

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**1-AMİNO-5-(4-METOKSİBENZOİL)-4-(4-
METOKSİFENİL)-1*H*-PİRİMİDİN-2-ON BİLEŞİĞİNİN
BAZI İZOSİYANAT VE İZOTİYOSİYANATLARLA
REAKSİYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Esra YALÇIN**

**Danışman
Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK**

Yüksek Lisans Tezi

**Haziran 2015
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**1-AMİNO-5-(4-METOKSİBENZOİL)-4-(4-
METOKSİFENİL)-1H-PİRİMİDİN-2-ON BİLEŞİĞİNİN
BAZI İZOSİYANAT VE İZOTİYOSİYANATLARLA
REAKSİYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Esra YALÇIN**

**Danışman
Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2013-4315 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Haziran 2015
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Esra YALÇIN

Esra Yalçın

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

“1-Amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1H-Pirimidin-2-on Bileşiğinin Bazı İzosiyanat ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonlarının Araştırılması”adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Hazırlayan

Esra YALÇIN



Danışman

Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK danışmanlığında **Esra YALÇIN** tarafından hazırlanan “**1-Amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1H-pyrimidine-2-on** Bileşiğinin Bazı İzosiyanat ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonlarının Araştırılması” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

29/06/2015

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN



Üye : Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK



Üye : Doç. Dr. Hakan USTA

**ONAY:**

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ^{2015/27-25} 30/06/2015 tarih ve 25 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...30/06/2015...


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Kâzım Keşlioğlu

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tüm hocalarım, IR ve H-NMR, C-NMRspektrumlarının alınmasında yardımları olan Araş. Görevlisi Halis KARATAŞ'a, Uzm. Semiha KÖPRÜ ve Uzm. Mehmet ÇADIR'a ve bu araştırmayı destekleyen **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi** yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim...

Esra YALÇIN

Kayseri, Haziran 2015

1-AMİNO-5-(4-METOKSİBENZOİL)-4-(4-METOKSİFENİL)-1H-PİRİMİDİN-2-ON BİLEŞİKLERİNİN BAZI İZOSİYANAT VE İZOTİYOSİYANATLAR İLE REAKSİYONLARININARAŞTIRILMASI

Esra YALÇIN

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2015
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK**

ÖZET

Bu çalışmada, bölümümüz laboratuvarında 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-furan-2,3-dion 2bileşiğinin asetofenonsemikarbazon ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu reaksiyon sonucu oluşan metilenaminopirimidin-2-on bileşiğinin hidrolizi yapılarak, 1-amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1H-pirimidin-2-on (E)bileşiği sentezlenmiştir. 1-Amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1H-pirimidin-2-on (E) bileşiğinin, fenilizosiyanat, fenilizotiyosiyanat, *p*-metoksifenilzozosiyanat, *p*-metoksifenilizotiyosiyanat, 4-klorofenilzozosiyanat, 1-naftilizotiyosiyanat ve *p*-tolilizotiyosiyanat ile reaksiyonları gerçekleştirilerek literatüre yeni heterosiklik bileşiklerin kazandırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma birçok yeni bileşiklerin senteziyle sonuçlanmıştır. Elde edilen (E) bileşiğinin çeşitli izosiyanat ve izotiyosiyanat bileşikleri ile reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (E-1), (E-2), (E-3), (E-4), (E-5), (E-6), (E-7) bileşikleri elde edilmiştir.

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

Anahtar Kelimeler: İzosiyanat ve İzotiyosiyanat, Aminopirimidin, Nükleofilik Adisyon, Üre, Furan-2,3-dion

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF 1-AMINO-5-(4-METHOXYBENZOYL)-4-(4-METHOXYPHENYL)-1*H*-PYRIMIDINE-2-ONE WITH SOME ISOCYANATE AND ISOTHIOCYANATE

Esra YALÇIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, June 2015

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Zülbiye KÖKBUDAK

ABSTRACT

In this study methylenaminopyrimidine-2-one was obtained from the reaction 4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-furandione **2** with acetophenonsemicarbazone. Hydrolysis of methylenaminopyrimidine-2-one led to the 1-amino-5-(4-methoxybenzoyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-one (**E**). The reactions of 1-amino-5-(4-methoxybenzoyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-one (**E**) with phenylisocyanate, phenylisothiocyanate, *p*-methoxyisocyanate, *p*-methoxyisothiocyanate, 4-chlorophenylisocyanate, 1-naphthylisothiocyanate and *p*-tolylisothiocyanate were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of 7 new compounds. These compounds (**E-1**), (**E-2**), (**E-3**), (**E-4**), (**E-5**), (**E-6**), (**E-7**) were obtained from the reactions of various isocyanate and isothiocyanates with 1-amino-5-(4-methoxybenzoyl)-4-(4-methoxyphenyl)-1*H*-pyrimidine-2-one (**E**).

The structure of synthesized new compounds were confirmed by elemental analysis, IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra.

Keywords: Isocyanate and Isothiocyanate, Aminopyrimidine, Nucleophilic Addition, Urea, Furan-2,3-dione

İÇİNDEKİLER

1-AMİNO-5-(4-METOKSİBENZOİL)-4-(4-METOKSİFENİL)-1H-PİRİMİDİN-2-ON BİLEŞİĞİNİN BAZI İZOSİYANAT VE İZOTİYOSİYANATLARLA REAKSİYONLARININ ARAŞTIRILMASI	
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
GİRİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

I. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Literatür Bölümü	3
1.2. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları.....	5
1.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar	5
1.2.2. 1 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	7

II. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.2. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	17
2.3. Deneylerde Kullanılan Metodlar	18

2.4. 4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-Metoksifenil)-2,3-Furandion Bileşığının Sentez Çalışmaları.....	19
2.4.1. <i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi	19
2.4.2. <i>p,p'</i> -Dimetoksi Benzalasetofenondibromür Sentezi	20
2.4.3. <i>p,p'</i> - 1,3-Bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion	20
2.4.4. 4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion 2 Bileşığının Sentezi.....	21
2.5. Asetofenonsemikarbazon Sentezi	21
2.6. 2 Bileşığının Asetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu.....	22
2.7.1-Amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-meoksifenil)-1<i>H</i>-pirimidin-2-on (E) Sentezi	22
2.8. (E) Bileşığının İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanat ile Reaksiyonu	22
2.8.1.(E) Bileşığının Fenilizosiyanat ile Reaksiyonu.....	23
2.8.2. (E) Bileşığının Fenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu	28
2.8.3. (E) Bileşığının 4-Metoksifenilizosiyanat ile Reaksiyonu.....	31
2.8.4. (E) Bileşığının 4-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu	34
2.8.5. (E) Bileşığının 4-Klorofenilizosiyanat ile Reaksiyonu.....	36
2.8.6. (E) Bileşığının 1- Naftilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu	39
2.8.7. (E) Bileşığının <i>p</i> -Tolilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	42
2.9. (E) Bileşığının İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyon Mekanizması .	44

III. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3-fenil-üre (E1).....	45
3.2. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3-fenil-tiyüre (E2)	46

3.3. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3- <i>p</i> - metoksifenil-üre (E3)	46
3.4. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3- <i>p</i> - metoksifenil-tiyöüre (E4).....	47
3.5. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3- (3-klorofenil)-üre (E5).....	48
3.6. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3- (1- naftil)-tiyöüre (E6).....	49
3.7. 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il]-3- <i>p</i> -tolil-tiyöüre (E7).....	49

IV. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	60

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	E1 Bileşiğinin IR Spektrumu	25
Şekil 2.2.	E1Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	25
Şekil 2.3.	E1Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	27
Şekil 2.4.	E2Bileşiğinin IR Spektrumu	28
Şekil 2.5	E2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	29
Şekil 2.6.	E2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	30
Şekil 2.7	E3 Bileşiğinin IR Spektrumu	31
Şekil 2.8	E3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	32
Şekil 2.9.	E3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	33
Şekil 2.10	E4 Bileşiğinin IR Spektrumu	34
Şekil 2.11	E4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	35
Şekil 2.12	E5 Bileşiğinin IR Spektrumu	36
Şekil 2.13	E5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	37
Şekil 2.14	E5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	38
Şekil 2.15	E6 Bileşiğinin IR Spektrumu	39
Şekil 2.16	E6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 2.17.	E6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	41
Şekil 2.18.	E7 Bileşiğinin IR Spektrumu	42
Şekil 2.19.	E7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	43

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**ve4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion **3** araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olup ve 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 \square, \square -doymamış karbonil bileşikleri yapısında oldukları için deC₅ 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.

Daha önce bölümümüz laboratuvarlarında gerçekleştirilen 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**1**) ve bu bileşiğin kükürtlü analogu olan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) nin sentezi yapılarak bu bileşiklerinin daha izosiyanatlarla, izotiyosiyanatlarla, 1,3-dikarbonil bileşikleri ve anhidritler ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentez edilen bileşikler farmakolojik yönden önemli olduğu düşünülen pirimidin türevleridir [6-12].

Çalışmamızda, bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlanılan aktif bir başlangıç maddesi olan 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion **2** bileşiğinin sentezlenmiştir [13]. Sonra bu bileşiğin asetofenonsemikarbazonla reaksiyonunun yapılması sonucu oluşan metilenaminopirimidin türevi bileşiğin asitli

ortamda hidrolizi yapılarak aldehit ya da ketonun ortamdan ayrılması neticesinde 1-amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**E**) bileşiği elde edilmiştir [14]. Sentezlenmiş olan (**E**) bileşiğinde yer alan amino grubunun nükleofilik özelliğinden faydalanılarak; fenilizosiyanat, fenilizotiyosiyanat, *p*-metoksifenilizosiyanat, *p*-metoksifenilizotiyosiyanat, 4-klorofenilizosiyanat, 1-naftilizotiyosiyanat ve *p*-tolilizotiyosiyanat ile reaksiyonları yapılmıştır.

Çalışmamızda sentez edilen pirimidin türevi heterohalkalı sistemler biyolojik ve farmakolojik özelliklere sahip olduğu düşünülen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları antialerji, antitümör, antiparazitik özellikler göstermektedir [15-16].

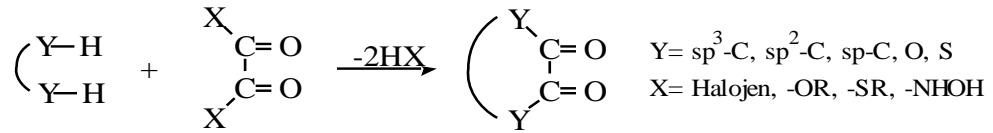
Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır.

I. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Literatür Bölümü

Literatür incelendiğinde oksalil klorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda Visinal-Dion Sistemleri oluşmaktadır. 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].

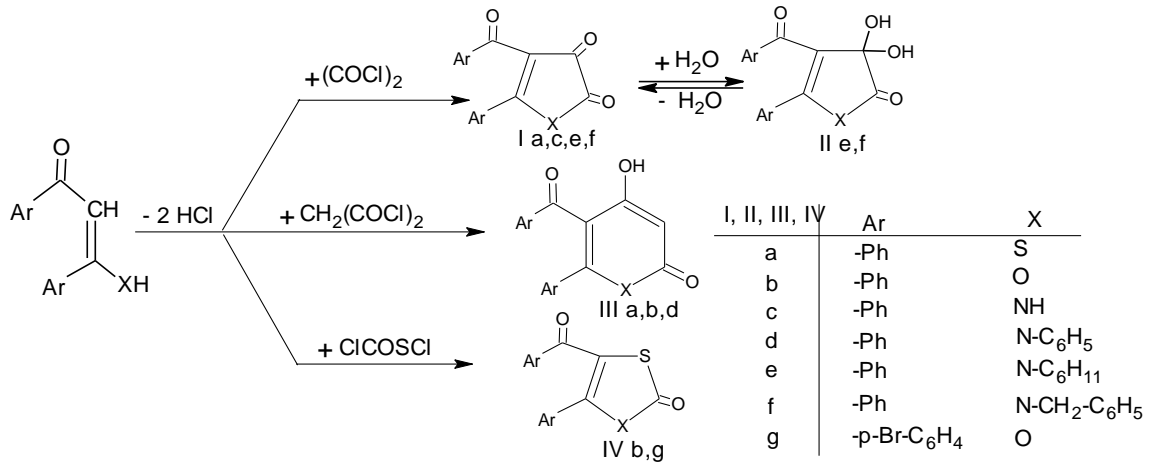


Birçok reaksiyonda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1-3diketon olan dibenzoil metan' ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir[12].

Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion **1** elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [12].

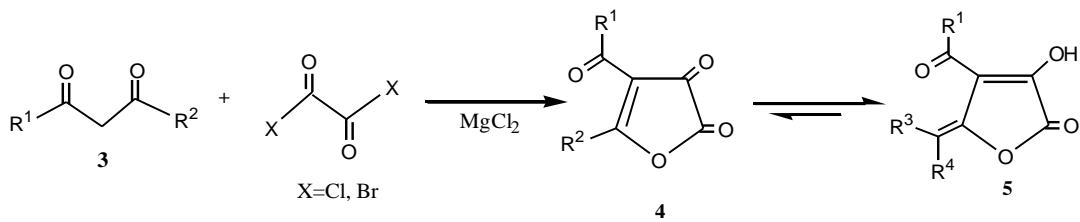
Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalilklorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonilklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [12-14]. Bu bileşikler, açıl yapısında oldukları için oldukça aktif bileşikler olup yeni bileşiklerin sentezi açısından önemli bileşiklerdir. 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 türevbileşikler, su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde muhafaza edilmelidirler. **1** bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [12, 17]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [18].



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

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

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, furan-2,3-dion 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.

1.2.1 Bileşiğinin Reaksiyonları

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

1-Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar

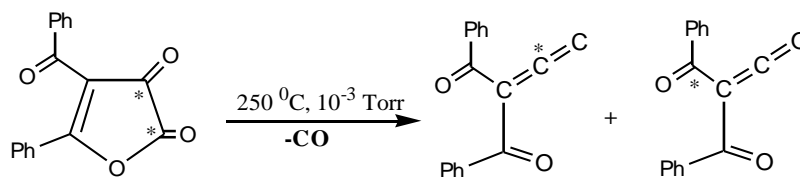
2-Direk sikloadisyonlar,

3-Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

4. Fotokimyasal reaksiyonlar

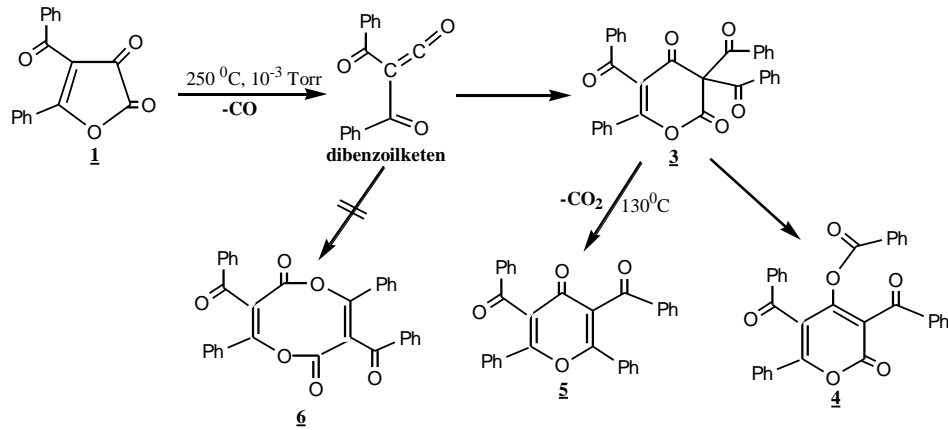
1.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

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

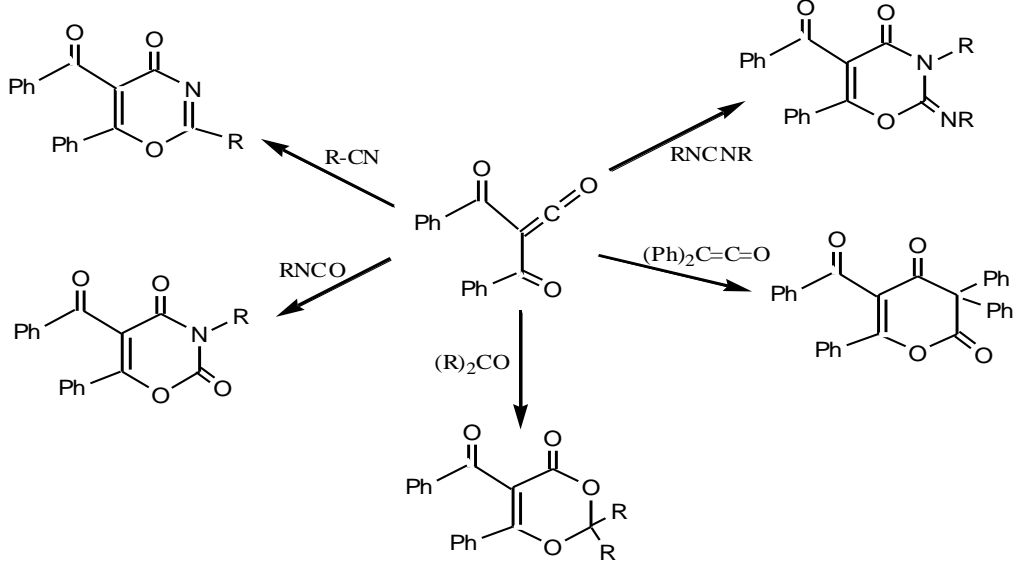
β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [37-40]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir.

Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açilketenin açil grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açilketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açil- α -pyron oluşur [41, 42].

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

1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoyl keten, ortamda arilizosiyanatlar [44], karbodiimitler [44], nitriller [45, 46] ve schiff-bazları [47] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon

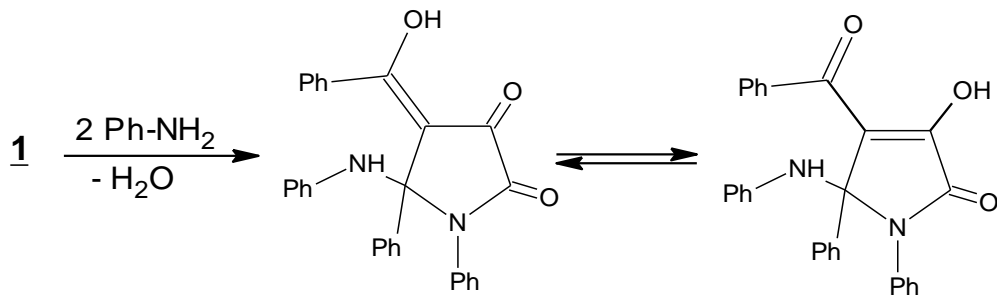
reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [48].



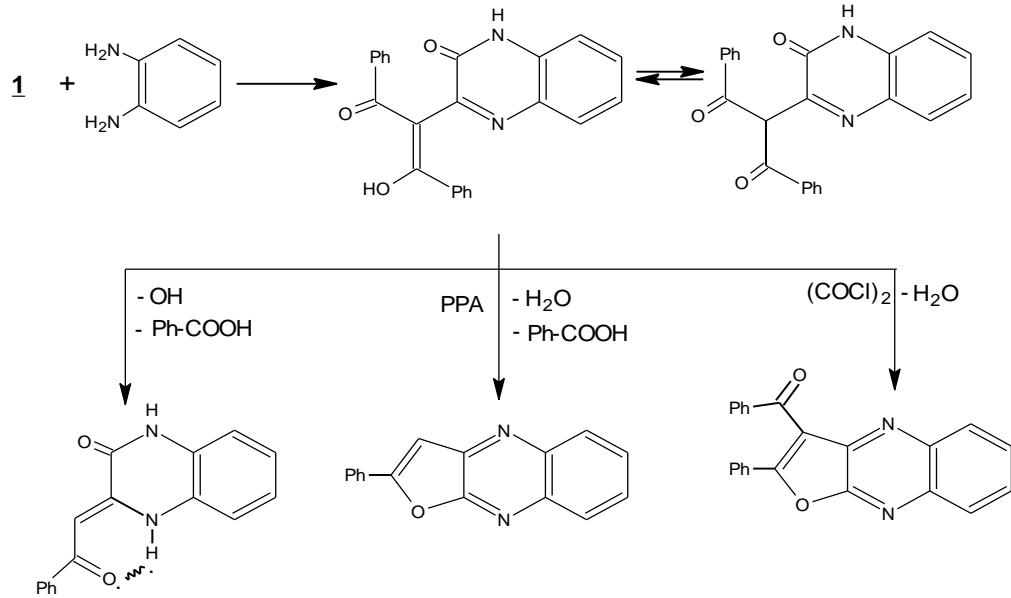
1.2.2. 1 Bileşiminin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, **1** bileşiminin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkân 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].

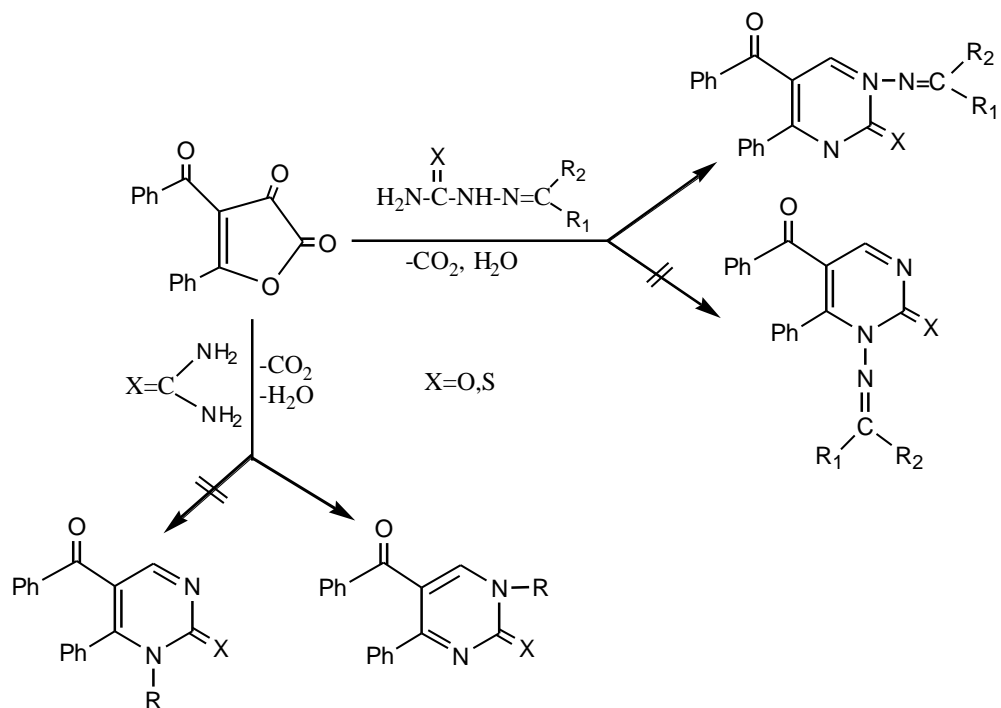
Literatürde yer alan **1**'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **1**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [49].

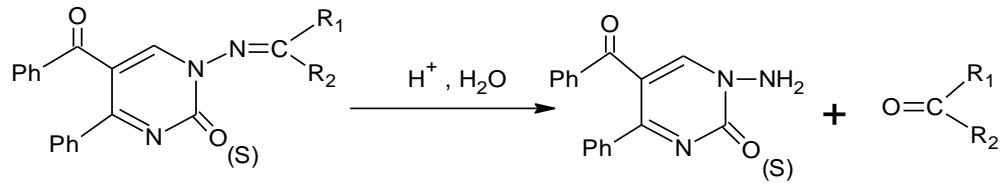


1Bileşiminin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [49].

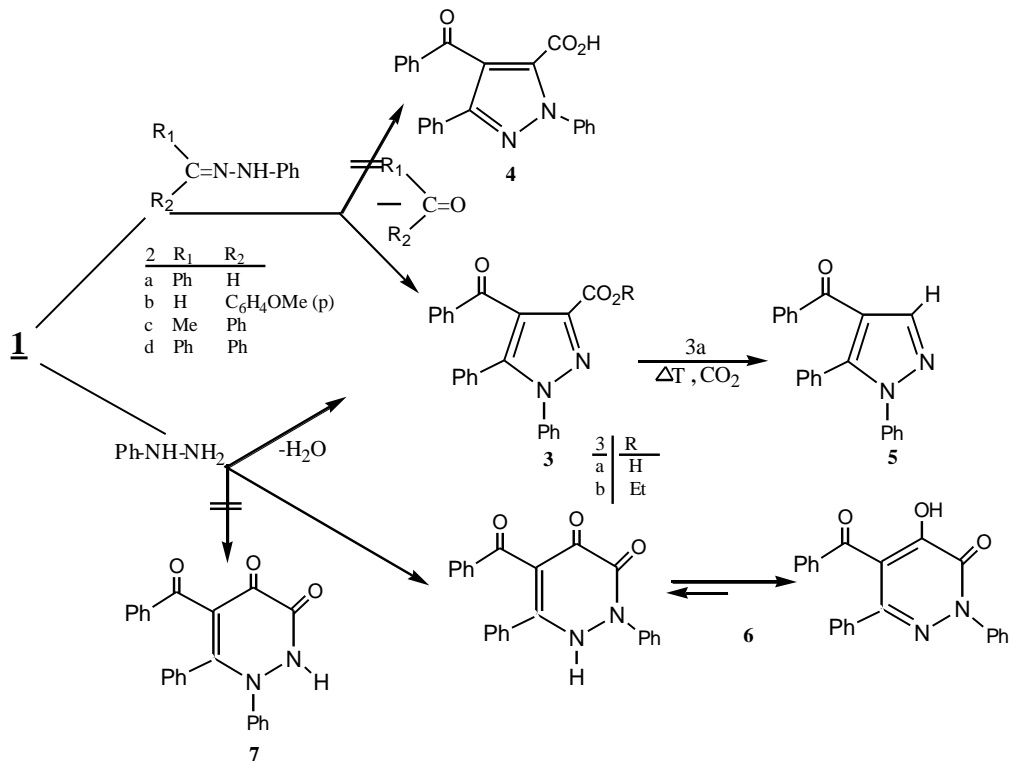


1'in çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöurelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-aminopirimidin-2-on/-tiyon elde edilmiştir[50-52].

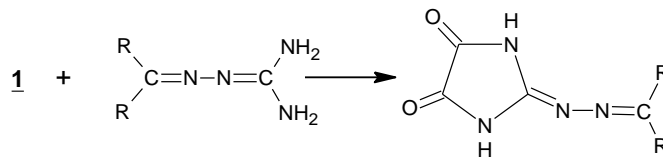




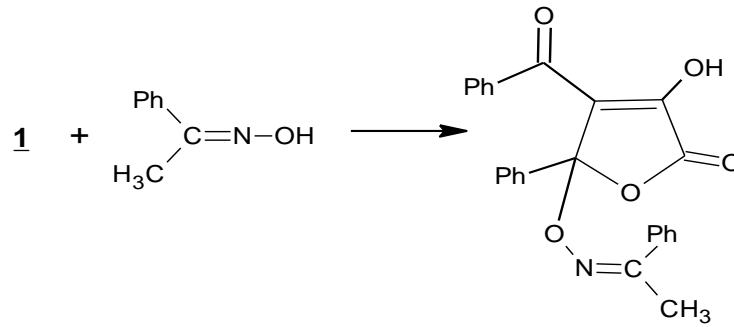
Diğer bir ilginç reaksiyonda **1**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir. Reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on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



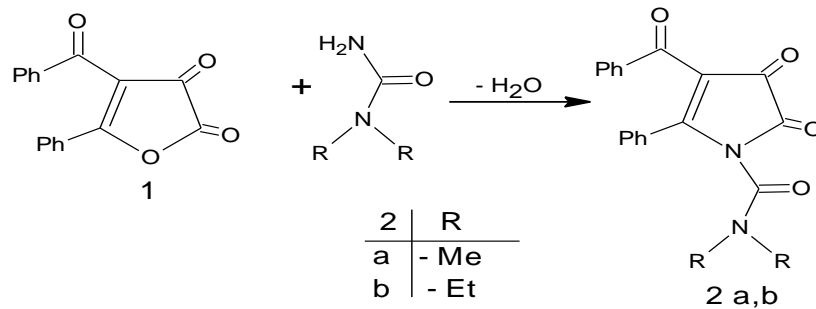
1'in çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [54].



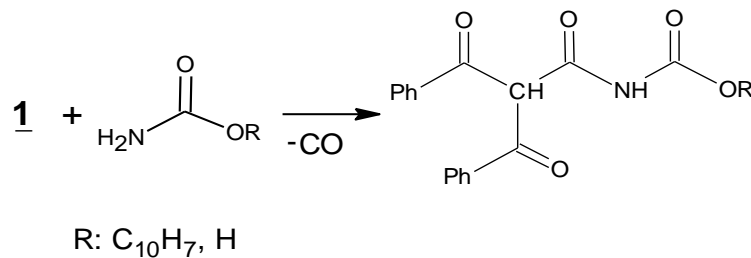
1'in oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [55].



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

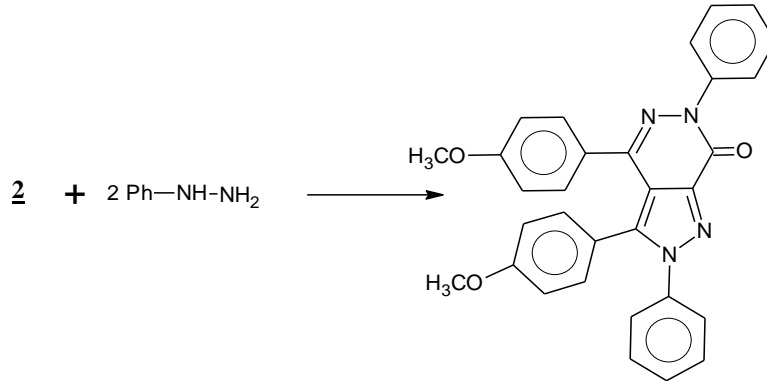


1Bileşiğinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [20, 57, 58].

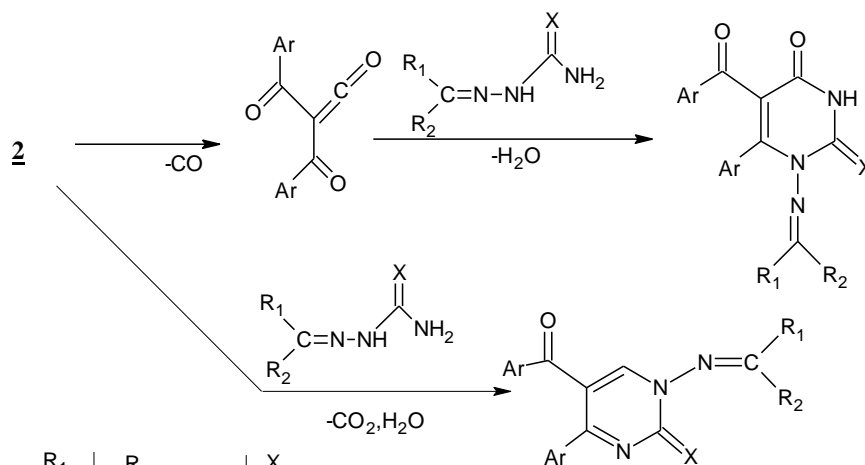


Daha sonraki bir çalışmayla **1** ve **2** bileşiğinin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmıştır [20]. Yine **2** bileşiği ile schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [59].

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



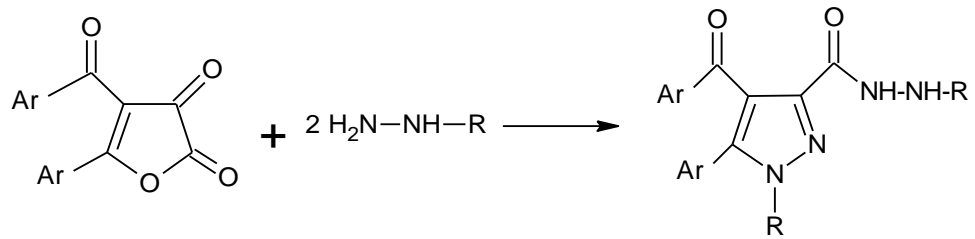
Ayrıca **2** bileşiminin çeşitli semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonu sonucunda pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [61].



