

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

Yüksek Lisans Tezi

**POTANSİYEL HERBİSİT OLARAK
YENİ 1,2,4-TRİAZİN ve PİRAZİN-2,3-DİKARBONİTRİL
TÜREVİ HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Emine DİLEKOĞLU

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN

Yozgat 2011

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

Yüksek Lisans Tezi

**POTANSİYEL HERBİSİT OLARAK
YENİ 1,2,4-TRİAZİN ve PİRAZİN-2,3-DİKARBONİTRİL
TÜREVİ HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Emine DİLEKOĞLU

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN

**Bu çalışma Bozok Üniversitesi IFE-2011/46 nolu BAP projesi ile
desteklenmiştir.**

Yozgat 2011

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 7011010021 numaralı öğrencisi Emine DİLEKOĞLU'nun hazırladığı "Potansiyel herbisit olarak yeni 1,2,4-triazin ve pirazin-2,3-dikarbonitril türevi heterohalkalı bileşiklerin sentezi" başlıklı ~~DOKTORA~~/YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 19/12/2011 günü saat 13:00'te yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. İrfan Koca



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ramazan COŞKUN



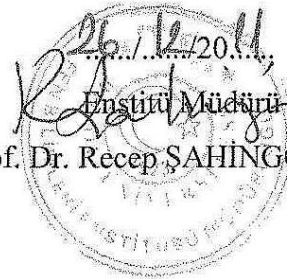
Üye : Yrd. Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN (Danışman)



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 26.../...12/20.11 tarih ve 14. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

26.../...12/20.11
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Recep ŞAHİNGÖZ



POTANSİYEL HERBİSİT OLARAK YENİ 1,2,4-TRİAZİN ve PİRAZİN-2,3-DİKARBONİTRİL TÜREVİ HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Emine DİLEKOĞLU

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2011; Sayfa: 66

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

ÖZET

Bu çalışmada potansiyel herbisit olarak yeni 1,2,4-triazin ve pirazin-2,3-dikarbonitril iskeletine sahip heterosiklik bileşikler sentezlenmiştir. Metot başlangıç maddesi olan bazı furan-2,3-dionların, *S*-metilizotiyosemikarbazit ve diaminomaleonitril ile yeniden halkalaşma reaksiyonuna dayanır. Buna ilave olarak sentezlenen pirazin-2,3-dikarbonitril bileşiklerinin hidrolizi edilerek bu bileşiklerin bazı türevleri elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler moleküler spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Furan-2,3-dion, 1,2,4-triazinler, pirazin-2,3-dikarbonitriller, *S*-metilizotiyosemikarbazit, diaminomaleonitril.

**SYNTHESIS of 1,2,4-TRIAZINE and PYRAZINE-2,3-DICARBONITRILE
DERIVATIVES AS POTENTIAL HERBICIDES**

Emine DİLEKOĞLU

**Bozok University,
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis,**

2011; Page: 66

Thesis Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Ş. Hakan ÜNGÖREN

ABSTRACT

In this study, novel 1,2,4-triazine and pyrazine-2,3-dicarbonitrile derivatives were synthesized as potential herbicides. The method was based on cyclocondensation of furan-2,3-diones with *S*-methylisothiosemicarbazide and diaminomaleonitrile. Moreover, the synthesized pyrazine-2,3-dicarbonitrile derivatives were transformed to its corresponding new derivatives by hydrolyze reactions.

The synthesized new compounds were characterized with molecular spectroscopic methods.

Keywords: Furan-2,3-diones, 1,2,4-triazines, pyrazine-2,3-dicarbonitriles, *S*-methylisothiosemicarbazide, diaminomaleonitrile.

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen tez danıőmanım değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Şevket Hakan ÜNGÖREN'e, teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalıőmalarım sırasında tecrübelerinden yararlandığım ve tez yazımında bana yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. İrfan KOCA ve Arő. Gör. İ. Evren KIBRIZ'a teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarıma IFE-2011/46 proje numarası ile maddi katkı sağlayan Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ	xii

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.	Çalışmalara ait literatür bilgileri	2
1.1	2,3-Furandion Kimyası.....	2
1.1.1.	4-Açıl-5-alkil/aril-2,3-furandionların sentezi	2
1.1.2.	4-Açıl-5-alkil/aril-2,3-furandionların reaksiyonları	3
1.1.2.1.	Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar.....	4
1.1.2.2.	Direkt siklokatılmalar	6
1.1.2.3.	Nükleofillerle olan reaksiyonlar	7
1.1.2.4.	Fotokimyasal Reaksiyonları	11
1.2.	1,2,4-Triazin ve Pirazin-2,3-dikarbonitril Türü Tarım İlaçlarının Biyolojik Önemi	12
1.2.1.	1,2,4-Triazinlerin herbisit olarak önemi.....	12
1.2.2.	2,3-Disiyanopirazinlerin herbisit olarak önemi	13

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	14
2.2.	Deneylerde Faydalanılan Araç ve Cihazlar	14
2.3.	Deneylerde Kullanılan Metotlar	14

3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.	Başlangıç bileşiklerinin sentezi	16
3.1.	Furan-2,3-dionların sentezleri	16
3.2.	Nükleofil olarak <i>S</i> -metilizotiyosemikarbazit bileşiğinin sentezi.....	17
3.3.	<i>S</i> -metilizotiyosemikarbazit ile furan-2,3-dionların (1a-d) reaksiyonları... 17	
3.3.1.	2-[3-(metiltiyoy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-1,3-difenilpropan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2a)	19
3.3.2.	1,3-bis(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyoy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2b)	21
3.3.3.	1,3-bis(4-metilfenil)-2-[3-(metiltiyoy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-yil]propan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2c)	24
3.3.4.	Etil 3-(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyoy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-3-oksopropionat hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2d)	26
3.4.	Diaminomaleonitril ile furan-2,3-dionların (1a-d) reaksiyonları	29
3.4.1.	5-(1-Benzoil-2-okso-2-feniletıl)-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (3a).....	30
3.4.2.	5-[1-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril.etil asetat (3b).....	33
3.4.3.	5-[1-(4-metilbenzoil)-2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (3c)	36
3.4.4.	Etil 2-(5,6-disiyano-3-okso-3,4-dihidropirazin-2-il)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoat (3d).....	39
3.5.	Dihidropirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiklerinin Hidroliz Ürünleri	42
3.5.1.	3a-c Bileşiklerinin hidrolizi; Genel Prosedür	44
3.5.2.	6-Okso-5-(2-okso-2-feniletıl)-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (4a) ..	44
3.5.3.	5-[2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (4b)	46
3.5.4.	5-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (4c).....	49

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1.	1,2,4-triazin Bileşiklerinin Sentezide Genel Prosedür	52
4.1.1.	2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-1,3-difenilpropan -1,3-dion hidroiyodür (2a).....	52
4.1.2.	1,3-bis(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4- triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür (2b).....	53
4.1.3.	1,3-bis(4-metilfenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6- yil]propan-1,3-dion hidroiyodür (2c).....	53
4.1.4.	Etil 3-(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro- 1,2,4-triazin-6-il]-3-oksopropiyonat hidroiyodür (2d).....	53
4.2.	Pirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiklerinin Sentezide Genel Prosedür	54
4.2.1.	5-(1-Benzoil-2-okso-2-feniletıl)-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3- dikarbonitril (3a).....	54
4.2.2.	5-[1-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6- dihidropirazin-2,3-dikarbonitril.Etil asetat (3b).....	54
4.2.3.	5-[1-(4-metilbenzoil)-2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6- dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (3c).....	55
4.2.4.	Etil 2-(5,6-disiyano-3-okso-3,4-dihidropirazin-2-il)-3- (4-metoksifenil)-3-oksopropanoat (3d).....	55
4.3.	Dihidropirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiklerinin Hidrolizi, Genel Prosedür. 55	
4.3.1.	6-Okso-5-(2-okso-2-feniletıl)-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (4a) .56	
4.3.2.	5-[2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3- dikarbonitril (4b).....	56
4.3.3.	5-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (4c).....	56

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Başlangıç bileşikleri olarak kullanılan furan-2,3-dionların literatüre göre sentezi	17
Şekil 3.2. S-metilzotiyosemikarbazit bileşiğinin sentezi	17
Şekil 3.3. S-metilzotiyosemikarbazit ile furan-2,3-dionların reaksiyon ürünleri	18
Şekil 3.4. 2a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	20
Şekil 3.5. 2a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	20
Şekil 3.6. 2a bileşiğinin IR spektrumu	21
Şekil 3.7. 2b bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	22
Şekil 3.8. 2b bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	23
Şekil 3.9. 2b bileşiğinin IR spektrumu	23
Şekil 3.10. 2c bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	24
Şekil 3.11. 2c bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	25
Şekil 3.12. 2c bileşiğinin IR spektrumu	26
Şekil 3.13. 2d bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	27
Şekil 3.14. 2d bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	28
Şekil 3.15. 2d bileşiğinin IR spektrumu	28
Şekil 3.16. Diaminomaleonitril ile furan-2,3-dionların reaksiyon ürünleri	29
Şekil 3.17. 3a bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	31
Şekil 3.18. 3a bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	32
Şekil 3.19. 3a bileşiğinin IR spektrumu	32
Şekil 3.20. 3b bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	34
Şekil 3.21. 3b bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	35
Şekil 3.22. 3b bileşiğinin IR spektrumu	36
Şekil 3.23. 3c bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	37

Şekil 3.24. 3c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	38
Şekil 3.25. 3c bileşiğinin IR spektrumu.....	38
Şekil 3.26. 3d bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	40
Şekil 3.27. 3d bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.28. 3a-c bileşiklerinin hidroliz ürünleri.....	43
Şekil 3.29. 4a bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu.....	45
Şekil 3.30. 4a bileşiğinin IR spektrumu	46
Şekil 3.31. 4b bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu.....	47
Şekil 3.32. 4b bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^{13}C NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.33. 4b bileşiğinin IR spektrumu	48
Şekil 3.34. 4c bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu	49
Şekil 3.35. 4c bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^{13}C NMR spektrumu	51
Şekil 3.36. 4c bileşiğinin IR spektrumu.....	51
Şekil 5.38. 2a-d bileşiklerinin DMSO- d_6 'da gösterdiği tautomerik yapılar.....	58
Şekil 5.39. 3a-d bileşiklerinin DMSO- d_6 'da gösterdiği tautomerik yapılar.....	58
Şekil 5.40. 4a-c bileşiklerinin DMSO- d_6 'da gösterdiği tautomerik yapılar	59

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	2a 'nin elementel analiz sonuçları	19
Tablo 3.2.	2b 'nin elementel analiz sonuçları	22
Tablo 3.3.	2c 'nin elementel analiz sonuçları	24
Tablo 3.4.	2d 'nin elementel analiz sonuçları	26
Tablo 3.5.	3a 'nın elementel analiz sonuçları	30
Tablo 3.6.	3b 'nin elementel analiz sonuçları	33
Tablo 3.7.	3c 'nin elementel analiz sonuçları	36
Tablo 3.8.	3d 'nin elementel analiz sonuçları	39
Tablo 3.9.	4a 'nın elementel analiz sonuçları	44
Tablo 3.10.	4b 'nin elementel analiz sonuçları	46
Tablo 3.11.	4c 'nin elementel analiz sonuçları	49

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Literatürde, vizinal-dion birimi içeren furan bileşiklerinin birçok hetero-halkalı moleküllerin kolay bir şekilde sentezi için başlangıç materyali olarak kullanıldığı görülmektedir. 4-Açıl-5-alkil/aryl-2,3-furandionlar da bu grup başlangıç bileşiklerindedir. 4-Açıl-5-alkil/aryl-2,3-furandionlar ihtiva ettiği vizinal-dion yapısı ile tipik karbonil grubunun reaksiyonlarını verirken, bazı nükleofillerle de tipik Michael katılma reaksiyonları vermektedir. Uygun reaktiflerin seçilmesi durumunda siklokondenizasyon reaksiyonları ile yeni hetero-halkalı bileşikler oluşturmaktadır. Çok çeşitli hetero-halkalı bileşiklerin eldesinde gösterdiği avantajlar nedeniyle yakın zamana kadar bir çok 2,3-furandion bileşiği sentezlenmiştir.

Diğer taraftan herbisit olarak bazı hetero-halkalı bileşiklerin kullanımı günümüzde devam etmekte ve bu konudaki preparatif çalışmalar rapor edilmektedir. Hetero-halkalı pestisitler arasında, 1,2,4-triazin ve 2,3-disiyanopirazin yapılarına sahip tarım ilaçları günümüzde geniş bir kullanıma alanına sahiptir. Bu tür bileşiklerin yeni türevlerinin sentezi mevcut materyaller için alternatifler oluşturabileceği muhtemeldir. Tez çalışmamızda çeşitli 2,3-furandion bileşiklerinden günümüzde pestisit olarak kullanılan 1,2,4-triazin ve 2,3-disiyanopirazin grubu bileşiklerinin yeni türevlerinin sentezi ve bunların karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda 2,3-furandionlardan; 1,2,4-triazin halkasının sentezi için metil hidrazinotiyokarbamat ve 2,3-disiyanopirazin halkasının sentezi için 2,3-diaminomaleonitril (DAMN) kullanılmıştır.

1. Çalışmalara ait literatür bilgileri

Çalışmaya ait literatür bilgisi 2,3-furandion kimyası ve triazin ve pirazin türü tarımsal ilaçların karakteristikleri olarak iki bölümde sunulmaktadır.

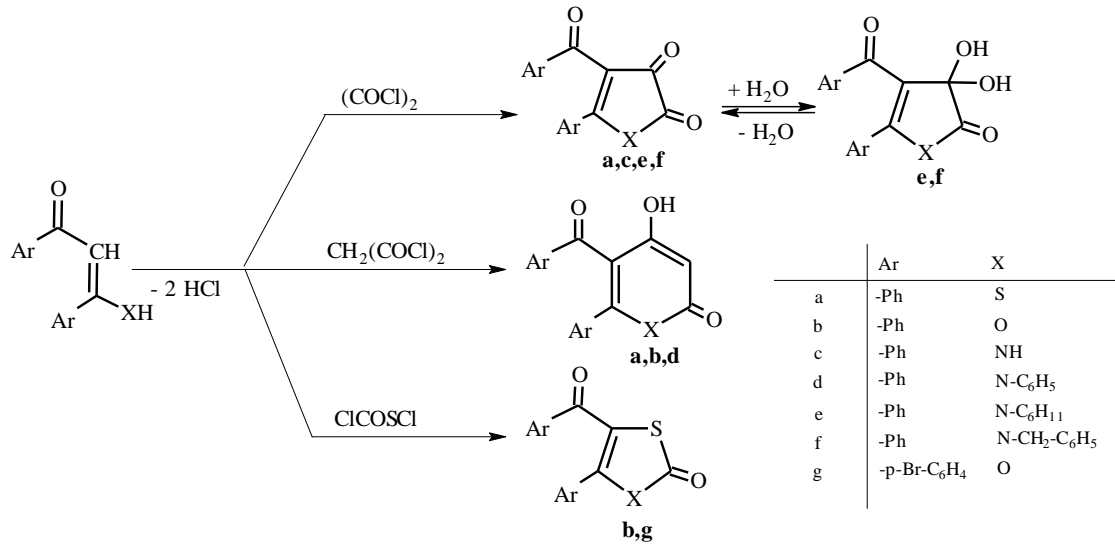
1.1. 2,3-Furandion kimyası

2,3-Furandion bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu hakkında son kırk yıldan beri detaylı araştırmalar yapılmıştır. Bununla birlikte çalıştığımız furandion bileşiklerinin kimyasını ortaya koyan birçok makale halen yayınlanmaktadır. Bir çok heterohalkalı bileşiklerin sentezine imkân tanıyan furan-2,3-dion bileşiklerinin sentezleri ve çeşitli reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

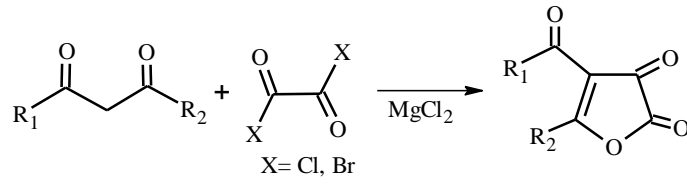
1.1.1. 4-Açıl-5-alkil/aril-2,3-furandionların sentezi

Çalışmalarımızda kullanılan visinal-dion sistemi, E. Ziegler ve çalışma grubu tarafından, 1,3-diketon olan dibenzoilmetandan elde edilmiştir [1,2].

Dibenzoilmetan'ın susuz eterli ortamda okzalil klorürle, oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sarı renkte, heterosiklik bir bileşik olan 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion elde edilir. Elde edilen bileşik, P_2O_5 üzerinde vakumda kararlılık göstermektedir [2,3]. Literatür araştırmalarında, benzer mekanizma ile, dibenzoilmetan ve türevlerinin okzalil klorür ile siklokondenzasyonu sonucunda, beşli heterosiklik sistemler, malonil klorür ile siklokondenzasyonundan da altılı heterosiklik bileşiklerin elde edildiği görülür [2-4]. Lakton halkası içeren diğer bir örnek olarak da dibenzoilmetan veya di-*p*-brom-benzoilmetan'ın klorokarbonil sülfonil klorürle reaksiyonundan, benzer tipte 4-aroil-5-aril-1,3-oksotiol-2-on bileşiği sentez edilmiştir [5].



Bu preparatif çalışmaların ardından 1,3-dikarbonil bileşiklerinin MgCl₂ eşliğinde okzalil klorür ile reaksiyonlarından aynı tip hetero-halkalı yapıya sahip çeşitli furan-2,3-dionlar sentezlenerek bu tür başlangıç bileşiklerinin türevlendirmeleri yapılmıştır [6].



	a	b	c	d	e	f
R ₁	Et	CHMe ₂	CHMe ₂	CMe ₃	CH ₂ CHMe ₂	OMe
R ₂	Et	CHMe ₂	Et	Et	Et	CH ₂ CHMe ₂

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

2,3-Furandion türevi bileşikler su ve alkol gibi nükleofillere karşı çok hassas oldukları için, sentez edildikten sonra sürekli vakum desikatöründe P₂O₅/parafin üzerinde muhafaza edilmelidirler.

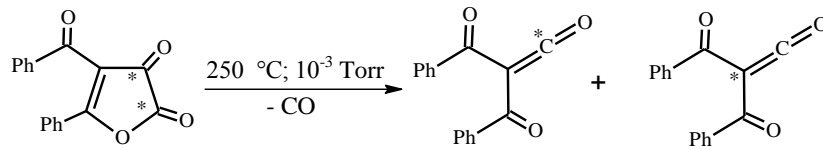
1.1.2. 4-Açıl-5-alkil/aril-2,3-furandionların reaksiyonları

2,3-Furandion bileşikleri ile şimdiye kadar yapılan reaksiyonlar incelendiğinde, gerek kimyasal işlem ve gerekse reaksiyon türü bakımından çalışmalar dört şekilde sınıflandırılabilir:

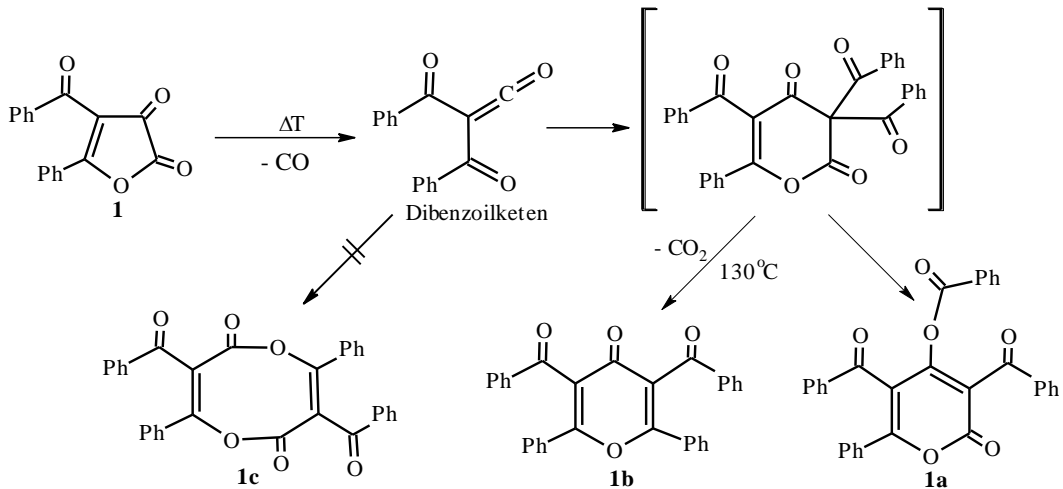
1. Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar
2. Direkt siklokatılmalar
3. Nükleofillerle verdiği reaksiyonlar
4. Fotokimyasal reaksiyonlar

1.1.2.1. Termoliz sonucu oluşan siklokatılmalar

2,3-Furandion bileşiklerinin gaz fazı piroliz metodu kullanılarak yapılan termolizinden, bir mol CO ayrılmasıyla dibenzoilketen türevlerinin oluştuğu belirlenmiştir [7-9].

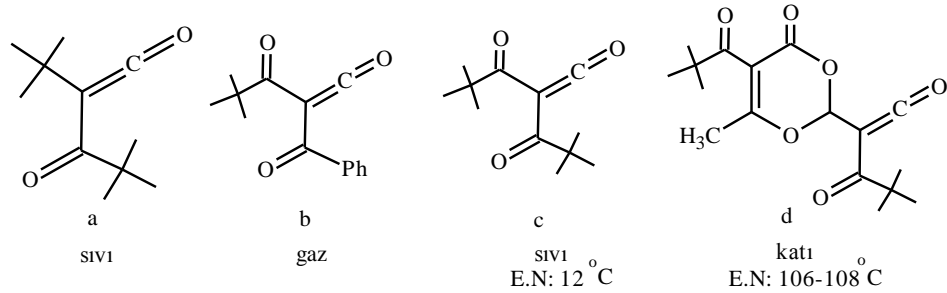


Bu termoliz reaksiyonlarıyla, 2,3-furandion bileşiklerinin dekarbonillendirilmesi ile ara kademe de oluşan aktif dibenzoilketen türevleri, eğer ortamda siklokatılma yapacak substrat bulamazsa, reaksiyon ortamına göre iki şekilde dimerleşir [7,8,10,11]. Böylece, termoliz sonucu siklokatılmalar ortaya çıkar. Örnek olarak, çözücü içerisinde 130 °C’de 4-benzoil-5-fenil-2,3-furandion’un (**1**) termolizi neticesinde [4+2] siklokatılması ile **1b** bileşiğinin, [4+4] siklokatılması ile de **1c** bileşiğinin elde edildiği E. Ziegler tarafından yayınlanmıştır [12]. Fakat daha sonra X-ışını kristal yapı tayini metoduyla **1c** bileşiğinin oluşmadığı, [4+2] siklo dimerizasyonu ile **1a** bileşiğinin meydana geldiği belirlenmiştir [8].

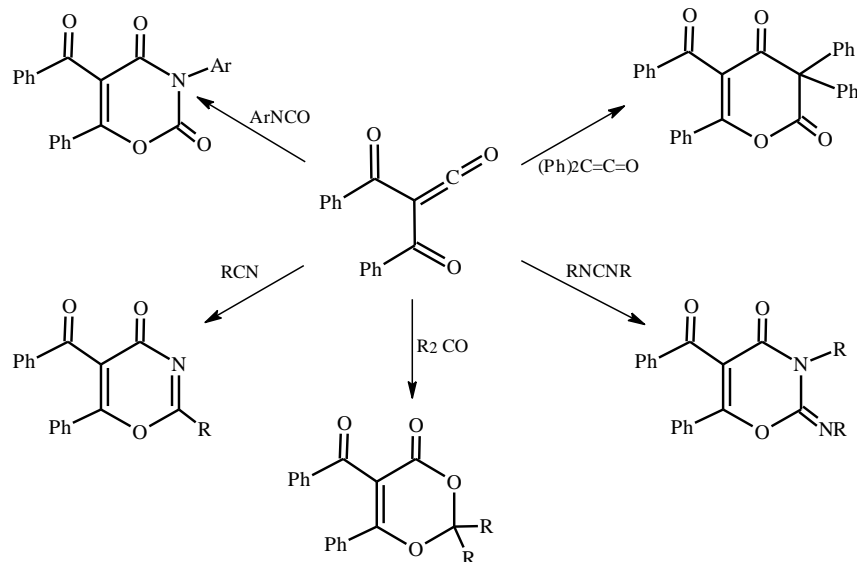


Son yıllarda, dibenzoilketen gibi bir çok yeni diaçilketenler (α -oksoketenler) sentez edilmiştir [7,8,13,14]. α -Oksoketenler, normal koşullarda izole edilemeyen oldukça reaktif moleküllerdir. Bu ketenler, 2-diazo-1,3-dikarbonil bileşikleri, 1,3-dioksinon'ların termolizi ya da fotoliziyle elde edilirler [12,15-19]. Ayrıca α -oksoketenler; 2,3-furandion, β -ketoester ve asit klorürlerinin sadece termolizi ile de elde edilebilirler [20,21].

Diaçilketenlerin birçoğu düşük sıcaklıkta, argon matriks ortamında ya da inert çözelti ortamında oluşurlar [22,23]. Oda koşullarında *flash vakum pirolizi* (FVP) ile elde edilebilen α -oksoketenler de vardır [13]. Özellikle, tersiyer-bütıl gibi hacimli grupların bulunması ketenlerin kararlılığını artıran faktörlerdendir.



