

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-PIRAZOL-3-KARBOKSİLİK
ASİT VE TÜREVLERİNİN İNDİRGENMESİ, BAZI
HİDRAZİT VE 1,3-DİKETONLARLA REAKSİYONLARI
İLE YENİ BİR 2,3-FURANDİON SENTEZİ VE
REAKSİYONLARI**

**Tezi Hazırlayan
Dilek DEMİR**

**Tezi Yöneten
Prof. Dr. Behzat ALTURAL**

**Kimya Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Mart 2010
KAYSERİ**

Prof. Dr. Behzat ALTURAL danışmanlığında **Dilek DEMİR** tarafından hazırlanan “**4-Benzoil-1,5-difenil-pirazol-3-karboksilik asit ve Türevlerinin İndirgenmesi, Bazı Hidrazit ve 1,3-Diketonlarla Reaksiyonları ile Yeni bir Furan-2,3-dion Sentezi ve Reaksiyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

31.03.2010

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Behzat ALTURAL

Üye : Prof. Dr. Adem ÖNAL

Üye : Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 04.05/2010 tarih ve 2010/15-23 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

04. / 05. / 2010.

N. Ayyıldız
Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez çalışmasını ortaya çıkaran, vefatına kadar geçen sürede, çalışmalarımın ve akademik hayatımın her aşamasında desteğini hissetmiş olduğum, bilgisi ve tecrübeleriyle tez danışmanlığının yanı sıra hayat dersleri de vermiş olan merhum hocam Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR'u saygı ve rahmetle anıyorum.

Merhum hocamın ardından danışmanlık görevini devralan, maddi ve manevi destek veren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Behzat ALTURAL'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Emin SARIPINAR'a ve Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a, NMR spektrumlarına yaptığı yorumlarla çalışmama değer katan Gaziosmanpaşa Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. İbrahim DEMİRTAŞ'a, tezin hazırlanmasında büyük katkıları bulunan Sayın Prof. Dr. İsmail YILDIRIM'a ve Gaziosmanpaşa Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Adem ÖNAL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim üye ve elemanlarına ve bu çalışmayı destekleyen ERCİYES ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ BİRİMİ yetkililerine teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından itibaren her an yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini gözardı edemeyeceğim canım babacığım ve anneciğime, kardeşlerim Buket, Zeynep ve Nalan Melek'e ve maddi, manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Yusuf DEMİR'e bu tez çalışması sürecindeki fedakarlıklarından ve desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

**4-BENZOİL-1,5-DİFENİL-PIRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİT VE
TÜREVLERİNİN İNDİRGENMESİ, BAZI HİDRAZİT VE 1,3-
DİKETONLARLA REAKSİYONLARI İLE YENİ BİR 2,3-FURANDİON
SENTEZİ VE REAKSİYONLARI**

Dilek DEMİR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Mart 2010

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Behzat ALTURAL

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) 4-benzoil-1,5-difenil-pirazol-3-karboksilli asit (**2**), 4-benzoil-1,5-difenil-pirazol-3-karboksilik asit klorürü (**3**) ve türevleri literatüre uygun olarak sentezlendi. **3** bileşiğinin çeşitli hidrazitlerle reaksiyonlarından pirazol karbohidrazit yapısında altı adet bileşik (**DH 1-6**) sentezlendi. Yine **3** bileşiğinin 1,3-dikarbonil bileşikleriyle Claisen kondenzasyon reaksiyonlarından dört adet triketon (**DD 1-4**) bileşikler sentez edildi.

4-Benzoil-1,5-difenil-pirazol-3-karboksilli asit (**2**), 4-benzoil-1,5-difenil-pirazol (**4**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit metil esteri (**5**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit amiti (**6**), 3,4-dibenzoil-1,5-difenil-pirazol (**7**) ve **DH 1,3,5** bileşiklerinin indirgenmeleri gerçekleştirilerek alkol türevi bileşikler elde edildi (**DI 1-8**). Bu bileşiklerden ileri reaksiyonlarla eter ve alkil halojenür türevi bileşikler de elde edildi (**DIR 1-5**).

Benzer bileşiklerin aktifliklerinden yola çıkılarak, bir 1,3-dikarbonil bileşiği olan **DDM** ve 4-p-etoksibenzoil-5-p-etoksifenil-2,3-furandion (**DF**) bileşiği sentezlendi ve **DF**'nin N-metilüre, N-metiltiyüre, fenil izosiyanat, naftil izosiyanat ve o-fenilendiamin ile reaksiyonlarından pirrolo[2,3-d]pirimidin-2,5,6-trion (**DK 1,2**), pirimidin-2(1H)-on/tiyon (**DK 3,4**) ve kinoksalin (**DK 5**) türevi bileşikler sentez edildi.

Anahtar Kelimeler: pirazol, indirgenme, LiAlH_4 , hidrazit, triketon, furan-2,3-dion.

**REDUCTION OF 4-BENZOYL-1,5-DIPHENYL-PYRAZOLE-3-CARBOXYLIC
ACID AND ITS DERIVATIVES, REACTIONS WITH SOME HYDRAZIDES
AND 1,3-DIKETONES AND SYNTHESIS OF A NEW FURAN-2,3-DIONE AND
ITS REACTIONS**

Dilek DEMİR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph. D. Thesis, March 2010

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Behzat ALTURAL

ABSTRACT

In this study, first of all the starting compounds 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furan-dione (**1**) 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**), 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**3**) and derivatives were synthesized according to the literature. Then, the reactions of compound **3** with hydrazides were investigated and six novel pyrazole carbohydrazide (**DH 1-6**) were obtained. Also four triketone compounds (**DD 1-4**) were synthesized from Claisen condensation reactions of **3** with 1,3-dicarbonyl compounds.

The reduction reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**), 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole (**4**), ethyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-3-pyrazole carboxylate (**5**), 4-benzoyl-1,5-diphenyl-3-pyrazole carboxamide (**6**), 3,4-dibenzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole (**7**) and **DH 1,3,5** were performed and alcohol derivatives were obtained (**DI 1-8**). Further studies with these compounds furnished the synthesis of ethers and alkyl halides as products (**DIR 1-5**).

Regarding the reactivity of 2,3-furandione systems, a 1,3-dicarbonyl compound (**DDM**) and 4-p-ethoxybenzoyl-5-p-ethoxyphenyl-2,3-furandione (**DF**) was synthesized and reactions of **DF** with N-methylurea/thiourea, phenyl- and naphthylisocyanate and o-phenylenediamine afforded pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-2,5,6-trione (**DK1,2**), pyrimidine-2(1H)-one/thione (**DK3,4**) and quinoxaline (**DK5**) derivatives.

Keywords: pyrazole, reduction, LiAlH_4 , hydrazide, triketone, furan-2,3-dione.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1.	Araştırma Konusu ve Amacı.....	1
1.2.	Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları.....	2
1.2.1.	1 Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları.....	5
1.2.1.1.	Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar.....	5
1.2.1.2.	Direk Sikloadisyonlar.....	7
1.2.1.3.	Nükleofillerle Reaksiyonları.....	8
1.3.	İndirgenme Reaksiyonları.....	16
1.4.	β -Dikarbonil Bileşikleri.....	19
1.5.	Claisen Kondenzasyonları.....	19

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
2.2.	Deneylerde Kullanılan Metodlar.....	21
2.3.	Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	24

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.	4-Benzoil-5-fenil-2,3-furan-dion (1).....	25
3.2.	4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit (2), 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (3) ve Türevlerinin Sentezleri.....	25
3.3.	3 Bileşiğinin Nükleofillerle Reaksiyonları.....	26

3.3.1.	Hidrazitlerle Yapılan Reaksiyonlar.....	26
3.3.1.1.	3 Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	26
3.3.1.2.	3 Bileşiğinin 4-Nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	29
3.3.1.3.	3 Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu.....	32
3.3.1.4.	3 Bileşiğinin 2-Nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu.....	35
3.3.1.5.	3 Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu.....	38
3.3.1.6.	3 Bileşiğinin Siyanoasetikhidrazit ile Reaksiyonu.....	42
3.3.2.	DH1-DH6 Bileşiklerinin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması.....	46
3.3.3.	3 Bileşiğinin 1,3-Diketonlarla Reaksiyonları.....	47
3.3.3.1.	3 Bileşiğinin 2,6-Tetrametilheptan-3,5-dion ile Reaksiyonu.....	47
3.3.3.2.	3 Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu.....	50
3.3.3.3.	3 Bileşiğinin 1,3-di- <i>p</i> -metilfenilpropan-1,3-dion ile Reaksiyonu	53
3.3.3.4.	3 Bileşiğinin 1,3-bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion ile Reaksiyonu....	56
3.3.4.	DD1-DD4 Bileşiklerinin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması.....	60
3.4.	İndirgenme Reaksiyonları.....	61
3.4.1.	2 Bileşiğinin NaBH ₄ ile Reaksiyonu.....	61
3.4.2.	5 Bileşiğinin LiAlH ₄ ile Reaksiyonu.....	64
3.4.3.	4 Bileşiğinin LiAlH ₄ ile Reaksiyonu.....	67
3.4.4.	6 Bileşiğinin LiAlH ₄ ile Reaksiyonu.....	71
3.4.5.	7 Bileşiğinin LiAlH ₄ ile Reaksiyonu	74
3.5.	DH Serisi Bileşiklerin İndirgenmesi.....	78
3.5.1.	DH1 Bileşiğinin NaBH ₄ ile Reaksiyonu.....	81
3.5.2.	DH3 Bileşiğinin NaBH ₄ ile Reaksiyonu.....	81
3.5.3.	DH5 Bileşiğinin NaBH ₄ ile Reaksiyonu.....	84
3.6.	İndirgenme Ürünlerinin Reaksiyonları.....	87
3.6.1.	DI2 Bileşiğinin Tosil Klorür ile Reaksiyonu.....	87
3.6.2.	DI3 Bileşiğinin Tosil Klorür ile Reaksiyonu.....	90
3.6.3.	DI2 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ve Etanol ile Reaksiyonları.....	93
3.6.4.	DI3 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ve Etanol ile Reaksiyonu.....	99
3.7.	DF Bileşiğinin Sentezi.....	103
3.7.1.	<i>p,p'</i> -Dietoksi benzaasetofenon Sentezi.....	103
3.7.2.	<i>p,p'</i> -Dietoksi benzaasetofenon di-Bromür Sentezi.....	103
3.7.3.	1-(3-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion Sentezi.....	104

3.7.4.	4- <i>p</i> -Etoksibenzoil-5- <i>p</i> -etoksifenil-2,3-furandion (DF) Bileşiğinin Sentezi.....	108
3.8.	DF Bileşiğinin İzosiyanatlarla Reaksiyonları.....	111
3.8.1.	DF Bileşiğinin Fenil İzosiyanat ile Reaksiyonu.....	111
3.8.2.	DF Bileşiğinin Naftil İzosiyanat ile Reaksiyonu.....	115
3.9.	DF Bileşiğinin Ürelerle Reaksiyonları.....	118
3.9.1.	DF Bileşiğinin N-Metilüre ile Reaksiyonu.....	118
3.9.2.	DF Bileşiğinin N-Metiltiyoüre ile Reaksiyonu.....	121
3.10.	DF Bileşiğinin o-Fenilendiamin ile Reaksiyonu.....	124

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	4-Benzoil-1,5-difenil-N'-benzoil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbo-hidrazid (DH1)	126
4.2.	4-Benzoil-1,5-difenil-N'-[(4-nitrofenil)karbonil]-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazid (DH2).....	127
4.3.	4-Benzoil-1,5-difenil-N'-(fenilasetil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazid (DH3).....	127
4.4.	4-Benzoil-1,5-difenil-N'-[(2-nitrofenil)karbonil]-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbo hidrazid (DH4).....	128
4.5.	N'-asetil-4-benzoil-1,5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazid (DH5).....	129
4.6.	4-Benzoil-1,5-difenil-N'-(siyanoasetil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazid (DH6).....	129
4.7.	4-[(4-Benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il)karbonil]-2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dion (DD1).....	130
4.8.	1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il)-3-fenil-2-benzoilpropan-1,3dion (DD2).....	131
4.9.	1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il)-3-(4-metilfenil)-2-[(4metilfenil)karbonil]propan-1,3-dion (DD3).....	132
4.10.	1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-il)-3-(4-metoksifenil)-2-[(4-metoksifenil) karbonil]propan-1,3-dion (DD4).....	133
4.11.	1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilli asit (DI1)	133

4.12.	1,5-Difenil-3-hidroksimetil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol (DI2)...134
4.13.	1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol (DI3).....135
4.14.	1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksamit (DI4).....135
4.15.	1,5-difenil-3,4-di[hidroksi(fenil)metil]-1 <i>H</i> -pirazol (DI5).....136
4.16.	N'-benzoil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol-3- karbohidrazit (DI6).....137
4.17.	N'-fenilasetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol-3- karbohidrazit (DI7).....138
4.18.	N'-asetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karbohidrazit (DI8).....139
4.19.	2,3,4-Trifenil-2,6-dihidro-4 <i>H</i> -furano[3,4- <i>c</i>]pirazol (DIR1).....139
4.20.	4-fenil(1,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-4-fenilmetoksi)metil-1,5-difenil-1 <i>H</i> - pirazol (DIR2).....140
4.21.	1,5-Difenil-3-klormetil-4-klor(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol (DIR3).....141
4.22.	1,5-Difenil-3-klormetil-4-etoksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol (DIR4).....141
4.23.	1,5-difenil-4-etoksi(fenil)metil-1 <i>H</i> -pirazol (DIR5).....142
4.24.	1-(3-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion (DDM).....142
4.25.	4- <i>p</i> -Etoksibenzoil-5- <i>p</i> -etoksifenil-2,3-furandion (DF).....143
4.26.	4,7a-Di(4-etoksifenil)-1,3,7-trifenil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1 <i>H</i> - pirrolo[2,3- <i>d</i>]pirimidin-2,5,6-trion (DK1).....144
4.27.	4,7a-Di(4-etoksifenil)-1,3,7-trinaftil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1 <i>H</i> - pirrolo[2,3- <i>d</i>]pirimidin-2,5,6-trion (DK2).....145
4.28.	5-(4-Etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1 <i>H</i>)-on (DK3).....145
4.29.	5-(4-Etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1 <i>H</i>)-tiyon (DK4).....146
4.30.	3-[1,3-Di(4-etoksifenil)-propan-1,3-dion-2-il]kinoksalin-2(1 <i>H</i>)-on (DK5).....146

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....153
KAYNAKLAR.....161
ÖZGEÇMİŞ.....180

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1.	DH1 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	27
Şekil 3.2.	DH1 Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	28
Şekil 3.3.	DH2 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	30
Şekil 3.4.	DH2 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	30
Şekil 3.5.	DH2 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	31
Şekil 3.6.	DH3 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	33
Şekil 3.7.	DH3 Bileşiği için CHCl_3 'te alınan ^1H -NMR Spektrumu.....	33
Şekil 3.8.	DH3 Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları.....	34
Şekil 3.9.	DH4 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.10.	DH4 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	37
Şekil 3.11.	DH4 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	38
Şekil 3.12.	DH5 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	39
Şekil 3.13.	DH5 Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	41
Şekil 3.14.	DH6 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	43
Şekil 3.15.	DH6 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	43
Şekil 3.16.	DH6 Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.....	44
Şekil 3.17.	DH6 Bileşiği için ^{13}N -NMR Spektrumu.....	45
Şekil 3.18.	DD1 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	48
Şekil 3.19.	DD1 Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları.....	49
Şekil 3.20.	DD2 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	51
Şekil 3.21.	DD2 Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	52
Şekil 3.22.	DD3 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.23.	DD3 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.24.	DD3 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	56
Şekil 3.25.	DD4 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	58
Şekil 3.26.	DD4 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	59
Şekil 3.27.	DD4 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	59
Şekil 3.28.	DI1 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	62
Şekil 3.29.	DI1 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	63
Şekil 3.30.	DI1 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	63

Şekil 3.31.	DI2 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	65
Şekil 3.32.	DI2 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	66
Şekil 3.33.	DI2 Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.....	67
Şekil 3.34.	DI3 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	69
Şekil 3.35.	DI3 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	70
Şekil 3.36.	DI3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	70
Şekil 3.37.	DI4 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	72
Şekil 3.38.	DI4 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	72
Şekil 3.39.	DI4 Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.....	74
Şekil 3.40.	DI5 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 3.41.	DI5 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	76
Şekil 3.42.	DI5 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	77
Şekil 3.43.	DI6 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	79
Şekil 3.44.	DI6 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	80
Şekil 3.45.	DI7 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	82
Şekil 3.46.	DI7 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları	83
Şekil 3.47.	DI8 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	85
Şekil 3.48.	DI8 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	86
Şekil 3.49.	DIR1 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	88
Şekil 3.50.	DIR1 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	89
Şekil 3.51.	DIR1 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	90
Şekil 3.52.	DIR2 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	91
Şekil 3.53.	DIR2 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	92
Şekil 3.54.	DIR2 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	93
Şekil 3.55.	DIR3 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	95
Şekil 3.56.	DIR3 Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.....	95
Şekil 3.57.	DIR4 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	97
Şekil 3.58.	DIR4 Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.....	98
Şekil 3.59.	DIR4 Bileşiği için HSQC Spektrumu.....	99
Şekil 3.60.	DIR5 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	101
Şekil 3.61.	DIR5 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	101
Şekil 3.62.	DIR5 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	102
Şekil 3.63.	DDM Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	105

Şekil 3.64.	DDM Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları.....	106
Şekil 3.65.	DF Bileşiği için FT-IR Spektrumu.....	108
Şekil 3.66.	DF Bileşiği için ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	109
Şekil 3.67.	DK1 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	112
Şekil 3.68.	DK1 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	113
Şekil 3.69.	DK2 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.....	115
Şekil 3.70.	DK2 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.....	116
Şekil 3.71.	DK3 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.....	119
Şekil 3.72.	DK4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	121
Şekil 3.73.	DK4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	122
Şekil 3.74.	DK5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	124
Şekil 3.74.	DK5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	125

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Araştırma Konusu ve Amacı

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

1 bileşiğinin fenil hidrazin ile reaksiyonundan elde edilen pirazol halkası içeren 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit (**2**) ve SOCl_2 ile reaksiyonu ile elde edilen 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**) bileşikler de oldukça aktif başlangıç maddeleridir. **2** ve **3** bileşiklerinin de nükleofillerle reaksiyonları çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında;

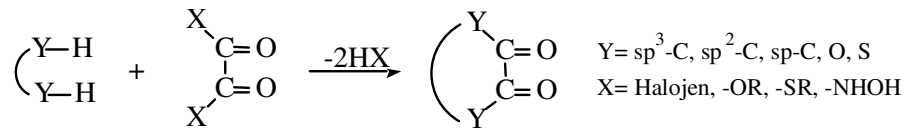
- a) 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**) literatüre göre oluşturulması ve bu asit klorürünün çeşitli hidrazitlerle ve 1,3-diketon bileşikleriyle kondenzasyon reaksiyonlarının yapılarak yeni pirazol türevlerinin elde edilmesi,
- b) Söz konusu pirazol karboksilik asit ve türevlerinin indirgenme reaksiyonlarının araştırılması,

- c) **1** bileşiği ve benzeri lakton halkalarının oldukça aktif olmaları nedeniyle, benzer aktiviteye sahip bir bileşiğin sentezlenmesi ve bu bileşiğinin de üre, tiyoüre, izosiyanatlar ve o-fenilendiamin ile reaksiyonları sonrasında pirimidin, pirazolo-pirimidin ve kinoksalin türevi bileşikler elde edilmesi amaçlanmıştır.

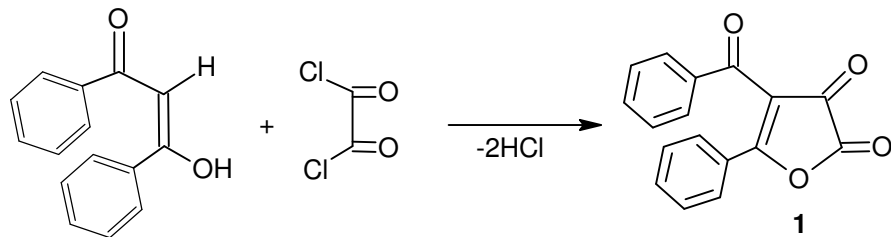
Deneyisel çalışmalarımıza başlanmadan önce literatürde yapılan çalışmalar derlenerek, çalışmalarımızda takip edeceğimiz yolun belirlenmesi sağlanmıştır. Bu literatür bilgileri ise aşağıda sunulmuştur.

1.2. Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları

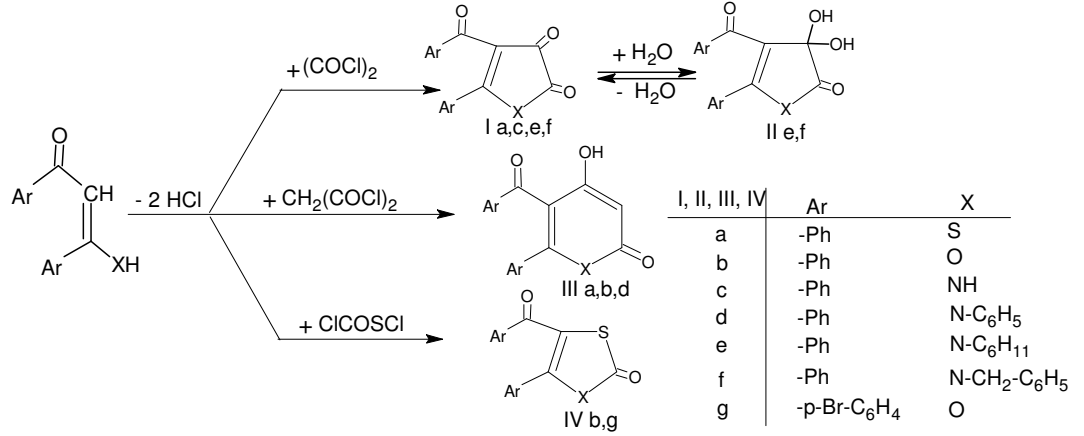
Oksalilklorür ve türevlerinin nükleofillerle reaksiyonları sonunda visinal-dion sistemleri oluşmaktadır. Oksalikasit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [1].



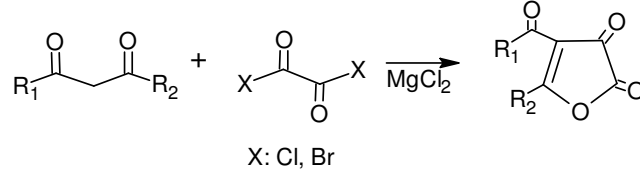
Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion sistemi, E.Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [2].

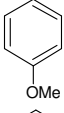
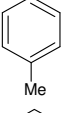
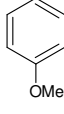
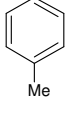
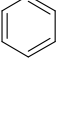


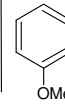
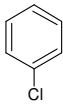
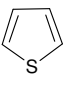
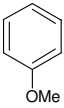
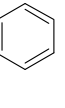
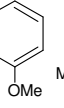
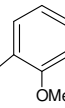
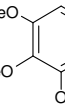
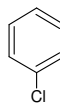
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edildi. Elde edilen **1** bileşiği, P_2O_5 üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [2]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan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



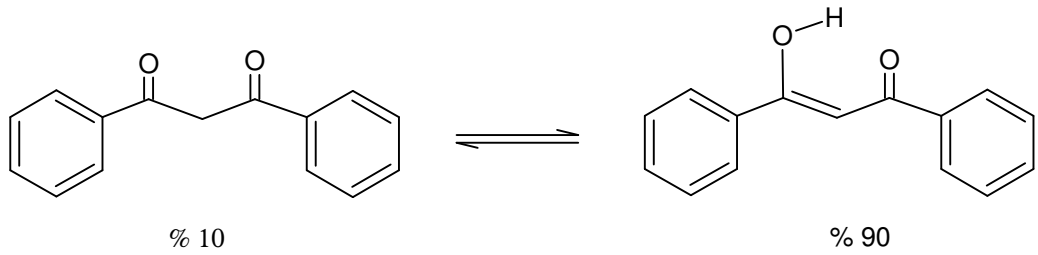
Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin $MgCl_2$ eşliğinde oksalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dion bileşikleri sentezlenmiştir [6].



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R ₁	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe			t-But	OMe
R ₂	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂			t-But	

	k	l	m	n	o	p	r	s	t
R ₁	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ₂									

Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/Parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. Furan-2,3-dion bileşiklerinin sentezi için gerekli olan 1,3-diketon, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edildi [2,7-10]. Bilindiği üzere, 1,3-diketonlar keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, başlangıç maddeleri olarak elde edilen furan-2,3-dion benzeri bileşiklerin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [9,12-14]. Bu nedenle yeni furan-dion türevi bileşiklerinin sentezlenmesi önem kazanmıştır.

Literatürdeki furandion sistemlerinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

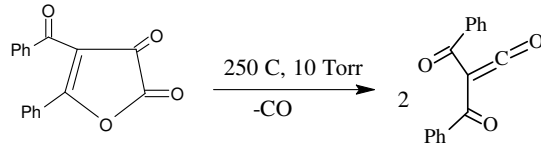
1.2.1. 1 Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları

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

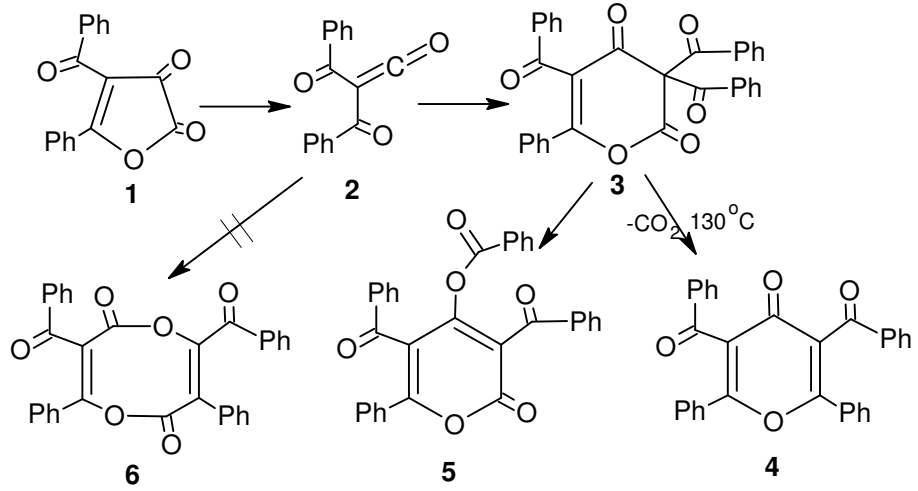
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar,

1.2.1.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

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



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, furan-2,3-dionlar'ın (1) dekarbonillendirilmesi ile ara kademedede oluşan aktif diaroilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [15-20]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de 1'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile 5 no'lu, [4+4] sikloadisyonu ile de 6 no' lu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [19], ancak X-ışını kristal yapı tayini metoduyla 6 no'lu bileşiğin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile 4 no'lu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [16].



Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [7,21,22]. α -Okso-ketenler, 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 [23-28]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [29-31].

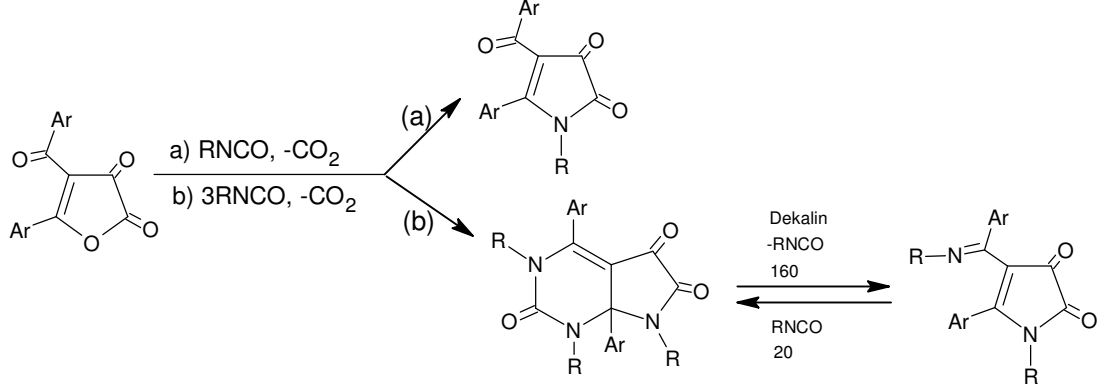
β -Ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [32,33]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açilketenin açıl grubu ve heterokumulenin ($\text{C}=\text{C}$) çift bağı, ikinci açilketen molekülünün ($\text{C}=\text{C}$) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açıl-4-piron oluşturmaktadır [33-36].

Diaçilketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matriks ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [36,37]. Dolayısıyla reaksiyon esnasında elde edilemezler. Ancak oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -oksoketenler de vardır [20,38]. Özellikle, tersiyer bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir. Dipivaloilketenin kendisinin ve dimer ürününün piridin türevleriyle reaksiyonları oldukça kararlı zwitter iyonları, C ve N nükleofilleriyle reaksiyonları da açık zincirli tetrakarbonil bileşiklerini vermektedir [39-43].

1.2.1.2. Direk Sikloadisyonlar

Furan-2,3-dion'ların çeşitli arilizosiyanatlarla yapılan reaksiyonları da direk sikloadisyonlara örnektir. 60 °C'de ve 3 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanatın heterodiene primer etkisiyle [4+2] hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol

izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [56,59-61].

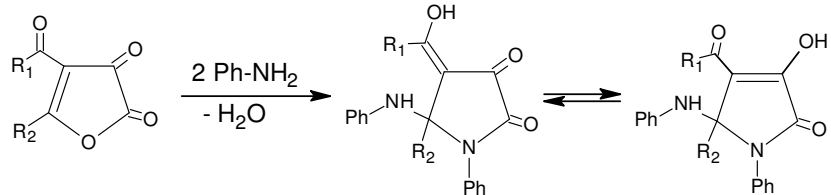


Daha sonraki çalışmalarda ¹⁷O izotopı işaretleme yöntemi, **1** bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, karbodiimidler ve keteniminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilen benzer mono-ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla, reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasına önemli katkıda bulunulmuştur [62-67].

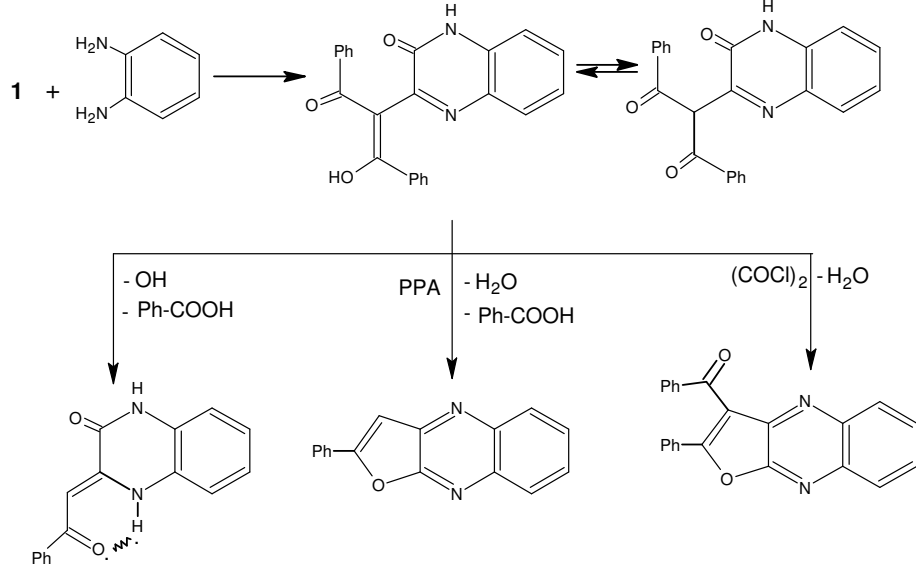
1.2.1.3. Nükleofillerle Reaksiyonlar

Daha önce de belirtildiği gibi, furan-2,3-dion yapısındaki bileşiklerin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Ortamda bulunan nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşikler sentezlenebilir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, 1,3-diketon ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozunarak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [68,69].

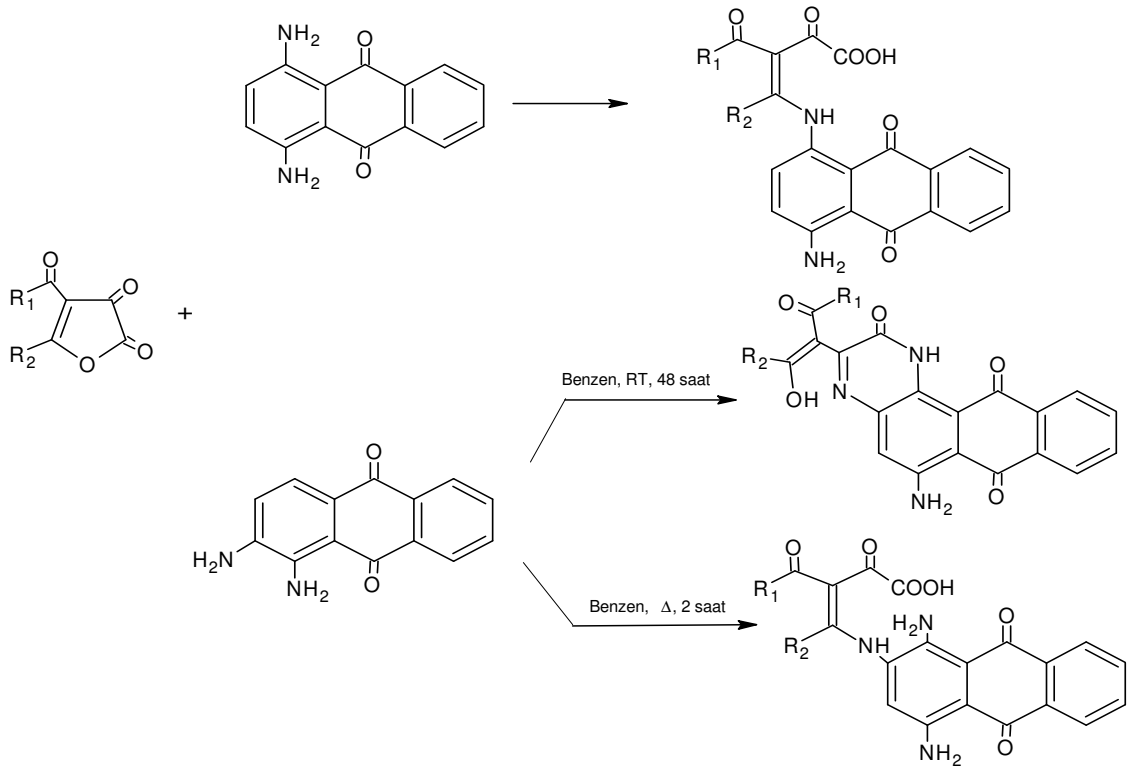
Literatürde yer alan furan-2,3-dion'lar çeşitli aminlerle nükleofilik katılma reaksiyonları vermiştir. Örneğin anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [7,68,70-72].



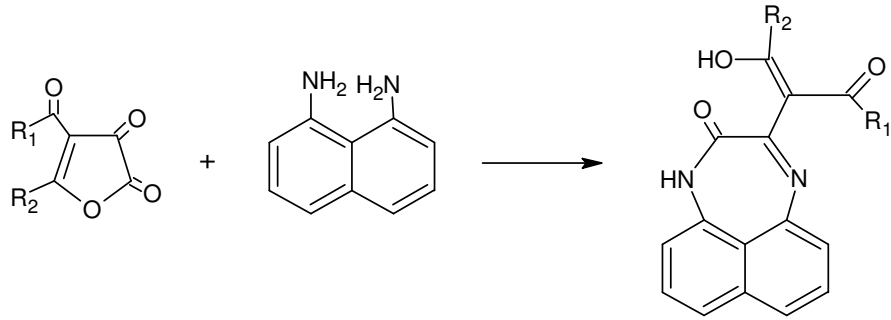
1 Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [48]. Daha sonra **1** bileşiğinin türevleri ile de aynı çalışmalar tekrarlanarak yayınlanmıştır [73,74].



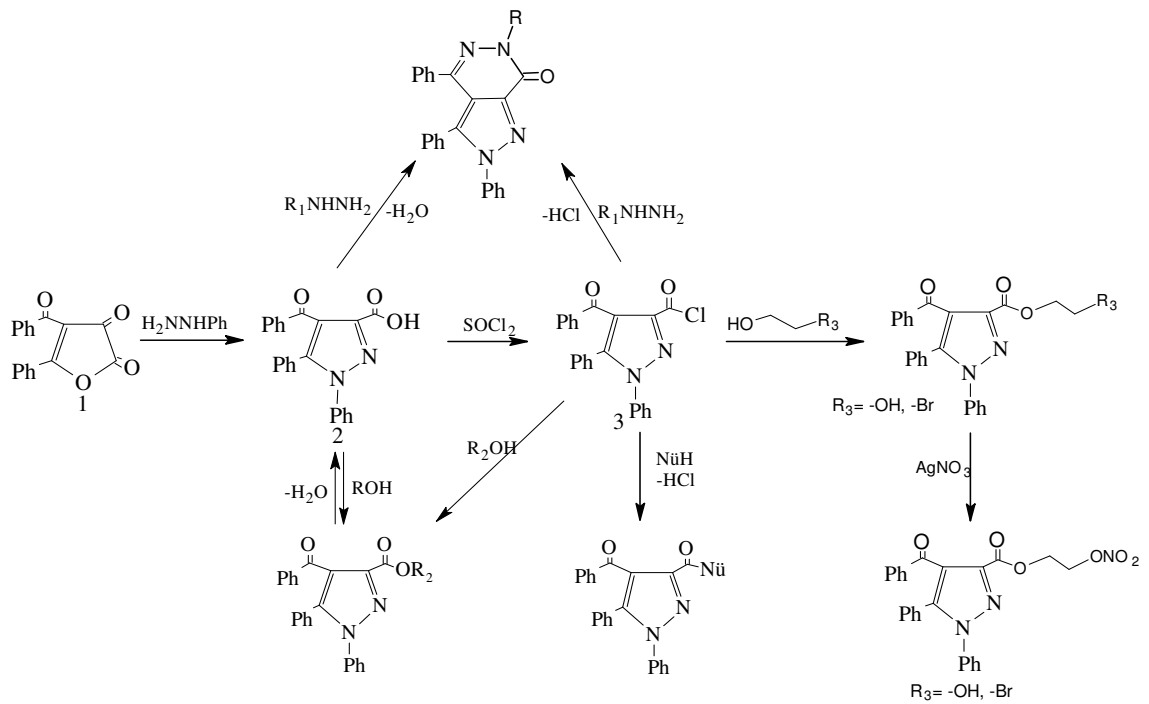
Yakın zamanda yapılan bir çalışma ile de furan-2,3-dion bileşiklerinin diaminoantrakınonlar ile reaksiyonlarından nafto-kinoksalin-trion ve antrakınon tipi bileşikler sentezlenmiş bu bileşiklerin boyar madde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [75].



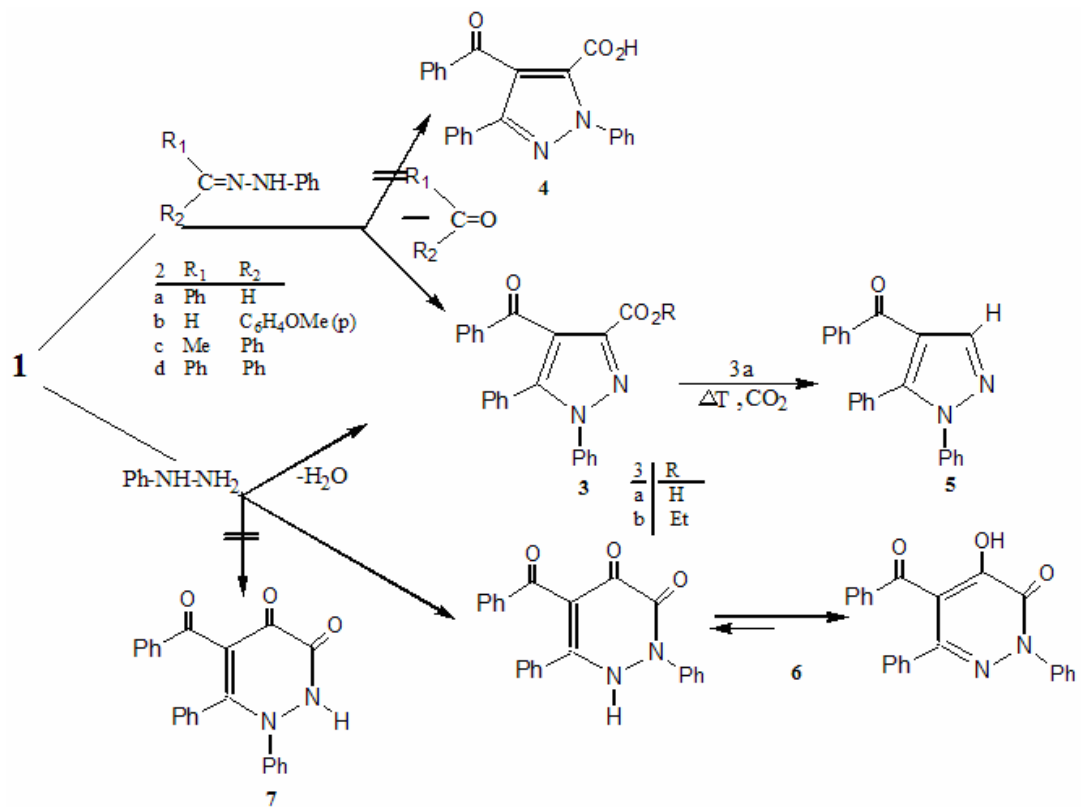
Benzer şekilde diaminonaftalin türevleri ile de naftodiazepinon türevi bileşikler sentezlenmiştir [76].



1 ve türevlerinin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [77-87]. Bu pirimidin türevi bileşiklerin oluşum reaksiyonu mekanizmaları ile bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve konformasyon analizleri de ayrıca yayınlanmıştır [80,86-92]. Semi ve tiyosemi karbazonlarla reaksiyonlarından elde edilen metilenaminopirimidinlerin, hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlardan elde edilen bileşiklerin izotiyosiyanatlarla reaksiyonlarından elde edilen pirimidin halkalı tiyo ürelerin de halka kapanması ile imidazolil pirimidin türü

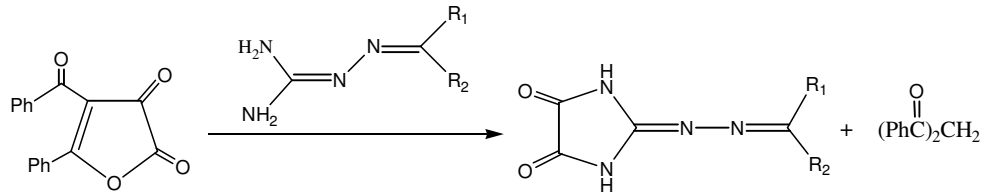


Diğer yönden **1** ve türevlerinin hidrazinler ile reaksiyonlarının süzüntüsünden de piridazin-3-on türevi bileşikler elde edilmiştir [109,125].

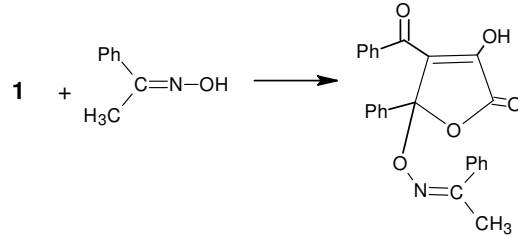


Aynı şekilde **1** ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle 1:2 mol oranında reaksiyonları pirazol karboksilli asit hidrazitlerini ve pirazolo piridazin türevi bileşikler vermiştir [126-133]. Yine elde edilen pirazolopiridazin türevi bileşiklerin de antibakteriyel ve antifungal aktiflik gösterdiği yapılan çalışmalar ile gözlenmiştir.

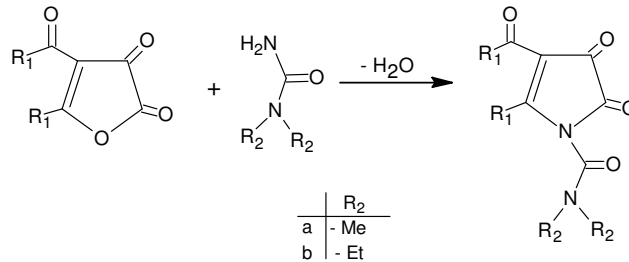
Furan-2,3-dion türevlerinin çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [134-136].



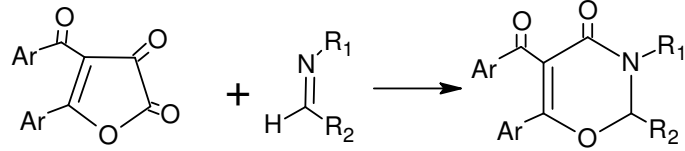
1' in oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [137].



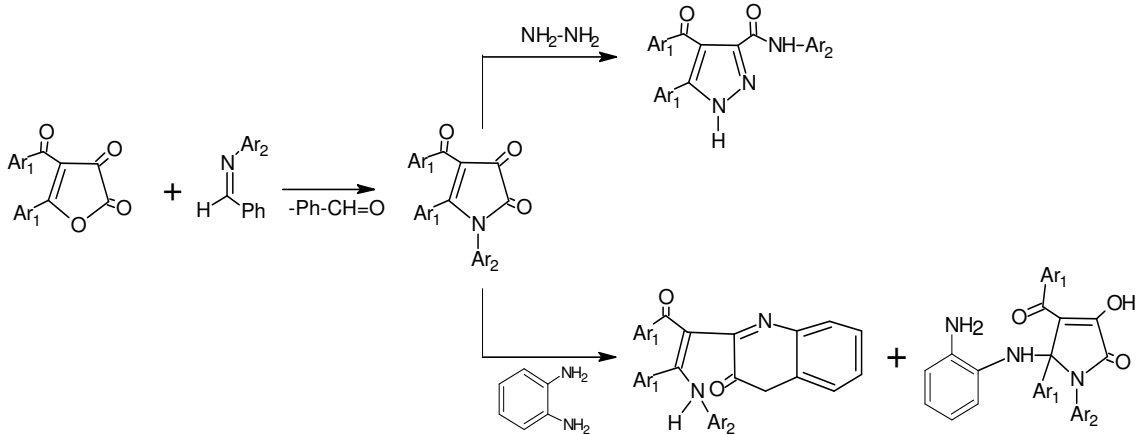
Furan-2,3-dion' ların N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirroldion türevi bileşikler elde edilmiştir [138].



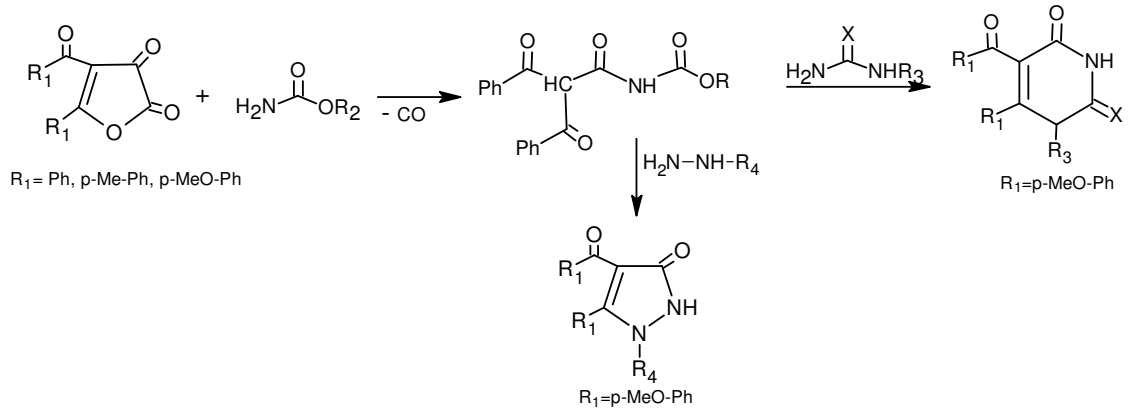
Benzer furandion sistemlerinin schiff bazları ile de reaksiyonları incelenmiş, 175 °C'de yapılan reaksiyonlarda oksazin türevi bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları da yapılarak yayınlanmıştır [139,140].



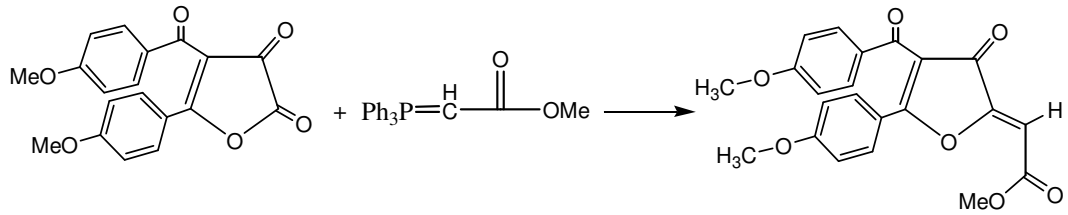
Yine furan-2,3-dion türevlerinin schiff bazları ile 60-70 °C'de reaksiyonları pirroldionları vermiş bu pirroldionların da diaminler ve hidrazinlerle reaksiyonları sonrasında pirazol-3-karboksamit ve pirrol-2-on tipi bileşikler elde edilmiştir [141,142].



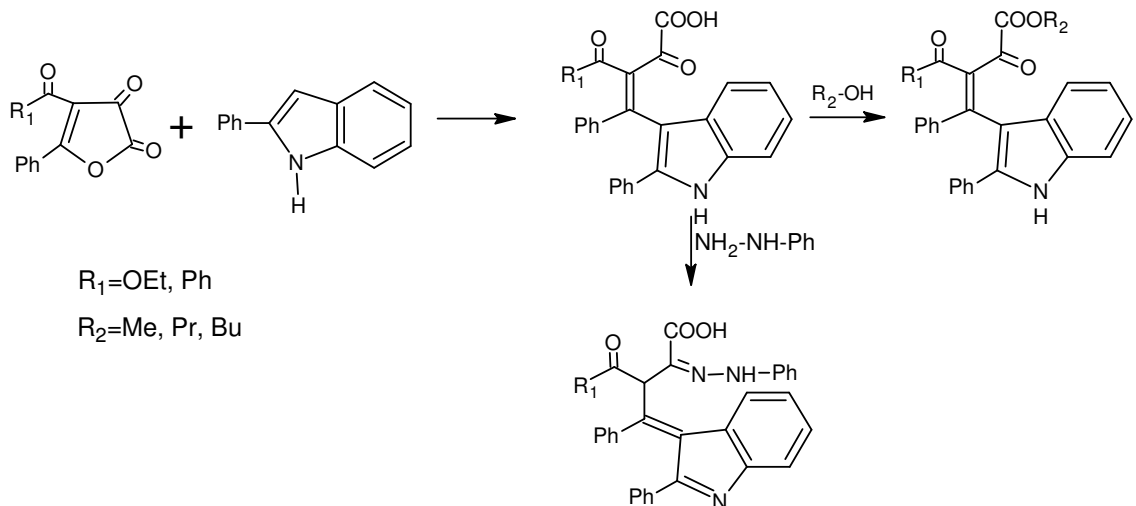
1 ve benzeri bileşiklerin amitlerle deneysel ve teorik çalışmaları da yayınlanmıştır [143-148]. Furan-2,3-dionların üretan, anilid ve amit türevleriyle reaksiyonları düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amit ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amit türevi yeni bileşikler vermiştir. Bu bileşiklerin üreler, hidrazinler ve aminoasitlerle reaksiyonları da başka bir çalışmaya konu olmuştur [149].



Yine bir furandion türevi olan 2,3-dihidro-4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-furan-2,3-dion (**2**) bileşiğinin metil(trifenilfosforaniliden) ile Wittig reaksiyonu sonucunda furan-3(2*H*)-on tipi bileşik elde edilmiş [150,151], bu furan-3(2*H*)-on bileşiğinin bazı aminoasitler, aminler, esterler ve amitlerle [151] reaksiyonları çalışılmış ve bu 2,3-dihydro-1*H*-pirrol-3-on tipi bileşikler elde edilmiştir [152-155].



Furan-2,3-dionların 2-fenilindol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu da, okzaloasetik asit ve pürivik asit türevlerini vermiştir. Bu bileşiklerin de hidrazin ve alkoollerle türevleri de çalışılmıştır [156].



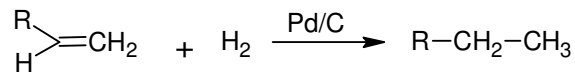
1.3. İndirgenme Reaksiyonları

Organik kimyada bir grubun başka bir gruba dönüştürülmesi organik reaksiyonların temelini oluşturur. Organik reaksiyonlar içerisinde indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları ise oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle karbonil gruplarının indirgenmesi, organik sentezde dikkati çeken konuların başında gelmektedir.

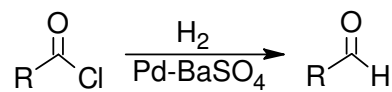
Bir organik bileşiğin indirgenmesi genellikle onun H içeriğinin artması veya O içeriğinin azalmasıyla ilişkilendirilir. Yükseltgenme için de tersi geçerlidir. İndirgenme reaksiyonları için genel 3 yöntemden söz etmek mümkündür [157].

- Katalitik hidrojenasyon
- Metal hidrür indirgenmesi
- Çözünmüş metal reaksiyonları

Bunlardan katalitik hidrojenasyon, H₂ gazının uygun bir katalizör ile reaksiyon ortamına verilmesi ile gerçekleşir. Katalizör olarak Ni, Pd, Pt, Ru, Rh gibi metaller kullanılır. Bu metallerin kieselgur, aktif kömür gibi taşıyıcılar üzerinde kullanılması aktifliklerini artırır. Özellikle çift bağların indirgenmesinde kullanılan etkin bir yöntemdir. Örneğin bir alkenin çift bağlarının indirgenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri Pd/C katalizörüdür.



Sadece çift bağlı bileşiklerde değil karbonil bileşiklerinin indirgenmesi de katalitik hidrojenasyon ile mümkündür. Örneğin Rosenmund BaSO₄ üzerinde Pd katalizörü kullanarak açıl klorürlerden hidrojenasyon ile aldehytleri elde etmiştir [158].



Metal hidrür indirgenmeleri ise, son yıllarda indirgenme metodları içerisinde hem laboratuvar hem de ticari amaçlı kullanımda, diğer metodlardan daha çok öne

çıkmaktadır. Bunun nedeni, hem uygulanmasının kolay olması, hem de elde edilen ürün verimlerinin diğer yöntemlere göre daha yüksek olmasıdır. 1942’ de NaBH_4 ’ ün, 1945’ te de LiAlH_4 ’ ün bulunmasıyla indirgenme reaksiyonlarında hidrür sağlayıcıların kullanılması organik sentezde yeni bir çıkış açmıştır [159]. LiAlH_4 çok güçlü bir indirgeyicidir. Çift bağlara etki etmeksizin, yapıdaki karbonil fonksiyonlarının tamamını indirgeyebilir. Eterik çözücülerde iyi çözünür. Ancak biraz pahalı ve kullanımı zor bir reaktiftir. Oldukça kuru çözücü ortamlarında çalışmak gereklidir, hava nemiyle dahi şiddetli tepkime verebilir ve düşük sıcaklıklarda çalışılmadığı takdirde kolaylıkla alev alabilir. NaBH_4 diğer hidrürlere göre daha ılıman bir indirgeme aracıdır. Mutlak alkol içerisinde tutulabilir, alkali çözeltilerde kararlıdır, suyla bozunması ortama ilave edilen alkali ile azaltılabilir. Çalışma koşulları oldukça ılımandır ancak esterleri, amitleri, karboksilli asitleri ve laktonları tek başına indirgeyemez [160]. NaBH_4 ’ ün her fonksiyon için kullanılamaması ve LiAlH_4 ’ ün reaksiyon şartlarının zor olması, tüm fonksiyonları indirgeyecek güçte katalizörün araştırılmasına neden olmuştur. Örneğin NaBH_4/I_2 sistemi, lityum aminoborhidrürler (LiABH_3), bu fonksiyonları alkollere kadar indirgerken, NaAlH_4 kullanıldığında nitril, asit, ester gibi fonksiyonlardan aldehit elde edilmektedir [161-165].

Çözünmüş metal reaksiyonlarında da bir metal bileşiği asit çözeltisi içerisinde çözünerek indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilebilir (örn. Zn / HCl). Verimleri yüksek olmasına rağmen seçimli reaksiyon vermedikleri için daha az rağbet görmektedirler [158].

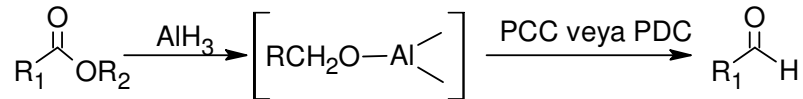
Karbonil kimyası ve karbonil fonksiyonunun indirgenmesi organik sentez açısından çok değerli konulardır. Karboksilli asitlerin aldehit ve alkollere dönüşmesi de oldukça önemli organik reaksiyonlardandır [156]. Ancak karboksilli asitler kullanım kolaylığı olan NaBH_4 ile normal koşullarda indirgenememektedir [164]. Karboksilli asitlerin alkollere indirgenmesi LiAlH_4 veya NaBH_4 ile beraber NiCl_2 -diglim, I_2 , aril boronik asit türevleri, asetik asit gibi reaktiflerle kullanılması ile mümkündür [164-167].

Karboksilli asitler klorosulfonylmetaniminyum klorür + bir metal hidrür, DMF ve SOCl_2 ile hazırlanan imin kompleksi + $\text{LiAlH}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ile seçimli olarak aldehitlere [166,167] dönüşürler.

Açıl klorürler ise Rosenmund reaksiyonu ya da LiAl(OR)_4 , $\text{LiAlH(OBu}^t)_3$, $\text{Bu}_3\text{SnH}+\text{Pd}$, NaBH_4+Cu , Cd , $\text{Zn}+\text{DMF}$, $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ gibi hidrür kaynaklarıyla da aldehytleri verirler [167-174].

Karboksilli asit esterleri ise oldukça zor indirgenen karbonil fonksiyonlarıdır. LiAlH_4 ile alkollere indirgenebilirler. Bunun dışında esterleri alkollere dönüştürmek için en yeni yollardan bir tanesi yine $\text{NaBH}_4+\text{ZnCl}_2$ ve tersiyer bir aminin birlikte kullanıldığı reaksiyonlardır [175]. Bunun dışında, yine NaBH_4 ile birlikte AlCl_3 , $t\text{-BuOH}$ -metanol, ya da Li , Mg , Ca gibi metal halojenürlerinin kullanıldığı reaksiyonlar da bildirilmiştir [176,177]. Esterler, açıl klorürler, aldehytler ve ketonlar organokalay halojenür bileşikleriyle yine alkolleri verirler [178].

Esterlerin indirgenmesinin aldehyt basamağında durdurulması özel reaktifleri gerektirmektedir. Bunun için, NaAlH_4 , LiAlH_4 veya $\text{AlCl}_3 + \text{piridinyumklorokromat}$ (PCC) veya piridinyum dikromat (PDC) ve $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ kullanıldığı bildirilmiştir [174,179-181]. PCC ve PDC' nin kullanımı AlH_3 ile ester oluşturduğu alkoksi alüminyum ara ürününü daha fazla indirgenmeden aldehyde okside etmektedir. Reaksiyon % 100' e yakın bir verimle gerçekleşir.



Aldehyt ve ketonlar ise kolaylıkla indirgenerek karşılık gelen alkollere dönüşürler [157]. Bununla beraber katalizör araştırmalarının son yıllarda öne çıkması bu indirgemelerde yenilik arayışını ve aldehyt ve ketonların ayrı ayrı seçimli indirgenme arayışını da beraberinde getirmiştir. Aldehytler selektif olarak tetraetilamonyum borhidrür ile alkollere indirgenebilirler [182]. Çalışma koşullarında ketonlar bu reaksiyonu oldukça yavaş verdiklerinden reaksiyon aldehytlerin ketonlarla birlikte bulunduğu yapılarda seçimli olarak indirgenmelerinde kullanılabileceği bildirilmiştir.

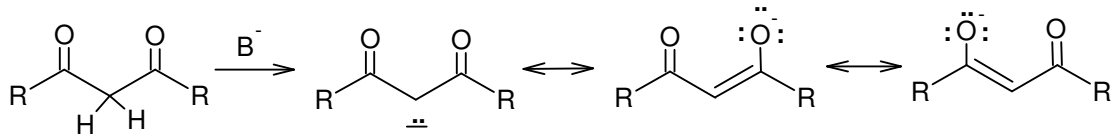
Ketonların alkollere indirgenmesinde hidrür sağlayıcıların yerine çok daha ucuz ve daha az atık ortaya çıkaran süperkritik 2-propanol kullanımı da bildirilmiştir [183]. 508 K' de ve süperkritik 2-propanol ile katalizörsüz olarak, ketonlar alkollere dönüşmektedirler.

Aynı şekilde koşullar değiştirilerek aldehitler için de seçimli reaksiyonlar süperkritik 2-propanol ile gerçekleştirilmiştir [184].

Literatür incelendiğinde pirazol halkalı karboksilli asit ya da ester türevlerinin indirgenmesi yine Pd/C, NaBH₄ ya da LiAlH₄ ile gerçekleştirilmiştir [185-187].

1.4. β -Dikarbonil Bileşikleri

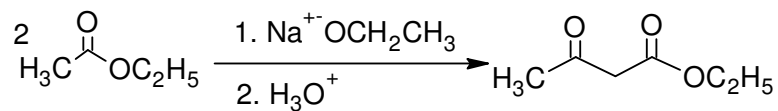
İki karbonil grubu arasında doymuş bir karbonu bulunan bileşiklere β -dikarbonil bileşikleri denir. Bu bileşikler organik sentezde son derece yararlı ve gerekli reaktiflerdir. Bu bileşiklerin sentezde bu derece önemli olmasında, iki karbonil grubu arasında bulunan C atomuna bağlı protonların asitliği önemli rol oynar. 1,3-dikarbonil ve 1,3,5-trikarbonil bileşikleri, asidik hidrojenlerinden birini kaybettiklerinde oluşan yapının rezonansla kararlı kılınmaları nedeniyle oldukça asidik bileşiklerdir. Bu protonların pK_a değeri 9-11 arasındadır ve enolat oluşturmak için kuvvetli bir bazla etkileştirilmeleri yeterlidir [158].



İki karbonil grubu arasında bulunan C atomunun güçlü nükleofilik özellikleri bu yapıların organik sentezde önemli reaktifler olmalarını sağlar.

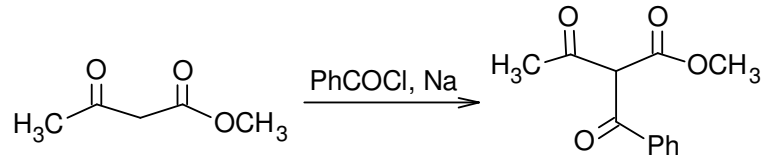
1.5. Claisen Kondenzasyonları

Bir ester bileşiğinin α -C atomu ile diğer bir karbonil bileşiğinin karbonil karbonu arasında gerçekleşen bir reaksiyondur.



