

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1-AMİNO-5-BENZOİL-4-FENİL-1H-PİRİMİDİN-2-ON/-
TIYON BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ
İZOTİYOSİYANATLARLA REAKSİYONLARI VE
HALKA KAPANMASI ÇALIŞMALARI

Tezi Hazırlayan
A.Canan DAYLAN

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2005

KAYSERİ

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1-AMİNO-5-BENZOİL-4-FENİL-1H-PİRİMİDİN-2-ON/-
TİYON BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ
İZOTİYOSİYANATLARLA REAKSİYONLARI VE
HALKA KAPANMASI ÇALIŞMALARI

Tezi Hazırlayan
A.Canan DAYLAN

Tezi Yöneten
Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FBT-04-13 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Temmuz 2005
KAYSERİ

Yrd.Doç.Dr. Zülbiye ÖNAL danışmanlığında **A.Canan DAYLAN** tarafından hazırlanan “**1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on/-tiyon Bileşiklerinin Çeşitli İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları ve Halka Kapanması Çalışmaları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

12 / 07 / 2005

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Behzat ALTURAL

Üye : Prof. Dr. Şaban PATAT

Üye :Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ONAY :

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / / 2005

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı yapan, çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen ve her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Zülbiye ÖNAL'a ve teşekkür ederim.

Bu noktaya kadar gelmemde emeği geçen bütün hocalarıma, çalışmalarım esnasında, ihtiyacım olduğunda kapılarını açık tutan, yardımcı olmaktan kaçınmayan Kimya Bölümü öğretim üyelerine, NMR spektrumlarının çekilmesinde destek olan Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarından Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN' e ve Barış ANIL'a, tez yazımı sırasında teknik donanımlarıyla yardıma koşan sevgili kuzenlerim Betül ve Cem GÖLGELİ'ye, analiz çilesini benimle paylaşan sevgili dostum Gökhan ÖNAL'a, varlıklarıyla beni mutlandıran, desteklerini her konuda, her zaman hissettiğim sevgili dostlarım Araştırma Görevlileri Z.Dilek ÜNAL'a ve Elif KORKUSUZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı destekleyerek, bana araştırma imkanı veren **Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'** ne teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman benimle olan, verdiğim kararlar hatalarımda olsa, desteklerini esirgemeyen, akademik kariyer ısrarımda yalnız bırakmayan canım ailem; ağabeyim K.Sinan DAYLAN'a, annem Saadet DAYLAN'a ve babam merhum Yılmaz DAYLAN'a sevgilerimle...

**1-AMİNO-5-BENZOİL-4-FENİL-1H-İRİMİDİN-2-ON/-TİYON
BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ İZOTİYOSİYANATLARLA REAKSİYONLARI
VE HALKA KAPANMASI ÇALIŞMALARI**

A. Canan DAYLAN
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2005
Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL

ÖZET

Bu çalışmada, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) ve 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (2) bileşiklerinin çeşitli izotiyosiyanatlara reaksiyonları ile bu reaksiyonlar sonucu oluşan N,N'-disübstitüe tiyöüre türevlerinin halka kapanması reaksiyonları gerçekleştirilerek, literatüre yeni bileşiklerin kazandırılması amaçlanmıştır. Ayrıca yine (1) ve (2) bileşiklerinin bazı 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları da araştırılmıştır.

Bu araştırma bir çok yeni bileşiğin senteziyle sonuçlanmıştır. (1) ve (2) bileşiklerinin çeşitli izotiyosiyanatlara reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (ACD-1), (ACD-2), (ACD-3), (ACD-4), (ACD-5), (ACD-6), (ACD-7), (ACD-8), (ACD-9) bileşikleriyle elde edilmiştir. Bu bileşiklerin, ileri bir reaksiyonla devamı niteliğinde, OXCl₂ ile halka kapanması çalışmaları yapılarak sırasıyla; (CD-1), (CD-2), (CD-3), (CD-4), (CD-5), (CD-6), (CD-7), (CD-8) bileşikleriyle sentezlenmiştir.

Çalışmanın başka bir bölümünde ise, yine (1) ve (2) bileşiklerinin (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion, (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion ve 1-p-anisil-1,3-bütadion gibi 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; (AD-1), (AD-2), (AD-3), (AD-4), (AD-5) ve (AD-6) bileşikleriyle elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR ve NMR spektroskopisi yardımıyla belirlenmiş ve sonuçlar preparatif organik kimya açısından tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 1-Pirimidinil-3-aryl-tiyöüre, izotiyosiyanat, 2,4,5-triokso-perhidro-imidazolil-pirimidin-2(H)-on/-tiyon, katılma reaksiyonu.

THE REACTIONS OF 1-AMINO-5-BENZOYL-4-PHENYL-1H-PYRIMIDINE-2-ONE/-THIONE WITH VARIOUS ISOTHIOCYANATE DERIVATIVES AND THEIR CYCLIZATION REACTIONS

A. Canan DAYLAN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. S. Thesis, July 2005

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Zülbiye ÖNAL

ABSTRACT

In this study, the reactions of 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one (**1**) and 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-thione (**2**) with various isothiocyanate derivatives and their cyclization reactions were investigated. Additionally, the reactions of (**1**) and (**2**) with several 1,3-dicarbonyl compounds were also examined, too.

The investigation resulted in the synthesis of 22 new compounds. These compounds, (**ACD-1**), (**ACD-2**), (**ACD-3**), (**ACD-4**), (**ACD-5**), (**ACD-6**), (**ACD-7**), (**ACD-8**), (**ACD-9**) were obtained from the reactions of various isothiocyanates with (**1**) and (**2**). The compounds, (**CD-1**), (**CD-2**), (**CD-3**), (**CD-4**), (**CD-5**), (**CD-6**), (**CD-7**), (**CD-8**) were synthesized from the cyclization reactions of ACD compounds with OXCl_2 .

On the other hand, the compounds of (**AD-1**), (**AD-2**), (**AD-3**), (**AD-4**), (**AD-5**) and (**AD-6**) were obtained from the reactions of (E)-1,5-di-(4-methoxy-phenyl)-4-penten-1,3-dione, (E)-1,5-diphenyl-4-penten-1,3-dione and 1-p-anisoyl-1,3-butadione with the compounds (**1**) and (**2**).

The structure of these novel compounds were confirmed using IR, NMR spectra and elemental analysis.

Keywords: 1-Pyrimidinyl-3-aryl-thiourea, isothiocyanate, 2-thioxo-4,5-dioxo-perhydro-imidazolyl-pyrimidine-2(H)-one/-thione, addition reactions.

İÇİNDEKİLER

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

BÖLÜM 1 GİRİŞ

1.1.	Literatür Bölümü.....	2
1.2.	<u>1</u> Bileşiğinin Reaksiyonları.....	4
1.2.1.	Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar.....	4
1.2.2.	<u>1</u> Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar.....	6
1.2.3.	Furan-2,3-Dion Sistemlerinin [4+2] Sikloadisyon Reaksiyonları.....	11
1.3.	N-Amino Yapısındaki Bileşiklerle Yapılan Bazı Reaksiyonlar.....	12
1.4.	(1) ve (2) Bileşiklerinin Reaksiyonları.....	15

BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOD

2.1.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
2.2.	Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	18
2.3.	Deneylerde Kullanılan Metodlar.....	19

BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.	Giriş.....	20
3.1.1.	(1) ve (2) Bileşiklerinin Sentezi.....	20
3.1.2.	Benzalasetofenon Sentezi.....	20
3.1.3.	Benzalasetofenondibromür Sentezi.....	21
3.1.4.	Dibenzoilmetan Sentezi.....	21
3.1.5.	4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion Bileşiğinin Sentezi.....	22
3.1.6.	Asetofenon Semikarbazon Sentezi.....	23
3.1.7.	5-Benzoil-1-(metilfenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on Sentezi.....	23

3.1.8.	1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on (1) Sentezi.....	24
3.1.9.	Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi.....	24
3.1.10.	5-Benzoil-1-(Metil-Fenil-Metilen-Amino)-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-tiyon Sentezi.....	25
3.1.11.	1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-tiyon (2) Sentezi.....	25
3.2.	(1) ve (2) Bileşiklerinin İzotiyosiyanatlar ile Reaksiyonları.....	26
3.2.1.	(1) Bileşiğinin p-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	26
3.2.2.	(1) Bileşiğinin p-Nitrofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	30
3.2.3.	(1) Bileşiğinin 3,4-Diklorofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	34
3.2.4.	(1) Bileşiğinin Sikloheksilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	37
3.2.5.	(2) Bileşiğinin p-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	39
3.2.6.	(2) Bileşiğinin p-Nitrofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	43
3.2.7.	(2) Bileşiğinin 3,4-Diklorofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	46
3.2.8.	(2) Bileşiğinin Sikloheksilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	50
3.2.9.	(2) Bileşiğinin Fenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu.....	52
3.2.10.	ACD (1 – 9) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	56
3.3.	Halka Kapanması Reaksiyonları.....	57
3.3.1.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyöüre (ACD-1) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu.....	57
3.3.2.	(ACD-2) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu.....	61
3.3.3.	(ACD-3) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu.....	65
3.3.4.	1-(5-benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyöüre Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu.....	69
3.3.5.	(ACD-5) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu	73
3.3.6.	(ACD-6) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu	77
3.3.7.	(ACD-7) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu	81
3.3.8.	(ACD-9) Bileşiğinin OXCl ₂ ile Reaksiyonu.....	85
3.3.9.	CD (1 – 8) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	89
3.4.	(1) ve (2) Bileşiklerinin 1,3-Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonları....	89
3.4.1.	(1) Bileşiğinin (E)-1,5-Di-(4-Metoksifenil)-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu.....	89
3.4.2.	(2) Bileşiğinin (E)-1,5-Di-(4-Metoksifenil)-4-Penten-1,3-Dion ile	

	Reaksiyonu.....	93
3.4.3.	(1) Bileşiğinin 1-p-Anisil-1,3-Bütadion ile Reaksiyonu.....	95
3.4.4.	(2) Bileşiğinin 1-p-Anisil-1,3-Bütadion ile Reaksiyonu	97
3.4.5.	(1) Bileşiğinin (E)-1,5-Difenil-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu.....	101
3.4.6.	(2) Bileşiğinin (E)-1,5-Difenil-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu.....	104
3.4.7.	AD (1 – 6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	106

BÖLÜM 4 BULGULAR

4.1.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil- tiyoüre (ACD-1).....	107
4.2.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyoüre (ACD-2).....	108
4.3.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyoüre (ACD-3).....	108
4.4.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyoüre (ACD-4).....	109
4.5.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyoüre (ACD-5).....	110
4.6.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyoüre (ACD-6).....	110
4.7.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyoüre (ACD-7).....	111
4.8.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyoüre (ACD-8).....	111
4.9.	1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyoüre (ACD-9).....	112
4.10.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD1).....	112
4.11.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-2).....	113
4.12.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-3,4-diklorofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-3).....	114

4.13.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-4).....	114
4.14.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-5).....	115
4.15.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-6).....	115
4.16.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-3,4-diklorofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-7).....	116
4.17.	5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-8).....	116
4.18.	5-benzoil-1- {[(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden] amino } - 4-fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-1).....	117
4.19.	5-benzoil-1- {[(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden] amino } -4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-2).....	118
4.20.	5-benzoil-1- {[(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden] amino } -4-fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-3).....	118
4.21.	5-benzoil-1- {[(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden] amino } -4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-4).....	119
4.22.	5-benzoil-1- {[(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden] amino }-4- fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-5).....	119
4.23.	5-benzoil-1- {[(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden] amino }-4- fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-6).....	120

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	130

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.2.1.	ACD-1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	28
Şekil 3.2.2.a.	ACD-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	29
Şekil 3.2.2.b.	ACD-1 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	29
Şekil 3.2.3.	ACD-2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	32
Şekil 3.2.4.	ACD-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 3.2.5.	ACD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.2.6.	ACD-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	36
Şekil 3.2.7.	ACD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	38
Şekil 3.2.8.	ACD-5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 3.2.9.a.	ACD-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 3.2.9.b.	ACD-5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 3.2.10.	ACD-6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	44
Şekil 3.2.11.	ACD-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.12.	ACD-7 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	48
Şekil 3.2.13.a.	ACD-7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.2.13.b.	ACD-7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.2.14.	ACD-8 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	51
Şekil 3.2.15.	ACD-9 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.2.15.a.	ACD-9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.2.15.b.	ACD-9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 3.3.1.	CD-1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	59
Şekil 3.3.2.	CD-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 3.3.3.	CD-2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	63
Şekil 3.3.4.	CD-2 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 3.3.5.	CD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	67
Şekil 3.3.6.	CD-3 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	68
Şekil 3.3.7.	CD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	71
Şekil 3.3.8.	CD-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	72
Şekil 3.3.9.	CD-5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	75
Şekil 3.3.10.	CD-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	76

Şekil 3.3.11.	CD-6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	79
Şekil 3.3.12.	CD-6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	80
Şekil 3.3.13.	CD-7 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	83
Şekil 3.3.14.	CD-7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	84
Şekil 3.3.15.	CD-8 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	87
Şekil 3.3.16.	CD-8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	88
Şekil 3.4.1.	AD-1 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	91
Şekil 3.4.2.	AD-1 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	92
Şekil 3.4.3.	AD-2 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	94
Şekil 3.4.4.	AD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	96
Şekil 3.4.5.	AD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu	99
Şekil 3.4.6.a.	AD-4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	100
Şekil 3.4.6.b.	AD-4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	100
Şekil 3.4.7.	AD-5 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	102
Şekil 3.4.8.	AD-5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	103
Şekil 3.4.9.	AD-6 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	105

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bu çalışmada, sentezi bölümümüz laboratuvarlarında gerçekleştirilen 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on **(1)** ve bu bileşiğin kükürtlü analogu olan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon **(2)** sentezi yapıldı [1,2]. **(1)** ve **(2)** bileşiklerinin daha önce izosiyanatlarla, 1,3-dikarbonil bileşikleriyle, asit anhidritleri ve asit klorürleri ile reaksiyonları yapılmış olup, farmakolojik yönden önemli olduğu düşünülen pirimidin türevi bileşikler sentez edilmiştir [3-6]. Çalışmamızda, şimdiye kadar yapılmamış olan çeşitli izotiyosiyanatlarla reaksiyonlarının araştırılması ve değişik yeni N,N'-disübstitüe üre türevlerinin sentezlenmesi ile bu üre türevlerinin halka kapanması reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Ayrıca **(1)** ve **(2)** bileşiklerinin yine şimdiye kadar çalışılmamış olan bazı 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları da denenmiştir.

Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanların, bir çok yeni heterosiklik bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiğinin, asetofenon semikarbazon ve asetofenon tiyosemikarbazonla Michael tipi adisyona benzer şekilde katılma yaparak α -oksokarboksilli asit üzerinden pirimidin türevi bileşikleri oluşturması ve bunlarında asitli ortamda hidrolizi yapılarak aldehit ya da ketonun ortamdaki ayrılması neticesinde amino pirimidin türevi olan **(1)** ve **(2)** bileşiklerini elde edilir. Bu bileşiklerin

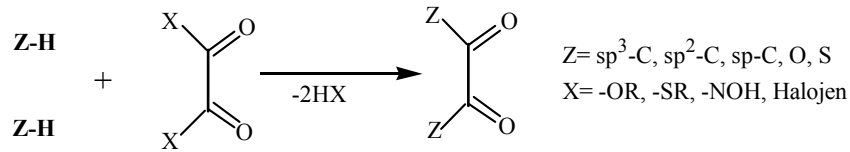
birbirlerinden tek farkı **(1)**'de pirimidin halkasında bulunan oksijen atomu yerine, **(2)**'de kükürt atomunun bulunmasıdır.

(1) ve **(2)** bileşiklerinde yer alan amino grubunun nükleofilik özelliğinden faydalanılarak; p-metoksifenilizotiyosiyanat, p-nitrofenilizotiyosiyanat, 3,4-diklorofenilizotiyosiyanat, sikloheksilizotiyosiyanat ve fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonları çalışılmıştır. Bu reaksiyonlar, pirimidinin amino grubunun, izotiyosiyanatın C atomuna nükleofilik atağıyla gerçekleşir ve proton aktarımı ile tiyoüre oluşur.

Çalışmamızda elde edilmesi amaçlanan bileşiklerin, biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve çeşitli farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmüştür.

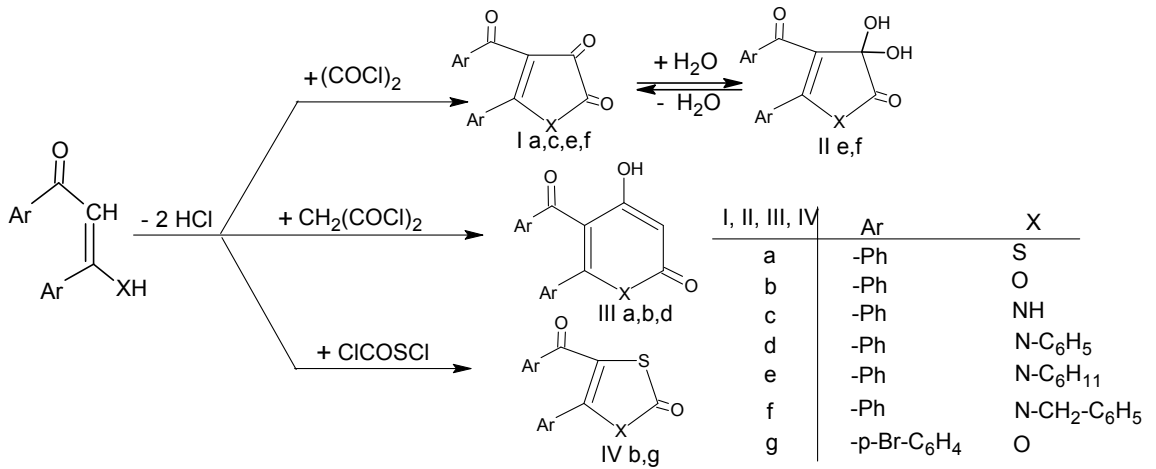
1.1. Literatür Bölümü

Literatür araştırıldığında, aşağıdaki reaksiyon şemasında gösterilen okzalil klorür ve türevlerinin çeşitli substratlarla reaksiyonları sonunda, visinal-dion sistemlerinin oluştuğu gözlenmiştir. Okzalil klorür ve türevleri bifonksiyonel elektrophil olup, dikarbonil grubu ihtiva eden çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezlerinde oldukça önemli bileşiklerdir. Okzalik 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 [7].



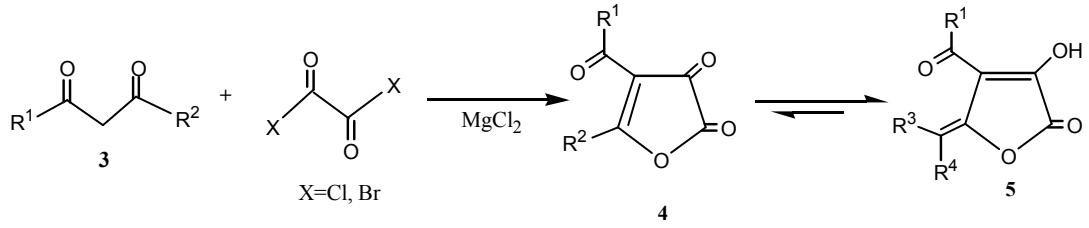
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda okzalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** elde edilir. Elde edilen **(1)** bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [4]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin okzalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler (furan-2,3-dion, pirrol 2,3-

dion ve tiyofen-2,3-dion sistemleri), maloniklorür ile siklo-kondenzasyondan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [8-10]. Bu bileşikler, açıl yapısında oldukları için oldukça aktif bileşikler olup yeni bileşiklerin sentezi açısından önemli bileşiklerdir. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak dibenzoilmetan veya di-*p*-brom-benzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [11].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [12].

Furan-dion türevi bileşikler, su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅ / Parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler. (1) bileşiğinin sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyonlar sonunda elde edilir [8,13]. Bilindiği üzere, dibenzoilmetan 1,3-diketon olup, keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [14].



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

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

Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, furan-2,3-dion bileşiklerinin karbonil grupları ve bilhassa lakton halkaları bulundurmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve bir çok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [13-16].

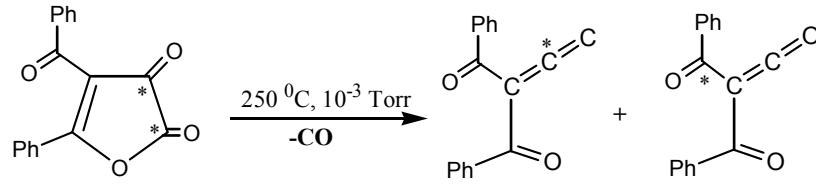
1.3. (1) Bileşiğinin Reaksiyonları

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

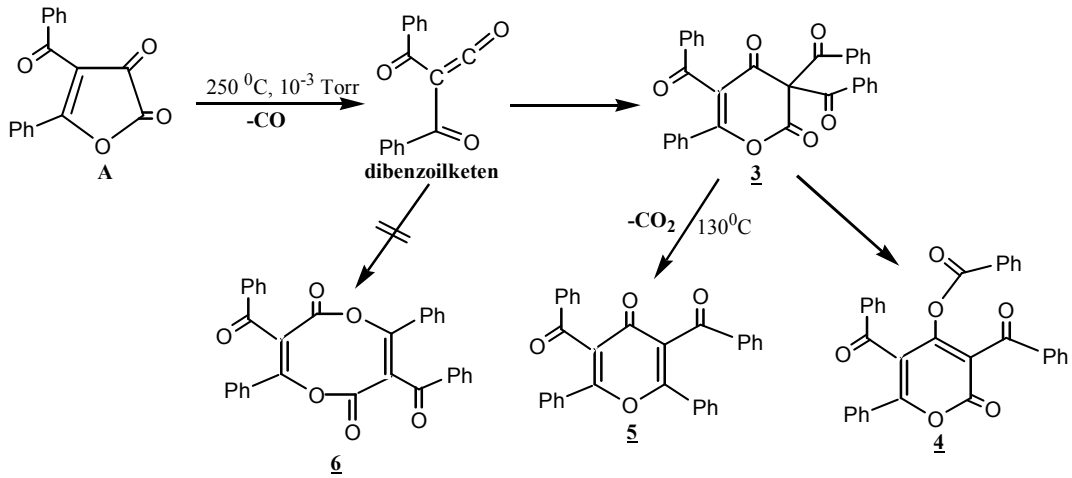
- 1-Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar,
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyonlar

(1) bileşiğinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketenin oluştuğu belirlenmiştir [17-19].



Bu termoliz reaksiyonlarıyla, (**1**)'in dekarbonillendirilmesi ile ara kademede oluşan aktif dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [18,20]. Böylece, termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C'de (**1**)'in termolizi neticesinde [4+2] sikloadisyonu ile 5 no'lu, [4+4] sikloadisyonu ile de 6 no'lu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [17]. 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 [18].

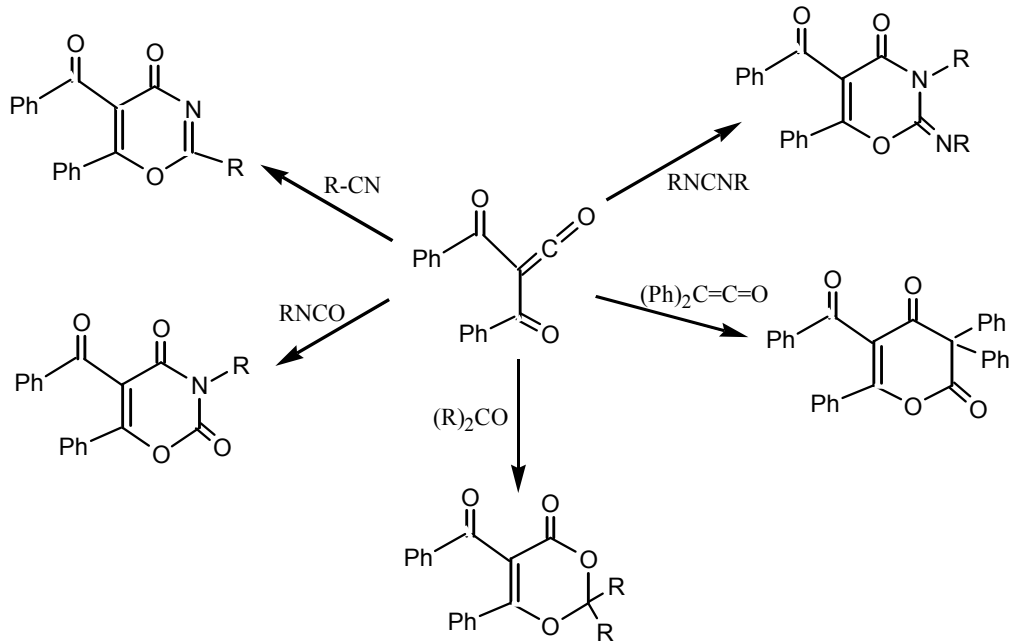


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -okso-ketenler) sentez edilmiştir [24,25]. α -Okso-ketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioxinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [22,23]. α -Okso-ketenler ayrıca furan-2,3-dion, β -ketoester ve asit klorürlerin sadece termolizi ile de elde edilirler [24-26].

β -ketoesterlerin termolizinden alkolün ayrılması ile E, Z ketenler oluşur [27-30]. Nükleofilin veya uygun dienofilin olmaması durumunda dimerleşme meydana gelir. Basit ketenlerin aksine α -okso-ketenlerin dimerleşmesi, birinci açilketenin açıl grubu ve

heterokumulenin (C=C) çift bağı, ikinci açılkenen molekülünün (C=C) bağıyla (birinci molekül dien ikinci molekül dienofil olarak davranarak) [4+2] sikloadisyon tarzında dimerleşerek 3-açıl- γ -pyron oluşur [31,32].

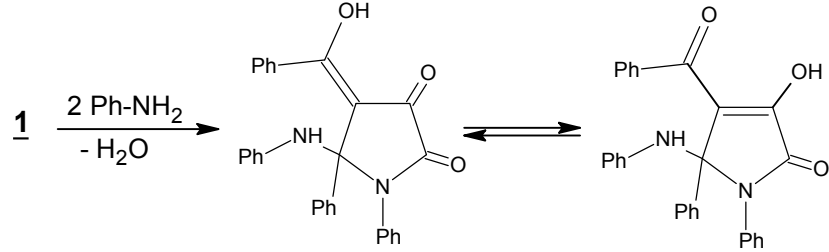
(1) Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilizosiyanatlar [34], karbodiimitler [34], nitriller [35,36] ve schiff-bazları [37] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] sikloadisyon reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [38].



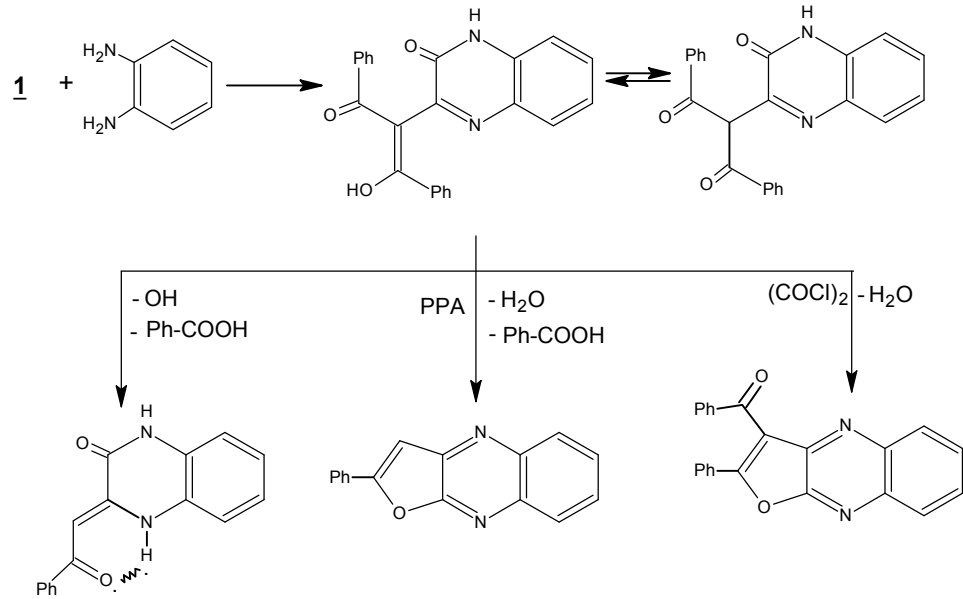
1.3.2. (1) Bileşiğinin Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, (A) bileşiğinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [39].

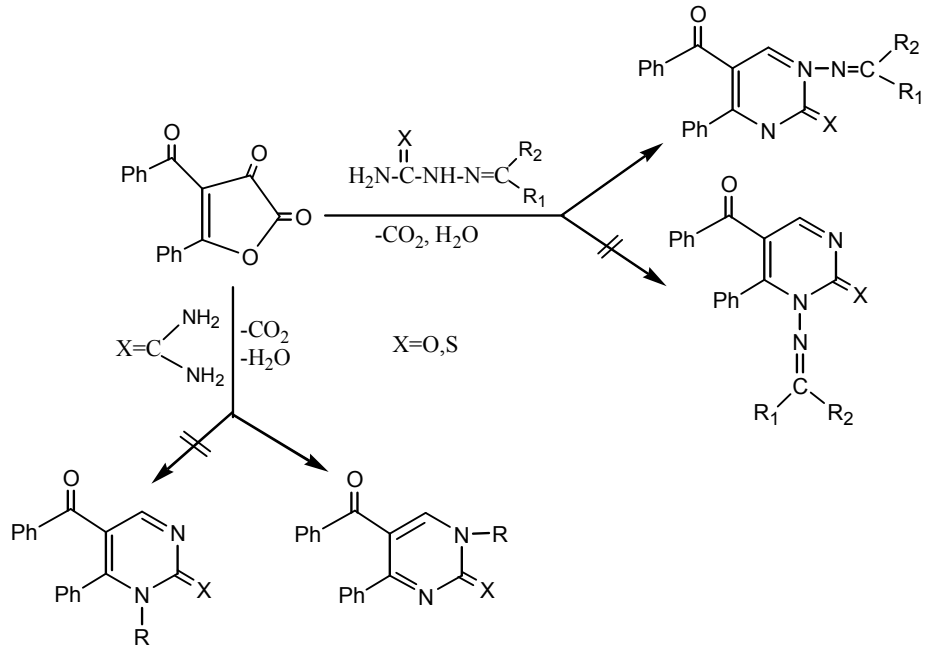
Literatürde yer alan **(1)**'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **(1)**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [2].



(1) Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [42].

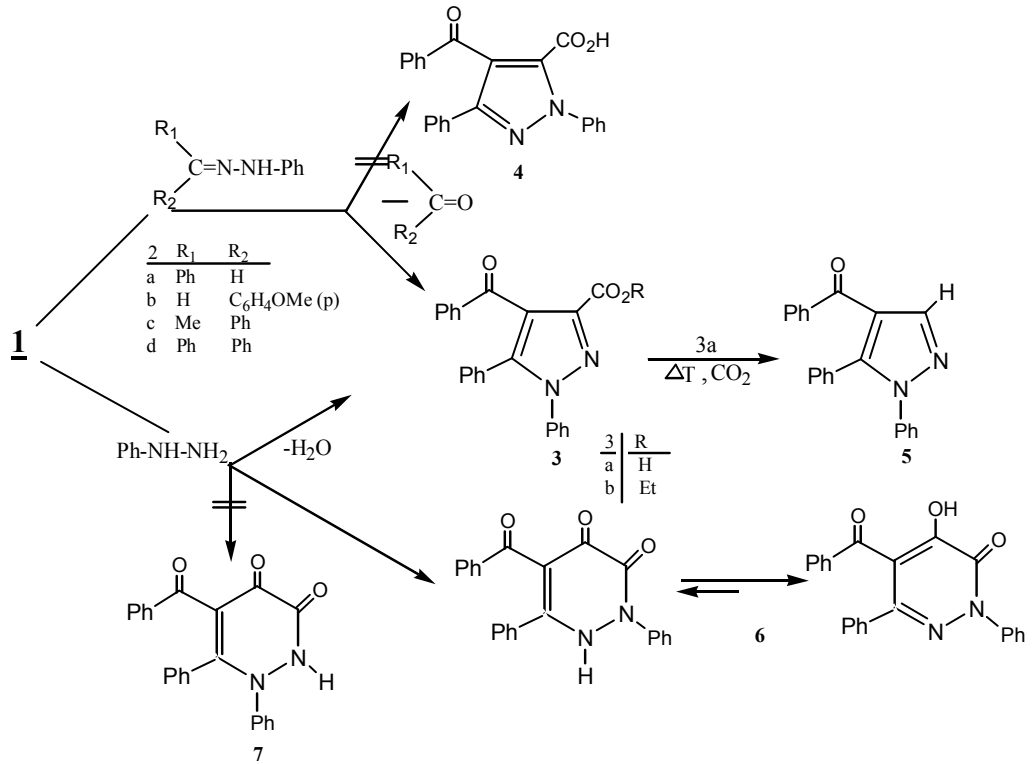


(1)'in çeşitli tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlarla yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler; üre, tiyoüre ve bunların çeşitli alkil veya aril türevleriyle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucunda ise N-alkil-pirimidin-2-on ve N-alkil-pirimidin-2-tiyonlar sentezlenmiştir. [1,2,40].

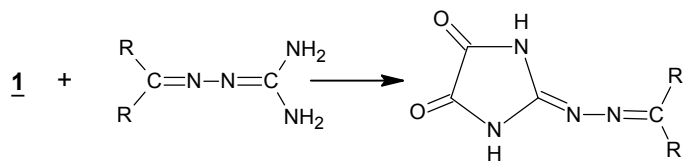


Diğer bir ilginç reaksiyonda **(1)**'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, **(1)** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir.

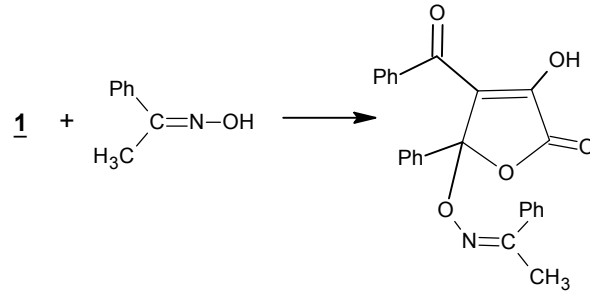
Diğer yönden **(1)**'in fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [41]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir:



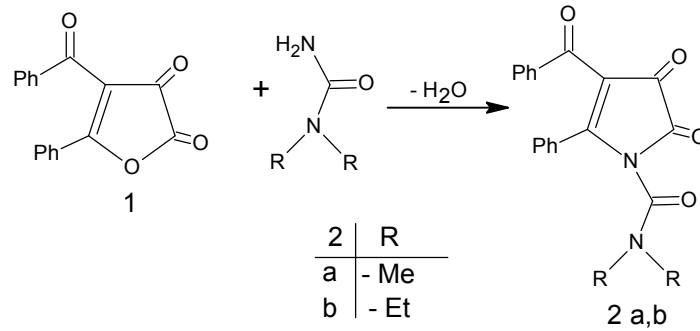
(1)'ın çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [42].



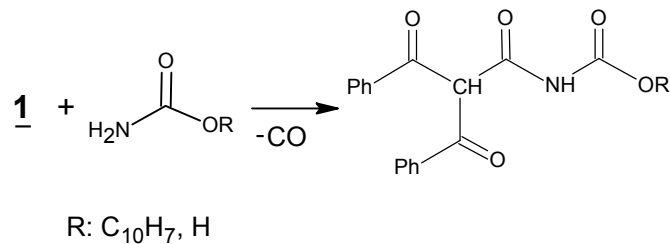
(1)'ın oksimlerle de halka açılması olmadan direk katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [43].



(1) bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [14].



(1) bileşiğinin üretan, anilid ve amid türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoilasetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [15,44,45].

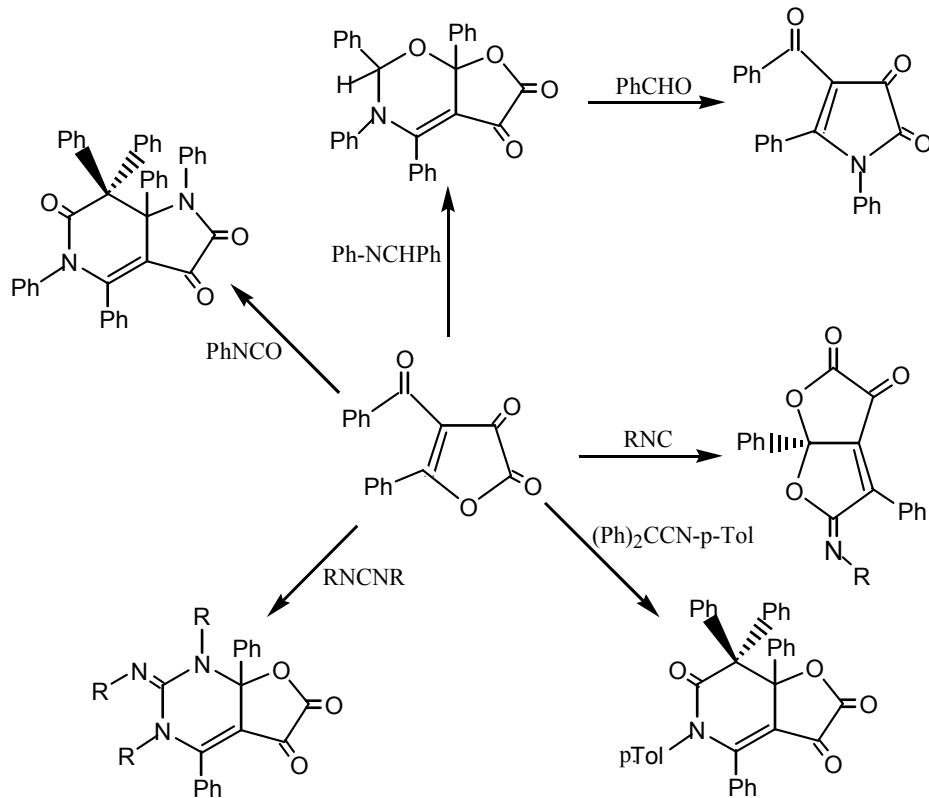


Daha sonraki bir çalışmayla furan-2,3-dion bileşiğinin amid'lerle deneysel ve teorik çalışmaları birlikte yayınlanmış[15], schiff bazlarının reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen ürünlerin teorik çalışmaları da yapılmıştır [46].

1.3.3. Furan-2,3-Dion Sistemlerinin [4+2] Sikloadisyon Reaksiyonları

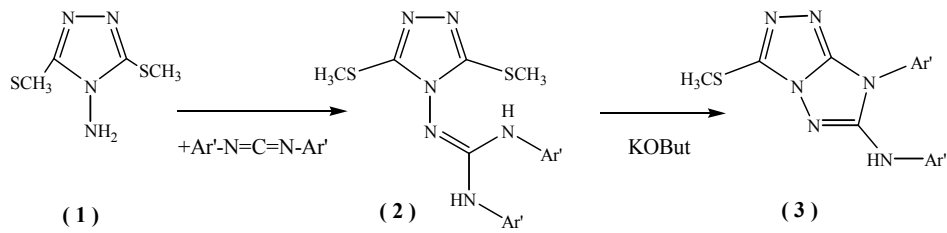
Substitue beş üyeli 4-benzoil heterosiklik 2,3-dion'lar (furan-dion veya pirrol-dion), çeşitli heterokumulenlere mono- veya bisiklik hetero bileşikleri oluşturmak üzere katılırlar [47,48]. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin yapısı X-Ray, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR ile aydınlatılmıştır [49]. Çalışmalar sonucunda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oxa-1,3-dien'in, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonuyla kondanse halkalı sistemler oluştuğu görülmüştür. Fakat şimdiye kadar ilk katılma ürünü izole edilememiştir. Özel çevrilme reaksiyonları ile yeni bileşikler elde edilmiştir. ^{13}C ve ^{17}O izotop işaretleme ile de reaksiyon mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır [49].

Genellikle düşük sıcaklıkta (yüksek sıcaklıkta keten oluşmakta) 60-80 $^{\circ}\text{C}$ 'de izonitril, schiff bazları, karbodiimid, izosiyanat ve ketenimin gibi çeşitli dienofillerle yapılan reaksiyonlarda, kondense halkalı bileşikler sentezlenmiştir.

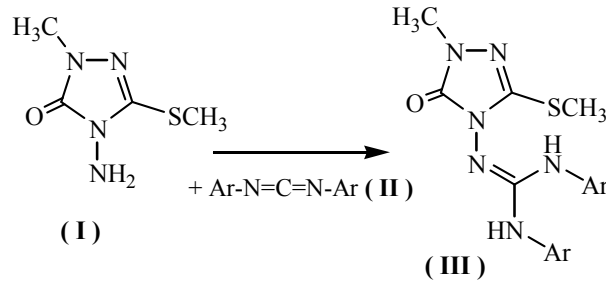


1.4. N-Amino Yapısındaki Bileşiklerle Yapılan Bazı Reaksiyonlar

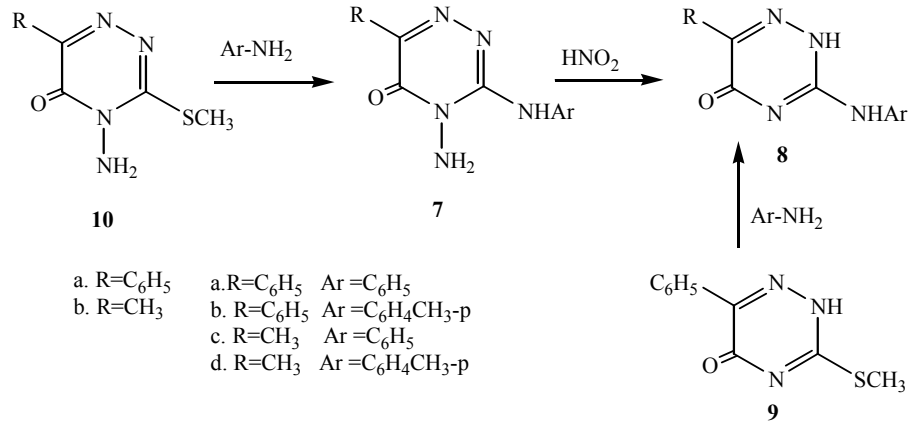
Pedro Molina ve arkadaşları tarafından N-amino heterosiklik bileşik olan, 4-amino-3,5-bis(metiltiyo)[1,2,4] triazol (1) bileşiğinin, diarilkarbodiimid ile reaksiyonundan 4-guanidin [1,2,4] triazoller elde edilmiştir. 4-guanidin [1,2,4] triazollerin, potasyum t-butoksit katalizörlüğünde ısıtıldıklarında, halka kapanması yaparak [1,2,4] triazol[4,3-b] [1,2,3]-triazolleri (3) oluşturdukları görülmüştür [50].



