

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

**ÇEŞİTLİ SEMİ VE TİYOSEMİ KARBAZİDLERİNİN
4-BENZOİL-1-(2,4-DİNİTROFENİL)-5-FENİL-1H-
PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRÜ VE
ÇEŞİTLİ KALKON TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI**

**Hazırlayan
Nazenin AKIN**

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

Yüksek Lisans Tezi

**Kasım – 2013
KAYSERİ**

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

**ÇEŞİTLİ SEMİ VE TİYOSEMİ KARBAZİDLERİNİN 4-
BENZOİL-1-(2,4-DİNİTROFENİL)-5-FENİL-1H-
PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRÜ VE
ÇEŞİTLİ KALKON TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Nazenin AKIN**

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

**Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-12-4232 kod ile desteklenmiştir.**

**Kasım – 2013
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.



Nazenin AKIN

YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI

‘Çeşitli Semi ve Tiyosemi Karbazitlerinin 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-Fenil-1*H*-Pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürü ve Çeşitli Kalkon Türevleri İle Reaksiyonları’ adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



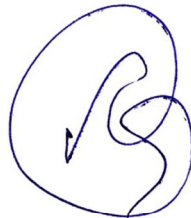
Tezi Hazırlayan

Nazenin AKIN



Danışman

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN danışmanlığında Nazenin AKIN tarafından hazırlanan “Çeşitli Semi ve Tiyosemi Karbazitlerinin 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-Karboksilli Asit Klorürü ve Çeşitli Kalkon Türevleri İle Reaksiyonları” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

22 /11 / 2013

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 03/12/2013 tarih ve 2013/52-21 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

03 / 12 / 2013

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

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, en içten 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 olan bütün hocalarıma ve bu araştırmayı destekleyen Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Nazenin AKIN

Kayseri, Kasım 2013

ÇEŞİTLİ SEMİ VE TİYOSEMİ KARBAZİDLERİNİN 4-BENZOİL-1-(2,4-DİNİTROFENİL)-5-FENİL-1H-PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRÜ VE ÇEŞİTLİ KALKON TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI

Nazenin AKIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Kasım 2013

Danışman: Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli karbazit türevlerinin 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit klorürü, benzaletofenon ve p,p'-dimetoksi benzaletofenon ile reaksiyonlarının araştırılması amaçlanmıştır.

Bu araştırma on iki yeni bileşiğin sentezi ile sonuçlanmıştır. Öncelikle 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit (**2**) bileşiği sentezlenmiştir. 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-karboksilli asit klorürü (**3**) bileşiği ise **2** ve SOCl₂ 'ün reaksiyonundan elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullandığımız benzaletofenon (**BAF**) ve p,p'-dimetoksi benzaletofenon (**mBAF**) bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonra (**3**), (**BAF**) ve (**mBAF**) bileşiklerinin çeşitli karbazitlerle reaksiyonları yapılarak sırasıyla; 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (**NA1**), 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon (**NA2**), 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl] karbonil]-N-fenil hidrazin karboksi amit (**NA3**), 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl] karbonil]-N-fenil hidrazin karbotiyo amit (**NA4**), 3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotiyo amit (**NA5**), 3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA6**), N,3,5-trifenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA7**), 4,6-difenil-6-hidroksi-1-[[[(1Z)-1-fenil etildien] amino] tetra hidropirimidin-2(1H) on (**NA8**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotiyo amit (**NA9**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA10**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-N-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA11**) sentez edilmiştir. Sentez edilen bileşiklerin

yapıları Elementel Analiz, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve İnfrared (IR) spektroskopisi yardımıyla aydınlatılmıştır.

Ayrıca **NA7** ve **NA9** bileşiklerinin X-ışını kristal analizleri de yapılarak yapıları netleştirilmiştir.

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

REACTIONS OF 4-BENZOYL-1-(2,4-DINITROPHENYL)-5-PHENYL-1H-PYRAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID CHLORIDE AND CHALCONES DERIVATIVES WITH VARIOUS SEMI- AND THIOSEMI CARBAZIDE

Nazenin AKIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, November 2013

Supervisor: Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

ABSTRACT

In this study, the reactions of 4-Benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid chloride, Benzalacetophenone and p,p'-dimethoxy Benzalacetophenone with various semi- and thiosemi carbazide were investigated.

The investigation resulted in the synthesis of 12 new compounds. First, the compound 4-Benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid (**2**) synthesized. Then 4-benzoyl-1-[2,4-dinitrophenyl]-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid chloride (**3**) was obtained from the reaction of **2** with thionyl chloride. The compounds of 5-[4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (**NA1**), 5-[4-benzoyl-1-(2,4-dinitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thione (**NA2**), 2-[[4-benzoyl-5-phenyl-1-(2,4-dinitrophenyl)1H-pyrazole-3-yl] carbonyl]-N-phenyl hydrazine carbox amide (**NA3**), 2-[[4-benzoyl-5-phenyl-1-(2,4-dinitrophenyl)1H-pyrazole-3-yl] carbonyl]-N-phenyl hydrazine carbothio amide (**NA4**), 3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothio amide (**NA5**), 3,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbox amide (**NA6**), N,3,5-triphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbox amide (**NA7**), 4,6-diphenyl-6-hydroxy-1-[[[(1Z)-1-phenyl ethylidene] amino}tetrahydropyrimidin-2(1H)-one (**NA8**), 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbothio amide (**NA9**), 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbox amide (**NA10**), 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-N-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole-1-carbox amide (**NA11**). The structure of these newly synthesized compounds were confirmed by using Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Infrared Spectroscopy (IR) and Elemental Analyses.

Concurrently, the compounds **NA7** and **NA9** were also characterized by single-crystal X-ray.

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

İÇİNDEKİLER

ÇEŞİTLİ SEMİ VE TİYOSEMİ KARBAZİDLERİNİN 4-BENZOİL-1-(2,4-DİNİTROFENİL)-5-FENİL-1H- PİRAZOL-3-KARBOKSİLLİ ASİT KLORÜRÜ VE ÇEŞİTLİ KALKON TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ONAYI.....	ii
KABUL ONAY	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii

I. BÖLÜM

GİRİŞ VE AMAÇ

II. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1. Visinal-Dion Sistemlerinin sentezi ve Reaksiyonları	3
2.1.1. (1) Bileşiğinin ve Türevlerinin Reaksiyonları.....	5
2.1.1.1. Direk Sikloadisyonlar	5
2.1.1.2. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar	6
2.2. Kalkonların Önemi, Sentezi ve Reaksiyonları.....	15

III. BÖLÜM

TEZ ÇALIŞMALARI

3.1. Araştırma Araçları ve Metotları.....	17
---	----

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Metotlar	17
3.1.3. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar	19
3.2. Giriş	20
3.3. (1) Bileşiğinin Sentezi	21
3.3.1. Benzalasetofenon Sentezi	21
3.3.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi	21
3.3.3. Dibenzoilmetan Sentezi	22
3.3.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)	23
3.4. (3) Bileşiğinin Sentezi	24
3.4.1. (1) Bileşiğinin 2,4-Dinitrofenilhidrazin ile Reaksiyonu (2)	24
3.4.2. (2) Bileşiğinin Tiyoniklorür ile reaksiyonu (3)	24
3.4.3. (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)	26
3.5.3. BAF ve mBAF Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması	27
3.6. (3) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonu	27
3.6.1. (3) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu	27
3.6.2. (3) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	30
3.6.3. (3) Bileşiğinin 4- Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu	33
3.6.4. (3) Bileşiğinin 4- Feniltiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	36
3.6.5. (3) Bileşiğinin Semikarbazit ve Tiyosemikarbazit ile Reaksiyon Mekanizması	40
3.6.6. (3) Bileşiğinin 4-Fenilsemikarbazit ve 4-Feniltiyosemikarbazit ile Reaksiyon Mekanizması	41
3.7. BAF Bileşiğinin Çeşitli Karbazitlerle reaksiyonu	42
3.7.1. (BAF) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	42

3.7.2. (BAF) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu	45
3.7.3. (BAF) Bileşiğinin 4-Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu	48
3.7.4. (BAF) Bileşiğinin Semikarbazon ile Reaksiyonu	52
3.7.5. (BAF) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonlarının Mekanizması	55
3.8. p,p-Dimetoksibenzalasetafenon (mBAF) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonları	56
3.8.1. (mBAF) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu	56
3.8.2. (mBAF) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu	61
3.8.3. (mBAF) Bileşiğinin 4-Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu	64
3.8.4. (mBAF) Bileşiğinin semikarbazon ile Reaksiyonu	67
3.8.5. (mBAF) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonlarının Mekanizması	70

IV. BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on (NA1)	72
4.2. 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-tiyon (NA2)	73
4.3. 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-yl] karbonil]- <i>N</i> -fenil hidrazin karboksi amit (NA3)	74
4.4. 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-3-yl] karbonil]- <i>N</i> -fenil hidrazin karbotiyo amit (NA4)	74
4.5. 3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karbotiyo amit (NA5)	75
4.6. 3,5-difenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karboksi amit (NA6)	76
4.7. <i>N</i> ,3,5-trifenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karboksi amit (NA7)	77
4.8. 4,6-difenil-6-hidroksi-1-[[1 <i>Z</i>]-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1 <i>H</i>) on (NA8)	78
4.9. 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karbotiyo amit (NA9)	78

4.10. 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karboksi amit (NA10)	79
4.11. 3,5-bis(4-metoksifenil)- <i>N</i> -fenil-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -pirazol-1-karboksi amit (NA11)	80
4.12. 4,6-dimetoksifenil-6-hidroksi-1-{[(1 <i>Z</i>)-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1 <i>H</i>) on (NA12)	81
4.13. Elde Edilen Bileşiklerin Bazı Özellikleri.....	82
V. BÖLÜM.....	85
TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME	85
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. NA1 bileşiği için FT-IR spektrumu.	28
Şekil 3.2. NA1 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	29
Şekil 3.3. NA1 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumları.	30
Şekil 3.4. NA2 bileşiği için FT-IR spektrumu.	31
Şekil 3.5. NA2 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	32
Şekil 3.6. NA2 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	33
Şekil 3.7. NA3 bileşiği için FT-IR spektrumu.	34
Şekil 3.8. NA3 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	35
Şekil 3.9. NA3 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	36
Şekil 3.9. NA4 bileşiği için FT-IR spektrumu.	37
Şekil 3.10. NA4 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	38
Şekil 3.11. NA4 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	39
Şekil 3.12. NA5 bileşiği için FT-IR spektrumu.	43
Şekil 3.13. NA5 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	44
Şekil 3.14. NA5 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	44
Şekil 3.15. NA6 bileşiği için FT-IR spektrumu.	46
Şekil 3.16. NA6 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	47
Şekil 3.17. NA6 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	47
Şekil 3.18. NA7 bileşiği için X-ışını analizi.	50
Şekil 3.19. NA7 bileşiği için FT-IR spektrumu.	50
Şekil 3.20. NA7 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	51
Şekil 3.21. NA7 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	52
Şekil 3.22. NA8 bileşiği için FT-IR spektrumu.	53
Şekil 3.23. NA8 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	54
Şekil 3.24. NA8 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	55
Şekil 3.25. NA7 bileşiği için X-ışını analizi.	59

Şekil 3.26. NA9 bileşiği için FT-IR spektrumu.	59
Şekil 3.27. NA9 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	60
Şekil 3.28. NA9 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	61
Şekil 3.29. NA10 bileşiği için FT-IR spektrumu.	62
Şekil 3.30. NA10 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	63
Şekil 3.31. NA10 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	64
Şekil 3.32. NA11 bileşiği için FT-IR spektrumu.	65
Şekil 3.33. NA11 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	66
Şekil 3.34. NA11 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	67
Şekil 3.35. NA12 bileşiği için FT-IR spektrumu.	68
Şekil 3.36. NA12 bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.	69
Şekil 3.37. NA12 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.	70

I. BÖLÜM

GİRİŞ VE AMAÇ

Visinal dion yapısına sahip aktif bir karbon halkası olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiği literatüre yeni heterohalkalı bileşikler kazandırılmış 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 reaksiyon vermektedir. Bu bileşiğin etkinliği göz önüne alınarak, aynı iskelete sahip olan 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 reaksiyonları 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)** bileşiği elde edilmiştir. İyi birer substrat olan **(3)** bileşiği ile de şimdiye kadar çalışılmamış olan çeşitli karbazitlerin değişik şartlarda reaksiyonlarının yapılması amaçlanmıştır. Bu reaksiyonlardan elde edileceği umulan karboksi amit türevi 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 çalışmanın birinci bölümünde 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**) ve p,p'-dimetoksi benzaasetofenon (**mBAF**) bileşiklerini sentezlenip; bunlarında çeşitli semi- ve tiyosemikarbazitlerle değişik şartlarda reaksiyonları yapılması amaçlanmıştır.

(1), BAF ve mBAF bileşiklerini 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 karboksi amit 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.

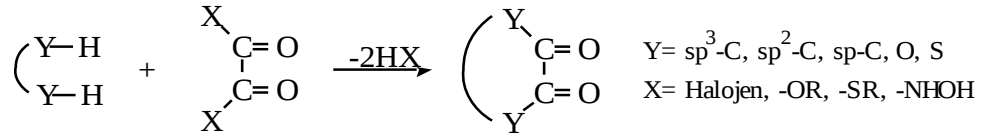
Deneyisel çalışmalarımıza başlamadan önce literatürde yapılan çalışmalar derlenerek, çalışmalarımızda takip edeceğimiz yolun belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışma ile ilgili genel literatür bilgileri sunulmuştur.

II. BÖLÜM

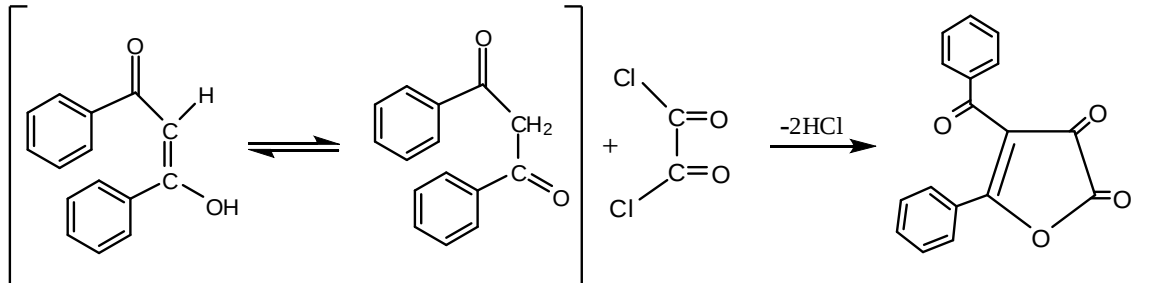
GENEL BİLGİLER

2.1. Visinal-Dion Sistemlerinin sentezi ve Reaksiyonları

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

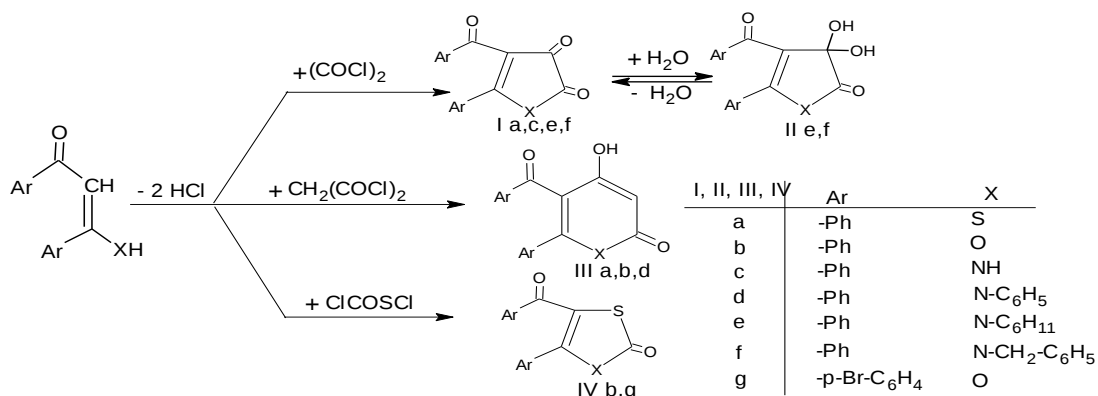


Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılmakta olan visinal-dion Sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1-3diketon olan dibenzoil metan' ın oksalilklorür ile siklo kondenzasyonundan elde edilmiştir [5].

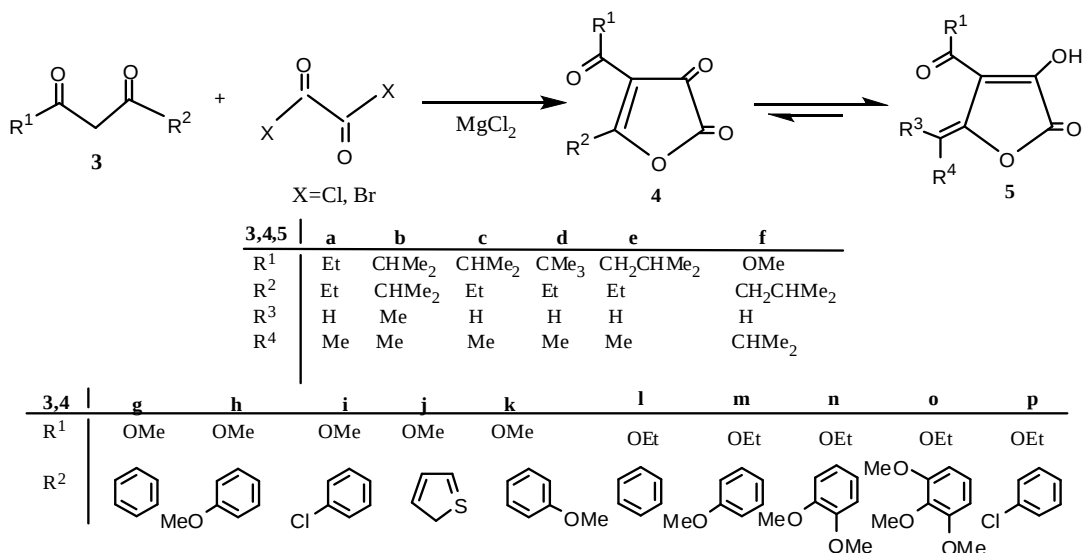


Dibenzoilmetanın susuz eterli ortamda oksalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion (**1**) elde edilir. Elde edilen (**1**) bileşiği, P₂O₅ üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [5]. Literatür araştırmalarında, dibenzoilmetan 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].

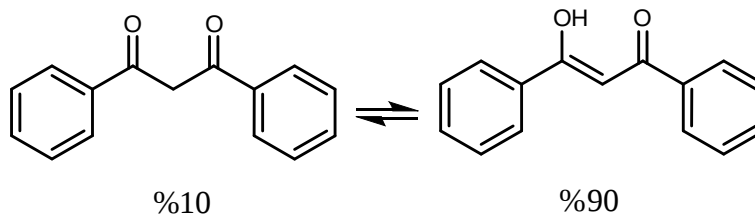


Yine 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından heterosiklik yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenmiştir [7].



Çalışmalarımızda kullandığımız furan-dion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/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 başlamadan önce literatürdeki **(1)** bileşiğinin reaksiyonlarının incelenmesi, çalışmalarımız sonucu elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında büyük önem taşır.

2.1.1. (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.

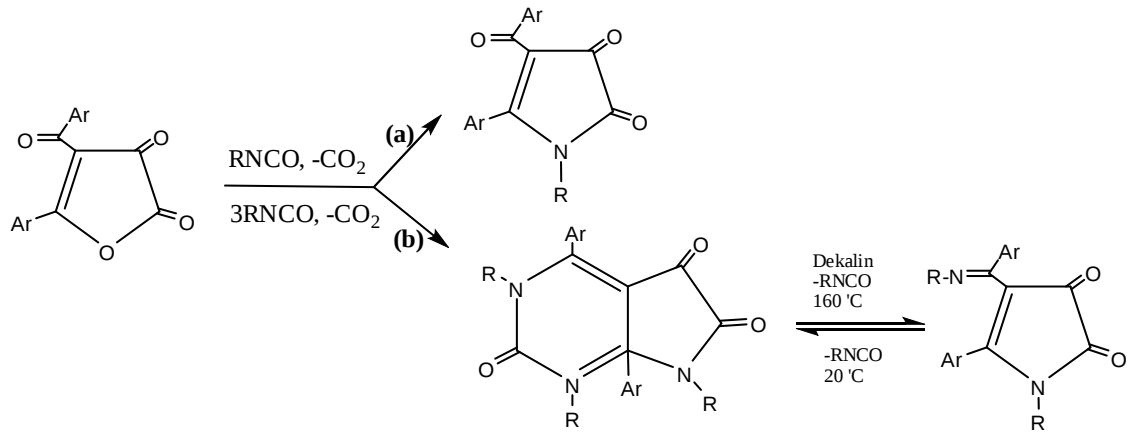
1. Termoliz sonucu oluşan sikloadisyonlar
2. Direk sikloadisyonlar,
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar.

2.1.1.1. 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 direk 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].

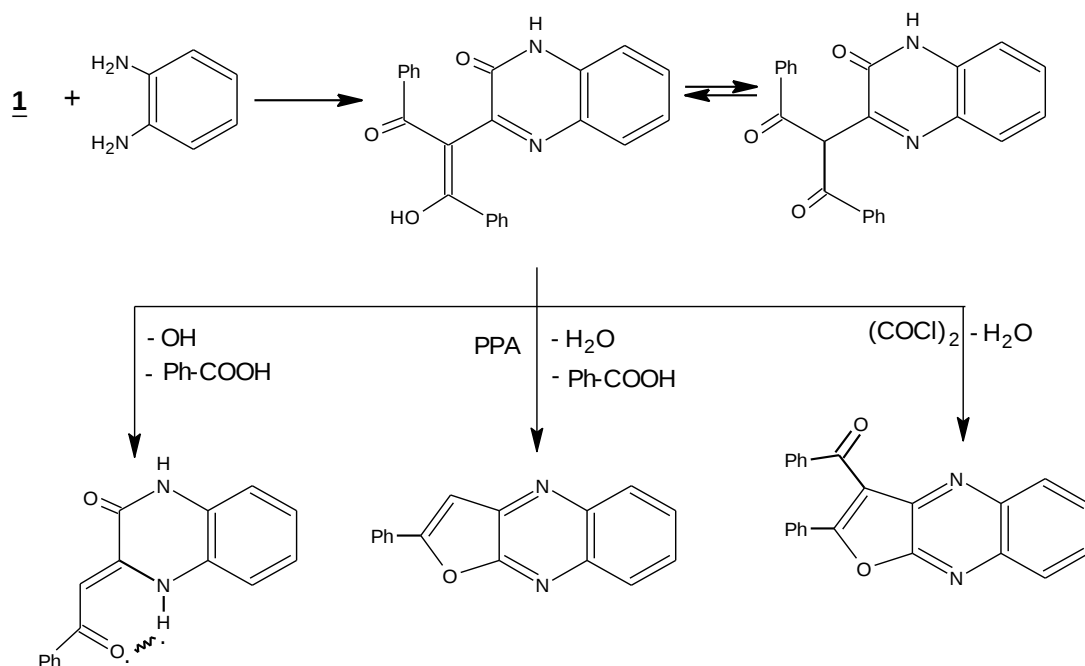


Daha sonraki çalışmalarda ¹⁷O izotopı işaretleme yöntemi, **(1)** bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, Karbodiimidler ve keteniminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilen benzer mono ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla reaksiyonların yürüyüşüne ve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

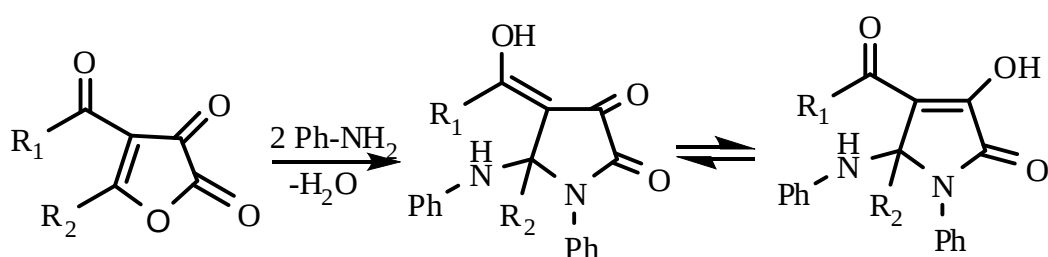
2.1.1.2. Nükleofillerle Verdiği Reaksiyonlar

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].

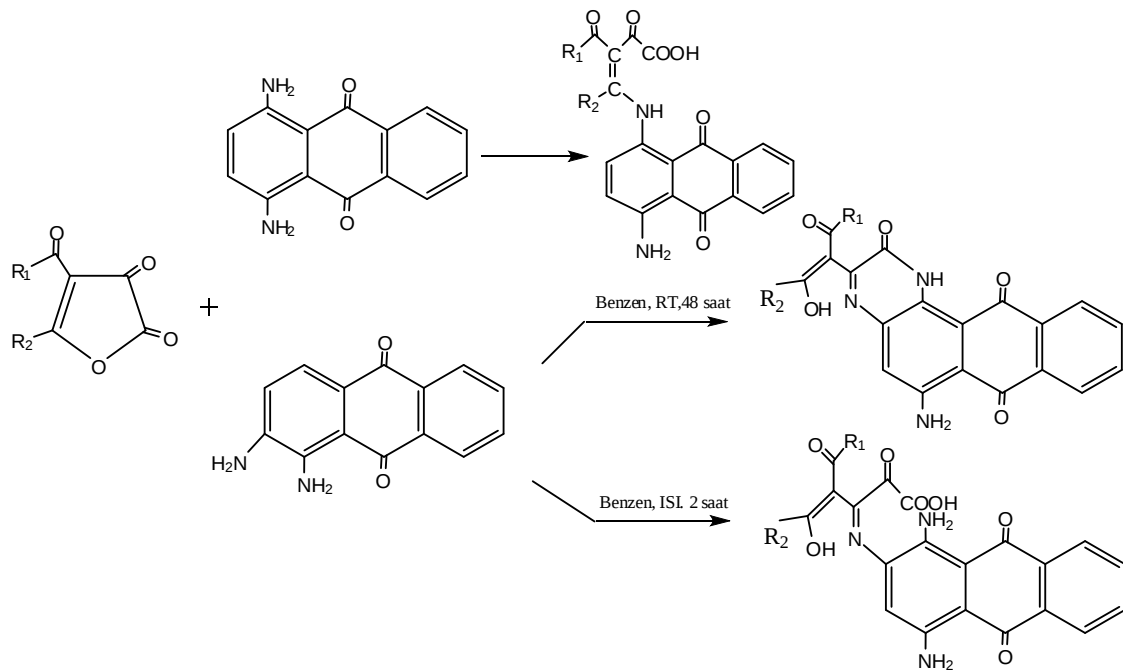
(1) Bileşiğinin *o*-fenilendiamin ile uygun şartlardaki reaksiyonunda ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşik elde edilmiş ve bunun da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [23]. Daha sonra (1) bileşiğinin türevleriyle de aynı çalışmalar tekrarlanarak yayınlanmıştır [24,25].



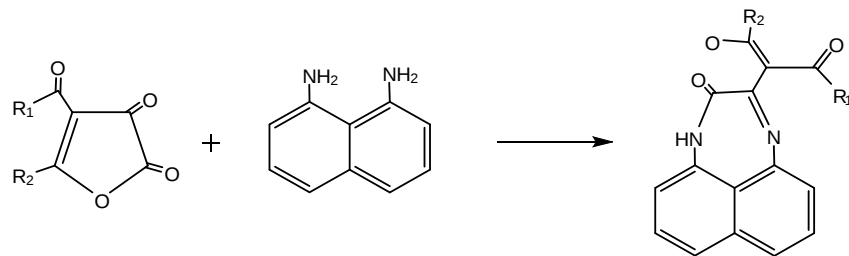
Literatürde yer alan Furan-2,3,-dionların çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. (1)'in anilin ve türevleriyle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrol türevi bileşikler sentez edilmiştir [26-29].



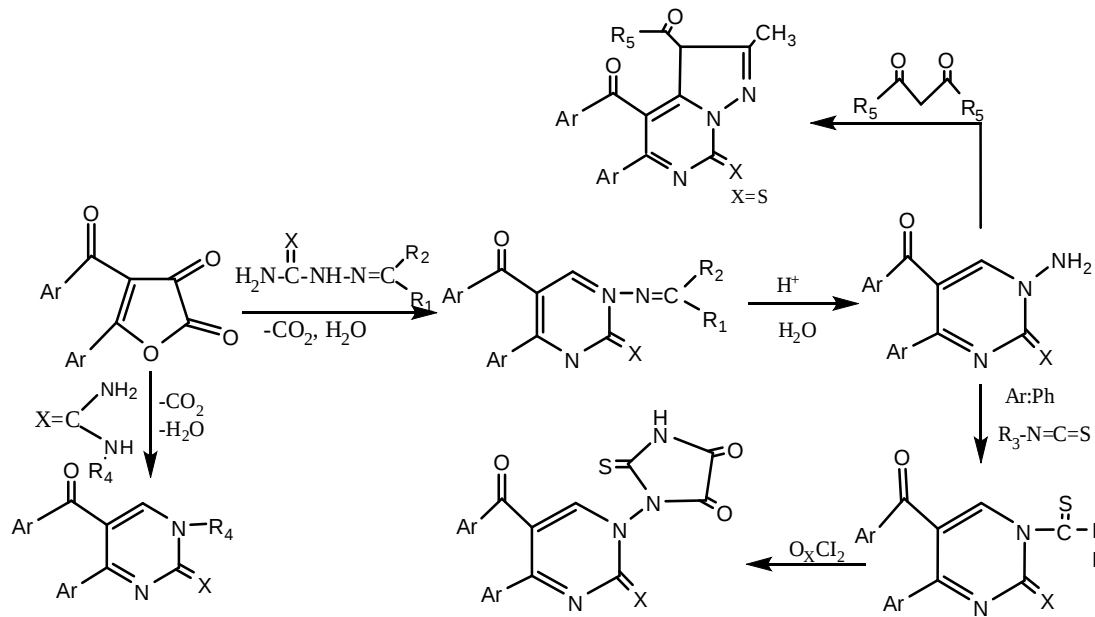
Yakın zamanda yapılan bir çalışma ile de furan-2,3-dion bileşiklerinin diaminoantrakinonlar ile reaksiyonlarından nafto-kinoksalin-trion ve antrakinon tipi bileşikler sentezlenmiş bu bileşiklerin boyar madde olarak kullanılabileceği bildirilmiştir [30].



