

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

**4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-
DİON BİLEŞİĞİNİN BAZI SEMİKARBAZONLARLA
REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ ÇALIŞMALARI**

Tezi Hazırlayan

Hacer CERAN

Tezi Yöneten

Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2007

KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-DİON BİLEŞİĞİNİN BAZI SEMİKARBAZONLARLA REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ ÇALIŞMALARI

Tezi Hazırlayan

Hacer CERAN

Tezi Yöneten

Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBT-06-64 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Temmuz 2007

KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL danışmanlığında Hacer CERAN tarafından hazırlanan “4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion Bileşiğinin Bazı Semikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Çalışmaları” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

04.07.2007

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Tevfik Rıza KÖK

Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~10/07/2007~~ tarih ve ~~2007/20-06~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

~~10/07/2007~~



N. Ayyıldız
Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, her türlü maddi ve manevi desteğini gördüğüm tez danışmanım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL'a, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Behzat ALTURAL'a ve Prof. Dr. İsmail YILDIRIM'a, elementel analiz ve IR spektrumlarının alınmasında yardımları olan araştırma görevlileri İrfan KOCA ve Hakan ÜNGÖREN'e, bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve bu araştırmayı destekleyen **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi** yetkililerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında yardımını gördüğüm, her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Eda ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama, aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

**4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-DİON BİLEŞİĞİNİN
BAZI SEMİKARBAZONLARLA REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ
ÇALIŞMALARI**

Hacer CERAN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ÖZET

Bu çalışmada 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) bileşiğinin çeşitli semikarbazonlarla reaksiyonları gerçekleştirilerek bu reaksiyonlar sonucu oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidroliz çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen 1-metilenaminopirimidin-2-on bileşiğinin 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları da araştırılmıştır.

Bu araştırma birçok yeni bileşiğin senteziyle sonuçlanmıştır. (**3**) Bileşiğinin çeşitli semikarbazonlarla farklı şartlarda reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (HC-1), (HC-2), (HC-3-A), (HC-3-B), (HC-4-A), (HC-4-B), (HC-5), (HC-6) bileşikleriyle elde edilmiştir. Bir pirimidin türevi olan (HC-5) bileşiği asitli ortamda hidroliz edilerek 1-aminopirimidin-2-on (H) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen (H) bileşiğinin çeşitli 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (H1), (H2), (H3), (H4), (H5) bileşikleriyle elde edilmiştir.

Sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz sonuçları, IR ve ¹H-NMR spektroskopisi yardımıyla belirlendi ve sonuçlar preparatif organik kimya açısından tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Furan-2,3-dion, Semikarbazon, 1,3-Dikarbonil, Aminopirimidin, Nükleofilik Adisyon Reaksiyonları.

REACTIONS OF 4-(4-METHYLBENZOYL)-5-(4-METHYLPHENYL)-FURAN-2,3-DIONE WITH VARIOUS SEMICARBAZONES AND THEIR HYDROLYSIS

Hacer CERAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, July 2007

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Zülbiye ÖNAL

ABSTRACT

In this study, the reactions 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione (**3**) with various semicarbazones derivatives and their hydrolysis were investigated.

At the end of our studies, the compounds of (HC-1), (HC-2), (HC-3-A), (HC-3-B), (HC-4-A), (HC-4-B), (HC-5) and (HC-6) were obtained from the reactions of (**3**) and various semicarbazones. Hydrolysis of (HC-5) led to the 1-amino -5- (4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pyrimidine-2-on (H) in acidic solvent. Additionally, the compounds of (H1), (H2), (H3), (H4) and (H5) were obtained from the reactions of (H) and some 1,3-dicarbonyl compounds, respectively.

The structure of synthesized new compounds were determined by being interpreted the elemental analysis and IR, ¹H-NMR spectra and the results of the reactions were discussed according to the reaction conditions and the properties the reactants.

Keywords: Furan-2,3-dione, Semicarbazones, 1,3-Dicarbonyl, Aminopyrimidine, Nucleophilic Addition.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
1. BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER	
2.1. Literatür Bölümü.....	3
2.2. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları.....	5
2.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar.....	5
2.2.2. 1 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar.....	7
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
3.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	17
3.3. Deneylerde Kullanılan Metodlar.....	18
3.4. 4- <i>p</i> -Metilbenzoil-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez	18
3.4.1. <i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi.....	18
3.4.2. <i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi	19
3.4.3. <i>p,p'</i> -Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(<i>p</i> -metilbenzoil)metan) Sentezi.....	19
3.4.4. 4- <i>p</i> -Metilbenzoil-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi.....	21
3.5. Semikarbazonların Genel Eldesi.....	21
3.5.1. Asetofenonsemikarbazon Sentezi.....	22

3.5.2.	Benzaldehitsemikarbazon Sentezi.....	22
3.5.3.	4- Metoksiasetofenonsemikarbazon Sentezi.....	22
3.5.4.	4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon Sentezi.....	23
3.5.5.	4-Metilasetofenonsemikarbazon Sentezi.....	23
3.5.6.	4-Metilbenzaldehitsemikarbazon Sentezi.....	24
3.6.	3 Bileşığının Semikarbazonlar ile Reaksiyonu.....	24
3.6.1.	3 Bileşığının Asetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	25
3.6.2.	3 Bileşığının Benzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	30
3.6.3.	3 Bileşığının 4- Metoksiasetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	34
3.6.3.1.	3 Bileşığının 4- Metoksiasetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu (A).....	34
3.6.3.2.	3 Bileşığının 4- Metoksiasetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu (B).....	38
3.6.4.	3 Bileşığının 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	40
3.6.4.1.	3 Bileşığının 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu (A).....	40
3.6.4.2.	3 Bileşığının 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu (B).....	43
3.6.5.	3 Bileşığının 4-Metilasetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	45
3.6.6.	3 Bileşığının 4-Metilbenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	49
3.6.7.	(HC-1)-(HC-6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	53
3.7.	HC-5 Bileşığının Asidik Ortamda Hidrolizi.....	53
3.7.1.	Hidroliz Reaksiyon Mekanizması.....	57
3.7.2.	H Bileşığının Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu.....	58
3.7.3.	H Bileşığının Asetilaseton ile Reaksiyonu.....	62
3.7.4.	H Bileşığının Di-(<i>p</i> -metilbenzoil)metan ile Reaksiyonu.....	66
3.7.5.	H Bileşığının Di-(<i>p</i> -metoksibenzoil)metan ile Reaksiyonu.....	70
3.7.6.	H Bileşığının Etilasetoasetat ile Reaksiyonu.....	73
3.7.7.	H Bileşığının 1,3 Dikarbonillerle Reaksiyonu mekanizması.....	77

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> - pirimidin-2-on (HC-1).....	78
4.2.	1-(Fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-on (HC-2).....	79
4.3.	5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -	

pirimidin-2-on (HC-3-A).....	79
4.4. 5-(4-Metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1- {[1-(4-metoksifenil)etilidine]amino} pirimidine-2,4(1H,3H)-dion (HC-3-B).....	80
4.5. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-4-A).....	81
4.6. 5-(4-Metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[(4-metoksibenzilidine)amino]pirimidine-2,4(1H,3H)-dion (HC-4-B).....	81
4.7. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-5).....	82
4.8. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenimetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-6).....	83
4.9. 1-Amino-5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (H).....	83
4.10. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H1).....	84
4.11. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H2).....	84
4.12. 3,4-di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H3).....	85
4.13. 4-(4-Metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H4).....	86
4.14. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-etoksi-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H5).....	86

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	88
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	98

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil 3.1.	HC-1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....28
Şekil 3.2.	HC-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....29
Şekil 3.3.	HC-2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....32
Şekil 3.4.	HC-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....33
Şekil 3.5.	HC-3-A Bileşiğinin IR Spektrumu.....36
Şekil 3.6.	HC-3-A Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....37
Şekil 3.7.	HC-3-B Bileşiğinin IR Spektrumu.....39
Şekil 3.8.	HC-4-A Bileşiğinin IR Spektrumu.....42
Şekil 3.9.	HC-4-B Bileşiğinin IR Spektrumu.....44
Şekil 3.10.	HC-5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....47
Şekil 3.11.	HC-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu.....48
Şekil 3.12.	HC-6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....51
Şekil 3.13.	HC-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....52
Şekil 3.14.	H Bileşiğinin IR Spektrumu.....55
Şekil 3.15.	H Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....56
Şekil 3.16.	H1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....60
Şekil 3.17.	H1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....61
Şekil 3.18.	H2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....64
Şekil 3.19.	H2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....65
Şekil 3.20.	H3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....68
Şekil 3.21.	H3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....69
Şekil 3.22.	H4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....72
Şekil 3.23.	H5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....75
Şekil 3.24.	H5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....76

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı, aktif birer başlangıç maddesi olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**), 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion (**2**) ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (**3**) bileşikleri bu çalışmaya ışık tutmuşlardır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif olduğu gözlenmiştir [1-3]. Ayrıca, furandion (**1**, **2**, **3**) bileşiklerinin yapısındaki atom yükleri incelendiğinde çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6 no.lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani; elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle, **1**, **2**, ve **3** bileşikleri nükleofillerle kolayca adisyon, süstitüsyon veya kondenzasyon reaksiyonları verebilirler. Bu bileşikler α,β -doymamış karbonil bileşikleri yapısında oldukları için de C₅ atomu pozitifdir ve nükleofillerle basit ya da konjuge (1,2- ya da 1,4-) katılmalara uğrayabilir. **1**, **2**, ve **3** ambident substratları dien yapısına da sahip olduklarından çeşitli dienofil karakterli bileşiklerle Diels-Alder tipi [4+2] sikloadisyonlar da verirler. Ayrıca bu bileşiklere benzeyen 4-asetil-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion, 4-asetil-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion, 4-asetil-5-(2-naftil)-2,3-furandion, 4-benzoil-5-[(E)-2-fenil-1-etenil]-2,3-dihidro-2,3-furandion, 4-(4-metoksibenzoil)-5-[(E)-2-(4-metoksifenil)-1-etenil]-2,3-dihidro-2,3-furandion gibi yeni furandion bileşiklerinin sentezi bölümümüz araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir [4, 5].

Bu çalışmamızda önce başlangıç maddesi olarak kullanacağımız 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (**3**) bileşiğinin literatüre göre sentezi yapılarak, sonra bu bileşiğin çeşitli semikarbazonlarla (asetofenonsemikarbazon, benzaldehitsemikarbazon, 4-metoksiasetofenonsemikarbazon, 4-metoksibenzaldehitsemikarbazon, 4-

metilasetofenonsemikarbazon, 4-metilbenzaldehitsemikarbazon) reaksiyonlarının yapılması ve oluşan pirimidin türevi bileşiklerin asitli ortamda hidrolizi yapılarak aldehit yada ketonun ortamdandan ayrılması neticesinde aminopirimidin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu hidroliz ürününü çeşitli 1,3 dikarbonillerle (dibenzoilmetan, asetilaseton, di-(*p*-metilbenzoil)metan, di-(*p*-metoksibenzoil)metan, etilasetoasetat) reaksiyonları yapılmıştır. Bu çalışmamızda söz konusu olan reaksiyonlar şimdiye kadar araştırılması yapılmamış reaksiyonlardır. Çalışmamızda sentez edilen pirimidin türevi heterohalkalı sistemler biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olduğu düşünülen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları antialerji, antitümör, antiparazitik özellikler göstermektedir [6-10].

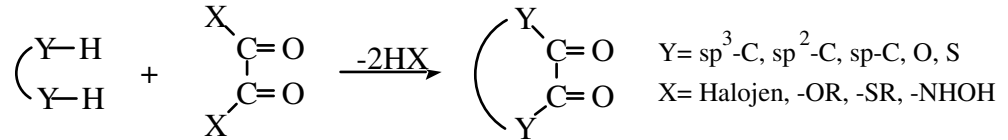
Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır. Bazı reaksiyonlarda ürünler oluşmasına rağmen maddi imkanlar yetersizliğinden bu ürünlerin IR ve NMR analizleri yaptırılmamıştır.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Literatür Bölümü

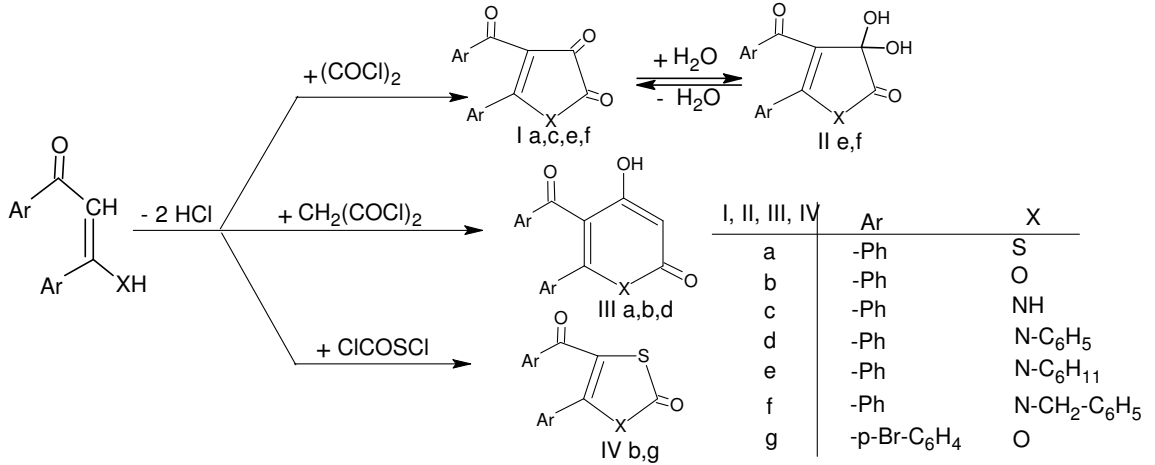
Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalilklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, bu tür visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalikasit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [11].



Sentezlerde önem taşıyan ve başlangıç maddesi olan visinal-dion sistemi, E.Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoil metan'ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [12].

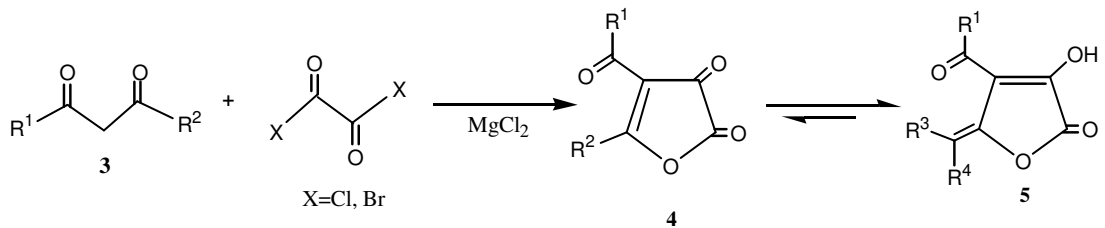
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalilklorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [12]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalilklorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonilklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [12-14]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brom-

benzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5- aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [15].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [16].

Furan-dion türevi **1**, **2**, ve **3** bileşikleri su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde muhafaza edilmelidirler. **1** bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [12, 17]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [18].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ²	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂
R ³	H	Me	H	H	H	H
R ⁴	Me	Me	Me	Me	Me	CHMe ₂

3,4	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p
R ¹	OMe	OMe	OMe	OMe	OMe	OEt	OEt	OEt	OEt	OEt
R ²										

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [17, 19-21].

Bu nedenle yeni pirimidin türevi bileşiklerin sentez çalışmalarına girmeden önce literatürdeki **1**, **2** ve **3** bileşiği reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

2.2. **1** Bileşiğinin Reaksiyonları

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

1-Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar

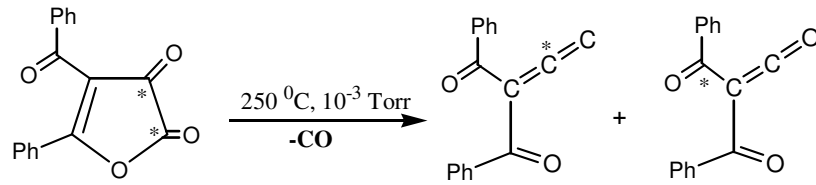
2-Direk sikloadisyonlar,

3-Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

Bu tezde çalışılan reaksiyonlar 1. ve 3. grup reaksiyonlara girdiği için literatür bilgileri bu yönde ele alınacaktır.

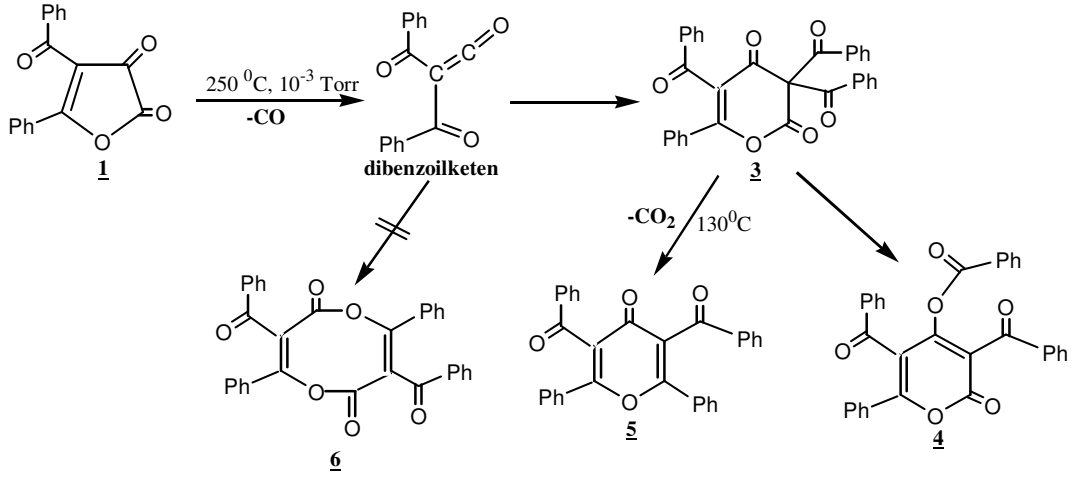
1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

1 bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [22-25].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (**1**)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon

ortamına göre iki şekilde dimerleşir [23-25]. 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 [22]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla 6 no'lu bileşiğin oluşmadığı, [4+2] siklodimerizasyonu ile 4 no'lu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [24].

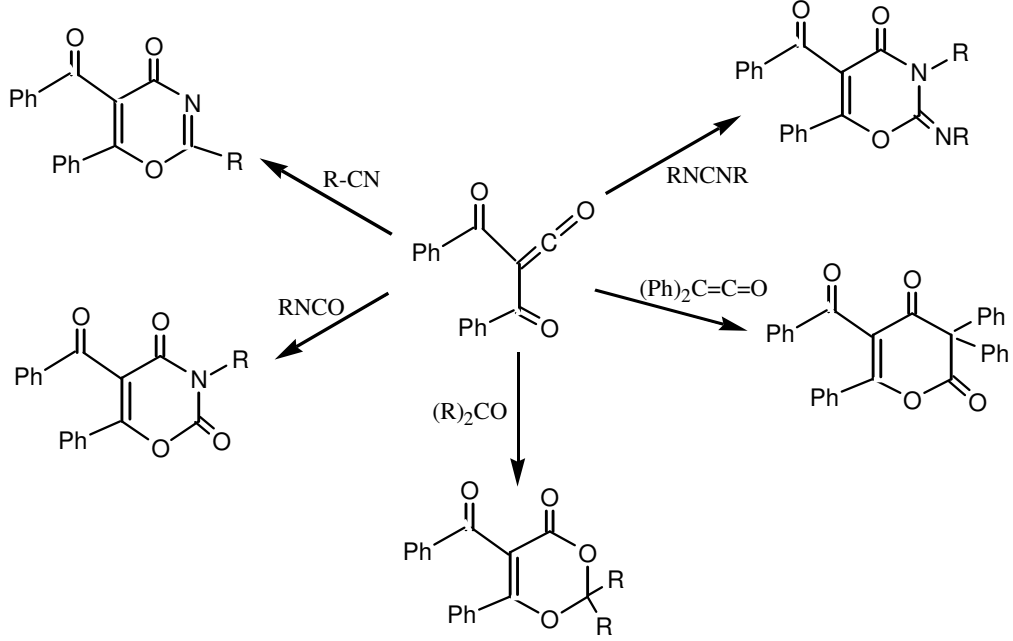


Son yıllarda, dibenzoylketene gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [26, 27]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioxinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [28-33]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [34-36].

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [37-40]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açilketenin açil grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açilketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açil- γ -pyron oluşur [41, 42].

Diaçilketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [42, 43]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -okso-ketenler de vardır [26]. Özellikle, tersiyer bütül gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.

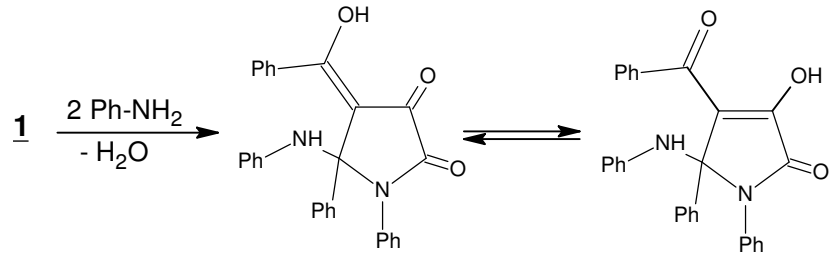
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilzosiyanatlar [44], karbodiimittler [44], nitriller [45, 46] ve schiff-bazları [47] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [48].



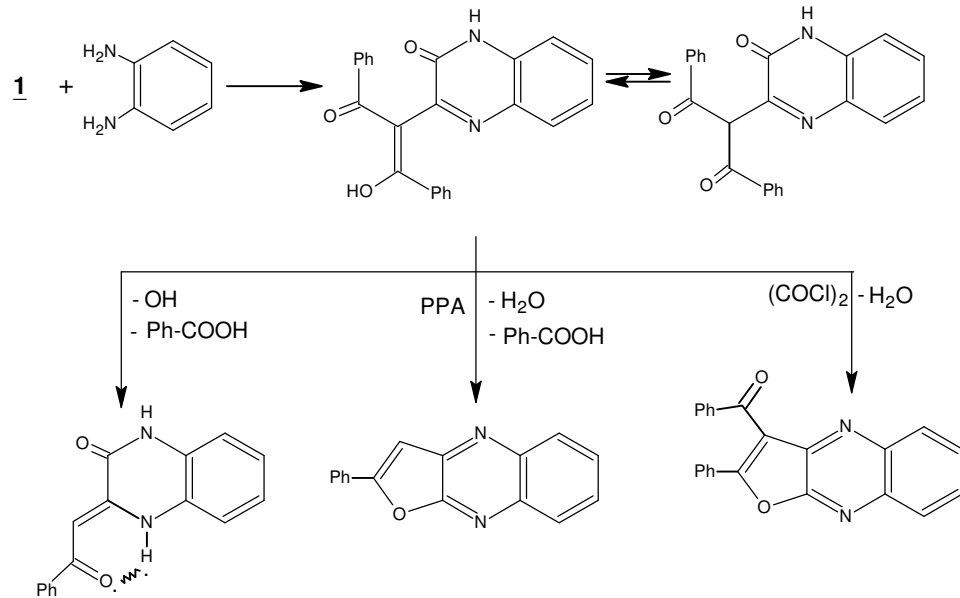
1.3.2. **1** Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, **1** bileşiğinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [49].

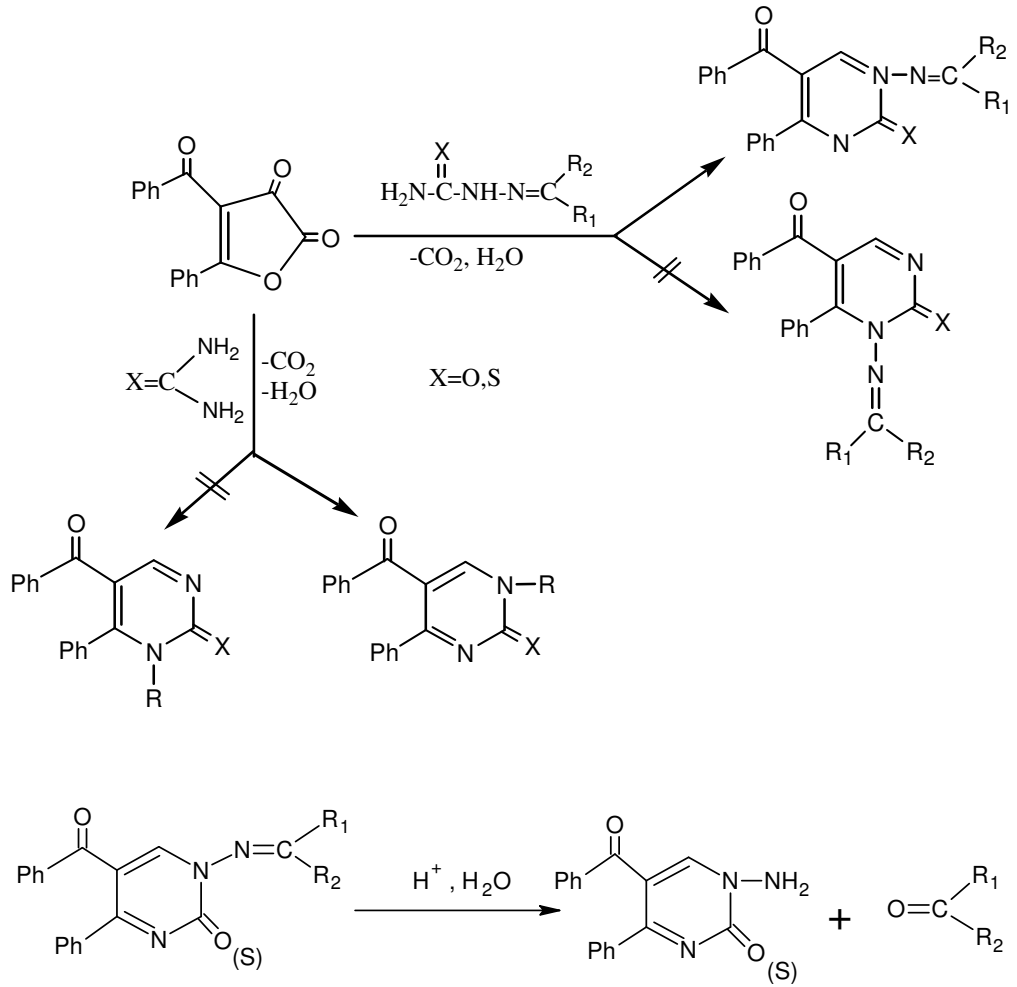
Literatürde yer alan **1**'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **1**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [49].



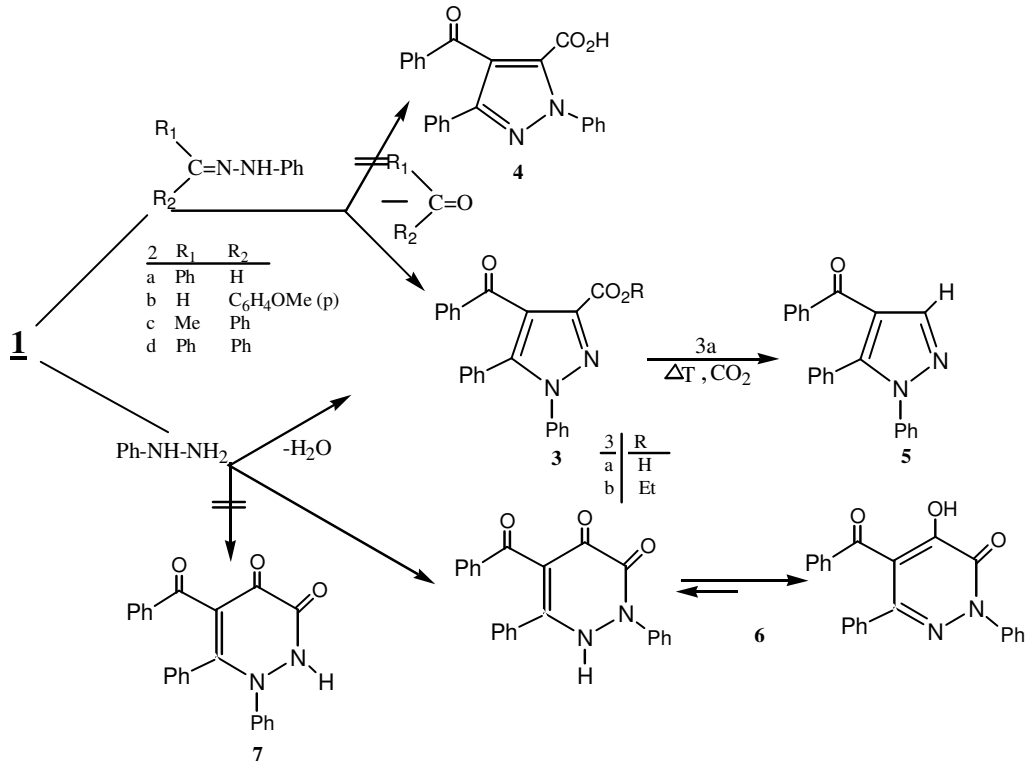
1 Bileşinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [49].



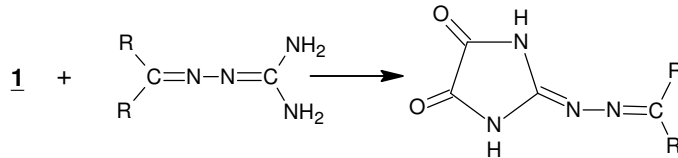
1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-aminopirimidin-2-on/-tiyon elde edilmiştir [50-52].