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

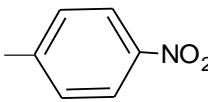
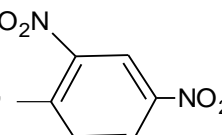
Ar : *p*-CH₃OC₆H₄-

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

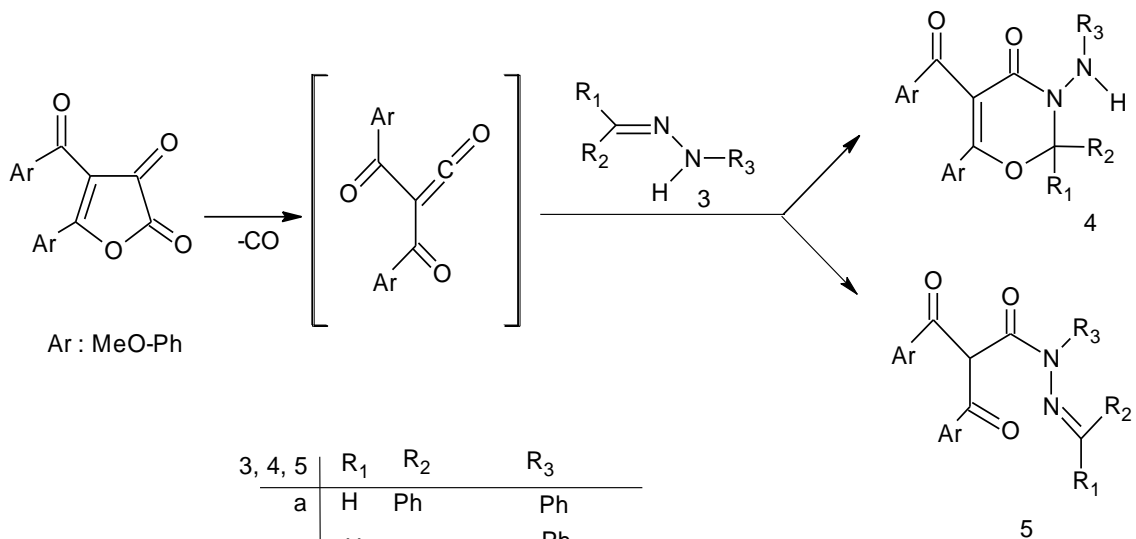


Ar : $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$

Ar : Ph-

R : Ph-, , 

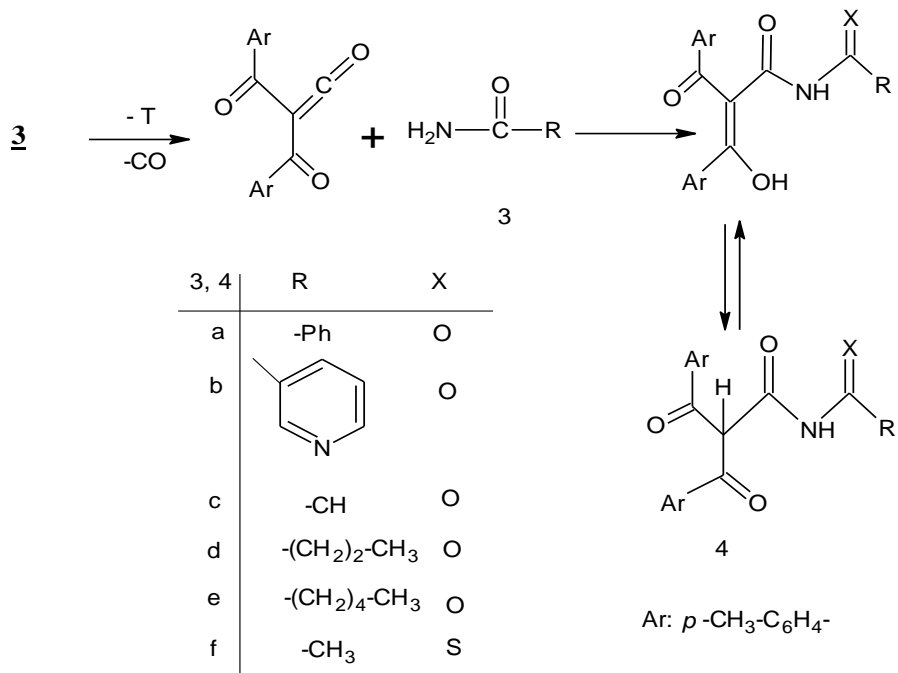
1 ve **2** bileşiklerinin N-aril substitue fenilhidrazonlarla reaksiyonundan propanohidrazit türevi bileşikler elde edilmiştir [63].



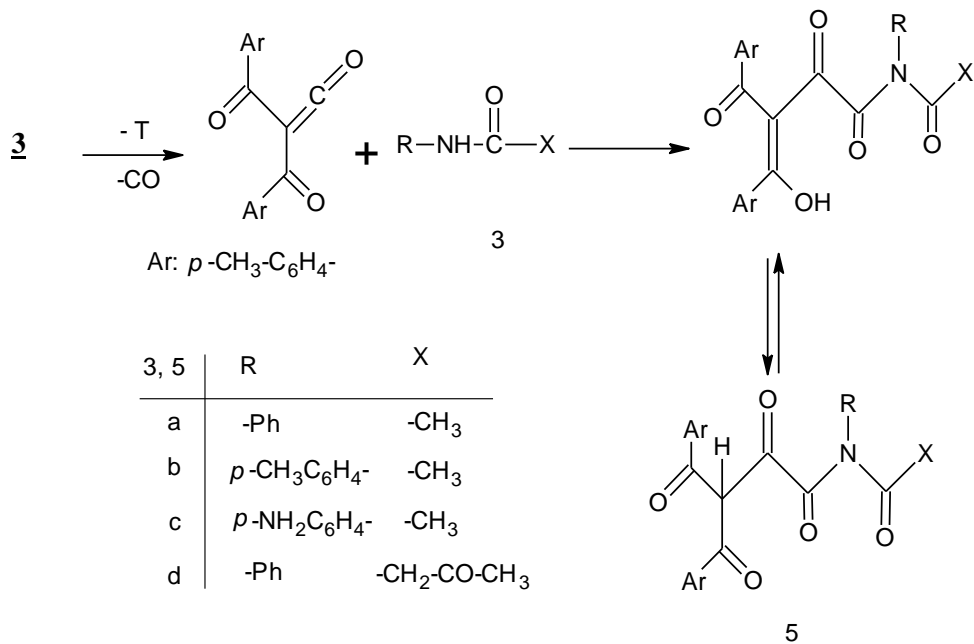
Ar : MeO-Ph

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

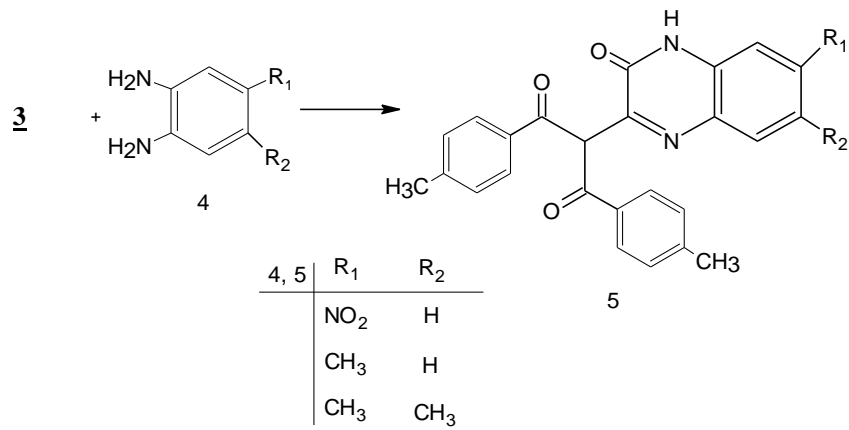
Ayrıca **3** bileşiğinin çeşitli amidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli α -N-açıl-oksoamid türevi bileşikler elde edilmiştir [64].



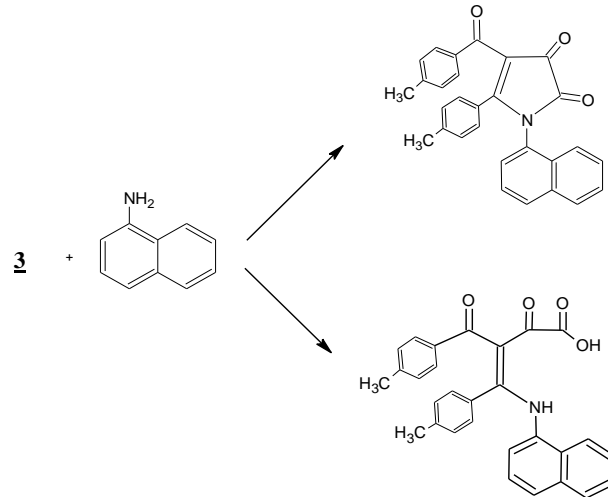
3 Bileşiminin anilidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli dibenzoilasetik asit türevi bileşikler sentez edilmiştir [65].



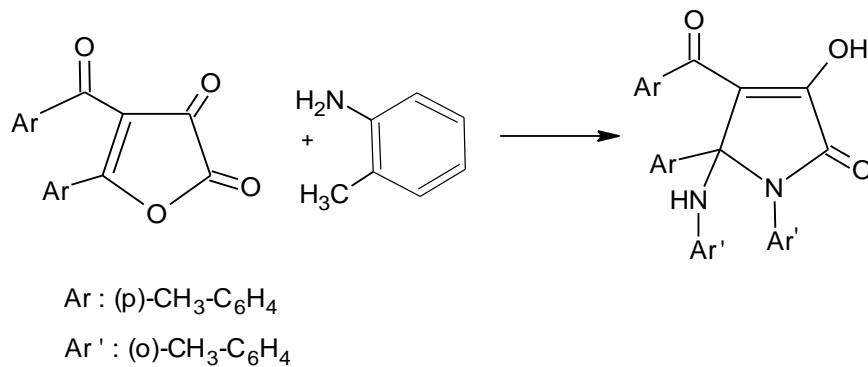
3 Bileşiminin çeşitli diaminlerle reaksiyonundan kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

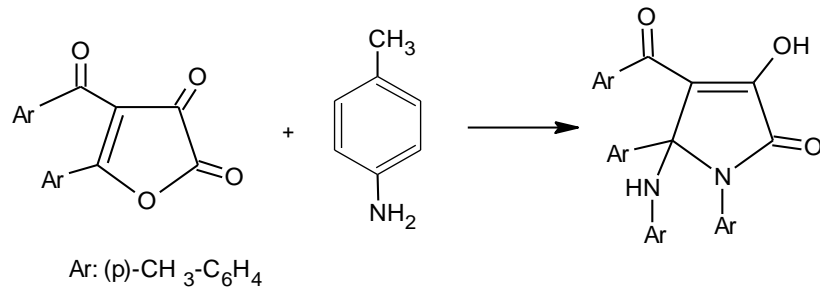


3 Bileşğinin 1-naftilamin ile reaksiyonundan 2,3 pirdion ve bütanoik asit türevi bileşikler elde edilmiştir [66].

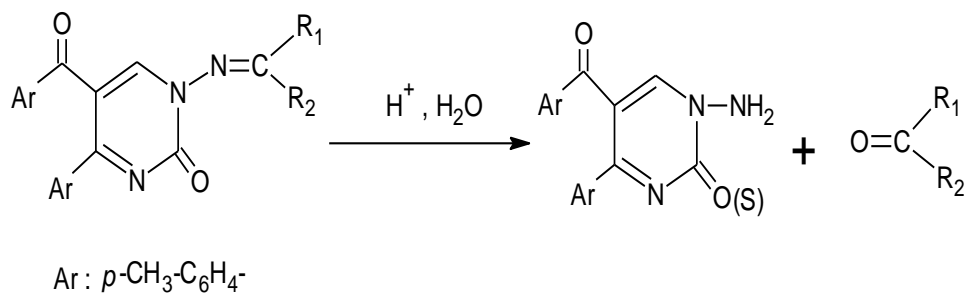
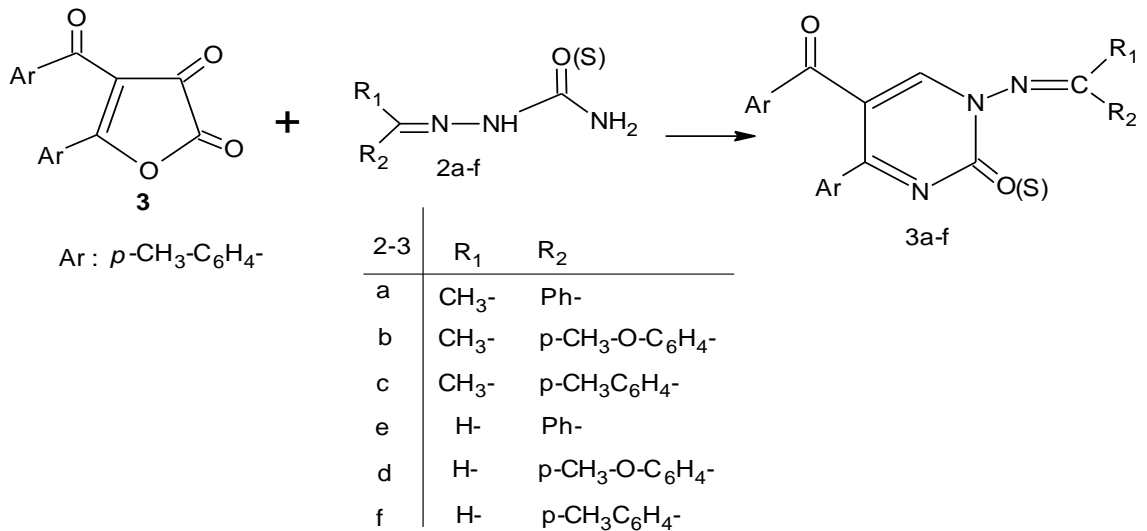


3 Bileşğinin *o*-toluidin ve *p*-toluidin ile reaksiyonundan pirdolin-2-on türevi bileşikler elde edilmiştir[66].

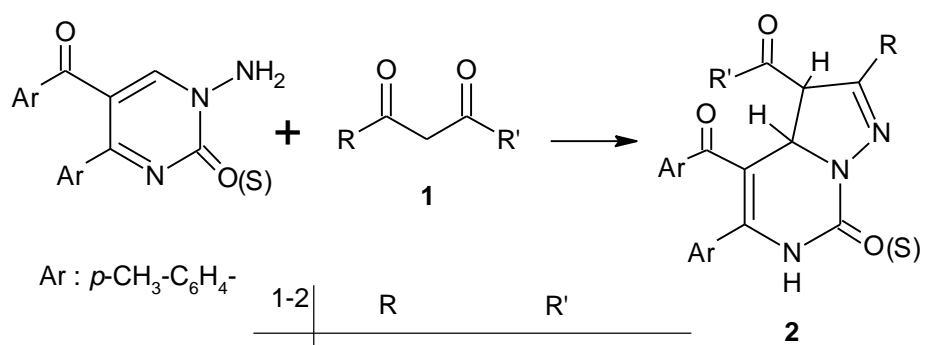




3'ün çeşitli semikarbazonlar ile yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-amino-5-(4-metilbenzoil)-4-(4-metilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on/tiyon elde edilmiştir[67, 8].



Daha sonraki bir çalışmada elde edilen aminle 1,3-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonları ile pirazolo türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [67, 8].



1-2	R	R'
a	Me-	Me-
b	Ph-	Ph-
c	$p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-}$	$p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-}$
d	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}$	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-}$

II. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. 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-bütanol gibi organik çözücüler kullanıldı.

2.2. DeneYlerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin IR spektrumları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'n de alındı.

Çalışma sırasında aşağıdaki cihazlardan gerektiği yerlerde yararlanıldı.

- Bruker-400 MHz Ultra Shield NMR Spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FT-IR Spektrofotometresi,
- Electrothermal Marka 9200 Model Erime noktası Cihazı,
- Carlo-Erba 1180 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Vakum Pompası,
- Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı,
- Heidolph Marka Laborota 4001 HB digital Rotary Evaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300 °C)

2.3. DeneYlerde Kullanılan Metodlar

Bu çalışmada kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler olan sıcaklık, zaman, katalizör, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliği göz önüne alınarak defalarca yapılan denemelerle en optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genellikle reaksiyonlar kurutma başlıklı geri soğutucu altında uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılarak karıştırılmasıyla veya reaktiflerin uygun çözücülerde oda sıcaklığında ve buzda karıştırılmasıyla yukarıda belirtilen parametrelere dikkat edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların ilerleyişi ve elde edilen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir. Sentezlenen bileşikler uygun çözücülerde yıkama ve kristallendirme işlemi ile saflaştırılıp erime noktasına bakıldıktan sonra elementel analiz, IR ve NMR spektrometreleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı önbilgileri elde etmede kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum veya çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnek ile etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir. Bu çalışmada FT-IR spektrumları araştırma laboratuvarımızda ATR tekniği ile alındı. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopi yöntemidir. Manyetik alanda çekirdeklerin belirli radyo frekans elektromanyetik ışınlarını absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. En yaygın kullanılan çekirdekler ^1H ve ^{13}C dür, ancak çoğu başka elementinde bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. NMR spektroskopisi

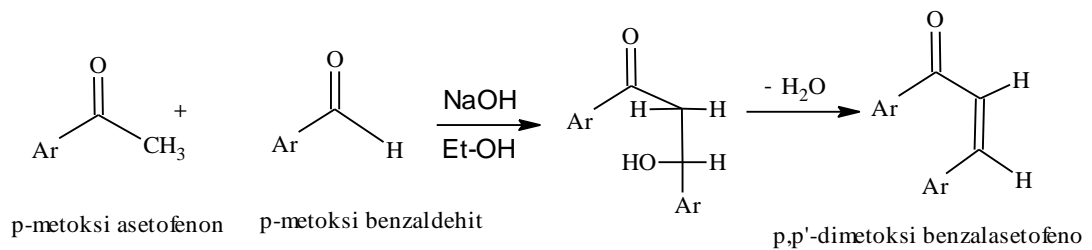
yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilebilir. CDCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplardan ve bilgisayar programlarından faydalanılarak yapılmıştır.

Elementel analizler ve NMR analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkez'inde (ERÜ TAUM), IR analizleri Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

2.4. 4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-Metoksifenil)-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları

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

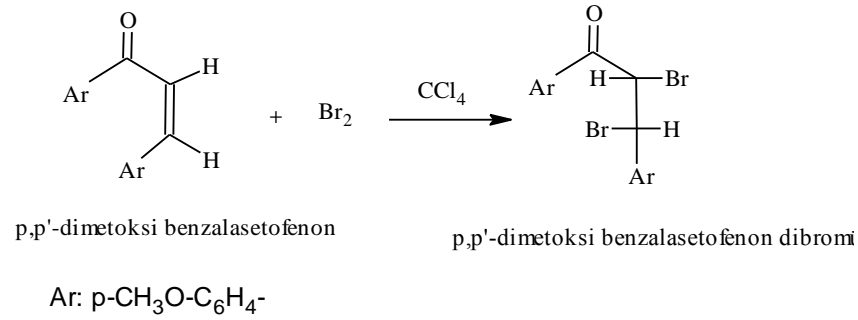
2 litrelik 3 boyunlu bir balona 40 g NaOH konur ve üzerine 290 mL su konularak tuz-buz banyosunda bir motora bağlı karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılarak çözülür. Daha sonra damlatma hunisine alınan 87 g (85,3 mL) 4-metoksiasetofenonun 650 mL etil alkoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edilir. Bu işlem bitince, 78 g (70.24 mL) 4-metoksibenzaldehit bu karışıma birden dökülür ve 5, 6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık -10°C civarında olmalıdır. Reaksiyon balonunda başlangıçta koyu sarı bir renk varken reaksiyonun ilerleyen saatlerinde açık sarı renkte çökeltme başlar. Bu arada 20 mL etil alkol eklenerek kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Reaksiyon sonunda çöken katı madde buzdolabında yaklaşık 12 saat bekletildikten sonra 200 mL su + 150 mL etil alkol karışımı ile yıkanır. Daha sonra bir petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde kurutulur [68].