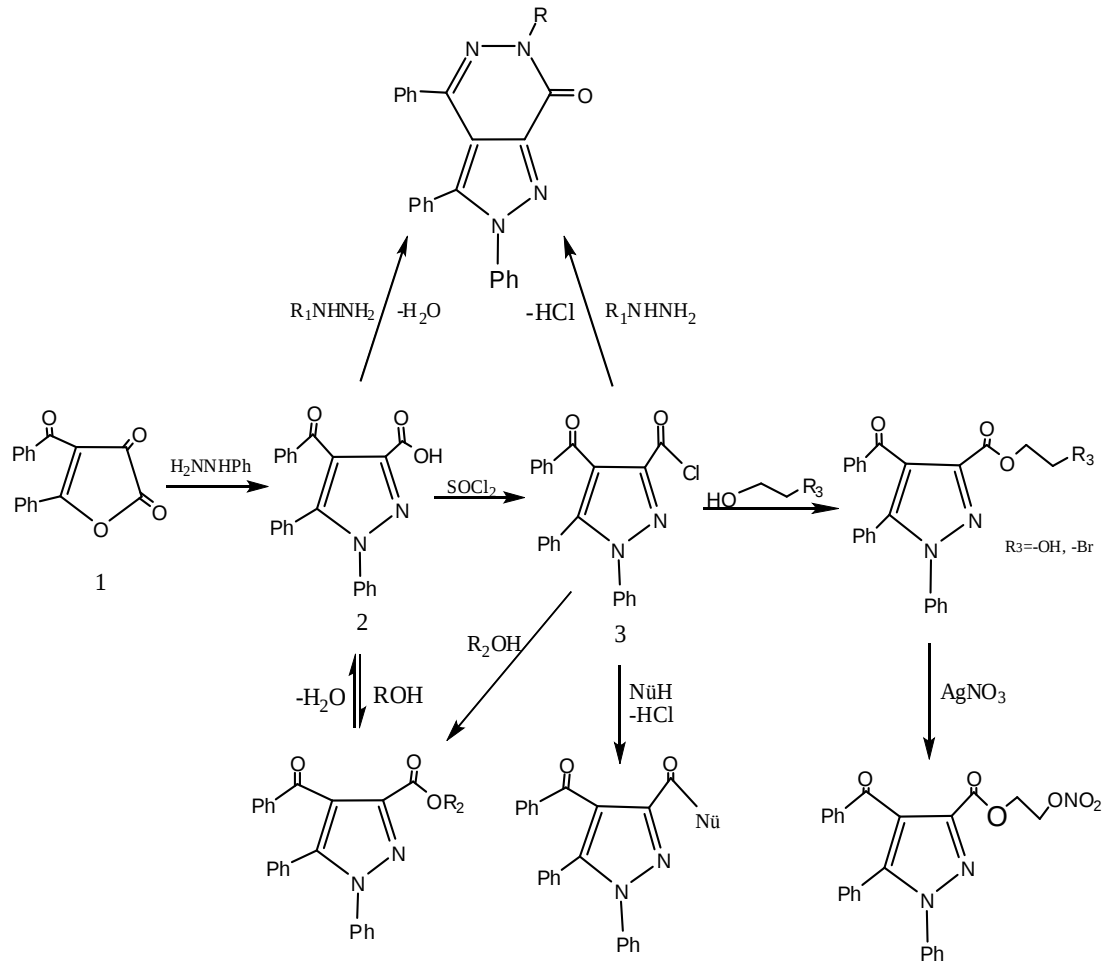
Benzer şekilde diaminonaftalin türevleri ile de naftoazepinon türevi bileşikler sentezlenmiştir [31].



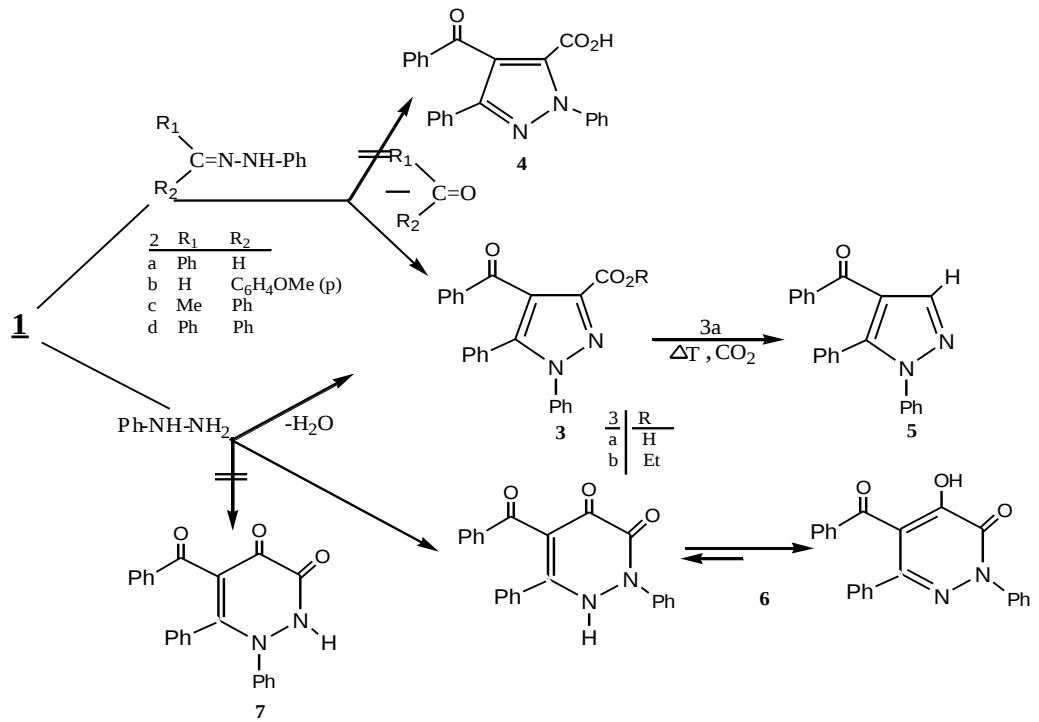
(1) bileşiği ve türevlerinin çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [32-36]. Bu pirimidin türevi bileşiklerin oluşum reaksiyon mekanizmalarıyla bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamaları ve konformasyon analizleri de ayrıca yayınlanmıştır [34,37-40]. Semi ve tiyosemi karbazonlarla reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bu reaksiyonlarda elde edilen metilenamino pirimidinlerini 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].



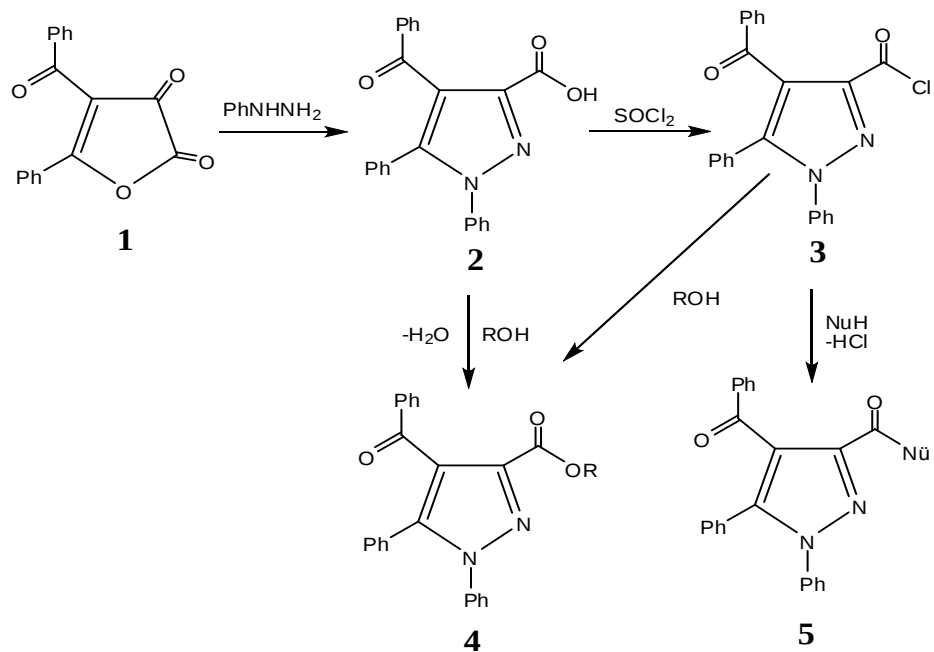
Diğer bir ilginç reaksiyonda furan-2,3-dion sistemlerinin fenilhidrazin, çeşitli aril hidrazinler ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonudur. Burada her bir fenilhidrazon, furan-2,3-dion sistemi ile gerek çözücü ortamında ve gerekse 70-80°C' lerde direk olarak bir pirazol-3-karboksilli asit türevini 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 ya da 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].



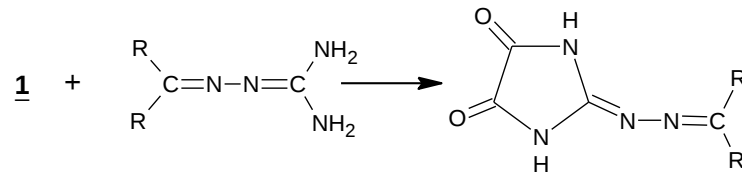
Buradan elde edilen asit türevi daha sonra kolayca asit klorürüne dönüştürülmüş ve bunun üzerinden çeşitli amin ve alkollerle yeni amit ve esterler elde edilmiştir [54,61].



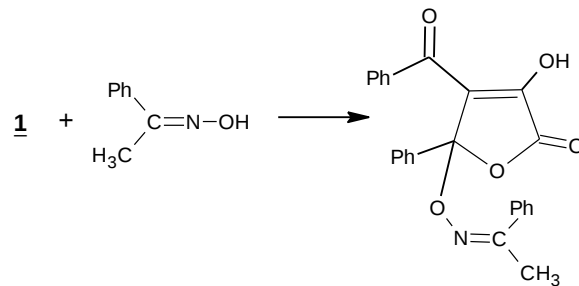
Aynı şekilde (**1**) bileşiği ve türevi bileşiklerin hidrazinlerle 1:2 mol oranında reaksiyonları pirazol karboksilli asit hidrazitlerini ve pirazolo türevi bileşikleri vermiştir

[70-74]. Yine elde edilen pirazolopiridazin bileşiklerin de antibakteriyel ve antifungal aktiflik gösterdiği yapılan çalışmalar ile gözlenmiştir.

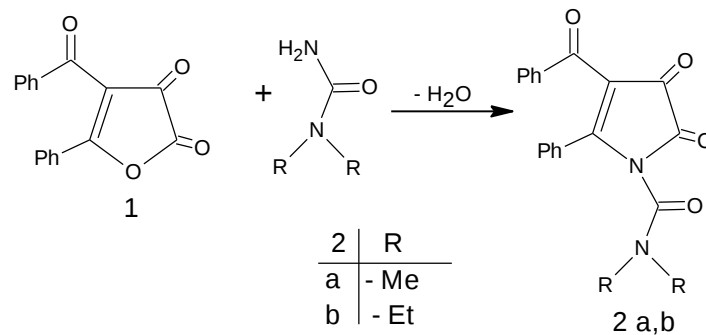
Furan-2,3-dion türevlerinin çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [75,76].



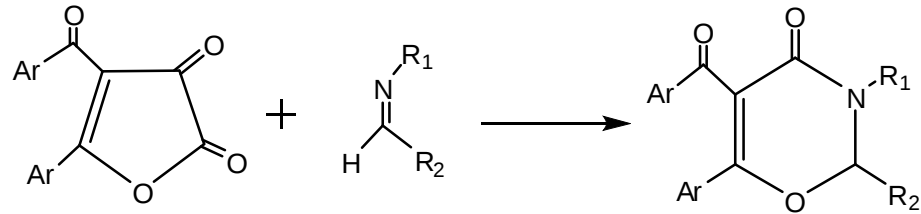
(1)' in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [77].



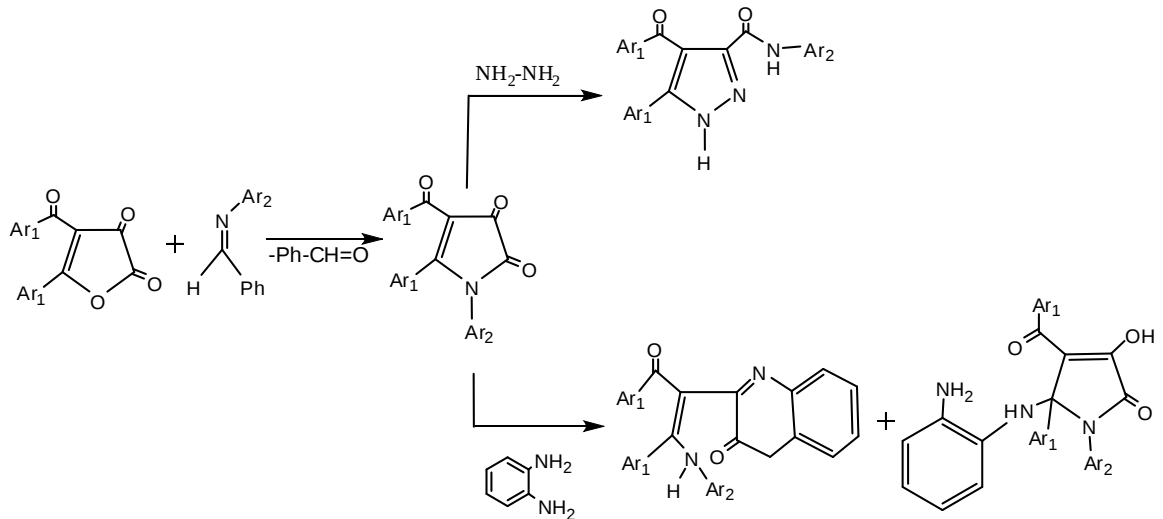
(1) Bileşiğinin N,N-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirrol-dion türevi bileşikler elde edilmiştir [78].



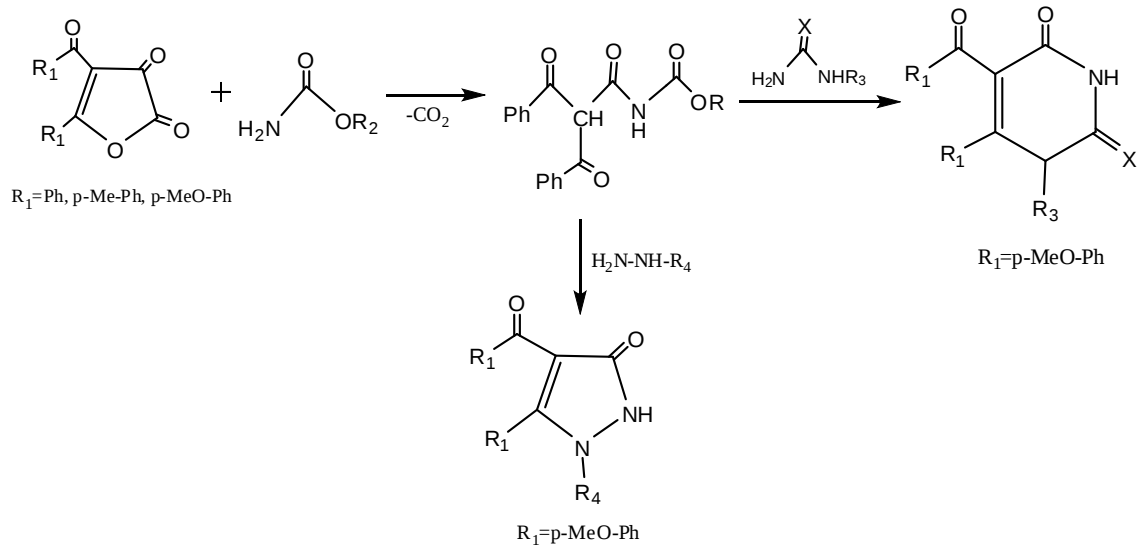
Benzer furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile de reaksiyonları incelenmiş, 175⁰C’ de yapılan reaksiyonlarda oksazin türevi bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin kuantum kimyasal hesaplamalarında yapılarak yayınlanmıştır [3,79].



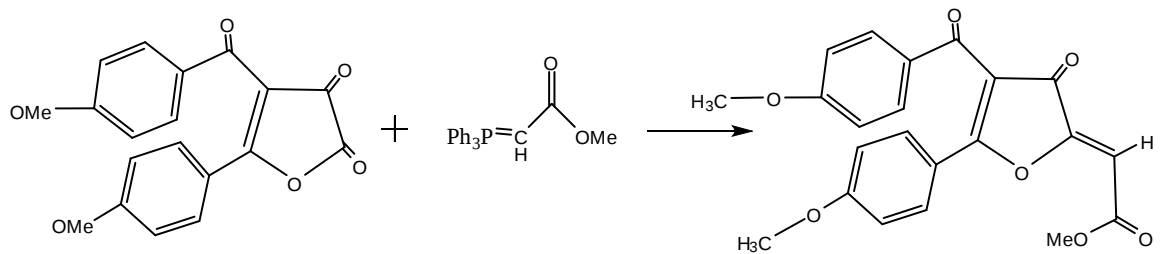
Yine furan-2,3-dion sistemlerinin schiff bazları ile 60-70 C’ de reaksiyonları pirrol-dionları vermiş ve bu pirroldionların da daiminler ve hidrazinlerle reaksiyonları sonrasında pirazol-3-karboksamit ve pirrol-2-on tipi bileşikler elde edilmiştir [80,81].



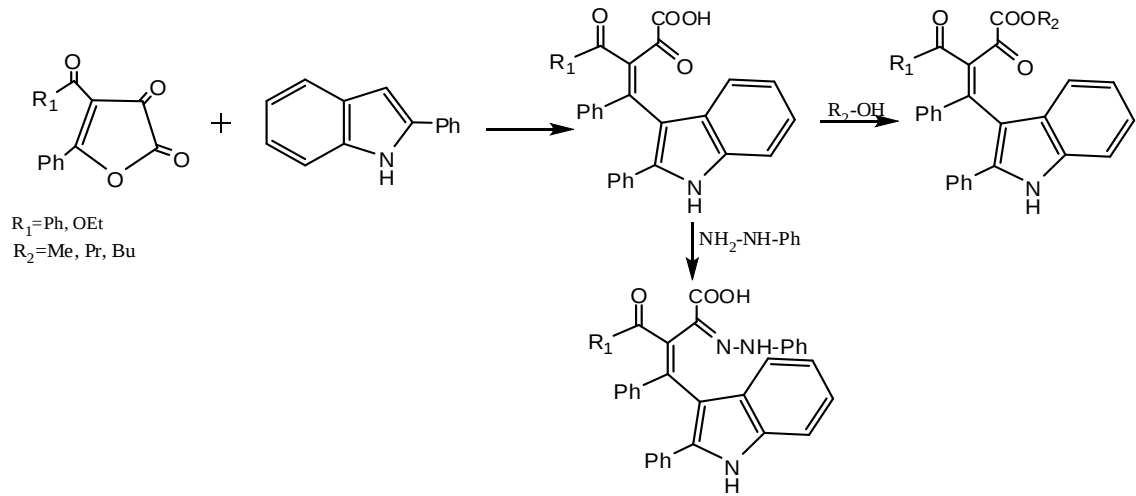
(1) ve benzeri bileşiklerin amitlerle deneysel ve teorik çalışmaları da yayınlanmıştır [82-87]. Furan-2,3-dionların üretan, anilid ve amit türevleriyle reaksiyonları düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-N-karboksialkil amid ve dibenzoil-asetik asit-N-alkil amid türevi yeni bileşikler 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 okzaloasetik asit ve pürivik asit türevlerini vermiştir. Bu bileşiklerin de hidrazin ve alkollerle türevleri de çalışılmıştır [95].

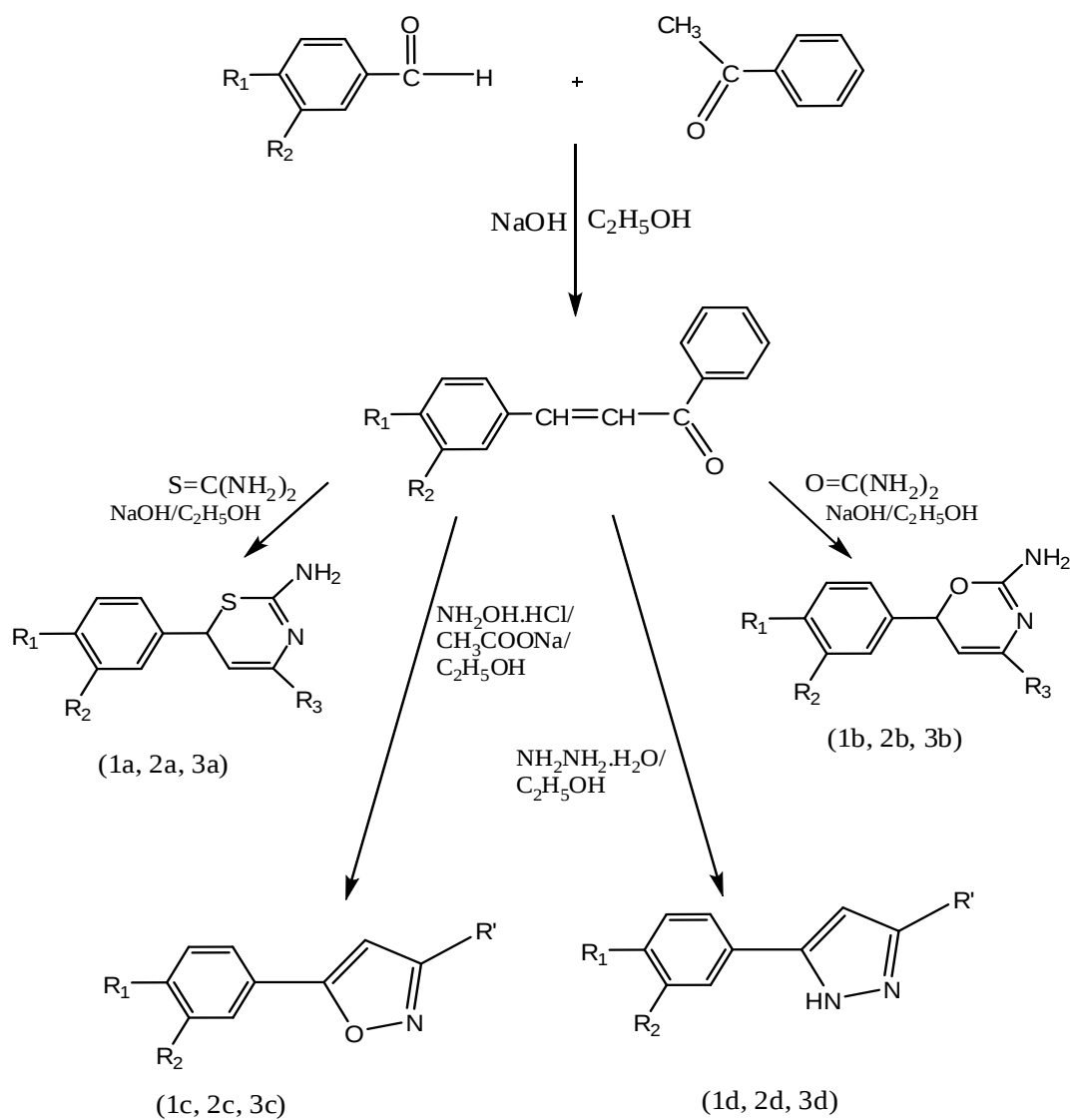


2.2. Kalkonların Önemi, Sentezi ve Reaksiyonları

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 farmokolojik olarak aktif bileşiklerin elde edilmesidir. Kalkonlar farklı metotlarla türevlendirilebilirler örneğin en yaygın olarak kullanılan Claisen-Schmidt Kondenzasyonudur [96].

Kalkonlar aril ketonlar ve aromatik aldehytlerin bazik ortamda tepkimesi sonucunda elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler heterohalkalı bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılır. Farmokolajik yönden de oldukça aktif olan bileşikler antitoksik, antimikrobiyal, antialrjik, antiviral vb. yönden oldukça aktiftirler. [97-105] Biyolojik ve farmokolojik alanlardaki uygulamaları bize kalkonlar ile çeşitli heterohalkalı bileşiklerin sentezine yöneltmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin çeşitli gram-pozitif, gram-negatif bakterilere ve bazı mantar kalıntılarına karşı biyolojik aktiviteleri değerlendirilmiş; çoğu da standartlar ile yarışabilir aktiviteler göstermiştir [106].



(1), 1a, 1b, 1c, 1d
 (2), 2a, 2b, 2c, 2d
 (3), 3a, 3b, 3c, 3d

R1	R2	R'
OCH ₃	H	C ₆ H ₅
H	Cl	C ₆ H ₅
H	NO ₂	C ₆ H ₅

III. BÖLÜM

TEZ ÇALIŞMALARI

3.1. Araştırma Araçları ve Metotları

3.1.1. 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 ve mBAF 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 tekrar kullanılmıştır.

3.1.2. 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 ^1H -NMR veya 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, IR, elementel analiz, NMR, spektrofotometreleri kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi.

IR spektroskopisi tekniği, temel titreşim frekansları IR bölgede olan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve yapıları hakkında bazı önbilgileri elde etmede kullanılır. Bazı katı ve sıvı maddelerin IR spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımasından 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. Işığın örnekle etkileştiği her ara yüzey bölgesinde absorbsiyon olanağı doğmakta ve böylece örneğın 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 absorbsiyonuyla, 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 bileşiğın 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].

3.1.3. 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 görölmektedir. 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 Isıtıcı 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)

3.2. Giriş

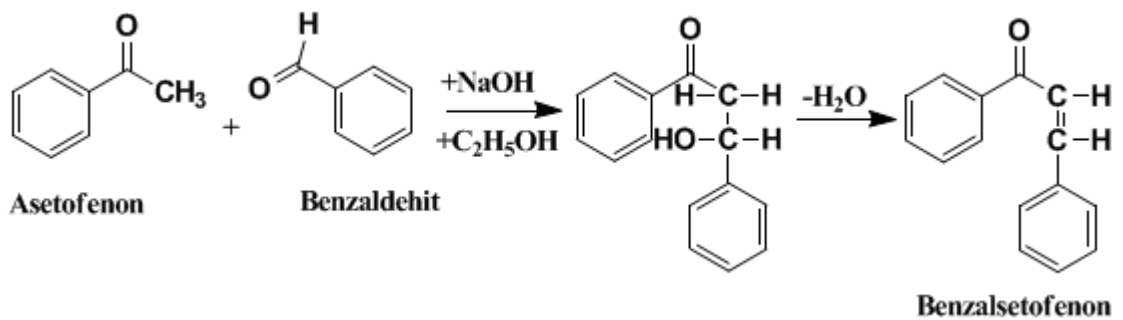
Bu çalışmada daha önce araştırma laboratuvarımızda sentez edilen ve lakton halkası ihtiva etmesi nedeniyle oldukça aktif bir bileşik olan 4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion **(1)** bileşiğinin sentezi ve bunun da 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu sonucunda; 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli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

3.3. (1) Bileşiğinin Sentezi

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

3.3.1. Benzalasetofenon Sentezi

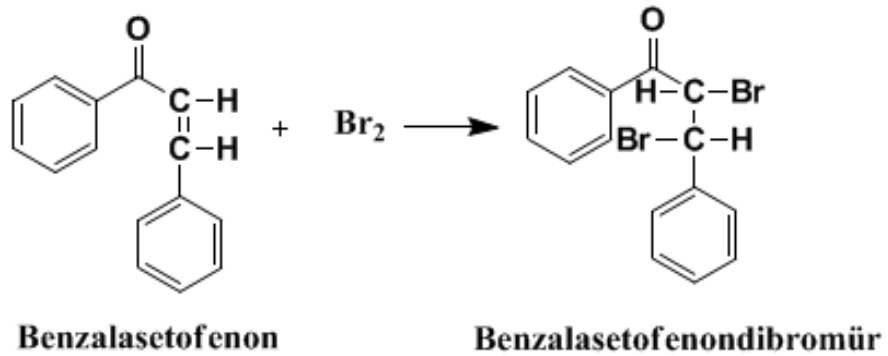
1 L'lik üç boyunlu bir balona 22 g. NaOH konur. Üzerine bir mezürde karıştırılmış olan (200 mL su + 140 mL etil alkol) ilave edilir. Bir karıştırıcı vasıtasıyla buz üzerinde karıştırılarak çözülür. Sonra bir damlatma hunisi yardımıyla 51 mL destile asetofenon yavaş yavaş damlatılır. Bu işlem tamamlandıktan sonra, 46 mL destile benzaldehit üç boyunlu balon içerisine birden dökülür. 5-6 saat tuz-buz karışımında karıştırılır. Bu esnada sıcaklık -10°C civarında tutulur. Arada 20 mL etil alkol ilave edilerek, kristallenmenin daha iyi olması sağlanır. Çöken katı madde buzdolabında bir gece bekletilir. Vakumda 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 halinde olup, E.N: $58-59^{\circ}\text{C}$ 'dir [5,109].



3.3.2. Benzalasetofenondibromür Sentezi

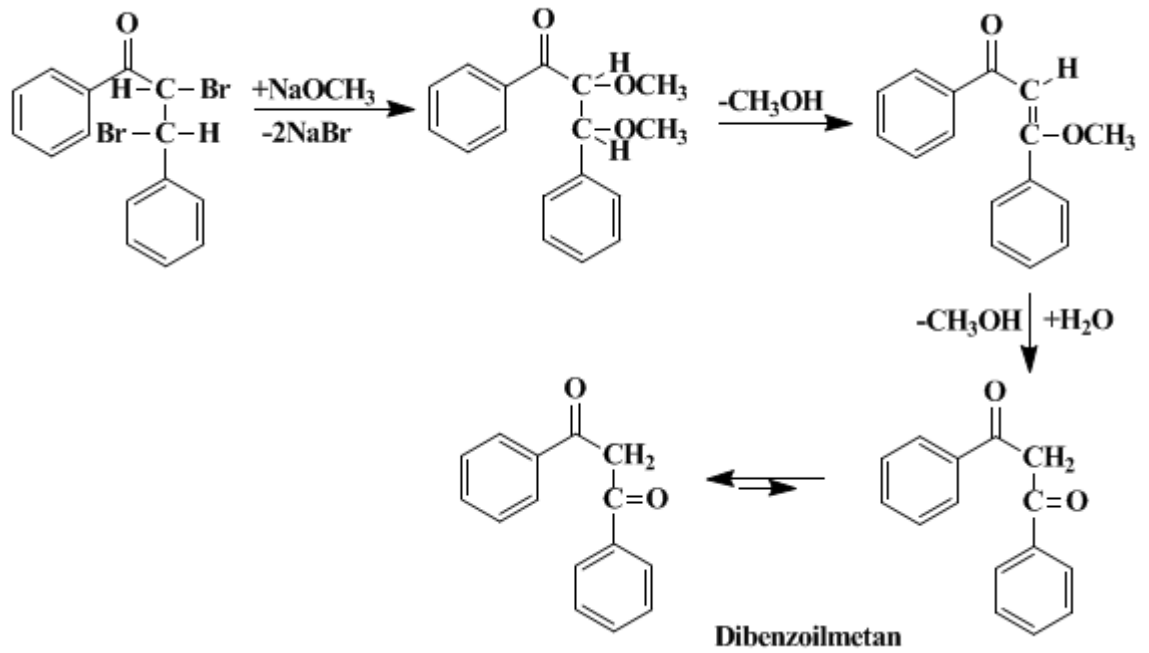
Tartılan 110 g. benzalasetofenon, üç boyunlu balonda 200 mL sikloheksanda tuz-buz ortamında çözüldükten sonra stokiometrik oranda brom (27.2 mL) damlatma hunisi vasıtasıyla buzlu ortamda yavaş yavaş damlatılır. Bromlama işlemi, bromun renginin kaybolmadığı ilk ana kadar, karıştırma işlemi ise brom ilavesi bittikten sonra 1 saat daha sürdürülür. Vakumlanarak süzildükten sonra, fazla bromun uzaklaştırılması için

sıcak etil alkol ile iyice yıkanır. Petri kabına alınarak vakum desikatöründe, P_2O_5 üzerinde, kurutulur. Ürün, 11.8 g. Civarındadır (verim % 70) [5,109].