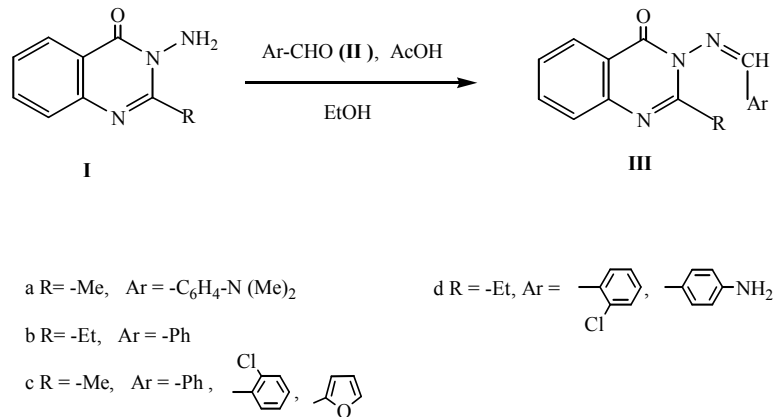
Bu konu ile ilgili diğer bir çalışma, N-amino türevi olan 4-amino-1,2,4-triazolün arilkarbodiimidlerle reaksiyonundan 1,2,4-triazol[4,3-b] [1,2,4] triazol türevlerinin sentezlenmesidir. I ve II bileşiklerinden baz katalizörlüğünde III bileşiği elde edilmiştir [51].



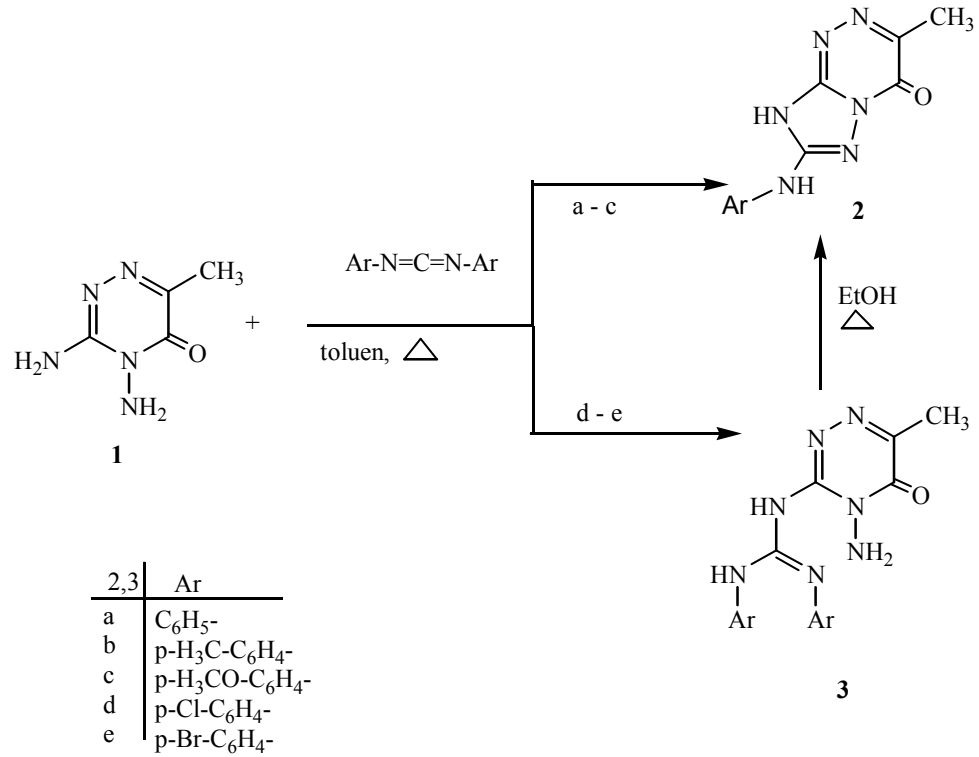
3-Metilmerkapt-4-amino-5-okso-6-fenil(veya metil)-4,5-dihidro-1,2,4-triazin (10a-b)' ye aromatik aminlerin etkisiyle 7a-d bileşikleri elde edilmiştir. 7a bileşiğinin nitrik asit katalizörlüğünde deaminasyonundan, 3-fenilamino-5-okso-6-fenil-2,5-dihidro-1,2,4-triazin (8a) bileşiği elde edilmiştir. Ayrıca 8a, 3-metilmerkapt-5-okso-6-fenil-2,5-dihidro-1,2,4-triazin (9)'in anilinle reaksiyonundan da elde edilmiştir [51].



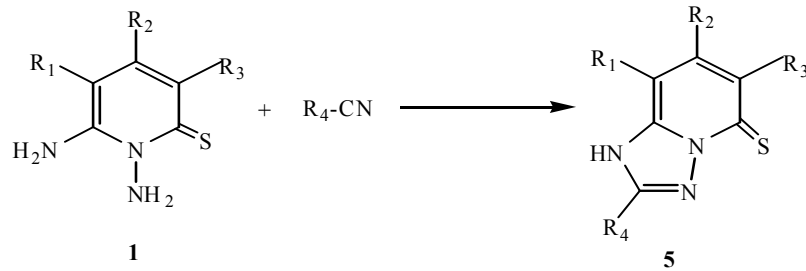
Srisvastava ve arkadaşları yine N-amino heterosiklik bir bileşik olan I bileşiğinin benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonunu yaparak III bileşiğini elde etmişlerdir [52].



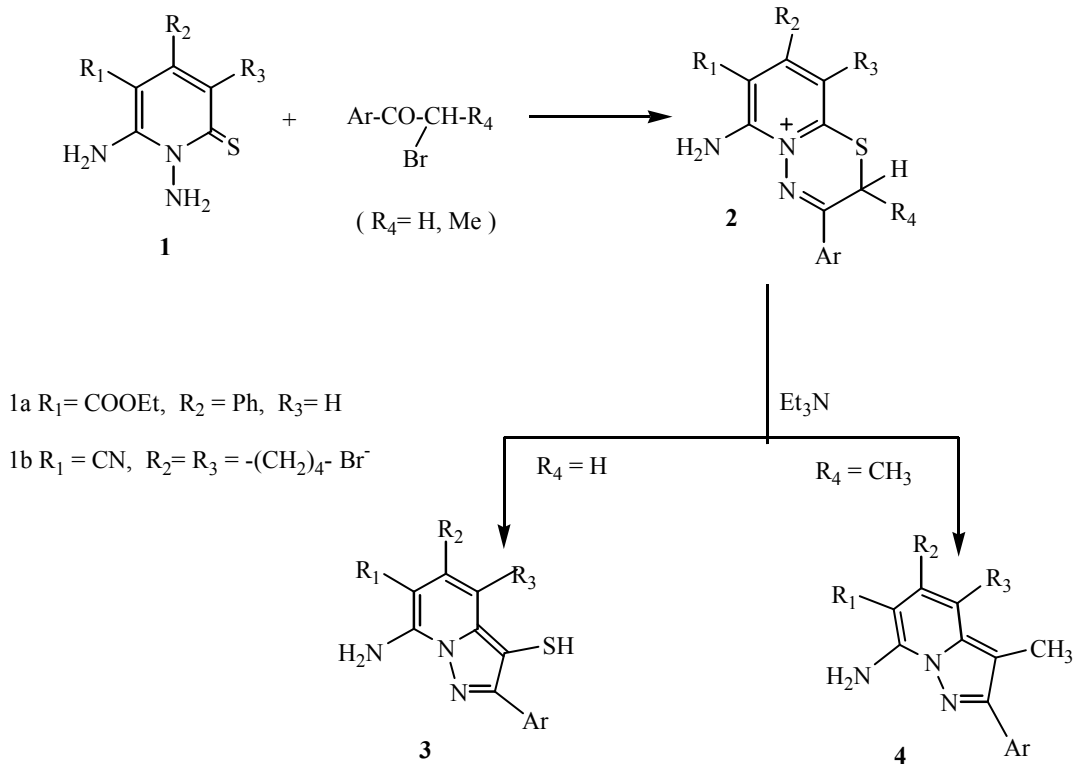
Yine N-amino heterosiklik bir bileşik olan 3,4-diamino-6-metil-5-okso-4,5-dihidro[1,2,4] triazin I'in diarilkarbodiimidlerle reaksiyonu yapılarak 2a-c bileşikleri elde edilmiştir. I'in bis(p-klorfenil)- ve bis(p-bromfenil)karbodiimid ile reaksiyonundan 3d-e bileşikleri elde edilmiştir [53].



N-amino heterosiklik bileşik 1a ve 1b'nin nitrillerle direk reaksiyonundan [1,2,4] triazol [1,5-a] piridin 5 elde edilmiştir.

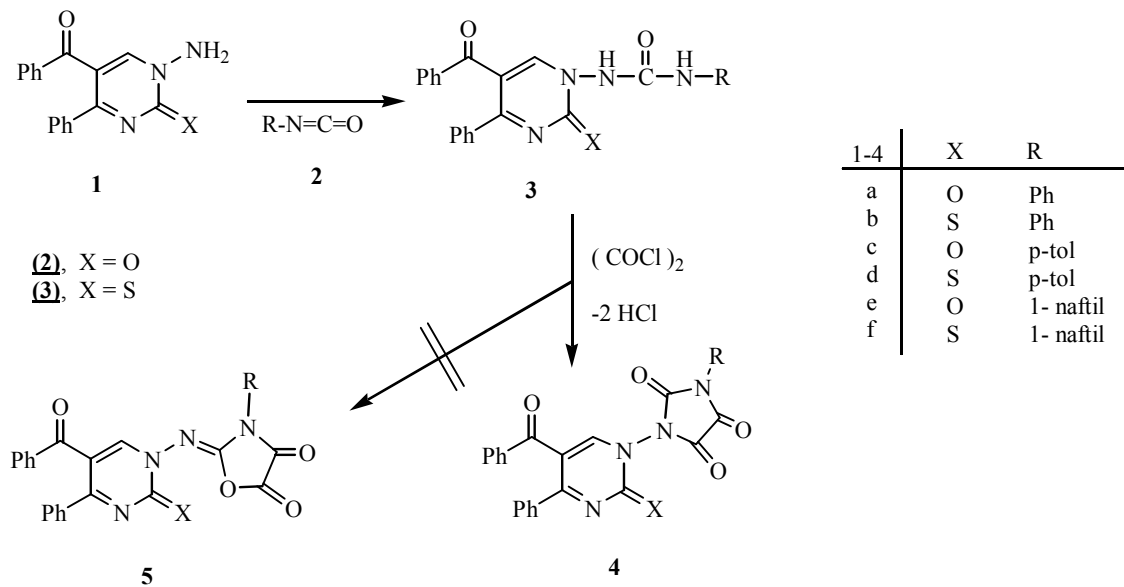


1,6-Diaminopiridin-2-tiyon bileşiklerinin (1a ve 1b), α -halokarbonil bileşikleri ile reaksiyonundan [2,1-b] [1,3,4] tiyodiazenyum tuzları elde edilmiştir. Bu bileşiklerden baz katalizörlüğünde pirazol [1,5-a] piridin 3 ve 4 elde edilmiştir [54].



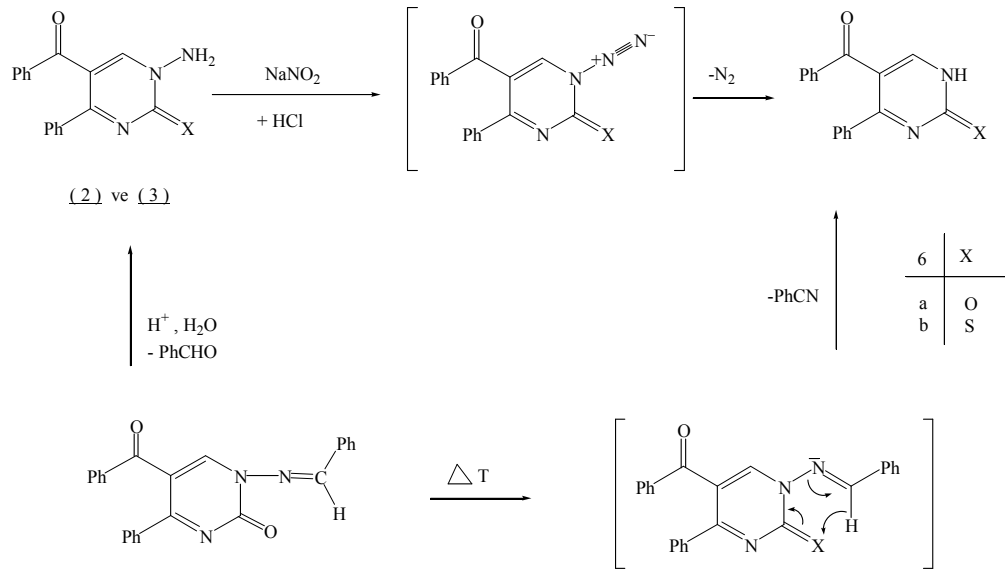
1.5. (1) ve (2) Bileşiklerinin Reaksiyonları

Sentezi laboratuvarlarımızda gerçekleştirilen (1) ve (2) bileşiklerinin arilizosiyanatlarla reaksiyonları yapılarak N,N²-disubstitüe üre türevleri elde edilmiştir [3].

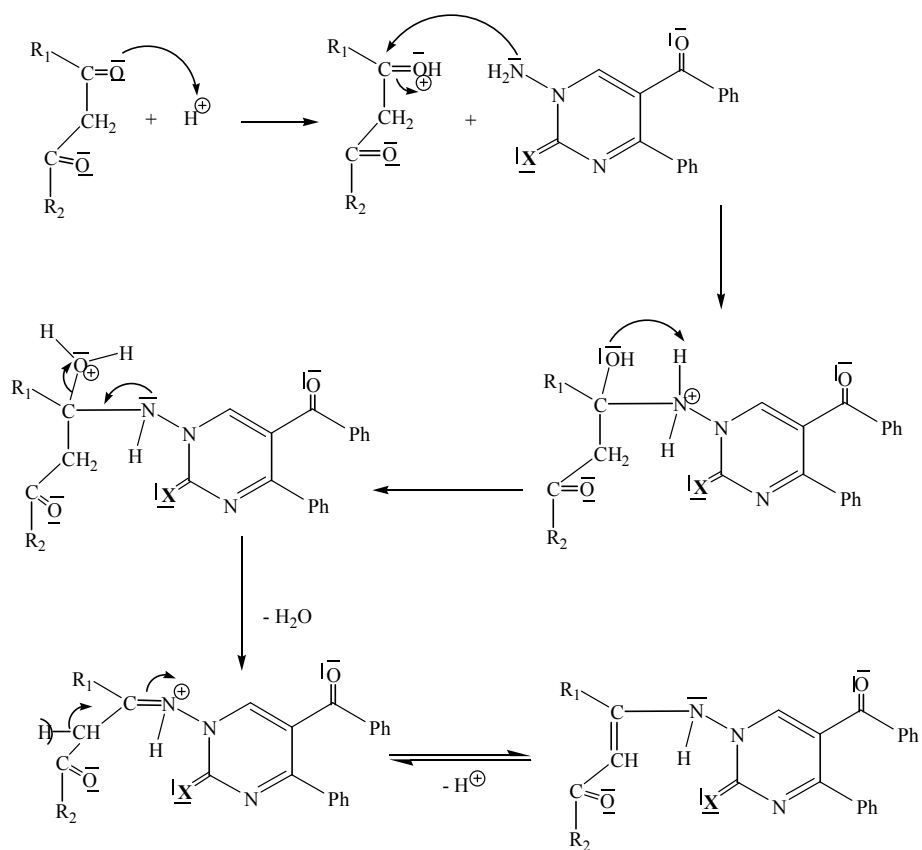


Elde edilen üre türevi bileşiklerin OXCl_2 ile siklokondenzasyon reaksiyonları sonucunda 1-imidazol-pirimidin türevi bileşikler sentez edilmiştir [3].

Ayrıca (1) ve (2)'in deaminasyon reaksiyonu ile azotun ayrılmasıyla bir pirimidin türevi olan 5-benzoil-6-fenil-pirimidin-2-on/-tiyon bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler ayrıca yine pirimidin türevi bileşiklerin termoliz reaksiyonları sonucu da elde edilmektedir.



1 ve 2 bileşiklerinin aynı zamanda bazı 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları da laboratuvarlarımızda denenmiş ve yeni bileşikler sentezlenmiştir [4].



1 - 10	X	R ₁	R ₂
1	O	Ph-	Ph-
2	S	Ph-	Ph-
3	O	p-CH ₃ O-Ph-	p-CH ₃ -O-Ph-
4	S	p-CH ₃ O-Ph-	p-CH ₃ -O-Ph-
5	O	CH ₃ -	CH ₃ -
6	S	CH ₃ -	CH ₃ -
7	O	p-CH ₃ -Ph-	p-CH ₃ -Ph-
8	S	p-CH ₃ -Ph-	p-CH ₃ -Ph-
9	O	p-CH ₃ -Ph-	Ph-
10	S	p-CH ₃ -Ph-	Ph-

BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOD

2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Sigma ve Aldrich gibi firmaların maddeleridir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, etil alkol, asetik asit gibi organik çözücüler ise, ayrıca laboratuvarında saflaştırılarak kullanıldı. Başlangıç maddeleri ise literatürde verildiği gibi hazırlandı.

2.2. DeneYlerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C, H ve N gibi elementel analizleri ile IR spektrumları Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapıldı.

Çalışma sırasında aşağıdaki cihazlardan gerektiği yerlerde yararlanıldı.

- Shimadzu Infrared Spektrophotometer IR-435
 - Gemini-Varian 200 MHz ¹H-NMR Spektrofotometresi,
 - Gemini-Varian 50 MHz ¹³C-NMR Spektrofotometresi,
 - Carlo-Erba 1108 Model Elementel Analiz Cihazı,
 - Buchi 510 Marka Erime Noktası Cihazı.
- Ayrıca deneYler süresince;
- Su Banyosu,
 - Vakum Pompası,

- Isıttıcılı Magnetik Karıştırıcı,
- Buchi RE 111 Marka Rotary Evaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromotogram Cihazı (254/366nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC Levhaları,
- Nüve Marka FN Model Etüv (300 °C),
- R 17 Cot Marka Karıştırıcı,
- MD 582 Model Arçelik Mikro Dalga Fırın gibi araç ve gereçlerden faydalanıldı.

2.3. Deneylerde Kullanılan Metodlar

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

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR ve NMR spektrofotometresinden faydalanıldı. Bilindiği gibi IR spektroskopisi tekniği, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesinde kullanılır. KBr disk tekniğiyle alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, literatür bilgileri ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanıldı. NMR spektroskopisi yardımıyla molekülde bulunan hidrojen ve karbon atomlarının türü, komşu olduğu gruplar ve sayıları hakkında bilgi edinilir. $CDCl_3$ veya DMSO'de çözülerek alınan NMR spektrumlarının yorumu NMR korelasyon tabloları, literatür bilgileri, bazı yardımcı kitaplar ve bilgisayar programlarından yararlanılarak yapıldı.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Giriş

Bu çalışmada, organik literatüre katkıda bulunmak gayesiyle, yeni heterosiklik bileşiklerin sentezi için gerekli olan en uygun reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörlerin değiştirilmesiyle) bir çok denemelerden sonra araştırılarak tesbit edildi. Ele geçen bileşiklerin yapısını aydınlatmak için elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri kullanıldı.

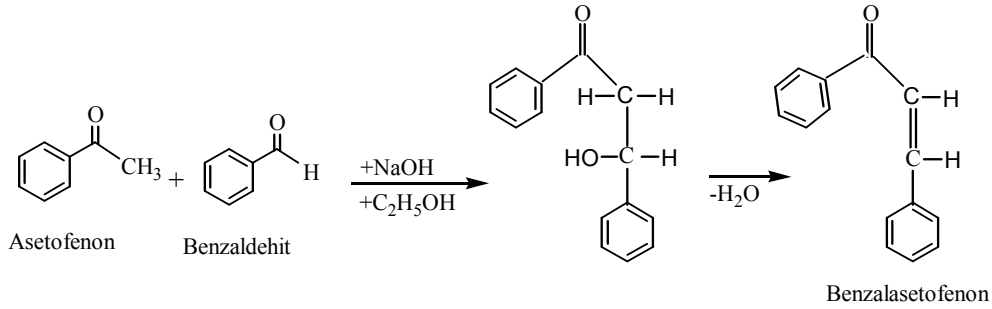
3.1.1. (1) ve (2) Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**1**) ve 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) bileşiklerinin sentezleri aşağıda belirtilen basamaklar üzerinden gerçekleşir.

3.1.2. Benzalasetofenon Sentezi

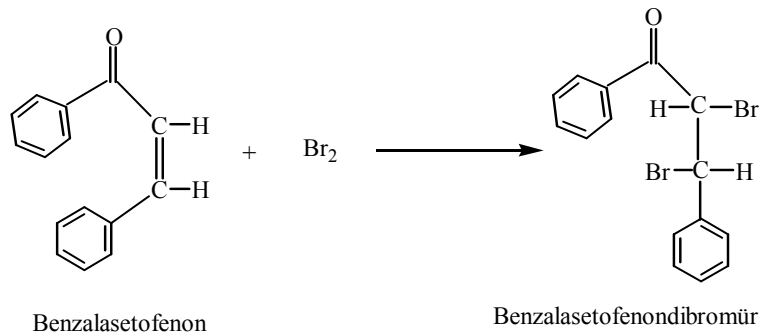
1 L'lik üç boyunlu bir balona 22 g NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 ml su + 140 ml etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla, buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 ml destile asetofenon, yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 ml destile benzaldehit, üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık -10 °C civarında tutulur. Arada 20 ml etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde, buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzöldükten sonra, (200 ml su + 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde, bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde, iki

gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde, açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, erime noktası 58-59 °C'dir [8,55].



3.1.3. Benzalasetofenondibromür Sentezi

Tartılan 110 g benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl₄'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra, üzerine eşdeğer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar, karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzülükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur. Ürün, 11.8 g civarındadır (verim %70) [8,55].

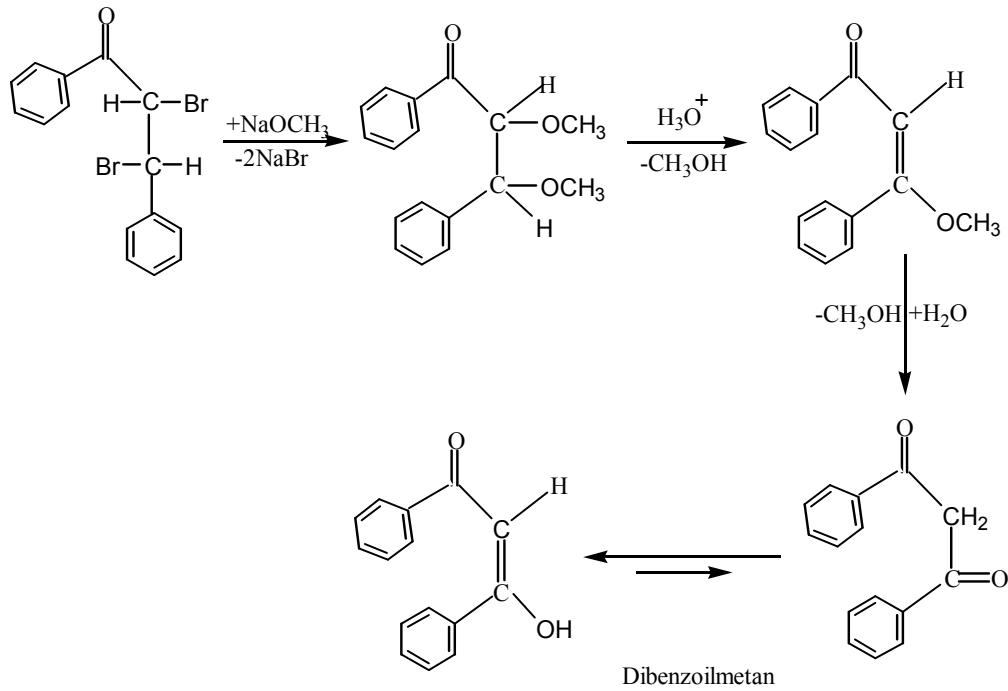


3.1.4. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g Benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konur ve üzerine 100 ml metil alkol ilave edilir. Diğer taraftan şilifli kuru 300 ml'lik erlene, üzerinde CaCl₂ kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takılır. Önce 120 ml destile metanol, erlen içerisine konur. Daha

sonra, küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g metalik sodyum eklendikten sonra oluşmuş olan NaOCH₃, damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer açık ucu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH₃) yavaş yavaş balona ilave edilirken, sıcaklığın 60-65°C olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat daha sürdürülür. Süre tamamlandığında, ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir (pH=1 olmalı). Daha sonra 8 ml HCl ilave edilir ve sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra, madde olduğu gibi, buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzülür ve %50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk saf su ile yıkanır ve metanol'den kristallendirilir. Süzülen ürün vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, kurutulur. (1)'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce, turuncu kristaller halinde elde edilen bu maddenin erime noktası, 77-78°C'dir [8,55].

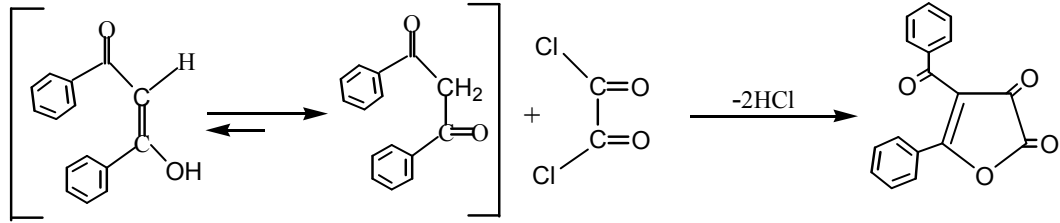
Toplu reaksiyon şeması aşağıda gösterilmiştir.



3.1.5. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furan-dion Bileşğinin Sentezi (1)

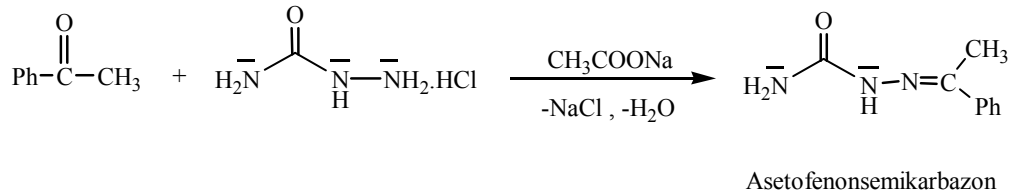
10 g Dibenzoilmetan, 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml'lik mutlak eter ilave edilerek çözülür. Sonra, üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı, iğnemsiz kristaller

halinde çöken madde, vakumlanarak süzülür ve CCl_4 'den kristallendirilir. Çöken madde, vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutulur [8-10]. E.N:122 °C.



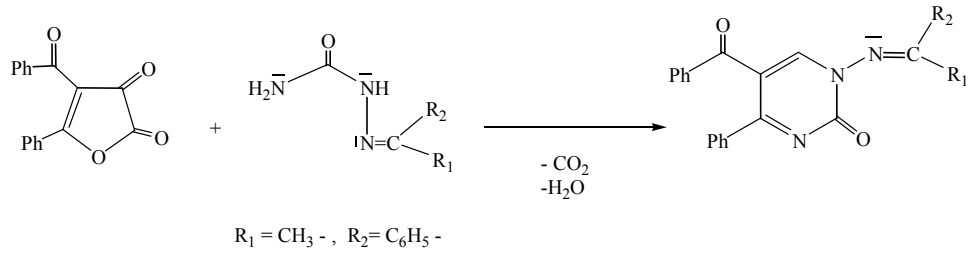
3.1.6. Asetofenon Semikarbazon Sentezi

250 ml'lik şilifli bir balonda 0.6 g asetofenonun sulu alkol çözeltilisine, 0.7 g semikarbazithidroklörür ve 0.8 g sodyumasetat kristali karıştırılır ve geri soğutucu altında 30 dakika ısıtılır. Soğuduktan sonra beyaz çökelek elde edilir. Çöken ham ürün süzülerek, etil alkolden kristallendirilir. EN: 201°C'dir [56,57].



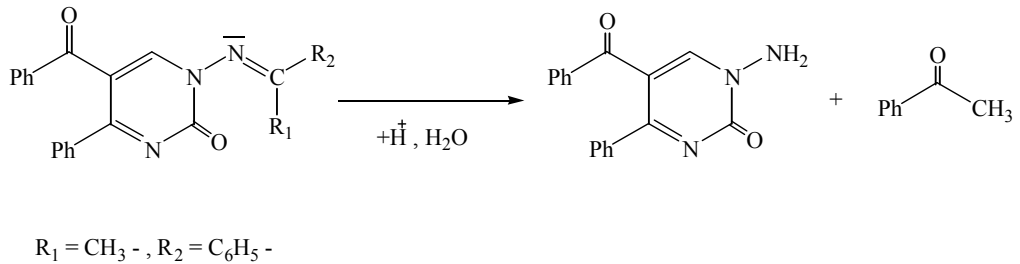
3.1.7. 5-Benzoil-1-(metilfenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on Sentezi

Bire bir mol (1:1) yani 0.25 mol asetofenon semikarbazon ile 0.25 mol (A) bileşiği, taze destile edilmiş toluen içerisinde, geri soğutucu altında 45 dakika kaynatılır. Toluene evaporator yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Kalan yağimsı madde üzerine dietileter ilave edilerek, magnetik karıştırıcıda karıştırılır. Çöken sarı renkli madde süzülür ve n-bütanol ile kristallendirilir. EN: 195°C'dir [1].



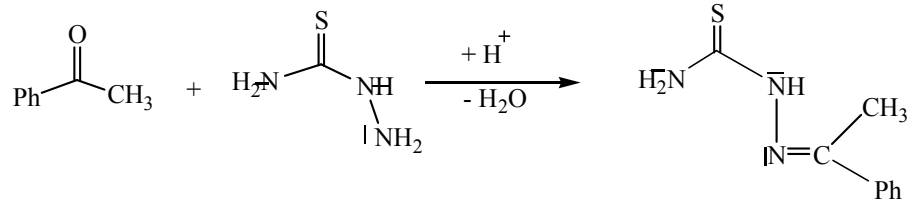
3.1.8. 1-Amino-5-benzoyl-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) Sentezi

0.5 g 5-benzoyl-1-(metilfenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on bileşiginden alınarak, geri soğutucu düzeneğinde n-bütanol ortamında ısıtılarak çözülür. 5 ml asetik asit ilave edilip, bulanma olmayıncaya kadar damla damla su eklenir ve 20 dakika kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken beyaz kristalin madde süzülerek, n-bütanolden kristallendirilir. Erime noktası: 205°C [1].



3.1.9. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi

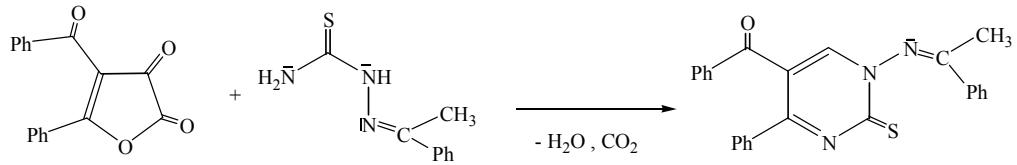
0.1 mol asetofenon, 100 ml %50'lik etanolde çözülür ve 2 ml buzluasetik asit ile 0.1 g 0.1 mol tiyosemikarbazit ilave edilir. Çözelti sık sık karıştırılarak, tiyosemikarbazit çözününceye kadar ısıtılır ve yaklaşık 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken madde süzülüp, %69'lık etanol veya metanolden kristallendirilir. Tiyosemikarbazon tamamen sarı kristaller şeklinde olup, EN: 108°C'dir [56,57].



Asetofenontiyosemikarbazon

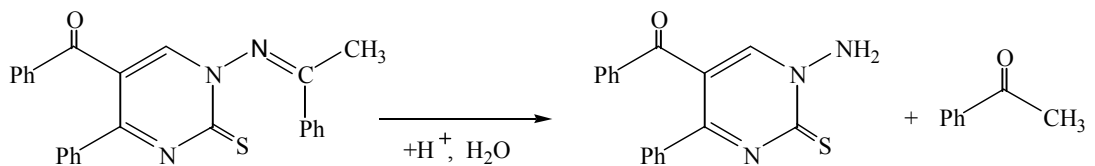
3.1.10. 5-Benzoil-1-(metil-fenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon Sentezi

0.5 mol (A) bileşiği ile 0.5 mol asetofenontiyosemikarbazon, toluen içerisinde geri soğutucu altında 80 °C'ye ısıtılır veya benzen ortamında kaynatılır. Reaksiyon, 1 saat devam ettirilir ve reaksiyon anında sarı çökelti meydana gelir. 12 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra çökelti süzülerek alınır. Çözücü evaporatordan atılarak, yağimsı madde üzerine dietileter ilave edilir. Elde edilen sarı renkli ham ürün alınarak, asetik asitten kristallendirilir. EN: 226-228°C'dir [2].



3.1.11. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (2) Sentezi

0.5 g 5-benzoil-1-(metilfenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon bileşiğinden alınıp, 2 ml asetik asitte çözülür. Geri soğutucu düzeneği yardımıyla ısıtılarak, damla damla bulanma olmayıncaya kadar su ilave edilip, 20 dakika kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken sarı renkli ham madde süzülerek, asetik asitten kristallendirilir. EN: 210°C'dir [2].



3.2. (1) ve (2) Bileşiklerinin İzotiyosiyanatlar ile Reaksiyonları

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

3.2.1. (1) Bileşiğinin p-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) ile p-metoksifenilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 125°C 'ye ayarlanmış etüvde 70 dakika ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı kalıntı üzerine dietileter ilave edildi ve soğukta 1 gün karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC (ince tabaka kromatografisi) ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ACD-1) kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ olduğu belirlendi.

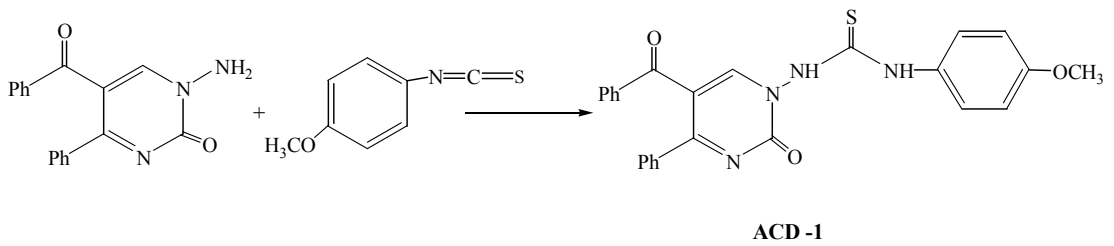
Bilindiği gibi, IR Spektroskopisi tekniği yardımıyla, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel grupları belirlenir ve yapıları hakkında bazı ön bilgiler elde edilir. KBr disk tekniği ile bir bileşiğin spektrumu alınırken, kullanılan KBr'ün çok kuru olmasına dikkat edilmelidir. Genelde KBr yeterince saf olarak üretilir. Fakat KBr preslemeye hazırlanırken, ince öğütülüp yüzey alanı genişlediği için nem çekme olasılığı artar. Nemlilik özellikle 3450 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} de bozucu etki yapar. Bu etkiyi azaltmak için KBr birkaç saat boyunca 200°C civarında kurutulmalıdır. En iyi kurutma vakum desikatörü içerisinde 150°C de yapılır. Kurutulmuş KBr silikajel (özellikle mavisi) bulunan desikatörde saklanmalıdır [59]. KBr disk tekniği ile alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları, bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır [59,60]. IR spektrumlarının hidrojen gerilme bölgesinde $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan geniş bandlar çeşitli O-H ve N-H gerilme titreşimlerine aittir. O-H bandları genellikle N-H bağlarından daha geniş, şiddetli ve yayvan bandlardır. Ayrıca, hidrojen köprüsü bağları bu gruplara ait pikleri genişletir ve düşük dalga sayısına kaymasına sebep olur [59-62].

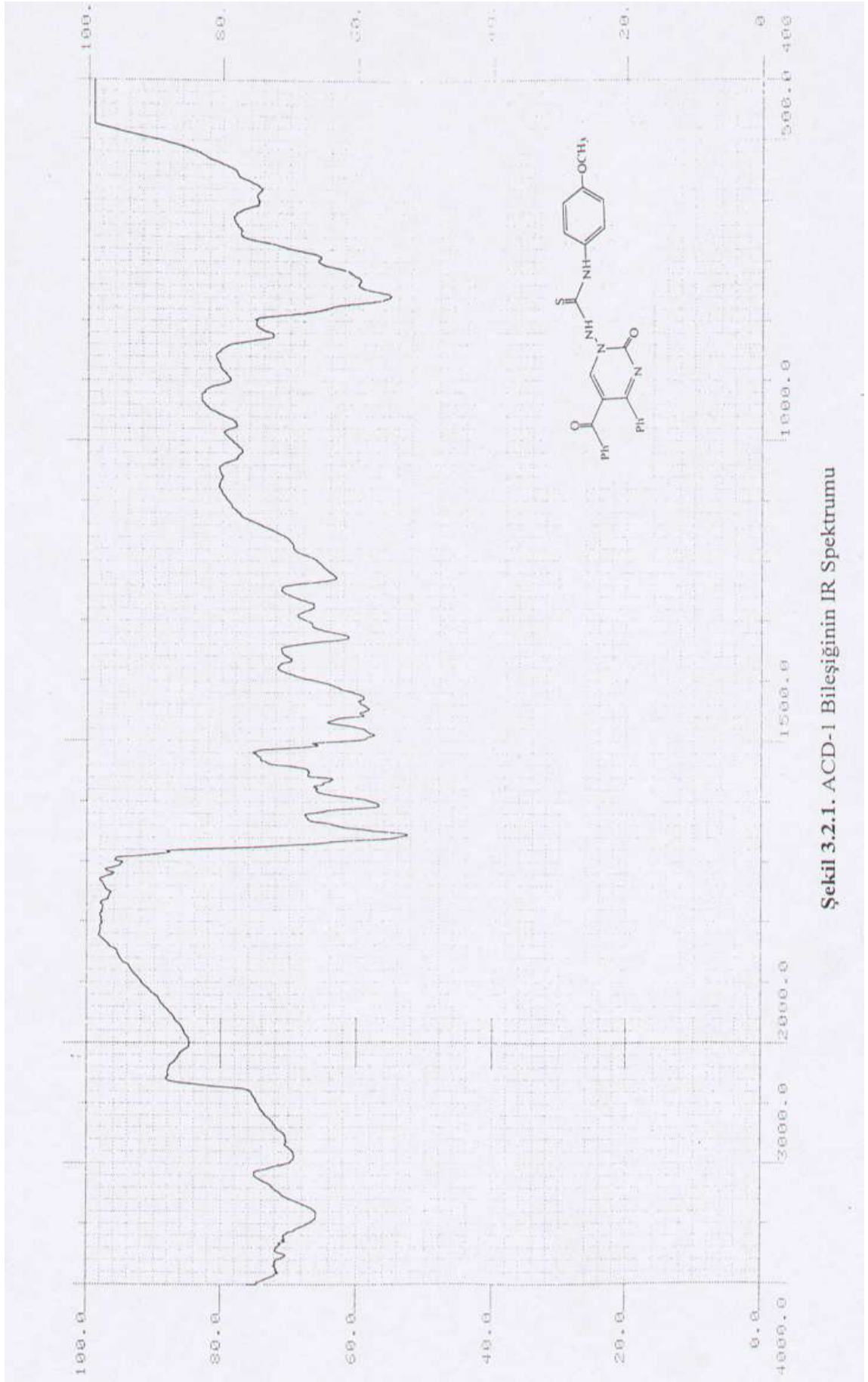
Şekil 3.2.1.'de görülen bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde $3550-3300\text{ cm}^{-1}$ arası $-\text{NH}$ bağının gerilme titreşimini göstermektedir. $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen şiddetli pikler karbonil grupları gerilme titreşimleri; $1520-1400\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimleridir. 1230 cm^{-1} deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini temsil ederken, spektrumun parmak izi bölgesinde $780-680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Şekil 3.2.2.a.'da verilen DMSO'da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve ilgili kitaplardan yararlanılmıştır [79-81,83-85]. $\delta=7.631-7.007\text{ ppm}$ arasındaki pik grubu aromatik protonlara, $\delta = 10.710\text{ ppm}$ $-\text{NH}$ protonlarına, $\delta = 3.776\text{ ppm}$ 'deki pik moleküldeki metoksi protonlarına aittir.

Şekil 3.2.2.b.'de verilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri yorumlandığında; $\delta=193.625$ ve $\delta=169.463\text{ ppm}$ 'de görülen keskin pikler karbonil gruplarına, $\delta=160.502-110.190\text{ ppm}$ aralığı aromatik karbonlara, $\delta=139.700$ (C_9), $\delta=129.429$ (C_4), $\delta=160.301$ (C_{14}), $\delta = 57.121\text{ ppm}$ ise metoksi grubuna ait karbonları göstermektedir. Spektrumda $\delta=40\text{ ppm}$ civarında görülen pikler ise çözücü olarak kullanılan DMSO'a ait piklerdir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda **ACD-1** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyöüre şeklinde adlandırıldı.



