

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

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT
KLORÜRLERİNİN AROMATİK AMİNLERLE VE BAZI
KALKON TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ
HİDRAZİDLERLE REAKSİYONLARI**

**Hazırlayan
Feyza TINMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Şubat 2014
KAYSERİ**

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

**BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT
KLORÜRLERİNİN AROMATİK AMİNLERLE VE BAZI
KALKON TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ
HİDRAZİDLERLE REAKSİYONLARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Feyza TINMAZ**

**Danışman
Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN**

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
FYL-2012-4254 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Şubat 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Feyza TINMAZ

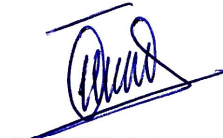


YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

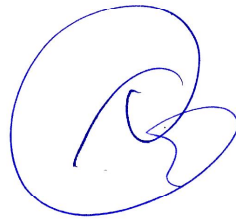
Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürlerinin Aromatik Aminlerle ve Bazı Kalkon Türevi Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazidlerle Reaksiyonları adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan
Feyza TINMAZ



DANIŞMAN
Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN



KİMYA ABD BAŞKANI
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN danışmanlığında **Feyza TINMAZ** tarafından hazırlanan “**Bazı Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürlerinin Aromatik Aminlerle ve Bazı Kalkon Türevi Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazidlerle Reaksiyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Organik Kimya** Anabilim dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

10/02/2014

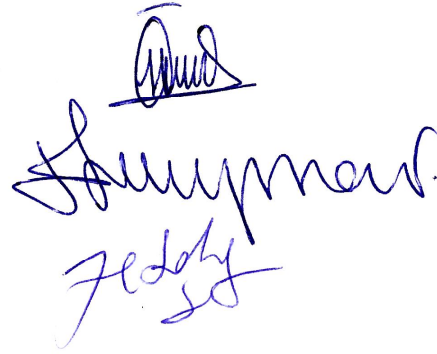
JÜRİ

:

Danışman : Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil ŞAHAN

**ONAY**

:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 11./02/2014 tarih ve 2014/08-10 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Kazım KEŞLIOĞLU
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın danışmanlığını yürüten ve çalışmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi değerli hocam Sayın Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN" a, teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel ve teorik çalışmalarım sırasında her zaman bilgilerine başvurduğum Arş. Gör. Emine ŞAHAN ve elementel analiz sonuçlarının, IR, NMR spektrumlarının alınması, yorumlanmasında ve deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Uzm. Mehmet ÇADIR"a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezin hazırlanmasına kadar geçen süreçte üzerimde emeği geçen bütün hocalarıma ve bu araştırmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın başından itibaren her an yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen AİLEM' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Feyza TINMAZ

Şubat 2014, Kayseri

BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRLERİNİN AROMATİK AMİNLERLE VE BAZI KALKON TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİDLERLE REAKSİYONLARI

Feyza TINMAZ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2014
Danışman: Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN**

ÖZET

Bu çalışmada, 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürünün çeşitli aromatik aminlerle ve bazı kalkon türevi bileşiklerinin çeşitli hidrazidlerle reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma onbir yeni bileşiğin sentezi ile sonuçlanmıştır. Öncelikle 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (2) bileşiği sentezlenmiştir. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (3) bileşiği ise (2) bileşiğinin SOCl₂ ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullandığımız benzaletofenon (BAF), p,p-dimetoksi benzaletofenon (mBAF) ve p,p-dimetil benzaletofenon (CBAF) bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra (BAF), (mBAF) ve (CBAF) bileşiklerinin çeşitli hidrazidlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 1-benzoil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT2), 3,5-difenil-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT3), 3-(4-metoksifenil)-5-(4-metoksifenil)-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT4), 1-asetil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT6), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT7), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT8), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (FT9) bileşikler ve bunun yanında (3) bileşiğinin çeşitli aromatik aminlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 4-Benzoil-*N*-(4-klorofenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-carboxamide (FT10), 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (FT11) 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (FT12) ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*,2-naftil-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (FT13) bileşikler sentez edilmiştir.

Sentez edilen bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ve Infrared (IR) spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

Ayrıca FT3, ve FT7 bileşiklerinin X-ışını kristal analizleri de yapılarak yapıları netleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Pirazol-3-karboksilli asit, Pirazol-3-karboksilli asit klorür, Hidrazit, Kalkon, Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

**REACTIONS OF SOME PYRAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID CHLORIDE
WITH VARIOUS AROMATIC AMINE AND SOME CHALCONES
DERIVATIVES WITH VARIOUS HYDRAZIDE**

Feyza TINMAZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, February 2014

Supervisor: Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

ABSTRACT

In this study, the reactions of some pyrazole-3- carboxylic acid chloride with various aromatic amine and some chalcones der,vatives with various hydrazide were investigated.

The research resulted in the synthesis of 11 new compounds. Firstly, the compound 4-Benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid (2) synthesized. Then 4-benzoyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (3) was obtained from the reaction of (2) with thionyl chloride. Inaddition the compounds whis is used as a starting materials BAF, mBAF and CBAF with various hydrazide, respectively; 1-benzoyl-3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole (FT2), 3,5-diphenyl-1-(phenylacetyl)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole (FT3), 3-(4-methoxyphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-1-(phenylacetyl)-4,5-dihydro-1*H*-pirazole (FT4), 1-acetyl-3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-pirazole (FT6), 1-(2-nitrobenzoyl)3,5-diphenyl-4.5-dihydro-1*H*-pyrazloe(FT7), 1-(2-nitrobenzoyl)-3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole (FT8), 1-(2-nitrobenzyl)-3,5-bis(4-methoxyl)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazole (FT9) and the reaction compounds of (3) with various aromatic amine, respectively; 4-benzoyl-*N*-(4-cholorophenyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide (FT10), 4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyll)-*N*-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide (FT11), 4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-*N*,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide (FT12) and 4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-*N*-2-naphtyl-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide (FT13).

The structure of these newly synthesized compounds were confirmed by using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Infrared Spectroscopy (IR) and Elemental Analysis.

Concurrently, the compounds FT3 and FT7 were also characterized by single-crystal X-ray Spectroscopy.

Keywords: Pyrazole-3-carboxylic acid, Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, Hydrazide, Nucleophilic Addition

İÇİNDEKİLER

BAZI PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRLERİNİN AROMATİK AMİNLERLE VE BAZI KALKON TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ HİDRAZİDLERLE REAKSİYONLARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları	3
1.1.1. (1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları.....	5
1.1.1.1. Direk Sikloadisyonlar	6
1.1.1.2. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	7
1.2. Kalkonların Önemi Sentezi ve Reaksiyonları.....	14

2. BÖLÜM

TEZ ÇALIŞMALARI

2.1. Araştırma Araçları ve Metotları.....	17
2.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.1.2. Deneylerde Kullanılan Metotlar	17
2.1.3. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	19

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. (1) Bileşiğinin Sentezi	21
3.1.1. Benzalasetofenon Sentezi	21
3.1.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi	22
3.1.3. Dibenzoilmetan Sentezi	23
3.1.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)	24
3.2. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)	24
3.3. (2) Bileşiğinin Tiyoniklorür ile reaksiyonu (3)	25
3.4. (3) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması	25
3.5. Benzalasetofenon Türevi Bileşiklerinin Sentezi	26
3.5.1. Benzalasetofenon Sentezi (BAF)	26
3.5.2. p,p'-Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi (mBAF)	27
3.5.3. p,p'-Dimetil Benzalasetofenon Sentezi (CBAF)	27
3.5.4. BAF, mBAF ve CBAF Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	28
3.6. BAF, mBAF ve CBAF Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları	28
3.6.1. mBAF Bileşiğinin Benzoikhidrazid ile Reaksiyonu	28
3.6.2. BAF Bileşiğinin Fenil Asetikhidrazit ile Reaksiyonu	31
3.6.3. mBAF Bileşiğinin Fenil Asetik Hidrazid ile Reaksiyonu	35
3.6.4. BAF Bileşiğin Asetik Hidrazid ile Reaksiyonu	38
3.6.5. BAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoik Hidrazid ile Reaksiyonu	40
3.6.6. mBAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu	45
3.6.7. CBAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu	48
3.7. FT(2-4, 6-9,) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	51
3.8. (3) Bileşiğinin Çeşitli Aminlerle Reaksiyonları	51
3.8.1. (3) Bileşiğinin 4-Klor Anilin ile Reaksiyonu	51
3.8.2. (3) Bileşiğinin 4-Nitro anilin ile Reaksiyonu	54
3.8.3. (3) Bileşiğinin Anilin ile Reaksiyonu	57

3.8.4. (3) Bileşiğinin Naftilamin ile Reaksiyonu.....	60
3.9. FT(10-13) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	63

4. BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. 1-benzoil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT2).....	64
4.2. 3,5-difenil-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT3).....	65
4.3.3-(4-metoksifenil)-5-(4-metoksifenil)-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT4).....	65
4.4. 1-Asetil- 3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT6)	66
4.5. 1-(2-nitrobenzoil)3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT7).....	67
4.6. 1-(2-nitrobenzoil)3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol(FT7), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT8).....	68
4.7. 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol (FT9)	68
4.8. 4-benzoil- <i>N</i> -(4-klorofenil)-1-(2,4-diitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksamit (FT10).....	69
4.9.4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)- <i>N</i> -(4-nitrofenil)-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksamit (FT11).....	70
4.10. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)- <i>N</i> ,5-difenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksamit (FT12)	70
4.11.4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)- <i>N</i> ,2-naftil-5-fenil-1 <i>H</i> -pirazol-3-karboksamit (FT13).....	71

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. FT2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	29
Şekil 3.2. FT2 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	30
Şekil 3.3. FT3 Bileşiğinin X-ışını analizi.....	32
Şekil 3.4. FT3 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	33
Şekil 3.5. FT3 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.	34
Şekil 3.6. FT4 Bileşiği için FT-IR spektrumu.	36
Şekil 3.7. FT4 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	37
Şekil 3.8. FT6 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	39
Şekil 3.9. FT6 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	40
Şekil 3.10. FT7 Bileşiğinin X-ışını analizi.....	42
Şekil 3.11. FT7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	43
Şekil 3.12. FT7 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	44
Şekil 3.13 FT8 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46
Şekil 3.14. FT8 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	47
Şekil 3.15. FT9 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	49
Şekil 3.16. FT9 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	50
Şekil 3.17. FT10 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	52
Şekil 3.18. FT10 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	53
Şekil 3.19. FT11 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	55
Şekil 3.20. FT11 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.21. FT12 Bileşiğinin FT-IR spektrumları.	58
Şekil 3.22. FT12 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	59
Şekil 3.23. FT13 Bileşiğinin FT-IR spektrumları.	61
Şekil 3.24. FT13 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.....	62

GİRİŞ

Visinal dion yapısına sahip aktif bir karbon halkası olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiği literatüre yeni heterosiklik bileşikler kazandırmış bir bileşiktir. Bileşik sahip olduğu 4 C atomunun da farklı elektrofilik özellikte olmasından dolayı, bu 4 C atomu üzerinden farklı nükleofillerle ve aynı zamanda bir dien yapısında olması nedeniyle de dienofillerle çok çeşitli reaksiyonlar vermektedir. Bu bileşiğin etkinliği göz önüne alınarak, aynı iskelete sahip furan-2,3-dion sistemleri sentezlenerek bu bileşiklerin benzer reaksiyonları da literatüre kazandırılmıştır.

Bu tez çalışmasının birinci kısmında; **(1)** bileşiğinin sentezi ve bununla 2-4-dinitrofenil hidrazin ile reaksiyonu sonucunda; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra **(2)** bileşiğinin tiyoniklorür ile reaksiyonundan; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(3)** bileşikği elde edilmiştir. İyi bir substrat olan **(3)** bileşiğiyle de şimdiye kadar çalışılmamış olan çeşitli atomatik aminlerin değişik şartlarda reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlardan elde edileceği umulan hetero halkalı sistemlerin biyolojik aktivite gösterebilecekleri ve farmakolojik özelliklere sahip olabilecekleri düşünülmüştür.

Daha önce sentez edilmiş olan ve preparatif organik kimya çalışanlarının birçok yeni bileşiğin elde edilmesinde yararlandığı aktif birer başlangıç maddesi olan **(1)** ve yakın zamanda araştırma laboratuvarımızda sentezlenmiş olan **(3)** bileşiği bu çalışmada çıkış maddesi olarak alınmıştır. Şimdiye kadar yapılan deneysel çalışmalarda bu çıkış maddelerinin nükleofillere, dienofillere ve ısıya karşı oldukça aktif olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, **(1)** tipi furan-2,3-dion bileşiklerinin bilgisayar yardımıyla, semiempirik birer yöntem olan AM1 ve PM3 metotları kullanılarak elektronik özellikleri araştırılmıştır. Bileşik yapısındaki atom yükleri incelendiğinde çoğu karbonil karbonu olan 2, 3, 5 ve 6

no.lu atomların pozitif değere sahip oldukları yani; elektrofilik karakterleri bulunduğu görülmüştür [1-3]. .

Çalışmamızın ikinci kısmında ise bazı aldehit ve keton türevleri bileşiklerinin bazik ortamdaki reaksiyonlarından elde edilen ve kalkon türevleri olan benzaasetofenon (**BAF**), p,p'-dimetoksi benzaasetofenon (**mBAF**) ve p,p'-dimetil benzaasetofenon (**CBAF**) bileşikleri sentezlenip; bunlarında çeşitli hidrazidlerle değişik şartlarda reaksiyonları yapılması amaçlanmıştır.

(1), **BAF**, **mBAF** ve **CBAF** bileşikleri nükleofillerle kolayca katılma, yer değiştirme, katılma-ayrılma reaksiyonları verebilir. (3) bileşiği de nükleofillerle -COCl grupları üzerinden kolayca nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları verebilmektedir.

Yapılan denemelerin çoğunda başarılı olunmuş ve çok iyi sonuçlar alınmıştır. Sentezi gerçekleştirilen hetero halkalı karbohidrazit türevi bileşiklerle yukarıdaki amaca ulaşılmıştır. Bazı reaksiyonlarda ise başarılı olunamamıştır. Bu denemelerde de ürünler oluşmasına rağmen laboratuvar imkânları dahilinde bu ürünleri saflaştırma çabaları sonuç vermemiştir. Bunlarla ilgili çalışmalara yine devam edilecektir.

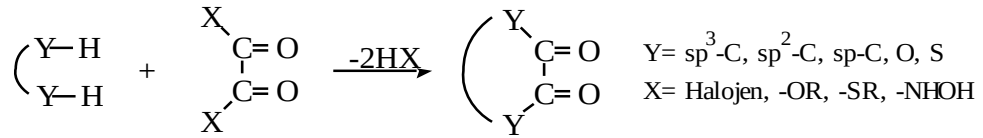
Deneyisel çalışmalarımıza başlamadan önce literatürde yapılan çalışmalar derlenerek, çalışmalarımızda takip edeceğimiz yolun belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili genel literatür bilgileri sunulmuştur.

1. BÖLÜM

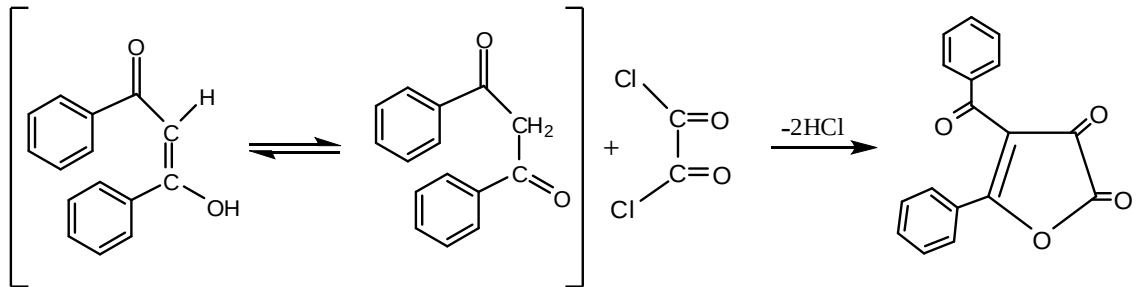
GENEL BİLGİLER

1.1. Visinal-Dion Sistemlerinin Sentezleri ve Reaksiyonları

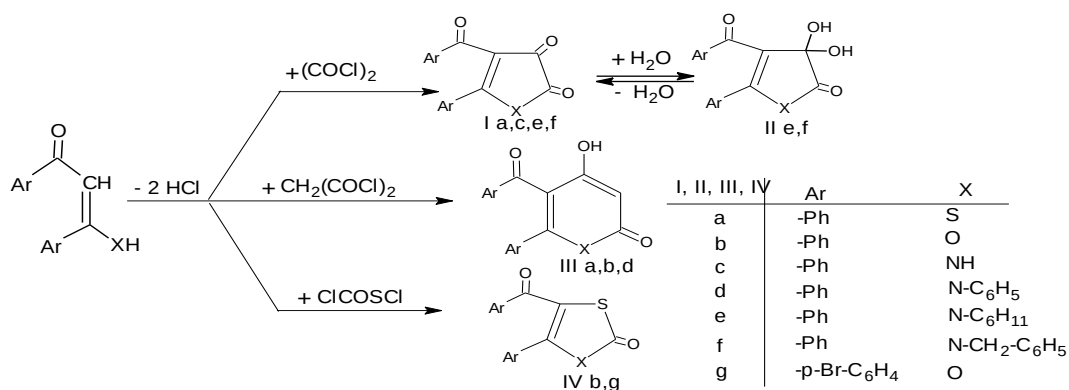
Oksalilklorür ve türevlerinin nükleofillerle reaksiyonları sonunda Visinal-Dion Sistemleri oluşmaktadır. Oksalik asit ve türevlerinin çeşitli nükleofillerle, direk olarak, siklo açillenmesinde de yine aktif dionlar meydana gelmektedir. Bunlar, uygun bileşiklerle reaksiyon verdikleri gibi katalitik şartlar altında termik yönden de parçalanmaya uğrarlar [4].



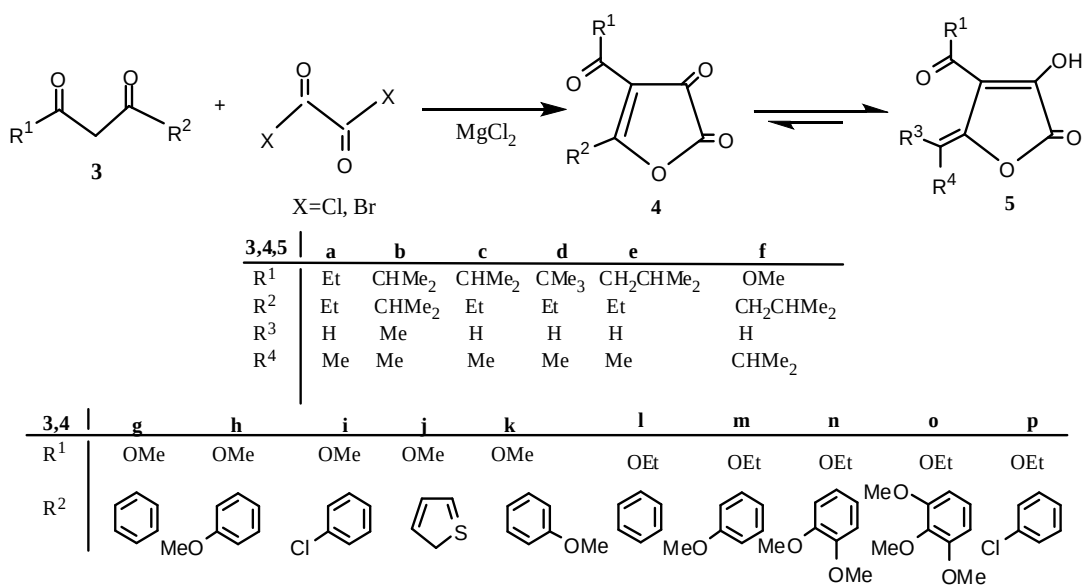
Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1-3diketon olan dibenzoil metan' ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5].



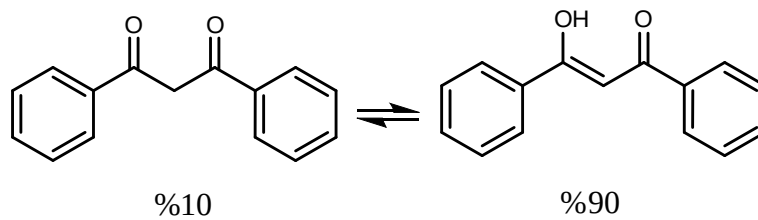
Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen (**1**) bileşiği, P_2O_5 üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan ve türevlerinin oksalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, maloniklorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [5,6]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brombenzoilmetanın klorokarbonil sülfoniklorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [6].



Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin $MgCl_2$ eşliğinde oksalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [7].



Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P_2O_5 /Parafin üzerinde muhafaza edilmelidir. Furan-2-3-dion bileşiklerinin sentezinde gerekli olan 1-3-diketon, literatürde verildiği gibi bir seri reaksiyon sonunda elde edildi. [5,8-10]. Bilindiği üzere, 1-3-diketon keto-enol tautomer özelliği gösterir ve denge daha ziyade enol tarafındadır [11].



Yukarıda incelenen literatür bilgileri sonucunda, Başlangıç maddesi olarak elde edilen furan-2-3-dion benzeri bileşiklerin karbonil grupları bilhassa lakton halkaları bulundurulmaları nedeniyle oldukça aktif oldukları ve birçok heterosiklik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldıkları görülmektedir [10,12-14]. Bu nedenle yeni furandion türevi bileşiklerin sentezlenmesi önem kazanmıştır.

Çalışmalarımıza girmeden önce literatürdeki **(1)** bileşiğinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

1.1.1. (1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları

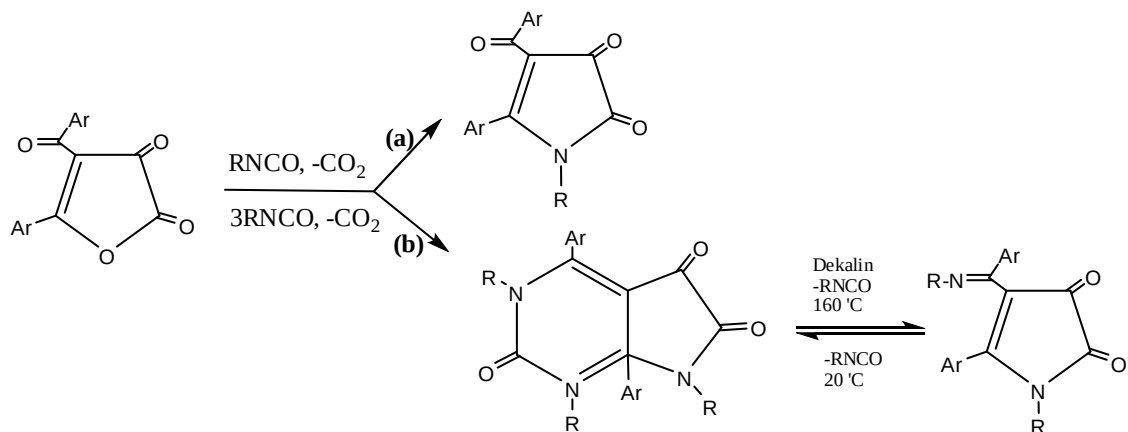
(1) bileşiği ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından sınıflandırma üç şekilde yapılabilir.

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

1.1.1.1. Direk Sikloadisyonlar

Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oksa-1,3-dien kısmi bir heterodiendir. Çeşitli izosiyanat'lar ve elektronca zengin alkenler ile (etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] yada [4+2] sikloadisyon reaksiyonları sonucunda mono ve bisiklik heterosiklik bileşikler oluşturur. Çalışmalar sonucunda beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubunun oluşan oksa-1,3-diene, heterokumulenin [4+2] sikloadisyon reaksiyonu ile kondense halkalı ürünler elde edilmiştir. [15-16].

Furan-2,3-dionların çeşitli arizosiyanatlarla yapılan reaksiyonları da dirak siklo adisyonlara örnektir. 60 °C' de ve 6 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanatın heterodiene primer etkisyle [4+2] hetero-sikloadisyonu gerçekleşmekte, daha sonra de karboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [17,18].

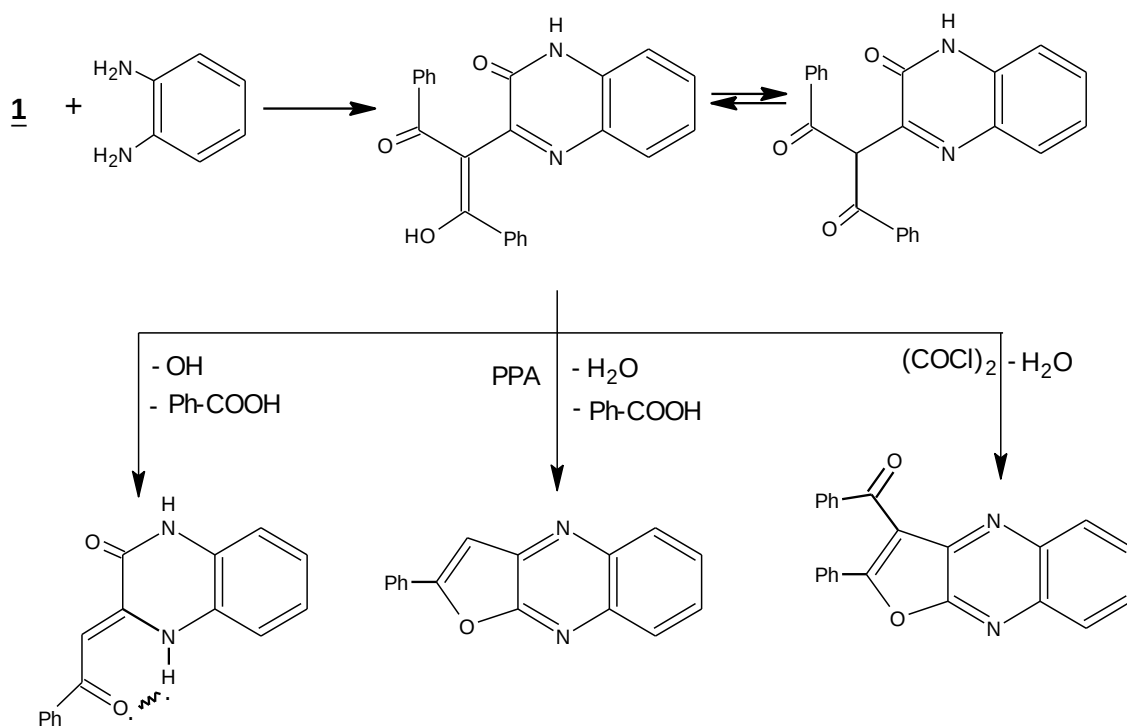


Daha sonraki çalışmalarda ^{17}O izotopo işaretleme yöntemi, **(1)** bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, Karbodiimitler ve keteniminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilen benzer mono ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasıyla önemli katkıda bulunulmuştur [19-21].

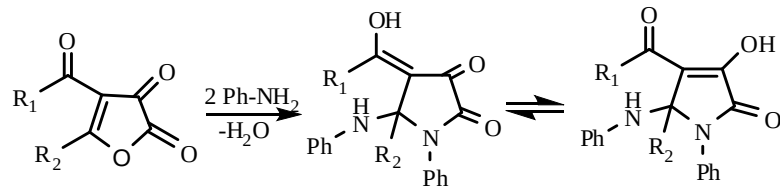
1.1.1.2. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

Daha öncede belirtildiği gibi, **(1)** bileşiğinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillerle karşı oldukça aktiftir. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkan vermektedir. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve okzalik asit (alkol takdirinde ester) verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştüğü bilinmektedir [22].

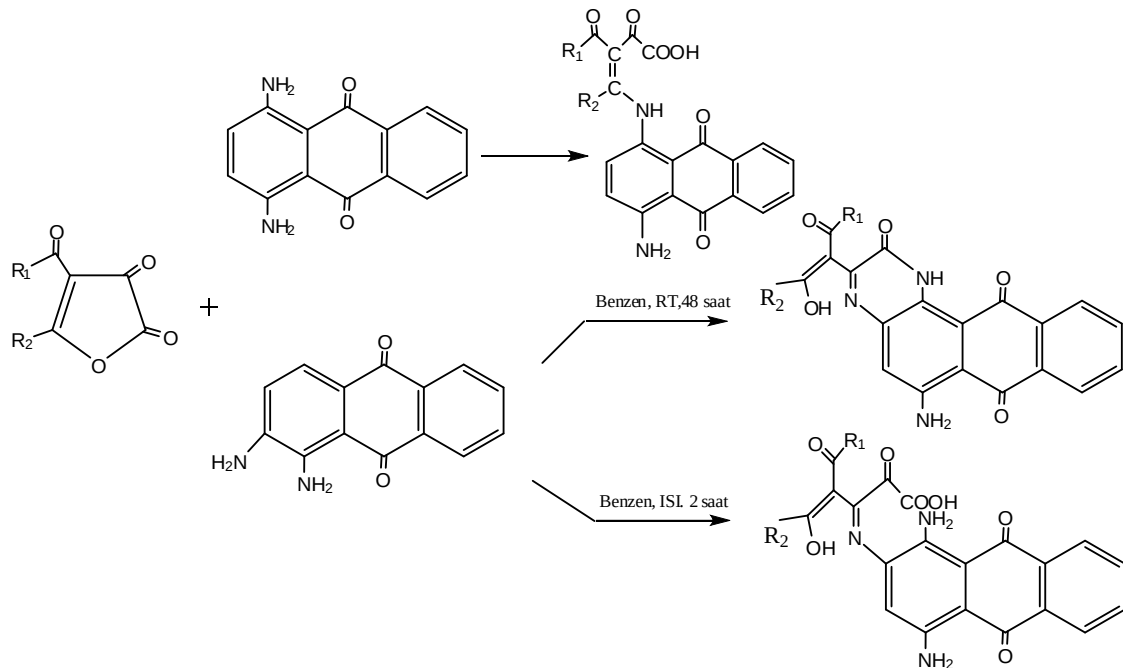
(1) Bileşiğinin o-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [23]. Daha sonra **(1)** bileşiğinin türevleriyle de aynı çalışmalar tekrarlanarak yayınlanmıştır [24,25].