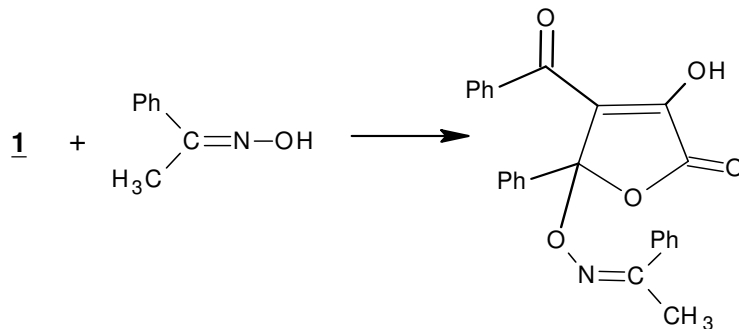
Diğer bir ilginç reaksiyonda **1**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir. Reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [53]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



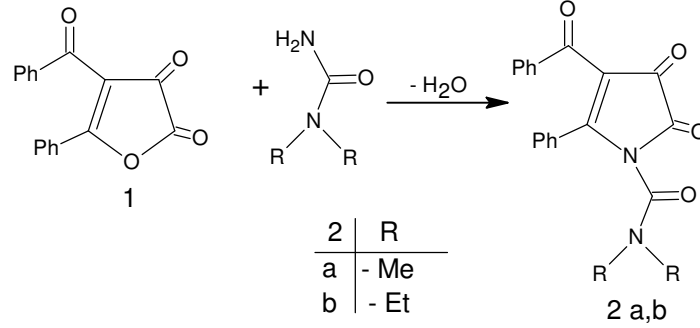
1'in Çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [54].



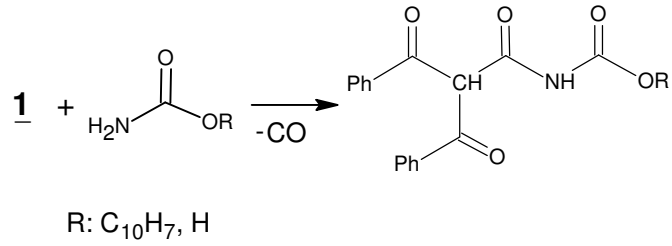
1'in Oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [55].



1 Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [56].

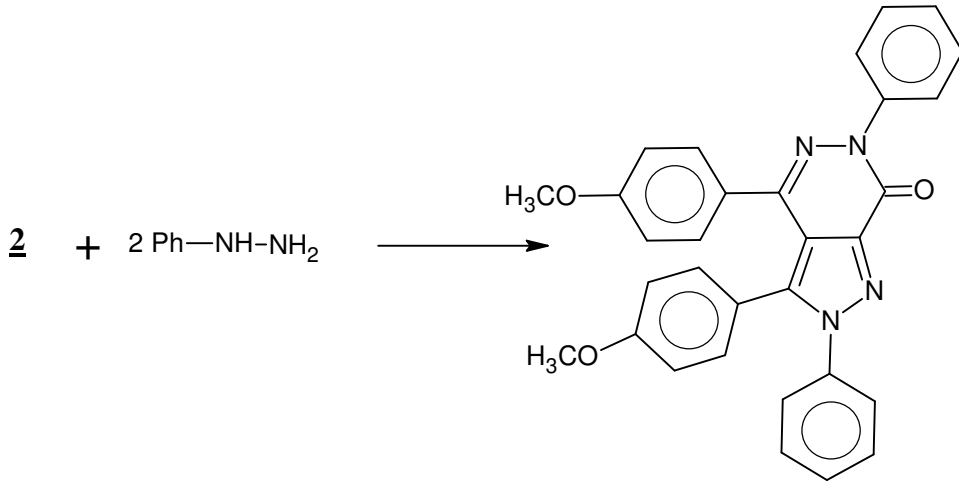


1 Bileşiğinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [20, 57, 58].

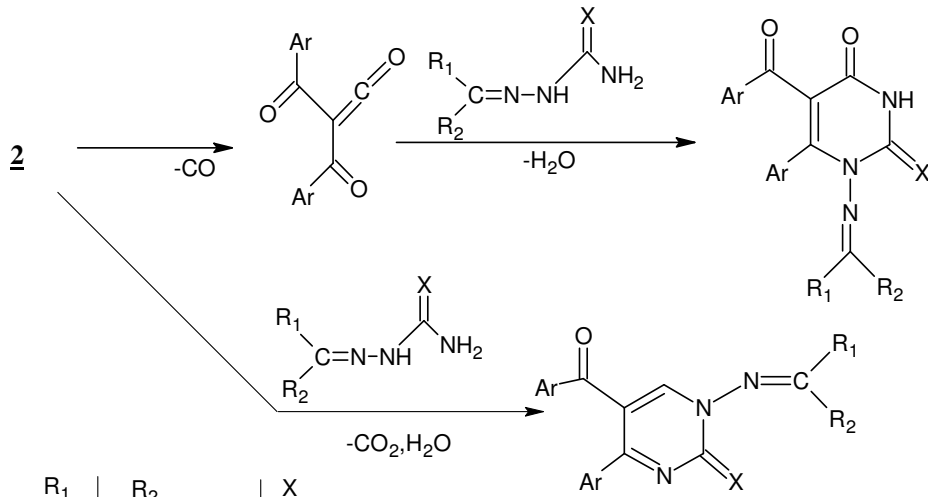


Daha sonraki bir çalışmayla **1** ve **2** bileşiğinin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmıştır [20]. Yine **2** bileşiği ile schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [59].

2 bileşiğinin fenil hidrazin ile (1:2) reaksiyonu sonucunda pirazolo piridazin türevi bileşikler elde edilmiştir [60].



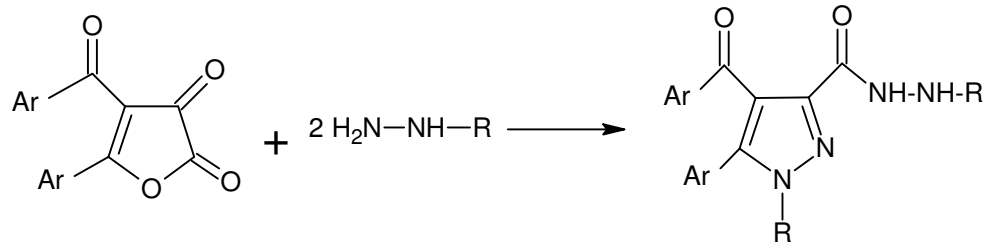
Ayrıca **2** bileşiğinin çeşitli semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonu sonucunda pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [61].



R ₁	R ₂	X
CH ₃	C ₆ H ₅	O
H	C ₆ H ₅	O
CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅	O
H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅	O
CH ₃	C ₆ H ₅	S
H	C ₆ H ₅	S
H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅	S

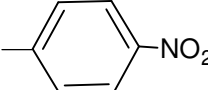
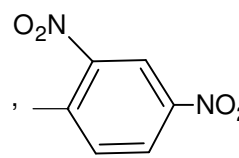
Ar : *p*-CH₃OC₆H₄-

1 ve **2** bileşiklerinin çeşitli hidrazinlerle reaksiyonundan pirazol-3-karboksilik asit-hidrazit elde edilmiştir [62].

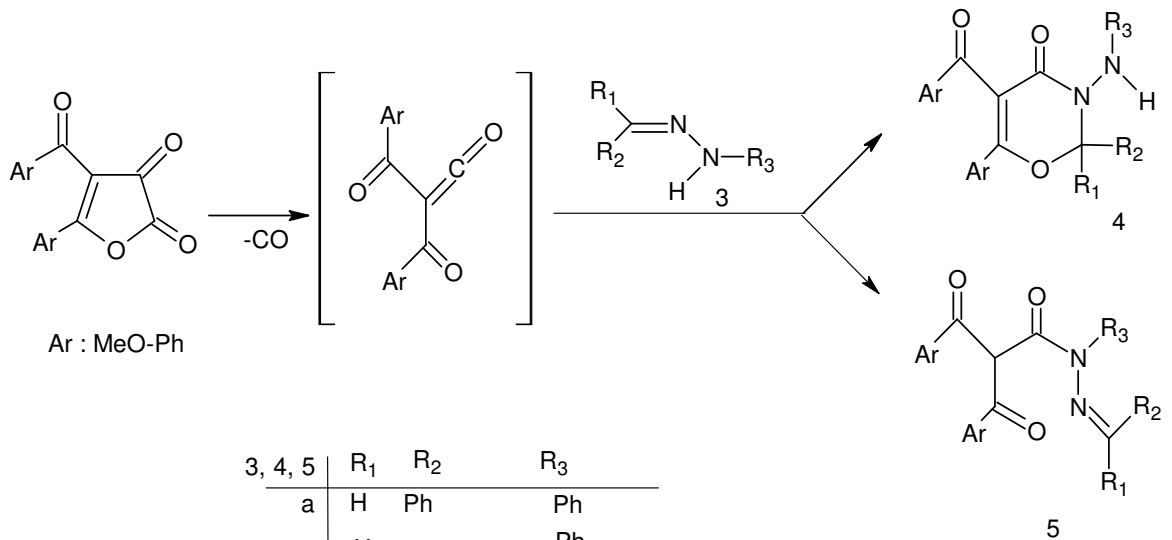


Ar : *p*-CH₃O-C₆H₄-

Ar : Ph-

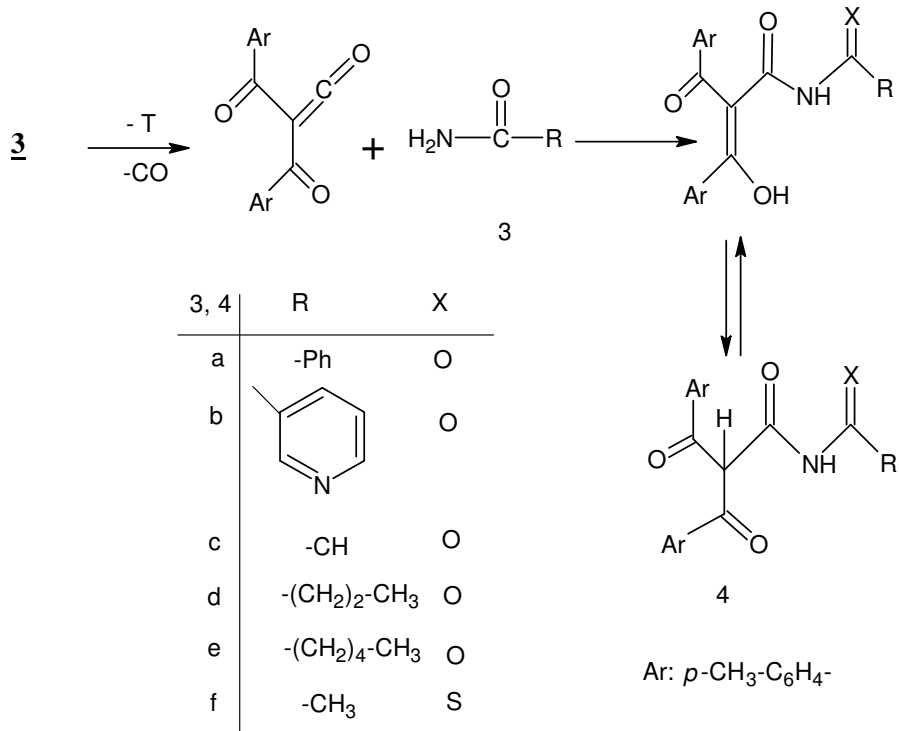
R : Ph-, , 

1 ve **2** bileşiklerinin N-aril substitue fenilhidrazonlarla reaksiyonundan propanohidrazit türevi bileşikler elde edilmiştir [63].

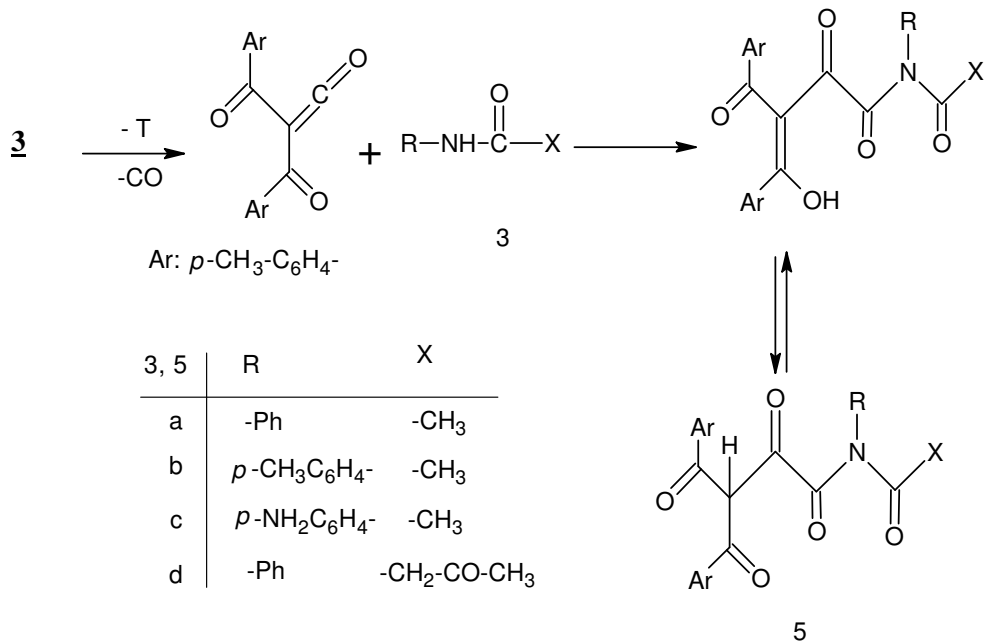


3, 4, 5	R ₁	R ₂	R ₃
a	H	Ph	Ph
b	H	Me ₂ NPh(p)	Ph
c	Ph	Ph	Ph
d	H	EtOPh(p)	Ph
e	H	Cl-Ph (o)	Ph
f	H	Napht(l)	Ph
g	H	MeO-Ph(p)	Ph
h	H	Ph	Ph(2, 4-di-Me)

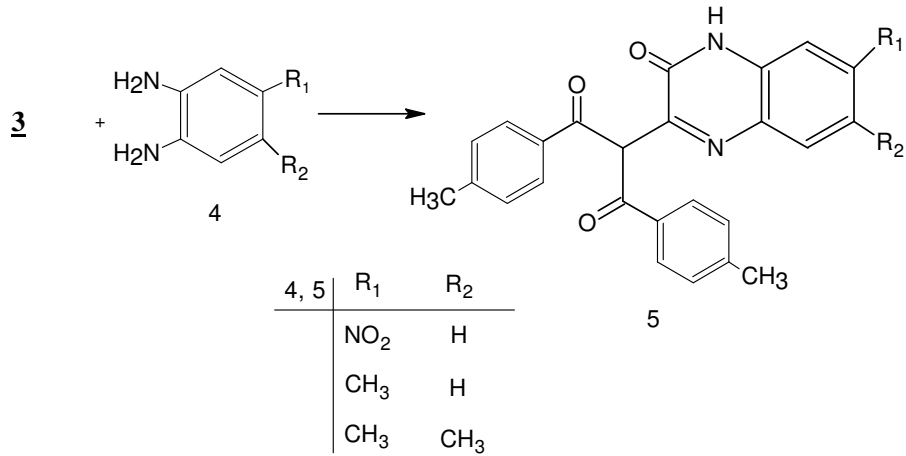
Ayrıca **3** bileşiğinin çeşitli amidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli α -N-açıl-oksoamid türevi bileşikler elde edilmiştir [64].



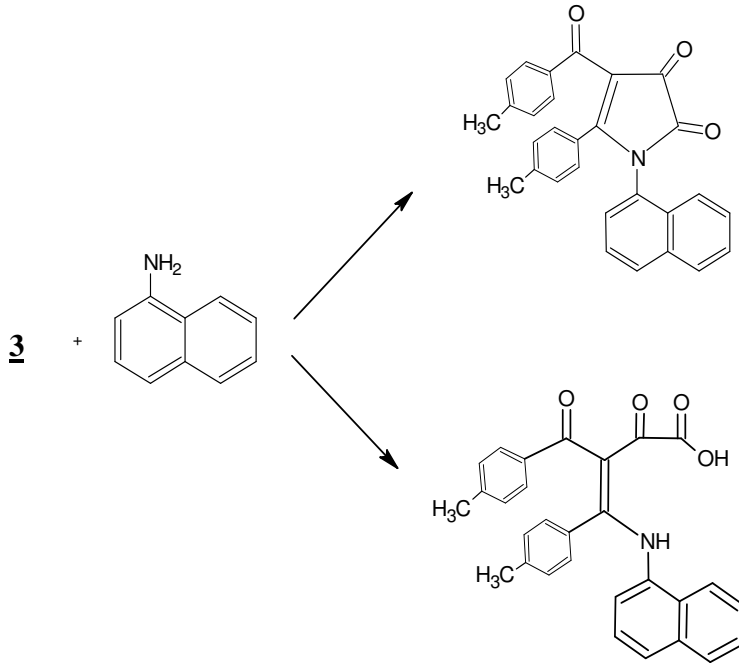
3 Bileşiminin aniditlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli dibenzoilasetik asit türevi bileşikler sentez edilmiştir [65].



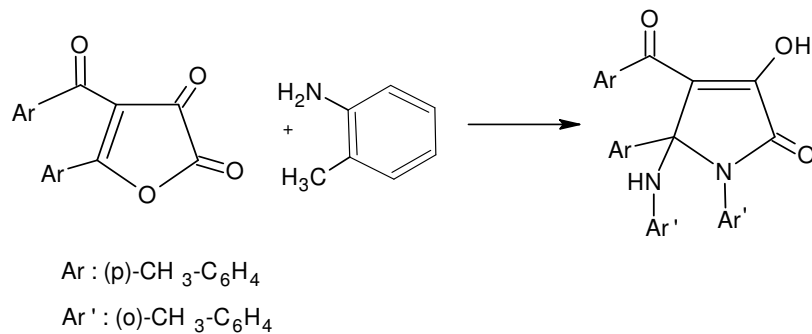
3 Bileşiminin çeşitli diaminlerle reaksiyonundan kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

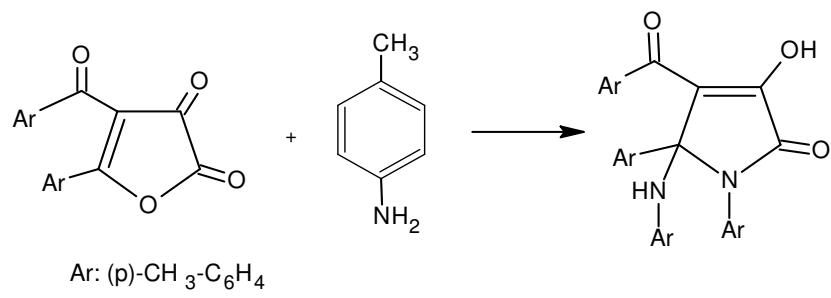


3 Bileşiğinin 1-naftilamin ile reaksiyonundan 2,3 pirdion ve bütanoik asit türevi bileşikler elde edilmiştir [66].



3 Bileşiğinin *o*-toluidin ve *p*-toluidin ile reaksiyonundan pirrolin-2-on türevi bileşikler elde edilmiştir [66].





3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich gibi firmaların maddeleridir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde benzen, toluen, etil alkol, asetik asit, dietileter, petrol eteri, asetonitril, n-bütül alkol gibi organik çözücüler kullanıldı. Gerekli görüldüğünde bazı çözücüler destile edilerek kullanıldı. Başlangıç maddeleri ise literatürde verildiği gibi hazırlandı.

3.2. DeneYlerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C, H ve N gibi elementel analizleri ile IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ve Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümlerinde, ¹H-NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ve Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümlerinde alındı.

Çalışma sırasında aşağıdaki cihazlardan gerektiği yerlerde yararlanıldı.

- Bruker-Avance DPX 300 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
 - Gemini-Varian 200 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
 - Jasco 460 FTIR Spektrofotometresi,
 - Shimadzu 8400 FTIR Spektrofotometresi,
 - Carlo-Erba 1108 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
 - Electrothermal Marka 9200 Model Erime Noktası Cihazı.
- Ayrıca deneYler süresince;
- Su Banyosu,
 - Vakum Pompası,

- Isıttıcılı Magnetik Karıştırıcı,
- Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromotogram Cihazı (254/366nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60/254 Merck TLC Levhaları,
- Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300 °C),
- R 17 Cot Marka Karıştırıcı,

3.3. Deneyleerde Kullanılan Metodlar

Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metodlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla ya da reaktiflerin etüvde sabit sıcaklıkta direk etkileştirilmesi ile gerçekleştirildi. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edildi. Uygun çözücülerde kristallendirme ve yıkama yöntemleriyle ürünler saflaştırıldı.

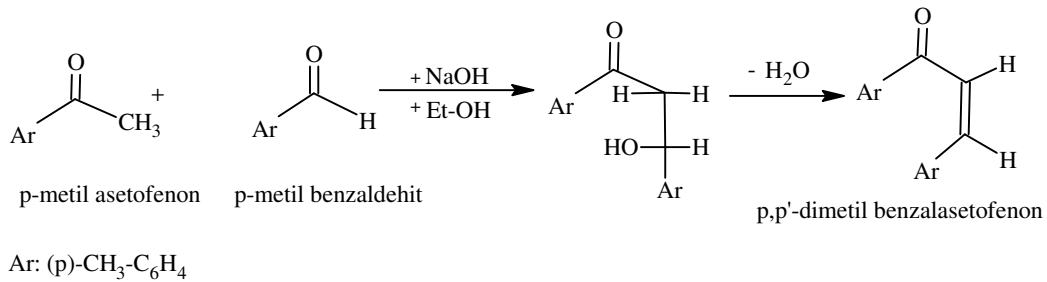
Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR ve NMR spektrofotometresinden faydalanıldı. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanıldı. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilir. CDCl₃ veya DMSO'de çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapıldı.

3.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları

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

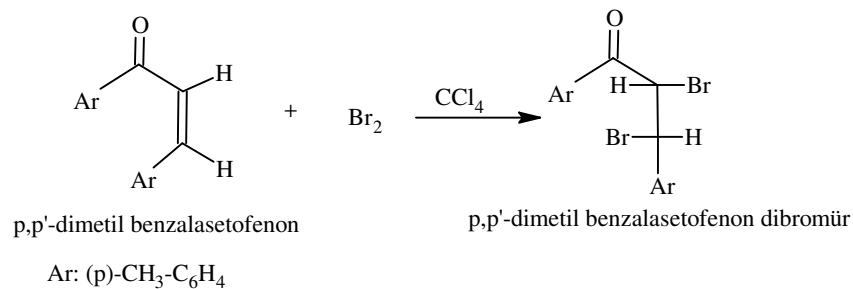
1 Litrelik üç boyunlu balona 22 g (0.55 mol) NaOH konuldu ve üzerine 200 mL su+ 140 mL etilalkol karışımı ilave edildi. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda şartlarında karıştırılarak çözüldü. Üzerine, damlatma hunisine alınan 67 g (67 mL, 0.5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edildi. Bu işlem tamamlanınca 60 g (58.8 mL, 0.5 mol) *p*-

metil benzaldehit ilave edilerek karıştırma işlemine 4-5 saat devam edildi. Reaksiyon balonunda başlangıçta berraklık varken zamanla açık sarı bulanıklık ve çökelme görüldü. Bu arada verimin artması ve kristal oluşumunun daha kolay olması için reaksiyon ortamına 20 mL etilalkol ilave edildi. Süre sonunda çöken katı madde bir gece buzdolabında bekletilip ertesi gün çökelek vakumda süzüldü ve 200 mL su + 140 ml etilalkol karışımı ile iyice yıkandı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Ürün açık sarı renkli kristaller şeklinde olup 116 gramdır (verim: %98) [66].



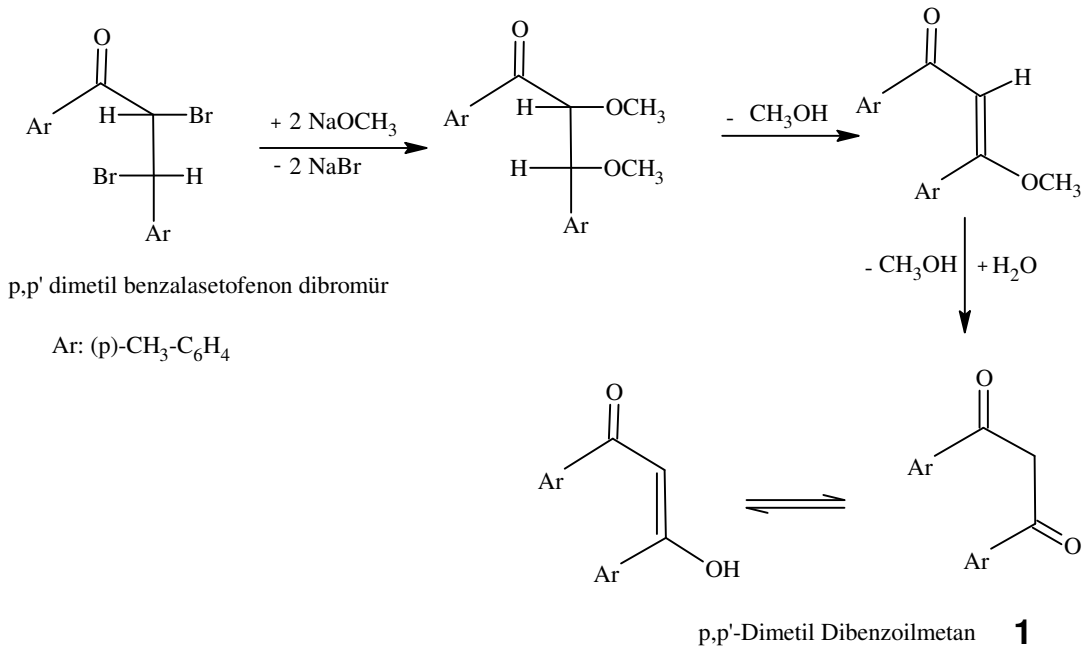
3.4.2. *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi

11.52 g (0.0488 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 mL CCl₄ içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 7.8 g (2.5 ml, 0.0488 mol) brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş yavaş damlatıldı. Brom buharlarının bir lastik boru yardımıyla çeker ocakta emici fana bağlanmasına özen gösterildi. Bromlama işlemi bromun renginin kaybolmadığı ana kadar devam ettirildi. Karıştırma işlemi, brom ilavesi bittikten sonra aynı sıcaklıkta 1.5 saat daha sürdürüldü. Bu süre sonunda elde edilen ürün vakumlanarak süzüldü ve fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk alkolle, daha sonra ılık alkolle iyice yıkandı. Ürün portakal kırmızısı renkten açık sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Ele geçen ürün 9.23 gramdır (verim: % 59.7) [66].



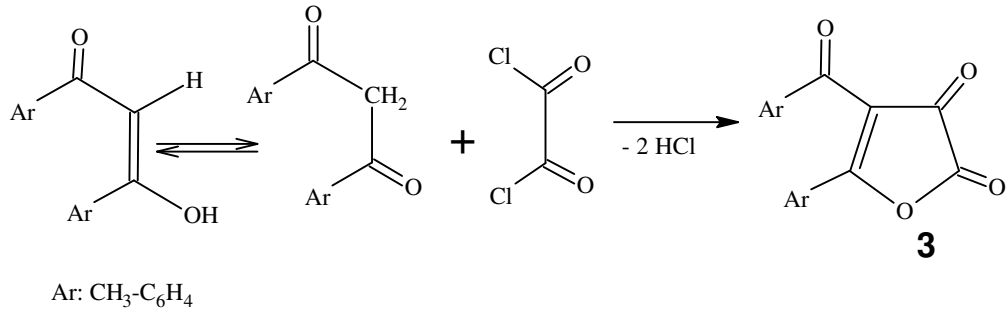
3.4.3. *p,p'*-Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(*p*-metilbenzoil)metan) Sentezi

20 g (0.05 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edildi. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde CaCl_2 kurutma başlığı bulunan bir geri soğutucu takıldı. Bu erlene önce 40 mL destile metanol konuldu, sonra üzerine küçük parçalar halinde metalik sodyum aralıklı olarak ilave edildi. 2.32 g (0.1 mol) sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşmuş olan NaOCH_3 damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takıldı. Karıştırılan balona damlatma hunisindeki NaOCH_3 yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklık 50-60 °C arasında tutulmaya çalışıldı. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma işlemi kesilip soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında pH= 1 olacak şekilde kontrol edilerek yaklaşık 20 mL derişik HCl ilave edildi. Bundan sonra ısıtmaya başlanılan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl eklendi. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde buzdolabında bir saat bekletildi. Vakumda süzöldükten sonra 50 mL kadar % 50'lik soğuk metanol ile ardından soğuk saf su ile yıkandı ve ele geçen ham ürün metanolde kristallendirildi. İnce, çubuk şeklinde açık sarı kristaller halinde çöken ürün vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu (E.N.: 122 °C, verim: % 51) [66].