Baz olarak sodyum alkolatlar, NaNH_2 , NaH ya da trifenilmetil sodyum gibi güçlü bazlar kullanılır [159]. Baz olarak alkolatlar kullanıldığında genellikle kullanılan estere uygun alkolatlar seçilir. Metil esterleri için sodyum metilat, etil esterleri için sodyum etilatın kullanılması reaksiyonlarda yan ürünlerin engellenmesinde önemlidir. NaNH_2 , NaH gibi bazlar ise suyla çok hızlı tepkime verdiklerinden susuz ve kuru ortamda çalışmaları gerekmektedir. Bu da kullanım zorluğuna neden olur.

Enolat iyonları, Claisen kondenzasyonu ile açıl klorürlerle de reaksiyon verirler. Baz olarak Na , NaH , NaNH_2 , $n\text{-BuLi}$, Mg/EtOH kullanılır [188,189].



1,3-dikarbonil bileşiklerinin açıl klorürleri ile reaksiyonu için bir diğer katalizör de Samaryum triklorürdür (SmCl_3) [190]. Elde edilen 1,3,3'-triketon sistemleri literatürde cannabinoid reseptör antagonisti olan bir pirazol amidi ve floroglusinol gibi biyolojik aktif bileşiklerin sentezlerinde kullanıldığı için de oldukça önemlidir [191-194].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan bir kısım önemli kimyasal maddeler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadır. Reaksiyon ortamında ve elde edilen maddelerin saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, etil alkol, THF v.b. organik çözücüler teknik özellikte olup araştırma laboratuvarlarımızda saflaştırılarak kullanılmışlardır.

2.2. Deneylerde Kullanılan Metodlar

Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi, reaksiyona girecek maddelerin özellikleri başta olmak üzere, bir çok etkene bağlıdır. Bir reaksiyonun doğru sonuçlanması; hazırlık ve ortam şartlarının doğru ayarlanması ile ancak mümkün olabilir. Öncelikli olarak reaksiyonun planlanması; literatür taramasının doğru yapılması ve sonrasında literatüre uygun madde ve malzemenin seçilmesi ile başlar. Reaksiyonun mekanizması ve olası ürün ve yan ürünlerin başlangıçta değerlendirilmesi de reaksiyon sonrasında elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda büyük kolaylıklar sağlayacaktır.

Reaksiyonlarda kullanılacak malzemelerin temizliği ve kimyasal maddelerin saflığı oldukça önemlidir. Deneylere başlanmadan önce kullanılacak bütün kimyasal maddelerin saflıklarının, erime/kaynama noktaları ya da kırılma indisleri gibi fiziksel sabitleri literatürle karşılaştırılarak kontrol edilmesi, reaksiyonu gerçekleştirmeye yeterli saflıkta değillerse de sıvılar için distilasyon, katılar için ise kristallendirme ya da kromatografik yöntemlerle saflaştırılması gerekmektedir.

Reaksiyonlar, özel olarak otoklav ya da basınçlı sistemler gerektirmediği sürece açık sistemlerle gerçekleştirilmelidir. Bu sırada ortam şartlarının özellikle havadaki suyun reaksiyon ortamını etkilememesi için de kurutma başlıklarının kullanılması reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşmesini sağlar.

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

Bu çalışmada, her bir reaksiyon için literatür taramalarını müteakip doğru reaksiyon koşulları ve mekanizmaları belirlenmeye çalışılmış, defalarca yapılan denemelerle, çözücü, katalizör seçimi ve uygun sıcaklık belirlenmiştir. Uygun çözelti ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar CaCl_2 ve moleküler elek içeren kurutma başlıkları kullanılan geri soğutucu altında karıştırılarak veya aynı zamanda belirlenen sıcaklıkta ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İnce Tabaka Kromatografisi yöntemiyle reaksiyon ortamının takip edilmesi ile reaksiyonun süresi belirlenmiş, sonrasında da aynı koşul ve sürelerin tekrarlanabilirliği kontrol edilerek doğru reaksiyon parametreleri kaydedilmiştir.

Sentezlenen bileşikler, uygun çözücülerle kristallendirme ile veya kolon kromatografik yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra, IR, elementel analiz, NMR, GC-MS spektrofotometreleri kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi. IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde etmekte kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle

talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum ve çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç μm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnek ile etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir. Bu çalışmada FT-IR spektrumları araştırma laboratuvarımızda ATR tekniği ile alındı. Elde edilen spektrumlar yardımcı kaynaklar [195] ve IR korelasyon tabloları ile literatür bilgilerinden faydalanılarak değerlendirildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopik yöntemdir. Çekirdeklerin 4-900 MHz aralığındaki radyofrekans elektromanyetik ışınlarını absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. En yaygın kullanılan çekirdekler ^1H ve ^{13}C ’dür, ancak çoğu başka elementin de bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. NMR spektroskopisi incelenen bileşiğin yapısında bulunan atomların türü, manyetik çevreleri ve sayıları hakkında bilgi veren bir yöntemdir. CDCl_3 , d_6 -DMSO gibi protonsız çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korrelasyon tabloları, literatür ve kaynak kitaplardan faydalanılarak yapılmıştır [196].

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C, H ve N gibi element analizleri, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları’nda, FT-IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde, NMR spektrumları Malatya İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarları ve Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi’nde alınmıştır.

2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

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

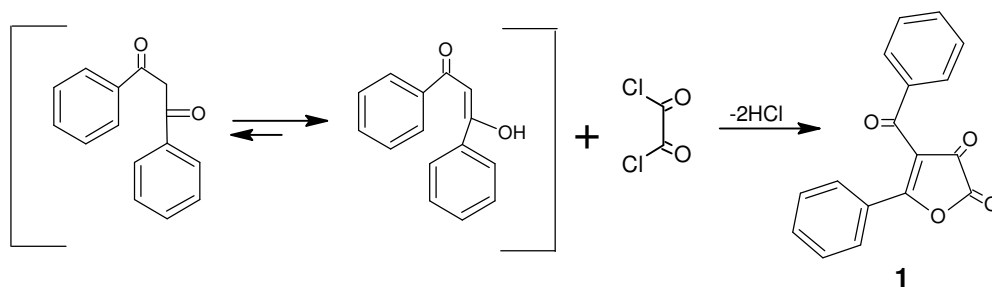
- Bruker 200 ve 400 MHz NMR Spektrofotometresi
- Shimadzu FTIR 8400 Fourier Transform Infrared Spektrometresi
- LECO-932 CHNS-O Elementel analiz cihazı
- CHILTERN HS31 Isıtıcılı mağnetik karıştırıcı
- Electrothermal 9200 - Erime noktası cihazı
- Heidolph VV 2000 Döner Buharlaştırıcı
- Camag TLC lambası (254/366 nm)- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Etüv (0-300 °C)
- Heidolph WB 2009 Su banyosu
- Yağ banyosu
- Çeşitli Mekanik karıştırıcılar
- Destilasyon Düzeneği
- Sartorius PT-120 Terazisi
- Kolon kromatografisi

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

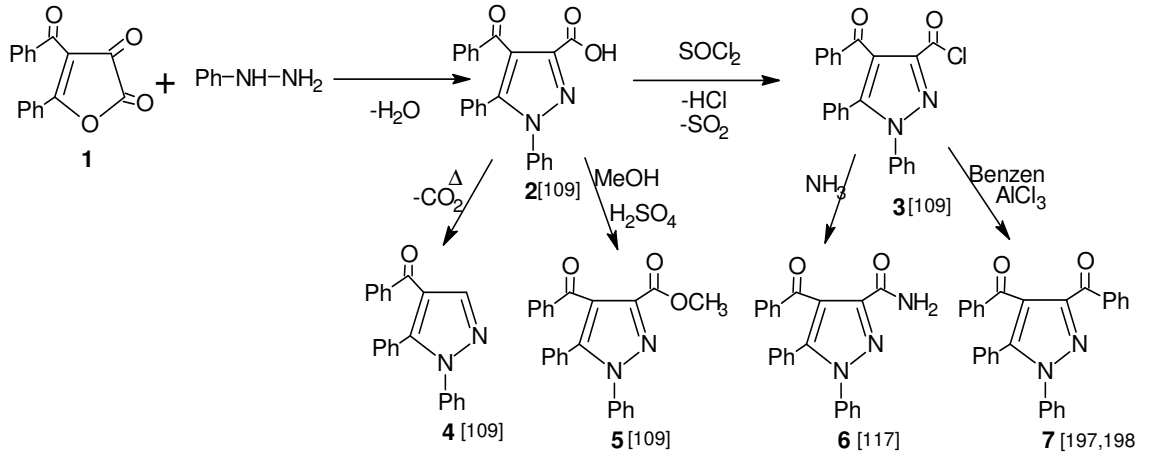
3.1. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furan-dion (1) Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furan-dion (1) bileşiği literatürde yer aldığı üzere dibenzoilmetan ile okzalil klorürün reaksiyonundan elde edildi [2].



3.2. 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit (2) ve 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (3) ve Türevlerinin Sentezleri

2 ve 3 bileşikleri literatürde yer aldığı üzere sentezlendi. 1 Bileşiğinin fenil hidrazin ile reaksiyonu sonrasında 2 bileşiği, bu bileşiğin SOCl₂ ile klorlanması sonucunda ise 3 bileşiği elde edildi. 4-Benzoil-1,5-difenil-pirazol (4), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit metil esteri (5), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit amiti (6) ve 3,4-dibenzoil-1-5-difenil-pirazol (7) bileşikleri de başlangıç maddeleri olarak kullanılmak üzere literatüre uygun olarak sentezlendi [109,117,197,198].

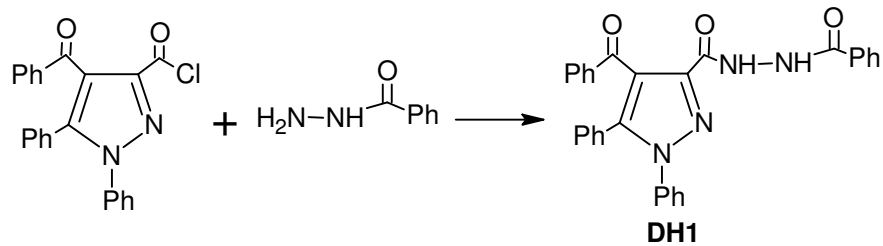


3.3. 3 Bileşiğinin Nükleofillerle Reaksiyonları

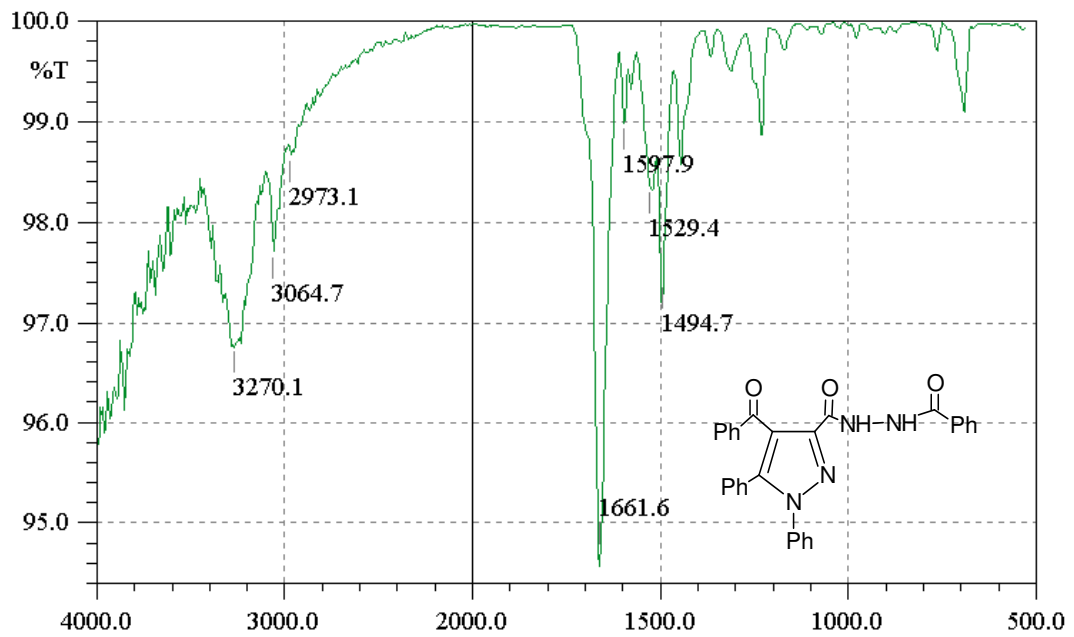
3.3.1. Hidrazitlerle Yapılan Reaksiyonlar

3.3.1.1. 3 Bileşiğinin Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile benzoikhidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü daha sonrasında üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlandı. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH1**) dietileter-petrol eteri karışımında kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₃₀H₂₂N₄O₃ olarak belirlendi (E.N.: 132°C, M.A.: 486.52 g/mol).



DH1 bileşiğinin Şekil 3.1’de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3270 cm^{-1} ’de yer alan pikler hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1662 cm^{-1} ’de yer alan şiddetli pik üst üste çakışmış C=O titreşimlerini, $1598\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan pikler ise C=N gerilmelerini ve yapıdaki fenil gruplarına ait C=C gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.

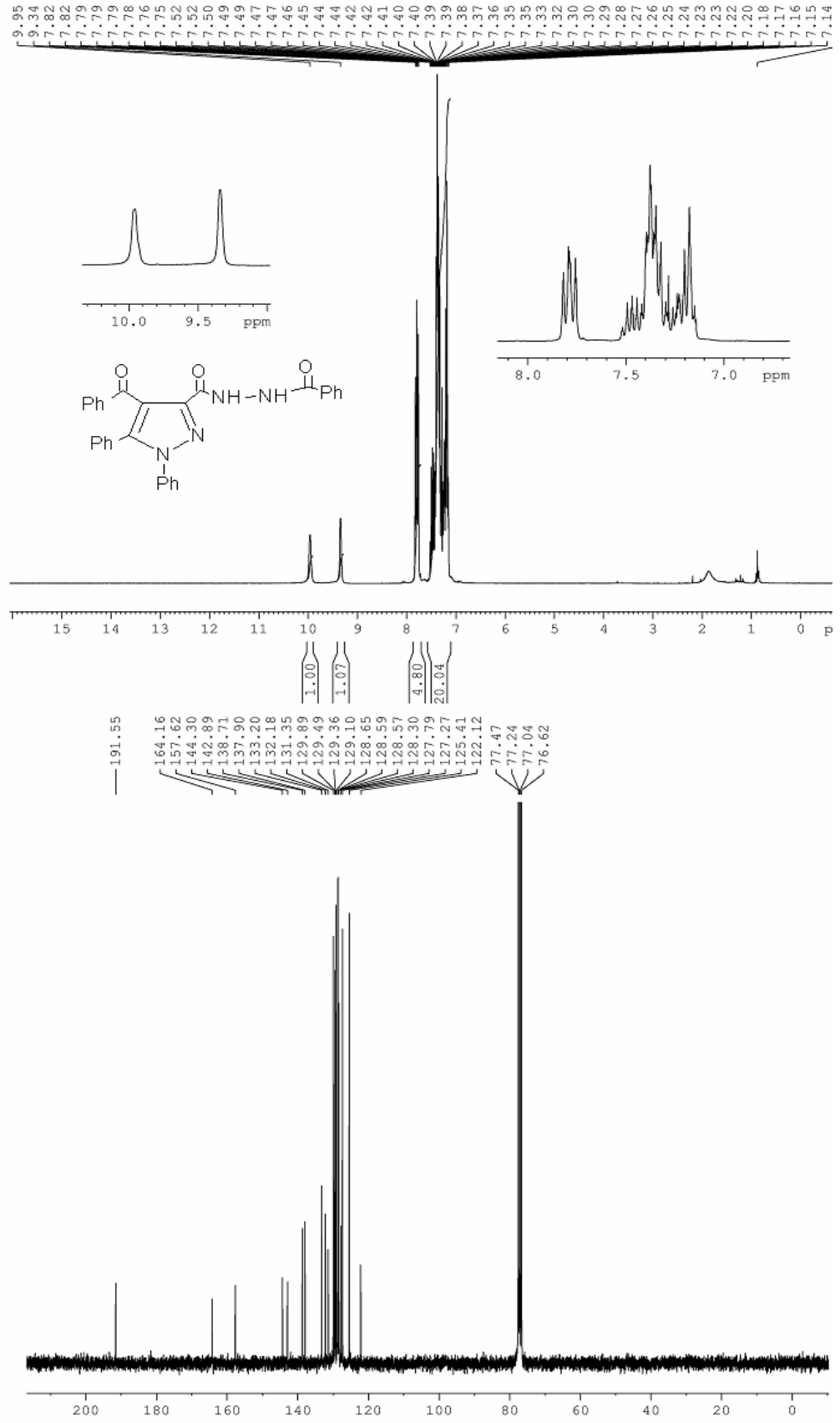


Şekil 3.1. **DH1** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Şekil 3.2’de görülen **DH1** bileşiğinin 300 MHz’lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.14-7.82 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.34 ve 9.95 ppm’de yer alan iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	9.95	9.34	7.14-7.82
Proton Sayısı:	1	1	20



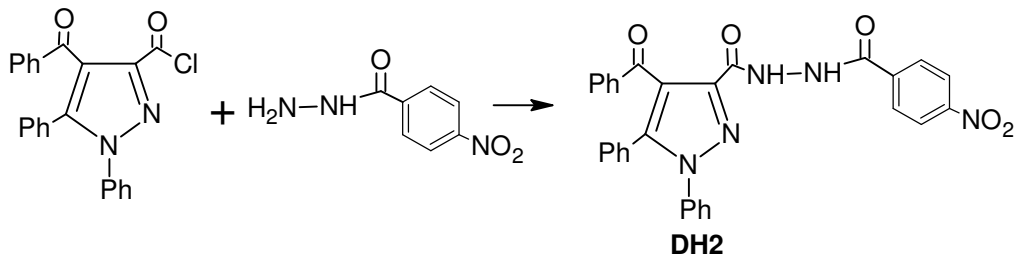
Şekil 3.2. DH1 Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 122.12-144.30 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 157.62 ve 164.16 ppm'de görülen pikler hidrazit grubu karbonil karbonlarını, 191.55 ppm'deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

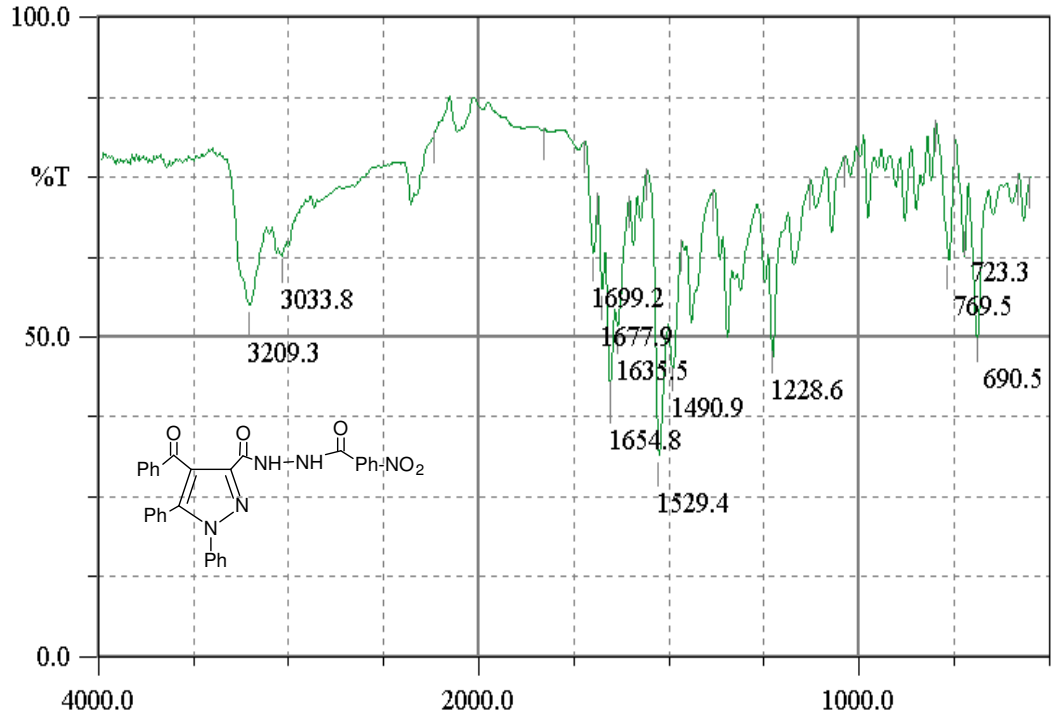
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1,5-difenil-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.

3.3.1.2. 3 Bileşiğinin 4-Nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

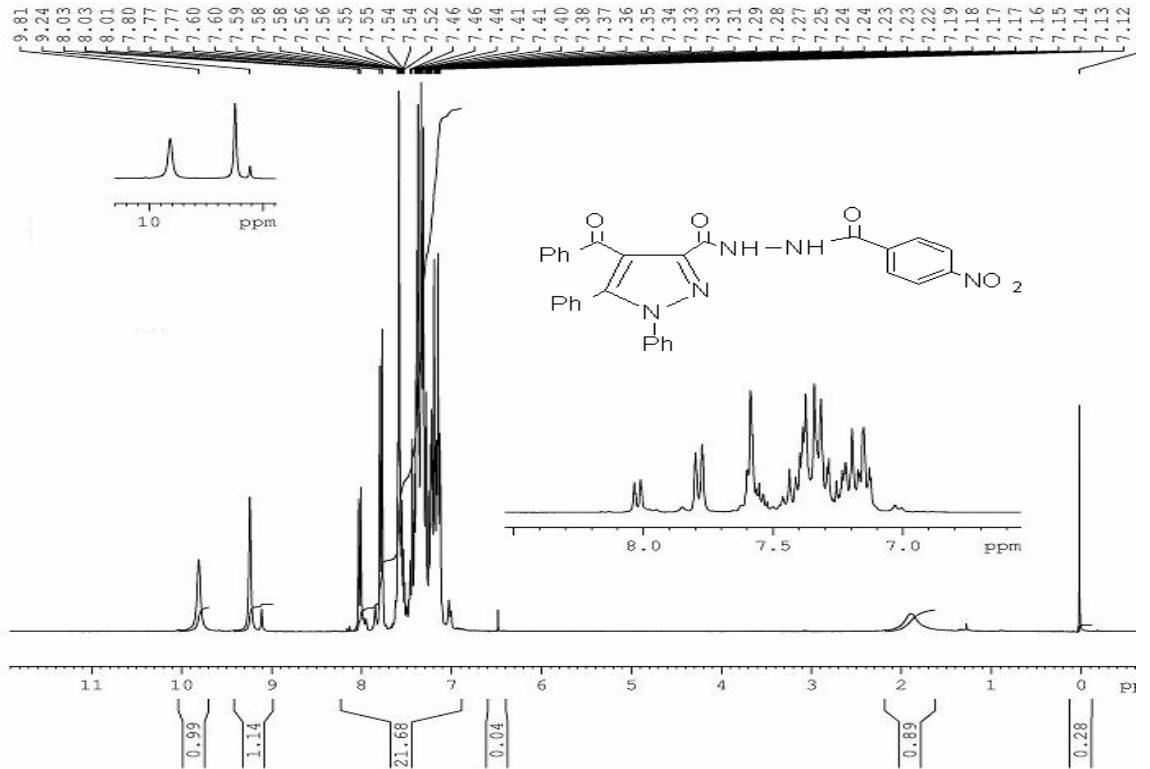
1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile 4-nitrobenzoikhidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL' lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Bir saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü daha sonra üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlandı. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH2**) dietileter-petrol eteri (1:3) karışımında kristallendirildi. Vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_5$ olarak belirlendi (E.N.: 149°C , M.A.: 531.52 g/mol).



DH2 bileşiğinin Şekil 3.3'te görülen FT-IR spektrumunda $3300\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler hidrazitin $-\text{NH}-$ gruplarına ait titreşimleri, $1699\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler $\text{C}=\text{O}$ titreşimlerini, 1529 ve 1229 cm^{-1} 'de yer alan pikler asimetric ve simetric $\text{N}=\text{O}$ titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.3. DH2 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.



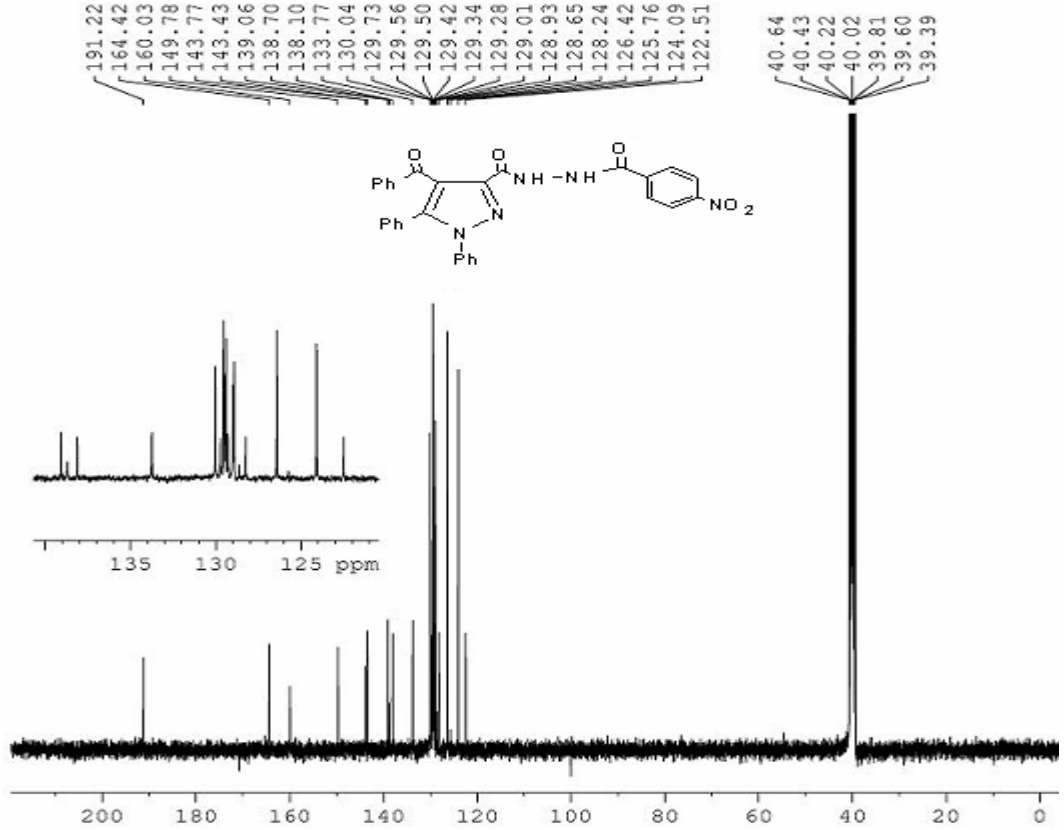
Şekil 3.4. DH2 Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

Bileşiğin CDCl_3 'te alınan 300 MHz ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 3.4'te görülmektedir. Bu spektruma göre 7.12-8.03 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.24 ve 9.81 ppm'de yer alan iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH-protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	9.81	9.24	8.03 -7.12
Proton Sayısı:	1	1	19

Bileşiğin Şekil 3.5'deki $\text{DMSO}-d_6$ 'da alınan 400 MHz'lik ^{13}C -NMR spektrumunda 122.51-149.78 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 160.03 ve 164.42 ppm'de görülen pikler hidrazit grubu karbonil karbonlarını, 191.22 ppm'deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

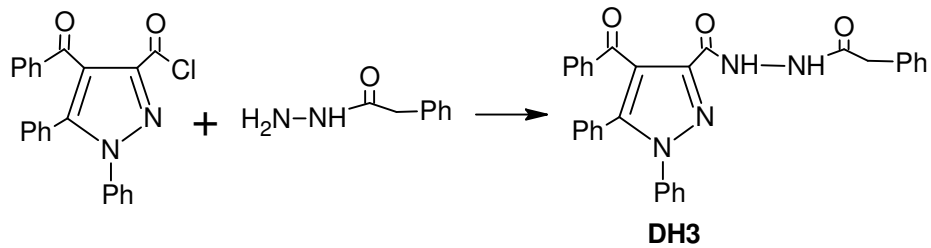


Şekil 3.5. DH2 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1,5-difenil-N'-[(4-nitrofenil) karbonil]-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.

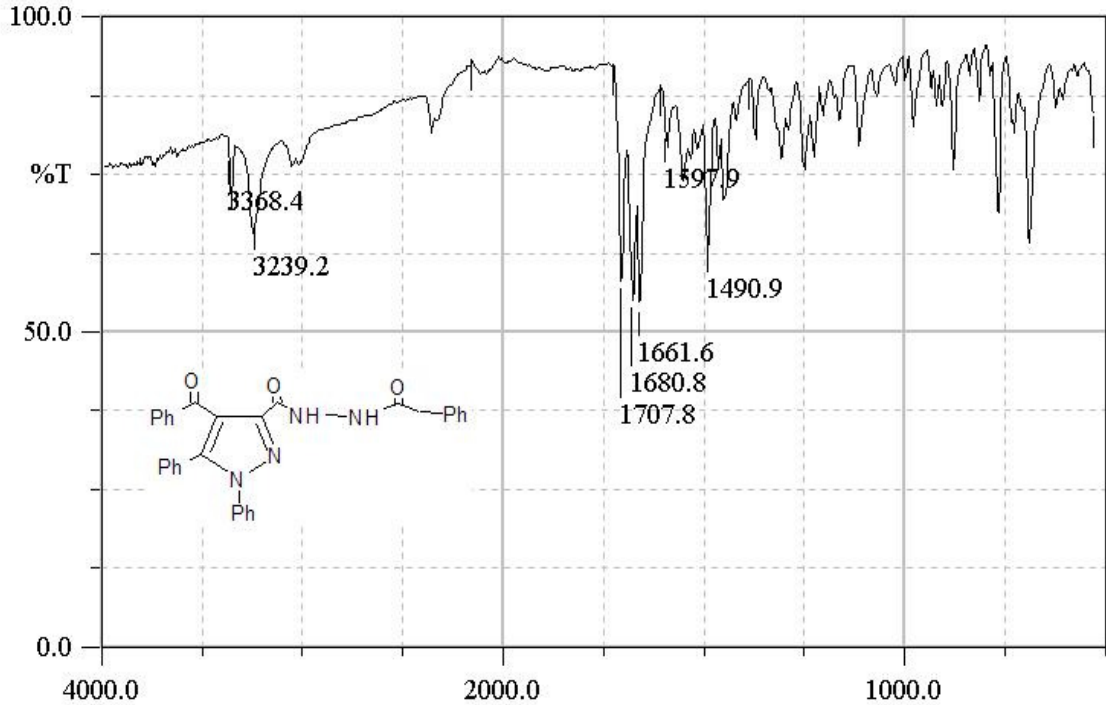
3.3.1.3. 3 Bileşiğinin Fenilasetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile fenilasetikhidrazit ayrı ayrı toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edilerek reaksiyon başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında kalmadığı ana kadar devam ettirildi. 2 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü daha sonra üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi için karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH3**) dietileter-petrol eteri karışımında kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₃₁H₂₄N₄O₃ olarak belirlendi (E.N.: 174°C, M.A.: 500.55 g/mol).

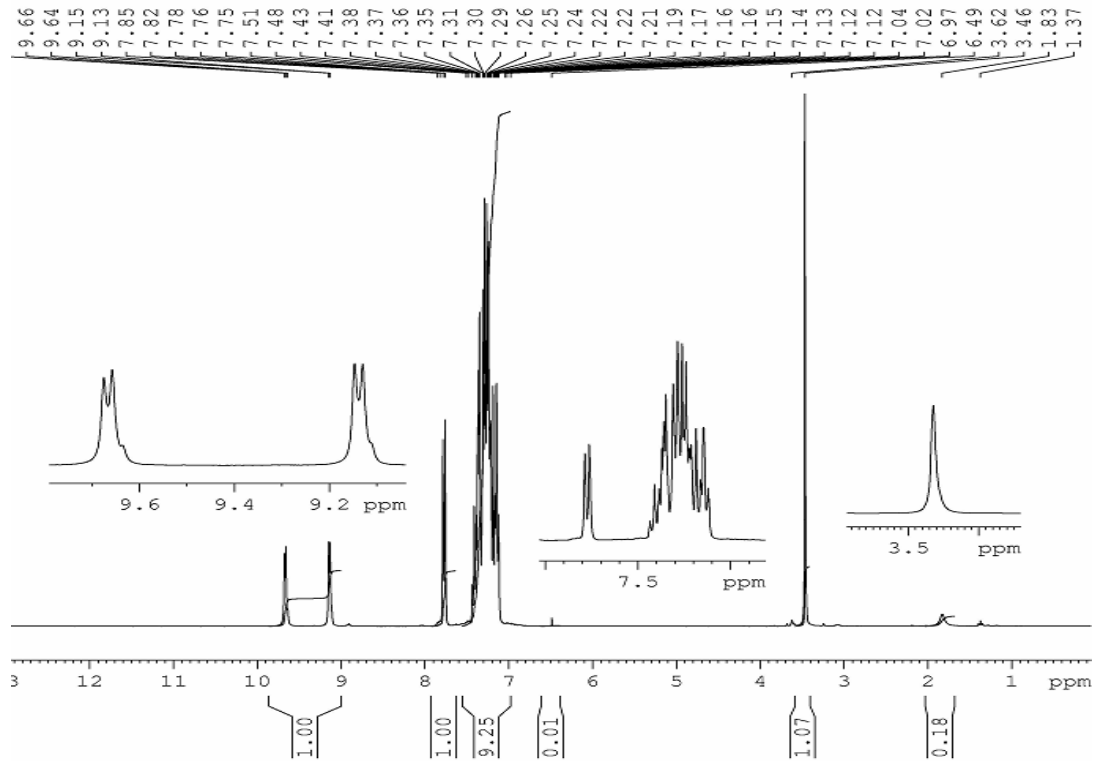


DH3 bileşiğinin Şekil 3.6'da görülen FT-IR spektrumunda 3368 ve 3239 cm⁻¹'de yer alan bantlar hidrazitin -NH- gruplarına ait titreşimlerini, 1708-1662 cm⁻¹ arasında yer alan pikler ise C=O titreşimlerini temsil etmektedir.

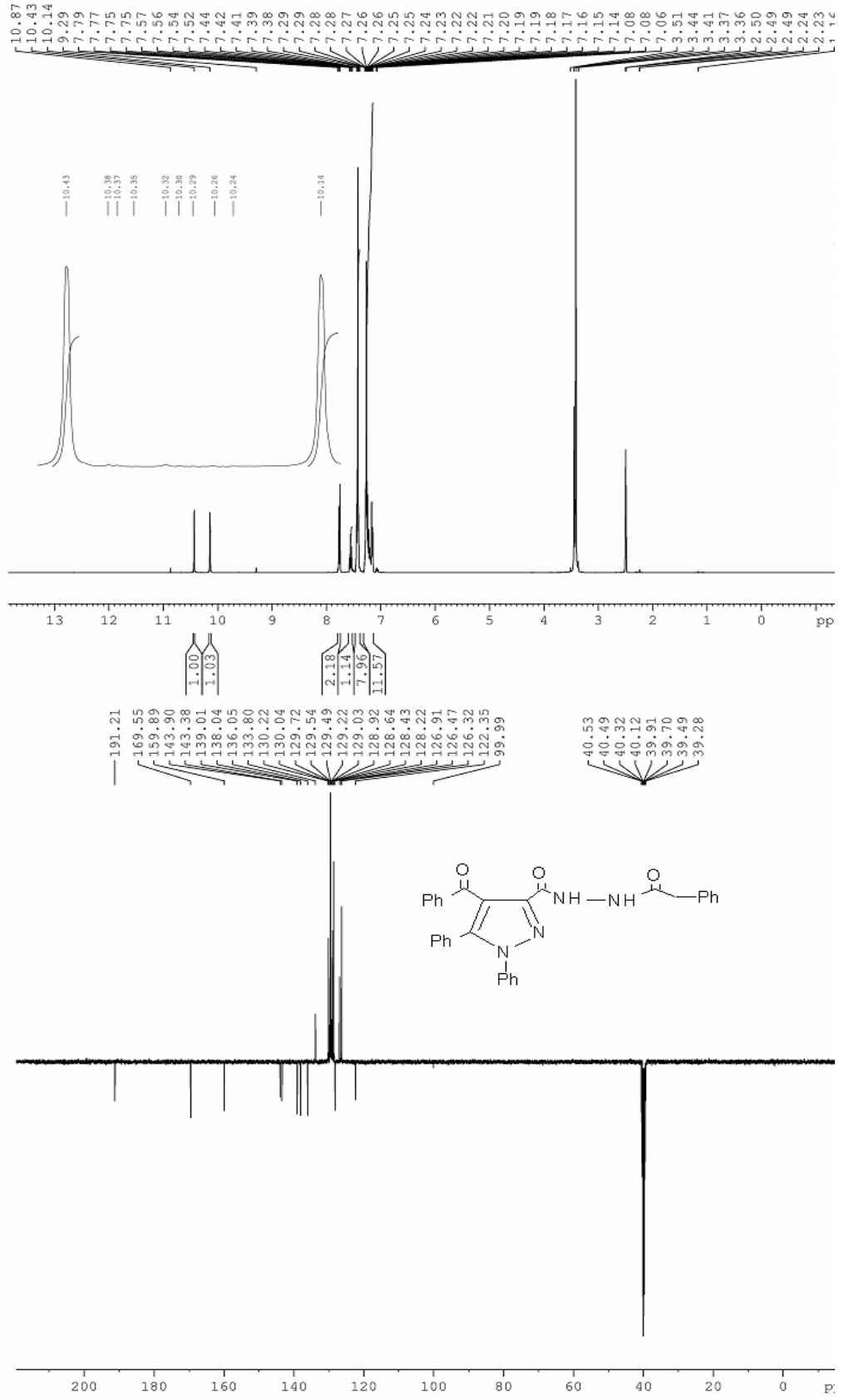
Bileşiğin CDCl₃'te alınan 300 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.7'de görülmektedir. Bu spektruma göre 3.46'da görülmekte olan pik -CH₂- protonlarını, 7.12-7.85 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.14 ve 9.65 ppm'de yer alan iki adet dublet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.6. **DH3** Bileşiği için IR Spektrumu.



Şekil 3.7. **DH3** Bileşiği için CDCl_3 'te alınan ^1H -NMR Spektrumu.



Şekil 3.8. **DH3** Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	9.65	9.14	7.85-7.02	3.46
Proton Sayısı:	1	1	20	2

Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu ise Şekil 3.8'de görülmektedir. Bu spektrumda –CH₂- protonları 3.50 ppm'de DMSO-D₆' ya ait çözücü piki altında kaldığından görülememektedir. Bu nedenle her iki çözücüdeki ¹H-NMR spektrumların da karşılaştırılmasının uygun olduğu düşünülmüştür.

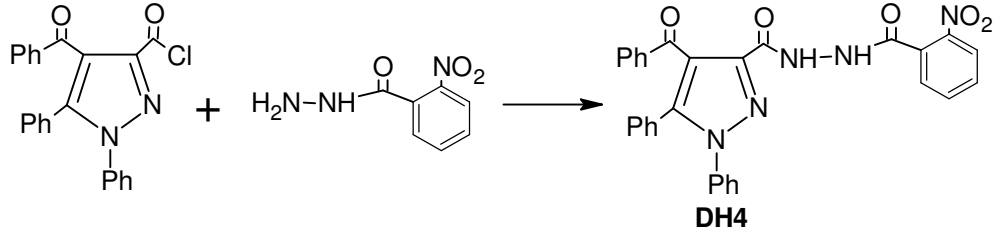
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda ise 39.28-40.53 ppm arasında kalan bölgede DMSO-D₆'ya ait çözücü pikinin altında kalan bir pikin (çözücüye ait 7 pikden bir fazlası gözlenmekte) –CH₂- grubu karbonuna, 122.35-143.90 ppm arasında yer alan piklerin aromatik bölge karbonlarına, 159.89 ve 169.55 ppm'de görülen piklerin hidrazit grubu karbonil karbonlarına, 191.21 ppm'deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonuna ait olduğu kabul edilmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1,5-difenil-N'-(fenilasetil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.

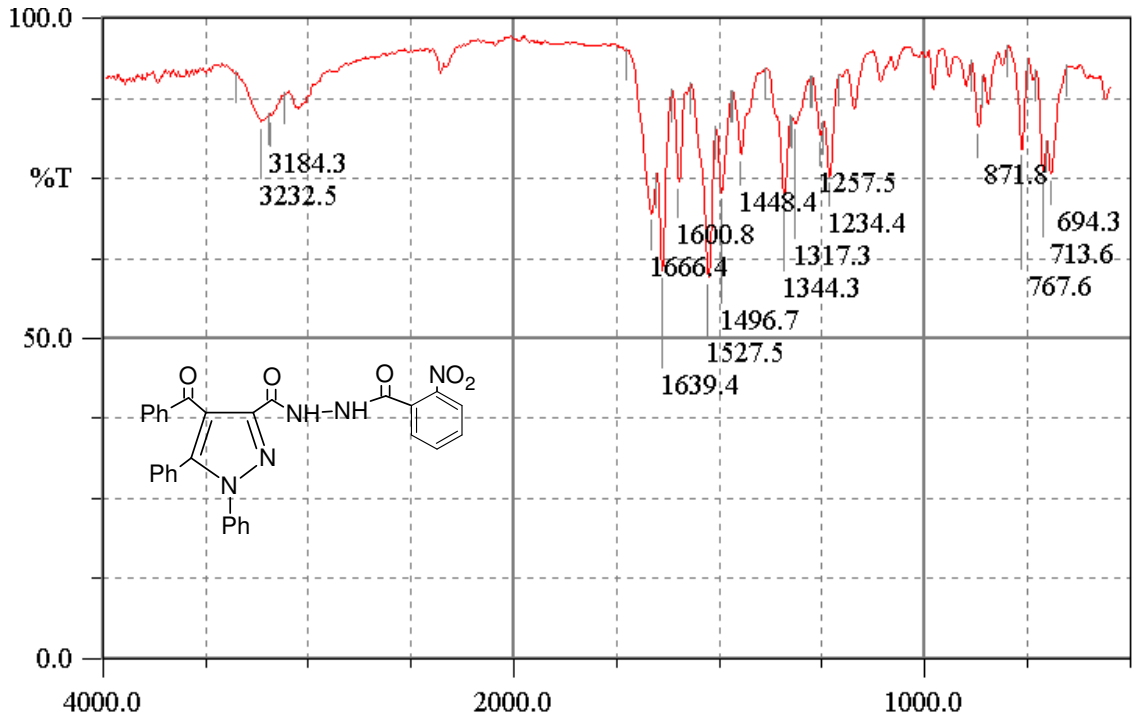
3.3.1.4. 3 Bileşiğinin 2-Nitrobenzoikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile 2-nitrobenzoikhidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edilerek reaksiyon başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında kalmadığı ana kadar devam ettirildi. 2 Saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü ve daha sonra üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi için karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH4**) dietileter-petrol eteri karışımında kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün

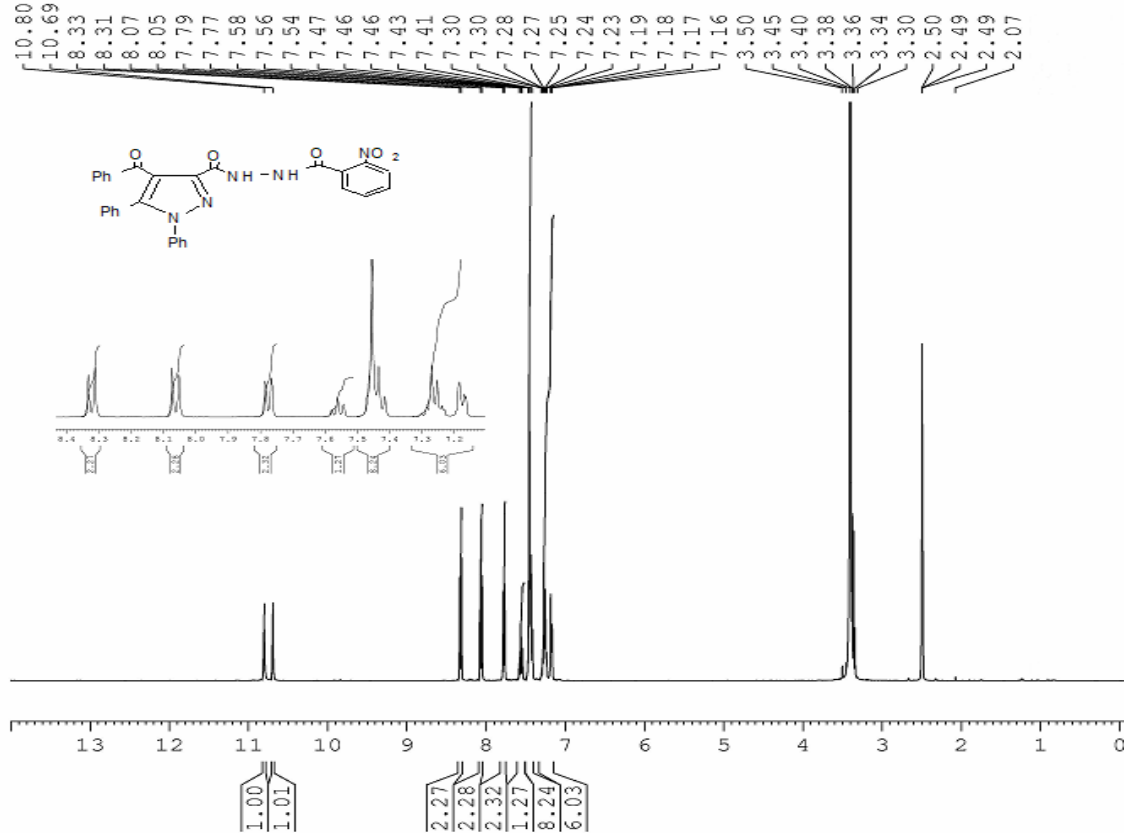
kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{30}H_{21}N_5O_5$ olarak belirlendi (E.N.: 140°C , M.A.: 531.52 g/mol).



Bileşiğin aşağıda görülen FT-IR spektrumunda $3300\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler hidrazitin $-\text{NH}-$ gruplarına ait titreşimleri, $1666, 1639 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan piklerin $\text{C}=\text{O}$ titreşimlerini, 1528 ve 1234 cm^{-1} 'de yer alan piklerin ise asimetric ve simetric $\text{N}=\text{O}$ titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.9. **DH4** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.



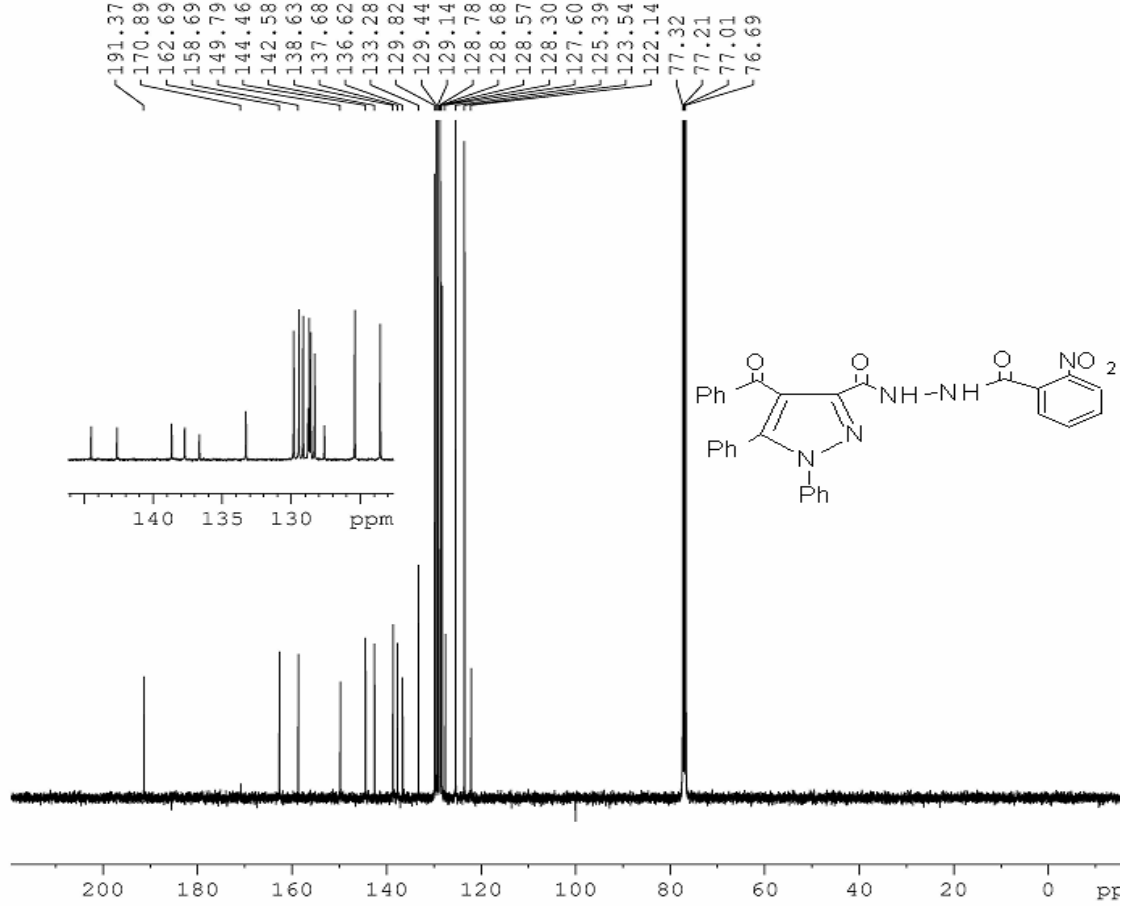
Şekil 3.10. **DH4** Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

DH4 bileşiğinin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.10'da görülmektedir. Bu spektruma göre 7.16-8.33 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.69 ve 10.80 ppm'de yer alan iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet –NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.80	10.69	8.33-7.16
Proton Sayısı:	1	1	19

Bileşiğin CDCl₃'te alınan ¹³C-NMR spektrumunda 122.14-158.69 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 162.69 ve 170.89 ppm'de görülen pikler hidrazit grubu karbonil karbonlarını, 191.37 ppm'deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.



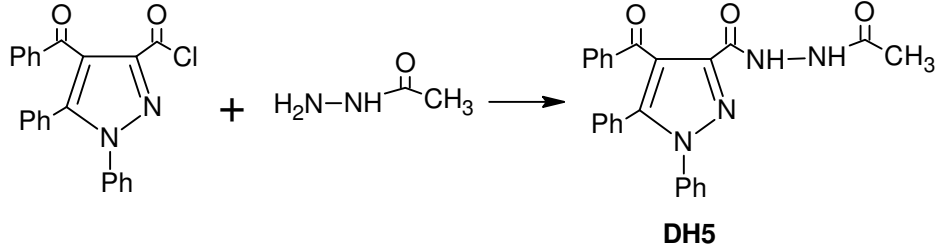
Şekil 3.11. **DH4** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoyl-1,5-diphenyl-N'-[(2-nitrofenil)karbonil]-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.

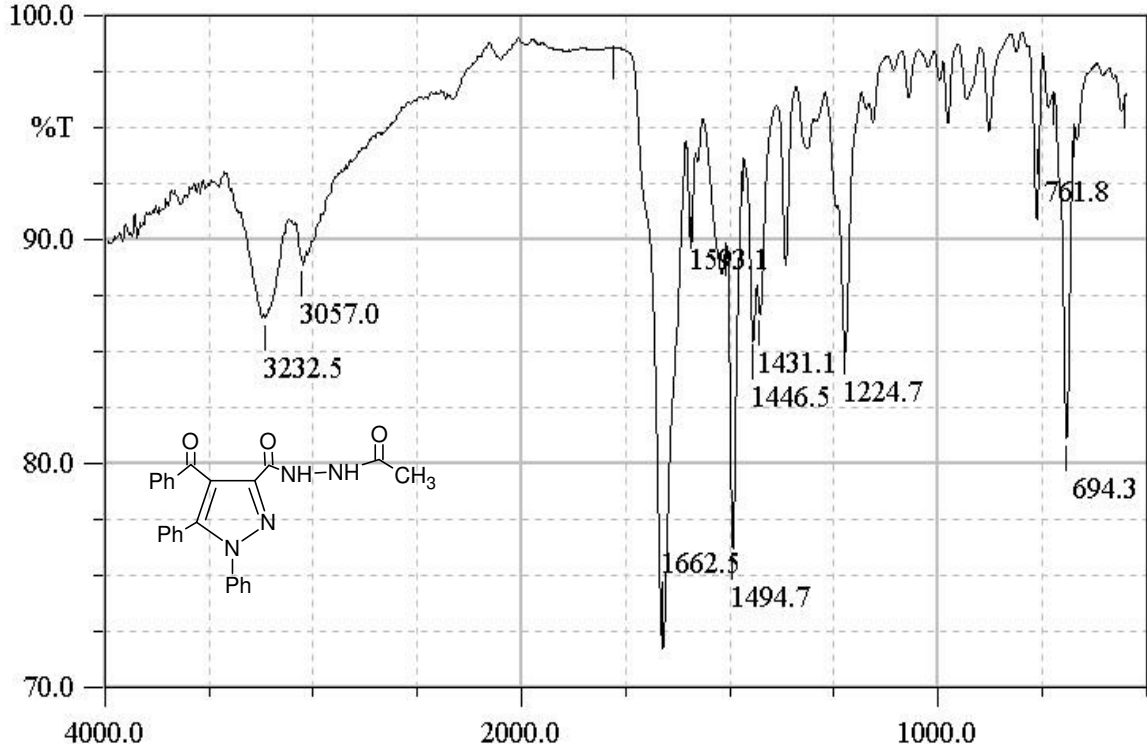
3.3.1.5. 3 Bileşiğinin Asetikhidrazit ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile asetikhidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. 2 saatlik reaksiyon sonrasında benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü daha sonrasında üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlandı. Karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH5**) dietileter-petrol eteri karışımında kristallendirilerek vakum

desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{25}H_{20}N_4O_3$ olarak belirlendi (E.N.: 118°C , M.A.: 424.45 g/mol).



DH5 bileşiğinin Şekil 3.12'deki FT-IR spektrumunda $3300\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan bantlar hidrazitin --NH-- gruplarına ait titreşimlerini, $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan piklerin aromatik C-H gerilmelerini, 1662 cm^{-1} 'de yer alan geniş pikin ise üst üste çakışmış C=O titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir.



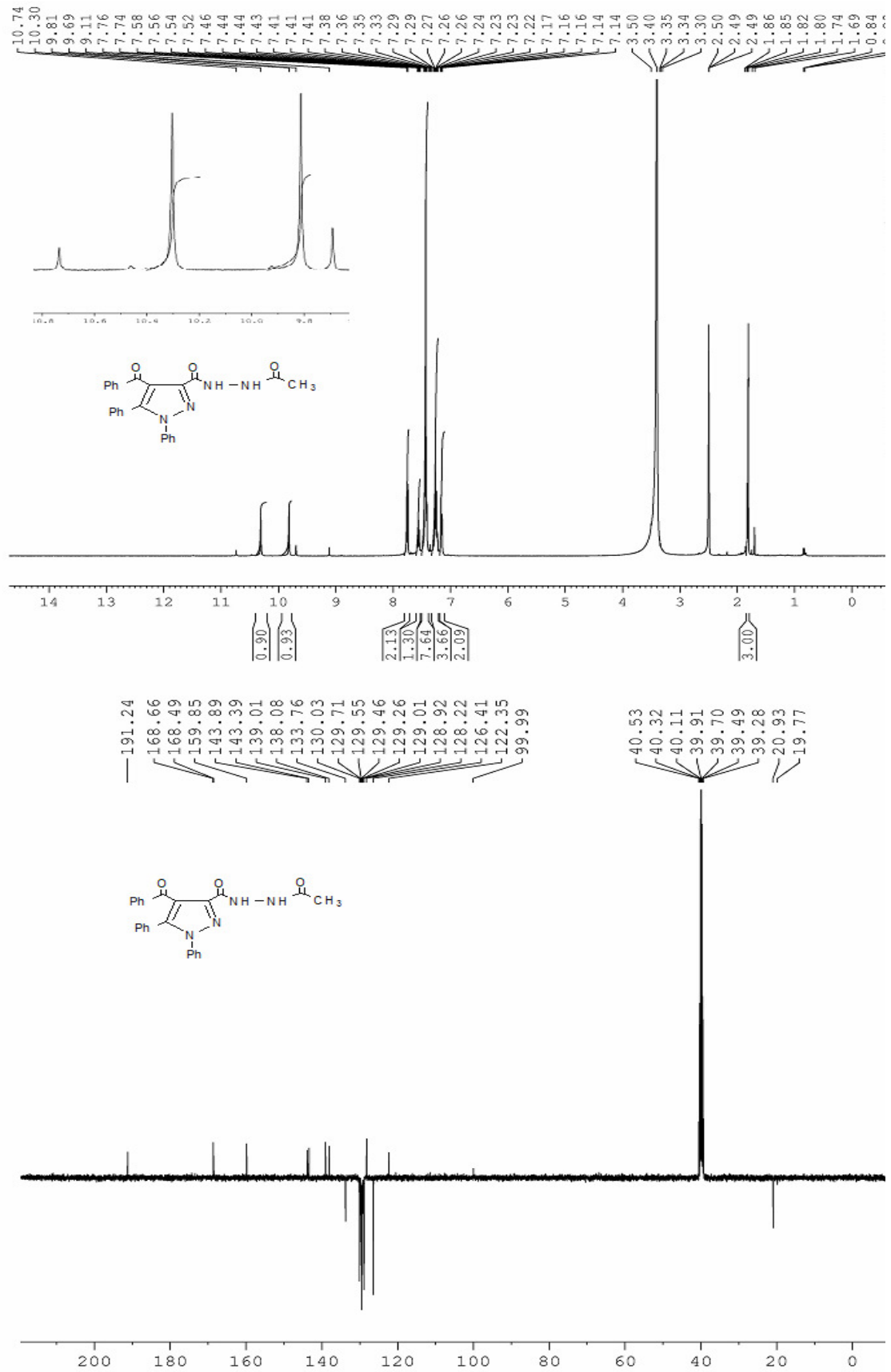
Şekil 3.12. **DH5** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR ve ¹³C-APT spektrumu Şekil 3.13'de görülmektedir. Bu spektruma göre 1.85 ppm'de görülmekte olan pik –CH₃ protonlarını, 7.14-7.76 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.81 ve 10.30 ppm'de yer alan iki adet singlet pik ise hidrazit -NH- protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.30	9.81	7.76-7.14	1.85
Proton Sayısı:	1	1	15	3

Bileşiğin ¹³C-APT spektrumunda 20.93 ppm'de yer alan pik –CH₃ karbonunu, 122.35-159.85 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 168.49 ve 168.66 ppm'de görülen pikler hidrazit grubu karbonil karbonlarını, 191.24 ppm'deki pik ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

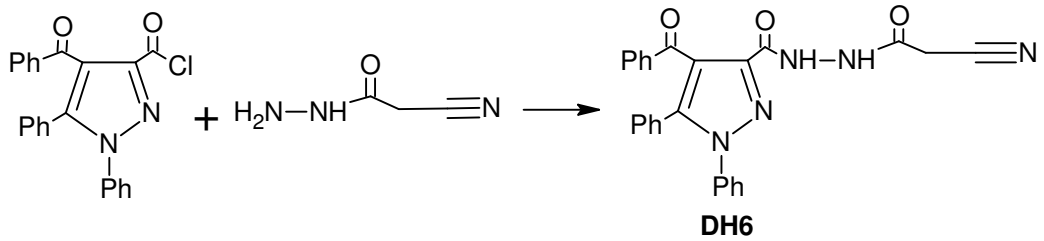
Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N'-asetil-4-benzoil-1,5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.



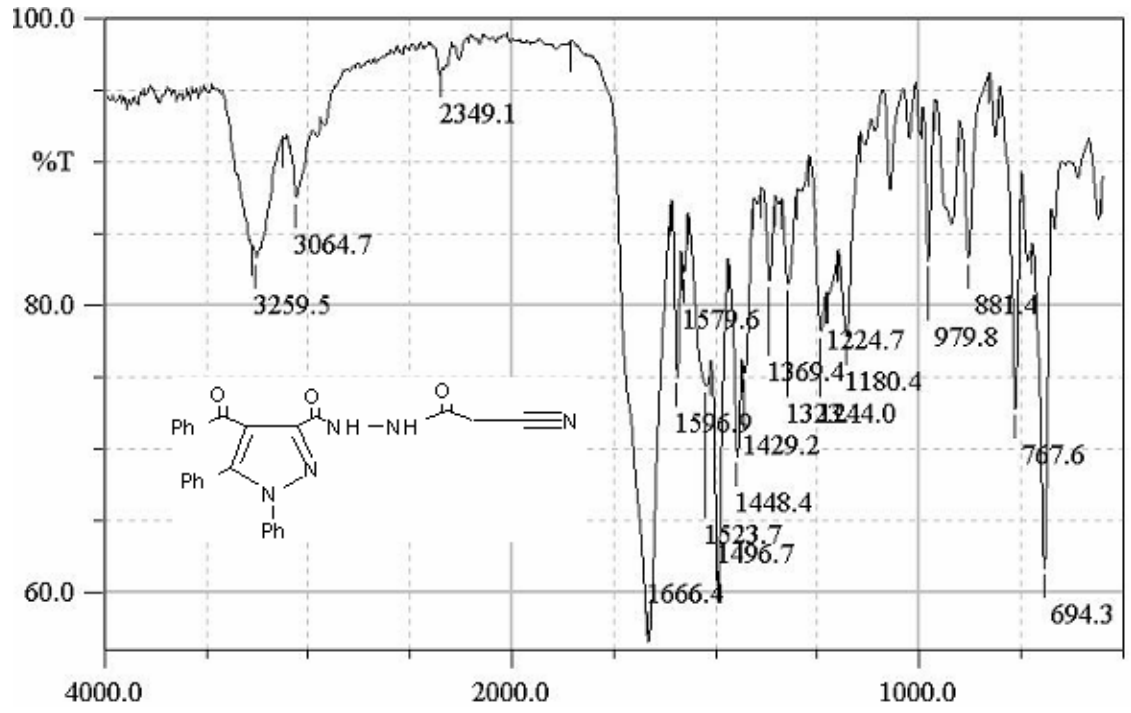
Şekil 3.13. **DH5** Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumu.