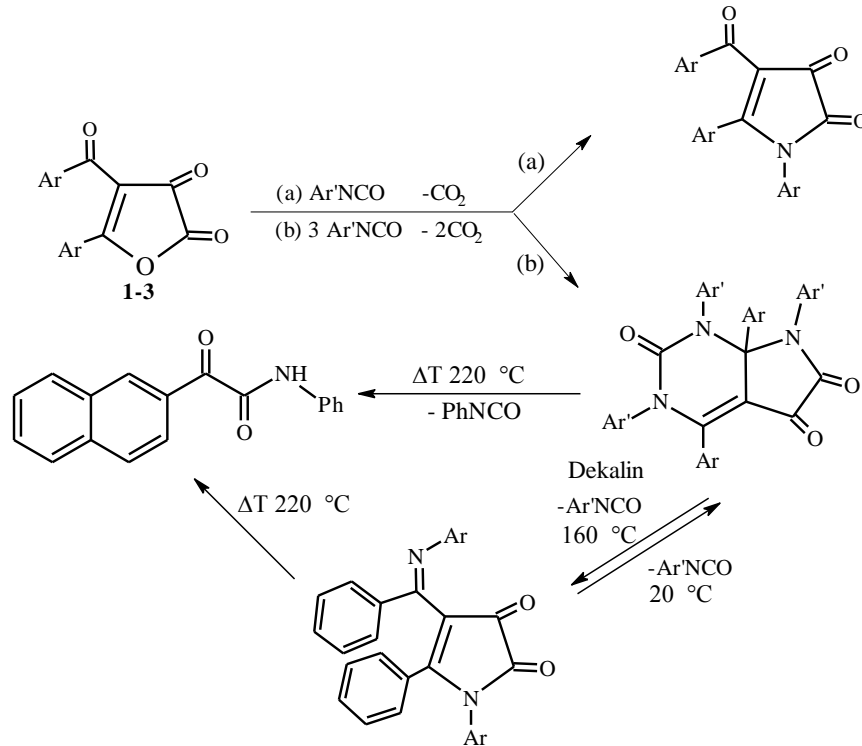
1 Bileşiğinin termal bozunması ile ara kademede oluşan ve çok aktif bir bileşik olan dibenzoil keten, ortamda arilizosiyanatlar, karbodiimitler [24], nitriller [25,26] ve schiff bazları [27] gibi uygun bir dienofil olması durumunda [4+2] siklokatılma reaksiyonu vererek 1,3-oksazin türevleri, çeşitli keten ve ketonlarla yapılan reaksiyonları ile de bir çok altılı heterosiklik bileşikler sentez edilmiştir [28].



1.1.2.2. Direkt siklokatılmalar

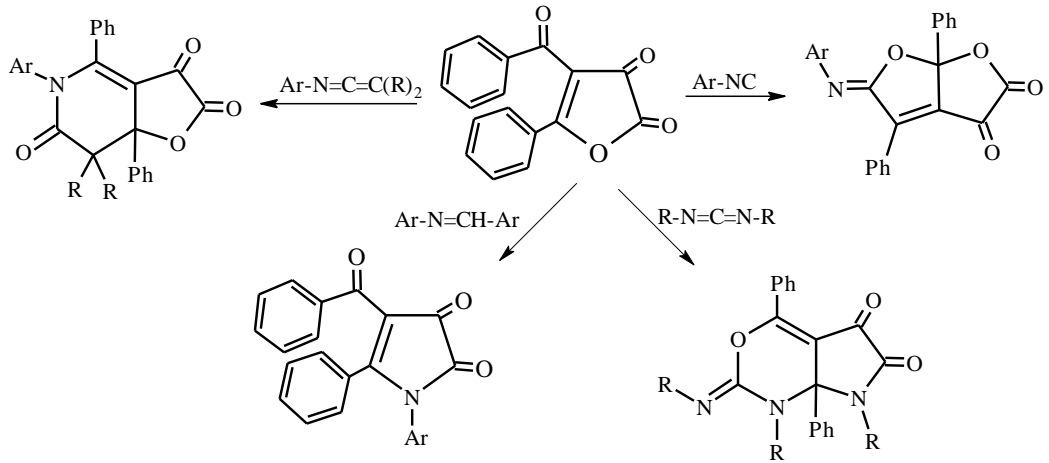
Heterosiklik 2,3-dion sistemlerindeki oksa-1,3-dien kısmı bir heterodiendir, çeşitli izosiyanatlar ve elektronca zengin alkenler ile (etilvinileter, vinilasetat, stiren gibi) [4+1] ya da [4+2] siklokatılma reaksiyonları sonucunda mono-ve bisiklik heterosiklik halkalı oluşturur [29-31]. Çalışmalar sonucunda, beş üyeli heterosiklik halkanın endosiklik (C=C) çift bağı ile benzoil grubundan oluşan oksa-1,3-diene, heterokümülenin [4+2] siklokatılma reaksiyonuyla kondense halkalı ürünler elde edilmiştir [32-34].

Bazı 2,3-furandion bileşiklerinin çeşitli arilizosiyanat'larla yapılan reaksiyonları da direkt siklokatılmalara örnektir. 60 °C'de ve 3 mol izosiyanat alınarak yapılan reaksiyonlarda önce 1 mol izosiyanat'ın heterodiene primer etkisiyle [4+2] hetero-siklo katılması gerçekleşmekte, daha sonra dekarboksilasyon sonucu çevrilme ile ikinci ve üçüncü mol izosiyanatın da katılmasıyla çeşitli pirrolo [2,3-d] pirimidin sistemleri sentez edilmiştir [32,35,36].



Genellikle düşük sıcaklıkta (60-80 °C'de) izonitril, schiff bazları, karbodiimit, izosiyanat ve ketenimin gibi çeşitli dienofillerle yapılan reaksiyonlarda kondense halkalı bileşikler sentezlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ¹⁷O izotopunu işaretleme yöntemi, 1

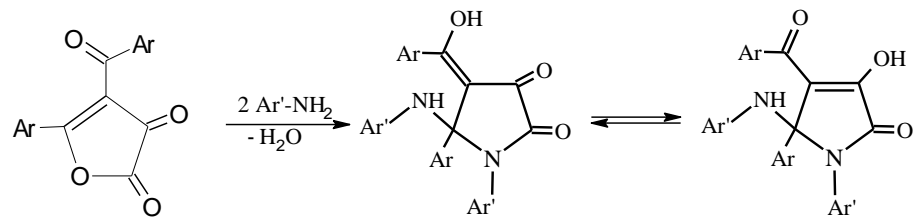
bileşiğine uygulanmıştır. Bu yöntemle izosiyanatlar, karbodiimidler, keten iminlerin reaksiyonları yeniden araştırılmış ve daha önce elde edilene benzer hetero mono- ve bisiklik ürünler elde edilerek bu çalışmalarla, reaksiyonların yürüyüşüne ve mekanizmalarının aydınlatılmasına önemli katkılarda bulunulmuştur [37,38].



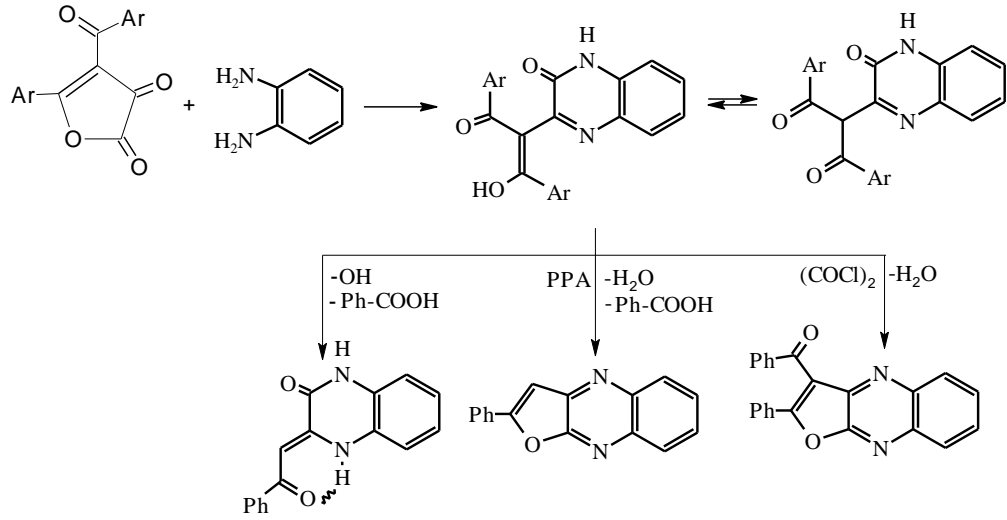
1.1.2.3. Nükleofillerle olan reaksiyonlar

Daha önce de belirtildiği gibi, 2,3-furandion bileşiklerinin elektrofilik merkezleri vardır ve nükleofillere karşı oldukça aktiftirler. Dolayısıyla nükleofilin yapısına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak çeşitli heterosiklik bileşiklerin sentezine imkân vermektedirler. Ancak su ve etil alkol gibi nükleofillerle ise kolayca etkileşerek, dibenzoilmetan ve oksalik asit (alkol takdirinde ester) türevleri verecek şekilde bozularak başlangıç maddelerine dönüştükleri bilinmektedir [39,40].

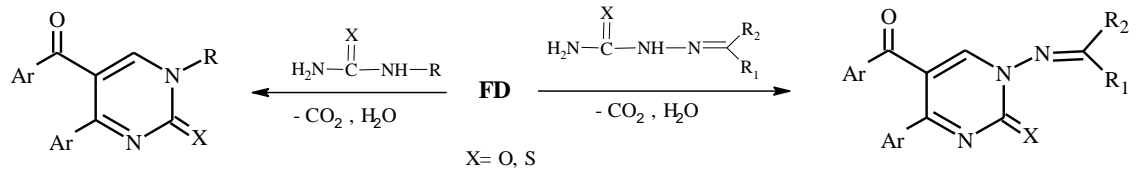
Literatürde yer alan 2,3-furandion bileşiklerinin çeşitli aminlerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonlarından bazıları aşağıda görülmektedir. Aromatik aminlerle yapılan reaksiyonlarında çeşitli pirrolin türevi bileşikler sentez yapılmıştır [39].



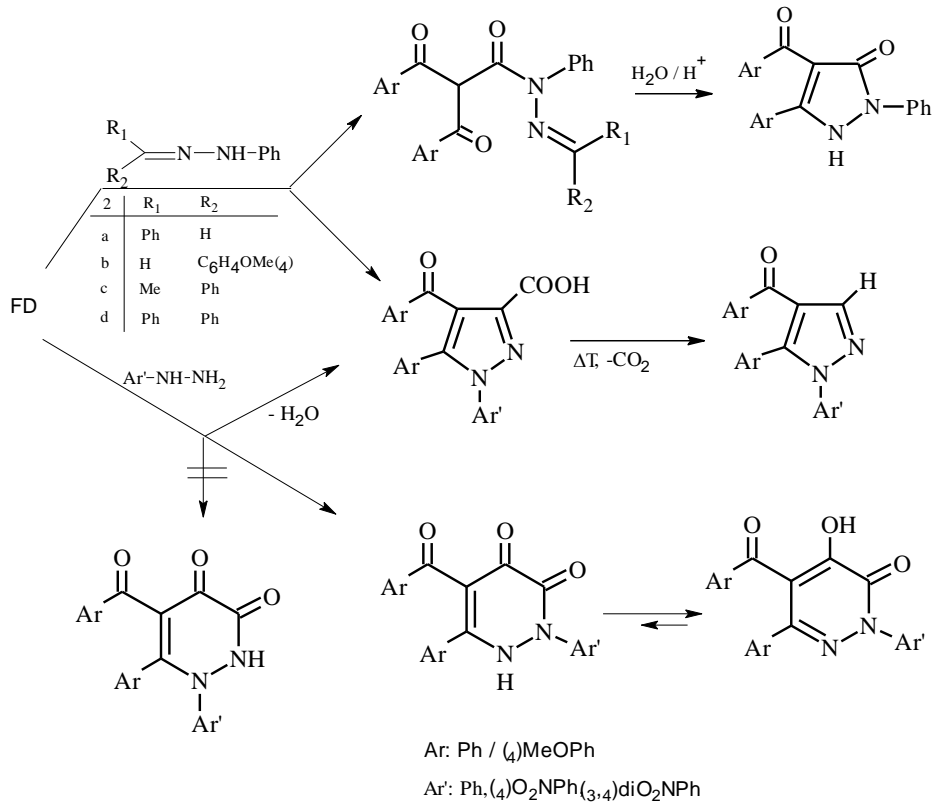
2,3-furandion bileşiklerinin *o*-fenilendiaminlerle uygun şartlardaki reaksiyonlarında ise aşağıda görüldüğü gibi kinoksalin türevi bileşikler elde edilmiş ve bunların da müteakip reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [41,42].



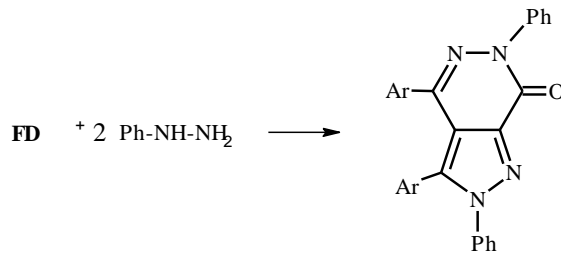
2,3-furandionların (**FD**) çeşitli tiyosemikarbazonlar, semikarbazonlar, üreler ve tiyoürelerle yapılan nükleofilik katılma reaksiyonları sonucu, pirimidin türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [43-48].



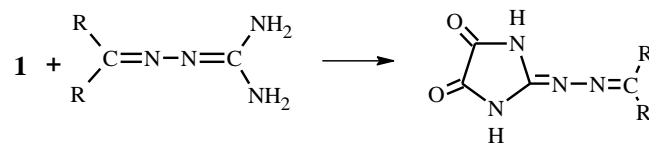
Diğer bir ilginç çalışma da **FD**'nin fenilhidrazinlerle ve çeşitli fenilhidrazonlarla reaksiyonlarıdır. Burada her bir fenilhidrazon, **FD** ile gerek benzenli ortamda ve gerekse 70-80 °C'lerde direkt olarak bir pirazol-3-karboksilik asit türevini vermektedir [49-51]. Ayrıca **FD** bileşiğinin hidrazonlarla reaksiyonu sonucu propanohidrazit türevi olan düz zincirli bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [52]. Diğer yönden **FD**'ların, fenilhidrazin ile reaksiyonunun süzütüsünden de bir piridazin-3-on türevi bileşik elde edilmiştir [49]. Toplu reaksiyon şeması ise aşağıda gösterildiği gibidir.



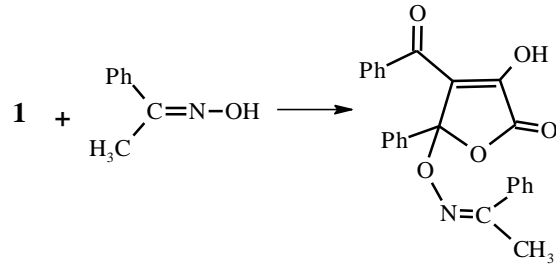
FD bileşiklerinin 2 mol fenilhidrazin ile reaksiyonlarından pirazolo-piridazin türevi bileşikler elde edilmiştir [53,54].



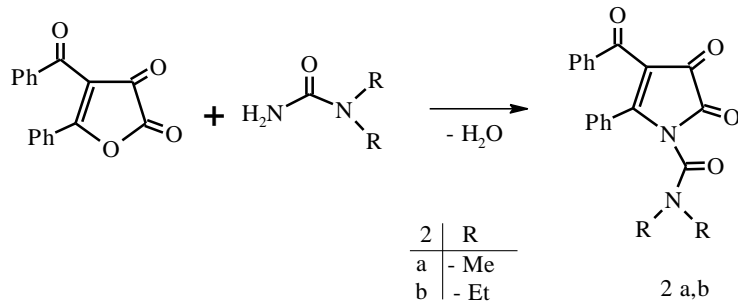
4-Benzoil-5-fenil-2,3-furandion'un (1) çeşitli aminoguanidinlerle reaksiyonlarında ise pirimidin sistemleri yerine, aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü üzere, imidazol sistemlerinin oluştuğu belirlenmiştir [55].



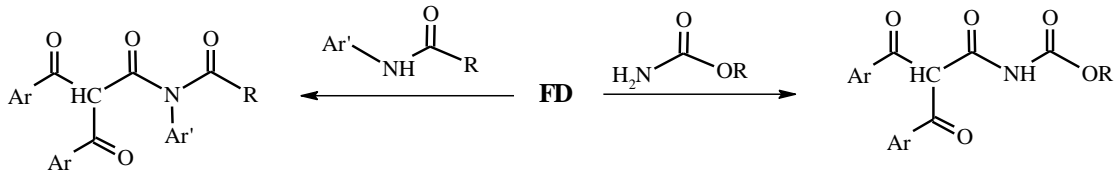
1'in oksimlerle de halka açılması olmadan direkt katılma reaksiyonları verdiği görülmüştür. Bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin ayrıca termolizi yapılarak, yeni tür bileşiklerin elde edilmesi yoluna gidilmiştir [56].



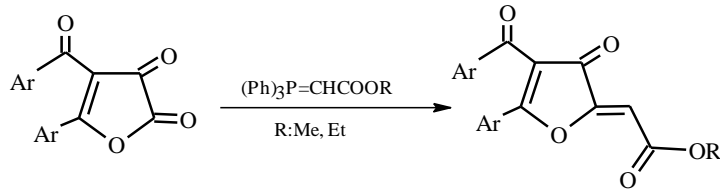
1 Bileşiğinin *N,N*-dialkilürelerle reaksiyonundan ise aşağıda görülen pirroldion türevi bileşikler elde edilmiştir [58].



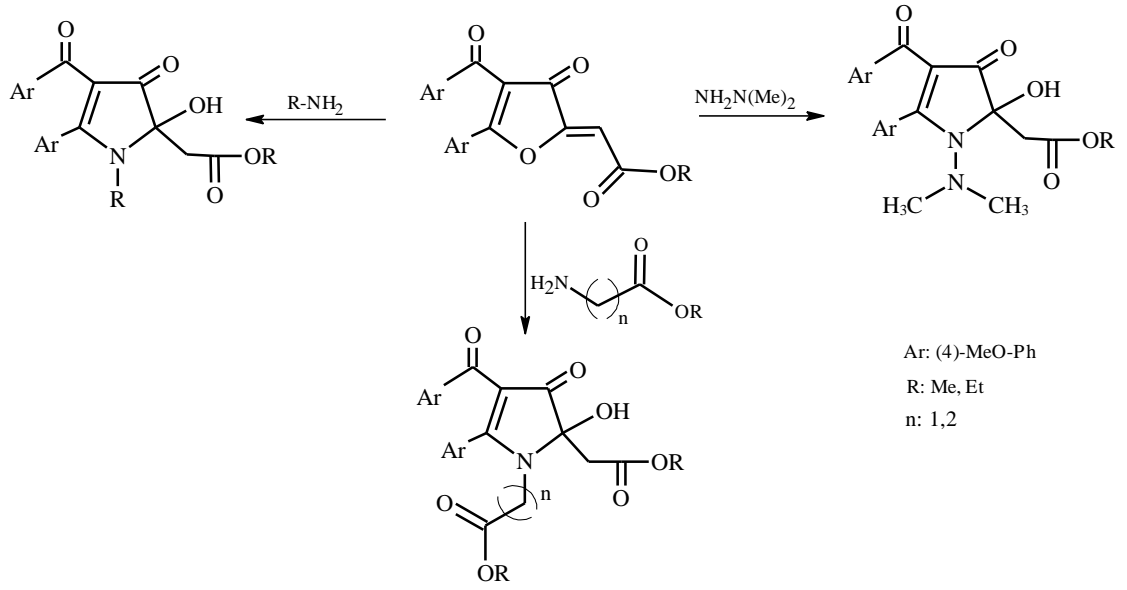
FD bileşiklerinin üretan, anilit ve amit türevleriyle reaksiyonları da çalışılarak, bu defa düz zincir yapısında sırasıyla; dibenzoilasetik asit-*N*-karboksialkil amit ve dibenzoilasetik asit-*N*-alkil amit türevi yeni bileşikler sentez edilmiştir [58-63].



Son yıllarda, **FD** bileşiklerinin bazı Wittig reaktifleri ile çözücü ortamında reaksiyonları sonucunda yeni furan-3(2*H*)-on bileşikleri sentezlenmiştir [64].

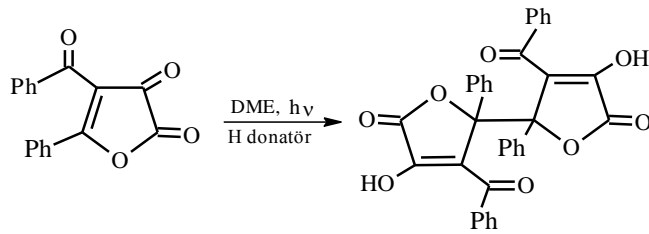


Bu bileşikler çeşitli aminler, hidrazinler, amino asitler ve amino asit esterleri ile reaksiyonlarından çok sayıda pirrol-3-on türevleri elde edilmiştir [65,66].

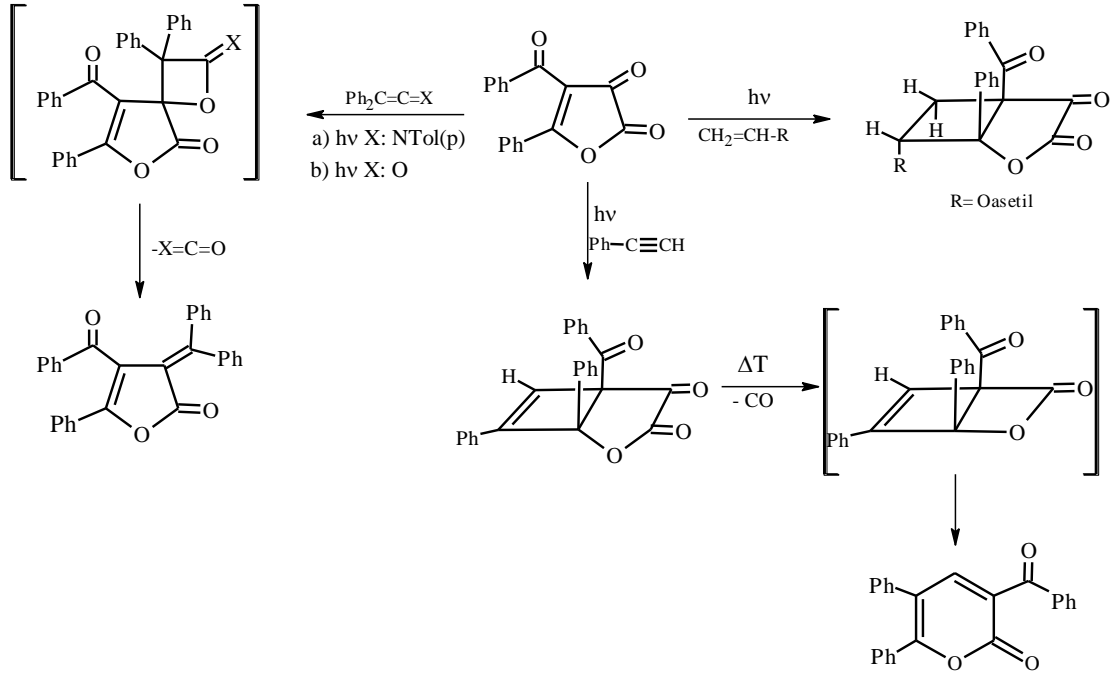


1.1.2.4. Fotokimyasal Reaksiyonları

1 Bileşiğinin yüksek basınçlı civa lambası ile inert bir çözücü (dimetoksietan, toluen) içerisinde bir H-donatörle fotokimyasal indirgenmesi sonucu bis-furanon türevi bileşik sentez edilmiştir [40].



Vinil asetat, fenil asetilen gibi, elektronca zengin alken ve alkinlerin **1** bileşiği ile [2+2] siklo katılma reaksiyonu neticesinde bisiklik yapıda heterosiklik bileşikler ve α -piron türevi ürünler elde edilmiştir. Ayrıca difenil keten veya N-aril difenilketenimin ile fotokimyasal reaksiyonlarından furanon türevi bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir [31,40,67].

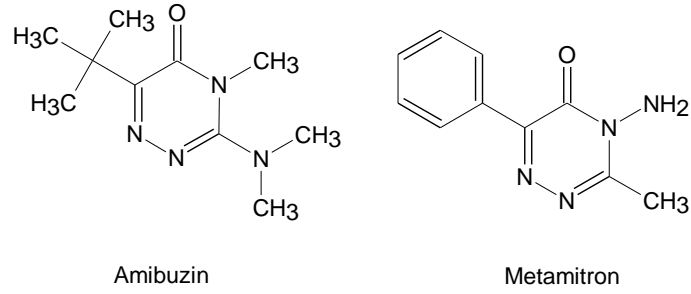
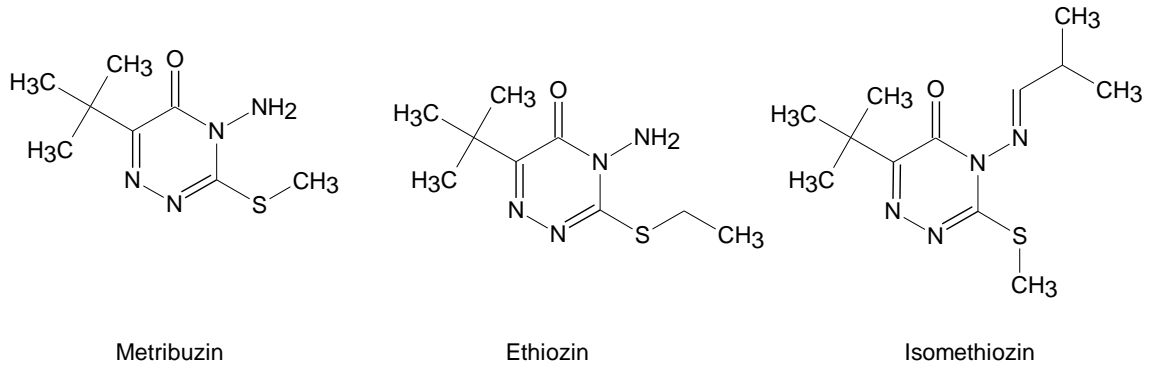


1.2. 1,2,4-Triazin ve 2,3-disiyanopirazin Türü Tarım İlaçlarının Biyolojik Önemi

Tez çalışması yeni 1,2,4-triazin ve pirazin-2,3-dikarbonitril türevi heterosikliklerin sentezini kapsar. Bu tür bileşikler tarımda verimin artırılması amacıyla günümüzde kullanılan ve halen üzerinde geniş araştırmalar yapılan pestisitlerin sahip olduğu heterohalkalardır [68-74].

