

65659

**1-AMİNO-5-BENZOİL-4-FENİL-1H-PİRİMİDİN-2-ON / -2-TİYON
NÜKLEOFİLLERİNİN, 1,3-DİKARBONİL BİLEŞİKLERİ VE BAZI
REAKTİFLERLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Zülbiye ÖNAL**

**Tez Yöneticisi
Doç. Dr. Behzat ALTURAL**

**Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
KİMYA Anabilim Dalı'nda Doktora
Tezi Olarak Sunulmuştur**

65659

**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TEMİZLİK VE KÜLTÜR BAKANLIĞI
TEZ YERLEŞTİRME VE UYUM ANTASYON MERKEZİ
Temmuz-1997
KAYSERİ**

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

08/09/1997

BAŞKAN : Prof. Dr. Yunus Akşamur

ÜYE : Prof. Dr. Refik Örkun

ÜYE : Doc. Dr. Behzat Altınural

E. Akşamur
Y. Örkun
B. Altınural

ONAY:

Yukardaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

25/9/1997

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Prof. Dr. Latif ELÇİ
MÜDÜR

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zülbiye ÖNAL
Ana Adı : Ayşe
Baba Adı : Yaşar
Doğum Yeri ve Tarihi : Kayseri-1969

İlk ve ortaokuldan sonra, 1984 yılında Kayseri Aydınlıkevler Lisesi'ni, 1989 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü bitirdi. 1990 yılında aynı fakültenin Organik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1992 yılında, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansını tamamlayarak, aynı enstitüde, 1993 yılında Doktora Programı'na başladı. Evli ve bir çocuk annesidir.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında, her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yunus AKÇAMUR'a ve tez çalışmamın danışmanlığını yürüten, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Behzat ALTURAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü destek gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Emin SARIPINAR'a, Yrd. Doç. Dr. İsmail YILDIRIM'a, Doç. Dr. Yahya GÜZEL'e, çalışmalarımda sentezleri gerçekleştirilen, bileşiklerin elementel analizlerinin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. İlhan Özer İLHAN'a, Araş. Gör. Murat SARAÇOĞLU'na ve bu ana gelmemde, bana maddi ve manevi destek veren kıymetli eşim Mehmet Ali ÖNAL'a, oğlum DOĞUKAN'a, sevgili anneme, babama ve kardeşlerime teşekkür ederim. Tez yazımı sırasında yardımını gördüğüm, bölüm sekreteri Nurten ÇIKILI'ya da teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmalarımı destekleyen ERCİYES ÜNİVERSİTESİ ARAŞTIRMA FONU BAŞKANLIĞI'na teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve -tiyon (3) bileşiklerindeki amino grubunun preparatif kimya açısından reaktifliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmamızda (2) ile, bazı 1,3-dikarbonil bileşiklerinin reaksiyonları yapılarak; 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil)-1-fenil-2-benzoiletan, 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metoksifenil-2-p-metoksibenzoiletan, 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-metil-2-asetiletan, 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-p-metilbenzoiletan, 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-benzoiletan, 5-benzoil-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-fenil-pirimidin-2-on, 3-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-etoksi-1-okso-etilmetilketimin, N-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil) ftalimid, N-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il) asetamid bileşikleri elde edilmiştir. Ayrıca (3) bileşiği ile de benzer reaksiyonlar yapılmıştır.

Çalışmamızın diğer kısmında (2) ve ile fenil- ve p-metil-fenilzotiyosiyanat, benzalasetofenon, siyanoasetik asit, benzil, benzoin, asetil- ve benzoilklorür bileşiklerinin reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 1-(5-benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil-tiyoüre, 1-(5-benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-tiyoüre, 1-(5-benzoil-2-tiyokso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-karbodiimid, N-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1,3-difenil-2-etenilketimin, 3-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-3-imino-propanoik asit, 1-(5-benzoil-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1,2-difenil-1-hidroksi-2-oksoetan, N-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-benzamid, 5-benzoil-4-fenil-1-(2-fenil-3-benzoil-4,5-diokso-pirrol-1-il)-pirimidin-2(H)-on bileşikleri sentez edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları yardımıyla açıklanmıştır.

ABSTRACT

In this study, the reactivity of the amino group on the compounds, 1-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on (**2**) and -thion (**3**) were investigated.

In our study, the compounds of 1-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-phenyl-2-benzoylethen, 1-(5-benzoyl-3-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-p-methoxyphenyl-2-p-methoxybenzoylethen, 1-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-methyl-2-acetyl-ethen, 1-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-p-methylphenyl-p-methylphenylethen, 1-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-p-methylphenyl-2-benzoylethen, 5-benzoyl-1-(indan-3-on-1-yliden-amino)-4-phenyl-pyrimidin-2-on, 3-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1-ethoxy-1-oxo-ethylmethylketimine, N-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl) phthalimide, N-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidine-1-yl)-acetamid were obtained from the reactions some of 1,3-dicarbonyl by making with (**2**). Furthermore similar reactions have been made with (**3**) compound.

In another parts our study, the compounds of 1-(5-benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-pyrimidine-1-yl)-3-phenyl-thiourea, 1-(5-benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-pyrimidine-1-yl)-3-p-methylphenyl-thiourea, 1-(5-benzoyl-2-thioxo--4-phenyl-1,2-dihydro-pyrimidine-1-yl)-3-p-methylphenyl-carbodiimide, N-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-pyrimidinyl)-1,3-diphenyl-2-ethenylketimine, 3-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-3-imino-propanoic acid, 1-(5-benzoyl-4-phenyl-2-oxo-1,2-dihydro-pyrimidinyl-amino)-1,2-diphenyl-1-hydroxy-2-oxo ethane, N-(5-benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-pyrimidine-1-yl)-benzamid were synthesized from the reactions of phenylisothiocyanate, p-methylphenylisothiocyanate, benzalacetophenon, cyanoacetic acid, benzoylchlorid, acetylchloride, with (**2**) compound.

The structure of these synthesized new compounds were determined by being interpreted the results of elemental analysis and IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR spectra.

İÇİNDEKİLER**SAYFA**

ÖZGEÇMİŞ	I
TEŞEKKÜR	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X

BÖLÜM I

1. GİRİŞ	
1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.2. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furandion 1 Bileşiği.....	2
1.3. 1 Bileşiğinin Reaksiyonları.....	3
1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyon Reaksiyonları.....	3
1.3.2. 1 'in Direk Sikloadisyon Reaksiyonları.....	5
1.3.3. 1 'in Nükleofillerle Verdiği Sikloadisyon Reaksiyonları.....	9
1.4. N-Amino Yapısındaki Bileşiklerle Yapılan Bazı Reaksiyonlar.....	12
1.5. (2) ve (3) Bileşiklerinin Reaksiyonları.....	13

BÖLÜM II

2. MATERYAL ve METOD	
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
2.2. (2) ve (3) Bileşiklerinin Sentezi.....	19
2.2.1. Benzaasetofenon Sentezi.....	19
2.2.2. Benzalasetofenon-dibromür Sentezi.....	20
2.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi.....	20

2.2.4.	1'in Sentezi.....	21
2.2.5.	Asetofenon Semikarbazon Sentezi.....	22
2.2.6.	5-Benzoil-1-(Metilfenil-Metilen-Amino)-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on Sentezi....	22
2.2.7.	1-Amino-5-benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-on (2) Sentezi.....	23
2.2.8.	Asetofenon Tiyosemikarbazon Eldesi.....	23
2.2.9.	5-Benzoil-1-(Metilfenil-Metilen-Amino)-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-Tiyon Sentezi.....	23
2.2.10.	1-Amino-5-Benzoil-Fenil-1H-Pirimidin-2-Tiyon (3) Sentezi.....	24
2.3.	Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar.....	24
2.4.	Deneylerde Kullanılan Yöntem.....	25

BÖLÜM III

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.	(2) Bileşiğinin Dibenzoilmetan İle Reaksiyonu.....	26
3.2.	(3) Bileşiğinin Dibenzoilmetan İle Reaksiyonu.....	32
3.3.	(2) Bileşiğinin Di(p-Metoksibenzoil) metan İle Reaksiyonu.....	36
3.4.	(3) Bileşiğinin Di(p-Metoksibenzoil) metan İle Reaksiyonu.....	40
3.5.	(2) Bileşiğinin Asetilaseton İle Reaksiyonu.....	44
3.6.	(3) Bileşiğinin Asetilaseton İle Reaksiyonu.....	48
3.7.	(2) Bileşiğinin Di-p-metilbenzoilmetan İle Reaksiyonu.....	52
3.8.	(3) Bileşiğinin Di-p-Metilbenzoilmetan İle Reaksiyonu.....	56
3.9.	(2) Bileşiğinin p-Metilbenzoil-benzoilmetan İle Reaksiyonu.....	60
3.10.	(3) Bileşiğinin p-Metilbenzoil-benzoilmetan İle Reaksiyonu.....	64
3.11.	(2) Bileşiğinin İndan-1,3-dion İle Reaksiyonu.....	67
3.12.	(3) Bileşiğinin İndan-1,3-dion İle Reaksiyonu.....	71
3.12.1.	ZÖ11 ve ZÖ12 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	74
3.13.	(2) Bileşiğinin Etilasetoasetat İle Reaksiyonu.....	75
3.14.	(3) Bileşiğinin Etilasetoasetat İle Reaksiyonu.....	79
3.14.1.	ZÖ13 ve ZÖ14 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	83
3.15.	(2) Bileşiğinin Ftalanhidrit İle Reaksiyonu.....	84

3.16.	(3) Bileşiminin Ftalanhidrit İle Reaksiyonu.....	88
3.16.1.	ZÖ15 ve ZÖ16 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması.....	91
3.17.	(2) Bileşiminin Asetanhidrit İle Reaksiyonu.....	92
3.17.1.	ZÖ17 Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması.....	94
3.18.	(2) Bileşiminin Fenilizotiyosiyanat İle Reaksiyonu.....	95
3.19.	(2) Bileşiminin p-Metil-fenilizotiyosiyanat İle Reaksiyonu.....	99
3.20.	(3) Bileşiminin p-Metil-fenilzosiyanat İle Reaksiyonu.....	103
3.20.1.	ZÖ20 Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması.....	106
3.21.	(2) ve (3) Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonu.....	107
3.21.1.	ZÖ21 Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması.....	108
3.22.	(2) Bileşiminin Benzalasetofenon İle Reaksiyonu.....	111
3.22.1.	ZÖ22 Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması.....	114
3.23.	(2) Bileşiminin Siyanoasetikasit İle Reaksiyonu.....	115
3.24.	(2) Bileşiminin Benzil İle Reaksiyonu.....	118
3.24.1	ZÖ24 Bileşiminin Reaksiyon Mekanizması.....	122
3.25.	(2) Bileşiminin Benzoin İle Reaksiyonu.....	122
3.26.	(2) Bileşiminin Asetilklorür İle Reaksiyonu.....	123
3.37.	(2) Bileşiminin Benzoiklorür İle Reaksiyonu.....	124
3.28.	(3) Bileşiminin Benzoiklorür İle Reaksiyonu.....	126
3.29.	ZÖ1 Bileşiminin $OXCl_2$ İle Reaksiyonu.....	127

BÖLÜM IV

4. BULGULAR

4.1.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Fenil-2-Benzoi leten (ZÖ1).....	129
4.2.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Fenil-2-Ben zoiletan (ZÖ2).....	130
4.3.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-p-Metoksifenil- 2-p-Metoksibenzoiletan (ZÖ3).....	130
4.4.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-p-Metoksife nil-2-p-Metoksibenzoiletan (ZÖ4).....	131
4.5.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Metil-2-Asetile	

	ten (ZÖ5).....	132
4.6.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Metil-2-Asetilen (ZÖ6).....	132
4.7.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-p-Metilfenil-2-p-Metilbenzoiletan (ZÖ7).....	133
4.8.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-p-Metilfenil-2-p-Metilbenzoiletan (ZÖ8).....	134
4.9.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-p-Metilfenil-2-p-Benzoiletan (ZÖ9).....	134
4.10.	1-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-p-Metilfenil-2-p-Benzoiletan (ZÖ10).....	135
4.11.	5-Benzoil-1-(İndan-3-On-1-İliden-Amino)-4-Fenil-Pirimidin-2-On (ZÖ11).....	135
4.12.	5-Benzoil-1-(İndan-3-On-1-İliden-Amino)-4-Fenil-Pirimidin-2-Tiyon (ZÖ12).....	136
4.13.	N-(5-Benzoil-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Etoksi-1-Okso-Etilmetilketimin (ZÖ13).....	137
4.14.	N-(5-Benzoil-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1-Etoksi-1-Okso-Etilmetilketimin (ZÖ14).....	137
4.15.	N-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil) Ftalimid (ZÖ15).....	138
4.16.	N-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Tiyokso-1,2-Dihidro-Pirimidinil) Ftalimid (ZÖ16).....	139
4.17.	N-(5-Benzoil-2-Okso-4-Fenil-1,2-Dihidro-Pirimidin-1-İl) Asetamid (ZÖ17).....	139
4.18.	1-(5-Benzoil-2-Okso-4-Fenil-1,2-Dihidro-Pirimidin-1-İl)-3-Fenil-Tiyüre (ZÖ18).....	140
4.19.	1-(5-Benzoil-2-Okso-4-Fenil-1,2-Dihidro-Pirimidin-1-İl)-3-p-Metilfenil-Tiyüre (ZÖ19).....	140
4.20.	1-(5-Benzoil-2-Okso-4-Fenil-1,2-Dihidro-Pirimidin-1-İl)-3-p-Metilfenilkarbodimid (ZÖ20).....	141
4.21.	2,8-Dibenzoil-3,9-Difenil-Bis [1,3] Diazino [2,3-b; 2',3'-e] [1,2,4,5] Tetrazin (ZÖ21).....	142
4.22.	N-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-Pirimidinil)-1,3-Difenil-2-Etenilketimin (ZÖ22).....	142
4.23.	3-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-3-İmino-Propanoik Asit (ZÖ23).....	143
4.24.	3-(5-Benzoil-4-Fenil-2-Okso-1,2-Dihidro-Pirimidinil-Amino)-1,2-Difenil-1-Hidroksi-2-Oksoetan (ZÖ24).....	143

- 4.25. N-(5-Benzoil-2-Okso-4-Fenil-1,2-Dihidro-Pirimidin-1-İl) Benzamid (ZÖ25)..144
- 4.26. 5-Benzoil-4-Fenil-1-(2-Fenil-3-Benzoil-4,5-Diokso-Pirrol-1-İl)-Pirimidin-2(H)-
On (ZÖ26).....144

BÖLÜM V

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....145
- KAYNAKLAR.....148



ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL NO:

SAYFA NO:

Şekil.3.1.	ZÖ ₁	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	30
Şekil.3.2.	ZÖ ₁	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	31
Şekil.3.3.	ZÖ ₁	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	31
Şekil.3.4.	ZÖ ₂	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	34
Şekil.3.5.	ZÖ ₂	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	35
Şekil.3.6.	ZÖ ₃	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	38
Şekil.3.7.	ZÖ ₃	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil.3.8.	ZÖ ₃	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	39
Şekil.3.9.	ZÖ ₄	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	42
Şekil.3.10.	ZÖ ₄	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	43
Şekil.3.11.	ZÖ ₅	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	46
Şekil.3.12.	ZÖ ₅	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	47
Şekil.3.13.	ZÖ ₅	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	47
Şeki.3.14.	ZÖ ₆	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	50
Şekil.3.15.	ZÖ ₆	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	51
Şekil.3.16.	ZÖ ₇	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	54
Şekil.3.17.	ZÖ ₇	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil.3.18.	ZÖ ₈	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	58
Şekil.3.19.	ZÖ ₈	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil.3.20.	ZÖ ₉	Bileşiğinin IR Spektrumu	62
Şekil.3.21.	ZÖ ₉	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	63
Şekil.3.22.	ZÖ ₉	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63

Şekil.3.23.	ZÖ10	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	65
Şekil.3.24.	ZÖ10	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu	66
Şekil.3.25.	ZÖ11	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	69
Şekil.3.26.	ZÖ11	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	70
Şekil.3.27.	ZÖ11	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	70
Şekil.3.28.	ZÖ12	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	72
Şekil.3.29.	ZÖ12	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	73
Şekil.3.30.	ZÖ13	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	77
Şekil.3.31.	ZÖ13	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	78
Şekil.3.32.	ZÖ13	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	78
Şekil.3.33.	ZÖ14	Bileşiğinin IR Spektrumu	81
Şekil.3.34.	ZÖ14	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	82
Şekil.3.35.	ZÖ15	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	86
Şekil.3.36.	ZÖ15	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	87
Şekil.3.37.	ZÖ15	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	87
Şekil.3.38.	ZÖ16	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	89
Şekil.3.39.	ZÖ16	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	90
Şekil.3.40.	ZÖ17	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	93
Şekil.3.41.	ZÖ18	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	97
Şekil.3.42.	ZÖ18	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	98
Şekil.3.43.	ZÖ19	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	101
Şekil.3.44.	ZÖ19	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	102
Şekil.3.45.	ZÖ19	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	102
Şekil.3.46.	ZÖ20	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	104
Şekil.3.47.	ZÖ20	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	105
Şekil.3.48.	ZÖ20	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	105

Şekil.3.49.	ZÖ21	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	109
Şekil.3.50.	ZÖ21	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	110
Şekil.3.51.	ZÖ21	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	110
Şekil.3.52.	ZÖ22	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	112
Şekil.3.53.	ZÖ22	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	113
Şekil.3.54.	ZÖ23	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	116
Şekil.3.55.	ZÖ23	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	117
Şekil.3.56.	ZÖ24	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	120
Şekil.3.57.	ZÖ24	Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	121
Şekil.3.58.	ZÖ24	Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	121
Şekil.3.59.	ZÖ25	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	125
Şekil.3.60	ZÖ26	Bileşiğinin IR Spektrumu.....	128

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

1.1. Araştırmanın Amacı

1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve bu bileşiğin kükürtlü analogu olan 1-amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) bileşiklerinin sentezi bölümümüz laboratuvarında gerçekleştirildi [1,2]. (2) ve (3) bileşiklerinin bazı izosiyanatlarla reaksiyonları yapılarak, biyolojik ve farmakolojik yönden önemli olduğu düşünülen yeni pirimidin türevi bileşikler elde edildi [3].

Bir amino pirimidin türevi olan (2) ve (3) bileşiklerinin 1,3-dikarbonil bileşikleriyle di-benzoilmetan, di(p-metoksibenzoil)metan, asetilaseton, di(p-metilbenzoil)metan, p-metilbenzoil-benzoilmetan, indan-1,3-dion, etilasetoasetat, ftal ve asetanhidrit) reaksiyonları sonucu, yeni bileşikler elde edilebileceği düşünülmüştür. Bunlara ilave olarak, imkanlar ölçüsünde elde edebildiğimiz fenilizotiyosiyanat, p-metil-fenilizotiyosiyanat, benzalasetofenon, siyanoasetikasit, benzil, benzoin, asetil ve benzoiklorür reaktifleriyle (2) ve (3) bileşiklerinin reaksiyonları çalışılmıştır.

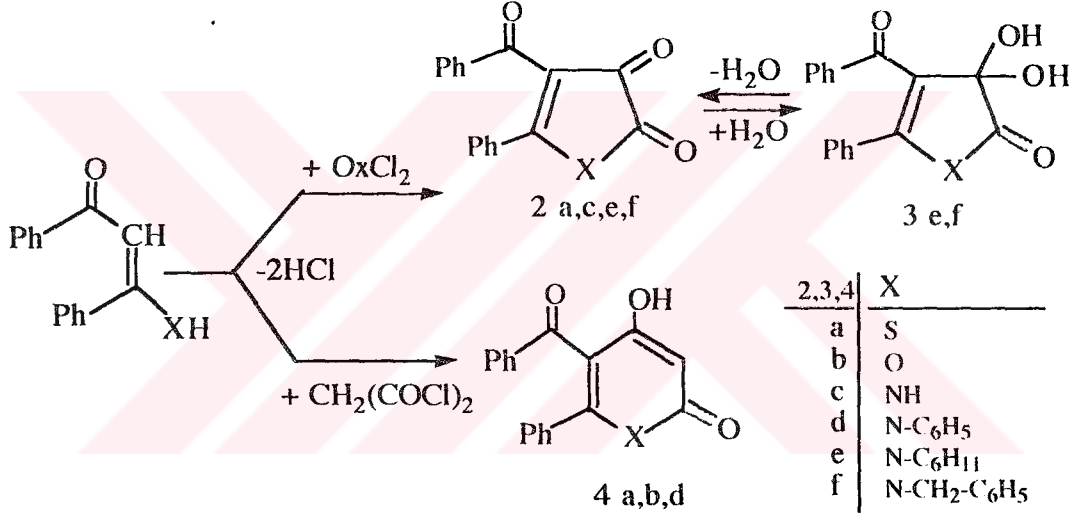
4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion 1'den başlayarak bir seri reaksiyonlar sonucunda elde edilen (2) ve (3) bileşiklerinin birbirlerinden tek farkı (2)'de pirimidin halkasında bulunan oksijen atomunun yerine, (3)'de kükürt atomunun bulunmasıdır.

(2) ve (3) bileşiklerinde yer alan amino grubunun nükleofilik özelliğinden faydalanarak

yukarıda isimlerinden bahsettiğimiz reaktiflerle yeni bileşikler sentez edebilmek ve (2) ve (3) bileşiklerinin reaksiyonlarda davranışlarının nasıl olacağı düşüncesinden hareketle, üzerinde fazla çalışma yapılmamış olan (2) ve (3) bileşiklerinin, 1,3-diketo yapısındaki bileşiklerle ve yukarıda isimlerinden bahsedilen bazı substrat maddelerle verebilecekleri reaksiyonlar araştırılmıştır.

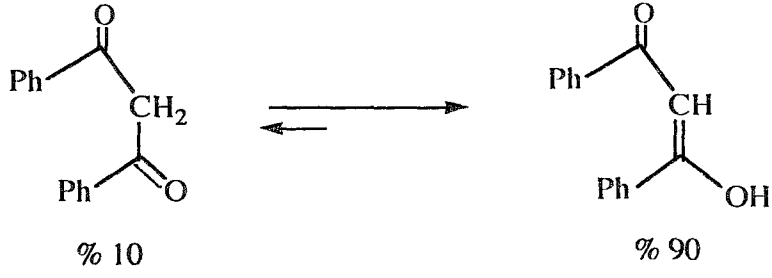
1.2. 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion 1 Bileşiği

Literatürler incelendiğinde, dibenzoilmetan ve türevlerinin okzaliklorür ile siklokondenzasyonu sonucunda beşli bir dion sistemi olan furan-2,3-dion, maloniklorür ile kondenzasyonundan da altılı sistemlerin elde edildiği görülür [4,5,6].



Burada X'in oksijen olması durumunda beşli dion halkası olan 1 oluşmaktadır. Lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif olup, birçok heterosiklik sentezlerde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [7]. Çok hassas bir madde olan 1, su ve etanol gibi nükleofillerle parçalanarak dibenzoilmetan ve okzalikaside dönüşmektedir. Bu nedenle vakumda P₂O₅ üzerinde saklanmaktadır [4].

1'in sentezi için gerekli olan dibenzoilmetan, bir seri reaksiyonlar sonucunda elde edilir [4,8]. Bilindiği üzere dibenzoilmetan 1,3-diketon olup aşağıdaki gibi Keto-Enol tautomerisi gösterir [9]. Dibenzoilmetan sentezi Bölüm II'de izah edilmiştir.



Tautomeri yüzdesi, çözücü ve sıcaklığa bağlı olup genelde enol yüzdesi non-polar çözücülerde daha yüksektir. Çünkü, polar çözücüler molekül içi H bağıını azaltır ve keto formuna dönüştürürler. Enol şekilleri ise hidrojen köprüleri nedeniyle altılı yapı oluşturdıklarından dayanıklılık gösterirler [9].



Dibenzoilmetanın susuz, eterli ortamda okzalilklorürle, oda temperaturündeki reaksiyonu ile sarı renkte heterosiklik bir bileşik olan **1** bileşiği elde edilmiştir [4,5,6].

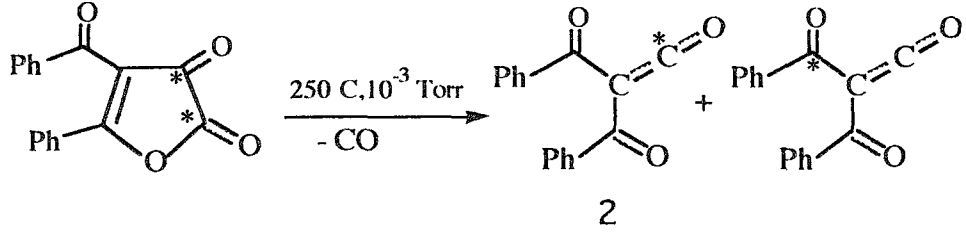
1.3. **1** Bileşiğinin Bazı Reaksiyonları

Bu bileşiklerle şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından üç şekilde sınıflandırma yapılabilir:

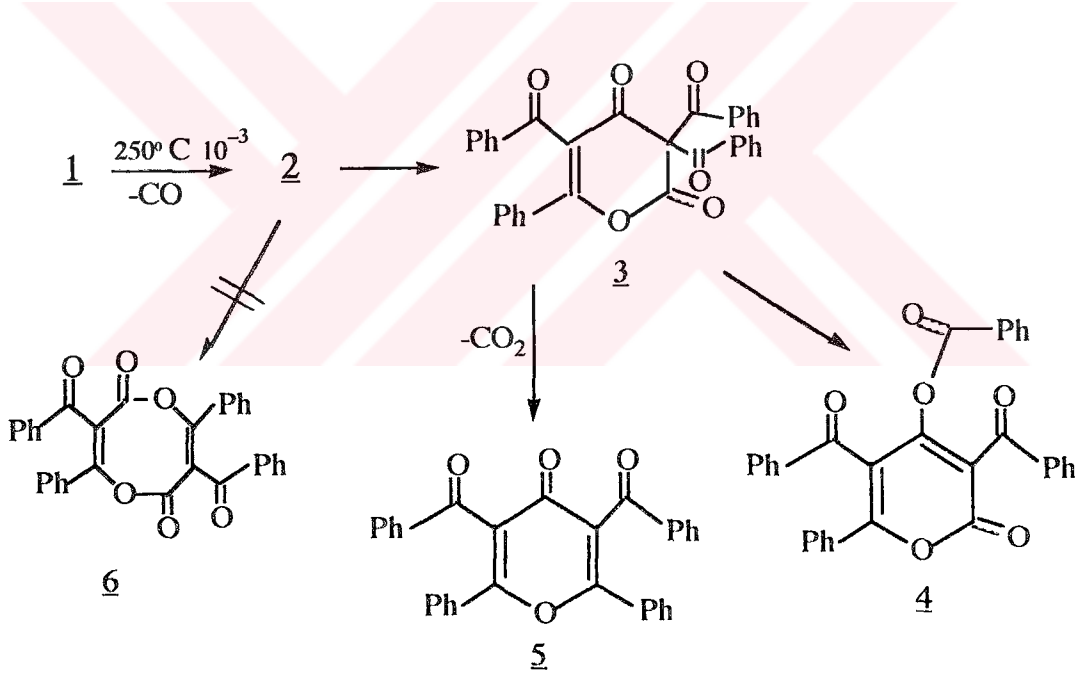
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direkt sikloadisyonlar
3. Nükleofillerle verdikleri reaksiyonlar

1.3.1. Termoliz Sonucu Oluşan Sikloadisyon Reaksiyonları

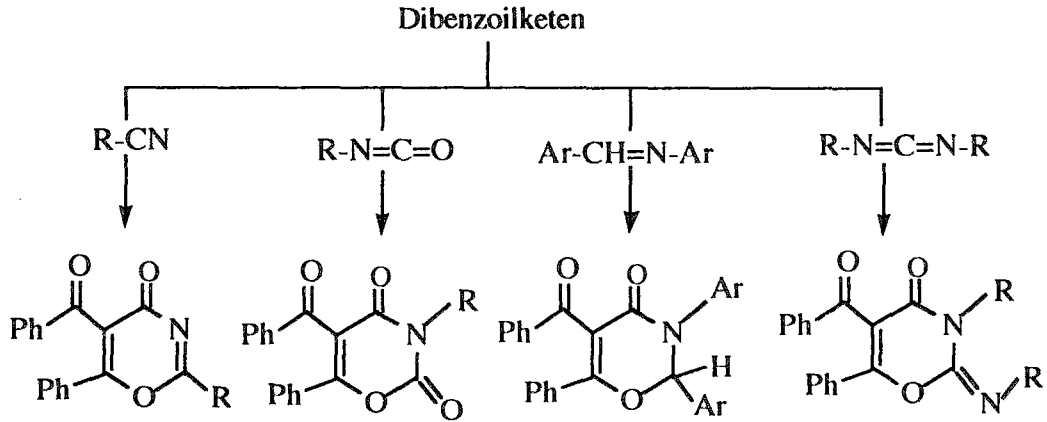
1'in gaz fazı piroliz yöntemini kullanarak yapılan termolizinde, molekülde 1 mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketen'in (2), oluştuğu belirlenmiştir. Bilhassa Wentrup'un bu konudaki çalışmaları çok enteresandır [10, 11,12,13].



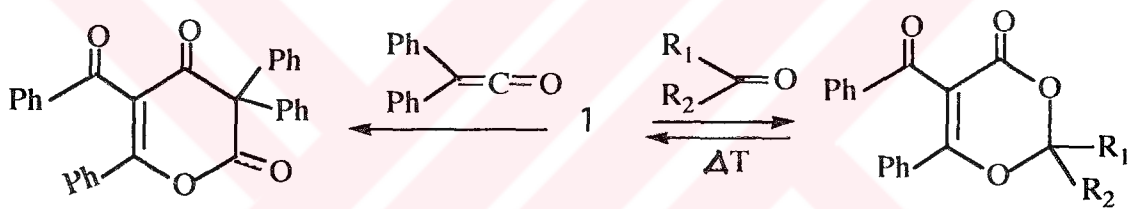
1'in dekarbonillendirilmesi, termoliz reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Bu esnada oluşan dibenzoilketen, eğer ortamda sikloadisyon yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [11,12,14]. Böylece termoliz sonucu sikloadisyonlar ortaya çıkar. Örnek olarak 130 °C'de çözelti fazında 1'in termolizi neticesinde 4+2 sikloadisyonuyla 5 nolu, 4+4 sikloadisyonu ile 6 nolu bileşiğin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştı[10]. Fakat daha sonra, X-Ray kristalloğrafi yöntemiyle yapılan çalışma sonucu 6 nolu bileşiğin oluşmadığı, onun yerine 4+2 siklodimerizasyonu ile 4 nolu bileşiğin meydana geldiği belirlenmiştir [12].



1'in termal bozunması ile ara kademedede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoilketen (2) üzerinden arilozosiyonatlar, karbodiimitler ve çeşitli şif bazları ile yapılan reaksiyonlar sonunda, 1,3-oksazin türevleri elde edilerek 4+2 sikloadisyonlar gerçekleştirilmiştir [14,15,16,17,18].

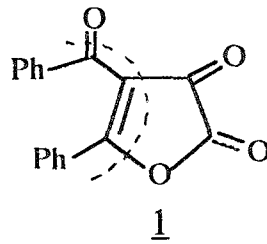


Ayrıca **1**'in çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de yine sikloadisyonlar gerçekleştirilerek birçok altılı heterosiklik bileşikler sentezlenmiştir [14,19,20].

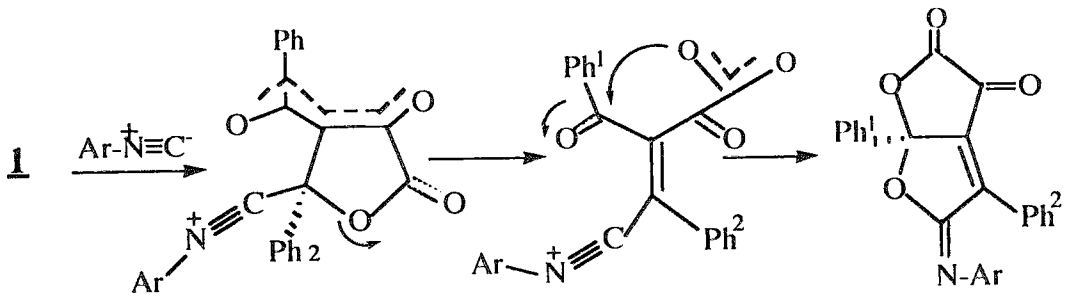


1.3.2. **1**'in Direkt Sikloadisyon Reaksiyonları

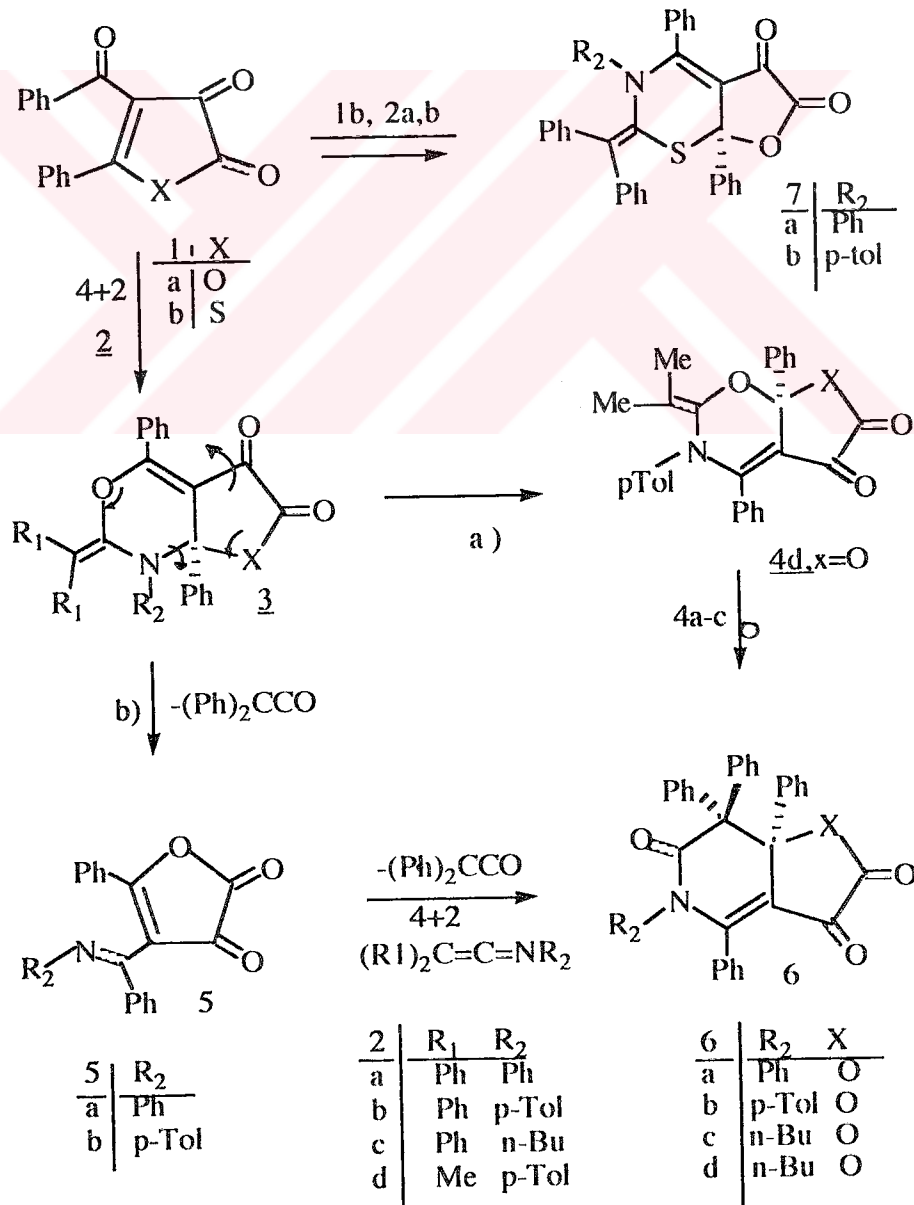
Aşağıdaki reaksiyonlarda **1**'in çeşitli dienofillerle dibenzoilketen oluşmadan verdiği sikloadisyonlar görülmektedir. Bu reaksiyonlarda ise, **1** bileşiği konjuge bir heterodien'dir [21].



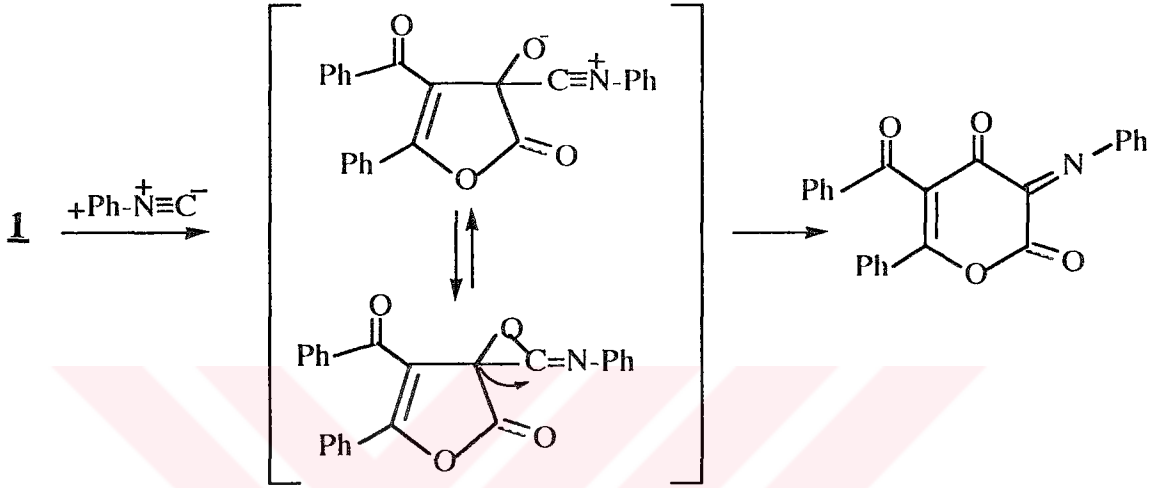
Yukarıda heterodien sistemine benzeyen bileşiğin fenilizonitril ile reaksiyonları incelenmiştir. Pirrol 2,3-dion takdirinde 4+2 sikloadisyonu sonucu furo (3,4-b) pirrol sistemi [22,23], **1** bileşiği ile ise furo-(2,3-b) furan türevi bileşikler sentezlenmiştir [24].



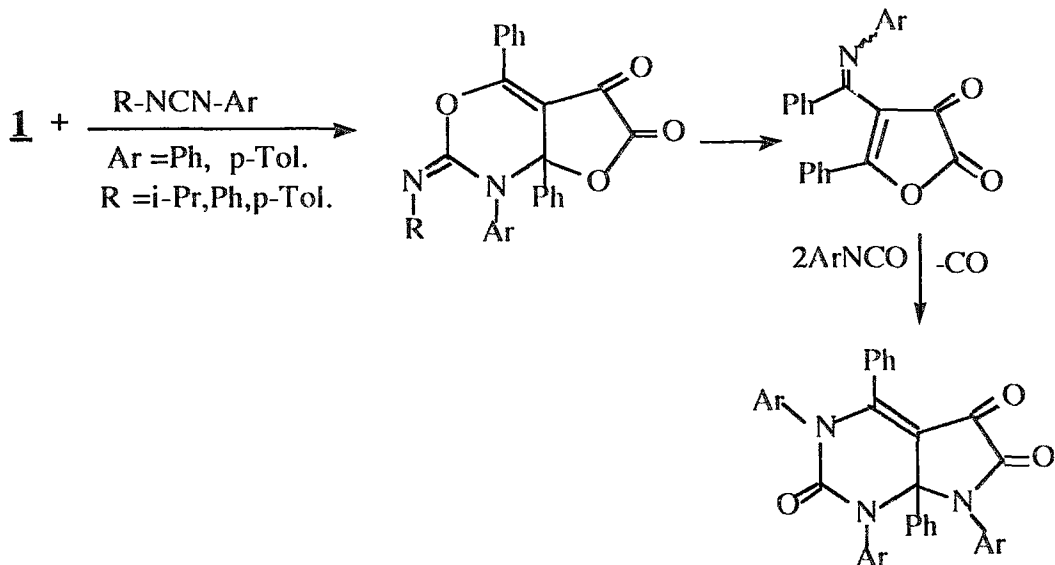
1'in ketiminlerle de yukarıdakine benzer şekilde 4+2 sikloadiyon reaksiyonları yapılmıştır. Dienofilin ketiminler olduğu bu reaksiyonlarda, özel çevrilmeler de meydana gelerek, heteroanalog diazopurin sistemleri olan yeni furo (3,2-e) tiazin, furo (3,2-e) 1,3-oksazin ve thieno (3,2-c) piridin türevleri olan bileşikler sentez edilmiştir. Bu reaksiyonlar **1** bileşiği gibi heterodienlerin ketiminlerle kabul edilen ilk 4+2 sikloadiyon örneklerindedir [25].



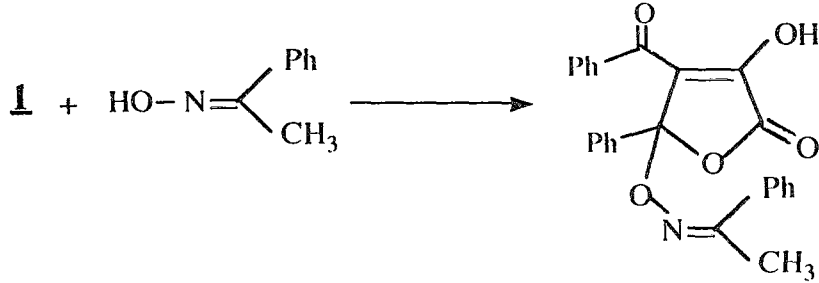
1'in arilizonitrillerle reaksiyonu da ilginç olup, önce ara kademedede 2+1 sikloadisyonu ile oluşan iminooksiran türevi üzerinden, çevrilme sonucu ve halka büyümesi ile piron-2,4-dion türevi oluştuğu görülür. Bu çalışmada ayrıca **1** bileşiği yerine pirrol+dion türevi alındığında, her iki durumda, ara kademedede oluştuğu düşünülen iminooksiran türevinin olduğu da gösterilmiştir [23].



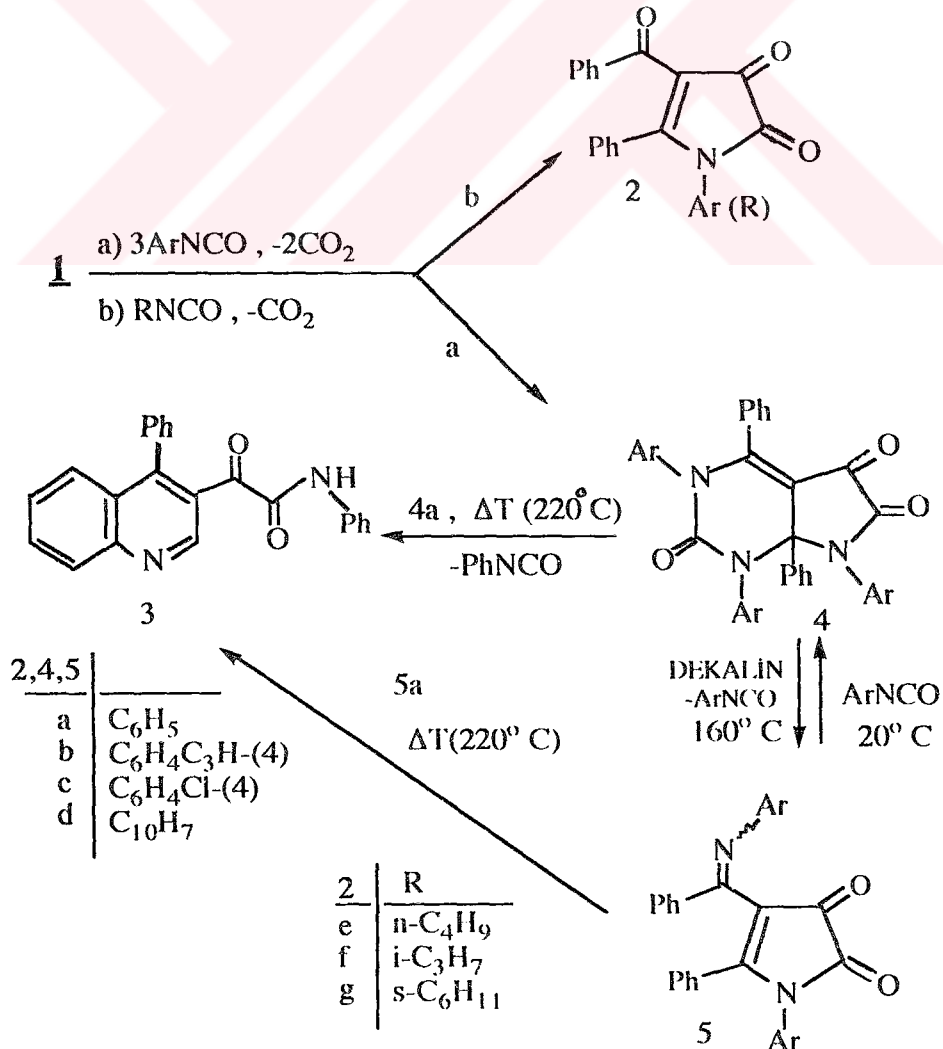
Ayrıca **1**'in diaril veya arilalkilkarbodiimidlerle 4+2 sikloadisyonları sonucunda aşağıda görülen birçok yeni bileşikler elde edilmiştir [26]. Daha sonra bu bileşiklerin ^{17}O izotopu ile işaretleme suretiyle, reaksiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar da yapılmış olup, aşağıda görülen kondanse halkalı heterosiklik sistemlerin oluştuğu belirlenmiştir [4]. Buna ilave olarak, son yıllarda, **1**'in çeşitli alkiliminlerle verdiği reaksiyonlar da kaynak olarak gösterilebilir [27].



1'in oksimlerle de halka açılması olmadan, Michael-tipi katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Ayrıca bu reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [28].



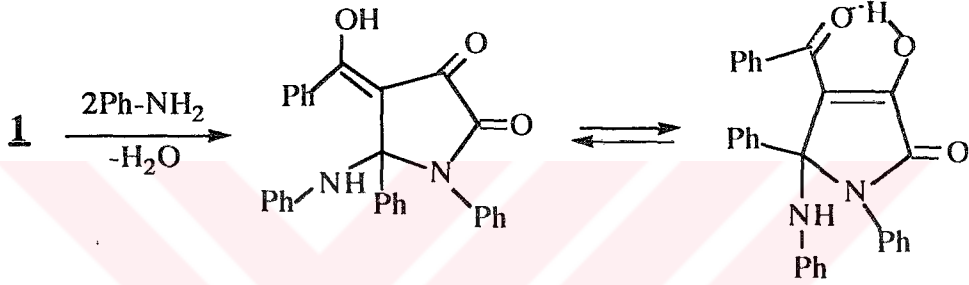
1'in yine çeşitli arilizosiyonatlarla yapılan reaksiyonları da bu tip reaksiyonlara örnektir. 60 °C'de ve 3 mol izosiyonat alınarak yapılan reaksiyonlarda, önce 1 mol izosiyonatin heterodiene primer etkisiyle 4+2 hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon ve çevrilmelerle ikinci ve üçüncü mol izosiyonatin da katılması sonucu çeşitli pirrolo (2,3-d) pirimidin sistemleri oluşmaktadır [29].



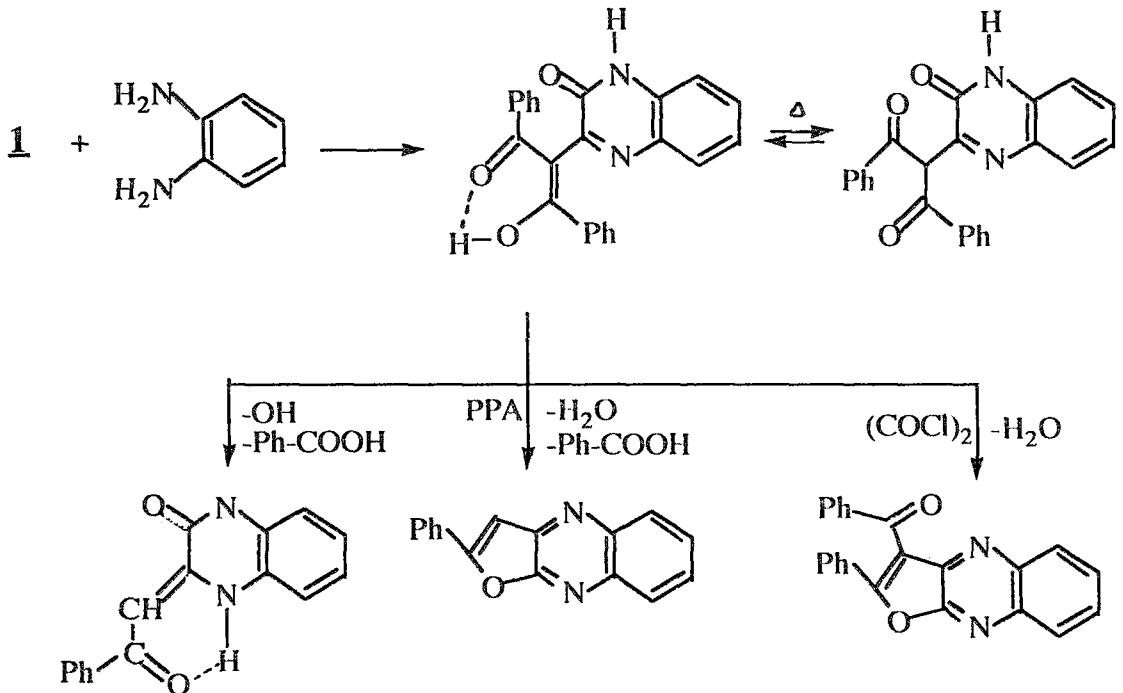
1.3.3. **1** 'in Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

1 bileşiği oldukça aktif olup, nükleofilin yapısı ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşikler vermektedir. Su ve etil alkol gibi nükleofillerle etkileşerek dibenzoilmetan ve oksalik asid esteri verecek şekilde bozunmaya uğrar ve çıkış maddelerine dönüşür [4,9,30].

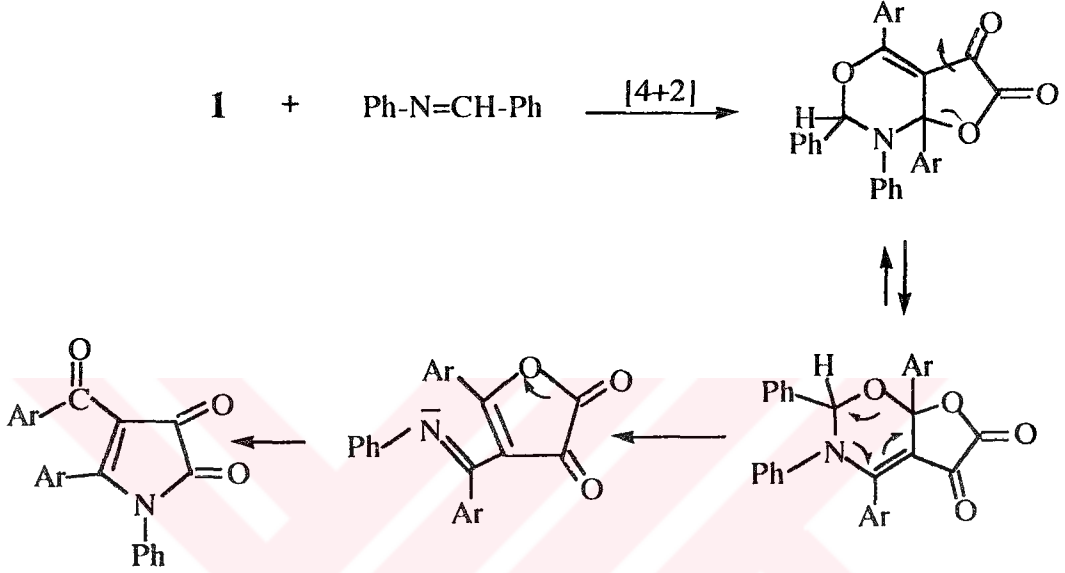
Aşağıda **1** 'in çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları görülmektedir. **1** 'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol+dion türevi, bileşikler sentezlenmiştir [23].



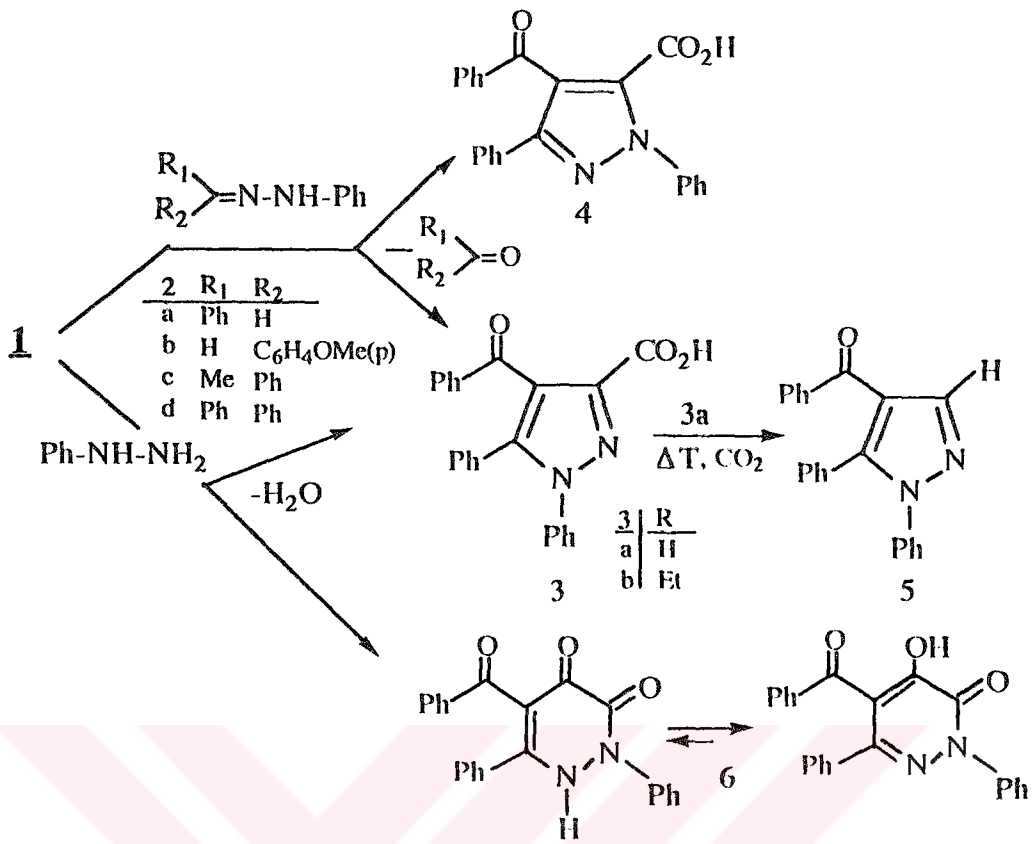
1 'in o-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [30].



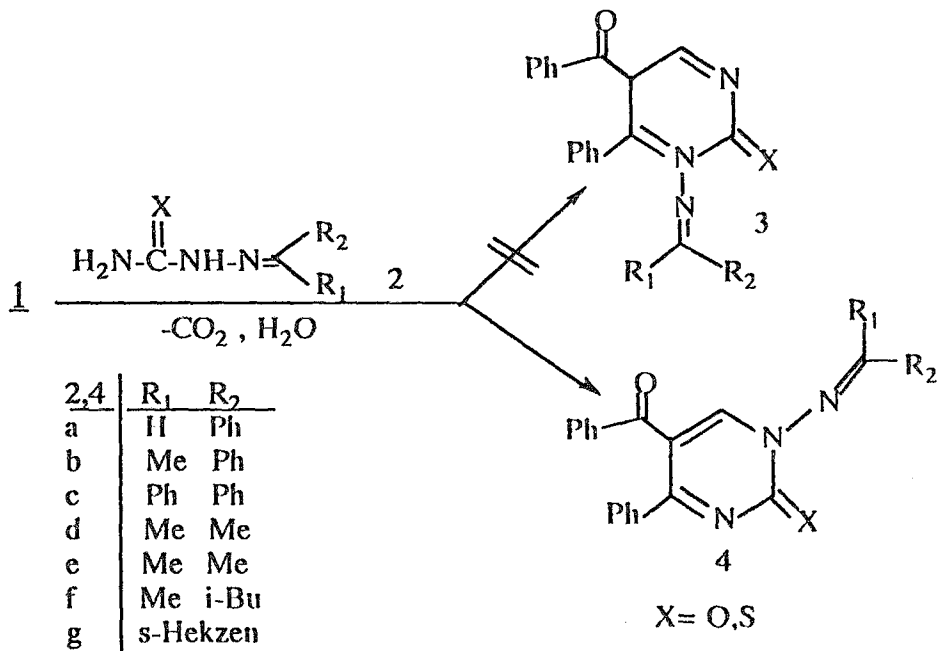
Tipik bir şif bazı olan benziliden-anilin'in **1** ile reaksiyonu azometin'in nükleofilik atağıyla başlar. Önce yedili bir sistem olan 1,3-oksaazepin türevi oluşur. Düşük sıcaklıklarda tamamen kararlı olan bu yedili lakton sistemi, 20 °C'de yedi ile ondört gün içerisinde benzaldehitin ayrılması ile kantitatif bir şekilde -2,3-pirroldion sistemine dönüşür [27,31,32].



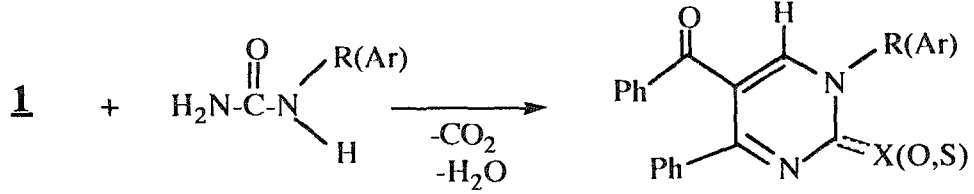
1'in fenilhidrazin ve çeşitli fenilhidrazonlarla yapılan reaksiyonları da dikkat çekicidir. Gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direkt olarak yapılan reaksiyonlarda pirazol-3-karboksilli asit türevi elde edilmiştir. Öte yandan **1**'in fenilhidrazinle reaksiyonunun süzütüsünden ise bir piridazin-3-on türevi elde edilmiştir. Eğer reaksiyon benzen yerine ksilenli ortamda yapılırsa, pirazol-3-karboksilli asit yerine, düz zincir yapısına sahip dibenzoilasetasidi-hidrazitleri elde edilmiştir [33].



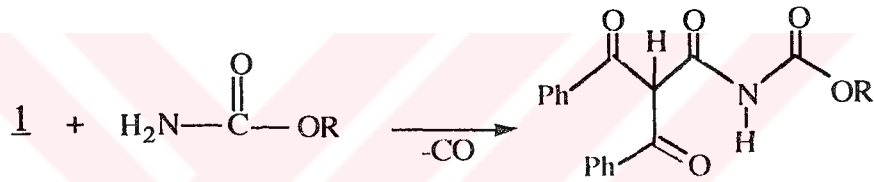
1 'in çeşitli tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonlarla yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonunda, pirimidin türevi yeni bileşikler sentezlenmiştir [2].



Yine **1** 'in üre, tiyoüre ve bunların çeşitli alkil veya aril türevleriyle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, çeşitli N-alkil-pirimidin-2-on ve N-alkil-pirimidin-2-ti-yonlar sentezlenmiştir [34].



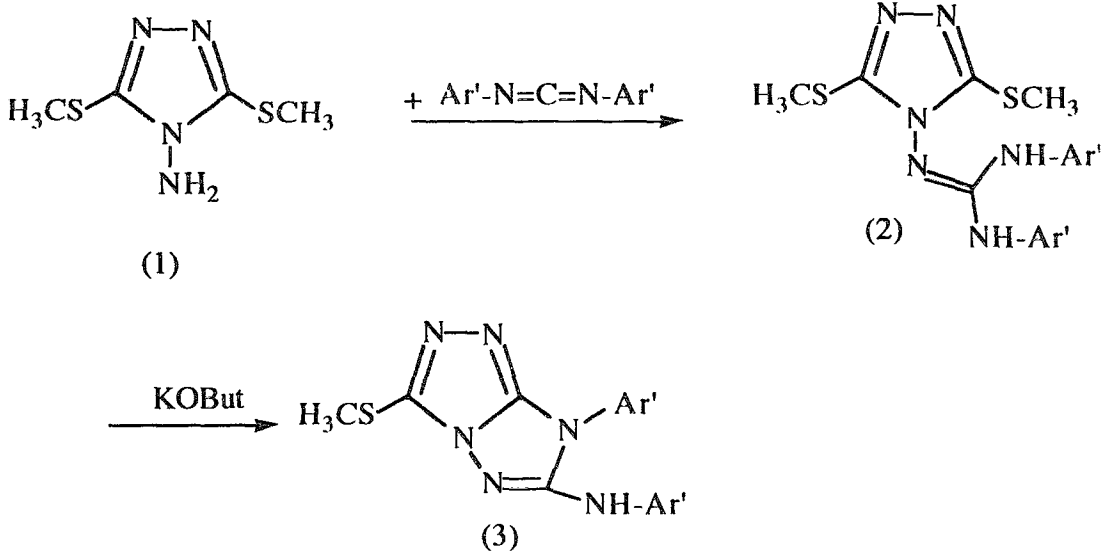
1 'in üreler yerine çeşitli ürethanlar alınarak yapılan reaksiyonları sonucunda ise düz zincir yapısında olan dibenzoilasetik asit -N-karboksi alkil amidler elde edilmiştir [35].



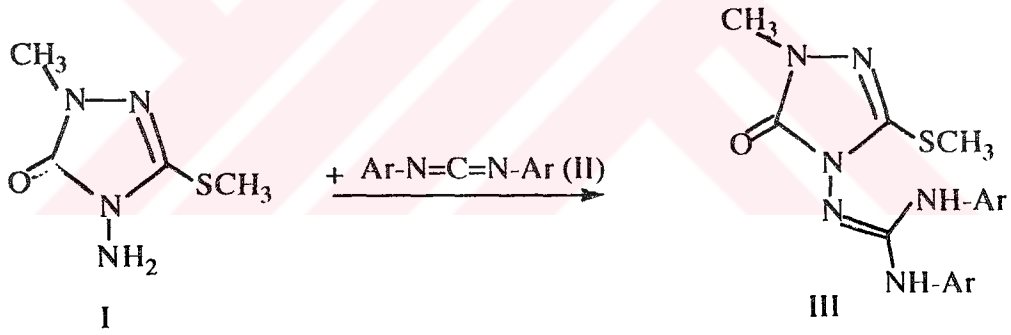
	R	R	X
1	H	C ₂ H ₅	O
2	C ₁₀ H ₇	C ₂ H ₅	O
3	H	CH ₃	O
4	C ₁₀ H ₇	C ₄ H ₉	O
5	C ₁₀ H ₇	CH ₃	O
6	C ₁₀ H ₇	HC(CH ₃) ₂	O
7	C ₁₀ H ₇	C ₅ H ₁₁	O
8	C ₁₀ H ₇	C ₂ H ₅	S

1.4. N-Amino Yapısındaki Bileşiklerle Yapılan Bazı Reaksiyonlar

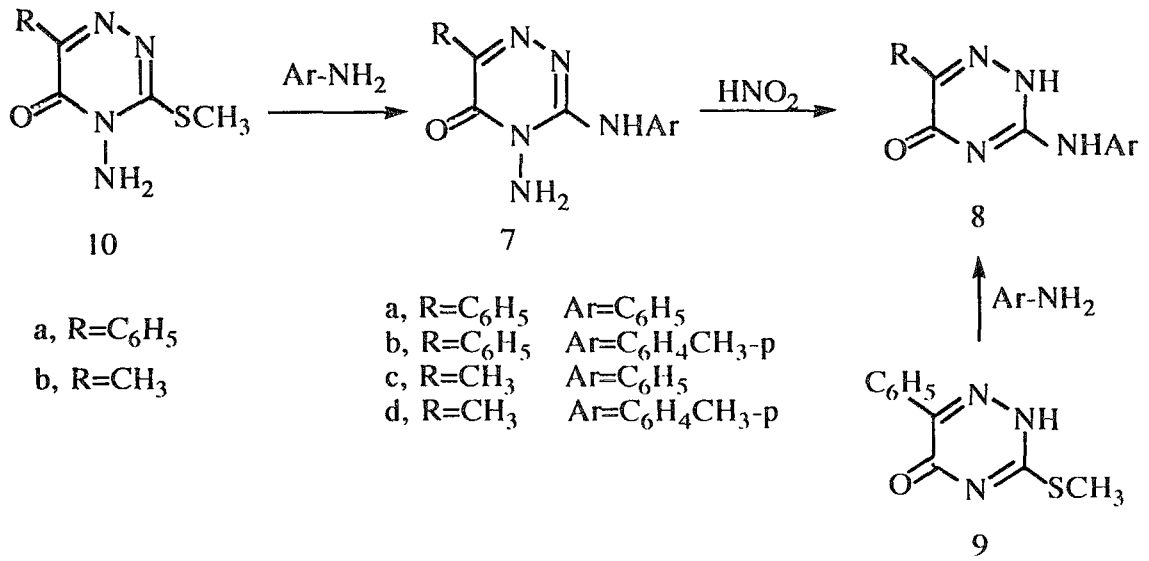
Pedro Molina ve arkadaşları tarafından N-amino heterosiklik bileşik olan, 4-amino-3,5 bis (metiltiyo) [1,2,4] triazol (1) bileşiğinin, diarilkarbodiimid ile reaksiyonundan 4-guanidin [1,2,4] triazol elde edilmiştir. 4-guanidin [1,2,4] triazolun, potasyum t-butoksit katalizörlüğünde ısıtıldıklarında, halka kapanması yaparak [1,2,4] triazol [4,3-b] [1,2,4]-triazollerini (3) oluşturdukları görülmüştür [36].



