

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

**4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-
DİON BİLEŞİĞİNİN BAZI TİYOSEMİKARBAZONLARLA
REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ ÜRÜNÜN
1,3-DİKARBONİL BİLEŞİKLERİ İLE
REAKSİYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Tezi Hazırlayan
Eda ŞAHİN**

**Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2007
KAYSERİ**

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-DİON BİLEŞİĞİNİN BAZI TİYOSEMİKARBAZONLARLA REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ ÜRÜNÜN 1,3-DİKARBONİL BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARININ ARAŞTIRILMASI

Tezi Hazırlayan
Eda ŞAHİN

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBT-07-45 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Ağustos 2007
KAYSERİ

Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL danışmanlığında Eda ŞAHİN tarafından hazırlanan "4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Ürününün, 1,3-Dikarbonil Bileşikler ile Reaksiyonlarının Araştırılması" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

27.08.2007

JÜRİ :

Başkan : Prof. Dr. Behzat ALTURAL



Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT



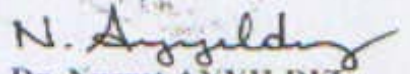
Üye : Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 31/08/2007 tarih ve 2007/18-07... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

31/08/2007...




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, 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 Hacer CERAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, akademik kariyer ısrarımda yalnız bırakmayan canım ailem; annem Gülhanım ŞAHİN'e, babam Cuma Ali ŞAHİN'e ve kardeşim Mustafa ŞAHİN'e sevgilerimi sunarım.

**4-(4-METİLBENZOİL)-5-(4-METİLFENİL)-FURAN-2,3-DİON BİLEŞİĞİNİN
BAZI TİYOSEMİKARBAZONLARLA REAKSİYONLARI VE HİDROLİZ
ÜRÜNÜNÜN, 1,3-DİKARBONİL BİLEŞİKLERİ İLE REAKSİYONLARININ
ARAŞTIRILMASI**

Eda ŞAHİN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ÖZET

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

Bu araştırma birçok yeni bileşiklerin senteziyle sonuçlanmıştır. (**3**) Bileşiğinin çeşitli tiyosemikarbazonlarla farklı şartlarda reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (E1), (E2), (E3), (E4), (E5), (E6) bileşikler elde edilmiştir. Bir pirimidin türevi olan (E1) bileşiği asitli ortamda hidroliz edilerek 1-aminopirimidin-2-tiyon türevi olan (H) bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen (H) bileşiğinin çeşitli 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (ES-1), (ES-2), (ES-3), (ES-4), (ES-5), (ES-6) bileşikler elde edilmiştir.

Sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz sonuçları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yardımıyla belirlendi ve sonuçlar preperatif organik kimya açısından tartışıldı.

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

**REACTIONS OF 4-(4-METHYLBENZOYL)-5-(4-METHYLPHENYL)-FURAN-
2,3-DIONE WITH VARIOUS THIOSEMICARBAZONES AND
INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF THE HYDROLYSIS PRODUCT
WITH 1,3-DICARBONYL COMPOUNDS**

Eda ŞAHİN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2007

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Zülbiye ÖNAL

ABSTRACT

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

At the end of our studies, the compounds of (E1), (E2), (E3), (E4), (E5) and (E6) were obtained from the reactions of (**3**) and various thiosemicarbazones. Hydrolysis of (E1) led to the 1-amino-5-(4-methylbenzoyl)-4-(4-methylphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-thione (H) in acidic solvent. Additionally, the compounds of (ES-1), (ES-2), (ES-3), (ES-4) and (ES-5), (ES-6) were realized 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, IR, ¹H-NMR and ¹³C-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, Thiosemicarbazones, 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.....	18
3.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	18
3.3. Deneylerde Kullanılan Metodlar.....	19
3.4. 4- <i>p</i> -Metilbenzoil-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez	19
3.4.1. <i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi.....	19
3.4.2. <i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi	20
3.4.3. <i>p,p'</i> -Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(<i>p</i> -metilbenzoil)metan) Sentezi.....	21
3.4.4. 4- <i>p</i> -Metilbenzoil-5- <i>p</i> -Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi.....	22
3.5. Tiyosemikarbazonların Genel Eldesi.....	22
3.5.1. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi.....	23
3.5.2. Benzaldehittiyosemikarbazon Sentezi.....	23
3.5.3. 4- Metoksiasetofenontiyosemikarbazon Sentezi.....	23
3.5.4. 4-Metoksibenzaldehittiyosemikarbazon Sentezi.....	24

3.5.5.	4-Metilaseto fenontiyosemikarbazon Sentezi.....	24
3.5.6.	4-Metilbenzaldehytiyosemikarbazon Sentezi.....	25
3.6.	3 Bileşğinin Tiyosemikarbazonlar ile Reaksiyonu.....	25
3.6.1.	3 Bileşğinin Asetofenontiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	26
3.6.2.	3 Bileşğinin Benzaldehittiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	30
3.6.3.	3 Bileşğinin 4- Metoksiaseto fenontiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	33
3.6.4.	3 Bileşğinin 4-Metoksibenzaldehytiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	36
3.6.5.	3 Bileşğinin 4-Metilaseto fenontiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	39
3.6.6.	3 Bileşğinin 4-Metilbenzaldehytiyosemikarbazon ile Reaksiyonu.....	41
3.6.7.	(E1)-(E6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	44
3.7.	E1 Bileşğinin Asidik Ortamda Hidrolizi.....	44
3.7.1.	Hidroliz Reaksiyon Mekanizması.....	47
3.7.2.	H Bileşğinin Asetilaseton ile Reaksiyonu.....	48
3.7.3.	H Bileşğinin Di-(<i>p</i> -metoksibenzoil)metan ile Reaksiyonu.....	51
3.7.4.	H Bileşğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu.....	53
3.7.5.	H Bileşğinin Di-(<i>p</i> -metilbenzoil)metan ile Reaksiyonu.....	56
3.7.6.	H Bileşğinin Etilasetoasetat ile Reaksiyonu.....	60
3.7.7.	H Bileşğinin İndan ile Reaksiyonu.....	63
3.7.8.	H Bileşğinin 1,3 Dikarbonillerle Reaksiyonu mekanizması.....	66

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> - pirimidin-2-tiyon (E1).....	67
4.2.	1-(Fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (E2).....	68
4.3.	5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (E3).....	69
4.4.	5-(4-Metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-1-[(4-metoksibenzoilidene)amino]pirimidine-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-dion (E4).....	69
4.5.	5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (E5).....	70
4.6.	5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilen-amino)-1 <i>H</i> - pirimidin-	

2-tiyon (E6).....	71
4.7. 1-Amino-5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -pirimidin-2-tiyon (H).....	71
4.8. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3 <i>H</i>)-tiyon (ES-1).....	72
4.9. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3 <i>H</i>)-tiyon (ES-2).....	73
4.10. 3,4-di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3 <i>H</i>)-tiyon (ES-3).....	73
4.11. 4-(4-Metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-3a,6- dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3 <i>H</i>)-tiyon (ES-4).....	74
4.12. 3-Asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-etoksi-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazol[1,5-c]pirimidin-7(3 <i>H</i>)-tiyon (ES-5).....	75
4.13. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(indan-3on-1-iliden-amino)-1 <i>H</i> -pirimidin -2-tiyon (ES-6)....	76
5. BÖLÜM	
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	77
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil 3.1. E1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	27
Şekil 3.2. E1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	28
Şekil 3.3. E2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	30
Şekil 3.4. E2 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 3.5. E3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.6. E3 Bileşiğinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 3.7. E4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	37
Şekil 3.8. E4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 3.9. E5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	40
Şekil 3.10. E5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 3.11. E6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	42
Şekil 3.12. E6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 3.13. H Bileşiğinin IR Spektrumu.....	45
Şekil 3.14. H Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	46
Şekil 3.15. ES-1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	48
Şekil 3.16. ES-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.17. ES-1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
Şekil 3.18. ES-2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	52
Şekil 3.19. ES-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 3.20. ES-3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.21. ES-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.22. ES-4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	57
Şekil 3.23. ES-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 3.24. ES-4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 3.25. ES-5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	61
Şekil 3.26. ES-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	61
Şekil 3.27. ES-5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	62
Şekil 3.28. ES-6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	64

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Bir çok yeni heterosiklik bileşiğin sentez edilmesinde yararlanılan, 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 bileşikler yapılarında 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 tiyosemikarbazonlarla (asetofenontiyosemikarbazon, benzaldehittiyosemikarbazon, 4-metoksiasetofenontiyosemikarbazon, 4-metoksibenzaldehittiyosemi-

karbazon, 4-metilasetofenontiyosemikarbazon, 4-metilbenzaldehyosemikarbazon) reaksiyonlarının yapılması ve oluşan pirimidin türevi bileşiklerin asitli ortamda hidrolizi yapılarak aldehit ya da ketonun ortamdan ayrılması neticesinde aminopirimidin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu hidroliz ürününün çeşitli 1,3-dikarbonillerle (dibenzoilmetan, asetilaseton, di-(*p*-metilbenzoil)metan, di-(*p*-metoksibenzoil)metan, etilasetoasetat, indan-1,3-dion) reaksiyonları yapılmıştır. Bu çalışmamızda söz konusu olan reaksiyonlara benzer bir çalışma daha önce 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on ile denenmiştir, biz ise yeni sentezlenmiş olan 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon bileşiği ile yapmaya çalışıldı [6]. Çalışmamızda sentez edilen pirimidin türevi heterohalkalı sistemler biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olduğu düşünülen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları antialerji, antitümör, antiparazitik özellikler göstermektedir [7-10].

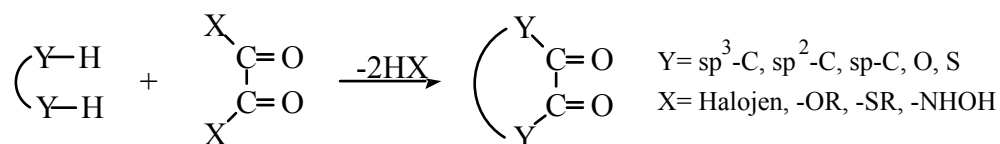
Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Literatür Bölümü

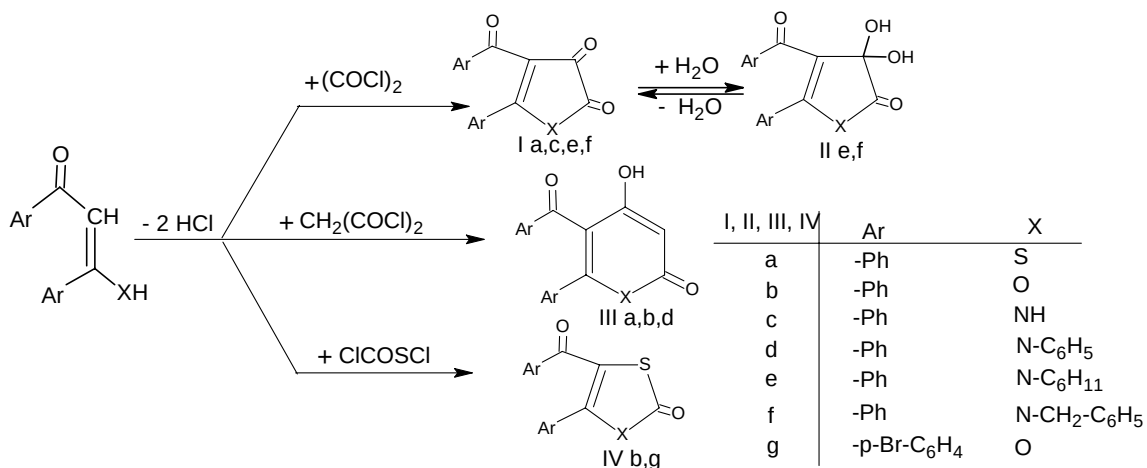
Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalilklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, bu tür visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif 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].

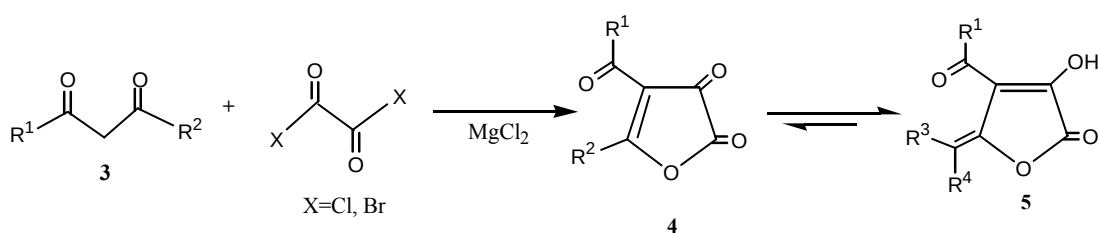
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalilklorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [12]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan 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 tarafınadır [18].



3,4,5	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CM 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

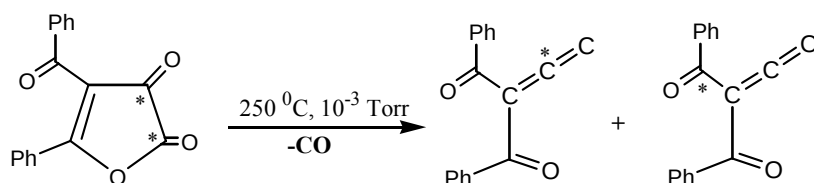
2-Direk sikloadisyonlar,

3-Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

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

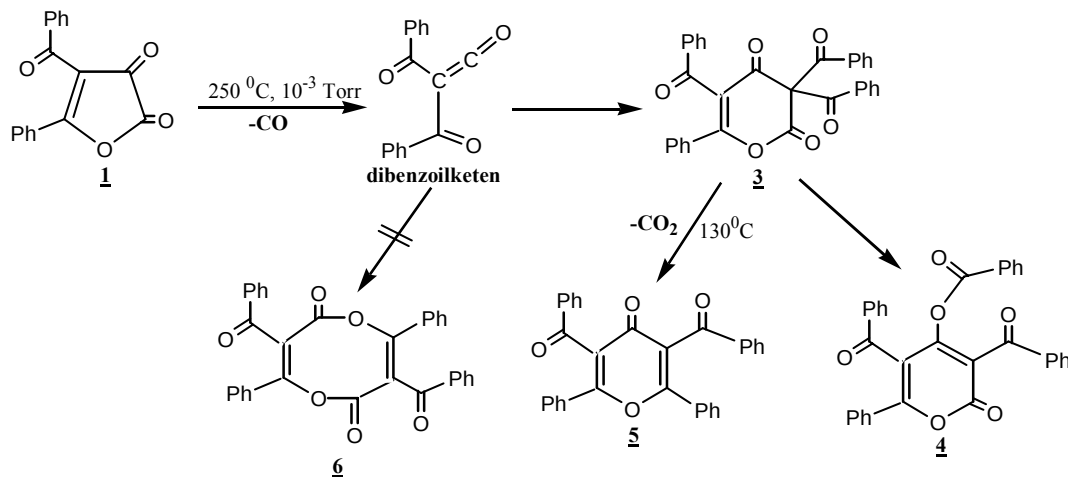
1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

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].

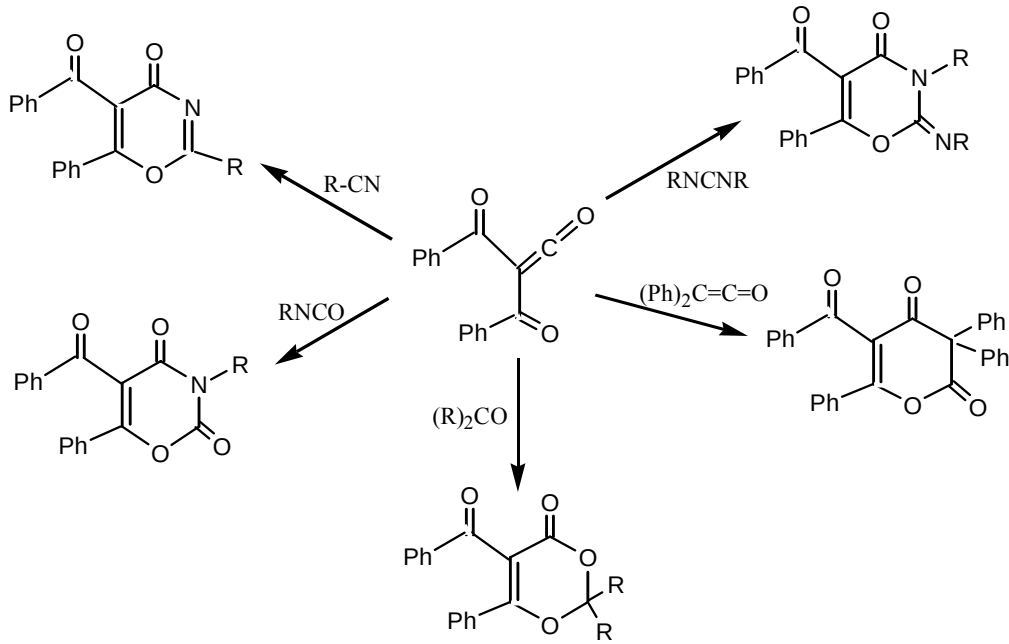


Son yıllarda, dibenzoylketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [26, 27]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikler, 1,3-dioxinon’ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [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 açıl 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-açıl- 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 bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.

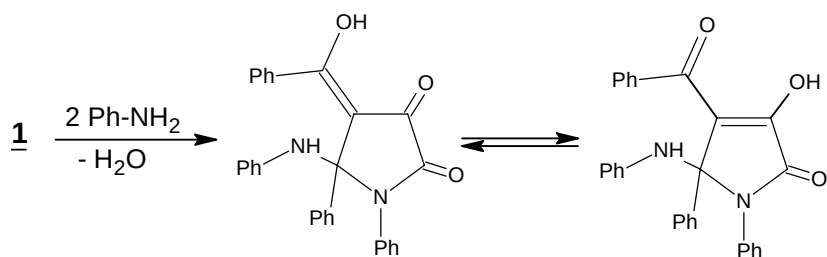
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilizosiyanatlar [44], karbodiimittler [44], nitriller [45, 46] ve schiff-bazları [47] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri,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



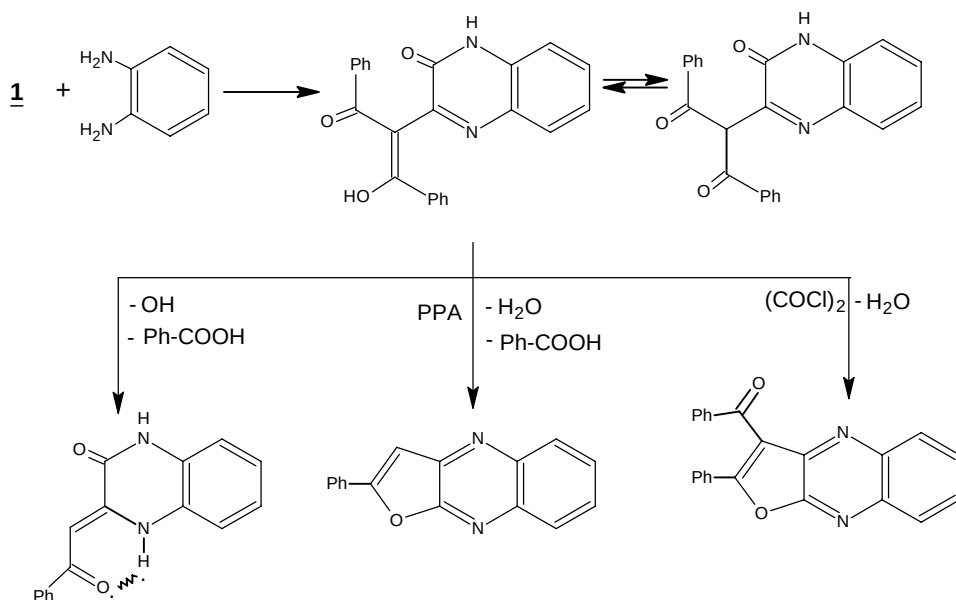
1.3.2. **1** Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

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

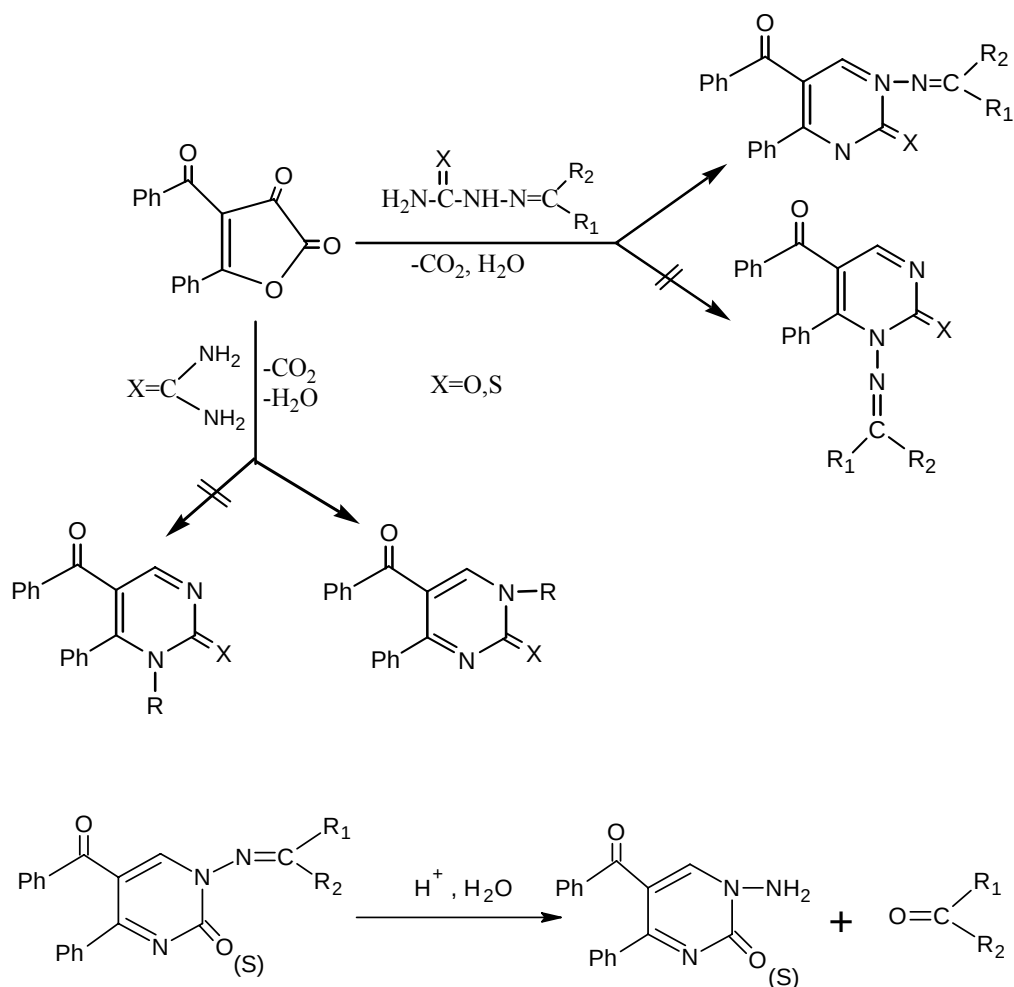
Literatürde yer alan **1**'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **1**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [49].



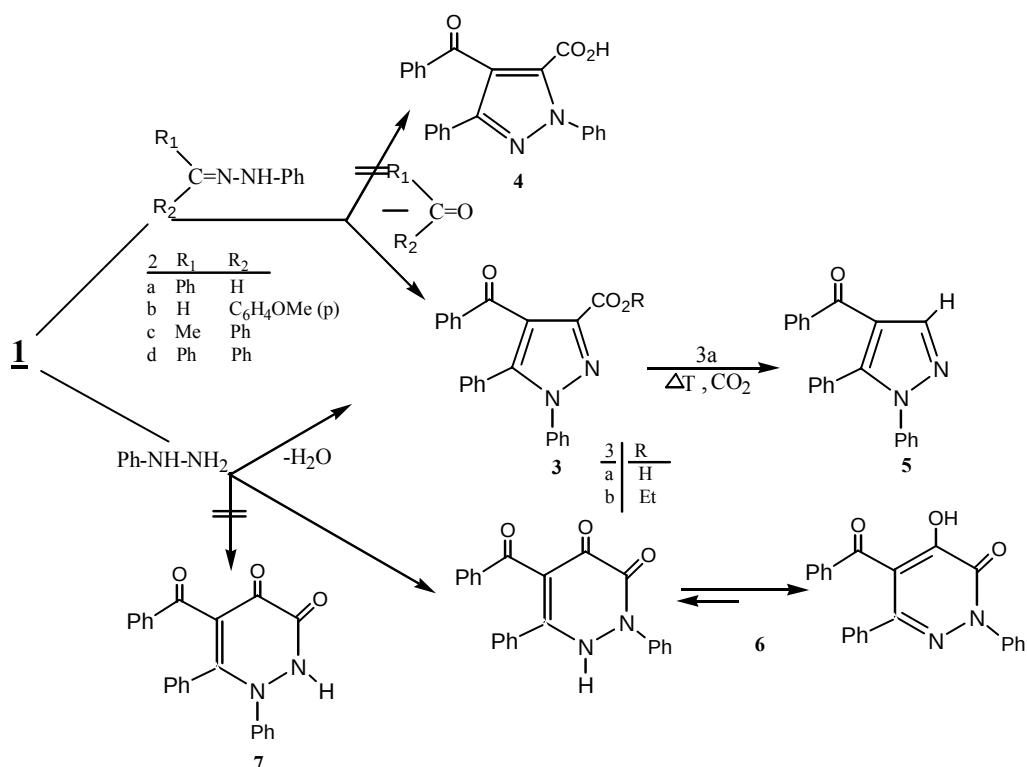
1 Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [49].



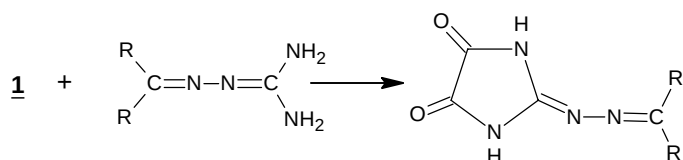
1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-aminopirimidin-2-on/-tiyon elde edilmiştir [50-52].



