

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKRODALGA YARDIMIYLA SÜBSTİTÜYE
SİKLİK DİAZO BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KEMAL YAVUZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
2009**

Tezin Başlığı: **“Mikrodalga Yardımıyla Sübstitüye Siklik Diazo Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”**

Tezi Hazırlayan: Kemal Yavuz

Sınav Tarihi: 15.06.2009

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerdendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Prof. Dr. Bülent ALICI

Doç. Dr. Yetkin GÖK

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum " Mikrodalga Tekniğı ile Sübstitüye Siklik Diazo Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakça da yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kemal Yavuz

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Mikrodalga yardımıyla sübstitüye siklik diazo bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi

Kemal YAVUZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

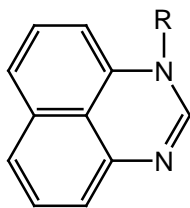
xiii + 57 sayfa

2009

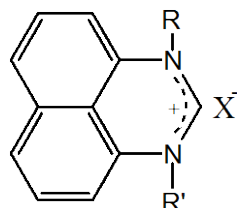
Danışman: Prof. Dr. Bülent ALICI

Organik sentezde mikrodalga yöntemi ; diğer geleneksel yöntemlerden hızlı ve temiz bir yöntem olduğu için organik kimya alanında büyük öneme sahiptir. Tezimizin temel amacı sübstitüye siklik diazo bileşiklerinin mikrodalga koşullarında sentezini gerçekleştirmek ve bu yöntemin üstünlüklerini ortaya koymaktır. Çalışmamız üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde başka araştırmacılar tarafından sübstitüye diazin bileşikleri üzerine yapılmış çalışmalar özetlenmiş ve organik kimyada mikrodalga sentez tekniğinin özellikleri açıklanmıştır. İkinci bölümde deneysel ayrıntılar verilmiştir. Üçüncü bölümde sonuç ve tartışmalar sunulmuştur. Deneysel çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Araştırmada önce 1-sübstitüye perimidin bileşikleri (**1a-h**) mikrodalga tekniği ile sentezlenip yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. İkinci kısımda ise 1-sübstitüye perimidin türevleri (**1**) kullanılarak 1,3-disübstitüye perimidin tuzları (**2a-f**) hazırlanmıştır.

Sentezlenen **1** bileşikleri alkil halojenürlerle etkileştirilerek mikrodalga koşullarında **2** tipi tuzlar elde edildi. **2** tipi bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Deneysel çalışmalarımızı diazin bileşiklerinin önemli bir elemanı olan perimidinin mikrodalga ışınlama altında sentezi ve 1,3-disübstitüye bileşiklerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması oluşturmuştur.



1



2

R	R	R'	X
a Me	a Me	Me	I
b CH ₂ CH ₂ OMe	b CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ CH ₂ OMe	Cl
c CH(CH ₃) ₂	c CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl
d CH ₂ C(CH ₃) ₃	d CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	Cl
e CH ₂ C ₆ H ₅	e CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	Cl
f CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	f CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl
g (CH ₂) ₉ CH ₃			
h CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂			

ABSTRACT

M. Sc. +Thesis

Microwave Assisted Synthesis and Investigation of Properties Substituted Cyclic Diazo Complexes.

Kemal YAVUZ

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

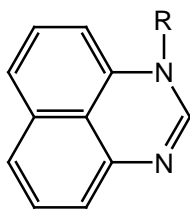
xiii + 57 page

2009

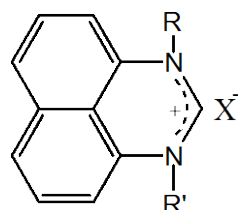
Supervisor: Prof. Dr. Bülent ALICI

Microwave-assisted route for the synthesis of organic compounds has gained importance in the field of organic chemistry because of its faster, cleaner and cost effectiveness than the other conventional and wet chemical methods. The main objective of this thesis is to synthesis substituted diazo compounds with microwave technique and to show superiority this technique. This thesis consists of three sections. In the first section, research which have been carried out by others on substituted compound, were summarize. In the next section, experimental details were given. In third section, result and discussion were presented. Experimental study is two parts. In this research firstly 1-substituted perimidines were synthesized via microwave synthesis teachings and their physical, chemical and spectroscopic properties were investigated. In other part, 1,3-disubstituted perimidine salt prepared by used 1-substituted perimidine (**2a-f**) compounds.