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

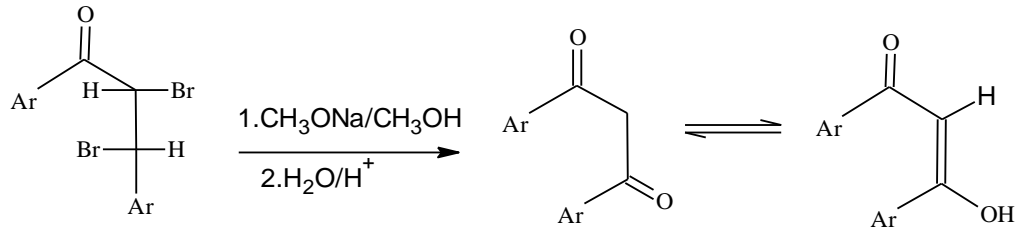
2.4.2. *p,p'*-Dimetoksi Benzalasetofenondibromür Sentezi

8.3 g *p,p'*-Dimetoksibenzalasetofenon, üç boyunlu bir balonda, 150 mL CCl₄ içerisinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktardaki 2 mL brom, damlatma hunisi vasıtasıyla sıcaklık 0°C de tutularak bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak damla damla ilave edilir. Bromlama işlemi bromun renginin kaybolmadığı ana kadar devam edilir. Karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra, aynı sıcaklıkta 1,5 saat kadar daha devam ettirilir. Çökelek süzildükten sonra fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk etil alkolle daha sonra sıcak alkolle yıkanır. Ürün portakal kırmızısı renkten sarıya dönüşür. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur[68].



2.4.3. *p,p'*- 1,3-Bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion

29g *p,p'*-Dimetoksi Benzalasetofenondibromür üç boyunlu bir balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edilir. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde CaCl₂ başlığı bulunan, bir geri soğutucu takılır. Bu erlene önce 40 mL metanol ilave edilir daha sonra üzerine 3,5 g metalik sodyum küçük parçalar halinde aralıklı olarak ilave edilir. Metalik sodyumun çözünmesi tamamlandıktan sonra, oluşan NaOCH₃ çözeltisi damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona takılarak yavaş yavaş ilave edilirken ısıtıcı sıcaklığı 50-60°C ye ayarlanarak bu sıcaklıkta tutulmasına dikkat edilir. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Oda şartlarında pH= 1 olacak şekilde, kontrol edilerek, 50-60 mL HCl ilave edilir. İlave işleminden sonra ısıtılan maddeye karıştırılarak 4 mL daha HCl eklenir. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde buzdolabında bir saat bekletilir. Süzildükten sonra %50 lik soğuk 50 mL metanol ile yıkandıktan sonra soğuk destile su ile ayrıca yıkanır. Daha sonra metanolde kristallendirilir ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde iyice kurutulur [68].



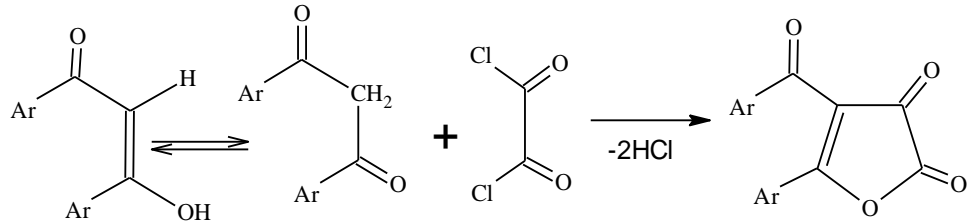
p,p' dimetoksi benzalasetofenon dibromür

p,p'-Dimetoksi Dibenzoilmetar

Ar: p-CH₃O-C₆H₄-

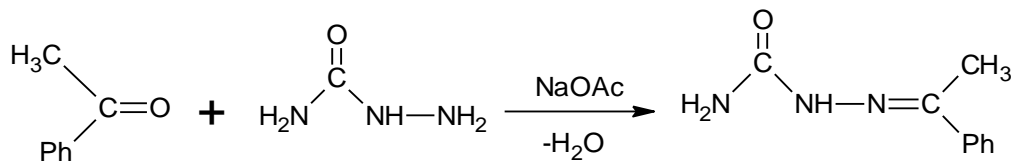
2.4.4. 4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion 2 Bileşiminin Sentezi

3 g 1,3-Bis(4-metoksifenil)propan-1,3-dion 30 mL benzen içerisinde çözüldükten sonra 0,9 mL okzalil klorür damla damla ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsı ürün üzerine mutlak eter eklenir ve bir süre karıştırıldıktan sonra süzülür. Vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur [68].



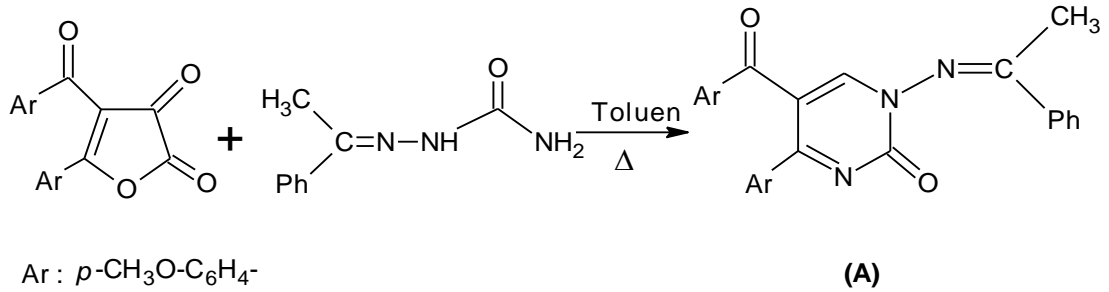
2.5. Asetofenonsemikarbazon Sentezi

2,3 mL (0,02 mol) asetofenonun sulu alkol çözeltisine 1,99 gr (0,02 mol) semikarbazit hidroklorür ve 1 gr (0,0125 mol) soydum asetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra oluşan beyaz çökelek süzülür ve etil alkoldekristallendirilir. EN.: 105 °C' dir [69-70].



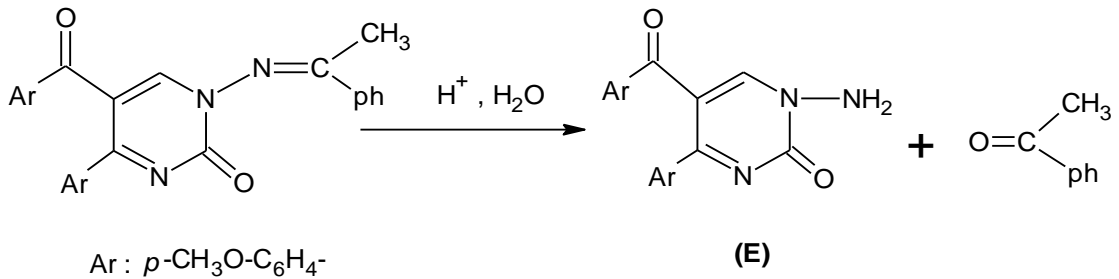
2.6. 2 Bileşiminin Asetofenonsemikarbazon ile Reaksiyonu

4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion ile asetofenonsemikarbazon (1:1) mol oranında alınarak taze destile edilmiş toluen içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen evaporatör yardımıyla atıldı. 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 etanol ile kristallendirildi. 1-(fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metoksibenzoil)- 4-(4-metoksifenil)-1*H*-pirimidin-2-on şeklinde adlandırıldı [8].



2.7.1-Amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-meoksilfenil)-1*H*-pirimidin-2-on(E)Sentezi

Belirli miktarda 1-(fenilmetilmetilenamino)-5-(4-metoksibenzoil)- 4-(4-metoksifenil)-1*H*-pirimidin-2-on, geri soğutucu düzeneğinde etanolde 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 kristallendirme vasıtası olan etanolde kristallendirildi [8].



2.8. (E) Bileşiminin İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanat 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.

2.8.1.(E) Bileşiğinin Fenilzosiyanat ile Reaksiyonu

(E) bileşiği ile fenilzosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 1 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Bileşiğin (E1) kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ 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 absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntem iç yansımaya spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansımaya spektroskopisi (ATR) adı verilir [71-72]. Bu çalışmada FT-IR spektrumları araştırma laboratuvarımızda ATR tekniği ile alındı.

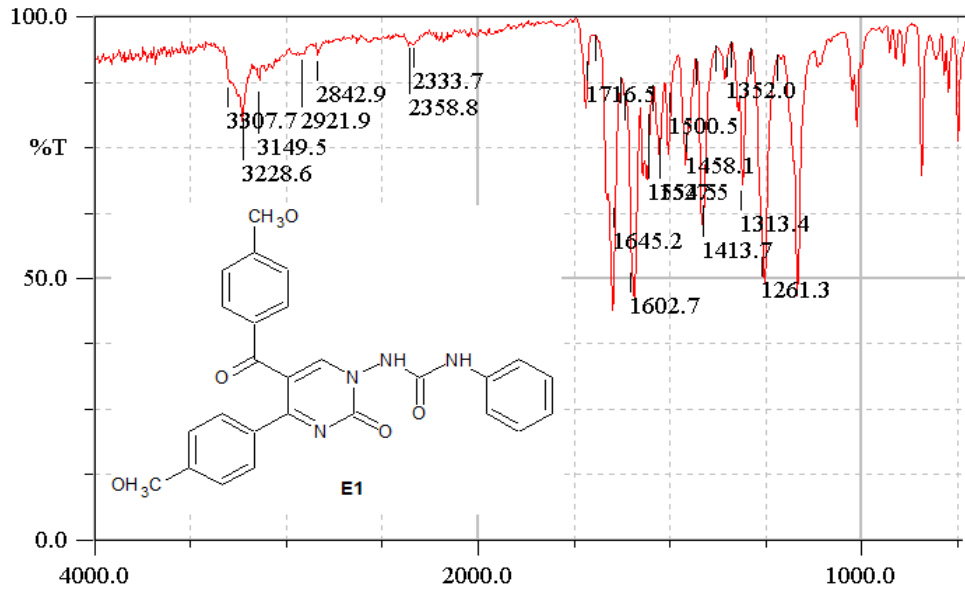
ATR spektrumları alışılmış absorpsiyon spektrumlarına benzerler, fakat onların tam aynısı değildirler. Genel olarak aynı pikler gözlemlendiği halde, bu piklerin bağlı şiddetleri farklıdır. Absorbans, gelme açısına bağlı olduğu halde numunenin kalınlığına bağlı değildir. Çünkü ışın numune içine doğru sadece birkaç mikrometreklik yol alır. Toplam azaltılmış yansımaya spektroskopisinin absorpsiyon 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 yansımaya spektroskopisi polimerler, kauçuk ve diğer benzeri katılar gibi birçok maddeye uygulanmaktadır [73].

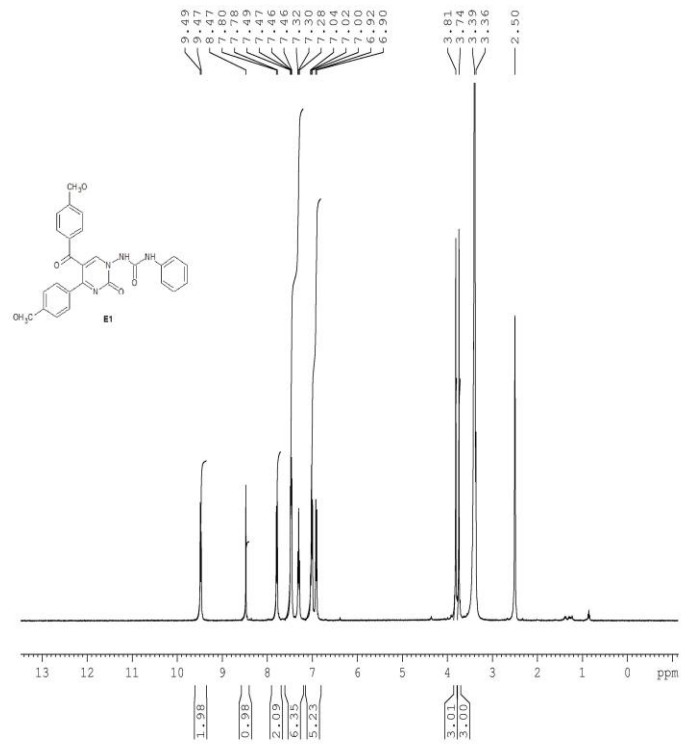
Alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [74-75].

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 [74-75-76].

Şekil 2.1' de verilen **E1** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3228.6 cm^{-1} 'deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3090.4-2921.9\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1716.5 ve 1645.2 cm^{-1} 'deki pikler karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1602.7 , 1550.5 ve 1458.1 cm^{-1} 'deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 2.1. E1 Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil 2.2. E1 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu

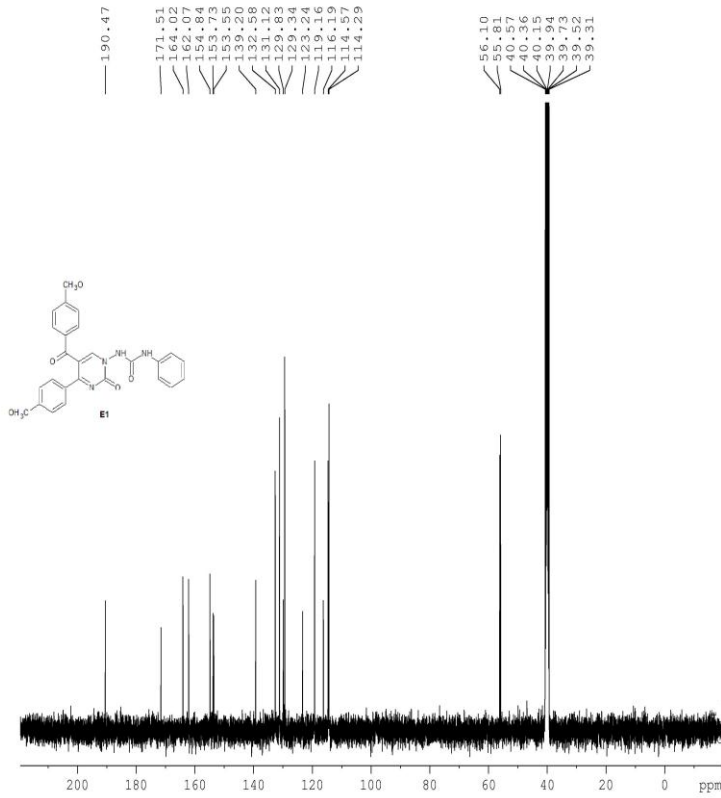
Şekil 2.2.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve kitaplardan yararlanılmıştır [77-78]. Referans madde olarak TMS kullanılmış olup, kimyasal kayma değerleri $\delta = \text{ppm}$ ölçü birimindedir. Yüksek alanlarda görülen pikler metil, düşük alanda görülenler ise aromatik grupları gösterir. Bilindiği gibi, aromatik bileşikler magnetik anizotropi özelliği gösterir. Bu durum çift bağlardaki elektron akımları sonucu ortaya çıkar. Aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil gruplarına bağlı protonların kimyasal kaymaları ($\delta = \text{ppm}$), bu tür perdeleme ile açıklanır. Aromatik halkaya bağlı protonların rezonanslarının aşağı alana kayması, aromatik halkanın oluşturduğu halka akımından kaynaklanır. Bu nedenle aromatik protonlar, $\delta = 6.00-9.00 \text{ ppm}$ arasında çıkabilir. Benzen halkasında tüm protonlar eşdeğer olduklarından $\delta = 7,27 \text{ ppm}$ 'de rezonans olur. Halkaya giren bir sübstituentin elektronik yapısına göre, halkada elektron yoğunluğu artar veya azalır.