1.2.1. 1,2,4-Triazinlerin herbisit olarak önemi

1,2,4-triazinler geniş bir kullanım aralığına sahip herbisit önemli bir grubunu teşkil eder. Bunlardan birçoğu yabancı otlarla mücadelede kültür bitkilerinin verimini arttırmak amacıyla kullanılır. Örnek olarak, Metribuzin mükemmel bir seçiciliğe sahip bir pestisit olup Bayer (Kod No: 94337) ve Du Pont (Kod No: GPX-G2504) tarafında üretilen ticari bir tarım ilacıdır. 1968 yılında yapılan bir çalışma ile Metribuzin'in yapraklanma dönemindeki yabancı otların fotosentezini etkilediği ortaya koyulmuştur [68]. Daha sonra bu pestisit bitkilerdeki kloroplast ile etkileştiği ve bitkinin bu etkileşime reaksiyon vererek bazı enzimlerini aşırı salgıladığı ve böylece bitkideki hücre duvarının zarar gördüğü ve bitkinin öldüğü bildirilmiştir [68]. Benzer biyolojik mekanizma gösteren 1,2,4-triazin-6-on yapısındaki diğer bazı pestisitler isomethiozin, ethiozin, metamitron, amibuzindir [68-73].



1.2.2. 2,3-Disiyanopirazinlerin herbisit olarak önemi

Bir seri disiyanopirazinlerin herbisit özelliği Nakamura ve çalışma grubu tarafından rapor edilmiş ve Hodogaya şirketi tarafından tarımsal fungusit olarak patentlendirmiştir [74]. Tarımsal ilaç olarak kullanılan bu iki heterosiklik türev birçok çalışmaya konu olmaya devam etmektedir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerimizde kullanılan reaktifler ve çözücüler, Merck, Aldrich, Fluka ve Sigma firmalarından alınmıştır ve saflıktadırlar. Çözücü ve reaktifler saflaştırma işlemleri yapılmadan kullanılmıştır. Bunun dışında 2,3-furandionlar [1,75,76] ve S-metiltiyosemikarbazit [77] literatüre göre sentezlenmiştir.

2.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- LECO-932 CHNS-O elementel analiz cihazı,
- Shimadzu 8400 FTIR spektrometresi (ATR),
- Isıticılı manyetik karıştırıcı,
- Heildoph marka döner buharlaştırıcı,
- Bruker Avance 400 MHz NMR cihazı,
- Electrothermal 9200 marka erime noktası cihazı,
- Nüve marka FN-500 model etüv (300°C),
- Camag marka ince tabaka kromatogram lambası (254/366 nm),
- DC Alufolien Kiesegel 60 F 254 Merck TLC levhaları.
- Edwards marka vakum pompası

2.3. Deneylerde Kullanılan Metotlar

Bilindiği gibi, kimyasal reaksiyonların gidişini belirleyen en önemli parametreler; sıcaklık, zaman, konsantrasyon, çözücünün cinsi, katalizör, reaktiflerin yapısı ve aktifliğidir.

Çalışmalarımızda her bir reaksiyon için bu parametreler göz önüne alınarak, defalarca yapılan denemelerle, en uygun reaksiyon şartları belirlenmiştir. Genelde bütün reaksiyonlar, organik kimya preparatif çalışma metotlarına göre, kurutma başlıklı geri soğutucu altında, uygun çözücülerde reaktiflerin kaynatılmasıyla veya oda şartlarında karıştırılmak suretiyle, yukarıda belirtilen parametreler göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların yürüyüşü ve sentezlenen ürünlerin saflığı ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip ve kontrol edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise; elementel analiz, IR, NMR tekniklerinden faydalanılmıştır.

Elementel analizler, Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, NMR ve IR analizleri Erciyes Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

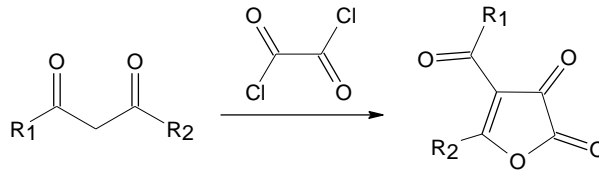
3. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

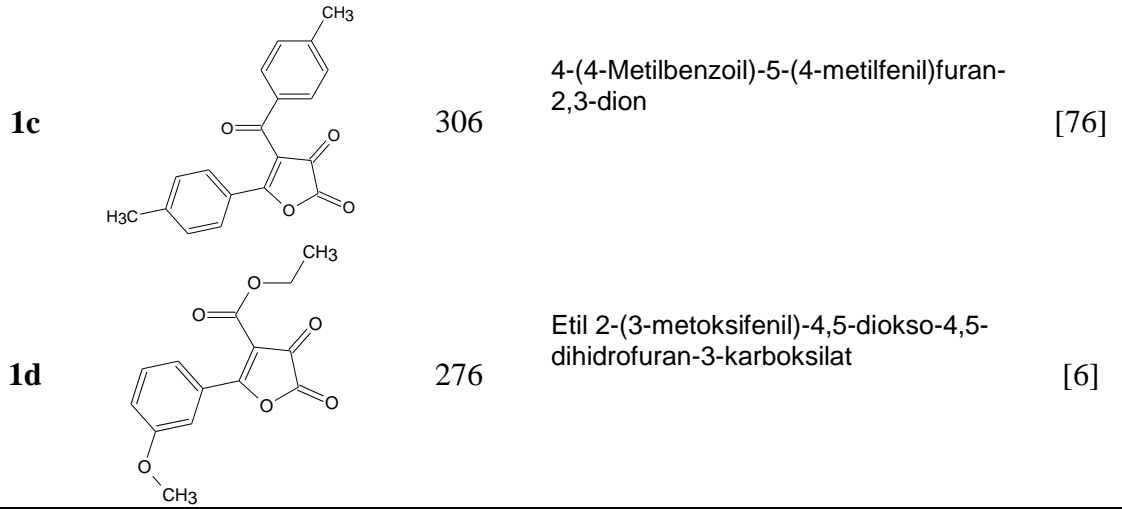
3. Başlangıç bileşiklerinin sentezi

3.1 Furan-2,3-dionların sentezleri

2,3-furandionlar (**1a-d**) literatürde belirtilen yöntemlere göre, uygun 1,3-dikarbonil bileşiklerinin okzalil diklorür ile benzen veya dietileter çözeltindeki reaksiyonlarından elde edilmiştir. Sentez metodu Şekil 1’de görülmektedir.



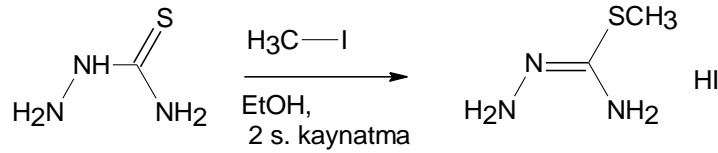
Bileşik No	Molekül Yapısı	MA (g/mol)	IUPAC Adlandırması	Lit.
1a		278	4-Benzoyil-5-fenilfuran-2,3-dion	[1]
1b		338	4-(4-Metoksibenzoil)-5-(4-metoksifenil)furan-2,3-dion	[75]



Şekil 3.1. Başlangıç bileşikleri olarak kullanılan furan-2,3-dionların literatüre göre sentezi

3.2. Nükleofil olarak *S*-metilizotiyosemikarbazit bileşiğinin sentezi.

S-metilizotiyosemikarbazit hidroyodür bileşiği Şekil 2’de görüldüğü gibi tiyosemikarbazitin metil iyodür ile reaksiyonundan elde edilmiştir.



Şekil 3.2. *S*-metilizotiyosemikarbazit bileşiğinin sentezi.

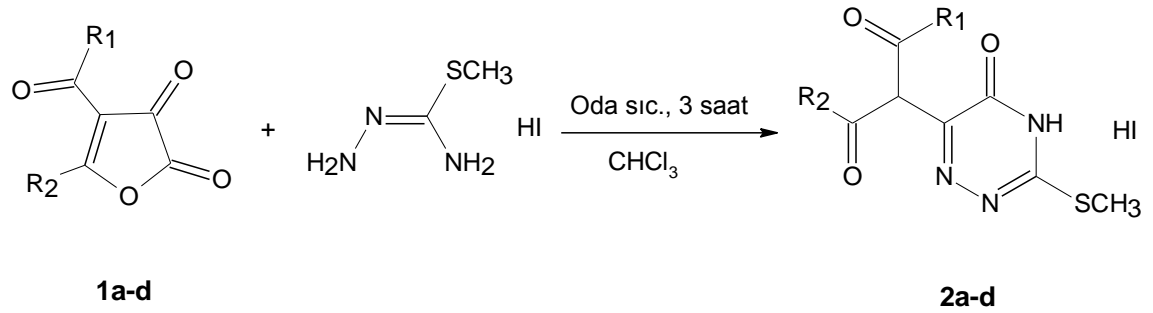
3.3. *S*-metilizotiyosemikarbazit ile furan-2,3-dionların (1a-d) reaksiyonları

Literatüre göre sentezlenen **1a-d** eşdeğer miktarda *S*-metilizotiyosemikarbazit hidroyodür ile CHCl_3 çözücüsünde reaksiyona sokuldu (Şekil 3). Reaksiyon oda sıcaklığında birkaç saat içerisinde kolayca tamamlanır. Oluşan tüm ürünler reaksiyon ortamında çöktüğü için filtreleme işlemi ile ayrılır. Elementel analiz ve TLC ile saflığı kontrol edilen beyaz renkli ürünlerin müteakiben tekrar bir saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

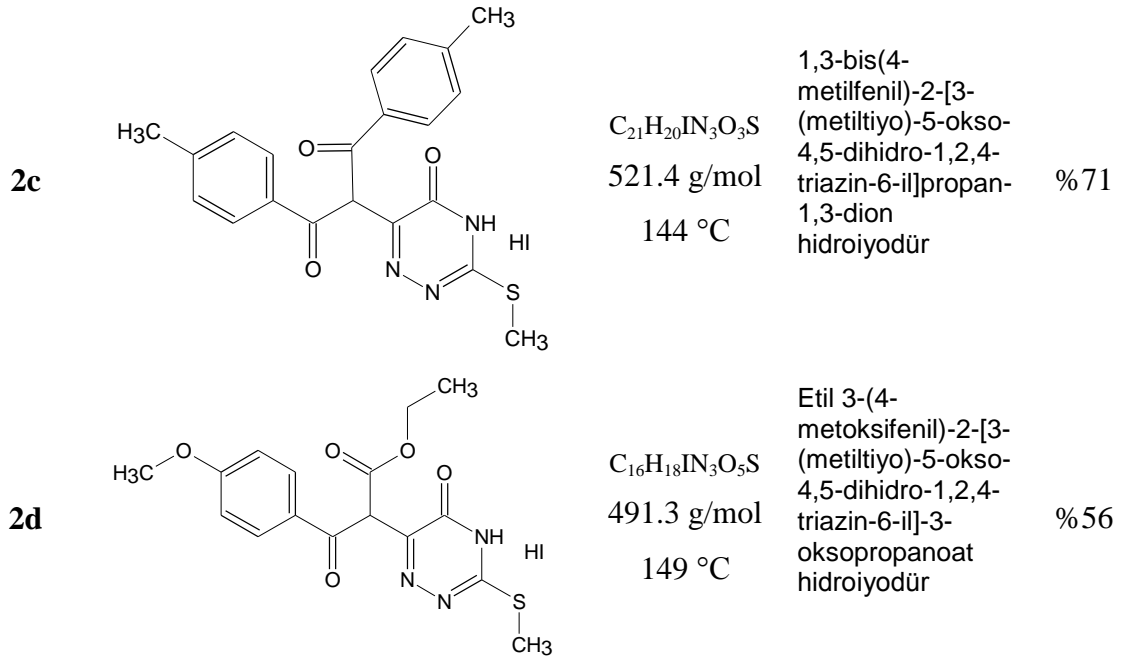
Reaksiyonda kullanılan çözücü hem **1a-d** bileşiklerini hem de *S*-metilizotiyosemikarbazit bileşiğini çözen inert bir çözücü olduğu için seçilmiştir. Reaksiyon süresi, kullanılan çözücü miktarına oldukça bağlı olup optimize edilen miktarın fazlasında ürünün çökmemesi durumu ile karşılaşılmıştır.

Diğer yandan ürünlerin saf suda kristallendirilmesi mümkündür. Saflaştırılan ürünler vakum desikatöründe karanlıkta kurutulur. Bazı ürünlerin ışık altında karararak bozulduğu gözlenmiştir.

2a-d bileşiklerinin tamamı eşdeğer miktardaki HI tuzu halinde katı olarak elde edilmiştir.



Bileşik No	Ürün (2a-d)	Mol. Formülü Mol. Ağırlığı Erime Noktası	UIPAC Adı	Verim
2a		C ₁₉ H ₁₆ IN ₃ O ₃ S 493.3 g/mol 139 °C	2-[3-(metiltiy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-1,3-difenilpropan-1,3-dion hidroiyodür	% 82
2b		C ₂₁ H ₂₀ IN ₃ O ₅ S 553.4 g/mol 146 °C	1,3-bis(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür	% 65



Şekil 3.3. S-metilzotiyosemikarbazit ile furan-2,3-dionların reaksiyon ürünleri.

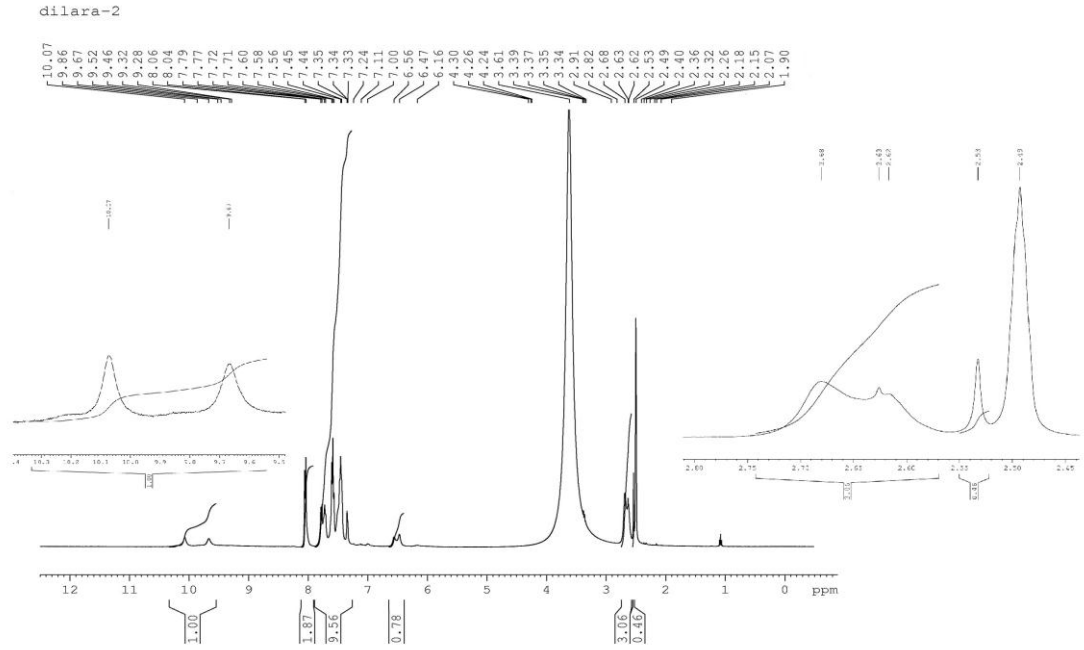
3.3.1. 2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-1,3-difenilpropan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2a)

0,278 g (1 mmol) **1a** ve 0,233 g (1 mmol) S-metilzotiyosemikarbazit hidro iyodür 20 mL MeCN çözücüsünde ayrı ayrı çözümlenerek 100 mL'lik şilifli çam balona süzülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Bir saat içerisinde çökme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**2a**) süzülerek ayrılır. Suda kristallendirilir. Karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

2a'nın yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 1). **2a**'nın 1H NMR spektrumu Şekil 4'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 5'da görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 6'da görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

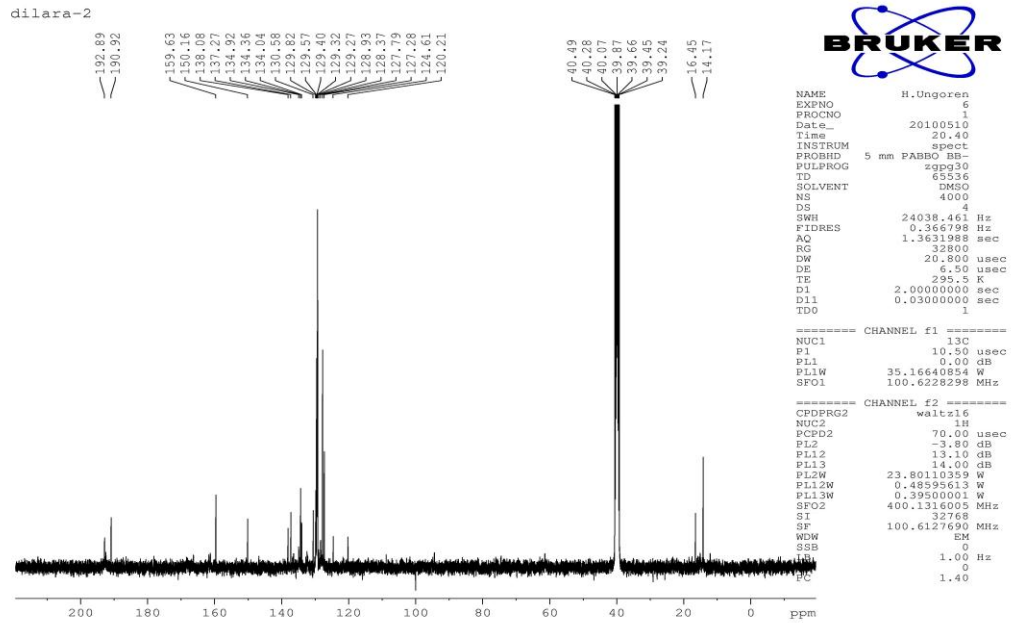
Tablo 3.1. **2a**'nın elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	46.26	3.27	8.52	6.50
Bulunan	46.32	3.19	8.69	6.41



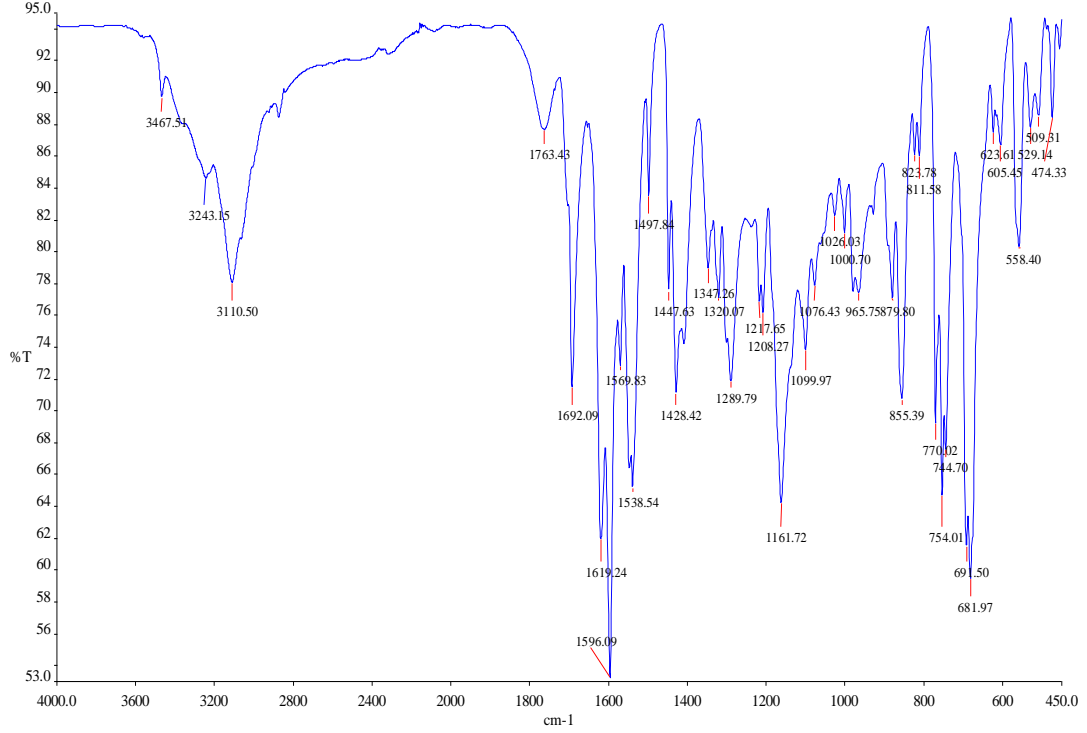
Şekil 3.4. 2a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 10.07, 9.86 (2xs, 1H, NH); 8.26-7.33 (m, 10H, Ar-H); 6.56, 6.47 (2xs, 1H, enol-OH); 2.68, 2.62 (2xs, 3H, SCH $_3$).



Şekil 3.5. 2a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 192.9, 190.9 (Ar-C=O ve Ar-C-OH); 159.6, 150.2 (N-C=O ve C=N); 138.1, 137.3, 134.9, 134.4, 134.0, 130.6, 129.8, 129.6, 129.4, 129.3, 128.9, 128.4, 127.8, 127.3, 124.6, 120.2 (C=C ve C=N), 16.5, 14.2 (SCH₃).



Şekil 3.6. 2a bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3243, 3111 (NH ve OH); 1763, 1692, 1620 (C=O, C=N).

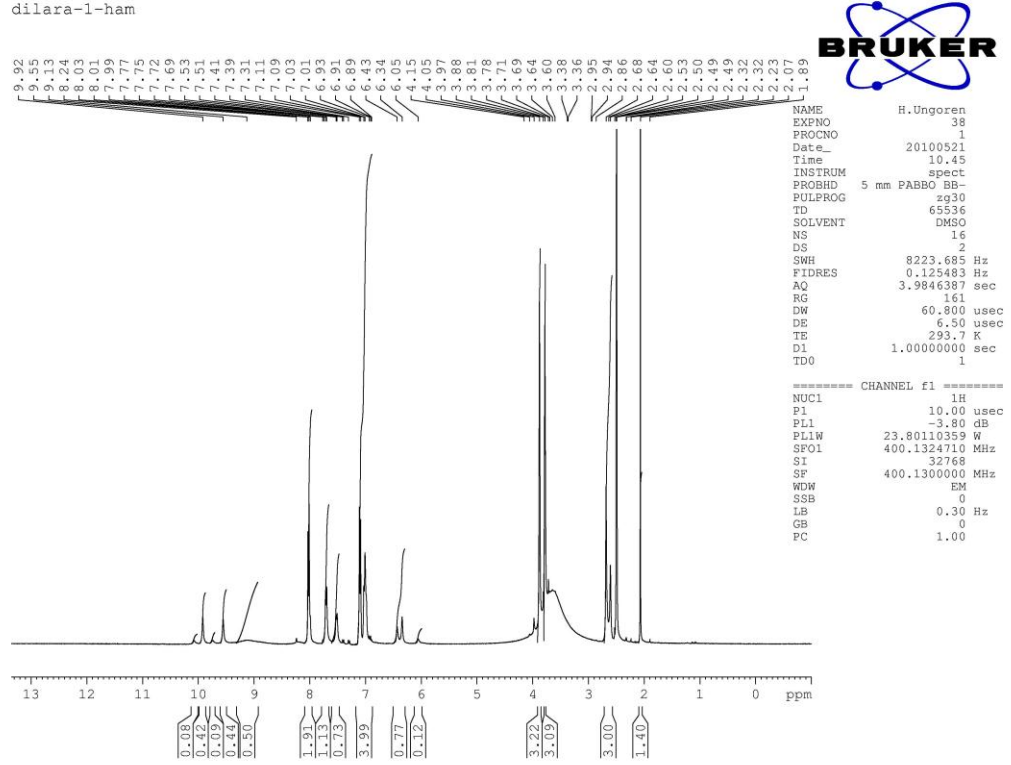
3.3.2. 1,3-bis(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2b)

0,338 g (1 mmol) **1b** ve 0,233 g (1 mmol) S-metilzotiyosemikarbazit hidro iyodür 20 mL MeCN çözücüsünde ayrı ayrı çözümlenerek 100 mL'lik şilifli çam balona süzülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Bir saat içerisinde çökme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**2b**) süzülerek ayrılır. Suda kristallendirilir. Karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

2b'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 2). **2b**'nin ^1H NMR spektrumu Şekil 7'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 8'de görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 9'da görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

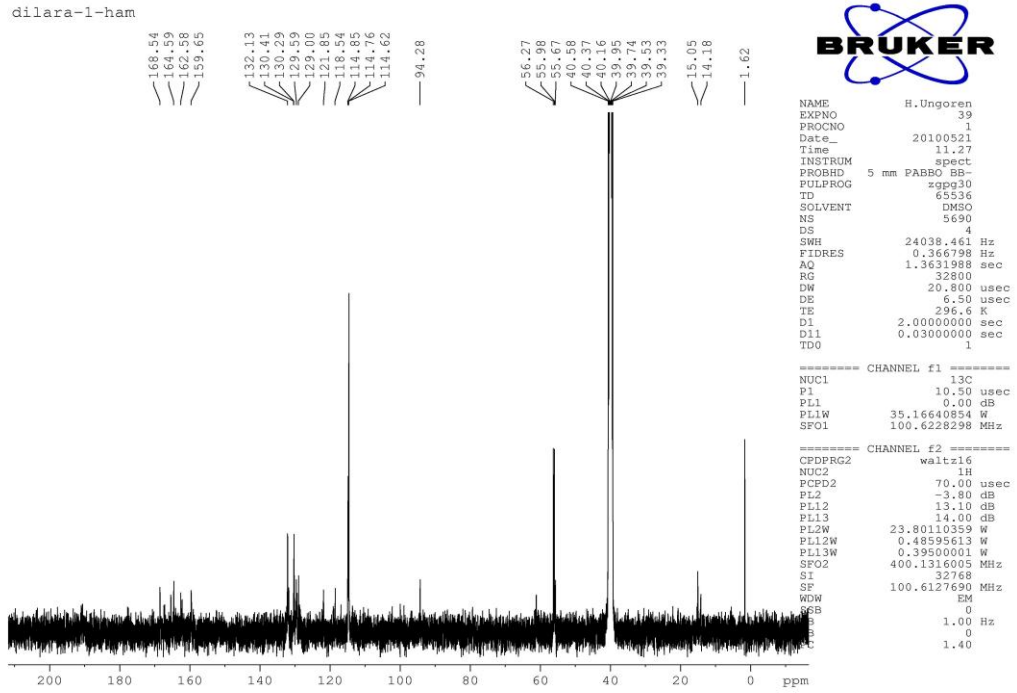
Tablo 3.2. 2b'nin elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	45.58	3.64	7.59	5.79
Bulunan	46.42	3.68	7.39	5.96



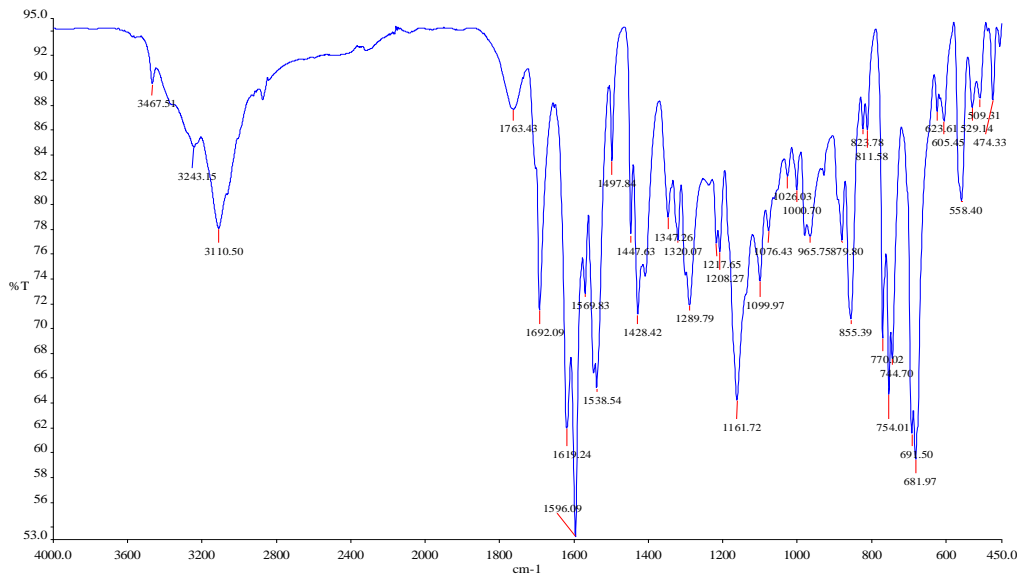
Şekil 3.7. 2b bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.92, 9.74 (2xs, 1H, NH); 8.03-7.01 (m, 8H, Ar-H); 6.71, 6.34 (2xs, 1H, enol-OH); 3.88, 3.78 (2xs, 6H, OCH₃); 2.68, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃).