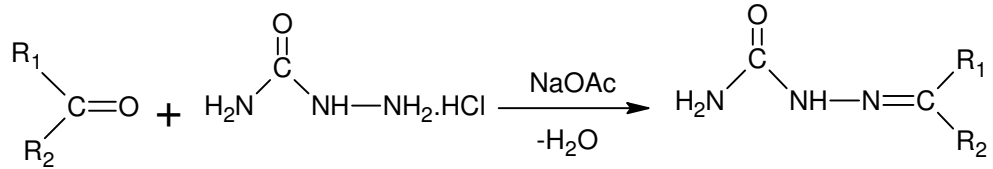
3.4.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion Bileşiminin Sentezi

1 g *p,p'*-Dimetil dibenzoilmetan yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.4 mL oksalilklorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatılır. Bu süre sonunda benzen rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılır. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür P₂O₅ üzerinde kurutulur (E.N.: 127 °C, verim: % 82) [66].



3.5. Semikarbazonların Genel Eldesi

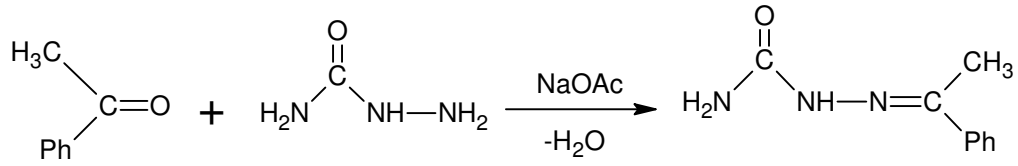
İstenilen semikarbazonun elde edilmesi için 0,02 mol semikarbazithidroklorür ve (1:1 mol) oranında aldehit/keton alınarak %50'lik etanol su karışımında çözünmesi sağlanır. Üzerine tampon olarak sodyum asetat eklenir ve geri soğutucu altında 1-4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan ürün süzülür ve sulu etil alkolde kristallendirilir [67].



	R ₁	R ₂
a	CH ₃	Ph
b	H	Ph
c	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅
d	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₅
e	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅
f	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₅

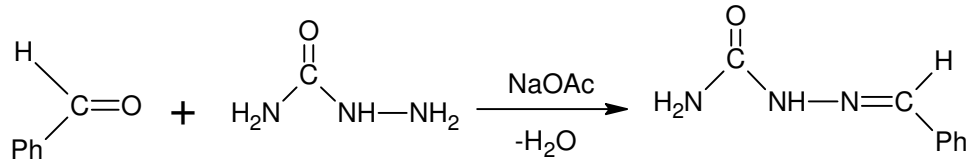
3.5.1. Asetofenonsemikarbazon Sentezi

2,3 mL (0,02 mol) Asetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 205 °C' dir.



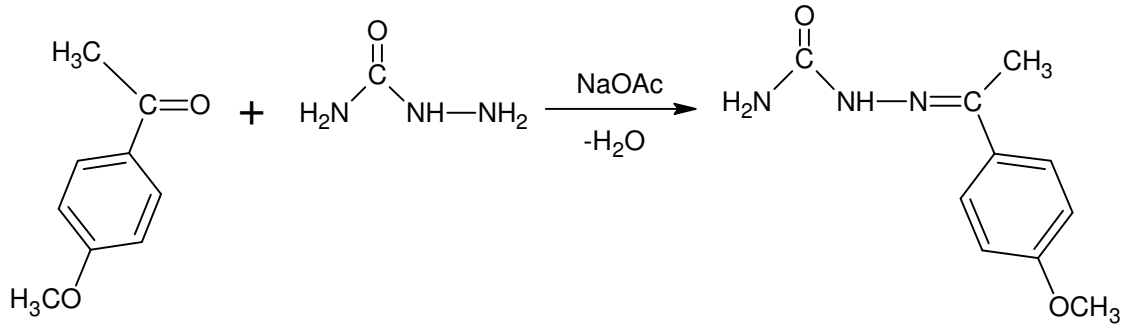
3.5.2. Benzaldehitsemikarbazon Sentezi

2 mL (0,02 mol) Benzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 220 °C' dir.



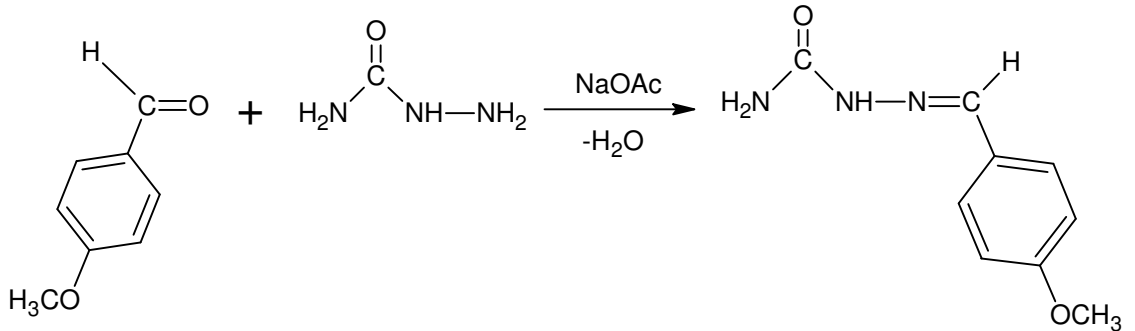
3.5.3. 4-Metoksiasetofenonsemikarbazon Sentezi

3 g (0,02 mol) 4-Metoksiasetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 198 °C' dir.



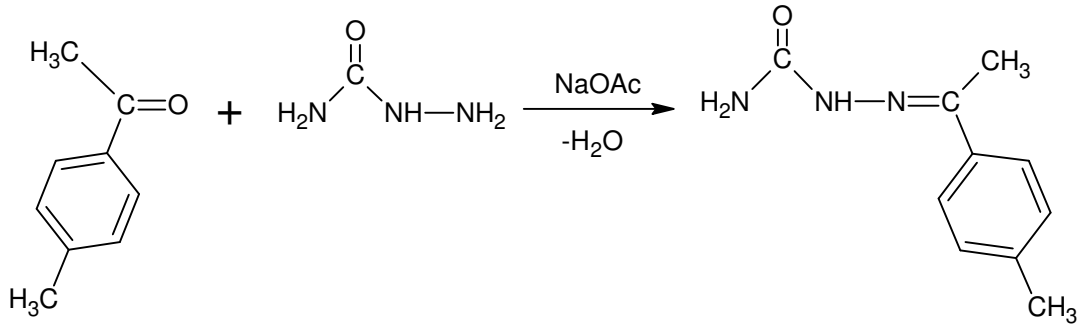
3.5.4. 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon Sentezi

3 mL (0,02 mol) 4-Metoksibenzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 208 °C' dir.



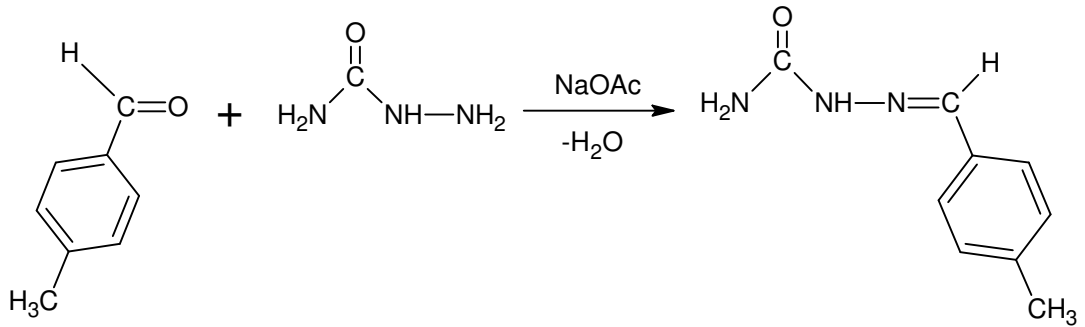
3.5.5. 4-Metilasetofenonsemikarbazon Sentezi

2,68 mL (0,02 mol) 4-Metilasetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 224 °C' dir.



3.5.6. 4-Metilbenzaldehitsemikarbazon Sentezi

3,5 mL (0,02 mol) 4-Metilbenzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) semikarbazithidroklörür ve 1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 227 °C' dir.



3.6. 3 Bileşiminin Semikarbazonlar ile Reaksiyonu

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemeler sonucunda en uygun reaksiyon şartları belirlendi ve yeni maddeler literatüre kazandırıldı.

3.6.1. 3 Bileşiminin Asetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile asetofenonsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak taze destile edilmiş benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen evaporatör yardımıyla atıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TCL (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşimin (HC-1) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ olduğu belirlendi.

Bilindiği gibi, IR spektroskopisi tekniği yardımıyla, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel grupları belirler ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniği ile bir bileşimin spektrumu alınırken, kullanılan KBr'ün çok kuru olmasına dikkat edilmelidir. Genelde KBr yeterince saf olarak üretilir. Fakat KBr preslemeye hazırlanırken, ince öğütülüp yüzey alanı genişlediği için nem çekme olasılığını artırır. Nemlilik özellikle 3450 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} 'de bozucu etki yapar. Bu etkiyi azaltmak için KBr birkaç saat boyunca $200\text{ }^\circ\text{C}$ civarında kurutulmalıdır. En iyi kurutma vakum desikatörü içerisinde $150\text{ }^\circ\text{C}$ de yapılır. Kurutulmuş KBr silikajel (özellikle mavisi) bulunan desikatörde saklanmalıdır [68, 69]. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [69, 70]. IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bandları genellikle N-H bağlarından daha geniş, şiddetli ve yayvan bandlardır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [69-72].

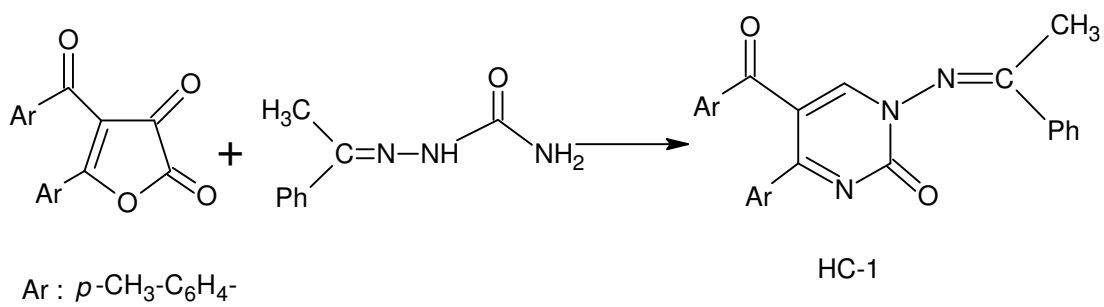
Şekil 3.1.'de görülen bileşimin IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde $3082\text{-}3028\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini yani moleküldeki fenil gruplarını göstermektedir. 2917 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1656 cm^{-1} deki pikler kimyasal çevresi farklı olan karbonil gruplarına ait olacağı IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [69]. 1603-

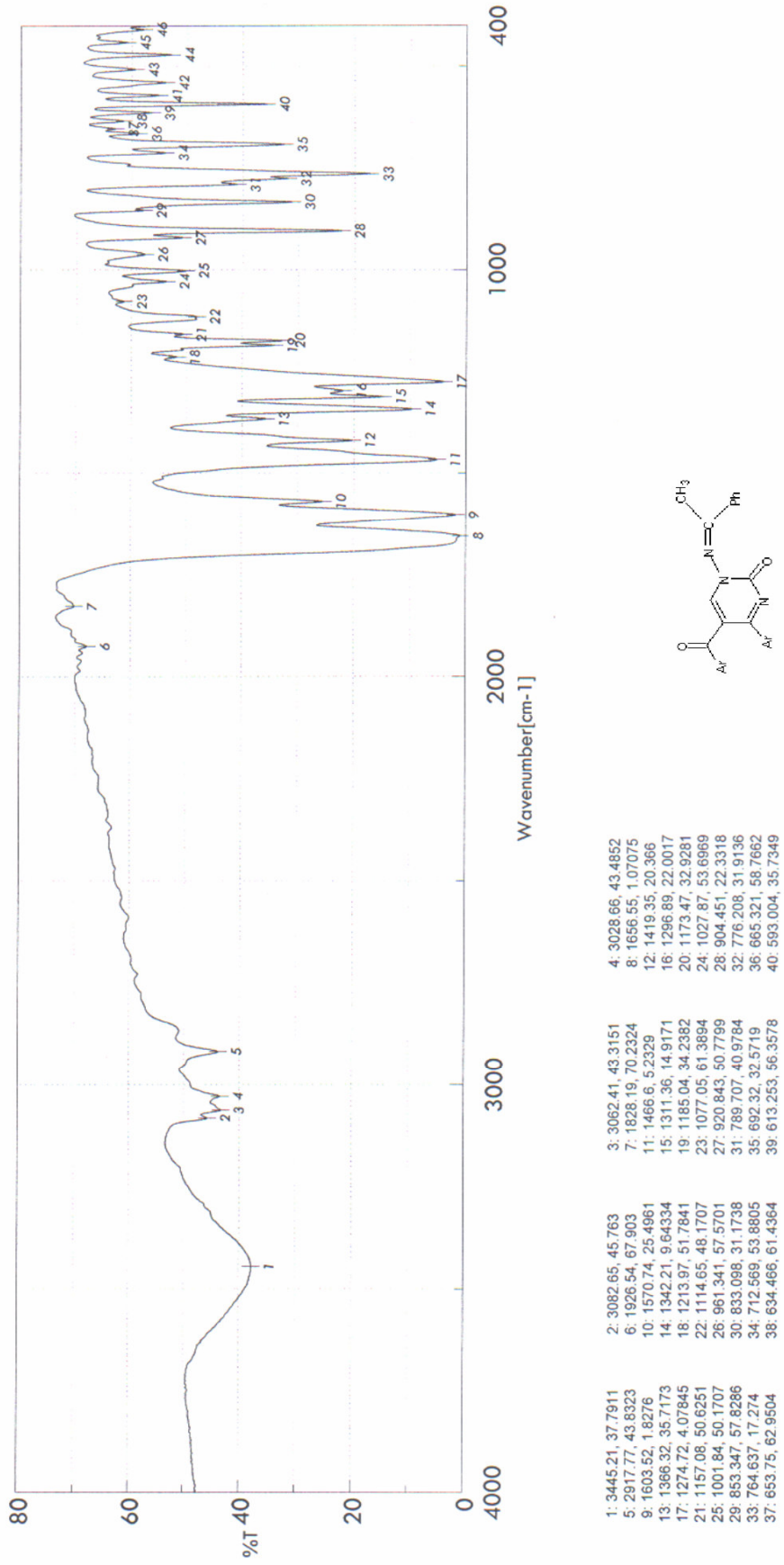
1570 cm^{-1} deki pikler aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 833-692 cm^{-1} arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Şekil 3.2.'de verilen DMSO'da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve kitaplardan yararlanılmıştır [73, 74]. Referans madde olarak TMS kullanılmış olup, kimyasal kayma değerleri $\delta = \text{ppm}$ ölçü birimindedir. Yüksek alanlarda görülen pikler metil, düşük alanda görülenler ise aromatik grupları gösterir. Bilindiği gibi, aromatik bileşikler magnetik anizotropi özelliği gösterir. Bu durum çift bağlardaki elektron akımları sonucu ortaya çıkar. Aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil gruplarına bağlı protonların kimyasal kaymaları ($\delta = \text{ppm}$), bu tür perdeleme ile açıklanır. Aromatik halkaya bağlı protonların rezonanslarının aşağı alana kayması, aromatik halkanın oluşturduğu halka akımından kaynaklanır. Bu nedenle aromatik protonlar, $\delta = 6.00-9.00 \text{ ppm}$ arasında çıkabilir. Benzen halkasında tüm protonlar eşdeğer olduklarından $\delta = 7,27 \text{ ppm}$ 'de rezonans olur. Halkaya giren bir sübstituentin elektronik yapısına göre, halkada elektron yoğunluğu artar veya azalır. Bunlar göz önünde tutularak, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yorumlandığında; $\delta = 7.92 \text{ ppm}$ de pirimidin halkası hidrojenine ve $\delta = 7.63-7.02 \text{ ppm}$ arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 2.38, 2.26, 2.32 \text{ ppm}$ 'deki pikler moleküldeki metil grubu protonlarına aittir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

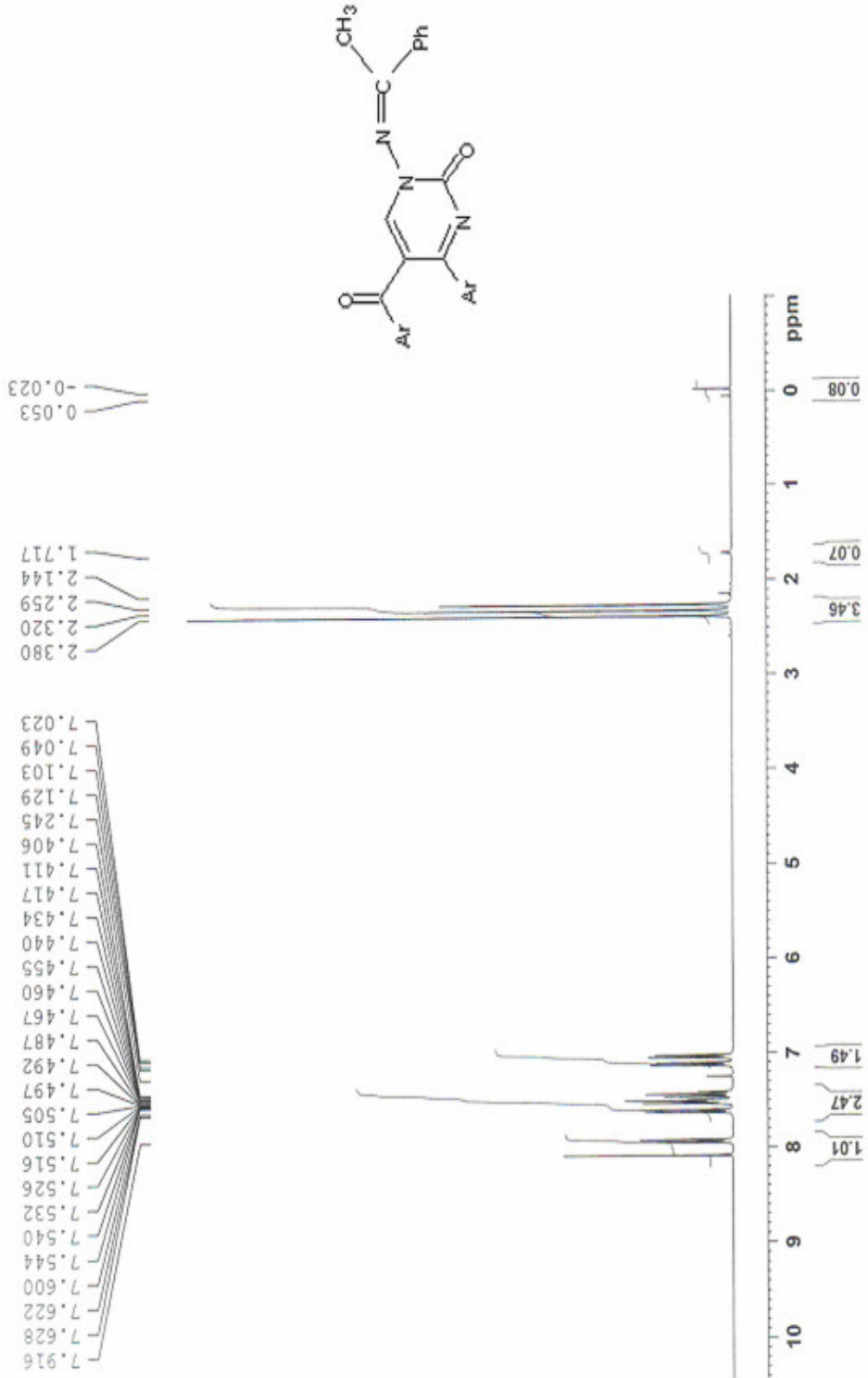
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$):	7.92	7.63-7.02	2.26, 2.32, 2.38
İntegrasyon (proton sayısı):	1	13	9

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**HC-1**) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.1. HC-1 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.2. HC-1 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.6.2. 3 Bileşiğinin Benzaldehitsemikarbazonla Reaksiyonu

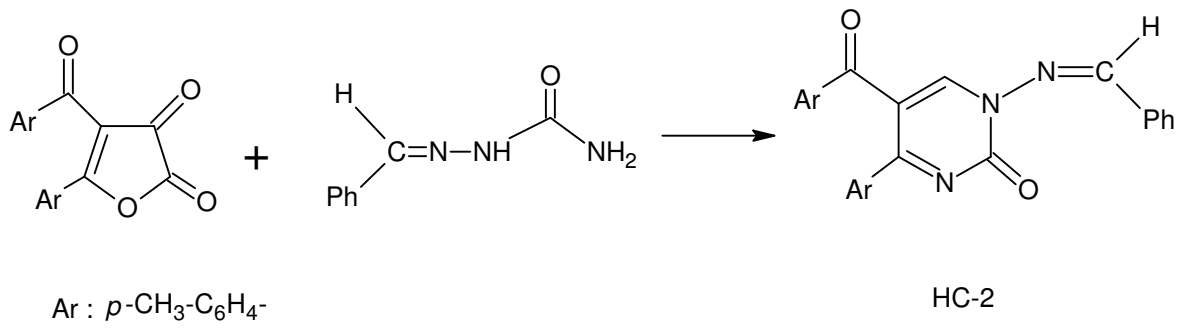
4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile benzaldehitsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak asetonitril içersinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sarı renkli berrak çözelti elde edildi. Asetonitril evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**HC-2**) kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ olduğu belirlendi.

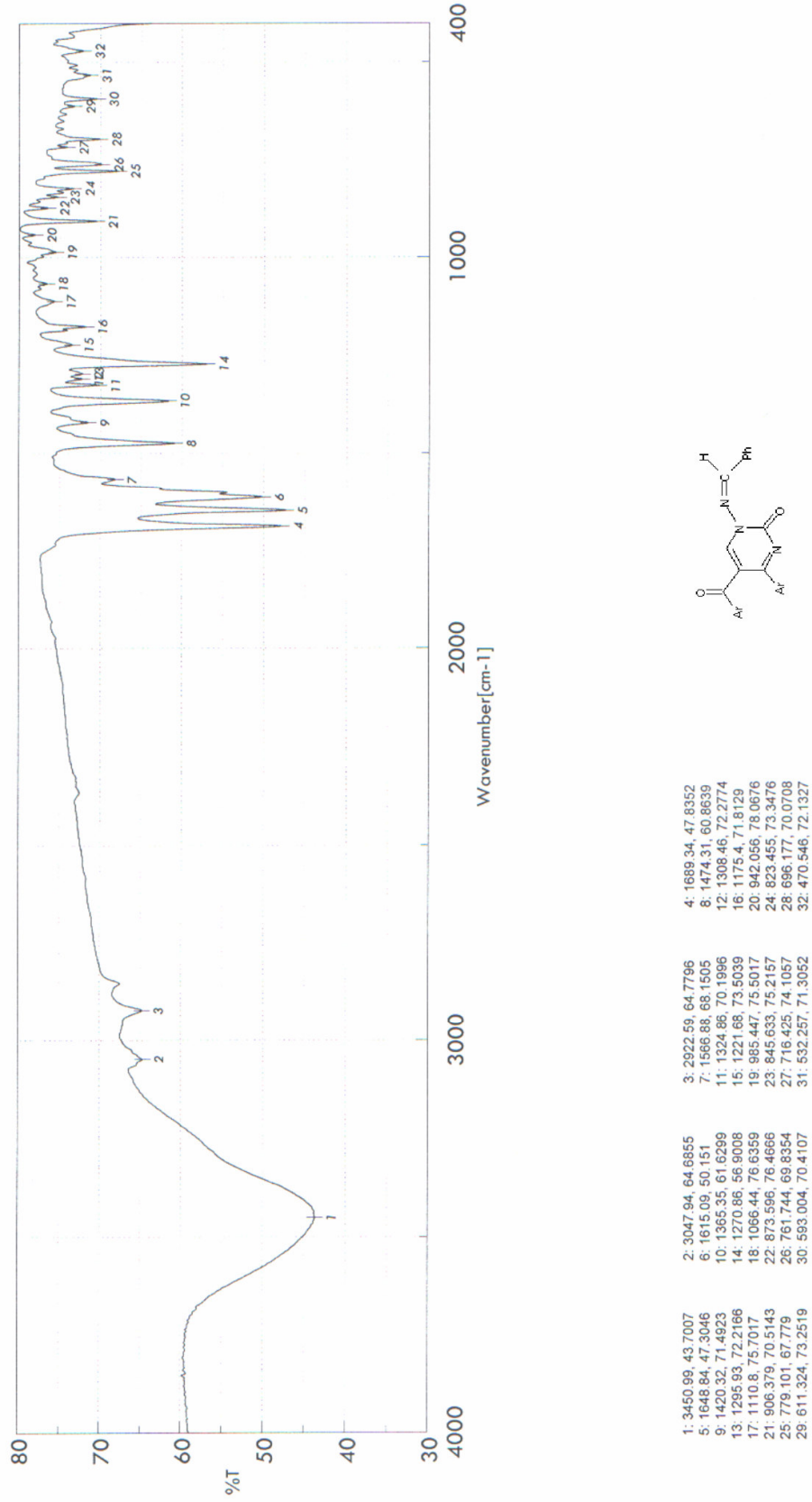
Şekil 3.3.'de verilen **HC-2** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3047 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2922 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H bağları gerilme titreşimlerini gösterir. $1689\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=O gruplarına aittir. $1615\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $779\text{-}696\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

HC-2 bileşiğinin Şekil 3.4.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta = 9.74\text{ ppm}$ 'deki pik imino grubundaki protona aittir. $\delta = 8.29\text{ ppm}$ 'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu ve $\delta = 7.85\text{-}7.04\text{ ppm}$ arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlara aittir. $\delta = 2.35, 2.28\text{ ppm}$ 'deki pikler metil gruplarını temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

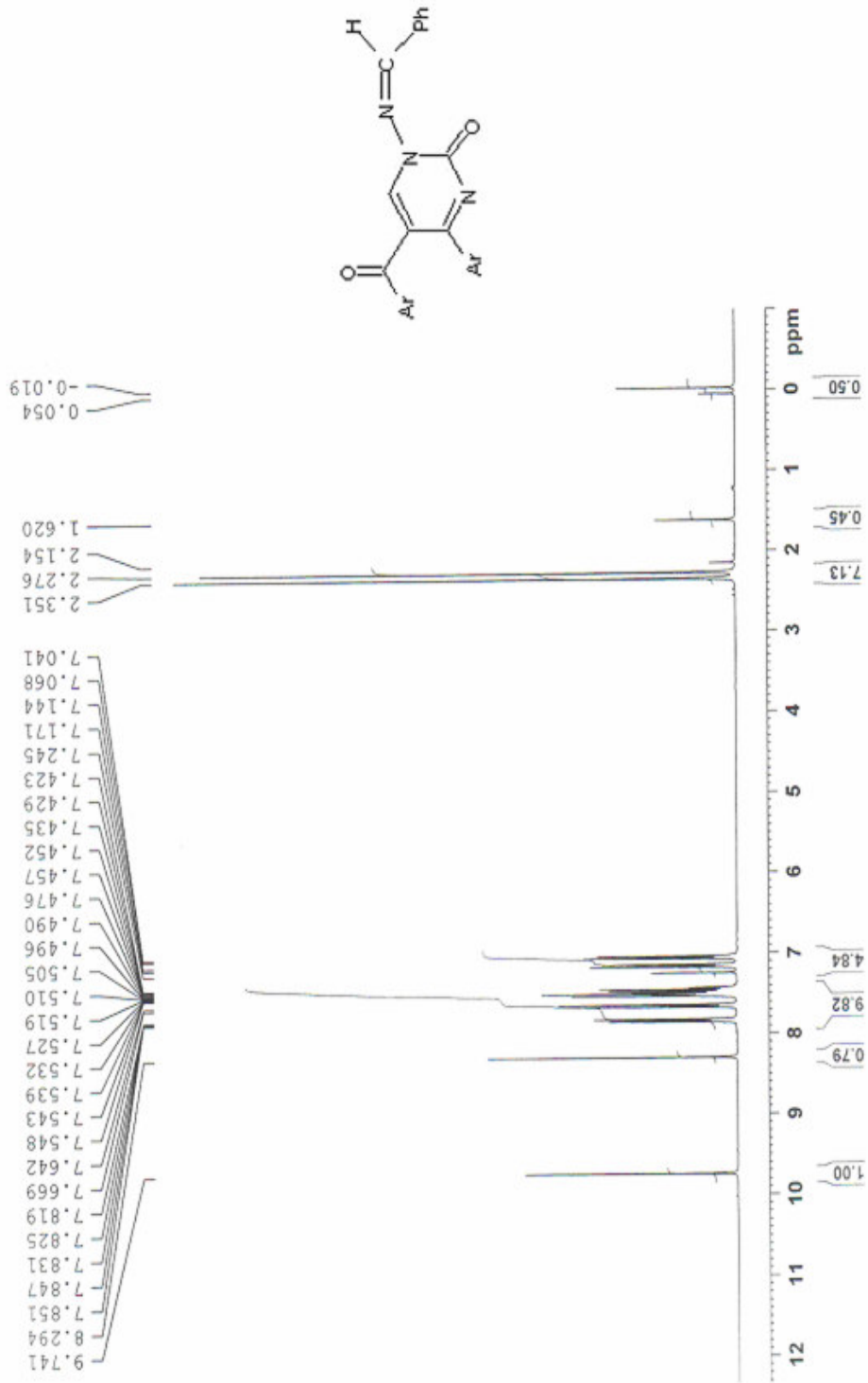
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$) :	9.74	8.29	7.85-7.04	2.35-2.28
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	1	13	6

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**HC-2**) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.3. HC-2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.4. HC-2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.6.3. 3 Bileşiminin 4-Metoksiasetofenonsemikarbazonla Reaksiyonu

1 Bileşiminin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten üzerinden semikarbazonlarla yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilebilmektedir. Bu esaslara göre 3 bileşiği de semikarbazonlarla böyle reaksiyonlar verebilir. Bahsettiğimiz bilgilere dayanılarak nükleofil olarak seçilen 4-metoksiasetofenonsemikarbazon ile 3 bileşiminin reaksiyonunda çözücü ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirildiğinde farklı ürünler elde edilmiştir.