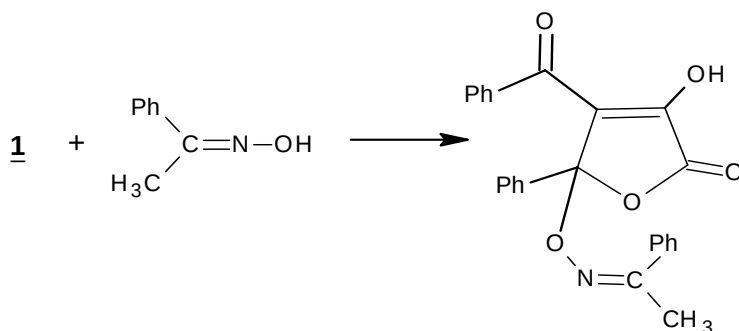
Diğer bir ilginç reaksiyonda **1**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir. Reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on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



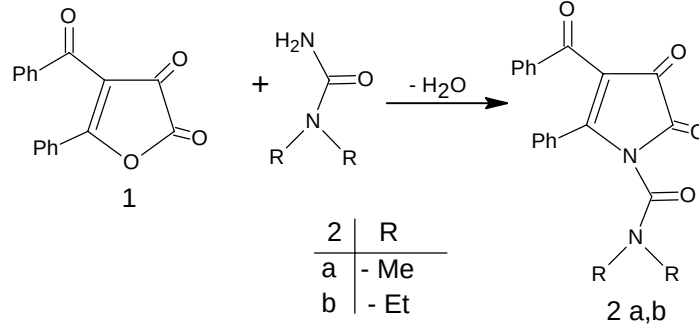
1'in Çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [54].



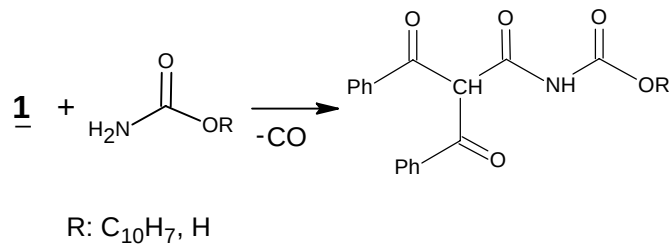
1'in Oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [55].



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

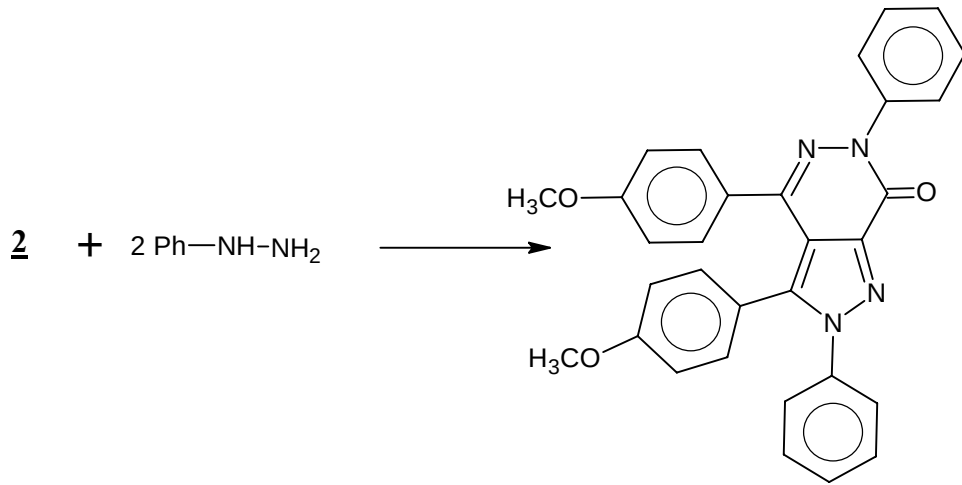


1 Bileşiğinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [20, 57, 58].

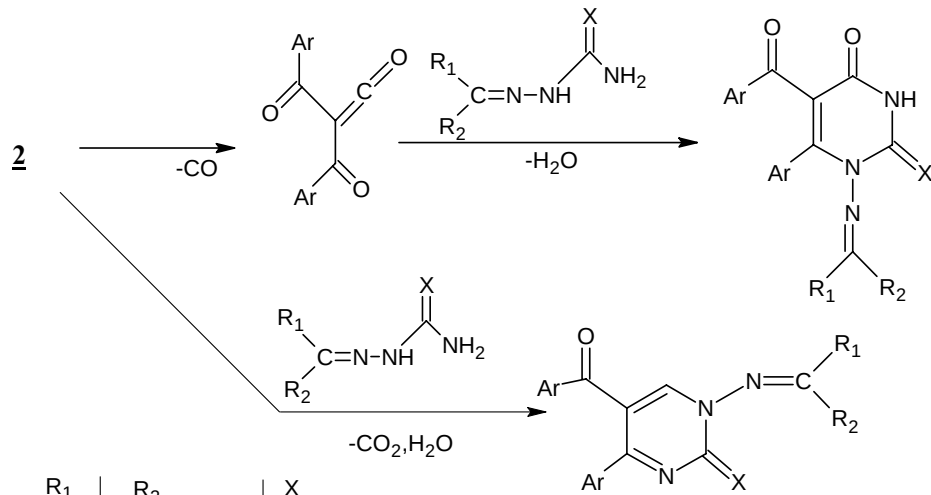


Daha sonraki bir çalışmayla **1** ve **2** bileşiğinin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmıştır [20]. Yine **2** bileşiği ile schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [59].

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



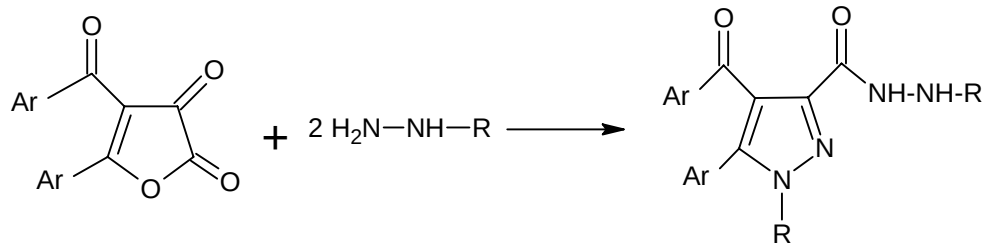
Ayrıca **2** bileşiğinin çeşitli semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonu sonucunda pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [61].



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

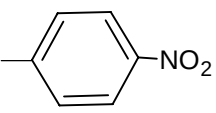
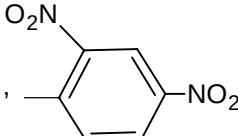
Ar : *p*-CH₃OC₆H₄-

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

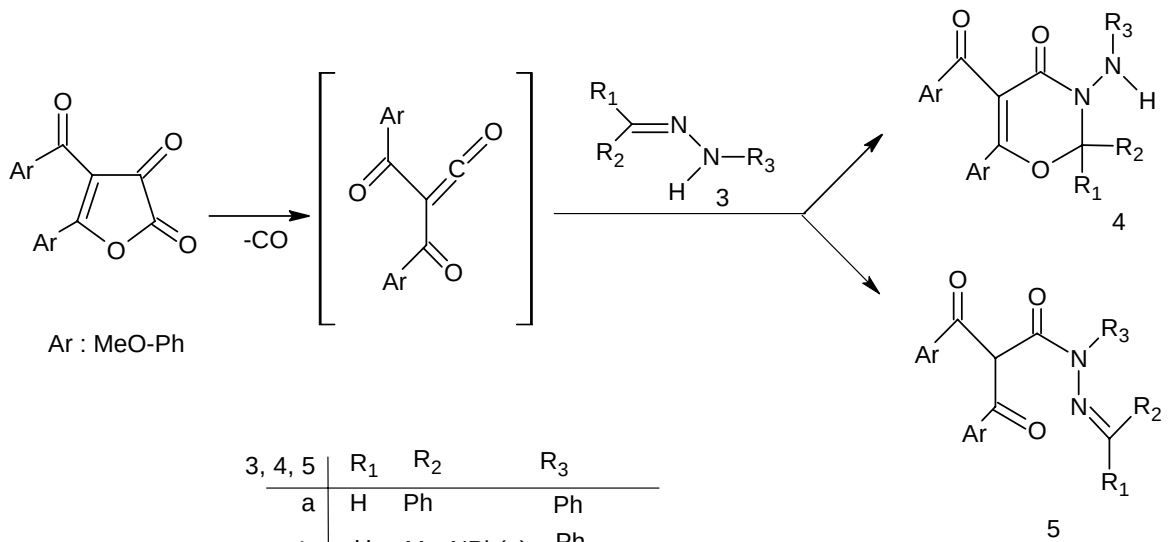


Ar : $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$

Ar : Ph-

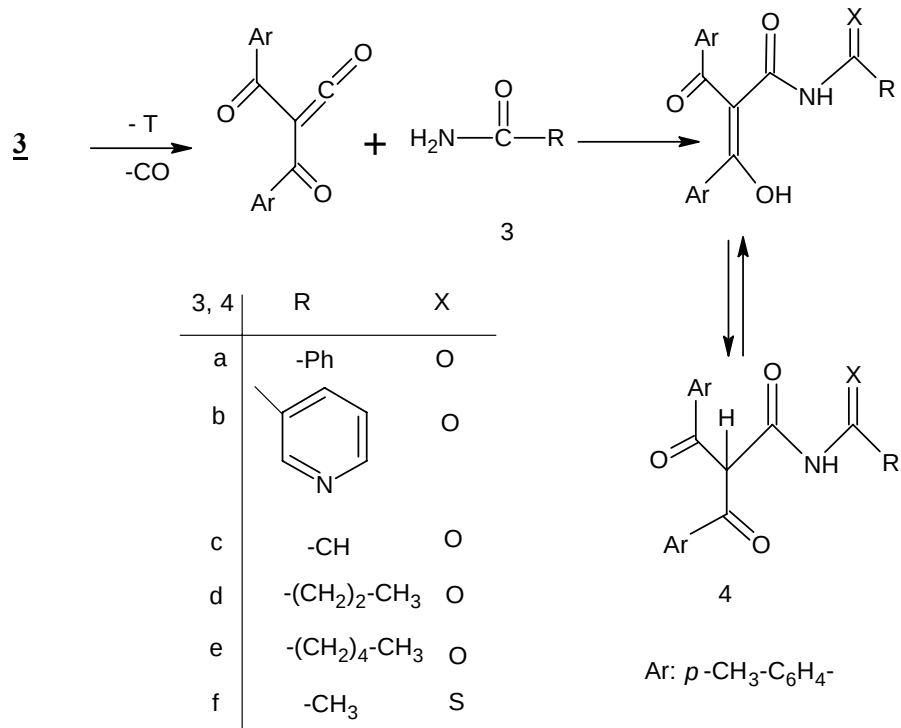
R : Ph-, , 

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

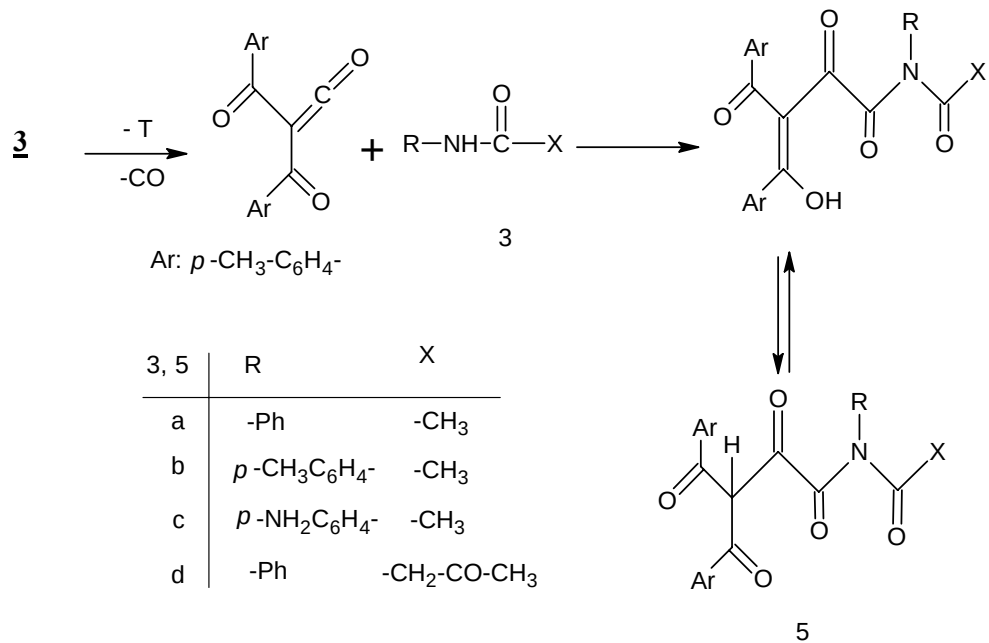


3, 4, 5	R ₁	R ₂	R ₃
a	H	Ph	Ph
b	H	Me ₂ NPh(p)	Ph
c	Ph	Ph	Ph
d	H	EtOPh(p)	Ph
e	H	Cl-Ph (o)	Ph
f	H	Napht(l)	Ph
g	H	MeO-Ph(p)	Ph
h	H	Ph	Ph(2, 4-di-Me)

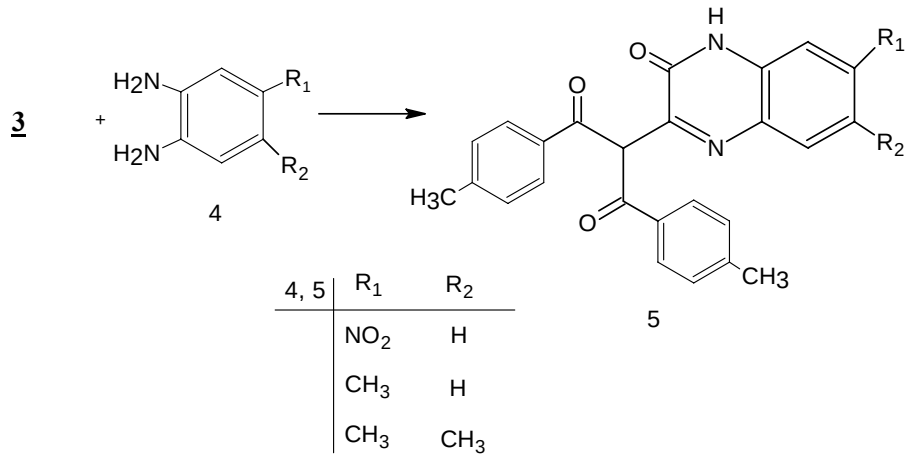
Ayrıca **3** bileşiğinin çeşitli amidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli α -N-açıl-okso-amid türevi bileşikler elde edilmiştir [64].



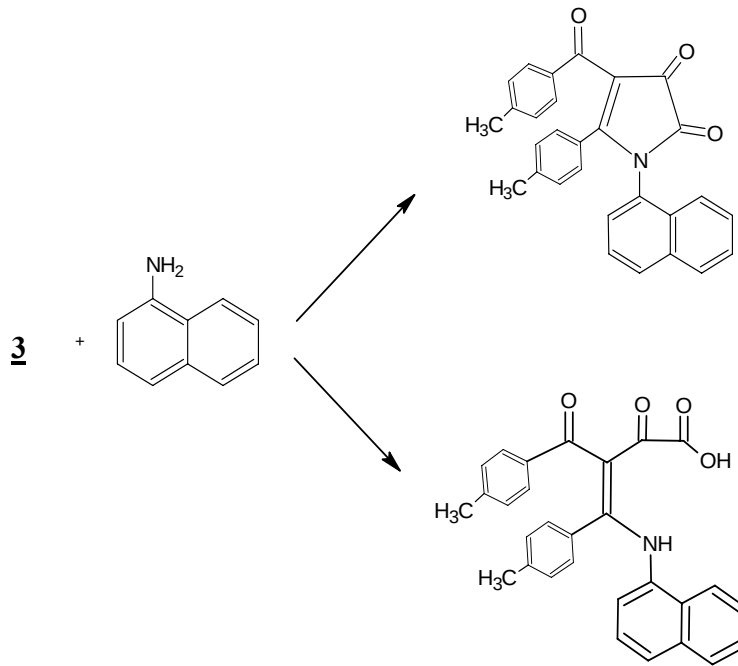
3 Bileşiğinin anilidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli dibenzoilasetik asit türevi bileşikler sentez edilmiştir [65].



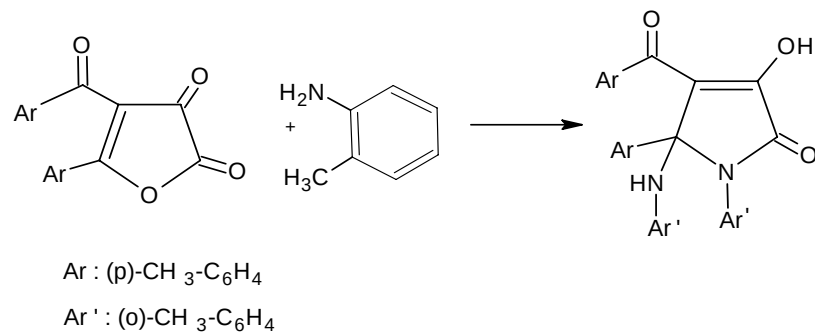
3 Bileşiğinin çeşitli diaminlerle reaksiyonundan kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

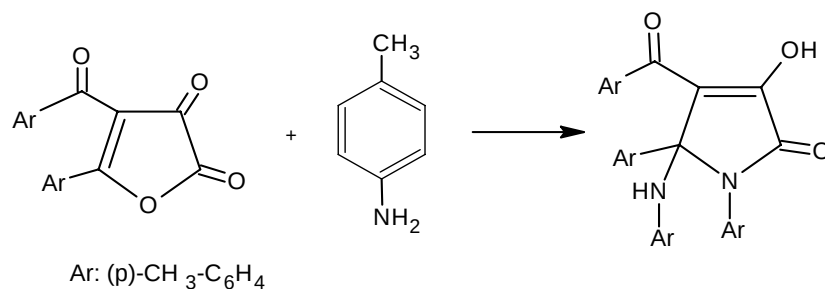


3 Bileşiğinin 1-naftilamin ile reaksiyonundan 2,3 piroldion ve bütanoik asit türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

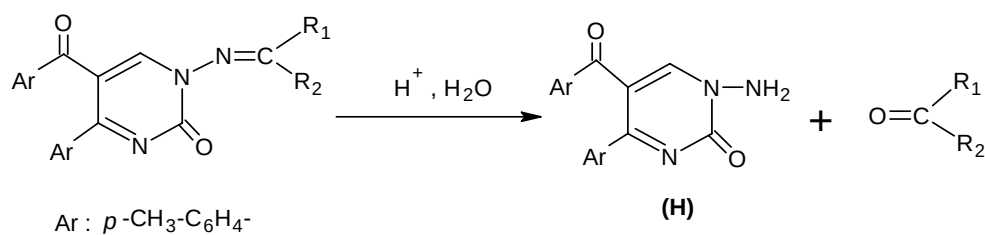
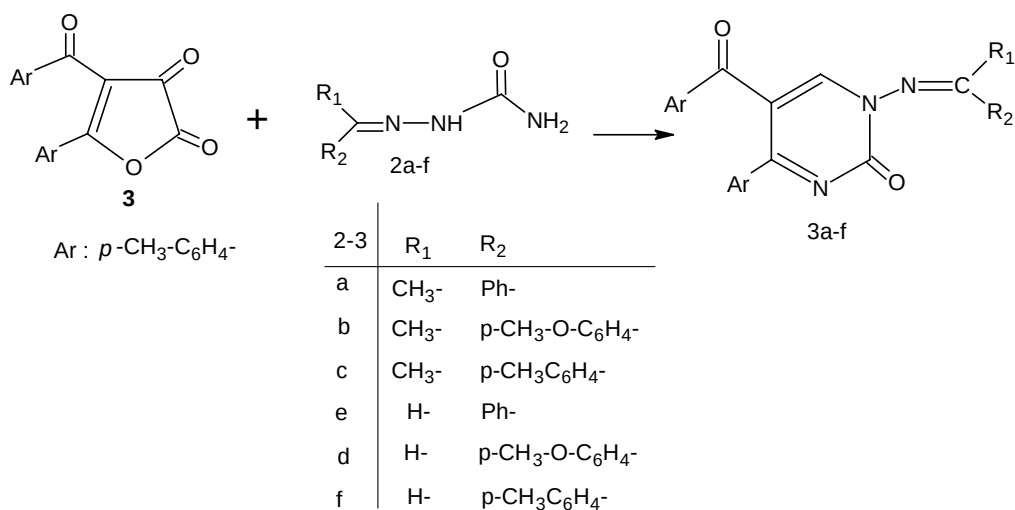


3 Bileşiğinin *o*-toluidin ve *p*-toluidin ile reaksiyonundan pirrolin-2-on türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

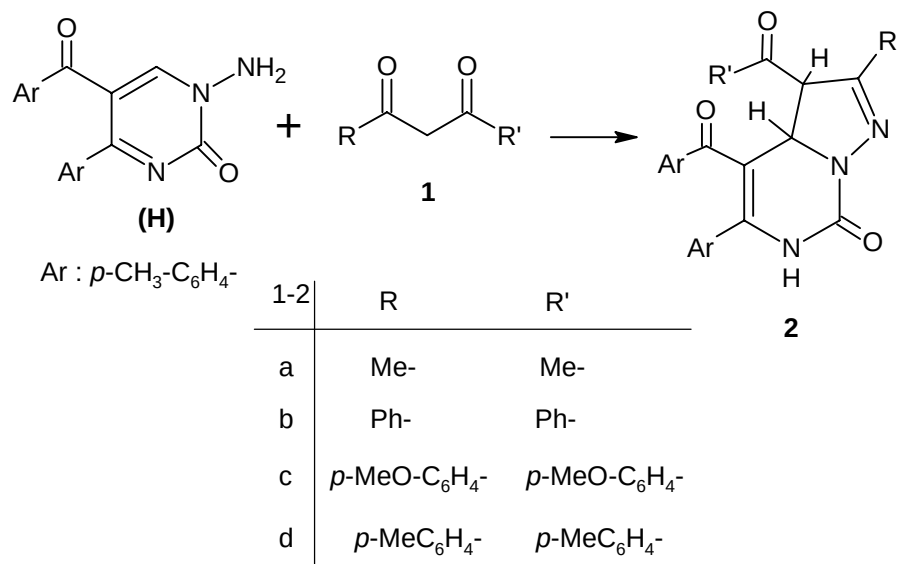




3'in çeşitli semikarbazonlar ile yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**H**) elde edilmiştir [67].



Daha sonraki bir çalışmada elde edilen aminle 1,3-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonları ile pirazolo türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [67].



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, 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 ve ^{13}C -NMR spektrumları İnönü 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,

- Isıticılı 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. Deneylerde 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.

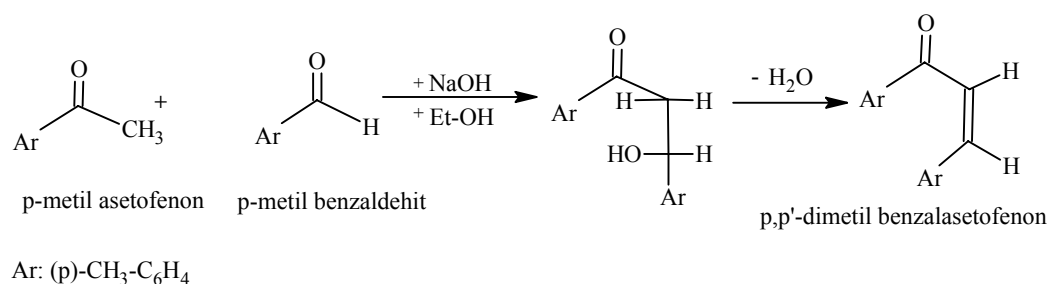
Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR ve NMR spektrofotometresinden faydalanıldı. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. IR spektrumlarının değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, 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-Metilbenzoi)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları

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

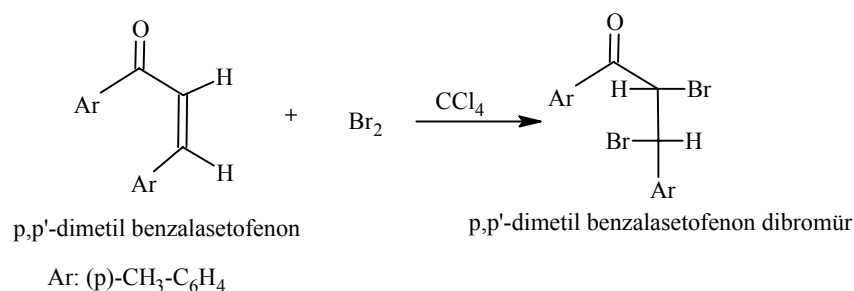
1 Litrelik üç boyunlu balona 22 g (0.55 mol) NaOH konuldu ve üzerine 200 mL su+ 140 mL etilalkol karışımı ilave edildi. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda şartlarında karıştırılarak çözüldü. Üzerine, damlatma hunisine alınan 67 g (67 mL, 0.5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edildi. Bu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



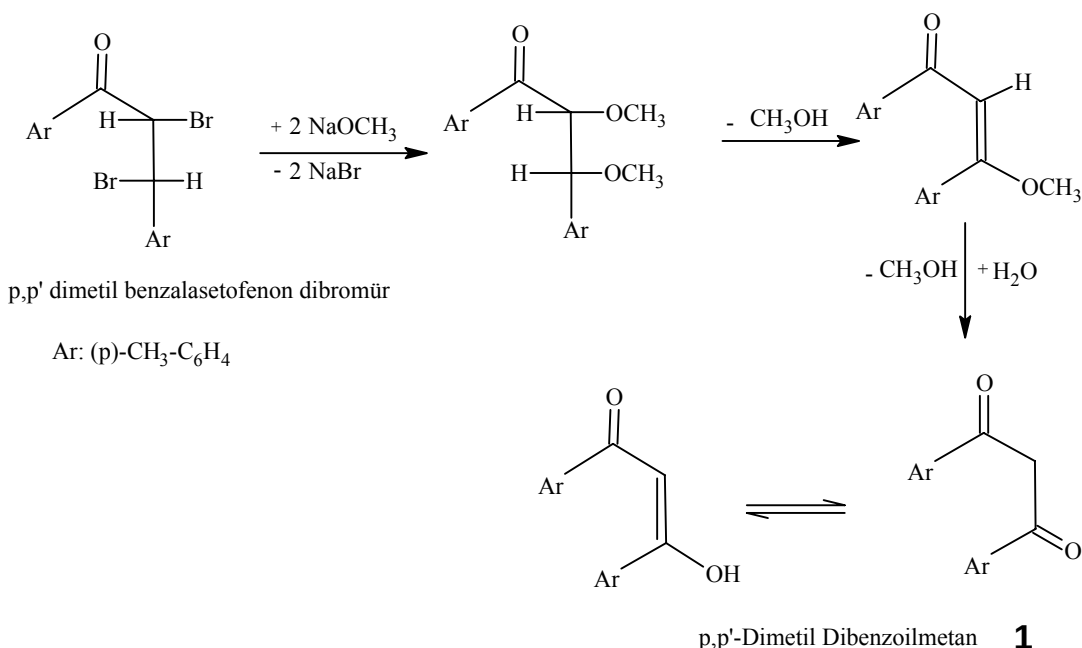
3.4.2. *p,p'*-Dimetil Benzalasetofenondibromür Sentezi

11.52 g (0.0488 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 mL CCl_4 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].