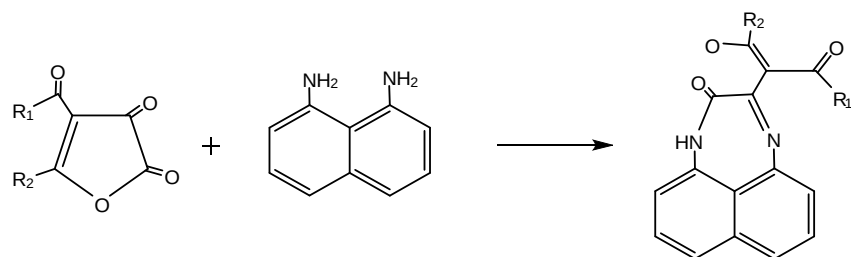
Literatürde yer alan Furan-2,3,-dionların çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. **(1)**'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [26-29].



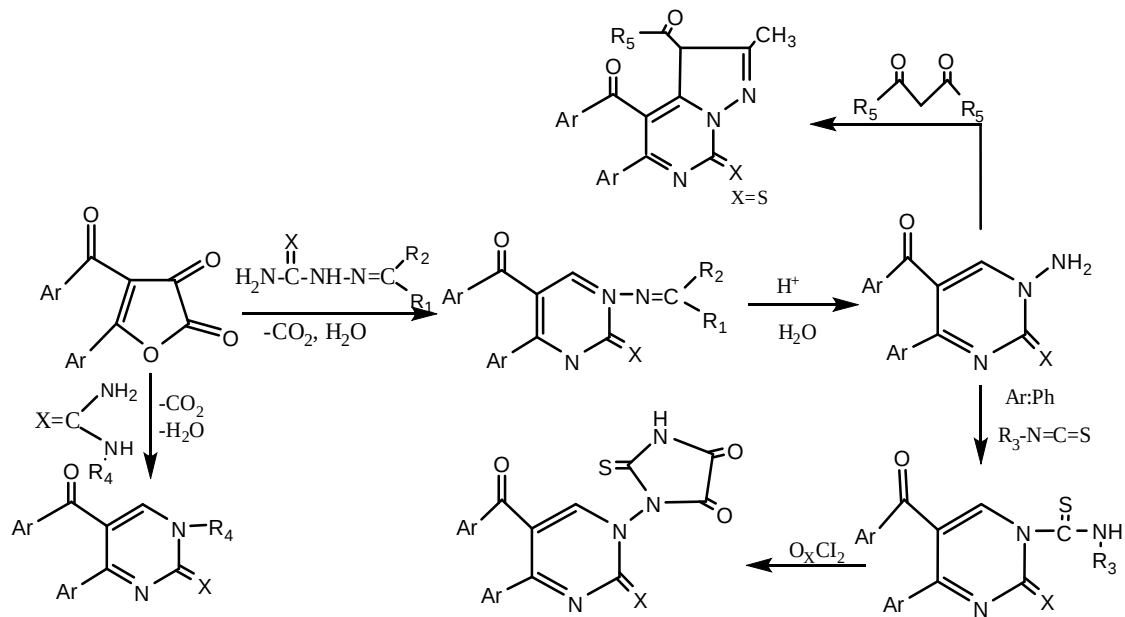
Yakın zamanda yapılan bir çalışma ile de furan-2,3-dion bileşiklerinin diaminoantrakinonlar ile reaksiyonlarından nafto-kinoksalin-trion ve antrakinon tipi bileşikler sentezlenmiş bu bileşiklerin boyar madde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [30].



Benzer şekilde diaminonaftalin türevleri ile de naftoazepinon türevi bileşikler sentezlenmiştir [31].

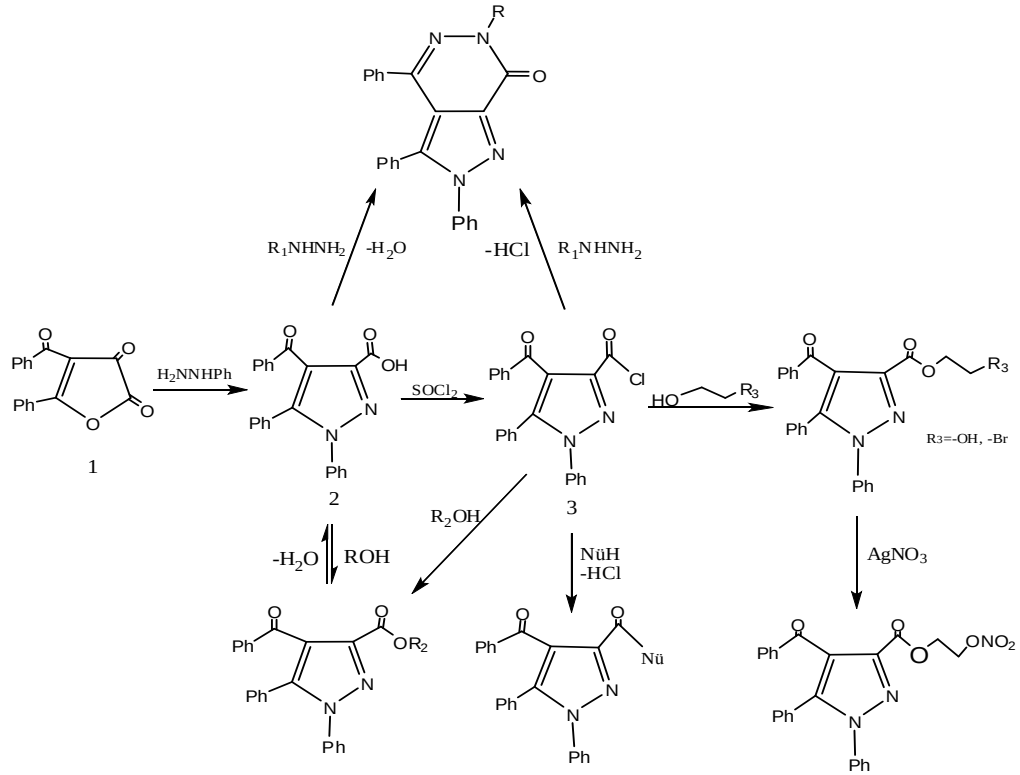


(1) bileşiği ve türevlerinin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [32-36]. Bu pirimidin türevi bileşiklerin oluşum reaksiyon mekanizmalarıyla bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve konformasyon analizleri de ayrıca yayınlanmıştır [34,37-40]. Semi ve tiyosemi karbazonlarla reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen metilenaminopirimidinlerini hidroliz reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen bileşiklerin izosiyanatlarla reaksiyonlarından elde edilen pirimidin halkalı tiyo ürelerinde halka kapanması ile imidazolil pirimidin türü bileşikler, metilen amino pirimidinlerin 1,3-dikarbonil bileşikleri ile de pirazolopirimidin türevleri elde edilmiştir [40-53].

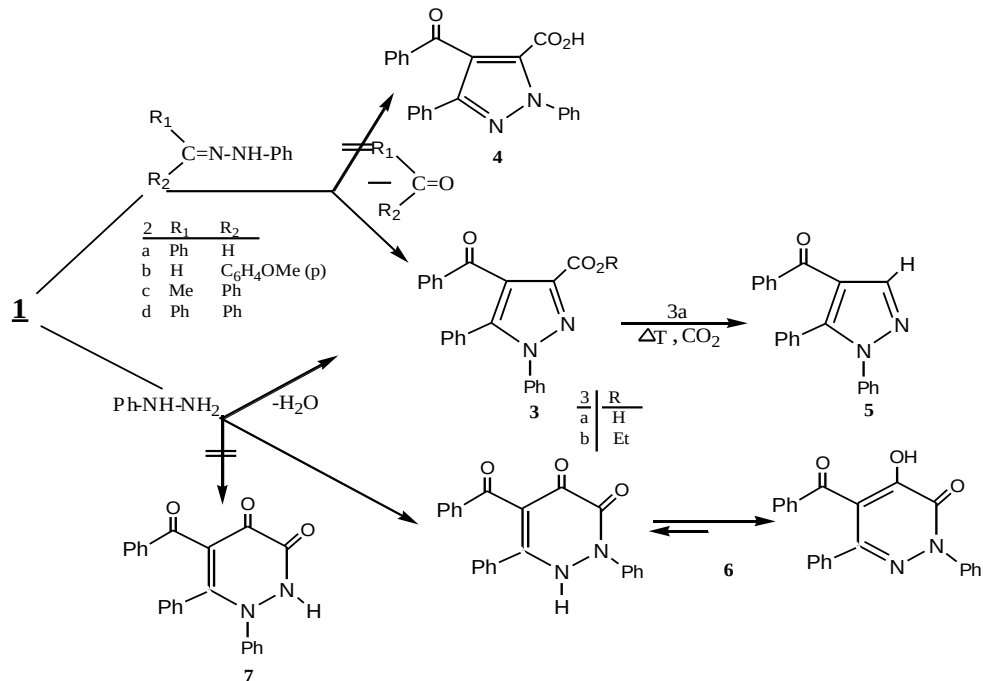


Diğer bir ilginç reaksiyonda furan-2,3-dion sistemlerinin fenilhidrazin, çeşitli aril hidrazinler ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, furan-2,3-dion sistemi ile gerek çözücü ortamında ve gerekse 70-80°C' lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini vermektedir [13,54-60]. Elde edilen pirazol karboksilli asit bileşikler ise çok aktif bir bileşik olan asit klorürüne dönüşerek çeşitli aminler, alkoller, hidrazitler gibi nükleofillerle reaksiyonları yapılmış ve elde edilen bazı bileşiklerin biyolojik aktiviteleri ile reaksiyon mekanizmaları incelenerek literatüre kazandırılmıştır [61-68]. (1) bileşiğinin fenilhidrazin yada 1-benziliden-2-fenil hidrazon

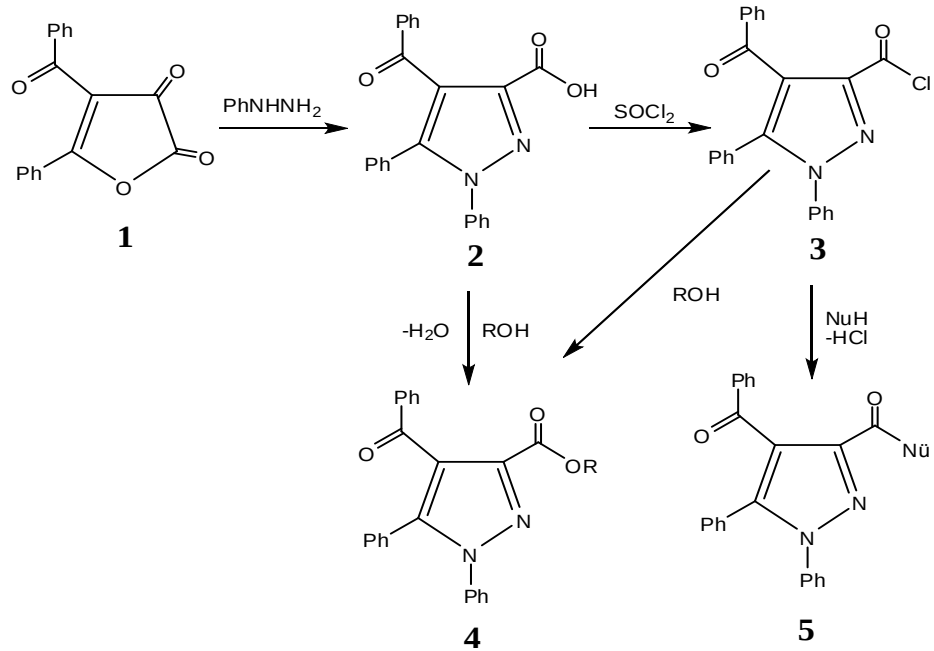
ile reaksiyonundan elde edilen pirazol karboksilli asit bileşiğinin fonksiyonlandırılması ile elde edilen pirazol-NO hibrit bileşiklerinin de biyolojik olarak NO verici özelliğinden dolayı aktifliği literatüre yakın zamanda kazandırılmıştır [68].



Diğer yönden (**1**) ve türevlerinin hidrazinler ile reaksiyonlarının süzüntüsünden de piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [54-69].

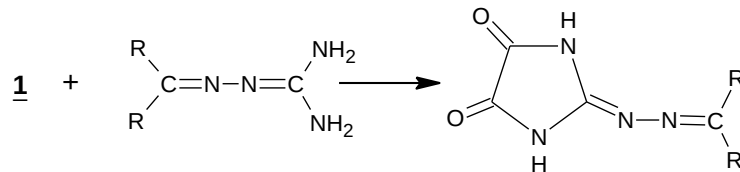


Buradan elde edilen asit türevi daha sonra kolayca asit klorürüne dönüştürülmüş ve bunun üzerinden çeşitli amin ve alkollerle yeni amit ve esterler elde edilmiştir [54-61].

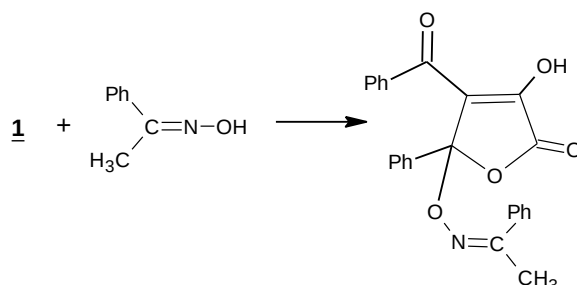


Aynı şekilde (**1**) bileşiği ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle 1:2 mol oranında reaksiyonları pirazol karboksilli asit hidrazitlerini ve pirazolo türevi bileşikleri vermiştir [70-74]. Yine elde edilen pirazolopiridazin bileşiklerin de antibakteriyel ve antifungal aktiflik gösterdiği yapılan çalışmalar ile gözlenmiştir.

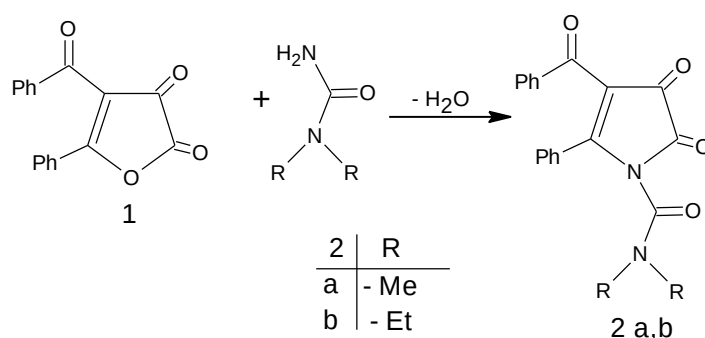
Furan-2,3-dion türevlerinin çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [75,76].



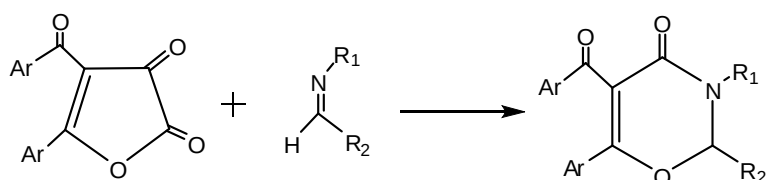
(1)'in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [77].



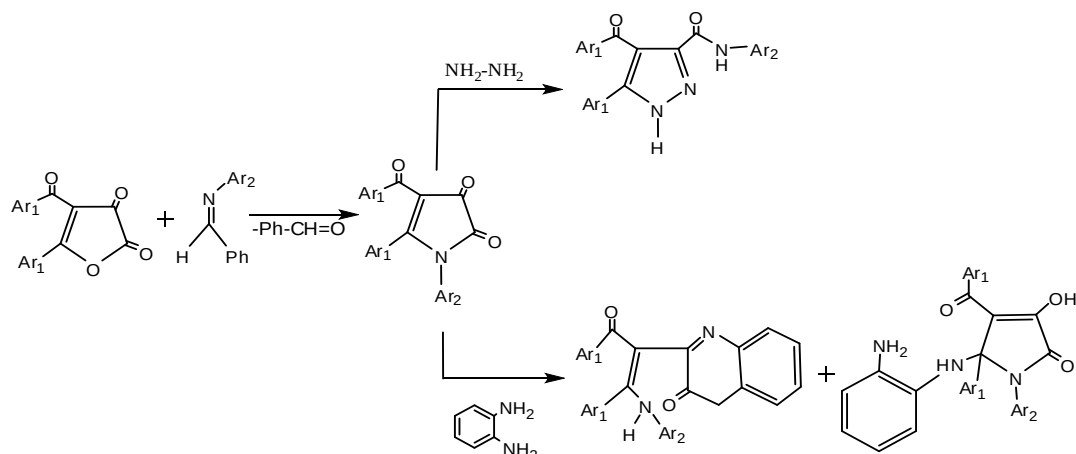
(1) Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [78].



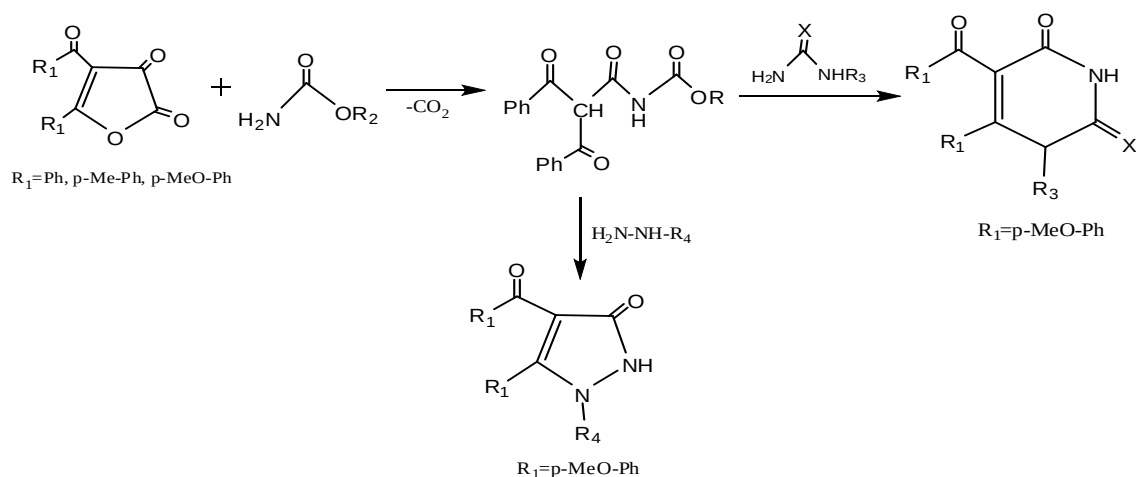
Benzer furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile de reaksiyonları incelenmiş, 175 °C' de yapılan reaksiyonlarda oksazin türevi bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları yapılarak yayınlanmıştır [3,79].



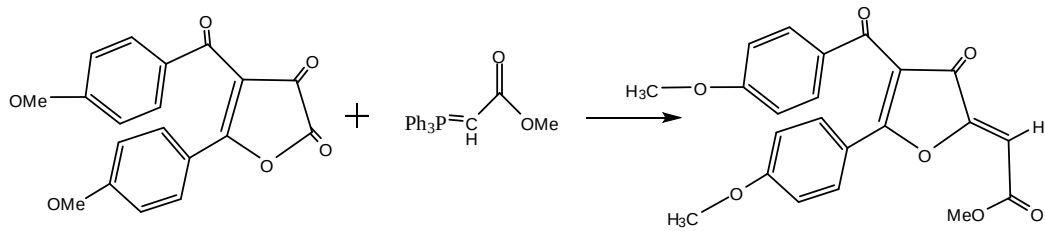
Yine furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile 60-70 C' de reaksiyonları pirrol-dionları vermiş ve bu pirroldionların da daiminler ve hidrazinlerle reaksiyonları sonrasında pirazol-3-karboksamit ve pirrol-2-on tipi bileşikler elde edilmiştir [80,81].



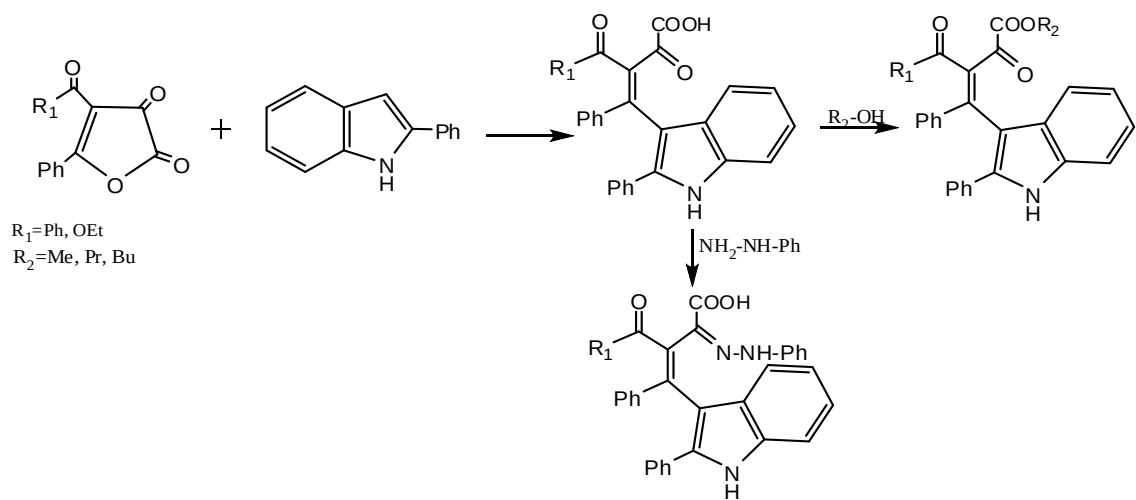
(1) ve benzeri bileşiklerin amitlerle deneysel ve teorik çalışmaları da yayınlanmıştır [82-87]. Furan-2,3-dionların ürean, anilid ve amit türevleriyle reaksiyonları düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir. Bu bileşiklerin üreler, hidrazinler ve amino asitlerle reaksiyonları da başka bir çalışmaya konu olmuştur [88].



Yine bir furan türevi olan 2,3-dihidro-4-(4-metoksibenzoil-5-(4-metoksifenil)-furan-2,3-dion (2) bileşiğinin metil(trifenilfosforanilidin) ile wittig reaksiyonu sonucunda furan-3(2H)-on tipi bileşik elde edilmiş [89-90], bu furan-3(2H)-on tipi bileşiğinin bazı aminoasitler, aminlerle, esterler ve amitlerle [89], reaksiyonları çalışılmış ve bu 2,3-dihidro-1H-pirrol-3-on tipi bileşikler elde edilmiştir [90-94].



Furan-2,3-dionların 2-fenilindol ile oda sıcaklığında reaksiyonu da okzalasetik asit ve pürivik asit türevlerini vermiştir. Bu bileşiklerin de hidrazin ve alkollerle türevleri de çalışılmıştır [95].

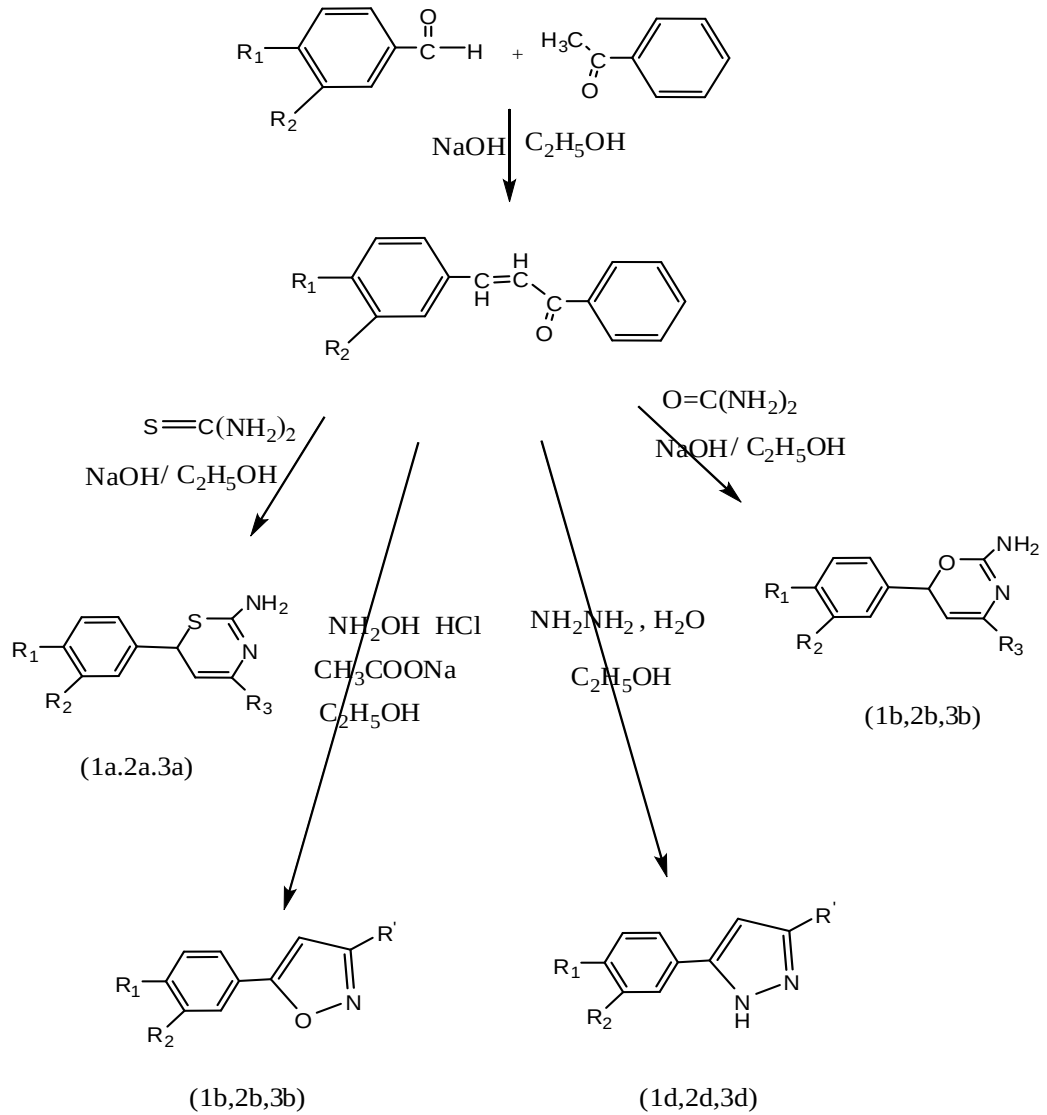


1.2. Kalkonların Önemi Sentezi ve Reaksiyonları

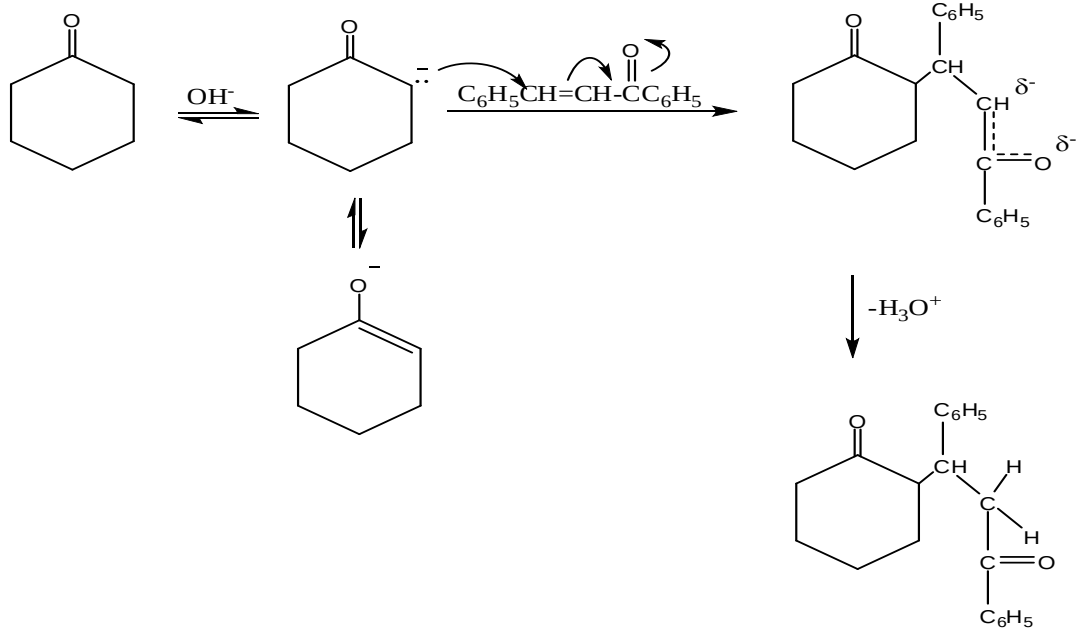
Kalkon kimyası tüm dünya üzerinde hassas bilimsel çalışmalar için kullanılmaktadır. Özellikle kalkonların sentez ve biyolojik aktivitelerine odaklanılmaktadır. Kalkonlar iki aromatik halkadan oluşur. 3 karbonlu alfatik gruba bağlı olarak, kalkonlar çok çeşitli heterohalkalı bileşiklerin sentezinde kullanılır; bunun nedeni de farmakolojik olarak aktif bileşiklerin elde edilmesidir. Kalkonlar farklı metotlarla türevlendirilebilirler örneğin en yaygın olarak kullanılan Claisen-Schmidt Kondenzasyonudur [97].

