle görülmemiş ancak IR spektrumunda ortaya çıkmıştır [9]. Diğer görülen piklerin, üründeki etanol ve eterden ileri gelen sinyallerden olduğu düşünülmektedir.

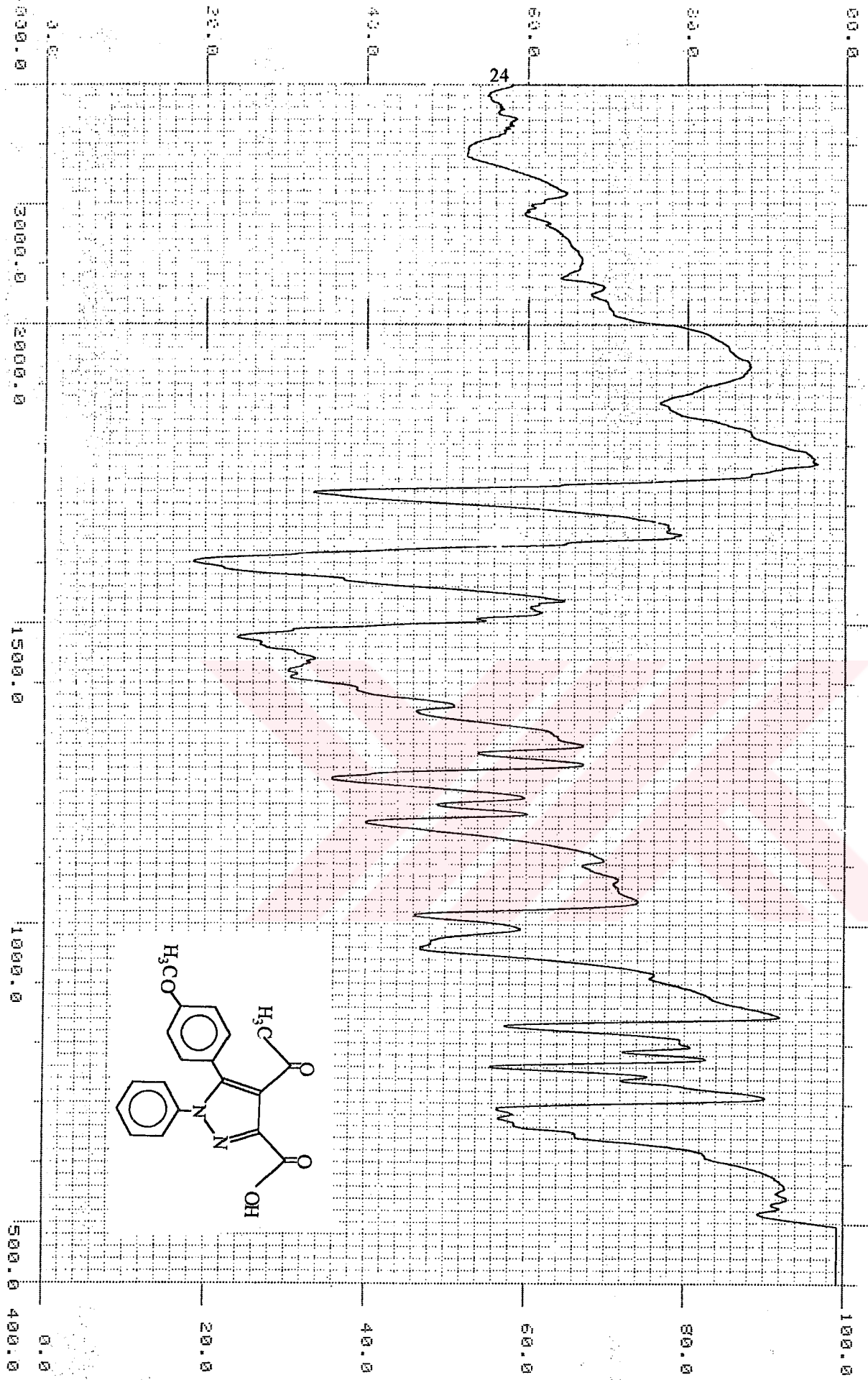
Kimyasak Kayma	(δ=ppm) :	2,115	3,844	7,193-7,361
İntegrasyon	(proton sayısı) :	3	3	9

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında HHF3 bileşiğinin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 4-asetil-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit şeklinde adlandırıldı.

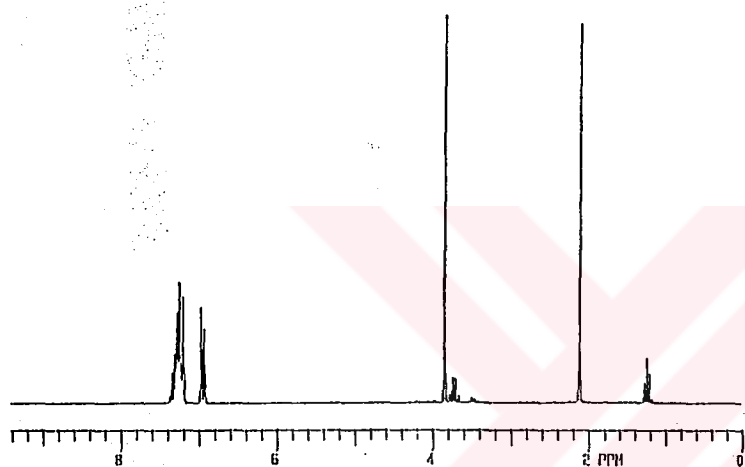
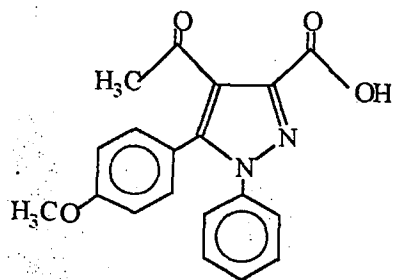


4-Asetil-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HHF3)

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



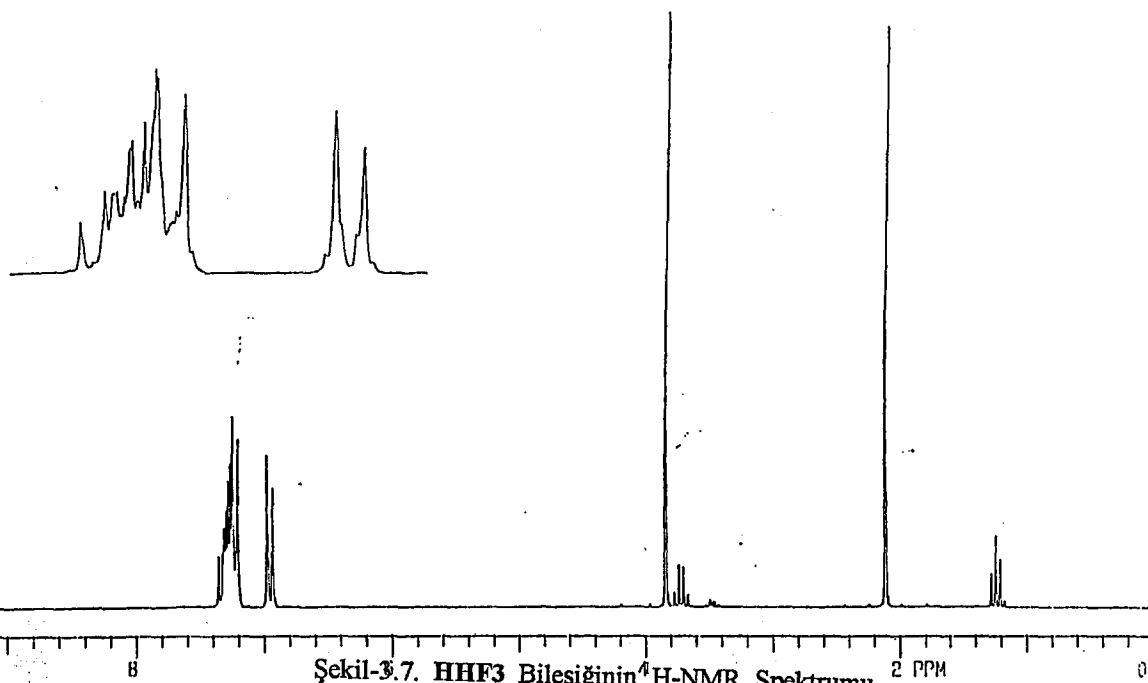
Şekil-3.6. **HHF3** Bileşiğinin IR Spektrumu



A.U.FEN FAK.KİMYA İL. BİTZURUM

SPECTRAL LINES FOR $\tau_{H^1} = 13.20$
 RFL = 397.0 RFP = 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1472.04	7.361	44.399
02	1465.12	7.327	68.233
03	1461.58	7.309	68.416
04	1457.15	7.287	109.071
05	1455.44	7.278	61.649
06	1453.40	7.268	123.685
07	1450.14	7.252	163.352
08	1443.47	7.219	52.531
09	1441.27	7.207	146.126
10	1438.42	7.193	19.747
11	1398.42	6.993	16.597
12	1395.57	6.979	131.300
13	1393.37	6.968	40.197
14	1386.78	6.935	102.300
15	768.80	3.844	522.104
16	747.92	3.740	35.806
17	740.92	3.705	34.786
18	423.02	2.115	506.454
19	255.54	1.278	29.762
20	248.46	1.242	61.997
21	241.42	1.207	40.641

Şekil-3.7. HMF3 Bileşiğinin $^4\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.3.3. HF4 Bileşiminin Fenilhidrazin İle Reaksiyonu

HF4 bileşiminin yapısının aydınlatılması ve literatüre yeni bir bileşik kazandırmak amacı ile HF4 bileşiminin (1:1) mol oranında fenilhidrazin ile reaksiyonu aşağıda anlatılan çalışmalar ile gerçekleştirildi. HF2 ve HF3 bileşiklerinin fenilhidrazin ile reaksiyonu dietil eterde yapılmıştı. Ancak HF4 dietil eterde çözünmediği için çözücü olarak benzen seçilmiş olup diğer reaksiyon şartları aynıdır.