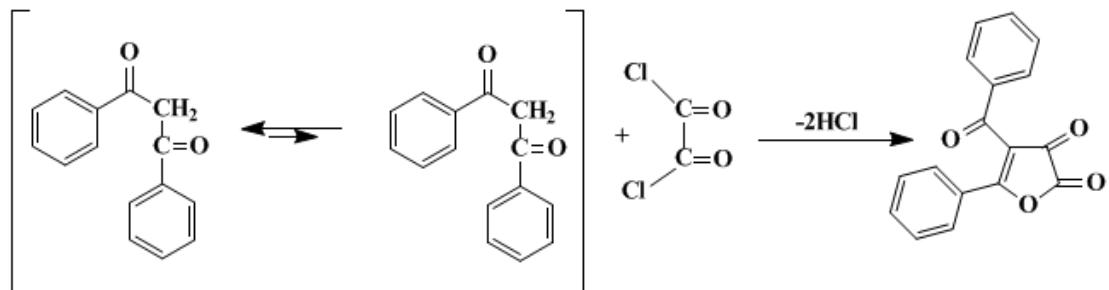
3.3.3. Dibenzoilmetan Sentezi

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 eklendikten 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 $60-65^\circ C$ olmasına dikkat edilmelidir. Reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat daha sürdürülür. Süre tamamlandığında, ısıtma ve karıştırma işlemine son verilerek, soğuması için bekletilir. Soğukta 12 mL derişik HCl ilave edilir (pH=1 olmalı). Daha sonra 8 ml derişik 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: $77-78^\circ C$ 'dir [5,109].



3.3.4. 4-Benzoil-5-Fenil-2,3-Furan-dion Bileşiğinin Sentezi (1)

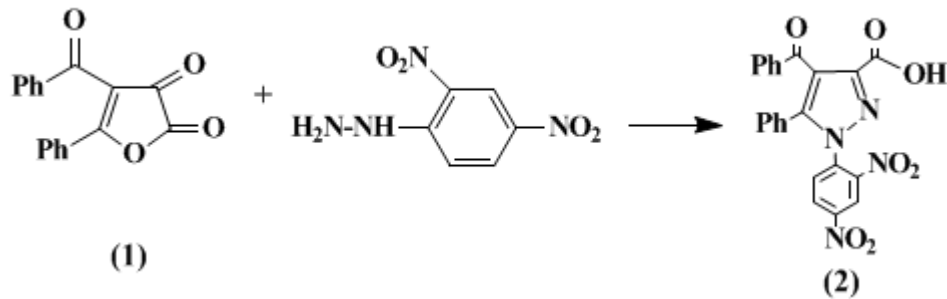
10 g. dibenzoilmetan 300 ml'lik şilifli bir erlene konur. Üzerine 100 ml'lik mutlak eter ilave edilerek çözülür. Sonra, üzerine 4.1 ml okzalil klorür ilave edilir. CaCl_2 kurutma başlığı takılarak laboratuvar sıcaklığında 2-3 gün bekletilir. Sarı iğnemsli kristaller halinde çöken madde vakumlanarak süzülür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



3.4. (3) Bileşiğinin Sentezi

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

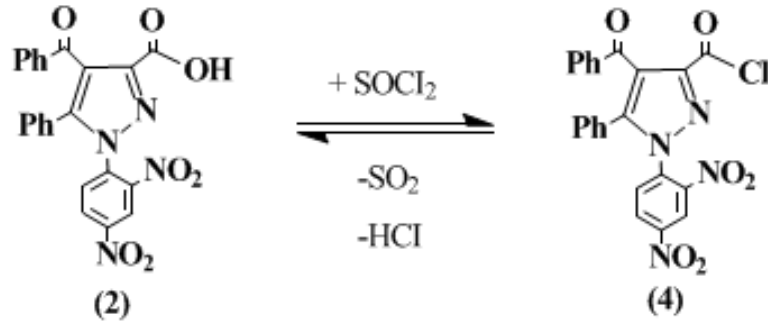
(1) bileşiğinin 2,4-dinitrofenilhidrazin ile reaksiyonu, çalışma şartları literatürden alınarak yapıldı [14]. Bunun için 1:1 mol oranında (1) bileşiği ile 2,4-dinitrofenilhidrazin taze destile edilmiş benzende çözülerek CaCl₂ başlıklı geri soğutucu altında, magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde sürekli karıştırılarak 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon ortamı soğuduktan sonra, benzen rotavapordan atıldı. Geriye kalan ürün üzerine siklohekzan 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°C olarak bulundu. Böylece literatürde verilen ve çalışmalarımızın başlangıç bileşiklerinden biri olan 4-Benzoil-1-(2,4-dinitrofenil)-5-fenil-1*H*-pirazol-3-karboksilli asit (2) bileşiği elde edildi [14].



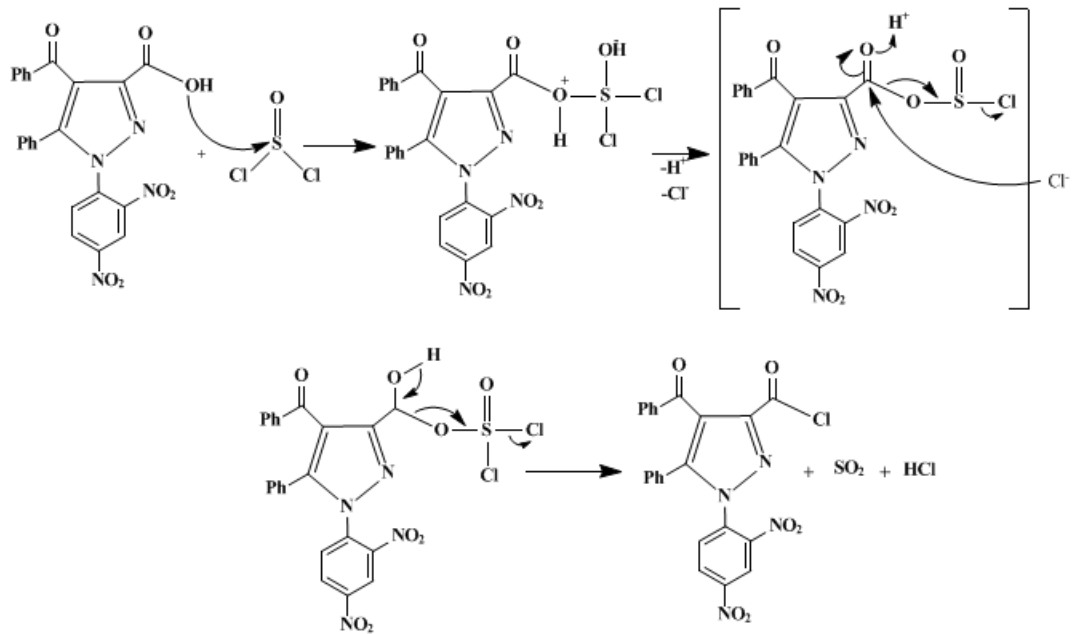
3.4.2. (2) Bileşiğinin Tiyoniklorür ile reaksiyonu (3)

(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, 85°C'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 (TLC) yardımı ile tespit edildi. Daha sonra Beilstein alev testi denemesiyle alevin yeşil renkte yanması bileşikte klorun varlığını gösterdi. Daha sonra, elde edilen ham ürün ksilende

kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyonu için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre bu 3 bileşiğin kapalı formülü $C_{23}H_{13}N_4O_6Cl$ olarak belirlendi [67]. E.N: $238^{\circ}C$.



3.4.3. (3) Bileşiğin Reaksiyon Mekanizması



Elementel Analiz sonuçlarına göre bu bileşiğin (SZ1) kapalı formülünün $C_{23}H_{13}N_4O_6Cl$ şeklinde olduğu belirlendi. Elde edilen yeni ürünün yapı formülünün belirlenmesi için gerekli diğer spektroskopik (IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR) analizler yaptırıldı.

Bu spektral ve Elementel Analiz bilgileri ışığında (SZ1) bileşiğinin reaksiyon denklemi açık formülü aşağıdaki 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

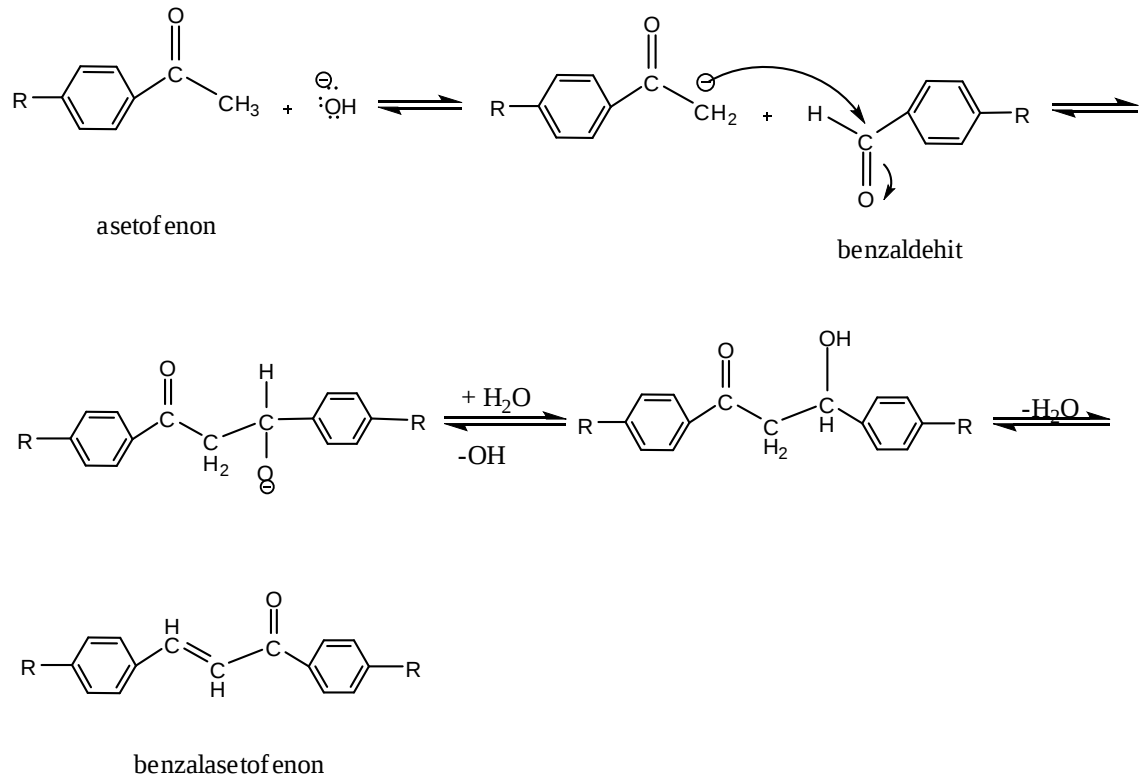
3.5.1. Benzalasetofenon Sentezi (BAF)

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, P_2O_5 üzerinde, iki gece bekletilerek kuruması sağlanır. Elde edilen madde açık sarı yuvarlak kristaller halinde olup, E.N: $58-59^{\circ}\text{C}$ '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. BAF ve mBAF Bileşiklerinin Reaksiyon Mekanizması



	BAF	mBAF
R	-H	0

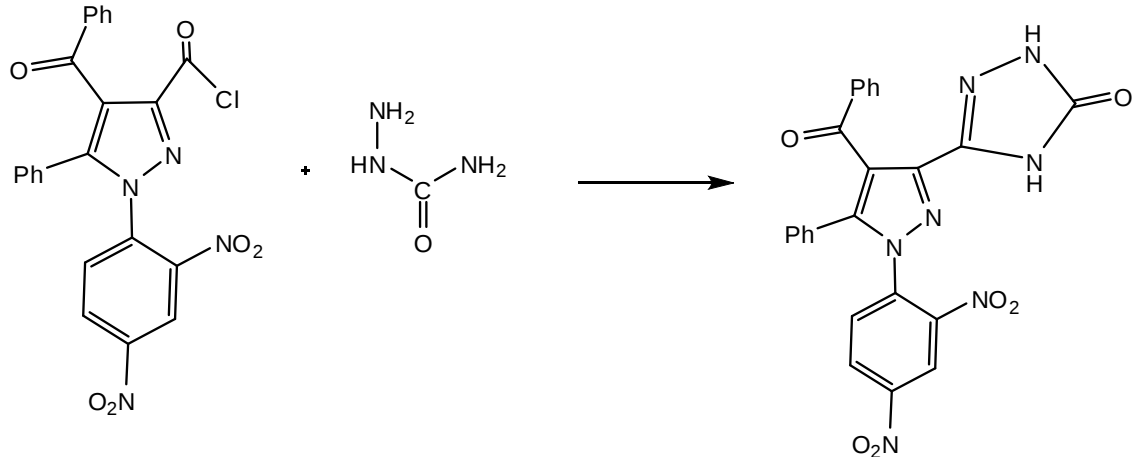
3.6. (3) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonu

3.6.1. (3) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu

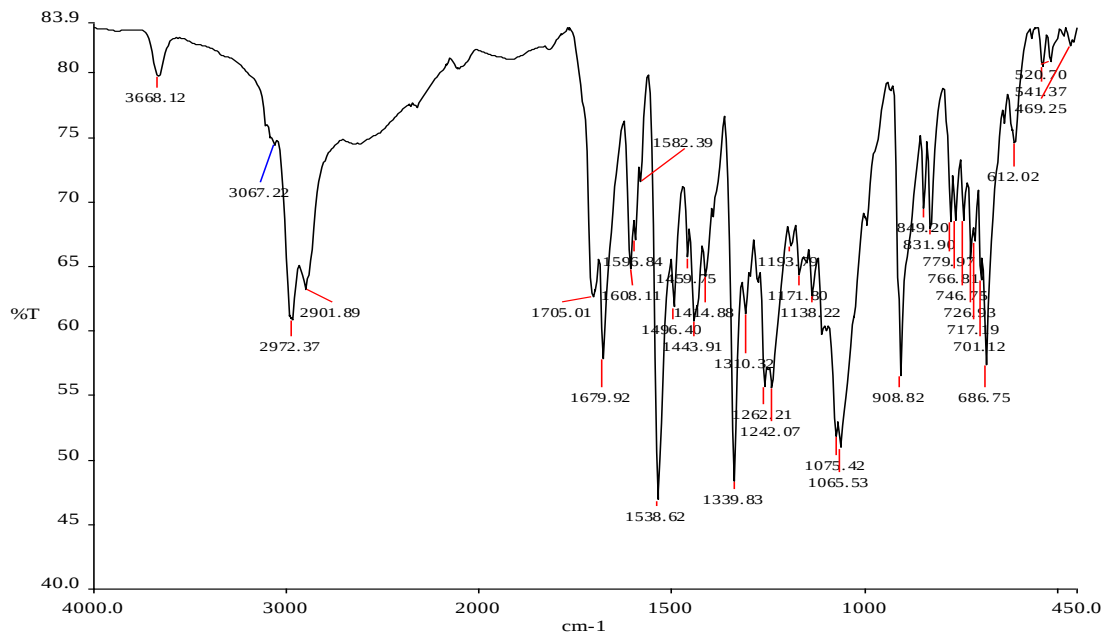
(3) bileşiği ile semikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri deneyler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (3) bileşiği ile semikarbazit bir reaksiyon balonu içerisine benzen ilave edilerek 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile reaksiyon ortamından belirli periyotlarda alınan örnek ile kontrol edildi ve 2 saatlik reaksiyon sonrasında çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı kısım üzerine sikloheksan ilave edilerek bir gün süreyle soğultu karışmaya bırakıldı. Daha sonra çöken madde gooch krozesinden süzüldü. Katı ürün **(NA1)** asetikasitte kristallendirilerek vakum

desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutuldu. Yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{24}H_{15}N_7O_6$ olarak belirlendi. (E.N: 219.1^0C , M.A. 497 g/mol).



NA1 bileşiğinin Şekil 3.1’de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3668.12 cm^{-1} ’de yer alan pik karbazit $-NH-$ gruplarına ait titreşimler, $3067.22, 2972.37$ ve 2901.89 cm^{-1} ’de yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1705.01 cm^{-1} ’de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1679 cm^{-1} ’deki pik NH-C=O titreşimlerini, $1596-1339\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



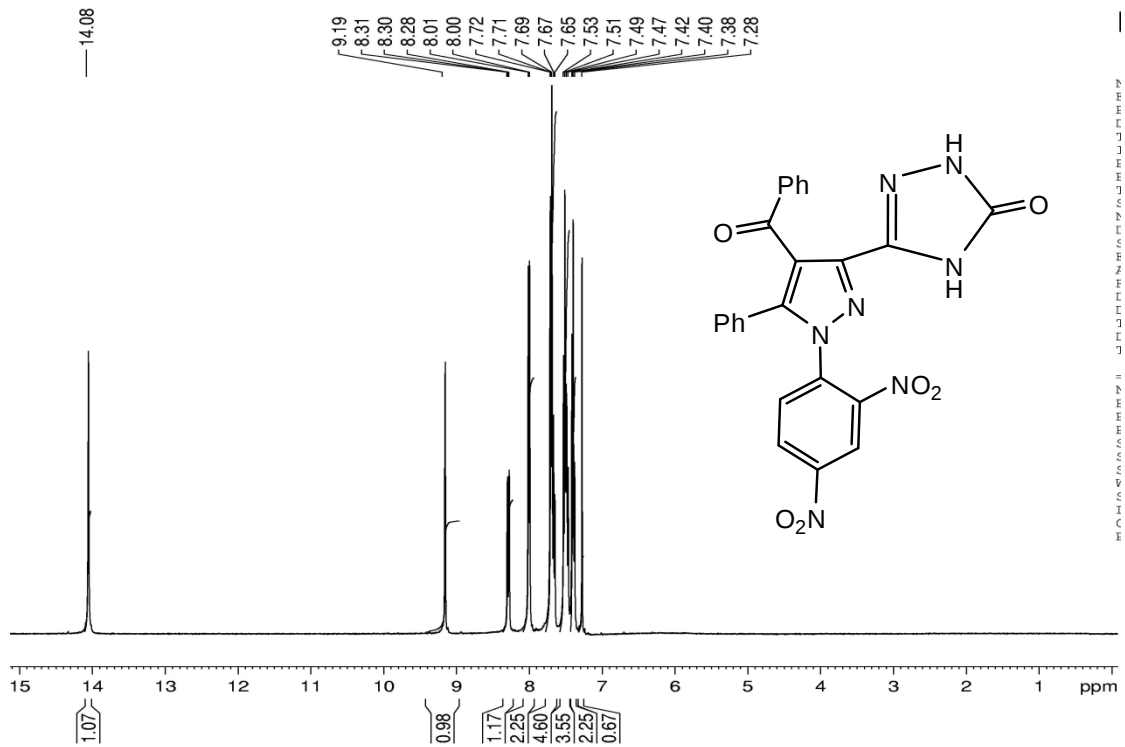
Şekil 3.1. **NA1** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.2’de görülen **NA1** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ’te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.28-8.31 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.19 ve 14.08 ppm’ de yer alan pikler yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

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

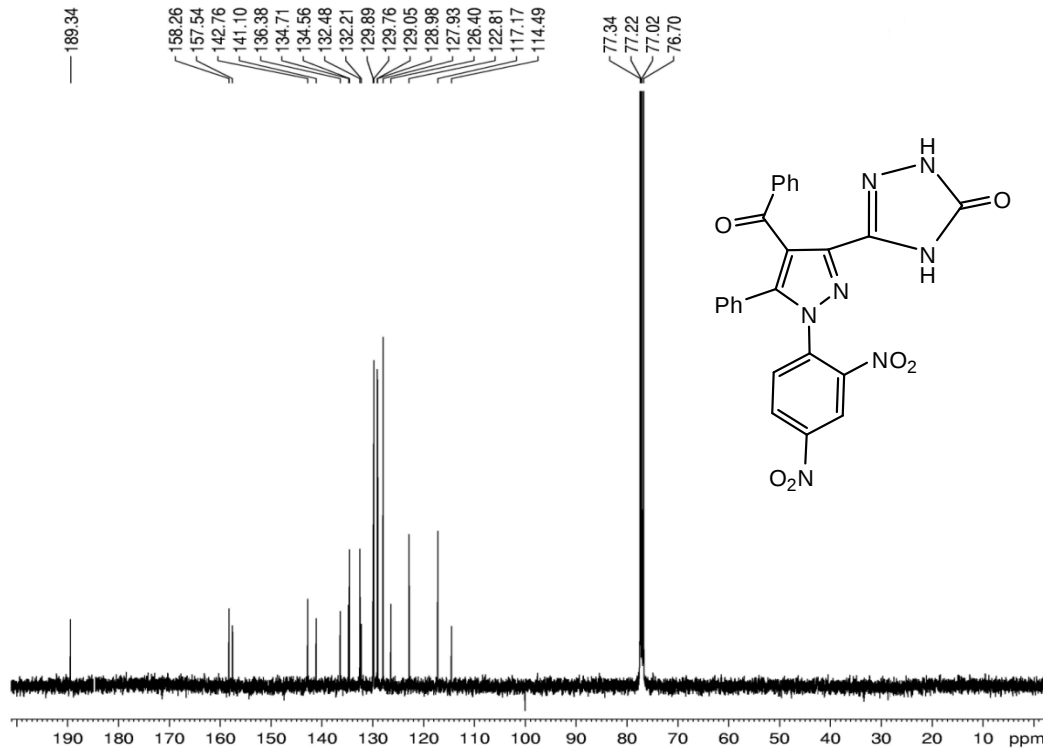
Kimyasal kayma (δ :ppm): 14.08 9.19 7.28-8.31

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 13



Şekil 3.2. **NA1** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.3’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 114.49-142.76 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 154.14-158.50 ppm ‘de görülen pikler karbazit grubuna ait karbonil karbonunu, 157.54 ppm ve 158.26 ppm ‘deki pik $-\text{C}=\text{N}$ yapılarındaki karbonları, 189.34 ppm ‘deki pikler ise benzoil grubuna ait $-\text{C}=\text{O}$ karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.3. **NA1** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumları.

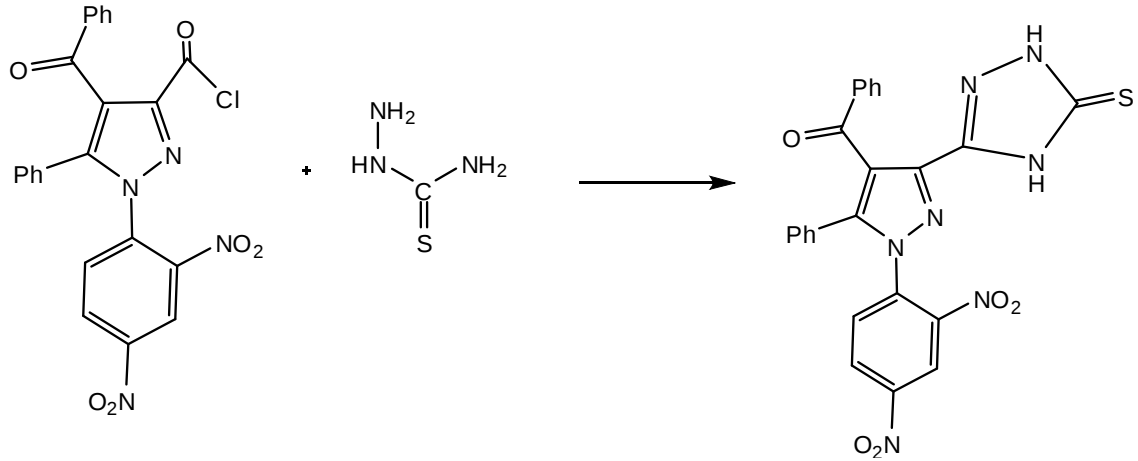
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA1** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on olarak adlandırıldı.

3.6.2. (3) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu

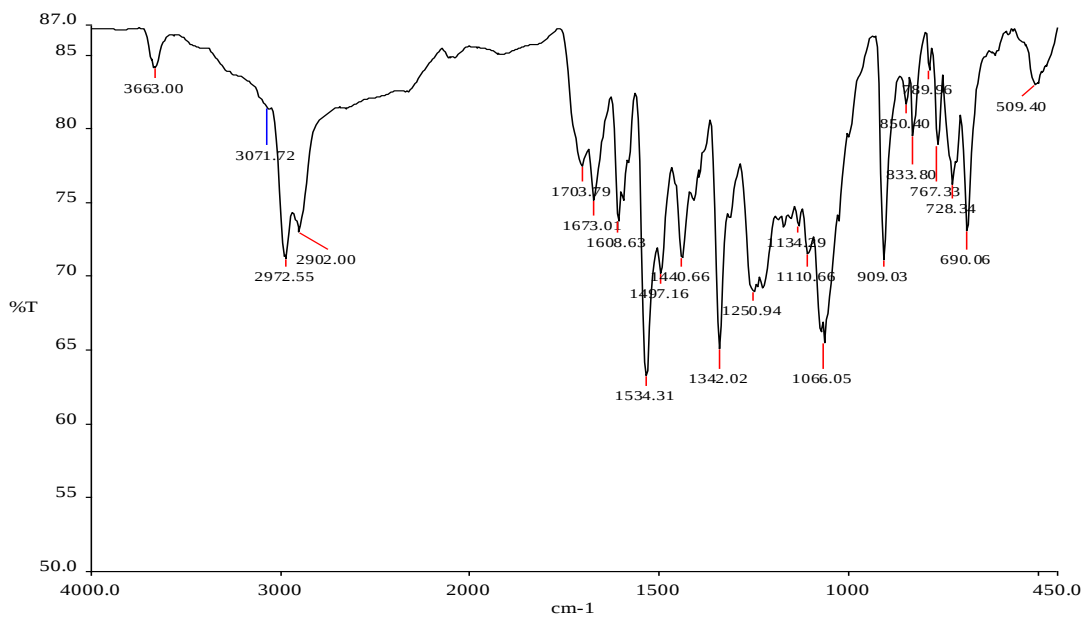
(3) bileşiği ile tiyosemikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (3) bileşiği ile tiyosemikarbazit bir reaksiyon balonu içerisine benzen ilave edilerek 4 saat süreyle manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile reaksiyon ortamından belirli periyotlarda alınan örnek ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek bir gün süreyle soğulta karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna petroleteri ilave edildi. Bu işlem sonrasında çöken madde gooch krozesinden süzüldü. Katı ürün (**NA2**) toluende kristallendirilerek yapısal karakterizasyon analizleri

için vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{24}H_{15}N_7O_5S$ olarak belirlendi. (E.N: $187.9^\circ C$, M.A. 513 g/mol).



NA2 bileşiğinin Şekil 3.4’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3663 ve cm^{-1} 1 ‘de yer alan pikler karbazitin $-NH-$ gruplarına ait titreşimler, 3071.72 - 2902 cm^{-1} ‘deki pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1703.79 ve 1673.01 cm^{-1} ‘de yer alan pikler C=O titreşimlerini, 1608.63 - 1534.31 cm^{-1} ‘deki pikler aromatik C=S ve C=N titreşimlerini ve 1497.16 - 1250.94 cm^{-1} arasında yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarına ait C $\cdots$ C ve aromatik C $\cdots$ N titreşimlerini temsil etmektedir.



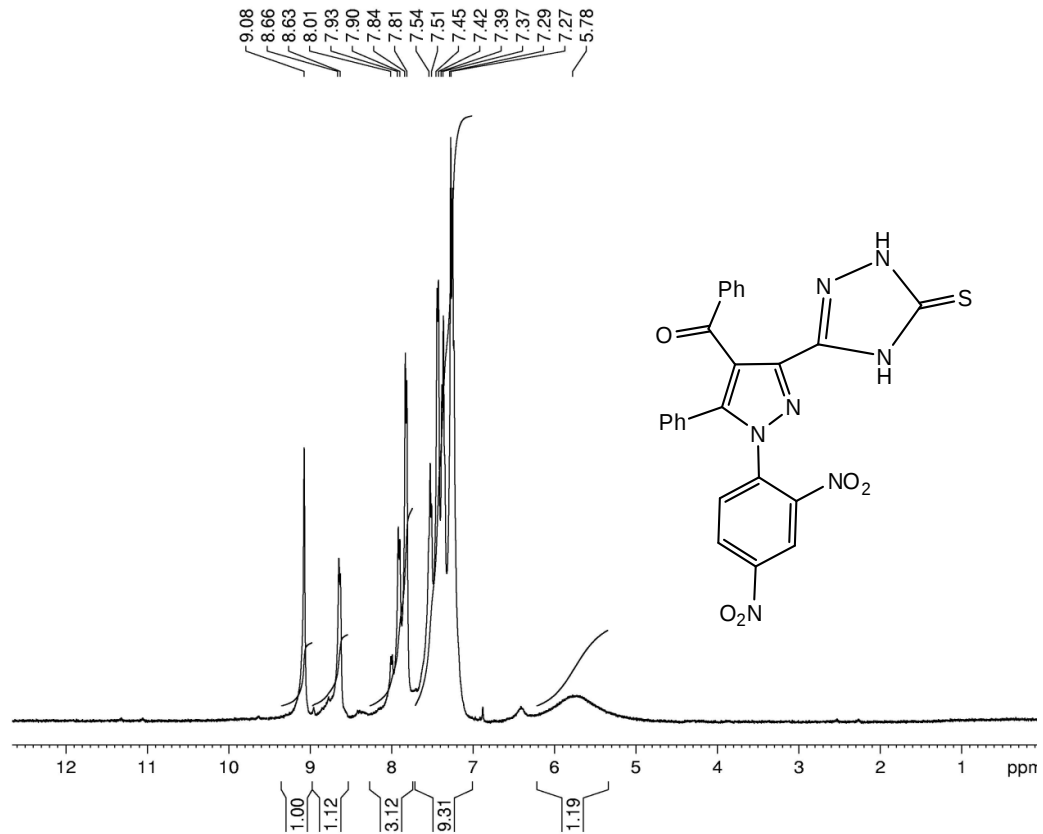
Şekil 3.4. **NA2** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.5’ de görülen **NA2** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.29-8.66 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.08 ve 5.78 ppm ’de yer alan pikler ise yapıdaki –NH- protonlarını temsil etmektedir.

