

4-Etoksi Karbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil pirazol-3-

Karboksilik Asitin Sentezi ve Reaksiyonları

Hamdiye DURAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Ocak - 2007

4-ETOKSİ KARBONİL-1-(3-NİTROFENİL)-5-FENİL PİRAZOL -3-
KARBOKSİLİK ASİTİN SENTEZİ VE REAKSİYONLARI

Hamdiye DURAN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI

Ocak – 2007

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hamdiye DURAN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “4-ETOKSİ KARBONİL-1-(3-NİTROFENİL)-5-FENİL PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİTİN SENTEZİ VE REAKSİYONLARI” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir

...../...../2007

Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Prof. Dr. İsmail KOCAÇALIŞKAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

4-ETOKSİ KARBONİL-1-(3-NİTROFENİL)-5-FENİL PİRAZOL-3-KARBOKSİLİK ASİTİN SENTEZİ VE REAKSİYONLARI

Hamdiye DURAN

Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI

ÖZET

Bu çalışmada 4-Etoksi Karbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil Pirazol-3-Karboksilik Asit'in (1) çeşitli nükleofillerle olan reaksiyonları araştırılmıştır. Bunun için ilk olarak etil-4,5-diokso-2-fenil-4,5-dihidrofuran 3-karboksilat bileşiğinin 3-nitrofenil hidrazonla reaksiyonundan yüksek bir verimle 1 bileşiği sentezlendi.

Diğer yandan 1 bileşiğinin tiyonil klorür ile reaksiyonundan etil-3-(klorokarbonil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat(2) bileşiği, bu bileşiğinde muhtelif alkol, amin ve ürelerle reaksiyonlarından, ester, amit ve üreid türevleri (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) sentezlendi. Ayrıca 13 bileşiğinin soğukta DMF içerisinde SOCl₂ ile reaksiyonu sonucu bir karbonitril türevi olan 14 bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. 1 bileşiğinin yüksek sıcaklıkta dekarboksilasyonu ile 15 bileşiği elde edildi. Sentezlenen bütün bu bileşiklerin yapıları spektral metotlarla aydınlatılmış olup, isimleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

4-(etoksikarbonil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3-karboksilik asit, Etil 3-(klorokarbonil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, 4-etil 3-metil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat, dietil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat, 4-etil 3-propil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat, 4-etil 3-izopropil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat, 4-etil 3-fenil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat, etil 3-(karbomoilkarbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenilkarbomoilkarbomoil) pirazol-4-karboksilat, etil 1-(3-nitrofenil)-3-(4-nitrofenilkarbomoil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, etil 3-(naftil-2-karbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenilkarbomoil)pirazol-4-karboksilat, etil 3-karbomoil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, etil 3-siyano-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat, etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.

Anahtar kelimeler: 4-etoksikarbonil-2-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3-karboksilik asit, pirazol, piridazin, nükleofilik katılma

**THE SYNTHESIS AND REACTIONS OF 4 – (ETHOXYCARBONYL) – 1 – (3 –
NİTROPHENYL) – 5 – PHENYL PYRAZOLE – 3 – CARBOXYLIC ACİD**

Hamdiye DURAN

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Yard. Doç. Rahmi KASIMOĞULLARI

SUMMARY

In this study, the reactions of 4- (ethoxycarbonyl) -1- (3- nitrophenyl pyrazole -3- carboxylic acid (1) with various nucleophiles. (1) compound, yield of was efficiently synthesized from the reaction of ethyl 4,5 – dioxo -2- fenil – 4,5 – dihidrofuran -3- carboksilat with 3- nitrofenil hidrazon. Besides, ethyl 3-(chlorocarbonyl) -1-(3-nitrophenyl) -5- phenyl pyrazole -4- carboxylate (2) compound was synthesized.

The derivatives of amide, ester, amine and ureid were obtained from the reaction of this compound with alcohol, amine and ure (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13) the 14 compound was obtained from the reaction of 13 with DMF in SOCl₂ solution at low temperature. 15 compound was synthesized from the decarboxylation reaction of 1 at ambient temperature. The structures of all these compounds, which were synthesized, were illuminated by means of spectral methods. Their names can be enumerated like this.

4- ethyl 3- methyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-3,4-dicarboxylate, diethyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-3,4-dicarboxylate, 4-ethyl 3-propyl 1-(3-nitrophenyl) -5- phenyl pyrazole -3,4-dicarboxylate, 4-ethyl 3-isopropyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole -3,4-dicarboxylate, 4-ethyl 3-phenyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole -3,4-dicarboxylate, ethyl 3-(carbamoylcarbamoyl)-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-4-carboxylate, ethyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-3-(phenylcarbamoylcarbamoyl) pyrazole-4-carboxylate, ethyl 1-(3-nitrophenyl) -3-(4-nitrophenylcarbamoyl)-5-phenyl pyrazole-4-carboxylate, ethyl 3-(naphthalen -2-ylcarbamoyl)-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-4-carboxylate, ethyl 1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-3-(phenylcarbamoyl) pyrazole-4-carboxylate, ethyl 3-carbamoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-4-carboxylate, ethyl 3-cyano-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-4-carboxylate, ethyl 1-(3- nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole -4- carboxylate.

Key words : 4-(ethoxycarbonyl)-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl pyrazole-3-carboxylic acid, cycloaddition, nucleophilic addition.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın yapılması sırasında göstermiő olduğu ilgi ve yönlendirici yardımlarından dolayı, tez danıőmanım Yrd.Doç.Dr. Rahmi KASIMOĞULLARI'na, Bölümün Laboratuvarlarını kullanmamda gösterdiği hoőgörüden dolayı Bölüm Baőkanı Prof.Dr. Yunus ERDOĞAN ve bölümün diğer hocalarına, IR çekimlerinde yardımlarını grdğim Yrd.Doç.Dr. Zeki KARTAL'a, laboratuvar çalıőmalarında desteklerini aldığım yüksek lisans ğrencileri Barıő Seçkin ARSLAN ile Samet MERT'e ;

Ayrıca, ğrenim hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek sağlayan aileme, eőime ve arkadaőlarıma teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmaya Giriş	1
1.2. HD Bileşiğinin reaksiyonları.....	3
1.2.1. Termoliz sonucu oluşan siklokatalımlar	3
1.2.2. Direkt siklokatalıma reaksiyonları	6
1.2.3. Nükleofillerle reaksiyonlar	9
1.3. Araştırmanın Amacı.....	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
2.1. Materyal	18
2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler.....	18
2.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar.....	18
2.2. Yöntem	18
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. 1-Benzidin-2-(3-nitrofenil) hidrazin Hidrazonu Sentezi	20
3.2. 4-Etoksikarbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil-pirazol-3-Karboksilikasit (1) Bileşiğinin Sentezi	20
3.3. 4-Etoksikarbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil-pirazol-3-Karboksilikasit (1) Bileşiğinin Tiyonil Klorür İle Reaksiyonu (2).....	22
3.4. (2) Bileşiğinin Metanol İle Esterleşme Reaksiyonu.....	26
3.5. (2) Bileşiğinin Etanol İle Esterleşme Reaksiyonu.....	28
3.6. (2) Bileşiğinin Propanol İle Esterleşme Reaksiyonu.....	30
3.7. (2) Bileşiğinin İzopropanol İle Esterleşme Reaksiyonu.....	32
3.8. (2) Bileşiğinin Fenol İle Esterleşme Reaksiyonu	34

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.9. (2) Bileşiği İle Üre Reaksiyonu.....	37
3.10. (2) Bileşiğinin Fenilüre İle Reaksiyonu	39
3.11. (2) Bileşiğinin P-Nitroanilin İle Reaksiyonu.....	41
3.12. (2) Bileşiğinin α -Naftil Amin İle Reaksiyonu	44
3.13. (2) Bileşiğinin Anilin İle Reaksiyonu.....	47
3.14. (2) Bileşiğinin Amonyak İle Reaksiyonu	50
3.15. (13) Bileşiğinin Nitril Eldesi	52
3.16. (1) Bileşiğinin Dekarboksilasyonu.....	55
4. BULGULAR.....	58
4.1. 4- (Etoksikarbonil)-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil Pirazol-3-Karboksilik asit (1).	58
4.2. Etil 3-(klorokarbonil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-4-karboksilat (2).....	59
4.3. 4- Etil 3-Metil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4-dikarboksilat (3).	60
4.4. Dietil 1-(3- nitrofenil)-5-fenil- pirazol-3,4-di karboksilat (4).	61
4.5. 4- Etil -3-propil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat (5).	62
4.6. 4- Etil 3-İzoprpil 1- (3- nitrofenil) -5- fenil piroza -3,4- dikarboksilat (6).....	63
4.7. 4- Etil 3-fenil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat (7).....	64
4.8. Etil 3-(karbomoilkarbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4- karboksilat (8).	65
4.9. Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenil karbomoil karbomoil)-pirazol-4- karboksilat (8).	66
4.10. Etil 1-(3-nitrofenil)-3-(4-nitrofenil karbomoil)-5-fenil pirazol-4- karboksilat (10).	67
4.11. Etil 3-(naftil-2-karbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-pirazol-4-karboksilat (11).....	68
4.12. Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenil karbomoil) pirazol-4-karboksilat (12).....	69
4.13. Etil 3-karbomoil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4- karboksilat (13).....	70
4.14. Etil 3-Siyano-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat (14)	71
4.15. Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenilpirazol-4-karboksilat (15).....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR DİZİNİ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. (1) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	21
3.2. (1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	22
3.3. (2) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	24
3.4. (2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	25
3.5. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu	26
3.6. (3) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	27
3.7. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu	28
3.8. (4) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	29
3.9. (5) Bileşiğinin IR Spektrumu	30
3.10. (5) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	31
3.11. (6) Bileşiğinin IR Spektrumu	32
3.12. (6) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	33
3.13. (6) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	34
3.14. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu	35
3.15. (7) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	36
3.16. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu	37
3.17. (8) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	38
3.18. (9) Bileşiğinin IR Spektrumu	39
3.19. (9) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	40
3.20. (9) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	41
3.21. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu	42
3.22. (10) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	43
3.23. (10) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	44
3.24. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu	45
3.25. (11) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	46
3.26. (11) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	47
3.27. (12) Bileşiğinin IR Spektrumu	48
3.28. (12) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	49
3.29. (13) Bileşiğinin IR Spektrumu	50
3.30. (13) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	51
3.31. (14) Bileşiğinin IR Spektrumu	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.32. (14) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	53
3.33. (14) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	54
3.34. (15) Bileşiğinin IR Spektrumu	55
3.35. (15) Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrum (CDCl ₃)	56
3.36. (15) Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrum (CDCl ₃)	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$^{\circ}\text{C}$:	Santigrat derece
Δ :	Sıcaklık değişimi
IR:	Infrared spektrumu
MASS:	Kütle spektrumu
ppm:	Milyonda bir kısım
R:	Alkil grubu
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Ar:	Aril grubu
BuONa:	Sodyum butoksit
CDCl_3 :	Dötero kloroform
DMSO:	Dimetilsulfoksit
Et:	Etil
Eter:	Dietileter
Me:	Metil
MHz:	MegaHertz
ml:	Mililitre
mmol:	Milimol
NMR:	Nükleer Manyetik Rezonans
o-:	Orto
p-:	Para
β :	Beta
α :	Alfa
Ph:	Fenil grubu
TLC:	İnce Tabaka Kromatografisi
TMS:	Tetrametilsilan
g:	Gram
EN:	Erime noktası

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
<u>1</u> :	4-(Etoksikarbonil)-1-(3-Nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3-karboksilik asit.
<u>2</u> :	Etil 3-(klorokarbonil)-1-(3-Nitrofenil)-5-fenil-pirazol-4-karboksilat.
<u>3</u> :	4- Etil 3-metil 1-(3-Nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4- dikarboksilat.
<u>4</u> :	Dietil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4-dikarboksilat.
<u>5</u> :	4- Etil 3-propil 1-(3-Nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4-dikarboksilat.
<u>6</u> :	4- Etil 3-izopropil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat.
<u>7</u> :	4- Etil 3-fenil 1-(3-Nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat.
<u>8</u> :	Etil 3-(karbomoil karbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.
<u>9</u> :	Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-fenil karbomoil karbomoil pirazol-4-karboksilat.
<u>10</u> :	Etil 1-(3-nitrofenil)-3-(4-nitrofenil karbomoil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.
<u>11</u> :	Etil 3-(naftil-2-karbomoil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4- karboksilat.
<u>12</u> :	Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenil karbomoil) pirazol-4-karboksilat.
<u>13</u> :	Etil 3-karbomoil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.
<u>14</u> :	Etil 3-siyano-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.
<u>15</u> :	Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat.

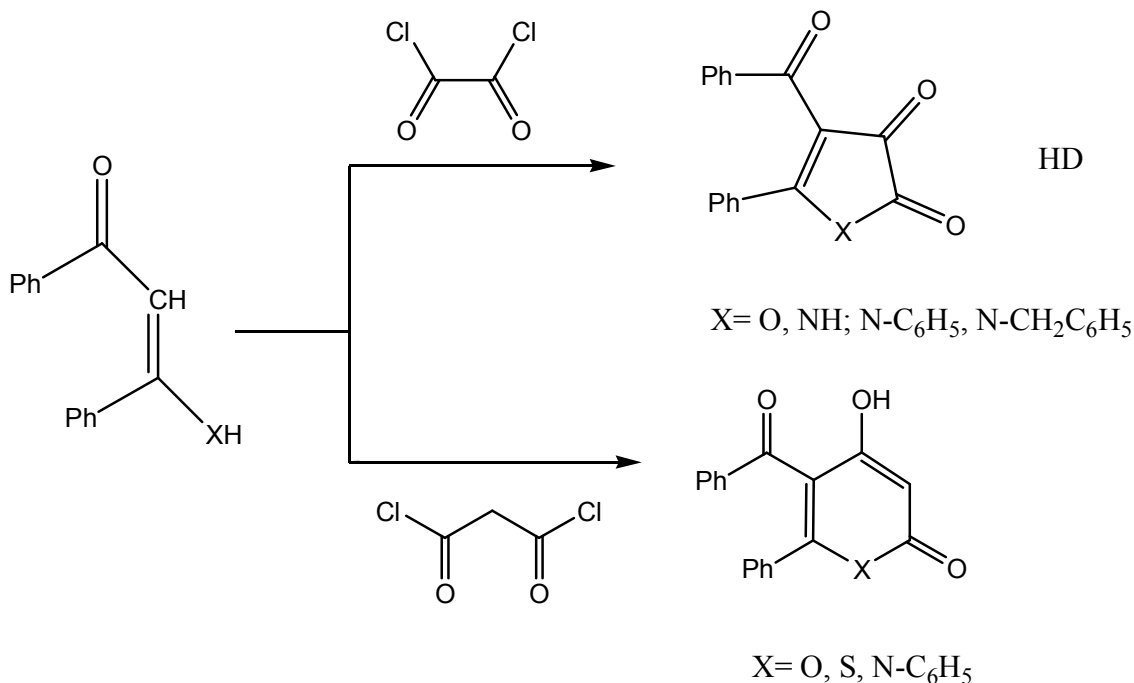
1. GİRİŞ

1.1. Araştırmaya Giriş

Karboksilik asit ve türevlerinin genel reaksiyonları nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Asit klorürleri ise en etkin türevler olduğu için nükleofillerle reaksiyona girerek, diğer karboksilik asit türevlerini oluşturmaktadır [1], [2].

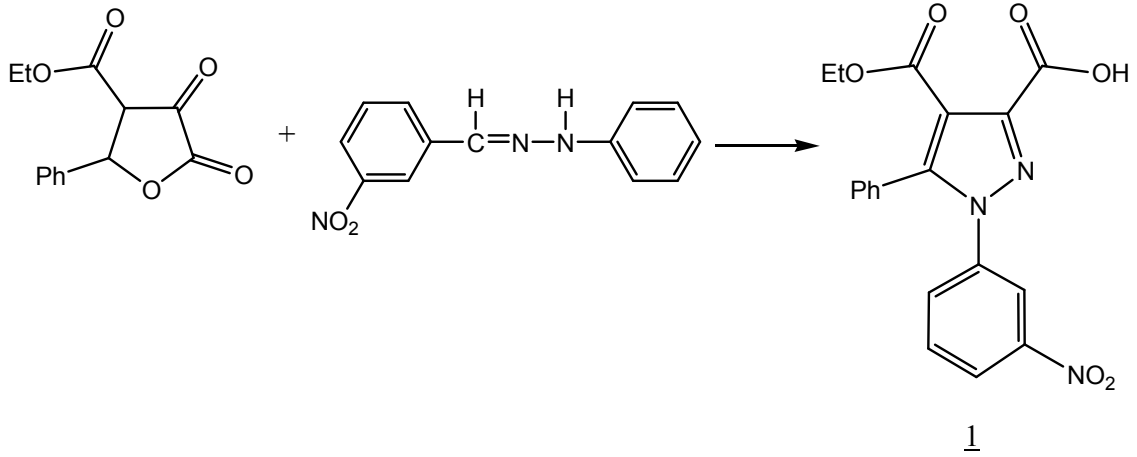
Yapılan bu çalışmada, 4-etoksikarbonil-1-3-nitrofenil-5-fenil-pirazol-3-karboksilik asit bileşiğinin çeşitli üreler, aminler, alkoller ile verdiği reaksiyonlar ve bu reaksiyonlar sonucu sentezlenen bileşiklerin mekanizmaları üzerinde çalışılmıştır.

Reaksiyonların temel başlangıç maddesi olan 4-etoksikarbonil-1-3-nitrofenil-5-fenil-pirazol-3-karboksilik asit (tez içerisinde kısaca 1 olarak gösterilecektir), etil benzoil asetat'ın okzalilklorür ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan oldukça aktif heterosiklik bir bileşiktir [3]. Daha önce yapılan çalışmalarda dibenzoil metan veya türevlerinin okzalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucu beşli dion, malonil klorür ile siklo kondenzasyonundan ise α -piron sistemleri elde edildiği bilinmektedir [4], [5].



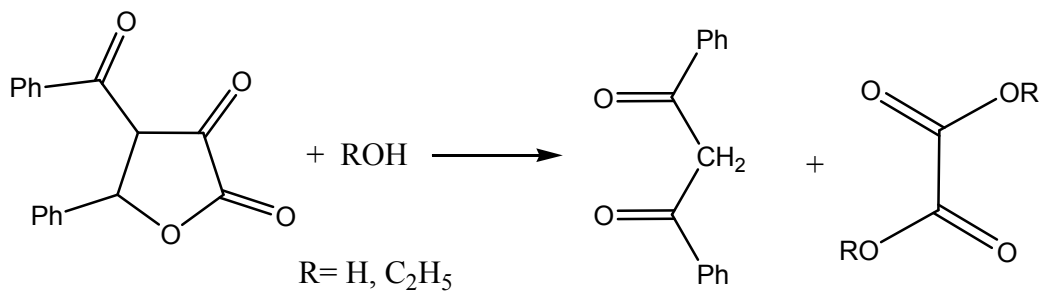
Ziegler ve arkadaşlarının dibenzoilmetanın okzalilklorürle reaksiyonu sonucu sentezledikleri 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion bileşiği bu çalışmada kısaca HD ile

gösterilecektir. Reaksiyonlarını araştırdığımız 1 bileşiğinin sentezi, HD bileşiğinin sentezlenmesindeki benzer yöntemler uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

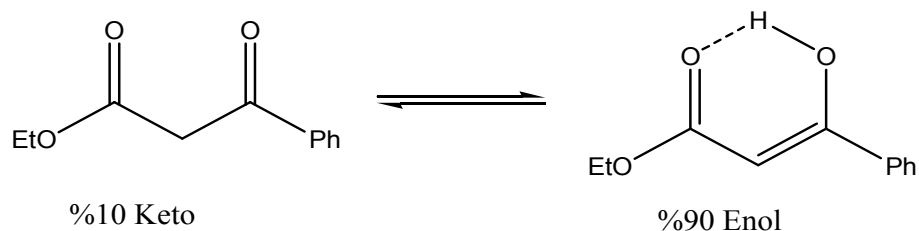
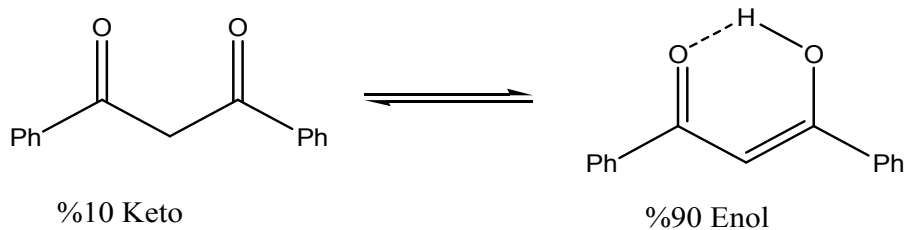


Verilen reaksiyon şemasında yer alan etoksikarbonil-1-3-nitrofenil-5-fenil pirazol-3-karboksilik asit, çalışmaların temel maddesidir. Bu heterosiklik bileşik HD bileşiği lakton halkası ihtiva etmesinden dolayı bir çok heterosiklik bileşiğin başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. 1 bileşiği yeni sentezlenmiş bir madde olduğundan henüz reaksiyonları geniş bir şekilde araştırılmamıştır. Ancak HD bileşiğinin 1.2. bölümünde görüleceği üzere çok çeşitli reaksiyonlar verebilen aktif bir heterosiklik bileşik olduğu bilinmektedir.

HD bileşiği aşırı aktifliği sebebiyle, su ve etil alkol gibi nükleofillerle parçalanarak, başlangıç maddelerine dönüşmekte, bu nedenle vakumda P_2O_5 üzerinde saklanmaktadır [4], [6].



Gerek HD'nin sentezi için gerekli olan dibenzoil metan, gerekse 1'in sentezi için gerekli olan etilbenzoilasetat bir seri reaksiyonlar sonucunda elde edilir. Bilindiği üzere 1,3-dikarbonil yapısındaki bu bileşikler aşağıdaki gibi keto-enol tautomerisi gösterir.



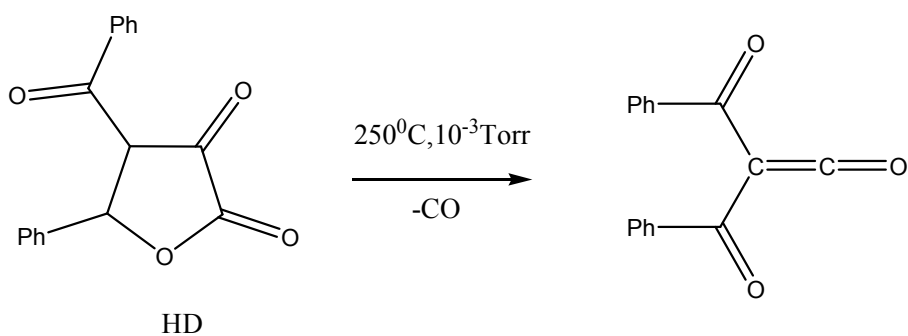
1.2. HD Bileşiminin reaksiyonları

HD bileşiminin yapılan çalışmalar neticesinde üç tür reaksiyon verdiği görülmüştür.

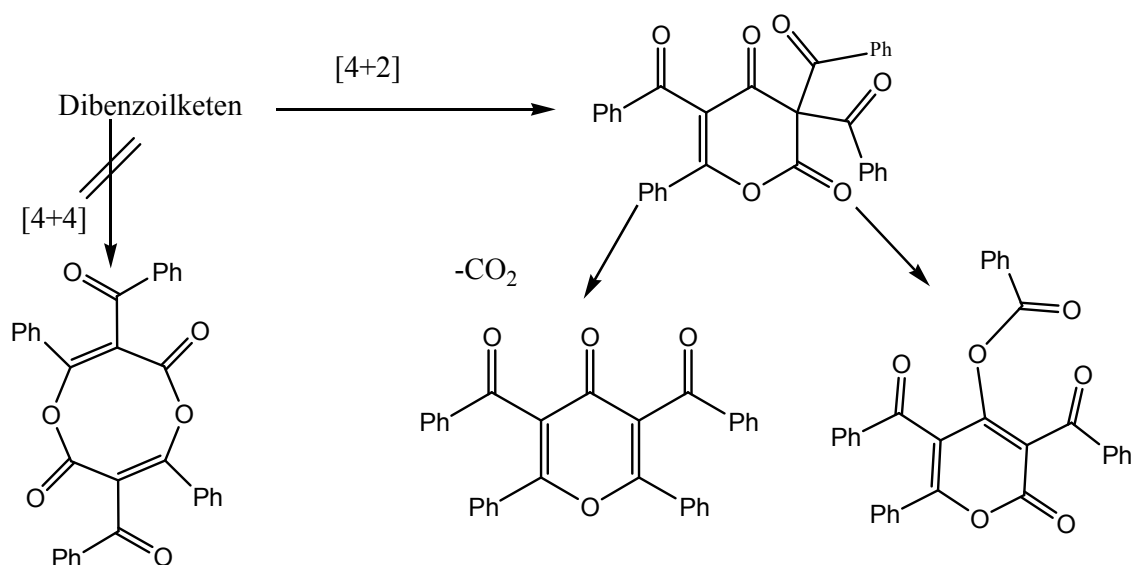
- i. Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar
- ii. Direkt siklokatılmalar
- iii. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

1.2.1. Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar

Bu tür siklokatılma reaksiyonları HD'nin uygun şartlardaki termolizinde 1mol CO kaybetmesiyle oluşan diaçilketen ara kademe ürünü üzerinden yürümektedir. Neticede [2+4] ve [4+4] siklokatılma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Nitekim HD'nin gaz fazı piroliz yöntemi kullanılarak yapılan termolizinde, molekülden 1mol CO ayrılarak dibenzoilketen oluştuğu belirlenmiştir [7], [8], [9].

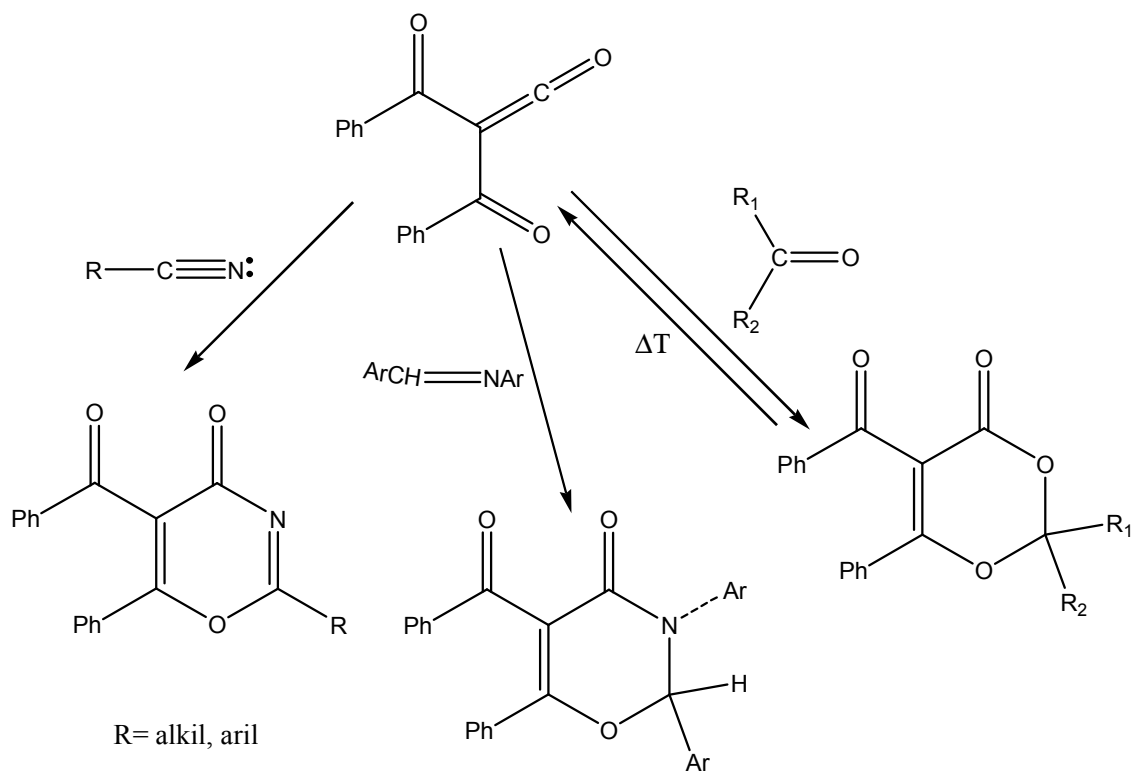


Termolizle dekarbonillendirme sonucu meydana gelen dibenzoilketen, eğer ortamda siklokatılma yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [9], [10]. Örnek olarak, 130⁰C’de çözelti fazında HD’nin termolizi neticesinde, [2+4] siklokatılma ile, 3,5-di-benzoil-2,6-difenil-4 piron ve [4+4] siklo katılması ile de dibenzoil-difenil-dioksolin-2,6-dion bileşiklerinin elde edildiği tespit edilmiştir [7]. Fakat, daha sonra X-Ray kristallografi yöntemi ile yapılan çalışmalar neticesinde dibenzoil-difenil-dioksolin-2,6-dion bileşiğinin oluşmadığı, bunun yerine 4+2 siklokatılma ile 3,5-dibenzoil-6-fenil -2-piron türevi olan başka bir bileşiği oluştuğu belirlenmiştir [9].

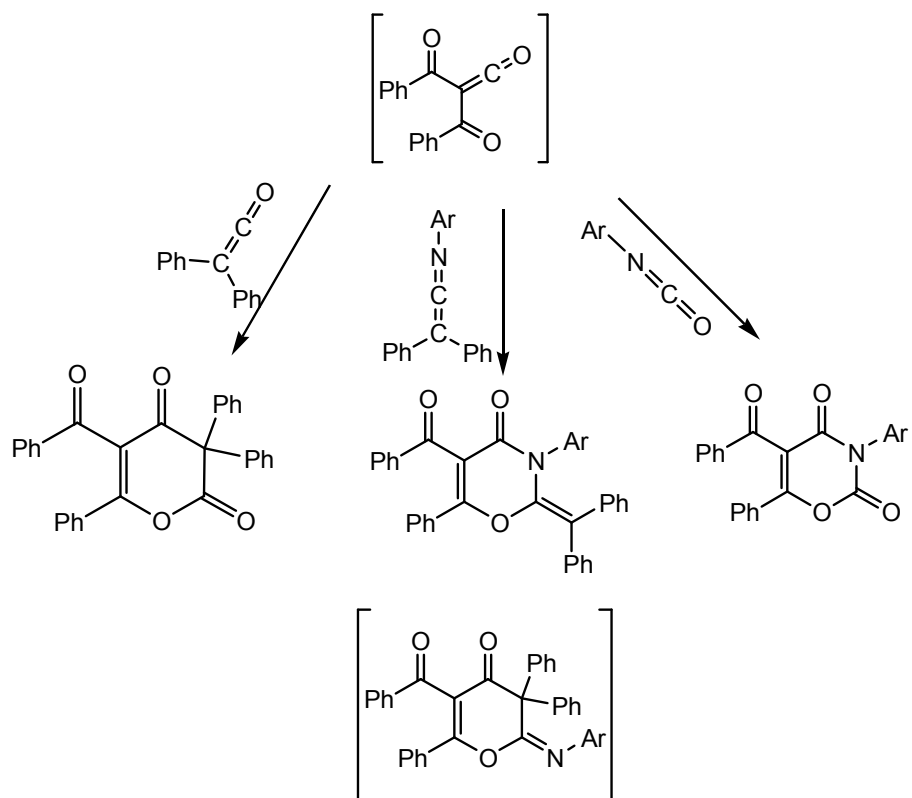


Çeşitli karboksilik ve heterosiklik bileşiklerin elde edilmesi bakımından, siklokatılma reaksiyonları, organik kimyada önemlidir. Bilindiği üzere [2+1], [2+2], [2+3], [2+4] şeklinde türlere ayrılan siklokatılmalardan [2+4] şeklinde olanlar Diels-Alder reaksiyonları olarak tanınmaktadır. HD’nin termolizi ile ara kademede oluşan dibenzoilketen üzerinden, çeşitli dienofillerle, Diels-Alder reaksiyonları sonucunda çok sayıda yeni bileşik sentezlenmiştir. HD’nin bu tür reaksiyonlarına arilzosiyanatlar, karbodiimidler gibi heterokümülenler, nitriller, Schiff-bazları, ketonlar, ketenler ve ketiminlerle verdiği reaksiyonlar örnek olarak verilebilir [7], [11], [12], [10].

HD’nin nitriller, Schiff bazları ve ketonlarla verdiği reaksiyonlarından bir çok yeni 1,3-okzasin ve 1,3-dioksin türevleri elde edilir.

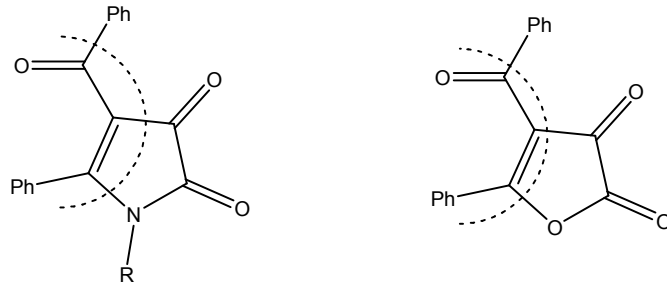


Ketenler, ketiminler ve izosiyanatlar da HD ile benzer altılı heterosiklik bileşikler verirler.

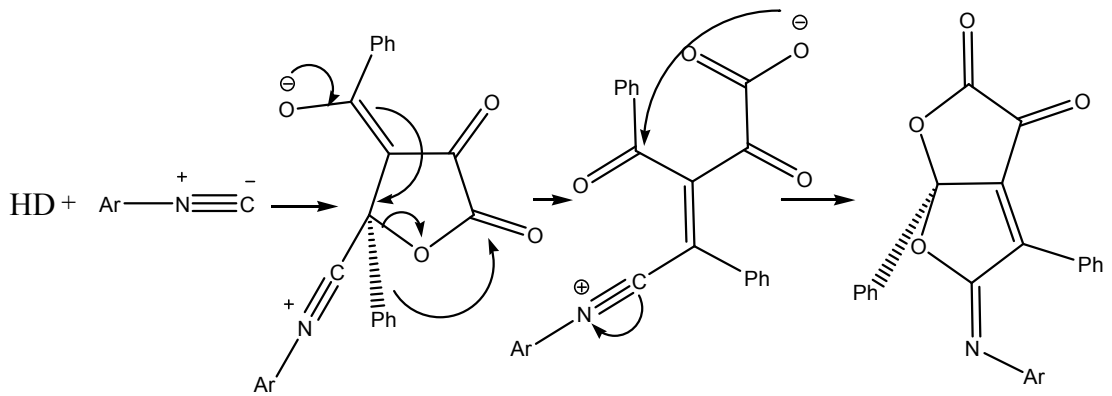


1.2.2. Direkt siklokatılma reaksiyonları

HD çeşitli dienofillerle, dibenzoilketen oluşturmadan, doğrudan kendisinde siklo katılma reaksiyonları verebilmektedir. Bu reaksiyonlarda HD'nin bizzat kendisi bir heterodien gibi davranmaktadır [10].