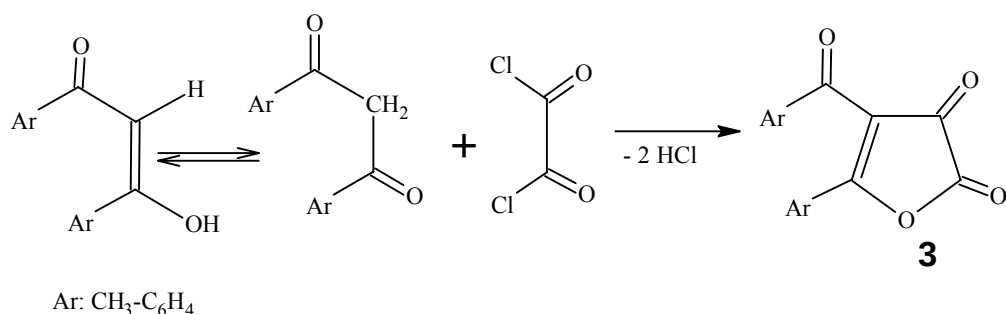
3.4.3. *p,p'*-Dimetil Dibenzoilmetan (Di-(*p*-metilbenzoil)metan) Sentezi

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 $\text{pH} = 1$ 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].



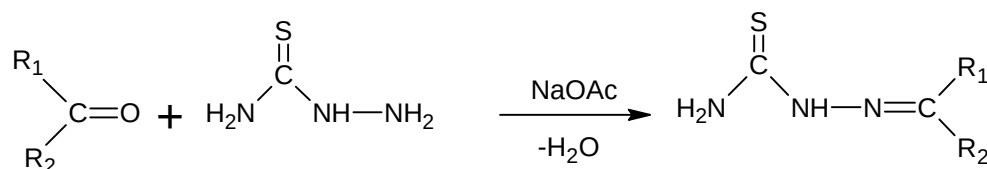
3.4.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentezi

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. Tiyosemikarbazonların Genel Eldesi

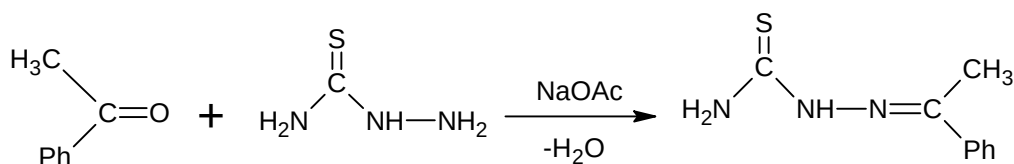
İstenilen tiyosemikarbazonun elde edilmesi için 0,02 mol tiyosemikarbazit ve (1:1 mol) oranında aldehit/keton alınarak %50'lik etanol su karışımında çözünmesi sağlanır. Üzerine tampon olarak sodyum asetat eklenir ve geri soğutucu altında 1-4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan ürün süzülür ve sulu etil alkolde kristallendirilir [68, 69].



	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

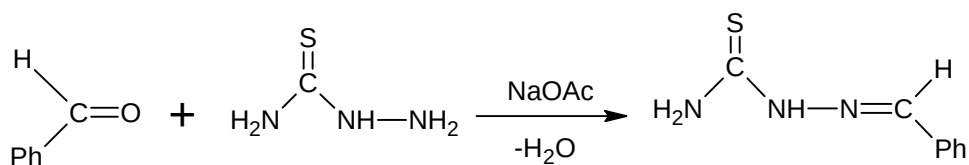
3.5.1. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi

2,3 mL (0,02 mol) Asetofenonun sulu alkol çözeltisine 1mL asetik asit, 1,86 g (0,02 mol) tiyosemikarbazit ve 0.1 g sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 105 °C' dir.



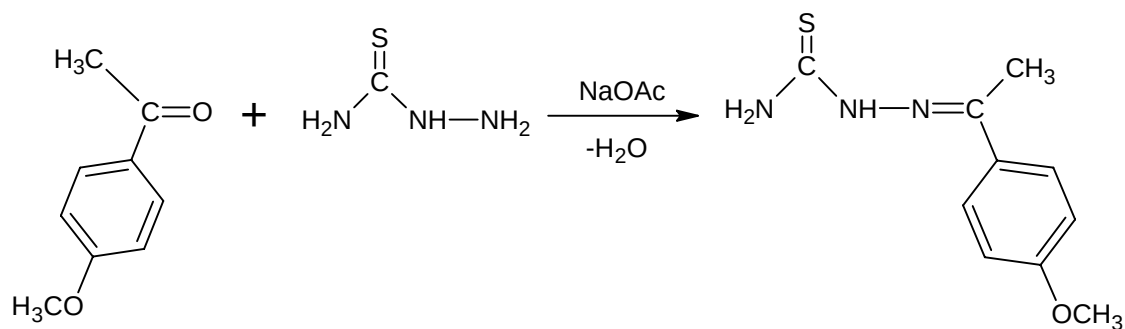
3.5.2. Benzaldehittiyosemikarbazon Sentezi

2,3 mL (0,02 mol) Benzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1mL asetik asit, 1,86 g (0,02 mol) tiyosemikarbazit ve 0.1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 164 °C' dir.



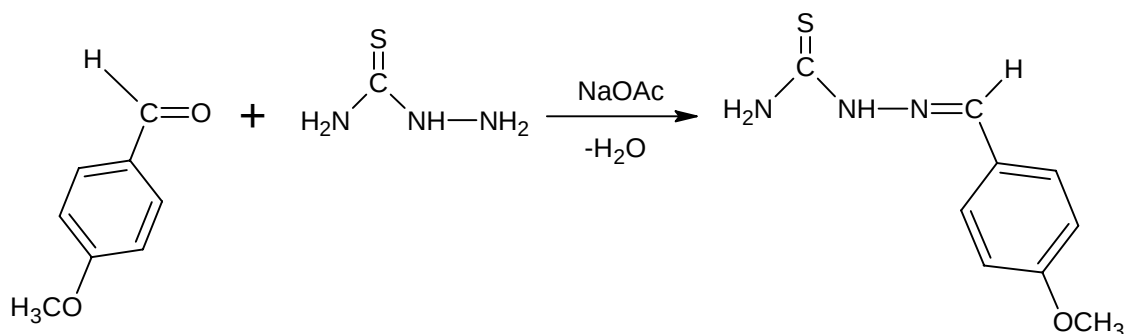
3.5.3. 4-Metoksiasetofenontiyosemikarbazon Sentezi

3 g (0,02 mol) 4-Metoksiasetofenonun sulu alkol çözeltisine 1mL asetik asit, 1,86 g (0,02 mol) tiyosemikarbazit ve 0.1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 184 °C' dir.



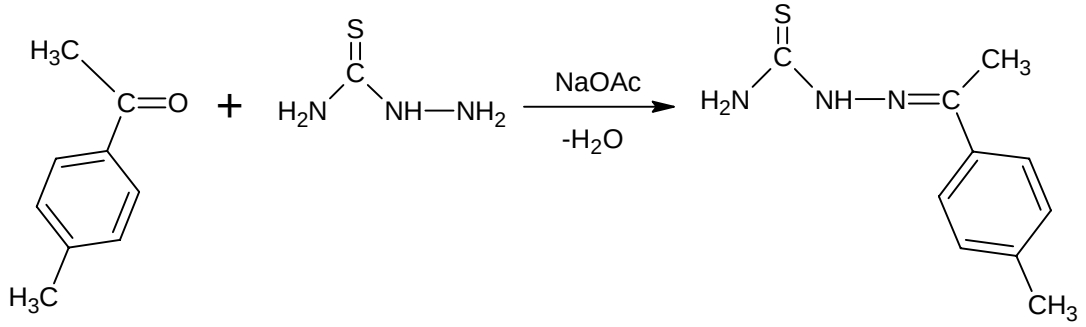
3.5.4. 4-Metoksibenzaldehittiyosemikarbazon Sentezi

2.5 mL (0,02 mol) 4-Metoksibenzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1mL asetik asit, 1,86g (0,02 mol) tiyosemikarbazit ve 0.1 g (0,0125 mol) sodyum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan krem renkli çökelek süzülür ve etil alkolde kristallendirilir. EN.: 174-175 °C' dir.



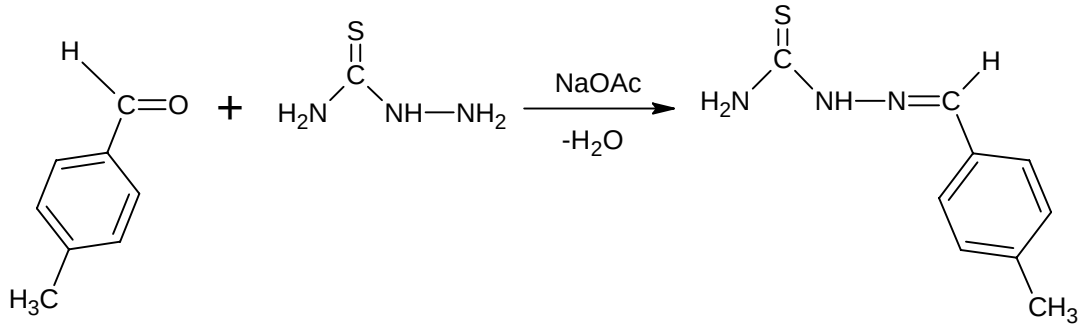
3.5.5. 4-Metilasetofenontiyosemikarbazon Sentezi

2,68 mL (0,02 mol) 4-Metilasetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) tiyosemikarbazit 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.: 164 °C' dir.



3.5.6. 4-Metilbenzaldehyttiyosemikarbazon Sentezi

3,5 mL (0,02 mol) 4-Metilbenzaldehitin sulu alkol çözeltisine 1,99 g (0,02 mol) tiyosemikarbazit 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.: 176 °C' dir.



3.6. 3 Bileşiğinin Tiyosemikarbazonlar 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 Bileşiğinin Asetofenontiyosemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile asetofenontiyosemikarbazon (1:1) mol 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 bütanol ile kristallendirildi. TCL (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (E1) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}$ olduğu belirlendi.

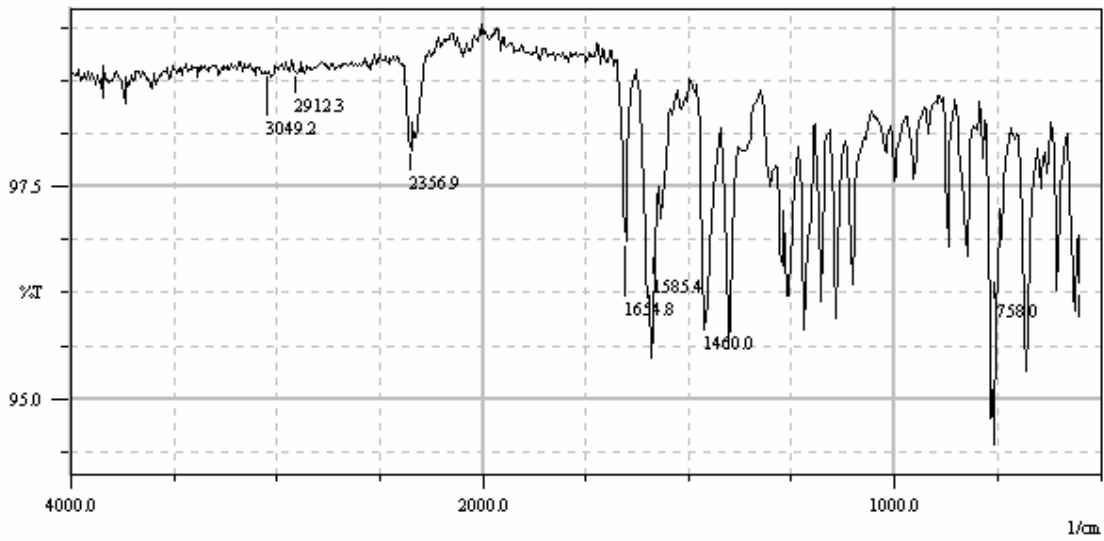
Bilindiği gibi, IR Spektroskopisi tekniği yardımıyla temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum ve çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç μm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorbsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir [70]. Bu çalışmada FT-IR spektrumları araştırma laboratuvarımızda ATR tekniği ile alındı.

ATR spektrumları alışılmış absorbsiyon spektrumlarına benzerler, fakat onların tam aynısı değildirler. Genel olarak aynı pikler gözlemlendiği halde, bu piklerin bağlı şiddetleri farklıdır. Absorbans, gelme açısına bağlı olduğu halde numunenin kalınlığına bağlı değildir. Çünkü ışın numune içine doğru sadece birkaç mikrometrelik yol alır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisinin absorbsiyon spektrumlarına başlıca üstünlüğü; oldukça az emekle, çok çeşitli numune tiplerine uygulanabilmesidir. İplikler, pamuk lifler, bezler ve yapay lifler yoğun bir kristal üzerine preslenerek incelenebilir. Pasta, toz

veya süspansiyon halindeki numuneler de benzer bir kristal kullanılarak incelenebilir. Sıvı numuneler için ATR kristali sıvıya batırılarak spektrum alınır. Toplam azaltılmış yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuk ve diğer benzeri katılar gibi bir çok maddeye uygulanmaktadır [71].

Alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [72-76].

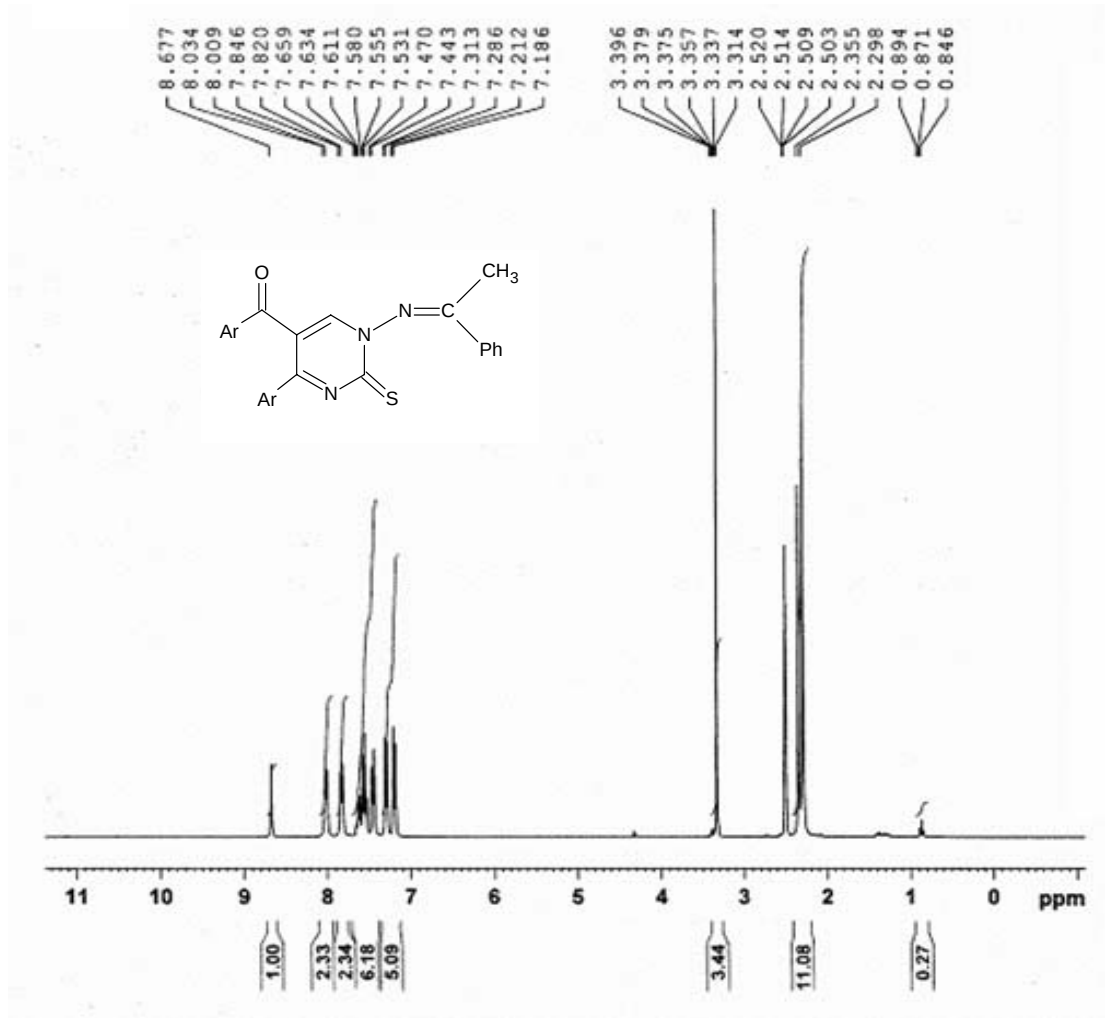
IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bandları genellikle N-H bağlarından daha geniş, şiddetli ve yayvan bandlardır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [75-78].



Şekil 3.1. E1 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.1.'de görülen bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde 3049 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini yani moleküldeki fenil gruplarını göstermektedir. 2912 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1654 cm^{-1} deki pikler kimyasal çevresi farklı olan karbonil gruplarına ait olacağı IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [74]. $1585.4-1460\text{ cm}^{-1}$ deki pikler aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılık gelir. $1210-1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir.

Spektrumun parmak izi bölgesinde 830-692 cm^{-1} arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.



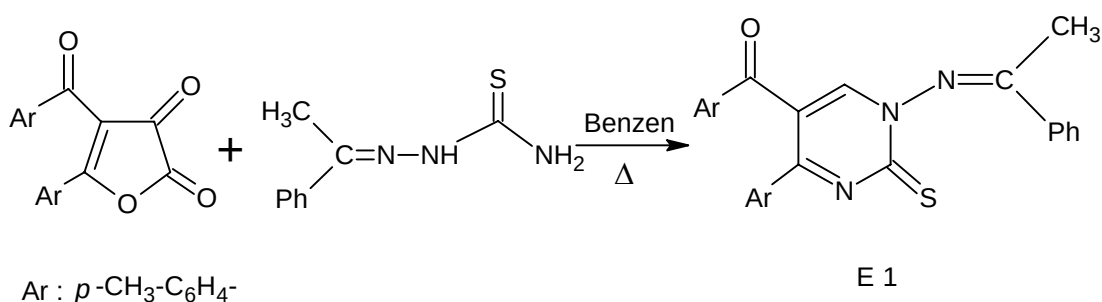
Şekil 3.2. E1 Bileşiğinin NMR Spektrumu

Şekil 3.2.'de verilen DMSO'da çözülerek alınan ^1H -NMR spektrumunun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve kitaplardan yararlanılmıştır [77-79]. 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, $\delta = 6.00-9.00$ ppm arasında çıkabilir. Benzen halkasında tüm protonlar eşdeğer olduklarından $\delta = 7.27$ 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; $\delta = 8.67$ ppm de pirimidin halkası hidrojenine ve $\delta = 8.03-7.18$ ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 2.51, 2.35, 2.29$ ppm'deki pikler moleküldeki metil grubu protonlarına aittir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

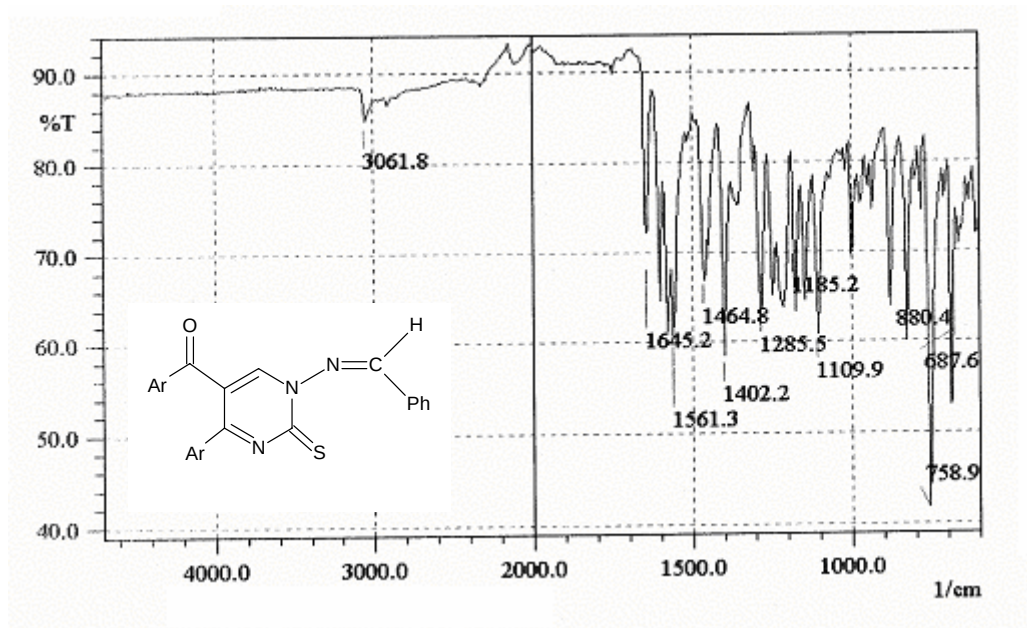
Kimyasal Kayma (δ =ppm):	8.67	8.03-7.18	2.51, 2.35, 2.29
İntegrasyon (proton sayısı):	1	13	9

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-tiyon (**E1**) şeklinde adlandırıldı. Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının “IUPAC Name Generator” ve internetten alınan “Beilstein AutoNom (ISIS draw 2.5)” ve “Chemsketch 10.00” programlarından yararlanılmıştır.



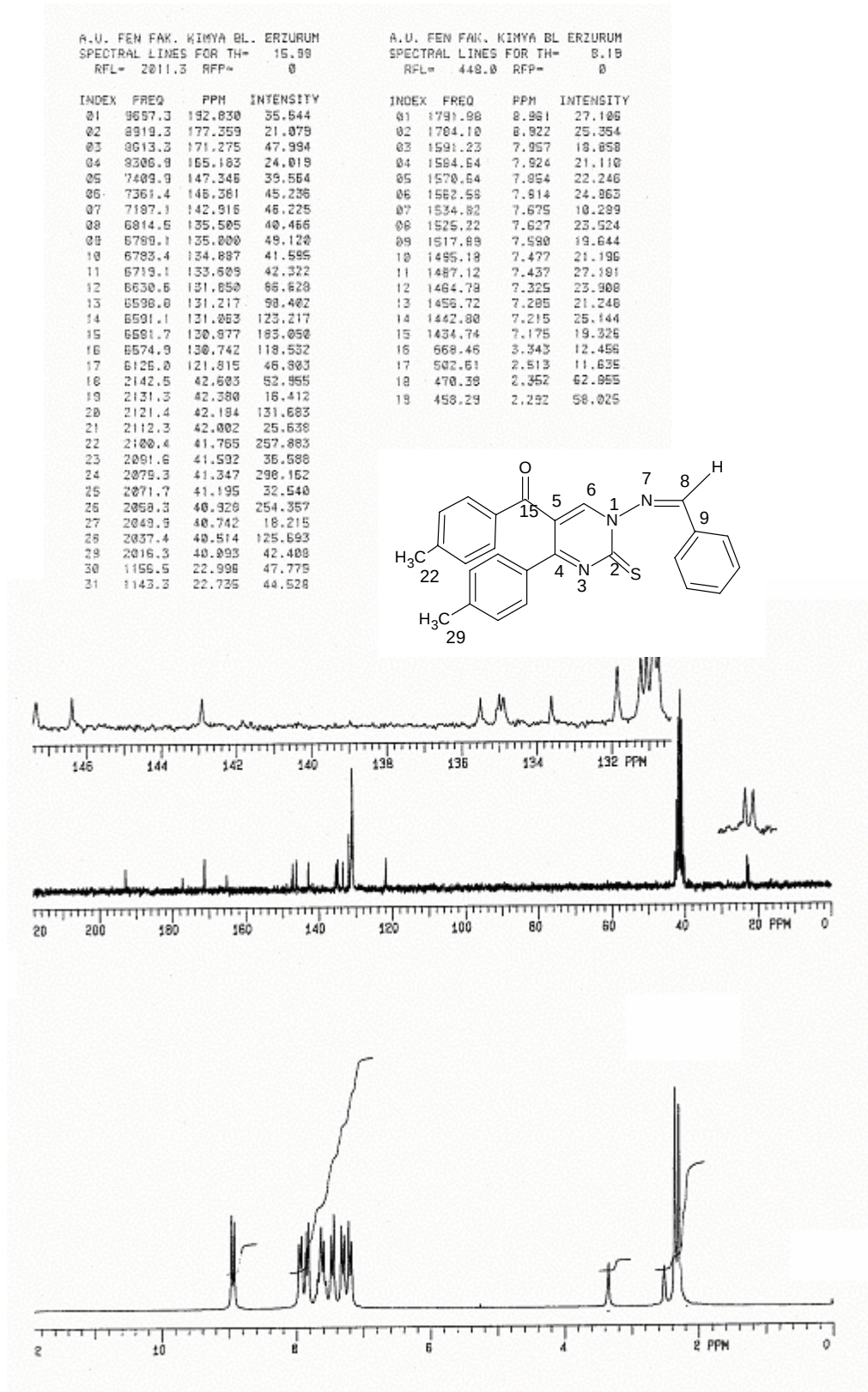
3.6.2. 3 Bileşiğinin Benzaldehittiyosemikarbazonla Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile benzaldehittiyosemikarbazon (1:1) mol oranında alınarak benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken turuncu renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan metanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**E2**) kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}$ olduğu belirlendi.