3.6.3.1. 3 Bileşiminin 4-Metoksiasetofenonsemikarbazonla Reaksiyonu (A)

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksiasetofenonsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak taze destile edilmiş benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşimin (**HC-3-A**) kapalı formülünün $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu belirlendi.

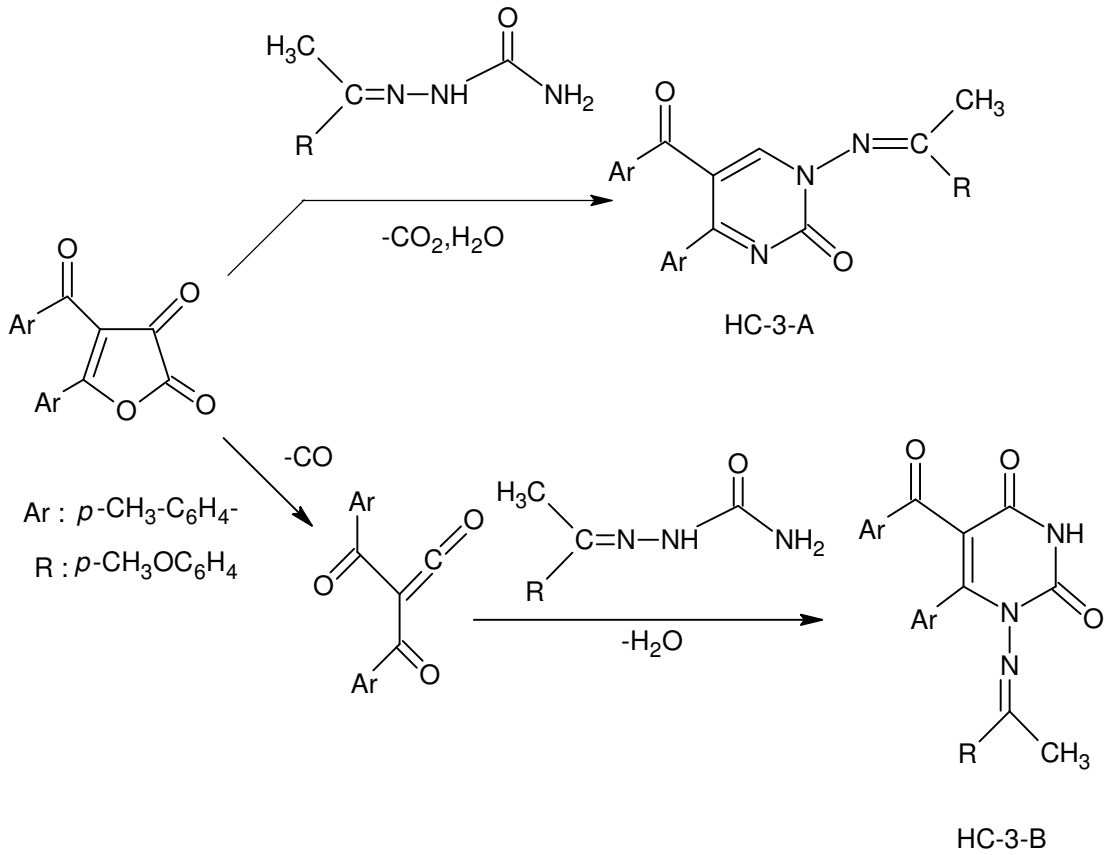
HC-3-A bileşiminin IR spektrumu Şekil 3.5.'de verilmiştir. 3048 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, $2967\text{-}2838\text{ cm}^{-1}$ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. $1683\text{-}1642\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=O grubunu, $1603\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarını 1181 cm^{-1} deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $835\text{-}768\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

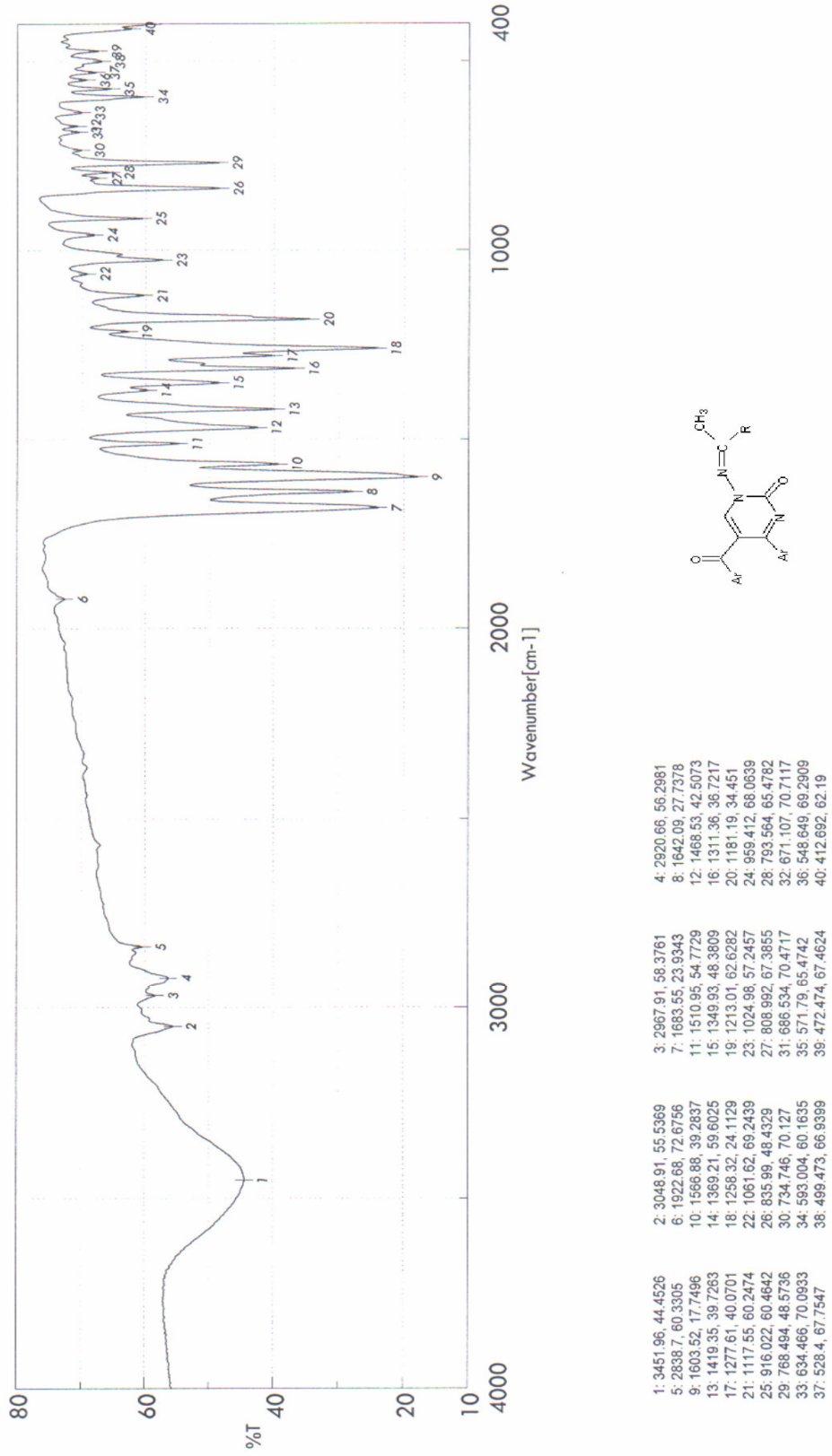
HC-3-A bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.6.'da verilmiştir. Buna göre; $\delta = 8.06$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.94\text{-}6.90$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları temsil eder. $\delta = 3.85$ ppm'deki singlet pik

metoksi grubu protonlarını ve $\delta = 2.33, 2.32, 2.26$ ppm'deki pikler 3 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

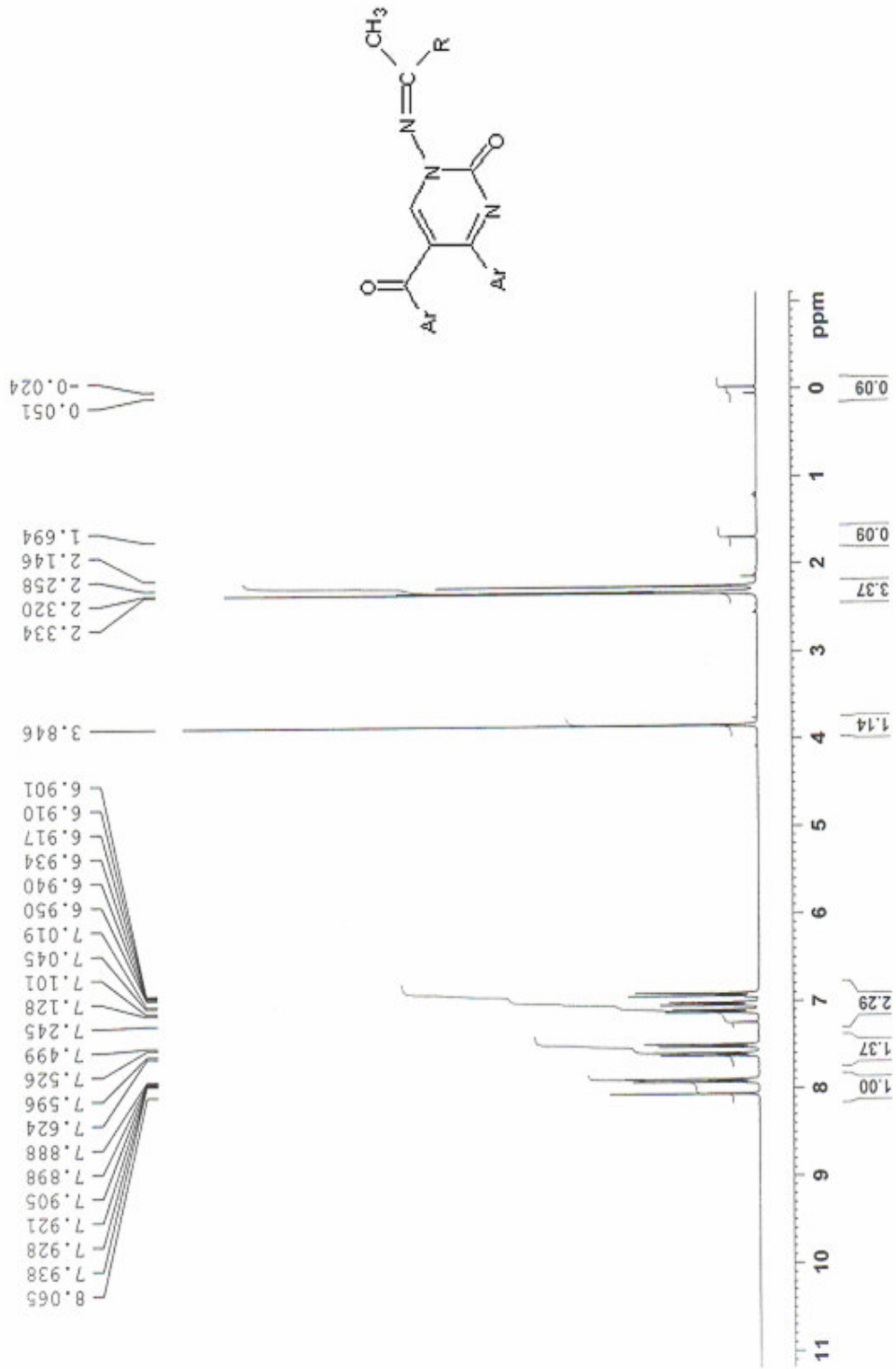
Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	7.94-6.90	8.06	3.85	2.33, 2.32, 2.26
İntegrasyon (proton sayısı) :	12	1	3	9

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (HC-3-A) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.5. HC-3-A Bileşiğinin IR Spektrumu



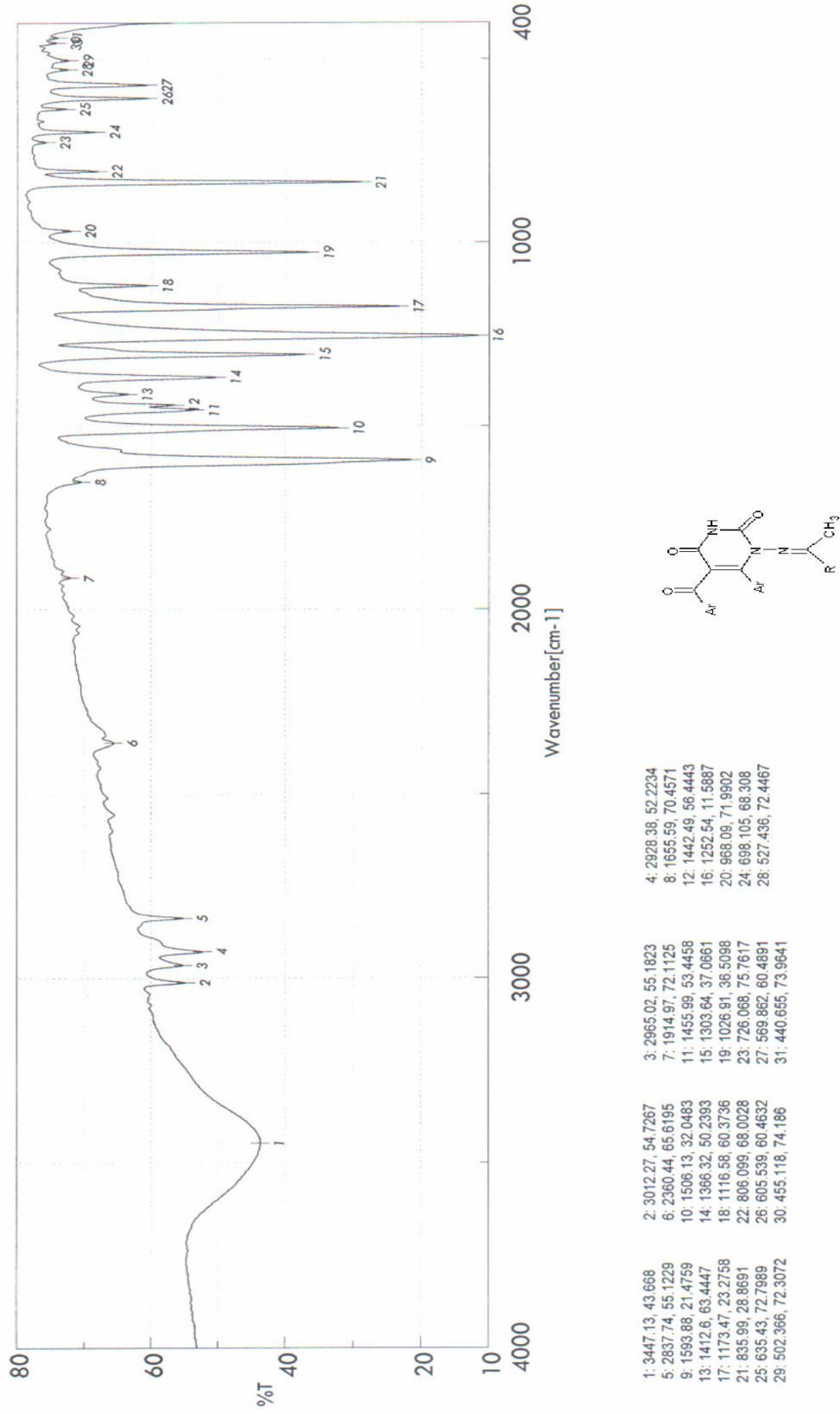
Şekil 3.6. HC-3-A Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.6.3.2. 3 Bileşiminin 4-Metoksiasetofenonsemikarbazonla Reaksiyonu (B)

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksiasetofenonsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılan maddeler şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 185 °C ayarlı etüvde 3 saat bekletildi. Süre tamamlanınca etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi ve bir gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**HC-3-B**) kapalı formülünün C₂₈H₂₅N₃O₄ olduğu belirlendi.

HC-3-B bileşiğinin IR spektrumu Şekil 3.7.'de verilmiştir. 3012 cm⁻¹ de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2965-2837 cm⁻¹ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1593 cm⁻¹ deki pikler C=O grubunu, 1506 cm⁻¹ deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarını, 1173 cm⁻¹ deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 835-768 cm⁻¹ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[[1-(4-metoksifenil)etiliden]amino]pirimidin-2,4(1H,3H)-dion (**HC-3-B**) şeklinde adlandırıldı.



Şekil 3.7. HC-3-B Bileşiğinin IR Spektrumu

4.6.4. 3 Bileşiminin 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu

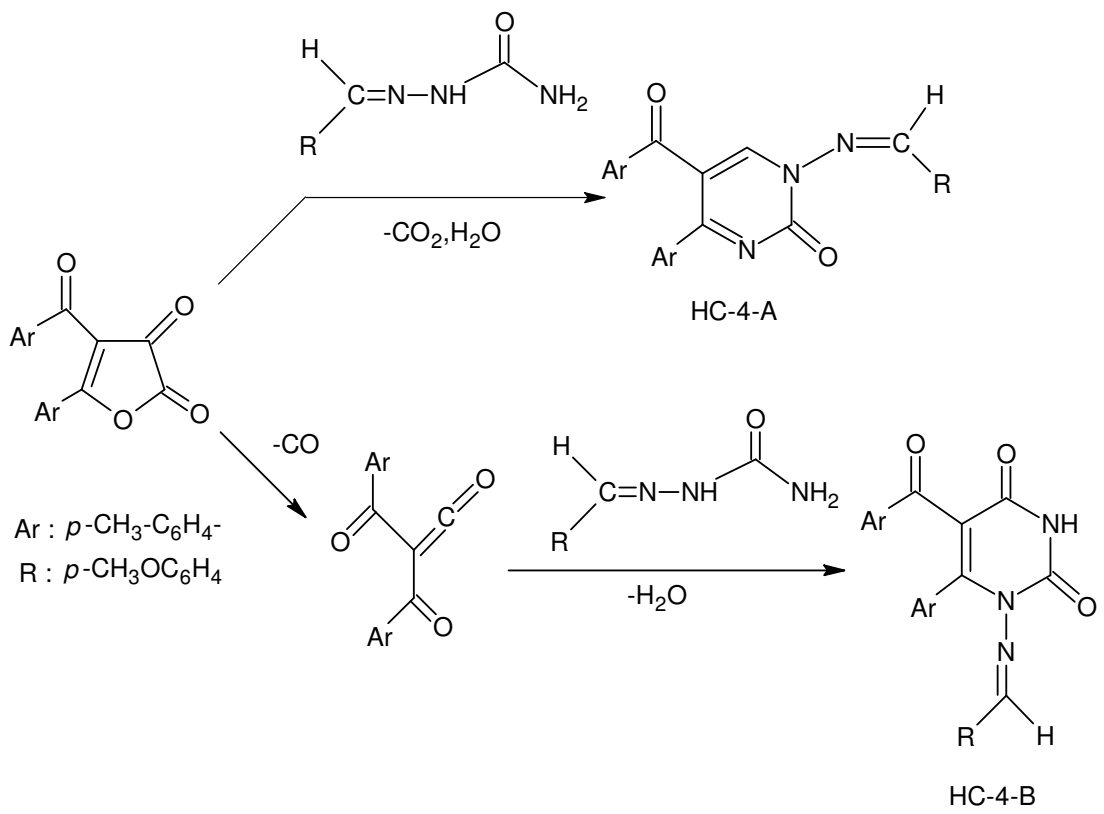
Yukarıdaki HC-3 bileşiklerinin reaksiyonunda bahsedildiği gibi 3 bileşiminin 4-metoksibenzaldehitsemikarbazonla reaksiyonunda da çözücü ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirildiğinde farklı ürünler sentezlenmiştir.

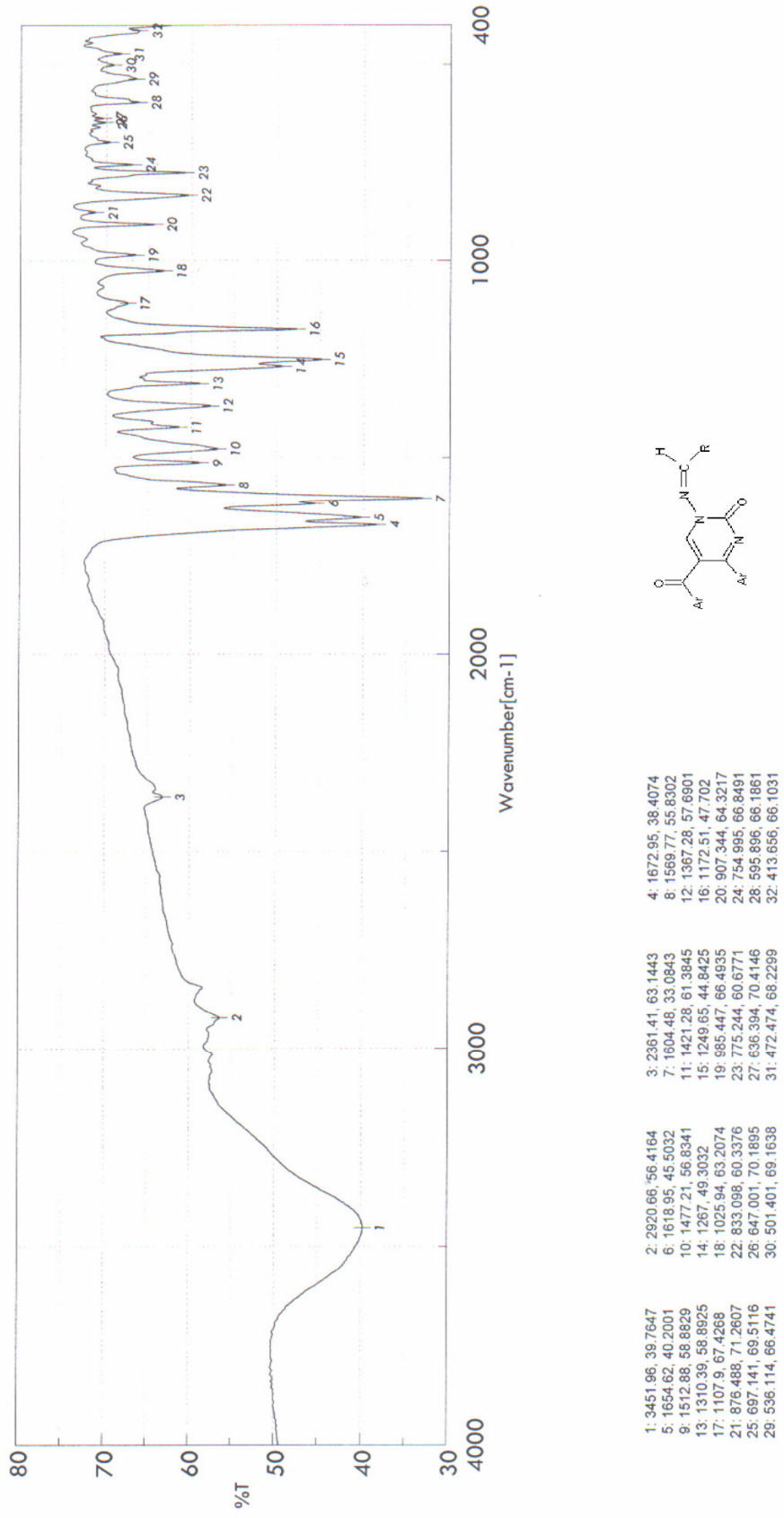
4.6.4.1. 3 Bileşiminin 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu (A)

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksibenzaldehit semikarbazon (1:1mol) oranında alınarak, yeni destile edilmiş benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşimin (**HC-4-A**) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu belirlendi.

Şekil 3.8.'de verilen **HC-4-A** bileşiminin IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2920 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. $1672\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=O gruplarına, $1618\text{-}1604\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına, 1172 cm^{-1} deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $833\text{-}754\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşimin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**HC-4-A**) şeklinde adlandırıldı.





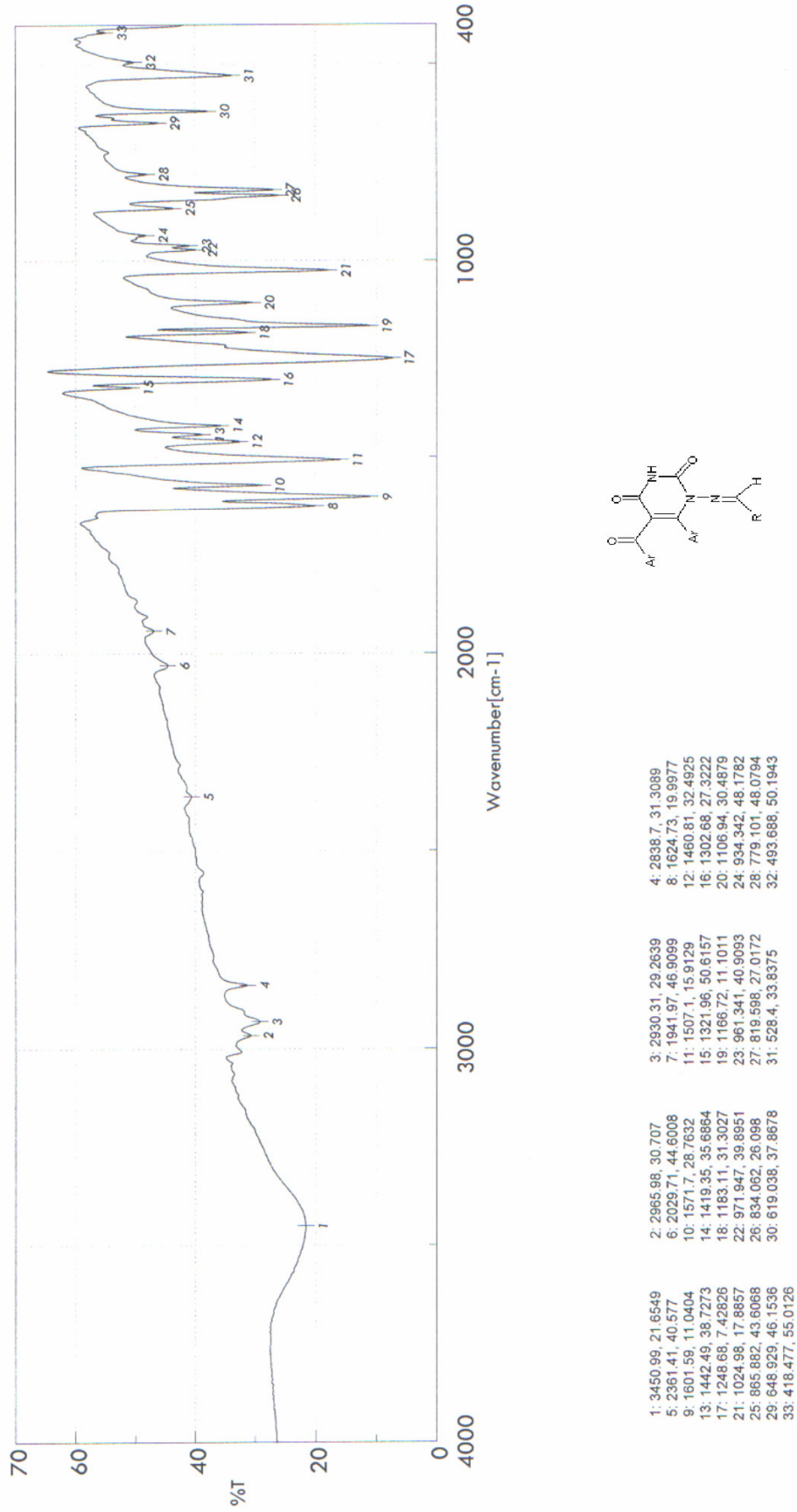
Şekil 3.8. HC-4-A Bileşiğinin IR Spektrumu

3.6.4.2. 3 Bileşiminin 4-Metoksibenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu (B)

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksibenzaldehit semikarbazon (1:1mol) oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılan maddeler şilifli bir balonda CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $175\text{ }^\circ\text{C}$ ayarlı etüvde 2 saat bekletildi. Süre tamamlanınca etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi ve bir gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**HC-4-B**) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ olduğu belirlendi.

Şekil 3.9.'da verilen **HC-4-B** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3050 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, $2965\text{-}2838\text{ cm}^{-1}$ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1624 cm^{-1} deki pikler C=O grubunu, $1571\text{-}1507\text{ cm}^{-1}$ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına, 1248 cm^{-1} deki pik pirimidin halkası titreşim frekansına, 1166 cm^{-1} deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $834\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[(4-metoksibenziliden)amino]pirimidin-2,4(1H,3H)-dion (**HC-4-B**) şeklinde adlandırıldı.



Şekil 3.9. HC-4-B Bileşiğinin IR Spektrumu

3.6.5. 3 Bileşiminin 4-Metilasetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metilasetofenonsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak, taze destile edilmiş toluen içerisinde, CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli berrak çözelti elde edildi. Toluene evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra, oluşan yağimsı ürün üzerine dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşimin (HC-5) kapalı formülünün C₂₈H₂₅N₃O₂ olduğu belirlendi.