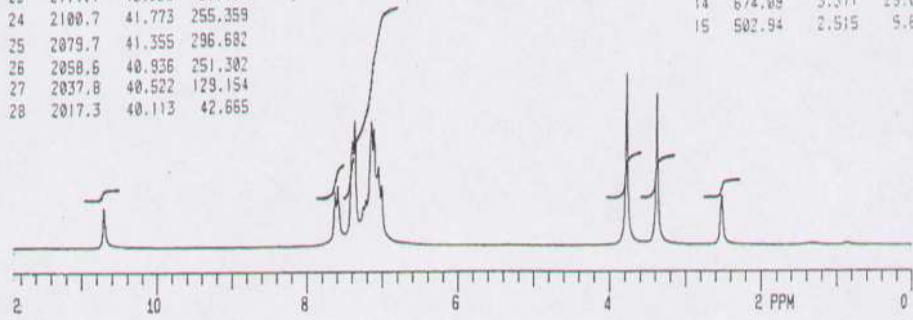
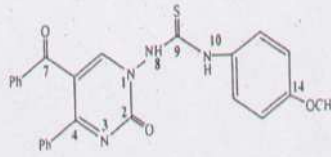


A.U. FEN FAK. KİMYA BL ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 10.79
RFL= 2003.6 RFP= 0

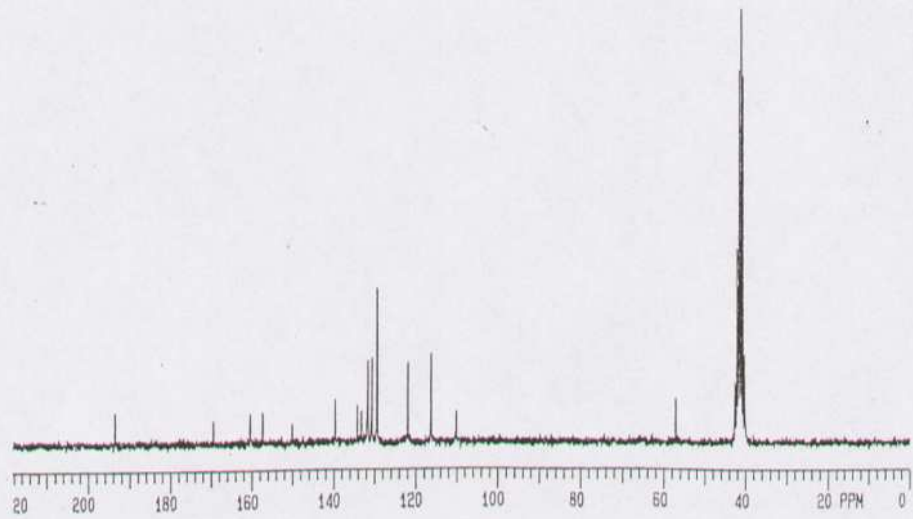
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9737.3	193.625	22.464
02	8522.2	169.463	16.304
03	8071.5	160.502	17.189
04	8061.5	160.301	20.937
05	7912.4	157.337	21.492
06	7549.9	150.129	13.071
07	7025.4	139.700	23.416
08	7021.1	139.613	30.154
09	6752.5	134.273	26.989
10	6707.1	133.370	21.389
11	6625.1	131.740	30.248
12	6619.4	131.627	55.830
13	6574.8	130.739	57.986
14	6509.9	129.429	106.187
15	6133.7	121.968	54.771
16	5849.8	116.323	60.301
17	5541.4	110.190	20.679
18	2872.6	57.121	31.237
19	2142.6	42.506	41.197
20	2136.6	42.487	13.133
21	2133.9	42.432	11.154
22	2121.6	42.188	130.690
23	2114.1	42.038	31.409
24	2100.7	41.773	255.359
25	2079.7	41.355	296.682
26	2058.6	40.936	251.302
27	2037.8	40.522	129.154
28	2017.3	40.113	42.665

SPECTRAL LINES FOR TH= 7.32
RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2141.81	10.710	7.596
02	1526.07	7.631	10.469
03	1517.93	7.591	11.598
04	1480.00	7.401	20.228
05	1473.61	7.369	23.997
06	1450.90	7.255	7.765
07	1444.02	7.221	8.883
08	1429.09	7.146	23.803
09	1422.33	7.113	22.421
10	1414.64	7.074	13.529
11	1409.56	7.051	15.198
12	1401.17	7.007	11.569
13	755.03	3.776	22.897
14	674.09	3.371	29.086
15	502.94	2.515	9.653



Şekil 3.2.2.a. ACD-I Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 3.2.2.b. ACD-I Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

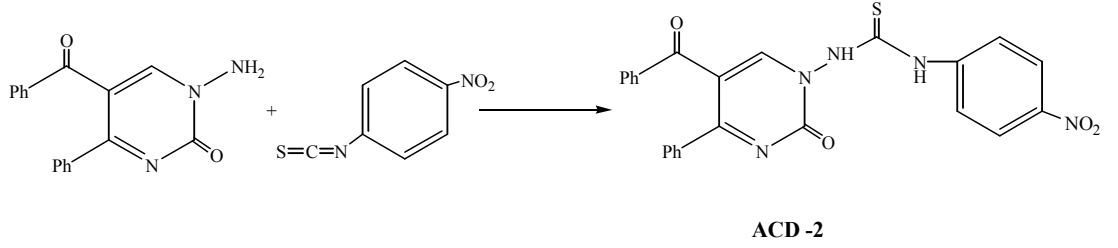
3.2.2. (1) Bileşiminin p-Nitrofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**1**) ile p-nitrofenilizotiyosiyanat (1:10) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 130°C'ye ayarlanan etüvde 1 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilerek, 24 saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzüldü ve sıcak n-bütanol ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün, elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₂₄H₁₇N₅O₄S'dir.

Şekil 3.2.3.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde; 3277-3202 cm⁻¹ arası -NH bağı gerilme titreşimini ve karbonil grupları overtonlarını göstermektedir. 3082 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1685-1650 cm⁻¹ arasındaki şiddetli pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerine, 1546-1450 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimlerine aittir. 1331-1306 cm⁻¹ aralığındaki band aromatik halkaya bağlı nitro grubundaki N-O bağı asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini, 1243 cm⁻¹'deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini, 864-766 cm⁻¹ arasındaki pikler de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.2.4.'de DMSO'da çözülerek alınan ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Yüksek alanda görülen pikler metil, düşük alanda görülenler ise aromatik grupları gösterir. Bilindiği gibi, aromatik bileşikler magnetik anizotropi özelliği gösterir. Bu durum çift bağlardaki elektron akımları sonucu ortaya çıkar. Aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil gruplarına bağlı protonların kimyasal kaymaları (δ=ppm), bu tür perdeleme ile açıklanır. Aromatik halkaya bağlı protonların rezonanslarının aşağı alana kayması, aromatik halkanın oluşturduğu halka akımından kaynaklanır. Bu nedenle aromatik protonlar, δ=6-9 ppm arasında çıkabilir. Benzen halkasında tüm protonlar eşdeğer olduklarından δ=7.27 ppm'de rezonans olur. Halkaya giren bir sübstituentin elektronik yapısına göre, halkada elektron yoğunluğu artar veya azalır [59-61,63]. Bunlar göz önünde tutularak, Şekil 3.2.4.'de verilen ¹H-NMR spektrumu yorumlandığında; δ=8.309-6.849 ppm arasındaki pik grupları aromatik protonlara, δ=10.663 ppm'deki pik -NH protonlarına aittir. δ=3.5 ve δ=2.5 ppm civarındaki pikler ise çözücü olarak kullanılan DMSO ve sudan kaynaklanmaktadır.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda **ACD-2** bileşiğinin IUPAC adlandırması 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyüre şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

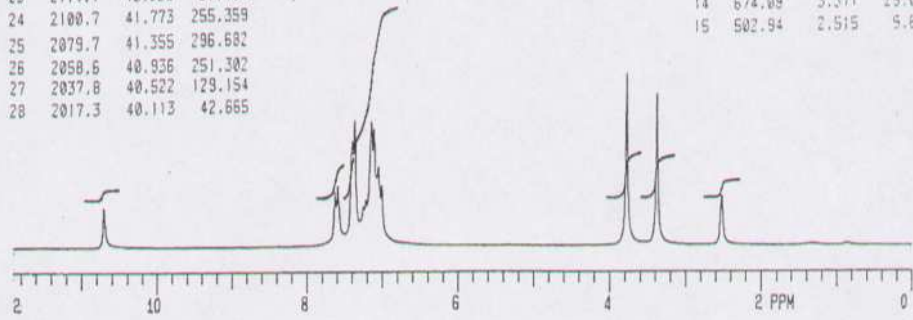
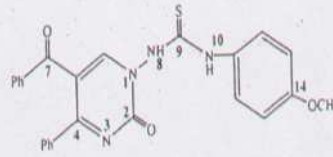


A.U. FEN FAK. KİMYA BL ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 10.79
RFL= 2003.6 RFP= 0

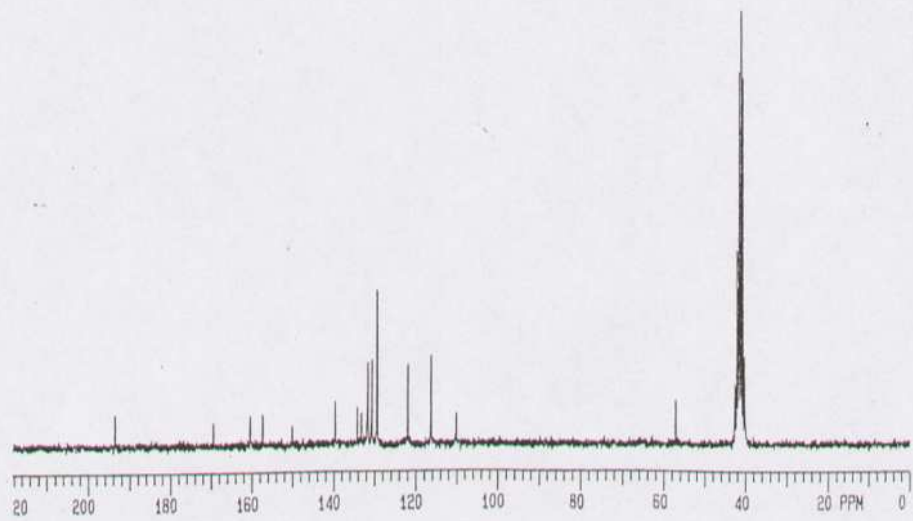
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9737.3	193.625	22.464
02	8522.2	169.463	16.304
03	8071.5	160.502	17.189
04	8061.5	160.301	20.937
05	7912.4	157.337	21.492
06	7549.9	150.129	13.071
07	7025.4	139.700	23.416
08	7021.1	139.613	30.154
09	6752.5	134.273	26.989
10	6707.1	133.370	21.389
11	6625.1	131.740	30.248
12	6619.4	131.627	55.830
13	6574.8	130.739	57.986
14	6509.9	129.429	106.187
15	6133.7	121.968	54.771
16	5849.8	116.323	60.301
17	5541.4	110.190	20.679
18	2872.6	57.121	31.237
19	2142.6	42.606	41.197
20	2136.6	42.487	13.133
21	2133.9	42.432	11.154
22	2121.6	42.188	130.690
23	2114.1	42.038	31.409
24	2100.7	41.773	255.359
25	2079.7	41.355	296.682
26	2058.6	40.936	251.302
27	2037.8	40.522	129.154
28	2017.3	40.113	42.665

SPECTRAL LINES FOR TH= 7.32
RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2141.81	10.710	7.596
02	1526.07	7.631	10.469
03	1517.93	7.591	11.598
04	1480.00	7.401	20.228
05	1473.61	7.369	23.997
06	1450.90	7.255	7.765
07	1444.02	7.221	8.883
08	1429.09	7.146	23.803
09	1422.33	7.113	22.421
10	1414.64	7.074	13.529
11	1409.56	7.051	15.198
12	1401.17	7.007	11.569
13	755.03	3.776	23.897
14	674.09	3.371	29.086
15	502.94	2.515	9.653



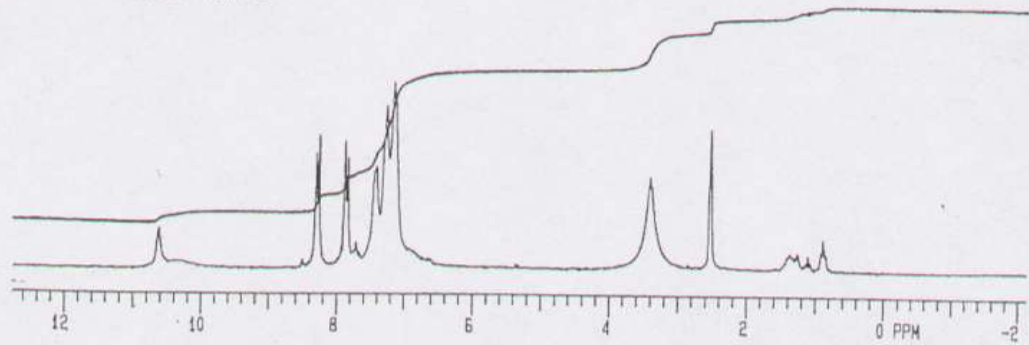
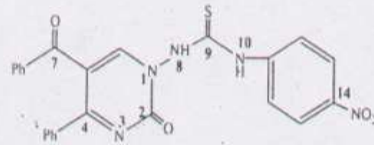
Şekil 3.2.2.a. ACD-I Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.2.2.b. ACD-I Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR TH= 21.04
RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2132.37	10.663	21.860
02	2124.68	10.625	53.290
03	2121.30	10.609	41.052
04	2117.55	10.589	26.763
05	2116.49	10.584	22.735
06	1661.60	8.309	145.756
07	1652.52	8.264	172.156
08	1644.75	8.225	24.394
09	1589.77	7.950	22.019
10	1589.07	7.946	22.590
11	1588.34	7.943	25.601
12	1577.27	7.887	162.426
13	1568.20	7.842	140.971
14	1560.06	7.801	25.287
15	1556.75	7.795	22.014
16	1557.82	7.790	24.928
17	1556.90	7.795	21.636
18	1553.54	7.769	21.180
19	1551.63	7.759	24.860
20	1549.60	7.749	23.691
21	1548.33	7.743	23.206
22	1543.37	7.718	34.463
23	1541.82	7.710	31.390
24	1539.98	7.701	22.789
25	1538.97	7.696	21.517
26	1534.05	7.671	22.475
27	1533.03	7.666	21.487
28	1512.36	7.563	24.972
29	1510.69	7.554	27.259
30	1504.38	7.523	37.060
31	1493.13	7.417	129.451
32	1481.67	7.409	127.962
33	1452.89	7.265	209.072
34	1433.48	7.168	239.070
35	1427.25	7.137	216.168
36	1409.88	7.050	50.947
37	1407.35	7.038	44.123
38	1404.63	7.025	37.187
39	1403.00	7.016	34.955
40	1401.61	7.009	33.220
41	1400.43	7.003	31.351
42	1396.69	6.984	29.378
43	1394.21	6.972	27.329
44	1391.72	6.959	27.004
45	1390.63	6.954	26.513
46	1389.36	6.948	25.852
47	1387.41	6.938	25.787
48	1384.81	6.925	25.702
49	1382.49	6.913	24.388
50	1380.94	6.906	23.879
51	1379.19	6.897	24.939
52	1377.64	6.889	24.126
53	1375.44	6.878	24.475
54	1372.60	6.864	24.024
55	1369.58	6.849	21.612
56	712.09	3.561	27.136
57	702.12	3.511	42.521
58	681.48	3.408	118.177
59	677.66	3.389	107.290
60	675.91	3.380	104.024
61	666.02	3.331	60.357
62	662.35	3.312	49.174
63	660.08	3.301	46.402
64	657.51	3.288	39.480
65	655.40	3.277	35.590
66	653.73	3.269	33.172
67	652.10	3.261	31.103
68	650.55	3.253	28.955
69	649.01	3.245	26.745
70	646.24	3.232	24.414
71	644.04	3.221	22.493



Şekil 3.2.4. ACD-2 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

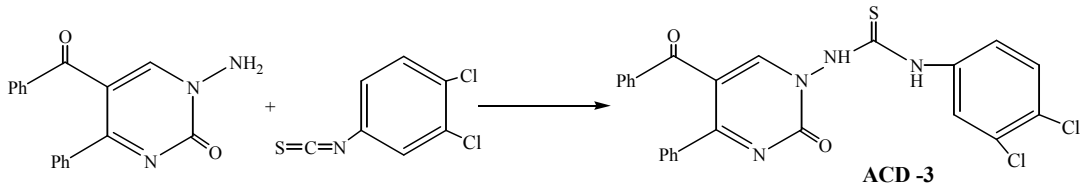
3.2.3. (1) Bileşiğinin 3,4-Diklorofenilzotiyosiyanat ile Reaksiyonu

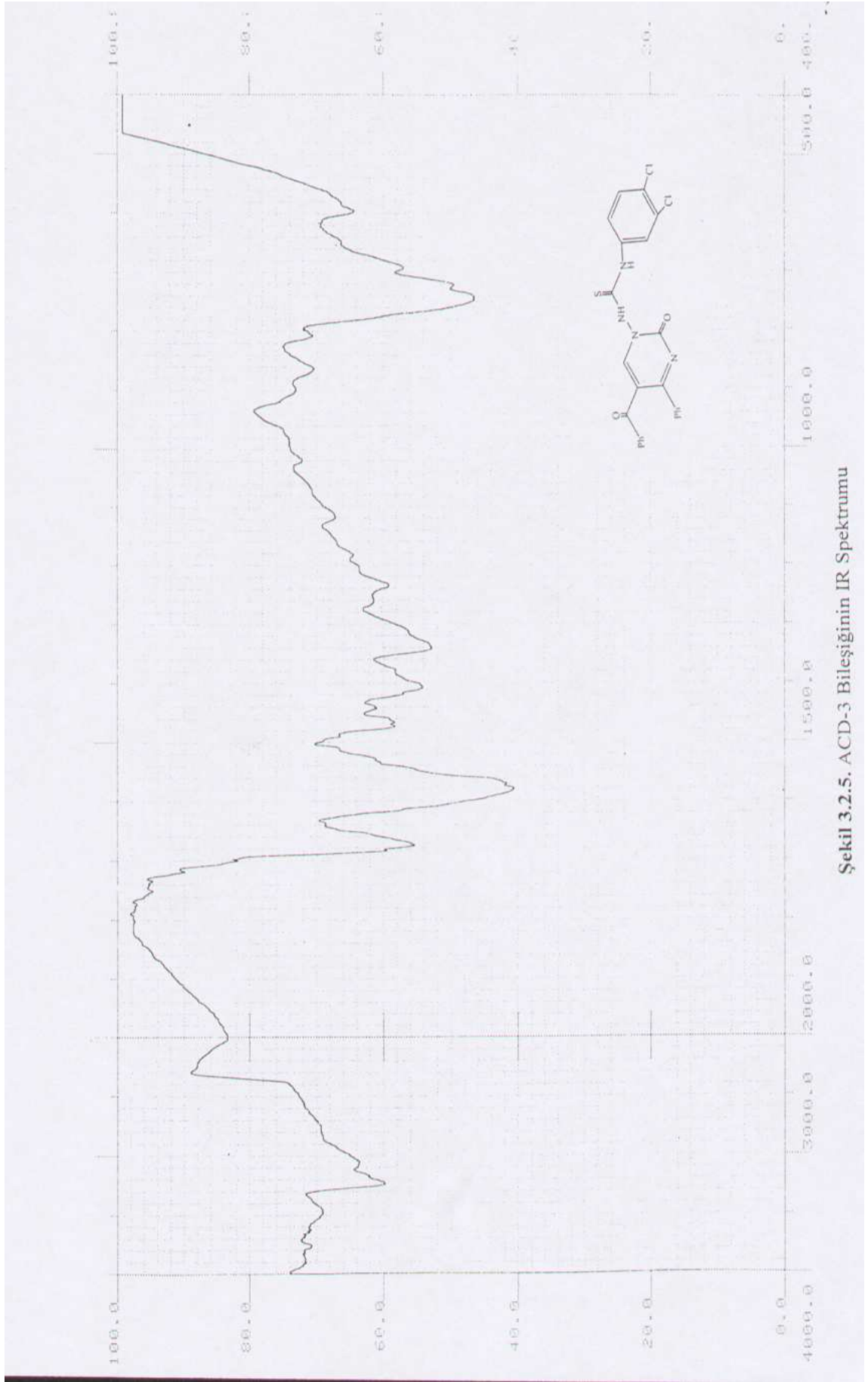
(1) bileşiği ile 3,4-diklorofenilzotiyosiyanat (1:20) mol oranında alınıp, asetonitril içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Elde edilen sarı renkli çözelti alınarak, asetonitril evaporator yardımıyla atıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak etanol ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ACD-3) kapalı formülünün $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}\text{Cl}_2$ olduğu belirlendi.

Şekil 3.2.5.'de verilen ACD-3 bileşiğinin IR spektrumuna incelendiğinde; $3300\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ arasındaki band $-\text{NH}$ bağının gerilme titreşimini ve bu pik ile üst üste binmiş karbonil grupları overtonunu temsil eder. 3050 cm^{-1} de ise aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. $1820\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarını, $1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, $1500\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ile aromatik halka iskelet titreşimleri ve N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1240 cm^{-1} deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini ve spektrumun parmak izi bölgesinde yer alan $760\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasındaki üst üste çakışık pik de pirimidin halkası iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.2.6.'da verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta=7.790\text{-}6.956$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları, $\delta=10.301$ ppm'deki pik $-\text{NH}$ protonlarını ve $\delta=7.986$ ppm'deki pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu temsil eder. $\delta=3.695$ ppm de görülen pik ise çözücüden kaynaklanmaktadır.

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında ACD-3 bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyoüre şeklinde adlandırıldı.

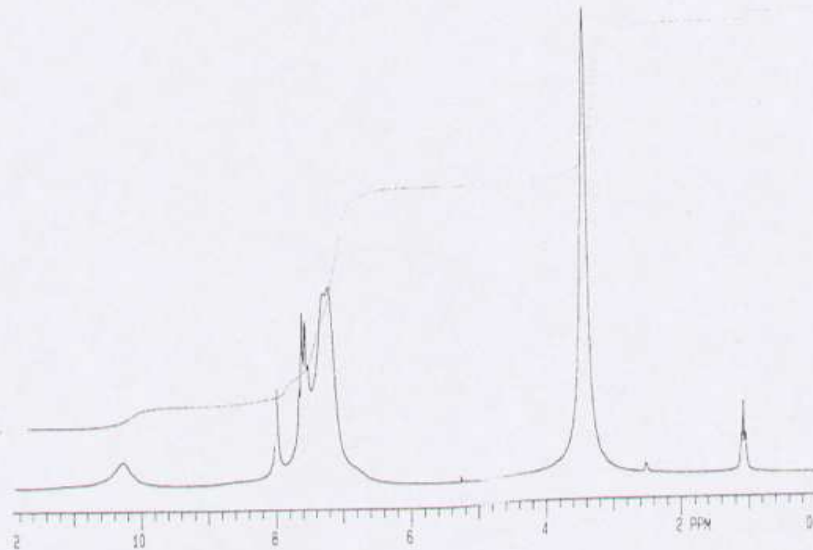
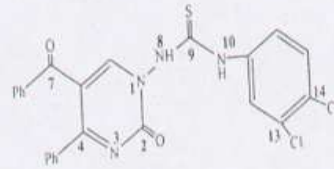




Şekil 3.2.5. ACD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK.KİMYA EL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 17.57
RFL= 443.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1597.01	7.966	66.420
02	1557.50	7.750	17.865
03	1549.68	7.749	21.912
04	1525.69	7.649	65.134
05	1520.82	7.606	118.097
06	1512.69	7.564	112.027
07	1503.89	7.520	82.310
08	1502.43	7.513	81.337
09	1459.63	7.294	138.840
10	1455.34	7.279	130.369
11	1453.07	7.270	129.780
12	1444.55	7.224	134.720
13	1443.25	7.217	135.235
14	1433.78	7.200	133.095
15	1437.96	7.191	130.244
16	1410.20	7.052	36.390
17	1406.90	7.035	30.772
18	1403.89	7.020	26.999
19	1402.06	7.011	25.656
20	1398.15	6.992	22.897
21	1396.65	6.984	20.985
22	1394.37	6.973	18.395
23	1391.07	6.956	18.456
24	739.07	3.695	18.613
25	737.16	3.686	18.869
26	682.09	3.411	322.492
27	651.61	3.258	33.835
28	646.40	3.232	26.048
29	643.02	3.216	22.833
30	642.61	3.204	19.750
31	626.34	3.182	18.641
32	220.93	1.100	28.833
33	214.26	1.071	49.215
34	207.30	1.037	27.615



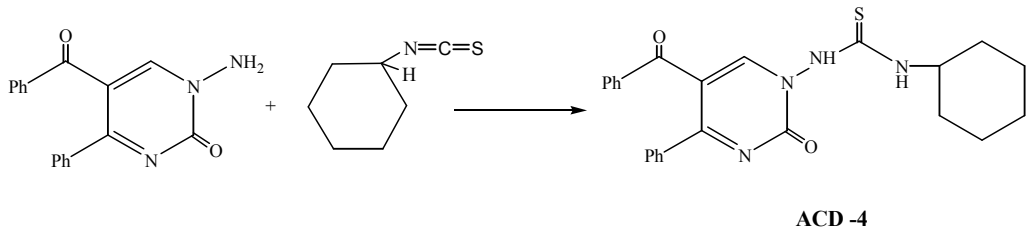
Şekil 3.2.6. ACD-3 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

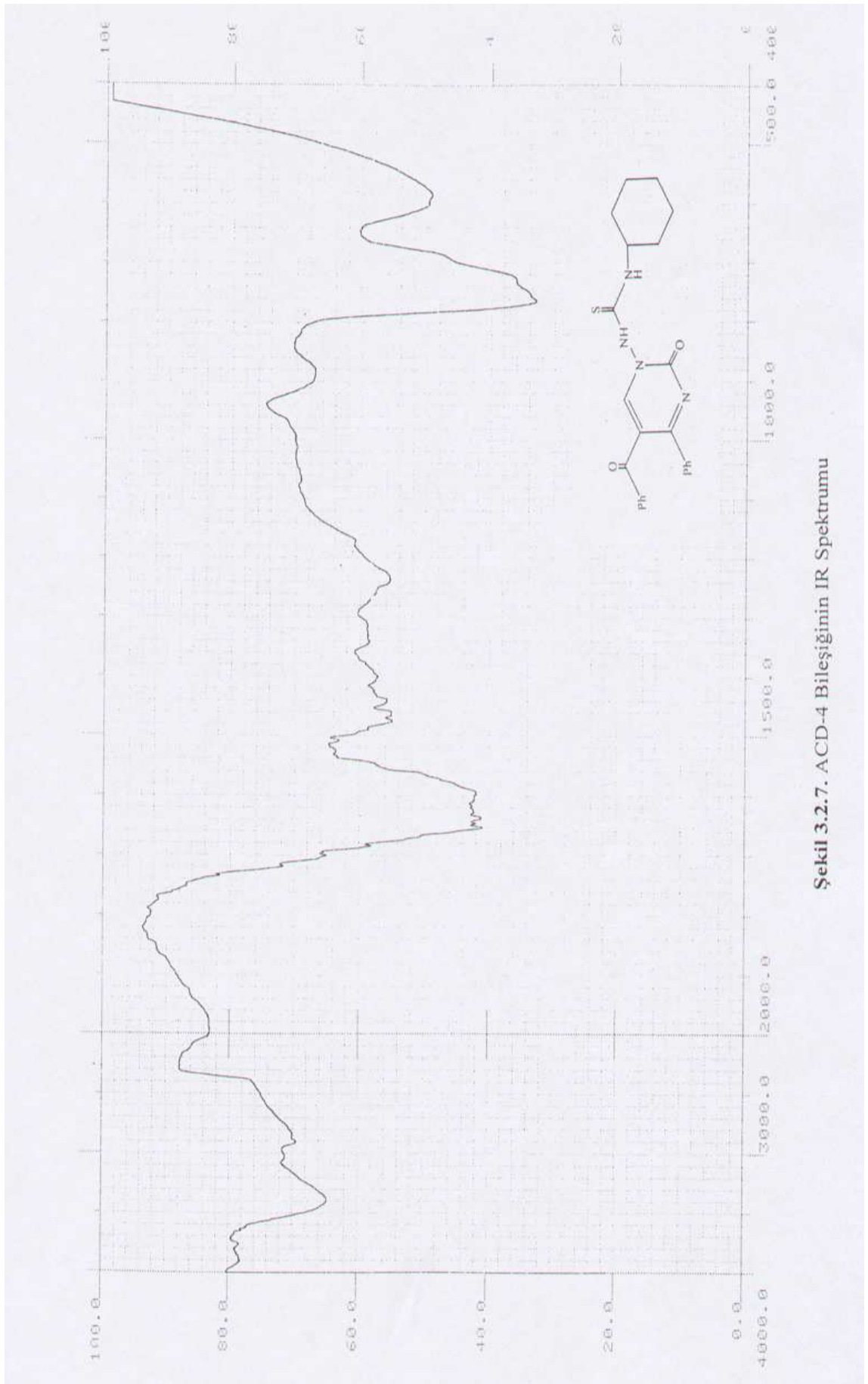
3.2.4. (1) Bileşiminin Sikloheksilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**1**) ile sikloheksilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 130°C'ye ayarlanan etüvde 2 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edildi ve 48 saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak petrol eteri ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün, elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₂₄H₂₄N₄O₂S'dir.

Şekil 3.2.7.'de verilen IR spektrumuna göre; 3500-3200 cm⁻¹ arasındaki yayvan band -NH bağı gerilme titreşimini göstermektedir. 3050 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 2950-2800 cm⁻¹'deki zayıf bandlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1660-1620 cm⁻¹ arasında görülen pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerine aittir. 1590-1480 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimleridir. 1240 cm⁻¹ deki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini ve spektrumun parmak izi bölgesinde 765 cm⁻¹ civarında görülen pik de moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda **ACD-4** bileşiminin IUPAC adlandırması 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyöre şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:





Şekil 3.2.7. ACD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.2.5. (2) Bileşiminin p-Metoksifenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

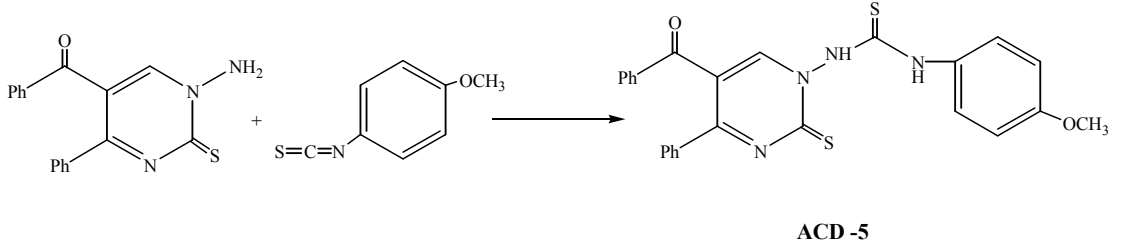
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) ile p-metoksifenilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılıp, 135°C'ye ayarlanmış etüvde 5 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve üzerine mutlak eter ilave edilerek, 2 gün karıştırıldı. Çöken koyu sarı renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**ACD-5**) kapalı formülünün C₂₅H₂₀N₄O₂S₂ olduğu belirlendi.

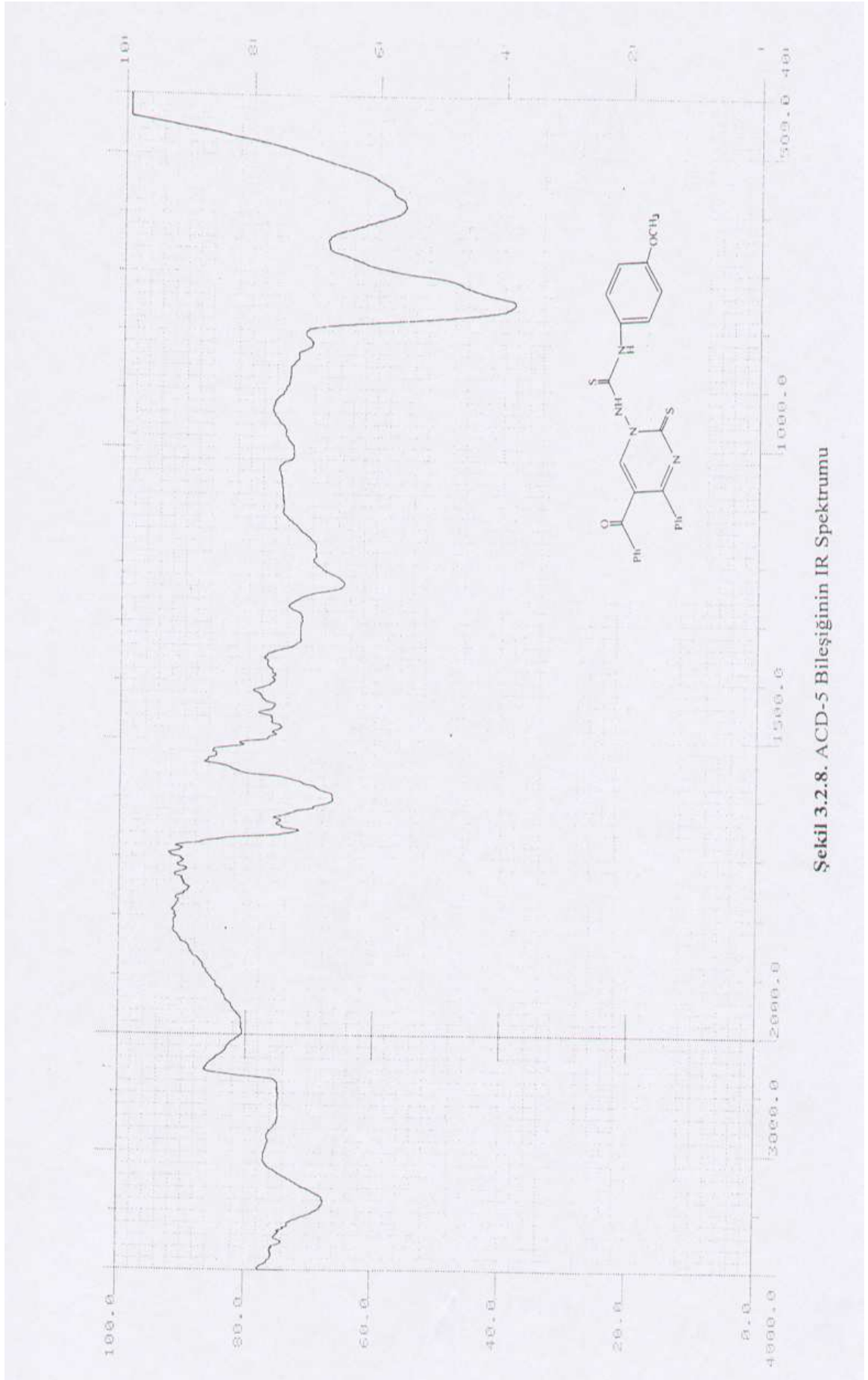
Şekil 3.2.8.'de verilen IR spektrumunda; 3500-3300 cm⁻¹ aralığındaki yayvan pik -NH bağının gerilme titreşimini göstermektedir. 2900 cm⁻¹'deki zayıf band alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1820-1700 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarını, 1650 cm⁻¹ karbonil grupları gerilme titreşimlerini, 1600 cm⁻¹'deki kuvvetli band aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini ve N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1500-1350 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik halka iskelet titreşimlerini, 1240 cm⁻¹'deki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini temsil eder. Spektrumun parmak izi bölgesinde yer alan 760 cm⁻¹'deki pik de moleküldeki pirimidin halkası iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.2.9.a.'da verilen DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz ¹H-NMR spektrumunda; δ=7.898-7.168 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonlara, δ=9.637 ppm'deki singlet pik -NH protonlarına, δ=3.867 ppm'deki pik ise moleküldeki metoksi protonlarına aittir.

Şekil 3.2.9.b.'de verilen DMSO'da çözülerek alınan 50 MHz'lik ¹³C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri yorumlandığında; δ=193.629 ppm'de görülen keskin pik karbonil grubuna, δ =177.411 ppm'deki pik ise tiyokarbonil gruplarına aittir. δ=162.799-115.923 ppm aralığı aromatik karbonları, δ=139.700 (C₉), δ=127.229 (C₄), δ=57.295 ppm ise metoksi grubuna ait karbonları göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda **ACD-5** bileşiminin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyüre şeklinde adlandırıldı.

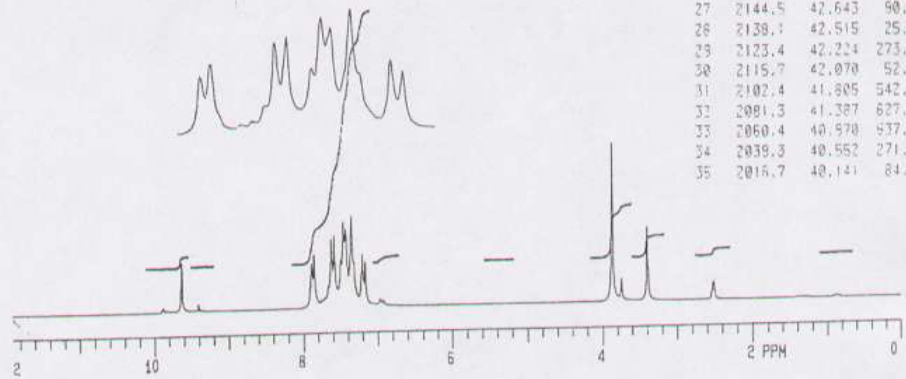
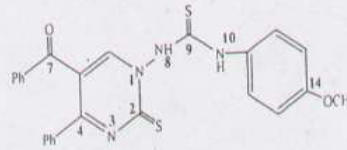




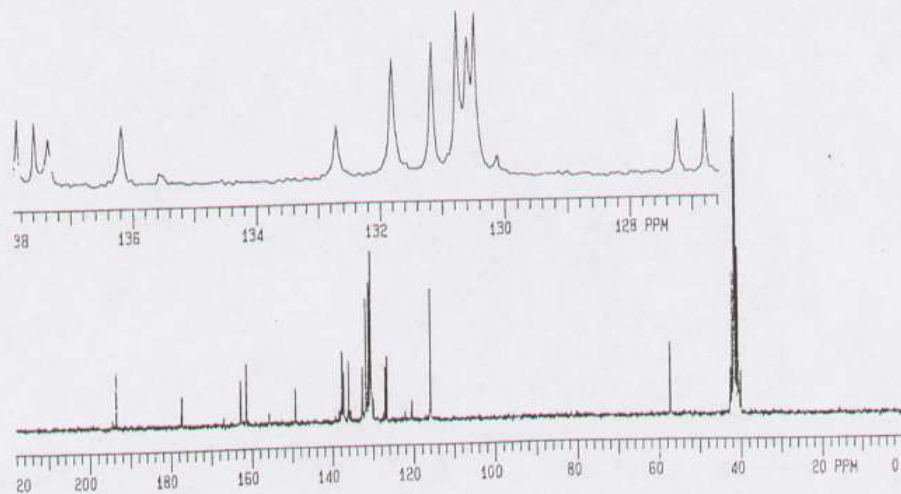
Şekil 3.2.8. ACD-5 Bileşiğinin IR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR TH= 4.79
RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1927.00	9.637	10.391
02	1579.47	7.898	9.393
03	1571.85	7.850	11.220
04	1525.71	7.629	14.323
05	1517.20	7.587	15.134
06	1499.33	7.498	10.200
07	1492.01	7.451	17.981
08	1485.33	7.428	16.394
09	1471.05	7.356	19.130
10	1464.25	7.322	9.159
11	1442.19	7.212	11.151
12	1433.40	7.168	9.487
13	773.34	3.867	32.997
14	749.90	3.750	4.906
15	678.92	3.395	15.699



Şekil 3.2.9.a. ACD-5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 3.2.9.b. ACD-5 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR TH= 21.56
RFL= 2003.8 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9737.5	133.629	109.310
02	8921.9	177.411	57.816
03	8187.0	162.799	85.819
04	8118.7	161.440	121.303
05	7510.4	149.343	73.547
06	6963.5	138.469	22.652
07	6932.6	137.854	139.009
08	6918.7	137.577	130.490
09	6907.5	137.355	97.142
10	6848.2	136.176	117.816
11	6817.6	135.567	25.222
12	6673.4	132.700	106.615
13	6627.8	131.793	239.301
14	6616.7	131.572	30.783
15	6605.7	131.354	22.968
16	6595.8	131.158	271.120
17	6575.3	130.749	334.884
18	6566.9	130.581	284.684
19	6561.2	130.469	333.143
20	6543.2	130.110	43.445
21	6398.3	127.229	109.788
22	6375.9	126.784	125.551
23	6066.6	120.634	38.323
24	5835.1	116.030	254.595
25	5829.7	115.923	58.187
26	2881.3	57.295	141.533
27	2144.5	42.643	90.823
28	2138.1	42.515	25.310
29	2123.4	42.224	273.841
30	2115.7	42.070	52.898
31	2102.4	41.805	542.176
32	2091.3	41.387	627.786
33	2060.4	40.578	637.718
34	2039.3	40.552	271.009
35	2015.7	40.141	84.596

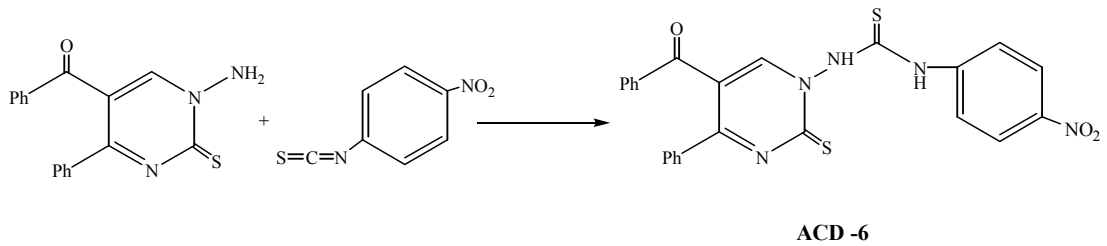
3.2.6. (2) Bileşiminin p-Nitrofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

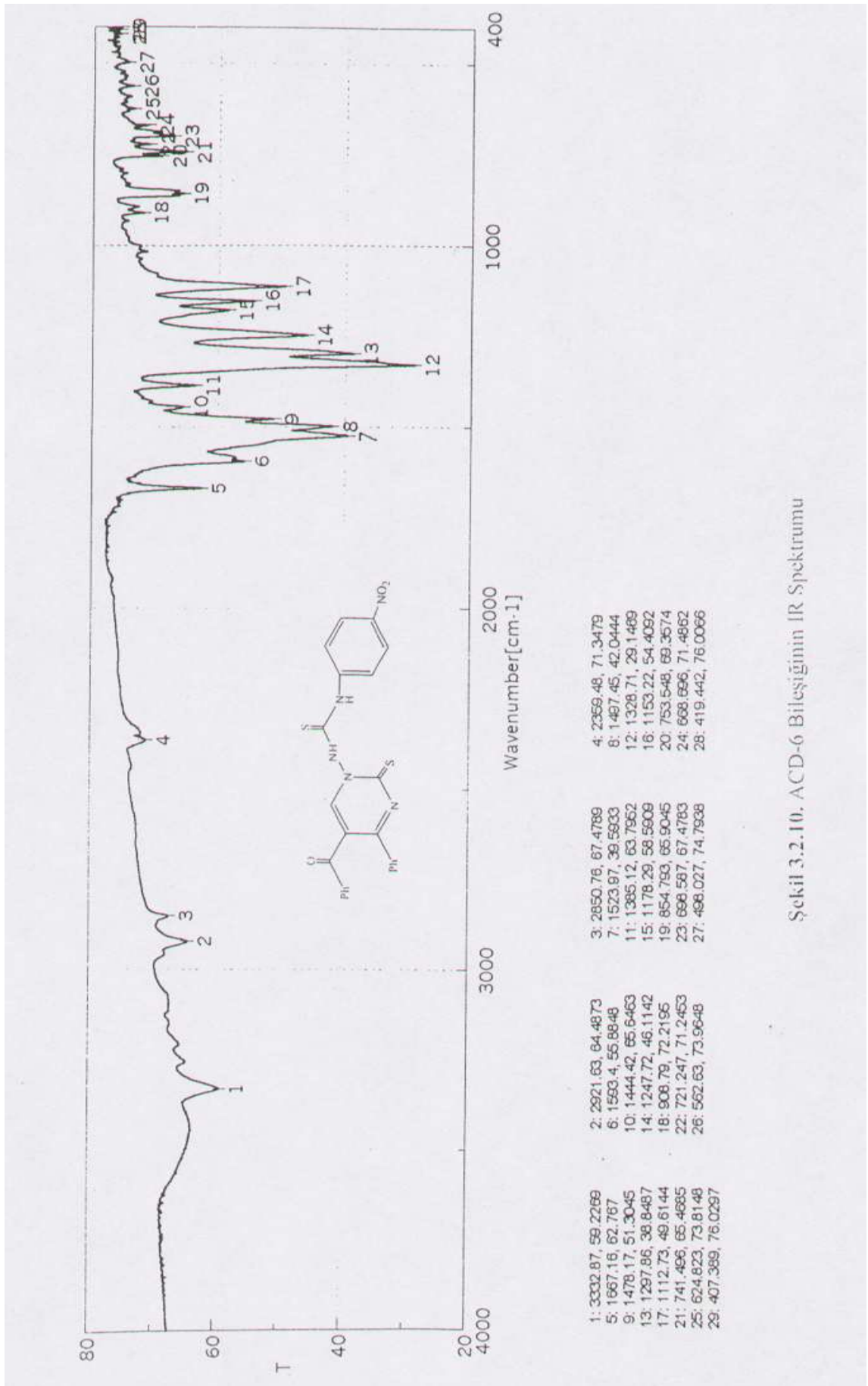
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) ile p-nitrofenilizotiyosiyanat (1:10) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 75°C'ye ayarlanan etüvde 3 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı ürün üzerine dietileter ilave edilerek, 24 saat karıştırıldı. Çöken kırmızı renkli ham ürün süzüldü ve sıcak izopropanol ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün, elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₂₄H₁₇N₅O₃S₂'dir.