Şekil 3.3 **E2** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.3.'de verilen **E2** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3061 cm^{-1} de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2922 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H bağları gerilme titreşimlerini gösterir. 1645 cm^{-1} deki pikler C=O gruplarına aittir. $1561\text{--}1464\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. $1210\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $758\text{--}687\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.



Şekil 3.4. E2 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu

E2 bileşiğinin Şekil 3.4.'de verilen ^1H -NMR spektrumunda ise; $\delta = 8.96$ ppm'deki pik imino grubundaki protona aittir. $\delta = 8.92$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu ve $\delta = 7.95$ - 7.17 ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlara aittir. $\delta = 2.51, 2.29$ ppm'deki pikler metil gruplarını temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$) :	8.96	8.92	7.95-7.17	2.51, 2.29
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	1	13	6

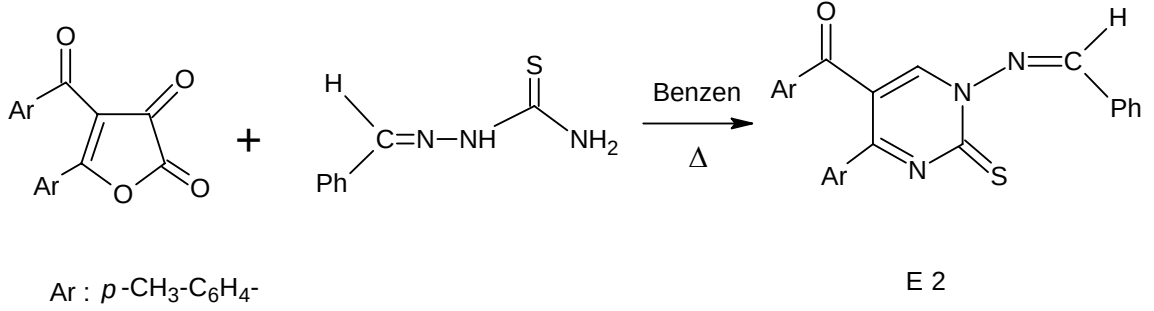
E2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu da Şekil 3.4.'de görülmektedir. Karbonun kimyasal kayması, C'un hibritleşmesine ve çevresine bağlıdır. C'un bağlı olduğu atom veya gruplar değiştikçe, sinyalin gözlenme yerleri de değişecektir. Aromatik C'lar (alken C'ları gibi) $\delta = 110$ - 150 ppm arasında soğurma yaparlar. Substitue aril karbonunun absorpsiyonu, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır ve pik şiddeti düşüktür. Alkil grupları $\delta = 0$ - 70 ppm arasında, karbonil bileşikler 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}C -NMR spektrumlarının yorumu yapılırken, benzer yapıda olan bileşiklerdeki C'ların kimyasal kayma değerleri literatürlerden çıkarılmıştır. Ayrıca, ^{13}C -NMR kimyasal tablolarından da yararlanılmıştır [73, 74].

E2 bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C_{15} :	192.83 ppm	C_4 :	177.35 ppm
C_2 :	171.27 ppm	C_6 :	165.18 ppm
C_8 :	147.35 ppm	C_5 :	146.38 ppm
C_{22} :	22.99 ppm	C_{29} :	22.73 ppm

136.17-117.29 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 22.99-22.73 ppm arasında ki pikler de metil grubu karbonlarına aittir.

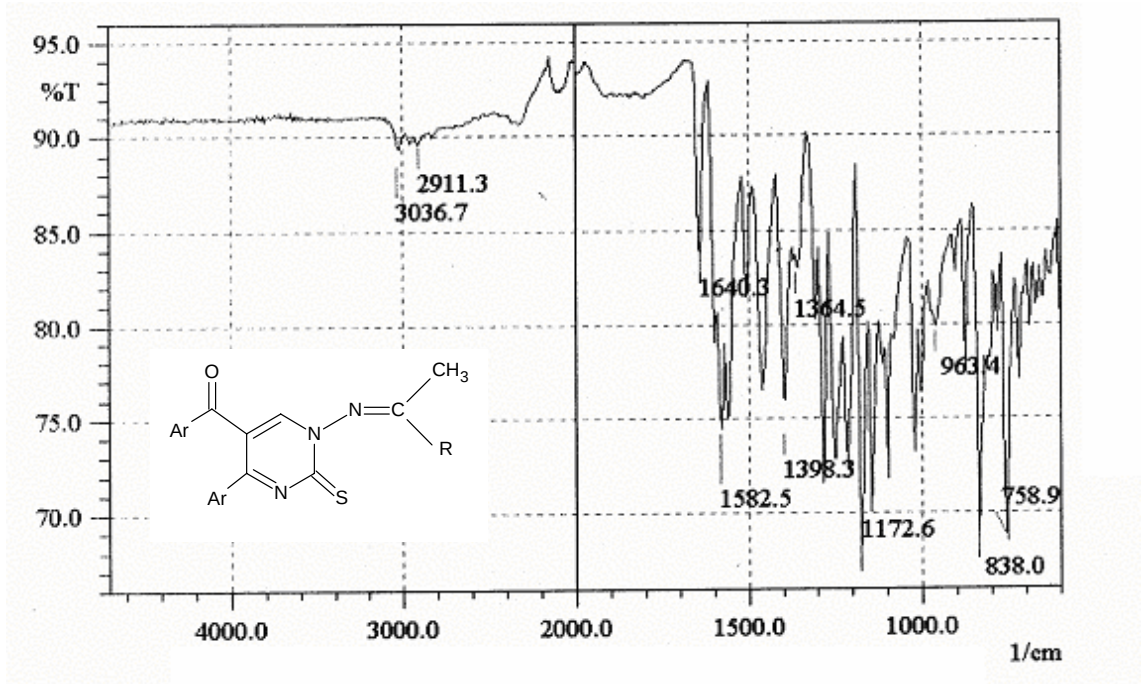
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**E2**) şeklinde adlandırıldı.



3.6.3. 3 Bileşiğinin 4-Metoksiasetofenontiyosemikarbazonla Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksiasetofenontiyosemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 140 °C'ye ayarlanmış etüvde 20 dakika ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve soğukta 1 gün 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 (**E3**) kapalı formülünün C₂₈H₂₅N₃O₂S olduğu belirlendi.

E3 bileşiğinin IR spektrumu Şekil 3.5.'de verilmiştir. 3036 cm⁻¹ de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2911 cm⁻¹ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1640 cm⁻¹ deki pikler C=O grubunu, 1582 cm⁻¹ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarını, 1210-1160 cm⁻¹ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 838-758 cm⁻¹ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.



Şekil 3.5 E3 Bileşiğinin IR Spektrumu

E3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.6.'da verilmiştir. Buna göre; $\delta = 8.65$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.99-7.07$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları temsil eder. $\delta = 3.85$ ppm'deki singlet pik metoksi grubu protonlarını ve $\delta = 2.51, 2.35, 2.26$ ppm'deki pikler 3 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$) : 7.99-7.07 8.65 3.85 2.51, 2.35, 2.26

İntegrasyon (proton sayısı) : 12 1 3 9

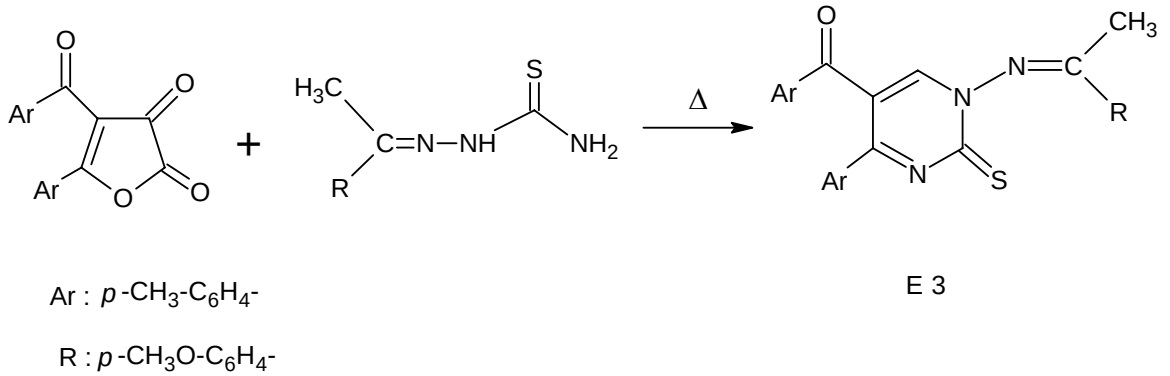
E3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu da Şekil 3.6.'de görülmektedir. E3 bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C ₁₈ : 192.84 ppm	C ₄ : 177.73 ppm
C ₂ : 176.22 ppm	C ₆ : 164.76 ppm
C ₈ : 147.87 ppm	C ₅ : 146.31 ppm
C ₁₆ : 57.30 ppm	C ₂₅ : 22.99 ppm
C ₃₂ : 22.73 ppm	

136.17-117.29 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 22.99-22.73 ppm arasındaki pikler de metil grubu karbonlarına aittir.

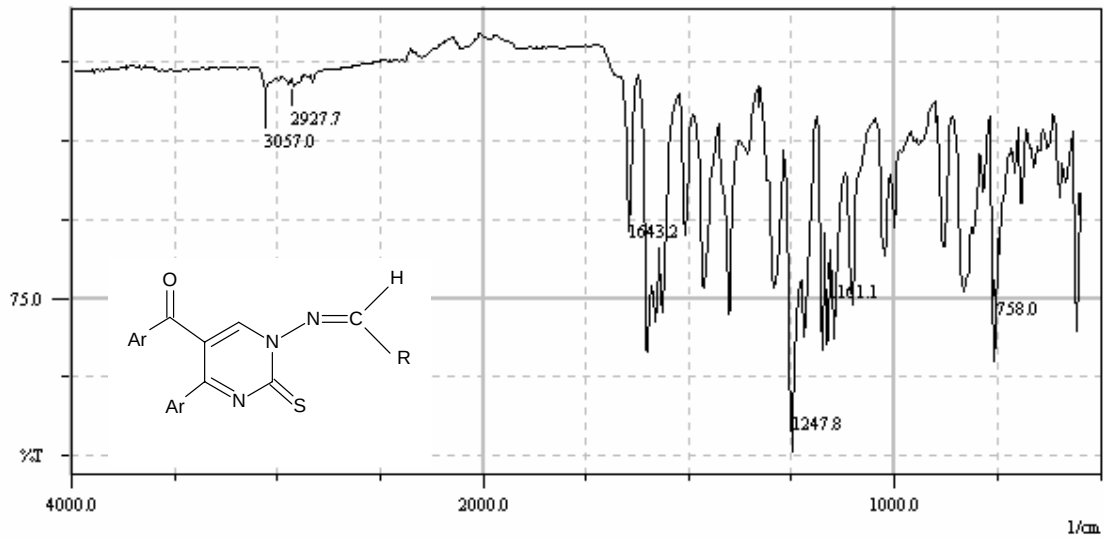
Şekil 3.6 E3 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumu

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-tiyon (E3) şeklinde adlandırıldı.



3.6.4. 3 Bileşiğinin 4-Metoksibenzaldehittiyosemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metoksibenzaldehittiyosemi karbazon (1:1mol) oranında alınarak, yeni destile edilmiş benzen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, 3 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 turuncu renkli ham ürün süzülüp alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (E4) kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ olduğu belirlendi.

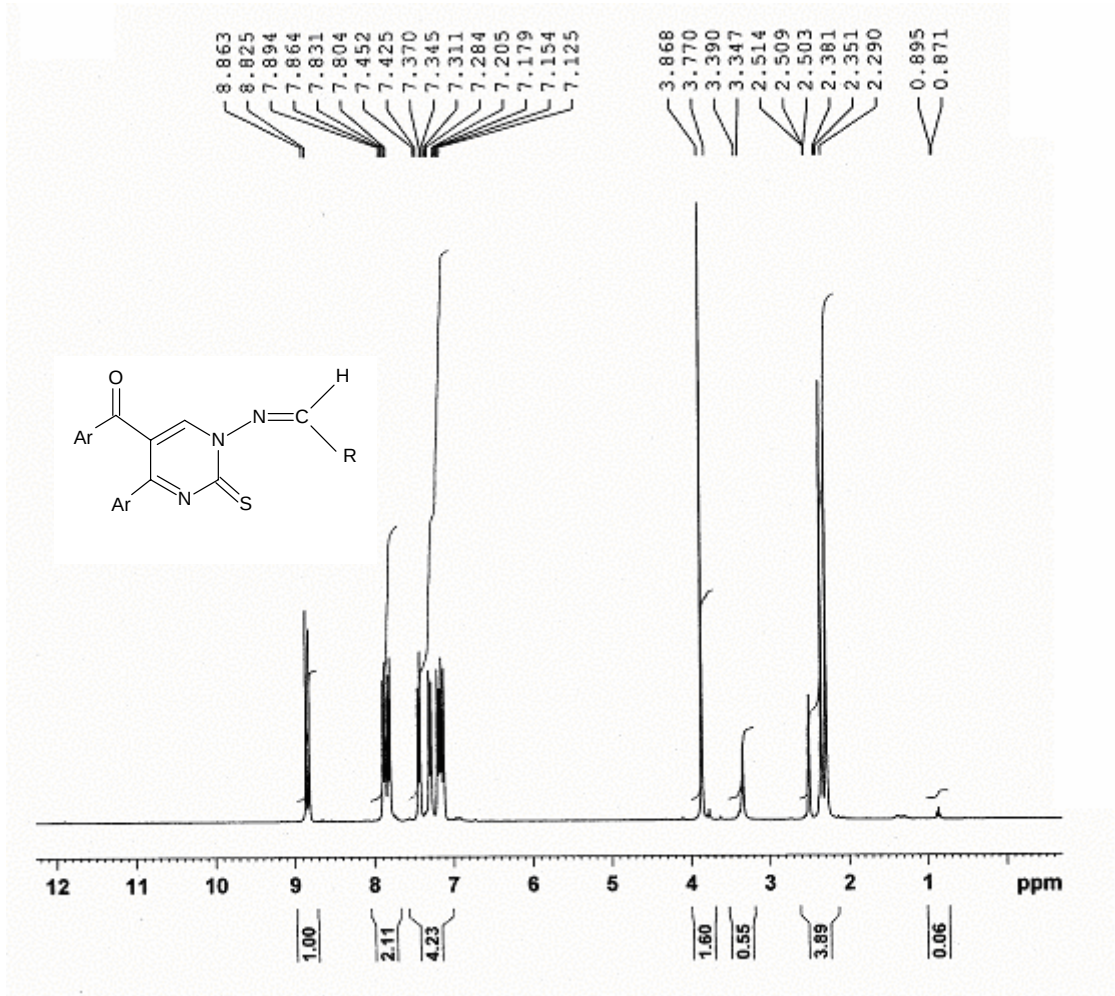


Şekil 3.7. E4 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.7.'de verilen E4 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3057 cm^{-1} civarında görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2927 cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1643 cm^{-1} deki pikler C=O gruplarına, $1618\text{-}1604\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına, $1210\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. 1161 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.

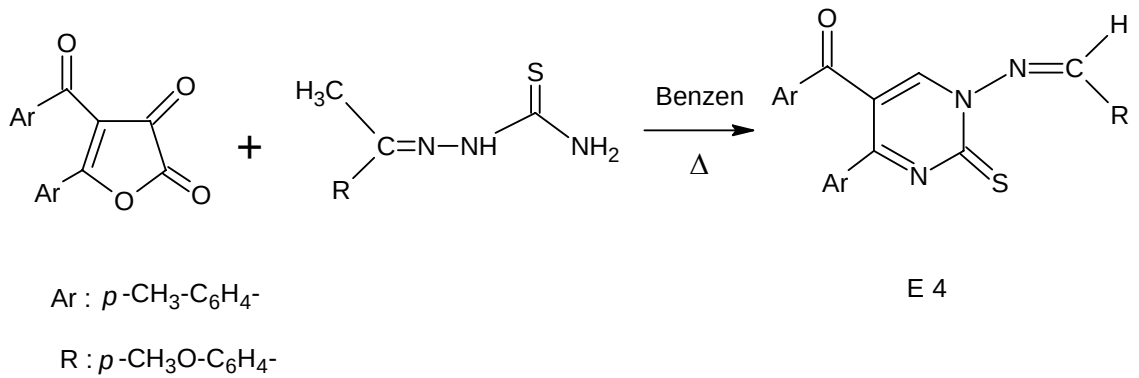
Şekil 3.8. E4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu yorumlandığında; $\delta = 8.86\text{ ppm}$ deki pik imino grubundaki protona aittir. $\delta = 8.82\text{ ppm}$ deki pik pirimidin halkası hidrojenine ve $\delta = 7.89\text{-}7.12\text{ ppm}$ arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.85\text{ ppm}$ 'deki singlet pik metoksi grubu protonlarını ve $\delta = 2.51, 2.38, 2.29\text{ ppm}$ 'deki pikler moleküldeki metil grubu protonlarına aittir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta=\text{ppm}$):	8.86	8.82	7.89-7.12	3.85	2.51, 2.38, 2.29
İntegrasyon (proton sayısı):	1	1	13	3	9



Şekil 3.8. E4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

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-metoksifenilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (E4) şeklinde adlandırıldı.



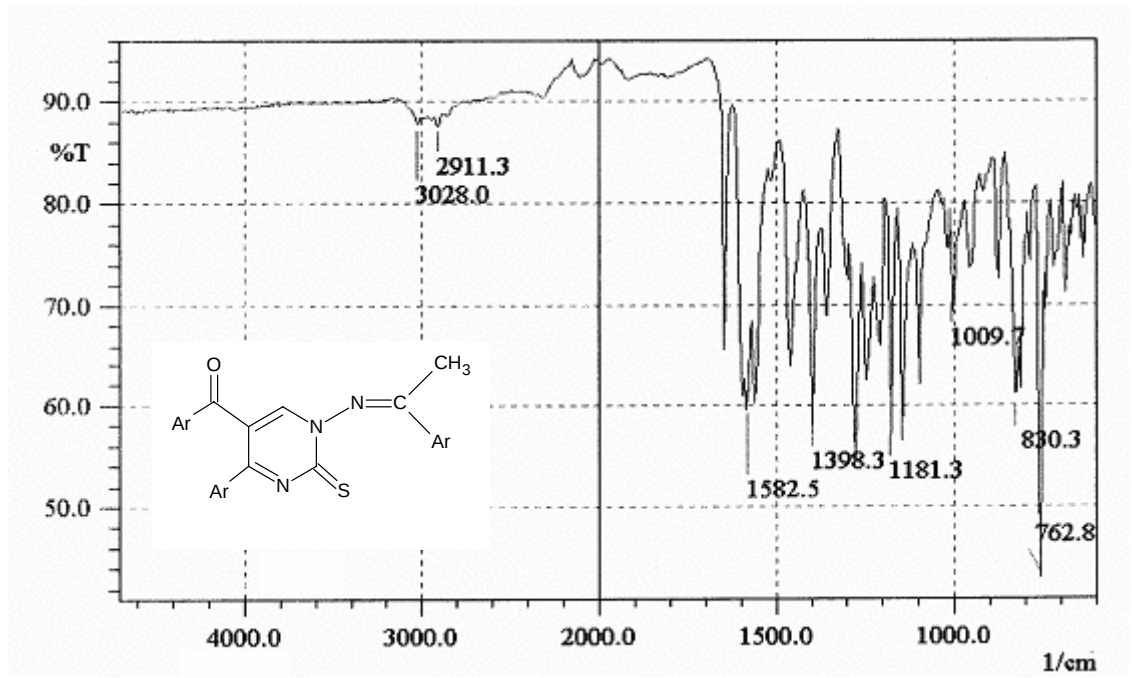
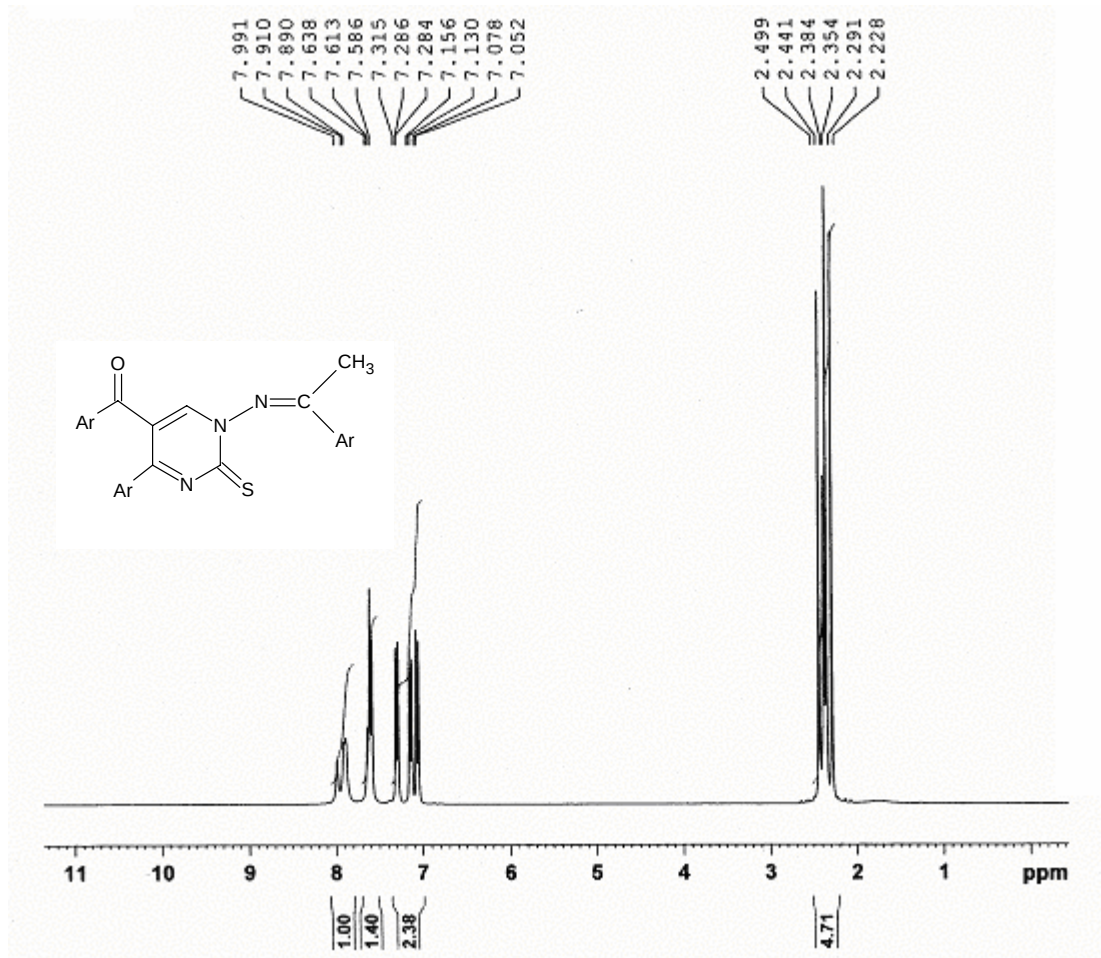
3.6.5. 3 Bileşiğinin 4-Metilaseto fenontiyosemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metilaseto fenontiyosemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak, taze destile edilmiş benzen içerisinde, CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra turuncu renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen 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 bileşiğin (**E5**) kapalı formülünün $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$ olduğu belirlendi.