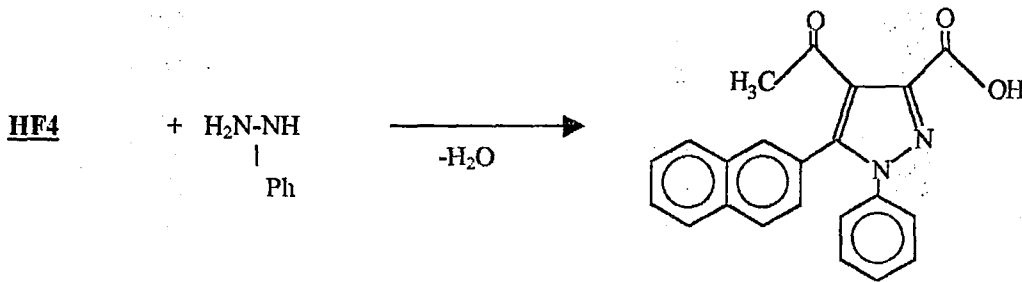
100 ml' lik bir balonda (0,3 g ; 0,00113 mol) HF4 50 ml benzen ile oda sıcaklığında magnet ile karıştırılarak çözüldü. Üzerine (0,123 g ; 0,00113 mol) fenilhidrazin (0,11 ml) ilave edilip balonun ağız kısmı kurutma başlığı ile kapatıldı. Oda sıcaklığında 4 saat karışıktan sonra süzülerek dietil eterle yıkanan ürün etanolde kristallendirildi. Erime noktası tayini ve TLC ile bileşiminizin başlangıç bileşiklerinden farklı, temiz ve tek tür bileşik olduğu anlaşıldı. Yeni bileşimin kapalı formülü elementel analiz sonucuna göre $C_{22}H_{16}N_2O_3$ (HHF4) olarak belirlendi. $M_A=356$ g/mol

Sayfa 27'de şekil-3.8.'de KBr disk tekniğiyle alınmış HHF4 bileşiminin IR spektrumu görülmektedir. Spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde gözlenen $3400-3300$ cm^{-1} arasındaki bant karboksil grubundaki moleküller arası H-köprüsü bağı yapmış olan (O-H) bağı gerilme titreşimlerine aittir [19]. $1740-1680$ cm^{-1} arasında görülen bant moleküldeki (C=O) gruplarını gösterir. $1600-1580$ cm^{-1} arasındaki pik aromatik (C=C) gerilmelerini gösterir. HHF2 , HHF3 , HHF4 bileşiklerinin IR spektrumları benzerlik göstermektedir.

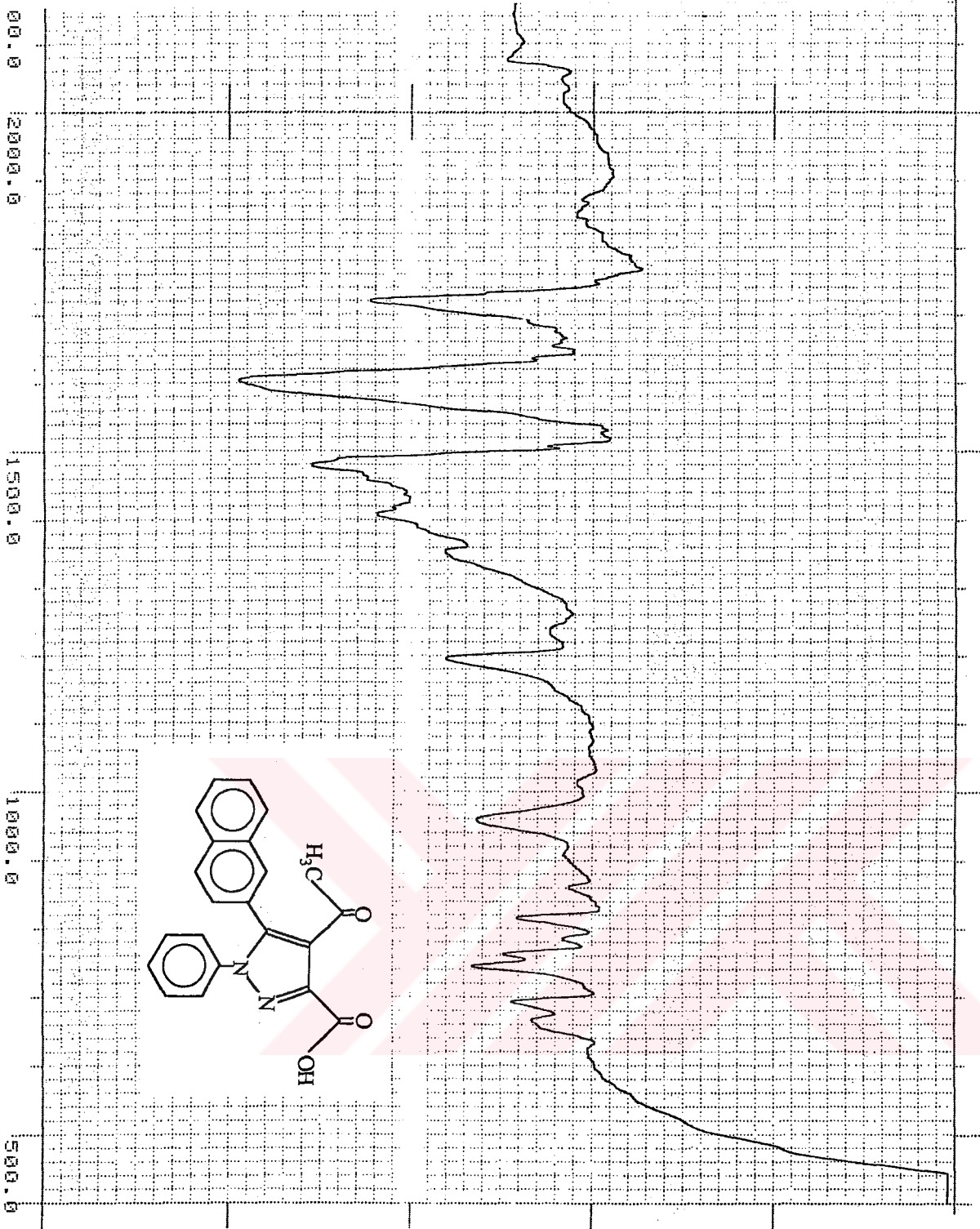
Sayfa 28'de şekil-3.9.'da HHF4 bileşiminin DMSO- d_6 'da alınan 1H -NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde IR spektrumunda görülen (COOH) protonu 1H -NMR spektrumunda quadrupol genişlemesi nedeni ile görülmemiştir [9]. $\delta=2,2$ ppm' de görülen pik asetil grubu protonlarına $\delta=2,3-2,6$ ppm deki pik DMSO'daki su protonlarına aittir. $\delta=7,0-8,2$ ppm arası pikler ise fenil ve naftil protonlarına aittir.

Kimyasal Kayma ($\delta=$ ppm) :	2,2	7,0-8,2
İntegrasyon (proton sayısı) :	3	12

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında HHF4 bileşiminin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 4-asetil-5-(2-naftil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit şeklinde adlandırıldı.



4-Asetil-5-(2-naftil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HHF4)

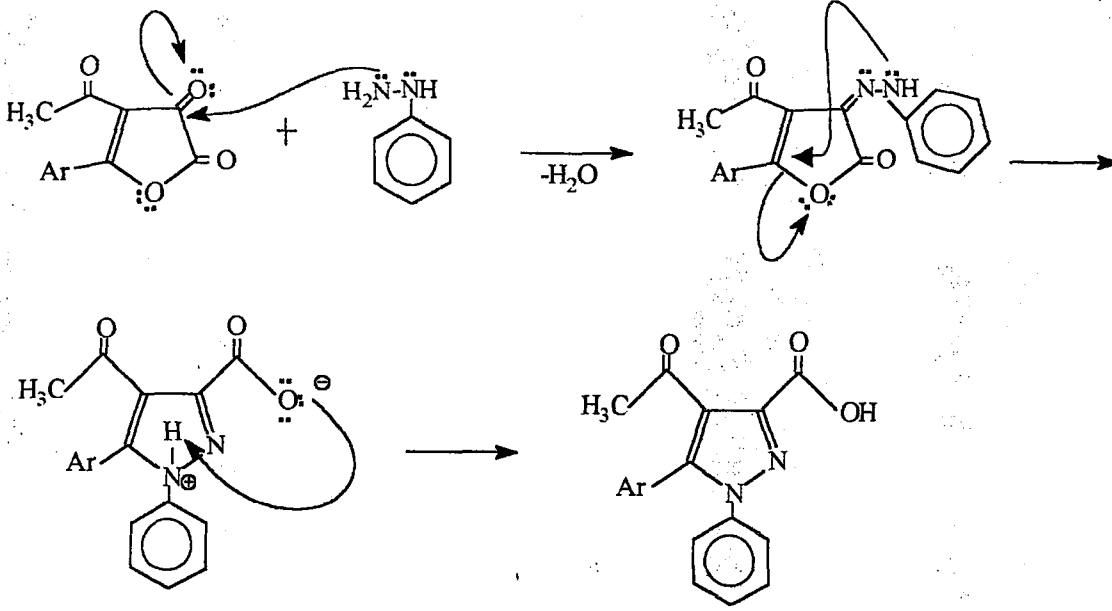


Şekil-3.8. **HHF4** Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil-3.9. **HHF4** Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.3.4. HHF2 , HHF3 , HHF4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizmaları



	Ar
<u>HHF2</u>	-Ph-CH ₃ (P)
<u>HHF3</u>	-Ph-OCH ₃ (P)
<u>HHF4</u>	-2-Naftil

3.4. HF2 , HF3 , HF4 Bileşiklerinin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonları

Literatür taraması sonucuna göre daha önce sentezlenen 2,3-furandion bileşiklerinin 1,5-difenilkarbazit ile reaksiyonunun yapılmaması bu çalışmanın ilginç bir yönüdür. Bu nedenle 1,5-difenilkarbazit ile reaksiyonlar çalışılmıştır.

3.4.1. HF2 Bileşiğinin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu

1,5-difenilkarbazit bileşiğinin yapısından dolayı reaksiyonda reaktifleri (1:1), (1:2) mol oranında alıp denemeler yapıldı ve benzer ürünler elde edildi. Temperatur, oda sıcaklığı, çözücü ;nükleofilin 25⁰C 'da azda olsa çözünebileceği benzen seçildi.

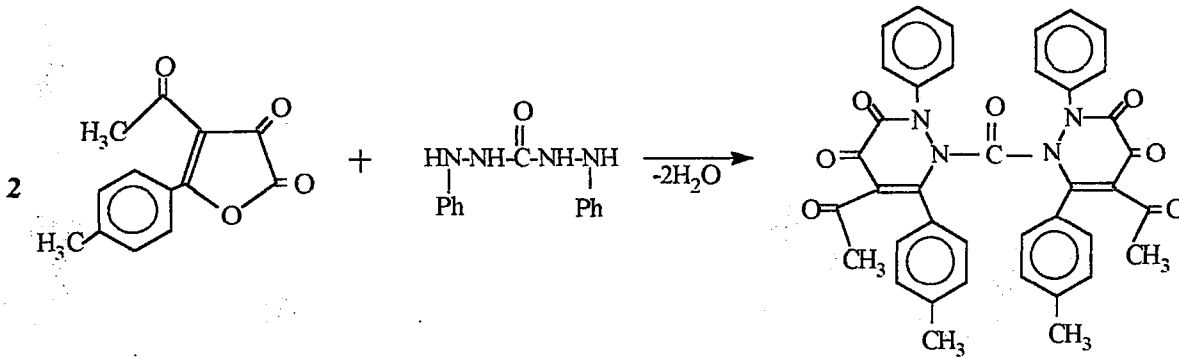
100' ml lik balona kurutma başlığı takıldı. 40 ml benzen konularak manyetik karıştırıcıya yerleştirildi. Üzerine (0,0004 mol; 0,098 g) 1,5-difenilkarbazit eklendi. 5 dk. karıştırarak benzende nükleofilin süspansiyonu hazırlandı. Daha sonra (0,187 g; 0,0008 mol) HF2 ilave edildi. Çözeltide 5 dk. içinde çökeltme meydana geldi. 1 gün oda sıcaklığında ürünün olgunlaşması için karıştırıldı. Oluşan kristaller süzülde ve dietyl eter ile yıkandı. Kristallendirme çalışmalarında etanol, tolien, n-bütanol' de kristallendiği görülen ürünün en iyi etanolde kristallendiği belirlendi. P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutuldu. Erime noktası tayini ve TLC ile başlangıç bileşiklerinden farklı olduğu anlaşılan bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₃₅H₃₀N₄O₇, (DKHF2) olarak belirlendi. M_A=666 g/mol.

