

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,3-FURANDİON VE PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİT
TÜREVLERİNİN AZOTLU VE OKSİJENLİ
NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
Şenay TÜRKBEN

Tezi Yöneten
Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2008
KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,3-FURANDİON VE PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİT
TÜREVLERİNİN AZOTLU VE OKSİJENLİ
NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI

Tezi Hazırlayan
Şenay TÜRKBEN

Tezi Yöneten
Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBY-08-462 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Eylül 2008

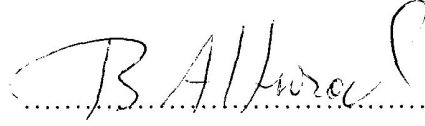
KAYSERİ

Prof. Dr. İsmail YILDIRIM danışmanlığında **Şenay TÜRK BEN** tarafından hazırlanan “**2,3-Furandion ve pirazol-3-karboksilik asit türevlerinin azotlu ve oksijenli nükleofillerle reaksiyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

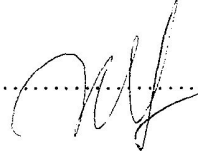
15.09.2008

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Behzat ALTURAL



Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT



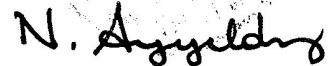
Üye : Prof. Dr. İsmail YILDIRIM



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun ~~13.09.2008~~ tarih ve ~~2008/30-08~~ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15.09.2008



Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında, bu aşamaya kadar olan süreçte üzerimde emeği olan bütün hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ve bu araştırmayı destekleyen **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi** yetkililerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımlarım esnasında ve her konuda yardımını gördüğüm, araştırma görevlisi Sayın Elif KORKUSUZ' a teşekkür ederim.

Ayrıca araştırma görevlileri Sayın İrfan KOCA, Emine BÜYÜKBAŐ, İbrahim Evren KIBRIZ' a ve İrfan ÇAPAN'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama ve tüm aileme şükranlarımı sunarım.

2,3- FURAN-DİON VE PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİNİN AZOTLU VE OKSİJENLİ NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI

Şenay TÜRK BEN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Eylül 2008

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

ÖZET

Bu çalışmada 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonundan yeni 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit (**ST-1**) bileşiği sentez edilmiştir. **ST-1** bileşiğinin çeşitli nükleofillerle reaksiyonları gerçekleştirilerek bu reaksiyonlar sonucu piridazin, -karboksilik asit klorürü, amit ve ester türevi orijinal bileşikler sentez edilmiştir.

Bu araştırma bir çok yeni bileşiğin senteziyle sonuçlanmıştır. Çalışmada öncelikle 2,3-furandion bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonundan **ST-1** ve **ST-2** bileşikler sentezlenmiştir. **ST-1** bileşiği ve klorlanmasıyla elde edilen **ST-3** bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. **ST-3** bileşiğinin çeşitli amin türevi bileşikler ile farklı şartlarda reaksiyonları ile sırasıyla; **ST-4**, **ST-5**, **ST-6** bileşikler elde edilmiştir. Diğer bir reaksiyon grubunda; **ST-3** bileşiğinin çeşitli alkollerle reaksiyonu denenerek ester türevi olan **ST-7**, **ST-8**, **ST-9**, **ST-10**, **ST-11**, **ST-12**, **ST-13** bileşikler sentezlenmiştir.

Sentez edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz sonuçları, IR ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi yardımıyla aydınlatıldı ve sonuçlar reaktiflerin özellikleri ve reaksiyon şartlarına göre karşılaştırmalı olarak tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: Pirazol-3-karboksilik asit, Pirazol-3-karboksilik asit klorürü, Piridazin, Nükleofilik süstitüsyon, Siklokondenzasyon

**REACTIONS OF THE FURAN-2,3--DION AND PYRAZOLE-3-CARBOXYLIC
ACID DERIVATIVES WITH NITROGEN AND OXYGEN NUCLEOPHILES**

Şenay TÜRK BEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, September 2008

Thesis Supervisor: Prof. Dr. İsmail YILDIRIM

ABSTRACT

In this study, the new compound 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)-1*H*-pyrazol-3-carboxylic acid (**ST-1**) has been synthesized from the reaction of the compounds 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandion and 2,4-dinitrophenyl hydrazine. **ST-1** was reacted with various nucleophiles as a result the novel pyridazine, carboxylic acid chloride, amide and ester derivatives were procured.

This research was terminated with synthesis of many new compounds. Firstly, **ST-1** and **ST-2** compounds were obtained from the reaction of the furan-2,3-dion with 2,4-dinitrophenyl hydrazine. **ST-1** and then being chlorinated become **ST-3** compound which has been considered as starting substances. The compound **ST-3** was reacted with various amine derivatives under different conditions; respectively **ST-4**, **ST-5**, **ST-6** were obtained as a consequence.

In addition to that experiment, **ST-3** was also reacted with different alcohols that produced some derivatives of ester; **ST-7**, **ST-8**, **ST-9**, **ST-10**, **ST-11**, **ST-12**, **ST-13** compounds.

The structure of synthesized compounds were confirmed by being interpreted the elemental analyses and IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectra and the results of the reactions were discussed comparably according to the reaction conditions and the properties the reactants.

Keywords: Pyrazol-3-carboxylic acid, Pyrazol-3-carboxylic acid chloride, Pyridazine, Nucleophilic substitution, Cyclocondensation

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. 2 Bileşiğinin Reaksiyonları.....	5
2.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar.....	5
2.2.2. Direkt Sikloadisyon Reaksiyonları.....	7
2.2.3. 2 Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar.....	8
3. BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEMLER	
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
3.2. Deneyleerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	17
3.3. Deneyleerde Kullanılan Metodlar.....	18
3.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları	19
3.4.1. <i>p,p'</i> -Dimetil Benzalasetofenon Sentezi	19
3.4.2. <i>p,p'</i> -DimetilBenzalasetofenondibromür Sentezi.....	19
3.4.3. <i>p,p'</i> -Dimetil Dibenzoilmetan (1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion) Sentezi...20	
3.4.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-Metilfenil)-2,3-Furandion (2) Bileşiğinin Sentezi.....21	
3.5. 2 Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazinle Reaksiyonları.....	21
3.5.1. 2 Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazinle Reaksiyonu-A	22
3.5.2. 2 Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazinle Reaksiyonu-B	27

3.6.	ST-1 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu.....	30
3.7.	ST-3 Aromatik Aminler ile Reaksiyonları.....	33
3.7.1.	ST-3 Bileşiğinin Anilin ile Reaksiyonu.....	34
3.7.2.	ST-3 Bileşiğinin Sikloheksilamin ile Reaksiyonu.....	38
3.7.3.	ST-3 Bileşiğinin Diizopropilamin ile Reaksiyonu.....	41
3.8.	ST-3 Bileşiğinin Alkollerle Reaksiyonları.....	45
3.8.1.	ST-3 Bileşiğinin Metil Alkol ile Reaksiyonu.....	45
3.8.2.	ST-3 Bileşiğinin Etil Alkol ile Reaksiyonu.....	49
3.8.3.	ST-3 Bileşiğinin n-Propanol ile Reaksiyonu.....	52
3.8.4.	ST-3 Bileşiği ile i-Propil Alkolün Reaksiyonu.....	56
3.8.5.	ST-3 Bileşiği ile n-Bütanolün Reaksiyonu.....	59
3.8.6.	ST-3 Bileşiği ile n-Pentanol'ün Reaksiyonu.....	62
3.8.7.	ST-3 Bileşiği ile i-Pentanol'ün Reaksiyonu.....	66
3.9.	ST-1 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması.....	69
3.10.	ST-2 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması.....	70
3.11.	ST-3 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması.....	70
3.12.	ST-4, ST-13 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması	71

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	4-(4-Metilbenzoil)-1-(2,4-dinitrofenil)-5-(4-metilfenil)-1 <i>H</i> -Pirazol-3- karboksilik(ST-1)	72
4.2.	4-Hidroksi-5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-(2,4-dinitrofenil)-piridazin-3- (2 <i>H</i>)-on (ST-2).....	73
4.3.	4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilik asit klorürü (ST-3).....	73
4.4.	N-Fenil-1-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> - pirazol-3-karboksamid (ST-4).....	74
4.5.	1-(2,4-Dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-N-sikloheksil-1 <i>H</i> - pirazol-3-karboksamid (ST-5).....	75
4.6.	1-(2,4-Dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-N-diizopropil-1 <i>H</i> -pirazol 3-karboksamid (ST-6).....	75

4.7. Metil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-7).....	76
4.8. Etil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-8).....	77
4.9. Propil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-9).....	78
4.10. İzopropil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-10).....	78
4.11. Bütil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-11).....	79
4.12. Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-12).....	80
4.13. i-Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksilat (ST-13).....	81

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ.....	82
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil 3.1.	ST-1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu24
Şekil 3.2.	ST-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....25
Şekil 3.3.	ST-1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu26
Şekil 3.4.	ST-2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu28
Şekil 3.5.	ST-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu28
Şekil 3.6	ST-2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu 29
Şekil 3.7.	ST-3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu31
Şekil 3.8.	ST-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu32
Şekil 3.9.	ST-3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu32
Şekil 3.10.	ST-4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu35
Şekil 3.11.	ST-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu36
Şekil 3.12.	ST-4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu37
Şekil 3.13.	ST-5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu39
Şekil 3.14.	ST-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu39
Şekil 3.15.	ST-5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu40
Şekil 3.16.	ST-6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu42
Şekil 3.17.	ST-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu43
Şekil 3.18.	ST-6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu44
Şekil 3.19.	ST-7 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu46
Şekil 3.20.	ST-7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu47
Şekil 3.21.	ST-7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....47
Şekil 3.22.	ST-8 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu50
Şekil 3.23.	ST-8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu50
Şekil 3.24.	ST-8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....51
Şekil 3.25.	ST-9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....53
Şekil 3.26.	ST-9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....54
Şekil 3.27.	ST-9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu55
Şekil 3.28.	ST-10 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu56
Şekil 3.29.	ST-10 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu57

Şekil 3.30.	ST-10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	58
Şekil 3.31.	ST-11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	60
Şekil 3.32.	ST-11 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	60
Şekil 3.33.	ST-11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	61
Şekil 3.34.	ST-12 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	63
Şekil 3.35.	ST-12 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	64
Şekil 3.36.	ST-12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	65
Şekil 3.37.	ST-13 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	67
Şekil 3.38.	ST-13 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu.....	68
Şekil 3.39.	ST-13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	68

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Literatür incelendiğinde preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı lakton halkası bulunduran visinal-dion tipinde furan türevi aktif başlangıç maddelerinin varlığı anlaşılır. Sentezi daha önce yapılmış veya yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (1), 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (2), 4-(4-metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)-2,3-furandion (3) ve 4-(3,4-dimetoksibenzoil)-5-(3,4-dimetoksifenil)-2,3-furandion (4) bileşikleri de böyle başlangıç maddeleri olup bu çalışmaya ışık tutmuşlardır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif oldukları gözlenmiştir [1-4]. Ayrıca, bu furan-dion (1-4) 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, 3 ve 4 bileşikleri nükleofillerle kolayca adisyon, sübstitüsyon veya kondenzasyon reaksiyonları verebilirler. Bu bileşikler α,β -doymamış karbonil bileşikleri yapısında oldukları için de C₅ atomu pozitifdir ve nükleofillerle basit ya da konjuge (1,2- ya da 1,4-) katılmalara uğrayabilir. 1-4 ambident substratları dien yapısına da sahip olduklarından çeşitli dienofil karakterli bileşiklerle Diels-Alder tipi [4+2] sikloadisyon reaksiyonları da verirler [4-6]. Ayrıca; bu bileşiklere benzer tipte 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 [7].

Yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (**2**) bileşiğinden yola çıkarak bu bileşiğin 2,4-dinitrofenil hidrazin ile reaksiyonundan daha önce sentezlenmemiş 4-(4-metilfenil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit (**ST-1**) ve 4-(4-metilfenil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit klorürü (**ST-3**) bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu bileşikler de **2** bileşiği gibi aktif başlangıç maddeleri olup bu çalışmaya ışık tutmuşlardır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere ve ısıya karşı oldukça aktif oldukları gözlenmiştir [8-16].

Bu çalışmamızda önce başlangıç maddesi olarak kullanacağımız **2** bileşiği sahip olduğu pozitif merkez nedeniyle nükleofilere karşı oldukça aktif bir bileşik olup sentez kimyası açısından oldukça önemlidir [4-6,18]. Bu nedenle tez çalışmamıza **2** bileşiğinin literatüre göre sentezi yapılarak başlandı [5]. Daha sonra bu bileşiğin 2,4-dinitrofenil hidrazin ile reaksiyonu ve buradan elde edilen **ST-1** ve **ST-3** bileşiklerinin şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Bu araştırmada söz konusu olan reaksiyonlar bugüne kadar yapılmamış reaksiyonlardır. Bu bağlamda, elde edilen sonuçlar ile daha önceki çalışmaların sonuçlarının uyumlu olduğu da gösterilmiştir. Çalışmamızda sentez edilen tamamen orijinal karboksilik asit, piridazin, amit ve ester türevi heterohalkalı sistemlerin biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve çeşitli farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmektedir. Bu yönde araştırma ve girişimlere devam edilecektir.

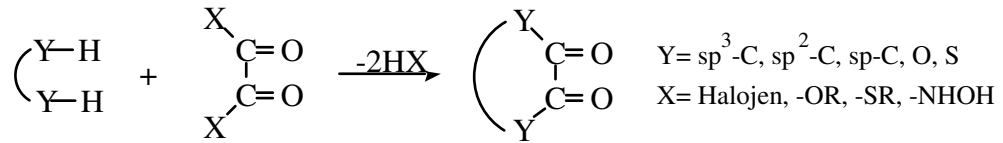
Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen heterosiklik bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır. Bazı reaksiyonlarda maalesef başarılı olunamamıştır. Bu denemelerde de ürünler oluşmasına rağmen laboratuvar imkânları dâhilinde bu ürünleri saflaştırma çabaları sonuç vermemiştir. Bunlarla ilgili çalışmalara yine devam edilecektir.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Literatür Bölümü

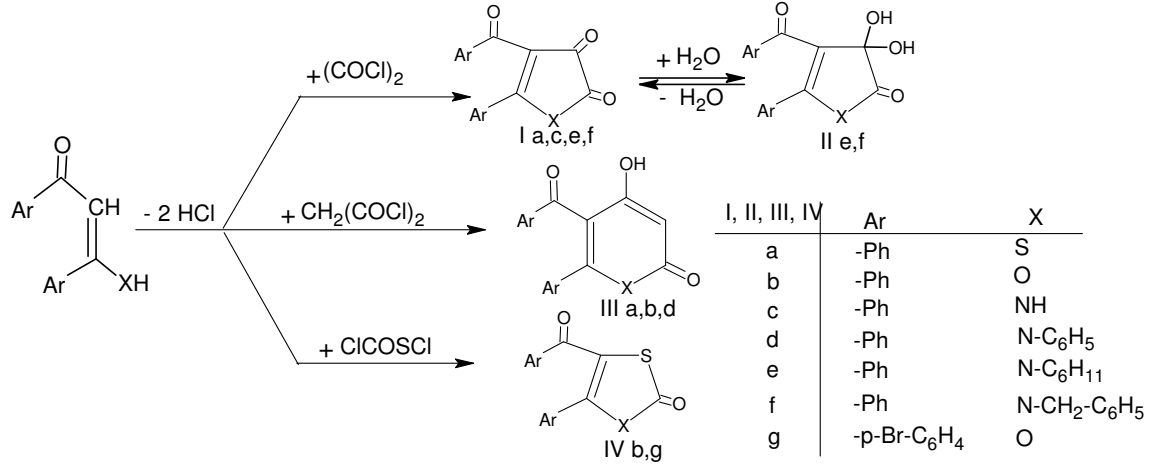
Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen oksalilklorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, visinal-dion türünde sistemlerin oluştuğu gözlenmiştir. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, sikloaçillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle siklokondenzasyon reaksiyonları verdikleri gibi, katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [17].



Sentezlerde önem taşıyan ve başlangıç maddesi olan visinal-dion sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoilmetan'ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [18].

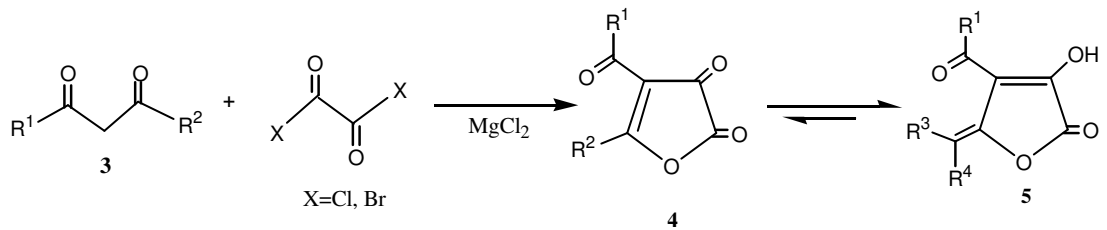
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalilklorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik aktif bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen **1** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [18]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalilklorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonilklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [18-20]. 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 [21].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [22].

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 [18,23]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomerliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [24].



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

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

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [1,4,23,25].

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

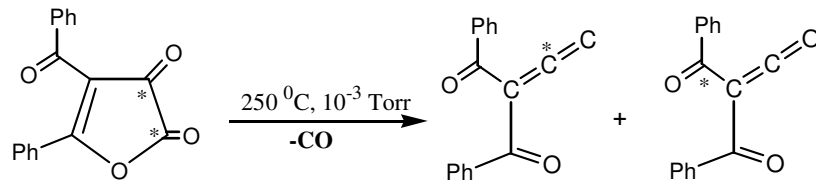
2.2. **1** Bileşiğinin Reaksiyonları

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

- 1-Termoliz sonucu oluşan ketenlerin sikloadisyonları ve nükleofillerle reaksiyonları,
- 2-Direk sikloadisyonlar,
- 3-Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

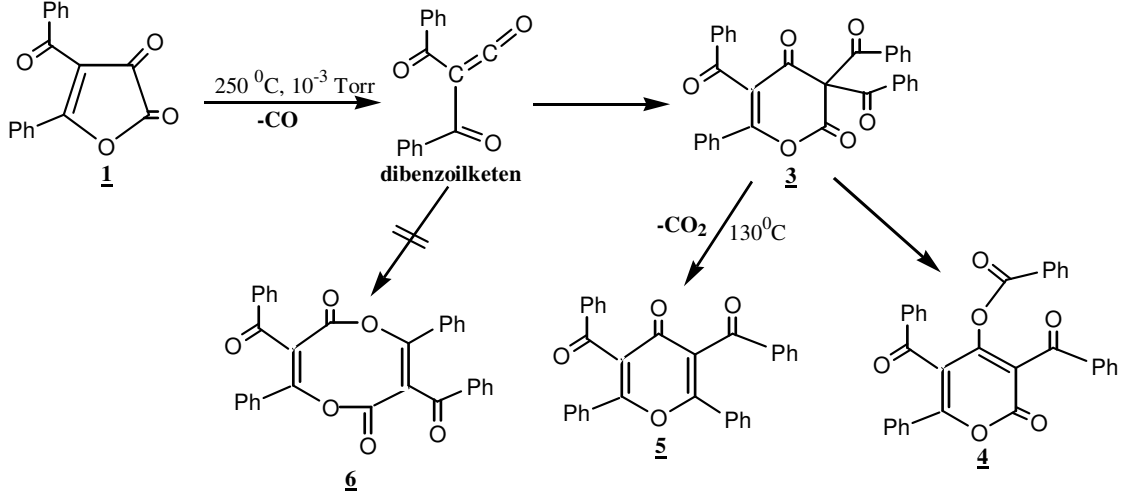
2.2.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

1 Bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [26-29].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (**1**)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademedede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [27-29]. 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 [26]. 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 [28].



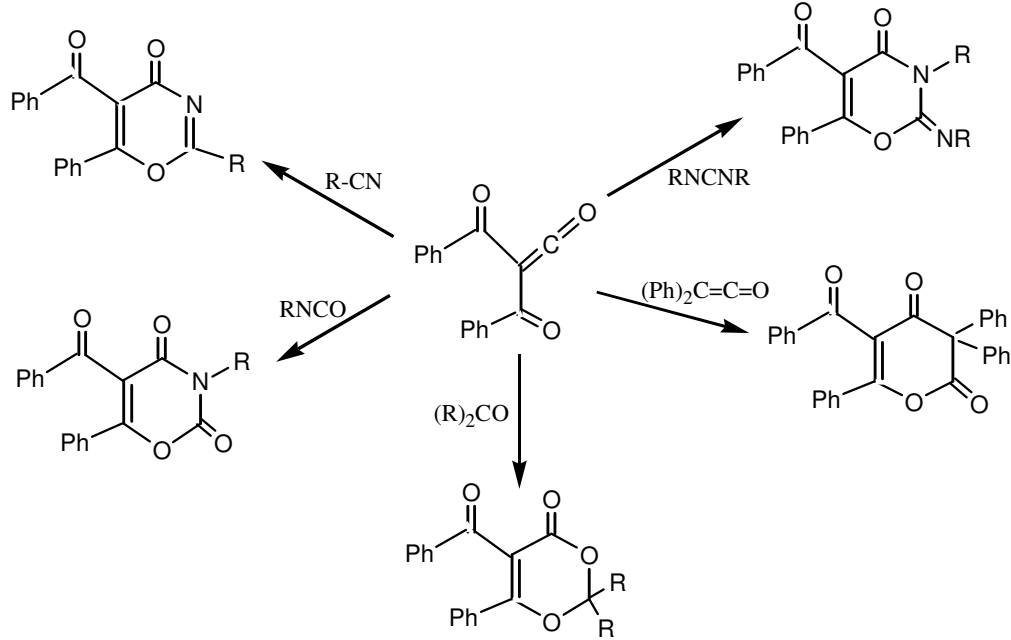
Son yıllarda, dibenzoylketen gibi birçok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [30,31]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioxinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [32-37]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [38-40].

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [41-44]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açilketenin açil grubu ve heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açilketen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açil- γ -pyron oluşturur [45,46].

Diaçilketenlerin bir çoğu düşük sıcaklıkta, Argon matrix ortamında ya da inert çözelti ortamında bulunurlar [46,47]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -okso-ketenler de vardır [30]. Özellikle, tersiyer bütül gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.

1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoyl keten, ortamda arilozosiyanatlar [10,11], karbodiimitler [10], nitriller [48,49] ve schiff-bazları [50] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon

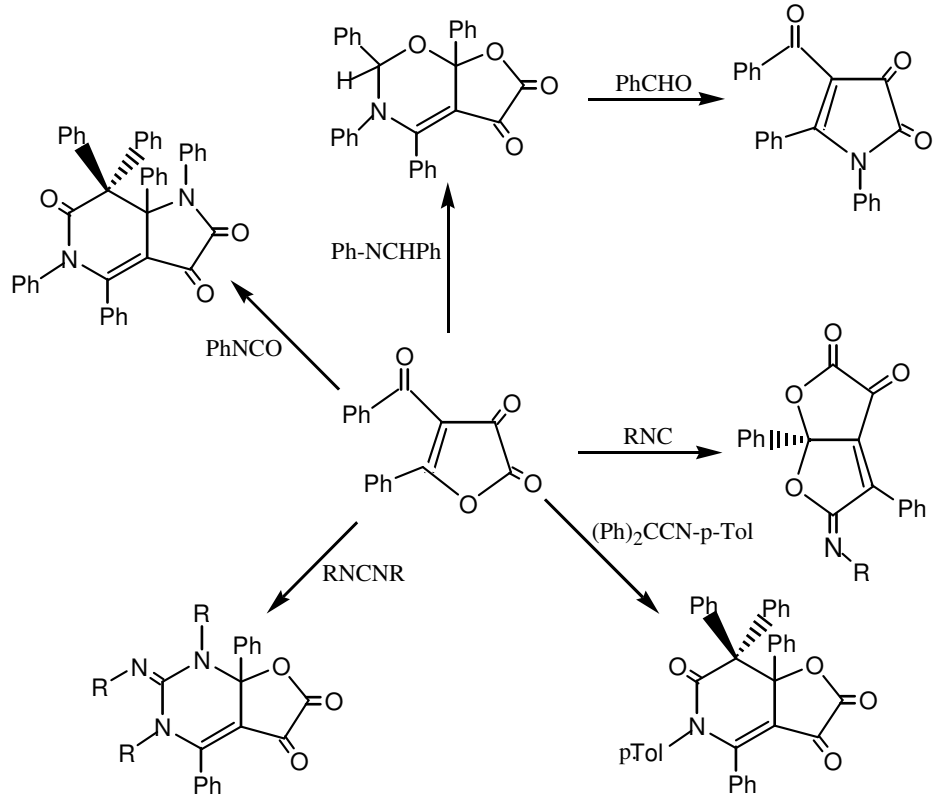
reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [51].



2.2.2. Direkt Sikloadisyon Reaksiyonları

Beş üyeli sübstitue heterosiklik 2,3-dion'lar (furan-dion veya pirrol-dion) çeşitli heterokumulenlere mono- veya bisiklik hetero bileşikleri oluşturmak üzere katılırlar. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin yapısı X-ışını çalışmalarıyla aydınlatılmıştır [52-57]. Reaksiyonlarda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oxa-1,3-dien'in, heterokumulen ile [4+2] sikloadisyon reaksiyonuyla kondanse halkalı sistemlerin oluştuğu görülmüştür. Ancak şimdiye kadar ilk katılma ürünü izole edilememiştir. Dimroth ve benzeri özel çevrilme reaksiyonları ile yeni bileşikler elde edilmiştir. ¹³C ve ¹⁷O izotop işaretlemesi ile mekanizmalar aydınlatılmaya çalışılmıştır [58,59].

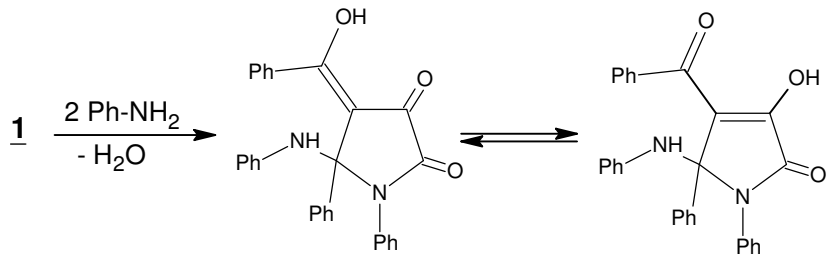
Yüksek sıcaklıkta keten olduğundan genellikle düşük sıcaklıkta (60-80 °C'de) schiff bazları, izonitril, izosiyanat, karbodiimid ve ketenimin gibi dienofillerle yapılan reaksiyonlarda kondense çok halkalı bileşikler sentez edilmiştir [77-80].



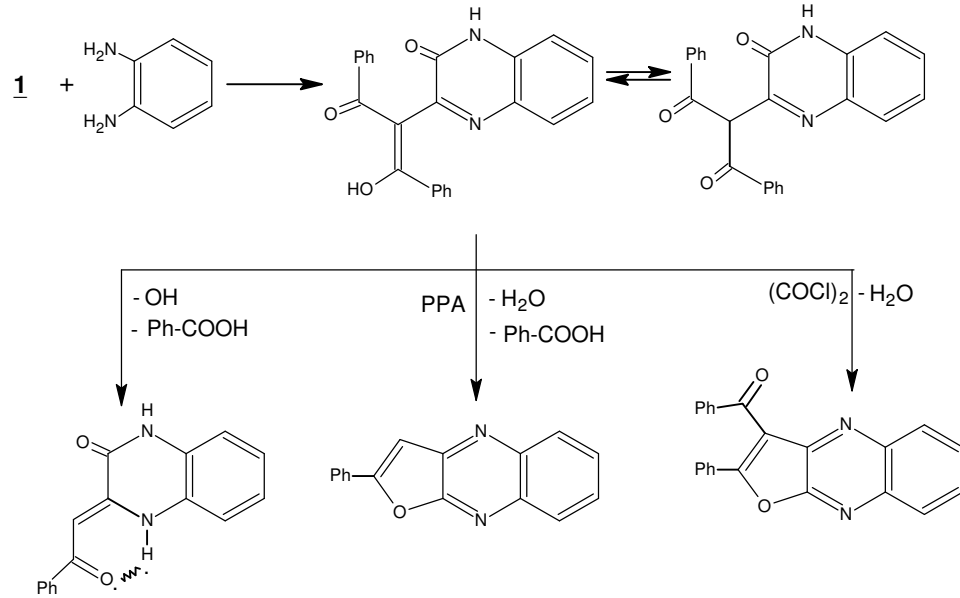
2.2.3. 1 Bileşiminin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, 1 bileşiminin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozunarak başlangıç maddelerine dönüşmektedir [60].

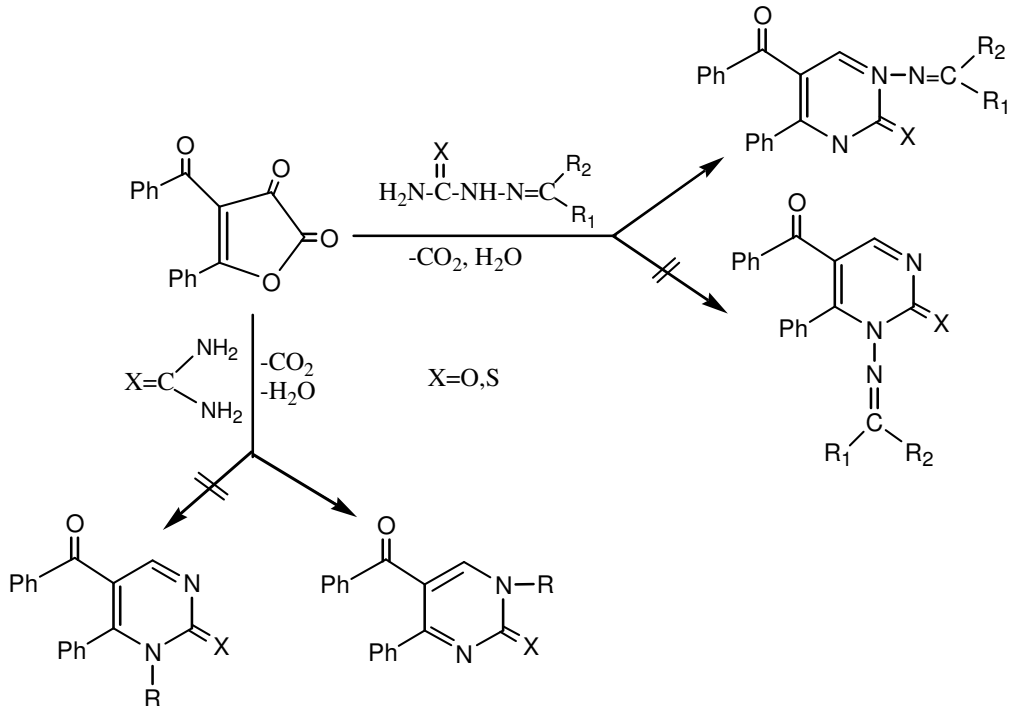
1'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [60].

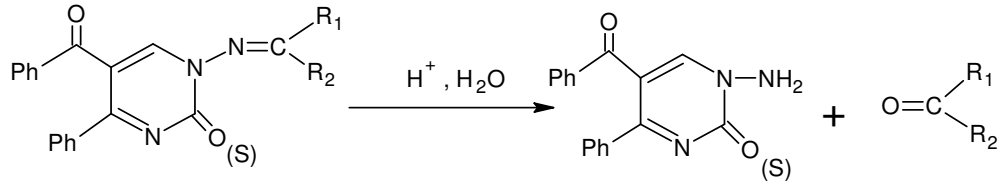


1 Bileşiminin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [60].

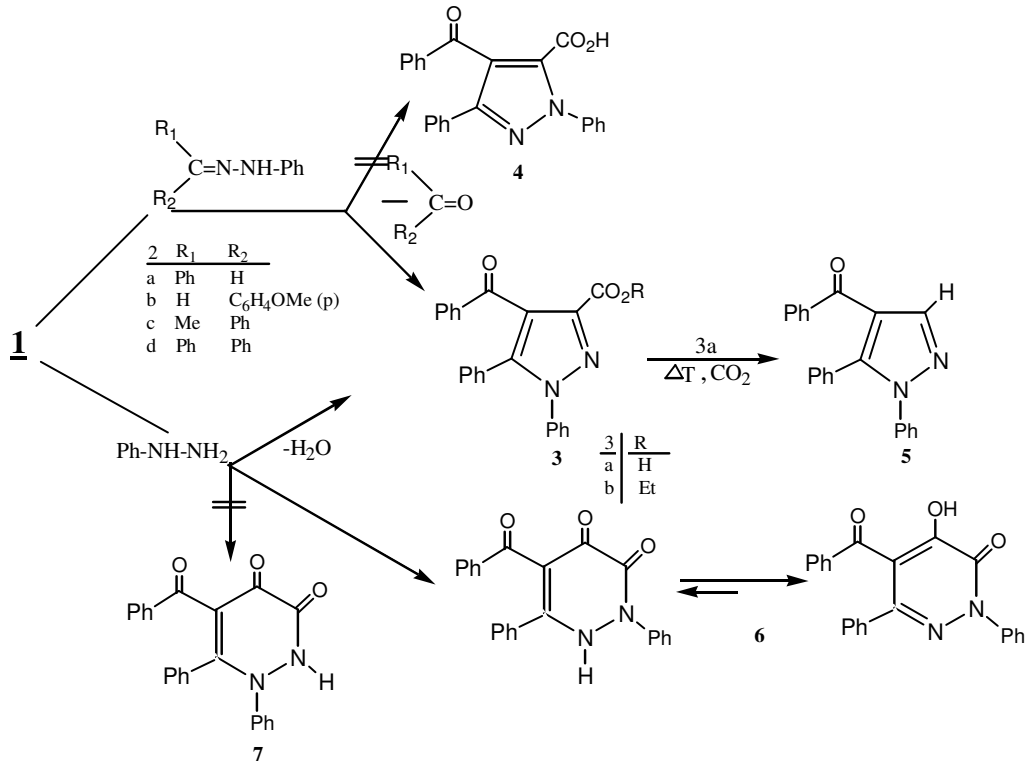


1 ve **3**'ün çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyöürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Oluşan pirimidin türevi bileşiklerin hidrolizinden 1-aminopirimidin-2-on/-tiyon elde edilmiştir [61-63].