Type **2** compound were synthesized 1-substituted perimidines with alkyl halogen via microwave synthesis. Type **2** compound (**2a-f**) were synthesis and structural elucidations were completed by elemental analysis and spectroscopic methods.



1



2

R	R	R'	X
a Me	a Me	Me	I
b CH ₂ CH ₂ OMe	b CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ CH ₂ OMe	Cl
c CH(CH ₃) ₂	c CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl
d CH ₂ C(CH ₃) ₃	d CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	Cl
e CH ₂ C ₆ H ₅	e CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	Cl
f CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	f CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl
g (CH ₂) ₉ CH ₃			
h CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂			

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof.Dr.Bülent Alıcı'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmaları sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarımız Prof. Dr. İsmail Özdemir, Doç. Dr. Nevin Gürbüz, Doç. Dr. Yetkin Gök, Arş. Grv. Dr. Serpil Demir, Arş. Grv. Dr. Beyhan Yiğit, Arş. Grv. Dr. Süleyman Köytepe, doktora öğrencisi Sümeyya Alataş, Yüksek Lisans öğrencisi Rabia Kılıç'a, teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Organik Kimya ve Anorganik Kimya Araştırma laboratuvarı ekibine teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım BAP-2007 / 37 nolu proje kapsamında maddi desteğinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım

Bugünlere gelmemde katkısını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ŞEMALAR DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Perimidinin genel sentez yöntemleri	2
1.1.1. Karboksilik asitler ile perimidinlerin sentezi	2
1.1.2. Organik asit halojenürler ile perimidinlerin sentezi	4
1.1.3. Asit anhidritler ile perimidinlerin sentezi	5
1.1.4. Esterler ve imin esterlerden perimidinlerin sentezi	7
1.1.5. Asit amitler ve nitrillerden perimidinlerin sentezi	8
1.1.6. Amidinler(amitler) ile perimidin sentezi	9
1.1.7. Halkaştırma reaktifleri	9
1.1.8. 2-Amino,2-hidroksi ve 2-merkpto-perimidinlerin sentezi	11
1.1.9. NDA ile aldehitlerden 2,3-dihidroperimidinlerin sentezi	11
1.1.10. NDA ile ketonlardan 2,3-dihidroperimidinlerin sentezi	13
1.1.11. 2,3-dihidroperimidinlerden perimidinlerin sentezi	14
1.1.12. Perimidin sentezindeki diğer metotlar	15
1.1.13. Perimidine bağlı farklı sistemler	15
1.1.14. Perimidinin geçiş metal kompleksleri	18
1.2. Mikrodalga	19
1.2.1. Mikrodalga Etkisi	22
1.2.2. Mikrodalga Tekniği	24
1.2.3. Mikrodalganın Organik Sentezlerdeki Uygulamaları	25
1.2.4. Mikrodalga Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları	26
1.3. Çalışmanın amacı	27
2. MATERYAL VE YÖNTEM	28
2.1. Perimidin'in Sentezi	29
2.2. 1-Metilperimidin' in (1a) Sentezi	29
2.3. 1-(2-Metoksietil)perimidin' in (1b) Sentezi	30
2.4. 1-benzil perimidin (1e)sentezi	31
2.5. 1,3-Dimetil perimidinyum iyodür (2a) sentezi	31
2.6. 1-(2-Metoksietil), 3-metoksietil perimidinyum klorür (2b) sentezi	32
2.7. 1-(2-metoksietil), 3-benzil perimidinyum klorür (2c) sentezi	32
2.8. 1-benzil, 3-izodüren perimidinyum klorür (2d) sentezi	33
2.9. 1-(2-metoksietil), 3-izodüren perimidinyum (2e) sentezi	33
2.10. 1,3-dibenzil perimidinyum klorür (2f) sentezi	34
2.11. 1,3-diizodürenperimidinyum klorür (2g)sentezi	34
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	35
3.1. 1-Sübstitüye perimidinlerin sentezi	35
3.2. 1 Bileşiklerinin yapısı	37