Sayfa 31 'da şekil-3.10.'da KBr disk tekniğiyle alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrumunda 3500-3200 cm^{-1} arasında yer alan geniş bant karbonil gurubu ($\text{C}=\text{O}$) gerilme titreşim overton veya kombinasyonuna aittir. 3050 cm^{-1} 'deki zayıf bant aromatik ($\text{C}-\text{H}$) gerilme titreşimlerine aittir. 2000-1800 cm^{-1} 'deki zayıf bantlar ise aromatif fenil guruplarının overton veya kombinasyonlarıdır. 2960-2870 cm^{-1} 'deki zayıf bant alifatik ($\text{C}-\text{H}$) gerilme titreşimlerini temsil eder. 1720 cm^{-1} 'deki şiddetli pik ($\text{C}=\text{O}$) gurubuna aittir. 1620-1580 cm^{-1} arası şiddetli pik ise ($\text{C}=\text{C}$) titreşimlerine aittir [16.17].

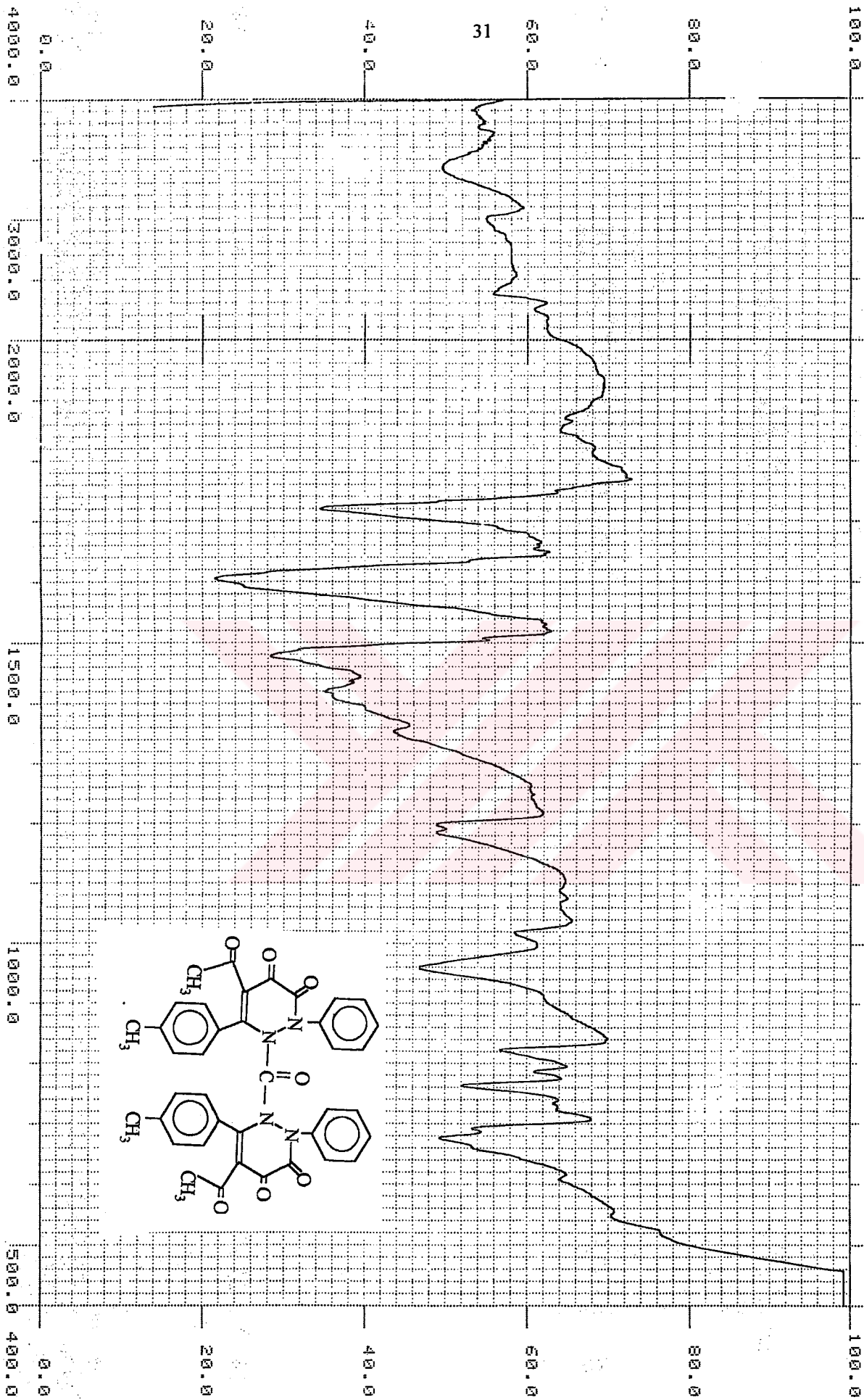
Şekil-3.11'de **DKHF2** bileşiğinin CDCl_3 'de $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. $\delta=2,090$ ppm'de ki tek pik asetil gurubu metil protonlarına $\delta=2,390$ ppm'deki tek pik fenile bağlı (CH_3) protonlarına aittir. $\delta=7,178-7,350$ ppm arası pikler molekülde bulunan aromatik gurupların protonlarına aittir. Simetrik yapıdaki **DKHF2** 'nin protonlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu pikleri aynı guruplarda üstüste çakışmıştır. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içindedir.

Kimyasal kayma ($\delta=$ ppm) :	2,090	2,390	7,178-7,350
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	6	18

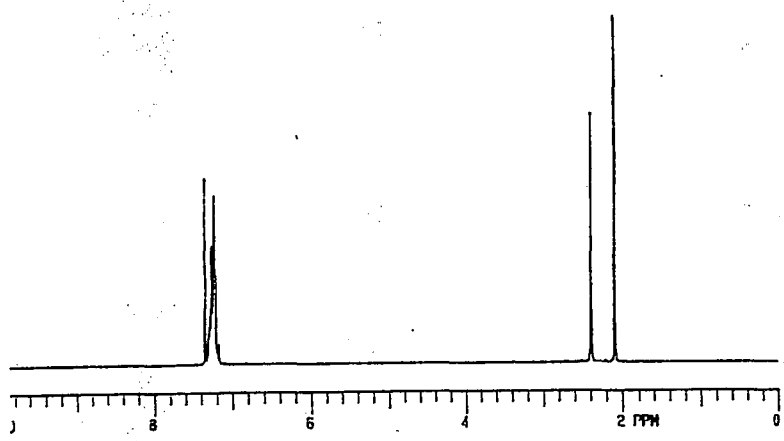
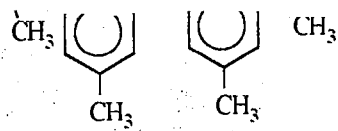
Spektral ve elementel analiz ışığında **DKHF2** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre 5-Asetil-1-{{5-asetil-6-(4-metilfenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil}karbonil}-6-(4-metilfenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion şeklinde adlandırıldı.



DKHF2

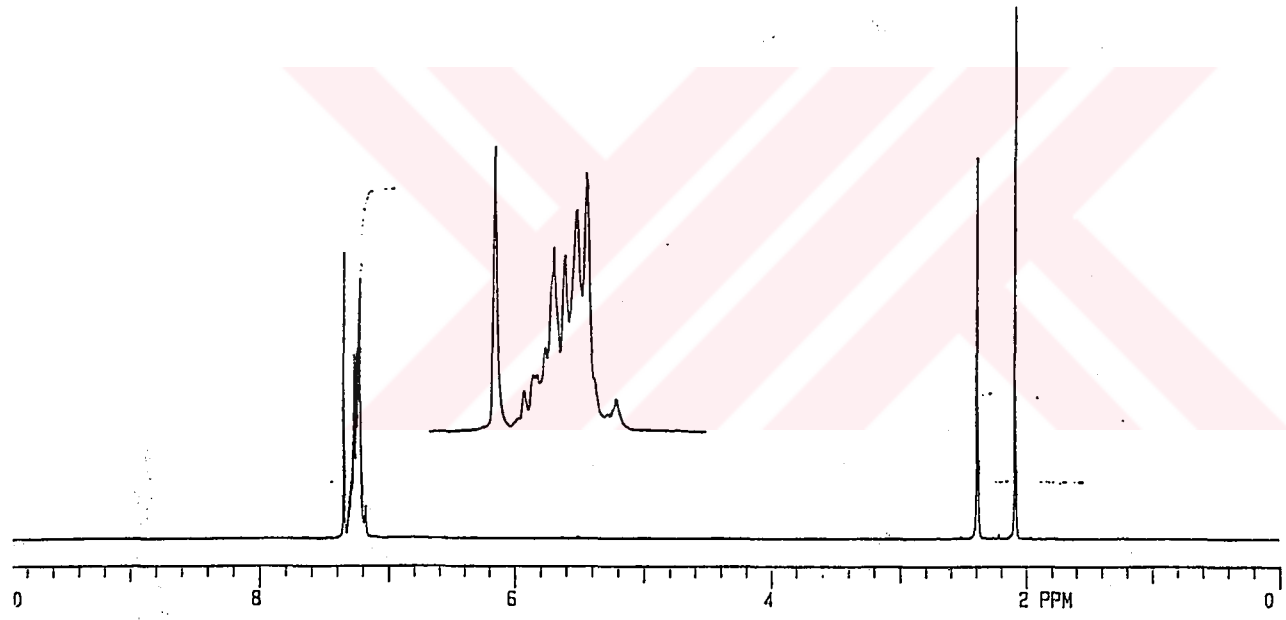


Şekil-3.10. **DKHF2** Bileşiğinin IR Spektrumu



SPECTRAL LINES FOR TH= 7.37
 RFL= 397.8 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1469.88	7.350	94.782
02	1461.38	7.308	13.876
03	1458.85	7.295	18.802
04	1457.63	7.289	19.255
05	1455.48	7.278	28.948
06	1453.08	7.266	60.424
07	1449.90	7.250	58.954
08	1446.64	7.234	73.568
09	1443.84	7.220	86.026
10	1441.27	7.207	17.241
11	1435.33	7.178	11.180
12	478.00	2.390	125.211
13	417.93	2.090	173.804