Şekil 3.10.'da verilen HC-5 bileşiminin IR spektrumu incelendiğinde; 3044 cm⁻¹ arası aromatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2919 cm⁻¹ deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1690-1645 cm⁻¹ arasında görülen şiddetli pikler karbonil grupları gerilme titreşimleri; 1602-1568 cm⁻¹ arasında kalan pikler ise aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimleridir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 780-680 cm⁻¹ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Şekil 3.11.'de verilen ¹H-NMR spektrumunda ise; δ= 8.47 ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, δ= 7.94-7.13 ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları ve δ= 2.39, 2.33, 2.31, 2.27 ppm'deki pikler 4 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ=ppm) :	8.47	7.94-7.13	2.39, 2.31,2.33, 2.27
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	12	12

HC-5 bileşiminin ¹³C-NMR spektrumu da Şekil 3.11.'de görülmektedir. Karbonun kimyasal kayması, C'un hibritleşmesine ve çevresine bağlıdır. C'un bağlı olduğu atom veya gruplar değiştiğinde, sinyalin gözlenme yerleri de değişecektir. Aromatik C'lar

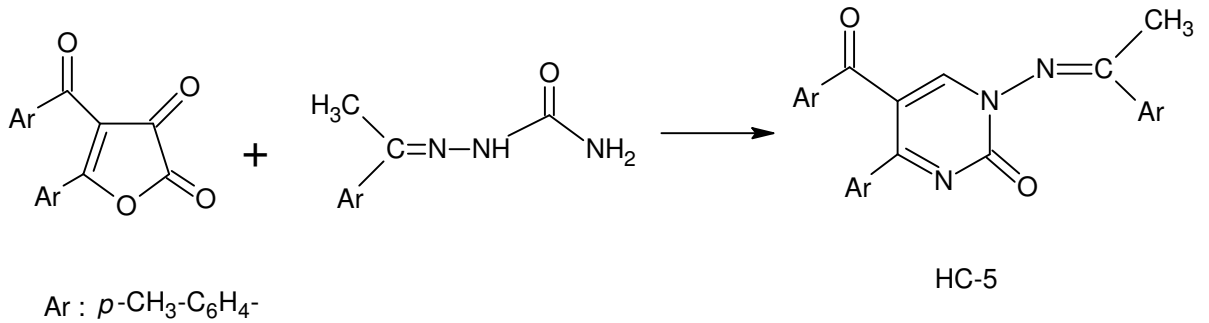
(alken C'ları gibi) $\delta = 110-150$ ppm arasında soğurma yaparlar. Substitue aril karbonunun absorpsiyonu, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır ve pik şiddeti düşüktür. Alkil grupları $\delta = 0-70$ ppm arasında, karbonil bileşikleri ise $\delta = 160-250$ ppm 'de sinyal verirler. Karbonil grubu üzerinde elektron yoğunluğunu artıran her fonksiyonlu grup, kimyasal kaymanın azalmasına sebep olur. Yani TMS'ye yakın çıkar. Sentezlediğimiz bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının yorumu yapılırken, benzer yapıda olan bileşiklerdeki C'ların kimyasal kayma değerleri literatürlerden çıkarılmıştır. Ayrıca, $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal tablolarından da yararlanılmıştır [73, 74].

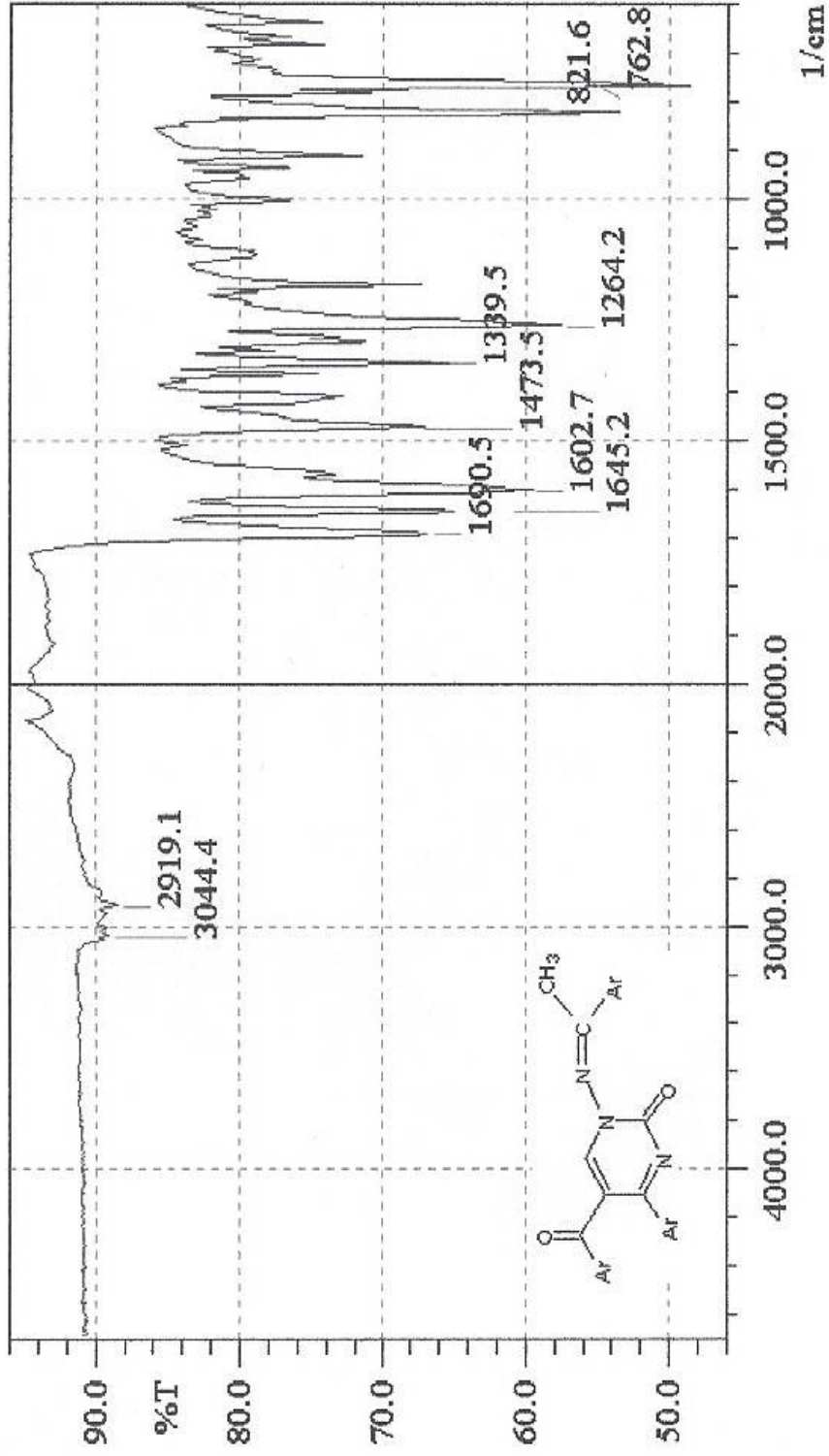
HC-5 bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C_{17} :	193.02 ppm	C_4 :	178.19 ppm
C_2 :	172.00 ppm	C_6 :	151.55 ppm
C_8 :	149.78 ppm	C_5 :	145.71 ppm
C_{16} :	18.75 ppm		

136.17-117.29 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 22.93-22.68 ppm arasında ki pikler de metil grubu karbonlarına aittir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-on (**HC-5**) şeklinde adlandırıldı.



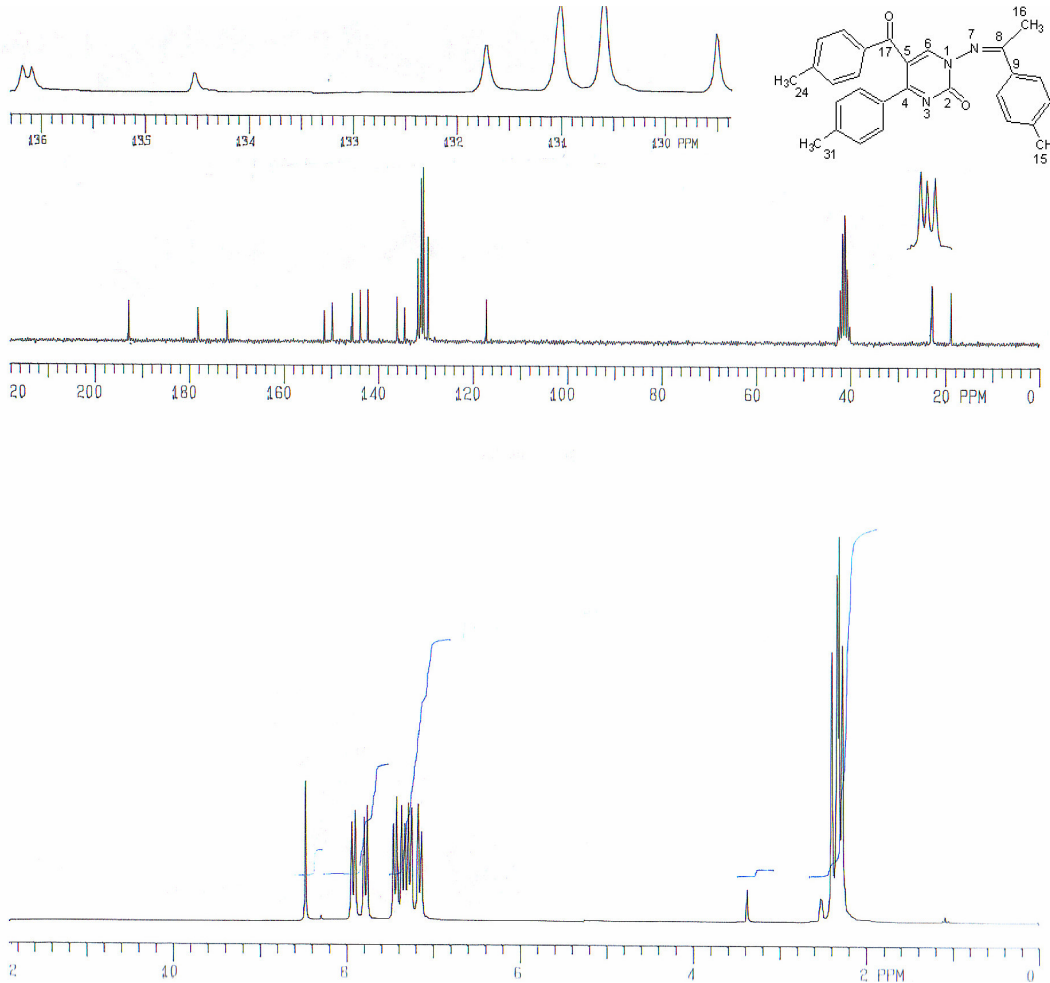


Şekil 3.10. HC-5 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U. FEN FAK. KIMYA BL ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 8.10
RFL= 448.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1693.71	8.470	34.765
02	1587.85	7.940	24.594
03	1579.79	7.900	27.359
04	1560.01	7.801	25.792
05	1552.32	7.763	28.738
06	1491.23	7.457	24.207
07	1483.46	7.418	30.988
08	1472.84	7.365	28.824
09	1464.78	7.325	24.228
10	1457.09	7.286	29.479
11	1449.39	7.248	28.188
12	1434.38	7.173	28.094
13	1426.32	7.132	22.194
14	675.05	3.376	8.269
15	478.72	2.394	67.463
16	466.55	2.333	86.523
17	462.97	2.315	95.907
18	454.91	2.275	69.978

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9706.8	193.018	16.855
02	8960.9	178.186	14.142
03	8649.8	172.001	12.619
04	7621.3	151.549	12.700
05	7532.5	149.784	15.837
06	7327.8	145.712	20.592
07	7236.0	143.888	21.096
08	7158.3	142.341	21.410
09	6847.9	136.170	18.483
10	6843.4	136.079	17.434
11	5754.5	134.513	14.447
12	5620.4	131.706	35.421
13	5587.2	130.988	66.773
14	5556.4	130.672	71.330
15	5512.0	129.490	43.936
16	5496.5	127.292	48.208
17	2123.2	42.220	22.002
18	2102.2	41.802	45.109
19	2081.2	41.385	52.442
20	2060.3	40.969	44.981
21	2039.3	40.550	22.059
22	1153.4	22.955	24.053
23	1147.6	22.820	21.156
24	1140.6	22.681	22.120
25	342.6	16.750	21.531



Şekil 3.11. HC-5 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu

3.6.6. 3 Bileşiminin 4-Metilbenzaldehitsemikarbazon ile Reaksiyonu

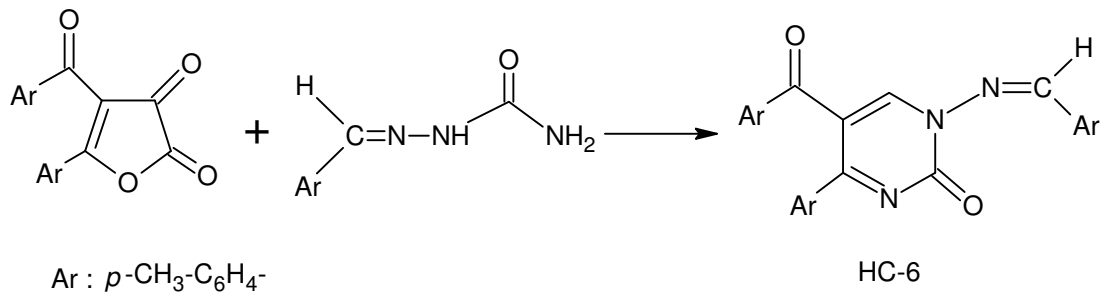
4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metilbenzaldehitsemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak yeni destile edilmiş benzen içersinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**HC-6**) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ olduğu belirlendi.

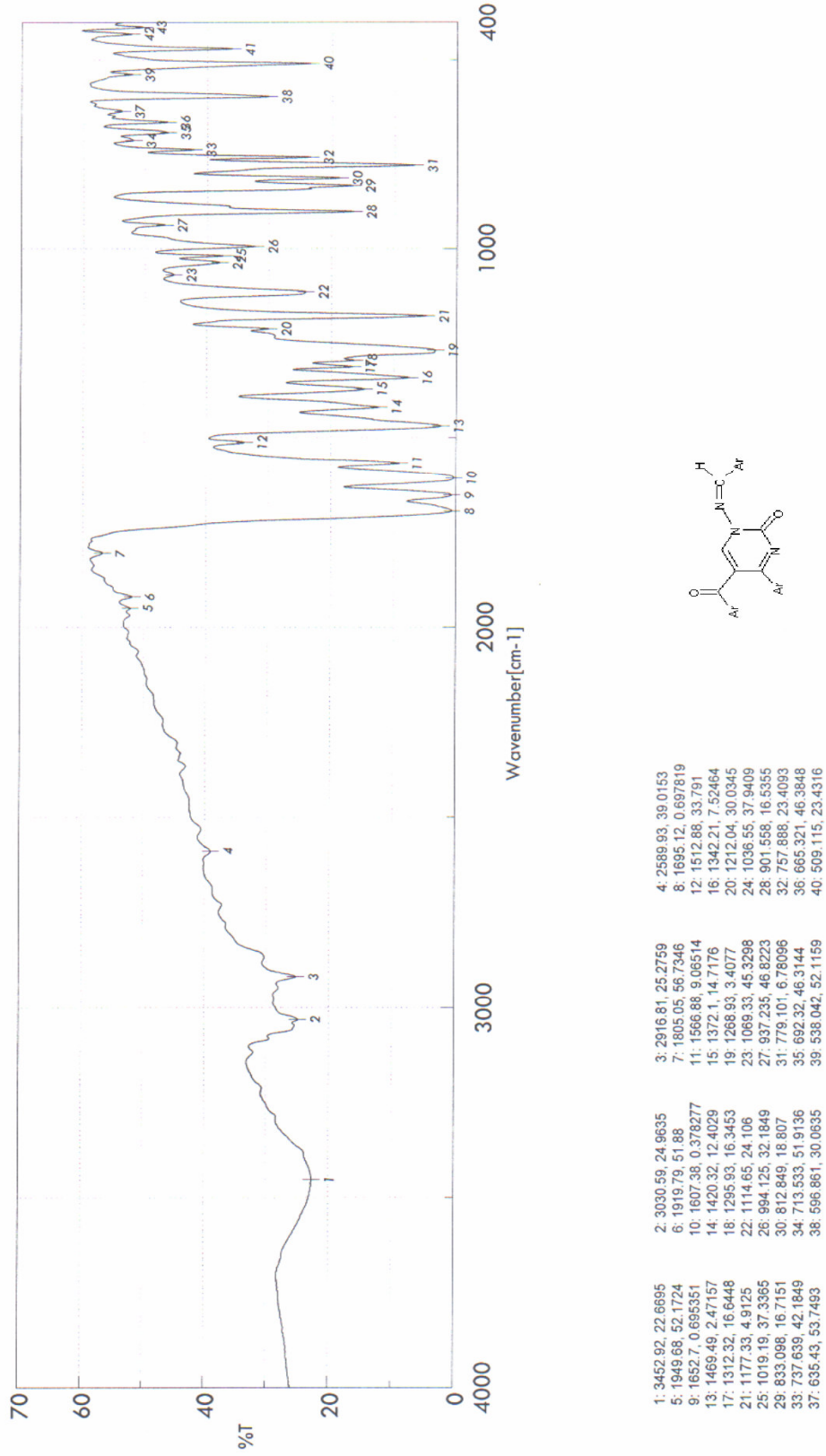
Şekil 3.12.'de verilen **HC-6** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3030 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2916 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. $1695\text{-}1652\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=O grubunu, $1607\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $833\text{-}757\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

HC-6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.13.'de verilmiştir. Buna göre; $\delta= 9.63$ ppm'deki pik imino protonlarını, $\delta= 8.27$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta= 7.73\text{-}7.03$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlarını ve $\delta= 2.40, 2.34, 2.27$ ppm'deki pikler 3 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

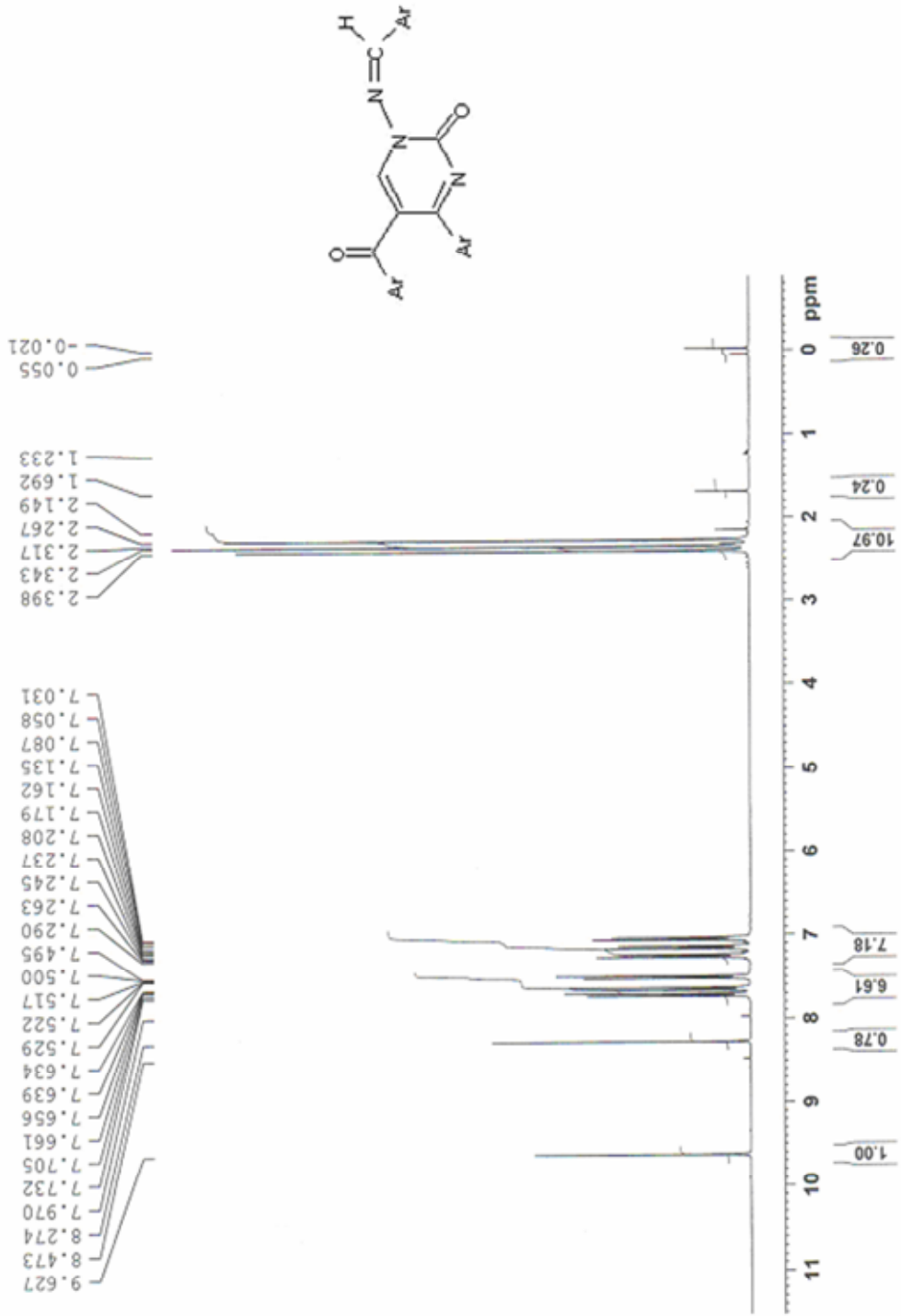
Kimyasal Kayma ($\delta=$ ppm) :	9.63	8.27	7.73-7.03	2.40, 2.34, 2.27
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	1	12	9

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (**HC-6**) şeklinde adlandırıldı.



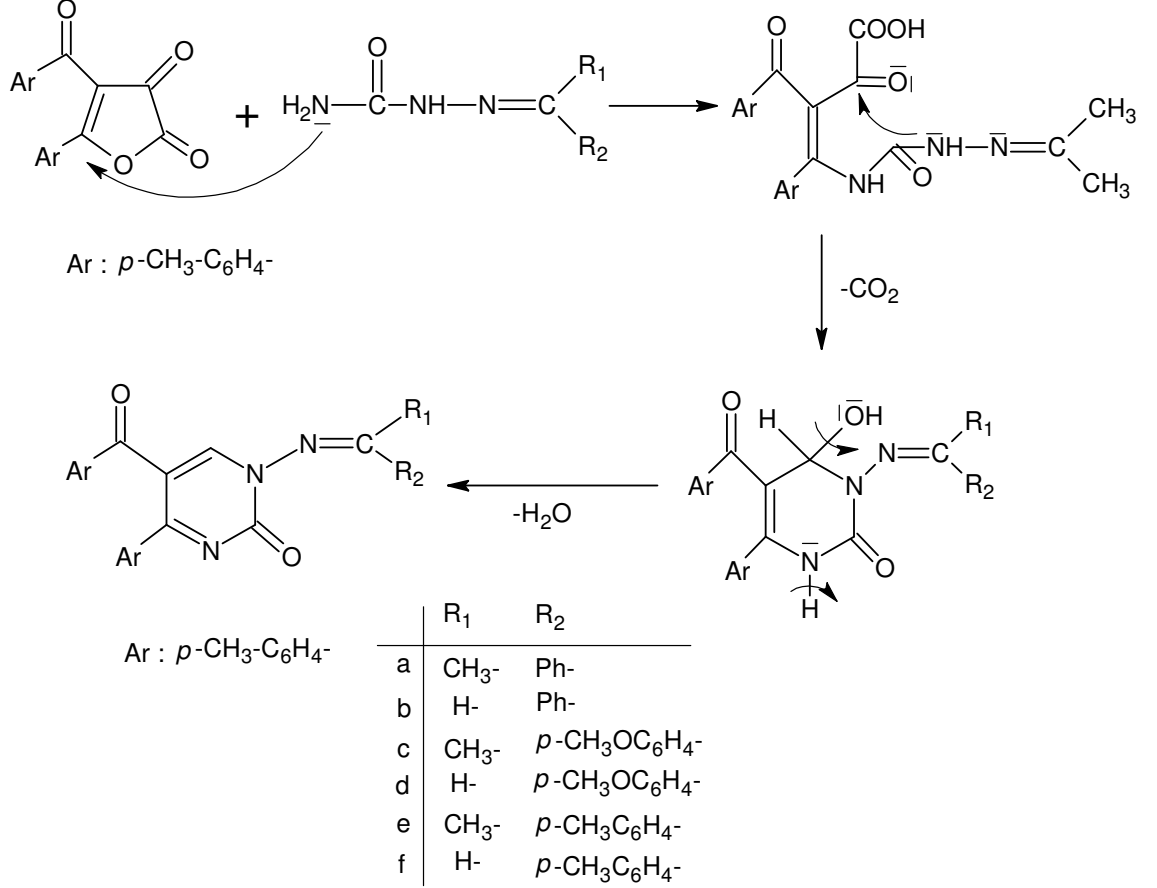


Şekil 3.12. HC-6 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.13. HC-6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.6.7. (HC-1)-(HC-6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



3.7. HC-5 Bileşiğinin Asidik Ortamda Hidrolizi

Sentezlediğimiz pirimidin türevi bileşiklerde 1 nolu heteroatom olan azota bağlı bir imino grubu bulundurmaktadır. Bilindiği gibi, imino grubu içeren bileşikler, asidik ve sulu ortamda kolayca hidroliz olurlar. Hidroliz sonuca karbonil bileşikleri ve aminler oluşur.

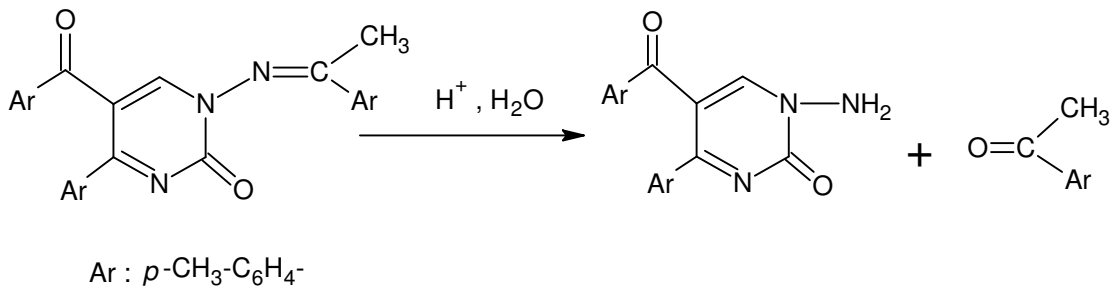
Belirli miktarda **HC-5**, geri soğutucu düzeneğinde etil alkolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla yaklaşık 15-16 mL su ilave edilerek 1 saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek uygun kristallenme vasıtası olan etil alkolde kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşılan bileşiğin (**H**), elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₁₉H₁₇N₃O₂ şeklindedir.