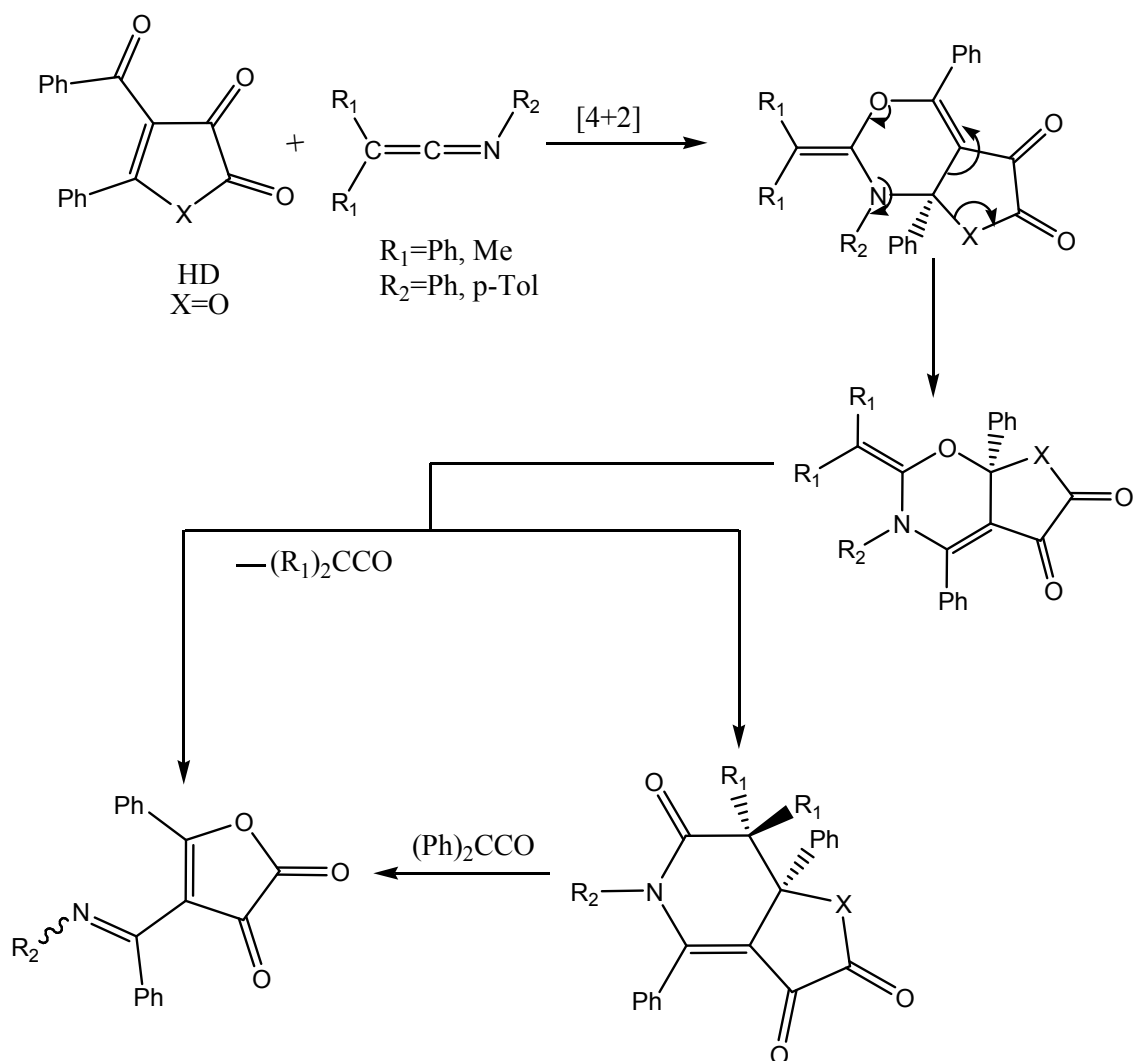
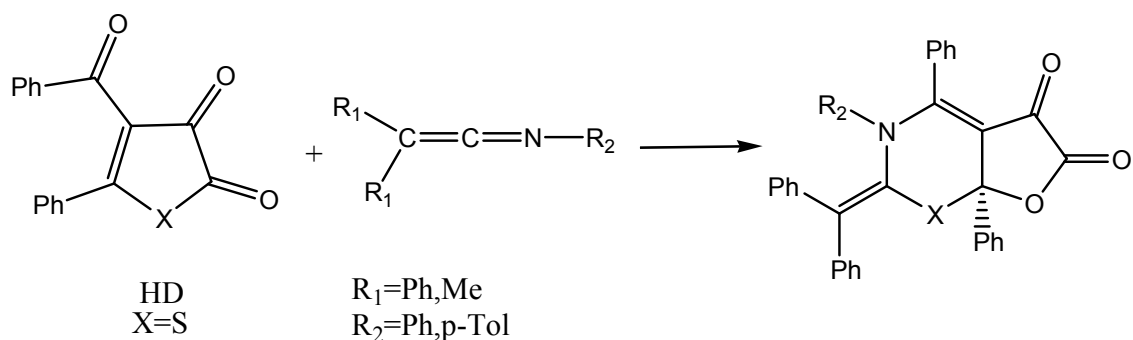


Yukarıda her iki bileşiğin [4+1] siklo katılma reaksiyonları verdikleri, yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Örnek olarak; fenilizonitril, pirrol-2,3-dion ile furo-[3,4-b]-pirrol türevleri verirken, HD bileşiği ile furo-[2,3-b]-furan türevi bileşikler vermektendir [13], [14], [15].

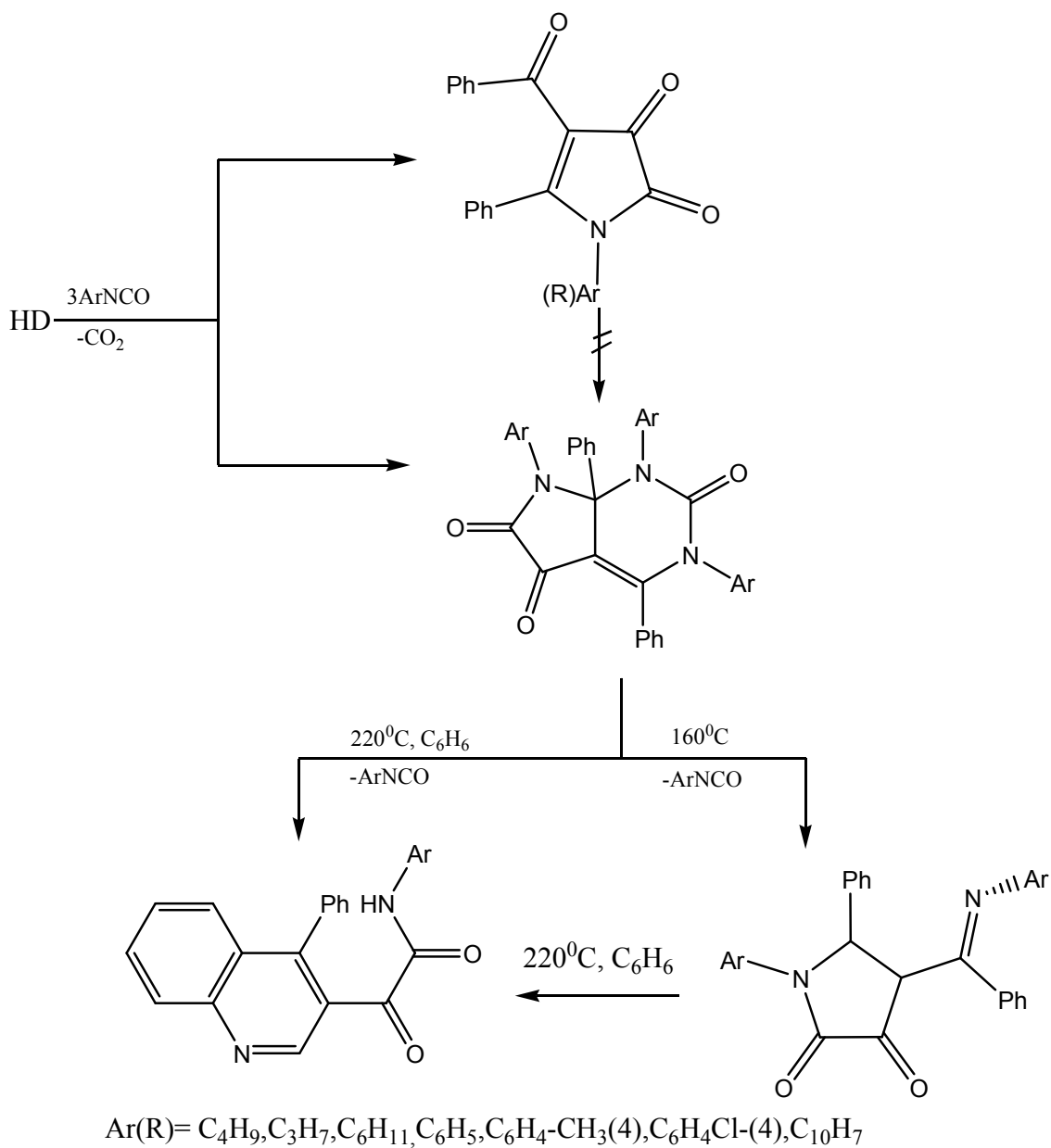


HD'nin [4+2] siklokatılma reaksiyonlarına; ketiminler, arilzosiyanatlar ve diaril- veya arilalkilkarbodiiminlerle verdiği reaksiyonlar örnek olarak gösterilebilir.

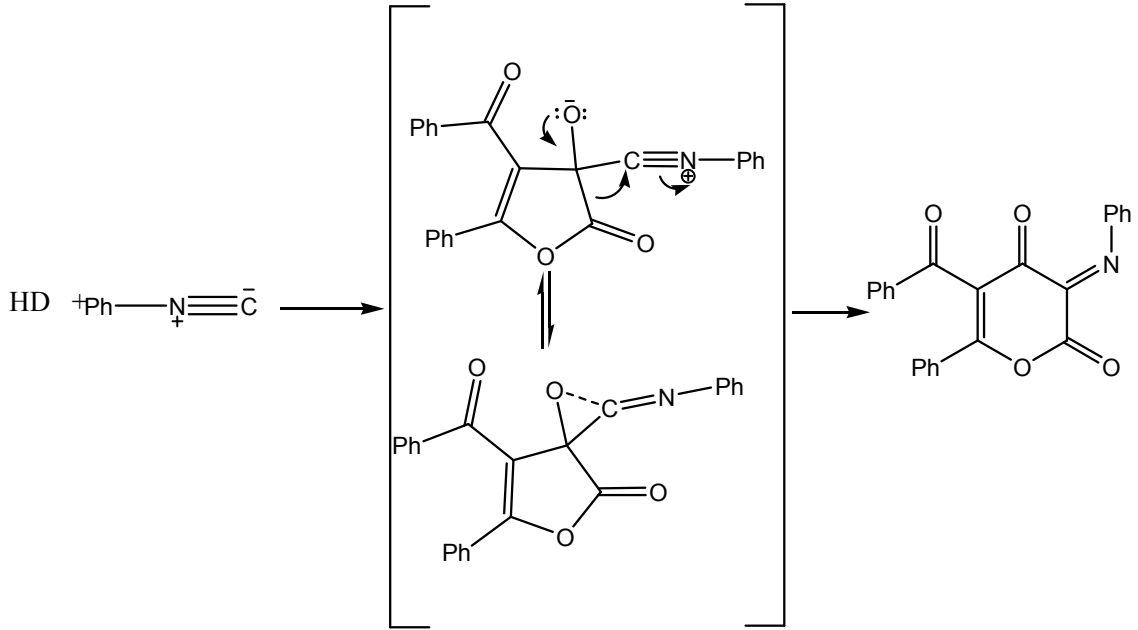
HD'nin ketiminlerle verdiği [4+2] siklokatılma reaksiyonlarına, özel çevrilmelerde eşlik ederek, sonuçta heteroanalog deazapurin sistemleri olan yeni furo-[3,2-e]-tiazin (3), furo-[3,2-e]-oksazin türevleri oluşturması örnek verilebilir [16].



HD'nin çeşitli arilizosiyanatlarla reaksiyonlarda ise önce bir mol izosiyanatın [4+2] siklokatılması gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon ve çevrilmeler neticesinde ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın katılmasıyla pirrolo-[2,3-d]-pirimidin sistemleri oluşmaktadır [15].



Diğer taraftan, HD'nin arilizonitrillerle olan reaksiyonları çok daha orjinal olup; önce ara kademede [2+1] siklokattılmayla iminooksiran türevleri elde edilmekte, daha sonra bu bileşikte meydana gelen çevrilme ve halka büyümesi ile pıran-2,4-dion türevleri oluşmaktadır [17], [18], [19].

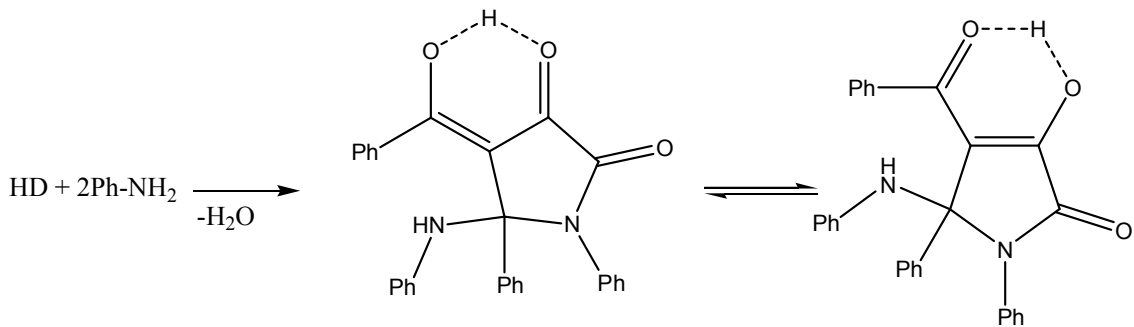


1.2.3. Nükleofillerle reaksiyonlar

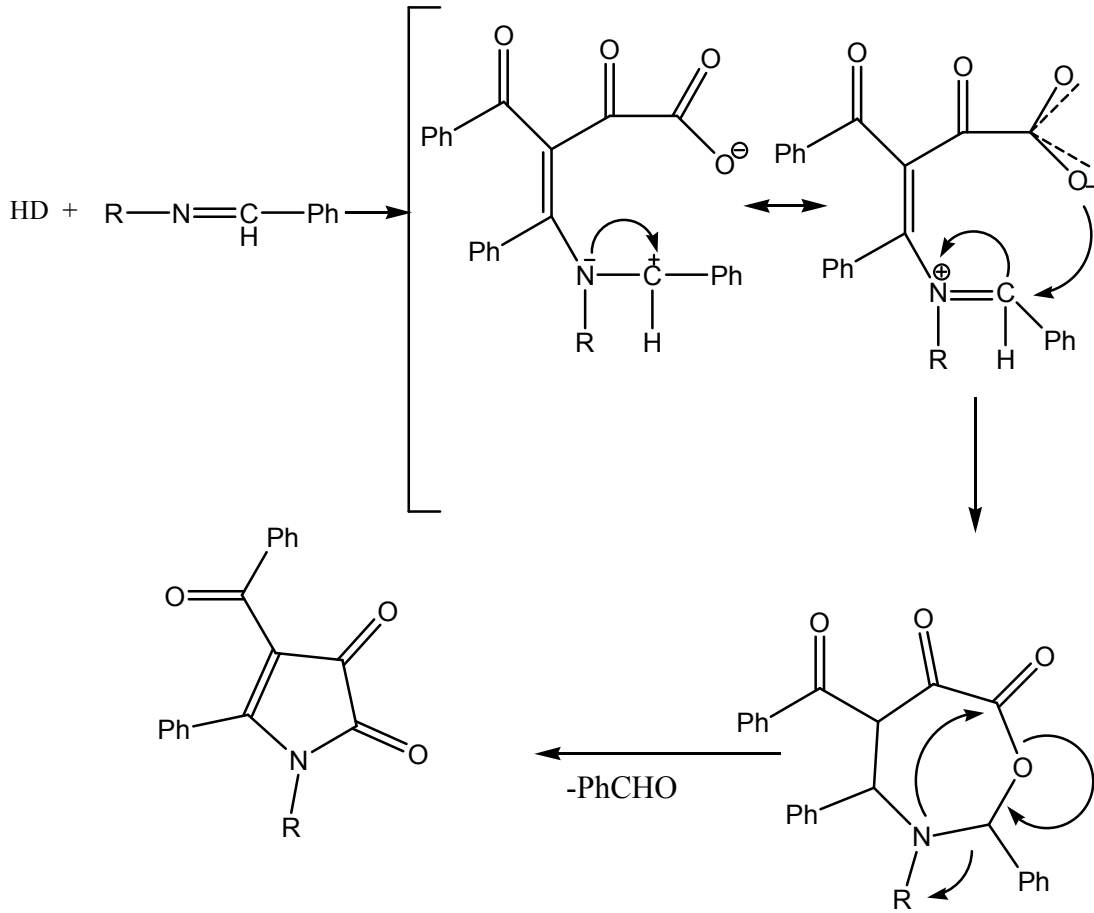
HD bileşiğinin su ve etil alkol gibi nükleofillerle hızla etkileştiğini ve bu etkileşme sonucu, kendisini oluşturan dibenzoilmetan ile okzalik asit(veya okzalik asit esteri) vererek bozduğundan daha önce bahsedilmişti [20], [21], [22].

Su ve etil alkol reaksiyonlarında görüldüğü gibi, HD bileşiği nükleofillere karşı oldukça aktiftir. Bu yüzden, değişik türden bir çok nükleofille kolayca reaksiyon vermektedir. Bu reaksiyonlar sonucu, nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına göre değişen çeşitli heterosiklik bileşikler oluşmaktadır. HD'nın bu tür reaksiyonlarına çeşitli amin, Schiff bazı, semi- ve tiyosemikarbazon, fenil hidrazin ve hidrazon, o-fenilendiamin, üre ve tiyoüre ile reaksiyonları örnek olarak gösterilebilir.

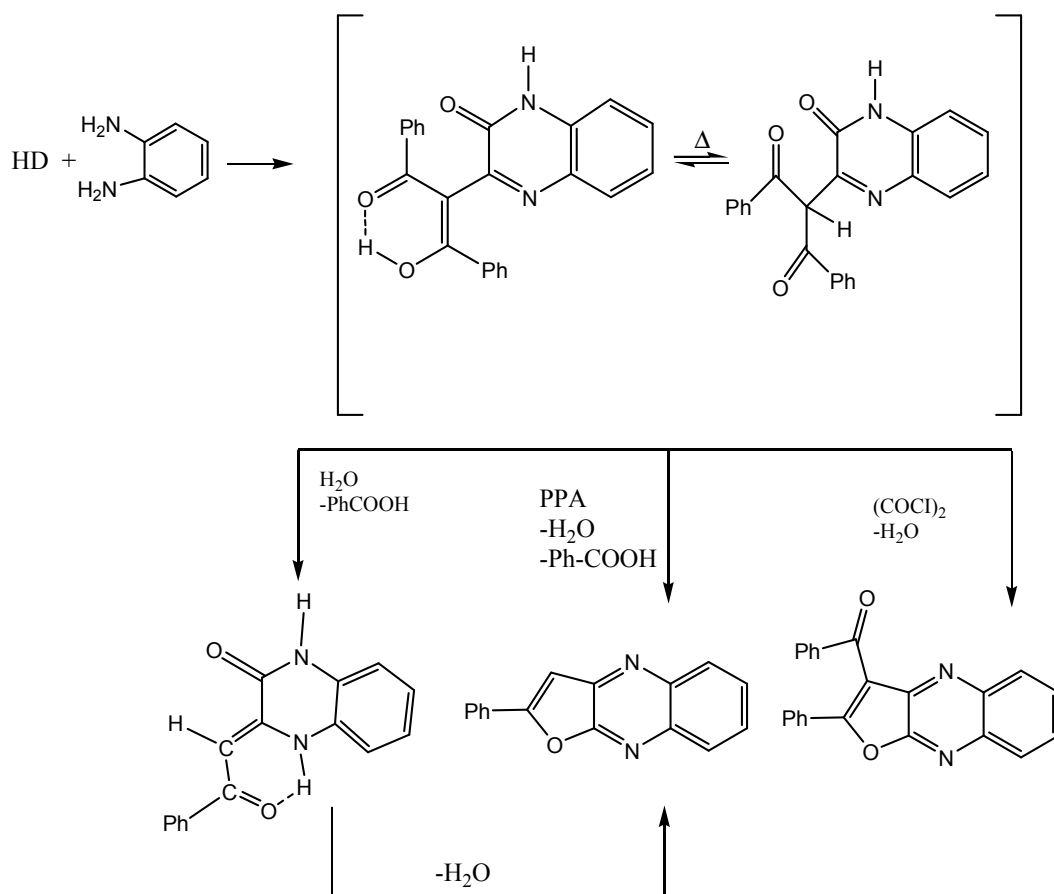
Nükleofil olarak, değişik türde aminler kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu 2,3-pirolidion türevleri elde edilmiştir [23].



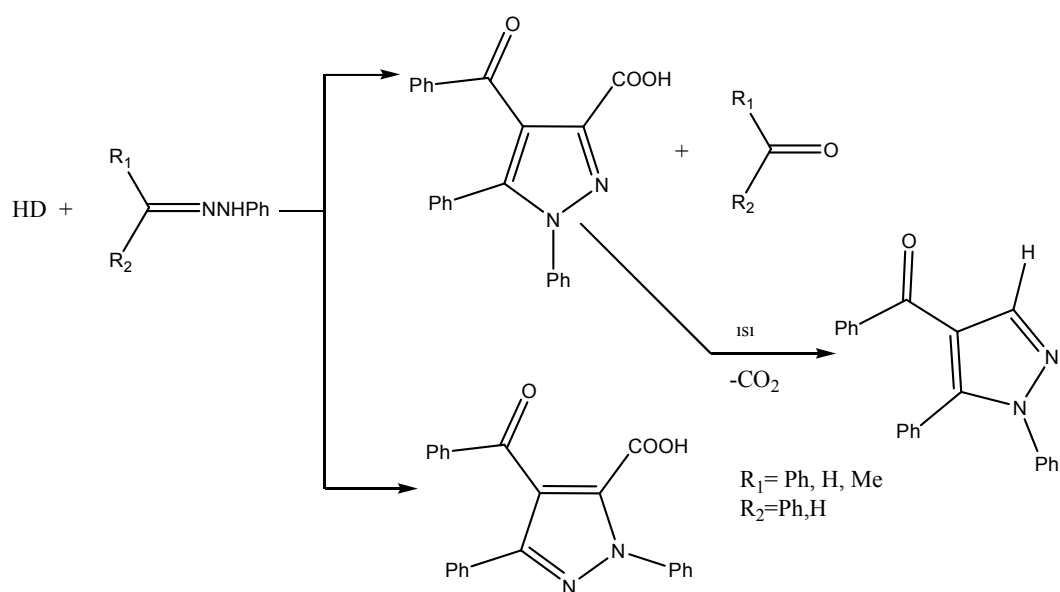
HD'nin benzalanilin Schiff bazı ile reaksiyonu sonucu, pirrol-2,3-dion sınıfı bir bileşik oluşur. Bu reaksiyonda, önce yedili bir sistem olan 1,3-oksaazepintürevi meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda tamamen kararlı olan bu yedili lakton türevi, 20⁰C' de yedi ile ondört gün içerisinde, benzaldehit ayrılmasıyla 2,3-pirroldion sistemine dönüşür [24], [25].



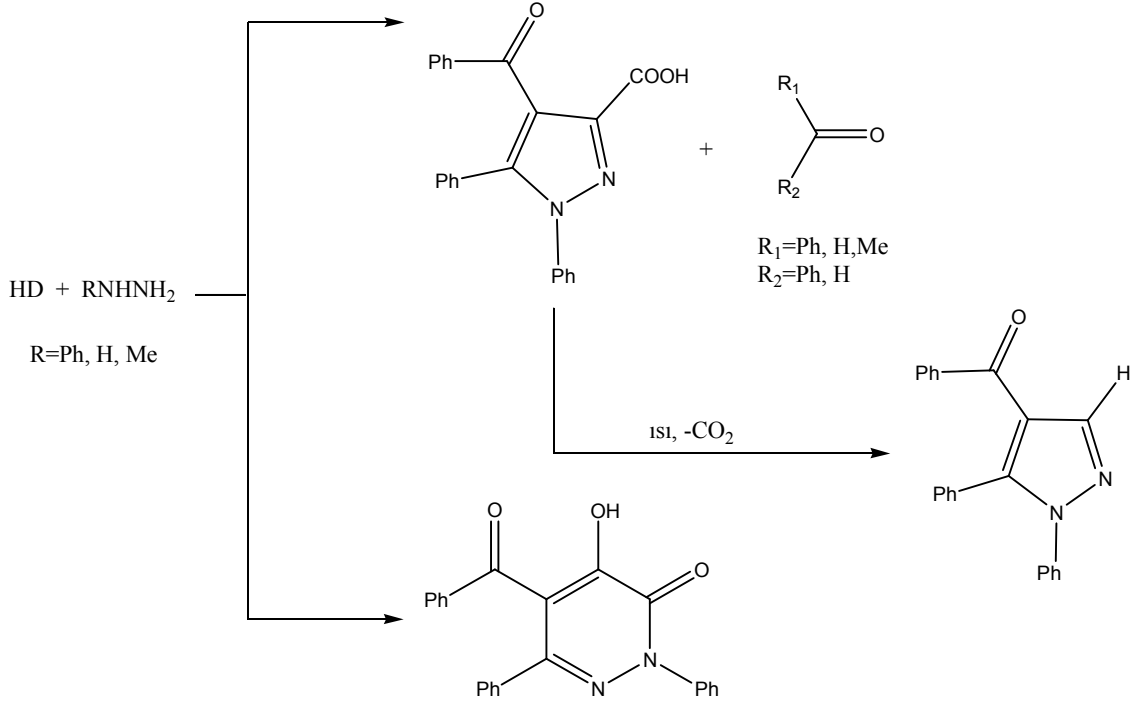
Diğer taraftan, HD bileşiğinin, o-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonu, kinoksalin türevi bir bileşik vermekte ve bunun ileri kademe reaksiyonlarında bir çok yeni heterosiklik türevlerin oluşmasına yol açmaktadır [5].



Diğer ilginç bir reaksiyonda HD'nin fenil hidrazin ve fenilhidrazinin benzaldehidhidrazonu ile verdiği reaksiyonlardır. Burada hidrazon, HD ile gerek benzerli ortamda ve gerekse $70-80^{\circ}C$ 'de direkt olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir.

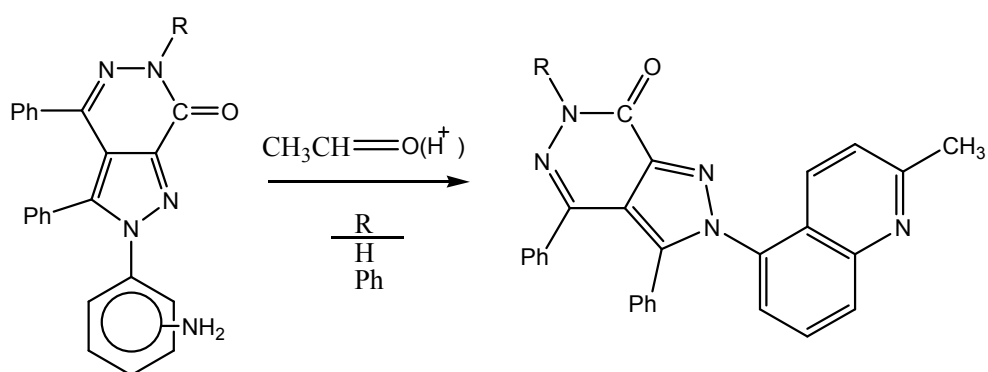
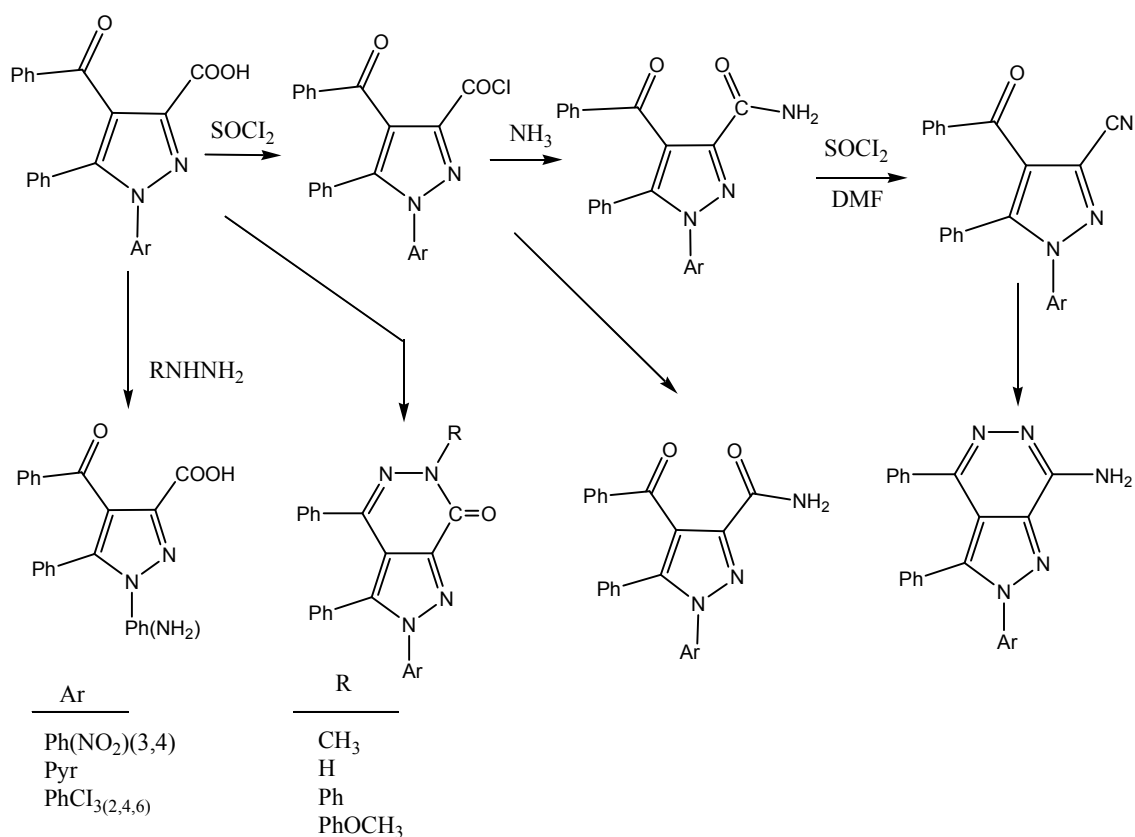


HD'nin fenilhidrazin ile verdiği reaksiyonlarda ise pirazol-3 karboksilli asit türevinin yanı sıra piridazin-3-on türevi de oluşmaktadır.

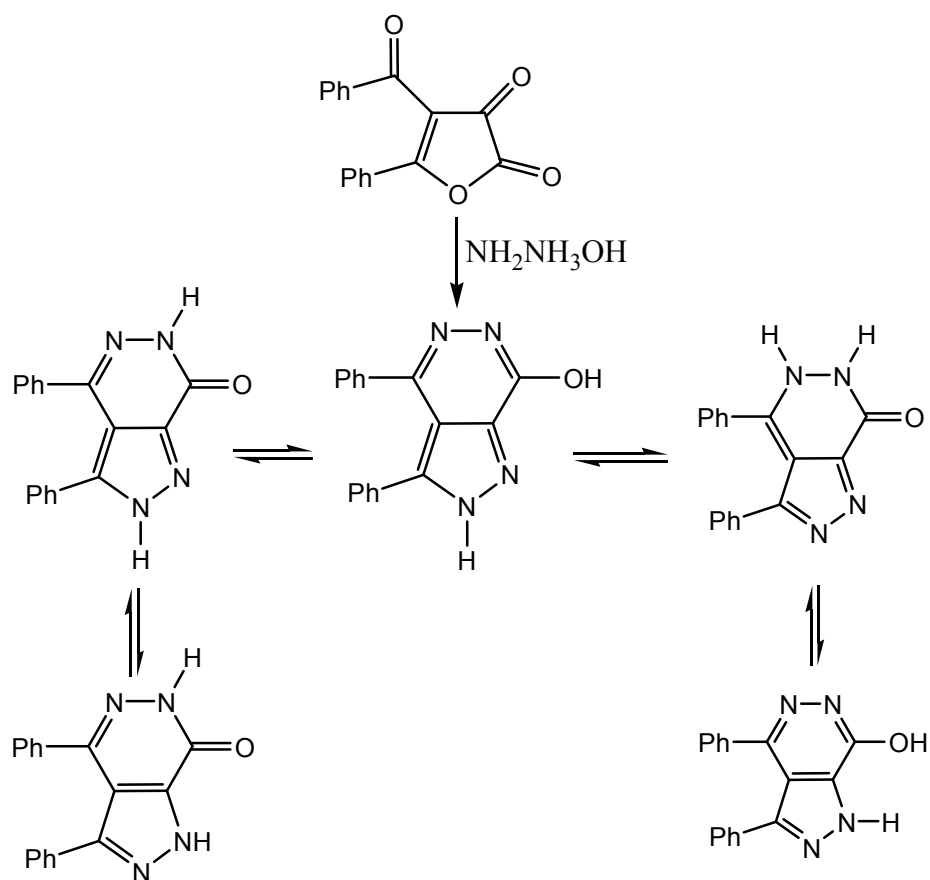


Eğer çalışma, benzen yerine ksilen gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde yapılırsa, pirazol-3-karboksilli asit yerine, düz zincir yapısına sahip dibenzoilaset asidi hidrazidleri oluşmaktadır [26].

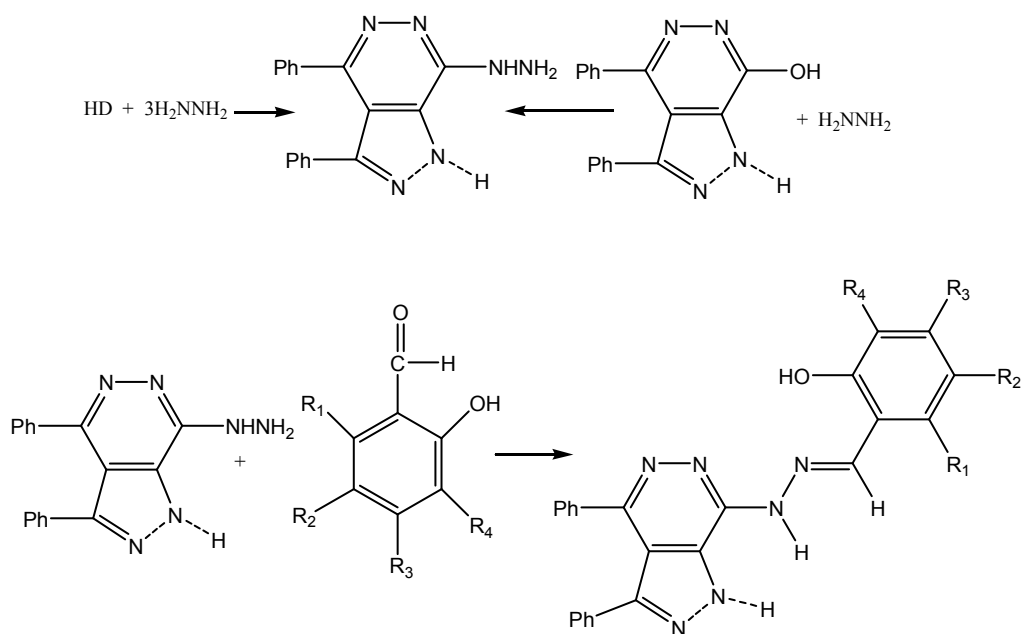
Diğer taraftan bir çok hidrazin ve hidrazonlarla yapılan bir seri araştırma ile HD'nin bu reaksiyonunun, tekrarlanabilirliğinin ortaya koyulmasının yanı sıra oluşan pirazol asidinin ileri kademe reaksiyonlarının araştırılmasıyla, ester, amit, üreid, nitril, pirazolo-[3,4-d] piridazin, kinolinilpirazolo-[3,4-d] piridazin gibi bir kısmı heterobisiklik türevlerinde sentezide başarılıdır [27].