ACD-6 bileşiminin Şekil 3.2.10.'da verilen IR spektrumuna göre; 3322 cm⁻¹'deki band -NH bağı gerilme titreşimini ve karbonil grupları overtonlarını gösterir. 1667 cm⁻¹'deki keskin pik karbonil grupları gerilme titreşimlerine, 1523-1444 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimleri ile N-H eğilme titreşimlerine aittir. 1385-1328 cm⁻¹ aralığındaki band aromatik halkaya bağlı nitro grubundaki N-O bağı asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini, 1247 cm⁻¹'deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini, 753 cm⁻¹'de görülen pikler de pirimidin halkası iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.2.11.'de verilen ¹H-NMR spektrumu DMSO'da çözümlenmiştir. Spektruma göre; δ=9.548 ppm'de gözlenen singlet pik -NH protonlarına, δ=8.191-7.241 ppm arasındaki multiple pik grubu ise moleküldeki aromatik halka protonlarına aittir.

Bu veriler ışığında **ACD-6** bileşiminin IUPAC adlandırması 1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyoure şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

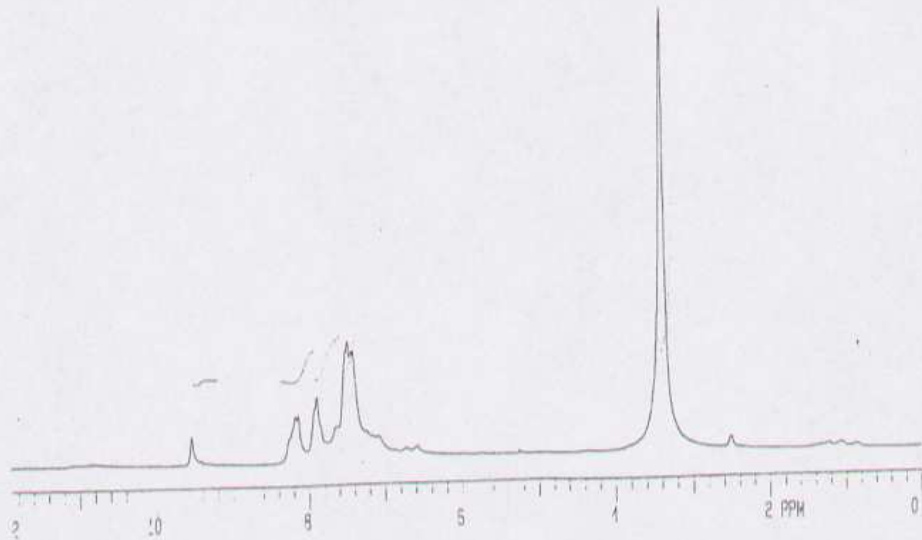
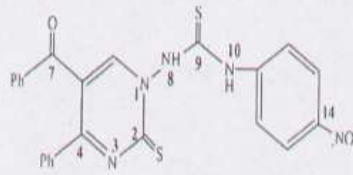




Şekil 3.2.10. ACD-6 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 27.11
AFL= 448.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1909.38	9.548	29.526
02	1637.95	8.191	48.856
03	1629.90	8.150	49.588
04	1628.88	8.145	49.397
05	1580.61	7.984	70.032
06	1574.59	7.874	41.264
07	1572.10	7.861	37.241
08	1568.07	7.841	29.277
09	1532.26	7.662	36.184
10	1528.80	7.645	34.686
11	1525.95	7.631	36.080
12	1499.13	7.497	129.723
13	1490.58	7.453	118.927
14	1484.48	7.423	118.495
15	1465.88	7.338	37.268
16	1462.66	7.314	33.284
17	1460.38	7.303	30.548
18	1456.19	7.282	29.337
19	1452.71	7.269	29.686
20	1448.81	7.241	27.956
21	709.94	3.546	46.147
22	680.47	3.483	485.221
23	663.87	3.266	43.636
24	649.70	3.249	36.740
25	646.93	3.235	31.765
26	643.84	3.220	27.948



Şekil 3.2.11. ACD-6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.2.7. (2) Bileşiğinin 3,4-Diklorofenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

Uzun süren birçok deneme sonrasında, reaksiyon için en uygun şartların direk reaksiyon yerine asetonitril çözücü ortamı olduğu bulundu. Buna göre (2) bileşiği ile 3,4-diklorofenilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında alınıp, asetonitril içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyonun TLC ile izlenmesinin yanında, çözeltinin renginin sarıdan turuncuya ve daha sonra da kırmızıya dönüşmesi gözlemlendi. Elde edilen kırmızı renkli berrak çözelti alınarak, asetonitril evaporator yardımıyla atıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne dietileter ilave edildi ve bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken kırmızı renkli ham ürün süzülüp, etanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ACD-7) kapalı formülünün $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2\text{Cl}_2$ olduğu belirlendi.

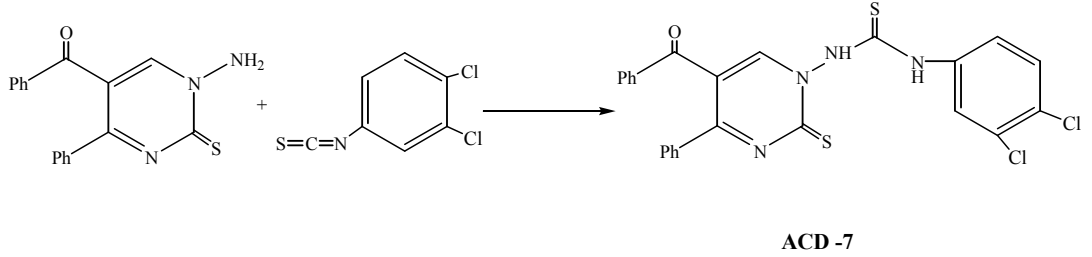
Şekil 3.2.12.'de ACD-7 bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. Buna göre; hidrojen gerilme bölgesinde $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki band -NH bağının gerilme titreşimine ve bu pik ile üst üste binmiş karbonil grubu overtonuna aittir. $1850\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarını, $1670\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen şiddetli pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini; $1550\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan bölgedeki pikler ise aromatik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ gerilme titreşimleri ve N-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 1260 cm^{-1} 'deki pik tiyokarbonil ($\text{C}=\text{S}$) grubu gerilme titreşimine aittir. Spektrumun parmak izi bölgesinde ise $790\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ arasındaki üst üste çakışık pik de pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile $\text{C}=\text{C}$ eğilme titreşimlerini, $600\text{-}590\text{ cm}^{-1}$ 'deki band ise C-Cl bağlarına ait titreşimleri göstermektedir.

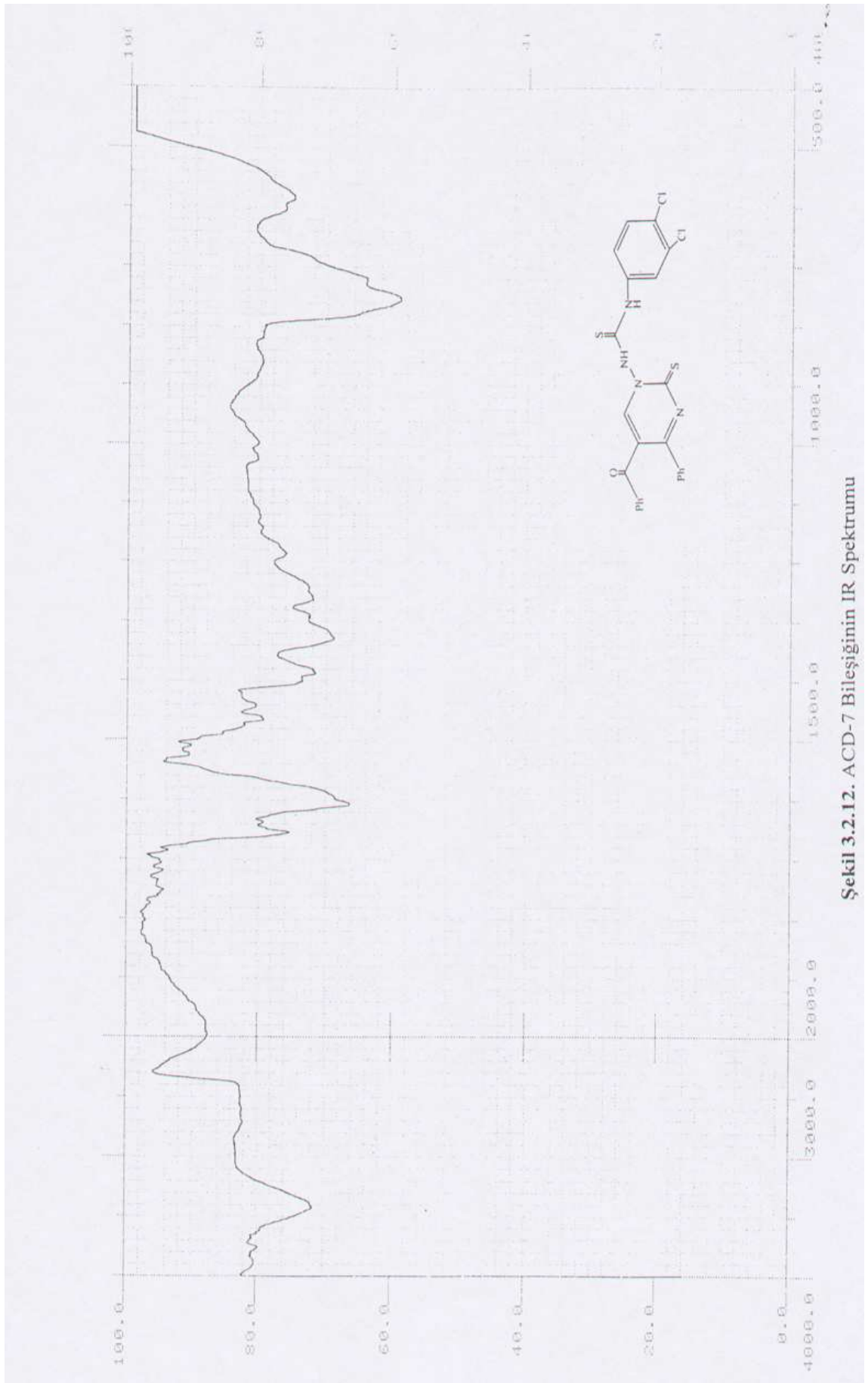
Şekil 3.2.13.a.'da verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise; $\delta=8.018\text{-}7.339$ ppm arasındaki multiple pik grubu aromatik protonları, $\delta=9.694$ ppm'deki singlet pik -NH protonlarını göstermektedir. $\delta=3.393$ ppm'deki pik ise çözücü ve sudan kaynaklanmıştır.

Şekil 3.2.13.b.'de görülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu DMSO'da çözülerek alınmıştır. Karbonun kimyasal kayması, C'nun hibritleşmesine ve çevresine bağlıdır. C'nun bağlı olduğu atom veya gruplar değiştiğinde sinyalin gözlenme yerleri de değişecektir. $^1\text{H-NMR}$ 'ında yapısı kesin açıklanamayan bileşikler, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi tekniği yardımıyla daha net açıklanabilmektedir. Aromatik karbonlar, alken karbonları gibi

$\delta=110-150$ ppm arasında soğurma yaparlar. Sübstitue aril karbonunun absorpsiyonu, sübstituentin elektronegatifliğine bağlıdır ve pik şiddeti düşüktür. Alkil grupları $\delta=0-70$ ppm arasında, karbonil bileşikleri ise $\delta=160-250$ ppm'de sinyal verirler. Karbon atomları arasında en az perdeleme grubun polarizasyonuna bağlandığına göre, karbonil grubu üzerinde elektron yoğunluğunu artıran her fonksiyonlu grup, kimyasal kaymanın azalmasına neden olur [64]. **ACD-7** bileşiğinin spektrumu incelendiğinde ise; $\delta=193.012$ ppm'de görülen pik karbonil grubuna ve $\delta=166.343$ ppm'deki pik tiyokarbonil gruplarına aittir. $\delta =137.691-127.185$ ppm aralığı aromatik karbonları göstermektedir.

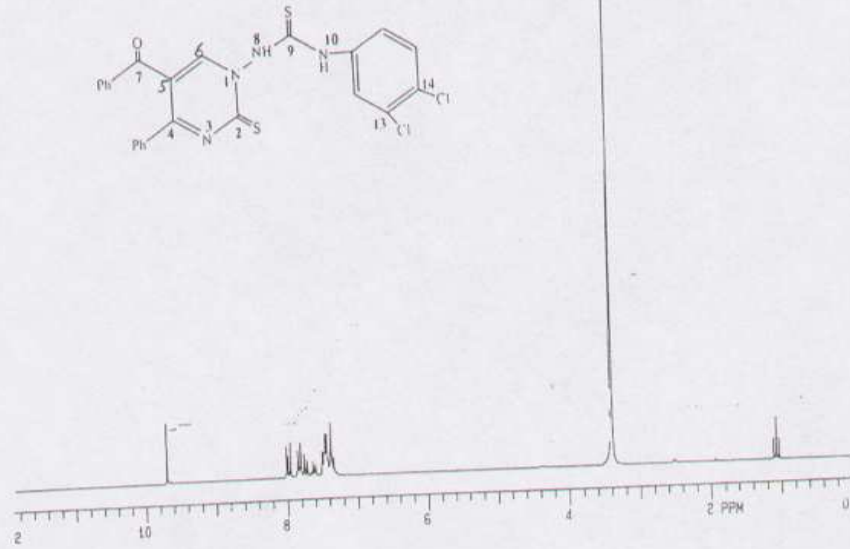
Bu veriler ışığında **ACD-7** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyoüre şeklinde adlandırıldı.



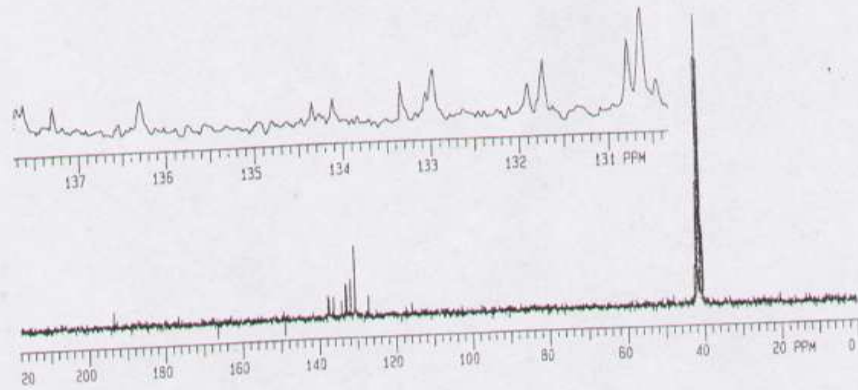


Şekil 3.2.12. ACD-7 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK. KİMYA B.LERİURU				SPECTRAL LINES FOR TH= 25.67			
SPECTRAL LINES FOR TH= 16.38				RFL= 2011.3 RFP= 8			
RFL= 448.0 RFP= 8							
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY	INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1938.64	8.894	55.734	01	8365.3	166.343	-27.384
02	1683.32	8.819	27.446	02	7486.7	148.872	-27.842
03	1591.04	8.886	31.951	03	6324.4	137.691	35.262
04	1599.94	8.881	31.783	04	5329.5	137.814	36.588
05	1591.31	7.950	38.386	05	6983.6	137.281	31.472
06	1569.28	7.847	27.981	06	6853.6	136.284	34.548
07	1562.25	7.812	34.892	07	6745.9	134.182	28.259
08	1580.79	7.885	26.817	08	6785.1	133.330	44.634
09	1553.81	7.756	24.267	09	6598.8	132.847	31.297
10	1550.65	7.754	21.886	10	6488.6	132.962	56.366
11	1544.35	7.723	17.182	11	6232.7	131.989	36.615
12	1542.87	7.711	15.781	12	6223.9	131.716	82.183
13	1499.62	7.489	25.936	13	6575.0	130.764	81.641
14	1496.36	7.483	18.296	14	6569.3	130.610	115.978
15	1491.97	7.451	42.842	15	6560.0	130.444	35.618
16	1489.16	7.447	29.714	16	6396.1	127.185	54.638
17	1486.76	7.435	42.149	17	2141.3	42.588	64.989
18	1424.92	7.426	28.334	18	2128.1	42.152	285.177
19	1475.83	7.376	53.523	19	2099.8	41.729	484.331
20	1487.63	7.359	18.385	20	2878.2	41.225	471.712
21	678.514	3.383	821.824	21	2857.1	40.865	395.593
22	228.97	1.185	21.948	22	2836.1	40.489	285.178
23	213.87	1.878	43.864	23	2815.3	40.873	67.581
24	287.81	1.035	21.135				



Şekil 3.2.13.a. ACD-7 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu



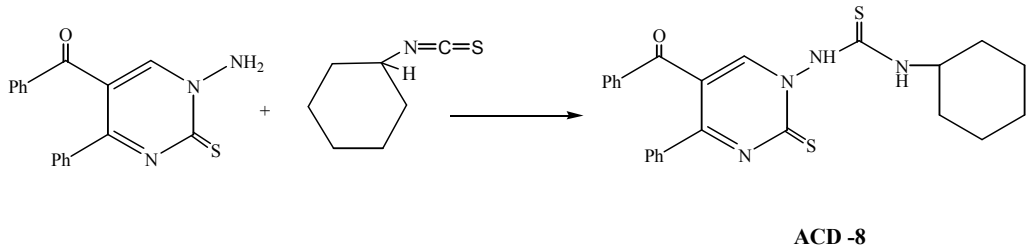
Şekil 3.2.13.b. ACD-7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

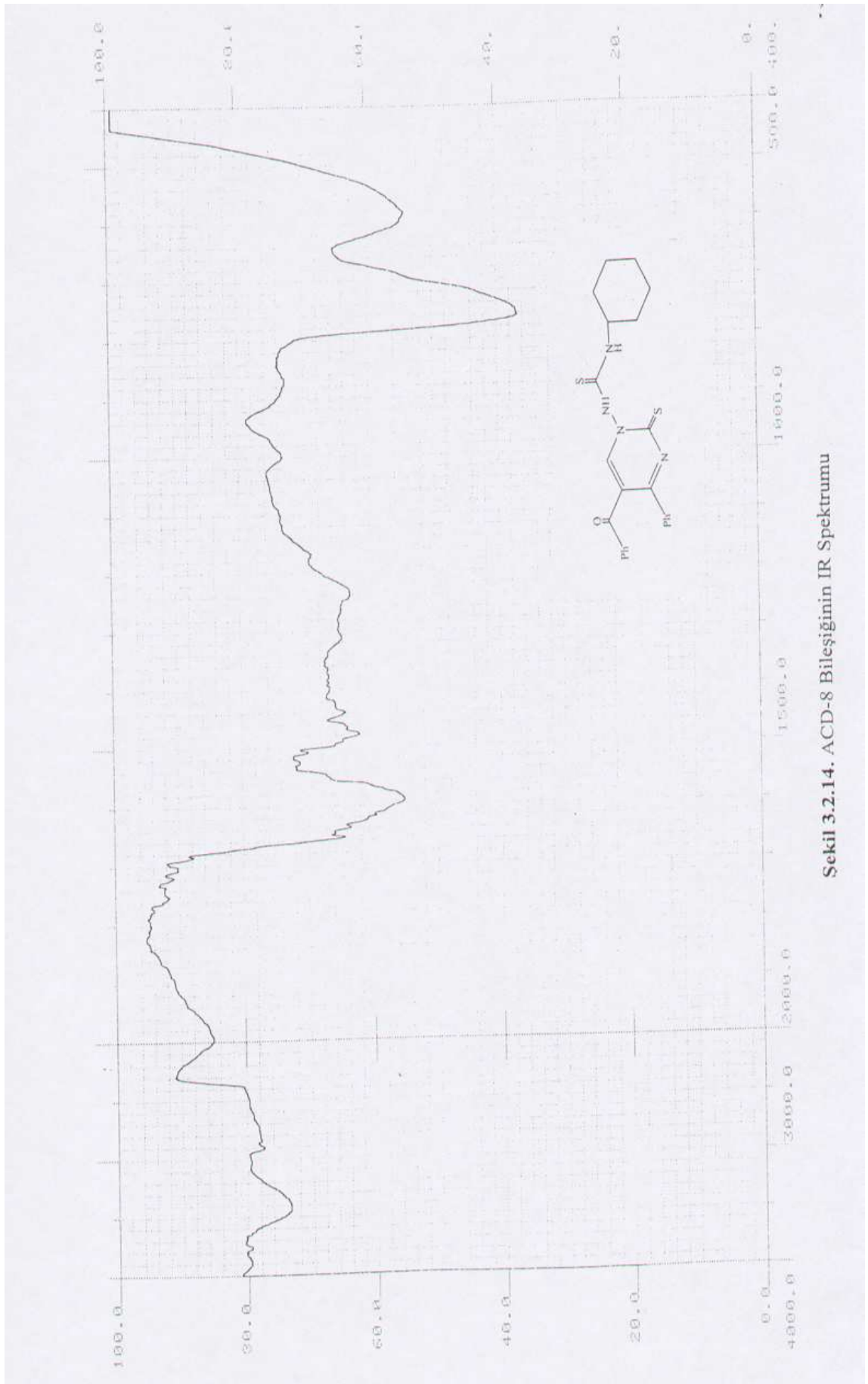
3.2.8. (2) Bileşiminin Sikloheksilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) ile sikloheksilizotiyosiyanat (1:20) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 130°C'ye ayarlanan etüvde 3 saat ısıtıldı. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edildi ve 48 saat karıştırıldı. Çöken turuncu renkli ham ürün süzülüp, sıcak petrol eteri ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün, elementel analiz sonucuna göre kapalı formülü C₂₄H₂₄N₄OS₂'dir.

Şekil 3.2.14.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde; hidrojen gerilme bölgesinde 3600-3300 cm⁻¹ arası -NH bağının gerilme titreşimini ve 2900-2800 cm⁻¹ arası moleküldeki alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1940-1720 cm⁻¹ arasındaki zayıf bandlar aromatik gruplara ait overton veya kombinasyonlarını, 1660-1640 cm⁻¹ arasında görülen keskin pikler ise karbonil grupları gerilme titreşimlerini temsil eder. 1620-1560 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N gerilme titreşimlerine, 1440 cm⁻¹'deki pik C-H bükülme titreşimlerine aittir. 1240 cm⁻¹'deki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimini ve spektrumun parmak izi bölgesindeki 760 cm⁻¹'deki pik de pirimidin halkası iskelet titreşimlerini göstermektedir.

Bu veriler göre **ACD-8** bileşiminin IUPAC adlandırması 1-(5-benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyoüre şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:





Sekil 3.2.14. ACD-8 Bileşinin IR Spektrumu

3.2.9. (2) Bileşiğinin Fenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

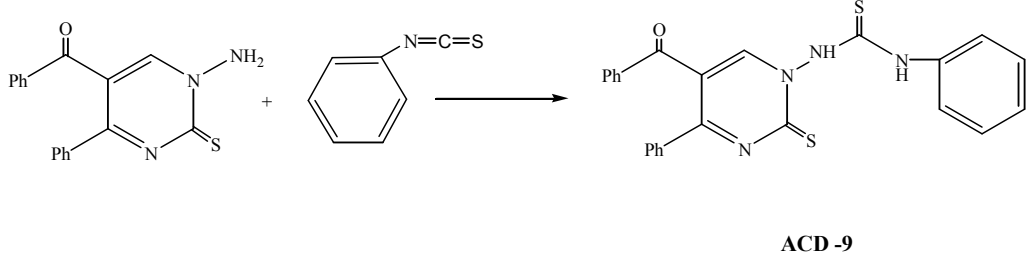
(2) bileşiği ile fenilizotiyosiyanat (1:25) mol oranında alınıp, asetonitril çözücü ortamında, CaCl₂ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon süresince çözeltinin renginin sarıdan turuncuya ve daha sonra da kırmızıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen kırmızı renkli çözeltiden, asetonitril evaporator yardımıyla atıldı. Kalan ürüne dietileter ilave edilerek, 48 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ACD-9) kapalı formülünün C₂₄H₁₈N₄OS₂ olduğu belirlendi.

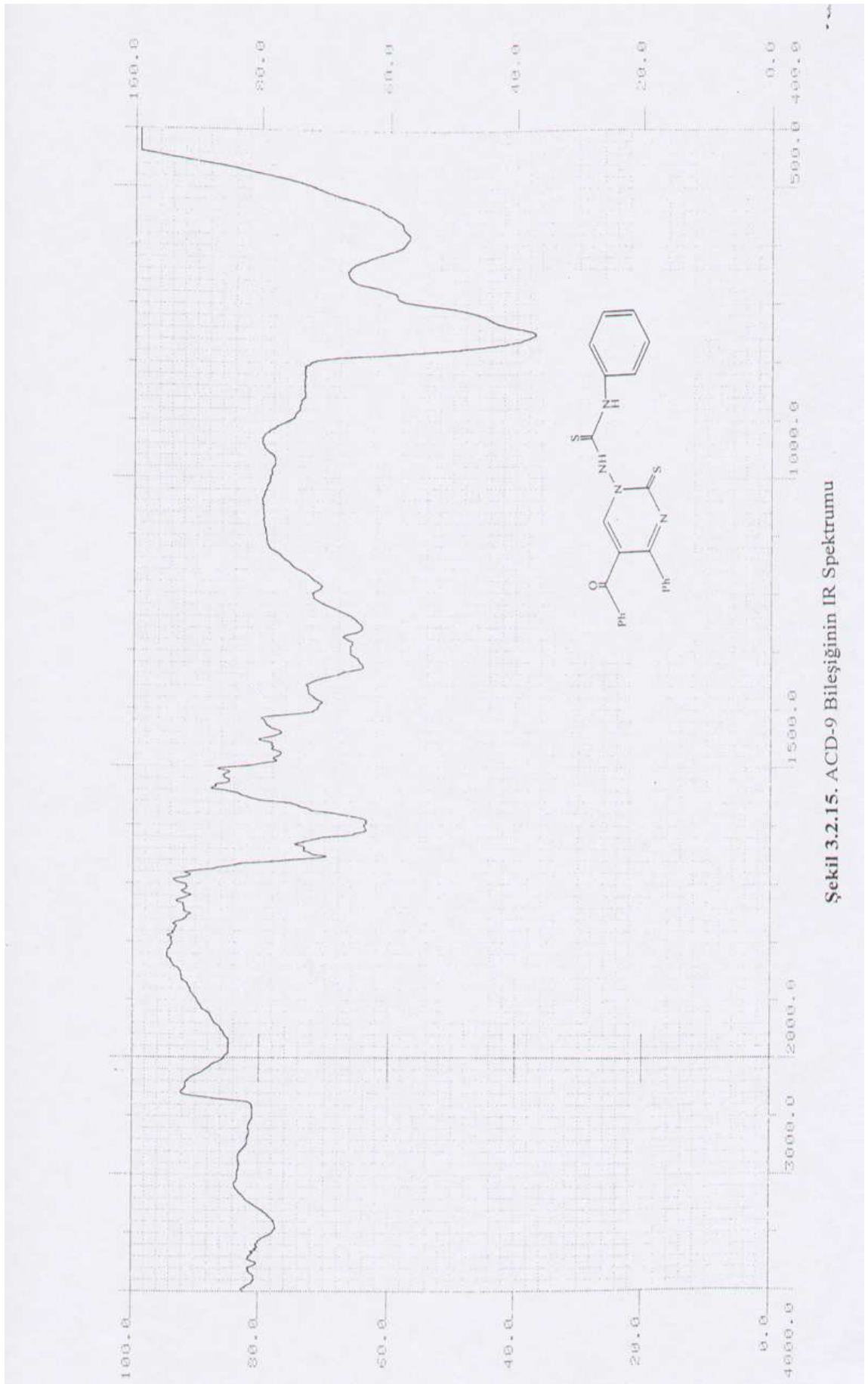
Bu bileşiğin Şekil 3.2.15.'de verilen IR spektrumunda; 3550-3300 cm⁻¹ aralığındaki yayvan pik -NH bağı gerilme titreşimini ve bununla üst üste binen karbonil overtonunu, 3050 cm⁻¹'deki zayıf band aromatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1900-1680 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarına, 1660 cm⁻¹ karbonil grupları gerilme titreşimlerine; 1600-1500 cm⁻¹ aralığındaki pikler C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerine, 1460 cm⁻¹'deki zayıf pik C-H bükülme titreşimlerine, 1280-1240 cm⁻¹ arasındaki band tiyokarbonil (C=S) gruplarının gerilme titreşimlerine ve spektrumun parmak izi bölgesinde görülen 760-740 cm⁻¹'deki pik pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile C=C eğilme titreşimlerine aittir.

Şekil 3.2.16.a.'da verilen DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz ¹H-NMR spektrumuna göre; δ=7.876-7.320 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonlara, δ=9.641 ppm'deki singlet pik -NH protonlarına aittir.

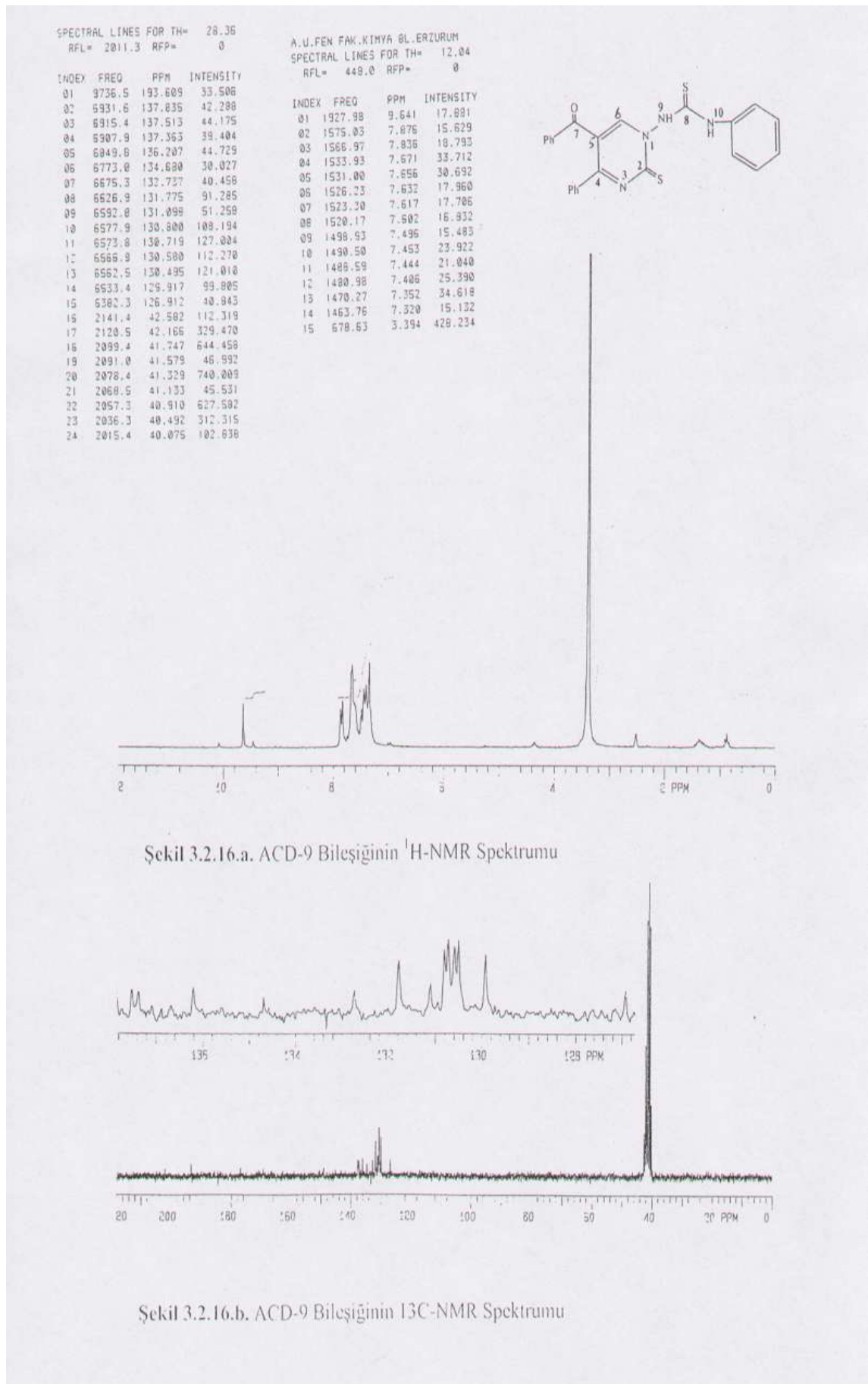
Şekil 3.2.16.b.'de görülen DMSO'da çözülerek alınan 50 MHz'lik ¹³C-NMR spektrumuna göre molekülde bulunan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri yorumlandığında; δ=193.609 ppm'de görülen pik karbonil grubunu ve δ=137.835-137.363 ppm'deki tiyokarbonil (C=S) gruplarını temsil eder. δ=136.207-126.912 ppm aralığı aromatik karbonlara, δ=129.917 (C₄) aittir.

Buna göre **ACD-9** bileşiminin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 1-(5-benzoil-2-tiyokso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyüre şeklinde adlandırıldı.

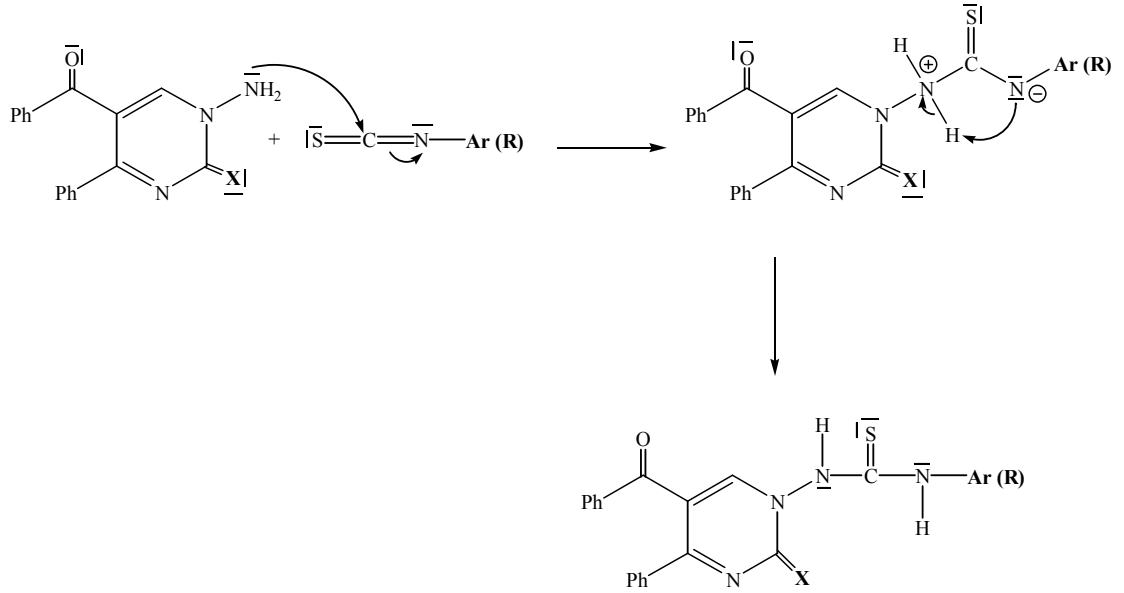




Şekil 3.2.15. ACD-9 Bileşiğinin IR Spektrumu



3.2.10. ACD (1 – 9) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



1 - 9	X	Ar (R)
1	O	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
2	S	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
3	O	NO ₂ -C ₆ H ₄ -
4	S	NO ₂ -C ₆ H ₄ -
5	O	Cl ₂ -C ₆ H ₄ -
6	S	Cl ₂ -C ₆ H ₄ -
7	O	C ₆ H ₁₁ -
8	S	C ₆ H ₁₁ -
9	S	Ph -

ACD (1-9)

3.3. Halka Kapanması Reaksiyonları

Bu bölümde, yukarıda elde edilen yeni bileşiklerin (ACD bileşiklerinin) ileri bir reaksiyonla halka kapanması araştırıldı. Defalarca yapılan denemeler neticesinde en uygun reaksiyon şartları belirlendi.

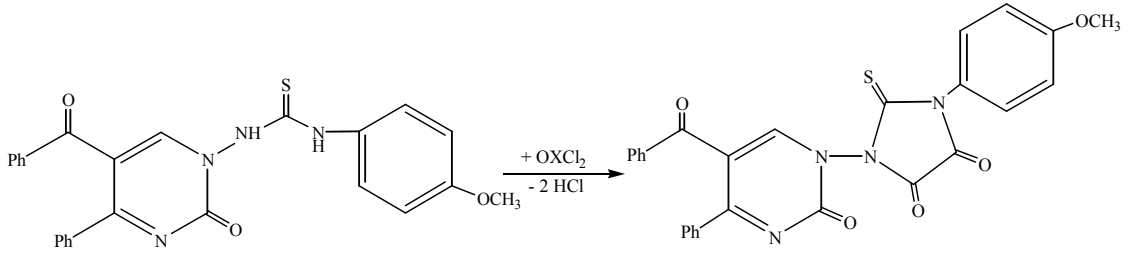
3.3.1. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyöre (ACD-1) Bileşiğinin $OXCl_2$ ile Reaksiyonu

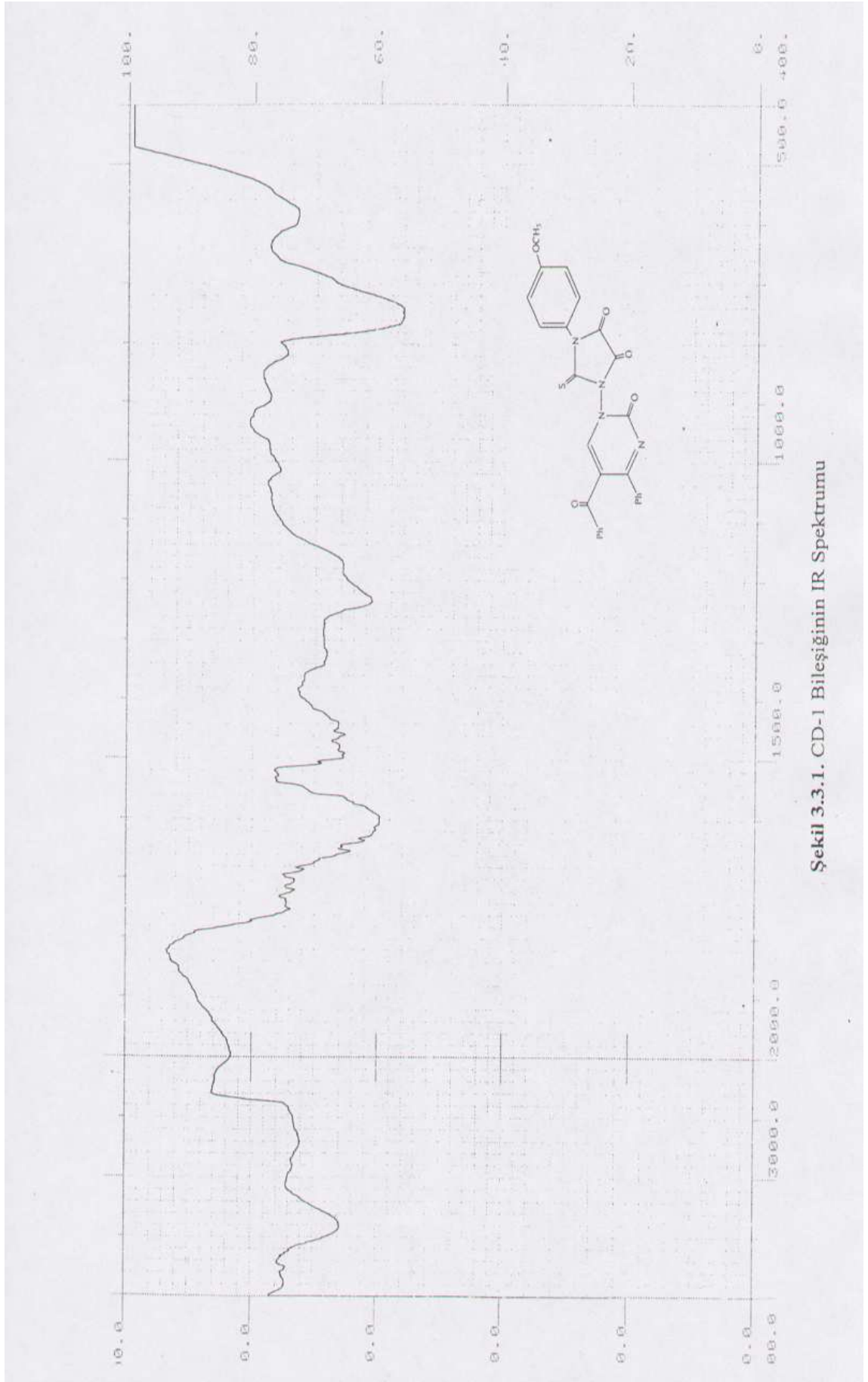
ACD-1 bileşiği reaksiyon balonuna alınıp, üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edildi. $CaCl_2$ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 60-65°C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında $OXCl_2$ damla damla eklendi. Sonra reaksiyona, sıcaklık kontrol altında tutularak (65°C civarında) 4 saat devam edildi. Reaksiyonun TLC ile izlenmesinin yanında, çözeltinin renginin portakal sarısından koyu kırmızıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen çözelti, evaporatörden kuruluğa kadar atılarak, benzen uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne dietiler ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülüp, sıcak petrol eteri ile birkaç defa yıkandı. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (CD-1) kapalı formülünün $C_{27}H_{19}N_4O_5S$ olduğu belirlendi.