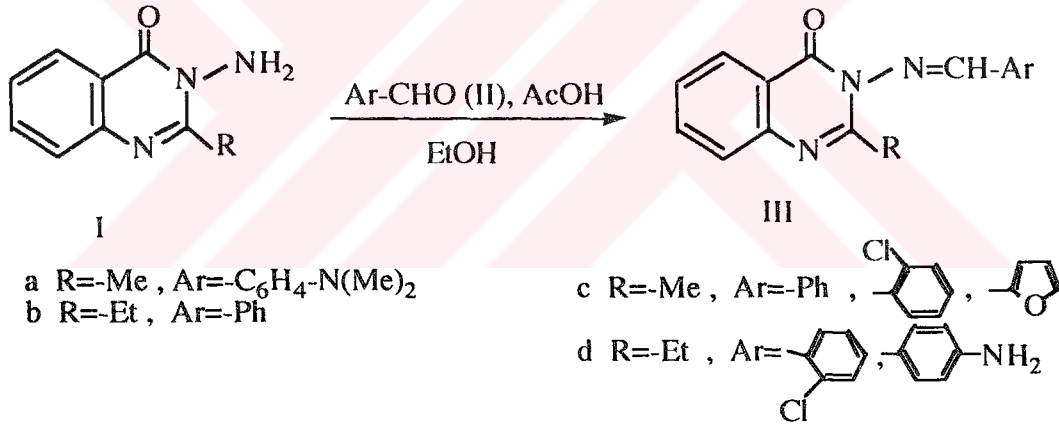
Bu konu ile ilgili diğer bir çalışma, bir N-amino türevi olan 4-amino-1,2,4-triazolun aril-karbodiimidlerle reaksiyonundan, 1,2,4-triazol [4,3-b] [1,2,4] triazol türevlerinin sentezlenmesidir. I ve II bileşiklerinden baz katalizörlüğünde III bileşiği elde edilmiştir [37].



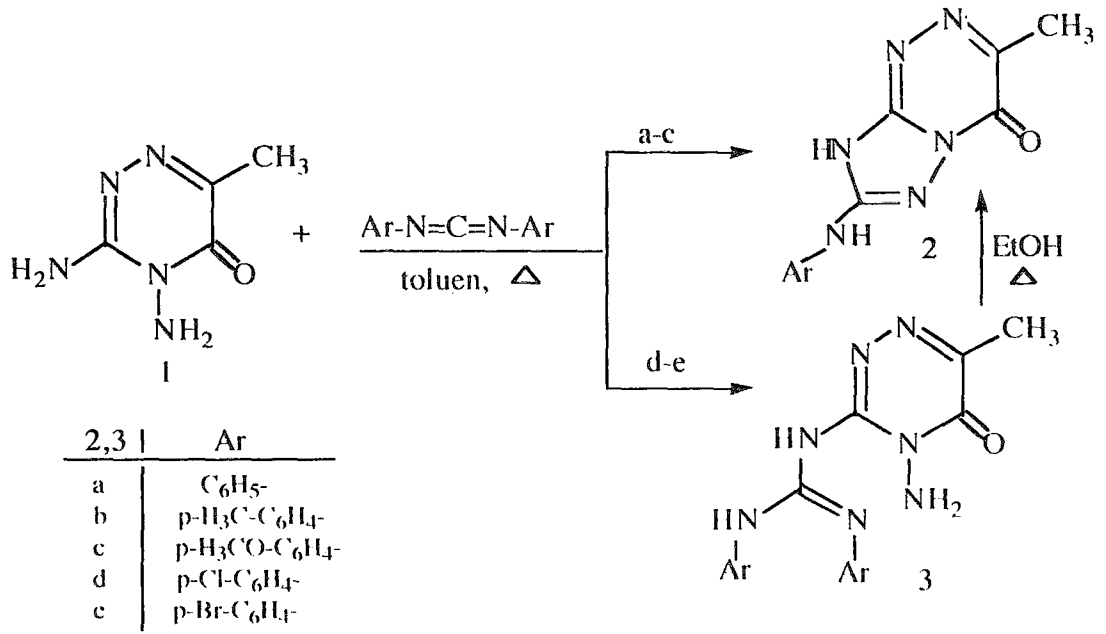
3-Metilmerkpto-4-amino-5-okso-6-fenil (veya metil)-4,5-dihidro-1,2,4-triazin (10a,b)' ye aromatik aminlerin etkisiyle 7a-d bileşikleri elde edilmiştir. 7a bileşiğinin nitrik asit katalizörlüğünde deaminasyonundan, 3-fenilamino-5-okso-6-fenil-2,5-dihidro-1,2,4-triazin (8a) bileşiği elde edilmiştir. Ayrıca 8a, 3-metilmerkpto-5-okso-6-fenil-2,5-dihidro-1,2,4-triazin (9)'un anilinle reaksiyonundanda elde edilmiştir [38].



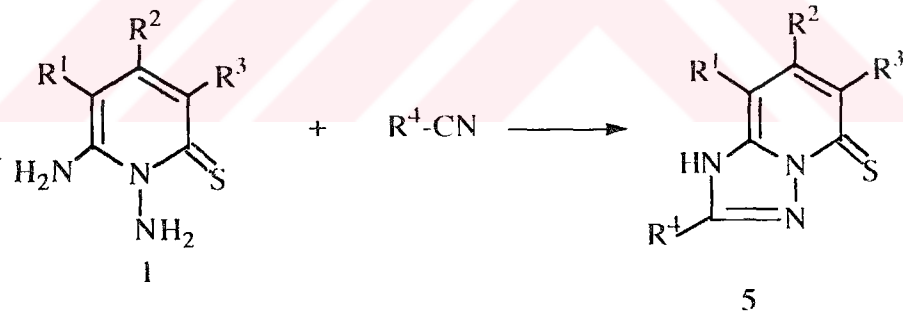
Srisvastava ve arkadaşları yine N-amino heterosiklik bir bileşik olan I bileşiğinin benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonunu yaparak III bileşiğini elde etmişlerdir [39].



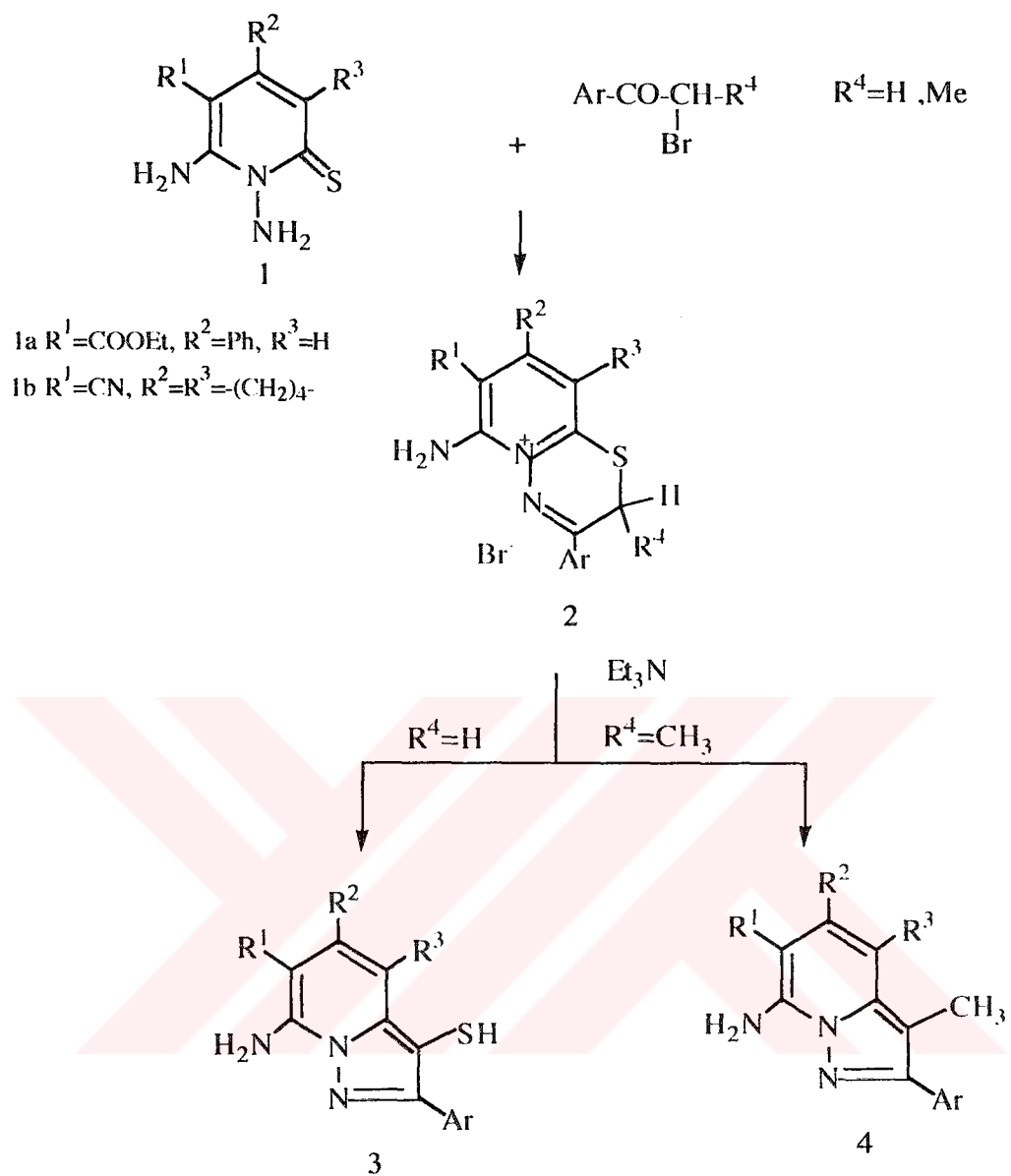
Yine N-amino heterosiklik bir bileşik olan 3,4-diamino-6-metil-5-okso-4,5-dihidro [1,2,4] triazin 1'in diarilkarbodiimidlerle reaksiyonu yapılarak 2a-c bileşikleri elde edilmiştir. 1'in bis(p-klorfenil)- ve bis (p-bromfenil)karbodiimid ile reaksiyonundan 3d-e bileşikleri elde edilmiştir [40].



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

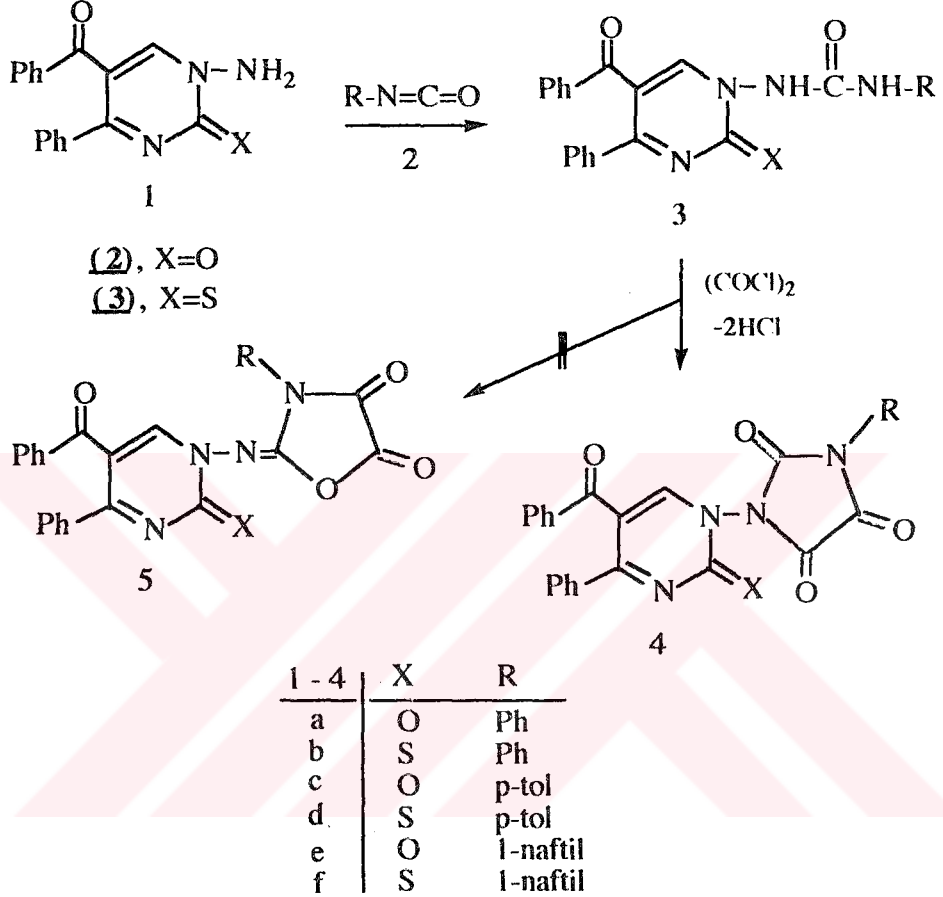


1,6-Diaminopiridin-2-tiyon bileşiklerinin (1a ve 1b), α -halokarbonil bileşikleriyle reaksiyonundan [2,1-b] [1,3,4] tiyodiazenyum tuzları elde edilmiştir. Bu bileşiklerden bazı katalizörlüğünde pirazol [1,5-a] piridin 3 ve 4 elde edilmiştir [41].



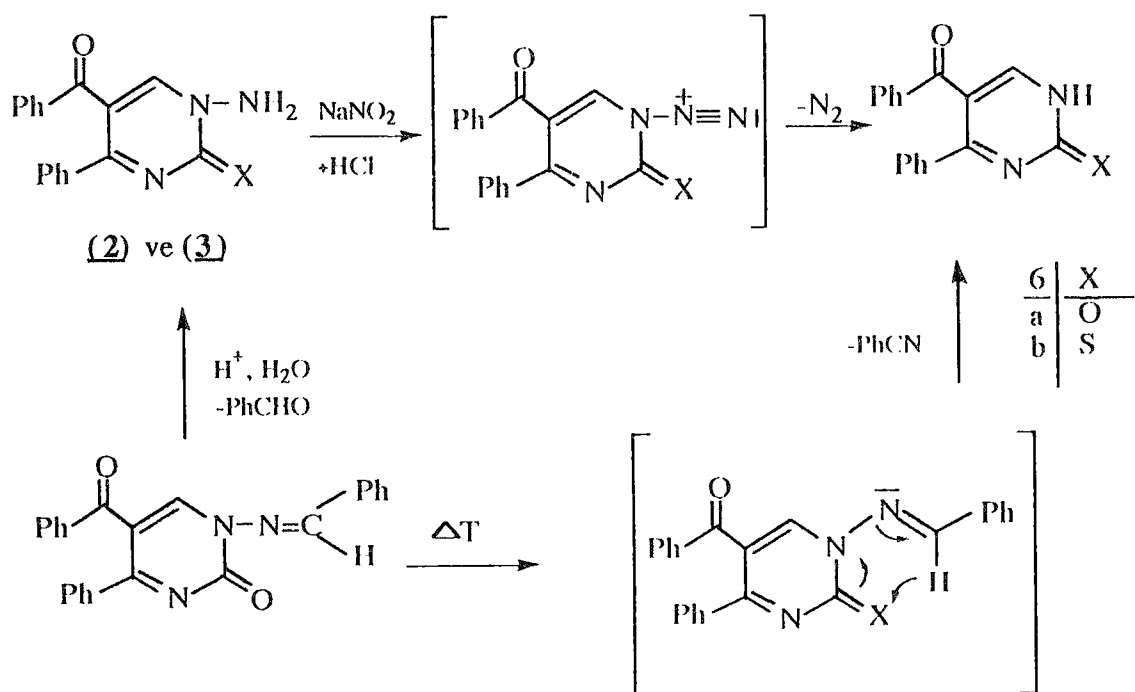
1.5. (2) ve (3) Bileşiklerinin Reaksiyonları

Sentezi laboratuvarımızda gerçekleştirilen (2) ve (3) bileşiklerinin arilisosiyanatlarla reaksiyonları yapılarak N, N'-di sübtitüe 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 (2) ve (3)'ün deaminasyon reaksiyonu ile azotun ayrılmasıyla bir pirimidin türevi olan 5-Benzoil-6-fenil-pirimidin-2-on/-tasyon bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler ayrıca yine pirimidin türevi bileşiklerin termoliz reaksiyonları sonucu da elde edilmektedir.



BÖLÜM II

2. MATERYAL VE METOD

2.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup, Merc, Furluka ve Sigma gibi tanınmış firmaların üretimleridir. Bu maddelerden benzaldehit, asetofenon, sodyum hidroksit, brom, metalik sodyum, okzalil klorür, semikarbazit hidroklorür, tiyosemikarbazit, asetil aseton, di(p-metoksibenzoil)metan, etilasetoasetat, ftalanhidrit, fenil izotiyosiyonat, p-metil-fenilisotiyosiyonat, asetanhidrit, asetilklorür, benzoilklorür, dietileter, petrol eteri, asetik asit, butanol, toluen, benzen reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Bu kimyasal maddeler kullanılarak, dibenzoilmetan, asetofenon, semikarbazon, asetofenontiyosemikarbazon, indan-1,3-dion sentezleri yapıldı. DeneYlerde kullanılan çözücüler genelde teknik olduğu için bu çözücülerin destilasyon ve diğer tekniklerin kullanılması ile imkanlar ölçüsünde saflaştırılmasına çalışıldı.

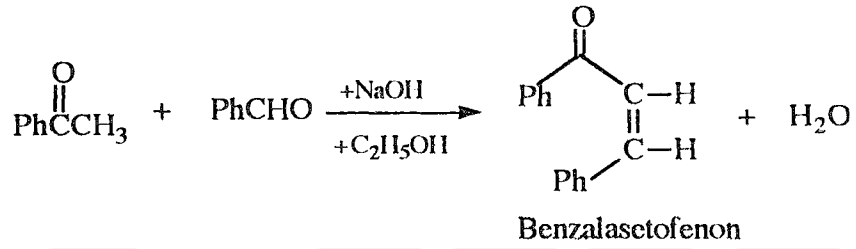
2.2. (2) ve (3) Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan (2) ve (3)'ün sentez edilmesinde aşağıda belirtilen basamaklar takip edilir.

2.2.1. Benzalasetofenon Sentezi

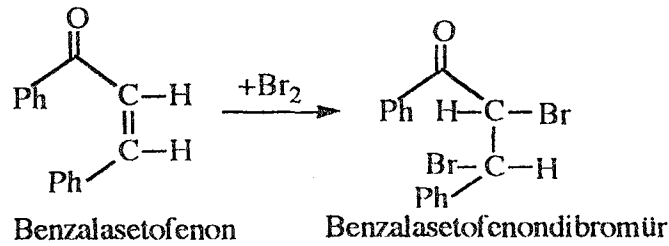
1 l'lik üç boyunlu bir balona 22 g NaOH konur, üzerine sulu alkol, (200 ml su + 140 ml

etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla, 51 ml destile aseton yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlanınca, 46 ml destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Sıcaklık yaklaşık $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de tutulmalıdır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumlanarak süzildükten sonra (200 ml su + 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınıp, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, erime noktası: $58-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir [4,8].



2.2.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi

Tartılan 110 g benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml CCl_4 'de tuz-buz ortamında çözüldükten sonra, eş değer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Brom buharının bir lastik boru yardımıyla çeker oaktan vakumlanması gerekir. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı anda durdurulur. Karıştırma işlemine brom ilavesi bittikten sonra 1 saat devam edilir. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur [4,8]. Reaksiyon denklemi:

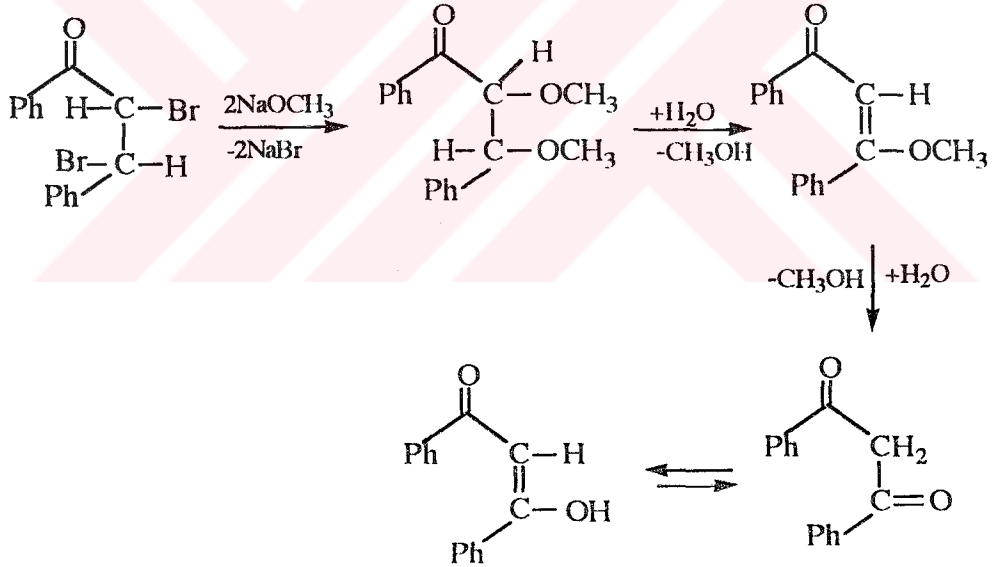


2.2.3. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g benzalasetofenondibromür üç boyunlu balona konur ve üzerine 100 ml metil alkol

ilave edilir. Diğer taraftan; şilifli kuru 300 ml'lik erlene üzerinde CaCl_2 kurutma başlığı bulunan geri soğutucu takılır. Önce 120 ml destile metanol erlen içerisine konur, sonra küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilerek, NaOCH_3 oluşturulur ve damlatma hunisine alınır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH_3) yavaş yavaş benzalasetofenondibromür'ün bulunduğu balona ilave edilir. Bu sırada sıcaklığın 75°C olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyona bu sıcaklıkta 1 saat devam edilir. Süre tamamlandığında ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir (pH= 1 olmalı). Bundan sonra 8 ml daha HCl ilave edilerek sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra, madde olduğu gibi buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzülükten sonra % 50'lik 60 ml metanol, daha sonra da soğuk destile su ile yıkanır ve metanolden kristallendirilir. Süzülen kristalin ürün desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. **1**'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce sarı kristaller halinde olan bu maddenin erime noktası: $77-78^\circ\text{C}$ 'dir [4,8].

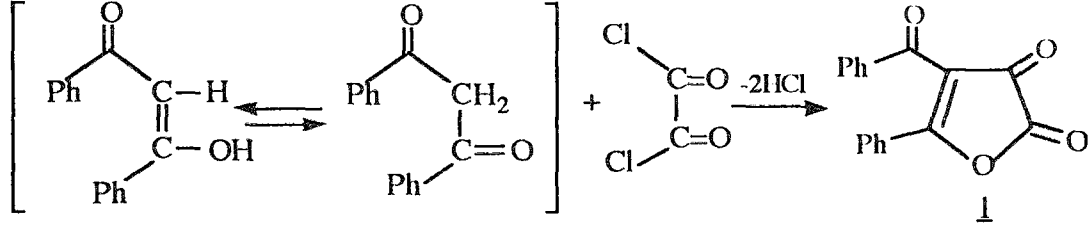
Reaksiyon Denklemi:



2.2.4. **1** Bileşğinin Sentezi

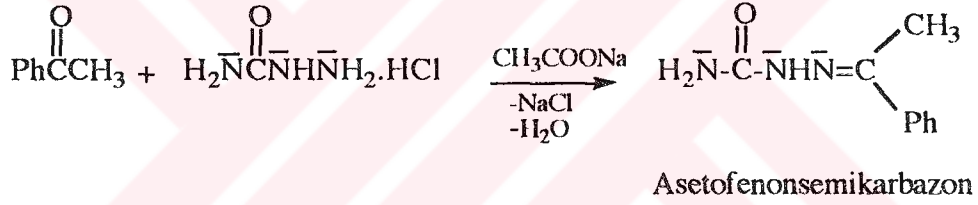
10 g dibenzoilmetan, 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml susuz dietileter ilave edilerek çözülür. Anorganik tuzlardan iyice ayrılması için filtre edilir. Sonra üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir. CaCl_2 başlığı takılarak 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsî kristaller halinde çöken madde, vakumlanarak süzülür ve CCl_4 'den kristallendirilir. Çöken kristalin madde, vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulur[4,5,6]. Erime

noktası: 120 °C MA= 278.26 g/mol.



2.2.5. Asetofenonsemikarbazon Sentezi

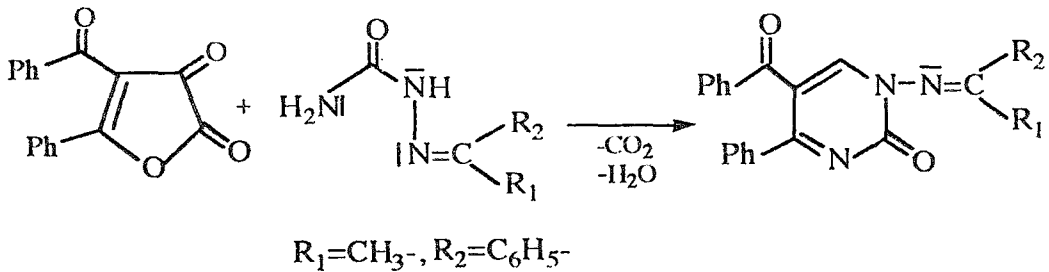
250 ml'lik şilifli bir balonda 0.6 g madde (asetofenonun sulu alkol çözeltisine) 0.7 g semikarbazithidroklorür ve 0.8 g sodyumasetat kristali karıştırılır ve yarım saat ısıtılır. Soğuduktan sonra beyaz çökelek elde edilir. Süzüldükten sonra etilalkolden kristallendirilir. EN: 201 °C'dir [42,43].



2.2.6. 5-Benzoil-1-(metilfenil-metilen- amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on Sentezi

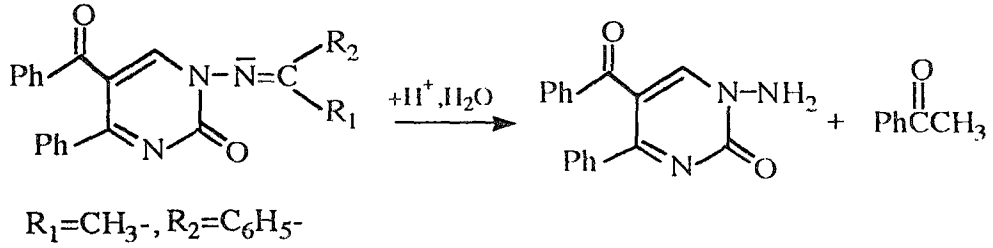
Bire bir mol (1:1), 0.25 mol asetofenon semikarbazon ile 0.25 mol **1** bileşiği, toluen çözücü ortamı kullanılarak, geri soğutucu yardımıyla 45 dakika kaynatılır. Toluene rotovapordan atılır. Yağimsı madde üzerine dietiler ilave edilerek, magnetik karıştırıcıda karıştırılır. Çöken sarı madde süzülür ve n-butanolden kristallendirilir.

Erime noktası: 195 °C [1].



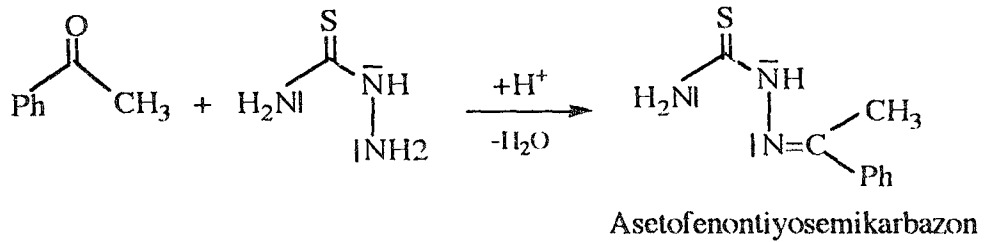
2.2.7. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) Sentezi

0.5 g 5-Benzoil-1-(metilfenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-on bileşiğinden alınır. Bir geri soğutucu düzeneğinde n-butanolda ısıtarak çözülür. 5 ml asetik asit ilave edilir. Bulanma olmayıncaya kadar damla damla su ilave edilerek, 20 dakika kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken, beyaz kristalin madde süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. Erime noktası: 205 °C [1].



2.2.8. Asetofenontiyosemikarbazon Sentezi

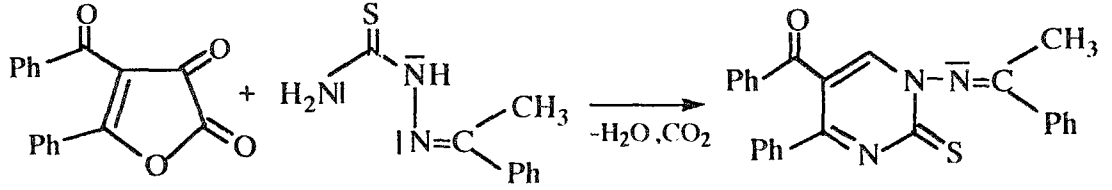
0.1 mol asetofenon, 100 ml % 50'lik etanolde çözülür ve 2 ml buzlu asetik asit ve 0.1 g 0.1 mol tiyosemikarbazit ilave edilir. Çözelti sık sık karıştırılarak, tiyosemikarbazit çözüneceye kadar ısıtılır ve yaklaşık bir saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken madde süzülür. % 69'lık etanol veya metanolden kristallendirilir. Tiyosemikarbazon tamamen sarı kristaller şeklinde olup, erime noktası: 108 °C'dir [42,43].



2.2.9. 5-Benzoil-1-(metil-fenil-metilen-amino)-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon Sentezi

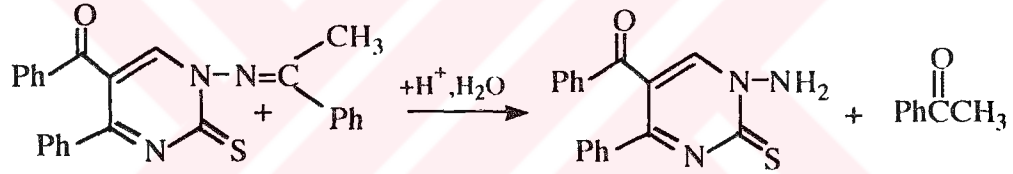
0.5 mol **1** bileşiği ile 0.5 mol asetofenontiyosemikarbazon, toluen ortamında bir geri soğutucu altında 80 °C ısıtılır veya benzen ortamında kaynatılır. Reaksiyon 1 saat devam ettirilir. Reaksiyon anında sarı çökelti meydana gelir. 12 saat oda sıcaklığında bekletilir, çökelti süzülür, alınır. Çözücü rotovapordan atılarak, yağimsı madde üzerine dietileter ilave edilir. Elde edilen sarı renkli ürün alınarak, asetik asitten kristallendirilir. Erime nok-

tası: 226-228 °C'dir [2].



2.2.10. 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pirimidin-2-tiyon (3) Sentezi

0.5 g 5-Benzoyl-1-(metilfenil-metilen-amino)- 4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon bileşiginden alınır. 2 ml asetik asitte çözülür. Bir geri soğutucu düzeneği yardımıyla, ısıtılarak, damla damla su ilave edilir. Bulanma olmayıncaya kadar su ilavesine devam edilir ve 20 dakika kaynatılır. Soğuduktan sonra çöken sarı renkli madde süzülür. Asetik asitten kristallendirilir. Erime noktası: 210 °C'dir [2].



2.3. Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar

- Shimadzu 435 V-04 model IR Spektrofotometresi
- Buchi RE 111 marka rotovapor
- Buchi 510 Erime noktası cihazı
- DC Alufolien Kieselgel 60 1254 Merck TLC levhaları
- Nüve marka FN-500 model etüv (0-300 °C)
- Isıtıcıli magnetik karıştırıcı
- Su banyosu (0-100 °C)
- R 17 Cot Marka karıştırıcı
- Vakum pompası
- EA 1108 CHNS-O marka element analiz cihazı
- Camag marka UV lambası.
- Gemini-varian 200 MHz ¹H-NMR
- " " ¹³C-NMR

2.4. Deneylerde Kullanılan Yöntem

Reaksiyonlar, reaktiflerin ya etüvde sabit sıcaklıkta direk etkileştirilmesi, ya da çözücü ortamında kaynatılması ile yapıldı. Reaksiyonların ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Gerekteğinde çözücü rotovapor'dan atıldı. Kristallerdirme metodu ile saflaştırma işlemi yapıldı. Elde edilen maddelerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları yardımı ile belirlenmeye çalışıldı.



BÖLÜM III

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu kısımda yapılan çalışmalarda reaksiyon şartlarını belirlemek için, genel olarak tüm organik reaksiyonlarda dikkate alınan sıcaklık, zaman ve çözücü gibi faktörleri değiştirilmek suretiyle çalışmalar yapıldı. Neticede birbirinden farklı olan yeni maddeler literatüre kazandırıldı.

3.1. (2) Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu

Bilindiği gibi kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir. Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler gözönüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle en uygun reaksiyon şartları belirlenmeye çalışıldı. (2) bileşiği ile dibenzoilmetanın reaksiyonunda (1:1) oranında alınarak benzen, toluen, ksilen gibi değişik çözücüler kullanılarak sıcaklık ve zaman taramaları yapıldı. Reaksiyonun gidişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Söz konusu çözücü ortamlarında yapılan reaksiyonlardan bir sonuç alınamaması üzerine, çözücüsüz ortamda direkt reaksiyon denemeleri yapıldı. En uygun sıcaklığın 100-110 °C olduğu belirlendi. Başlangıç maddelerinden (1:4) mol oranında alınarak temiz bir balonda, homojen bir şekilde karıştırıldı. p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde, 115 °C'ye ayarlanmış etüvde 40 dak ısıtıldı. Süre tamamlanınca etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan yağmsı ürün, susuz dietiletere alındı. 3-4 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılarak, bir kısım safsızlığın çözelti fazına geçmesi sağlandı. Çöken ham ürün süzüldü ve çeşitli çözücüler dene-

nerek kristallendirilmeye çalışıldı. Kristallendirme için en uygun çözücünün etil alkol olduğu tespit edildikten sonra, madde etil alkolde kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tetkiklerinden sonra yeni ürünün elementel analizi yapıldı. Tezin bulgular bölümünde sunulan elementel analiz sonuçlarına göre, sentez edilen bu bileşiğin (ZÖ1) kapalı formülünün $C_{32}H_{23}N_3O_3$ şeklinde 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 alınan spektrumların değerlendirilmesinde IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan faydalanılmıştır [44, 45,46].

Şekil 3.1'de görülen (ZÖ1) bileşiğinin IR spektrumunun; hidrojen gerilme bölgesinde $3500-3350\text{ cm}^{-1}$ arası -NH bağının gerilme titreşimini göstermektedir. $3200-3150\text{ cm}^{-1}$ deki band -C=CH gerilme titreşimlerine aittir. $3000-3050\text{ cm}^{-1}$ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. Oksijen kükürtten daha çok elektronegatif ve atom çapı daha küçük olduğundan (C=O) grubu C=S grubundan daha büyük dalga sayısında pik verir. 1690 cm^{-1} deki şiddetli pik moleküldeki karbonil gruplarına aittir. 1600 cm^{-1} deki pik aromatik halkaların C=C ve C=N gerilme titreşimlerine karşılıktır. $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ise aromatik halka iskelet titreşimine aittir. Ayrıca spektrumun parmak izi bölgesinde $800-660\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinde moleküldeki pirimidin iskeletine ait titreşimleri temsil ettiği IR korelasyon tabloları yardımıyla anlaşıldı.

Şekil 3.2'de verilen 200 MHz 'lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, (ZÖ1) bileşiği CDCl_3 'de çözülerek alınmıştır. Spektrumun incelenerek yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve ilgili kitaplardan yararlanılmıştır [44,45,46,47,48,49]. Referans madde olarak TMS kullanılmış olup, kimyasal kayma değerleri δ =ppm ölçü birimindedir. Bilindiği gibi aromatik bileşikler magnetik anizotropi özelliği gösterirler. Bu durum çift bağlardaki elektron akımları sonucu ortaya çıkar. Aromatik, olefinik, asetilenik ve karbonil grubuna bağlı protonların kimyasal kaymaları (δ =ppm), bu tür perdeleme ile açıklanır. Bu nedenle aromatik protonlar, 6-9 ppm değerleri arasında çıkabilir. Söz konusu bileşiğe ait sinyallerin kimyasal kayma değerleri, elektronegativite ve anizotropik etkiler gözönüne alınarak şu şekilde yorumlandı. (ZÖ1) bileşiğinin spektrumundaki δ =6.67-7.85 ppm arasındaki pik grubu bileşikteki elektron yoğunlukları farklı olan fenil grupları protonlarına ve pirimidin halkası protonuna aittir. Hangi pikin, hangi fenil grubuna ait olduğunu tespit etmek zordur. Sırasıyla δ =5.82-5.99 ppm arasındaki dublet pikler -NH ve C=CH protonlarına aittir.

Eğer etkileşen iki protonun rezonans frekansları birbirine yakın ise bu iki proton A ve B ile gösterilir. Protonlar arasında kimyasal kayma farkı çok fazla ise protonların biri A, diğeri X ile gösterilir. Bu iki protonun oluşturduğu spin sistemlerine AB ve AX sistemi denir. İki protonun rezonans frekansı birbirine yaklaşıncaya veya $\Delta\delta / J$ değeri 10'un altına düşerse oluşan sistem AB sistemidir. AB sistemleri dört çizgiden oluşur. Bu çizgi şiddetleri birbirine eşit değildir. Dıştaki çizgiler içteki çizgilere göre daha küçüktür. Etkileşen protonların kimyasal kayma değerleri birbirine yaklaştıkça dıştaki çizgilerin şiddeti küçülür, içteki çizgilerin şiddeti artar [47].

(ZÖ1) bileşiğinde $\delta=5.81$ ile 5.99 ppm arasındaki pikler AB (çatı sistemi) sistemini oluşturur. Spektrumda görülen iki tane ikili pik bileşimimizde bulunan =CH ve -NH protonlarına aittir. $\delta=5.96$ ppm'de görülen pik azota bağlı protonu, $\delta=5.85$ ppm'de görülen ise =CH protonuna aittir. Pik yükseklikleri toplamı 4 mm olup, iki protona karşılık gelmektedir. $\delta=1.6$ ppm'deki pikin çözücü olarak kullanılan $CDCl_3$ 'deki sudan kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumdaki integral alanları karşılaştırılarak orantı ile bulunan proton sayıları elementel analiz ile uyum içindedir.

δ =ppm	:	6.67-7.85	5.99-5.85
Proton sayısı :		21	2

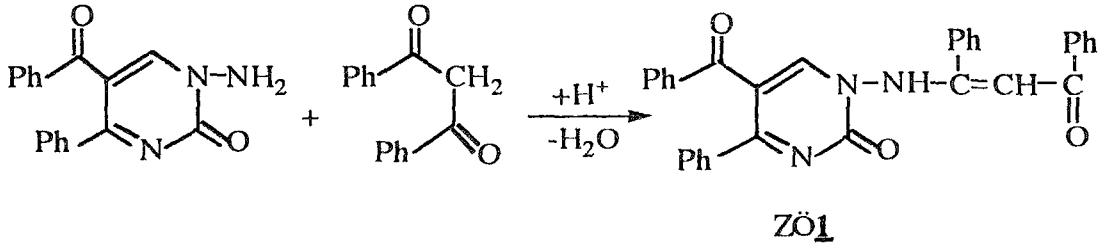
(ZÖ1) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu, Şekil 3.3'te görülmektedir. Karbonun kimyasal kayması, C'nun hibritleşmesine ve çevresine bağlıdır. C'nun bağlı olduğu atom veya gruplar değiştiğinde, sinyalin gözlenme yerleri de değişecektir. 1H -NMR'ında yapısı kesin açıklanamayan bileşikler bu tekniğin yardımıyla net açıklanabilmektedir. Aromatik C'lar (alken C'ları gibi) $\delta=110-150$ ppm arasında soğurma yaparlar. Substitue aril karbonunun absorpsiyonu, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır ve pik şiddeti düşüktür. Alkil grupları $\delta=0-70$ ppm arasında, karbonil bileşikleri ise $\delta=160-250$ ppm'de sinyal verirler. Karbonil grubu üzerinde elektron yoğunluğunu artıran her fonksiyonlu grup, kimyasal kaymanın azalmasına sebep olur. Yani TMS'ye yakın çıkar. Sentezlediğimiz bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarının yorumu yapılırken, benzer yapıda olan bileşiklerdeki C'ların kimyasal kayma değerleri literatürlerden çıkarılmıştır. Ayrıca, ^{13}C -NMR kimyasal tablolarından da yararlanılmıştır [44,45,46].

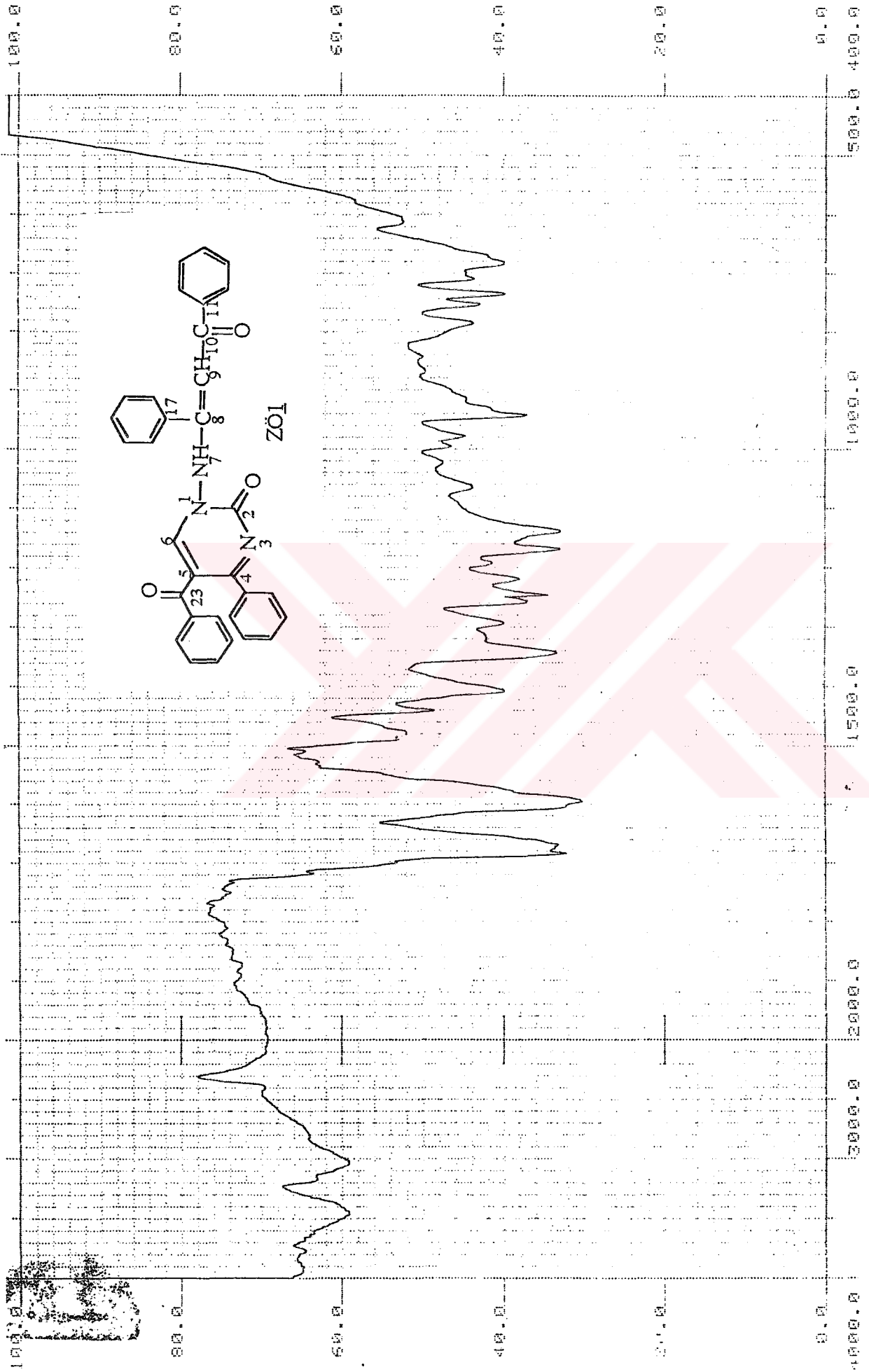
(ZÖ1) bileşiğinin spektrumunun analizi, C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir:

C ₂	160.05 ppm (singlet)	C ₄	148.37 ppm (s)
C ₈	58.69 (s)	C ₉	64.91 (s)
C ₁₀	196.59 (s)	C ₂₃	196.94 (s)

129.12 ile 148.79 ppm arasındaki pikler aromatik karbonlara ve pirimidin halkasındaki karbonlara aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında, (ZÖ1) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, bu bileşik IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-fenil-2-benzoiletan şeklinde adlandırıldı.





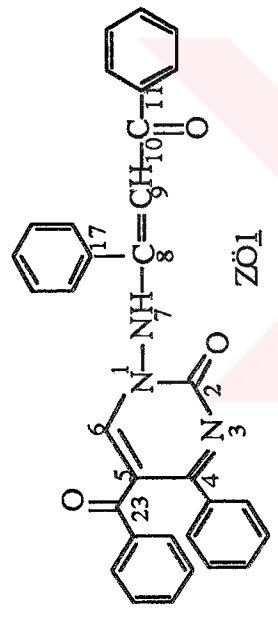
Şekil.3.1. ZÖ1 Bileşiğinin IR Spektrogramu

#EL= 1765.6 REF= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	5904.3	135.946	25.153
02	5906.8	195.598	31.583
03	6045.0	160.054	31.984
04	7482.7	148.752	33.519
05	7947.1	140.130	37.532
06	6319.8	137.539	37.148
07	6817.8	135.075	59.684
08	5782.9	135.075	31.645
09	5781.1	132.252	64.917
10	6578.2	132.795	59.695
11	6558.3	132.389	66.753
12	5648.8	132.049	39.285
13	6590.5	131.952	159.251
14	5585.4	130.951	131.683
15	5681.8	130.878	130.917
16	5568.9	130.821	134.187
17	6553.7	130.439	164.871
18	5565.4	130.372	151.984
19	5515.8	129.565	135.219
20	5493.6	129.125	127.248
21	5509.5	109.277	31.549
22	4003.5	78.610	659.466
23	2891.6	78.174	31.209
24	5571.6	78.575	527.238
25	1939.7	78.241	627.678
26	3241.2	56.440	84.846
27	2861.8	56.899	57.193



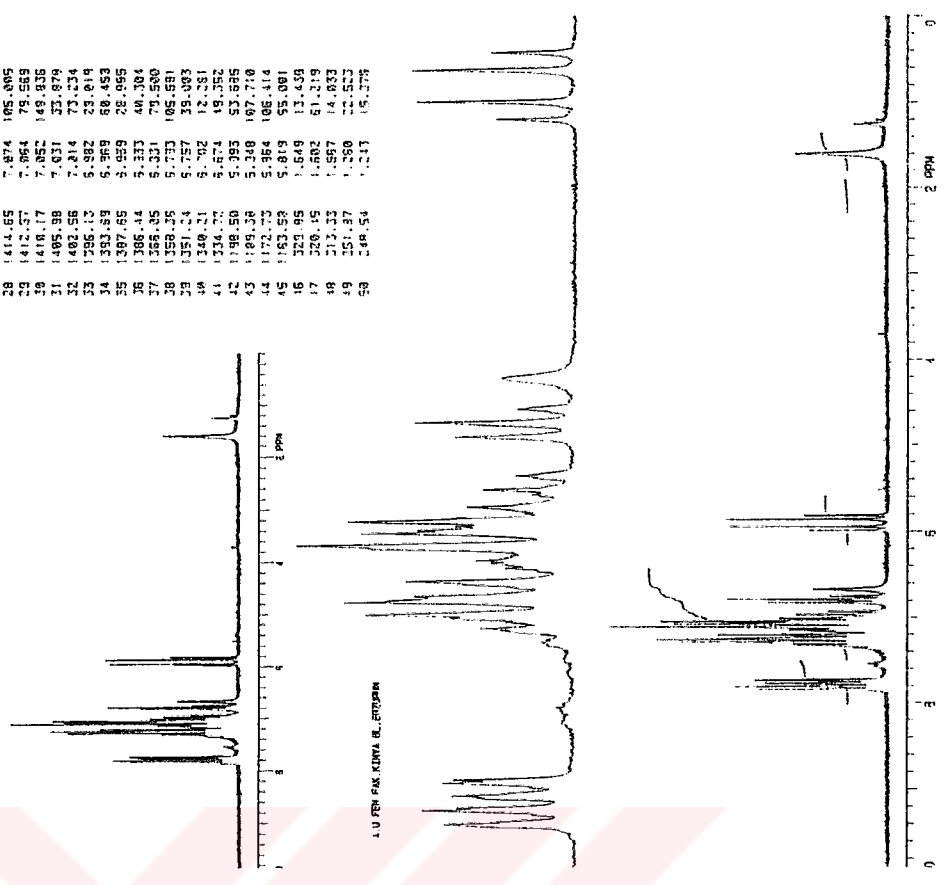
1.0 PPM PAK KUMVA DL. ERZURUM



ZÖ1

Şekil.3.3. ZÖ1 Bileşiminin ¹³C-NMR Spektrumu

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	5659.59	7.949	87.905
02	5664.30	7.623	30.298
03	5652.21	7.814	100.256
04	5650.92	7.806	77.912
05	5654.69	7.774	91.075
06	5653.94	7.758	43.714
07	5650.28	7.752	70.938
08	5648.18	7.722	47.266
09	5648.13	7.733	90.528
10	5608.46	7.543	13.600
11	4795.87	7.379	18.584
12	4473.31	7.370	23.296
13	4473.00	7.354	20.105
14	4666.58	7.374	62.103
15	4653.12	7.317	93.703
16	4611.27	7.388	81.388
17	4591.58	7.538	137.257
18	4522.98	7.554	180.444
19	4511.48	7.559	122.117
20	4449.28	7.577	184.428
21	4441.59	7.509	118.733
22	4334.55	7.174	48.779
23	4332.15	7.182	55.294
24	4308.49	7.153	68.430
25	4288.29	7.142	43.795
26	4222.21	7.114	184.193
27	4415.24	7.082	140.210
28	414.55	7.874	105.005
29	412.37	7.954	79.589
30	410.17	7.952	149.836
31	405.99	7.031	33.874
32	402.56	7.814	73.234
33	395.13	5.882	23.014
34	393.89	5.969	68.453
35	387.65	5.959	28.965
36	386.44	5.333	40.304
37	366.85	5.331	79.500
38	358.25	5.733	105.681
39	351.24	5.757	39.003
40	348.21	5.702	12.251
41	334.72	5.674	49.352
42	198.50	5.995	53.695
43	189.26	5.340	187.710
44	172.73	5.364	106.314
45	163.23	5.819	55.081
46	323.85	1.649	13.439
47	320.15	1.602	61.219
48	213.23	1.557	14.033
49	151.87	1.280	22.523
50	249.54	1.213	15.275



Şekil.3.2. ZÖ1 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu

3.2. (3) Bileşiğinin Dibenzoilmetan ile Reaksiyonu

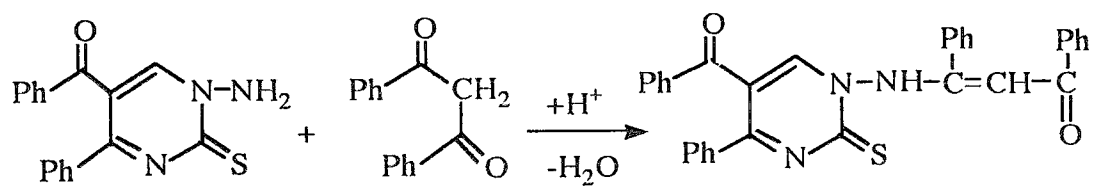
Daha önceki (2) için yapılan çalışmalar gözönünde tutularak bir seri denemeler yapıldı ve (ZÖ1) bileşiğine benzer şekilde başlangıç maddelerinden (1:4) mol oranında alındı. Homojen bir şekilde karıştırılan maddeler, p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde şilifli bir balonda, CaCl₂ başlığı takılarak 115 °C'ye ayarlanmış etüvde 3 saat bekletildi. Süre tamamlanınca etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Susuz dietileter ilave edilerek, magnetik karıştırıcıda 3-4 saat karıştırıldı. Elde edilen ham ürün n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası işlemlerinden sonra elde edilen ürünün (ZÖ2) başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ2) kapalı formülününün C₃₂H₂₃N₃O₂S şeklinde olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.4'te (ZÖ2) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Hidrojen gerilme bölgesinde 3020 cm⁻¹ deki pik aromatik gerilme titreşimlerine aittir. 3400 cm⁻¹ deki keskin band -NH gerilme bandıdır. 1660-1620 cm⁻¹ ve 1220 cm⁻¹ deki şiddetli pikler ise sırasıyla karbonil ve tiyokarbonil gruplarının gerilme titreşimleridir. 1600 cm⁻¹ deki pik aromatik halkadaki C=C ve C=N bağlarının gerilme titreşimini gösterir. 1520-1450 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimini gösterir. 680-760 cm⁻¹ arasındaki pik grubu moleküldeki pirimidin iskeleti titreşimlerini temsil eder.

Şekil 3.5'te görülen (ZÖ2) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde δ =6.66-7.70 ppm'deki multiple pikler aromatik halka protonlarını gösterir. Alan şiddetleri toplamı 981.662 birim olup, pik yüksekliği 40 mm'dir. 40:21=1.9 mm bir protona karşılık gelir. δ =5.85-5.89 ve δ =5.71-5.76 ppm arasındaki dublet pikler sırasıyla =CH ve -NH protonlarına aittir. (ZÖ2) bileşiğinde de, yine (ZÖ1) bileşiğinde görülen AB (çatı sistemi) görülmektedir [47]. Pik yüksekliği 4 mm olup, 4:1.9-2.1 protona karşılık gelmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayısı, elementel analiz ile uyum içindedir.

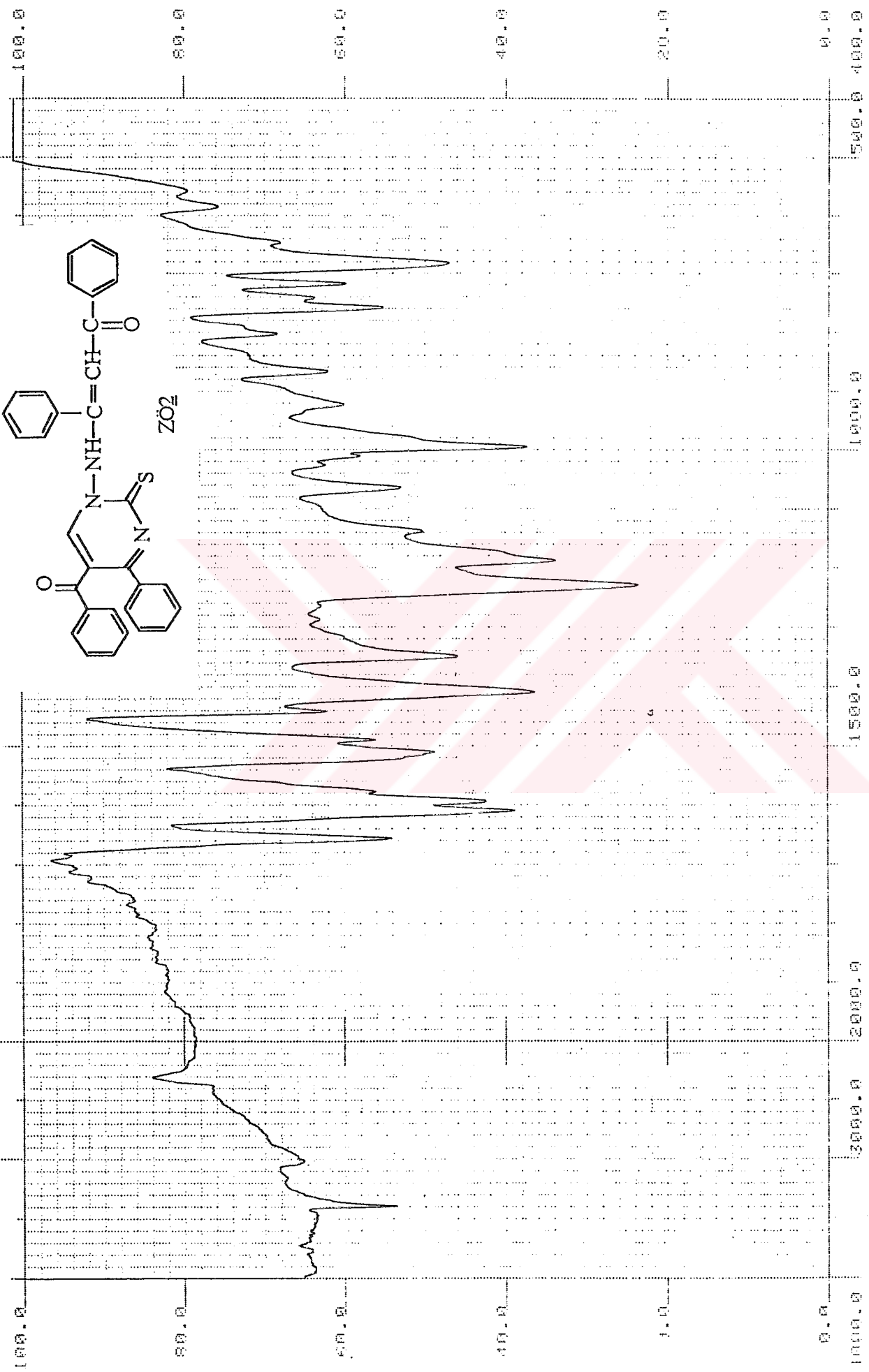
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	5.71-5.89	6.66-7.70
İntegrasyon (proton sayısı) :	2	21

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında, (ZÖ2) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-fenil-2-benzoiletan şeklinde adlandırıldı.

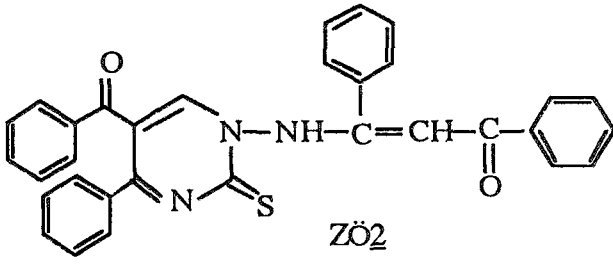


ZÖ2



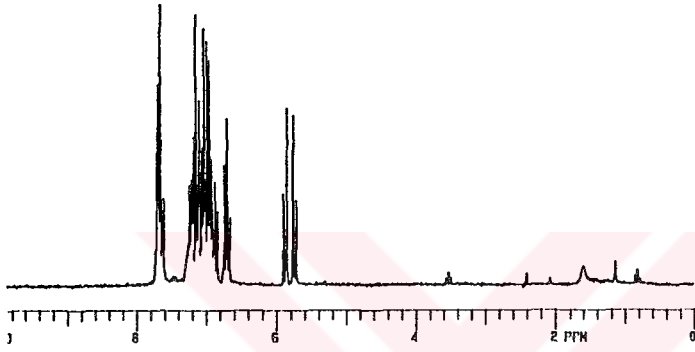


Şekil.3.4. ZÖ2 Bileşiminin IR Spektrumu

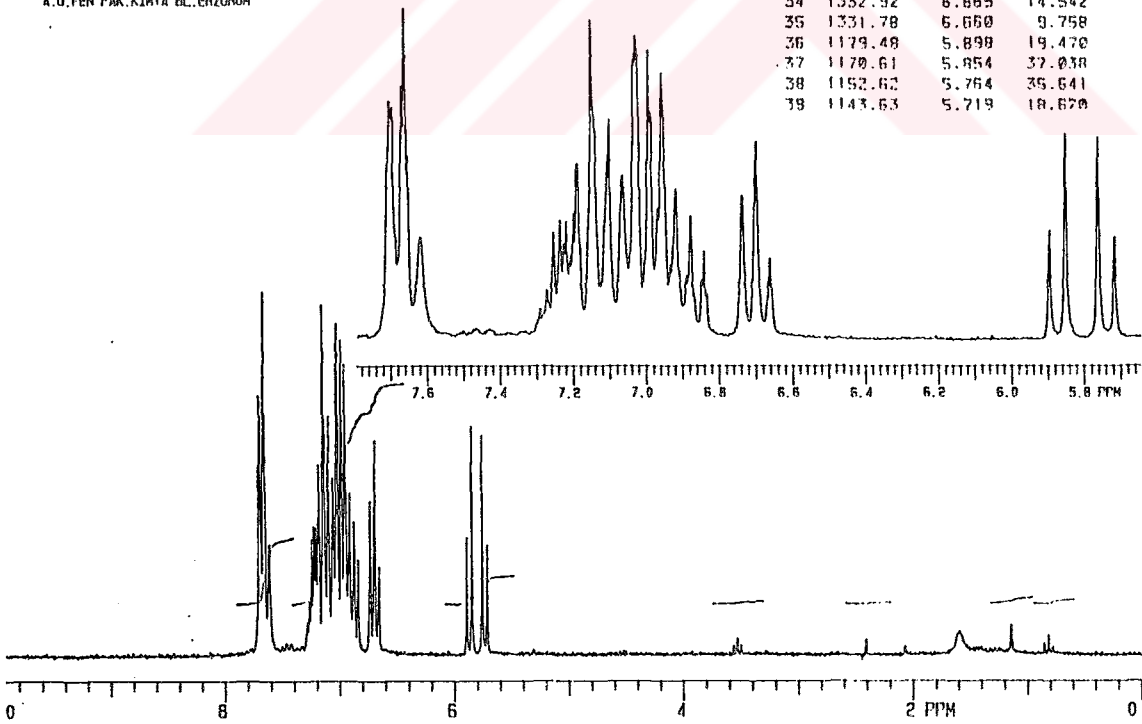


A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR 1H- 5.41
REF. 415.8 REF. 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1541.22	7.707	42.389
02	1539.63	7.699	42.523
03	1534.42	7.673	45.214
04	1532.75	7.665	59.140
05	1531.04	7.656	32.296
06	1524.08	7.621	18.198
07	1458.60	7.294	5.682
08	1454.85	7.275	8.880
09	1451.19	7.257	18.997
10	1447.61	7.239	21.162
11	1445.62	7.229	17.138
12	1444.23	7.222	20.890
13	1440.24	7.202	22.441
14	1430.01	7.191	30.998
15	1430.56	7.154	58.016
16	1428.48	7.143	35.771
17	1420.87	7.105	39.162
18	1413.14	7.067	28.924
19	1407.24	7.037	50.333
20	1405.32	7.027	51.661
21	1399.22	6.997	50.823
22	1397.88	6.990	41.178
23	1394.21	6.972	23.699
24	1391.05	6.960	46.970
25	1387.13	6.937	13.368
26	1384.16	6.922	26.542
27	1378.10	6.891	11.724
28	1376.74	6.880	21.792
29	1369.83	6.850	10.759
30	1368.45	6.843	15.792
31	1366.94	6.836	8.095
32	1347.90	6.740	25.247
33	1340.16	6.702	34.876
34	1332.92	6.665	14.542
35	1331.78	6.660	9.758
36	1179.48	5.898	19.470
37	1170.61	5.854	37.038
38	1152.62	5.764	35.641
39	1143.63	5.719	18.620



A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM



Şekil.3.5. ZÖ2 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.3. (2) Bileşiğinin Di (p-metoksibenzoil) metan ile Reaksiyonu

Di (p-metoksibenzoil) metanın' da, dibenzoilmetan gibi davranabileceği düşünülerek, benzer şekilde direk reaksiyon denemesi yapıldı. (1:4) mol oranında alınan maddeler, p-toluen sulfonik asit katalizörü katılarak homojen hale getirildikten sonra, sabit sıcaklıkta 115 °C'de 2 saat ısıtılarak, reaksiyon yapıldı. Oda sıcaklığında soğutuldu. Soğumuş ürünler karışımına dietileter ilave edilerek, magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Bir kısım safsızlıklardan temizlenen ham ürün, n-butanoldan kristallendirildi. TLC ile başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşılan ürünün, IR spektrumu değerlendirilmesi ve erime noktası tayini ile sonuç doğrulandı. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ3), kapalı formülünün $C_{34}H_{27}N_3O_5$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.6'da (ZÖ3) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Bileşikteki N-H gerilme titreşimi $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş band şeklinde yer almaktadır. $3100-3050\text{ cm}^{-1}$ deki geniş pik aromatik C-H gerilme titreşimlerine, yani moleküldeki fenil gruplarına, $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf pik metoksi gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil gruplarına ait pikler sırasıyla 1710 cm^{-1} de halka karbonil grubu, 1650 cm^{-1} de metoksi grubu karbonili ve benzoil grubu karboniline ait olacağı IR korelasyon tabloları yardımıyla belirlendi [44,46,50]. Aromatik halkalardaki C=C gerilme titreşimleri $1600-1580\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli band ile bu halkaların iskelet titreşimleri ise $1510-1430\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar ile temsil edilmektedir. $1150-1260\text{ cm}^{-1}$ deki piklerde sırasıyla C-O-C bağlarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. $900-760\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandlar ise pirimidin iskeletine ait titreşimlerdir.

Bileşiğin yapısını aydınlatmak için $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrometrik yöntemleri kullanıldı. DMSO'da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 3.7'de görülmektedir. Spektrumda $\delta=3.66-3.71\text{ ppm}$ 'da görülen iki pik, moleküldeki metoksi gruplarına aittir. Pik yüksekliği 15 mm olup, 6 protona karşılık gelmektedir. $\delta=6.62-6.67\text{ ppm}$ 'de =CH piki, $\delta=6.88-6.92\text{ ppm}$ 'de -NH piki görülmektedir. Bu spektrumda da daha önceki spektrumlarda olduğu gibi AB sistemi (çatı sistemi) görülmektedir. -NH ve =CH protonları birbirleri ile etkileşerek dublete yarılmışlardır. $\delta=7.04-7.52\text{ ppm}$ arasındaki multiple pikler aromatik halka protonlarını göstermektedir. Pik yüksekliği 42 mm olup, 42:19=2.21 mm bir protona karşılık gelmektedir. Bu piklerin alan şiddetleri toplam 690.21 birimdir. Bileşiğin yapısında toplam 27 proton vardır. Bu da, elementel analiz sonucu bulunan proton sayısına eşittir. Kimyasal kayma değerlerine karşılık gelen proton sayıları aşağıda toplu halde gösterilmiştir.