Şekil 3.8. 2b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 168.5, 164.6, 159.6 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 162.6, 132.1, 130.4, 130.3, 129.6, 129.0, 121.9, 118.5, 114.9, 114.8, 114.6 (C=C ve C=N); 94.3 (C=C alifatik); 56.3, 56.0, 55.7 (OCH₃); 15.1, 14.2 (SCH₃).



Şekil 3.9. 2b bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3243, 3111 (NH ve OH); 1763, 1692, 1620 (C=O, C=N).

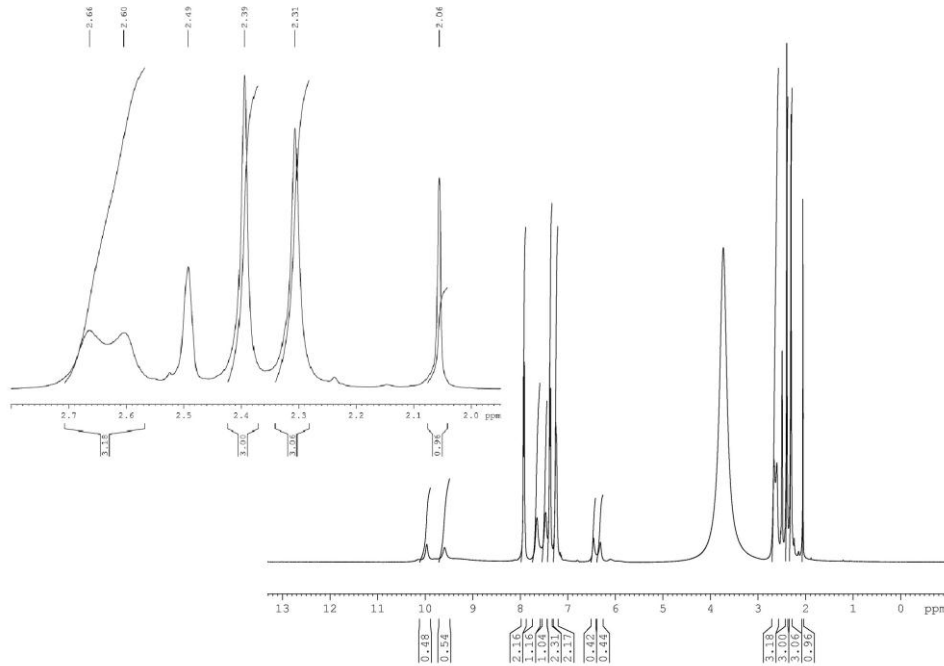
3.3.3. 1,3-bis(4-metilfenil)-2-[3-(metiltiyol)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2c)

0,306 g (1 mmol) **1c** ve 0,233 g (1 mmol) S-metilzotiyosemikarbazit hidro iyodür 20 mL MeCN çözücüsünde ayrı ayrı çözümlenerek 100 mL'lik şilifli çam balona süzülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Bir saat içerisinde çökeltme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**2c**) süzülerek ayrılır. Suda ile kristallendirilir. Karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

2c'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 3). **2c**'nin ¹H NMR spektrumu Şekil 10'da ve ¹³C NMR spektrumu Şekil 11'de görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 12'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

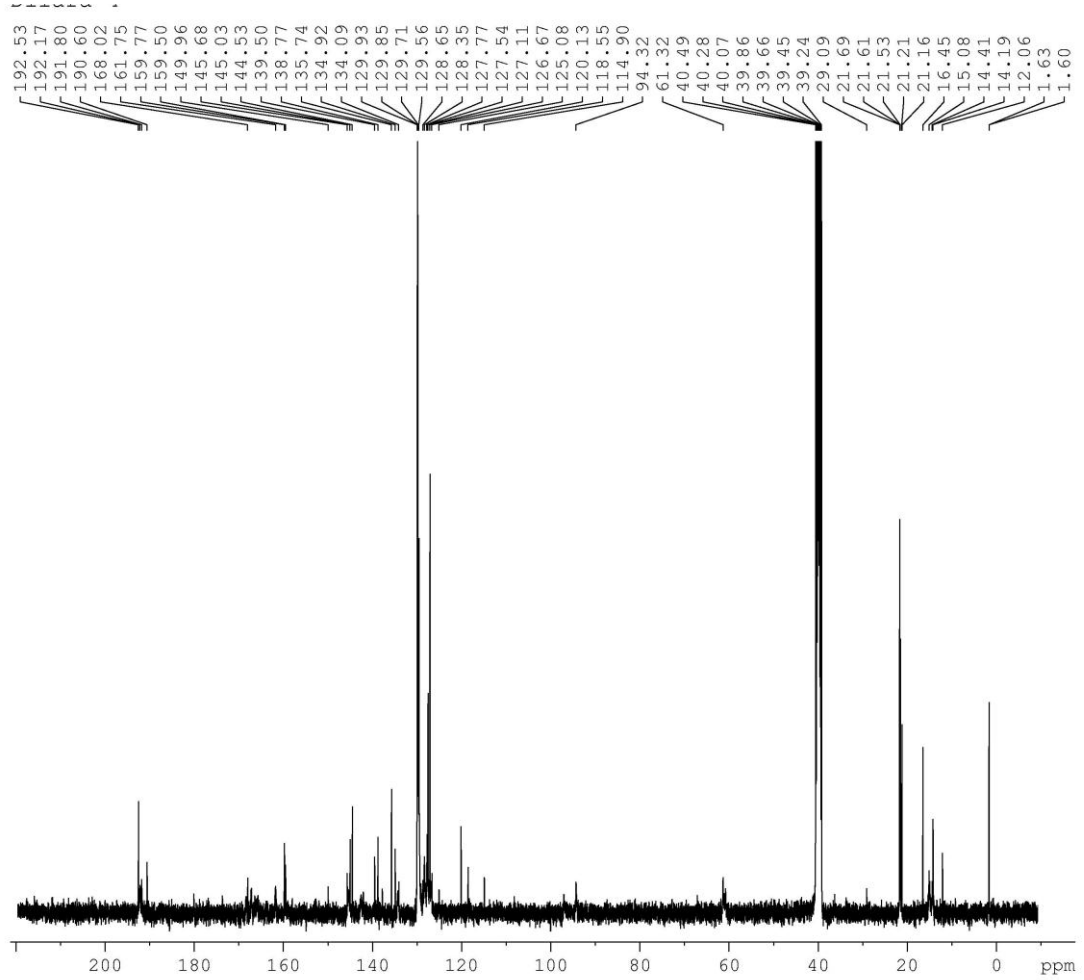
Tablo 3.3. **2c**'nin elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	48.38	3.87	8.06	6.15
Bulunan	48.16	3.86	8.21	6.20



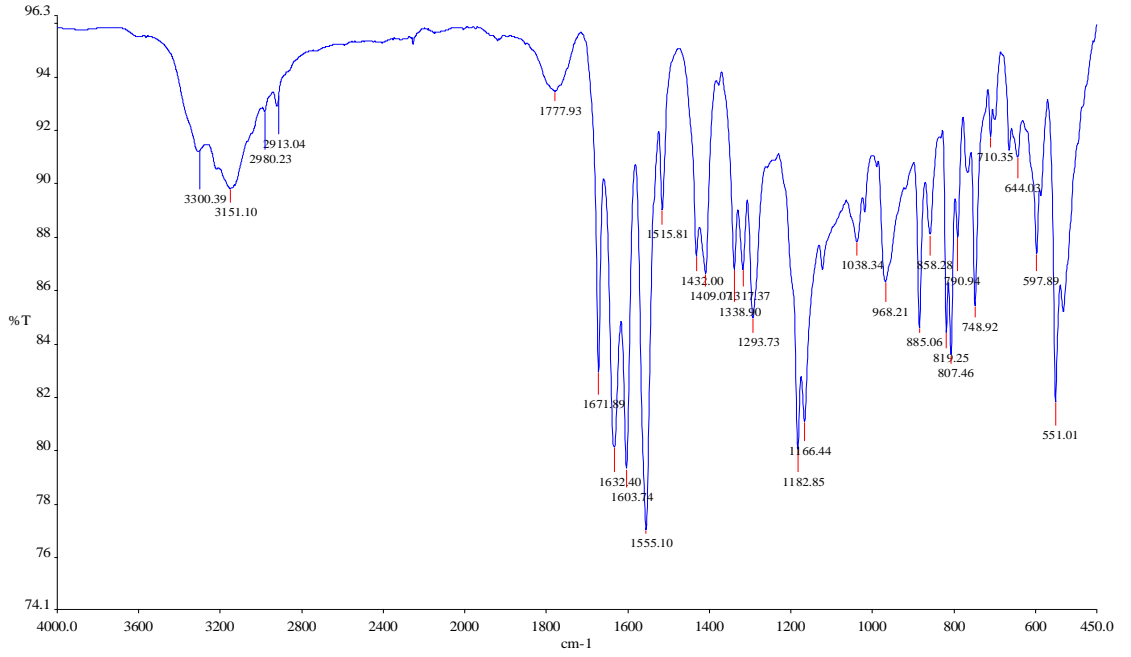
Şekil 3.10. **2c** bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 9.97, 9.59 (2xs, 1H, NH); 7.93-7.25 (m, 8H, Ar-H); 6.46, 6.32 (2xs, 1H, enol-OH); 2.66, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃); 2.39, 2.31 (2xCH₃).



Şekil 3.11. 2c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 192.5, 192.2, 191.8, 190.6, 168.0, 161.8, 159.8, 159.5, 150.0 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 145.7, 145.3, 144.5, 139.5, 138.8, 135.7, 134.9, 134.1, 129.9, 129.8, 129.6, 128.7, 128.4, 127.8, 127.11, 126.7, 125.1, 120.1, 118.6, 114.9, 94.3, 61.3 (C=C alifatik); 21.7, 21.6, 21.5, 21.2, 21.1(CH₃); 16.2, 15.1, 14.4, 14.2, 12.1 (SCH₃).



Şekil 3.12. 2c bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3300, 3151 (NH ve OH); 1778, 1672, 1632 (C=O, C=N).

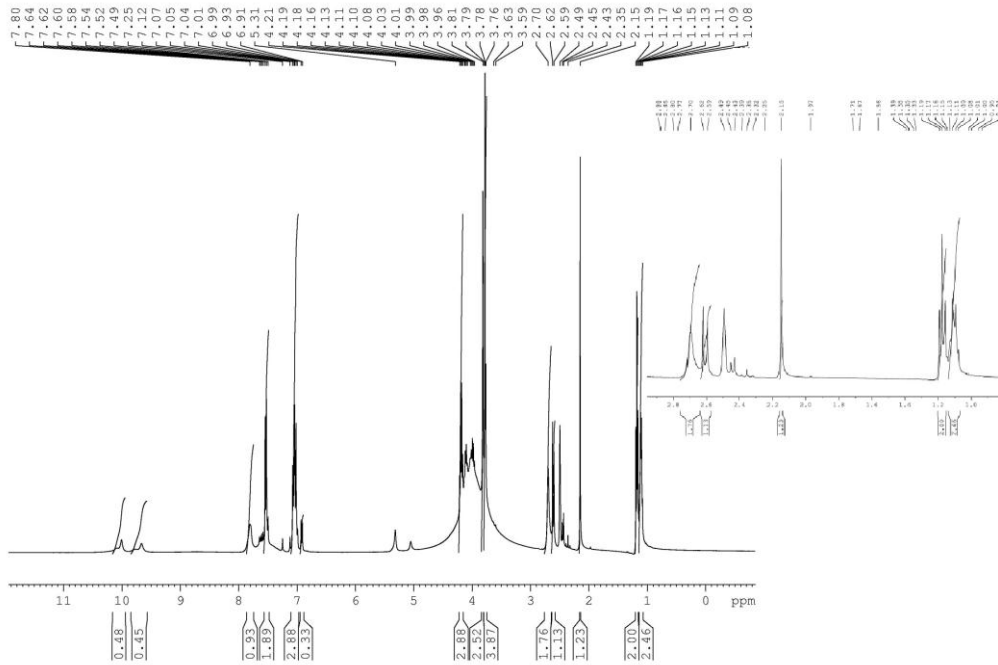
3.3.4. Etil 3-(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiy)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-3-oksopropiyonat hidroiyodür bileşiğinin sentezi (2d)

0,276 g (1 mmol) **1d** ve 0,233 g (1 mmol) S-metilizotiyosemikarbazit hidro iyodür 20 mL MeCN çözücüsünde ayrı ayrı çözümlenerek 100 mL'lik şilifli çam balona süzülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Bir saat içerisinde çökeltme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**2d**) süzülerek ayrılır. Suda kristallendirilir. Karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

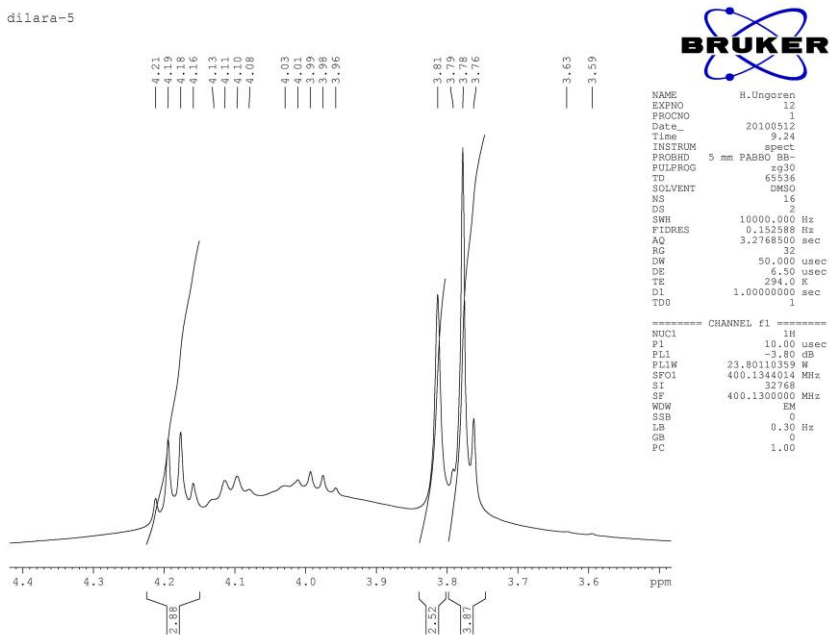
2d'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 4). **2d**'nin ^1H NMR spektrumu Şekil 13'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 14'de görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 15'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.4. 2d'nin elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N	%S
Hesaplanan	39.11	3.69	8.55	6.53
Bulunan	39.21	3.57	8.30	6.46



dilara-5



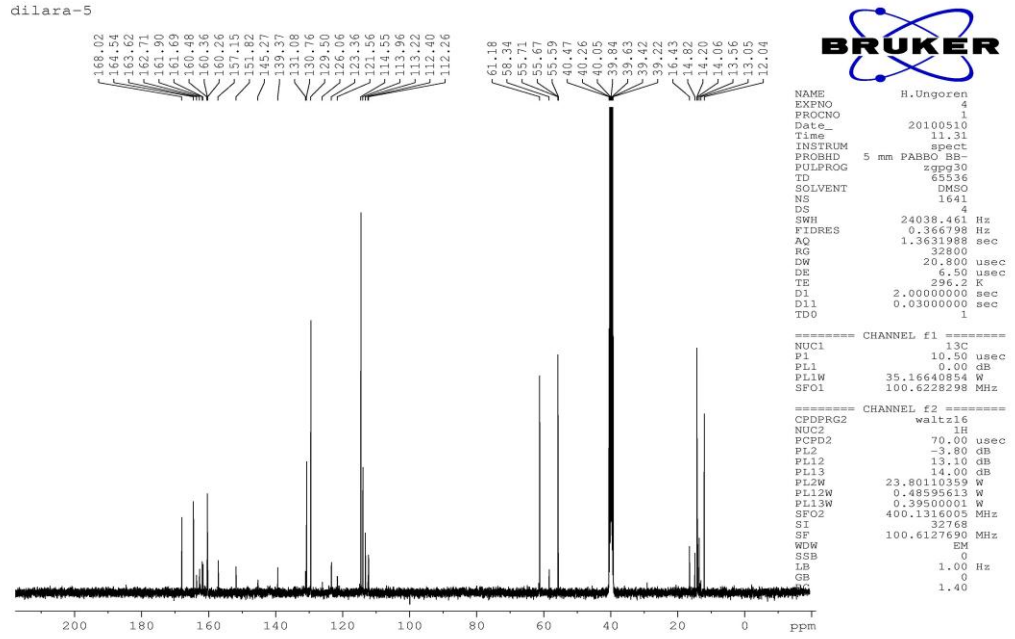
BRUKER

NAME H.Ungoren
 EXPNO 12
 PROCNO 1
 Date_ 20100512
 Time 9.24
 INSTRU spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg30
 TD 6536
 SOLVENT DMSO
 NS 16
 DS 2
 SWH 10000.000 Hz
 FIDRES 0.152588 Hz
 AQ 3.2768500 sec
 RG 32
 DW 50.000 usec
 DE 6.50 usec
 TE 294.0 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -3.80 dB
 PL1W 23.80110359 W
 SFO1 400.1344014 MHz
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

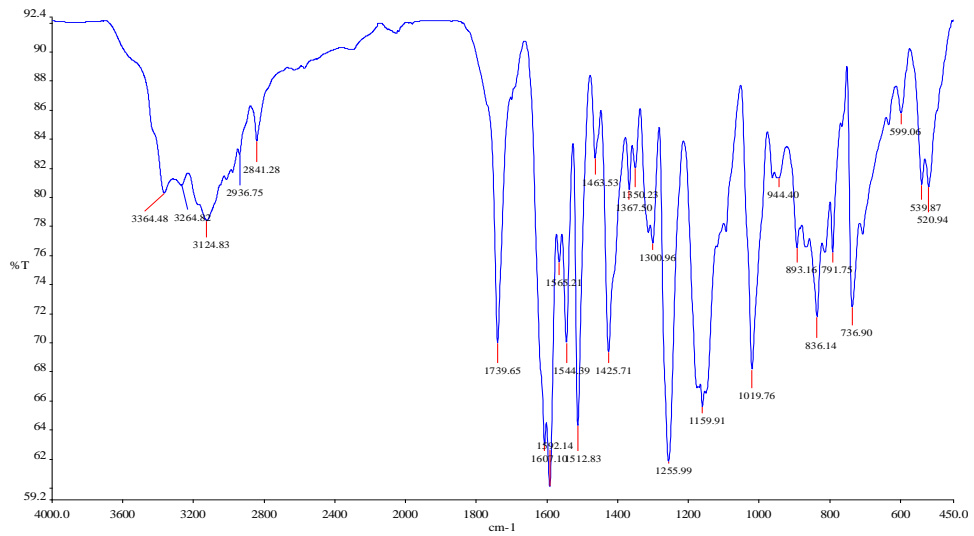
Şekil 3.13. 2d bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 9.97, 9.59 (2xs, 1H, NH); 7.93-7.25 (m, 8H, Ar-H); 6.46, 6.32 (2xs, 1H, enol-OH); 2.66, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃); 2.39, 2.31 (2xCH₃).



Şekil 3.14. 2d bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 192.5, 192.2, 191.8, 190.6, 168.0, 161.8, 159.8, 159.5, 150.0 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 145.7, 145.3, 144.5, 139.5, 138.8, 135.7, 134.9, 134.1, 129.9, 129.8, 129.6, 128.7, 128.4, 127.8, 127.11, 126.7, 125.1, 120.1, 118.6, 114.9, 94.3, 61.3 (C=C alifatik); 21.7, 21.6, 21.5, 21.2, 21.1(CH₃); 16.2, 15.1, 14.4, 14.2, 12.1 (SCH₃).

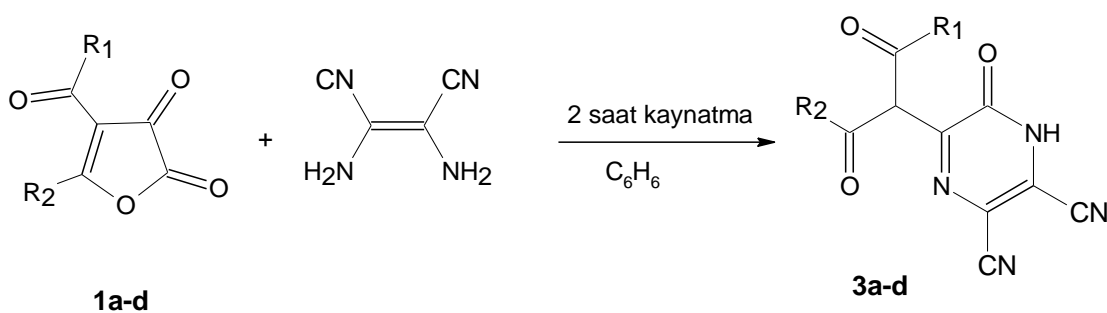


Şekil 3.15. 2d bileşiğinin IR spektrumu.

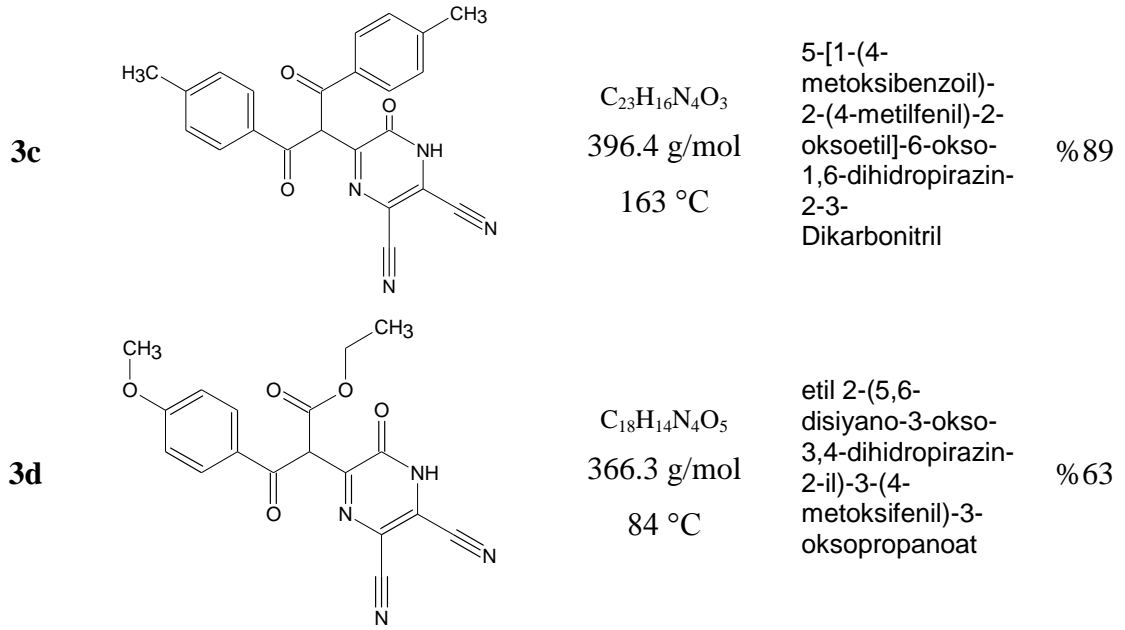
IR (ATR, cm^{-1}): 3300, 3151 (NH ve OH); 1778, 1672, 1632 (C=O, C=N).

3.4. Diaminomaleonitril ile furan-2,3-dionların (1a-d) reaksiyonları

Literatüre göre sentezlenen **1a-d** bileşikleri eşdeğer miktarda diaminomaleonitril (DAMN) ile benzen çözücüsünde, geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyona sokuldu (Şekil 16). Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat içerisinde tamamlanır. Oluşan tüm ürünler reaksiyon ortamında çöktüğü için filtrasyon işlemi ile ürün kazanılır. Elde edilen ham ürün asetonitrilde çözülüp benzen üzerine filtre edilerek saflaştırıldı. Elementel analiz ve TLC ile saflığı kontrol edildi. Alkollerde kristallendirme işlemleri sırasında ürünlerin hidroliz olduğu görülmüştür.



Bileşik No	Ürün (3a-h)	Mol. Formülü Mol. Ağırlığı Erime Noktası	IUPAC Adı	Verim
3a		$C_{21}H_{12}N_4O_3$ 368.3 g/mol 106 °C	5-(1-benzoil-2-okso-2-feniletül)-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril	% 88
3b		$C_{23}H_{16}N_4O_5 \cdot C_4H_8O_2$ 516.5 g/mol 143 °C	5-[1-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2-3-Dikarbonitril etil asetat solvent	% 85



Şekil 3.16. Diaminomaleonitril ile furan-2,3-dionların reaksiyon ürünleri.