3.3.1.6. 3 Bileşiğinin Siyanoasetikhidrazit ile Reaksiyonu

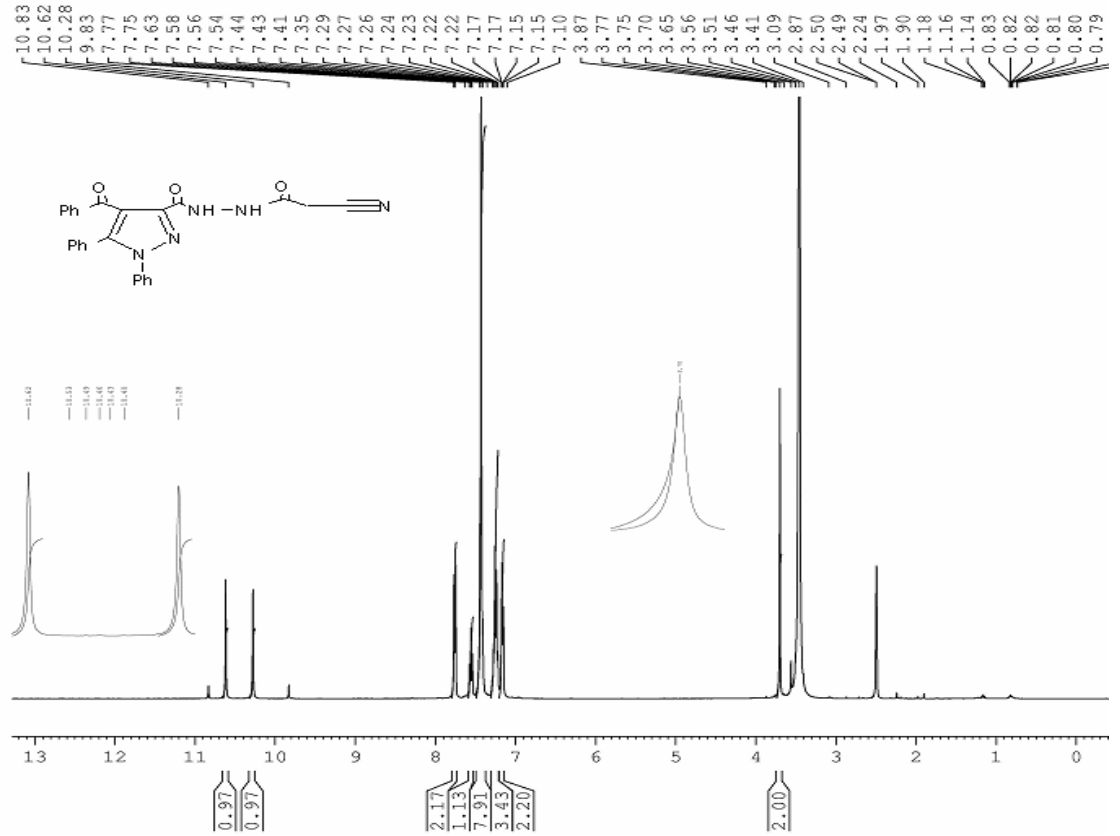
1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ile siyanoasetikhidrazit ayrı ayrı ksilende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edilerek reaksiyon başlangıç maddelerinin reaksiyon ortamında kalmadığı ana kadar devam ettirildi. 2 saatlik reaksiyon sonrasında ksilen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı kısım önce az miktarda dietileterde çözüldü daha sonra üzerine petrol eteri ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi için karışım 12 saat magnetik karıştırıcıda laboratuvar koşullarında karıştırıldıktan sonra katı madde süzülerek alındı. İnce tabaka kromatografisine göre tek leke olduğu belirlenen ürün (**DH6**) dietileter-petrol eteri (1:3) karışımında kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{26}H_{19}N_5O_3$ olarak belirlendi (E.N.: 124 °C, M.A.: 449.46 g/mol).



DH6 bileşiğinin Şekil 3.14'deki FT-IR spektrumunda 3260 cm^{-1} 'de yer alan pik hidrazitin $-NH-$ gruplarına ait titreşimlerini, $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler aromatik C-H gerilmelerini, $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler alifatik C-H gerilmelerini, 2349 cm^{-1} 'de yer alan pik $C\equiv N$ gerilme titreşimini, 1666 cm^{-1} 'de yer alan pik üst üste çakışmış $C=O$ titreşimlerini, $1597-1448\text{ cm}^{-1}$ arasında de yer alan pikler ise $C\equiv N$ ve yapıdaki fenil gruplarının $C-C$ gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.14. DH6 Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

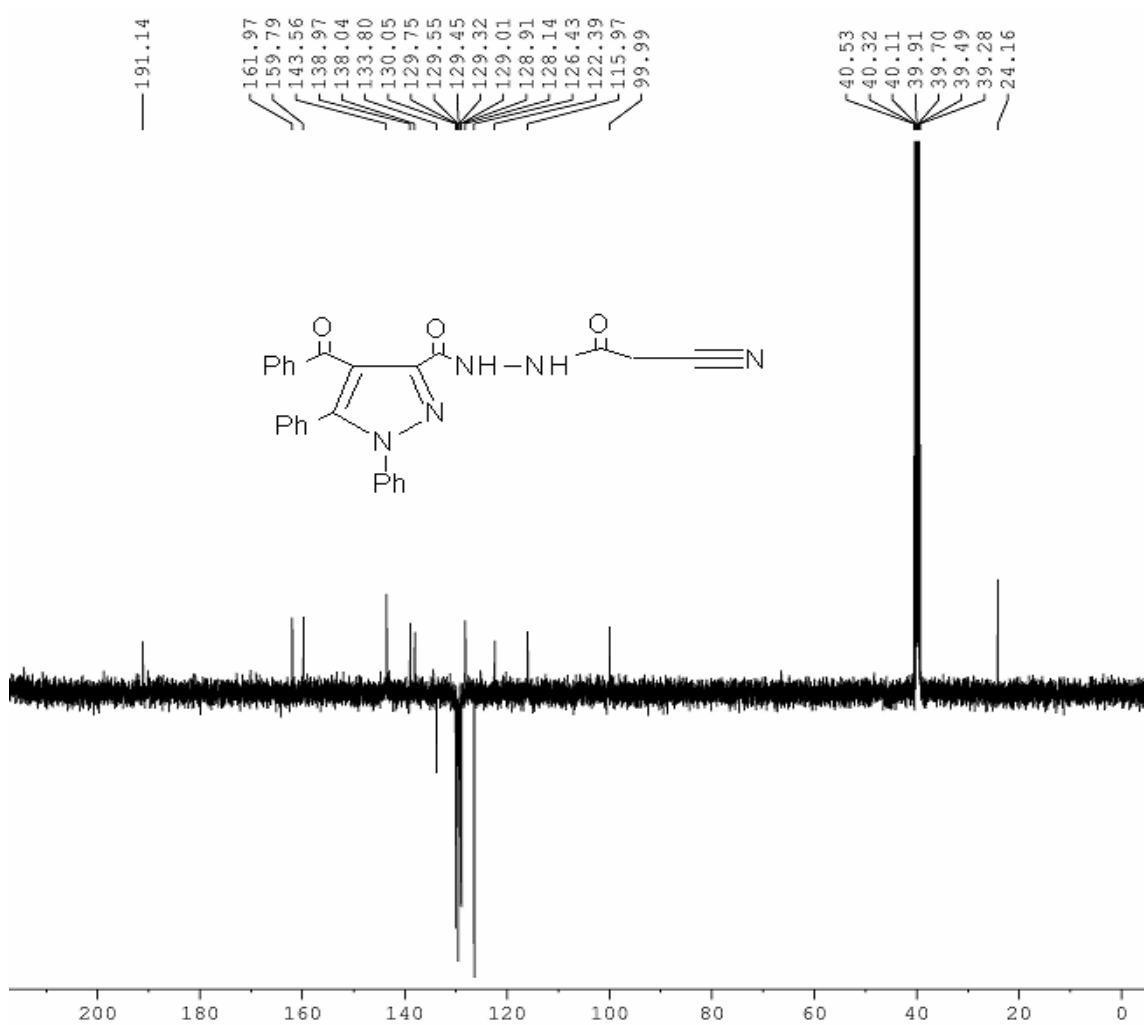


Şekil 3.15. DH6 Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

Bileşğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.15'de görülmektedir. Bu spektruma göre 3.87'de görülmekte olan pik –CH₂- protonlarını, 7.10-7.77 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.28 ve 10.62 ppm'de yer alan iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet -NH- protonunu temsil etmektedir.

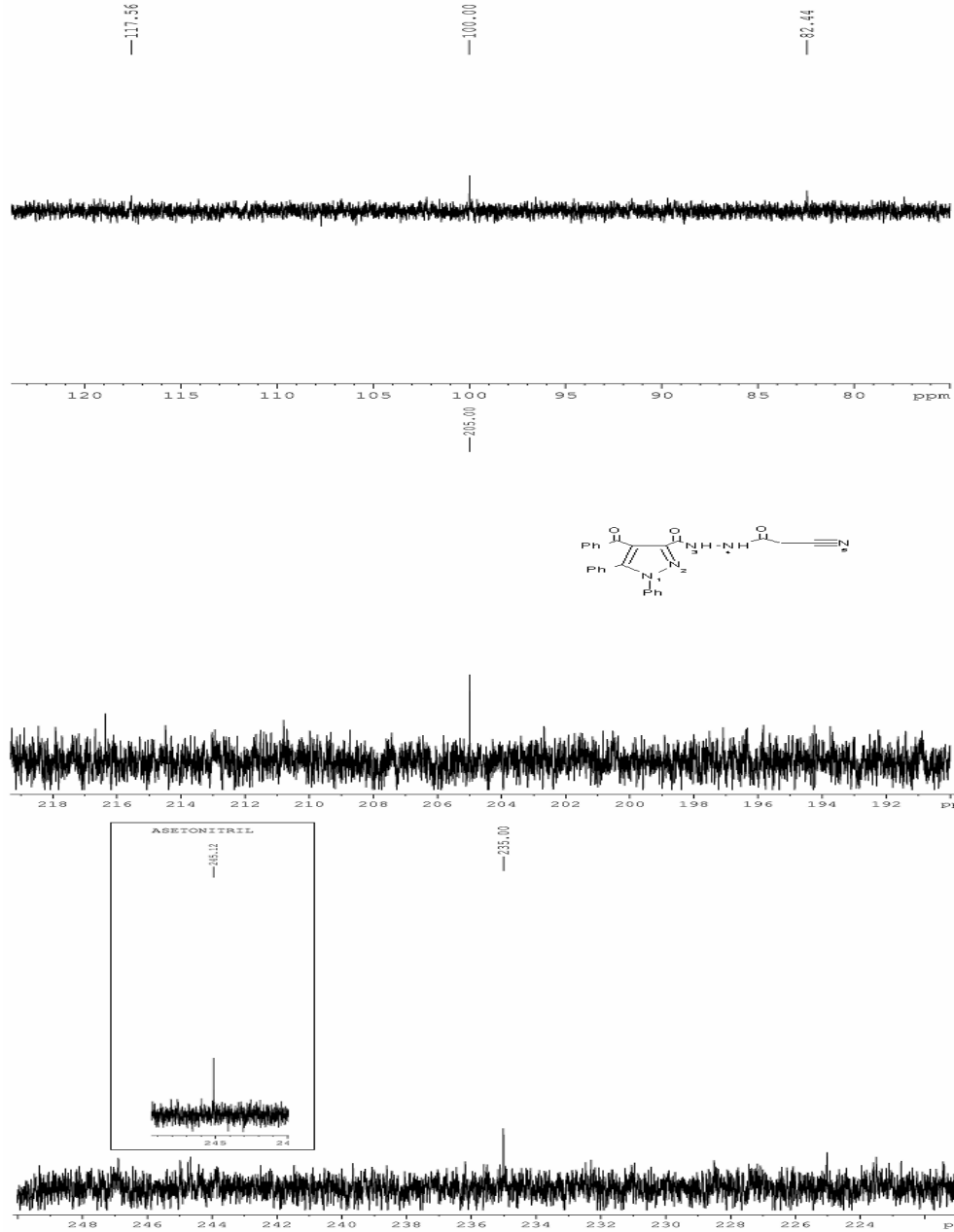
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.62	10.28	7.77-7.10	3.87
Proton Sayısı:	1	1	15	2



Şekil 3.16. DH6 Bileşiği için ¹³C-APT Spektrumu.

Bileşiğin ^{13}C -APT spektrumunda 24.16 ppm'deki pikin $-\text{CH}_2-$ grubu C atomunu, 115.97 ppm'deki pikin $-\text{C}\equiv\text{N}$ üçlü bağına ait C atomunu, 122.39-143.56 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 159.79 ve 161.97 ppm'de görülen pikler hidrazit grubu karbonil karbonlarını, 191.14 ppm'deki pikin ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



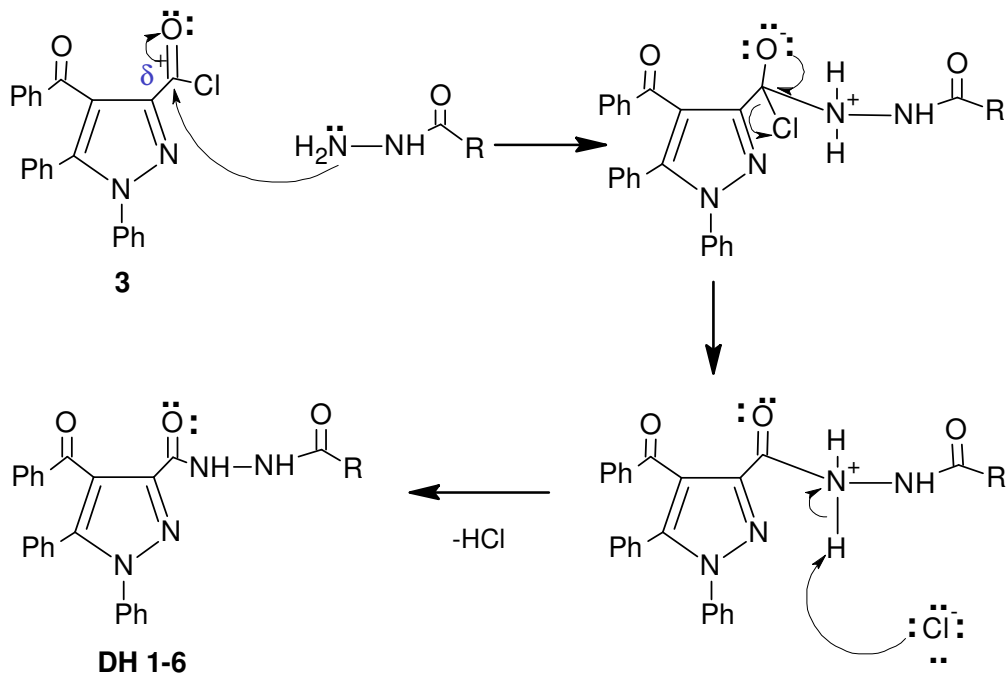
Şekil 3.17. DH6 Bileşiği için ^{15}N -NMR Spektrumları.

DH6 bileşiğinin DMSO-D₆'da çözülerek alınan ¹⁵N-NMR spektrumları Şekil 3.17'de görülmektedir. Pirazol yapısındaki 1 ve 2 numaralı azotların, literatürdeki bilgilerle kıyaslandığında sırasıyla 82.44 ppm ve 205.00 ppm'de görülen pikler ile temsil edildiği düşünülmektedir [199,200]. -C≡N grubunun azotunun rezonansa geldiği bölge ise hem literatür verileri ile kıyaslanarak [204] hem de örnek olarak asetonitril bileşiğinin ¹⁵N-NMR spektrumu alınarak (asetonitril -C≡N: 245.12 ppm) belirlenmiştir. Bu verilere göre 235.00 ppm'de görülen pikin de -C≡N grubunun azot atomuna ait olduğu düşünüldü. 100.00 ve 117.56 ppm'de görülen piklerin ise ¹⁵N-NMR'da amit bölgesinde yer almaları da göz önünde tutularak hidrazit grubundaki azot atomlarına ait olduğu kanaatine varıldı.

Yapılan bu analizler sonunda yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DH6** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1,5-difenil-N'-(siyanoasetil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid olarak adlandırıldı.

3.3.2. DH1-DH6 Bileşiklerinin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması

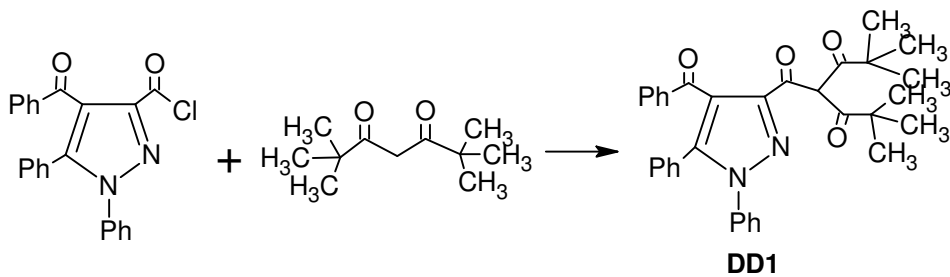
Reaksiyon, hidrazit molekülünde elektron yoğunluğu yüksek N atomunun, pirazol bileşiğinin C=O grubu C atomuna nükleofilik atağı ile başlar. Tetrahedral bir ara ürün üzerinden karbohidrazid yapısı elde edilir.



3.3.3. 3 Bileşiğinin 1,3-Diketonlarla Reaksiyonlar

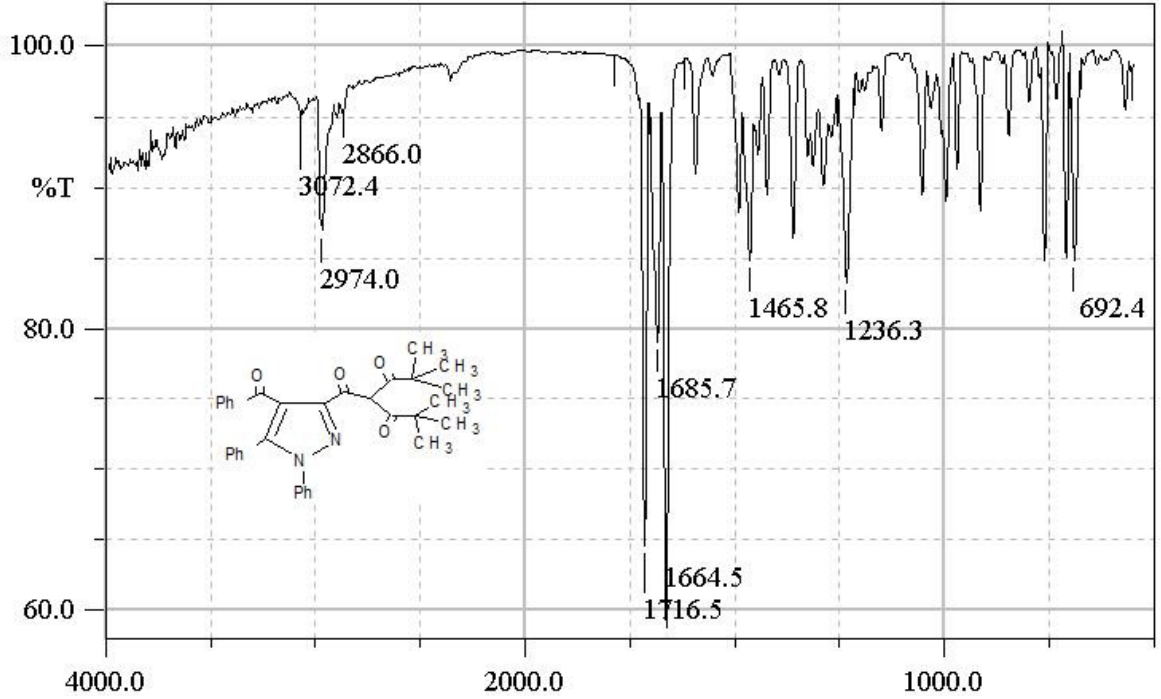
3.3.3.1. 3 Bileşiğinin 2,2,6,6-Tetrametilheptan-3,5-dion ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ve tetrametilheptan-3,5-dion 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 30 mL ksilende çözüldü ve magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi üzerine yine 1:1 mol oranında tartılan NaH reaksiyon balonuna ilave edildi. NaH ilavesinden hemen sonra reaksiyon ortamında bulanma ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için reaksiyon süresinin başlamasından yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilerek ısıtma ve karıştırma daha fazla katı ürün oluşumu gözlenmeye kadar devam ettirildi. Yaklaşık 3 saat süren reaksiyon sonrasında çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti ayırma hunisine aktararak, reaksiyon ortamında kalan NaH' in hidrolizi için doymuş NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz ayrıldı. Su fazı ksilen ile ekstrakte edilerek su fazına geçebilecek ürünün geri kazanılması sağlandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Ksilenin döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılması sonrasında kalan yağimsı ürünün üzerine dietileter ilave edilerek oluşan karışım 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde laboratuvar sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. TLC analizlerine göre başlangıç maddelerinden farklı olduğu görülen ürün (**DD1**) etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ olarak belirlendi (E.N.: 245 °C, M.A.: 534.65 g/mol).



DD1 bileşiğinin Şekil 3.18'deki FT-IR spektrumunda 3100-3000 cm^{-1} arasında görülen pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 3000-2866 cm^{-1} arasında görülen pikler

alifatik C-H gerilmelerini, 1717-1665 cm^{-1} arasında yer alan pikler C=O titreşimlerini temsil etmektedir.

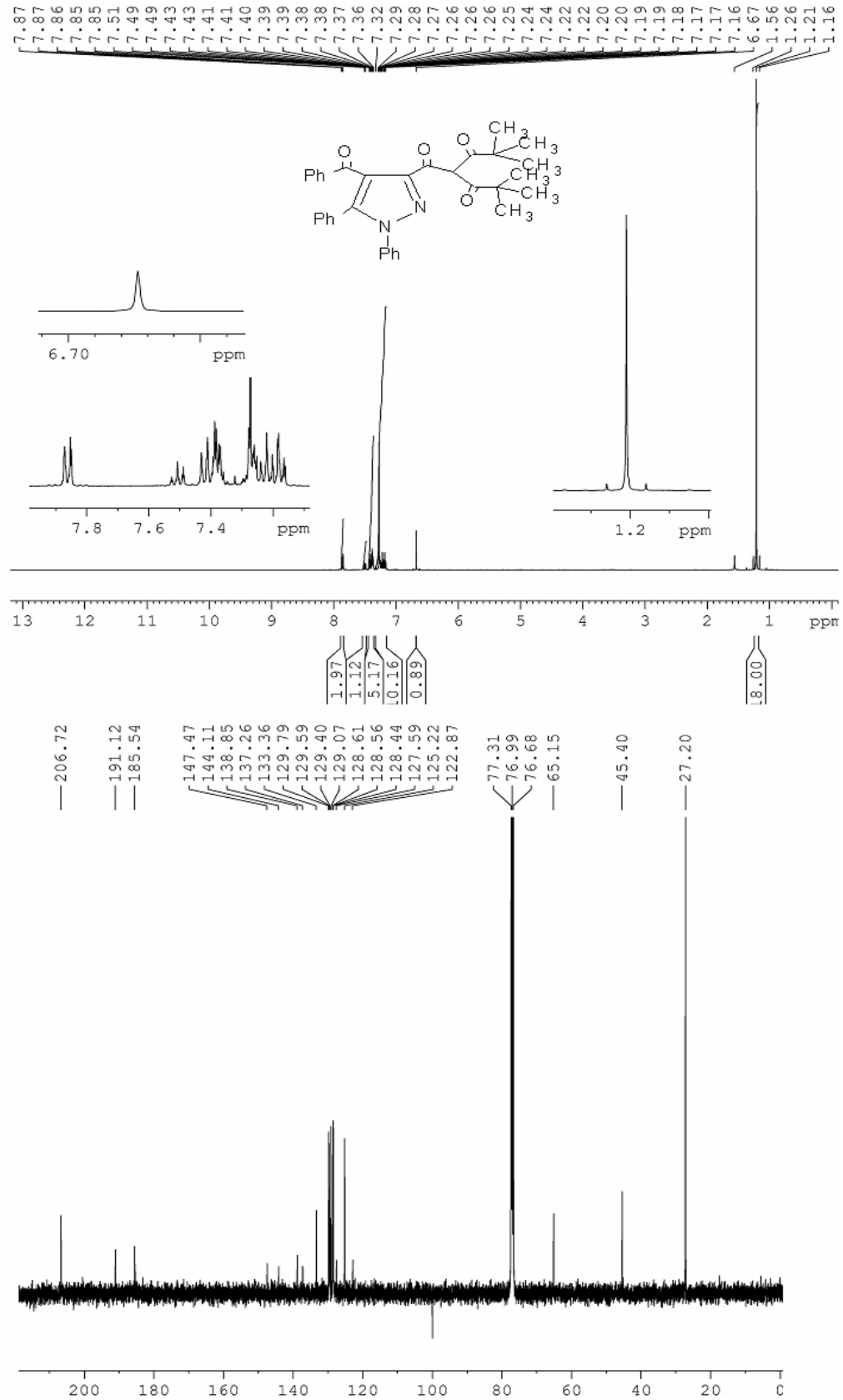


Şekil 3.18. **DD1** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin CDCl_3 'te alınan 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.19'da görülmektedir. Bu spektruma göre 1.21 ppm'de yer alan singlet pikin yapıdaki 18 adet metil grubuna ait protonları, 6.67 ppm'de görülmekte olan singlet pikin $-\text{CH}-$ protonunu, 7.16-7.87 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.87-7.16	6.67	1.21
Proton Sayısı:	15	1	18



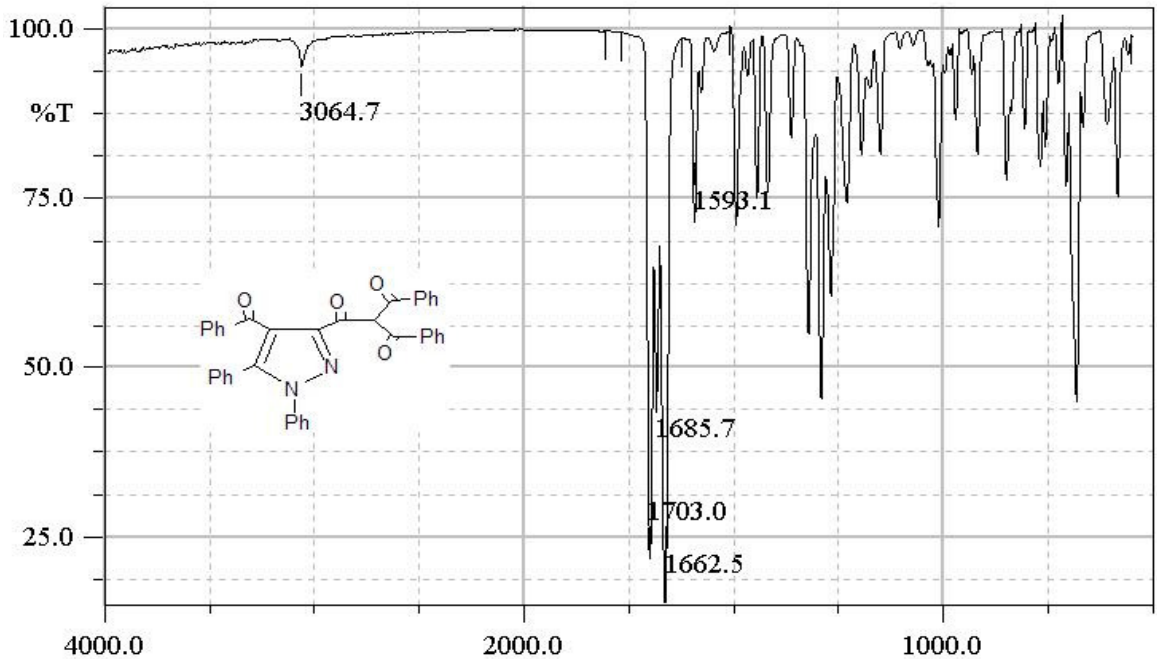
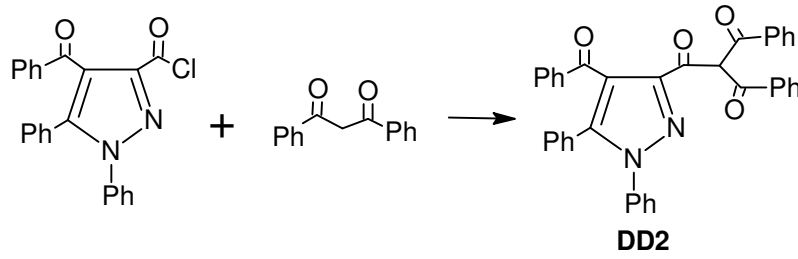
Şekil 3.19. DD1 Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 27.20 ppm'de görülen pik $-\text{CH}_3$ karbonlarını, 45.40 ppm'deki pik tersiyer karbon atomlarını, 65.15 ppm'de yer alan pik $-\text{CH}-$ karbonunu, 122.87-147.47 ppm arasındaki pikler ise aromatik bölge karbonlarını temsil etmektedir. 185.54 ppm'deki pik $-\text{CH}-$ grubu ile pirazolil grubu arasında yer alan $\text{C}=\text{O}$ grubuna, 191.12 ppm'deki pik benzoil grubu $\text{C}=\text{O}$ karbonuna, 206.72 ppm'deki pik ise tersiyer karbona bağlı $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait piklerdir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DD1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]-2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dion olarak adlandırıldı.

3.3.3.2. 3 Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu

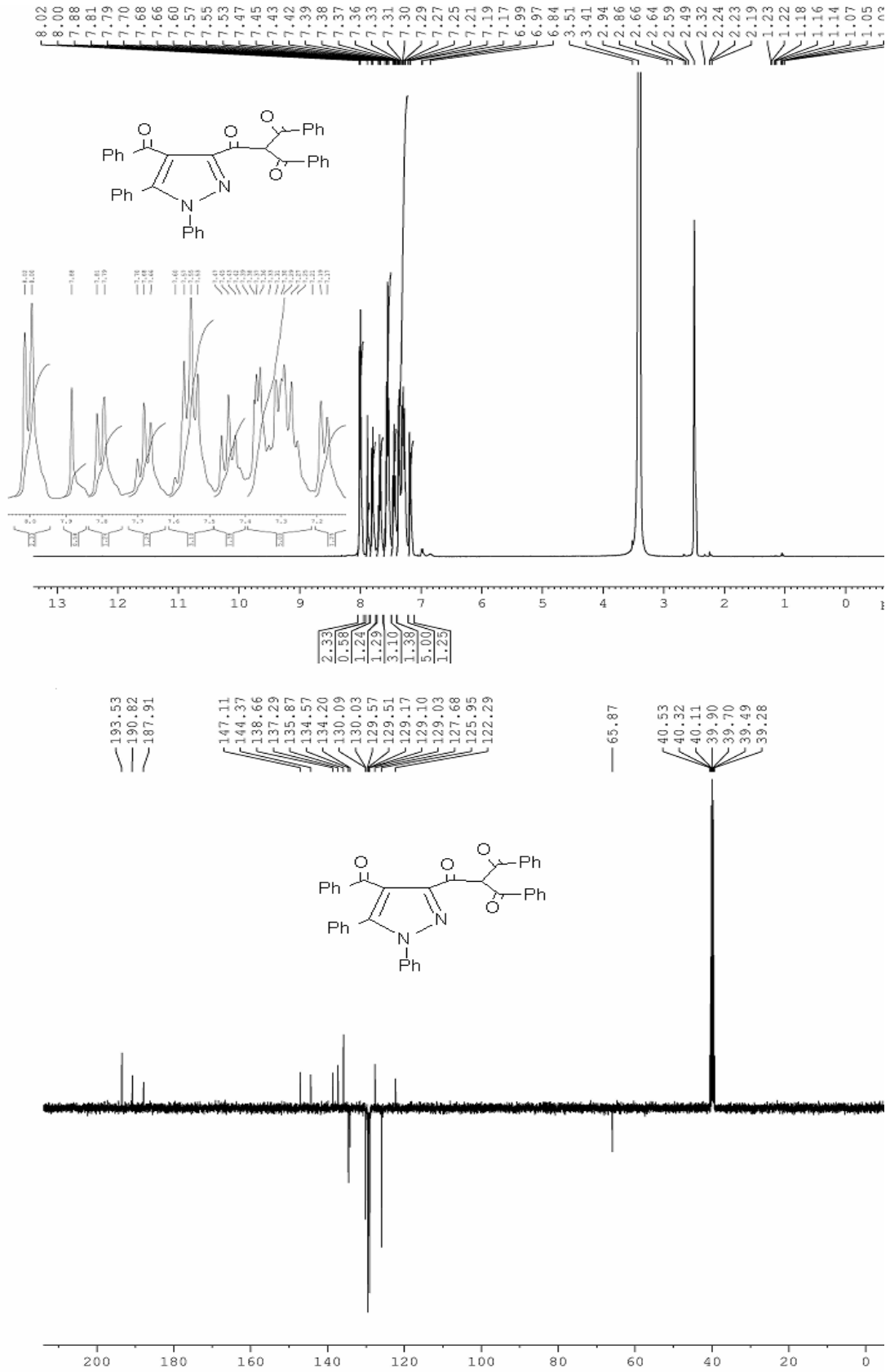
1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ve dibenzoilmetan 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 30 mL ksilende çözüldü ve magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi üzerine yine 1:1 mol oranında tartılan NaH reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için reaksiyon süresinin başlamasından yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilerek ısıtma ve karıştırma daha fazla katı ürün oluşumu gözlenmeyene kadar devam ettirildi. Yaklaşık 2 saat süren reaksiyon sonrasında çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti ayırma hunisine aktarılarak doygun NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz ayrıldı. Su fazı ksilen ile ekstrakte edilerek su fazına geçebilecek ürünün geri kazanılması sağlandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Ksilenin döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılması sonrasında kalan yağimsı ürünün üzerine dietileter ilave edilerek oluşan karışım 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde laboratuvar sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. TLC analizlerine göre başlangıç maddelerinden farklı olduğu görülen ürün (**DD2**) etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ olarak belirlendi (E.N.: 226 °C, M.A.: 574.62 g/mol).



Şekil 3.20. **DD2** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

DD2 bileşiğinin Şekil 3.20'deki FT-IR spektrumunda $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, $1703-1663\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan piklerin C=O titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir. $1595-1480\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler ise C=N ve yapıdaki fenil gruplarına ait C=C gerilme titreşimlerine aittir.

Bileşiğin DMSO- D_6 'da alınan 400 MHz 'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.21'de görülmektedir. Bu spektruma göre $6.84-8.02\text{ ppm}$ arasında yer alan piklerin yapıdaki aromatik halka protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. Yapıdaki -CH- grubu protonları, çevrelerinde bulunan 3 adet C=O grubunun elektron çekici etkisi nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda teorik olarak 6.70 ppm 'den daha aşağı alanda çıkmaktadır. Bu protonu çevreleyen karbonil gruplarının varlığı ile protonun aromatik bölgede rezonansa geldiği düşünülmektedir [195,196].



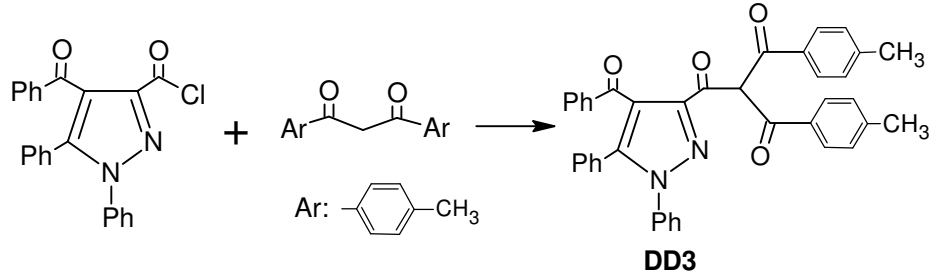
Şekil 3.21. DD2 Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 65.87 ppm'deki pik $-\text{CH}-$ grubu C atomunu, 122.29-147.11 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 187.91, 190.82 ve 193.53 ppm'de görülen pikler ise benzoil gruplarına ait karbonil karbonlarını temsil etmektedir.

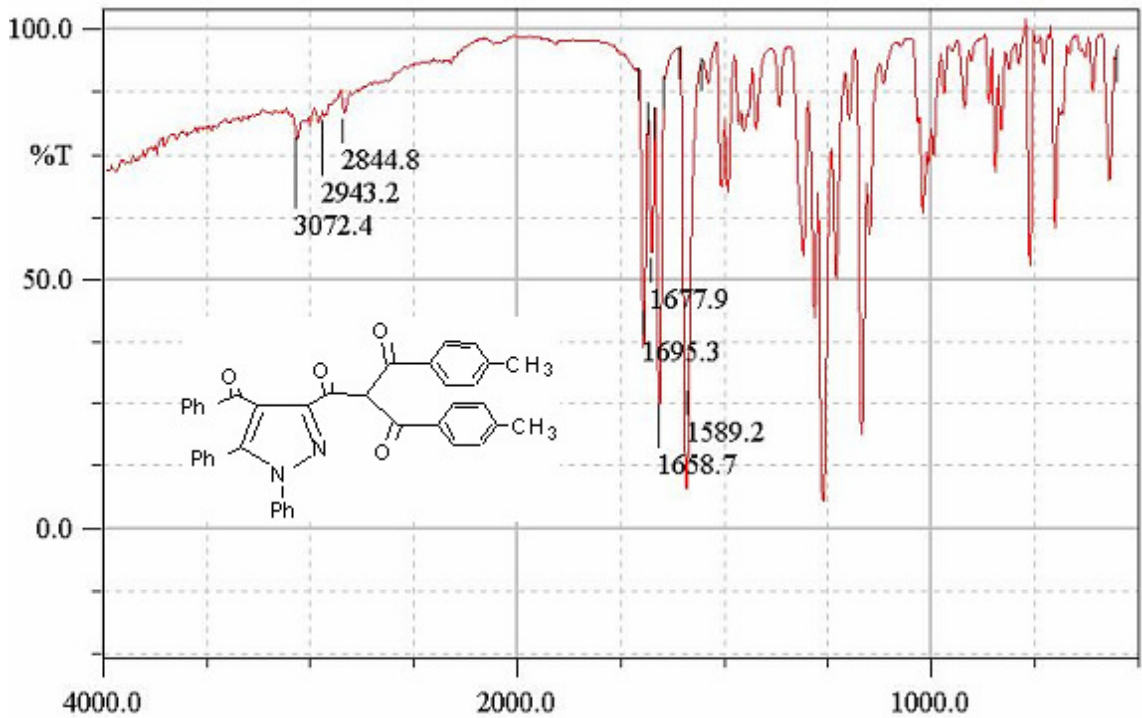
Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DD2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-2-benzoil-3-fenil-propan-1,3-dion olarak adlandırıldı.

3.3.3.3. 3 Bileşiğinin 1,3-di-*p*-metilfenilpropan-1,3-dion ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ve 1,3-di-*p*-metilfenilpropan-1,3-dion 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 30 mL ksilende çözüldü ve magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi üzerine yine 1:1 mol oranında tartılan NaH reaksiyon balonuna ilave edildi. NaH ilavesinden hemen sonra reaksiyon ortamında bulanma ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için reaksiyon süresinin başlamasından yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilerek ısıtma ve karıştırma daha fazla katı ürün oluşumu gözlenmeyene kadar devam ettirildi. Yaklaşık 2 saat süren reaksiyon sonrasında çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti ayırma hunisine aktarılarak doygun NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz ayrıldı. Su fazı ksilen ile ekstrakte edilerek su fazına geçebilecek ürünün geri kazanılması sağlandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Ksilenin döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılması sonrasında kalan yağimsı ürünün üzerine dietileter ilave edilerek oluşan karışım 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde laboratuvar sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. TLC analizlerine göre başlangıç maddelerinden farklı olduğu görülen ürün (**DD3**) etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ olarak belirlendi (E.N.: 252 °C, M.A.: 602.68 g/mol)



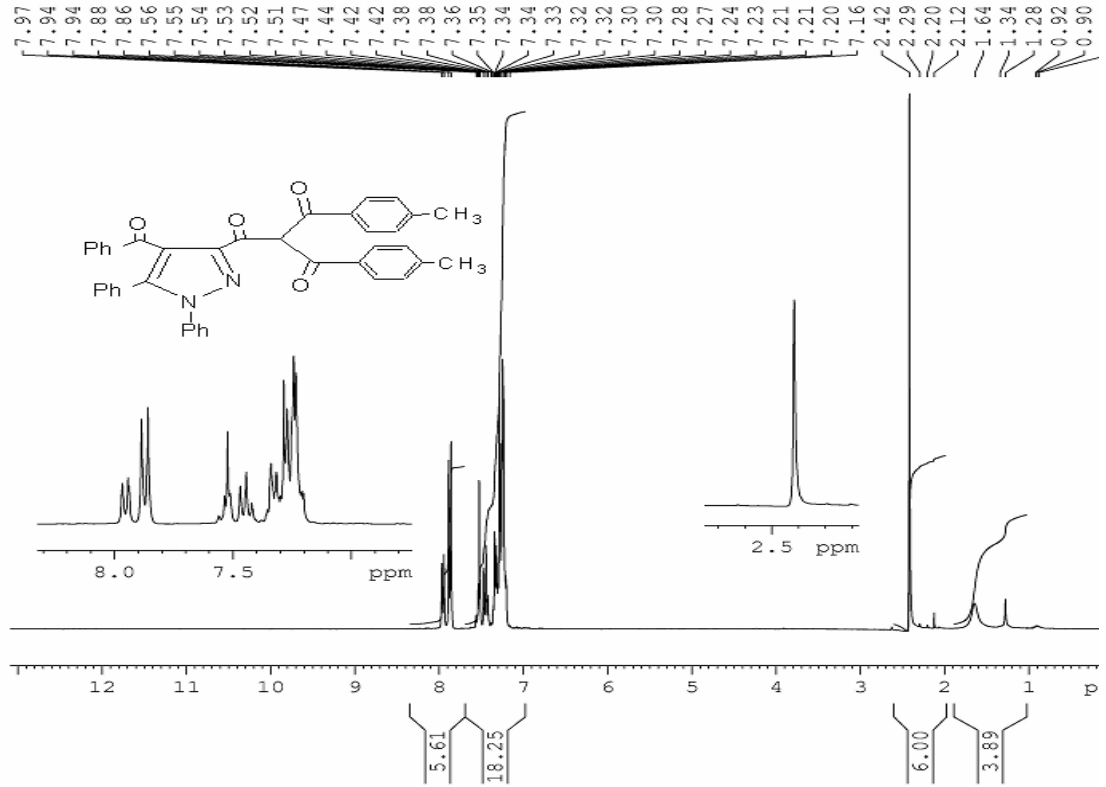
DD3 bileşiğinin Şekil 3.22'deki FT-IR spektrumunda 3100-3000 arasındaki piklerin aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 3000-2845 cm^{-1} arasında yer alan piklerin alifatik C-H titreşimlerini, 1695-1659 cm^{-1} arasında yer alan piklerin C=O titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir. 1589-1460 cm^{-1} arasında karşımıza çıkan pikler, yine C=N ve fenil gruplarına ait C=C gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 3.22. **DD3** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin CDCl_3 'te alınan 300 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.23'de görülmektedir. Bu spektruma göre 2.42 ppm'de yer alan singlet pik yapıdaki 6 adet metil grubu protonlarını, 7.16-7.97 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik

halka protonlarını temsil etmektedir. Yine yapıdaki –CH- grubu protonlarının aromatik bölgede rezonansa geldiği düşünülmektedir.

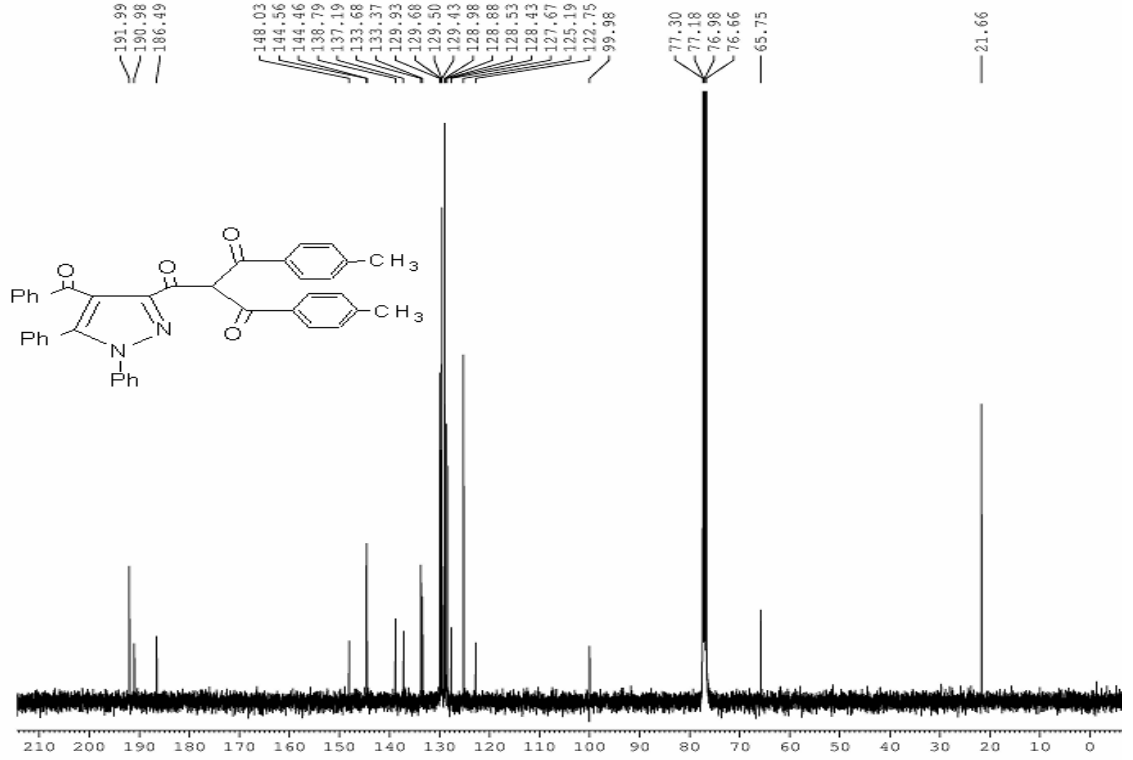


Şekil 3.23. DD3 Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.97-7.16	2.42
Proton Sayısı:	24	6

DD3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda 21.66 ppm'deki pik, üstüste çıkmış iki adet metil grubuna ait karbonları, 65.75 ppm' deki pik –CH- karbonunu, 99.98 ppm'deki pik enol tautomerine ait –CH- karbonunu, 122.75-148.03 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonlarını, 186.49, 190.98 ve 191.99 ppm'de görülen pikler ise benzoil gruplarına ait karbonil karbonlarını temsil etmektedir.



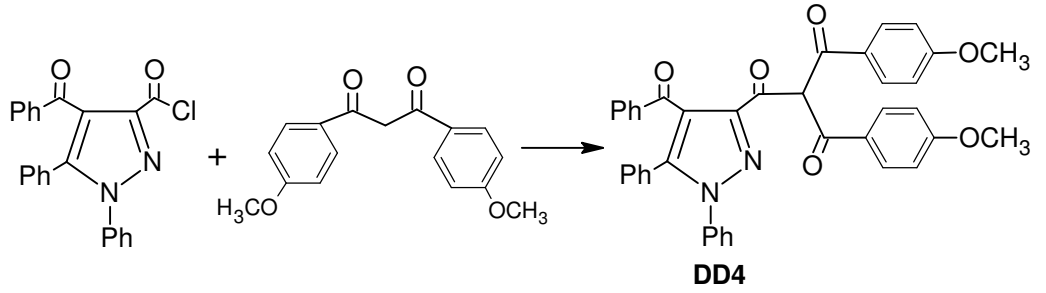
Şekil 3.24. **DD3** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DD3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(4-benzoyl-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metilfenil)-2-[(4-metilfenil)karbonil]propan-1,3-dion olarak adlandırıldı.

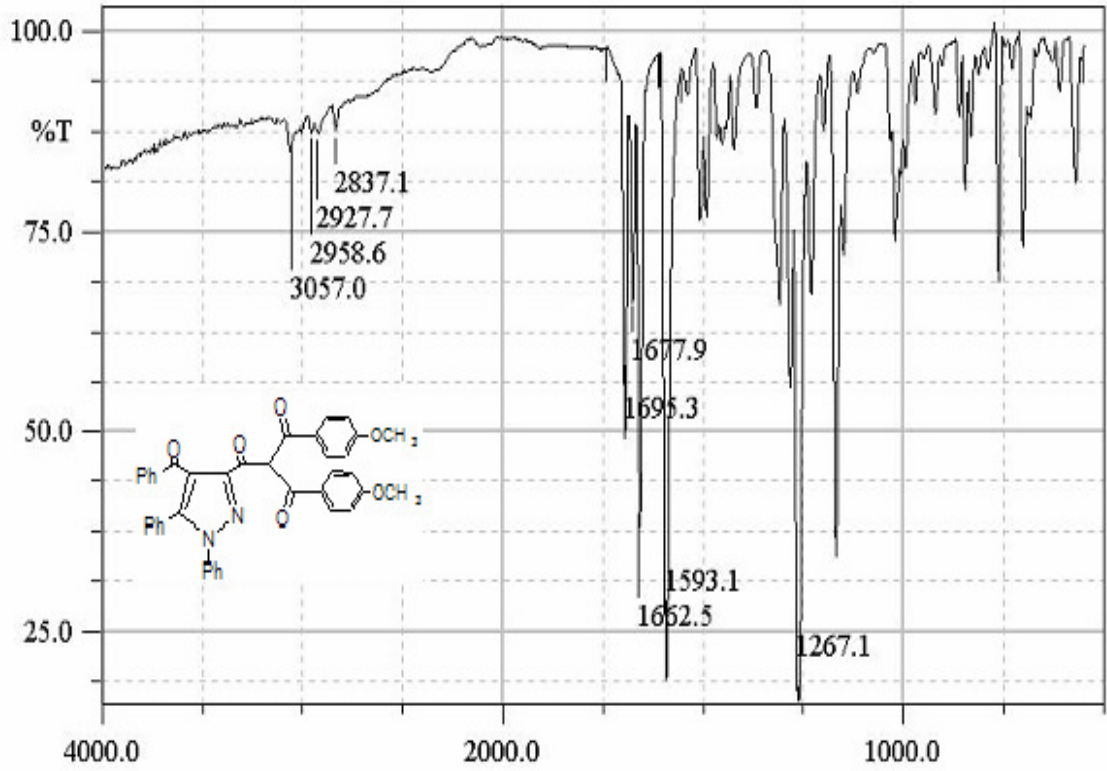
3.3.3.4. 3 Bileşiğinin 1,3-Bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion ile Reaksiyonu

1:1 mol oranında tartılan **3** bileşiği ve 1,3-bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda 30 mL ksilende çözüldü ve magnetik bir karıştırıcı üzerinde karıştırılarak ısıtıldı. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi üzerine yine 1:1 mol oranında tartılan NaH reaksiyon balonuna ilave edildi. NaH ilavesinden hemen sonra reaksiyon ortamında bulanma ve renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için reaksiyon süresinin başlamasından yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilerek ısıtma ve karıştırma daha fazla katı ürün oluşumu gözlenmeye kadar devam ettirildi. Yaklaşık 3 saat süren reaksiyon sonrasında çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözelti ayırma hunisine

aktarılarak doymun NH_4Cl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz ayrıldı. Su fazı ksilen ile ekstrakte edilerek su fazına geçebilecek ürünün geri kazanılması sağlandı. Bütün organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Ksilenin döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılması sonrasında kalan yağimsı ürünün üzerine dietileter ilave edilerek oluşan karışım 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde laboratuar sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan katı süzülerek alındı. TLC analizlerine göre başlangıç maddelerinden farklı olduğu görülen ürün (**DD4**) etil alkolde kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ olarak belirlendi (E.N.: 236°C , M.A.: 634.68 g/mol).

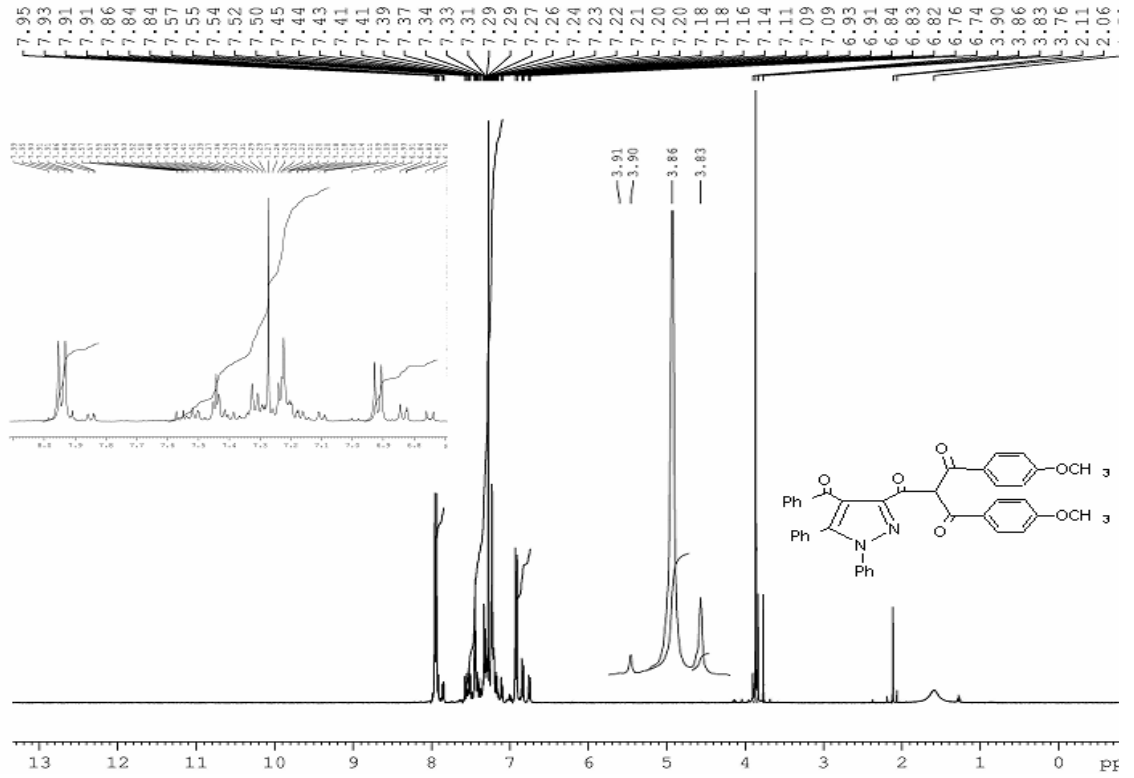


DD4 bileşiğinin Şekil 3.25'deki FT-IR spektrumunda $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler alifatik C-H titreşimlerini, $1678, 1696, 1663\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pikler C=O titreşimlerini temsil etmektedir. $1593\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ arasında karşımıza çıkan pikler, yapıdaki fenil gruplarının C=C gerilme titreşimlerine aittir.

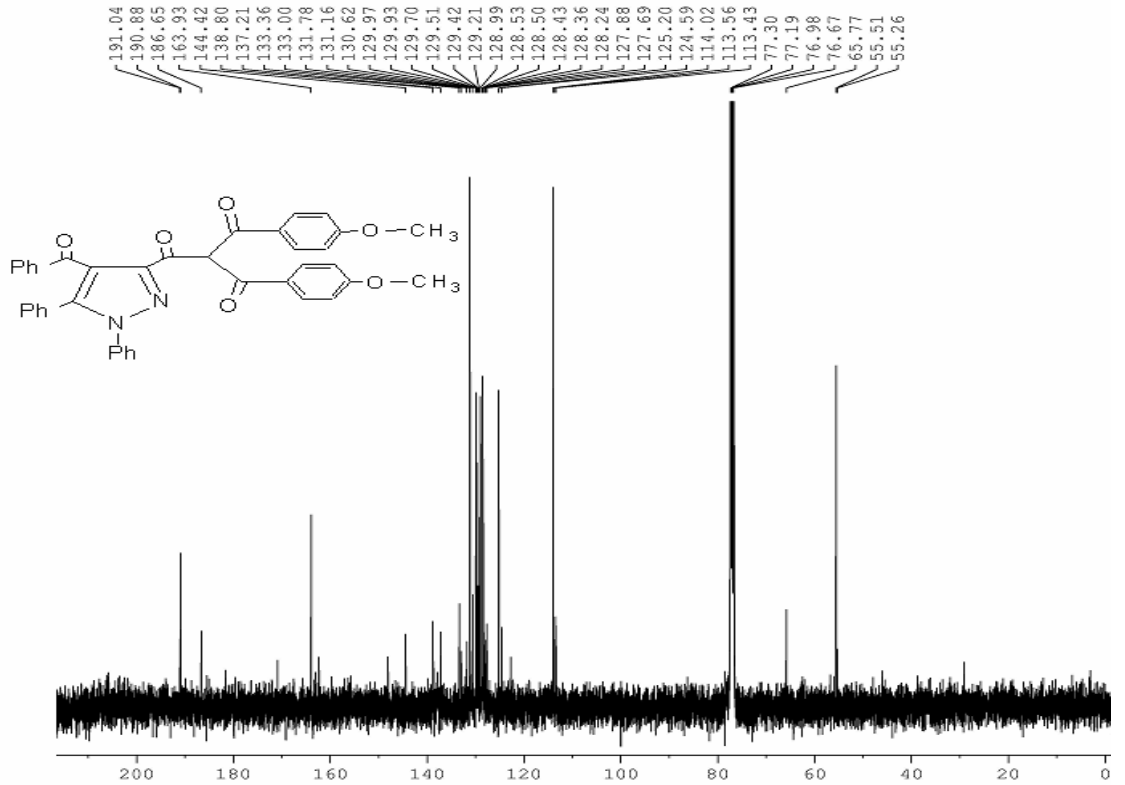


Şekil 3.25. **DD4** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin CDCl_3 'te alınan 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.26'da görülmektedir. Bu spektruma göre 3.86 ppm'de yer alan singlet pik yapıdaki 6 adet metoksi grubu protonlarını, 6.74-7.95 ppm arasında yer alan piklerin yapıdaki 23 adet aromatik halka protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. Yine yapıdaki $-\text{CH}-$ grubu protonlarının aromatik bölgede rezonansa geldiği düşünülmektedir.



Şekil 3.26. DD4 Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.



Şekil 3.27. DD4 Bileşiği için ¹³C-NMR Spektrumu.

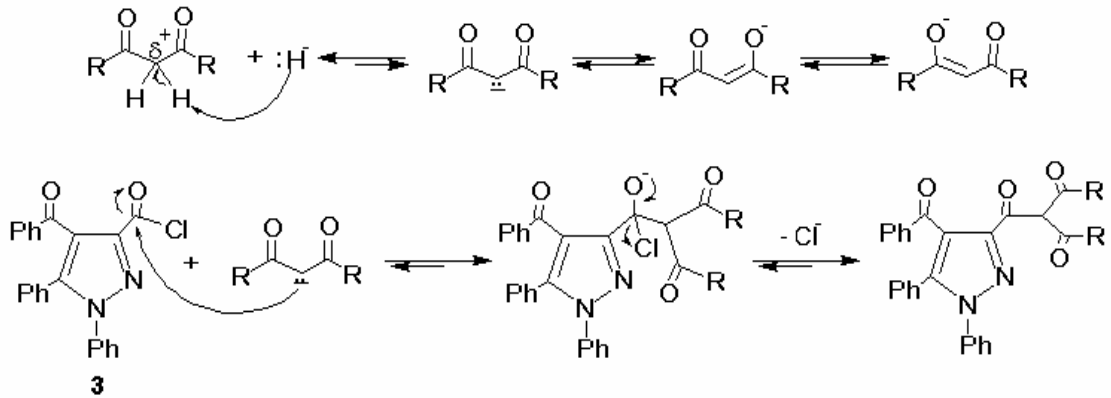
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.95-6.74	3.86
Proton Sayısı:	24	6

DD4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 55.26 ve 55.51 ppm'deki iki pik metoksi gruplarına ait C atomlarını, 65.77 ppm'deki pik $-\text{CH}-$ grubu karbonunu, 113.43-114.02 ppm arasındaki pikler enol yapısına ait karbonları, 124.59-144.42 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 163.93, 186.65, 190.88 ve 191.04 ppm'de görülen pikler ise benzoil gruplarına ait karbonil karbonlarını temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DD4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metoksifenil)-2-[(4-metoksifenil) karbonil] propan-1,3-dion olarak adlandırıldı.

3.3.4. DD1-DD4 Bileşiklerinin Muhtemel Reaksiyon Mekanizması

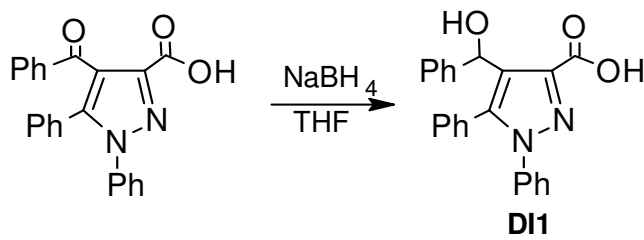


Ortama ilave edilen NaH'den gelen H⁻ iyonu, baz olarak davranır ve 1,3-diketon yapısındaki asidik α -hidrojenini kopararak bir enolat oluşturur. Nükleofilik enolat iyonu ortama ilave edilen pirazol karboksilli asit klorürünün karbonil C atomuna atak ederek tetrahedral ara ürün üzerinden triketo yapısını oluşturur.

3.4. İndirgenme Reaksiyonları

3.4.1. 2 Bileşiğinin NaBH₄ ile Reaksiyonu

Laboratuvar sıcaklığında hazırlanan sistemde temiz, kuru bir balona **2** bileşiğinden 1 mmol (0.37 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF'de çözülerek 1 mmol (0.04 g) NaBH₄ laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Reaksiyon aynı koşullarda 12 saat devam ettirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve 50 gram buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş NaBH₄'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 1 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra, CHCl₃ ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Kloroform fazı döner buharlaştırıcıdan atılarak kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda oluşan ürün (**DI1**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₃H₁₈N₂O₃ olarak belirlendi (E.N.: 194°C, M.A.: 370.40 g/mol).