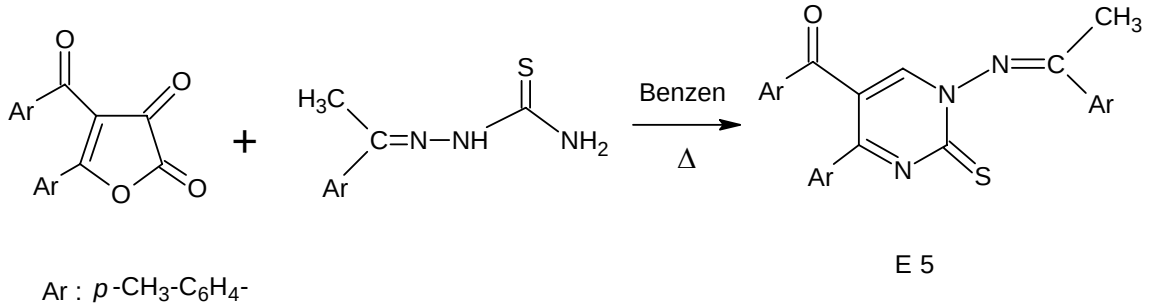
Şekil 3.9.'da verilen **E5** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3028 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 2911 cm^{-1} deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. $1690\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen şiddetli pik karbonil grupları gerilme titreşimleri; $1602\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan pikler ise aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimleridir. $1210\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $780\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Şekil 3.10.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta = 7.99\text{ ppm}$ 'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.91\text{-}7.05\text{ ppm}$ arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları ve $\delta = 2.44, 2.38, 2.35, 2.29\text{ ppm}$ 'deki pikler 4 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta=\text{ppm}$) :	7.99	7.91-7.05	2.44, 2.38, 2.35, 2.29
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	12	12

Şekil 3.9. **E5** Bileşiğinin IR SpektrumuŞekil 3.10. **E5** Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

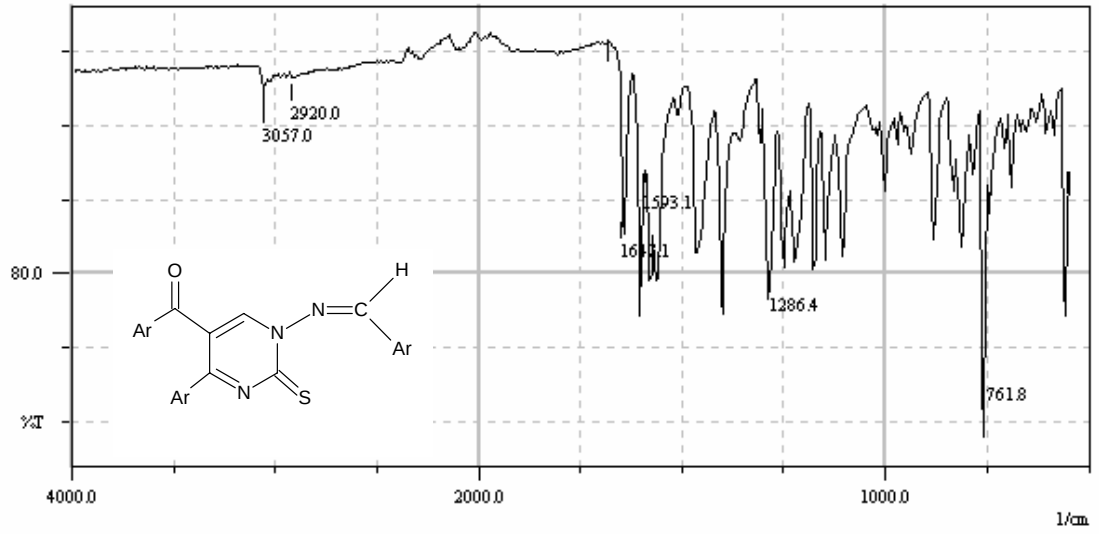
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**E5**) şeklinde adlandırıldı.



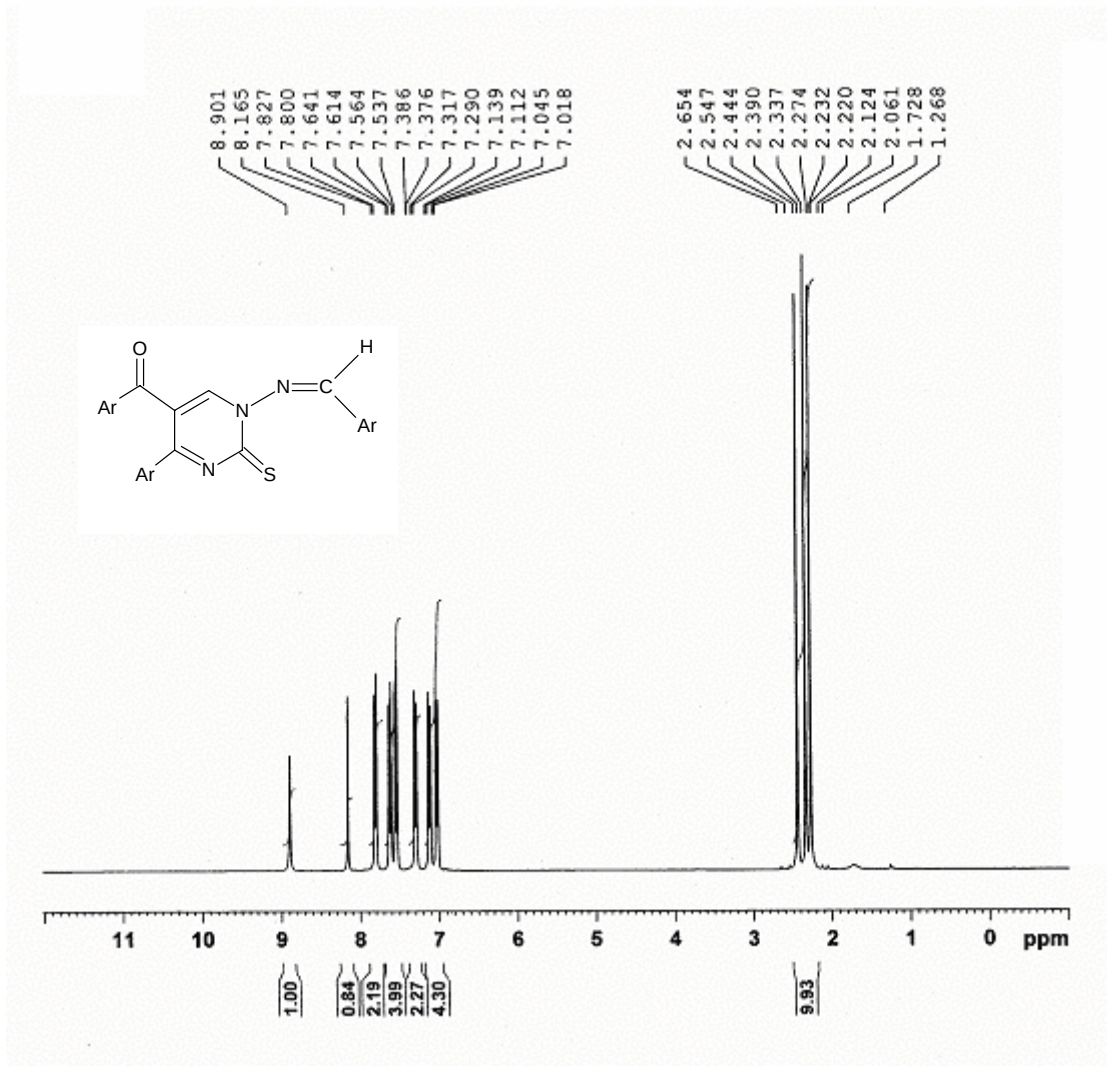
3.6.6. 3 Bileşiğinin 4-Metilbenzaldehytiyosemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion ile 4-metilbenzaldehytiyosemikarbazon (1:1mol) oranında alınarak yeni destile edilmiş benzen içersinde CaCl₂ 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 kırmızı 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 (**E6**) kapalı formülünün C₂₇H₂₃N₃OS olduğu belirlendi.

Şekil 3.11.'de verilen **E6** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3057 cm⁻¹ de görülen pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2920 cm⁻¹ deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1647cm⁻¹ deki pikler C=O grubunu, 1607-1593 cm⁻¹ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. 1210-1160 cm⁻¹ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde 833-758 cm⁻¹ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.



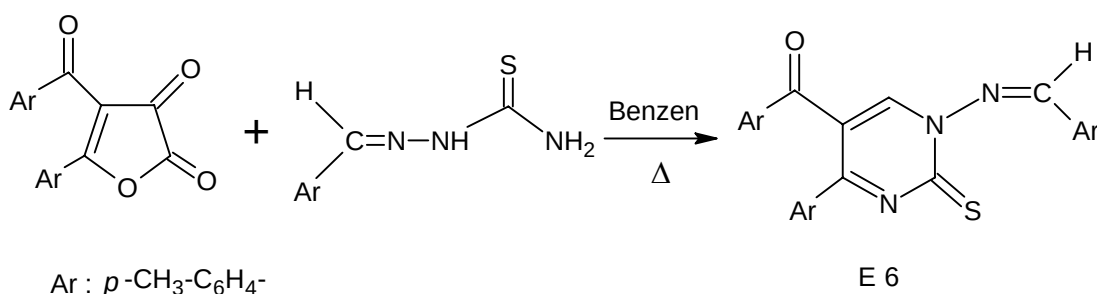
Şekil 3.11 E6 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.12. E6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

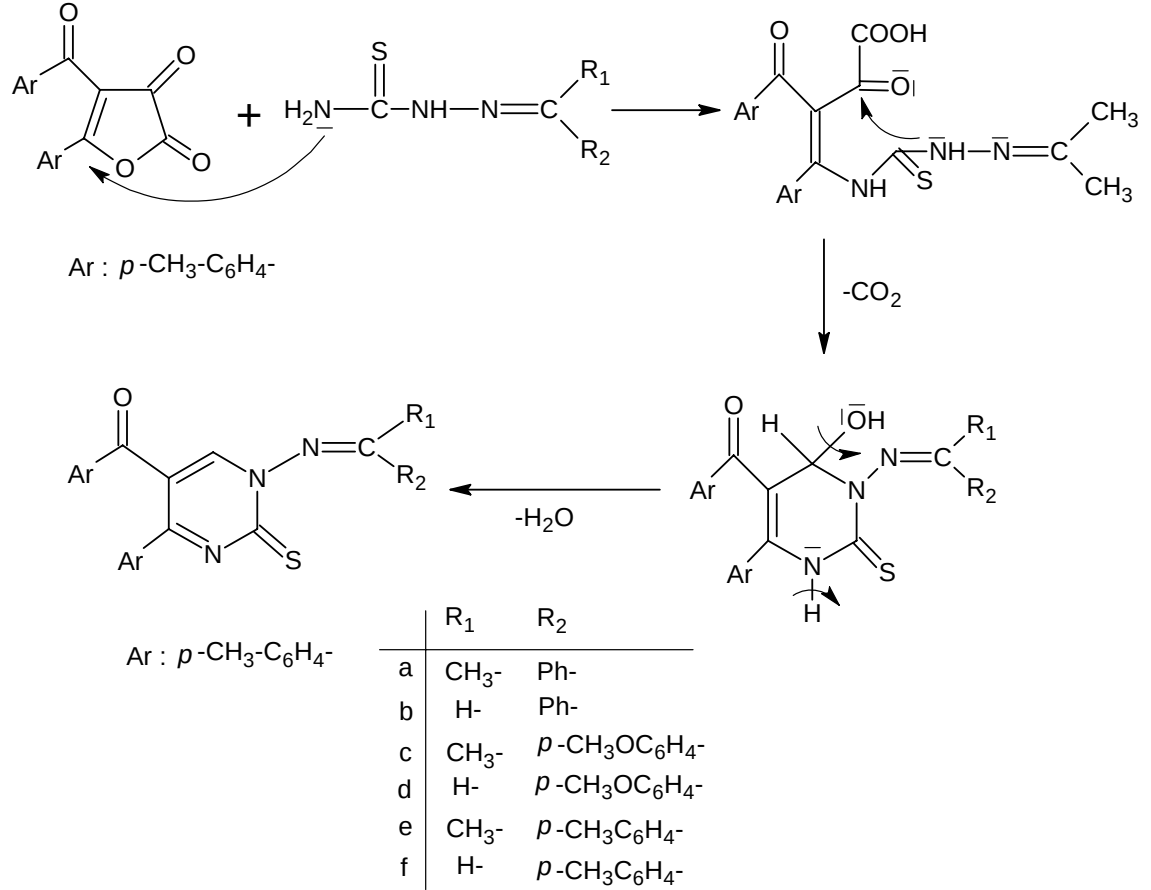
E6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.12.'de verilmiştir. Buna göre; $\delta = 8.90$ ppm'deki pik imino protonunu, $\delta = 8.16$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.82-7.01$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlarını ve $\delta = 2.44, 2.33, 2.27$ ppm'deki pikler 3 metil grubunu temsil eder. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$) :	8.90	8.16	7.82-7.01	2.44, 2.33, 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)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (**E6**) şeklinde adlandırıldı.



3.6.7. (E1)-(E6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



3.7. E1 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.

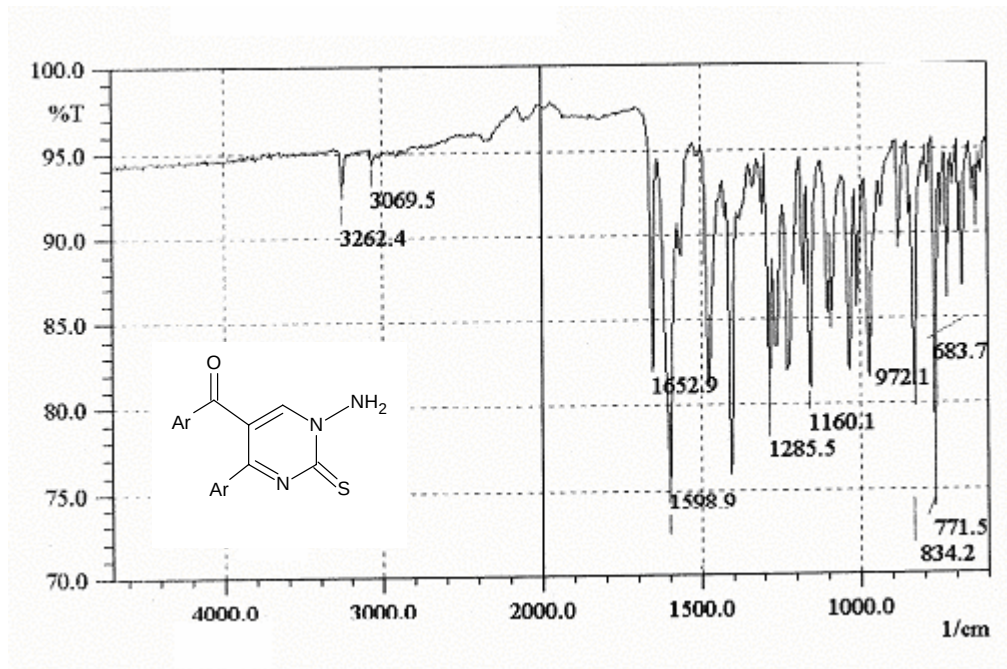
Belirli miktarda **E1**, geri soğutucu düzeneğinde bütanolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla yaklaşık 15-16 mL su ilave edilerek 1 saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek uygun kristallenme vasıtası olan bütanolde kristallendirildi. TLC, IR ve erime

noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşılan bileşiğin (**H**), elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü $C_{19}H_{17}N_3OS$ şeklindedir.

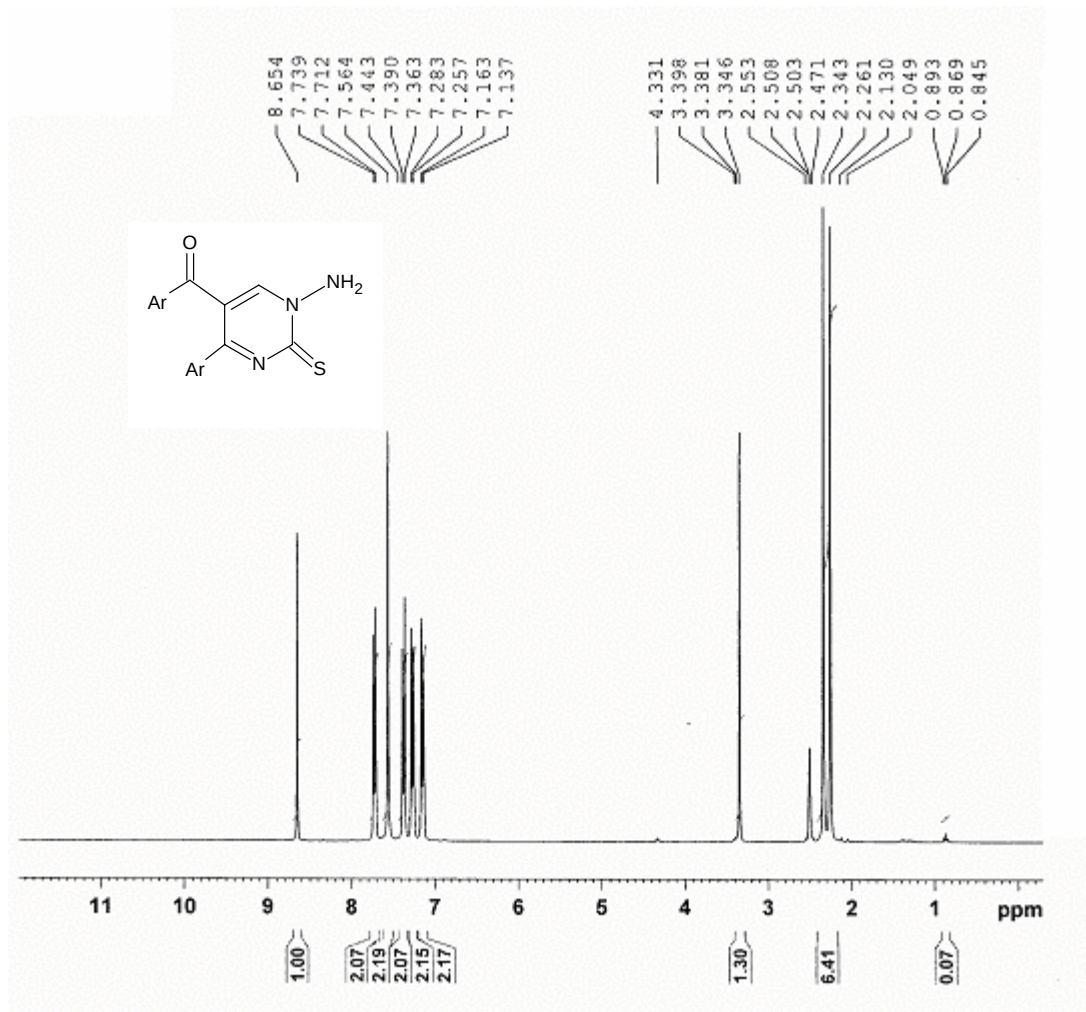
Şekil 3.13.'de verilen **H** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3262cm^{-1} de görülen ikiye yarılmış pik NH_2 'yi, 3069cm^{-1} civarındaki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2920cm^{-1} deki pikler metil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1652cm^{-1} deki pikler C=O grubunu, $1612-1598\text{cm}^{-1}$ deki pik C=C ve C=N grupları titreşim frekanslarına aittir. $1210-1160\text{cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde $972-771\text{cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Şekil 3.14.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta = 8.65\text{ ppm}$ 'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu, $\delta = 7.73-7.13\text{ ppm}$ arasındaki multiple pik grubu aromatik protonlarını $\delta = 7.56\text{ ppm}$ 'deki pik NH_2 protonlarını ve $\delta = 2.34, 2.26\text{ ppm}$ 'deki pikler iki metil grubunu temsil eder. Ayrıca $\delta = 3.37\text{ ppm}$ de görülen keskin pikin ortamdaki suya ait olduğu tahmin edilmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta=\text{ppm}$) :	8.65	7.73-7.13	7.56	2.34, 2.26
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	8	2	6

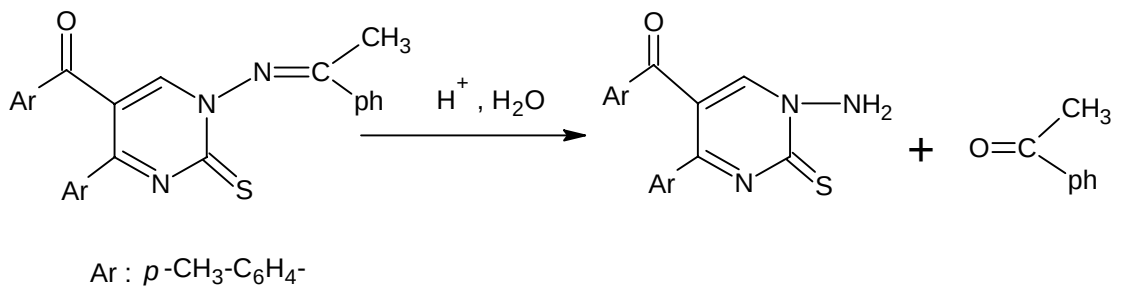


Şekil 3.13 **H** Bileşiğinin IR Spektrumu

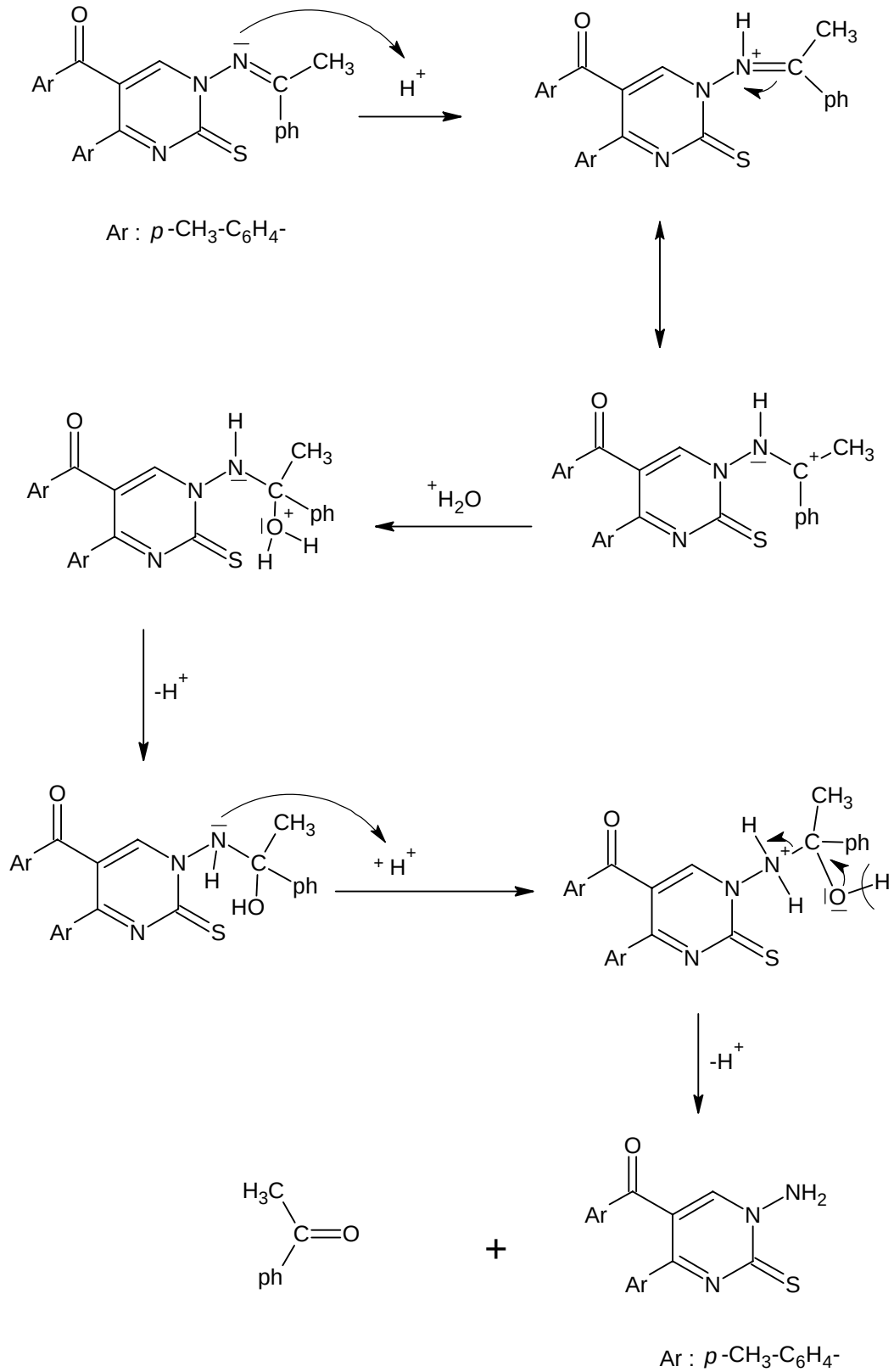


Şekil 3.14 **H** Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

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

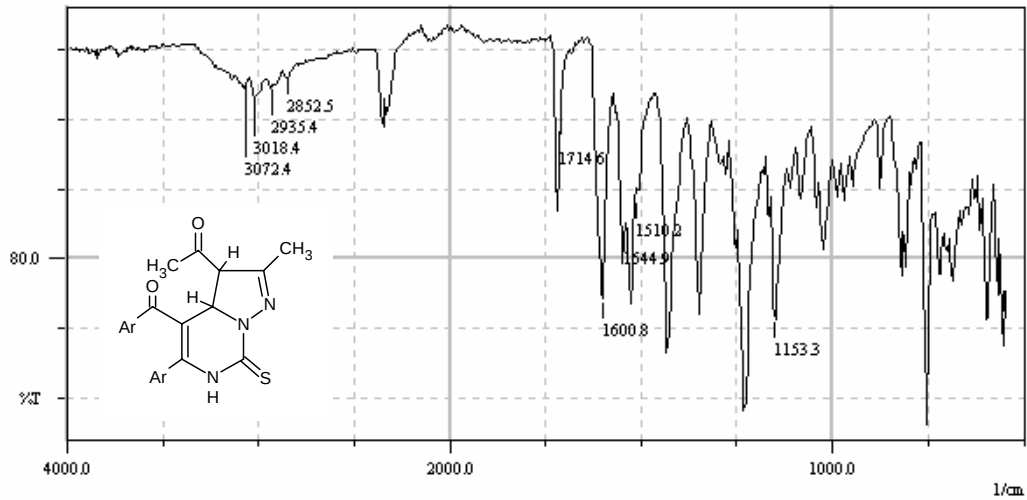


3.7.1. Hidrolizin Reaksiyon Mekanizması



3.7.2. H Bileşiğinin Asetilaseton ile Reaksiyonu

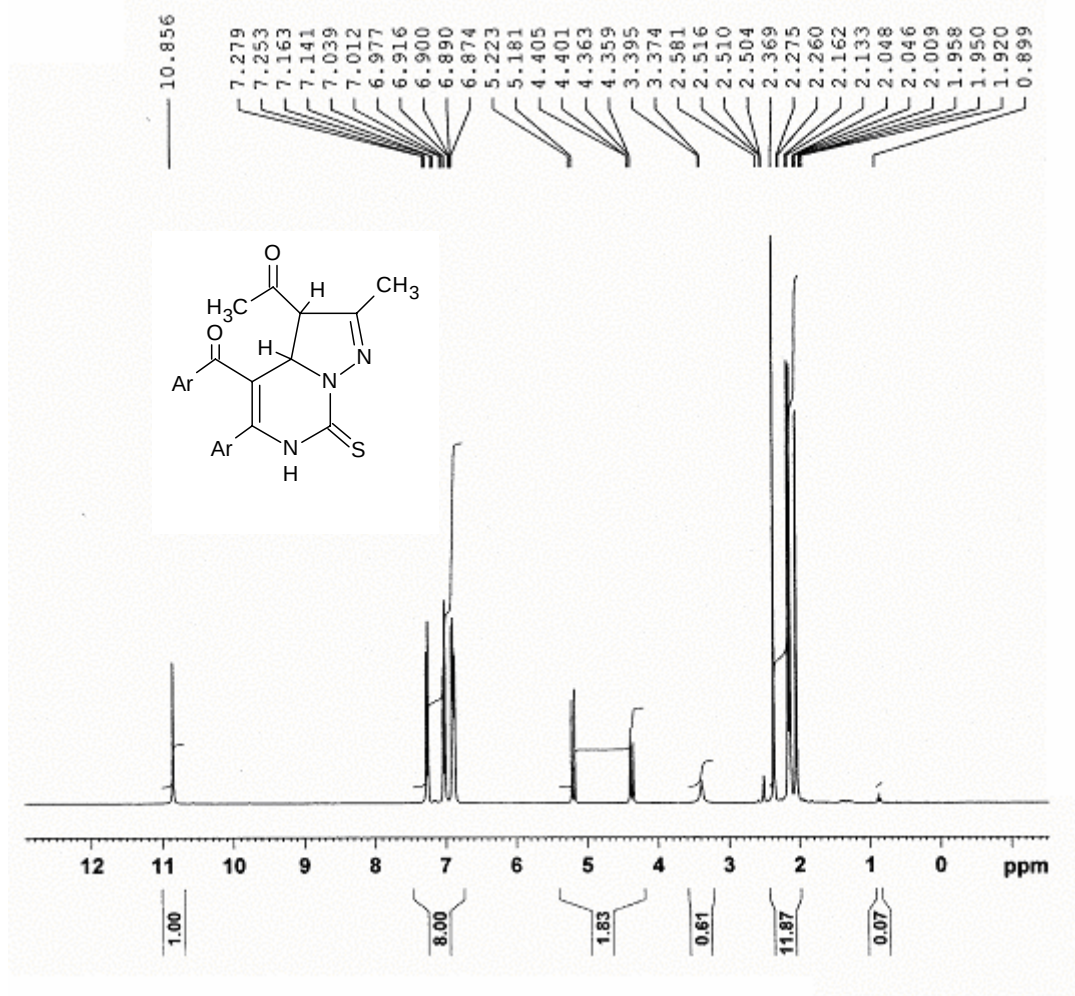
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon ve asetilaseton (1:30) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. Homojen bir şekilde karıştırılan maddeler, *p*-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120 °C'ye ayarlanmış etüvde bir buçuk 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 (**ES-1**) kapalı formülünün C₂₄H₂₃N₃O₂S olduğu belirlendi.