3.4.1. 5-(1-Benzoil-2-okso-2-feniletıl)-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (3a).

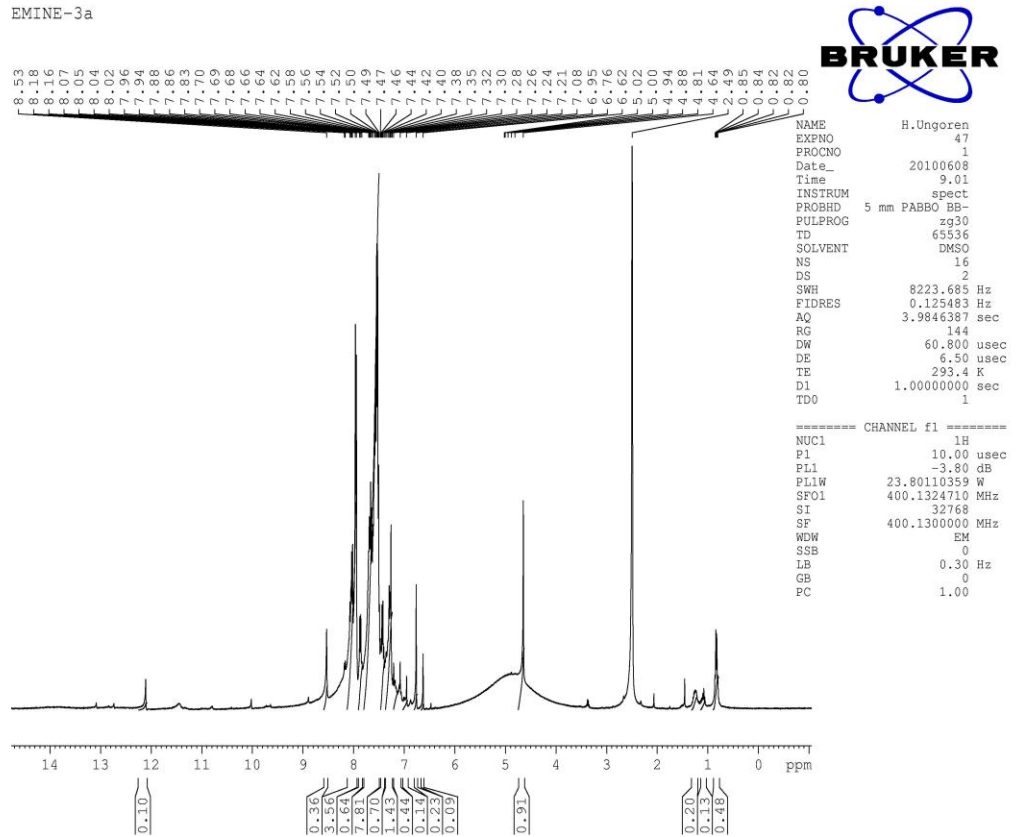
0,278 g (1 mmol) **1a** ve 0,108 g (1 mmol) DAMN, 50 mL benzen bulunan şilifli balona konularak 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Birkaç dakika içerisinde çökelme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**3a**) süzülerek ayrılır. Asetonitrilde çözülür ve eter veya benzen üzerine filtre edilir. Çöken bileşik (0.324 g) karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

3a'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 5). **3a**'nın 1H NMR spektrumu Şekil 17'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 18'da görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 19'da görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.5. **3a**'nin elementel analiz sonuçları.

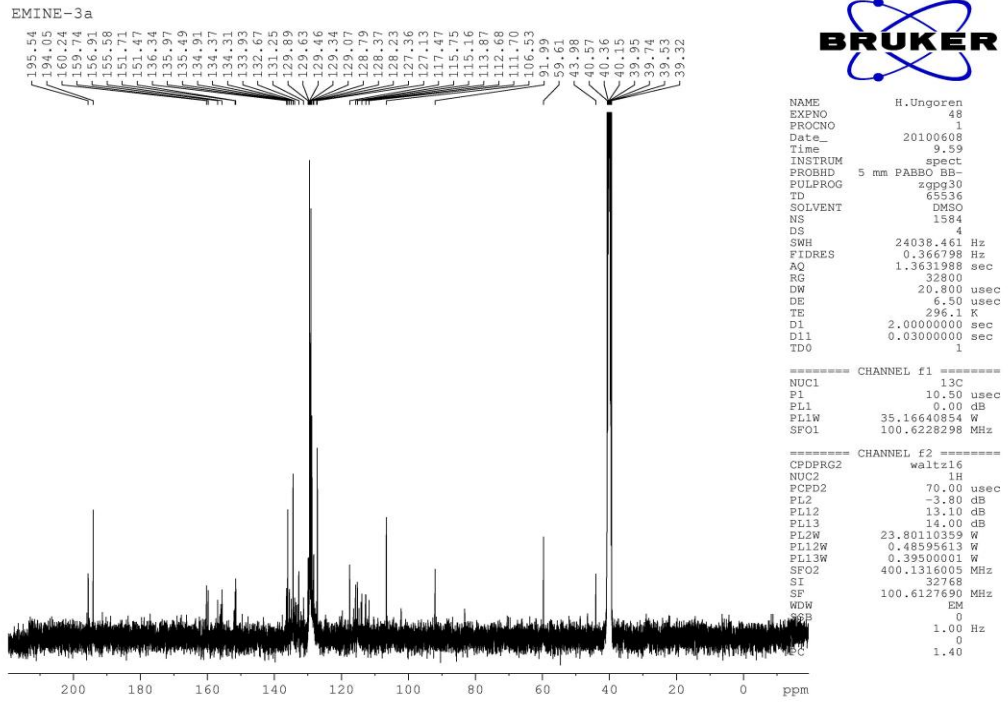
Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	68.48	3.28	15.21
Bulunan	68.61	3.21	15.11

EMINE-3a



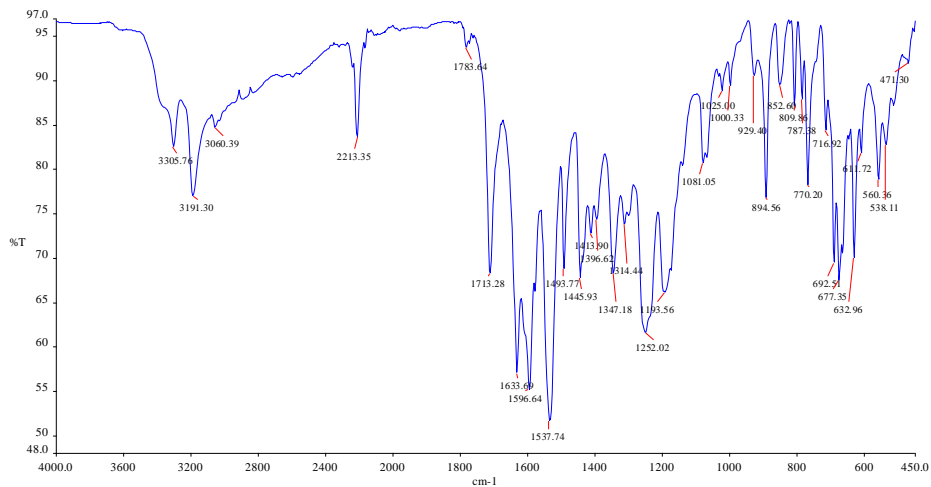
Şekil 3.17. 3a bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 12.15 (s, 1H, NH); 8.53, 6.62 (m, 10H, Ar-H); 4.64 (s, 1H, CH).



Şekil 3.18. 3a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 195.5, 194.1, 160.24, 159.74, 156.91, 155.58, 151.71, 151.47 (C=O ve C=N); 136.3, 136.0, 135.49, 134.9, 134.4, 134.0, 132.6, 131.3, 129.9, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.4, 127.1, 117.5, 115.8, 115.2, 113.9, 112.7, 106.5, 92.0 (C=C alifatik, aromatik); 56.6, 44.0 (CH).



Şekil 3.19. 3a bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N).

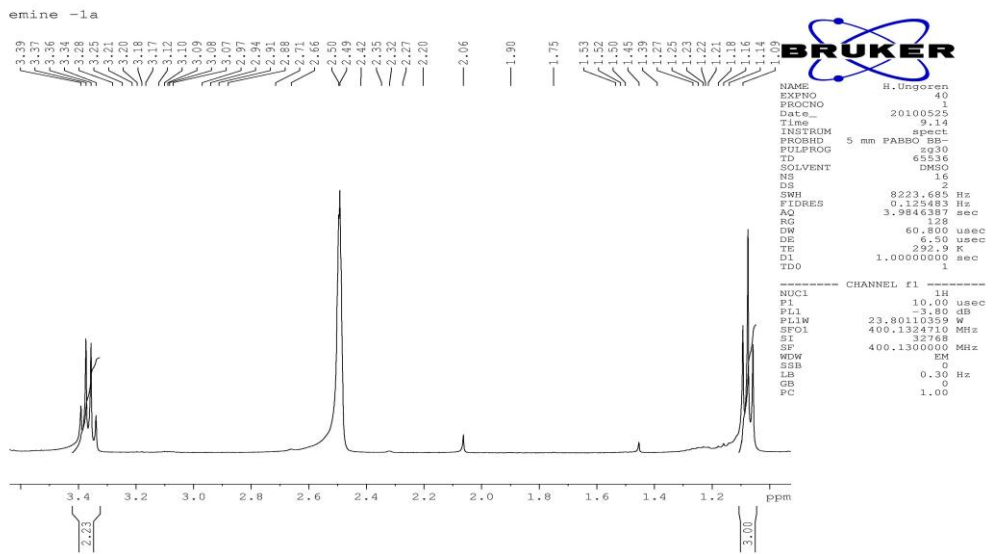
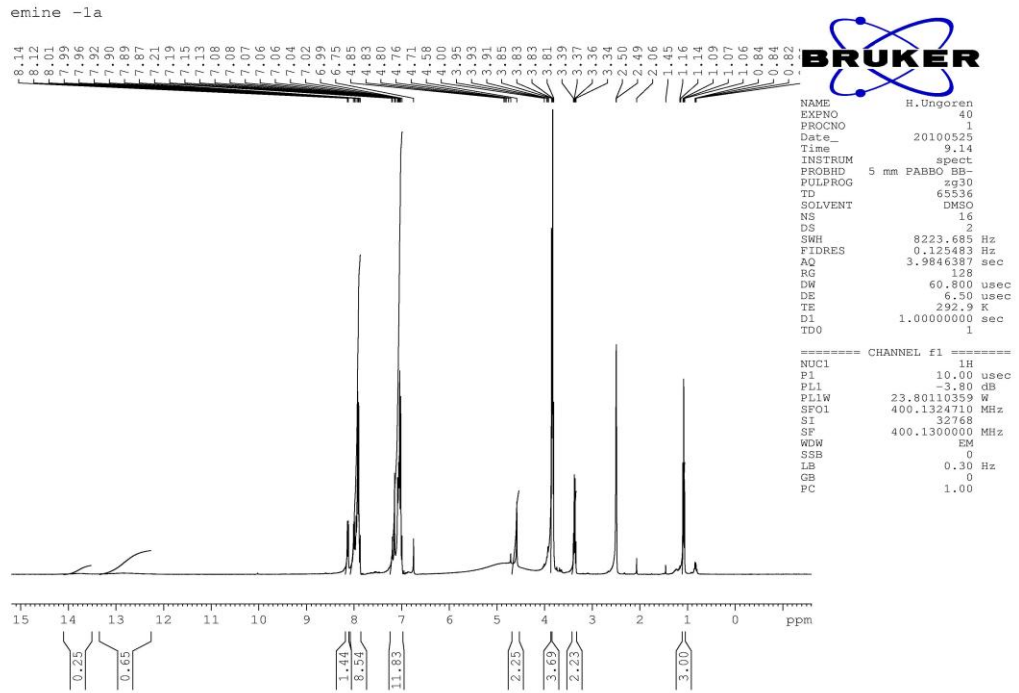
3.4.2. 5-[1-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril.etil asetat (**3b**).

0,338 g (1 mmol) **1b** ve 0,108 g (1 mmol) DAMN, 50 mL benzen bulunan şilifli balona konularak 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Birkaç dakika içerisinde çökelme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**3b**) süzülerek ayrılır. Kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. 1 mol etil asetat tutan turuncu kristaller (0.439 g) karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

3b'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 6). **3b**'nin ¹H NMR spektrumu Şekil 20'de ve ¹³C NMR spektrumu Şekil 21'de görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 22'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.6. **3b**'nin elementel analiz sonuçları.

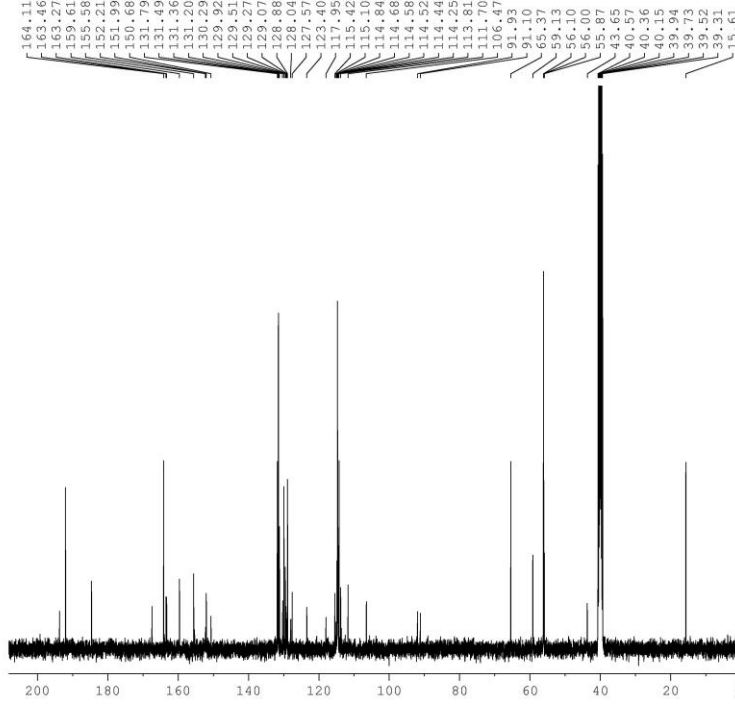
Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	62.69	4.68	10.85
Bulunan	62.76	4.68	10.96



Şekil 3.20. 3b bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 13.76, 12.85 (2xs, 1H, NH); 8.14, 6.90 (m, 8H, Ar-H); 4.58 (s, 1H, CH); 3.85, 3.83, 3.81 (s, 6H, OCH₃); 3.36 (q, 2H, CH₂); 1.15 (t, 3H, CH₃).

emine-1a



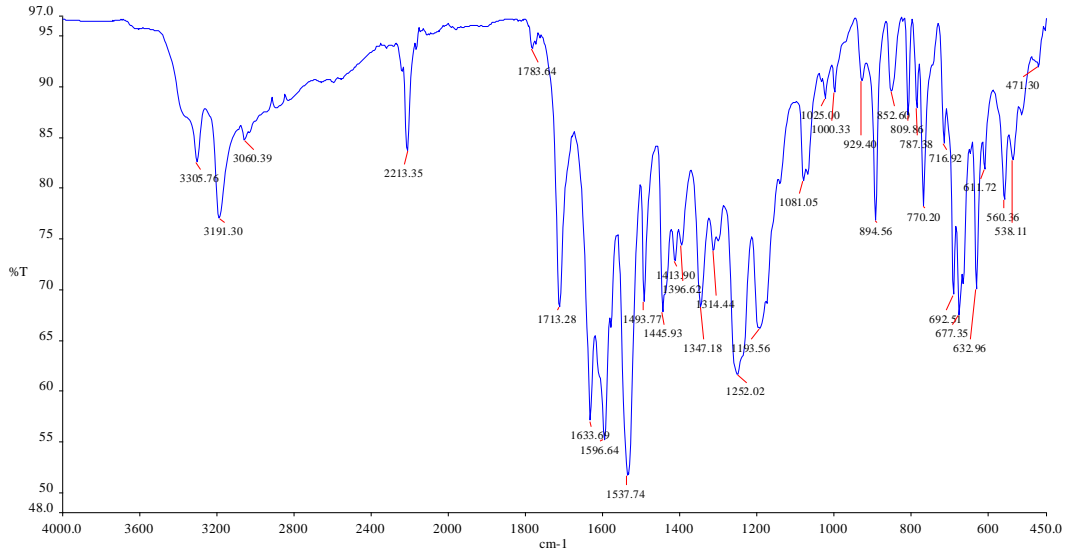
```
NAME          H.Ungoren
EXPNO         41
PROCNO       1
Date_        20100525
Time         10.00
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBO BB-
PULPROG      zgpg30
TD           65536
SOLVENT      DMSO
NS           1620
DS           4
SWH          24038.461 Hz
FIDRES       0.366798 Hz
AQ           1.3631988 sec
RG           32800
DW           20.800 usec
DE           6.50 usec
TE           295.7 K
D1           2.00000000 sec
D11          0.03000000 sec
TD0          1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1         13C
P1           10.50 usec
PL1          0.00 dB
PL1W         35.16640854 W
SFO1         100.628298 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2     waltz16
NUC2         1H
PCPD2       70.00 usec
PL2         -3.80 dB
PL12        13.10 dB
PL13        14.00 dB
PL2W        23.80110359 W
PL12W       0.48595613 W
PL13W       0.39500001 W
SFO2        400.1316005 MHz
SI          32768
SF          100.6127690 MHz
WDW         EM
SSB         0
LB          1.00 Hz
GB          0
EB          1.40
```

Şekil 3.21. 3b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 193.8, 192.0, 184.6, 167.4, 159.6, 155.6, 152.2, 152.0, 150.7, (C=O ve C=N); 164.1, 163.5, 163.3, 131.8, 131.5, 131.4, 131.2, 130.3, 129.9, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 128.0, 127.6, 123.4, 118.0, 115.4, 115.1, 114.8, 114.7, 114.6, 114.5, 114.4, 114.3, 113.8, 111.7, 106.4, 91.9, (C=C alifatik, aromatik); 65.4 (OCH₂); 59.1, 43.7 (CH); 56.1, 56.0, 55.9 (OCH₃).



Şekil 3.22. **3b** bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N).

3.4.3. 5-[1-(4-metilbenzoil)-2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril (**3c**).

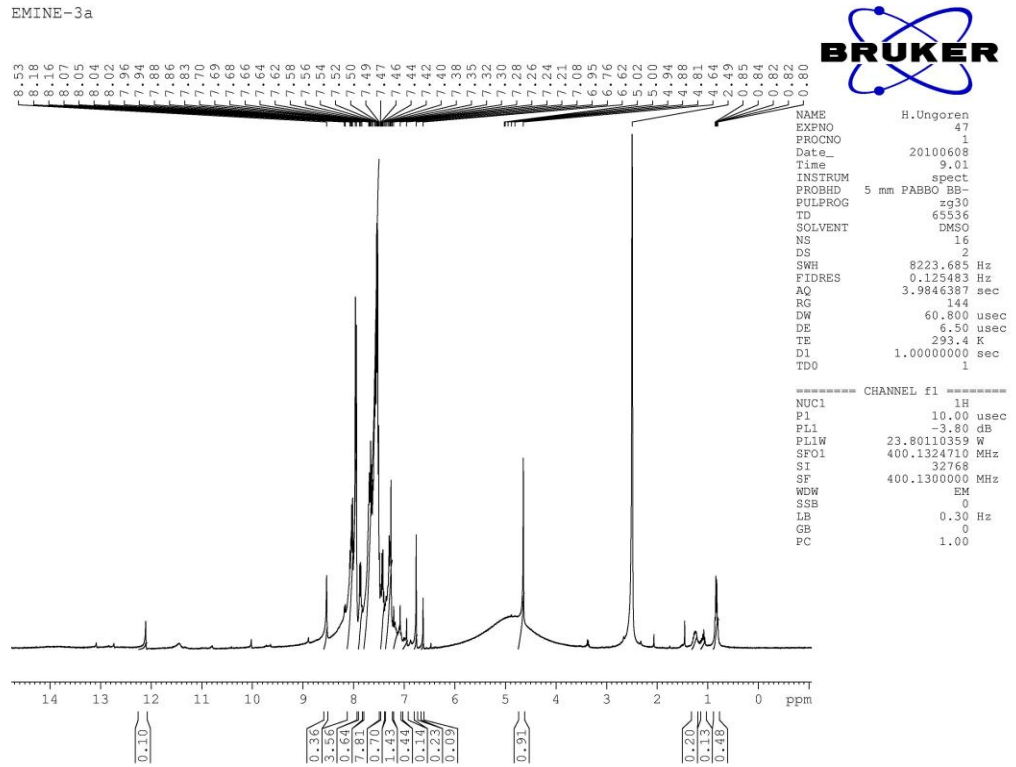
0,306 g (1 mmol) **1c** ve 0,108 g (1 mmol) DAMN, 50 mL benzen bulunan şilifli balona konularak 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Birkaç dakika içerisinde çökme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**3c**) süzülerek ayrılır. Asetonitrilde çözülür ve eter veya benzen üzerine filtre edilir. Çöken bileşik (0.353 g) karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

3c'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 7). **3c**'nin ^1H NMR spektrumu Şekil 23'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 24'de görülmektedir. IR spektrumu ise Şekil 25'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.7. **3c**'nin elementel analiz sonuçları.

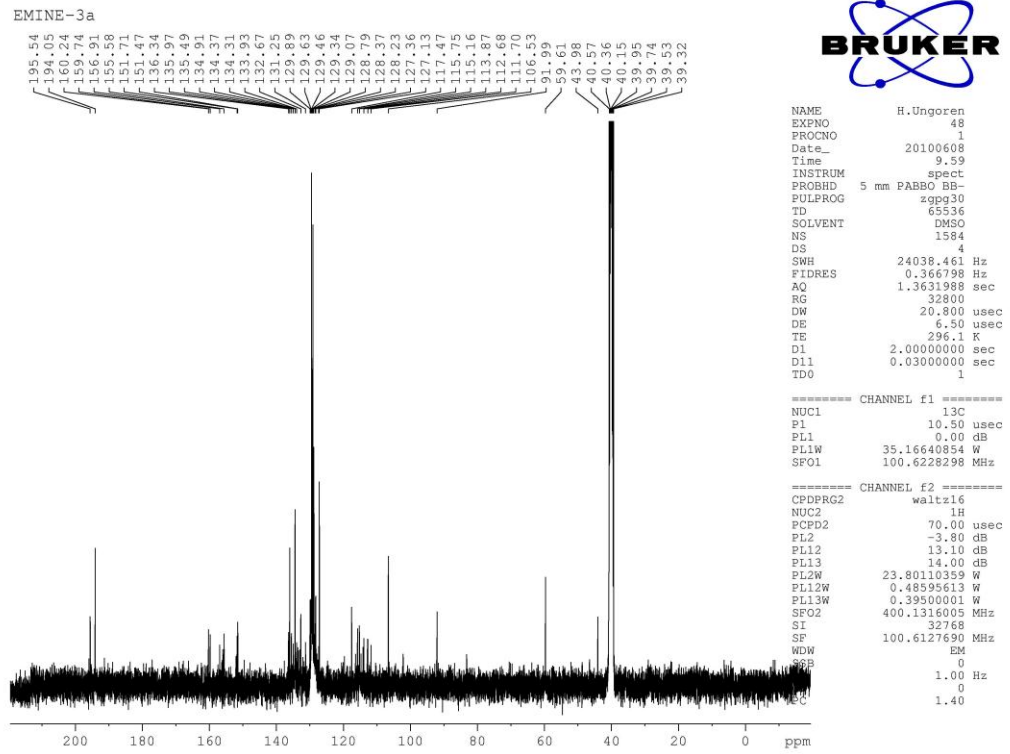
Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	68.48	3.28	15.21
Bulunan	68.61	3.21	15.11

EMINE-3a



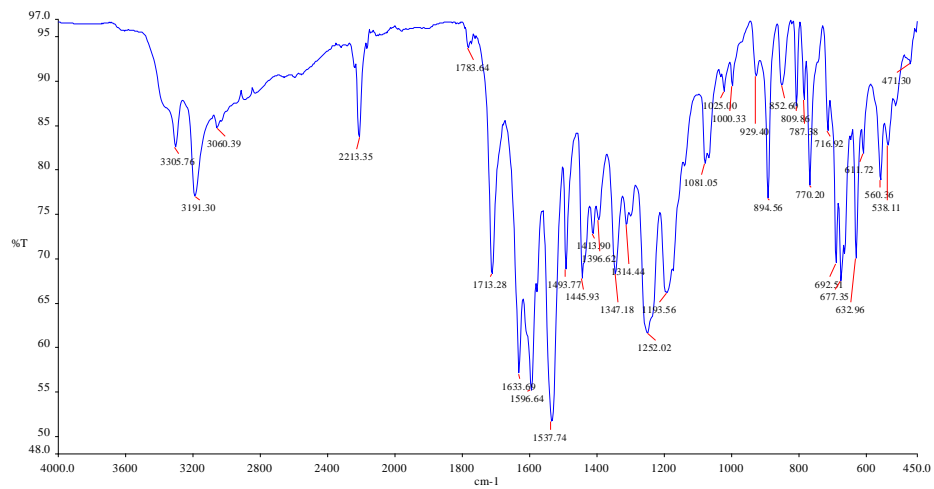
Şekil 3.23. 3c bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 12.15 (s, 1H, NH); 8.53, 6.62 (m, 10H, Ar-H); 4.64 (s, 1H, CH).



Şekil 3.24. 3c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 195.5, 194.1, 160.24, 159.74, 156.91, 155.58, 151.71, 151.47 (C=O ve C=N); 136.3, 136.0, 135.49, 134.9, 134.4, 134.0, 132.6, 131.3, 129.9, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.4, 127.1, 117.5, 115.8, 115.2, 113.9, 112.7, 106.5, 92.0 (C=C alifatik, aromatik); 56.6, 44.0 (CH).



Şekil 3.25. 3c bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N).

3.4.4. Etil 2-(5,6-disiyano-3-okso-3,4-dihidropirazin-2-il)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoat (3d).