Şekil 2.2.'de **E1** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 400 MHz'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta = 9.49 \text{ ppm}$ deki singlet pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 7.80-6.80 \text{ ppm}$ arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.81-3.74 \text{ ppm}$ 'deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$):	9.49	7.80-6.80	3.81-3.84
İntegrasyon (proton sayısı):	2	14	6

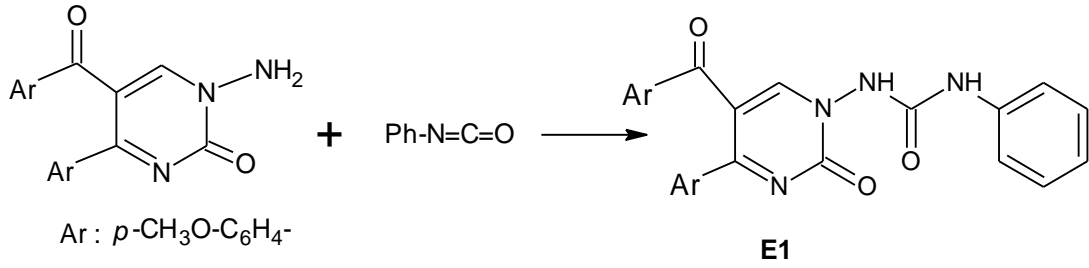
Karbonun kimyasal kayması, C'un hibritleşmesine ve çevresine bağlıdır. C'un bağlı olduğu atom veya gruplar değiştikçe, sinyalin gözlenme yerleri de değişecektir. Aromatik C'lar (alken C'ları gibi) $\delta = 110-150 \text{ ppm}$ arasında soğurma yaparlar. Substitue aril karbonunun absorpsiyonu, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır ve pik şiddeti düşüktür. Alkil grupları $\delta = 0-70 \text{ ppm}$ arasında, karbonil bileşikleri ise $\delta = 160-250 \text{ ppm}$ 'de sinyal verirler. Karbonil grubu üzerinde elektron yoğunluğunu artıran her fonksiyonlu grup, kimyasal kaymanın azalmasına sebep olur. Yani TMS'ye yakın çıkar. Sentezlediğimiz bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının yorumu yapılırken, benzer yapıda olan bileşiklerdeki C'ların kimyasal kayma değerleri literatürlerden çıkarılmıştır. Ayrıca, $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal tablolarından da yararlanılmıştır [78].

Şekil 2.3’de **E1** bileşiğinin DMSO’te çözülerek alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta= 190.47$ ppm de görülen pik benzoil karbonunu (Ph-C=O), $\delta= 171.51$ ppm’deki pik amit karbonunu (NH-C=O), $\delta= 164.02$ ppm’de görülen pik pirimidin halkasındaki karbonil karbonuna C=O, $\delta= 162.07$ - 114.29 ppm’de görülen pikler aromatik karbonları, $\delta=56.10$ - 55.81 ppm’deki pikler iki tane (CH₃O-) grupları karbonuna aittir.



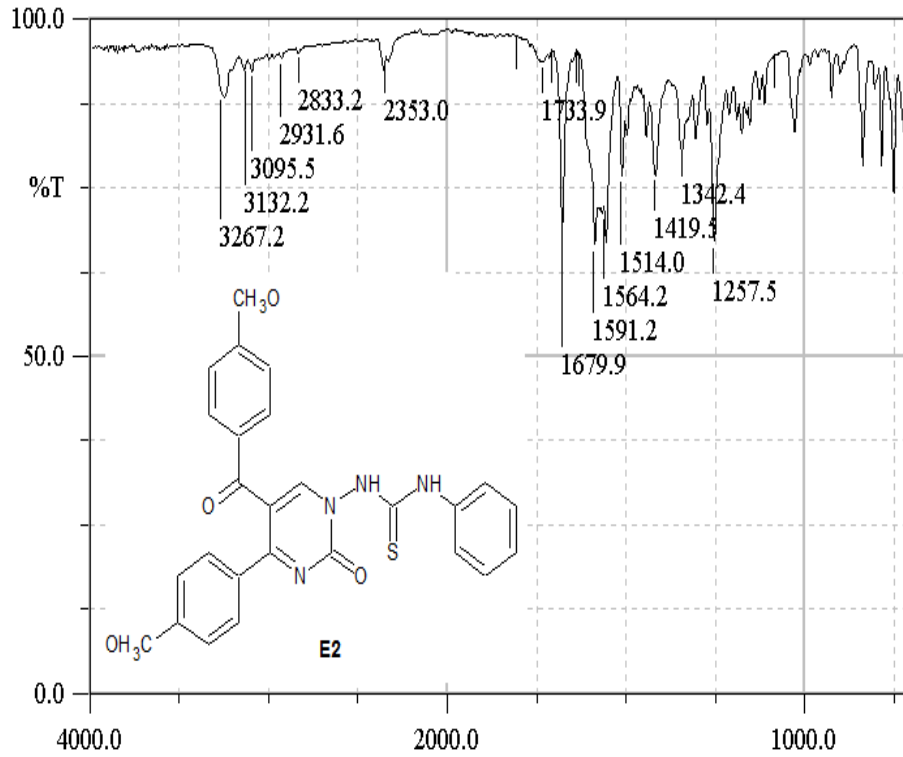
Şekil 2.3.**E1** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Spektral veriler doğrultusunda literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **E1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1(2*H*)-il]-3-fenil-üre (**E1**) şeklinde adlandırıldı.



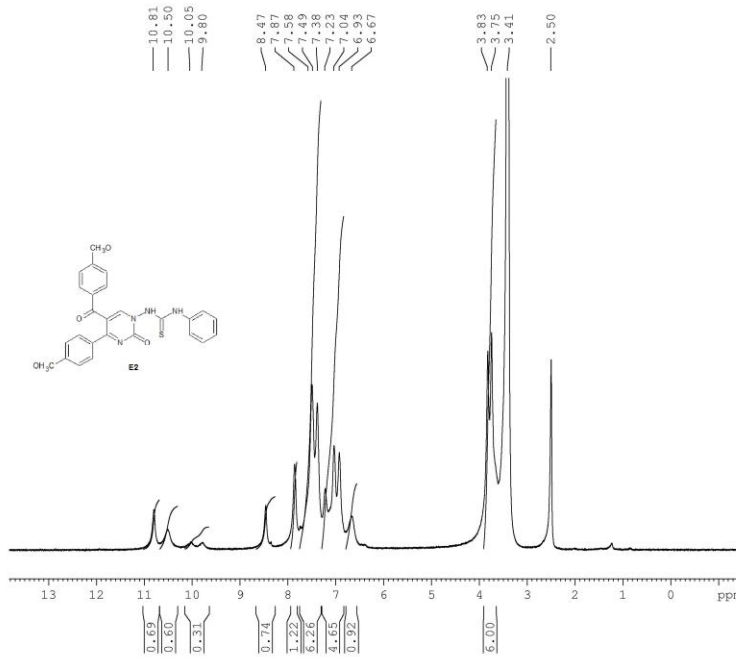
2.8.2. (E) Bileşiğinin Fenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

(E) bileşiği ile fenilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietiler ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Bileşiğin (E2) kapalı formülününün $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.4. E2 Bileşiğinin IR Spektrumu

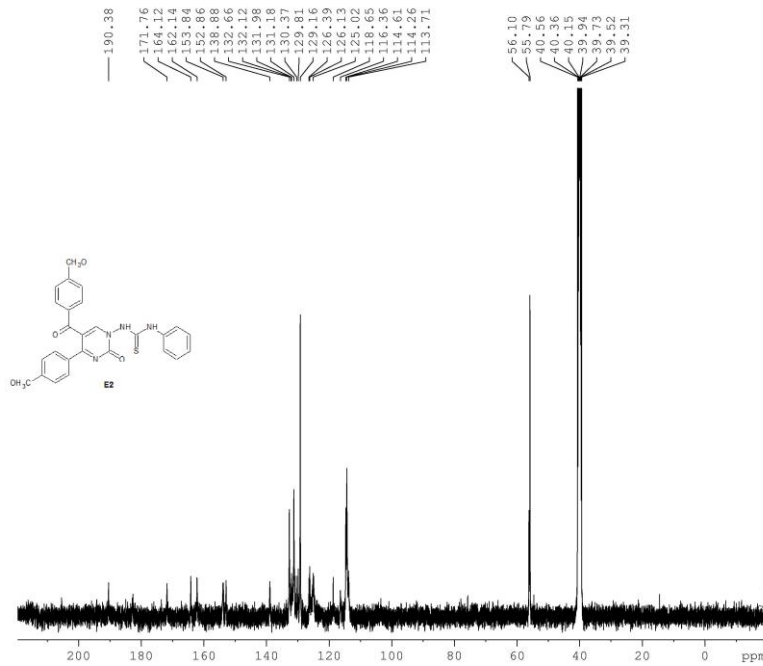
Şekil 2.4' de verilen **E2** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3267.2 cm^{-1} 'deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3132.2\text{-}2931.6\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1733.9 ve $1679,9\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1591.2 , 1551.4 ve 1419.5 cm^{-1} 'deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine, 1257.5 cm^{-1} 'deki pik C=S gerilme titreşimine aittir.



Şekil 2.5 **E2** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 2.5'de **E2** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 400 MHz 'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta = 10.50\text{ ppm}$ deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 6,67\text{-}8,47\text{ ppm}$ arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.75\text{-}3.83\text{ ppm}$ 'deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

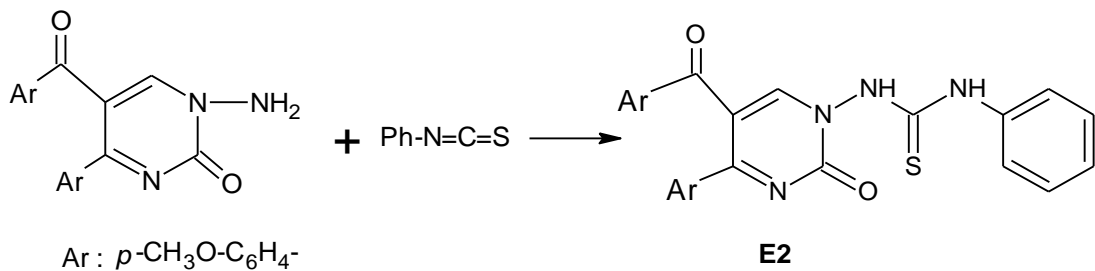
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$):	10.50	6.67-8.47	3.75-3.83
İntegrasyon (proton sayısı):	2	13	6



Şekil 2.6. **E2** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

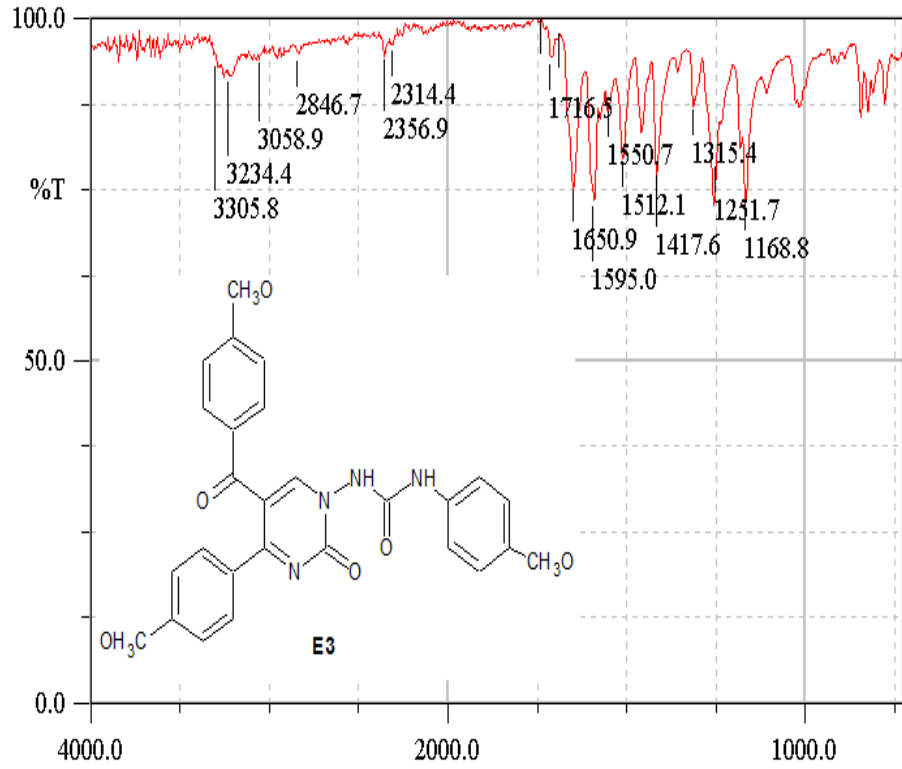
Şekil 2.6'de **E2** bileşiğinin DMSO'te çözülerek alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=190.38$ ppm de görülen pik benzoil karbonunu (Ph-C=O), $\delta=171.76$ ppm'deki pik amit karbonunu (NH-C=O), $\delta=164.12$ ppm'de görülen pik pirimidin halkasındaki karbonil karbonuna C=O , $\delta=162.14$ - 113.71 ppm'de görülen pikler aromatik karbonları, $\delta=56.10$ - 55.79 ppm'deki pikler iki tane ($\text{CH}_3\text{O-}$) grupları karbonuna, 153.84 ppm'deki pik C=S grubuna aittir.

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metilbenzoil-4-(4-metilfenil)-2-okso-1(2*H*)-il]-3-fenil-tiyoure (**E2**) şeklinde adlandırıldı.



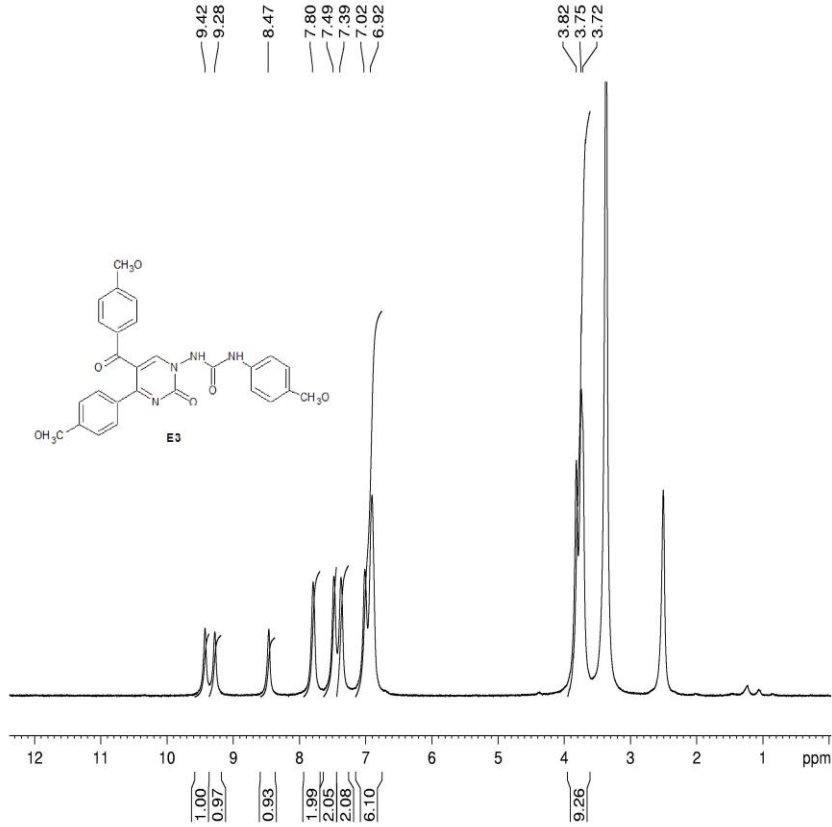
2.8.3. (E) Bileşiğinin 4-Metoksifenilizosiyanat ile Reaksiyonu

(E) Bileşiği ile 4-metoksifenilizosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. Geri soğutucu altında asetonitrilde 3 saat kaynatıldı. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsı ürün üzerinde dieter ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan etanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Bileşiğin (E3) kapalı formülünün $C_{27}H_{24}N_4O_6$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.7 E3 Bileşiğinin IR Spektrumu

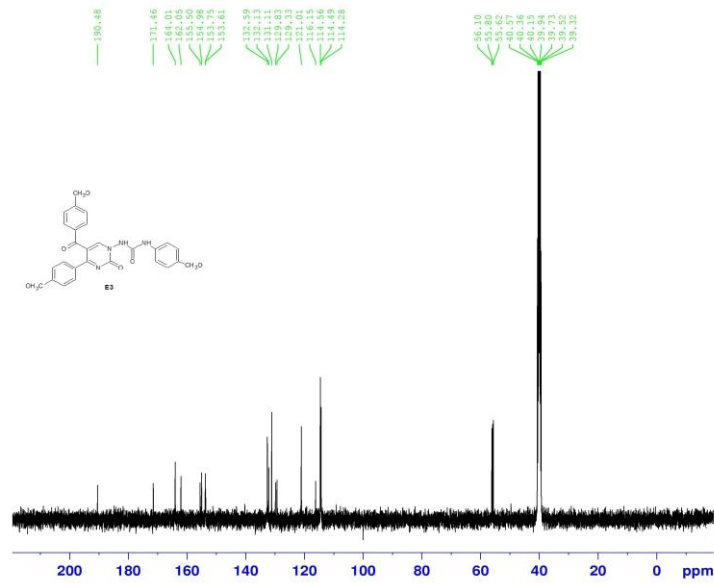
Şekil 2.7’ de verilen (E3) bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3305.8 cm^{-1} ’deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3058.8\text{--}2846.7\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1715.5 ve 1650.9 cm^{-1} ’deki pikler karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1595.0 , 1512.1 ve 1417.6 cm^{-1} ’deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 2.8 E3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 2.8’de E3 bileşiğinin DMSO’te çözülerek 400 MHz’de alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 9.42$ ppm deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 6.92-8.47$ ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.72-3.82$ ppm’deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