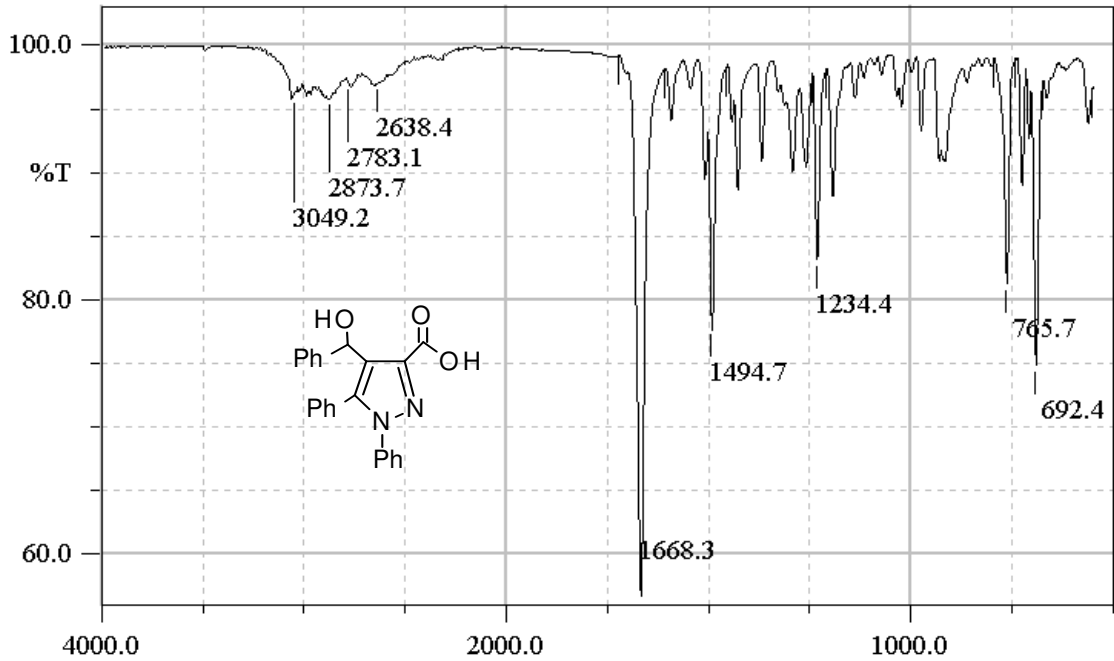
DI1 bileşiğinin Şekil 3.28'de görülen FT-IR spektrumunda 3100-2500 cm⁻¹'de yer alan pik genişlemesi karboksilli asit ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. 3100-3000 cm⁻¹ arasında yer alan pikler aromatik C-H titreşimlerini, 1668 cm⁻¹'de yer alan pik karboksilik asit C=O gerilme titreşimini temsil etmektedir.

Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.29'da görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.26, 5.28 ppm'de görülmekte olan dublet pikin

–CH protonuna, 6.71 ppm’de görülmekte olan pikin –OH grubuna, 7.13-7.39 ppm arasında yer alan piklerin yapıdaki aromatik halka protonlarına, 10.06 ppm’de görülmekte olan pikin ise karboksilli asitin –OH grubuna karşılık geldiği düşünülmektedir.

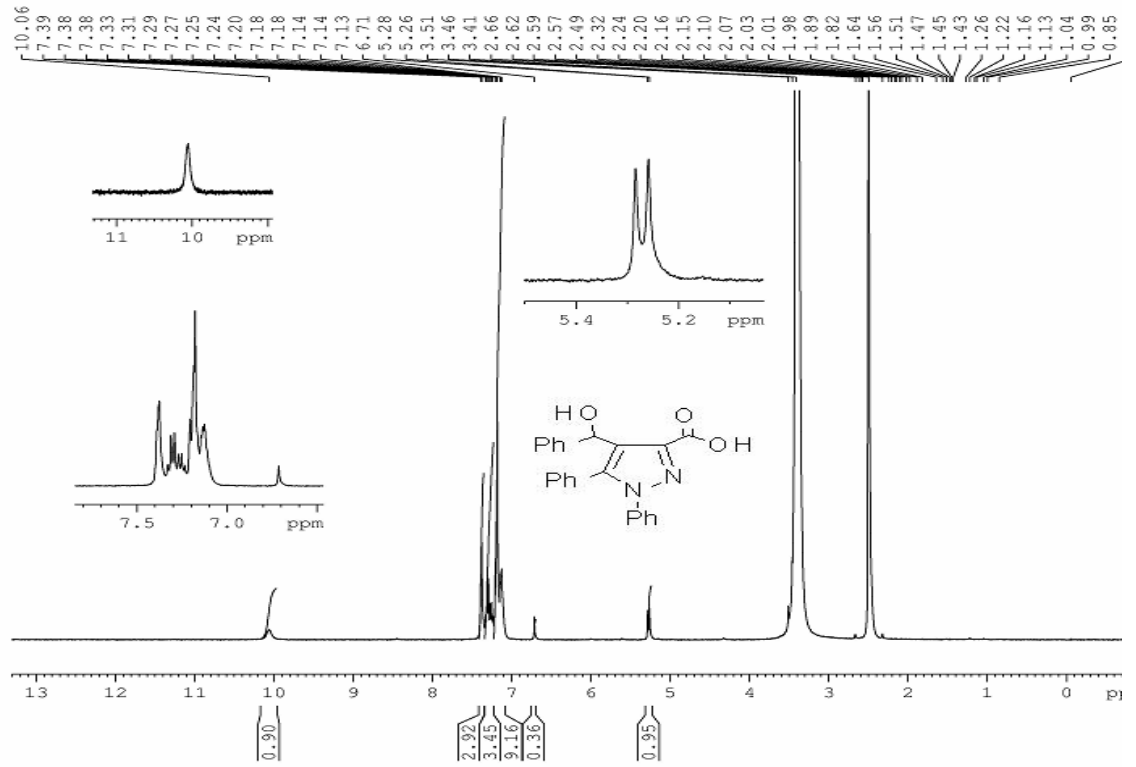
Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.06	7.13-7.39	6.71	5.26, 5.28
Proton Sayısı:	1	15	1	1

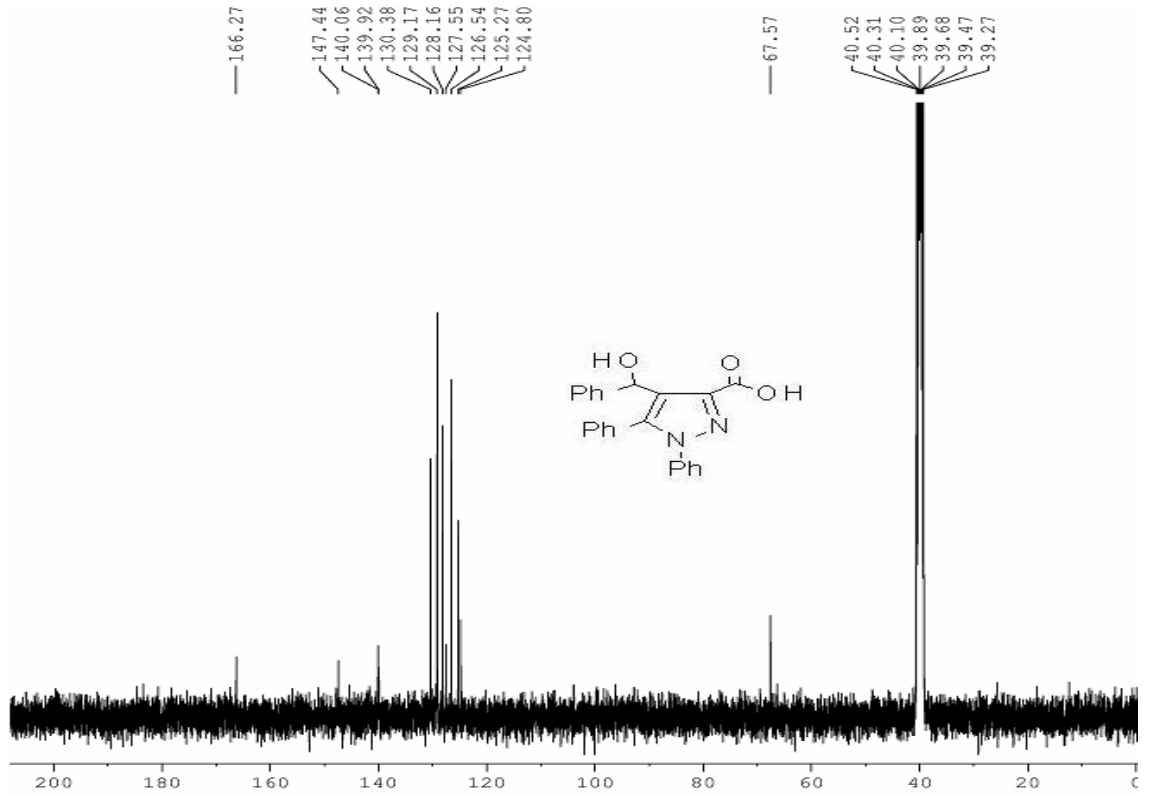


Şekil 3.28. **DI1** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumunda, 67.57 ppm’de görülmekte olan pik sekonder alkol karbon atomunu; 124.80-147.44 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 166.27 ppm’de yer alan pik ise karbonil grubu karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.29. DI1 Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.

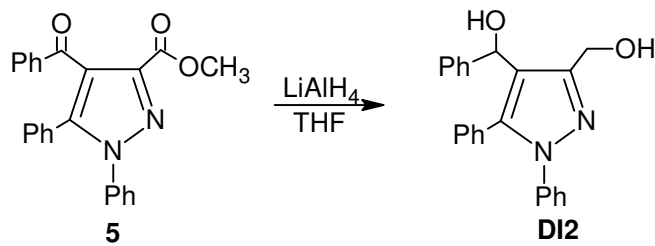


Şekil 3.30. DI1 Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

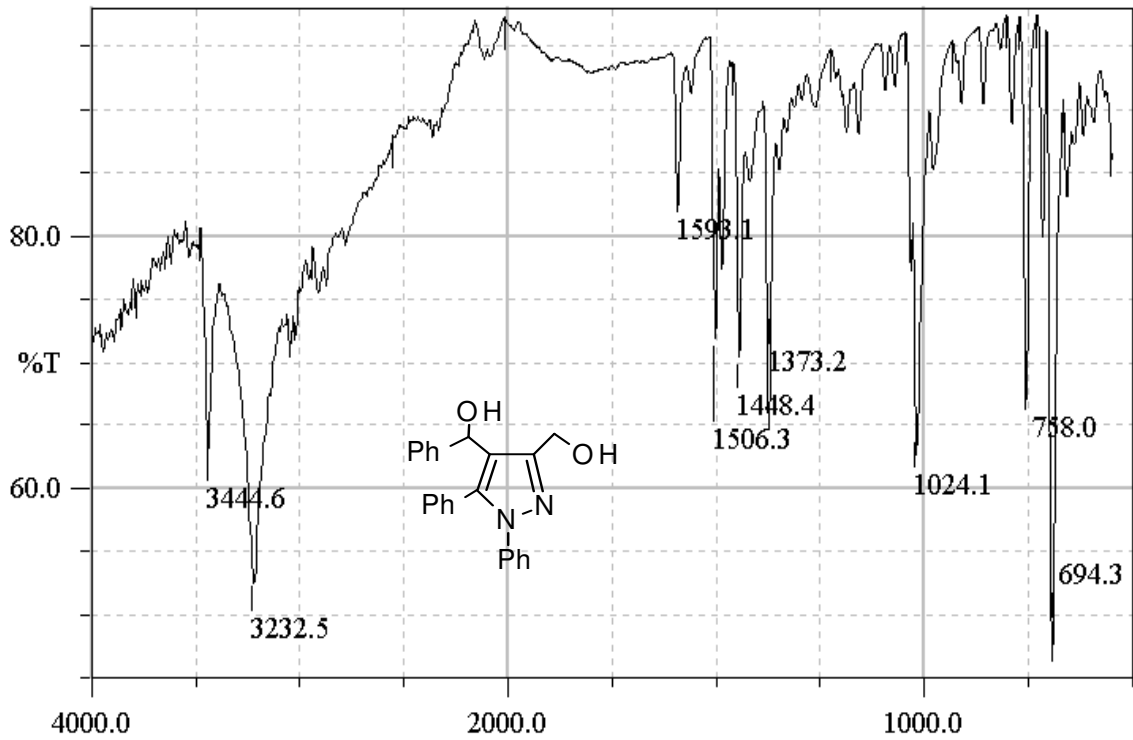
Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit olarak adlandırıldı.

3.4.2. 5 Bileşiğinin LiAlH₄ ile İndirgenme Reaksiyonu

Laboratuar sıcaklığında hazırlanan sistemde temiz, kuru bir balona **5** bileşiğinden 1 mmol (0.37 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF’de çözülerek 1 mmol (0.04 g) LiAlH₄ laboratuar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Ancak oda sıcaklığında uzun sürelerde yapılan reaksiyonlarda dahi başlangıç maddelerinin tamamıyla reaksiyona girmedeği görülerek reaksiyonun sıcakta gerçekleştirilmesine karar verildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 2 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve 50 gram buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş LiAlH₄’ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl₃ ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Reaksiyon ortamında bulunan kloroform döner buharlaştırıcıdan atılarak kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI2**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₃H₂₀N₂O₂ olarak belirlendi (E.N.: 209 °C, M.A.: 356.42 g/mol).

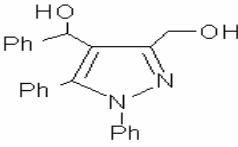


DI2 bileşiğinin Şekil 3.31’de görülen FT-IR spektrumunda 3445 ve 3233 cm^{-1} ’de yer alan pikler alkol –OH gruplarını, 1593-1448 cm^{-1} arasında yer alan pikler ise $\text{C}\equiv\text{N}$ ve yapıdaki fenil gruplarına ait $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. IR spektrumunda, karbonil gruplarının yer almaması karbonil gruplarının indirgendiğinin göstergesidir.



Şekil 3.31. **DI2** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

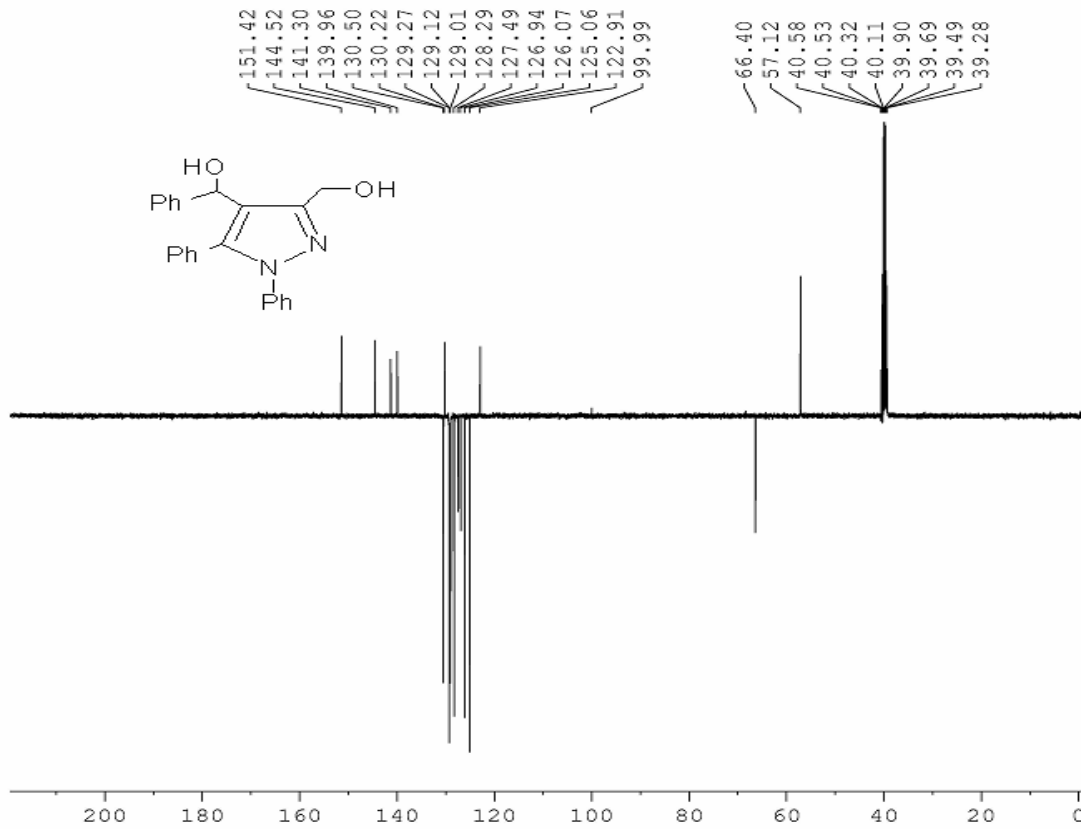
Bileşiğin DMSO- D_6 ’da alınan 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.32’de görülmektedir. Bu spektruma göre; 4.34 ppm’de görülmekte olan (dublet çiftinin üst üste çakışması ile oluşmuş) triplet primer alkol merkez atomuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını, 5.11 ppm’de görülmekte olan triplet $-\text{CH}_2-\text{OH}$ protonunu, 5.62 ppm’de görülen dublet kiral karbona bağlı $-\text{CH}$ protonunu, 5.95 ppm’de görülmekte olan dublet $-\text{CH}-\text{OH}$ protonunu, 7.15-7.38 ppm arasında yer alan pikler ise yapıdaki 15 adet aromatik halka protonlarını ifade etmektedir.



Şekil 3.32. **DI2** Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.38-7.15	5.95	5.62	5.11	4.34
Proton Sayısı:	15	1	1	1	2



Şekil 3.33. **DI2** Bileşiği için ¹³C-APT Spektrumu.

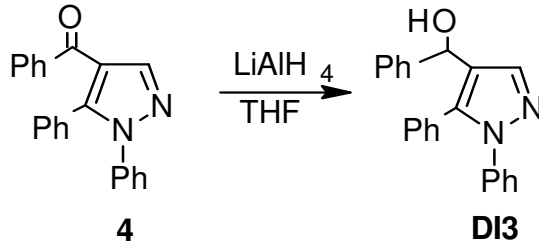
Bileşiğin ¹³C-APT spektrumunda 57.12 ppm'de görülmekte olan pikin primer alkol karbonunu; 66.40 ppm'de görülmekte olan pikin kiral karbonu, 122.91-151.42 ppm arasında yer alan piklerin ise aromatik karbonları temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-3-hidroksimetil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

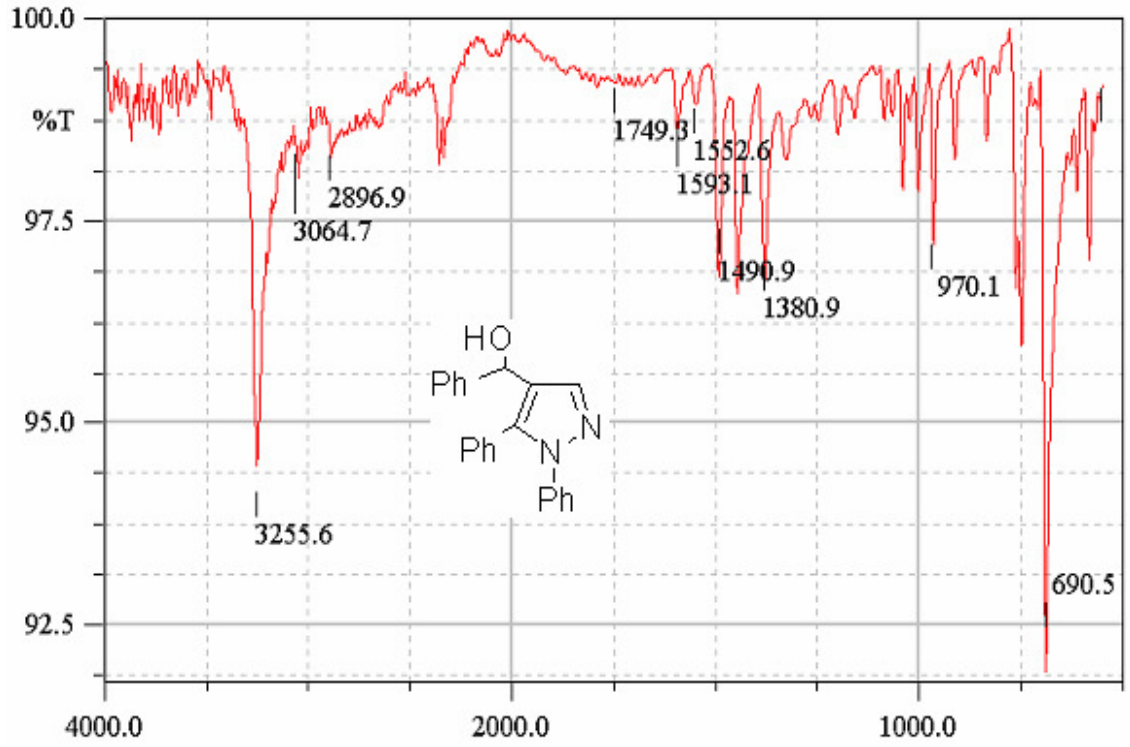
3.4.3. 4 Bileşiğinin LiAlH₄ ile Reaksiyonu

Laboratuar sıcaklığında temiz, kuru bir balona **4** bileşiğinden 1 mmol tartılarak konuldu. 30 mL THF'de çözülerek 1 mmol (0.04 g) LiAlH₄ laboratuar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Ancak reaksiyonun sıcakta gerçekleştirilmesinin verimi artırdığı gözlenerek

reaksiyon sıcakta gerçekleştirildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 2 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve 50 gram buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş LiAlH_4 'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik faz toplandı ve kloroform uzaklaştırılarak kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI3**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ olarak belirlendi (E.N.: 195°C , M.A.: 326.39 g/mol).



DI3 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3256 cm^{-1} 'de yer alan pikin alkol O-H gerilme titreşimini temsil ettiği düşünülmektedir. $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler aromatik, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler aliftik C-H gerilmelerini temsil eder. Karbonil bölgesinde pikin yer almayışı indirgenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

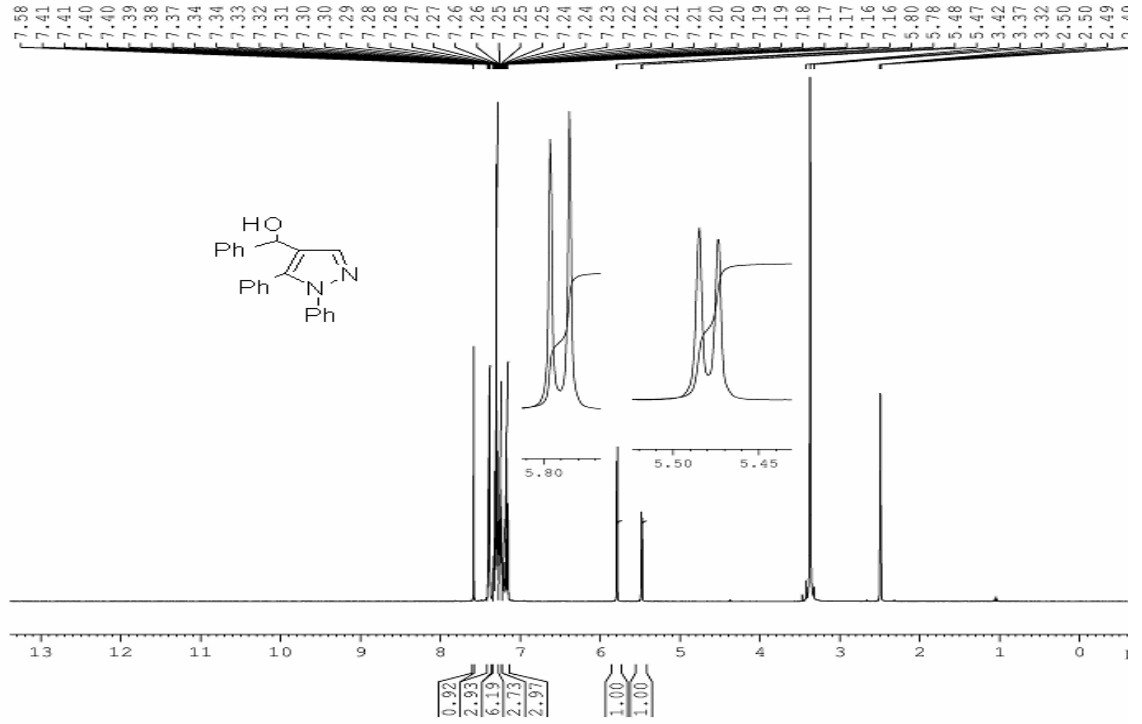


Şekil 3.34. **DI3** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

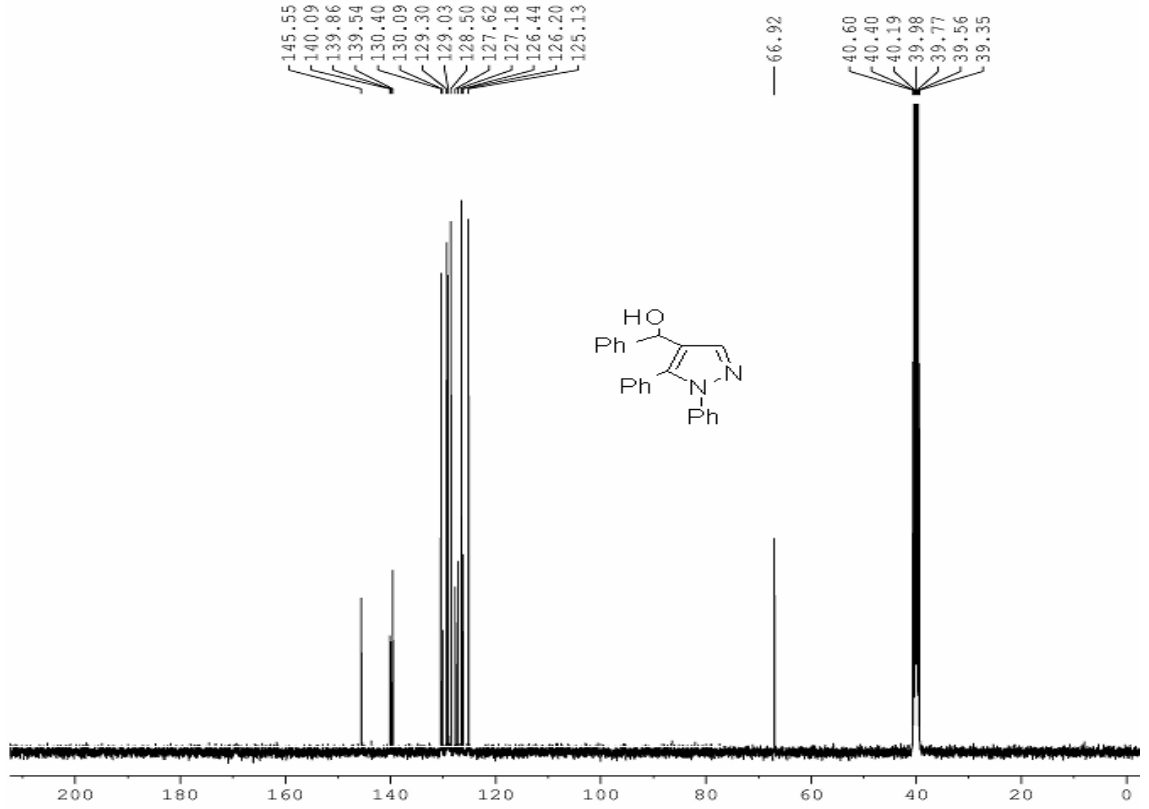
Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.35'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.47-5.48 ppm'de görülmekte olan dublet pik alkol hidroksil grubunu, 5.78-5.80 ppm'de görülmekte olan dublet pik ise kiral karbona bağlı protonu, 7.16-7.58 ppm arasında yer alan pikler ise yapıdaki aromatik halka protonlarını ifade etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.58-7.16	5.80-5.78	5.48-5.47
Proton Sayısı:	16	1	1



Şekil 3.35. DI3 Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.



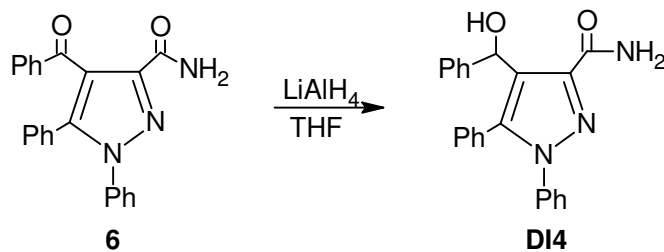
Şekil 3.36. DI3 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu.

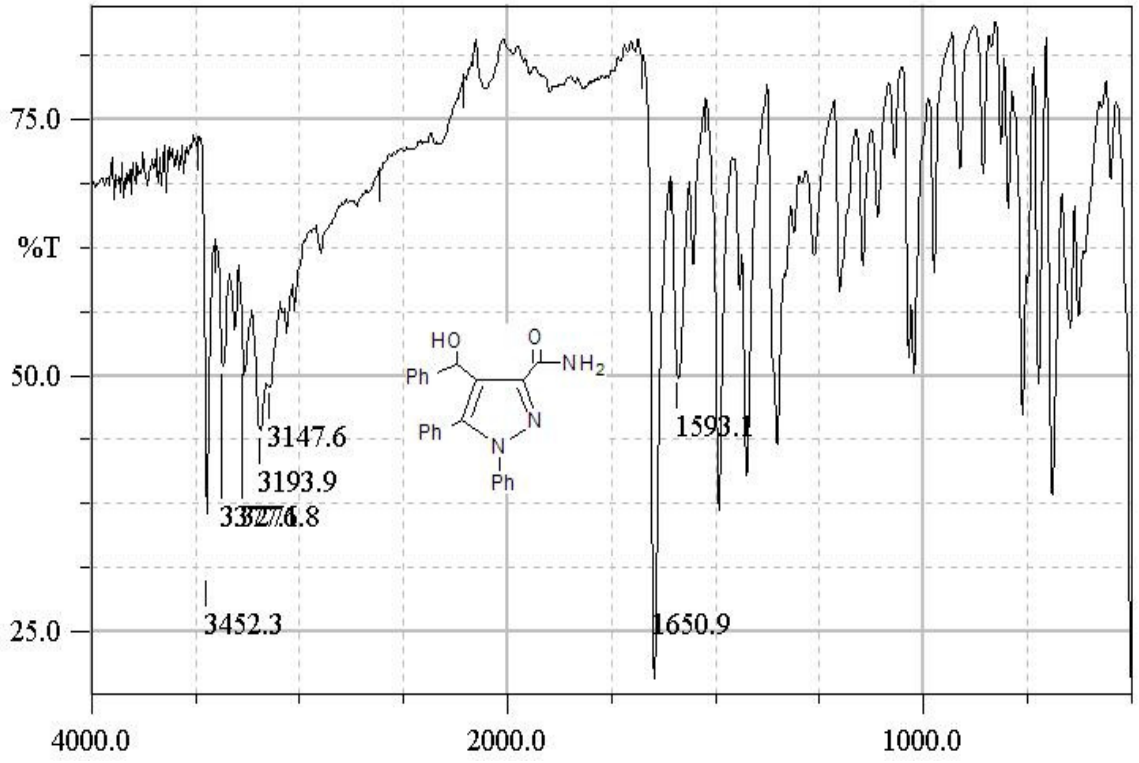
DI3 bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.36'da görülmektedir. Bu spektruma göre; 66.92 ppm'de görülmekte olan pik, kiral karbonu, 125.13-145.55 ppm arasında yer alan pikler ise aromatik karbonları temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI3** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

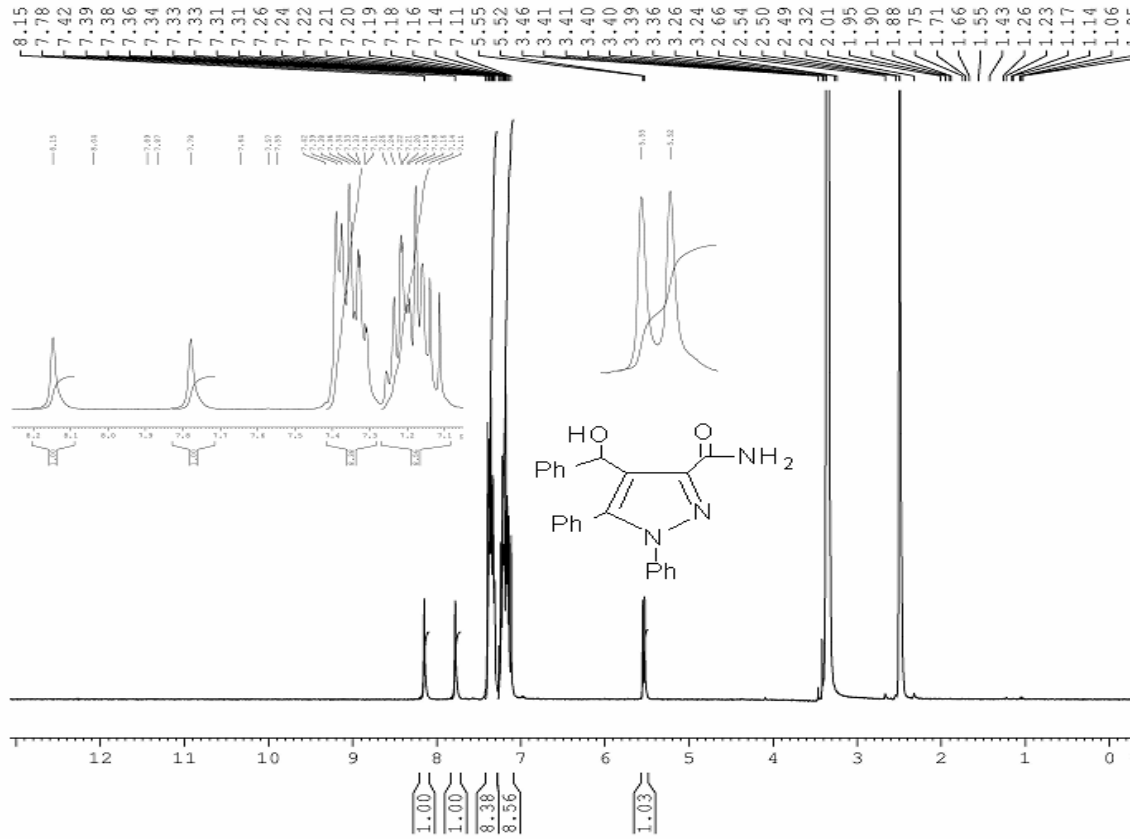
3.4.4. 6 Bileşiğinin LiAlH_4 ile Reaksiyonu

Laboratuar sıcaklığında temiz, kuru bir balona **6** bileşiğinden 1 mmol (0.3 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF'de çözülerek 1 mmol (0.04 g) LiAlH_4 laboratuar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Reaksiyon, geri soğutucu altında 2 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve 50 gram buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş LiAlH_4 'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik fazlar birleştirildi ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI4**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ olarak belirlendi (E.N.: 206 °C, M.A.: 369.42 g/mol).





Şekil 3.37. **DI4** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.



Şekil 3.38. **DI4** Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

DI4 bileşiğinin Şekil 3.37’de görülen FT-IR spektrumunda, 3452 cm^{-1} ’de görülen pik O-H gerilme titreşimini, 3300-3100 cm^{-1} arasında yer alan iki adet pik $-\text{NH}_2$ grubunu, 3100-3000 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik C-H gerilmelerini, 1651 cm^{-1} ’de görülen pik amit $-\text{C}=\text{O}$ grubunu, 1593-1450 cm^{-1} arasında yer alan pikler ise $\text{C}\equiv\text{N}$ ve yapıdaki fenil gruplarına ait $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme titreşimlerini temsil etmektedir.

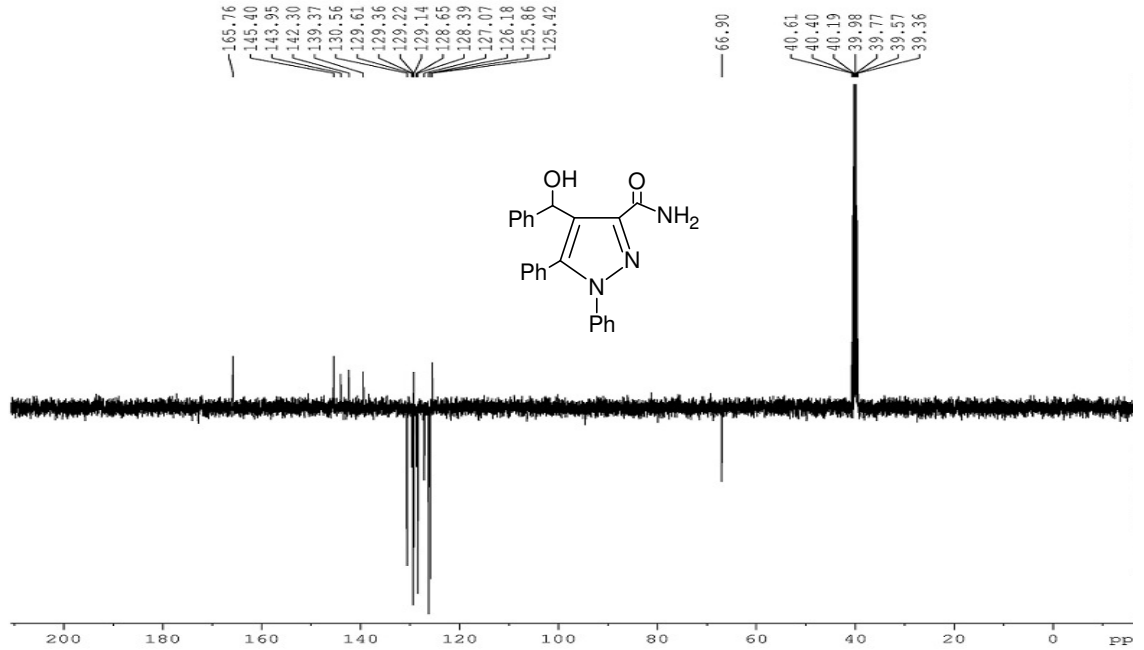
Bileşiğin DMSO- D_6 ’da alınan 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.38’de görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.52 ve 5.55 ppm’de görülen dublet pikin kiral karbona bağlı protonu, 7.11-7.42 ppm arasında yer alan piklerin ise yapıdaki aromatik halka protonlarını, 7.78 ve 8.15 ppm’de görülmekte olan iki adet pikin ise $-\text{NH}_2$ protonlarını ifade ettiği düşünülmektedir. Yapıdaki kiral karbona bağlı $-\text{OH}$ protonunun ise, aromatik bölgenin integrasyonundan yola çıkılarak aromatik bölgede rezonansa geldiği düşünülmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	8.15-7.78	7.42-7.11	5.55, 5.52
Proton Sayısı:	2	16	1

Bileşiğin ^{13}C -APT spektrumunda ise; 66.90 ppm’de görülmekte olan pik kiral karbonu, 125.42-145.40 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 165.76 ppm’de görülen pik ise amit $-\text{C}=\text{O}$ grubuna ait karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksamit olarak adlandırıldı.

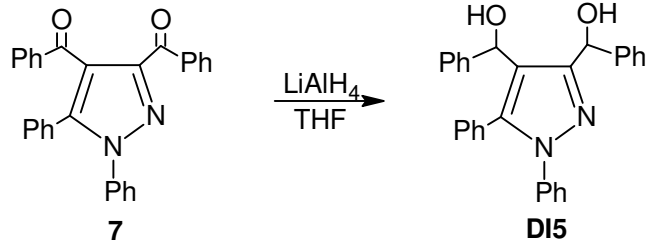


Şekil 3.39. **DI4** Bileşiği için ¹³C-APT Spektrumu.

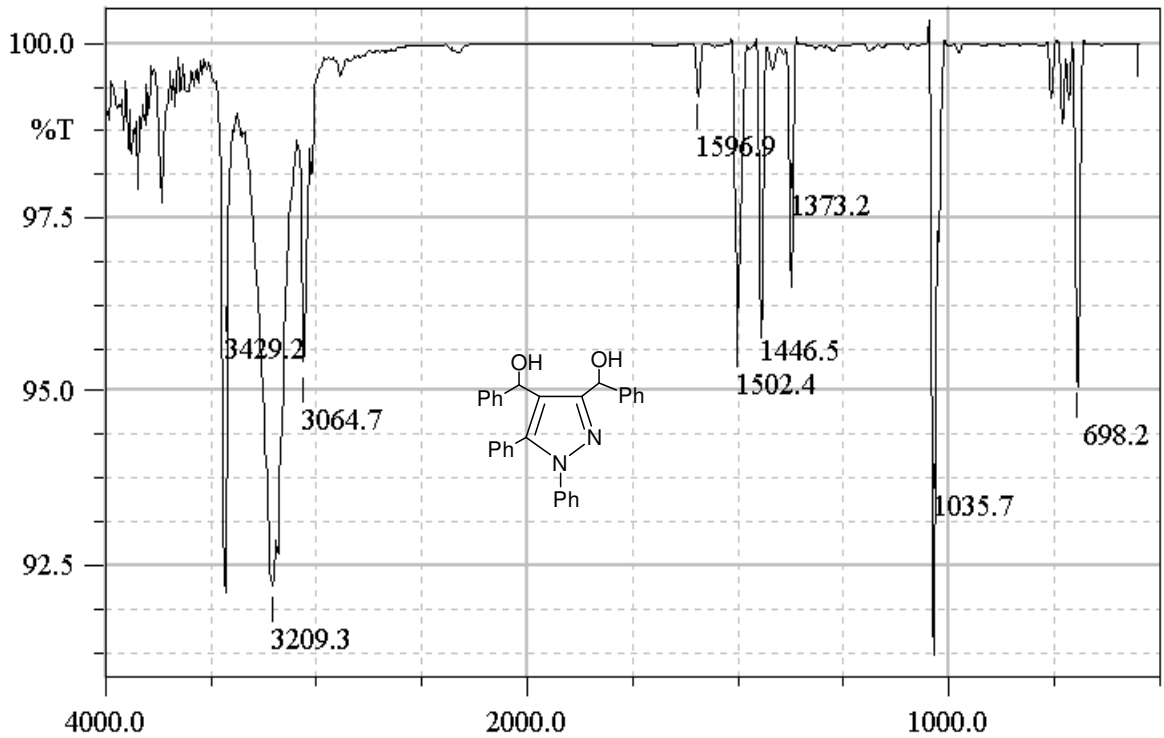
3.4.5. 7 Bileşiğinin LiAlH₄ ile Reaksiyonu

Laboratuvar sıcaklığında temiz,kuru bir balona **7** bileşiğinden 1 mmol (0.3 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF' de çözülerek 1 mmol (0.04 g) LiAlH₄ laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş LiAlH₄'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl₃ ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik fazlar birleştirildi ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI5**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel

analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{29}H_{24}N_2O_2$ olarak belirlendi (E.N.: 186 °C, M.A.: 432.51 g/mol).

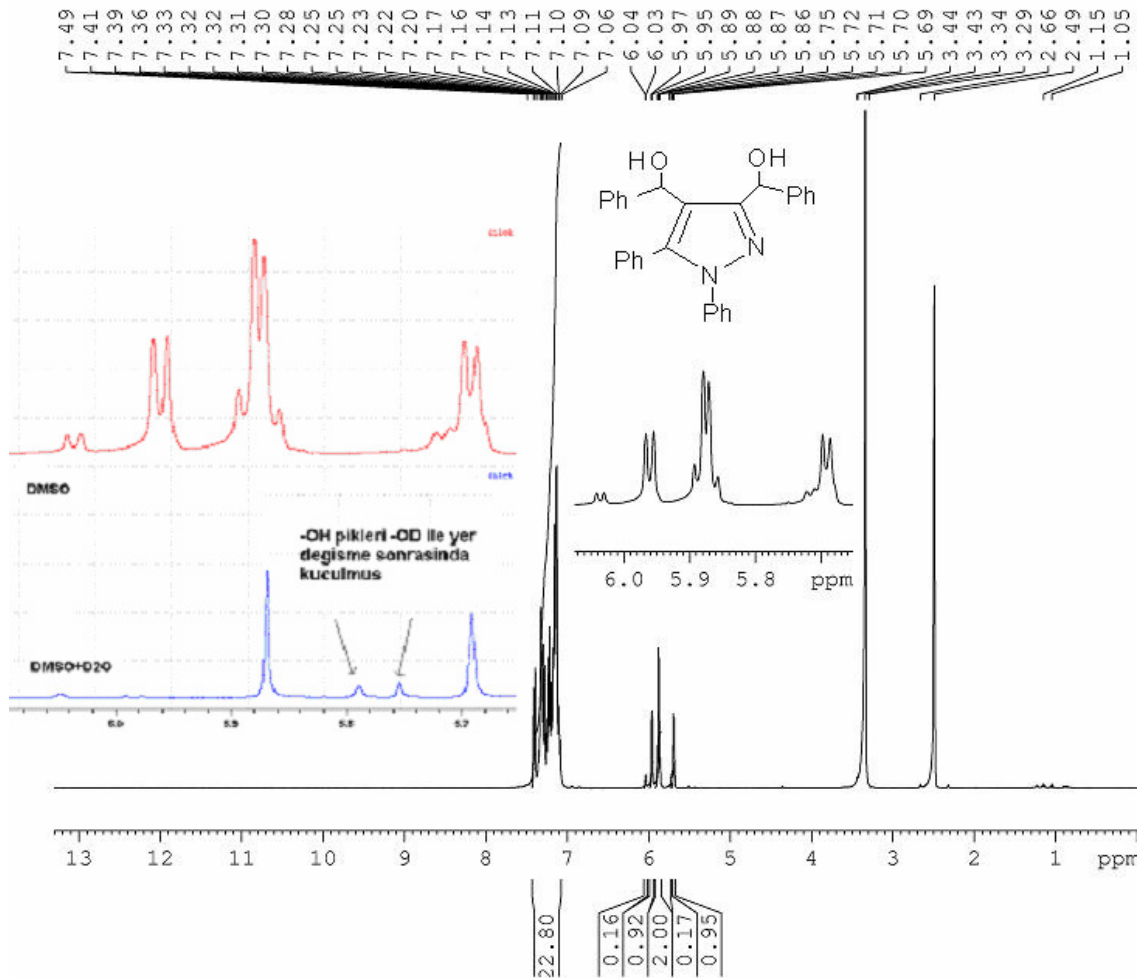


Bileşiğin Şekil 3.40'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3429 ve 3209 cm^{-1} 'de görülen pikler O-H gerilmelerini, 3100-3000 cm^{-1} arasında görülen pikler ise aromatik C-H gerilmelerini temsil eder. Spektrumda C=O gerilme titreşimi bölgesinde pik görülmüyor olması, başlangıç maddesindeki iki karbonil grubunun da indirgendüğünü göstermektedir.



Şekil 3.40. **DI5** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO-d₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.41'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.69, 5.70 ppm ve 5.95, 5.97 ppm'de görülmekte olan dublet piklerin kiral karbonlara bağlı –CH protonlarını, 5.87, 5.88 ppm' de yer alan iki adet üstüste çakışmış dubletin –OH protonlarını, 7.06-7.49 ppm arasında yer alan piklerin ise yapıdaki 20 adet aromatik halka protonlarını ifade ettiği düşünülmektedir. Spektrumda bileşiğin D₂O değişimine de yer verilmiştir. Çözücüye eklenen birkaç damla D₂O bileşikteki –OH veya –NH protonlarıyla kolaylıkla yer değiştirerek spektrumda bu protonların yer almamasına ya da küçülmesine neden olmaktadır. Burada da D₂O eklenmesiyle hem spektrum biraz daha yukarı alana kaymış, kiral –CH pikleri –OD'den dolayı yarıлма vermediğinden singlete dönüşmüş, –OH pikleri ise –OD' ye dönüştüğünden spektrumda küçülerek yer almıştır. –OH piklerinin belirlenemediği durumlarda D₂O değişimi bu şekilde kullanılarak bileşikteki varlığı kesinleştirilebilir.

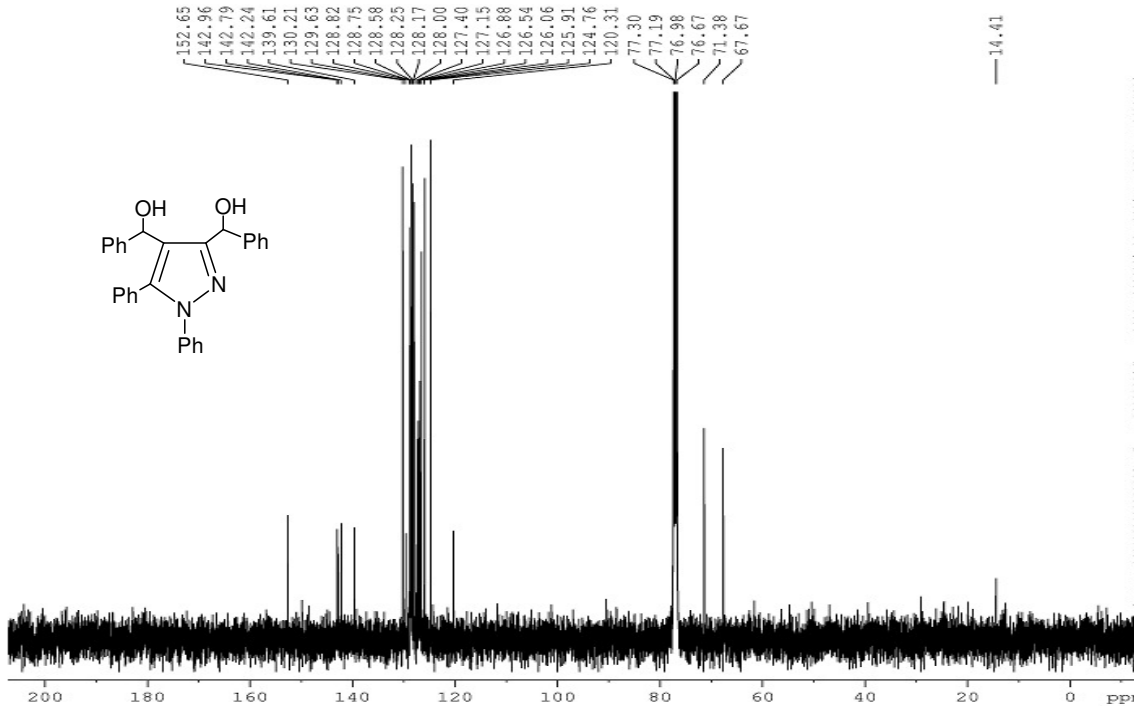


Şekil 3.41. **DI5** Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.49-7.06	5.97, 5.95	5.88, 5.87	5.70, 5.69
Proton Sayısı:	20	1	2	1

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumlarında ise; 67.67 ve 71.38 ppm'de görülmekte olan iki adet pikin kiral karbonları, 120.31-152.65 ppm arasında yer alan piklerin aromatik karbonları temsil ettiği düşünülmektedir. Başlangıç maddesine ait $-\text{C}=\text{O}$ gruplarının ^{13}C -NMR spektrumunda yer almıyor olması ve yukarı alanda yer alan iki adet $-\text{CH}$ pikinin varlığı yapıyı desteklemektedir.



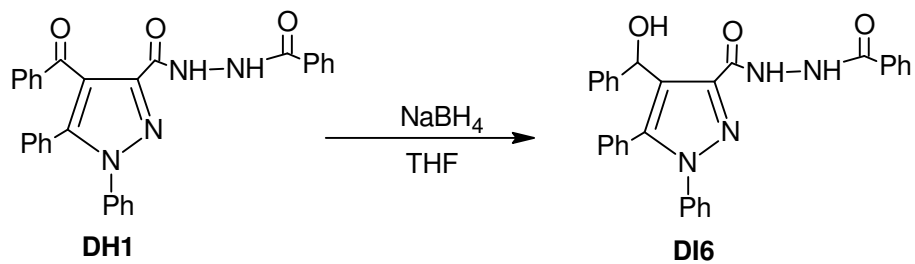
Şekil 3.42. **DI5** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-3,4-di[hidroksi(fenil)metil]-1H-pirazol olarak adlandırıldı.

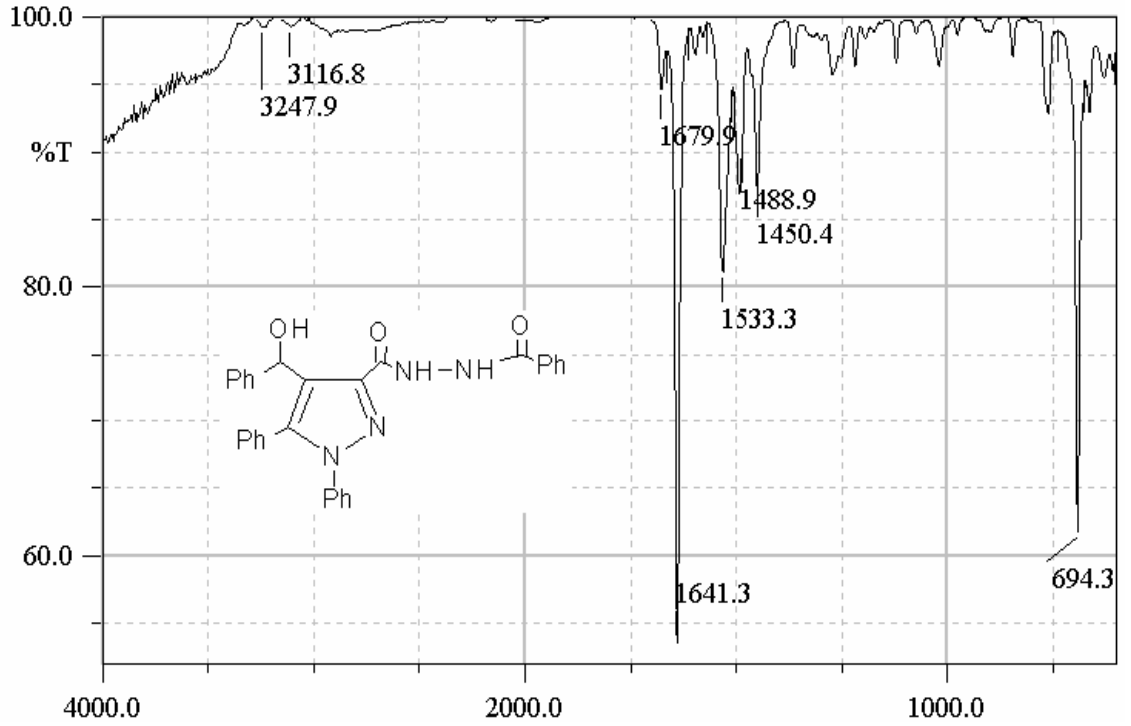
3.5 DH Serisi Bileşiklerin İndirgenmesi

3.5.1. DH1 Bileşiğinin NaBH₄ ile Reaksiyonu

Laboratuvar sıcaklığında temiz, kuru bir balona **DH1** bileşiğinden 1 mmol (0.5 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF’de çözülerek 1 mmol (0.04 g) NaBH₄ laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş NaBH₄’ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl₃ ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik fazlar birleştirildi ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI6**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₃₀H₂₄N₄O₃ olarak belirlendi (E.N.: 127-128 °C, M.A.: 488.54 g/mol).



Bileşiğin Şekil 3.43’deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3248-3117 cm⁻¹ arasında görülen piklerin O-H ve N-H gerilmelerini, 1680 ve 1642 cm⁻¹’de görülen pikin C=O gerilmelerini, 1533-1450 cm⁻¹ arasında yer alan piklerin ise aromatik halkalardaki C=N ve C=C gerilmelerini temsil ettiği düşünülmektedir.



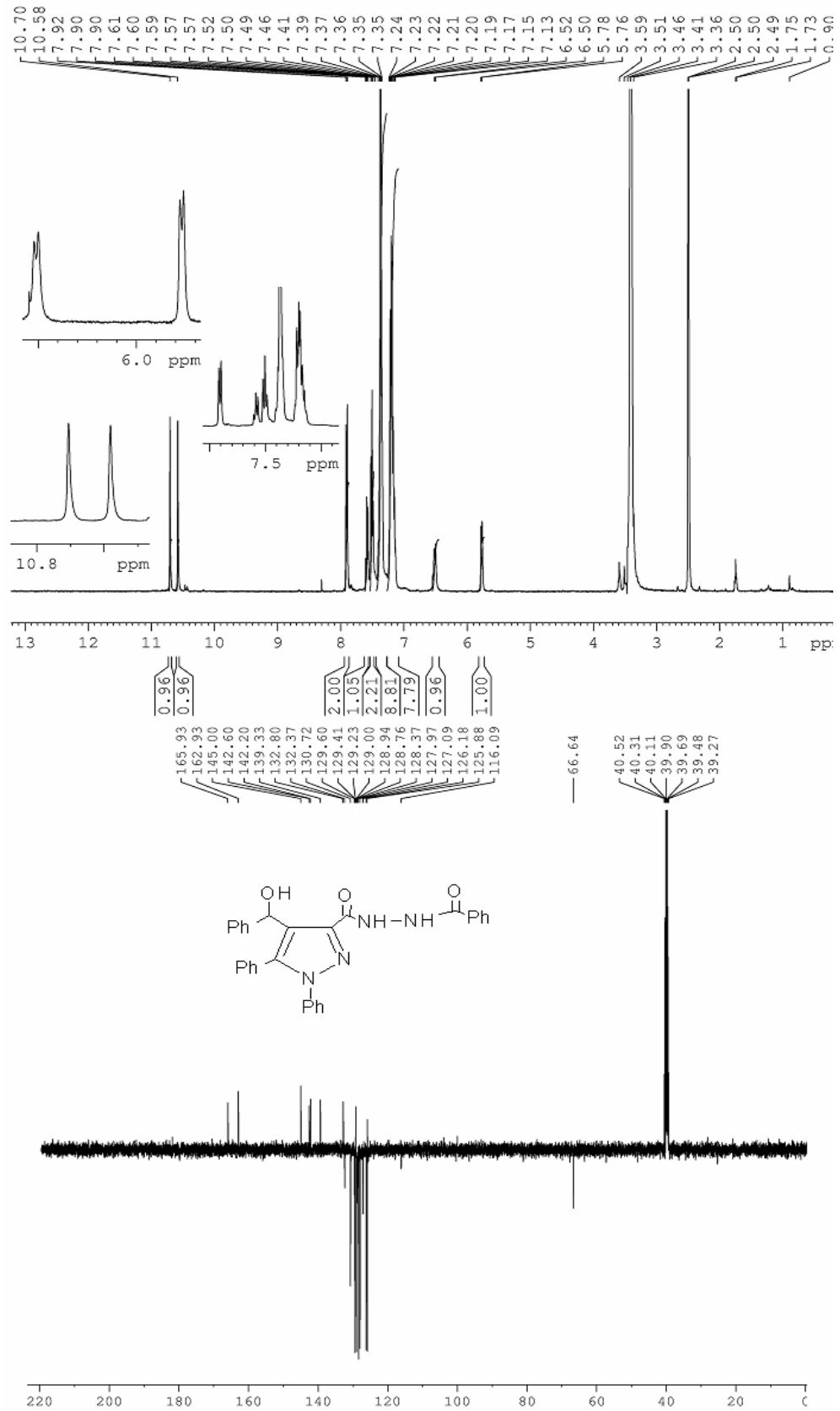
Şekil 3.43. **DI6** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.44'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.76, 5.78 ppm'de görülen dublet kiral –CH protonuna, 6.50, 6.52 ppm'de görülen dublet pik ise –OH protonuna aittir ve bu iki proton birbirinden dolayı yarıлма gösterir. 7.13-7.92 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.58 ve 10.70 ppm'de görülmekte olan pikler ise –NH- protonlarını temsil eder.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.70, 10.58	7.92-7.13	6.52, 6.50	5.78, 5.76
Proton Sayısı:	2	20	1	1

Bileşiğin ¹³C-APT spektrumlarında ise; 66.64 ppm'de görülmekte olan pik kiral karbonu, 116.09-145.00 ppm arasında yer alan piklerin aromatik bölge karbonlarını, 162.93 ve 165.93 ppm'de yer alan piklerin ise, hidrazit karbonil karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

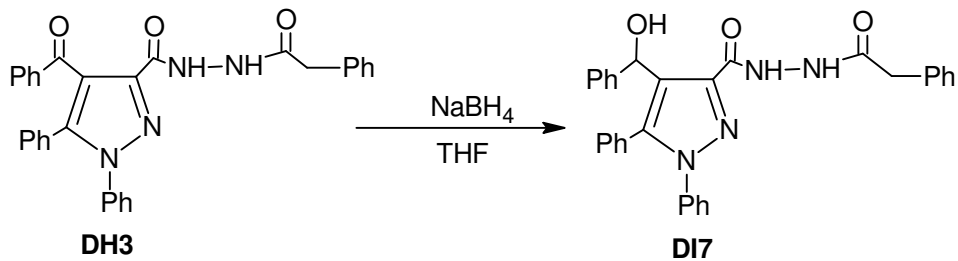


Şekil 3.44. **DI6** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumları.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI6** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N'-benzoil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

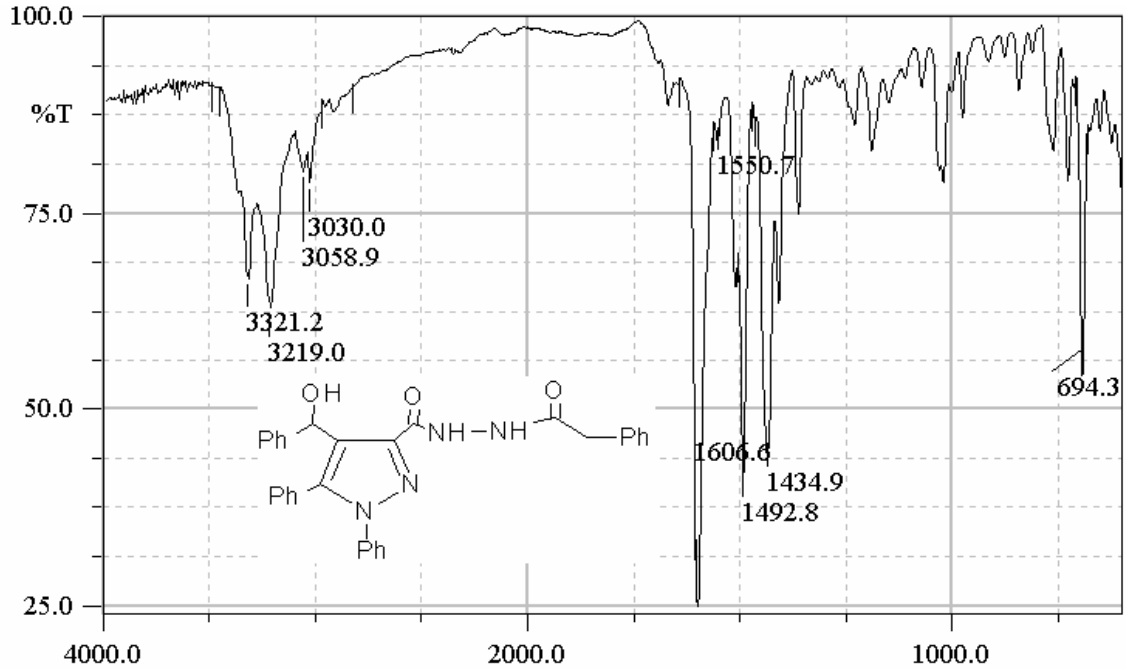
3.5.2. DH3 Bileşiğinin NaBH₄ ile Reaksiyonu

Laboratuvar sıcaklığında hazırlanan sistemde temiz, etüvde kurutulmuş bir balona **DH3** bileşiğinden 1 mmol (0.5 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF' de çözülerek 1 mmol (0.04 g) NaBH₄ laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş NaBH₄'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl₃ ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik fazlar birleştirildi ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DI7**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₃₁H₂₆N₄O₃ olarak belirlendi (E.N.: 121-122 °C, M.A.: 502.56 g/mol).



DI7 bileşiğinin Şekil 3.45'te görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3321-3219 cm⁻¹, de görülen piklerin N-H ve O-H gerilmelerini, 3100-3000 cm⁻¹ arasında görülen piklerin aromatik C-H gerilmelerini, 3000-2800 cm⁻¹ arasında görülen piklerin alifatik C-H gerilmelerini, 1687 cm⁻¹ arasında görülen piklerin ise hidrazit C=O gerilme

titreşimlerini, $1666-1435\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen piklerin ise aromatik halkalardaki $\text{C}\equiv\text{N}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilme titreşimlerini ifade ettiği düşünülmektedir.