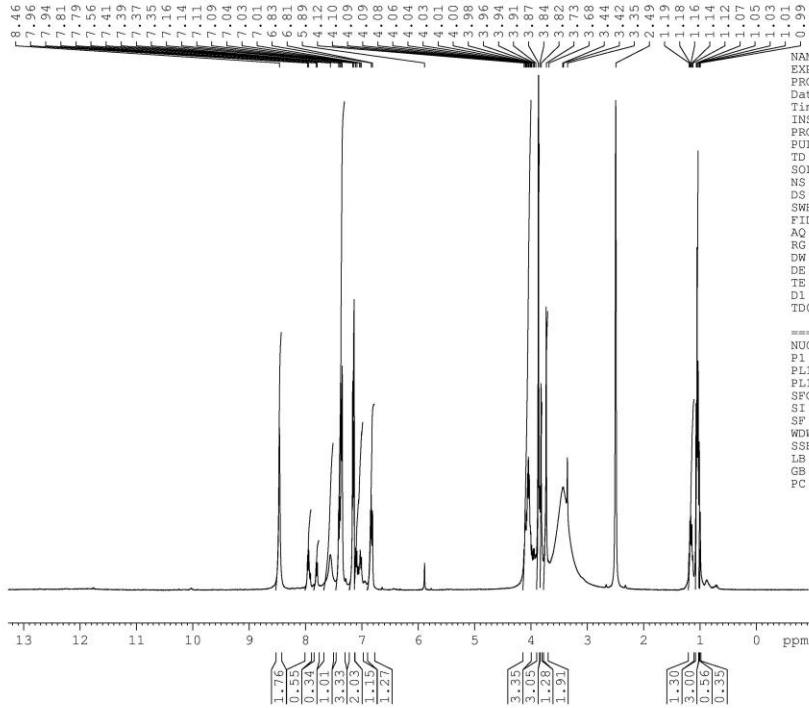
0,276 g (1 mmol) **1d** ve 0,108 g (1 mmol) DAMN, 50 mL benzen bulunan şilifli balona konularak 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Birkaç dakika içerisinde çökelme meydana gelir. Reaksiyon sonunda ürün (**3d**) süzülerek ayrılır. Asetonitrilde çözülür ve eter veya benzen üzerine filtre edilir. Çöken bileşik (0.231 g) karanlık ortamda ve desikatörde kurutulur.

3d'nin yapısı NMR, IR ve elementel analiz ile ispatlandı (Tablo 8). **3d**'nin ^1H NMR spektrumu Şekil 26'de ve ^{13}C NMR spektrumu Şekil 27'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.8. **3d**'nin elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	59.02	3.85	15.29
Bulunan	59.19	3.91	15.19

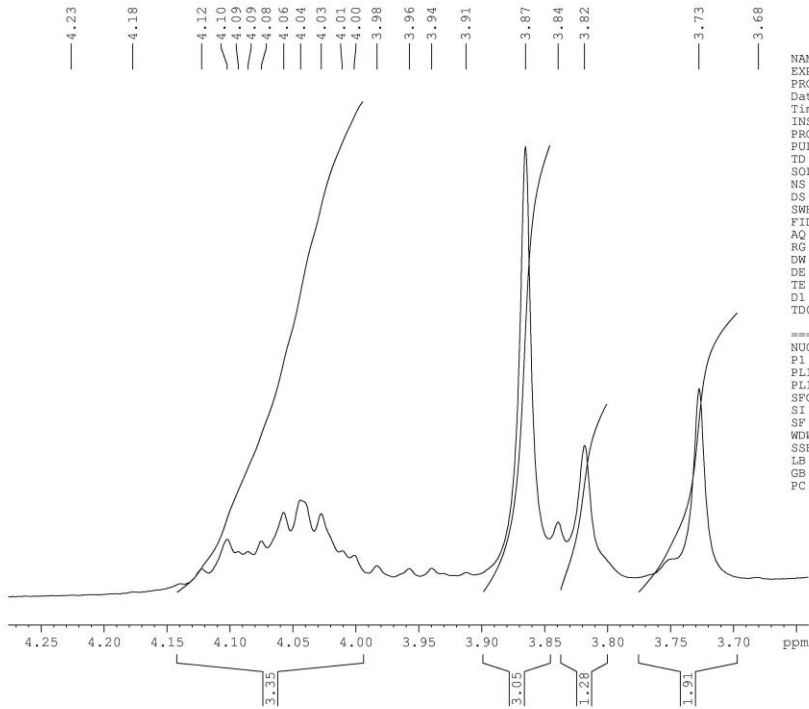
emine 5a



NAME H.Ungoren
EXPNO 53
PROCNO 1
Date_ 20100615
Time 9.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 128
DW 60.800 usec
DE 6.50 usec
TE 293.2 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -3.80 dB
PL1W 23.80110359 W
SFO1 400.1324710 MHz
SI 32768
SF 400.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

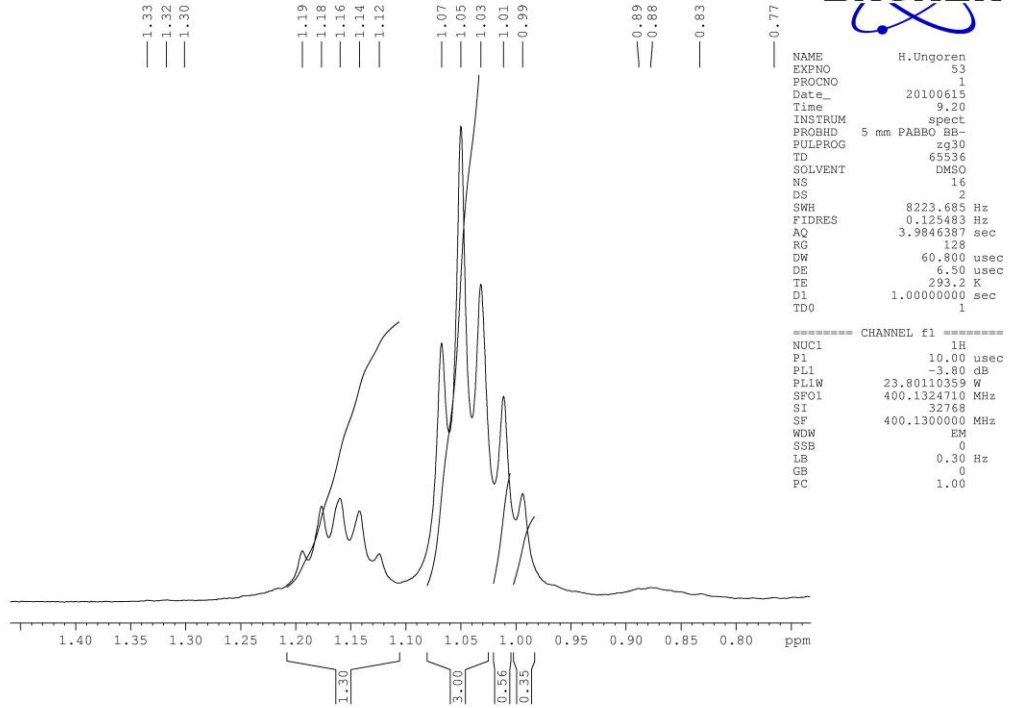
emine 5a



NAME H.Ungoren
EXPNO 53
PROCNO 1
Date_ 20100615
Time 9.20
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SWH 8223.685 Hz
FIDRES 0.125483 Hz
AQ 3.9846387 sec
RG 128
DW 60.800 usec
DE 6.50 usec
TE 293.2 K
D1 1.00000000 sec
TDO 1

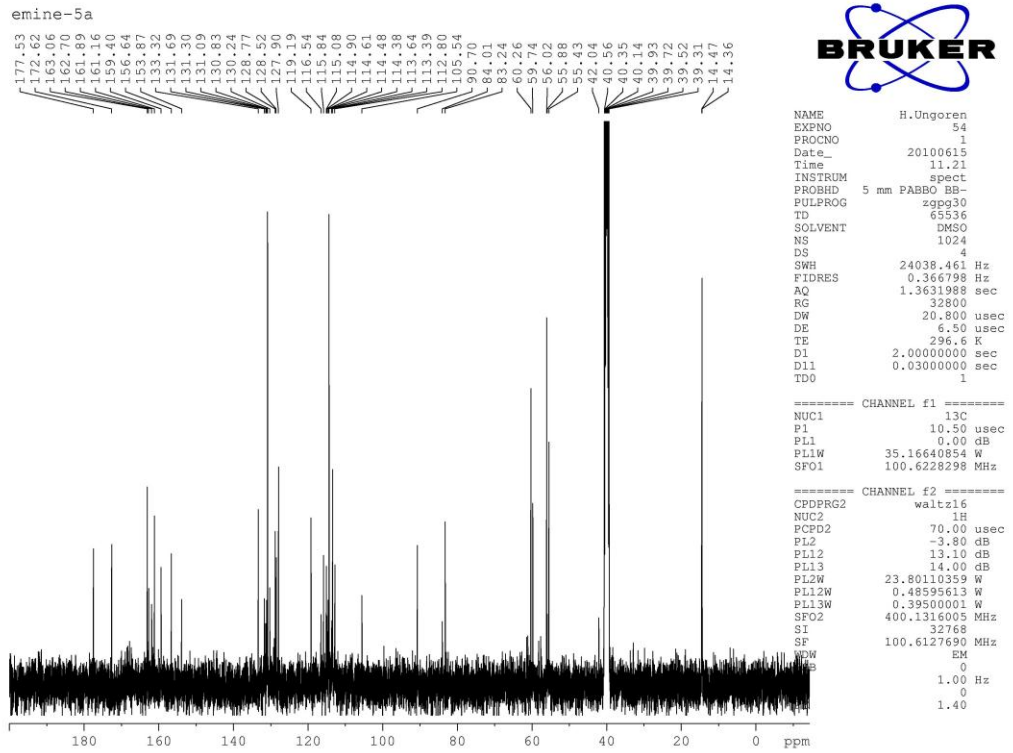
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -3.80 dB
PL1W 23.80110359 W
SFO1 400.1324710 MHz
SI 32768
SF 400.1300000 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

emine 5a



Şekil 3.26. 3d bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): (NH, gözlenmedi); 8.46, 6.81 (m, 4H, Ar-H); 7.56 (s, 1H, OH), 5.89 (s, 1H, CH), 4.12-3.94 (m, 2H, OCH₂), 3.82, 3.87, 3.73 (3s, 3H, PhOCH₃), 1.19 – 1.12 (q, 2H, CH₃).

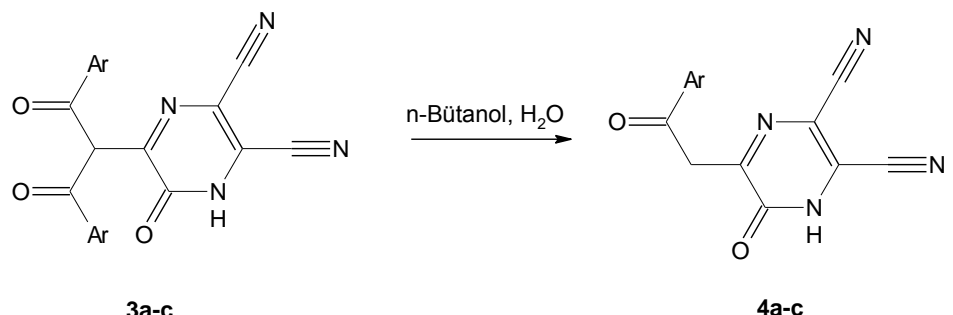
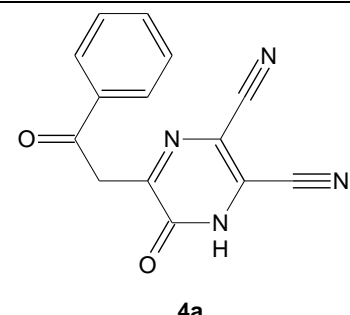
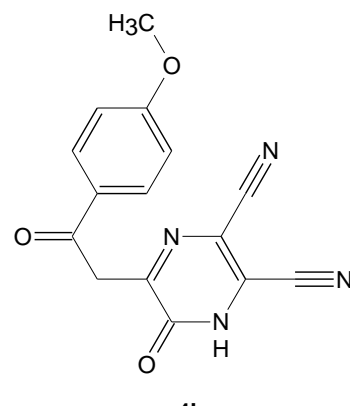
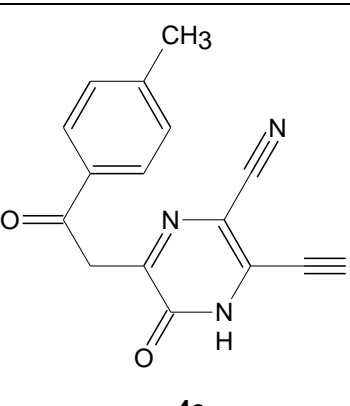


Şekil 3.27. 3d bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 177.5, 172.6, 162.7, 161.9, 161.2, 159.4, 156.6, 153.9 (C=O ve C=N); 163.1, 133.3, 131.7, 131.3, 131.1, 130.8, 130.2, 128.8, 128.5, 127.9, 112.7, 116.5, 115.8, 115.1, 114.9, 114.6, 114.5, 114.4, 113.6, 113.4, 112.8, 105.5 90.7, 84.0, 83.2, (CN, C=C, alifatik ve aromatik); 60.3, 59.7 (CH), 56.0, 55.9, 55.4 (OCH₂, PhOCH₃) 42.0, 14.5, 14.4 (CH₃).

3.5. Dihidropirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiklerinin Hidroliz Ürünleri

3a-c bileşiklerinin kristallendirilme çalışmalarında; n-Bütanol'de hidroliz olduğu görülmüştür. Bu durum üzerine bir miktar su katılan n-Bütanol çözeltisinde hidroliz çalışmaları yapıldı ve 6-okso-5-(2-okso-2-ariletıl)-1,6-dihidropirazin-2,3-dikarbonitril türevleri elde edilmiştir. Literatürde bu bileşikler farklı bir metot ile elde edilmiştir. Erime noktaları ve elementel analiz yöntemi ile karşılaştırmalar yapılarak hidroliz ürünlerin yapılarının aşağıdaki gibi (Şekil 28) olduğu anlaşılmıştır.

				
Substrat	Hidroliz Ürünü	MA	EN (°C)	Verim (%)
3a	 4a	$C_{14}H_8N_4O_2$ 264.2 g/mol	243	44
3b	 4b	$C_{15}H_{10}N_4O_3$ 294.3 g/mol	266	56
3c	 4c	$C_{15}H_{10}N_4O_3$ 278.3 g/mol	267	34

Şekil 3.28. 3a-c bileşiklerinin hidroliz ürünleri.

3.5.1. 3a-c Bileşiklerinin hidrolizi; Genel Prosedür.

3a-c bileşiklerinin 1 mmol'ü yaklaşık 15 mL n-bütanol ve 3 mL su karışımında 10 dk kaynatılır ve ardından filtre edilerek oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Çöken ham ürünler süzülür. Asetonitrilde yeniden kristallendirilir. Desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutulur.

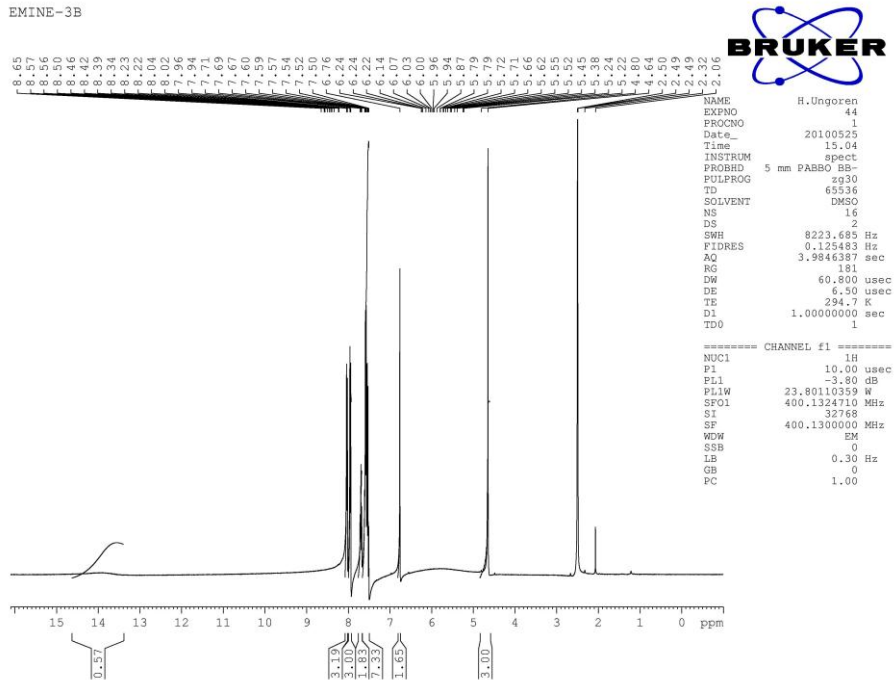
3.5.2. 2,3-disiyano-6-Okso-5-(2-okso-2-feniletıl)-1,6-dihidropirazin (4a).

0.368 g, 1 mmol **3a** bileşiğinden elde 0.116 g edilmiştir. Verim %44, EN 266 °C. Elementel analiz sonucu Tablo 9'da, ¹H NMR Şekil 29, IR spektrumu Şekil 30'da görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

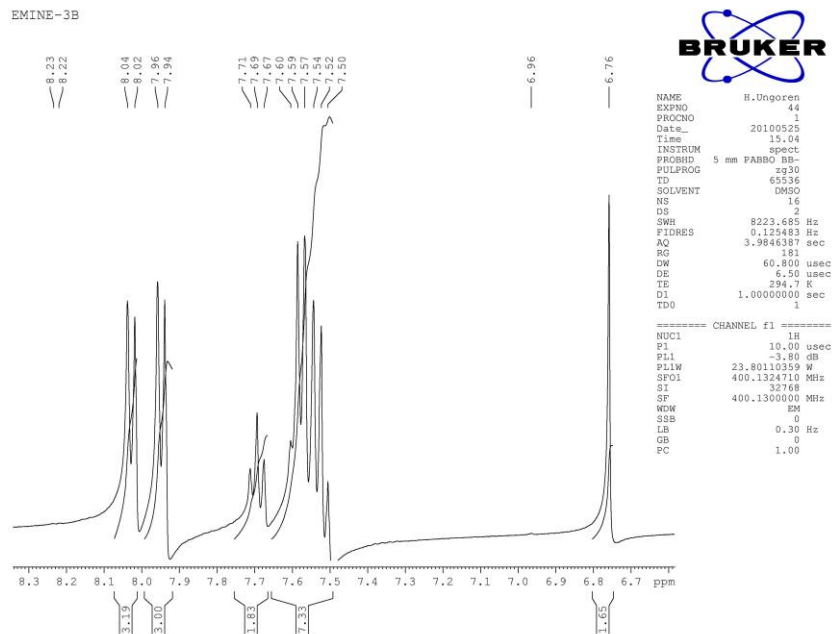
Tablo 3.9. 4a'nın elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	63.64	3.05	21.20
Bulunan	63.69	3.01	21.31

EMINE-3B

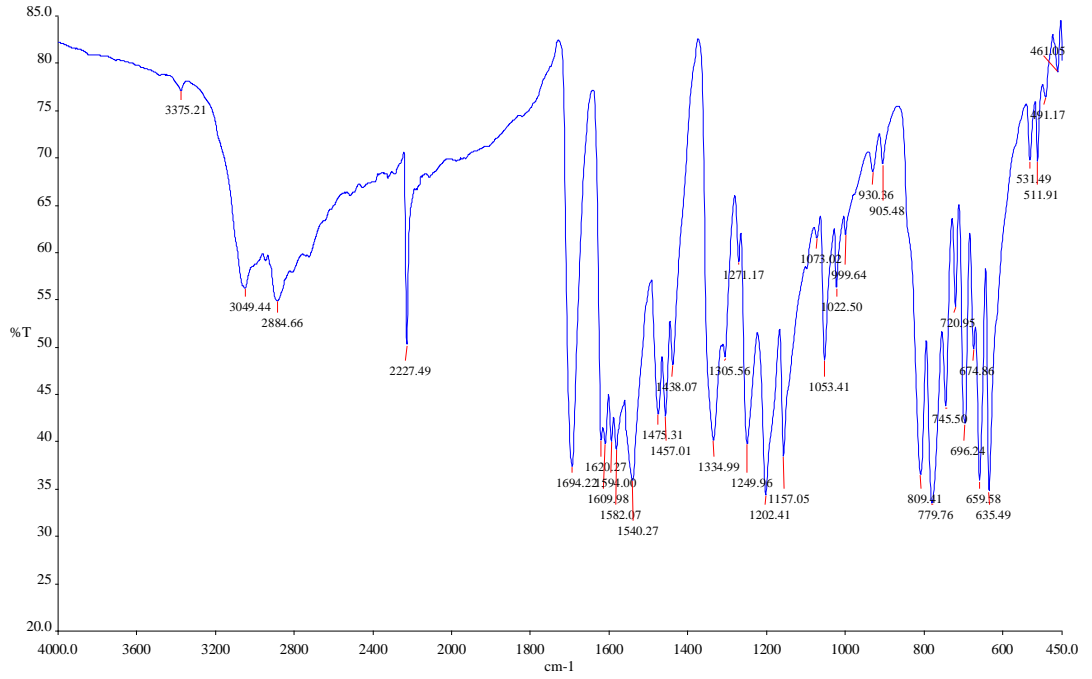


EMINE-3B



Şekil 3.29. 4a bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 14.10 (s, 1H, NH); 8.04 – 7.50 (m, 6H, Ar-H); 6.76 (s, 1H, =CH), 4.64 (s, 2H, CH₂).



Şekil 3.30. 4a bileşiğinin IR spektrumu.

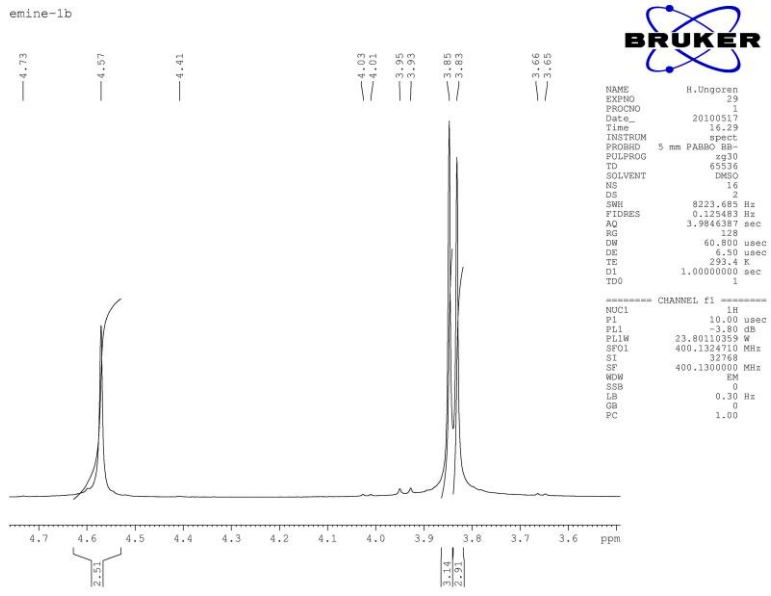
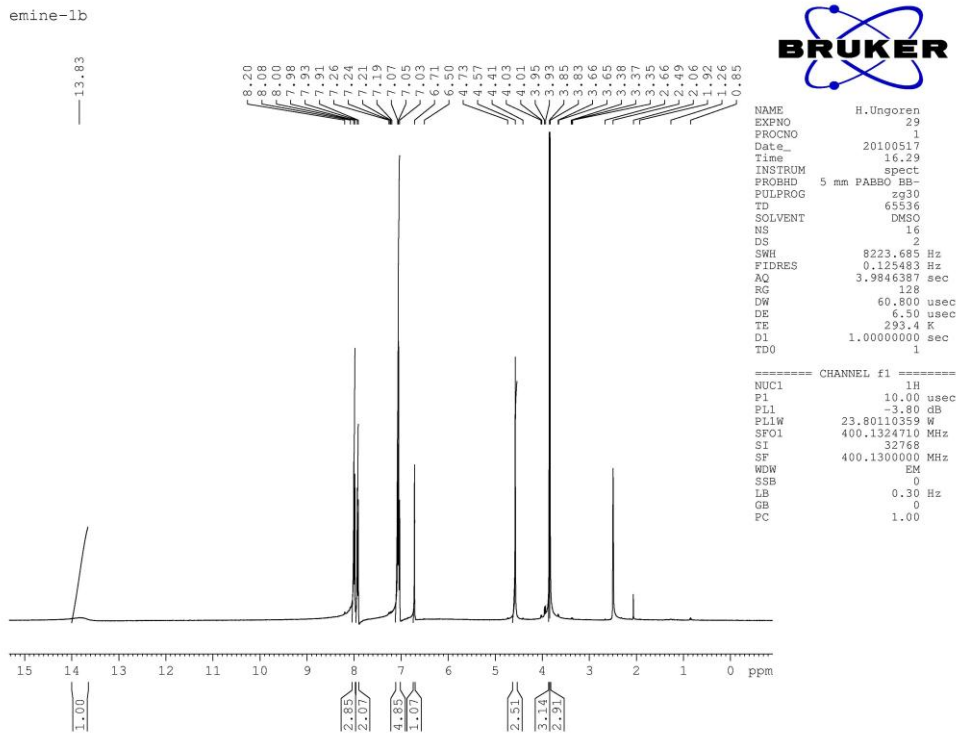
IR (ATR, cm^{-1}): 3049 (NH); 2227 (CN); 1694, 1620 (C=O, C=N).

3.5.3. 2,3-disiyano-5-[2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin (4b).