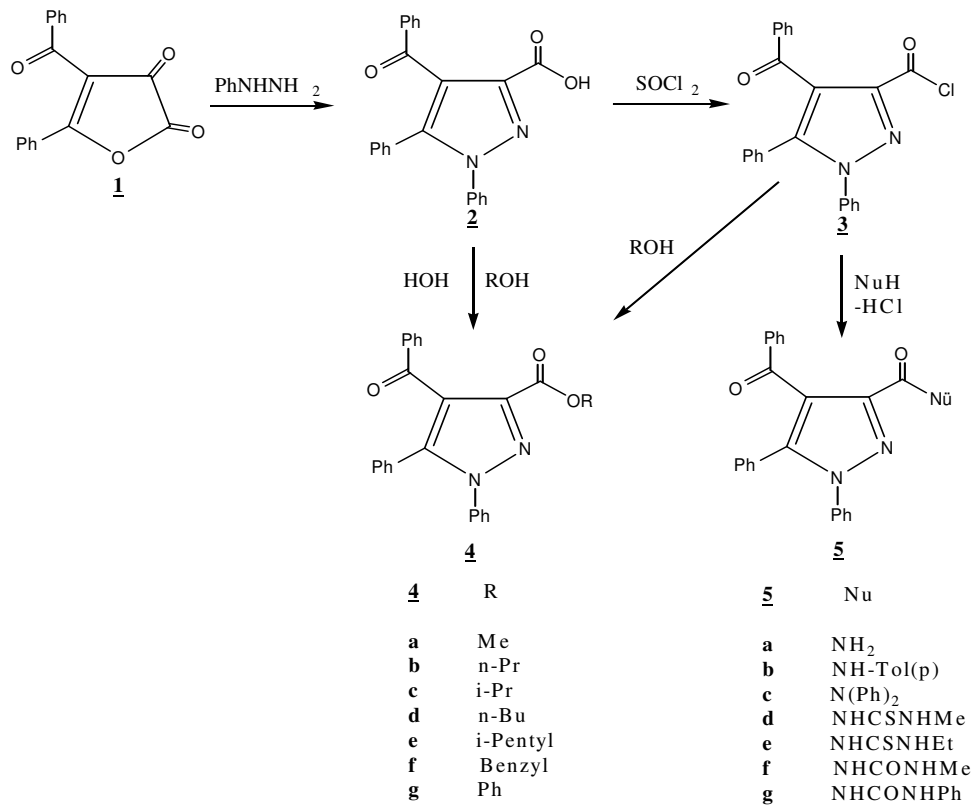




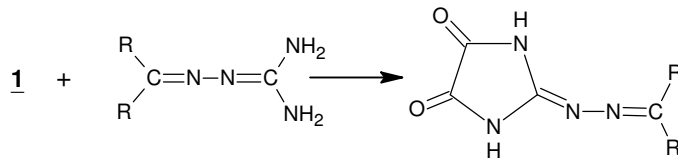
Diğer bir ilginç reaksiyonda **1**'in hidrazin ve hidrazon türevleri ile olan reaksiyonudur. Burada her bir hidrazon, **1** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir. Reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [15,16,64]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



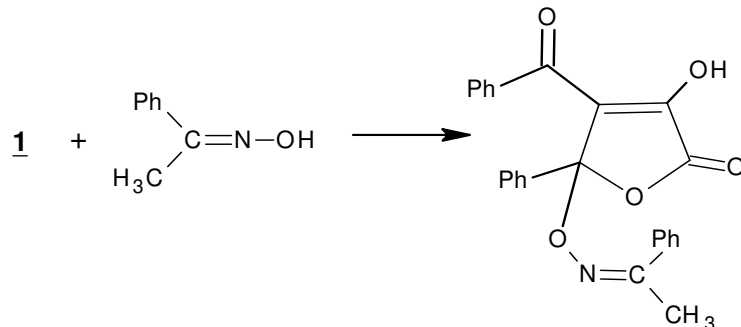
1 ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle reaksiyonu sonucunda elde edilen 4-benzoil-1,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit bileşiğinin tiyonyl klorürle reaksiyonu oldukça aktif olan pirazol karboksilik asit klorürü bileşiğini vermiştir [64]. Bu bileşiğin alkoller diaminler, üreler gibi çeşitli nükleofillerle reaksiyonları çalışılmış ve bu reaksiyonlarından ise ester, diamit, üre türevi bileşikler sentez edilmiştir [8-14,71].



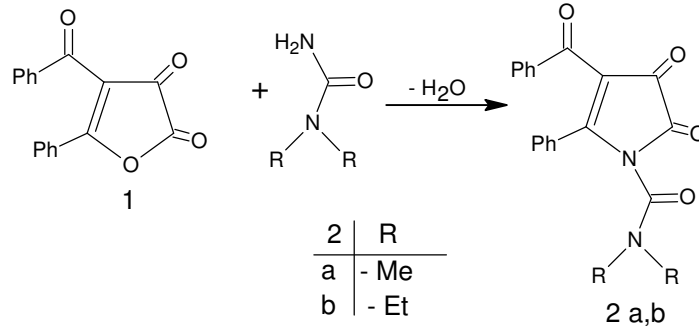
1'in Çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [65].



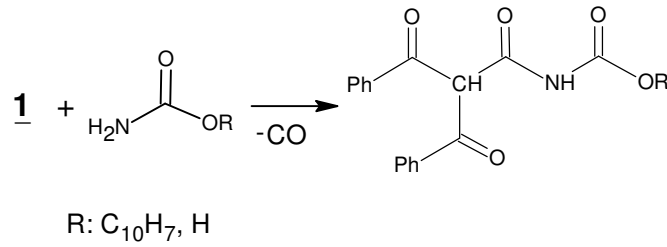
1'in Oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [66].



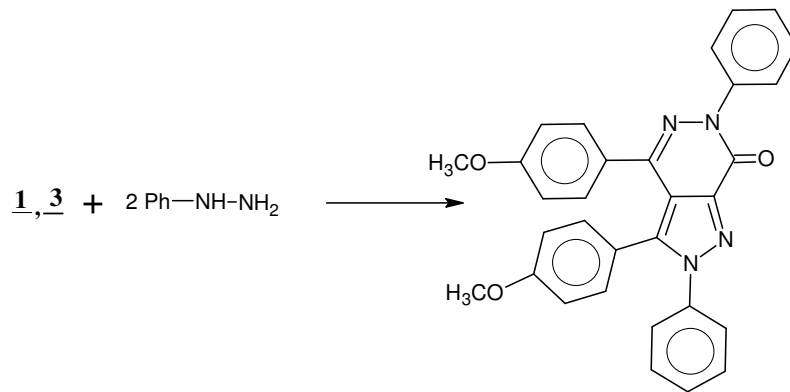
1 ve **2** Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [5,67].



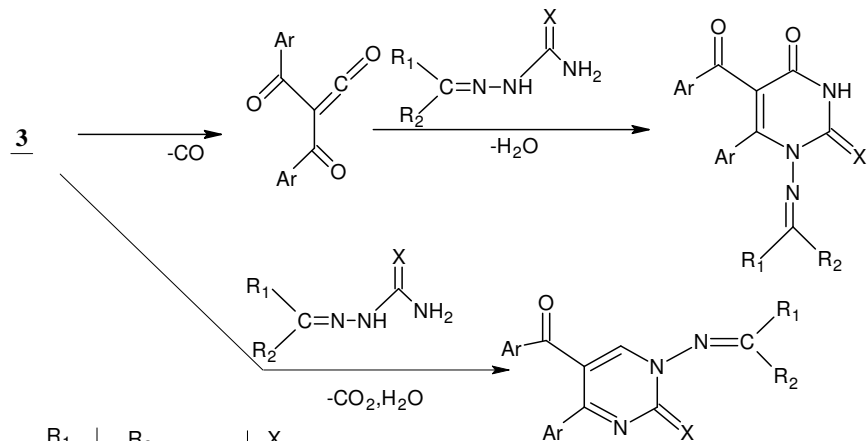
1 Bileşiğinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [3,4,68,69].



Yine **2** bileşiği ile schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [70]. **1** ve **3** bileşiklerinin fenilhidrazin ile (1:2) reaksiyonu sonucunda pirazolo-piridazin türevi bileşikler elde edilmiştir [71,72].



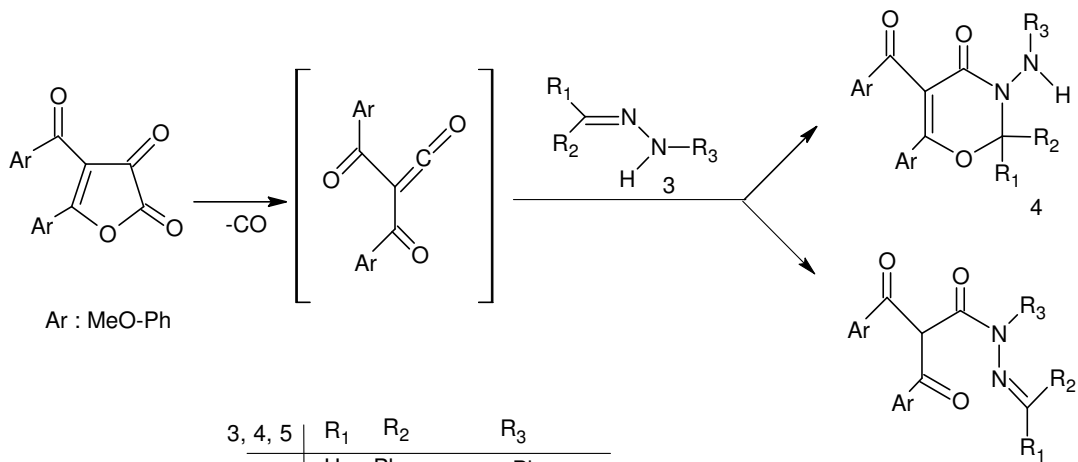
Ayrıca **2** ve **3** bileşiklerinin çeşitli semikarbazon ve tiyosemikarbazonlarla reaksiyonu sonucunda pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [73].



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-

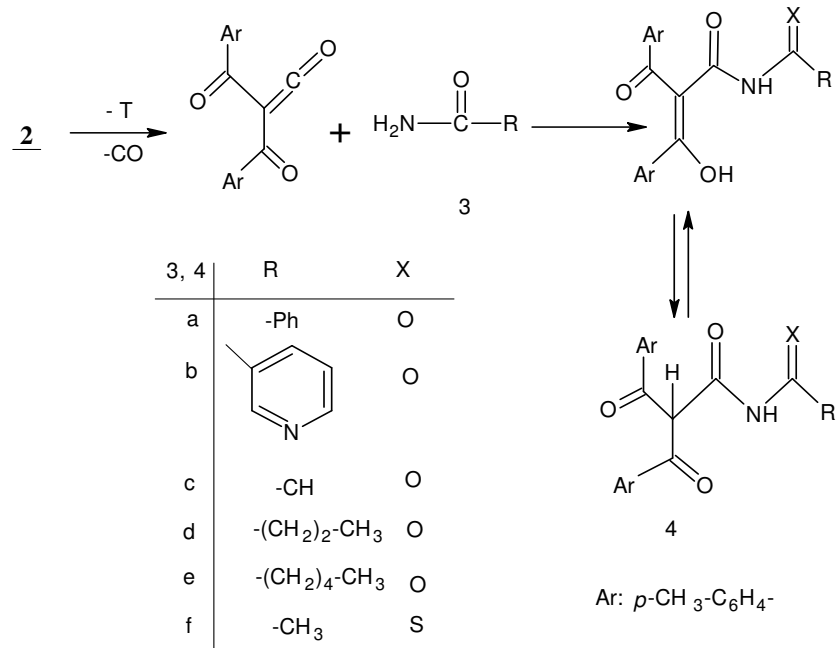
1 ve **3** bileşiklerinin N-aril substitue fenilhidrazonlarla reaksiyonundan propanohidrazit türevi bileşikler elde edilmiştir [74].



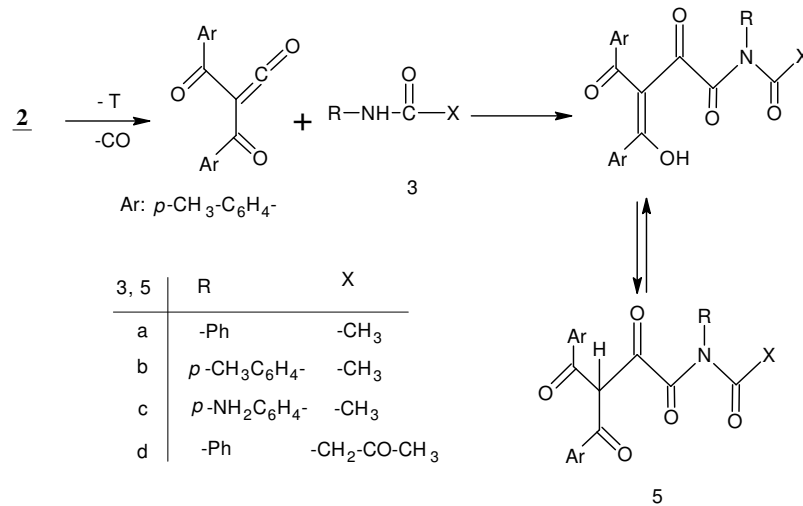
Ar : MeO-Ph

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)

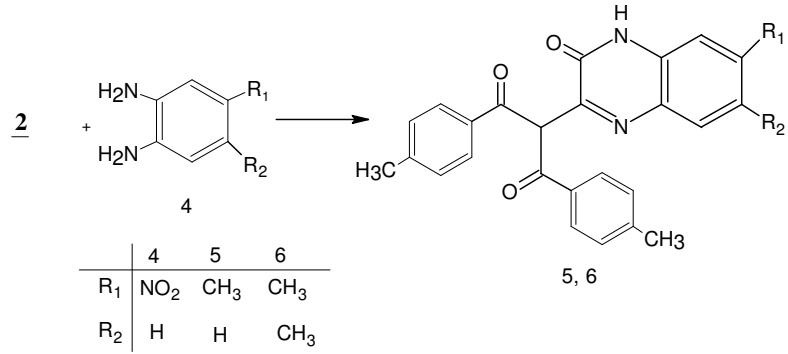
Ayrıca **2** bileşiğinin çeşitli amidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli α -N-açıl-okso-amid türevi bileşikler elde edilmiştir [75].



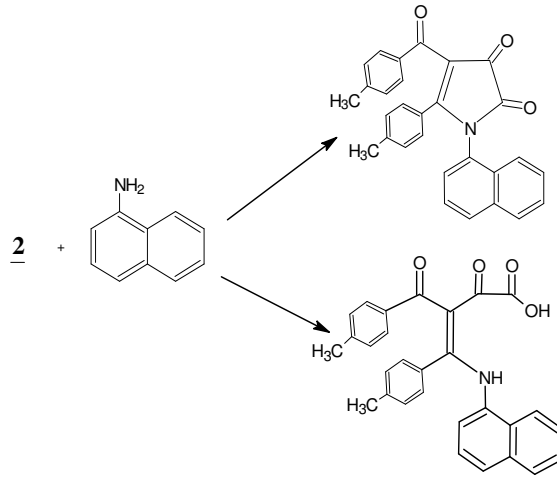
2 Bileşiğinin anilidlerle reaksiyonu sonucunda düz zincirli dibenzoilasetik asit türevi bileşikler sentez edilmiştir [76].



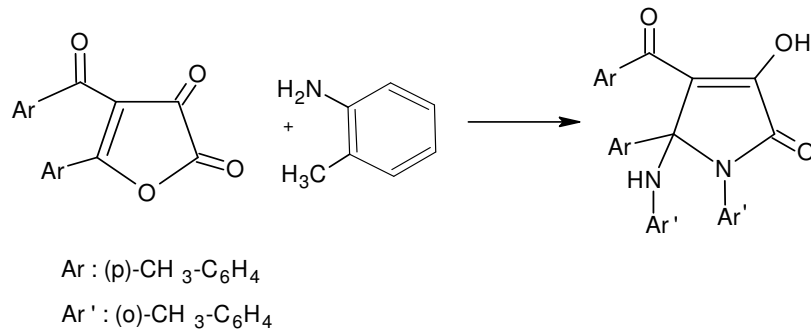
2 Bileşiğinin çeşitli diaminlerle reaksiyonundan kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiştir [4-6].



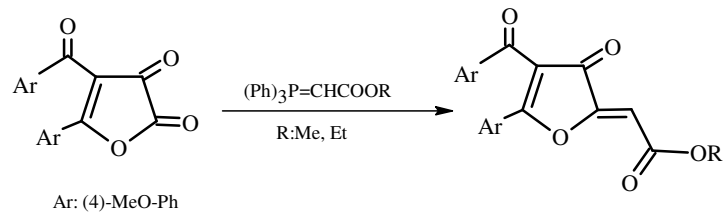
2 Bileşiminin 1-naftilamin ile reaksiyonundan 2,3 piroldion ve bütanoik asit türevi bileşikler elde edilmiştir [4-6].



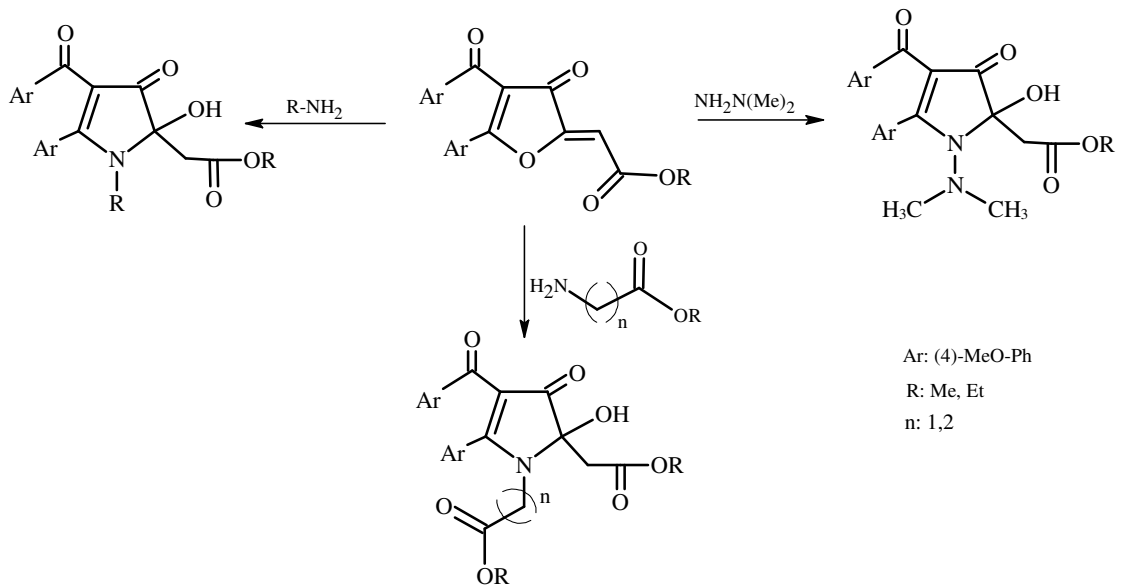
2 Bileşiminin bazı aromatik aminlerle reaksiyonundan da pirrolin-2-on türevi bileşikler elde edilmiştir [4].



Son yıllarda, **3** bileşiminin bazı Wittig reaktifleri ile çözücü ortamında reaksiyonları sonucunda yeni furan-3(2H)-on bileşikleri sentezlenmiştir [81].



Bu bileşikler çeşitli aminler, hidrazinler, amino asitler ve amino asit esterleri ile reaksiyonlarından çok sayıda pirrol-3-on türevleri elde edilmiştir [82,83].



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 özel reaktifleridir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde ksilen, etanol, n-bütanol, sikloheksan, dietileter, petrol eteri 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 Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları ise Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde alındı.

Çalışma sırasında aşağıdaki cihazlardan gerektiği yerlerde yararlanıldı:

- Bruker Avance 400 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
- Shimadzu 8400 FTIR Spektrofotometresi,
- Leco CHNSO-932 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Electrothermal Marka 9200 Model Erime Noktası Cihazı.

Ayrıca deneyler süresince;

- Su Banyosu,
- Vakum Pompası,
- Isıtıcıli 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

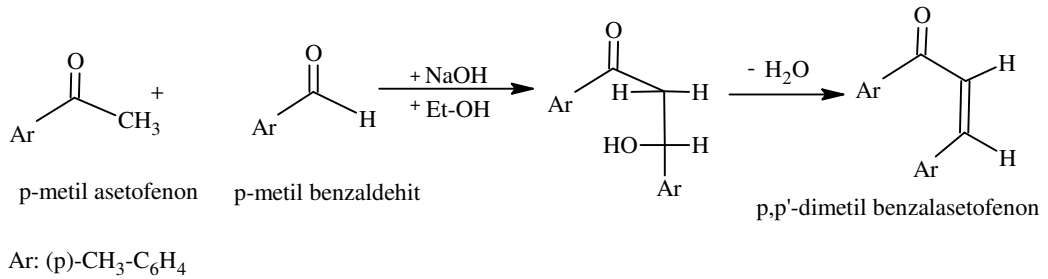
Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, çeşitli denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metodlarına göre, kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin oda sıcaklığında veya kaynatılarak karıştırılmasıyla ya da reaktiflerin etüvde sabit sıcaklıkta direkt etkileştirilmesiyle gerçekleştirildi. Çözücü ortamında gerçekleştirilemeyen reaksiyonlar, çözücüsüz olarak direkt (katı-katı / katı-sıvı fazı) reaksiyonuna tabi tutulmuşlardır. 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 spektrofotometrelerinden faydalanıldı. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. ATR tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanıldı. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilir. CDCl₃ veya DMSO'te çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapıldı.

3.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion Bileşiğinin Sentez Çalışmaları

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

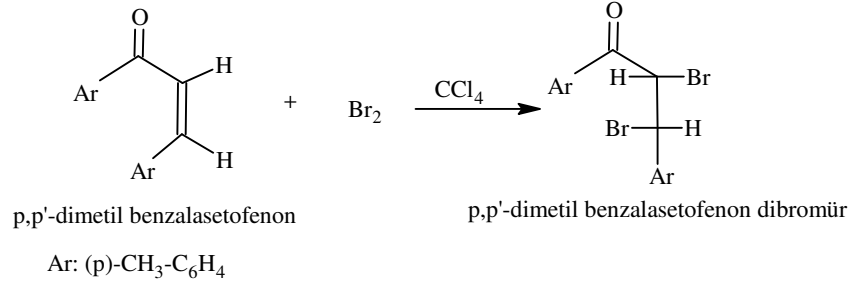
1 Litrelik üç boyunlu balona 22 g (0.55 mol) NaOH konuldu ve üzerine 200 mL su+ 140 mL etilalkol karışımı ilave edildi. Bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda şartlarında karıştırılarak çözüldü. Üzerine, damlatma hunisine alınan 67 g (67 mL, 0.5 mol) *p*-metil asetofenon damla damla ilave edildi. Bu işlem tamamlanınca 60 g (58.8mL, 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 teknik etil alkol ilave edildi. Süre sonunda çöken katı madde 10-12 saat buzdolabında bekletilip ertesi gün çökelek vakumda süzülür ve 200 mL su + 140 mL etil alkol karışımı ile iyice yıkandı. Elde edilen ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Ürün açık sarı renkli kristaller şeklinde olup 116 gramdır (verim: % 98) [4-6].



3.4.2. *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon dibromür Sentezi

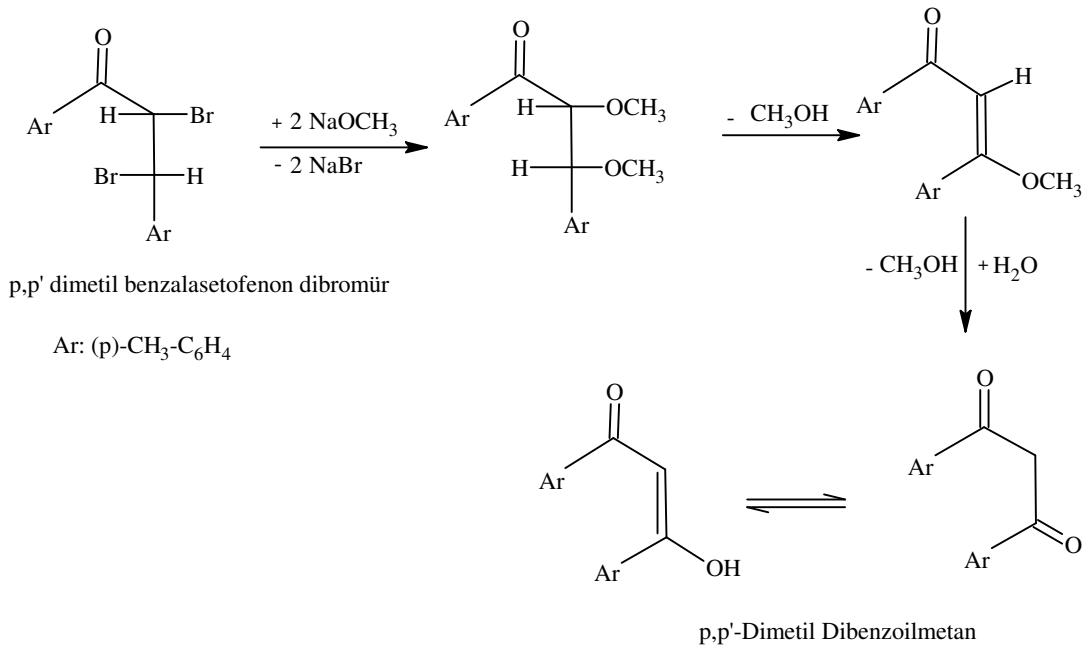
11.52 g (0.05 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon üç boyunlu balonda 150 mL sikloheksan içinde tuz-buz ortamında iyice çözüldükten sonra, eşdeğer miktarda 7.8 g (2.5 mL, 0.05 mol) brom, damlatma hunisi vasıtasıyla, sıcaklık -10 °C civarında tutularak ve bir mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak yavaş 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 süzülür ve fazla bromun uzaklaştırılması için önce soğuk etil alkolle, daha sonra ılık etil alkolle iyice yıkandı.

Ürün portakal kırmızısı renkten açık sarıya dönüşür. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. Ele geçen ürün 9.23 gramdır (verim: % 59.7) [4-6].



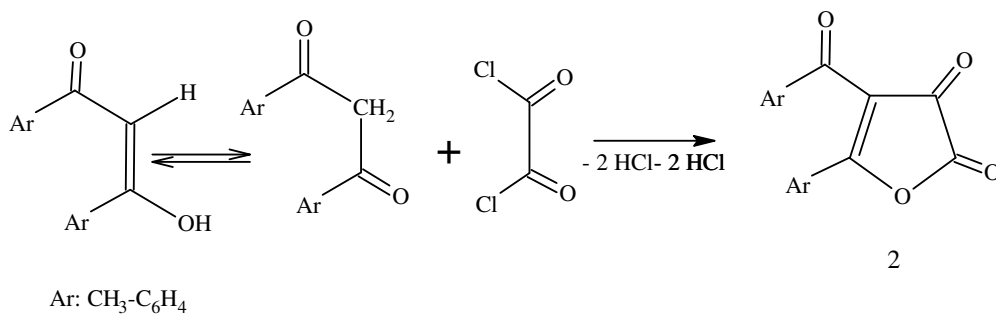
3.4.3. *p,p'*-Dimetil dibenzoilmetan [(1,3-bis(4-metilfenil) propan-1,3-dion)] Sentezi

20 g (0.05 mol) *p,p'*-Dimetil benzalasetofenon dibromür üç boyunlu balona konarak üzerine 50 mL metanol ilave edildi. Diğer taraftan şilifli kuru bir erlene üzerinde CaCl₂ 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 (0.10 mol) sodyum'un çözünmesi tamamlandıktan sonra oluşmuş olan NaOCH₃ damlatma hunisine alınıp üç boyunlu balona takıldı. Karıştırılan balona damlatma hunisindeki NaOCH₃ yavaş yavaş eklenirken, ısıtıcı ayarlanarak sıcaklık 50-60 °C arasında tutulmaya çalışıldı. Reaksiyon bu şekilde bir saat karıştırılarak ısıtıldıktan sonra karıştırma ve ısıtma işlemi kesilip soğumaya bırakıldı. Oda şartlarında pH = 1 olacak şekilde kontrol edilerek yaklaşık 20 mL derişik HCl ilave edildi. Bundan sonra ısıtmaya başlanılan maddeye karıştırılırken 4 mL daha derişik HCl eklendi. Beş dakika karıştırılıp bırakılan madde buzdolabında bir saat bekletildi. Vakumda süzöldükten sonra 50 mL kadar % 50'lik soğuk metanol ile ardından soğuk saf su ile yıkandı ve ele geçen ham ürün metanolden kristallendirildi. İnce, çubuk şeklinde açık sarı kristaller halinde çöken ürün vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu. (E.N.: 122 °C, verim: % 51) [4-6].



3.4.4. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (2) Bileşiminin Sentezi

1 g *p,p'*-Dimetil dibenzoilmetan yaklaşık 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.4 mL oksalilklorür ilave edilip geri soğutucu altında 50-60 dakika kaynatılır. Bu süre sonunda benzen rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edilip yaklaşık 2 saat karıştırılır. Çöken sarı renkli ürün vakumda süzülür P₂O₅ üzerinde kurutulur (E.N.: 127 °C, verim: % 82) [4-6].



3.5. 2 Bileşiminin 2,4-Dinitrofenilhidrazinle Reaksiyonları

Literatür incelendiğinde 2 bileşiminin aktif lakton halkası bulundurması nedeniyle nükleofillerle kolayca reaksiyon verdiği görülmektedir [8,18,64]. 2,4-dinitrofenil hidrazinin 2 bileşiği ile farklı çözücüler, sıcaklık ve süreler taranarak reaksiyonları

yapılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda aktif karbonil grubu bulundurması nedeniyle nükleofillerle kolayca reaksiyon verebilen yeni pirazol-3-karboksilik asit ve piridazin türevi orijinal bileşikler sentez edilmiştir.

3.5.1. 2 Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu-A

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların ilerleyişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücü cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle en uygun reaksiyon şartları belirlenmeye çalışıldı.

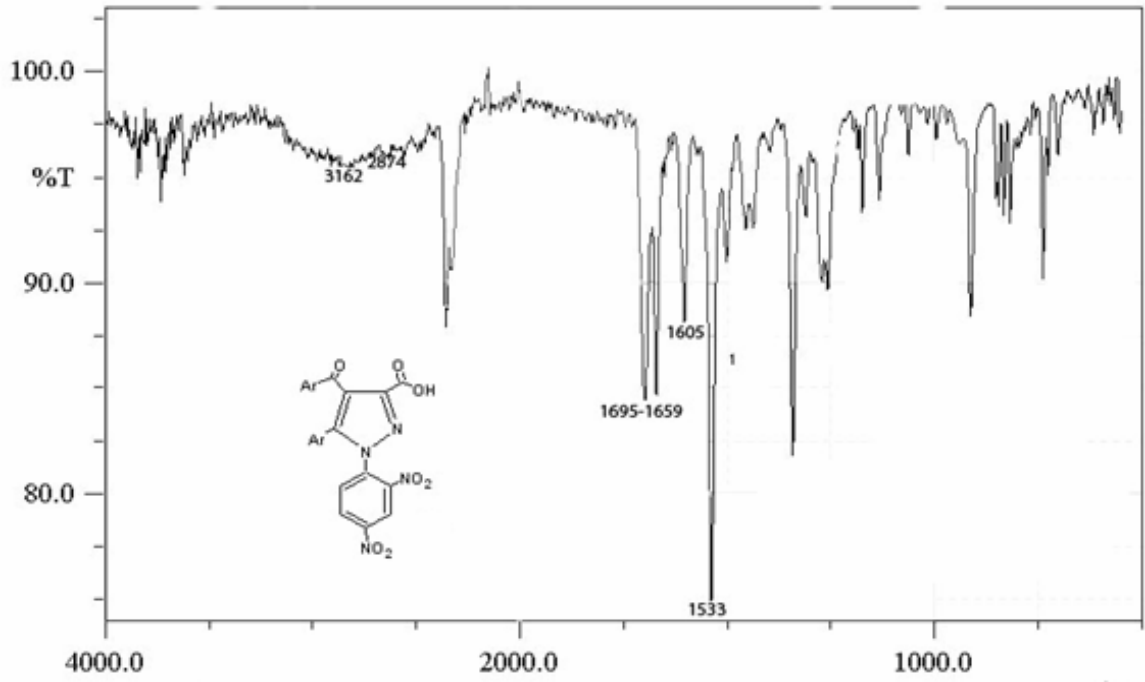
2 Bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu için en iyi şartlar şu şekilde belirlendi. 2 Bileşiğinin toluendeki çözeltisine 1:1 mol oranında 2,4-dinitrofenil hidrazin ilave edilerek, üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 45 dk ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra çöken ürün süzülerek alındı ve toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik (**ST-1**) olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucunda bu bileşiğin kapalı formülü C₂₅H₁₈N₄O₇ olarak belirlendi.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için yapılan diğer denemelerde ise farklı süreler taranarak çözücü olarak benzen ve ksilen kullanıldı. Ancak bu çözücülerin kullanıldığı reaksiyonlardan elde edilen ürünlerde **ST-1** miktarının az olduğu gözlemlendi. Bunun üzerine ksilen ortamında yapılan reaksiyonlardan soğuduktan sonra çöken ürün **ST-1** süzülerek alındı. Daha sonra süzüntü ksilen rotavapordan atıldı. Kalan yağimsı ürün üzerine eter eklenip karıştırılınca çöken ikinci bir ürünün varlığı görüldü. TLC ve erime noktası tayinleri sonucunda bu ürünün başlangıç maddeleri ve **ST-1**' den farklı ikinci yeni bir ürün (**ST-2**) olduğu anlaşıldı. **ST-2** bileşiği ileriki sayfalarda açıklandığı üzere benzen ortamından da elde edildi. (Bkz reaksiyon-B).