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

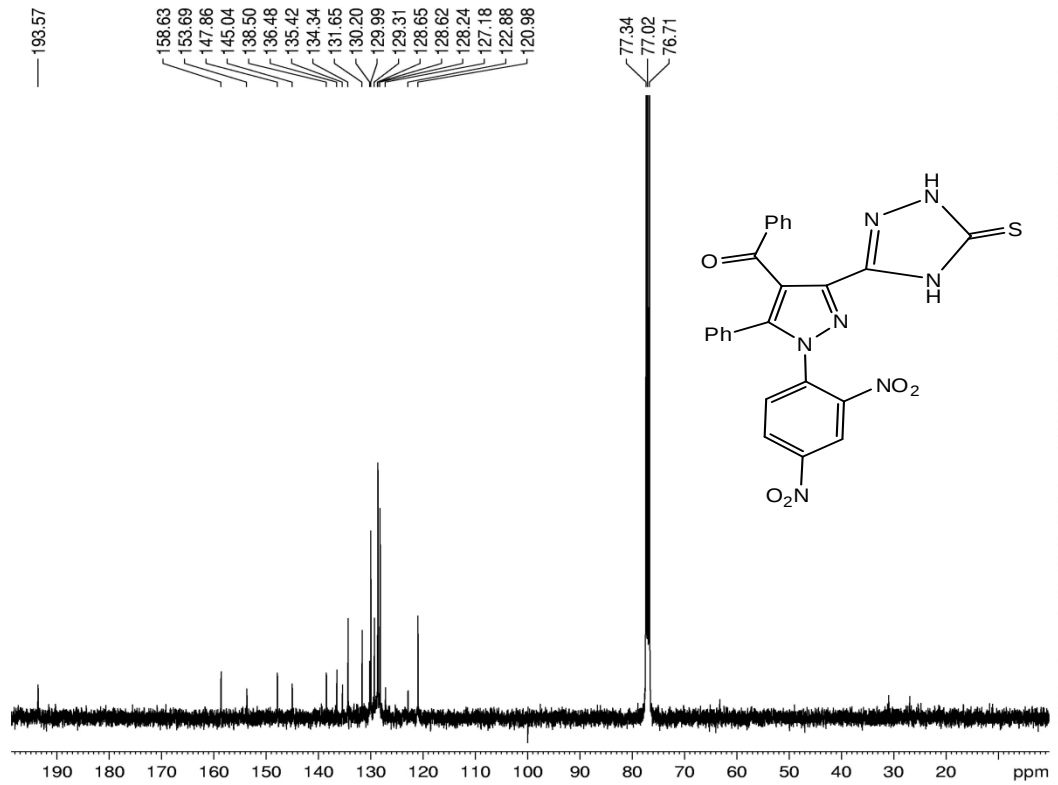
Kimyasal kayma (δ :ppm): 9.08 5,78 7.28-8.01

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 15



Şekil 3.5. **NA2** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.6’ daki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 193.57 ppm ‘deki pik benzoilin -C=O grubunu, 158,63 ve 153.69 ppm ‘deki pikler ise sırasıyla -C=S ve karbazitin –C=N grubunun karbonil karbonunu, 147.86-120.98 ppm aralığındaki piklerin de aromatik karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.6. **NA2** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

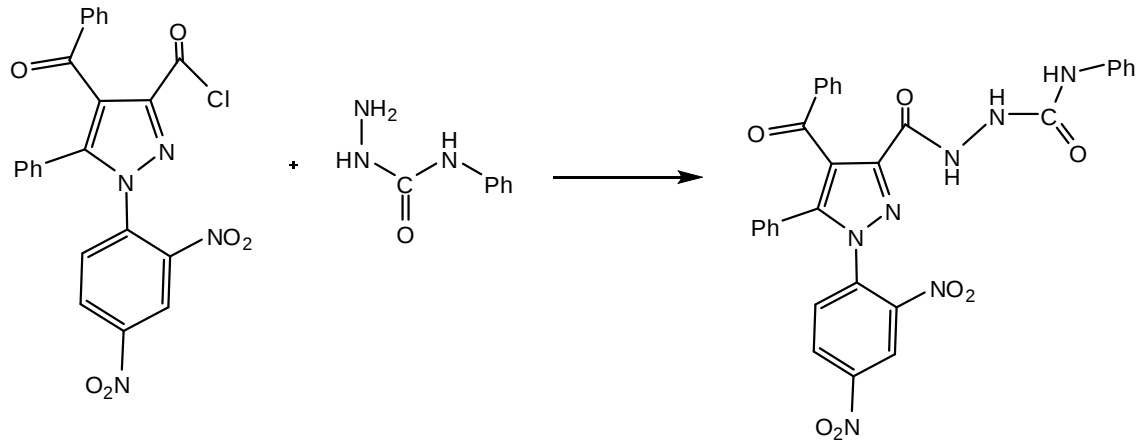
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA2** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 5-[4-Benzoyl-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiyon olarak adlandırıldı.

3.6.3. (3) Bileşiğinin 4- Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu

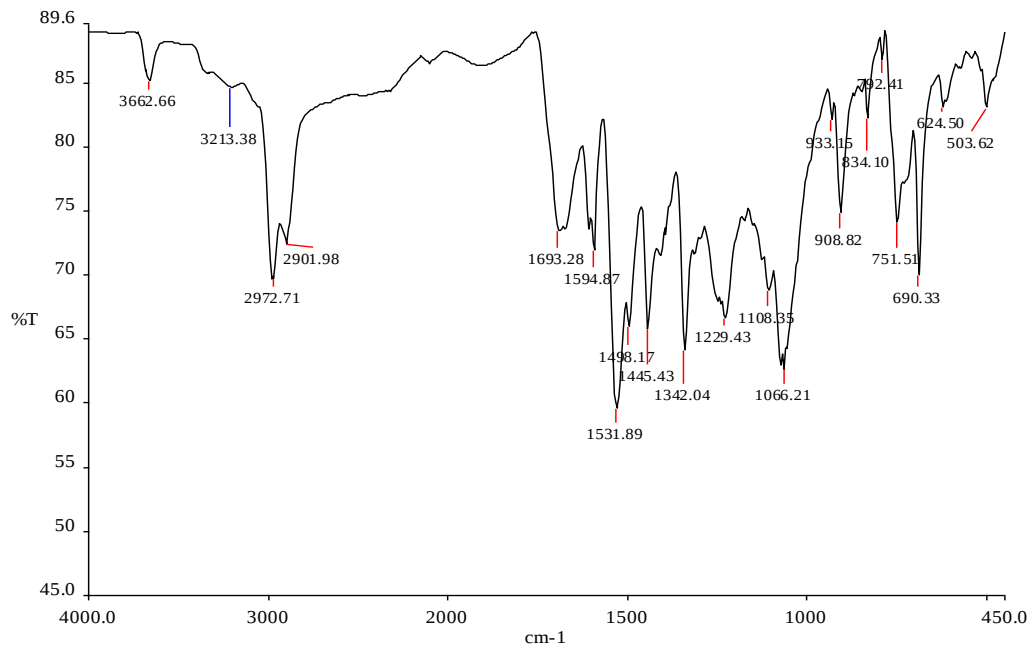
(3) bileşiği ile 4- fenilsemikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (3) bileşiği ile 4-fenilsemikarbazit bir reaksiyon balonu içerisine benzen ilave edilerek 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile reaksiyon ortamından belirli periyotlarda alınan örnek ile kontrol edildi ve 3 saatlik reaksiyon sonrasında çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek bir gün süreyle soğuk ortamda karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna petroleteri ilave edildi. Bu işlem sonrasında çöken madde gooch

krozesinden süzöldü. Katı ürün asetik asitte kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formölü $C_{30}H_{21}N_7O_7$ olarak belirlendi. (E.N: 163,8 $^{\circ}C$, M.A. 591 g/mol).



NA3 bileşğinin Şekil 3.7’ de görölen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3662 ve 3213 cm^{-1} ‘de yer alan pikler karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, 2972.71-2901.98 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1693.28-1531.89 cm^{-1} ‘de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1498.17-1342.04 cm^{-1} ‘de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



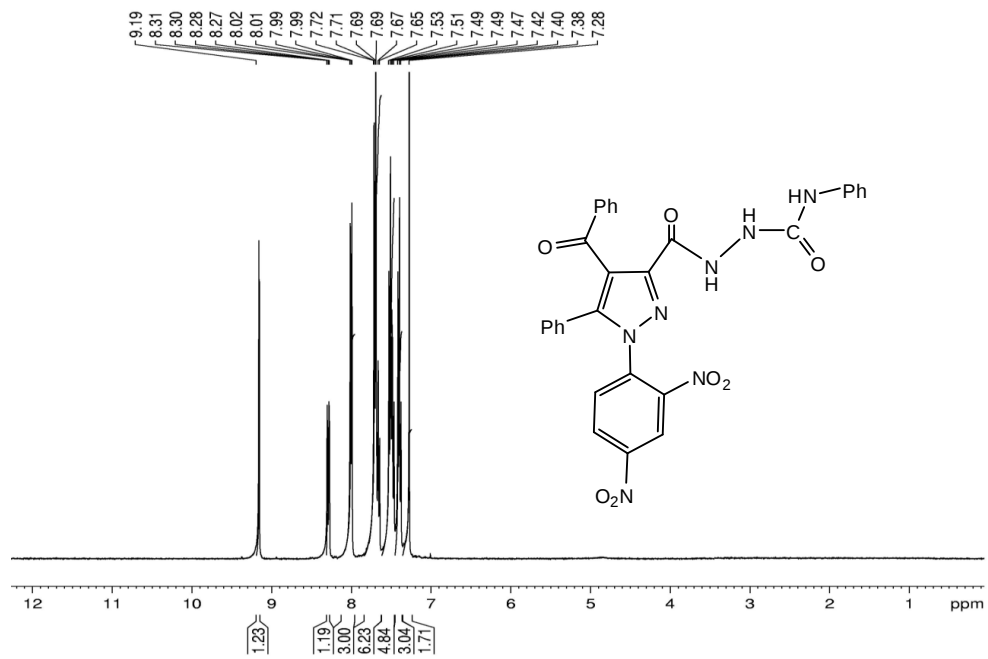
Şekil 3.7. **NA3** bileşğii için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.8’ de görülen **NA3** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.28-8.30 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 8.31-8.30 ppm ve 9.19 ppm ’de yer alan üç adet singlet pik ise yapıdaki –NH- protonlarını temsil etmektedir.

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

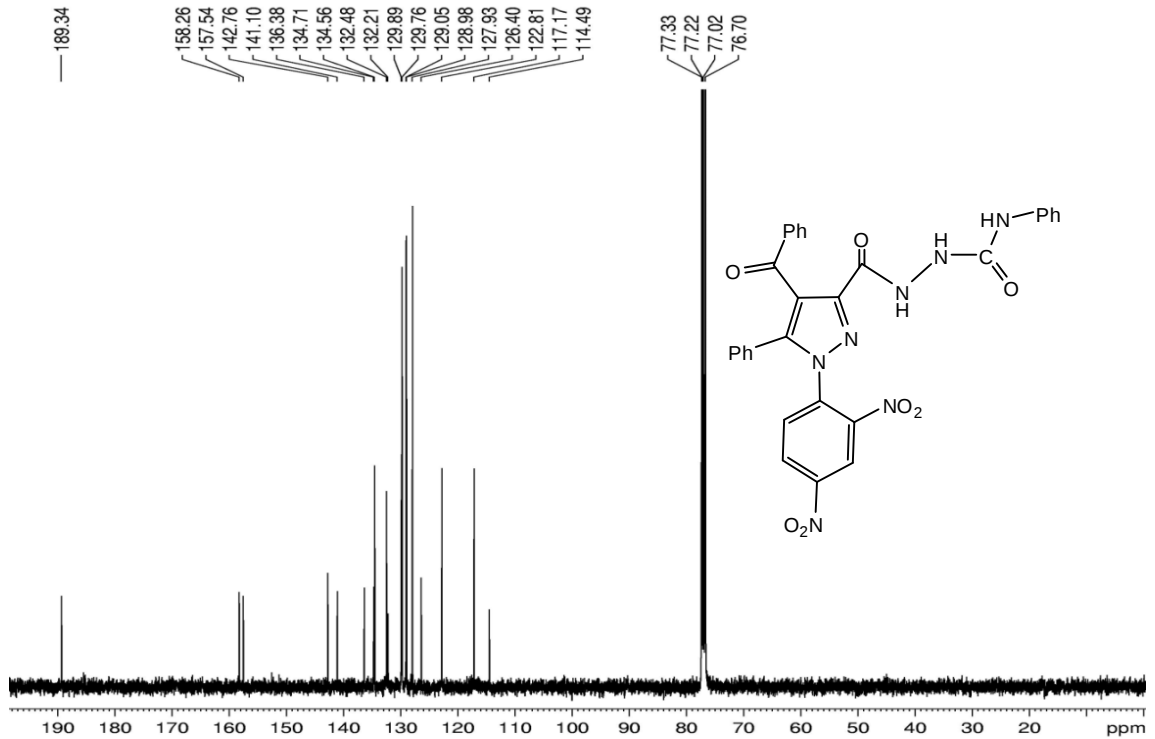
Kimyasal kayma (δ :ppm): 9.19 8,31 8,30 7.28-8.01

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 1 18



Şekil 3.8. **NA3** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.9’ daki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 114.49-142.76 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 157.54 ppm ve 158.26 ppm ’de görülen pikler (–CO–NH–NH–CO) karbazit grubuna ait karbonil karbonlarını, 189.34 ppm ’deki pik ise benzoil grubuna ait –CO–Ph karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.9. **NA3** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

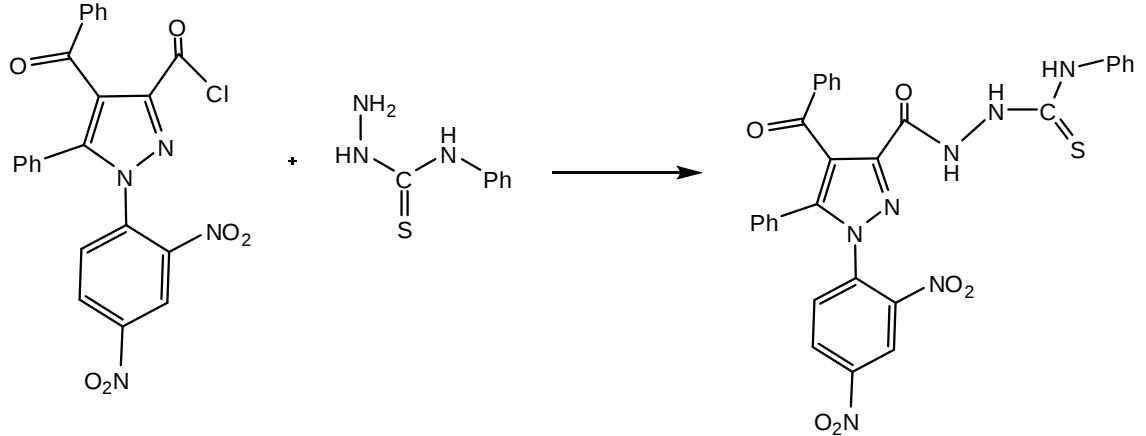
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen (**NA3**) bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 2-([4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl] karbonil)-N-fenil hidrazin karboksi amit olarak adlandırıldı.

3.6.4. (3) Bileşiğinin 4- Feniltiyosemikarbazit ile Reaksiyonu

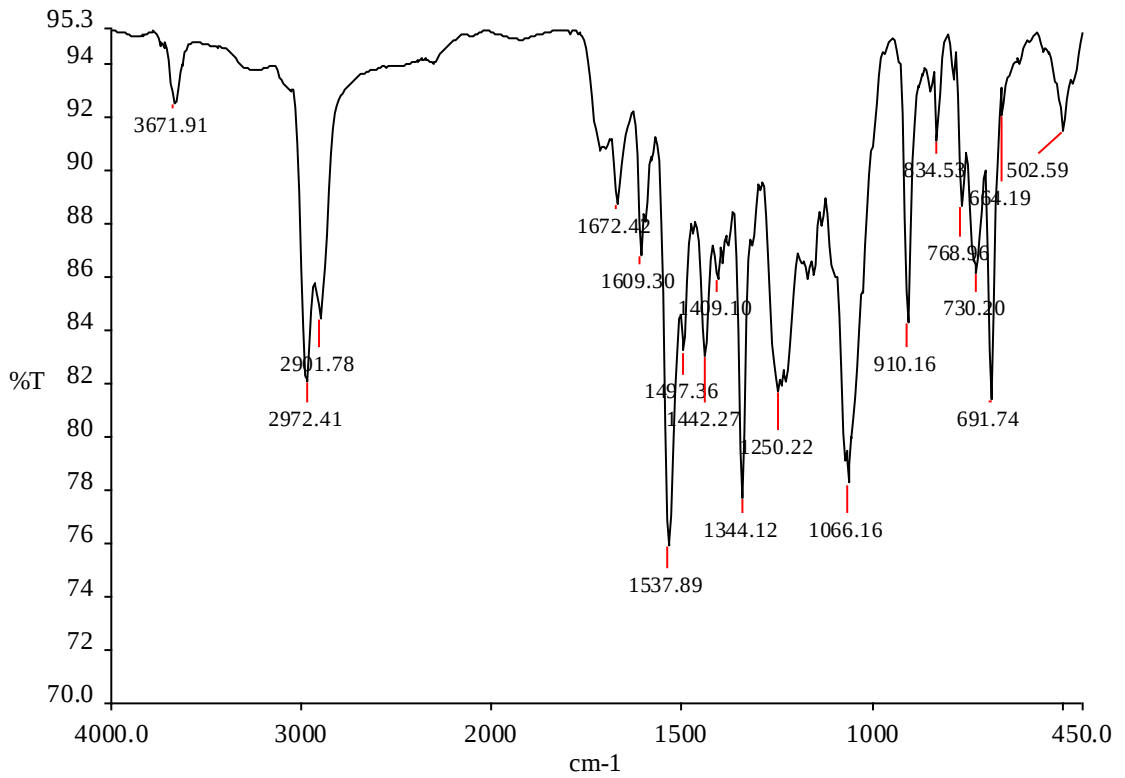
(3) bileşiği ile 4- Feniltiyosemikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (3) bileşiği ile 4-Fenil tiyosemikarbazit bir reaksiyon balonu içerisine benzen ilave edilerek 4 saat süreyle manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC ile reaksiyon ortamından belirli periyotlarda alınan örnek ile kontrol edildi ve 4 saatlik reaksiyon sonrasında çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen yağimsı kısım üzerine dietileter ilave edilerek bir gün süreyle soğulta karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna petroleteri ilave edildi. Bu işlem sonrasında çöken madde gooch krozesinden süzüldü. Katı ürün (**NA4**) izopropil alkolde kristallendirilerek vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde 3 gün kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için

analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{30}H_{21}N_7S_1O_6$ olarak belirlendi. (E.N: 165,5 $^{\circ}C$, M.A. 607 g/mol).



NA4 bileşiğinin Şekil 3.9’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3671,91 cm^{-1} ‘de yer alan pik karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, 2972,41-2901,78 cm^{-1} arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1609,30 cm^{-1} ve 1537,89 cm^{-1} ‘de yer alan pikler C=O titreşimlerini, 1537,89 cm^{-1} ‘deki pik karbazitin C=S grubunun, 1497,36-1344,12 cm^{-1} ’de ve 1672,42 cm^{-1} ‘de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



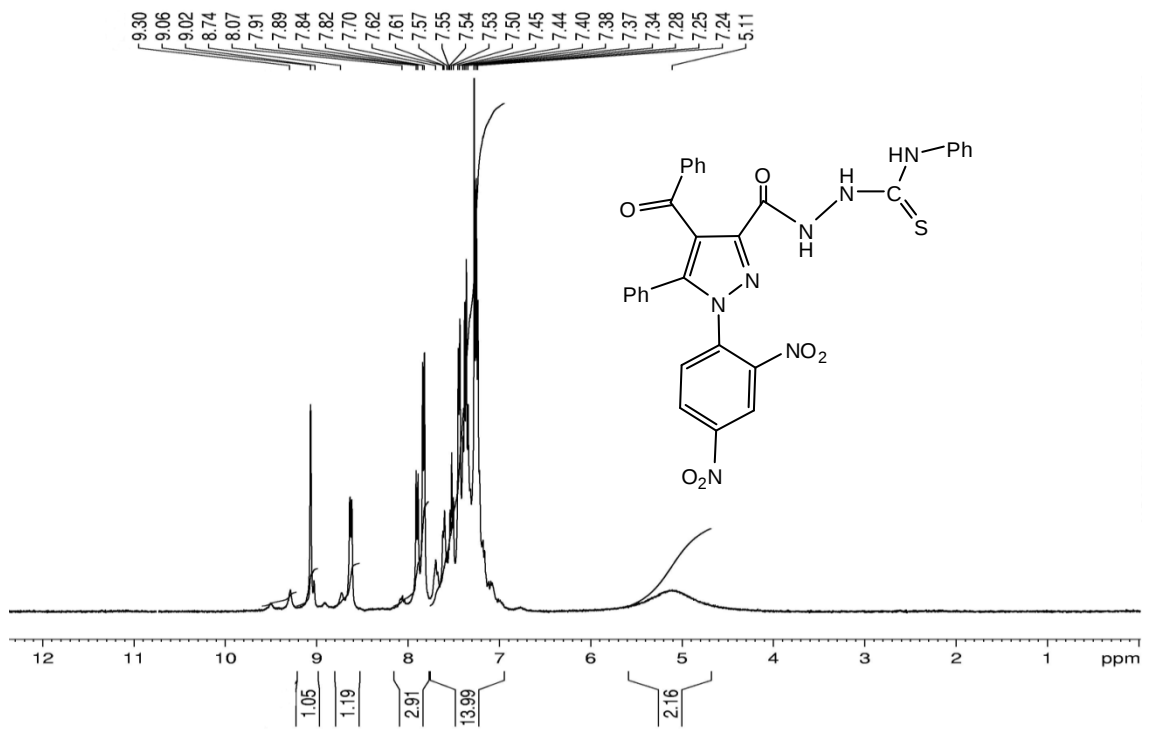
Şekil 3.9. **NA4** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.10’ de görülen **NA4** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 9,06-7,24 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.30 ppm ve 5,11 ppm’ deki yayvan pikler ise yapıdaki karbazit grubuna ait üç adet –NH- protonunu temsil etmektedir.

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

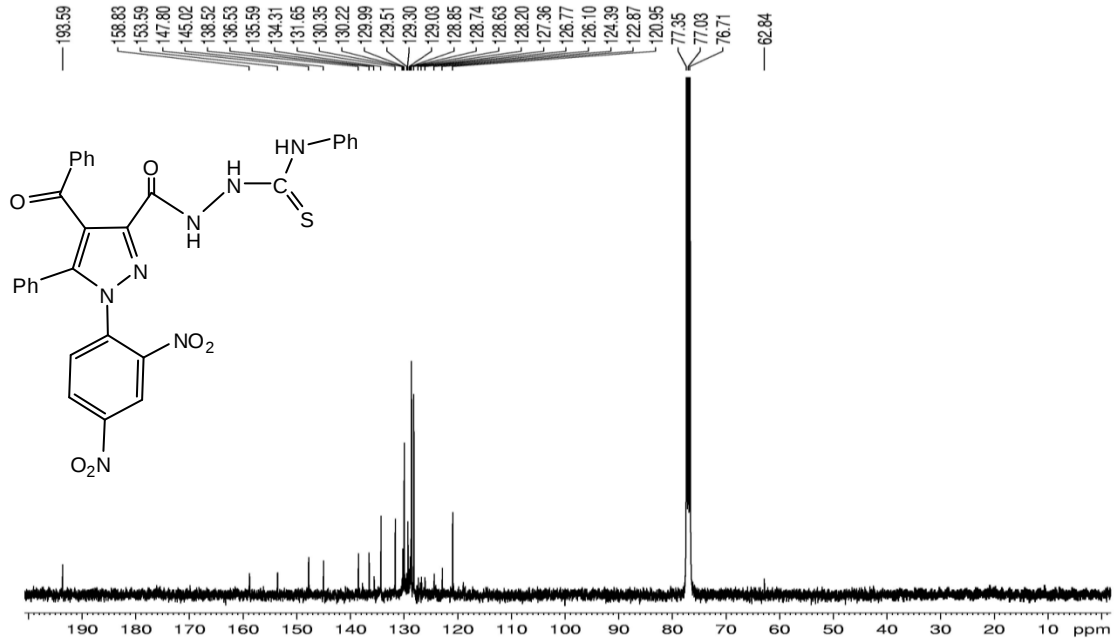
Kimyasal kayma (δ :ppm): 9.30 5.11 7.24-9.06

İntegrasyon(proton sayısı): 1 2 18



Şekil 3.10. **NA4** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

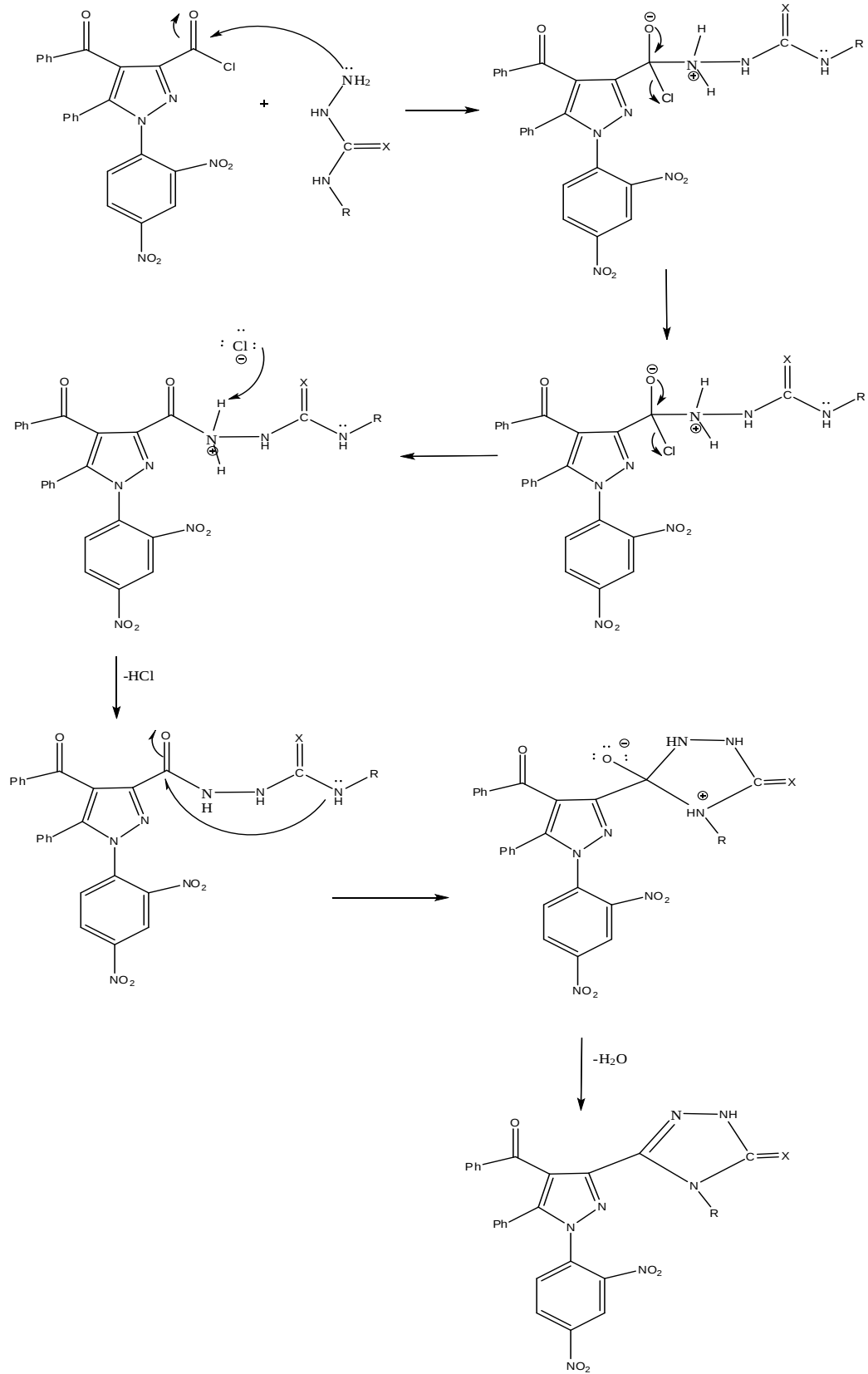
Şekil 3.11’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 120.95-145.02 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 153.59 ppm’ deki pik C=S karbonunu, 158.83 ppm’deki pik karbazit grubuna ait -C=O karbonunu ve 193.59 ppm’deki pik ise benzoil grubuna ait -C=O karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



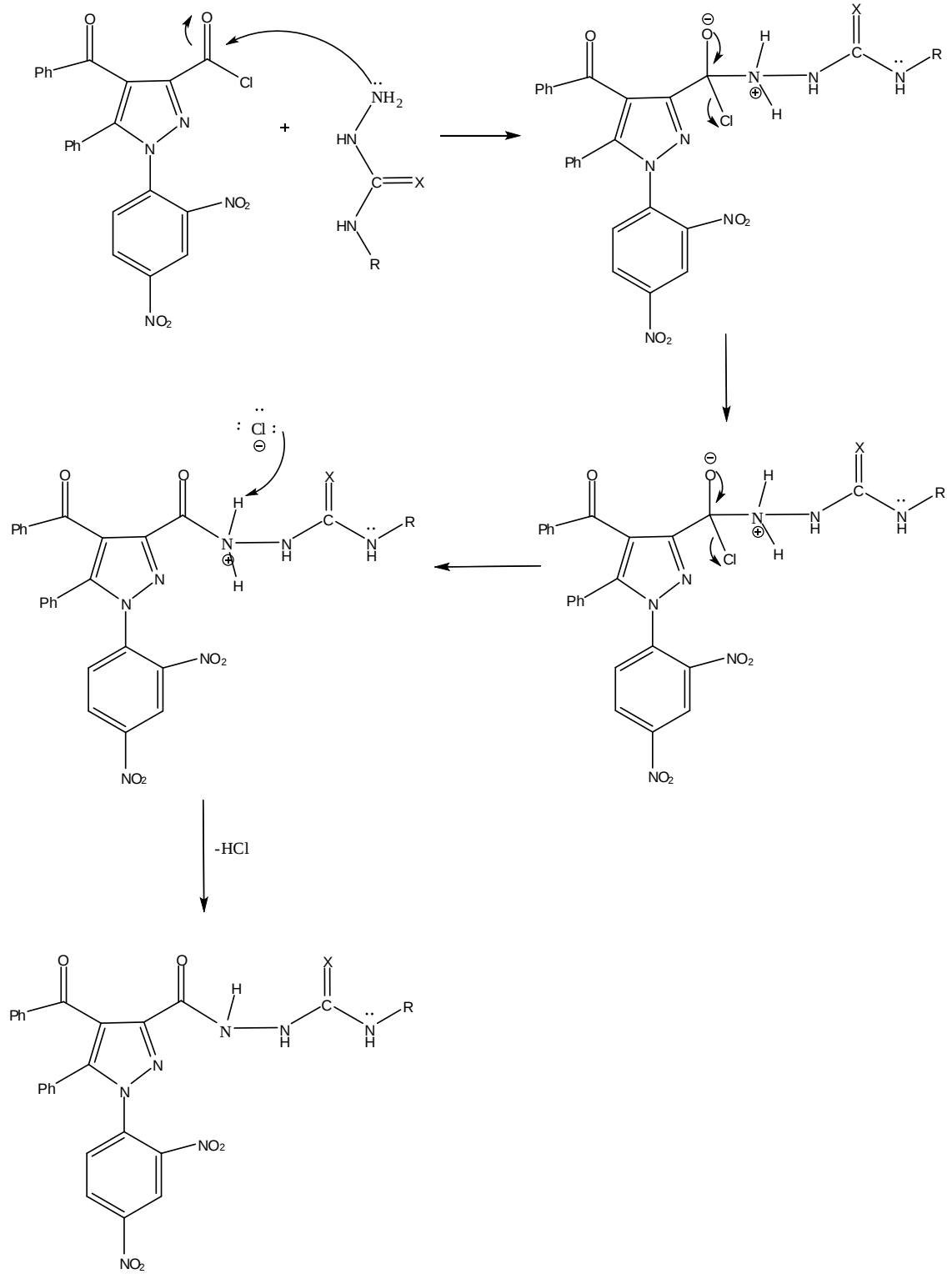
Şekil 3.11. **NA4** bileşiği için ¹³C-NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA4** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 2-([4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl] karbonil)-*N*-fenil hidrazin karbotiyo amit olarak adlandırıldı.