0.428 g, 1 mmol **3b** bileşiğinden elde 0.164 g edilmiştir. Verim %56, EN 243 °C. Elementel analiz sonucu Tablo 10'da, ^1H NMR spektrumu Şekil 31, ^{13}C NMR spektrumu Şekil 32'de ve IR spektrumu Şekil 33'de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

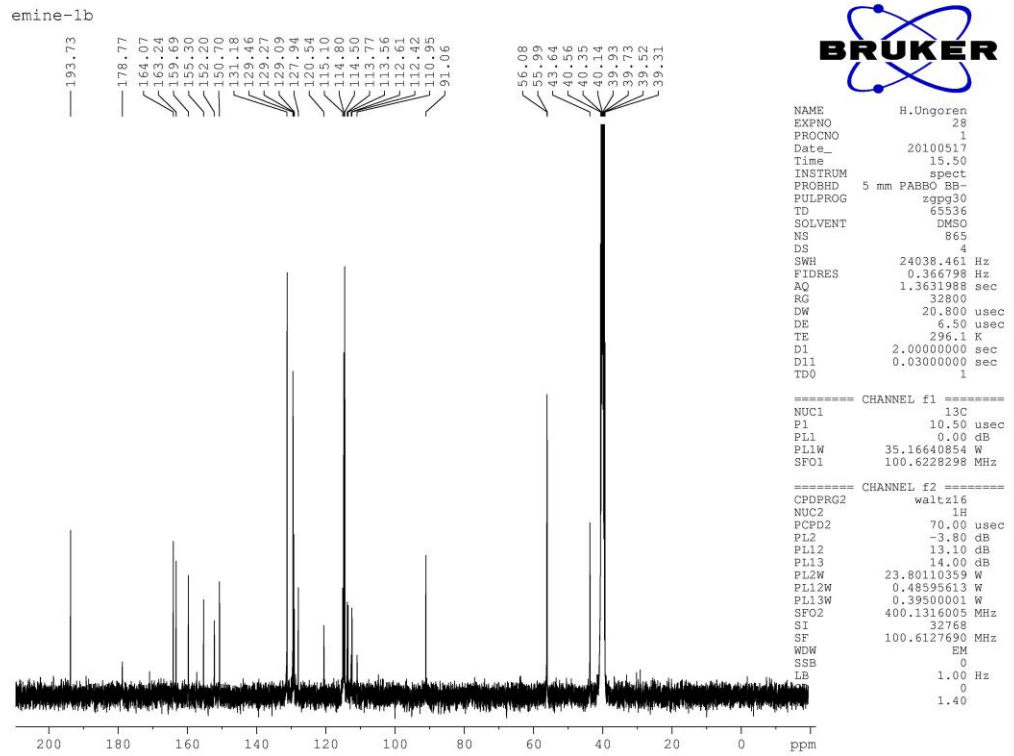
Tablo 3.10. 4b'nin elementel analiz sonuçları.

Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	61.22	3.43	19.04
Bulunan	60.98	3.35	19.13



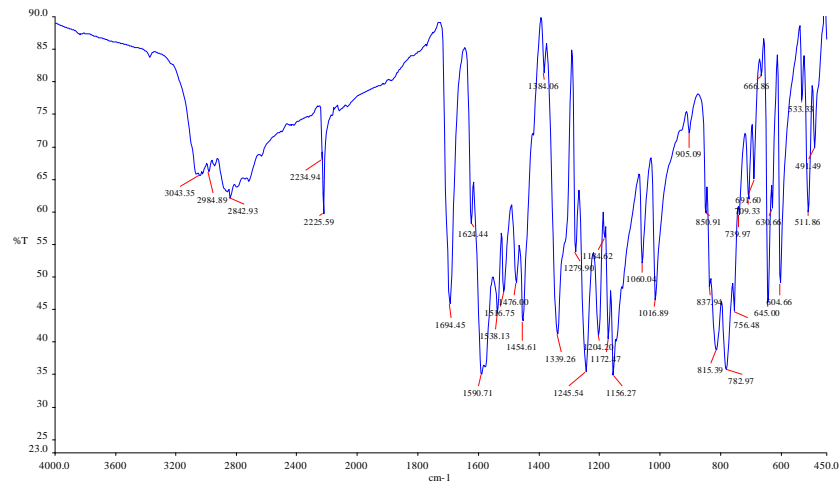
Şekil 3.31. 4b bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 14.10 (s, 1H, NH); 8.00 – 7.03 (m, 4H, Ar-H); 6.71 (s, 1H, =CH), 4.57 (s, 2H, CH_2), 3.85, 3.83 (2s, 3H, OCH_3).



Şekil 3.32. 4b bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 193.7, 178.8 (ArC=O), 164.1, 163.2, 159.7, 155.3, 152.2, 150.7, 131.2, 129.4, 129.3, 129.1, 127.9, 120.5, 115.1, 114.8, 114.5, 113.8, 113.6, 112.6, 112.4, 110.9 (C=C, C=N, NC=O), 91.1 (=CH), 56.1, 56.0 (OCH₃), 43.6 (CH₂).



Şekil 3.33. 4b bileşiğinin IR spektrumu.

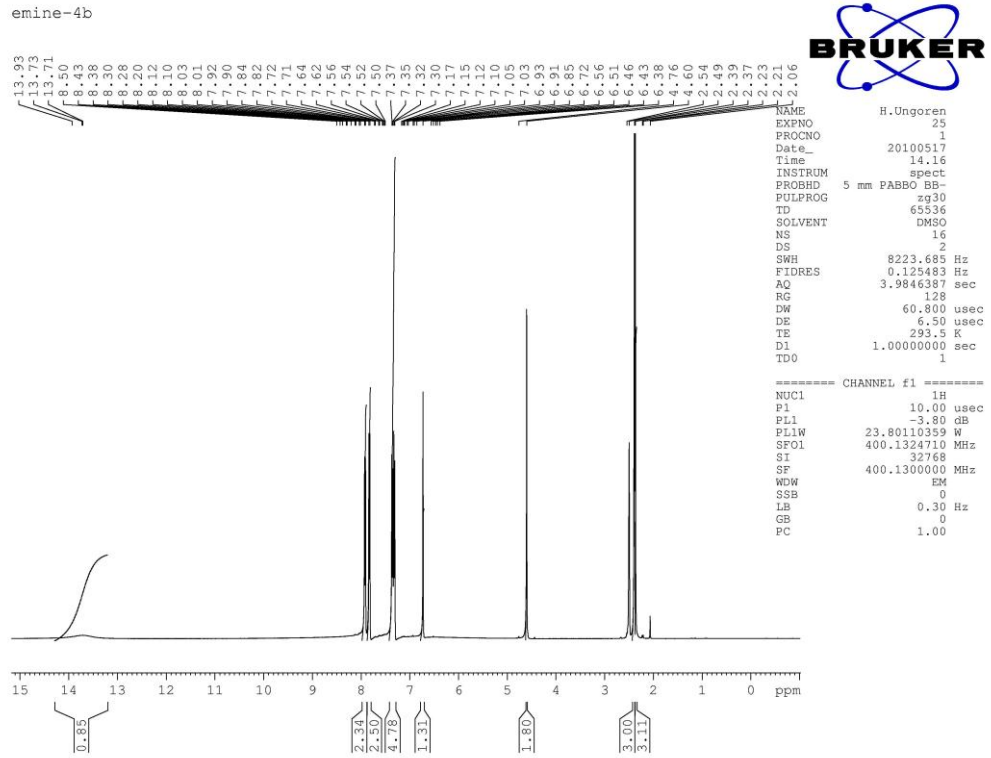
IR (ATR, cm^{-1}): 3043 (NH); 2235, 2226 (CN); 1694, 1624 (C=O, C=N).

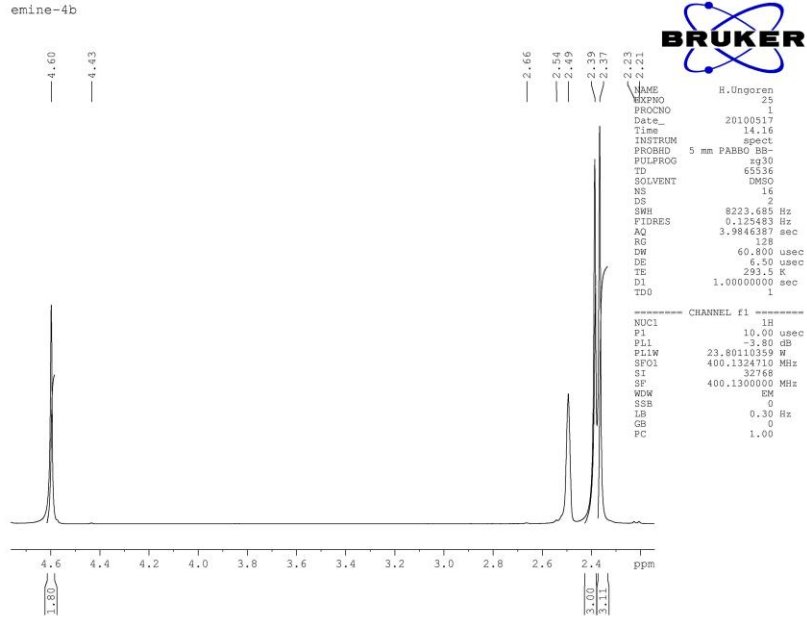
3.5.4. 2,3-disiyanano-5-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin (4c).

0.396 g, 1 mmol **3c** bileşiginden elde 0.094 g edilmiştir. Verim % 34, EN 267 °C. Elementel analiz sonucu Tablo 11’de, ¹H NMR spektrumu Şekil 34’de, ¹³C NMR spektrumu Şekil 35’de ve IR spektrumu Şekil 36’de görülmektedir. Yapıya ait spektral değerlerin yorumları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3.11. **4c**’nin elementel analiz sonuçları.

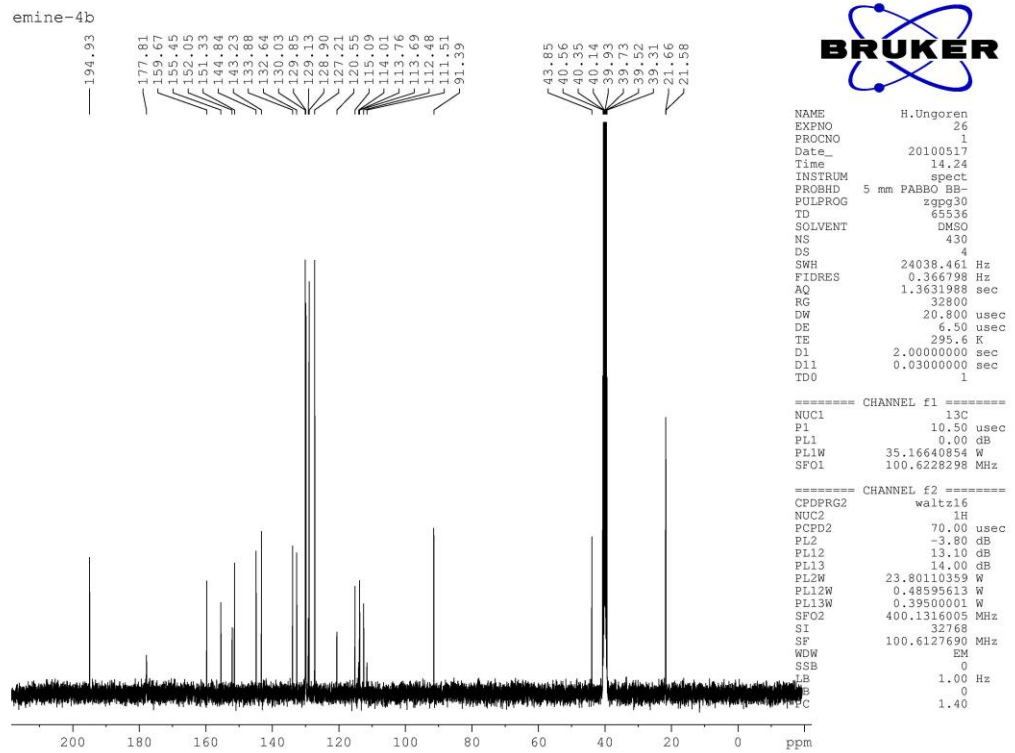
Elementlerin % oranı	%C	%H	%N
Hesaplanan	64.74	3.62	20.13
Bulunan	64.89	3.71	19.98





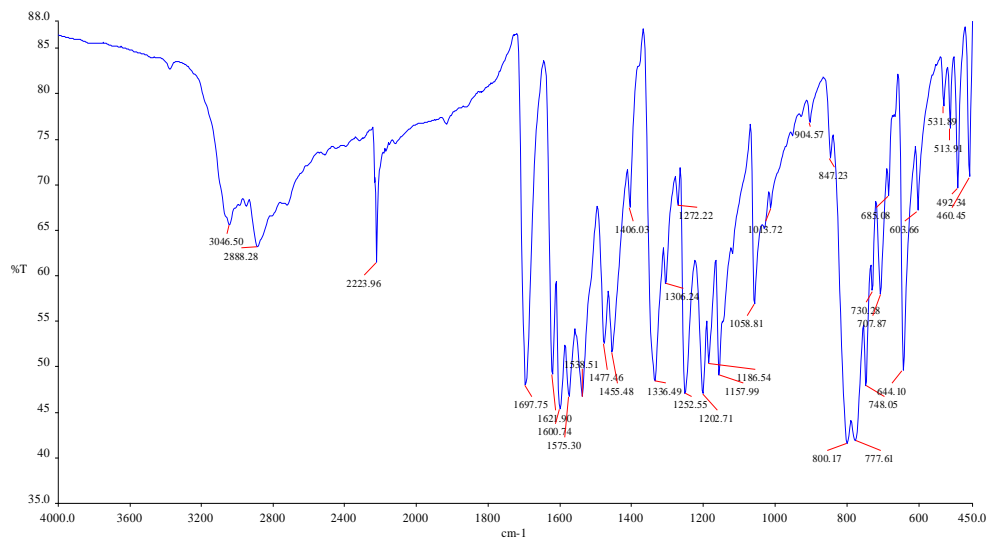
Şekil 3.34. 4c bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^1H NMR spektrumu.

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 13.73 (s, 1H, NH); 7.92 – 7.30 (m, 4H, Ar-H); 6.72 (s, 1H, =CH), 4.60 (s, 2H, CH₂), 2.39, 2.37 (2s, 3H, Ar-CH₃).



Şekil 3.35. 4c bileşiğinin DMSO- d_6 'da alınmış ^{13}C NMR spektrumu.

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ ppm): 194.9, 177.8 (ArC=O), 159.7, 155.4, 152.1, 151.3, 144.8, 143.2, 132.6, 130.0, 129.9, 129.1, 128.9, 127.2, 120.6, 115.1, 114.0, 113.8, 113.7, 112.5, 111.5 (C=C, C=N, NC=O), 91.4 (=CH), 43.9 (CH₂), 21.7, 21.6 (CH₃).



Şekil 3.36. 4c bileşiğinin IR spektrumu.

IR (ATR, cm^{-1}): 3047 (NH); 2224 (CN); 1698, 1622 (C=O, C=N).

4. BÖLÜM

BULGULAR

Bu araştırmada deneylerin nasıl yapıldığı, deney metotlarının ve sentez edilen yeni bileşiklerin reaksiyon şartlarının nasıl olduğu, bundan önceki deneysel çalışmalar bölümünde verildi. Ayrıca deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve yararlanılan alet ve cihazlar belirtildi, spektrumların yorumu yapıldı. Bu bölümde ise, literatüre kazandırılan bu bileşiklerin elementel analiz sonuçları, teorik ve deneysel olarak bulunan değerleri ile diğer spektroskopik analiz verileri belirtilmiştir.

4.1. 1,2,4-Triazin Bileşiklerinin Sentezi İçin Genel Prosedür

Literatüre göre sentezlenen **1a-d** eşdeğer miktarda *S*-metilizotiyosemikarbazit hidroiyodür ile CHCl₃ çözücüsünde reaksiyona sokuldu (Şekil 4). Reaksiyon oda sıcaklığında birkaç saat içerisinde kolayca tamamlanır. Oluşan tüm ürünler reaksiyon ortamında çöktüğü için filtrasyon işlemi ile ürün kazanılır. Elementel analiz ve TLC ile saflığı kontrol edilen beyaz renkli ürünlerin müteakiben tekrar bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.

4.1.1. 2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-1,3-difenilpropan-1,3-dion hidroiyodür (2a).

EN: 139 °C, 0.404 g %82, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 10.07, 9.86 (2xs, 1H, NH); 8.26-7.33 (m, 10H, Ar-H); 6.56, 6.47 (2xs, 1H, enol-OH); 2.62, 2.68 (2xs, 3H, SCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 192.9, 190.9 (Ar-C=O ve Ar-C-OH); 159.6, 150.2 (N-C=O ve C=N); 138.1, 137.3, 134.9, 134.4, 134.0, 130.6, 129.8, 129.6, 129.4, 129.3, 128.9, 128.4, 127.8, 127.3, 124.6, 120.2 (C=C ve C=N), 16.5, 14.2 (SCH₃). IR (ATR,

cm⁻¹): 3243, 3111 (NH ve OH); 1763, 1692, 1620 (C=O, C=N). C₁₉H₁₆IN₃O₃S: 493.3 g/mol; Hesaplanan: 46.26 %C, 3.27 %H, 8.52 %N, 6.50 %S; bulunan: 46.32, 3.19, 8.69, 6.41.

4.1.2. 1,3-bis(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]propan-1,3-dion hidroiyodür (2b).

EN: 146 °C, 0.360 g %65, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.92, 9.74 (2xs, 1H, NH); 8.03-7.01 (m, 8H, Ar-H); 6.71, 6.34 (2xs, 1H, enol-OH); 3.88, 3.78 (2xs, 6H, OCH₃); 2.68, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 168.5, 164.6, 159.6 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 162.6, 132.1, 130.4, 130.3, 129.6, 129.0, 121.9, 118.5, 114.9, 114.8, 114.6 (C=C ve C=N); 94.3 (C=C alifatik); 56.3, 56.0, 55.7 (OCH₃); 15.1, 14.2 (SCH₃). C₂₁H₂₀IN₃O₅S: 553.4 g/mol; Hesaplanan: 45.58 %C, 3.64 %H, 7.59 %N, 5.79 %S; bulunan: 46.42, 3.68, 7.39, 5.96.

4.1.3. 1,3-bis(4-metilfenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-yil]propan-1,3-dion hidroiyodür (2c).

EN: 144 °C, 0.370 g %71, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.97, 9.59 (2xs, 1H, NH); 7.93-7.25 (m, 8H, Ar-H); 6.46, 6.32 (2xs, 1H, enol-OH); 2.66, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃); 2.39, 2.31 (2xCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 192.5, 192.2, 191.8, 190.6, 168.0, 161.8, 159.8, 159.5, 150.0 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 145.7, 145.3, 144.5, 139.5, 138.8, 135.7, 134.9, 134.1, 129.9, 129.8, 129.6, 128.7, 128.4, 127.8, 127.11, 126.7, 125.1, 120.1, 118.6, 114.9, 94.3, 61.3 (C=C alifatik); 21.7, 21.6, 21.5, 21.2, 21.1(CH₃); 16.2, 15.1, 14.4, 14.2, 12.1 (SCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): 3300, 3151 (NH ve OH); 1778, 1672, 1632 (C=O, C=N). C₂₁H₂₀IN₃O₃S: 521.4 g/mol; Hesaplanan: 48.38 %C, 3.87 %H, 8.06 %N, 6.15 %S; bulunan: 48.16, 3.86, 8.21, 6.20.

4.1.4. Etil 3-(4-metoksifenil)-2-[3-(metiltiyo)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazin-6-il]-3-oksopropiyonat hidroiyodür (2d).

EN: 149 °C, 0.275 g %56, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.97, 9.59 (2xs, 1H, NH); 7.93-7.25 (m, 8H, Ar-H); 6.46, 6.32 (2xs, 1H, enol-OH); 2.66, 2.60 (2xs, 3H, SCH₃); 2.39, 2.31 (2xCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 192.5, 192.2, 191.8, 190.6, 168.0, 161.8, 159.8, 159.5, 150.0 (C=O, C=N ve Ar-C-OH); 145.7, 145.3, 144.5, 139.5, 138.8, 135.7,

134.9, 134.1, 129.9, 129.8, 129.6, 128.7, 128.4, 127.8, 127.11, 126.7, 125.1, 120.1, 118.6, 114.9, 94.3, 61.3 (C=C alifatik); 21.7, 21.6, 21.5, 21.2, 21.1(CH₃); 16.2, 15.1, 14.4, 14.2, 12.1 (SCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): 3300, 3151 (NH ve OH); 1778, 1672, 1632 (C=O, C=N). C₁₆H₁₈IN₃O₅S: 491.3 g/mol; Hesaplanan: 39.11 %C, 3.69 %H, 8.55 %N, 6.53 %S; bulunan: 39.21, 3.57, 8.30, 6.46.

4.2. Pirazin-2,3-dikarbonitril Bileşiklerinin Sentezi İçin Genel Prosedür

Literatüre göre sentezlenen **1a-d** bileşikleri eşdeğer miktarda diaminomaleonitril ile benzen çözütüsünde, geri soğutucu altında kaynatılarak reaksiyona sokuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat içerisinde tamamlanır. Oluşan tüm ürünler (**3**) reaksiyon ortamında çöktüğü için filtrasyon işlemi ile ürün kazanılır. Elde edilen ham ürün asetonitrilde çözülüp benzen üzerine filtre edilerek saflaştırıldı.

4.2.1. 2,3-disiyano-5-(1-Benzoil-2-okso-2-feniletıl)-6-okso-1,6-dihidropirazin (3a).

EN: 106 °C, 0.324 g %88, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 12.15 (s, 1H, NH); 8.53, 6.62 (m, 10H, Ar-H); 4.64 (s, 1H, CH). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 195.5, 194.1, 160.24, 159.74, 156.91, 155.58, 151.71, 151.47 (C=O ve C=N); 136.3, 136.0, 135.49, 134.9, 134.4, 134.0, 132.6, 131.3, 129.9, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.4, 127.1, 117.5, 115.8, 115.2, 113.9, 112.7, 106.5, 92.0 (C=C alifatik, aromatik); 56.6, 44.0 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N). C₂₁H₁₂IN₄O₃: 368.3 g/mol; Hesaplanan: 68.48 %C, 3.28 %H, 15.21 %N; bulunan: 68.61, 3.21, 15.11.

4.2.2. 2,3-disiyano-5-[1-(4-metoksibenzoil)-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin. Etil asetat (3b).

EN: 143 °C, 0.439 g %85, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 13.76, 12.85 (2xs, 1H, NH); 8.14, 6.90 (m, 8H, Ar-H); 4.58 (s, 1H, CH); 3.85, 3.83, 3.81 (s, 6H, OCH₃); 3.39, 3.37, 3.36, 3.34 (q, 2H, CH₂); 1.16, 1.14, 1.09 (t, 3H, CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 193.8, 192.0, 184.6, 167.4, 159.6, 155.6, 152.2, 152.0, 150.7, (C=O ve C=N); 164.1, 163.5, 163.3, 131.8, 131.5, 131.4, 131.2, 130.3, 129.9, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 128.0, 127.6, 123.4, 118.0, 115.4, 115.1, 114.8, 114.7, 114.6, 114.5, 114.4, 114.3, 113.8, 111.7, 106.4, 91.9, (C=C alifatik, aromatik); 65.4 (OCH₂); 59.1, 43.7 (CH);

56.1, 56.0, 55.9 (OCH₃). IR (ATR, cm⁻¹): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N). C₂₃H₁₆N₄O₅.C₄H₈O₂: 516.5 g/mol; Hesaplanan: 62.69 %C, 4.68 %H, 10.85 %N; bulunan: 62.76, 4.68, 10.96.

4.2.3. 2,3-disiyano-5-[1-(4-metilbenzoil)-2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin (3c).

EN: 163 °C, 0.353 g %89, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 12.15 (s, 1H, NH); 8.53, 6.62 (m, 10H, Ar-H); 4.64 (s, 1H, CH). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 195.5, 194.1, 160.24, 159.74, 156.91, 155.58, 151.71, 151.47 (C=O ve C=N); 136.3, 136.0, 135.49, 134.9, 134.4, 134.0, 132.6, 131.3, 129.9, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.8, 128.4, 128.2, 127.4, 127.1, 117.5, 115.8, 115.2, 113.9, 112.7, 106.5, 92.0 (C=C alifatik, aromatik); 56.6, 44.0 (CH). IR (ATR, cm⁻¹): 3306, 3191 (OH ve NH); 2214 (CN); 1713, 1633 (C=O, C=N). C₂₃H₁₆N₄O₃: 396.4 g/mol; Hesaplanan: 68.48 %C, 3.28 %H, 15.21 %N; bulunan: 68.61, 3.21, 15.11.

4.2.4. Etil 2-(5,6-disiyano-3-okso-3,4-dihidropirazin-2-il)-3-(4-metoksifenil)-3-oksopropanoat (3d).

EN: 84 °C, 0.231 g %63, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): (NH, gözlenmedi); 8.46, 6.81 (m, 4H, Ar-H); 7.56 (s, 1H, OH), 5.89 (s, 1H, CH), 3.94 – 4.12 (m, 2H, OCH₂), 3.73, 3.82, 3.87 (3s, 3H, PhOCH₃), 1.19 – 1.12 (q, 2H, CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 177.5, 172.6, 162.7, 161.9, 161.2, 159.4, 156.6, 153.9 (C=O ve C=N); 163.1, 133.3, 131.7, 131.3, 131.1, 130.8, 130.2, 128.8, 128.5, 127.9, 112.7, 116.5, 115.8, 115.1, 114.9, 114.6, 114.5, 114.4, 113.6, 113.4, 112.8, 105.5 90.7, 84.0, 83.2, (CN, C=C, alifatik ve aromatik); 60.3, 59.7 (CH), 56.0, 55.9, 55.4 (OCH₂, PhOCH₃) 42.0, 14.5, 14.4 (CH₃). C₁₈H₁₄N₄O₅: 366.3 g/mol; Hesaplanan: 59.02 %C, 3.85 %H, 15.29 %N; bulunan: 59.19, 3.91, 15.19.

4.3. 2,3-disiyano-1,6dihidropirazin Bileşiklerinin Hidrolizi, Genel Prosedür.

3a-c bileşiklerinin 1 mmol'ü yaklaşık 15 mL n-bütanol ve 3 mL su karışımında 10 dk kaynatılır ve ardından filtre edilerek oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Çöken ham ürünler süzülür. Asetonitrilde yeniden kristallendirilir. Desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutulur.

4.3.1. 2,3-disiyano-6-Okso-5-(2-okso-2-feniletıl)-1,6-dihidropirazin (4a).

EN: 243 °C, 0.116 g %44, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 14.10 (s, 1H, NH); 8.04 – 7.50 (m, 6H, Ar-H); 6.76 (s, 1H, =CH), 4.64 (s, 2H, CH₂). IR (ATR, cm⁻¹): 3049 (NH); 2227 (CN); 1694, 1620 (C=O, C=N). C₁₄H₈N₄O₂: 264.2 g/mol; Hesaplanan: 63.64 %C, 3.05 %H, 21.20 %N; bulunan: 63.69, 3.01, 21.31.

4.3.2. 2,3-disiyano-5-[2-(4-metoksifenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin (4b).