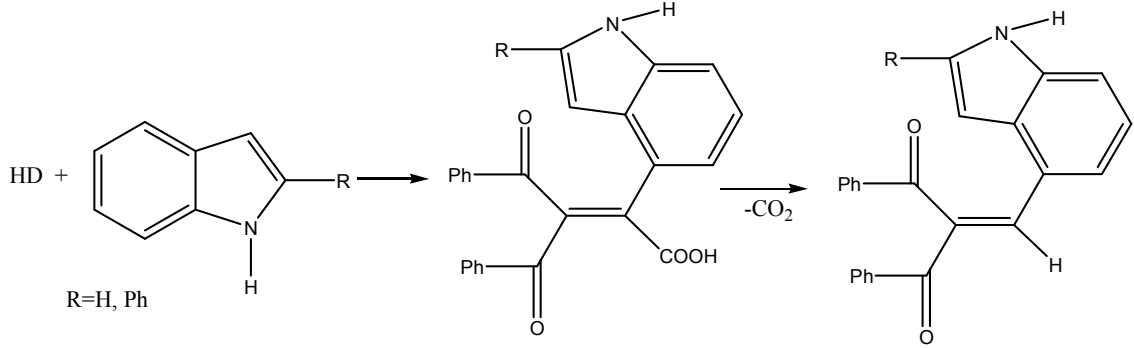
HD'nin hidrazinhidratla yapılan nükleofilik katılma reaksiyonu ise izole edilemeyen bir ara ürün olan N-substitue olmayan pirazol asit üzerinden direkt olarak, hızlı bir tautomer dönüşüm türleri arz eden, heterobisiklik türevini oluşturmaktadır.



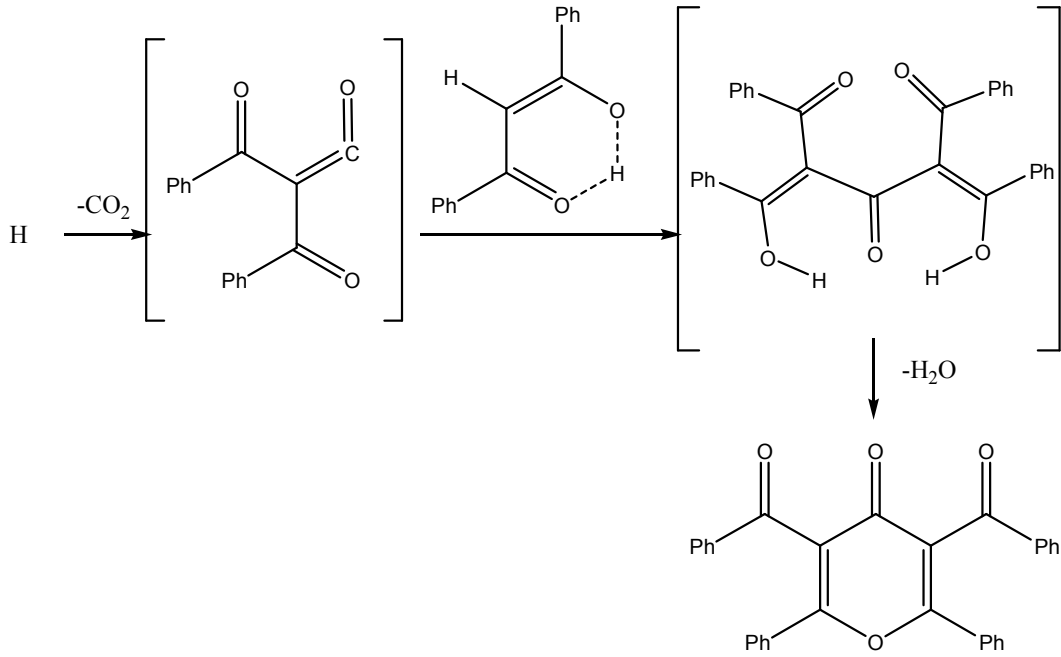
Gerek bu bileşik, gerekse doğrudan HD susuz hidrazinle, tek basamaklı bir reaksiyonla hidrazino pirazolopiridazin türevine dönüşebilmektedir. Ayrıca oluşan bu türevin bazı salisilaldehitlerle hidrazon türevlerinin sentezi de gerçekleştirilmiştir [28].



HD'nin bazı indol türevleri ile nükleofilik katılma reaksiyonları da vardır [29].

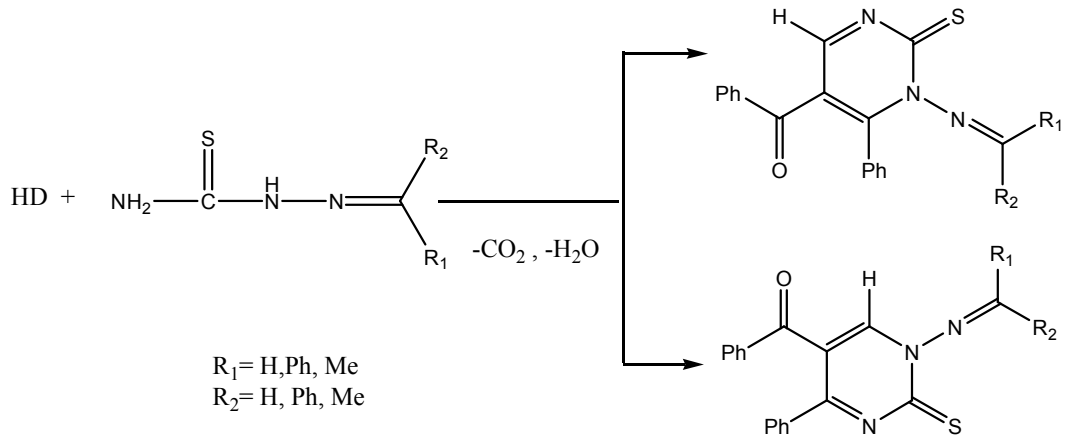


Daha önce HD'nin pirolizi ile ancak düşük bir verimle elde edilen γ -piron türevi HD'nin dibenzoilmetan ile kaynar ksilendeki reaksiyonu sonucunda yüksek verimle ve tek ürün olarak sentezlenmiştir [29].

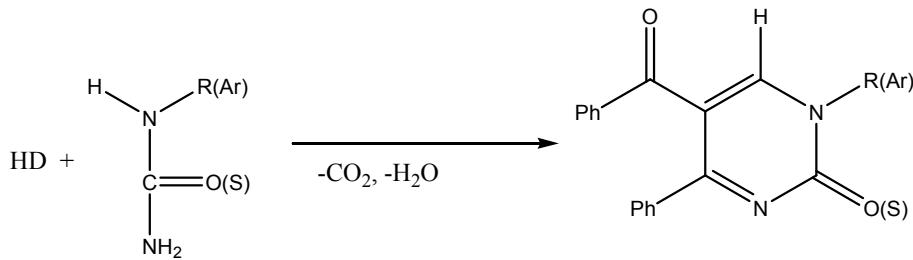


Bu reaksiyonun dibenzoilketen ara kademe ürünü üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir. HD'nin gerek pirrol ile, gerekse dibenzoilmetanla verdiği bu reaksiyonlar, hem HD'nin hem de HD'nin ara kademe ürünü olan dibenzilketenin aktif metilen grupları ile reaksiyon verebildiğini ortaya koymasından önem arz etmektedir.

HD'nin çeşitli semi ve tiyosemikarbazonlarla yapılan, nükleofilik katılma reaksiyonları sonunda, yeni pirimidin türevi bileşikler elde edilmiştir [30].



Ayrıca HD'nin üre, tiyüre ve bunların alkil ve aril türevleriyle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucunda, çeşitli N-alkilpirimidin-2-on ve N-alkilpirimidin-2-tiyonlar sentezlenmiştir.



1.3. Araştırmanın Amacı

4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion(HD)'dan elde edilen türevler antipiretik, analjezik ve antiinflammatuar özellikleri şeklinde ortaya çıkan biyolojik aktiviteleri sebebiyle dikkatleri üzerine çeken önemli heterosiklik bileşiklerdir.

4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion(HD)'nın reaksiyonları geniş bir şekilde araştırılmış olup, bu bileşiğin arilizosiyanatlar gibi heterodienofillerle siklokatalıma reaksiyonları verdiği Kollenz ve ark., (1973, 1977) tarafından ortaya konulmuştur. Nükleofilik katılma reaksiyonları ise ilk olarak Akçamur ve ark., tarafından gerçekleştirilmiştir [30].

2,3-Furandion sınıfı bileşiklerin siklokatalıma, termoliz ve nükleofilik katılma reaksiyonları şeklinde ortaya çıkan kimyasal davranışları geniş şekilde araştırılarak şimdiye kadar bir çok yeni heterosiklik sistem türevlerinin sentezi başarılmıştır. Bu araştırmalar 4,5-disubstitue-2,3-furandionların, heterosiklik sistemlerin sentezlenmesi açısından çok değerli bir çıkış maddesi özelliğinde olduğunu ortaya koymuştur.

Diğer yandan, Akçamur ve ark. (1986), tarafından sentezlenen 2,3-furandion sınıfı bileşiklerden bazılarının antimikrobial aktiviteleri Şener ve Atalan (1996) tarafından araştırılarak, bunların biyolojik yönden aktif bileşikler olduğu ortaya çıkmıştır.

Benzer yapıda olan, etilbenzoilasetat ile okzaliklorürden kolayca sentezlenen etil-4,5-diokso-2-fenil-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat üzerinde fazla çalışılmamış yeni bir furandion bileşiği olduğu literatürlerden anlaşılmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada, (furan bileşiğinin, 3-nitrofenilhidrazonla reaksiyonundan) 4-etoksikarbonil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3-karboksilikasit (1)'nin sentezi gerçekleştirilip daha sonra yukarıdaki raporlar dikkate alınarak 4-etoksikarbonil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3-karboksilikasit bileşiği ile bazı alkollerin, aminlerin ve ürelerin çeşitli çözücü, sıcaklık ve zaman değişimlerinde reaksiyona sokularak yeni türevlerinin sentezi amaçlanmıştır.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup, Merck, Aldrich, Sigma ve Fluka gibi firmaların ürünleridir. Bu maddelerden etilbenzoilasetat ve okzalil klorür, HD bileşiğinin sentezi için kullanılırken, 3-nitrofenilhidrazin metanol, etanol, propanol, izopropanol, anilin, naftil amin, amonyum hidroksit, fenol, üre, fenilüre, p-nitro anilin reaktifleri de diğer kullanılan temel kimyasal maddelerdir.

Ayrıca saflaştırma işlemlerinde ve organik preparatların hazırlanmasında, preparatif organik kimyada çözücü olarak kullanılan her türlü organik çözücü denenmiş ve kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda belirtilmiş olup, bu cihazlardan gerektiği yerde kullanılmıştır.

UV lambası

Evaporatör

Erime noktası tayin cihazı

Vakum pompası

Etüv (0-250⁰C)

TLC levhaları

Magnetik ısıtıcılar

2.2. Yöntem

Yaptığımız çalışmada sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin bir kısmı, gerek sentezlenen bileşik gerekse reaksiyon yönünden yeni olduklarından, bunlar için gerekli sentez yöntemleri çeşitli denemeler sonucunda ortaya atılmıştır. Preparatif çalışma metotları dahilinde, kimyasal reaksiyonların verimi ve hızı üzerinde etkili olan sıcaklık, zaman, konsantrasyon, kullanılan çözücü ve reaksiyona giren maddelerin yapısı gibi etkenler göz önünde bulundurularak, en uygun reaksiyon şartları bulunmaya çalışılmıştır. Bunun için her reaksiyonda, ksilen, toluen, benzen, asetik asit, alkol vs. gibi değişik çözücüler kullanılarak,

sıcaklık, zaman taramaları yapıldı. Reaksiyon gidişi TLC ile takip edildi. Çözelti ortamında herhangi bir netice alınamaması durumunda çözücüsüz ortamda direkt reaksiyon (katı faz) denemeleri yapıldı. Her türlü ortamda çalışılmasına rağmen sonuç alınamayan denemeler oldu.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise, elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve IR spektrumlarından faydalanılmıştır. Bu spektroskopik cihazlarından elde edilen spektrumların yorumlanması ile, organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesi ve yapıların aydınlatılması işlemleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumların yorumlanarak değerlendirilmesinde korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplar kullanılmıştır [31]. Son yıllarda Şener ve Ark. (2002-2004) tarafından sentezlenen bazı yeni pirazolo ve kinolin türevleride bu çalışmalara önemli bir katkıda bulunmaktadır [32].

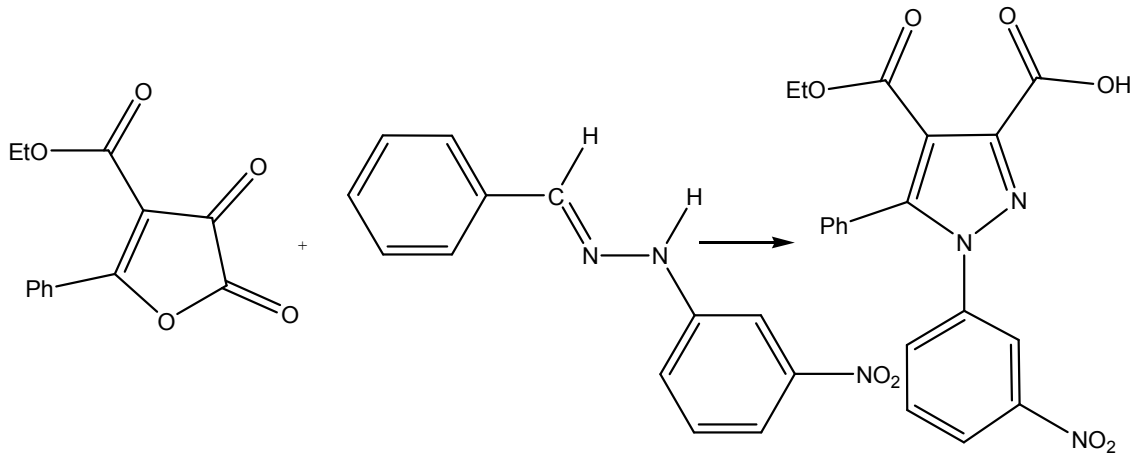
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

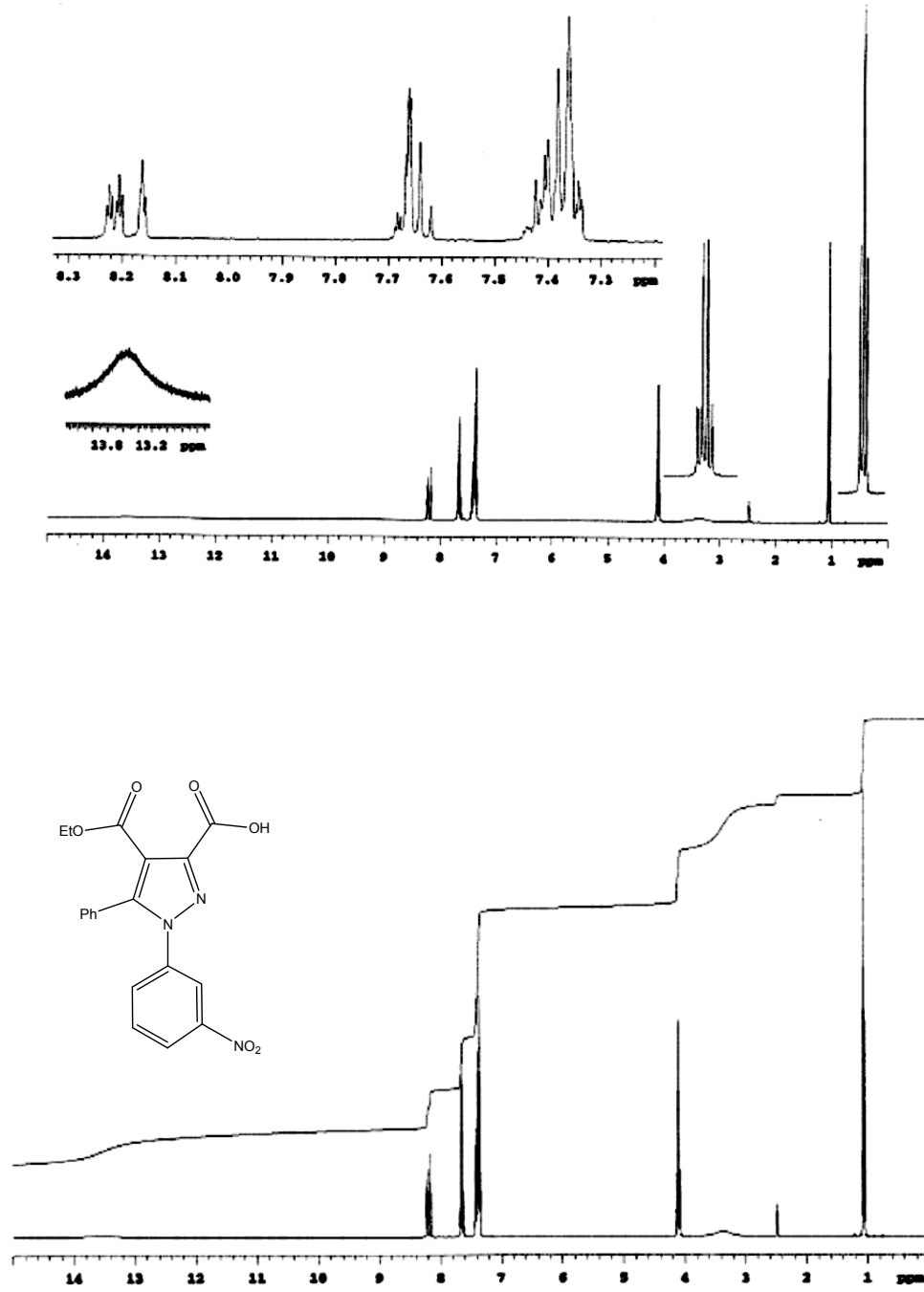
3.1. 1-Benzidin-2-(3-nitrofenil)hidrazin Hidrazonu Sentezi

250 ml.lik bir balonda 1g 3-Nitrofenil hidrazinin metanol içerisindeki doygun çözeltisi hazırlandı. Balonun sıcaklığını 0°C 'ye getirebilmek için buz dolu bir kabın içine oturtuldu. Ardından eşdeğer miktarda benzaldehit ilave edildi. 30 dakika soğukta 15-20 dakika oda sıcaklığında sürekli karıştırılarak reaksiyonun tamamlanması sağlandı. Oluşan hidrazon süzülerek etanolden kristallendirildi.

3.2. 4-Etoksikarbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil-pirazol-3-Karboksilikasit (1) Bileşiğinin Sentezi

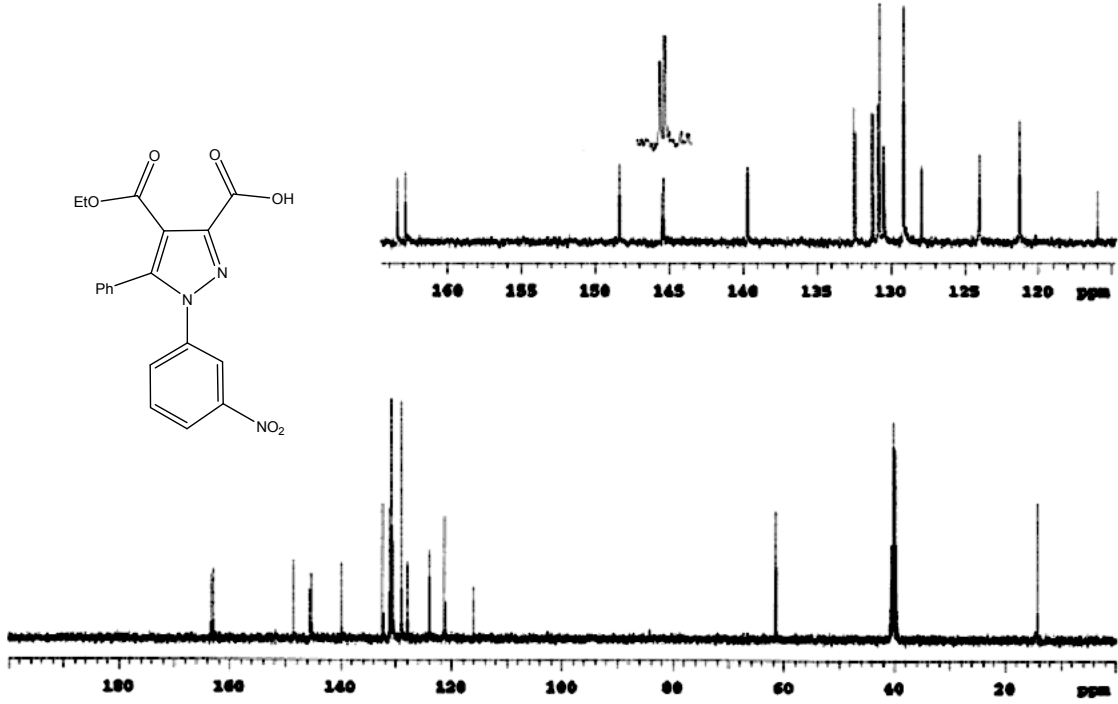
Etil-4,5-diokso-2-fenil-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat bileşiği ile 3-nitrofenilhidrazin benzaldehit hidrazonu 1/1 mol oranında 50ml'lik bir beher içerisinde iyice karıştırılarak $80-90^{\circ}\text{C}$ 'de yağ banyosunda katı faz reaksiyonuna sokuldu. Gaz çıkışı tamamlanmaya kadar karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca yağmsı bakiye soğutuldu ve susuz eter ile yarım saat temizlendi. Eterde çözünmeyen kısım süzüldü ve kuru toluenden kristallendirildi. Elde edilen asit süzülürken hekzan ile yıkandı. Kurutulan madde (1) analize hazır hale getirildi.





Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

1 bileşiğinin DMSO'da çekilmiş ¹H-NMR spektrumu (şekil 3.1.) incelendiğinde $\delta=1,02$ ppm ve $\delta=1,13$ ppm'de etoksi grubunda yer alan metil (-CH₃) protonuna ait sinyal gelir. $\delta=4,15$ ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) protonlarının pikleri görülür. $\delta=7,32$ ppm ve $\delta=8,24$ ppm aralığında aromatik halkaya ait protonların sinyalleri ile $\delta=13,2$ ve $\delta=13,8$ ppm'de (-OH) protonlarına ait sinyaller rezonans olarak yapının doğruluğunu destekler.

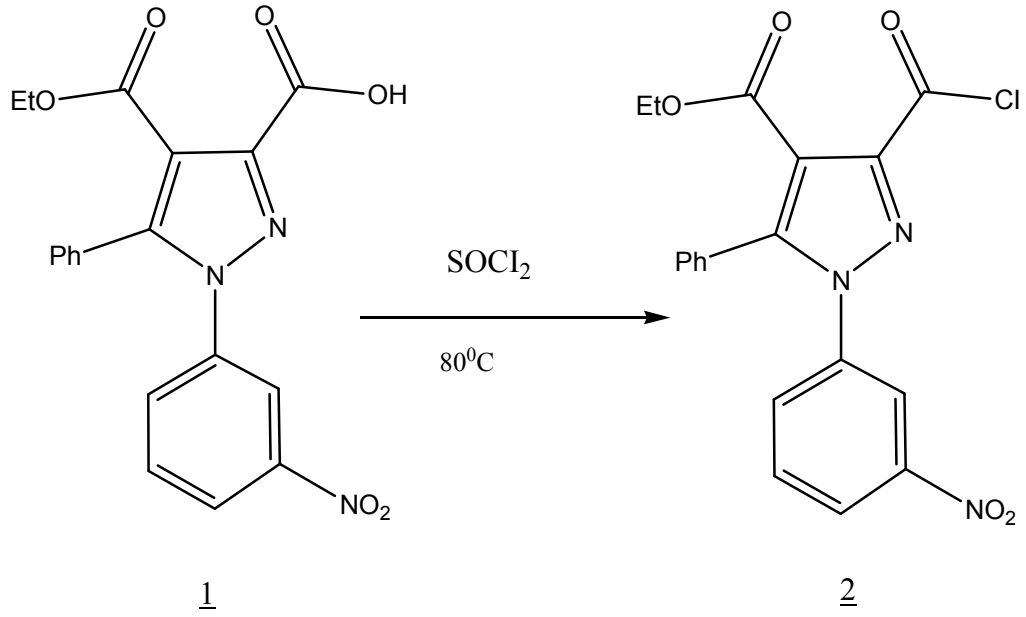


Şekil 3.2. (1) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

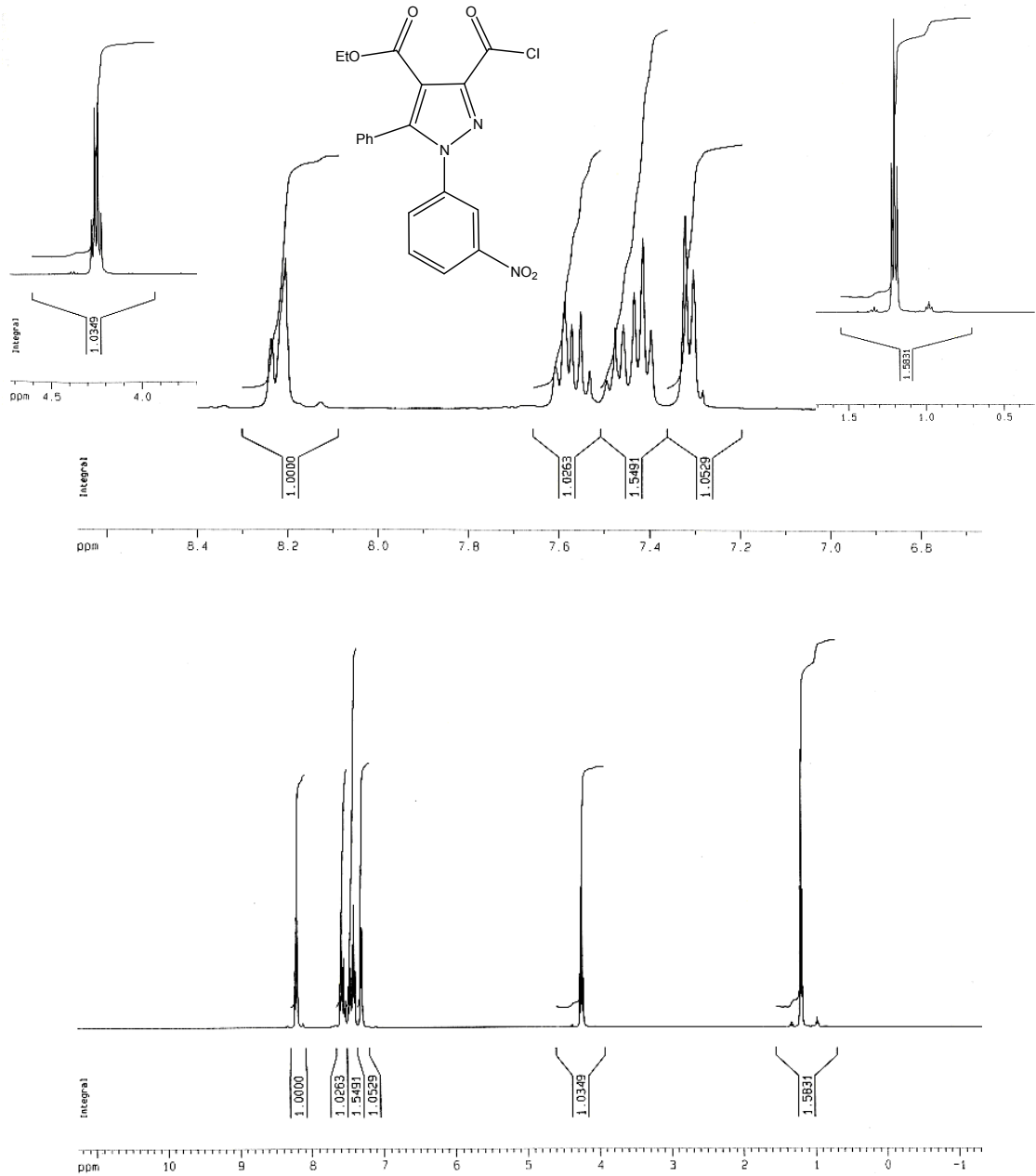
1 bileşiğinin DMSO'da alınmış ¹³C-NMR spektrumu (şekil 3.2.) incelendiğinde $\delta = 14,3$ ppm'de etoksi grubunda yer alan metil (-CH₃) karbonuna ait pik gelir. $\delta = 61,3$ ppm'de gelen sinyal ise oksijene bağlı metilenik (-OCH₂-) karbonundan kaynaklanır. $\delta = 115,9$ ppm ve $\delta = 148,4$ ppm arası rezonans olan 13 pik aromatik halkada yer alan karbonlara işaret eder. $\delta = 162,8$ ppm ve $\delta = 163,4$ ppm'de gelen sinyallerde karbonil karbonlarını göstererek molekülü doğrular.

3.3. 4-Etoksikarbonil-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil-pirazol-3-Karboksilikasit (1) Bileşiğinin Tiyonil Klorür İle Reaksiyonu (2)

50 ml'lik bir balon içerisinde bir miktar 1 bileşiği ve SOCl₂'nin aşırısı ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında ve 80⁰C'de yağ banyosu üzerinde bir süre ısıtıldı. Reaksiyona girmeyen tiyonil klorür fazlası evaporatörden uzaklaştırıldı. Balonun dibindeki katı kuru eter ile temizlendi. Çözünmeyen kısım süzülerek alındı.

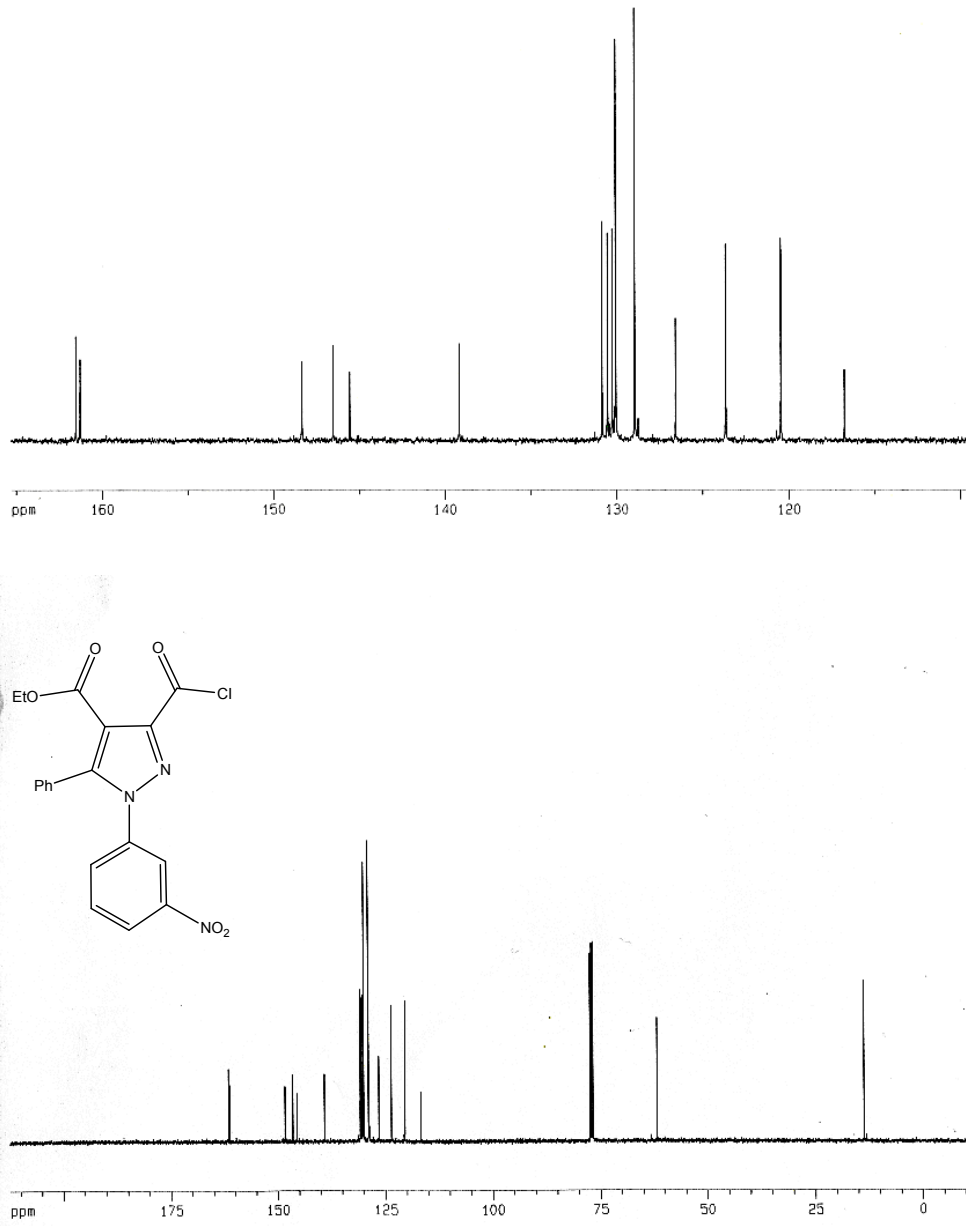


1 bileşiğinin istenilen reaksiyonları daha kolay ve daha yüksek verimle verebilmesi için SOCl_2 ile klorlaması yapılarak 2 bileşiği elde edilmiştir. 2 bileşiğinin, 1 bileşiğine göre daha aktif olması sebebiyle çeşitli alkoller ile; 3, 4, 5, 6 ve 7 bileşiklerinin, üreler ile; 8 ile 9 bileşiklerinin ve aminler ile; 10, 11, 12, 13 ve 14 bileşiklerinin eldesi bu aşamadan sonra gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. (2) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3)

2 bileşiğinin CDCl_3 'de alınmış $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (şekil 3.3.) incelendiğinde $\delta=1,2$ ppm'de gelen sinyaller etoksi grubundaki metil ($-\text{CH}_3$) protonuna aittir. $\delta=4,2$ ppm'de gelen pikler ise oksijene bağlı metilenik ($\text{O}-\text{CH}_2$) protonlarını gösterir. $\delta=7,3$ ppm ile $\delta = 8,2$ ppm arasında gelen sinyaller ise aromatik halkalarda yer alan protonların varlığını işaret ederek yapının doğruluğunu destekler.