3.6.5. (3) Bileşiğinin Semikarbazit ve Tiyosemikarbazit ile Reaksiyon Mekanizması



3.6.6. (3) Bileşiminin 4-Fenilsemikarbazit ve 4-Feniltiyosemikarbazit ile Reaksiyon Mekanizması

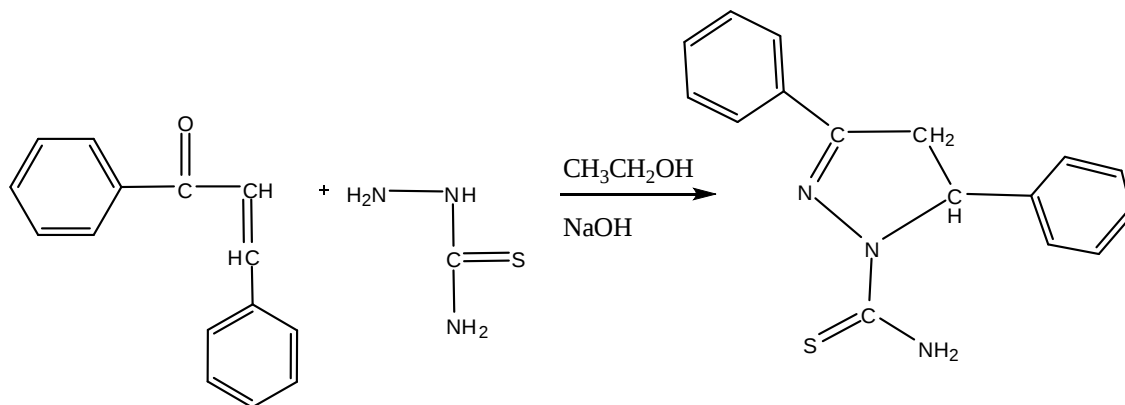


3.7. BAF Bileşiğinin Çeşitli Karbazitlerle reaksiyonu

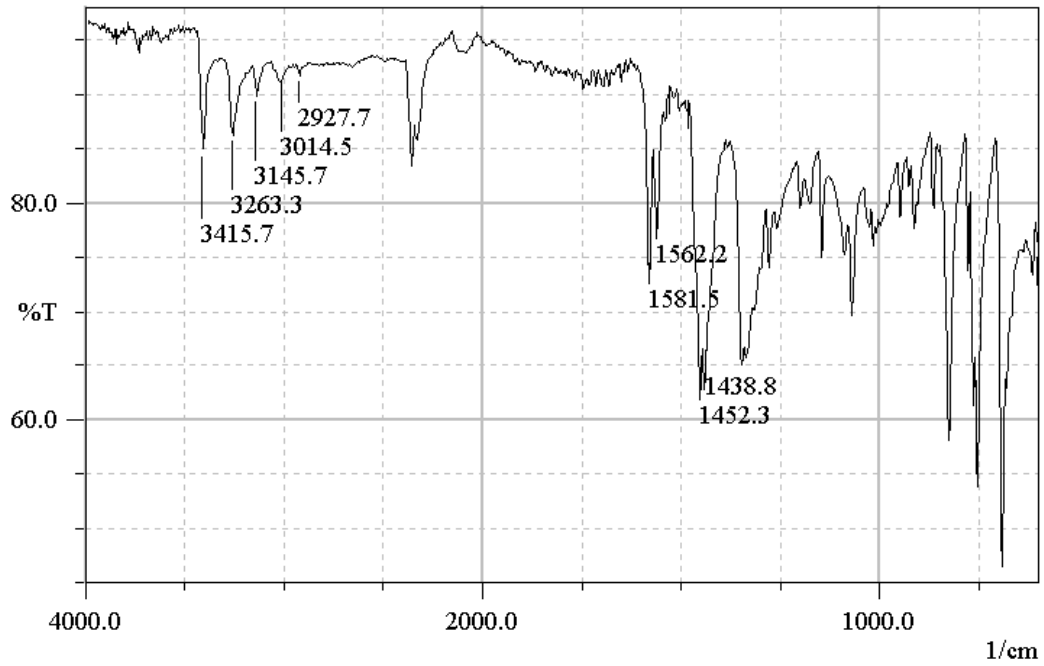
3.7.1. (BAF) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu

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

Stokiyometrik oranda tartılan (BAF) bileşiği, tiyosemikarbazit 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 siklohekzanla yıkanan ürün toluende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{16}H_{15}N_3S_1$ olarak belirlendi. (E.N: 233,3°C, M.A. 281 g/mol).



NA5 bileşiğinin Şekil 3.12’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3415.7 cm^{-1} ‘de yer alan pikler karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, $3263.3\text{--}3014.5\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 2927.7 cm^{-1} ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini, 1581.5 cm^{-1} ‘deki pik C=S titreşimlerini, 1562.2 cm^{-1} ve $1452.3\text{--}1438.8\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik C=N ve fenil gruplarını ait C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



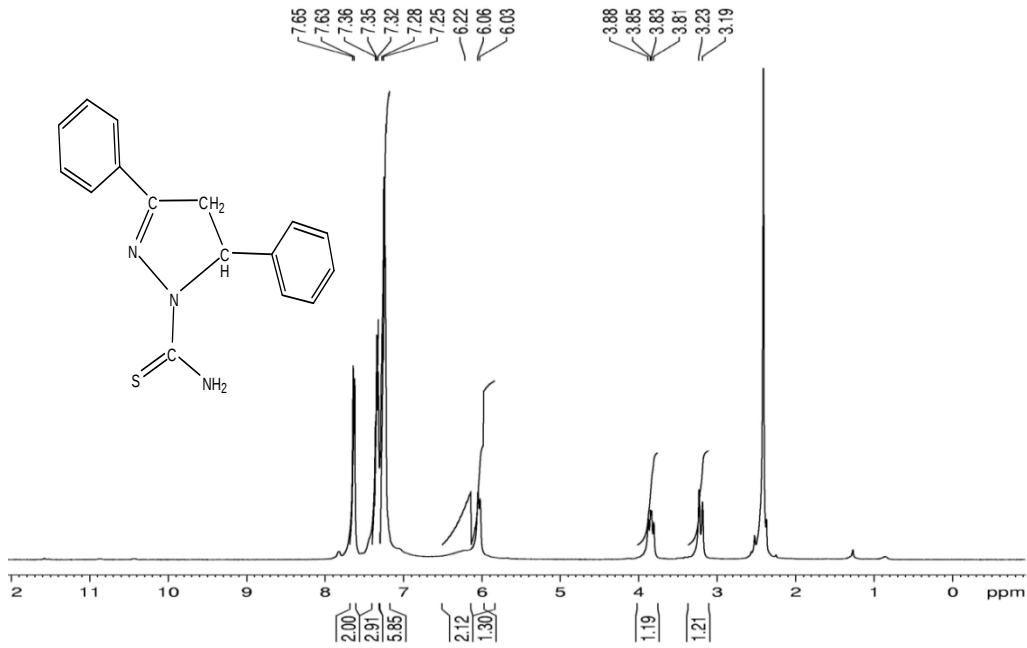
Şekil 3.12. **NA5** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.13’ de görülen **NA5** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.65-7.25 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 6.22 ve 6.06 ppm’ de yer alan pikler yapıdaki iki adet $-\text{NH}_2$ - protonlarını, 6.03 ppm ve 3.88-3.19 ppm aralığındaki pikler $-\text{CH}_2$ -protonlarını temsil etmektedir.

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

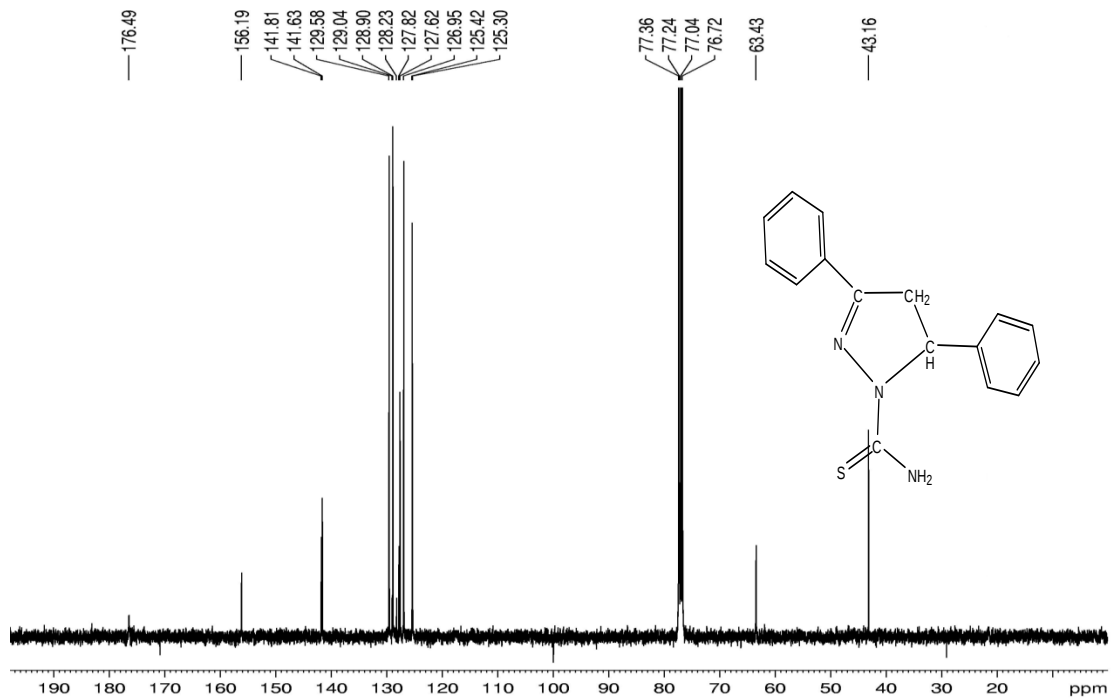
Kimyasal kayma (δ :ppm): 6.22-6.06 6.03 ,3.88-3.19 7.65-7.25

İntegrasyon(proton sayısı): 2 3 10



Şekil 3.13. NA5 bileşiği için ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 3.14' deki 400 MHz' lik ¹³C-NMR spektrumuna göre 176.49 ppm'deki pikler ise karbazit grubuna ait C=S karbonunu, 156.19 ppm 'deki pik C=N grubuna ait karbonu, 141.81-125.30 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 43.16 ve 63.43 ppm 'deki pikler ise -CH₂-CH- karbonlarını, temsil ettiği düşünülmektedir.



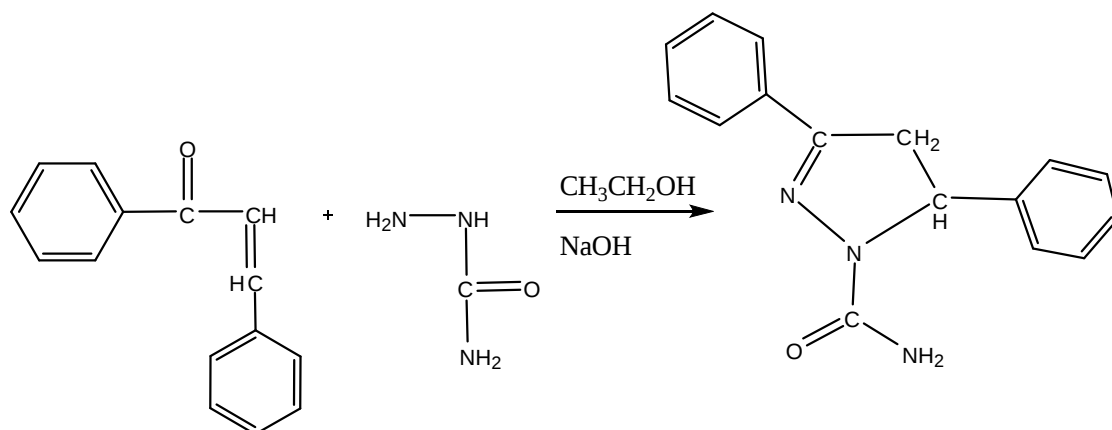
Şekil 3.14. NA5 bileşiği için ¹³C-NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA5** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karbotiyo amit olarak adlandırıldı.

3.7.2. (BAF) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu

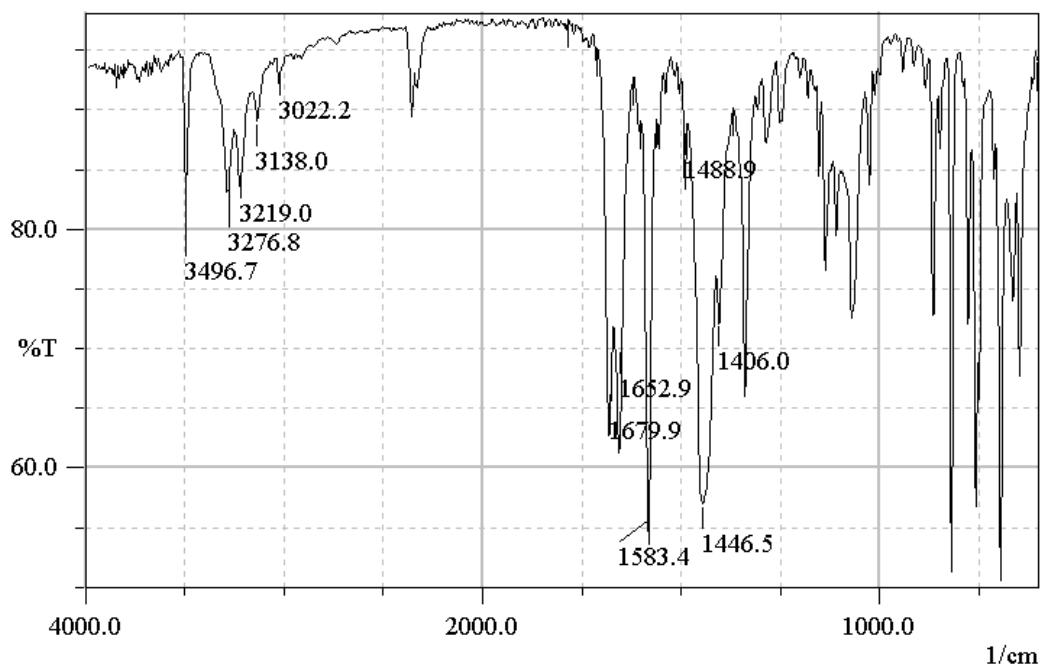
(**BAF**) bileşiği ile semikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranda tartılan (**BAF**) bileşiği, semikarbazit 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 sikloheksanla yıkanan ürün toluende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₁₆H₁₅N₃O₁ olarak belirlendi. (E.N: 192,7⁰C, M.A. 265 g/mol).



NA6 bileşiğinin Şekil 3.15’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3496.7 cm⁻¹ ‘de yer alan pikler karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimler, 3276.8-3138.0 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 3022.2 cm⁻¹ ‘deki pik alifatik C-H titreşimlerini, 1679.9 cm⁻¹ ‘deki pik C=O titreşimlerini, 1652.9-1406.0 cm⁻¹

arasında yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait $C\equiv C$ ve aromatik $C\equiv N$ titreşimlerini temsil etmektedir.



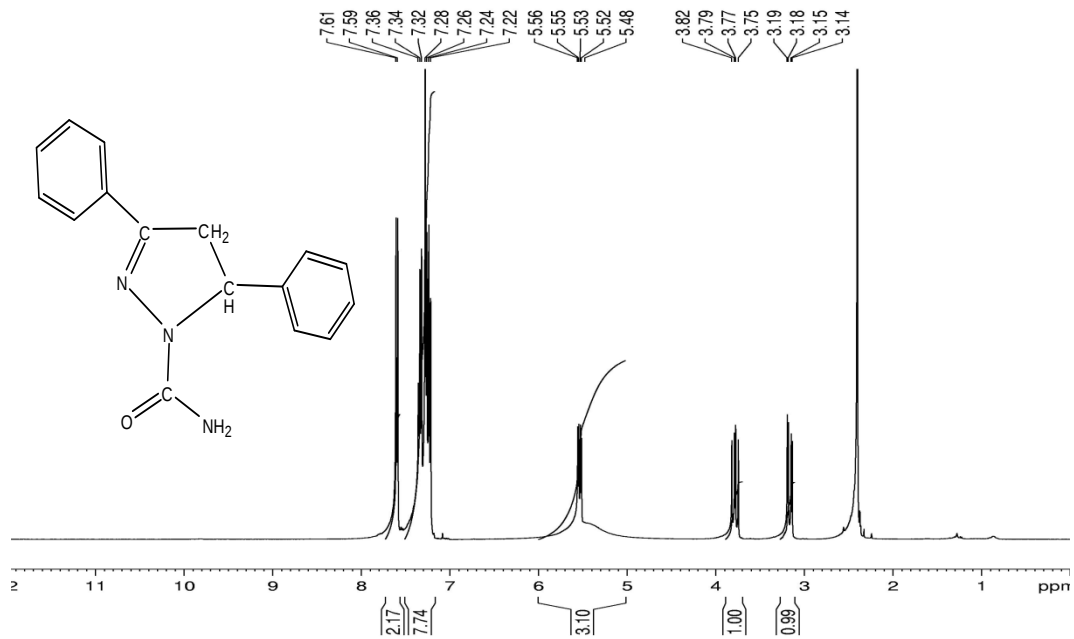
Şekil 3.15. **NA6** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.16’ de görülen **NA6** bileşiği 400 MHz’ lik 1H -NMR spektrumu $CDCl_3$ ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.61-7.22 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.56-5.48 ppm arasında yer alan iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-NH-$ protonunu ve 3.82-3.75 ppm ve 3.19-3.14 ppm aralıklarında yer alan pikler ise yapıdaki $-CH_2-CH-$ protonlarını temsil etmektedir.

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

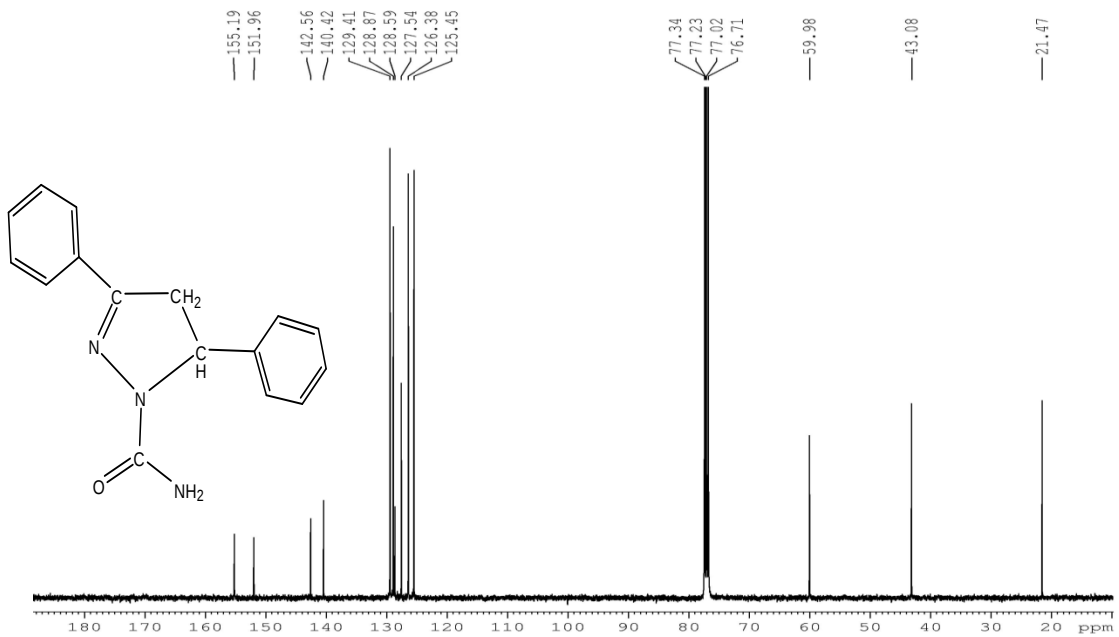
Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.82-3.75 3.19-3.14 5.56-5.48 7.61-7.22

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 3 10



Şekil 3.16. NA6 bileşiği için ¹H-NMR spektrumu.

Şekil 3.17’ deki 400 MHz’ lik ¹³C-NMR spektrumuna göre 155.19 ppm’ de görülen pik karbazit grubuna ait karbonil karbonunu, 151.96 ppm ‘deki pik C=N gurubundaki karbonu, 142.56-140.42 ppm ve 129.41-125.45 ppm aralığında yer alan pikler aromatik karbonları, 59.98 ppm ve 43.08 ppm ‘de yer alan pikler ise yapıdaki –CH₂-CH- karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.



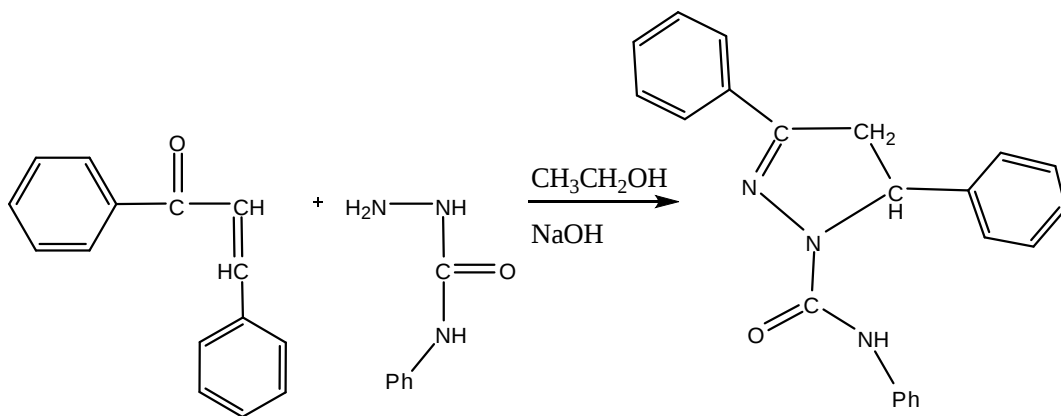
Şekil 3.17. NA6 bileşiği için ¹³C-NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA6** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karboksi amit olarak adlandırıldı.

3.7.3. (BAF) Bileşiğinin 4-Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu

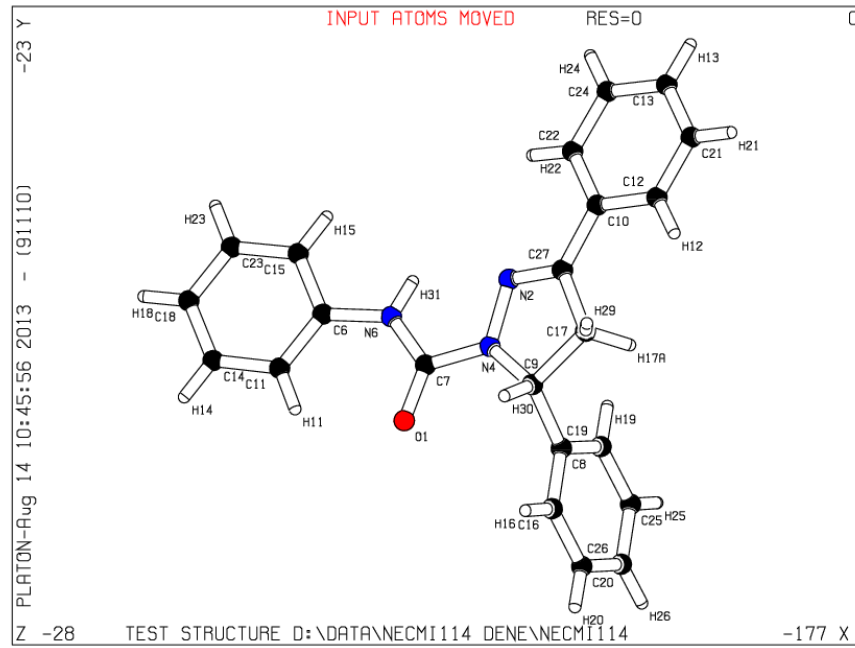
(BAF) bileşiği ile 4-fenilsemikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan **(BAF)** bileşiği, 4-fenil semi karbazit ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 3~3,5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı. Katı ürün metil alkolde kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₂H₁₉N₃O₁ olarak belirlendi. (E.N: 168,7⁰C, M.A. 341 g/mol).



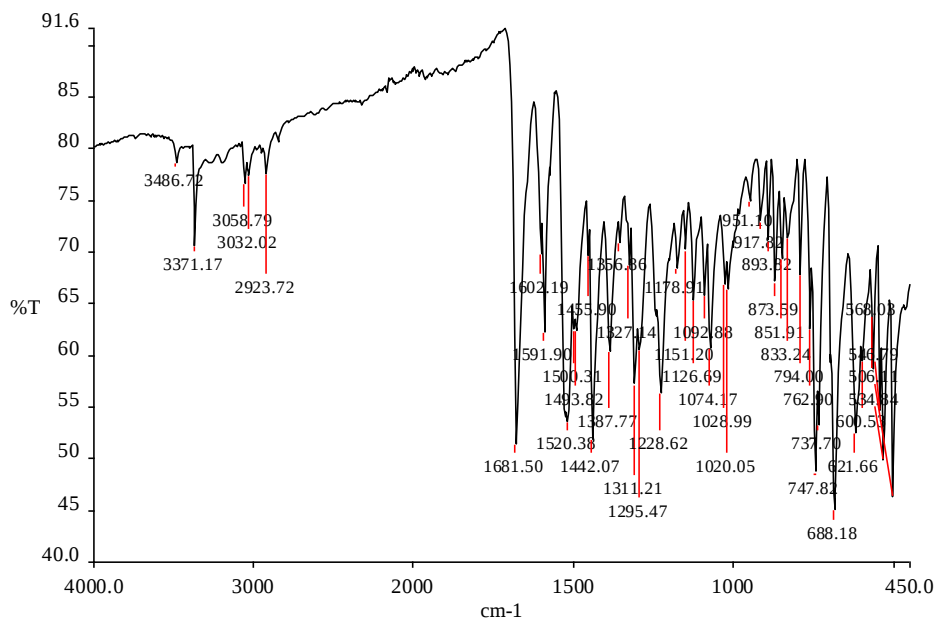
Şekil 3.18’ de görülen **NA7** bileşiğinin X-ışını analiz sonuçları :

_chemical_formula_sum	C 22 H 19 N 3 O 1
_chemical_formula_weight	341.41
_chemical_melting_point	?
_chemical_compound_source	?
_cell_length_a	5.8626(3)
_cell_length_b	22.9939(10)
_cell_length_c	13.1530(8)
_cell_angle_alpha	90.00
_cell_angle_beta	92.965(5)
_cell_angle_gamma	90.00
_cell_volume	1770.71(16)
_cell_formula_units_Z	4
_symmetry_cell_setting	monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M	P 21/c
_exptl_crystal_description	prism
_exptl_crystal_colour	colourless
_exptl_crystal_size_max	0.470
_exptl_crystal_size_mid	0.263
_exptl_crystal_size_min	0.090



Şekil 3.18. NA7 bileşiği için X-ışını analizi.

NA7 bileşiğinin Şekil 3.19’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3486.72 cm^{-1} , ‘de yer alan pikler karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, $3371.17\text{--}2923.72\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 1681.50 cm^{-1} ’ de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1591.90 cm^{-1} ’ deki pik C=N titreşimlerini, $1533\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



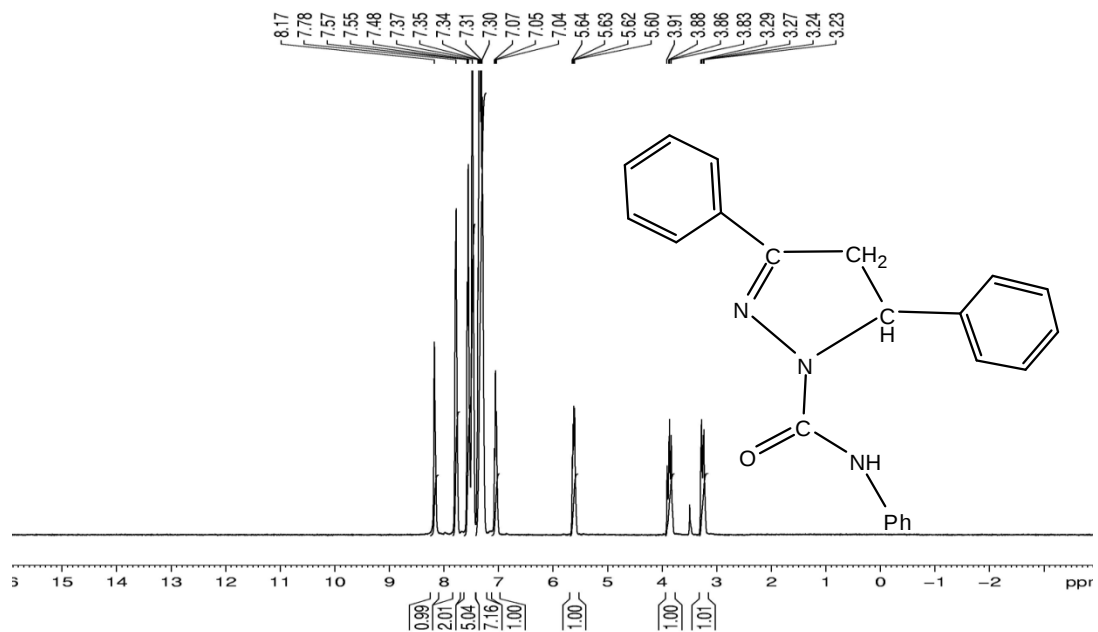
Şekil 3.19. NA7 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.20’ de görülen **NA7** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘te çözülerek alınmıştır. Bu spektruma göre 8.17-7.05 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 7.04 ppm’de yer alan pik –NH protonunu, 5.64-5.60 ppm ‘de, 3.91-3.83 ve 3.29-3.23 ppm ‘de yer alan pikler ise –CH₂-CH- protonlarını temsil etmektedir.