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 IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilebilir. Bu

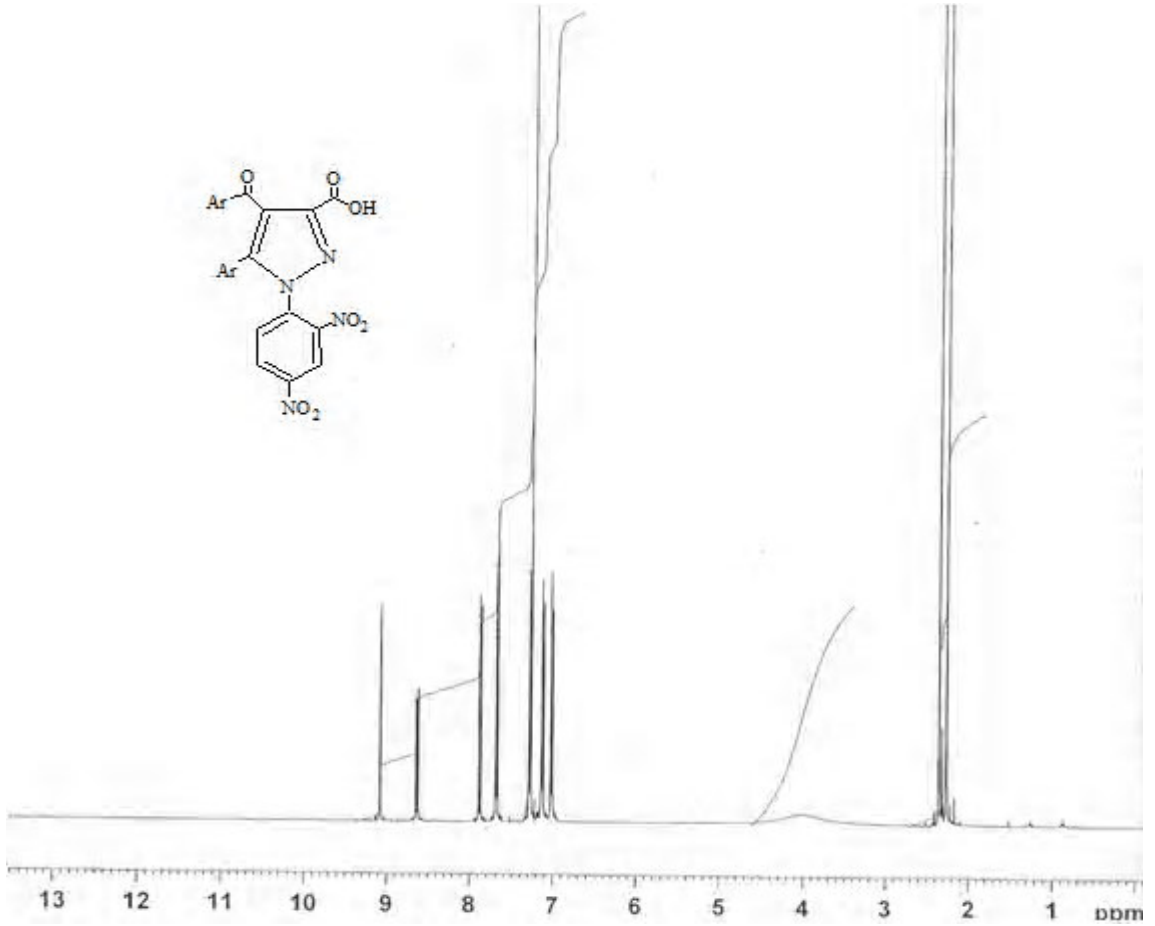
uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum ve çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç µm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemeye iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) adı verilir [84]. 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 bağıl 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 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 yansıma spektroskopisi polimerler, kauçuk ve diğer benzeri katılar gibi birçok maddeye uygulanmaktadır [85].



Şekil 3.1. **ST-1** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

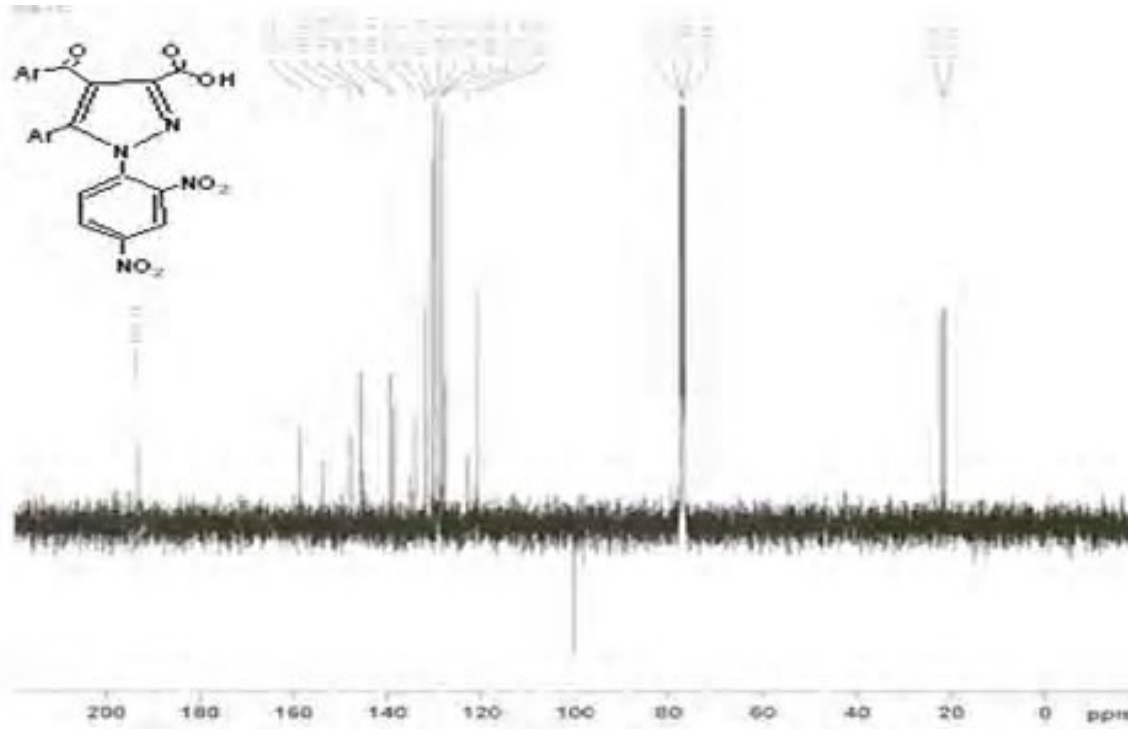
ATR tekniği ile Enstrümental Analiz Laboratuvarı' mızda alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [86-90]. Şekil 3.1'de verilen **ST-1** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3162 cm^{-1} 'deki geniş band O-H gerilme titreşimlerine karşılıktır. $3026, 2874\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. $1695, 1659\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil grupları titreşimleri şiddetli band olarak görülür [86-90]. $1605, 1533, 1498, 1448, 1435\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise fenil ve pirazol halkası $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.2. **ST-1** Bileşiğinin 400 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu

NMR spektral analizlerinin sonuçları değerlendirilirken de çeşitli yardımcı kitaplar, CRC handbook ve ACD Lab. Paket programından yararlanılmıştır [84-93]. Tezde spektrum yorumları yapılırken bahsedilen programdan alınan değerler parantez içinde teorik değer (t.d.) olarak verilmiştir. Şekil 3.2' de verilen **ST-1** bileşiğinin CDCl₃'de çözülerek, 400 MHz'de alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde karboksilik asit protonlarının çözücüyle etkileşerek gözlenmediği anlaşılır. δ : 9.06-6.96 (t.d.: 9.21-7.79) ppm arasındaki çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara ve δ : 2.41-2.28 (t.d.:2.41-2.36) ppm'de görülen pikler ise metil grubu protonlarına aittir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	9.06-6.96	2.41-2.28
İntegrasyon (proton sayısı):	12	6

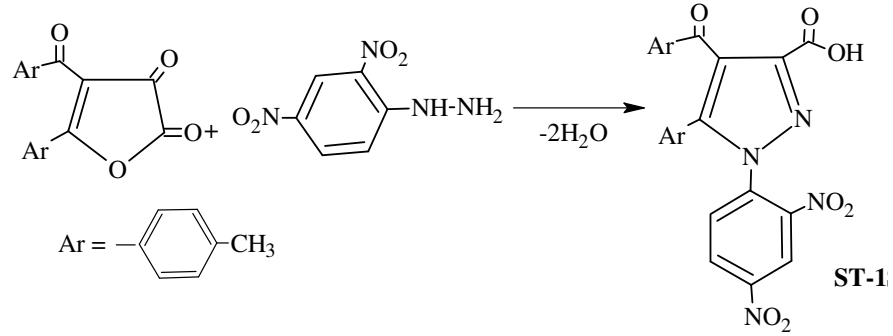


Şekil 3.3. **ST-1** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

Şekil 3.3’de görülen **ST-1** bileşiğinin CDCl_3 ’de çözülerek 100 MHz’de alınan ^{13}C -NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O	: 193.28 (t.d.: 211.35) ppm,
HO-C=O	: 158.29 (t.d.: 159.00) ppm,
C_{Ar}	: 153.72-120.91 (t.d.: 154.00-116.27) ppm,
2 x CH_3	: 21.78, 21.21 (t.d.: 21.13, 20.99) ppm.

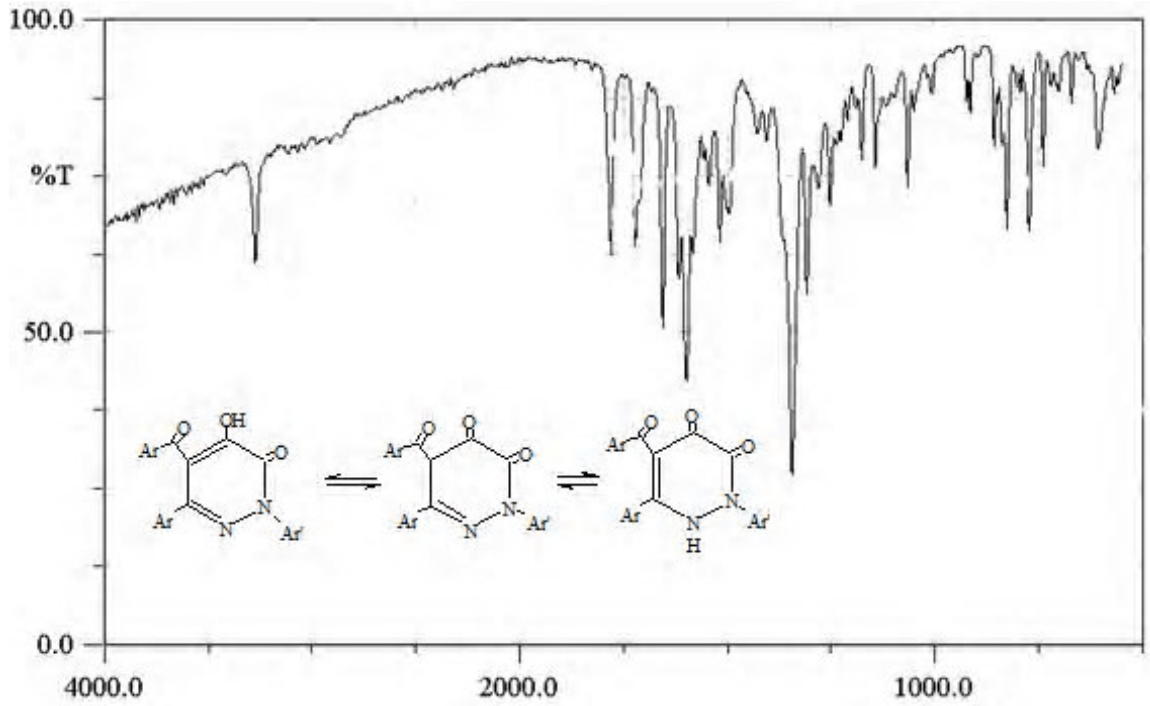
Adlandırmalar için ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının “IUPAC Name Generator”, internetten alınan “Beilstein AutoNom (ISIS draw 2.5)” ve “Chemsketch 10.00” programlarından yararlanılmıştır. Buna göre **ST-1** bileşiğinin IUPAC adlandırması: 4-(4-metilbenzoil-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit şeklindedir. Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre furan-2,3-dion türevi bileşiğe öncelikli olarak 2,4-dinitrofenil hidrazinin nükleofilik atağı gerçekleşmekte ardından yapıdan 2 mol su ayrılmasıyla pirazol karboksilik asit türevi siklo kondenzasyon ürünü oluşmaktadır. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



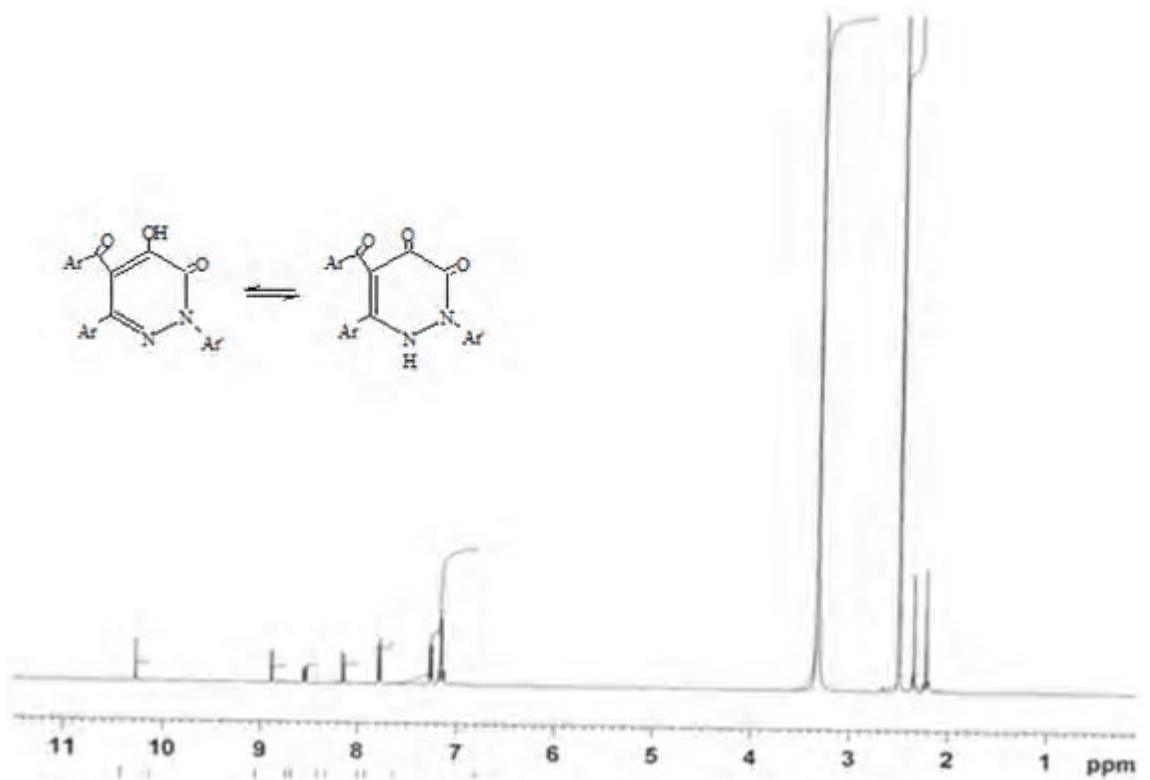
3.5.2. 2 Bileşiminin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu-B

ST-2 Bileşimini en iyi verimle elde edebilmek amacıyla farklı mol oranlarında, farklı sürelerde ve farklı çözücülerde çeşitli katalizörler kullanılarak çok sayıda denemeler yapıldı. Optimum şartların şöyle olduğu belirlendi. **2** Bileşiği benzende çözülerek üzerine 1:1 mol oranında 2,4-dinitrofenilhidrazin ilave edildi. CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra çöken ham ürün süzülüp toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün (**ST-2**) olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucunda kapalı formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ olarak belirlendi.

Şekil 3.4'de verilen **ST-2** bileşiminin FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3288 cm^{-1} 'deki bandlar O-H\NH gerilme titreşimlerine karşılıktır. 3086 ve 2976 cm^{-1} 'deki pikler ise aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1786 ve 1689 cm^{-1} 'de karbonil grubu titreşimleri şiddetli band olarak görülür [86-90]. 1602 - 1450 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimleridir.



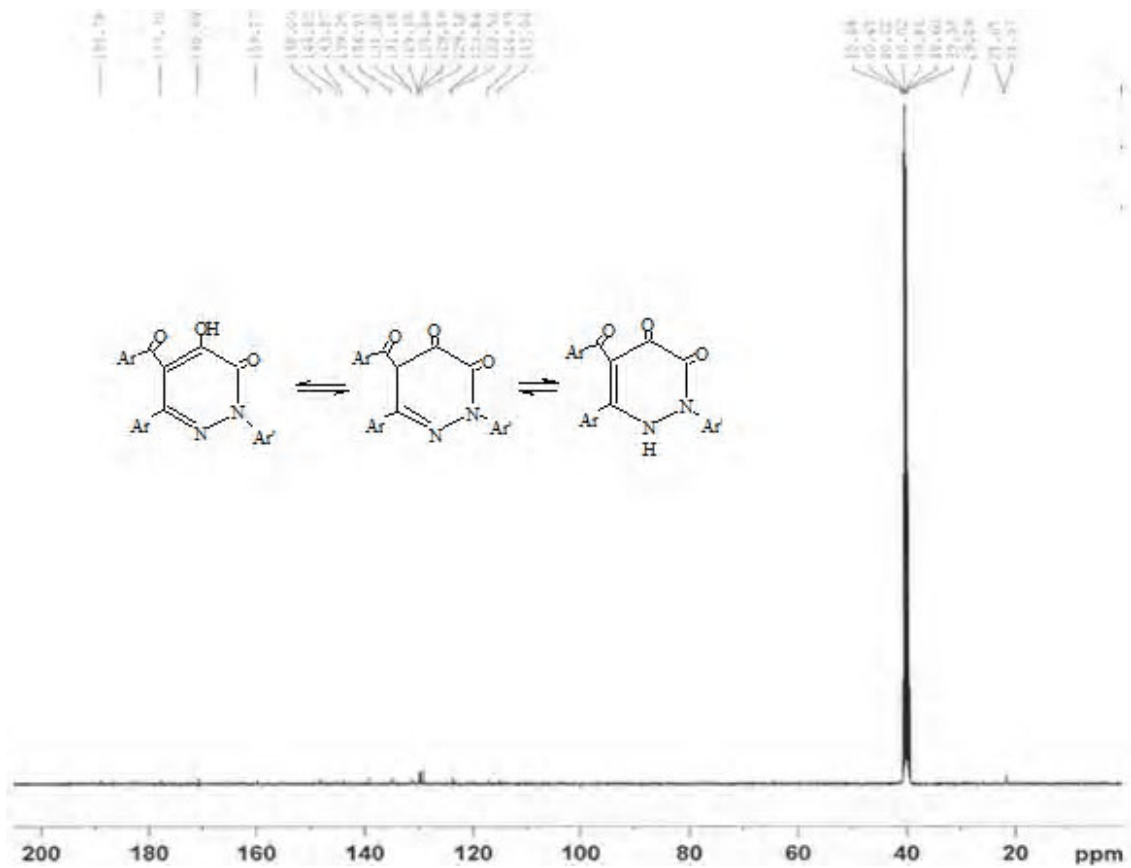
Şekil 3.4. ST-2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.5. ST-2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.5’de verilen **ST-2** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 400 MHz’de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 10.30 (t.d.: 13.70) ppm de görülen pik tautomerik-OH\NH protonlarına, δ : 8.90-7.11 (t.d.: 8.67-6.98) ppm’de görülen çoklu pikler aromatik halka protonlarına, δ : 2.31-2.19 (t.d.: 2.41-2.38) ppm de görülen pikler ise $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına aittir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	10.30	8.90-7.11	2.31-2.19
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	11	6



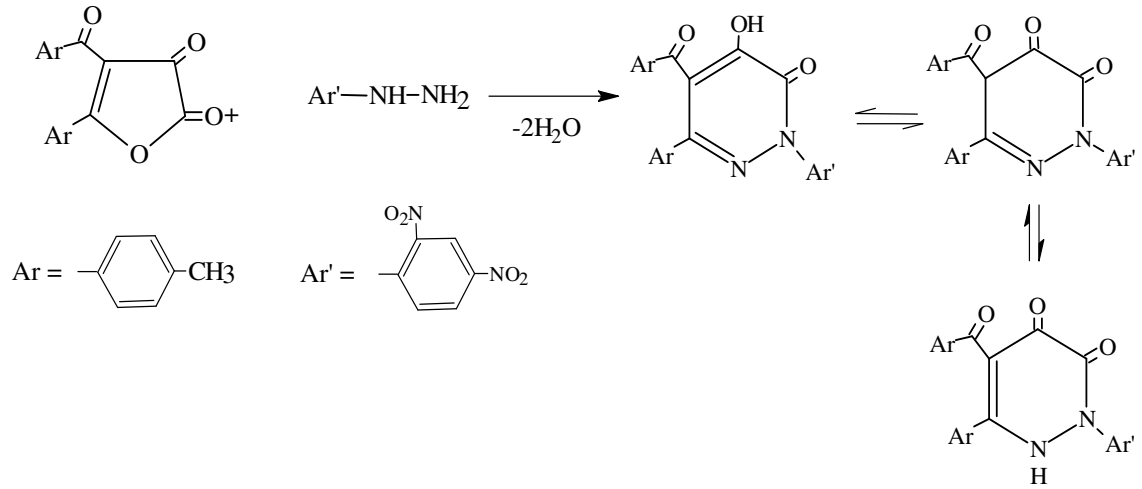
Şekil 3.6. **ST-2** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.6’da **ST-2** bileşiğinin DMSO’te çözülerek 100 MHz’de alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır:

Ar-C=O : 188.78 (t.d.: 188.19) ppm,

C-OH,C=O : 177.70, 170.69 (t.d.: 180.34-173.74) ppm,
 C_{Ar} : 159.77-115.04 (t.d.: 153.55-120.47) ppm,
 2 x CH₃ : 21.67, 21.57 (t.d.: 21.50, 21.19) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-2** bileşiğinin IUPAC adlandırması: 4-hidroksi-5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-(2,4-dinitrofenil)-piridazin-3(2*H*)-on şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

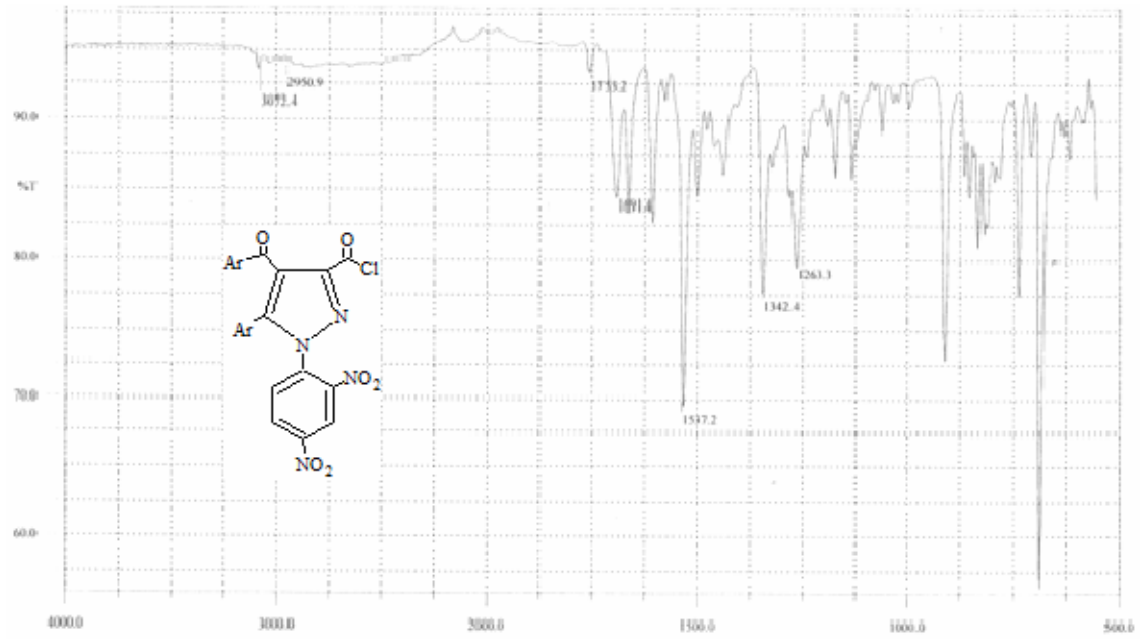


3.6. ST-1 Bileşiğinin Tiyonil Klorür ile Reaksiyonu

ST-1 Bileşiği ile tiyonil klorürün reaksiyonu için verimin en iyi olduğu şartları belirlemek amacıyla çeşitli denemeler yapıldı. Optimum şartların şöyle olduğu belirlendi. **ST-1** Bileşiği bir balon içerisine konularak çeker ocak içerisinde üzerine tiyonilklorürün aşırısı ilave edildi. Balon üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 80°C sıcaklıktaki su banyosunda 7 saat süreyle (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) reaksiyon sürdürüldü. Bu süre sonunda oluşan yağimsı ürün üzerine petrol eteri ilave edildi. Çöken ham ürün süzülerek sikloheksan-toluen (3:1) karışımından kristallendirildi. Çözücü kullanmadan direk olarak yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen ham ürünün, **ST-1** bileşiğinden farklı yeni bir bileşik (**ST-3**) olduğu erime noktası tayini ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile tespit edildi. Daha sonra yapılan Beilstein alev testi neticesinde alevde gözlenen yeşil renk, elde edilen bileşikte klor'un varlığını gösterdi.

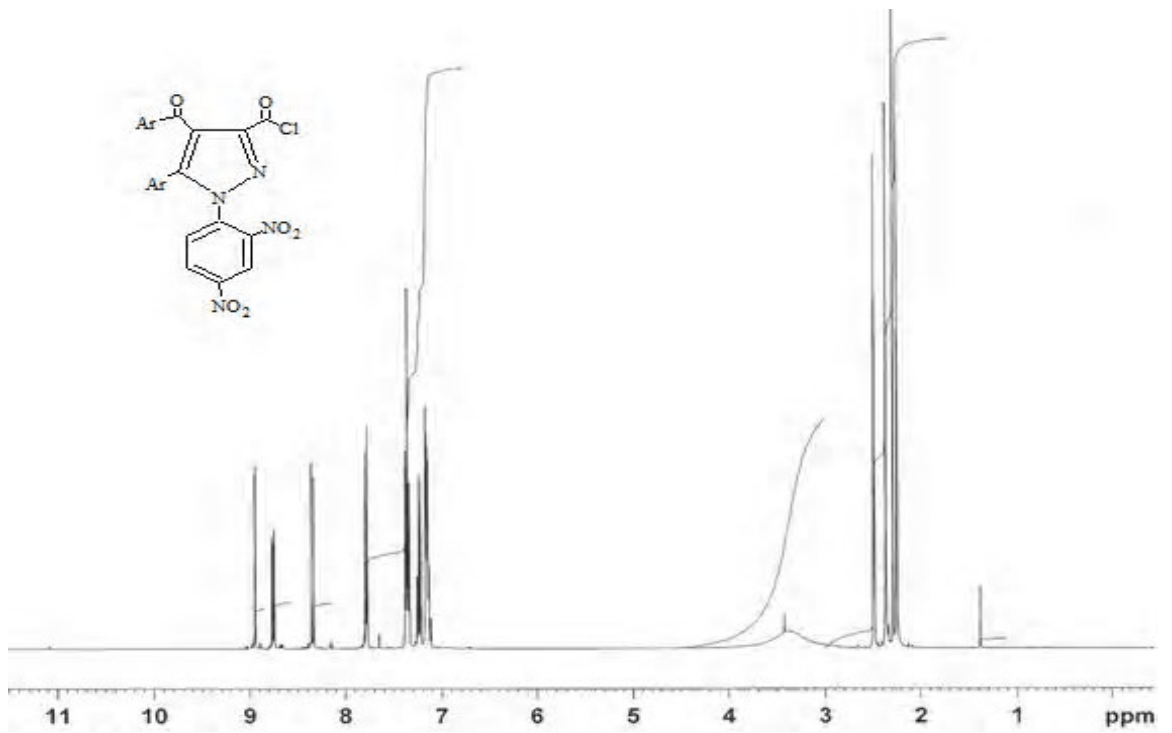
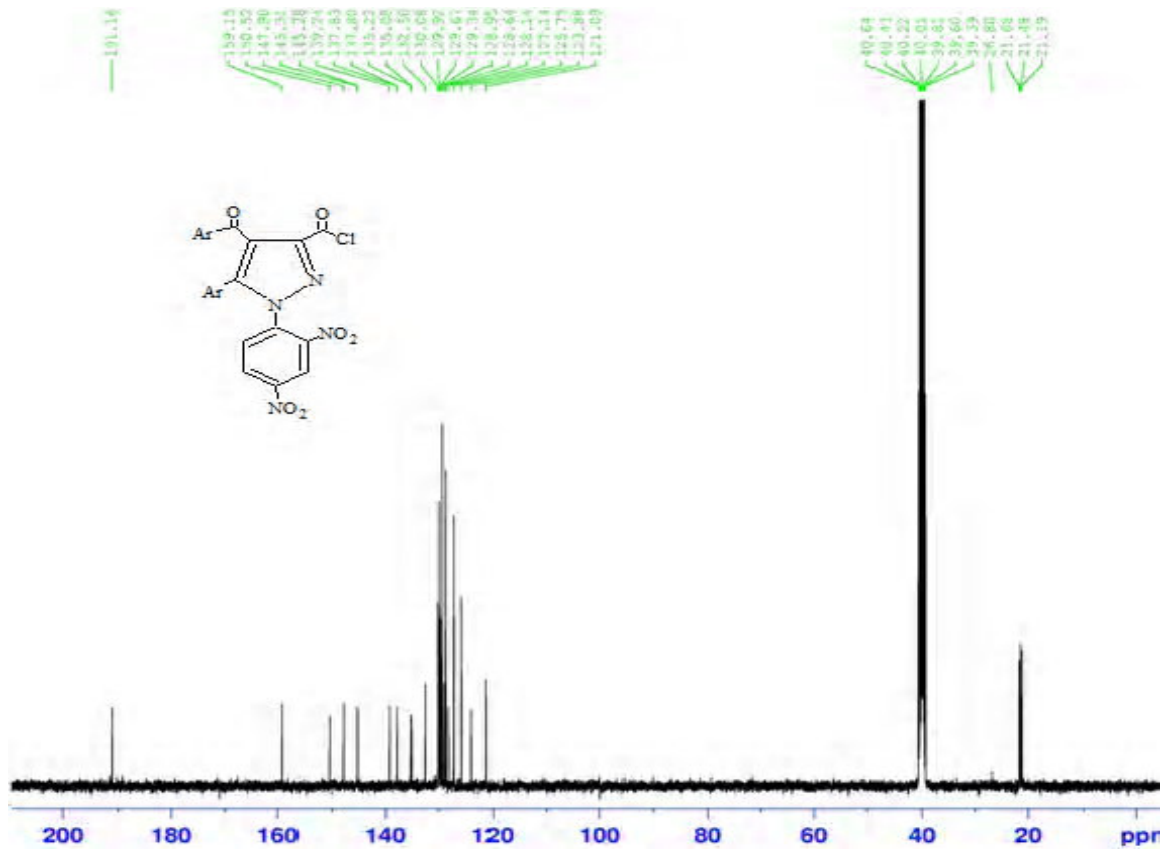
Farklı bir şekilde de reaksiyonu gerçekleştirebilmek için **ST-1** bileşiği ile tiyonil klorür benzende, üzerine CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 7 saat süreyle

magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde reaksiyona sokuldu. Fakat reaksiyon sonunda TLC kontrolü ile ortamda hala başlangıç maddesinin kaldığı görüldü. Bunun üzerine ksilen, DMF gibi farklı çözücülerde farklı süreler taranarak reaksiyonlar yapıldı. Fakat sonuçta en iyi verimin direkt reaksiyon ile elde edildiği görüldü. Yeni ürün **ST-3** ün elementel analiz sonucunda molekül formülünün $C_{25}H_{17}N_4O_6Cl$ şeklinde olduğu belirlendi.



Şekil 3.7. **ST-3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu

Şekil 3.7’de verilen **ST-3** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3082 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine 2951 cm^{-1} pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılıktır. 1791 ve 1662 cm^{-1} ’de karbonil grubu titreşimleri şiddetli band olarak görülür [86-90]. $1600-1438\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $C=C$ ve $C=N$ çift bağı gerilme titreşimleridir.

Şekil 3.8. ST-3 Bileşiğinin ^1H -NMR SpektrumuŞekil 3.9. ST-3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.8'de verilen **ST-3** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 400 MHz'lik spektrofotometrede alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 8.98-7.11 (t.d. : 8.81-7.40) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkaların protonlarını, δ : 2.29-2.25 (t.d. : 2.41-2.36) ppm'de görülen pikler ise metil grubu protonlarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.98-7.11	2.29-2.25
İntegrasyon (proton sayısı) :	11	6

Şekil 3.9'da **ST-3** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 100 MHz'de alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

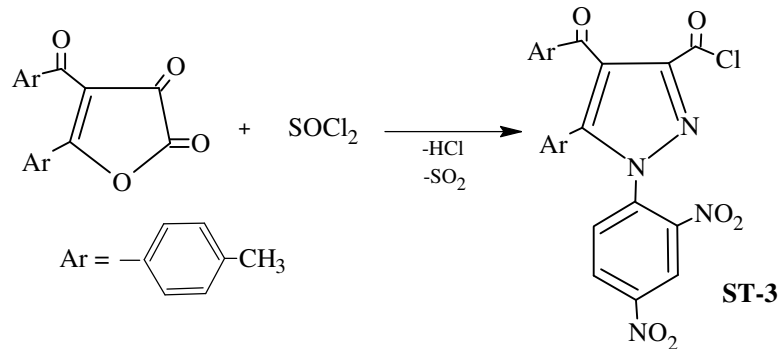
Ar-C=O : 191.16 (t.d.: 208.62) ppm,

Cl-C=O : 159.15 (t.d.: 158.95) ppm,

C_{Ar} : 150.52-121.09 (t.d.: 157.86-113.69) ppm,

2 x CH_3 : 21.68-21.19 (t.d.: 21.50-21.19) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-3** bileşiğinin IUPAC sistemine göre adı 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit klorürü şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



3.7. **ST-3** Bileşiğinin Aminlerle Reaksiyonları

ST-3 Bileşiği sahip olduğu pozitif merkez nedeniyle nükleofilere karşı oldukça aktif bir bileşik olup sentez kimyası açısından oldukça önemlidir [8-16]. Bu nedenle tez çalışmamızda **ST-3** bileşiği ile aromatik aminlerin reaksiyonlarının yapılması

düşünülmüş ve farklı reaksiyon şartları denenerek, orijinal heterosiklik amit türevi bileşikler elde edilmiştir.