Şekil 3.15.'de **ES-1** bileşiğinin IR spektrumu

Şekil 3.15.'de ES-1 bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3072-2852 cm⁻¹'deki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1714 cm⁻¹ deki şiddetli pik moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. 1544-1510 cm⁻¹ deki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1210-1160 cm⁻¹ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun

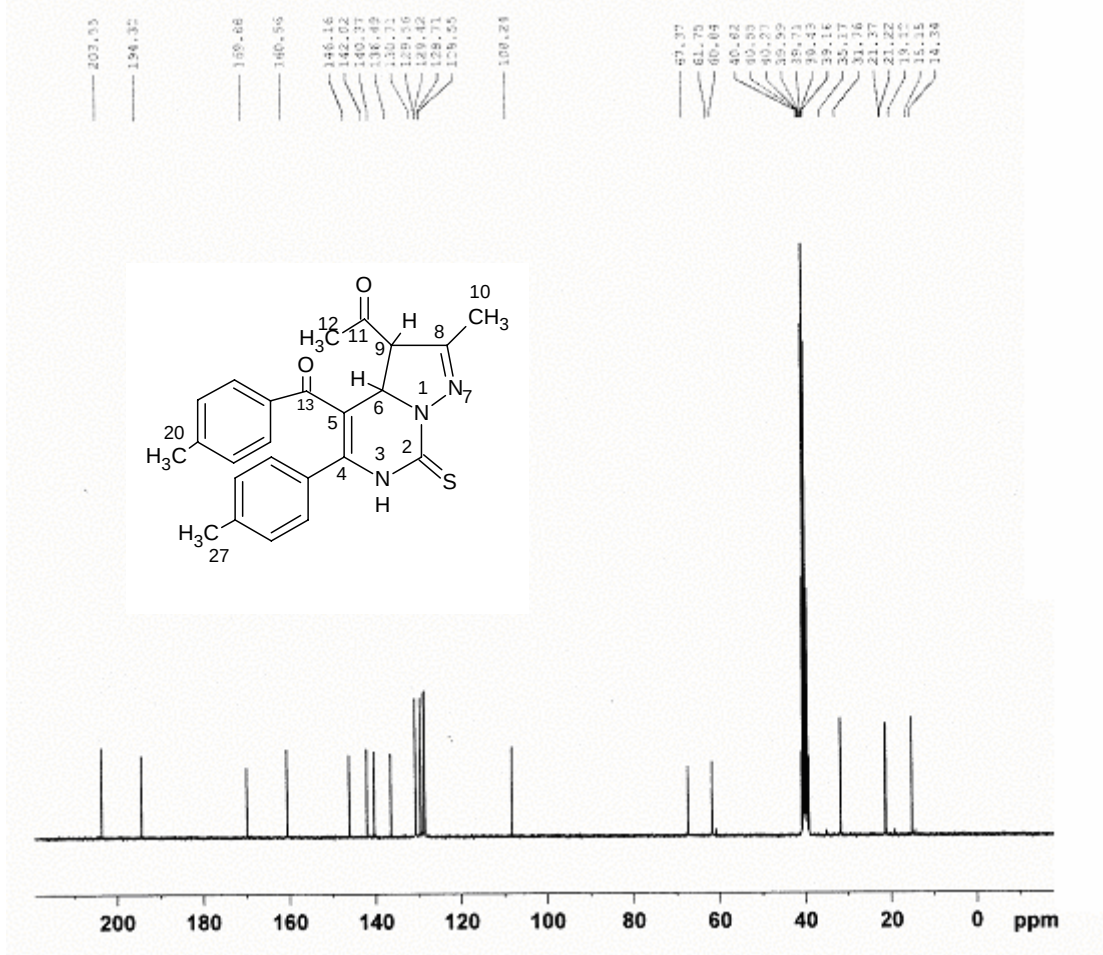
parmak izi bölgesinde $800-580\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.



Şekil 3.16. **ES-1** Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

Şekil 3.16.'da verilen **ES-1** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda; $\delta = 10.85\text{ ppm}$ ' deki pik -NH protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 7.27-6.87\text{ ppm}$ arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 5.22-4.35\text{ ppm}$ arasındaki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.36, 2.16, 2.13, 2.04\text{ ppm}$ 'deki dört pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma ($\delta=\text{ppm}$) :	10.85	7.27-6.87	5.22, 4.35	2.36, 2.16, 2.13, 2.04
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	8	2	12



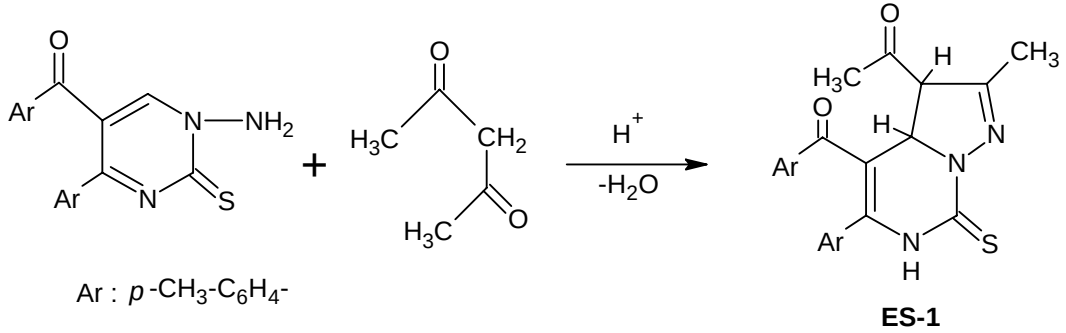
Şekil 3.17. ES-1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

ES-1 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu da Şekil 3.17.'de görülmektedir. E3 bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C_{11} :	203.55 ppm	C_{13} :	194.32 ppm
C_4 :	169.88 ppm	C_9 :	67.37 ppm
C_8 :	146.16 ppm	C_5 :	142.02 ppm
C_{20} :	21.37 ppm	C_6 :	61.74 ppm

146.16-128.55 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 31.76-14.34 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 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3*H*)-tiyon (**ES-1**) şeklinde adlandırıldı.

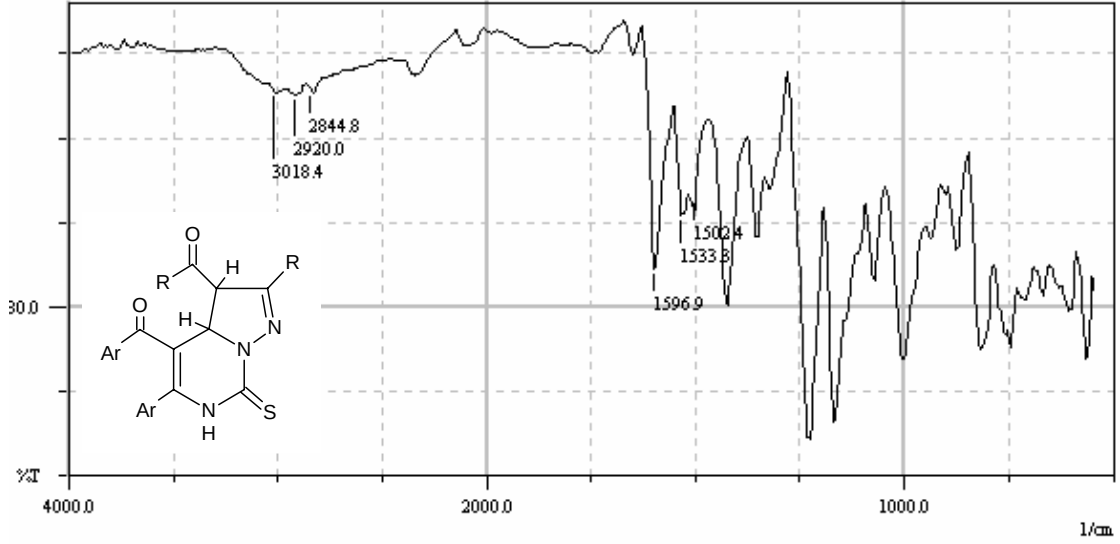


3.7.3 H Bileşiğinin Di-(*p*-metoksibenzoil)metan ile Reaksiyonu

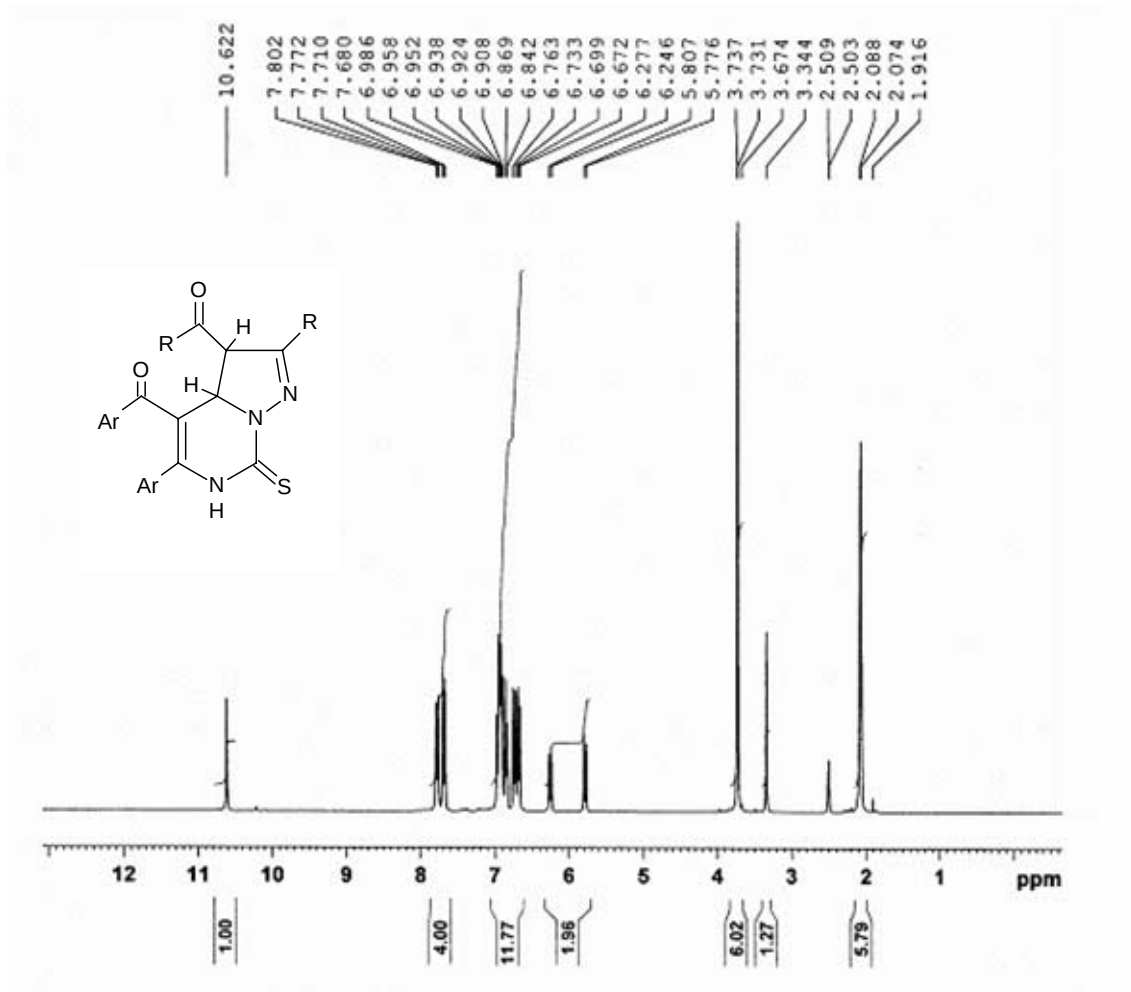
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon ve di-(*p*-metoksi benzoil)metan'dan (1:10) mol oranında alındı ve *p*-toluen sulfonik asit katalizörü katılarak homojen hale getirildikten sonra, şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120°C'ye ayarlanmış etüvde sabit sıcaklıkta 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 (**ES-2**) kapalı formülünün C₃₆H₃₁N₃O₄S olduğu belirlendi.

Şekil 3.18.'de **ES-2** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3018 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2920-2844 cm⁻¹ arasındaki pikler CH₃ gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1596 cm⁻¹ deki şiddetli pik moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1533-1502 cm⁻¹ deki pik aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1500-1400 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik halka iskelet titreşimine aittir. 1210-1160 cm⁻¹ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu

gerilme titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde 830-760 cm^{-1} arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.



Şekil 3.18.'de ES-2 bileşiğinin IR spektrumu

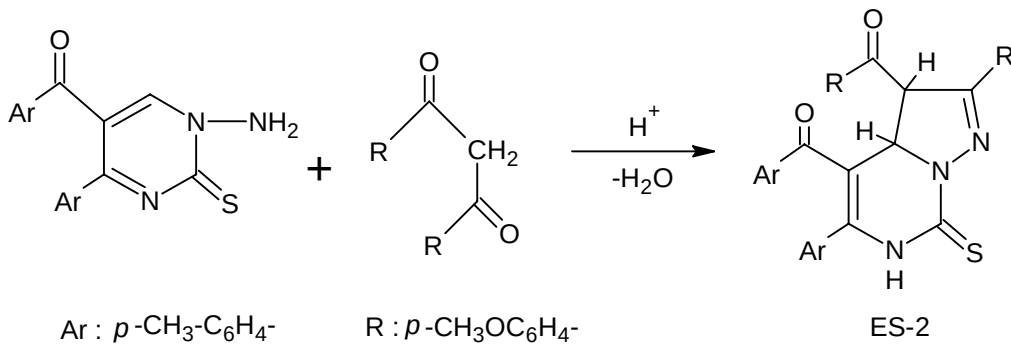


Şekil 3.19. ES-2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.19.'da verilen **ES-2** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $\delta = 10.62$ ppm' deki pik protonlara -NH protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 7.80-6.67$ ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 6.27-5.77$ ppm arasındaki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 3.73-3.67$ ppm' deki pik 2 tane $-\text{OCH}_3$ protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 2.08$ ppm'deki pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	10.62	7.80-6.67	6.27-5.77	3.73-3.67	2.08
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	16	2	6	6

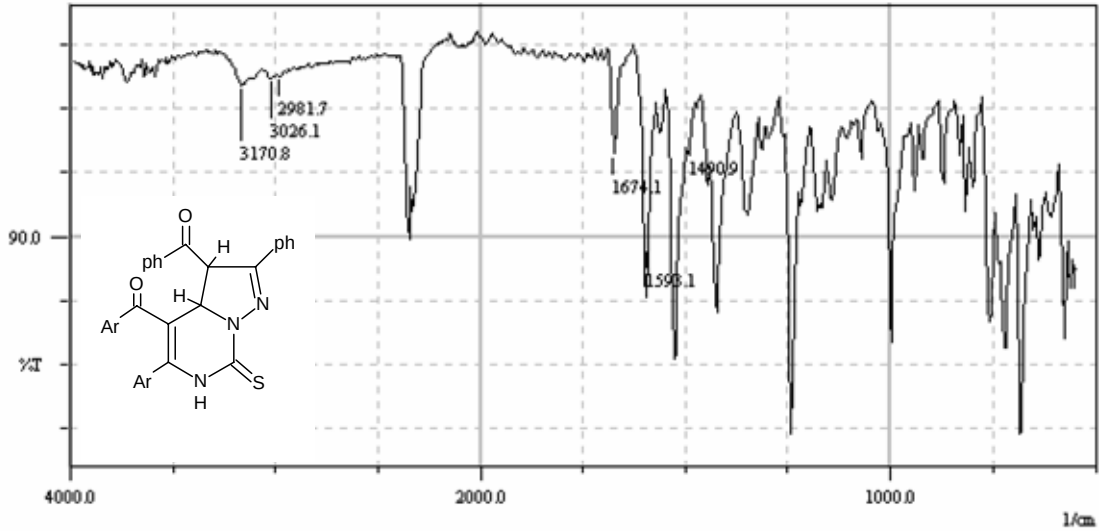
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 4-(4-metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c] pirimidin-7(3H)-tiyon (**ES-2**) şeklinde adlandırıldı.



3.7.4 H Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu

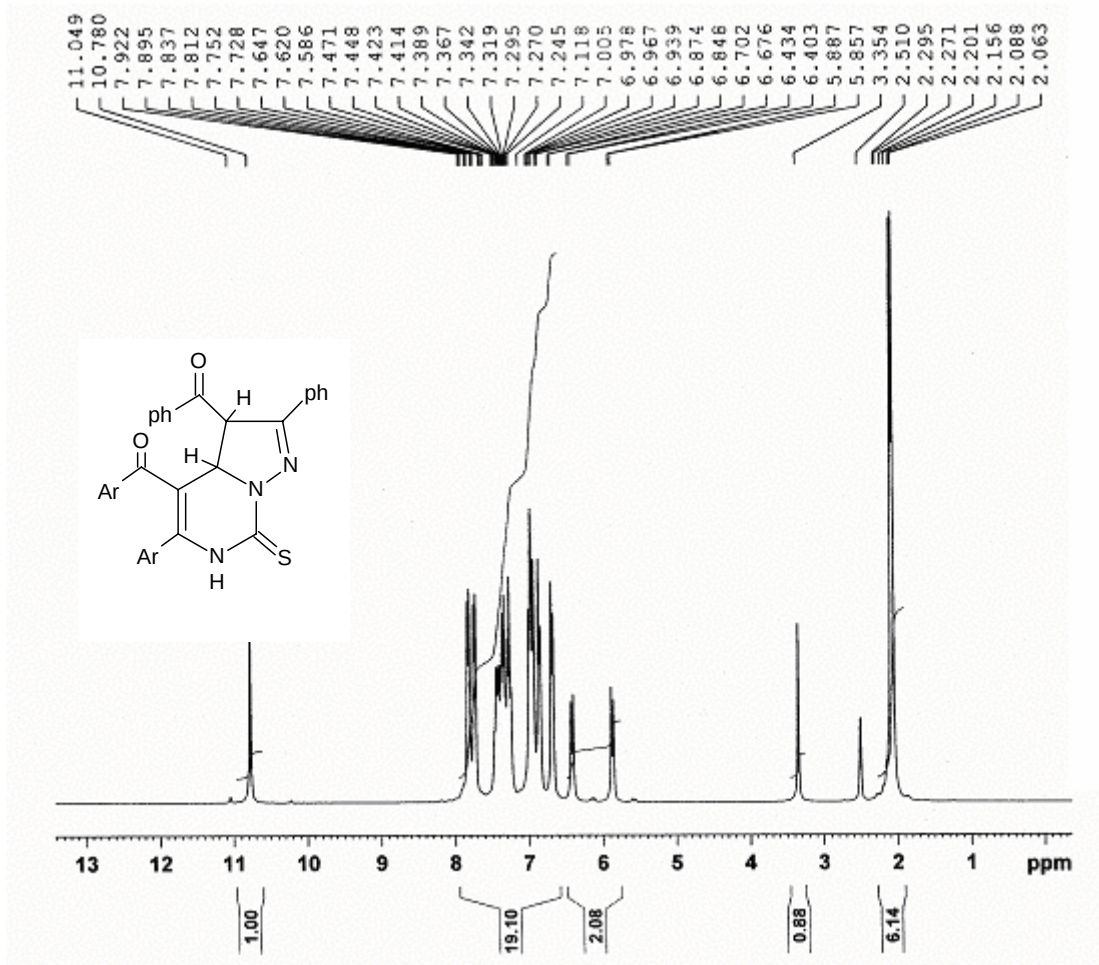
1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon ve dibenzoilmetan (1:3 mol) oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 110°C 'ye ayarlanmış etüvde bir buçuk saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve oda sıcaklığında 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 (**ES-3**) kapalı formülünün $C_{34}H_{27}N_3O_2S$ olduğu belirlendi.



Şekil 3.20’de **ES-3** bileşiğinin IR spektrumu

Şekil 3.20’de görülen bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; 3170 cm^{-1} görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, 3026 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2981 cm^{-1} deki band alifatik CH_3 gerilme titreşimlerine aittir. 1674 cm^{-1} deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil ($C=O$) gruplarına aittir. $1593\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ deki pikler aromatik halkaların $C=C$ ve $C=N$ gerilme titreşimlerine karşılıktır. $1210\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler $C=S$ tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde $800\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri temsil ettiği IR korelasyon tabloları yardımıyla anlaşıldı.



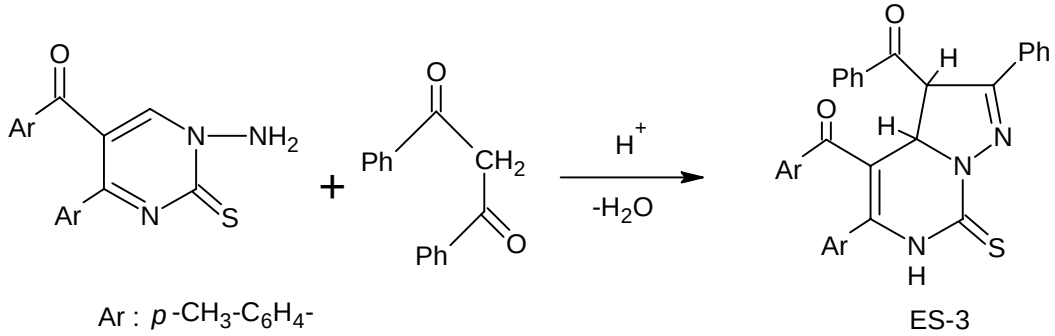
Şekil 3.21 ES-3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.21.'da verilen **ES-3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda; $\delta = 10.78$ ppm' deki pik protonlara -NH protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 7.92-6.67$ ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 6.43-5.85$ ppm arasındaki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.29-2.06$ ppm arasındaki pikler bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) : 10.78 7.92-6.67 6.43-5.85 2.29-2.06

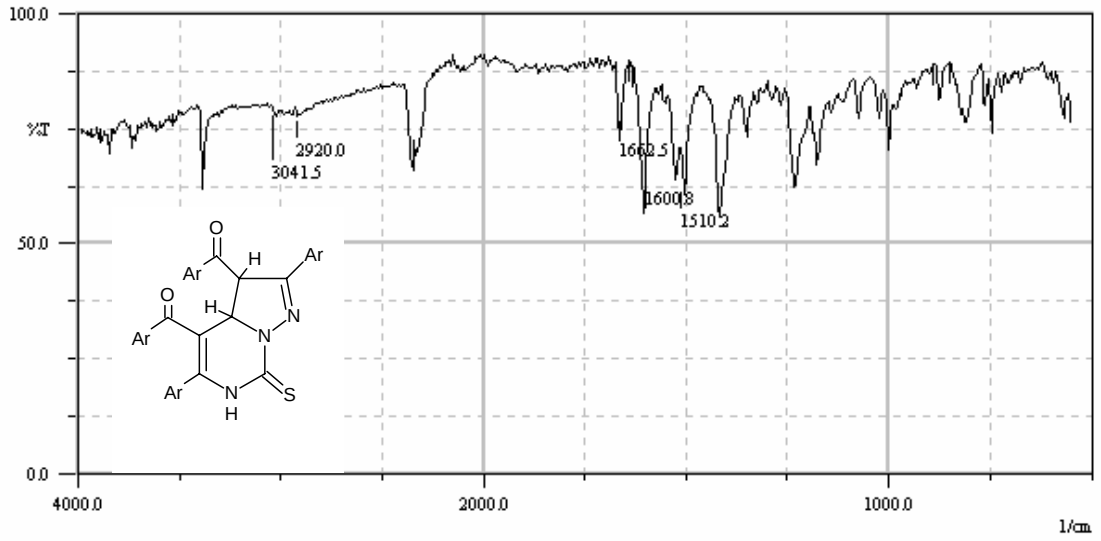
İntegrasyon (proton sayısı) : 1 18 2 6

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(3*H*)-tiyon (ES-3) şeklinde adlandırıldı.