Şekil-3.11. **DKHF2** Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.4.2. **HF3** Bileşiğinin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu

100 ml'lik balona kurutma başlığı takıldı. 40 ml benzen konuldu ve karıştırken (0,0004 mol; 0,098 g) 1,5-difenilkarbazit ilave edildi. Oda sıcaklığında 5 dk. karıştırıldı. Nükleofilin az bir kısmı çözünüp geri kalanın çözünmediği görüldü. Daha sonra (1:2) mol oranına göre **HF3** den (1,9 g) ilave edildi. 30 dk. içinde berraklaşan sarı renkli çözeltilerde ani çökeltme oldu. Bir gün ürünün olgunlaşması için karışıktan sonra kristaller süzüldü ve dietil eter ile yıkandı. Etil alkolde kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayini ile başlangıç bileşiklerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{39}H_{30}N_4O_9$, (**DKHF3**) olarak belirlendi. $M_A = 698$ g/mol

Sayfa 35'de şekil-3.12.'de **DKHF3** bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınmış IR spektrumu görülmektedir. 3550-3200 cm^{-1} arasında yer alan geniş bant (C=O) grubu gerilme titreşimi overton veya kombinasyonuna aittir. 2000-1800 cm^{-1} deki zayıf bantlar ise aromatik fenil guruplarının overton veya kombinasyonlarına aittir. 3000-2800 cm^{-1} 'de görülen zayıf bantlar (C-H) titreşimlerini temsil eder. 1640-1540 cm^{-1} arasındaki şiddetli pik aromatik (C=C) gerilmelerine aittir. 1720-1640 cm^{-1} arasındaki şiddetli pik moleküldeki (C=O) titreşimlerinden ileri gelir [16,17].

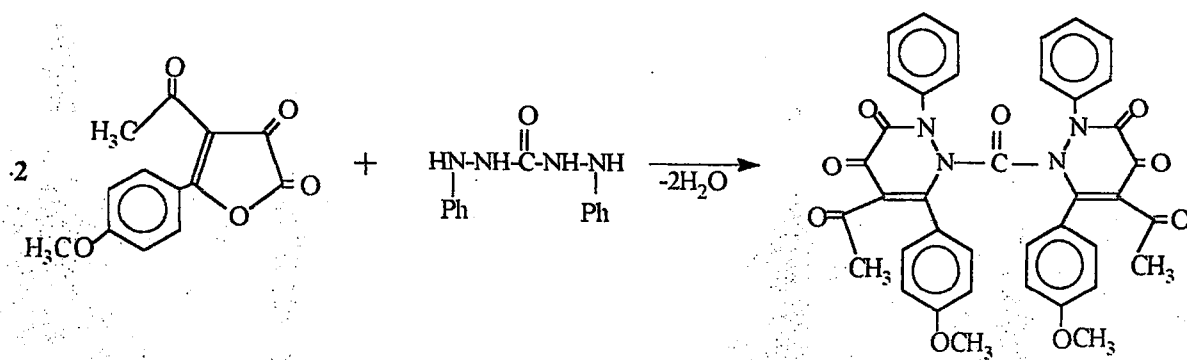
Sayfa 36'da şekil-3.13.'de **DKHF3**'ün $CDCl_3$ 'deki 1H -NMR spektrumu görülmektedir. $\delta=2,101$ ppm de asetil gurubu (CH_3) protonlarına, $\delta=3,817$ ppm' de metoksi (OCH_3) gurubu protonlarına ait iki ayrı pik görülmektedir. Aromatik gurupların protonları ise $\delta=7,195$ - $7,330$ ppm arasında pikler vermektedir. Diğer düşük şiddetteki pikler muhtemelen kristallendirme vasıtası olan etil alkolden kaynaklanmakta ve safsızlık olarak değerlendirilmektedir.

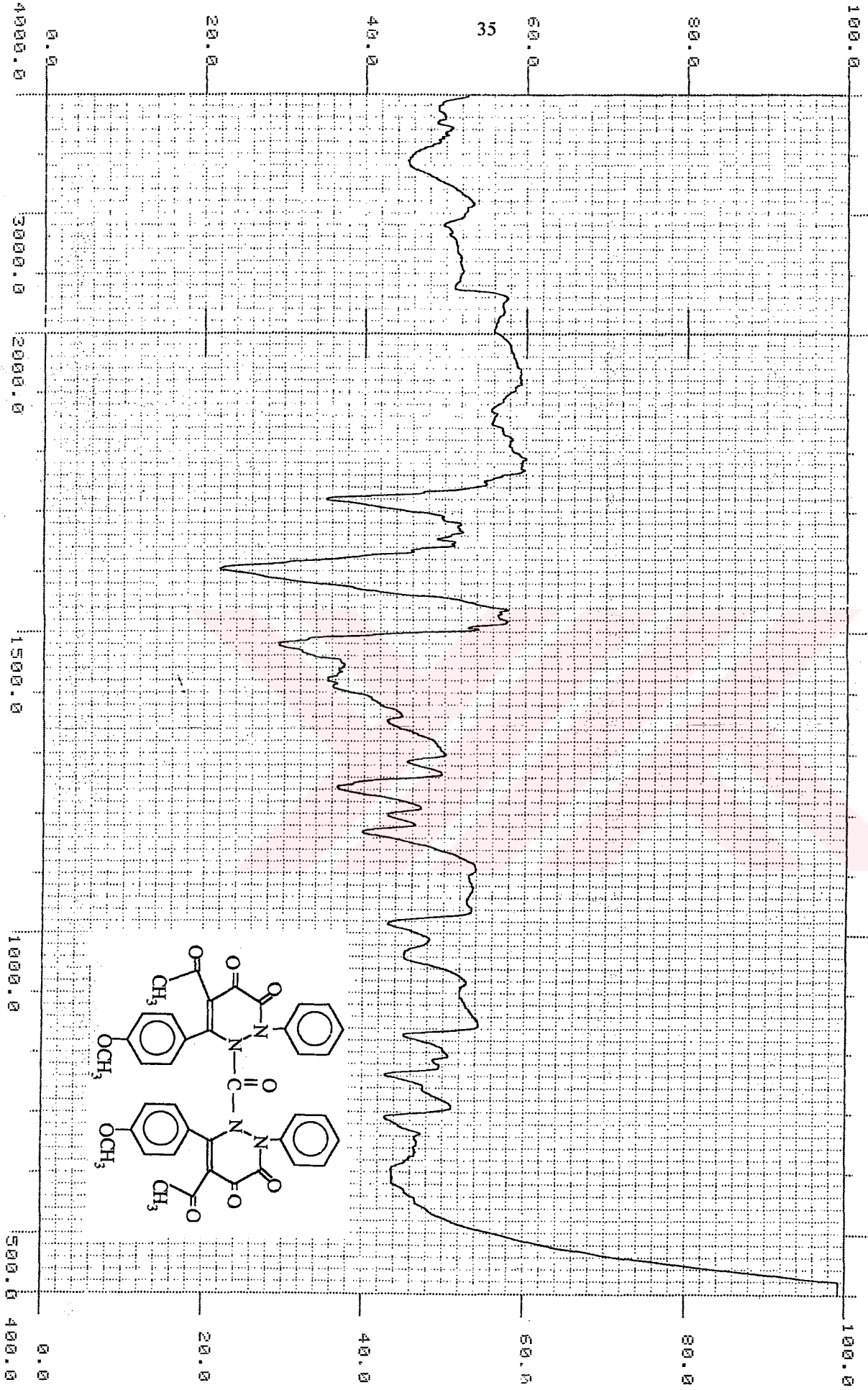
Kimyasal Kayma ($\delta=$ ppm) :	2,101	3,817	7,195-7,330
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	6	18

Şekil-3.13.'de **DKHF3**'ün $CDCl_3$ 'deki ^{13}C -NMR spektrumu görülmektedir. Bu konudaki tablolar yardımı ile aşağıdaki karşılaştırmalar yapıldı. Simetrik yapıdaki molekülde aynı değerde çıkan sinyaller vardır.

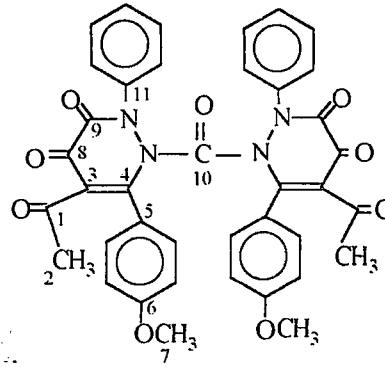
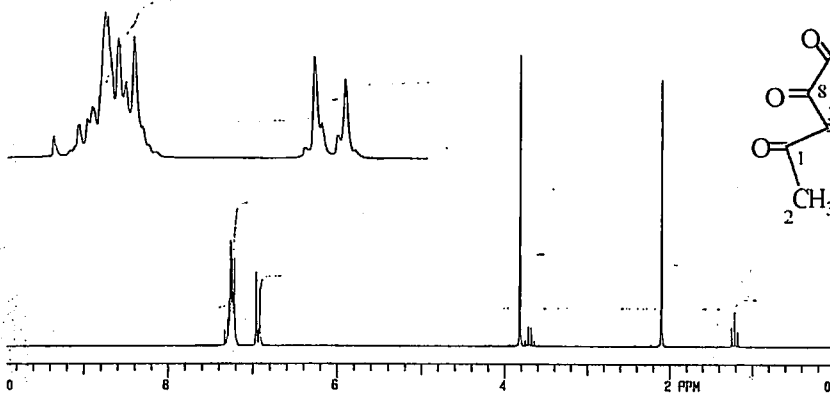
C_1	201,174 ppm	C_{10}	145,978 ppm	C_5	127,945 ppm
C_8	163,213 ppm	C_{11}	140,127 ppm	C_2	31,813 ppm
C_9	162,287 ppm	C_4	133,633 ppm	C_7	57,372 ppm
C_6	151,405 ppm	C_3	130,860 ppm		

Spektral ve elementel analiz ışığında **DKHF3** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup literatüre göre orijinal olduğu anlaşılan bileşiğin IUPAC adlandırma sistemine göre 5-Asetil-1- $\{[5$ -asetil-6-(4-metoksifenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil}-6-(4-metoksifenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion şeklinde adlandırıldı.