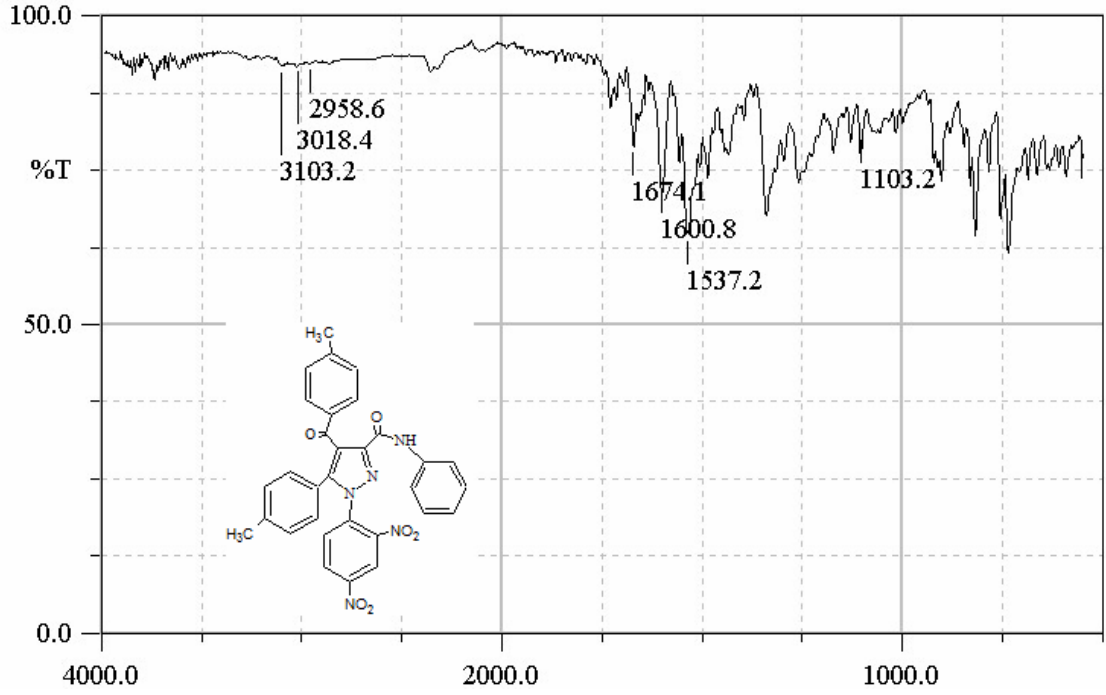
3.7.1. ST-3 Bileşiğinin Anilin ile Reaksiyonu

ST-3 Bileşiğinin anilin ile reaksiyonunda optimum şartların belirlenmesi için bir seri reaksiyon denemeleri yapıldı. Buna göre **ST-3** bileşiğinin anilin ile reaksiyonu için optimum şartlar şu şekilde belirlendi:

ST-3 Bileşiği ve anilin 1:1 mol oranında alınarak 2-3 damla piridin katalizörlüğünde ksilen içerisinde CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokuldu. Reaksiyon her yarım saatte bir ince tabaka kromatogramı (TLC) ile kontrol ve takip edildi. 24 saat sonunda TLC ile yapılan takipte başlangıç maddelerinin ortamda kalmadığı ve farklı yeni bir ürünün oluştuğu görüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıdan atılarak kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Süzme işlemi sonunda elde edilen sarı renkli ham ürün için yapılan bir seri kristallendirme vasıtası denemelerinden sonra en uygun çözücünün etil alkol olduğu tespit edildi ve ham ürün etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik (**ST-4**) olduğu anlaşıldı.

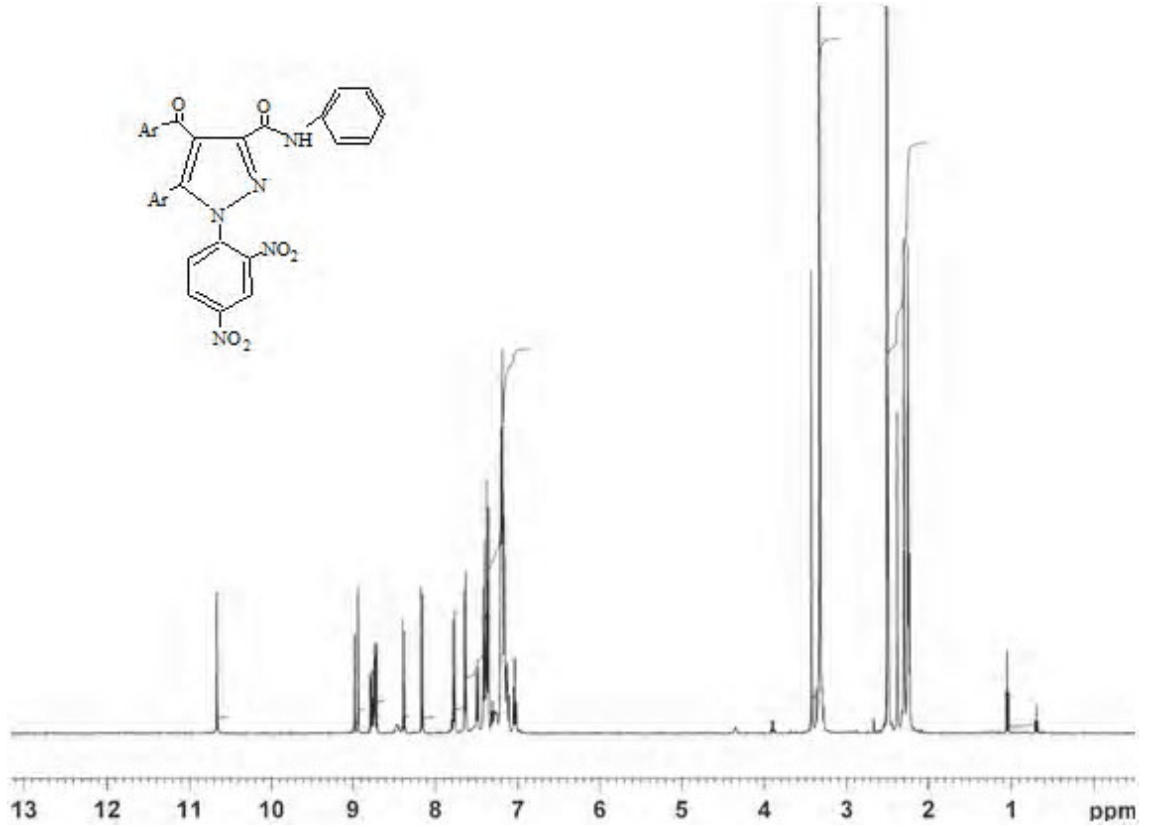
Başlangıç maddeleri farklı mol oranlarında alınarak, piridin veya trietilamin katalizörlüğünde toluen, benzen, piridin gibi farklı çözücüler kullanılarak da denemeler yapıldı. Bu denemeler sonucunda da yine **ST-4** bileşiğinin oluştuğu TLC tetkiki ile görüldü. Oluşan ürünün verimini artırmak için reaksiyon süresi taraması da yapıldı. Fakat en iyi verimin piridin katalizörlüğünde başlangıç maddelerinin 1:1 mol oranında alınmasıyla ksilende 24 saat kaynatma sonucunda elde edildiği görüldü.

TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra bu ürünün elementel analizi yapıldı. IR ve NMR spektrumları alındı. Elde edilen yeni ürünün (**ST-4**) kapalı formülünün $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6$ şeklinde olduğu bulundu.



Şekil 3.10. ST-4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

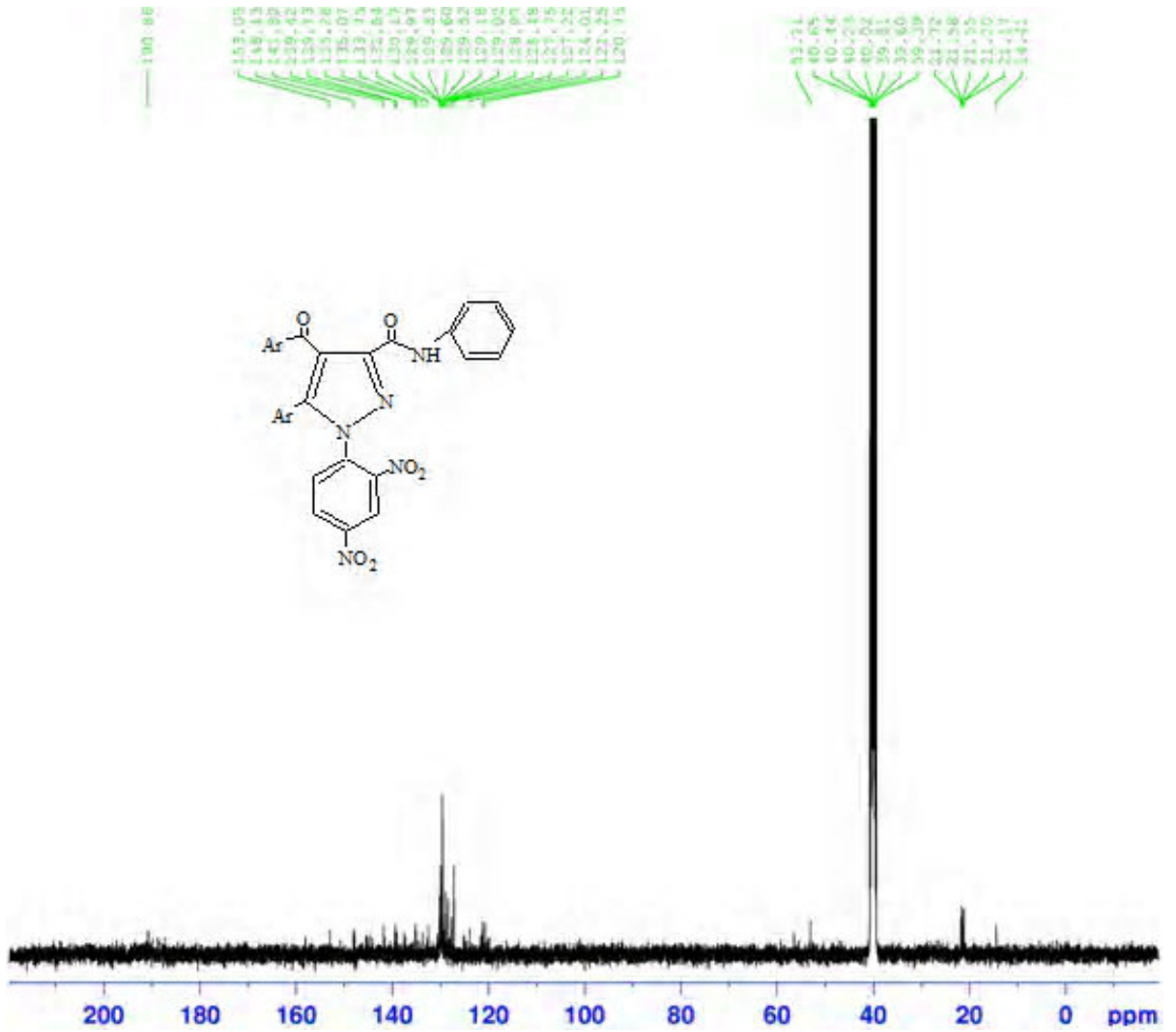
Alınan spektrumların değerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır [86-90]. Şekil 3.10'da verilen ST-4 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3103 cm^{-1} deki band N-H gerilme titreşimlerine karşılıktır. 3018 cm^{-1} 'deki pikler aromatik C-H, 2959 cm^{-1} 'deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1674 cm^{-1} 'de karbonil grupları titreşimleri şiddetli band olarak görülür [86-90]. $1601-1450\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise fenil ve pirazol halkası $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 3.11. ST-4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.11'de verilen **ST-4** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 400 MHz'lik spektrofotometrede alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 10.67 (t.d.: 9.06) ppm'de görülen pik Ph-NH grubu protonunu, δ : 8.85-7.12 (t.d.: 8.74-7.05) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkaların protonlarını, δ : 2.55-2.19 (t.d. : 2.41-2.36) ppm'de görülen pikler ise metil grubu protonlarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	10.67	8.85-7.12	2.55-2.19
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	16	6



Şekil 3.12. **ST-4** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.12’de **ST-4** bileşiğinin DMSO’te çözülerek 100 MHz’de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

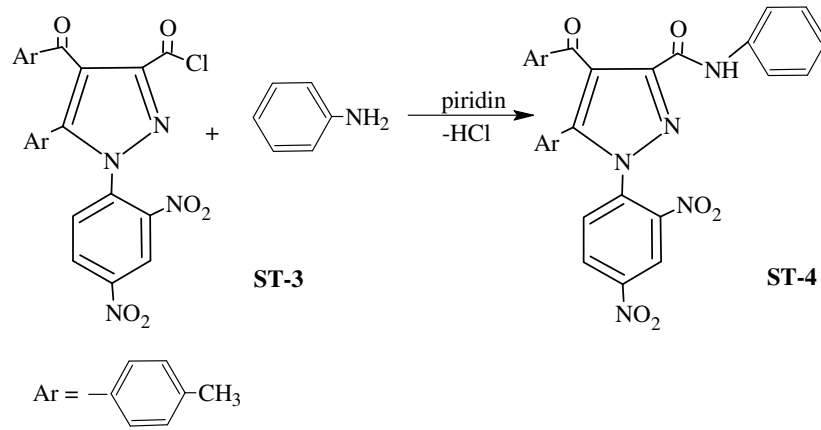
Ar-C=O : 190.86 (t.d.: 195.02) ppm,

NH-C=O : 171.05 (t.d.: 167.22) ppm,

C_{Ar} : 153.05-120.75 (t.d.: 150.37-121.69) ppm,

2 x CH₃ : 21.72- 21.17 (t.d.: 21.13-20.99) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-4** bileşiğinin IUPAC adlandırması: N-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1H-pirazol-3-karboksamid şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

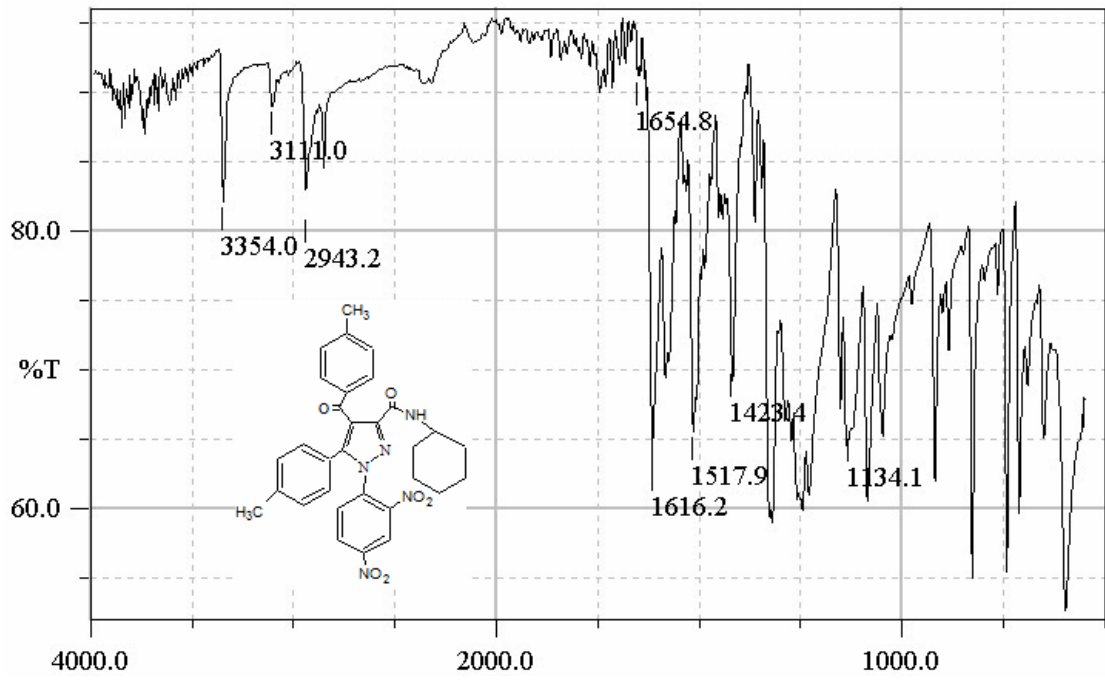


3.7.2. ST-3 Bileşiğinin Sikloheksilamin ile Reaksiyonu

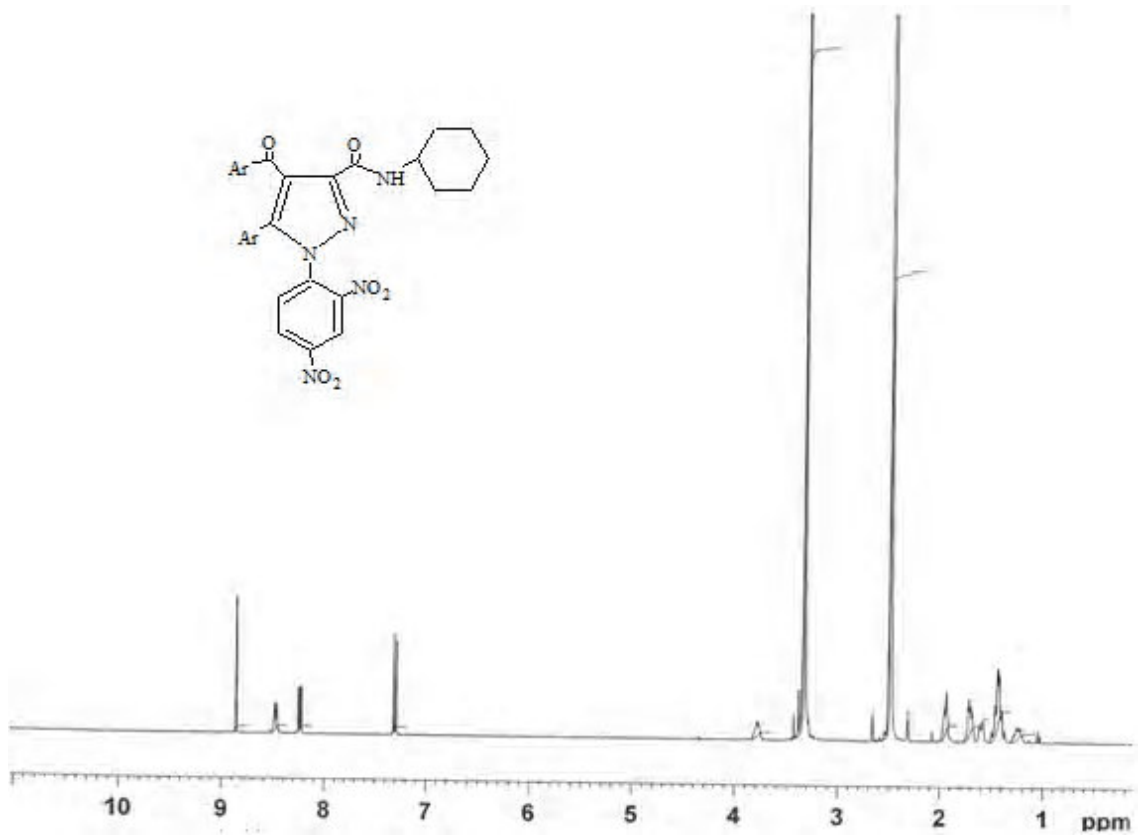
ST-3 bileşiği ile sikloheksilaminin reaksiyonu için en iyi verimin elde edildiği şartlar şöyle belirlendi:

ST-3 Bileşiği ksilen içerisinde çözüldü ve üzerine 1:1 mol oranında sikloheksilamin ilave edildi. Reaksiyon ortamına katalizör olarak 2-3 damla piridin ilave edilerek, CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında kaynatıldı. Çeşitli reaksiyon süreleri denendikten sonra optimum süre 24 saat olarak belirlendi. Reaksiyon sonunda çözücü rotavapordan uçuruldu. Kalan yağimsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ham ürün süzülüp etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün (**ST-5**) olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucunda kapalı formülü $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_6$ olarak belirlendi.

Şekil 3.13'de verilen **ST-5** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3354 ve 3111 cm^{-1} 'deki bandlar tautomerik $\text{N-H}\cdots\text{OH}$ gerilme titreşimlerine karşılıktır. 3054 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 2943 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1655 ve 1616 cm^{-1} 'de karbonil grubu titreşimleri görülmektedir [86-90]. $1600\text{-}1423 \text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimleridir.



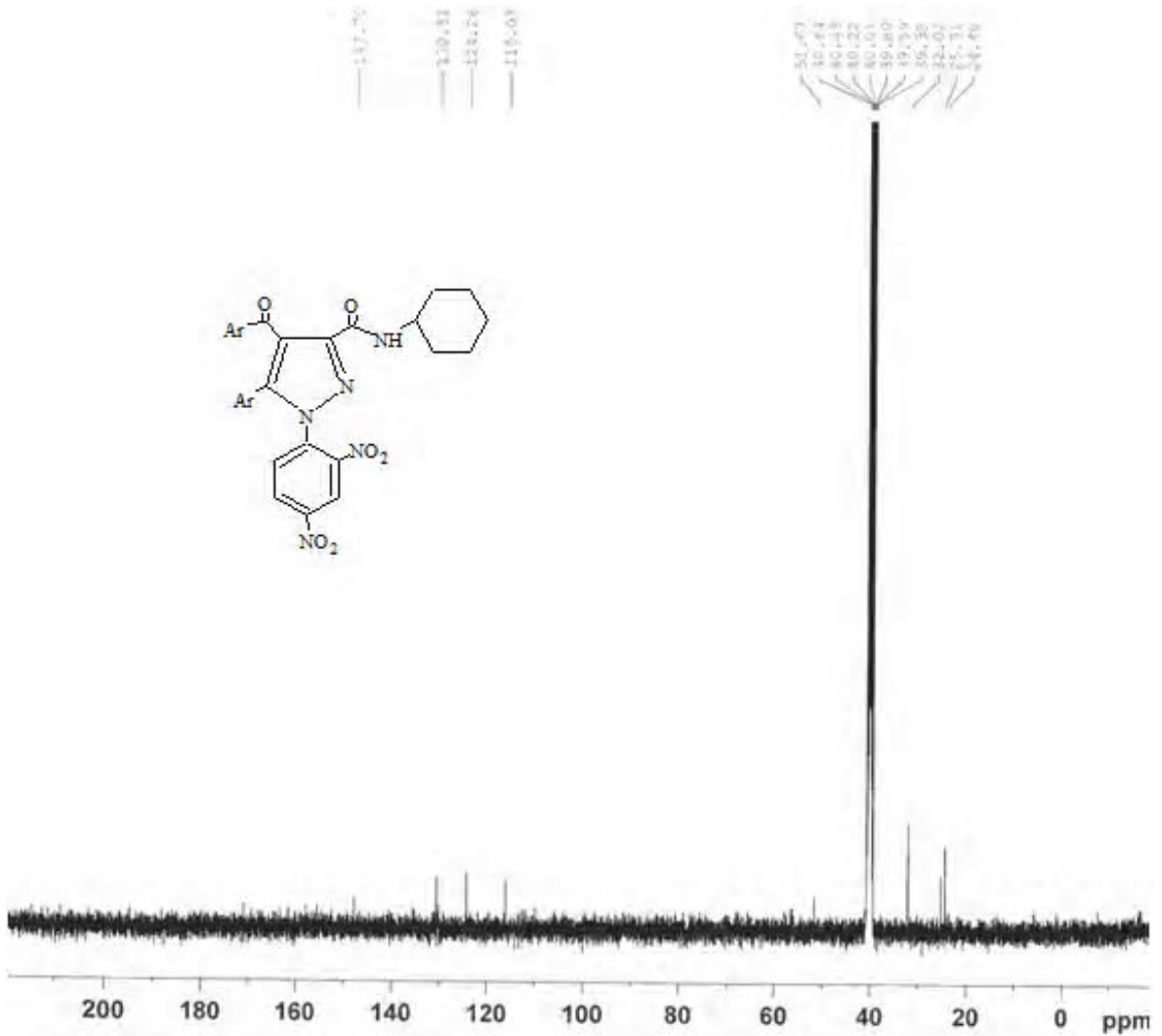
Şekil 3.13. ST-5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.14. ST-5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.14'de **ST-5** bileşiğinin DMSO'te çözülerek 400 MHz'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 8.85-7.38 (t.d.: 8.74- 7.32) ppm de görülen pikler aromatik halka protonlarına, δ : 3.80 (t.d.: 3.10) ppm'de görülen pikler CH_3 grubuna, δ : 1.10-1.98 (t.d.:1.65-0.97) ppm'de görülen çoklu pikler ise sikloheksil grubu protonlarına aittir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.85-7.38	3.80	1.10-1.98
İntegrasyon (proton sayısı) :	18	1	10



Şekil 3.15. **ST-5** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.15’de **ST-5** bileşiğinin DMSO’te çözülerek 100 MHz’de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır:

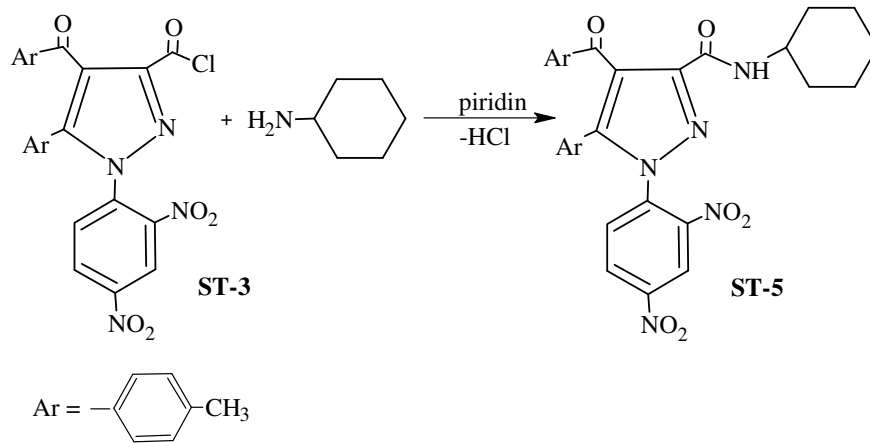
NH-C=O : 171.18 (t.d.: 167.48) ppm,

C_{Ar} : 158.87-116.03 (t.d.: 150.37-123.45) ppm,

CH : 51.67 (t.d.: 47.10) ppm,

s-Hex.C : 32.02, 25.31, 24.40 (t.d.: 32.82-25.08) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-5** bileşiğinin IUPAC adlandırması: 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-N-sikloheksil-1H-pirazol-3-karboksamid şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



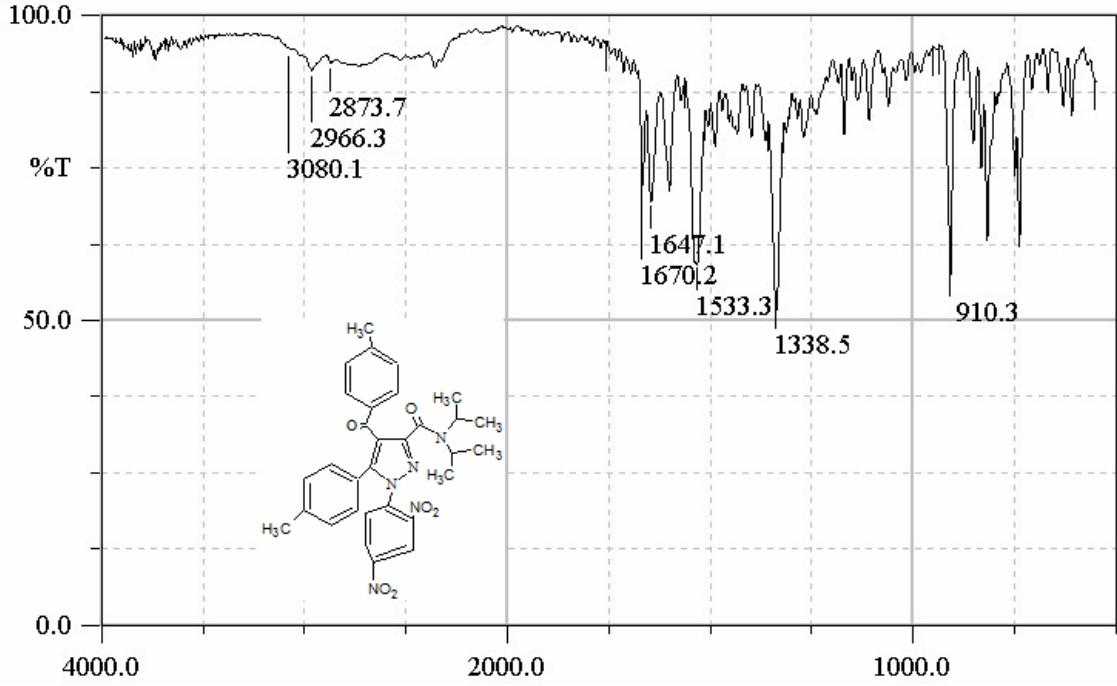
3.7.3. **ST-3** Bileşiğinin Diizopropilamin ile Reaksiyonu

ST-3 Bileşiğinin diizopropilamin ile reaksiyonu için verimin en iyi olduğu şartları belirlemek amacıyla çeşitli denemeler yapıldı. Optimum şartların şöyle olduğu belirlendi. **ST-3** Bileşiği ile diizopropilamin 1:1 mol oranında alınarak 2-3 damla piridin katalizörlüğünde ksilen içerisinde geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda çözücü rotovapordan atılarak kalan yağmsı ürün üzerine eter ilave edildi. Çöken ham ürün süzülerek benzen-petrol eteri karışımından kristallendirildi. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü ile bu ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir bileşik (**ST-6**) olduğu anlaşıldı.

Bu reaksiyon için süre değiştirilerek (6-26 saat) denemeler yapıldı. Ancak 24 saatin altındaki sürelerde ortamda başlangıç maddesinin kaldığı, uzun sürelerde ise reaksiyon

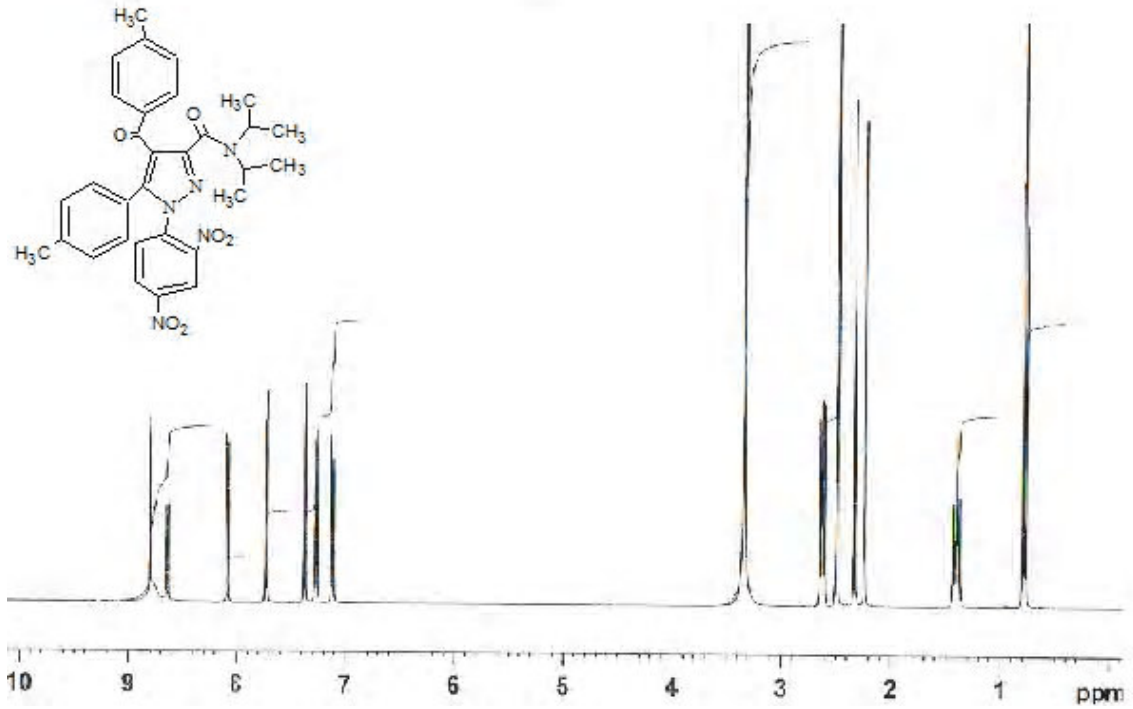
veriminin değişmediği görüldü. Diğer bir denemede ise reaktiflerin mol oranları değiştirildi. Yapılan hesaplarla verimin değişmediği görüldü.

Elde edilen bu yeni ürünün kapalı formülünün $C_{31}H_{31}N_5O_6$ şeklinde olduğu elementel analiz sonucunda anlaşıldı.