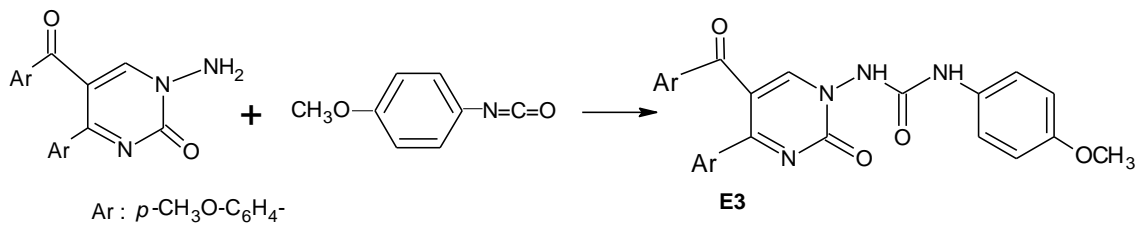
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$):	9.42	6.92-8.47	3.72-3.82
İntegrasyon (proton sayısı):	2	13	9



Şekil 2.9. **E3** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

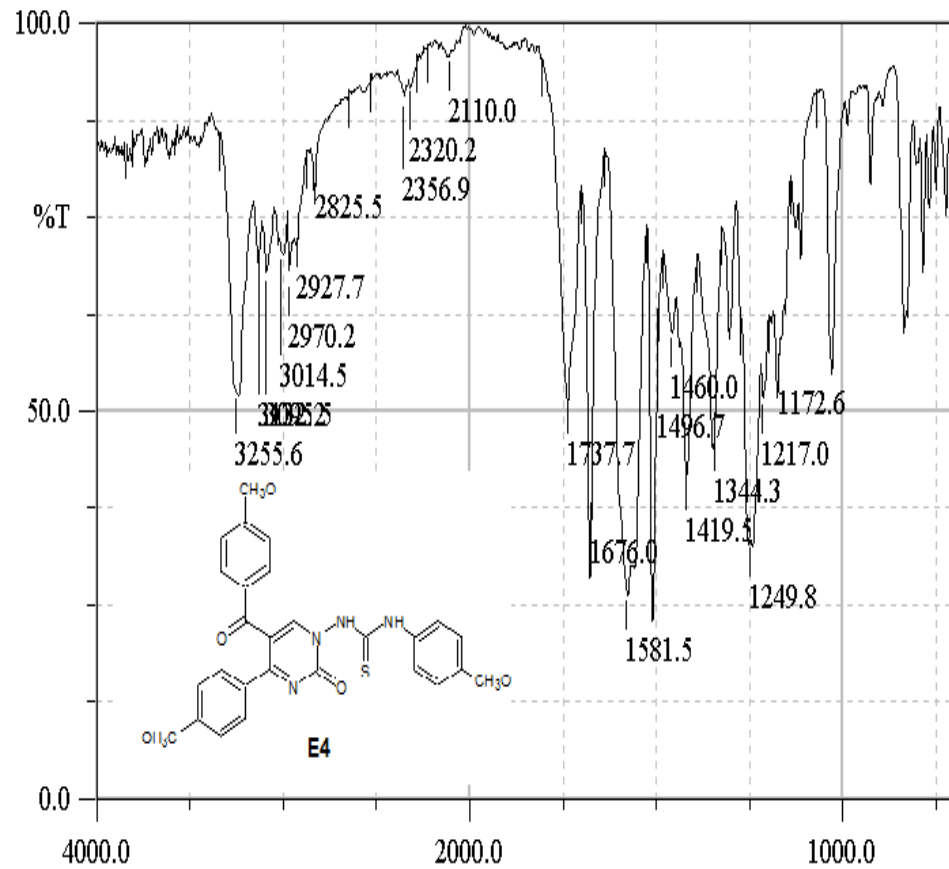
Şekil 2.9'de **E3** bileşiğinin DMSO'te çözülerek alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=190.48$ ppm de görülen pik benzoil karbonunu (Ph-C=O), $\delta=171.46$ ppm'deki pik amit karbonunu (NH-C=O), $\delta=164.01$ ppm'de görülen pik pirimidin halkasındaki karbonil karbonuna C=O , $\delta=162.05-114.28$ ppm'de görülen pikler aromatik karbonları, $\delta=56.10-55.80$ ppm'deki pikler üç tane ($\text{CH}_3\text{O-}$) grupları karbonuna grubuna aittir.

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-*p*-metoksi-fenil-üre **E3** şeklinde adlandırıldı.



2.8.4. (E) Bileşiğinin 4-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

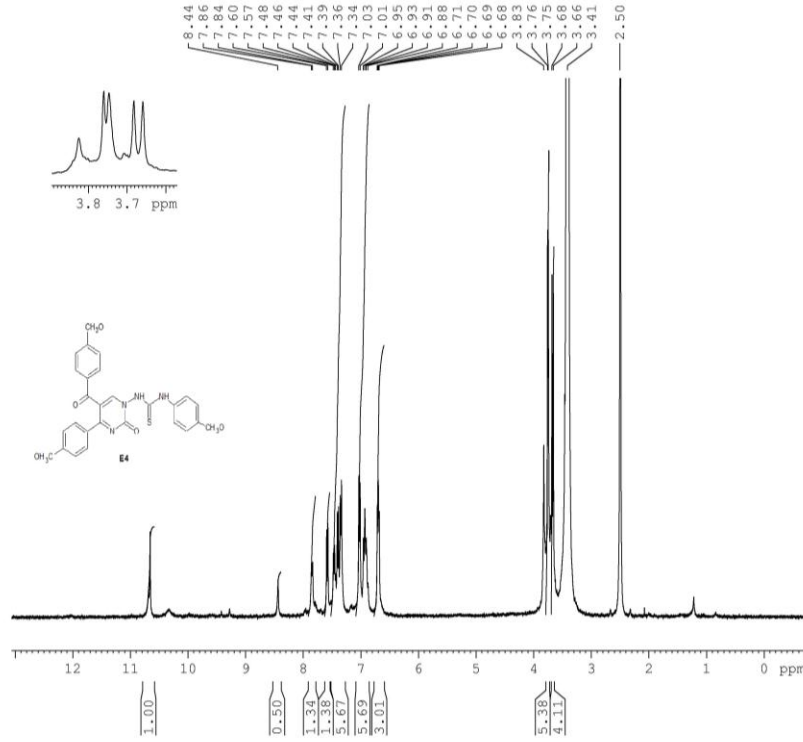
(E) bileşiği ile 4-metoksifenilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. **E4** bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.10 **E4** Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 2.10' de verilen **E4** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3255.6 cm^{-1} 'deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3125.5\text{--}2927.2\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1737.7 ve 1676.0 cm^{-1} 'deki pikler

karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1581.5 1460.0 ve 1419.5 cm^{-1} 'deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine, 1249.8 cm^{-1} 'deki pik C=S gerilme titreşimine aittir.

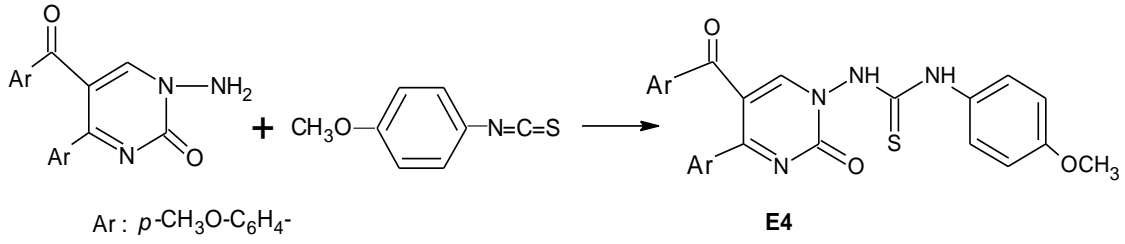


Şekil 2.11 **E4** Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

Şekil 2.11'de **E4** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 400 MHz'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 8.44$ ppm'deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 6.68-7.86$ ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.75-3.83$ ppm'deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

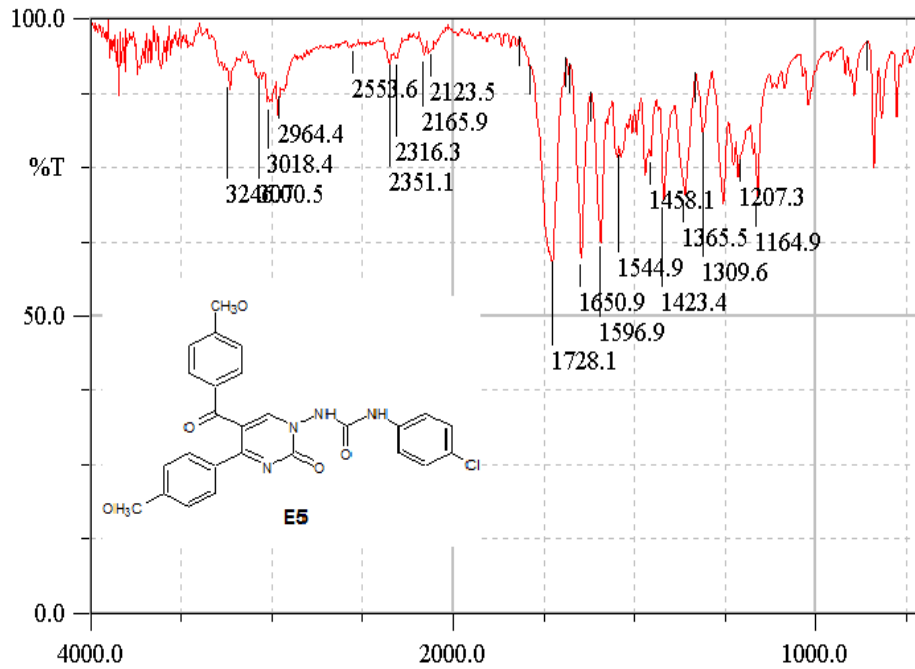
Kimyasal Kayma (δ =ppm):	8.44	6.68-7.86	3.75-3.83
İntegrasyon (proton sayısı):	2	13	9

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-*p*-metoksi-fenil-tiyüre (**E4**) şeklinde adlandırıldı.



2.8.5. (E) Bileşiğinin 4-Klorofenilizosiyanat ile Reaksiyonu

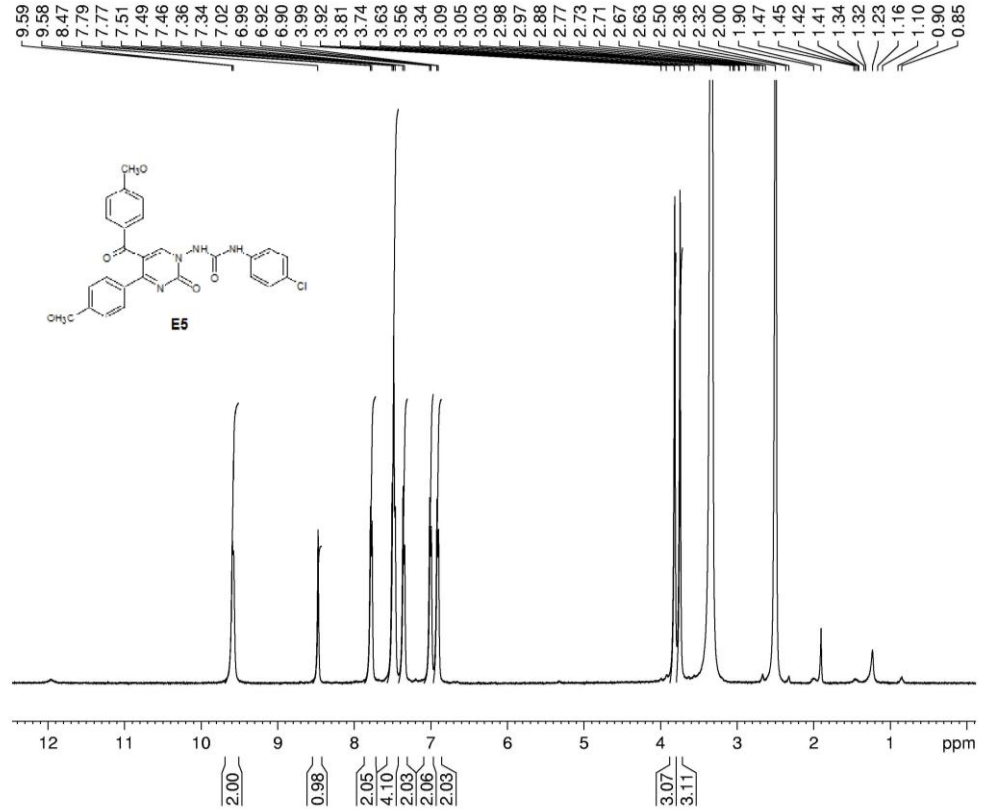
(E) Bileşiği ile 4-klorofenilizosiyanat ile (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. Geri soğutucu altında asetonitrilde 3 saat kaynatıldı. Çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsı ürün üzerinde dieter ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan asetik asit ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Bileşiğin (E5) kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cl}$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.12 E5 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 2.12’ de verilen E5 bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3240 cm^{-1} ’deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3070.5\text{-}2964.4\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1728.1 ve 1650 cm^{-1} ’deki pikler karbonil

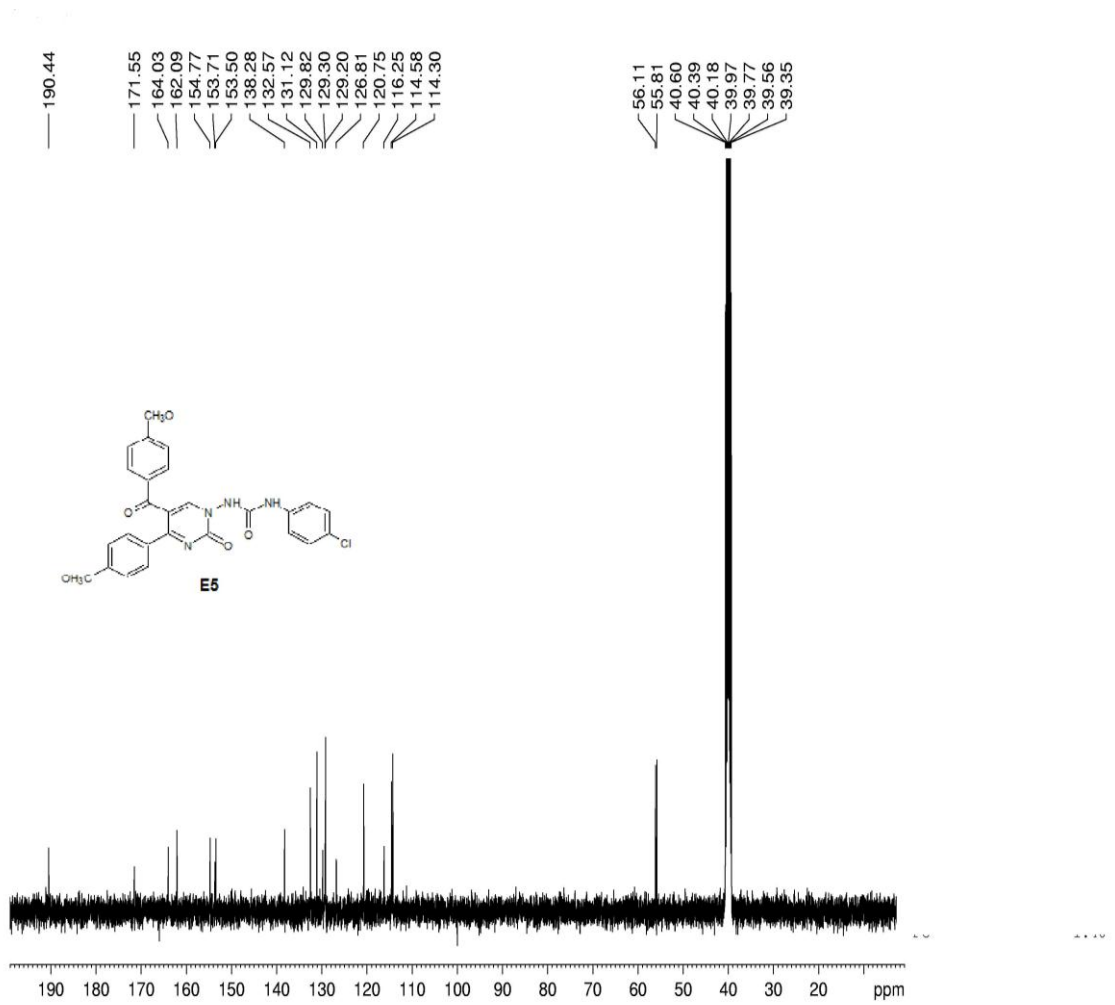
C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1596.9, 1544.9 ve 1423.4 cm^{-1} 'deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 2.13 **E5** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 2.13'de **E5** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 400 MHz'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta = 9.59$ ppm deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 6.99-7.79$ ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.99-3.82$ ppm'deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

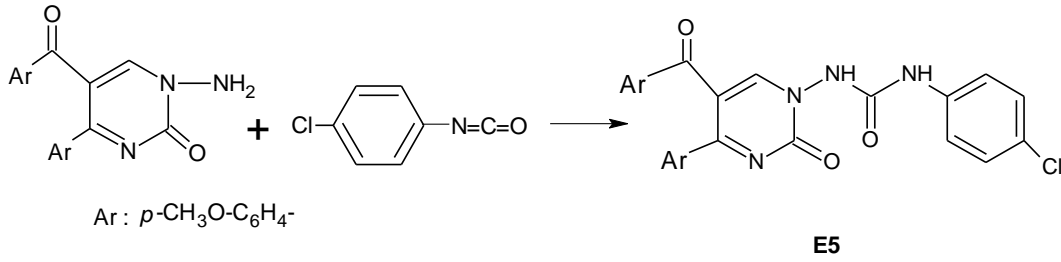
Kimyasal Kayma ($\delta = \text{ppm}$):	9.59	7.79-6.99	3.99-3.82
İntegrasyon (proton sayısı):	2	13	6