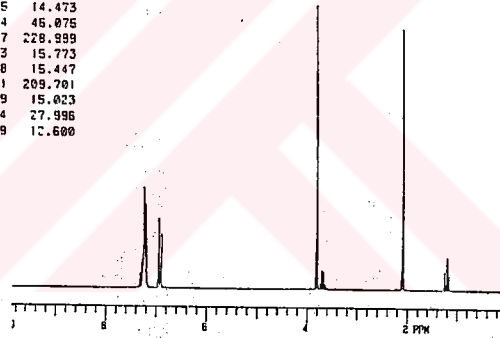
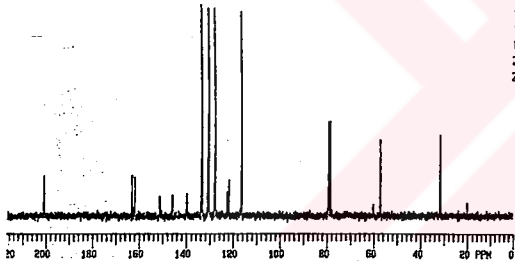


Şekil-3.12. **DKHF3** Bileşiğinin IR Spektrumu



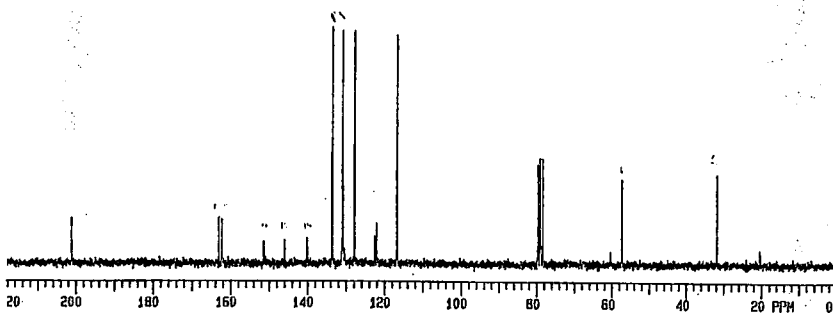
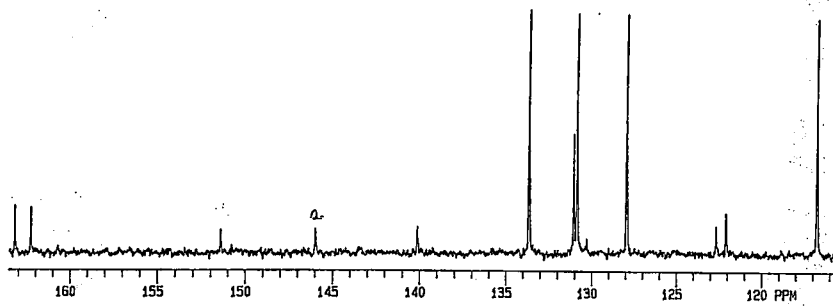
SPECTRAL LINES FOR ^1H - 7.37
RFL= 357.8 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPH	INTENSITY
01	1465.85	7.330	13.174
02	1458.73	7.295	20.852
03	1456.29	7.282	23.116
04	1454.91	7.275	29.267
05	1451.28	7.257	82.521
06	1447.58	7.239	67.971
07	1445.42	7.229	43.490
08	1443.06	7.216	71.035
09	1440.54	7.204	18.439
10	1438.79	7.195	8.359
11	1391.46	6.958	58.699
12	1389.34	6.948	20.185
13	1384.78	6.925	14.473
14	1362.67	6.914	46.076
15	763.39	3.817	228.989
16	742.43	3.713	15.773
17	735.43	3.678	15.447
18	426.13	2.101	209.701
19	249.72	1.249	15.023
20	242.76	1.214	27.996
21	235.68	1.179	12.600



SPECTRAL LINES FOR ^1H - 14.22
RFL= 1731.2 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPH	INTENSITY
01	10116.9	201.174	61.963
02	8207.9	163.213	63.086
03	8161.3	162.287	68.556
04	7614.1	151.485	38.452
05	7341.2	145.978	33.476
06	7046.9	140.127	35.612
07	7044.9	140.086	28.174
08	6721.8	133.663	320.313
09	6598.0	131.042	156.941
10	6588.9	130.868	315.402
11	6572.8	130.699	14.862
12	6551.6	130.278	28.282
13	6434.3	127.945	328.775
14	6168.1	122.651	37.845
15	6139.2	122.077	56.867
16	5871.7	116.758	389.289
17	4897.1	78.682	142.688
18	3875.2	79.047	147.295
19	3943.2	78.410	147.536
20	3936.2	78.270	15.240
21	3826.2	68.354	19.274
22	2885.2	57.372	123.538
23	1599.9	31.813	122.648
24	1024.2	20.367	21.280



Şekil-3.13. **DKHF3** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu

3.4.3. HF4 Bileşiğinin 1,5-Difenilkarbazit İle Reaksiyonu :

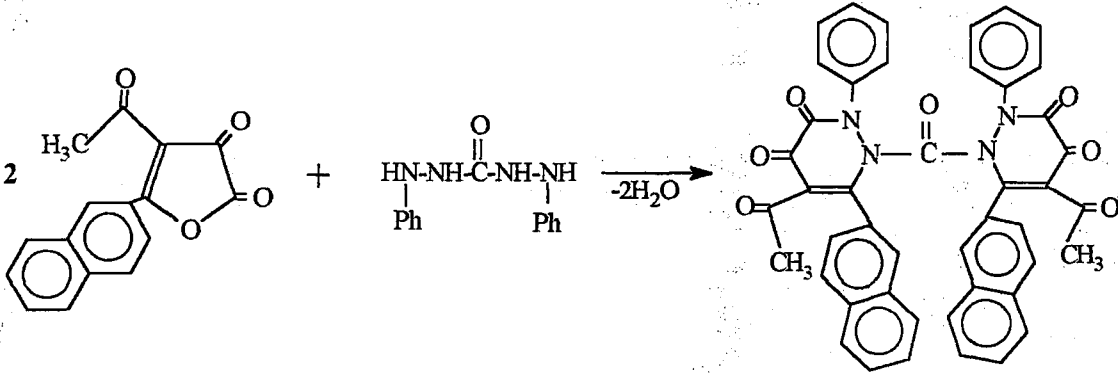
100 ml'lik bir balona kurutma başlığı takıldı. Manyetik karıştırıcı üzerine konularak 40 ml benzen ve (0,0004 mol; 0,0984 g) 1,5-difenilkarbazit konuldu. Oda sıcaklığında 5 dk. karıştırılarak nükleofil süspansiyon haline getirildi. Daha sonra (0,22 g; 0,0008 mol) HF4 ilave edildi. 5 Dk. içinde ürünün oluştuğu görüldü. 1 gün ürünün olgunlaşması için karışıktan sonra ürün süzüldü ve dietil eter ile yıkandı. Kristallendirme çalışmalarına göre toluen, n-bütanol, etanolde kristallenebilen ürün etil alkolde kristallendirildi. Erime noktası tayini ve TLC ile başlangıç maddelerinden farklı yeni ürünün elementel analiz ile kapalı formülü $C_{45}H_{30}N_4O_7$ (**DKHF4**) olarak belirlendi. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutuldu. $M_A=738$ g/mol

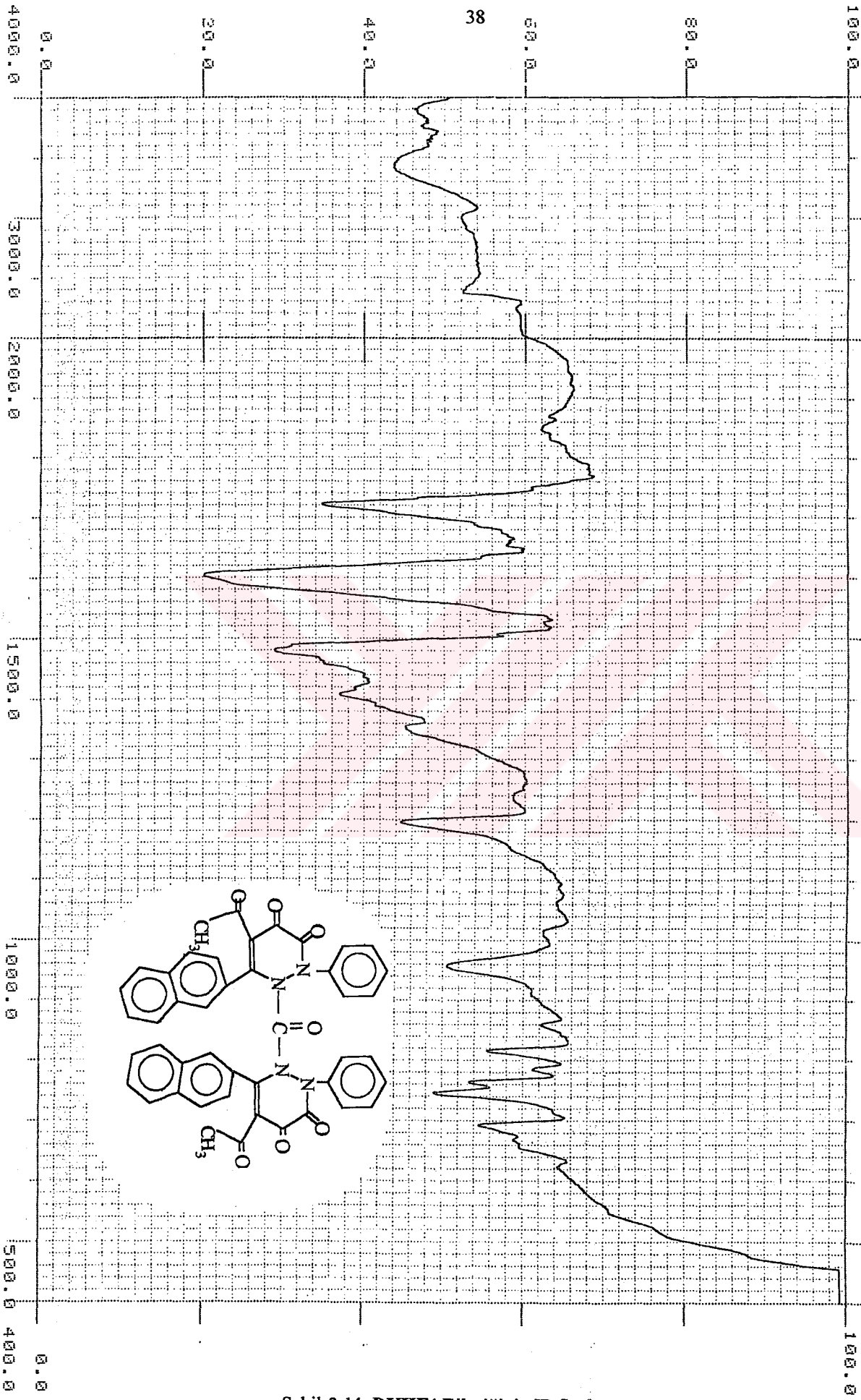
KBr disk tekniği ile alınan ürünün IR spektrumu sayfa 38 'de şekil-3.14.'de görülmektedir. $800-770\text{ cm}^{-1}$ de görülen zayıf bantlar mono substitue naftaline aittir. 1720 cm^{-1} de görülen şiddetli bant moleküldeki (C=O) guruplarını gösterir. (C=C) titreşimleri $1620-1520\text{ cm}^{-1}$ bantlar ile ortaya çıkmaktadır. $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş bant (C=O) gurubu gerilme titreşim overton veya kombinasyonudur. $2000-1800\text{ cm}^{-1}$ deki zayıf bantlar ise aromatik fenil guruplarının overton veya kombinasyonlarına aittir [16,17].