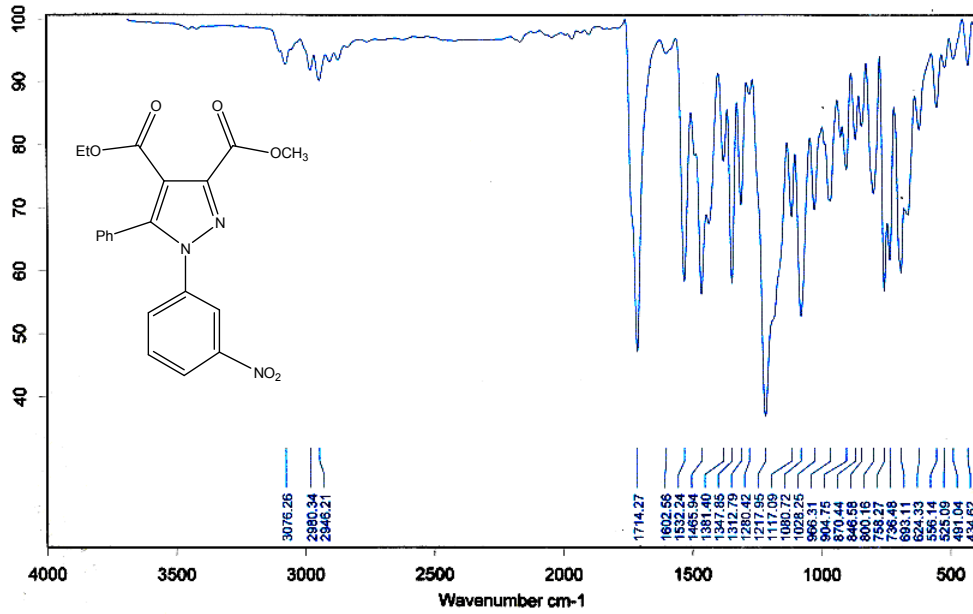
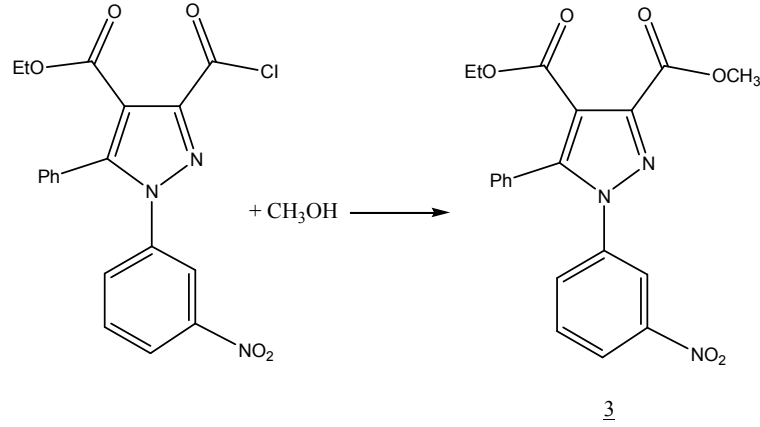


Şekil 3.4. (2) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

2 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹³C-NMR spektrumu (şekil 3.4.) incelendiğinde $\delta=13,7$ ppm'de gelen sinyal etoksi grubundaki metil (-CH₃) karbonuna aittir. $\delta = 61,8$ ppm'de gelen pik ise oksijene bağlı metilenik (O-CH₂) karbonunu gösterir. $\delta=116,7$ ppm ile $\delta=159,7$ ppm arası rezonans olan 13 sinyal aromatik halkadaki karbonlara işaret eder. $\delta=161,5$ ppm'de gelen pik ester karbonil karbonuna işaret ederken $\delta=167,8$ ppm'de gelen pik klor atomunun bağlı olduğu karbonilin varlığını göstererek yapının doğruluğunu destekler.

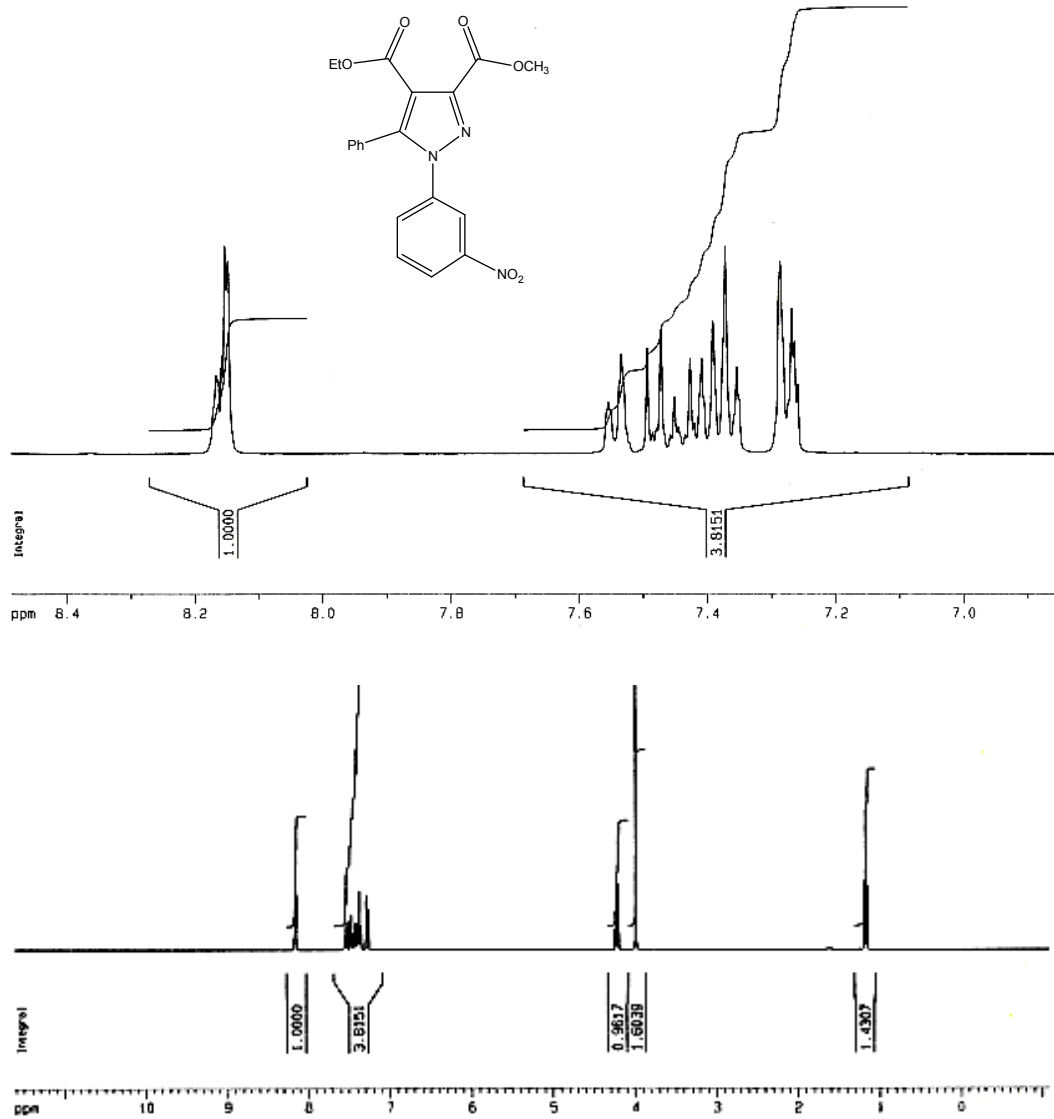
3.4. 2 Bileşiğinin Metanol İle Esterleşme Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiğinden alınıp metanolde çözüldü. Çözeltiye 1/1 mol oranında piridin ilave edilerek CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Soğutulan karışıma %12'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Çöken kısım metanolden kristallendirildi. Yapılan bu reaksiyon sonucu 3 bileşiği elde edildi. EN=102⁰C



Şekil 3.5. (3) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.5.'de 3 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3076 cm⁻¹'de görülen bant aromatik halka C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2980 cm⁻¹'de görülenler ise alifatik C-H esnek titreşimlerine aittir. Bileşikte bulunan ester karbonilleri (C=O)'nin ise 1714 cm⁻¹'de gerilme titreşim absorpsiyonları gözlenmektedir.

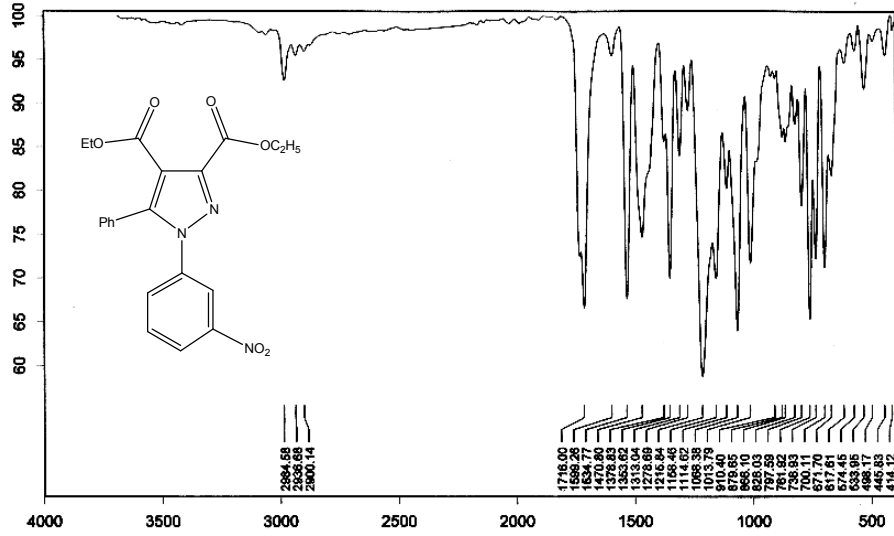
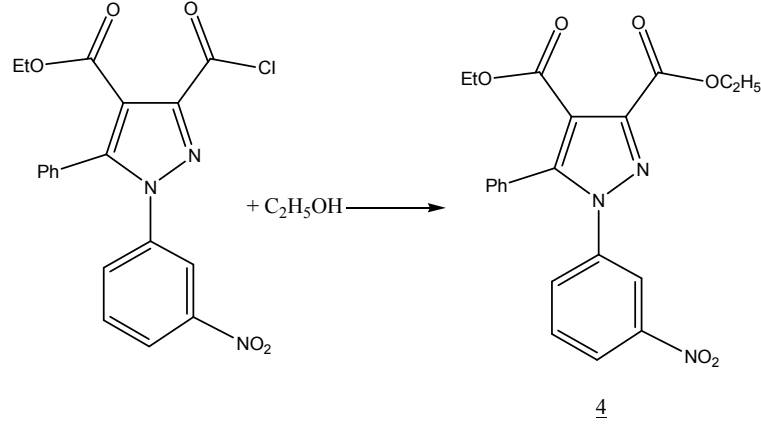


Şekil 3.6. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

3 bileşiğın CDCl₃'de alınmış ¹H- NMR spektrumu (şekil 3.6.) molekül yapısını doğrulamaktadır. Burada $\delta = 1,16$ ppm'de metil (CH₃) protonları, $\delta = 4,2$ ppm'de ise metilenik (-OCH₂) $\delta=3,98$ ppm'de gözlenen sinyal oksijene bağlı metil grubu (O-CH₃) protonlarına aittir. Bu protonlar oksijenin elektronegatif etkisiyle daha aşağı alanda rezonans olmaktadır. $\delta=8,12$ ppm'de aromatik halkadaki -NO₂ grubuna komşu protonların pikleri görülürken $\delta=7,26$ ppm ve $\delta=7,53$ ppm aralığında diğer aromatik halka protonları rezonans olmaktadır [31].

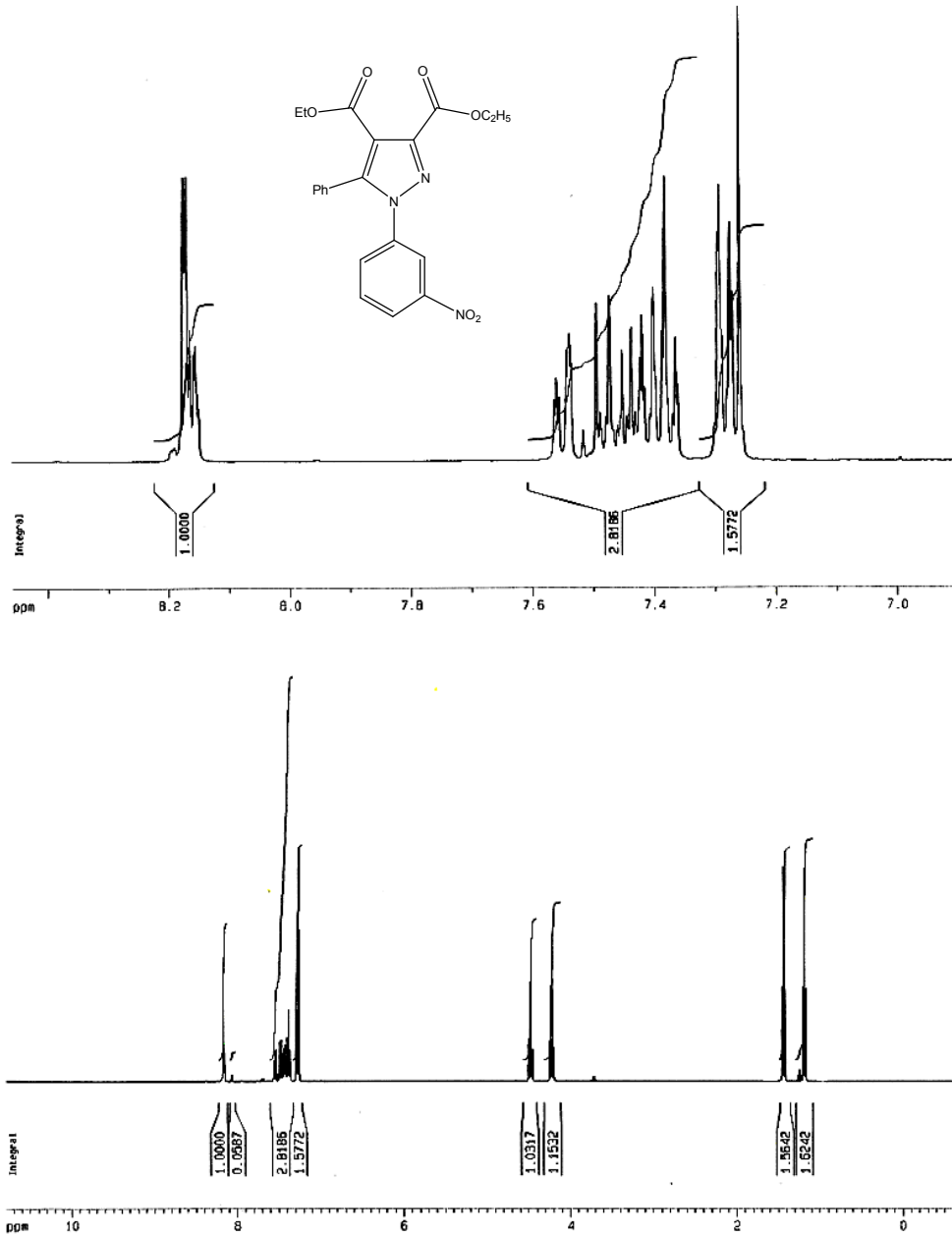
3.5. 2 Bileşiğinin Etanol İle Esterleşme Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği 20 ml etanolde çözüldü. Çözeltiye 1/1 mol oranında piridin ilave edilerek CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Soğutulan karışıma %12'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Çöken kısım etanolde kristallendirilerek 4 bileşiği analize hazırlandı. EN=108⁰C



Şekil 3.7. (4) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.7.de 4 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 2984 cm⁻¹'de görülen bant aromatik halka C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1716 cm⁻¹'deki bantlar ester karbonili (C=O) gerilim titreşimlerini gösterirken 1599,26 cm⁻¹'de görülenler aromatik halka çift bağlarının (C=C) esnek titreşimlerine aittir. 1534,77–1470,80 cm⁻¹ aralığındaki bandlar ise aromatik halka titreşim iskelet bandlarıdır.

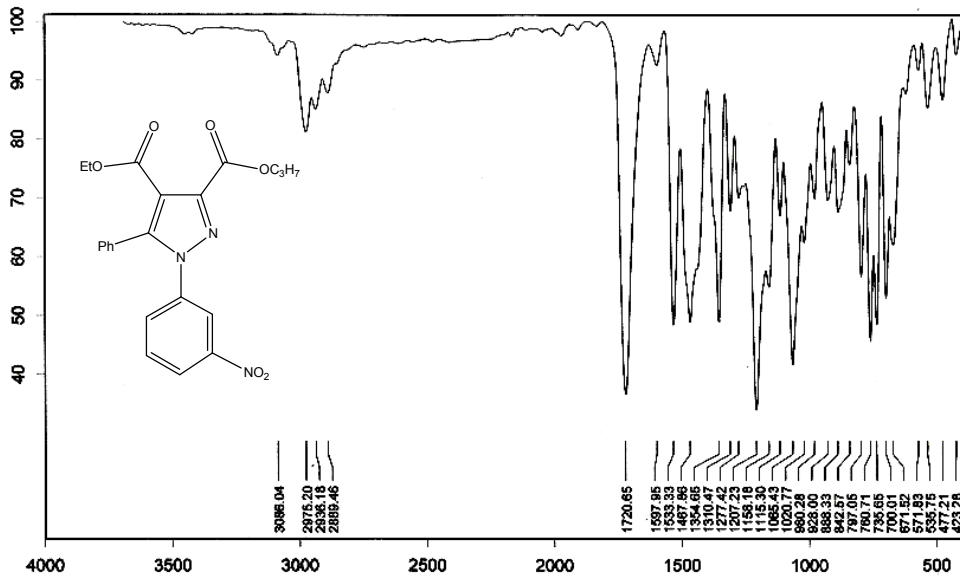
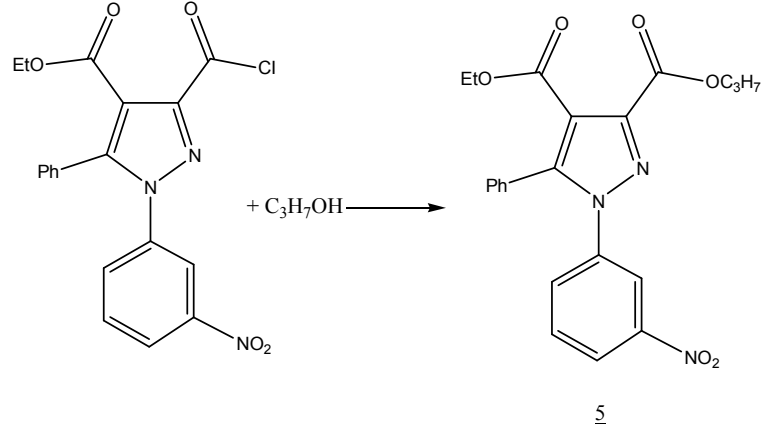


Şekil 3.8. (4) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

4 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.8.) $\delta=1,18$ ppm'de metil (-CH₃) protonları, $\delta=4,2$ ppm'de oksijene bağlı metilenik (-O-CH₂) protonları rezonans sinyalleri vermektedir. $\delta=8,17$ ppm'de -NO₂ grubunun bağlı olduğu halkada, bu gruba komşu protonlar sinyal verirken aromatik halka protonları $\delta=7,3$ ppm ile $\delta=7,54$ ppm arası rezonans olmaktadır.

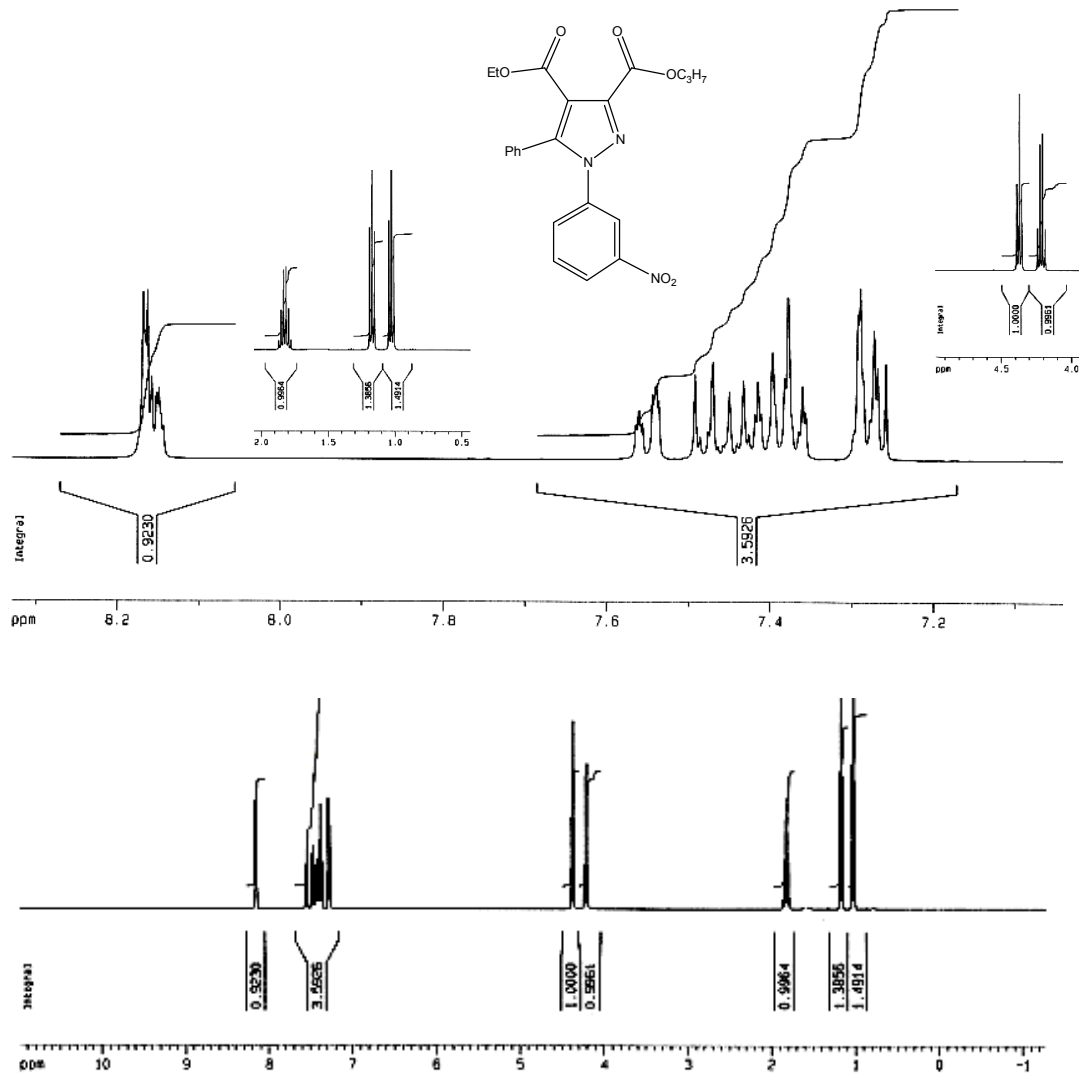
3.6. 2 Bileşiminin Propanol İle Esterleşme Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiminden alınıp propanolde çözüldü. Çözeltiye 1/1 mol oranında piridin ilave edilerek CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Soğutulan karışıma %12'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Çöken kısım propanolden kristallendirildi. Böylece 5 bileşiği elde edildi. EN=70⁰C



Şekil 3.9. (5) Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil 3.9.'da görülen 5 bileşiminin IR spektrumuna bakıldığında 3086 cm⁻¹'de görülen bant aromatik halka C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2975 cm⁻¹'deki bantlar ise alifatik (C-H) esnek titreşimlerine aittir. 1720 cm⁻¹'de görülenler ise karbonil (C=O) esnek titreşimine aittir. 1533-1467 cm⁻¹'de görülen bantlarda ise aromatik halka iskelet (C=C) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

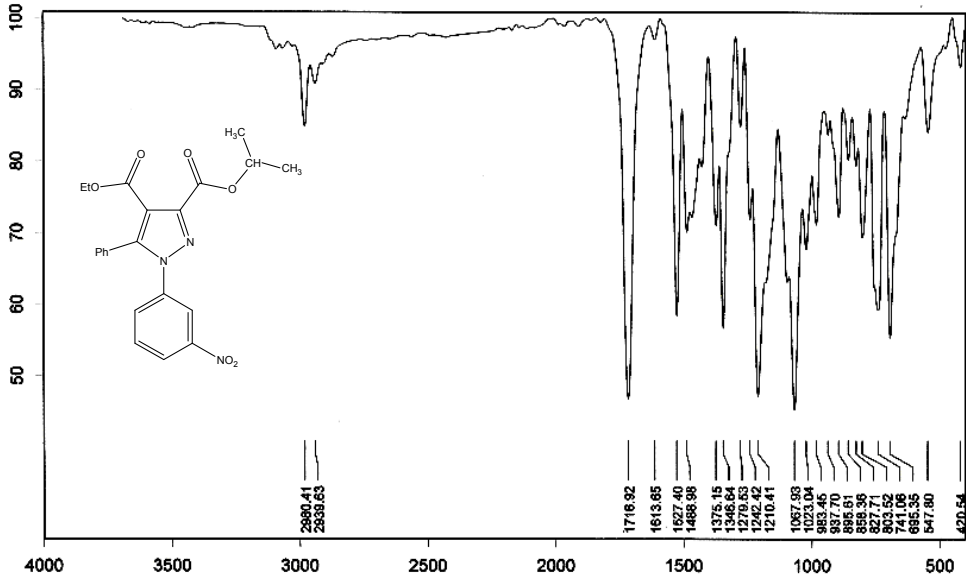
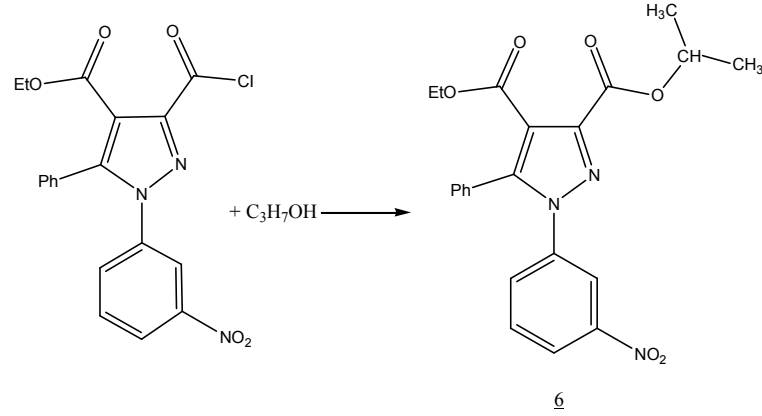


Şekil 3.10. (5) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

5 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.10.) $\delta=1,04$ ppm ve $\delta=1,81$ ppm'de metil (-CH₃) protonları, $\delta=1,81$ ppm'de propan grubundaki metil grubuna komşu metilen protonlarının pikleri görülür. $\delta=4,18$ ppm ve $\delta=4,37$ ppm'de oksijene komşu metilenik (-OCH₂) protonları rezonans sinyalleri verir. $\delta=7,25$ ppm ve $\delta=8,16$ ppm aralığında yapıdaki aromatik halkada yer alan diğer protonlar sinyal vererek yapının doğruluğunu destekler.

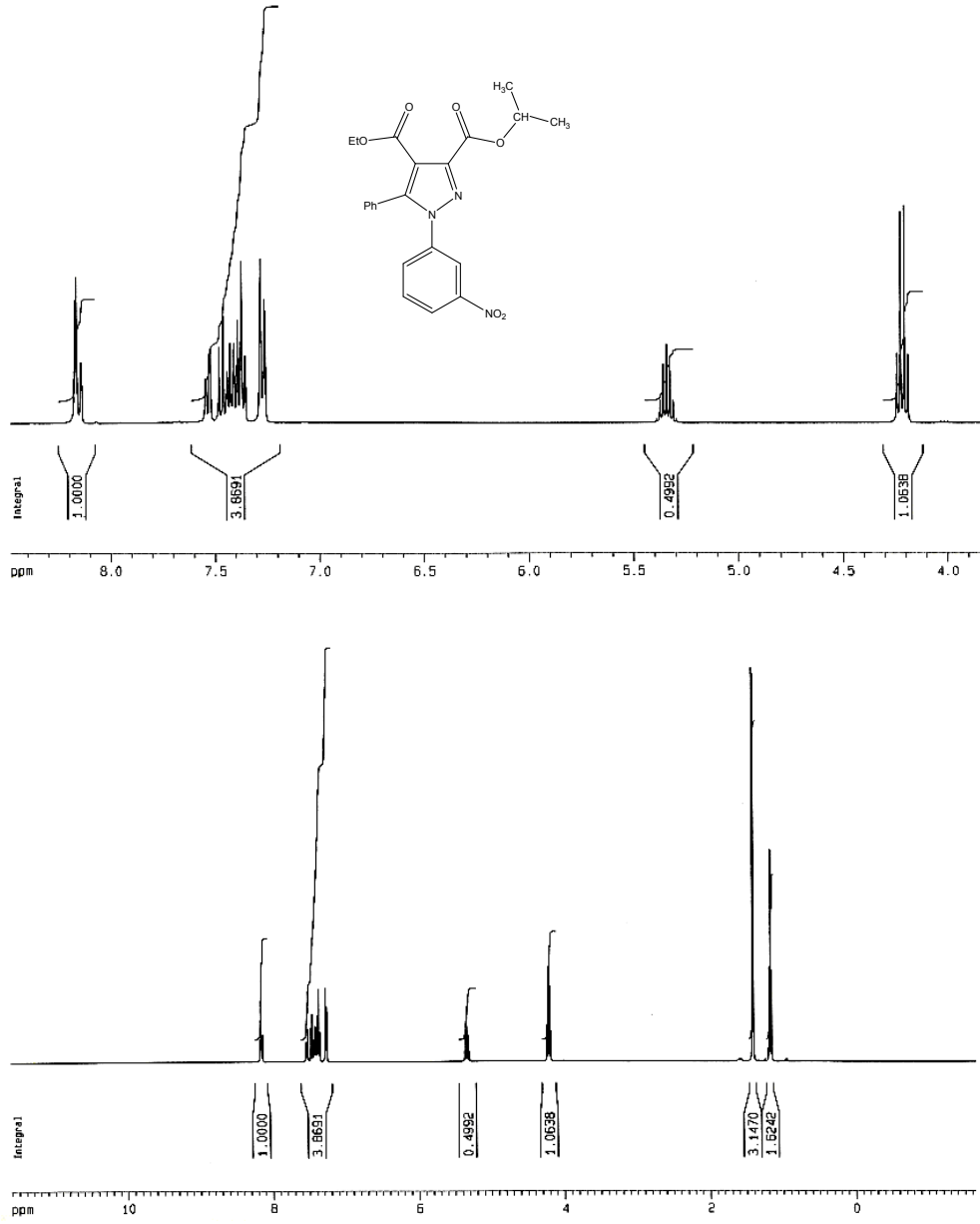
3.7. 2 Bileşiminin İzopropanol İle Esterleşme Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiminden alınıp izopropanolde çözüldü. Çözeltiye 1/1 mol oranında piridin ilave edilerek CaCl_2 başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflux edildi. Soğutulan karışıma %12'lik HCl çözeltisi ilave edildi. Çöken kısım izopropanolden kristallendirilerek 6 bileşiği elde edildi. $\text{EN}=101^\circ\text{C}$



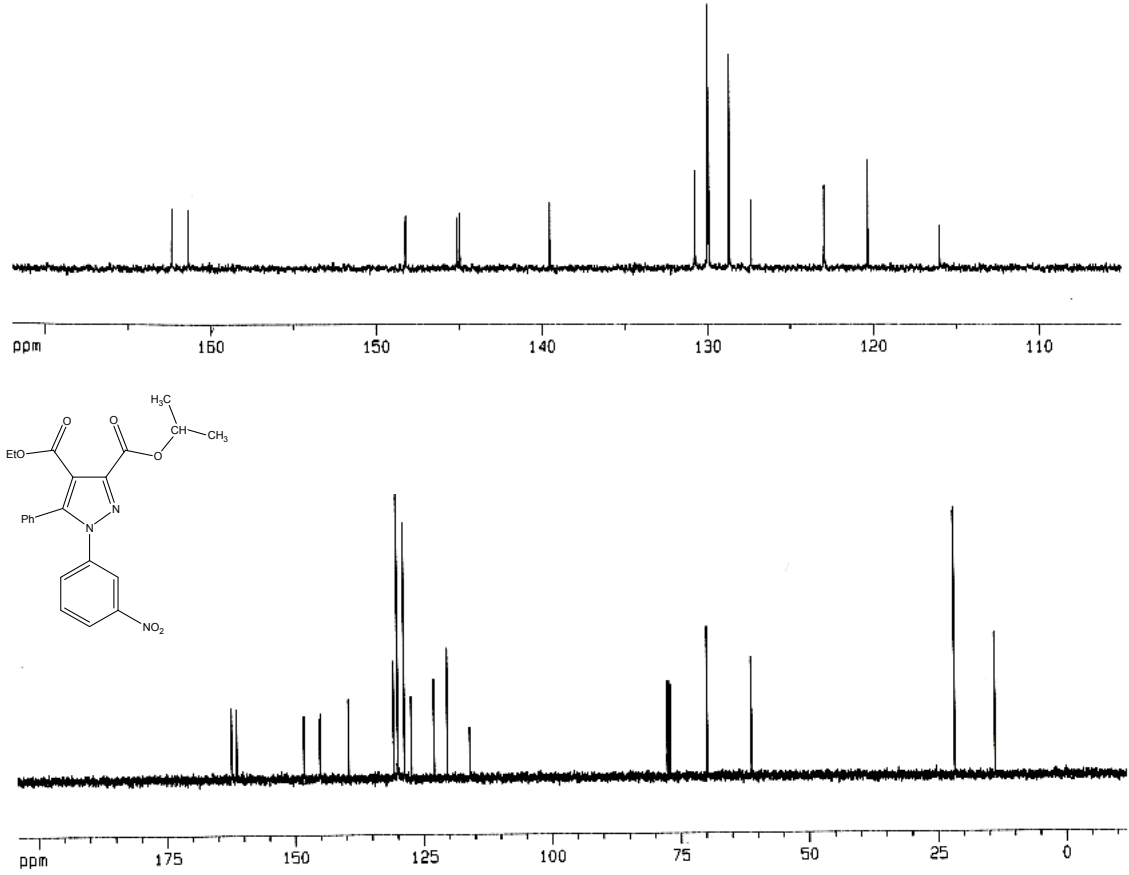
Şekil 3.11. (6) Bileşiminin IR Spektrumu

Şekil 3.11.'de görülen 6 bileşiminin IR spektrumuna bakıldığında 2980 cm^{-1} 'de görülen bant aromatik halka C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2939 cm^{-1} 'de görülen bant alifatik (C-H) esnek titreşimlere ait olup, 1716 cm^{-1} 'deki bant ise karbonil (C=O) gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır $1527\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ 'de görülenler ise aromatik halka iskelet (C=C) esnek titreşimlerine aittir.



Şekil 3.12. (6) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3)

6 bileşiğinin CDCl_3 'de alınmış $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (şekil 3.12.) $\delta=1,19$ ppm'de metil ($-\text{CH}_3$) protonları sinyal verirken $\delta=1,4$ ppm'de izopropil içindeki $-\text{CH}-$ yapısındaki proton pik verir. $\delta=4,2$ ppm'de oksijene bağlı metilenik ($-\text{OCH}_2$) protonlarının sinyalleri görülür. $\delta=8,16$ ppm'de $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu aromatik halkada bu gruba komşu protonların sinyalleri gelir. $\delta=7,25$ ppm ile $\delta=7,53$ ppm arası gelen pikler aromatik halkada bulunan diğer protonlara işaret ederek yapının doğruluğunu destekler.