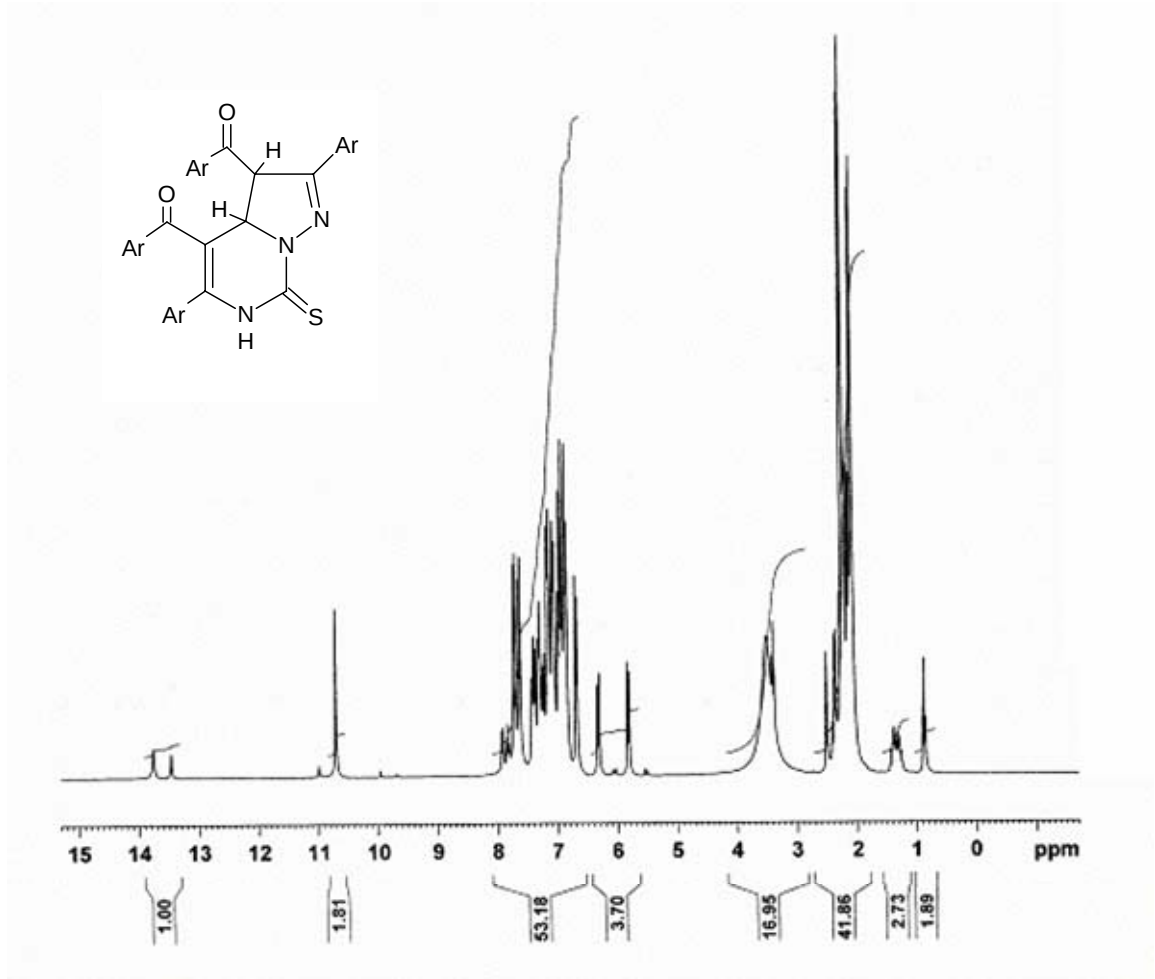
3.7.5 H Bileşiğinin Di-(*p*-metilbenzoil)metan ile Reaksiyonu

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon ve di-(*p*-metilbenzoil) metan'dan (1:3) mol oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılan maddeler, şilifli bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120 °C'ye ayarlanmış etüvde sabit sıcaklıkta bir buçuk 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 bütanolde kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**ES-4**) kapalı formülünün C₃₆H₃₁N₃O₂S olduğu belirlendi.



Şekil 3.22.'de **ES-4** bileşiğinin IR spektrumu

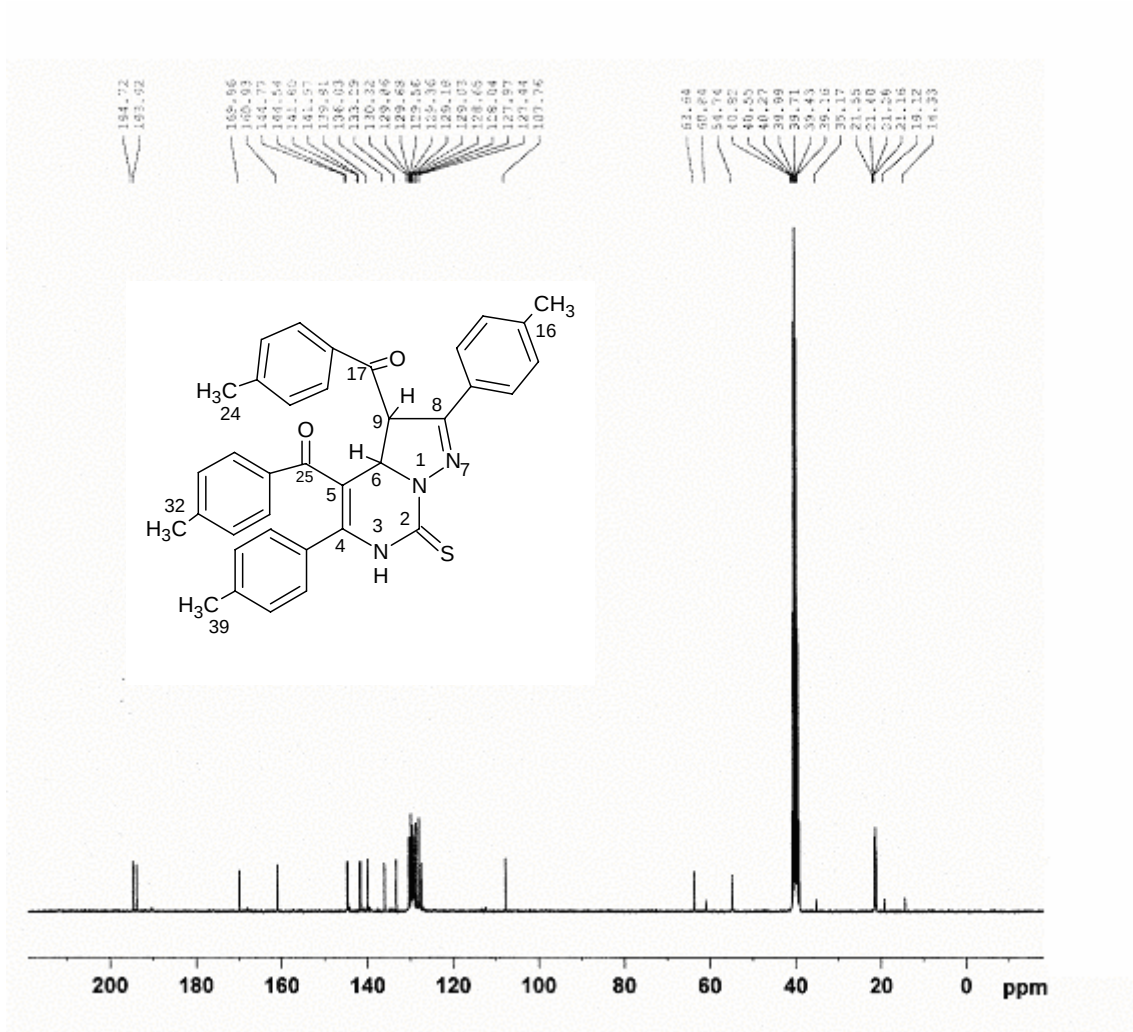
Şekil 3.22.'de **ES-4** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3223 cm^{-1} deki pik NH gerilme titreşimini ve 3041 cm^{-1} deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 2920 cm^{-1} arasındaki pikler CH_3 gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1662 cm^{-1} deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. $1600\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ deki pik aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. $1210\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde $900\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.



Şekil 3.23 ES-4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.23.'de görülmektedir. $\delta = 10.70$ ppm' deki pik protonlara -NH protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 7.90$ - 6.67 ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 6.34$ - 5.80 ppm arasındaki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.51$ - 2.07 ppm arasındaki pikler bileşikteki dört tane metil grubu protonlarını gösterir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	10.70	7.90-6.67	6.34-5.80	2.51-2.07
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	16	2	12



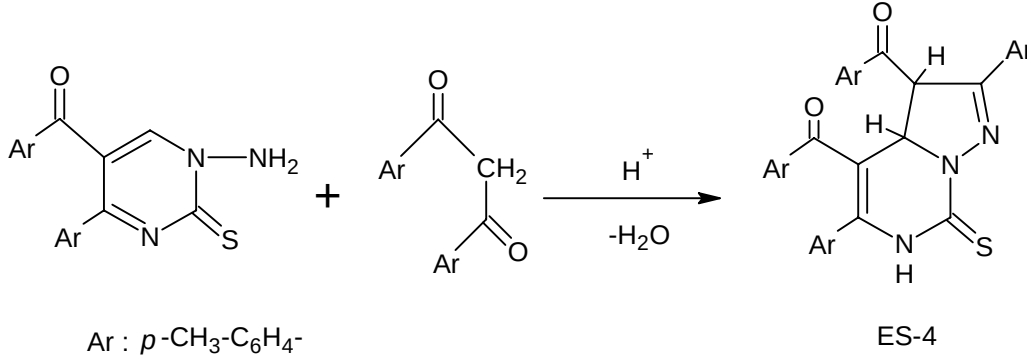
Şekil 3.24 ES-4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

ES-4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu da Şekil 3.24.'de görülmektedir. E3 bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C_{17} :	194.72 ppm	C_{25} :	193.92 ppm
C_4 :	169.86 ppm	C_6 :	160.93 ppm
C_8 :	144.77 ppm	C_5 :	144.54 ppm
C_{16} :	21.55 ppm		

144.16-127.44 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 21.55-21.16 ppm arasında ki pikler de dört tane metil grubu karbonlarına aittir.

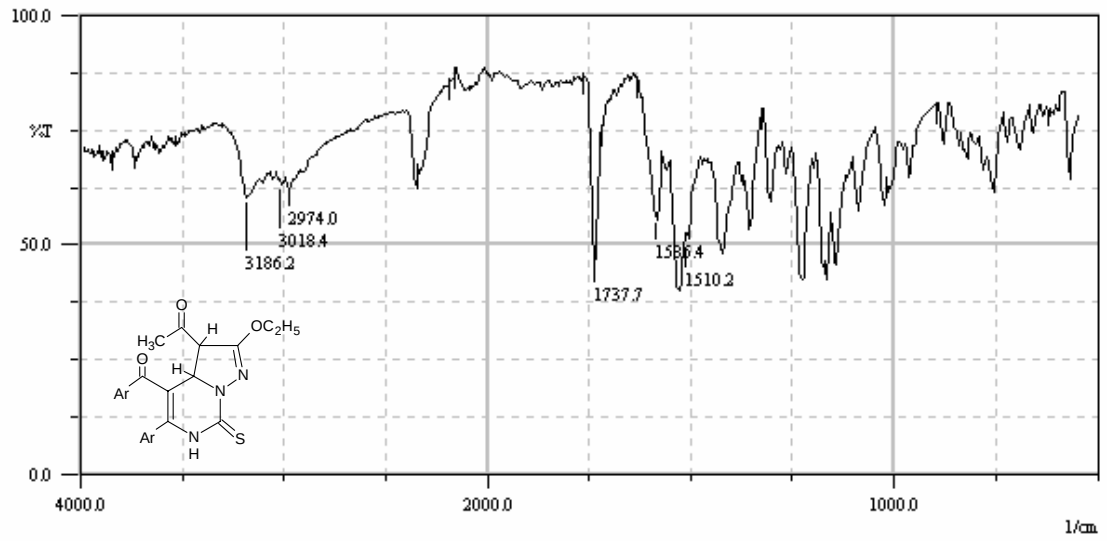
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 3,4-di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-tiyon (**ES-4**) olarak adlandırıldı.



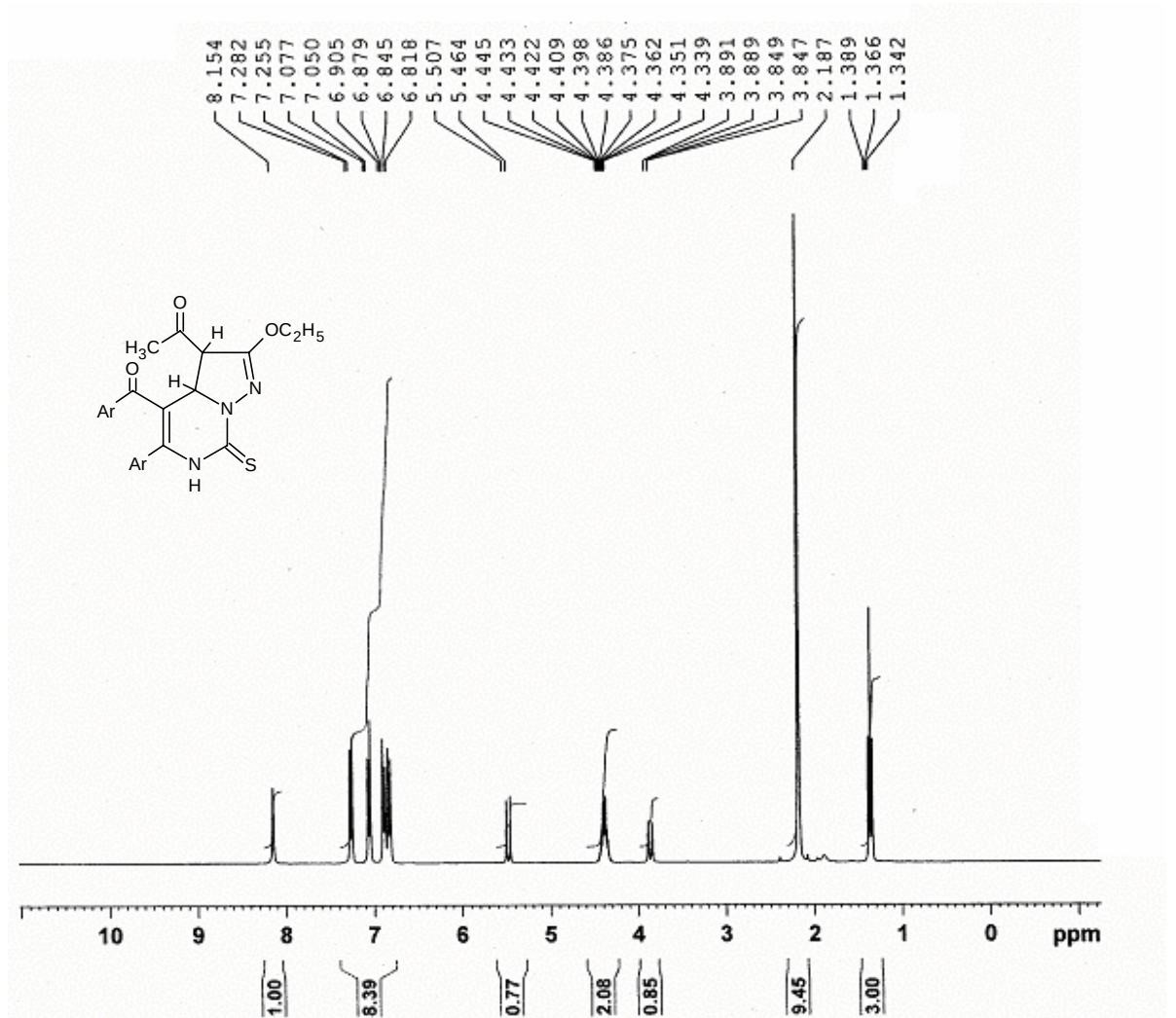
3.7.6. H Bileşiğinin Etilasetoasetat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon ve etilasetoasetat (1:10) mol oranında alındı şilifli bir balonda CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde sabit sıcaklıkta bir buçuk saat ısıtıldı. Burada *p*-toluen sulfonik asit katalizör olarak kullanıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra açık sarı renkli ve soğan kokusu veren bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda bir süre karıştırıldı. Çöken beyazımsı 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 (**ES-5**) kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ olduğu belirlendi.

ES-5 bileşiğinin Şekil 3.25.'de IR spektrumu görülmektedir. 3186 cm^{-1} görülen pik pirimidin halkasındaki NH gerilmesini, $3018\text{-}2974\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 1737 cm^{-1} deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. $1586\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1180 cm^{-1} deki pik ise C-O-C gerilme titreşim frekansına aittir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar fenil gruplarını, $1210\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir.



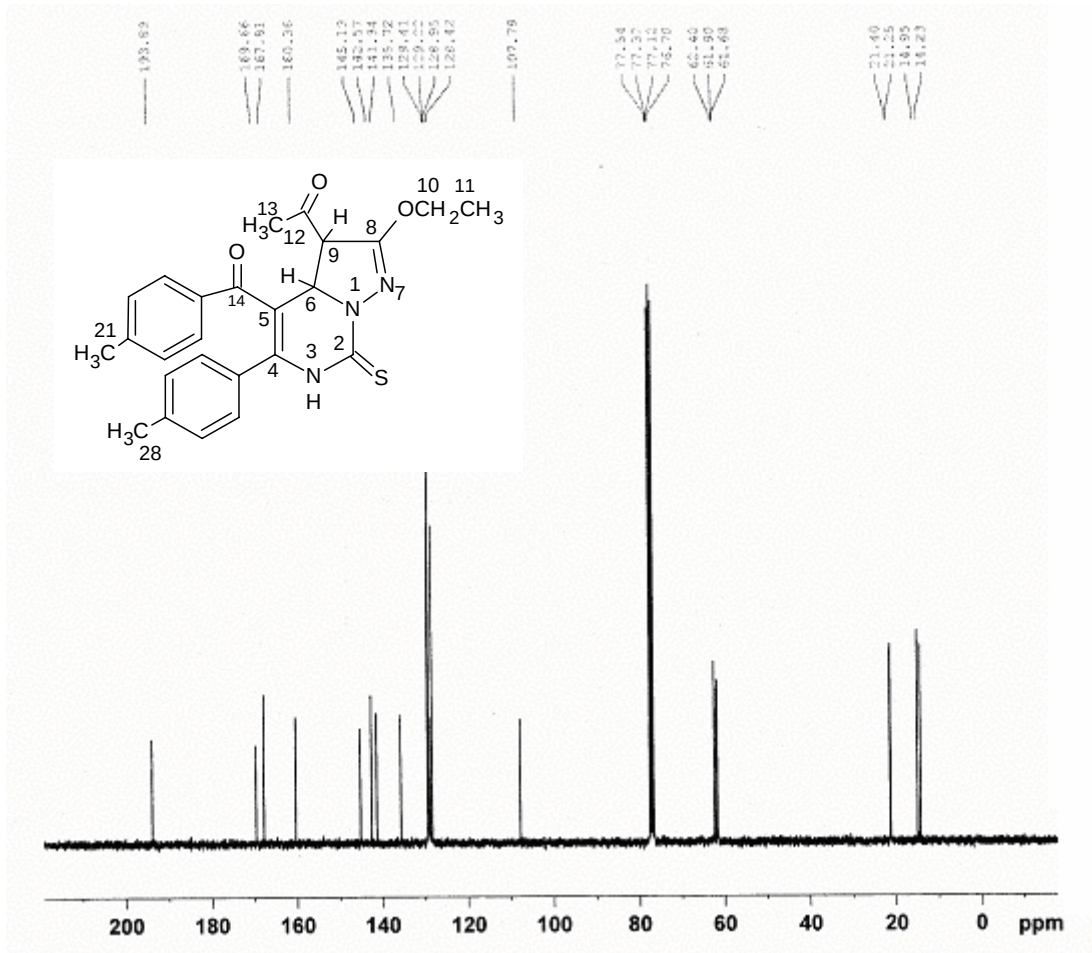
Şekil 3.25.'de ES-5 bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3.26 ES-5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

Şekil 3.26.'de verilen **ES-5** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $\delta = 8.15$ ppm' deki pik protonlara -NH protonuna ait olduğu görülmektedir. $\delta = 7.28-6.81$ ppm arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 5.50, 5.46$ ve $\delta = 3.89-3.84$ ppm'deki dublet pikler pirazol halkasındaki -CH protonlarına aittir. $\delta = 2.18$, ppm'deki üç pik bileşikteki metil grubu protonlarını gösterir. $\delta = 1.36$ ppm'de $(\text{OCH}_2\text{-CH}_3)$ grubuna bağlı -CH₃ protonları triplete yarılmış olarak görülmektedir. Bu gruba bağlı CH₂ protonları ise $\delta = 4.44-4.33$ ppm'de metil grubundaki protonlar nedeniyle visinal-spin-spin etkileşmesi yaparak bir multiple pik grubu vermiştir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm) :	8.15	7.28-6.81	5.50	4.44	3.80	2.18	1.36
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	8	1	2	1	9	3



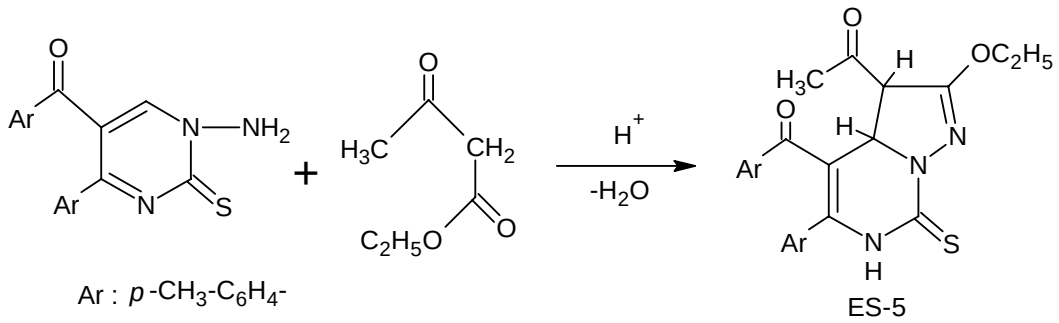
Şekil 3.27 **ES-5** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

ES-5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu da Şekil 3.27.'de görülmektedir. **E3** bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C_{14} : 193.89 ppm	C_4 : 169.66 ppm
C_6 : 160.36 ppm	C_8 : 145.19 ppm
C_5 : 142.57 ppm	C_{16} : 21.40 ppm

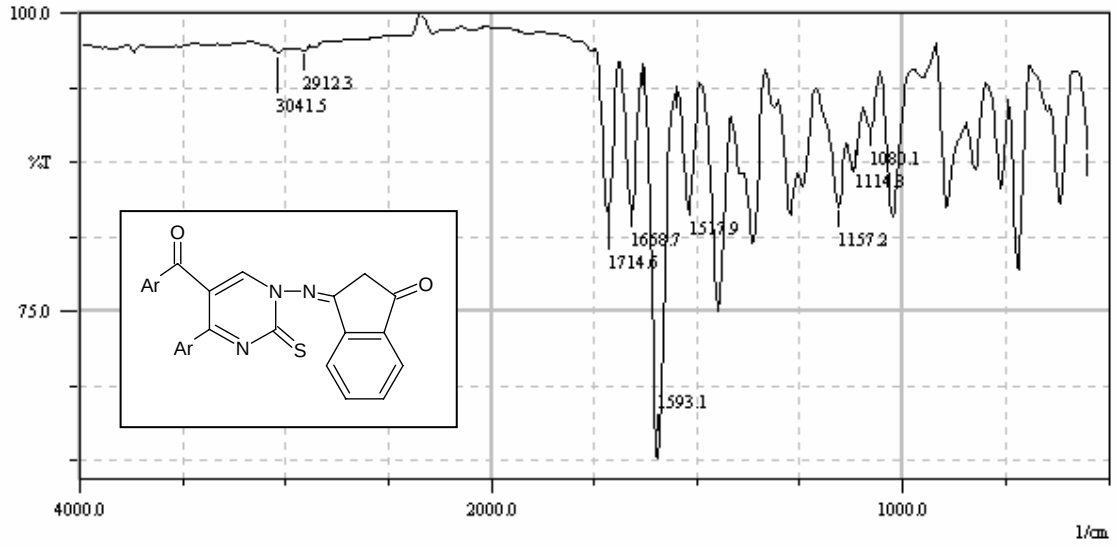
145.16-128.42 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve 21.40, 21.25, 14.95, 14.23 ppm' deki pikler de dört metil grubu karbonlarına aittir.

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(3*H*)-tiyon (**ES-5**) şeklinde adlandırıldı.