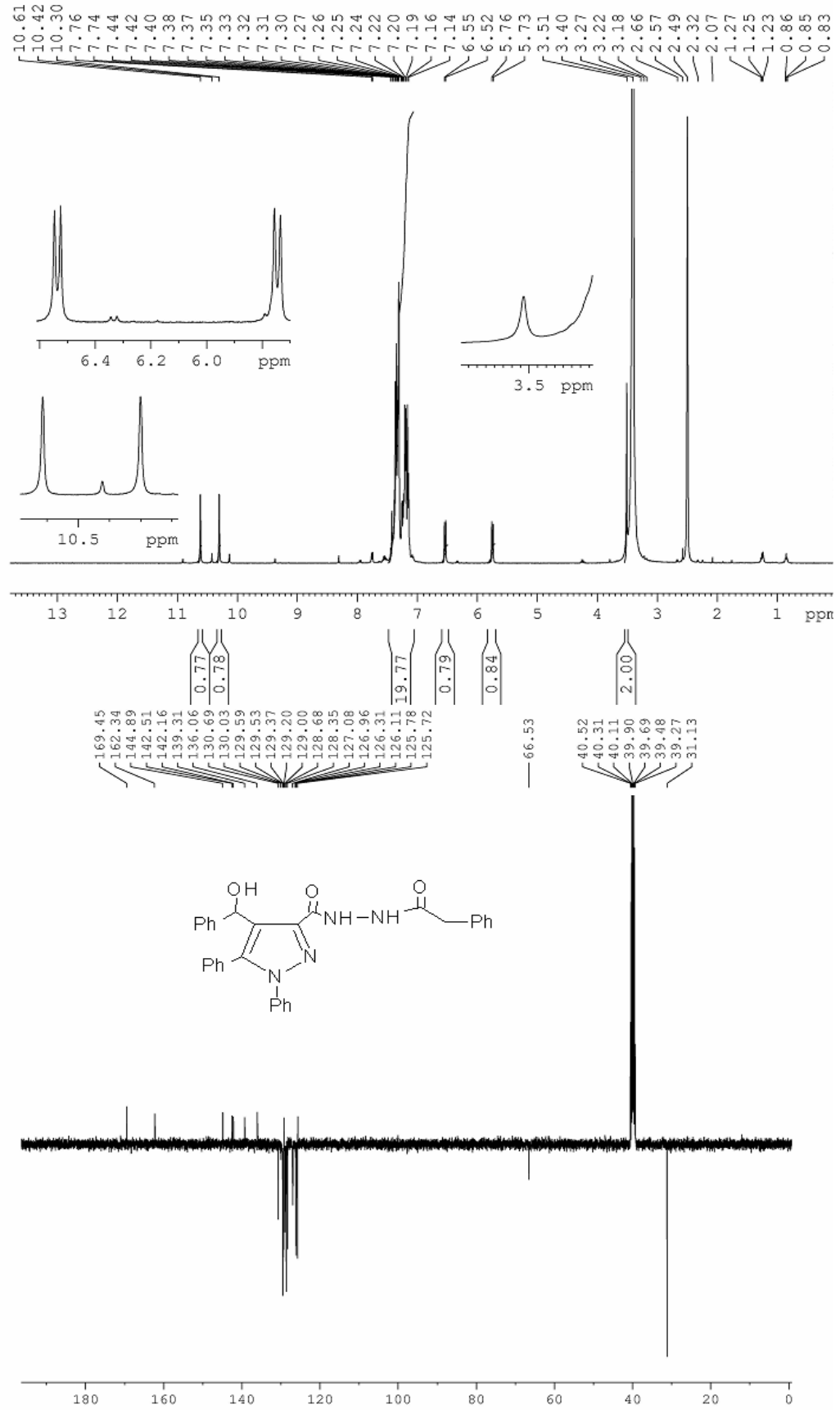


Şekil 3.45. **DI7** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO- D_6 'da alınan 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.46'da görülmektedir. Bu spektruma göre; 3.51 ppm'de yer alan singlet pik $-\text{CH}_2-$ protonlarını, 5.73, 5.76 ppm'de görülen dublet $-\text{CH}$ protonunu, 6.52, 6.55 ppm'de görülen dublet pik $-\text{OH}$ protonunu, 7.14-7.76 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.30 ve 10.61 ppm'de görülmekte olan pikler ise $-\text{NH}-$ protonlarını temsil eder.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	10.61, 10.30	7.76-7.14	6.55, 6.52	5.76, 5.73	3.51
Proton Sayısı:	2	20	1	1	2



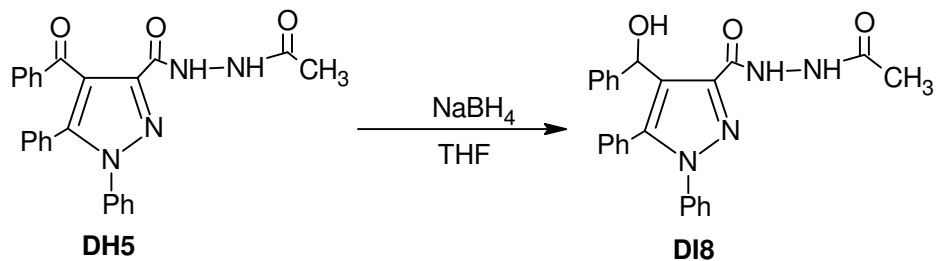
Şekil 3.46. **DI7** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -APT spektrumlarında ise; 31.13 ppm'de görülen pik $-\text{CH}_2-$ karbonunu, 66.53 ppm'de görülmekte olan pik kiral karbonu, 125.72-144.89 ppm arasında yer alan pikler aromatik bölge karbonlarını, 162.34 ve 169.45 ppm'de yer alan pikler ise, hidrazit karbonil karbonlarını temsil etmektedir.

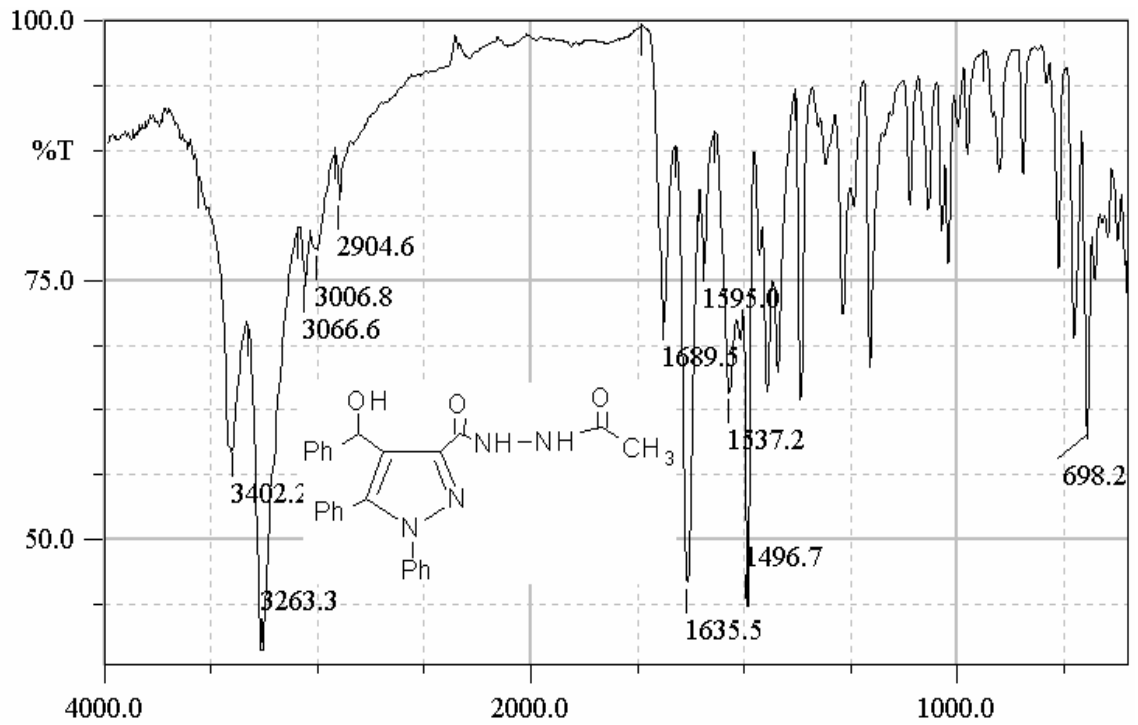
Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI7** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N'-fenilasetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

3.5.3. DH5 Bileşiğinin NaBH_4 ile Reaksiyonu

Laboratuvar sıcaklığında temiz, kuru bir balona **DH5** bileşiğinden 1 mmol (0.4 g) tartılarak konuldu. 30 mL THF' de çözülerek 1 mmol (0.04 g) NaBH_4 laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklendi. İlk eklemenin hemen ardından gözlenen katı oluşumu aynı zamanda ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı belirlendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 3 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek içinde 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarıldı. Reaksiyona girmemiş NaBH_4 'ün hidroliz edilmesini sağlamak üzere 12 saat aynı çözelti içerisinde magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilerek oluşan anorganik tuzlarla ürünün ayrılması sağlandı. Organik fazlar birleştirildi ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı madde (**DI8**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$ olarak belirlendi (E.N.: 298-299 °C, M.A.: 426.47 g/mol).

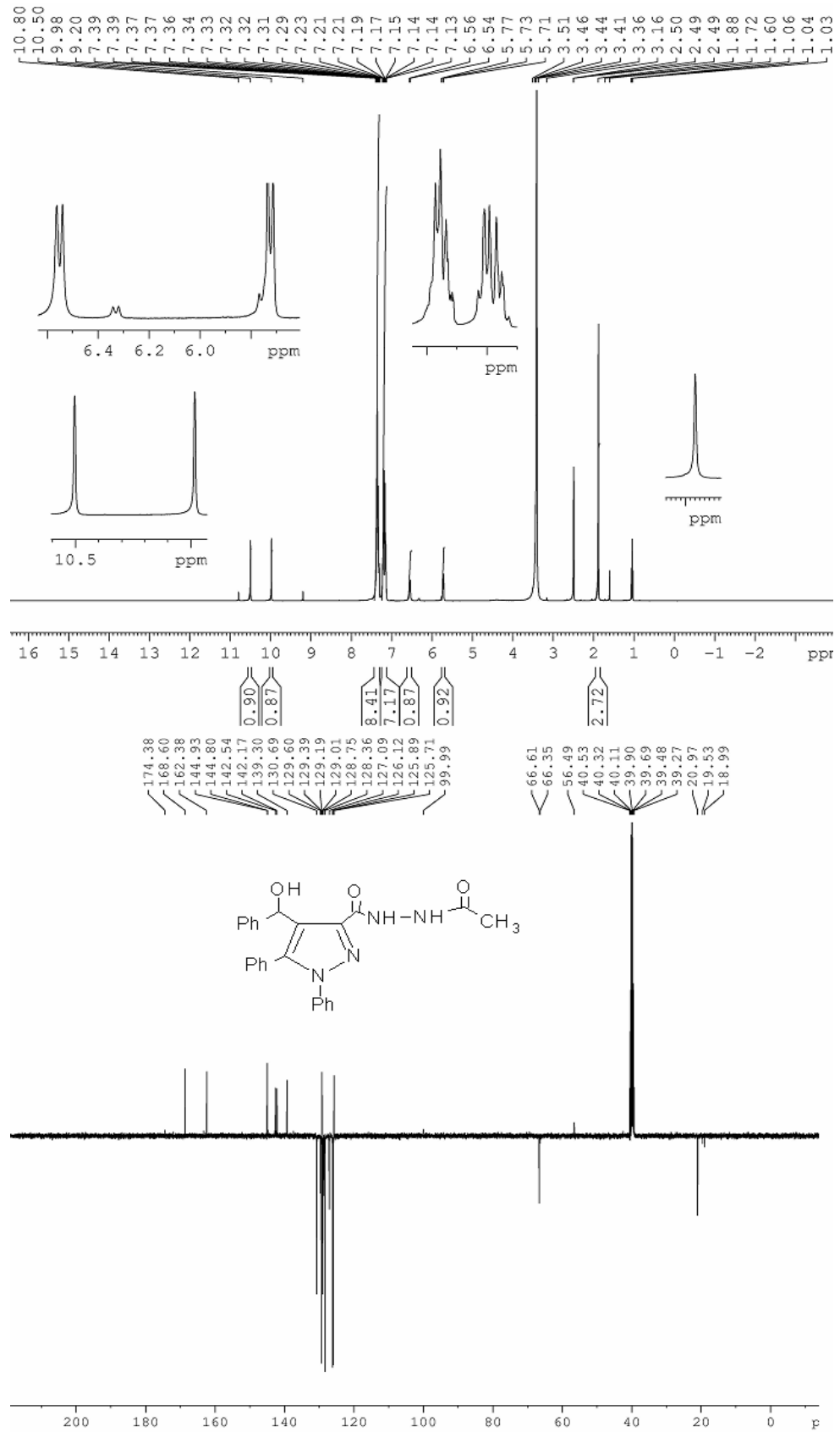


DI8 bileşiğinin FT-IR spektrumu Şekil 3.47’de görülmektedir. Bu spektruma göre, 3402, 3263 cm^{-1} ’de yer alan pikler bileşiğin yapısındaki N-H ve O-H gerilmelerini, 3100-3000 cm^{-1} ’de yer alan pikler aromatik C-H gerilmelerini, 1690, 1636 cm^{-1} ’de görülen pikler ise hidrazit karbonil gruplarının C=O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Yine C $\equiv$ N ve fenil gruplarına ait C=C gerilme titreşimleri 1595-1497 cm^{-1} arasında karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.47. **DI8** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO- d_6 ’da alınan 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.48’de görülmektedir. Bu spektruma göre; 1.88 ppm’de yer alan singlet pik $-\text{CH}_3$ protonlarını, 5.71, 5.73 ppm’de görülen dublet $-\text{CH}$ protonunu, 6.54, 6.56 ppm’de görülen dublet $-\text{OH}$ protonunu, 7.13-7.39 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.98 ve 10.50 ppm’de görülmekte olan dublet pikler ise $-\text{NH}-$ protonlarını temsil eder.



Şekil 3.48. **DI8** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumları.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	9.98, 10.50	7.39-7.13	6.54, 6.56	5.73, 5.71	1.88
Proton Sayısı:	2	15	1	1	3

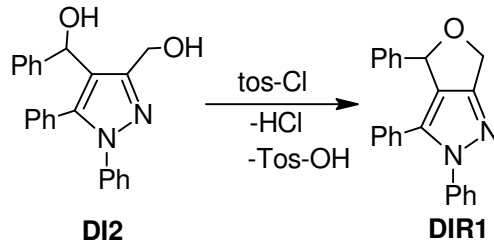
Bileşiğin ^{13}C -APT spektrumlarında ise; 20.97 ppm'de görülen pikin $-\text{CH}_3$ karbonunu, 66.61 ppm'de görülmekte olan pikin kiral karbonu, 125.71-144.93 ppm arasında yer alan piklerin aromatik bölge karbonlarını, 162.38 ve 168.60 ppm'de yer alan piklerin ise, hidrazit karbonil karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DI8** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N'-asetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit olarak adlandırıldı.

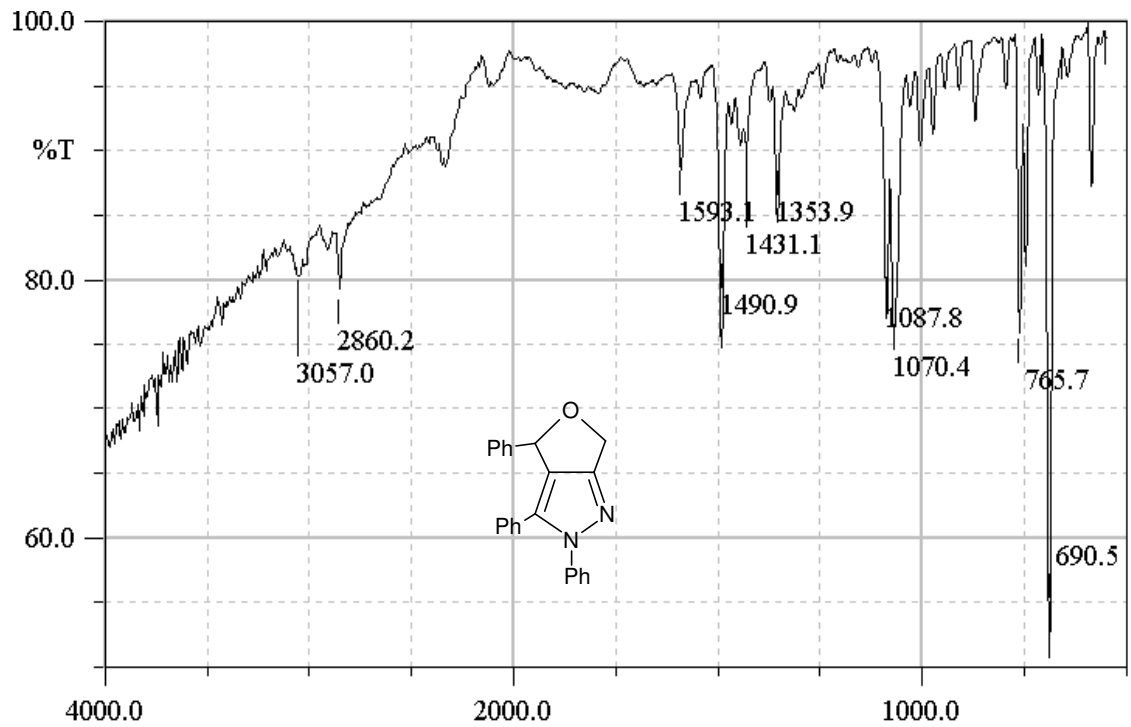
3.6. İndirgenme Ürünlerinin Reaksiyonları

3.6.1. DI2 Bileşiğinin Tosil Klorür ile Reaksiyonu

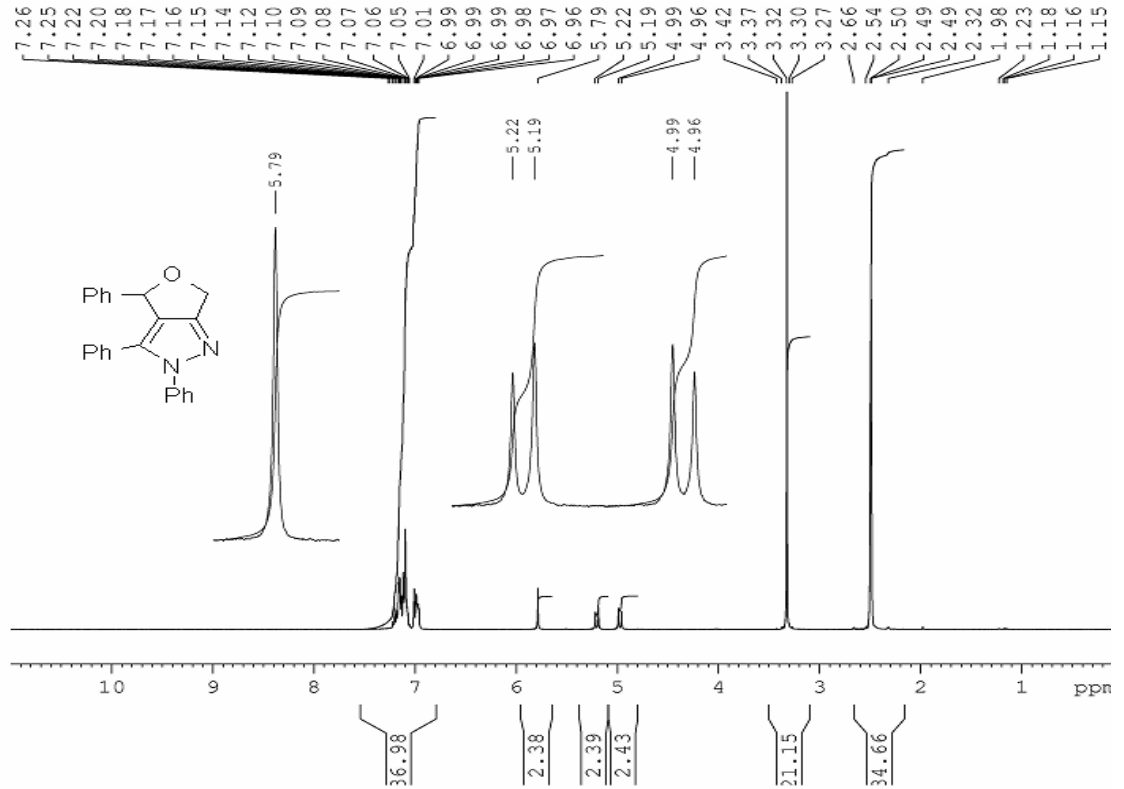
Temiz, kuru bir balona **DI2** bileşiğinden 1 mmol (0.36 g) tartılarak konuldu. 30 mL benzende çözülerek tosil klorürün stokiometrik orandan fazlası ilave edildi ve geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Reaksiyon aynı koşullarda 6 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter-petrol eteri karışımı (1:1) ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutularak analize gönderildi. Beklenen yapı olan pirazol tosilat türevinin yerine tosil klorürün alkol bileşiğinden su çekmesiyle oluşan eter türevi **DIR1** bileşiğinin oluştuğu, elementel analiz, IR ve NMR spektrumları ile belirlendi. Bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ olarak belirlendi (E.N.: 145-146°C, M.A.: 338.4 g/mol).



DIR1 bileşiğinin Şekil 3.49’da görülen FT-IR spektrumunda **DI2** bileşiğinden farklı olarak alkol piklerinin bulunmayışı reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. 3100-3000 cm^{-1} arasında yer alan pikler aromatik, 3000-2800 cm^{-1} arasında yer alan pikler ise alifatik C-H gerilmelerini temsil eder. C=N ve fenil gruplarına ait C=C gerilme titreşimleri ise 1593-1431 cm^{-1} arasında karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 3.49. **DIR1** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

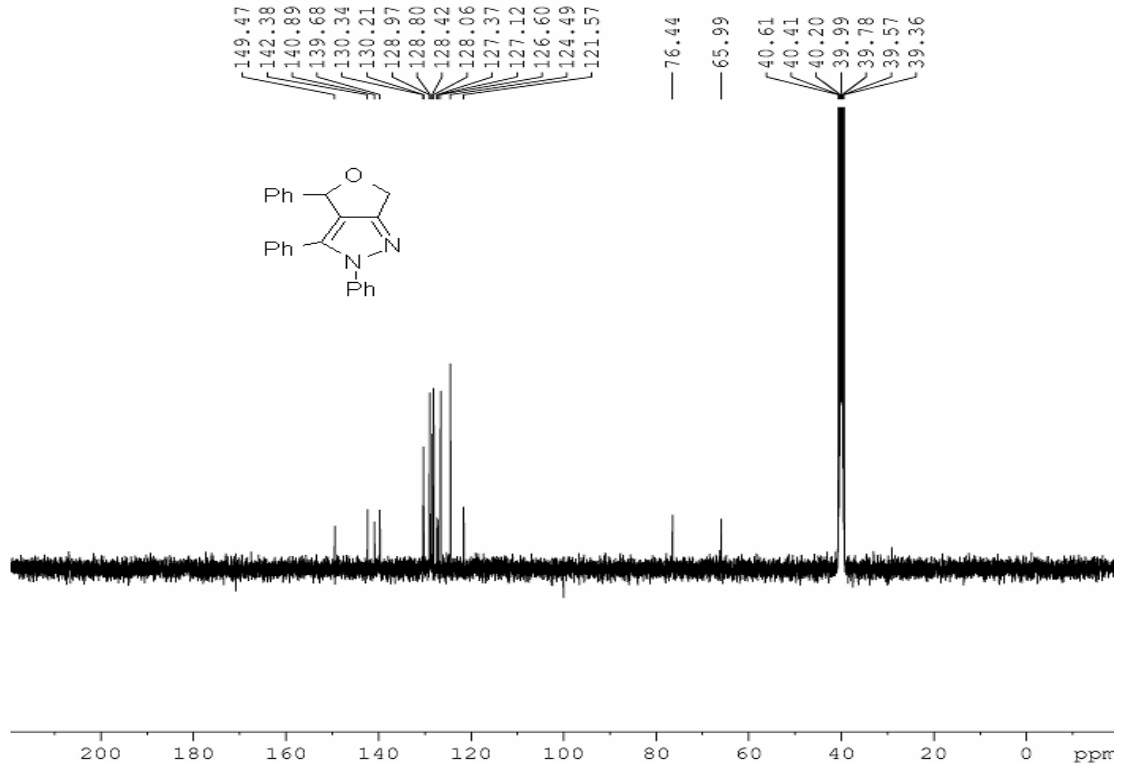


Şekil 3.50. **DIR1** Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO-D₆'da alınan 400 MHz' lik ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.50'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 4.96-5.22 ppm arasındaki dublet çifti olarak karşımıza çıkan ve 2H integrasyonundaki pikler prokiral karbona bağlı -CH₂ protonlarına ait piklerdir. Burada karşımıza çıkan nokta, aynı C atomuna bağlı olmasına rağmen birbirinden dolayı etkileşim gösteren protonların varlığıdır. Kiral merkezli C atomlarına uzaysal olarak yakın bulunan protonlarda, aynı C atomuna bağlı olsalar dahi eşdeğerlik ortadan kalkmakta ve bu iki proton birbirinden dolayı yarıma gösterebilmektedir yani diastereotopik protonlardır. Bu bileşik de bu durumun en belirgin örneklerinden biridir. 5.79 ppm'de görülmekte olan pik kiral merkez C atomuna bağlı tek protonu, 6.96-7.26 ppm arasında yer alan pikler ise yapıdaki aromatik halka protonlarını ifade etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.26-6.96	5.79	5.22,4.96
Proton Sayısı:	15	1	2



Şekil 3.51. **DIR1** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

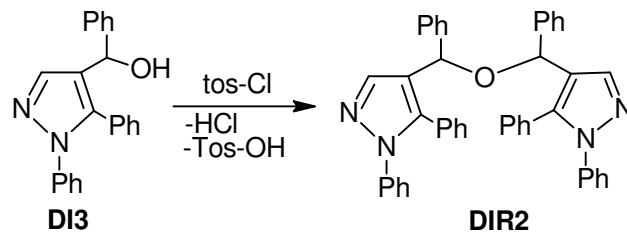
Bileşiğin ^{13}C - NMR spektrumunda ise 65.99 ppm'de görülmekte olan pik $-\text{CH}_2$ karbon atomunu, 76.44 ppm'de görülmekte olan pik kiral karbonu, 121.57-149.47 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları göstermektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DIR1** bileşiği, IUPAC adlandırma sistemine göre 2,3,4-trifenil-2,6-dihidro-4*H*-furan[3,4-*c*]pirazol olarak adlandırıldı.

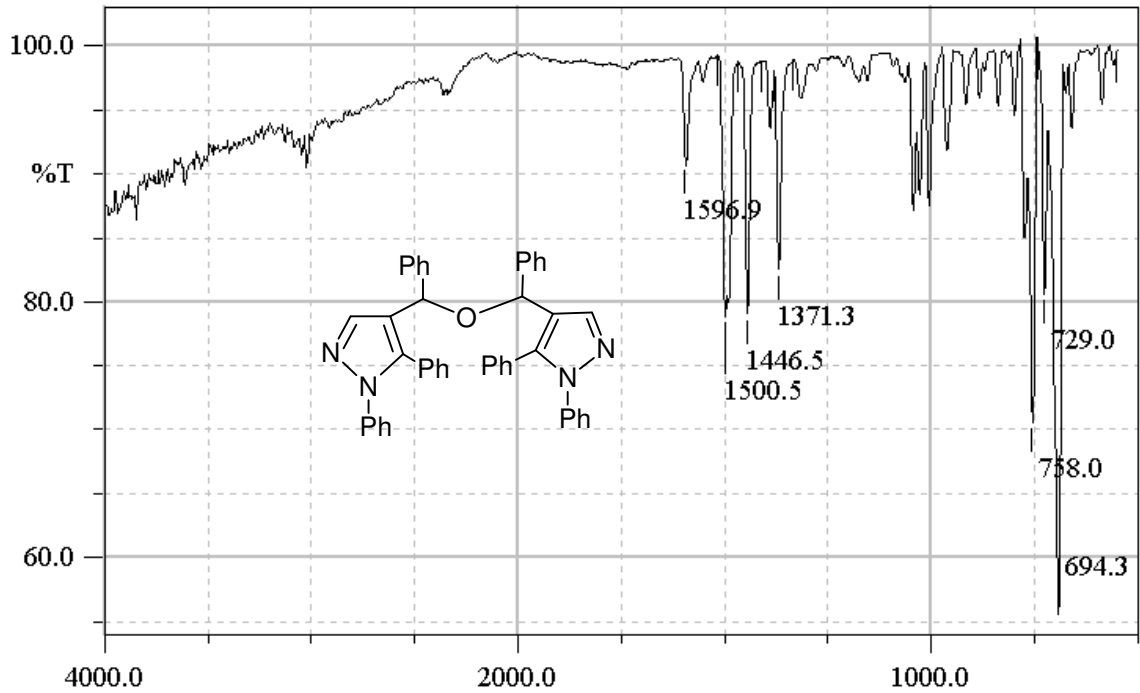
3.6.2. **DI3 Bileşiğinin Tosil Klorür ile Reaksiyonu**

Temiz, kuru bir balona **DI3** bileşiğinden 1 mmol (0.33 g) tartılarak konuldu. 30 mL benzende çözülerek Tosil klorürün stokiometrik orandan fazlası ilave edildi. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Reaksiyon aynı koşullarda 4 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek benzen döner buharlaştırıcıdan atılarak kalan yağimsı madde üzerine susuz

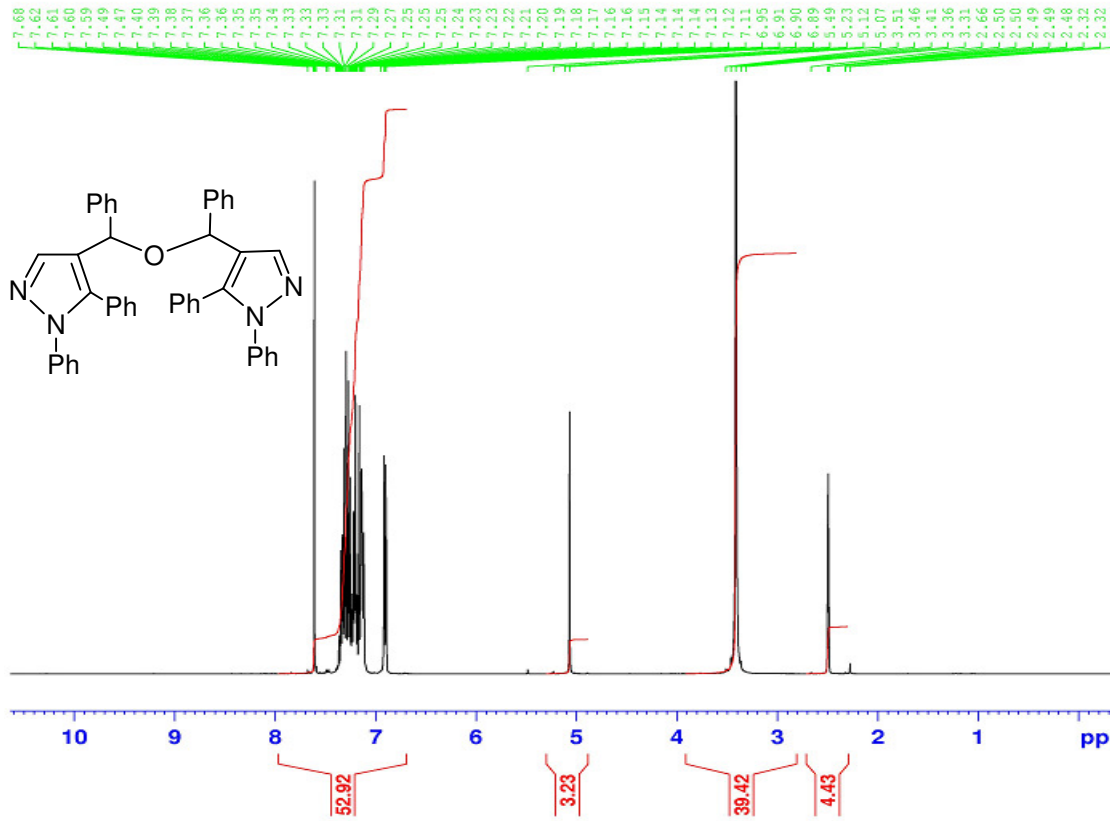
dietileter-petrol eteri karışımı (1:1) ilave edildi ve yaklaşık 2 saat karıştırıldı. Süre sonunda oluşan katı madde (**DIR2**) süzülerek alındı. Yapılan denemeler sonrasında en uygun kristallendirme vasıtasının etil alkol olduğunun belirlenmesi üzerine etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{44}H_{34}N_4O$ olarak belirlendi (E.N.: 189-190 °C, M.A.: 634.77 g/mol).



DIR2 bileşiğinin Şekil 3.52’de görülen FT-IR spektrumunda **DI3** bileşiğindeki alkol piki gözlenememektedir. 3100-3000 cm^{-1} arasında yer alan pikler aromatik C-H gerilmelerini temsil eder. 1597-1447 cm^{-1} ’de görülmekte olan pikler ise C=N ve fenil gruplarının karakteristik C=C gerilme titreşimlerini temsil eder.



Şekil 3.52. **DIR2** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.



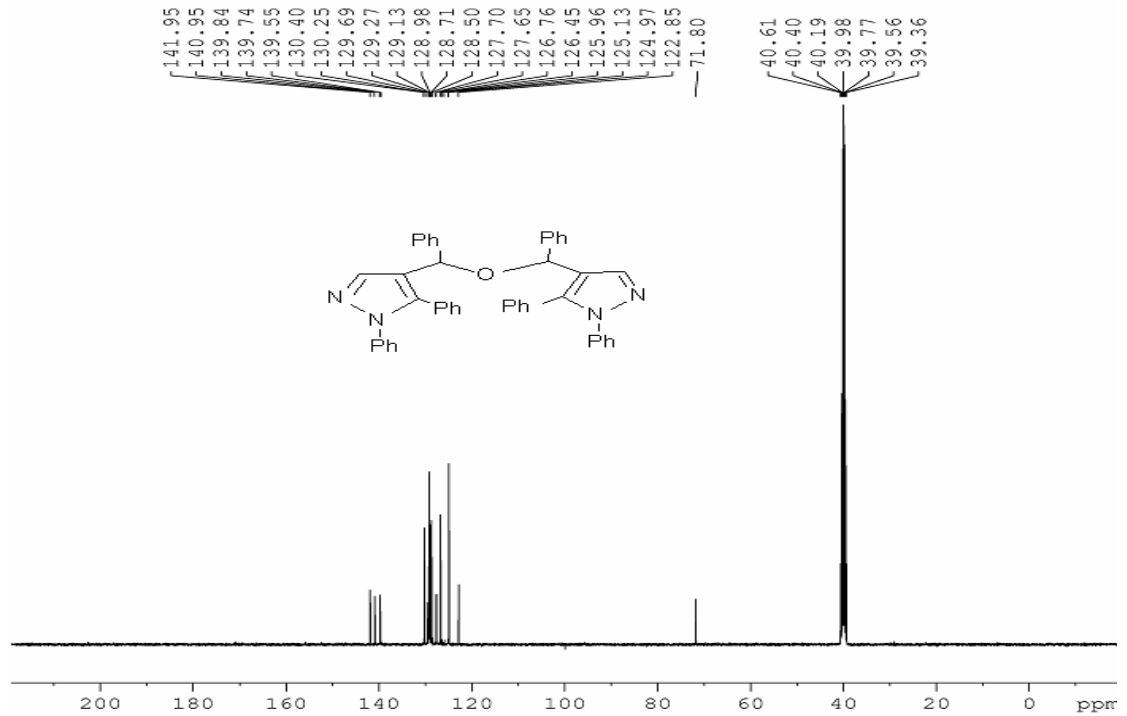
Şekil 3.53. **DIR2** Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.

Bileşiğin DMSO- D_6 'da alınan 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.53'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 5.07 ppm'de görülmekte olan pik iki adet $-\text{CH}$ protonunu, 6.89-7.62 ppm arasında yer alan pikler ise yapıdaki aromatik halka protonlarını göstermektedir. Burada 7.68 ppm'de görülen pik pirazol halkasında bulunan tek protona aittir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.68	7.62-6.89	5.07
Proton Sayısı:	2	30	2

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda ise 71.80 ppm'de görülmekte olan piklerin iki adet kiral karbonu, 122.85-141.95 ppm arasında yer alan piklerin ise aromatik karbonları temsil ettiği düşünülmektedir.



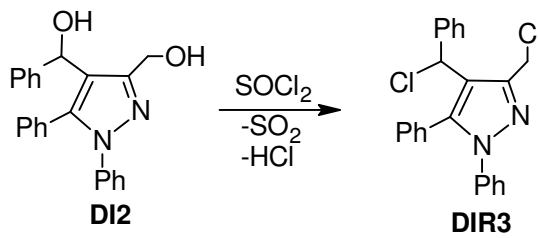
Şekil 3.54. **DIR2** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DIR2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-fenil(1,5-difenil-1*H*-pirazol-4-fenilmetoksi)metil-1,5-difenil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

3.6.3. **DI2 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ve Etanol ile Reaksiyonları**

Laboratuar sıcaklığında hazırlanan sistemde temiz, kuru bir balona **DI2** bileşiğinden 1 mmol tartılarak konuldu. 30 mL THF'de çözülerek 1 mmol SOCl_2 laboratuar sıcaklığında 10 dakikada damla damla eklendi. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Ancak reaksiyonun sıcakta gerçekleştirilmesinin verimi artırdığı gözlenerek reaksiyon sıcakta gerçekleştirildi. Reaksiyon geri soğutucu altında 2 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek çözücü döner buharlaştırıcıdan atıldı. Farklı kromatogram plakaları ve çözücülerle yapılan çalışmalar sonrasında reaksiyonda elde edilen ürünün saf olmadığı anlaşıldı. Çeşitli çözücüler ile yapılan deneme ve kristallendirmeler sonrasında saflaştırılamayan ürün kolon kromatografisinde CHCl_3 ile 2 ayrı saf ve 2 ayrılamayan karışık fraksiyon olarak toplandı. Saf fraksiyonların NMR analizlerinde ürünlerden bir

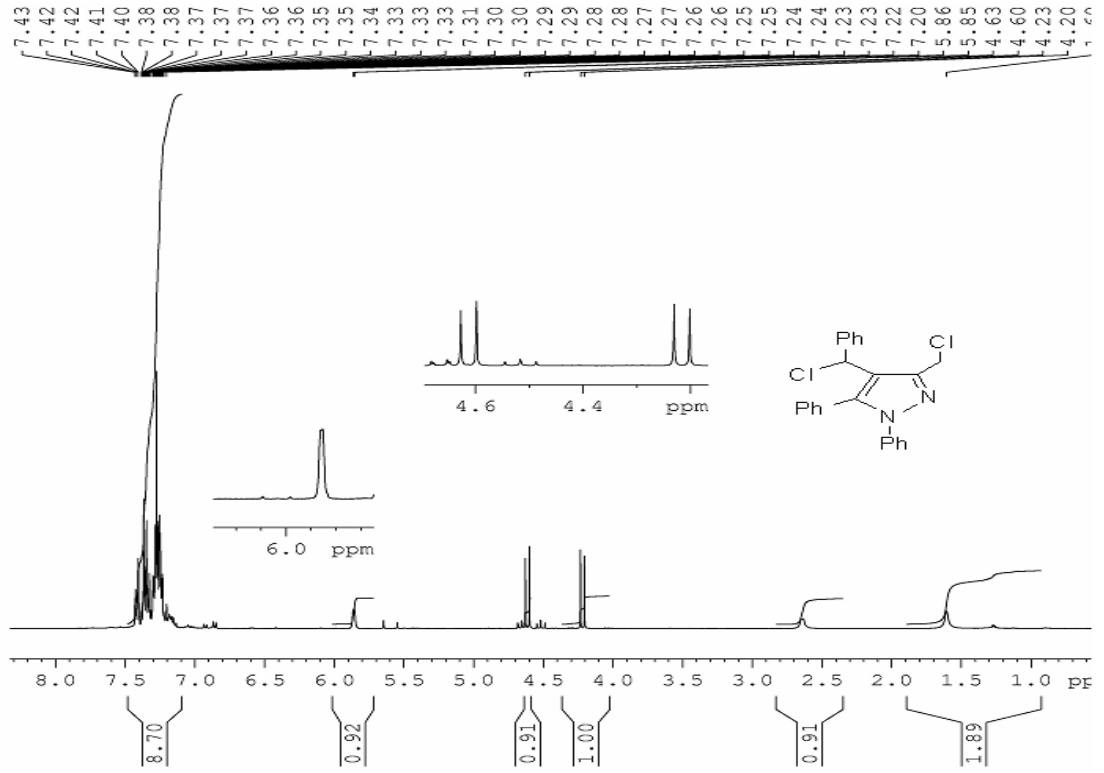
tanisinin elde edilmesi planlanan halojenür bileşiği (**DIR3**) olduğu ancak çok aktif bir bileşik olduğu için ortamda saflaştırılması sırasında havanın neminden etkilenerek bozulduğu ve yine CHCl_3 içerisinde (stabilizator olarak eser miktarda) bulunan etil alkol ile reaksiyona girerek etil eterini (**DIR4**) oluşturduğu tespit edildi. **DIR3** bileşiği ortamda çok az elde edilmesi ve çok çabuk bozunması nedeniyle sadece NMR yöntemleriyle karakterize edilebildi ancak **DIR4** bileşiği yeniden sentezlenerek elementel analiz ve NMR teknikleriyle tam karakterizasyonu yapıldı. **DIR3** bileşiğinin kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ olarak belirlendi (M.A.: 393.30 g/mol).



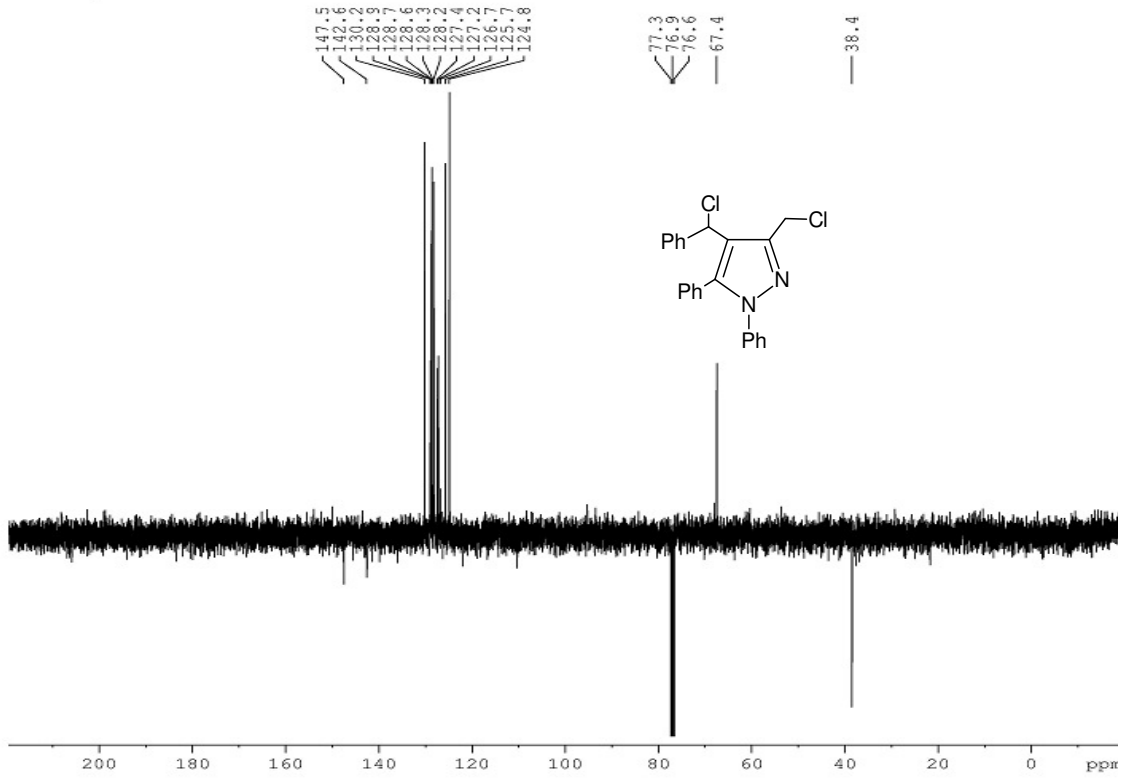
Bileşiğin CDCl_3 'te alınan 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.61'de görülmektedir. Bu spektruma göre; 4.20-4.63 ppm arasında görülmekte olan dublet, prokiral karbona bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir. Kiral bir merkeze uzaysal komşuluğu bulunan aynı C atomuna bağlı protonlar, kimyasal özdeş olsalar da manyetik çevreleri bakımından özdeş olmazlar ve birbirlerinden dolayı yarıлма gösterirler yani diastereotopik protonlardır. Bu nedenle her iki protonda birbirinden dolayı yarıлма göstererek iki ayrı dublet vermişlerdir. Uzaysal olarak kirale merkeze daha yakın olan H, spektrumda daha aşağı alanda görülmektedir. 5.86 ppm'de görülmekte olan pik ise kirale karbona bağlı protonu temsil ettiği düşünülmektedir. 7.20-7.43 ppm arasında yer alan piklerin ise yapıdaki aromatik halka protonlarını ifade ettiği düşünülmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının element analizi ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.43-7.20	5.86	4.63,4.20
Proton Sayısı:	15	1	2



Şekil 3.55. **DIR3** Bileşiği için ¹H-NMR Spektrumu.

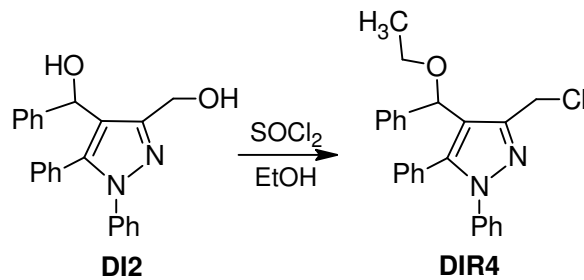


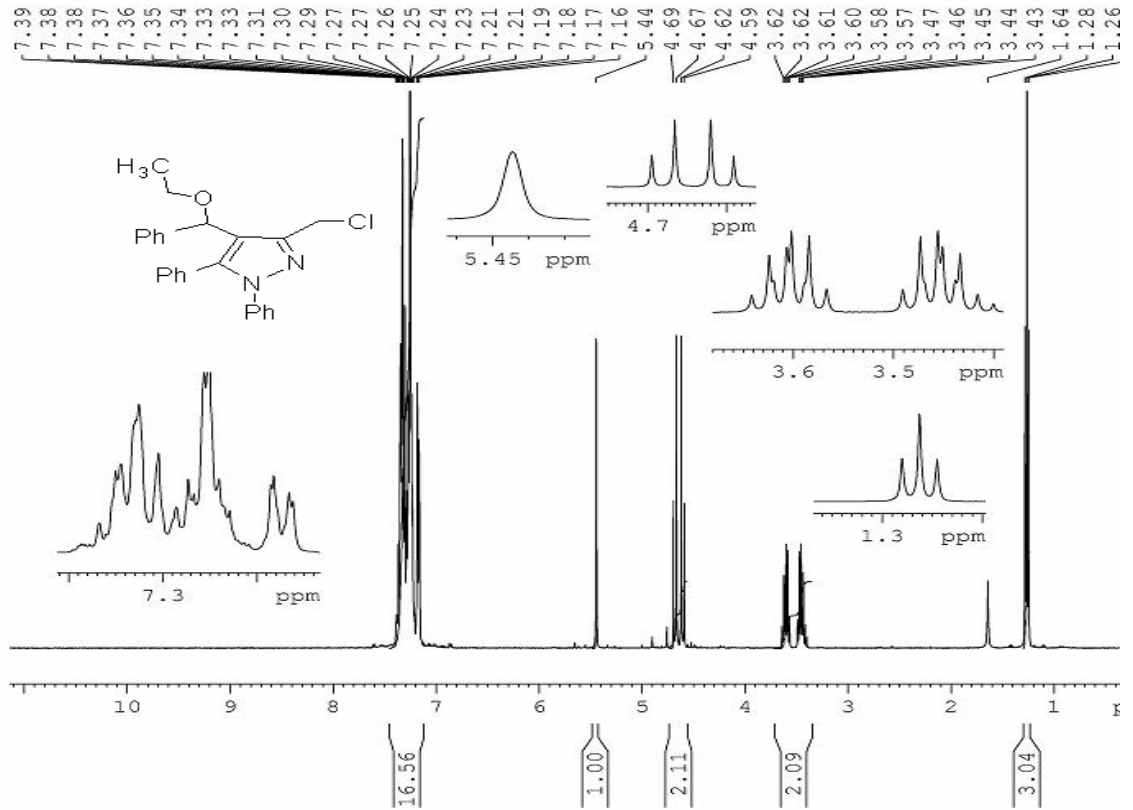
Şekil 3.56. **DIR3** Bileşiği için ¹³C-APT Spektrumu.

Bileşiğin ^{13}C -NMR analizi yerine bizlere C atomları hakkında daha fazla bilgi verebilecek APT metodu uygulandı. Buna göre $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ 'ler baseline'ın bir yönünde, $-\text{C}$ ve $-\text{CH}_2$ karbonları ise diğer yönde karşımıza çıkmaktadır. Spektrumda 38.4 ppm'de gözlenen pik $-\text{CH}_2$ 'ye aittir. 67.4 ppm'de görülmekte olan pik ise kiral karbona aittir. Spektrumun 124.8-147.5 ppm arasında yer alan kısmında ise aromatik $-\text{C}$ ve $-\text{CH}$ karbonları görülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DIR3** bileşiği, IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-3-klormetil-4-klor(fenil)metil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

Aynı reaksiyonda bir fraksiyon olarak elde edilen **DIR4** bileşiğinin ise **DIR3** bileşiğinin ortamda bulunan etanol ile reaksiyonunda elde edildiği düşünüldü. Reaksiyon tekrarlanarak ortama etanol ilave edildiğinde ise ürün katı madde olarak elde edildi. Bu maddenin saflaştırılması yine kolonda ancak bu kez etil asetat:n-hekzan (1:6) karışımında gerçekleştirildi. Elementel analizi sonucuna göre molekülün kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OCl}$ olduğu düşünülmüştür. Yapılan diğer spektroskopik analizler de sonrasında bu yapıyı desteklemiştir.





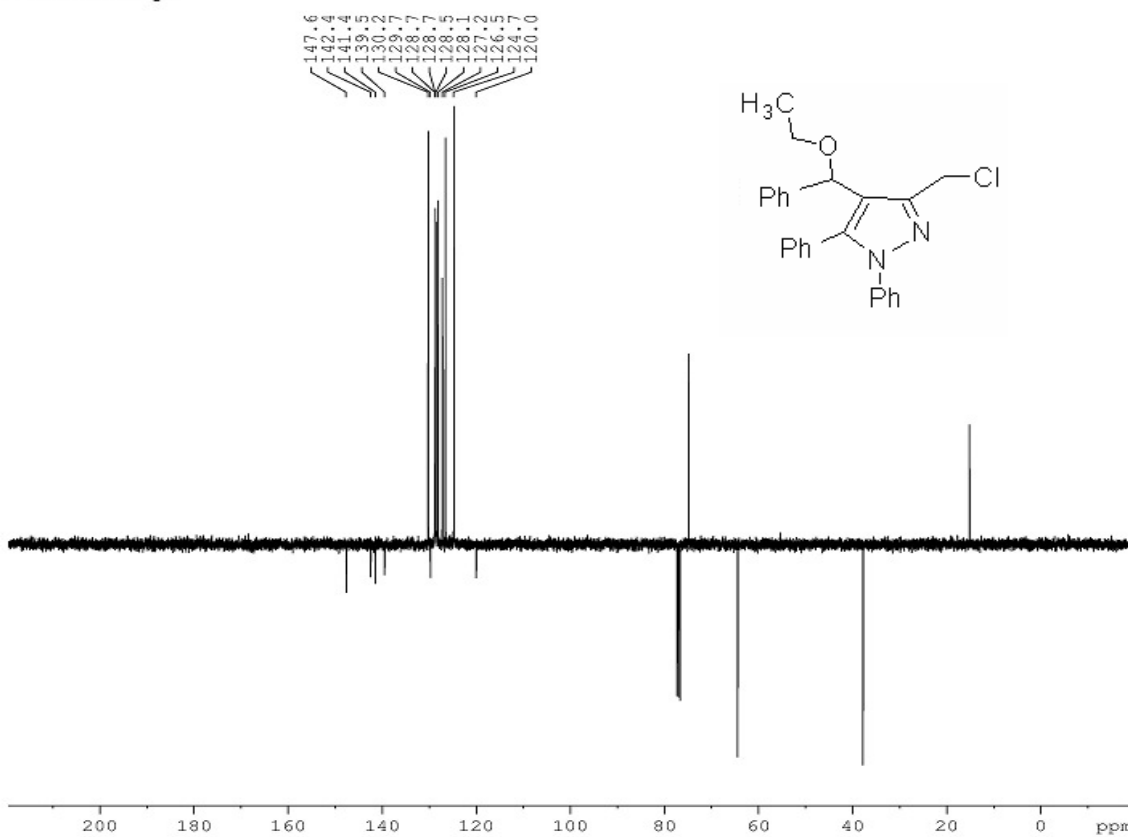
Şekil 3.57. **DIR4** Bileşiği için ^1H -NMR Spektrumu.

DIR4 bileşiğinin CDCl_3 'te alınan ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.59'da görülmektedir. Bu spektruma göre; 1.28 ppm'de yer alan triplet pik, $-\text{CH}_2$ 'ye bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarına, 3.50 ppm civarında görülen multiple dubletler eter fonksiyonunda $-\text{CH}_3$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ -protonlarına aittir. Yine her iki proton kiral merkeze uzaysal komşuluktan dolayı özdeşliklerini kaybederek birbirlerinden dolayı dublete ve komşu $-\text{CH}_3$ protonlarından dolayı da quartete yarılmışlardır. 4.59-4.69 ppm arasında görülmekte olan dublet çifti ise yine pirazol halkası ile Cl atomu arasında kalan $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir ve Cl atomuna bağlı olmaları nedeniyle düşük alanda rezonansa gelmişlerdir. 5.44 ppm'de görülmekte olan pikin kiral karbona bağlı protonu, 7.16-7.39 ppm arasında yer alan piklerin ise yapıdaki aromatik halka protonlarını ifade ettiği düşünülmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının molekülün kapalı formülü ile uyum içerisinde olduğu görülür.

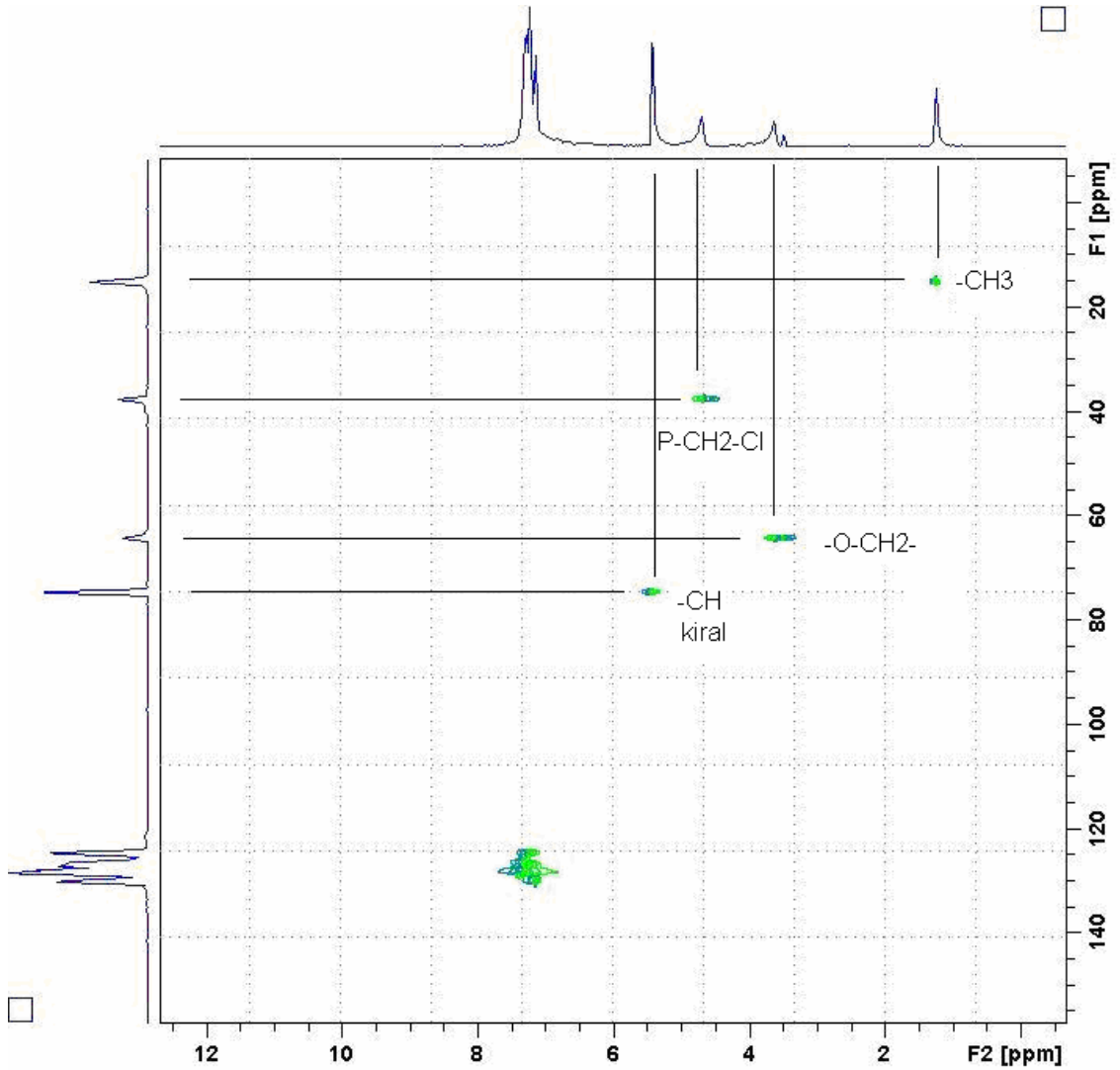
Kimyasal Kayma:	7.39-7.16	5.44	4.69-4.59	3.62-3.43	1.28
Proton Sayısı:	15	1	2	2	3

Aynı bileşiğin ^{13}C -APT NMR spektrumunda ise, 17.0 ppm'de görülen pik $-\text{CH}_3$ 'e, 38 ppm'de gözlenen pik pirazol ve Cl atomu arasında yer alan $-\text{CH}_2$ 'ye, 63.0 ppm'de gözlenen pik $-\text{CH}_3$ 'e bağlı $-\text{CH}_2$ karbonuna, 75.0 ppm'de yer alan pik ise kiral karbona aittir. 120.0-147.6 ppm arasında yer alan piklerin ise aromatik karbonları temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.58. **DIR4** Bileşiği için ^{13}C -APT Spektrumu.

DIR4 bileşiğinin HSQC spektrumu Şekil 3.59'da yer almaktadır. ^1H ve ^{13}C veya ^1H ve ^{15}N şeklinde alınabilen HSQC spektrumlarından hangi protonun hangi karbona bağlı olduğu belirlenebilir. H-NMR spektrumunda 3.50 ppm'de görülen quartet çiftinin aynı karbon atomuna bağlı olduğu, yani komşu atomlarda proton olmayan $-\text{CH}_2$ grubunu temsil ettiği ve bu protonların birbirinden dolayı yarıлма gösterdiği, yine 4.70 ppm'de görülen dublet çiftinin de aynı C atomuna bağlı olduğu HSQC spektrumu yardımıyla kolaylıkla anlaşılabilir.



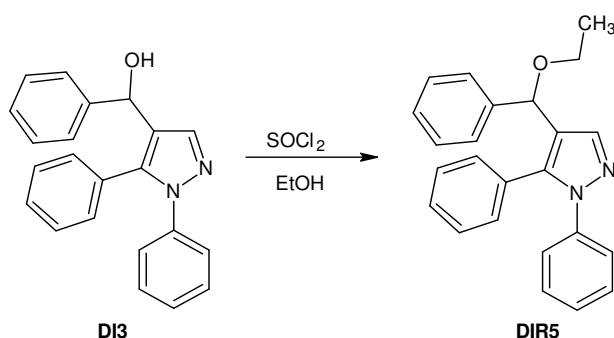
Şekil 3.59. **DIR4** Bileşiği için HSQC Spektrumu

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DIR4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-3-klormetil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

3.6.4. **DI3 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ve Etanol ile Reaksiyonu**

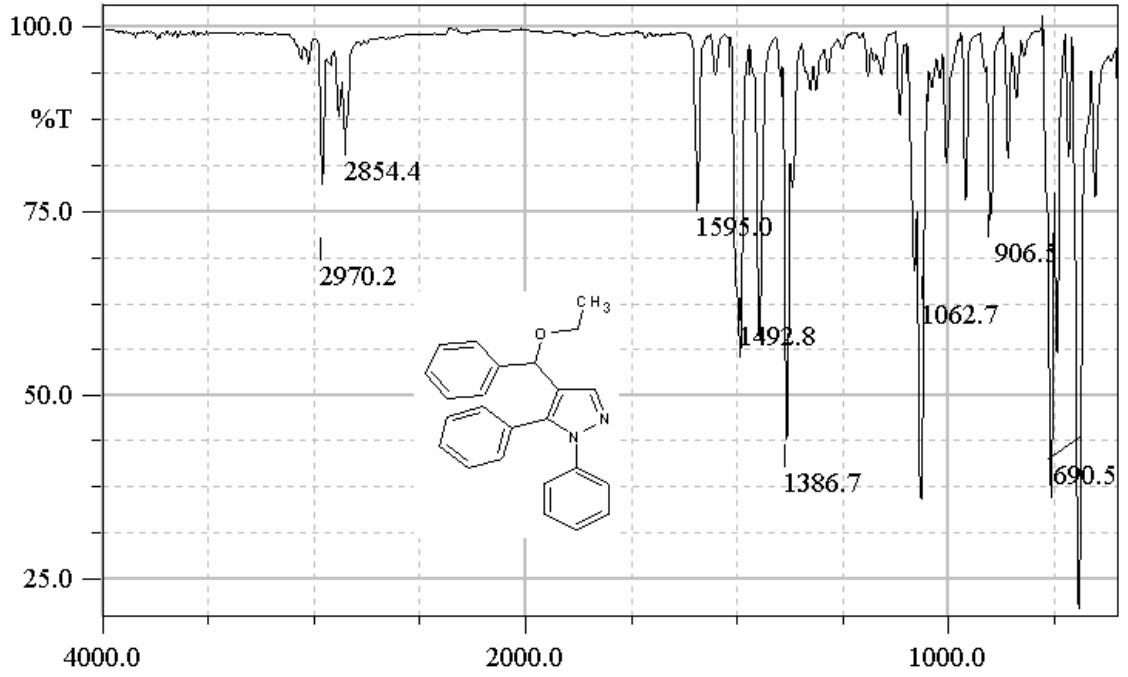
Temiz, kuru bir balona **DI3** bileşiğinden 1 mmol tartılarak konuldu. 30 mL THF’de çözülerek 1 mmol SOCl₂ laboratuvar sıcaklığında 10 dakikada damla damla eklendi. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi yardımıyla da kontrol edilerek yeni ürün varlığı gözlemlendi. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat devam ettirildikten sonra sona

erdirilerek çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı ürünün havayla temas ettiğinde bozunduğu şüphesiyle, etanol ilavesiyle devam eden reaksiyonun gerçekleştirilmesine karar verildi. Etanol ilavesiyle geri soğutucu altında bir saat daha reaksiyon sürdürüldükten sonra çözücü uzaklaştırıldı. Dietil eter ilave edilerek bir gece karıştırıldıktan sonra katı olarak elde edilen ham ürün (**DIR5**) etanolden kristallendirildi. Yapılan analizler sonrasında bileşiğinin kapalı formülü $C_{24}H_{22}N_2O$ olarak belirlendi (M.A.: 354.44 g/mol).