Şekil 3.3.1.'de verilen IR spektrumunda; 3550-3250 cm^{-1} aralığındaki yayvan band karbonil gruplarına ait overtonu, 3050 cm^{-1} 'deki zayıf band aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900-2850 cm^{-1} 'deki zayıf pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1840-1780 cm^{-1} arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarına, 1760-1700 cm^{-1} ile 1660-1620 cm^{-1} aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerine, 1520-1440 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerine ve aromatik halka iskelet titreşimlerine, 1240 cm^{-1} 'deki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimlerine, 780-720 cm^{-1} aralığındaki band pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile C=C eğilme titreşimlerine aittir.

Şekil 3.3.2.'de verilen DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz 1H -NMR spektrumuna göre; $\delta=7.601-7.021$ ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonları, $\delta=4.400-4.004$ ppm arasındaki geniş pik çözücüyle çakışmış metoksi protonlarını göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda **CD-1** bileşiminin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on şeklinde adlandırıldı.

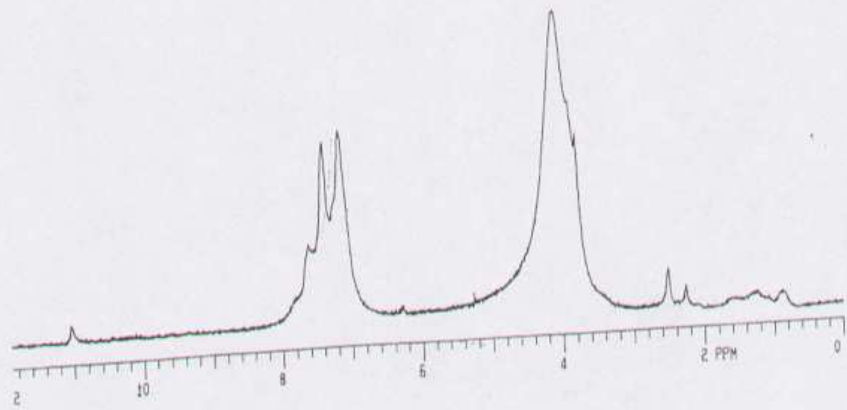
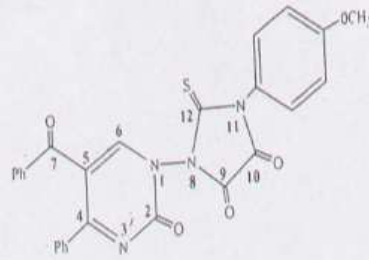
**CD-1**



Şekil 3.3.1. CD-1 Bileşiğinin IR Spektrumu

A. U. FEN FAK. KİMYA B. ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH* 16.29
RFL* 440.0 RFP* 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1519.93	7.601	16.713
02	1498.19	7.492	16.434
03	1496.93	7.486	17.179
04	1491.23	7.457	19.291
05	1474.75	7.375	37.197
06	1472.84	7.365	35.945
07	1463.66	7.319	22.474
08	1462.30	7.312	21.929
09	1459.55	7.294	21.311
10	1456.52	7.283	21.654
11	1426.68	7.134	39.359
12	1424.77	7.125	38.700
13	1423.67	7.119	38.152
14	1414.31	7.072	26.951
15	1411.95	7.051	25.263
16	1408.00	7.041	20.437
17	1404.06	7.021	17.077
18	879.91	4.400	16.429
19	879.08	4.396	16.568
20	874.60	4.374	16.682
21	870.36	4.355	19.693
22	845.31	4.238	33.262
23	815.63	4.079	59.033
24	806.84	4.025	61.724
25	805.17	4.026	61.622
26	802.44	4.013	61.342
27	800.77	4.004	60.238
28	798.41	3.993	58.696
29	793.81	3.978	55.359
30	790.35	3.952	51.914
31	787.59	3.938	49.425
32	785.96	3.930	47.970
33	783.92	3.920	46.239
34	780.99	3.905	44.449
35	777.90	3.890	42.914
36	773.67	3.869	42.914
37	769.11	3.846	40.460
38	765.53	3.828	37.647
39	763.25	3.817	36.269
40	754.62	3.774	35.895
41	751.61	3.759	31.041
42	743.83	3.728	17.234



Şekil 3.3.2. CD-I Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

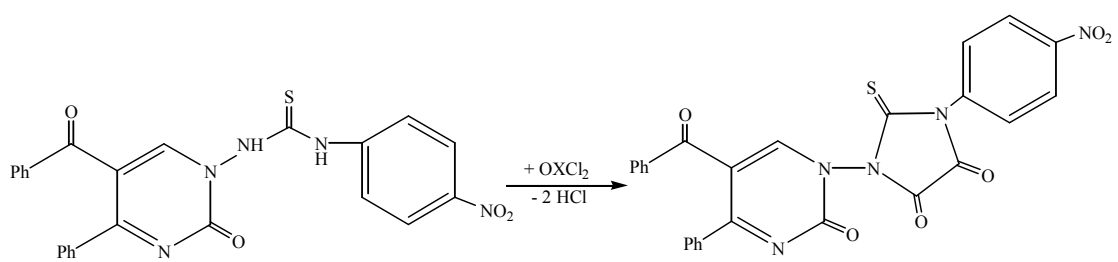
3.3.2. (ACD-2) Bileşiminin OXCl_2 ile Reaksiyonu

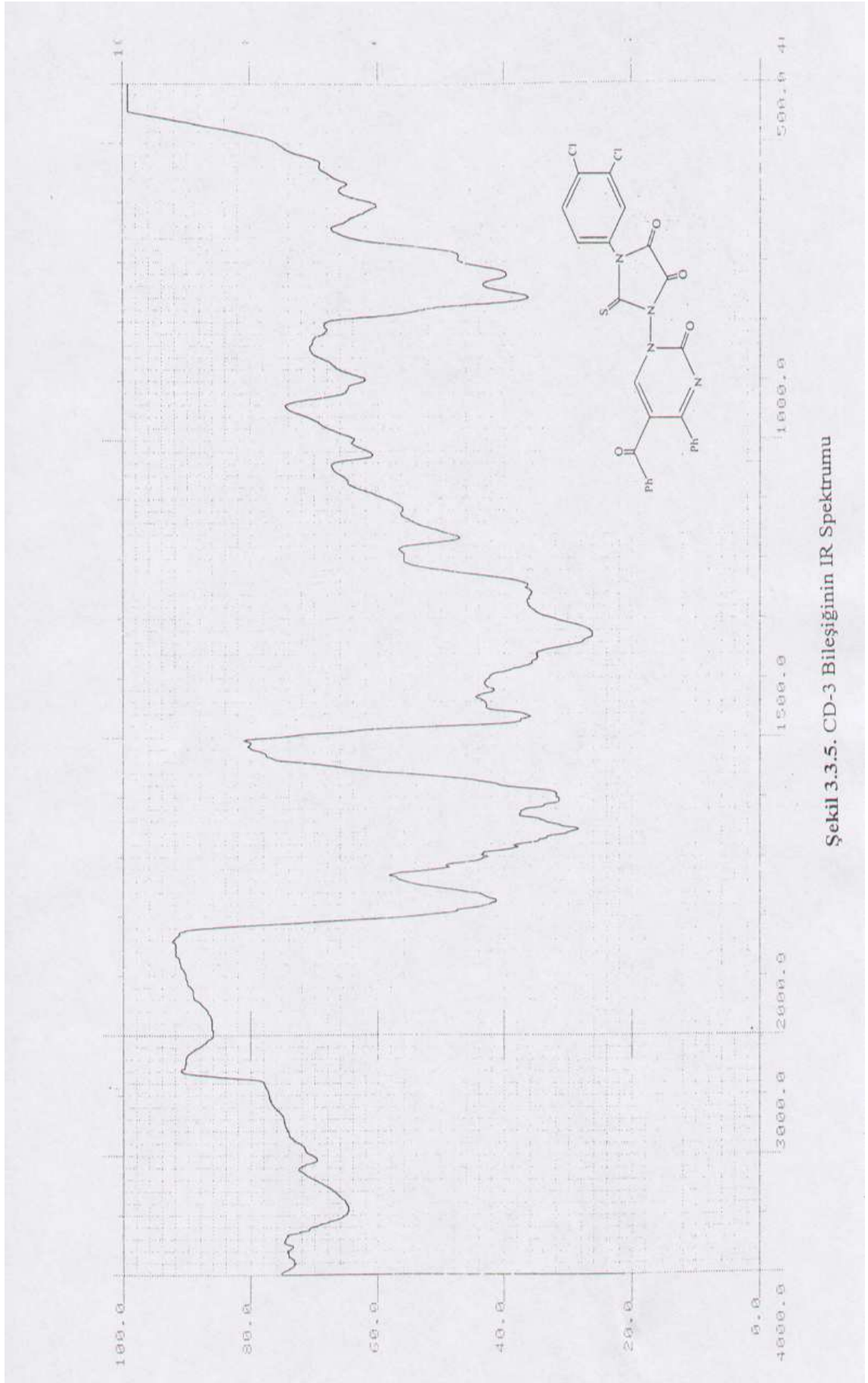
ACD-2 bileşiği reaksiyon balonuna alınıp, üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında $60-65^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl_2 damla damla eklendi. Sonra reaksiyona, sıcaklık kontrol altında tutularak (65°C civarında) 6 saat devam edildi. Reaksiyonun TLC ile izlenmesinin yanında, çözeltinin renginin açılarak turuncudan sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen çözelti, evaporatordan kuruluğa kadar atılarak, benzen uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne dietiler ilave edildi ve bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, toluen ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **CD-2** bileşiminin kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}$ ' dir.

Şekil 3.3.3.'de verilen IR spektrumuna göre; $3500-3250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band karbonil gruplarının overtonuna ve 3050 cm^{-1} 'deki zayıf band aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. $1780-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, $1500-1450\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini ve aromatik halka iskelet titreşimlerini, $1360-1320\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band aromatik halkaya bağlı nitro grubundaki N-O bağı asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini, 1240 cm^{-1} 'deki zayıf band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimlerini, spektrumun parmak izi bölgesinde $780-720\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile üst üste binmiş C=C eğilme titreşimlerini göstermektedir.

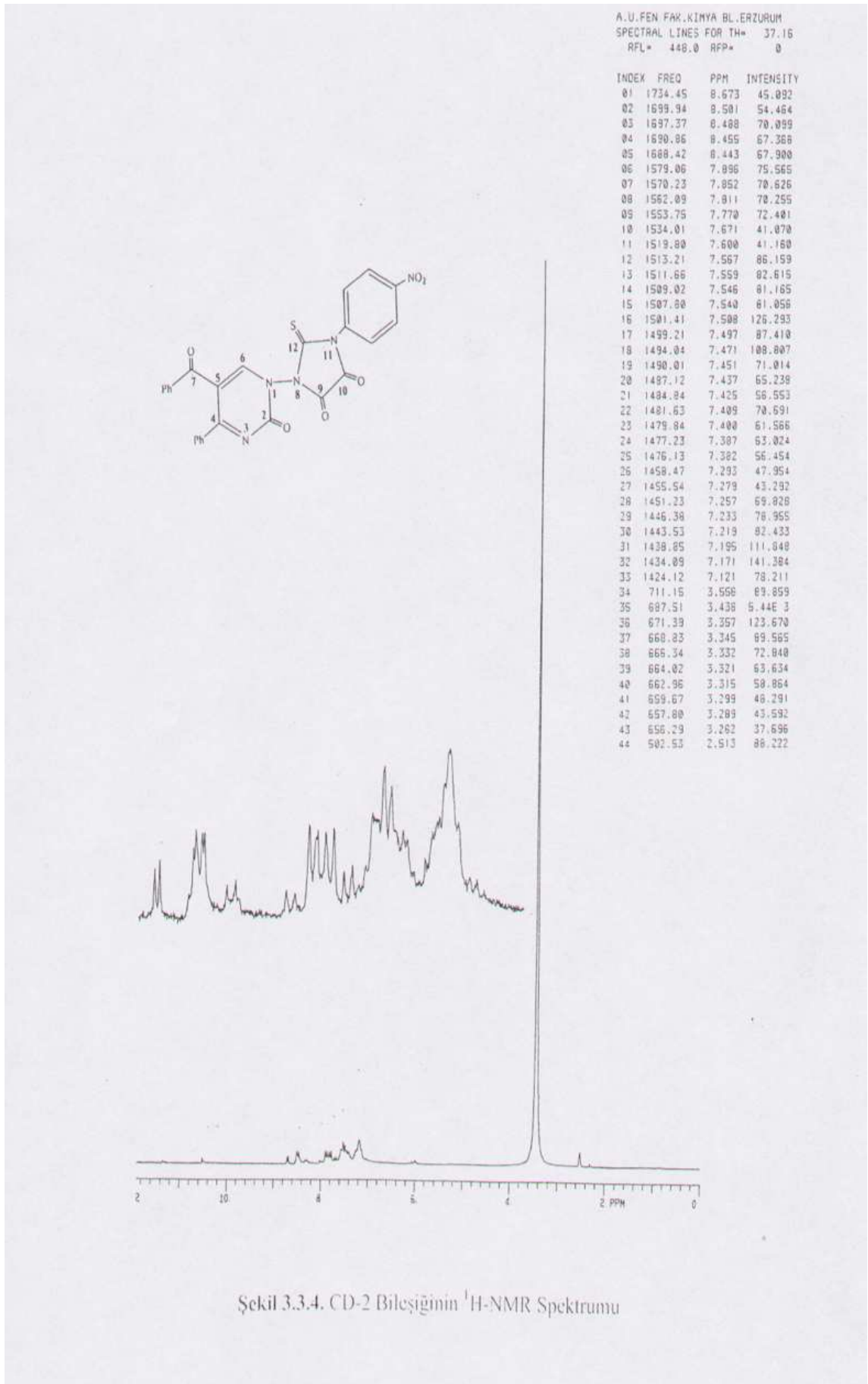
Şekil 3.3.4.'de verilen DMSO'da çözülerek alınmış $200\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yer alan sinyallerin kimyasal kayma değerleri, elektronegativite ve anizotropik etkiler göz önüne alınarak şu şekilde yorumlandı; $\delta=8.673-7.121\text{ ppm}$ arasındaki multiple pikler aromatik protonları göstermektedir.

Bu veriler ışığında **CD-2** bileşiminin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on şeklinde adlandırıldı.

**CD-2**



Şekil 3.3.5. CD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu



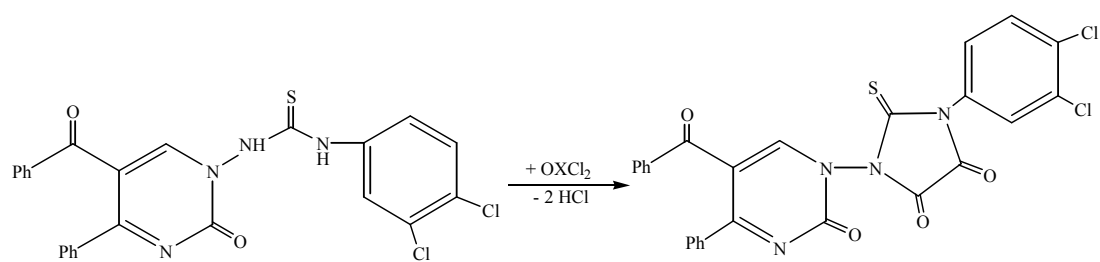
3.3.3. (ACD-3) Bileşiminin OXCl₂ ile Reaksiyonu

ACD-3 bileşiği üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl₂ damla damla eklendi. Sıcaklık kontrol altında tutularak (65 °C civarında) reaksiyona 5 saat devam edildi. OXCl₂ ilavesinden 1-2 dakika sonra çözünme oldu ve berrak sarı renkli çözelti meydana geldi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC yardımıyla izlendi. Süre bitiminde benzen çözeltilerden evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne mutlak eter ilave edilerek, bir süre karıştırıldı. Çöken ham ürün süzüldü ve birkaç defa sıcak siklo hekzanda yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **CD-3** bileşiminin kapalı formülünün C₂₆H₁₄N₄O₄SCl₂ olduğu belirlendi.

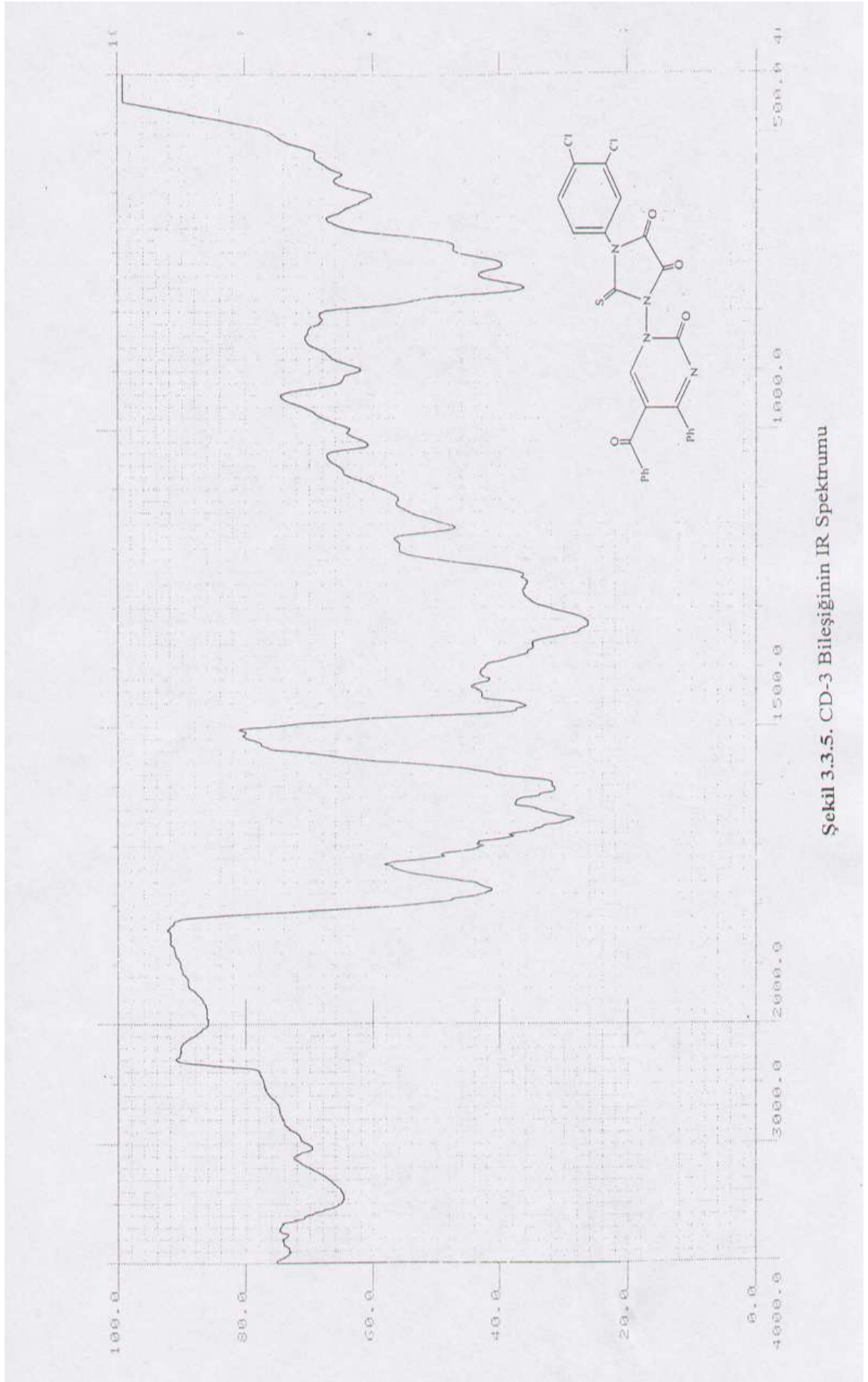
Şekil 3.3.5.'de sunulan, KBr tekniğiyle alınan **CD-3** bileşiminin IR spektrumunda; 3550-3300 cm⁻¹ aralığındaki band karbonil gruplarının overtonu, 3050 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1790-1610 cm⁻¹ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimleri, 1600-1540 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimleri ile aromatik halka iskelet titreşimleri, 1480-1390 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimi, 1260-1240 cm⁻¹ deki zayıf band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimleri ve 760-700 cm⁻¹ aralığındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile üst üste binmiş C=C eğilme titreşimleridir.

Şekil 3.3.6.'da görülen ¹H-NMR spektrumuna göre; δ=7.915-6.001 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonlara ve δ=8.702 ppm'deki pik pirimidin halkasındaki tek protona aittir. δ =3.637 ppm'de görülen pik ise çözücünden kaynaklanmaktadır.

Bu verilere göre **CD-3** bileşiminin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-3,4-diklorofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on şeklinde adlandırıldı.



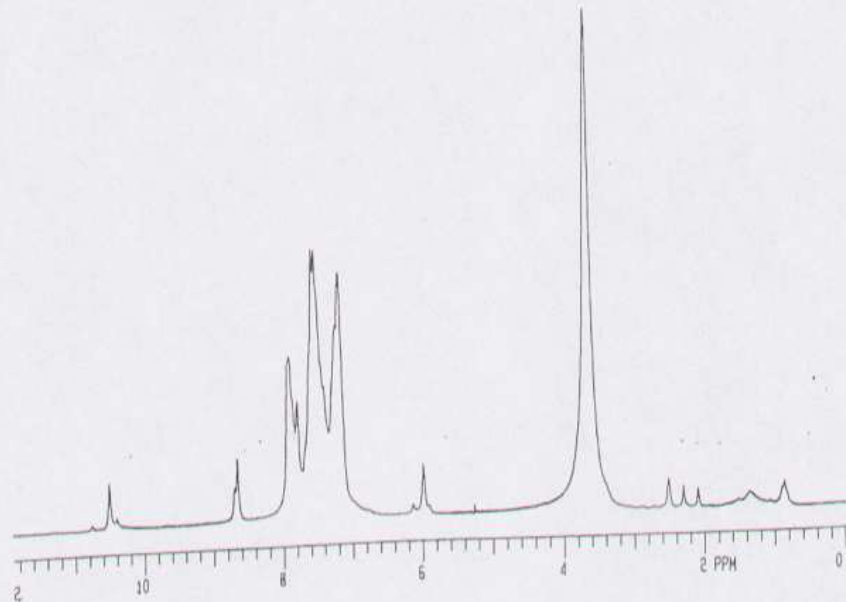
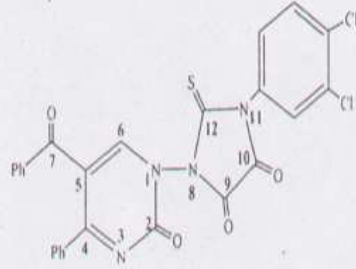
CD-3



Şekil 3.3.5. CD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK. KİMYA BL. ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 16.44
RFL= 448.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2101.48	10.509	24.658
02	1740.15	8.702	19.223
03	1731.36	9.658	34.902
04	1582.61	7.915	86.109
05	1579.41	7.893	88.396
06	1571.37	7.858	65.252
07	1557.37	7.788	63.374
08	1544.26	7.722	26.577
09	1511.22	7.557	145.000
10	1503.52	7.519	144.276
11	1486.84	7.435	83.081
12	1478.78	7.395	71.147
13	1468.81	7.345	47.307
14	1443.98	7.221	103.675
15	1433.56	7.169	132.040
16	1432.46	7.163	131.076
17	1197.30	5.987	26.899
18	775.00	3.895	17.666
19	775.35	3.862	19.494
20	727.35	3.637	267.865
21	694.30	3.472	22.859
22	688.61	3.443	16.982

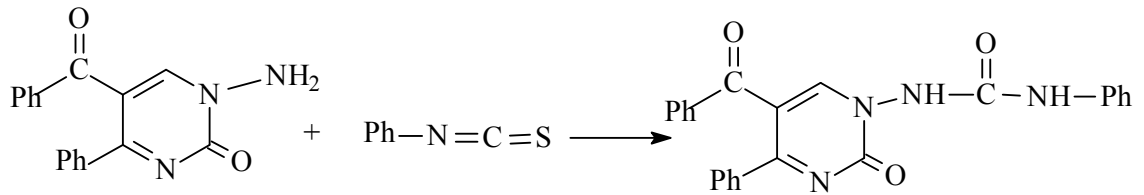


Şekil 3.3.6. CD-3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.3.4. 1-(5-benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyöüre Bileşiğinin OXCl₂ ile Reaksiyonu

1-(5-benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyöüre (4) bileşiği literatüre göre aşağıdaki sentez yoluyla elde edildi [6].

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) ile fenilizotiyosiyanat (1:25) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 100 °C'ye ayarlanan etüvde 3 saat ısıtıldı. Etüvden alınıp, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi ve soğukta 24 saat karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek, n-bütanol ile kristallendirildi. Daha sonra vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iyice kurutuldu. Erime noktası 230 °C ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



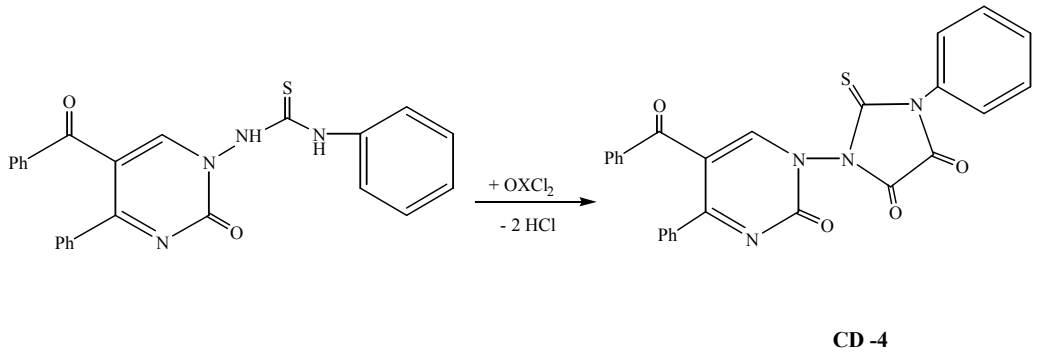
(4) bileşiği elde edildikten sonra, reaksiyon balonuna alınıp, üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edildi. CaCl₂ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl₂ damla damla eklendi. Sonra reaksiyona, sıcaklık kontrol altında tutularak (65 °C civarında) 6.5 saat devam edildi. Reaksiyonun TLC ile izlenmesinin yanında, OXCl₂ ilavesiyle çözünme olduğu gözlemlendi. Elde edilen çözelti, evaporatörden kuruluğa kadar atılarak, benzen uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonunda kalan ürüne mutlak eter ilave edildi ve bir süre karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre CD-4 bileşiğinin kapalı formülünün C₂₆H₁₆N₄O₄S olduğu belirlendi.

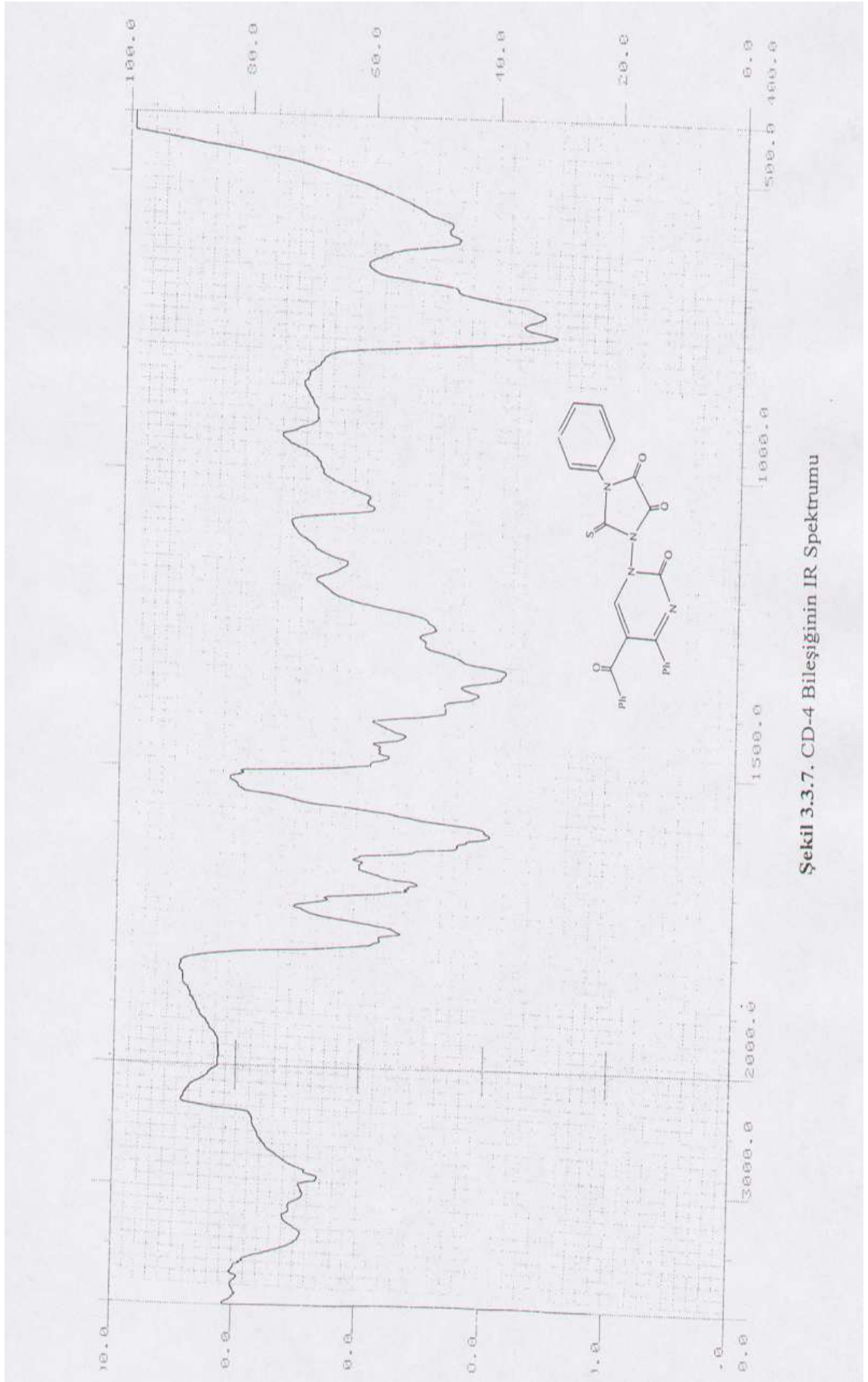
Şekil 3.3.7.'de verilen IR spektrumunda; 3550-3450 cm⁻¹ aralığı karbonil grupları overtonunu, 3100-3000 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 1820-1650 cm⁻¹ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, 1600-1500 cm⁻¹

arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimleri ile aromatik halka iskelet titreşimlerini, 1460-1340 cm^{-1} arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerini, 1250 cm^{-1} 'deki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimlerini ve spektrumun parmak izi bölgesinde yer alan 780-720 cm^{-1} aralığındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile üst üste binmiş C=C eğilme titreşimlerini göstermektedir.

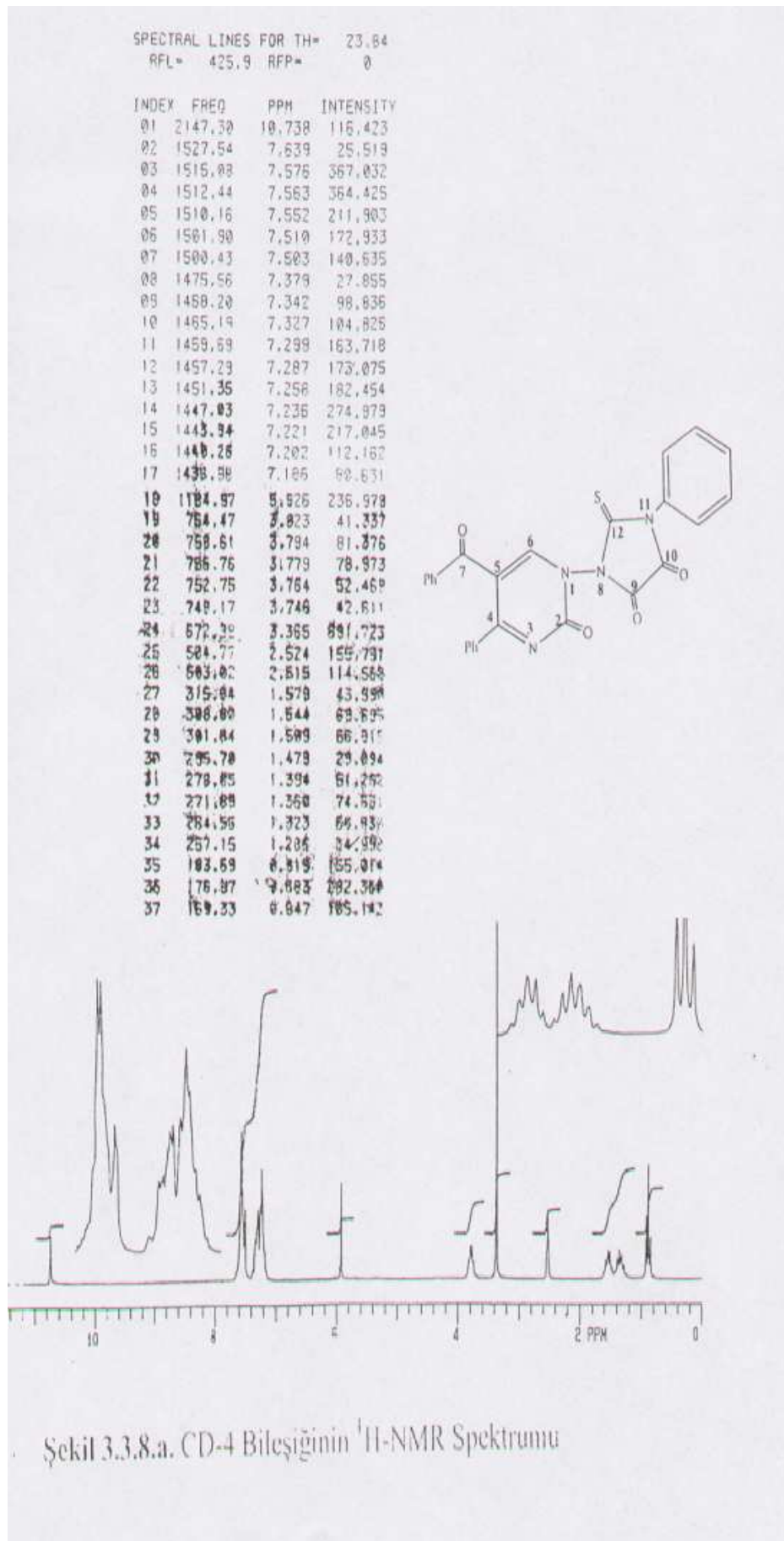
Şekil 3.3.8.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; $\delta=7.639-5.926$ ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonları, $\delta=10.738$ ppm'deki singlet pik pirimidin halkasındaki C-H protonunu göstermektedir. $\delta=3.823-2.515$ ppm aralığındaki pikler ise çözücüden ve ortamdaki sudan ileri gelmektedir.

Bu spektral ve elemental analiz verileri ışığında **CD-4** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.3.7. CD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu



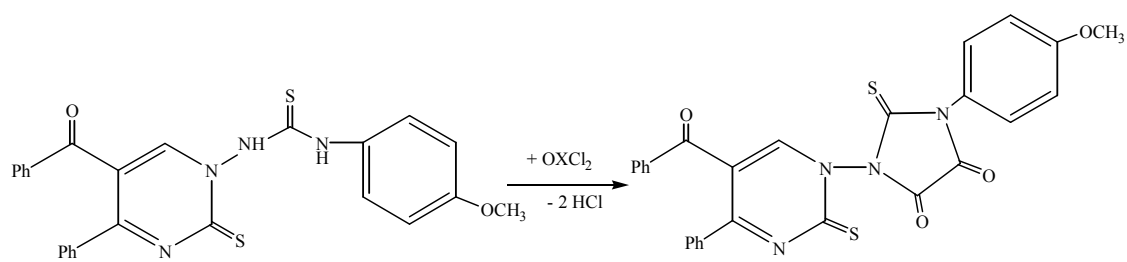
3.3.5. (ACD-5) Bileşiğinin OXCl₂ ile Reaksiyonu

ACD-5 bileşiği ile çözücü olarak kullanılan taze destile edilmiş benzen reaksiyon balonuna alınarak, CaCl₂ kurutma başlığı takılı bir geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl₂ damla damla eklendi. Sıcaklık kontrol altında tutularak (65 °C civarında) 1.5 saat sonra reaksiyon bitirildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile izlendi ve çözeltinin renginin koyu turuncudan sarıya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen çözelti, evaporatordan kuruluğa kadar atılarak, benzen uzaklaştırıldı. Kalan ürüne dietileter ilave edilerek, bir süre magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken açık kahverengi ham ürün süzülüp, n-bütanol ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre CD-5 bileşiğinin kapalı formülü C₂₇H₁₈N₄O₄S₂' dir.

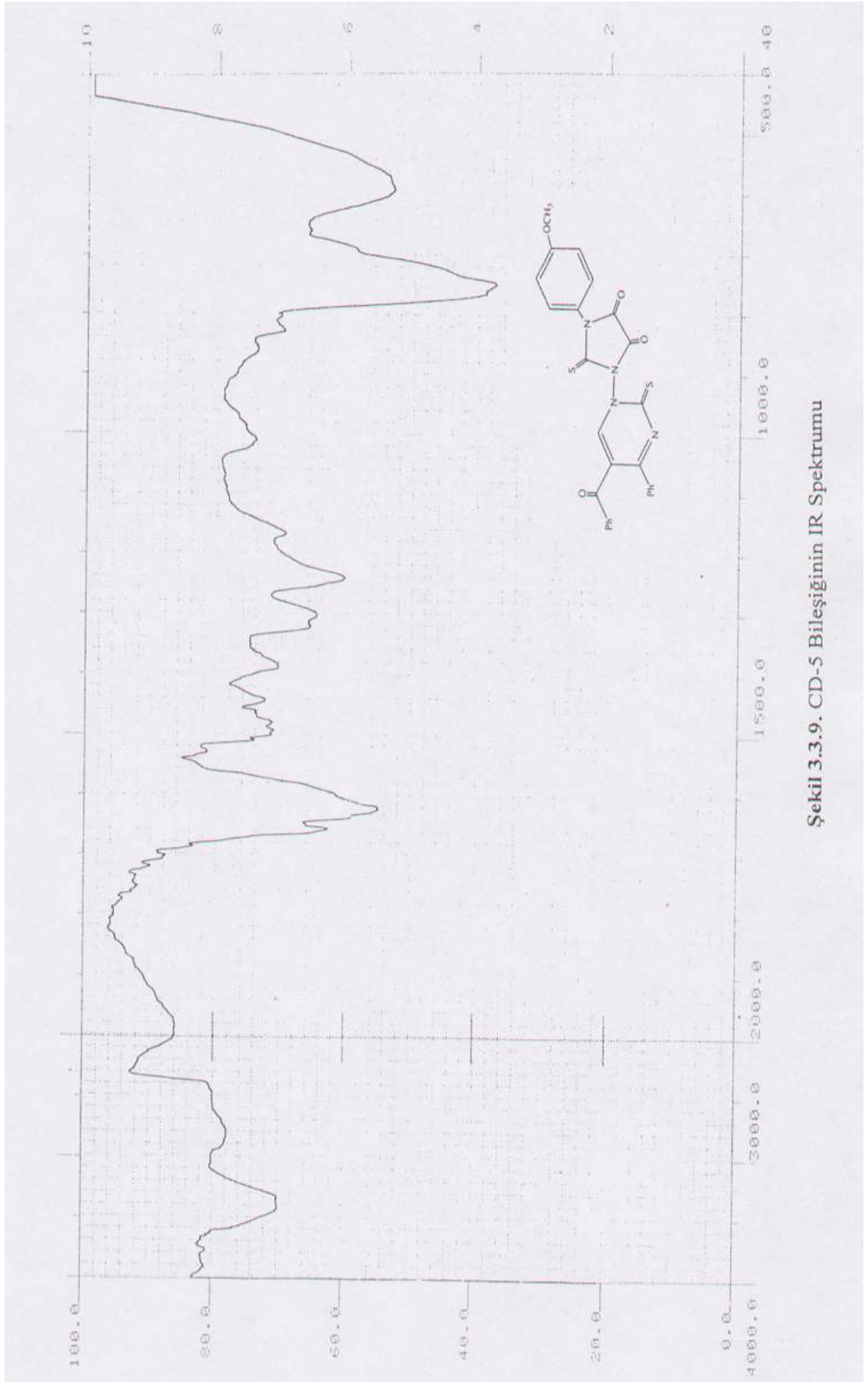
CD-5 bileşiğinin Şekil 3.3.9.'da verilen IR spektrumu incelendiğinde; 3500-3200 cm⁻¹ aralığındaki geniş band karbonil gruplarına ait overtonu, 3050 cm⁻¹'deki aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2900-2650 cm⁻¹'deki zayıf pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerini, 1840-1700 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler ise aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarını göstermektedir. 1660-1600 cm⁻¹ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, 1520-1460 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini ve aromatik halka iskelet titreşimlerini, 1420-1350 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerini, 1260-1220 cm⁻¹ arasındaki pikler tiyokarbonil (C=S) grupları gerilme titreşimlerini ve spektrumun parmak izi bölgesindeki 760-740 cm⁻¹ aralığındaki band pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile C=C eğilme titreşimlerini temsil eder.

Şekil 3.3.10.'da verilen DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz ¹H-NMR spektrumuna göre; δ=7.887-7.376 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonlara ve δ=3.916 ppm'deki singlet pik metoksi protonlarına aittir.