şekil 3.16. **ST-6** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

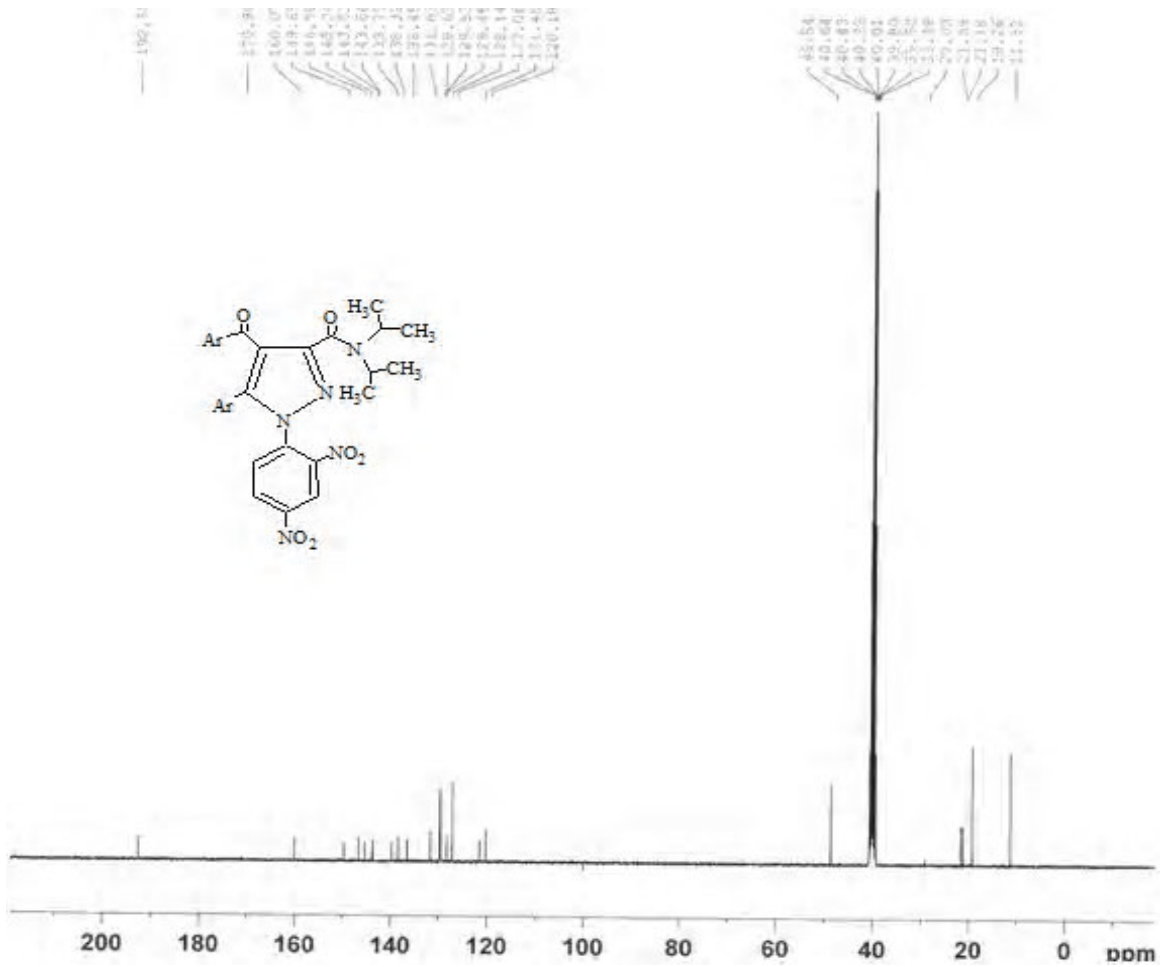
şekil 3.16'de verilen **ST-6** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde, spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3080 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 2966 cm^{-1} ve 2873 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1670 ve 1647 cm^{-1} 'de karbonil grubu titreşimleri şiddetli band olarak görülür [86-90]. $1597-1450\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $C=C$ ve $C=N$ çift bağı gerilme titreşimleridir.



Şekil 3.17. **ST-6** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.17' de verilen **ST-6** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 400 MHz'lik spektrofotometrede alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 8.80-7.12 (t.d. : 8.74-7.32) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkanın protonlarını göstermektedir. δ : 2.65 (t.d.: 3.55-3.51) ppm'de görülen çoklu pikler CH protonlarına, δ : 2.35, 2.21 (t.d.: 2.42, 2.36) ppm'de görülen pikler ise benzen halkasına bağlı metil grubu protonlarına, δ : 1.40 ve 0.79 (t.d.: 1.29 ve 0.82) ppm'de görülen pik ise alifatik metil grubu protonlarına karşılık gelmektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.80-7.12	2.65	2.35-2.21	1.40	0.79
İntegrasyon (proton sayısı) :	11	2	6	6	6

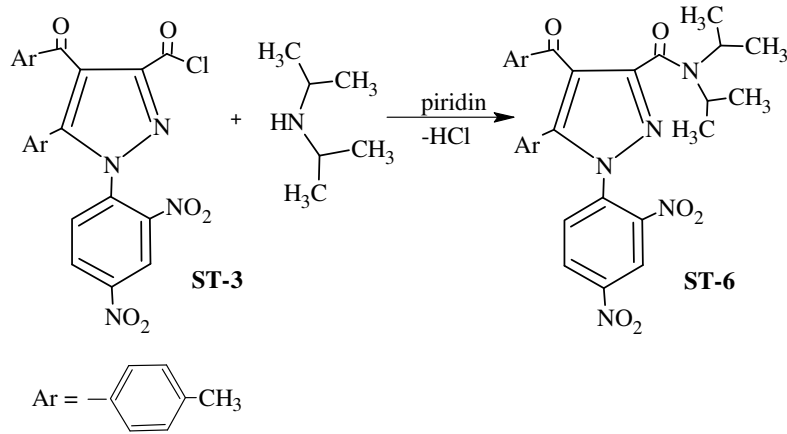


Şekil 3.18. **ST-6** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil-3.18'de **ST-6** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 100 MHz'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

- Ar-C=O : 192.55 (t.d.: 195.02) ppm,
- N-C=O : 170.90 (t.d.: 162.24) ppm,
- C_{Ar} : 160.07-120.18 (t.d.: 150.37-123.45) ppm,
- 2 x CH : 48.54 (t.d.:47.58) ppm,
- 2 x CH₃ : 21.59-21.18 (t.d.:21.13-20.99) ppm,
- 4 x CH-CH₃ : 19.26, 11.32 (t.d.: 20.42) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-6** bileşiğinin IUPAC adlandırması: 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-N-diizopropil-1H-pirazol-3-karboksamid şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



3.8. ST-3 Bileşığının Alkollerle Reaksiyonları

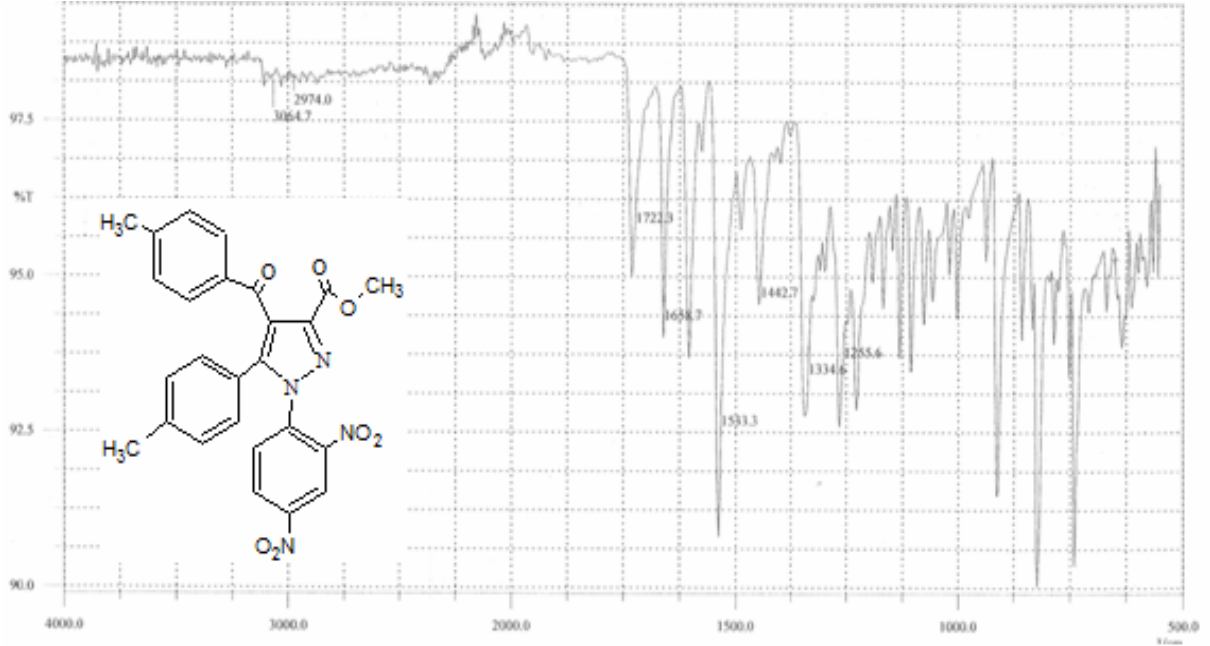
Tez çalışmamızda **ST-3** bileşığının alkollerle esterleşme reaksiyonlarının yapılması da düşünüldü ve farklı sürelerde, katalizör kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucunda orijinal ester türevi bileşikler elde edildi. Aynı reaksiyonlar **ST-1** bileşığı ile de denendi. Ancak teorileri destekleyen deneysel çalışmalardan da anlaşıldığı üzere **ST-3** bileşığının daha aktif olduğu görüldü. Bu yüzden alkollerle olan çalışmalar **ST-3** bileşığı üzerinden yapılmıştır.

3.8.1. ST-3 Bileşığının Metil Alkol ile Reaksiyonu

İlk ester türevi sentezi çalışmamızı metil alkol ile denedik. **ST-3** Bileşığının metil alkolle olan reaksiyonunda en iyi şartları elde etmek için şu yol izlenmiştir.

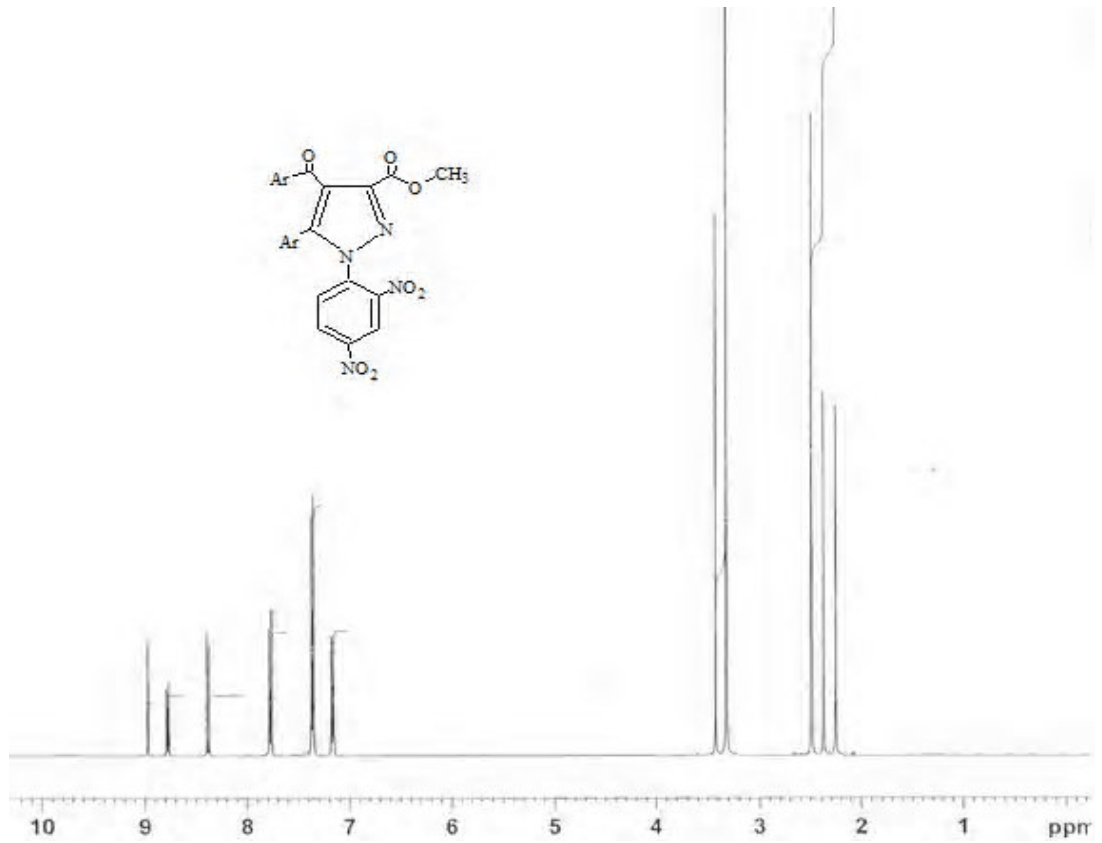
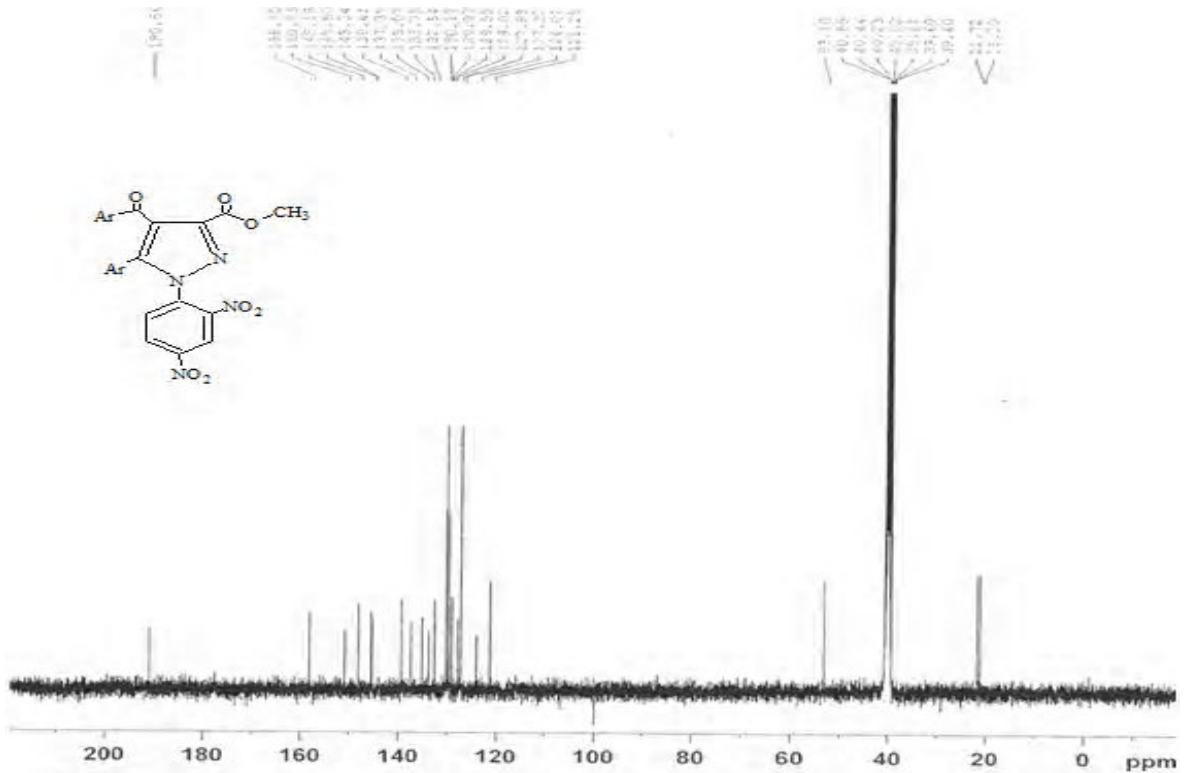
ST-3 Bileşığı bir balon içerisinde alınarak üzerine metil alkolün aşırısı eklendi. Katalizör olarak ortama birkaç damla piridin ilave edildi. CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Daha sonra oda sıcaklığında ürün çökene kadar ortama seyreltik HCl ilave edildi. Çöken ham ürün süzülüp metil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası tayini ve TLC kontrolü sonucu başlangıç maddesinden farklı yeni bir ürünün oluştuğu tespit edildi. Yeni ürünün (**ST-7**) kapalı formülü elementel analiz sonucuna göre C₂₆H₂₀N₄O₇ şeklindedir. Reaksiyonda çözücünün susuz ve çözücü miktarının yeterince olmasına dikkat edildi. Çözücünün fazla olması halinde derişim azaldığı için reaksiyon süresinin uzadığı tespit edildi.

Farklı bir deneme olarak başlangıç maddesi olarak **ST-1** bileşiği kullanıldı ve bu kez katalizör olarak piridin yerine H_2SO_4 kullanıldı. Ancak deneme sonucu **ST-3** bileşiği ile elde edilen verime ulaşamadığı yapılan hesaplamalarla anlaşıldı.



Şekil 3.19. **ST-7** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Şekil 3.19’da verilen **ST-7** bileşiğinin ATR tekniğiyle alınan FT-IR spektrumu incelendiğinde spektrumun hidrojen gerilme bölgesinde 3064 ve 2974 cm^{-1} ‘deki pikler aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Ester karboniline ait gerilme titreşimleri 1722 cm^{-1} ’ de şiddetli bir band olarak görülür. Aril karbonili ise 1659 cm^{-1} ’ de şiddetli bir band olarak görülür. [86-90]. 1610-1450 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler fenil ve pirazol halkası $C=C$ ve $C=N$ çift bağı gerilme titreşimleridir. 1256 cm^{-1} ’ deki pik ise ester grubunun varlığını gösteren C-O-C gerilme titreşimine aittir [87].

Şekil 3.20. ST-7 Bileşiğinin ¹H-NMR SpektrumuŞekil 3.21. ST-7 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

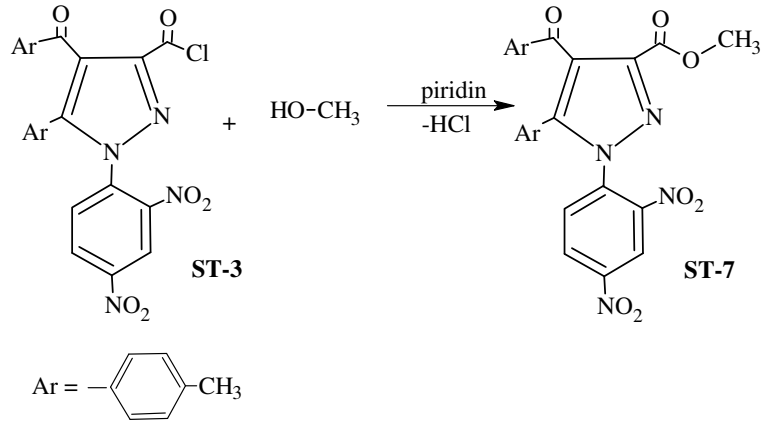
Şekil 3.20’de verilen **ST-7** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 400 MHz’de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 9.00-7.25 (t.d.: 8.87-7.45) ppm’de görülen çoklu pikler aromatik halkadaki protonlara, δ : 3.43 (t.d.: 3.88) ppm’de görülen pikler ise OCH_3 gruplarının protonlarına aittir. δ : 2.38-2.25 (t.d.: 2.41-2.42) ppm’de görülen pik ise aromatik halkaya bağlı metil grubu protonlarına karşılık gelmektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayısı, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	9.00-7.25	3.43	2.38-2.25
İntegrasyon (proton sayısı):	11	3	6

Şekil 3.21’de **ST-7** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 100 MHz’de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O	: 190.84 (t.d.: 212.66) ppm,
O-C=O	: 177.80 (t.d.: 163.77) ppm,
C_{Ar}	: 158.10-121.25 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,
OCH_3	: 53.10 (51.25) ppm,
2 x CH_3	: 21.72-21.20 (t.d.: 21.50-21.19) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre reaksiyonda pirazol-3-karboksilik asit klorüründen 1 mol HCl ayrılmakta ve reaksiyon nükleofilik substitüsyon tarzında yürüyerek ester türevi yeni bir bileşik oluşmaktadır. Buna göre **ST-7** bileşiğinin IUPAC adlandırması: Metil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklindedir.

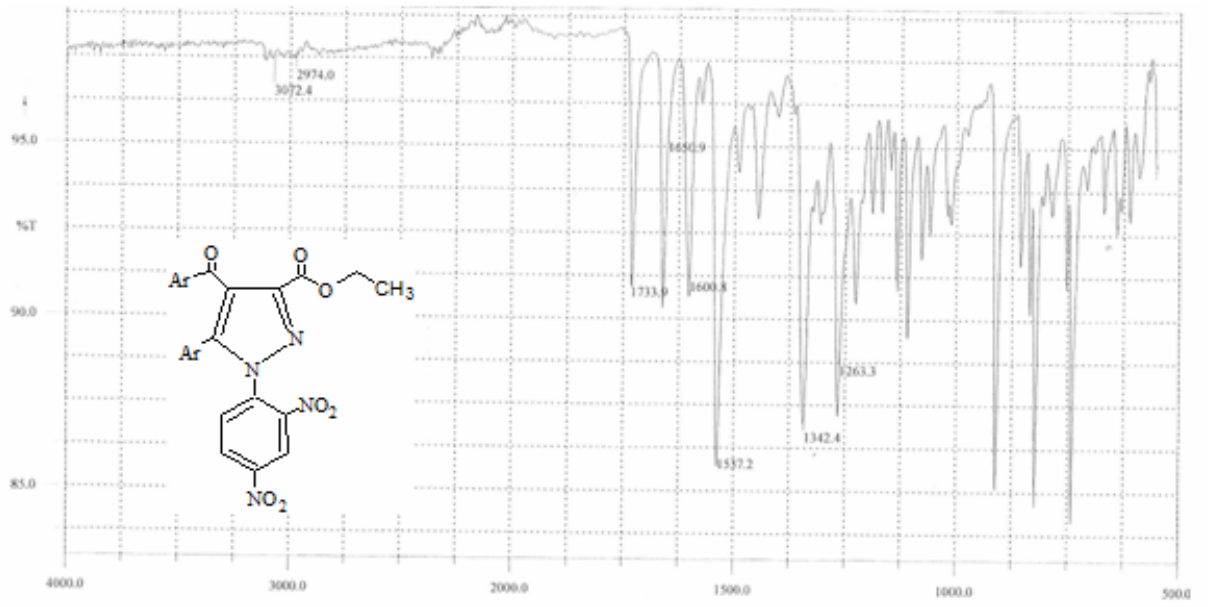


3.8.2. ST-3 Bileşğinin Etil Alkol ile Reaksiyonu

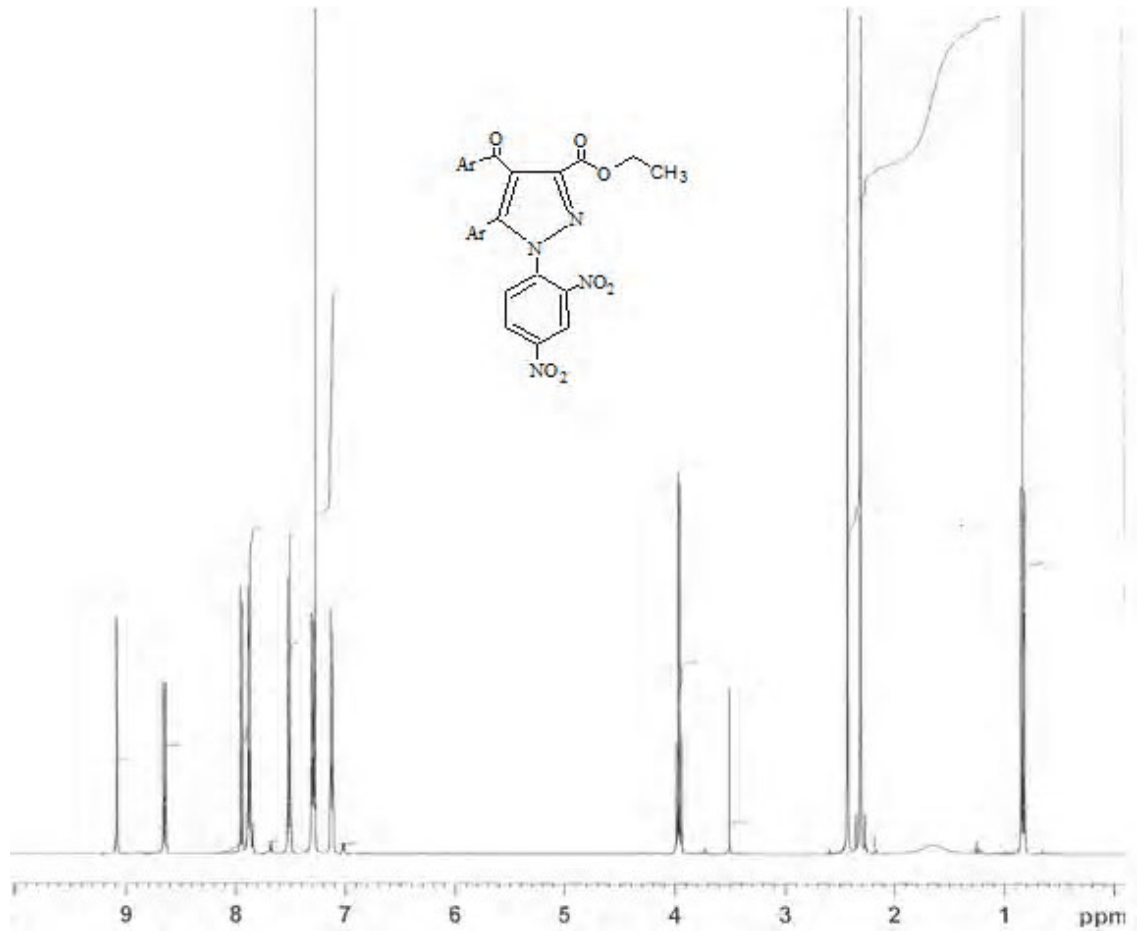
ST-3 Bileşğinin etil alkol ile reaksiyonunda optimum şartların belirlenmesi için bir seri reaksiyon denemeleri yapıldı. Bu denemeler sonucunda **ST-3** bileşğinin etil alkol ile reaksiyonu için optimum şartlar şu şekilde belirlendi:

ST-3 Bileşği ile taze destile edilmiş etil alkolün aşırısı temiz bir balona alınıp üzerine katalizör olarak 2-3 damla piridin ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 24 saat kaynatıldı. Reaksiyonun gidişatı TLC ile kontrol ve takip edildi. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra ortama seyreltik HCl ilave edildi. Çöken ürün vakumda süzöldükten sonra destile etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Yeni ürünün (**ST-8**) kapalı formülü elementel analiz sonucuna göre $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_7$ şeklindedir.

Şekil 3.22'de verilen **ST-8** bileşğinin IR spektrumu incelendiğinde 3072 ve 2974 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1734 ve 1651 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla O-C=O ve Ar-C=O karbonil gruplarına, 1601 - 1415 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik delokalize C=C ve C=N bağlarının gerilme titreşimlerine aittir.



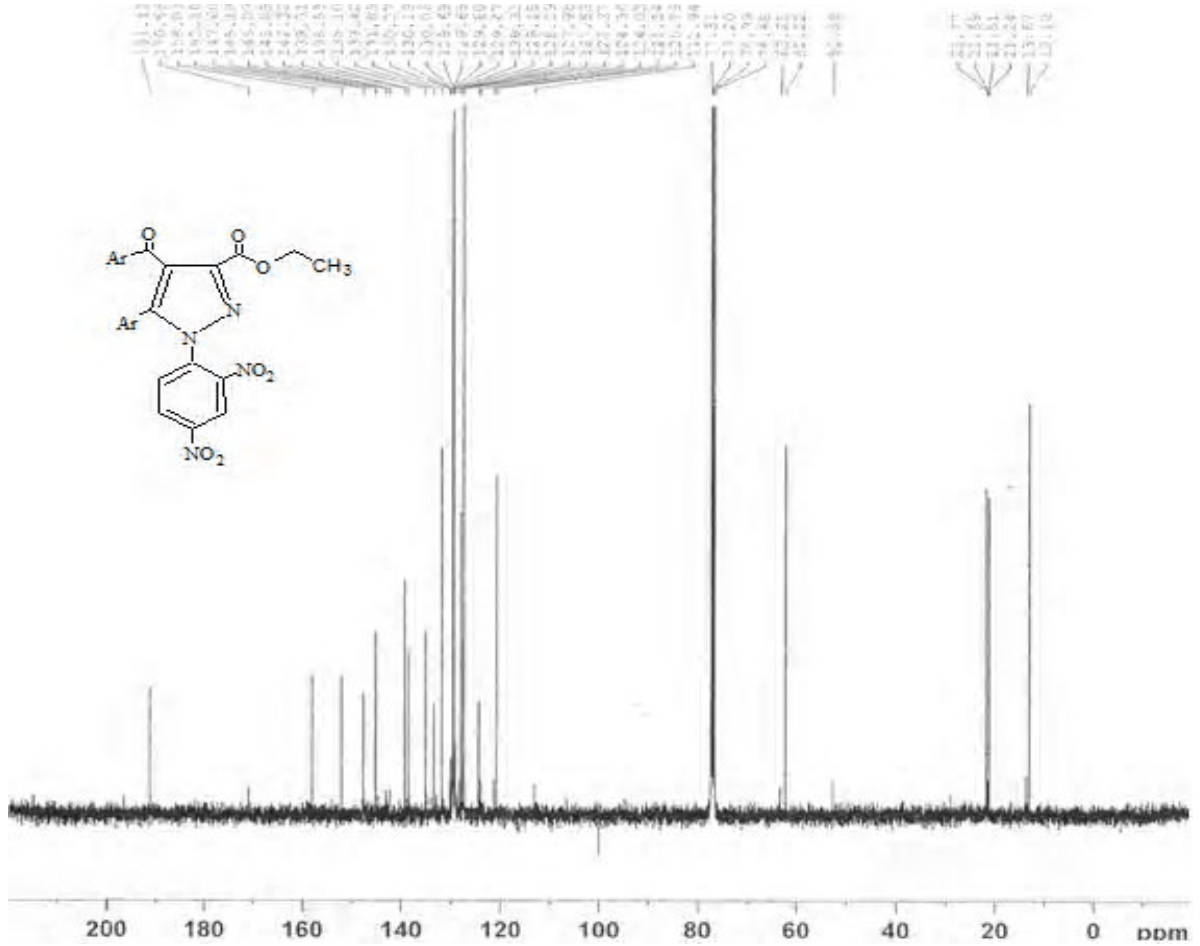
Şekil 3.22. ST-8 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.23. ST-8 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.23'de verilen **ST-8** bileşiğinin CDCl_3 'de çözülerek 400 MHz'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 9.18-7.10 (t.d.: 8.87-7.45) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonları göstermektedir. δ : 4.00 (t.d.: 4.16) ppm'de görülen kuartet pik metilen grubu protonlarını, δ : 2.30, 2.40 (t.d.: 2.42-2.36) ppm'de görülen pikler aromatik halkaya bağlı metil gruplarını, 0.85 (t.d.: 1.18) ppm' de görülen triplet pikler ise alkolden gelen metil grubu protonlarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisinde.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	9.18-7.10	4.00	2.30, 2.40	0.85
İntegrasyon (proton sayısı):	11	2	6	3



Şekil 3.24. **ST-8** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.24'de **ST-8** bileşiğinin CDCl_3 'de çözülerek 100 MHz'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O : 191.13 (t.d.: 212.66) ppm,

O-C=O : 170.89 (160.25) ppm,

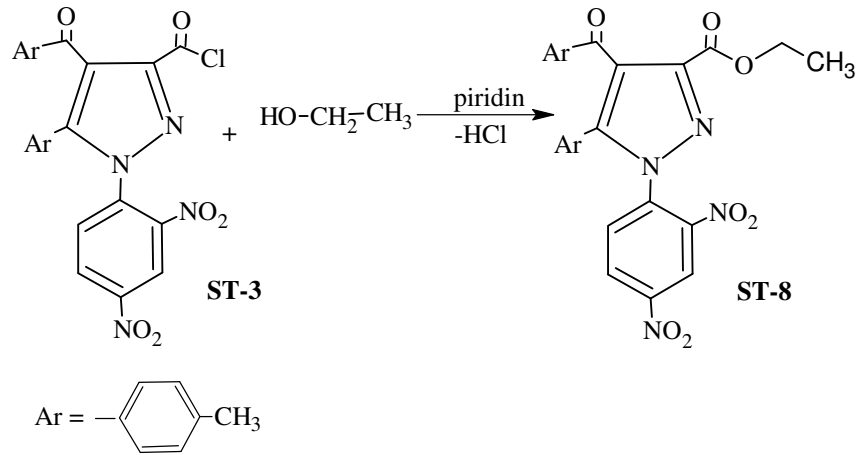
C_{Ar} : 158.03-112.94 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,

CH_2 : 62.22 (t.d.: 60.65) ppm,

2 x CH_3 : 21.69-21.24 (t.d.: 21.13-20.99) ppm,

CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$: 13.67 (t.d.: 14.40) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-8** bileşiğinin IUPAC adlandırması: Etil 4-(metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



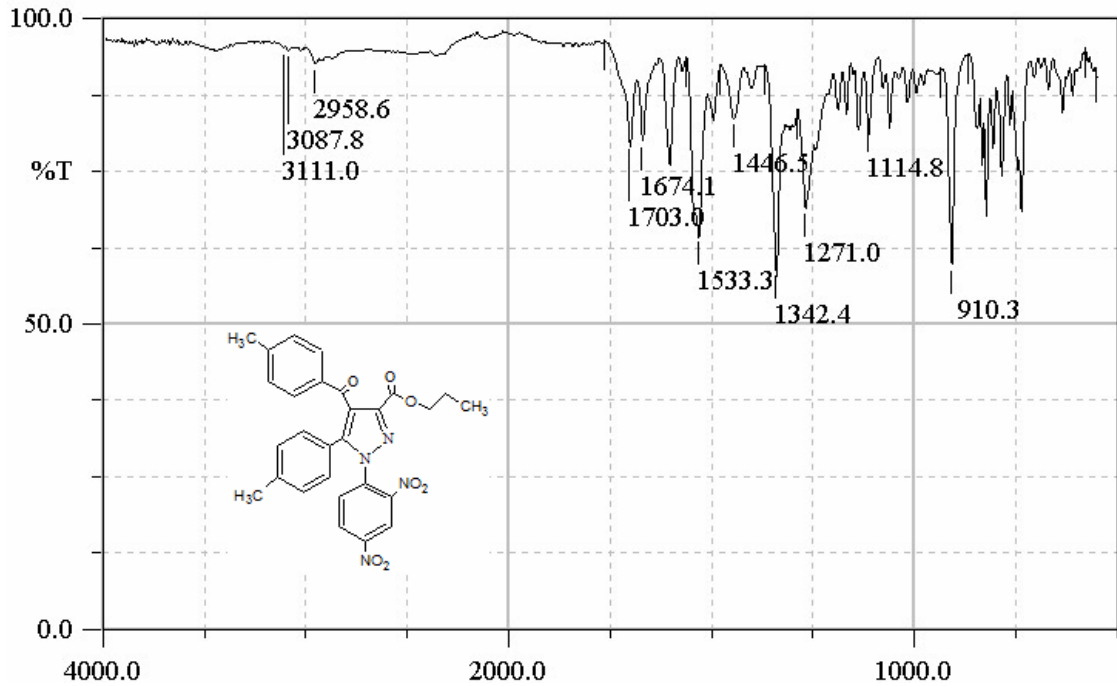
3.8.3. ST-3 Bileşiğinin Propanol ile Reaksiyonu

ST-3 Bileşiğinin propanol ile reaksiyonunda optimum şartların belirlenmesi için bir seri reaksiyon denemeleri yapıldı. Buna göre **ST-3** bileşiğinin propanol ile reaksiyonu için optimum şartlar şu şekilde belirlendi:

ST-3 Bileşiği ile propanolün aşırı bir balon içerisine alındı. Ortama katalizör olarak birkaç damla piridin ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Daha sonra seyreltik HCl ilave edilerek asitlendirildi. Çöken ham ürün vakumda süzülerek destile propanolden kristallendirildi. Başlangıç maddelerinden

farklı olan bu yeni bileşiğin (**ST-9**) kapalı formülü elementel analiz sonuçlarına göre $C_{28}H_{24}N_4O_7$ şeklinde belirlendi.