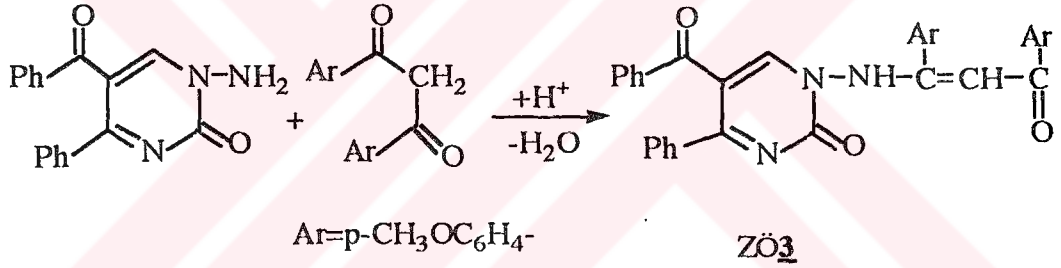
Kimyasal Kayma (δ =ppm) : 3.66-3.71 7.04-7.52 6.62-6.92
 İntegrasyon (proton sayısı) : 6 19 2

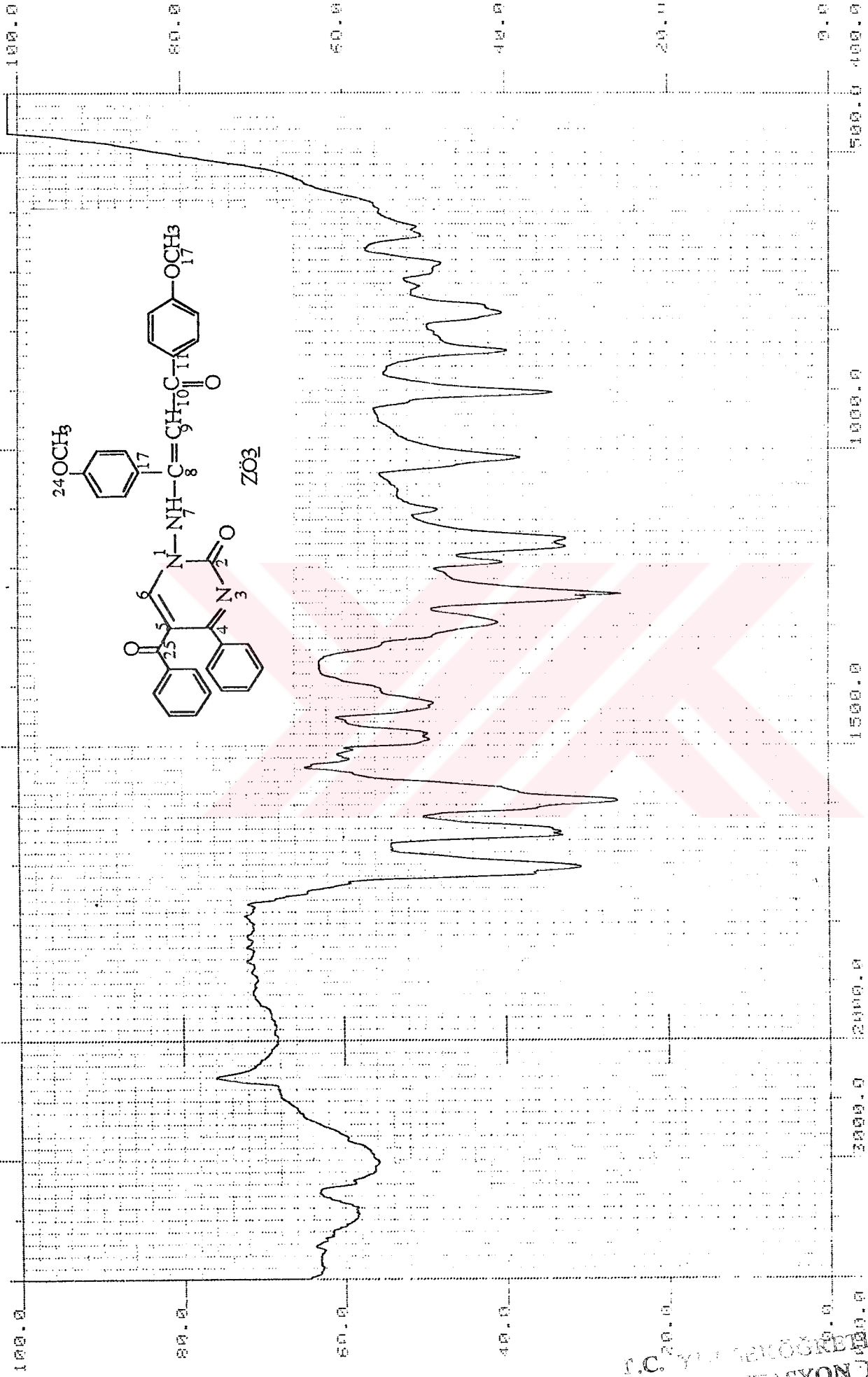
(ZÖ3) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu ise Şekil 3.8'de görülmektedir. Spektrumun yorumu C' atomlarının numaralarına göre aşağıda yer almaktadır:

C ₂ 164.81 ppm (s)	C ₅ 161.64 ppm (s)	C ₆ 155.43 ppm (s)
C ₄ 146.43 ppm (s)	C ₂₅ 193.08 ppm (s)	C ₂₄ 56.96 ppm (s)
C ₁₇ 57.10 ppm (s)	C ₁₀ 190.93 ppm (s)	

109.69-141.88 ppm arasındaki piklerin, diğer C atomlarına ait olduğu düşünülmektedir.

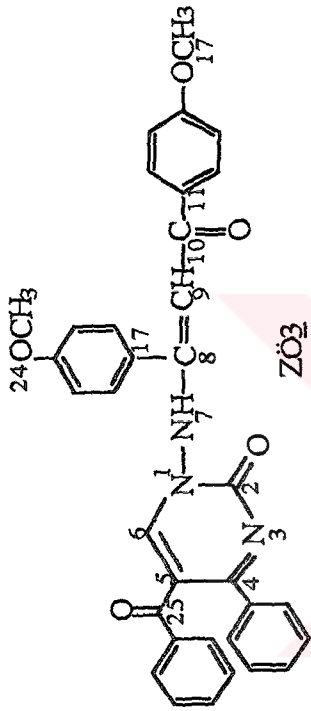
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ3) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil -2- okso - 1,2 - dihidro - pirimidinil-amino) - 1 - p-metoksifenil - 2-p- metoksibenzoiletan şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.6. Z03 Bileşiğinin IR Spektrumu

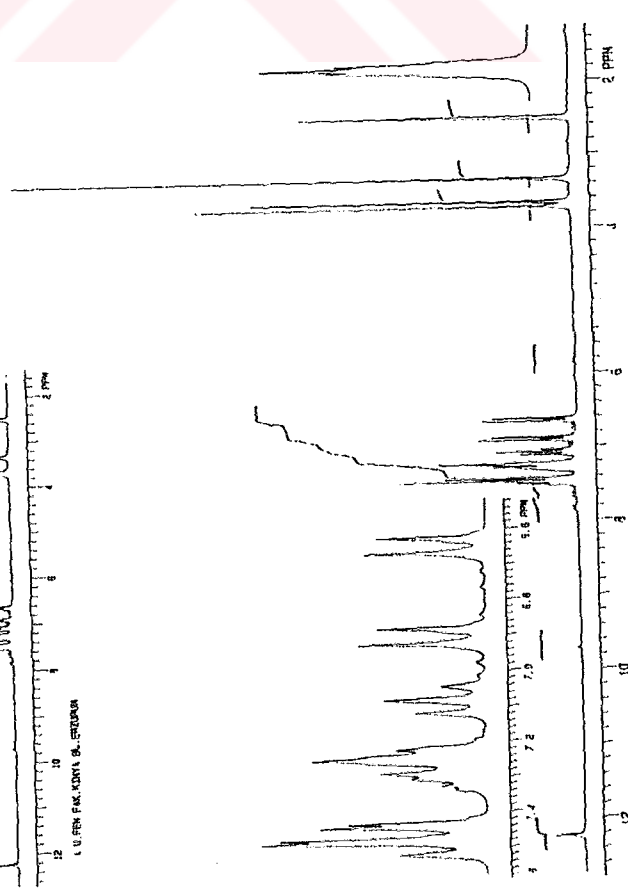
43	82866.4	164.814	42.931
84	81239.1	161.845	36.536
85	78151.9	155.438	25.352
88	73844.1	146.435	34.745
87	72239.0	143.747	36.478
88	71446.1	141.885	27.238
89	69599.6	138.331	35.888
10	67868.3	134.548	36.214
11	67181.2	133.432	47.909
12	67101.2	133.432	74.981
13	66684.4	132.121	42.981
14	66271.8	131.676	37.681
15	65906.8	131.256	36.981
16	65595.8	130.866	90.518
17	65231.5	129.839	74.218
18	65181.0	129.157	77.628
19	65181.2	129.157	74.328
20	65221.7	129.174	80.383
21	65261.7	129.174	27.237
22	65261.7	129.174	55.578
23	65161.6	129.168	23.143
24	64711.8	127.185	46.658
25	64841.3	126.383	47.373
26	64461.3	124.659	67.322
27	64381.2	124.559	27.659
28	64361.3	124.276	286.619
29	64361.2	124.220	57.230
30	64361.1	124.220	413.395
31	63971.3	121.784	87.741
32	63884.1	121.443	465.186
33	62761.2	121.285	69.339
34	62651.2	121.325	413.232
35	62651.4	121.325	46.871
36	62642.1	121.325	46.608
37	62621.1	121.189	69.388



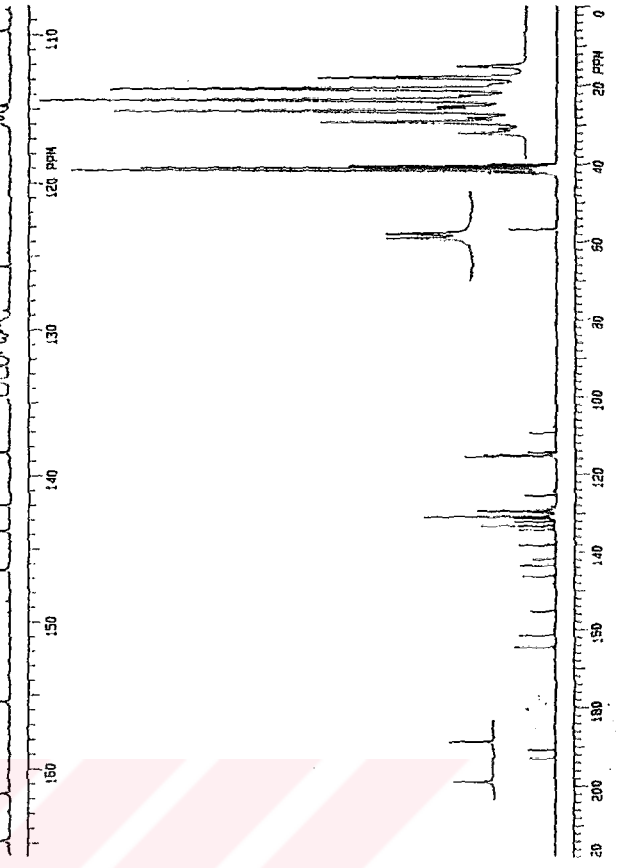
Z03

A.U.FEK FAK KIMYA BL. ERURUM
SPECTRAL LINES FOR THE 1H NMR
REF. 422.1 REP. 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
31	2450.36	12.253	13.134
32	1584.59	7.524	32.416
33	1457.58	7.183	98.496
34	1455.73	7.180	73.560
35	1458.51	7.145	58.492
36	1485.73	7.436	49.323
37	1487.89	7.348	12.437
38	1465.57	7.223	17.082
39	1461.66	7.209	27.683
40	1458.98	7.291	39.334
41	1458.18	7.252	62.423
42	1444.85	7.225	32.584
43	1424.89	7.121	25.740
44	1418.32	7.082	36.793
45	1405.88	7.046	16.657
46	1385.19	6.927	44.676
47	1376.40	6.893	39.417
48	1334.83	6.671	42.898
49	1325.20	6.627	36.188
50	146.59	2.722	169.621
51	146.15	2.781	12.386
52	731.32	3.668	146.235
53	683.82	3.458	219.637
54	594.89	2.625	94.214
55	593.24	2.616	121.383
56	591.45	2.598	88.425



Şekil.3.7. Z03 Bileşiminin 1H-NMR Spektrumu



Şekil.3.8. Z03 Bileşiminin 13C-NMR Spektrumu

3.4. (3) Bileşiğinin Di-(p-metoksibenzoil) metan İle Reaksiyonu

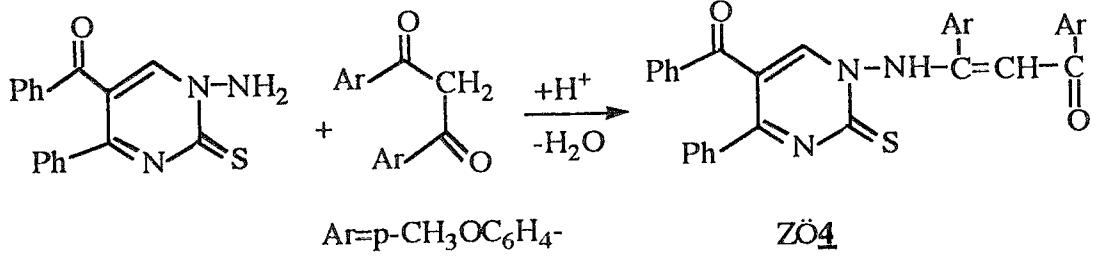
Bu çalışmamızda benzen, toluen, ksilen gibi çözücü ortamında reaksiyonun yapılması denendi. Fakat sonuç alınamadı. Bu nedenle (2) bileşiğinde olduğu gibi (1:4) mol oranında alınan maddeler, homojen hale getirilerek, bir balona konuldu. p-Toluen sulfonik asit katalizörü ilave edildi ve etüvde 115 °C'de 2 saat ısıtıldı. Etüvden alınan madde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edilerek 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen ham ürün, n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre (ZÖ4) bileşiğinin, kapalı formülünün $C_{34}H_{27}N_3O_4S$ olduğu anlaşıldı.

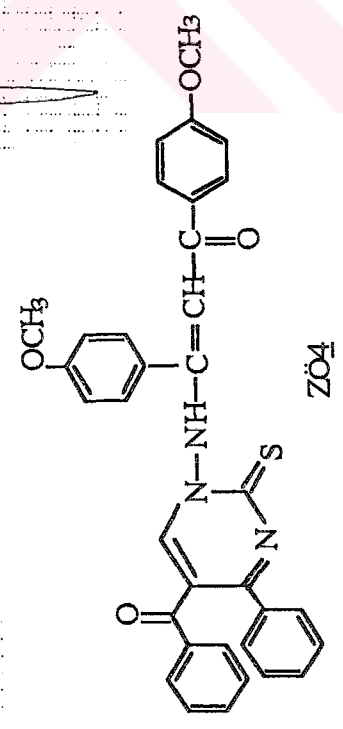
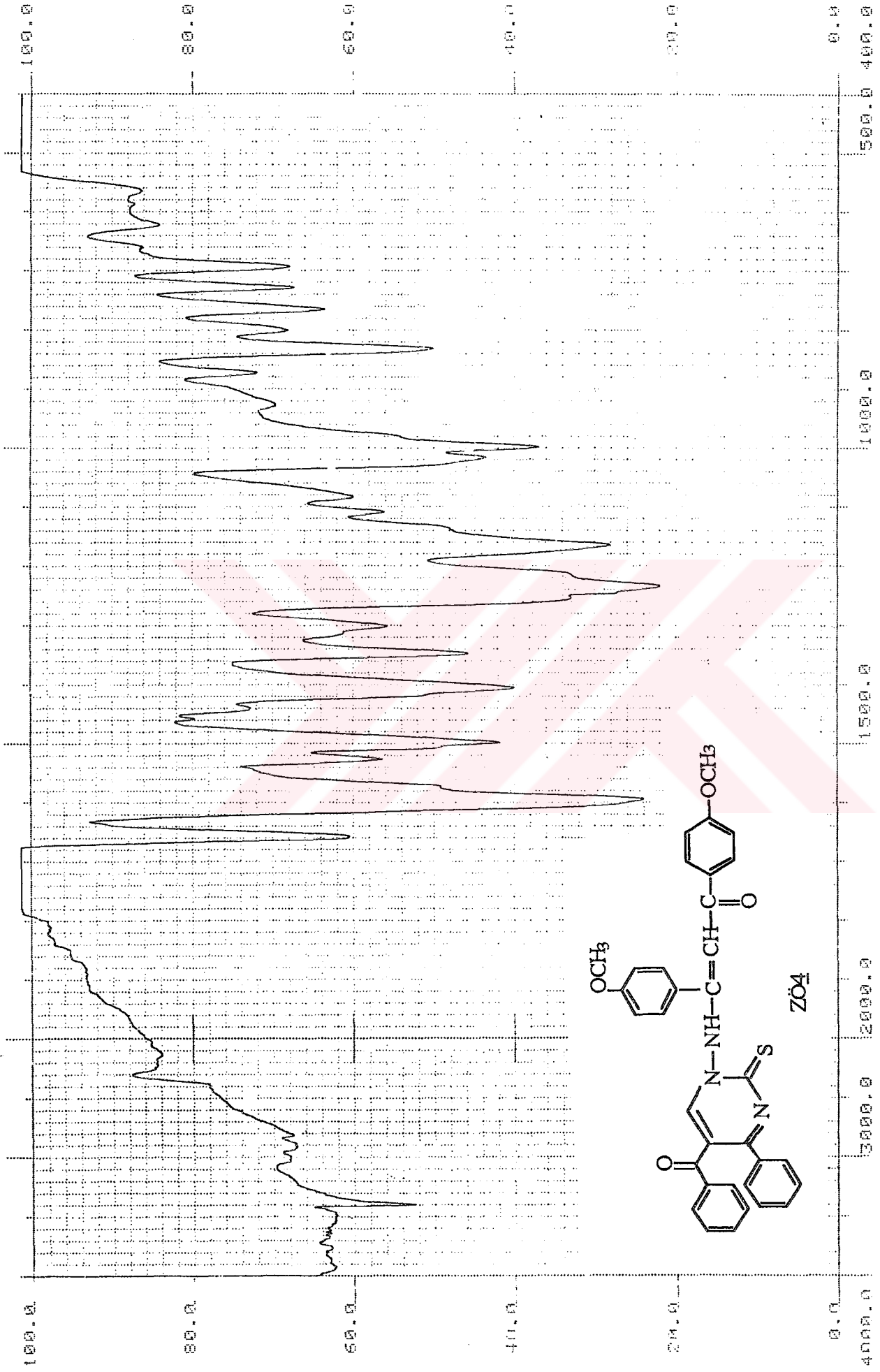
Şekil 3.9'da (ZÖ4) bileşiğinin KBr disk tekniği ile çekilmiş olan IR spektrumu görülmektedir. 3500-3400 cm^{-1} arasında NH gerilme titreşimi zayıf bir band halinde görülmektedir. 3050 cm^{-1} deki zayıf pik aromatik C-H gerilme titreşimini gösterir. 3000-2800 cm^{-1} arasındaki iki zayıf pik p-metoksifenil gruplarındaki C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1660 cm^{-1} deki keskin ve kuvvetli pik metoksi grubu karboniline ait, 1600 cm^{-1} de keskin ve kuvvetli pik pirimidin iskeletine bağlı karbonil gruplarının absorpsiyon pikleridir. 1530-1400 cm^{-1} deki pikler aromatik halka iskelet titreşimine ait piklerdir. 1350-1200 cm^{-1} arasındaki pikler sırasıyla C-O-C bağlarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleridir. C=S tiyokarbonil grubu ise 1160 cm^{-1} deki pik ile temsil edilmektedir. C=S grubu oksijenden daha az elektronegatif ve yarı çapı daha küçük olduğundan küçük dalga sayısında pik verir. 730-600 cm^{-1} arasındaki pikler pirimidin iskeletine ait titreşimlerdir.

(ZÖ4) bileşiğinin Şekil 3.10'da verilen 1H -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=3.61$ -3.66 ppm'deki pikler metil gruplarını gösterir. Alan şiddetleri toplamı 593.18 birim olup, pik yüksekliği 15 mm'dir. 15:6=2.5 mm 1 protona karşılık gelmektedir. $\delta=5.67$ -5.71 ppm'de=CH piki, $\delta=5.73$ -5.77 ppm'de -NH piki görülmektedir. Bu protonlar birbirini dublete yarımlardır. Bu spektrumda yine AB (çatı sistemi) sistemi görülmektedir. $\Delta \delta/J$ oranı 10'nun altındadır. Dıştaki çizgilerin şiddeti içteki çizgilerin şiddetinden küçüktür. $\delta=6.57$ -7.68 ppm arasında aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Pik yüksekliği 47 mm olup 47:2.5=19 protona karşılık gelmektedir. Kimyasal kayma değerlerine karşılık gelen proton sayıları aşağıda toplu halde gösterilmiştir.

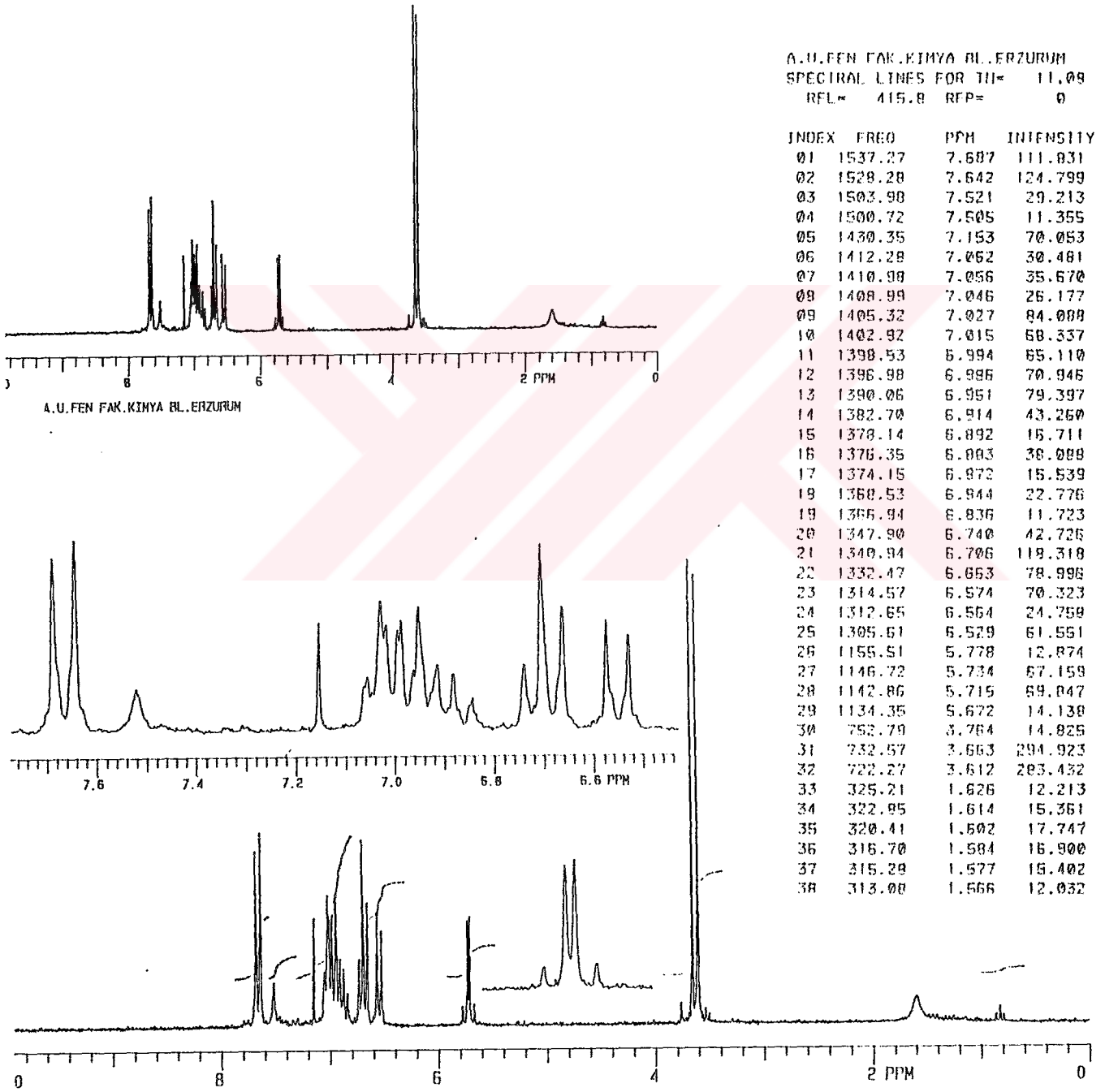
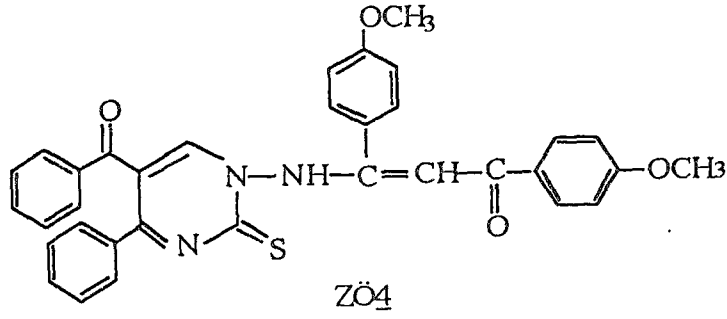
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	3.61-3.66	5.73-5.71	6.57-7.68
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	2	19

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ4) bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metoksifenil-2-p-metoksibenzoiletan şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.9. Z04 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil.3.10. ZÖ4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.5. (2) Bileşiğinin Asetilaseton ile Reaksiyonu

Burada (2) ve asetilaseton (1:3) mol oranlarında alınarak, benzen, toluen, ksilen çözücü ortamlarında, geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen ürünler TLC ile kontrol edildi. Ürün oluşmadığı anlaşıldı. Daha sonra asetilasetonun fazlası (1.5 ml) (1:30) alınarak etüvde 115 °C'de yarım saat sabit sıcaklıkta tutuldu. Asetilaseton rotovapordan atıldı. Madde dietiletere alındı. 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ham ürün n-butanolden kristallendirildi. TLC, erime noktası ve IR tayinlerinden sonra elde edilen ürünün başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre (ZÖ5) bileşiğinin kapalı formülünün $C_{22}H_{19}N_3O_3$ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3-11'de (ZÖ5) bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3500-3400 cm^{-1} arasındaki geniş band N-H gerilme titreşimini belirtir. 3200-3100 cm^{-1} arasındaki pik aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimine aittir. Çakışık olarak bulunmaktadır. 3050 cm^{-1} deki küçük pik, alifatik $-CH_3$ gruplarına ait C-H gerilme titreşimini gösterir. 1720-1690 cm^{-1} arasındaki yarılmış kuvvetli pik, karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikidir. 1620-1600 cm^{-1} deki pik aromatik halkalardaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. 1500-1400 cm^{-1} arasında aromatik halka iskelet titreşimine ait pikler görülmektedir. 1340-1240 cm^{-1} arasındaki orta şiddetteki bandlar CH_3 grupları için karakteristik eğilme titreşimlerini gösterir. 1140 cm^{-1} deki kuvvetli pik C-C eğilme iskelet titreşimlerine aittir. 800-690 cm^{-1} deki pikler pirimidin halkasına ait iskelet titreşimlerini gösterir.

(ZÖ5) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu şekil 3.12'de verilmiştir. $\delta=2.38$ ve 1.88 ppm'deki iki pik bileşikdeki iki $-CH_3$ grubu protonlarını gösterir [46,47]. $\delta=2.51$ ppm'deki pik DMSO'ya aittir. $\delta=3.35$ pik ise suya aittir. $\delta=4.32-5.31$ ppm'de sırasıyla =CH ve NH protonlarına ait iki dublet pik bulunmaktadır. Bunlar birbirini etkileşimle dublete yarımlardır. Pik yükseklikleri 4'er mm olup her biri bir protonu gösterir. $\delta=7.03-7.37$ ppm arasındaki multiple pikler, aromatik gruplara ait protonları gösterir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında, bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

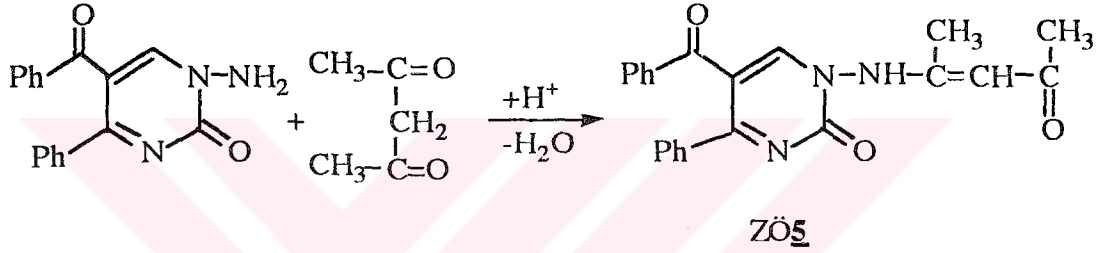
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	1.88-2.38	4.32-5.31	7.03-7.37
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	2	11

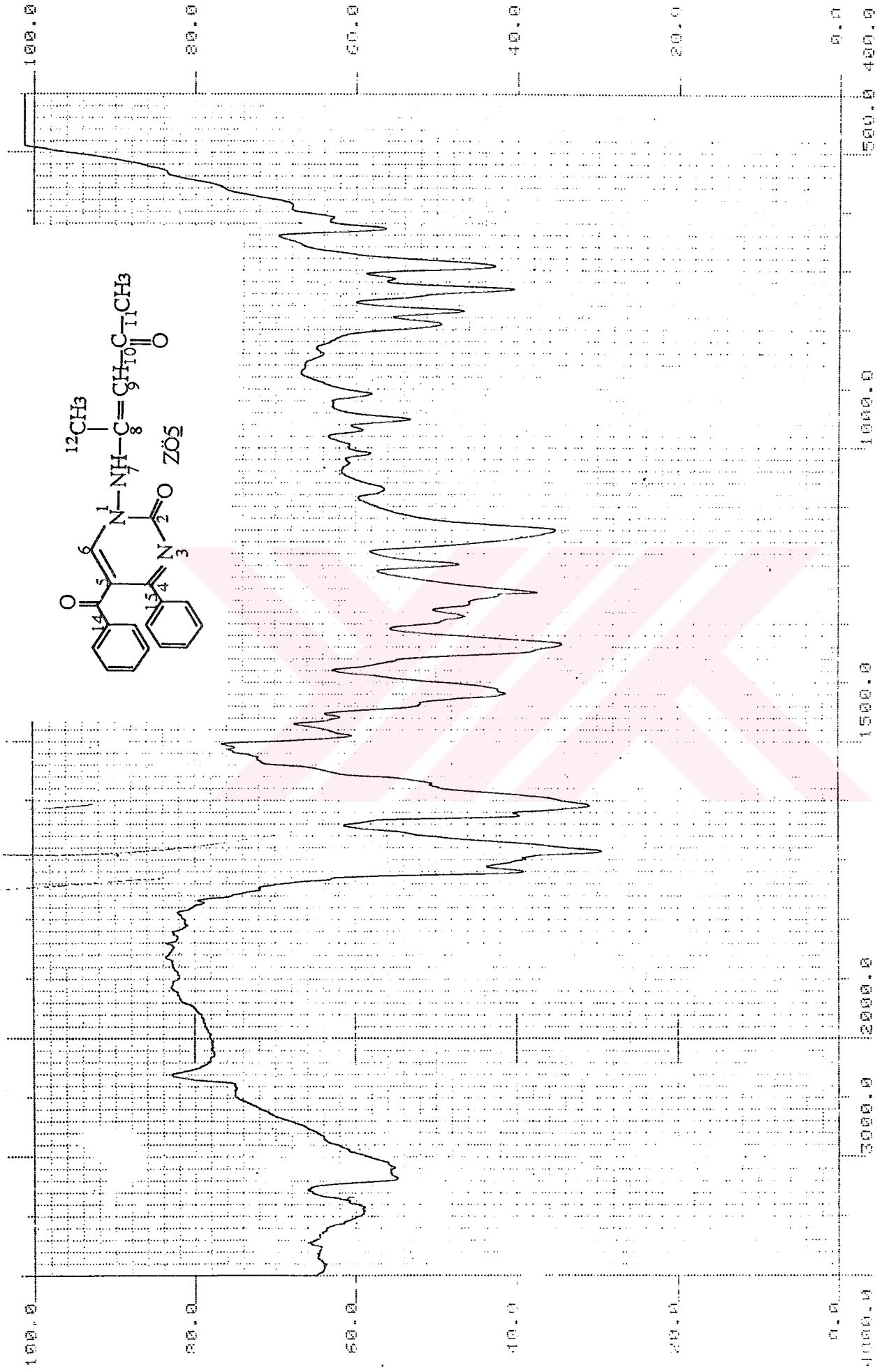
(ZÖ5)'in ^{13}C -NMR spektrumu şekil 3.13'te verilmiştir. Spektrumun analizi C atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir.

C ₂	156.81 ppm (singlet)	C ₄	148.68 ppm	(s)
C ₅	151.20 ppm	C ₆	141.04 ppm	(s)
C ₁₀	196.28 ppm	C ₁₁	33.05 ppm	(s)
C ₁₂	16.20 ppm	C ₁₃	205.51 ppm	(s)

Aromatik halka karbonları 110.08-134.48 ppm arasında bulunmaktadır. Bunları tek tek göstermek oldukça zordur.

Bu spektral ve analiz bilgileri ışığında (ZÖ5) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-metil-2-asetileten şeklinde adlandırıldı.

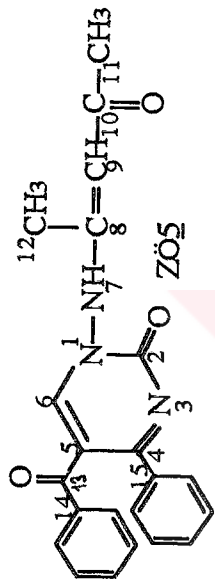




Şekil.3.11. ZÖŞ Bileşiğinin IR Spektrumu

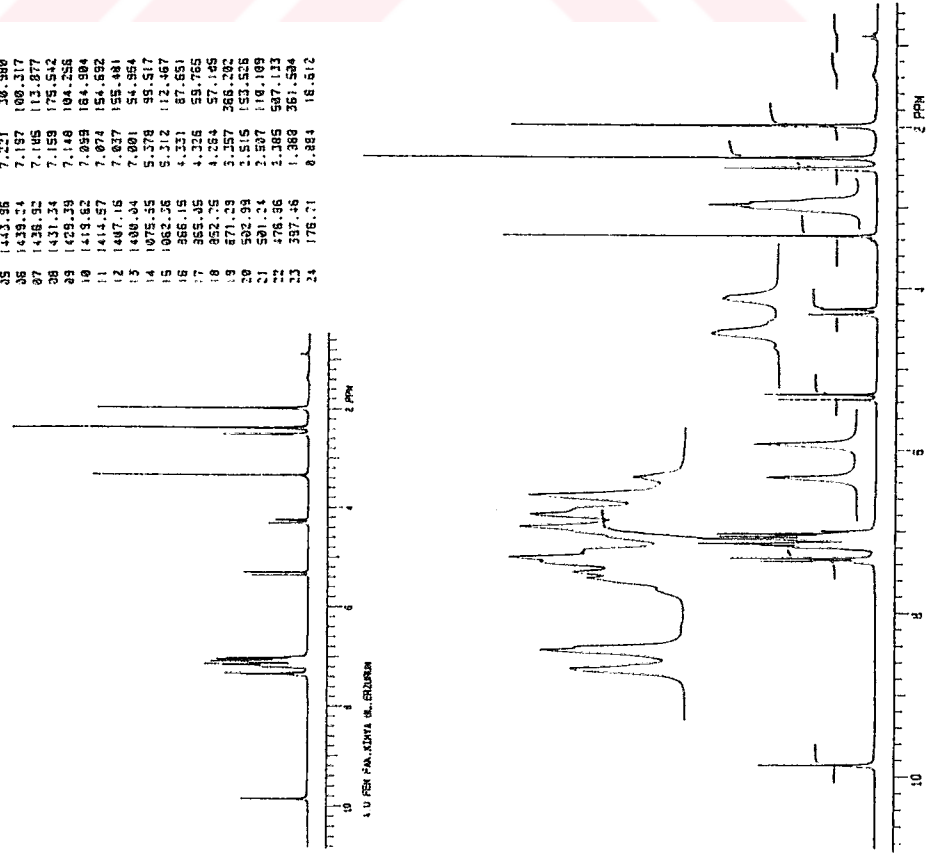
A.U.FEN FAK. KİMYA BÖLÜMÜ
SPECTRAL LINES FOR TH= 8.52
REF= 2036.2 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	10335.4	285.513	42.786
02	9971.1	196.287	35.556
03	7885.3	156.813	51.465
04	7683.8	151.290	42.271
05	7477.4	145.667	46.228
06	7082.9	141.042	48.373
07	5783.2	134.485	41.595
08	6678.5	132.801	41.387
09	6635.7	131.950	85.047
10	5626.2	131.762	48.786
11	5568.7	130.517	89.366
12	5511.1	129.473	86.218
13	6496.2	125.176	86.218
14	5536.2	119.867	43.999
15	3438.2	66.353	37.182
16	3201.0	63.852	43.634
17	2143.9	42.632	14.232
18	2122.3	42.213	45.989
19	2115.3	42.062	14.553
20	2101.8	41.795	91.328
21	2094.0	41.539	22.332
22	2089.8	41.375	106.779
23	2073.3	41.227	15.759
24	2053.8	40.950	96.680
25	2052.2	40.898	3.658
26	2036.9	40.543	45.009
27	2017.8	40.125	14.529
28	1682.2	33.852	46.182
29	814.9	15.201	42.587

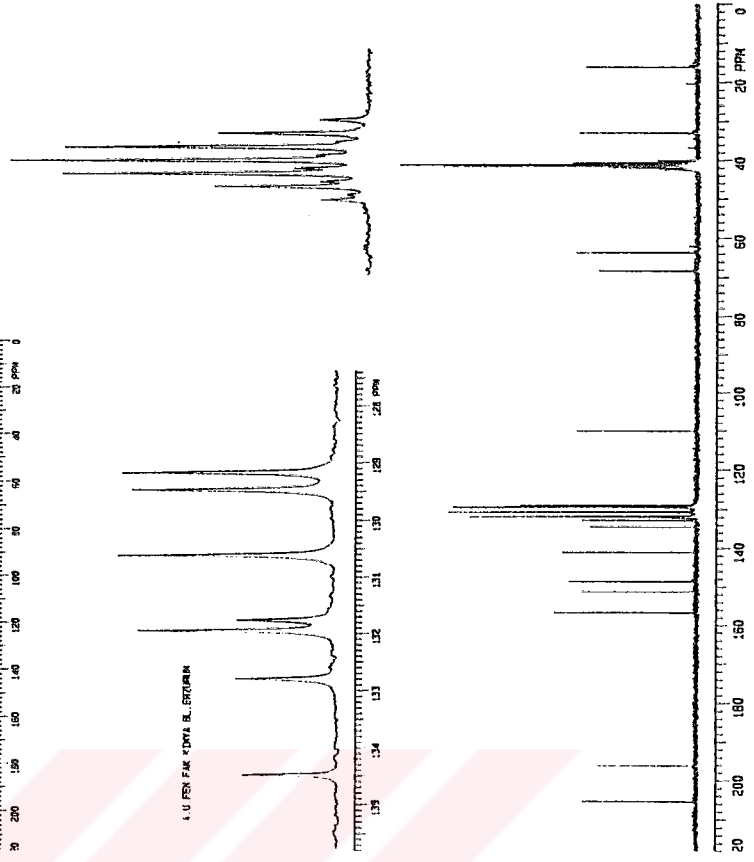


A.U.FEN FAK. KİMYA BÖLÜMÜ
SPECTRAL LINES FOR TH= 14.39
REF= 422.1 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1973.45	5.668	113.824
02	1474.03	7.371	115.111
03	1467.07	7.336	146.222
04	1465.69	7.329	110.234
05	1443.96	7.221	30.390
06	1439.24	7.197	100.317
07	1436.52	7.185	112.877
08	1431.34	7.159	175.542
09	1429.39	7.148	104.255
10	1413.62	7.089	184.904
11	1414.57	7.074	154.632
12	1407.16	7.037	155.481
13	1400.04	7.001	54.954
14	1075.55	5.378	95.517
15	1062.36	5.312	112.467
16	966.15	4.321	87.651
17	965.05	4.326	59.765
18	852.75	4.254	57.145
19	871.29	5.357	266.292
20	592.99	1.515	153.526
21	591.24	1.507	116.189
22	478.36	1.385	507.133
23	397.46	1.388	361.594
24	176.21	0.284	16.612



Şekil.3.12. ZÖŞ Bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu



Şekil.3.13. ZÖŞ Bileşiğinin 13C-NMR Spektrumu

3.6. (3) Bileşiğinin Asetilaseton İle Reaksiyonu

(2) Bileşiğinin asetilaseton ile reaksiyonu gerçekleştirildikten sonra, (3) bileşiğinin de asetilaseton ile aynı reaksiyonu vereceği düşüncesinden hareketle, (3)'ün asetilasetonla reaksiyonu denendi. Önceki denemelerimize benzer şekilde, asetilasetonun fazlasını (1.5 ml) alarak, p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde, etüvde sabit sıcaklıkta 115 °C'de 45 dak. tutuldu. Reaksiyon ürünleri oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve etere alındı. Çöken madde süzüldü. n-Butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, elde edilen ürünün saf ve başlangıç maddelerinden farklı olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ6), kapalı formülünün $C_{22}H_{19}N_3O_2S$ olduğu anlaşıldı.

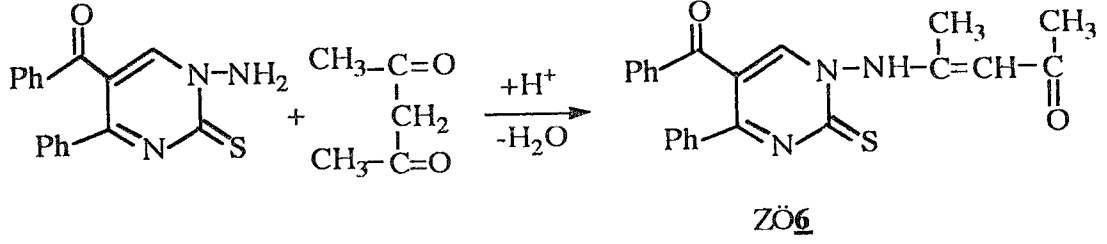
(ZÖ6) bileşiğinin şekil 3.14'te IR spektrumu görülmektedir. 3600-3400 cm^{-1} arasındaki geniş pik -NH gerilme titreşimine aittir. 3200-3100 cm^{-1} arasındaki pik alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. 3000 cm^{-1} deki zayıf pik -CH₃ gruplarına aittir. 1900-1760 cm^{-1} arasında overton bandları görülmektedir. 1720 cm^{-1} deki keskin pik karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikidir. 1600 cm^{-1} deki şiddetli pik C=C ve C=N gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1540-1400 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimini gösterir. 1220 cm^{-1} deki kuvvetli pik C=S tiyokarbonil grubuna aittir. 1020-1140 cm^{-1} arasındaki pikler alifatik C-H simetrik ve asimetrik eğilme titreşimlerini gösterir [49,50].

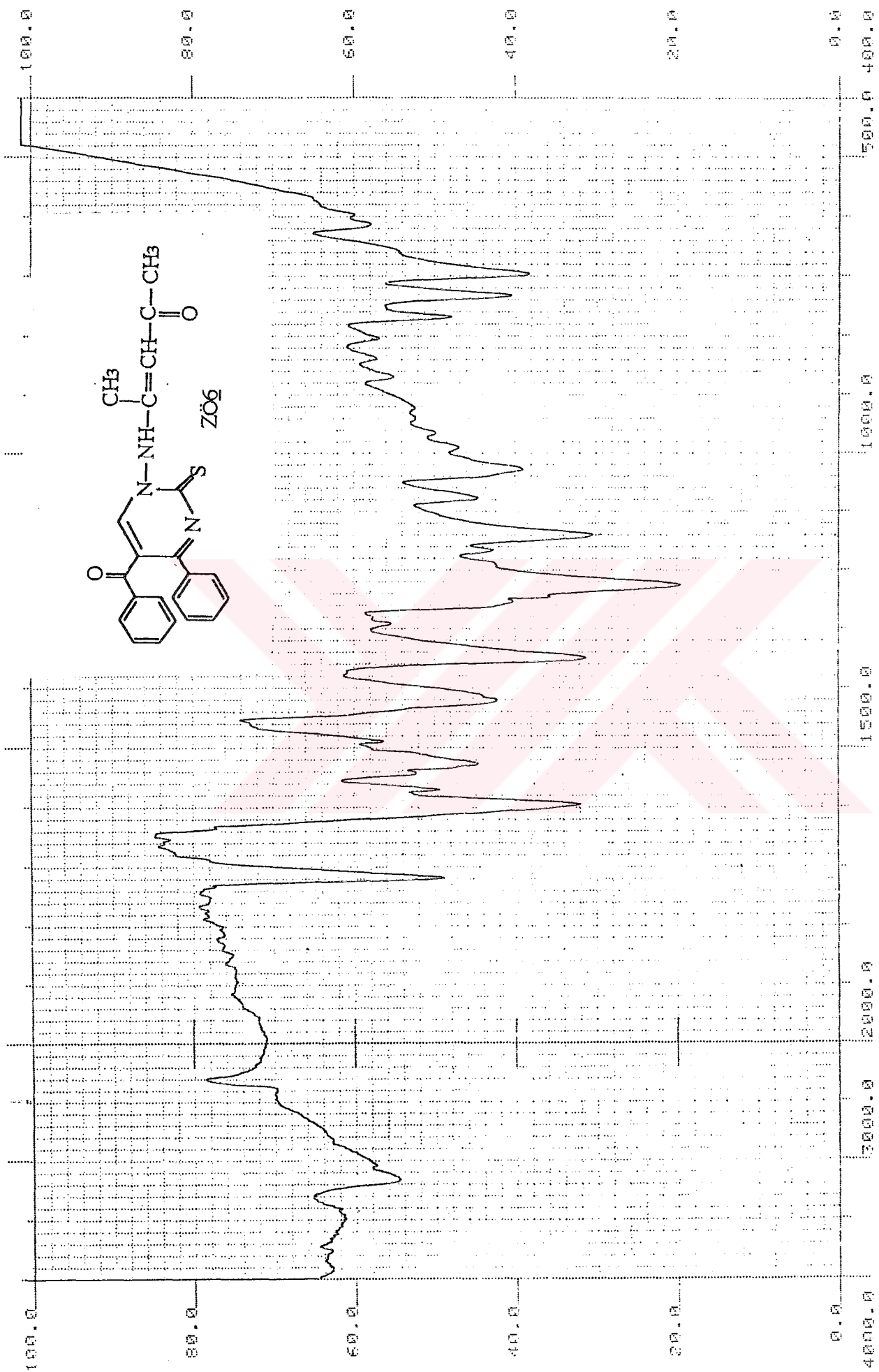
(ZÖ6) bileşiğinin $CDCl_3$ 'de çözülerek alınan ¹H-NMR spektrumu, şekil 3.15'te görülmektedir. $\delta=2.14-2.49$ ppm'deki iki pik, bileşikteki iki CH₃ grubuna ait protonları gösterir. CH₃ gruplarından birisi karbonil grubuna komşudur ve diğerinden daha düşük alanda çıkmıştır. Alan şiddetleri toplamı 505.81 birim olup, pik yükseklikleri 11 mm'dir ve her biri 3 protona karşılık gelmektedir. $\delta=4.10-4.15$ ppm'de dublet =CH piki, $\delta=5.37-5.43$ ppm'de dublet -NH piki görülmektedir. (ZÖ1) bileşiğinde açıklandığı gibi bu bileşikte de, AB sistemi pik grubu görülmektedir. Bu $\delta=6.99-7.33$ ppm'deki multiple pikler fenil gruplarına ait protonları gösterir. Pik yüksekliği 40 mm olup 10 protona karşılık gelmektedir. Piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.14-2.49	4.10-4.15	5.37-5.43	6.99-7.33
İntegrasyon (proton sayısı)	6	1	1	10

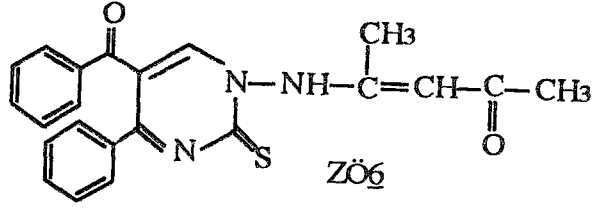
Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ6) bileşiğinin reaksiyon denklemi

ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-metil-2-asçitelen şeklinde adlandırıldı.

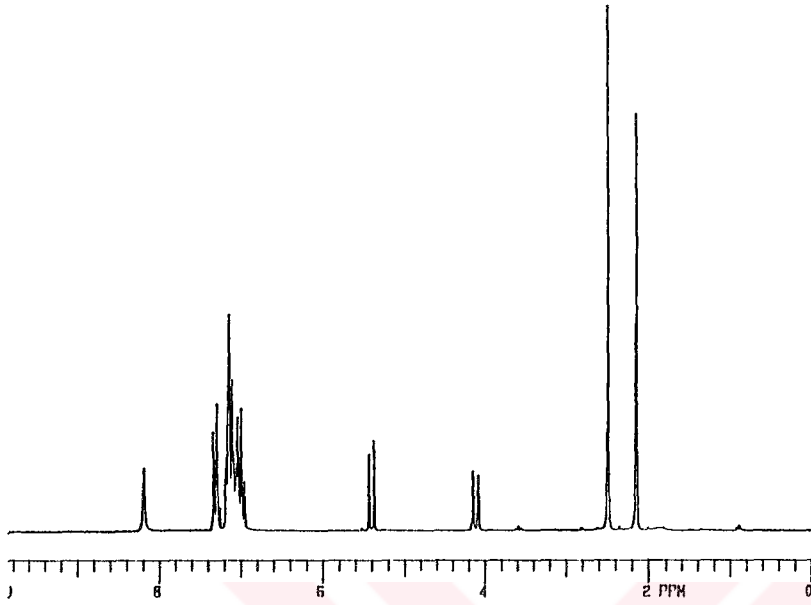




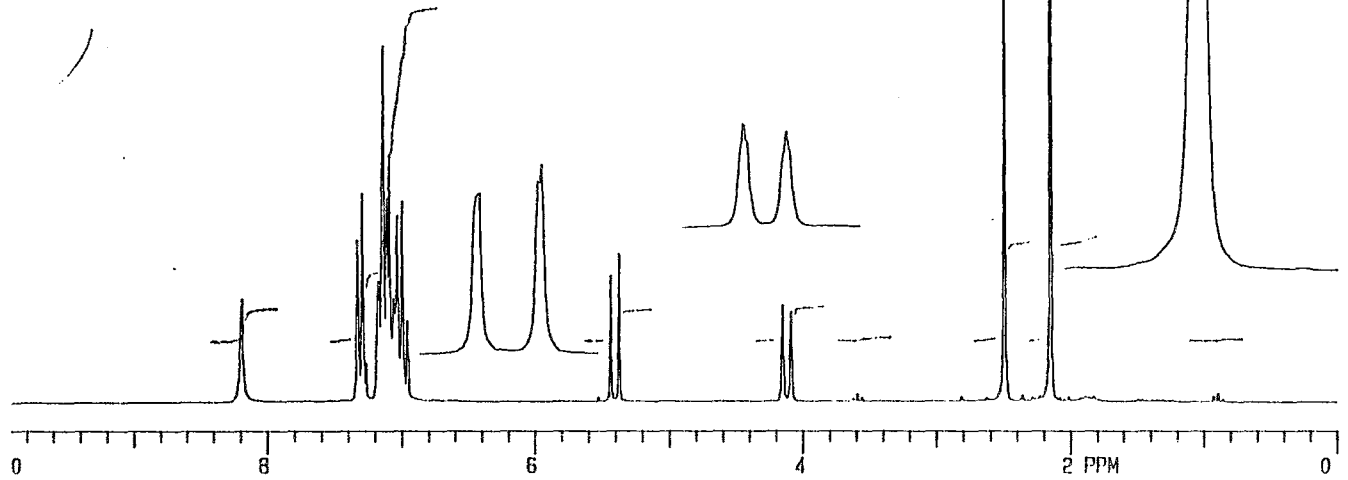
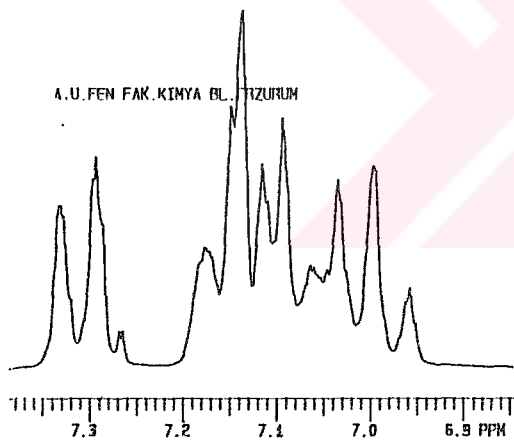
Şekil.3.14. ZÖĞ Bileşiminin IR Spektrumu



A.U.FEN FAK.KIMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH= 10.52
RFL= 393.9 RFP= 0



INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1638.66	8.194	33.641
02	1465.86	7.330	53.207
03	1458.07	7.291	68.505
04	1453.31	7.267	12.351
05	1452.58	7.264	12.518
06	1434.92	7.175	39.880
07	1433.25	7.167	36.631
08	1429.06	7.146	95.864
09	1426.65	7.134	116.337
10	1422.54	7.114	66.511
11	1421.40	7.108	54.447
12	1418.07	7.091	81.806
13	1412.37	7.063	34.079
14	1406.51	7.033	61.460
15	1398.73	6.995	65.816
16	1391.12	6.956	26.792
17	1389.94	6.951	14.795
18	1086.41	5.433	42.662
19	1073.93	5.370	40.326
20	830.13	4.151	31.988
21	817.51	4.088	29.463
22	498.39	2.482	278.407
23	429.69	2.149	227.491



Şekil.3.15. ZÖ6 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu

3.7. (2) Bileşiğinin Di-(p-Metilbenzoil)metan İle Reaksiyonu

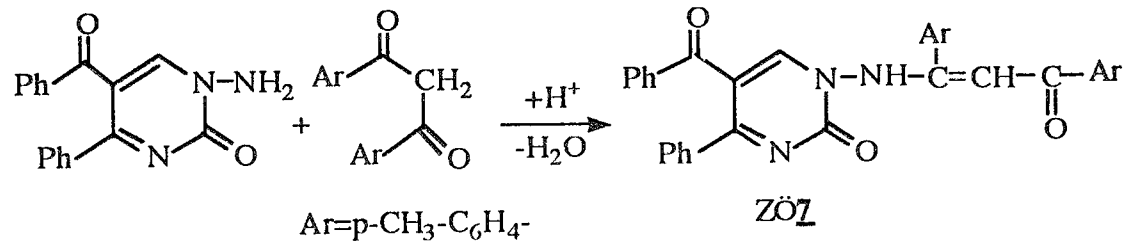
Burada da yine reaktiflerden (1:4) mol oranlarında alarak homojen bir şekilde karışmaları sağlandı ve şilifli bir balonda CaCl_2 başlığı takılarak, etüvde sabit sıcaklıkta, 120°C 'de 2 saat ısıtıldı. Burada p-toluen sulfonik asit katalizör olarak kullanıldı. Elde edilen ürün incelendiğinde biraz ana maddenin reaksiyona girmediği anlaşıldı. Reaksiyon aynı sıcaklıkta süre 4 saate çıkarılarak tekrarlandı. Etüvden alınan madde, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün süzül-
dü. n-Butanolde en iyi kristallendi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra ürünün saf ve başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ZÖZ), kapalı formülünün $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu belirlendi.

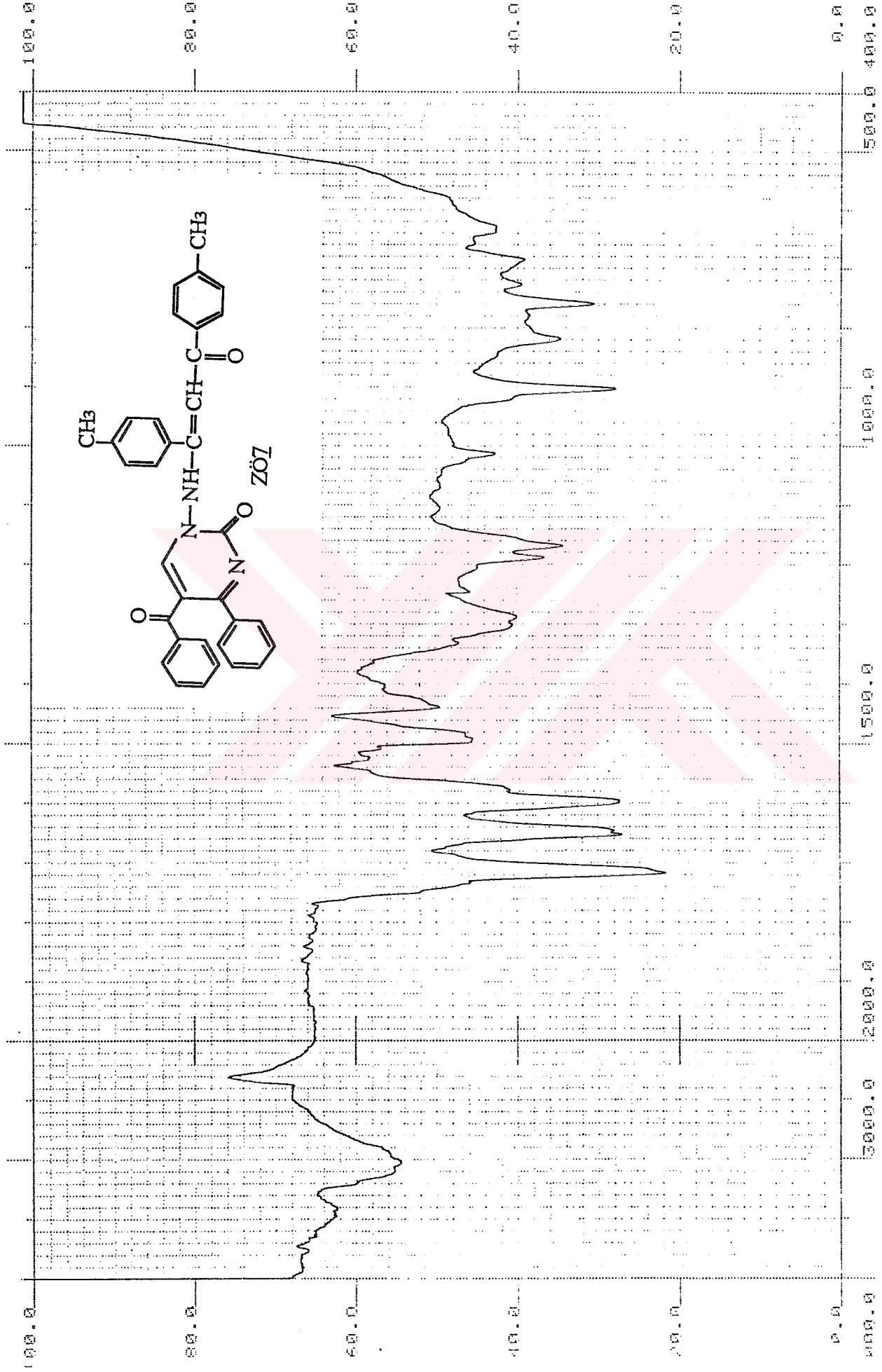
Şekil 3.16'da KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrumda $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ de -NH gerilme titreşimi, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. $3000\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş bandın bir kısmı CH_3 gruplarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. $1720\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ arasındaki iki kuvvetli pik, karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. 1600 cm^{-1} deki pik aromatik halkalardaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimine aittir. $1320\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ arasındaki iki pik alifatik -C-H eğilme titreşimleridir ve yine $900\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, pirimidin iskeleti titreşimlerine aittir [44,45,46].