Kalkonlar aril ketonlar ve aromatik aldehytlerin bazik ortamda tepkimesi sonucunda elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler heterohalkalı bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılır. Farmakolajik yönden de oldukça aktif olan bileşikler antitoksik, antimikrobiyal, antialerjik, antiviral vb. yönden oldukça aktiftirler. [97-105]

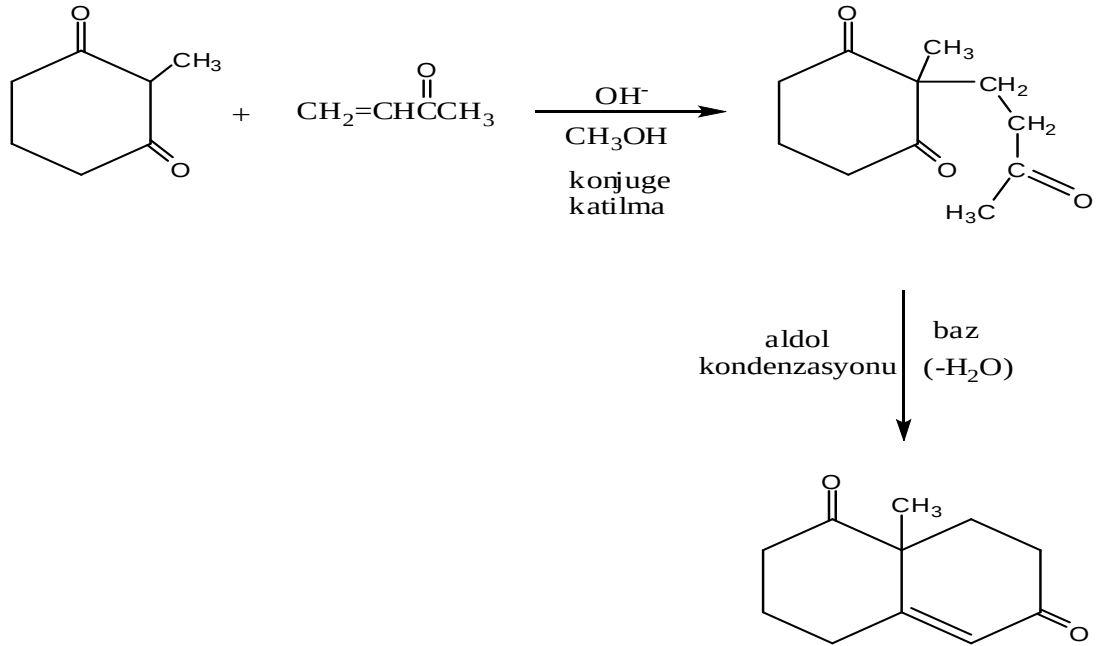
Biyolojik ve farmakolojik alanlardaki uygulamaları bize kalkonlar ile çeşitli heterohalkalı bileşiklerin sentezine yöneltmiştir.



Enolat anyonlarının α,β -doymamış karbonil bileşiklerine konjuge katılmaları genellikle Michael katılmaları olarak bilinir.



Aşağıdaki tepkime sırası konjuge aldol katılmasını (Michael katılması) izleyen basit bir aldol kondenzasyonu, bir halkaya başka bir halkanın nasıl ilave edileceğini göstermektedir. Bu yöntem Robinson halkalama (halka oluşumu) tepkimesi olarak bilinir.[110]



2. BÖLÜM

TEZ ÇALIŞMALARI

2.1. Araştırma Araçları ve Metotları

2.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan başlıca kimyasal maddeler, Merck, Carlo Erba, Aldrich ve Fluka gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup, analitik saflıktadırlar. Bu maddelerden benzaldehit, asetofenon, sodyum hidroksit, brom ve okzalil klorür (1) bileşiğinin sentezi için, 2,4-dinitrofenilhidrazin ve tiyonil klorür ise (2) ve (3) bileşiklerinin sentezi için, benzaldehit, asetofenon, 4-metoksi benzaldehit ve 4-metoksi asetofenon da BAF, mBAF ve CBAF bileşiklerinin sentezinde kullanılmıştır. Etil alkol, metil alkol ve sodyumhidroksit ise çalışılan diğer reaksiyonlar sırasında kullanılan temel kimyasal maddelerdir. Reaksiyon ortamında ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan benzen, toluen, ksilen, asetik asit, kloroform, metanol ve etanol v.b. organik çözücüler ise laboratuvarımızda çeşitli saflaştırma işlemleri sonucu saflaştırılarak tekrar kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi, reaksiyona girecek başlangıç maddeleri başta olmak üzere, birçok etkene bağlıdır. Bir reaksiyonun doğru sonuçlanması; hazırlık ve ortam şartlarının doğru ayarlanmasıyla ancak mümkün olabilir. Öncelikli reaksiyonun planlanması, literatür taramasının doğru yapılması ve sonrasında literatüre uygun madde ve malzemelerin seçilmesi ile başlar. Reaksiyonun mekanizması ile olası ürün ve yan ürünlerin başlangıçta değerlendirilmesi de reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunun etkin bir şekilde yapılmasında büyük öneme sahiptir.

Reaksiyonda kullanılacak malzemelerin temizliği ve kimyasal malzemelerin saflığı çok önemlidir. Deneylere başlamadan önce kullanılacak bütün kimyasal maddelerin saflıklarının, erime/kaynama noktaları ya da kırılma indisleri gibi fiziksel sabitleri literatürlerle karşılaştırılarak kontrol edilmesi, katılar için ise kristallendirme yöntemi ile saflaştırılması gerekmektedir.

Reaksiyonlar, özel olarak otoklav ya da basınçlı sistemler gerektirmediği sürece açık sistemlerle gerçekleştirilmeli ve bununla birlikte; ortam şartlarının özellikle havadaki suyun reaksiyon ortamını etkilememesi için kurutma başlıklarının kullanılması hedeflenen reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşmesini sağlar.

Bir reaksiyonda, o reaksiyona uygun ön şartlar yerine getirildikten sonra reaksiyonun başlatılmasının ardından elde edilmesi planlanan ürün doğru parametrelerle birlikte çalışma ile sağlanabilir. Çünkü; bir reaksiyonun gidişinde en önemli parametreler; sıcaklık, süre, konsantrasyon, reaksiyonda kullanılan reaktiflerin özellikleri, katalizör ve çözücünün özellikleridir. Bir reaksiyonda çözücü, sıcaklık, konsantrasyon parametreleri çeşitli denemelerle belirlendikten sonra denemenin hangi zamanda bitirileceği çok önemlidir. Reaksiyon ilerleyişı genellikle ince tabaka kromatografisi yardımıyla kontrol edilerek takip edilir ve reaksiyonda oluşan yeni ürünlerin varlığı ve sürenin belirlenmesi bu yöntemle sağlanır. Ayrıca reaksiyon ortamından alınan örneklerin $^1\text{H-NMR}$ veya FT-IR gibi yöntemlerle incelenmesi de reaksiyon süresinin belirlenmesinde yardımcı olur.

Bu çalışmada her bir reaksiyon için literatür taramalarına müteakip doğru reaksiyon koşulları ve mekanizmaları belirlenmeye çalışılmış, defalarca yapılan denemelerle, çözücü, uygun sıcaklık ve gerekli durumlarda katalizör seçimi belirlenmiştir. Uygun çözücü ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlar CaCl_2 gibi kurutma başlıkları kullanılan geri soğutucu altında karıştırılarak veya aynı zamanda belirlenen sıcaklıkta ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka kromatografisi yöntemiyle reaksiyon ortamının takip edilmesi ile reaksiyon süresi belirlenmiş, sonrasında da aynı koşul sürelerin tekrarlanabilirliği kontrol edilerek doğru reaksiyon parametreleri elde edilmiştir.

Sentezlenen gerçekleştirilen bu bileşikler, uygun çözücülerle kristallendirilmesi ile saflaştırıldıktan sonra, FT-IR, elementel analiz, NMR, spektrofotometreleri kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi.

FT-IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı ön bilgileri elde etmede kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin FT-IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak elde edilir. Bu uygulamada genellikle talyum bromür/talyum iyodürün bir karışık kristali veya germanyum veya çinko selenür levhalar kullanılır. İncelenecek örnek bu malzeme ile dıştan temas halindedir. Bu olayda ışık ara yüzeyden tam yansırken içinde örnek bulunan tarafa birkaç mm kadar girmekte ve kristale yeniden geri dönüp yoluna devam etmektedir. Işıkla örnek etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorpsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğin infrared spektrumu elde edilmektedir. Bu yöntemle iç yansıma spektroskopisi (IRS) veya azalan tam yansıma spektroskopisi (ATR) tekniği ile ele alındı. Elde edilen spektrumlar yardımcı kaynaklar [107] ve IR kolerasyon ile literatür bilgilerin faydalanılarak değerlendirildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR) ise atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir spektroskopi yöntemidir. Çekirdeklerin 4-900 MHz aralığındaki radyo frekans elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla, dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. En yaygın kullanılan çekirdekler ^1H ve ^{13}C ’dür, ancak çoğu başka elementinde bazı izotopları da NMR ile gözlemlenebilir. NMR spektroskopisi incelenen bileşiğin yapısında bulunan atomların türü, manyetik çevreleri ve sayıları hakkında bilgi veren bir yöntemdir. CDCl_3 ve DMSO gibi çözücülerde alınan NMR spektrumlarının yorumu, NMR korelasyon tabloları, literatür, kaynak kitaplardan ve bilgisayar programlarından faydalanılarak yapılmıştır [108].

2.1.3. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Bu araştırmada elde edilen tüm bileşiklerin C,H ve N gibi elementel analizleri, FT-IR spektrumları ve NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknolojik ve Bilimsel Araştırma Merkezi’nde alınmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmaktadır.

- Bruker-400 MHz Ultra Shield NMR Spektrofotometresi,

- Shimadzu 8400 FT-IR Spektrofotometresi,
- Carlo-Erba 1180 HP 105 Model Elementel Analiz Cihazı,
- Elecrothermal Marka 9200 Model Erime noktası Cihazı,

Ayrıca deneyler süresince;

- Su Banyosu,
- Vakum Pompası,
- MS300HS Model Isıtıcılı Karıştırıcı,
- Heidolph Marka Laborota 4001 HB digital Rotary Evaporator,
- Camag Marka İnce Tabaka Kromatogram Cihazı (254/366 nm)
- DC Alufolien Kieselgel 60 / 254 Merck TLC levhaları
- Nüve Marka FN-500 Model Etüv (0-300 °C)

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada daha önce araştırma laboratuvarımızda sentez edilen ve lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiğinin sentezi ve bunun da 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu sonucunda; 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra **(2)** bileşiğinin tiyoniklorür ile reaksiyonundan da; 4-Benzoil-1-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(3)** bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerle çeşitli aromatik aminlerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonları gerçekleştirildi. Çalışmamızın ikinci kısmı için ise başlangıç maddesi olarak kullandığımız benzaletofenon, p,p'-dimetoksi benzaletofenon ve p,p'-dimetil benzaletofenon bileşikler sentez edildi. Elde edilen bu bileşikler çeşitli hidrazidlerle şimdiye kadar çalışılmamış olan reaksiyonlar gerçekleştirildi. Bu araştırma sonucu literatüre orjinal izole edilmiş heterosiklik karboksamit türevi bileşikler ve bunların elde edildiği reaksiyon metotları kazandırıldı.

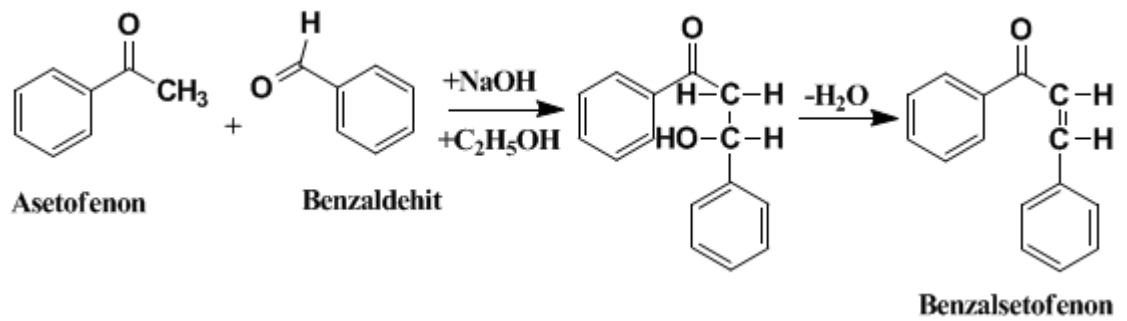
3.1. **(1)** Bileşiğinin Sentezi

Reaksiyonlarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiğinin sentez basamakları sırasıyla aşağıdaki gibidir.

3.1.1. Benzaletofenon Sentezi

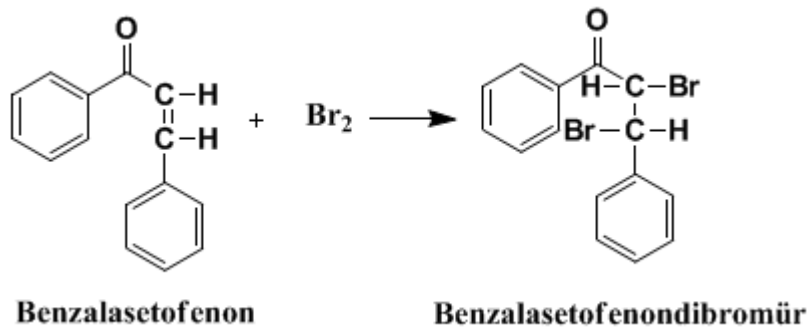
1 lt'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 ml su + 140 ml etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 ml destile asetofenon

yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 ml destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10) °C civarında tutulur. Arada 20 ml etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 ml su + 140 ml etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, E.N: 58-59°C'dir [109].



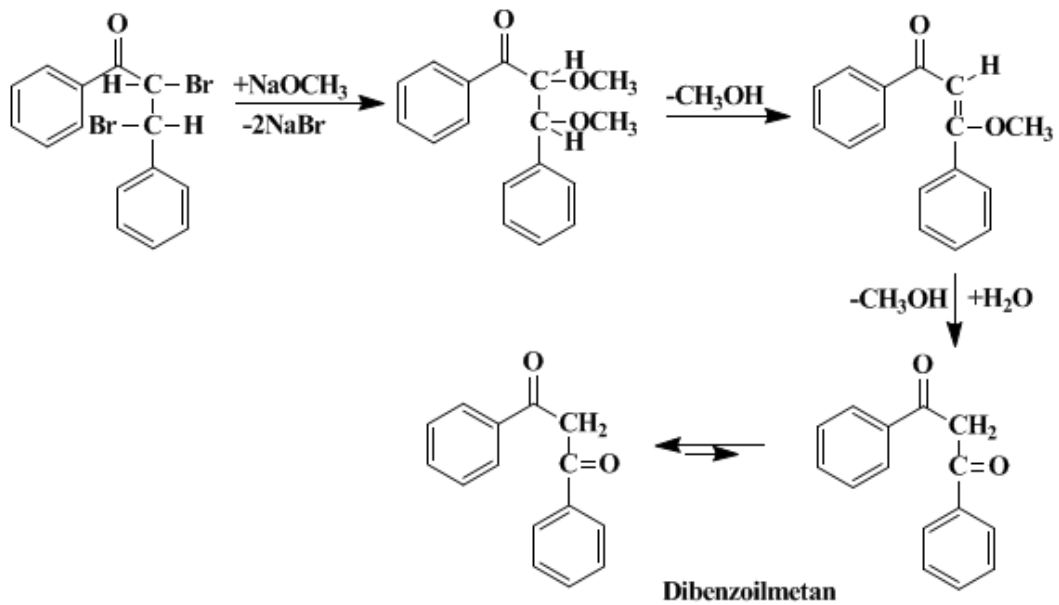
3.1.2. Benzalsetofenondibromür Sentezi

Tartılan 110 g. Benzalsetofenon, üç boyunlu balonda 200 ml sikloheksanda tuz-buz ortamında çözüldükten sonra eşdeğer miktarda brom (27.2 ml) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar, karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla brom'un uzaklaştırılması için sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, kurutulur. Ürün, 11.8 g. civarındadır (verim % 70) [109].



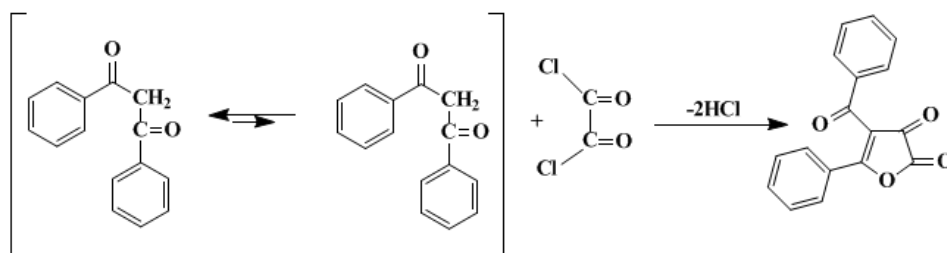
3.1.3. Dibenzoilmetan Sentezi

90 g. Benzalasetofenon-dibromür 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. Daha sonra küçük parçalar halinde metalik sodyum ilave edilir. 12 g. Metalik sodyum eklen-dikten sonra oluşmuş olan NaOCH_3 damlatma hunisine alınır ve üç boyunlu balona monte edilir. Balonun diğer açık ucu kapatılır. Damlatma hunisindeki sodyum metilat (NaOCH_3) yavaş yavaş balona ilave edilirken, sıcaklığın $60-65^\circ\text{C}$ olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat daha sürdürülür. Süre tamamlandığında, ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 ml derişik HCl ilave edilir ($\text{pH}=1$ olmalı). Daha sonra 8 ml HCl ilave edilir ve sıcakta 5 dakika karıştırıldıktan sonra, madde olduğu gibi, buzdolabında 1 saat bekletilir. Vakumlanarak süzülür ve % 50'lik 60 ml soğuk metanol, daha sonra da soğuk saf su ile yıkanır ve metanol'den kristallendirilir. Süzülen ürün vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutulur. **(1)**'in sentezinde oldukça kuru dibenzoilmetan ile çalışılmalıdır. İnce turuncu kristaller halinde elde edilen bu maddenin E.N: $77-78^\circ\text{C}$ 'dir [5,109].



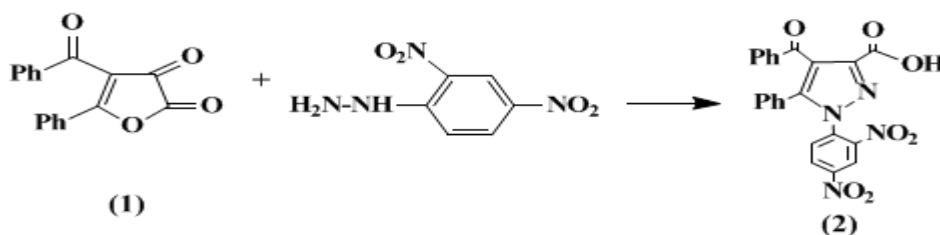
3.1.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)

10 g. Dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml'lik mutlak eter ilave edilerek çözülür. Sonra, üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsî kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzülür ve CCl_4 'den kristallendirilir. Çöken kristal madde, vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutulur. E.N: 120°C , MA: 278.26 g/mol [5,109].



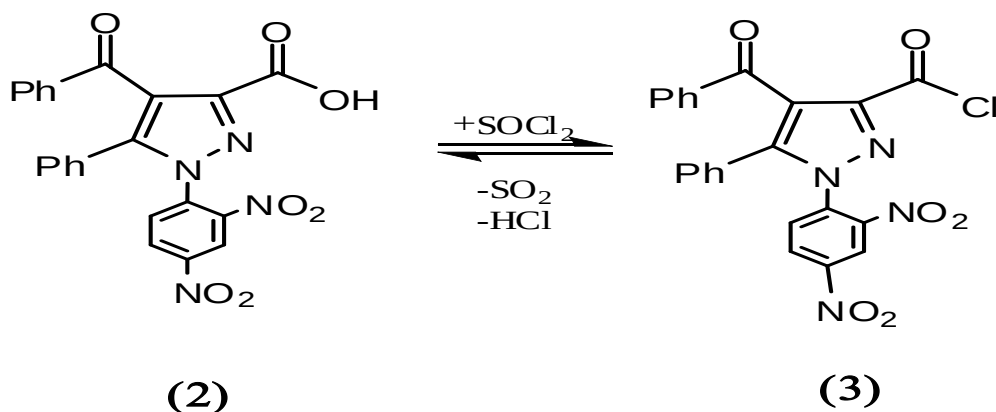
3.2. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)

(1) bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [13]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile 2,4-dinitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek CaCl_2 başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine sikloheksan ilavesi ile sarı renkli bir çökelti oluştu, çöken ham ürün süzülerek toluende kristallendirilerek saflaştırılması sonucunda reaktiflerden farklı yeni bir ürünün oluştuğu ince tabaka kromatografisi ile tespit edildi. Bu ürünün E.N: $223-224^\circ\text{C}$ olarak bulundu. Böylece literatürde verilen ve çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit (2) bileşiği elde edildi [14].



3.3. (2) Bileşiğinin Tiyoniklorür ile reaksiyonu (3)

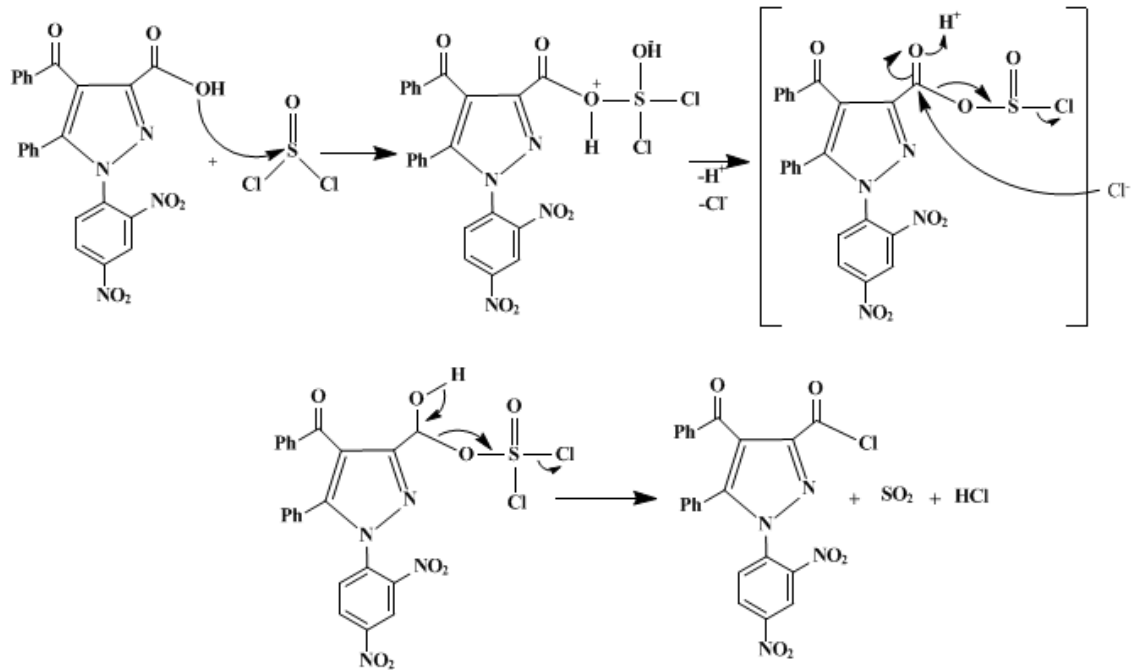
(3) Bileşiğinin tiyoniklorür ile reaksiyonu, çalışma şartları literatür göz önünde bulundurularak (2) bileşiği için benzer kimyasal reaksiyon denendi. Bunun için şilifli bir balon içerisine konulan (2) bileşiği üzerine bir pipet yardımıyla tiyoniklorür'den 1:1 mol oranında ilave edilip üzerine CaCl₂ kurutma başlıklı geri soğutucu takılarak, 85⁰C'de su banyosunda 4 saat süreyle reaksiyon sürdürüldü. (HCl gazı çıkışı tamamlanıncaya kadar) Yapılan reaksiyon sonucu elde edilen ham ürünün, (2) bileşiğinden farklı bir madde olduğu ince tabaka kromatografisi yardımı ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün kislere den kristallendirilerek P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analize alındı. E.N: 238⁰C.



3.4. (3) Bileşiğinin Reaksiyon Mekanizması

Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (3) kapalı formülünün C₂₃H₁₃N₄O₆Cl şeklinde olduğu belirlendi. Elde edilen yeni ürünün yapı formülünün belirlenmesi için gerekli diğer spektroskopik (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) analizlerinin yaptırılmasına geçildi.

Bu spektral ve Elementel Analiz bilgileri ışığında (3) bileşiğinin reaksiyon denklemi açık formülü yukarıdaki gibi olup IUPAC adlandırma sistemine göre, 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit klorürü şeklinde isimlendirilebilir.



3.5. Benzalasetofenon Türevi Bileşiklerinin Sentezi

3.5.1. Benzalasetofenon Sentezi (BAF)

1 L'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 mL su + 140 mL etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 mL destile asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 mL destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık -10 °C civarında tutulur. Arada 20 mL etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 mL su + 140 mL etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P₂O₅ üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, E.N: 58-59°C'dir [5,109].

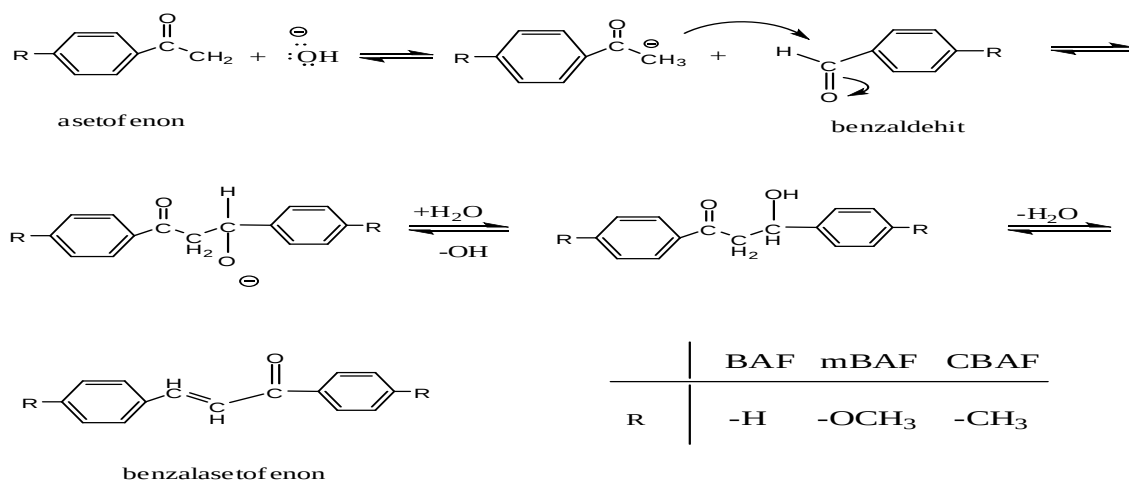
3.5.2. p,p'-Dimetoksi Benzalasetofenon Sentezi (mBAF)

1 L'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 mL su + 140 mL etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 mL destile p-dimetoksi asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 mL destile p- dimetoksi benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10°C) civarında tutulur. Arada 20 mL etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 mL su + 140 mL etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halindedir [5,34].

3.5.3. p,p'-Dimetil Benzalasetofenon Sentezi (CBAF)

1 L'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 mL su + 140 mL etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 mL destile p-dimetil asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 mL destile p- dimetil benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık (-10°C) civarında tutulur. Arada 20 ml etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda süzildükten sonra (200 mL su + 140 mL etil alkol) ile yıkanır. İyice yıkanan madde bir petri kabına alınır. Sonra vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halindedir [5,34].

3.5.4. BAF, mBAF ve CBAF Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması

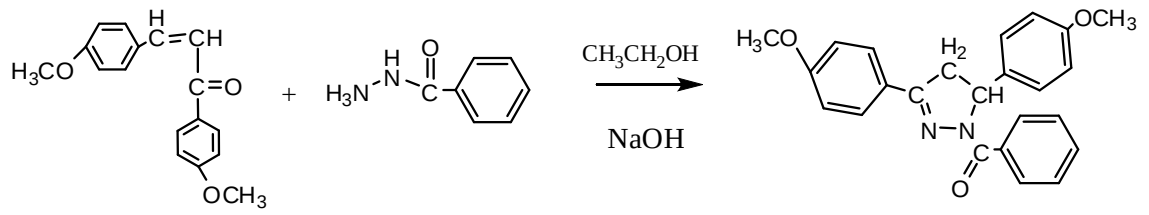


3.6. BAF, mBAF ve CBAF Bileşiklerinin Çeşitli Hidrazitlerle Reaksiyonları

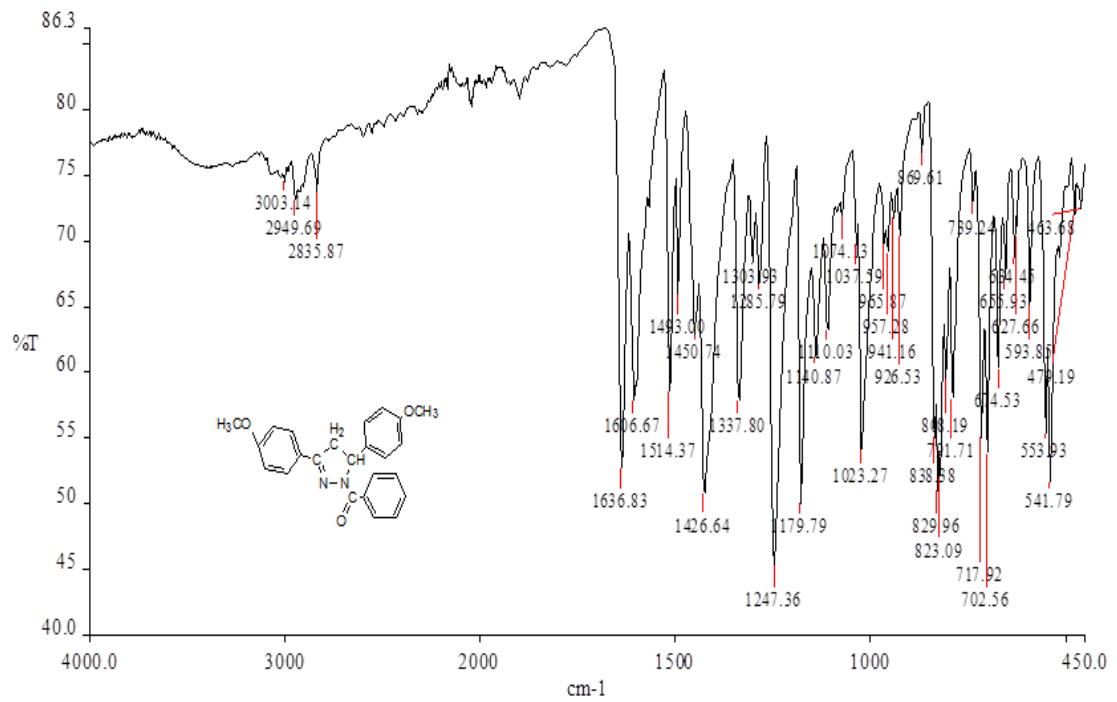
3.6.1. mBAF Bileşiğinin Benzoikhidrazid ile Reaksiyonu

(mBAF) bileşiği ile benzoikhidrazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (mBAF) bileşiği, benzoikhidrazit ve NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için sikloheksanda kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₄H₂₂N₂O₃ olarak belirlendi.(E.N:151.2⁰C, M.A. 386.45g/mol).