3.7.7. H Bileşiğinin İndan-1,3-Dion ile Reaksiyonu

1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon ve indan-1,3-dion (1:3) mol oranında alınıp etanol ortamında katalizör olarak 2 damla HCl ilave edilip, şilifli bir balonda CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, oda sıcaklığında bir gün magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra açık pembe renkli bir çözelti elde edildi. Çöken pembemsi ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olmadığı için sıcak etil alkolde yıkandı. TLC (ince tabaka kromatografisi), IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**ES-6**) kapalı formülünün $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ olduğu belirlendi.

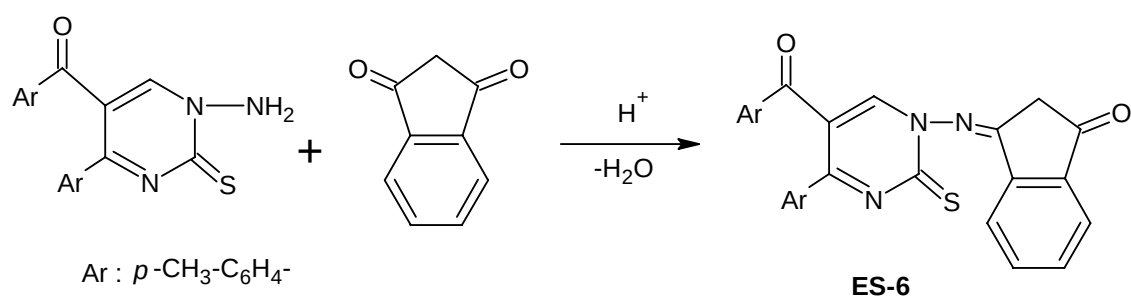


Şekil 3.23 **ES-6** bileşiğinin IR spektrumu

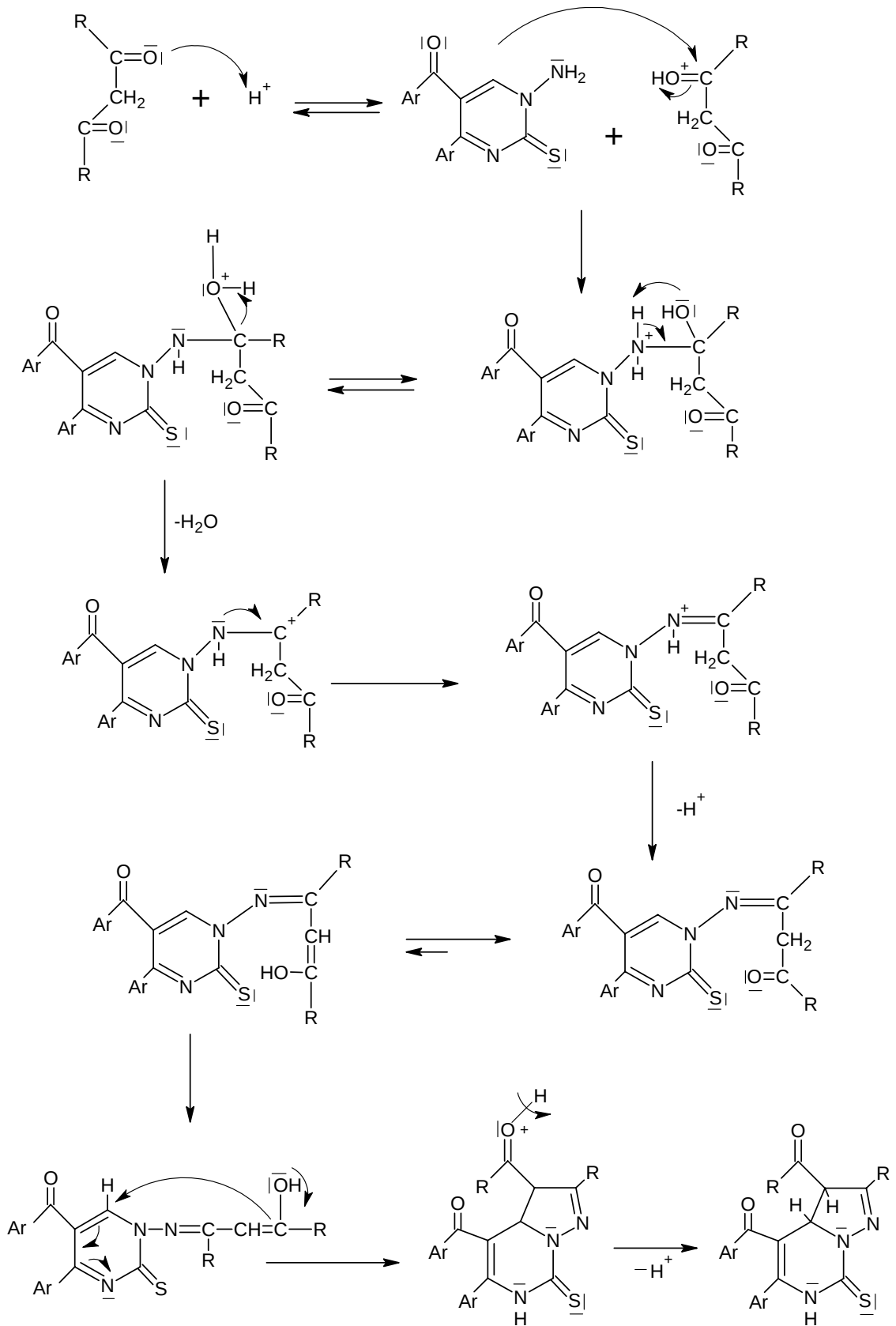
Şekil 3.23 **ES-6** bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3041-2912 cm^{-1} arasındaki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 3000 cm^{-1} in altındaki küçük pikler alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. 1714 cm^{-1} deki şiddetli pikler moleküldeki karbonil (C=O) gruplarına aittir. 1593 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1500-1400 cm^{-1} arasındaki bandlar fenil gruplarını, 1210-1160 cm^{-1} deki pikler C=S tiyokarbonil grubu gerilme titreşimine aittir. 800-600 cm^{-1} arasındaki piklerinde pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir.

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alınmıştır fakat bileşiğin uygun çözücüsü olmadığı için pikler gözlenememiştir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-(4-metilbenzoil)-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-(4-metilfenil)-pirimidin -2-tiyon (**ES-6**) şeklinde adlandırıldı.



3.7.8. 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, N ve S yüzde oranlarının hesaplanan ve deneysel olarak bulunan değerleri verildi.

4.1. 1-(Fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)- 4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (E1)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.3 g, asetofenontiyosemikarbazon, (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, bütanol ile kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 228 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃OS (437.55 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	74.10	5.26	9.61	7.32
Bulunan	%	:	73.96	5.49	9.30	6.89

IR (cm⁻¹) : 3049 (aromatik, C-H); 2912 (alifatik, C-H);
1654 (C=O); 1585 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.67 (H, pirimidin); 8.03-7.18 (13H, Ar-H); 2.51, 2.35,
2.29 (9H, 3CH₃)

4.2. 1-(Fenilmetilenamino)-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon (E2)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.3 g benzaldehittiyo semikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında benzen içersinde 2 saat kaynatılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra benzen evaporatör yardımıyla atılır. Balonunda kalan yağimsı ürüne dietileter ilave edilirdir ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün metanol ile kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 172 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₂₆H₂₁N₃OS (423.26 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	73.70	4.96	9.92	7.56
Bulunan	%	:	73.46	5.13	9.69	7.25

IR (cm⁻¹) : 3061 (aromatik, C-H); 2922 (alifatik, C-H); 1645 (C=O);
1561 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.96 (imino); 8.92 (H, pirimidin); 7.95-7.17 (13H, Ar-H);
2.51-2.29 (6H, 2CH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 192.83 ppm C₁₅; 177.35 ppm C₄; 171.27 ppm C₂; 165.18 ppm C₆; 147.35 ppm C₈; 146.38 ppm C₅; 22.99 ppm C₂₂ ;
22.73 ppm C₂₉

4.3. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (E3)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.35 g 4-metoksi asetofenontiyosemikarbazon, (1:1 mol) oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 140°C ayarlı etüvde 20 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon balonundaki 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.: 215°C , verim: %75

Molekül Formülü : C₂₈H₂₅N₃O₂S (467.57 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	71.92	5.39	8.99	6.85
Bulunan	%	:	71.74	5.25	8.67	5.70

IR (cm⁻¹) : 3036 (aromatik, C-H); 2911 (alifatik, C-H); 1640 (C=O);
1603-1582 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.65 (H, pirimidin); 7.99-7.07 (12H, Ar-H); 3.85 (OCH₃); 2.51, 2.35, 2.26 (9H, 3CH)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 192.84 ppm C₁₈; 177.73 ppm C₄; 176.22 ppm C₂;
164.76 ppm C₆; 147.87 ppm C₈; 146.31 ppm C₅ ;
57.30 ppm C₁₆; 22.99 ppm C₂₅ ; 22.73 ppm C₃₂

4.4. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metoksifenilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (E4)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.35 g 4-metoksi benzaldehittiyosemikarbazon (1:1 mol) oranında alınarak taze destile edilmiş benzende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan

sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. Benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağımsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün büttanolde kristallendirildi ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 194 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃O₂S (453.55 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	71.48	5.07	9.27	7.06
Bulunan	%	:	71.26	5.05	8.60	6.24

IR (cm⁻¹) : 3057 (aromatik, C-H); 2927 (alifatik, C-H); 1643 (C=O);
1618-1604 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.86 (H, pirimidin); 8.82 (H, imino); 7.89-7.12 (12H, Ar-H);
3.85 (OCH₃); 2.51, 2.38, 2.26 (9H, 3CH)

4.5. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenilmetilmetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (E5)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.37 g 4-metilasetofenon tiyosemikarbazon (1:1 mol) alınarak taze destile edilmiş benzende kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra kırmızı renkli berrak çözelti elde edildi. benzen evaporatör yardımıyla atıldıktan sonra oluşan yağımsı ürün mutlak eterle karıştırıldı. Çöken sarı ürün etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 216 °C , verim: %80

Molekül Formülü : C₂₈H₂₅N₃OS (451.58 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	74.47	5.58	9.31	7.10
Bulunan	%	:	74.27	5.32	9.65	7.14

IR (cm⁻¹) : 3028 (aromatik, C-H); 2911 (alifatik, C-H);
 1690-1645 (C=O); 1602-1582 (C=C ve C=N)
¹H-NMR (δ =ppm) : 7.99 (1H, pirimidin); 7.91-7.05 (12H, ArH);
 2.44, 2.38, 2.35, 2.29 (12H, 4CH₃)

4.6. 5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1-(4-metilfenimetilen-amino)-1H-pirimidin-2-tiyon (E6)

0.5 g 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion (**3**) ve 0.35 g 4-metil benzaldehittiyosemikarbazon (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 turuncu ürün etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 180 °C , verim: %68

Molekül Formülü : C₂₇H₂₃N₃OS (437.55 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	74.10	5.30	9.61	7.32
Bulunan	%	:	74.02	5.53	9.80	7.03

IR (cm⁻¹) : 3057 (aromatik, C-H); 2920 (alifatik, C-H); 1647 (C=O);
 1607-1593 (C=C ve C=N)
¹H-NMR (δ =ppm) : 8.90 (imino); 8.16 (H, pirimidin); 7.82-7.01 (12H, Ar-H);
 2.44-2.33-2.27 (9H, 3CH₃)

4.7. 1-Amino-5-(4-Metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon (H)

Belirli miktarda madde **E1**, bir geri soğutucu düzeneğinde bütanolde ısıtılarak çözüldü. 3 mL asetik asit ilave edildi. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla yaklaşık 15-16 ml su ilave edilerek 30 dk kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken krem renkli ham ürün süzülerek bütanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 202 °C , verim: %85

Molekül Formülü : C₁₉H₁₇N₃OS (335.42 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	68.03	5.11	12.53	9.56
Bulunan	%	:	67.82	5.01	12.04	9.62

IR (cm⁻¹) : 3262 (NH₂); 3069 (aromatik, C-H); 2920
(alifatik, C-H); 1652 (C=O); 1612-1598 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.65 (H, pirimidin); 7.73-7.13 (8H, Ar-H); 7.56 (NH₂);
2.34-2.26 (6H, 2CH₃)

4.8. 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-metil-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1, 5 -c] pirimidin-7(3H)-tiyon (ES-1)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon asetilaseton (1:30 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 120 °C ayarlı etüvde 90 dk ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 249 °C , verim: %75

Molekül Formülü : C₂₄H₂₃N₃O₂S (417.46 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	69.05	5.55	10.01	7.68
Bulunan	%	:	69.30	5.73	10.14	7.47

IR (cm⁻¹) : 3018 (aromatik, C-H); 2935 (alifatik, C-H);
1714 (C=O); 1544-1510 (C=C ve C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 10.85 (1H,-NH); 7.27-6.87 (8H,Ar-H); 5.22-4.35
(2H,pirazolo); 2.36, 2.16, 2.13, 2.04 (12H, 4 CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm) : 203.55 ppm C₁₁; 194.32 ppm C₁₃; 169.88 ppm C₄;
160.56 ppm C₆; 146.16 ppm C₈; 142.02 ppm C₅ ;
21.37 ppm C₂₀

**4.9. 4-(4-metilbenzoil)-3-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-5-(4-metilfenil)-
3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-tiyon (ES-2)**

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon di-(-p-metoksi benzoil)metan (1:10 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.: 258-260 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₃₆H₃₁N₃O₄S (601.66 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	71.90	5.20	6.98	5.33
Bulunan	%	:	71.72	5.30	7.20	5.16

IR (cm⁻¹) : 3018 (aromatik, C-H); 2920 (alifatik, C-H);
1596 (C=O); 1533-1502 (C=C ve C=N)

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 10.62 (H, NH); 7.80-6.67 (16H, Ar-H); 6.27-5.77 (2H,
pirazol); 3.73-3.67 (6H, -OCH₃); 2.08 (6H, -CH₃)

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

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon dibenzoil-metan (1:3 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 110 °C ayarlı etüvde 90 dk ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde yıkandı ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 276 °C , verim: %75

Molekül Formülü : C₃₄H₂₇N₃O₂S (541.61 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	75.40	5.02	7.76	5.92
Bulunan	%	:	75.12	5.06	7.28	5.56

IR (cm⁻¹) : 3170 (NH); 3026 (aromatik, C-H); 2981 (alifatik, C-H);
1674 (C=O); 1593-1560 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 10.78 (H, NH); 7.92-6.67 (18H, Ar-H); 6.43-5.85 (2H, pirazol); 2.29-2.06 (6H, -CH₃)

4.11. 3,4-Di(4-metilbenzoil)-2,5-di(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-tiyon (ES-4)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon di-(*p*-metil benzoil)metan (1:3 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 120 °C ayarlı etüvde 90 dk ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek bütanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 278 °C , verim: %78

Molekül Formülü : C₃₆H₃₁N₃O₂S (569.66 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	75.90	5.48	7.38	5.63
Bulunan	%	:	75.66	5.61	7.40	5.14

IR (cm⁻¹) : 3223 (NH); 3041 (aromatik, C-H); 2920 (alifatik, C-H);
1662 (C=O); 1600-1510 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 10.70 (H, NH); 7.90-6.67 (16H, Ar-H); 6.34-5.80 (2H, pirazol); 2.51-2.07 (12H, -CH₃)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 194.72 ppm C₁₇; 193.92 ppm C₂₅; 169.86 ppm C₄;
160.93 ppm C₆; 144.77 ppm C₈; 144.54 ppm C₅ ;
21.55 ppm C₂₀

4.12. 3-asetil-4-(4-metilbenzoil)-2-etoksi-5-(4-metilfenil)-3a,6-dihidropirazolo[1,5-c]pirimidin-7(3H)-tiyon (ES-5)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1H-pirimidin-2-tiyon etilasetoasetat (1:10 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balonda kalsiyum klorür kurutma başlığı takılarak 120 °C ayarlı etüvde 90 dk ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra susuz eterle karıştırılır ve çöken ham ürün süzülerek etanolde kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 226 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₂₅H₂₅N₃O₃S (447.46 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	67.10	5.63	9.39	7.17
Bulunan	%	:	66.95	5.68	9.39	6.83

IR (cm⁻¹) : 3186 (NH); 3018 (aromatik, C-H); 2974 (alifatik, C-H);
1737 (C=O); 1585-1510 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.15 (H, NH); 7.28-6.81 (16H, Ar-H); 5.50 (1H, pirazol);

4.44 (2H, -CH₂); 3.89- 3.84 (1H, pirazol); 2.18 (9H, -CH₃)
 1.36(3H, (OCH₂-CH₃) grubuna bağlı -CH₃)
¹³C-NMR (δ =ppm) : 193.89 ppm C₁₄; 169.66 ppm C₄; 160.39 ppm C₆;
 145.19 ppm C₈; 142.57 ppm C₅ ;
 21.40 ppm C₁₆

4.13. 5-(4-Metilbenzoil)-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-(4-metilfenil)-pirimidin - 2-tiyon (ES-6)

0.5 g 1-Amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-tiyon ile indan-1,3-dion (1:3 mol) homojen bir şekilde karıştırılır. Karışım 50 mL şilifli bir balona alınarak,üzerine çözücü olarak etanol ilave edildi. Çözücünün rengi, indan-1,3-dion'un etanolde çözünmesi ile kırmızı oldu. Ortama katalizör olarak 2 damla HCl ilave edildi. Renk pembe oldu. Bir magnet atılarak reaksiyon mağnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Oluşan katı ürün süzüldü. Ürün sıcak etanolde yıkandı ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N.: 296-298 °C , verim: %70

Molekül Formülü : C₂₈H₂₁N₃O₂S (463.55 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	72.56	4.57	9.07	6.90
Bulunan	%	:	72.37	4.10	9.59	6.24

IR (cm⁻¹) : 3041 (aromatik, C-H); 2912 (alifatik, C-H); 1714 (C=O);
 1593 (C=C ve C=N)

5. BÖLÜM

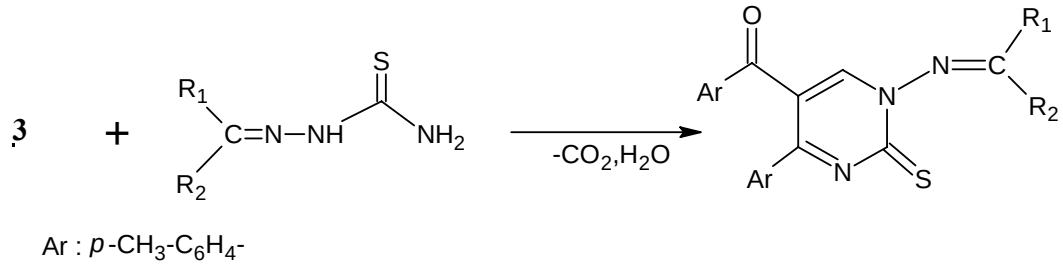
TARTIŞMA VE SONUÇ

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 tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları araştırılmıştır.

Bu çalışmada, **3** bileşiği başlangıç maddesi olarak sentezlenmiş ve bunların çeşitli tiyosemikarbazonlarla 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 tiyosemikarbazonlarla reaksiyonlarında asetofenontiyosemikarbazon, benzaldehittiyosemikarbazon, 4-metoksiasetofenontiyosemikarbazon, 4-metoksibenzaldehittiyosemikarbazon, 4-metil asetofenontiyosemikarbazon, 4-metilbenzaldehittiyosemikarbazon kullanılmış ve (E1), (E2), (E3), , (E4), (E5), (E6) bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyon şartlarına ulaşmak için bir seri denemeler yapılmıştır.

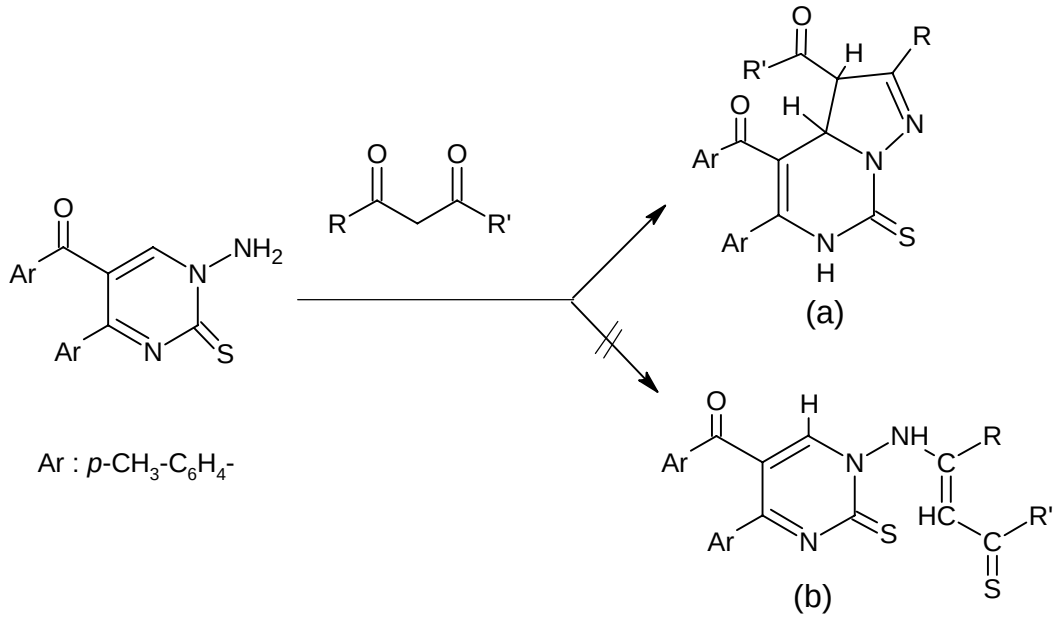
Bu bileşikler genellikle, uygun çözücü ortamında (destile benzen, toluen,), geri soğutucu altında kaynatılarak ve uygun şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb) araştırılarak sentezlenmiştir. Sadece (E3) bileşiği etüvde herhangi bir çözücü kullanılmaksızın CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, direk reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir.



3 Bileşiğinin tiyosemikarbazonlarla reaksiyonları, furan-2,3 dion halkasındaki 5. mevkiye tiyosemikarbazonun -NH_2 grubunun nükleofilik atağıyla gerçekleşir ve pirimidin türevi bileşikler iyi bir verimle (%60-70) elde edilir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, elde edilen yeni pirimidin türevi bileşiğin (**E1**) hidrolizi yapılarak ortamdan keton uzaklaştırılması ile elde edilen N-amino grubu içeren bileşiğimiz başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonlarından (ES-1), (ES-2), (ES-3), (ES-4) ve (ES-5) (ES-6) bileşikler elde edilmiştir. 1,3-dikarbonil bileşikler olarak, asetilaseton, di-(*p*-metoksibenzoil)metan, dibenzoilmetan, di-(*p*-metilbenzoil)metan, etilasetoasetat ve indan-1,3-dion kullanılmıştır. Reaksiyonlar genellikle 110-130 °C aralığında etüvde, katalizör eşliğinde direk olarak yapılmıştır ve reaksiyon süreleri 1 saat ile 2 saat arasında değişmektedir [75].

Bu bileşiklerin reaksiyon denklemi aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Bileşiklerin yapısı açıklanırken, daha önce yapılan benzer bir çalışmadaki X-ışını yapı aydınlatılmasından faydalanılmıştır. Çoğu bileşiğin mekanizması a yolunu izlemektedir [80].



Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-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-dihidro-2,3-furandione with Aromatik Aminonucleophiles, Asian J. Chem., 18(2), 1261-1266, 2006.
6. Önal, Z. and Yıldırım İ., Reactions of 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-metylphenyl)-2,3-Furandione with semi/thiosemi carbazones, Heterocycl. Commun., 13, 113, 2007
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., Belegatis, 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 Pres, Newyork, 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., Newyork, 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 Obsevation 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-Benzoyl-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 Schiffschen 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., Kolenz, 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. Ceran, H., 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-Furan-2,3-dion bileşiğinin bazı semikarbazonlarla reaksiyonları ve hidroliz çalışmaları: Materyal ve Yöntemler, Deneysel Verileri , Bölüm 3, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
 68. Sigmund, F., Uchann, R., Umwandlung in das Semicarbazon des Acetophenones, Monatsh. Chem., 51, 250, 1929.
 69. Campaigne, E., Monroe, P., A., et al., Thiosemicarbazones of Thiophene thermolysis and Diels-Alder reactions with Schiff Bases: Experimental data and Calculations, J.Chem.Soc.Pak., 22, No.4 308-316,2000.
 70. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.

71. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Fifth Edition, Çeviri Ed.; Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümental Analiz İlkeleri, Bölüm 17, 420, 421, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
72. Willard, E.D.H., Merrit, L., Dean, A., Settle, E., Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
73. 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.
74. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
75. Williams, D.H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklärung, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
76. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
77. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans, Tur Yayınları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 151-152, 2000.
78. Macomber, R.S., A Complete Introduction to Modern NMR Spektroskopy, Wiley Inter Sci., 68-87, 1998.
79. Önal, Z., 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1*H*-pirimidin-2-on / tiyon Nükleofillerinin, 1,3-dikarbonil Bileşikleri ve Bazı Reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi., Kayseri, 1997.
80. Akkurt, M., Öztürk, S., Hoong-Kun Fun, Önal, Z. and Altural, B., 3-acetyl-4-benzoyl-2 methyl-5-phenyl-3,3a-dihydro pyrozolo-[2,3-c]-pyrimidine-7(6*H*)-thione, Acta Crystallographica, 56, 276-277, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Eda ŞAHİN
Baba Adı : Cuma Ali
Ana Adı : Gülhanım
Doğum Yeri : Kayseri-Bünyan
Doğum Tarihi : 30/10/1984

Kayseri Lisesi'nde öğrenimini tamamladıktan sonra, 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Tezli Yüksek Lisans'a başladı. 2006-2007 eğitim-öğretim yılının 2. döneminde vekilli öğretmenlik yaptı.

Adres: Beyazşehir Mh. Osman ÖZCAN Cad.

No:3/8 Kocasinan/ KAYSERİ

Tel : 0352 2513562

e-mail: hayrunisa84@mynet.com