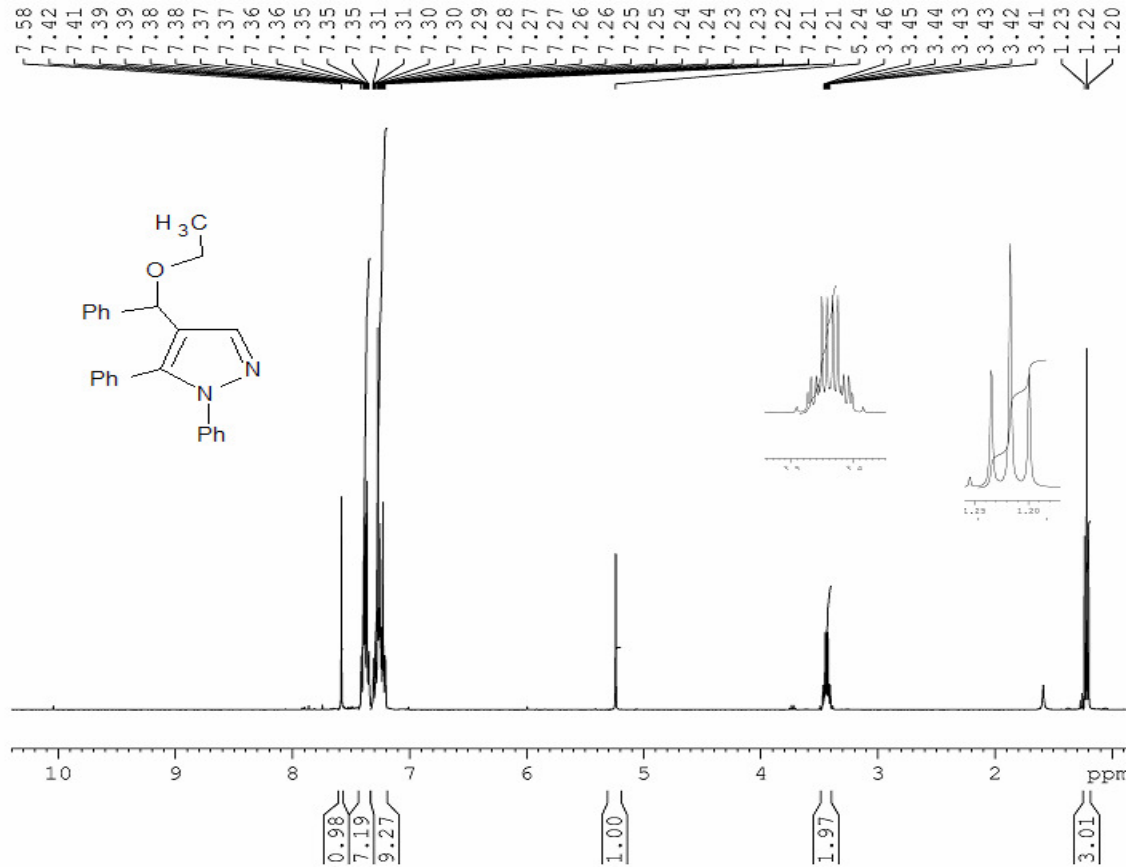


DIR5 bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 3.60'da görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde, $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında olan piklerin aromatik C-H gerilmelerine, $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin alifatik C-H gerilmelerine ait olduğu görülmektedir. $C\equiv N$ ve fenil gruplarına ait $C\equiv C$ gerilme titreşimleri $1595-1492\text{ cm}^{-1}$ arasında karşımıza çıkmaktadır.

Şekil 3.61'de görülmekte olan **DIR5** bileşiğine ait 400 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre, 1.22 ppm'de görülmekte olan triplet $-\text{CH}_3$ protonlarına aittir. 3.43 ppm'de görülmekte olan quartetin $-\text{OCH}_2-\text{CH}_3$ 'i, 5.24 ppm'de yer alan pikin ise kiral karbona bağlı protonu temsil ettiği düşünülmektedir. 7.21-7.42 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 7.58 ppm'de görülen pikin ise pirazol halkasındaki protonu ifade ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.60. **DIR5** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.

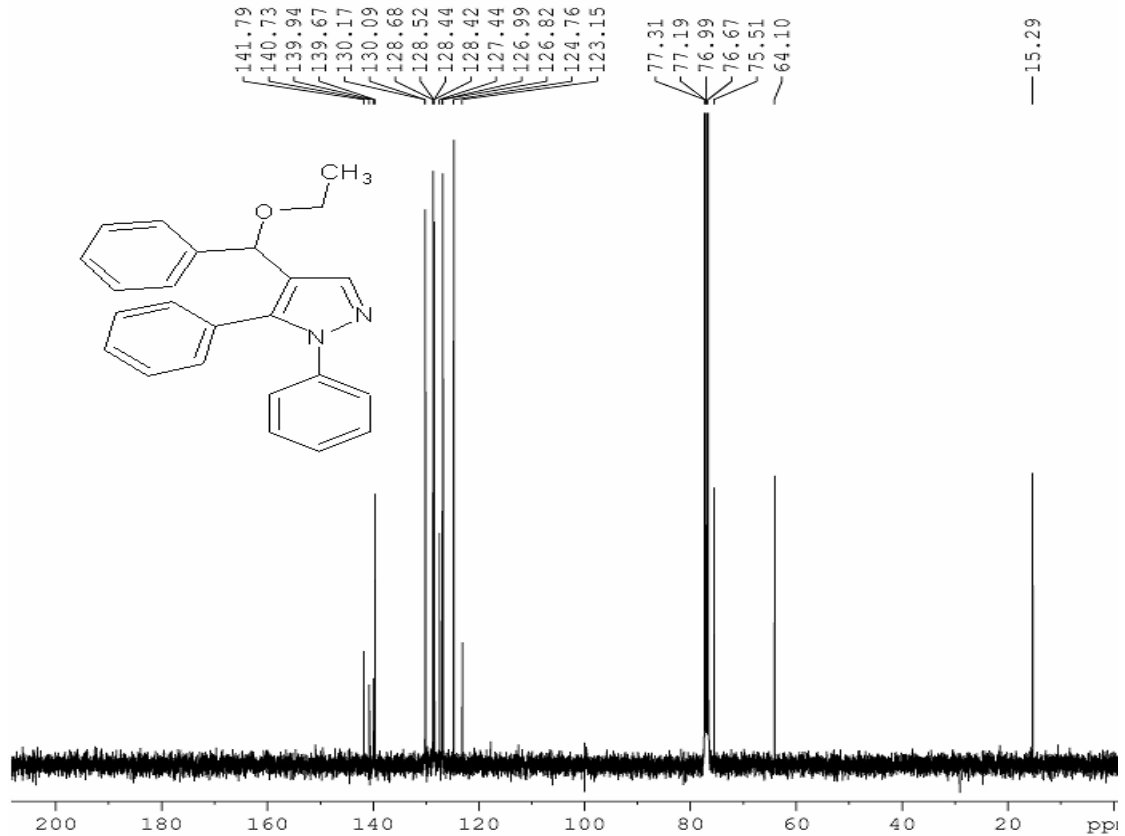


Şekil 3.61. **DIR5** Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının molekülün kapalı formülü ile uyum içerisinde olduğu görülür.

Kimyasal Kayma:	7.58-7.21	5.24	3.43	1.22
Proton Sayısı:	16	1	2	3

Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda 15.29 ppm'de görülen pik $-\text{CH}_3$ karbonuna, 64.10 ppm'de görülen pik $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 'e, 75.51 ppm'de görülen pik kiral karbona, 123.15-141.79 ppm arasında görülen pikler ise aromatik karbonlara aittir.



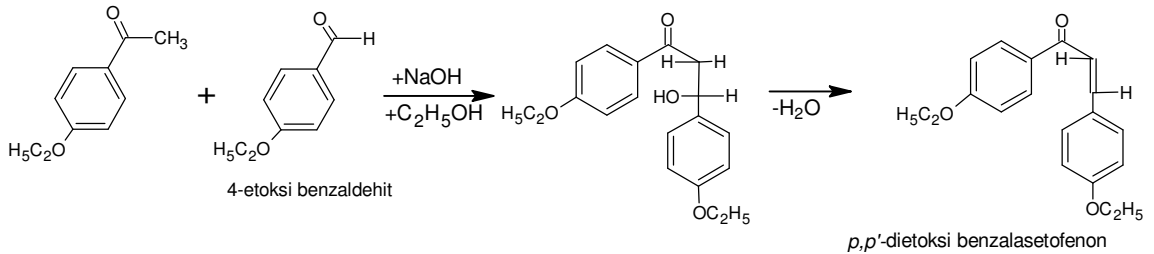
Şekil 3.62. **DIR5** Bileşiği için ^{13}C -NMR Spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DIR5** bileşiği, IUPAC adlandırma sistemine göre 1,5-difenil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

3.7. DF Bileşiminin Sentezi

3.7.1. *p,p'*-Dietoksi benzalasetofenon Sentezi

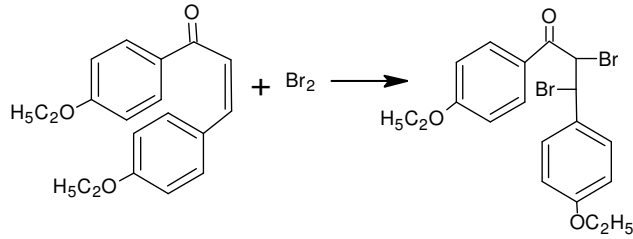
2 Lt'lik üç boyunlu bir balona 40 g NaOH kondu ve üzerine 280-290 mL saf su ilave edildi. Bir motora bağlı karıştırıcı vasıtasıyla tuz-buz banyosunda karıştırılarak çözüldü. Üzerine, damlatma hunisine alınan 87 g (85.3 mL) destile edilmiş *p*-etoksi asetofenonun 650 mL etil alkoldeki çözeltisi, karıştırılma esnasında, damla damla ilave edildi. Bu işlem tamamlanınca, taze destile edilmiş 78 g (70.24 mL) *p*-etoksi benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden döküldü. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırıldı. Bu esnada sıcaklık (-10) °C civarında tutulmalıdır. Reaksiyon balonunda, başlangıçta koyu sarı bir renk varken, karıştırma işleminin ilerleyen saatlerinde açık sarı renkte çökeltme başladı. Bu arada 20 mL etil alkol daha ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi ve yüksek verimli olması sağlandı. Süre sonunda çöken katı madde buzdolabında 1 gece bekletildi. Ertesi gün vakumda süzülen çökelek, 200 mL saf su + 150 mL etil alkol karışımıyla iyice yıkandı ve bir petri kabına alınıp vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, 2 gün bekletilerek kurutuldu. Ürün, sarı renkli kristaller halindedir.



3.7.2. *p,p'*-Dietoksi benzalasetofenon dibromür Sentezi

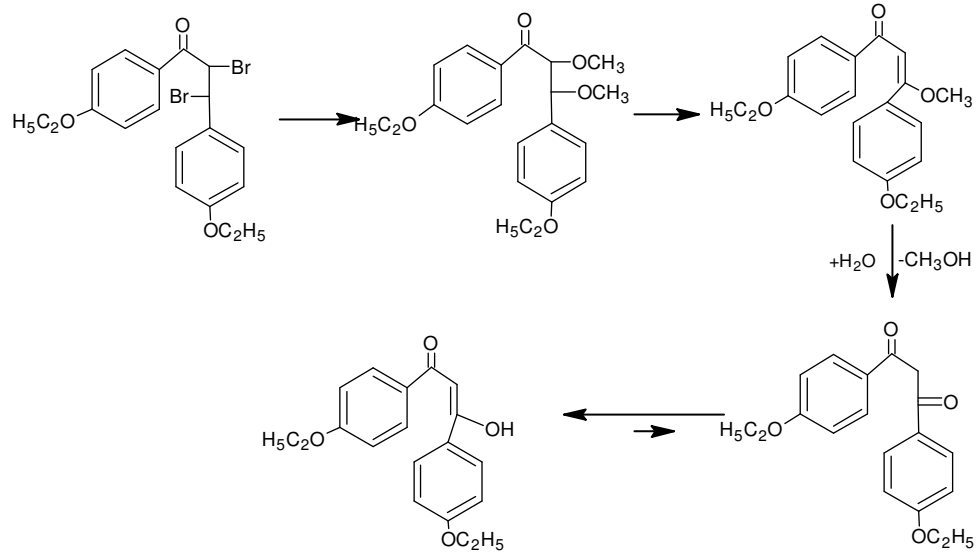
2.96 g Dietoksi benzalasetofenon, üç boyunlu bir balonda, 25 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında, iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktardaki 0.51 mL brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık (-1) °C ya da 0 °C arasında tutulmak kaydıyla ve bir motora bağlı cam karıştırıcı ile karıştırılarak, yavaş yavaş damlatıldı. Bromlama işlemi, damlatılan brom renginin kaybolmadığı zamana kadar devam ettirildi. Karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra, aynı sıcaklıkta 1.5 saat daha sürdürüldü. Vakum altında süzildükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için, önce soğuk alkolle, daha sonra da sıcak alkolle iyice yıkandı. Ürün portakal renginden sarıya dönüştü. Petri kabına

alınarak vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutuldu. Elde edilen ürünün erime noktası $168\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

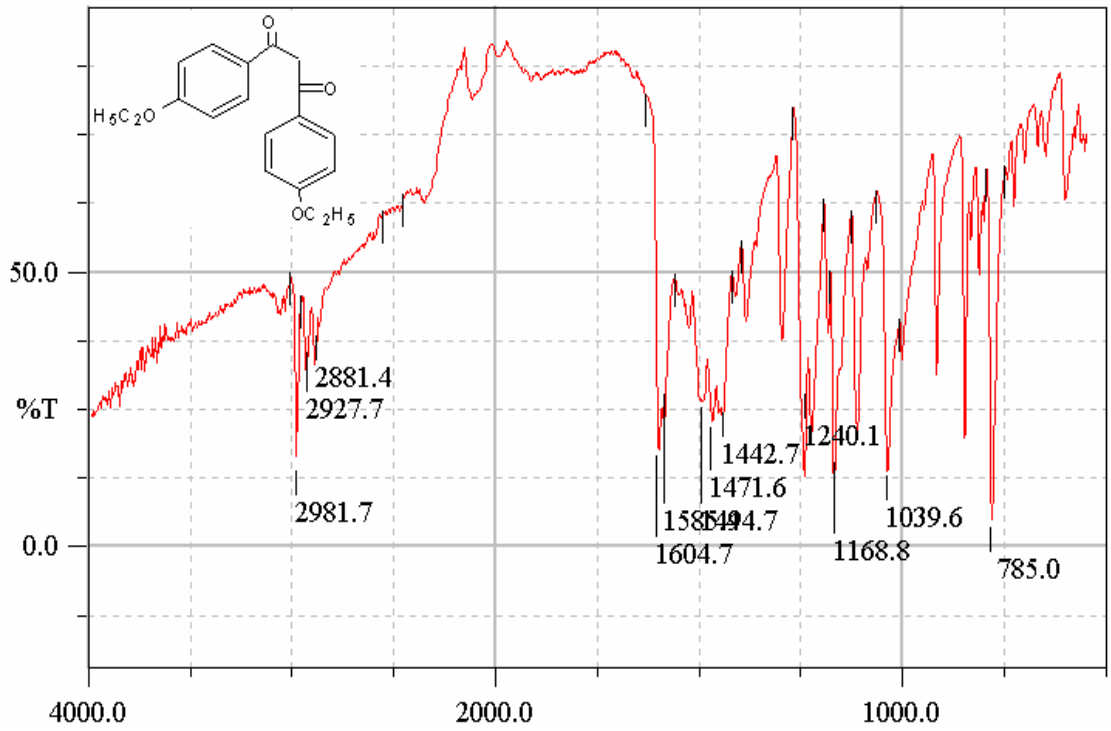


3.7.3. 1-(4-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion Sentezi

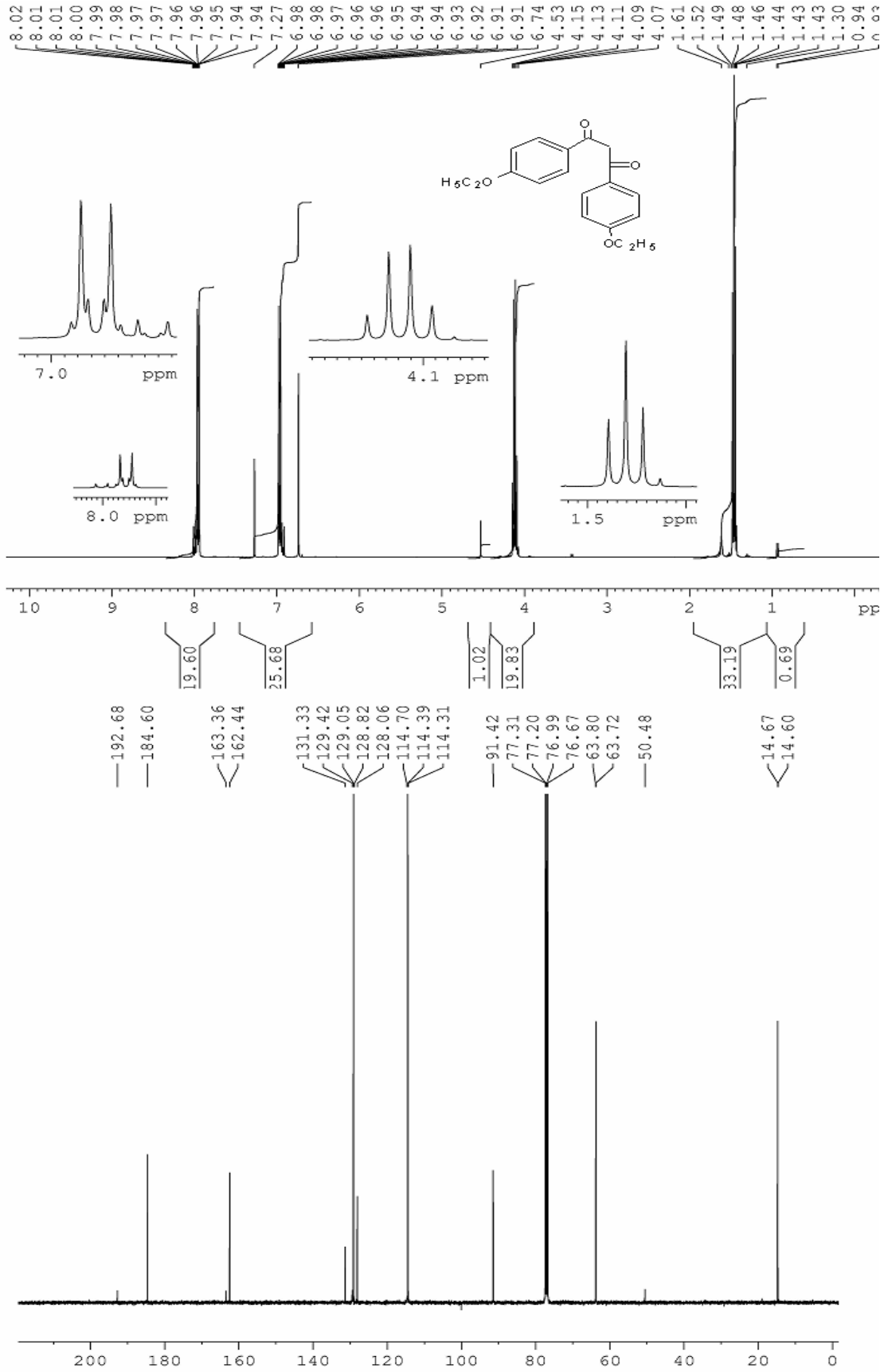
4.52 g *p,p'*-Dietoksi benzaasetofenon di-bromür üç boyunlu bir balona konarak üzerine 20 mL metanol ilave edildi. Diğer taraftan, şilifli kuru bir erlene, üzerinde $CaCl_2$ kurutma başlığı bulunan, bir geri soğutucu takıldı. Bu erlene önce 20 mL destile metanol sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum, aralıklı olarak ilave edildi. 3.2 g sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra, oluşmuş olan $NaOCH_3$ damlatma hunisine alındı ve üç boyunlu balona takıldı. Karıştırılan balona, damlatma hunisindeki $NaOCH_3$ yavaş yavaş ilave edilirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklığın $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tutulmasına dikkat edildi. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra, karıştırma ve ısıtma kesilip, soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında $pH=1$ olacak şekilde, kontrol edilerek, derişik HCl ilave edildi. Bundan sonra ısıtmaya başlanan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl , sıcakta eklendi. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde, olduğu gibi buzdolabında bir saat bekletildi. Vakumda süzöldükten sonra % 50'lik soğuk 20 mL kadar metanol ile yıkandı. Bu işlemin ardından da soğuk destile su ile ayrıca yıkandı. Daha sonra 2-propanol' den kristallendirildi ve vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, iyice kurutuldu. İnce sarı kristaller halinde olan **DDM** bileşiğinin kapalı formülü $C_{19}H_{20}O_4$ olarak belirlendi (E.N.: $134-135\text{ }^\circ\text{C}$, M.A.: 312.36 g/mol).



DDM bileşiğinin Şekil 3.63'te görülen FT-IR spektrumunda 3100-3000 cm^{-1} arasında yer alan pikler aromatik C-H gerilmelerini, 3000-2850 cm^{-1} arasında yer alan pikler alifatik C-H gerilmelerini, 1610-1580 cm^{-1} arasında yer alan pikler $\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}-\text{OH}$ gerilmelerini temsil eder.



Şekil 3.63. **DDM** Bileşiği için FT-IR Spektrumu.



Şekil 3.64. DDM Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları.

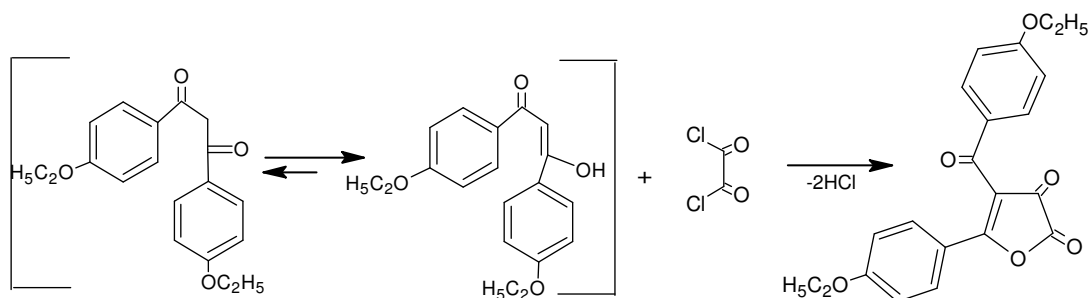
DDM bileşiğinin Şekil 3.64'de görülen CDCl_3 'te alınan 400 MHz'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1.48 ppm'de görülen triplet etil grubu $-\text{CH}_3$ protonlarını, 4.16 ppm'de görülen pik yine etil grubu $-\text{CH}_2$ protonlarını, 6.74 ppm'de görülen pik iki karbonil grubu arasında yer alan $-\text{CH}_2$ protonlarını, 6.91-8.02 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik bölgede yer alan protonlarını temsil eder.

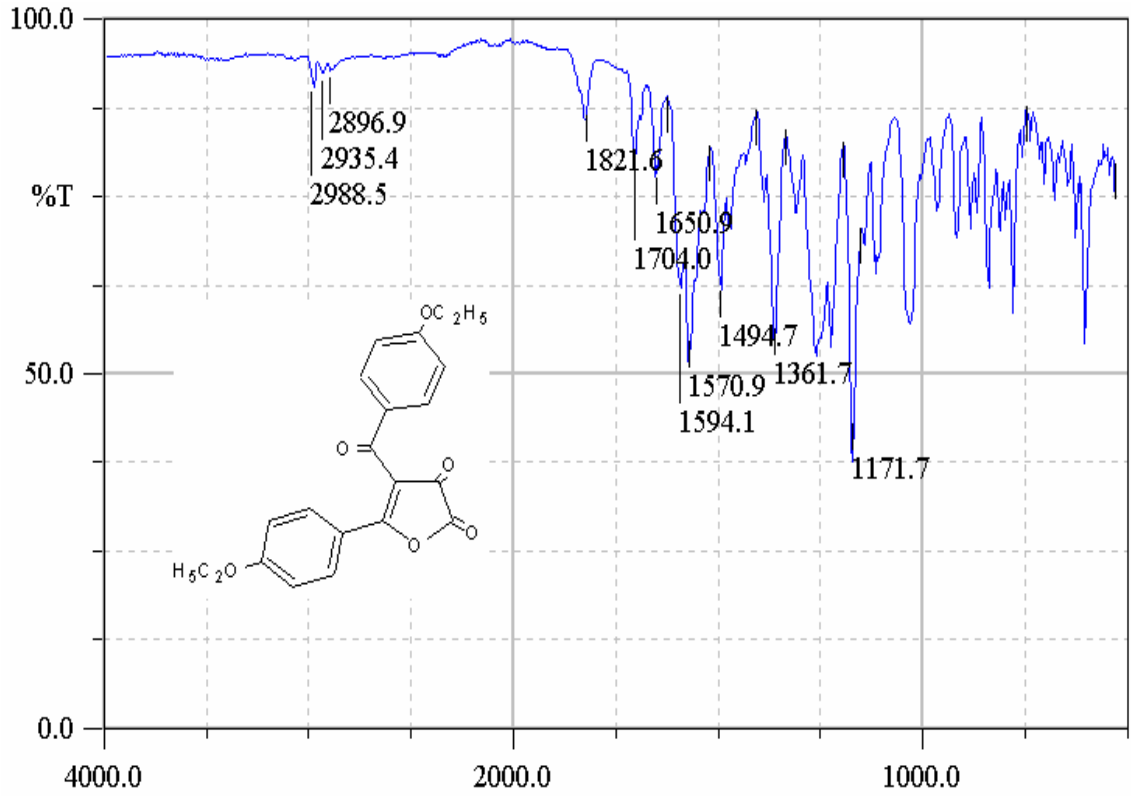
Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 14.60 ve 14.67 ppm'de görülen iki adet pik $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 'e, 63.72, 63.80 ppm'de görülen iki pik $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 'e, 91.92 ppm'de görülen pik iki karbonil grubu arasında yer alan $-\text{CH}_2-$ 'ye, 114.31-131.33 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonlara, 162.44 ve 184.60 ppm'de yer alan iki pik ise yapıdaki iki adet enol karbonil karbonlarına, 163.36 ve 192.68 ppm'de yer alan pikler ise yapıdaki keto karbonil karbonlarına aittirler.

Yapılan spektroskopik analizler sonrasında **DDM** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre, 1-(4-etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion şeklinde adlandırıldı.

3.7.4. 4-*p*-Etoksibenzoil-5-*p*-etoksifenil-2,3-furandion (DF) Bileşiğinin Sentezi

3.12 g 1-(4-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil)propan-1,3-dion 30-40 mL taze destile edilmiş benzende çözüldü. Sonra üzerine 0.86 mL okzalil klorür eklendi. Üzerinde CaCl_2 başlığı takılı olan bir ısıtıcıda 1 saat süre ile kaynatıldı. Çözücü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla atıldı. Ele geçen yağimsı ürüne mutlak eter eklendi ve bir gece karıştırıldıktan sonra süzülde. Açık turuncu renkli kristaller halinde elde edilen madde kurutulmak üzere, P_2O_5 eşliğinde, vakum desikatörüne konuldu. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü literatürde yapılan benzer çalışmalara göre $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6$ olarak bulunmuştur (M.A.: 326.36 g/mol).



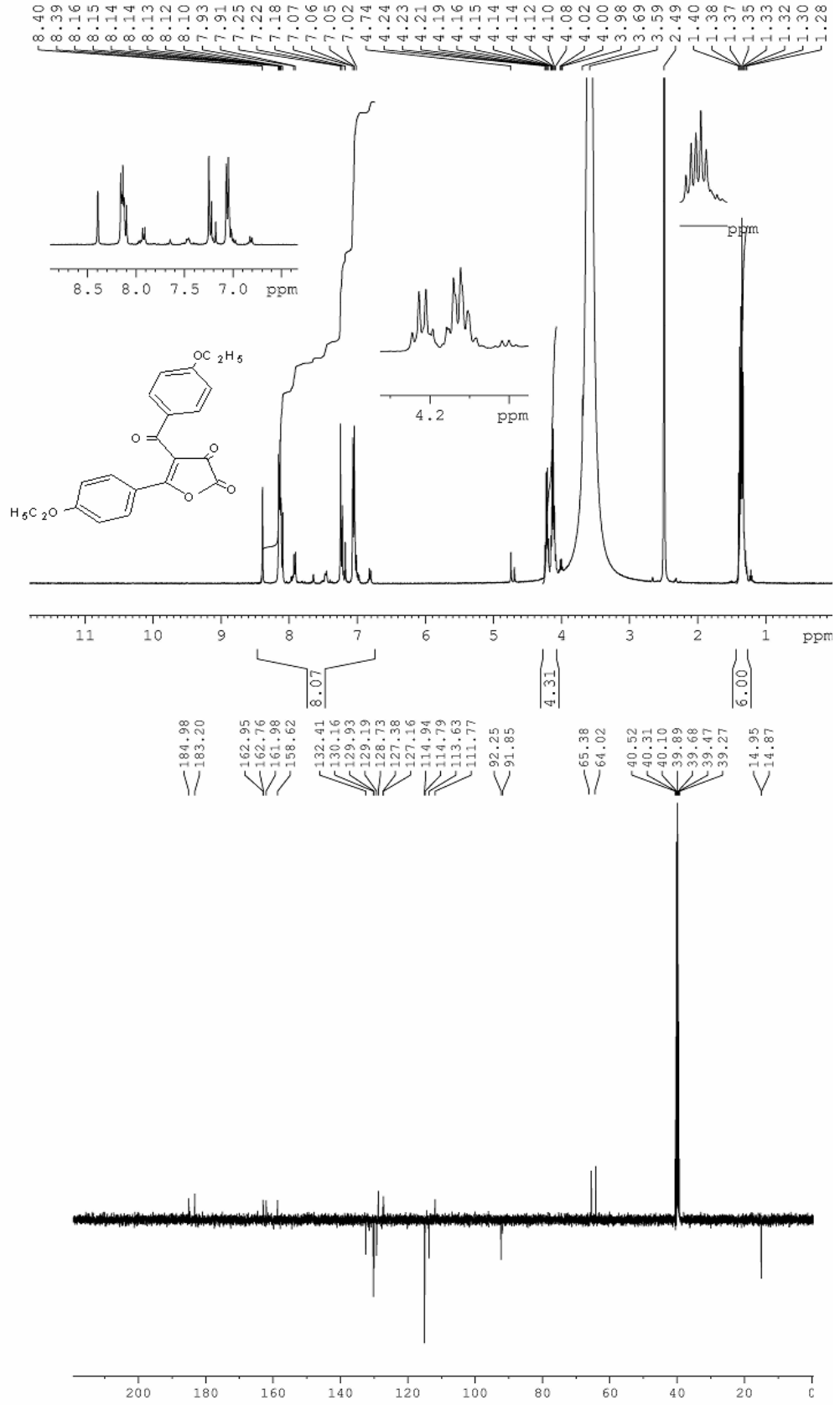


Şekil 3.65. **DF** Bileşiği için FT-IR Spektrumu

DF bileşiğinin Şekil 3.65’ te görülen FT-IR spektrumunda, 3000-2800 cm^{-1} arasında yer alan pikler alifatik C-H gerilmelerini, 1822, 1704 ve 1651 cm^{-1} ’de yer alan pikler ise karbonil gruplarını temsil eder. 1595-1440 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise yapıdaki substitue fenil yapılarının C=C gerilme titreşimleridir.

DF bileşiğinin Şekil 3.66’da görülen 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumunda 1.33 ppm’de yer alan triplet pik yapıdaki aril gruplarının $-\text{CH}_3$ protonlarını, 4.19 ppm’de yer alan quartet pik ise yine aril grubunda metil grupları ile O atomu arasında yer alan $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait protonlardan ileri gelmektedir. 7.02-8.40 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik protonları temsil eder.

DF Bileşiğinin ^{13}C -APT spektrumunda ise 14.87, 14.95 ppm’de görülen pikler aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 64.02, 64.38 ppm’de görülen pikler aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 91.85-162.76 ppm arasındaki pikler aromatik karbonları, 162.95 ve 183.20 ppm’de görülen pikler furandion sistemindeki iki adet karbonil karbonunu, 184.98 ppm’deki pik ise benzoil grubu karbonil karbonunu temsil etmektedir.



Şekil 3.66. DF Bileşiği için ¹H-NMR ve ¹³C-APT Spektrumları.

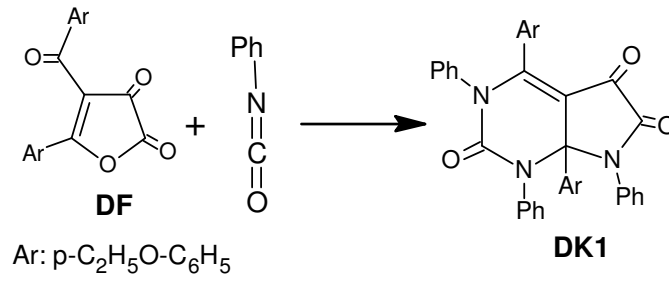
DF bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü, yukarıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre, 4-*p*-etoksibenzoil-5-*p*-etoksifenil-2,3-furandion şeklinde adlandırıldı.

3.8. DF Bileşiğinin İzosiyanatlarla Reaksiyonları

İzosiyanatlar oldukça aktif bileşiklerdir. Hava ile temaslarında hızlıca aminlere dönüşen izosiyanatların uçucu olmaları nedeniyle de reaksiyonları güçtür. Literatür kısmında da verildiği üzere direk reaksiyonlar sonrasında furan-2,3-dion tipi bileşiklerinin farklı sıcaklık ve mol oranlarında izosiyanatlar ile oksazin ve pirrolo-pirimidin tipi bileşikler verdiği bilinmektedir. Literatür bilgilerinden de faydalanılarak, **DF** bileşiğinin izosiyanat türevleriyle direk reaksiyonları çalışıldı. Ancak izosiyanatların uçucu ve zehirli bileşikler olmaları nedeniyle yağ banyosunda reaksiyon gerçekleştirilmedi, bunun için istenilen sıcaklığa ayarlanmış bir etüv kullanıldı. Yapılan sıcaklık ve süre taramaları sonrasında en iyi verimle elde edilen ham ürünler, dietileter ile safsızlıklarından arındırılarak katılaştırıldıktan sonra süzülerek uygun çözücüde saflaştırılmak suretiyle saflaştırıldı.

3.8.1. DF Bileşiğinin Fenil izosiyanat ile Reaksiyonu

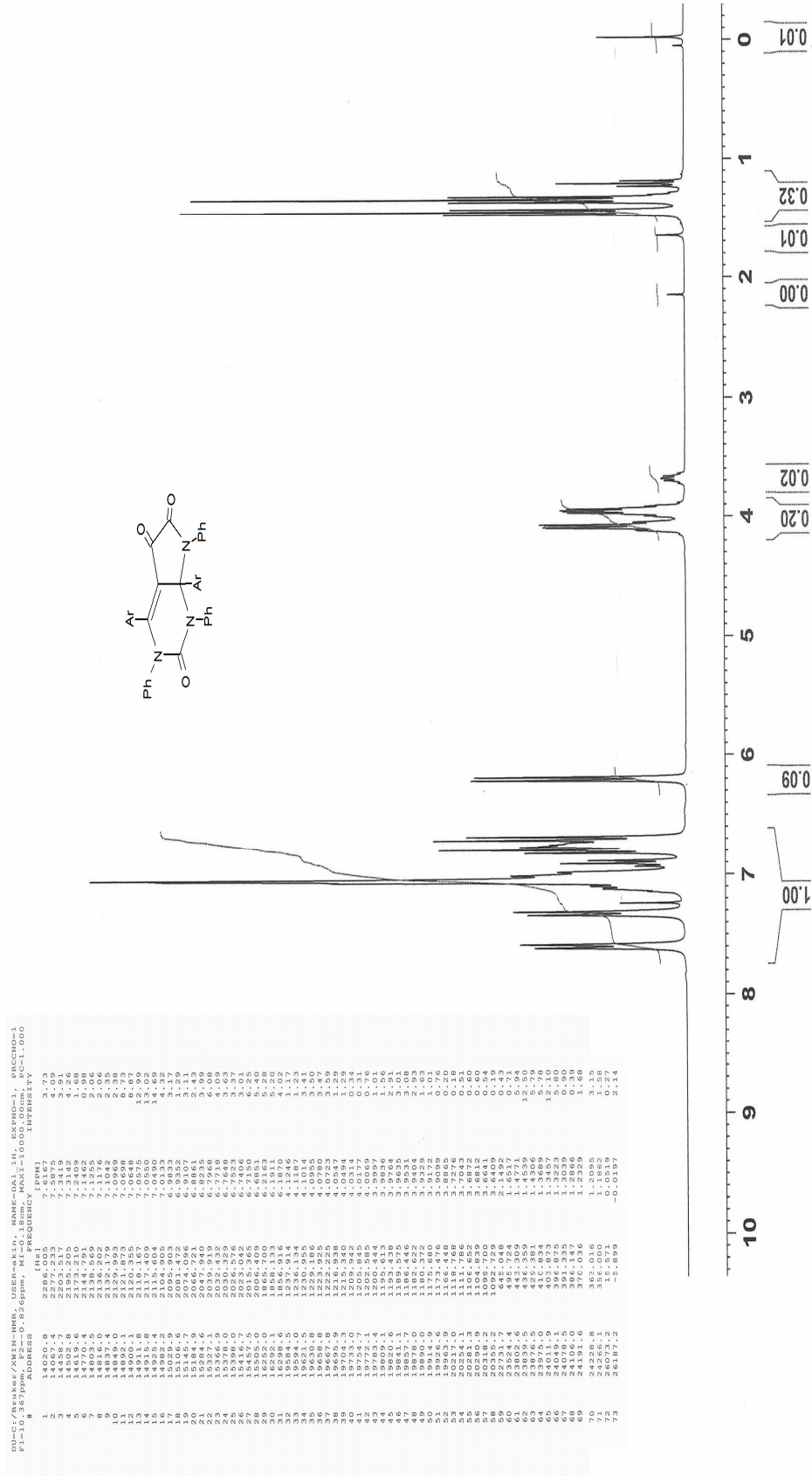
0.5 g **DF** bileşiği ile 0.45 mL fenil izosiyanat (1:3 mol) bir spatül yardımıyla karıştırılarak homojenize edildikten sonra 65 °C'ye ayarlanmış etüvde direk reaksiyona sokuldu. 24 saat sonrasında gaz çıkışının da bitmesinin gözlenmesi üzerine reaksiyona son verilerek elde edilen yağimsı ürün laboratuvar sıcaklığına soğutuldu. Susuz dietileter ile bir gece muamele edilen ham ürün süzüldü ve etanolden kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu belirlenen sarı kristaller halindeki **DK1** bileşiğinin kapalı formülü $C_{40}H_{33}N_3O_5$ olarak belirlendi (E.N.: 192 °C, M.A.: 635.71 g/mol).

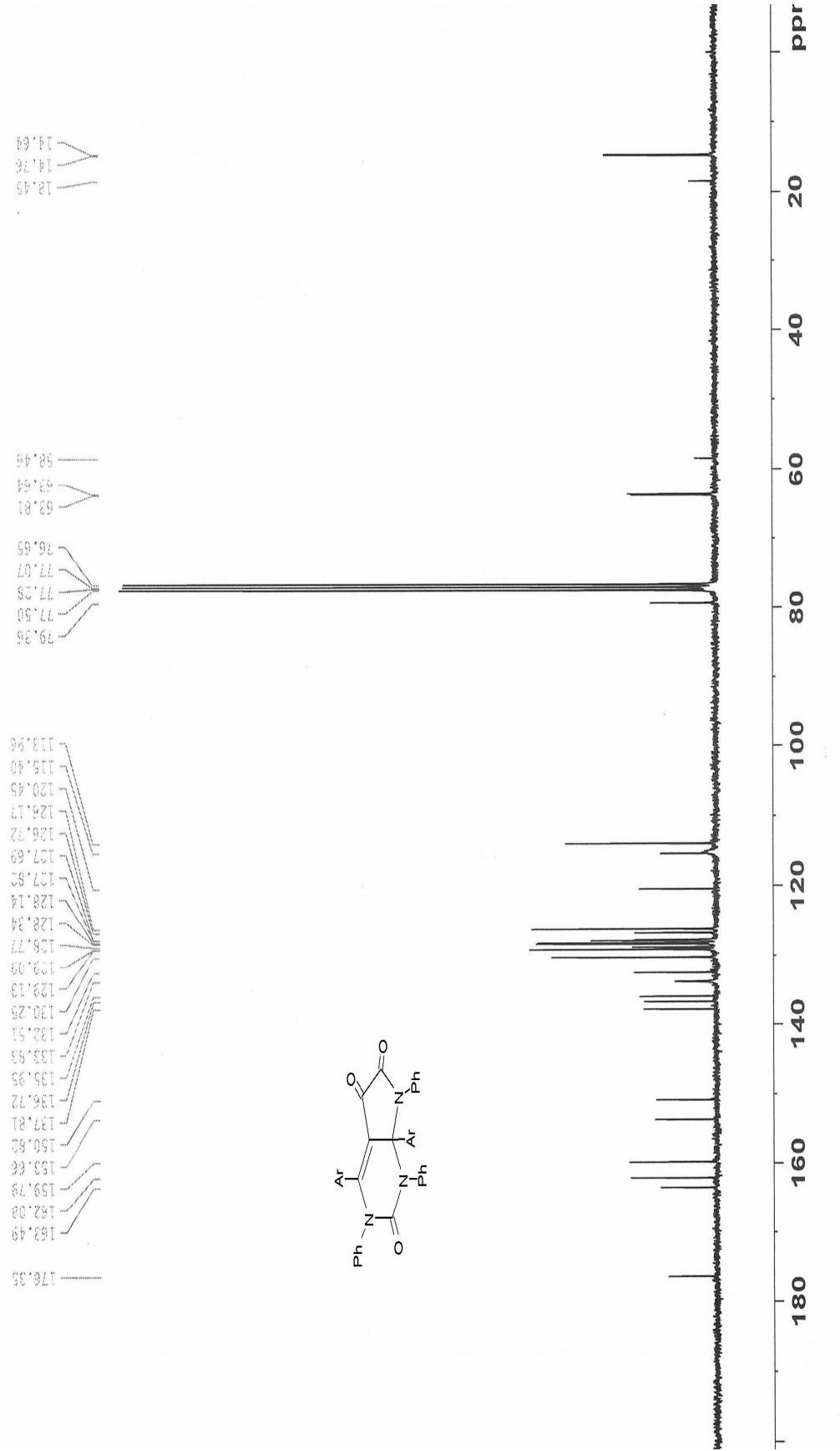


DK1 bileşiğinin Şekil 3.67’de görülen CDCl₃’te çözülerek alınmış 300 MHz’lik ¹H-NMR spektrumunda 1.32-1.48 ppm arasında yer alan iki adet üst üste çakışmış triplet pik yapıdaki aril gruplarının –CH₃ protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. 3.91-4.13 ppm arasında yer alan iki adet quartet pik ise yine aril grubunda metil grupları ile O atomu arasında yer alan –CH₂- gruplarına ait protonlardan ileri gelmektedir. 6.29-7.62 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik protonları temsil eder.

DK1 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda ise 14.64, 14.76 ppm’de görülen piklerin aril grubu -CH₂-CH₃, 63.81, 63.64 ppm’deki piklerin aril grubu -CH₂-CH₃, 113.96-159.79 ppm arasındaki piklerin aromatik karbonları, 162.08, 163.49 ve 176.53 ppm’deki piklerin ise karbonil grubu karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında yapısı ve literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **DK1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4,7a-di(4-etoksifenil)-1,3,7-trifenil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-2,5,6-trion olarak adlandırıldı.

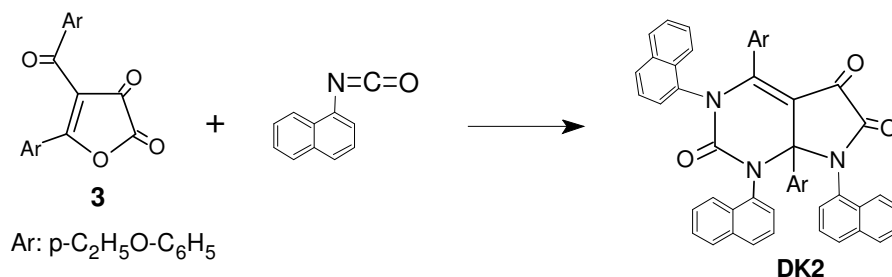
Şekil 3.67. DK1 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.68. DK1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

3.8.2. DF Bileşiğinin Naftil İzosiyanat ile Reaksiyonu

0.5 g **DF** bileşiği ile 0.60 mL naftil izosiyanat (1:3 mol) bir spatül yardımıyla karıştırılarak homojenize edildikten sonra 65 °C'ye ayarlanmış etüvde direk reaksiyona sokuldu. 24 saat sonrasında gaz çıkışının da bitmesinin gözlenmesi üzerine reaksiyona son verilerek elde edilen yağimsı ürün laboratuvar sıcaklığına soğutuldu. Susuz dietileter ile bir gece muamele edilen ham ürün süzüldü ve etanolden kristallendirildi ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutuldu. Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₅₂H₃₉N₃O₅ olarak belirlendi (E.N.: 211 °C, M.A.: 785.88 g/mol).



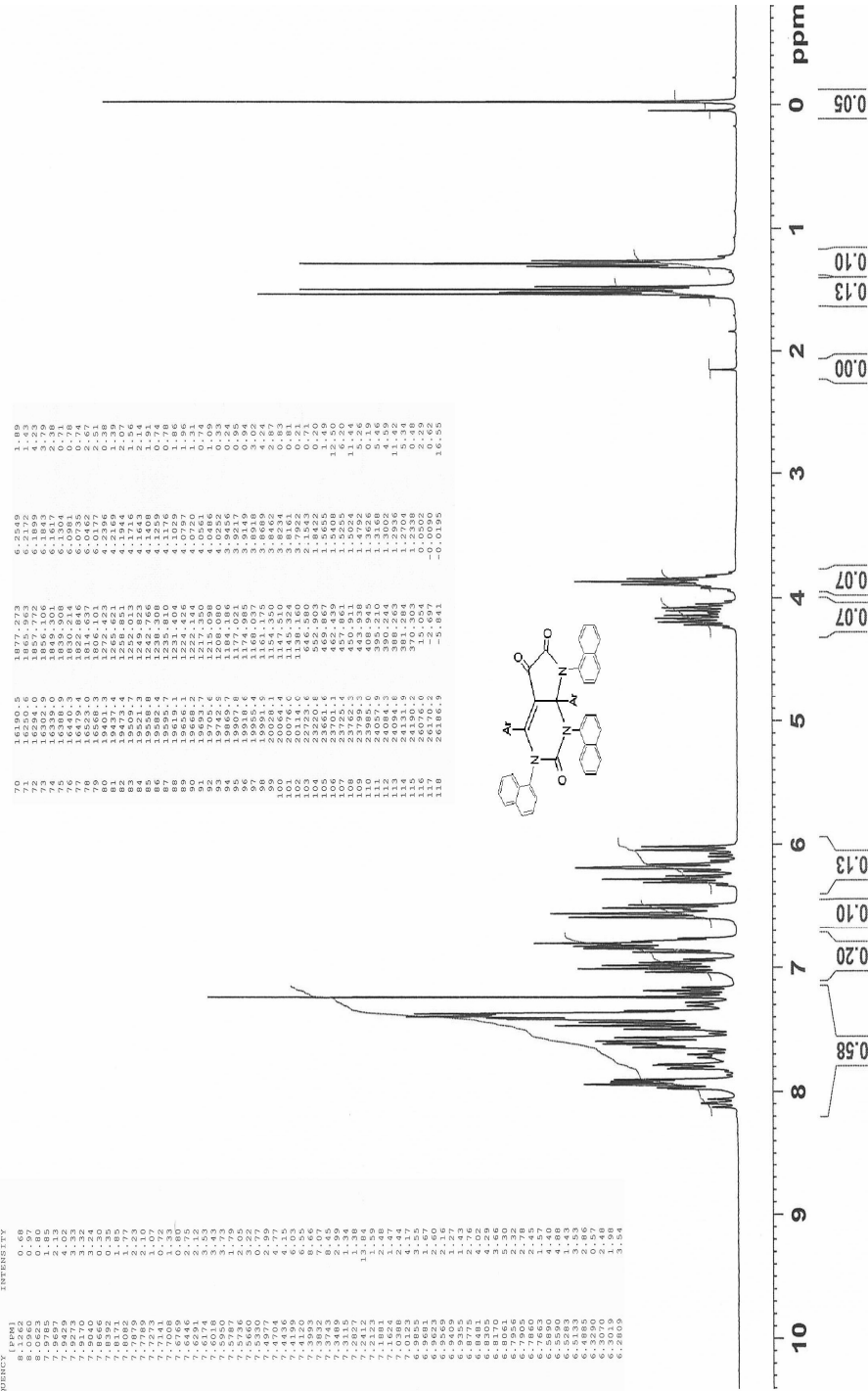
DK2 bileşiğinin Şekil 3.69'da görülen CDCl₃'te çözülerek alınmış 300 MHz'lik ¹H-NMR spektrumunda 1.27-1.84 ppm arasında yer alan iki adet triplet pik yapıdaki aril gruplarının -CH₃ protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. 3.79-4.24 ppm arasında yer alan iki adet quartet pik ise yine aril grubunda metil grupları ile O atomu arasında yer alan -CH₂- gruplarına ait protonlardan ileri gelmektedir. 6.02-8.13 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik bölgede yer alan protonlarını temsil eder.

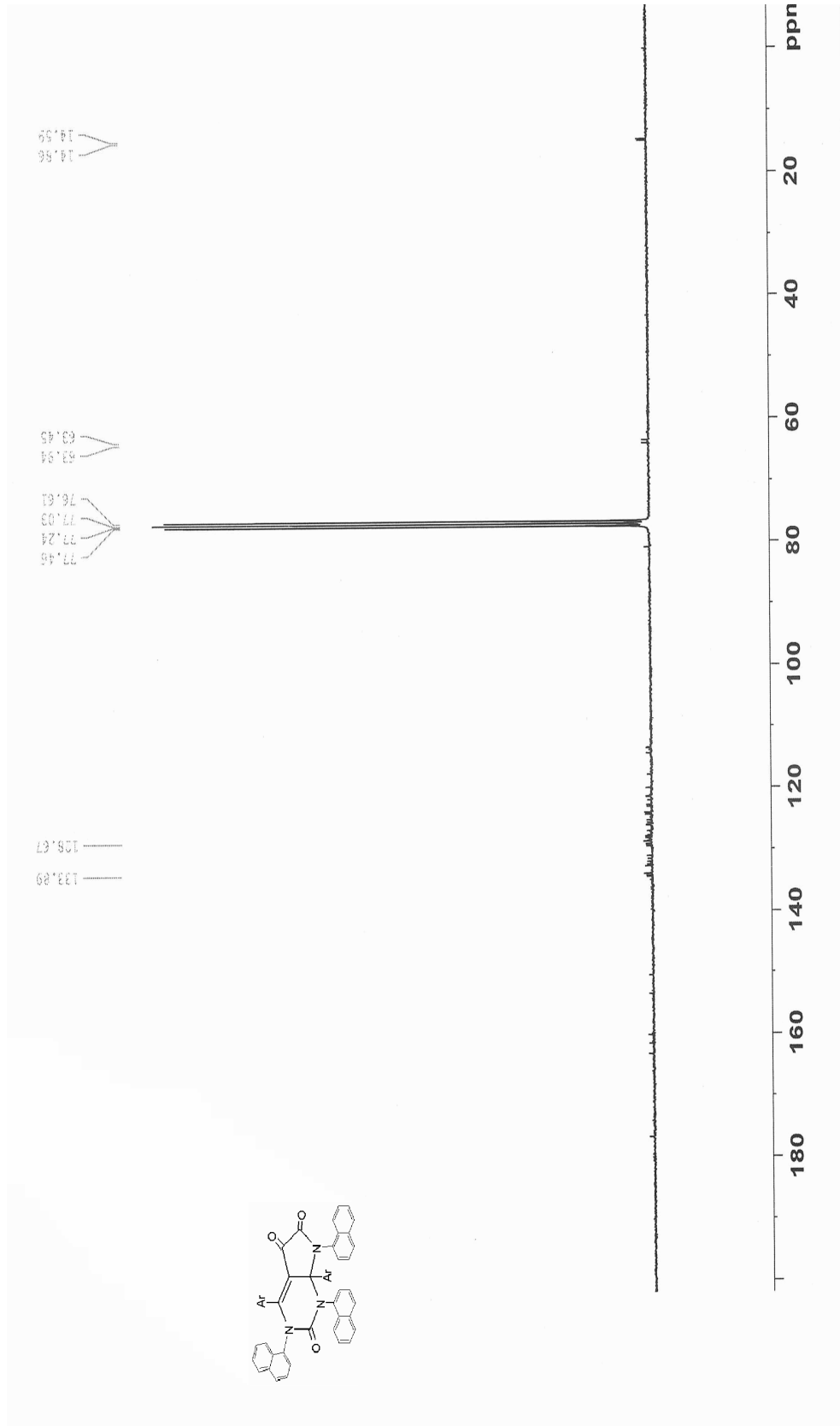
DK2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumunda 14.59, 14.66 ppm'de görülen piklerin aril grubu -CH₂-CH₃, 63.45, 63.94 ppm'deki piklerin aril grubu -CH₂-CH₃, 113.89-115.00 ppm arasındaki piklerin aromatik C atomlarını, 180.00 ppm ve üzerindeki piklerin ise karbonil grubu C atomlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Bileşik IUPAC adlandırma sistemine göre, 4,7a-di(4-etoksifenil)-1,3,7-trinaftil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-2,5,6-trion olarak adlandırıldı.

UPC:/Bruker/2H-NMR, USER=alin, NAME=DK2.1H, EXPNO=1, PROCNO=1
1-10.418ppm, F2=0.436ppm, MI=0.12cm, MAX1=1000.000cm, PC=1.000

#	ANALYZE	F2	MI	NAME	EXPNO	PROCNO	PC
1	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
2	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
3	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
4	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
5	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
6	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
7	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
8	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
9	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
10	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
11	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
12	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
13	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
14	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
15	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
16	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
17	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
18	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
19	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
20	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
21	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
22	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
23	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
24	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
25	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
26	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
27	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
28	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
29	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
30	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
31	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
32	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
33	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
34	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
35	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
36	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
37	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
38	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
39	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
40	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
41	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
42	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
43	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
44	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
45	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
46	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
47	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
48	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
49	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
50	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
51	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
52	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
53	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
54	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
55	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
56	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
57	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
58	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
59	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
60	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
61	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
62	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
63	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
64	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
65	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
66	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
67	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
68	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0
69	10.418	0.436	1.0	DK2.1H	1	1	1.0

Şekil 3.69. DK2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.70. **DK2** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

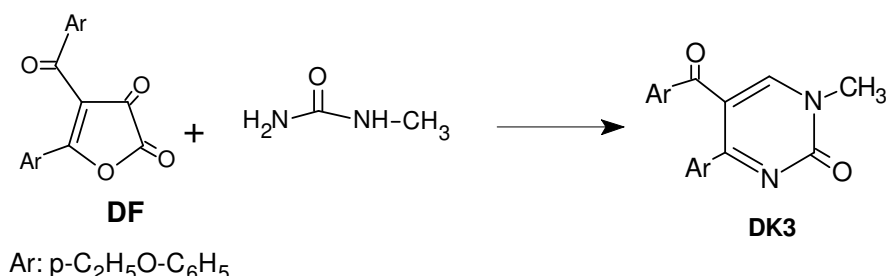
3.9. DF Bileşiğinin Ürelerle Reaksiyonları

Ürelerle yapılan çalışmalar, öncelikli olarak çözücüsüz ortamda denendi. İçerisine sıcaklığın net ölçülebilmesi için termometre monte edilmiş bir yağ banyosu hazırlandı. 1:1 mol oranında alınan **DF** bileşiği ve üre türevi, bir erlende homojen karışım oluşturana dek karıştırıldı ve soğuk yağ banyosuna daldırılarak bir spor yardımıyla sabitlendi. Sıcaklık yavaş yavaş artırılarak reaksiyon karışımında ilk erimenin başlamasının gözlenmesine kadar yavaş, sonrasında ise reaksiyonun homojenliğinin sağlanması için bir spatül ile hızlıca karıştırıldı. Erime başladıktan sonra sıcaklık artış hızı düşürülerek gaz çıkışının gözlenmesi ile birlikte sıcaklık artışı sona erdirildi. Gaz çıkışının tamamen sona ermesinin hemen sonrasında aniden katılaştıran ürün yağ banyosundan çıkarılıp soğutularak üzerine susuz dietileter ilave edildi ve bir gece magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Elde edilen ham ürünler uygun çözücüde kristallendirildi. Ancak direk reaksiyon ile elde edilen ham ürünün ve kristallendirme sonrasında elde edilen ürünün TLC ile incelenmesi sonrasında reaksiyon ürününün yan ürünlerle birlikte elde edildiğini ve saflaştırma amaçlı yapılan kristallendirmeler sonrasında veriminin düştüğü gözlenerek çözücü ortamında reaksiyonların gerçekleştirilmesine karar verildi. Bunun için çözücü olarak taze destile edilmiş çözücüler kullanıldı ve reaksiyonlar havadaki nemden uzak tutulması için CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında yapıldı. Optimum şartların belirlenmesinden sonra reaksiyonlar en yüksek verimin elde edildiği sıcaklığı sağlayacak çözücü kullanılarak gerçekleştirildi. Saflaştırmalar yeniden kristallendirme metodu kullanılarak en uygun çözücünün tespit edilmesi sonrasında gerçekleştirildi. Birden fazla çözücünün yüksek verimli kristallendirme vasıtası olması durumunda ise kaynama noktası en düşük olan çözücü kurutma kolaylığından dolayı tercih edildi.

3.9.1. DF Bileşiğinin N-Metil Üre ile Reaksiyonu

0.37 g alınan **DF** bileşiği CaCl_2 kurutma başlığı takılı bir geri soğutucu altında benzende çözüldü. Ayrı bir erlene alınan 0.074 g N-metil üre benzende çözülerek **DF** bileşiğine ilave edildi. TLC ile yarım saatte bir alınan kromatogramlarla 4 saat sonrasında oluşan yeni ürünün kromatogram plakasında gözlenmesinden sonra reaksiyona son verildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken beyaz renkli

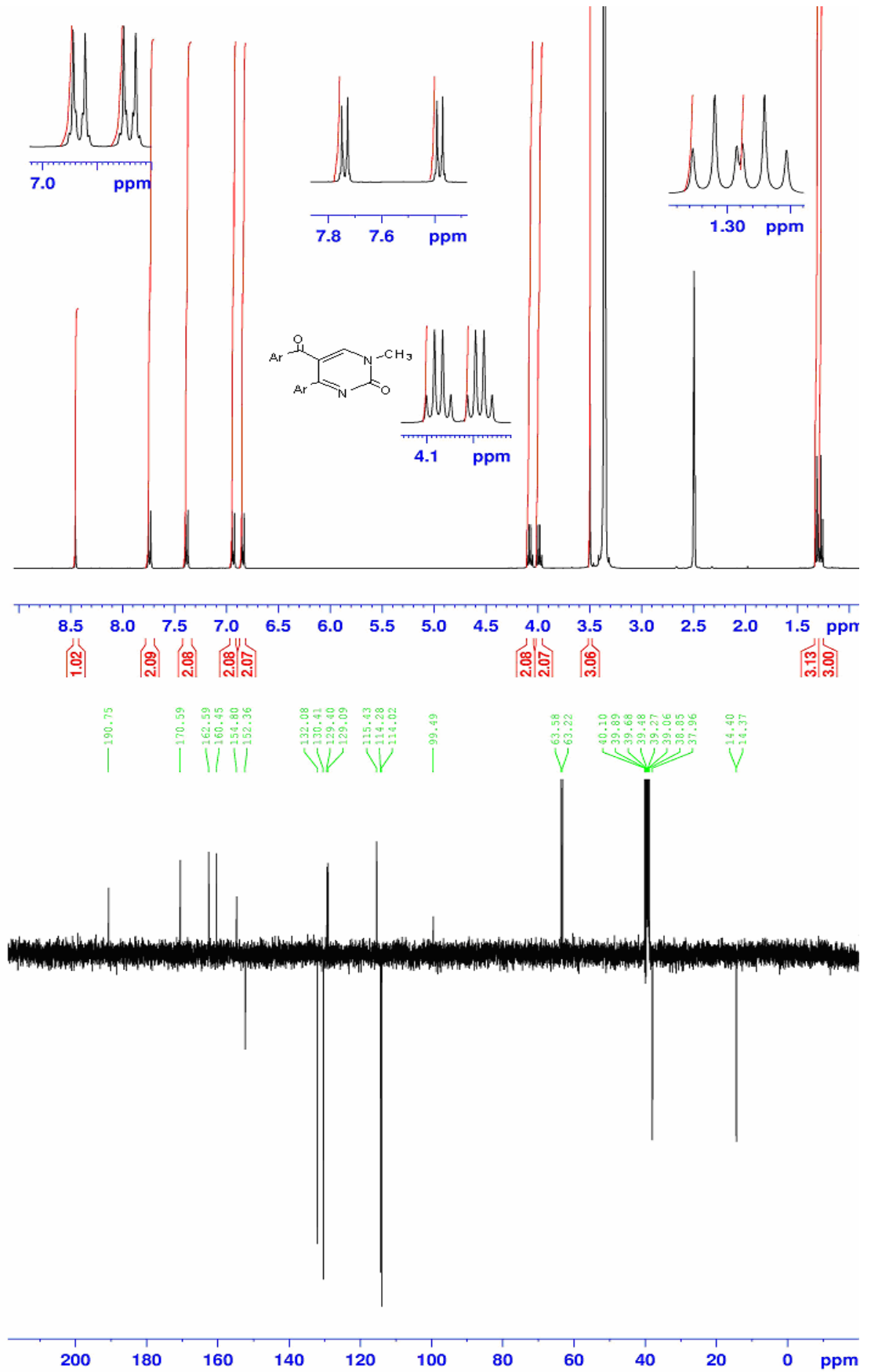
ham ürün süzülerek metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün (**DK3**) kapalı formülü literatürle kıyaslanarak ve elementel analiz verilerine istinaden, $C_{22}H_{22}N_2O_4$ olarak belirlendi (E.N.: 196 °C, M.A.: 378.42 g/mol).