Şekil 3.1’ de görülen **FT2** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3003.14-2949.69 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1636.83 cm^{-1} ’deki pik C=O titreşimlerini, 2835.87 cm^{-1} ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini ve 1247.36 cm^{-1} ‘deki pik –O-CH₃-Ph titreşimlerini temsil etmektedir



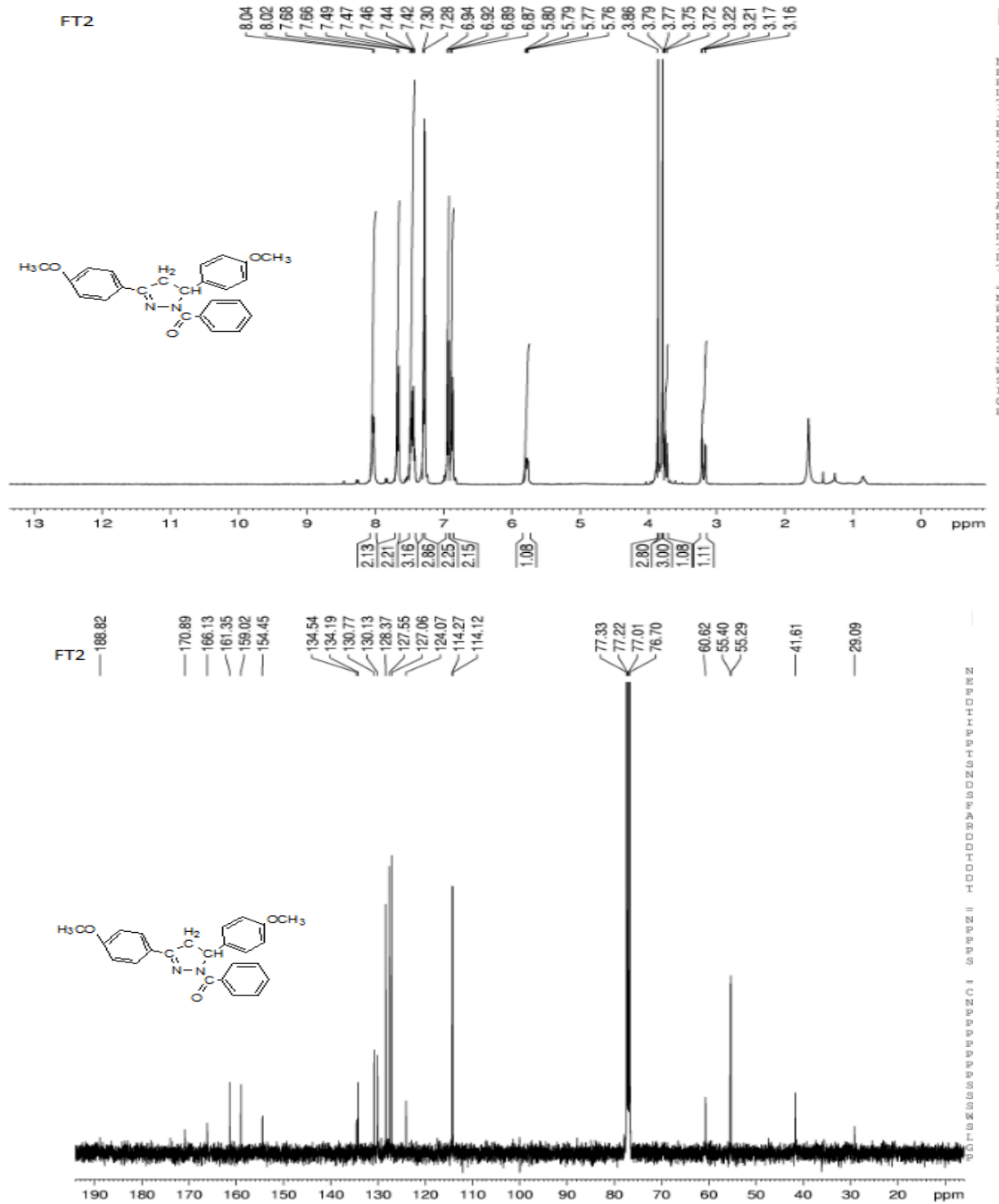
Şekil 3.1. **FT2** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.2’de görülen **FT2** bileşiği 400 MHz’lik ¹H-NMR spektrumu CDCl₃’de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 6.87- 8.04 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.80 ppm’deki pikler –CH₂- protonlarını ve 3.72-3.86 O-CH₃ protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.16-3.22 3.72-3.86 5.80 6.87-8.04

İntegrasyon(proton sayısı): 1 7 1 13



Şekil 3.2. FT2 Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

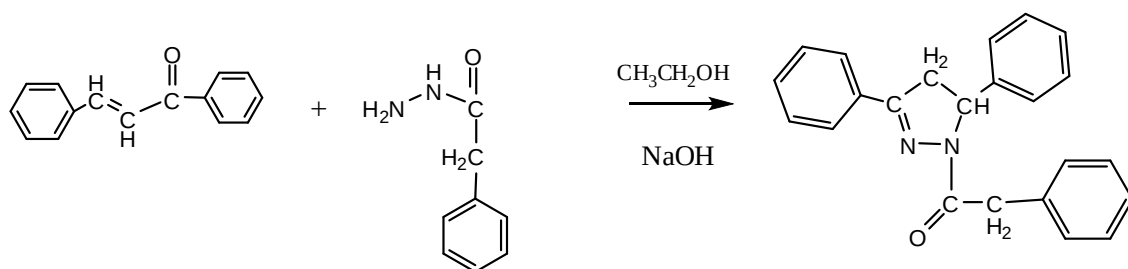
Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 114.12-170.89 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 188.82 ppm 'deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu, 60.62 ve 41.61 ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ karbonlarını, 55.29 ve 55.40 ppm'deki pikler ise $-\text{O}-\text{CH}_3$ karbonlarını temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT2** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-yl)(fenil)metanon olarak adlandırıldı.

3.6.2. BAF Bileşiğinin Fenil Asetikhidrazit ile Reaksiyonu

(BAF) bileşiği ile fenilasetikhidrazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (BAF) bileşiği, fenilasetikhidrazit ve NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için metanolde kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ olarak belirlendi.(E.N:112,3 $^{\circ}\text{C}$, M.A. 340.43g/mol).



Şekil 3.3’de görülen FT3 bileşiğine ait X-ışını analiz sonuçları:

Bond precision:

C-C = 0.0033 Å

Wavelength=0.71073

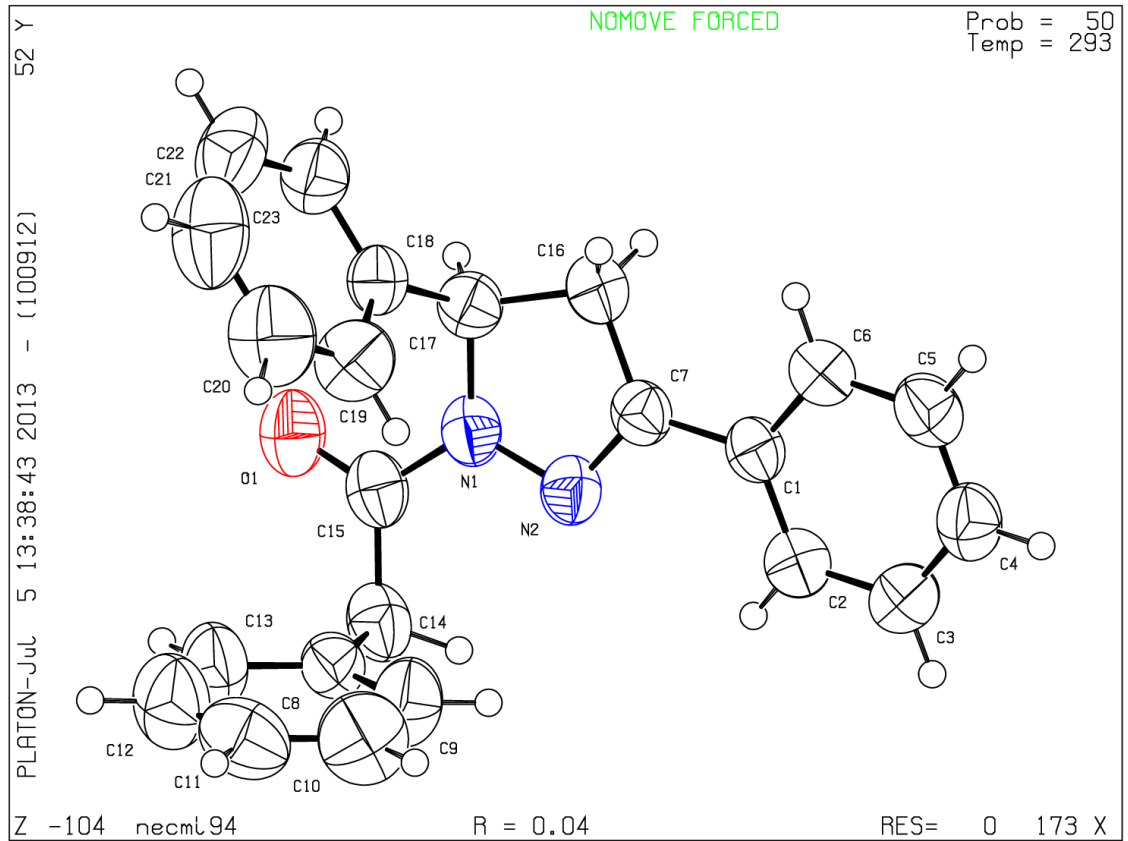
Cell: a=21.1720(19)
alpha=90

b=12.7576(8)
beta=117.362(6)

c=15.3502(13)
gamma=90

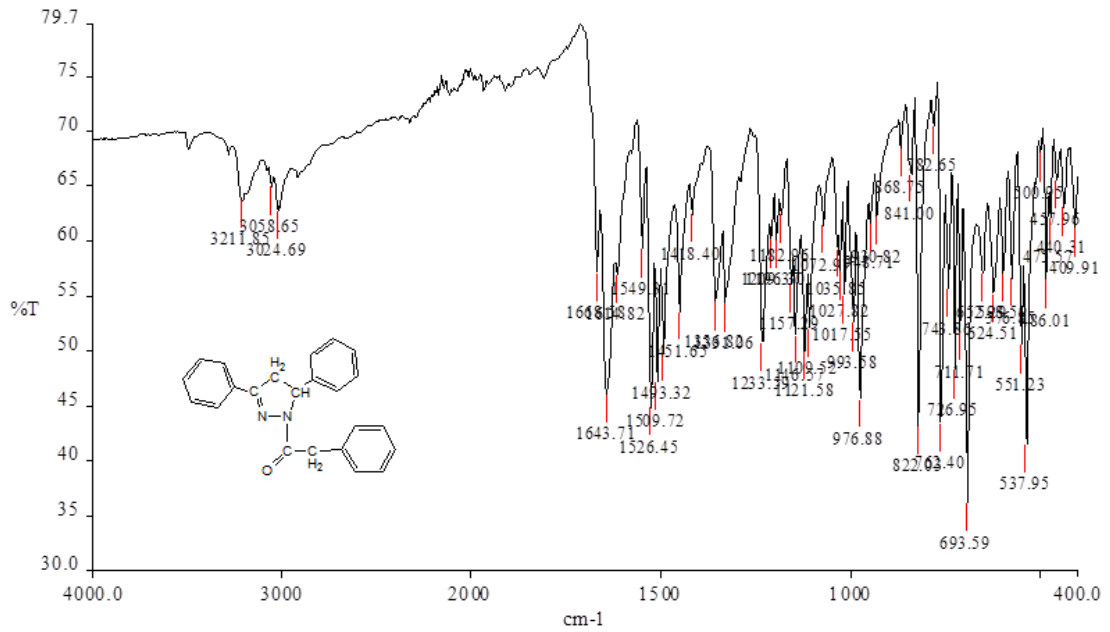
Temperature: 293 K

	Calculated	Reported
Volume	3682.3(5)	3682.3(5)
Space group	C 2/c	?
Hall group	-C 2yc	?
Moiety formula	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O	?
Sum formula	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O
Mr	340.41	340.41
Dx, g cm ⁻³	1.228	1.228
Z	8	8
Mu (mm ⁻¹)	0.076	0.076
F000	1440.0	1440.0
F000'	1440.54	
h,k,lmax	26,15,18	25,15,18
Nref	3587	3541
Tmin, Tmax		
Tmin'		
Correction method=	Not given	
Data completeness=	0.987	
R(reflections)=	0.0387(1612)	
S =	0.751	
	Npar= 235	
	Theta(max)= 25.910	
	wR2(reflections)= 0.0809(3541)	



Şekil 3.3. FT3 Bileşiğinin X-ışını analizi.

Şekil 3.4’ de görülen **FT3** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3211.85-3058.65 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1643.71 cm^{-1} ’deki pik C=O titreşimlerini ve 3024.69 cm^{-1} deki pik alifatik C-H titreşimlerini temsil etmektedir



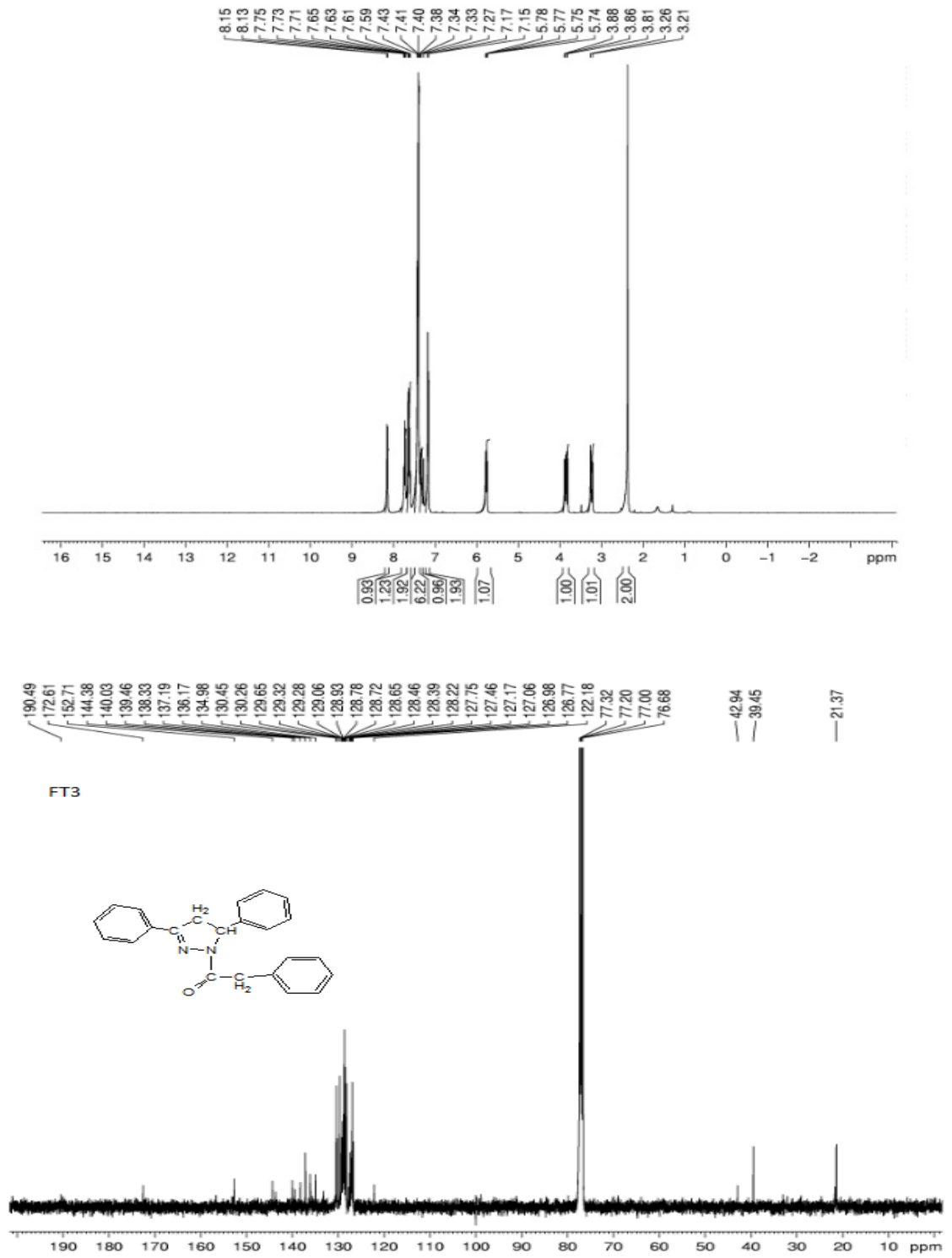
Şekil 3.4. **FT3** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.5’de görülen **FT3** bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’de çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.034-8.355 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 3.63-4.12 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2-$ protonlarını, 2.457ppm’deki pikler $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 2.321 2.457 3.63-4.125 6.34-8.55

İntegrasyon(proton sayısı): 2 2 2 15



Şekil 3.5. FT3 Bileşiğnin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları.

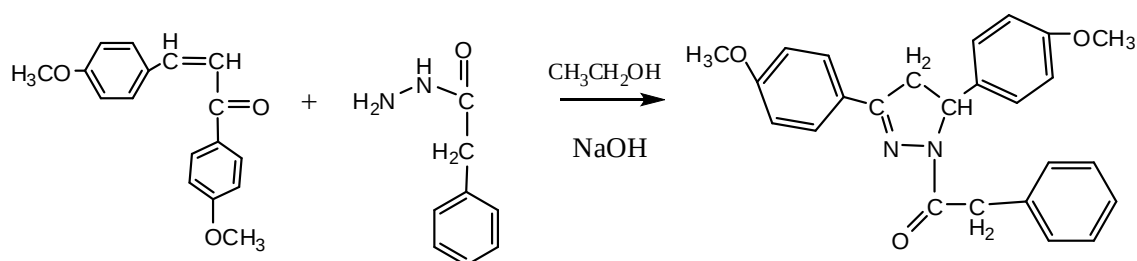
Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 172.81- 122.18 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 190.49 ppm 'deki pik ise yapıdaki fenilasetil grubuna ait karbonil karbonunu, 42.94 ppm'deki pikler karbonile bağlı $-\text{CH}_2$ karbonunu, 39.45 ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ karbonlarını temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT3** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre 3,5-difenil-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

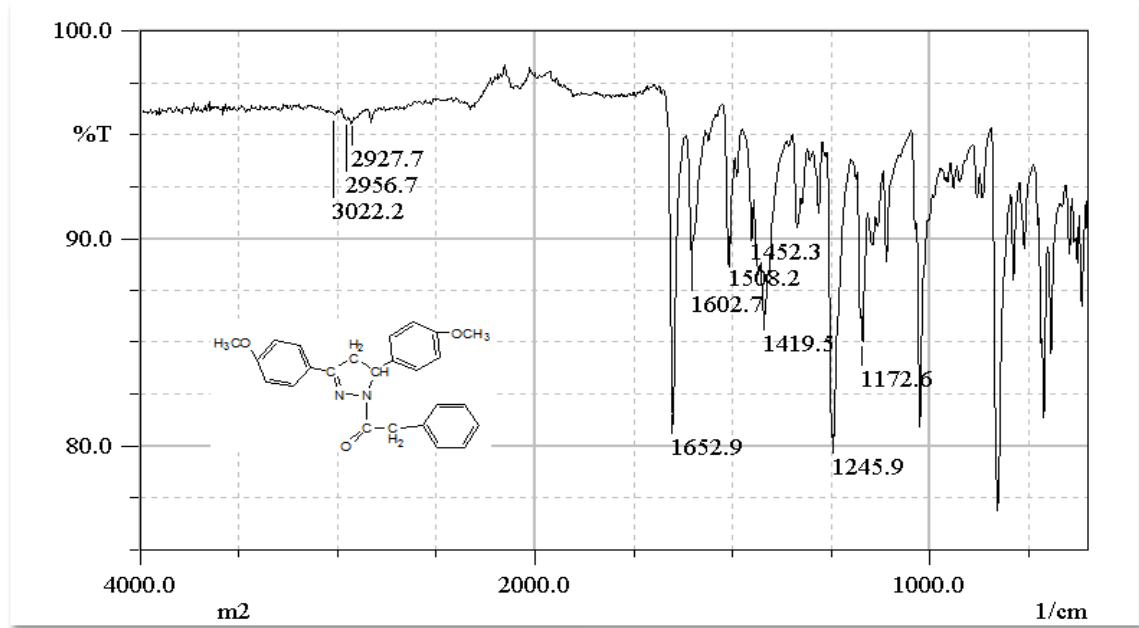
3.6.3. mBAF Bileşiğinin Fenil Asetik Hidrazid ile Reaksiyonu

(**mBAF**) bileşiği ile fenilasetikhidrazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (**mBAF**) bileşiği, fenilasetikhidrazit ve NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu 1 gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için metanolde kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ olarak belirlendi.(E.N:114.5 $^{\circ}\text{C}$, M.A. 400.48g/mol).



Şekil 3.6’ da görülen **FT4** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3022.2-2956.7 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1652.9 cm^{-1} ’deki pik C=O titreşimlerini 2927.7 cm^{-1} ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini ve 1245.9 cm^{-1} ‘deki pikler –O-CH₃-Ph titreşimlerini temsil etmektedir.

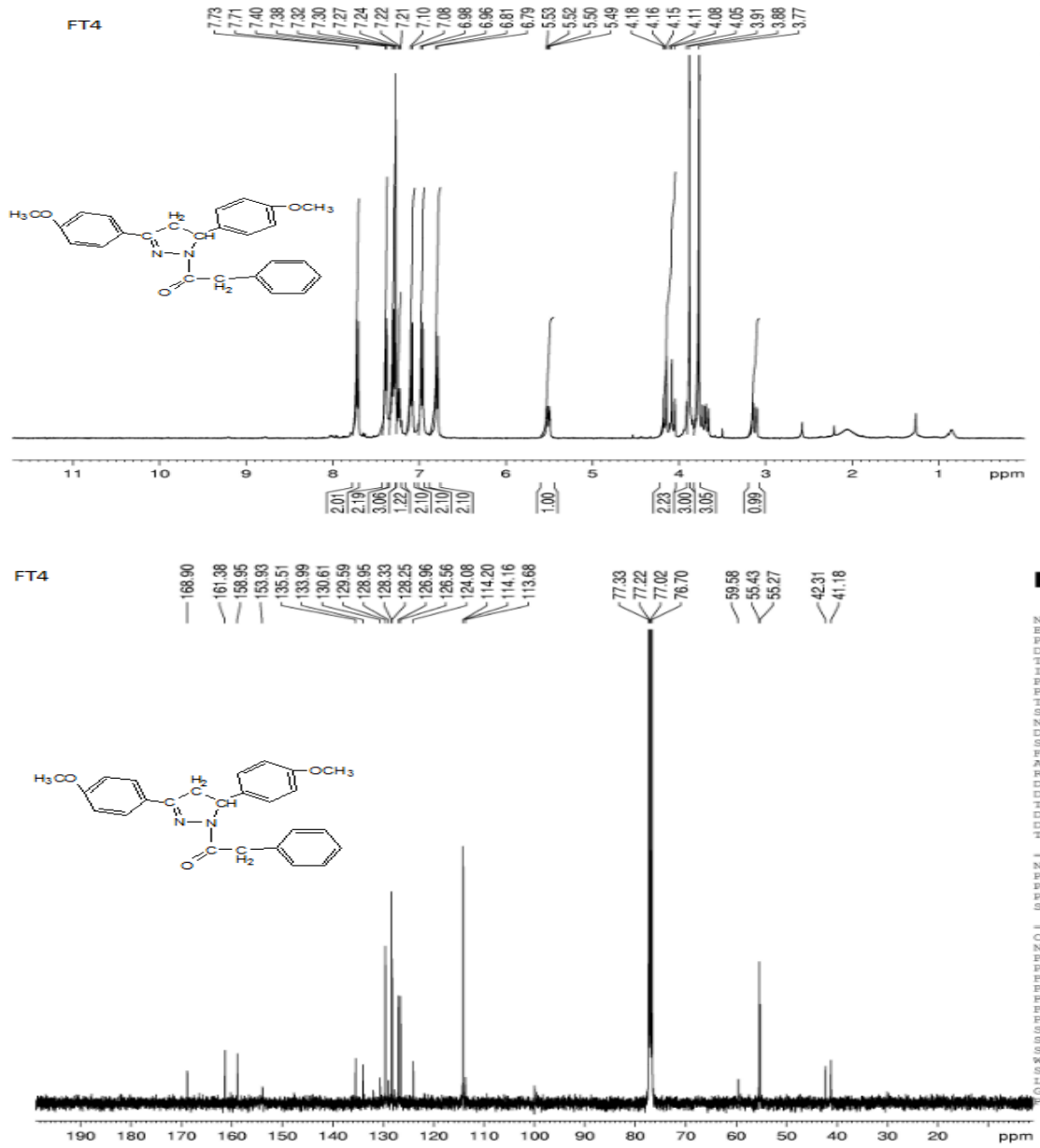


Şekil 3.6. **FT4** Bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.7’ de görülen FT4 bileşiği 400 MHz’ lik ¹H-NMR spektrumu CDCl₃’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.73-6.79 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 4.05-3.91 ppm’deki pikler –OCH₃ protonlarını, 3.88 ppm’deki pikler –CH₂- protonlarını, 3.77 ppm’deki pikler–CH₂ – C=O temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	3.77-4.18	5.49-5.59	6.79-7.73
İntegrasyon(proton sayısı):	10	1	13



Şekil 3.7. **FT4** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları.

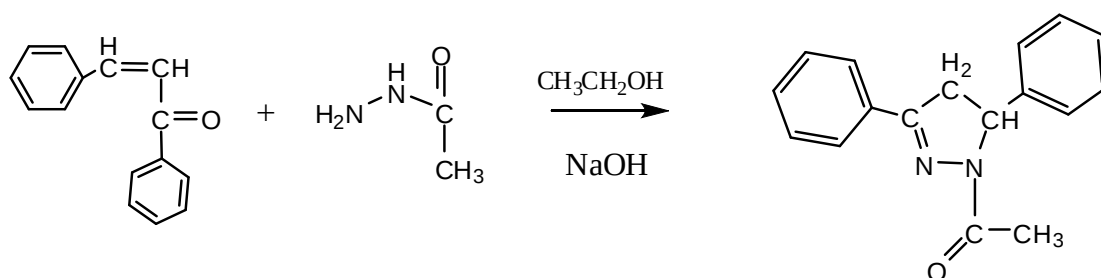
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda 161.38- 113.68 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 168.90 ppm 'deki pik ise yapıdaki fenilasetil grubuna ait karbonil karbonunu, 59.58 ppm'deki pik pirazol halkasındaki -CH karbonunu, 55.43ppm'deki pik -O-CH₃ grubundaki karbonu, 42.31 ppm'deki pikler karbonile bağlı -CH₂ karbonunu, 41.18 ppm'deki pikler ise -CH₂-CH- karbonlarını temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT4** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre 3-(4-metoksifenil)-5-(4-metoksifenil)-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

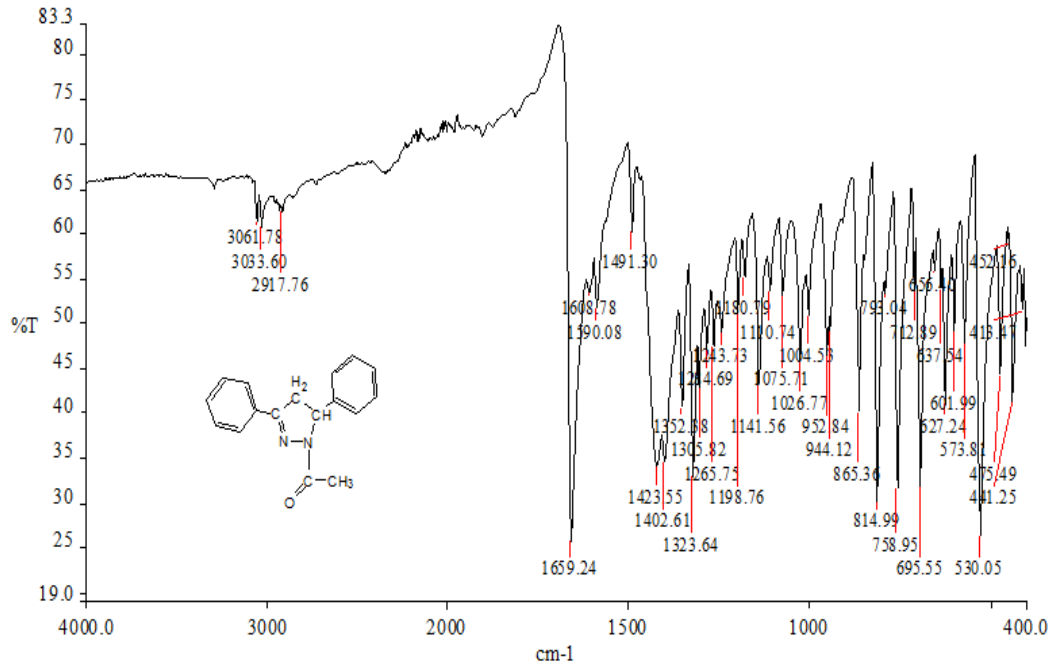
3.6.4. BAF Bileşiğin Asetik Hidrazid ile Reaksiyonu

(**BAF**) bileşiği ile asetik hidrazid reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (**BAF**) bileşiği, asetik hidrazid NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için siklohekzan ile kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₁₇H₁₆N₂O olarak belirlendi.(E.N:119.8⁰C, M.A. 264 g/mol).