EN: 266 °C, 0.164 g %56, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 14.10 (s, 1H, NH); 8.00 – 7.03 (m, 4H, Ar-H); 6.71 (s, 1H, =CH), 4.57 (s, 2H, CH₂), 3.85, 3.83 (2s, 3H, OCH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 193.7, 178.8 (ArC=O), 164.1, 163.2, 159.7, 155.3, 152.2, 150.7, 131.2, 129.4, 129.3, 129.1, 127.9, 120.5, 115.1, 114.8, 114.5, 113.8, 113.6, 112.6, 112.4, 110.9 (C=C, C=N, NC=O), 91.1 (=CH), 56.1, 56.0 (OCH₃), 43.6 (CH₂). IR (ATR, cm⁻¹): 3043 (NH); 2235, 2226 (CN); 1694, 1624 (C=O, C=N). C₁₅H₁₀N₄O₃: 294.3 g/mol; Hesaplanan: 61.22 %C, 3.43 %H, 19.04 %N; bulunan: 60.98, 3.35, 19.13.

4.3.3. 2,3-disiyano-5-[2-(4-metilfenil)-2-oksoetil]-6-okso-1,6-dihidropirazin (4c).

EN: 267 °C, 0.094 g %34, ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 13.73 (s, 1H, NH); 7.92 – 7.30 (m, 4H, Ar-H); 6.72 (s, 1H, =CH), 4.60 (s, 2H, CH₂), 2.39, 2.37 (2s, 3H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, δ ppm): 194.9, 177.8 (ArC=O), 159.7, 155.4, 152.1, 151.3, 144.8, 143.2, 132.9, 132.6, 130.0, 129.9, 129.1, 128.9, 127.2, 120.6, 115.1, 114.0, 113.8, 113.7, 112.5, 111.5 (C=C, C=N, NC=O), 91.4 (=CH), 43.9 (CH₂), 21.7, 21.6 (CH₃). IR (ATR, cm⁻¹): 3047 (NH); 2224 (CN); 1698, 1622 (C=O, C=N). C₁₅H₁₀N₄O₂: 278.3 g/mol; Hesaplanan: 64.74 %C, 3.62 %H, 20.13 %N; bulunan: 64.89, 3.71, 19.98.

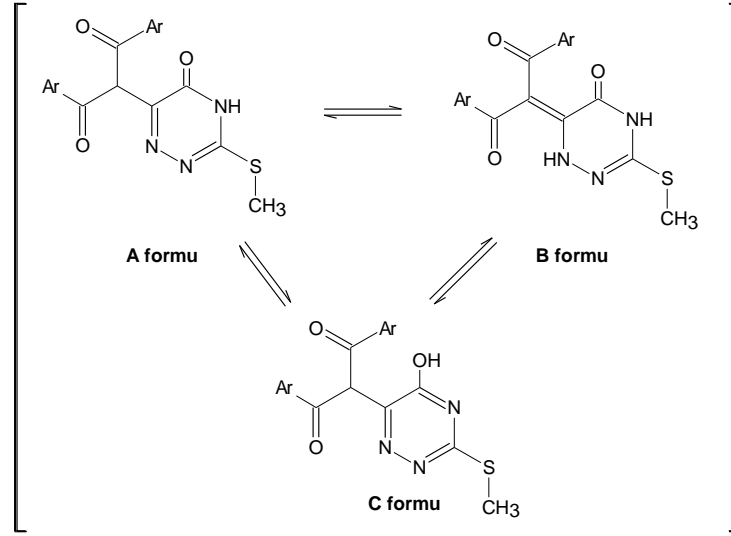
5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Furan-2,3-dionlar bileşikleri birçok heterohalkalı bileşiklerin sentezine imkan sağlayan başlangıç bileşikleridir. Bu bileşikler; nükleofillerin yapılarına göre tipik lakton halkasının reaksiyonlarını veya Michael tipi reaksiyonlar vermektedir. Örneğin 1,2-diaminlerle reaksiyonları; kinoksalin bileşiklerinin, 1,3-diaminlerle reaksiyonları ise; diazepin bileşiklerinin sentezi ile sonuçlanmıştır.

Literatüre göre hazırlanan bazı furan-2,3-dionlar bileşikleri (**1a-d**), CHCl_3 içerisinde S-metilzotiyosemikarbazit hidroiyodür ile oda sıcaklığında 1,2,4-triazin tipi heterohalkalı yeni ürünler oluşturmuştur (**2a-d**). Reaksiyon ortamında hidroiyodür tuzu şeklinde çöken beyaz renkli ham ürünler asetonitrilde ya da suda yeniden kristallenebilmektedir. Kurutulduktan sonra karanlıkta birkaç hafta kararlılık gösteren **2a-d** bileşiklerini yapıları elementel analiz, ^1H ve ^{13}C NMR ve IR spektroskopik metotlar kullanılarak tayin edilmiştir.

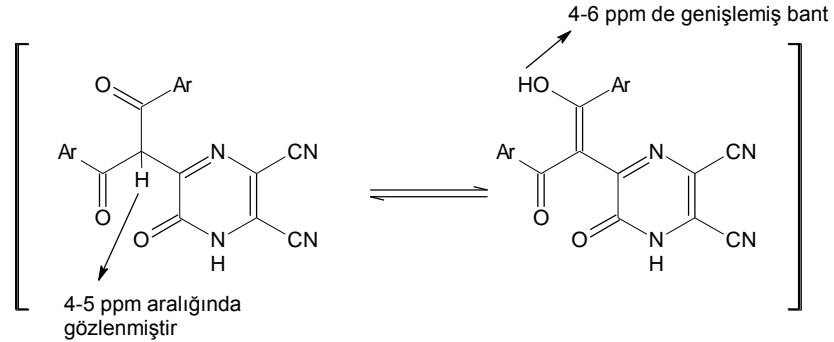
DMSO- d_6 çözücüsünde yapılan NMR analizlerine göre, **2a-d** bileşikleri Şekil 37'de görüldüğü gibi A, B ve C olarak tanımlanmış üç temel tautomerik yapı sergilemektedir. Yapıda bulunan $-\text{SCH}_3$ protonlarının üç farklı ve ilgili karbonun iki farklı rezonans göstermesi bu durumu kanıtlamaktadır. Bununla birlikte metin protonuna ait sinyal 6-7 ppm arasında iki singlet verir. Bu sinyaller hem A hem de C tautomerik formların kanıtıdır. Üç tautomerik yapıya ait SCH_3 protonları, birbirine yakın 3 adet singlet sinyal vermiştir. Tautomerik formlar nedeni ile **2a-d** bileşikleri beklenenden fazla rezonans göstermektedir. IR ve Elementel analiz verileri ilgili yapılarla tam bir uyum içerisindedir.



Şekil 5.1. 2a-d bileşiklerinin DMSO- d_6 'da gösterdiği tautomerik yapılar.

Başlangıç bileşikleri olan **1a-d** diaminomaleonitril ile 2,3-disiyanopirazin bileşiklerini oluşturmuştur. Reaksiyonun tamamlanması için benzende 2 saat kaynatma yeterli olmaktadır. Reaksiyon ortamı soğutulunca çöken ürünler (**3a-d**) kristallendirme ile saflaştırıldıktan sonra (**3b** kolon kromatografisi ile) spektroskopik metotlarla analiz edilmiştir.

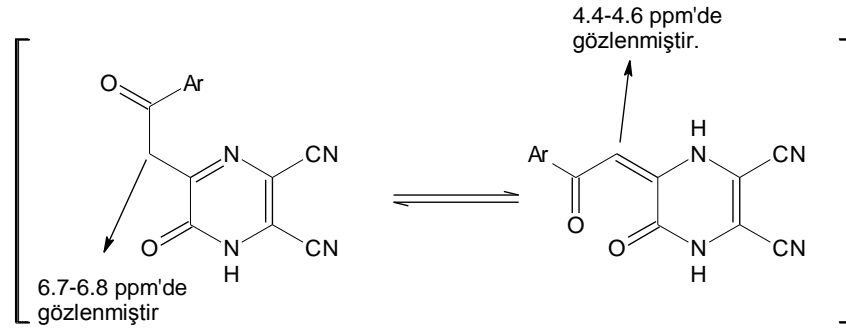
DMSO- d_6 çözücüsünde yapılan NMR analizlerinde, NH protonları 12-14 ppm aralığında iki singlet vermektedir. Ayrıca 3a-d'nin ^1H NMR spektrumunda gözlenen 4-6- ppm aralığındaki geniş bantlar aroil gruplarından birinin enol formunda olduğunu göstermektedir. 4-5 ppm aralığında bulunan metin protonuna ait sinyaller de göz önünde bulundurulduğunda **3a-d** bileşiklerinin Şekil 38'de görülen tautomerik formlara sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 5.2. 3a-d bileşiklerinin DMSO- d_6 'da gösterdiği tautomerik yapılar.

3a-c bileşikleri sulu n-bütanolde ısıtıldıklarında hidroliz olarak aroil gruplarının birinin yerine proton geçmiştir. **3d** bileşiği için yapılan hidroliz tepkimesi sonucu oluşan ürün saflaştırılamamıştır.

^1H ve ^{13}C NMR analizlerine göre, **4a-c** bileşikleri hem metilen (CH_2) hem de metin (CH) proton sinyalleri vermektedir. Buna göre **4a-c** Şekil 40'da görülen tautomerik yapılar bulunmaktadır.



Şekil 5.3. **4a-c** bileşiklerinin $\text{DMSO}-d_6$ 'da gösterdiği tautomerik yapılar.

Hem **3a-d** hem de **4a-c** bileşiklerine ait CN bantları, IR spektrumlarında $2220\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Diğer tüm spektroskopik veriler sentezlenen bileşiklerin yapıları ile uyum içindedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmalarımız ile herbisit olarak potansiyel biyolojik aktiviteye sahip hem 1,2,4-tiazin hem de 2,3-disiyanopirazin grubu bileşiklerin yeni türevlerini sentezleyerek karakterize ettik. Bu grup heterohalkaların her yeni türevi kendine özgü bir biyoaktivite gösterebileceğinden tarım alanında değerlendirilmek üzere başka çalışmalara konu olacağı beklentisindeyiz.

Kaynaklar

1. Wiesener, K., Beckert, R. Mayer, R., Oxalylchlorid und dessen Aquivalente als C₂ Synthesebausteine für Heterocyclen, wiss. Z. Techn. Uni. Dresden, 36, 87-96, 1987.
2. Ziegler, E., Eder, M., Belegriatis, C., Prewedourakis, E., Synthesen von Heterocyclen 103. Mitt: Über Reaktionen mit Oxalylchlorid, Monatsh. Chem., 98, 2249-2251, 1967.
3. Kollenz, G., Ziegler, E., Eder, M., Prewedourakis, E., 149. Mitt: Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 101, 1597-1605, 1970.
4. Kollenz, G., Über Reaktionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, Monatsh. Chem., 103, 947-950, 1972.
5. He-Xi C. and Kollenz, G., 4-Benzoyl-5-phenyl-1,3-oxathiol-2-on. Synthesis and Reaction with *N*-Nucleophiles, J. Heterocyclic Chem., 30, 501-504, 1993.
6. Saalfrank, R.W., Lutz, T., Hörner, B., Gündel, J., Peters, K., Schnering, H.G., 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, Chem. Ber., 2289-2295, 1991.
7. Winter, H.W, Doktora Çalışması, Dissertation Universität, Marburg, 1980.
8. Wentrup, C., et al., A.G., Acyl- and Thioacyl-ketenes: Synthesis of 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-one, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23, 800-802, 1984.
9. Wentrup, C., Kollenz, G., ¹³C- and ¹⁷O-labeling of Novel Rearrangements with Five-membered 2,3-dioxo-heterocycles, Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds, Proceedings of the Second International Symposium, Kansas City, MO, U.S.A, 515-516, 1985.
10. Kollenz, G., Akçamur, Y., Cycloadditionen Nach Themolyse Heterocyclischer Fünfring-dionen, İstanbul Üniv. Fen-Fak. Mec., Seri C, 46, 59-74, 1981.
11. Dinçer, M., et al., 3,5-Bis(4-methylbenzoyl)-2,6-bis(4-methylphenyl)-4*H*-pyran-4-one, Acta Cryst., E60, o207-o209, 2004.
12. Wentrup, C., Heilmayer, W., Kollenz, G., α -Oxoketenes-Preparation and Chemistry, Synthesis, 1219-1248, 1994.

13. Kollenz, G., et al., On the Chemistry of Stable α -Oxoketenes, *Croat. Chem. Acta*, 815-823, 2001.
14. Stadler, A., Zangger, K., Belaj, F., Kollenz, G., Neat Carbomethoxypivaloylketene-preparation and Chemical Reactivity, *Tetrahedron*, 57, 6757-6763, 2001.
15. Tidwell, T.T., Ketenes, Chap 4.6.1., 227-254, John Wiley & Sons, Inc., NY, 1995.
16. Capuano, L., Drescher, S., Huch, V., Reaction of 2-Diazo-1,3-Diketones with 1,3-Ambident Nucleophilic Phosphorus Ylides: A New Synthesis of Monohetero-atomic Five and Six Membered Rings, *Liebigs Ann. Chem.*, 331-334, 1991.
17. Cossy, J., Belotti, D., Thellend, A., Pete, J.P., A Very Simple Synthesis of α -Substituted β -ketoamides, *Synthesis*, 720-721, 1988.
18. Kaneko, C., Sato, M., Sakaki, J., Abe, Y., 1,3-Dioxin-4-ones as Versatile Intermediates for Organic Synthesis, *J. Heterocyclic Chem.*, 27, 25-30, 1990.
19. Meier, H., et al., Kinetische Untersuchungen zur Bildung der E- und Z-Enole bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-dimethyl-1,3-propandion in Nucleophilen, *Chem. Ber.*, 121, 1643-1646, 1988.
20. Andreichikov, Y., Kollenz, G., Kappe, C.O., Leung-Toung, R., Wentrup, Direct Observation of Benzoilketenes, *Acta Chem. Scand.*, 46, 683-685, 1992.
21. Lynch, J.E., et al., Mechanism of an Acidchloride-imine Reaction and by Low Temperature FT-IR: β -Lactam Formation Occurs Exclusively Through a Ketene Intermediate, *J. Org. Chem.*, 54, 3792-3796, 1989.
22. Nikolaev, V.A., Korneev, S.M., Terent'eva, I.V., Korobytsina, I.K., Chemistry of Diazodicarbonyl Compounds, Synthesis, Stereochemistry, and Wolff Rearrangement of cis- and trans-4,6-di-tertbutyl-2-diazocyclohexane-1,3-diones, *J. Org. Chem.*, USSR Engl. Transl., 27, 1845-1858, 1991.
23. Popik, V.V., Nikolaev, V.A., Stereochemistry and Thermal Stability of Diazodiketones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1791-1794, 1993.
24. Kollenz, G., Igel, H., Ziegler, E., Uber Reactionen mit Cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt., *Monatsh. Chem.*, 103, 450-459, 1972.
25. Kollenz, G., Ziegler, E., Ott, W., Synthesis of 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-oxazinones, *Org. Prep. and Proced. Int.*, 5(6), 261-264, 1973.

26. Ziegler, E., et al., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Aliphatischen Nitrilen, Liebigs Ann. Chem., 12, 1751-1757, 1977.
27. Ziegler, E., Kollenz, G., Ott, W., Reaktionen von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Schiffschen Basen, Synthesis, 11, 679-680, 1973.
28. Kollenz, G., et al., Eine einfache Synthese von 5-Benzoyl-6-phenyl-1,3-dioxin-4-onen, Synthesen von Heterocyclen, Z. Naturforschg, 33B, 701-704, 1973.
29. Kollenz, G., et al., Struktur der [4+1]-cycloaddukte aus Phenylisocyanid und 1,5-Diaryl-4-benzoylpyrrol-2,3-dion Undihrer Folgeprodukte-Eine Richtigstellung, Liebigs Ann. Chem., 73, 1801-1813, 1980.
30. Kollenz, G., et al., 1-Addukte von Arylisocyaniden an 4-Benzoyl-5-Phenyl furan-2,3-dion undihrer Produkte mit Nucleophilen, Liebigs Ann. Chem., 34,1137-1164, 1984.
31. Terpetschnig, E., Photochemical Reactions of Five-membered Heterocyclic 2,3-diones, Doktora Tezi, Graz Üniversitesi, 33, 1989.
32. Kollenz, G., et al., Zum Bildungsweg der Pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine aus 4-benzoyl-5-pheyl-2,3-furandion und Arylisocyanaten, Chem. Ber., 117, 1299-1309, 1984.
33. Kollenz, G., et al., Zur Reaktion Heterocyclischer Fünfring 2,3-dion mit Carbodiimiden-eine Synthese-Möglich für Heteroanaloge-7-desazoparinsysteme, Chem. Ber., 117, 1310-1329, 1984.
34. Kollenz, G., et al., Heteroanalogus Deazapurines VIA Novel 4+2 Cycloaddition Reactions of Ketenimines, Heterocycles, 26(3), 625-631, 1987.
35. Saçmacı, M., Akçamur, Y., Products from the reactions of 4-(4-methoxybenzoyl)-5(4-methoxyphenyl)-2,3-furandione with aryl jsocyanates, 16(2), 877-883, 2004.
36. Tan, A., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
37. Heilmayer, W., Sterk, H., Kollenz, G., ¹⁷O-labeling Studies on the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione with Carbodiimides, Tetrahedron, 54, 8025-8034, 1998.

38. Kollenz, G., Sterk, H., Hutter, G., Mechanistic Investigations Aided by Isotopic Labeling 10. Investigations of Novel Furan-2,3-dione Rearrangements by ¹⁷O-Labeling, *J. Org. Chem.*, 56(1), 235-239, 1991
39. Terpetschnig, E., Diploma Tezi, 40, Graz Üniversitesi, 1986.
40. Kollenz, G., Heilmayer, W., Furan-2,3-diones- Versatile Synthons in Heterocyclic Chemistry, *Trends in Heterocyclic Chemistry*, 3, 379-395, 1993.
41. Ott, W., Ziegler, E., Kollenz, G., Umsetzung von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran mit o-Phenylendiamin, *Synthesis*, 7, 477- 478, 1976.
42. Yıldırım, İ., Koca, İ., Dinçer, M., Studies on the Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds: Synthesis and Thermolysis of 2,3-Dihydro-4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)-furan-2,3-dione and its *N*-Reactions with Nucleophiles, *J. Chem Soc. Pak.*, 30(1), 134-141, 2008.
43. Akçamur, Y., et al., A Convenient Synthesis of Functionelized Pyrimidine-2-thiones, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 1419-1422, 1988.
44. Altural, B., et al., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, Part 29: A Simple Synthesis of Functionelized 1*H*-Pyrimidines, *Monatsh. Chem.*, 120, 1015-1020, 1989.
45. Yıldırım, İ., et al., On the Synthesis of Some N-Alkyl Pyrimidine Derivatives and Determination of Their Structures, *Kuwait J. Sci. Eng.*, 29(2), 57-65, 2002.
46. Ceran, H., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Çeşitli İzosiyanatlar ve İzotiyosiyanatlarla Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
47. Şahin, E., 4-*p*-Metilbenzoil-5-*p*-Metilfenil-2,3-Furandion Bileşiğinin Bazı Tiyosemikarbazonlarla Reaksiyonları ve Hidroliz Ürünlerinin 1,3-Dikarbonil Bileşikleri ile Reaksiyonlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
48. Önal Z., Yıldırım, İ., Reactions of 4-(*p*-Methylbenzoyl)-5-(*p*-methylphenyl)-2,3-furandione with Semi-/thiosemi-carbazones, *Heterocycl. Commun.*, 13/2-3, 113-120, 2007.
49. Akçamur, Y., et al., Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin, *Monatsh. Chem.*, 117, 231-245, 1986.

50. Yıldırım, İ., et al., 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic acid methanol solvate, *Acta Cryst.*, E61, o256-o258, 2005.
51. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Akçamur, Y., Experimental and Quantum-Chemical Calculations on Some 1*H*-pyrazole-3-carboxamide and -3-carboxylate derivatives Formation, *J. Mol. Struct.-TheoChem.*, 738 /1-3, 275-279, 2005.
52. Saçmacı, M., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Novel Proponohydrazides and Their Hydrolysis Reactions, *Turk J. Chem.*, 29, 401-407, 2005.
53. Akçamur, et al., Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1*H*-pyrazole-3-carboxylic Acid, *J. Heterocyclic Chem.*, 34, 221-224, 1997.
54. İlhan, İ.Ö., Sarıpınar, E., Akçamur, Y., Synthesis of Some Pyrazole-3-carboxylic acid-hydrazide and Pyrazolopyridazine compounds, *Heterocycles*, 42, 117, 2005.
55. Sarıpınar, E., 4-Benzoil-5-Fenil-Furan-2,3-dion'un çeşitli Semikarbazonlar, Aminoguanidinler ve Amidlerle Reaksiyonları, Bölüm 2, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1990.
56. Akçamur, Y., Kollenz, G., A Simple Synthesis of Some Novel Oxime Ethers, *Org. Prep. Proceed. Int.*, 19, 52-56, 1987.
57. Yıldırım, İ., Kandemirli, F., Experimental and theoretical studies on some new pyrrol-2,3-diones formation, *Heteroatom Chem.*, 15, 9-14, 2004.
58. Yıldırım, İ., İlhan, İ.Ö., Experimental and Theoretical Investigations of Functionalization and Cyclization Reactions of 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-furandion with Some Acetanilides, *Indian J. Chem.*, 36B, 1138-1147, 1997.
59. Fabian, W.M., et al., Synthese von Dibenzoylacet-N-carboxyalcylamiden und Semiempirische Rechnungen Zur keto-enol Tautomerie, *Monatsh. Chem.*, 123, 265-275, 1992.
60. İlhan, İ.Ö., Bazı Furan Türevi Visinal-dion Bileşiklerinin Çeşitli Anilidler, Amidler ve Hidrazinlerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 1998.
61. Saçmacı, M., Bazı Visinal Dikto-furan Sistemlerinin Hidrazonlar, İzosiyanatlar, Üratanlar ile Reaksiyonlarının Deneysel ve Semiempirik Verileri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2003.

62. İlhan, İ.Ö., Altuntas, E; Yıldırım, İ., Reactions of 4-(p-methylbenzoyl)-5(p-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Anilides, *Asian J. Chem.*, 19(3), 2403-2409, 2007,
63. İlhan, İ.Ö., Ersan, F., Reaction of 4-(4-methylbenzoyl)-5-(4-methylphenyl)furan-2,3-dione with Various Amides, *Asian J. Chem.*, 19(2), 1379-1384, 2007.
64. Üngören, Ş.H., Saçmacı, M., Akçamur, Y., Synthesis of New 2,3-Dihydrofuran-3-one Derivative and its Reactions with Some Primary Amines, *J. Heterocyclic Chem.*, 41, 151-155, 2004.
65. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Arıcı, C., Ülkü, D., 2,4,5-Substituted Furan-3(2H)-ones: Synthesis, Reactions with Amino Acid and Hydrazine Derivates, *Heteroatom Chem.*, 16, 235-241, 2005.
66. Saçmacı, M., Üngören, Ş.H., Akçamur, Y., Preparation and Characterization of Novel Pyrrol-3-ones Attached to α/β -Amino Acids Esters and Amides, *Amino Acids*, 31(4), 397-401, 2006.
67. Terpetsching, E., Penn, G., Kollenz, G., Peters, K., Peters, E.M., von Schnering, H.G., Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds. Photochemical and Thermal 2+2 Cycloadditions of Diphenylketene and Diphenylketene-*N*-(4-Metyl-Phenyl)-imine to Five Membered Heterocyclic 2,3-diones, *Tetrahedron*, 47, 3045-3058, 1991.
68. Monaco, T.J., Weller, S.C. and Ashton, F.M., 2002. *Weed Science: Principles and Practices*. Fourth Edition, John Wiley & Sons, inc., ISBN 0-471-37051-7, New York/USA, 671p.
69. Guo, H.C., Liu, S.Z., Hou, X.T., Wang, M., Isomerization of 4-amino-6-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one with base, *Chinese Chemical Letters*, 12(9), 753-756, 2001.
70. Francisco, J., Valentin, A., Díez-Caballero, R.B., Altuna, M.A.G., Determination of isomethiozin by differential-pulse polarography, *Analyst*, 113, 629-632, 1988.
71. Pang, G.F., Liu, Y.M., Fan, C.L., Zhang, J.J., Cao, Y.Z., Li, X.M., Li, Z.Y., Wu, Y.P., Guo, T.T., Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass

- spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1366–1408, 2006.
72. Liu, B., Zhu, F., Huang, Y., Wang, Y., Yu, F., Fan, B., Yao, J.H., Screening Rules for Leads of Fungicides, Herbicides, and Insecticides, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 2673–2684, 2010.
 73. Fedtke, C., Schmidt, R.R., Selective Action of the New Herbicide 4-Amino-6-(1,1-Dimethylethyl)-3-(Ethylthio)-1,2,4-Triazin-5(4H)-One in Different Wheat, *Triticum aestivum*, Cultivars, *Weed Science*, 36, 541-544, 1988.
 74. Shirai, K., Hou, D., Fukunishi, K., Matsuoka, M., Syntheses of 2,3-dicyano-5a-hydroxycyclopentanol[1',2':4,5]pyrrolo[2,3-*b*]pyrazines, *J. Heterocyclic Chem.*, 37, 1299-1304, 2000.
 75. Sarıpınar, E., Güzel, Y., Önal, Z., İlhan, İ.Ö., Akçamur, Y., 4-(4-Methoxybenzoyl)-5-(methoxyphenyl)-2,3-dihydro-2,3-furandione, its synthesis, thermolysis and Diels-Alder reactions with schiff bases: experimental data and calculations, *J. Chem. Soc. Pakistan*, 22(4), 308-317, 2000.
 76. Yıldırım, İ., Koca, İ., 4-(4-Methylbenzoyl)-5-(methoxyphenyl)furan-2,3-dione: synthesis, thermolysis and reactions with aromatic amines and diamines, *Asian J. Chem.*, 16(2), 899-909, 2004.
 77. Sommen, G.L., Linden, A., Heimgarther, H., Selenium-containing heterocycles from isoselenocyanates: Synthesis of 5-amino-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-selones, 90, 641-651, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

1984 Yılında Giresun' un Tirebolu ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimimi Tirebolu' da tamamladı.1996 yılında Görele Halil Gürel Anadolu Lisesini kazandı.2004 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Bölümümü üçüncülükle bitirdi. 2009 yılında Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans kaydımı yaptırdı. Şu anda dershanede öğretmenlik yapmaktadır.