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

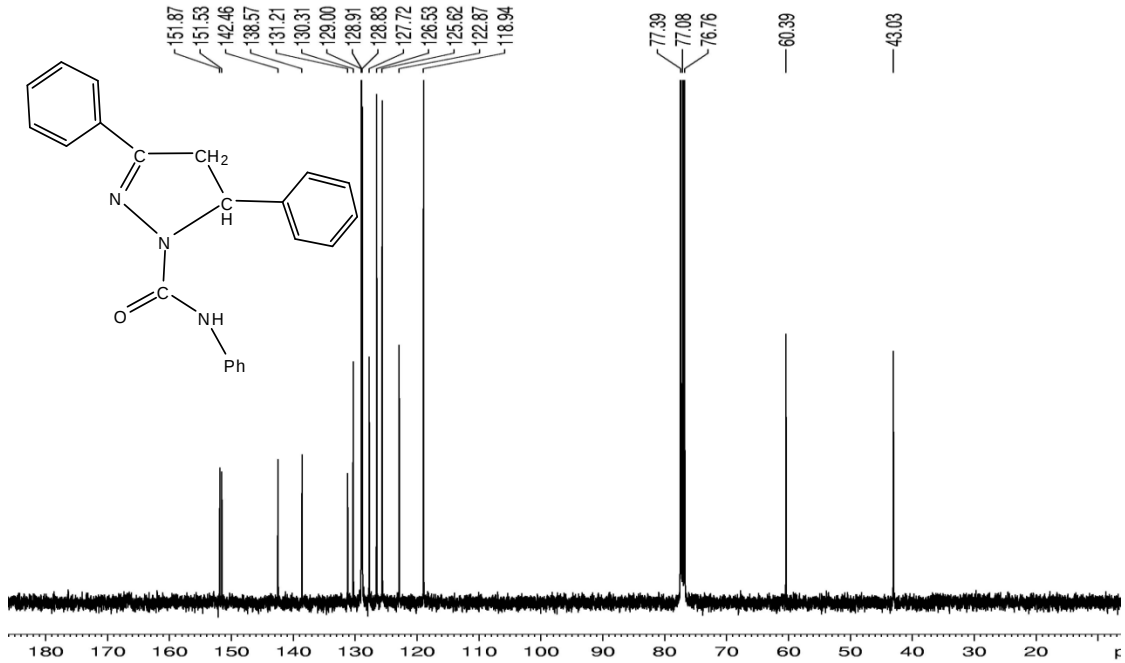
Kimyasal kayma (δ :ppm): 7.04 5.64-3.23 8.17-7.05

İntegrasyon(proton sayısı): 1 3 15



Şekil 3.20. **NA7** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.21’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 151.87 ve 151.53 ppm ‘de görülen pikler karbazit grubuna ait C=O karbonunu ve C=N grubundaki karbonu, 142.46-118.94 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 60.39 ve 43.03 ppm ‘deki pikler ise –CH₂-CH grubuna ait karbonları temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.21. NA7 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

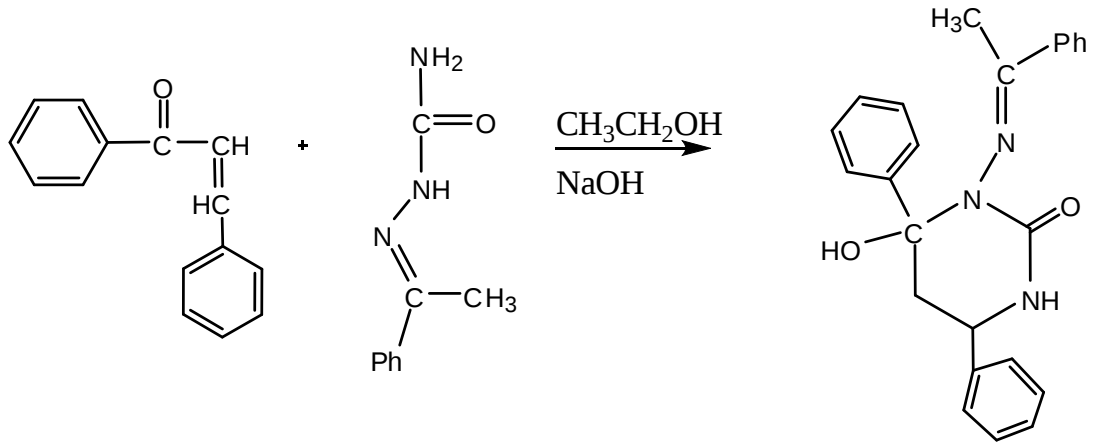
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA7** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre N,3,5-trifenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit olarak adlandırıldı.

3.7.4. (BAF) Bileşiğinin Semikarbazon ile Reaksiyonu

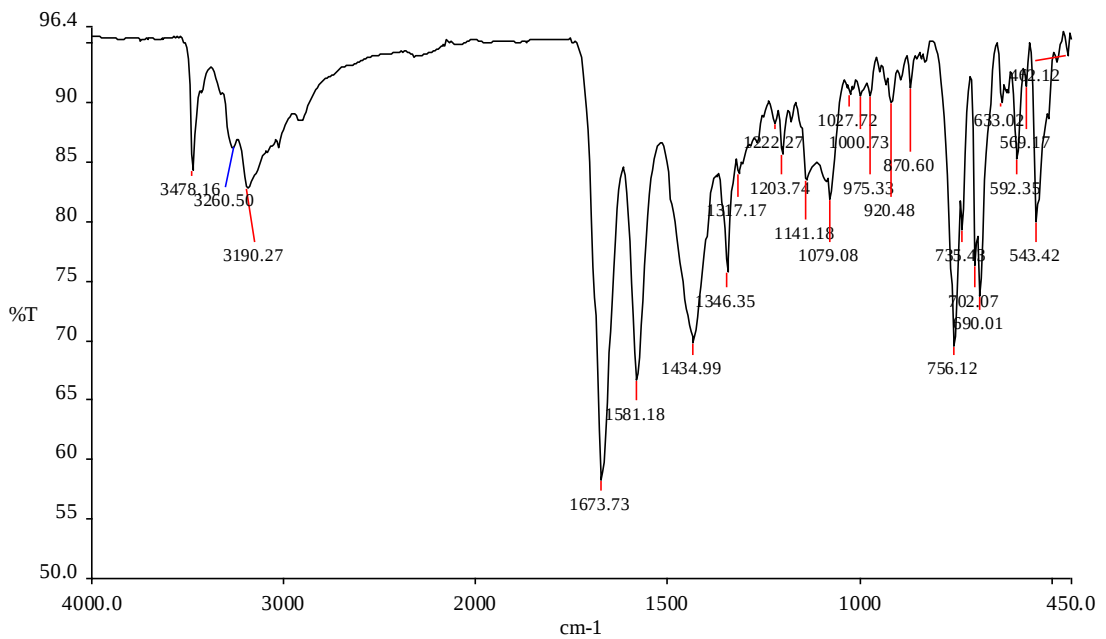
(**BAF**) bileşiği ile semikarbazon reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri denemeler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (**BAF**) bileşiği, semikarbazon ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için sikloheksanla yıkanan ürün toluende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen

bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{24}H_{23}N_3O_2$ olarak belirlendi. (E.N: $134,6^{\circ}C$, M.A. 385 g/mol).



NA8 bileşiğinin Şekil 3.22’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3478.16 cm^{-1} ‘de yer alan pik karbazitin -NH- gruplarına ait titreşimleri, 3260.50 cm^{-1} ‘de yer alan pik moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 3190.27 cm^{-1} ‘de yer alan geniş pik ve 1434.99 cm^{-1} ‘deki pik -OH grubunu, 1673.73 cm^{-1} ‘deki pik C=O titreşimlerini, 1581.18 cm^{-1} ‘de yer alan pik C=N titreşimlerini, 1346.35 cm^{-1} ‘deki pik C=C titreşimlerini temsil etmektedir.



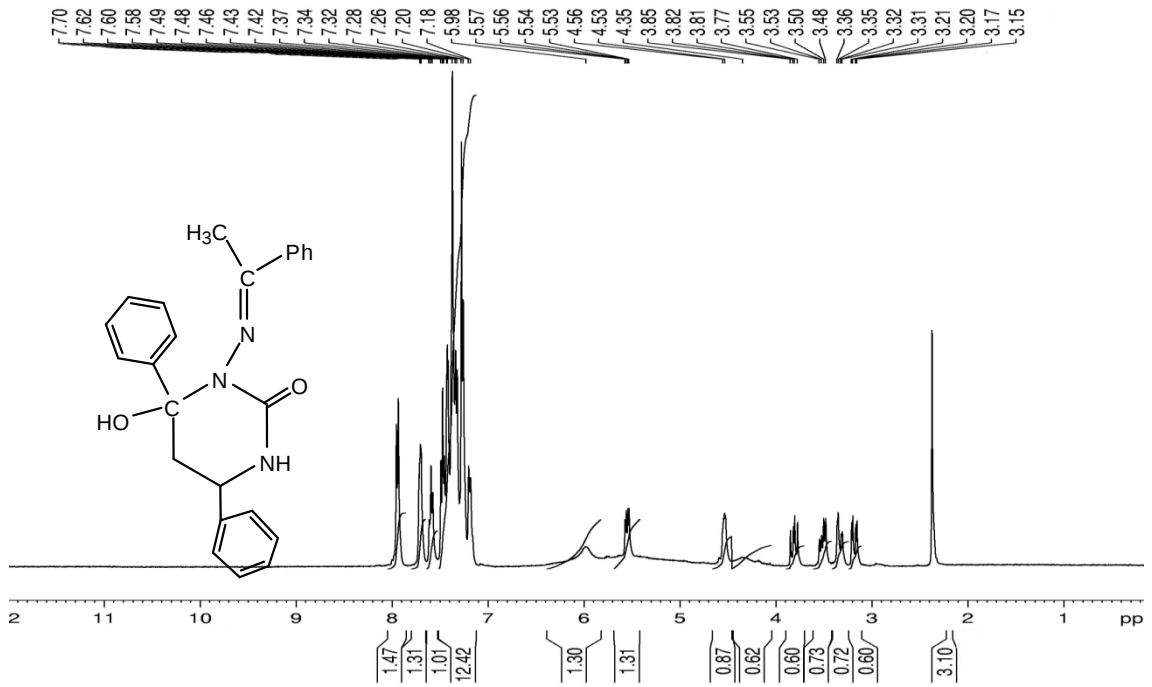
Şekil 3.22. **NA8** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.23’ de görülen **NA8** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.62-7.18 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 7.70 ppm’ deki pik –OH protonunu, 5.56-3.48 ppm arasındaki pikler –CH₂-CH₂- protonlarını, 3.36-3.17 ppm arasındaki pikler –CH₃ protonlarını, 5.98 ppm’de yer alan pik ise yapıdaki–NH- protonunu temsil etmektedir.

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

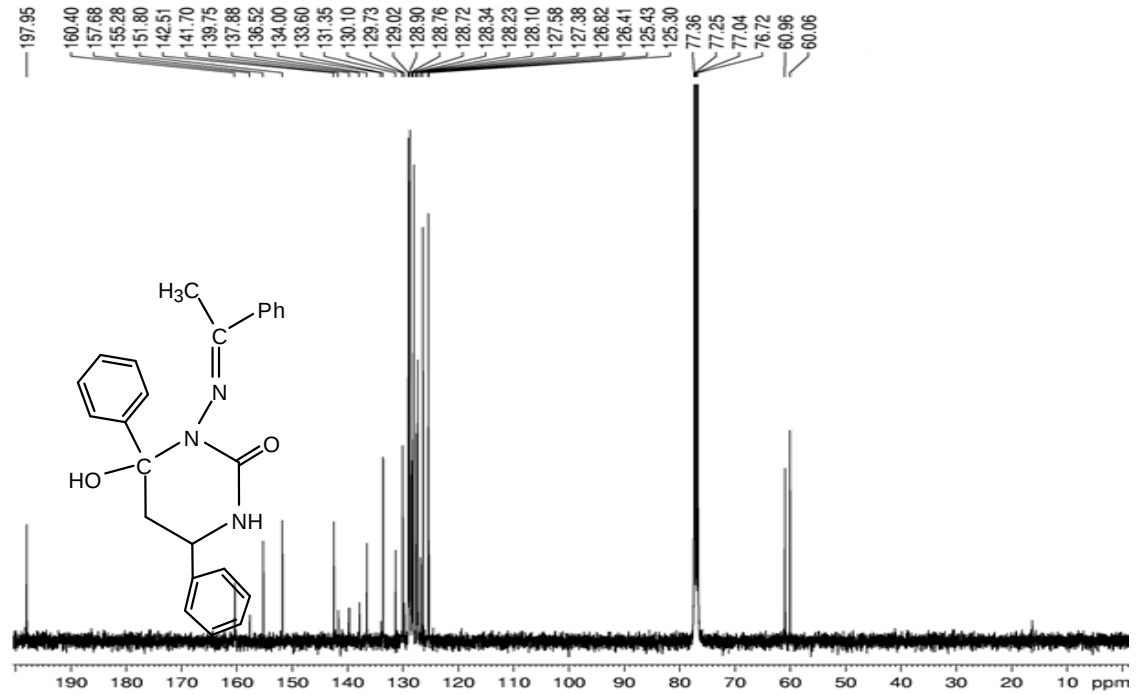
Kimyasal kayma (δ :ppm): 7.70 5.98 7.62-7.18

İntegrasyon(proton sayısı): 1 1 15



Şekil 3.23. **NA8** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

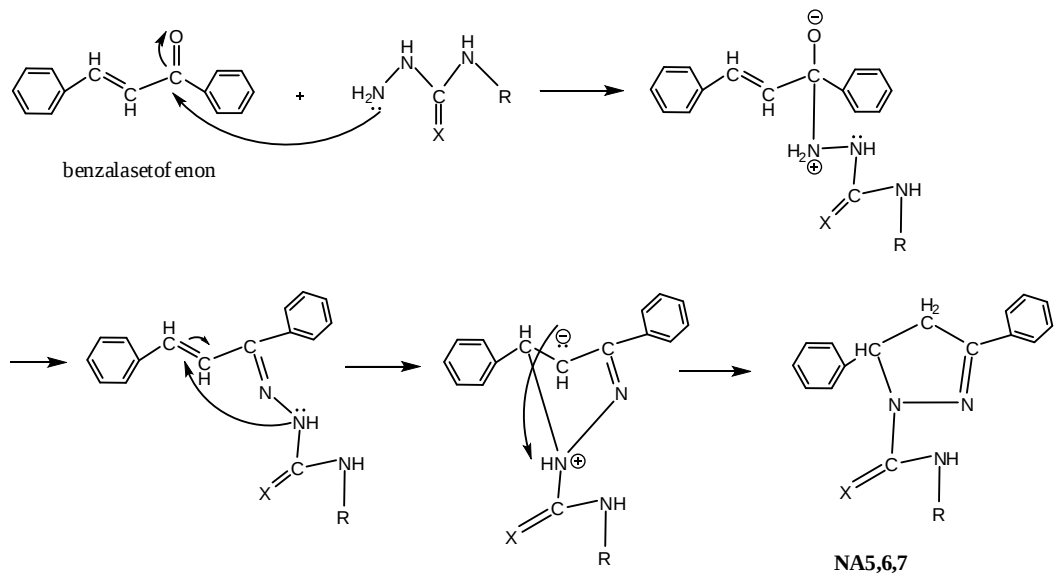
Şekil 3.24’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 157.68-125.30 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 197.95, 160.40 ve 60.96-60.06 ppm’ de görülen pikler sırayla karbazit grubuna ait –C=O ve –C=N karbonları ile metil karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



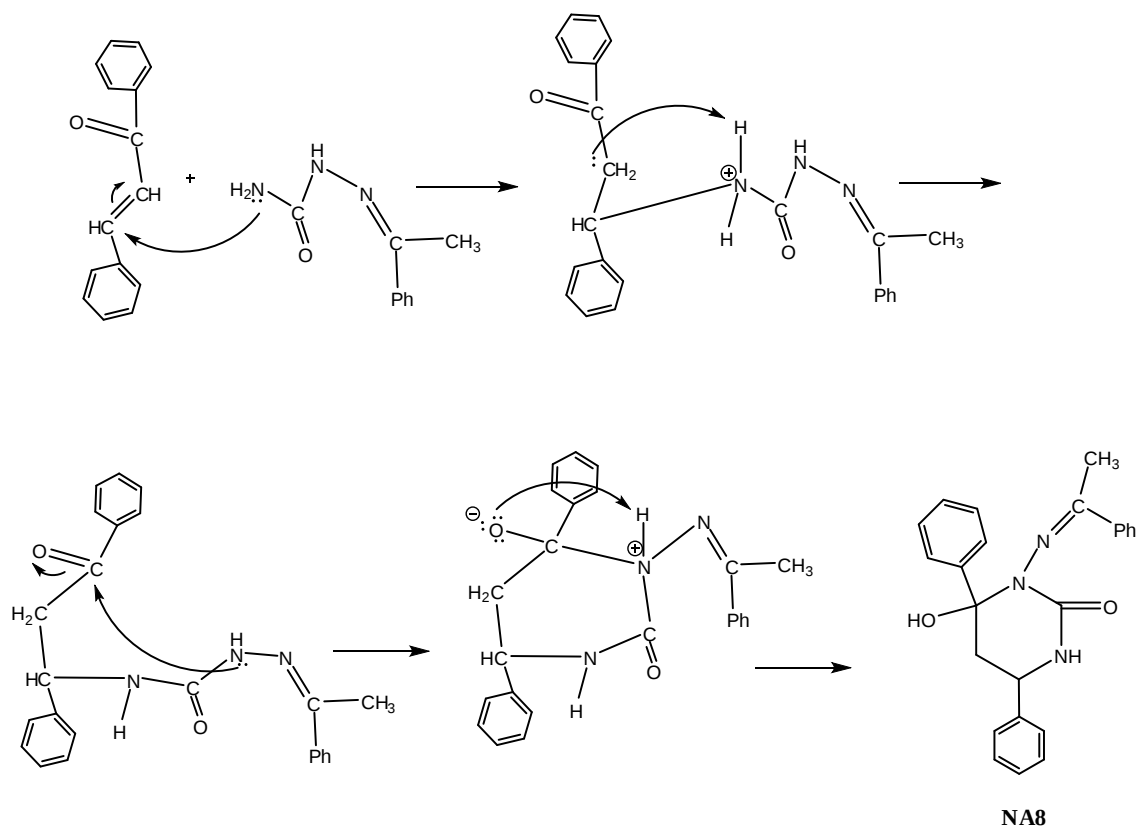
Şekil 3.24. NA8 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen NA8 bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 4,6-difenil-6-hidroksi-1-[[*(1Z)*-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1*H*) on olarak adlandırıldı.

3.7.5. (BAF) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonlarının Mekanizması



	NA5	NA6	NA7
R	-H	-H	-Ph
X	-S	O	O



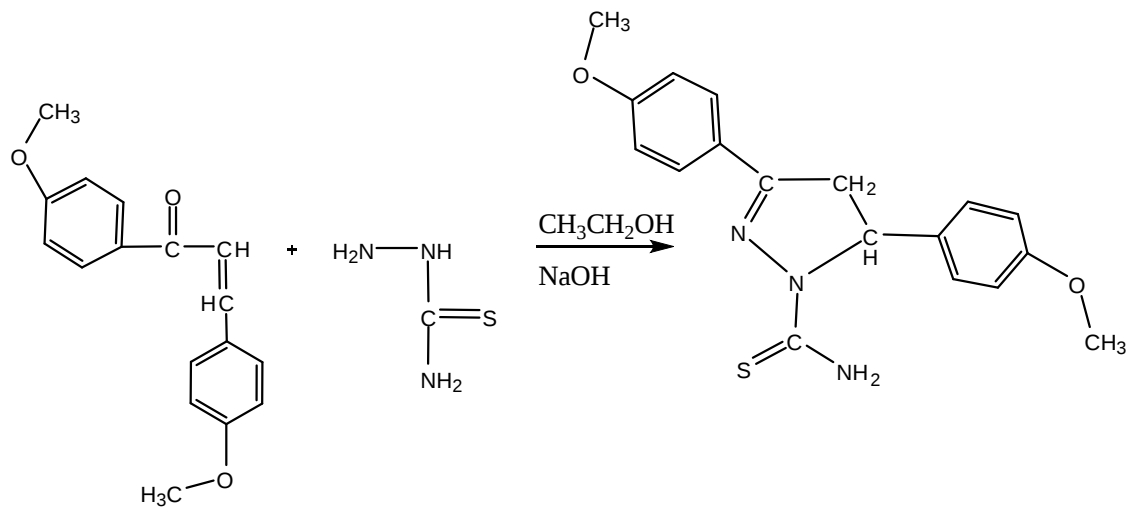
3.8. p,p-Dimetoksibenzalasetafenon (mBAF) Bileşiğinin Çeşitli Karbazitler ile Reaksiyonları

3.8.1. (mBAF) Bileşiğinin Tiyosemikarbazit ile Reaksiyonu

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

Stokiyometrik oranlarda tartılan (mBAF) bileşiği, tiyosemikarbazit ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak saat başı reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon

sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için sikloheksanla yıkanan ürün toluende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $C_{18}H_{19}N_3S_1O_2$ olarak belirlendi. (E.N: 165,2⁰C, M.A. 341 g/mol).



Şekil 3.25 ' de görülen **NA9** bileşiğine ait x-ışını analiz sonuçları:

Bond precision : C-C = 0.0045 Å Wavelength = 0.71079

Cell : a = 9.2215(4) b = 9.2193(5) c = 26.6071(14)

alpha = 87.609(4) beta = 87.640(4) gamma = 66.148(4)

Temperature : 293 K

	Calculated	Reported
Volume	2066.30(19)	2066.30(18)
Space group	P -1	?
Hall group	-P 1	?
Moiety formula	2(C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ S), 4(H ₂ O)	?
Sum formula	C ₃₆ H ₃₉ N ₆ O ₈ S ₂	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂ S
Mr	747.87	341.42
Dx,g cm ⁻³	1.202	1.098
Z	2	4
Mu (mm ⁻¹)	0.182	0.169
F000	786.0	720.0
F000'	786.84	
h,k,lmax	11,11,33	11,11,33
Nref	8514	8430
Tmin,Tmax		
Tmin'		

Thete (max) : 26.390

Correction method : Not given

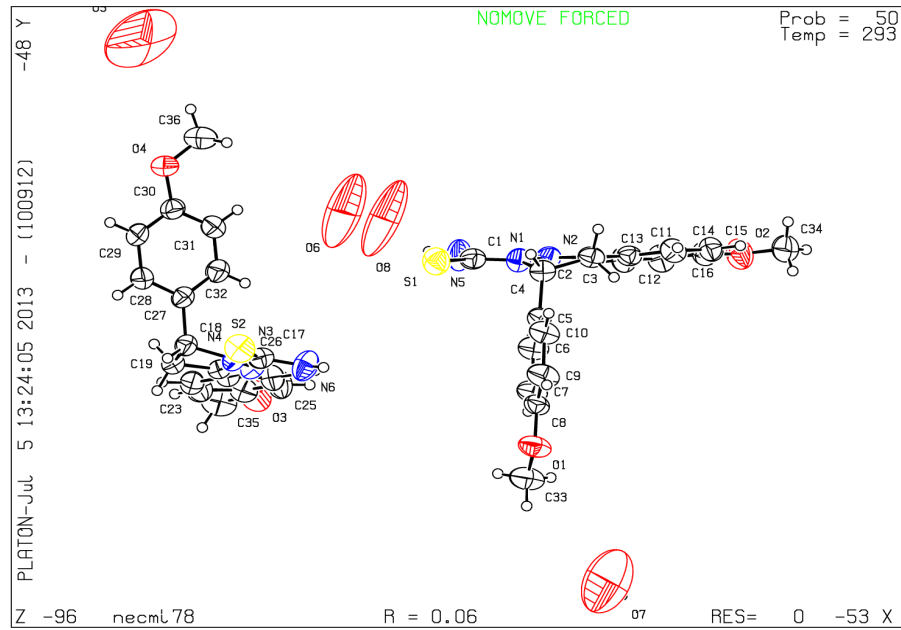
Data completeness : 0.990

Theta (max) : 26.390

R (reflections) : 0.0553(3814)

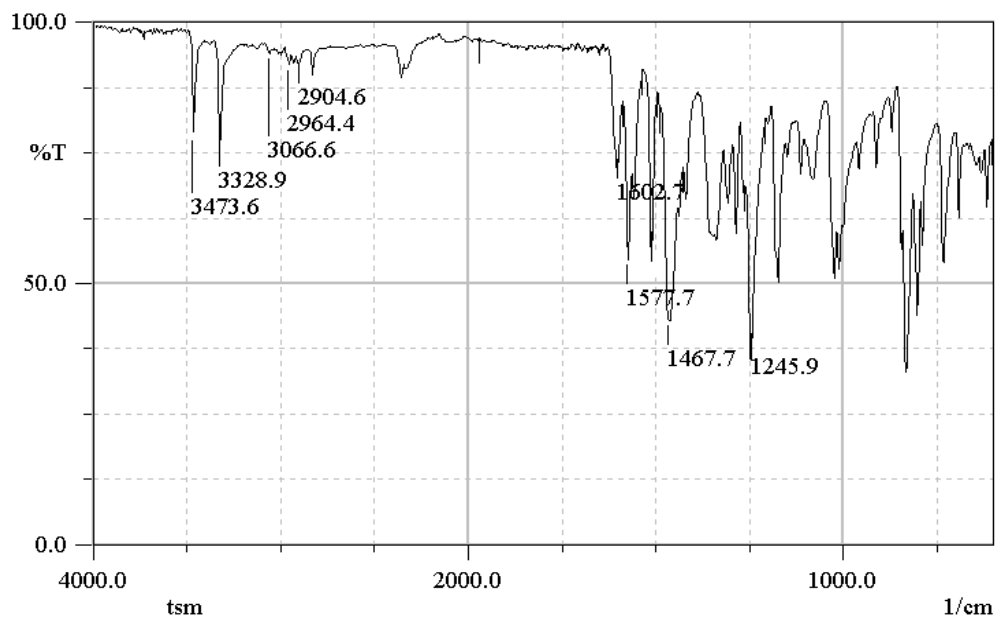
wR2 (reflections) : 0.1513(8430)

S : 0.859 Npar : 489



Şekil 3.25. NA7 bileşiği için X-ışını analizi.

NA9 bileşiğinin Şekil 3.26’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3473.6 cm^{-1} ‘de yer alan pik karbazitin -NH- grubuna ait titreşimleri, $3328.9\text{--}3066.6\text{ cm}^{-1}$ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, $2964.4\text{--}2904.6\text{ cm}^{-1}$ ‘de yer alan pikler alifatik C-H titreşimlerini, 1602.7 cm^{-1} ‘deki pik C=S titreşimlerini, 1577.7 cm^{-1} ‘de yer alan pik C=N titreşimlerini, $1467.7\text{--}1245.9\text{ cm}^{-1}$ ‘deki pikler yapıdaki fenil gruplarına ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini temsil etmektedir.



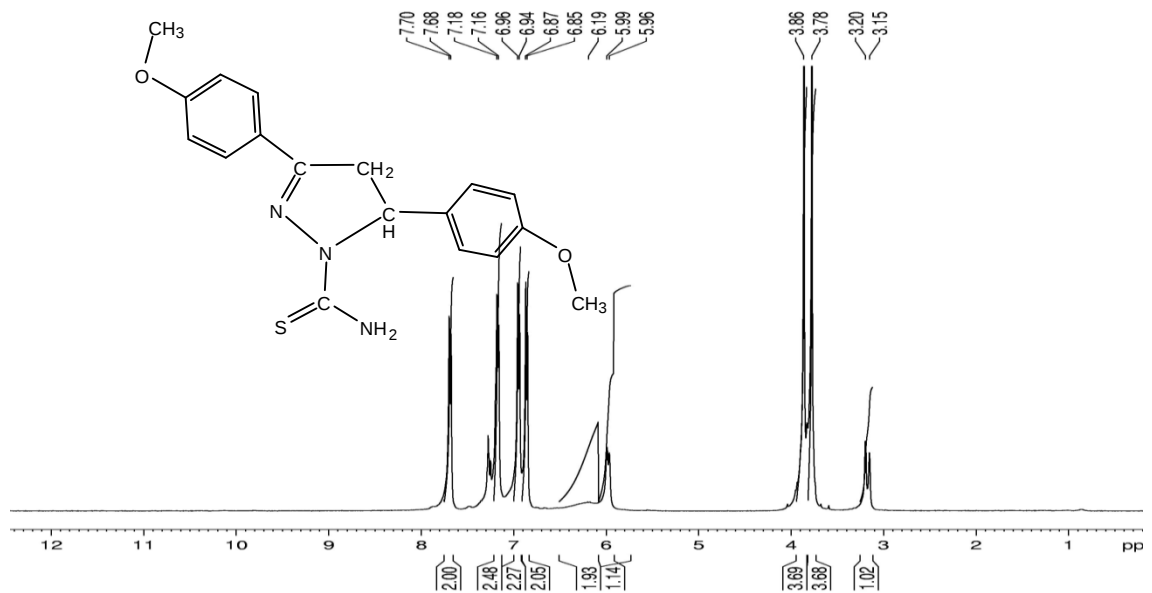
Şekil 3.26. NA9 bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.27 'de görülen **NA9** bileşiği 400 MHz' lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ' te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 6.85-7.70 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 9.03 ve 9.62 ppm'de yer alan pikler iki adet singlet pik ise yapıdaki iki adet $-\text{NH}-$ protonunu, 3.86-3.78 ppm' de ise $\text{CH}_3\text{-O}$ grubunun piklerini temsil etmektedir.

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

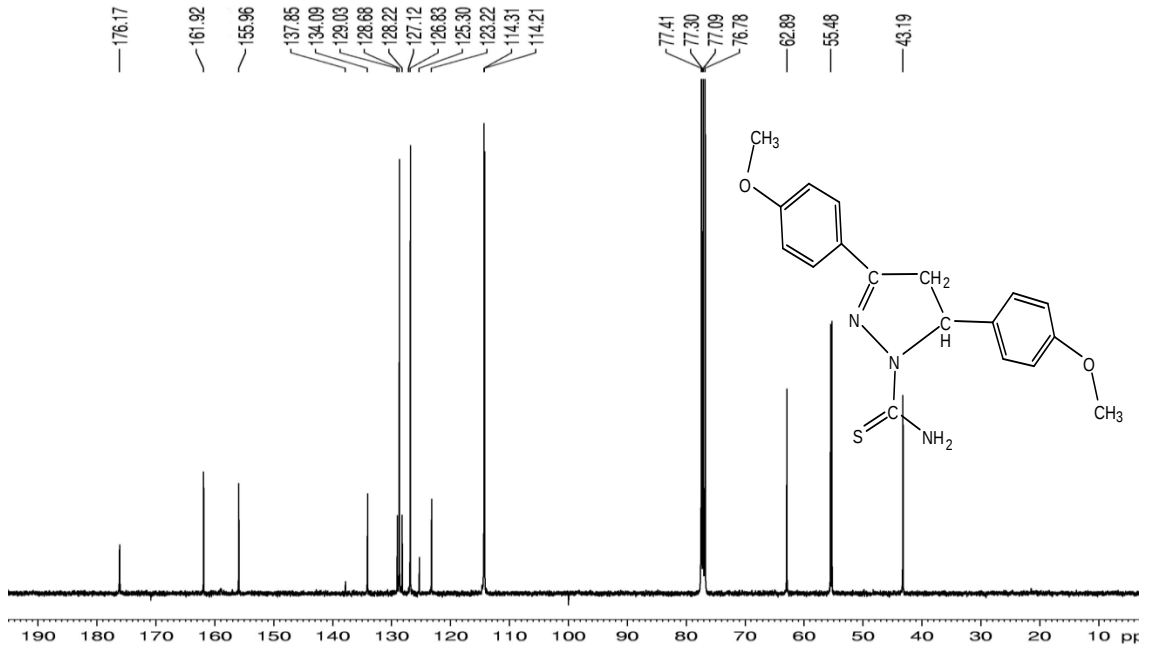
Kimyasal kayma (δ :ppm): 6.19 5.99-5.96 3.86-3.78 3.20-3.15 6.85-7.70

İntegrasyon(proton sayısı): 2 1 7 1 8



Şekil 3.27. **NA9** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.28' deki 400 MHz' lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 114.21-155.96 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 176.17 ppm' de görülen pik karbazit grubuna ait $\text{C}=\text{S}$ karbonunu, 161.92 ppm'deki pik ise $\text{C}=\text{N}$ karbonunu, 62.89 ve 43.19 ppm' deki piklerin $-\text{CH}_2\text{-CH}$ karbonlarını ve 55.48 ppm' deki piklerin de $-\text{OCH}_3$ karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.