Şekil 3.8’de görülen **FT6** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3061.78-3033.60 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1659.24 cm⁻¹’deki pik C=O titreşimlerini ve 2917.76 cm⁻¹ ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini temsil etmektedir.



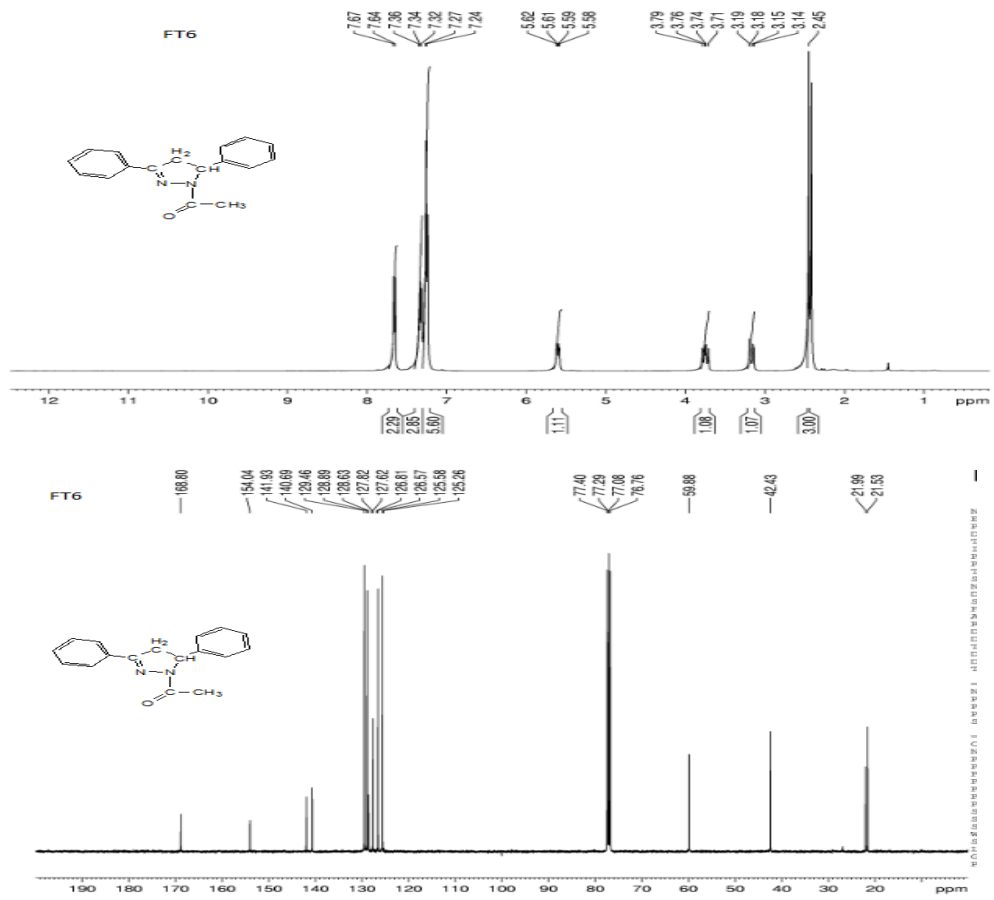
Şekil 3.8. **FT6** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.9'da görülen FT6 bileşiği 400 MHz' lik ¹H-NMR spektrumu CDCl₃'te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.24-7.67 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.58-5.62 ppm'deki pikler –CH protonlarını, 3.79-3.14 ppm'deki pikler –CH₂ protonlarını ve 2.45 ppm'deki pikler –CH₃ protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ:ppm): 2.45 3.14-3.79 5.58-5.62 7.24-7.67

İntegrasyon(proton sayısı): 3 2 1 10



Şekil 3.9. **FT6** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

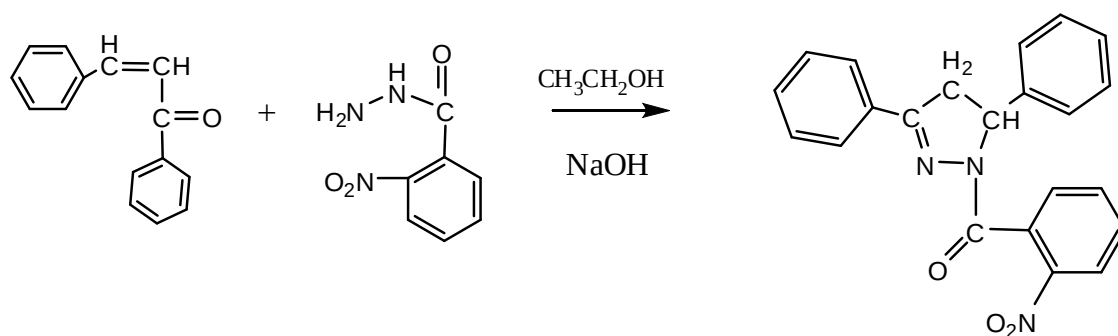
Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 154.04-122.18 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 168.8 ppm 'deki pik yapıdaki karbonil karbonunu, 59.88 ppm'deki pik pirazol halkasındaki $-\text{CH}$ karbonun, 42.43 ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_2$ karbonunu ve 21.53-21.99 ppm'deki pikler $-\text{CH}_3$ karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT6** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre, 1-asetil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol olarak adlandırıldı.

3.6.5. BAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoik Hidrazid ile Reaksiyonu

(BAF) bileşiği ile o-nitro benzoik hidrazid reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan **(BAF)** bileşiği, o-nitro benzoik hidrazid NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu 1 gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için metanol ile kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₂H₁₇N₃O₃ olarak belirlendi.(E.N:199.4⁰C, M.A. 371.39g/mol).



Şekil 3.10’de görülen **FT7** bileşiğinin X-ışını analiz sonuçları:

Bond precision:	C-C = 0.0020 Å	Wavelength=0.71073
Cell:	a=7.8362(3)	b=15.5733(5)
	alpha=90	beta=99.067(3)
Temperature:	296 K	c=15.3004(6)
		gamma=90
	Calculated	Reported
Volume	1843.86(12)	1843.86(12)
Space group	P 21/c	?
Hall group	-P 2ybc	?
Moiety formula	C22 H17 N3 O3	?
Sum formula	C22 H17 N3 O3	C22 H17 N3 O3
Mr	371.39	371.39
Dx,g cm-3	1.338	1.338
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.091	0.091
F000	776.0	776.0
F000'	776.35	
h,k,lmax	9,19,19	9,19,19
Nref	3829	3815

Tmin,Tmax

Tmin'

Correction method= Not given

Data completeness= 0.996

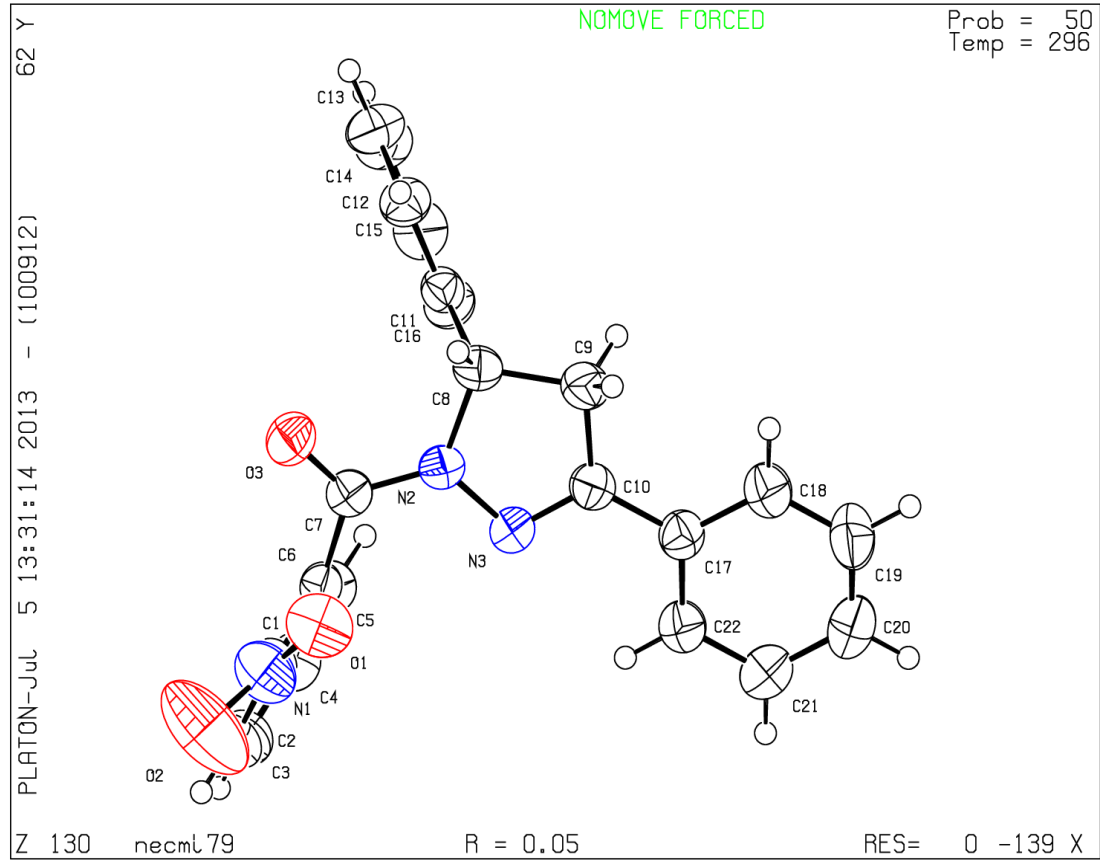
R(reflections)= 0.0451(2945)

S = 1.030

Theta(max)= 26.560

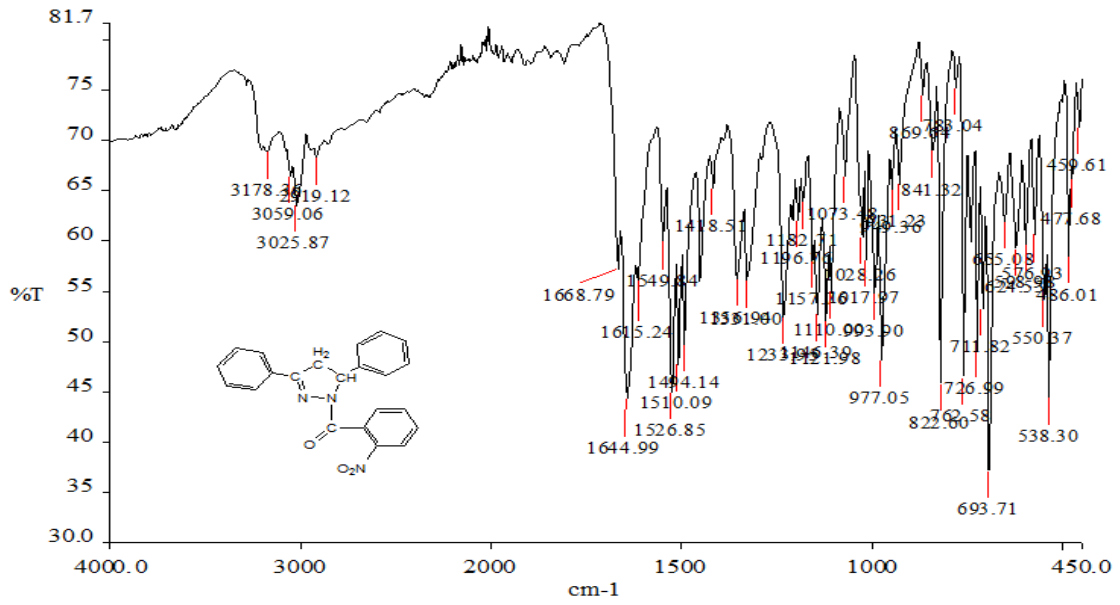
wR2(reflections)= 0.1126(3815)

Npar= 253



Şekil 3.10. FT7 Bileşiğinin X-ışını analizi

Şekil 3.11’de görülen FT7 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3178.23-3025.87 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1644.99 cm^{-1} ’deki pik C=O titreşimlerini, 1526 cm^{-1} N-O titreşimlerini ve 2919.12 cm^{-1} ’deki pik alifatik C-H titreşimlerini temsil etmektedir



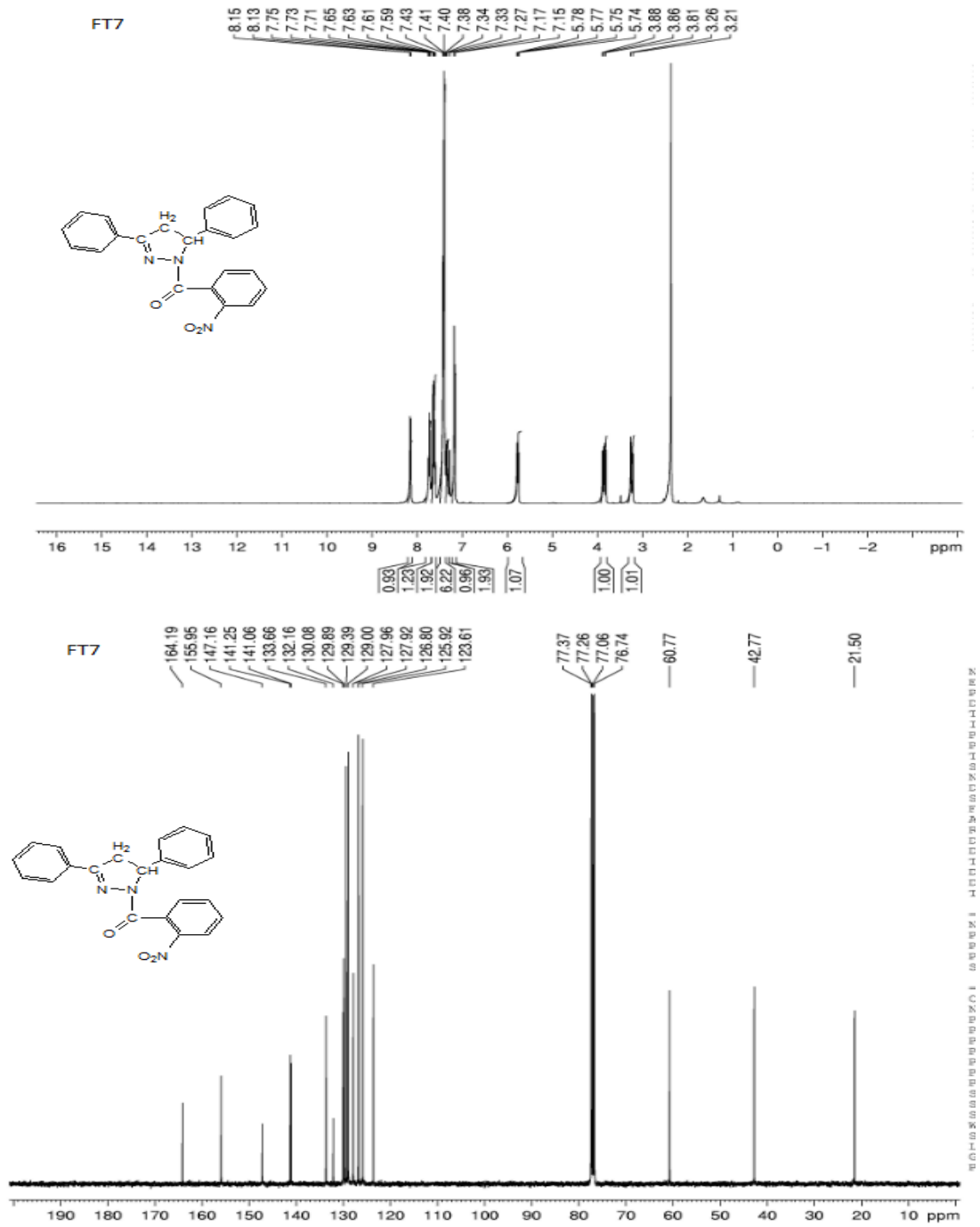
Şekil 3.11. FT7 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.12’ de görülen FT7 bileşiği 400 MHz’lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 8.15-7.15ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.75-5.78 ppm’deki pikler $-\text{CH}$ protonlarını ve 3.81-3.88 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2$ protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.21-3.81 5.74-5.78 7.15-8.15

İntegrasyon(proton sayısı): 2 1 14



Şekil 3.12. **FT7** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları.

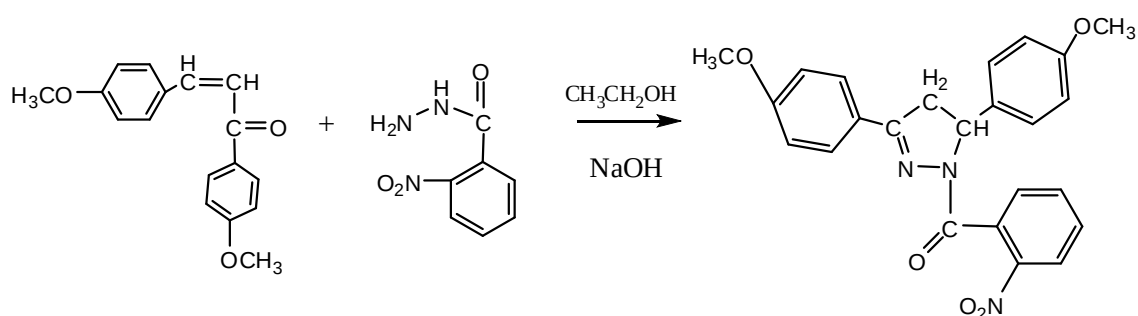
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda 155.95-123.61 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 164.19 ppm 'deki pik yapıdaki karbonil karbonunu, 155.99 ppm'deki pik C=N karbonunu, 60.77 ppm'deki pik pirazol halkasındaki –CH karbonun, 42.77 ppm'deki pikler ise –CH₂ karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT7** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre , (3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-yl)(2-nitrofenil)metanon olarak adlandırıldı.

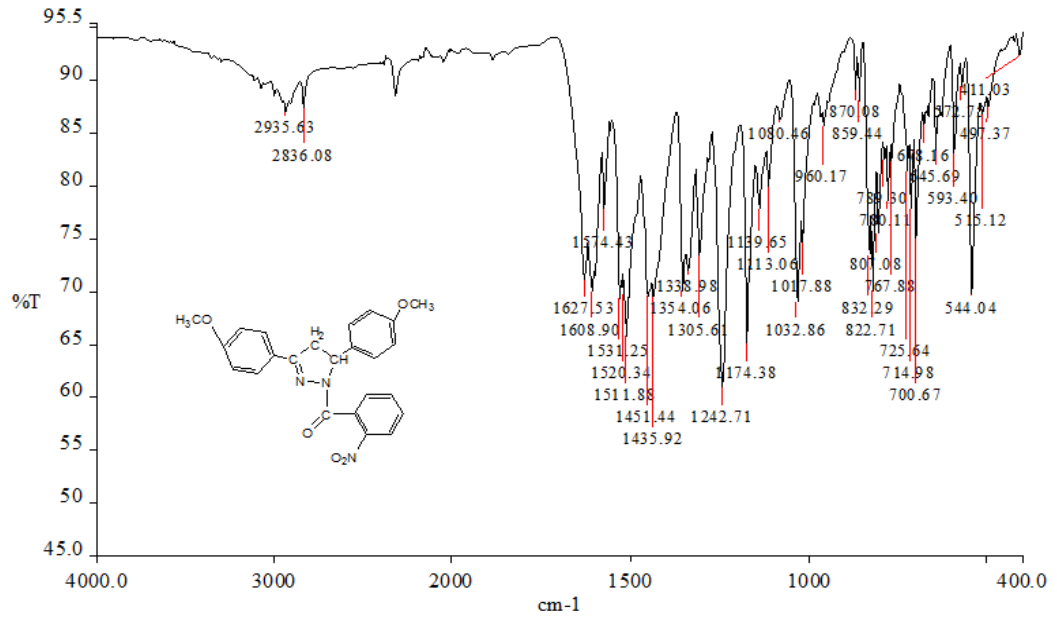
3.6.6. mBAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu

(**mBAF**) bileşiği ile o-nitro benzoik hidrazid reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (**mBAF**) bileşiği, o-nitro benzoik hidrazid NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için metanol ile kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₄H₂₁N₃O₅ olarak belirlendi.(E.N:158-159⁰C, M.A. 431.183g/mol).



Şekil 3.13’ de görülen **FT8** bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 2935 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1608.90 cm⁻¹’deki pik C=O titreşimlerini, 1511.88 cm⁻¹ N-O titreşimlerini, 2836.08 cm⁻¹ ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini ve 1242.71 cm⁻¹’deki pik -O-CH₃ titreşimlerini temsil etmektedir.



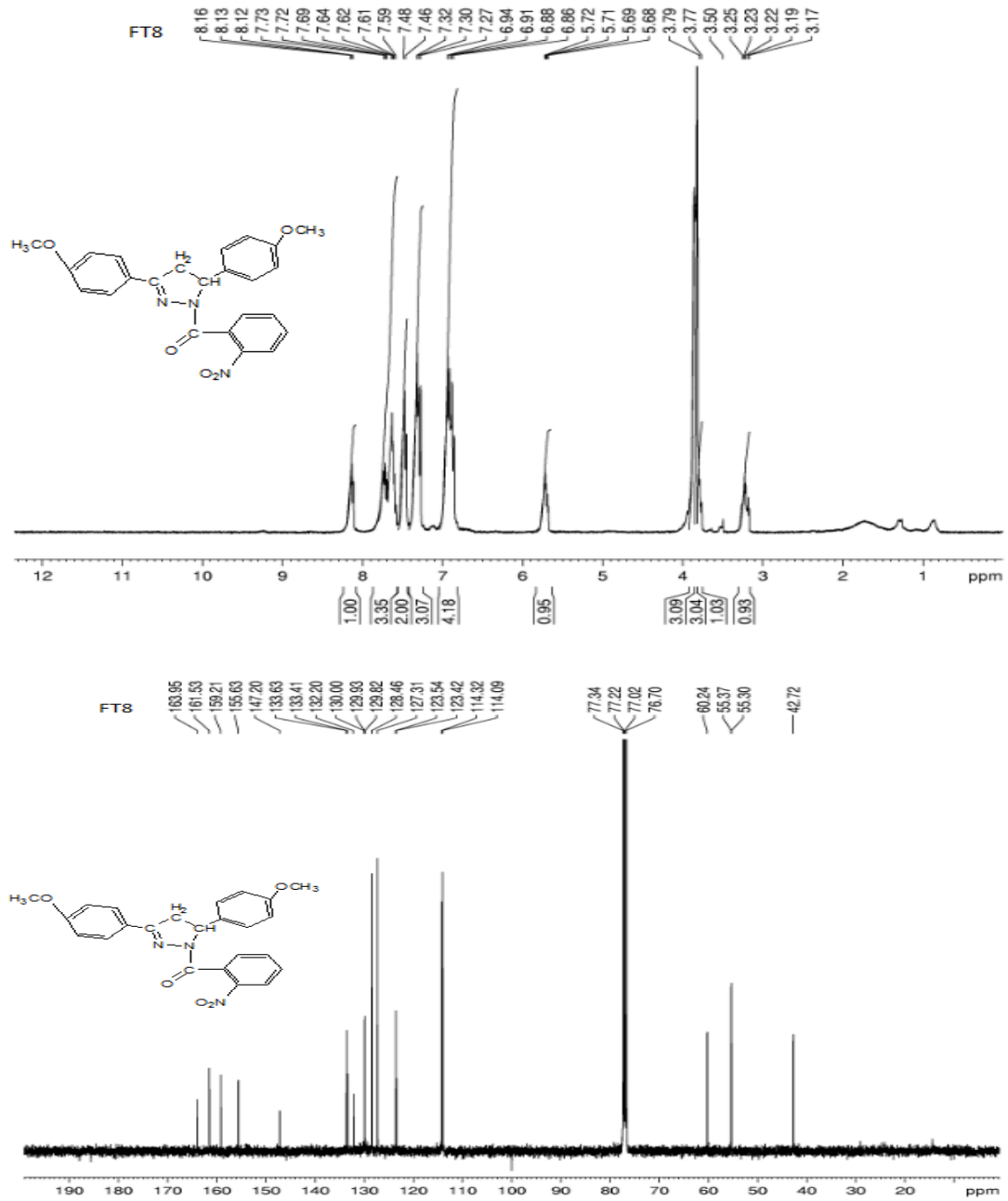
Şekil 3.13 **FT8** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.14’ de görülen FT8 bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’ te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.16-6.86 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.72-5.68 ppm’deki pikler $-\text{CH}$ protonlarını ve 3.79-3.77 ppm’deki pikler $-\text{CH}_2$ protonlarını ve 3.17-3.50 ppm’deki pikler $-\text{CH}_3$ protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.17-3.79 5.68-5.79 6.86-8.16

İntegrasyon(proton sayısı): 7 1 13



Şekil 3.14. **FT8** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

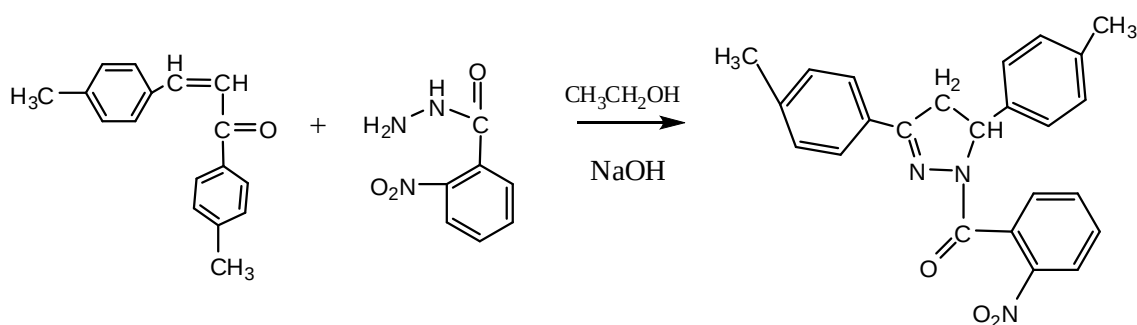
Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 161.53- 114.09 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 163.95 ppm 'deki pik yapıdaki karbonil karbonunu, 155.63 ppm'deki pik C=N karbonunu, 60.24 ppm'deki pik pirazol halkasındaki –CH karbonun, 42.72 ppm'deki pikler –CH₂ karbonunu ve 55.37-55.30 ppm'deki pikler ise –CH₃ karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT8** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre , 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-yl)(2-nitrofenil)metanon olarak adlandırıldı.

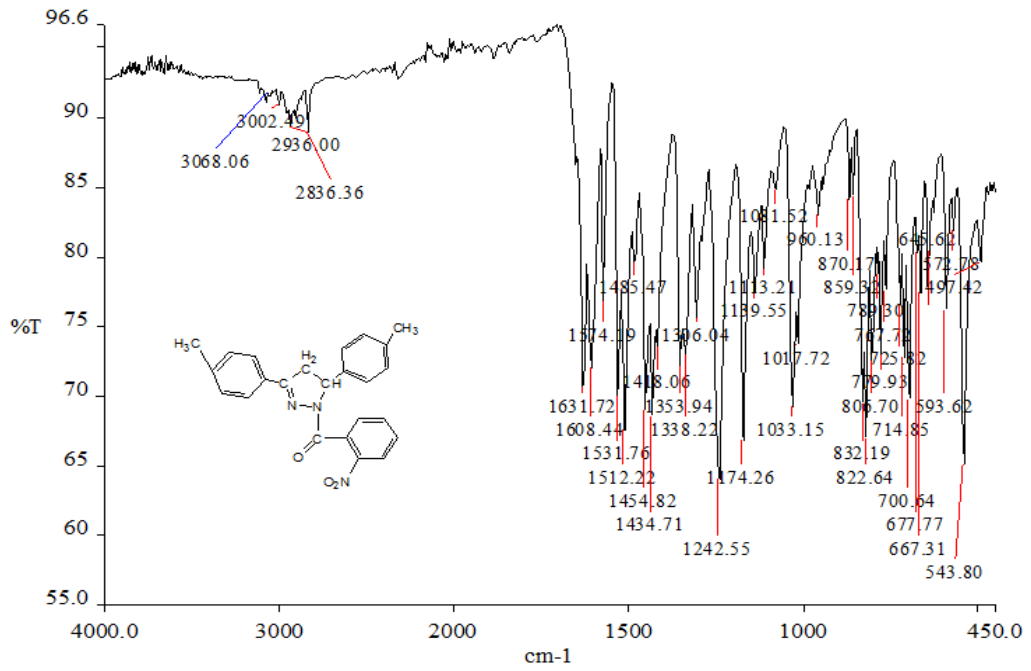
3.6.7. CBAF Bileşiğinin o-Nitro Benzoikhidrazit ile Reaksiyonu

(CBAF) bileşiği ile o-nitro benzoik hidrazid reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (CBAF) bileşiği, o-nitro benzoik hidrazid NaOH bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile belirli periyotlarda reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve 5 saatlik reaksiyon sonrasında reaksiyon ortamına soğuk su ilave edildi. Reaksiyon balonu bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için sikloheksan ile kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₄H₂₁N₃O₃ olarak belirlendi.(E.N:152.4⁰C, M.A. 399.45g/mol).