Yapılan bu reaksiyon için farklı reaksiyon süreleri (6-28 saat) tarandı. Ancak yapılan TLC tetkiki ile kısa süreli reaksiyonlarda ortamda başlangıç maddesinin kaldığı, uzun sürelerde ise verimin çok fazla artmadığı görüldü. Bu nedenle reaksiyon süresinin 24 saat olmasına karar verildi.



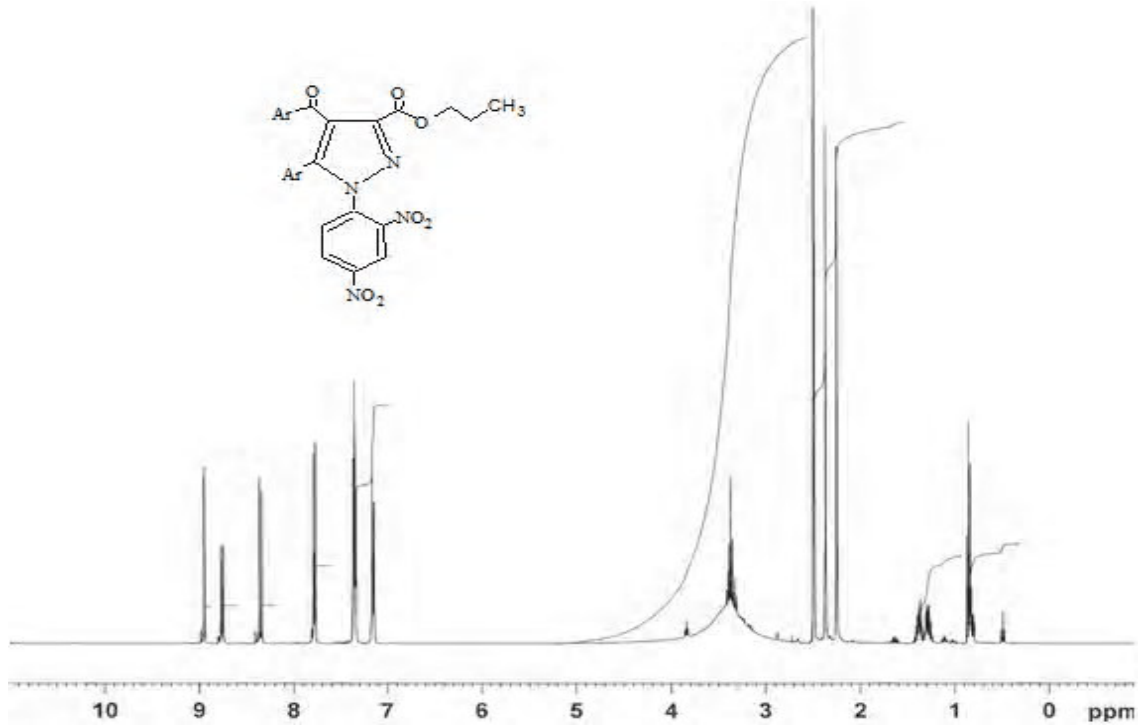
Şekil 3.25. **ST-9** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Şekil 3.25’de verilen **ST-9** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde 3088 cm^{-1} ’deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2959 cm^{-1} ’deki band alifatik C-H gerilmelerine, 1703 ve 1674 cm^{-1} ’deki bandlar sırasıyla O-C=O ve Ar-C=O karbonil gruplarına, 1605 - 1446 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik delokalize C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimleridir.

Şekil 3.26’da verilen **ST-9** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 400 MHz ’de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 8.85 - 7.12 (t.d.: 8.87 - 7.45) ppm’de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonları göstermektedir. δ : 3.40 (t.d.: 4.29) ppm’de görülen pik oksijene yakın metilen grubu protonlarını, δ : 2.35 , 2.21 (t.d.: 2.42 - 2.36)

ppm'de görülen pikler aromatik halkaya bağlı metil gruplarını, 1.50-1.20 (t.d.: 1.72) ppm' de görülen çoklu pikler ise alkolden gelen metilen grubu protonlarını, δ : 0.88 (t.d.: 0.94) ppm'de görülen pikler ise yine alkolden gelen metil gruplarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

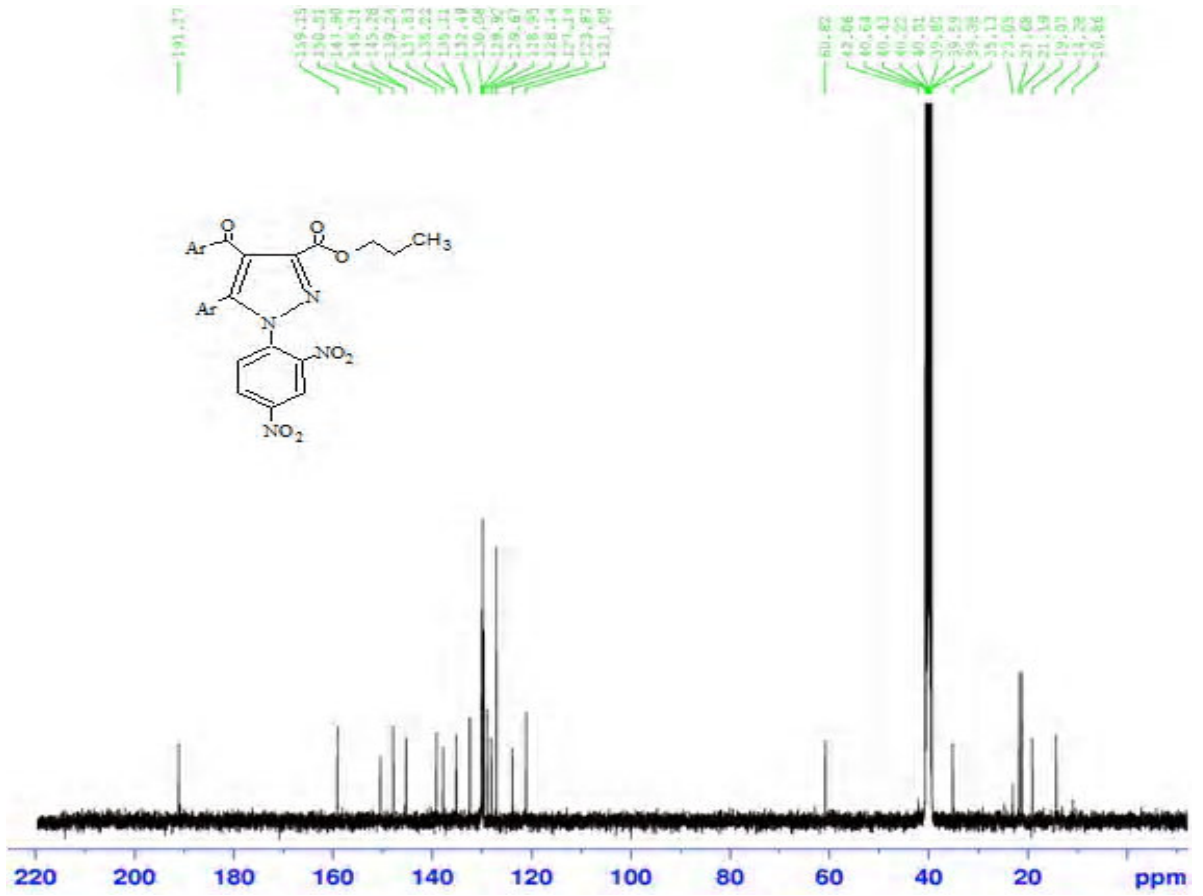
Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.85-7.12	3.40	2.35, 2.21	1.50-1.20	0.88
İntegrasyon (proton sayısı):	11	2	6	2	3



Şekil 3.26. **ST-9** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

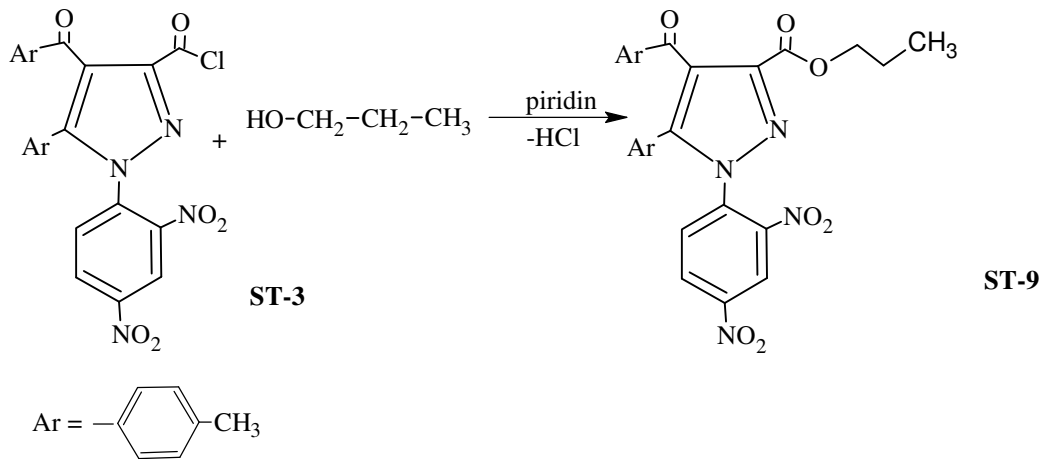
Şekil 3.27'de **ST-9** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 100 MHz'de alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O	: 191.17 (t.d.: 212.66) ppm,
O-C=O	: 170.25 (162.36) ppm,
C _{Ar}	: 159.15-121.09 (t.d.: 158.57-113.46) ppm,
O-CH ₂	: 60.82 (t.d.: 66.07) ppm,
CH ₂	: 23.05 (t.d.: 22.09) ppm,
2 x CH ₃	: 21.68-21.19 (t.d.: 2.13-20.99) ppm,
CH ₂ -CH ₃	: 10.86 (t.d.: 10.38) ppm.



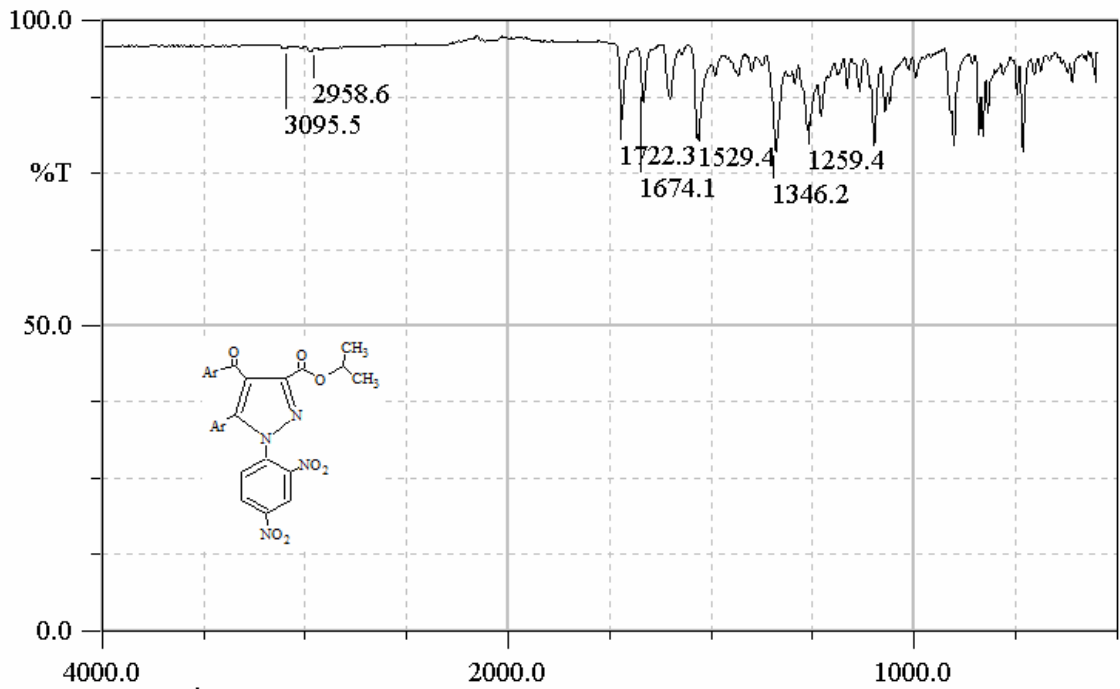
Şekil 3.27. **ST-9** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre **ST-9** bileşiğinin IUPAC adlandırması: Propil 4-(metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



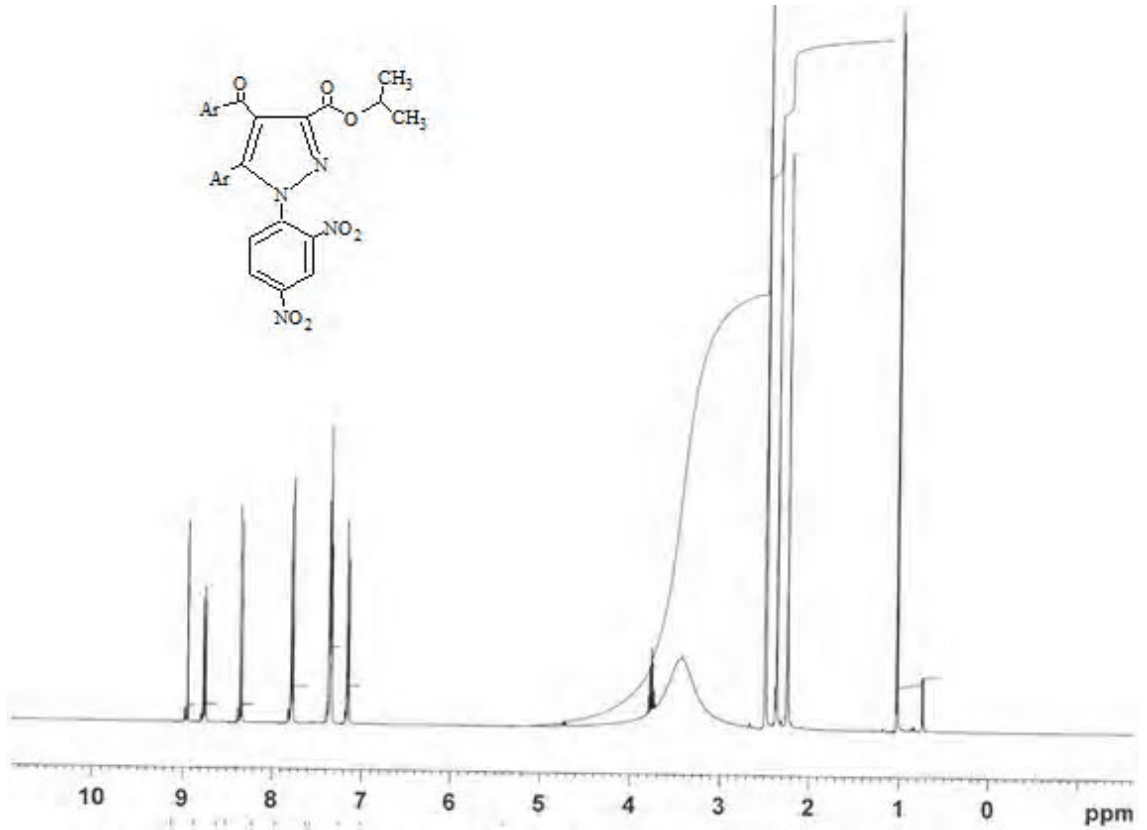
3.8.4. ST-3 Bileşiğinin İzopropil Alkol ile Reaksiyonu

Şilifli bir balon içerisine **ST-3** bileşiği konuldu, üzerine çözününceye kadar taze destile edilmiş izopropil alkol ilave edildi. Ortamın bazik olması için katalizör olarak piridin ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına geldiğinde üzerine seyreltik HCl ilave edildi ve çöken ürün süzülerek ayrıldı. Elde edilen sarı iğnemsî kristaller izopropil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra P_2O_5 eşliğinde vakum desikatöründe kurutuldu. Yapılan TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün (**ST-10**) elementel analiz sonucunda molekül formülü $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$ şeklinde tespit edildi.



Şekil 3.28. **ST-10** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

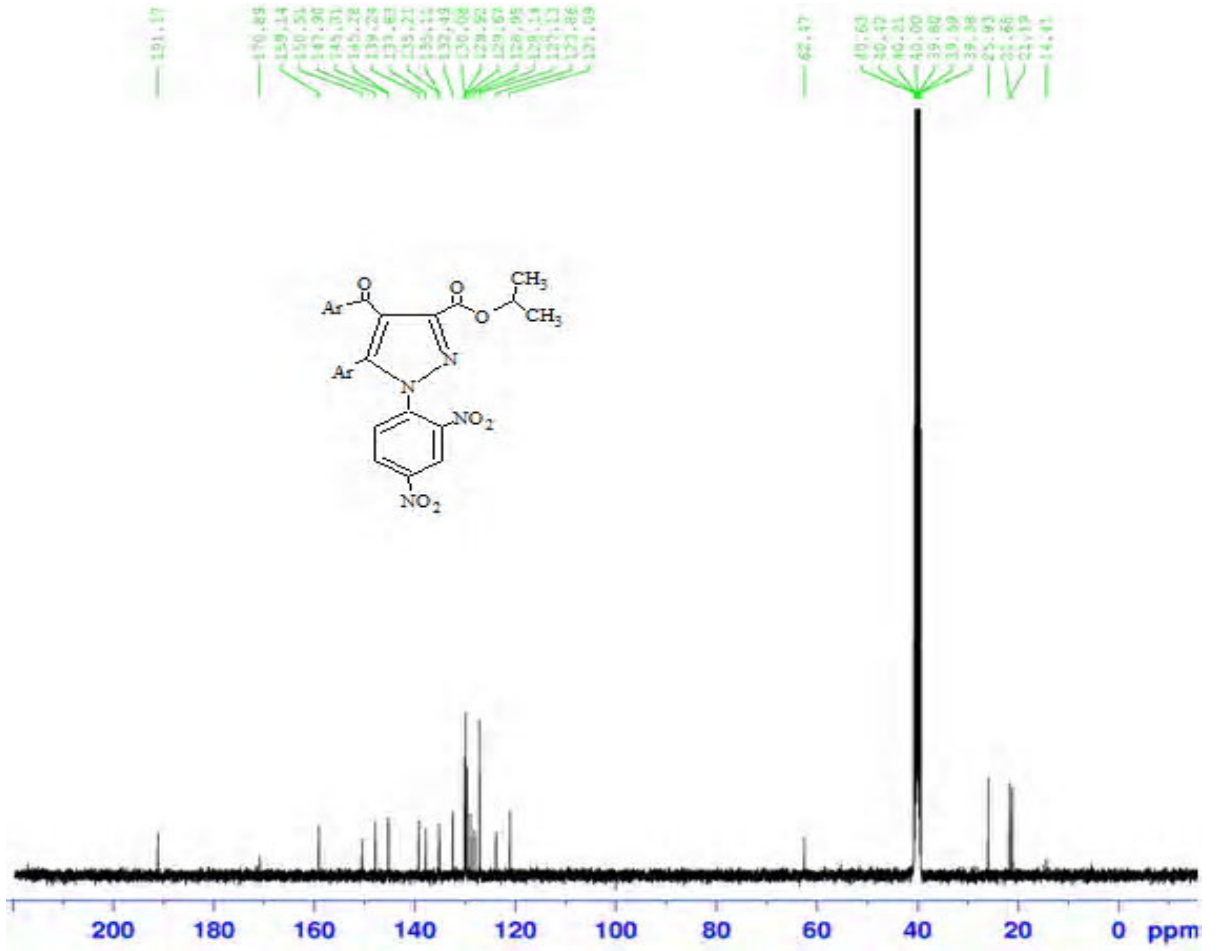
Şekil-3.28’de verilen **ST-10** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3096 cm^{-1} ’deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2959 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grubu titreşimleri ise 1722 ve 1674 cm^{-1} de şiddetli bandlar olarak görülmektedir [86,90]. 1602-1375 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler fenil ve pirazol halkarındaki $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimlerini, 1346 cm^{-1} ’deki pik ise C-O-C gerilme titreşimlerine aittir [87,88].



Şekil 3.29. **ST-10** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil 3.29'de **ST-10** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 400 MHz'de alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde δ : 8.95-7.12 (t.d.: 8.87-7.45) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonları göstermektedir. δ : 3.85 (t.d.: 4.12) ppm'de görülen pik oksijene yakın metilen grubu protonlarını, δ : 2.40, 2.21 (t.d.: 2.42-2.36) ppm'de görülen pikler aromatik halkaya bağlı metil gruplarını, δ : 1.04-1.02 (t.d.: 1.03-1.01) ppm'de görülen pikler ise yine alkolden gelen metil gruplarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.95-7.12	3.85	2.40, 2.21	1.04-1.02
İntegrasyon (proton sayısı):	11	1	6	6



Şekil 3.30. **ST-10** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.30'de **ST-10** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 100 MHz'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

Ar-C=O : 191.17 (t.d.: 212.66) ppm,

O-C=O : 170.89 (160.18) ppm,

C_{Ar} : 159.14-121.09 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,

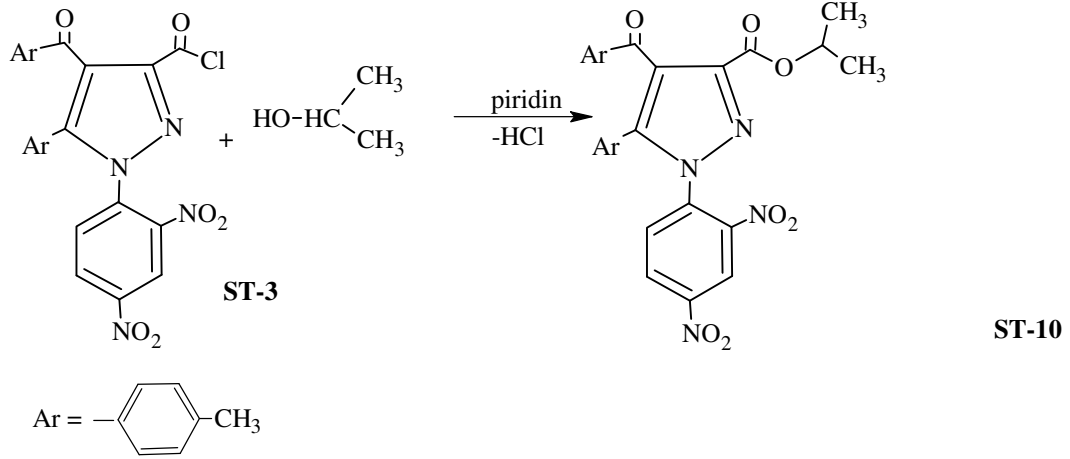
O-CH : 62.47 (t.d.: 68.71) ppm,

CH_3 : 25.93 (t.d.: 22.46) ppm,

2 x CH_3 : 21.68-21.19 (t.d.: 2.13-20.99) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre reaksiyonda pirazol-3-karboksilik asit klorüründen 1 mol HCl ayrılmakta ve reaksiyon nükleofilik süstitüsyon tarzında yürümektedir. Buna göre **ST-10** bileşiğinin IUPAC adlandırması:

i-Propil 4-(metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklinde olup reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

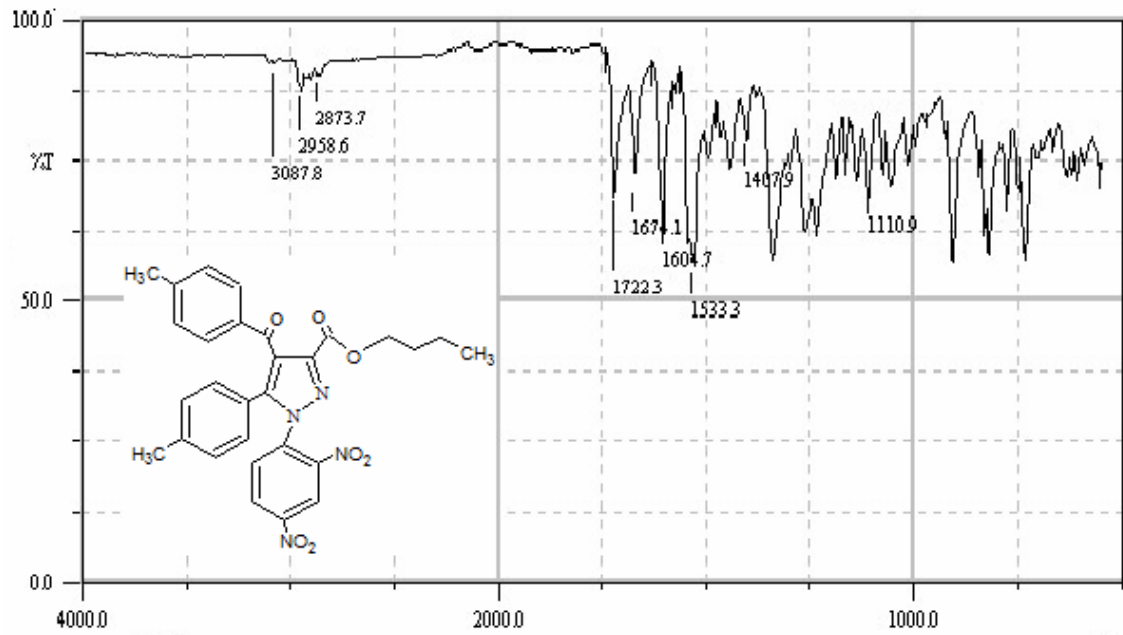


3.8.5. ST-3 Bileşiği ile Bütanolün Reaksiyonu

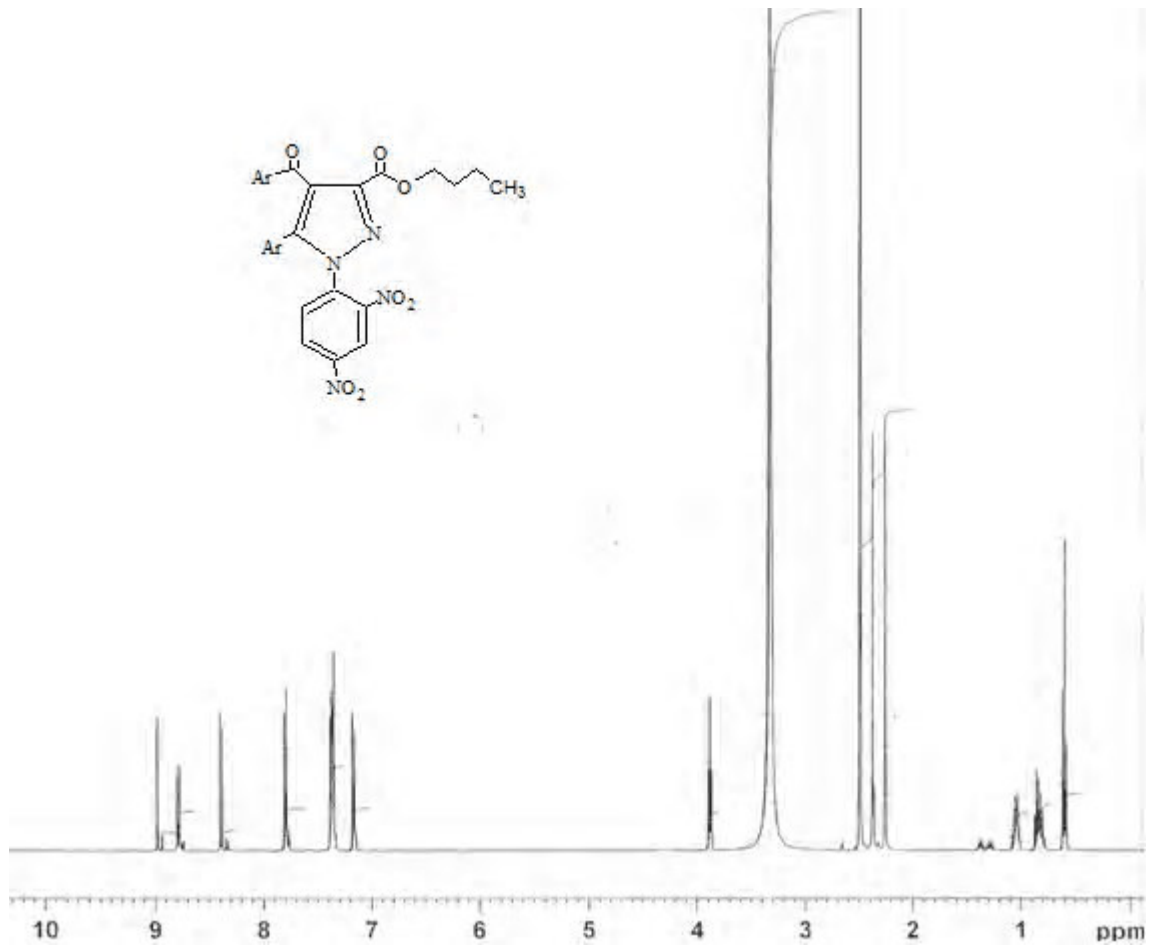
Şilifli bir balon içerisine **ST-3** bileşiği alındı üzerine susuz bütanol ve katalizör olarak piridin ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 18 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ürün kendiliğinden çöktü. Vakumlanarak süzülen ürün susuz bütanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen sarı iri kristaller P_2O_5 eşliğinde vakum desikatöründe kurutuldu. Yapılan TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan yeni ürünün (**ST-11**) elemental analiz sonucunda molekül formülü $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_7$ şeklinde belirlendi.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için yapılan diğer bir deneme ise **ST-1** başlangıç maddesi olarak alındı. Yapılan TLC kontrolü neticesinde diğer denemelerde elde edilen ürün (**ST-11**) ile aynı olduğu anlaşıldı. Ancak verimin daha düşük olduğu görüldü.

Şekil 3.31'de verilen **ST-11** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3088 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 2959 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1722 ve 1674 cm^{-1} aralığındaki şiddetli bandlar ise karbonil grupları titreşimlerine aittir [86,90]. 1601 - 1408 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler ise fenil ve pirazol halkaları $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimlerini, 1370 cm^{-1} 'deki pikler ise C-O-C gerilme titreşimlerine karşılık gelir [87,88].



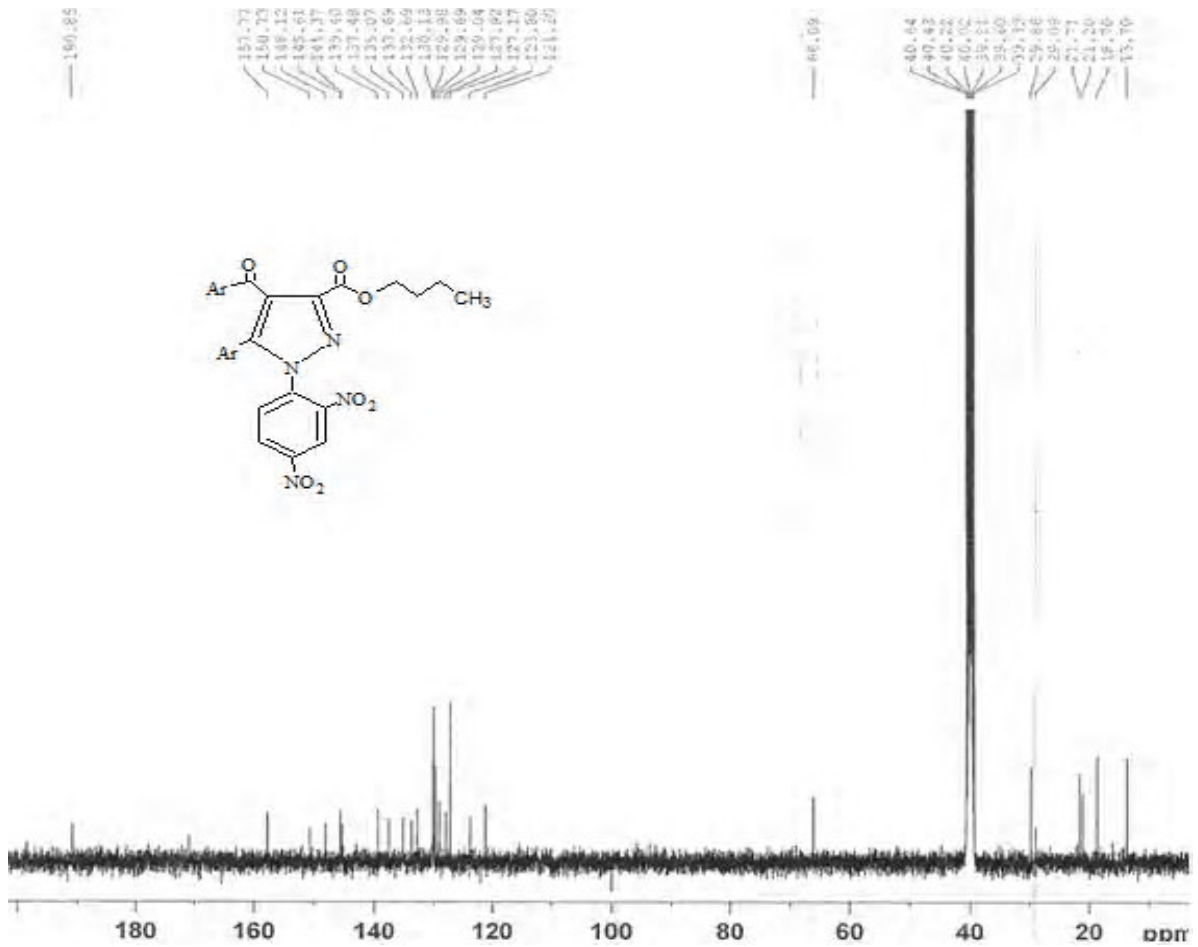
Şekil 3.31. ST-11 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.32. ST-11 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 3.32’de verilen **ST-11** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 400 MHz’de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 9.00-7.12 (t.d.: 8.87-7.45) ppm’de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara, δ : 3.85 (t.d: 4.35) ppm’de görülen triplet pik metilen grubu protonlarını, δ : 2.54, 2.21 (t.d: 2.41-2.36) ppm’de görülen pik aromatik halkaya bağlı metil grubu protonlarını, δ : 1.10 (t.d: 1.63) ppm’de görülen pentet ikinci metilen grubuna ait protonları, δ : 0.80 (t.d: 0.96) ppm’de görülen heptet üçüncü metilen grubu protonlarını, δ : 0.60 (t.d: 0.97) ppm’de görülen triplet pik ise metil grubu protonlarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	9.00-7.12	3.85	2.54, 2.21	1.10	0.80	0.60
İntegrasyon (proton sayısı) :	11	2	6	2	2	3

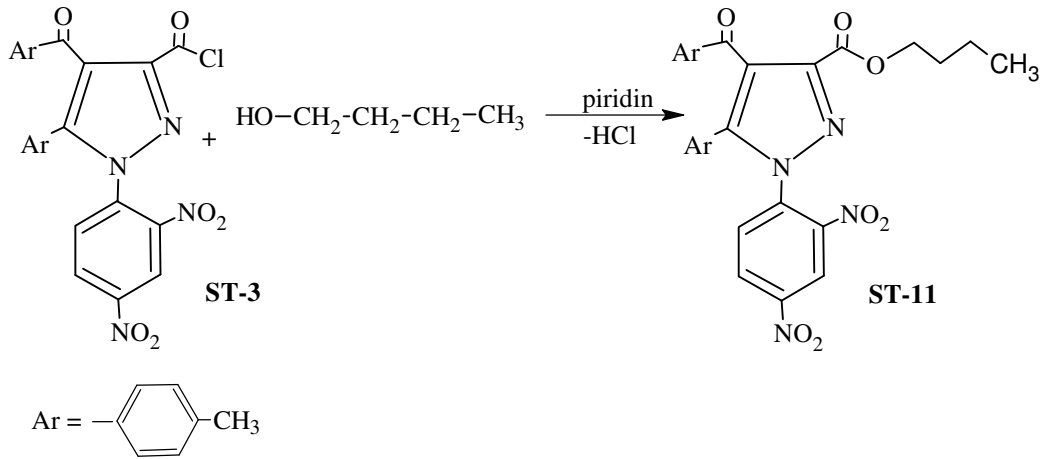


Şekil 3.33. **ST-11** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

Şekil 3.33'de **ST-11** bileşiğinin DMSO'da çözülerek, 100 MHz'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

- Ar-C=O : 190.85 (t.d.: 212.66) ppm,
 O-C=O : 170.20 (159.35) ppm,
 C_{Ar} : 157.77-121.20 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,
 O-CH₂ : 66.09 (t.d.: 64.78) ppm,
 CH₂ : 29.86 (t.d.: 30.43) ppm,
 2 x CH₃ : 21.71, 21.20 (t.d.: 2.13-20.99) ppm,
 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$: 18.70 (t.d.: 19.19) ppm,
 $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$: 13.70 (t.d.: 13.73) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre reaksiyonda pirazolkarboksilik asit klorüründen 1 mol HCl ayrılmakta ve reaksiyon elektrofilik substitüsyon tarzında yürümektedir. Buna göre **ST-11** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve IUPAC sistemine göre adlandırılması: Bütil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilat şeklindedir.