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 3.17'de görülmektedir. $\delta=2.08\text{-}2.15\text{ ppm}$ 'de iki metil grubuna ait singlet pikler görülmektedir. $\delta=5.64\text{-}5.69\text{ ppm}$ ve $\delta=5.80\text{-}5.85\text{ ppm}$ 'deki dublet pikler =CH ve NH protonlarına aittir. $\delta=6.63\text{-}7.69\text{ ppm}$ arasındaki pikler aromatik halkalara ait protonları gösterir. $\delta=8.88\text{ ppm}$ 'deki pik pirimidin iskeletindeki =CH protonuna aittir. Piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayısı, elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.08-2.15	5.64-5.69	5.80-5.85	6.63-7.69
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	1	1	19

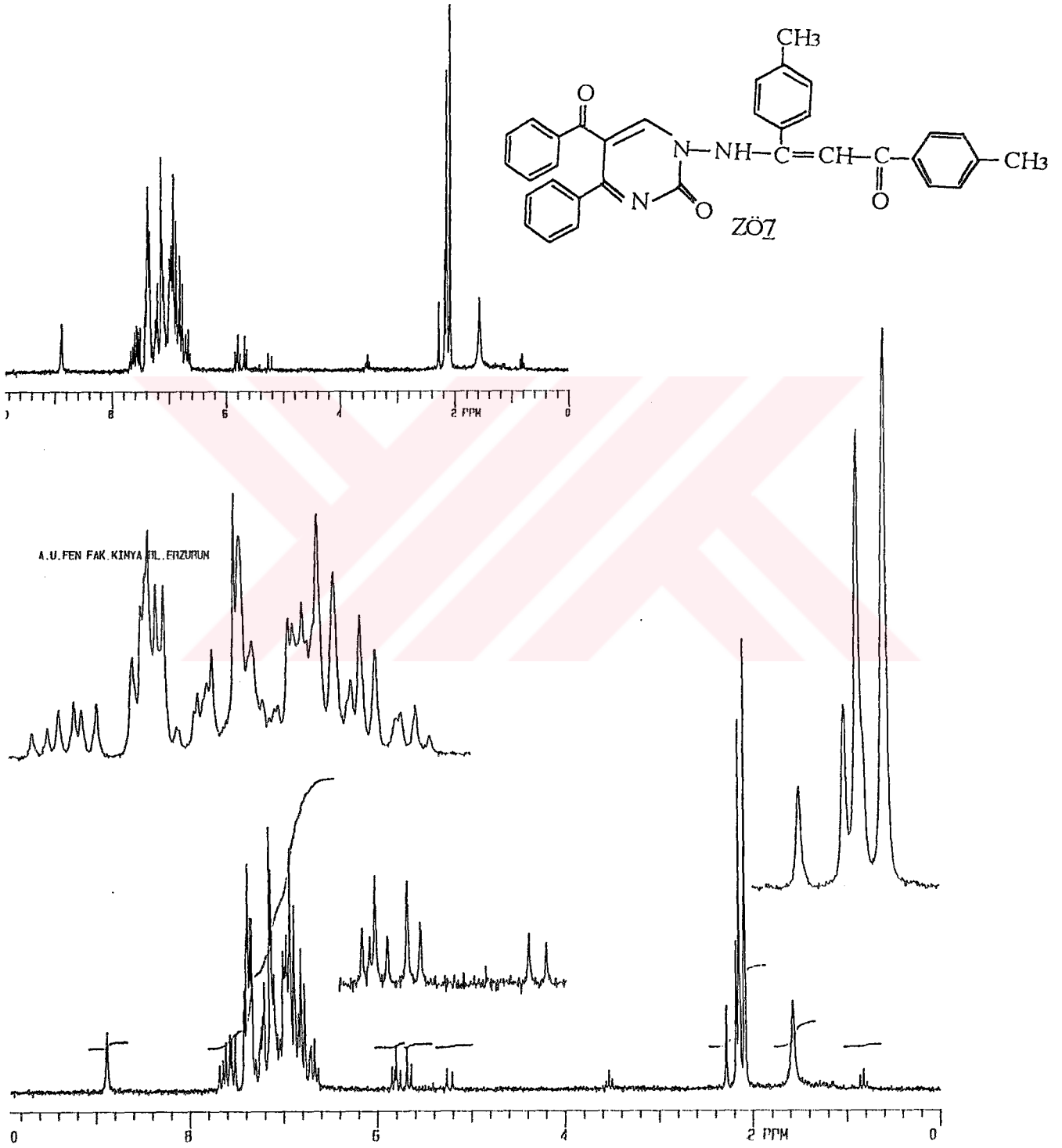
Bu spektral veriler ışığında (ZÖZ) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-p-metilbenzoiletan şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.16. ZÖZ Bileşiminin IR Spektrumu

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1777.58	8.889	43.808
02	1528.00	7.691	18.331
03	1529.62	7.649	22.471
04	1523.75	7.620	35.618
05	1515.65	7.579	41.435
06	1512.30	7.551	35.915
07	1503.65	7.519	40.152
08	1484.51	7.424	74.711
09	1480.13	7.402	112.651
10	1475.75	7.382	169.052
11	1472.15	7.362	128.244
12	1468.84	7.341	127.095
13	1461.45	7.308	23.090
14	1450.35	7.263	29.885
15	1452.71	7.252	35.000
16	1450.17	7.252	47.751
17	1445.33	7.239	55.272
18	1442.44	7.215	79.999
19	1437.44	7.199	19.485
20	1430.75	7.155	198.890
21	1429.12	7.141	182.187
22	1421.44	7.108	85.194
23	1415.35	7.081	42.949
24	1412.28	7.062	29.550
25	1409.72	7.049	36.341
26	1407.60	7.039	38.624
27	1402.11	7.011	103.064
28	1399.91	7.000	59.275
29	1394.70	6.974	115.155
30	1391.93	6.951	96.704
31	1386.44	6.932	179.151
32	1377.65	6.899	37.410
33	1373.51	6.888	30.695
34	1369.25	6.846	37.409
35	1364.01	6.821	105.222
36	1355.35	6.791	79.273
37	1342.97	6.726	29.045
38	1342.40	6.713	33.452
39	1334.71	6.674	39.823
40	1327.23	6.638	15.192
41	1170.00	5.851	17.912
42	1164.71	5.824	15.940
43	1161.95	5.806	22.546
44	1157.93	5.764	15.379
45	1139.90	5.693	12.312
46	1129.51	5.648	19.672
47	1054.21	5.272	15.993
48	1041.94	5.210	15.270
49	797.21	3.570	14.225
50	577.69	2.320	52.014
51	426.93	2.169	110.193
52	430.42	2.152	273.815
53	417.60	2.088	222.268
54	324.84	1.624	12.588
55	315.79	1.577	65.867
56	212.49	1.168	51.123
57	209.09	1.145	22.606
58	206.35	1.124	14.229
59	204.70	1.114	11.189
60	164.77	1.111	1.111



Şekil.3.17. ZÖZ Bileşiğinin ¹H-NMR Spekrumu

3.8. (3) Bileşiğinin Di-(p-Metilbenzoil)metan İle Reaksiyonu

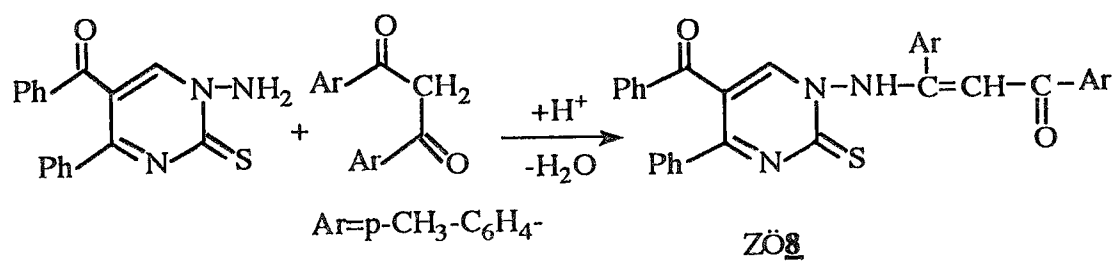
Bu reaksiyonda maddeler (1:4) mol oranlarında alınarak etüvde 120 °C'de sabit sıcaklıkta, p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde, 2 saat ısıtıldı. Etüvden çıkarılan madde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan yağimsı ürün, mutlak etere alınarak 24 saat karıştırıldı ve bir kısım safsızlıkların uzaklaşması sağlandı. Çöken ham ürün süzüldü ve kristallendirilmeye çalışıldı. Kristallendirme için uygun bir çözücü bulunamadı. Madde İ-p-ropil alkolde sıcakta yıkandı ve süzüldü. Bu işlem madde saflaşınca kadar tekrarlandı ve TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra maddenin saf olduğu anlaşıldı. Başlangıç maddesinden de farklı olduğu anlaşılan maddenin (ZÖ8), kapalı formülünün $C_{34}H_{27}N_3O_2S$ olduğu tespit edildi

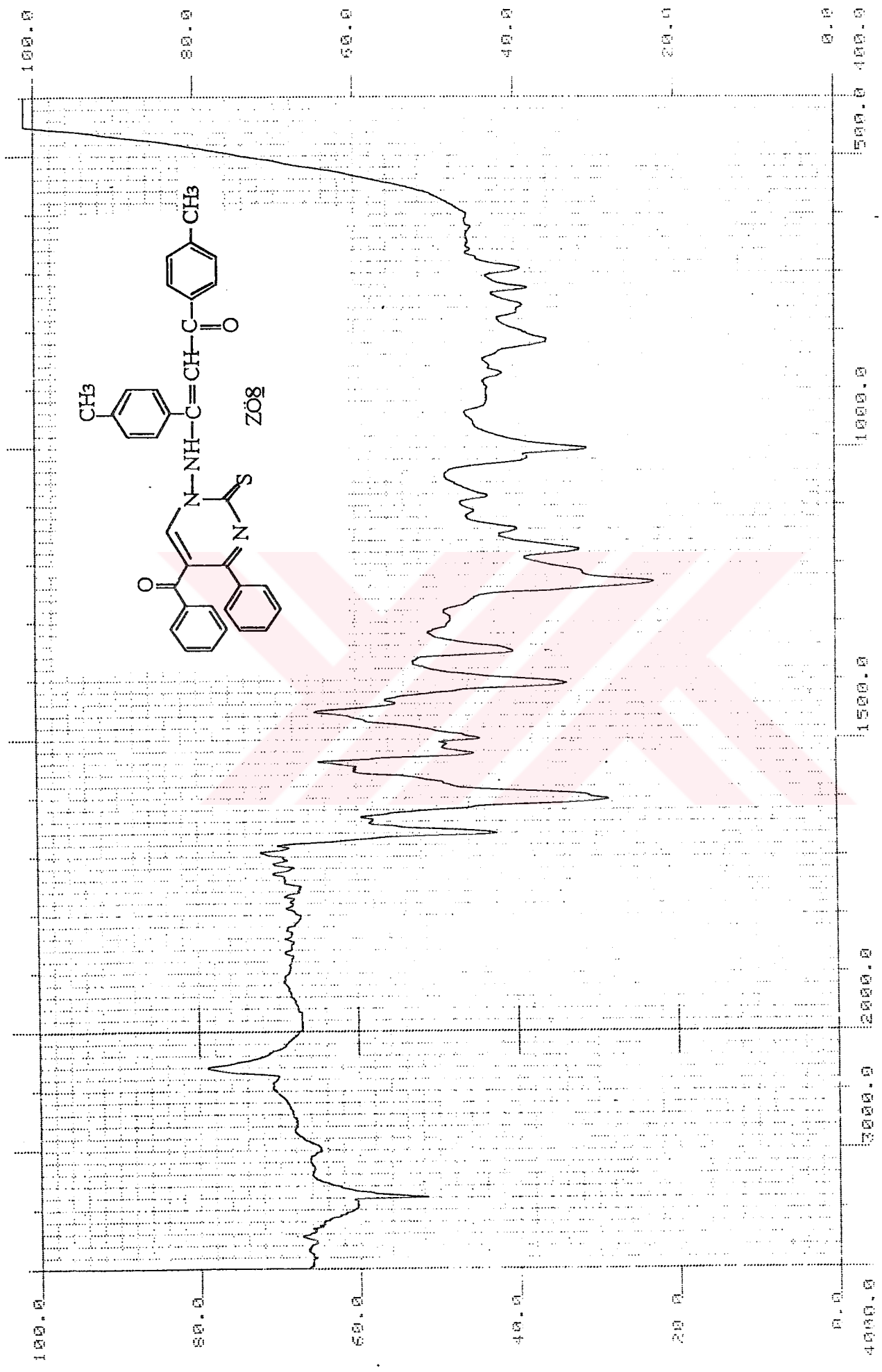
Şekil 3.18'de KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. Spektrumda $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ de -NH gerilme titreşimi, $3100-3020\text{ cm}^{-1}$ de aromatik Ar-C-H gerilme titreşimi, $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1660 cm^{-1} de karbonil grupları görülmektedir. 1600 cm^{-1} deki kuvvekli pik C=C ve C=N bağlarına aittir. $1520-1450\text{ cm}^{-1}$ deki pikler aromatik halka iskelet titreşimine aittir. 1240 cm^{-1} de C=S ve $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H eğilme titreşimleri görülmektedir.

(ZÖ8) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, şekil 3.19'da görülmektedir. $\delta=2.22-2.27$ ppm'deki pikler metil gruplarını gösterir. Alan şiddetleri toplamı 321.303 birim olup, 6 protona karşılık gelmektedir. $\delta=5.83-5.88$ ppm'deki dublet pik =CH protonunu, $\delta=6.35-6.40$ ppm'deki dublet pik -NH protonunu gösterir. Bu pik grubu AB (çatı sistemi) sistemi şeklindedir. Aromatik bölgede $\delta=6.87-7.89$ ppm arasındaki multiple pikler aromatik halka protonlarını gösterir ve 19 protona karşılık gelmektedir. $\delta=2.51$ ppm'de DMSO piki, $\delta=3.40$ ppm'de H_2O piki görülmektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayısı elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.22-2.27	5.83-5.88	6.35-6.40	6.87-7.89
İntegrasyon (proton sayısı) :	6	1	1	19

Bu spektral veriler ışığında (ZÖ8) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-p-metilbenzoiletan şeklinde adlandırıldı.

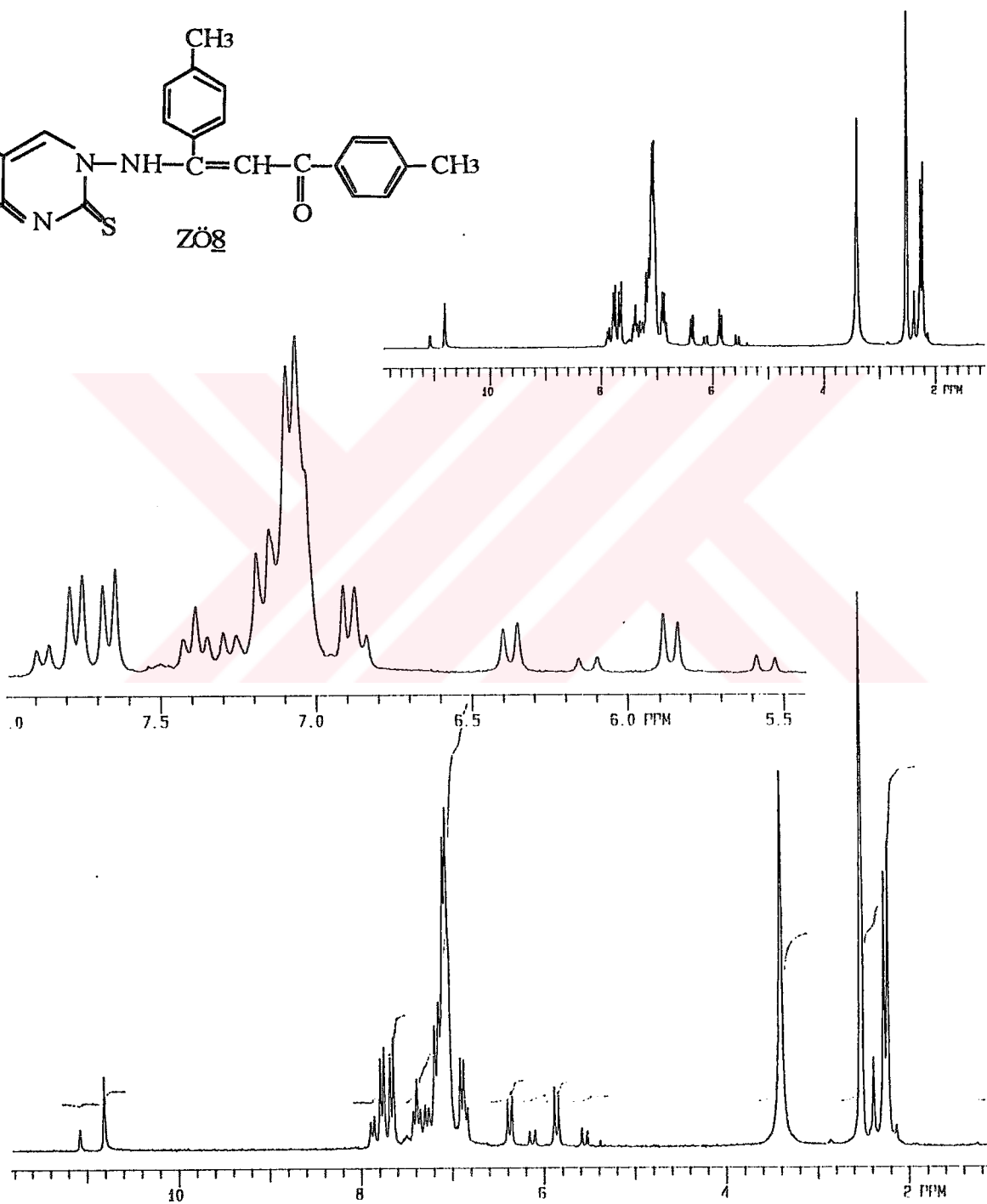
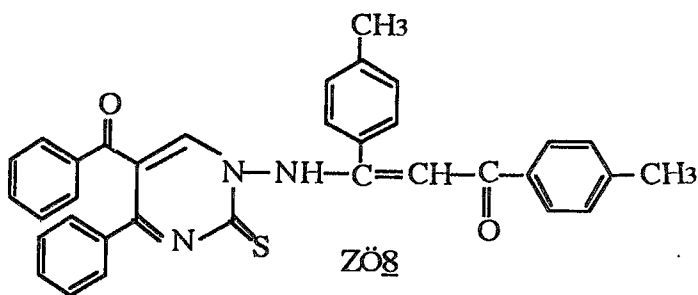




Şekil.3.18. ZÖĞ Bileşiminin IR Spektrumu

A.U.FEN FAKÜLTESİNE BAĞLI
SPEKTAL LİNELERİNİN 5.06
RPL# 422.1 RPP# 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2215.12	11.277	10.789
02	2161.73	10.810	40.251
03	1579.34	7.997	14.234
04	1571.18	7.957	17.310
05	1557.53	7.789	49.627
06	1549.57	7.745	56.295
07	1538.17	7.583	50.354
08	1523.11	7.513	53.638
09	1502.40	7.513	5.662
10	1499.12	7.502	5.838
11	1497.80	7.490	5.428
12	1484.79	7.475	5.700
13	1455.18	7.427	20.171
14	1427.11	7.329	32.435
15	1420.55	7.322	21.292
16	1453.33	7.300	23.597
17	1455.63	7.284	12.979
18	1451.12	7.257	22.172
19	1447.37	7.229	14.320
20	1427.93	7.131	58.345
21	1429.52	7.119	31.723
22	1427.68	7.103	74.157
23	1419.60	7.095	172.534
24	1417.55	7.064	189.951
25	1406.72	7.024	115.328
26	1385.44	6.979	12.324
27	1380.72	6.954	11.837
28	1382.23	6.942	49.342
29	1375.41	6.915	49.115
30	1367.52	6.853	22.812
31	1359.89	6.801	24.980
32	1352.61	6.753	28.555
33	1351.43	6.733	3.537
34	1349.32	6.723	9.223
35	1177.13	5.985	33.510
36	1167.59	5.939	29.535
37	1117.55	5.567	10.099
38	1065.34	5.518	9.518
39	796.37	3.522	5.925
40	791.71	3.477	5.699
41	559.52	3.403	209.623
42	554.59	3.322	11.114
43	551.49	3.313	9.233
44	533.48	3.232	5.930
45	533.42	3.232	2.524
46	524.61	3.172	9.125
47	523.24	3.157	5.813
48	523.14	3.154	110.657
49	493.53	3.150	7.395
50	493.50	3.150	5.740
51	489.58	3.149	9.841
52	483.29	3.116	10.157
53	475.42	3.092	19.851
54	473.52	3.055	8.365
55	457.39	3.029	152.168
56	444.91	3.023	169.125
57	438.56	3.009	9.875
58	424.15	2.924	17.222
59	424.03	2.924	11.720



Şekil.3.19. ZÖ8 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.9. (2) Bileşiğinin p-Metilbenzoil-benzoilmetan İle Reaksiyonu

(2) bileşiği ile p-metilbenzoil-benzoilmetanın reaksiyonunda benzen, toluen gibi çözücü ortamları kullanılarak bir seri çalışmalar yapıldı. Ama iyi bir sonuç alınamadı ve diğer reaksiyonlarımızda olduğu gibi direk reaksiyon denendi. Reaktifler (1:4) mol oranlarında alınarak, bir balon içerisinde maddelerin homojen olarak karışması sağlandı. Katalizör olarak p-toluen sulfonik asit eklendi. CaCl_2 başlığı takılarak, 125°C 'ye ayarlanmış etüvde 3 saat ısıtıldı. Süre tamamlanınca etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edilerek bir süre karıştırıldı. Çöken ürün süzülerek, n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra maddenin saf ve başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre, (ZÖ2) bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu belirlendi.

Şekil 3.20'de bileşiğin IR spektrumu görülmektedir. Bundan önceki diğer bileşikte olduğu gibi $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arası pik -NH gerilme titreşimlerini, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arası aromatik -C-H gerilme titreşimini, 2900 cm^{-1} deki hafif çıkıntı, metil grubuna ait -C-H gerilme titreşimlerini gösterir. $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ deki ikiye yarılmış kuvvetli pik -C=N bağlarına ait gerilme titreşimleridir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimini gösterir. $1240\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler alifatik -C-H eğilme titreşimlerini gösterir. $800\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler pirimidin iskeletine ait titreşimlerdir.

Bileşiğin şekil 3.21'de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 da çözülerek alınmıştır. $\delta=2.07$ ppm'deki pik metil grubunu gösterir. $\delta=5.66\text{-}5.70$ ppm'de =CH protonu, $\delta=5.81\text{-}5.86$ ppm'de NH protonunun pik verdiği düşünülmektedir. Bunlar AB sistemini oluşturmaktadır. $\delta=6.62\text{-}7.72$ ppm'de aromatik halka protonları multiple pikler vermişlerdir. Sonuçlar elementel analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

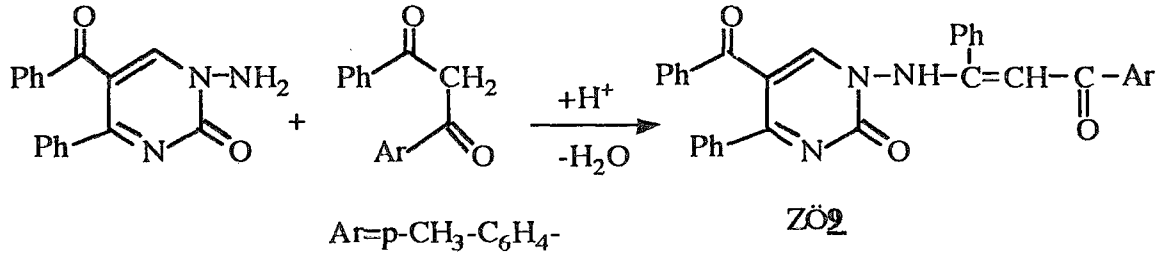
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.07	5.70-5.81	6.62-7.72
İntegrasyon (proton sayısı) :	3	2	20

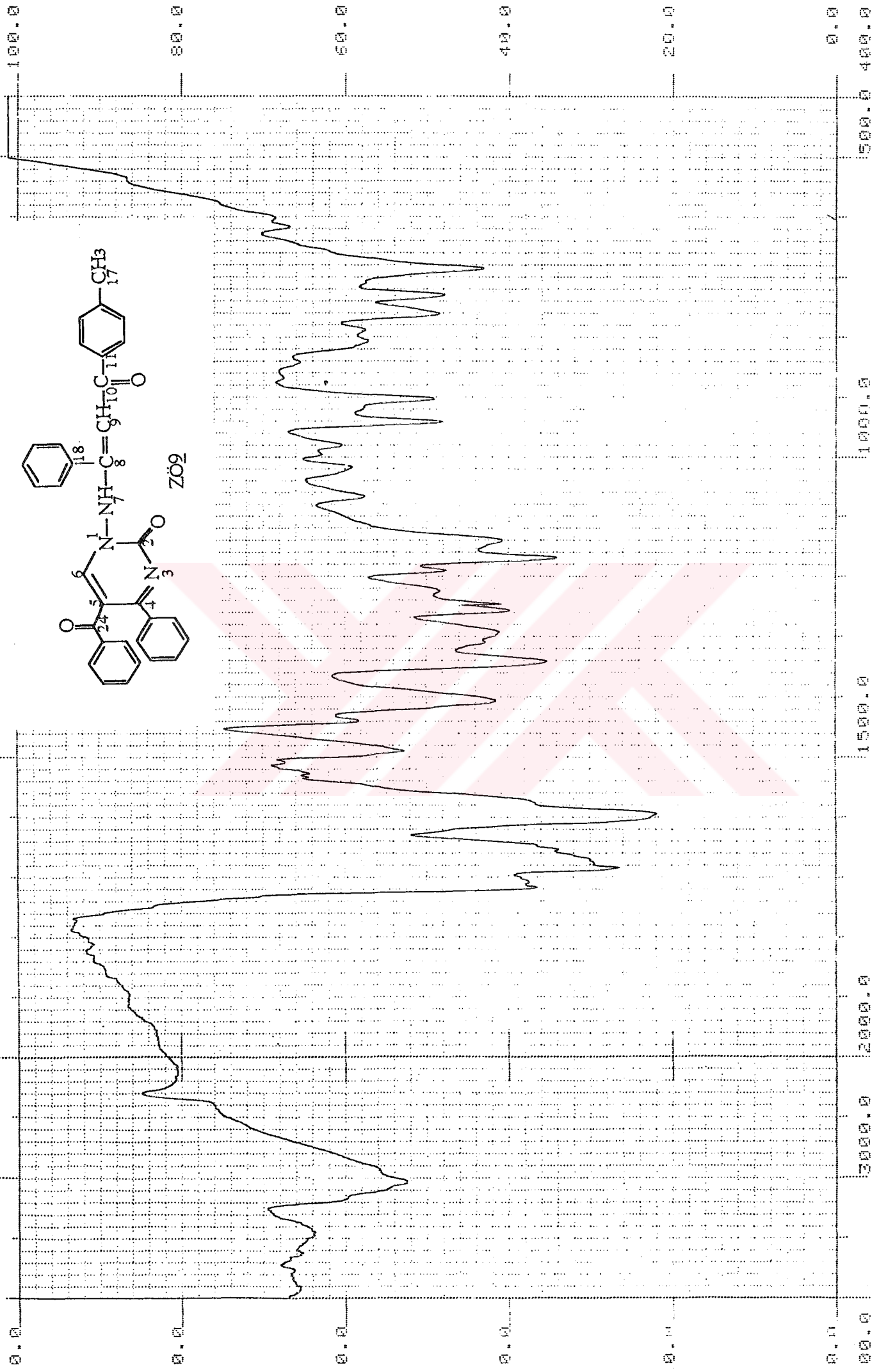
Şekil 3.22'de (ZÖ2) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu görülmektedir.

C_2 160.25 ppm (singlet)	C_4 146.64 ppm (s)
C_5 149.12 ppm (s)	C_6 143.26 ppm (s)
C_{10} 196.03 ppm (s)	C_{17} 23.26 ppm (s)
C_{24} 196.97 ppm (s)	

Diğer aromatik halka ve pirimidin halkası karbon atomları 56.67-145.86 ppm arasında yer almaktadır.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ2) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-fenil-2-p-metilbenzoiletan şeklinde adlandırıldı.

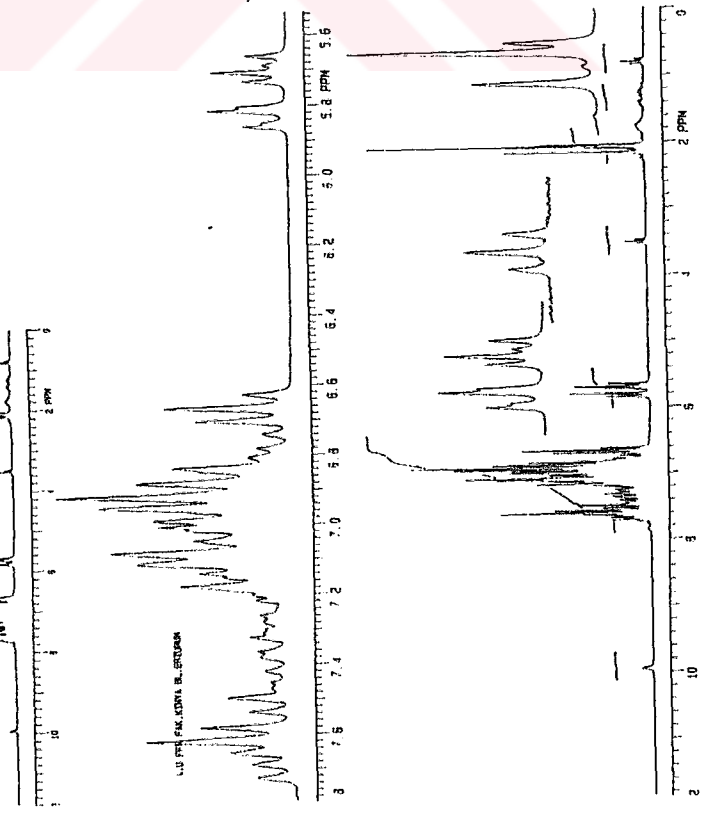
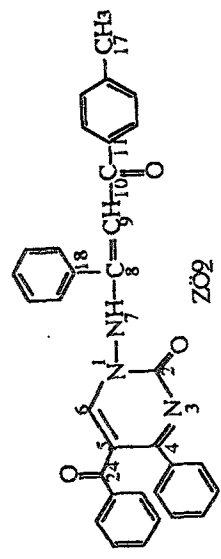




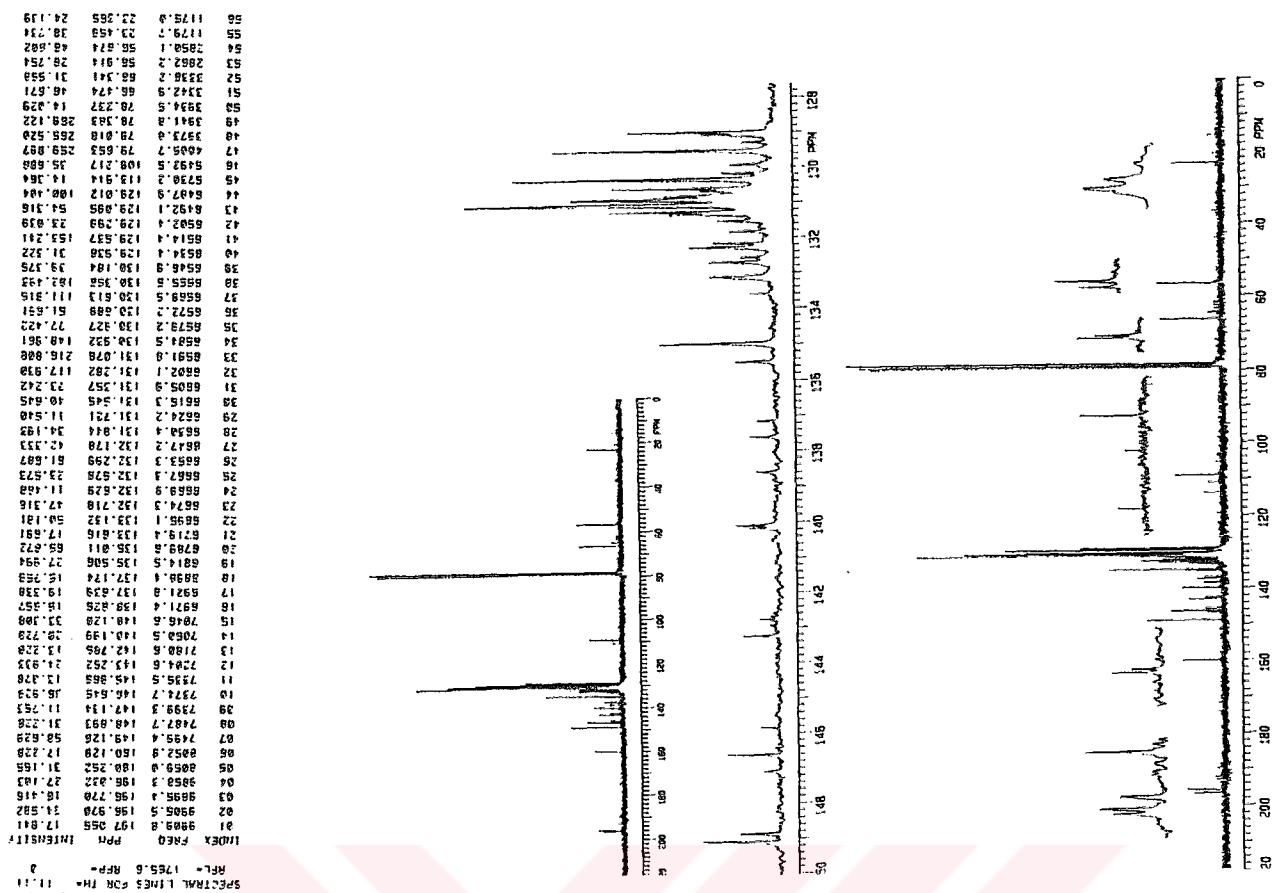
Şekil.3.20. Z09 Bileşinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK. İHTİRA B. SÜREKURUM
SPEKTREL İNTEGRASYON İTİMLERİ
RF1 - 1755.6 RF2 - 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSIT	AREA	AREA%
31	1627.17	3.963	22.508	44	1183.88
32	1688.84	9.849	19.533	46	1189.72
33	1545.32	7.728	32.516	17	1146.44
34	1537.32	7.891	94.826	48	1141.31
35	1578.39	7.653	138.154	49	1137.18
36	1574.17	7.622	303.751	30	1131.16
37	1516.11	7.581	94.883	31	1126.96
38	1587.32	7.538	97.780	32	1122.73
39	1489.18	7.497	146.117	33	1118.50
40	1438.78	7.456	32.898	34	1114.27
41	1486.78	7.415	54.428	35	1110.04
42	1484.16	7.422	74.421	36	1105.81
43	1478.47	7.423	74.421	37	1101.58
44	1472.90	7.423	74.421	38	1097.35
45	1422.90	7.423	74.421	39	1093.12
46	1422.90	7.423	74.421	40	1088.89
47	1422.90	7.423	74.421	41	1084.66
48	1422.90	7.423	74.421	42	1080.43
49	1422.90	7.423	74.421	43	1076.20
50	1422.90	7.423	74.421	44	1071.97
51	1422.90	7.423	74.421	45	1067.74
52	1422.90	7.423	74.421	46	1063.51
53	1422.90	7.423	74.421	47	1059.28
54	1422.90	7.423	74.421	48	1055.05
55	1422.90	7.423	74.421	49	1050.82
56	1422.90	7.423	74.421	50	1046.59
57	1422.90	7.423	74.421	51	1042.36
58	1422.90	7.423	74.421	52	1038.13
59	1422.90	7.423	74.421	53	1033.90
60	1422.90	7.423	74.421	54	1029.67
61	1422.90	7.423	74.421	55	1025.44
62	1422.90	7.423	74.421	56	1021.21
63	1422.90	7.423	74.421	57	1016.98
64	1422.90	7.423	74.421	58	1012.75
65	1422.90	7.423	74.421	59	1008.52
66	1422.90	7.423	74.421	60	1004.29
67	1422.90	7.423	74.421	61	1000.06
68	1422.90	7.423	74.421	62	995.83
69	1422.90	7.423	74.421	63	991.60
70	1422.90	7.423	74.421	64	987.37
71	1422.90	7.423	74.421	65	983.14
72	1422.90	7.423	74.421	66	978.91
73	1422.90	7.423	74.421	67	974.68
74	1422.90	7.423	74.421	68	970.45
75	1422.90	7.423	74.421	69	966.22
76	1422.90	7.423	74.421	70	961.99
77	1422.90	7.423	74.421	71	957.76
78	1422.90	7.423	74.421	72	953.53
79	1422.90	7.423	74.421	73	949.30
80	1422.90	7.423	74.421	74	945.07
81	1422.90	7.423	74.421	75	940.84
82	1422.90	7.423	74.421	76	936.61
83	1422.90	7.423	74.421	77	932.38
84	1422.90	7.423	74.421	78	928.15
85	1422.90	7.423	74.421	79	923.92
86	1422.90	7.423	74.421	80	919.69
87	1422.90	7.423	74.421	81	915.46
88	1422.90	7.423	74.421	82	911.23
89	1422.90	7.423	74.421	83	907.00
90	1422.90	7.423	74.421	84	902.77
91	1422.90	7.423	74.421	85	898.54
92	1422.90	7.423	74.421	86	894.31
93	1422.90	7.423	74.421	87	890.08
94	1422.90	7.423	74.421	88	885.85
95	1422.90	7.423	74.421	89	881.62
96	1422.90	7.423	74.421	90	877.39
97	1422.90	7.423	74.421	91	873.16
98	1422.90	7.423	74.421	92	868.93
99	1422.90	7.423	74.421	93	864.70
100	1422.90	7.423	74.421	94	860.47



Şekil.3.21. Z02 Bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu



Şekil.3.22. Z02 Bileşiğinin 13C-NMR Spektrumu

3.10. (3) Bileşiğinin p-Metilbenzoil-benzoilmetan İle Reaksiyonu

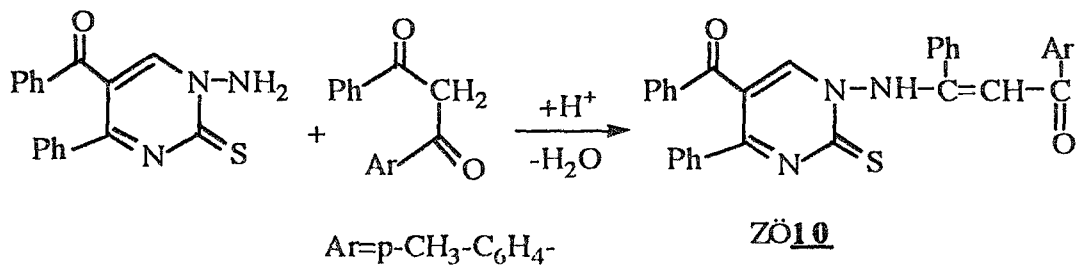
Başlangıç maddelerinden (1:4) mol oranlarında temiz bir balona alınarak, p-toluen sulfonik asit katalizörü ilave edildi ve homojen olarak karışmaları sağlandı. 125 °C'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Süre tamamlanınca etüvden alındı, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietil eter ilave edilerek bir süre karıştırıldı ve safsızlıkların uzaklaşması sağlandı. Ham ürün süzüldü ve kristallendirilmeye çalışıldı. n-Butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra ürünün saf ve başlangıç maddesinden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ10), kapalı formülünün $C_{33}H_{25}N_3O_2S$ olduğu anlaşıldı

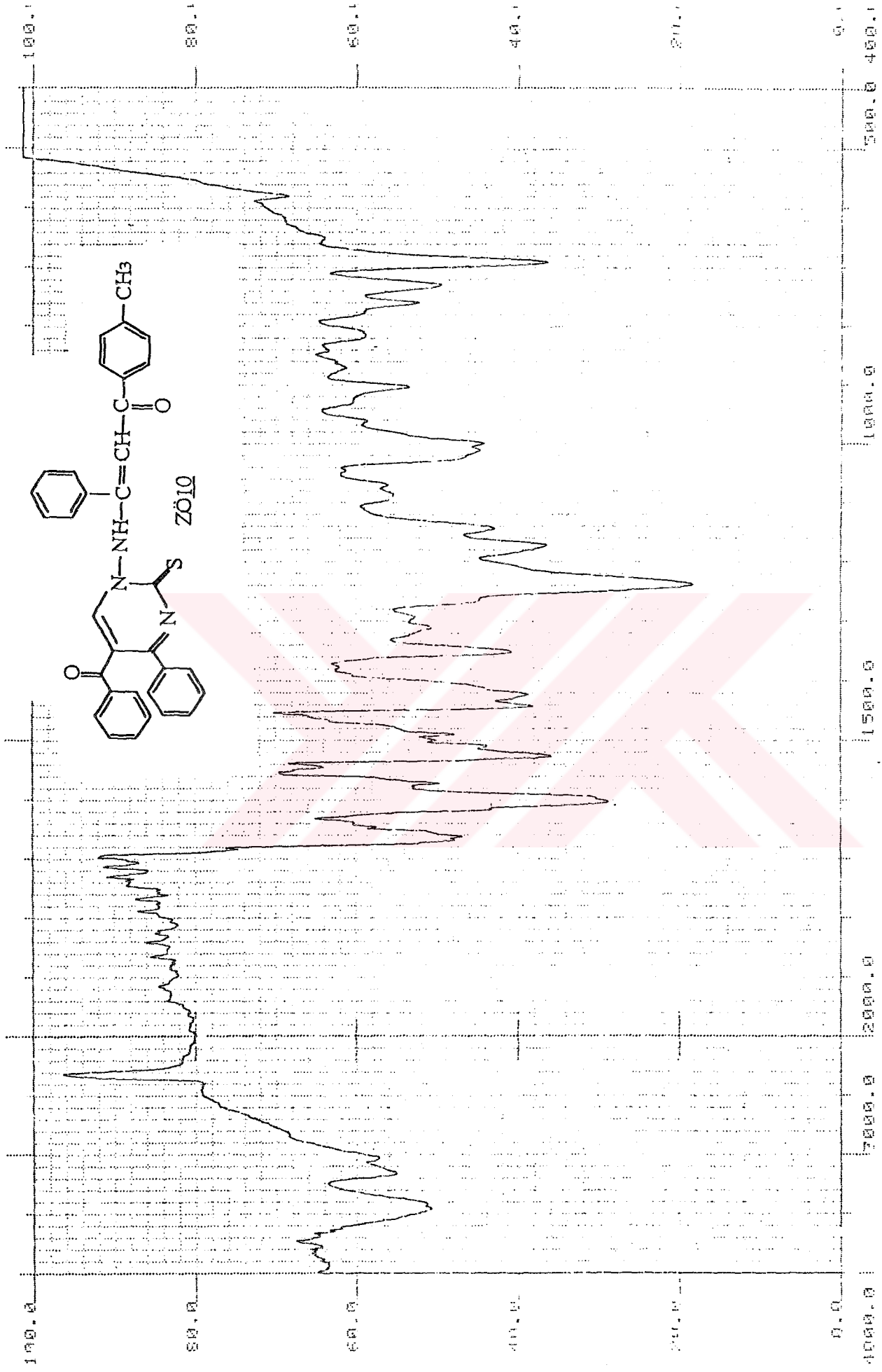
Şekil 3.23'te (ZÖ10) bileşiğinin IR spektrumu görülmektedir. 3500-3400 cm^{-1} arasında orta kuvvetli pik -NH gerilme titreşimine aittir. 3050 cm^{-1} ' deki pik aromatik -C-H gerilme titreşimini, 3000 cm^{-1} e kaymış olan küçük pik alifatik yani metil grubuna ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1660 cm^{-1} de karbonil grubuna ait pik, 1600 cm^{-1} de C=N çift titreşimini, 1230 cm^{-1} deki kuvvetli pik -C=S tiyokarbonil grubunu, 1200-1100 cm^{-1} arasındaki zayıf pik alifatik eğilme titreşimini gösterir. 800-660 cm^{-1} arasındaki pikler pirimidin iskeletine ait titreşimlerdir [44,45].

Şekil 3.24'te bileşiğin 1H -NMR spektrumu görülmektedir. $\delta=2.10$ ppm'de metil grubu protonları görülmektedir. $\delta=5.29-5.35$ ppm'de =CH protonları, $\delta=5.73-5.80$ ppm'de NH protonları görülmektedir. $\delta=6.69-5.95$ ppm'de aromatik halka protonları pik vermişlerdir. Sonuçların, elementel analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.10	5.29-5.80	6.69-5.95
İntegrasyon (proton sayısı) :	3	2	20

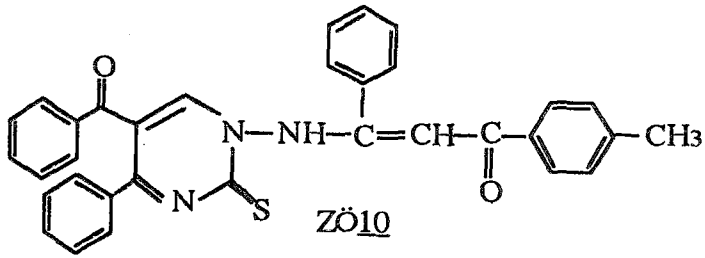
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ10) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-benzoilmetan şeklinde adlandırıldı.



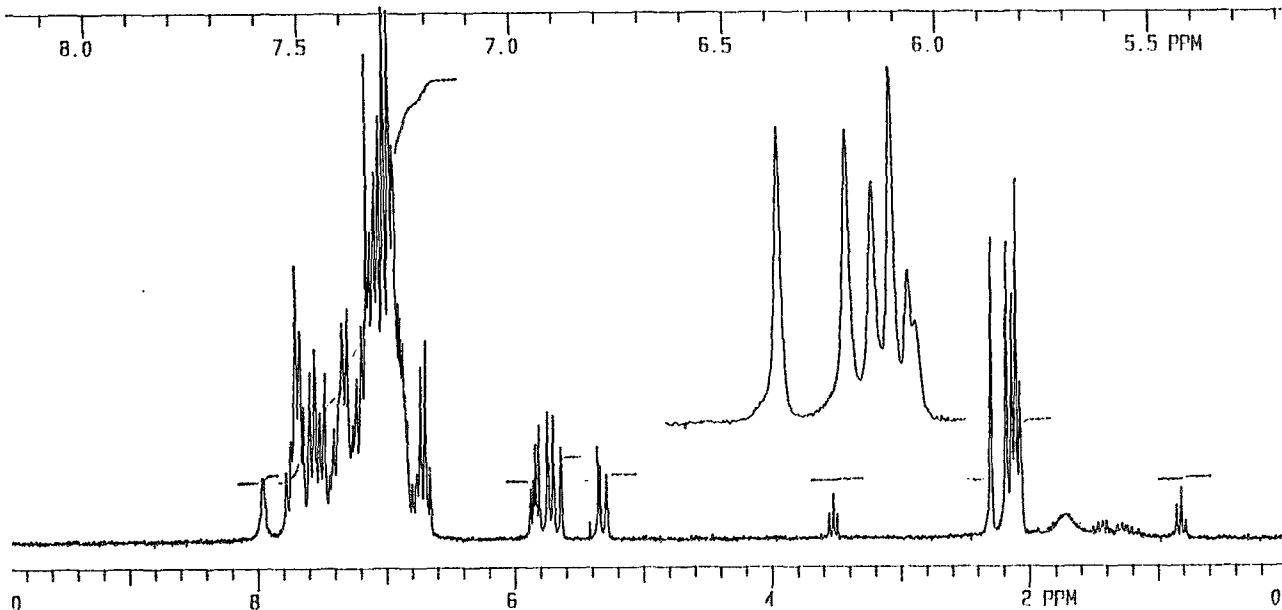
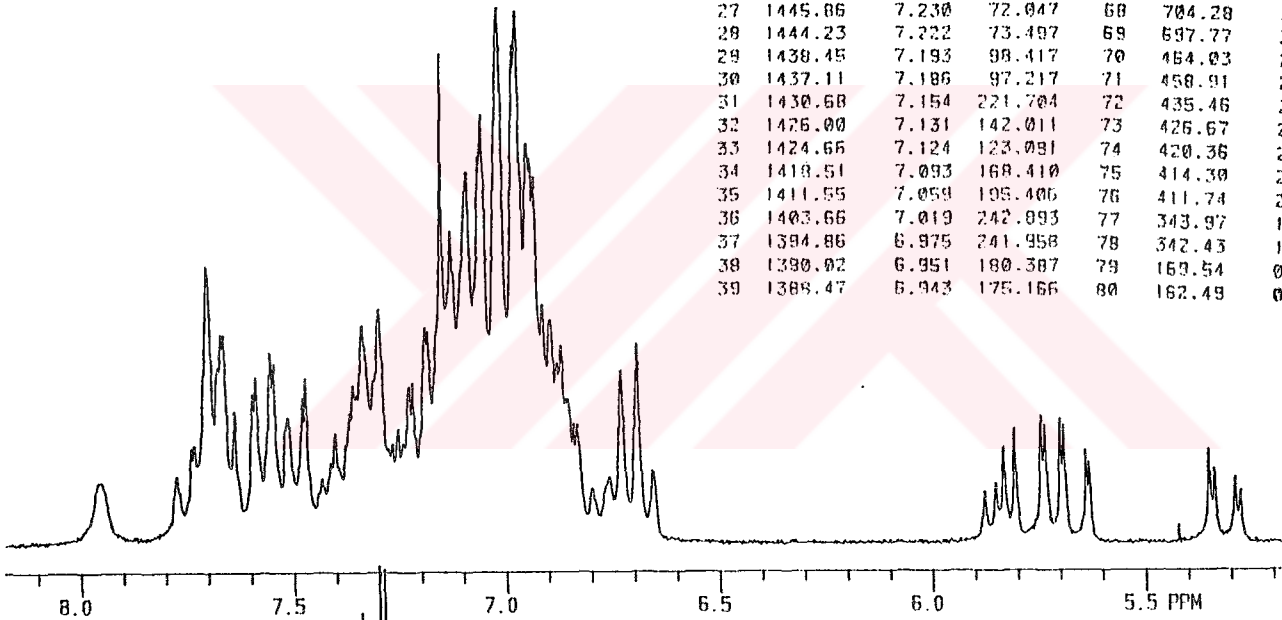


Şekil.3.23. ZÖ10 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK.KİMYA BİLİMLERİ
SPECTRAL LINES FOR TH¹ 11.09
REF= 415.8 REF= 0



INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY			
01	1591.85	7.960	20.633	40	1386.72	6.934
02	1555.06	7.776	31.619	41	1382.61	6.914
03	1547.69	7.739	45.233	42	1379.03	6.895
04	1546.35	7.733	45.443	43	1376.10	6.881
05	1540.93	7.706	125.406	44	1374.19	6.872
06	1534.26	7.672	85.927	45	1370.97	6.856
07	1532.96	7.655	95.662	46	1368.45	6.843
08	1527.67	7.639	61.007	47	1366.82	6.835
09	1519.40	7.598	68.782	48	1359.99	6.801
10	1517.78	7.580	77.030	49	1352.01	6.761
11	1511.18	7.557	87.794	50	1346.35	6.733
12	1509.51	7.549	82.265	51	1338.74	6.695
13	1503.12	7.517	59.459	52	1331.62	6.659
14	1502.11	7.511	53.776	53	1175.62	5.879
15	1495.96	7.481	67.087	54	1170.53	5.853
16	1494.41	7.473	75.839	55	1166.71	5.834
17	1487.05	7.436	29.919	56	1161.54	5.800
18	1480.50	7.403	50.613	57	1149.00	5.746
19	1478.95	7.396	35.464	58	1147.13	5.736
20	1472.36	7.363	73.114	59	1140.17	5.702
21	1468.12	7.342	99.165	60	1138.38	5.693
22	1462.03	7.315	74.760	61	1128.16	5.642
23	1460.27	7.302	106.135	62	1126.53	5.632
24	1455.87	7.280	43.839	63	1070.25	5.352
25	1453.84	7.270	45.913	64	1067.68	5.339
26	1451.19	7.257	52.393	65	1058.32	5.292
27	1445.86	7.230	72.047	66	1055.68	5.279
28	1444.23	7.222	73.407	67	710.59	3.553
29	1438.45	7.193	98.417	68	704.28	3.522
30	1437.11	7.186	97.217	69	697.77	3.489
31	1430.68	7.154	221.704	70	464.03	2.320
32	1426.00	7.131	142.011	71	458.91	2.295
33	1424.65	7.124	123.091	72	435.46	2.170
34	1418.51	7.093	168.410	73	426.67	2.134
35	1411.55	7.059	105.406	74	420.36	2.102
36	1403.66	7.019	242.893	75	414.30	2.072
37	1394.86	6.975	241.958	76	411.74	2.059
38	1390.02	6.951	180.387	77	343.97	1.720
39	1388.47	6.943	175.166	78	342.43	1.712
				79	169.54	0.848
				80	162.49	0.813
						165.53
						107.89
						101.21
						82.11
						90.516
						65.91
						54.51
						55.250
						25.134
						30.306
						78.860
						90.570
						33.823
						24.254
						27.389
						44.309
						52.566
						58.391
						53.681
						56.407
						53.365
						42.076
						37.289
						42.272
						33.377
						30.728
						23.966
						11.947
						20.641
						11.202
						11.129
						136.005
						135.066
						111.297
						164.353
						71.102
						47.914
						11.155
						11.139
						15.138
						23.205



Şekil.3.24. ZÖ10 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.11. (2) Bileşiğinin İndan-1,3- dion ile Reaksiyonu

Reaksiyon için, 1:2 mol oranında alınan başlangıç maddeleri, şilifli bir balona alınarak, üzerine çözücü olarak etil alkol ilave edildi. Çözücünün rengi, indan-1,3-dion'un etil alkolde çözünmesiyle kırmızı oldu. Ortama katalizör olarak 2 damla HCl ilave edildi. Renk açık sarı oldu Bir magnet atılarak reaksiyon mağnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon 48 saat devam etti. Oluşan katı ürün süzüldü. Sarı renkli ham ürün, n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ11), kapalı formülünün $C_{26}H_{17}O_3$ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.25'de verilen (ZÖ11) bileşiği IR spektrumu incelendiğinde, 3450cm^{-1} de karbonil grubu overtonları, 3010cm^{-1} de aromatik =CH gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. 1700cm^{-1} de ikiye yarılmış kuvvetli pik karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikidir. 1590cm^{-1} deki kuvvetli pik C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. $1500-1380\text{cm}^{-1}$ arasında aromatik halka iskelet titreşimi, $760-680\text{cm}^{-1}$ de pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir.

Şekil 3.26'de (ZÖ11) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Spektrum DMSO'da çözümlenerek alınmıştır. $\delta=2.51\text{ ppm}$ 'de $-\text{CH}_2-$ piki, $\delta=3.37\text{ ppm}$ 'de DMSO piki görülmektedir. $\delta=7.34-7.94\text{ ppm}$ arasında aromatik halka protonları görülmektedir. Alan şiddetleri toplamı 1058.086 birim olup pik yüksekliği 60 mm'dir. 60:16=3.75 birim bir protona karşılık gelmektedir. $\delta=0.83-1.441\text{ ppm}$ arasındaki pik grubunun safsızlıklara ait olduğu düşünülmektedir. Sonuçların analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

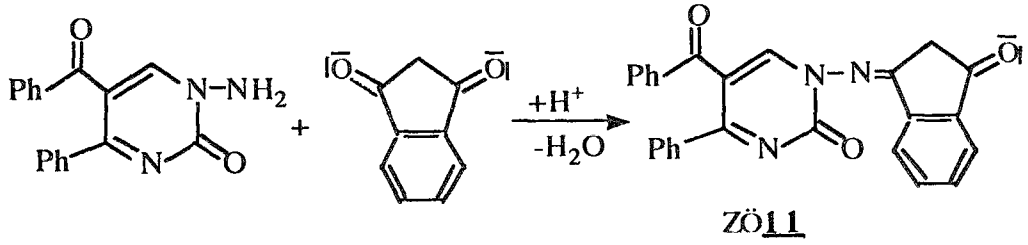
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.51	7.34-7.94
İntegrasyon (proton sayısı) :	2	15

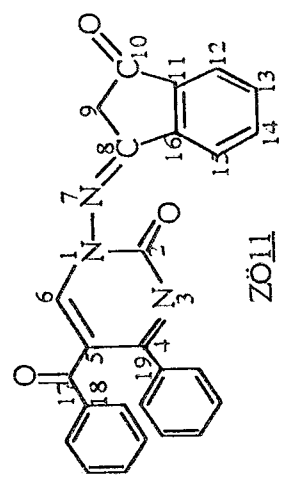
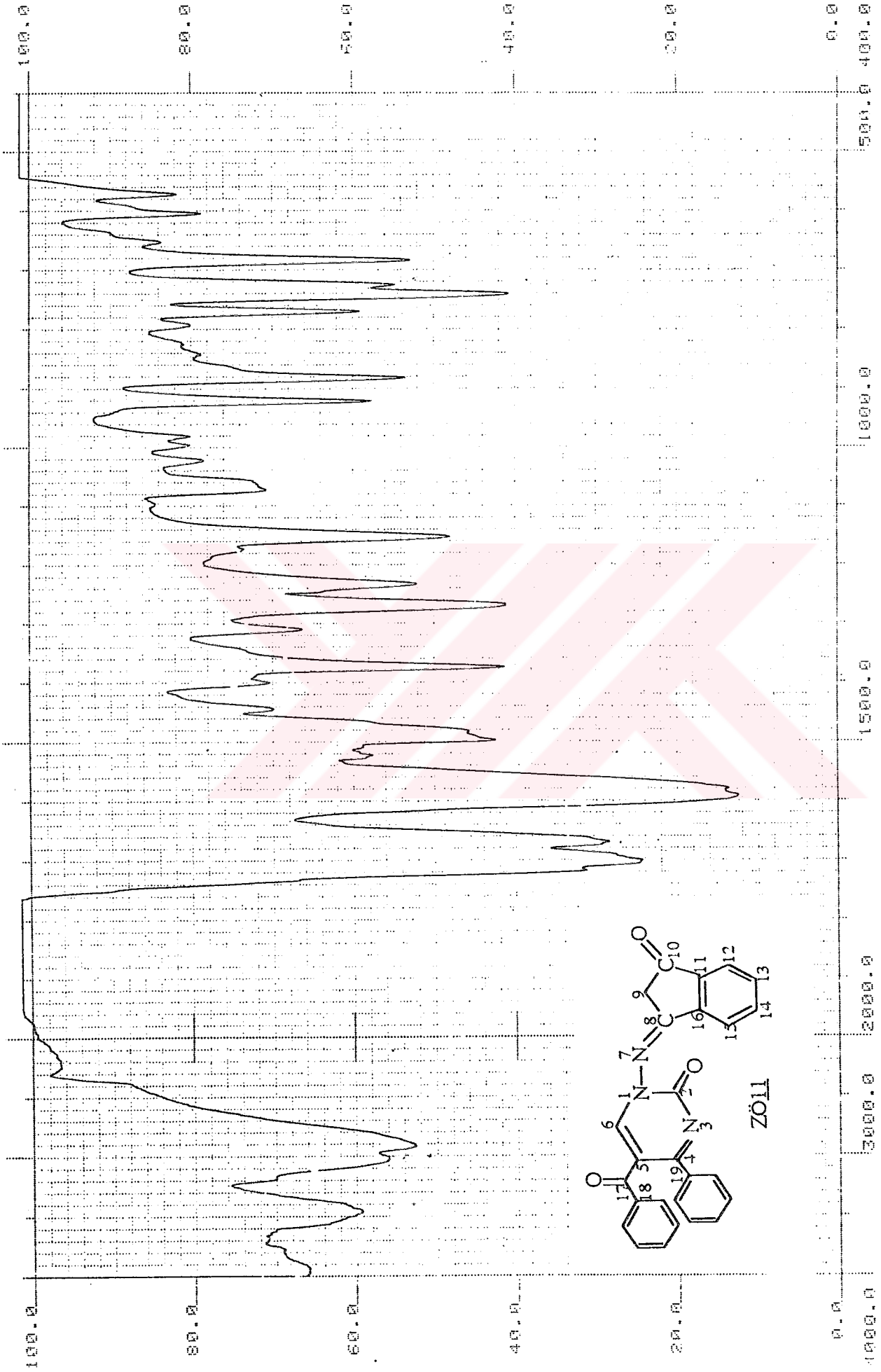
(ZÖ11)'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu şekil 3.27'da verilmiştir. Spektrumun analizi karbon atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir:

C_2 167.50 ppm (singlet)	C_9 62.18 ppm (s)
C_{10} 182.07 ppm (s)	C_{17} 192.33 ppm (s)

Aromatik halka karbonlarının ise $\delta=123.24-147-275\text{ ppm}$ arasında bulunduğu bilinmektedir. Bu karbonları tek tek göstermek çok zor olduğu için, gösterilememiştir.

Bu spektral ve analiz bilgileri ışığında (ZÖ11) bileşiğinin reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 5-Benzoil-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-fenil-pirimidin-2-on şeklinde adlandırıldı.

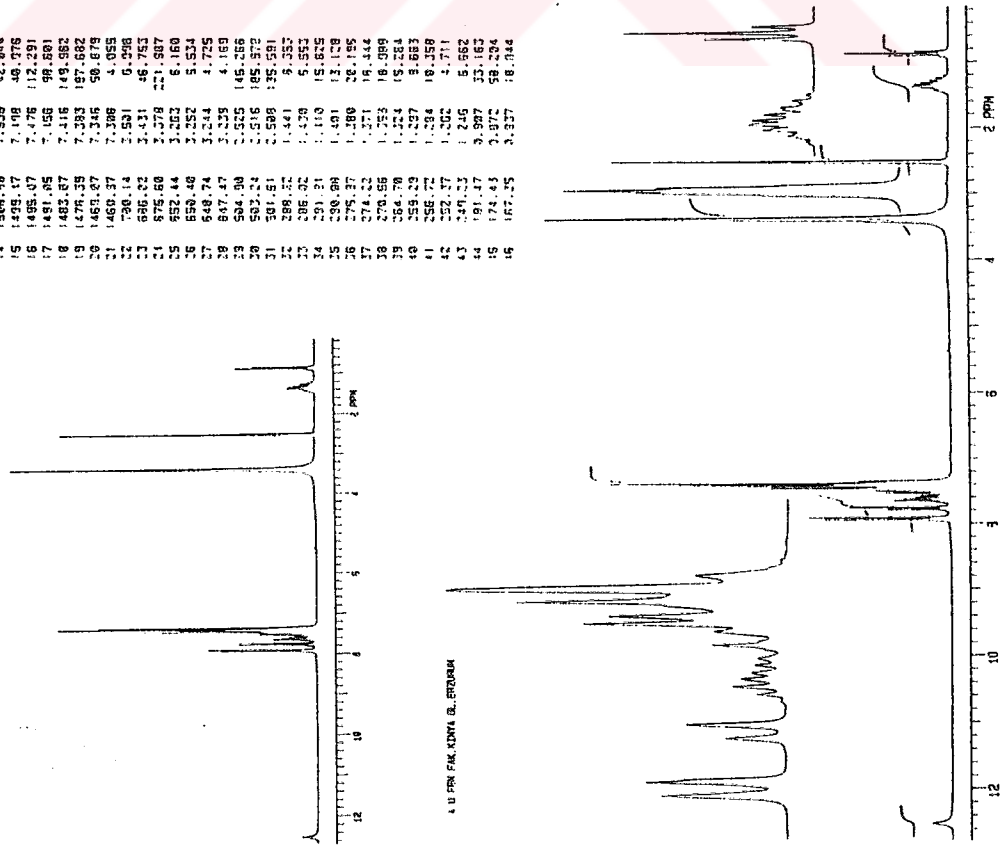




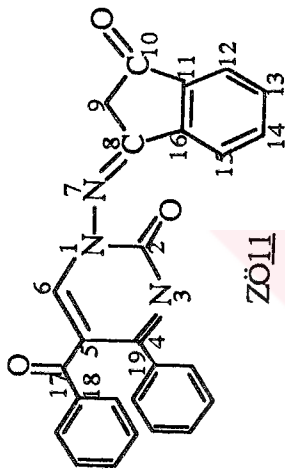
Şekil.3.25. Zöll Bileşiminin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK. KİMYA B.L. ERZURUM
SPECTRAL LİNES FOR TH= 4.91
REFL= 400.1 APP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	593.76	12.520	11.252
02	2497.25	12.488	4.010
03	1580.85	7.345	63.915
04	1581.52	7.368	78.647
05	1557.53	7.773	35.115
06	1550.38	7.753	56.326
07	1537.65	7.988	1.754
08	1523.39	7.678	17.536
09	1523.59	7.643	31.231
10	1523.40	7.628	26.445
11	1522.18	7.612	20.206
12	1517.78	7.598	18.974
13	1514.12	7.572	17.882
14	1506.98	7.535	42.844
15	1495.17	7.198	46.776
16	1495.07	7.176	112.291
17	1491.95	7.158	99.691
18	1483.67	7.418	149.952
19	1478.35	7.393	187.682
20	1463.67	7.345	50.679
21	1460.37	7.368	4.055
22	730.14	3.531	46.753
23	696.52	3.431	66.753
24	675.68	3.578	221.907
25	652.44	3.652	6.160
26	650.46	3.652	5.524
27	648.74	3.644	4.725
28	647.47	3.629	4.169
29	646.90	3.625	146.256
30	592.24	5.516	185.372
31	591.51	5.598	135.581
32	588.52	5.441	9.355
33	586.32	5.429	5.553
34	591.21	5.110	15.625
35	590.99	5.491	13.128
36	275.37	1.890	32.195
37	274.52	1.871	16.444
38	270.56	1.253	18.989
39	264.78	1.224	15.224
40	258.29	1.237	3.683
41	256.72	1.284	18.358
42	252.57	1.302	4.171
43	349.23	2.245	5.562
44	191.17	3.987	33.163
45	173.43	3.972	58.204
46	167.25	3.337	18.744



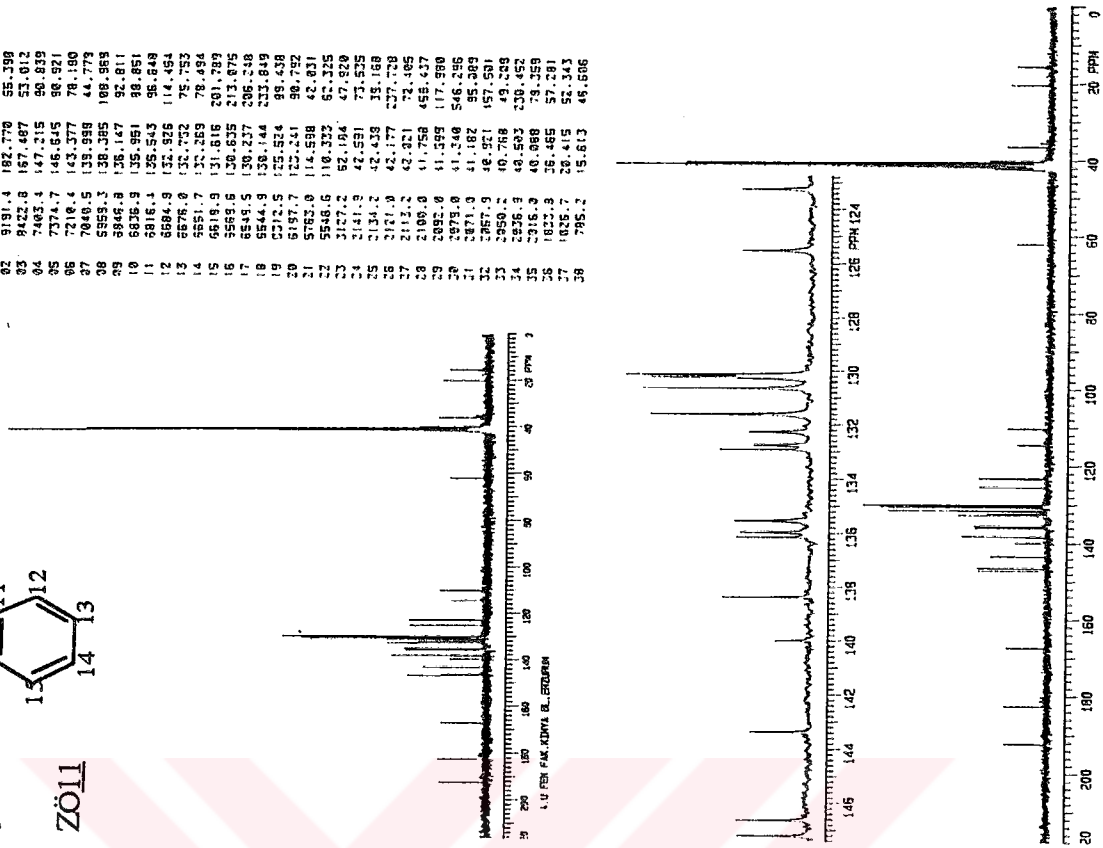
Şekil.3.26. ZÖLL Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



ZÖLL

A.U.FEN FAK. KİMYA B.L. ERZURUM
SPECTRAL LİNES FOR TH= 24.51
REFL= 2038.2 REF= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9882.3	192.532	58.810
02	9191.4	182.770	55.398
03	8422.8	157.487	53.012
04	7483.4	147.215	90.839
05	7374.7	146.645	98.921
06	7210.4	143.377	78.190
07	7040.5	139.958	44.778
08	5559.3	138.385	198.958
09	3846.8	136.147	92.811
10	6836.9	135.951	80.851
11	3816.4	135.543	96.648
12	6584.9	132.925	114.484
13	2676.0	132.752	75.753
14	5551.7	132.259	78.484
15	6619.9	131.818	201.789
16	5589.6	130.635	213.875
17	6549.5	130.237	206.248
18	5544.9	128.144	233.849
19	5312.5	125.524	98.438
20	6187.7	125.241	90.782
21	5763.0	114.588	42.831
22	5548.6	110.332	62.325
23	2127.2	82.184	47.820
24	2141.9	47.591	73.525
25	2134.2	42.438	38.168
26	2121.0	42.177	277.728
27	2112.2	42.021	72.485
28	2105.0	41.758	458.437
29	2092.0	41.589	117.890
30	3979.0	41.348	546.385
31	3873.0	41.182	85.393
32	2957.9	40.921	157.693
33	2950.2	40.758	49.249
34	2936.3	40.593	230.452
35	2316.9	40.088	78.259
36	1823.9	36.465	57.281
37	1825.7	36.415	52.343
38	795.2	15.613	46.606



Şekil.3.27. ZÖLL Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.12. (3) Bileşiğinin İndan-1,3-dion İle Reaksiyonu

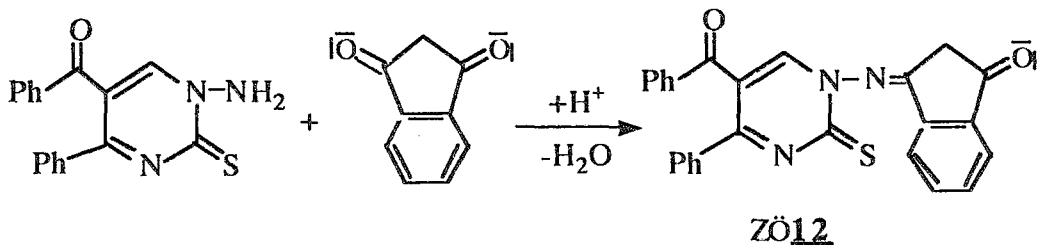
Başlangıç maddeleri (1:2) mol oranlarında reaksiyon balonuna alındı. Üzerine etil alkol çözücü olarak ilave edildi. (ZÖ11) bileşiğinde olduğu gibi burada da kırmızı renk oluştu. Daha sonra katalizör olarak 2 damla HCl ilave edildi. Renk açık sarı oldu. Reaksiyon 48 saat oda sıcaklığında, magnet yardımıyla karıştırıldı. Çöken katı madde süzüldü. Ham ürün kristallendirilmeye çalışıldı ve en uygun çözücü olarak n-butanol tercih edildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre, bileşiğin (ZÖ12) kapalı formülünün $C_{26}H_{17}N_3O_2S$ olduğu anlaşıldı.