Şekil 3.15’ de görülen FT9 bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3068-3002.49cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1631.72 cm⁻¹’deki pik C=O titreşimlerini, 1512.22 cm⁻¹ N-O titreşimlerini ve 2836.36 cm⁻¹ ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini temsil etmektedir



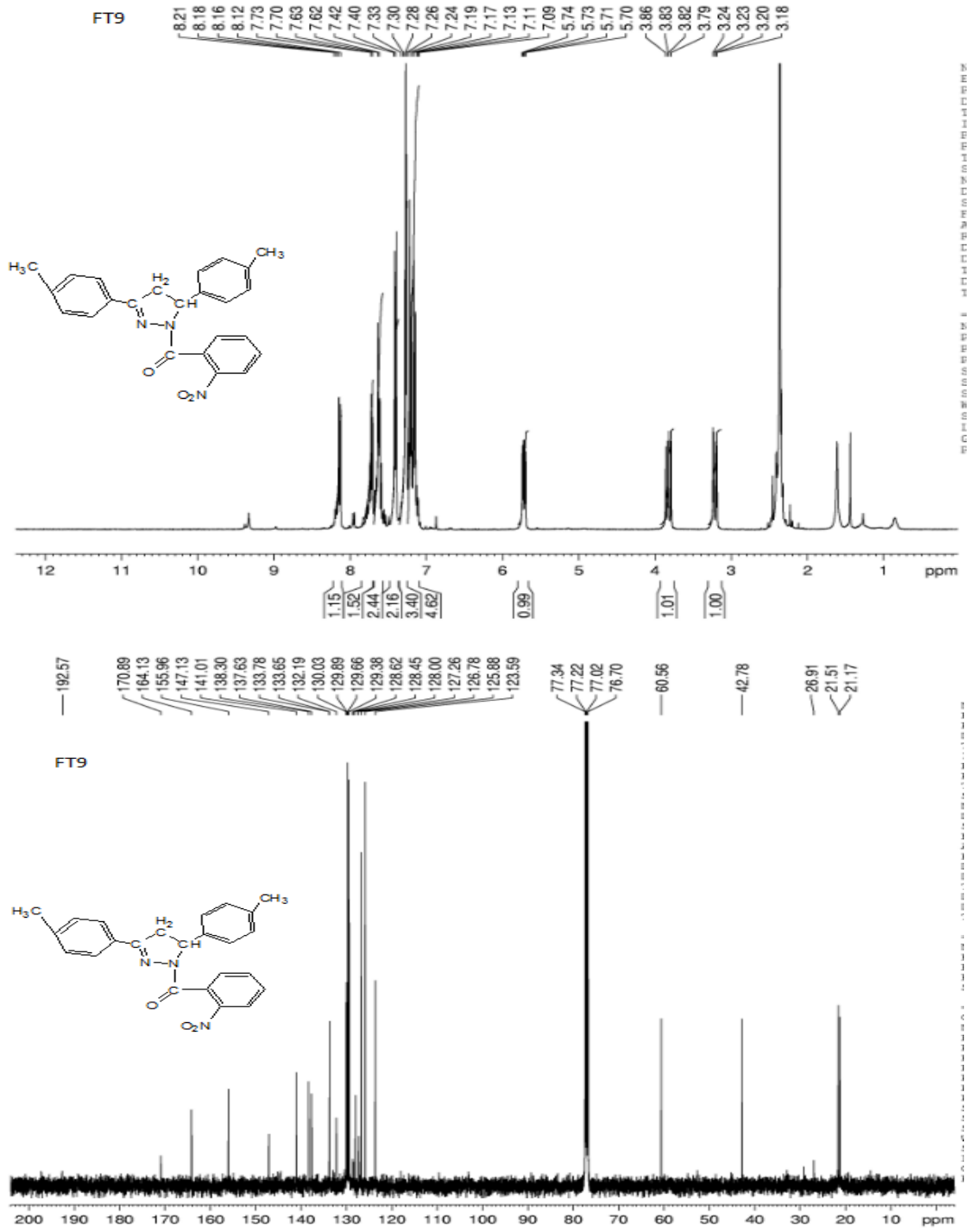
Şekil 3.15. **FT9** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.16'da görülen FT9 bileşiği 400 MHz' lik $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 'te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7,09-8.21 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.74-5.79 ppm'deki pikler $-\text{CH}$ protonlarını ve 3.18-3.86 ppm'deki pikler $-\text{CH}_2$ protonlarını ve 2.48 ppm'deki pikler $-\text{CH}_3$ protonlarını temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.79-3.86 5.74-5.79 7.09-8.21

İntegrasyon(proton sayısı): 7 1 13



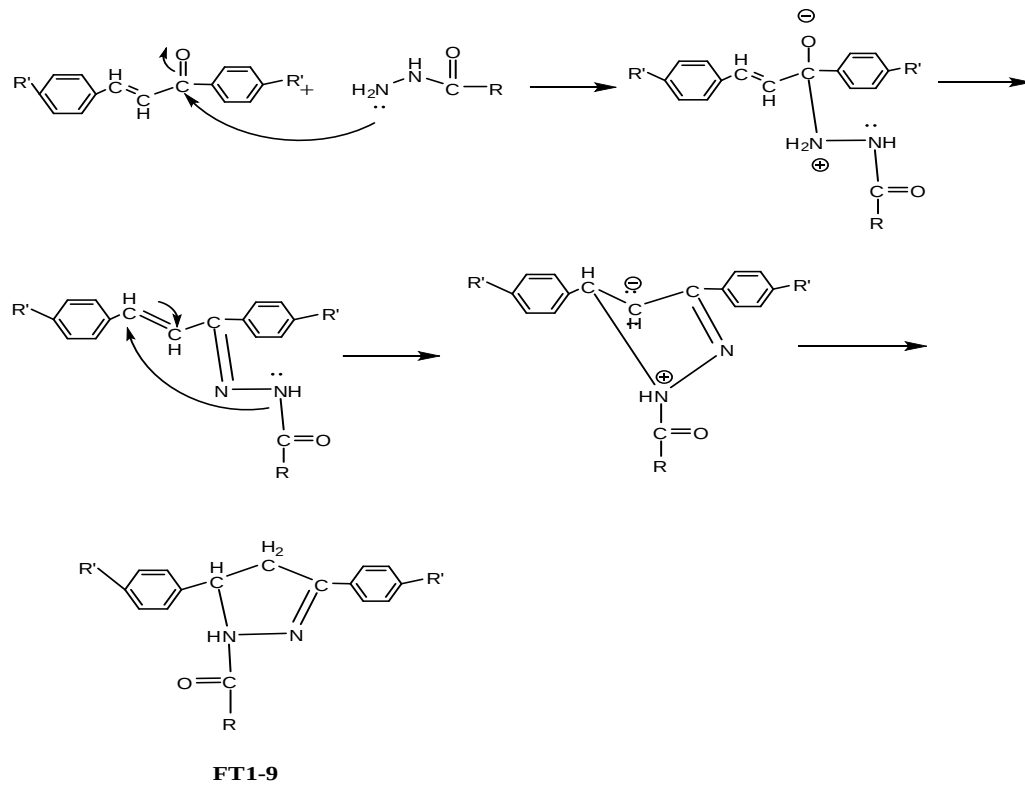
Şekil 3.16. **FT9** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 147.13-123.59 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 192.57 ppm 'deki pik yapıdaki karbonil karbonunu, 164.13 ppm'deki pik C=N karbonunu, 60.56 ppm'deki pik pirazol halkasındaki –CH karbonun, 42.78

ppm'deki pikler $-\text{CH}_2$ karbonunu ve 21.17-21.51 ppm'deki pikler ise $-\text{CH}_3$ karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT9** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre , 3,5-dip-tolyl-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-yl)(2-nitrofenil)metanon olarak adlandırıldı.

3.7. FT(2-4, 6-9,) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması

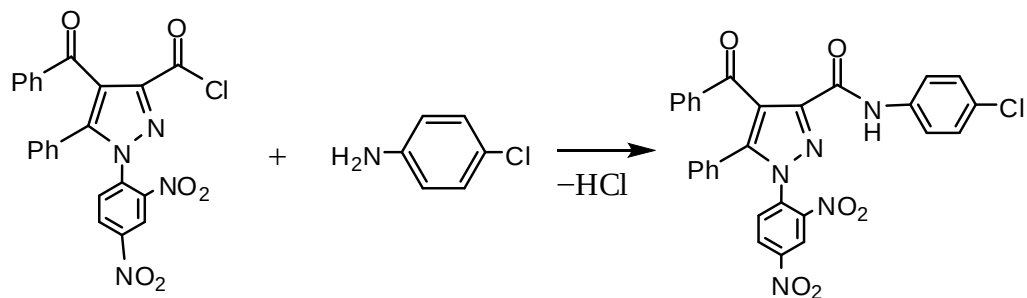


3.8. (3) Bileşiğinin Çeşitli Aminlerle Reaksiyonları

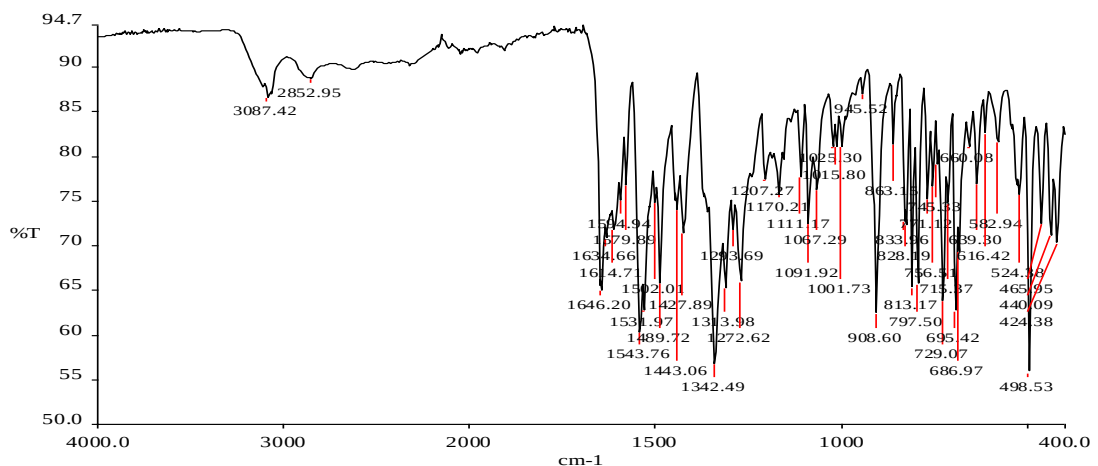
3.8.1. (3) Bileşiğinin 4-Klor Anilin ile Reaksiyonu

(3) bileşiği ile 4-klor anilin reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

1:1 mol oranında tartılan **(3)** bileşiği ile 4-klor anilin bir reaksiyon balonu içerisinde toluen ilave edilerek 4 saat süreyle geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ürün **(FT10)** etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₉H₁₈N₅O₆Cl olarak belirlendi. (E.N: 183⁰C, M.A. 567,5 g/mol).



FT10 bileşiğinin Şekil 3.17’ de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3087,42 cm⁻¹, cm⁻¹’de yer alan pik aminin -NH- grubuna ait titreşimler, 2852,95 cm⁻¹ de yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1646.20 cm⁻¹ de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1594-1400 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1342 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



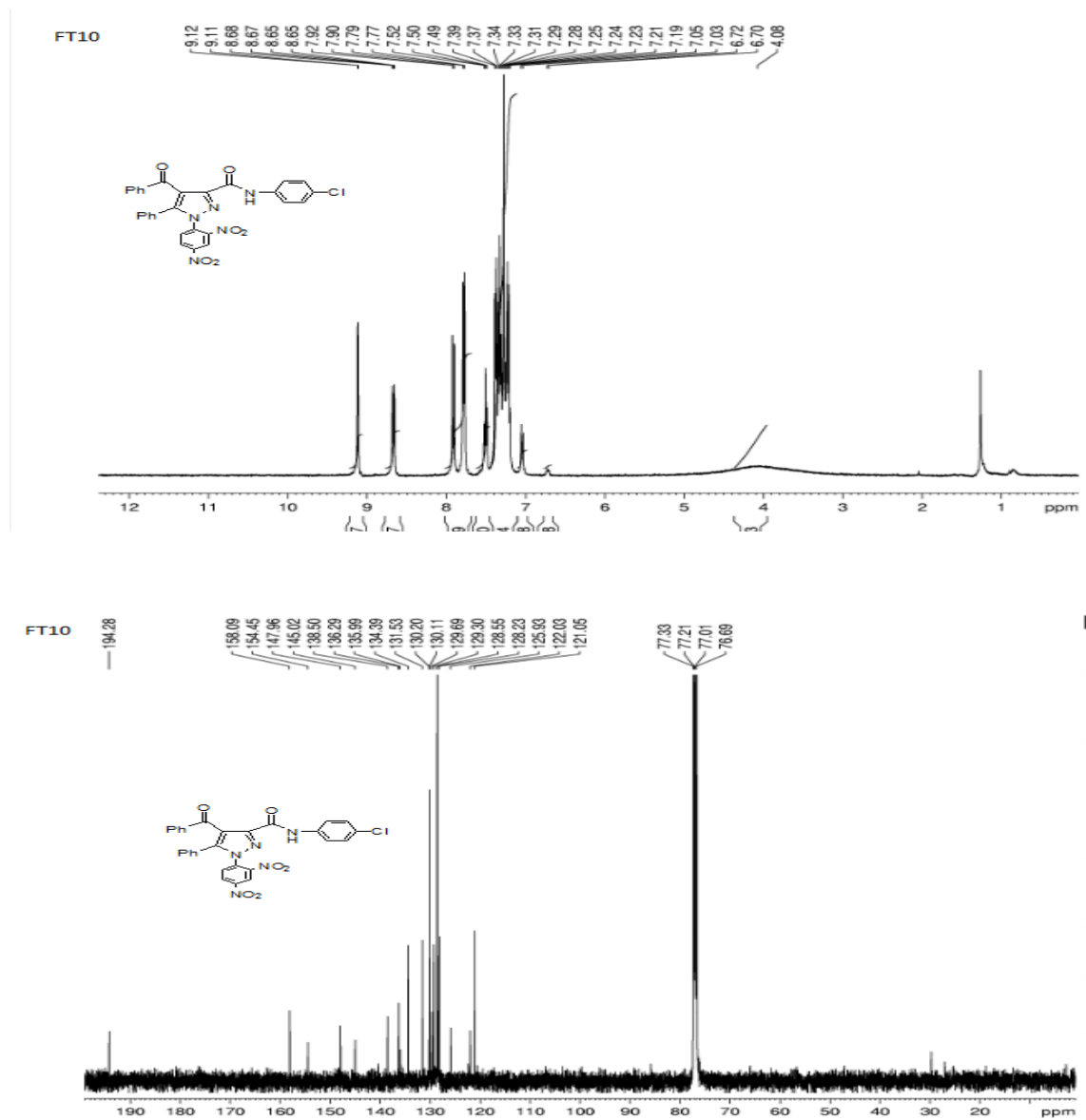
Şekil 3.17. **FT10** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.18’de görülen **FT10** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.10- 7.92 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik C-H protonlarını, 9.12 ppm’de yer alan singlet pik ise yapıdaki –NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 9.12 7.10-8.68

İntegrasyon(proton sayısı): 1 17



Şekil 3.18. **FT10** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

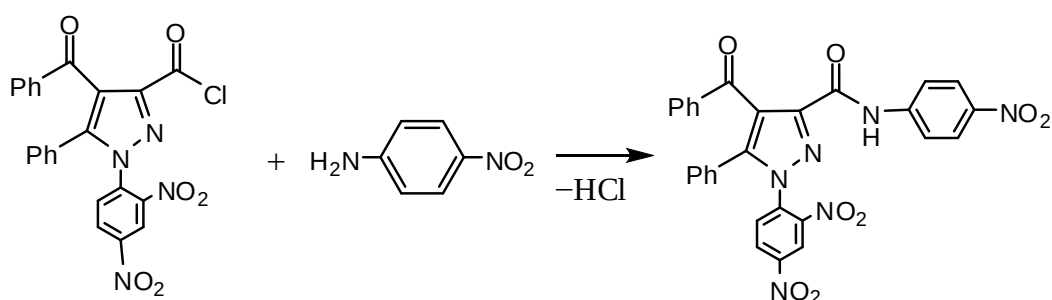
Bileşiğin 400 MHz' lik ^{13}C -NMR spektrumunda 121.05- 158.09 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 158.09 ppm' de görülen pikler amin grubuna ait karbonil karbonlarını, 194.28 ppm'deki pikler ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT10** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-*N*-(4-klorofenil)-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit olarak adlandırıldı.

3.8.2. (3) Bileşiğinin 4-Nitro anilin ile Reaksiyonu

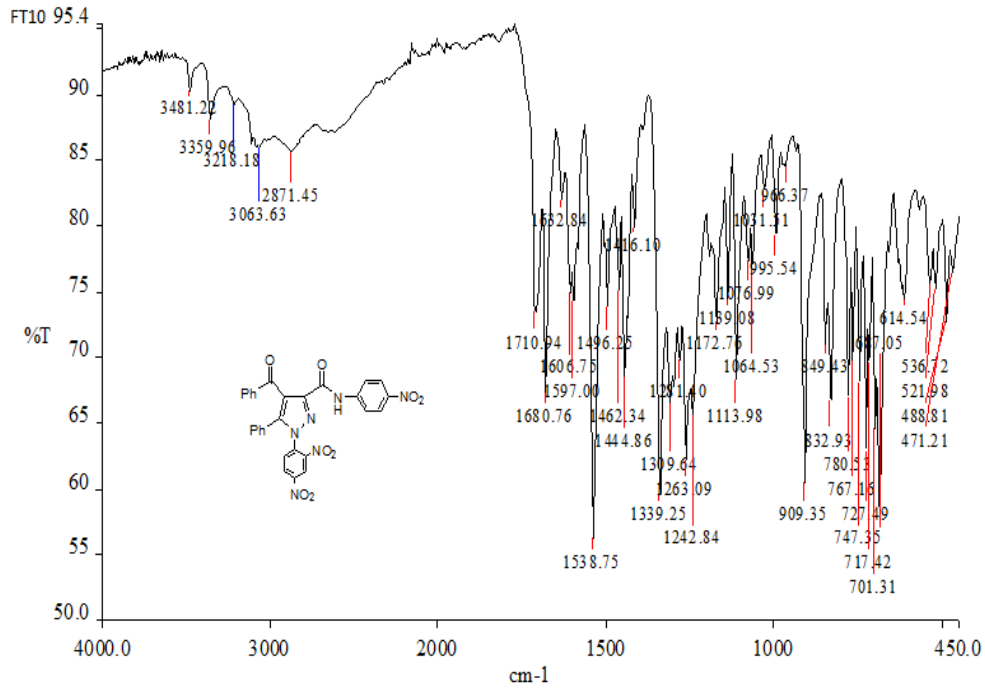
(3) bileşiği ile 4-nitro anilin reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

1:1 mol oranında tartılan (3) bileşiği ile 4-nitro anilin bir reaksiyon balonu içerisinde toluen ilave edilerek 2 saat süreyle geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ürün (**FT11**) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8$ olarak belirlendi. (E.N: 158°C , M.A. 578 g/mol).



FT11 bileşiğinin Şekil 3.19' da görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3481 cm^{-1} 'de yer alan pikler -NH- gruplarına ait titreşimler, $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki alifatik C-H titreşimlerini, $1740,94\text{ cm}^{-1}$ ve $1680,76\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan şiddetli

pık C=O titreşimlerini, 1538-1490 cm^{-1} 'de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1339 cm^{-1} 'de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



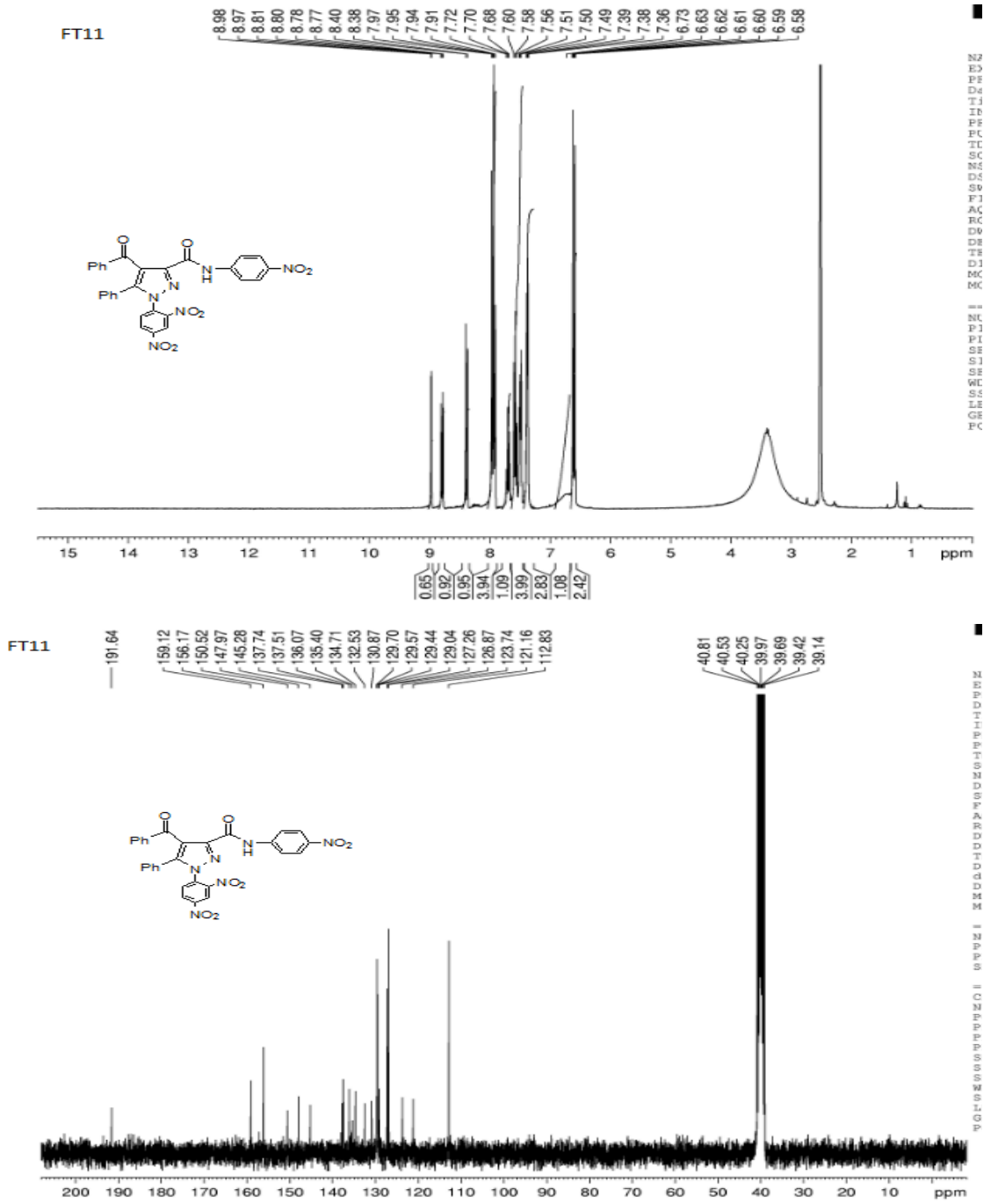
Şekil 3.19. **FT11** Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Şekil 3.20'de görülen **FT11** bileşiği 400 MHz'lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 'te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 6.58-8.80 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 8.98 ppm'de yer alan singlet pik ise yapıdaki -NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 8.97 6.98-8.81

İntegrasyon(proton sayısı): 1 17



Şekil 3.20. **FT11** Bileşiğinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

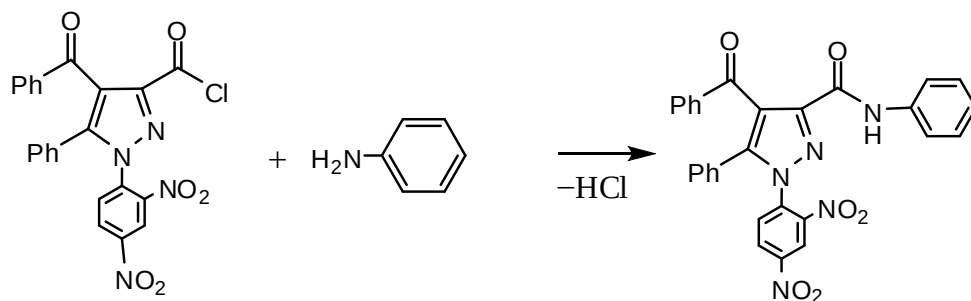
Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 112.83 ppm'de görülen pikler pirazol halkasındaki C-C yapılarındaki karbonu 121.16- 156.17 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 159.12 ppm'de görülen pik amit grubuna ait karbonil karbonlarını, 191.64 ppm'deki pikler ise benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT11** bileşiği IUPAC adlandırma sisitemine göre 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit olarak adlandırıldı.

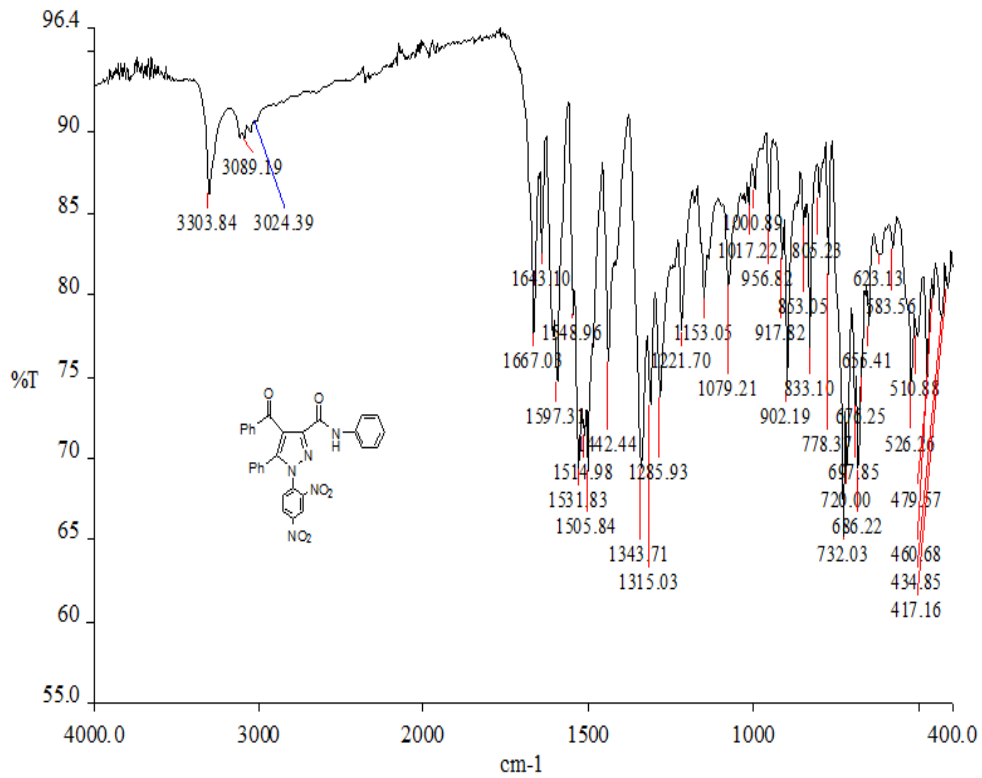
3.8.3. (3) Bileşiğinin Anilin ile Reaksiyonu

(3) bileşiği ile anilin reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

1:1 mol oranında tartılan (3) bileşiği ile anilin bir reaksiyon balonu içerisinde toluen ilave edilerek 2 saat süreyle geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ürün (**FT12**) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₉H₁₉N₅O₆ olarak belirlendi. (E.N: 278⁰C, M.A. 533 g/mol).



FT12 bileşiğinin Şekil 3.21’de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3303.84 cm⁻¹ ‘de yer alan pikler amin grubunun -NH- grubuna ait titreşimler, 3100-3000 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1667 cm⁻¹ de yer alan pik üst üste C=O titreşimlerini, 1531-1442 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1343 cm⁻¹ ve 1285 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.