3.3.	2 Bileşiklerinin yapısı	44
4.	SONUÇ VE ÖNERLER	50
	KAYNAKLAR	51
	ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

	SayfaNo
1.1. Perimidinin genel gösterimi	1
1.2. 2,2'-biperimidin bileşiği	3
1.3. Perimidon bileşiği	3
1.4. Kinazolino perimidin türevi	4
1.5. 2-sübstitüye perimidin sentezi	5
1.6. 1,2-dimetil perimidin bileşiğinin eldesi	5
1.7. Naftalendiaminin karboksilik asitlerle tepkimesinden oluşan ürünler	7
1.8. 2-N-propilperimidin sentezi	8
1.9. Sym-triazinden perimidin sentezi	9
1.10. 2,3-dihidroperimidin bileşikleri	12
1.11. Aromatize perimidinler	12
1.12. Ketonlardan 2,3-dihidroperimidinlerin sentezi	13
1.13. Azeperimidin analoglarının sülfür ve selenyum ile etkileşimi	14
1.14. 1- ve 2-sübstitüye perimidinlerin sodyumpirosülfidin tepkimesi	14
1.15. 1,8-disübstitüye naftalenlerden 1-açıl amino-8-azidonaftiltriklor benzen karışımının eldesi.	15
1.16. Heterohalka ile dihidroperimidin eldesi	16
1.17. 1,4,5,8-tetraaminonaftalenden azeperimidinlerin eldesi	16
1.18. Sterik engelli bazı sübstitüye perimidinlerin gösterimi	17
1.19. Perimidinin paladyum kompleksleri	18
1.20. Perimidin rutenyum kompleksleri	18
1.21. Perimidinin aril klorürlerle suzuki eşleşmeleri	19
1.22. Mikrodalga ısıma ile geleneksel yağ banyosu ısıtmanın karşılaştırılması	21
1.23. Mikrodalga ve yağ banyosu sıcaklık zaman grafiği	21
1.24. Metanolün mikrodalga ışınlama altında sıcaklık basınç grafiği	22
2.1. Perimidin'in Sentezi	28
2.2. 1-Metilperimidin'in(1a) Sentezi	28
2.3. 1-(2-metoksietil)perimidin'in (1b) Sentezi	29
2.4. 1-Benzil perimidin 1e sentezi	30
2.5. 1,3-Dimetil perimidinyum iyodür(2a) Sentezi	30
2.6. 1-(2-metoksietil), 3-metoksietil perimidinyum klorür (2b) Sentezi	31
2.7. 1-(2-metoksietil), 3-benzil perimidinyum klorür (2c) Sentezi	31
2.8. 1-benzil ,3-izodüren perimidinyum klorür (2d) Sentezi	32
2.9. 1-(2-metoksietil), 3-izodüren perimidinyum klorür (2e) Sentezi	33
2.10. 1,3-dibenzil perimidinyum klorür (2f) sentezi	33
2.11. 1,3-diizodüren perimidinyum klorür (2g) Sentezi	34
3.1. 1e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	42
3.2. 1e bileşiğine ait ¹³ C DEPTNMR ve FT-IR spektrumu	43
3.3. 1e bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	44
3.4. 2c bileşiğine ait ¹ H NMRspektrumu	45
3.5. 2d bileşiğine ait ¹ H NMR spektroskopisi	46

ŞEMALAR DİZİNİ

Sayfa No

1.1.	Asit halojenürlerden 2-süstitüye perimidinlerin eldesi	4
1.2.	Perinonların eldesi	6
1.3.	Halkalaşma tepkimeleri	10
1.4.	Süstitüye benzotriazol perimidinlerin sentezi	17
3.1.	1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidin sentezi	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	1-substitüye perimidinlere ait fiziksel veriler	38
3.2.	1-substitüye perimidinlere ait ^1H NMR verileri	39
3.3.	1-Süstitüye perimidinlere ait ^{13}C NMR verileri	40
3.4.	2-tipibileşiklerie ait ^1H NMR verileri	47
3.5.	2-tipi bileşiklere ait ^{13}C NMR verileri	48
3.6.	2-tipi bileşiklere ait fiziksel verileri	49