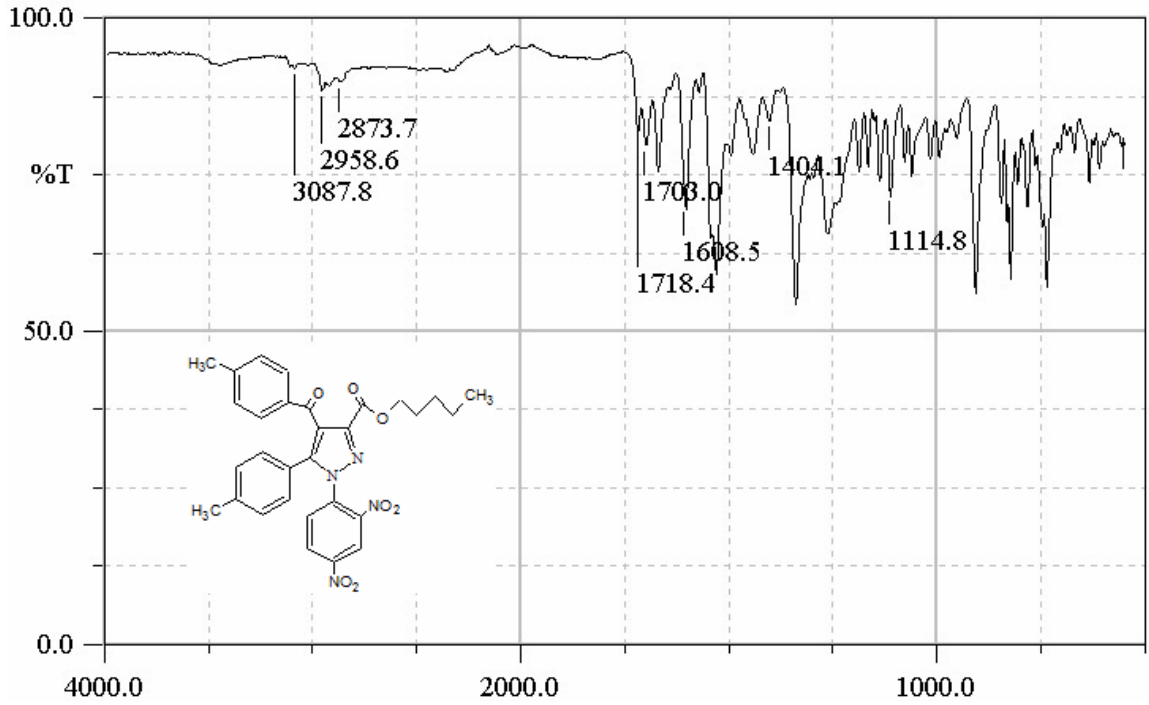


3.8.5. ST-3 Bileşiği ile Pentanol'ün Reaksiyonu

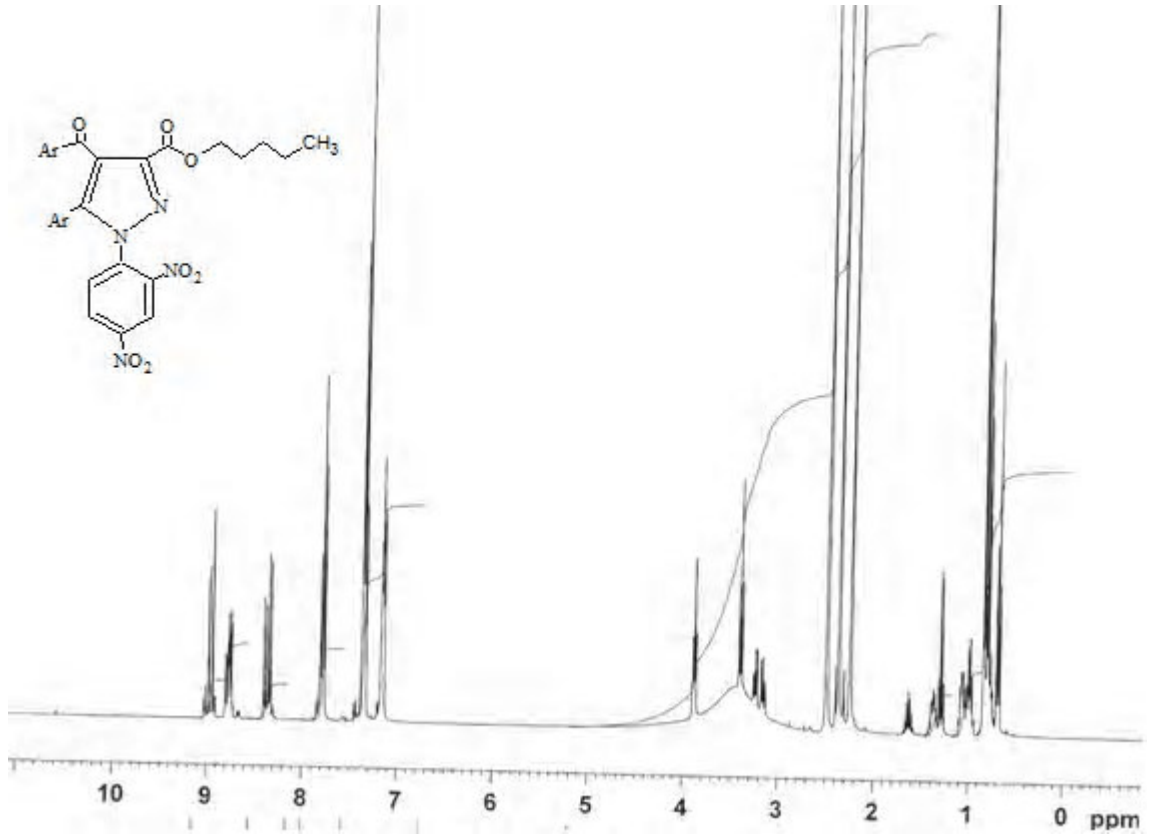
ST-3 Bileşiği reaksiyon balonuna alınıp üzerine susuz pentanolün aşırısı konuldu. Ortama katalizör olarak 1-2 damla piridin eklendi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 17 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ortama seyreltik HCl eklendi. Çöken sarı renkli ham ürün süzöldükten sonra yapılan

kristallendirme denemelerinde en uygun çözücünün pentanol olduğu tespit edildi ve kristallendirildi. Saf, sarı renkli ürün P_2O_5 eşliğinde vakum desikatöründe kurutuldu. Yapılan TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan yeni ürünün (**ST-12**) elementel analiz sonucunda molekül formülünün $C_{30}H_{28}N_4O_7$ şeklinde olduğu tespit edildi.

Şekil 3.34’de verilen **ST-12** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3088 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerine ve 2959 cm^{-1} ’deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grubu titreşimleri ise $1718 - 1675\text{ cm}^{-1}$ aralığında şiddetli pikler olarak görülür [86-90]. $1609-1434\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise fenil ve pirazol halkaları $C=C$ ve $C=N$ çift bağı gerilme titreşimleri, 1365 cm^{-1} ’deki pik ise C-O-C gerilme titreşimleridir [87,88].



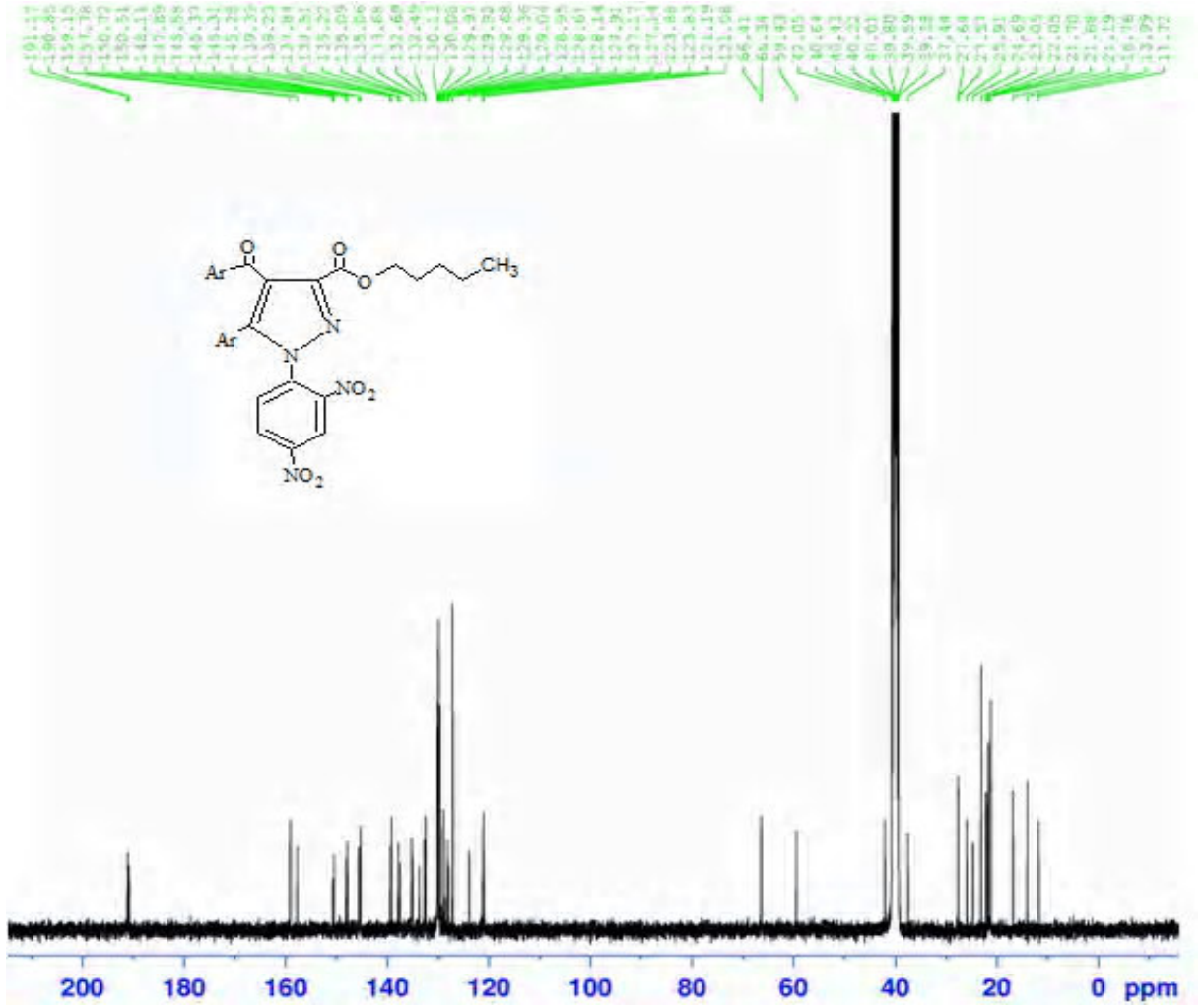
Şekil 3.34. **ST-12** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.35. **ST-12** Bileşiğinin H-NMR Spektrumu

Şekil 3.35’de verilen **ST-12** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 400 MHz’de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 9.05-7.12 (t.d.: 8.87-7.46) ppm’de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara, δ : 3.77 (t.d: 4.28) ppm’de görülen triplet pik metilen grubu protonlarını, δ : 2.48, 2.20 (t.d: 2.42, 2.36) ppm’de görülen pik aromatik halkaya bağlı metil grubu protonlarını, δ : 1.65 (t.d: 1.60) ppm’de görülen pentet diğer metilen grubuna ait protonları, δ : 1.30 (t.d: 1.39) ppm ve δ : 1.08 (t.d: 1.32)’de görülen heptetler yine metilen grubu protonlarını, δ : 0.87 (t.d: 0.89) ppm’de görülen pik ise metil grubu protonlarını göstermektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	9.05-7.12	3.77	2.48, 2.20	1.65	1.30	1.08	0.87
İntegrasyon (proton sayısı) :	11	2	6	2	2	2	3

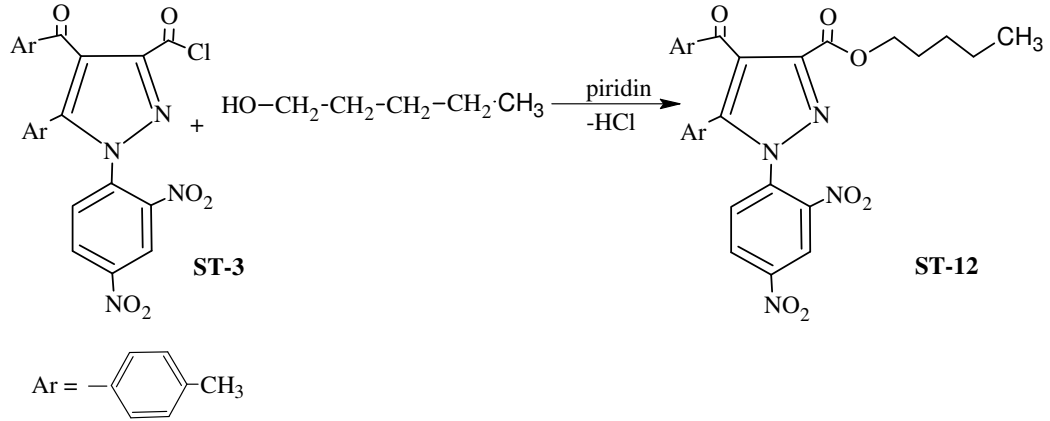


Şekil 3.36. **ST-12** Bileşiğinin C^{13} -NMR Spektrumu

Şekil 3.36’da görülen **ST-12** bileşiğinin DMSO’da çözülerek 100 MHz’de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

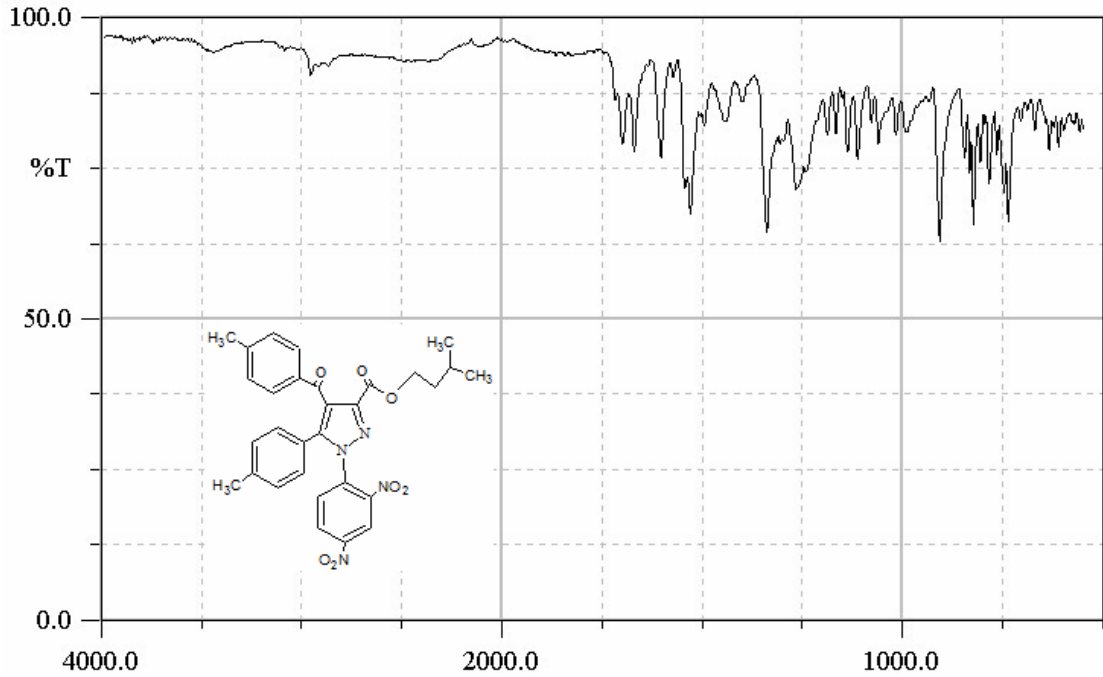
- Ar-C=O : 191.17 (t.d.: 212.66) ppm,
- O-C=O : 170.15 (165.71) ppm,
- C_{Ar} : 159.15-121.08 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,
- O-CH₂ : 66.41 (t.d.: 64.38) ppm,
- CH₂ : 59.60 (t.d. : 58.42) ppm,
- 2 x CH₂ : 27.64, 27.57 (t.d.: 27.90, 27.45, 21.65) ppm,
- 2 x Ph-CH₃ : 21.68, 21.19 (t.d.: 21.45, 20.99) ppm,
- CH₃ : 13.99 (t.d.: 13.70) ppm.

Bu spektral veriler ve elementel analiz sonuçlarına göre reaksiyonda pirazol karboksilik asit klorüründen 1 mol HCl ayrılmakta ve reaksiyon nükleofilik substitüsyon tarzında yürümektedir. Buna göre **ST-12** bileşiğinin reaksiyon denklemi ve IUPAC adlandırması: Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklinde yapılır



3.8.6. ST-3 Bileşiği ile i-Pentanol'ün Reaksiyonu

ST-3 Bileşiği reaksiyon balonuna alınıp üzerine susuz i-pentanol konuldu. Katalizör olarak ortama birkaç damla piridin ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 24 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon soğumaya bırakıldı. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ortama seyreltik HCl ilave edildi. Çöken ürün vakumda süzöldükten sonra elde edilen sarı renkli ham ürün için yapılan kristallendirme denemelerinde en uygun çözücünün i-propanol olduğu tespit edildi ve kristallendirildi. Saf, sarı renkli ürün P₂O₅ eşliğinde vakum desikatöründe kurutuldu. Yapılan TLC kontrolü ve erime noktası tayini ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan yeni ürünün (**ST-13**) elementel analiz sonucunda molekül formülünün C₃₀H₂₈N₄O₇ şeklinde olduğu tespit edildi.

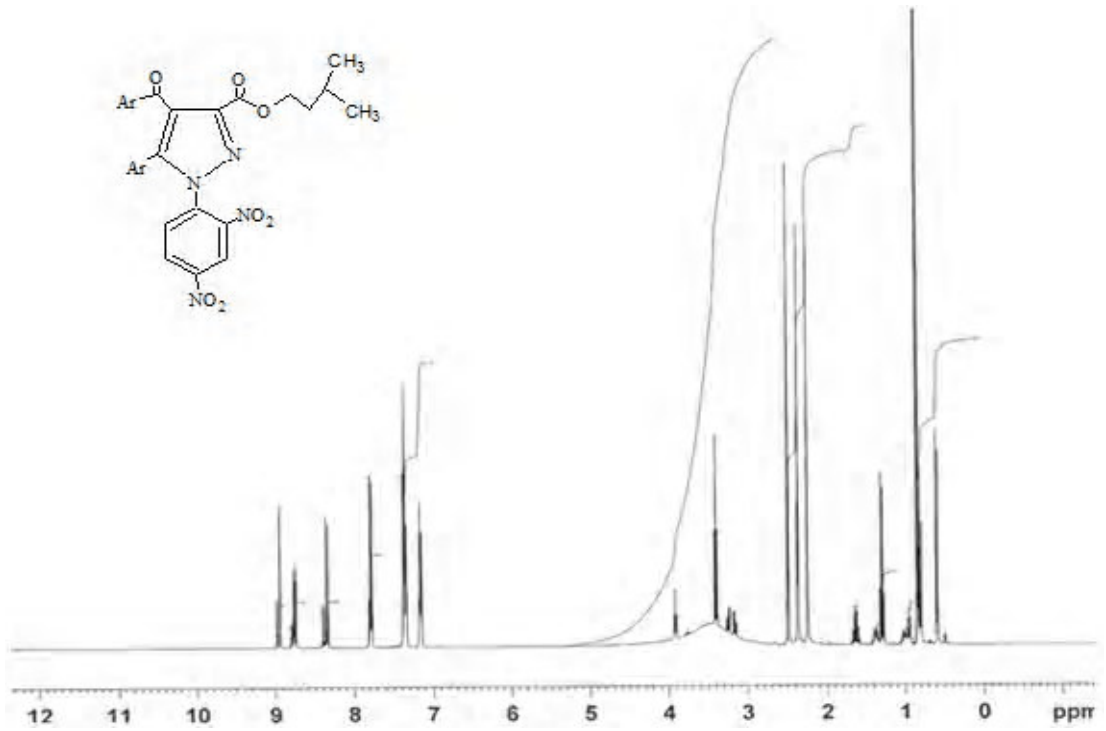


Şekil 3.37. **ST-13** Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

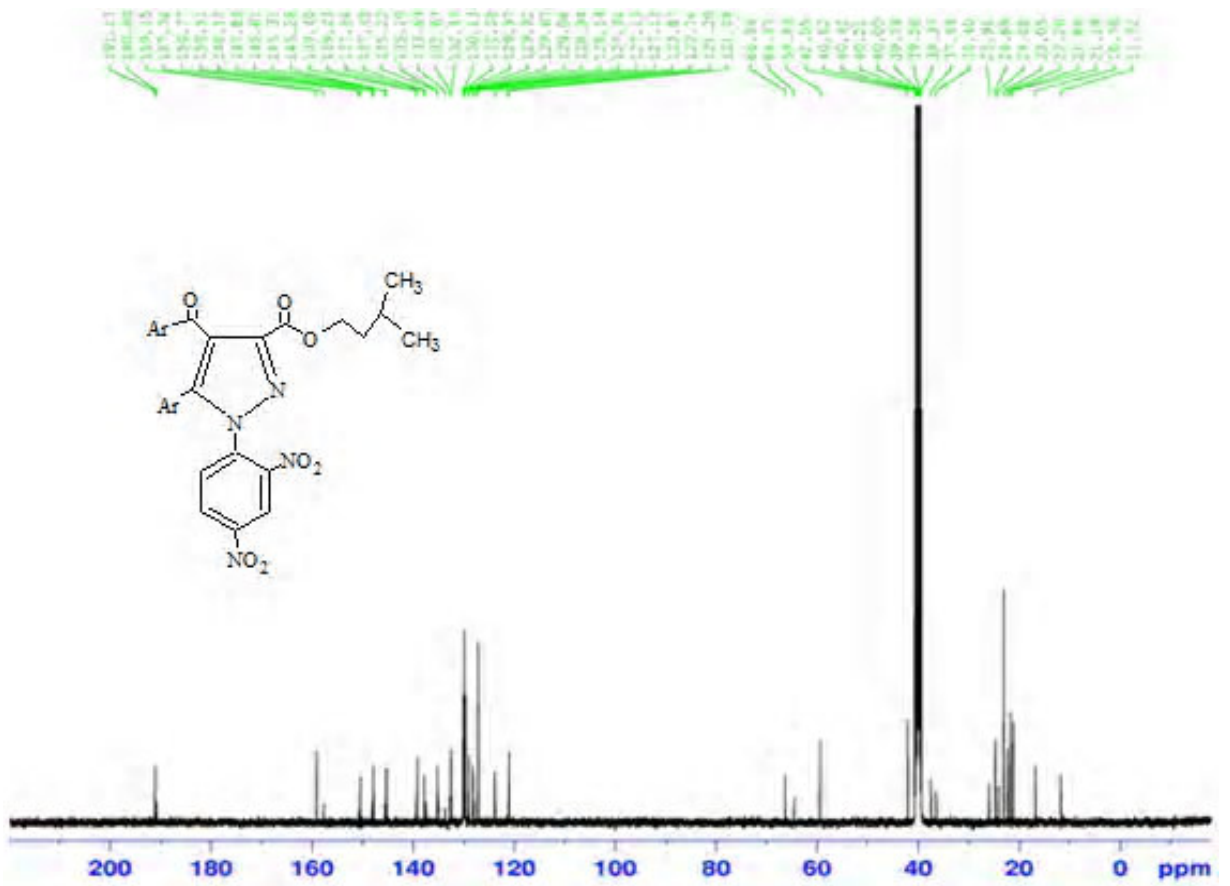
Şekil 3.37 'de verilen **ST-13** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3088 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine ve 2951 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grubu titreşimleri ise 1699 ve 1670 cm^{-1} de şiddetli band olarak görülür [86,90]. 1604 - 1460 cm^{-1} arasında kalan bölgedeki pikler ise fenil ve pirazol halkaları $\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{N}$ çift bağı gerilme titreşimleri, 1325 cm^{-1} 'deki pik ise C-O-C gerilme titreşimleridir [87,88].

Şekil 3.38'de verilen **ST-13** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 400 MHz 'de alınan ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde δ : 8.95 - 7.17 (t.d.: 8.87 - 7.45) ppm'de görülen çoklu pikler aromatik halkalardaki protonlara, δ : 3.80 (t.d: 4.30) ppm'de görülen triplet pik ilk metilen grubu protonlarını, δ : 2.41 , 2.22 (t.d: 2.41 - 2.36) ppm'de görülen pik aromatik halkaya bağlı metil grubu protonlarını, δ : 1.65 (t.d: 1.63) ppm'de görülen pentet ikinci metilen grubuna ait protonları, δ : 1.35 (t.d: 1.41 - 1.34)'de görülen multipllet metin grubu protonlarını, δ : 0.80 (t.d: 0.89) ppm'de görülen pik ise metil grubu protonlarını göstermektedir. Diğer pikler safsızlıktan ileri gelmektedir. Bu spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analiz ile uyum içerisindedir.

Kimyasal Kayma (δ = ppm):	8.95-7.17	3.80	2.41, 2.22	1.65	1.35	0.80
İntegrasyon (proton sayısı) :	11	2	6	2	1	6



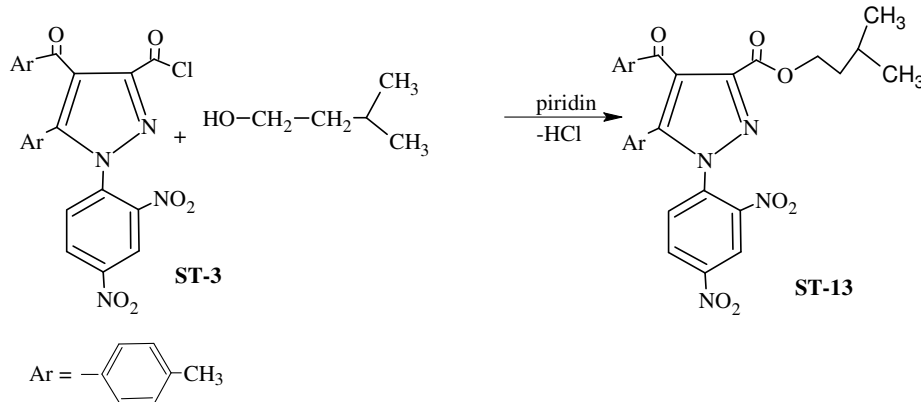
Şekil 3.38. ST-13 Bileşiğinin H-NMR Spektrumu

Şekil 3.39. ST-13 Bileşiğinin C^{13} -NMR Spektrumu

Şekil-3.39'da **ST-13** bileşiğinin DMSO'da çözülerek 100 MHz'de alınan ^{13}C -NMR spektrumu verilmiştir. Molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri aşağıdaki gibi yorumlanmıştır.

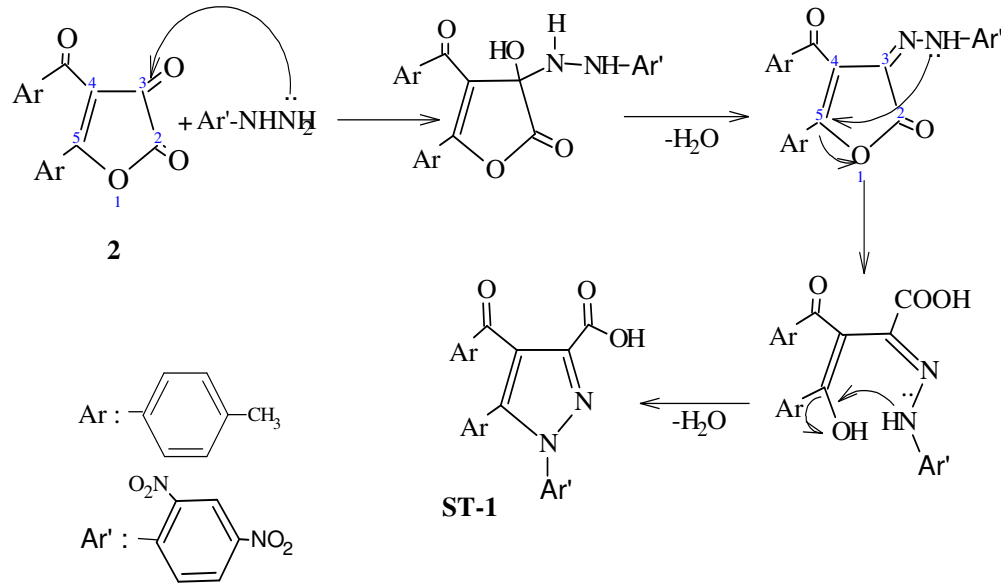
- Ar-C=O : 191.17 (t.d.: 212.66) ppm,
 O-C=O : 170.25 (160.09) ppm,
 C_{Ar} : 150.17-121.08 (t.d.: 151.57-113.46) ppm,
 O-CH₂ : 66.34 (t.d.: 64.50) ppm,
 2 x CH₂ : 36.40- 2891 (t.d.: 35.62-28.79) ppm,
 CH : 24.69 (t.d.: 28.10) ppm,
 2 x CH₃ : 23.05, 22.26 (t.d.: 22.53) ppm,
 2xPh-CH₃ : 21.68, 21.19 (t.d.: 21.13, 20.99) ppm.

ST-13 bileşiğinin reaksiyon denklemi ve IUPAC adlandırması: i-Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat şeklinde yapılır.



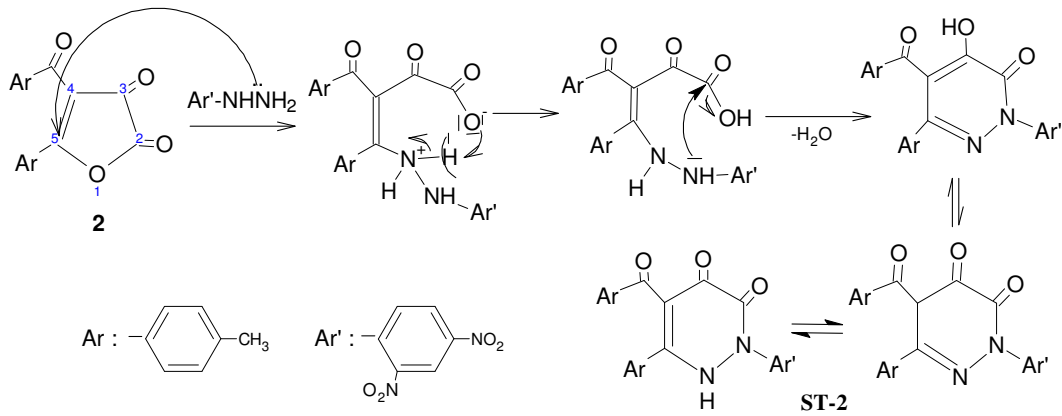
3.9. ST-1 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması

ST-1 Bileşiğinin oluşum reaksiyonu **2** bileşiğinin 3 nolu karbonil gurubuna 2,4-dinitrofenil hidrazinin nükleofilik atağı ile başlamakta, ardından yapıdan 1 mol su ayrılması ile hidrazon türevi araürün meydana gelmektedir. Daha sonra ise kararsız olan bu yapıdan NH grubunun 5 nolu elektrophilik karbona atağıyla ikinci mol su ayrılmakta ve pirazol-3-karboksilik asit türevi orijinal ürün oluşmaktadır.