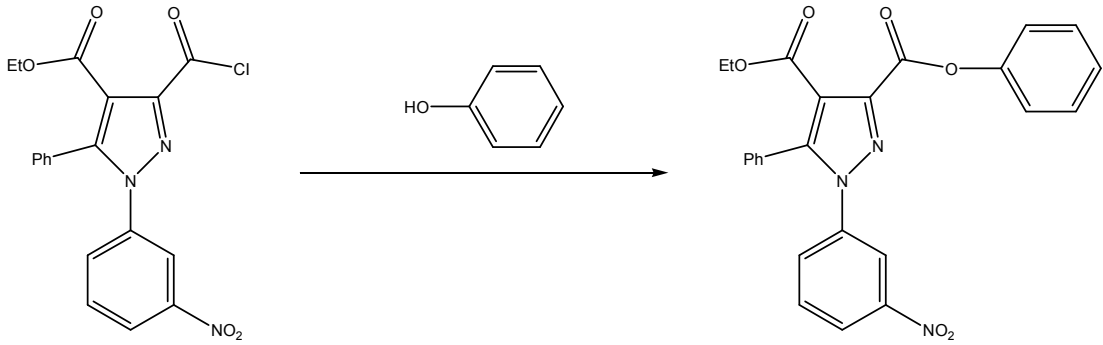


Şekil 3.13. (6) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

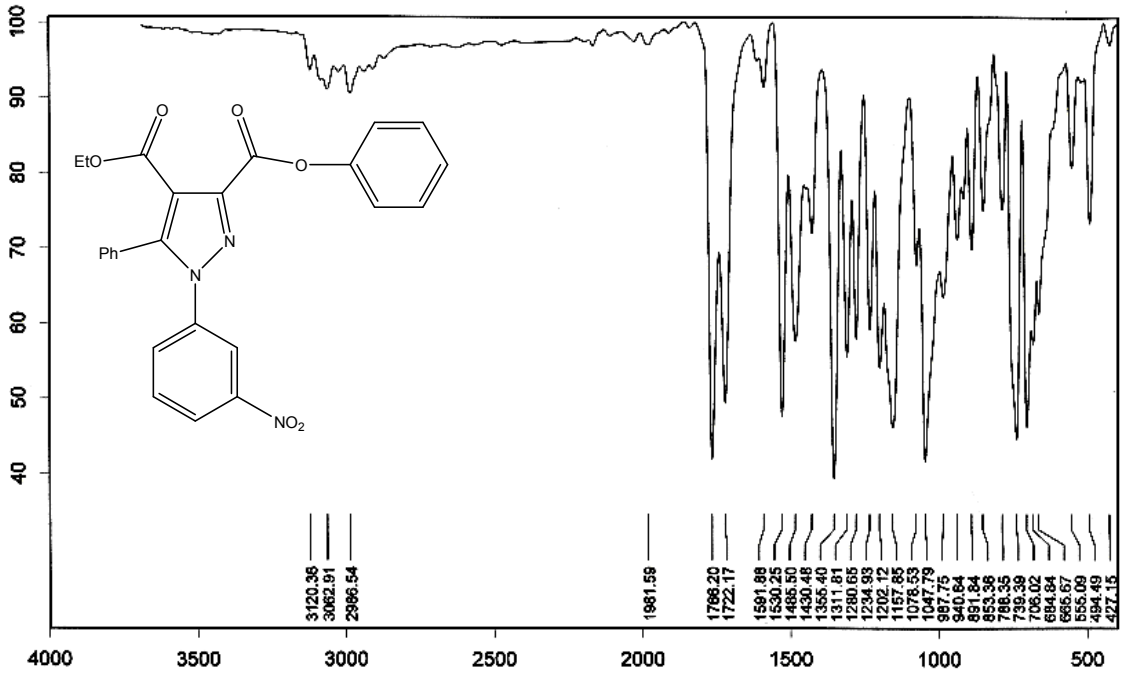
Şekil 3.13.de ise 6 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde izopropil grubundaki metil karbonları $\delta=21,73$ ppm'de rezonans olurken, diğer metil karbonu ise 13,87 ppm'de sinyal vermektedir. $\delta=61,18$ ppm'deki rezonans sinyali etoksi grubundaki metilenik karbonu (-OCH₂) göstermektedir. $\delta=69,81$ ppm'de izopropil grubundaki metilenik (-CH) karbonunun sinyalleri rezonans olur. Diğer aromatik ve hetero aromatik karbon atomları ise $\delta=148,22$ ppm ve $\delta=116,03$ ppm aralığında 13 sinyal vererek yapı ile tam uyum göstermektedir.

3.8. 2 Bileşiğinin Fenol İle Esterleşme Reaksiyonu

2 bileşiğinden 1 mmol alınarak kuru toluende çözüldü. 1/1 mol oranında fenol ve 2 damla piridin ilave edildi. CaCl₂'li kurutucu başlık altında 6 saat reflux edildi. Balon soğutulduktan sonra %12'lik HCl ile asitlendirildi. Kloroform ile madde organik faza geçirildi. Ayırma hunisiyle bu faz alınıp çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde üzerine etanol + su ilave edilerek kristallendirildi ve 7 bileşiği elde edildi. EN=112⁰C

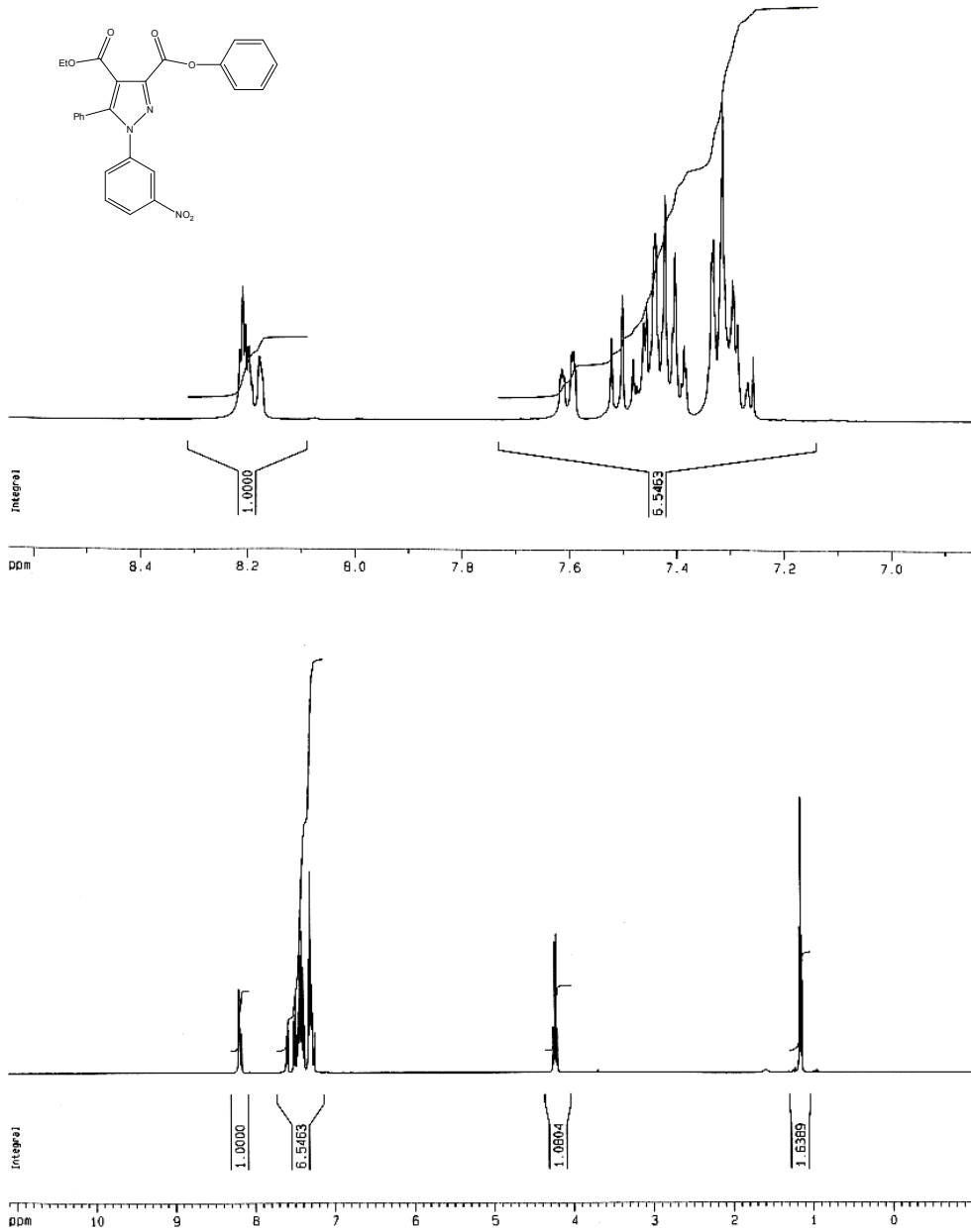


7



Şekil 3.14. (7) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.14.'de görülen 7 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3120-3062 cm^{-1} 'de görülen bant aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2986 cm^{-1} 'dekiler alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1766 cm^{-1} 'deki bantlar ise karbonil (C=O) gerilim titreşimlerini gösterirken, 1530-1485 cm^{-1} 'de görülen titreşimler ise aromatik iskelette bulunan (C=C) esnek titreşimlerine aittir.

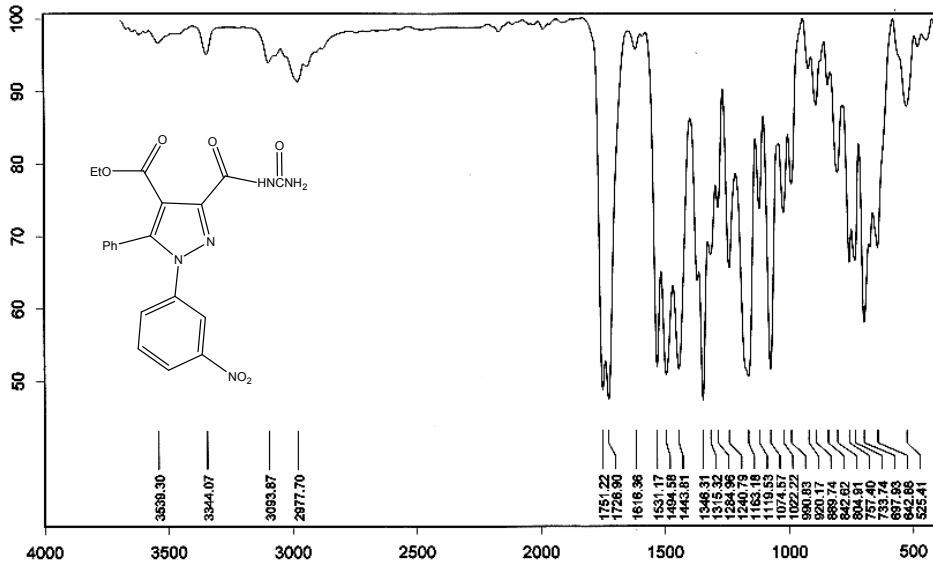
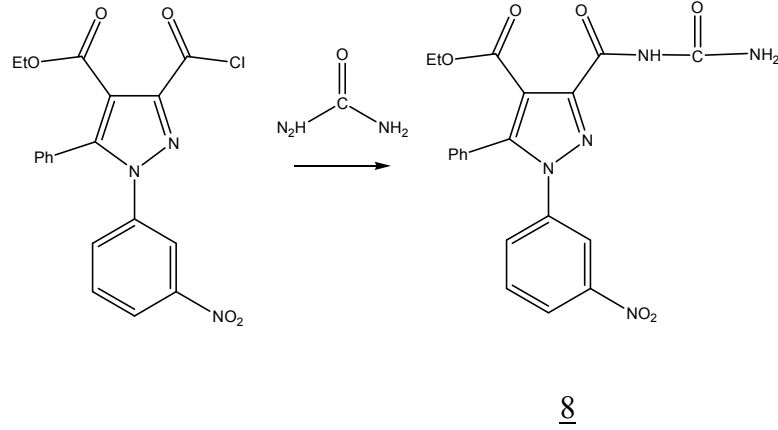


Şekil 3.15. (7) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

7 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumunda (şekil 3.15.) δ=1,17 ppm'de metilen (-CH₃) protonlarının pikleri görülür. δ = 4,2 ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) grubundaki protonlar pik verir. δ = 8,2 ppm'de -NO₂ grubunun bağlı olduğu aromatik halkada gruba komşu protonların rezonans sinyalleri gelirken, δ=7,2 ppm ile δ=7,6 ppm aralığında aromatik halkada bulunan diğer protonlar sinyal vererek yapının doğruluğunu destekler.

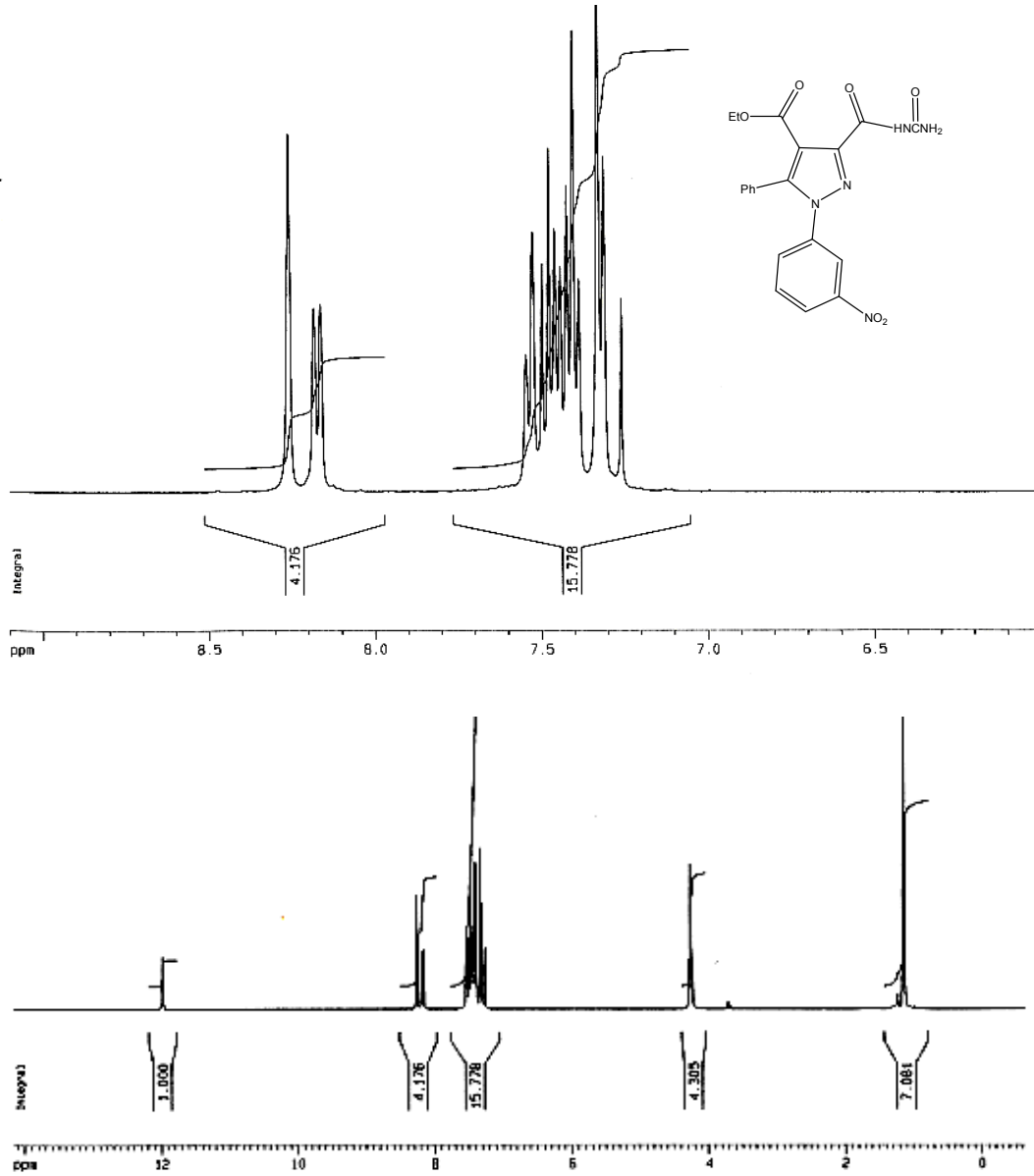
3.9. 2 Bileşiği İle Üre Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru ksilende çözüldü. Üzerine 1/1 mol oranında üre ilave edildi. CaCl₂' li kurutucu başlıklı geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldıktan sonra balon soğutuldu ve çözücüsü evaporatörden uzaklaştırıldı. Kalan bakiye etil alkolden kristallendirildi ve 8 bileşiği elde edildi. EN=142⁰C



Şekil 3.16. (8) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.16.'da görülen 8 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3539 cm⁻¹'de görülen bant (N-H) esnek titreşim bantları, 3093 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2977 cm⁻¹'dekiler alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1751 ve 1726 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 1531-1494 cm⁻¹'deki bantlar ise, aromatik halka titreşim iskelet bandına aittir.

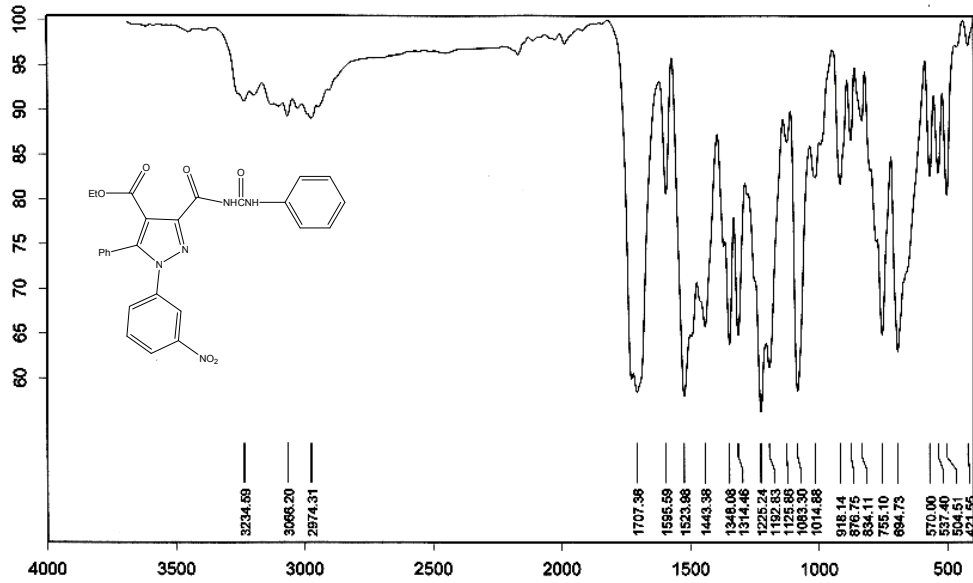
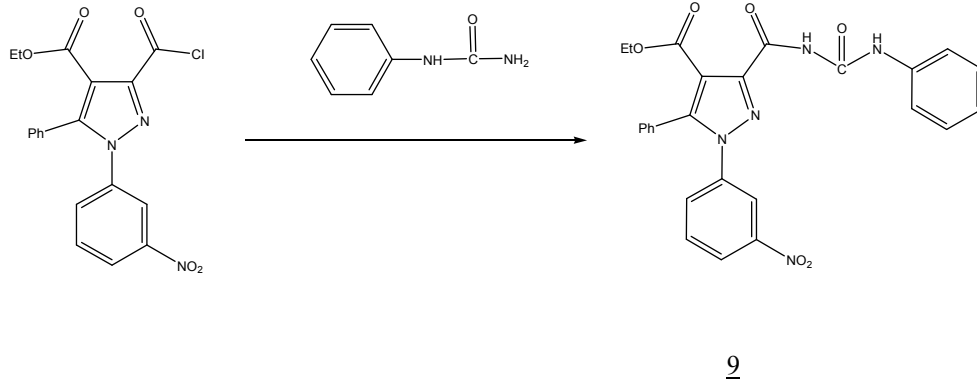


Şekil 3.17. (8) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

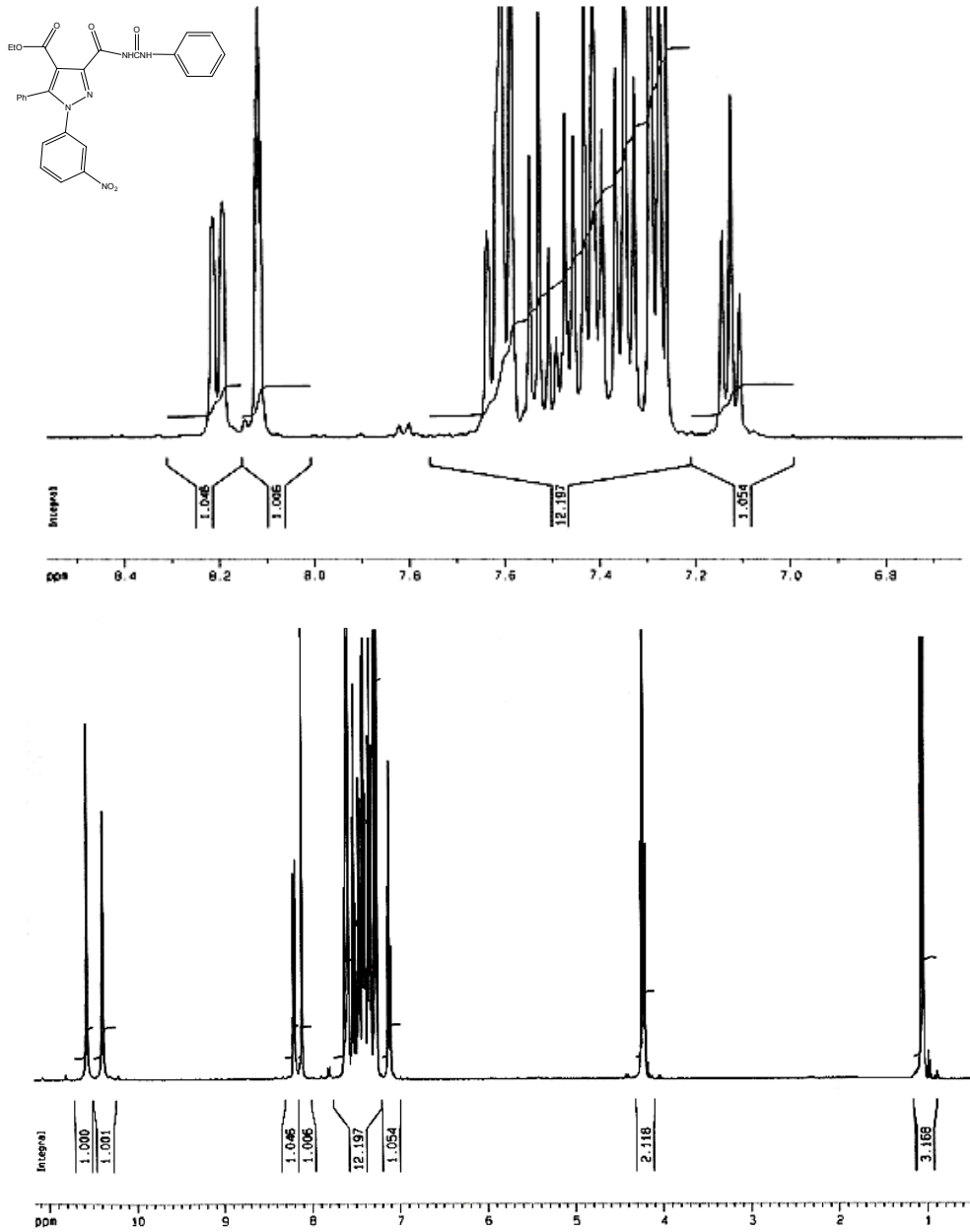
8 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.17.) δ=1,1 ppm'de metilen (-CH₃) protonları, δ=4,2 ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) protonları rezonans sinyalleri verir. δ=8,16 ppm ve δ=8,25 ppm'de gelen pikler -NH₂ protonları ve -NO₂'ye komşu aromatik halka protonlarına aittir. δ=7,25 ile δ=7,54 ppm arasında ise aromatik halkadaki diğer protonların rezonans sinyalleri görülür. δ=11,9 ppm'de iki keton grubu arasında kalan -NH protonları pik vererek yapının doğruluğunu destekler.

3.10. 2 Bileşiğinin Fenilüre İle Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru ksilende çözüldü. Üzerine 1/1 mol oranında fenilüre ilave edildi. CaCl₂'li kurutucu başlıklı geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Reaksiyonun tamamlandığına kanaat getirildiğinde balon soğutuldu ve çözücüsü evaporatörden uzaklaştırıldı. Kalan bakiye etil alkolden kristallendirilerek 9 bileşiği elde edildi. EN=155⁰C

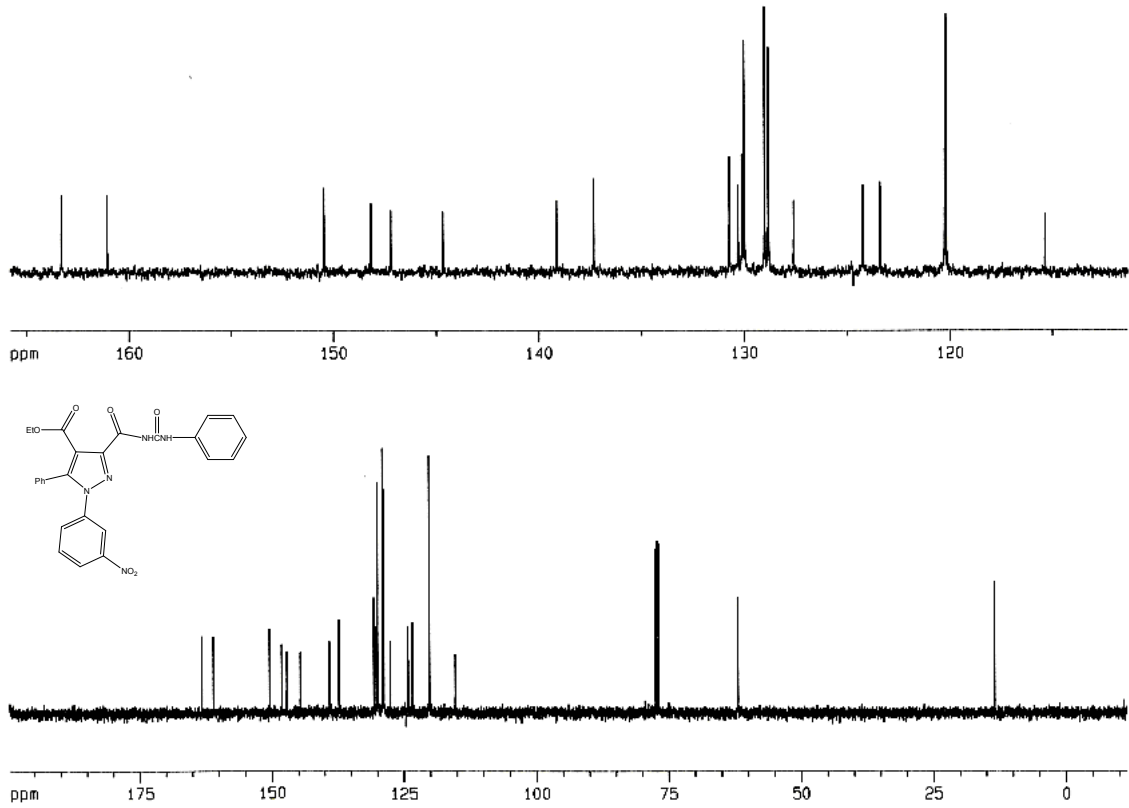


Şekil 3.18.'de görülen 9 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3234 cm⁻¹'de görülen bant (N-H) grubu esnek titreşim bantları, 3066 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2974 cm⁻¹'de gelen sinyaller alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1707 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) gerilim titreşimlerinden 1523-1443 cm⁻¹'deki bandlar ise aromatik halka titreşim iskelet bantlarıdır.



Şekil 3.19. (9) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

9 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında; (şekil 3.19.) $\delta=1,2$ ppm'de metilen (-CH₃) protonları ve $\delta=4,2$ ppm'de oksijene bağlı (-O-CH₂) protonlarının rezonans sinyalleri gözlenmektedir. $\delta=8,1$ ppm ve $\delta=8,2$ ppm'de gözlenen sinyaller aromatik halkadaki -NO₂ grubuna komşu protonlara aittir. $\delta=7,2$ ppm ve $\delta=7,6$ ppm aralığında ise diğer aromatik protonlar rezonans olmaktadır. $\delta=10,3$ ppm'de fenil grubuna komşu -NH- protonları $\delta=10,5$ ppm'de ise iki keton grubu arasında kalan -NH- grubu protonları rezonans olarak yapıyı doğrular.

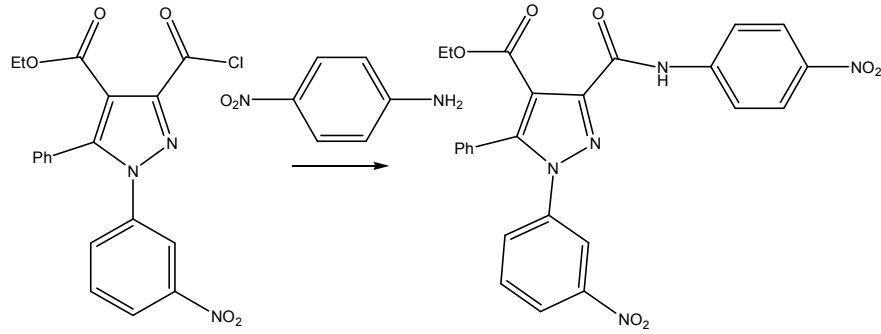


Şekil 3.20. (9) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

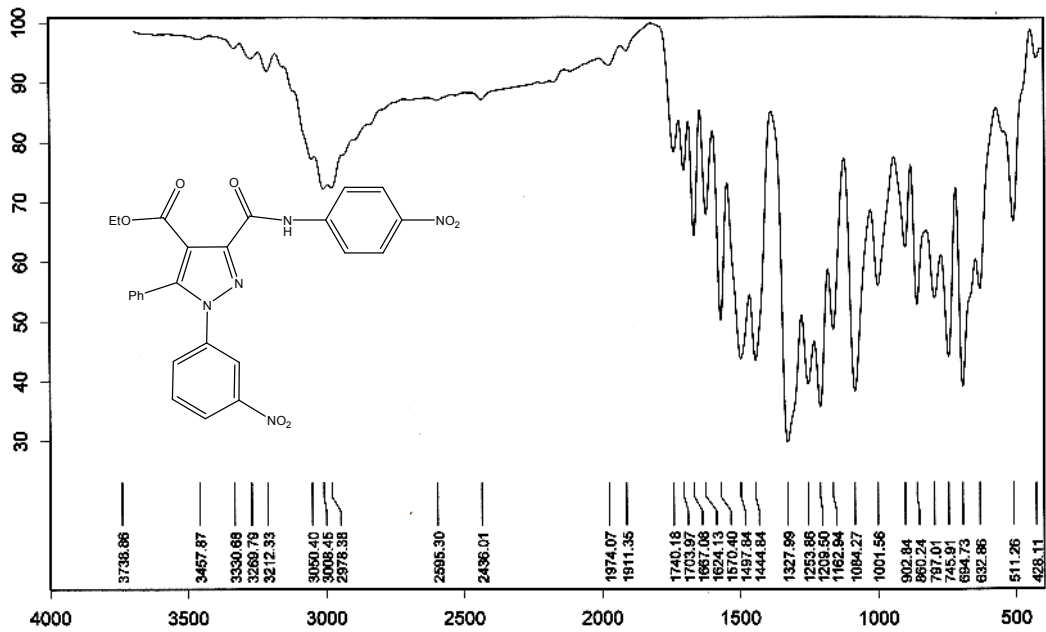
9 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹³C-NMR spektrumunda (şekil 3.20) gözlenen 22 sinyal yapı tam bir uyum içindedir. $\delta=13,56$ ppm'de görülen sinyal metil (-CH₃) karbonuna, $\delta=61,98$ ppm'de görülen sinyal ise metilen (-CH₂-) karbonuna aittir. $\delta=163,29$ ppm'de ester karbonili, $\delta=161,06$ ppm'de amit karbonili, $\delta=150,46$ ppm'de ise üre karbonil karbonunun sinyalleri gözlenmektedir. $\delta=115,35-148,17$ ppm aralığında gözlenen toplam 17 sinyal ise molekülde bulunan diğer aromatik karbon atomlarına aittir.