DK3 bileşiğinin Şekil 3.71’de görülen DMSO-D₆’da alınan 400 MHz’lik ¹H-NMR spektrumunda 1.20, 1.40 ppm arasında yer alan iki adet triplet pikin yapıdaki aril gruplarının –CH₃ protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. 3.50 ppm’de görülmekte olan singlet pik ise pirimidin halkasında N atomuna bağlı –CH₃ grubu protonlarını temsil eder. 3.90-4.11 ppm arasında yer alan iki adet quartet pik ise yine aril etoksi grubundaki metil grupları ile O atomu arasında yer alan –CH₂- grubuna ait protonlardan ileri gelmektedir. 6.70-7.80 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik bölgede yer alan protonları temsil ederken 8.50 ppm’de yer alan singlet ise pirimidin halkasındaki –CH- protonlarına aittir.

Bileşiğin ¹³C-APT spektrumunda 14.37 ve 14.40 ppm’de görülen iki adet pik yapıdaki aril grubuna ait –CH₃ grubu karbonlarını, 37.90 ppm’de görülmekte olan pik pirimidin halkasında N atomuna bağlı –CH₃ karbonunu, 63.22, 63.58 ppm’ de görülen pikler yine aril grubunun –CH₂- karbonlarını, 99.49-162.59 ppm arasında yer alan pikler ise aromatik karbonları temsil eder. Pirimidin yapısındaki karbonil karbonu 170.59 ppm’de, benzoil grubu karbonu ise 190.75 ppm’de karşımıza çıkmaktadır.

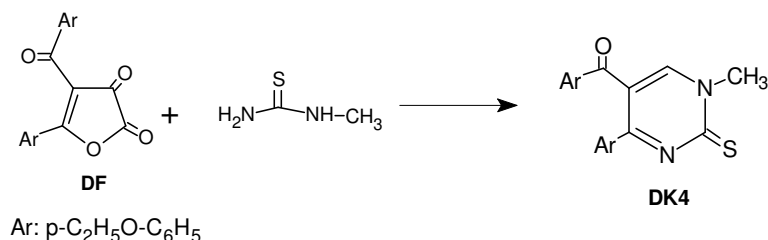
Yapılan spektroskopik analizler ve literatür karşılaştırmaları sonucu yapısı belirlenen **DK3** bileşiğinin IUPAC sistemine göre adı 5-(4-etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1*H*)-on olarak belirlendi.



Şekil 3.71. **DK3** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -APT Spektrumları.

3.9.2. DF Bileşiğinin N-Metiltiyöüre ile Reaksiyonu

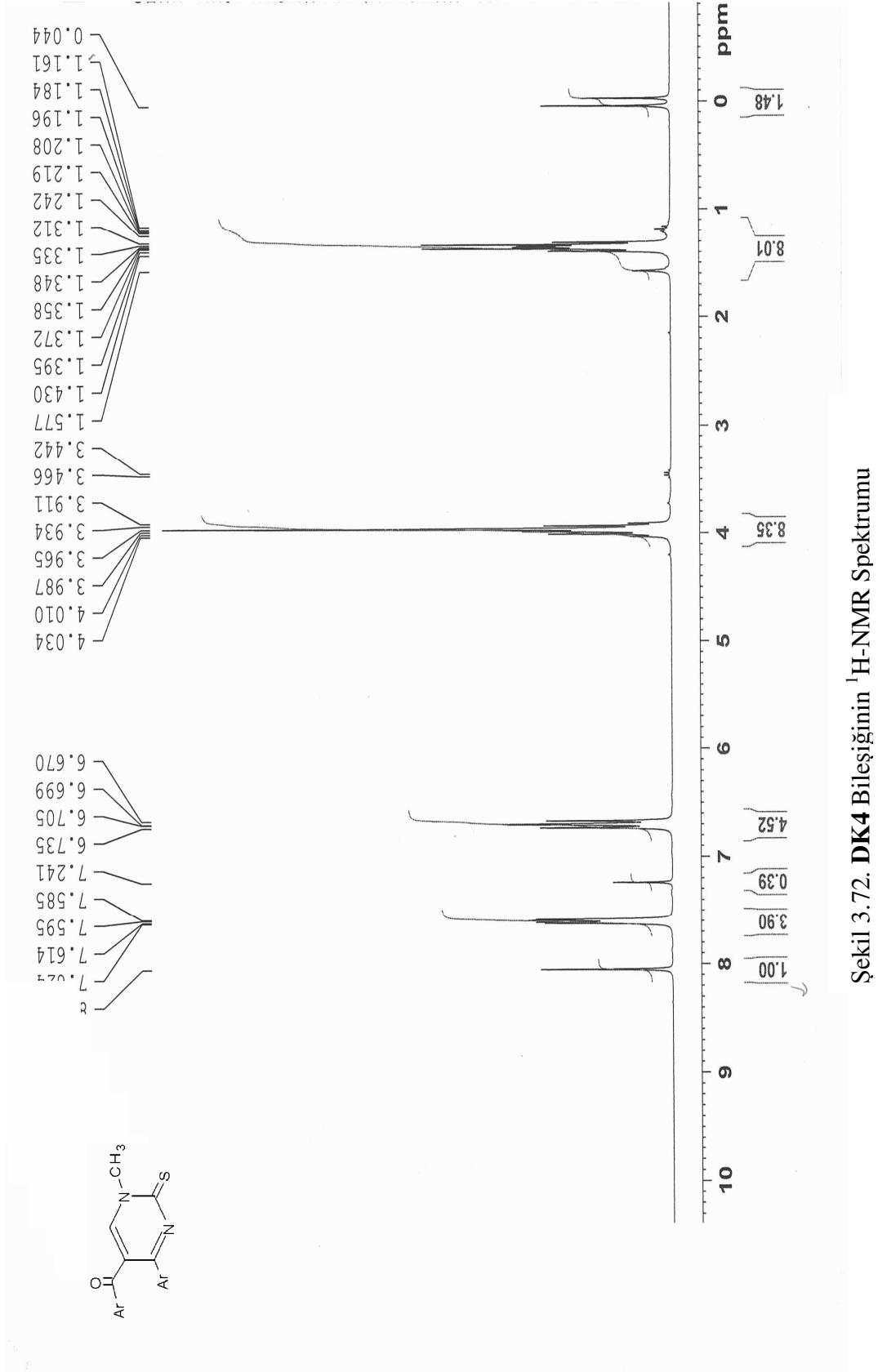
0.5 g alınan **DF** bileşiği CaCl_2 kurutma başlığı takılı bir geri soğutucu altında benzende çözüldü. Ayrı bir erlene alınan 0.12 g N-metil tiyöüre benzende çözülerek **DF** bileşiğine ilave edildi. TLC ile yarım saatte bir alınan kromatogramlarla 4 saat sonrasında oluşan yeni ürünün kromatogram plakasında gözlenmesinden sonra reaksiyona son verildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken açık sarı renkli ham ürün süzülerek etanolden kristallendirildi. Elde edilen ürünün (**DK4**) kapalı formülü literatürle kıyaslanarak ve elementel analiz verilerine istinaden, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ olarak belirlendi (E.N.: 187 °C, M.A.: 394.49 g/mol).

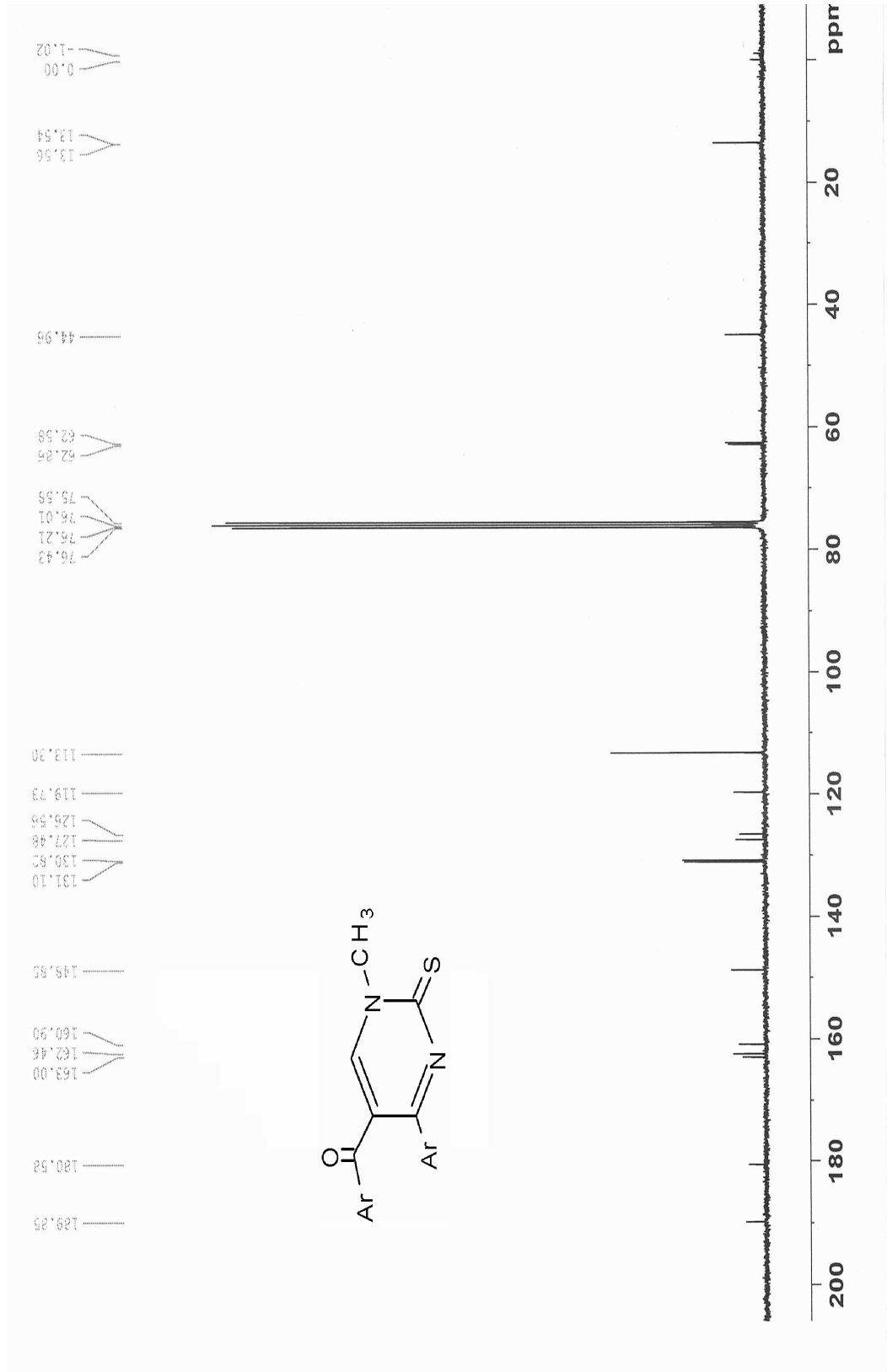


DK4 bileşiğinin Şekil 3.72’de görülen CDCl_3 ’te çözülerek alınmış 300 MHz’lik ^1H -NMR spektrumunda 1.16-1.43 ppm arasında yer alan iki adet üst üste çıkmış triplet pik yapıdaki aril gruplarının $-\text{CH}_3$ protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. 3.97 ppm’de görülmekte olan singlet pik ise pirimidin halkasında N atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubu protonlarını temsil eder. 3.91-4.03 ppm arasında yer alan iki adet quartet pik ise yine aril grubunda metil grupları ile O atomu arasında yer alan $-\text{CH}_2-$ grubuna ait protonlardan ileri gelmektedir. 6.67-7.62 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik bölgede yer alan protonları temsil ederken 8.05 ppm’de yer alan singlet ise pirimidin halkasındaki $-\text{CH}-$ protonlarına aittir.

DK4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 13.54, 13.56 ppm’de görülen piklerin aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 44.95 pirimidin halkasındaki N atomuna bağlı $-\text{CH}_3$ karbonunu, (N- CH_3), 62.58, 62.85 ppm’deki piklerin aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 113.10-163.00 ppm arasındaki piklerin aromatik karbonları, 180.58, 189.85 ppm’deki piklerin ise karbonil grubu karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Sentezlenen bileşiğin IUPAC sistemine göre adı 5-(4-etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1*H*)-tiyon olarak belirlendi.

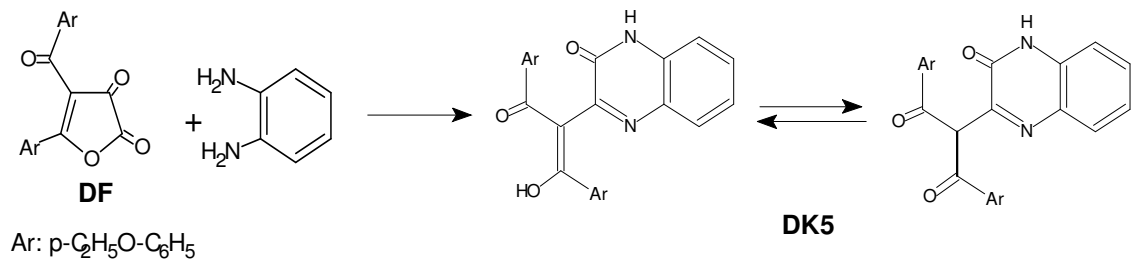




Şekil 3.73. DK4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

3.10. DF Bileşiğinin o-Fenilendiamin ile Reaksiyonu

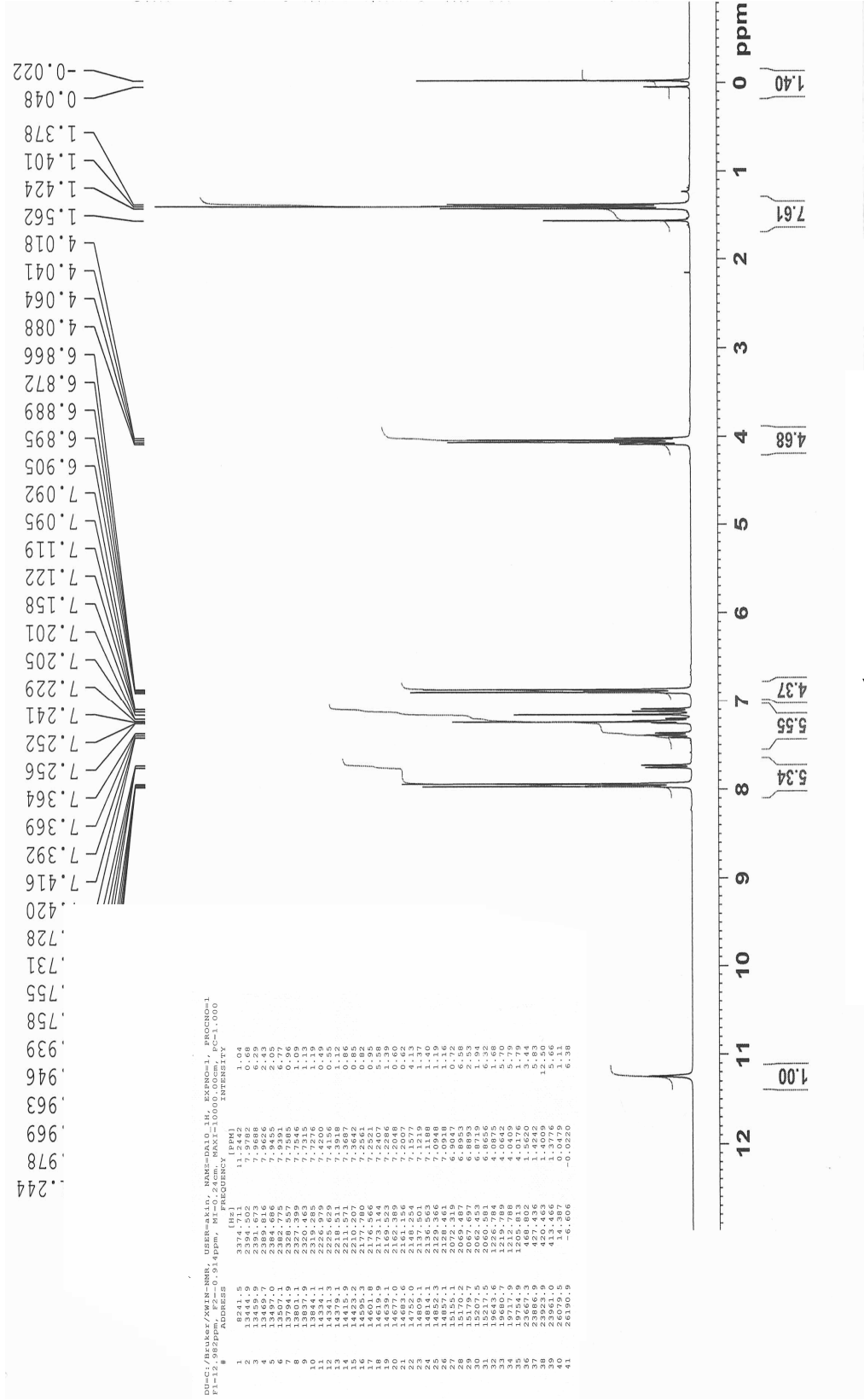
0.5 g **DF** bileşiği CaCl_2 kurutma başlığı takılmış bir balon içerisinde benzende çözüldü. 0.15 g o-fenilendiamin laboratuvar sıcaklığında eklenerek karıştırıldı. Başlangıçta açık sarı olan reaksiyon karışımının kısa bir süre sonra kırmızıya dönüşmesi ile reaksiyonun olduğu gözlemlendi. 12 saat laboratuvar sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çöken beyaz ürün (**DK5**) süzüldü. Önce benzende, daha sonra dietileterde yıkanarak saflaştırıldıktan sonra en son olarak metanolden kristallendirildi (E.N.: 205 °C, M.A.: 456.49 g/mol).

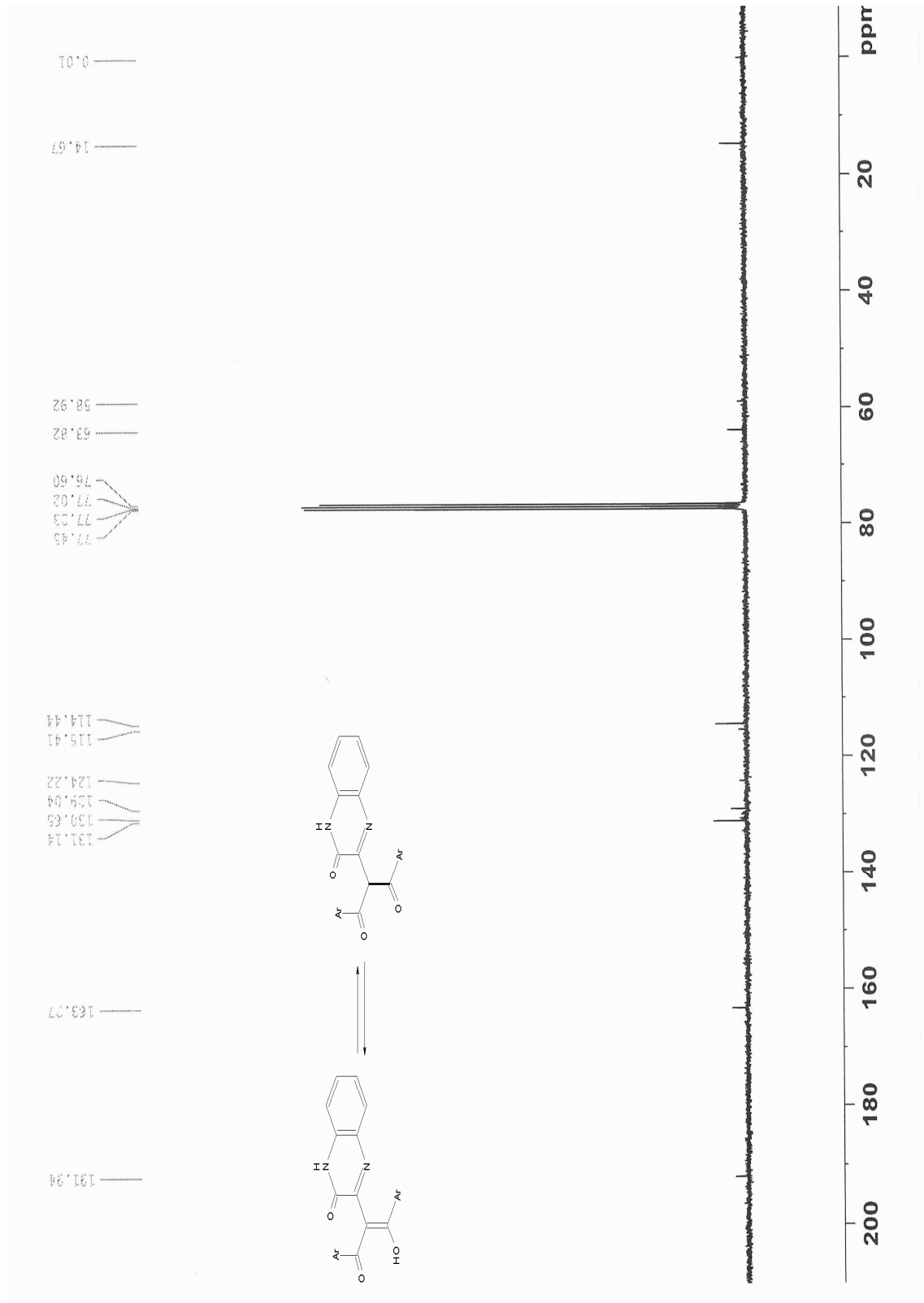


DK5 bileşiğinin Şekil 3.74’de görülen CDCl_3 ’te çözülerek alınan 300 MHz’lık ^1H -NMR spektrumunda 1.38-1.42 ppm arasında yer alan iki adet üst üste çıkmış triplet pikin yapıdaki aril gruplarının $-\text{CH}_3$ grubu protonlarını temsil ettiği düşünülmektedir. 4.02, 4.09 ppm arasında yer alan quartet pik ise yine aril grubunda metil grupları ile O atomu arasında yer alan $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait protonlardan ileri gelmektedir. 6.87-7.98 ppm arasında yer alan multiple pikler aromatik bölgede yer alan protonlarını temsil ederken, 11.24 ppm’de yer alan singlet ise **DK5** bileşiğinin enol yapısının $-\text{OH}$ protonlarına aittir.

DK5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 14.67 ppm’de görülen pikin aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, 58.92, 63.82 ppm’deki piklerin aril grubu $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ karbonunu, 114.44-131.14 ppm arasındaki piklerin aromatik karbonlarını, 163.07 ve 191.04 ppm’deki piklerin ise karbonil grubu karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin IUPAC sistemine göre adı 3-[1,3-di(4-etoksifenil)-propan-1,3-dion-2-il]kinoksalin-2(1*H*)-on olarak belirlendi.

Şekil 3.74. DK5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.75. DK5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. 4-Benzoil-1,5-difenil-N'-benzoil-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH1)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.14 g benzoik hidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.41 g, verim %85, E.N.: 132°C,

Molekül formülü: C₃₀H₂₂N₄O₃, M.A.: 486.52 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.06	4.56	11.52
Bulunan :	74.19	4.42	11.53

FT-IR (cm⁻¹) : 3270 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 1662 (C=O), 1598-1495 (C≡C, fenil ve C≡N).

¹H-NMR (δ=ppm) : 7.14-7.82 (m, 20H, aromatik), 9.34 (s, 1H, -NH-), 9.95 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ=ppm): 122.12-144.30 (aromatik C), 157.62-164.16 (-CO-NH-NH-CO), 191.55 (-CO-Ph).

4.2. 4-Benzoil-1,5-difenil-N'-[(4-nitrofenil)karbonil]-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH2)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.18 g 4-nitro benzoik hidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 1 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.42 g, verim %80 , E.N.: 149°C,

Molekül formülü: C₃₀H₂₁N₅O₅, M.A.: 531.52 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	67.79	3.98	13.18
Bulunan :	67.42	3.77	13.12

FT-IR (cm⁻¹) : 3300-3100 (N-H), 3100-2900 (aromatik C-H), 1699-1636 (C=O), 1529-1229 (N=O asim ve sim).

¹H-NMR (δ=ppm) : 7.12-8.03 (m, 19H, aromatik), 9.24 (s, 1H, -NH-), 9.81 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ=ppm) : 122.51-149.78 (aromatik C), 160.03-164.42 (-CO-NH-NH-CO), 191.22 (-CO-Ph).

4.3. 4-Benzoil-1,5-difenil-N'-(fenilasetil)-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH3)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.15 g fenilasetikhidrazit ayrı ayrı toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.43 g, verim %86, E.N.: 174°C,

Molekül formülü: C₃₁H₂₄N₄O₃, M.A.: 500.55 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.38	4.83	11.19
Bulunan :	74.36	4.48	11.19

FT-IR (cm⁻¹) : 3368-3239 (N-H), 3100-3000 (aromatik, alifatik C-H), 1708-1662 (C=O).

¹H-NMR (δ=ppm) : 3.46 (s, 2H, -CO-CH₂-Ph), 7.12-7.85 (m, 20H, aromatik), 9.14 (d, 1H, -NH-), 9.65 (d, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ=ppm) : 39.28-40.53 (-CO-CH₂-Ph), 122.35-143.90 (aromatik C), 159.89-169.55 (-CO-NH-NH-CO), 191.21 (-CO-Ph).

4.4. 4-Benzoil-1,5-difenil-N'-[(2-nitrofenil)karbonil]-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH4)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.18 g 2-nitrobenzoikhidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.40 g, verim %75, E.N.: 140°C,

Molekül formülü: C₃₀H₂₁N₅O₅, M.A.: 531.52 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	67.79	3.98	13.18
Bulunan :	68.08	3.85	13.18

FT-IR (cm⁻¹) : 3300-3000 (N-H), 1666-1639 (C=O), 1528, 1234 (N=O, asim., sim.)

¹H-NMR (δ=ppm) : 7.16-8.33 (m, 19H, aromatik), 10.69 (s, 1H, -NH-), 10.80 (s, 1H, -NH-).

^{13}C -NMR (δ =ppm) :122.14-158.69 (aromatik C), 162.69-170.89 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$), 191.37 ($-\text{CO}-\text{Ph}$).

4.5. N'-asetil-4-benzoil-1,5-fenil-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH5)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.10 g asetik hidrazit ayrı ayrı benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.34 g, verim %80, E.N.: 118°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$, M.A.: 424.45 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	70.74	4.75	13.20
Bulunan :	70.84	4.73	13.25

FT-IR (cm^{-1}) : 3300-3100 (N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 1662 (üstüste çakışmış C=O), 1593-1495 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 1.85 (s, 3H, $-\text{CO}-\text{CH}_3$), 7.14-7.76 (m, 15H, aromatik), 9.81 (s, 1H, $-\text{NH}-$), 10.30 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 20.93 ($-\text{CO}-\text{CH}_3$), 122.35-159.85 (aromatik C), 168.66, 168.49 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$), 191.24 ($-\text{CO}-\text{Ph}$).

4.6. 4-Benzoil-1,5-difenil-N'-(siyanoasetil)-1H-pirazol-3-karbohidrazid (DH6)

0.39 g **3** bileşiği ile 0.10 g siyanoasetikhidrazit ayrı ayrı ksilende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra ksilen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine 1:3 eter-petrol eteri karışımı ilave edilerek beyaz katı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek, eter-petrol eteri karışımında kristallendirilir.

Ürün 0.63 g, verim %80, E.N.: 124°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$, M.A.: 449.46 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	69.48	4.26	15.58
Bulunan :	69.70	4.27	15.23

FT-IR (cm^{-1}) : 3260 (N-H), 3100-3000 (aromatik, C-H), 3000-2800 (alifatik, C-H), 2349 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1666 (üstüste çakışmış C=O), 1597-1448 ($\text{C}\equiv\text{C}$, fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 3.87 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CN}$), 7.10-7.77 (m, 15H, aromatik), 10.28 (s, 1H, $-\text{NH}-$), 10.62 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 24.16 ($-\text{CH}_2-\text{CN}$), 115.97 ($-\text{CN}$), 122.39-143.56 (aromatik C), 159.79, 161.97 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$), 191.14 ($-\text{CO}-\text{Ph}$).

^{15}N -NMR (δ =ppm) : 100.00, 117.56 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$), 82.44 (N1), 205.00 (N2), 235.00 ($-\text{C}\equiv\text{N}$).

4.7. 4-[(4-Benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]-2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dion (DD1)

0.39 g **3** bileşiği ve 2,6-tetrametilheptan-3,5-dion 30 mL ksilende karıştırılarak ısıtılır. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi 0.02 g NaH reaksiyon balonuna ilave edilir. İlk eklemeden yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilir. 3 saat sonra çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulur. Çözelti ayırma hunisinde doymuş NH_4Cl çözeltisi ile yıkanır. Organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Ksilen döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır, kalan yağimsı ürünün üzerine eter ilave edilir ve oluşan katı süzülerek alınır. Ham ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.37 g, verim %70 , E.N.: 245 °C,

Molekül formülü: $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$, M.A.: 534.65 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	76.38	6.41	5.24
Bulunan :	76.17	6.69	5.22

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2866 (alifatik C-H), 1717-1665 (C=O), 1593-1466 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 1.21 (s, 18H, $-\text{CH}_3$), 6.67 (s, 1H, $-\text{CH}$), 7.16-7.87 (m, 15H, aromatik).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 27.20 ($-\text{CH}_3$), 45.40 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.15 ($-\text{CH}-$), 122.87-147.47 (aromatik C), 185.54, 191.12, 206.72 ($-\text{C}=\text{O}$).

4.8. 1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1H-pirazol-3-il)-2-benzoil-3-fenil-propan-1,3-dion (DD2)

0.39 g **3** bileşiği ve 0.22 g dibenzoilmetan 30 mL ksilende karıştırılarak ısıtılır. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi 0.02 g NaH reaksiyon balonuna ilave edilir. İlk eklemeden yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilir. 2 saat sonra çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulur. Çözelti ayırma hunisinde doymuş NH_4Cl çözeltisi ile yıkanır. Organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Ksilen döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır, kalan yağimsı ürünün üzerine eter ilave edilir ve oluşan katı süzülerek alınır. Ham ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.43 g, verim %75, E.N.: 226 °C,

Molekül formülü: $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$, M.A.: 574.62 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	79.43	4.56	4.88
Bulunan :	79.15	4.62	4.64

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000(aromatik C-H), 1703-1663 (C=O), 1593-1480 ($\text{C}\equiv\text{C}$, fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 6.84-8.02 (m, 25H, aromatik, 1H, $-\text{CH}-$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 65.87 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-$), 122.29-147.11 (aromatik C), 187.91, 190.82, 193.53 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.9. 1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metilfenil)-2-[(4-metilfenil) karbonil] propan-1,3-dion (DD3)

0.39 g **3** bileşiği ve 0.25 g 1,3-bis (4-metilfenil) propan-1,3-dion 30 mL ksilende karıştırılarak ısıtılır. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi 0.02 g NaH reaksiyon balonuna ilave edilir. İlk eklemekten yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilir. 2 saat sonra çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulur. Çözelti ayırma hunisinde doymuş NH_4Cl çözeltisi ile yıkanır. Organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Ksilen döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır, kalan yağimsı ürünün üzerine eter ilave edilir ve oluşan katı süzülerek alınır. Ham ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.44 g, verim %73, E.N: 252°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$, M.A.: 602.68 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	79.72	5.02	4.65
Bulunan :	79.56	5.14	4.64

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2845 (alifatik C-H), 1695-1659 ($\text{C}=\text{O}$), 1589-1480 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 2.42 (s, 6H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 7.16-7.97 (m, 23H, aromatik, 1H, $-\text{CH}-$).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 21.66 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 65.75 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-$), 99.98 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-$ enol form), 122.75-148.03 (aromatik C), 186.49, 190.98, 191.99 ($-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.10. 1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metoksifenil)-2-[(4-metoksifenil) karbonil]propan-1,3-dion (DD4)

0.39 g **3** bileşiği ve 0.29 g 1,3-bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion 30 mL ksilende karıştırılarak ısıtılır. Çözeltinin kaynama sıcaklığına gelmesi 0.02 g NaH reaksiyon balonuna ilave edilir. İlk eklemekten yarım saat sonra katalitik miktarda NaH yeniden reaksiyon ortamına ilave edilir. 3 saat sonra çözelti laboratuvar sıcaklığına kadar soğutulur. Çözelti ayırma hunisinde doymuş NH_4Cl çözeltisi ile yıkanır. Organik fazlar birleştirilerek ayırma hunisinde saf suyla yıkandıktan sonra Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Ksilen döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır, kalan yağimsı ürünün üzerine eter ilave edilir ve oluşan katı süzülerek alınır. Ham ürün etil alkolde kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.44 g, verim %70, E.N: 236°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$, M.A.: 634.68 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	75.70	4.76	4.41
Bulunan :	75.26	4.66	4.31

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2800 (alifatik C-H), 1678, 1696, 1663 (C=O), 1593-1480 (C $\equiv$ C fenil, C $\equiv$ N).

^1H -NMR (δ =ppm) : 3.86 (s, 6H, - $\underline{\text{CH}_3}$), 6.74-7.95 (m, 23H, aromatik, 1H, -CH-).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 55.26-55.51 (- $\underline{\text{CH}_3}$), 65.77 (- $\underline{\text{CH}}$ -), 113.43-114.02 (- $\underline{\text{CH}}$ - enol form), 124.59-144.42 (aromatik C), 163.93, 186.65, 190.88, 191.04 (- $\underline{\text{C}}=\text{O}$).

4.11. 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (DI1)

0.37 g **2** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek üzerine 0.04 g NaBH_4 parça parça eklenir. 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözelti içinde 5 mL derişik asit ve 50 gram buz bulunan behere aktarılır. 1 saat karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilir ve kloroform fazı alınarak döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır. Kalan yağimsı madde

üzerine susuz dietil eter ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.23 g, verim %62, E.N: 194°C,

Molekül formülü: $C_{23}H_{18}N_2O_3$, M.A.: 370.40 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.58	4.90	7.56
Bulunan :	74.37	4.50	7.67

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-2500 (O-H, kar.asit O-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 1668 (C=O).

^1H -NMR (δ =ppm) : 5.27 (d, 1H, -CH-OH) 6.71 (s, 1H, -OH), 7.13-7.39 (m, 15H, aromatik), 10.06 (s, 1H, -CO-OH).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 67.57 (-CH-OH), 124.80-147.44 (aromatik C), 166.27 (-C=O).

4.12. 1,5-Difenil-3-hidroksimetil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (DI2)

0.37 g **5** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek üzerine 0.04 g $LiAlH_4$ parça parça eklenir. 2 saat ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözelti içinde 5 mL derişik asit ve 50 gram buz bulunan behere aktarılır. 1 saat karıştırıldıktan sonra $CHCl_3$ ile ekstrakte edilir ve kloroform fazı alınarak döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır. Kalan yağimsı madde üzerine susuz dietil eter ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.22 g, verim %63, E.N: 209°C,

Molekül formülü: $C_{23}H_{20}N_2O_2$, M.A.: 356.42 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	77.51	5.66	7.86
Bulunan :	77.29	5.59	7.89

FT-IR (cm^{-1}) : 3445, 3233 (O-H), 1593-1448 ($C\equiv C$ fenil, $C\equiv N$).

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 4.34 (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.11 (t, 1H, $-\text{CH}_2\text{-OH}$), 5.62 (d, 1H, $-\text{CH-OH}$), 5.95 (d, 1H, $-\text{CH-OH}$), 7.15-7.38 (m, 15H, aromatik).

$^{13}\text{C-APT}$ (δ =ppm) : 57.12 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), 66.40 ($-\text{CH-OH}$), 122.91-151.42 (aromatik C).

4.13. 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol (DI3)

0.32 g **4** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek üzerine 0.04 g LiAlH_4 parça parça eklenir. 2 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözelti içinde 5 mL derişik asit ve 50 gram buz bulunan behere aktarılır. 1 saat karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edildi ve kloroform fazı alınarak döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır. Kalan yağmsı madde üzerine susuz dietil eter ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.22 g, verim %67, E.N: 195°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$, M.A.: 326.39 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	80.96	5.56	8.58
Bulunan :	80.57	5.74	8.55

FT-IR (cm^{-1}) : 3256 (O-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2800 (alifatik C-H).

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 5.47-5.48 (d, 1H, $-\text{OH}$), 5.78-5.80 (d, 1H, $-\text{CH-OH}$), 7.16-7.58 (m, 16H, aromatik).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm) : 66.92 ($-\text{CH-OH}$), 125.13-145.55 (aromatik C).

4.14. 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol-3-karboksamit (DI4)

0.30 g **6** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek üzerine 0.04 g LiAlH_4 parça parça eklenir. 2 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözelti içinde 5 mL derişik asit ve 50 gram buz bulunan behere aktarılır. 1 saat karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilir ve kloroform fazı alınarak döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır. Kalan yağmsı

madde üzerine susuz dietil eter ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.20 g, verim %54, E.N: 206°C,

Molekül formülü: $C_{23}H_{19}N_3O_2$, M.A.: 369.42 g/mol.

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.78	5.18	11.37
Bulunan :	74.72	5.26	11.24

FT-IR (cm^{-1}) : 3452 (O-H), 3300-3100 (N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 1651 (amit $-C=O$), 1593-1490 ($C\equiv C$ fenil, $C\equiv N$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 5.52, 5.55 (d, 1H, $-\underline{CH}$ -OH), 7.11-7.42 (m, 15H, aromatik+1H, $-\underline{CH}$ -OH), 7.78, 8.15 ($-\underline{CO}-\underline{NH}_2$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 66.90 ($-\underline{CH}$ -OH), 125.42-145.40 (aromatik C), 165.76 (amit $-\underline{C=O}$).

4.15. 1,5-Difenil-3,4-di[hidroksi(fenil)metil]-1H-pirazol (DI5)

0.30 g **7** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek üzerine 0.04 g $LiAlH_4$ parça parça eklenir. 3 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra çözelti içinde 5 mL derişik asit ve 50 gram buz bulunan behere aktarılır. 1 saat karıştırıldıktan sonra $CHCl_3$ ile ekstrakte edilir ve kloroform fazı alınarak döner buharlaştırıcıdan uzaklaştırılır. Kalan yağimsı madde üzerine susuz dietil eter ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.29 g, verim %68, E.N: 186°C,

Molekül formülü: $C_{29}H_{24}N_2O_2$, M.A.: 432.51 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	80.53	5.59	6.48
Bulunan :	80.35	5.53	6.55

FT-IR (cm^{-1}) : 3429, 3209 (O-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 1597-1447 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR ($\delta=\text{ppm}$) : 5.69-5.70 (d, 1H, CH-OH), 5.95-5.97 (d, 1H, CH-OH), 5.87-5.88 (q, 2H, CH-OH) 7.06-7.49 (m, 20H, aromatik).

^{13}C -NMR ($\delta=\text{ppm}$) : 67.67, 71.38 ($-\text{CH-OH}$), 120.31-152.65 (aromatik C).

4.16. N'-benzoil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol-3-karbohidrazit (DI6)

0.5 g **DH1** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek 0.04 g NaBH_4 laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklenir. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat sürdürülür. Süre sonunda balon içerisindeki çözelti 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarılır. 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edilir ve yaklaşık 2 saat karıştırılır. Oluşan katı süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutularak saflaştırılır.

Ürün 0.27 g, verim %55, E.N: 127-128 °C,

Molekül formülü: $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$, M.A.: 488.54 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	73.76	4.95	11.47
Bulunan :	73.42	5.00	11.21

FT-IR (cm^{-1}) : 3248-3117 (O-H, N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 1680, 1642 (C=O), 1533-1490 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR ($\delta=\text{ppm}$) : 5.76, 5.78 (d, 1H, $-\text{CH-OH}$) 6.50, 6.52 (d, 1H, $-\text{OH}$), 7.13-7.92 (m, 20H, aromatik), 10.58 (s, 1H, $-\text{CO-NH}$), 10.70 (s, 1H, $-\text{CO-NH}$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 66.64 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$), 116.09-145.00 (aromatik C), 162.93-165.93 ($-\underline{\text{CO}}-\text{NH}-\text{NH}-\underline{\text{CO}}-$).

4. 17. N'-fenilasetil-1,5-difenil--4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (DI7)

0.5 g **DH3** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek 0.04 g NaBH_4 laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklenir. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat sürdürülür. Süre sonunda balon içerisindeki çözelti 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarılır. 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl_3 ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edilir ve yaklaşık 2 saat karıştırılır. Oluşan katı süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutularak saflaştırılır.

Ürün 0.29 g, verim %58, E.N: 121-122°C,

Molekül formülü: $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$, M.A.: 502.56 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.09	5.21	11.15
Bulunan :	73.89	5.16	11.38

FT-IR (cm^{-1}) : 3321-3219 (O-H, N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2800 (alifatik C-H), 1687 (C=O), 1606-1435 ($\text{C}\equiv\text{C}$ fenil, $\text{C}\equiv\text{N}$).

^1H -NMR (δ =ppm) : 3.51 (s, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-$), 5.73, 5.76 (d, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\text{OH}$), 6.52, 6.55 (d, 1H, $-\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$), 7.14-7.76 (m, 20H, aromatik), 10.30 (s, 1H, $-\text{CO}-\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$), 10.61 (s, 1H, $-\text{CO}-\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 31.13 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 66.53 ($-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$), 125.72-144.89 (aromatik C), 162.34, 169.45 ($-\underline{\text{CO}}-\text{NH}-\text{NH}-\underline{\text{CO}}-$).

4.18. N'-asetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazit (DI8)

0.4 g **DH5** bileşiği 30 mL THF'de çözülerek 0.04 g NaBH₄ laboratuvar sıcaklığında 20 dakikada 4 seferde parça parça eklenir. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat sürdürülür. Süre sonunda balon içerisindeki çözelti 5 mL derişik HCl ve buz bulunan behere aktarılır. 12 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldıktan sonra CHCl₃ ile ekstrakte edilir. Organik fazlar birleştirilir ve kloroform uzaklaştırılıp kalan yağimsı madde üzerine susuz dietileter ilave edilir ve yaklaşık 2 saat karıştırılır. Oluşan katı süzülerek alınır. Etil alkolden kristallendirilip saflaştırılarak P₂O₅ üzerinde 3 gün kurutularak saflaştırılır.

Ürün 0.19 g, verim %45, E.N: 298-299 °C,

Molekül formülü: C₂₅H₂₂N₄O₃, M.A.: 426.47 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	70.41	5.20	13.14
Bulunan :	70.05	5.19	12.97

FT-IR (cm⁻¹) : 3402, 3263 (O-H, N-H), 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2800 (alifatik C-H), 1690, 1636 (C=O), 1595-1497 (C≡C fenil, C≡N).

¹H-NMR (δ=ppm) : 1.88 (s, 3H, -CH₃-), 5.71, 5.73 (d, 1H, CH-OH), 6.54, 6.56 (d, 1H, -OH), 7.13-7.39 (m, 15H, aromatik), 10.50 (s, 1H, -CO-NH-), 9.98 (s, 1H, -CO-NH-).

¹³C-APT (δ=ppm) : 20.97 (-CH₃-), 66.61 (-CH-OH), 125.71-144.93 (aromatik C), 162.38, 168.60 (-CO-NH-NH-CO-).

4.19. 2,3,4-Trifenil-2,6-dihidro-4*H*-furano[3,4-*c*]pirazol (DIR1)

0.36 g **DI2** bileşiği 30 mL benzende çözülerek üzerine 0.2 g tosil klorür ilave edilir. 6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra benzen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve yağimsı ürün üzerine eter:petrol eteri (1:1) karışımı ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır ve etil alkol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.15 g, verim %45, E.N: 145-146°C,

Molekül formülü: C₂₃H₁₈N₂O, M.A.: 338.4 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	81.63	5.36	8.28
Bulunan :	80.68	5.38	8.09

FT-IR (cm⁻¹) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2800 (alifatik C-H), 1593-1491 (C≡C fenil, C≡N).

¹H-NMR (δ=ppm) : 4.96, 5.22 (d-d, 2H, -CH₂-O), 5.79 (s, 1H, -CH-O), 6.96-7.26 (m, 15H, aromatik).

¹³C-NMR (δ=ppm) : 65.99 (-CH₂-O), 76.44 (-CH-O), 121.57-149.47 (aromatik C).

4.20. 4-fenil(1,5-difenil-1H-pirazol-4-fenilmetoksi)metil-1,5-difenil-1H-pirazol (DIR2)

0.33 g **DI3** bileşiği 30 mL benzende çözülerek üzerine 0.2 g tosil klorür ilave edilir. 4 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra benzen döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve yağimsı ürün üzerine eter:petrol eteri (1:1) karışımı ilave edilir. Oluşan katı madde süzülerek alınır ve etil alkol ile kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.26 g, verim %40, E.N: 189-190 °C,

Molekül formülü: C₄₄H₃₄N₄O, M.A.: 634.77 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	83.25	5.40	8.83
Bulunan :	82.35	5.39	8.35

FT-IR (cm⁻¹) : 3100-3000 (aromatik C-H), 1597-1447 (C≡C fenil, C≡N).

¹H-NMR (δ=ppm) : 5.07 (s, 2H, -CH-O), 6.89-7.62 (m, 30H, aromatik) 7.68 (s, 2H, -CH= pirazol)

¹³C-NMR (δ=ppm): 71.80 (-CH-O), 122.85-141.95 (aromatik C).

4.21. 1,5-Difenil-3-klormetil-4-klor(fenil)metil-1*H*-pirazol (DIR3)

0.36 g **DI2** bileşiği 30 mL THF’de çözülerek üzerine 0.05 mL SOCl₂ ilave edilir. 2 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra THF evaporatorde uzaklaştırılır ve yağımsı ürün CHCl₃ ile çözülerek silikajel kolondan ilk fraksiyon olarak, yağımsı bir madde halinde saflaştırılarak ayrılır.

Molekül formülü: C₂₃H₁₈Cl₂N₂, M.A.: 393.30 g/mol

¹H-NMR (δ=ppm) : 4.20-4.63 ppm (d, 2H, -CH₂-), 5.86 (d, 1H, -CH-), 7.20-7.43 (m, 15H, aromatik).

¹³C-APT (δ=ppm) : 38.4 (-CH₂-), 67.4 (-CH-), 124.8-147.5 (aromatik C).

4.22. 1,5-Difenil-3-klormetil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (DIR4)

0.36 g **DI2** bileşiği 30 mL THF’de çözülerek üzerine 0.05 mL SOCl₂ ilave edilir. 2 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldıktan sonra reaksiyona 5 mL etanol ilave edilir ve tekrar 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Süre sonunda çözücü uzaklaştırılır ve yağımsı ürün üzerine eter eklenerek bir gece karıştırılır. Oluşan katı süzülerek alınır. Etil asetatta çözülerek Etil asetat:n-Hekzan (1:6) karışımında silikajel kolonda saflaştırılır.

Ürün 0.08 g, verim %20 , E.N: 139-140 °C,

Molekül formülü: C₂₅H₂₃N₂OCl, M.A.: 402.91g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	74.52	5.75	6.95
Bulunan :	74.29	5.50	6.92

¹H-NMR (δ=ppm) : 1.28 (t, 3H, -OCH₂-CH₃), 3.43, 3.62 (m, 2H, -OCH₂-CH₃), 4.59, 4.69 (d-d, 2H, (Pir)-CH₂-Cl), 5.44 (s, 1H, -CH-O-C₂H₅), 7.16-7.39 (m, 15H, aromatik).

¹³C-APT (δ=ppm) : 17.0 (-CH₃), 38.0 ((Pir)-CH₂-Cl), 63.0 (-OCH₂-CH₃), 75.0 (-CH-), 120.0-147.6 (aromatik C).

HSQC (δ =ppm) : 1.28/17.00, 3.43, 3.62/75.00, 4.59, 4.69/63.00, 5.44/75.00.

4.23. 1,5-Difenil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (DIR5)

0.33 g **DI3** bileşiği 30 mL THF'de çözülür. 1 mmol SOCl₂ eklenir. Reaksiyon geri soğutucu altında 1 saat devam ettirildikten sonra sona erdirilerek çözücü döner buharlaştırıcıda atılır. Üzerine aşırı etanol ilave edilerek geri soğutucu altında bir saat daha reaksiyon sürdürülür. Çözücü döner buharlaştırıcıda atılır. Dietil eter ilave edilerek bir gece karıştırıldıktan sonra katı olarak elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.14 g, verim %40 , E.N: 104-105 °C,

Molekül formülü: C₂₄H₂₂N₂O, M.A.: 354.44 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	81.33	6.26	7.90
Bulunan :	81.46	6.23	7.78

FT-IR (cm⁻¹) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2850 (alifatik C-H), 1595-1492 (C≡C fenil, C≡N) .

¹H-NMR (δ =ppm) : 1.22 (t, 3H, -OCH₂-CH₃), 3.43 (q, 2H, -OCH₂-CH₃), 5.24 (s, 1H, -CH-), 7.21-7.42 (m, 15H, aromatik), 7.58 (s, 1H, -CH= Pirazol).

¹³C-APT (δ =ppm) : 15.29 (-CH₃), 64.10 (-OCH₂-CH₃), 75.51 (kiral -CH-), 123.15-141.79 (aromatik C).

4.24. 1-(3-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion (DDM)

4.52 g *p,p'*-Dietoksi benzaasetofenon di-bromür 20 mL metanolde çözöldü ve 20 mL metanolde hazırlanmış NaOCH₃ 60 °C'de yavaş yavaş ilave edildi. Bir saat bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında pH=1 olacak şekilde derişik HCl ilave edildi. Tekrar ısıtmaya başlanan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl, sıcakta eklendi. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde, olduğu gibi buz dolabında

bir saat bekletildi. Vakumda süzildükten sonra % 50'lik soğuk 20 mL kadar metanol ve soğuk destile su ile yıkandı. 2-propanol' den kristallendirilir.

Ürün 0.21 g, verim %70 , E.N: 134-135 °C,

Molekül formülü: C₁₉H₂₀O₄, M.A.: 312.36 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan :	73.06	6.45
Bulunan :	73.45	6.30

FT-IR (cm⁻¹) : 3100-3000 (aromatik C-H), 3000-2850 (alifatik C-H), 1610, 1580 (C=O $\rightleftharpoons$ C-OH).

¹H-NMR (δ=ppm) : 1.48 (t, 6H, -CH₂-CH₃), 4.16 (q, 4H, -CH₂-CH₃), 6.74 (s, 2H, -CO-CH₂-CO), 6.91-8.02 (m, 8H, aromatik).

¹³C-NMR (δ=ppm) : 14.60, 14.67(-CH₂-CH₃), 63.72, 63.80 (-O-CH₂-CH₃), 91.92 (CO-CH₂-CO) 114.31-131.33 (aromatik C), 162.44, 184.60 (C=O enol), 163.36, 192.68 (-C=O, keto).

4.25. 4-*p*-Etoksibenzoil-5-*p*-etoksifenil-2,3-furandion (DF)

3.12 g 1-(4-Etoksifenil)-3-(4-etoksifenil)propan-1,3-dion 30-40 mL taze destile edilmiş benzende çözülür. Üzerine 0.86 mL okzalil klorür eklenir. Üzerinde CaCl₂ başlığı takılı olan bir ısıtıcıda 1 saat süre ile kaynatılır. Çözücü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılır. Ele geçen yağimsı ürüne mutlak eter eklenir ve bir gece karıştırıldıktan sonra süzülür. Açık turuncu renkli kristaller P₂O₅ eşliğinde vakum desikatörüne konulur. Elde edilen bileşiğin kapalı formülü literatürde yapılan benzer çalışmalara göre C₂₁H₁₈O₆ olarak bulunmuştur.

Ürün 0.29 g, verim %89 , E.N: 120-121 °C,

Molekül formülü: C₂₁H₁₈O₆, M.A.: 326.36 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>
Hesaplanan :	68.85	4.95
Bulunan :	68.43	4.57

FT-IR (cm^{-1}) : 3000-2800 (alifatik C-H), 1822, 1704, 1651 (C=O), 1595-1440 (C $\equiv$ C fenil).

^1H -NMR (δ =ppm) : 1.33 (t, 6H, -CH $_2$ -CH $_3$), 4.19 (q, 4H, -CH $_2$ -CH $_3$), 7.02-8.40 (m, 8H, aromatik).

^{13}C -APT (δ =ppm) : 14.87, 14.95 (-CH $_2$ -CH $_3$), 64.02, 65.38 (-O-CH $_2$ -CH $_3$), 91.85-162.76 (aromatik C), 162.95, 183.20, 184.98 (-C=O).

4.26. 4,7a-Di(4-etoksifenil)-1,3,7-trifenil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1H-pirrololo[2,3-d]pirimidin-2,5,6-trion (DK1)

0.5 g **DF** bileşiği ile 0.45 mL fenil izosiyanat (1:3 mol) 65 °C'ye ayarlanmış etüvde direk reaksiyona sokulur. 24 saat sonra reaksiyona son verilerek elde edilen yağımsı ürün laboratuvar sıcaklığına soğutulur. Susuz dietil eter ile bir gece muamele edilen ham ürün süzülür ve etanolden kristallendirilir.

Ürün 0.46 g, verim %72, E.N: 192 °C,

Molekül formülü: C $_{40}$ H $_{33}$ N $_3$ O $_5$, M.A.: 635.71 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	75.57	5.23	6.61
Bulunan :	75.42	5.64	6.58

^1H -NMR (δ =ppm) : 1.32-1.48 (t, 6H, -CH $_2$ -CH $_3$), 3.91-4.13 (q, 4H, -CH $_2$ -CH $_3$), 6.29-7.62 (m, 23H, aromatik).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 14.64, 14.76 (-CH $_2$ -CH $_3$), 63.81, 63.64 (-CH $_2$ -CH $_3$), 113.96-159.79 (aromatik C), 162.08, 163.49, 176.53 (-C=O).

4.27. 4,7a-Di(4-etoksifenil)-1,3,7-trinaftil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1H-pirrololo[2,3-d] pirimidin-2,5,6-trion (DK2)

0.5 g **DF** bileşiği ile 0.60 mL naftil izosiyanat (1:3 mol) 65 °C'ye ayarlanmış etüvde direk reaksiyona sokulur. 24 saat sonra reaksiyona son verilerek elde edilen yağımsı ürün laboratuvar sıcaklığına soğutulur. Susuz dietil eter ile bir gece muamele edilen ham ürün süzülür ve metanolden kristallendirilir.

Ürün 0.51 g, verim %65, E.N: 211 °C,

Molekül formülü: C₅₂H₃₉N₃O₅, M.A.: 785.88 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	79.47	5.00	5.35
Bulunan :	79.25	5.06	5.32

¹H-NMR (δ=ppm) : 1.27-1.84 (t, 6H, -CH₂-CH₃), 3.79-4.24 (q, 4H, -CH₂-CH₃), 6.02-8.13 (m, 29H, aromatik).

¹³C-NMR (δ=ppm) : 14.59, 14.66 (-CH₂-CH₃), 63.45-63.94 (-CH₂-CH₃), 113.89-115.00 (aromatik C), 180.00 (-C=O).

4.28. 5-(4-Etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1H)-on (DK3)

0.37 g. alınan **DF** bileşiği ile 0.07 g. N-metil üre benzende geri soğutucu altında reaksiyona sokulur. 4 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyona son verilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.23 g, verim %63, E.N: 196 °C,

Molekül formülü: C₂₂H₂₂N₂O₄, M.A.: 378.42 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	69.83	5.86	7.40
Bulunan :	69.74	6.97	7.35

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 1.20-1.40 (t, t, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.50 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.90-4.11 (q, q, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.70-7.80 (m, 8H, aromatik), 8.50 (s, 1H, pirimidin $-\text{C}=\text{CH}-\text{N}-$).

$^{13}\text{C-APT}$ (δ =ppm) : 14.37, 14.40 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 37.90 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 63.22, 63.58 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 99.49-162.59 (aromatik C), 170.59-190.75 ($-\text{C}=\text{O}$).

4.29. 5-(4-Etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1H)-tiyon (DK4)

0.5 g. alınan **DF** bileşiği ile 0.12 g. N-metiltiyüre benzende geri soğutucu altında reaksiyona sokulur. 4 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyona son verilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek etanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

Ürün 0.24 g, verim %60, E.N: 187 °C,

Molekül formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, M.A.: 394.49 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan :	66.98	5.62	7.10
Bulunan :	66.54	5.57	6.96

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 1.16-1.43 (m, 6H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.97 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 3.91-4.03 (q, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.67-7.62 (m, 8H, aromatik), 8.05 (s, 1H, pirimidin $-\text{C}=\text{CH}-\text{N}-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm) : 13.54, 13.56 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 44.95 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 62.58, 62.85 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 113.10-163.00 (aromatik C), 180.58, 189.85 ($-\text{C}=\text{O}$).

4.30. 3-[1,3-Di(4-etoksifenil)-propan-1,3-dion-2-il]kinoksalin-2(1H)-on (DK5)

0.5 g **DF** bileşiği ile 0.15 o-fenilendiamin ile benzende oda sıcaklığında reaksiyona girdirilir. 12 saat laboratuvar sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çöken sarımsı ürün süzülür. Önce benzende, daha sonra eterde yıkanarak saflaştırıldıktan sonra en son olarak metanolden kristallendirilir.

Ürün 0.39 g, verim %85, E.N: 205 °C,

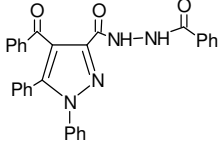
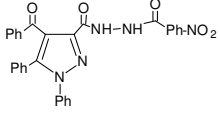
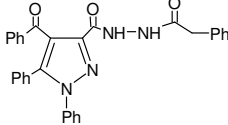
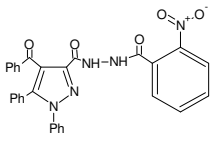
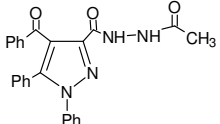
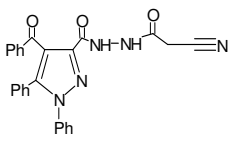
Molekül formülü: $C_{27}H_{24}N_2O_5$, M.A.: 456.49 g/mol

Bileşen %	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan :	71.04	5.30	6.14
Bulunan :	70.93	5.32	6.21

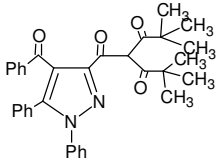
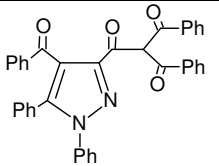
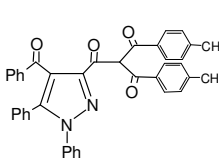
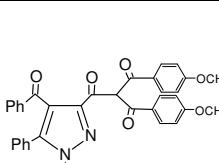
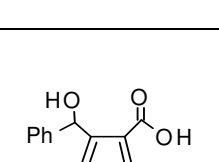
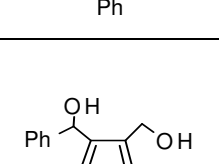
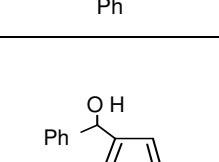
^1H -NMR (δ =ppm) : 1.38-1.42 (t, 6H, $-CH_2-\underline{CH}_3$), 4.02-4.09 (q, 4H, $-\underline{CH}_2-CH_3$), 6.87-7.98 (m, 12H, aromatik), 11.24 (s, 1H, $-O\underline{H}$, enol).

^{13}C -NMR (δ =ppm) : 14.67 ($CH_2-\underline{C}H_3$); 58.92, 63.82 ($-\underline{C}H_2-CH_3$); 114.44-131.14 (aromatik C); 163.07, 191.04 ($-\underline{C}=O$).