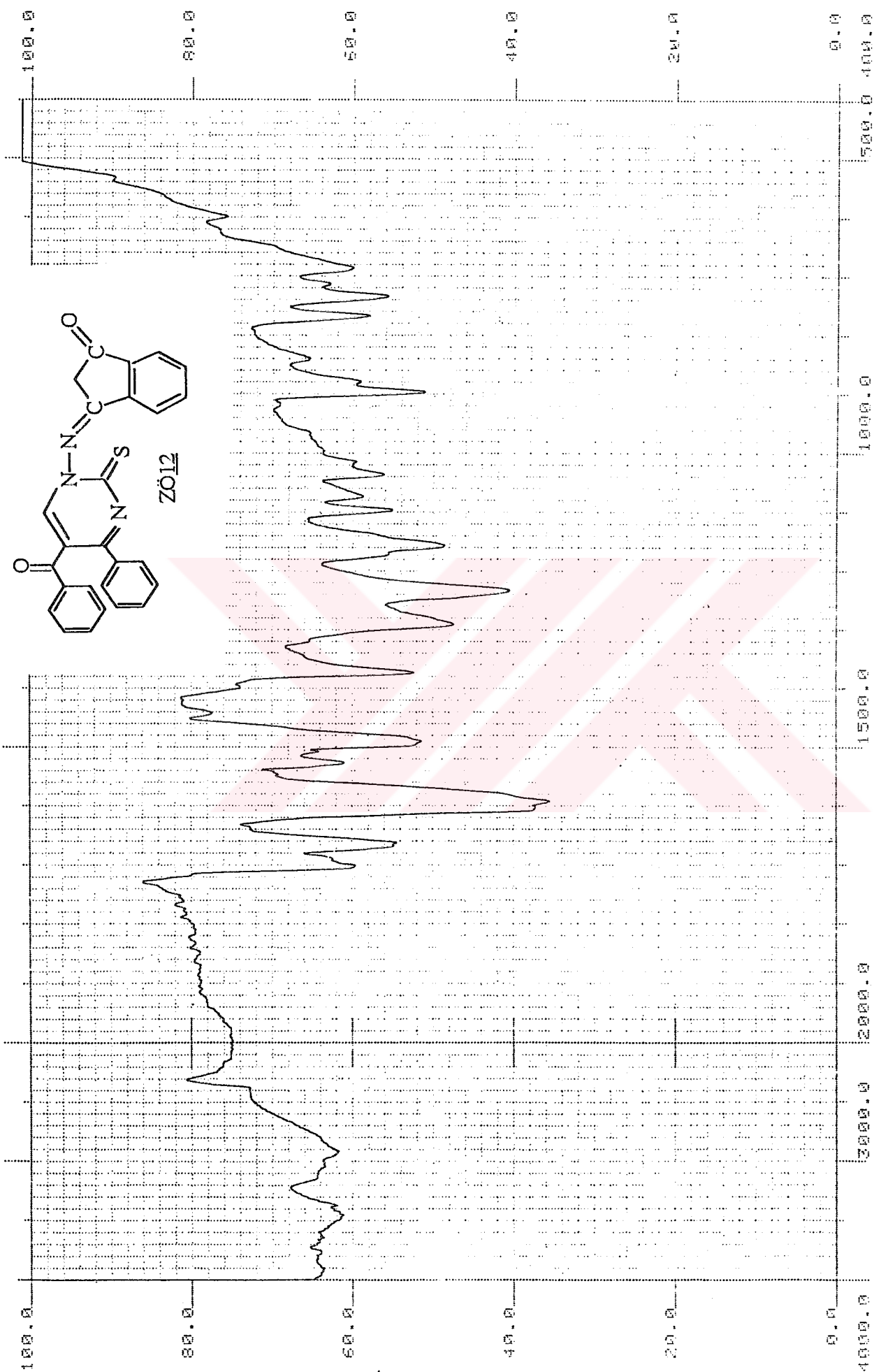
Şekil 3.28'te verilen (ZÖ12) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 3400 cm^{-1} de karbonil grubu overtonlarına ait pik görülmektedir. $1700\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ arasında karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. 1600 cm^{-1} deki pik aromatik halkalardaki $C=C$ ve $C=N$ gerilme titreşimlerine aittir. $1500\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu fenil gruplarını gösterir. 1230 cm^{-1} deki pik tiyokarbonil grubunu, $780\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu pirimidin halkasına ait iskelet titreşimlerini gösterir [44,45,46,49].

Şekil 3.29'da (ZÖ12) bileşiğinin DMSO'da çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (ZÖ11) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna benzemektedir. Spektrum DMSO'da çözülerek alınmıştır. $\delta=2.51$ $-\text{CH}_2-$ piki, $\delta=7.30\text{-}7.97$ ppm arasında aromatik halka protonları görülmektedir. Bulunan proton sayısı elementel analiz sonuçları ile uyum içindedir [48].

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.51	7.30-7.97
İntegrasyon (proton sayısı) :	2	15

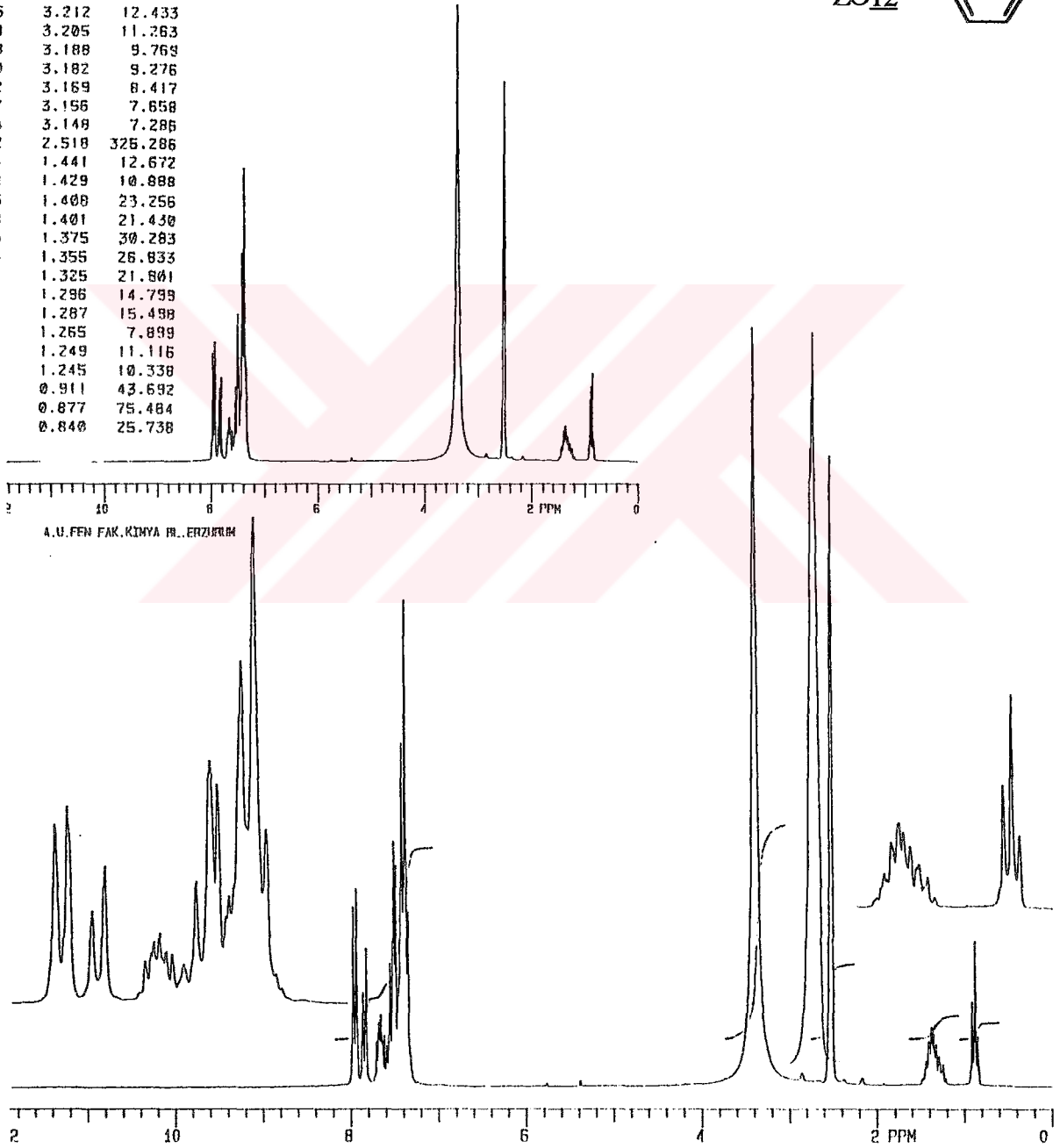
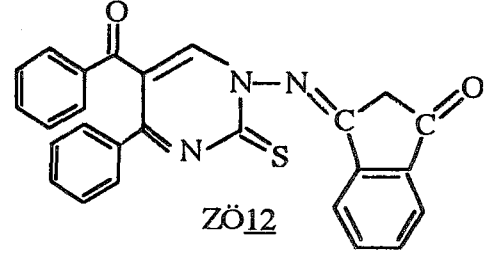
Bu spektral ve analiz bilgileri ışığında (ZÖ12) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 5-Benzoil-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-fenil-pirimidin-2-tiyon şeklinde adlandırıldı.





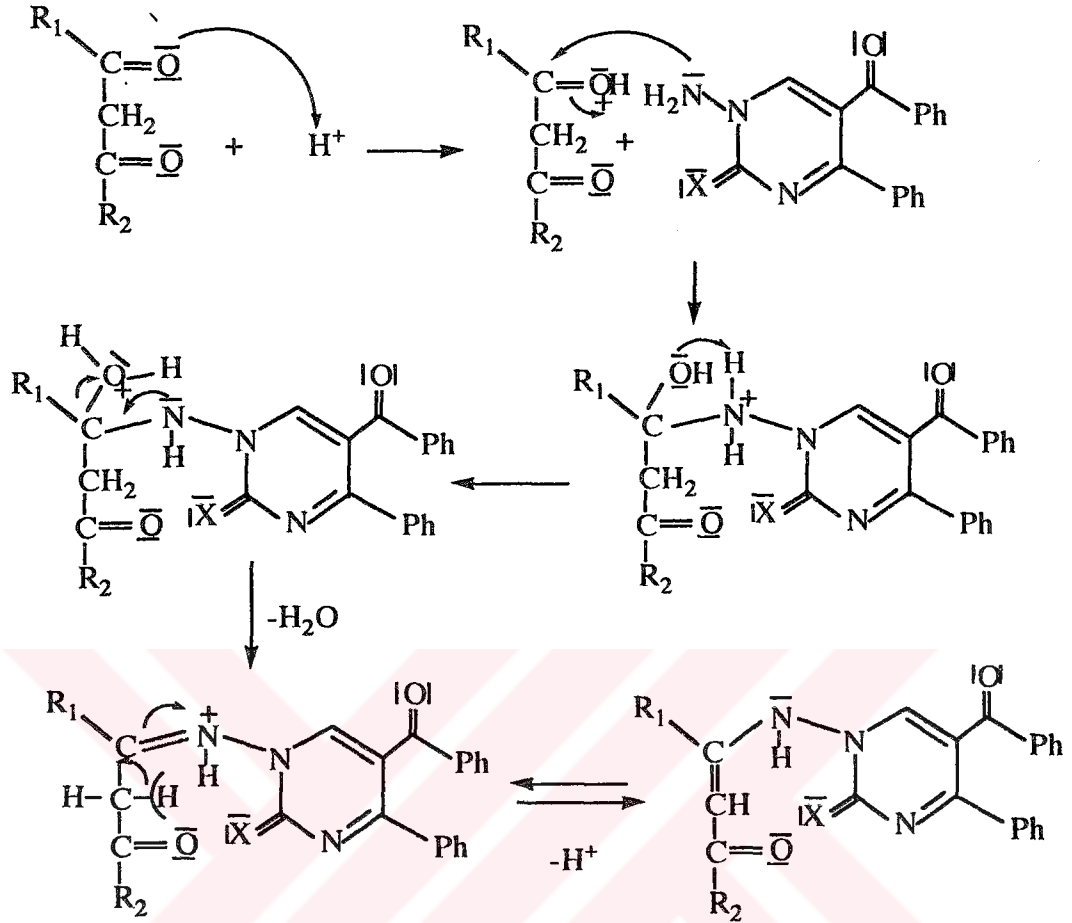
Şekil.3.28. ZÖ12 Bileşiğinin IR Spektrumu

PHOEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1594.62	7.974	93.286
02	1587.01	7.936	102.451
03	1572.44	7.863	49.005
04	1565.12	7.827	72.128
05	1541.19	7.707	22.407
06	1535.73	7.680	32.499
07	1532.44	7.663	36.915
08	1528.45	7.643	27.731
09	1525.07	7.626	26.087
10	1510.15	7.592	20.959
11	1510.91	7.555	63.892
12	1502.60	7.514	127.267
13	1498.29	7.492	115.598
14	1491.45	7.458	56.224
15	1484.09	7.421	177.914
16	1478.39	7.383	251.354
17	1469.52	7.348	90.673
18	1463.61	7.319	16.114
19	1460.36	7.303	8.316
20	725.13	3.626	7.048
21	718.74	3.594	9.143
22	679.34	3.397	391.275
23	652.60	3.263	22.266
24	644.83	3.225	14.492
25	642.35	3.212	12.433
26	640.88	3.205	11.263
27	637.58	3.188	9.769
28	638.40	3.182	9.276
29	633.72	3.169	8.417
30	631.07	3.156	7.658
31	629.44	3.149	7.286
32	503.52	2.518	326.286
33	289.14	1.441	12.672
34	295.78	1.429	10.888
35	281.55	1.408	23.256
36	280.08	1.401	21.430
37	274.95	1.375	30.283
38	270.93	1.355	26.833
39	265.06	1.325	21.801
40	259.12	1.296	14.799
41	257.37	1.287	15.498
42	252.98	1.265	7.899
43	249.68	1.249	11.116
44	248.95	1.245	10.338
45	182.24	0.911	43.692
46	175.32	0.877	75.484
47	168.00	0.840	25.738



Şekil.3.29. ZÖ12 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.12.1. ZÖ1 - ZÖ12 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



ZÖ1-10	X	R ₁	R ₂
ZÖ1	O	Ph-	Ph-
ZÖ2	S	Ph-	Ph-
ZÖ3	O	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
ZÖ4	S	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -
ZÖ5	O	CH ₃ -	CH ₃ -
ZÖ6	S	CH ₃ -	CH ₃ -
ZÖ7	O	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -
ZÖ8	S	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -
ZÖ9	O	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Ph-
ZÖ10	S	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	Ph-
ZÖ11	O	o-Fenilen	
ZÖ12	S	o-Fenilen	

3.13. (2) Bileşiğinin Etilasetoasetat İle Reaksiyonu

(2) ve etilasetoasetattan (1:3) mol oranlarında alınarak, bir seri denemeler yapıldı. Daha önceki çalışmalarımız da, gözönünde tutularak değişik sıcaklıklar denendi. (1:14) mol oranlarında alınan maddeler, p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde şilifli bir balonda CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 2 saat tutuldu. Süre tamamlandığında etüvden alınarak, oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Etilasetoasetatın fazlası, rotovapordan atıldıktan sonra yağmsı kısım dietileter ile muamele edildi. Çöken beyaz renkli ham ürün süzüldü. Değişik çözücüler denenerek, n-butanoldan kristallenmesi sağlandı. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, başlangıç maddelerinden farklı bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ13) kapalı formülünün $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ olduğu anlaşıldı.

(ZÖ13) bileşiğinin şekil 3.30'da IR spektrumu görülmektedir. Spektrumda; $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik karbonil grubu overtonudur. $3150\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 3000 cm^{-1} in altındaki küçük pik alifatik gruplara ait C-H gerilme titreşimlerini temsil eder. $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ deki kuvvetli pikler karbonil gruplarına aittir ve 1590 cm^{-1} deki pik aromatik halkadaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar fenil gruplarını, $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki kuvvetli pikler alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimlerini gösterir. $800\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler pirimidin halkasına ait iskelet titreşimleridir [49,50].

(ZÖ13) bileşiğinin DMSO'de çözülerek alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 3.31'de görülmektedir. $\delta=7.30\text{-}7.76$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait pikler görülmektedir. $\delta=0.77\text{-}0.84$ ppm'de ($-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubu protonları triplete ayrılmış olarak görülmektedir. Bu gruba bağlı $-\text{CH}_2$ protonları ise $\delta=3.70\text{-}3.90$ ppm'de metil grubundaki protonlar nedeniyle visinal-spin-spin etkileşmesi yaparak bir quartet vermiştir. $\delta=2.46$ ppm'deki singlet pik azota bağlı karbon atomu üzerindeki $-\text{CH}_3$ grubuna aittir. $\delta=3.35$ ppm'deki pik $-\text{CH}_2-$ grubuna ait protonları gösterir. Spektrumdaki integral alanları karşılaştırılarak orantı ile bulunan proton sayıları elementel analizle uyum içindedir. Bileşikte yine tautomeri durumu sözkonusudur. Bileşiğin en çok keto formunda bulunduğu $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından anlaşıldı [51]. Enol formunun pikleri ise $\delta=5.2$ 'de $=\text{C-H-}$ ve $\delta=12.28$ ppm'de $-\text{OH}$ piki çok az gözlenebilmiştir [46].

Spektrumda integral alanları karşılaştırılarak, bulunan proton sayıları, aşağıda verilmiştir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) :	0.77-0.84	2.46	3.33	3.70-3.90	7.30-7.76
İntegrasyon (proton sayısı):	3	3	2	2	11

(ZÖ13) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu şekil 3.32'de verilmiştir. Spektrumun analizi karbon atomlarının numaralarına göre aşağıda gösterilmiştir:

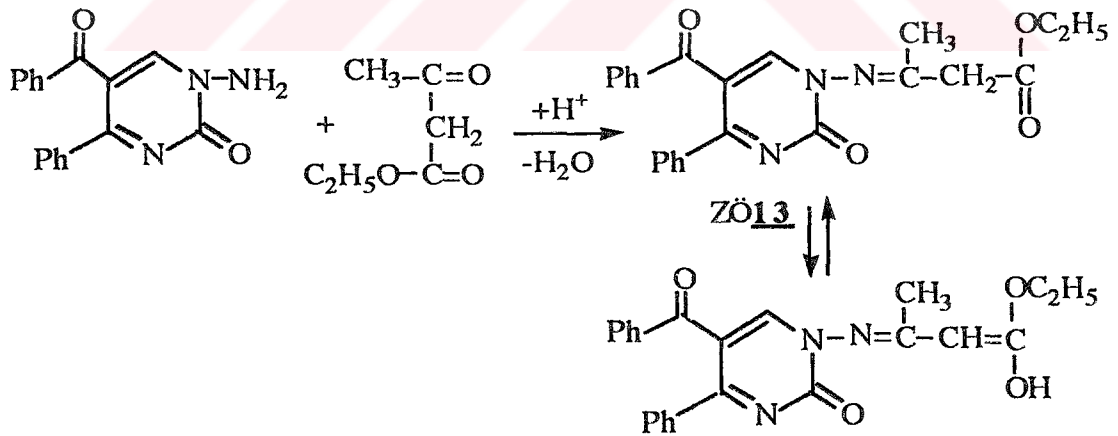
C_2	163.81 ppm (singlet)	C_8	145.87 ppm	(s)	
C_9	61.23 ppm	(s)	C_{10}	156.32 ppm	(s)
C_{11}	61.23 ppm	(s)	C_{12}	15.24 ppm	(s)
C_{13}	15.71 ppm	(s)	C_{14}	192.74 ppm	(s)

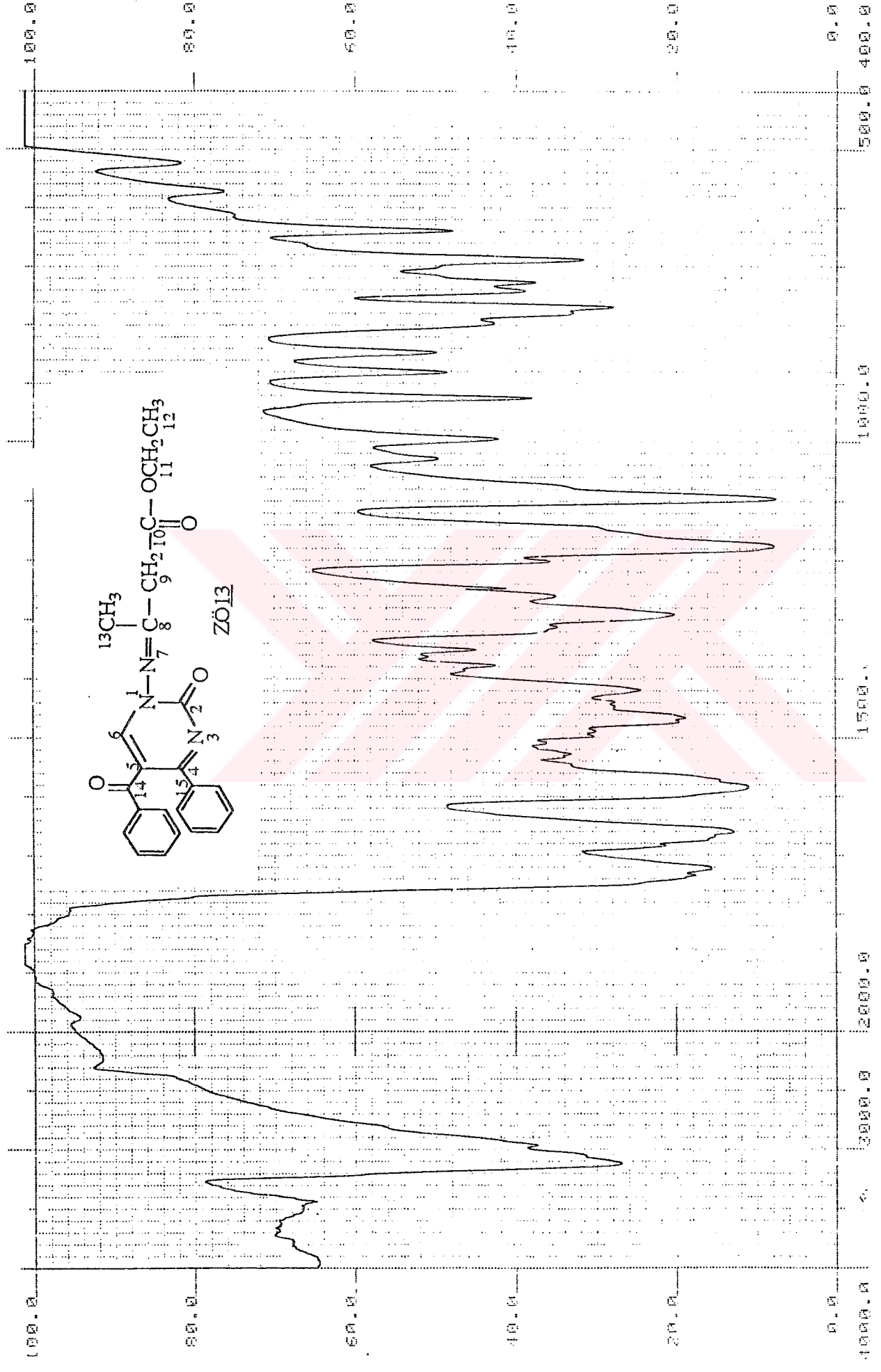
C_8 108.01 ppm (s) (Enol formu)

C_9 110.06 ppm (s) (Enol formu)

Aromatik karbonlar ise δ =129.750-144.82 ppm arasında yer almaktadır [46].

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ13) bileşiğinin adı; N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil)-1-etoksi-1-okso-2-il-metilketimin olup, reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

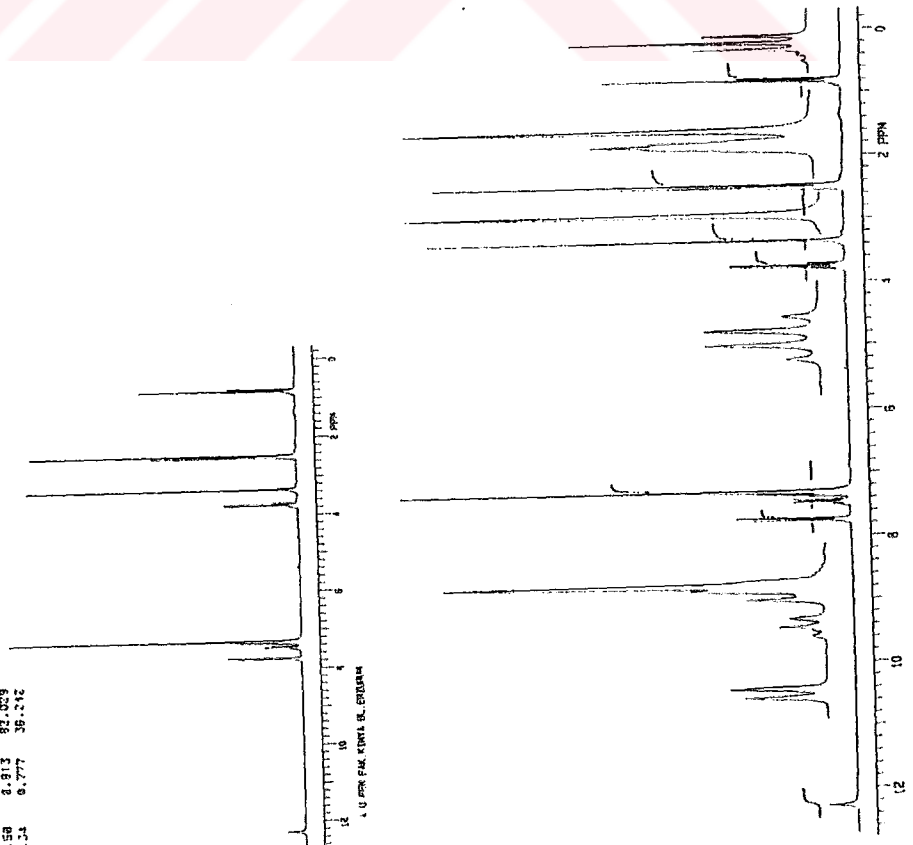




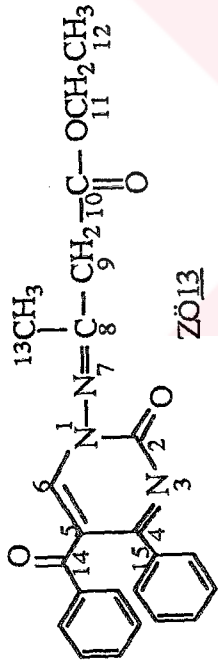
Şekil.3.30. ZÖ13 Bileşiminin IR Spektrumu

A. U. FEN FAK. KİMYA BÖL. DERGİSİNİN
SPEKTRAL LİNELERİ İÇİN 4.05
PPM = 122.1 RFP = 0

INDEX	FREQ	INTENSITY
01	2457.22	3.797
02	1933.60	23.793
03	1546.27	21.643
04	1502.77	6.826
05	1476.35	7.479
06	1476.11	7.442
07	1472.25	7.363
08	1464.53	7.324
09	1460.20	7.302
10	761.78	3.909
11	754.89	3.774
12	747.74	3.733
13	740.51	3.703
14	669.82	3.350
15	584.90	2.322
16	583.15	2.316
17	581.33	2.307
18	493.26	2.847
19	191.46	2.813
20	182.50	2.813
21	135.34	2.777



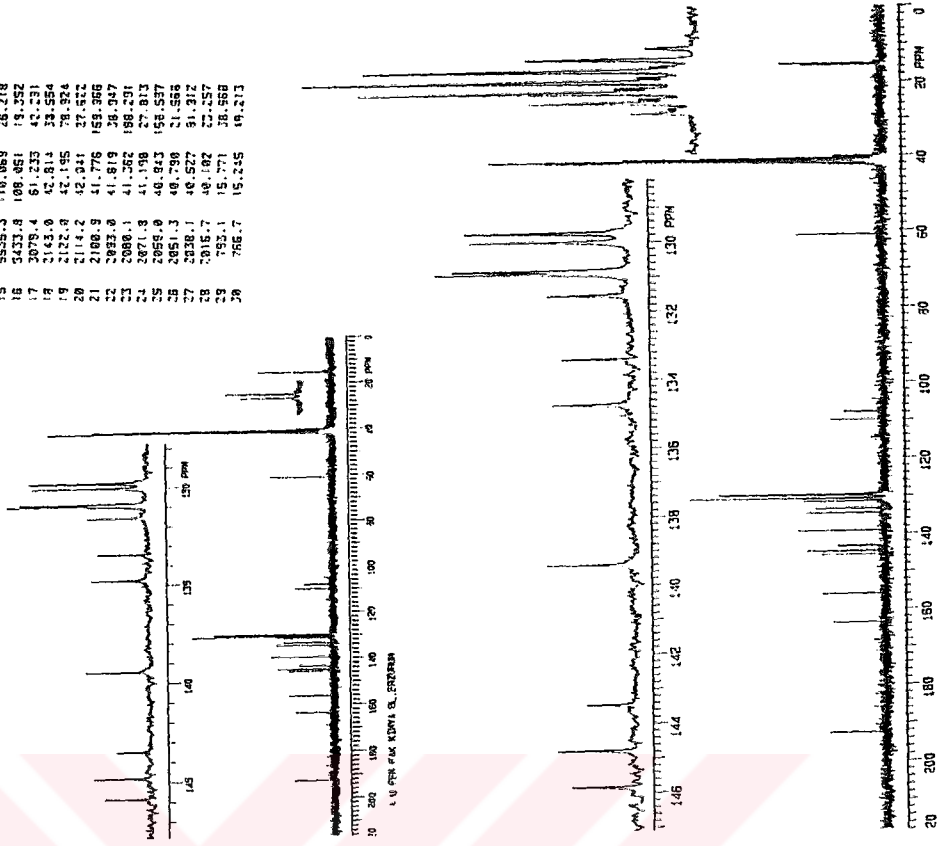
Şekil.3.31. ZÖ13 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



ZÖ13

A. U. FEN FAK. KİMYA BÖL. DERGİSİNİN
SPEKTRAL LİNELERİ İÇİN 14.75
PPM = 2330.2 RFP = 8

INDEX	FREQ	INTENSITY
01	9592.8	132.740
02	8236.0	63.911
03	7961.2	155.370
04	7335.7	145.870
05	7283.1	144.823
06	7216.3	143.495
07	7012.3	131.439
08	6777.1	124.752
09	6710.1	123.430
10	6616.2	121.553
11	6584.4	120.931
12	6579.3	120.842
13	6528.0	120.007
14	6525.0	120.750
15	6525.3	120.069
16	5433.8	109.051
17	3079.4	61.233
18	2143.0	42.814
19	2122.0	42.195
20	2114.2	42.041
21	2100.9	41.776
22	2093.0	41.819
23	2080.1	41.562
24	2071.3	41.198
25	2059.0	40.843
26	2051.3	40.790
27	2038.1	40.527
28	2015.7	40.102
29	193.1	15.771
30	766.7	15.245



Şekil.3.32. ZÖ13 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.14. (3) Bileşiği İle Etilasetoasetat'ın Reaksiyonu

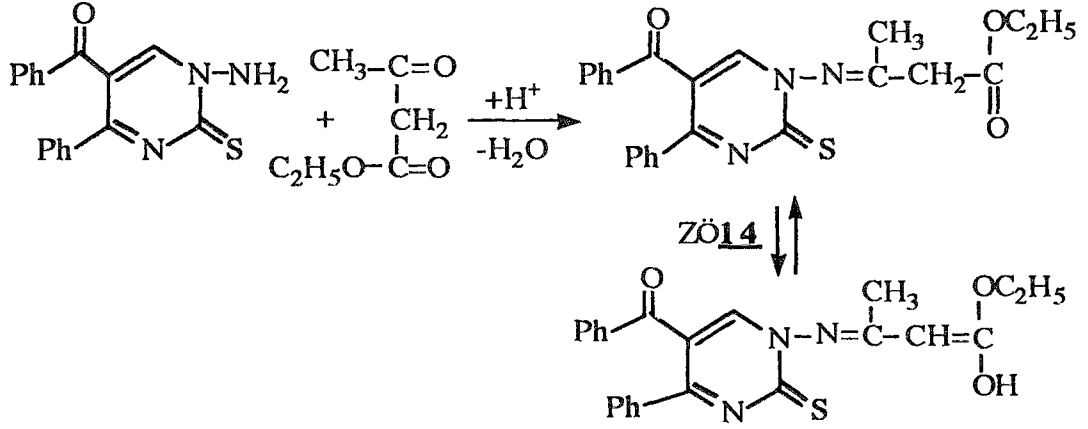
Burada bir önceki çalışmamız dikkate alınarak, reaksiyon için aynı şartlar uygulandı. (1:14) mol oranlarında alınan başlangıç maddeleri, şilifli bir reaksiyon balonunda, p-toluen sulfonik asit katalizörlüğünde, CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 135 °C'ye ayarlanmış etüvde 2 saat ısıtıldı. Etüvden alınarak, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etilasetoasetatın fazlası rotavopordan atıldı. Geriye kalan yağimsı kısım dietieterle muamele edildi. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek kristallendirilmeye çalışıldı. n-Butanolda kristallendi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin, (ZÖ14) kapalı formülü C₂₃H₂₁N₃O₃S belirlendi.

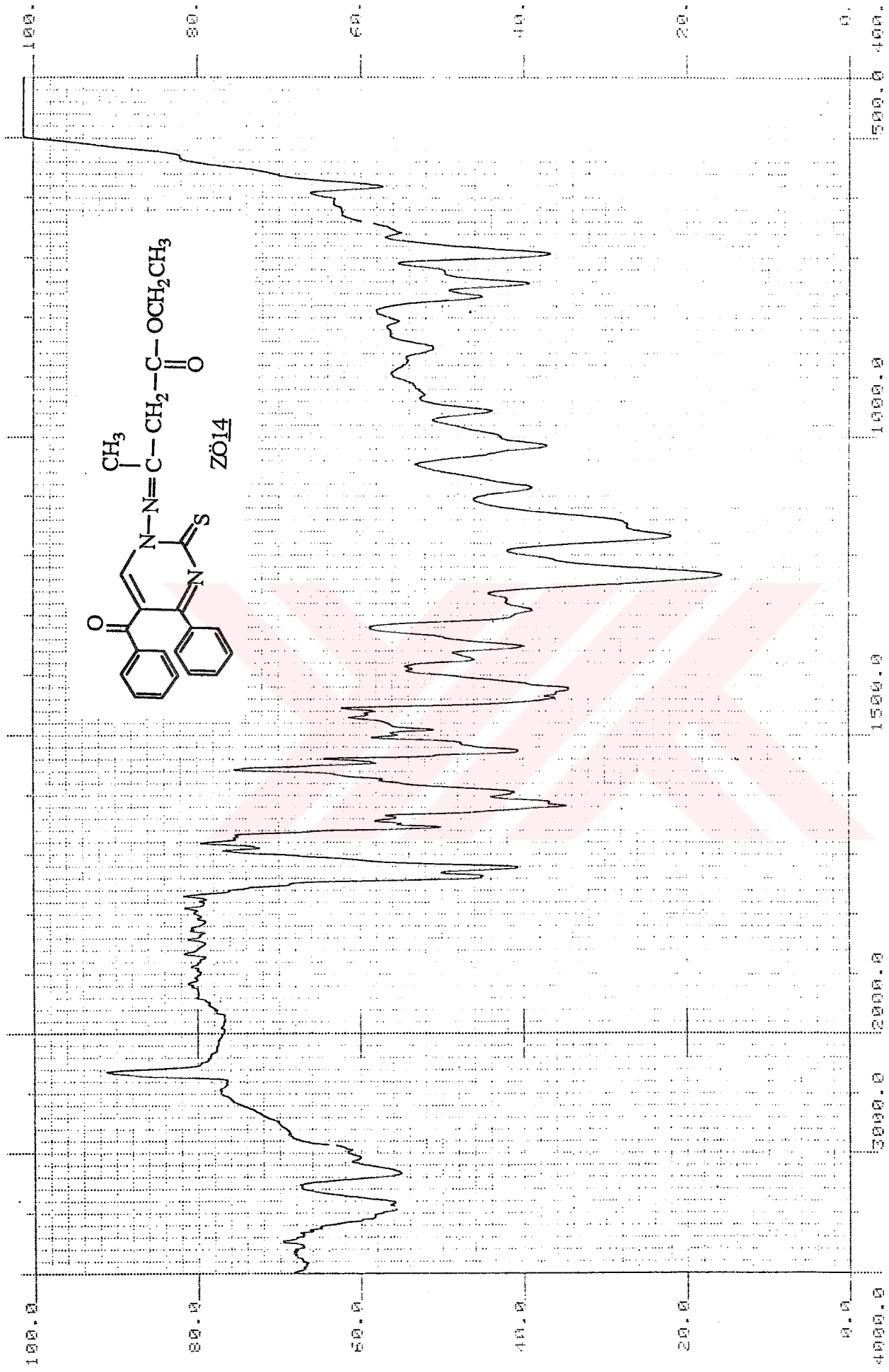
Şekil 3.33'te verilen (ZÖ14) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, (ZÖ13) bileşiği IR spektrumuyla oldukça benzerlik gösterdiği görülür. 3500-3400 cm⁻¹ deki pik karbonil gruplarına ait overtonlardır. 3100 cm⁻¹ deki pik aromatik C-H gerilme titreşimlerini gösterir. 3000-2900 cm⁻¹ deki pikler alifatik gruplara ait -CH gerilme titreşimlerini belirtir. 1730-1650 cm⁻¹ deki pikler moleküldeki farklı karbonil gruplarına aittir. 1620 cm⁻¹ deki kuvvetli pik C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. 1540-1420 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimini, 1160-1090 cm⁻¹ arasındaki pikler alifatik C-H eğilme titreşimlerini gösterir. Tiyokarbonil grubuna ait pik 1230 cm⁻¹ de görülmektedir. 800-700 cm⁻¹ arasında pirimidin halkası iskelet titreşimi bulunmaktadır.

Şekil 3.34'te (ZÖ14) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Bileşiğin keto formunda olduğunu düşünerek yorumlamaya çalıştık. δ=1.29 ppm'de (-OCH₂-CH₃) grubuna bağlı metil grubu, visinal etkileşme ile triplet pik vermiştir. (-OCH₂-CH₃) grubuna bağlı -CH₂- protonları ise yine visinal etkileşme ile δ=4.30 ppm'de quartet pik vermişlerdir. Bu piklerin karışık olması enol formundaki ve keto formundaki CH₃-CH₂- grubunun çakışmasından ileri gelmiştir. δ=2.07 ppm'de tek CH₃- piki, δ=2.14 ppm'de enol formundaki tek CH₃- piki görülmektedir. δ=2.51 ppm'de DMSO piki, δ=3.36 ppm'de H₂O piki görülmektedir. Diğer CH₂ pikinin δ=3.36 ppm'deki pik ile çakışarak, görülmediği düşünülmektedir. δ=10.94 ppm'deki pik enol formundaki (OH) protonuna aittir. δ=5.29-5.35 ppm'deki pik grubu enol formu =CH protonlarını göstermektedir. δ=7.02-7.38 ppm arasında aromatik protonlar multiple pikler vermişlerdir [46].

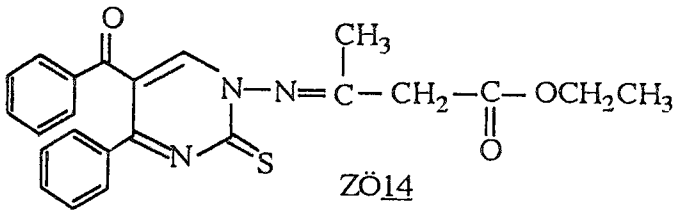
Kimyasal kayma (δ=ppm) :	1.29	2.07	4.30	3.36	7.02-7.38
İntegrasyon (proton sayısı):	3	3	2	2	11

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri doğrultusunda (ZÖ14) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil)-1-etoksi-1-okso-2-il-metilketimin şeklinde adlandırılmıştır.

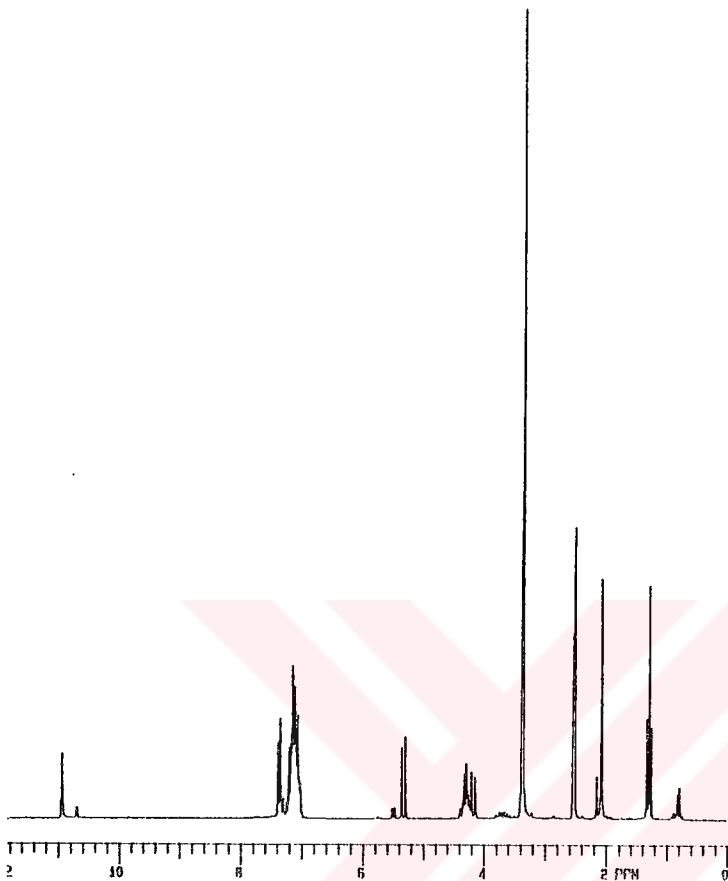




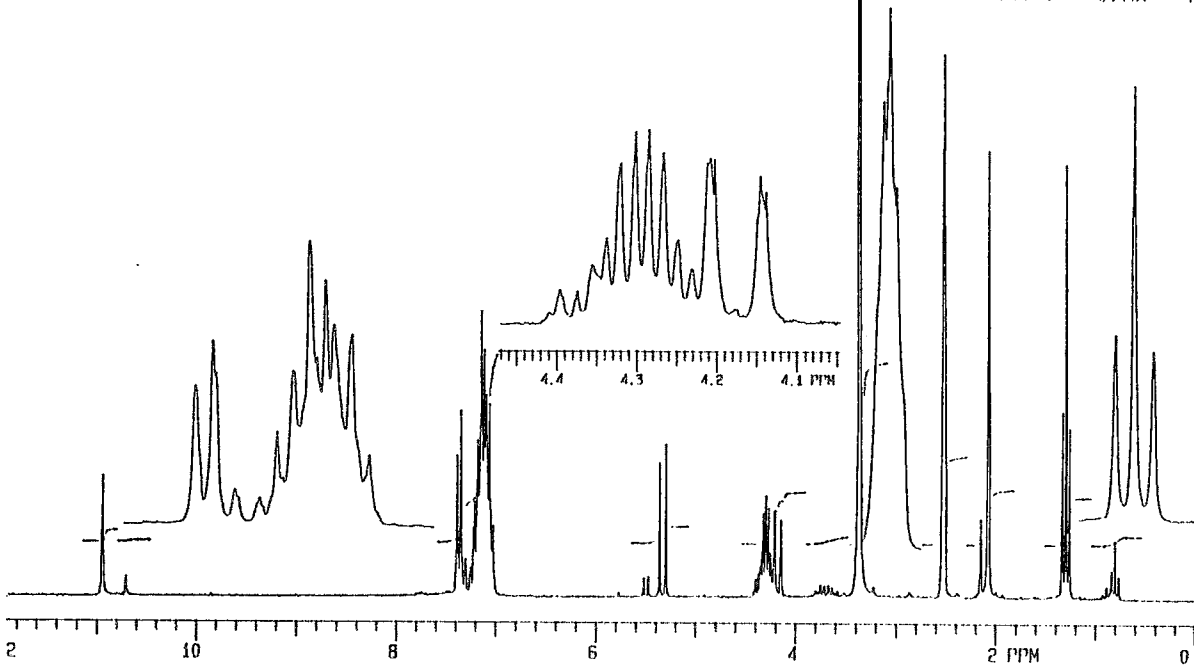
Şekil.3.33. ZÖ14 Bileşiğinin IR Spektrumu



A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR TH- 6.23
RFL- 422.1 RFP- 0

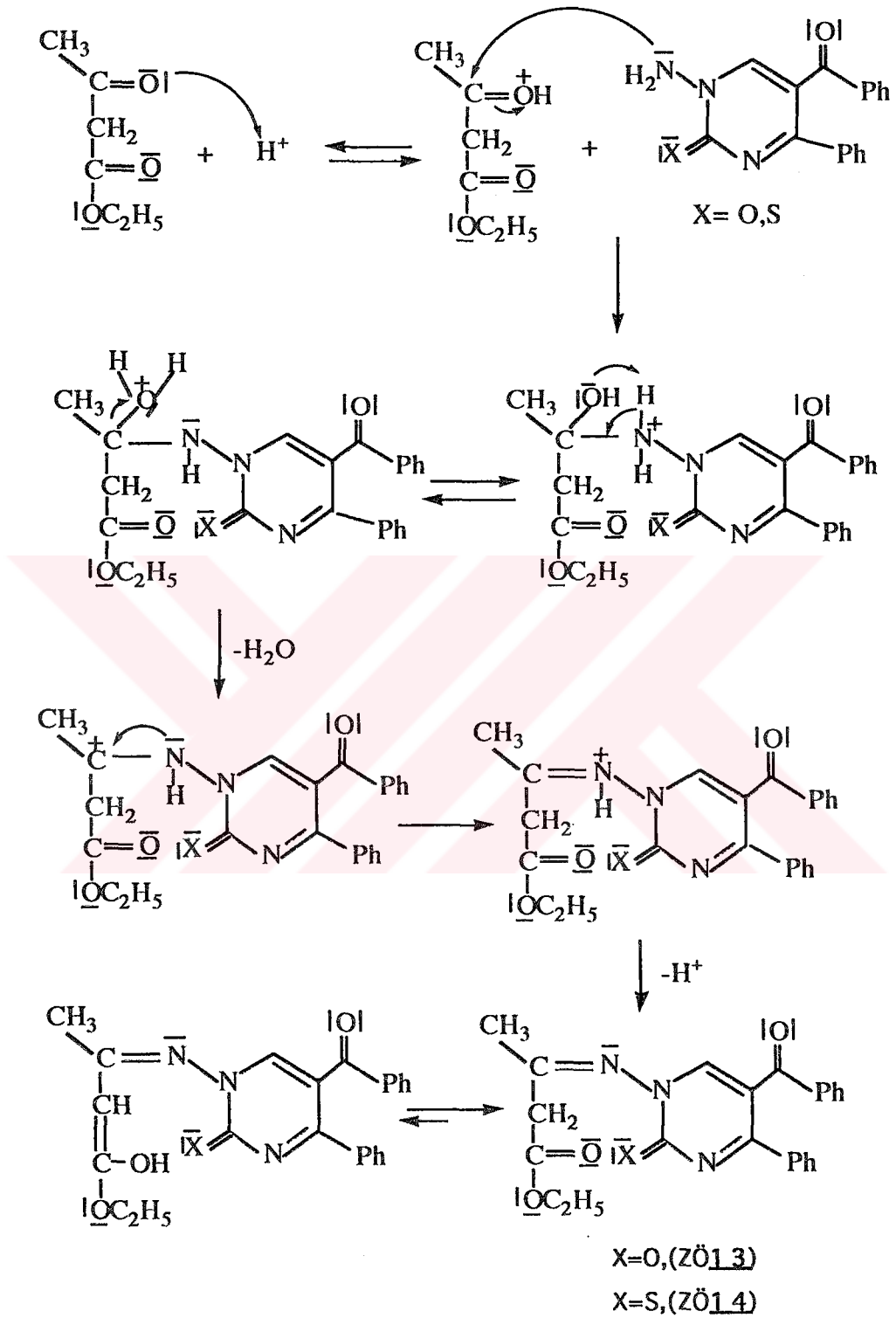


INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2188.38	10.943	49.674
02	2140.48	10.704	7.755
03	1476.76	7.385	57.988
04	1469.35	7.348	77.079
05	1467.97	7.341	63.177
06	1460.28	7.302	15.377
07	1458.81	7.295	12.297
08	1448.86	7.250	12.290
09	1448.47	7.243	8.350
10	1442.69	7.214	39.018
11	1440.25	7.202	20.547
12	1436.18	7.182	64.412
13	1429.14	7.147	117.657
14	1426.37	7.133	70.766
15	1422.55	7.114	101.487
16	1418.17	7.097	83.228
17	1411.64	7.059	80.164
18	1404.52	7.023	29.521
19	1103.83	5.520	8.011
20	1094.43	5.473	8.766
21	1071.64	5.359	55.007
22	1058.82	5.295	82.619
23	878.97	4.395	7.809
24	874.59	4.373	7.431
25	870.83	4.355	13.278
26	867.25	4.337	18.944
27	863.71	4.319	35.933
28	859.92	4.300	41.622
29	856.63	4.284	42.104
30	852.96	4.265	37.180
31	849.30	4.247	18.671
32	845.92	4.230	12.363
33	841.24	4.207	36.008
34	840.14	4.201	35.839
35	828.75	4.144	32.538
36	827.32	4.137	28.863
37	672.75	3.364	620.098
38	660.29	3.302	6.512
39	505.27	2.527	187.699
40	503.52	2.518	223.695
41	501.69	2.509	150.651
42	428.51	2.143	33.162
43	414.06	2.071	186.652
44	265.51	1.328	78.345
45	258.47	1.293	178.334
46	251.43	1.257	71.169
47	166.21	0.831	12.083
48	159.21	0.796	24.307
49	152.00	0.760	10.149



Şekil.3.34. ZÖ14 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.14.1. ZÖ13 ve ZÖ14 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



3.15. (2) Bileşiğinin Ftalanhidrit İle Reaksiyonu

Reaktiflerden (1:1) mol oranlarında alınarak ksilen çözücü ortamında, CaCl₂ başlığı takılı geri soğutucu altında, 7 saat kaynatıldı. Ksilen rotovapordan atıldı. Dietileter ilave edildi. Magnetik karıştırıcı yardımıyla bir müddet karıştırıldı. Çöken ham ürün süzüldü. TLC yardımıyla incelendi. Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesinin ortamda bulunduğu anlaşıldı. Daha sonra, önceki çalışmalarımızda olduğu gibi (1:16) mol oranında alınarak, reaksiyon balonuna CaCl₂ kurutma başlığı takıldı. 190 °C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat tutuldu. Etüvden alındıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve dietil eter ilave edildi. Bir süre karıştıktan sonra ham ürün süzüldü. n-Butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, oluşan ürünün yeni bir bileşik olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ZÖ15), kapalı formülünün C₂₅H₁₅N₃O₄ olduğu belirlendi.

Şekil 3.35'te (ZÖ15) bileşiğinin, KBr disk tekniği ile alınmış IR spektrumu verilmiştir. 3450 cm⁻¹ de karbonil grubu overton bandı, 3020 cm⁻¹ de aromatik =CH gerilme titreşimlerine ait pik görülmektedir. 1750,1690 ve 1650 cm⁻¹ deki pikler sırasıyla bileşikteki karbonil gruplarını göstermektedir. 1500-1460 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimine aittir. 1300-1050 cm⁻¹ arasında, anhidritlere ait C-O gerilmesini gösteren bir pik görülmektedir. 800-700 cm⁻¹ arasındaki pik grubu pirimidin halkasına ait iskelet titreşimini gösterir.

Şekil 3.36'da (ZÖ15) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu, bileşik DMSO'da çözülerek alınmıştır. δ =2.51 ppm'de DMSO piki, δ =3.35 ppm'de H₂O piki görülmektedir. δ =7.39-8.16 ppm arasında aromatik halka protonları multiple pikler vermiştir. Alan şiddetleri toplamı 462.34 birim olup pik yüksekliği 45 mm'dir. 45:14=3.2 birim bir protona karşılık gelmektedir. Proton sayısı hesaplandığında 14 bulunmaktadır. δ =8.99 ppm'de pirimidin halkasına ait tek proton singlet pik vermiştir. Alan şiddeti 30.23 birim olup, pik yüksekliği 3 mm'dir. 3:22=0.93 birim yaklaşık bir protonu gösterir [46]. İntegral alanları karşılaştırılarak orantı ile bulunan proton sayısı, elementel analiz sonuçları ile uyum göstermektedir.

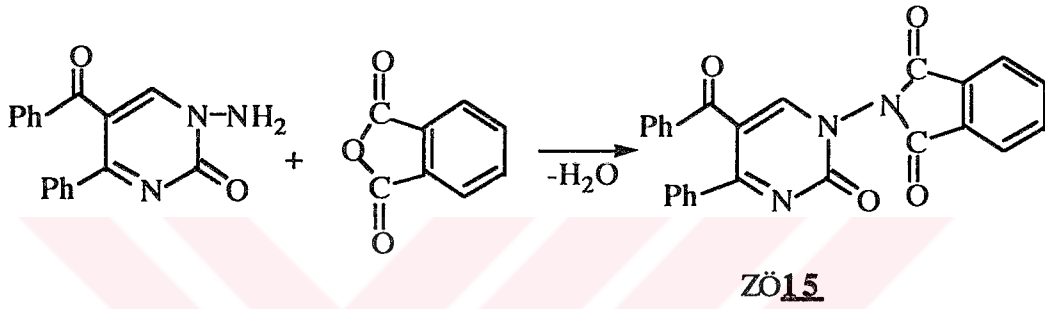
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	7.39-8.16	8.99
İntegrasyon (proton sayısı):	14	1

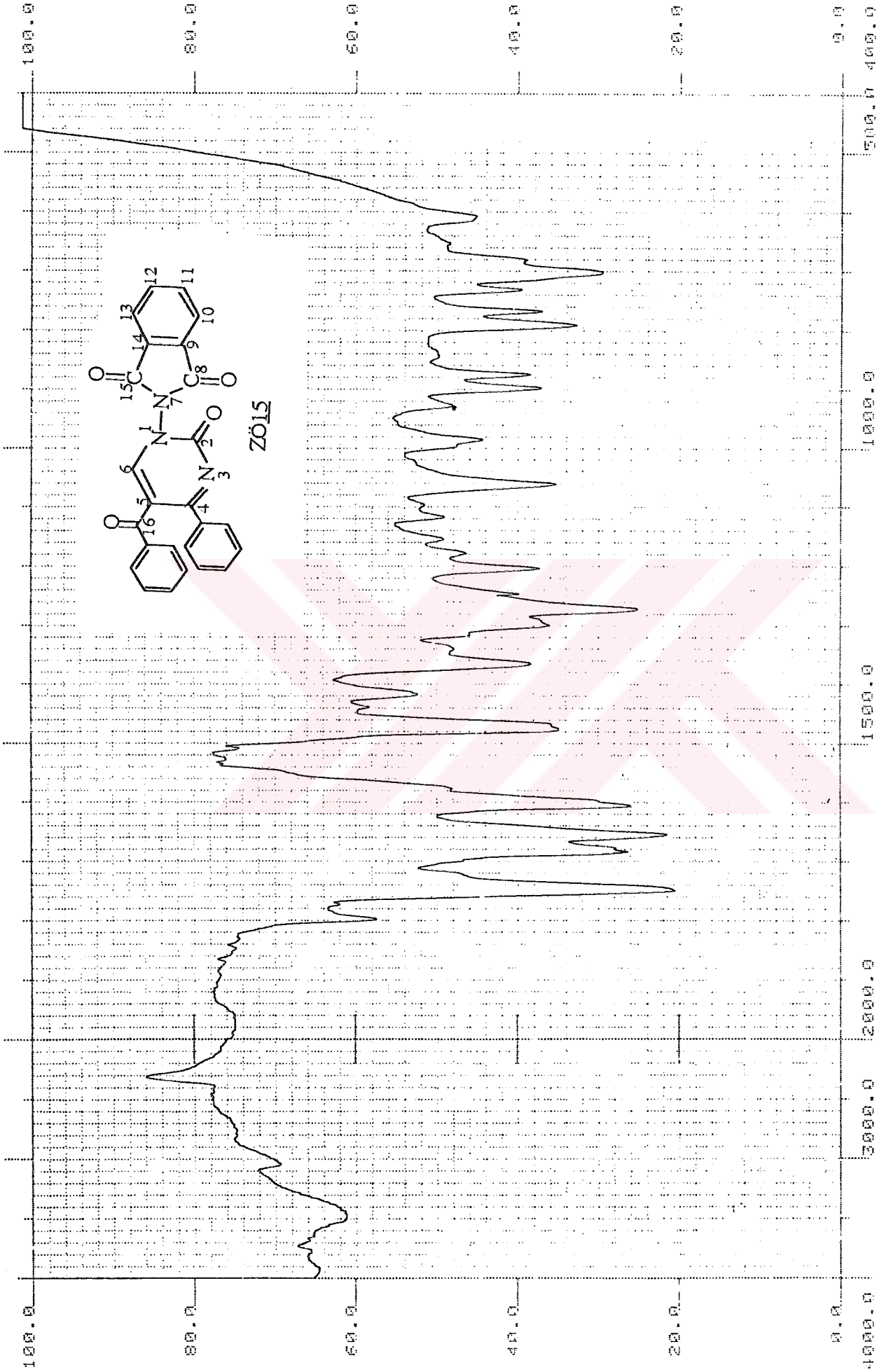
(ZÖ15) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu Şekil 3.37'de verilmiştir. Karbon atomlarının numaralarına göre spektrumun analizi aşağıda verilmiştir.

C₂ 176.80 ppm (s) C₁₆ 192.33 ppm (s)

C_{8,15} karbon atomları çakışık olarak 164.69 ppm'de görülmektedir. Diğer karbon atomları δ =119.33-154.59 ppm arasında yer almaktadır.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ15) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil) ftalimid şeklinde adlandırıldı.

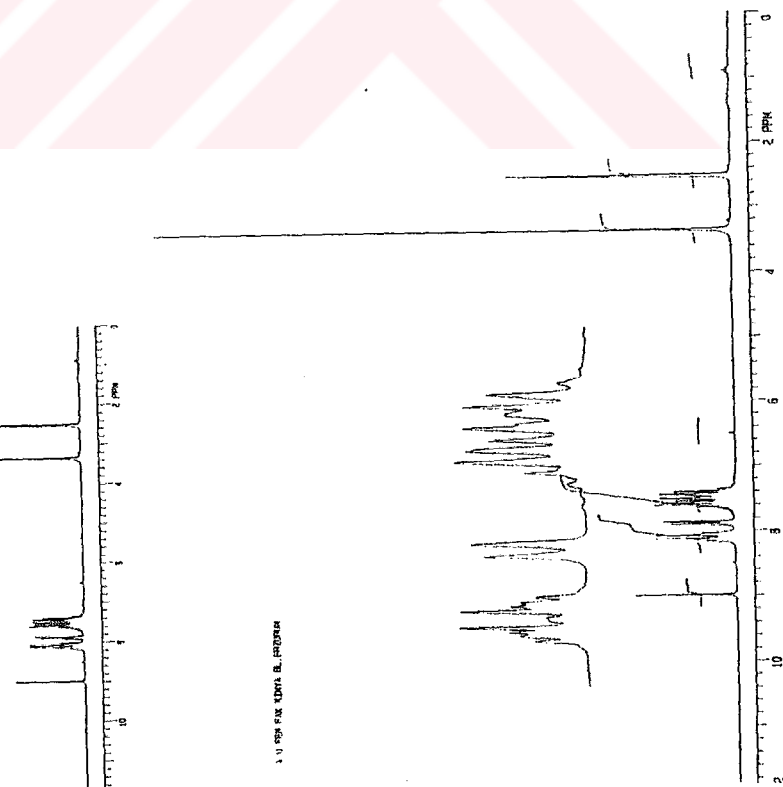
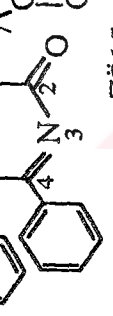




Şekil.3.35. ZÖ15 Bileşiğinin IR Spektrumu

A. U. FEN KİM. KİMYA B. BÖLÜMÜ
SPECTRAL LİNE FOR TIT⁺ 5.08
REL. 42.71 RPP= 0

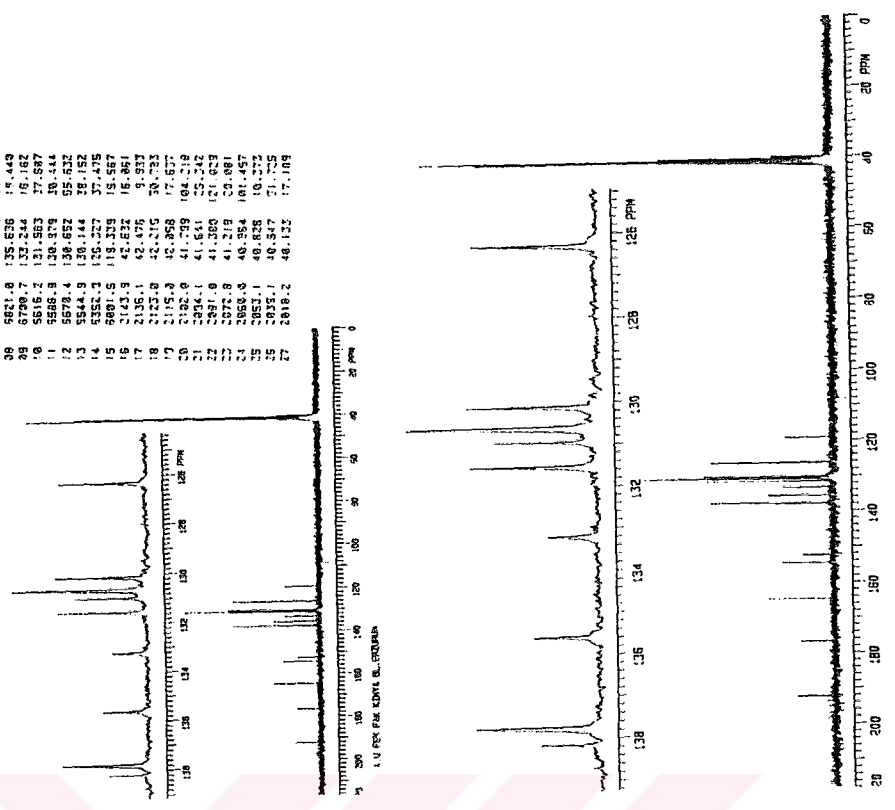
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1798.56	8.993	19.238
02	1672.80	8.185	13.257
03	1623.58	8.149	16.975
04	1657.47	8.138	19.177
05	1624.39	8.123	31.238
06	1618.51	8.094	18.588
07	1611.23	8.073	26.852
08	1608.28	8.076	18.445
09	1598.92	8.031	12.231
10	1598.92	7.983	25.195
11	1572.85	7.864	26.068
12	1528.77	7.645	15.068
13	1522.10	7.611	31.866
14	1514.85	7.575	23.719
15	1506.55	7.544	23.719
16	1500.83	7.508	23.624
17	1498.23	7.482	17.159
18	1493.16	7.467	15.310
19	1491.96	7.458	15.434
20	1472.69	7.358	23.801
21	1473.18	7.356	7.117
22	1471.68	7.353	23.615
23	971.65	2.518	96.917
25	593.52	2.518	96.917



Şekil.3.36. Z015 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

A. U. FEN KİM. KİMYA B. BÖLÜMÜ
SPECTRAL LİNE FOR TIT⁺ 5.84
REL. 2838.2 RPP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1972.3	12.543	12.543
02	1691.2	10.239	19.239
03	1632.6	10.144	17.564
04	1747.7	10.599	15.538
05	1668.5	10.498	3.582
06	1658.2	10.433	17.284
07	1651.8	10.393	26.115
08	1647.8	10.358	16.649
09	1641.7	10.324	16.182
10	1635.2	10.289	37.687
11	1628.8	10.254	30.444
12	1622.4	10.219	55.632
13	1616.0	10.184	29.152
14	1609.6	10.149	37.495
15	1603.2	10.114	19.587
16	1596.8	10.079	16.861
17	1590.4	10.044	9.593
18	1584.0	10.009	21.233
19	1577.6	9.974	17.159
20	1571.2	9.939	104.512
21	1564.8	9.904	25.242
22	1558.4	9.869	171.039
23	1552.0	9.834	39.081
24	1545.6	9.799	101.457
25	1539.2	9.764	10.272
26	1532.8	9.729	51.725
27	1526.4	9.694	17.109



Şekil.3.37. Z015 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.16. (3) Bileşiğinin Ftalanhidrit İle Reaksiyonu

(ZÖ15) bileşiği gözönünde tutularak reaktiflerden (1:26) mol oranında alındı. Reaksiyon balonuna CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 190°C 'ye ayarlanmış ettüvde 2 saat direk reaksiyon yapıldı. Süre tamamlandıktan sonra, ettüvden alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edildi. 24 saat mağnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çöken sarı renkli ham ürün süzülerek asetik asitten kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, ürünün reaktiflerden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre (ZÖ16) bileşiğinin kapalı formülünün, $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ şeklinde olduğu tespit edildi.

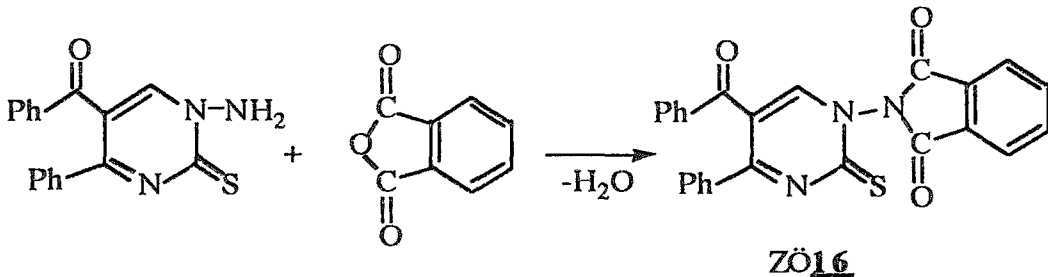
Şekil 3.38'de (ZÖ16) bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ de karbonil grubuna ait overton piki bulunmaktadır. 3000 cm^{-1} de aromatik $=\text{CH}$ gerilme titreşimleri, $1740, 1680$ ve 1650 cm^{-1} de karbonil grupları absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1600 cm^{-1} deki kuvvetli pik $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{N}$ bağlarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. $1500\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimini gösterir. 1260 cm^{-1} de $\text{C}=\text{S}$ grubuna, $1220\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu anhidritlerdeki $\text{C}-\text{O}$ gerilmesine aittir. $700\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ deki pik, pirimidin halkası iskelet titreşimlerini gösterir.