3.11. 2 Bileşiğinin P-Nitroanilin İle Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru THF'de çözüldü. Üzerine ½ mol oranında p-nitro anilin ilave edildi. CaCl₂ kurucu başlıklı geri soğutucu başlık altında 4 saat reflux edildi. TLC ile kontrol edilerek reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldıktan sonra balon soğutulurak çözücüsü evedaratörden uzaklaştırıldı. Kalan bakiye toluenden kristallendirilerek 10 bileşiği elde edildi. EN=223⁰C

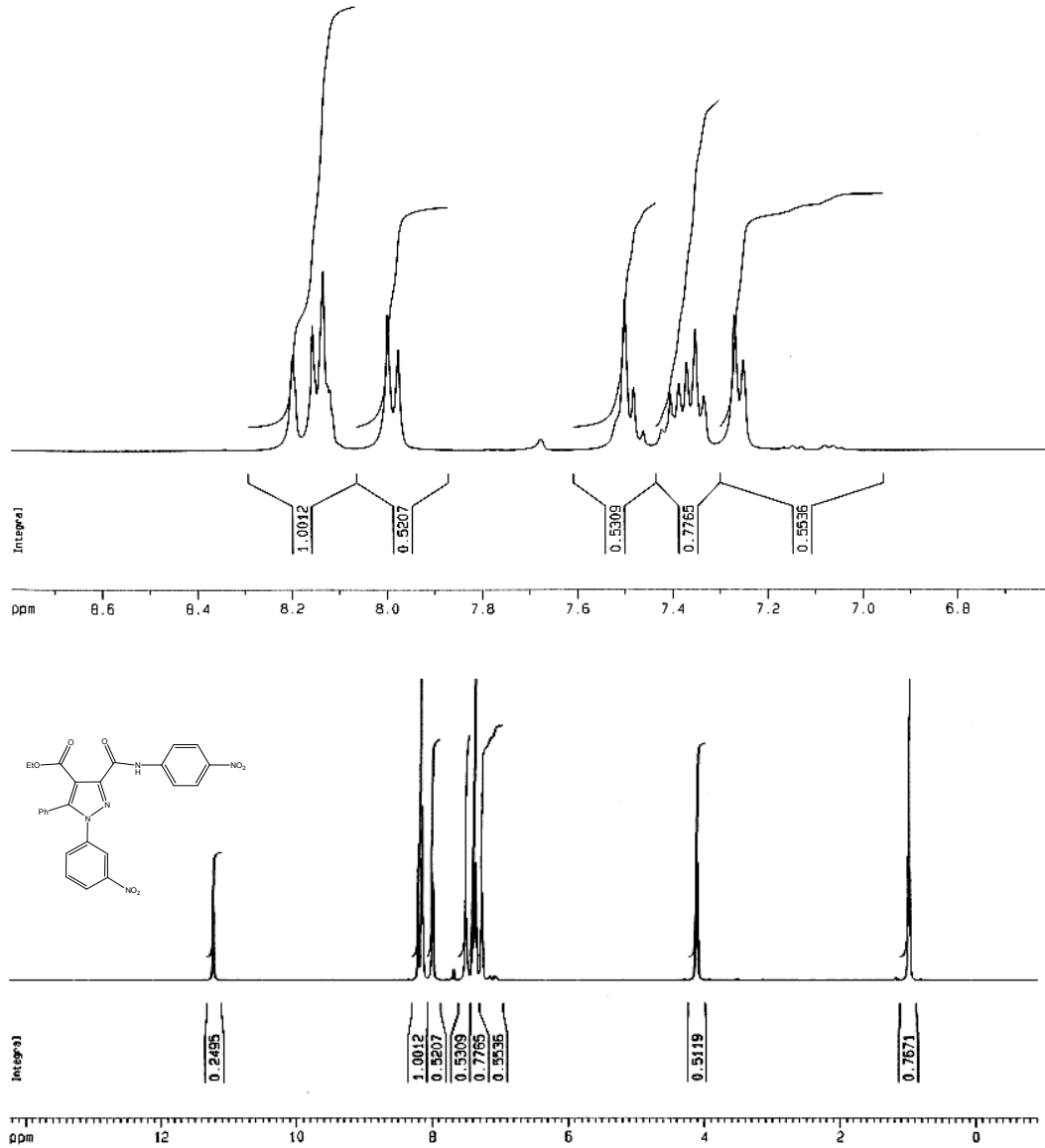


10



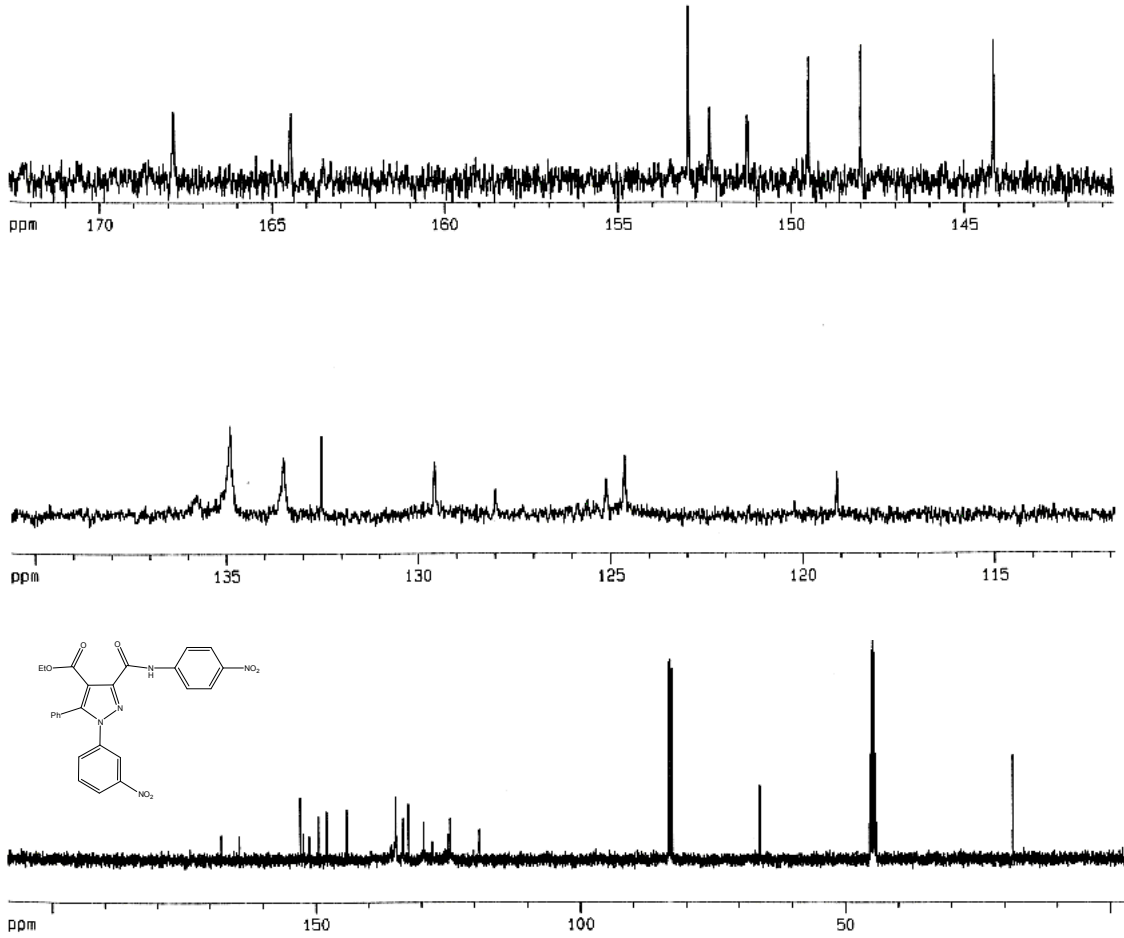
Şekil 3.21. (10) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.21.'de görülen 10 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3330-3212 cm⁻¹'de görülen titreşimler (N-H) grubundan, 3050 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 3008 ve 2978 cm⁻¹'deki bantlar alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1703 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimlerinden, 1570 cm⁻¹'deki titreşimler ise iskelet yapıda bulunan (C=C) bağlara aittir.



Şekil 3.22. (10) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

10 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (şekil 3.22.) incelendiğinde $\delta=0,97$ ppm'de metil (-CH₃) protonlarının, $\delta=4,1$ ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) protonlarının sinyalleri rezonans olur. $\delta=8,13$ ppm'de aromatik halkaya bağlı olan -NO₂ grubuna komşu protonların sinyalleri görülürken $\delta=7,3$ ppm ile $\delta=7,9$ ppm arasında aromatik halkada yer alan diğer protonların pikleri görülür. $\delta=11,2$ ppm'de -NH- grubundaki protonun sinyali gelerek yapının doğruluğu desteklenir.

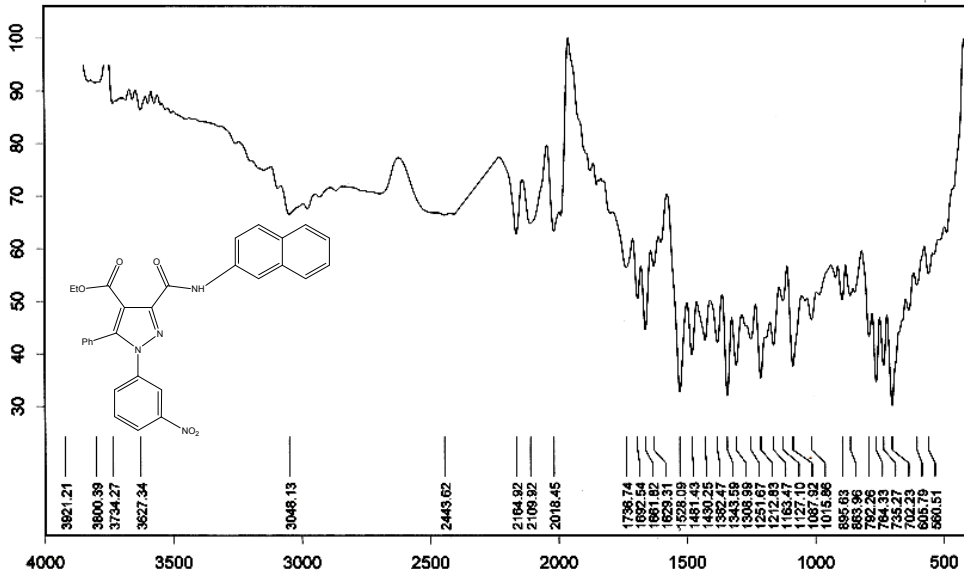
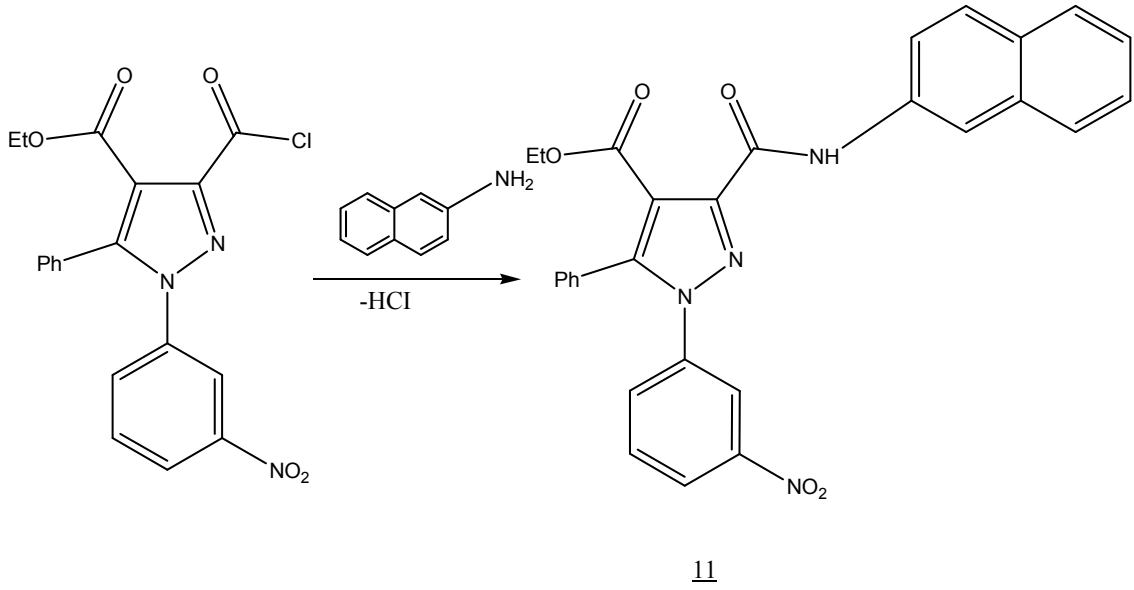


Şekil 3.23. (10) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

10 bileşiğinin ¹³C- NMR spektrumu (şekil 3.23.) incelendiğinde $\delta=18,44$ ppm'de etoksi grubunda bulunan metil (-CH₃) karbonu, $\delta=66,12$ ppm'de ise aynı gruptaki metilen (-CH₂-) karbonunun sinyalleri görülür. $\delta=124,63$ ppm ve $\delta=147,99$ ppm aralığında aromatik halkalardaki karbonlara ait 17 tane sinyal rezonans olur. $\delta=149,5$ ppm ve $\delta=154,97$ ppm'de gelen pikler karbonil karbonlarını işaret ederek molekül yapısının doğruluğunu destekler.

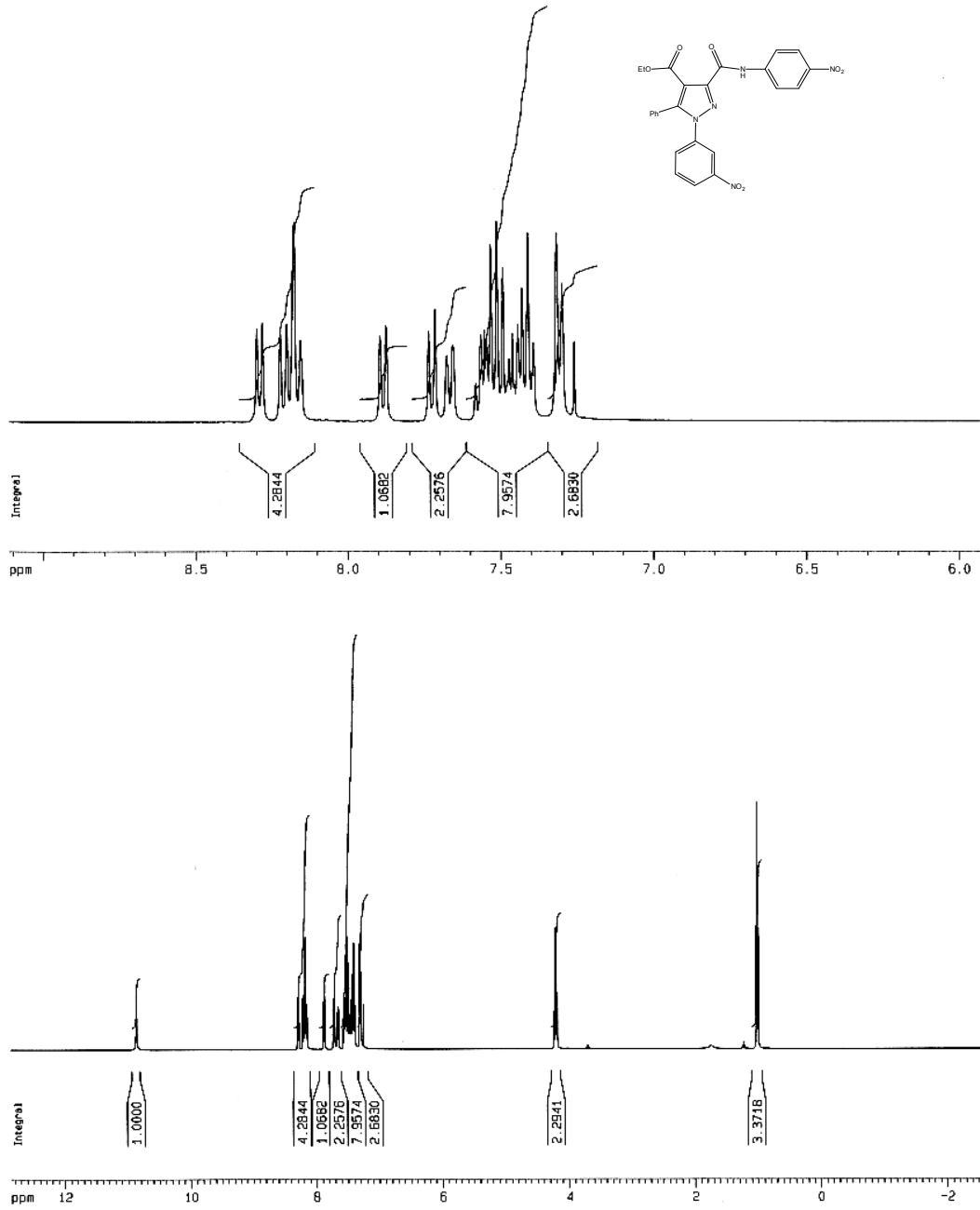
3.12. 2 Bileşiğinin α -Naftil Amin İle Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru THF'de çözüldü. Üzerine ½ mol oranında α naftil amin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek tamamlandığı anlaşıldıktan sonra balon soğutuldu ve çözücüsü evedaratörden uzaklaştırıldı. Kalan bakiye etanolden kristallere 11 bileşiği elde edildi. EN=186⁰C



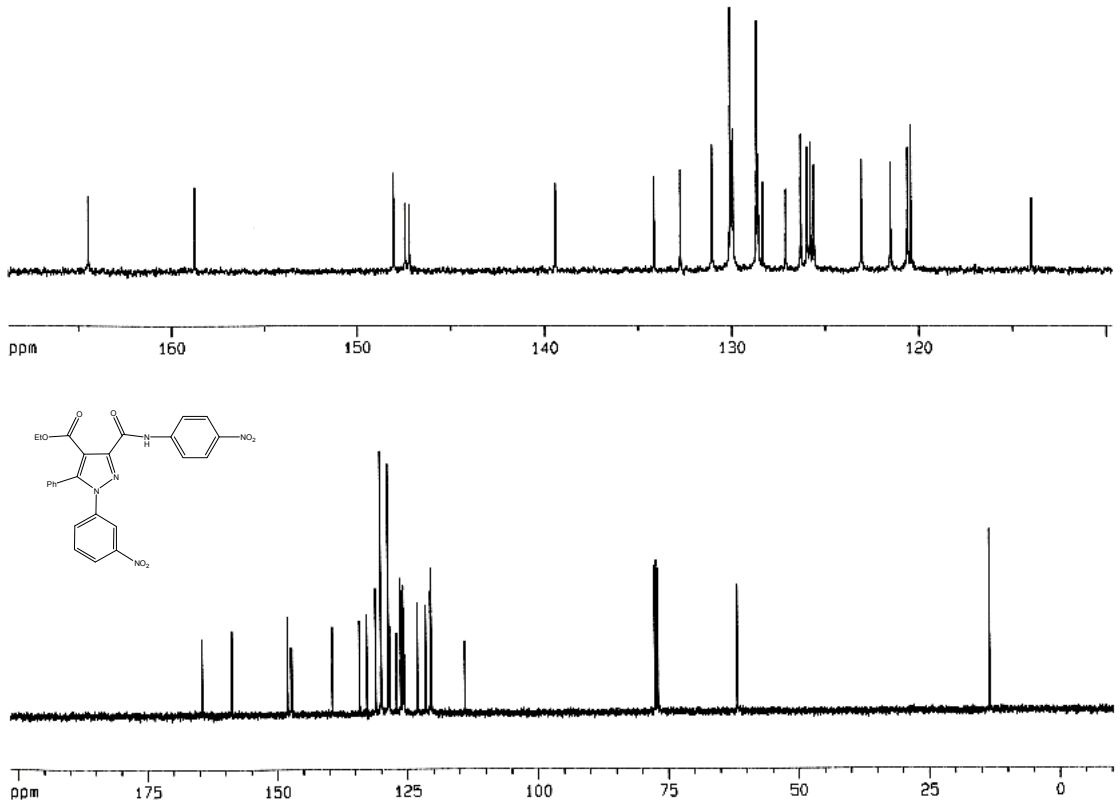
Şekil 3.24. (11) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.24.'de 11 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3627 cm⁻¹'de görülen bant (N-H) grubu esnek titreşim bantları, 3048 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1736 ve 1692 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) gruplarına ait gerilim titreşimleridir.



Şekil 3.25. (11) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

11 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna (şekil 3.25.) bakıldığında $\delta=1,1$ ppm'de metil (-CH₃) protonlarının, $\delta=4,28$ ppm'de oksijene bağlı metilen (-O-CH₂) protonlarının sinyalleri rezonans olur. $\delta=7,3$ ppm ve $\delta=8,2$ ppm aralığında aromatik halkalarda bulunan protonların pikleri görülür. $\delta=10,87$ ppm'de ise amit (-NH) protonu sinyali gelerek yapı doğrulanır.

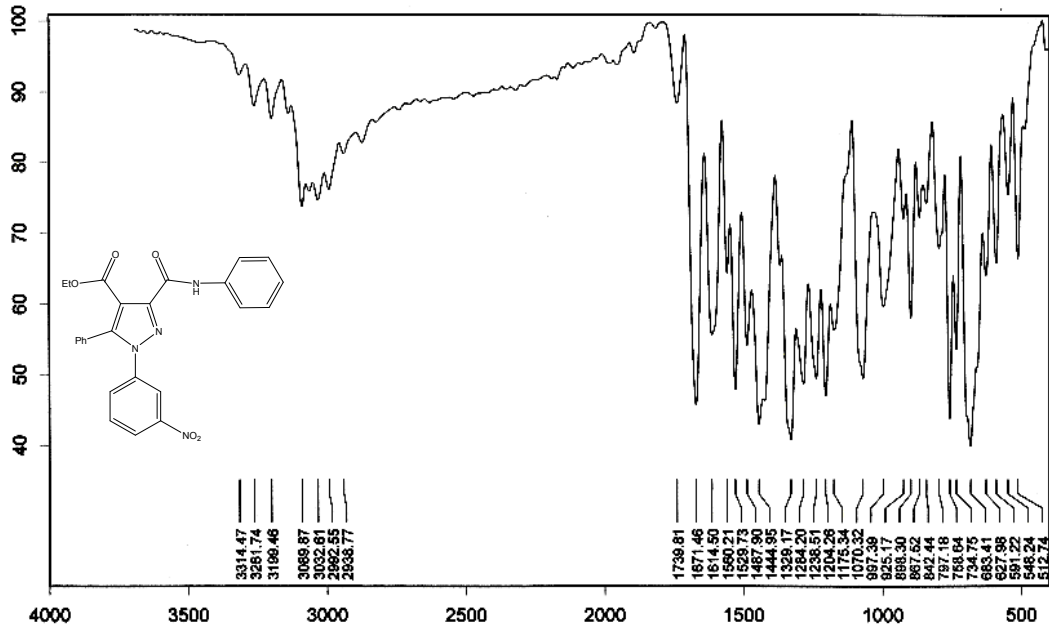
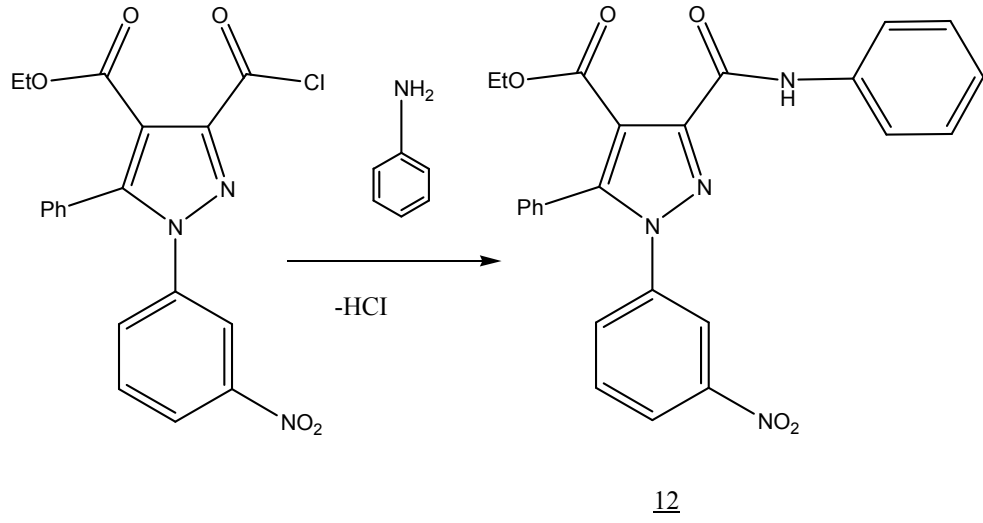


Şekil 3.26. (11) Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrum (CDCl₃)

11 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumuna (şekil 3.26.) bakıldığında $\delta=13,48$ ppm'de etoksi grubundaki metil karbonuna ait pikler görülür. $\delta=61,79$ ppm'de etin grubu (-CH₂) karbonuna ait sinyal gelir. $\delta=113,99$ ppm ve $\delta=148,05$ ppm aralığında gelen 23 tane sinyal aromatik halkadaki karbonlara ait olup yapı ile tam bir uyum içindedir. $\delta=164,47$ ppm ve $\delta=158,75$ ppm'de ester ve amit karbonilerini gösteren sinyaller gelen molekülün doğruluğu desteklenir.

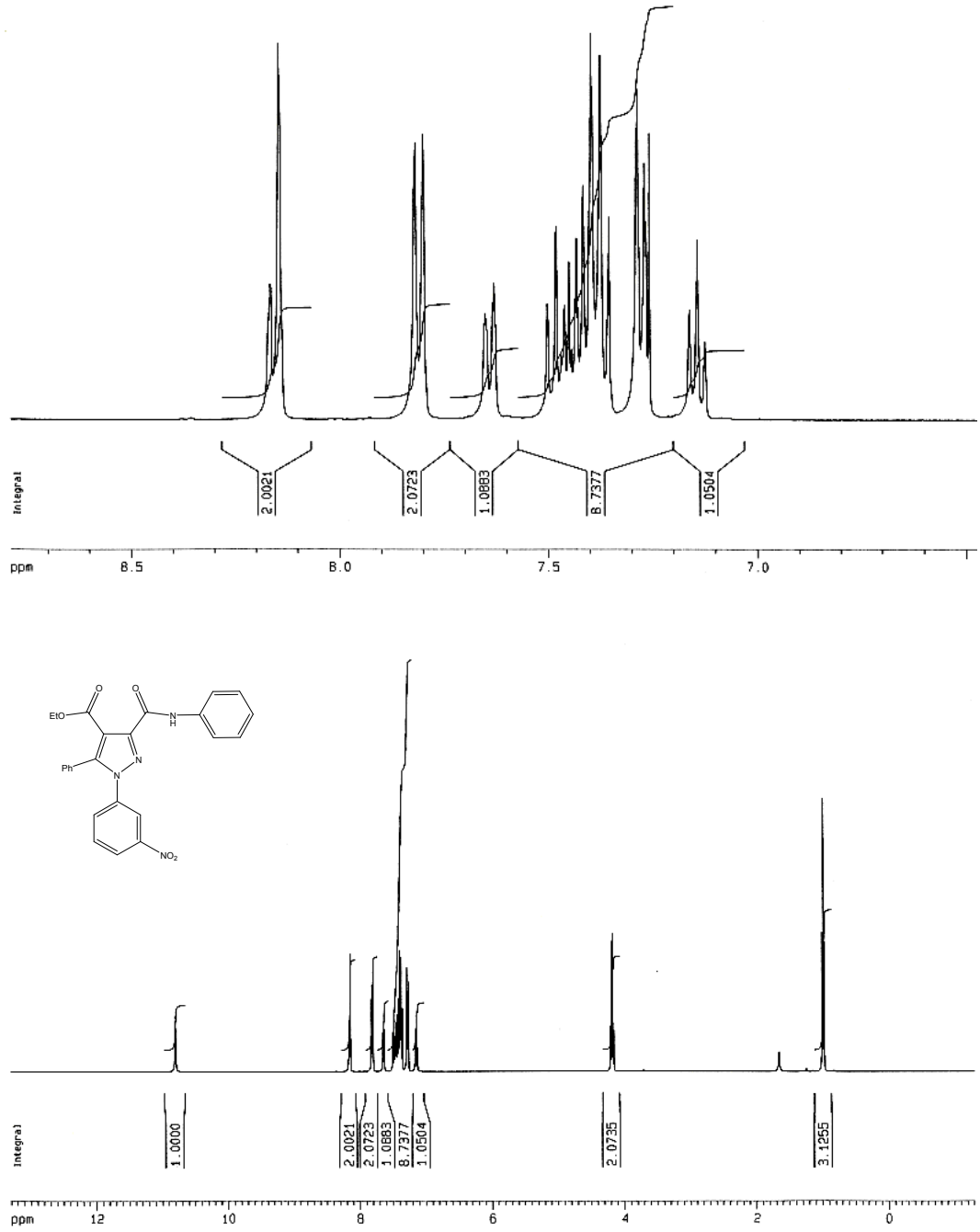
3.13. 2 Bileşiğinin Anilin İle Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru toluende çözüldü. ½ mol oranında anilin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 4 saat reflux edildi. Reaksiyonun tamamlandığına kanaat getirildiğinde balon soğutuldu ve %12'lik HCl ile asitlendirildi. Asidik ortamda çöken kristaller süzülerek alındı ve etanolden kristallendirilerek 12 bileşiği elde edildi. EN=165⁰C



Şekil 3.27. (12) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.27.'de 12 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3314 cm⁻¹'de görülen bant (N-H) esnek titreşim bantlarından, 3089 cm⁻¹'de görülen sinyal aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2938 cm⁻¹'deki bantlar ise alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1739 ve 1671 cm⁻¹'deki bantlar karbonil (C=O) grupları gerilim titreşimlerinden, 1614 cm⁻¹ bant C=N grubunu, 1529, 1444 deki bantlar aromatik iskelette bulunan (C=C) bağların esnek titreşimlerine aittir.

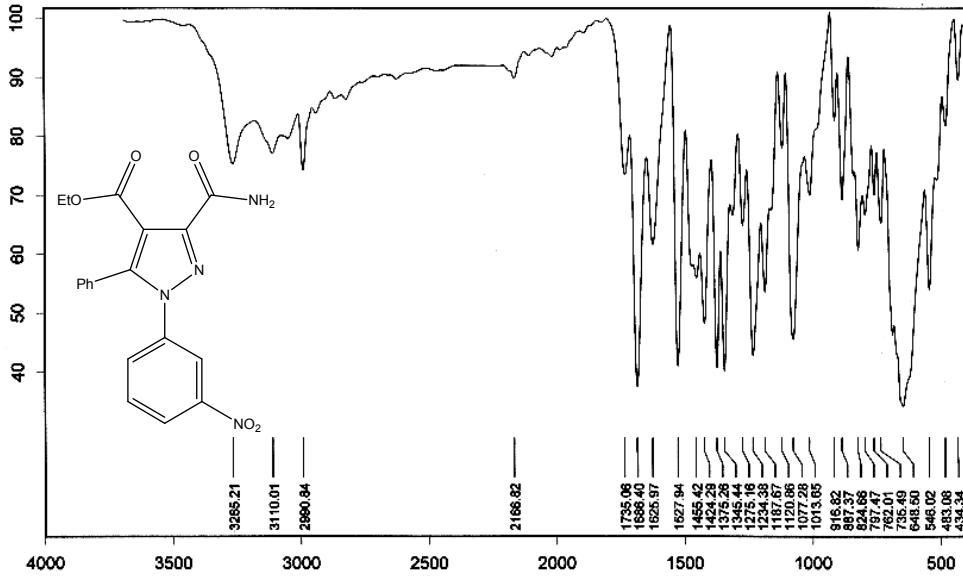
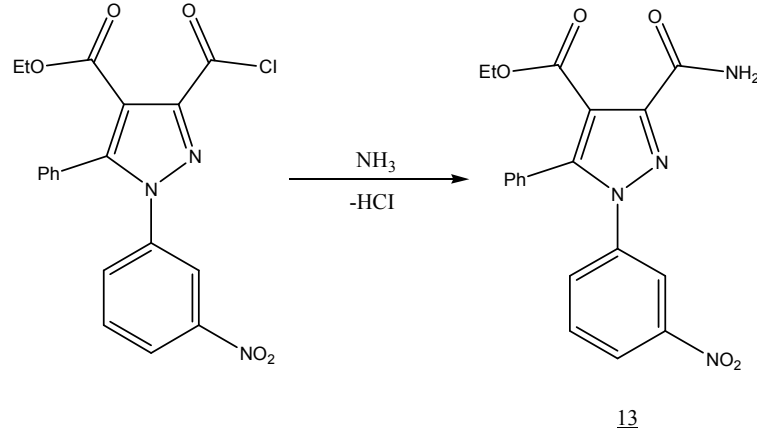


Şekil 3.28. (12) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

12 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumuna (şekil 3.28.) bakıldığında $\delta=0,9$ ppm'de metil (-CH₃) protonları, $\delta=4,1$ ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) protonları sinyal verir. $\delta=7,1$ ppm ile $\delta=8,14$ ppm aralığında aromatik halkalarda bulunan protonların pikleri gelir. $\delta=10,6$ ppm'de aromatik halkaya bağlı amit (-NH-) protonu sinyal vererek yapının doğruluğunu destekler.

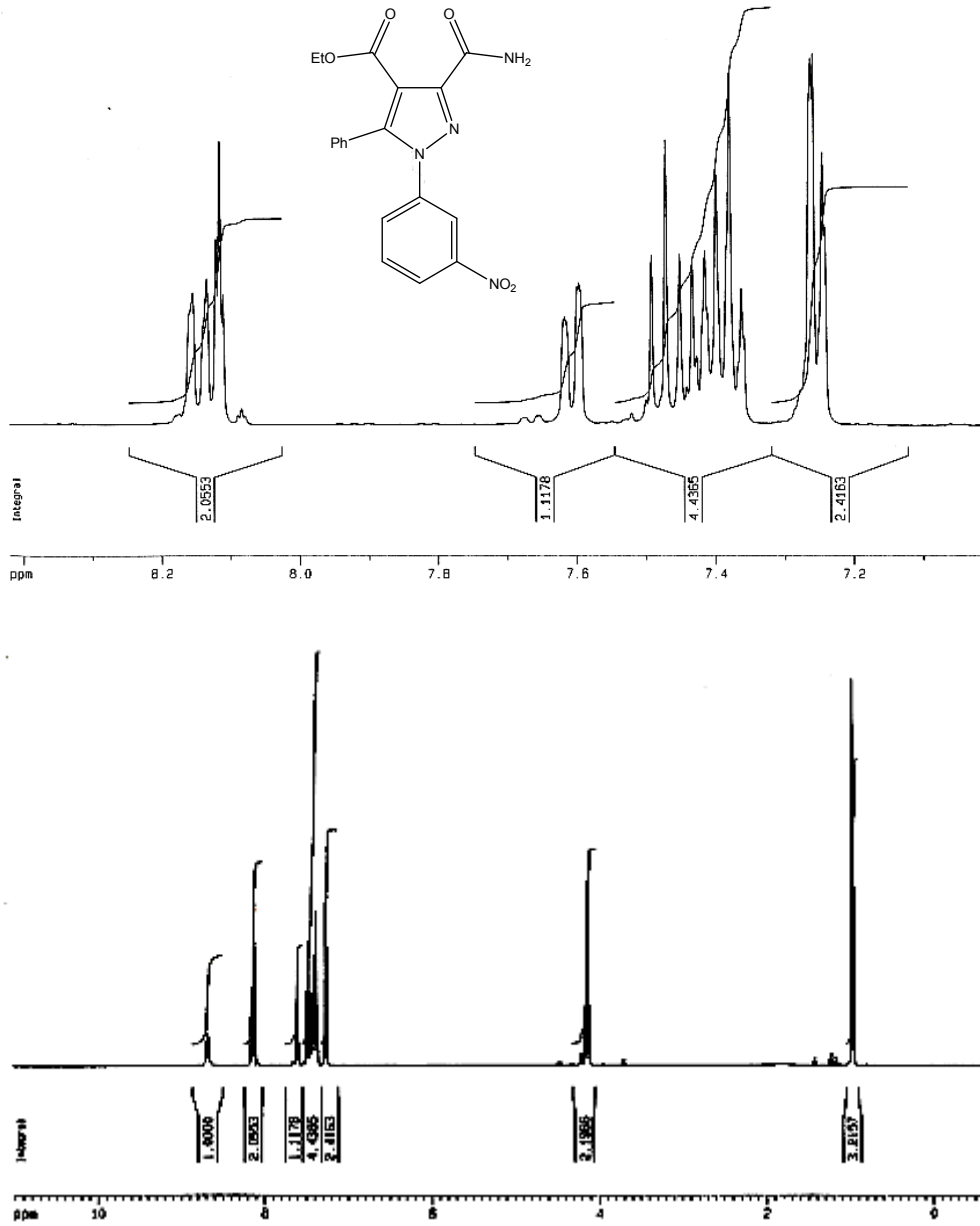
3.14. 2 Bileşiğinin Amonyak İle Reaksiyonu

1 mmol 2 bileşiği kuru toluende çözüldü. Ortamın sıcaklığı 0°C olarak ayarlandı. Üzerine 1/2 mol oranında amonyak katıldı. Aynı soğuk ortamda 1saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan bu ürün etanolden kristallendirilerek 13 bileşiği elde edildi. EN=156°C



Şekil 3.29. (13) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.29.'da 13 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 3265 cm⁻¹'de görülen bant (N-H) esnek titreşim bantları, 3110 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2990 cm⁻¹'dekiler alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1735 ve 1686 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1625 cm⁻¹'deki sinyaller aromatik halkaya ait (C=C) çift bağların gerilme titreşimleridir.