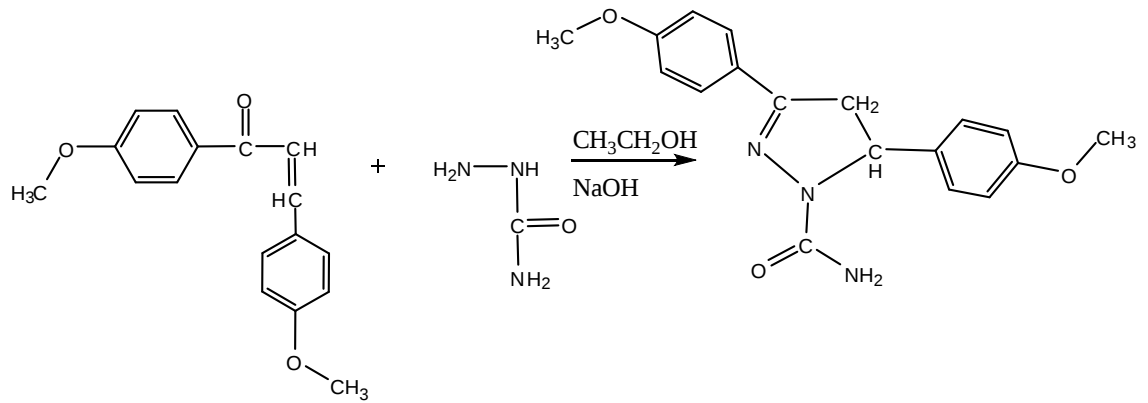
Şekil 3.28. NA9 bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen NA9 bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotiyo amit olarak adlandırıldı.

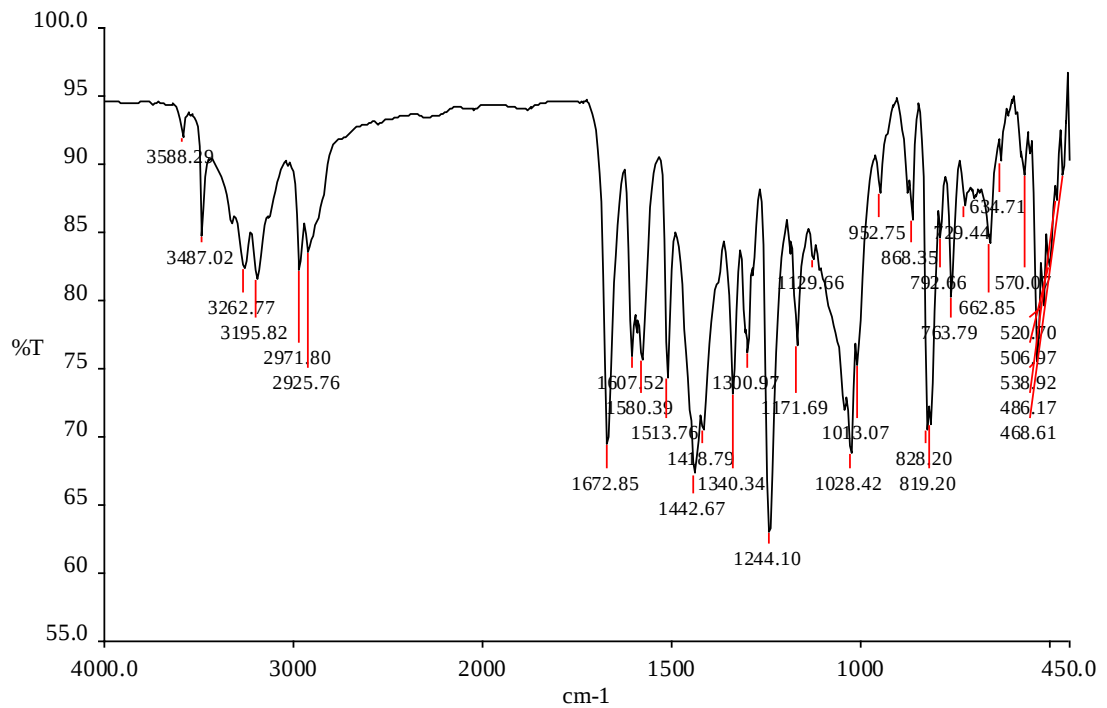
3.8.2. (mBAF) Bileşiğinin Semikarbazit ile Reaksiyonu

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

Stokiyometrik oranlarda tartılan (mBAF) bileşiği, semikarbazit ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için sikloheksanla yıkanan ürün bütıl alkolde kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ olarak belirlendi. (E.N: 200,9 $^\circ\text{C}$, M.A. 325 g/mol).



NA10 bileşiğinin Şekil 3.29’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3588.29-3487.02 cm^{-1} ‘de yer alan pikler karbazitin -NH-CO-NH- grubuna ait titreşimleri, 3262.77-3195.82 cm^{-1} ’ de yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 2971.80-2925.76 cm^{-1} ’de yer alan pikler alifatik C-H grubunu, 1672.85 cm^{-1} ’de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1580.39-1442.67 cm^{-1} ’de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini, 1340.34-1244.10 cm^{-1} arasındaki pikler ise yapıdaki CH₃-O-Ph titreşimlerini temsil etmektedir.



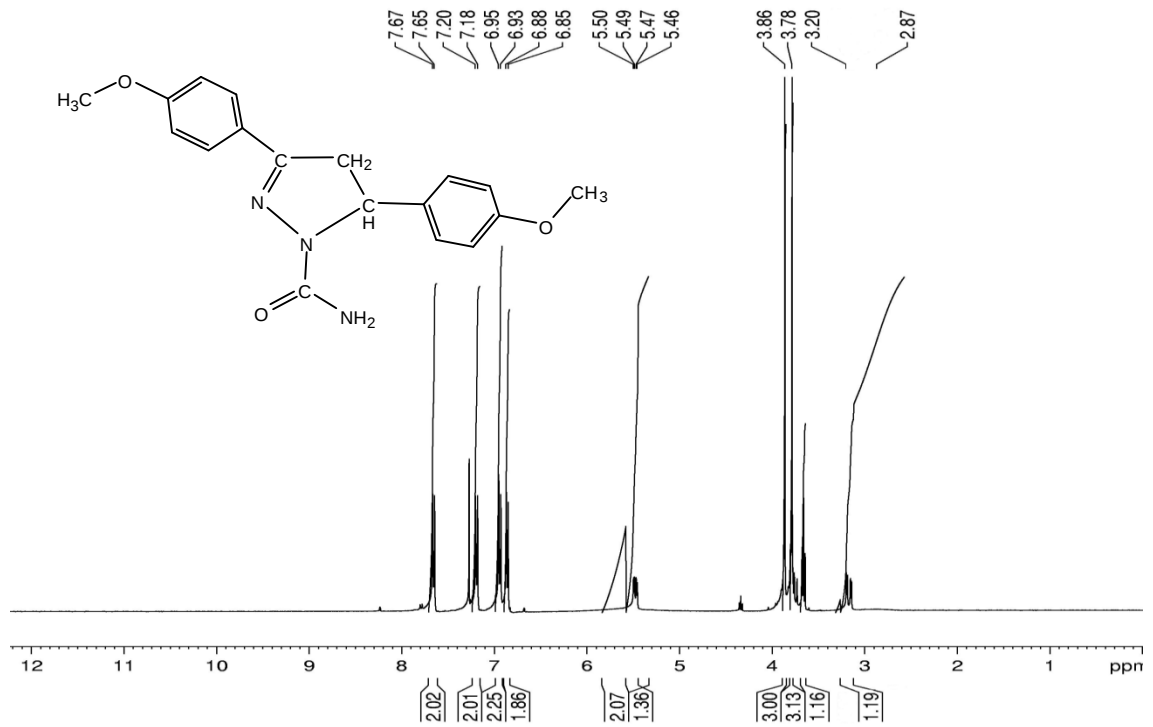
Şekil 3.29. **NA10** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.30’ de görülen **NA10** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.67-6.85 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.50-5.47 ppm’de yer alan pikler –NH- protonlarını, 5.46, 3.20 ve 2.87 ppm’ de yer alan pikler –CH₂-CH protonlarını ve 3.86-3.78 ppm’ deki pikler -OCH₃ protonlarını temsil etmektedir.

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

Kimyasal kayma (δ :ppm): 5.50-5.47 5.46, 3.20 , 2.87 3.86-3.78 7.67-6.85

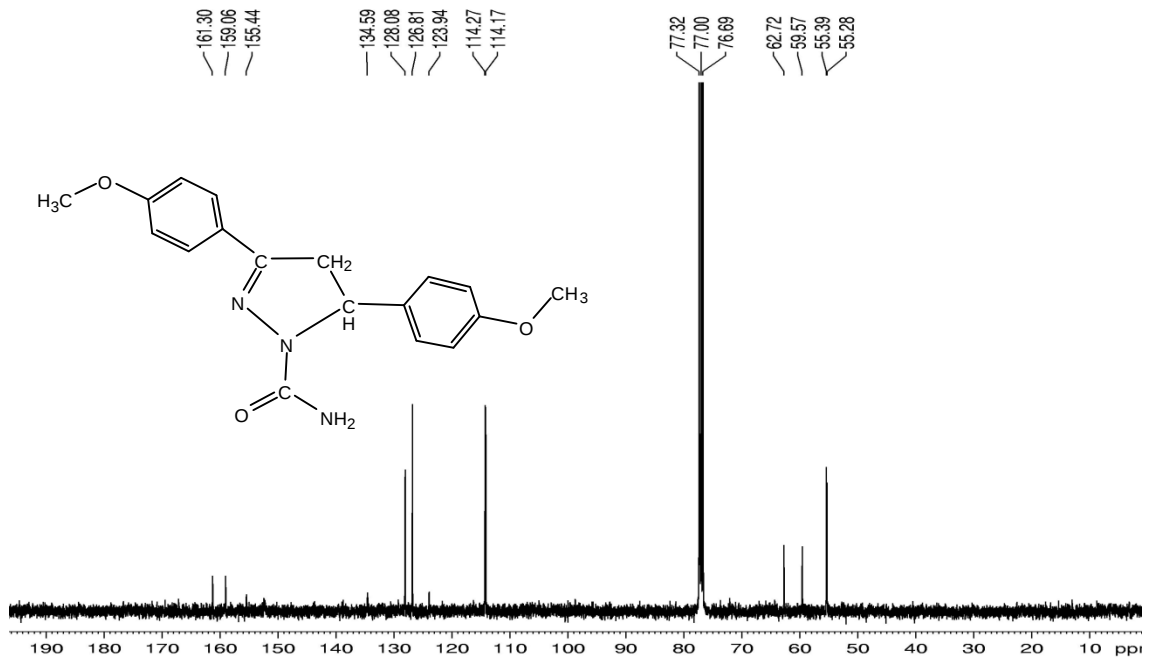
İntegrasyon(proton sayısı): 2 3 6 8



Şekil 3.30. **NA10** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.31’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 134.59-114.17 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 161.30 ve 159.06 ppm’ de görülen pikler sırayla

karbazit grubuna ait C=O ve C=N karbonlarını, 62.72-55.28 ppm arasındaki pikler ise CH₃-O- karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 3.31. **NA10** bileşiği için ¹³C-NMR spektrumu.

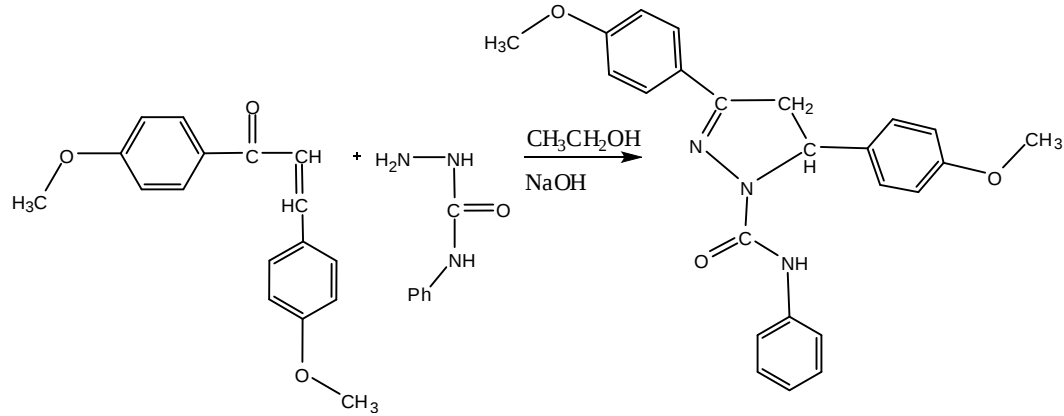
Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen **NA10** bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit olarak adlandırıldı.

3.8.3. (mBAF) Bileşiğinin 4-Fenilsemikarbazit ile Reaksiyonu

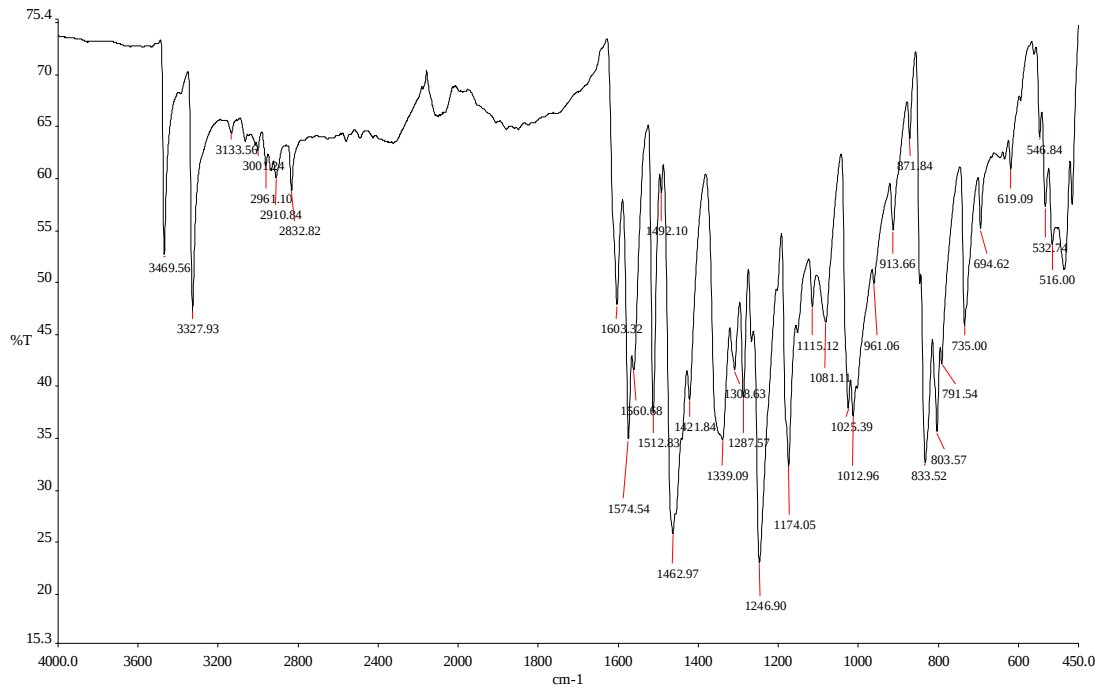
(**mBAF**) bileşiği ile 4-fenilsemikarbazit reaksiyon şartlarını belirlemek için bir seri deneyler yapıldı. Bunun sonucunda reaksiyon şartlarının aşağıdaki şekilde olduğu belirlenmiştir.

Stokiyometrik oranlarda tartılan (**mBAF**) bileşiği, 4-fenilsemikarbazit ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların

giderilmesi için sikloheksanla yıkanan ürün benzende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P₂O₅ üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirilen bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü C₂₄H₂₃N₃O₃ olarak belirlendi. (E.N: max.400 °C, M.A. 401 g/mol).



NA11 bileşiğinin Şekil 3.32’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3469.56 cm⁻¹ ‘de yer alan pik -NH- grubuna ait titreşimleri, 3327.93-3001.24 cm⁻¹ arasında yer alan pikler moleküldeki aromatik C-H titreşimlerini, 2961.10-2832.82 cm⁻¹ ‘deki pikler alifatik -CH gruplarını, 1603.32 cm⁻¹’ de yer alan pik C=O titreşimlerini, 1574.54-1462.97 cm⁻¹’de yer alan pikler yapıdaki fenil gruplarını ait C=C ve aromatik C=N titreşimlerini titreşimlerini temsil etmektedir.



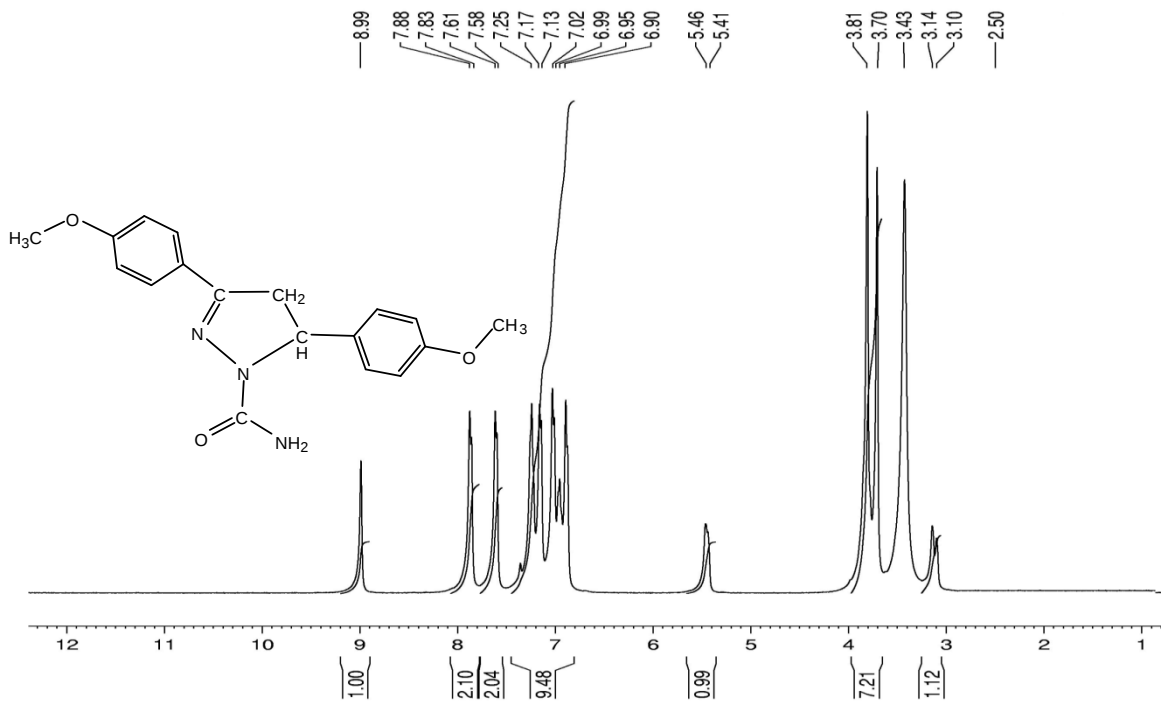
Şekil 3.32. **NA11** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.33’ de görülen **NA11** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.88-6.90 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 5.46-5.41 ve 3.14-3.10 ppm’ deki pikler $-\text{CH}-$ ve $-\text{CH}_2-$ grubunun bir protonunu, 3.81-3.43 ppm arasındaki pikler $\text{CH}_3\text{O}-$ ve $-\text{CH}_2-$ ‘nin protonlarını, 8.99 ppm’ de yer alan pik ise yapıdaki $-\text{NH}-$ protonunu temsil etmektedir.

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

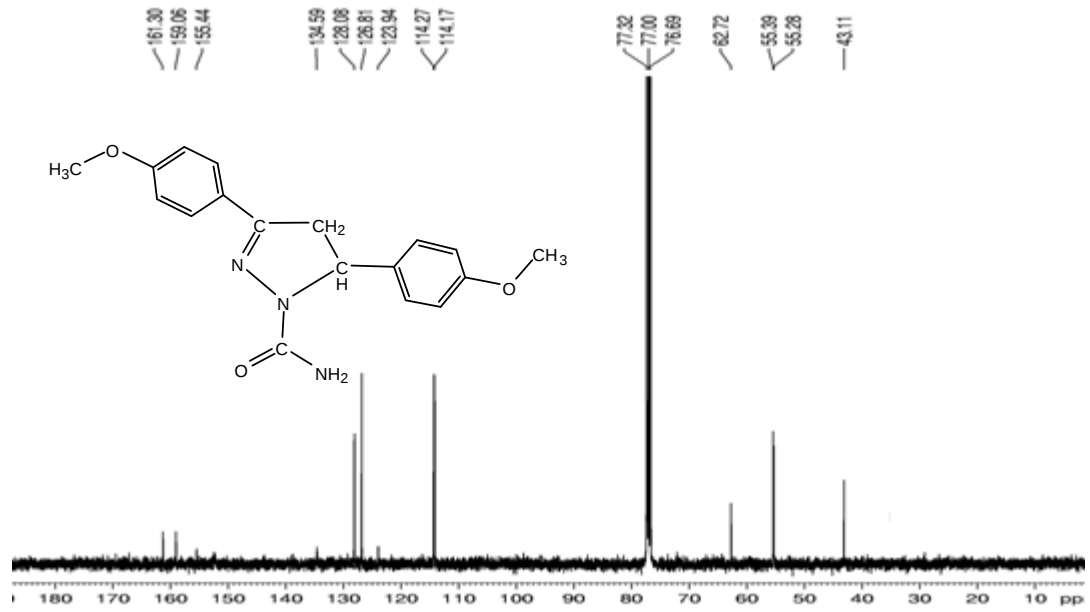
Kimyasal kayma (δ :ppm): 3.81-3.43 5.46-5.41 8.99 7.88-6.90

İntegrasyon(proton sayısı): 6 3 1 13



Şekil 3.33. **NA11** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.34’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 114.17-155.44 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 161.30 ppm’ deki pik $-\text{C}=\text{O}$ karbonunu, 159.06 ppm’ deki pik $-\text{C}=\text{N}$ karbonunu, 62.72 ve 43.11 ppm’ deki pikler $-\text{CH}_2-\text{CH}$ karbonlarını ve 55.39-55.28 ppm’ de yer alan pikler ise $-\text{OCH}_3$ karbonlarını temsil ettiği düşünülmektedir.



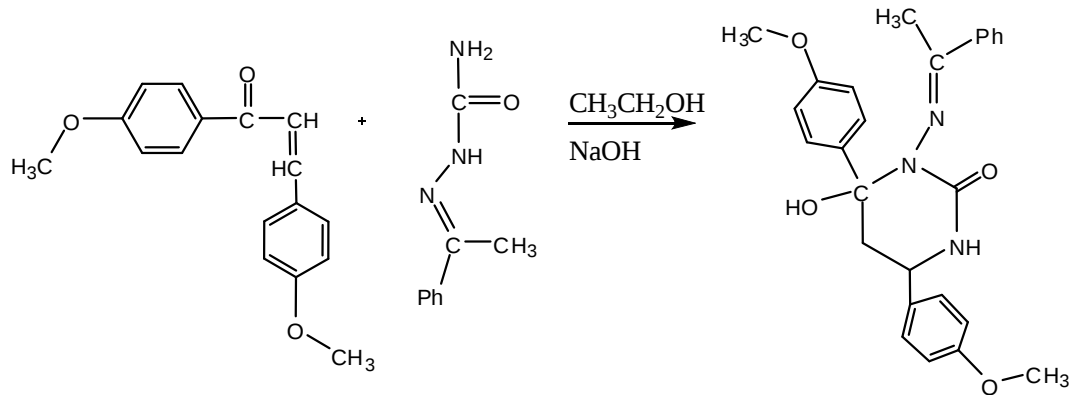
Şekil 3.34. **NA11** bileşiği için ^{13}C -NMR spektrumu.

Yapılan bu analizler sonrasında literatüre göre yeni bir bileşik olduğu belirlenen (**NA11**) bileşiği IUPAC adlandırma sistemine göre 3,5-bis(4-metoksifenil)-N-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit olarak adlandırıldı.

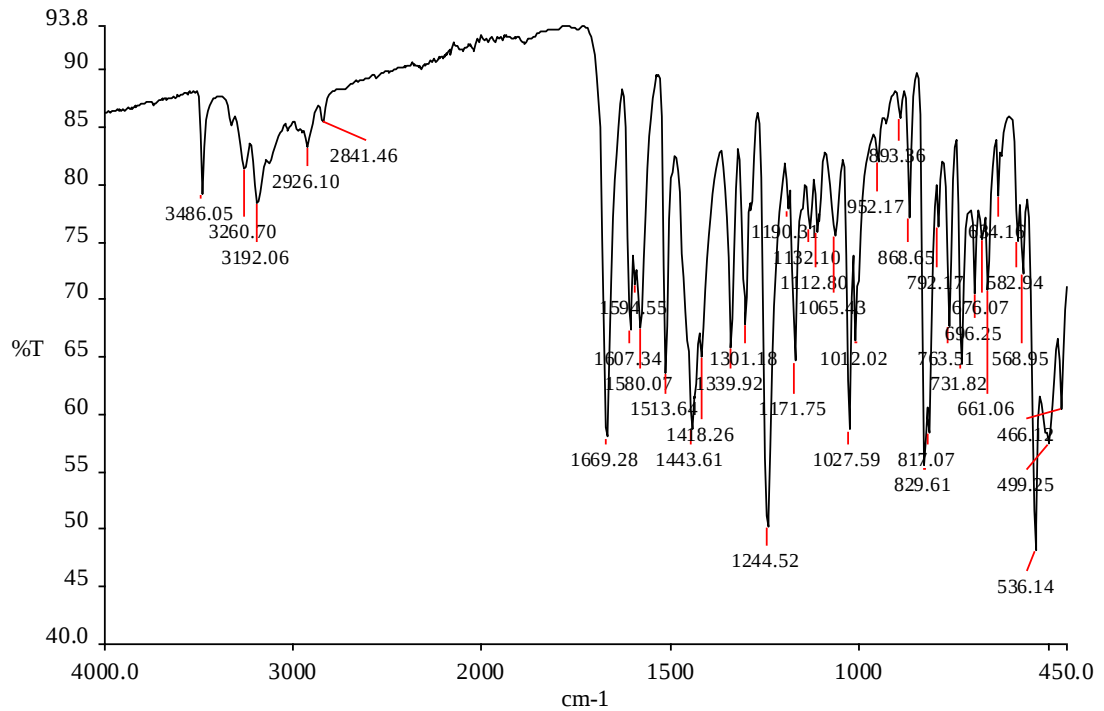
3.8.4. (mBAF) Bileşiğinin semikarbazon ile Reaksiyonu

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

Stokiyometrik oranlarda tartılan (**mBAF**) bileşiği, semikarbazon ve NaOH 100 ml'lik bir reaksiyon balonunda etil alkolde karıştırıldı. Magnetik bir karıştırıcı üzerinde geri soğutucu sisteme takılarak; 5 saat süre ile ısıtıldı. Yeni ürünün varlığı TLC kullanılarak reaksiyon ortamından alınan örnek ile kontrol edildi ve reaksiyon sonrasında reaksiyon balonuna ortamı nötralleştirmek amacıyla yeterli miktarda buz atıldı. Bir gün bekletildikten sonra çöken katı süzülerek alındı ve safsızlıkların giderilmesi için siklohekzanla yıkanan ürün toluende kristallendirilerek; vakum desikatöründe P_2O_5 üzerinde kurutulduktan sonra yapısal karakterizasyon için analizleri gerçekleştirildi. Bileşiğin elementel analiz sonuçlarına göre kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ olarak belirlendi. (E.N: 201.7 $^\circ\text{C}$, M.A. 445 g/mol).



NA12 bileşiğinin Şekil 3.35’ de görülen FT-IR spektrumunun incelendiğinde 3486.05 cm⁻¹’de yer alan pik –NH- titreşimlerini, 3260.70 ve 2926.10 cm⁻¹ aralığında yer alan yayvan pik-OH grubunun titreşimlerini, 3260.70-3192.06 cm⁻¹ ‘deki pikler aromatik CH titreşimlerini, 2926.10 ve 2841.46 cm⁻¹’deki pikler alifatik CH titreşimlerini, 1607.34 ve 1669.28 cm⁻¹’deki pik C=O ve C=N titreşimlerini, 1513.64-144.61 cm⁻¹ arasındaki pikler ise aromatik C≡C ve C≡N titreşimlerini temsil ettiği düşünülmektedir.



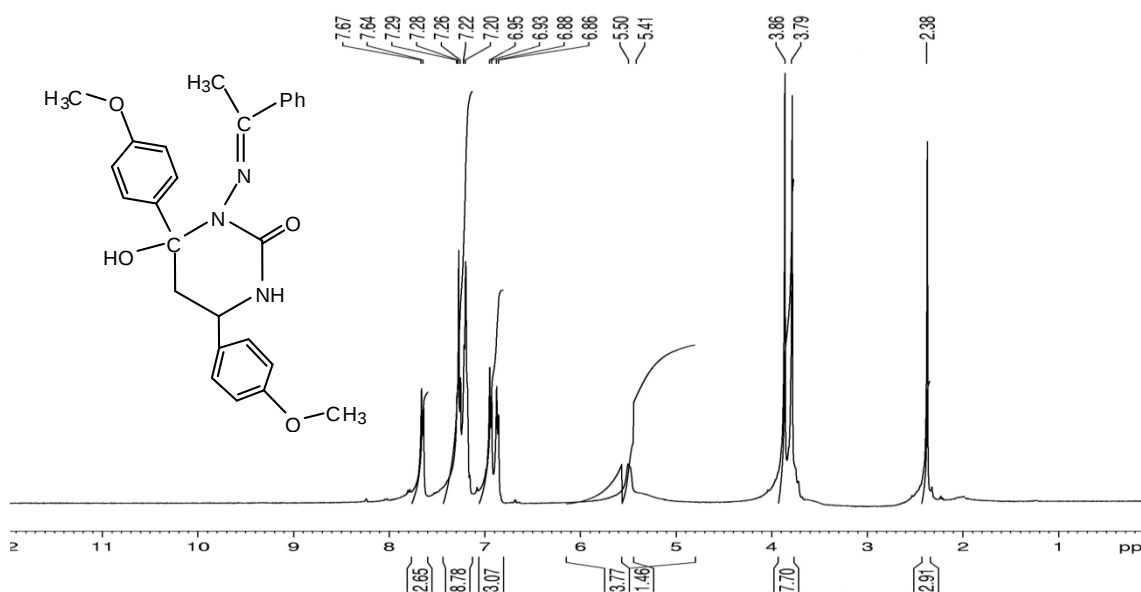
Şekil 3.35. **NA12** bileşiği için FT-IR spektrumu.

Şekil 3.36’ de görülen **NA12** bileşiği 400 MHz’ lik ^1H -NMR spektrumu CDCl_3 ‘ te çözülerek alınmıştır. Bu spektrumu göre 7.64-6.86 ppm arasında yer alan pikler yapıdaki aromatik halka protonlarını, 7.67 ppm’ deki pik –OH grubunun protonunu, 5.50 ppm’ deki pikler –CH₂ protonların, 5.41 ppm’ deki pik –NH protonunu, 3.86-3.79 ppm’ de yer alan pikler –OCH₃ protonlarını, 2.38 ppm’ de yer alna pik ise –CH₃ protonlarını temsil etmektedir.