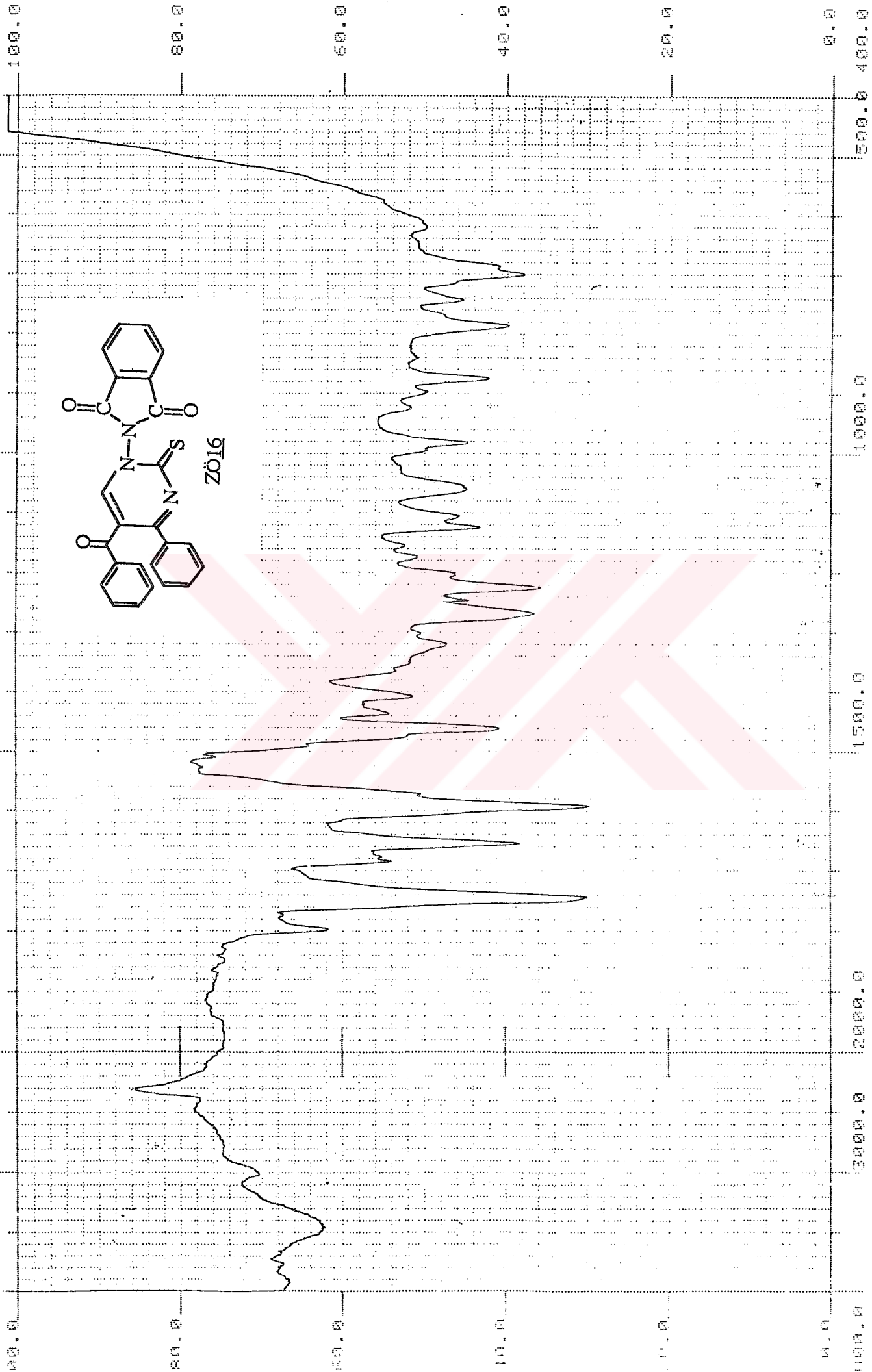
Şekil 3.39'da (ZÖ16) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Spektrumun yorumu (ZÖ15) bileşiğine benzerlik göstermektedir. $\delta=7.15\text{-}7.96$ ppm'de aromatik halka protonları multiple pikler vermişlerdir. Alan şiddetleri toplamı 881.38 olup, pik yüksekliği 33 mm'dir. Her proton $33:15=2.2$ mm'ye karşılık gelmektedir. İntegral alanları karşılaştırılarak bulunan proton sayıları, elementel analiz ile uyum içindedir.

Kimyasal kayma (δ =ppm) : 7.10-8.03

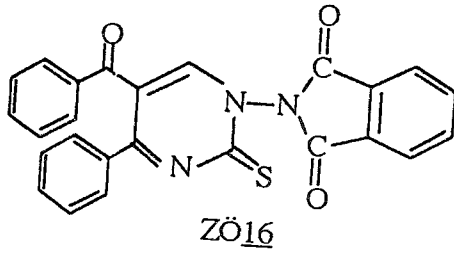
İntegrasyon (proton sayısı) : 15

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ16) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil) ftalimid şeklinde adlandırıldı.



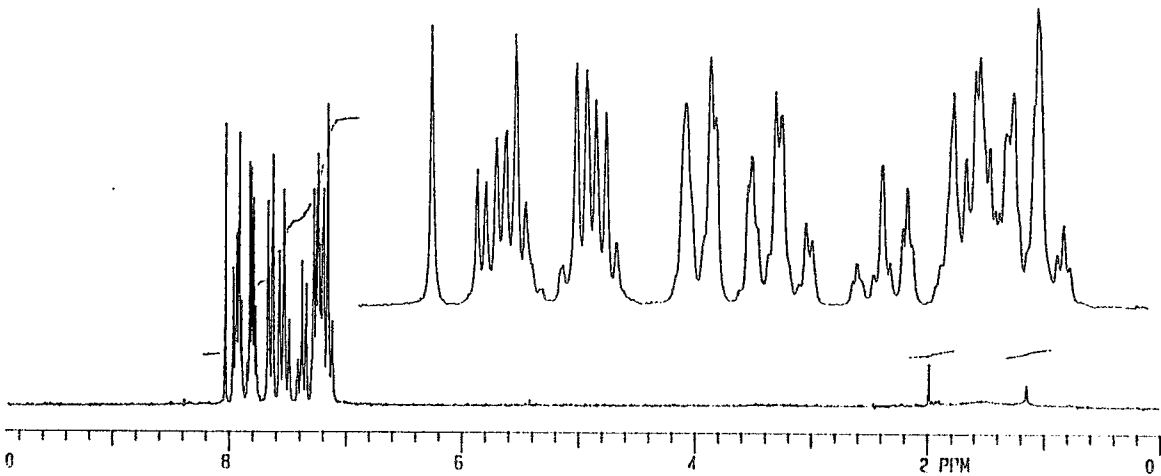
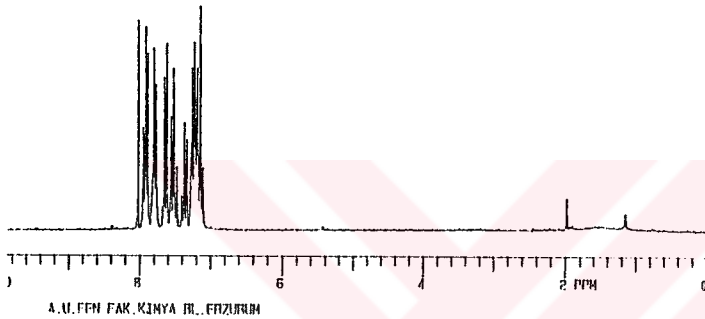


Şekil.3.38. ZÖ16 Bileşiğinin IR Spektrumu



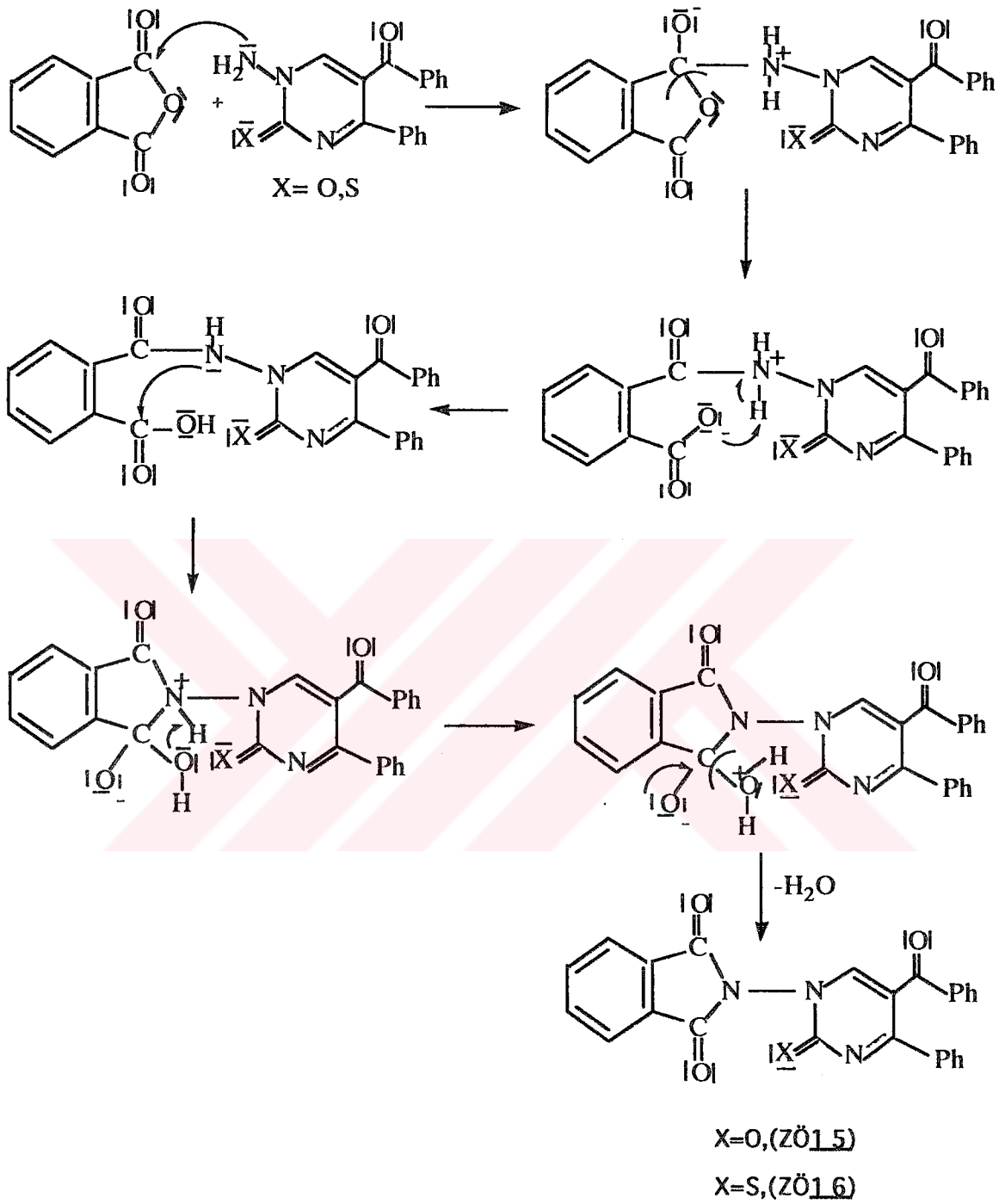
A.U.FEN FAK. KİMYA BİL. FEN BİLİMİ
SPECTRAL LINES FOR THE
REF = 415.0 REF = 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1605.85	8.030	43.219
02	1592.70	7.965	21.626
03	1590.14	7.952	19.713
04	1597.09	7.936	25.542
05	1594.20	7.922	27.835
06	1591.51	7.909	41.441
07	1578.74	7.895	16.151
08	1568.00	7.841	6.520
09	1564.13	7.822	37.634
10	1561.12	7.807	35.781
11	1558.56	7.794	31.345
12	1555.50	7.779	29.807
13	1552.45	7.763	10.500
14	1532.43	7.663	30.862
15	1525.22	7.627	37.710
16	1523.72	7.620	28.697
17	1513.30	7.567	23.554
18	1508.54	7.544	8.520
19	1506.54	7.534	32.639
20	1504.83	7.525	29.335
21	1497.71	7.489	13.078
22	1496.00	7.481	10.641
23	1482.94	7.416	7.287
24	1478.09	7.391	5.484
25	1475.53	7.379	22.031
26	1473.29	7.367	7.323
27	1468.25	7.342	19.351
28	1466.96	7.335	9.931
29	1454.86	7.275	32.684
30	1451.35	7.258	23.342
31	1448.63	7.244	35.935
32	1447.74	7.237	38.359
33	1444.40	7.223	25.688
34	1442.85	7.215	15.267
35	1441.59	7.209	14.903
36	1439.84	7.200	26.534
37	1437.52	7.189	33.052
38	1430.68	7.154	45.342
39	1424.98	7.126	8.728
40	1423.11	7.116	13.150
41	1421.36	7.108	6.703
42	1417.00	7.086	7.056



Şekil.3.39. ZÖ16 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.16.1. ZÖ15 ve ZÖ16 Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması

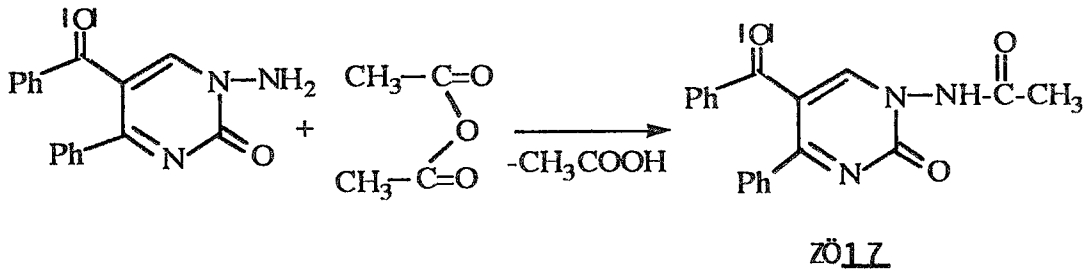


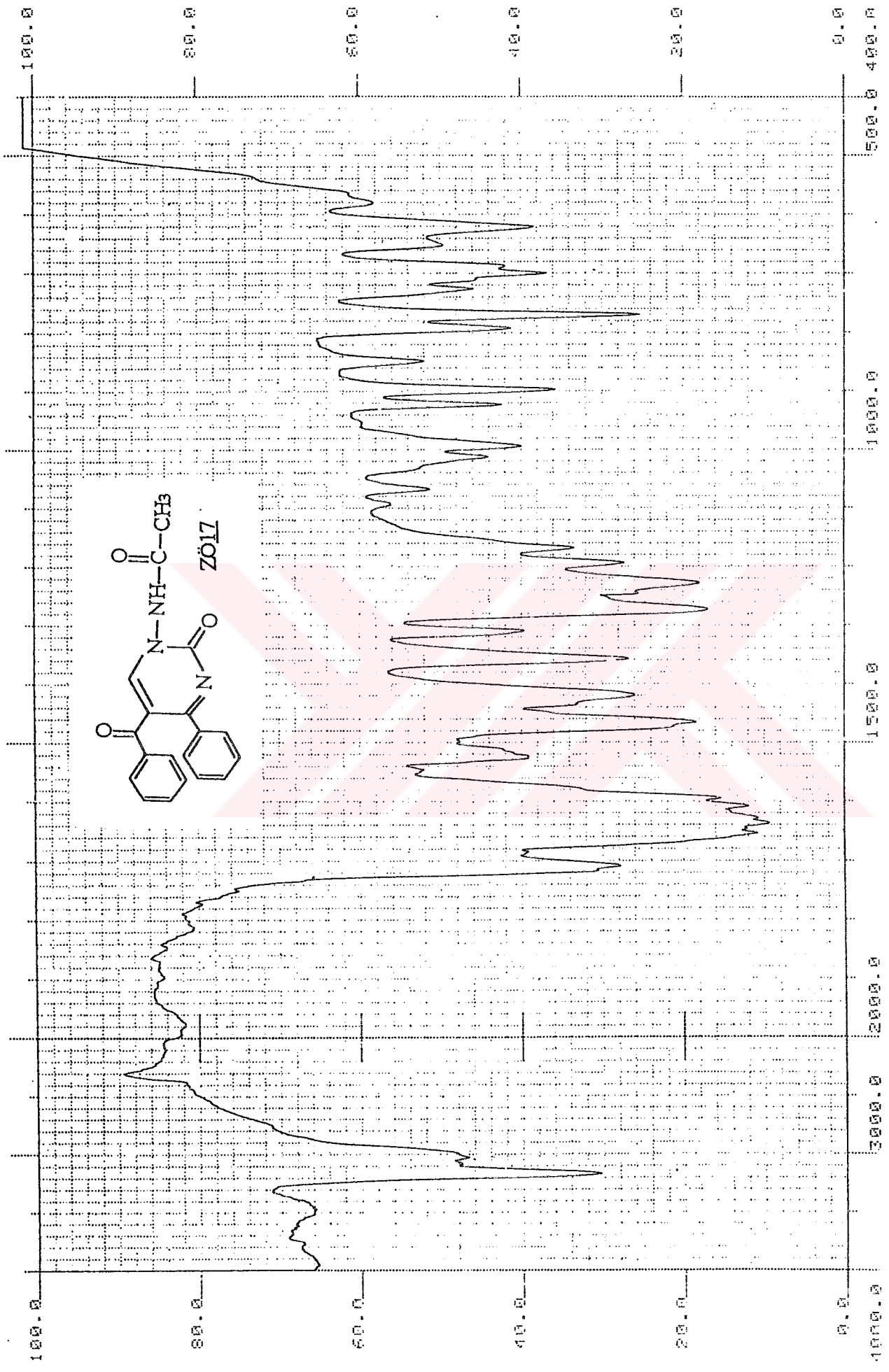
3.17. (2) Bileşiğinin Asetanhidrit İle Reaksiyonu

Bu reaksiyon için, 0.2 g (2) bileşiğinden, bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 ml asetanhidrit ilave edildi. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış bir ettüvde 1 saat tutuldu. Süre tamamlandıktan sonra ettüvden alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Asetanhidritin fazlası, rotovapordan atıldı. Dietileter ilave edilerek karıştırıldı. Çöken beyaz ürün süzülerek incelendiğinde, üç farklı ürün görüldü. Bu nedenle reaksiyon, başlangıç maddelerinden aynı miktarlarda alınarak, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyon tekrarlandı. Asetanhidritin fazlası rotovapordan atılarak, yağimsı ürüne dietileter ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda 3-4 saat karıştırıldı. Çöken beyaz ürün süzüldü. n-Butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, yeni bir ürün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre (ZÖ17) bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.40'da (ZÖ17) bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. 3200 cm^{-1} de, sırasıyla NH ve aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir. $1730\text{-}1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ deki, karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleridir. $1610\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil eder. 1540 cm^{-1} deki pik, monosubstitüe amidlere aittir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimine aittir. 1320 cm^{-1} deki pik alifatik -CH_3 grubu eğilme titreşimlerini göstermektedir. Pirimidin halkası iskelet titreşimini gösteren pikler ise $800\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ arasında yer almaktadır.

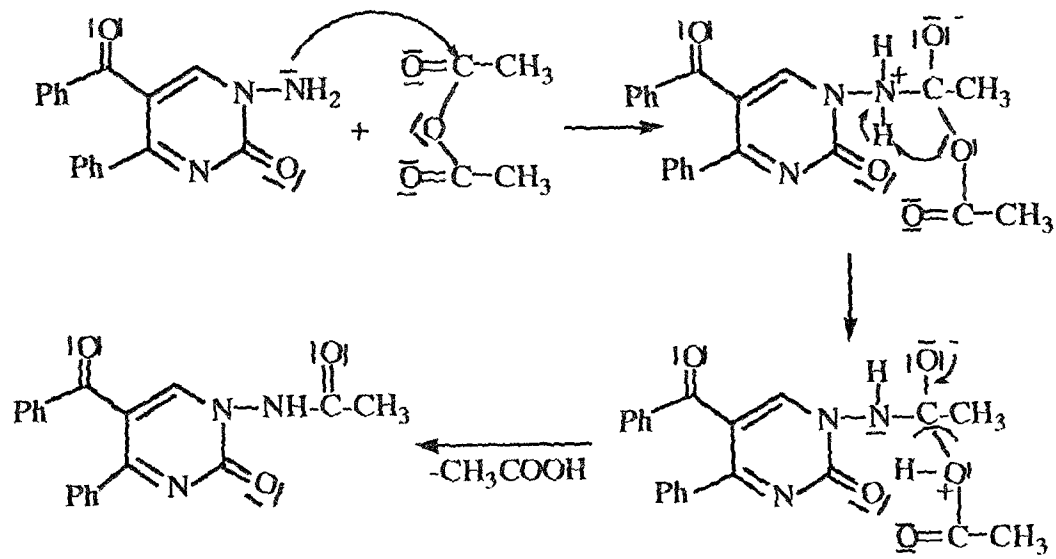
Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ17) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-asetamid şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.40. ZÖ17 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.17.1 ZÖ17 Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması



ZÖ17

3.18. (2) Bileşiğinin Fenilizotiyosiyanat İle Reaksiyonu

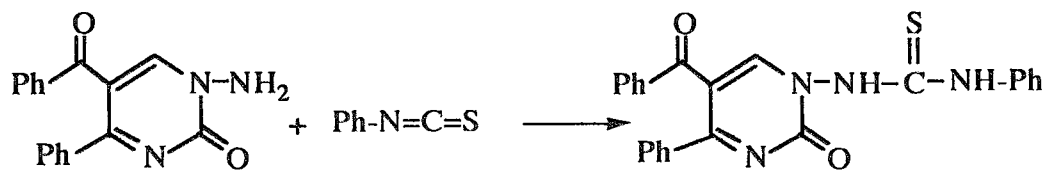
Reaksiyon balonuna reaktiflerden (1:1) mol oranlarında alındı. CaCl₂ kurutma başlığı takılı geri soğutucu altında, asetonitril, toluen vb. çözücülerde kaynatılarak bir seri denemeler yapıldı. Çözücü ortamında yapılan bu denemelerde, ürünün çok az oluştuğu, 2 bileşiğinin daha çok kısmının reaksiyona girmemiş olduğu, TLC yardımıyla anlaşıldı. Daha sonra fenilizotiyosiyanattan 2 ml (1:25) mol oranlarında alınarak, 100 °C'ye ayarlanmış etüvde 3 saat ısıtıldı. Etüvden alınan reaksiyon balonu oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi. Çöken sarı renkli ham ürün süzüldü. n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra, reaktiflerden farklı bir ürünün oluştuğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin, (ZÖ18) kapalı formülünün C₂₄H₁₈N₄O₂S olduğu belirlendi.

Şekil 3.41'de görülen IR spektrumunda; 3250 cm⁻¹ deki kuvvetli pik moleküldeki iki -NH gerilme titreşimlerini, 3050 cm⁻¹ deki pik aromatik -CH gerilme titreşimlerini gösterir. 1690 cm⁻¹ deki şiddetli pik karbonil gruplarını, 1600 cm⁻¹ deki kuvvetli band C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini temsil eder. 1500-1350 cm⁻¹ arasındaki pik grubu fenil gruplarını, 1240 cm⁻¹ deki pik tiyokarbonil grubunu gösterir. 740-660 cm⁻¹ arasındaki pik grubu pirimidin iskeletine ait titreşimleri temsil eder [44,45,46,49,50].

(ZÖ18) bileşiğinin DMSO'de çözülerek alınan 60 MHz'lik ¹H-NMR spektrumu, şekil 3.42'de görülmektedir. Daha önceki bileşiklerde olduğu gibi δ=8.59'deki singlet pik, pirimidin halkasındaki protonu, δ=7.04-8.50 ppm arasındaki pik grubu, fenil gruplarındaki protonları gösterir. δ=9.65 ppm'de -NH protonlarından birisi pik vermiştir. δ=9.83-10.88 ppm arasındaki pikler ise, diğer -NH grubuna ait protonları gösterir. Bunun nedeni N'un spin durumları arasındaki geçiş hızı, H'nin spin durumları arasındaki geçiş hızına yakındır. Bu durumda H, kısmen N ile eşleşebileceği gibi (INH-50 Hz), kısmen de spin durumlarının ortalamasını göreceğinden pik çokluğunun bozularak geniş bir pik oluşmasına sebep olur. N için I=1 olduğundan H-N eşleşmesi üçlü pik verebilir [46,52]. Bu spektrumda durum bunun gibidir. Sonuçlar analiz sonuçları ile uyum göstermektedir.

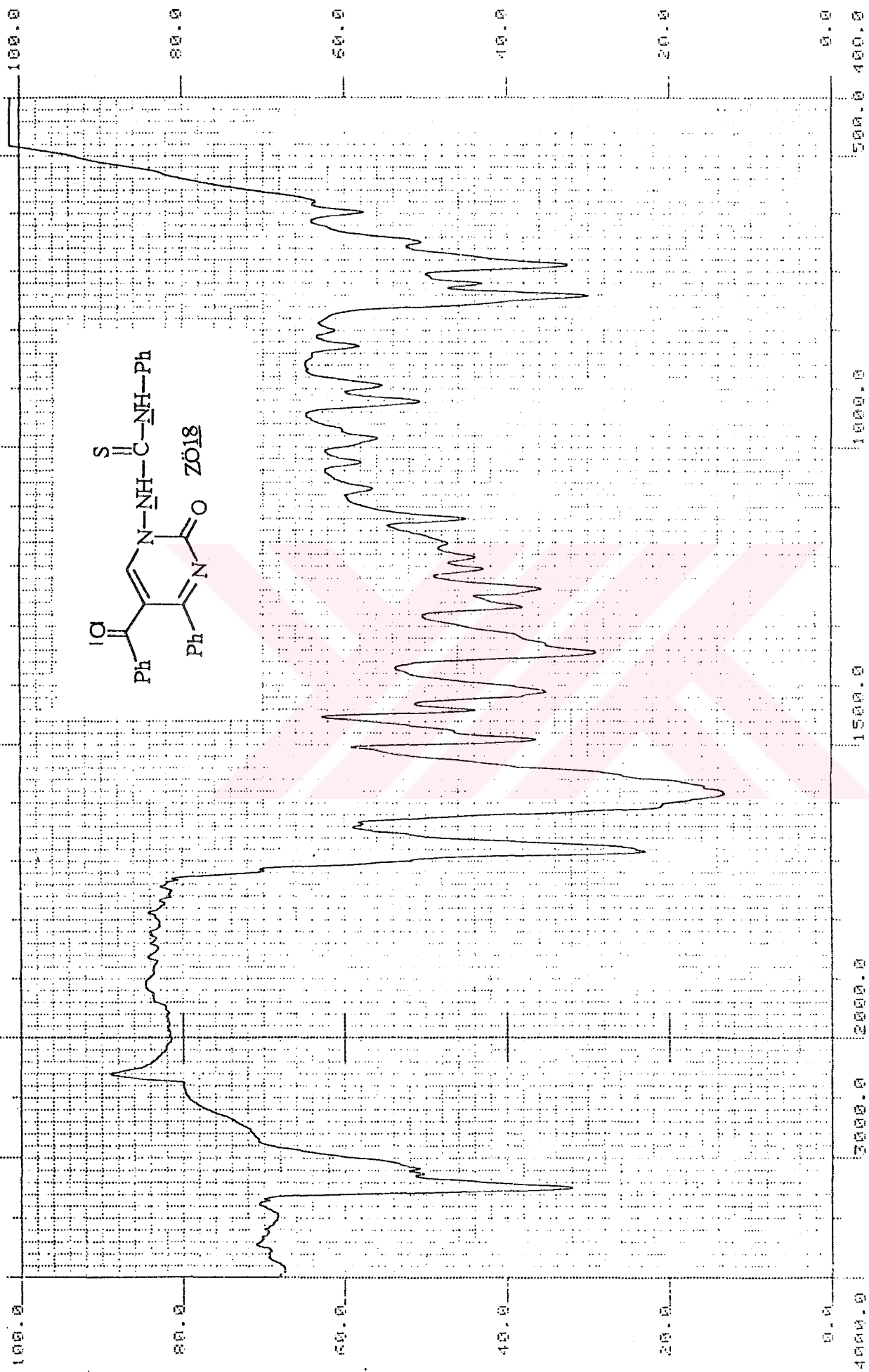
Kimyasal kayma (δ=ppm) :	7.04-8.50	9.83-10.88
İntegrasyon (proton sayısı) :	16	2

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ18) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-fenil tiyüre şeklinde adlandırıldı.



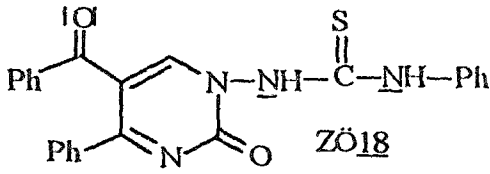
ZÖ18





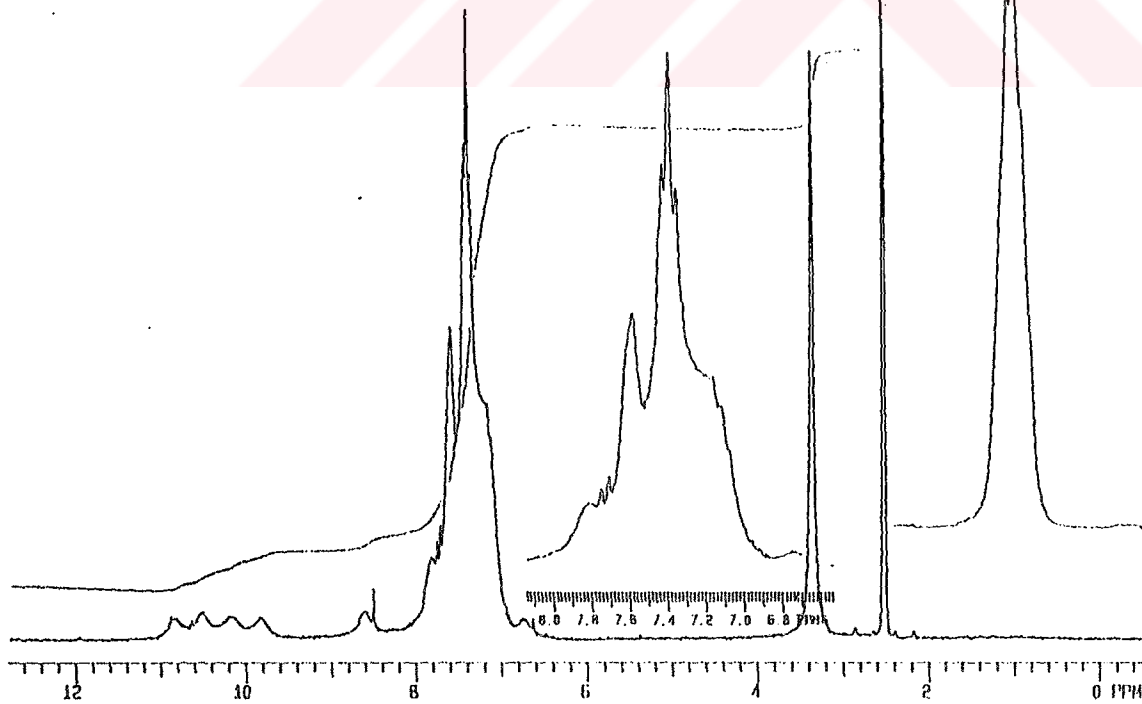
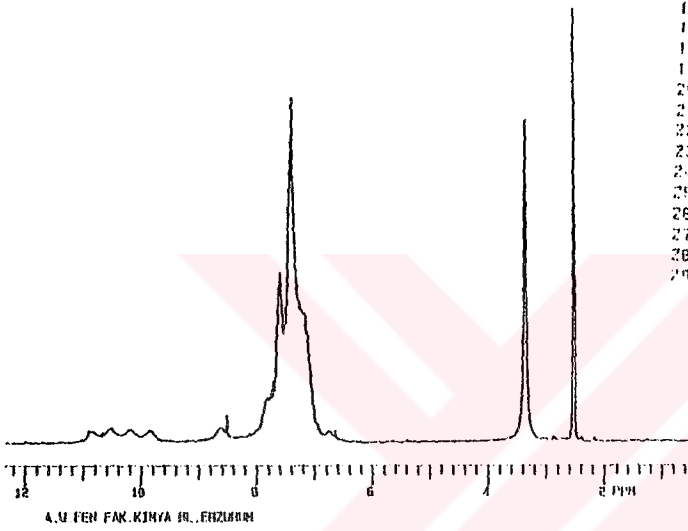
Şekil.3.41. ZÖ18 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR III- 11.76
RFL= 422.1 RFP= 0



A.U.FEN FAK.KİMYA BL.ERZURUM
SPECTRAL LINES FOR III- 40.44
RFL= 422.1 RFP= 0

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY	INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1568.78	7.845	40.626	01	2177.11	10.887	11.913
02	1567.52	7.839	41.945	02	2176.22	10.882	12.478
03	1563.57	7.819	45.047	03	2113.17	10.567	12.166
04	1556.61	7.784	42.637	04	2107.15	10.537	14.059
05	1550.02	7.751	54.297	05	2105.40	10.520	14.099
06	1542.04	7.711	63.066	06	2104.30	10.523	14.516
07	1517.34	7.588	175.628	07	2102.31	10.513	14.705
08	1516.32	7.583	174.512	08	2100.64	10.504	14.982
09	1503.05	7.516	116.105	09	2098.07	10.492	13.521
10	1488.77	7.445	233.311	10	2096.81	10.485	12.729
11	1484.90	7.425	278.749	11	2094.78	10.475	12.578
12	1477.78	7.390	354.808	12	2093.96	10.471	12.359
13	1470.00	7.351	261.856	13	2040.40	10.203	12.276
14	1457.63	7.289	151.798	14	2036.57	10.194	12.731
15	1456.53	7.284	151.263	15	2037.47	10.189	12.271
16	1453.24	7.267	142.890	16	2035.72	10.180	12.619
17	1450.67	7.254	140.219	17	2034.26	10.173	12.021
18	1443.14	7.217	134.601	18	2033.16	10.167	12.197
19	1436.75	7.185	131.533	19	2031.45	10.159	12.537
20	1432.72	7.165	132.216	20	2030.31	10.153	12.189
21	1426.50	7.133	113.034	21	1967.55	9.839	12.003
22	1424.09	7.121	111.917	22	1738.68	8.654	12.158
23	1422.55	7.114	109.335	23	1727.63	8.639	13.718
24	1416.04	7.081	81.315	24	1725.35	8.628	15.050
25	1414.77	7.075	80.263	25	1724.09	8.622	15.515
26	1409.00	7.046	59.987	26	1720.91	8.606	15.203
27	671.36	3.357	331.642	27	1718.15	8.592	15.231
28	584.54	2.623	407.012	28	1715.38	8.578	14.370
29	582.87	2.515	449.098	29	1714.04	8.571	12.976
				30	1712.33	8.563	12.640
				31	1694.91	8.501	27.334
				32	1596.90	7.986	11.962



Şekil.3.42. ZÖ18 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.19. (2) Bileşiğinin p-Metilfenilizotiyosyanat İle Reaksiyonu

Önceki reaksiyonlar dikkate alınarak, başlangıç maddelerinden (1:20) mol oranlarında alındı. 130 °C'ye ayarlı sabit ısıdaki etüvde, 2 saat reaksiyon yapıldı. Etüvden alındıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülerek n-butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapıldıktan sonra, ürünün başlangıç maddelerinden farklı olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre bileşiğin (ZÖ19) kapalı formülü $C_{25}H_{20}N_4O_2S$ şeklinde belirlendi.

Şekil 3.43' de görülen, (ZÖ19) bileşiği IR spektrumu hidrojen gerilme bölgesinde, 3200 cm^{-1} de -NH gerilme titreşimleri, 3050 cm^{-1} de aromatik =CH gerilme titreşimleri görülmektedir. 2800 cm^{-1} deki pik alifatik gruplara ait, C-H gerilme titreşimleridir. 1750 cm^{-1} deki kuvvetli ve ikiye yarılmış pik karbonil gruplarını, 1590 cm^{-1} deki pik aromatik halkalardaki C=N ve C=C bağlarına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1580-1440 cm^{-1} arasındaki pikler fenil gruplarına, 1340-1300 cm^{-1} arasındaki pikler alifatik gruplara ait C-H eğilme titreşimlerine ait piklerdir. 850-700 cm^{-1} arasındaki pik grubu pirimidin halkası iskelet titreşimleridir [44,45,46,49,50].

Şekil 3.44'te verilen (ZÖ19) bileşiğinin 1H -NMR spektrumu incelendiğinde beş ayrı bölgede sinyal grupları görülmektedir. Sinyallerin hangi gruplara ait olabileceği ve yorumlanması için proton kimyasal kayma korelasyon tablolarından ve ilgili kitaplardan yararlanılmıştır [47]. $\delta=2.30$ ppm'de metil grubuna ait singlet görülmektedir. $\delta=7.11-7.60$ ppm arasında aromatik halka protonları, multiple pikler vermişlerdir. $\delta=10.78$ ppm'de (N-NH-C) grubundaki -NH protonu singlet vermiştir. Alan şiddeti 21.09 olup, pik yüksekliği 2 mm'dir ve yaklaşık bir protona karşılık gelmektedir. $\delta=2.52$ ppm'de DMSO, $\delta=3.39$ ppm'de H_2O piki görülmektedir. Fenil grubuna bağlı -NH protonu, NH soğurması çekirdek quadripol genişlemesi nedeniyle zor gözlenebildiği gibi, aynı protonların döteryum oksitle yer değiştirmesinden dolayı sinyal şiddeti beklenenden az veya hiç gözlenemeyebilir [46,48,49]. Bu bilgilere dayanarak, spektrumda NH protonu gözlenemedi.

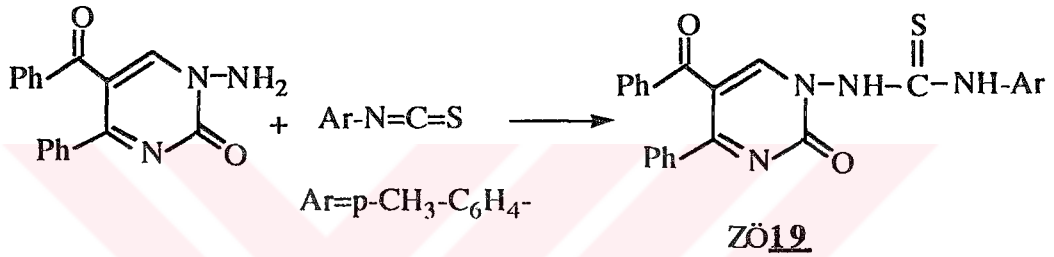
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	2.30	7.11-7.60	10.78
İntegrasyon (proton sayısı):	3	5	1

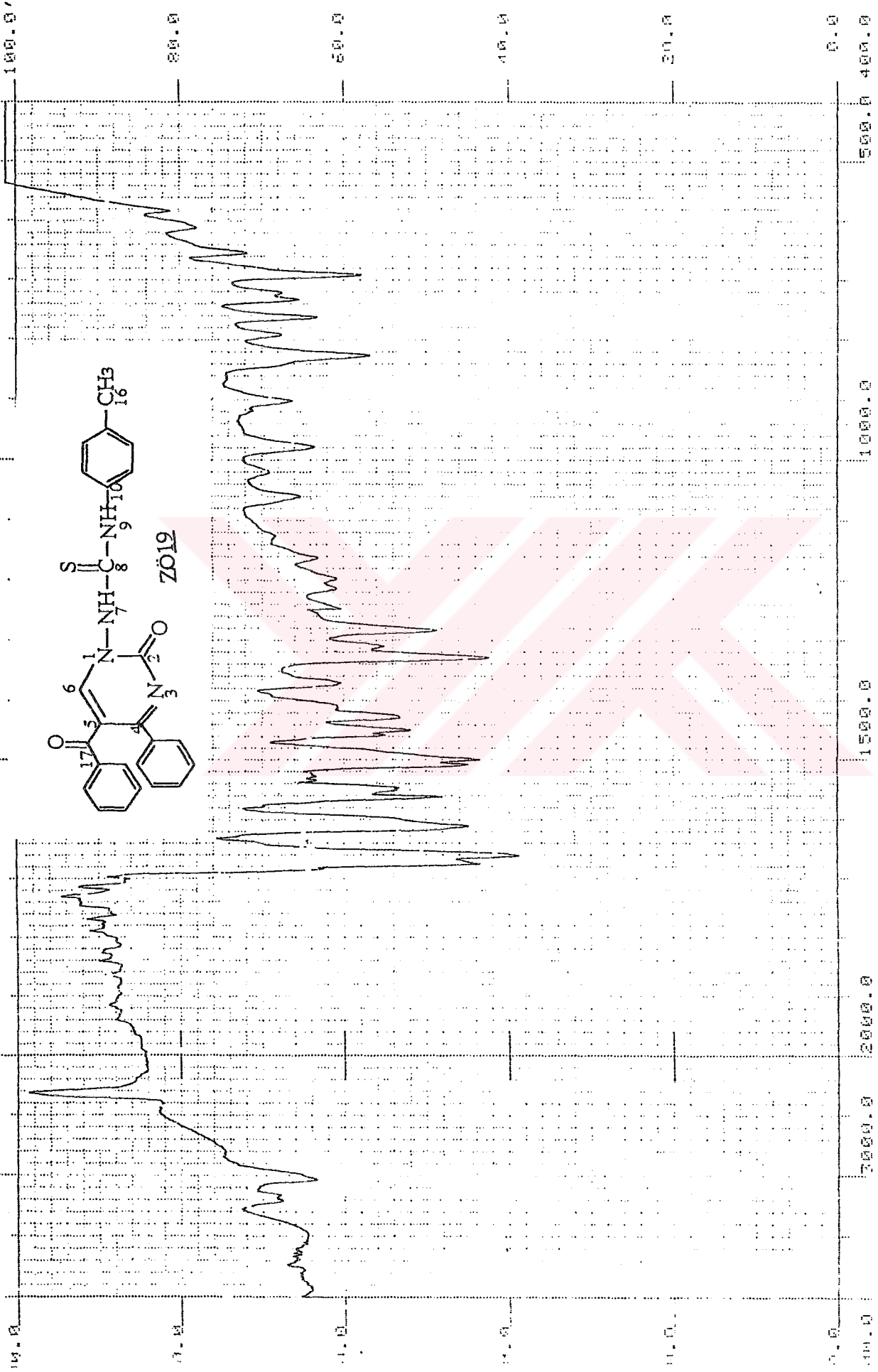
(ZÖ19) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.45'te görülmektedir. Spektrumun analizi karbon atomlarının numaralarına göre aşağıda verilmiştir:

C ₂ 169.55 ppm (s)	C ₄ 150.12 ppm (s)	C ₅ 160.54 ppm (s)
C ₆ 160.04 ppm (s)	C ₈ 139.68 ppm (s)	C ₁₆ 22.23 ppm (s)
C ₁₇ 193.59 ppm (s)		

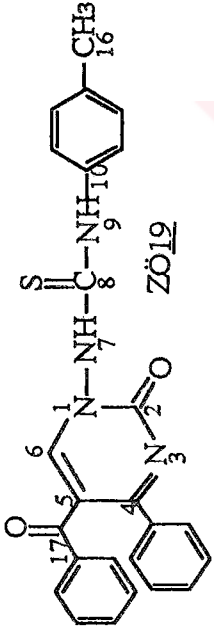
δ =110.18-138.56 ppm arasında diğ er aromatik halka karbonları görülmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğ rultusunda (ZÖ19) bileş iğ inin reaksiyon denklemi ve açık formü lü ař ağı daki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-tiyö ure ş eklinde adlandırıldı.





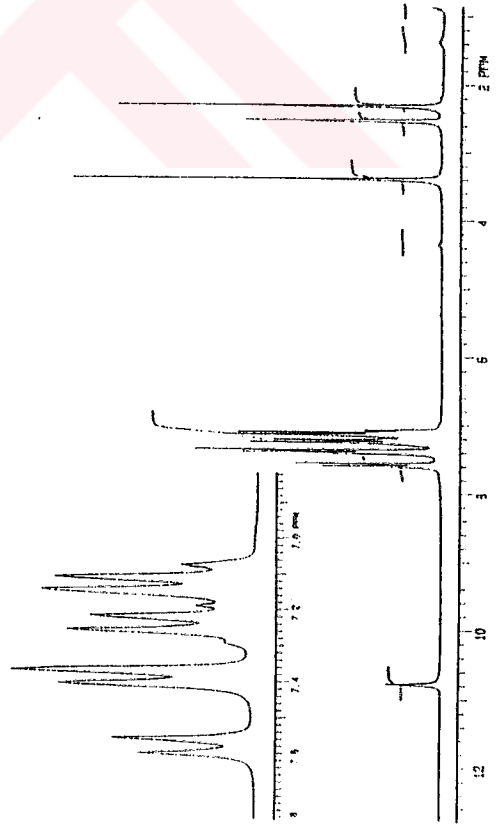
Şekil.3.43. ZÖ19 Bileşiğinin IR Spektrumu



A.Ü. FEN. FAK. KİMYA BÖLÜMÜ
SPECTRAL LİNES FOR THE
SOL: 25% 1.1 ppm

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
81	7156.95	19.721	21.297
82	6320.43	7.583	47.951
83	6212.73	7.582	57.453
84	6461.31	7.410	75.328
85	6474.64	7.274	97.319
86	6452.22	7.252	75.194
87	6444.16	7.222	55.731
88	6438.30	7.192	34.545
89	6430.59	7.149	35.228
90	6422.25	7.112	98.277
91	6415.22	7.077	33.073
92	579.61	2.353	145.444
93	563.37	2.520	78.554
94	481.49	2.087	127.872

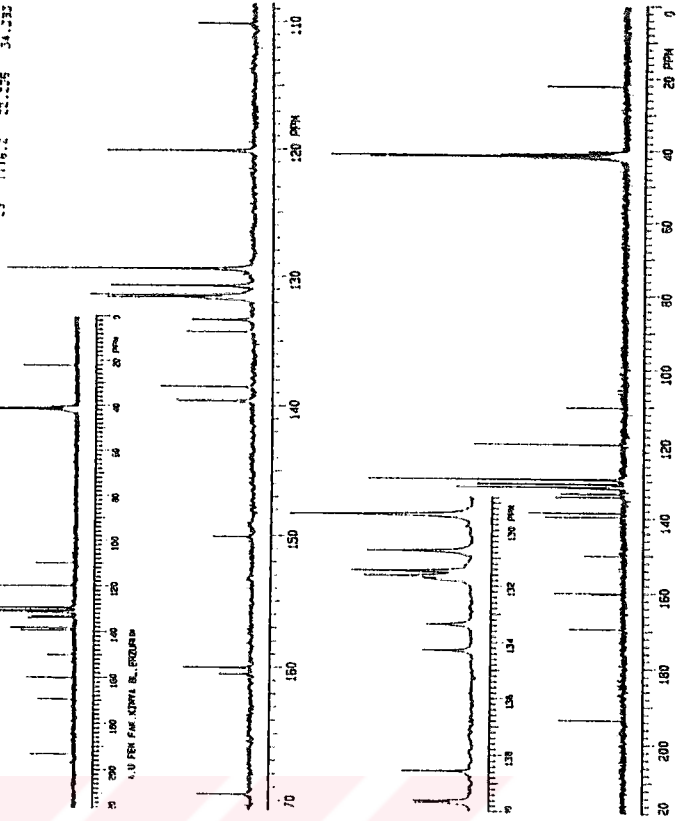
1.0 PPM FAK. KİMYA BÖLÜMÜ



Şekil.3.44. ZÖ19 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

A.Ü. FEN. FAK. KİMYA BÖLÜMÜ
SPECTRAL LİNES FOR THE
SOL: 25% 1.2 ppm

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
91	3735.7	131.594	23.286
92	6525.5	163.551	14.289
93	5973.5	160.541	15.505
94	9849.5	168.844	31.502
95	7549.7	158.125	17.527
96	7824.5	139.583	35.293
97	7826.4	139.591	35.283
98	6568.5	138.557	41.414
99	6753.9	134.223	33.249
100	6765.7	132.253	27.784
101	6525.5	131.759	31.825
102	6626.9	131.529	65.225
103	6616.9	131.459	73.782
104	5574.9	130.741	53.979
105	5589.8	129.429	112.557
106	5641.4	126.134	55.995
107	5549.9	118.198	25.499
108	2143.9	42.832	16.259
109	2122.9	42.213	55.524
110	2114.6	42.049	28.958
111	2101.8	41.785	103.418
112	2092.7	41.623	25.373
113	2088.8	41.378	125.757
114	2072.8	41.229	21.531
115	2059.7	40.958	196.015
116	2051.9	40.882	11.247
117	2028.9	40.543	51.537
118	2017.6	40.121	16.262
119	1116.2	22.225	34.232



Şekil.3.45. ZÖ19 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.20. (3) Bileşiğinin p-Metil-fenilizotiyosiyanat ile Reaksiyonu

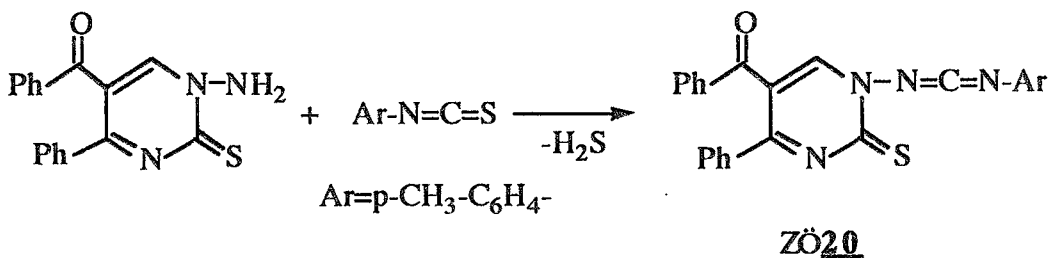
Başlangıç maddelerinden, bir reaksiyon balonuna (1:20) mol oranlarında alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, 135°C 'de 2 saat tutuldu. Soğutulduktan sonra, dietileter ilave edilerek, 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolde kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktaları tayinlerinden sonra, yeni bir ürün olduğu anlaşıldı. Elementel analiz sonucuna göre (ZÖ20) bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ şeklinde olduğu belirlendi.

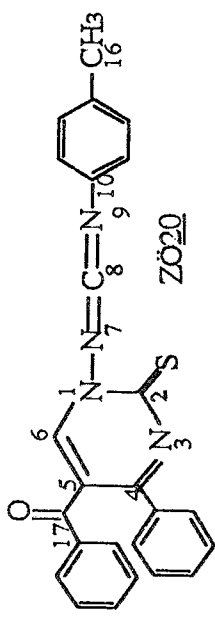
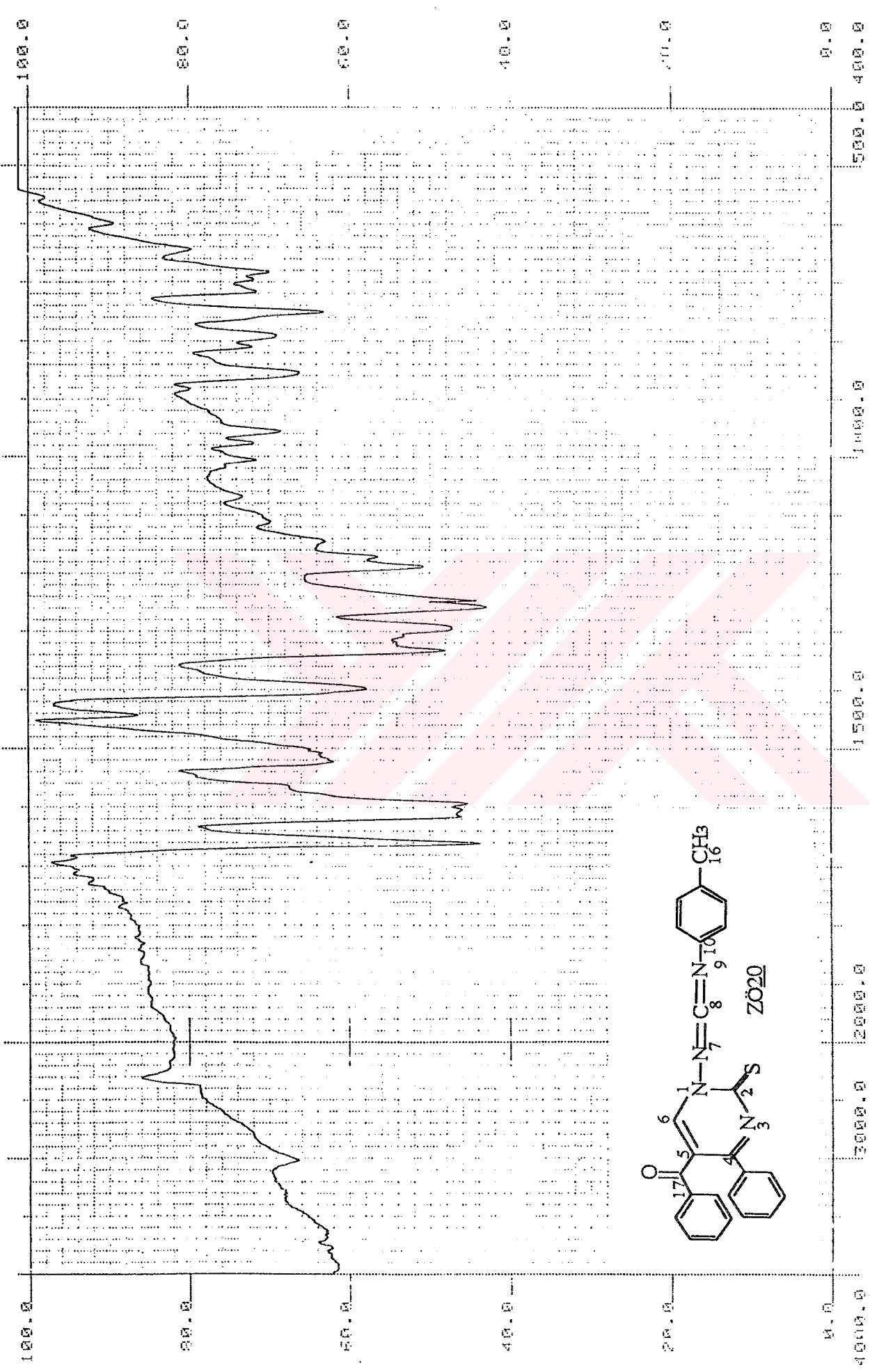
Şekil 3.46'da görülen (ZÖ20) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde, $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında karbonil overtonları ile çakışık aromatik (C-H) piki yer almıştır [44,45,46, 47]. 2900 cm^{-1} alifatik (C-H) piki görülmektedir. 1660 cm^{-1} de karbonil grubu absorpsiyon bandı, $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında C=C ve C=N çift bağlarına ait gerilme titreşimi piki bulunmaktadır. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik halka iskelet titreşimi, 1250 cm^{-1} de tiyokarbonil (C=S) grubu absorpsiyon piki görülmektedir. $680\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir [45,46,49].

(ZÖ20) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.47'de verilmiştir. $\delta=2.44$ ppm'deki pik metil grubu protonlarına aittir. $\delta=2.51$ ppm'de DMSO, $\delta=3.36$ ppm'de su piki görülmektedir. $\delta=7.32\text{-}7.89$ ppm arasında, aromatik halka protonları multiple pikler vermişlerdir. Alan şiddetleri toplamı 391.63 birim'dir.

Şekil 3.48'de $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu verilmiştir. $\delta=22.67$ ppm'de metil grubu karbon atomuna aittir. $\delta=193.62$ ppm'de C_{17} nolu karbon atomu, $\delta=162.77$ ppm'de C_2 nolu karbon atomu piki görülmektedir. C_8 nolu karbon atomu $\delta=177.17$ ppm'de görülmektedir. $\delta=126.83\text{-}149.27$ ppm arasında görülen multiple pikler ise, aromatik halka karbonlarına aittir.

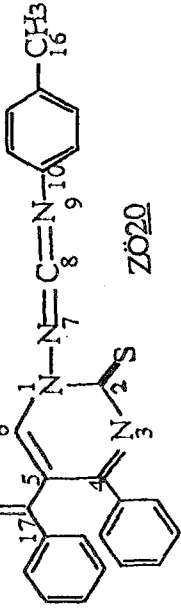
Bu spektral veriler ışığında (ZÖ20) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-Benzoil-2-tiyokso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-karbodiimid şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.46. ZÖ20 Bileşiminin IR Spektrumu

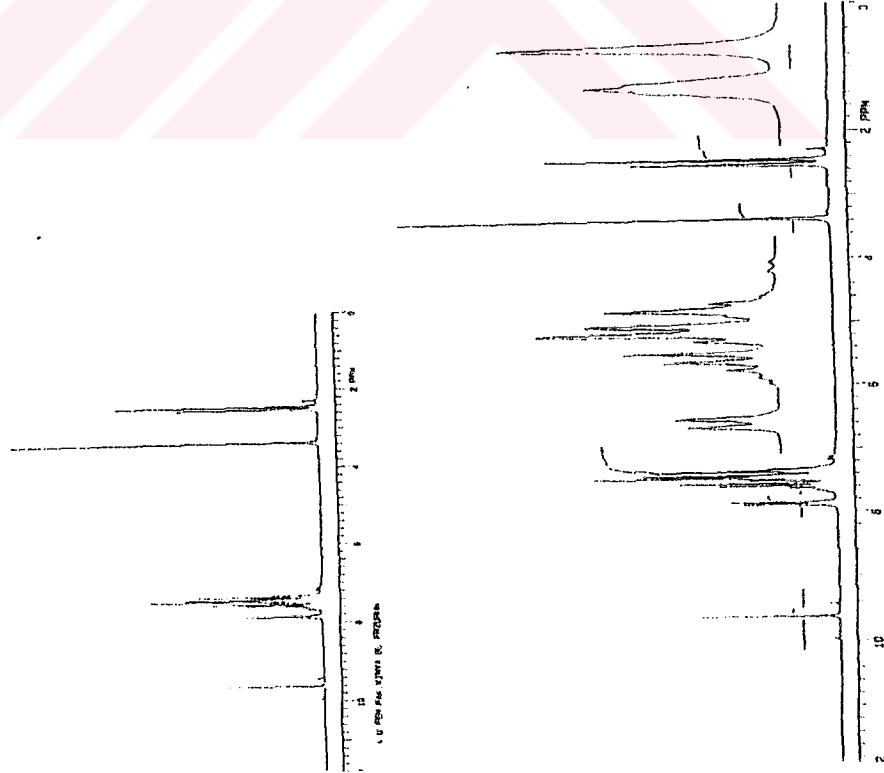
A.Ü.FEN BİLİMİ ENSTİTÜSÜ
SPEKTROGRAFYA LABORATUVARI
REF. 2020.2



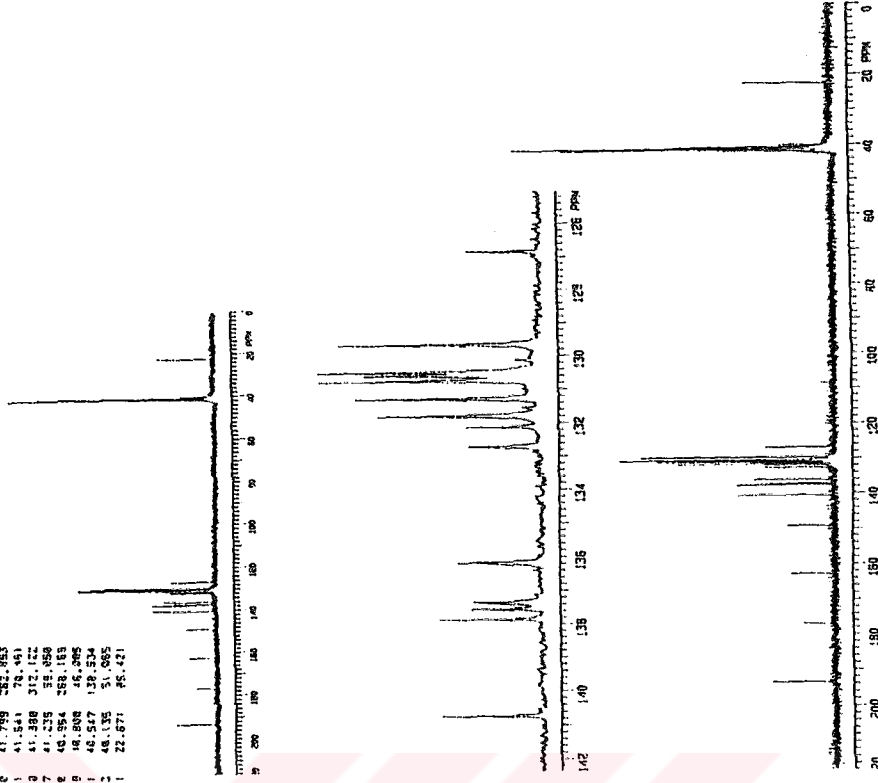
IMPEY	DEĞİ	PPM	İNTENSİTE
31	1577.4	151.628	51.677
32	9516.2	177.174	31.965
33	4098.1	162.772	43.874
34	3977.8	148.735	48.382
35	4932.2	137.659	95.957
37	5317.7	137.588	74.009
38	5397.5	137.354	68.704
39	8344.2	126.175	34.859
40	5774.8	122.712	68.358
41	5844.2	122.119	73.396
42	5827.8	137.799	158.258
43	5801.3	131.275	178.574
44	5575.3	130.743	208.352
45	5584.5	130.379	185.497
46	5584.5	130.379	185.497
47	5524.7	130.422	219.953
48	5528.2	129.652	189.235
49	5378.6	126.838	74.333
50	2143.9	42.022	38.651
51	2125.1	42.217	129.553
52	2115.3	42.982	44.877
53	2162.6	41.799	282.853
54	2976.1	41.541	78.461
55	2981.9	41.388	212.122
56	2972.7	41.239	351.059
57	2962.8	40.984	298.183
58	2959.9	40.829	191.295
59	2939.9	40.579	129.274
60	2918.2	40.329	51.085
61	1140.1	22.671	45.421

A.Ü.FEN BİLİMİ ENSTİTÜSÜ
SPEKTROGRAFYA LABORATUVARI
REF. 422.1

IMPEY	DEĞİ	PPM	İNTENSİTE
81	1524.65	5.824	48.156
82	1577.71	7.890	27.281
83	1578.53	7.884	18.585
84	1525.34	7.934	34.128
85	1515.12	7.852	45.914
87	1498.18	7.497	25.115
88	1491.78	7.469	78.467
89	1493.72	7.420	55.125
10	1476.31	7.282	15.879
11	1478.90	7.255	58.656
12	1463.94	7.221	23.281
13	873.77	3.293	125.435
14	584.25	2.522	27.344
15	582.71	2.511	65.242
16	488.14	2.461	52.242

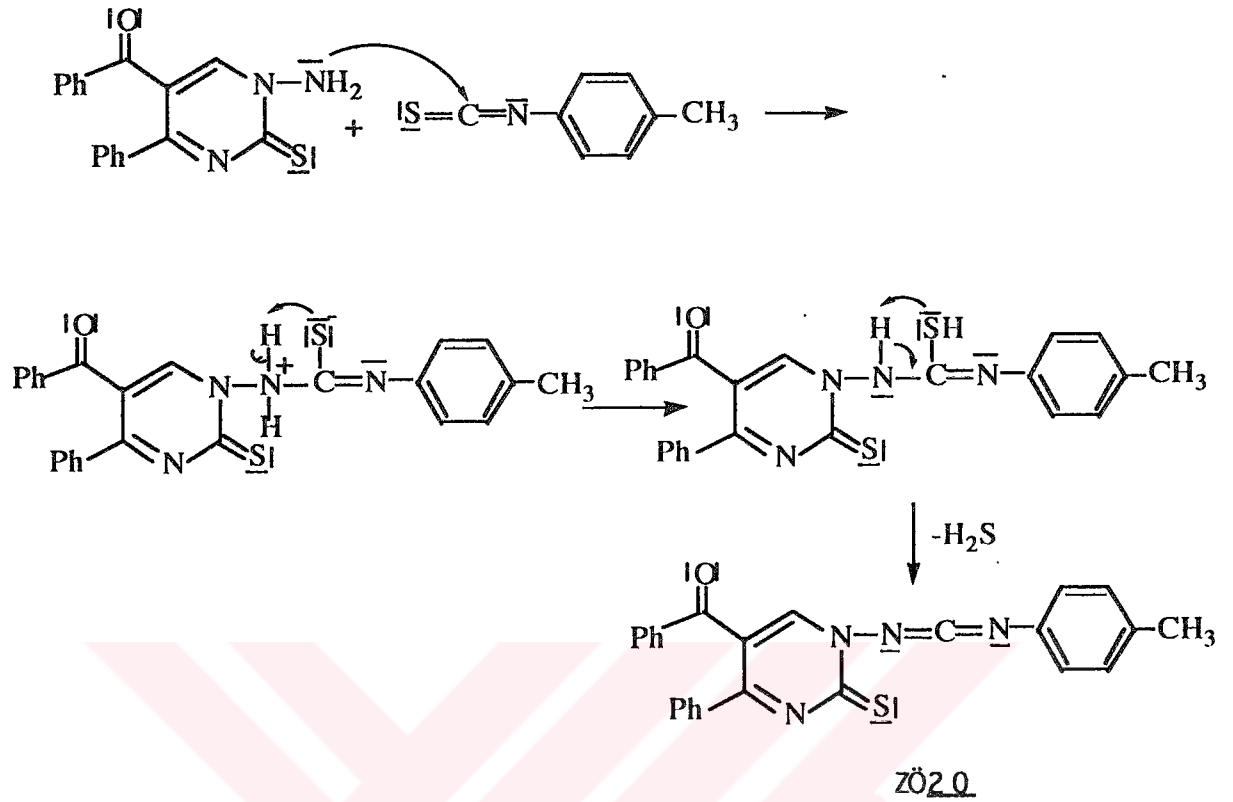


Şekil.3.47. ZÖ20 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil.3.48. ZÖ20 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

3.20.1. ZÖ20 Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması



3.21. (2) ve (3) Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonu

Bu reaksiyon (2) yada (3) bileşiği ile fenilizotiyosyanattan bir reaksiyon balonuna, (1:25) mol oranlarında alındı. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $135\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 2 saat direk ısıtıldı. Reaksiyon balonu etüvden alınarak oda sıcaklığında soğutuldu. Üzerine dietileter ilave edildi. Magnetik karıştırıcıda iki saat karıştırıldı. Çöken sarı ham ürün süzüldü. Ürün n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre, (2) ve (3) bileşiklerinin fenilizotiyosyanat ile reaksiyonları sonucunda oluşan (ZÖ21) bileşiğinin kapalı formülünün $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$ şeklinde olduğu anlaşıldı. Buna göre fenilizotiyosyanat (2) yada (3) bileşiği ile reaksiyona girmeyip, ortamda dimerleşmede katalizör görevi yapmıştır.