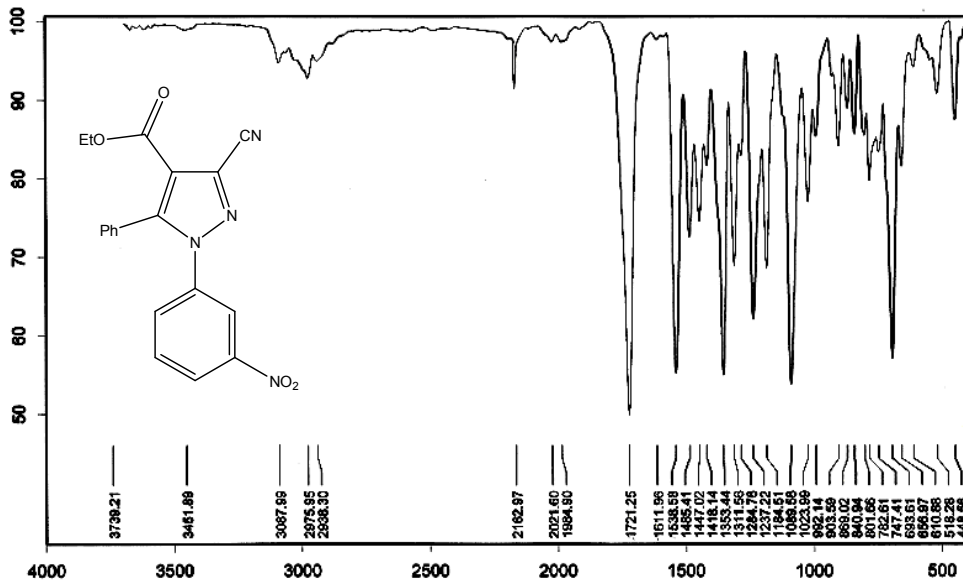
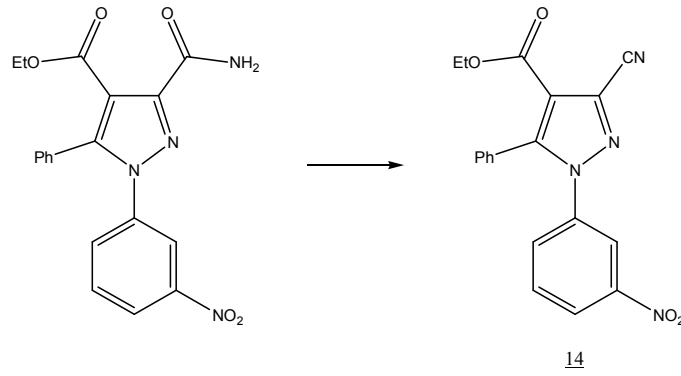


Şekil 3.30. (13) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

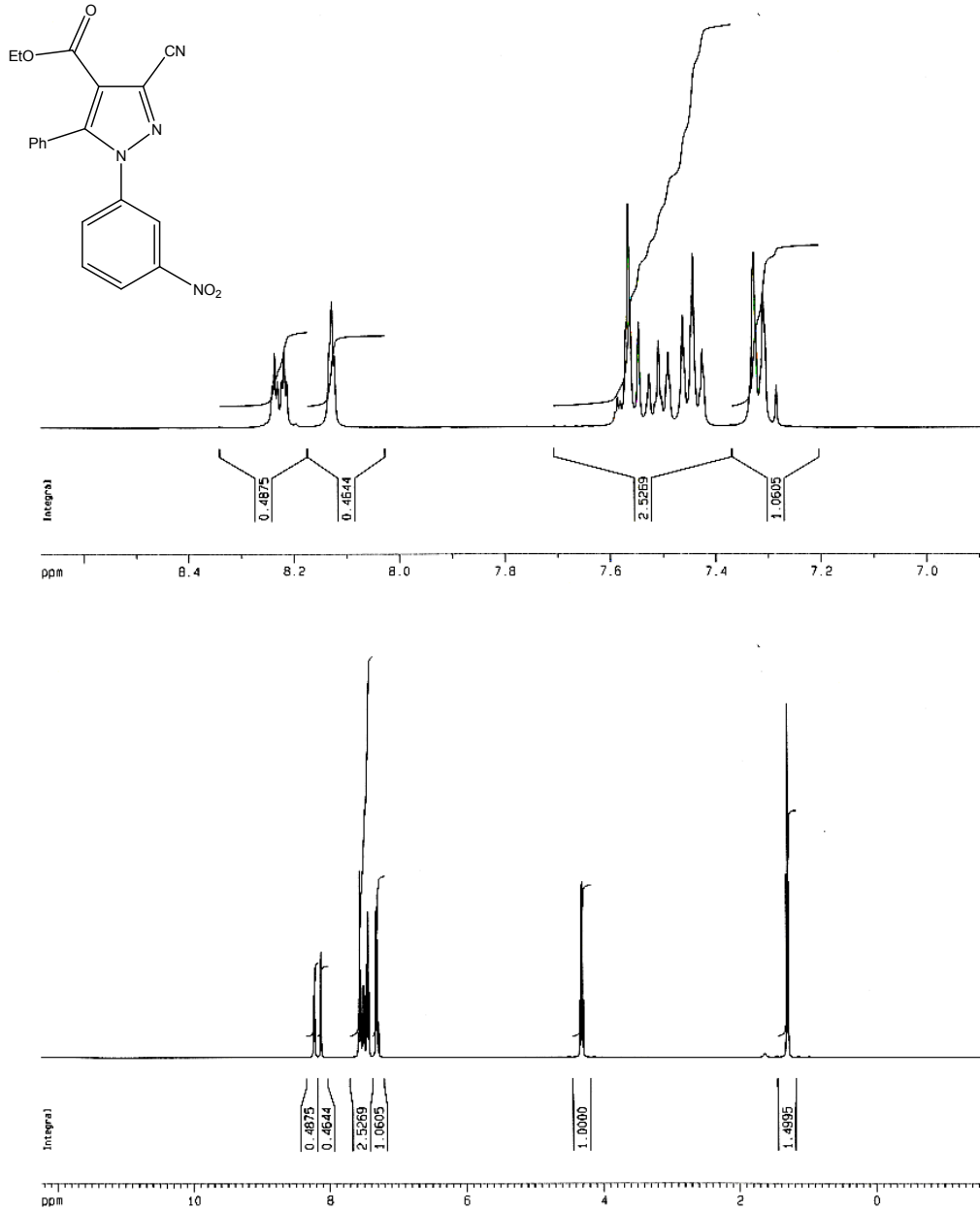
13 bileşiğinin CDCl₃'de alınmış ¹H-NMR spektrumu (şekil 3.30.) incelendiğinde $\delta=0,97$ ppm'de metil (-CH₃) protonlarının pikleri gelir. $\delta=4,14$ ppm'de oksijene bağlı (-OCH₂) protonları sinyal verir. $\delta=8,6$ ppm'deki pikler -NH₂ amit grubunun protonlarına aittir. $\delta=7,2$ ppm ile $\delta=7,6$ ppm arasında gelen sinyaller ise aromatik halkada bulunan diğer protonların varlığını doğrular. $\delta=8,1$ ppm'de -NO₂ grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki gruba komşu protonlar rezonans olarak yapının doğruluğunu destekler.

3.15. 13 Bileşiğinin Nitril Eldesi

1 mmol 13 bileşiğinden alınarak, buz üzerinde 0⁰C'ye soğutulmuş dimetil formamit ve tiyonil klorür (DMF+SOCl₂) karışımı üzerine ilave edildi. Aynı sıcaklıkta yaklaşık 2 saat magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karıştırma işlemine oda sıcaklığında bir gece devam edildi. Karışımın üzerine bir miktar buzlu su ilave edilerek çöken madde süzülerek alındı. Etanolden kristallendirilerek 14 bileşiği elde edildi. EN=117⁰C

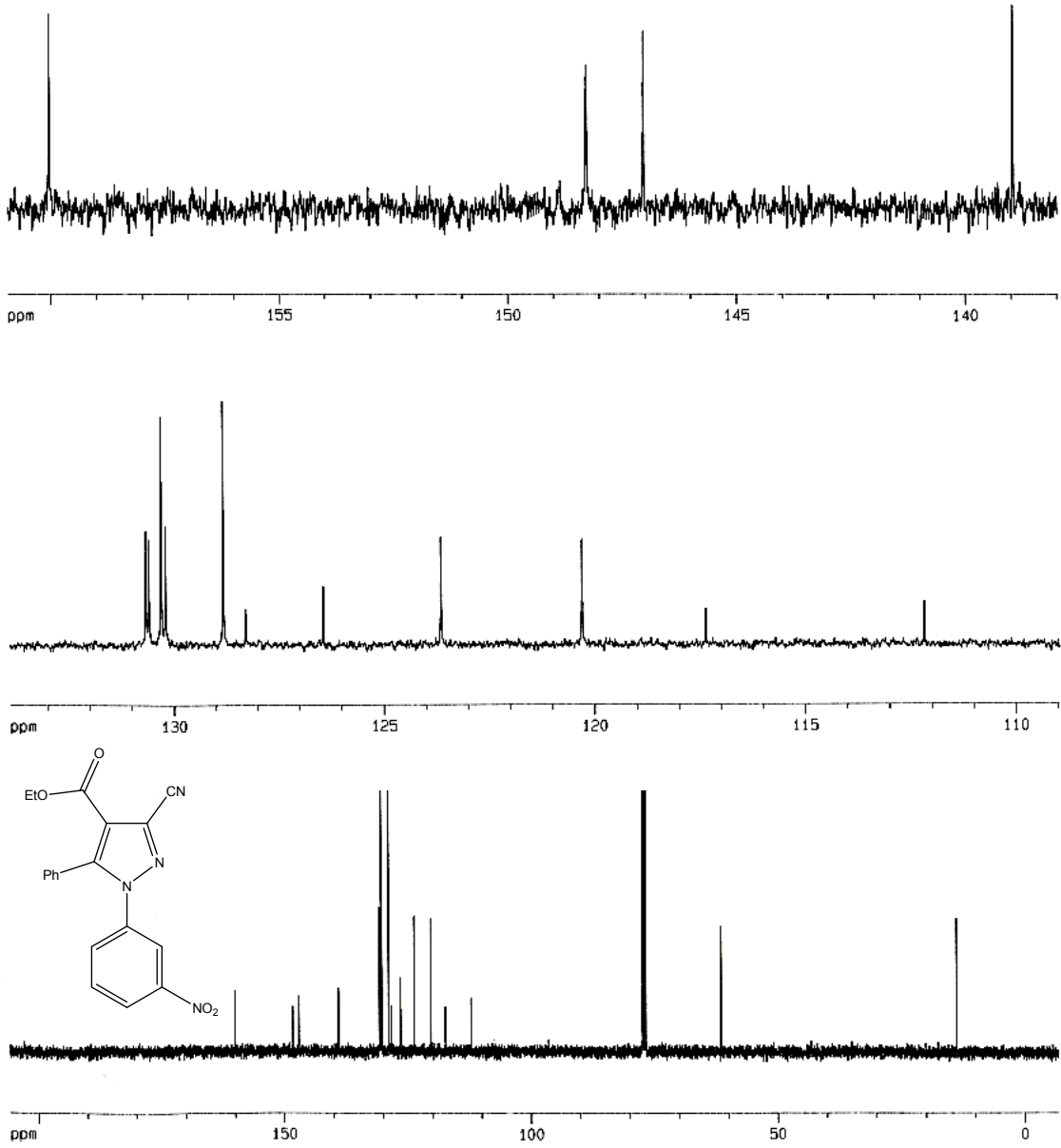


Şekil 3.31.'de 14 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında , 3087 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2975 cm⁻¹'dekiler alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2162 cm⁻¹'de görülen bant (-C≡N) esnek titreşimleri, 1721 cm⁻¹'deki bantlar ise karbonil (C=O) esnek titreşimlerinden, 1538 ve 1485 cm⁻¹'de aromatik halkada bulunan (C=C) esnek titreşimleri gözlenmektedir.



Şekil 3.32. (14) Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃)

14 bileşiğinin CDCl₃'de ¹H-NMR spektrumu (şekil 3.32.) incelendiğinde $\delta=1,3$ ppm'de metil (-CH₃) protonlarına ait sinyaller görülür. $\delta=4,3$ ppm'de oksijene bağlı metilenik (-OCH₂) protonlarının rezonans sinyalleri gelir. $\delta=8,2$ ppm'de -NO₂ grubunun bağlı olduğu aromatik halkada gruba komşu protonların pikleri görülür. $\delta=7,2$ ppm ile $\delta=8,1$ ppm arası aromatik halkada bulunan diğer protonların sinyalleri yapının doğruluğunu destekler.

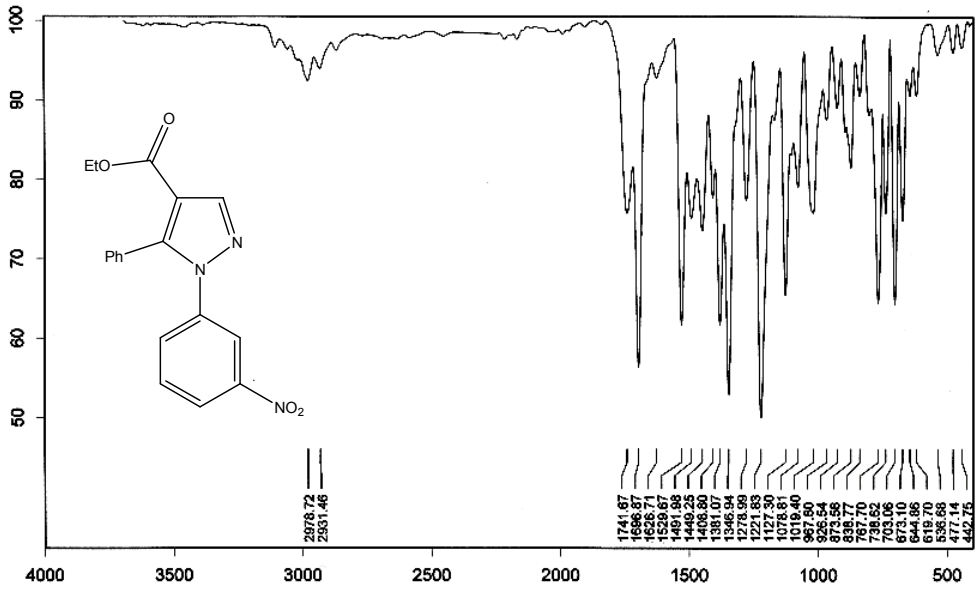
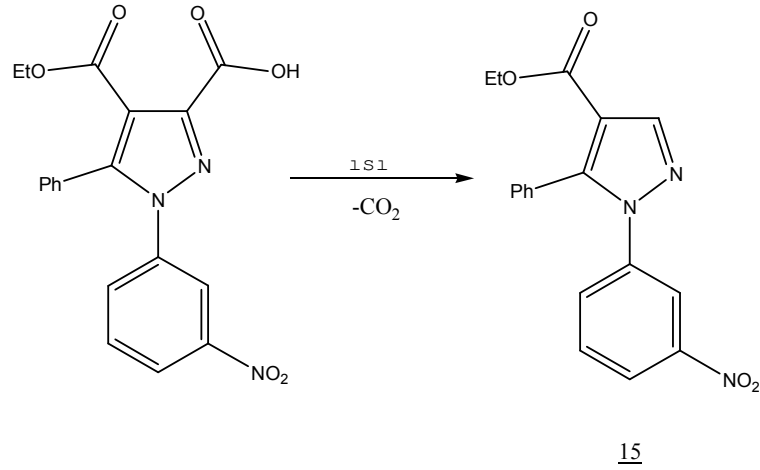


Şekil 3.33. (14) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3)

14 bileşiğinin CDCl_3 'de alınmış ^{13}C -NMR spektrumu (şekil 3.33.) incelendiğinde $\delta=13,84$ ppm'de etoksi grubundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonuna aittir. $\delta=61,52$ ppm'deki sinyaller ise aynı gruptaki metilen ($-\text{CH}_2-$) karbonunu gösterir. $\delta=112,17$ ppm'de $-\text{C} \equiv \text{N}$ grubundaki karbon görülür. $\delta=117,36$ ppm ve $\delta=148,28$ ppm arası gelen 13 tane rezonans sinyali aromatik halkada bulunan karbonların varlığını doğrular. $\delta=160,04$ ppm'de gelen pik ise karbonil karbonunu göstererek yapıyı doğrular.

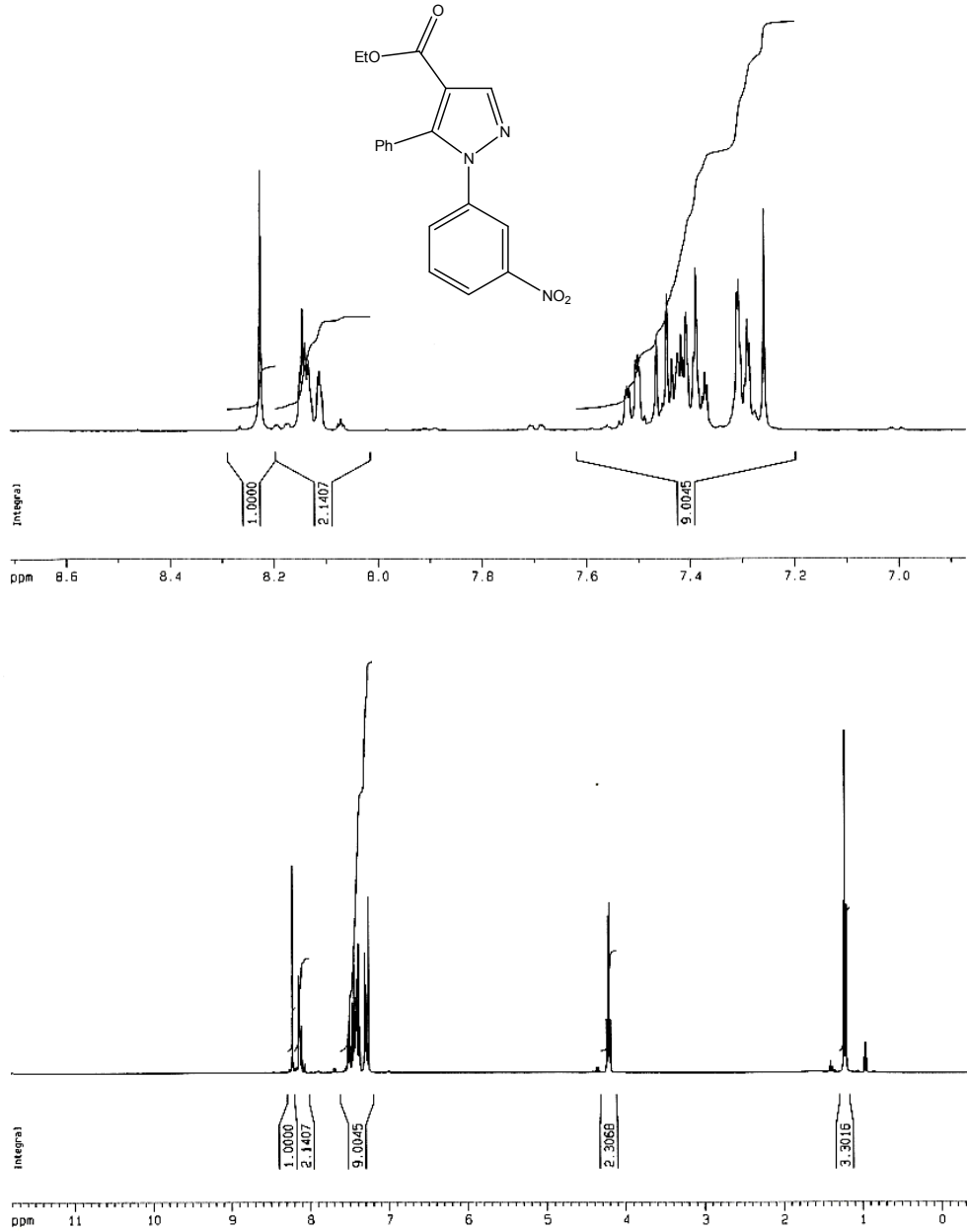
3.16. 1 Bileşiğinin Dekarboksilasyonu

1 mmol 1 bileşiği alınarak bir balon içerisine kondu ve yağ banyosunda 200⁰C sıcaklığa kadar ısıtıldı. CO₂ gazı çıkışı tamamlandığına kanaat getirildiğinde reaksiyon sonlandırıldı ve kalan bakiye etanol + su karışımında kristallendirildi. EN=105⁰C



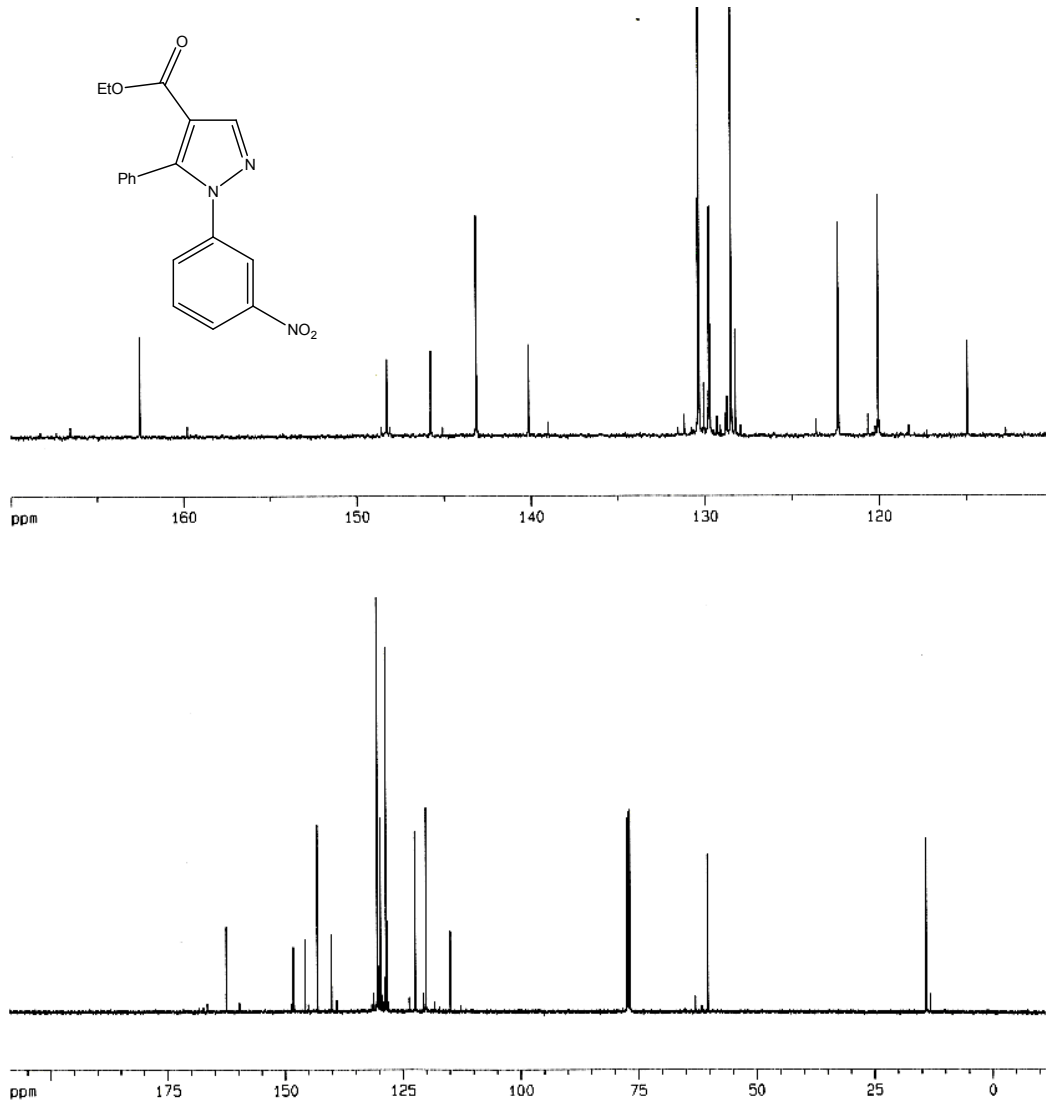
Şekil 3.34. (15) Bileşiğinin IR Spektrumu

Şekil 3.34.'de görülen 15 bileşiğinin IR spektrumuna bakıldığında 2978 cm⁻¹'de görülen aromatik halka (C-H) gerilme titreşimlerinden, 2931 cm⁻¹'dekiler alifatik (C-H) esnek titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1741 cm⁻¹'deki bant ise karbonil (C=O), 1529-1449 cm⁻¹'de ise aromatik halka iskelet (C=C) gerilim titreşimleri gözlenmektedir.



Şekil 3.35. (**15**) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (CDCl_3)

15 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (şekil 3.35.) incelendiğinde $\delta=1,2$ ppm'de metil ($-\text{CH}_3$) protonlarının, $\delta=4,2$ ppm'de oksijene komşu metilenik ($-\text{OCH}_2$) protonlarının sinyalleri rezonans olur. $\delta=8,13$ ppm'de $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu aromatik halkada gruba komşu protonların sinyalleri gelirken $\delta=7,2$ ppm ve $\delta=7,5$ ppm arasında aromatik halkalarda bulunan diğer protonların pikleri yapının doğruluğunu destekler.



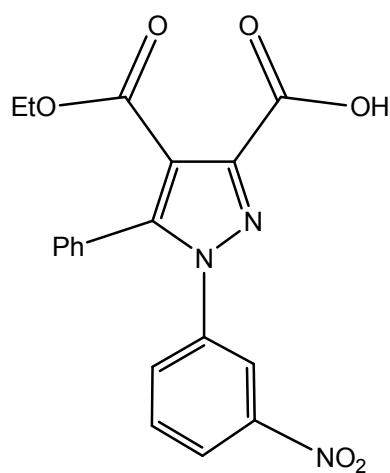
Şekil 3.36. (15) Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrum (CDCl_3)

15 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumuna (şekil 3.36.) bakıldığında $\delta = 14,1$ ppm'de gelen sinyaller etoksi grubunda bulunan metil ($-\text{CH}_3$) karbonunu işaret ederken, $\delta = 60,33$ ppm'de gelen sinyaller aynı grubun oksijene bağlı metilen ($-\text{OCH}_2$) karbonlarının varlığını doğrular. $\delta = 114,94$ ppm'de $-\text{NO}_2$ grubunun bağlı olduğu aromatik halkada gruba komşu karbonların pikleri görülür. $\delta = 120,03$ ppm'de keton grubuna komşu aromatik halkadaki karbon piki gelir. $\delta = 122,3$ ppm ve $\delta = 148,2$ ppm arasında aromatik halkadaki diğer karbonlara ait 13 tane pik görülür. $\delta = 162,52$ ppm'de karbonil karbonunun sinyali gelerek yapının doğruluğu desteklenir.

4. BULGULAR

4.1. 4-(Etoksikarbonil)-1-(3-Nitrofenil)-5-Fenil Pirazol-3-Karboksilik asit (1).

0,246 gr. etil benzoil asetat furanı ile 0,241g 3- nitrofenil hidrazin benzaldehit hidrazonu bir beher içerisinde iyice karıştırılarak 80 – 90°C'lik yağ banyosunda katı faz reaksiyonuna sokuldu. Gaz çıkışı tamamlanincaya kadar reaksiyon karıştırılarak devam edildi. Reaksiyon tamamlandığında bakiye soğutularak susuz eter ile muamele edildi. Eterde temizlenen kısım süzülerek toluenden kristallendirildi. Süzülerek elde edilen madde hekzanla yıkandı. EN=145°C %40 verim



$M_A = 381 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO), δ , ppm :

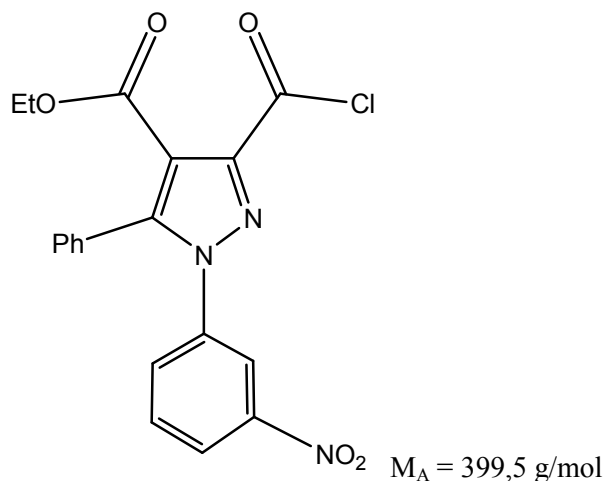
- | | |
|--|-----------------------------------|
| $\delta = 1,02 \text{ ppm} - 1,13 \text{ ppm}$ | - CH_3 protonları; |
| $\delta = 4,15 \text{ ppm}$ | - O CH_2 protonları; |
| $\delta = 7,32 \text{ ppm} - 8,24 \text{ ppm}$ | Aromatik halka protonları (C – H) |
| $\delta = 13,2 \text{ ppm} - 13,8 \text{ ppm}$ | - OH protonu |

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO), δ , ppm:

- | | |
|--|------------------------------------|
| $\delta = 14,3 \text{ ppm}$ | - CH_3 protonları; |
| $\delta = 61,3 \text{ ppm}$ | - O CH_2 protonları; |
| $\delta = 115,9 \text{ ppm} - 148,4 \text{ ppm}$ | Aromatik halka protonları (C – H); |
| $\delta = 162,8 \text{ ppm}$ | Karboksil karbonili |
| $\delta = 163,4 \text{ ppm}$ | EtO – C = O karbonu. |

4.2. Etil 3-(klorokarbonil)-1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-4-karboksilat (2).

0,5g 1 bileşiginden alınarak 50ml'lik bir balona konuldu. Üzerine tiyonil klorür fazlası ilave edilerek 80°C'lik yağ banyosunda 5 saat geri soğutucuda (CaCl₂ başlığı altında) reflax edildi. Artan tiyonil klorür evaporatörde uzaklaştırıldı. Balonun içinde kalan bakiye kuru eterde temizlenip süzöldü ve desikatörde kurutuldu. EN = 148°C %95 verim.



¹H-NMR (400MHz₂) (CDCl₃) :

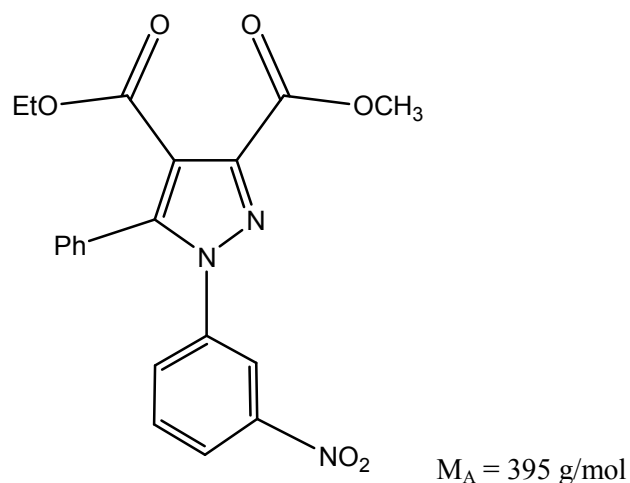
$\delta = 1,2 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 4,2 \text{ ppm}$	- O CH ₂ protonları
$\delta = 7,3 \text{ ppm} - 8,2 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

¹³C – NMR (CDCl₃). δ ppm:

$\delta = 13,7 \text{ ppm}$	- CH ₃ karbonu
$\delta = 61,8 \text{ ppm}$	- CH ₂ karbonu
$\delta = 116,7 \text{ ppm} \text{ } 159,7 \text{ ppm}$	Aromatik halka karbonları
$\delta = 161,5 \text{ ppm}$	ester karbonili
$\delta = 167,8 \text{ ppm}$	açıl karbonili

4.3. 4-Etil 3-Metil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4-dikarboksilat (3).

0,4g 2 bileşiği metanolde çözülüp 2 damla piridin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflax edildi. Çözelti soğutulduktan sonra üzerine damla damla HCl ilave edildi. Elde edilen bakiye süzülerek eterde temizlendi. Tekrar süzülüp kendi alkolünden kristallendirildi. EN = 102°C %74 verim.



IR (cm⁻¹)

$\delta = 3076 \text{ cm}^{-1}$

C-H gerilme titreşimi

$\delta = 2980 \text{ cm}^{-1}$

Alifatik C-H- gerilme titreşimi

$\delta = 1714 \text{ cm}^{-1}$

(C = O) ester karbonilleri

¹H- NMR (400MHz) (CDCl₃)

$\delta = 1,16 \text{ ppm}$

- CH₃ protonları

$\delta = 3,98 \text{ ppm}$

- O - CH₃ protonları

$\delta = 4,2 \text{ ppm}$

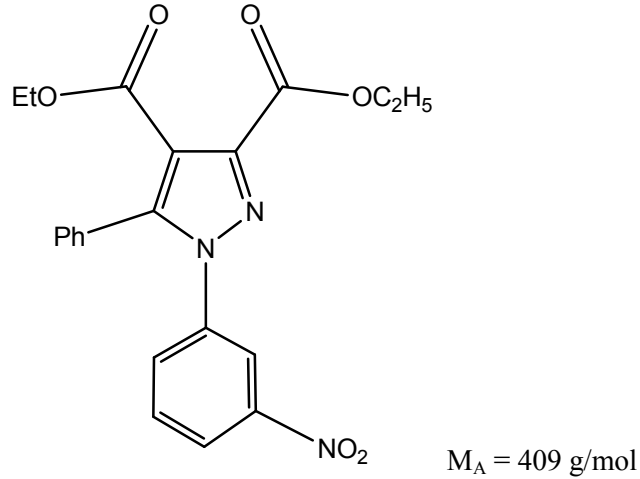
- O - CH₂ protonları

$\delta = 7,26 \text{ ppm} - 8,12 \text{ ppm}$

Aromatik halka protonları

4.4. Dietil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-pirazol-3,4-di karboksilat (4).

0,16g 2 bileşiği etanolde çözüldü. Üzerine 1 damla piridin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 3 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra damla damla HCl ilave edilerek çöktürüldü. Çöken bakiye eterde temizlenip etanolden kristallendirildi. EN = 108°C %72 verim.



IR (cm⁻¹)

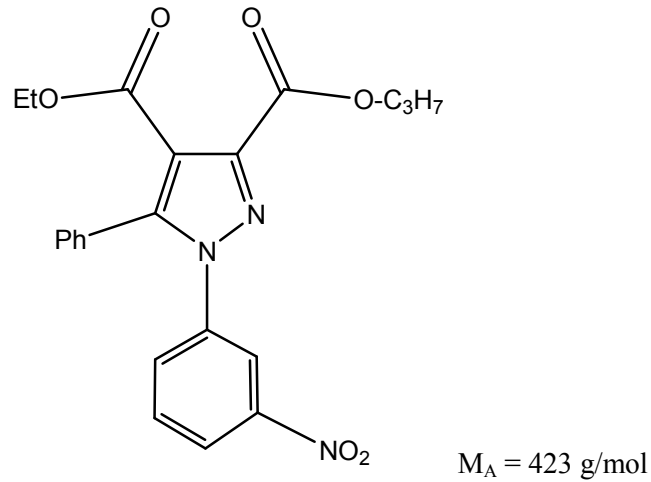
$\delta = 2984 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C – H gerilim titreşimleri
$\delta = 1716 \text{ cm}^{-1}$	Ester karbonil C = O gerilim titreşimleri
$\delta = 1599,26 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C = C gerilim titreşimleri
$\delta = 1534,77 - 1470,80 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka titreşim iskelet bantları

¹H- NMR (400MHz) (CDCl₃) :

$\delta = 1,18 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 4,2 \text{ ppm}$	- O CH ₂ protonları
$\delta = 7,3 \text{ ppm} - 8,17 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

4.5. 4-Etil-3-propil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol -3,4- dikarboksilat (5).

0,4 gram 2 bileşiği propanolde çözüldü. Üzerine 2 damla piridin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 3 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra üzerine damla damla HCl ilave edilerek çöktürüldü. Çöken bakiye eterle temizlenip propanolden kristallendirildi. EN=70°C %32 verim



IR (cm⁻¹)

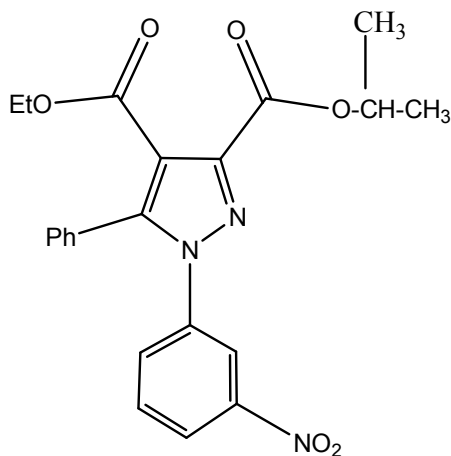
$\delta = 3086 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C – H gerilim titreşimleri
$\delta = 2925 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C – H gerilim titreşimleri
$\delta = 1720 \text{ cm}^{-1}$	karbonil C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1533 – 1467 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C = C esnek titreşimleri

¹H- NMR, (400 MHz_z) (CDCl₃) :

$\delta = 1,04 \text{ ppm} – 1,18 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 1-81 \text{ ppm}$	- CH ₂ - protonları
$\delta = 4,18 \text{ ppm} – 4,37 \text{ ppm}$	- O – CH ₂ – protonları
$\delta = 7,25 \text{ ppm} – 8,16 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

4.6. 4-Etil 3-İzoprpiil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil piroza-3,4-dikarboksilat (6).