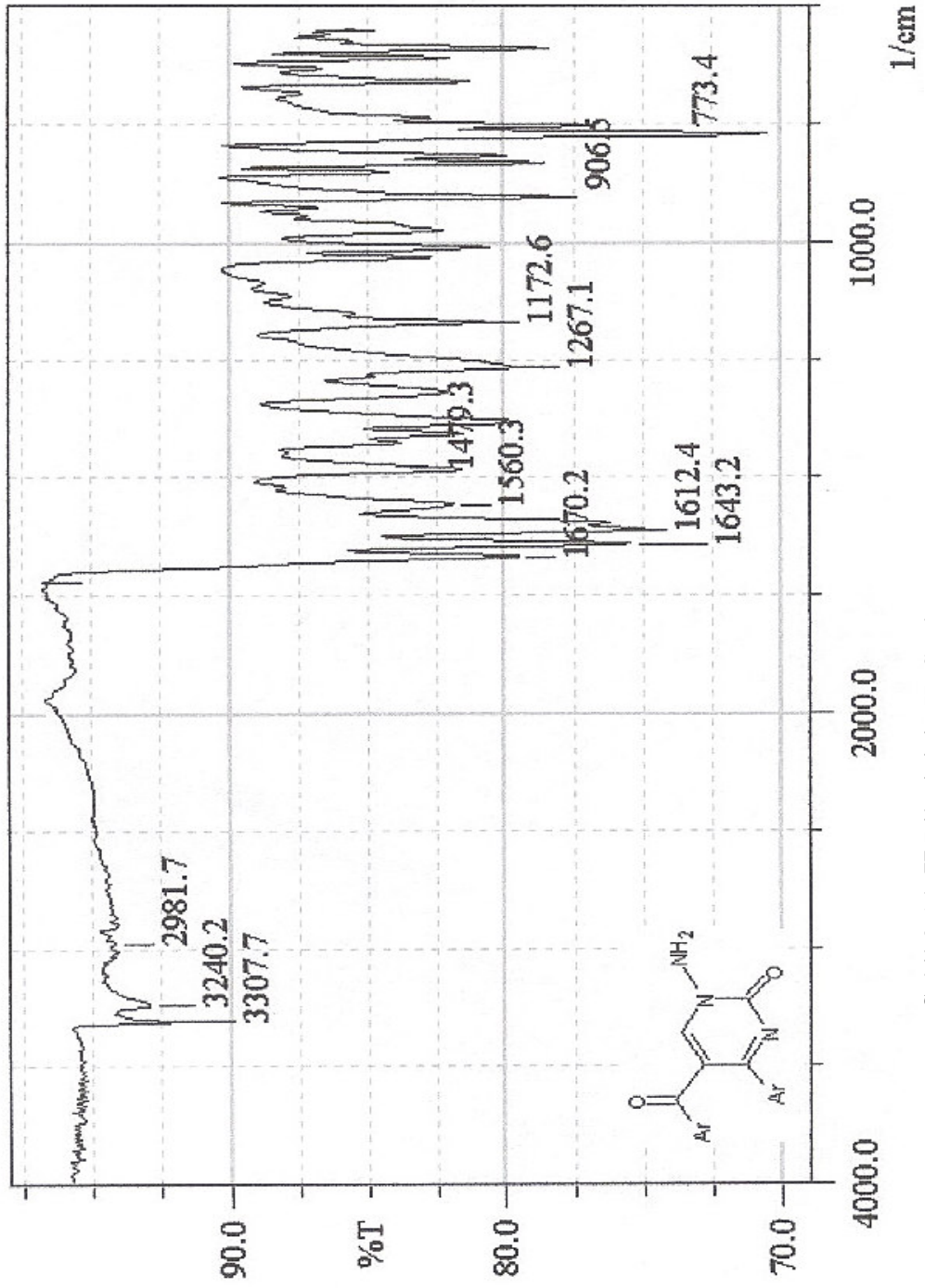
Şekil 3.14.'de verilen **H** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3307-3240 cm^{-1} de görülen ikiye yarılmış pik NH_2 'yi, 3010 cm^{-1} civarındaki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2981 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1670-1643 cm^{-1} deki pikler C=O grubunu, 1612-1560 cm^{-1} deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 906-773 cm^{-1} arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Şekil 3.15.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta = 8.39$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.66-7.08$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlarını $\delta = 6.43$ ppm'deki pik NH_2 protonlarını ve $\delta = 2.31, 2.23$ ppm'deki pikler iki metil grubunu temsil eder. Ayrıca $\delta = 3.37$ ppm de görülen keskin pikin ortamdaki suya ait olduğu tahmin edilmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

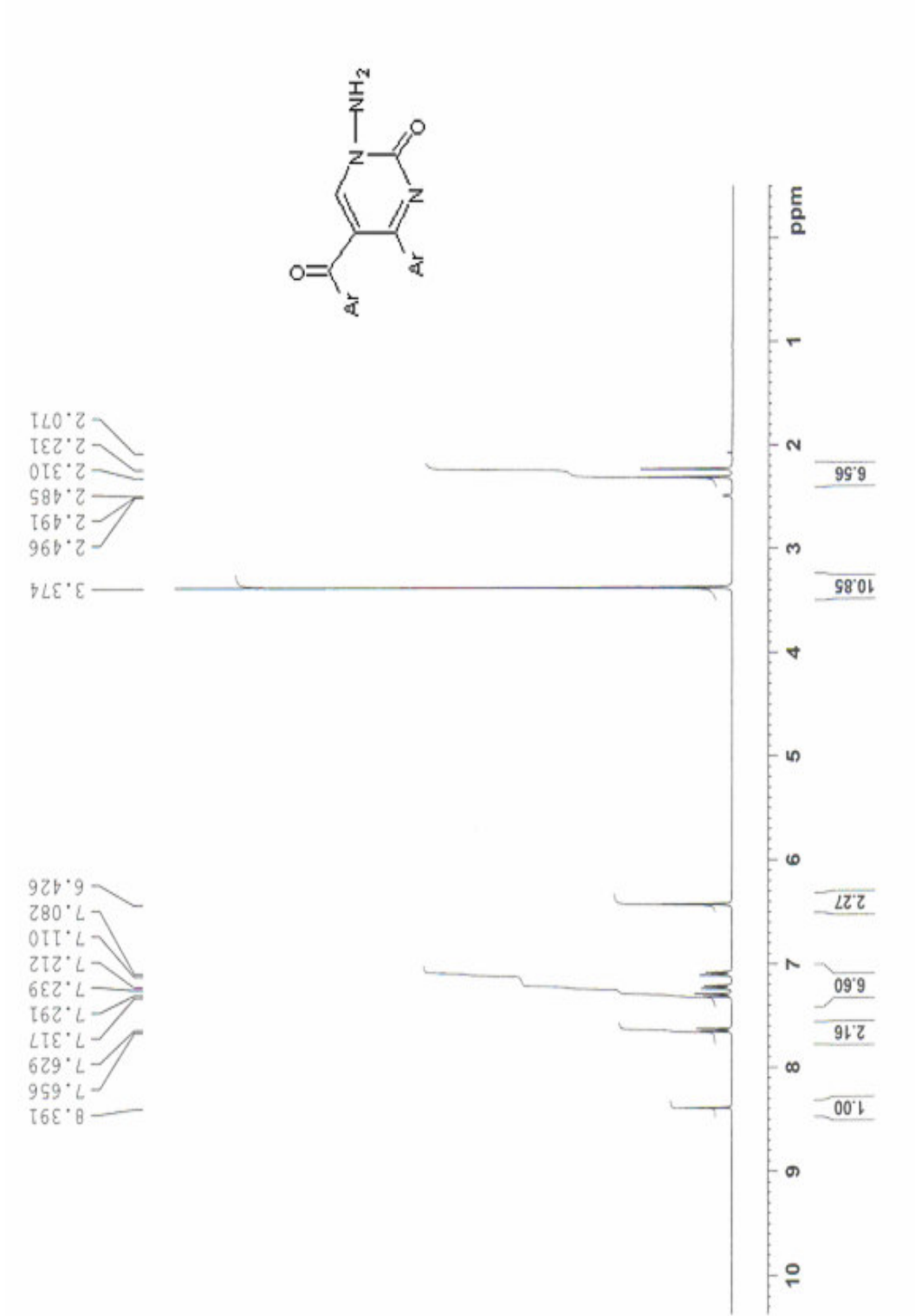
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$) :	8.39	7.66-7.08	6.43	2.31, 2.23
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	8	2	6

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (**H**) şeklinde adlandırıldı.



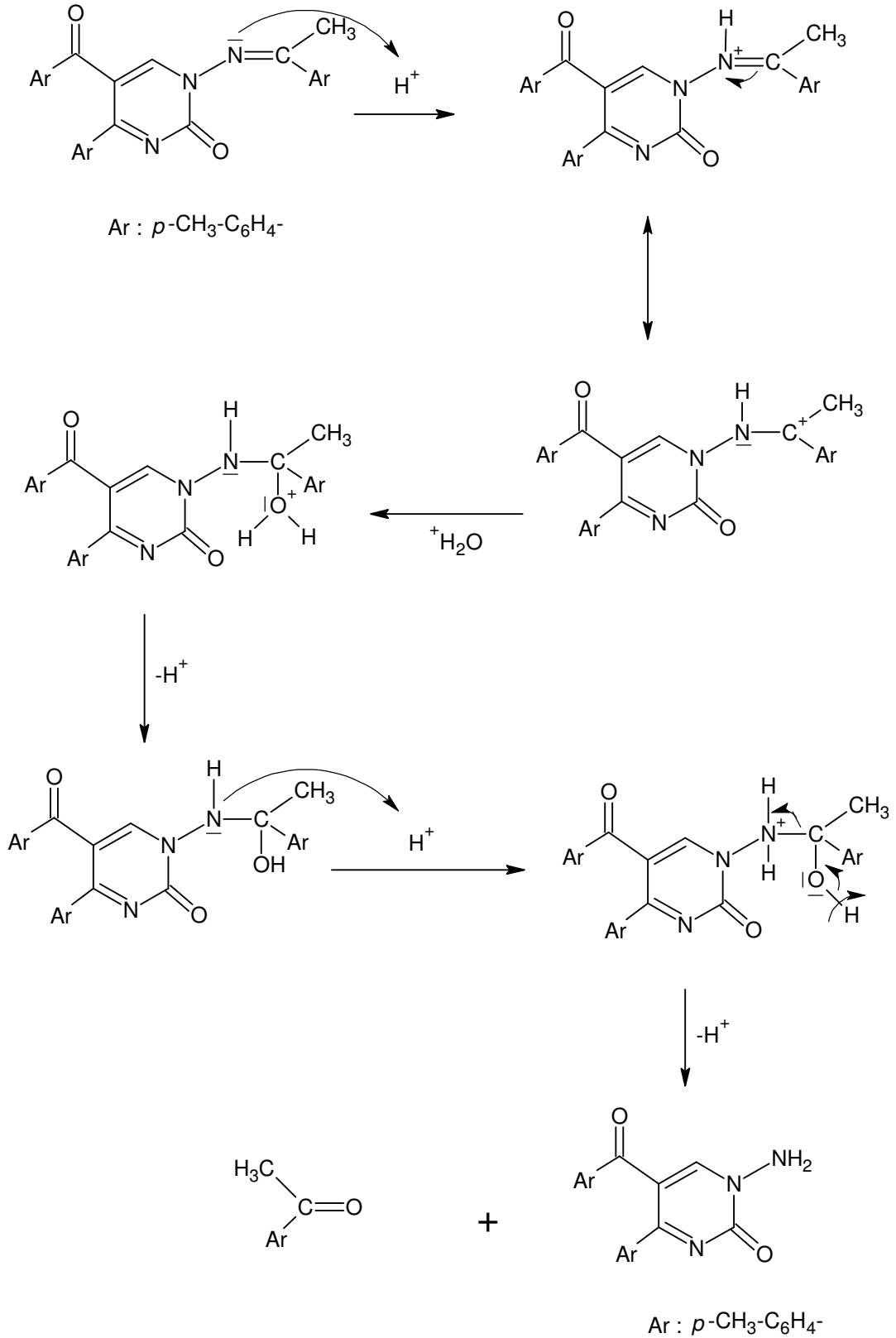


Şekil 3.14. H Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.15. **H** Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.7.1. Hidrolizin Reaksiyon Mekanizması



3.7.2. H Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu

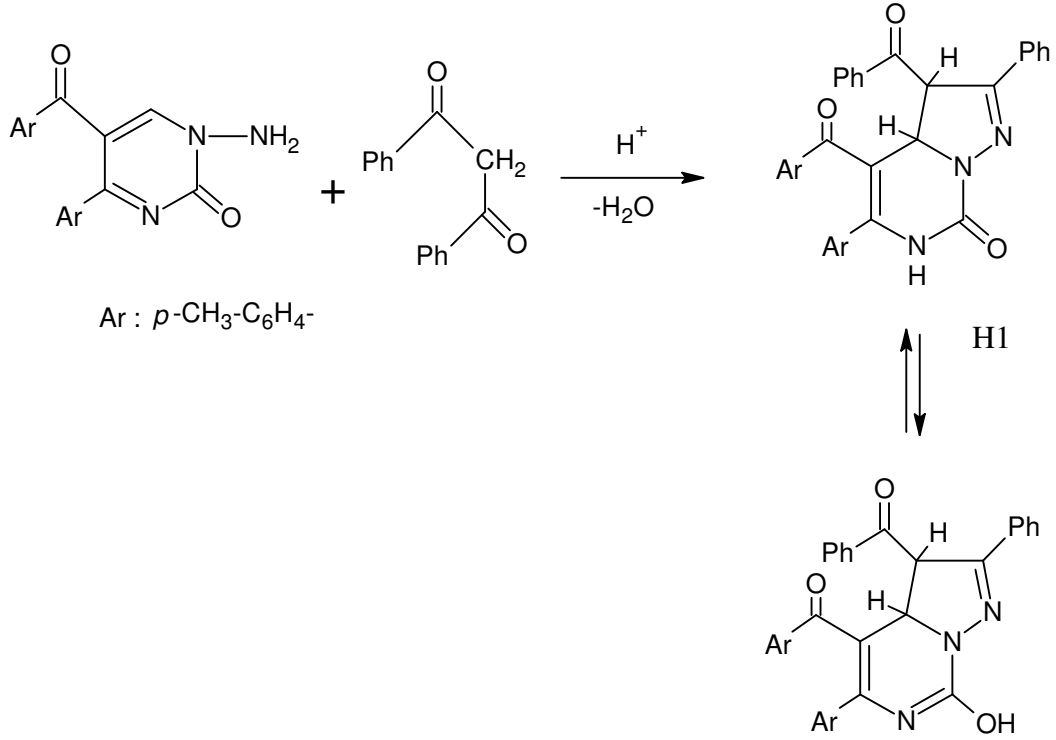
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on ve dibenzoilmetan (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 115 °C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağmsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve soğukta 1 gün karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**H1**) kapalı formülünün $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu belirlendi.

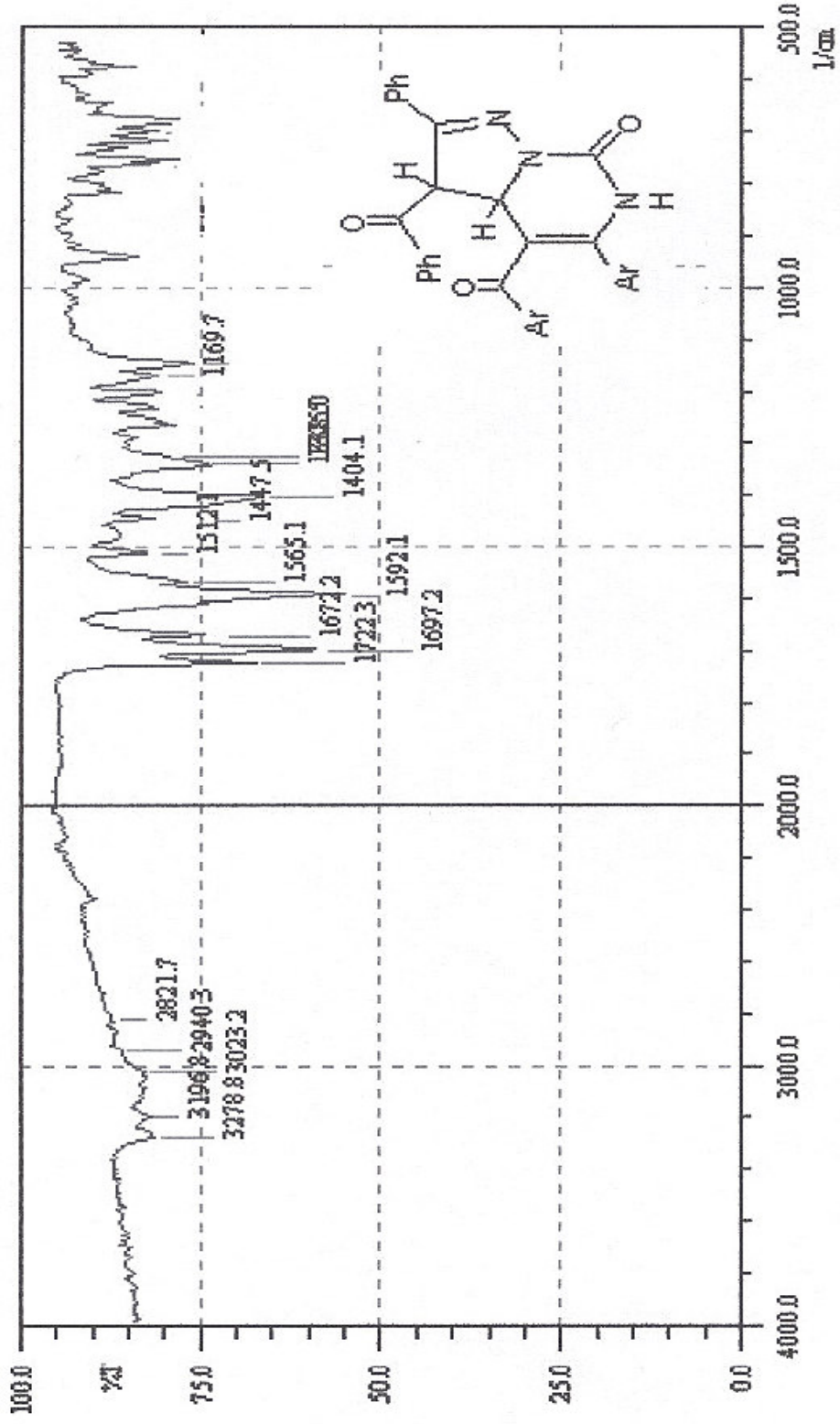
Şekil 3.16.'da görülen bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3278 cm^{-1} görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, 3023 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2940 cm^{-1} deki band alifatik CH_3 gerilme titreşimlerine aittir. 1722, 1697, 1672 cm^{-1} deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1592-1565 cm^{-1} deki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde 800-660 cm^{-1} arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri temsil ettiği IR korelasyon tabloları yardımıyla anlaşıldı.

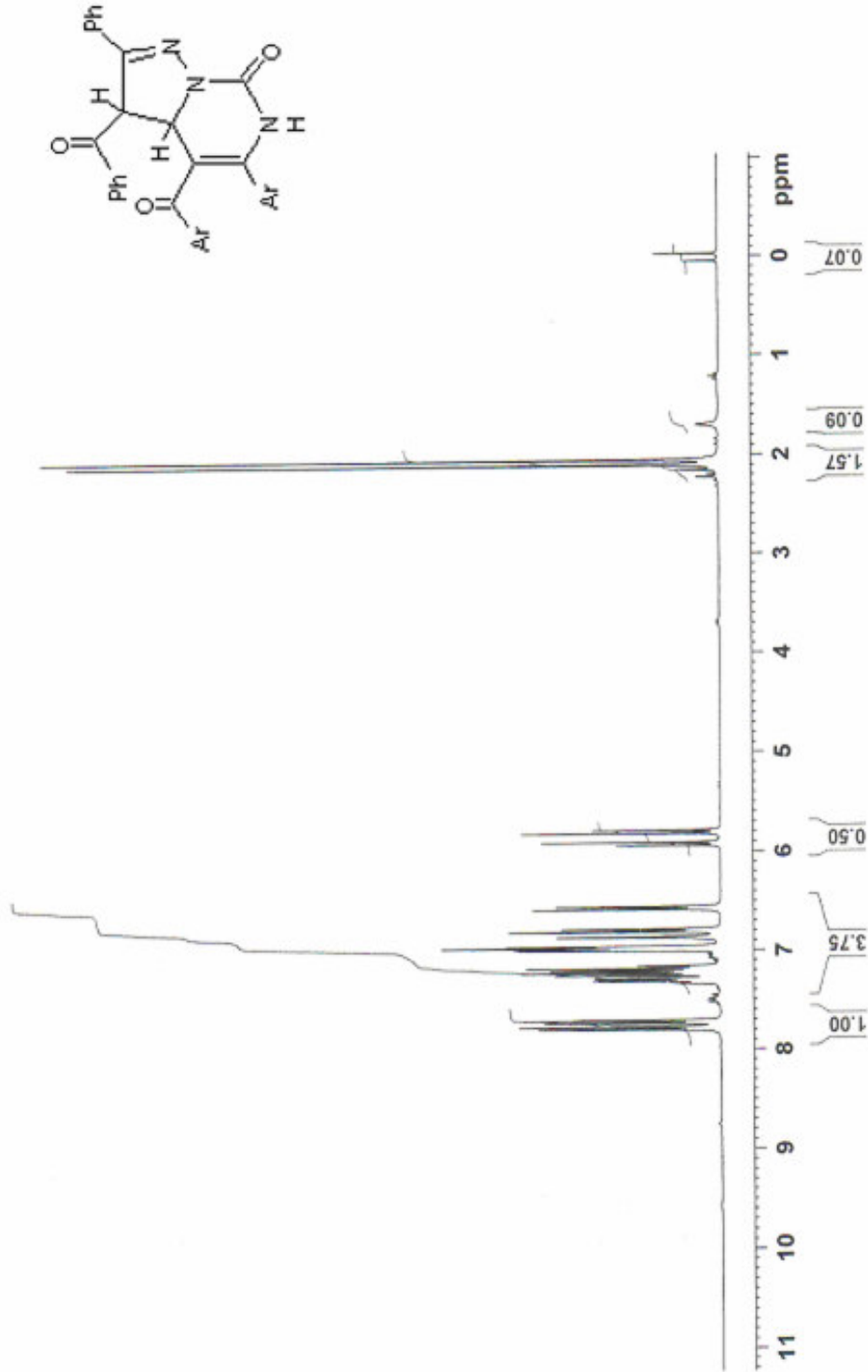
Şekil 3.17.'de verilen DMSO'da çözümlenerek alınan ^1H -NMR spektrumunun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve ilgili kitaplardan yararlanılmıştır. $\delta = 7.80$ -7.16 ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 5.94$, 5.79 ppm arasındaki dublet pikler -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.11$, 2.05 ppm'deki iki pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. NH protonunun -C=O grubu ile tautomeri yaparak -OH şeklinde enol formuna dönüştüğü düşünülmektedir. Enol formuna ait OH pikinin aromatik bölge protonları arasında bulunduğu tahmin edilmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	7.80-7.16	5.94	5.79	2.11, 2.05
İntegrasyon (proton sayısı) :	18	1	1	6

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (**H1**) şeklinde adlandırıldı.



Şekil 3.16. **H1** Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.17. H1 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.7.3. H Bileşiminin Asetilaseton ile Reaksiyonu

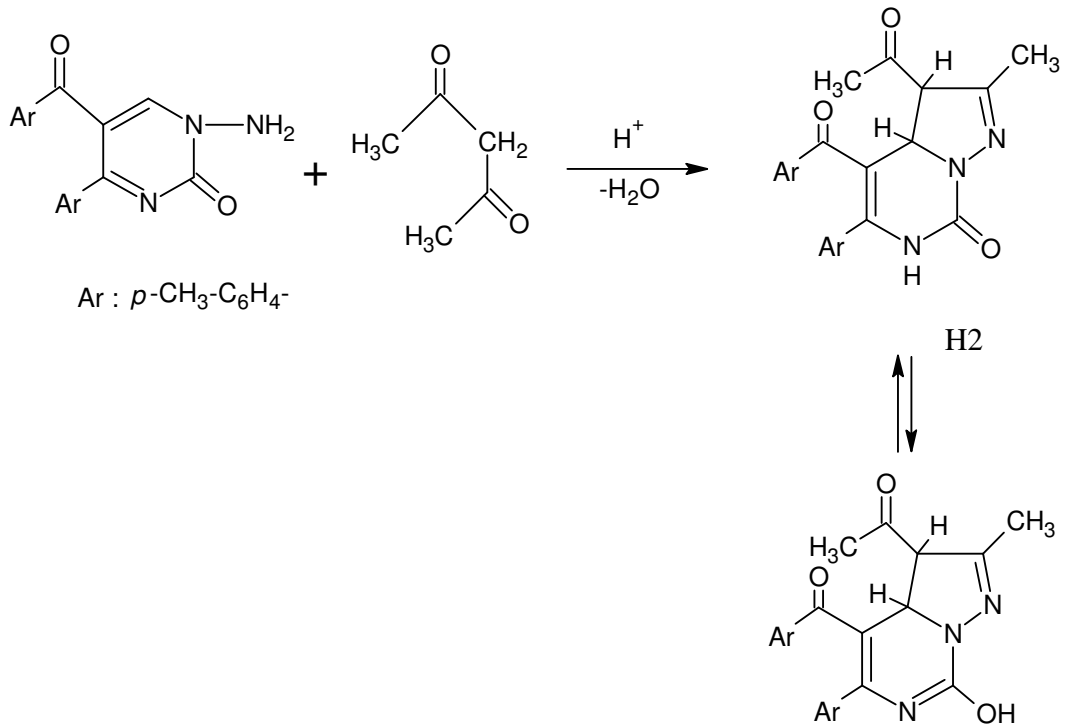
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on ve asetilaseton (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. Homojen bir şekilde karıştırılan maddeler, *p*-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 110 °C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat ısıtıldı. Süre tamamlanınca etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Asetilasetonun fazlası evaporatordan atıldıktan sonra yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etil alkolde ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**H2**) kapalı formülünün C₂₄H₂₃N₃O₃ olduğu belirlendi.

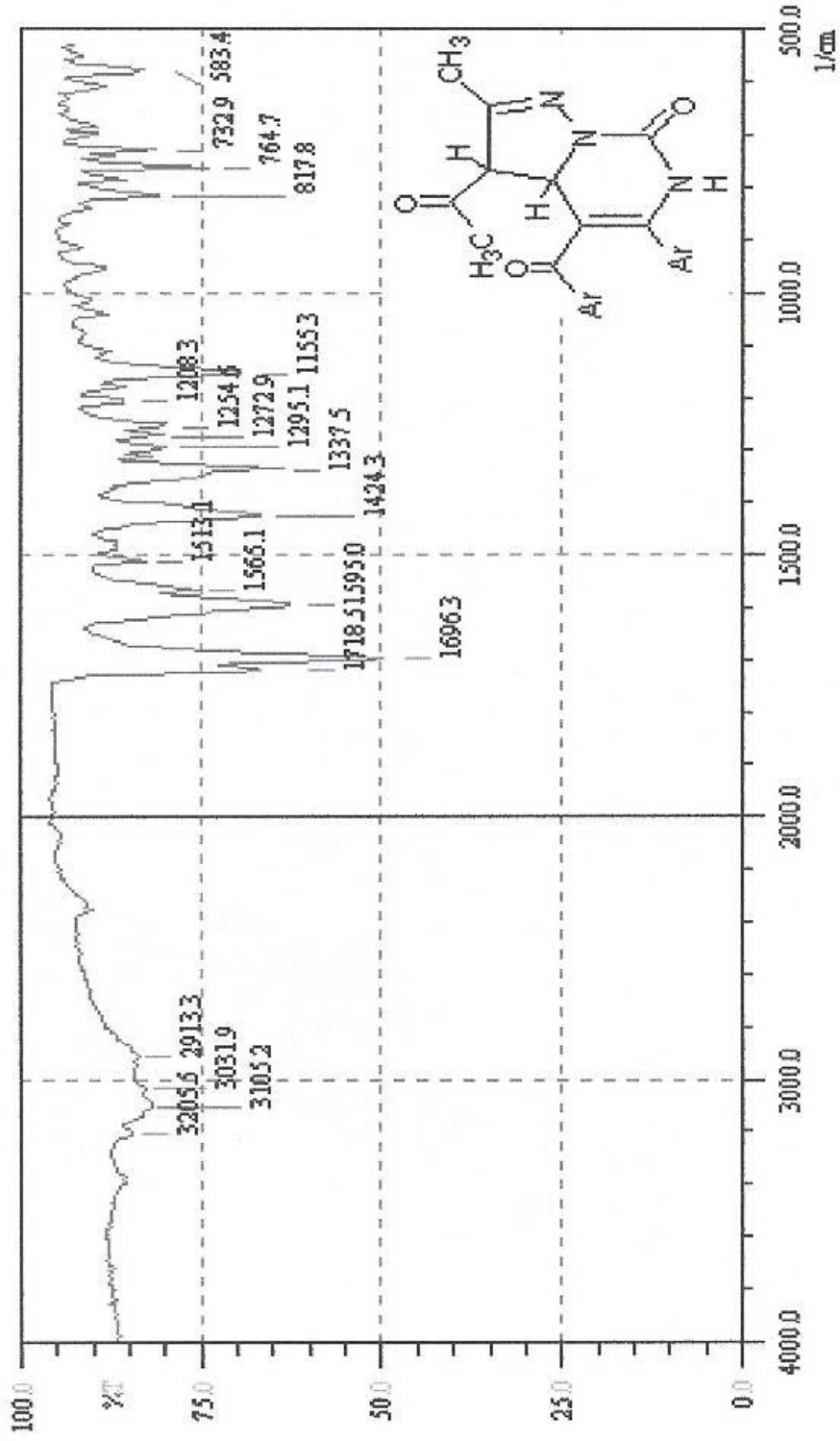
Şekil 3.18.'de **H2** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3205 cm⁻¹ görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, 3031-2913 cm⁻¹'deki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1718-1696 cm⁻¹ deki şiddetli pik moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. 1595-1565 cm⁻¹ deki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde 800-583 cm⁻¹ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Şekil 3.19.'da verilen **H2** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda; δ= 7.24-6.78 ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, δ= 5.53, 4.00 ppm arasındaki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. δ= 2.45, 2.16, 2.15, 2.04 ppm'deki dört pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. NH protonunun -C=O grubu ile tautomeri yaparak -OH şeklinde enol formuna dönüştüğü düşünülmektedir. Enol formuna ait -OH pikinin aromatik bölge protonları arasında bulunduğu tahmin edilmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