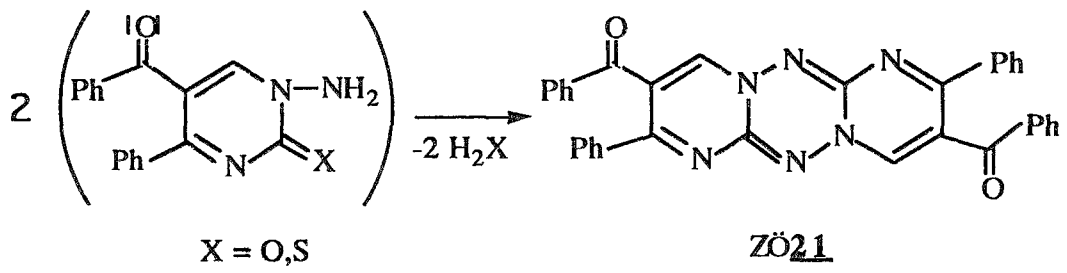
Şekil 3.49'da verilen (ZÖ21) bileşiği IR spektrumu incelendiğinde, $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen band, karbonil gruplarına ait overtondur. $3050\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf pik aromatik C-H gerilme titreşimleridir. 1650 cm^{-1} de karbonil grubuna ait pik görülmektedir. $1600\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ deki iki kuvvetli pik, C=C ve C=N bağlarına ait gerilme titreşimlerini gösterir. $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik grubu aromatik halka iskelet titreşimini temsil eder. $840\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler, pirimidin halkası iskelet titreşimine aittir.

Şekil 3.50'de (ZÖ21) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Spektrum, (ZÖ21) bileşiği DMSO'da çözülerek alınmıştır. $\delta=2.51\text{ ppm}$ 'de DMSO piki, $\delta=3.34\text{ ppm}$ 'de su piki görülmektedir. $\delta=6.93\text{-}7.86\text{ ppm}$ arasında aromatik halka protonları multiple pikler vermişlerdir. $\delta=9.45\text{ ppm}$ 'deki pik pirimidin iskeletindeki tek protonu göstermektedir. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içindedir.

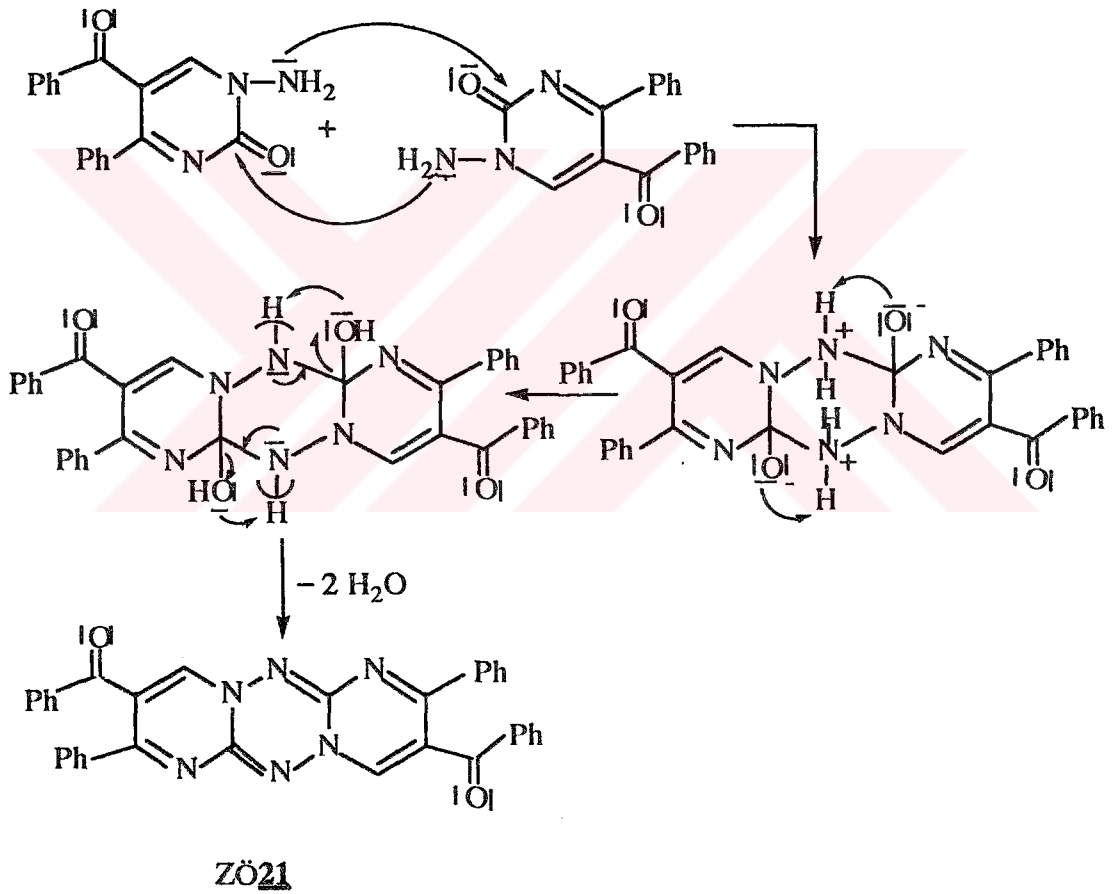
Kimyasal kayma (δ =ppm) :	9.45	6.93-7.86
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	21

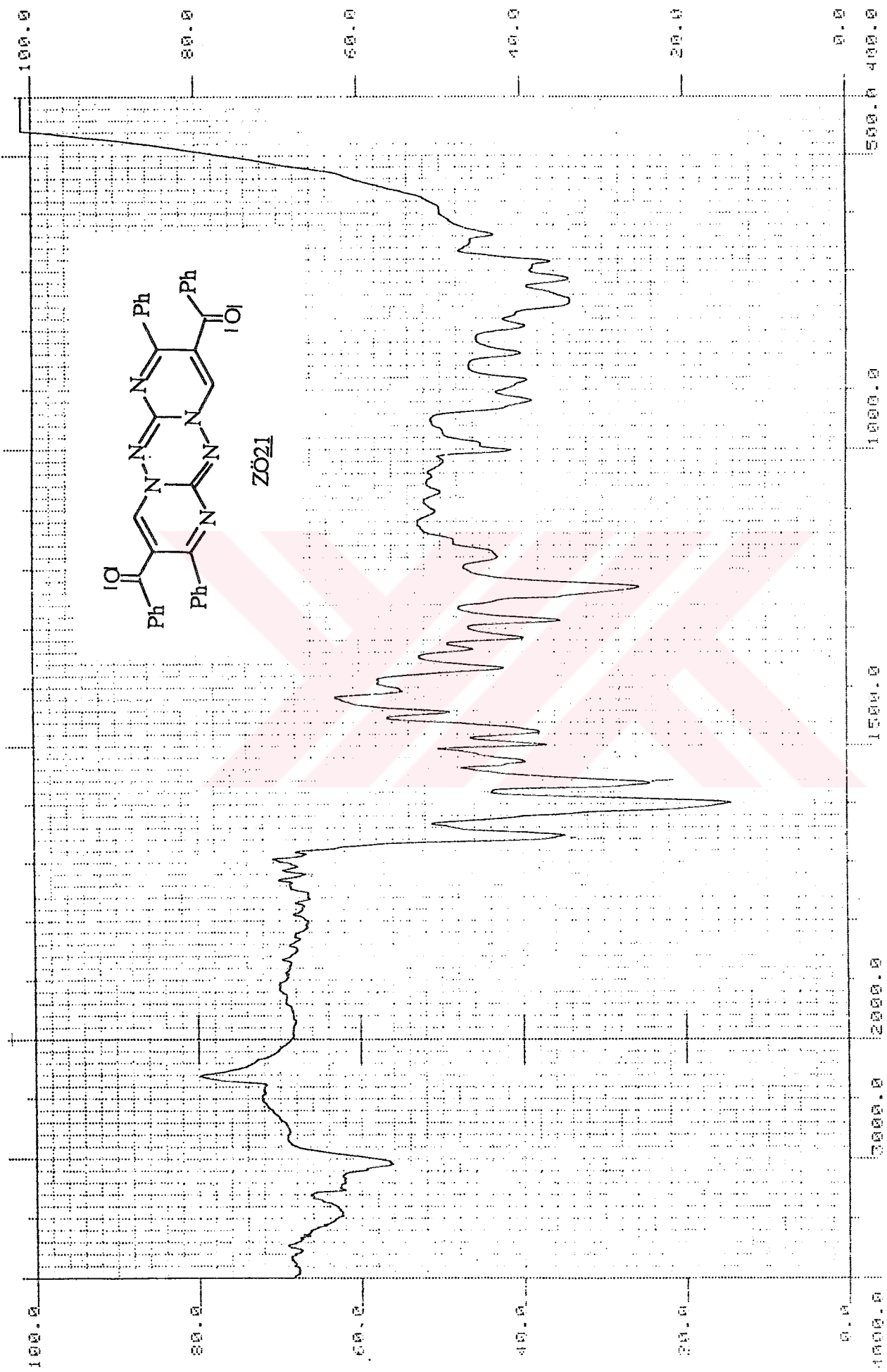
Şekil 3.51'de (ZÖ21) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu görülmektedir. $\delta=194.44\text{ ppm}$ 'de karbonil grubu karbonu görülmektedir. $\delta=119.11\text{-}166.71\text{ ppm}$ arasındaki pikler, bileşikteki diğer karbonlara aittir.

Bu spektral ve elementel analiz bilgileri ışığında (ZÖ21) bileşiğinin yapı formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 2,8-dibenzoil-3,9-difenil-bis[1,3]diazino[2,3-b;2',3'e][1,2,4,5]tetrazin şeklinde adlandırıldı.

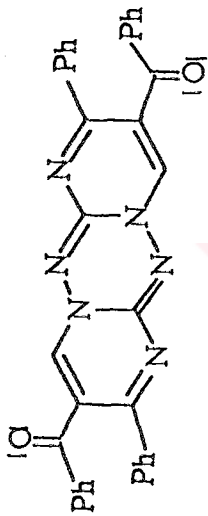


3.21.1. ZÖ21 bileşiğinin reaksiyon mekanizması





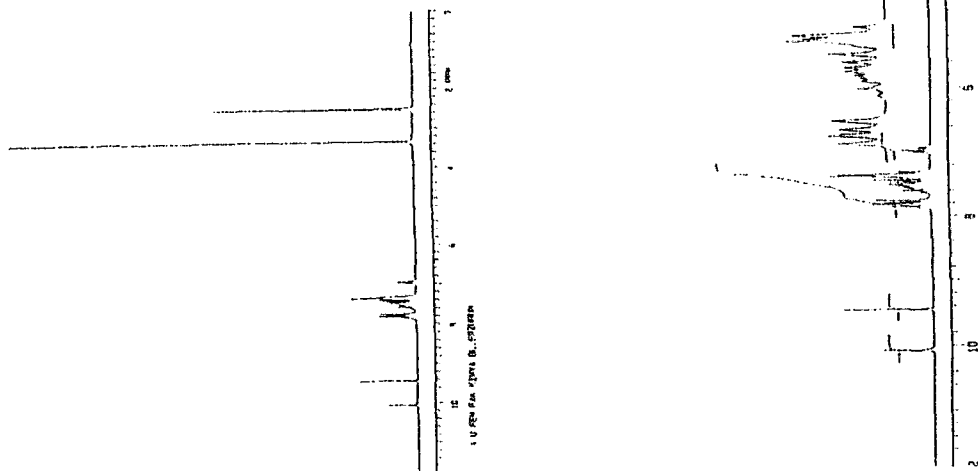
Şekil.3.49. Z021 Bileşiğinin IR Spektrumu



ZÖ21

A.U.FEN FAK. KİMYA BÖL. ENZİMURUM
SPECTRAL LINES FOR THE 1H-NMR
HEL. 422.1 ppm

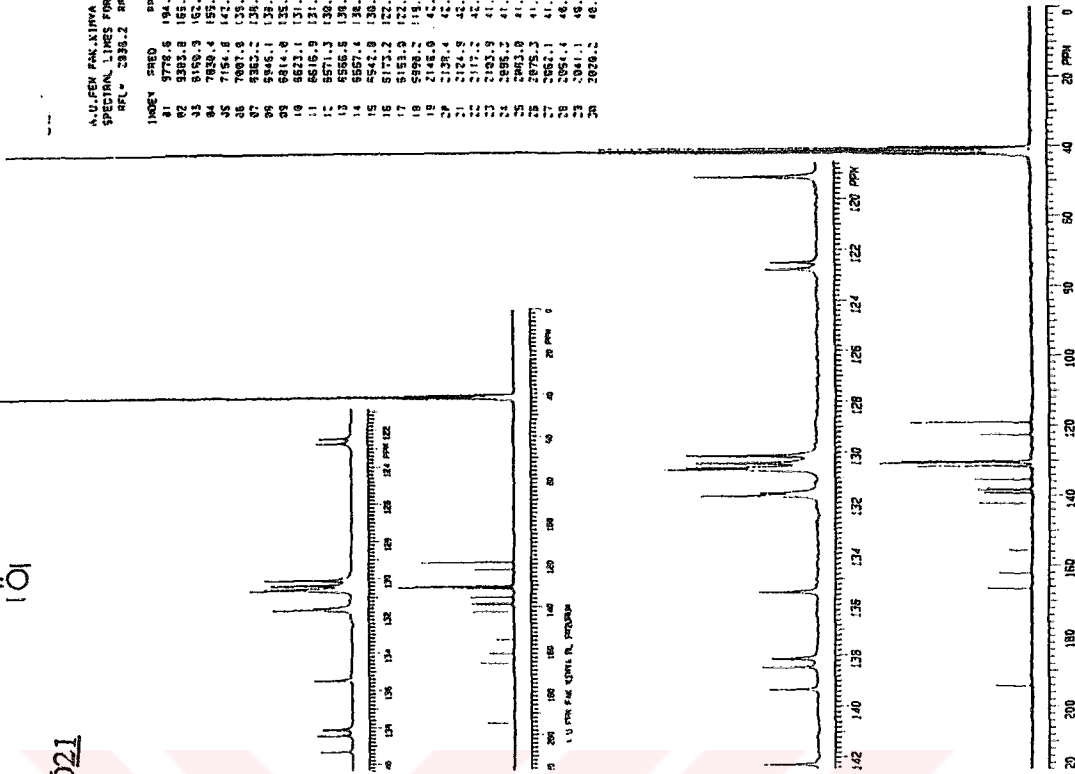
INDEX	FREQ	PPM	INTENSİTİ
31	2016.21	18.877	111.952
32	1898.75	8.455	292.791
33	1571.65	7.854	166.955
34	1555.48	7.822	129.295
35	1555.89	7.795	163.678
36	1551.12	7.757	121.250
37	1528.12	7.642	21.865
38	1528.71	7.665	84.812
39	1513.35	7.568	59.262
40	1518.38	7.581	29.274
41	1497.14	7.573	92.879
42	1498.55	7.584	95.839
44	1485.44	7.478	101.991
45	1487.75	7.448	125.262
46	1475.21	7.377	222.991
47	1472.73	7.385	182.392
48	1468.43	7.348	282.642
49	1461.59	7.299	71.893
20	1481.51	7.069	39.519
21	1294.95	5.371	53.289
22	1297.82	5.326	171.096
23	953.53	2.129	537.517
24	955.72	2.159	533.823
25	947.57	2.118	583.116



Şekil.3.50. ZÖ21 Bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu

A.U.FEN FAK. KİMYA BÖL. ENZİMURUM
SPECTRAL LINES FOR THE 13C-NMR
HEL. 3398.2 ppm

INDEX	FREQ	PPM	INTENSİTİ
81	9728.5	194.447	10.982
82	9383.8	165.710	13.774
35	8150.3	162.270	3.944
84	7839.4	155.797	3.894
36	7154.8	142.272	16.484
37	6382.2	139.462	16.593
39	6346.1	139.122	13.663
9	6114.0	135.498	11.794
10	6121.9	131.892	22.770
11	6071.9	127.679	46.252
13	6556.5	138.273	39.195
14	6567.4	138.273	38.377
15	6542.8	138.184	33.152
16	6173.2	122.254	15.176
17	6153.0	122.471	15.219
18	5998.2	119.115	25.456
19	2146.0	42.872	42.872
20	2139.4	42.823	15.720
21	2124.5	42.754	139.479
22	2117.2	42.109	22.270
23	1982.9	41.868	37.744
25	2083.0	41.421	201.438
26	2078.3	41.257	25.295
27	2062.1	41.094	255.665
28	2054.4	40.952	19.291
29	2041.1	40.839	17.009
30	2026.2	40.171	41.895



Şekil.3.51. ZÖ21 Bileşiğinin 13C-NMR Spektrumu

3.22. (ZÖ22) Bileşiğinin Benzalasetofenon İle Reaksiyonu

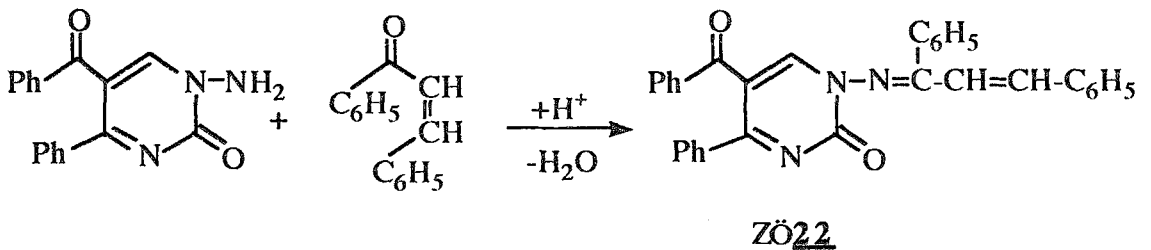
Bu reaksiyon için (1:3) mol oranında alınan başlangıç maddeleri, homojen bir şekilde karıştırılarak, CaCl₂ kurutma başlığı takılmış bir reaksiyon balonuna alınır. Uygun bir sıcaklık olarak belirlenen, 120 °C'ye ayarlanmış bir etüvde 5 saat bekletildi. Süre tamamlanınca reaksiyon ürünü etüvden alındı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Dietileter ilave edilerek, magnetik karıştırıcıda 3-4 saat karıştırıldı. Elde edilen ham ürün n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası işlemlerinden sonra elde edilen ürünün (ZÖ22) başlangıç maddelerinden farklı ve saf olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ22) kapalı formülünün C₃₂H₂₃N₃O₂ şeklinde olduğu anlaşıldı.

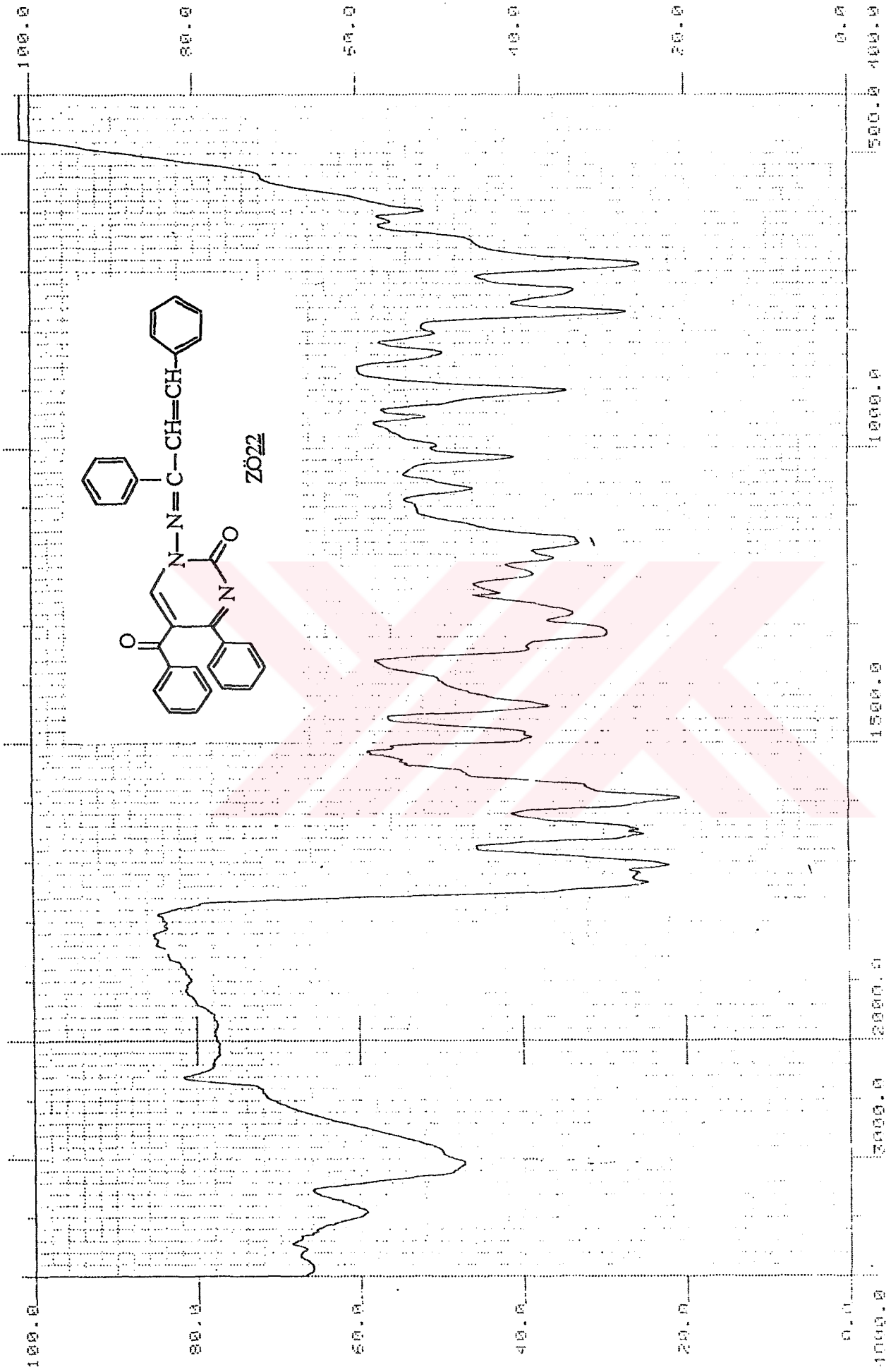
Şekil 3.52'de (ZÖ22) bileşiğinin KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. 3500-3400 cm⁻¹ arasındaki pik karbonil grubuna ait overton bandıdır. 3000 cm⁻¹ de aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pik görülmektedir. 1730 cm⁻¹ de ikiye yarılmış pik, karbonil grubu absorpsiyonunu gösterir. 1650-1600 cm⁻¹ deki kuvvetli pikler C=C ve C=N bağlarına aittir. 1490-1440 cm⁻¹ deki pikler aromatik halka C=C gerilmesini göstermektedir. 780-680 cm⁻¹ arasındaki pikler pirimidin halkası iskelet titreşimlerini belirtir.

Şekil 3.53'de (ZÖ22) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumda δ=3.44-3.94 ppm arasında -CH=CH- protonları görülmektedir. δ=6.58-7.82 ppm arasında görülen pik grubu, daha önceki spektrumların yorumu sırasında açıklandığı üzere, moleküldeki fenil grupları protonlarına aittir [44,45,46]. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal kayma (ppm) :	6.58-7.82	3.44-3.94
İntegrasyon (proton sayısı) :	21	2

Yukarıdaki bilgilere göre, elde edilen bu yeni (ZÖ22) bileşiği açık formülü ve reaksiyon denklemini aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre;N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil)-2-fenil-1-etenil-fenilketimin şeklinde adlandırıldı.

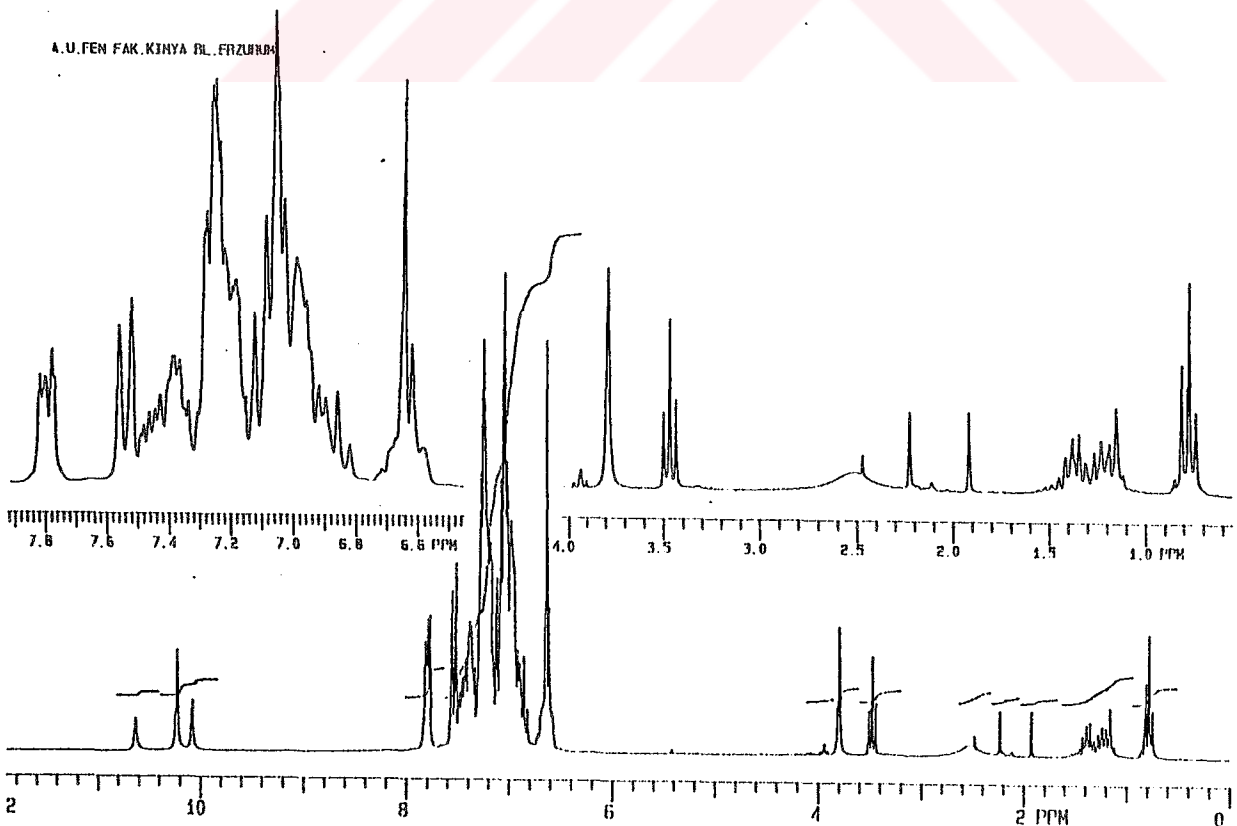
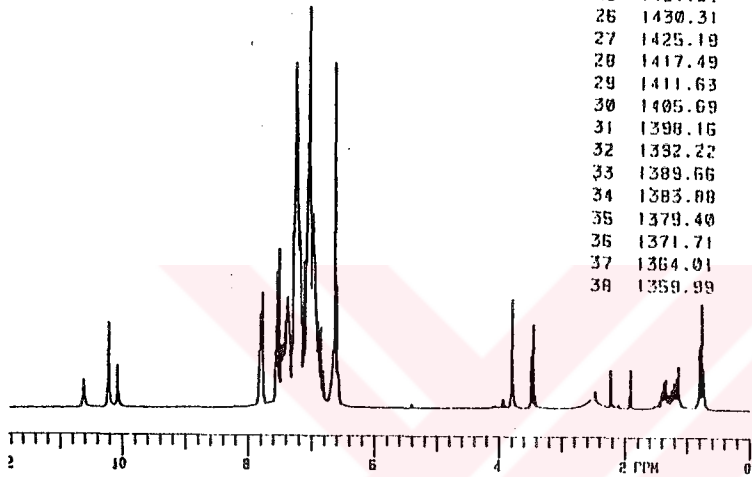
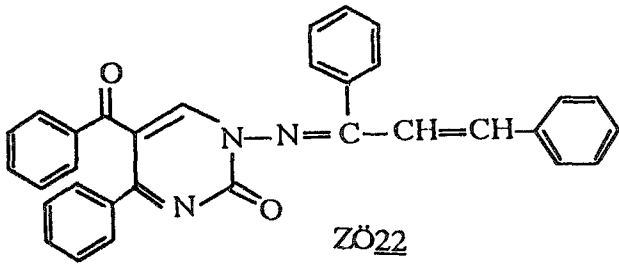




Şekil.3.52. ZÖ22 Bileşiğinin IR Spektrumu

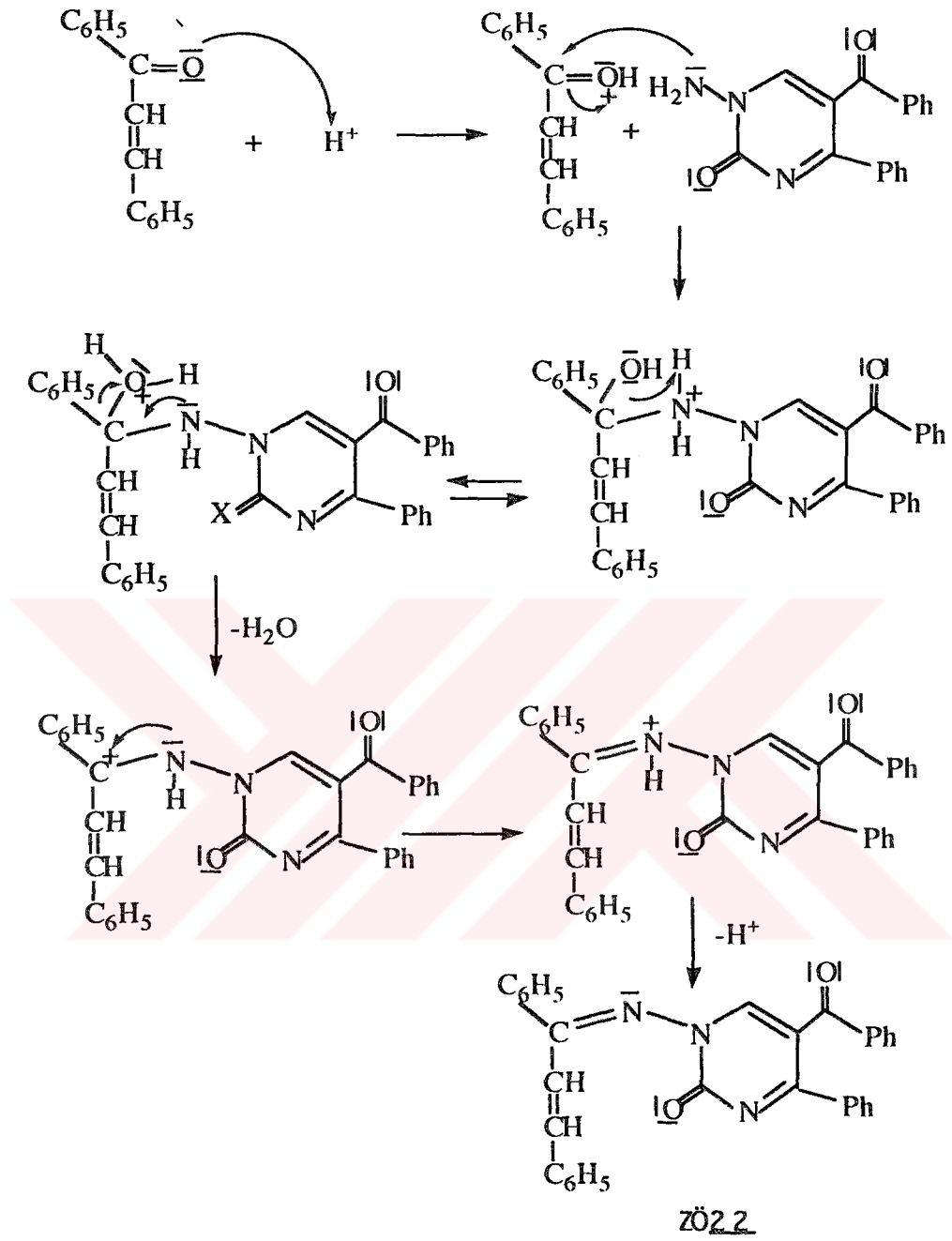
SPECTRAL LINES FOR HD- 17.45 40 1355.67 6.779 17.743
 REL- 415.8 RFP- 0 41 1315.98 6.731 26.010
 42 1343.30 6.717 37.244

INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2126.19	10.632	56.312
02	2045.77	10.230	176.150
03	2016.02	10.001	87.984
04	1563.89	7.820	199.400
05	1560.63	7.804	192.612
06	1556.03	7.791	241.747
07	1554.20	7.772	192.884
08	1512.36	7.563	284.366
09	1504.63	7.524	331.557
10	1498.44	7.493	95.482
11	1496.78	7.485	100.935
12	1492.58	7.464	132.459
13	1488.92	7.446	137.375
14	1485.99	7.431	163.400
15	1470.22	7.392	231.215
16	1476.91	7.385	232.512
17	1473.54	7.369	223.861
18	1470.32	7.353	130.414
19	1467.60	7.339	151.826
20	1461.73	7.310	133.706
21	1455.95	7.281	487.768
22	1450.38	7.253	730.244
23	1447.61	7.239	612.293
24	1444.68	7.224	423.082
25	1437.27	7.187	366.705
26	1430.31	7.152	160.233
27	1425.19	7.127	308.697
28	1417.49	7.088	478.424
29	1411.63	7.059	842.165
30	1405.69	7.029	512.003
31	1398.16	6.992	406.553
32	1392.22	6.962	331.219
33	1389.66	6.949	241.367
34	1383.88	6.920	181.763
35	1379.40	6.890	160.758
36	1371.71	6.859	170.895
37	1364.01	6.821	78.877
38	1359.99	6.801	19.671
40	1355.67	6.779	17.743
41	1315.98	6.731	26.010
42	1343.30	6.717	37.244
43	1334.63	6.674	81.303
44	1328.12	6.641	722.797
45	1323.72	6.619	255.417
46	1317.41	6.588	75.491
47	1316.40	6.583	74.297
48	788.00	3.840	22.856
49	759.10	3.796	229.150
50	700.94	3.509	83.126
51	694.43	3.473	176.777
52	607.80	3.440	94.740
53	512.95	2.565	21.177
54	510.11	2.551	22.579
55	504.61	2.523	23.174
56	501.11	2.506	23.291
57	499.48	2.490	22.424
58	494.80	2.474	38.934
59	491.51	2.458	18.411
60	446.09	2.231	84.519
61	384.18	1.921	84.531
62	291.06	1.455	20.389
63	283.90	1.420	41.240
64	283.09	1.416	35.311
65	280.52	1.403	23.659
66	277.06	1.385	57.470
67	276.13	1.381	80.044
68	274.06	1.374	39.432
69	269.57	1.348	64.288
70	263.14	1.316	35.905
71	262.21	1.311	32.426
72	254.07	1.270	46.268
73	246.74	1.234	58.971
74	245.72	1.229	45.363
75	238.60	1.194	55.706
76	231.07	1.156	91.231
77	224.56	1.123	23.838
78	170.35	0.852	20.210
79	162.94	0.815	134.854
80	155.62	0.778	220.007
81	148.33	0.742	86.579



Şekil.3.53. ZÖ22 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

3.22.1. ZÖ22 Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması



3.23. (2) Bileşiğinin Siyanoasetikası ile Reaksiyonu

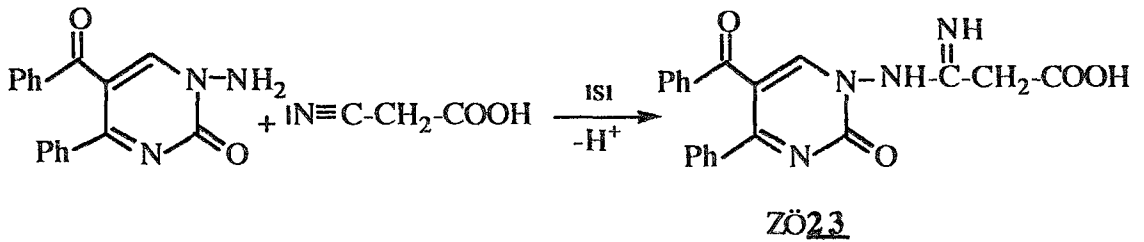
Bu reaksiyon için (1:4) mol oranında alınan başlangıç maddeleri, taze destile edilmiş benzende geri soğutucu altında 10 saat kaynatıldı. Reaksiyonun ince tabaka kromatogramıyla takibinin yanında, çözelti renginin açık sarıdan turuncuya dönüşmesi de gözlemlendi. Çözücü rotovapordan atıldıktan sonra yağmsı kısım dietileter ile muamele edildi. Çöken sarı renkli ham ürün süzüldü. Ürün kristallendirilemedi. Sıcak petrol eteri ile yıkandı. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ23), kapalı formülünün $C_{20}H_{16}O_4N_3$ olduğu anlaşıldı.

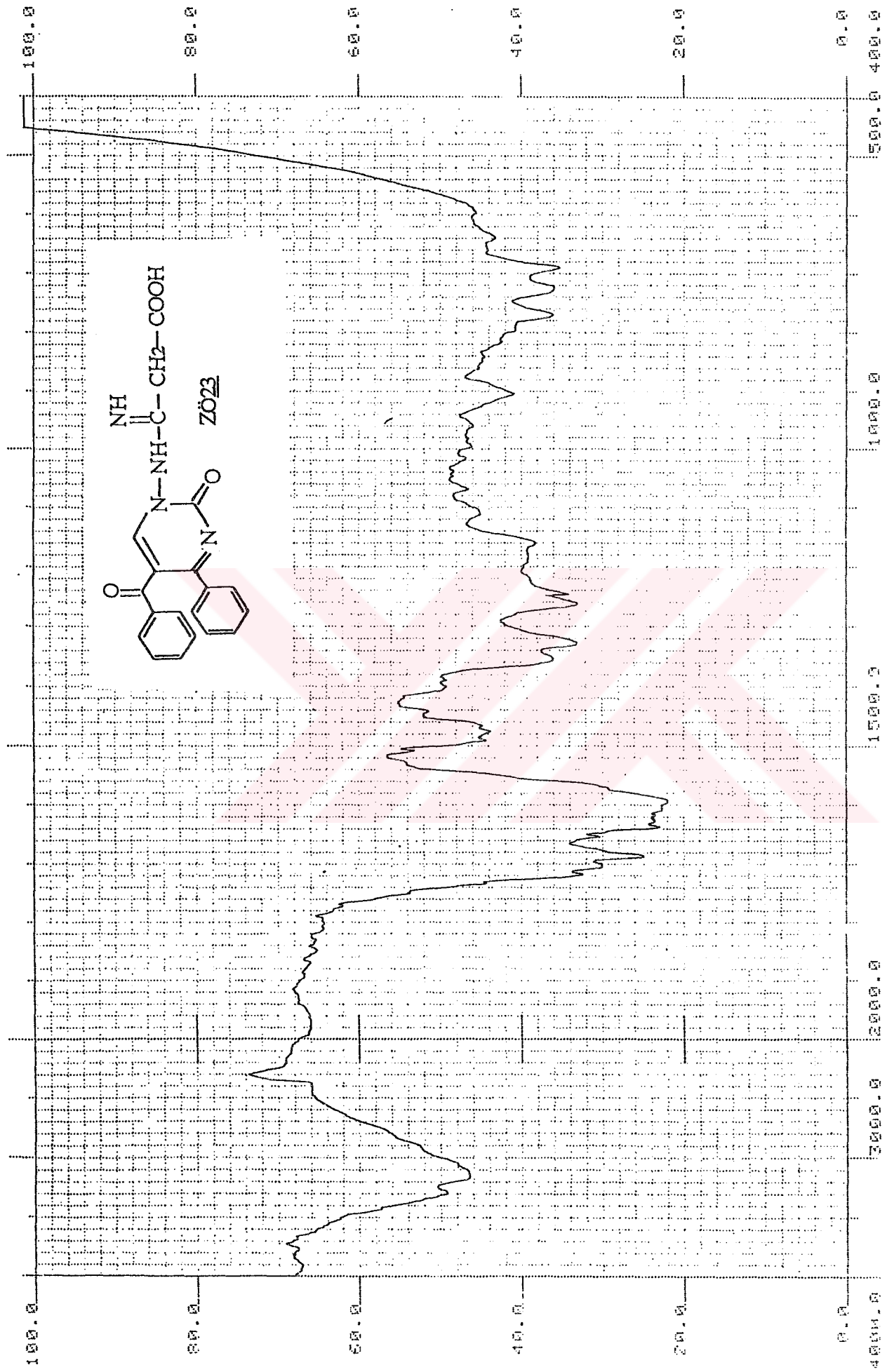
Şekil 3.54'de (ZÖ23) bileşiğinin IR spektrumu verilmiştir. $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş band $-COOH$ grubu O-H gerilme titreşimini gösterir. 1720 deki pik grubu, karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikidir. 1640 cm^{-1} de $C=N$ gerilmesi, $1590-1600\text{ cm}^{-1}$ de de NH eğilme pikleri görülmektedir. $690-790\text{ cm}^{-1}$ arasında pirimidin halkası iskelet titreşimlerine ait pikler bulunmaktadır.

Şekil 3.55'te (ZÖ23) bileşiğinin, DMSO'da çözülerek alınmış, ^1H-NMR spektrumu verilmiştir. $\delta=3.96$ ppm'de $-CH_2-$ protonları pik vermiştir. $\delta=7.04-7.99$ ppm arasında aromatik halka protonları, multiple pikler vermişlerdir. $\delta=9.37$ ppm'de $-NH-$ grubu görülmektedir [44,45,46,47]. Spektrumdaki piklerin integral alanları karşılaştırıldığında bulunan proton sayıları, yukarıdaki yorum ve elementel analizle uyum içindedir.

Kimyasal kayma (ppm) :	9.37	7.04-7.99	3.96
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	12	2

Bu spektral ve elementel analiz verileri ışığında (ZÖ23) bileşiğinin açık formülü ve reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 3-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil- amino)-3-imino-propanoik asit şeklinde adlandırıldı.

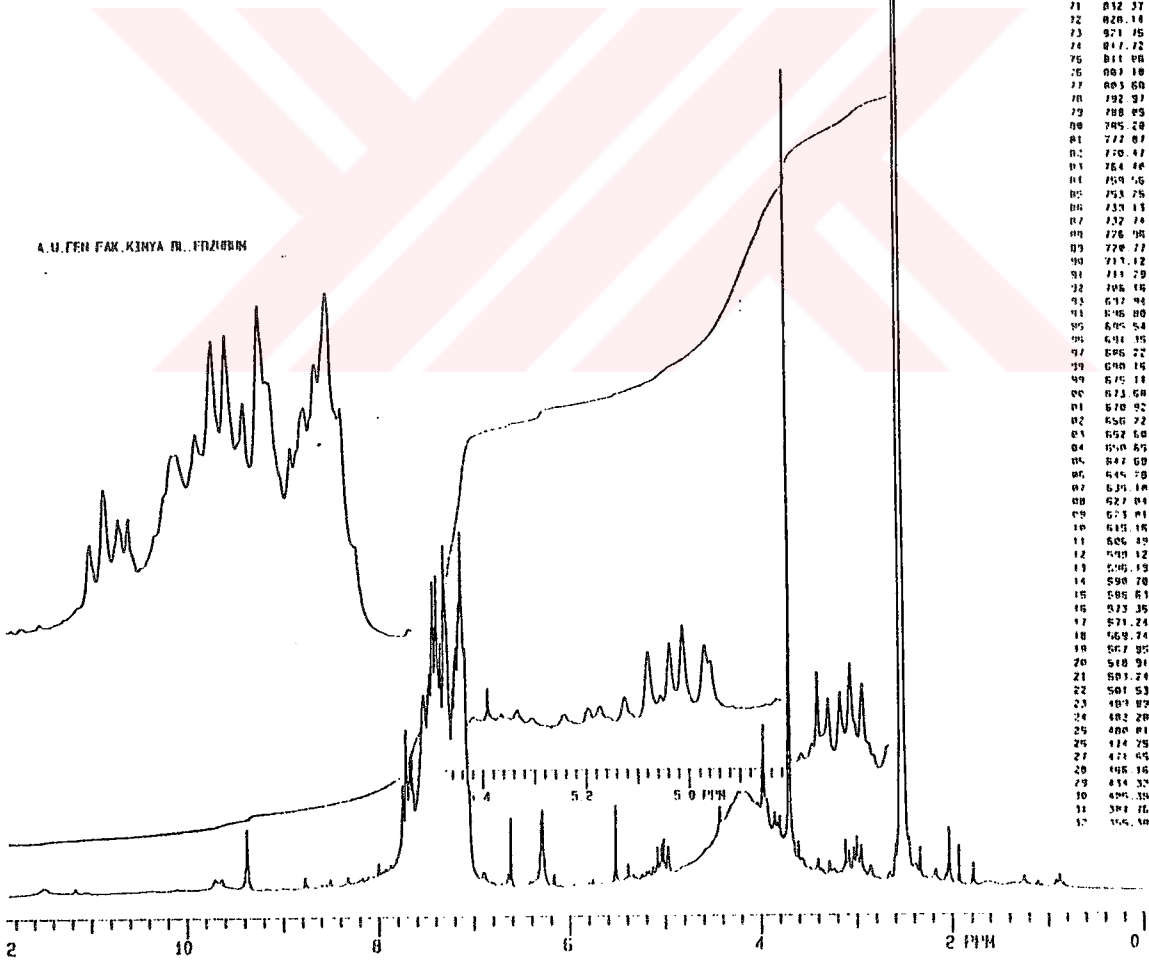
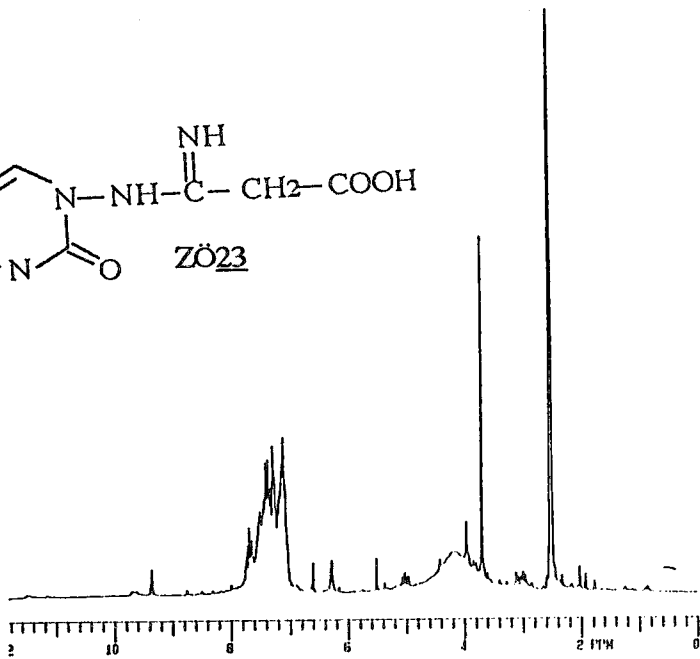
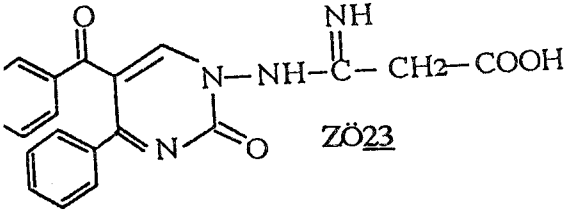




Şekil.3.54. ZÖ23 Bileşiğinin IR Spektrumu

A.U.FER FAK. KİMYA M. FİZİKLERİN
 Spektroskopik Verileri Toplamı 7.123
 445-452.1 sayfa 8

İBAREK	KİMEZ	PPM	İNTEGRASYON
81	1041.29	9.799	26.141
82	1318.29	9.699	21.61
83	1218.29	9.626	27.22
84	1271.22	9.279	26.94
85	1214.99	9.051	21.48
87	1398.51	7.998	18.84
89	1513.22	7.959	28.71
19	1981.84	7.951	31.81
11	1941.38	7.875	38.21
15	1674.37	7.866	21.87
14	1564.74	7.835	42.14
15	1648.49	7.783	318.487
17	1542.72	7.665	283.508
18	1677.29	7.629	37.698
20	1531.47	7.609	241.298
21	1584.69	7.589	43.114
22	1491.13	7.487	173.504
23	1482.54	7.414	696.322
24	1476.29	7.379	711.882
25	1496.14	7.328	399.296
26	1496.99	7.291	702.754
27	1496.14	7.254	18.211
29	1441.53	7.173	852.811
29	1434.35	7.173	652.811
28	1475.12	7.142	853.465
21	1427.18	7.112	825.269
22	1414.34	7.076	968.899
23	1407.99	7.041	237.421
24	1376.14	6.999	48.932
25	1376.14	6.978	21.044
26	1394.88	6.949	21.877
28	1384.55	6.944	21.522
29	1396.19	6.877	28.815
48	1388.79	6.896	42.714
41	1274.87	6.894	49.905
45	1274.87	6.854	21.140
44	1242.93	6.614	152.638
45	1277.72	6.289	172.093
16	1237.59	6.184	28.662
47	1192.42	6.177	181.819
48	1077.93	6.298	44.982
50	1066.51	6.232	22.125
51	1074.76	6.178	21.817
52	1074.76	6.124	21.961
53	1016.84	6.055	19.299
54	1016.84	6.055	19.299
55	1007.17	6.036	56.117
56	1005.13	6.011	28.064
57	991.12	6.009	22.118
58	993.23	6.042	21.884
59	987.92	6.016	26.212
61	987.77	6.044	31.893



62	969.70	6.030	31.199
63	969.94	6.005	36.867
64	951.41	6.759	40.885
65	819.58	6.740	42.882
66	842.26	6.712	44.783
67	937.29	6.687	47.391
68	904.38	6.422	167.674
69	908.38	6.402	130.952
70	842.29	6.214	204.355
71	832.37	6.187	204.699
72	826.14	6.141	281.198
73	921.95	6.109	154.119
74	841.22	6.089	195.582
75	811.68	6.050	177.306
76	803.10	6.030	190.943
77	803.60	6.010	172.891
78	792.97	6.005	362.337
79	788.99	6.011	180.693
80	785.20	6.027	187.370
81	772.87	6.099	123.345
82	770.47	6.083	157.825
83	764.46	6.022	125.653
84	759.46	6.199	148.748
85	753.76	6.267	117.800
86	733.13	6.876	1.717
87	732.14	6.864	112.180
88	726.08	6.835	62.582
89	720.77	6.804	93.329
90	711.12	6.656	58.038
91	711.29	6.597	53.426
92	706.16	6.533	15.192
93	671.84	6.480	14.126
94	646.80	6.144	31.192
95	646.54	6.178	27.454
96	611.15	6.157	26.864
97	606.22	6.132	30.291
98	600.16	6.104	49.428
99	615.11	6.376	27.986
00	613.69	6.369	29.649
01	670.92	6.385	25.956
02	650.72	6.282	44.126
03	652.60	6.263	21.574
04	610.85	6.254	21.319
05	647.60	6.239	21.341
06	644.78	6.227	21.992
07	629.18	6.176	22.241
08	627.84	6.136	10.599
09	673.81	6.115	68.045
10	613.16	6.074	67.781
11	605.99	6.051	21.590
12	600.12	6.006	96.621
13	598.19	6.001	19.387
14	598.70	6.054	19.418
15	596.61	6.024	30.113
16	573.35	6.007	28.924
17	571.24	6.007	32.967
18	568.74	6.019	21.706
19	567.95	6.010	23.104
20	568.91	6.006	69.771
21	563.74	6.016	5.202
22	561.53	6.008	3.078
23	489.89	6.484	112.163
24	482.20	6.412	37.962
25	480.81	6.404	16.136
26	474.29	6.371	65.747
27	473.45	6.399	27.414
28	468.16	6.311	26.181
29	434.37	6.172	26.743
30	434.39	6.022	116.511
31	391.26	6.144	16.919
32	366.30	6.777	10.541

Şekil.3.55. ZÖ23 Bileşiğinin ¹H-NMR Spekrumu

3.24. (2) Bileşiğinin Benzil İle Reaksiyonu

Başlangıç maddelerinden (1:4) mol oranında alınarak homojen bir şekilde karıştırıldı. Karışım bir reaksiyon balonuna alındı. p-toluen sulfonik asit katalizör olarak ilave edildi. Balona CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 135 °C'ye ayarlanmış etüvde 2 saat tutuldu. Süre tamamlandıktan sonra etüvden alınarak oda sıcaklığında soğutuldu. Yağimsı ürün üzerine dietileter ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Çöken beyaz ürün süzüldü. n-Butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra reaktanlardan farklı bir ürün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre 2 bileşiğinin benzil ve ile reaksiyonları sonunda oluşan bileşiğin (ZÖ24), kapalı formülünün C₃₁H₂₃N₃O₄ şeklinde olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.56'da KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. 3400 cm⁻¹ deki pik -NH gerilme titreşimini, 3000-2600 cm⁻¹ deki geniş band -OH gerilme titreşimini gösterir. 1660 cm⁻¹ deki pik, karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikidir. 1600 cm⁻¹ de C=C ve C=N bağlarına ait pik bulunmaktadır. 1500-1400 cm⁻¹ arasında aromatik halka, 800-700 cm⁻¹ arasında pirimidin halkası iskelet titreşimini gösteren pikler bulunmaktadır.

Şekil 3.57'de (ZÖ24) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu görülmektedir. Spektrum, DMSO'da alınmıştır. δ=3.41-3.43 ppm'de OH piki, geniş pik vermiştir. δ=7.01-7.84 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiple pikler görülmektedir. δ=8.34 ppm'de pirimidin halkasına ait tek proton pik vermiştir. δ=12.44-12.55 ppm arasındaki geniş pikin NH protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Bulunan proton sayısı elementel analiz sonuçları ile uyum içindedir.

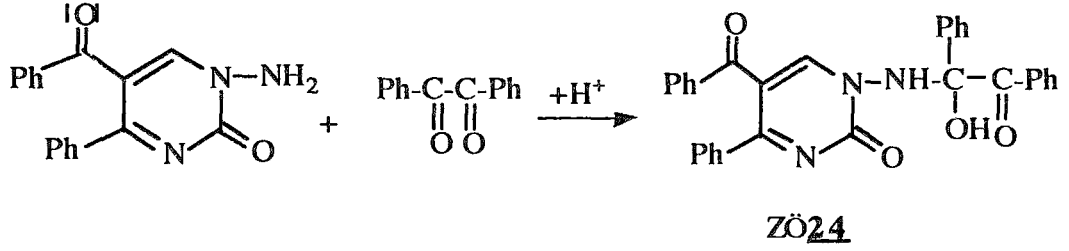
Kimyasal kayma (δ=ppm) :	3.41-3.43	7.01-7.84	8.34	12.44-12.55
İntegrasyon (proton sayısı) :	1	20	1	1

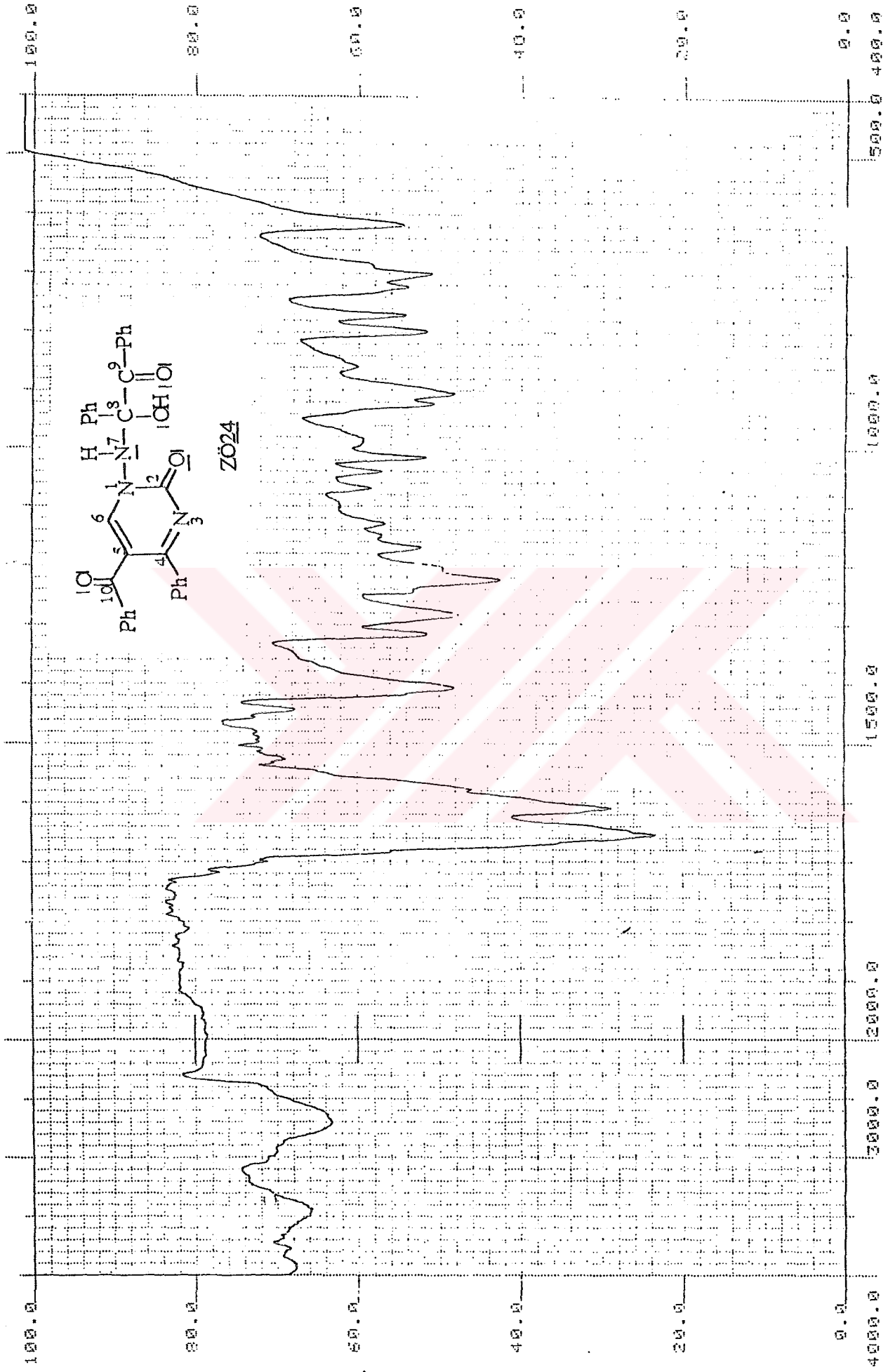
Şekil 3.58'de (ZÖ24) bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu görülmektedir. Spektrumun yorumu, karbon atomlarının numaralarına göre aşağıda verilmiştir.

C ₂	157.42 ppm	(s)	C ₄	132.23 ppm	(s)
C ₅	138.80 ppm	(s)	C ₆	134.85 ppm	(s)
C ₁₀	194.10 ppm	(s)			

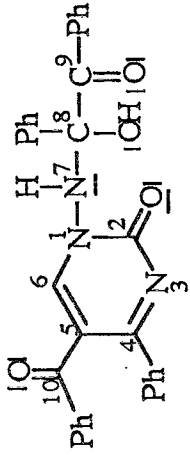
Aromatik halka karbonları ise δ=117.54-132.25 ppm arasında bulunmaktadır.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ24) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 1-(5-benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1,2-difenil-1-hidroksi-2-okso-etan şeklinde adlandırıldı.





Şekil 3.56. ZÖ24 Bileşiğinin IR Spektrumu



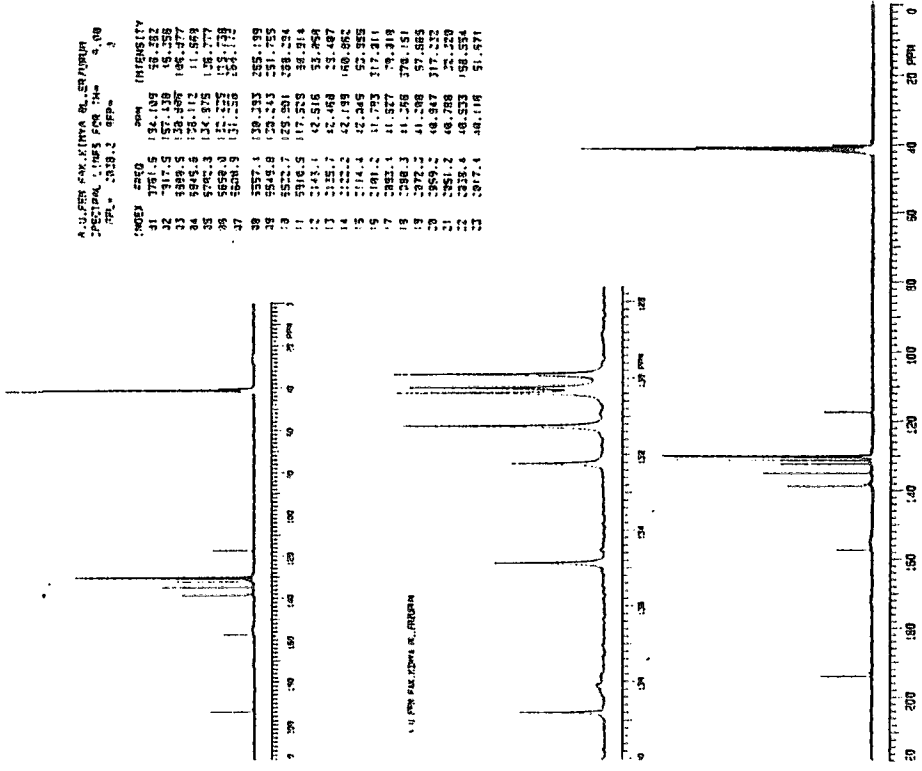
A.ULFEN FAK.KIYMA RL.SYRURUM
SPECTRAL LINES FOR THE 1H-NMR
REF. 122.1 REP. 3
PROT. FREQ. 400.142 MHz
AT 300K.77 12.525 25.703

PROT. FREQ.	PPM	INTENSITY
400.142	12.525	25.703
400.142	8.246	144.214
400.142	7.751	178.710
400.142	7.714	219.727
400.142	7.577	35.329
400.142	7.542	168.734
400.142	7.529	22.224
400.142	7.504	74.135
400.142	7.486	33
400.142	7.485	128.273
400.142	7.479	39
400.142	7.477	155.155
400.142	7.477	247
400.142	7.475	318.323
400.142	7.468	146.781
400.142	7.459	228
400.142	7.455	14.653
400.142	7.450	25.826
400.142	7.401	98.887
400.142	7.319	328.321



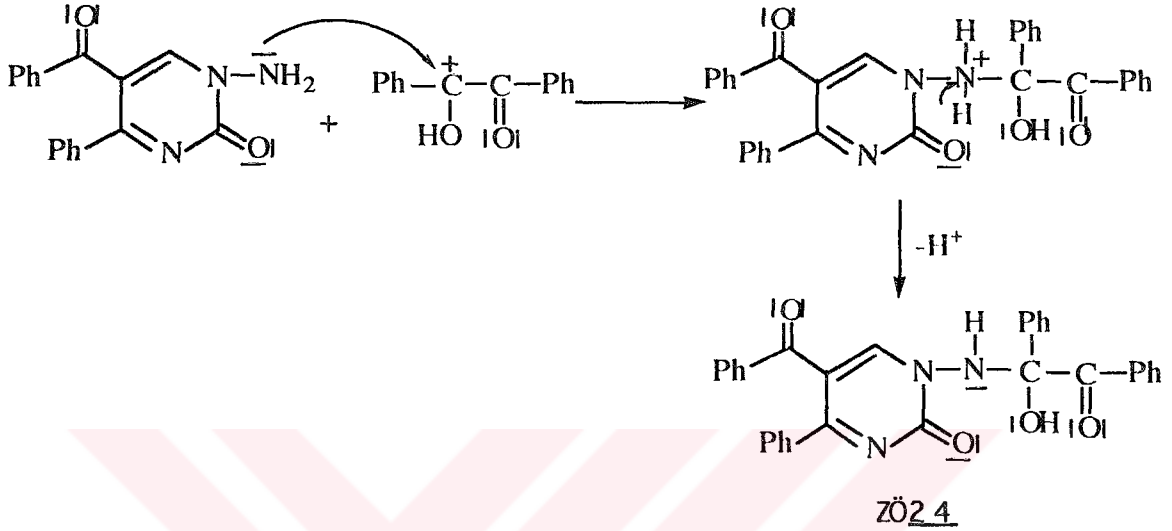
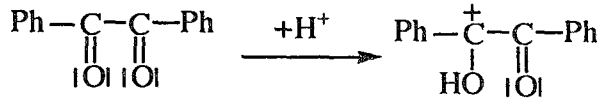
Şekil.3.57. Z024 Bileşiğinin 1H-NMR Spektrumu

A.ULFEN FAK.KIYMA RL.SYRURUM
SPECTRAL LINES FOR THE 13C-NMR
REF. 1339.2 REP. 3
PROT. FREQ. 125.760 MHz
AT 300K.77 12.525 25.703



Şekil.3.58. Z024 Bileşiğinin 13C-NMR Spektrumu

3.24.1. ZÖ24 Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması



3.25. (2) Bileşiğinin Benzoin ile Reaksiyonu

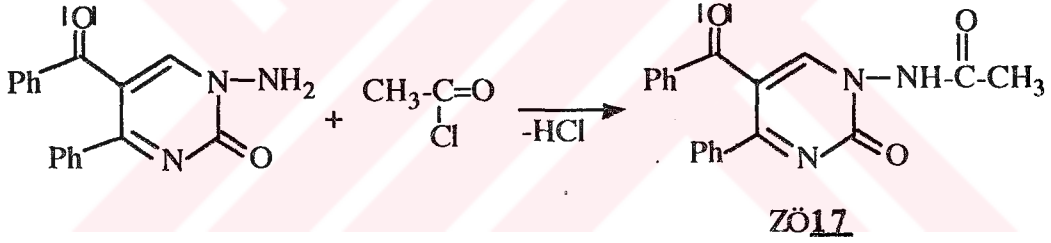
2 Bileşiğinin benzoin ile reaksiyonu yapılmaya çalışıldı. Fakat elde edilen ürünün (ZÖ24) ile aynı yapıda olduğu tespit edildi. Bunun sebebi olarakda benzoinin reaksiyon ortamında yükseltgenerek, benzil'e dönüştüğü ve (2) bileşiği ile reaksiyona girerek (ZÖ24) oluşturduğu düşünülmektedir. Elementel analiz, IR, ¹H-NMR spektrumlarının yorumu (ZÖ24) bileşiği ile aynı olduğundan burada tekrarlanmadı.