TABLÖLAR DİZİNİ

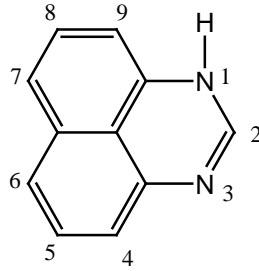
1.2.1.	Farklı çözenlerdeki kayıp faktör tanı	20
1.2.2.	Sıcaklık ile zaman arasındaki karakteristik bağlantıyı veren tablo	23

SİMGELER VE KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
Me	: Metil
Et	: Etil
Ph	: Fenil
TCNE	: Tetraasiyanoetilen
TDEA	: Tetraaminoetilen
Bim	: Benzimidazol
Bu	: n-Bütil
Hek	: Heksan
Pr	: Propil
Pr ⁱ	: izo-propil
Bu ^t	: tersiyer- bütil
Neo- pen	: neo-pentil
eV	: Elektron volt
GC	: Gaz Kromotografisi
MS	: Kütle spektrofotometresi
TMS	: Tetrametilsilan
NDA	: Naftalen daimin
En	: Erime noktası (°C)
Kn	: Kaynama noktası (°C)
<i>t</i>	: Tersiyer
<i>i</i>	: İzo
<i>p</i>	: Para
<i>o</i>	: Orto
<i>d</i>	: Dublet
<i>m</i>	: Multiplet
<i>q</i>	: Kuartet
<i>s</i>	: Singlet
<i>t</i>	: Triplet
sep	: Septet
tanα	:çözeltilinin mikrodalgayı ısıya çevirme yeteneği
NMP	:N-metil-2-pirolidin
PEPE	:Perimidinde π elektron başına düşen rezonans enerjisi

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Perimidin, aromatik heterosiklik yapıda bir bileşik olup 1908 yılından beri yapısı bilinmektedir. İlk olarak Franz Sachs tarafından sentezlenmiştir. IUPAC kuralına göre "perimidin " ismi kullanılmasına rağmen literatür taramalarında perimidin;1-H benzo [1,8-d,e] pirimidin; 1H-benzo [d,e] kinazolin; perinaftoimidazo; 1H-1,3-diazonaftalen isimleriyle de adlandırılmakta olup **I** genel formülü ile gösterilmektedir (Şekil 1.1).



I

Şekil 1.1. Perimidinin genel gösterimi

Perimidin molekülü $14n$ elektronlu bir sistemdir, fakat bu elektronlardan biri delokalize olmamıştır ve bu delokalize olmayan elektron aromatikliği azaltır. Bu yüzden perimidindeki π elektronu başına düşen rezonans enerjisi (PEPE verileri) dikkat çekici bir şekilde naftoimidazollerden daha düşüktür.

Perimidinler [1] heterosiklik sisteme bağlı bir benzodiazin parçası içeren bileşiklerdir. Çeşitli biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük ilgi çekmektedirler. Perimidin türevlerinin sentezi için özel reaktif ve etkin reaksiyon şartları gerektiren bazı klasik sentetik metotlar bilinmektedir [2-3]. Bununla beraber, mikrodalga ışınlama altında karboksilik asitlerle 1,8-diaminonaftalenin bir siklo kondenzasyonundan perimidinlerin hazırlanması daha uygun bir metottur. Mikrodalga tekniği ile hızlı yüksek verimlilik, hazırlama kolaylığı, yan ürün oluşumunun az olması bu yöntemin bazı ilginç özellikleridir [4-8]. Bir benzodiazin parçası içeren çoğu heterohalkalı bileşikler bilinmektedir [9-11]. Oysa bir benzodiazin grubu içeren perimidin türevleri ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır.