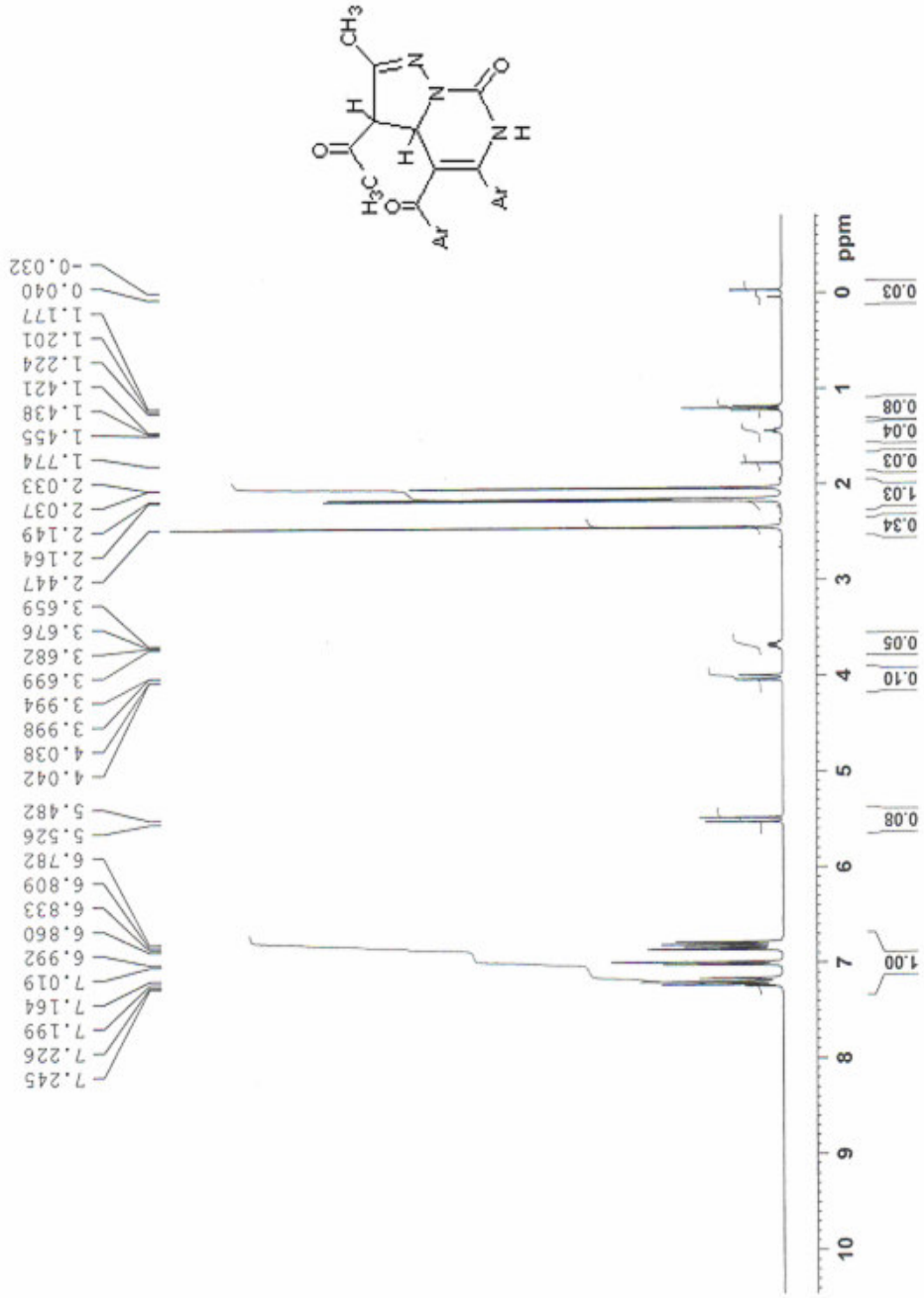
Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	7.24-6.78	5.53, 4.00	2.45, 2.16, 2.15, 2.04
İntegrasyon (proton sayısı) :	9	2	12

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (**H2**) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.18. H2 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 3.19. H2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.7.4. H Bileşiğinin Di-(*p*-metilbenzoil)metan ile Reaksiyonu

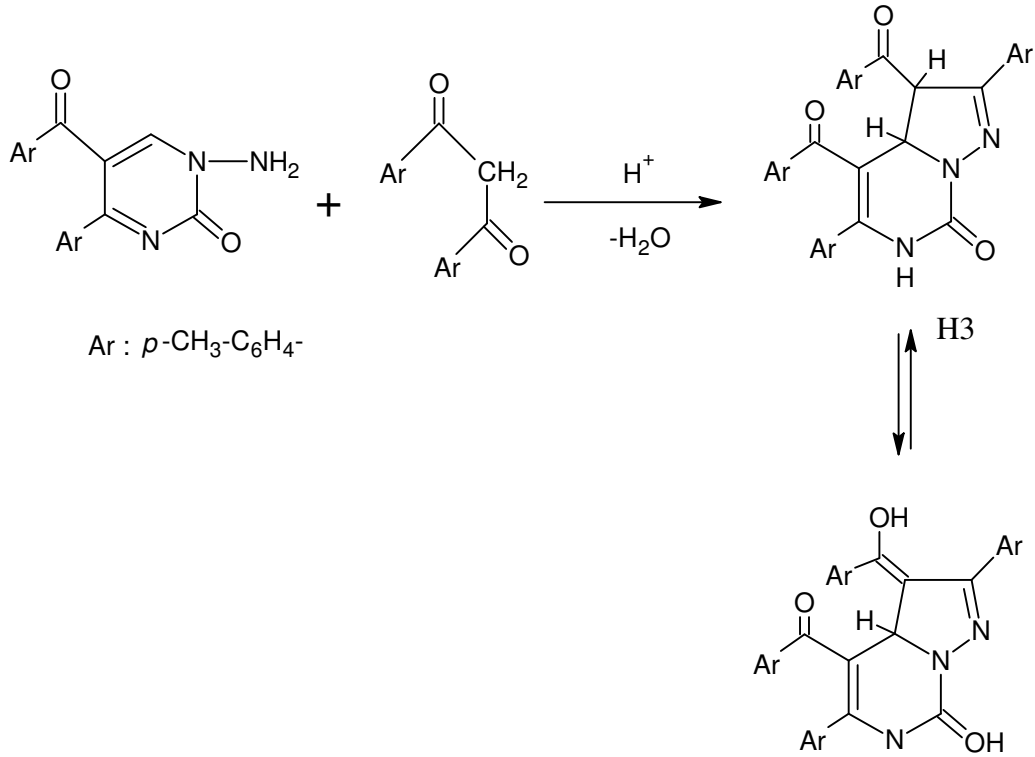
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on ve di-(*p*-metilbenzoil) metan'dan (1:20) mol oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılan maddeler, şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 130 °C'ye ayarlanmış etüvde sabit sıcaklıkta 1 saat ısıtıldı. Burada *p*-toluen sulfonik asit katalizör olarak kullanıldı. Süre tamamlanınca etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etil alkolde ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**H3**) kapalı formülünün C₃₆H₃₁N₃O₃ olduğu belirlendi.

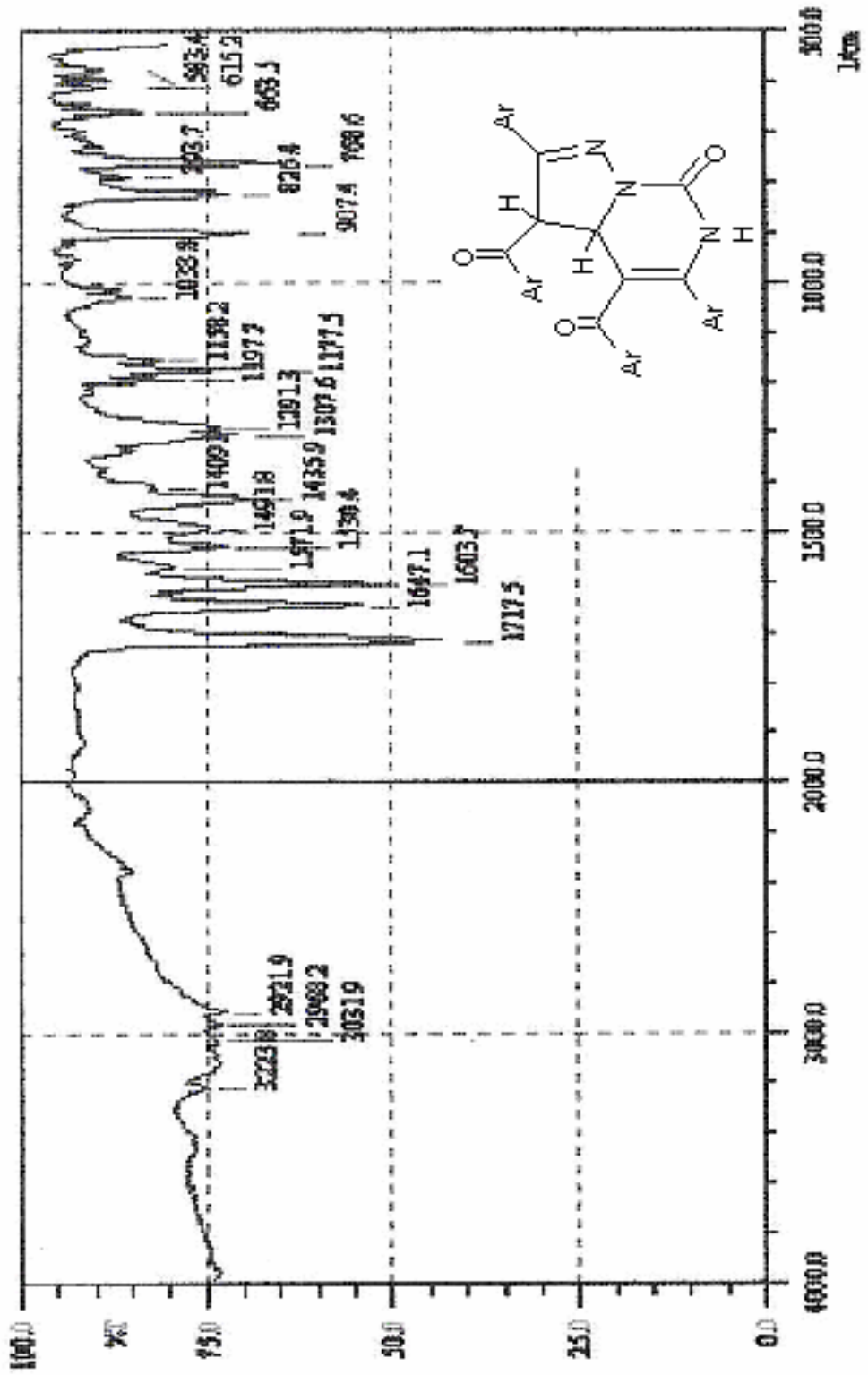
Şekil 3.20.'de **H3** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3223 cm⁻¹ deki pik NH gerilme titreşimini ve 3041 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2968-2921 cm⁻¹ arasındaki pikler CH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1717, 1647, cm⁻¹ deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1603-1571 cm⁻¹ deki pik aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde 907-768 cm⁻¹ arasındaki pikler, moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.21.'de görülmektedir. δ= 7.45-6.83 ppm arasındaki pikler aromatik halkalara ait protonları gösterir. δ= 2.23, 2.21, 2.18, 2.15 ppm'deki dört pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. Spektrumda pirazol halkasındaki -CH protonlarına ait pikler görülmemektedir. Pirazol halkasındaki -CH protonunun ve pirimidin halkasındaki NH protonunun, -C=O grupları ile tautomeri yaparak -OH şeklinde, enol formuna dönüştüğü tahmin edilmektedir. Enol formuna ait OH pikinin aromatik bölge protonları arasında bulunduğu düşünülmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

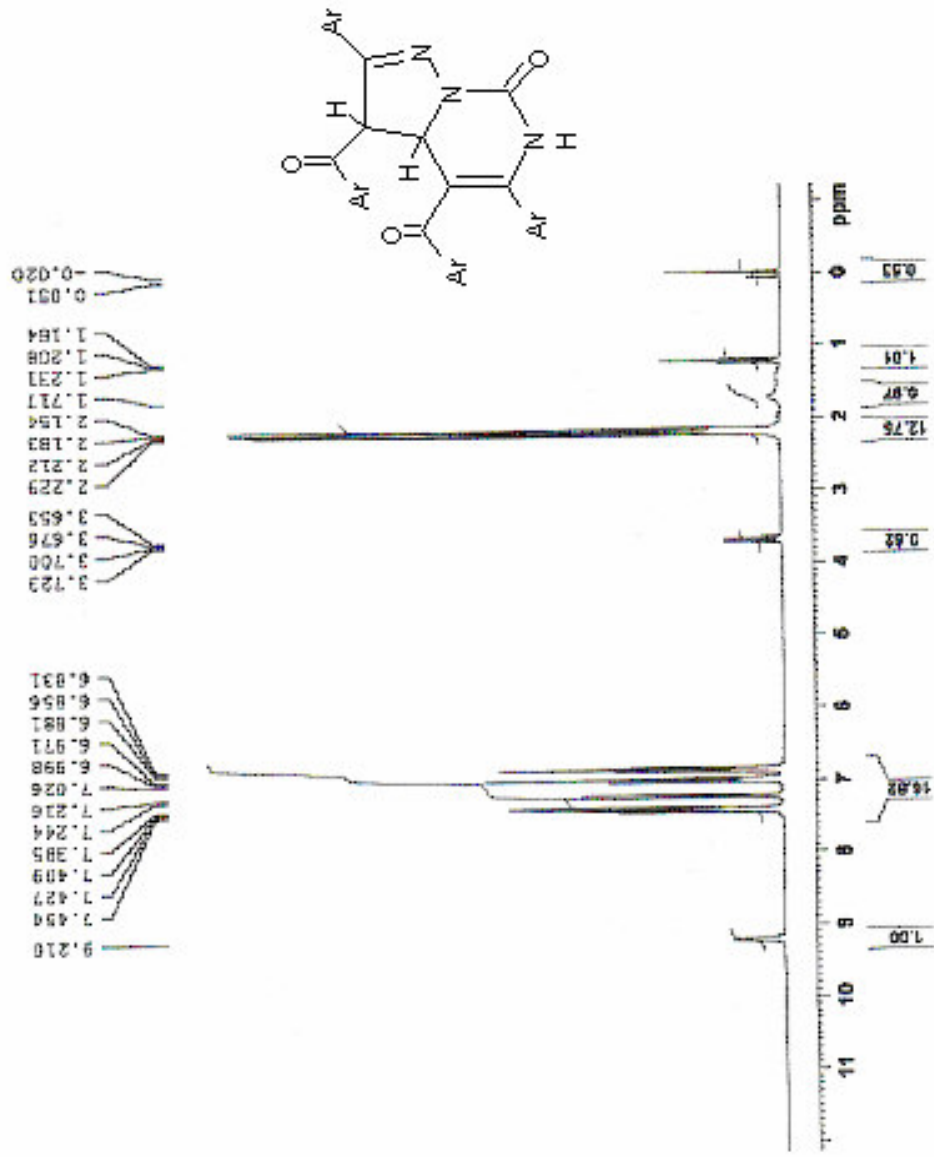
Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	7.45-6.83	2.23, 2.21, 2.18, 2.15
İntegrasyon (proton sayısı) :	17	12

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 3,4-di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (**H3**) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.20. H3 Bileşiğinin IR Spektrumu



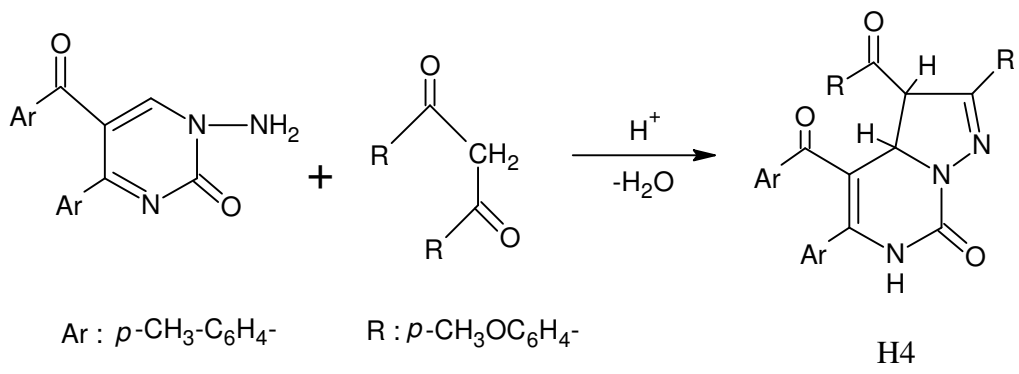
Şekil 3.21. H3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

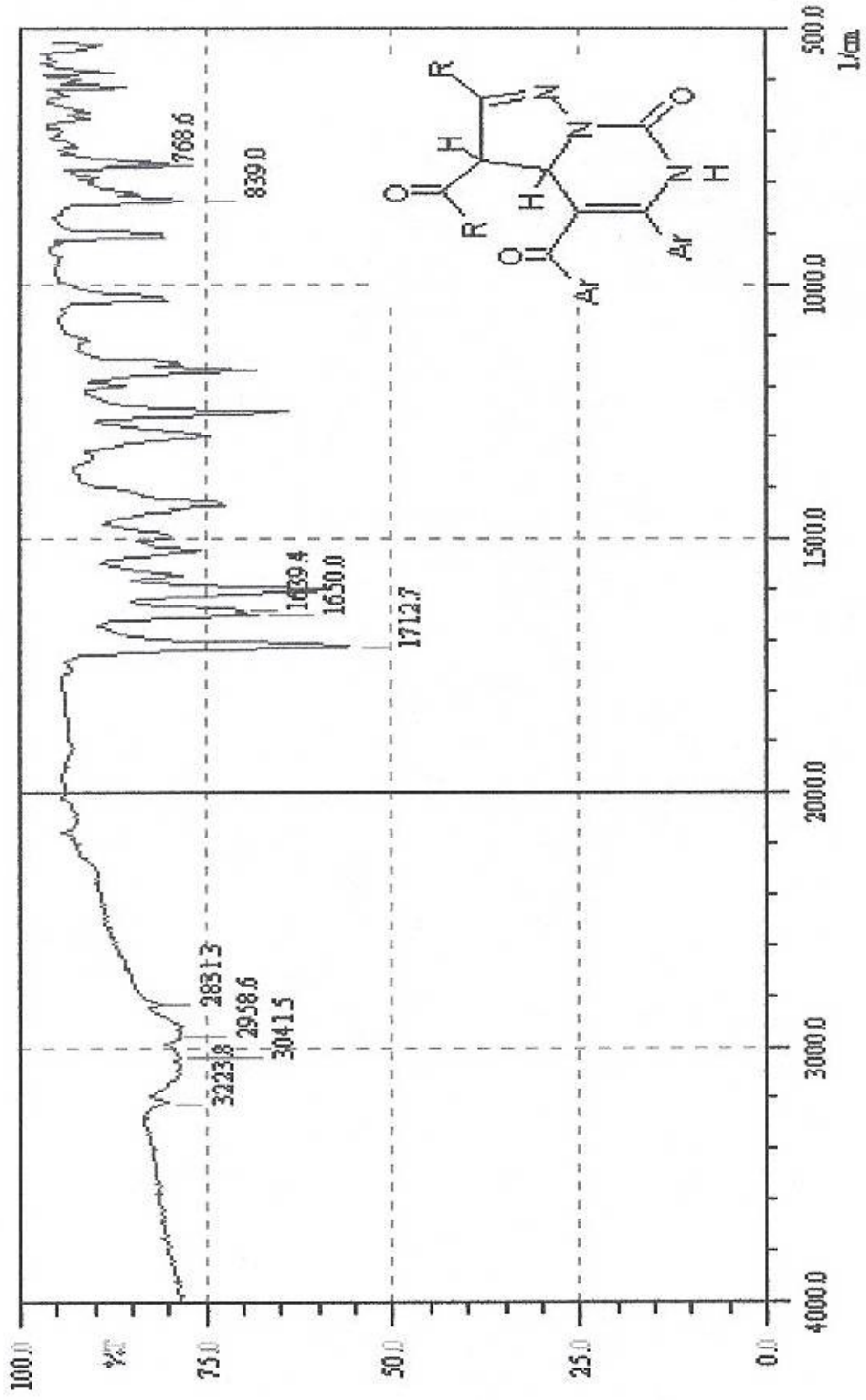
3.7.5. H Bileşiğinin Di-(*p*-metoksibenzoil)metan ile Reaksiyonu

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on ve di-(*p*-metoksibenzoil)metan'dan (1:20) mol oranında alındı ve *p*-toluen sulfonik asit katalizörü katılarak homojen hale getirildikten sonra, şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120°C'ye ayarlanmış etüvde sabit sıcaklıkta 1 saat ısıtılarak reaksiyon yapıldı. Süre tamamlanınca etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etil alkolde ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**H4**) kapalı formülününün C₃₆H₃₁N₃O₅ olduğu belirlendi.

Şekil 3.22.'de **H4** bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. 3223 cm⁻¹ görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, 3041 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2958-2831 cm⁻¹ arasındaki pikler CH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1712, 1650, 1639 cm⁻¹ deki şiddetli pik moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1600 cm⁻¹ deki pik aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1190 cm⁻¹ deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. 1500-1400 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik halka iskelet titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde 839-768 cm⁻¹ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 4-(4-metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (**H4**) şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.22. H4 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.7.6. H Bileşiğinin Etilasetoasetat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on ve etilasetoasetat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde taze destile edilmiş toluende CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sarı renkli berrak çözelti elde edildi. Toluene evaporatordan atıldıktan sonra yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etil alkolde ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**H5**) kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4$ olduğu belirlendi.

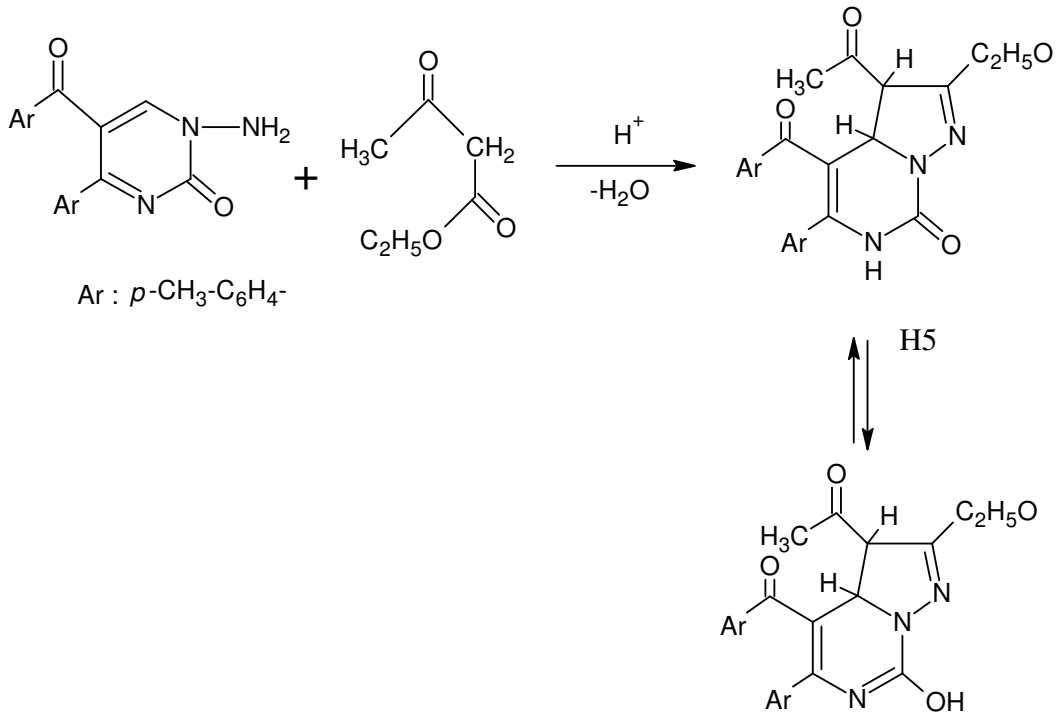
H5 bileşiğinin Şekil 3.23.'de IR spektrumu görülmektedir. 3224 cm^{-1} görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, $3031\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 3000 cm^{-1} in altındaki küçük pikler alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. $1740\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1590 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1183 cm^{-1} deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar fenil gruplarını, $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kuvvetli pikler alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimlerini gösterir. $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir.

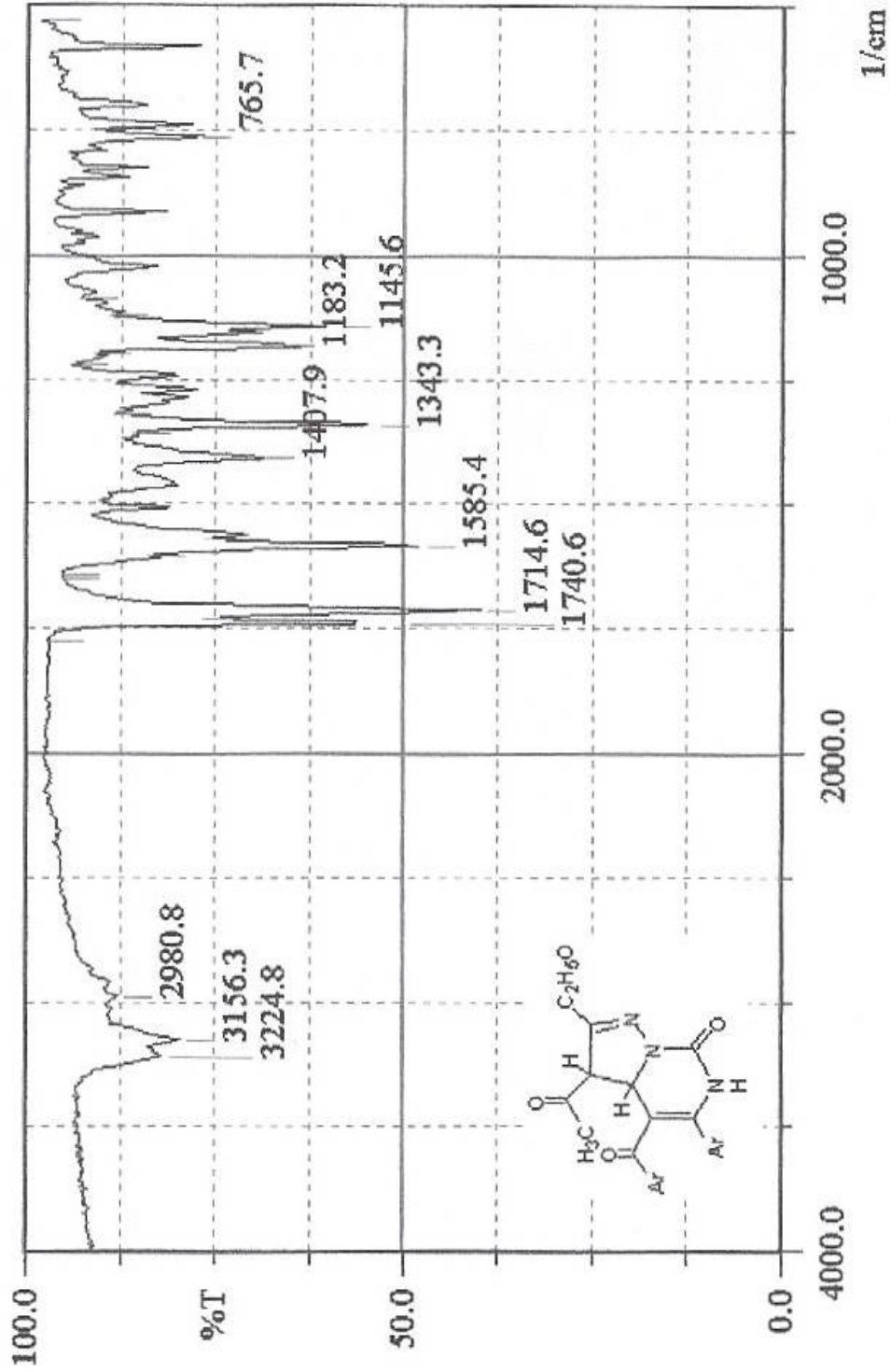
Şekil 3.24.'de verilen **H5** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $\delta = 7.26\text{-}6.79$ ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 5.62\text{-}5.57$ ve $\delta = 3.82\text{-}3.77$ ppm'deki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.17, 2.15, 2.07$ ppm'deki üç pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. $\delta = 1.33$ ppm'de ($\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) grubuna bağlı - CH_3 protonları triplete yarılmış olarak görülmektedir. Bu gruba bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.34$ ppm'de metil grubundaki protonlar nedeniyle visinal-spin-spin etkileşmesi yaparak bir quartet vermiştir. NH protonununun -C=O grubu ile

tautomeri yaparak –OH şeklinde enol formuna dönüştüğü düşünülmektedir. Enol formuna ait OH pikinin aromatik bölge protonları arasında bulunduğu tahmin edilmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	7.26-6.79	5.62	4.34	3.82	2.17, 2.15, 2.07	1.33
İntegrasyon (proton sayısı) :	9	1	2	1	9	3

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-etoksi-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (**H5**) şeklinde adlandırıldı.