3.26. (2) Bileşiminin Asetilklorür İle Reaksiyonu

Başlangıç maddelerinden (1:3) mol oranlarında, bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine çözücü olarak asetonitril ilave edildi. 1 g sodyum asetat ve 2 ml su katılarak oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun gerçekleşmesi, TLC ile kontrol edildi. Çözücü rotovapordan atıldı. Yağimsı ürün üzerine, dietileter ilave edildi. 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çöken beyaz ham ürün süzüldü. Saf su ile yıkandı. Etil alkolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni bir ürün olduğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşimin, daha önce elde edilen (ZÖ17) bileşiği ile aynı yapıda olduğu ve kapalı formülünün $C_{19}H_{15}N_3O_3$ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.40'da bileşimin IR spektrumu verilerek, yorumlanmıştır.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda bileşimin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-asetamid şeklinde adlandırıldı.

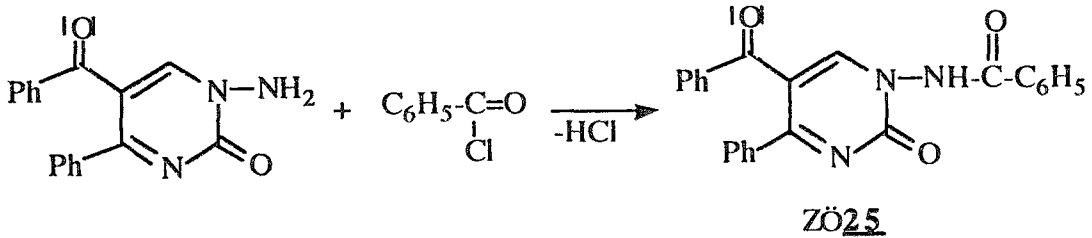


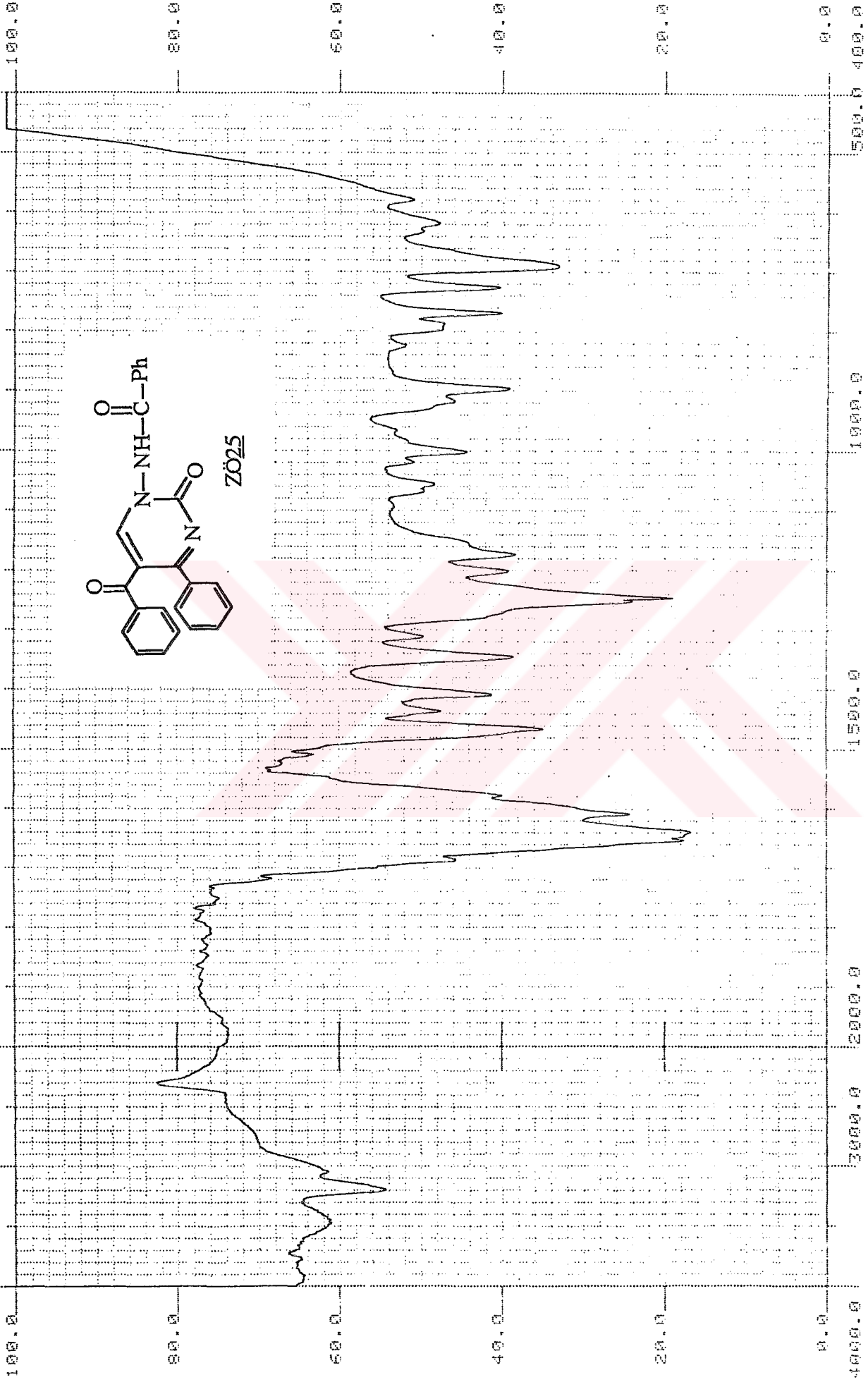
3.27. (2) Bileşiğinin Benzoilklorür İle Reaksiyonu

Başlangıç maddelerinden (1:4) mol oranlarında, bir reaksiyon balonuna alındı. Reaksiyon ortamına 1 g CH₃COONa ve 2 ml su ilave edildi. Asetonitril çözücü ortamında CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC ve ortamda beyaz bir çökeltinin oluşmasıyla kontrol edildi. Çözücü rotovapordan atıldı. Dietileter ilave edildi. Çöken beyaz ham ürün süzülerek saf su ile yıkandı. n-butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ25) kapalı formülünün C₂₄H₁₇N₃O₃ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.59'da KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. 3200 cm⁻¹ de ve 3010 cm⁻¹ de görülen pikler sırasıyla, N-H ve aromatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1700, 1660 ve 1640 cm⁻¹ deki pikler karbonil gruplarına ait absorbsiyon pikleridir. 1600 cm⁻¹ de C=C ve C=N gerilme titreşimleri görülmektedir. 1480-1360 cm⁻¹ arasındaki pikler aromatik halka iskelet titreşimlerine aittir. 800-680 cm⁻¹ arasında pirimidin halkası iskelet titreşimine ait pik grubu görülmektedir.

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ25) bileşiğinin reaksiyon denklemi ve açık formülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; N-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il) benzamid şeklinde adlandırıldı.





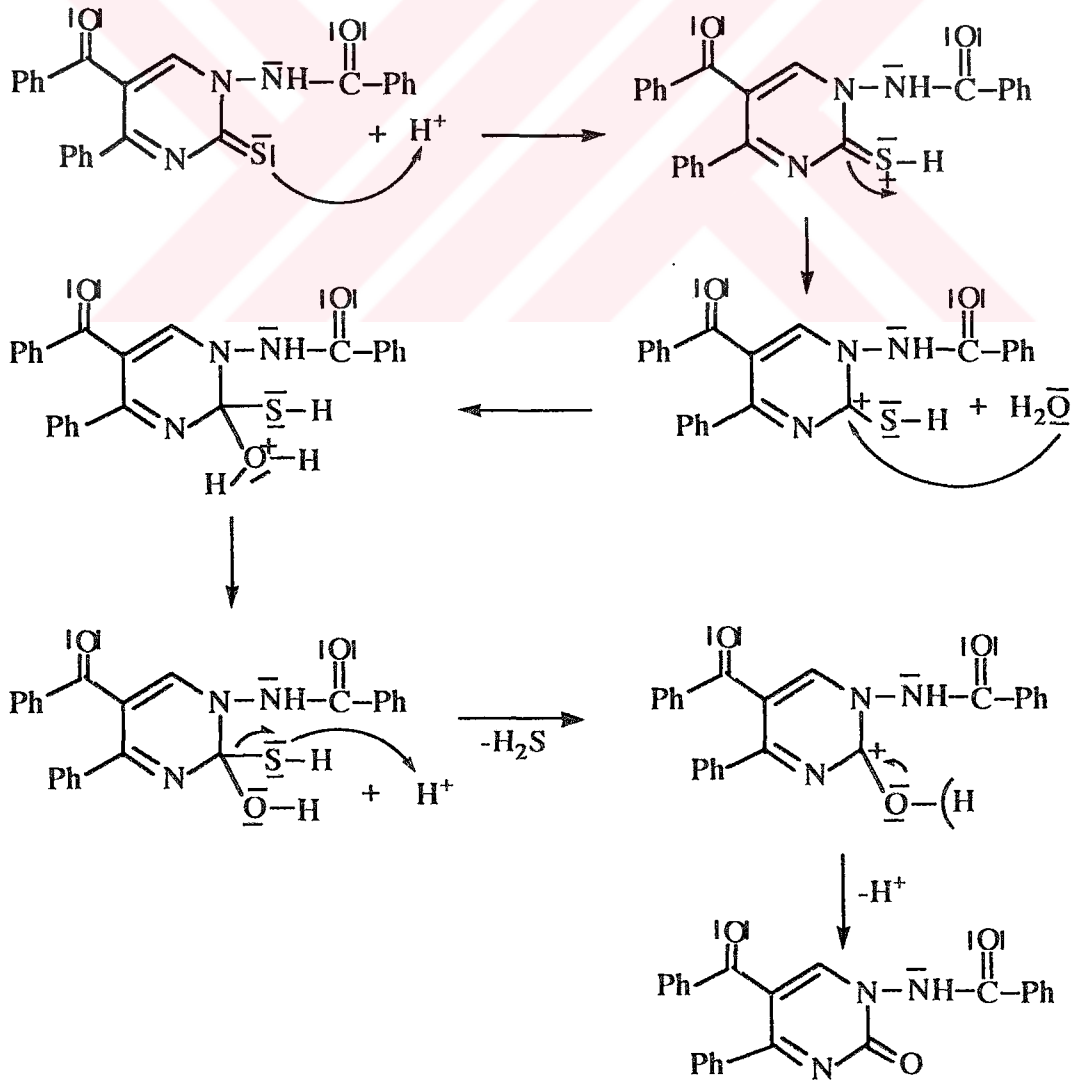
Şekil.3.59 Z025 Bileşiğinin IR Spektrumu

3.28. (3) Bileşiğinin Benzoilklorür İle Reaksiyonu

Bir reaksiyon balonuna (1:4) mol oranlarında başlangıç maddelerinden alındı. Üzerine 2 g CH_3COONa ve 2 ml su ilave edilerek, asetonitril çözücü ortamında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanması TLC ve çökelti oluşumu ile kontrol edildi. Çözücü rotovapordan atıldı. Dietileter ilave edilerek, 3-4 saat bir magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken beyaz ham ürün süzüldü. n-butanolden kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinlerinden sonra yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ25) bileşiği ile aynı yapıda olduğu ve kapalı formülünün $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.59'da verilen IR spektrumu (ZÖ25) bileşiğinin, IR spektrumu yorumu ile aynı olduğu için burada tekrarlanmayacaktır. Sadece reaksiyonun mekanizması gösterilmiştir.

Reaksiyonun Mekanizması:

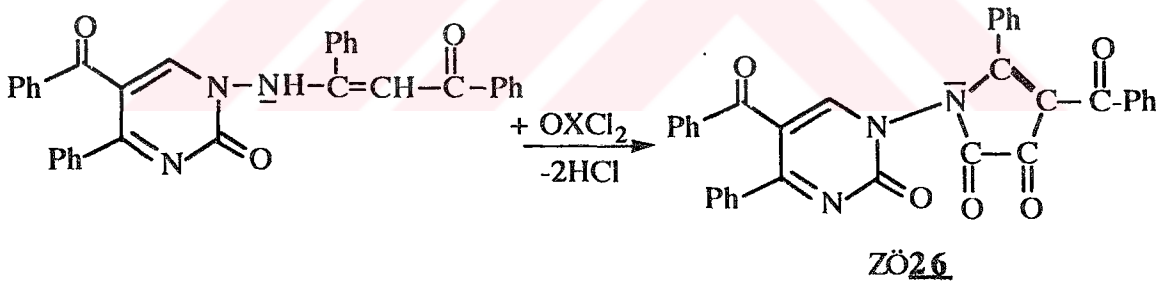


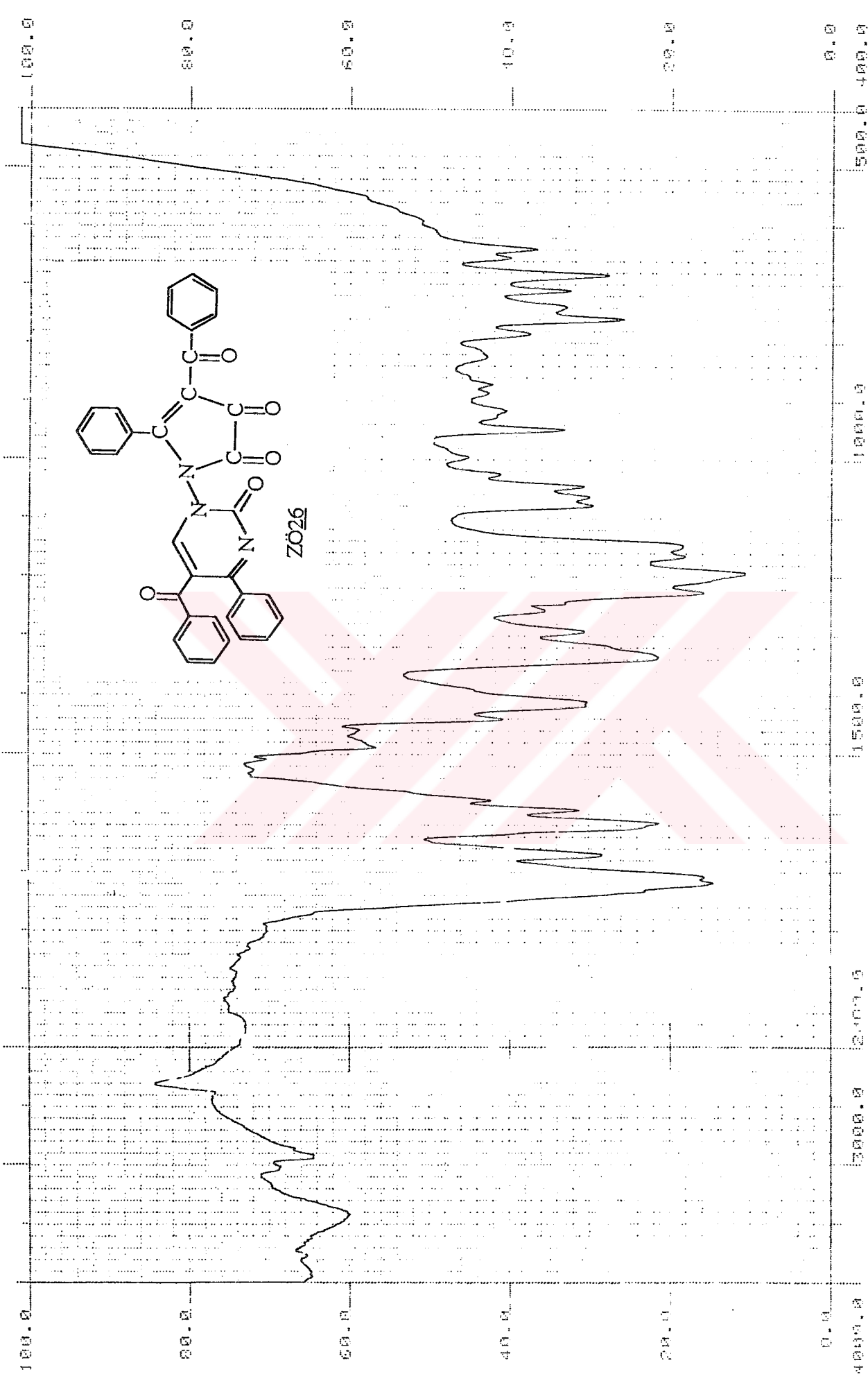
3.29. ZÖ1 Bileşiğinin OXCl_2 ile Reaksiyonu

Başlangıç maddelerinden (1:3) mol oranlarında alındı. Çözücü olarak susuz benzen ilave edildi. CaCl_2 kurutma buşluğu takılarak, 24 saat oda sıcaklığında bir magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ortamında oluşan beyaz ham ürün süzülerek, n-butanoldan kristallendirildi. TLC, IR ve erime noktası tayinleri yapılarak yeni bir ürünün oluştuğu belirlendi. Elementel analiz sonuçlarına göre bileşiğin (ZÖ26) kapalı formülünün $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$ olduğu anlaşıldı.

Şekil 3.60'da KBr disk tekniği ile alınan IR spektrumu görülmektedir. 2980 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. $1720\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil gruplarına ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 1620 cm^{-1} deki pik C=C ve C=N gerilme titreşimlerini gösterir. $1500\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik halka iskelet titreşimleri bulunmaktadır [52].

Bu spektral ve elementel analiz verileri doğrultusunda (ZÖ26) bileşiğinin, reaksiyon denklemi ve açık förmülü aşağıdaki gibi olup, IUPAC adlandırma sistemine göre; 5-benzoil-4-fenil-1-(2-fenil-3-benzoil-4,5-dioksopirrol-1-il)-pirimidin-2(H)-on şeklinde adlandırıldı.





Şekil.3.60 Z026 Bileşiğinin IR Spektrumu

BÖLÜM IV

4. BULGULAR

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

4.1. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-fenil-2-benzoiletan (ZÖ1)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 1 g dibenzoilmetan (1:7 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit 50 ml'lik şilifli bir balon içerisinde homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak 115 °C'ye ayarlı etüvde 40 dak. reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietil eter ile karıştırılır. n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 60 (teorik değer), Erime noktası: 294 °C.

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ MA	:	497.531 g/mol		
Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	77.25	4.65	8.44
Bulunan	:	77.01	4.61	8.40

IR Spektrumu : 3350-3500 cm^{-1} (N-H), 3150-3200 ($-\text{C}=\text{CH}$), 3000-3050 (aroma. C-H), 1690 cm^{-1} (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1500-1400 cm^{-1} (aroma.hal.isk.tit.), 660-800 cm^{-1} (pirimidin hal.isk.tit.).

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu :	5.85	5.96	6.67-7.85	
(δ =ppm)	N-H	$-\text{C}=\text{CH}$	(Arom.prot.)	
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu :	160.05	148.78	58.69	64.91
(δ =ppm)	C_2	C_4	C_8	C_9
	196.59	196.94	129.12-148.79	
	C_{10}	C_{23}	Aroma.C'lar	

4.2. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-fenil-2-benzoiletin (ZÖ2)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 1 g dibenzoilmetan (1:7 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak 115 $^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde 3 saat reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietilelerle karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek n-butanolden kristallendirilir ve P_2O_5 üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 60, Erime noktası: 275 $^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ MA : 513.592 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	74.78	4.50	8.18	6.24
Bulunan	:	74.46	4.39	7.98	5.94
IR Spektrumu	:	3400 cm^{-1} (N-H), 3150-3200 ($-\text{C}=\text{CH}$), 3020 cm^{-1} (aroma. C-H), 1600 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1520-1450 cm^{-1} (aroma. isk.tit.), 1220 cm^{-1} (C=S), 680-760 cm^{-1} (pirimidin isk.tit.).			
$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu :	5.71	5.89	6.66-7.70		
(δ =ppm)	(=CH)	(N-H)	((Arom.prot.))		

4.3. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metoksifenil-2-p-metoksibenzoiletin (ZÖ3)

0.2 g 4-Benzoil-5-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.76 g di(p-metoksibenzoil) metan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır.

CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 115 °C'ye ayarlı etüvde 1 saat 30 dk. reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 64, Erime noktası: 325 °C.

C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₅ MA	:	557.589 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	
Hesaplanan	:	73.74	4.87	7.53	
Bulunan	:	73.49	4.51	7.53	
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3050-3100 (aroma. C=CH), 2800-3000 cm ⁻¹ (-OCH ₃), 1710-1650 cm ⁻¹ (C=O), 1600-1580 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1510-1430 cm ⁻¹ (aroma.hal.isk.tit.), 1150-1260 cm ⁻¹ (C-O-C, vas,vs), 900-760 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	3.36-3.71	6.62-6.67	6.88-6.92	7.04-7.52
(δ=ppm)		(OCH ₃)	(=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)
¹³ C-NMR Spektrumu	:	164.81	161.64	155.43	146.43
(δ=ppm)		C ₂	C ₅	C ₆	C ₄
		193.08	56.96	57.10	190.93
		C ₂₅	C ₂₄	C ₁₇	C ₁₀

4.4. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p.metoksifenil-2-p-metoksibenzoiletan (ZÖ4)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**3**) ve 0.76 g di(p-metoksibenzoil) metan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 115 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat tutulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 50, Erime noktası: 277 °C.

C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₄ S MA	:	573.589 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	71.18	4.74	7.32	5.58
Bulunan	:	70.85	4.82	7.08	5.43
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3050 cm ⁻¹ (aroma. C=CH), 2800-3000 cm ⁻¹ (-OCH ₃), 1660-1600 cm ⁻¹ (C=O), 1530-1400 cm ⁻¹ (aroma.hal.isk.tit.), 1200-1350 cm ⁻¹ (C-O-C, vas,vs), 1160 cm ⁻¹			

(C=S), 730-600 cm⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).

¹ H-NMR Spektrumu :	3.61-3.66	5.67-5.71	5.73-5.77	6.57-7.68
(δ =ppm)	(CH ₃)	(=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)

4.5. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-metil-2-asetilen (ZÖ5)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.18 g asetil aseton (1:30 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 115 °C'ye ayarlı etüvde 30 dak. tutulur. Asetilaseton rotovapordan atılıp, kalan yağimsı kısım dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 62, Erime noktası: 240 °C.

C₂₂H₁₉N₃O₃ MA : 373.393 g/mol

Bileşen % :	C	H	N
Hesaplanan :	70.76	5.12	11.25
Bulunan :	70.37	5.24	10.96
IR Spektrumu :	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3200-3100 (aroma. C-CH), 3050 cm ⁻¹ (CH ₃), 1720-1690 cm ⁻¹ (C=O), 1620-1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1400 cm ⁻¹ (aroma.isk.tit.), 1340-1240 cm ⁻¹ (CH ₃ eğilme), 800-690 cm ⁻¹ (pirimidin isk.tit.).		

¹ H-NMR Spektrumu :	2.38-1.88	4.32	5.31	7.03-7.37
(δ =ppm)	(CH ₃)	(=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)
	9.80			
	(enol-OH)			

¹³ C-NMR Spektrumu :	156.81	148.68	151.20	141.04
(δ =ppm)	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆
	68.36	63.65	196.28	33.05
	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
	16.20	205.51	110.08-134.48	
	C ₁₂	C ₁₃	(Arom.C'lar)	

4.6. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-metil-2-asetilen (ZÖ6)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 0.18 g asetilaseton (1:30

mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balona alınır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 115 °C'ye ayarlı etüvde 45 dk. reaksiyona sokulur. Asetilaseton rotovapordan atılır ve kalan yağimsı kısım dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 60, Erime noktası: 247 °C.

C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ S MA	:	389.404 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	67.85	4.91	10.79	8.22
Bulunan	:	67.73	4.74	10.41	8.15
IR Spektrumu	:	3600-3400 cm ⁻¹ (N-H), 3200-3100 (aroma. C-CH), 3000 cm ⁻¹ (CH ₃), 1720 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1540-1400 cm ⁻¹ (aroma.isk.tit.), 1220 cm ⁻¹ (C=S), 780-680 cm ⁻¹ (pirimidin isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.14-2.49	4.10-4.15	5.37-5.43	6.99-7.33
(δ=ppm)	:	(CH ₃)	(=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)

4.7. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-p-metilbenzoiletan (ZÖZ)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.64 g di-p-metilbenzoil metan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 120 °C'ye ayarlı etüvde, 2 saat reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 65, Erime noktası: 284 °C.

C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₃ MA	:	525.22 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	
Hesaplanan	:	77.69	5.17	7.99	
Bulunan	:	77.39	5.19	7.71	
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3000-3100 cm ⁻¹ (aroma. C-CH), 2900-3000 cm ⁻¹ (-CH ₃), 1720-1650 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1650 cm ⁻¹ (aroma.isk.tit.), 1160-1320 cm ⁻¹ (Alifatik eğilme), 900-860 cm ⁻¹ (pirimidin isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.08-2.15	5.64-5.69	5.80-5.85	6.63-7.69
(δ=ppm)	:	(CH ₃)	(-C=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)
	:		8.89		

Pir.hal-C-H

4.8. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-p-metilbenzoiletan (ZÖ8)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 0.65 g di-p-metilbenzoilmetan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 120 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, i-propil alkolde sıcakta yıkanır. P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 65, Erime noktası: 295 °C.

C₃₄H₂₇N₃O₂S MA : 541.592 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	75.40	5.02	7.73	5.90
Bulunan	:	75.56	4.80	7.56	5.60
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3020-3100 (aroma. C-CH), 2900-3000 cm ⁻¹ (Alifatik C-H), 1660 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1520-1450 cm ⁻¹ (aroma.isk.tit.), 1080-1240 cm ⁻¹ (Alifatik C-H eğilme).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.22-2.27	5.83-5.88	6.35-6.40	6.87-7.89
(δ=ppm)	:	(CH ₃)	(-C=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)

4.9. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-benzoiletan (ZÖ9)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.65 g p-metilbenzoil-benzoilmetan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 125 °C'ye ayarlı etüvde 3 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim % 50, Erime noktası: 293 °C.

C₃₃H₂₅N₃O₃ MA : 511.229 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	77.46	4.92	8.21

Bulunan	:	77.45	4.75	8.07	
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3000-3100 (aroma. C-CH), 2900 cm ⁻¹ (CH ₃), 1680-1720 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1400 cm ⁻¹ (aroma.isk.tit.), 680-800 cm ⁻¹ (pirimidin hal. isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.07	5.66-5.70	5.81-5.86	6.62-7.72
(δ =ppm)		(-CH ₃)	(-C=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)
¹³ C-NMR Spektrumu	:	160.25	146.64	149.12	143.26
(δ =ppm)		C ₂	C ₄	C ₅	C ₆
		196.03	23.26	196.97	56.67-145-86
		C ₁₀	C ₁₇	C ₂₄	(Arom.C'lar)

4.10. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-p-metilfenil-2-benzoiletan (ZÖ10)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (**3**) ve 0.66 g p-metilbenzoil-benzoilmetan (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 125 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat ısıtıldı. Soğutulduktan sonra, dietileter ile karıştırılır. Çöken ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 50, Erime noktası: 265 °C.

C₃₃H₂₅N₃O₂S MA : 527.589 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	75.12	4.77	7.96	6.06
Bulunan	:	74.92	4.47	7.91	6.36
IR Spektrumu	:	3400-3500 cm ⁻¹ (N-H), 3050 cm ⁻¹ (aroma. C-CH), 3000 cm ⁻¹ (CH ₃), 1660 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=N), 1530-1400 cm ⁻¹ (aroma.hal.isk.tit.), 1230 cm ⁻¹ (C=S), 1100-1200 cm ⁻¹ (Alifatik -CH ₃ vas,vs), 800-660 cm ⁻¹ (pirimidin isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.10	5.29-5.35	5.73-5.80	6.69-5.95
(δ =ppm)		(-CH ₃)	(-C=CH)	(N-H)	(Arom.prot.)

4.11. 5-Benzoil-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-fenil-pirimidin-2-on (ZÖ11)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (**2**) ve 0.2 g indan-1,3-dion (1:2

mol), 0.01 ml HCl, CaCl₂ başlığı takılı şilifli bir balon içerisinde, etanol çözücü ortamında 48 saat, oda sıcaklığında karıştırılır. Çöken sarı ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 40, Erime noktası: 345 °C.

C ₂₆ H ₁₇ N ₃ O ₃ MA	:	419.319 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	
Hesaplanan	:	74.40	4.08	10.02	
Bulunan	:	74.47	4.25	9.25	
IR Spektrumu	:	3450 cm ⁻¹ (karbonil overtonu), 1700 cm ⁻¹ (C=O), 1590 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1380 cm ⁻¹ (aroma.hal.isk.tit.), 760-680 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.51	7.34-7.94		
(δ =ppm)	:	(-CH ₂ -)	(Arom.prot.)		
¹³ C-NMR Spektrumu	:	167.50	114.60	110.33	182.07
(δ =ppm)	:	C ₂	C ₈	C ₉	C ₁₀
	:	192.33	123.24-147.215		
	:	C ₁₇	(Arom.C'lar)		

4.12. 5-Benzoil-1-(indan-3-on-1-iliden-amino)-4-fenil-pirimidin-2-tiyon (ZÖ12)

0.2 g 1-Amino-5-Benzoil-4-Fenil-1H-Pirimidin-2-tiyon (3) ve 0.18 g İndan- 1,3-dion (1:2 mol), 0.01 ml HCl, şilifli bir balona alınır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak etanol çözücü ortamında, oda sıcaklığında 48 saat karıştırılır. Çöken sarı ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 40, Erime noktası: 300 °C.

C ₂₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ S MA	:	435.32 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	71.71	4.24	9.65	7.35
Bulunan	:	71.99	3.70	9.02	7.00
IR Spektrumu	:	3400 cm ⁻¹ (karbonil overtonu), 1700-1660 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1370 cm ⁻¹ (fenil), 1230 cm ⁻¹ (C=S), 780-600 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.518	7.30-7.97		
(δ =ppm)	:	(-CH ₂ -)	(Arom.prot.)		

4.13. N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-etoksi-1-oksoetilmetilketimin (ZÖ13)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 1 ml etilasetoasetat (1:14 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balon içerisinde, CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 130 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat reaksiyona sokulur. Etilasetoasetatın fazlası rotavapordan atılır. Geriye kalan yağimsı ürün dietileter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 70, Erime noktası: 260 °C.

C₂₃H₂₁N₃O₄ MA : 557.589 g/mol

Bileşen %	C	H	N
Hesaplanan	68.47	5.24	10.40
Bulunan	68.70	4.90	10.73

IR Spektrumu : 3500-3400 cm⁻¹ (karbonil overtonu), 3000-3150 (alifatik ve aromatik C-H), 1720-1680 cm⁻¹ (C=O), 1590 cm⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1400 cm⁻¹ (fenil), 1100-1200 cm⁻¹ (alifatik C-H eğilmesi), 800-640 cm⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).

¹ H-NMR Spektrumu (δ=ppm)	0.77-0.84 (-OCH ₂ -CH ₃)	3.70-3.90 (-OCH ₂ -CH ₃)	2.46 (-CH ₃)	3.35 (-CH ₂)
	7.32-7.76 (Arom.prot.)			

¹³ C-NMR Spektrumu (δ=ppm)	163.81 C ₂	145.87 C ₈	61.23 C ₉	156.32 C ₁₀
	61.23 C ₁₁	15.24 C ₁₂	15.77 C ₁₃	192.74 C ₁₄
	129.75-144.82 (Arom.C'lar)			

4.14. N-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1-etoksi-1-okso-etilmetilketimin (ZÖ14)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 1 ml etilasetoasetat (1:14 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balon içerisine alınır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 135 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat reaksiyona sokulur. Etilasetoasetatın fazlası

rotovapordan atılır. Geriye kalan yağmsı ürün dietieter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 60, Erime noktası: 248 °C.

C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₃ S MA	:	419.424 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	65.87	5.01	10.00	7.63
Bulunan	:	65.72	4.91	9.63	7.91
IR Spektrumu	:	3500-3400 cm ⁻¹ (karbonil overtonu), 3100 cm ⁻¹ (aromatik C-H), 3000-2900 cm ⁻¹ (alifatik C-H), 1730-1650 cm ⁻¹ (C=O), 1620-1500 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1540-1420 cm ⁻¹ (aroma.hal.isk.tit.), 1160-1090 cm ⁻¹ (alifatik C-H eğilme tit.), 1230 cm ⁻¹ (C=S), 800-700 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	1.29	4.30	2.07	3.36
(δ =ppm)	:	(-OCH ₂ -CH ₃)	(-OCH ₂ -CH ₃)	(-CH ₃)	(-CH ₂ -)
	:	7.02-7.38			
	:	(Arom.prot.)			

4.15. N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil) ftalimid (ZÖ15)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 1.6 g ftalanhidrit (1:32 mol) şilfli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 190 °C'ye ayarlı etüvde 1 saat direk reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietieter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 70, Erime noktası: 326 °C.

C ₂₅ H ₁₅ N ₃ O ₄ MA	:	421.297 g/mol		
Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	71.25	3.58	9.97
Bulunan	:	71.28	3.42	10.07
IR Spektrumu	:	3450 cm ⁻¹ (karbonil overtonu), 3020 cm ⁻¹ (aromatik C-CH), 1750-1690-1650 cm ⁻¹ (C=O), 1500-1460 cm ⁻¹ (aroma. hal. isk. tit.), 1300-1050 cm ⁻¹ (anhidrit C-O gerilmesi), 800-700 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).		
¹ H-NMR Spektrumu	:	7.10-8.03	8.99	
(δ =ppm)	:	(Arom.prot.)(Pirim.halk.prot.)		

^{13}C -NMR Spektrumu :	176.80	164.69	164.69	192.33
(δ =ppm)	C_2	C_8	C_{15}	C_{16}
	119.33-154.59			
	(Arom.C'lar)			

4.16. N-(5-Benzoil-4-fenil-2-tiyokso-1,2-dihidro-pirimidinil) ftalimid (ZÖ16)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 2.4 g ftalanhidrit (1:26 mol) şilifli bir balona alınır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, $190\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde 2 saat ısıtılır. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün süzülerek, asetik asitte kristallendirilir ve desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. Verim: % 70, Erime noktası: $305\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ MA : 437.298 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	68.64	3.43	9.61	7.31
Bulunan	:	68.95	3.76	9.72	6.06
IR Spektrumu	:	3500-3400 cm^{-1} (karbonil overtonu), 3000 cm^{-1} (aromatik C-CH), 1740-1680 cm^{-1} (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1500-1420 cm^{-1} (aroma.hal.isk.tit.), 1300-1200 cm^{-1} (anhidrit C-O gerilmesi), 700-660 cm^{-1} (pirimidin hal.isk.tit.).			

^1H -NMR Spektrumu : 7.15-7.96
(δ =ppm) (Arom.prot.)

4.17. N-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il) asetamid (ZÖ17)

A. 0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 3 ml asetanhidrit şilifli bir balona alınır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (buz banyosunda) 3-4 saat karıştırılır. Asetanhidritin fazlası rotavapordan atılır. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek saf su ile yıkanır. n-Butanolden kristallendirilir ve desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. Verim: % 60, Erime noktası: $280\text{ }^\circ\text{C}$.

B. 0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.2 ml asetilklorür (1:3) mol oranlarında, şilifli bir balona alınır. Üzerine 1g CH_3COONa ve 2 ml su ilave edilir. Asetonitril çözücü ortamında, balona CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, oda sıcaklığında

24 saat karıştırılır. Çözücü rotovapordan atılır, yağmsı ürün üzerine dietileter ilave edilir. Çöken ham ürün süzülür ve saf su ile yıkanır. Etil alkolden kristallendirilir. Desikatör de P_2O_5 üzerinde kurutulur. Verim: % 50, Erime noktası: $280^{\circ}C$.

$C_{19}H_{15}N_3O_3$ MA : 333.117 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	68.46	4.50	12.61
Bulunan	:	68.51	4.68	12.37
IR Spektrumu	:	3200 cm^{-1} (N-H), 3020 cm^{-1} (CH_3), 1730-1660 cm^{-1} (C=O), 1610-1590 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1500-1450 cm^{-1} (Arom.isk. tit.), 1320 cm^{-1} ($-CH_3$ eğilme), 800-670 cm^{-1} (pirimidin hal. isk. tit.).		

4.18. 1-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidinil-1-il)-3-fenil-tiyöüre (ZÖ18)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 2 ml fenilizotiyosiyanat (1:25 mol) şilifli bir balona alınır. $CaCl_2$ kurutma başlığı takılarak, $100^{\circ}C$ 'ye ayarlı etüvde 3 saat direk reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra mutlak eter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün n-Butanolden kristallendirilir ve desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. Verim: % 60, Erime noktası: $230^{\circ}C$

$C_{24}H_{18}N_4O_2S_1$ MA : 557.589 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	67.60	4.25	13.13	7.51
Bulunan	:	67.74	4.09	12.88	7.40
IR Spektrumu	:	3250 cm^{-1} ($-N-H$), 3050 cm^{-1} (aromatik C-H), 1690 cm^{-1} (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1500-1350 cm^{-1} (Fenil grub.), 1240 cm^{-1} (C=S), 740-660 cm^{-1} (pirimidin hal.isk.tit.).			
^1H-NMR Spektrumu	:	7.04-8.50	8.59		
(δ =ppm)		(Arom.prot.)	(Pirim.hal.prot.)		

4.19. 1-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-tiyöüre (ZÖ19)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 2 ml 4-metilfenil izotiyosiyanat (1:20 mol) şilifli bir balona alınır. $CaCl_2$ kurutma başlığı takılarak, $130^{\circ}C$ 'ye ayarlı etüvde 2 saat direkt reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır.

Çöken beyaz ham ürün n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 60, Erime noktası: 348 °C.

$C_{25}H_{20}N_4O_2S$ MA	:	440 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	68.18	4.50	12.72	7.27
Bulunan	:	67.90	4.23	12.20	7.11
IR Spektrumu	:	3200 cm^{-1} (-N-H), 3050 cm^{-1} (aroma. C-CH), 2800 cm^{-1} (CH ₃), 1750 cm^{-1} (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1580-1440 cm^{-1} (Fenil grub.), 1340-1280 cm^{-1} (alifatik C-H eğilme tit.), 850-700 cm^{-1} (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.30	7.11-7.60	10.78	
(δ =ppm)		(-CH ₃)	(Arom.prot.)	(N-NH)	
¹³ C-NMR Spektrumu	:	169.55	160.04	160.54	150.12
(δ =ppm)		C ₂	C ₄	C ₅	C ₆
		139.68	22.23	193.59	110.18-138.56
		C ₈	C ₁₆	C ₁₇	(Arom.C'lar)

4.20. 1-(5-Benzoil-2-tiyokso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il)-3-p-metilfenil-karbo-diimid (ZÖ20)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-5-fenil-1H-pirimidin-2-tiyon (3) ve 2 ml p-metilfenil izotiyosyanat (1:20 mol) şilifli bir balona alınır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak 135 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat direk reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 60, Erime noktası: 268 °C.

$C_{25}H_{18}N_4OS$ MA	:	422.165 g/mol			
Bileşen %	:	C	H	N	S
Hesaplanan	:	71.09	4.26	13.27	7.58
Bulunan	:	71.12	4.34	13.14	7.19
IR Spektrumu	:	3500-3400 cm^{-1} (karbonil overtonu ve çakışık aromatik C-H), 2900 cm^{-1} (CH ₃), 1660 cm^{-1} (C=O), 1600-1620 cm^{-1} (C=C ve C=N), 1500-1400 cm^{-1} (aroma.hal.isk.tit.), 1250 cm^{-1} (C=S), 680-820 cm^{-1} (pirimidin hal.isk.tit.).			
¹ H-NMR Spektrumu	:	2.44	7.32-7.89		
(δ =ppm)		(CH ₃)	(Arom.prot.)		

^{13}C -NMR Spektrumu :	22.67	193.62	177.17	126.83-149.27
(δ =ppm)	CH_3	C_{17}	C_8	(Arom.C'lar)

4.21. 2,8-Dibenzoil-3,9-difenil-bis[1,3] diazino [2,3-b; 2',3'-e] [1,2,4,5] tetrazin (ZÖ21)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 2 ml fenil izotiyosiyanat (1:25 mol) şilifli bir balona alınır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak $135\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde 2 saat direk reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün n-butanolden kristallendirilir. Verim: % 60, Erime noktası: $325\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$ MA : 546.562 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	74.71	4.05	15.37
Bulunan	:	75.00	4.30	15.60

IR Spektrumu : $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ (karbonil overtonu), $3000\text{-}3050$ (aroma. C-H), 1650 cm^{-1} (C=O), $1600\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ (C=C ve C=N), $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (aroma.isk.tit.), $840\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ (pirimidin hal.isk.tit.).

^1H -NMR Spektrumu :	6.93-7.86	9.45
(δ =ppm)	(Arom.prot.)	(Pirim.C=CH)
^{13}C -NMR Spektrumu :	194.44	119.11-166.71
(δ =ppm)	(C=O)	(Arom.C'lar)

4.22. N-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-pirimidinil)-1,3-difenil-2-etenilketimin (ZÖ22)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.4 g benzalasetofenon (1:3 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde 5 saat direk reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir ve desikatörde P_2O_5 üzerinde kurutulur. Verim: % 30, Erime noktası: $190\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ MA : 481.519 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	79.82	4.64	8.93

Bulunan	:	79.68	4.64	8.93
IR Spektrumu	:	3500-3400 cm ⁻¹ (karbonil overtonu), 3000 cm ⁻¹ (aroma. C-H), 1730 cm ⁻¹ (C=O), 1650-1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 780-680 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).		
¹ H-NMR Spektrumu	:	3.44-3.94	6.58-7.82	
(δ =ppm)		(-CH=CH)	(Arom.prot.)	

4.23. 3-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-3-imino-proponik asit (ZÖ23)

0.2 g 1-Amino-5-Benzoil-5-Fenil-1H-Pirimidin-2-on (2) ve 0.2 g Siyanoasetik asit (1:4 mol) şilifli bir balona alınır. Benzen ortamında 10 saat kaynatılır. Çözücü rotovapordan atılır ve mutlak eter ile karıştırılır. Çöken sarı ham ürün süzülerek, sıcak petrol eterinden yıkanır. P₂O₅ üzerinde desikatörde kurutulur. Verim: % 50, Erime noktası: 250 °C.

C ₂₀ H ₁₆ O ₄ N ₃ MA	:	376.22 g/mol		
Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	63.82	4.25	14.89
Bulunan	:	63.76	4.37	14.94
IR Spektrumu	:	3400-3000 cm ⁻¹ (-COOH), 1720 cm ⁻¹ (C=O), 1640 cm ⁻¹ (C=N), 1590-1600 cm ⁻¹ (N-H eğilme), 690-790 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.tit.).		
¹ H-NMR Spektrumu	:	3.96	7.04-7.99	9.37
(δ =ppm)		(-CH ₂ -)	(Arom.prot.)	(N-H)

4.24. 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil-amino)-1,2-difenil-1-hidroksi-2-okso etan (ZÖ24)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 1.32 g benzil (1:4 mol), 0.05 g p-toluen sulfonik asit, şilifli bir balonda homojen bir şekilde karıştırılır. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, 135 °C'ye ayarlı etüvde 2 saat reaksiyona sokulur. Soğutulduktan sonra dietileter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallen dirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 50, Erime noktası: 248 °C.

C ₃₁ H ₂₅ N ₃ O ₄ MA	:	503.101 g/mol		
Bileşen %	:	C	H	N

Hesaplanan	:	74.25	4.59	8.38
Bulunan	:	73.95	4.40	9.00

4.25. N-(5-Benzoil-2-okso-4-fenil-1,2-dihidro-pirimidin-1-il) benzamid (ZÖ25)

0.2 g 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-1H-pirimidin-2-on (2) ve 0.3 ml benzoilklorür (1:4 mol) oranlarında şilifli bir balona alınır. Üzerine 1 g CH₃COONa ve 2 ml su ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Reaktiflerin fazlası rotovapordan atılır ve dietileter ile karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülür ve saf su ile yıkanır. n-Butanolden kristallendirilir ve desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 70, Erime noktası: 275 °C.

C₂₄H₁₇N₃O₃ MA : 395.396 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	72.91	4.30	10.63
Bulunan	:	72.35	4.39	10.37
IR Spektrumu	:	3200 cm ⁻¹ (N-H), 3010 cm ⁻¹ (Arom.C-H), 1700-1660 cm ⁻¹ (C=O), 1600 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1480-1360 cm ⁻¹ (Arom. isk. tit.), 800-680 cm ⁻¹ (pirimidin hal.isk.titreşimi).		

4.26. 5-Benzoil-4-fenil-1-(2-fenil-3-benzoil-4,5-diokso-pirrol-1-ii)-pirimidin-2(H)-on(ZÖ26)

0.3 g 1-(5-Benzoil-4-fenil-2-okso-1,2-dihidro-pirimidinil)-1-fenil-2-benzoiletan (ZÖ1) bileşiği reaksiyon balonuna alınır. Susuz benzende çözülür. Üzerine 0.1 ml OXCl₂ ilave edilir. CaCl₂ kurutma başlığı takılarak, oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Çöken beyaz ham ürün süzülerek, n-butanolden kristallendirilir. Desikatörde P₂O₅ üzerinde kurutulur. Verim: % 50, Erime noktası: 250 °C.

C₁₉H₁₅N₃O₃ MA : 551.981 g/mol

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	73.92	4.80	7.65
Bulunan	:	73.85	3.92	7.54
IR Spektrumu	:	2980 cm ⁻¹ (aroma.C-H), 1720-1660 cm ⁻¹ (C=O), 1620 cm ⁻¹ (C=C ve C=N), 1500-1340 cm ⁻¹ (Arom.isk. tit.).		

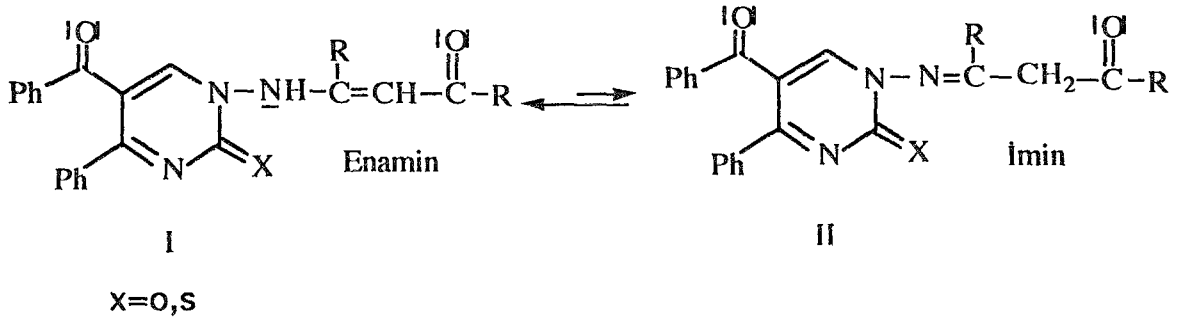
BÖLÜM V

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda (2) ve (3) bileşiklerinde amino grubunun 1,3-dikarbonil bileşikleri ile nükleofilik katılma-kondenzasyon reaksiyonları yapılmıştır. 1,3-dikarbonil bileşikleri olarak, dibenzoilmetan, di-(p-metoksibenzoil)metan, asetilaseton, di-(p-metilbenzoil)metan, p-metilbenzoil-benzoilmetan, indan-1,3-dion, etilasetoasetat, ftalanhidrit, asetanhidrit kullanılmıştır. Ayrıca (2) ve (3) bileşiklerinin, fenilizotiyosiyanat, p-metil-fenilizotiyosiyanat, benzalasetefenon, siyanoasetik asit, asetilklorür, benzoilklorür, benzil ve benzoin bileşikleriyle de reaksiyonları incelenmiştir.

(2) ve (3) bileşiklerinin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile reaksiyonları yapılarak, yeni bileşikler sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapısı elementel analiz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır. (2) ve (3) bileşiklerinin bu reaktiflerle olan etkileşimleri direk reaksiyonlar şeklinde olup, ürünler % 40 - 70 verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar çözelti ortamında da denenmiştir. (2) ve (3) bileşiklerinin direk reaksiyonlarında sürenin 1/2 - 4 saat arasında değiştiği gözlenmiştir. Fakat aynı reaksiyonların çözücü ortamında 9 - 10 saat'te gerçekleştiği görülmüştür. Genel olarak reaksiyonlarda (3) bileşiğinin (2) bileşiğinden daha uzun sürede reaksiyon vermiştir. Bunun sebebi kükürt atomunun oksijen atomundan büyük olmasından dolayı ortaya çıkan sterik engel olabilir. Ayrıca (3) bileşiğinin erime noktasının (2) bileşiğinden daha yüksek olması nedeniyle, (3) bileşiğinin reaksiyonlarında, sıcaklık 5 - 10⁰ C daha artırılmıştır.

Bu reaksiyonlarda, oluşan ürünlerde genellikle imin-enamin tautomerliği söz konusudur.



(ZÖ1)'den (ZÖ10)'a kadar olan bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarından bu bileşiklerin daha çok enamin formunda bulunduğu anlaşılmıştır. Enamin formunun heterokonjuge yapıda olması yönüyle bu durum doğrulanmaktadır [53].

İndan-1,3-dion, etilasetoasetat ve ftalanhidritin, (2) ve (3) bileşikleriyle reaksiyonları sonucunda ZÖ11-ZÖ16 bileşikleri elde edilmiştir. İndan-1,3-dion (2) ve (3) bileşikleriyle oda sıcaklığında reaksiyon vermiştir. İndan-1,3-dionun aktif bir bileşik olması ve ısıya karşı hassas olması sebebiyle, reaksiyon oda sıcaklığında süre uzatılarak yapılmaya çalışılmış ve sonuç alınmıştır. Elde edilen ürünün imin formunda bulunduğu ¹H-NMR spektrumundan anlaşılmıştır. Bu bileşiklerde de imin formunda heterokonjuge yapı söz konusudur.

Etilasetoasetat ile (2) ve (3) bileşiklerinin reaksiyonu sonucu elde edilen ZÖ13 ve ZÖ14 bileşiklerinde ise keto-enol tautomerliği bulunduğu ¹H-NMR spektrumundan anlaşılmıştır ve spektrumdaki piklerin şiddetinden keto formunun enol formundan daha fazla olduğu görülmüştür.

Ftalanhidritin (2) ve (3) bileşiği ile reaksiyonu 190-195 °C'de reaktiflerin direk ısıtılması ile yapılmıştır. Bu reaksiyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesinin nedenini, reaktiflerin erime noktalarının yüksek olmasına bağlıyoruz. Bilindiği gibi anhidritler sudan etkilenen bileşiklerdir. Bundan dolayı reaksiyon susuz ortamda direk reaksiyon şeklinde yapılmıştır. Düşük sıcaklıkta (2) bileşiği ile asetanhidritin reaksiyonu gerçekleştirilmesine rağmen, (3) bileşiği ile asetanhidritin reaksiyon ürünü izole edilememiştir. Aynı reaksiyon yüksek sıcaklıkta yapıldığında, ortamdaki aminin anhidritle tekrar reaksiyona girerek, yan ürünler oluşturduğu görülmüştür. Bu reaksiyonla ilgili çalışmalarımız devam etmektedir.

(2) bileşiğinin elimizde bulunan fenilizotiyosiyanat, p-metil-fenilizotiyosiyanat ile 100

$^{\circ}\text{C}$ ' de tiyoüre türevi bileşikler verdiği gözlenmiştir. Yalnız 135°C ' de, (2) bileşiğinin fenilizotiyosiyanat ile reaksiyonundan tiyoüre türevi olmayan 2,8-dibenzoil-3,9-difenil-bis[1,3] diazino [2,3-b; 2',3'-e][1,2,4,5] tetrazin (ZÖ21) sentez edilmiştir. Oluşan ürünün, (2) bileşiğinin yüksek sıcaklıkta elde edilen dimerleşme ürünü olduğu görülmüştür. (3) bileşiğinin fenil izotiyosiyanatla reaksiyonundan tiyoüre türevi bileşikler elde edilememiş ve elde edilen ürünün daha önce elde edilen dimerleşme ürünü ile aynı yapıda olduğu görülmüştür. (3) bileşiğinin p-metil-fenilizotiyosiyanatla da reaksiyonu yapılmış olup, (ZÖ20) elde edilmiştir. (ZÖ20) bileşiği tiyoüre türevi olmayıp karbodiimid yapısında bir bileşiktir.

(2) bileşiğinin benzil ve benzoin ile direk reaksiyonları yapılmış olup her iki reaksiyondanda aynı ürün elde edilmiştir. Bunun sebebi olarakta benzoinin ortamda oksidasyona uğrayarak, benzil oluşturduğu ve reaksiyonun benzil üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir.

Yine (2) bileşiğinin, asetilklorür ve benzoilklorür ile reaksiyonları sonucu amit türevi bileşikler elde edilmiştir. (3) bileşiğinin asetilklorür ile reaksiyonundan kararlı bir ürün sentez edilememiştir. (3) bileşiğinin benzoilklorür ile reaksiyonu yapılmıştır. Fakat elde edilen ürünün, (2) bileşiğinin benzoilklorür ile reaksiyonundan elde edilen ürün ile aynı yapıda olduğu anlaşıldı. Bu durum reaksiyon mekanizmasında gösterilmiştir.

(2) bileşiğinin benzaletofenon ile reaksiyonu yapılarak (ZÖ22) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyon çözelti ortamında denenmiş fakat iyi sonuç alınamamıştır. Bu nedenle direk reaksiyon yapılmıştır. Elde edilen ürünün çözünürlüğü fazla idi. (ZÖ22) bileşiğinin polar ve apolar çözücülerde çözünürlüğünün fazla olması nedeniyle, kristallendirmede güçlüklerle karşılaşıldı. Ürün % 30 verimle elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. B.Altural, Y.Akçamur, E.Sarıpınar, İ.Yıldırım and G.Kollenz, Reactions of cyclic Oxalyl Compounds, Part 29 [1]: A simple Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidines, Monatshefte für Chemie, 120, 1015-1020, (1989).
- [2]. Y.Akçamur, B.Altural, E.Sarıpınar, G.Kollenz, O.Kappe, E.M.Peters und H.G. von Schnering, A Convenient Synthesis of Functionelized 1H-Pyrimidine-2-thiones [1], Journal of Heterocyclic Chem., 25, 1419-1422, (1988).
- [3]. B.Altural and G.Kollenz, Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 30 [1]: Some Reactions with N-Amino-pyrimidine Derivatives, Monatshefte für Chemie, 121, 677-682, (1990).
- [4]. E.Ziegler, M.Eder, C.Beleggratis und E.Prewedourakis, Synthesen von Heterocyclen, 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsch.Chem., 98, 2249-2251, (1967).
- [5]. G.Kollenz, E.Ziegler, M.Eder und E.Prewedourakis, 149. Mitt: Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch.Chem., 101, 1597-1605, (1970).
- [6]. G.Kollenz, Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsch.Chem., 103, 947-950, (1972).
- [7]. P.Bosshard and C.H.Eugster, The Development of The Chemistry of Furans, 7, 377, Academic Press, New York (1966).

- [8]. G.Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und H.Igel, Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Synthesen von Heterocyclen, 1511-1514, (1976).
- [9]. R.O.C.Norman, "Principles of Organic Synthesis", s.244 Second Ed. Chapman and Hall, London, 1978.
- [10]. E.Ziegler, G.Kollenz, T.Kappe, 127 Mitt: Über Reaktionen des Salicylsaurechlorids mit Derivaten des harnstoffs und Thioharnstoffs, Monatsch.Chem., 100, 540-544, (1969).
- [11]. H.W.Winter, Doktora Çalışması. Dissertation Universität, Marburg, 1980.
- [12]. C.Wentrup, H.W.Winter, G.Gross, K.P.Netsch, G.Kollenz, W.Ott und A.G.Biedermann. Acyl-anothioacylketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthioacetone, Angewandte Chemie., Vol.23, Nummer 10, 800-802, (1984).
- [13]. C.Wentrup and G.Kollenz, ¹³C-and ¹⁷O- labeling of Novel Rearrangements with Five membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds, 515-516, (1985).
- [14]. G.Kollenz und Y.Akçamur, Cycloadditionen Nach Thermolyse Heterocyclischer Fünf ringdionen, İst.Üniv.Fen-Fak.Mec., Seri C, 46, 59-74 (1981).
- [15]. G.Kollenz, E.Ziegler and W.Ott, Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, Organic Preparations and Procedures Int., 5(6), 261-264, (1973).
- [16]. E.Ziegler, G.Kollenz, G.Kriwetz und W.Ott, Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dion mit aliphatischen Nitrilen, Liebigs Ann.Chem., 1751-1757, (1977).
- [17]. G.Kollenz, H.Igel und E.Ziegler, Reactions of cyclic Oxalyl Compounds, 4: Syntheses of Heterocycles, CLXI., Monatsch.Chem., 103, 450-459, (1972).
- [18]. E.Ziegler, G.Kollenz and W.Ott, Reaktionen von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydro-furan mit Schiffschen Basen, Synthesis, No:11, 679-680, (1973).
- [19]. G.Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und G.Kriwetz, Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, Synthesen von Heterocyclen. 701-704, (1973).

- [20]. G.Kollenz, E.Ziegler, W.Ott und G.Kriwetz, Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, 2. Naturforsch, 32b, 701-704, (1977).
- [21]. G.Kollenz und Y.Akçamur, Cycloadditionen an heterocyclischen fünfring-dionen, İst.Üniv.Fen-Fak.Mec., Seri C, 46, 75-79, (1981).
- [22]. G.Kollenz, W.Ott, E.Ziegler, K.Peters, H.G.von Schnering und H.Quast, Struktur der [4+1]-Cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-diaryl-4-benzolpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte- Eine Richtigstellung, Liebigs Ann.Chem., 1801-1813, (1980).
- [23]. E.Ziegler, G.Kollenz und W.Ott, Zur Reaktion von heterocyclischen Fünfring-2,3-dion mit phenylisocyanid, Liebigs Ann.Chem., 1976, 2071-2082, (1976).
- [24]. G.Kollenz, W.Ott, E.Ziegler, E.M.Peters, K.Peters, H.G. von Schnering, V.Formacek und H.Quast, 1-Adukkte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-dion undihrer Produkte mit Nucleophilen, Liebigs Ann.Chem., 1137-1164, (1984).
- [25]. G.Kollenz, G.Penn, W.Ott, K.Peters, E.M.Peters, H.G. von Schnering, Heteroanalogous Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, Heterocycles, Vol:26, No:3, 625-629, (1987).
- [26]. G.Kollenz, G.Penn, W.Ott, K.Peters, E.M.Peters, H.G. von Schnering, Zur Reaktion heterocyclischer Fünfring-2,3-dione mit Carbodiimiden- Eine Synthesemöglichkeit für heteroanaloge-7-Desazoparin-systeme, Chem.Ber., 117, 1310-1329, (1984).
- [27]. W.Ott, E.Terpetsching, H.Sterk, G.Kollenz, Strukturder Cycloaddukte von Alkyliminanan 4, Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion-eine Richtigstellung, Synthesis, 176-179, (1987).
- [28]. Y.Akçamur ve G.Kollenz, A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, Organic Prep.Proced.Int., 19, 52-56, (1987).
- [29]. G.Kollenz, G.Penn, G.Dolenz, Y.Akçamur, K.Peters, E.M.Peters, H.G. von Schnering, Untersuchungen von Reaktionsmechanismendurch isotopenmarkierung, VIII, Zum Bildungsweg der Pyrrolo [2,3-d] Pyrimidine aus 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten, Chem.Ber., 117, 1299-1309, (1984).

- [30]. W.Ott, E.Ziegler and G.Kollenz, Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, (1976).
- [31]. H.G.von Schnering, E.M.Peters, K.Peters, G.Kollenz, W.Ott, und E.Terpetschnig, Cyclokondensation von 4,5-Substituierten Thiophen-bzv. N-Alkylpyrrol-2,3-dionen mit o-Phenylendiamin, *Monatsh. Chem.*, Vol.119, 367-374,(1988).
- [32]. W.Ott, G.Kollenz, E.Ziegler, *Synthese von Heterocyclen;182: Reactionen von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit Schiffischen Basen* *Synthesis*, No: 7, 433-434, (1975).
- [33]. Y.Akçamur, G.Penn, E.Ziegler, H.Sterk, G.Kollenz, K.Peters, E.M.Peters und H.G. von Schnering, Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsch.Chem.*, 117, 231-245, (1986).
- [34]. İ.Yıldırım, Bazı Furan ve Pirrol Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Nükleofillerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniv., Kayseri, 1990.
- [35]. W.M.F.Fabian, G.Kollenz, Y.Akçamur, T.R.Kök, M.Tezcan, M.Akkurt und W.Hiller, *Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und semiempirische Rechnungen zur Keto-Enol Tautomerie*, *Monatsch.Chem.*, 123, 265-275, (1992).
- [36]. P. Molina, M.Alajarin, A.Ferao, A.Lorenzo, J.Vilaplana, E.Aller and J.Planes, Carbodiimid-Mediated Annulation of A [1,2,4] Triazole Ring Into A Heterocyclic Ring: Synthesis of [1,2,4] Triazolo [4,3-*b*] Triazole, İmidazo [1,2-*b*] [1,2,4] Triazole and [1.2.4] Triazo-[1,5-*d*] [1,2,4] Triazine Derivatives, *Heterocyclic*, Vol.27, No:1, 161-162, (1988).
- [37]. Molina P., Alajarin M., Ferao A., Perez De Vega MA.J., *Synthesis of 1,2,4-Triazolo [4,3-*b*] [1,2,4] Triazole Derivatives from 4-Amino-1,2,4-Triazoles and Carbodiiimides or via İmino Phosphoranes and Disubstituted Thioureas.*, *J. Chem. Soc.*, 12, 2667-2672, (1987).
- [38]. Y.A. Ibrahim, M.M.Eid and S.A.L. Abdel-Hady, *Rearrangement of 4-Ariyl-1,2,4-triazine into the 4-Amino Derivatives*, *J.Heterocyclic Chem.*, 17, 1733, (1980).
- [39]. Sristava V.K., Sing S., Gulati A., Shanker K., *Fused Pyrimidine Derivatives*, *Indian B J.Chem.*, 7, 652-656, (1987).

- [40]. P. Molina, M. Alajarin, J. Perez de Vega, and A. Lopez, Preparation of [1.2.4] Triazole [5,1- ϵ] [1,2,4] Triazine Derivatives from 3,4-Diamino [1,2,4] Triazine, Heterocycles, Vol.29, No.8, 1607-1611 (1989).
- [41]. P. Molina, A. Tarraga and C. Garcia, Preparation of Pyrazolo [1,5-a] Pyridine and [1,2,4] Triazolo [1,5-a] Pyridine Derivatives From, 1,6-Diaminopyridine-2-Thiones, Heterocycles, Vol.27, No. 3, 733-735 (1987).
- [42]. F.Sigmund und R.Uchann, Umwandlung in das Semicarbazon des Asetophenons, Monatsch., 51: 250, (1929).
- [43]. E.Campaigne, P.A.Monroe, B.Arnwine and W.L.Archer, Thiosemicarbazones of Thiophene Derivatives, Journal American Chemistry Society 75, 988, (1950).
- [44]. R.M.Silverstein, A.C.Bassler, T.C.Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Fourth Edition, John Wiley and Sons, N.Y., P.95-304, (1981).
- [45]. H.Willard, L.Meritt, A.Dean and E.Settle, "Instrumental Methods of Analysis", 6th Ed. D. von Nostrand Comp., New York, P.177-216 and 316-372, 1981.
- [46]. E.Erdik, "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Büro Kitabevi, Bölüm 4-5, Ankara, 1993.
- [47]. M.Balçı, "Nükleer Manyetik Rezonans", Tur Yayın C.Ş. Atatürk Üniv., Erzurum, 151-152, 1986.
- [48]. D.E.Leyden, R.H.Cox, "Analytical Application of NMR", 195-250, 1977.
- [49]. E.Erdik, M.Obalı, N.Yükselışık, A.Öktemer, T.Pekel, E.İhsanoğlu, "Denel Organik Kimya.", A.Ü.Fen-Fak Yayınları No:145, S. 572-575, Ankara, 1987.
- [50]. H.Günzler, H.Böck, "IR-Spektroskopie", Taschentext, 1975.
- [51]. N.P.Peet, S.Sunder, R.J.Barbuch and M.R.Whalon, Reinvestigation of the Condensation of 2-Hydrazinobenzothiazole with Ethyl Acetoacetate, J.Herocyclic Chem., 25, 543, (1988).

- [52]. B.Altural and G.Kollenz, Reactions of cyclic Oxalyl Compound, Part [30]: Some Reactions with N-Amino-pyrimidine Derivatives, Monatshefte für Chemie, 121, 677-682, (1990).
- [53]. C.Tüzün, "Organik Kimya", Palme Yayın-Dağıtım, 188-190, Ankara, 1993.