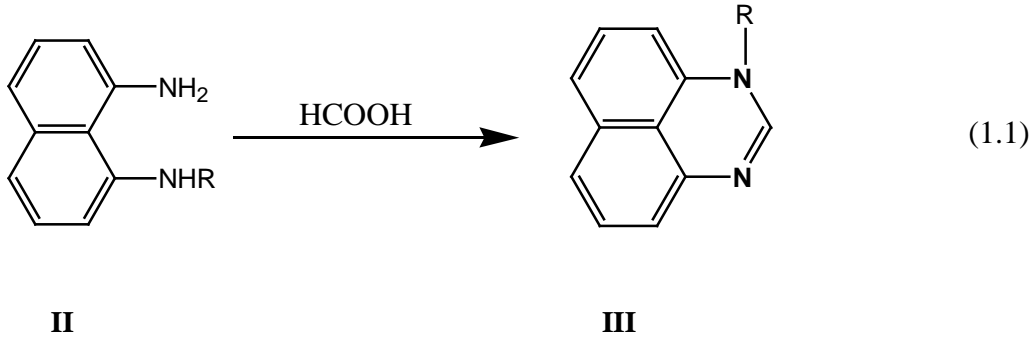
Perimidin çekirdeği birçok alkoloit, antibiyotik, antimikrobiyal ve azo boyar bileşiklerin yapısında bulunur [12-13]. Biyolojik etki olarak antidepresif [14], bakteriostatik [15], fungostatik, sitotoksik [16,17], antiasit, antihipertansif, koroner vazodilatör, spazmolitik, antikanser [18-20] gibi özelliklerinden dolayı ilgi ile incelenmektedir. LCD ekranların çözünürlüğünü artırmada, renkli gözlük camlarını kaplamada ve renk verici madde olarak çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır [21].

1.1. Perimidinin Genel Sentez Yöntemleri

Perimidinin genel sentezi; 1,8-naftalendiamin ile karbonil gurubu türevlerinin mikrodalga koşullarında kondenzasyon tepkimesi ile elde edilmektedir.

1.1.1. Karboksilik Asitler ile Perimidinlerin Sentezi

Perimidin sentezindeki en etkin yöntemdir. Bu yöntemle perimidin (I), 1-metilperimidin (IIb), 1-fenilperimidin (IIc) ve 1-(2,4-dinitrofenil) perimidin (IIId), ile 1-sübstitüye perimidinler (1.1) yüksek verimlerle elde edilmiştir.

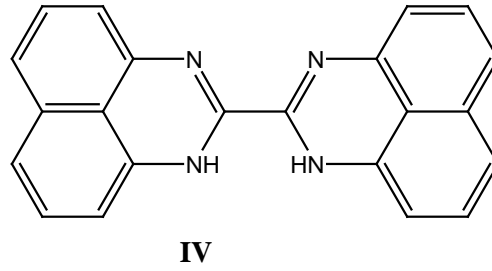


- R= H,
- R= CH₃,
- R= C₆H₅
- R= 2,4-(NO₂)₂C₆H₃

Naftalin halkasına bağlı NDA (Naftalendiamin) türevlerinden benzer olarak azeperimidin, 1-metilazeperimidin, 6-kloroperimidin, 6-bromoperimidin, 6-hidroksiperimidin, 5,8-disülfoperimidin ve 6-fenilazoperimidin [22] elde edilmiştir.

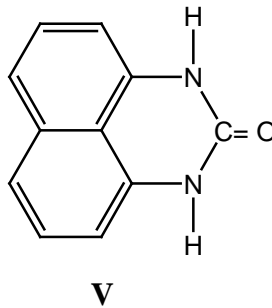
Diğer asitlerin kullanılması her zaman istenilen sonuçları vermemiştir. Bu yüzden NDA, trifloroasetik asit, asetik asit, β,γ -amino asitler ile ısıtıldığında karşılık gelen perimidin türevleri düşük verimlerde ele geçer. Ürün miktarını artırmak için tepkime ortamına 4N'lik hidroklorikasit ilave edilir. NDA'nın glikolik, mandelik, tiyoglikolik ve laktik asitlerle bu şartlar altında tepkimesi sonucu 2-hidroksimetil, 2- α -hidroksibenzil-, 2-merkaptometil-, ve 2- α -hidroksietilperimidinhidroksi bileşikleri ele geçer. 2-alkil perimidinler yüksek molekül ağırlıklı alifatik asitlerden 4N HCl'li ortamda düşük verimlerde elde edilebilmektedir. NDA'nın aromatik asitlerle tepkimesinde yüksek verimlerle karşılık geldiği perimidinler elde edilir. NDA kinolin- α -karboksilik asit ile etkileştirildiğinde, 2-(α -kinolinil) perimidin elde edilmiştir.