Sayfa 39'da şekil-3.15.'de **DKHF4**'ün $CDCl_3$ 'deki 1H -NMR spektrumu görülmektedir. $\delta=2,066$ ppm'deki siglet pik moleküldeki asetil gurubu protonlarına aittir. $\delta=7,193-7,959$ ppm arası pikler aromatik gurup protonlarından kaynaklanır. Simetrik yapıdaki molekülün (CH_3) ve aromatik protonları sinyalleri çakışmıştır. Diğer zayıf şiddetteki pikler ürünün safsızlığından kaynaklanır.

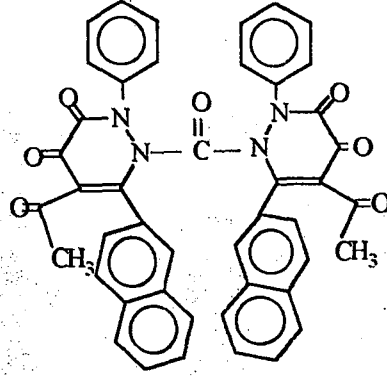
Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	2,066	7,193-7,959
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	24

Spektral ve elementel analiz ışığında **DKHF4** bileşiğinin reaksiyon deklemini ve yapı formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 5-Asetil-1-([5-asetil-6-(2-naftil)-3,4-dioksa-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil)-6-(2-naftil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (**DKHF4**) şeklinde adlandırıldı.



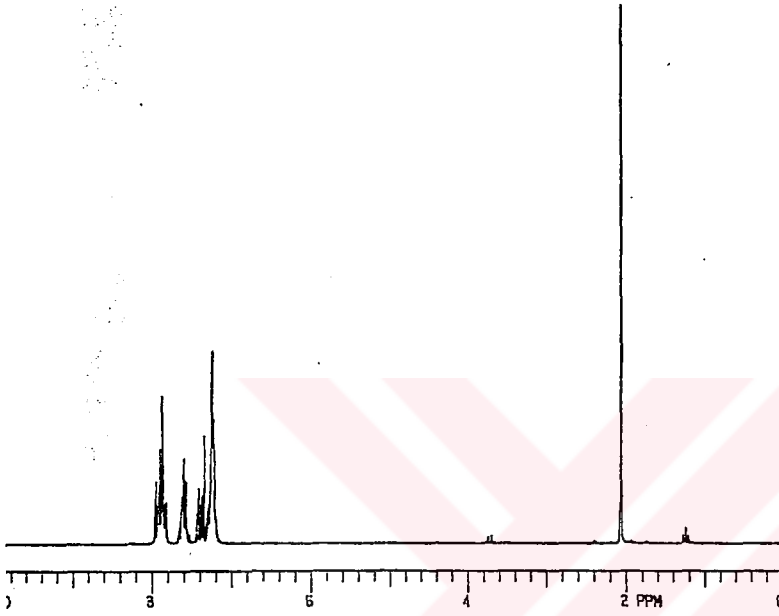


Şekil-3.14. **DKHF4** Bileşiğinin IR Spektrumu

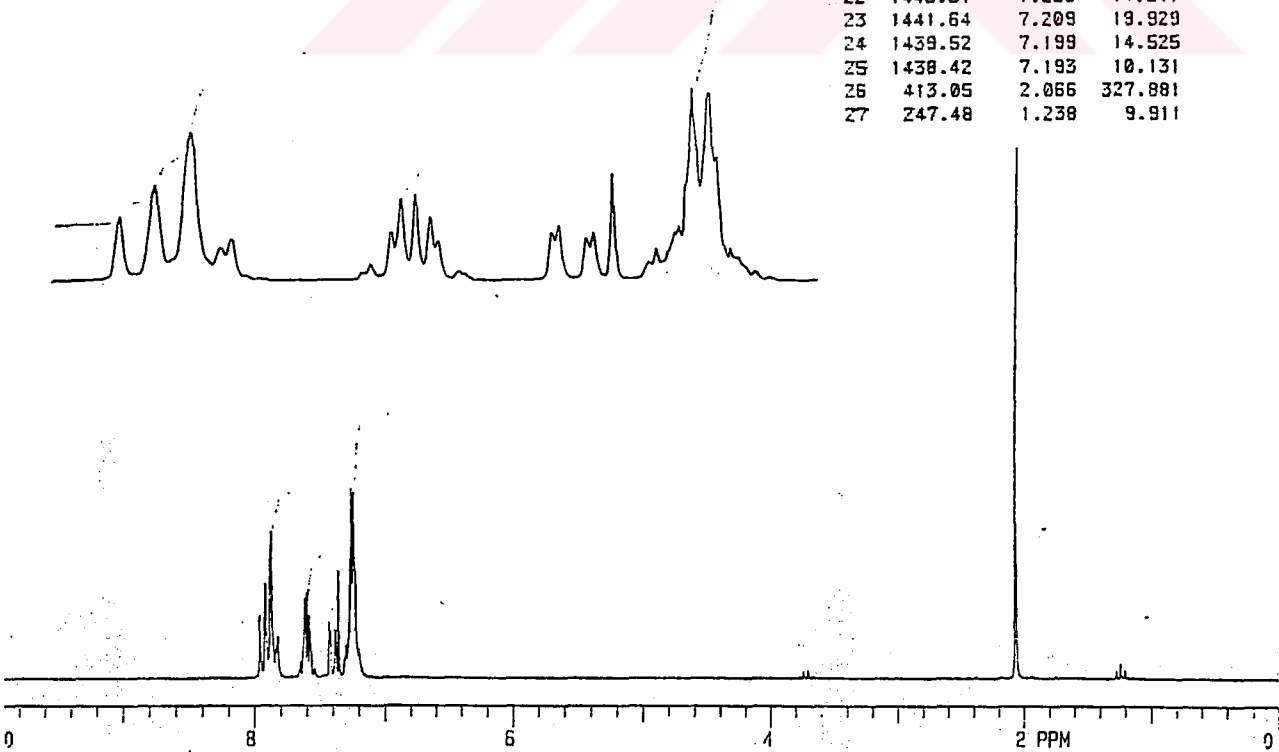


SPECTRAL LINES FOR TH= 8.63
RFL= 397.8 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1591.53	7.959	37.584
02	1583.11	7.917	56.674
03	1574.32	7.873	87.699
04	1566.99	7.836	19.734
05	1564.43	7.823	24.781
06	1530.32	7.653	10.189
07	1525.44	7.628	30.109
08	1523.04	7.616	47.992
09	1519.37	7.598	50.948
10	1515.63	7.579	38.021
11	1513.64	7.569	24.060
12	1485.51	7.428	29.637
13	1483.84	7.420	33.002
14	1477.09	7.386	26.430
15	1475.42	7.378	29.035
16	1470.94	7.356	65.082
17	1461.83	7.310	11.866
18	1459.99	7.301	19.717
19	1454.58	7.274	32.867
20	1451.61	7.259	113.243
21	1447.58	7.239	110.759
22	1445.51	7.228	74.241
23	1441.64	7.209	19.929
24	1439.52	7.199	14.525
25	1438.42	7.193	10.131
26	413.05	2.066	327.881
27	247.48	1.238	9.911

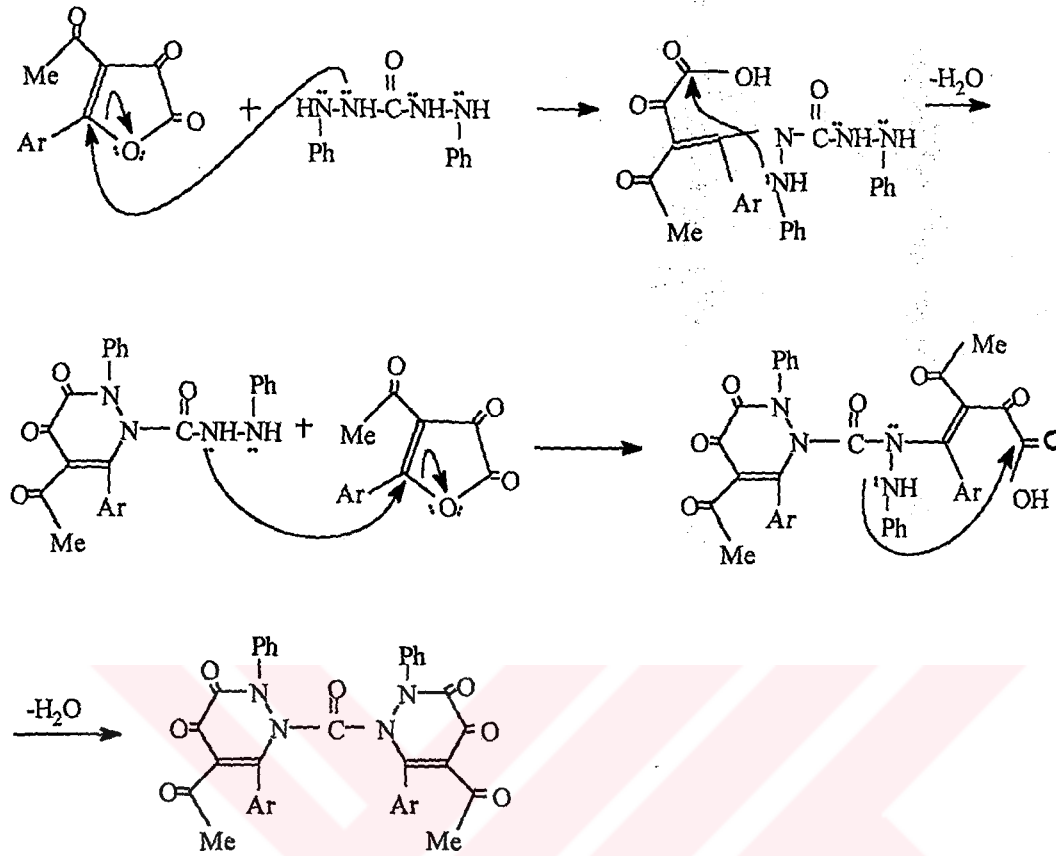


A.U.FEN FAK.KINYA BL.ERZURUM



Şekil-3.15. **DKHF4** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.4.4. DKHF2, DKHF3, DKHF4 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizmaları



	Ar
<u>DKHF2</u>	-Tolil (p)
<u>DKHF3</u>	-Anisil (p)
<u>DKHF4</u>	-β-Naftil

BÖLÜM IV

BULGULAR

Bu araştırmadaki deneylerin nasıl yapıldığı, deney metodlarının ve sentezlenen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumların yorumları yapıldı. Bu bölümde ise literatüre kazandırılan bileşiklerimizin belirlenen reaksiyon şartları, analiz sonuçları ve fiziksel parametreleri verildi. Reaksiyonlarda kullanılan başlangıç maddeleri bilinen bileşikler olduğundan burada yer almadı.