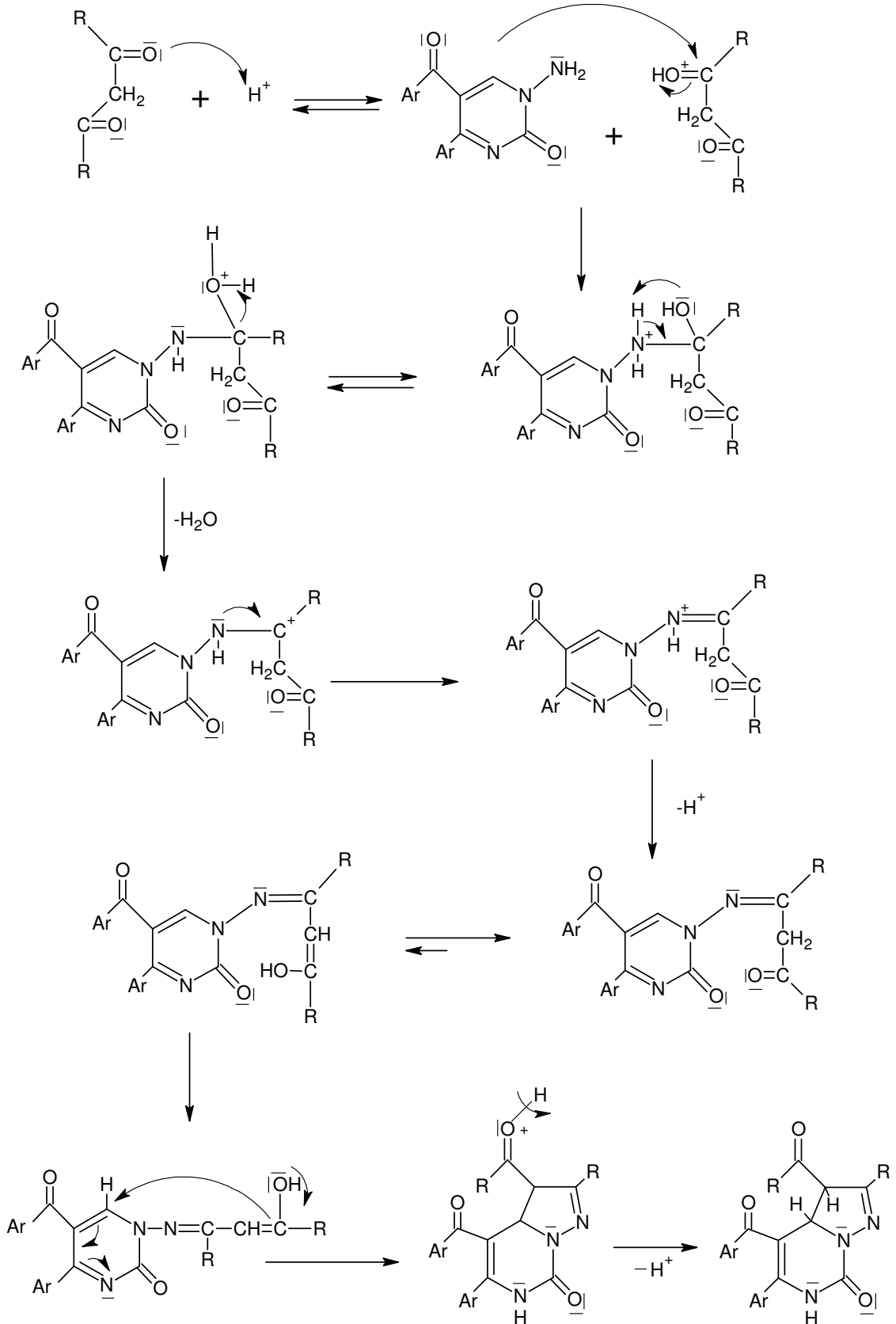




Şekil 3.23. HS Bileşiğinin IR Spektrumu

3.7.7. H Bileşiğinin 1,3-Dikarbonillerle Reaksiyon

Mekanizması



4. BÖLÜM

BULGULAR

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

4.1. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (HC-1)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.3 g,

asetofenonsemikarbazon, (1:1 mol)) oranında alınarak taze destile edilmiş benzen

içersinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Benzen

evaporatör yardımıyla atılır. Geriye kalan yağimsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek

bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp alınır,

etanol ile kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 178 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃O₂ (421.50 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	76.94	5.50	9.97
Bulunan	%	:	76.87	5.71	9.81

IR (cm⁻¹) : 3082 (aromatik, C-H); 2917 (alifatik, C-H);

1656 (C=O); 1603-1570 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.92 (H, pirimidin); 7.63-7.02 (13H, Ar-H); 2.26-2.32-2.38 (9H, 3CH₃)

4.2. 1-(Fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (HC-2)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.27 g

benzaldehitsemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında asetonitril içerisinde 4 saat kaynatılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra asetonitril evaporatör yardımıyla atılır. Balonunda kalan yağimsı ürüne dietileter ilave edilmiştir ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün etanol ile kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 182 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₆H₂₁N₃O₂ (407.47 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	76.64	5.19	10.31
Bulunan	%	:	76.87	5.41	10.02

IR (cm⁻¹) : 3047 (aromatik, C-H) ; 2922 (alifatik, C-H); 1689-1648 (C=O); 1615-1566 (C=C ve C=N)¹H-NMR (δ =ppm) :

9.74 (imino); 8.29 (H, pirimidin); 7.04-7.85 (13H, Ar-H); 2.35-2.28 (6H, 2CH₃)

4.3. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-3-A)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.34 g 4-

metoksiasetofenonsemikarbazon, (1:1 mol) oranında alınarak taze destile edilmiş

benzen içerisinde CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır.

Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne

dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün etanol ile kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 240°C , verim: %78

Molekül Formülü : C₂₈H₂₅N₃O₃ (451.52 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	74.48	5.58	9.31
Bulunan	%	:	74.33	5.36	9.39

IR (cm⁻¹) : **3048 (aromatik, C-H); 2967-2838 (alifatik, C-H); 1683-1642 (C=O); 1603-1566 (C=C ve C=N)**

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.06 (H, pirimidin); 7.94-6.90 (12H, Ar-H); 3.85 (OCH₃); 2.26-2.32-2.33 (9H, 3CH₃)

4.4. 5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[[1-(4-metoksifenil)etilidine]amino] pirimidine-2,4(1H,3H)-dion (HC-3-B)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.34 g 4-metoksiasetofenonsemikarbazon, (1:1 mol) oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 185 °C ayarlı etüvde 3 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 205 °C , verim: %78

Molekül Formülü : C₂₈H₂₅N₃O₄ (467.52 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	71.93	5.34	8.99
Bulunan	%	:	72.23	5.43	8.69

IR (cm⁻¹) : **3012 (aromatik, C-H); 2965-2837 (alifatik, C-H); 1593 (C=O); 1506 (C=C ve C=N)**

4.5. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-4-A)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.32 g 4-metoksibenzaldehitsemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak taze destile edilmiş benzende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağmsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur. E.N.: 148 °C , verim: %76

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃O₃ (437.50 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	74.12	5.30	9.60
Bulunan	%	:	74.61	5.33	9.27

IR (cm⁻¹) : **3050 (aromatik, C-H); 2920 (alifatik, C-H); 1672-1654 (C=O); 1618-1604 (C=C ve C=N)**

4.6. 5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[(4-metoksibenzilidene)amino]pirimidine-2,4(1H,3H)-dion (HC-4-B)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.32 g 4-metoksibenzaldehitsemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 175 °C ayarlı etüvde 2 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur. E.N.: 168 °C , verim: %75

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃O₄ (453.50 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	71.51	5.11	9.27
Bulunan	%	:	71.72	5.56	9.85

IR (cm⁻¹) : 3050 (aromatik, C-H); 2965-2838 (alifatik, C-H); 1624-1601 (C=O); 1571-1507 (C=C ve C=N)

4.7. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-5)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.34 g 4-metilasetofenonsemikarbazon (1:1 mol) alınarak taze destile edilmiş toluende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Toluene evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağimsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 216 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₈H₂₅N₃O₂ (435.52 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	77.21	5.78	9.64
Bulunan	%	:	77.50	6.07	9.50

IR (cm⁻¹) : **3044 (aromatik, C-H); 2919 (alifatik, C-H);**
1690-1645 (C=O); 1602-1568 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.47 (1H, pirimidin); 7.94-7.13 (12H, ArH);
2.39-2.33-2.31-2.27 (12H, 4CH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 193.01 ppm C₁₇; 178.19 ppm C₄; 172.00 ppm C₂;
151.55 ppm C₆; 149.78 ppm C₈; 145.71 ppm C₅;
18.75 ppm C₁₆

4.8. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenimetilen-amino)-1H-pirimidin-2-on (HC-6)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.31 g 4-metilbenzaldehitsemikarbazon (1:1 mol) alınarak taze destile edilmiş benzende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağimsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 208 °C , verim: %76

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃O₂ (421.50 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	76.94	5.50	9.97
Bulunan	%	:	76.75	5.61	9.75

IR (cm⁻¹) : **3030 (aromatik, C-H); 2916 (alifatik, C-H); 1695-1652 (C=O); 1607-1566 (C=C ve C=N)**

¹H-NMR (δ =ppm) : 9.63 (imino); 8.27 (H, pirimidin); 7.73-7.03 (12H, Ar-H); 2.40-2.34-2.27 (9H, 3CH₃)

4.9. 1-Amino-5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on (H)

Belirli miktarda madde **HC-5**, bir geri soğutucu düzeneğinde etil alkolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla yaklaşık 15-16 ml su ilave edilerek 30 dakika kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek etil elkolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 230 °C , verim: %85

Molekül Formülü : C₁₉H₁₇N₃O₂ (319.36 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	71.46	5.36	13.16
Bulunan	%	:	71.05	5.04	13.21

IR (cm⁻¹) : 3307-3240 (NH₂); 3010 (aromatik, C-H); 2981 (alifatik, C-H); 1670-1643 (C=O); 1612-1560 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.39 (H, pirimidin); 7.66-7.08 (8H, Ar-H); 6.43 (NH₂); 2.23-2.31 (6H, 2CH₃)

4.10. 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H1)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on dibenzoilmetan (1:1 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 115 °C ayarlı etüvde 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 250 °C , verim: %75

Molekül Formülü : C₃₄H₂₇N₃O₃ (525.61 g/mol)

Bileşen	%	C	H	N
Hesaplanan	%	77.70	5.18	7.99
Bulunan	%	78.14	5.35	7.74

IR (cm⁻¹) : 3278 (NH); 3023 (aromatik, C-H); 2940 (alifatik, C-H); 1722-1672 (C=O); 1592-1565 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.80-7.16 (19H, Ar-H); 5.94-5.79 (2H, pirazol); 2.05-2.11 (6H, 2CH₃)

4.11. 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H2)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on asetilaseton (1:1 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 110 °C ayarlı etüvde 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına

soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 235 °C , verim: %75

Molekül Formülü : C₂₄H₂₃N₃O₃ (401.46 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	71.80	5.77	10.47
Bulunan	%	:	72.04	6.03	10.83

IR (cm⁻¹) : **3205 (NH); 3031 (aromatik, C-H); 2913 (alifatik, C-H); 1718-1696 (C=O); 1595-1565 (C=C ve C=N)**

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.24-6.78 (9H,Ar-H); 5.53-4.00 (2H, pirazolo);

2.45, 2.16, 2.15, 2.04 (12H, 4 CH₃)

4.12. 3,4-Di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c] pirimidin-7(3H)-on (H3)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on di-(*p*-metil benzoil)metan (1:1 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 130 °C ayarlı etüvde 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 272 °C , verim: %78

Molekül Formülü : C₃₆H₃₁N₃O₃ (553.66 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	78.10	5.64	7.59
Bulunan	%	:	78.23	5.98	7.35
IR (cm⁻¹)		:	3223 (NH); 3031 (aromatik, C-H); 2968-2921 (alifatik, C-H);1717-1647 (C=O); 1603-1571 (C=C ve C=N)		

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.45-6.83 (19H, Ar-H); 2.23-2.21-2.18-2.15
(12H, 4CH₃)

4.13. 4-(4-metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-on (H4)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on di-(-*p*-metoksi benzoil)metan (1:1 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 120 °C ayarlı etüvde 1 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 285 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₃₆H₃₁N₃O₅ (585.66 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	73.83	5.33	7.17
Bulunan	%	:	73.66	5.74	7.51
IR (cm⁻¹)		:	3223 (NH); 3041 (aromatik, C-H); 2958-2831 (alifatik, C-H);1712-1650-1639 (C=O); 1600 (C=C ve C=N)		

4.14. 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-etoksi-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-

c]pirimidin-7(3H)-on (H5)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-on etilasetoasetat (1:1 mol) alınarak taze destile edilmiş toluende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sarı renkli berrak çözelti elde edildi. toluen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağimsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 240 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₂₅H₂₅N₃O₄ (431.49 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	69.59	5.84	9.74
Bulunan	%	:	69.51	5.86	9.39

IR (cm⁻¹) : **3223 (NH); 3031 (aromatik, C-H); 2976-2921 (alifatik, C-H);**

1740-1714 (C=O); 1590 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.26-6.79 (8H, Ar-H); 5.62-5.57, 3.82-3.77 (2H, pirazol);
4.34 (CH₃CH₂); 1.33 (CH₃CH₂); 2.17-2.15-2.07 (9H, 3CH₃)

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

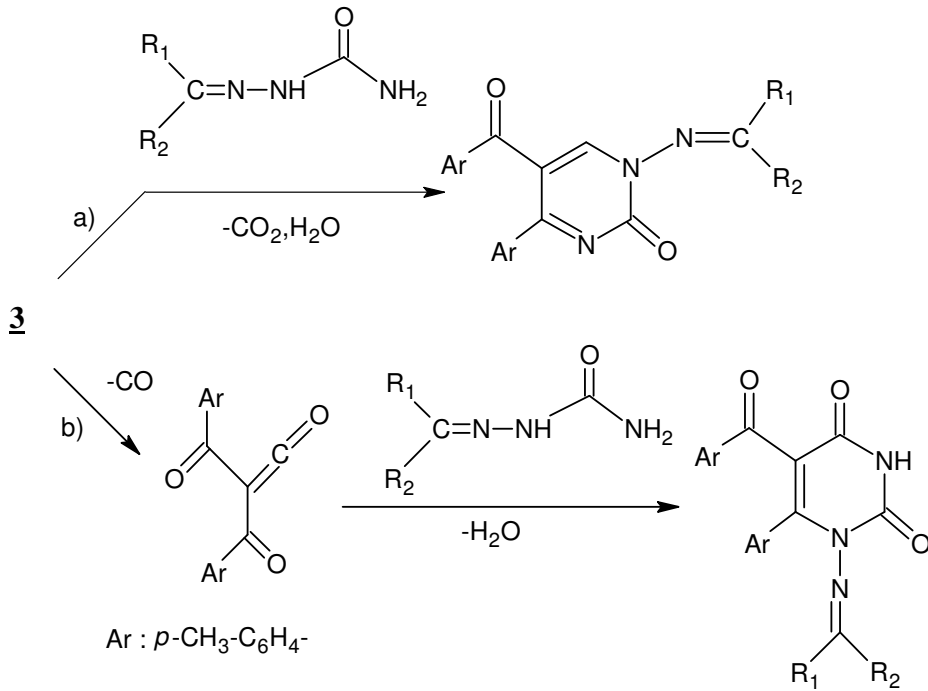
Literatür kısmında belirtildiği gibi furandion yapısındaki bileşiklerin atom yükleri incelenmiş ve çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6 no.lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani; elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle **3** bileşiği de nükleofillerle kolayca adisyon, süstitüsyon veya kondenzasyon reaksiyonları verebilir. Çünkü bu bileşik de α,β -doymamış karbonil bileşiği yapısında olduğu için C5 atomu da pozitifdir ve nükleofillerle basit ya da konjuge (1,2- ya da 1,4-) katılmalara uğrayabilir. Bu noktadan hareketle **3** bileşiğinin bazı semikarbazonlarla reaksiyonları araştırılmıştır.

Bu çalışmada, **3** bileşiği başlangıç maddesi olarak sentezlenmiş ve bunların çeşitli semikarbazonlarla reaksiyonları ayrı ayrı incelenerek, benzer ve farklı yönleri araştırılmıştır. Bu reaksiyonlar neticesinde hem pirimidin türevi yeni bileşikler sentezlenerek literatüre kazandırılmış, hem de sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin hidrolizi yapılarak farklı bir reaksiyonda başlangıç maddesi olarak kullanılıp, 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları yapılmıştır.

Çalışmamızda önce; Deneysel Çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiğimiz olan 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion'un **3**, sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen **3** bileşiğinin semikarbazonlarla

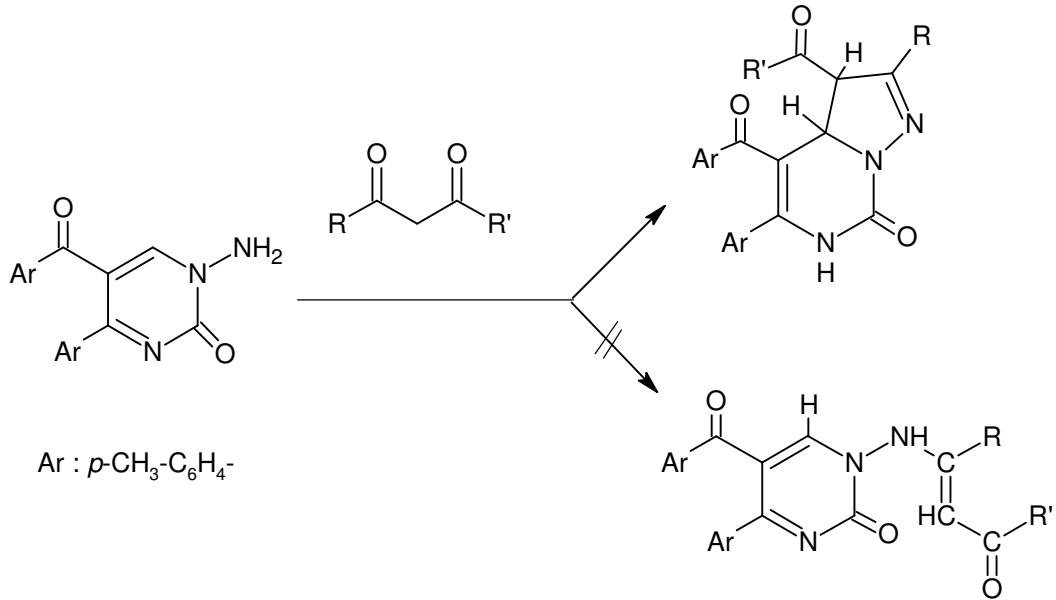
reaksiyonlarında asetofenonsemikarbazon, benzaldehitsemikarbazon, 4-metoksiasetofenonsemikarbazon, 4-metoksibenzaldehitsemikarbazon, 4-metilasetofenonsemikarbazon, 4-metilbenzaldehitsemikarbazon kullanılmış ve (HC-1), (HC-2), (HC-3-A), (HC-3-B), (HC-4-A), (HC-4-B), (HC-5), (HC-6) bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyon şartlarına ulaşmak için bir seri denemeler yapılmıştır.

Bu bileşikler genellikle, uygun çözücü ortamında (destile benzen, toluen, asetonitril), geri soğutucu altında kaynatılarak ve uygun şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb) araştırılarak sentezlenmiştir. Sadece (HC-3-B) ve (HC-4-B) bileşikleri etüvde herhangi bir çözücü kullanılmaksızın CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, direk reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir. Bu iki bileşiğin farklı bir mekanizma ile aşağıda gösterildiği gibi b yolunu takip ederek α-oksoketen üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir.. Bu durumda reaksiyonların aşağıda gösterildiği gibi olduğu sanılmaktadır.



3 Bileşiğinin semikarbazonlarla reaksiyonları, furan-2,3 dion halkasındaki 5. mevkiye semikarbazonun -NH₂ grubunun nükleofilik atağıyla gerçekleşir ve pirimidin türevi bileşikler iyi bir verimle (%60-70) elde edilir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, elde edilen yeni pirimidin türevi bileşiğin (HC-5) hidrolizi yapılarak ortamdan keton uzaklaştırılması ile elde edilen N-amino grubu içeren bileşiğimiz başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonlarından (H1), (H2), (H3), (H4) ve (H5) bileşikleri elde edilmiştir. 1,3-dikarbonil bileşikleri olarak, dibenzoilmetan, asetilaseton, di-(*p*-metilbenzoil)metan, di-(*p*-metoksibenzoil)metan ve etilasetoasetat kullanılmıştır. Reaksiyonlar genellikle 110-130 °C aralığında etüvde, katalizör eşliğinde direk olarak yapılmıştır ve reaksiyon süreleri 1 saat ile 2 saat arasında değişmektedir. Sadece (H5) bileşiği uygun çözücü olan toluen çözelti ortamında, geri soğutucu altında kaynatılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir [75].



Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, ¹H-NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır.

Bütün bu veriler ışığında, biyolojik ve farmakolojik yönden önemli olduğu düşünülen, bakteriyel, fungusit ve herbisit özellikleri bulunabilecek yeni bileşikler literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

1. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
2. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akçamur, Y., Theoretical investigations on the mechanism of interaction of 4-formyl furan-2,3-dion and urea, J. Mol. Structure (Theochem), 334, 165-171, 1995.
3. Yıldırım, İ., Koca, İ., Synthesis, characterization and some reactions of novel 4-aryoyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32(1), 49-60, 2005.
4. Deniz, B., Dibenzalaseton ve p,p-Dimetoksibenzalaseton Bileşiklerinden 2,3-Furandion Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
5. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., Reactions of 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-furandione with Aromatik Aminonucleophiles, Asian J. Chem., 18(2), 1261-1266, 2006.
6. Azas, N., Rathelot, P., Djekov, S., Delmas, F., Gellis, A., Giorgio, C.D., Vanelle, P. & Timon-David, P. Antiparasitic activity of highly conjugated pyrimidine-2,4-dione derivatives, Tetrahedron, 58, 7241-7250, 2002.
7. Tuby, P.F., Hudyma, T.W., Brown, M., Essery, J.M. & Partyka, R.A., Antiallergy agents, 1, 1,6-Dihydro-6-oxo-2-phenylpyrimidine-5-carboxylic acids and esters, J. Med. Chem., 22(3), 263-269, 1979.

8. Tuby, P.F., Hudyma, T.W., Brown, M., Essery, J.M. & Partyka, R.A.,
Antiallergyagents, 2. 2-Phenyl-5-(1H-tetrazol-5-yl)pyrimidin-4(3H)-ones, J. Med.
Chem., 25(10), 1145-1150, 1982.
9. Raic-Malic, S., Svedruzic, D., Gazivoda, T., Marunovic, A., Hergold-Brundic, A.,
Nagl, A., Balzarini, J., De Clercq, E. & Mintas, M., Synthesis and antitumor
activities of novel pyrimidine derivatives of 2,3-O,O-dibenzyl-6-deoxy-L-ascorbic
acid and 4,5-didehydro-5,6-dideoxy-L-ascorbicacid, J. Med. Chem., 43(25), 4806-
4811, 2000.
10. Galabov, A.S., Velichkova, E., Karparov, A., Sidzhakova, D., Danchev, D. &
Chakova, N., Antiviral activity of tetrahydro-2(1H)-pyrimidinones and related
Compounds, Arzneimittelforschung, 34(1), 9-14, 1984.
11. Wiesener, K., Beckert, R. und Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente
als C₂ Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Üni. Dresden, 36, 87-
96, 1987.
12. Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C. und Prewedourakis, E. Synthesen von
Heterocyclen 103. Mitt:Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh.Chem., 98,
2249-2251, 1967.
13. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M. und Prewedourakis, E. 149. Mitt: Über
Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh.Chem., 101, 1597-
1605, 1970.
14. Kollenz, G. Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh.
Chem., 103, 947-950, 1972.
15. C. He-Xi and G. Kollenz, 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and
Reaction with N-Nucleophiles, J. Heterocycl. Chem., 30, 501, 1992.

16. 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 Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, *Chem. Ber.*, 2289-2295, 1991.
17. Bosshard, P., Eugster, C.H., *The Development of the Chemistry of Furans*, Academic Press, New York, 7, 377, 1966.
18. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., *Org. Synth. Coll.*, Vol.I, 78-205, 1956.
19. Yıldırım, İ., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1992.
20. Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo ketenes with amides: Experimental data and semiempirical AM1 molecular orbital calculations, *Heterocycles*, 57, 8, 2002.
21. İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Sarıpınar, E. and Aslan, E., Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of some furan-2,3-diones with various hydrazine derivatives, *Asian J. Chem.*, Vol.15, No. 3&4, 1373-1379, 2003
22. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127.Mitt.:Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, *Monatsh. Chem.*, 100, 540-544, 1969.
23. Winter, H.W, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg, 1980.
24. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, Acyl- and Thioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, *Angew. Chem.*, 10, 800-802, 1984.
25. Wentrup, C., Kollenz, G., ^{13}C - and ^{17}O -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.
26. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815-823, 2001.
27. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat carbomethoxypivaloyl ketene-preparation and chemical reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
28. Tidwell, T.T., *Ketenes*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chapter, 4.6.1., pp.,

- 227-254, 1995.
29. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.
 30. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-Diazo-1,3-Diketones with 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides: A New Synthesis of Monoheteroatomic Five and Six Membered Rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
 31. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A very simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
 32. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., *J. Heterocycl. Chem.*, 27, 25-30, 1990.
 33. Freiermuth, B., Wentrup, Direct Observation of α -oxo Ketenes formed from 1,3-Dioxin-4-ones and the Enols of β -ketoesters, *C., J. Org. Chem.*, 56, 2286-2289, 1991.
 34. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, C., Direct Observation of benzoilketenes, *Acta Chem., Scand.*, 46, 683-685, 1992.
 35. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, *Chem. Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
 36. 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.
 37. Meier, H., Lauer, W. und Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
 38. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W. und 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.
 39. Allen, A.D., McAllister, M.A., Tidwell, T.T., The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes: Theoretical and Experimental Studies, *Tetrahedron Letters*, 34, 1095-1098, 1993.
 40. Kappe, C.O., Evans, R.A., Kennard, C.H.L. and Wentrup, C., Dipivaloylketene and Its Unusual Dimerization to a Permanently Stable α -Oxoketene, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 4234-4237, 1991.

41. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W. und Biedermann, A.G., Acyl-anthioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoil-4-phenylthiet-2-one, *Angew. Chem.*, 23, 800-802, 1984.
42. 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.
43. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.
44. Kollenz, G., Igel, H. und Ziegler, E., Über Reactionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., *Monatsh. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
45. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3 oxazinones, *Org. Prep. Proced. Int.*, 5(6), 261-264, 1973.
46. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G. und Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit aliphatischen Nitrilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 12, 1751-1757, 1977.
47. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffischen Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
48. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. und Kriwetz, G., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von Heterocyclen*, 53, 701-704, 1973.
49. Ott, W., Ziegler, E., and Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
50. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E.M, von Schnering, H.G., *Heterocycl. Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
51. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., *Monatsh.* 120, 1015-1020, 1989.
52. 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.*, Vol. 29(2), 57-65, 2002
53. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M.

- und von Schnering, H.G., Zur Reaktion von 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245, 1986.
54. Sarıpınar, E., 4-Benzoil-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1990.
 55. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proced.Int.*, 19, 52-56, 1987.
 56. Yıldırım, I., Kandemirli, F., Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, *Heteroat. Chem.*, 15(1), 9-14, 2004.
 57. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., Experimental and theoretical investigations of functionalization and cyclization reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with some acetanilides, *Indian J. Chem.*, Vol. 36B, 1138-1147, 1997.
 58. Fabian, W.M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T.R., Tezcan, M., Akkurt, M. und Hiller, W., Synthese von Dibenzoylacetyl-N-carboxyalcylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie, *Monatsh. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
 59. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Önal, Z., İlhan, İ.Ö., 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. Pakistan*, Vol. 22, No.4, 308-316, 2000.
 60. Akçamur, Y., Şener, A., İpekoğlu, A.M., Kollenz, G., Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocycl. Chem.*, 34, 221-224, 1997.
 61. Yılmaz, Ç., Fonksiyonel Yeni Pirimidin, Piridazin ve İmidazol türevlerinin Sentezi: Deneysel Verileri ve Semiempirik (AM1) Hesaplamaları, Bölüm 3, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
 62. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Some Pyrazole-3-Carboxylic Acid-Hydrazide and Pyrazolopyridazine Compounds, *Heterocycles*, 42, 117, 2005.
 63. Saçmacı, M., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Novel Proponohydrazides and Their Hydrolysis Reactions, *Turk J. Chem.*, 29, 401-407, 2005.

64. Ersan, F., İlhan, İ.Ö., Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dion with Various Amides, *Asian J. Chem.*, 19, 1379-1384, 2007.
65. Altuntaş, E., İlhan, İ.Ö., Yıldırım, İ., Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dion with Various Anilides, *Asian J. Chem.*, 19, 2403-2409, 2007.
66. Yıldırım, I., Koca, I., 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione: Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines, *Asian J. Chem.*, 16, 899, 2004.
67. Sigmund, F., Uchann, R., Umwandlung in das Semicarbazon des Acetophenones, *Monatsh. Chem.*, 51, 250, 1929.
68. Willard, E.D.H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., *Instrumental Methods of Analysis*, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
69. Silverstein, R.M., Bassler, A.C., Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., p. 95-304, USA, 1981.
70. Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
71. Williams, D.H., Fleming, J., *Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklarung*, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
72. Günzler, H, Böck, H., *IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung*, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim,1975.
73. Balcı, M., *Nükleer Manyetik Rezonans*, Tur Yayınları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 151-152, 2000.
74. Macomber, R.S., *A Complete Introduction to Modern NMR Spektroskopy*, Wiley Inter Sci., 68-87, 1998.
75. Önal, Z., *1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on / tiyon Nükleofillerinin, 1,3-dikarbonil Bileşikleri ve Bazı Reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi*, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi., Kayseri, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacer CERAN
Baba Adı : Mehmet
Ana Adı : Ayşe
Doğum Yeri : Kayseri-Develi
Doğum Tarihi : 05/02/1981

İlk, orta ve lise öğrenimini Develi'de tamamladıktan sonra, 1998 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Öğretmenliği Bölümün'de Tezsiz Yüksek Lisans'a başladı. 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümün'de Yüksek Lisans'a başladı. 2004-2006 yıllarında öğretmenlik yaptı. Halen Bozok Üniversitesinde Bilgisayar İşletmeni olarak görev yapmaktadır.

Adres: Bahçelievler Mh. Huzur yapı koop.

Ufuk sk. No:3/6 Develi / KAYSERİ

Tel : 0352 6215227

e-mail: haceran@mynet.com