Okzalik asit ve malonik asit dışında, alifatik dikarboksilik asitler NDA ile ω -(2-perimidinil)alkankarboksilik asitleri verirler ve bu bileşik okzalik asit ile ısıtıldığında NDA ile perimidin-2-karboksilikasit verir ve dekarboksilasyonu sonucunda perimidin (**I**) ve 2,2'-biperimidin (**IV**) bileşiklerinin karışımı ele geçer (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. 2,2'-biperimidin bileşiği

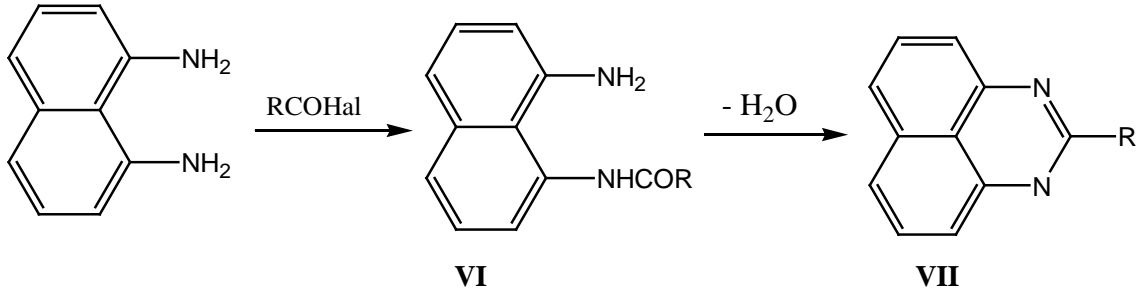
NDA'nın malonik asit ile tepkimesi sonucu 2-metilperimidin ve perimidon (**V**) bileşiklerinin karışımı(Şekil 1.3) oluşur.



Şekil 1.3 Perimidon bileşiği

1.1.2. Organik Asit Halojenürler ile Perimidinlerin Eldesi

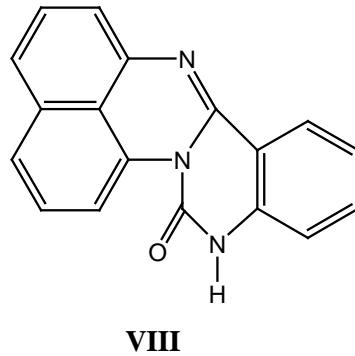
Bu yöntem 2-sübstitüye perimidinlerin (VIII) sentezi için bilinen en iyi yöntemlerden bir tanesidir. Tepkime, 1,8-naftalendiamin bileşiği ile açıl bileşiklerinin etkileşiminden karşılık gelen monoaçıl türevlerinin (VI) oluşumu yoluyla ilerler ve sonuçta su açığa çıkması ile 2-sübstitüye perimidinler (VII) elde edilmektedir (Şema 1.1).



Şema 1.1. Asit halojenürlerden 2-sübstitüye perimidinlerin eldesi

Özellikle bu metot ile aşağıdaki perimidin türevleri elde edilmektedir. R=CH₃, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₁₁H₂₃, C₆H₅CH₂, C₆H₅, C₆H₅=CH, CH₃CH=CH, CH₂Cl, CH₂F, C₆F₅, 3- ve 4-CF₃C₆H₄, CF₃OC₆H₄, ve CF₃SC₆H₄. Bu metot, 1,2-disübstitüye perimidinlerin yanı sıra 1,4-bis (2-perimidinil) benzen ve 1,5-bis(2-perimidinil) naftalen gibi bileşiklerin sentezi için de uygun yöntemdir.