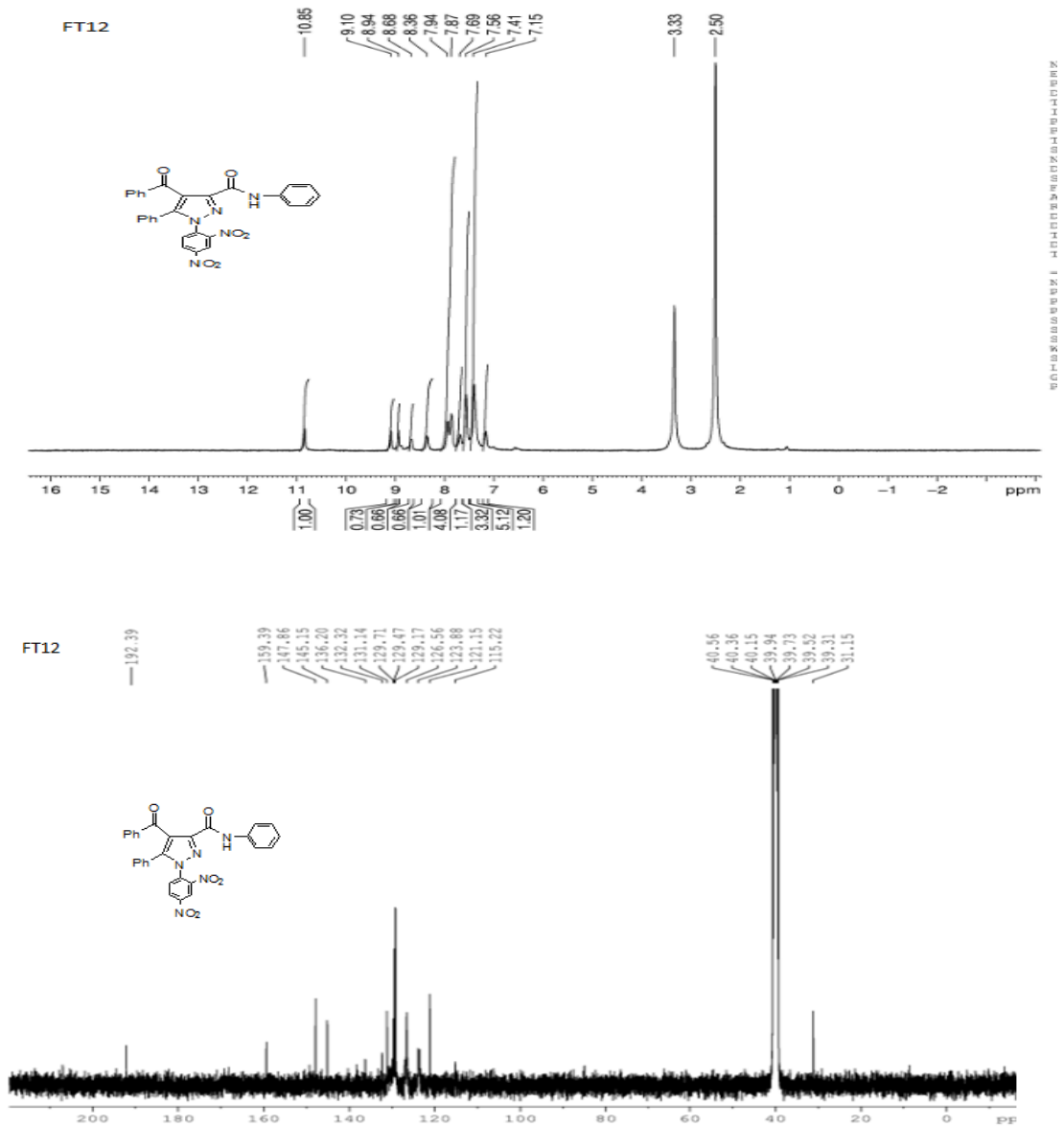
Şekil 3.21. **FT12** Bileşiğinin FT-IR spektrumları.

Şekil 3.22’de görülen **FT12** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu DMSO’ da çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.15- 9.10 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 10.85 ppm’de yer alan pik ise amin yapıdaki –NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm): 10.85 9.10-7.15

İntegrasyon(proton sayısı): 1 18



Şekil 3.22. **FT12** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları.

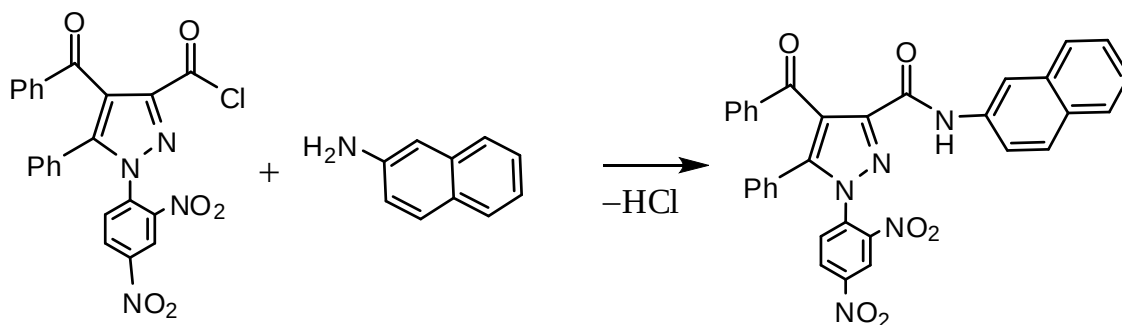
Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda 115.22 -145.86 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 159.39 ppm’ de görülen pik amin grubuna ait karbonil karbonunu, 192.39 ppm ‘deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT12** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1-(2,4- dinitrofenil)-N,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit olarak adlandırıldı.

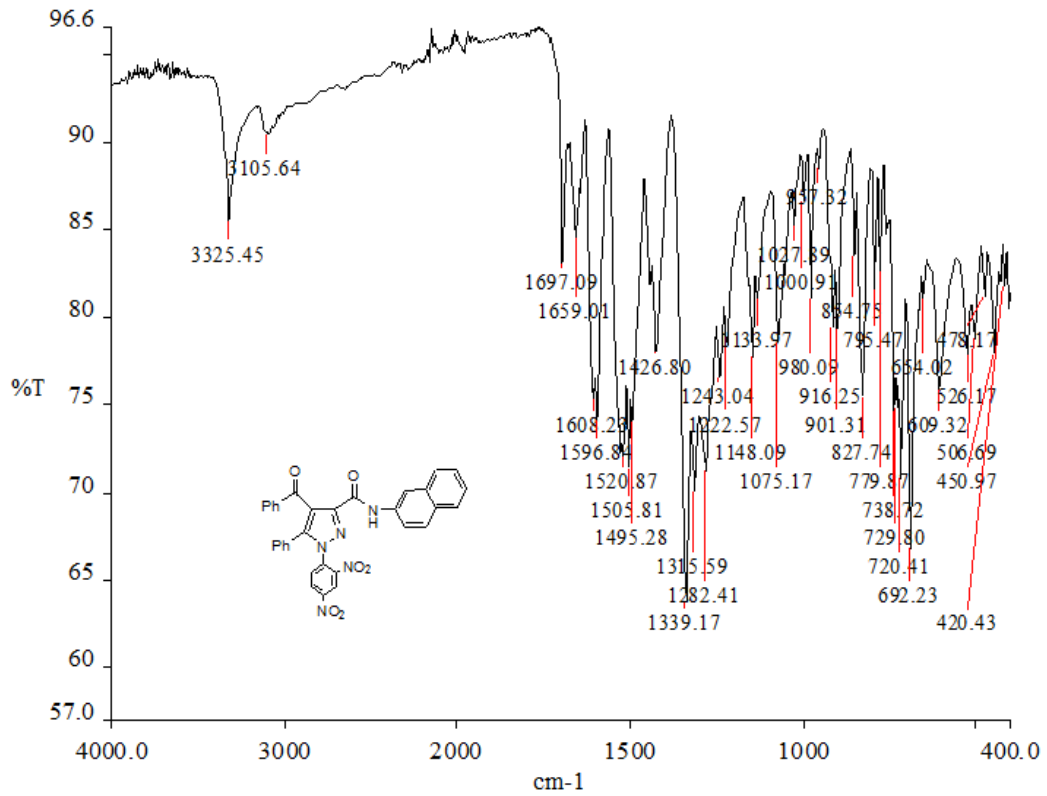
3.8.4. (3) Bileşiğinin Naftilamin ile Reaksiyonu

(3) bileşiği ile naftilamin reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

1:1 mol oranında tartılan (3) bileşiği ile naftilamin bir reaksiyon balonu içerisinde toluen ilave edilerek 2 saat süreyle geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında toluen döner buharlaştırıcıdan atılarak geri kalan yağimsı ürün (FT13) etil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{33}H_{21}N_5O_6$ olarak belirlendi. (E.N: 303^0C , M.A. 583 g/mol).



FT13 bileşiğinin Şekil 3.23’ de görülen FT-IR spektrumu incelendiğinde 3325.45 cm^{-1} ‘de yer alan pikler amin grubunun -NH- grubuna ait titreşimler, 3105.64 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini 1697.09 cm^{-1} ’de yer alan pik üst üste C=O titreşimlerini, 1608.20 cm^{-1} ’de yer alan pikler ise yapıdaki fenil gruplarına ait $C\equiv C$ ve aromatik $C\equiv N$ titreşimlerini, 1339.17 cm^{-1} ve 1282.41 cm^{-1} ’de yer alan pikler yapıdaki asimetrik ve simetrik N=O titreşimlerini temsil etmektedir.

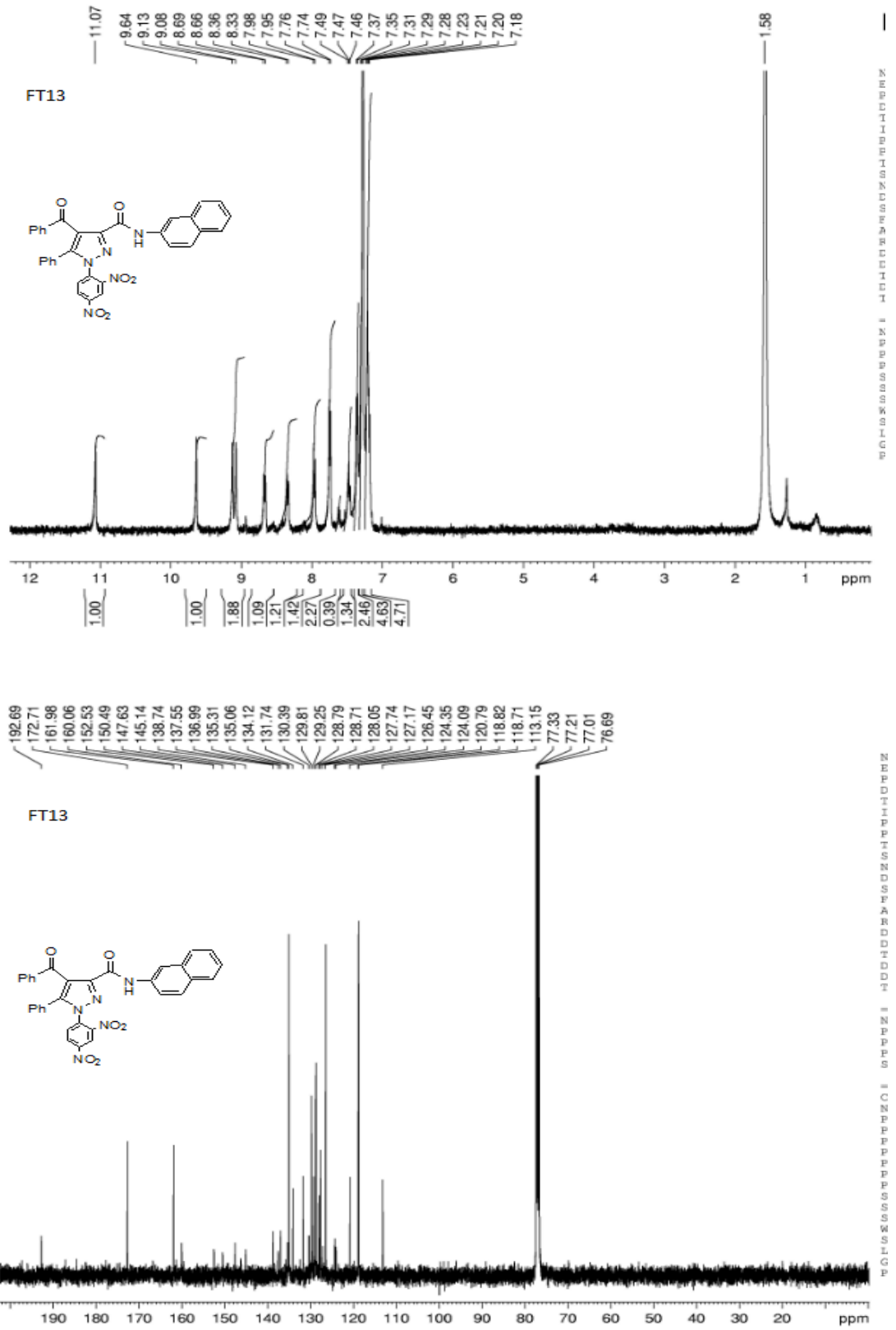


Şekil 3.23. **FT13** Bileşiğinin FT-IR spektrumları.

Şekil 3.24’de görülen **FT13** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu DMSO’ da çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 7.18-9.64 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 11.07 ppm’de yer alan pik ise amit yapıdaki –NH- protonunu temsil etmektedir.

Spektrumdaki piklerin integrasyonları karşılaştırıldığında bulunan proton sayılarının elemental analizi ile uyum içinde olduğu görülür.

Kimyasal kayma (δ :ppm):	10.85	9.64-7.18
İntegrasyon(proton sayısı):	1	20

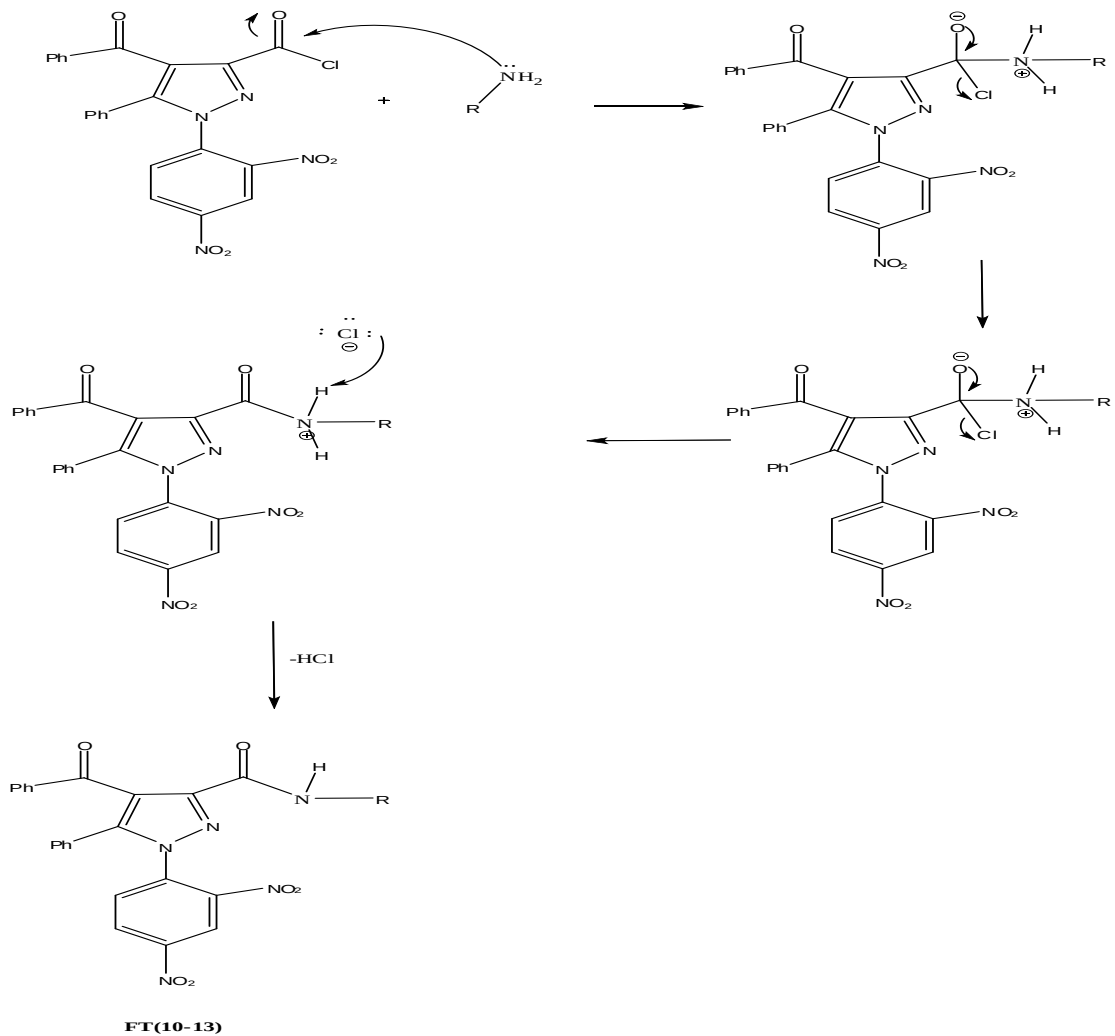


Şekil 3.24. **FT13** Bileşiğinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları.

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda 113.15-161.96 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 172.71 ppm’ de görülen pik amin grubuna ait karbonil karbonunu, 192.69 ppm ‘deki pik ise yapıdaki benzoil grubuna ait karbonil karbonunu temsil etmektedir.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **FT13** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4-benzoil-1-(2,4- dinitrofenil)-*N*-(naftalin-2-yl)-5-fenil- 1*H*-pirazol-3-carboksamit olarak adlandırıldı.

3.9. FT(10-13) Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



4. BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. 1-benzoil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT2)

0. 49 g **mBAF** bileşiği, 0.3 g benzoik hidrazid ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanda kristallendirilir.

Ürün 0.23g ,Verim %78, E.N:151.2°C Molekül Formülü: $C_{24}H_{22}N_2O_3$ (M.A. 386.45g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
-----------	---	---	---	---

Hesaplanan	:	74,61	5,69	7.25
------------	---	-------	------	------

Bulunan	:	75.01	5.38	7.25
---------	---	-------	------	------

FT-IR (cm^{-1}) : 3003. 4-2949,69 (Aromatik, C-H), 1636.83 (Ph-C=O), 2835.87 (AlifatikC-H)

1247.36 (-O-CH₃_Ph)

¹H-NMR (δ = ppm) :6.87-8.04 (m, 14 H, aromatik), 5.80 (-CH₂-), 3.72-3.86 (-CH₃)

¹³C- NMR (δ = ppm) : 114.12-170.89 (m, 21C, aromatik), 41.61 (CH₂-CH), 188.82 (C=O)
55.29-55.40 (-CH₃)

4.2. 3,5-difenil-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT3)

0. 69 g **BAF** bileşiği, 0.5 g fenilasetik hidrazit ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek metanolde kristallendirilir.

Ürün 0.4g ,Verim %83, E.N:112.3°C Molekül Formülü: $C_{23}H_{20}N_2O$ (M.A. 340.43g /mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	81,18	5,98	8,23
Bulunan	:	81.42	5.95	8.05

FT-IR (cm^{-1}) : 3211.85-3058.65 (Aromatik, C-H), 1643.71 (Ph-C=O), 3024.69 (Alifatik C-H)

1H -NMR (δ = ppm) : 6.34-8.55 (m, 15 H, aromatik), 3.63-4.12 (-CH₂-), 2.45 (-CH₂-C=O)

^{13}C - NMR (δ = ppm) : 172.81-122.18 (m, 21C, aromatik), 39.45, 42.94 (CH₂-CH), 190.49 (C=O)

4.3. 3-(4-metoksifenil)-5-(4-metoksifenil)-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT4)

0.7 g **mBAF** bileşiği, 0.5 g fenilasetik hidrazit ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek metanolde kristallendirilir.

Ürün 0.39g, Verim %78, E.N: 114.5°C Molekül Formülü $C_{25}H_{24}N_2O_3$ (M.A. 400.48g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	74,91	6,01	6,99
Bulunan	:	75.05	6.25	7.00
FT-IR (cm ⁻¹)	:	3022.2-2956.7 (Aromatik, C-H), 1652.9 (Ph-C=O), 2927.7 (Alifatik C-H)		
		1245.9 (-O-CH ₃ -Ph)		

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.73-6.79 (m, 13 H, aromatik), 4.18-3.77 (-CH₂-)(-CH₃),
5.49-5.59 (-CH₂-C=O)

¹³C- NMR (δ = ppm) 161.38-113.68 (m, 21C, aromatik), 59.58, 41.18 (CH₂-CH), 168.90 (C=O)
42.31 (-CH₃)

4.4. 1-Asetil- 3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT6)

1.4g **BAF** bileşiği, 0.5 g asetik hidrazid ve 0.2 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanda kristallendirilir.

Ürün 0.4g ,Verim %81, E.N: 119.8°C Molekül Formülü: C₁₇H₁₆N₂O (M.A. 264g /mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	77.27	6.06	10.60
Bulunan	:	77.55	5.95	10.35

FT-IR (cm^{-1}) : 3061.78-3033.60 (Aromatik, C-H), 1659.24 (-C=O), 2917.76 (Alifatik C-H)

^1H -NMR ($\delta = \text{ppm}$) 7.24 -7.67 (m, 12 H, aromatik), 5.58-5.62 (-CH) 3.79-3.14 (-CH₂-), 2.45 (-CH₃)

^{13}C - NMR ($\delta = \text{ppm}$) : 154.04- 122.18 (m, 10C, aromatik), 59.88 (pirazol halkasındaki -CH), 168.8 (C=O), 21.53-21.99 (-CH₃)

4.5. 1-(2-nitrobenzoil)3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT7)

0.34 g **BAF** bileşiği, 0.3 g o-nitro benzoik hidrazit ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek metanolde kristallendirilir.

Ürün 0.23g ,Verim %80, E.N: 199.4°C Molekül Formülü: C₂₂H₁₇N₃O₃ (M.A. 371.39g /mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	71,16	4,58	11,32
Bulunan	:	71.41	4.25	11.04

FT-IR (cm^{-1}) : 3178.23-3025.87 (Aromatik, C-H), 1644.99 (-C=O), 2919.12 (Alifatik C-H) 1526 (N-O)

^1H -NMR ($\delta = \text{ppm}$) : 8.15-7.15 (m, 17 H, aromatik), 3.21-3.88 (-CH₂-), 5.75-5.78 (-CH)

^{13}C - NMR ($\delta = \text{ppm}$) : 155.95- 123.61 (m, 10C, aromatik), 60.77 (pirazol halkasındaki -CH), 164.19 (-C=O), 155.99(C=N), 42.77 (-CH₂)

4.6. 1-(2-nitrobenzoil)3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol(FT7), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT8)

0.37 g **mBAF** bileşiği, 0.5 g 0-nitro benzoik hidrazit ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek metanolde kristallendirilir.

Ürün 0.39g ,Verim %79, E.N: 158-159°C Molekül Formülü $C_{24}H_{21}N_3O_5$ (M.A. 431.183g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	66,82	4.87	9,74
Bulunan	:	66.58	4.58	9.68

FT-IR (cm^{-1}) : 2935 (Aromatik, C-H), 1608.90 (C=O), 2836.08 (Alifatik C-H)
1242.71 (-O-CH₃)

¹H-NMR (δ = ppm) 8.16- 6.86 (m, 13 H, aromatik), 3.79 -3.77 (-CH₂-), 3.17-3.79 (-CH₃),
5.79- 5.68 (-CH)

¹³C- NMR (δ = ppm) 161.53-114.09 (m, 18C, aromatik), 60.24 -42.72 (CH₂-CH), 163.95 (C=O) 55.37-55.30 (-CH₃)

4.7. 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol (FT9)

0.39 g **CBAF** bileşiği, 0.5 g o-nitro benzoik hidrazit ve 0.1 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz renkli maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanda e kristallendirilir.

Ürün 0.42g ,Verim %85, E.N: 152.4°C Molekül Formülü $C_{24}H_{21}N_3O_3$ (M.A399.45g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	72,18	5,26	10,53
Bulunan	:	71.98	5.28	10.75

FT-IR (cm^{-1}) : 3068-3002.49 (Aromatik, C-H), 1631.72 (C=O), 2836.36 (Alifatik C-H)
1512.22 (N-O)

1H -NMR (δ = ppm) : 7,09- 8.21 (m, 14 H, aromatik), 3.79-3.86 (-CH₂-), 2.48 (-CH₃),
5.74-5.79 (-CH)

^{13}C - NMR (δ = ppm) : 147.13 -123.59 (m, 18C, aromatik), 164.13 (C=O), 155.96(C=N),
21.17-21.51 (-CH₃), 60.56 (-CH), 42.78(-CH₂-)

4.8. 4-benzoil-N-(4-klorofenil)-1-(2,4-diitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksamit (FT10)

0.1 g **(3)** bileşiği, 0.03 g ve 4-klor anilin tolüende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır. 4 saat sonra toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Çöken sarı renkli ürün etil alkolle kristallendirilir.

Ürün 0.02g ,Verim %70, E.N: 183°C Molekül Formülü $C_{29}H_{18}N_5O_6Cl$ (M.A 567.5 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	61,32	3,17	12,33
Bulunan	:	60.99	3.28	12.58

FT-IR (cm^{-1}) : 3087,42 (-N-H), 2852,95 (Aromatik, C-H), 1646.20 (C=O), 1594-1400 (C $\equiv$ C ve C $\equiv$ N) 1512.22 (N-O), 1342 (N=O)

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 7.10 -8.68 (m, 17 H, aromatik), 9.12(-NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) 121.05 -158.09 (m, 27C, aromatik), 194.28 (C=O), 158.09(-NH-)

4.9. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-N-(4-nitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksamit (FT11)

0.1 g **(3)** bileşiği, 0.03 g ve 4-nitro anilin toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır. 2 saat toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Çöken turuncu renkli ürün etil alkolle kristallendirilir.

Ürün 0.02g ,Verim %67, E.N: 158°C Molekül Formülü $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8$ (M.A 578 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	60,21	3,11	14,53
Bulunan	:	60.00	3.12	14.69

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000 (Aromatik, C-H), 3000-2800 (alifatik -CH-), 1740,94 ve 1680,76 cm^{-1} (C=O), 1594- 1490 ($\text{C}\equiv\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{N}$), 1339 (N=O)

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 6.98- 8.81 (m, 17 H, aromatik), 8.97 (-NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) :121.16-156.17 (m, 27C, aromatik), 191.64 (C=O), 159.12 (-NH-)

4.10. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-N,5-difenil-1H-pirazol-3-karboksamit (FT12)

0.1 g **(3)** bileşiği, 0.03 g ve anilin toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır. 2 saat toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Çöken turuncu renkli ürün etil alkolle kristallendirilir.

Ürün 0.02g , Verim %65, E.N278°C Molekül Formülü $C_{29}H_{19}N_5O_6$ (M.A 533.499 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	65,29	3,56	13,13
Bulunan	:	65.58	3.77	12.99

FT-IR (cm^{-1}) : 3100-3000 (Aromatik, C-H), 3303.84 (-NH-) 3000-2800 (alifatik -CH-), 1680 cm^{-1} ve 1667 (C=O), 1531-1442 ($C\equiv C$ ve $C\equiv N$), 1343 cm^{-1} ve 1285 cm^{-1} (asimetrik N=O)

1H -NMR (δ = ppm) : 7.15-9.10 (m, 18 H, aromatik), 10.85 (-NH)

^{13}C - NMR (δ = ppm) : 115.22-145.15 (m, 27C, aromatik), 192.39 (C=O), 159.39 (-NH-)

4.11. 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-N,2-naftil-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksamit (FT13)

0.1 g (3) bileşiği ve 0.02 g naftil amin toluende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtılır. 2 saat toluen döner buharlaştırıcıdan atılır. Çöken turuncu renkli ürün etil alkolle kristallendirilir.

Ürün 0.01g, Verim %68, E.N 303°C Molekül Formülü $C_{33}H_{21}N_5O_6$ (M.A 583 g/mol)

Bileşen %	:	C	H	N
Hesaplanan	:	67.92	3.60	12.01
Bulunan	:	68.28	3.99	12.15

FT-IR (cm^{-1}) : 3105.64 (Aromatik, C-H), 3325.45 (-NH-) 3000-2800 (alifatik -CH-), 1608.23 (C=O), 1520.87-1596 ($C\equiv C$ ve $C\equiv N$), 1339.17 cm^{-1} ve 1282.41 cm^{-1} (asimetrik N=O)

1H -NMR (δ = ppm) : 7.18- 9.64 (m, 21 H, aromatik), 11.07 (-NH)

^{13}C - NMR (δ = ppm) : 115.22-161.96 (m, 31C, aromatik), 192.69 (C=O), 172.71 (-NH-)

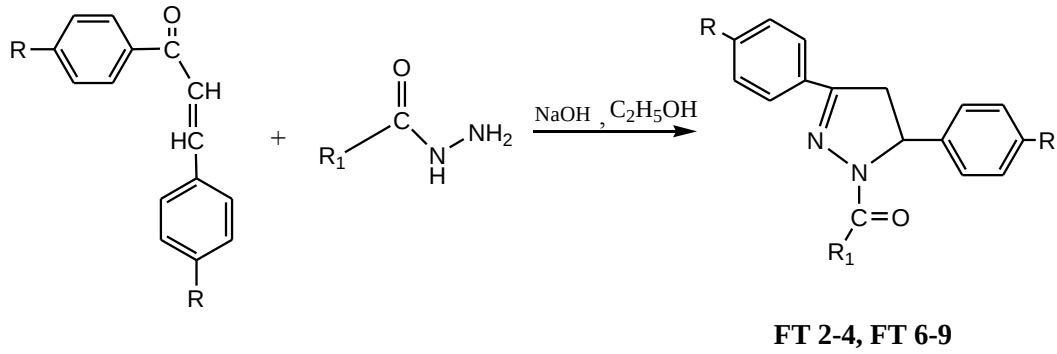
5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Çalışmalarımızın giriş kısmında heterosiklik aktif bir bileşik olan **(1)**'in çeşitli reaktiflerle reaksiyonları ve bu reaksiyonlar neticesi meydana gelen bileşiklerden kısaca bahsedilmişti. Yapılan literatür çalışmaları neticesinde, bu bileşiklerden bir kısmının ileri kademe reaksiyonları yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu yüksek lisans çalışması, bir preperatif organik kimya çalışması olup; çalışmamızın ilk kısmında aromatik aminlerle bu çalışmada yapısı, gerek Elementel Analizleri gerekse IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmış olan **(1)**'in 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu sonucunda; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit **(2)** bileşiği elde edilmiştir. Bunun da tiyonil klorür ile reaksiyonundan elde edilen; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(3)** bileşiğinin aromatik aminlerle yine bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullandığımız Benzalasetofenon, p,p-dimetoksi benzalasetofenon ve p,p-dimetil benzalasetofenon bileşiklerinin çeşitli hidrazitlerle ileri kademe reaksiyonları literatür bilgilerine uygun şekilde sentez edilmiştir.