4.1. 4-Asetil-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (HF2)

Şifli bir erlene 20 ml kuru dietil eter konulur. Üzerine 1,5 g 1-p-tolil-1,3-bütadion ilave edilerek çözülür. Daha sonra (1:1) mol oranında 0,73 ml OxCl_2 ilave edilip erlenin ağzı CaCl_2 kurutma başlığı ile kapatılarak karanlıkta 1 gün bekletilir. Kristaller süzülür ve dietil eterle yıkanır. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN= 80°C (bozulur), Verim: % 42

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$ M_A : 230 g/mol

Bileşen % : C H

Hesaplanan : 67,77 4,34

Bulunan : 69,03 4,35

IR Spektrumu : 1820 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} (C=O); 3020 cm^{-1} (alif. C-H); $1600\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ (arom. C=C)

4.2. 4-Asetil-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion (HF3)

Şifli bir erlene 12 ml kuru dietil eter konulur. Üzerine 1,5 g 1-p-anisil-1,3-bütadion ilave edilerek çözülür. Daha sonra (1:1) mol oranında 0,67 ml OxCl_2 ilave edilip erlenin ağzı CaCl_2 kurutma başlığı ile kapatılarak karanlıkta 5 saat bekletilir. Kristaller süzülür ve dietil eterle yıkanır. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN= 85°C (bozulur), Verim: % 51

$C_{13}H_{10}O_5$	M_A : 246 g/mol
Bileşen %	: C H
Hesaplanan	: 63,36 4,06
Bulunan	: 63,64 4,07
IR Spekrumu	: 1720 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} (C=O); $2900-2840\text{ cm}^{-1}$ (alif. C-H); $1600-1575\text{ cm}^{-1}$ (armC=C)

4.3. 4-Asetil- 5-(2-naftil)-2,3-furandion (HF4)

Şifli bir erlene 22 ml kuru dietil eter konulur. Üzerine 1,5 g 1- β -Naftil-1,3-bütadion ilave edilerek çözülür. Daha sonra (1:1) mol oranında 0,606 ml $OXCl_2$ ilave edilip erlenin ağzı $CaCl_2$ kurutma başlığı ile kapatılarak karanlıkta 2 gün bekletilir. Kristaller (kırmızı) süzülür ve dietil eterle yıkanır. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN= $110^\circ C$ (bozular), Verim: % 39

$C_{16}H_{10}O_4$	M_A : 266 g/mol
Bileşen %	: C H
Hesaplanan	: 72,09 3,76
Bulunan	: 72,61 3,80
IR Spekrumu	: 1810 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} (C=O); 3020 cm^{-1} (alif. C-H); $1600-1580\text{ cm}^{-1}$ (arom. C=C)

4.4. 4-Asetil-5-(4-metilfenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HFF2)

100 ml'lik balona 40 ml dietil eter ve 0,26 g 4-asetil-5-p-tolil-2,3-furandion konulur. Karıştırılırken (1:1) mol oranında 0,11 ml fenilhidrazin ilave edilir ve balonun ağzı kapatılır. 4 saat sonra sarımtırak kristaller süzülür ve dietil eter ile yıkanır. Etil alkolde kristallendirilir. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN: $217^\circ C$, Verim: % 42

$C_{19}H_{16}O_3N_2$	M_A : 320 g/mol
Bileşen %	: C N H
Hesaplanan	: 71,25 8,75 5,0
Bulunan	: 71,28 8,58 5,27
IR Spekrumu	: 1820 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1685 cm^{-1} (C=O); 3020 cm^{-1} (alif. C-H); 3040 cm^{-1} (arom. C=C); $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ (O-H)
1H -NMR (δ =ppm):	2,093 (COCH ₃), 2,396 (Ph-CH ₃), 7,175-7,356 (aromatik protonlar)
^{13}C -NMR (δ =ppm):	$C_7=201,059$; $C_6=162,176$; $C_5=151,532$; $C_3=146,146$; $C_{14}=143,087$; $C_{12}=140,109$ $C_{11}=132,080$; $C_{17}=131,097$; $C_{16}=130,860$; $C_{15}=130,294$; $C_{10}=127,925$; $C_9=127,417$ $C_4=122,627$; $C_8=31,827$; $C_{13}=23,440$

4.5. 4-Asetil-5-(4-metoksifenil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HHF3)

250 ml'lik balona 100 ml dietil eter ve 0,72 g 4-asetil-5-p-anisil-2,3-furandion konulur. Karıştırılırken (1:1) mol oranında 0,29 ml fenilhidrazin ilave edilir ve balonun ağzı kapatılır. 4 saat sonra sarımtırak kristaller süzülür ve dietil eter ile yıkanır. Etil alkolde kristallendirilir. P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutulur.

EN: 166°C , Verim: % 64

C₁₉H₁₆O₄N₂ M_A : 336 g/mol

Bileşen %	:	C	N	H
Hesaplanan	:	67,85	8,33	4,76
Bulunan	:	67,85	8,04	4,88
IR Spektrumu	:	1740 cm ⁻¹ , 1680 cm ⁻¹ (C=O); 3000 - 2900 cm ⁻¹ (alif. C-H); 3100-2850 cm ⁻¹ (arom. C-H); 3400-3300 cm ⁻¹ (O-H)		
¹ H-NMR (δ=ppm):	:	2,115 (COCH ₃), 3,844 (Ph-OCH ₃), 7,193-7,361 (aromatik protonlar)		

4.6. 4-Asetil-5-(2-naftil)-1-fenil-pirazol-3-karboksilli asit (HHF4)

100 ml'lik balona 50 ml benzen ve 0,30 g 4-asetil-5-β-naftil-2,3-furandion konulur. Karıştırılırken (1:1) mol oranında 0,11 ml fenilhidrazin ilave edilir ve balonun ağzı kapatılır. 4 saat sonra sarımtırak kristaller süzülür ve dietil eter ile yıkanır. Etil alkolde kristallendirilir. P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutulur.

EN: 163°C , Verim: % 66

C₂₂H₁₆O₃N₂ M_A : 356 g/mol

Bileşen %	:	C	N	H
Hesaplanan	:	74,16	7,87	4,49
Bulunan	:	74,05	7,59	4,49
IR Spektrumu	:	1740 cm ⁻¹ , 1680 cm ⁻¹ (C=O); 3020 cm ⁻¹ (alif. C-H); 1600-1580 cm ⁻¹ (arom. C=C); 3400-3300 cm ⁻¹ (O-H)		
¹ H-NMR (δ=ppm):	:	2,2 (COCH ₃); 7,0-8,2 (aromatik protonlar)		

4.7. 5-Asetil-1-[[5-asetil-6-(4-metilfenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridin]karbonil]-6-(4-metilfenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF2)

100ml'lik cam balona CaCl₂ kurutma başlığı takılır. 40 ml benzen konulur. Karıştırılırken üzerine 0,098 g 1,5-difenilkarbazit eklenir. 5 dk sonra (1:2) mol oranında 0,187 g 4-asetil-5-p-tolil-2,3-furandion ilave edilir. 1 gün sonra sarımtırak kristaller süzülür, dietil eter ile yıkanır ve etanolde kristallendirilir. P₂O₅ üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN: 213°C Verim: % 38

C₃₉H₃₀N₄O₇ M_A : 666 g/mol

Bileşen %	:	C	N	H
Hesaplanan	:	70,27	8,41	4,50
Bulunan	:	70,55	8,21	4,29
IR Spektrumu	:	1720 cm ⁻¹ (C=O); 1620-1580 cm ⁻¹ (arom. C=C); 3050 cm ⁻¹ (arom.C-H);		

2960-2870 cm^{-1} (alif.C-H) $^1\text{H-NMR}$: 2,090 (COCH_3); 2,390 (Ph-CH_3); 7,178-7,350 (arom. Protonlar)**4.8. 5-Asetil-1-[[5-asetil-6-(4-metoksifenil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil]-6-(4-metoksifenil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF3)**

100ml'lik cam balona CaCl_2 kurutma başlığı takılır. 40 ml benzen konulur. Karıştırılırken üzerine 0,098 g 1,5-difenilkarbazit eklenir. 5 dk sonra (1:2) mol oranında 0,187 g 4-asetil-5-p-anisil-2,3-furandion ilave edilir. 1 gün sonra sarımtırak kristaller süzülür, dietil eter ile yıkanır ve etanolde kristallendirilir. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN: 172 $^\circ\text{C}$ Verim: % 42

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9$	M_A :	698 g/mol		
Bileşen %	:	C	N	H
Hesaplanan	:	67,04	8,02	4,30
Bulunan	:	67,00	8,00	4,46
IR Spektrumu	:	1720 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} (C=O); 1640-1540 cm^{-1} (arom. C=C); 3000-2800 cm^{-1} (alif. C-H)		
$^1\text{H-NMR}$:	2,101 (COCH_3); 3,817 (Ph-OCH_3); 7,195-7,330 (arom. Protonlar)		
$^{13}\text{C-NMR}$:	$\text{C}_1=201,174$; $\text{C}_8=163,213$; $\text{C}_9=162,287$; $\text{C}_6=151,405$; $\text{C}_{10}=145,978$; $\text{C}_{11}=140,127$; $\text{C}_4=133,633$; $\text{C}_3=130,860$; $\text{C}_5=127,945$; $\text{C}_2=31,813$; $\text{C}_7=57,372$		

4.9. 5-Asetil-1-[[5-asetil-6-(2-naftil)-3,4-diokso-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-1-piridazinil]karbonil]-6-(2-naftil)-2-fenil-1,2,3,4-tetrahidro-3,4-piridazindion (DKHF4)

100ml'lik cam balona CaCl_2 kurutma başlığı takılır. 40 ml benzen konulur. Karıştırılırken üzerine 0,098 g 1,5-difenilkarbazit eklenir. 5 dk sonra (1:2) mol oranında 0,216 g 4-asetil-5- β -naftil-2,3-furandion ilave edilir. 1 gün sonra sarımtırak kristaller süzülür, dietil eter ile yıkanır ve etanolde kristallendirilir. P_2O_5 üzerinde vakum desikatöründe kurutulur. EN: 165,6 $^\circ\text{C}$ Verim: % 44

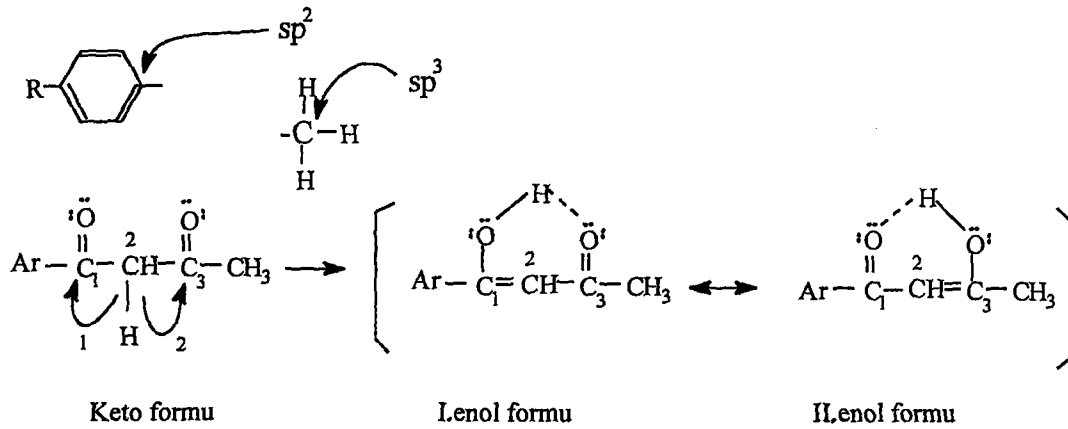
$\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7$	M_A :	738 g/mol		
Bileşen %	:	C	N	H
Hesaplanan	:	73,17	7,59	4,07
Bulunan	:	73,27	7,78	4,13
IR Spektrumu	:	1720 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} (C=O); 1620-1520 cm^{-1} (arom. C=C); 3000-2900 cm^{-1} (alif. C-H)		
$^1\text{H-NMR}$:	2,066 (COCH_3); 7,193-7,959 (arom. Protonlar)		