0,4g 2 bileşiği izopropanolde çözüldü. Üzerine 2 damla piridin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 3 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra HCl ilave edilerek çöktürüldü. Bakiye eterle temizlenip izopropanolden kristallendirildi. EN=101⁰C %43 verim.



$$M_A = 423 \text{ g/mol}$$

IR (cm⁻¹)

$$\delta = 2980 \text{ cm}^{-1}$$

Aromatik halka C – H esnek titreşimleri

$$\delta = 2939 \text{ cm}^{-1}$$

Alifatik C – H esnek titreşimleri

$$\delta = 1716 \text{ cm}^{-1}$$

karbonil C = O esnek titreşimleri

$$\delta = 1527 - 1488 \text{ cm}^{-1}$$

Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H- NMR, (400MHz₂) (CDCl₃)

$$\delta = 1,19 \text{ ppm}$$

- CH₃ protonları

$$\delta = 1,14 \text{ ppm}$$

- CH protonu

$$\delta = 4,2 \text{ ppm}$$

- OCH₂ protonları

$$\delta = 7,25 \text{ ppm} - 8,16 \text{ ppm}$$

Aromatik halka protonları

¹³C- NMR (400 MHz₂) (CDCl₃) :

$$\delta = 13,87 \text{ ppm}$$

Etoksi grubundaki –CH₃ karbonu

$$\delta = 21, 73 \text{ ppm}$$

İzopropil grubundaki –CH₃ karbonu

$$\delta = 61, 18 \text{ ppm}$$

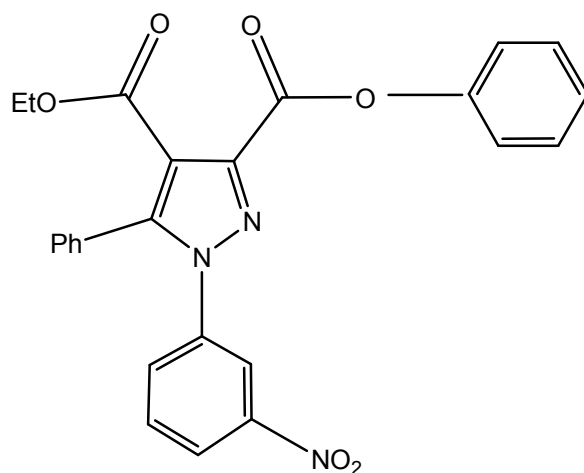
- O CH₂ karbonu

$$\delta = 116,03 \text{ ppm} - 148,22 \text{ ppm}$$

Aromatik halka karbonları

4.7. 4-Etil 3-fenil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-3,4-dikarboksilat (7).

0,4 g 2 bileşiği kuru ksilende çözüldü. 1/1 mol oranında fenol ilave edildi. 2 damla piridin eklendi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 6 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra damla damla HCl eklenerek iki ayrı faza ayrıldı. Kloroform ile muamele edilerek madde organik faza alındı. Ayırma hunisiyle bu faz ayrılarak çözücü evaporatörden uzaklaştırıldı. Kalan bakiye etanol + su karışımından kristallendirildi. EN = 112⁰C % 56 verim.



$M_A = 457 \text{ g/mol}$

IR (cm⁻¹) :

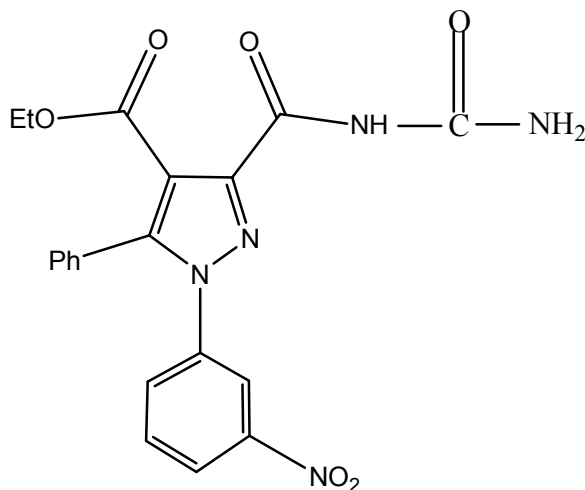
$\delta = 3120 - 3062 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C - H esnek titreşimleri
$\delta = 2986 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C - H esnek titreşimleri
$\delta = 1766 \text{ cm}^{-1}$	karbonil C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1530 - 1485 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H- NMR (400 MHz₂) (CDCl₃)

$\delta = 1,17 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 4,2 \text{ ppm}$	- O CH ₂ protonları
$\delta = 7,2 \text{ ppm} - 8,2 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

4.8. Etil 3- (karbomoilkarbomoil) -1- (3- nitrofenil) -5- fenil pirazol -4- karboksilat (8).

0,4 g 2 bileşiği kuru ksilende çözüldü. 1/1 mol oranında üre ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 4 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra çözücü evaporatörden uzaklaştırıldı. Etilalkolden kristallendirildi. EN = 142⁰C % 25 verim



$$M_A = 423 \text{ g/mol}$$

IR (cm⁻¹)

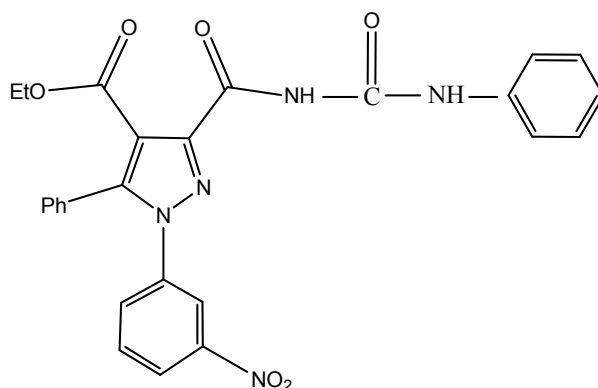
$\delta = 3539 \text{ cm}^{-1}$	N-H titreşim bantları
$\delta = 3093 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C – H esnek titreşimleri
$\delta = 2977 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C –H esnek titreşimleri
$\delta = 1751 – 1726 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1531 – 1494 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H-NMR (400 MHz) (CDCl₃)

$\delta = 1,1 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 4,2 \text{ ppm}$	- OCH ₂ protonları
$\delta = 7,25 \text{ ppm} - 8,16 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları
$\delta = 8,25 \text{ ppm}$	- NH ₂ protonları
$\delta = 11,9 \text{ ppm}$	- NH- protonu

4.9. Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenil karbomoil karbomoil)-pirazol-4-karboksilat (9).

0,4g 2 bileşiği kuru ksilende çözüldü. 1/1 mol oranında fenilüre ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 4 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra çözücü evaparatörde uzaklaştırıldı. Etanolden kristallendirildi. EN = 155⁰C % 52 verim.



M_A = 499 g/mol

IR (cm⁻¹) :

δ = 3234 cm ⁻¹	N – H esnek titreşimleri
δ = 3065 cm ⁻¹	Aromatik halka C – H esnek titreşimleri
δ = 2974 cm ⁻¹	Alifatik C – H esnek titreşimleri
δ = 1707 cm ⁻¹	karbonil C = O esnek titreşimleri
δ = 1523 – 1443 cm ⁻¹	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H- NMR (400 MHz) (CDCl₃)

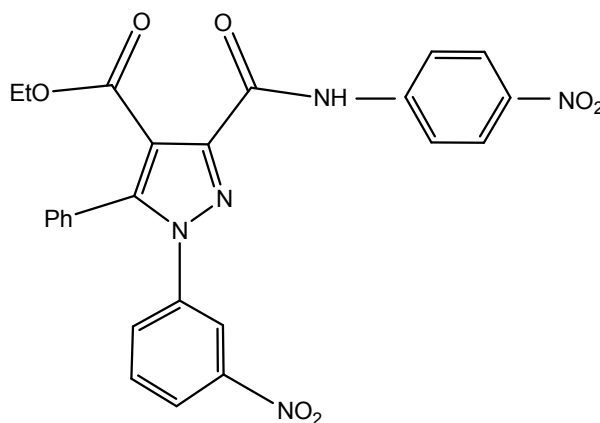
δ = 1,2 ppm	- CH ₃ protonları
δ = 4,2 ppm	- OCH ₂ protonları
δ = 7,2 ppm – 8,2 ppm	Aromatik halka protonları
δ = 10,3 ppm – 10,5 ppm	- NH – protonları

¹³C- NMR (400 MHz) (CDCl₃)

δ = 13,56 ppm	- CH ₃ karbonu
δ = 61,98 ppm	O – CH ₂ karbonu
δ = 163,29 ppm	ester karbonil karbonu
δ = 161,06 ppm	amit karbonil karbonu
δ = 150,46 ppm	üre karbonil karbonu
δ = 115,35 ppm – 148,17 ppm	Aromatik halka karbonları

4.10. Etil 1-(3-nitrofenil)-3-(4-nitrofenil karbomoil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat (10).

0,4g 2 bileşiği kuru THF'de çözüldü. ½ mol oranında p-nitroanilin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucuda 4 saat reflax edildi. Bakiye süzülerek toluenden kristallendirildi. EN=223⁰C %54 verim.



M_A = 501 g/mol

IR (cm⁻¹)

δ = 3330 – 3212 cm⁻¹

N-H grubu esnek titreşimleri

δ = 3050 cm⁻¹

Aromatik halka C-H esnek titreşimleri

δ = 3008 – 2978 cm⁻¹

Alifatik C-H esnek titreşimleri

δ = 1703 cm⁻¹

karbonil C = O esnek titreşimleri

δ = 1570 cm⁻¹

Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H- NMR (400 MHz₂) (CDCl₃)

δ = 0,97 ppm

- CH₃ protonları

δ = 4,1 ppm

- O- CH₂ protonları

δ = 7,3 – 7,9 ppm

Aromatik halka protonları

δ = 11,2 ppm

NH protonu

¹³C- NMR (400 MHz₂) (CDCl₃)

δ = 18,44 ppm

- CH₃ karbonu

δ = 66,12 ppm

-OCH₂ karbonu

δ = 124,63 ppm-147,99 ppm

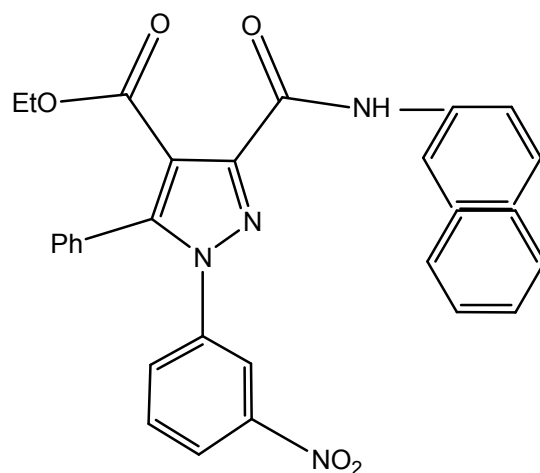
Aromatik halka karbonları

δ = 149,5 ppm – 154,97 ppm

karbonil karbonları

4.11. Etil 3-(naftil-2-karbomoi)-1-(3- nitrofenil) -5-fenil pirazol-4-karboksilat (11).

0,4 g 2 bileşiği kuru THF’de çözüldü. ½ mol oranında α -naftilamin ilave edildi. CaCl_2 başlıklı geri soğutucuda 4 saat reflax edildi. Bakiye etanolden kristallendirildi. EN=186°C % 50 verim.



$M_A = 507 \text{ g/mol}$

IR (cm^{-1}) :

$\delta = 3627 \text{ cm}^{-1}$

N-H esnek titreşimleri

$\delta = 3048 \text{ cm}^{-1}$

Aromatik halka C-H esnek titreşimleri

$\delta = 1736 - 1692 \text{ cm}^{-1}$

karbonil C = O esnek titreşimleri

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) (CDCl_3)

$\delta = 1,1 \text{ ppm}$

CH_3 protonları

$\delta = 4,18 \text{ ppm}$

- O - CH_2 protonları

$\delta = 7,3 \text{ ppm} - 8,2 \text{ ppm}$

Aromatik halka protonları

$\delta = 10,87 \text{ ppm}$

N-H protonu

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz) (CDCl_3)

$\delta = 13,48 \text{ ppm}$

- CH_3 karbonu

$\delta = 61,79 \text{ ppm}$

- O CH_2 karbonu

$\delta = 113,99 \text{ ppm} - 148,05 \text{ ppm}$

Aromatik halka karbonları

$\delta = 158,75 \text{ ppm}$

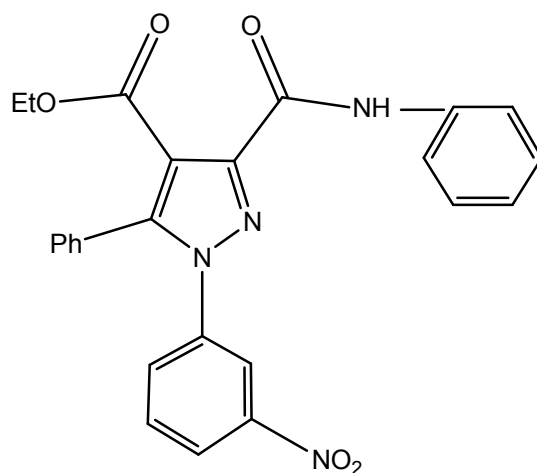
amit karbonil karbonu

$\delta = 164,47 \text{ ppm}$

ester karbonili karbonu

4.12. Etil 1-(3-nitrofenil)-5-fenil-3-(fenil karbomoil) pirazol-4-karboksilat (12).

0,4 g 2 bileşiği kuru toluende çözüldü. ½ mol oranında anilin ilave edildi. CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında 4 saat reflax edildi. Soğutulduktan sonra HCl ile asitlendirilip çöken kristaller süzöldü. EN = 165⁰C % 47 verim.



M_A = 456 g/mol

IR (cm⁻¹)

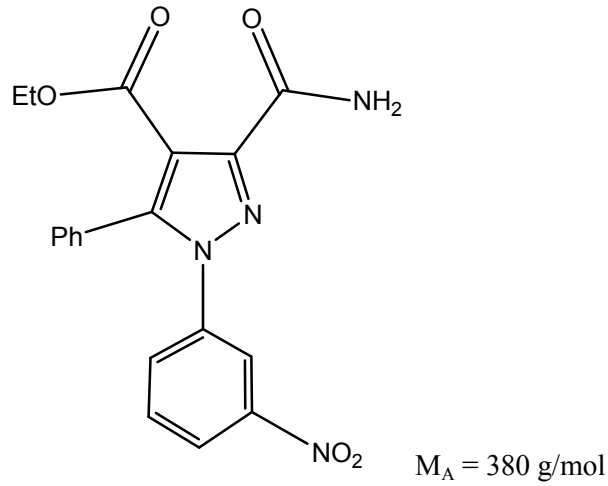
δ = 3314 cm ⁻¹	N-H esnek titreşimleri
δ = 3089 cm ⁻¹	Aromatik halka C-H esnek titreşimleri
δ = 2938 cm ⁻¹	Alifatik C-H esnek titreşimleri
δ = 1739 – 1671 cm ⁻¹	karbonil karbonu C = O esnek titreşimleri
δ = 1614 cm ⁻¹	C=N esnek titreşimleri
δ = 1529 – 1444 cm ⁻¹	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H-NMR (400 MHz) (CDCl₃)

δ = 0,9 ppm	-CH ₃ protonları
δ = 4,1 ppm	-OCH ₂ protonları
δ = 7,1 ppm- 8,14 ppm	Aromatik halka protonları
δ = 10,6 ppm	N-H protonu

4.13. Etil 3-karbomoiil-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat (13)

0,4g 2 bileşiği 0°C'de kuru toluende çözüldü. Üzerine ½ mol oranında NH₃ ilave edildi. Aynı sıcaklıkta reaksiyon tamamlanincaya kadar 1 saat karıştırıldı. Bakiye etanolden kristallendirildi. EN = 150°C % 64 verim.



IR (cm⁻¹)

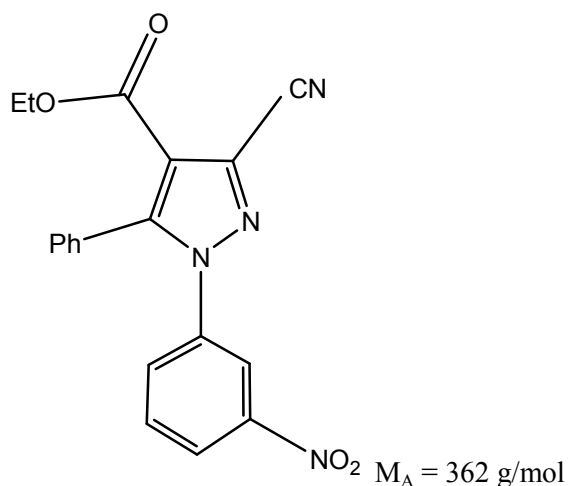
$\delta = 3265 \text{ cm}^{-1}$	N-H esnek titreşimleri
$\delta = 3110 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C-H esnek titreşimleri
$\delta = 2990 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C-H esnek titreşimleri
$\delta = 1735 - 1686 \text{ cm}^{-1}$	karbonil karbonu C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1625 \text{ cm}^{-1}$	C = N esnek titreşimleri
$\delta = 1625 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H-NMR (400MH₂) (CDCl₃)

$\delta = 0,97 \text{ ppm}$	- CH ₃ protonları
$\delta = 4,14 \text{ ppm}$	- OCH ₂ protonları
$\delta = 7,2 \text{ ppm} - 8,1 \text{ ppm}$	- Aromatik halka protonları
$\delta = 8,6 \text{ ppm}$	NH ₂ protonları

4.14. Etil 3-Siyano-1-(3-nitrofenil)-5-fenil pirazol-4-karboksilat (14)

0,7 ml DMF ve 0,15 ml SOCl_2 buzda soğutuldu. 1 mmol (0,25g) 13 bileşiği katıldı. 2 saat buzda bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Üzerine 0,1g buzlu su ilave edilip etanolden kristallendirildi. EN = 117°C % 83 verim.



IR (cm^{-1}) :

$\delta = 3087 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C-H esnek titreşimleri
$\delta = 2975 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C-H esnek titreşimleri
$\delta = 2162 \text{ cm}^{-1}$	-C \equiv N esnek titreşimleri
$\delta = 1721 \text{ cm}^{-1}$	karbonil C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1538\text{-}1485 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C = C esnek titreşimleri

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) (CDCl_3)

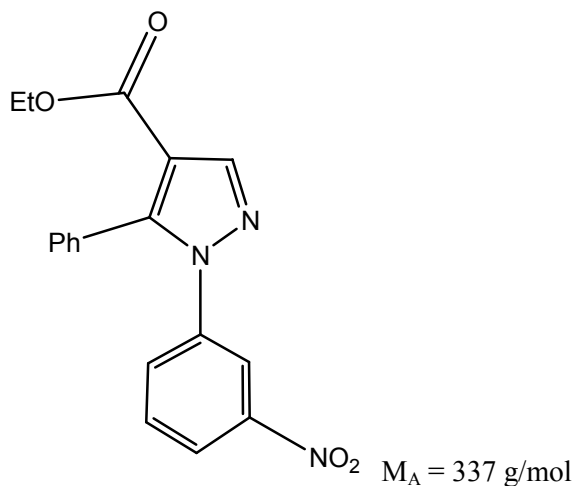
$\delta = 1,3 \text{ ppm}$	CH_3 protonları
$\delta = 4,3 \text{ ppm}$	- OCH_2 protonları
$\delta = 7,2 \text{ ppm}\text{-}8,2 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz) (CDCl_3)

$\delta = 13,84 \text{ ppm}$	- CH_3 karbonu
$\delta = 61, 52 \text{ ppm}$	- OCH_2 karbonu
$\delta = 112,17 \text{ ppm}$	C \equiv N karbonu
$\delta = 117,36 \text{ ppm}\text{-} 148,28 \text{ ppm}$	Aromatik halka karbonları
$\delta = 160,04 \text{ ppm}$	karbonil karbonu

4. 15. Etil 1- (3- nitrofenil) -5- fenilpirazol -4- karboksilat (15)

0,35g 1 bileşiği 200°C sıcaklıkta CO₂ gazı çıkıncaya kadar ısıtıldı. Kuru eterle temizlenip etanol+su karışımından kristallendirildi. EN = 105°C % 83 verim.



IR (cm⁻¹)

$\delta = 2978 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka C-H esnek titreşimleri
$\delta = 2931 \text{ cm}^{-1}$	Alifatik C-H esnek titreşimleri
$\delta = 1741 \text{ cm}^{-1}$	karbonil C = O esnek titreşimleri
$\delta = 1529 - 1449 \text{ cm}^{-1}$	Aromatik halka iskelet C = C esnek titreşimleri

¹H-NMR (400MH₂) (CDCl₃)

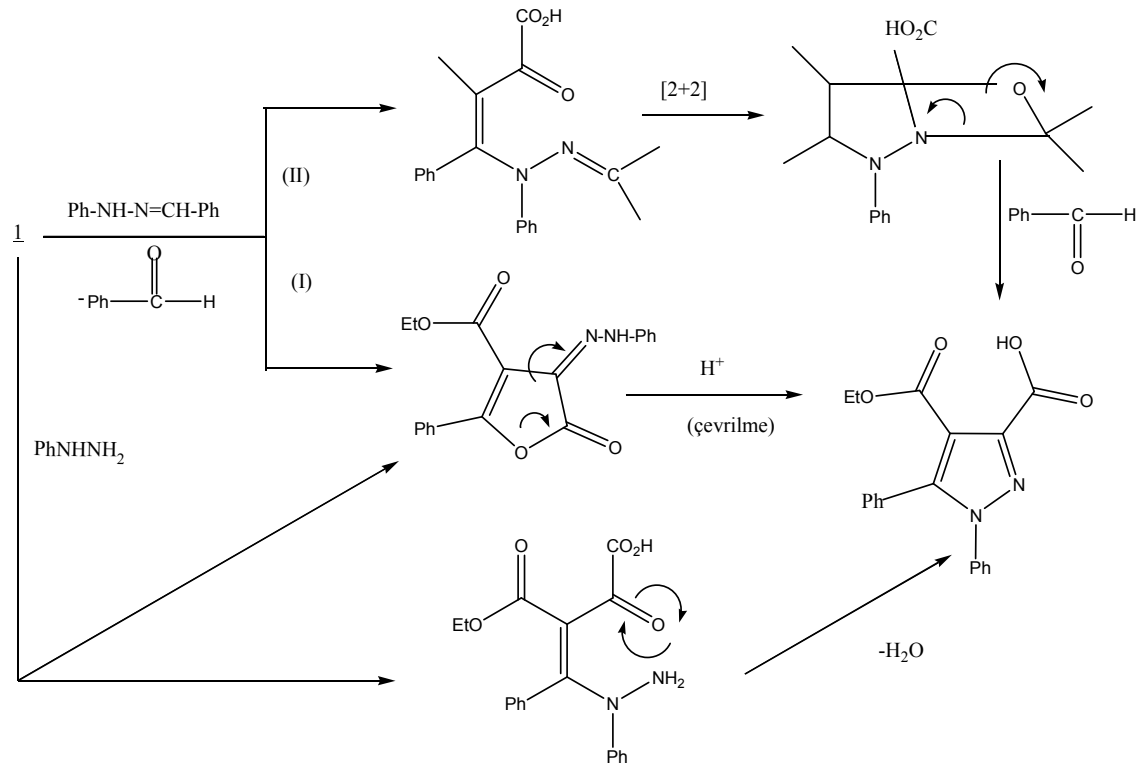
$\delta = 1,2 \text{ ppm}$	-CH ₃ protonları
$\delta = 4,2 \text{ ppm}$	- OCH ₂ protonları
$\delta = 7,2 \text{ ppm}-8,13 \text{ ppm}$	Aromatik halka protonları

¹³C- NMR (400MH₂) (CDCl₃)

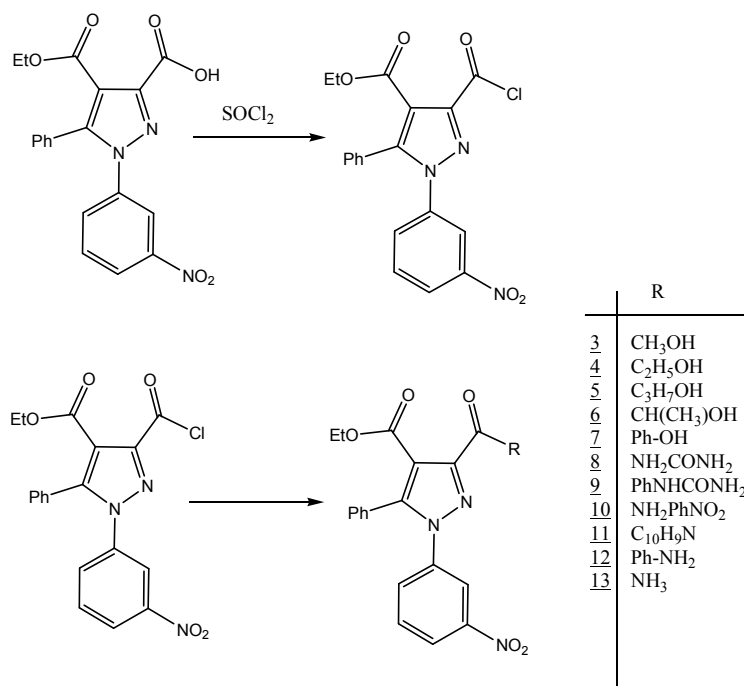
$\delta = 14,1 \text{ ppm}$	- CH ₃ karbonları
$\delta = 60,33 \text{ ppm}$	- OCH ₂ karbonları
$\delta = 114,94 \text{ ppm}-148,2 \text{ ppm}$	Aromatik halka karbonları
$\delta = 162,52 \text{ ppm}$	karbonil karbonu C = O

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

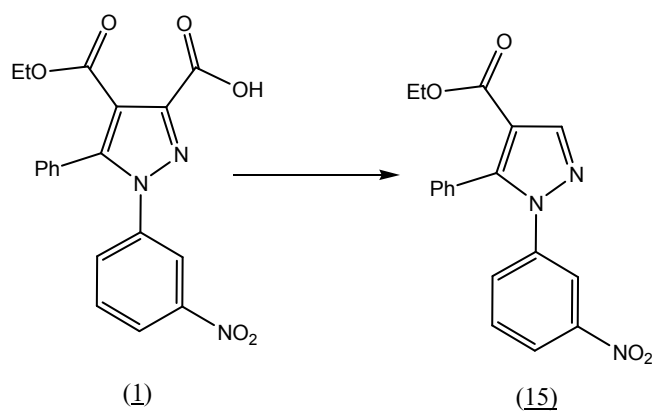
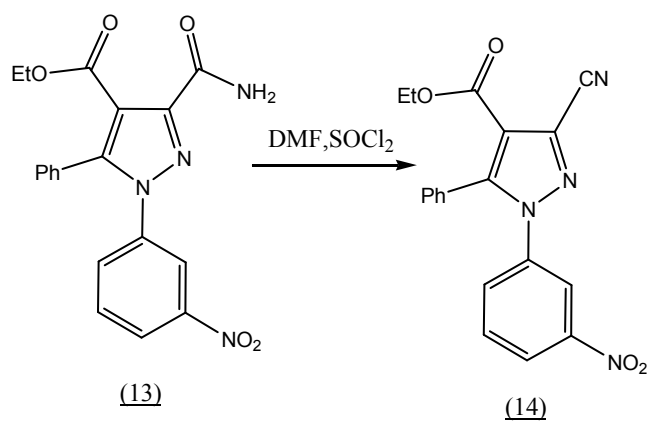
Yapılan bu çalışmada 1 bileşiği etil-4,5-diokso-2-fenil-4,5-dihidrofuran-3-karboksilat bileşiğinin m-nitro fenilhidrazonla 80-90⁰C'de yağ banyosunda katı faz reaksiyonu ile elde edildi. Bu reaksiyonlarda hidrazon molekülünde bulunan aldehit grubu ayrılır ve pirazol -3-karboksilik asit türevi meydana gelir. Aldehit grubunun önce ayrılması sonucu (I) yolu, sonra ayrılması durumunda (II) yolu gerçekleşir.



1 bileşiğinin istenilen reaksiyonları daha yüksek verimde ve daha kolay verebilmesi için SOCl₂ ile klorlaması yapılmıştır. Böylece karbonil grubu daha aktif hale getirilmiştir. Klorlama sonucu elde edilen 2 bileşiğinin çeşitli alkollerle reaksiyonlarından 3, 4, 5, 6 ve 7 ester bileşikleri, aminlerle reaksiyonlarından 10, 11, 12, 13 ve 14 amit bileşikleri ve ürelerle reaksiyonlarından ise 8, 9 üreid bileşikleri elde edilmiştir.



13 bileşiğinin soğuk ortamda DMF ile SOCl₂ içerisindeki reaksiyonundan 14 bileşiği; 1 bileşiğinin yüksek sıcaklıkta dekarboksilasyonu ile 15 bileşiği deneysel çalışmalar ve bulgular bölümünde belirtildiği üzere sentezlenmiştir.



Bileşiklerin sentezi yapılırken alternatif yöntemlerden en uygun ve en yüksek verimde olanları tercih edilmiştir.

Sonuç olarak farmakoloji alanında ağrı kesici, ateş düşürücü antiseptik, antihistamik, antiinflamatuvar, aneljezik olarak kullanılan pirazol kimyasına yeni bileşikler eklenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, ¹H- NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ile aydınlatılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Gürol Okay, Beytiye Özgün, Biltav Yayınları, Organik Kimya II, Ankara, 1986
- [2] Fessenden, R. J. ve Fessenden, S. S., 1990. In organic chemistry brooks Cole publishing company, 4th edition, California, USA.1108-1114s.
- [3] Tozlu, İ., 2003, Bazı Yeni Pirazol ve Fused Pirazol Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C. and Prewedourakis, E., 1967. Reaktionen von furandion mit o-nucleophilen. Monats. Chem. , 98, 2249-2251.
- [5] Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., 1976. Cyclocondensation von oxalyl chlorid mit 1,3-HD aktiven carbonyl-verbindingen. Synthesis, No:8, 546.
- [6] Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. Und Igel, HD., 1976. Zur reaction von furandion mit HD-aktiven nucleophilen. Synthesen Von Heterocyclen 1511-1514.
- [7] Ziegler, E., Kollenz, G., Igel, HD.,1971.Cycloadditionen nach thermolyse furandionen. Monats. Chem. 102, 1769.
- [8] Wentrup, C. And Kollenz, G., 1985. ¹³C and ¹⁷O-lakoling studies of novel rearrangements with dioxoheterocycles. Syntesis and Applications of İzotopically Labeled compounds, 515-516.
- [9] Wentrup, C., Winter, HD.W., Gross, G., Netsch, K.P., Kollenz, G., Ott, W. Und Biedermann, A.G., 1984. Acyl and thioacyl ketenes. Angewande Chemie., Vol. 23, No: 10, 800-802.
- [10] Kollenz, G. Ve Akçamur, Y. 1981. Cycloadditionen an Heterocyclischer fünfring - dionen. İstanbul Üniv. Fen Fak. Mec.,Seri C: 46.75-79 s.
- [11] Kollenz, G., Igel, HD. und Ziegler, E., 1972. Synthesis heterobicyclic Compound [1] Synthesis, No: 11, 679-680 s.
- [12] Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. Und Kriwedz, G., 1973. Eine einfache Synthese Von 5-benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen. Synthesen Von Heterocyclen, 701-704.
- [13] Obata, N. and Takizawa, T., 1969. A simple synthesis pirandion derivatives (1). Tetrahedron Lett., 3403.
- [14] Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, K., Von Schnering, HD.G. und Quast, HD., 1980. Struktur der [4+1] cycloaddukte aus phenylisocyanid und pyrroldionen. Liebigs Ann. Chem.,1801-1813.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [15] Kollenz, G., Ott, W., Ziegler, E., Peters, E.M., Peters, K., Von Schnering, HD.G., Formacek, V. und Quast, HD., 1984. Struktur der 1:1 addukte Von arylisocyaniden an furandion. Liebigs Ann. Chem., 1137-1164.
- [16] Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E.M., Von Schnering, HD. G. 1987. Heteroanalogous deazapurines via novel 4+2 cycloadditione. Heterocycles, 26: 625.
- [17] Zeeh, B., 1968. Struktur der [2+1] addukte von arylisocyaniden an Furandion. Chem. Ber., 101, 1753.
- [18] Zeeh, B., 1969. Struktur der [2+1] addukte von alkylisocyaniden an Furandion. Chem. Ber., 102, 678.
- [19] Ott, W., Terpetsching, E., Sterk, HD., Kollenz, G., 1987. Struktur der cycloaddukte von alkylimien an furandion eine rinchtigstellung. Synthesis, 176-179.
- [20] Ziegler, E., Eder, M., Beleggratis, C. and Prewedourakis, E., 1967. Reaktionen von furandion mit o-nucleophilen. Monats. Chem. , 98, 2249-2251.
- [21] Ziegler, E., Kollenz, G., Kriwetz, G. und Ott, W., 1971. Reaktionen von furandion mit aldehyden und ketonen. Liebigs Ann. Chem., 1751-1757
- [22] Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W. Und Igel, HD., 1976. Zur reaction von furandion mit HD-aktiven nucleophilen. Synthesen Von Heterocyclen 1511-1514.
- [23] Penn, G., 1984. (Diss. Univ. Graz., P. 53 ff. Terpetsching E., 1986. Dipl. Univ. Graz. Sano T., Horiguchi Y., Toda J., Imafuku K., Tsuda Y., 1984). Reaktions of furandione with arylamin. Chem. Pharm. Bull. 32 : 497.
- [24] Ott, W., Kollenz, G., Ziegler, E., 1975. Reaktionen von furandion mit schiffschen basen. Synthesis, No: 7, 433-434.
- [25] Ott, W., 1976. Cycloadditionen von iminen furandion unter ringer weiterung. Synthesis, No: 7, 478-479.
- [26] Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, HD., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., von Scnering, HD.G., 1986. Reactionen mit cyclischen Oxalylverbin dungen, XXIV. Zur Reaction von 4 – benzoil – 5 - fenil Furan - 2,3 – dion mit phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin. Monatsh Chem., 117: 231-245.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- [27] Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, M.K., Bildirici, İ. And Akçamur, Y., 2002, Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds With Hydrazines or Hydrazones: Synthesis and Reactions of 4-benzoyl-1-(3-Nitrophenyl)-5-Phenyl-1H-Pyrazole-3-Carboxylic Acid, *J Heterocycl. Chem.* 39,869-875.
- [28] Şener, A., 1997, Reactions with various Nucleophile of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazol-3-carboxylic acid, *J. Heterocycl. Chem.* 34,221-224.
- [29] Şener, A., 1997, Some Novel Reactions of 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-Furandione, *Null. Pure. Appl. Sci.(Indian)*, 16(1-2), 11-14.
- [30] Akçamur, Y., Altural, B., Sarıpınar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, K., Peters, E.M. and Von Schnering, H.D.G., 1988. A Convenient Synthesis of Functionalized 1H-Pyrimidine-2-Thiones. *Journal of Heterocyclic chem.*, 25: 1419-1422.
- [31] Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 252 s.
- [32] Balcı, M., 2000, *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Ankara 452. s.