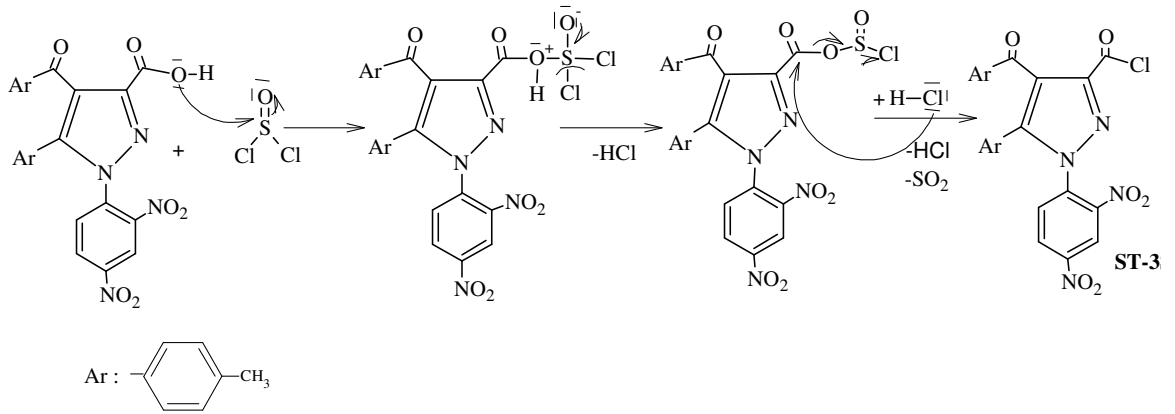
3.10. ST-2 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması

ST-2 Bileşiği, 2 bileşiğinin 5 nolu elektrophilic karbonuna 2,4-dinitrofenil hidrazinin nükleofilik atağı ve ardından yapıdan 1 mol su ayrılması ile oluşmaktadır.



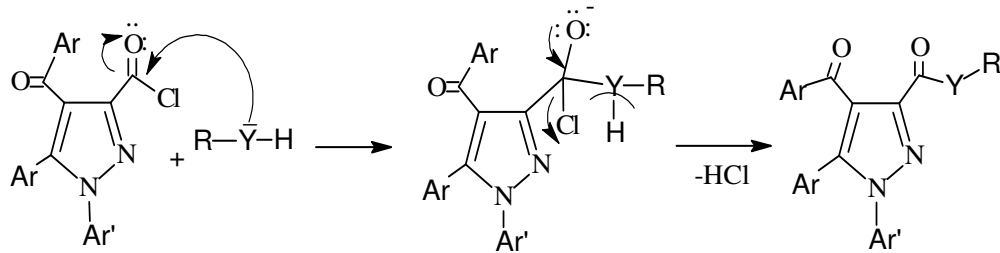
3.11. ST-3 Bileşiğinin Muhtemel Oluşum Mekanizması

Oldukça aktif bir başlangıç maddesi olan ST-3 bileşiğinin oluşum reaksiyonu pirazol karboksilik asit türevi ürün ile tiyonil klorürün iç nükleofilik sübstitüsyon reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir.



3.12. ST-4, ST-13 Bileşiklerinin Muhtemel Oluşum Mekanizması

Aşağıdaki mekanizmadan da görüldüğü gibi reaksiyon **ST-3** bileşiğine aminlerin veya alkollerin nükleofilik atağı ile başlamakta ardından yapıdan bir mol HCl ayrılmaktadır. Bu reaksiyonlar ile ester ve amit türevi bileşikler meydana gelmektedir [8,12-15].



	ST ₄	ST ₅	ST ₆	ST ₇	ST ₈	ST ₉	ST ₁₀	ST ₁₁	ST ₁₂	ST ₁₃
Y	NH	NH	N	O	O	O	O	O	O	O
R	Ph	C ₆ H ₁₁	(i-Pr) ₂	Me	Et	Pr	i-Pr	Bu	Amil	i-Amil

4. BÖLÜM

BULGULAR

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

4.1. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit (ST-1):

0.50 g (1.6 mmol) **2** bileşiği 30 mL toluende çözülür. Üzerine 0.32 g (1.6 mmol) 2,4-dinitrofenil hidrazin ilave edilir, CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, ısıtıcı üzerinde 45 dk ısıtılır. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra çöken ürün süzülerek alınır ve toluenden kristallendirilerek saflaştırılır. Vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ürün: 0.36 g, verim: % 76'dir. E.N.: 156 °C'dir.

Molekül formülü : C₂₅H₁₈N₄O₇ (486.43 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	61.73	3.73	11.52
Bulunan	%	:	62.06	4.18	11.29

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3162 (-OH), 3026, 2874 (arom.,alif. C-H), 1695, 1659 (C=O),
1605, 1533, 1498, 1448, 1435 (arom. C[≡]C, C[≡]N).

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm): 9.06-6.96 (arom.-H),
2.41-2.28 (arom.-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): Ar-C=O : 193.28, HO-C=O : 158.29,
 C_{Ar} : 153.72-120.91, 2 x CH_3 : 21.78, 21.21.

4.2. 4-Hidroksi-5-(4-metilbenzoil)-6-(4-metilfenil)-2-(2,4-dinitrofenil)-piridazin-3(2H)-on (ST-2):

0.50 g (1.6 mmol) **2** bileşiği 30 mL benzende çözülür. Üzerine 0.32 g (1.6 mmol) 2,4-dinitrofenilhidrazin ilave edilir ve CaCl_2 kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 2 saat kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken ürün vakumda süzülür. Ham ürün toluenden kristallendirilerek saflaştırılır. 0.22 g, verim: % 46. E.N.: 238 °C'dir.

Molekül formülü : $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$ (MA: 486.43 g/mol).

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	61.73	3.73	11.52
Bulunan	%	:	62.20	4.01	12.38

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3288 (O-H\N-H), 3086, 2976 (arom, alif. C-H),
 1786, 1689 (-C=O),
 1602-1450 (arom. $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 10.30 (OH\NH), 8.90-7.11 (arom-H),
 2.31-2.19 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm) : Ar-C=O : 188.78, (C-O-H,C=O) : 177.70, 170.69,
 C_{Ar} : 159.77-115.04 2x CH_3 : 21.67,21.57.

4.3. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilik asit klorürü (ST-3):

0.3 g (0.6 mmol) **ST-1** bileşiği bir balon içerisine konulur. Üzerine tiyonil klorürün aşırısı ilave edilir. 7 Saat 80°C'de su banyosunda kaynatılır. Elde edilen ham ürün 3:1 oranında sikloheksan-toluen karışımından kristallendirilir. 0.25 g, verim: % 81. E.N.: 160 °C'dir.

Molekül formülü : $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}$ (MA: 504.87 g/mol).

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	59.47	3.39	11.10
Bulunan	%	:	58.97	3.45	11.34

FTIR (ATR, cm^{-1}) 3082 (arom. CH), 2951 (alif. C-H),
1791-1662 (C=O), 1600-1438 (arom. $\text{C}^{\equiv}\text{C}$ ve $\text{C}^{\equiv}\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 8.98-7.11 (arom.-H), 2.29-2.25 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : Ar-C=O : 191.16, Cl-C=O : 159.15,
 C_{Ar} : 150.52-121.09, $2\times\text{CH}_3$: 21.68-21.19.

4.4. N-Fenil1-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksamid (ST-4):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL ksilende çözülür. Üzerine 0.06 mL (1 mol) anilin ilave edilir. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda ksilen rotavapordan atılır ve kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzildükten sonra etil alkolden kristallendirilir. Vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde kurutulur. Ürün: 0.18 g, verim: % 50'dir. E.N.: 198 °C'dir.

Molekül formülü : $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_6$ (596.62 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	66.30	4.13	12.41
Bulunan	%	:	65.95	4.04	12.34

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3103 (-NH), 3018 (arom. C-H), 2959 (alif. CH),
1674 (C=O), 1601-1450 (arom. $\text{C}^{\equiv}\text{C}$, $\text{C}^{\equiv}\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): 10.67 (-NH), 8.85-7.12 (arom-H), 2.55-2.19 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm): Ar-C=O : 190.86, NH-C=O : 153.05,

C_{Ar} : 148.13-120.75, $2 \times CH_3$: 21.72-21.17.

4.5. 4-(4-Metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-Dinitrofenil)-N-sikloheksil-1H-pirazol-3-karboksamid (ST-5):

0.3 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL ksilende çözülür. Üzerine 0.05 mL (0.6 mmol) sikloheksil amin ilave edilir. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde $CaCl_2$ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda ksilen rotavapordan atılır ve kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzülükten sonra etil alkolden kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.21 g, verim: % 58'dir. E.N.: $156^\circ C$ 'dir.

Molekül formülü : $C_{31}H_{29}N_5O_6$ (605.69 g/mol)

Bileşen	%	C	H	N
Hesaplanan	%	65.60	5.15	16.91
Bulunan	%	66.11	4.80	16.15

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3354-3111 (O-H/N-H), 3054 (arom. C-H), 2943 (alif. CH),
1655-1616 (C=O), 1600-1423 (arom. $C=C$, $C=N$).

1H -NMR (DMSO, δ , ppm) : 8.85-7.38 (arom.H), 3.80 (CH_3), 1.98-1.10 (s-hekz. $-CH_2-$).

^{13}C -NMR (DMSO, δ , ppm): NH-C=O : 171.18, C_{Ar} : 158.87-116.03,
-CH : 51.67, s-Hex.C : 32.02, 25.31, 24.40.

4.6. 1-(2,4-Dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-N-diizopropil-1H-pirazol-3-karboksamid (ST-6):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL ksilende çözülür. Üzerine 0.06 mL (0.6 mmol) diizopropil amin ilave edilir. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde $CaCl_2$ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Bu süre sonunda ksilen rotavapordan atılır ve kalan yağimsı kısım üzerine mutlak eter ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzülerek benzen-petrol eteri

karışımından (4:1) kristallendirildikten sonra P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.22 g, verim: % 66'dır. E.N.: 197°C'dir.

Molekül formülü : C₃₁H₃₁N₅O₆ (569.60 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	73.79	4.38	13.35
Bulunan	%	:	73.70	4.66	13.85

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3080 (arom. C-H), 2966-2873 (alif.CH),
1670-1647 (-C=O), 1597-1450 (arom. C[≡]C, C[≡]N).

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm): 8.80-7.12 (arom.H), 2.65 (-CH),
2.35-2.21 (Ph-CH₃), 1.40 (CH₃), 0.79 (CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm) : Ar-C=O: 192.55, N-C=O : 170.90, C_{Ar}: 160.07-120.18,
2 x CH : 48.54, 2 x CH₃ : 21.59-21.18,
CH-CH₃ : 19.26, 11.32.

4.7. Metil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1-H-pirazol-3-karboksilat (ST-7):

0.30 g (0.6 mmol) ST-3 bileşiği 30 mL metil alkolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır. Süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzülükten sonra metil alkolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.30 g, verim: % 60'dir. E.N.: 184°C'dir.

Molekül Formülü : C₂₆H₂₀N₄O₇ (500.49 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	62.40	4.04	11.20
Bulunan	%	:	62.60	3.94	11.05

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3064 (arom. C-H), 2974 (alif. C-H), 1722, 1659 (C=O),
1610-1450 (arom. C=C ve C=N), 1256 (-C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : 9.00-7.25 (arom-H), 3.43 (-OCH₃), 2.38-2.25 (Ph-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : Ar-C=O : 190.84, O-C=O : 177.80,
C_{Ar} : 158.10-121.25, OCH₃ : 53.10, 2xCH₃ : 21.72-21.20.

4.8. Etil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilat (ST-8):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL etil alkolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır. Süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzildikten sonra etil alkolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.28 g, verim: % 55'dir. E.N.: 153°C'dir.

Molekül formülü : C₂₇H₂₂N₄O₇ (514.48 g/mol)

Bileşen	%	C	H	N
Hesaplanan	%	63.03	4.31	10.89
Bulunan	%	62.26	4.54	11.37

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3072 (arom. C-H), 2974 (alif. (CH)), 1734 (O-C=O),
1651 (Ar-C=O), 1601-1415 (arom. C=C ve C=N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : 9.18-7.10 (arom.H), 4.00 (-CH₂),
2.30-2.40 (Ph-CH₃), 0.85 (-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm) : Ar-C=O : 191.13, O-C=O : 170.89, C_{Ar} : 158.03-112.94,
CH₂ : 62.22, 2 x CH₃ : 21.69-21.24, CH₂-CH₃ : 13.67.

4.9. Propil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilat (ST-9):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL propanolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır. Süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzöldükten sonra propanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.21 g, verim: % 66'dir. E.N.: 104°C'dir.

Molekül Formülü	:	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₇	(528.51 g/mol)
Bileşen	%	:	<u>C</u> <u>H</u> <u>N</u>
Hesaplanan	%	:	63.63 4.58 10.60
Bulunan	%	:	63.21 4.85 11.20

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3088 (arom. C-H), 2959 (alif. C-H),
1703, 1674 (-C=O), 1605-1446 (arom. C=C ve C=N).

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm) : 8.85-7.12 (arom.H), 3.40 (-OCH₂),
2.35-2.21 (Ph-CH₃), 1.50-1.20 (-CH₂-CH₃),
0.88 (-CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm) : Ar-C=O : 191.17, O-C=O : 170.25,
C_{Ar} : 159.15-121.09, O-CH₂ : 60.82, CH₂ : 23.05,
2 x CH₃ : 21.68-21.19, CH₂-CH₃ : 10.86.

4.10. İzopropil-1-(2,4-dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1H-pirazol-3-karboksilat (ST-10):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL i-propil alkolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır. Süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık

1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzildükten sonra i-propil alkolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.23 g, verim: % 73'dir. E.N.: 124°C'dir.

Molekül formülü	:	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₇ (528.51 g/mol)			
Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	63.63	4.58	10.60
Bulunan	%	:	63.09	4.78	11.12

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3096 (arom. C-H), 2959 (alif-CH), 1722-1674 (C=O),
1602-1375 (arom. C=C ve C=N), 1346 (-C-O-C).

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm) : 8.95-7.12 (arom.H), 3.85 (OCH₂),
2.40-2.21 (Ph-CH₃), 1.04-1.02 (CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm) : Ar-C=O : 191.17, O-C=O : 170.89,
C_{Ar}: 159.14-121.09, O-CH: 62.47, 2xCH₃ : 25.93,
2 x CH₃ : 21.68-21.19.

4.11. Bütil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilat (ST-11):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL bütanolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır. Süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzildükten sonra bütanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.23 g, verim: % 73'dir. E.N.: 142°C'dir.

Molekül Formülü	:	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₇ (542.54 g/mol)			
Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	64.20	4.83	10.33
Bulunan	%	:	63.71	5.00	9.99

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3088 (arom. C-H), 2959 (alif. C-H), 1722, 1674 (-C=O),
1601-1408 ($\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$), 1370 (-C-O-C).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, δ , ppm) : 9.00-7.12 (arom. C-H), 3.85 (CH_2), 2.54-2.21 (Ph- CH_3),
1.10 (- CH_2CH_2), 0.80 (- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.60 (- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm) : Ar-C=O : 190.85, O-C=O : 170.20,
 C_{Ar} : 157.77-121.20, O- CH_2 : 66.09, CH_2 : 29.86,
2x CH_3 : 21.71-21.20, CH_2 - CH_3 : 18.70, CH_2CH_3 : 13.70.

4.12. Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-karboksilat (ST-12) :

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL pentanolde çözülür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl_2 başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır ve bu süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzülükten sonra pentanolden kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.24 g, verim: % 72'dir. E.N.: 120°C 'dir.

Molekül Formülü : $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$ (556.56 g/mol).

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	64.74	5.07	10.07
Bulunan	%	:	63.18	5.32	10.47

FT-IR (ATR, cm^{-1}) : 3088 (arom. C-H), 2959 (alif-CH), 1718-1675 (C=O),
1609-1434 ($\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$), 1365 (-C-O-C).

H-NMR (DMSO, δ , ppm) : 9.05-7.12 (arom. C-H), 3.77 (- OCH_2), 2.48-2.20 (Ph- CH_3),
1.65 (O- CH_2CH_2), 1.30-1.08 (CH_2CH_2), 0.87 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, δ , ppm) : Ar-C=O : 191.17, O-C=O : 170.15,
 C_{Ar} : 159.15-121.08, O- CH_2 : 66.41, CH_2 : 59.60,
2 x CH_2 : 27.64, 27.57,
2 x CH_3 : 21.68-21.19, CH_2 - CH_3 : 13.99.

4.12. i-Pentil 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilat (ST-13):

0.30 g (0.6 mmol) **ST-3** bileşiği 30 mL i-pentanolde çözüdür. 2-3 Damla piridin katalizörlüğünde CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Daha sonra 24 saat reaksiyon soğumaya bırakılır ve bu süre sonunda seyreltik HCl ilave edilir. Yaklaşık 1 saat magnet ile karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün vakumda süzüldükten sonra i-pentanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe kurutulur. Ürün: 0.26 g, verim: % 78'dir. E.N.: 128°C'dir.

Molekül Formülü : C₃₀H₂₈N₄O₇ (556.56 g/mol).

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	64.74	5.07	10.07
Bulunan	%	:	64.32	4.72	10.39

FT-IR (ATR, cm⁻¹) : 3088 (arom. C-H), 2951 (alif-CH), 1699, 1670 (C=O),
1604-1460 (C=C ve C=N), 1325 (-C-O-C).

¹H-NMR (DMSO, δ, ppm) : 8.95-7.17 (arom.H), 3.80 (-OCH₂), 2.41-2.21 (Ph-CH₃),
1.65 (-CH₂-CH₃), 1.35 (-CH-CH₂), 0.80 (-CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO, δ, ppm) : Ar-C=O : 191.17, O-C=O : 170.25, C_{Ar} : 159.15-121.08,
O-CH₂ : 66.34, 2 x CH₂ : 36.40-28.91, CH : 24.69,
2 x CH₃ : 23.05, 22.26, 2 x Ph-CH₃ : 21.68, 21.19.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

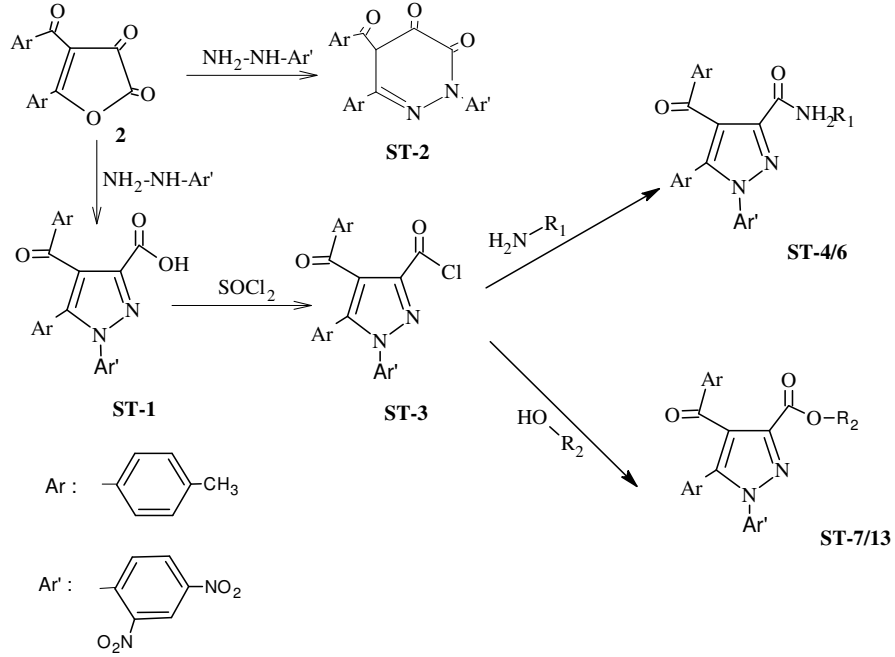
Bu çalışmada, öncelikli olarak heterosiklik bileşikler kimyasında aktif bir substrat olarak kullanılan furan türevi aktif lakton halkası içeren 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-2,3-furandion (**2**) bileşiği sentezlenmiş ve çeşitli reaktiflerle reaksiyonları çalışılmıştır. **2** Bileşiğinden çıkılarak sentezlenen 1-(2,4-dinitrofenil)-4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-1*H*-pirazol-3-karboksilik asit (**ST-1**) ve devamında elde edilen pirazol-3-karboksilik asit klorürü (**ST-3**) ise reaksiyonlarımız için birer başlangıç maddesi olarak kullanılmış olup sentezleri tezde açıklanmıştır. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin yapıları gerek elementel analiz gerekse FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-N-MR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. Elde edilen neticeler teorik ve literatür bilgileriyle karşılaştırılarak benzer veya farklı olan yönler ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Preparatif organik kimya açısından önemli bir başlangıç maddesi olan **ST-1** ve **ST-3** bileşiklerinin çeşitli aminlerle reaksiyonundan literatüre tamamen yeni, orijinal amit türevleri, alkollerle reaksiyonlarından ise ester türevi orijinal bileşikler kazandırılmıştır. Literatürdeki benzerlerine bakıldığında bu maddelerin de farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşikler olabileceği düşünülmektedir.

ST-1 ve **ST-2** bileşiklerinin sentez edilmesi bu çalışmanın ilk basamağını oluşturmuştur. **2** bileşiği 2,4-dinitrofenil hidrazin ile çeşitli şartlarda reaksiyona sokulmuştur. Kaynama noktası yüksek olan toluen ve ksilen gibi çözücülerde uzun süreli yapılan reaksiyonlardan **ST-1** ürünü elde edilmiş, benzen gibi daha düşük kaynama noktasına sahip çözücülerde yapılan reaksiyonlardan ise **ST-2** ürünü elde edilmiştir. Daha sonra ise **ST-1** bileşiğinin klorlanması ile **ST-3** ürünü sentezlenmiş ve bu bileşiğin amin ve alkol türevi bileşiklerle reaksiyonundan amit ve ester türevlerinin

sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar nükleofilik süstitüsyon reaksiyon mekanizması üzerinden yürümektedir.

Genel reaksiyon denklemi ve oluşan ürünler toplu olarak aşağıda verilmiştir.



	ST-4	ST-5	ST-6	ST-7	ST-8	ST-9	ST-10	ST-11	ST-12	ST-13
R ₁	-Ph	-C ₆ H ₁₁	(i-Pr) ₂	-	-	-	-	-	-	-
R ₂	-	-	-	-Me	-Et	-Pr	-i-Pr	-Bu	-Amil	-i-Amil

Yeni ürünlerin elde edildiği reaksiyonların verimi, E.N., renk ve kristallendirme çözücüsü aşağıda Tablo 5.1' de verilmiştir.

Sentez edilen bu yeni bileşikler ihtiva ettikleri aktif karbonil grupları nedeniyle, değişik reaksiyonlar için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. İndirgenme, azotlu ve oksijenli nükleofiller ile katılma reaksiyonlarına karşı oldukça uygun substrat olarak değerlendirilebilirler. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu tür reaksiyonları gerçekleştirmeye çalışacağız.

Bileşik	R	Verim %	Renk	Erime Noktası (°C)	Kristallendirme Vasıtası
ST-1	-	76	sarı	156	Toluen
ST-2	-	46	kırmızı	238	Toluen
ST-3	-	81	sarı	160	Sikloheksan-toluen
ST-4	Ph	50	sarı	198	Etil alkol
ST-5	C ₆ H ₁₁	58	sarı	156	Etilalkol
ST-6	(i-Pr) ₂	66	sarı	197	Benzen-Petrol eteri
ST-7	Me	60	sarı	184	Metil alkol
ST-8	Et	55	sarı	153	Etil alkol
ST-9	Pr	66	sarı	120	n-Propil alkol
ST-10	i-Pr	73	sarı	124	i-Propil alkol
ST-11	Bu	73	sarı	143	n-Butil alkol
ST-12	Amil	72	sarı	114	n-Pentil alkol
ST-13	i-Amil	78	sarı	117	i-Pentil alkol

Tablo 5.1. Sentez Edilen ST-1 – ST-13 Bileşiklerin Özellikleri

Sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece organik kimya açısından değil, anorganik ve analitik kimya açısından da önem arz etmektedir. Bu bileşiklerde yer alan oksijen ve/veya azot atomları üzerinden değişik metal katyonlarıyla şelat komplekslerinin sentezi de mümkün olabilir. Ayrıca, özellikle eser elementlerin zenginleştirilmesinde ligand olarak kullanılabilirler. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalarımıza yeni boyutlar kazandırabilir.

KAYNAKLAR

1. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akçamur, Y., Theoretical investigations on the mechanism of interaction of 4-formyl furan-2,3-dione and urea, J. Mol. Struct. (Theochem), 334, 165-171, 1995.
2. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., Experimental and theoretical investigations of functionalization and cyclization reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione with some acetanilides, Indian J. Chem., Vol. 36B, 1138-1147, 1997.
3. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1998.
4. Koca, İ., Yeni 2,3-Furan-Dion Türevi Bileşiklerin Sentezi ve Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 2003.
5. 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.
6. Yıldırım, İ., Koca, İ., Synthesis, characterization and some reactions of novel 4-aryloyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, Kuwait J. Sci. Eng., 32(1), 49-60, 2005.
7. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., Reactions of 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-furandione with Aromatik Aminonucleophiles, Asian J. Chem., 18(2), 1261-1266, 2006.
8. 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.
9. Demir, E., 4-Benzoyl-1,5-Difenil-1H-Pirazol-3-Karboksilik Asit Klorürünün Bazı Ambident Nükleofillerle Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Fen Bil. Enstitüsü, Kayseri, 2004.
10. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reaction of 4-Benzoyl-1,5-Diphenyl-1H-Pyrazole-3-Carboxylic Acid and -Chloride with 2,3-Diaminopyridine, Molecules, 10, 559-571, 2005.

11. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E., Akçamur, Y. and Işık, Ş., 2,3,4,6-Tetraphenyl-2H-Pyrazolo[3,4-d]pyridazin-7(6H)-one, Acta Cryst. E, 60, 317-319, 2004.
12. Şener, A., Bildirici, İ., Synthesis and some reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-1-(2,4,6-trichlorophenyl)-1H-pyrazole-3-carboxylic acid, Turk J. Chem., 28, 149-156, 2004.
13. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., Experimental and Quantum-Chemical Calculations on Some 1H-pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate derivatives Formation, J. Mol. Struct-Theochem, 738 /1-3, 275-279, 2005.
14. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Synthesis and theoretical calculations of the 1H-pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate derivatives, Heterocyclic Commun., 11/3-4, 223-234, 2005.
15. Akbaş, E., Aslanoğlu, F., Synthesis and Some New 1H-Pyrazole, Pyridazin-3(2H)-one and Oxazin-4-one Derivates, Heteroatom Chem., 17, 8-12, 2006.
16. Bildirici, İ., Şener, A., Tozlu, İ., Further Derivates of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic Acid and Their Antibacterial Activities, Med. Chem. Res., 16, 418-426, 2007.
17. Wiesener, K., Beckert, R., Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen aquivalente als C₂ synthesebausteine für heterocyclen, wiss. Z. Techn. Üniv. Dresden, 36, 87-96, 1987.
18. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C. und Prewedourakis, E. Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
19. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., Prewedourakis, E. 149. Mitt: Über reaktionen mit cyclischen oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
20. Kollenz, G., Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 103, 947-950, 1972.
21. He-Xi C. and Kollenz G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, J. Heterocycl. Chem., 30, 501, 1992.
22. 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.

23. Bosshard, P., Eugster, C.H., *The Development of the Chemistry of Furans*, Academic Press, Newyork, 7, 377, 1966.
24. Allen, C.F., Abell, R.D., Nomington, J. B., *Org. Synth. Coll.*, Vol.I, 78-205, 1956.
25. 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.
26. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127. Mitt.: Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs, *Monatsh. Chem.*, 100, 540-544, 1969.
27. Winter, H.W, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg, 1980.
28. 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.
29. Wentrup, C., Kollenz, G., ¹³C- and ¹⁷O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds, *Proceedings of the Second International Symposium*, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
30. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815-823, 2001.
31. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat carbomethoxypivaloyl ketene-preparation and chemical reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
32. Tidwell, T.T., *Ketenes*, John Wiley & Sons, Inc., Newyork, Chapter, 4.6.1., pp., 227-254, 1995.
33. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -oxoketenes-Preparation and Chemistry, *Synthesis*, 1219-1248, 1994.
34. 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.
35. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A very simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
36. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., *J. Heterocycl. Chem.*, 27, 25-30, 1990.
37. Freiermuth, B., Wentrup, C., Direct observation of α -oxoketenes formed from 1,3-dioxin-4-ones and the enols of β -ketoesters, *J. Org. Chem.*, 56, 2286-2289, 1991.

38. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, C., Direct Observation of benzoilketenes, *Acta Chem. Scand.*, 46, 683-685, 1992.
39. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes, *Chem. Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
40. 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.
41. Meier, H., Lauer, W. und Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
42. 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.
43. 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.
44. 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.
45. 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-phenylthio-2-one, *Angew. Chem.*, 23, 800-802, 1984.
46. 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-tert-butyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, *J. Org. Chem.*, USSR Engl. Transl., 27, 1845-1858, 1991.
47. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1791-1794, 1993.
48. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Org. Prep. Proced. Int.*, 5(6), 261-264, 1973.

49. 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.
50. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffischen Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
51. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Kriwetz, G., Eine einfache synthese von 5-benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, *Synthesen von heterocyclen*, 53, 701-704, 1973.
52. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, K., von Schnering H.G. und Quast, H., Struktur der [4+1] cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, *Liebigs Ann. Chem.*, 73, 1801-1813, 1980.
53. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., Formacek, V., Quast, H., 1-Adukte von arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion undihrer produkte mit Nucleophilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 34, 1137-1164, 1984.
54. Terpetschnig, E., Photochemical reactions of five-membered heterocyclic 2,3-diones, *University of Graz*, 33, 1989.
55. Kollenz, G., Penn, G., Dolenz, G., Akçamur, Y., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., *Chem. Ber.*, 117, 1299-1309, 1984.
56. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Zur Reaktion heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden-Eine Synthesemöglichkeit für heteroanaloge-7-Desazoparin-systeme, *Chem. Ber.*, 117, 1310-1329, 1984.
57. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, E-M., Peters, K., von Schnering, H.G., Heteroanalogous deazapurines VIA novel 4+2 cycloaddition reactions of ketenimines, *Heterocycles*, 26(3), 625-631, 1987.
58. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., Reactions of cyclic oxalyl compounds, *Tetrahedron*, 54, 5025-8034, 1998.
59. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., Mechanistic investigations aided by isotopic labeling. 10. Investigations of novel furan-2,3-dion rearrangements by oxygen-1,4-labeling, *J. Org. Chem.*, Vol.56, No.1, 235-239, 1991.

60. 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.
61. 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], *J. Heterocycl. Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
62. 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.
63. 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.
64. 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.
65. Sarıpınar, E., 4-Benzoil-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1990.
66. Akçamur, Y., and Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proced. Int.*, 19, 52-56, 1987.
67. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, *Heteroat. Chem.*, 15(1), 9-14, 2004.
68. 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.
69. Yıldırım İ. and İlhan, İ. Özer, Functioanlization and cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-furandion. Experimental and Theoretical Investigations, *J. Heterocycl. Chem.*, 34, 4, 1047-1051, 1997.
70. 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.

71. Yıldırım, İ., Özdemir, N., Akçamur, Y., Dinçer, M. and Andaç, Ö., 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate, Acta Cryst., E61, o256-o258, 2005.
72. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of some pyrazole-3-carboxylic acid-hydrazide and pyrazolopyridazine compounds, Heterocycles, 42, 117, 2005.
73. Ceran, H., 4-(4-metilbenzoil)-5-(4-metilfenil)-furan-2,3-dion bileşiğinin bazı semikarbazonlarla reaksiyonları ve hidroliz çalışmaları, Bölüm 3, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 2007.
74. Saçmacı, M., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Novel Proponohydrazides and Their Hydrolysis Reactions, Turk J. Chem, 29, 401-407, 2005.
75. 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.
76. 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.
77. Akçamur, Y., 4-Benzoil-5-fenil-2,3-dihydrofuran-2,3-dion'un izosiyanatlar, hidrazonlar, azinler ve oksimler ile verdiği reaksiyonlar, Doçentlik Tezi, İstanbul Üniv., Fen Fak., Organik Kimya Kürsüsü, İstanbul, 1979.
78. Saçmacı, M., Bazı Visinal Diketo-Furan Sistemlerinin Hidrazonlar, İzosiyanatlar, Üretan'lar ile Reaksiyonlarının Deneysel ve Semiempirik Verileri, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 2002.
79. Saçmacı, M., Akçamur, Y., Products from the Reactions of 4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-furandione with aryl isocyanates, Asian J. Chem., 16(2), 877-883, 2004.
80. Tan, A., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
81. Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, J. Heterocyclic Chem., 41, 151-155, 2004.
82. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2,4,5- Substituted Furan-3(2H)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivates, Heteroatom Chem., 16, 235-241, 2005.

83. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Preparation and Characterization of Novel Pyrrol-3-ones Attached to α/β -Amino Acids Esters and Amides, *Amino Acids*, 31(4),397-401, 2006.
84. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümental Analiz, 112, Hacettepe Üniv. Yayınları, A-64, Ankara, 1993.
85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. Erdik, E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Bölüm 3-5, Ankara, 1993.
89. Williams, D.H., Fleming, J., *Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklarung*, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
90. Günzler, H, Böck, H., *IR-Spektroskopie, Eine, Eihführung*, 104-106, Verlag Chemie, Gmbh, D-6940 Weinheim, 1975.
91. Balcı, M., *Nükleer Manyetik Rezonans*, Metu Press-Yayımları, ODTÜ, Ankara, 50-360, 2000.
92. Macomber, R.S., *A Complete Introduction to Modern NMR Spektroskopy*, Wiley Inter Sci., 68-87, 1998.
93. ACD (Advanced Chemistry Development inc.) firmasının ^v4.5 "HNMR Spectrum Generator 4.5 ve CNMR Spectrum Generator 4.5 CHEMIST'S VERSION" bilgisayar program CD'si, made in Canada.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şenay TÜRKBEN
Baba Adı : Süleyman
Ana Adı : Fatma
Doğum Yeri : NEVŞEHİR
Doğum Tarihi : 29/03/1984

İlk, orta ve lise öğrenimini Kayseri’de tamamladıktan sonra, 2001 yılında Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü kazandı, 2005 yılında mezun oldu. 2006 Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde Yüksek Lisans’a başladı.

Adres: Beyazşehir mah. 821.sok. no:7/25

Kocasinan/KAYSERİ

Tel : 0352 2511979

E-mail: senayturkben@hotmail.com.