BÖLÜM V

TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada yeni 2,3-furandion bileşikleri elde etmek amacı ile alifatik-aromatik yapıdaki ketonlar ile etil asetat etkileştirilmiş ve (1) konumunda (Ar) gurubu, (3) konumunda (CH₃) gurubu bağlı dört adet asimetrik yapıda 1,3-diketon başlangıç bileşiği olarak sentezlenmiştir. Bu bileşikler daha evvel sentezlenmiş olup biz literatürdeki sentez yönteminden bağımsız, labratuar imkanlarımıza uygun olarak elde ettik. 1,3-diketonlarımızın elementel analiz ve erime noktası tayini ile istenilen bileşikler olduğu belirlendi [15,20,21,22].

1,3-diketonlar çözücü içinde keto-enol formları gösterirler ve bu yapıları çeşitli şartlara göre denge halindedir [4].



Asimetrik 1,3-diketonlar iki farklı enol yapısında bulunurlar. Keto ve enol yapıları çözücü içerisinde belli şartlara göre dengede olduğundan 2,3-furandion eldesi için OXCl_2 ile hangi formdan reaksiyon vereceği ya da iki enol formundan iki farklı izomer ürün oluşup oluşmayacağı araştırma konumuzdu. 2,3-furandion bileşiklerinin fenilhidrazin ve 1,5-difenilkarbazit ile ürünlerinin izomeri karışımları olmadığı TLC ile görülmüştür. Bu tespite göre; 2,3-furandion bileşikleri eğer izomeri karışımı olsaydı bu nükleofiller ile ürünleri'de izomer karışımları olmalıydı. Çünkü 2,3-furandion çok aktif bir bileşik olarak muhtemel iki yapısında da güçlü nükleofiller ile reaksiyon vermeliydi. 2,3-furandion bileşikleri nükleofillere karşı çok hassas olduğu için TLC ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınamamıştır.

1,3-diketonların keto-enol formları incelendiğinde 1'nolu karbonil karbonuna bağlı aromatik gurubun karbonunun sp^2 hibritleşmesi, 3'nolu karbonil karbonuna bağlı metil gurubu karbonunun sp^3 hibritleşmesi yapıldığı görülür. sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomunun (s) karakteri yaklaşık % 33, sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomunun (s) karakteri % 25 'dir. Bilindiği gibi bir atomun yaptığı hibritleşmede (s) karakteri arttıkça bağlı olduğu atomla arasında kullandığı bağ elektronlarını indüktif etki ile üzerine daha çok çeker. Böylece bağlı olduğu atomun kısmi pozitifliğini (+ δ) artırır. Buna göre (s) karakteri % 33 olan karbonun bağlı olduğu 1'nolu karbon atomunun + δ ' liği, (s) karakteri % 25 olan karbonun bağlı olduğu 3'nolu karbon atomunun + δ ' liğinden daha fazladır.

İki ayrı enol formlarının asitliği incelendiğinde; 1'nolu karbonun + δ ' liği, 3'nolu karbonun + δ ' liğinden daha çok olduğu için (I) enol formlarının (O-H) bağını indüktif etki ile 1'nolu karbon atomu tarafından zayıflatılması söz konusudur. Çünkü indüktif etki ile (O-H) bağ elektronları oksijen atomuna kayar. Aradaki bağın iyonik karakteri artar ve reaksiyonlarında hidrojen atomunun daha kolay verir. Bu (I) enol formlarının daha asidik olduğunu gösterir.

Sonuç olarak 2,3-furandion bileşiklerimizin; fenilhidrazin ve 1,5-difenilkarbazit ile ürünlerinin yapı değerlendirilmesine göre, 1,3-diketonlarımızın (I) enol formları ile OXCl_2 'ün reaksiyon ürünü olduğu ortaya çıkmıştır. Bu da OXCl_2 'ün daha asidik olan 1,3-diketonun enol formuyla reaksiyon verdiğini gösterir. Bu arada 1,3-diketon bileşiklerinin (I) ve (II) enol yapılarının çözücü içerisinde dengede olacağı ve reaksiyona giren (I) enol yapısı, (II) enol yapısı tarafından tekrar oluşturulacağı göz önünde tutulmalıdır. 2,3-furandion bileşiklerimizin 4. karbon atomuna asetil gurubu, 5. karbon atomuna aromatik gurubun bağlı olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen **HF2**, **HF3**, **HF4** bileşiklerinin yapısının aydınlatılması ve literatüre yeni bileşikler kazandırılması için fenilhidrazin ile oda sıcaklığında reaksiyonları yapıp **HHF2**, **HHF3**, **HHF4** bileşikleri elde edilmiştir. Literatüre göre daha önce 2,3-furandionların fenilhidrazin ile eterde oda sıcaklığında reaksiyonları yapılmamıştır. **HHF2** ve **HHF3** bileşikleri eterde sentezlenmiş olup **HHF4** bileşiği benzende sentezlenmiştir. Bu ürünler pirazol halkası içermektedir.

Literatüre göre 1,5-difenilkarbazit ile 2,3-furandion bileşiklerini ilk kez reaksiyona sokarak **DKHF2**, **DKHF3**, **DKHF4** orijinal bileşiklerini elde ettik. (1:2) mol oranında reaksiyona giren bileşikler benzer yapıda ürünler vermiştir. Reaksiyon 1,5-difenilkarbazitin karbonil gurubuna bağlı azot üzerinden nükleofilik atağı ile başlamıştır. 2,3-furandionun 5'nolu karbonuna, fenil bağlı azot atomundan sterik engel nedeni ile atak olmamaktadır. Çünkü 5'nolu atomada büyük bir gurup bağlıdır. Ayrıca nükleofildeki fenil gurubu bağlı olduğu azotun elektron çiftini rezonans ile çekerek nükleofilik gücünü azaltmıştır.

Sentezlenen bu 9 orijinal bileşikten, 2,3-furandionlar heterosiklik bileşikler sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Kaynaklara göre; pirazol türevleri ateş düşürücü, ağrı kesici, anti tümör ve anti-inflammatory özelliklere sahiptir. Pirazol bileşikleri aynı zamanda anti-ülser ve kalp ilaçlarının yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşiklerde bulunan oksijen ve azot atomları sayesinde, değişik metal katyonları ile şelat komplekslerinin sentezide mümkün olabilir.



KAYNAKLAR

- [1]. E.Ziegler, M.Eder, C.Belegriatis und E.Prewedourakis, Synthesen van Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalychlorit, Monats. Chem. 98,2249-2251, (1967).
- [2]. İ.Ö.İlhan, Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv. ,Kayseri, (1990).
- [3]. K. Wiesener, R.Beckert und R.Mayer, Oxalychlorid und dessen Aquivalente als C₂-Synthese-baustein für Heterocyclen , wiss. Z. Techn. Üni. Dresden,36,87-96,(1987).
- [4]. R.O.C.Norman, 'Principles of Organic Synthesis' , s. 244 Second Ed. Chapman and Hall, London, (1978).
- [5]. G. Kollenz, E. Ziegler, M. Eder und E. Prewedourakis, 149. Mitt: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalyverbindungen, Monatsch. Chem. , 101, 1597-1605, (1970).
- [6]. G. Kollenz, Über Reaktionen mit cyclischen Oxalyverbindungen, Monatsch. Chem. ,103, 947-950 (1972).
- [7]. C. He-Xi and G.Kollenz, 4-Benzyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, Heteroc. Chem. ,30, 501, (1992).
- [8]. P. Bosshard and C. H. Eugster , The Development of The Chemistry of Furans, 7, 377 Academic Press, New York (1966).
- [9]. W. Ott, E. Ziegler and G. Kollenz, Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, Synthesis, 7, 477-478, (1967).
- [10]. E.Ziegler,G.Kollenz und W. Ott, Zur Reaktion von heterocyclischen Fünfring -2,3-dion mit phenylisocyanid, Liebigs Ann. Chem. , 2071-2082, (1976).
- [11]. Y. Akçamur, B. Altural, E. Sarıpınar, G. Kollenz, O. Koppe, E.M. Peters und H.G. von Schnerig, A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-thiones[1], Journal of Heterocyclic Chem., 25, 1419-1422, (1988).
- [12]. Y. Akçamur, G. Penn, E. Ziegler, H. Sterk, G. Kollenz, K. Peters, E. M. Peters und H.G. von Schnerig , Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl- furan 2,3-dion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, Monatsch. Chem. , 117, 231-245, (1986).
- [13]. İ. Yıldırım, Bazı Furan ve Pürol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv. ,Kayseri, (1992).
- [14]. E. Sarıpınar, 4-Benzoyl-5-Fenil-Furan-2,3-dion' un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler, ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv. , Kayseri, (1990).
- [15]. E.Erik,Denel Organik Kimya,Ankara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,s.422-423, Ankara (1987)
- [16]. E.Erik, ' Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler',Gazi Büro Kitap Evi , Bölüm 4-5, Ankara (1993).
- [17]. E.D.H. Willard, L. Merrit, A. Dean and E. Settle, Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostand Comp. , New York, P. 177-216 and 316-372 (1981).
- [18]. E.Aslan, 4-Benzoil-1-(2,4-Dinitrofenil)-5-Fenil-Pirazol-3-Karboksilli Asit ve Bazı Türevlerinin Sentezleri, Bölüm 2, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv. , Kayseri, (1995).
- [19]. G. Kollenz, H. Igel, E. Ziegler, Über Reactionen mit cyclischen Oxalyverbindungen, 6. Mitt Monatsch. Chem. , 103,450-459, (1972).

- [20]. A. Horeau and J. Jacques, Isocoumarins.,Bull. Soc. Chim. , 53-9, (1948).
- [21]. G. A. Olah and S. J. Kuhn, Organic fluorine compounds., J. Org. Chem. 26,225-7, (1961).
- [22]. Sanae Tanaka and Sinichi Kawai, Synthesis of 1-methylphenanthro[1,2-b]furan., Tokyo Kyoiku Univ., Nippon Kagaku Zasshi, 80, 1183-7, (1959).