Şekil 2.14 **E5** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

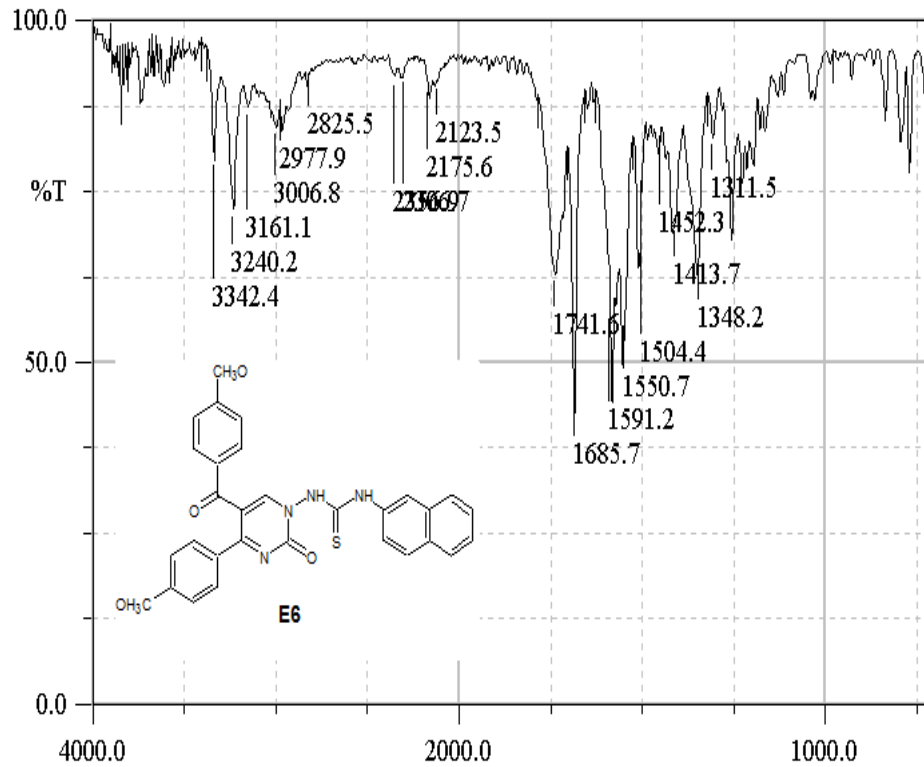
Şekil 2.14'de **E5** bileşiğinin DMSO'te çözülerek alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=190.44$ ppm de görülen pik benzoil karbonunu (Ph-C=O), $\delta=171.55$ ppm'deki pik amit karbonunu (NH-C=O), $\delta=164.03$ ppm'de görülen pik pirimidin halkasındaki karbonil karbonuna C=O , $\delta=162.09-114.30$ ppm'de görülen pikler aromatik karbonları, $\delta=56.11-55.81$ ppm'deki pikler iki tane ($\text{CH}_3\text{O-}$) grupları karbonuna grubuna aittir.

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-(3-klorofenil)-üre (**E5**) şeklinde adlandırıldı.



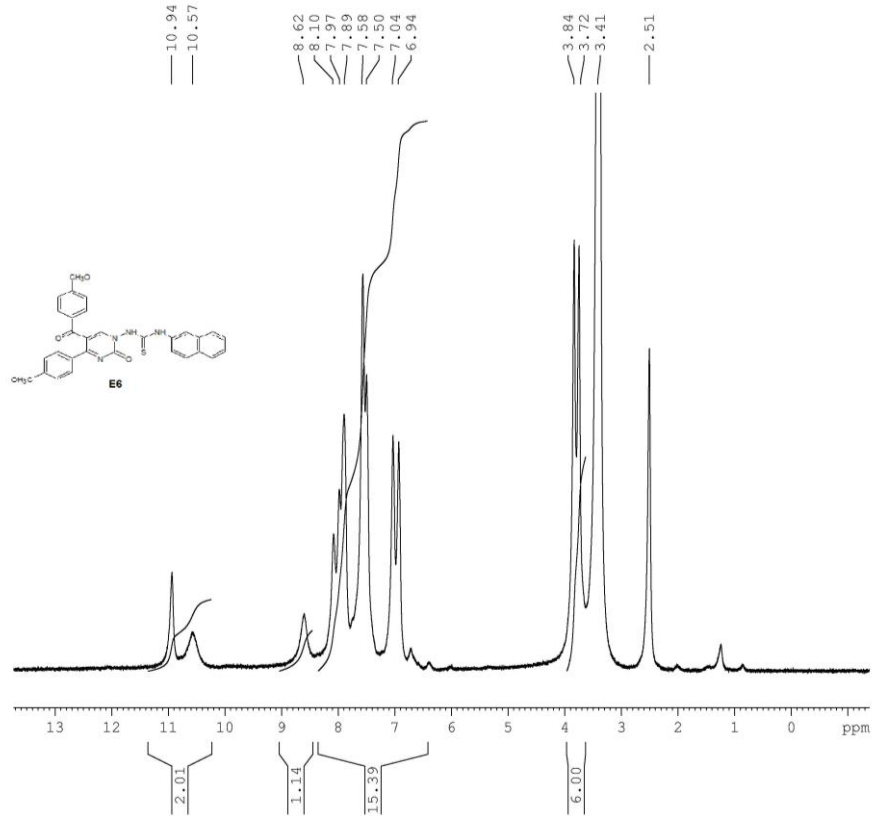
2.8.6. (E) Bileşiğinin 1- Naftilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

(E) bileşiği ile 1-naftilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 4 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve oda şartlarında 1 gün karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Elde edilen ham ürün etanolde yıkandı. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. **E6** bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.15 **E6** Bileşiğinin IR Spektrumu

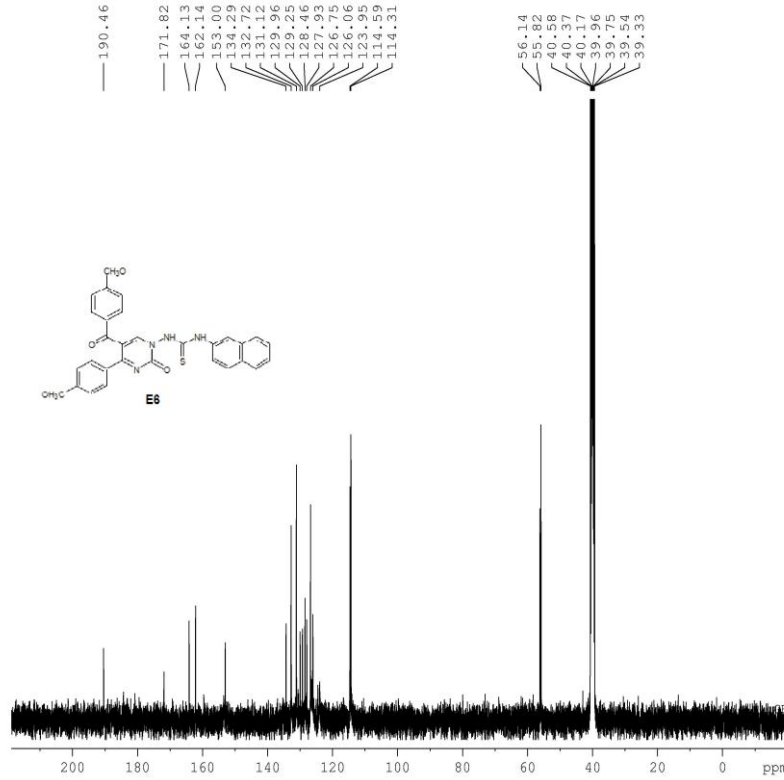
Şekil 2.15’ de verilen **E6** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3240.2-3342.4 cm^{-1} ’deki pikler NH gerilme titreşimlerine, 3161-2977.9 cm^{-1} arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1741.6 ve 1685 cm^{-1} ’deki pikler karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1591.2, 1504.4 ve 1413.7 cm^{-1} ’deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine, 1311.5 cm^{-1} ’deki pik C=S gerilme titreşimine aittir.



Şekil 2.16 **E6** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 2.16’de **E6** bileşiğinin DMSO’te çözülerek 400 MHz’de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta = 10.94$ ppm deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 8.62-6.94$ ppm arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.84-3.72$ ppm’deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

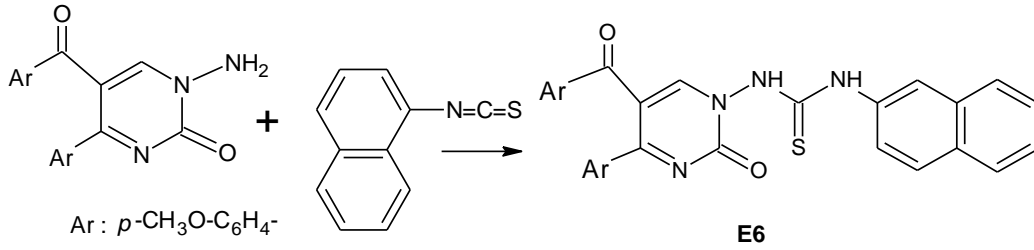
Kimyasal Kayma (δ =ppm):	10.94	8.62-6.94	3.84-3.72
İntegrasyon (proton sayısı):	2	16	6



Şekil 2.17. **E6** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

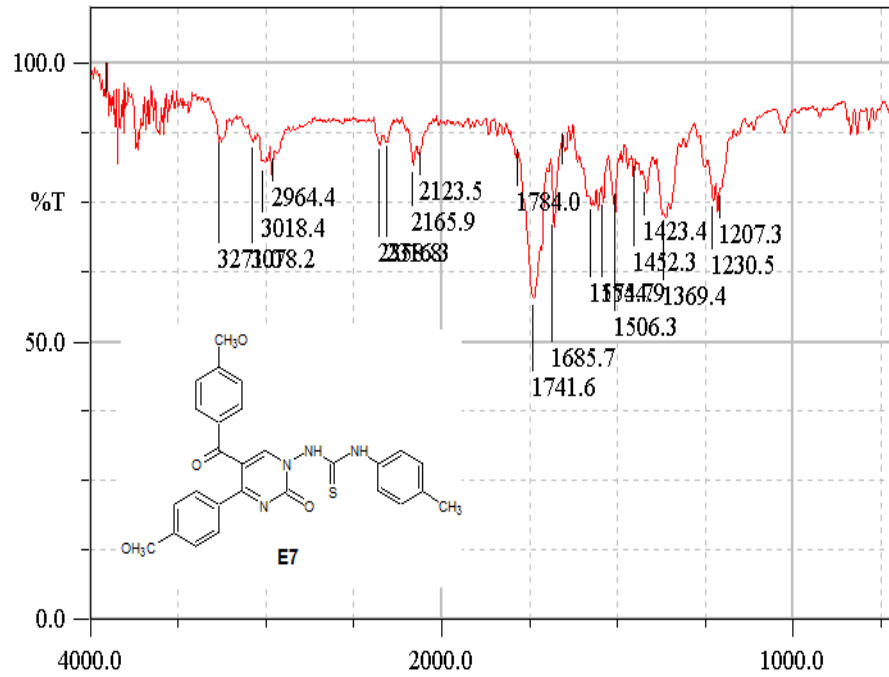
Şekil 2.17’de **E6** bileşiğinin DMSO’te çözülerek alınan ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=190.46$ ppm de görülen pik benzoil karbonunu (Ph-C=O), $\delta=171.82$ ppm’deki pik amit karbonunu (NH-C=O), $\delta=164.13$ ppm’de görülen pik pirimidin halkasındaki karbonil karbonuna C=O , $\delta=162.14-114.31$ ppm’de görülen pikler aromatik karbonları, $\delta=56.14-55.82$ ppm’deki pikler iki tane ($\text{CH}_3\text{O-}$) grupları karbonuna grubuna aittir.

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, **E6** IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-1-naftil-tiyöüre şeklinde adlandırıldı.



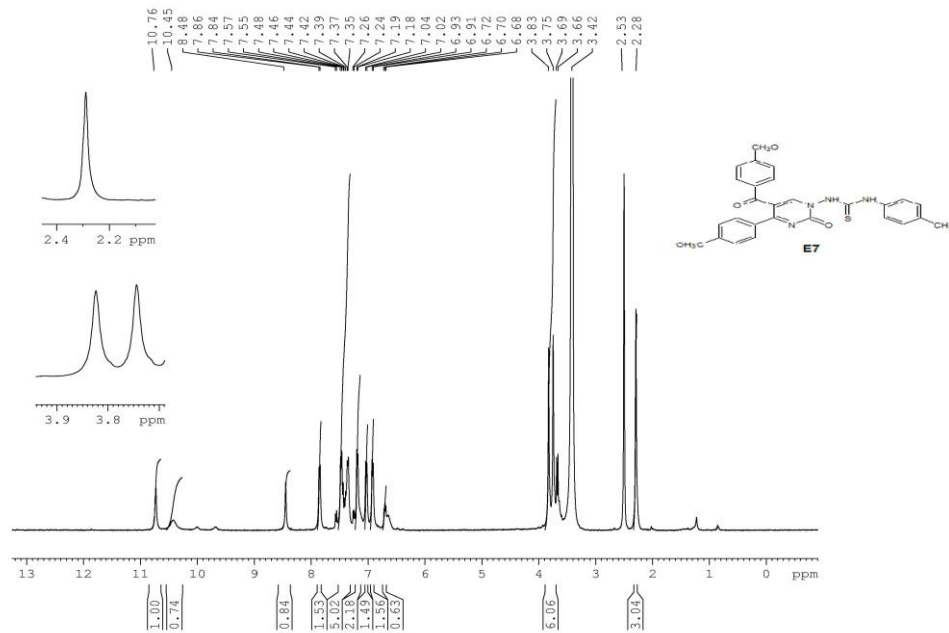
2.8.7. (E) Bileşiğinin *p*-Tolilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

(E) Bileşiği ile *p*-tolilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietiler ilave edildi ve soğukta 1 gün karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan *n*-bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. E7 bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ olduğu belirlendi.



Şekil 2.18 E7 Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 2.18’ de verilen **E7** bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3273 cm^{-1} ’deki pik NH gerilme titreşimlerine, $3018.4\text{-}2964.4\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler sırasıyla moleküldeki aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1741.6 ve 1685.7 cm^{-1} ’deki pikler karbonil C=O grupları gerilme titreşimlerine, 1506.3 ve 1423.4 cm^{-1} ’deki pikler fenil ve pirimidin halkası C=C ve C=N gerilme titreşimlerine, 1230.5 cm^{-1} ’deki pik C=S gerilme titreşimine aittir.

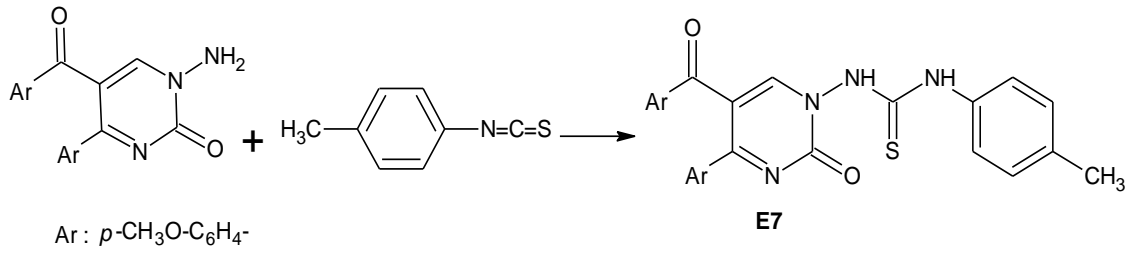


Şekil 2.19. **E7** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

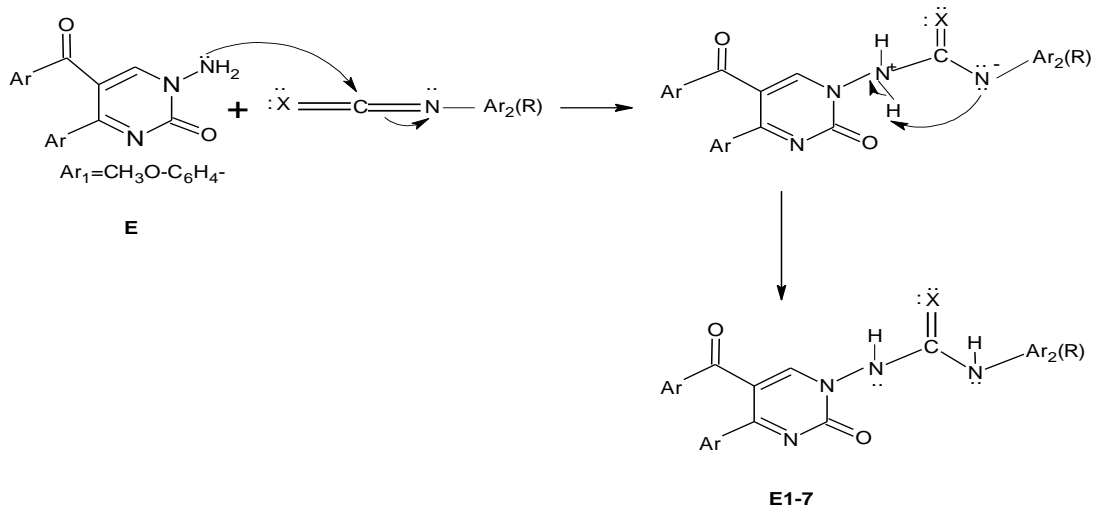
Şekil 2.19’de **E7** bileşiğinin DMSO’te çözülerek 400 MHz ’de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\delta = 10.76\text{ ppm}$ ’deki pik N-H hidrojenlerine ve $\delta = 7.86\text{-}6.68\text{ ppm}$ arasında görülen multiple pikler bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grubu protonlarına aittir. $\delta = 3.83\text{-}3.75\text{ ppm}$ ’deki pikler moleküldeki metoksi grubu protonlarına aittir.