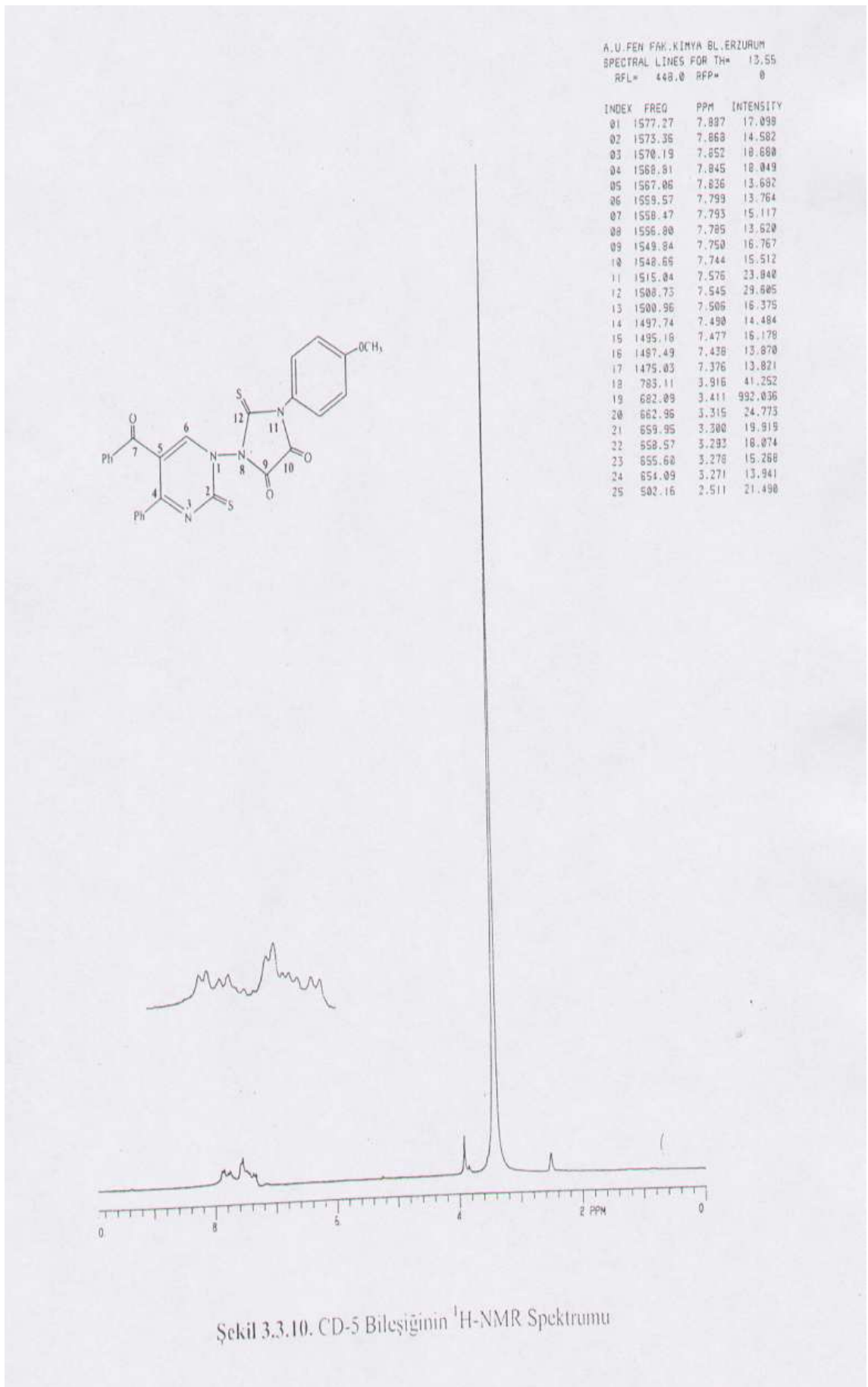
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda CD-5 bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon şeklinde adlandırıldı.



CD-5



Şekil 3.3.9. CD-5 Bileşiğinin IR Spektrumu



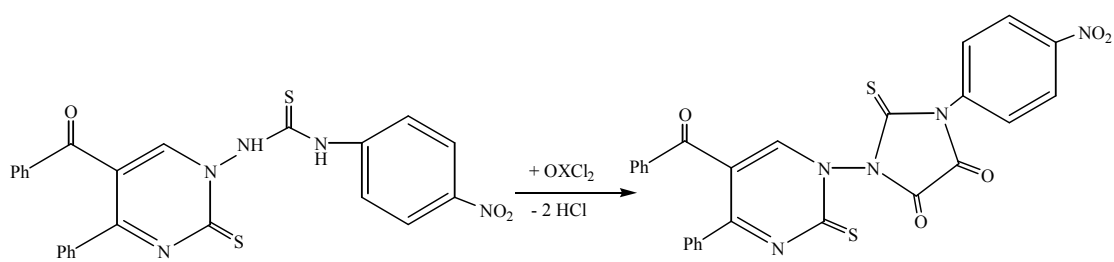
3.3.6. (ACD-6) Bileşiminin OXCl_2 ile Reaksiyonu

ACD-6 bileşiği reaksiyon balonuna alınıp üzerine taze destile edilmiş benzen ilave edilerek, CaCl_2 kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl_2 damla damla eklendi. Sıcaklık kontrol altında tutularak (65°C civarında) reaksiyona 3.5 saat devam edildi. Reaksiyonun ilerlemesi TLC ile izlendi. Çözeltinin rengi ise, kırmızıdan turuncuya ve sonrada sarıya dönüştü. Benzen evaporator yardımıyla çözülden uzaklaştırıldı. Reaksiyon balonunda kalan yağimsı ürüne mutlak eter ilave edildi ve bir süre karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek, sıcak n-bütanol ile yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **CD-6** bileşiminin kapalı formülünün $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_2$ olduğu belirlendi.

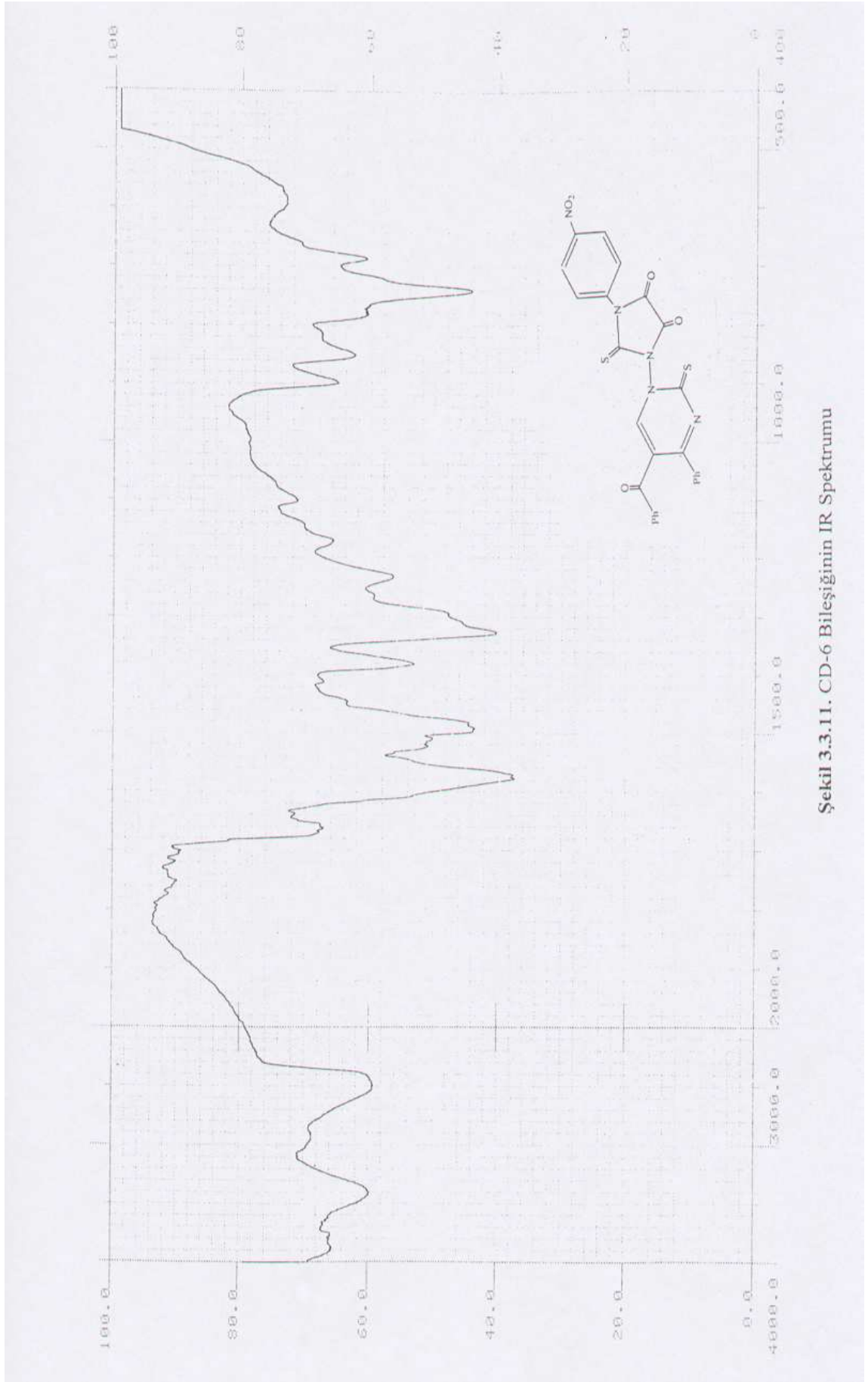
Şekil 3.3.11.'de verilen IR spektrumuna göre; 3500-3300 cm^{-1} aralığındaki band karbonil gruplarının overtonuna, 3050 cm^{-1} 'deki aromatik C-H gerilme titreşimlerine, 1800-1720 cm^{-1} arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarına aittir. 1660-1610 cm^{-1} aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, 1530-1490 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini ve aromatik halka iskelet titreşimlerini temsil eder. 1340-1280 cm^{-1} aralığı aromatik halkaya bağlı nitro grubundaki N-O bağı asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerini, 1240 cm^{-1} 'deki pik tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimlerini ve 740 cm^{-1} 'deki pik pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile C=C eğilme titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.3.12.'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu incelendiğinde; $\delta=8.375-7.455$ ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonlara ve $\delta=10.312$ ppm'deki singlet pik pirimidin halkasındaki tek protona aittir.

Bu veriler doğrultusunda **CD-6** bileşiği, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon şeklinde adlandırıldı. Reaksiyon denklemi ise aşağıdaki gibidir:

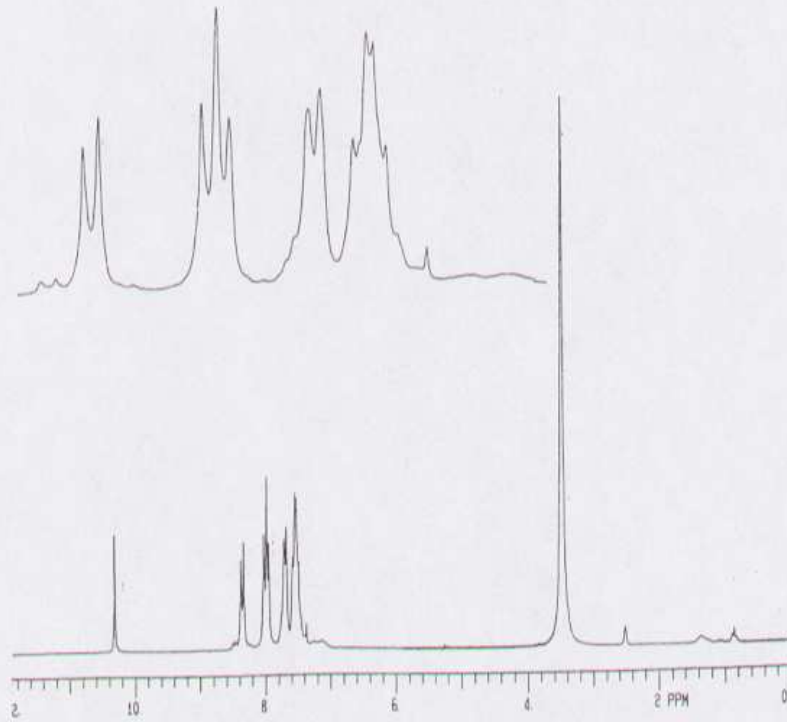
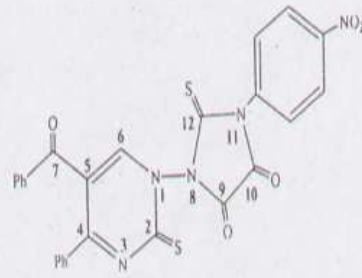


CD-6



A.U.FEN.FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH* 5.70
RFL* 448.0 RFP* 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2062.20	10.312	23.496
02	1674.75	9.375	19.098
03	1665.87	9.330	21.584
04	1605.07	8.026	23.091
05	1596.28	7.982	34.764
06	1589.24	7.947	21.381
07	1542.15	7.712	22.076
08	1535.47	7.678	24.493
09	1516.14	7.582	19.426
10	1508.37	7.543	31.150
11	1504.42	7.523	29.980
12	1497.09	7.486	17.455
13	1490.87	7.455	6.519
14	695.96	3.478	188.120
15	677.62	3.389	7.473



Şekil 3.3.12. CD-6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

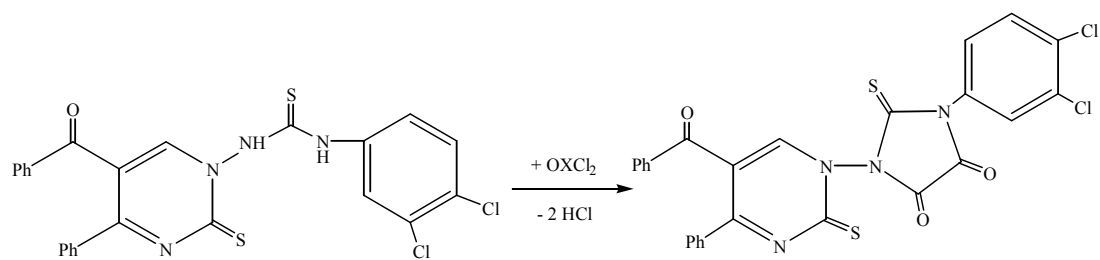
3.3.7. (ACD-7) Bileşiğinin OXCl₂ ile Reaksiyonu

ACD-7 bileşiği üzerine taze destile edilmiş benzen ilave edilerek reaksiyon balonuna alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktayken (1:2) mol oranında OXCl₂ damla damla eklendi. Reaksiyona, sıcaklık kontrol altında tutularak (65 °C civarında) 1 saat devam edildi. Reaksiyonun ilerlemesinin TLC ile izlenmesinin yanında, çözeltinin renginin de kırmızıdan turuncuya dönüştüğü gözlemlendi. Elde edilen çözelti, evaporatordan kuruluğa kadar atılarak, benzen uzaklaştırıldı. Kalan ürüne dietileter ilave edilerek, bir süre karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre CD-7 bileşiğinin kapalı formülünün C₂₆H₁₄N₄O₃S₂Cl₂ olduğu anlaşıldı.

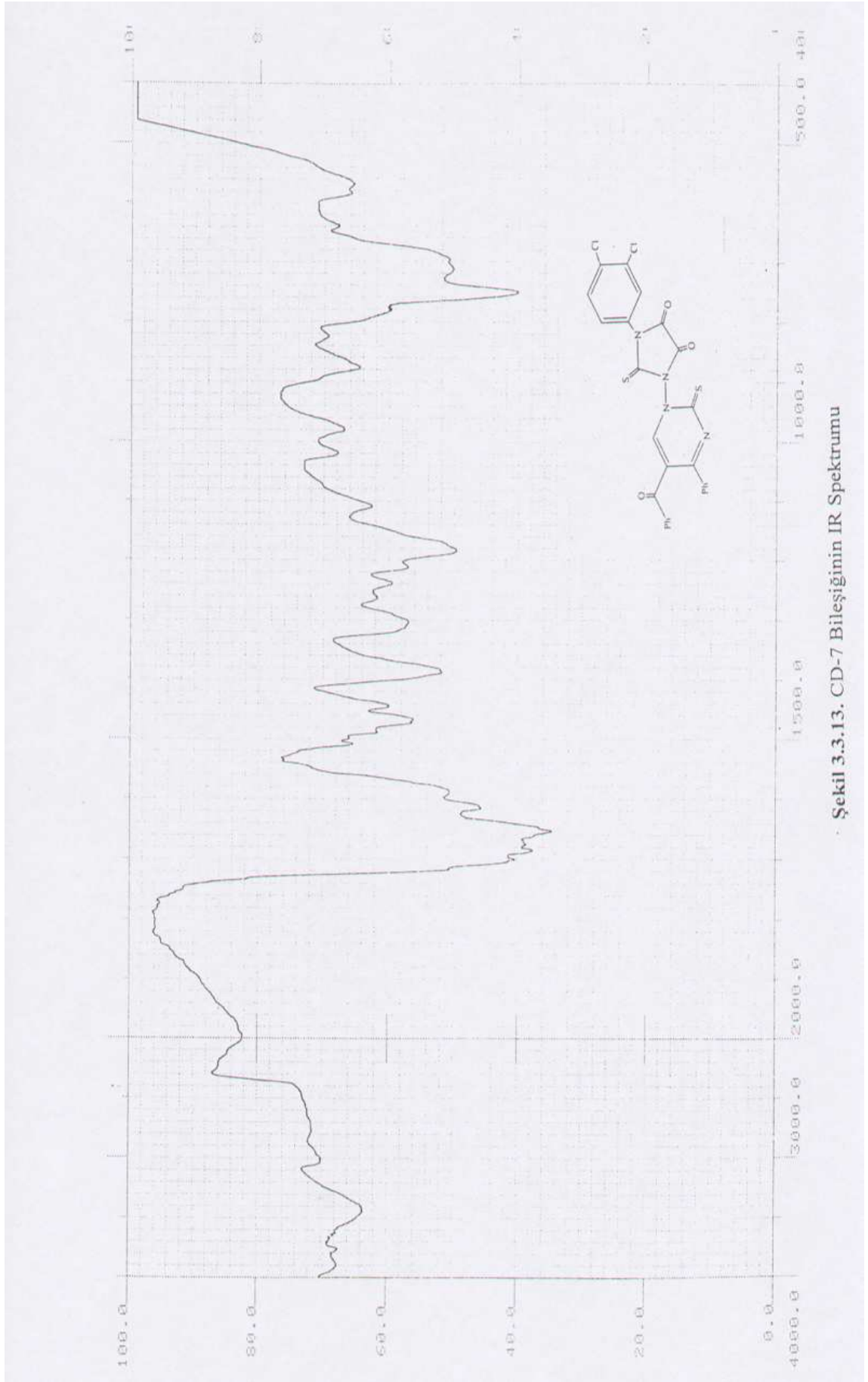
Şekil 3.3.13.'de verilen IR spektrumunu incelendiğinde; 3550-3300 cm⁻¹ aralığındaki band karbonil grupları overtonu, 3050-3000 cm⁻¹ aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1800-1740 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonları, 1720-1640 cm⁻¹ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimleri, 1510-1480 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimleri ve aromatik halka iskelet titreşimleridir. Ayrıca, 1280 cm⁻¹'deki band tiyokarbonil (C=S) grupları gerilme titreşimlerini, 760 cm⁻¹'deki pik pirimidin halkası iskelet titreşimlerini ve 620-560 cm⁻¹ aralığı moleküldeki C-Cl bağlarını göstermektedir.

Şekil 3.3.14.'de CD-7 bileşiğinin DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Buna göre, δ=8.134-7.343 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonları, δ=9.458 ppm'deki singlet ise pirimidin halkasındaki tek protonu temsil etmektedir.

Bu verilere göre CD-7 bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-3,4-diklorofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon şeklinde adlandırıldı.



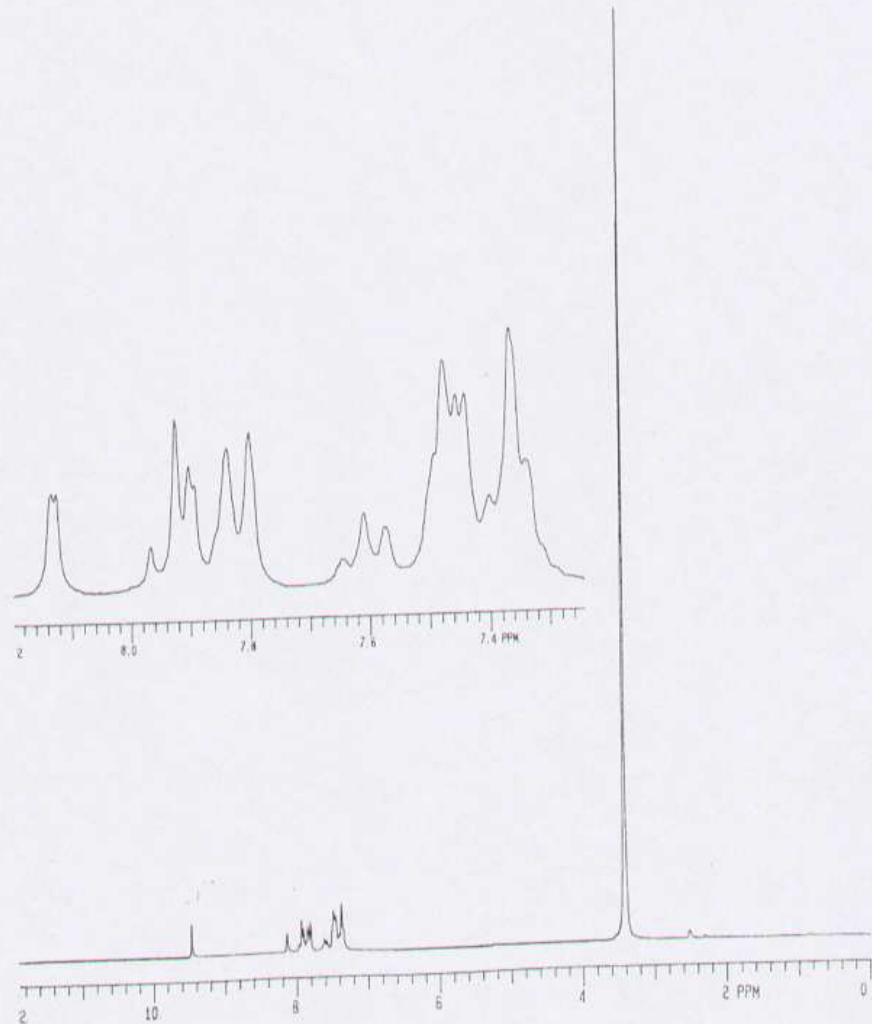
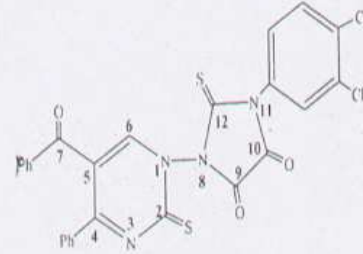
CD-7



Şekil 3.3.13. CD-7 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH* 13.31
RFL= 449.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1891.31	9.458	35.725
02	1625.88	8.134	20.453
03	1624.89	8.125	20.418
04	1584.55	7.924	34.132
05	1580.24	7.882	25.323
06	1579.33	7.893	21.461
07	1567.42	7.838	28.270
08	1568.01	7.881	31.291
09	1521.84	7.510	15.877
10	1495.18	7.477	43.773
11	1491.87	7.456	37.833
12	1488.22	7.442	37.224
13	1488.37	7.483	17.757
14	1473.12	7.357	49.675
15	1468.38	7.343	24.259
16	588.91	3.485	1.28E 3



Şekil 3.3.14. CD-7 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

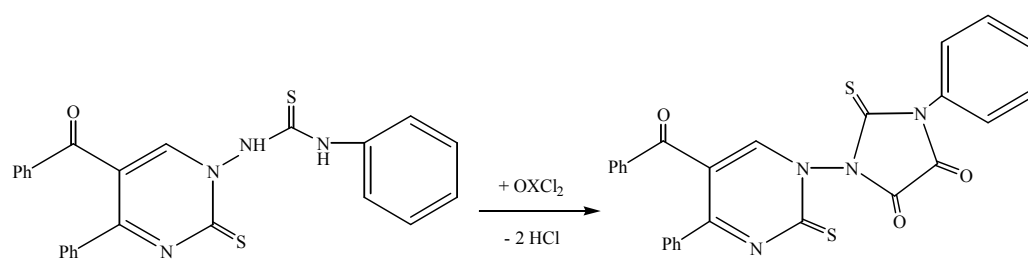
3.3.8. (ACD-9) Bileşiğinin OXCl₂ ile Reaksiyonu

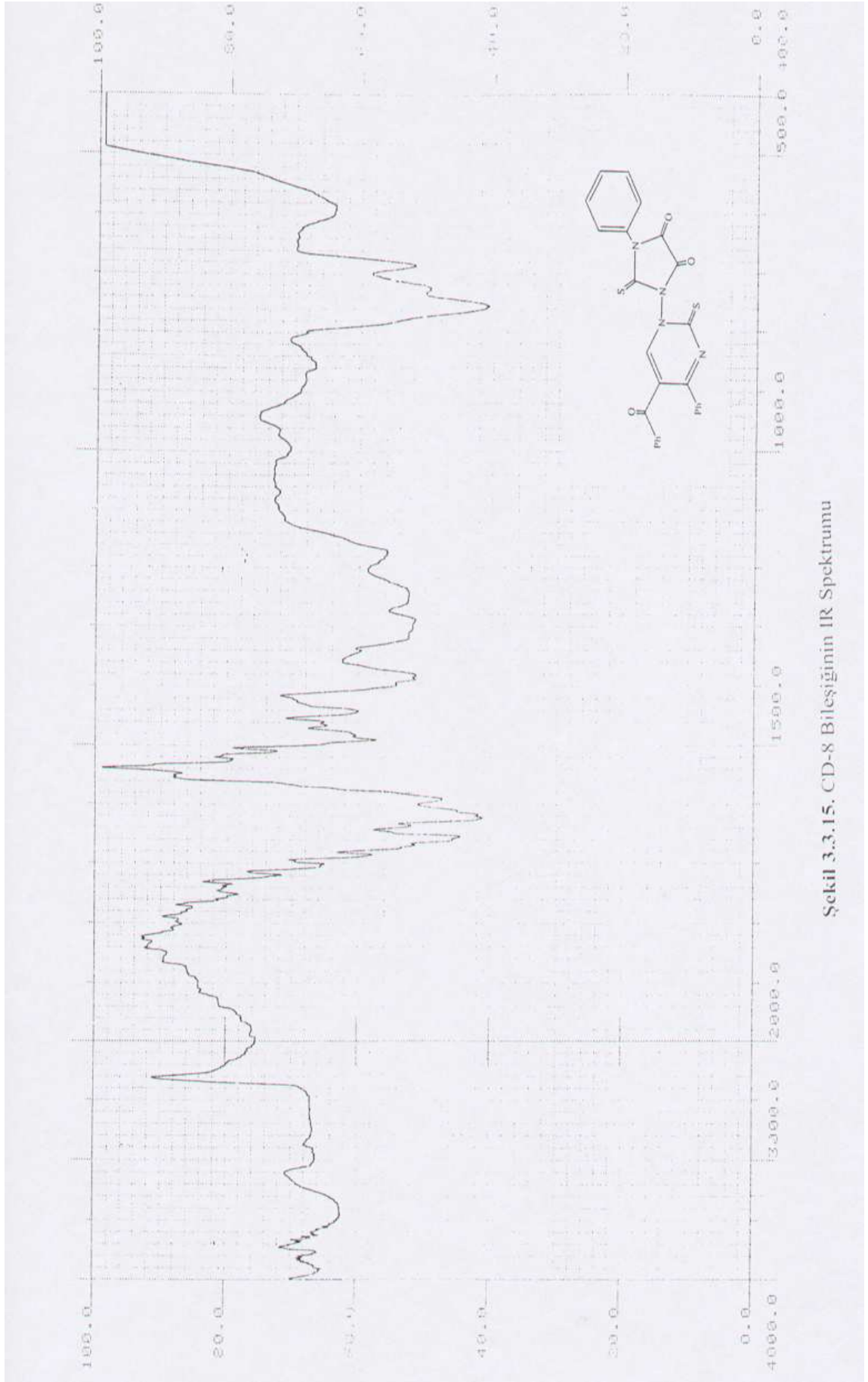
ACD-9 bileşiği taze destile edilmiş benzen içerisine alınarak, CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine yerleştirilerek, geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtıldı. (1:2) mol oranında alınan OXCl₂ aynı sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Reaksiyona sıcaklık 65 °C civarında tutularak, 50 dakika devam edildi. Reaksiyonun gidişatı TLC ile kontrol ve takip edildi. Ayrıca reaksiyon esnasında çözeltide renk değişimi de meydana geldi. Elde edilen çözelti soğuduktan sonra, evaporatordan kuruluğa kadar atılıp, benzen ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan ürüne dietileter ilave edilerek, bir süre karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak petrol eteri ile birkaç defa yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktiflerden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **CD-8** bileşiğinin kapalı formülünün C₂₆H₁₆N₄O₃S₂ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.3.15.'de verilen IR spektrumunda; 3650-3300 cm⁻¹ arasındaki band karbonil gruplarına ait overtondur. 3000 cm⁻¹'deki band aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 1840-1740 cm⁻¹ arasındaki zayıf pikler aromatik fenil gruplarının overton veya kombinasyonlarını, 1720-1620 cm⁻¹ aralığındaki keskin pikler karbonil grupları gerilme titreşimlerini, 1540-1480 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimleri ile aromatik halka iskelet titreşimlerini, 1260-1220 cm⁻¹ arasındaki band tiyokarbonil (C=S) grubu gerilme titreşimlerini, spektrumun parmak izi bölgesinde yer alan 780-720 cm⁻¹ aralığındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimleri ile üst üste binmiş C=C eğilme titreşimlerini göstermektedir.

Şekil 3.3.16.'da görülen ¹H-NMR spektrumuna göre; δ=7.859-7.336 ppm arasındaki multiple pikler aromatik protonları, δ=9.402 ppm'deki singlet pik pirimidin halkasındaki tek protonu göstermektedir. δ=3.868 ppm'deki pik çözücüden ve δ =2.511 ppm'deki sudan ileri gelmektedir.

Bu verilere göre **CD-8** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidroimidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon şeklinde adlandırıldı.

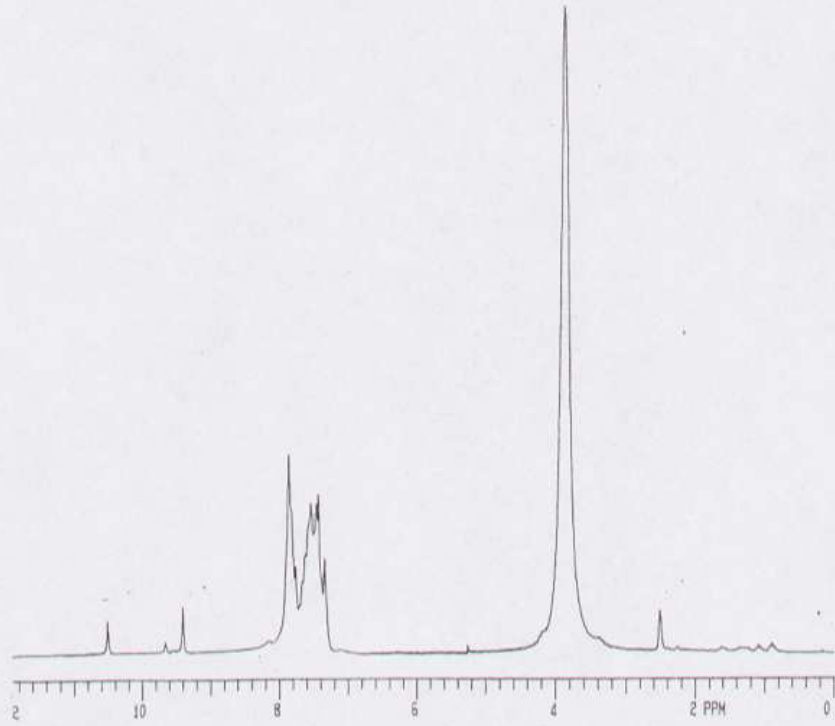
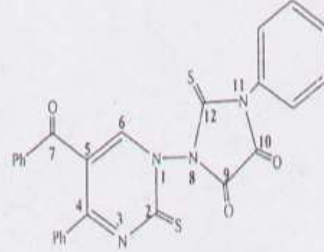
**CD-8**



Şekil 3.3.15. 3D-8 Bileşiğinin IR Spektrumu

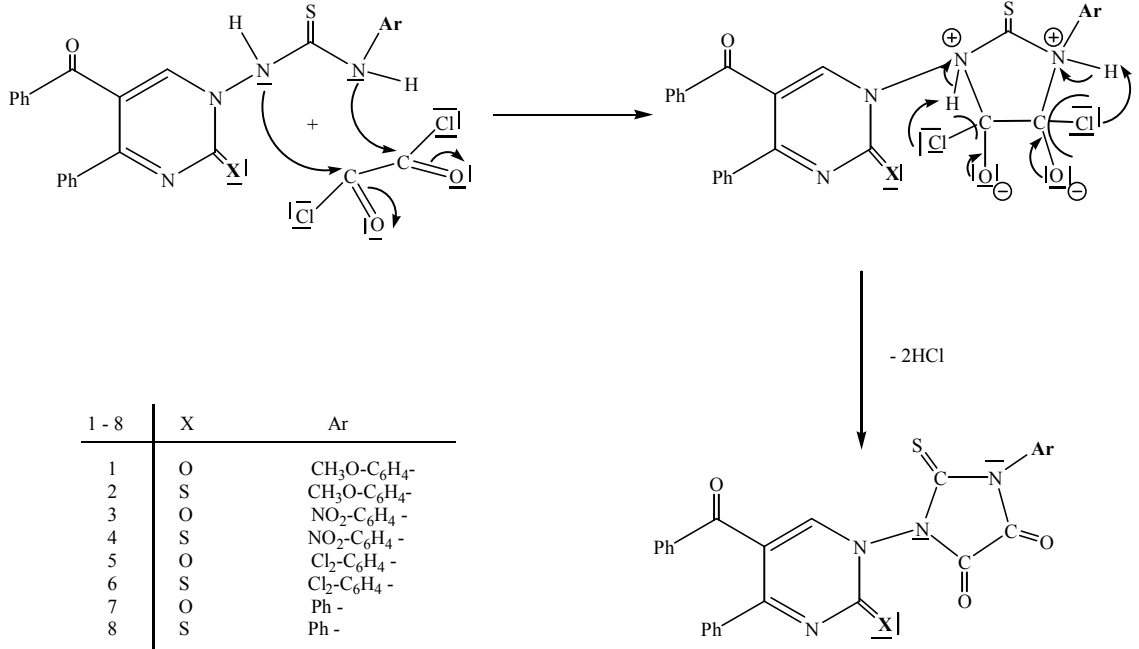
A.U.FEN FAK. KİMYA BL. ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 13.31
RFL= 449.0 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2102.13	10.512	13.789
02	1880.24	9.402	19.193
03	1571.85	7.859	77.996
04	1552.61	7.764	34.320
05	1532.62	7.664	28.575
06	1524.77	7.625	38.866
07	1507.55	7.539	58.721
08	1497.66	7.489	47.546
09	1493.35	7.469	58.558
10	1486.31	7.432	62.373
11	1478.25	7.392	30.840
12	1466.98	7.336	37.382
13	773.50	3.968	251.326
14	738.42	3.693	25.587
15	734.39	3.672	20.629
16	731.83	3.660	18.175
17	730.65	3.654	17.137
18	728.45	3.643	15.916
19	727.07	3.636	14.784
20	725.55	3.628	14.265
21	724.58	3.623	13.552
22	502.09	2.511	17.008



Şekil 3.3.16. CD-8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3.3.9. CD (1 – 8) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



3.4. (1) ve (2) Bileşiklerinin 1,3-Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonları

Bu bölümde, başlangıç maddelerimiz olan 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) ve 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (2) nükleofillerinin bazı 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları yapılmıştır. Organik reaksiyonları etkilediği bilinen sıcaklık, zaman, katalizör, çözücü gibi parametreler üzerinde bir seri değişiklik yapılarak, defalarca tekrarlanan denemeler sonucunda en uygun reaksiyon şartları belirlendi ve yeni maddeler literatüre kazandırıldı.

3.4.1. (1) Bileşiğinin (E)-1,5-Di-(4-Metoksifenil)-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu

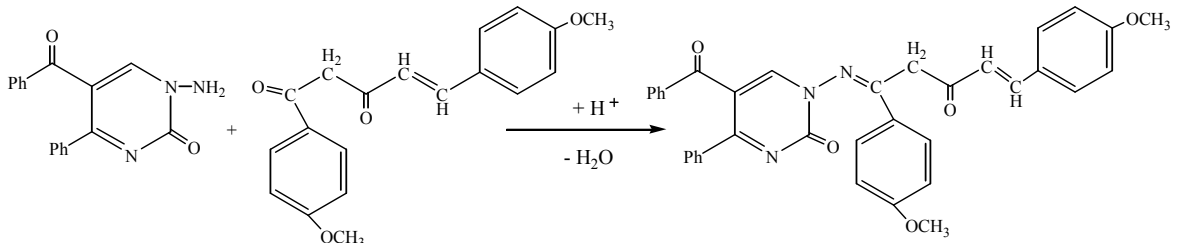
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (1) ile (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion (1:4) mol oranında şilifli bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine katalizör olarak az bir miktar p-toluen sulfonik asit eklendi. Karışım homojenleştirildikten sonra, CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 125°C'ye ayarlanmış etüvde 2 saat direk reaksiyona tabi tutuldu. Katının eridiği ve renk değiştirdiği gözlemlendi. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı madde üzerine dietiler ilave edildi ve soğukta 1 gün karıştırıldı. Çöken kiremit kırmızısı ham ürün süzülerek

alındı. Uygun kristallendirme vasıtası olan n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **AD-1** bileşiğinin kapalı formülü $C_{36}H_{29}N_3O_5$ 'dir.

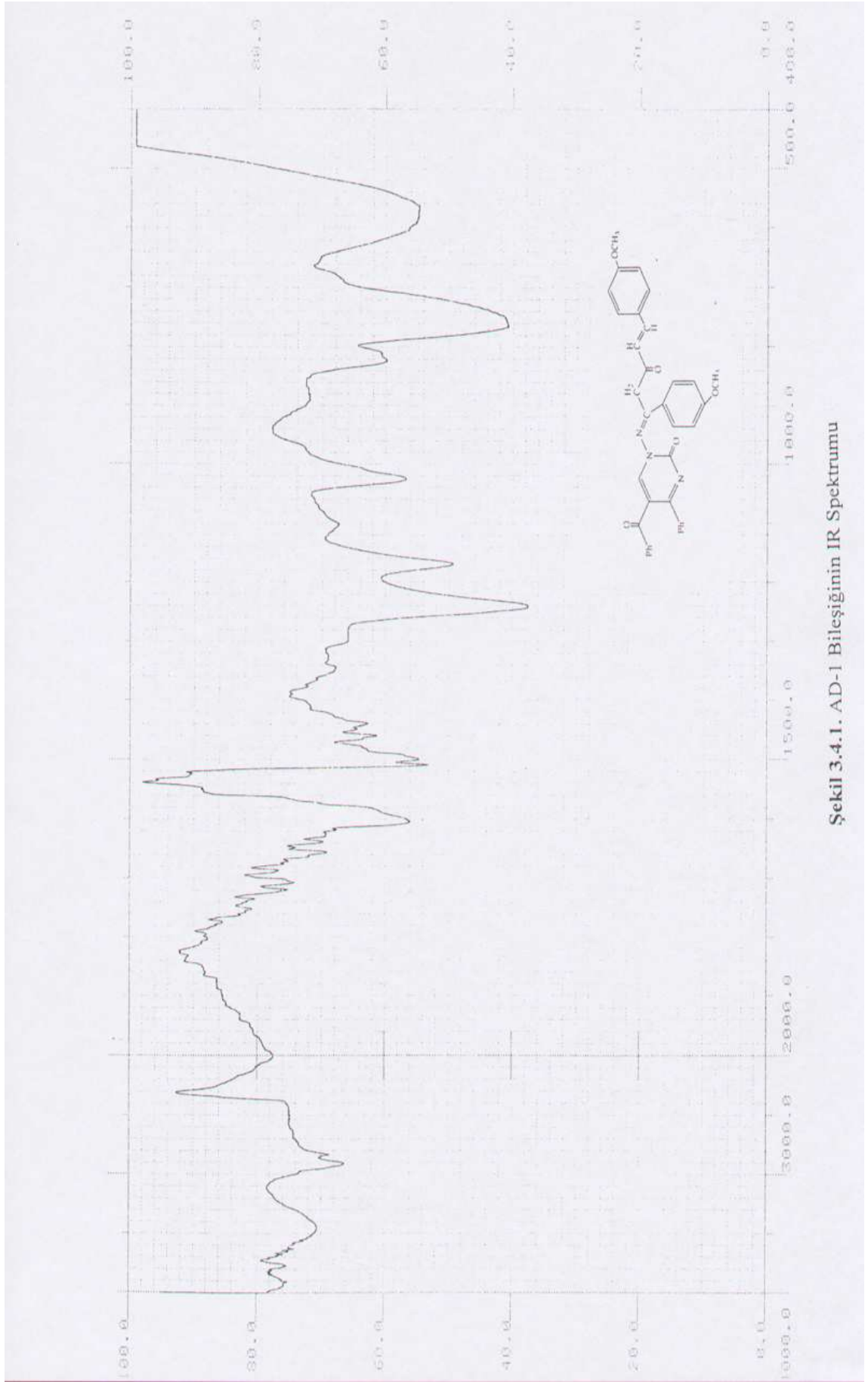
Şekil 3.4.1.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde; $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ arasında karbonil gruplarına ait overton bandları ve metoksi grubuna ait C-H gerilme titreşimlerini gösteren keskin pik 2900 cm^{-1} de yer almaktadır. 1620 cm^{-1} 'deki kuvvetli pik bileşikteki C=O gruplarına aittir. $1590-1510\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler C=N ve C=C bağlarına ait gerilme titreşimlerine ait piklerdir. $1440-1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerine, 1240 ve 1150 cm^{-1} 'deki pikler C-O-C simetrik ve asimetric gerilmelerine aittir. $1050-1090\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik C-H düzlem içi eğilmesini gösterir. $710-800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir. 1460 cm^{-1} 'deki pikin -CH₂ eğilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 3.4.2.'de verilen ¹H-NMR spektrumunda ise; CH=CH protonlarına ait pikler, aromatik protonlara ait piklerle iç içedir. Aromatik protonlar $\delta=7.539-6.736$ ppm arasında bulunmaktadır. $\delta=3.666$ ppm'deki pik -CH₂ protonlarını, $\delta=2.528-2.303$ ppm'deki pikler -OCH₃ metoksi gruplarına ait protonları göstermektedir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri doğrultusunda **AD-1** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-1-{(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on şeklinde adlandırıldı.