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

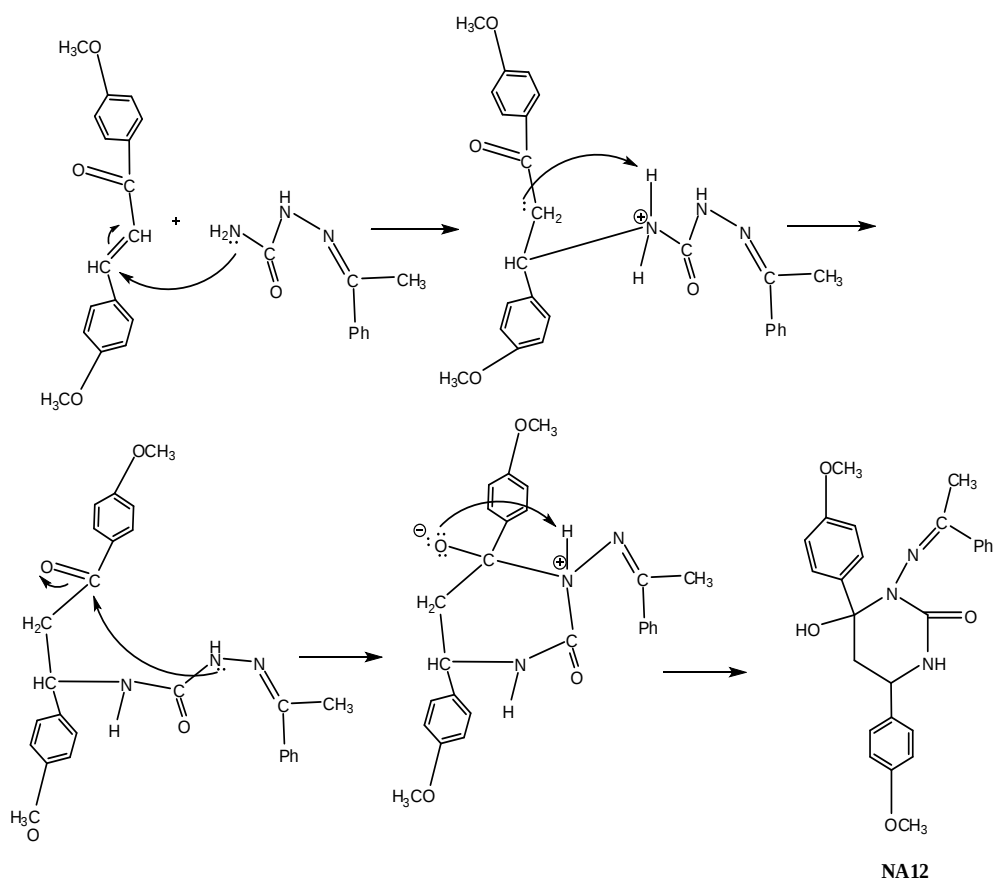
Kimyasal kayma (δ :ppm): 2.38 3.86-3.79 5.41 5.50 7.67 7.64-6.86

İntegrasyon(proton sayısı): 3 6 1 2 1 13



Şekil 3.36. **NA12** bileşiği için ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 3.37’ deki 400 MHz’ lik ^{13}C -NMR spektrumuna göre 137.88-114.13 ppm arasında yer alan pikler aromatik karbonları, 158.96 ve 161.14 ppm’ de görülen pikler C=N ve C=O karbonlarını, 59.53-43.13 ppm’ deki piklerin –CH₂-CH karbonlarını, 55.41-55.31 ppm’ deki pikler –OCH₃ karbonlarını, 26.91 ppm’deki pik –C-N karbonunu, 21.46 ppm’ deki pik ise –CH₃ karbonunu temsil ettiği düşünülmektedir.



IV. BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (NA1)

0,1 g (**3**) bileşiği ile 0,02 g semikarbazit benzende çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 2 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine sikloheksan ilave edilerek 1 gün soğukta karışmaya bırakılır. Açık sarı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek asetik asitte kristallendirilir.

Ürün 0,096 g, Verim %80, E.N: 219.1⁰C

Molekül formülü: C₂₄H₁₅N₇O₆ (497 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	57.95	3.02	19.32
Bulunan	:	57.66	3.41	19.74

FT-IR (cm⁻¹) : 3668.12 (N-H), 3067.22,2972.37,2901.89 (Aromatik, C-H),
1705.01 (C=O), 1596-1339 (C[≡]C C[≡]N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.28-8.31 (m, 16H, aromatik),

9.19 (s, 1H, -NH-), 14.08 (s, 1H, -NH-).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 114.49-142.76 (m, 24C, aromatik),

158.50-154.14 ($-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), 189.34 ($-\text{C}=\text{O}-\text{Ph}$).

4.2. 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiyon (NA2)

0,1 g (**3**) bileşiği ile 0,02 g tiyosemi karbazit benzende çözülür, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 4 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine eter ilave edilerek 1 gün soğukta karışmaya bırakılır. Daha sonra petroleteri ilave edilerek turuncu maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek toluende kristallendirilir.

Ürün 0,083 g, Verim %70, E.N: 187.9⁰C

Molekül formülü: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_5\text{S}$ (513 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
-----------	---	----------	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	56.14	2.92	19.1	6.24
------------	---	-------	------	------	------

Bulunan	:	56.23	2.79	18.85	6.66
---------	---	-------	------	-------	------

FT-IR (cm^{-1}) : 3663 (N-H), 3071.72 2902 (Aromatik, C-H),

1703.79 (C=O), 1608.63 (C=S), 1534.31 (C=N).

^1H -NMR (δ = ppm) : 7.29-8.66 (m, 13H, aromatik),

9.08 (s, 1H, -NH-), 5.78 (s, 1H, -NH-).

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 193.57 ($-\text{C}=\text{O}$), 147.86-120.98 (m, 18C, aromatik),

158,63 (C=S), 153.69 (C=N).

4.3. 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl] karbonil]-N-fenil hidrazin karboksi amit (NA3)

0,1 g (3) bileşiği ile 0,032 g 4-fenilsemikarbazit benzende çözülür, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine eter ilave edilerek 1 gün soğukta karışmaya bırakılır. Daha sonra petroleteri ilave edilerek sarı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek asetik asitte kristallendirilir.

Ürün 0,07 g, Verim %56, E.N: 163.8°C

Molekül formülü: C₃₀H₂₁N₇O₇ (591 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
-----------	---	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	52.41	3.78	14.44
------------	---	-------	------	-------

Bulunan	:	52.12	3.41	14.29
---------	---	-------	------	-------

FT-IR (cm⁻¹) : 3662-3213 (N-H), 2972.71-2901.98 (Aromatik, C-H),
1693.28 (C=O), 1498.17-1342.04 (C[≡]C, C[≡]N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.28-8.30 (m, 18H, aromatik),

8.31 (s, 1H, -NH-), 8.30 (s, 1H, -NH-), 9.19 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 114.49-142.76 (m, 24C, aromatik),

157.54-158.26 (-CO-NH-NH-CO), 189.34 (-CO-Ph).

4.4. 2-[[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1H-pirazol-3-yl] karbonil]-N-fenil hidrazin karbotiyo amit (NA4)

0,1 g (3) bileşiği ile 0,036 g 4-feniltiyosemikarbazit benzende çözülür, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 4 saat sonra benzen döner buharlaştırıcıdan atılır. Üzerine eter ilave edilerek 1 gün soğukta karışmaya bırakılır. Daha sonra

petroleteri ilave edilerek sarı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek izopropil alkolde kristallendirilir.

Ürün 0,08 g, Verim %60, E.N: 165.5⁰C

Molekül formülü C₃₀H₂₁N₇S₁O₆ (607 g/mol)

Bileşen % : C H N S

Hesaplanan : 59.31 3.46 16.14 5.27

Bulunan : 59.56 3.22 16.28 5.20

FT-IR (cm⁻¹) : 3671.91 (N-H), 2972,41-2901,78 (Aromatik, C-H),
1609.30 (Ph-C=O), 1537,89 (C=S), 1497,36-1344,12
(C≡C, C≡N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 9,06-7,24 (m, 18H, aromatik),

9.30 (s, 1H, -NH-), 5.11 (d, 2H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 120.95-145.02 (m, 24C, aromatik),

158.83-153.59 (-CO-NH-NH-CS), 193.59 (-CO-Ph).

4.5. 3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotiyo amit (**NA5**)

1.14 g (**BAF**) bileşiği ile 0,5 g tiyosemikarbazit ve 0.22 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve toluende kristallendirilir.

Ürün 0,92 g, Verim %49.46, E.N: 233.3⁰C

Molekül formülü: C₁₆H₁₅N₃S₁ (281 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
Hesaplanan	:	68.33	5.34	14.95	11.39
Bulunan	:	68.53	5.38	14.61	11.72
FT-IR (cm ⁻¹)	:	3415.7 (N-H), 3263.3-3014.5 (Aromatik, C-H), 1581.5 (C=S).			

¹H-NMR (δ = ppm) : 6.03 (-CH₂), 7.65-7.25 (m, 10H, aromatik),

6.22 (s, 1H, -NH-), 6.06 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) :43.16 (-CH₂), 141.81-125.30 (m, 12C, aromatik),

176.49 -156.19 (-C=N-NH-CS).

4.6. 3,5-difenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA6**)

0.91 g (**BAF**) bileşiği ile 0.5 g semikarbazit ve 0.36 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve toluende kristallendirilir.

Ürün 1.059 g, Verim %60, E.N:192.7⁰C

Molekül formülü: C₁₆H₁₅N₃O₁₅ (265 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	72.45	5.66	15.85
Bulunan	:	72.85	5.58	14.76
FT-IR (cm ⁻¹)	:	3496.7 (N-H), 3276.8-3138.0 (Aromatik, C-H), 1679.9 (C=O), 1652.9-1406.0 (C≡C C≡N).		

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 7.61-7.22 (m, 10H, aromatik),

5.56 (s, 1H, - NH-), 5.48 (s, 1H, - NH-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 142.56-125.45 (m, 12C, aromatik),

151.96 (C=N), 59.98-43.08 ppm ($-\text{CH}_2\text{-CH-}$).

4.7. N,3,5-trifenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (**NA7**)

0.69 g (**BAF**) bileşiği ile 0.5 g 4-fenilsemikarbazit ve 0.13 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 3.5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve metanolde kristallendirilir.

Ürün 0,6 g, Verim %45.46, E.N: 168.7⁰C

Molekül formülü: $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_5$ (545,54 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
-----------	---	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	77.42	5.57	12.32
------------	---	-------	------	-------

Bulunan	:	77.75	5.13	12.71
---------	---	-------	------	-------

FT-IR (cm^{-1}) : 3486.72 (N-H), 3371.17-2923.72 (Aromatik, C-H),

1681.50 (C=O), 1591.90 , 1533-1400 ($\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{C}\equiv\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ (δ = ppm) : 3.29-3.23 ($-\text{CH}_2-$), 8.17-7.05 (m, 15H, aromatik),

7.04 (s, 1H, - NH-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ = ppm) : 142.46-118.94 (m, 24C, aromatik), 60.39,

43.03 ($\text{CH}_2\text{-CH}$), 151.87 (C=O), 151.53 (C=N).

4.8. 4,6-difenil-6-hidroksi-1-[[[(1Z)-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1H) on (NA8)

0.6 g (**BAF**) bileşiği ile 0.5 g (1E)-1-fenilatan-1-one semikarbazon ve 0.12 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve toluende kristallendirilir.

Ürün 0,79 g, Verim %60, E.N: 134.6⁰C

Molekül formülü: C₂₄H₂₃N₃O₂ (385 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
-----------	---	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	74.80	5.97	10.91
------------	---	-------	------	-------

Bulunan	:	74.57	5.43	10.94
---------	---	-------	------	-------

FT-IR (cm⁻¹) : 3478.16 (N-H), 3260.50 (Aromatik, C-H), 3190.27 (-OH)

1673.73 (C=O), 1346.35-1203.74 , 1581.18 (C[≡]C, C[≡]N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 7.16-8.15 (m, 15H, aromatik),

11.47 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 157.68-125.30 (m, 15 C, aromatik),

197.95, 160.40, 60.96-60.06 (CH₃-C=N-N-C=O).

4.9. 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbotiyo amit (NA9)

1.22 g (**mBAF**) bileşiği ile 0.5 g tiyosemikarbazit ve 0.12 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek açık sarı maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve toluende kristallendirilir.

Ürün 0,65 g, Verim %33.50, E.N: 165.2⁰C

Molekül formülü: C₁₈H₁₉N₃S₁ (341 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>S</u>
-----------	---	----------	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	63.3	5.57	12.32	9.38
------------	---	------	------	-------	------

Bulunan	:	63.85	5.15	12.48	9.26
---------	---	-------	------	-------	------

FT-IR (cm⁻¹) : 3473.6 (N-H), 3328.9-3066.6 (Aromatik, C-H),

1602.7 (C=S), 1467.7-1245.9 (C[≡]C, C[≡]N).

¹H-NMR (δ = ppm) : 6.85-7.70 (m, 8H, aromatik),

9.03 (s, 1H, -NH-), 9.62 (s, 1H, -NH-).

¹³C-NMR (δ= ppm) : 114.21155.96 (m, 12C, aromatik),

176.17 (C=S), 161.92 (C=N).

4.10. 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (NA10)

0.91g (**mBAF**) bileşiği ile 0.5 g semikarbazit ve 0.35 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve bütanolde kristallendirilir.

Ürün 1.056 g, Verim %60, E.N: 200.9⁰C

Molekül formülü: C₁₈H₁₉N₃O₃ (325 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
-----------	---	----------	----------	----------

Hesaplanan	:	66.46	5.85	12.92
------------	---	-------	------	-------

Bulunan	:	66.07	5.52	12.28
---------	---	-------	------	-------

FT-IR (cm^{-1}) : 3588.29-3487.02 (N-H), 3262.77-3195.82 (Aromatik, C-H),
1340.34-1244.10 ($\text{CH}_3\text{-O-Ph}$), 1672.85 (C=O), 2971.80-2925.76
(alifatik C- H).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 3.78-3.86 ($-\text{OCH}_3$), 7.67-6.85 (m, 8H, aromatik),
5.50 (s, 1H, $-\text{NH-}$), 5.47 (s, 1H, $-\text{NH-}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 62.72-55.28 ($-\text{OCH}_3$), 134.59-114.17 (m, 18C, aromatik),
161.30-159.06 ($-\text{CO-NH-NH-CO}$).

4.11. 3,5-bis(4-metoksifenil)-N-fenil-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karboksi amit (NA11)

0.89 g (**mBAF**) bileşiği ile 0.5 g 4-fenilsemikarbazit ve 0.13 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve benzende kristallendirilir.

Ürün 0,62 g, Verim %41, E.N: max. 400°C

Molekül formülü: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$ (401 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	71.82	5.74	10.47
Bulunan	:	71.50	5.68	10.15

FT-IR (cm^{-1}) : 3327.93-3001.24 (Aromatik, C-H),
1603.32 (C=O), 1574.54-1462.97 ($\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{C}\equiv\text{N}$).

$^1\text{H-NMR}$ ($\delta = \text{ppm}$) : 7.01-8.46 (m, 13H, aromatik), 3.81 ($\text{CH}_3\text{O-}$)

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 114.17-155.44 (m, 18C, aromatik C),

161.30-159.06 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$).

4.12. 4,6-dimetoksifenil-6-hidroksi-1-[[$(1Z)$ -1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1H) on (NA12)

0.89 g (**mBAF**) bileşiği ile 0.5 g (1E)-1-feniletan-1-one semikarbazon ve 0.13 g NaOH etanolde çözülerek 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda karıştırılarak ısıtılır. 5 saat sonra reaksiyon ortamına buz ilave edilerek beyaz maddenin çökmesi sağlanır. Çöken ürün süzülerek sikloheksanla yıkanır ve benzende kristallendirilir.

Ürün 0,43 g, Verim %70, E.N: 201.7 $^{\circ}\text{C}$

Molekül formülü: $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ (445 g/mol)

Bileşen %	:	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
Hesaplanan	:	70.11	6.07	9.44
Bulunan	:	70.41	6.37	9.21

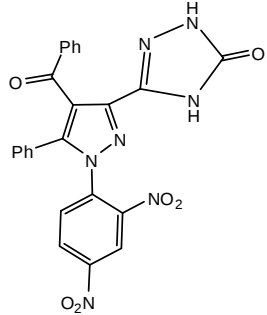
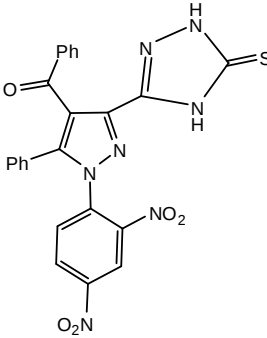
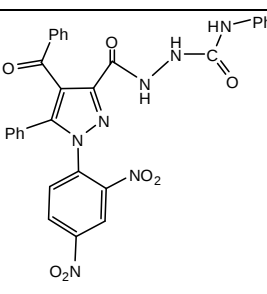
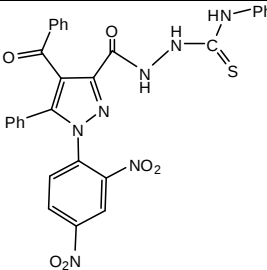
FT-IR (cm^{-1}) : 3260.70-3192.06 (Aromatik, C-H), 3260.70 , 2926.10 (-OH),

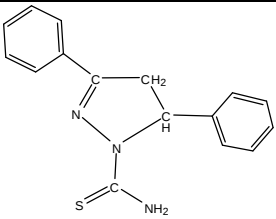
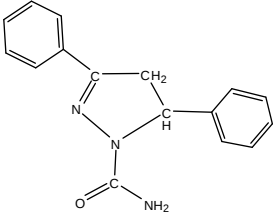
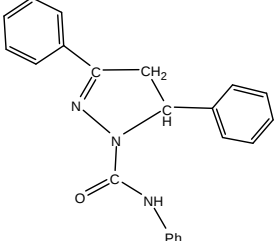
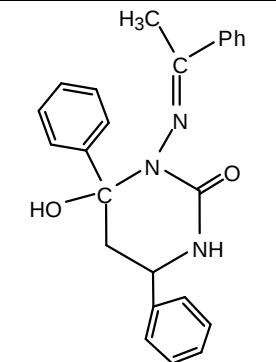
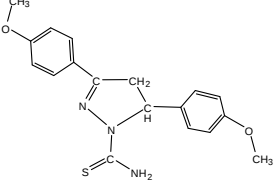
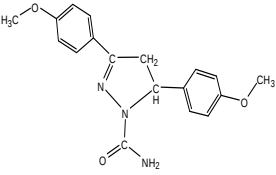
1669.28 (C=O), 1513.64-144.61 ($\text{C}\equiv\text{C}$ $\text{C}\equiv\text{N}$).

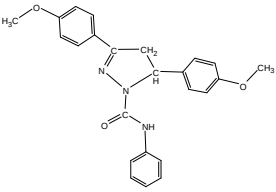
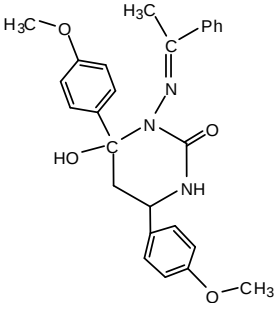
^1H -NMR (δ = ppm) : 7.64-6.86 (m, 13H, aromatik), 7.67 (-OH), 5.41 (-NH-),

^{13}C -NMR (δ = ppm) : 137.88-114.13 (m, 18C, aromatik C), 158.96 (C=N), 161.14 (C=O).

4.13. Elde Edilen Bileşiklerin Bazı Özellikleri

<u>Bileşik ve</u> <u>Kapalı For.</u>	<u>Açık</u> <u>Formülü</u>	<u>MA</u> <u>(g/mol)</u>	<u>Verim</u> <u>%</u>	<u>Renk</u>	<u>Krist.</u> <u>Vasıtası</u>	<u>Erime</u> <u>N.</u> <u>(°C)</u>
NA1 C₂₄H₁₅N₇O₆		497	80	Açık sarı	Asetik asit	219.1
NA2 C₂₄H₁₅N₇O₅S		513	70	Turuncu	Toluen	187.9
NA3 C₃₀H₂₁N₇O₇		591	56	Sarı	Asetik asait	163.8
NA4 C₃₀H₂₁N₇S₁O₆		607	60	Sarı	İzopropil alkol	165.5

NA5 $C_{16}H_{15}N_3S_1$		281	49.46	Beyaz	Toluen	233.3
NA6 $C_{16}H_{15}N_3O_{15}$		265	60	Beyaz	Toluen	192.7
NA7 $C_{31}H_{23}N_5O_5$		545.54	45.46	Beyaz	Metanol	168.7
NA8 $C_{24}H_{23}N_3O_2$		385	60	Beyaz	Toluen	134.6
NA9 $C_{18}H_{19}N_3S_1$		341	33.50	Açık sarı	Toluen	165.2
NA10 $C_{18}H_{19}N_3O_3$		325	60	Beyaz	Bütanol	200.9

<u>NA11</u> $C_{24}H_{23}N_3O_3$		401	41	Beyaz	Benzen	Max. 400
<u>NA12</u> $C_{26}H_{27}N_3O_4$		445	70	Beyaz	Benzen	201.7

V. BÖLÜM

TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

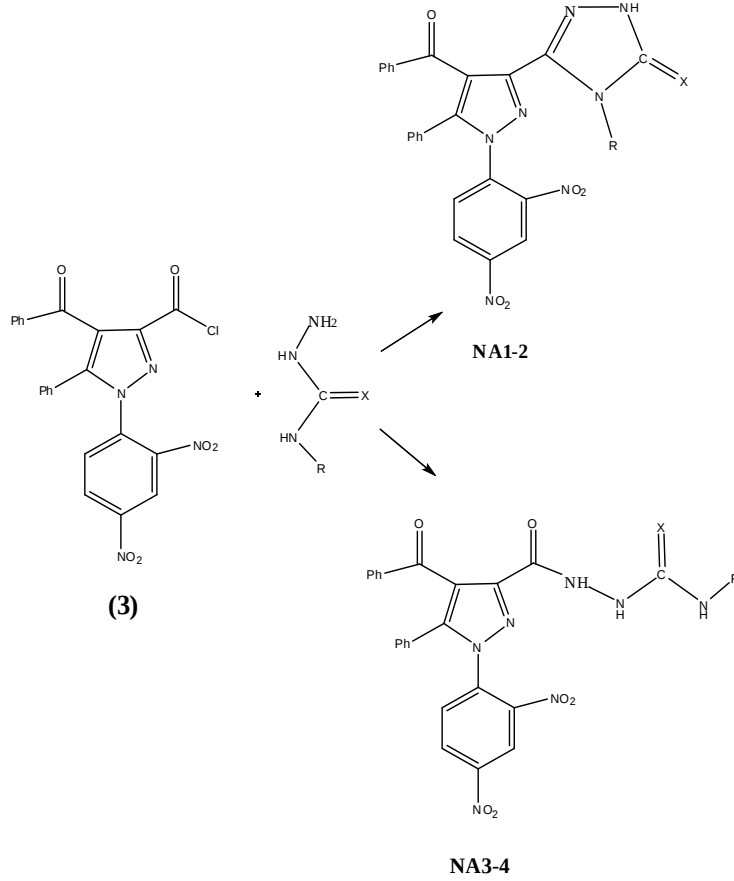
Çalışmalarımızın giriş kısmında heterohalkalı aktif bir bileşik olan **(1)**'in çeşitli reaktiflerle reaksiyonları ve bu reaksiyonlar neticesi meydana gelen bileşiklerden kısaca bahsedilmişti. Yapılan literatür çalışmaları neticesinde, bu bileşiklerden bir kısmının ileri kademe reaksiyonları yapılmadığı anlaşılmıştır. Bu yüksek lisans çalışması, bir preperatif organik kimya çalışması olup; pirazol karboksilli asit türevlerinin hidrazitlerle reaksiyonları, incelenmiştir. Bu çalışmada yapısı, Elementel Analizleri, 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 ve bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullandığımız benzaletofenon ve p,p'dimetoksi benzaletofenon bileşiklerinin ileri kademe reaksiyonları literatür bilgilerine uygun şekilde sentez edilmiştir.

Çalışmalarımızda sentezlerini gerçekleştirdiğimiz bileşikler reaksiyon yolu ve sentezlenen bileşikler yönünden tamamen yeni olan karboksi amit türevleri sentezlenmiştir.

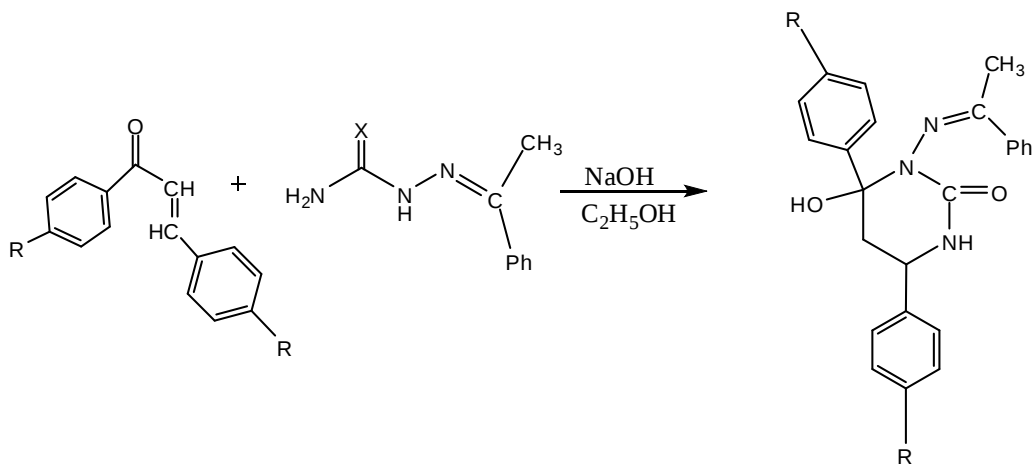
Çalışmamızda önce; deneysel çalışmalar kısmında verildiği gibi literatürdekine benzer şekilde, ilk başlangıç bileşiklerimiz olan **(3)**, benzaletofenon ve p,p'dimetoksi benzaletofenon bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin karbazitlerle reaksiyonlarında semikarbazit, tiyosemikarbazit, 4-fenilsemikarbazit, ve (1E)-1-feniletan-1-one semikarbazon bileşikleri kullanılmış ve **(NA1)**, **(NA2)**, **(NA3)**,

(NA4), (NA5), (NA6), (NA7), (NA8), (NA9), (NA10), (NA11), (NA12) bileşikleri sentezlenmiştir.

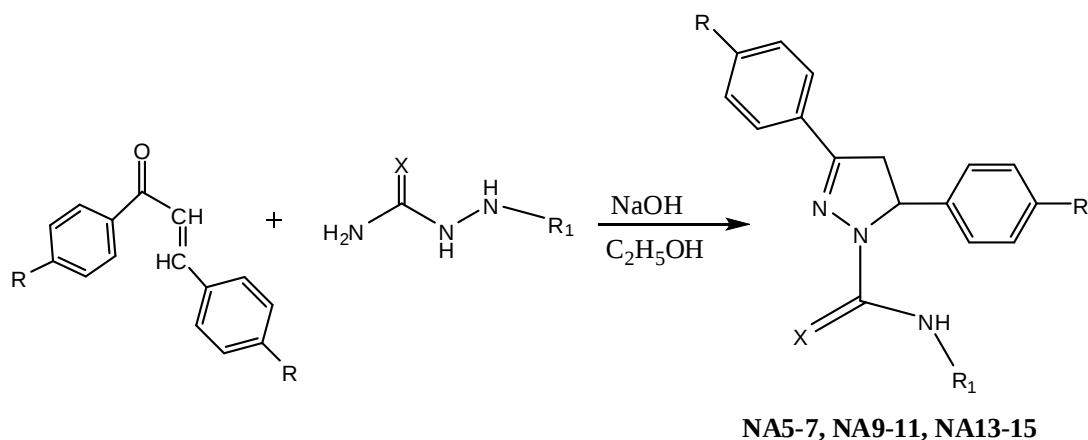
Reaksiyonlarımızın genel şeması aşağıdaki gibidir.



	<i>R</i>	<i>X</i>
NA1	-H	O
NA2	-H	S
NA3	-Ph	O
NA4	-Ph	S



	NA8	NA12
R	H	OCH3



	NA5	NA6	NA7	NA9	NA10	NA11
R	H	H	H	OCH3	OCH3	OCH3
X	S	O	O	S	O	O
R1	H	H	Ph	H	H	Ph

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 ¹³C-NMR spektrum yorumları, erime noktası, TLC metodu ve tek karistal ile doğrulanmıştır.

Çalışmalar sonucunda istediğimiz amaca ulaşarak pirazol kimyasına yeni bileşikler sentezlenerek katılmıştır. Bu bileşikler tezin bulgular kısmında, Elementel Analiz sonuçlarıyla birlikte verilmiştir. Bunlar sırasıyla; 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (**NA1**), 5-[4-Benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-tiyon (**NA2**), 2-{[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl] karbonil}-N-fenil hidrazin karboksi amit (**NA3**), 2-{[4-benzoil-5-fenil-1-(2,4-dinitrofenil)-1*H*-pirazol-3-yl] karbonil}-N-fenil hidrazin karbotiyo amit (**NA4**), 3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karbotiyo amit (**NA5**), 3,5-difenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karboksi amit (**NA6**), N,3,5-trifenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karboksi amit (**NA7**), 4,6-difenil-6-hidroksi-1-[[1*Z*]-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1*H*) on (**NA8**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karbotiyo amit (**NA9**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-

4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karboksi amit (**NA10**), 3,5-bis(4-metoksifenil)-N-fenil-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-karboksi amit (**NA11**), 4,6-dimetoksifenil-6-hidroksi-1-([(1*Z*)-1-fenil etildien] amino} tetra hidropirimidin-2(1*H*) on (**NA12**) bileşikleridir.

Sentezi gerçekleştirilen bu yeni bileşiklerin çoğu farmakolojik, endüstriyel ve biyolojik açıdan aktif ve önemli bileşiklerdir. İçerdikleri 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 **NA** 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., Akcamur, 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., Oncel, 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(1H)-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[1,8-ef]diazepin-2(1H)-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 *1H*- 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-1-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 Communion**, 13:113-120.
37. Dincer, M., Özdemir, N., Önal, Z. and Korkusuz, E., 2007. 5-[(4-Methylbenzoyl)-4-p-tolyl-1-(1H-tolylethylideneamino)pyrimidin-2(1H)-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 1H-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 1H-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 Dibenzoylacetyl-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 (±)-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(±)- 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 (±)-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., Bassar, 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., Dhar 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-(Arylhydrazono)-3- methyl-1- (3, 5-dinitrobenzoyl)-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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Nazenin AKIN

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 27 Kasım 1987, İstanbul

Medeni Durumu: Bekâr

Tel: +90 352 236 18 05

email: nazeninakin@hotmail.com.tr

Yazışma Adresi: Alparslan Mah. Kızılırmak Cad. Mehdioğlu Sitesi 13A/16

Melikgazi/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2013
Lisans	EÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü	2011
Lise	Özel Anakent Lisesi	2005

YABANCI DİL

İngilizce, Almanca