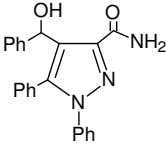
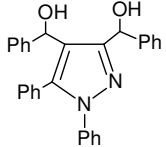
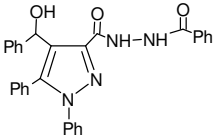
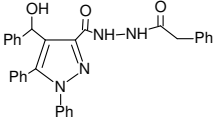
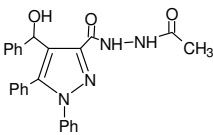
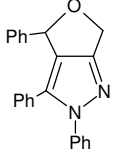
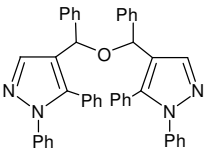
Tablo 4.1. Elde Edilen Bileşiklerinin Bazı Özellikleri

Bileşik ve Kapalı Formülü	Açık Yapısı	MA (g/mol)	Verim %	Renk	Krist. Vasıtası	Erime Noktası (°C)
<u>DH1</u> C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₃		489	85	Beyaz	Petrol eteri- eter	132
<u>DH2</u> C ₃₀ H ₂₁ N ₅ O ₅		532	80	Beyaz	Petrol eteri- eter	149
<u>DH3</u> C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O ₃		501	86	Beyaz	Petrol eteri- eter	174
<u>DH4</u> C ₃₀ H ₂₁ N ₅ O ₅		532	75	Beyaz	Petrol eteri- eter	140
<u>DH5</u> C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₃		425	80	Beyaz	Petrol eteri- eter	118
<u>DH6</u> C ₂₆ H ₁₉ N ₅ O ₃		450	80	Beyaz	Petrol eteri- eter	124

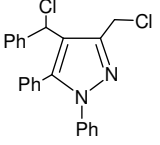
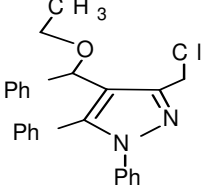
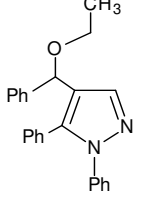
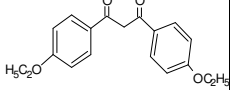
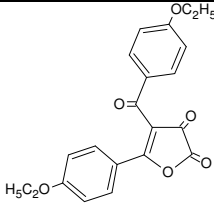
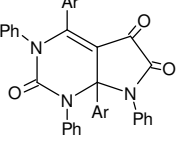
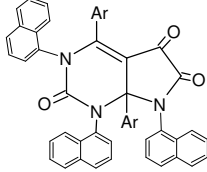
Tablo 4.1. Devamı

<u>DD1</u>		535	70	Beyaz	Etanol	245
<u>DD2</u>		575	75	Beyaz	Etanol	226
<u>DD3</u>		603	73	Beyaz	Etanol	252
<u>DD4</u>		635	70	Beyaz	Etanol	236
<u>DI1</u>		373	62	Beyaz	Etanol	193
<u>DI2</u>		372	63	Beyaz	Etanol	209
<u>DI3</u>		326	67	Beyaz	Etanol	195

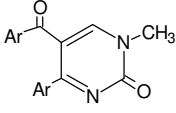
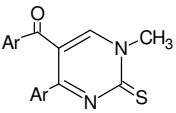
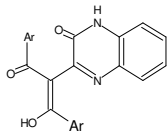
Tablo 4.1. Devamı

<u>DI4</u>		369	63	Beyaz	Etanol	206
<u>DI5</u>		432	68	Beyaz	Etanol	186
<u>DI6</u>		489	55	Beyaz	Etanol	127-128
<u>DI7</u>		503	58	Beyaz	Etanol	121-122
<u>DI8</u>		426	45	Beyaz	Etanol	298-299
<u>DIR1</u>		338	45	Beyaz	Etanol	146
<u>DIR2</u>		635	40	Beyaz	Etanol	190

Tablo 4.1. Devamı

<u>DIR3</u>		393	-	Sarı/ yağsı	-	-
<u>DIR4</u>		412	10	Beyaz	Kolonda saflaştırıldı (Et. As.:Hkz, 1:6)	139-140
<u>DIR5</u>		354	37	Beyaz	Etanol	104-105
<u>DDM</u>		312	62	Sarı	i-propanol	134
<u>DF</u>		366	89	Sarı	CCl ₄	120-121
<u>DK1</u>		636	72	Sarı	Etanol	193
<u>DK2</u>		786	65	Sarı	Metanol	211

Tablo 4.1. Devamı

<u>DK3</u> $C_{22}H_{22}N_2O_4$		378	63	Beyaz	Etanol	196
<u>DK4</u> $C_{22}H_{22}N_2O_3S$		350	60	Sarı	Etanol	188
<u>DK5</u> $C_{27}H_{24}N_2O_5$		457	85	Beyaz	Metanol	206

5. BÖLÜM

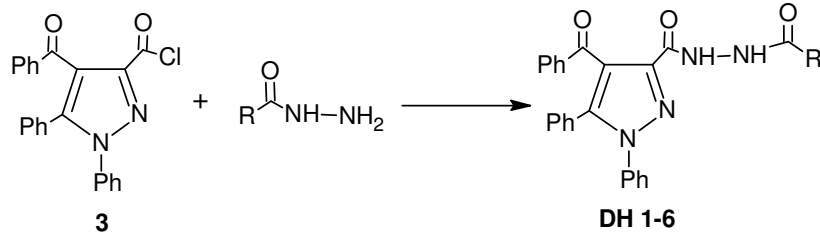
TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu doktora tez çalışması, preparatif organik kimya çalışması olup; pirazol karboksilli asit türevlerinin hidrazit ve 1,3-dionlarla reaksiyonları, elde edilen bileşiklerin halka kapanması reaksiyonları, pirazol iskeletine sahip farklı fonksiyonlu bileşiklerin indirgenmeleri ve elde edilen indirgenme ürünlerinin çeşitli reaksiyonları ve son olarak da yeni bir 2,3-furandion tipi bileşiğin sentezi ve bu bileşiğin üre, tiyoüre, izosiyanat ve diamin ile reaksiyonları incelenmiştir. Reaksiyonlar sonrasında elde edilen bileşiklerin yapıları, IR, elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ¹⁵N-NMR ile iki boyutlu NMR yöntemleri kullanılarak tayin edilmiştir.

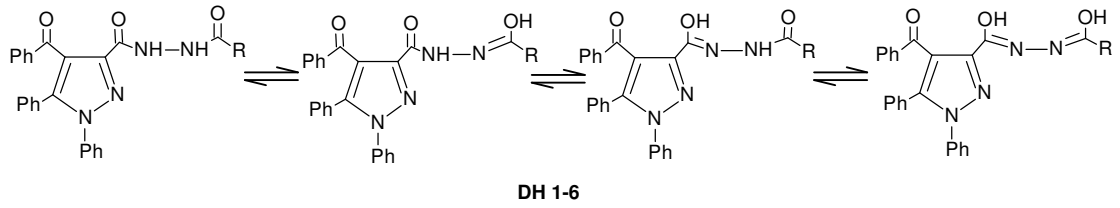
Çalışmada öncelikle başlangıç maddeleri olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furan-dion (**1**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit (**2**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**), 4-benzoil-1,5-difenil-pirazol (**4**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit metil esteri (**5**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit amiti (**6**), 3,4-dibenzoil-1,5-difenil-pirazol (**7**) bileşikleri literatür bilgilerine uygun şekilde sentezlenmiştir.

Çalışmanın birinci kısmında 4-Benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**) bileşiğinin benzoik, 4-nitro benzoik, fenil asetik, 2-nitro benzoik, asetik ve siyanoasetik hidrazitlerle gerçekleştirilen reaksiyonlarından yeni karbohidrazit türü bileşikler, 4-benzoil-1,5-difenil-N'-benzoil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH1**), 4-benzoil-1,5-difenil-N'-[(4-nitrofenil)karbonil]-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH2**), 4-benzoil-1,5-difenil-N'-(fenilasetil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH3**), 4-benzoil-1,5-difenil-N'-[(2-nitrofenil)karbonil]-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH4**), N'-asetil-4-benzoil-1,5-fenil-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH5**), 4-benzoil-1,5-difenil-N'-

(siyanoasetil)-1*H*-pirazol-3-karbohidrazid (**DH6**) elde edilmiştir. Bu çalışma aynı zamanda 2009 yılı içerisinde yayınlanmıştır [122]. Bu bileşiklerden **DH6** bileşiğinde bulunan $-C\equiv N$ fonksiyonunun reaksiyon ortamında bozunmadan kaldığı ^{15}N -NMR metoduyla gösterilmiştir. Bunun yanı sıra literatürde bu fonksiyonun korunduğu reaksiyonlar da bilinmektedir [201,202]. Reaksiyonun genel şeması aşağıdaki gibidir.



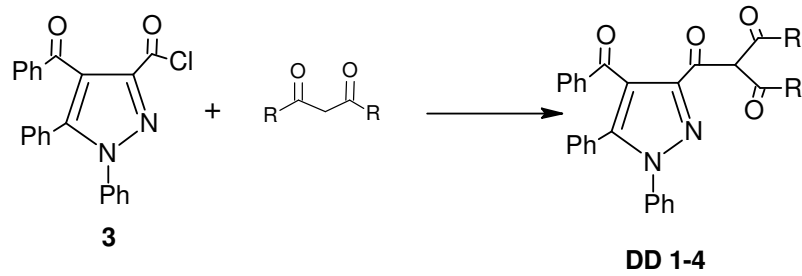
Bu bileşiklerin keto-enol tautomer yapıları aşağıdaki gibidir.



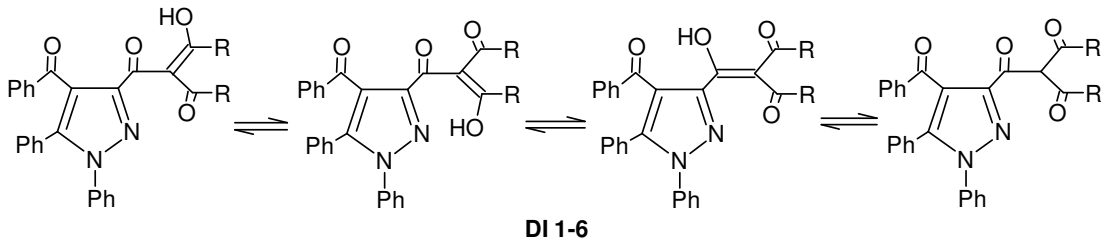
Bu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumunda 9-10 ppm arasında görülen $-NH-$ gruplarına ait iki adet singlet pik, **DH** bileşiklerinin yapısının çoğunlukla tautomerlerden ilk yapı olan keto tautomeri olduğunu düşündürmektedir. Literatürde benzer yapılara rastlanmış, bu yapıların keto tautomerleri olduğu ve $-NH-NH-$ protonlarının da ^1H -NMR spektrumlarında, çalışmamızda olduğu gibi iki adet singlet pik olarak karşılaştığı görülmüştür [203,204].

Çalışmanın ikinci kısmında 4-benzoyl-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**) bileşiğinin ve bu bileşikten türetilen 4-benzoyl-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit metil esterinin (**5**) asetil naftalin, asetofenon, p-nitroasetofenon, dietil malonat gibi tek karbonil fonksiyonlu α -hidrojenli karbonil bileşikleriyle Claisen Kondenzasyonu reaksiyonu gerçekleştirildi ancak literatüre göre yeni bileşikler sentezlenemedi. Bunun üzerine yapılan denemelerde 1,3-dikarbonil bileşiklerinin nükleofil olarak kullanıldığı reaksiyonlardan ürün elde edilmiştir. Sonuç olarak 2,6-

tetrametil heptan-3,5-dion, dibenzoil metan, dianisoilmetan ve 1,3-di-*p*-metilfenil propan-1,3-dion bileşiklerinin **3** bileşiği ile reaksiyonlarından triketo sistemi içeren, 4-[(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)karbonil]-2,2,6,6-tetrametilheptan-3,5-dion (**DD1**), 1-(4-Benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-fenil-2-benzoil propan-1,3-dion (**DD2**), 1-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metilfenil)-2-[(4-metilfenil) karbonil] propan-1,3-dion (**DD3**), 1-(4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-il)-3-(4-metoksifenil)-2-[(4-metoksifenil) karbonil]propan-1,3-dion (**DD4**) bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyonun genel şeması aşağıdaki gibidir.



Bu bileşiklerin tautomer yapıları aşağıdaki gibidir.

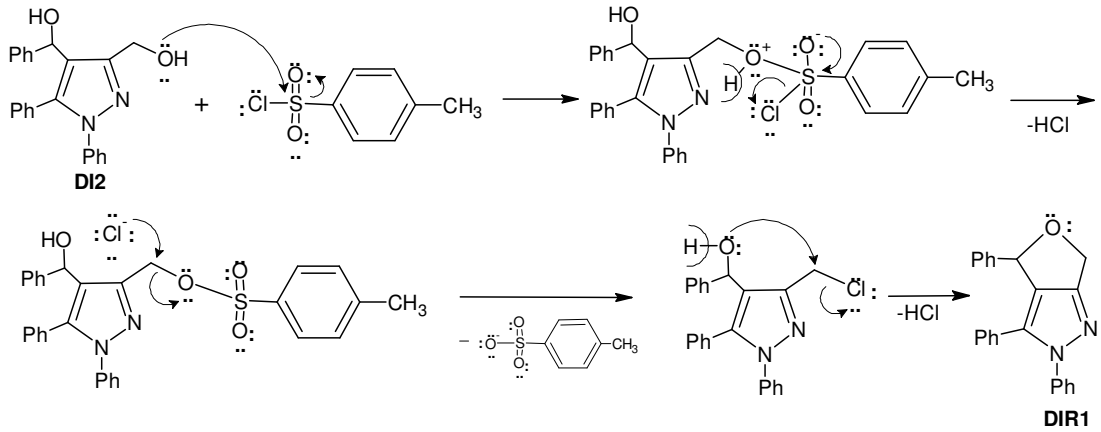


Çalışmanın üçüncü kısmında pirazol iskeletine sahip bileşiklerin indirgenmesi yapılarak, 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit (**2**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit klorürü (**3**), 4-benzoil-1,5-difenil-pirazol (**4**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit metil esteri (**5**), 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit amiti (**6**), 3,4-dibenzoil-1,5-difenil-pirazol (**7**) bileşiklerinden alkol fonksiyonu içeren 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**DI1**), 1,5-Difenil-3-hidroksimetil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DI2**), 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DI3**), 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (**DI4**) ve 1,5-difenil-3,4-di[hidroksi(fenil)metil]-1*H*-

pirazol (**DI5**) bileşikleri sentezlenmiştir. 4-benzoil-1,5-difenil-3-pirazol karboksilik asit amiti (**6**) bileşiğinin LiAlH_4 ile reaksiyonunda, amit fonksiyonu indirgenmemiş, yalnızca keton C=O grubu indirgenerek yine bir sekonder alkol grubunu vermiştir.

3 bileşiğinin hidrazit türevleriyle reaksiyonlarından elde edilen hidrazit tipi bileşiklerden 4-benzoil-1,5-difenil-N'-(4-benzoil-karbonil)-1H-pirazol-3-karbohidrazid (**DH1**), 4-benzoil-1,5-difenil-N'-(fenilasetil)-1H-pirazol-3-karbohidrazid (**DH3**) ve N'-asetil-4-benzoil-1,5-fenil-1H-pirazol-3-karbohidrazid (**DH5**) bileşiklerinin NaBH_4 ile indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir ve N'-benzoil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol-3-karbohidrazit (**DI6**), N'-fenilasetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol-3-karbohidrazit (**DI7**), N'-asetil-1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1H-pirazol-3-karbohidrazit (**DI8**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin başlangıçtaki hidrazit yapılarındaki keton karbonilinin indirgenmesi ile oluştuğu $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarından kolaylıkla anlaşılabilir.

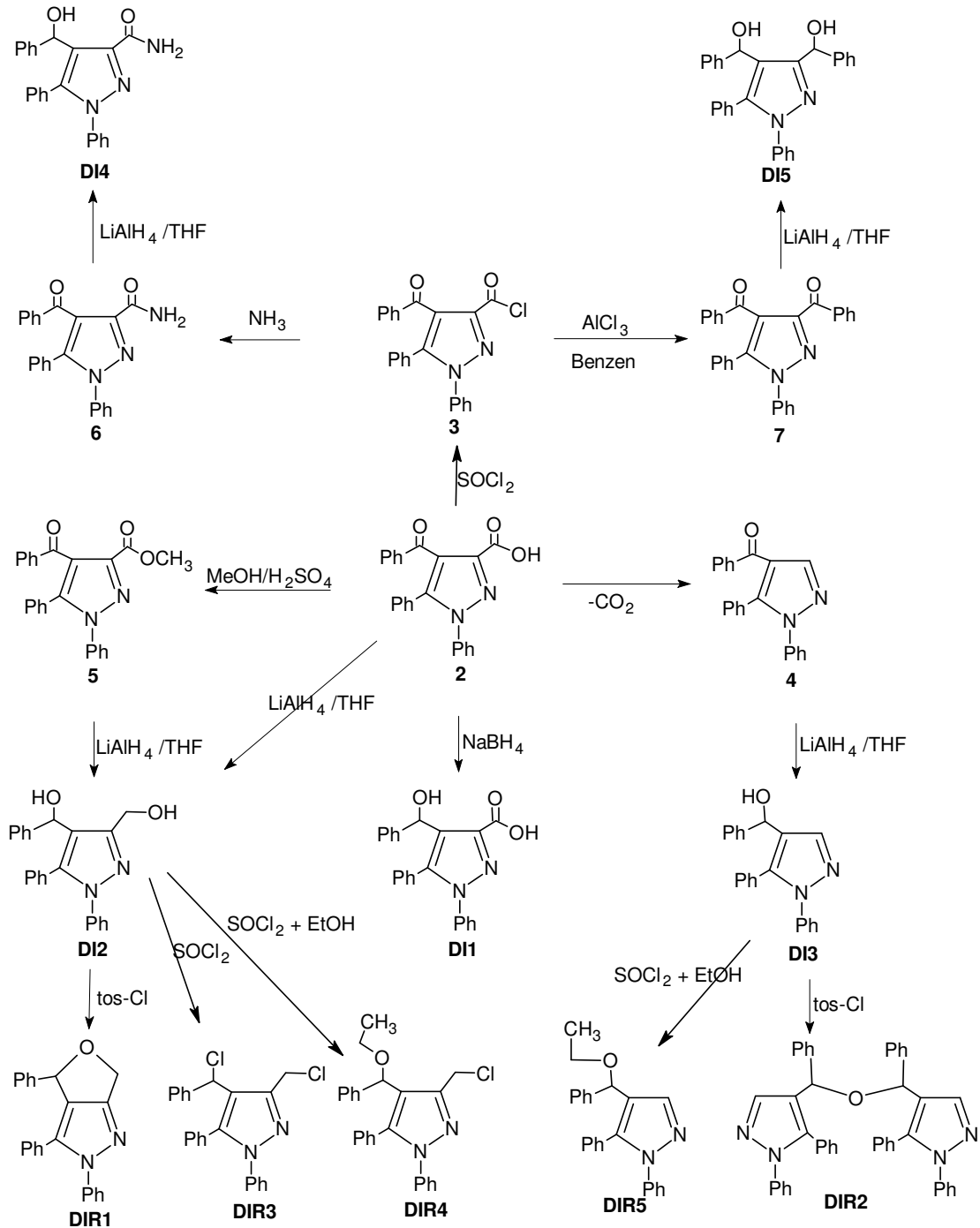
İndirgenme ürünlerinden **DI2** ve **DI3** bileşiklerinin tosil klorür ile tosilat esterlerinin elde edilmesi planlanarak gerçekleştirilen reaksiyonlarından, tosil klorürün moleküllerden bir mol su çekmesiyle oluşan eter türevi bileşikler 2,3,4-trifenil-2,6-dihidro-4H-furano[3,4-c]pirazol (**DIR1**) ve 4-fenil(1,5-difenil-1H-pirazol-4-fenilmetoksi)metil-1,5-difenil-1H-pirazol (**DIR2**) sentezlenmiştir. Reaksiyon organik bileşiklerden su çekme özelliği bilinen der. H_2SO_4 ile de tekrarlandığında aynı ürün elde edildiyse de, tosil klorürün reaksiyon ortamından daha kolay ayrılabilmesi nedeniyle tosil klorürün su çekici olarak kullanılması bu bileşiklerin sentezinde tercih edilmiştir. **DIR1** bileşiğinin oluşum reaksiyonun mekanizmasının aşağıdaki şekilde olduğu düşünülmüştür. **DIR2** bileşiğinin de benzer bir mekanizma üzerinden gerçekleştiği düşünülmüştür.



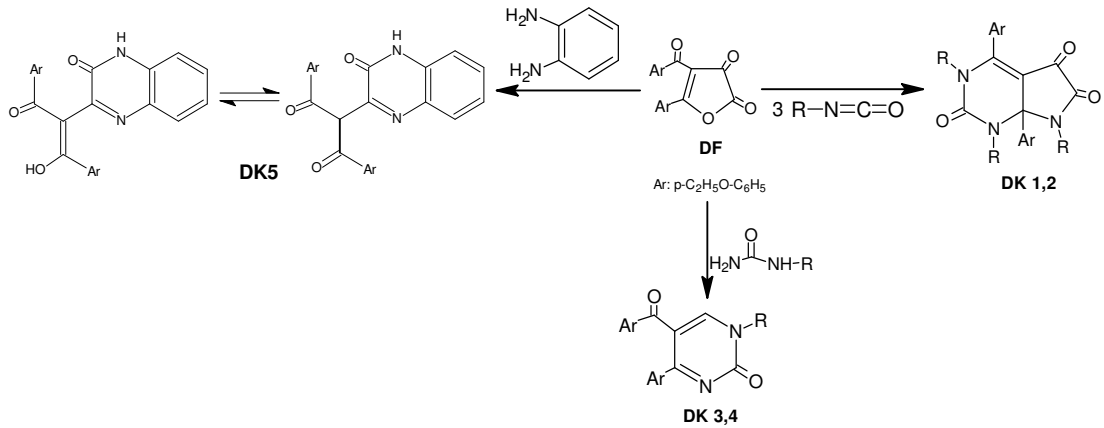
[1,5-difenil-3-(hidroksimetil)-1*H*-pirazol-4-il](fenil)metanol (**DI2**) bileşiğinin SOCl_2 ile klorlanması da gerçekleştirildi. Reaksiyondan elde edilen yağmsı üründe ince tabaka kromatografisinde gözlenen maddeler kolon kromatografisi ile ayrılmış ve farklı çözücülerle kolondan tekrar geçirilerek saflaştırılmıştır. Beklenen ürün 1,5-Difenil-3-klormetil-4-klor(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR3**) ile beraber kolon kromatografisinden ikinci bir fraksiyon olarak 1,5-Difenil-3-klormetil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR4**) bileşiği de elde edilmiştir. Burada yapıya eklenen etil grubunun başlangıç maddesi **DI2**'nin kristallendirilmesi sonrasında kristal boşluklarında kalmış olması muhtemel etil alkolden ya da **DI2**'nin kolonda ayrılması esnasında kullanılan kloroformda stabilizatör olarak kullanılan etil alkolden geldiği düşünülmektedir. **DIR3** bileşiği katı ürün olarak izole edilemediğinden **DIR4** bileşiğinin eldesi **DI2**'nin önce tiyonil klorür ile sonra aynı reaksiyon ortamına etil alkol ilave edilmesiyle tekrarlanmış ve elde edilen ürünün elementel analiz, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde **DI3** bileşiğinin de SOCl_2 ile reaksiyonu incelenmiş, reaksiyon sonrasında elde edilen ürünün süzme esnasında sıvılaşarak bozunduğunun gözlenmesi üzerine reaksiyon tekrarlanarak ortama etil alkol eklenmiş ve eter fonksiyonuna sahip 1,5-difenil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR5**) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

İndirgenme reaksiyonlarından elde edilen 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (**DI1**), 1,5-Difenil-3-hidroksimetil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DI2**), 1,5-Difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DI3**), 1,5-difenil-4-hidroksi(fenil)metil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (**DI4**) ve 1,5-difenil-3,4-di[hidroksi(fenil)metil]-1*H*-pirazol (**DI5**) ile, bu bileşiklerden **DI2** ve **DI3**'ün ileri

reaksiyonlarından elde edilen 2,3,4-trifenil-2,6-dihidro-4*H*-furo-[3,4-*c*] pirazol (**DIR1**) ve 4,4'-[Oksibis(fenilmetandiil)]bis(1,5-difenil-1*H*-pirazol) (**DIR2**), 1,5-Difenil-3-klormetil-4-klor(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR3**), 1,5-Difenil-3-klormetil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR4**) ve 1,5-difenil-4-etoksi(fenil)metil-1*H*-pirazol (**DIR5**) bileşiklerinin reaksiyon denklemleri topluca aşağıdaki gibidir.



Çalışmanın son aşamasında ise, yeni bir furan-2,3-dion sisteminin (**DF**) sentezi gerçekleştirilmiş ve bileşik elementel analizi, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR metodlarıyla karakterize edilmiştir. Başlangıç maddesi olan 1-(3-etoksifenil)-3-(4-etoksifenil) propan-1,3-dion ve **DF** bileşiğinin reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin karakterizasyonları da gerçekleştirilerek **DF**'nin yapısı literatürle uyumlu olarak bulunmuştur. Literatür çalışmalarından da yola çıkılarak, bu yeni furan-dion bileşiğinin bazı azotlu nükleofillerle reaksiyonlarının incelenmesi için, fenil-, naftil-izosiyanat, üre, tiyoüre ve o-fenilendiamin ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve 4,7a-di(4-etoksifenil)-1,3,7-trifenil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-2,5,6-trion (**DK1**), 4,7a-di(4-etoksifenil)-1,3,7-trinaftil-2,3,5,6,7,7a-hekzahidro-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-2,5,6-trion (**DK2**), 5-(4-etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1*H*)-on (**DK3**), 5-(4-etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1*H*)-tiyon (**DK4**), 3-[1,3-di(4-etoksifenil)-propan-1,3-dion-2-il]kinoksalin-2(1*H*)-on (**DK5**) bileşikler sentez edilmiştir.



Sentezlenen bu yeni bileşiklerin içerdiği C=O grupları ve N atomlarının bileşik yapısındaki konumu, bu bileşikler sadece sentetik organik kimya bakımından değil aynı zamanda kompleks kimyası bakımından da önemli hale getirmektedir. Bu bileşiklerin ileri reaksiyonlarını gerçekleştirerek, yeni reaksiyonlara yol açan birer başlangıç maddesi olduklarını bildirmek ve anorganik komplekslerini sentezleyerek eser element zenginleştirilmesinde kullanımlarını incelemek ilerleyen zamanlar için bir hedef olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda **DH** serisi bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin olabileceğinden yola çıkılarak çalışmalara başlanmıştır. **DH**

bileşiklerinin suda çözünmemesi biyolojik aktivite çalışmalarını olumsuz etkilemiştir. Biyolojik aktivite çalışmaları için gerekli olan bakteri besi yerinin sulu ortamda hazırlanıyor olması, şu an için **DH** bileşiklerinin biyolojik aktivitelerinin elimizde bulunan bakteri çeşitleri ve çalışma yöntemiyle çalışılmasını engellemiştir. Ancak ilerleyen zamanlarda bu durumun giderilmesi için çalışmalar yapılacaktır. **DF** ve **DK** serisi bileşiklerden **DK3**'ün yapısal özellikleri ve bağ titreşimleri ise bir yüksek lisans tez çalışması olarak incelenmiştir [205].

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., Belegatis, 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. Heterocycl. Chem., 30, 501-504, 1993.
6. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H.G., 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. Yildirim, İ., Koca, İ., Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32 (1), 49-60, 2005.
8. Hökelek, T., Saripinar, E., Yildirim, İ., Akkurt, M., Akcamur, Y., 4-(4-Methoxy benzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, Acta Cryst., E58, 30-32, 2002.
9. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of The Chemistry of Furans, Academic Pres, Newyork, 7, 377-488, 1966.
10. Kappe, C.O., Evans, R.A., Kennard, C.H.L., Wentrup, C., Dipivaloylketene and Its Unusual Dimerization to a Permanently Stable α -Oxoketene, J. Am. Chem. Soc., 113, 4234-4237, 1991.
11. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., Org.Synth.Coll., Vol.I, 78-205, 1956.

12. Yıldırım, İ., Sarıpinar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akcamur, Y., Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl furan-2,3-dione and urea, *J. Mol. Struct.*, 334, 165-171, 1995.
13. Sarıpinar, E., İlhan, O.I., Akçamur, Y., Reactions of α -Oxo Ketenes with Amides: Experimental Data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, *Heterocycles*, 57 (8), 1445-1459, 2002.
14. İlhan, O.I., Akçamur, Y., Sarıpinar, E., Aslan, E., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivates, *Asian J. Chem.*, 15, 1373-1379, 2003.
15. Berstermann, H.M., Harder, R., Winter, H.W., Wentrup, C., Acylated Ketenimines and Allenes from Oxal-5(4H)-one and Furan-2(3H)-ones, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (7), 564-566, 1980.
16. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, A.G., Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 23, 800-802, 1984.
17. 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.
18. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünfring-Dionen, *İstanbul Üniv. Fen-Fak. Mec., Seri C*, 46, 59-74, 1981.
19. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, C.O., Über Reaktionen des Salicylsäurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, *Monatsh. Chem.*, 100, 540-544, 1969.
20. Akbas, E., Sonmez, M., Anil, B., Aslanoglu, F., Synthesis and Spectral Studies of Pyranone Derivative and its Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes, *Russ. J. Gen. Chem.*, 78(6) 1277-1282, 2008.
21. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815-823, 2001.
22. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat Carbomethoxypivaloyl-ketene-preparation and Chemical Reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
23. Tidwell, T.T., Ketenes, John Wiley & Sons, Inc., Chap 4.6.1., 227-254, NY, 1995.

24. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -Oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.
25. 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.
26. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A Very Simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
27. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., 1,3-Dioxin-4-ones as Versatile Intermediates for Organic Synthesis, *J. Heterocycl. Chem.*, 27, 25-30, 1990.
28. Freiermuth, B., Wentrup, C., Direct Observation of α -Oxoketenes Formed from 1,3-Dioxin-4-ones and The Enols of β -ketoesters, *J. Org. Chem.*, 56, 2286-2289, 1991.
29. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of Benzoilketenes, *Acta Chem. Scand.*, 46, 683-685, 1992.
30. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative Cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, *Chem. Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
31. Lynch, J.E., Riseman, S.M., Laswell, W.L., Tschaen, D.M., Volante, R.P., Smidt, B.B., Shinkal, I., 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.
32. Meier, H., Lauer, W., Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit Trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
33. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W., Vogt, W., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-Propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
34. Allen, A.D., Mc Allister, M.A., Tidwell, T.T., The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes: Theoretical and Experimental Studies, *Tetrahedron Lett.*, 34, 1095-1098, 1993.
35. Terpetsching, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds. Photochemical and Thermal 2+2 Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketene-N-(4-methyl-phenyl)-

- imine to Five Membered Heterocyclic 2,3-diones, *Tetrahedron*, 47, 3045-3058, 1991.
36. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., 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.
 37. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perk. T. 2*, 1791-1794, 1993.
 38. Wallfisch, B.C., Belaj, F., Wentrup, C., Kappe, C.O., Kollenz, G., Synthesis and Chemical Reactivity of Methoxycarbonyl-1,3-Dioxinyl (Pivaloyl) Ketene- a Persistent α -Oxoketene, *J. Chem. Soc., Perk. T. 1*, 599-605, 2002.
 39. Kappe, C.O., Farber, G., Wentrup, C., Kollenz, G., Dipivaloylketene and its Dimers. [2+4] versus [2+2] Cycloaddition Reaction of Its α -oxo ketenes, *J. Org. Chem.*, 57 (26), 7078-7083, 1992.
 40. Kollenz, G., Kappe, C.O., Dalvi, T.S., Wentrup, C., Reactions of Dipivaloylketene and Its Dimer with NH_2 Nucleophiles. Formation of Amides, Hydrazides, Ureides and Pyrimidine-2,4-Diones, *Arkivoc*, 6, 30-41, 2001.
 41. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., Uber Reactionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., *Monatsh. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
 42. Kollenz, G., Dalvi, S.T., Kappe, O., Wentrup, C., Reactions of Dipivaloylketene and its Dimer with C-Nucleophiles, *Arkivoc*, 1, 74-79, 2000.
 43. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 74(4) 815-823, 2001.
 44. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-Phenyl-1,3-Oxazinones, *Org. Prep. Proced. Int.*, 5(6), 261-264, 1973.
 45. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-Furandion mit Aliphatischen Nitrilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 12, 1751-1757, 1977.
 46. Ziegler, E., Kollenz, G. and Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-Furandion mit Schiffschen Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
 47. Ott W, Terpetschnig, E., Sterk, H., Kollenz, G., Struktur der Cycloaddukte von Alkylimien an Furandion Eine Richtigkeitstellung, *Synthesis*, 2, 176-177, 1987.

48. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 477-478, 1976.
49. Kollenz, G., Terpetschnig, E., Sterk, H. Peters, K., Peters, E. M., Regio- and Stereoselective Photocycloadditions of Heterocyclic 2,3-diones-Evidence for an Unexpected 1,2-Aroyl Migration, *Tetrahedron*, 55 (10) 2973-2984, 1999.
50. Sener, A., Bildirici, I., Genc, H., Menges, N., Eskinoba, S., One Step Synthesis of Some 2,5,6-Trisubstituted-1,3-dioxin-4-ones, *Turk. J. Chem.*, 32 (1), 19-24, 2008.
51. Kremsner, J., Wallfisch, B., Belaj, F., Uray, G., Kappe, C.O., Wentrup, C., Kollenz, G., Tetra-tert-butyltrioxabicyclo[3.3.1]nonadienedicarbocyclic Acid: Optical Resolution, Absolute Configuration and Application in Chiral Discrimination, *Eur. J. Org. Chem.*, 3382-3388, 2008.
52. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Kriwetz, G., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von Heterocyclen*, *Z. Naturforschg*, 33B, 701-704, 1973.
53. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, K., von Schnering H.G., Quast, H., Struktur der [4+1]-Cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, *Liebigs Ann. Chem.*, 73, 1801-1813, 1980.
54. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., Formacek, V., Quast, H., 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-phenyl furan-2,3-dion Undihrer Produkte mit Nucleophilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 34, 1137-1164, 1984.
55. Terpetschnig, E., Photochemical Reactions of Five-Membered Heterocyclic 2,3-diones, University of Graz, 33, Austria, 1989.
56. Kollenz, G., Penn, G., Dolenz, G., Akçamur, Y., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine aus 4-Benzoyl-5-Pheyl-2,3-Furandion und Arylisocyanaten, *Chem. Ber.*, 117, 1299-1309, 1984.
57. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H.G., Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, *Chem. Ber.*, 117, 1310-1329, 1984.

58. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H.G., Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, *Heterocycles*, 26, 3, 625-631, 1987.
59. 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.
60. Adams, H., Hawxwell, S.M., Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Şahingöz, R., 4,7a- Bis (4-Methoxyphenyl) -1,3,7- tris (4-Methylphneyl) - 2,3,5,6,7,7a-Hexahydro-1*H*-Pyrrolo[2,3-*d*]Pyrimidine-2,5,6-Trione, *Acta Cryst. E*61, 3953-3955, 2005.
61. Adams, H., Hawxwell, S.M., Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Şahingöz, R., 5-(4-Methoxybenzoyl)-6-(4-Methoxyphenyl)-3-Phenyl-3,4-Dihydro-2*H*-1,3-Oxazine-2,4-Dione, *Acta Cryst. E*61, 3910-3911, 2005.
62. Adams, H., Saçmacı, M., Üngören, Ş.H. and Akçamur, Y., 4,7-Bis(4-Methoxyphneyl) -1,3,7- Triphenyl -2,3,5,6,7,7a- Hexahydro -1*H*- Pyrrolo [2,3-*d*]Pyrimidine-2,5,6-Trione, *Acta Cryst. E*61, 635-636, 2005.
63. Tan, A., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil,2,3-furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
64. 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.
65. 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.
66. Fabian, W.M.F., Kollenz, G., Mechanism of Rearrangement Reactions of Ketenimine-4-Acylyfuran-2,3-Dione Cycloadducts- A Semiempirical Molecular Orbital Study, *J. Chem. Soc. Perk. T. 2*, 515-518, 1995.
67. Fabian, W.M.F., Kollenz, G., Substituent Effects on Site Selectivity (C=C vs C=N) in Heterocumulene-Heterodiene [4+2] Cycloadditions: Density Functional and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, *J. Org. Chem.*, 62, 8497-8502, 1997.

68. Terpetschnig, E., Ott, W., Kollenz, K., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., 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.
69. Kollenz, G., Heilmayer, W., Furan-2,3-diones-Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends Heterocycl. Chem.*, 3, 379-395, 1993.
70. 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.
71. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-furandione with Aromatic Aminonucleophiles, *Asian J. Chem.*, 18 (2), 1261-1266, 2006.
72. Akbas, E., Sonmez, M., Celebi, M., Aslanoglu, F., Synthesis of Some Transition Metal Complexes of Ligands Derived from 5-Phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione, *J. Chem. Res.-S*, 5, 256-259, 2008.
73. Sarıpınar, E., Sağlam, E.G., Oncel, T., İlhan, I.O., Goktas, L., Kok, T.R., Akcamur, Y., Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various 1,2-phenylenediamines, *Heterocycles*, 65, 9, 2161-2167, 2005.
74. Sener, A., Genc, H., Tozlu, I., Sener, K., Studies on the Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione with Some NH Nucleophiles, *Turk. J. Chem.*, 28, 5, 659-665, 2004.
75. Ungoren, S.H., Synthesis of New Naphto[2,3-f]quinoxaline-2,7,12(1H)-trione and Anthra-9,10-quinone Dyes from Furan-2,3-diones, *Molecules*, 14, 1429-1437, 2009.
76. Ungoren, S.H., Transformation of Furan-2,3-diones with 1,8-Diaminonaphthalene to Naphto[1,8-ef]diazepin-2(1H)-ones, *Synth. Commun.*, 39, 3657-3662, 2009.
77. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E.M, von Schnering, H.G., A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-Thiones, *J. Heterocycl. Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
78. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.

79. Ozbey, S., Kendi, E., Akcamur, Y., Yıldırım, I., Elerman, Y., Soylu, H., Structure of 5-Benzoyl-1-methyl-4-phenylpyrimidine-2-thione, *Acta Cryst. C*47, 1105-1106, 1991.
80. Yıldırım, İ., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Kollenz, G., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, 29 (2), 57-65, 2002.
81. Ozcelik, S., Dincer, M., Saripinar, E., Yilmaz, C., 5-(4-methoxybenzoyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1-[1-(4-methoxyphenyl)ethylideneamino]-pyrimidin-2(1*H*)-one, *Acta Cryst. E*61, 622-624, 2005.
82. Akkurt, M., Saripinar, E., Öztürk, S., Yilmaz, Ç., Fun, H.-K., Synthesis and Structural Investigation of (4-Methoxy-phenyl)-[4-(4-methoxy-phenyl)-1-(1-phenylethylideneamino)-2-thioxo-1,2-dihydro-pyrimidin-5-yl]-methanone, *Z. Kristtallog.*, 218 488-491, 2003.
83. Önal, Z., Yıldırım İ., Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi- and thiosemi-carbazones, *Heterocycl. Commun.*, 13, 113-120, 2007.
84. Öztürk Yıldırım, S., Akkurt, M., Önal, Z., Işık, Ş., Crystal Structure of 5-(4-Methylbenzoyl)-1-(methyl-4-methylphenyl-methyleneamino)-4-(4-methylphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-thione, *Anal. Sci.*, 24, 153-154, 2008.
85. Öztürk Yıldırım, S., Akkurt, M., Önal, Z. and Büyükgüngör O., 5-[(4-Methylbenzoyl)amino]-4-(4-methylphenyl)-1-[1-phenylethylidene)amino]pyrimidin-2(1*H*)-one, *Acta Cryst. E*63, 1712-1713, 2007.
86. Dinçer, M., Özdemir, N., Önal, Z. and Korkusuz, E., 5-[(4-Methylbenzoyl)-4-*p*-tolyl-1-(1-*p*-tolylethylideneamino)pyrimidin-2(1*H*)-one, *Acta Cryst. E*63, 4791-4792, 2007.
87. Akkurt, M., Öztürk Yıldırım, S., Önal, Z. and Büyükgüngör O., 1-[(4-Methylbenzylidene)amino]-5-(4-methylbenzoyl)-4-(*p*-tolyl)pyrimidin-2(1*H*)-one, *Acta Cryst. E*63, 1857-1858, 2007.
88. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akçamur, Y., Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl-Furan-2,3-Dione and Urea, *J. Mol. Struct.-Theochem*, 334, 165-171, 1995.

89. Saripinar, E., Yildirim, I., Güzel, Y., Akçamur, Y., Investigation of the Electronic Structures of 1,4,5-Substituted Derivatives of 1*H*-Pyrimidine-2-thione, *Monatsh. Chem.*, 127, 505-513, 1996.
90. Yildirim, I., Tezcan, M., Güzel, Y., Saripinar, E., Akçamur, Y., Quantum Chemical Investigations on The Functionalized 1*H*-Pyrimidines, *Turk. J. Chem.*, 20, 27-32, 1996.
91. Saripinar, E., Yildiz, Ç., Ünal, D., İlhan, İ.Ö., Yazir, N., Akçamur, Y., A Convenient Synthesis of Functionalized 1*H*-Pyrimidine-2-ones/thiones, Pyridazine and Imidazole: Experimental Data and PM3 Calculations, *Heterocycles*, 68(10), 2045-2061, 2006.
92. Özçelik, S., Dinçer, M., Yıldırım, İ., Akçamur, Y., 1-Ethyl-5-(4-Methoxybenzoyl)-4-(4-Methoxyphenyl)Pyrimidine-2(1*H*)-Thione, *Acta Cryst.*, E60, 1123-1125, 2004.
93. Akkurt, M., Güldeste, A., Soylu, H., Altural, B., Saripinar, E., Structure of 1-Amino-5-benzoyl 4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione, *Acta Cryst.*, C48, 315-317, 1992.
94. Önal, Z., Altural, B., Reactions of 1-Amino-5-Benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione with Various Carboxylic Anhydrides, *Asian J. Chem.*, 18 (2), 1061-1064, 2006.
95. Akkurt, M., Öztürk S., Önal, Z., Altural, B., Büyükgüngör, O., N-(5-Benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyrimidin-1-yl)benzamide, *Acta Cryst.*, E60, 1844-1846, 2004.
96. Aslanoglu, F., Akbas, E., Sonmez, M., Anil, B., Studies on Reactions of Pyrimidine Compounds: Synthesis and Reactions of 5-Benzoyl-4,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-thioxopyrimidine, *Phosphorus Sulfur*, 182, 1589-1597, 2007.
97. Önal, Z., Altural, B., Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds, *Turk. J. Chem.*, 23, 401-405, 1999.
98. Önal, Z., 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-thione Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22 (1-2), 256-261, 2006.

99. Önal, Z., Altural, B., 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidin-2-on/tiyon Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonları, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21 (1-2), 30-34, 2005.
100. Önal, Z., Altural, B., 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidin-2-on Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 19 (1-2), 89-95, 2003.
101. Önal, Z., Daylan, A.C., Cyclization Reaction of 1-Pyrimidinyl-3-arylthiourea Derivatives with Oxalyl Dichloride, Asian J. Chem., 19 (3), 1455-1460, 2007.
102. Önal, Z., Daylan, A.C., Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine Derivatives with Various Isothiocyanates, Asian J. Chem., 19 (4), 2647-2653, 2007.
103. Önal, Z., Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one/thione Compounds with Unsymmetrically 1,3-Substituted Diketones, Asian J. Chem., 20 (2), 1279-1284, 2008.
104. Önal, Z., Saripinar, E., İlhan Ö.İ., Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one with Carboxylic Anhydrides: Experimental Data and AM1 Calculations, J. Heterocycl. Chem., 38,397, 2001.
105. Onal, Z., Ceran, H., Şahin, E., Synhtesis of Novel Dihydropyrazolo[1,5-c]pyrimidin-7(3*H*)-one/thione Derivatives, Heterocycl. Commun., 14, 4, 245-250, 2008.
106. Çelik, I., Akkurt, M., Ide, S., Onal, Z., Altural, B., Crystal Structure of 7-Acetyl-5-benzoyl-6-phenyl-8-methyl-4,7-dihydropyrazolo[1,5c]-1*H*-pyrimidine-2-one, Z. Kristallogr., 215, 48-51, 2000.
107. Akkurt, M., Öztürk, S., Fun, H.K., Önal, Z., Altural, B., 3-Acetyl-4-benzoyl-2-methyl-5-phenyl-3,3a-dihydro pyrazolo[2,3-c]-pyrimidine-7(6*H*)-thione, Acta Cryst., C56, 276-277, 2000.
108. Akkurt, M., Öztürk, S., Fun, H.K., Önal, Z., Altural, B., Crystal and Molecular Structure of C₂₂H₁₉N₃O₂S, Bulg. J. Phys., 27, 85-88, 2000.
109. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, Monatsh. Chem., 117, 231-245, 1986.

110. Şener, A., Kasimoğullari, R., Şener, K., Bildirici, İ. and Akçamur, Y., Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones: Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, J. Heterocyclic Chem., 39, 869-875, 2002.
111. Şener, A., Akbaş, E., Şener, M.K., Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-Phenyl-1-Pyridin-2-yl-1*H*-Pyrazole-3-Carboxylic Acid, Turk. J. Chem., 28, 271-277, 2004.
112. Arici, C., Ulku, D., Sacmaci, M., Ungoren, S.H., Akcamur, Y., 4-Acetyl-5-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, Acta Cryst., E60, 865-867, 2004
113. Sener, A., Tozlu, I., Genc, H., Bildirici, I., Arisoy, K., Synthesis and Some Reactions of 4-(Ethoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, J. Heterocycl. Chem., 44 (5), 1077-1081, 2007.
114. Sener, A., Kasimogullari, R., Sener, M.K., Genc, H., Studies on Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines or Hydrazones - 2. Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, J. Heterocycl. Comp., 8, 1201-1208, 2004.
115. Sener, A., Bildirici, I., Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-1-(2,4,6-trichloro phenyl)-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, Turk. J. Chem., 28, 2, 149-156, 2004.
116. Bildirici, I., Sener, A., Atalan, E., Battal, A., Genc, H., Synthesis and Antibacterial Activity of 4-Benzoyl-1-(4-carboxy-phenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and Derivatives, Med. Chem. Res., 18 (5), 327-340, 2009.
117. Akcamur, Y., Sener, A., Ipekoglu, A.M., Kollenz, G., Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, J. Heterocycl. Chem., 34 (1), 221-224, 1997.
118. Yıldırım, I., Kandemirli, F., Demir, E., Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reaction of 4-Benzoyl-1,5-Diphenyl-1*H*-Pyrazole-3-Carboxylic Acid and Chloride with 2,3-Diaminopyridine, Molecules, 10, 559-571, 2005.

119. M. Dinçer, N. Özdemir, İ. Yıldırım, E. Demir, Y. Akçamur and Ş. Işık, "Methyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylate", *Acta Cryst.*, E60, 317-319, 2004.
120. M. Dinçer, N. Özdemir, İ. Yıldırım, E. Demir and Ş. Işık, "4-Benzoyl-N-methyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide", *Acta Cryst.*, E60, 946-948, 2004.
121. 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.*, 738, 275-279, 2005
122. Ünal, D. Altural, B., Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid with Hydrazides, *Asian J. Chem.*, 21 (4), 3175-3178, 2009.
123. İlhan, İ.Ö., Zühal, S., Önal, Z., Sarıpınar, E., Synthesis and Reactions of Some 1*H*-Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, *Heterocycl. Commun.*, 15 (4), 279-284, 2009.
124. Abdel-Hafez, E.S.M.N., Abou-Rahma, G.A.A., Abdel-Aziz, M., Radwan, M.F., Farag, H.H., Design, Synthesis and Biological Investigation of Certain Pyrazole-3-carboxylic acid Derivatives as Novel Carriers for Nitric oxide, *Bioorgan. Med. Chem.*, 17, 3829-3837, 2009.
125. Akbas, E., Aslanoglu, F., Syntheses of Some New 1*H*-Pyrazole, Pyridazin-3(2*H*)-one, and Oxazin-4-one Derivatives, *Heteroatom Chem.*, 17 (1), 8-12, 2006.
126. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Some Pyrazole-3-Carboxylic Acid Hydrazide and Pyrazolopyridazine Compounds, *J. Heterocycl. Chem.*, 42, 117-120, 2005.
127. Şener, A., One Step Synthesis and Some Reactions of 7- Hydrazino-3,4-Diphenyl-2*H*- Pyrazolo [3, 4-*d*] Pyridazine, *Turk. J. Chem.*, 28, 39-45, 2004.
128. Önal, A., Akçamur, Y., Altural, B., Synthesis of Some Pyrazolo-Pyridazine Compounds, *Turk. J. Chem.*, 20, 159-163, 1996.
129. Akbas, E., Berber, I., Antibacterial and Antifungal Activities of New Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin Derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 40, 4, 401-405, 2005.
130. Akbas, E., Berber, I., Antibacterial and Antifungal Activities of New Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin Derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 41, 7, 904-904, 2006.

131. Sonmez, M., Berber, I., Akbas, E., Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activity of Some New Pyridazinone Metal Complexes, *Eur. J. Med. Chem.*, 41 (1), 101-105, 2006.
132. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and acid chloride with various aminophenols, *Struct. Chem.*, 17, 241-247, 2006.
133. M. Dincer, N. Özdemir, İ. Yıldırım, E. Demir, Y. Akçamur and Ş. Işık, 2,3,4,6-Tetraphenyl-2*H*-Pyrzolo[3,4-*d*]Pyridazin-7(6*H*)-one, *Acta Cryst.*, E60, 807-809, 2004.
134. Sarıpinar, E., Akçamur, Y., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Synthesis of Functionalized Hydrazono-2*H*-imidazol-4,5(1*H*, 3*H*)dione: Experimental Data and AM1 Calculations, *Asian J. Chem.*, 17, 1, 395-403, 2005.
135. Dincer, M., Ozdemir, N., Saripinar, E., Kulak, L., Buyukgungor, O., N-(2,4-Dimethoxybenzylideneamino)guanidiniurn *Acta Cryst.*, E61, 722-724, 2005.
136. Demir, S., Dincer, M., 2-(1-Phenylethylideneamino)guanidine, *Acta Cryst.* E62, 4194-4195, 2006.
137. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proced. Int.*, 19, 52-56, 1987.
138. Yıldırım, I., Kandemirli, F., Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, *Heteroatom Chem.*, 15, 9-14, 2004.
139. Sarıpinar, E., Güzel, Y., Onal, Z., Ilhan, O.I., Akçamur, Y., 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its Synthesis, Thermolysis and Diels-Alder Reactions with Schiff Bases: Experimental data and Calculations, *J. Chem. Soc. Pak.*, 22 (4), 308-316, 2000.
140. El-Nabi, H.A.A., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds XXXIX, Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dione with Heterocumulenes and Schiff Bases, *Monatsh. Chem.*, 128, 381-387, 1997.
141. Sarıpinar, E., Karataş, S., Synthesis and Thermolysis of the 2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2,3-diones, Pseudopericyclic Reactions of Formyl(*N*-phenylimidoyl)ketene: Experimental Data and PM3 Calculations, *J. Heterocycl. Chem.*, 42, 1-10, 2005.

142. Sarıpinar, E., Karataş, S., İlhan, İ.Ö., Reactions of Some Pyrrole-2,3-diones with Hydrazine Hydrate and o-Phenylenediamine, J. Heterocycl. Chem., 44, 1065-1069, 2007.
143. Yıldırım, I., İlhan, O.I., 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.
144. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione. Experimental and Theroetical Investigations, J. Heterocycl. Chem. 34, 1047-1051, 1997.
145. İlhan, İ. Ö., Altuntaş, 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.
146. 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.
147. Sarıpinar, E., İlhan, I.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -Oxoketenes with Amides: Experimental Data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, Heterocycles, 57, 8, 1445-1459, 2002.
148. Fabian, W.M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T.R., Tezcan, M., Akkurt, M., Hiller, W., Synthese von Dibenzoylacetyl-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur Keto-Enol Tautomerie, Monatsh. Chem., 123, 265-275, 1992.
149. Saçmacı, M., Alkan, A., Sacmacı, S., Sarıpinar, E., Sahin, E., New β -Tricarbonyl Compunds: Synthesis, Reactions with Urea and Some Thioureas, Heterocycles, 75, 2013-2021, 2008.
150. Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, J. Heterocycl. Chem., 41, 1-5, 2004.
151. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2,4,5-Substituted Furan-3(2*H*)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivatives, Heteroatom Chem., 16(3), 235-241, 2005.
152. Akkurt, M., Öztürk, S., Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Fun, H.K. and Akçamur, Y., Methyl ($\pm$)-1-ethyl-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, Acta Cryst., C59, 598-600, 2003.

153. Öztürk, S., Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akkurt, M., Fun, H.K. and Akçamur, Y., 2(R)- Hydroxy -4- (4-methoxybenzoyl) -2- methoxycarbonylmethyl -5- (4-methoxyphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-3-pyrrolone, Acta Cryst., E59, 881-882, 2003.
154. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, Ş.H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, Z. Kristallogr., 219, 554-557, 2005.
155. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, S.H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-Aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, Z. Kristallogr., 219, 554-557, 2004.
156. Şener, A., Mengeş, N., Akkurt, M., Karaca, S., Büyükgüngör, O., Efficient Synthesis of Some Oxalacetic acid and Pyruvic acid Derivatives from the Reactions of 2,3-furandiones with 2-Phenylindole, Tetrahedron Lett., 49, 2828-2831, 2008.
157. Yıldırım, İ., Organik Kimyada İndirgenme-Yükseltgenme Reaksiyonları (Organik Redoks), Erciyes Üniversitesi Yayınları, Yayın No. 138, Kayseri, 2003.
158. Solomons, G., Fryhle, C., Organik Kimya, John Willey&Sons, 2002.
159. Brown, H.C., From Little Acorns to Tall Oaks-From Boranes Through Organoboranes, Nobel Lecture, Chemistry, 341-364, 1979.
160. Erdik, E., Denel Organik Kimya, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Yayın No. 44, Ankara, 2001.
161. Prasad, A.S.B., Kanth, J.V.B., Periasamy, M., Convenient Methods for the Reduction of Amides, Nitriles, Carboxylic Acids and Hydroboration of Alkenes Using NaBH₄ / I₂ System, Tetrahedron, 48 (22), 4623-4628, 1992.
162. Fisher, G.B., Harrison, J., Fuller, J.C., Goralski, C.T., Singaram, B., Synthesis and Characterization of Lithium Aminoborohydrides: A New Class of Powerful Reducing Agents, Tetrahedron Lett., 33 (32), 4533-4536, 1992.
163. Zakharin, L.I., Maslin, D.N., Gavrilenko, V.V., Reduction of Aromatic Nitriles to Aldehydes with Sodium Aluminum Hydride, Russ. Chem. B., 13 (8), 1415-1416, 1964.

164. Kanth, J.V., Periasamy, M., Selective Reduction of Carboxylic Acids into Alcohols Using NaBH_4 and I_2 , *J. Org. Chem.*, 56, 5964-5965, 1991.
165. Khan, R.H., Rastogi, R.C., Nickel Boride Reduciton of Symmetric and Mixed Anhydrides of Carboxylic Acid, *Ind. J. Chem., B*, 32 (8), 898-900, 1993.
166. Tale, R.H., Patil, K.M., Dapurkar, S.E., An Extremely Simple, Convenient and Mild One-Pot Reduction of Carboxylic Acids to Alcohols Using 3,4,5-Trifluorophenylboronic Acid and Sodium Borohydride, *Tetrahedron Lett.*, 44, 3427-3428, 2003.
167. Gribble, G.W., Sodium Borohydride in Carboxylic Acid Media: A Phenomenal Reduction System, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 395-404, 1998.
168. Khan, R.H., Prasada Rao, T.S.R., N,N-Dimethyl (chlorosulphenyl) methaniminium Chloride Mediated Direct and Chemoselective Conversion of Carboxylic Acids to Aldehydes, *J. Mol. Catal-A-Chem.*, 135, 111-114, 1998.
169. Fujisawa, T. et al., Direct and Chemoselective Conversion of Carboxylic Acids into Aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, 24 (14), 1543-1546, 1983.
170. Rosenmund, K.W., Über eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden. Mitteilung, *Chem. Ber.*, 51, 585-593, 1918.
171. Brown, H.C., McFarlin, R.F., The Reaction of Lithium Aluminum Hydride with Alcohols. Lithium Tri-t-butoxy-aluminumhydride as a New Selective Reducing Agent, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (20), 5372-5376, 1958.
172. Siggins, J.E. et al., 3,5-Dinitrobenzaldehyde, *Organic Syntheses*, 6, 529, 1988.
Malek, J., Cerny, M., Reduction of Compounds by Alkoxyaluminumhydrides, *Syntesis*, 217-234, 1972.
173. Four, P., Guibe, F., Palladium-Catalyzed Reaction of Tributyltin Hydride with Acyl Chlorides. A Mild, Selective and General Route to Aldehydes, *J. Org. Chem.*, 46, 4439-4445, 1981.
174. Entwistle, .I.A., Hussey, B.J., Johnstone, R.A.W., Metal-assisted Reactions. Part 8. Selectivity in the Reaction of Organic Halides with Tetrahydroborate and the Reduction of Acyl Halides to Aldehydes, *Perkin Trans.*, 27-32, 1980.
175. Zakharkin, L.I., Khorlina, I.M., Reduction of Esters of Carboxylic Acids Into Aldehydes with Diisobutylaluminum Hydride, *Tetrahedron Lett.*, 14, 619-620, 1962.

176. Yamakawa, T., Masaki, M., Nohira, H., A New Reduction of Some Carboxylic Esters with Sodium Borohydride and Zinc Chloride in the Presence of a Tertiary Amide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (9), 2730-2734, 1991.
177. Kollonitsch, O.F., Gabor, V., Alkaline Earth Borohydrides and Their Applications in Organic Synthesis, *Nature*, 175, 346, 1955.
178. Brown, H.C., Mead, E.J., Subba Rao, B.C., A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23) 6209-6215, 1955.
179. Kuivila, H.G., Reduction of Organic Compounds by Organotin Halides, *Synthesis*, 10, 499-509, 1970.
180. Zakharkin, L.I., Gavrilenko, V.V., Maslin, D.N., Khorlina, I.M., The Preparation of Aldehydes By Reduction of Esters of Carboxylic Acids with Sodium Aluminum Hydride, *Tetrahedron Lett.*, 29, 2087-2090, 1963.
181. Cha, J.S., Chun, J.H., Kim, J.M., Lee, D.Y., Cho, S.D., Preparation of Aldehydes from Carboxylic Esters by Reductive Oxidation with Aluminum Hydride and Pyridinium Chlorochromate or Pyridinium Dichromate, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20 (11), 1373-1374, 1999.
182. Sorrell, T.N., Pearlman, P.S., Selective Reduction of Aldehydes, *Tetrahedron Lett.*, 21, 3963-3964, 1980.
183. Kamitanaka, T., Matsuda, T., Harada, T., Mechanism for the Reduction of Ketones to the Corresponding Alcohols Using Supercritical 2-Propanol, *Tetrahedron*, 63 (6), 1429-1434, 2007.
184. Daimon, A., Kamitanaka, T., Kishida, N., Matsuda, T., Harada, T., Selective Reduction of Unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols Using Supercritical 2-Propanol, *J. Supercrit. Fluid.*, 37, 215-219, 2006.
185. Pfefferkorn, J.A., Choi, C., Lersen, S.D., Auerbach, B., Hutchings, R., Park, W., ASkew, V., Dillon, L., Hanselman, J.C., Lin, Z., Lu, G.H., Robertson, A., Sekerke, C., Harris, M.S., Pavlovsky, A., Bainbridge, G., Caspers, N., Kowala, M., Tait, B.D., Substituted Pyrazoles as Hepatoselective HMG-CoA Reductase Inhibitors: Discovery of (2R,5R)-7-[2-(4-Fluoro-phenyl)-4-isopropyl-5-(4-methyl-benzylcarbonyl)-2H-pyrazol-3-yl]-3,5-dihydroxyheptanoic Acid (PF-3052334) as a Candidate for the Treatment of Hypercholesterolemia, *J. Med. Chem.*, 51, 31-45, 2008.

186. Tomilov, Y.V., Platonov, D.N., Dorokhnov, D.V., Nefedov, O.M., A New Method for the Synthesis of Azaheterocycles Based on Cascade Reactions of Nitrogen- and Phosphorus-Containing Ylides with Methyl diazoacetate, *Tetrahedron Lett.*, 48, 883-886, 2007.
187. Blomstrand, R., Östling-Wintzell, H., Löf, A., McMartin, K., Tolf, B.R., Hedström, K.G., Pyrazoles as Inhibitors of Alcohol Oxidation and as Important Tools in Alcohol Research: An Approach to Therapy Against Methanol Poisoning, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76 (7), 3499-3503, 1979.
188. Shriner, R.L., Schmidt, A.G., Roll, L.J., Ethyl Benzoylacetate, *Org. Synth.*, 2, 266, 1943.
189. Sorgi, K.L., N-Vinylpyrrolidin-2-one as a 3-Aminopropyl Carbanion Equivalent in the Synthesis of Substituted 1-Pyrrolines: 2-Phenyl-1-Pyrroline, *Org. Synth.*, 10, 437, 2004.
190. Shen, Q., Huang, W., Wang, J., Zhou, X., SmCl_3 Catalyzed C-Acylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds and Malononitrile, *Org. Lett.*, 9 (2), 4491-4494, 2007.
191. Jung, J.C., Watkins, E.B., Avery, M.A., Synthesis of 3,4-Substituted Pyrazolin-5-ones, *Tetrahedron*, 58, 3639-3646, 2002.
192. Francisco, M.E., Seltzman, H.H., Gilliam, A.F., Mitchell, R.A., Rider, S.L., Pertwee, R.G., Stevenson, L.A., Thomas, B.F., Synthesis and Structure Activity Relationships of Amide and Hydrazide Analogues of the Cannaboid CB(1) Receptor Antagonist N-(piperidinyl)-5-(4-chlorophenyl)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4-methyl-1H-pyrazole-3-carboxamide (SR141716), *J. Med. Chem.*, 45, 2708-2719, 2002.
193. Terada, M., Nakano, M., Ube, H., A Axially Chiral Guanidine as Highly Active and Enantioselective Catalyst for Electrophilic Amination of Unsymmetrically Substituted 1,3-Dicarbonyl Compounds., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (50), 16044-16045, (2006).
194. Jung, M.E., Min, S.J., Houk, K.N., Ess, D., Synthesis And Relative Stability of 3,5-Diacyl-4,5-dihydro-1H-pyrazoles Prepared by Dipolar Cycloaddition of Enones and Alpha-Diazoketones , *J. Org. Chem.*, 69, 9085-9089, 2004.
195. Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3-5, Gazi Yayınevi, Ankara, 1993.

196. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTU Geliştirme Vakfı Yayıncılık, Ankara, 2000.
197. Büyükbaş, E., Bir Pirazol-3-Karboksilik Asit Klorürü Türevinin Çeşitli Nükleofillerle Fonksiyonlandırma Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
198. Bildirici, İ., Şener, A., Tozlu, İ., Further Derivatives of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid and Their Antibacterial Activities, Med. Chem. Res., 16, 418-426, 2007.
199. Kleiziene, N., Arbaciauskiene, E., Holzer, W., Sackus, A., 4-Bromo-3-methoxy-1-phenyl-1H-pyrazole, Molbank, M639, 1-3, 2009.
200. Elokhina, V.N., Krylova, O.V., Larina, L.I., Nakhmanovich, A.S., Sorokin, M.S., Reaction of 1-Methyl-4-nitro-pyrazole with 4-Amino-1,2,4-triazole, Chem. Heterocycl. Comp., 36 (4), 475-476, 2000.
201. Dawadi, P.B.S., Lugtenburg, J., Efficient Preparation of [1-¹⁵N]-3-Cyano-4-methyl-1H-pyrrrole by a Wittig Based Strategy, Eur. J. Org. Chem., 2288-2292, 2008.
202. Bondock, S., Tarhoni, A.G., Fadda, A., Utility of Cyanoacetic Acid Hydrazide in Heterocyclic Synthesis, Arkivoc, 9, 113-156, 2006.
203. Daidone, G., Rafa, D., Plescia, F., Maggio, B., Roccaro, A., Synthesis of Pyrazole-4-carbohydrazide Derivatives of Pharmaceutical Interest, Arkivoc, 11, 227-235, 2002.
204. Farghaly, A.R., El-KAshef, H., Synthesis of Some New Azoles with Antiviral Potential, Arkivoc, 11, 76-90, 2006.
205. Alper, E., 5-(4-Etoksibenzoil)-4-(4-etoksifenil)-1-metilpirimidin-2(1H)-on Bileşiğinin Fizikokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin Kuramsal ve Deneyisel İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Dilek DEMİR
Baba Adı : Azmi
Anne Adı : Sevgiye
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 19/01/1979

İlk ve orta öğrenimini Kayseri’ de tamamladıktan sonra, 1996 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 2000 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Kimya Anabilim Dalı’nda Organik Kimya üzerine Yüksek Lisansa başladı. 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2003 yılında yüksek lisans çalışmalarını tamamladıktan sonra aynı birimde doktora programına başladı. Evlidir ve halen Erciyes Üniversitesinde görevine devam etmektedir.

Adres: Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü 38039 KAYSERİ

e-mail: dilekunal@erciyes.edu.tr