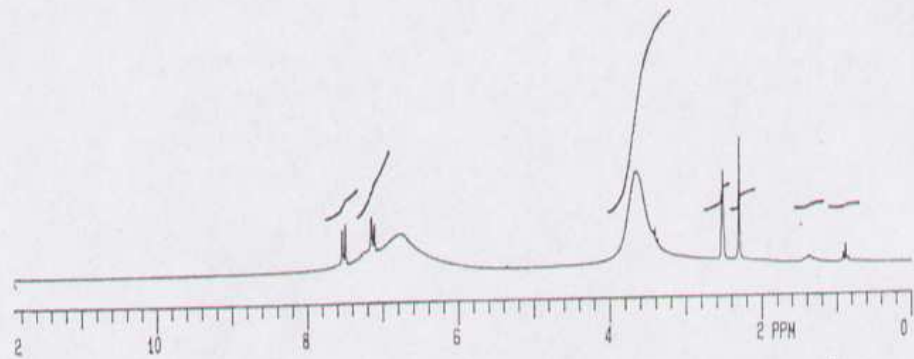
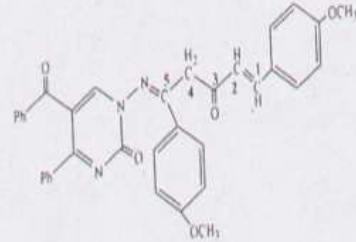


AD-1



SPECTRAL LINES FOR TH= 28.53
 RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1507.59	7.539	34.649
02	1499.45	7.498	39.138
03	1430.18	7.152	44.369
04	1422.41	7.113	38.948
05	1365.19	6.827	28.891
06	1354.00	6.771	29.964
07	1347.04	6.736	29.168
08	733.13	3.666	75.299
09	730.20	3.651	74.750
10	726.37	3.632	72.513
11	718.32	3.592	64.792
12	704.93	3.525	42.646
13	699.35	3.497	34.490
14	694.14	3.471	29.104
15	687.95	3.440	28.687
16	681.61	3.408	30.936
17	505.58	2.528	50.831
18	503.75	2.519	74.379
19	501.96	2.510	54.279
20	460.53	2.303	100.074



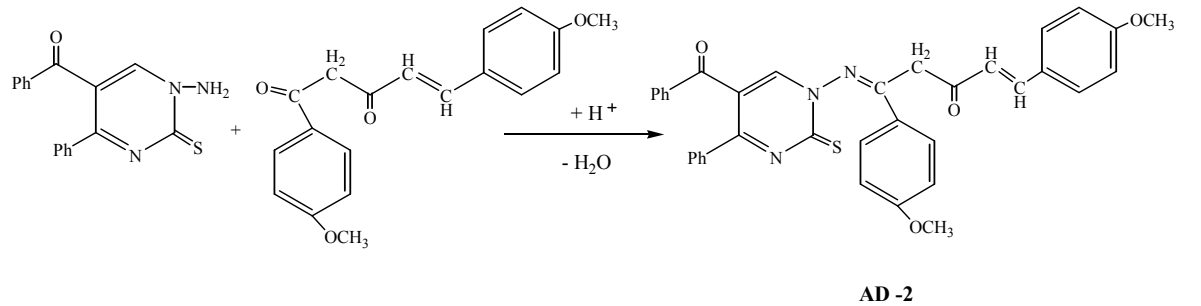
Şekil 3.4.2. AD-1 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

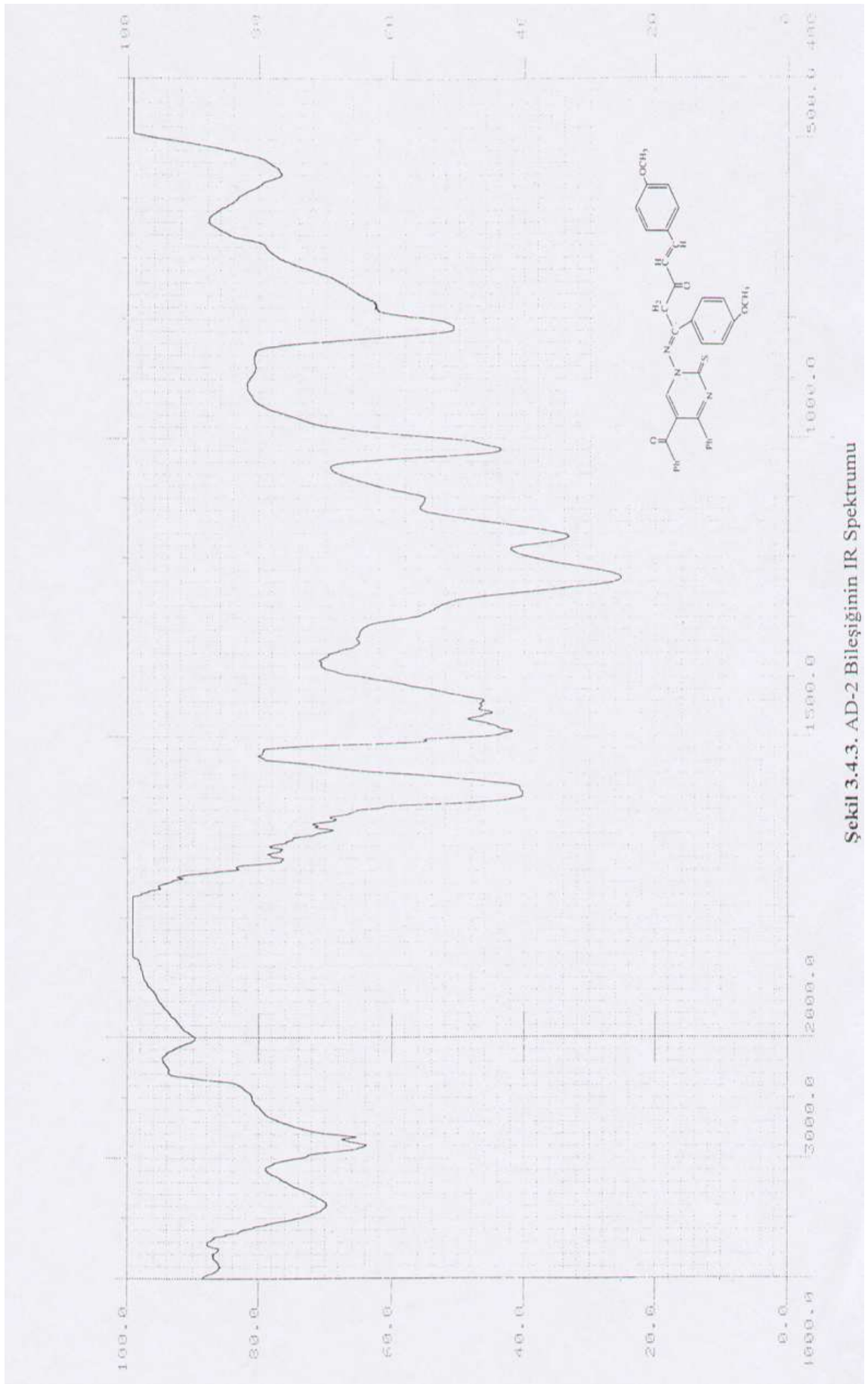
3.4.2. (2) Bileşiğinin (E)-1,5-Di-(4-Metoksifenil)-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu

(2) bileşiği ile (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion (1:4) mol oranında alınıp, üzerine katalizör olan p-toluen sulfonik asit eklenerek homojen bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon balonuna alındı ve CaCl₂ kurutma başlığı takılıp, 130 °C'ye ayarlı etüvde 3 saat ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen ürüne mutlak eter ilave edilip, magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Çöken koyu kırmızı renkli ham ürün süzüldü ve n-bütanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerine göre başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **AD-2** bileşiğinin kapalı formülü C₃₆H₂₉N₃O₄S olarak belirlendi.

Bu bileşiğin Şekil 3.4.3.'de verilen IR spektrumunda; 3400 cm⁻¹'deki geniş pik karbonil overtonlarını, 2900-2800 cm⁻¹ arasındaki iki keskin pik p-metoksi fenil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1600 cm⁻¹'deki kuvvetli pik bileşikteki C=O gruplarına aittir. 1590-1460 cm⁻¹ arasındaki pikler, aromatik halkalardaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1250-1160 cm⁻¹'deki pikler C-O-C gerilme titreşimlerine ve 1020 cm⁻¹'deki pik C=S grubuna aittir. 820-760 cm⁻¹ arasındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimlerini gösterir.

Elde edilen sonuçlara göre **AD-2** bileşiğinin IUPAC adlandırması 5-benzoil-1-{{(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden]amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:





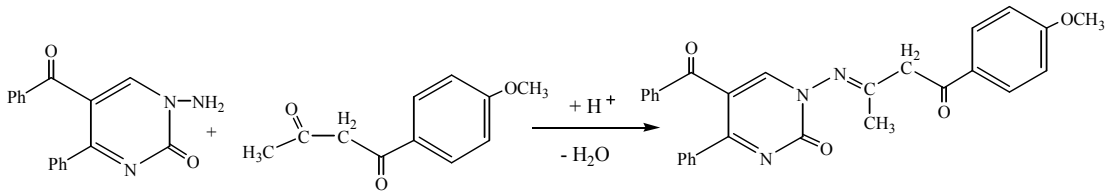
Şekil 3.4.3. AD-2 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.4.3. (1) Bileşiğinin 1-p-Anisil-1,3-Bütadion ile Reaksiyonu

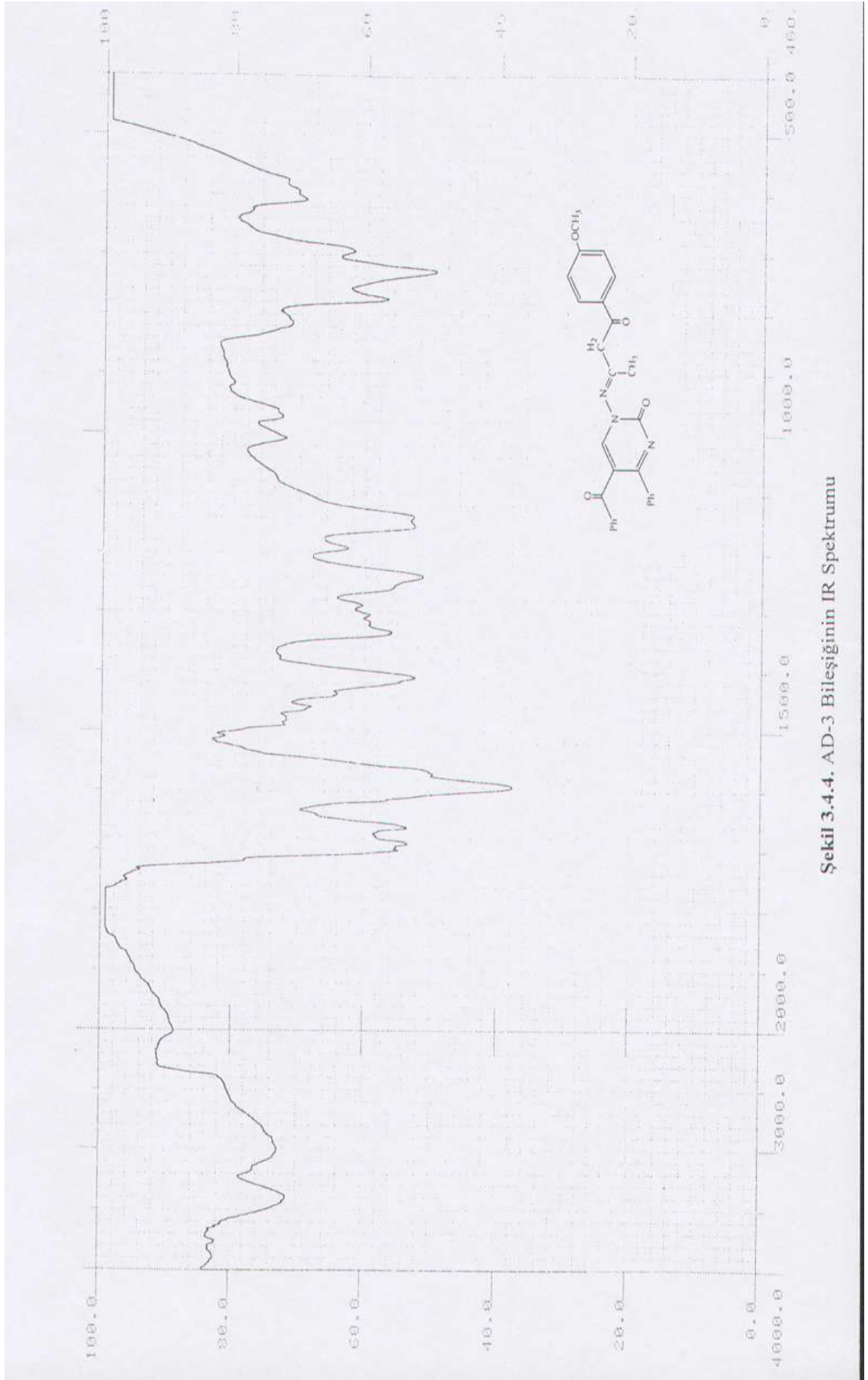
(1) bileşiği ile 1-p-anisil-1,3-bütadion bileşiği şilifli bir balona (1:4) mol oranında alındı. Katalizör olarak kullanılan p-toluen sulfonik asit ilave edildi. Reaktif balonu iyice karıştırıldı ve CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. Katı- katı faz direk reaksiyonu 75 °C'ye ayarlanan etüvde 1 saat ısıtılarak gerçekleştirildi. Etüvden çıkartılan balon oda sıcaklığına kadar soğutulup, üzerine dietileter eklendi. Bir süre karıştırıldıktan sonra, çöken beyaz renkli ham ürün süzüldü ve etanol ile kristallendirildi. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra elde edilen ürünün reaktiflerden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğinin kapalı formülünün C₂₈H₂₃N₃O₄ olduğu belirlendi.

AD-3 bileşiğinin Şekil 3.4.4.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde; 3520-3380 cm⁻¹ arasındaki pik karbonil grubu overtonlarını, 3000-2900 cm⁻¹ arasındaki zayıf geniş pik alifatik C-H gerilme titreşimini gösterir. 1700,1660 ve 1600 cm⁻¹'deki üç pik C=O gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. 1580-1400 cm⁻¹ arasındaki pik aromatik halkalardaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. 1340-1240 cm⁻¹ arasındaki orta şiddetteki band CH₃ grupları için karakteristik eğilme titreşimlerini gösterir. 1150 cm⁻¹'deki kuvvetli pik C-C eğilme titreşimlerine aittir. 780-700 cm⁻¹'deki pikler pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir.

Bu veriler ışığında **AD-3** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-1-{[(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden]amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on şeklinde adlandırıldı.



AD -3



Şekil 3.4.4. AD-3 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.4.4. (2) Bileşiğinin 1-p-Anisil-1,3-Bütadion ile Reaksiyonu

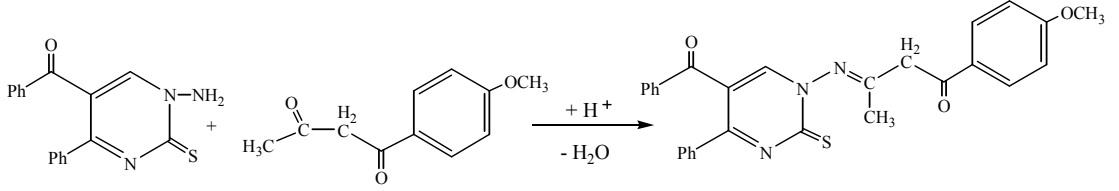
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) bileşiği ile 1-p-anisil-1,3-bütadion (1:4) mol oranında alınıp, üzerine p-toluen sulfonik asit katalizör olarak eklendi ve CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 75°C'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Yağimsı ürüne dietileter ilave edildi ve 24 saat karıştırıldı. Çöken krem renkli ham ürün süzülüp, sıcak etanol ile bir kaç defa yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **AD-4** bileşiğinin kapalı formülü C₂₈H₂₃N₃O₃S olarak belirlendi.

Şekil 3.4.5.'de verilen IR spektrumu incelendiğinde; 3020-2800 cm⁻¹ arasındaki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimine aittir, çakışık olarak bulunmaktadır. 1660-1610 cm⁻¹'deki keskin pikler C=O gruplarına, aittir. 1580-1480 cm⁻¹ arasında aromatik halkalardaki C=C ve C=N titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1440-1360 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerine aittir. 1340-1230 cm⁻¹ arasındaki orta şiddetteki bandlar CH₃ grupları eğilme titreşimini gösterir. 1060 cm⁻¹'deki pik C=S grubuna ait absorpsiyon pikidir.

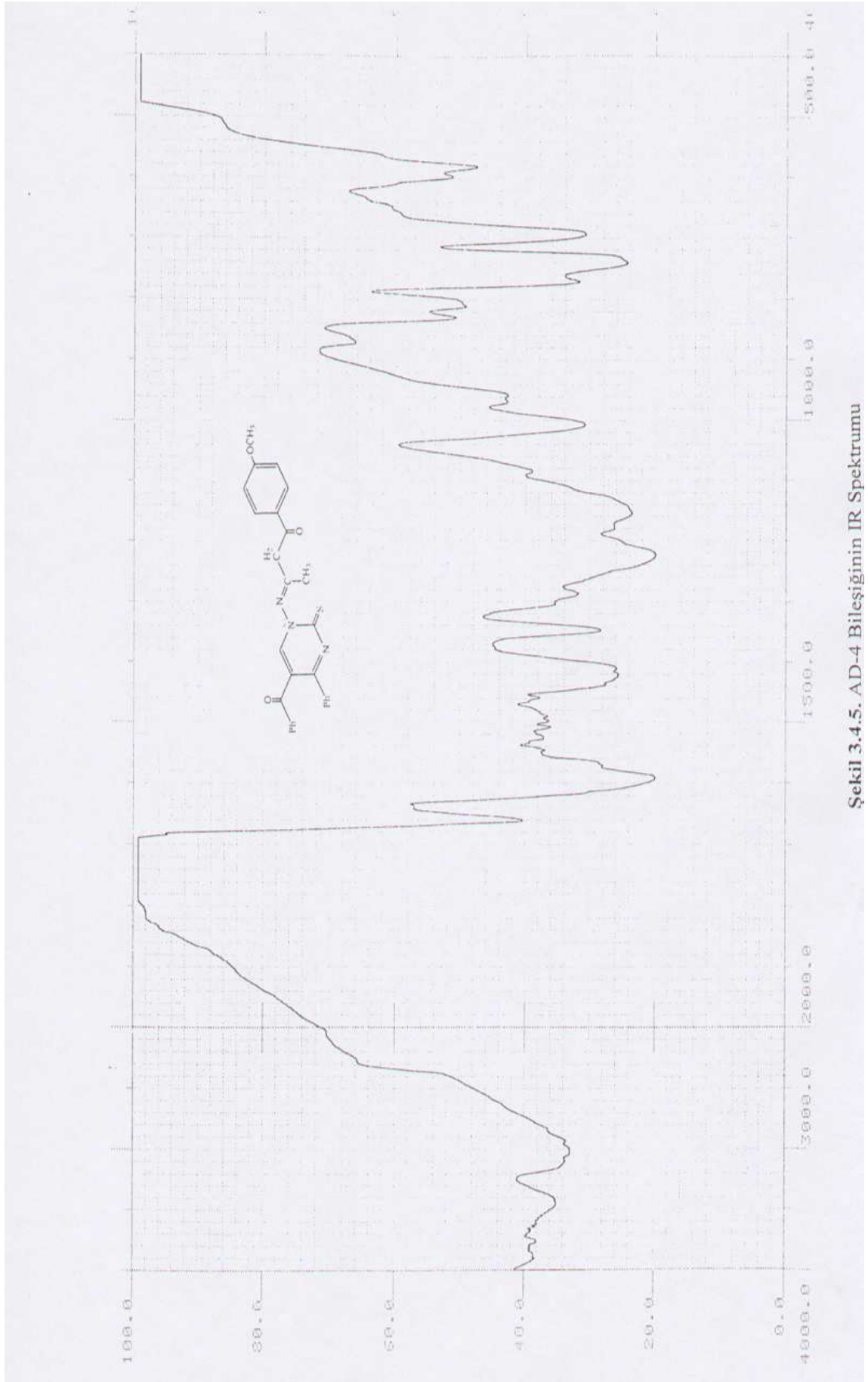
Şekil 3.4.6.a'da verilen ¹H-NMR spektrumunda ise; δ=8.091-7.020 ppm arasındaki multiple pikler aromatik halka protonlarına aittir. δ=1.859 ppm'deki pik -CH₃ protonlarına, δ=3.860 ppm'deki -OCH₃ metoksi grubuna ait protonları göstermektedir. δ=5.485 ppm'deki pik -CH₂ protonlarına ait olduğu düşünülmekte ve δ=3.418 ppm'deki pikin de tautomeri yapısındaki -OH protonuna ait olacağı tahmin edilmektedir.

Şekil 3.4.6.b'de DMSO'da çözülerek alınan 50 MHz'lik ¹³C-NMR spektrumunu verilmiştir. Buna göre; δ=195.497-194.470 ppm arası karbonil gruplarını, δ=171.369-110.245 ppm aralığı aromatik halkalardaki karbonları, δ=140.570 tiyokarbonil grubunu göstermektedir. δ=129.461 ppm (C₄), δ=63.278-63.009 ppm arası -CH₂ karbonuna, δ=57.451 ppm'deki pik metoksi (-OCH₃) karbonuna, δ=16.964 ppm'deki pik ise -CH₃ karbonuna aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri doğrultusunda **AD-4** bileşiğinin IUPAC adlandırması 5-benzoil-1-{{(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



AD -4

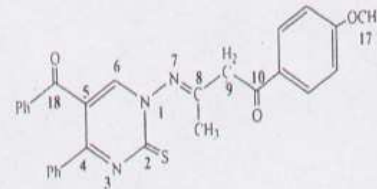


Şekil 3.4.5. AD-4 Bileşiğinin IR Spektrumu

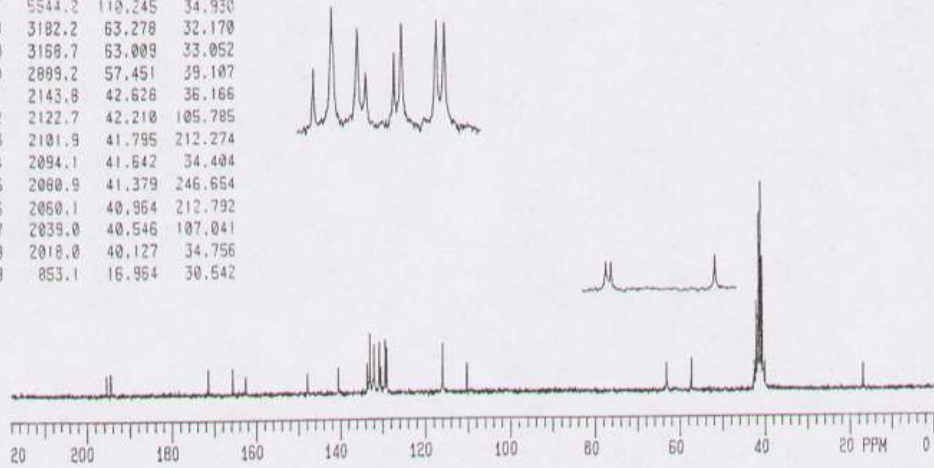
A.U. FEN FAK. KİMYA BL ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 18.02
RFL= 2003.8 RFP= 0

SPECTRAL LINES FOR TH= 25.01
RFL= 425.9 RFP= 0

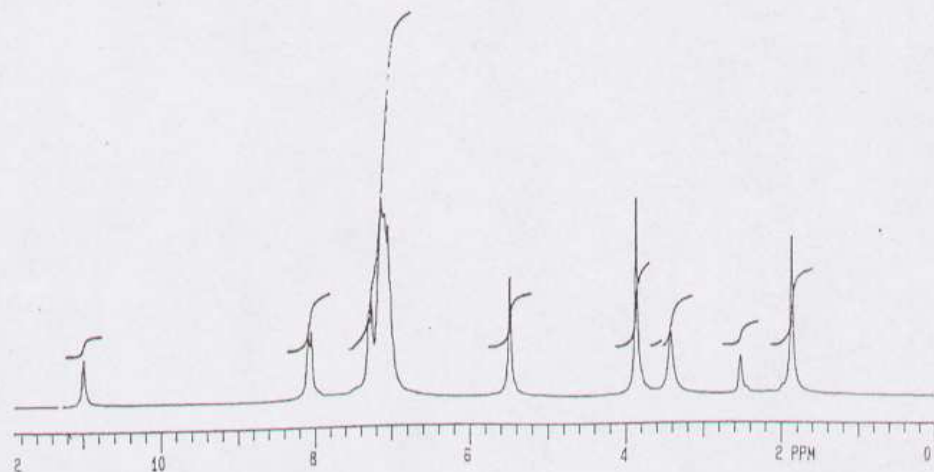
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9931.4	195.497	23.609
02	9779.8	194.470	27.616
03	8618.1	171.369	30.005
04	8331.8	165.678	32.702
05	8181.1	162.681	22.354
06	7440.3	147.950	24.329
07	7069.2	140.570	32.698
08	6722.2	133.671	36.799
09	6691.0	133.050	71.431
10	6546.0	132.154	58.520
11	6631.3	131.863	33.140
12	6582.2	130.887	45.782
13	6569.6	130.636	62.351
14	6510.5	129.461	62.579
15	6496.8	129.188	61.461
16	5832.4	115.977	58.984
17	5544.2	110.245	34.930
18	3182.2	63.278	32.170
19	3168.7	63.009	33.052
20	2899.2	57.451	39.107
21	2143.8	42.628	36.166
22	2122.7	42.210	105.785
23	2101.9	41.795	212.274
24	2094.1	41.642	34.404
25	2080.9	41.379	246.654
26	2060.1	40.964	212.792
27	2039.0	40.546	107.041
28	2018.0	40.127	34.756
29	853.1	16.964	30.542



INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2197.85	10.991	30.270
02	1618.01	8.091	44.581
03	1609.67	8.049	46.376
04	1459.49	7.299	54.474
05	1452.81	7.265	65.659
06	1427.82	7.140	134.194
07	1418.46	7.093	124.825
08	1410.04	7.051	116.563
09	1403.73	7.020	75.801
10	1096.78	5.485	80.495
11	771.88	3.860	133.671
12	683.52	3.418	43.255
13	682.50	3.413	42.629
14	504.40	2.522	26.689
5	503.39	2.517	26.191
16	371.80	1.059	107.218



Şekil 3.4.6.b. AD-4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 3.4.6.a. AD-4 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu

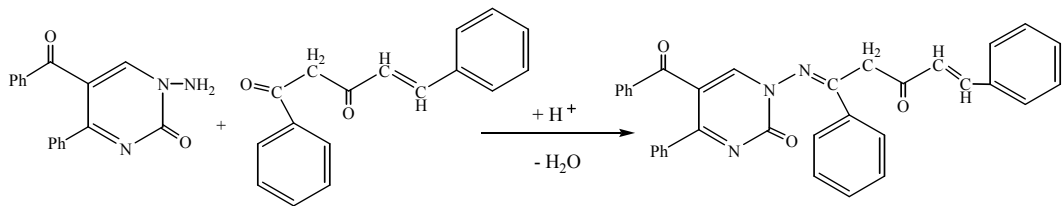
3.4.5. (1) Bileşiğinin (E)-1,5-Difenil-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu

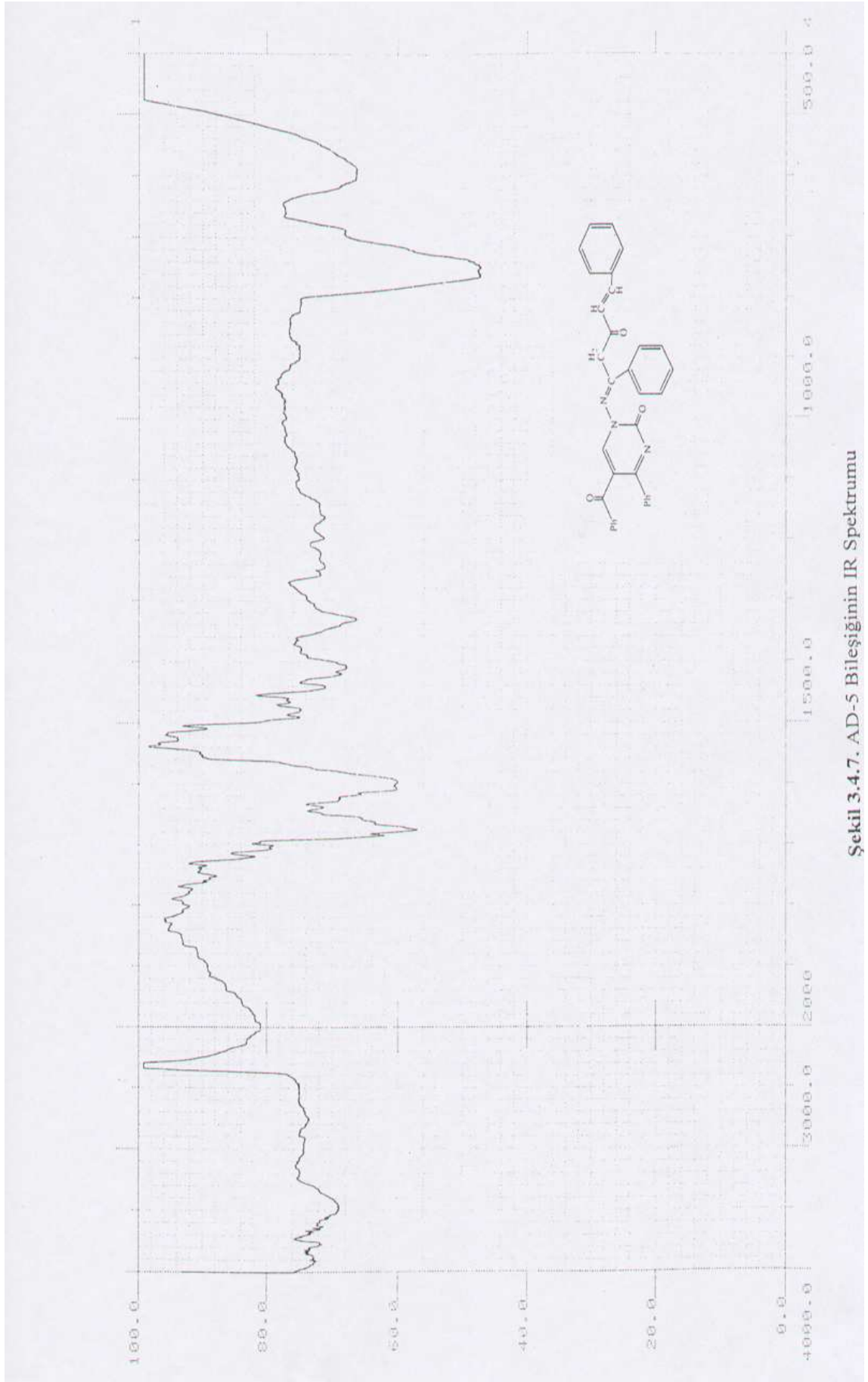
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**1**) ile (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion (1:4) mol oranında alınıp, p-toluen sülfonik asit eklendikten sonra homojen bir şekilde karıştırıldı. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 100 °C'ye ayarlanan etüvde 40 dakika ısıtılarak, direk reaksiyona tabi tutuldu. Etüvden çıkartılıp oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve dietileter eklenip, 2 gün karıştırıldı. Çöken beyaz renkli ham ürün süzülerek alındı. Uygun kristallendirme vasıtası bulunamayınca sıcak etanol ile birkaç defa yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra başlangıç maddelerinden farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (**AD-5**) kapalı formülünün C₃₄H₂₅N₃O₃ olduğu belirlendi.

AD-5 bileşiğinin Şekil 3.4.7.'de verilen IR spektrumunda; 3500 cm⁻¹'de karbonil overtonuna ait pik görülmektedir. 1660-1640 cm⁻¹'deki pikler C=O gruplarına, 1560-1500 cm⁻¹ arasındaki pikler C=C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir. 1460-1380 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerine aittir. 1300 cm⁻¹'deki pikin CH₂ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. 800-740 cm⁻¹ arasındaki pik pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Şekil 3.4.8.'de verilen DMSO'da çözülerek alınan 200 MHz'lik ¹H-NMR spektrumunda ise; δ=6.064-5.826 ppm arasındaki pikler –CH=CH– çift bağ protonlarına aittir. δ=3.429 ppm'deki pik –CH₂ protonlarını, δ=9.871 ppm'deki pik pirimidin halkasındaki tek protonu, δ=7.974-6.703 ppm arası aromatik protonları göstermektedir. δ=2.495 ppm'deki bileşiğin tautomeri formundaki –OH pikine ait olduğu tahmin edilmektedir.

Bu analiz verileri doğrultusunda **AD-5** bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre 5-benzoil-1-[(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden] amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on şeklinde adlandırıldı.

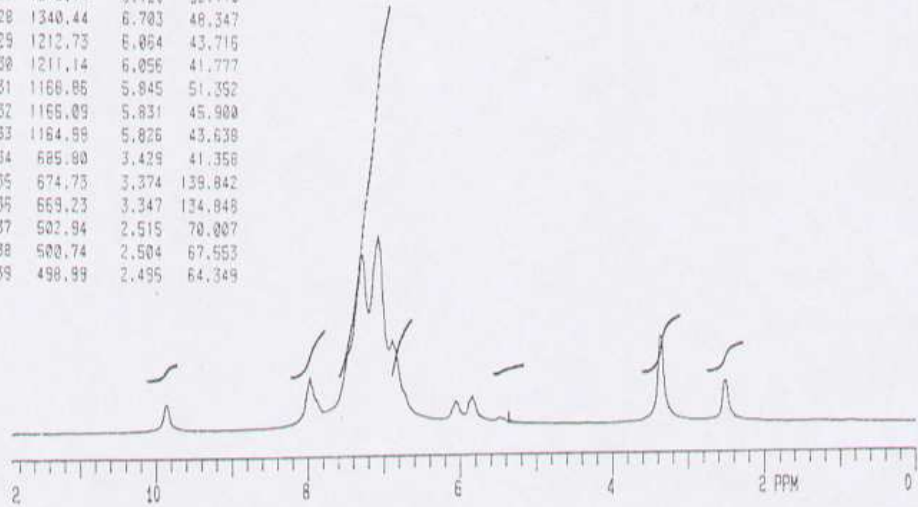
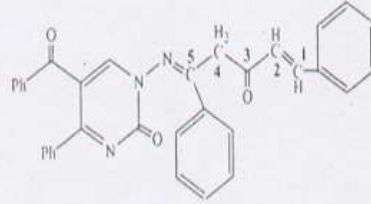




Şekil 3.4.7. AD-5 Bileşiminin IR Spektrumu

SPECTRAL LINES FOR TH= 41.34
 RFL= 425.9 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1974.05	9.871	44.057
02	1973.23	9.867	43.026
03	1971.85	9.860	42.479
04	1594.65	7.974	83.039
05	1589.73	7.950	69.160
06	1584.69	7.924	54.150
07	1582.77	7.915	50.183
08	1579.47	7.899	48.414
09	1577.64	7.889	45.177
10	1576.21	7.882	45.734
11	1573.77	7.870	41.935
12	1493.76	7.470	121.801
13	1455.66	7.279	275.644
14	1439.91	7.200	184.600
15	1413.54	7.069	303.999
16	1409.49	7.043	285.427
17	1377.07	6.666	138.936
18	1373.98	6.671	133.099
19	1371.13	6.657	128.180
20	1364.90	6.625	108.970
21	1361.61	6.609	95.587
22	1359.78	6.600	89.435
23	1354.65	6.774	69.253
24	1352.73	6.765	63.589
25	1347.61	6.739	59.480
26	1345.77	6.730	55.701
27	1343.74	6.720	52.119
28	1340.44	6.703	48.347
29	1212.73	6.064	43.715
30	1211.14	6.056	41.777
31	1168.06	5.945	51.352
32	1165.09	5.831	45.900
33	1164.99	5.826	43.638
34	685.90	3.429	41.358
35	674.73	3.374	139.842
36	659.23	3.347	134.848
37	502.94	2.515	70.007
38	500.74	2.504	67.553
39	498.99	2.495	64.349



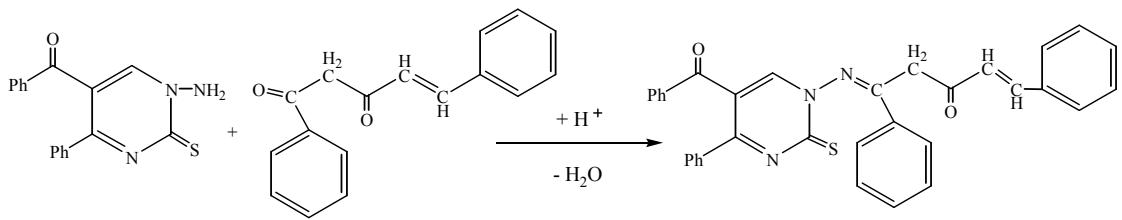
Şekil 3.4.8. AD-5 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.4.6. (2) Bileşiminin (E)-1,5-Difenil-4-Penten-1,3-Dion ile Reaksiyonu

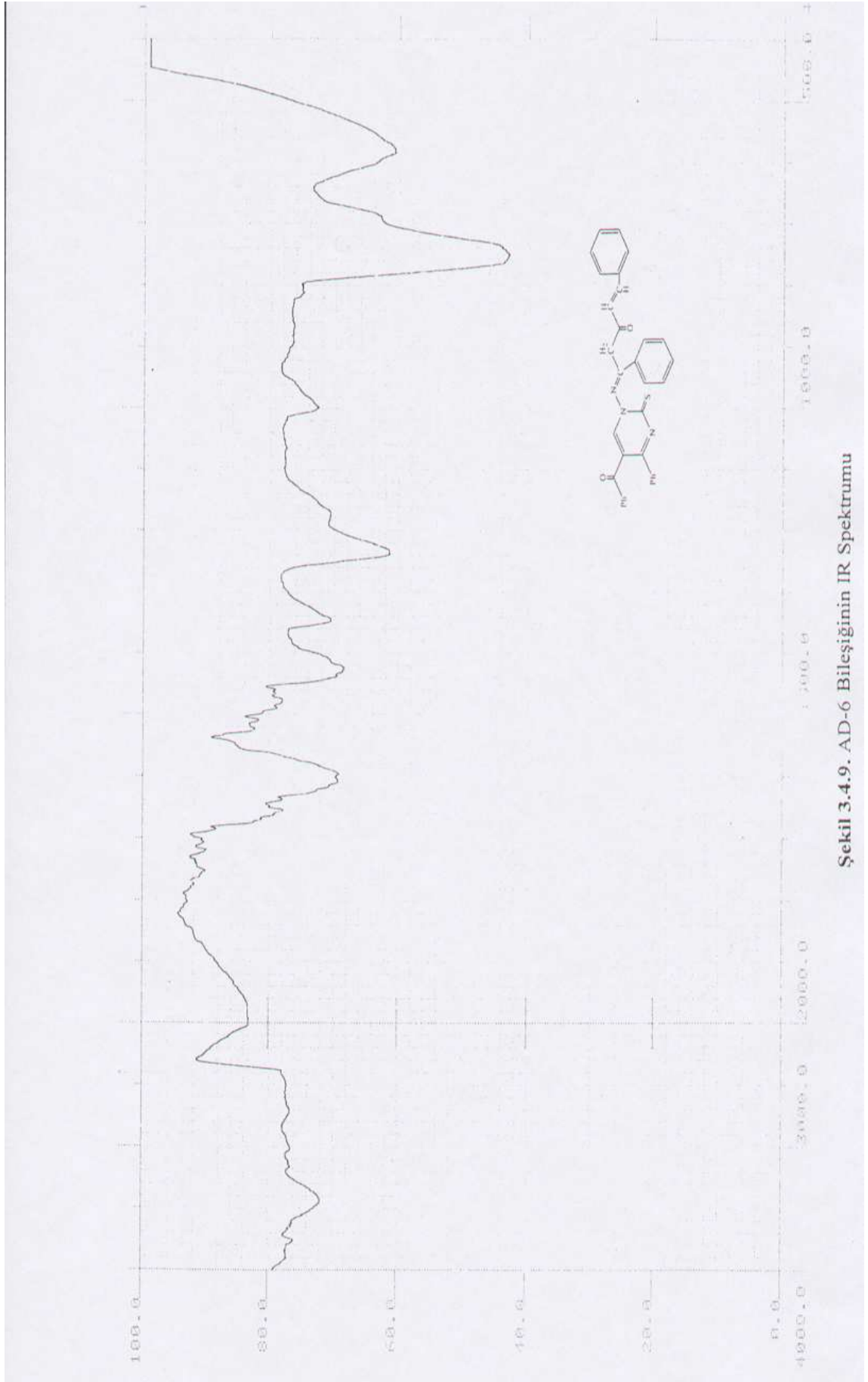
1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**2**) ile (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion (1:4) mol oranında reaksiyon balonuna alındı. Üzerine p-toluen sülfonik asit katalizör göreviyle eklendi. CaCl₂ kurutma başlığı takılıp, 100 °C'ye ayarlanmış etüvde 50 dakika ısıtıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Kalan yağimsı ürüne mutlak eter eklendi ve 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak etanol ile birkaç defa yıkandı. TLC ve erime noktası tayinlerinden sonra farklı yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre **AD-6** bileşiminin kapalı formülü C₃₄H₂₅N₃O₂S'dir.

Şekil 3.4.9.'da verilen IR spektrumu incelendiğinde; 3020-2880 cm⁻¹'deki zayıf pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1640-1600 cm⁻¹'deki pikler karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. 1580-1500 cm⁻¹ arasında C=C ve C=N gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1440-1380 cm⁻¹ arasındaki pikler C-H bükülme titreşimlerine aittir. C=S grubuna ait pik 1180 cm⁻¹'dedir. 1430 cm⁻¹'deki pikin ise CH₂'ye (C=O'le komşu metilen), ait olduğu tahmin edilmektedir. 800-700 arasındaki pik, pirimidin halkası iskelet titreşimini göstermektedir.