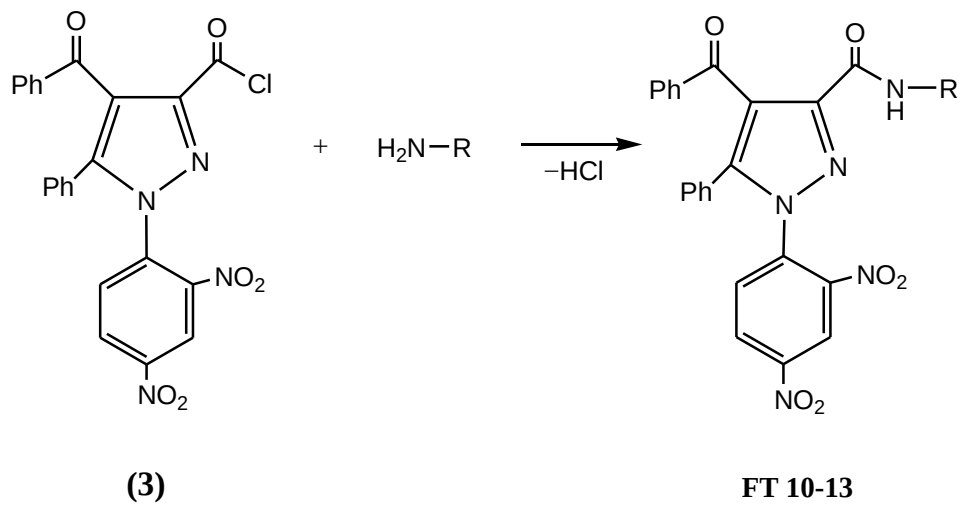
Çalışmalarımızda sentezlerini gerçekleştirdiğimiz bileşikler reaksiyon yolu ve sentezlenen bileşikler yönünden tamamen yenidir.

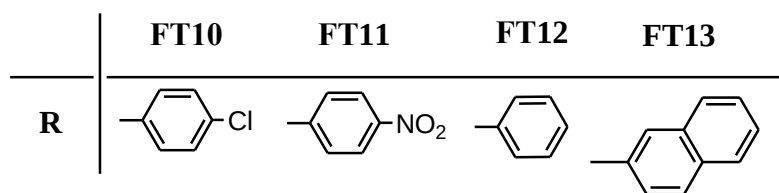
Çalışmamızda önce; Deneysel çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiklerimiz olan **(3)**, benzalasetofenon (BAF), p,p-dimetoksi benzalasetofenon (mBAF) ve p,p-dimetil benzalasetofenon (CBAF) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerden; BAF, mBAF ve CBAF' ın hidrazitlerle reaksiyonlarında benzoik, fenilasetik, 2-nitrobenzoik, o-nitrobenzoik ve asetik hidrazitler kullanılmış ve **(FT2)**, **(FT3)**, **(FT4)**, **(FT6)**, **(FT7)**, **(FT8)** ve **(FT9)** bileşikleri sentezlenmiştir.



	FT2	FT3	FT4	FT6	FT7	FT8	FT9
R	-OCH ₃	-H	-OCH ₃	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃
R₁				-CH ₃			

Ayrıca ilk başlangıç maddesi olan 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit klorürü **(3)** bileşiğinin çeşitli aromatik aminlerle reaksiyonlarında 4-kloranilin, 4-nitro anilin anilin ve naftilamin kullanılmış ve sırasıyla **(FT10)**, **(FT11)**, **(FT12)** ve **(FT13)** bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyonların genel şeması aşağıdaki gibidir.





Bu bileşikler genellikle, uygun çözücü ortamında geri soğutucu altında kaynatılarak ve uygun şartlar (sıcaklık, çözücü, süre, vb) araştırılarak sentezlenmiştir. Çalışmamız süresince sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı Elementel Analiz, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrum yorumları, erime noktası ve TLC metodu ile doğrulanmıştır.

Çalışmalar sonucunda istediğimiz amaca ulaşarak pirazol kimyasına yeni bileşikler sentezlenerek katılmıştır. Bu bileşikler tezin sonuçlar kısmında, elementel analiz sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Bunlar sırasıyla; 1-benzoil-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT2**), 3,5-difenil-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT3**), 3-(4-metoksifenil)-5-(4-metoksifenil)-1-(fenilasetil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT4**), 1-asetil-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT6**), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol(**FT7**), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT8**), 1-(2-nitrobenzoil)-3,5-bis(4-metilfenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol (**FT9**) bileşikleri ve bunun yanında (**3**) bileşiğinin çeşitli aromatik aminlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 4-Benzoil-*N*-(4-klorofenil)-1-(2,4-diitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-carboxamide (**FT10**), 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*-(4-nitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-ckarboksamit (**FT11**) 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*,5-difenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (**FT12**) ve 4-benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-*N*,2-naftil-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksamit (**FT13**) bileşikleridir.

Sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin çoğu farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşikler olup içerdiği aktif C=O grupları ve N atomlarının bileşik yapısındaki konumu nedeniyle değişik reaksiyonlar için başlangıç maddeleri olarak kullanılabilir olmaları bu bileşiklerin önemini bir kat daha artırmaktadır. Bu sebeplerle; sentezini gerçekleştirdiğimiz bu yeni bileşikler sadece organik kimya açısından değil kompleks kimyası açısından da önemli hale getirmektedir. Bu bileşiklerin ileri reaksiyonlarını gerçekleştirerek, yeni reaksiyonlara yol açan birer başlangıç maddesi olduklarını bildirmek ve anorganik komplekslerini sentezleyerek Analitik kimya alanında özellikle eser element zenginleştirmesinde ligant olarak

kullanımlarını incelemek ilerleyen zamanlar için bir hedef olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda **FT** serisi bileşiklerin biyolojik aktiviteleri olabileceğinden yola çıkılarak Biyoloji anabilim dalı araştırmacıları tarafından çalışmalara başlanmıştır. Bu tür çalışmaların yapılması araştırmalara yeni boyut kazandırabilir.

KAYNAKLAR

1. İlhan, İ. Ö., 1998. Bazı Furan Türevi Visinal-Dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
2. Yıldırım, İ., Sarıpınar, E., Güzel, Y., Patat, Ş., Akcamur, Y., 1995. Theoretical Investigations on the Mechanism of Interaction of 4-Formyl furan-2,3-dion and urea, **Journal of Molecular Structure**, 334:165–171.
3. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Onal, Z., İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., 2000. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its Synthesis, Thermolysis and Diels-Alder Reactions with Schiff Bases: Experimental data and Calculations, **Journal Chemical Society Pak.**, 22(4):308-316.
4. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., 1987. Oxalylchlorid und Desen Aquivalente als C2 Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. **Z. Techn. Uni. Dresden**, 36:87–96.
5. Ziegler, E., Eder, M., Belegatis, C., Prewedourakis, E., 1967, Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, **Monatsh. Chemical**, 98:2249–2251.
6. He-Xi, C., Kollenz, G., 1993. 4-Benzoyl-5-Phenyl-1,3-Oxathiol-2-On. Synthesis and Reaction with N-Nucleophiles, **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 30:501–504.
7. Saalfrank, R. W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H. G., 1991. Vielseitige Synthese von 2,3-Dioxo-2,3-Dihydrofuranen und Alkylidenbutenoliden Kristal- und Molekül Struktur von 5-(4-Chlorphenyl)-4-methoxycarbonyl-2,3-dioxo-2,3-Dihydrofuran, **Chemischen Berichte**, 2289–2295.
8. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2005. Synthesis, Characterization and Some Reactions of Novel 4-Aroyl-5-aryl-2,3-dihydro-2,3-furandiones, **Kuwait Journal of Science & Engineering**, 32(1):49-60.

9. Hökelek, T., Sarıpınar, E., Yıldırım, İ., Akkurt, M., Akcamur, Y., 2002. 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, **Acta Cryst.**, E58:30–32.
10. Bosshard, P., Eugster, C. H., 1966. The Development of The Chemistry of Furans, Academic Pres, Newyork, 7:377–488.
11. Ailen, C. F., Abell, R. D., Nomington, J. B., 1956. **Organic Synthesis Collec.**, Vol. I:78–205.
12. Yıldırım, İ., et al., 1996. Quantum-Chemical Investigations on the Functionalized 1*H*-Pyrimidines, **Turkish Journal of Chemistry**, 20:27-32.
13. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Demir, E., 2005. Experimental and Theorical studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and –acid Chloride with 2,3-diaminopyridine, *Molecules*, 10:559-571.
14. İlhan, İ. Ö., Akcamur, Y., Sarıpınar, E., Aslan, E., 2003. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various Hydrazine Derivatives, **Asian Journal of Chemisrty**, 15:1373-1379.
15. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H. G., 1984. Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, **Chemischen Berichte**, 117:1310-1329.
16. Kollenz, G., Penn, G., Ott, W., Peters, K., Peters, E-M., von Schnering, H.G., 1987. Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, **Heterocycles**, 26,3:625-631.
17. Saçmacı, M., Akçamur, Y., 2004. Products from the Reactions of 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(4-Methoxyphenyl)-2,3-Furandione with Aryl Isocyanates, **Asian Journal Chemisrty**, 16, 2:877–883.
18. Adams, H., Hawxwell, S. M., Saçmacı, M., Öngören, Ş. H., Akçamur, Y., Şahingöz, R., 2005. 4,7a- Bis (4-Methoxyphenyl)-1,3,7-tris (4-Methylphneyl)-2,3,5,6,7,7a-Hexahydro-1*H*-Pyrrolo[2,3-d](Pyrimidine-2,5,6-Trione, **Acta Cryst.**, E61: 3953–3955.

19. Tan, A., 2007. 4-p-Metilbenzoil-5-p-Metilfenil,2,3-furandion Bileşiminin Çeşitli İzosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi.
20. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., 1998. ^{17}O -labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-Phenylfuran-2,3-Dione with Carbodiimides, **Tetrahedron**, 54:8025-8034.
21. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., 1991. Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by ^{17}O -Labeling, **Journal of Organic Chemistry**, 56 (1):235-239.
22. Kollenz, G., Heilmayer, W., 1993. Furan-2,3-diones-Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, **Trends Heterocyclic Chemistry**, 3:379-395,
23. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., 1976. Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-Phenylendiamin, **Synthesis**, 7:477- 478.
24. Sarıpınar, E., Sağlam, E. G., Onel, İ., İlhan, I. Ö., Goktas, L., Kok, T. R., Akcamur, Y., 2005. Reaction of Some Furan-2,3-diones with Various 1,2-phenylenediamines, **Heterocycles**, 65,9:2161-2167.
25. Şener, A., Genc, H., Tozlu, I, Şener, K., 2004. Studies on the Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione with Some NH Nucleophiles, **Turkish Journal of Chemistry**, 28, 5, 659-665.
26. Terpetschnig, E., Ott, W., Kollenz, K., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1998. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds 26. Cyclocondensation Reaction of 4,5-Substituted Thiophene-2,3-diones and N-alkylpyrro 1-2,3-diones with o-Phenylendiamine, **Monatshefte für Chemie**, 119,3:367-378.
27. Yıldırım, İ., Koca, İ., 2004. 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione. Synthesis, Thermolysis and Reactions with Aromatic Amines and Diamines, **Asian Journal of Chemistry**, 16 (2):899-909.
28. Durmaz, N., Önal, Z., Altural, B., 2006. 4-Benzoyl-5-[(E)-2-phenyl-1-ethenyl]-2,3-dihydro-2,3-furandione with Aromatic Aminonucleophiles, **Asian Journal of Chemistry**, 18(2), 1261-1266.
29. Akbaş, E., Sönmez, M., Celebi, M., Aslanoglu, F., 2008. Synthesis of Some Transition Metal Complexes of Ligands Derived from 5-Phenyl-2,3-dihydro-2,3-furandione, **Journal Chemistry Research**, 5:256-259.

30. Ungoren, S. H., 2009. Synthesis of New Naphto[2,3-f]quinoxaline-2,7,12(lH)-trione and Anthra-9,10-quinone Dyes form Furan-2,3-diones, **Molecules**, 14:1429-1437.
31. Ungoren, S. H., 2009. Transformation of Furan-2,3-diones with 1,8-Diaminonaphtalene to Naphto[l,8-ef]diazepin-2(lH)-ones, **Synthesis Communication**, 39:3657-3662.
32. Akcamur, Y., Altural, B., Sarıpinar, E., Kollenz, G., Kappe, O., Peters, E. M, von Schnering, H. G., 1988. A Convenient Synthesis of Functionalized Pyrimidine-2-Thiones, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 25: 1419–1422.
33. Altural, B., Akcamur, Y., Sarıpinar, E., Yıldırım, İ., Kollenz, G., 1989. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionelized *lH*- Pyrimidines, **Monatsh. Chemistry**, 120:1015-1020.
34. Yıldırım, İ., Akcamur, Y., Sarıpinar, E., Kollenz, G., 2002. On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures. **Kuwait Journal Science Engineering**, 29 (2):57-65.
35. Ozbey, S., Kendi, E., Akcamur, Y., Yıldırım, L, Elerman., Y. Soylu H., 1991. Structure of 5-Benzoyl-l-methyl-4-phenylpyrimidine-2-thione. **Acta Cryst.** 47:1105–1106.
36. Önal, Z., Yıldırım İ., 2007. Reactions of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi- and thiosemi-carbazones, **Heterocyclic Commuation**, 13:113-120.
37. Dincer, M., Özdemir, N., Önal, Z. and Korkusuz, E., 2007. 5-[(4-Methylbenzoyl)-4-p-tolyl-l-(*lH*-tolylethylideneamino)pyrimidin–2(*lH*)-one, **Acta Cryst.**, 63: 4791–4792.
38. Sarıpinar, E., Yıldırım, İ., Güzel, Y., Akçamur. Y., 1996. Investigations of the Electronic Structures of 1,4,5-Substituted Derivatives of 1*H*-Pyrimidine-2-thione, **Monatsh. Chemistry**, 127: 505–513.
39. Yıldırım, İ, Tezcan, M., Güzel, Y., Sarıpinar, E., Akçamur, Y., 1996. Quantum Chemical Investigations on The Functionalized *lH*-Pyrimidines, **Turkish Journal Chemistry**, 20:27–32.

40. Saripinar, E., Yıldız, Ç., Ünal, D., İlhan, İ. Ö., Yazır, N., Akçamur, Y., 2006. A Convenient Synthesis of Functionalized *1H*-Pyrimidine-2-ones/thiones, Pyridazine and Imidazole: Experimental Data and PM3 Calculations, **Heterocycles**, 68(10):2045–2061.
41. Akkurt, M., Güldeste, A., Soylu, H., Altural, B., Saripinar, E., 1992. Structure of 1-Amino-5-benzoyl 4-phenyl-*1H*-pyrimidine-2-thione, **Acta Cryst.**, 48:315–317.
42. Önal, Z., Altural, B., 2006. Reactions of 1-Amino-5-Benzoyl-4-phenyl-*1H*-pyrimidine-2-thione with Various Carboxylic Anhydrides, **Asian Journal Chemistry**, 18 (2):1061–1064,
43. Akkurt, M., Öztürk S., Önal, Z., Altural, B., Büyükgüngör, O., 2004. N-(5-Benzoyl-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydropyrimidin-1-yl)benzamide, **Acta Cryst.**, 60:1844-1846.
44. Aslanoglu, F., Akbaş, E., Sönmez, M., Anil, B., 2007. Studies on Reactions of Pyrimidine Compounds: Synthesis and Reactions of 5-Benzoyl-4,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-2-thioxopyrimidine, **Phosphorus Sulfur**, 182:1589-1597.
45. Önal, Z., Altural, B., 1999. Reactions of N-Aminopyrimidine Derivatives, with 1,3-Dicarbonyl Compounds, **Turkish Journal Chemistry**, 23:401-405.
46. Önal, Z., 2006. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-*1H*-pirimidin-2-tiyon Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 22(1-2):256-261.
47. Önal, Z., Altural, B., 2005.1-Amino-5-benzoil-4-fenil-*1H*-pirimidin-2-on/tiyon Bileşiklerinin Dimerleşme Reaksiyonları, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 21(1-2):30–34.
48. Önal, Z., Altural, B., 2003. 1-Amino-5-benzoil-4-fenil-*1H*-pirimidin-2-on Bileşiğinin Bazı Karbonil Reaktifleriyle Reaksiyonlarının İncelenmesi, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 19 (1-2):89-95.
49. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Cyclization Reaction of 1-Pyrimidinyl-3-arylthiourea Derivatives with Oxalyl Dichloride, **Asian Journal Chemistry**, 19 (3):1455–1460.

50. Önal, Z., Daylan, A.C., 2007. Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine Derivatives with Various Isothiocyanates, **Asian Journal Chemistry**, 19 (4):2647-2653.
51. Önal, Z., Ceran, H., Şahin, E., 2008. Synhtesis of Novel Dihydropyrazolo[1,5-*c*]pyrimidin-7(3*H*)-one/thione Derivatives, **Heterocyclic Communnation**, 14, 4:245–250.
52. Çelik, I, Akkurt, M, Ide, S., Önal, Z., Altural, B., 2000. Crystal Structure of 7-Acetyl-5-benzoyl-6-phenyl-8-methyl-4,7-dihydropyrazolo[1,5*c*]-1*H*-pyrimidine -2-one, **Z. Kristallogr.**, 215:48-51.
53. Önal, Z., Sarıpınar, E., İlhan İ. Ö., 2001. Reactions of 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1*H*-pyrimidine-2-one with Carboxylic Anhydrides: Experimental Data and AM1 Calculations, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 38:397.
54. Akçamur, Y., Penn, G., Ziegler, E., Sterk, H., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E. M., von Schnering, H. G., 1986. Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, **Monatsh. Chemistry**, 117:231-245.
55. Şener, A., Kasımoğulları, R., Şener, K., Bildirici, İ, and Akçamur, Y., 2002. Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines ör Hydrazones: Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 39:869-875.
56. Şener, A., Akbaş, E., Şener, M. K., 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-Phenyl-1-Pyridin-2-yl-1*H*-Pyrazole-3-Carboxylic Acid, **Turkish Journal Chemistry**, 28:271-277.
57. Şener, A., Tozlu, I, Genc, H., Bildirici, L, Arisoy, K., 2007. Synthesis and Some Reactions of 4-(Ethoxycarbonyl)-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 44(5):1077-1081.
58. Şener, A., Kasımogulları, R., Şener, M. K., Genc, H., 2004. Studies on Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds with Hydrazines ör Hydrazones - 2. Synthesis and Reactions of 4-Benzoyl-1-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Journal Heterocyclic Compound**, 8:1201-1208.

59. Şener, A., Bildirici, I, 2004. Synthesis and Some Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-1-(2,4,6-trichloro phenyl)-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Turkish Journal Chemistry**, 28,2:149-156.
60. Bildirici, I, Şener, A, Atalan, E., Battal, A., Genc, H., 2009. Synthesis and Antibacterial Activity of 4-Benzoyl-1-(4-carboxy-phenyl)-5-phenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and Derivatives, **Medicine Chemistry Research**, 18(5):327–340.
61. Akçamur, Y., Şener, A., Ipekoglu, A. M., Kollenz, G., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 34(1):221–224.
62. Arıcı, C., Ulku, D., Sacmacı, M., Üngören, S. H., Akcamur, Y., 2004. 4-Acetyl-5-methyl-1-Phenyl-1*H*-Pyrazole-3-carboxylic acid, **Acta Cryst.**, 60:865-867.
63. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E., Akçamur, Y. and Işık, Ş., 2004. Methyl 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylate, **Acta Cryst.**, 60:317-319.
64. Dinçer, M., Özdemir, N., Yıldırım, İ., Demir, E. and Işık, Ş., 2004. "4-Benzoyl-N-methyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxamide", **Acta Cryst.**, 60:946-948.
65. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., 2005. Experimental and Quantum Chemical Calculations on Some 1*H*-Pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate Derivatives Formation, **Journal Molecular Structure**, 738:275-279.
66. Ünal, D. Altural, B., 2009. Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid with Hydrazides, **Asian Journal Chemistry**, 21(4):3175–3178.
67. İlhan, İ. Ö., Zühal, S., Önal, Z., Sarıpınar, E., 2009. Synthesis and Reactions of Some 1*H*-Pyrazole-3-carboxylic acid chloride, **Heterocyclic Communion**, 15(4):279–284.
68. Abdel-Hafez, E. S. M. N., Abou-Rahma, G. A. A., Abdel-Aziz, M., Radwan, M. F., Farag, H. H., 2009. Design, Synthesis and Biological Investigation of Certain Pyrazole-3-carboxylic acid Derivatives as Novel Carriers for Nitric oxide, **Bioorganic Medical Chemistry**, 17:3829–3837.

69. Akbaş, E., Aslanoglu, F., 2006. Syntheses of Some New 1*H*-Pyrazole, Pyridazin-3(2*H*)-one, and Oxazin-4-one Derivatives, **Heteroatom Chemistry**, 17(1):8-12.
70. İlhan, İ. Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., 2005. Synthesis of Some Pyrazole-3-Carboxylic Acid Hydrazide and Pyrazolopyridazine Compounds, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 42:117-120.
71. Şener, A., 2004. One Step Synthesis and Some Reactions of 7- Hydrazino-3,4-Diphenyl-2*H*-Pyrazolo [3, 4-*d*] Pyridazine, **Turkish Journal Chemistry**, 28:39-45.
72. Önal, A., Akçamur, Y., Altural, B., 1996. Synthesis of Some Pyrazolo-Pyridazine Compounds, **Turkish Journal Chemistry**, 20:159-163.
73. Akbaş, E., Berber, I, 2005. Antibacterial and Antifungal Activities of New Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin Derivatives, **Europa Journal Medicine Chemistry**, 40,(4):401-405.
74. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., 2006. Experimental and Theoretical Studies on the Functionalization Reactions of 4-benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid and acid chloride with various aminophenols, **Structure Chemistry**, 17:241-247.
75. Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Kollenz, G., 2005. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Synthesis of Functionalized Hydrazono-2*H*-imidazol-4,5(1*H*,3*H*) dione: Experimental Data and AM1 Calculations, **Asian Journal Chemistry**, 17, (1):395-403.
76. Dinçer, M., Özdemir, N., Sarıpınar, E., Kulak, L., Buyukgungor, O., 2005. N-(2,4-Dimethoxybenzylideneamino)guanidine, **Acta Cryst.**, 61:722-724.
77. Akçamur, Y., Kollenz, G., 1987. A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, **Organic Properties Proces International**, 19:52-56.
78. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., 2004. Experimental and Theoretical Studies on Some New Pyrrol-2,3-diones Formation, **Heteroatom Chemistry**, 15:9-14.
79. El-Nabi, H. A. A., Kollenz, G., 1997. Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds XXXIX, Reactions of 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dione with Heterocumulenes and Schiff Bases, **Monatsh. Chemistry**, 128:381–387.

80. Sarıpınar, E., Karataş, S., İlhan, İ. Ö., 2007. Reactions of Some Pyrrole-2,3-diones with Hydrazine Hydrate and o-Phenylenediamine, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 44:1065-1069.
81. Sarıpınar, E., Karataş, S., 2005. Synthesis and Thermolysis of the 2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2,3-diones, Pseudopericyclic Reactions of Formyl(N-phenylimidoyl) ketene: Experimental Data and PM3 Calculations, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 42:1-10.
82. Yıldırım, İ., İlhan, İ. Ö., 1997. Functionalization and Cyclization Reactions of Various Acetanilides with 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione, Experimental and Theoretical Investigations, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 34:1047-1051.
83. İlhan, İ. Ö., Altuntaş, E., Yıldırım, İ., 2007. Reactions of 4-(p-Methylbenzoyl)-5-(p-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, **Asian Journal Chemistry**, 19, 3:2403-2409.
84. İlhan, İ. Ö., Ersan, F., 2007. Reaction of 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione with Various Amides, **Asian Journal Chemistry**, 19,(2):1379-1384.
85. Yıldırım, İ. İlhan, İ. Ö., 1997. Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandione with Some Acetanilides, **Indian Journal Chemistry**, 36B:1138-1147.
86. Sarıpınar, E., İlhan, İ. Ö., Akçamur, Y., 2002. Reactions of δ -oxoketenes with Amides: Experimental Data and Semiempirical AM1 Molecular Orbital Calculations, **Heterocycles**, 57, (8):1445-1459.
87. Fabian, W. M., Kollenz, G., Akçamur, Y., Kök, T. R., Tezcan, M., Akkurt, M., Hiller, W., 1992. Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur Keto-Enol Tautomerie, **Monatsh. Chemistry**, 123:265-275.
88. Saçmacı, M., Alkan, A., Saçmacı, S., Sarıpınar, E., Şahin, E., 2008. New β -Tricarbonyl Compounds: Synthesis, Reactions with Urea and Some Thioureas, **Heterocycles**, 75:2013-2021.

89. Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2005. 2,4,5-Substituted Furan-3(2*H*)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivatives, **Heteroatom Chemistry**, 16(3): 235-241.
90. Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2004. Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, **Journal Heterocyclic Chemistry**, 41:1-5.
91. Öztürk, S., Saçmacı, M., Üngören, Ş. H., Akkurt, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. 2(R)-Hydroxy-4- (4-methoxybenzoyl)- 2-methoxycarbonylmethyl-5-(4-methoxyphenyl)-1-(2-methylphenyl)-2,3-dihydro-1*H*-3-pyrrolone, **Acta Cryst.**, 59:881-882.
92. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2005. Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-aminophenyl) -2-hydroxy-4- (4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Z. Kristallogr.**, 219, 554-557.
93. Akkurt, M., Öztürk, S., Üngören, Ş. H., Saçmacı, M., Fun, H. K. and Akçamur, Y., 2003. Methyl($\pm$)- 1-ethyl-2-hydroxy-4- (4-methoxybenzoyl)-5- (4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Acta Cryst.**, C59, 598-600.
94. Arıcı, C., Ülkü, D., Üngören, S. H., Saçmacı, M. and Akçamur, Y., 2004. Structure and Characterization of Methyl ($\pm$)-1-(2-Aminophenyl)-2-hydroxy-4-(4-methoxybenzoyl)-5-(4-methoxyphenyl)-3-oxo-2,3-dihydro-1*H*-pyrrole-2-acetate, **Z. Kristallogr.**, 219, 554-557.
95. Şener, A., Mengeş, N., Akkurt, M., Karaca, S., Büyükgüngör, O., 2008. Efficient Synthesis of Some Oxalacetic acid and Pyruvic acid Derivatives from the Reactions of 2,3-furandiones with 2-Phenylindole, **Tetrahedron Lett.**, 49:2828-2831.
96. Rupe, H., Wasserzug, D., Notizen Über Chromophore Gruppierungen. **Journal Chemischen Berichte**, 34:3527 (1901).
97. Vibhute, Y.B., Basser, M.A., Synthesis and activity of a new series of Chalcone as antibacterial agents, **Indian Journal of Chemistry**, 2003, 42B:202-205.

98. Bhat, B.A.,Dha,r K.L., Saxena, A.K., Shanmugavel, M., Synthesis and biological evaluation of Chalcones and their derived Pyrazoles as potential cytotoxic agents, **Bio organic&Medicine Chemistry**, 2005, 15 (3):177-3180.
99. Michael, L. Edwards, David, M. Stemerick, and Prasad, S. Sunkara, Synthesis of Chalcones: A new class of Antimitotic agents, **Journal of Medical Chemistry**, 1990, 33:1948-54.
100. Kalirajan, R., Palanivelu, M., Rajamanickam, V., Vinothapooshan, G. And Anandarajagopal, K., Synthesis and biological evaluation of some Chalcone derivatives, **International Journal of Chemistry Science**. 2007, 5(1):73-80.
101. Udupi, R. H, Bhat, R., Krishna Kumar, Synthesis and biological activity of Mannich bases of certain 1, 2-Pyrazolines, **Indian Journal of Heterocyclic Chemistry**, 1998, .8, 143–146.
102. Alka Pande and Saxena V. K., Synthesis &Antiviral activity of 4-(Arylhyaazono)-3- methyl-1- (3, 5-dinitrobrnzoyl)-2-pyrazolin-5-ones, **Indian Journal of Chemistry**, 1987, 26B: 390–392.
103. Urmila Gupta, Vineeta Sareen, Vineeta Khatri, Sanjana Chugh, Synthesis and antifungal activity of new Fluorine containing 4-(substituted Phenyl azo) Pyrazoles and Isoxazoles, **Indian Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2005; 14: 265-266.
104. Pandey V.K., Gupta V.D. and Tiwari D.N., Synthesis of Substituted Benzoxazines as potential Antiviral agents, **Indian Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2004 , 13, 399-400.
105. Mishra, R. M., Wahab, A., Synthesis and Fungicidal activity of some new 2, 3-Dihydro-4H-Benzimidazolo [3, 2-b] - [1, 3] - Thiazine-4-ones, **Indian Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2003, 13, 29-32.
106. Kalirajan, R., Sivakumar, S.U., Jubie, S., Gowramma, B., Suresh, B., **International Journal of Chemistry Technical Research**, ISSN 0974-4290 Vol.1,No.1,pp 27-34, Jan – March 2009
107. Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Yayınevi, Ankara, Bölüm 3-5.

108. Balcı, M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık, Ankara.
109. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Igel, H., 1976. Synthesen. Von Heterocyclen, Reaktionen mit Cyclischen Oxalyl Verbindungen, XVIII. Zur Reaction von 4-Benzoyl-5-Phenyl-2,3-dihydrofuran-2,3-dion mit H-Aktiven Nucleophilen, **Z. Naturforschg**, 31:1511–1514.
110. Graham Solomons, Craig Fryhle Organic Chemistry ,7.th Press

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Feyza TINMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.12.1987 / Sakarya
Medeni Durumu : Bekar
Tel: : 0531 344 88 77
Email : feyzatnmz@gmail.com
Yazışma Adresi : Hacıoğlu mah.5051.Sokak No:7 D:3

Erenler/SAKARYA

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	E.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü	-
Lisans	E.Ü.Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2011
Lise	(YDA)Mithatpaşa Şükrü Ayna Lisesi /Sakarya	2006

YABANCI DİL

İngilizce