Kimyasal Kayma (δ =ppm):	10.76	7.86-6.68	3.83-3.75
İntegrasyon (proton sayısı):	2	13	6

Bu spektral veriler doğrultusunda bileşiğin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, (**E7**) bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 1-[5-(4-metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-p-metil-fenil-tiyoure şeklinde adlandırıldı.



2.9. (E) Bileşiğinin İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyon Mekanizması



	X	Ar2(R)
1	O	Ph-
2	S	Ph-
3	O	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
4	S	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
5	O	Cl-C ₆ H ₄ -
6	S	1-naftil
7	S	CH ₃ -C ₆ H ₄ -

III. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. 1-[5-(4-Metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1(2H)-il]-3-fenil-üre(E1)

0.2 g (E) bileşiği tartılır ve 100 ml'lik bir balon içerisine konur. Üzerine 2 ml fenilizosiyanat eklenip, iyice karıştırıldıktan sonra CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120 °C'ye ayarlanan etüvde 60 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki beyaz renkli çökelti süzülüp alındıktan sonra, n-bütanolden kristallendirilerek saflaştırılır. E.N. : 230 °C

Molekül formülü: C₂₆H₂₂N₄O₅

Mol Kütlesi: 470,43 g/mol

Bileşen%:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan %:	66.38	4.67	11.90
Bulunan %:	66.18	4.74	11.65

IR (cm⁻¹) : 3228.6 cm⁻¹ (N-H); 3090.4 cm⁻¹ 2921.9cm⁻¹, (aromatik ve alifaik C-H); (1666.4 (C=O); 1602.7-1550.5-1458.1 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 9.49 (H, pirimidin); 7.80-6.80 (Ar-H); 3.84-3.81(2 CH₃O)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 190.47(Ph-C=O), 171.5(NH-C=O), 164.2 (C=O), 162.07-113.97 (aromatik C), 56.10-55.81 (OCH₃).

3.2. 1-[5-(4-Metilbenzoil-4-(4-metilfenil)-2-okso-1(2H)-il]-3-fenil-tiyoure (E2)

0.2 g (E) bileşiği tartılır ve 100 ml'lik bir balon içerisine konur. Üzerine 2 ml fenilizotiyosiyanat eklenip, iyice karıştırıldıktan sonra CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120 °C'ye ayarlanan etüvde 120 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki sarı renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra, n-bütanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

E.N.: 210 °C

Molekül formülü: C₂₆H₂₂N₄O₄S

Mol Kütlesi: 486,50 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan % :		64.19	4.52	11.51	6.8
Bulunan %:		64.49	4.78	11.48	6.6

IR (cm⁻¹) : 3267.2 cm⁻¹ (N-H); 3132.2 cm⁻¹-2931.6cm⁻¹,(aromatik ve alifaik C-H);1733.9-1679.9cm⁻¹ (C=O); 1591.2-1551.4-1419.5cm⁻¹ (C=C ve C=N); 1257.5cm⁻¹ (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 10.50 (H, pirimidin); 8.47-6.67 (Ar-H); 3.83-3.75 (2 CH₃O)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 190.38(Ph-C=O), 171.76(NH-C=O), 164.12(C=O),162.14-113.71 (aromatik C), 56.10-55.79 (OCH₃).

3.3. 1-[5-(4-Metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(H)-il]-3-p-metoksi-fenil-üre (E3)

0.2 g (E) bileşiğininin 30 ml asetonitrildeki çözeltisine 2 ml p-metoksifenilizosiyanat konur. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır.Reaksiyon sonrası çözücünün fazlası evaporatör yardımı ile atılarak yağimsı madde üzerine dietileter ilave edilir. Bir süre magnetik karıştırıcıda karıştırılarak vakumda süzülür. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki beyaz renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra etanol ile kristallendirilerek saflaştırılır.E.N.: 218°C

Molekül formülü: C₂₇H₂₄N₄O₆

Mol Kütlesi: 500,45 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan %	:	64.8	4.79	11.19
Bulunan %	:	64.6	4.83	11.10

IR (cm⁻¹) : 3058.8cm⁻¹ (N-H); 3234.4 cm⁻¹-2846.7cm⁻¹,(aromatik ve alifaik C-H);1715.5-1650.9cm⁻¹ (C=O); 1595.0-1512.1-1417.6cm⁻¹ (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 9.42 (H, pirimidin); 8.47-6.92 (Ar-H); 3.82-3.72 (3 CH₃O)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 190.48(Ph-C=O), 171.46(NH-C=O), 164.01(C=O),162.05-114.28 (aromatik C), 56.10-55.80 (OCH₃).

3.4. 1-[5-(4-Metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(H)-il]-3-p-metoksi-fenil-tiyüüre(E4)

0.2 g (E) bileşiği ve 2 ml *p*-metoksifenilizotiyosiyanat 100 ml'lik bir balonda CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 90 °C'ye ayarlanan etüvde 2 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki sarı renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra, n-bütanolden kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 178°C

Molekül formülü: C₂₇H₂₄N₄O₅S

Mol Kütlesi: 516,52 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan %	:	62.78	4.64	10.84	6.4
Bulunan %	:	62.65	4.41	10.75	6.48

IR (cm⁻¹) : 3255.6 cm⁻¹ (N-H); 3125.5 cm⁻¹-2927.2cm⁻¹,(aromatik ve alifaik C-H);1737.7-1676.0cm⁻¹ (C=O); 1581.5-1460-1419.5cm⁻¹ (C=C ve C=N); 1249.8cm⁻¹ (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.44 (H, pirimidin); 7.86-6.68 (Ar-H); 3.83-3.75 (3 CH₃O)

3.5. 1-[5-(4-Metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-(3-klorofenil)-üre (E5)

0.1 g (N) bileşiğinin 30 ml asetonitrildeki çözeltisine 1,1 gr 4-klorofenilizosiyanat konur. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Reaksiyon sonrası çözücünün fazlası evaporatör yardımı ile atılarak yağimsı madde üzerine dietileter ilave edilir. Bir süre magnetik karıştırıcıda karıştırılarak vakumda süzülür. Ortamdaki beyaz renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra asetik asit ile kristallendirilerek saflaştırılır. E.N.: 252°C

Molekül formülü: C₂₆H₂₁N₄O₅Cl

Mol Kütlesi: 504,50 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan %	:	63.68	4.16	11.10
Bulunan %	:	63.55	4.10	11.08

IR (cm⁻¹) : 3240 cm⁻¹ (N-H); 3070 cm⁻¹-2964.4cm⁻¹, (aromatik ve alifaik C-H); 1728.1-1650cm⁻¹ (C=O); 1596.9-1544.9-1423.4cm⁻¹ (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 9.59 (H, pirimidin); 7.79-6.99 (Ar-H); 3.99-3.82 (2 CH₃O)

¹³C-NMR (δ =ppm): 190.44(Ph-C=O), 171.55(NH-C=O), 164.03(C=O), 162.09-114.30 (aromatik C), 56.11-55.81 (OCH₃).

3.6. 1-[5-(4-Metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(*H*)-il]-3-1-naftil-tiyüüre (E6)

0.1 g (E) bileşiği ve 0,5 gram 1-naftilizotiyosiyanat tartılır ve 100 ml'lik bir balon CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 80 °C'ye ayarlanan etüvde 4 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki sarı renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra, sıcak etanol ile yıkanır. E.N.: 190°C

Molekül formülü: C₃₀H₂₄N₄O₄S

Mol Kütlesi: 536,26 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan %	:	67.19	4.47	10.44	6.35
Bulunan %	:	67.17	4.35	10.52	6.21

IR (cm⁻¹) : 3342.4 cm⁻¹ (N-H); 3161-cm⁻¹-2977.9 cm⁻¹,(aromatik ve alifaik C- H);
1741.6- 1685cm⁻¹ (C=O); 1591.2-1504.4-1413.7cm⁻¹ (C=C ve C=N);
1311.5cm⁻¹ (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 10.94 (H, pirimidin); 8.62-6.94 (Ar-H); 3.84-3.72 (2 CH₃O)

¹³C-NMR (δ =ppm) : 190.46(Ph-C=O), 171.82(NH-C=O), 164.13(C=O),162.14-114.31 (aromatik C), 56.14-55.82 (OCH₃).

3.7.1-[5-(4-Metoksibenzoil-4-(4-metoksifenil)-2-okso-1,2(H)-il]-3-p-metil-fenil-tiyüire (E7)

0.2 g (E) bileşiği ve 2 ml *p*- tolilizotiyosiyanat CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 80°C'ye ayarlanan etüvde 2 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml dietil eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki sarı renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra, n-bütanolden kristallendirilerek saflaştırılır.

E.N.: 190°C

Molekül formülü: C₂₇H₂₄N₄O₄S

Mol Kütlesi: 500,53 g/mol

Bileşen%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan %	:	64.07	4.79	11.19	6.6
Bulunan %	:	64.14	4.58	11.12	6.3

IR (cm⁻¹) : 3273cm⁻¹ (N-H); 3018.4 cm⁻¹-2964.4 cm⁻¹,(aromatik ve alifaik C- H); 1741-1685.7cm⁻¹ (C=O); 1506.3-1423.4cm⁻¹ (C=C ve 1230.5cm⁻¹ (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 10.76 (H, pirimidin); 7.86-6.68 (Ar-H); 3.83-3.75 (2 CH₃O)

IV. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amino pirimidin türevi olan 1-amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**E**) başlangıç maddesi olarak sentezlenmiş ve bunun izosiyanatlar ve izotiyosiyanatlarla reaksiyonları ayrı ayrı incelenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde hem N-N'-disübstitüe üre türevi yeni bileşikler sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır.

Çalışmamızda önce; Deneysel Çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiğimiz olan 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion'un **2**, sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen **2** bileşiğinin asetofenonsemikarbazon, (**A**), bileşiği sentezlenmiştir. Pirimidin türevi bileşiğin (**A**) hidrolizi yapılarak ortamdan keton uzaklaştırılması ile elde edilen 1-amino-5-(4-metoksibenzoil)-4-(4-metoksifenil)-1*H*-pirimidin-2-on (**E**) bileşiğimiz başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. (**E**) bileşiğinin fenilizosiyanat, fenilizotiyosiyanat, *p*-metoksifenilizosiyanat, *p*-metoksifenilizotiyosiyanat, 4-klorofenilizosiyanat, 1-naftilizotiyosiyanat, *p*-tolilizotiyosiyanat, ile reaksiyonları sonucu (**E-1**), (**E-2**), (**E-3**), (**E-4**), (**E-5**), (**E-6**), (**E-7**) bileşikleri elde edilmiştir..

(**E**) bileşiğinin izosiyanatlar ve izotiyosiyanatlarla reaksiyonları, pirimidinin aminogrubunun, izosiyanatın yada izotiyosiyanatın C atomuna nükleofilik atağıyla gerçekleşir ve proton aktarımıyla N-N'-disübstitüe üreler, iyi bir verimle elde edilir ve nükleofilik katılma reaksiyonları mekanizmasına göre gerçekleşir.

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 düşünölen, bakteriyel, fungusit ve herbisit özellikleri bulunabilecek yeni bileşikler literatüre kazandırılmıştır.

Ayrıca sentez edilen bu yeni bileşiklerin ihtiva ettikleri aktif karbonil grupları nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları, bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır.

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., Koca, İ., Synthesis, characterization and some reactions of novel 4-aryol-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, **Kuwait J. Sci. Eng.**, **32(1)**, 49-60, 2005.
3. Deniz, B., Dibenzalaseton ve p,p-Dimetoksibenzalaseton Bileşiklerinden 2,3-Furandion Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2000.
4. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A Simple Synthesis of Functionelized 1H- Pyrimidines, **Monatsh.Chem.**, **120**, 1015-1020, 1989.
5. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E.M, von Schnering, H.G., A Convenient Synthesis of Functionelized Pyrimidine-2-thiones [1], **Journal of Heterocycles Chem.**, **25**, 1419-1422, 1988.
6. Altural, B., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 30 [1]: Some Reactions with N-Amino-Pyrimidine Derivatives, **Monatsh.Chem.**, **121**, 677-682, 1990.
7. Önal, Z. and Daylan, A. C., "Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-Pyrimidine Derivatives with Various Isothiocyanates", **Asian Journal of Chemistry**, **19(4)**, 2647-2653, 2007.
8. Şahin, E., 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-Furan-2,3-Dion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları Ve Hidroliz Ürünün 1,3-Dikarbonil Bileşikleri İle Reaksiyonlarının Araştırılması, Bölüm 3, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
9. 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.

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 Äquivalente 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 Kristall- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, **Chem. Ber.**, 2289-2295, 1991.
17. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of the Chemistry of Furans, Academic Press, New York, 7, 377, 1966.
18. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J.B., *Org. Synth. Coll.*, Vol. I, 78-205, 1956.
19. Yıldırım, İ., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1992.
20. Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo ketenes with amides: Experimental data and semiempirical AM1 molecular orbital calculations, *Heterocycles*, **57**, 8, 2002.

21. İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Sarıpınar, E. and Aslan, E., Reactions of cyclic oxalyl compounds, Reaction of some furan-2,3-diones with various hydrazine derivatives, **Asian J. Chem.**, Vol.15, No. 3&4, 1373-1379, 2003
22. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127.Mitt.:Über Reaktionen desSalicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs,**Monatsh. Chem.**, 100, 540-544, 1969.
23. Winter, H.W, Doktora Çalışması, Dissertation Üniversitat, 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., ¹³C-and ¹⁷O-labeling of Novel Rearngements 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 theChemistry of Stable α -Oxoketenes, **Croat. Chem. Acta**, 815-823, 2001.
27. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat carbomethoxypivaloylketene-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 Observation of benzoilketenes, **ActaChem., Scand.**, **46**, 683-685, 1992.
35. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, **Chem. Ber.**, **119**, 3607-3630, 1986.
36. Lynch, J.E., Riseman, S.M., Laswell, W.L, Tschaen, D.M., Volante, R.P., Smidt, B.B., Shinkal, I., Mechanism of an AcidChloride-imine Reaction and by Low Temperature FT-IR: β -lactam formation Occurs Exclusively through a Ketene Intermediate, **J.Org.Chem.**, **54**, 3792-3796, 1989.
37. Meier, H., Lauer, W. und Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, **Chem. Ber.**, **119**, 3382-3393, 1986.
38. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W. und Vogt, W., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E-und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl- 1,3-propandion in Nucleophilen, **Chem. Ber.**, **121**, 1643-1646, 1988.
39. Allen, A.D., McAllister, M.A., Tidwell, T.T., The Unusual Hydration Reactivity of Acylketenes: Theoretical and Experimental Studies, **Tetrahedron Letters**, **34**, 1095-1098, 1993.
40. Kappe, C.O., Evans, R.A., Kennard, C.H.L. and Wentrup, C., Dipivaloylketene and Its Unusual Dimerization to a Permanently Stable α -Oxoketene, **J. Am. Chem. Soc.**, **113**, 4234-4237, 1991.
41. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W. Und Biedermann, A.G., Acyl-anthioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoil-4-phenylthiet-2-one, **Angew. Chem.**, **23**, 800-802, 1984.

42. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans- 4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, **J. Org. Chem., USSR Engl. Transl.**, **27**, 1845-1858, 1991.
43. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, **J. Chem. Soc., Perkin Trans 2**, 1791-1794, 1993.
44. Kollenz, G., Igel, H. und Ziegler, E., Über Reactionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., **Monatsh. Chem.**, **103**, 450-459, 1972.
45. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Org. Prep. Proced. Int.*, **5**(6), 261-264, 1973.
46. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G. und Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit aliphatischen Nitrilen, **Liebigs Ann. Chem.**, **12**, 1751-1757, 1977.
47. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit 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., vonSchnering, 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. UndHiller, W., Synthese von Dibenzoylacet-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-dione 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-dione 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. 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.
69. Sigmund, F., Uchann, R., Umwandlung in das Semicarbazon des Acetophenones, **Monatsh. Chem.**, 51, 250, 1929.
70. 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.
71. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.
72. 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.

73. Willard, E.D.H., Merrit, L., Dean, A., Setle, E., Instrumental Methods of Analysis, 6th von Nostrand Comp., Newyork, p. 177-216 and 316-372, 1981.
74. Günzler, H, Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
75. Williams, D.H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklarung, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
76. Macomber, R.S., A Complete Introduction to Modern NMR Spektroskopy, Wiley Inter Sci., 68-87, 1998.
77. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
78. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans, Tur Yayınları, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 151-152, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı: Esra YALÇIN

Uyruđu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Dođum Yeri: Yozgat

email:esraylcnn@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü	2015
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya	2010
Lise	Sorgun Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2004

YABANCI DİL

İngilizce