Bu analiz verileri ışığında **AD-6** bileşiminin, IUPAC adlandırması 5-benzoil-1-{{(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden} amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon şeklinde olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:

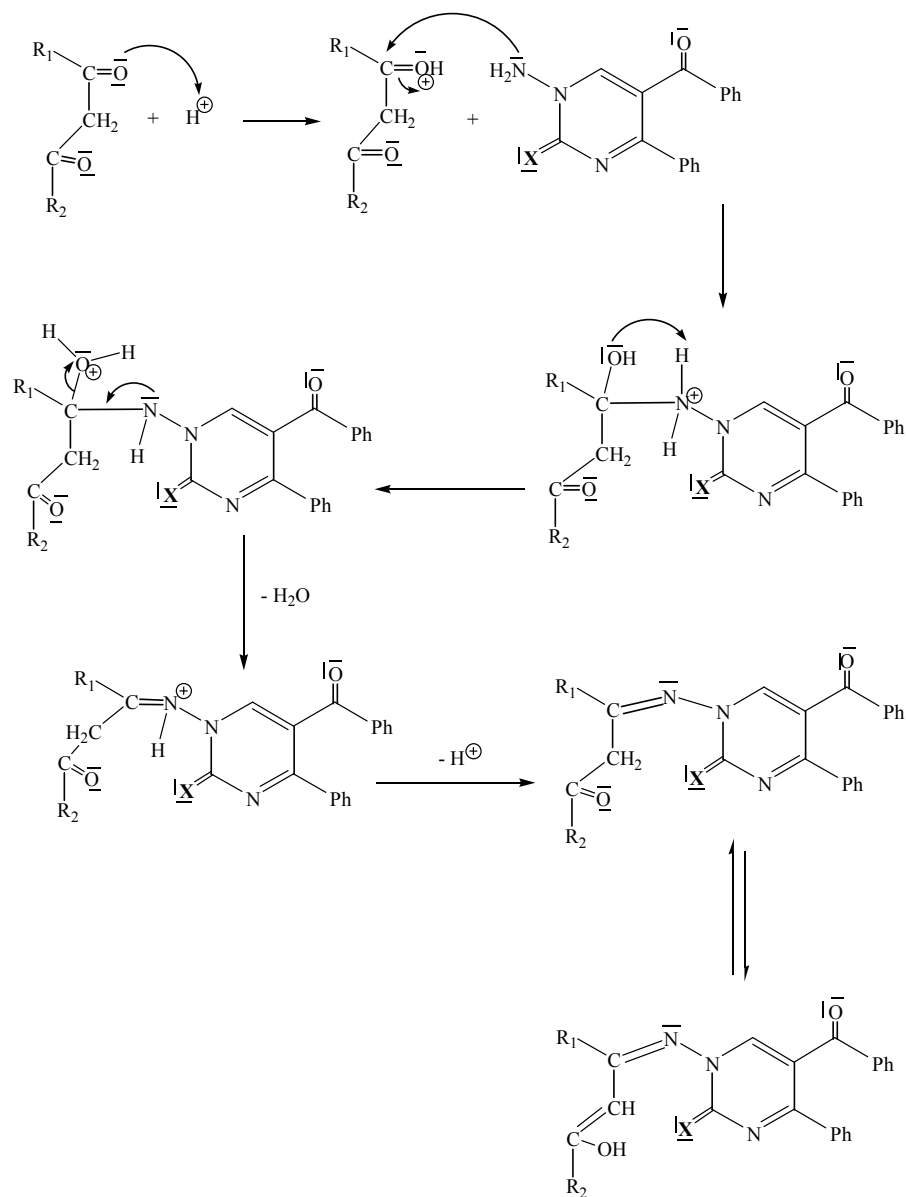


AD-6



Şekil 3.4.9. AD-6 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.4.7. AD (1 – 6) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



1 - 6	X	R ₁	R ₂
1	O	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=CH-
2	S	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -CH=CH-
3	O	CH ₃ -	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -
4	S	CH ₃ -	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -
5	O	Ph-	C ₆ H ₅ -CH=CH-
6	S	Ph-	C ₆ H ₅ -CH=CH-

BÖLÜM 4

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, yararlanılan alet ve cihazlar belirtildiği gibi, spektrumların yorumu da 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, fiziksel parametreler ile spektral bulgular verilmektedir.

4.1. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyüüre (ACD-1)

0.2 g (**1**) bileşiği tartılır ve 100 ml'lik bir balon içerisine konur. Üzerine 1 ml p-metoksifenilizotiyosiyanat eklenip, iyice karıştırıldıktan sonra CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 125°C'ye ayarlanan etüvde 70 dakika ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml mutlak eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki çökelti, süzülüp alındıktan sonra, n-bütanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 335°C , verim : % 74

Molekül Formülü : C₂₅H₂₀N₄O₃S (456.44g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	65.79	4.41	12.28	7.01
Bulunan	%	:	65.75	4.68	11.56	7.64

IR (KBr, cm⁻¹) : 3550-3300 (-NH); 1660-1600 (-C=O); 1520-1400 (C=C ve

C=N); 1230 (C=S)
¹H-NMR (δ =ppm) : 3.776 (-OCH₃, 3H); 7.631-7.007 (Ar-H);
 10.710 (-NH₂H)
¹³C-NMR (δ=ppm) : 193.625-169.463 (-C=O); 160.502- 110.190 (arom.C.);
 139.700 (C₉); 129.429 (C₄); 160.301 (C₁₄); 57.121(-OCH₃)

4.2. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyöüre (ACD-2)

(1) bileşiğinden 0.2 g tartılır ve 100 ml'lik bir balon içerisine konur. Üzerine 0.6 g p-nitrofenilizotiyosiyanat ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılıp, 130 °C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat direk reaksiyona tabi tutulur. Etüvden çıkartıldıktan sonra, oluşan yağimsı ürün üzerine mutlak eter ilave edilir. Bir gün karıştırıldıktan sonra çökelek oluştuğu gözlenir. Süzülen çökelti sıcak n-bütanol ile yıkanır ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 227°C , verim : % 78

Molekül Formülü : C₂₄H₁₇N₅O₄S (471.41 g/mol)

Bileşen	%	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	61.15	3.63	14.86	6.79
Bulunan	%	61.13	3.98	14.51	7.13

IR (KBr, cm⁻¹) : 3277-3202 (-NH); 1685-1650 (-C=O); 1546-1415 (C=C ve C=N); 1243 (C=S); 1331-1306 (N-O)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.309-6.849 (Ar-H); 10.663 (-NH₂H)

4.3. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyöüre (ACD-3)

(1) bileşiğinden 0.2 g ve 3,4-diklorofenilizotiyosiyanattan 2ml, 100 ml'lik şilifli bir reaksiyon balonuna alınıp, üzerine 30-40 ml asetonitril ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında kaynatılır. 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda TLC'de reaktiflerden farklı bir lekenin gözlenmesi üzerine reaksiyona son verilir ve çözücü evaporatörden atılır. Elde edilen yağimsı ürüne mutlak eter ilave edilir ve

magnet yardımı ile bir gece karıştırılır. Çöken sarı renkli katı madde, süzildükten sonra sıcak etanol ile birkaç defa yıkanır ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 225°C , verim : % 71

Molekül Formülü : C₂₄H₁₆N₄O₂SCl₂ (495.40 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	58.19	3.25	11.31	6.46
Bulunan	%	:	57.88	3.44	10.97	6.05

IR (KBr, cm⁻¹) : 3300-3200 (-NH); 1690-1640 (-C=O); 1500-1320 (C=C ve C=N); 1240 (C=S); 760-700 (pir.hlk.isk.)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.790-6.956 (Ar-H); 10.301 (-NH,2H); 7.986 (pir. hlk. C-H)

4.4. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyöüre (ACD-4)

(1) bileşiğinden 0.1 g tartılır ve üzerine 1ml sikloheksilizotiyosiyanat ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılıp, 130°C'de etüvde direk katı-katı faz reaksiyonu yapılır. Reaksiyon 2 saat devam ettirilir. Sonra dietileter eklenerek, 48 saat karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün süzülür ve sıcak petrol eteriyle yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 185°C , verim : % 51

Molekül Formülü : C₂₄H₂₄N₄O₂S (432.46 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	66.66	5.59	12.96	7.40
Bulunan	%	:	67.01	5.89	12.58	7.05

IR (KBr, cm⁻¹) : 3500-3200 (-NH); 2950-2800 (alif. C-H); 1660-1620 (-C=O); 1590-1480 (C=C ve C=N); 1240 (C=S)

4.5. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metoksi-fenil-tiyöüre (ACD-5)

0.2 g (2) bileşiği ile 1.5 ml p-metoksifenilizotiyosiyanat bir reaksiyon balonuna alınır. CaCl₂ başlığı takılır ve 135 °C'ye ayarlanan etüvde ısıtılmaya başlanır. 5 saat sonra reaksiyon durdurulur ve soğumaya bırakılır. Oluşan yağimsı madde üzerine 20-30 ml mutlak eter ilave edilir. Çöken ham ürün süzülerek n-bütanolden kristallendirilir ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 247.6 °C , verim : % 73

Molekül Formülü : C₂₅H₂₀N₄O₂S₂ (472.44 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	63.56	4.26	11.85	13.55
Bulunan	%	:	63.91	4.28	11.84	13.17

IR (KBr, cm⁻¹) : 3500-3300 (-NH); 1650 (-C=O); 1600 (C=C ve C=N);
1240 (C=S); 760 (pir.hlk.isk.)

¹H-NMR (δ =ppm) : 3.867 (-OCH₃, 3H); 7.898-7.168 (Ar-H); 9.637 (-NH,2H)

¹³C-NMR (δ=ppm) : 193.629 (-C=O); 177.411 (C=S); 162.799-115.923 (arom.C.);
139.700 (C₉); 57.295 (-OCH₃)

4.6. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-nitro-fenil-tiyöüre (ACD-6)

0.1 g (2) bileşiği ile 0.3 g p-nitrofenilizotiyosiyanat 100 ml'lik şilifli bir balon içerisine alınıp, CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 75 °C'de etüvde 3 saat ısıtılır. Daha sonra etüvden çıkartılıp, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ele geçen yağimsı ürüne 15-20 ml dietileter ilave edilir. Magnet yardımı ile bir gece karıştırıldıktan sonra çöken kırmızı renkli çökelti süzülür. Ham ürün sıcak izopropil alkol ile yıkanarak saflaştırılır ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe, kurutulur.

E.N : 193°C , verim : % 76

Molekül Formülü : C₂₄H₁₇N₅O₃S₂ (487.42 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	59.14	3.51	14.37	13.13

Bulunan % : 59.49 3.51 14.02 13.01

IR (KBr, cm^{-1}) : 3322 (-NH); 1667 (-C=O); 1523-1444 (C=C ve C=N);
1385-1328 (N-O); 1247 (C=S)

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 8.191-7.241 (Ar-H,); 9.548 (-NH,2H)

4.7. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-(3,4-dikloro-fenil)-tiyoüre (ACD-7)

0.2 g (2) bileşiği ile 3 ml 3,4-diklorofenilizotiyosiyanat alınıp, asetonitril içerisinde CaCl_2 kurutma başlığı takılı bir geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Asetonitril çözeltiden evaporator yardımıyla uzaklaştırılır ve yağimsı ürün, soğuması beklenerek etere alınır. Bir gece eterde karıştırıldıktan sonra elde edilen ham ürün etanolden kristallendirilerek, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur.

E.N : 282°C , verim : % 70

Molekül Formülü : $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS}_2\text{Cl}_2$ (511.40 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	56.37	3.15	10.96	12.51
Bulunan	%	:	56.48	3.40	10.86	12.40

IR (KBr, cm^{-1}) : 3500-3300 (-NH); 1670-1600 (-C=O); 1550-1450 (C=C ve C=N); 1260 (C=S); 600-590 (C-Cl); 790-720 (pir.hlk.isk.)

$^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 8.018-7.339 (Ar-H); 9.694 (-NH,2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm) : 193.012 (-C=O); 137.691-127.185 (arom.C.); 166.343 (C=S)

4.8. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-sikloheksil-tiyoüre (ACD-8)

0.1 g (2) bileşiği ve 1.5 ml sikloheksilizotiyosiyanat reaksiyon balonuna alınır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 130°C 'de etüvde 3 saat ısıtıldıktan sonra, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine mutlak eter ilave edilerek, iki gece karıştırılması sonucunda açığa çıkan kahverengi katı madde sıcak petrol eteri ile yıkamayla saflaştırıldıktan sonra, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu.

E.N : 190°C , verim : % 48

Molekül Formülü : C₂₄H₂₄N₄OS₂ (448.46g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	64.28	5.39	12.49	14.27
Bulunan	%	:	64.35	5.33	12.35	14.52

IR (KBr, cm⁻¹) : 3600-3300 (-NH); 2900-2800 (alif. C-H); 1660-1640 (-C=O);
1620-1560 (C=C ve C=N); 1240 (C=S)

4.9. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyöüre (ACD-9)

0.2 g (2) bileşiği tartılır ve 100 ml'lik bir reaksiyon balonu içerisine konur. Üzerine 2.5 ml fenilizotiyosiyanat eklenip, iyice karıştırıldıktan sonra CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, asetonitril ortamında kaynatılır. 5 saat sonra reaksiyon kesilerek asetonitril evaporatörden atılır. Ele geçen yağimsı ürüne 30-40 ml mutlak eter ilave edilir ve bir gün karıştırılır. Ortamdaki sarı renkli çökelti, süzülüp alındıktan sonra n-bütanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 260°C , verim : % 48

Molekül Formülü : C₂₄H₁₈N₄OS₂ (442.42g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	65.16	4.10	12.66	14.47
Bulunan	%	:	65.46	4.44	12.59	14.72

IR (KBr, cm⁻¹) : 3550-3300 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1660 (-C=O);
1600-1500 (C=C ve C=N); 1280-1240 (C=S); 750 (pir. hlk. isk.)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.876-7.320 (Ar-H); 9.641 (-NH,2H)

¹³C-NMR (δ=ppm) : 193.609 (-C=O); 136.207-126.912 (arom.C.);
137.835-137.363 (C=S)

4.10. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-1)

0.1 g ACD-1 bileşiği alınıp, benzen ortamında CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, geri soğutucu altında 60-65 °C'ye kadar ısıtılır. Üzerine 1.5 ml OXCl₂ damla damla eklenir.

Reaksiyona, sıcaklık kontrol altında tutularak (65 °C civarında) 4 saat devam edilir. Benzen evaporatordan kuruluğa kadar atılıp, 30-40 ml dietileter ilave edilir ve bir süre karıştırılır. Çöken ham ürün süzülüp, sıcak petrol eteri ile birkaç defa yıkanır. P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 168°C , verim : % 79

Molekül Formülü : C₂₇H₁₈N₄O₅S (510.45g/mol)

Bileşen	%	C	H	N	S
Hesaplanan	%	63.41	3.74	10.95	6.26
Bulunan	%	63.10	3.84	10.87	6.41

IR (KBr, cm⁻¹) : 3550-3250 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1760-1700 (-C=O);
1520-1440 (C=C ve C=N); 1240 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 4.400-4.004 (-OCH₃, 3H); 7.601-7.021 (Ar-H)

4.11. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-2)

ACD-2 bileşiğinden 0.3 g alınarak, üzerine benzen ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılı olan bir geri soğutucu altında 60-65°C'ye kadar ısıtılır. (1:2) mol oranında OXCl₂ damla damla eklenerek, 6 saat sonra reaksiyon bitirilir. Elde edilen çözeltiden benzen evaporator yardımıyla atılır ve kalan ürüne mutlak eter eklenip, karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün süzülür ve toluenden kristallendirilerek, P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 206°C , verim : % 80

Molekül Formülü : C₂₆H₁₆N₅O₆S (525.42 g/mol)

Bileşen	%	C	H	N	S
Hesaplanan	%	59.44	2.88	13.33	6.09
Bulunan	%	59.28	3.02	13.15	5.89

IR (KBr, cm⁻¹) : 3500-3250 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1780-1600 (-C=O);
1500-1400 (C=C ve C=N); 1360-1320 (N=O); 1240 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.673-7.121 (Ar-H)

4.12. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-3,4-diklorofenil-perhidroimidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-3)

0.2 g ACD-3 bileşiği ve 30 ml benzen reaksiyon balonuna alınıp, CaCl₂ kurutma başlığı takılı, geri soğutucu altında 60-65 °C'ye ısıtılır. Aynı sıcaklıkta 2 ml OXCl₂ damla damla eklenip, reaksiyona 5 saat devam edilir. Süre bitiminde çözücü evaporatörden kuruluğa kadar atılır. Elde edilen yağimsı ürüne mutlak eter ilave edilir ve magnet yardımı ile bir gece karıştırılır. Çöken katı madde, süzülükten sonra sıcak siklo hekzanla birkaç defa yıkanır ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 159°C , verim : % 75

Molekül Formülü : C₂₆H₁₄N₄O₄SCl₂ (549.41 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	56.84	2.57	10.20	5.82
Bulunan	%	:	56.50	3.01	10.35	5.65

IR (KBr, cm⁻¹) : 3550-3300 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1790-1610 (-C=O);
1600-1540 (C=C ve C=N); 1260-1240 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.915-6.001 (Ar-H); 8.702 (-NH,2H)

4.13. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidroimidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-on (CD-4)

(4) bileşiğinden 0.1 g tartılır ve üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılarak geri soğutucu altında 60-65 °C'ye ısıtılır ve 1.5 ml OXCl₂ damla damla eklenerek, 6.5 saat sonra reaksiyon kesilir. Benzen evaporator yardımıyla ortamdaki uzaklaştırılır. Dietileter eklenerek bir süre karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün süzülür ve n-bütanol ile kristallendirilerek P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 172.2°C , verim : % 68

Molekül Formülü : C₂₆H₁₆N₄O₄S (480.42 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	65.00	3.35	11.66	6.66
Bulunan	%	:	64.89	3.09	11.35	6.41

IR (KBr, cm^{-1}) : 3550-3450 (-NH); 3100-3000 (arom.C-H); 1820-1650 (-C=O); 1600-1500 (C=C ve C=N); 1250 (C=S)
 $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 7.639-5.926 (Ar-H); 10.738 (-NH,2H)

4.14. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-metoksifenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-5)

0.1 g **ACD-5** bileşiği alınarak, benzen ortamında CaCl_2 başlığı ile geri soğutucu altında $60-65^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır. 1.6 ml OXCl_2 ilave edilerek, 1.5 saat sonra reaksiyon durdurulur ve soğumaya bırakılır. Oluşan yağimsı madde üzerine 20-30 ml mutlak eter ilave edilir. Çöken ham ürün süzülerek n-bütanolle yıkanır ve vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur.

E.N : 203°C , verim : % 75

Molekül Formülü : $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (526.45 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	61.60	3.44	10.64	12.16
Bulunan	%	:	61.35	3.38	10.29	11.97

IR (KBr, cm^{-1}) : 3500-3200 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1660-1600 (-C=O); 1520-1460 (C=C ve C=N); 1260-1220 (C=S)
 $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm) : 3.916 (-OCH₃, 3H); 7.887-7.376 (Ar-H)

4.15. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-p-nitrofenil-perhidro-imidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-6)

0.2 g **ACD-6** bileşiği ile 2.5 ml OXCl_2 alınıp, benzen içerisinde geri soğutucu altında yukarıdaki şartların aynısı uygulanarak 3.5 saat boyunca reaksiyona devam edilir. Benzen evaporator yardımıyla çözeltiden uzaklaştırılıp, kalan yağimsı ürüne 15-20 ml mutlak eter ilave edilir. Magnet yardımı ile bir gece karıştırıldıktan sonra, sarı renkli çökelti süzülüp, sıcak n-bütanol ile yıkanarak saflaştırılır ve P_2O_5 üzerinde, vakum desikatöründe, kurutulur.

E.N : 327.6°C , verim : % 60

Molekül Formülü : $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_5\text{S}_2$ (541.42 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	57.68	2.79	12.94	11.82
Bulunan	%	:	57.48	2.63	12.58	11.67

IR (KBr, cm⁻¹) : 3500-3300 (-NH); 3050 (arom.C-H); 1660-1610 (-C=O);
1530-1490 (C=C ve C=N); 1340-1280 (N-O); 1240 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.375-7.455 (Ar-H); 10.312 (-NH,2H)

4.16. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3,3,4-diklorofenil-perhidroimidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-7)

ACD-7 bileşiğinden 0.15 g benzen içerisine alınıp, CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında 60-65°C'ye ısıtılır ve (1:2) mol oranında OXCl₂ yavaş yavaş eklenir. Reaksiyona 1 saat devam edilerek, çözücü evaporatörden kuruluğa kadar atılır. Elde edilen yağimsı ürün, soğuması beklenerek etere alınır. Bir süre eterde karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli ham ürün süzülüp, sıcak n-bütanolden kristallendirilerek, vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 216°C , verim : % 58

Molekül Formülü : C₂₆H₁₄N₄O₃S₂Cl₂ (565.41 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	55.23	2.49	9.91	11.32
Bulunan	%	:	54.95	2.33	9.67	10.99

IR (KBr, cm⁻¹) : 3550-3300 (-NH); 3050-3000 (arom.C-H); 1700-1640
(-C=O); 1510-1480 (C=C ve C=N); 1280 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 8.134-7.343 (Ar-H); 9.458 (-NH,2H)

4.17. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-tiyokso-4,5-diokso-3-fenil-perhidroimidazol-1-il)-pirimidin-2(H)-tiyon (CD-8)

(ACD-9) bileşiğinden 0.1 g tartılır ve üzerine çözücü olarak taze destile edilmiş benzen ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılarak geri soğutucu altında 60-65 °C'ye ısıtılır ve 2 ml OXCl₂ damla damla eklenir. 50 dakika sonra reaksiyon kesilir. Benzen evaporator

yardımıyla ortamdan uzaklaştırılır. Dietileter eklenerek bir süre karıştırılır. Çöken sarı renkli ham ürün süzülür ve sıcak petrol eteri ile yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 157 °C , verim : % 63

Molekül Formülü : C₂₆H₁₆N₄O₃S₂ (496.42 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	62.90	3.25	11.29	12.89
Bulunan	%	:	62.78	3.09	11.43	12.53

IR (KBr, cm⁻¹) : 3650-3300 (-NH); 3000 (arom.C-H); 1720-1620 (-C=O);
1540-1480 (C=C ve C=N); 1260-1220 (C=S)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.859-7.336 (Ar-H); 9.402 (-NH,2H)

4.18. 5-Benzoil-1-{{(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-1)

0.1 g (1) bileşiği ve 0.55 g (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion reaksiyon balonuna alınır. Üzerine katalizör olarak p-toluen sulfonik asit eklenir. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 125°C'de etüvde 2 saat ısıtıldıktan sonra, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Üzerine mutlak eter ilave edilerek bir gece karıştırılır, çöken katı madde n-bütanol ile kristallendirilir ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutuldu.

E.N : 265°C , verim : % 60

Molekül Formülü : C₃₆H₂₉N₃O₅ (583.62 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	74.09	5.00	7.20
Bulunan	%	:	74.09	4.95	6.92

IR (KBr, cm⁻¹) : 2900 (alif. C-H); 1620 (-C=O); 1590-1510 (C=C ve C=N);
1240-1150 (C-O-C); 710-800 (pir. hlk. isk.)

¹H-NMR (δ =ppm) : 2.528-2.303 (-OCH₃); 7.539-6.736 (Ar-H); 3.666 (-CH₂)

4.19. 5-Benzoil-1-{{(1Z, 4E)-3-okso-1,5-p-metoksifenil-4-penteniliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-2)

0.1 g (2) bileşiği tartılır ve 100 ml'lik bir reaksiyon balonu içerisine konur. Üzerine 0.51 g (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion ile az miktarda p-toluen sulfonik asit (katalizör) ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılıp, 130°C'ye ayarlı etüvde 3 saat ısıtılır. Oda sıcaklığına kadar soğutulup, elde edilen ürüne 30-40 ml mutlak eter ilave edilir. Çöken ham ürün süzülüp alındıktan sonra n-bütanolden kristallendirilir ve P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 259°C , verim : % 55

Molekül Formülü : C₃₆H₂₉N₃O₄S (599.62gr/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	72.11	4.87	7.01	5.34
Bulunan	%	:	72.91	4.85	6.89	5.01
IR (KBr, cm ⁻¹)	:	:	2900-2800 (alif. C-H); 1600 (-C=O); 1590-1460 (C=C ve C=N); 1020 (C=S); 1250-1160 (C-O-C)			

4.20. 5-Benzoil-1-{{(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-3)

(1) bileşiğinden 0.1 g ve 1-p-anisil-1,3-bütadion bileşiğinden 0.33 g, 100 ml'lik şilifli bir reaksiyon balonuna alınıp, üzerine katalizör olarak p-toluen sulfonik asit ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılır ve 75 °C'ye ayarlanan etüvde 1 saat ısıtılır. Elde edilen yağimsı ürüne mutlak eter ilave edilip, magnet yardımı ile bir gece karıştırılır. Çöken beyaz renkli katı madde, süzüldükten sonra etanol ile kristallendirilerek, P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 261 °C , verim : % 70

Molekül Formülü : C₂₈H₂₃N₃O₄ (465.49 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	72.25	4.98	9.03
Bulunan	%	:	72.30	4.95	8.89

IR (KBr, cm⁻¹) : 3000-2900 (alif. C-H); 1700,1660 ve 1600 (-C=O); 1580-

1400 (C=C ve C=N); 1340-1240 (-CH₃); 1150 (C-C); 780-700 (pir. hlk. isk.)

4.21. 5-Benzoil-1-{{(1E)-3-(p-metoksifenil)-1-metil-3-okso-propiliden}amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-4)

(2) bileşiğinden 0.2 g tartılır ve üzerine 0.62 g 1-p-anisil-1,3-bütadion ilave edilir. CaCl₂ başlığı takılıp, 75 °C'de etüvde direk katı-katı faz reaksiyonu yapılır. Reaksiyon 2 saat devam ettirilir. Sonra dietileter eklenerek, 24 saat karıştırılır. Çöken ham ürün süzülüp, sıcak etanol ile bir kaç defa yıkanarak P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 287.2°C , verim : % 68

Molekül Formülü : C₂₈H₂₃N₃O₃S (481.49 g/mol)

Bileşen	%	C	H	N	S
Hesaplanan	%	69.85	4.81	8.73	6.65
Bulunan	%	70.01	4.58	8.45	6.57

IR (KBr, cm⁻¹) : 3020-2800 (arom. ve alif. C-H); 1660-1610 (-C=O); 1340-1230 (-CH₃); 1060 (C=S); 1580-1480 (C=C ve C=N)

¹H-NMR (δ =ppm) : 3.860 (-OCH₃); 8.091-7.020 (Ar-H); 1.859 (-CH₃); 5.485 (-CH₂); 3.418 (OH-)

¹³C-NMR (δ=ppm) : 195.497-194.470 (-C=O); 171.369-110.245 (arom.C.); 140.570 (C=S); 63.278-63.009 (-CH₂); 16.964 (-CH₃); 57.451 (-OCH₃)

4.22. 5-Benzoil-1-{{(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden} amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (AD-5)

0.2 g. (1) bileşiği ile 0.88 g (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion bir reaksiyon balonuna alınır. p-toluen sülfonik asit eklenip, homojenlik sağlanıncaya kadar karıştırılır. Sonra CaCl₂ kurutma başlığı takılır ve 100°C'de etüvde ısıtılmaya başlanır. 40 dakika sonra reaksiyon durdurulup, soğumaya bırakılır. Oluşan yağimsı madde üzerine 20-30 ml mutlak eter ilave edilir. Çöken ham ürün süzülerek, sıcak etanol ile birkaç defa yıkanır ve vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulur.

E.N : 255°C , verim : % 70

Molekül Formülü : C₃₄H₂₅N₃O₃ (523.57 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	%	:	77.99	4.81	8.03
Bulunan	%	:	77.68	4.79	8.19

IR (KBr, cm⁻¹) : 1660-1640 (-C=O); 1560-1500 (C=C ve C=N); 1300 (-CH₂)

¹H-NMR (δ =ppm) : 7.974-6.703 (Ar-H); 3.429 (-CH₂); 9.871 (pir. hlk. C-H);
6.064-5.826 (-CH=CH-); 2.495 (OH-)

4.23. 5-Benzoil-1-{{(1Z, 4Z)-3-okso-1,5-difenil-4-penteniliden} amino}-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (AD-6)

0.1 g (2) bileşiği ile 0.41 g (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion, şilifli bir balona alınır, p-toluen sülfonik asit katalizör göreviyle eklenip, CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 100°C'de etüvde 50 dakika ısıtılır. Daha sonra etüvden çıkartılıp, oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ele geçen yağimsı ürüne 15-20 ml dietileter ilave edilir. Magnet yardımı ile iki gün karıştırıldıktan sonra çöken sarı renkli madde süzülür. Ham ürün sıcak etanol ile birkaç defa yıkanarak saflaştırılır ve P₂O₅ üzerinde, vakum desikatöründe, kurutulur.

E.N : 271.4°C , verim : % 65

Molekül Formülü : C₃₄H₂₅N₃O₂S (539.57 g/mol)

Bileşen	%	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	%	:	75.69	4.67	7.79	5.93
Bulunan	%	:	75.42	4.88	7.53	5.96

IR (KBr, cm⁻¹) : 3020-2880 (arom. C-H); 1640-1600 (-C=O); 1580-1500 (C=C ve C=N); 1180 (C=S); 1430 (-CH₂)

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, amino pirimidin türevi olan iki bileşik, 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on **(1)** ve 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon **(2)** başlangıç maddesi olarak sentezlenmiş ve bunların çeşitli izotiyosiyanatlarla reaksiyonları ayrı ayrı incelenerek, benzer ve farklı yönleri araştırılmıştır. Bu reaksiyonlar neticesinde hem N,N'-disüstitüe tiyöüre türevi yeni bileşikler sentezlenerek literatüre kazandırılmış, hem de sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşikler farklı bir reaksiyonda başlangıç maddesi olarak kullanılıp, okzalil klorür (OXCl₂) ile halka kapanması (siklokondenzasyon) reaksiyonları yapılmıştır.

Araştırmanın diğer bir bölümünde ise; **(1)** ve **(2)** bileşiklerinin daha önce çalışılmamış olan bazı 1,3-dikarbonil bileşikleriyle reaksiyonları incelenmiştir.

Çalışmamızda, **(1)** ve **(2)** bileşiklerinin izotiyosiyanatlarla reaksiyonlarında p-metoksifenilizotiyosiyanat, p-nitrofenilizotiyosiyanat, 3,4-diklorofenilizotiyosiyanat, sikloheksilizotiyosiyanat ile fenilizotiyosiyanat kullanılmış ve **(ACD-1)**, **(ACD-2)**, **(ACD-3)**, **(ACD-4)**, **(ACD-5)**, **(ACD-6)**, **(ACD-7)**, **(ACD-8)**, **(ACD-9)** bileşiklerini sentezlenmiştir. Bu bileşikler için öncelikle literatürde verildiği gibi direk reaksiyonlar (etüvde yapılan çeşitli sıcaklık ve süre taramaları sonucunda optimum şartları belirlenerek) yapılmıştır. Bazı reaksiyonlar da uygun çözelti ortamında şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb.) araştırılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu bileşikler genellikle, 75-135 °C'de 70 dakika ile 5 saat aralığında değişen sürelerde, etüvde herhangi bir çözücü kullanılmaksızın CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, direk reaksiyonları sonucunda sentezlenmiştir. Sadece, **(ACD-3)** ile analogu olan **(ACD-7)** bileşiklerini etüvde direk reaksiyonları şeklinde ısıtmakla saf olarak elde edilememiştir.

Bu iki bileşik ise, çeşitli denemeler sonucunda uygun çözücü olan asetonitril çözelti ortamında, geri soğutucu altında kaynatılarak sentezlenmiştir. **(ACD-9)** bileşiği de yine asetonitril ortamında elde edilmiştir.

Ayrıca bu bileşiklerin, mikro dalga fırınında da direk reaksiyonları denenmiş ve aynı ürünlerin daha kısa sürede, benzer sıcaklıklarda oluştuğu gözlenmiştir. Böylelikle, reaksiyonların bir nevi kontrolü de yapılmıştır.

(1) ve **(2)** bileşiklerinin izotiyosiyanatlar ile reaksiyonları, pirimidinin amino grubunun, izotiyosiyanatın C atomuna nükleofilik atağıyla gerçekleşir ve proton aktarımı ile N,N'-disübstitüe tiyoüreler, iyi bir verimle (% 48-78) elde edilir ve nükleofilik katılma reaksiyonları mekanizmasına göre gerçekleşir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde, elde edilen yeni N,N'-disübstitüe tiyoüre bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve OXC_2 ile reaksiyonları yapılarak, halka kapanması sonucunda **(CD-1)**, **(CD-2)**, **(CD-3)**, **(CD-4)**, **(CD-5)**, **(CD-6)**, **(CD-7)** ve **(CD-8)** bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler benzen ortamında (geri soğutucu altında) sıcaklık 60-65 °C civarında sabit tutularak elde edilmiştir. Reaksiyonlara, 50 dakika ile 6.5 saat arasında değişen sürelerde devam edilmiş ve reaksiyonların gidişatı TLC yardımı ile belirlenmiştir. Aynı zamanda renk değişimleri de gözlenmiştir. Reaksiyon verimleri ise oldukça iyi olup, % 63-80 aralığında değişmektedir.

Çalışmamızın son bölümünde; **(1)** ve **(2)** bileşiklerinde amino grubunun, 1,3-dikarbonil bileşikleri ile nükleofilik katılma (kondenzasyon) reaksiyonları yapılarak, yeni bileşikler sentezlenmiştir. 1,3-dikarbonil bileşikleri olarak, (E)-1,5-di-(4-metoksifenil)-4-penten-1,3-dion, 1-p-anisil-1,3-bütadion ve (E)-1,5-difenil-4-penten-1,3-dion kullanılmıştır. Reaksiyonlar genellikle 75-130 °C aralığında etüvde, katalizör eşliğinde direk olarak yapılmıştır ve reaksiyon süreleri 40 dakika ile 3 saat arasında değişmektedir.

(1) ve **(2)** bileşiklerinin, bu reaktiflerle olan etkileşimleri direk reaksiyonlar şeklinde olup, ürünler %55-70 verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar çözelti ortamında ve mikro dalga fırında da denenmiştir. Çözelti ortamında reaksiyon süresi uzarken, MW'da ise, uygun şartlar yakalanamayarak parçalanmış ürünler elde edilmiştir. Genel olarak bu reaksiyonlarda **(2)** bileşiği, **(1)** bileşiğine göre daha uzun sürede reaksiyon vermiştir. Bunun sebebi, kükürt atomunun oksijen atomundan büyük olması sonucu ortaya çıkan

sterik engel olabilir. Ayrıca (2) bileşiminin erime noktasının, (1) bileşiminden daha yüksek olması nedeniyle, (2) bileşiminin reaksiyonlarında sıcaklık 5-10 °C artırılmıştır.

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

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

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

KAYNAKLAR

1. Altural, B., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A Simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, *Monatsh.Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
2. Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E.M, von Schnering, H.G., A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-thiones [1], *Journal of Heterocycles Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
3. Altural, B., Kollenz, G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 30 [1]: Some Reactions with N-Amino-Pyrimidine Derivatives, *Monatsh.Chem.*, 121, 677-682, 1990.
4. Önal, Z., Altural, B., Reactions of N-Amino-Pyrimidine Derivatives with 1,3-dicarbonyl Compounds, *Turk J. Chem.*, 23, 401-405, 1999.
5. Önal, Z., Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-Pyrimidine-2-one with carboxylic Anhydrides: Experimental Data and AM1 Calculations, *J. Heterocyclic Chem.*, 38, 397, 2001.
6. Önal, Z., 1-Amino-5-benzoyl-4-fenil-1H-pirimidin-2-on / tiyon Nükleofillerinin, 1,3-dikarbonil Bileşikleri ve Bazı Reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1997.
7. Wiesener, K., Beckert, R., Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C₂ Synthesebausteine für Heterocyclen, *wiss. Z. Techn. Üni. Dresden*, 36, 87-96, 1987.
8. Ziegler, E., Eder, M., Belegratis, C., Prewedourakis, E. Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt:Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, *Monatsch.Chem.*, 98, 2249-2251, 1967.
9. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., Prewedourakis, E. 149. Mitt: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, *Monatsch.Chem.*, 101, 1597-1605, 1970.
10. Kollenz, G., Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, *Monatsch. Chem.*, 103, 947-950, 1972.
11. He-Xi, C., Kollenz, G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, *Heteroc. Chem.*, 30, 501, 1992.
12. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H.G.,

- Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoli-den
Kristal- und Molekülstruktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-
dioxo- 2,3-Dihydrofuran, Chem.Ber., 2289-2295, 1991.
13. Bosshard, P., Eugster, C.H., The Development of the Chemistry of Furans,
Academic Pres, Newyork, 7, 377, 1966.
 14. Yıldırım, İ., Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli
Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri,
1992.
 15. Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., Reactions of α -oxo ketenes with amides:
Experimental data and semiempirical AM1 molecular orbital calculations,
Heterocycles, 57, 8, 2002.
 16. Akçamur, Y., Sarıpınar, E., İlhan, İ.Ö., Yıldırım, İ., Reactions of cyclic oxalyl
compounds, Reaction of some furan-2,3-diones with various hydrazine derivates,
Asian of Chem., in press 2002
 17. Ziegler, E., Kollenz, G., Kappe, T., 127. Mitt.: Über Reaktionen des
Salicylsaurechlorids mit Derivaten des Harnstoffs und Thioharnstoffs,
Monatsh.Chem., 100, 540-544, 1969.
 18. 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, Angewandte Chemie, 23, Number, 10, 800-802, 1984.
 19. Wentrup, C., Kollenz, G., ¹³C-and ¹⁷O-labeling of Novel Rearrangements with
Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthrsis and Applications of
Isotopically Labeled Compounds, Proceedings of the Second International
Symposium, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
 20. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Themolyse Heterocyclischer
Fünfring-dionen, İst.Üniv.Fen-Fak.Mec., Seri C, 46, 59-74, 1981.
 21. Kollenz, G., Heilmayer, W., Kappe, C.O., Wallfisch, B., Wentrup, C., On the
Chemistry of Stable α -Oxoketenes, Croatica Chemica Acta, 41, 815-823, 2001.
 22. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat carbomethoxypivaloyl
ketene-preparation and chemical reactivity, Tetrahedron, 57, 6757-6763, 2001.
 23. Freiermuth, B., Wentrup, C., Direct Observation of α -oxo Ketenes formed from
1,3-Dioxin-4-ones and the Enols of β -ketoesters, J.Org.Chem., 56, 2286-2289,
1991.

24. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of benzoilketenes, C., *Acta Chem., Scand.*, 46, 683-685, 1992.
25. Bengtson, G., Keyaniyan, S., Mejere, A., Cycloadditions and Iterative cycloadditions with Acceptor Substituted Cyclopropylalkynes *Chem.Ber.*, 119, 3607-3630, 1986.
26. 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.
27. Meier, H., Lauer, W., Krause, V., β -Ketocarbonsaureester mit trans-Enolisierung, *Chem. Ber.*, 119, 3382-3393, 1986.
28. Meier, H., Wengenroth, H., Lauer, W., Vogt, W., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
29. 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.
30. 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.
31. Wentrup, C., Winter, H.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W., Biedermann, A.G. , Acyl-anthioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoil-4-phenylthiet-2-one, *Angewandte Chemie.*, 23, 800-802, 1984.
32. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., Chemistry of Diazodicarbonyl CompoundsX, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans- 4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, *J.Org.Chem.*, *USSR Engl.Transl.*, 27, 1845-1858, 1991.
33. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones , *J.Chem.Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.
34. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., Über Reactionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., *Monatsch. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
35. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Organic Preparations and Procedures Int.*, 5(6), 261-264, 1973.

36. Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit aliphatischen Nitrilen, *Liebigs Ann. Chem.*, 12, 1751-1757, 1977.
37. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffschen Basen, *Synthesis*, 11, 679-680, 1973.
38. 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.
39. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
40. Yıldırım, İ., Akçamur, Y., Sarıpınar, E., Kollenz, G., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, 29(2), 57-65, 2002
41. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M. und von Schnering, Zur Reaktion von 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsch.Chem.*, 117, 231-245, 1986.
42. Sarıpınar, E., 4-Benzoil-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üni., Kayseri, 1990.
43. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Organic Prepara. Proced.Int.*, 19, 52-56, 1987.
44. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., Experimental and theoretical investigations of functionalization and cyclization reactions of 4-benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with some acetanilides, *Indian Journal Chemistry*, 36B, 1138-1147, 1997.
45. Fabian, W.M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T.R., Tezcan, M., Akkurt, M., Hiller, W., Synthese von Dibenzoylacetyl-N-carboxyalcylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie, *Monatsch. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
46. 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.Pak.*, 22, No.4, 308-316, 2000.
47. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, K., Schnering, H.G., Quast, H., H.,

- Struktur der [4+1]-cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion und ihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, Liebigs Ann. Chem., 73, 1801-1813, 1980
48. Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E.M., Peters, K., von Schnering, H.G., Formacek, V., Quast, H., 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-dion und ihrer Produkte mit Nucleophilen, Liebigs Ann. Chem., 34, 1137-1164, 1984
 49. 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.
 50. Molina, P., Alajarin, M., Ferao, A., et al., Carbodiimid-Mediated Annulation of A [1,2,4] Triazole Ring Into A Heterocyclic Ring: Synthesis of [1,2,4] Triazolo [4,3-b]- Triazole, imidazo [1,2-b] [1,2,4] Triazole and [1,2,4] Triazo-[1,5-d] [1,2,4] Triazine Derivatives, Heterocyclic, 27, No.1, 161-162, 1988.
 51. İbrahim, Y., A., Eid, M., et al., Rearrangement of 4-aryl-1,2,4-triazine into the 4-amino Derivatives, J. Heterocyclic Chem., 17, 1733, 1980.
 52. Sristava, K., Sing, S., Gulati, A., Shanker, K., Fused Pyrimidine Derivatives, Indian J. Chem., 7, 652-656, 1987.
 53. Molina, P., Alajarin, M., et al., Preparation of [1,2,4] Triazole [5,1-c] [1,2,4] Triazine Derivatives from 3,4-Diamino [1,2,4] Triazine, Heterocycles, 29, No.8, 1607-1611, 1989.
 54. Molina, P., et al., Preparation of Pyrazolo [1,5-a] Pyridine and [1,2,4] Triazolo [1,5-a] Pyridine Derivatives from 1,6-Diaminopyridine-2-thiones, Heterocycles, 27, No.3, 733-735, 1987.
 55. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Synthesen von Heterocyclen, 41, 1511-1514, 1976.
 56. Sigmund, F., Uchann, R., Umwandlung in das Semicarbazon des Asetophenons, Monatsch., 51, 250, 1929.
 57. Campaigne, E., Monroe, P., A., et al., Thiosemicarbazones of Thiophene Derivatives, Journal American Chem. Society, 75, 988, 1950.
 58. Günzler, H., Böck, H., IR-Spektroskopie, Eine Einführung, 104-106, Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1975.

59. 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.
60. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Bölüm 3-5, Gazi Yayınevi, Ankara, 1993.
61. 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.
62. Williams, D.H., Fleming, J., Spektroskopische Methoden zur Structur Aufklarung, Stuttgart, p., 45-75, 1975.
63. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans, Tur Yayınları, Atatürk Üniv., Erzurum, 151-152, 1986.
64. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı : Adeviye Canan DAYLAN
Baba Adı : Yılmaz
Ana Adı : Saadet
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 02 / 01 / 1980

Kayseri Nuh Mehmet Küçükçalık Anadolu Lisesi'nde öğrenimini tamamladıktan sonra, 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanarak, yüksek öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanıyla mezun oldu. Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitimine hak kazandı. Şu anda, Kayseri Sanayi Odası'nda görevine devam etmektedir.

Adres : Kayseri Sanayi Odası
Yeni Pervane M. Kocasinan Bulvarı
No:161

e-mail : cdaylan@kayso.org.tr