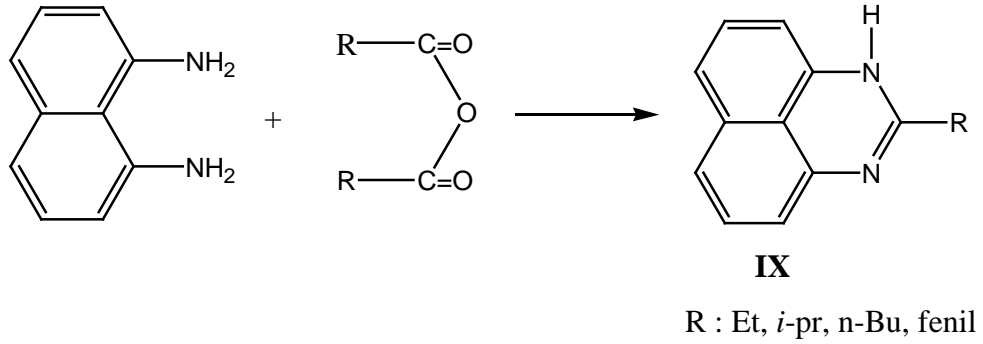
NDA'nın 2-izosiyano benzoil klorür ile tepkimesi sonucu kinazolino perimidin (VIII) türevleri ele geçer [23] (Şekil 1.4)



Şekil 1.4. Kinazolino perimidin türevi

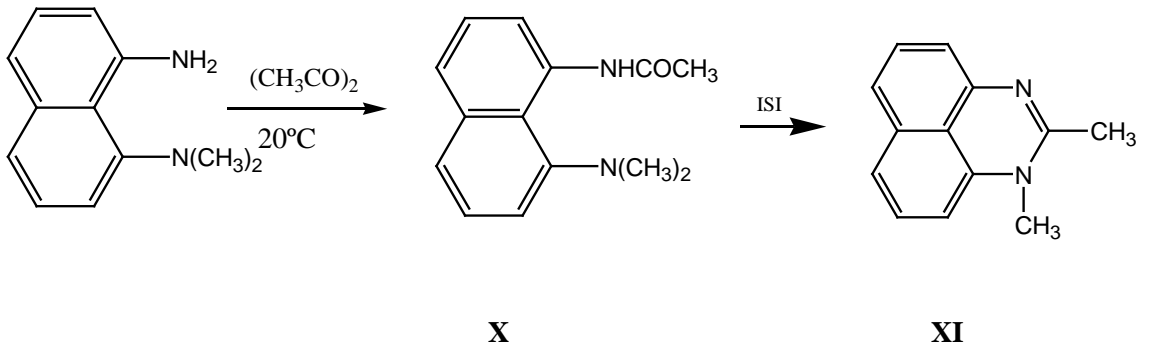
1.1.3. Asit Anhidritler ile Perimidinlerin Sentezi

NDA asetik ve trifloroasetikanhidritler ile etkileştirildiğinde karşılık gelen 2-sübstitüye perimidinler (**IX**) ele geçer [23]. Bu yöntemde ürün oluşumu oldukça yüksektir. Şekil 1.5 te gösterildiği gibi NDA ile uygun asit anhidritlerinden 2-sübstitüye perimidinler elde edilmiştir [24-25].



Şekil 1.5 2-sübstitüye perimidin sentezi

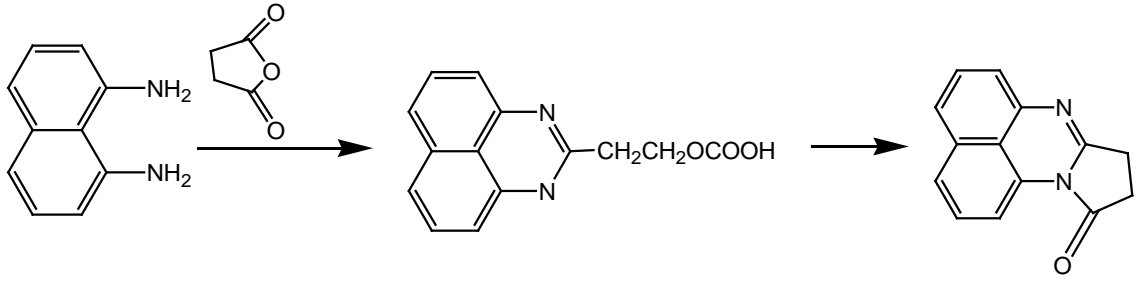
Bu yöntem 2-alkilazeperimidinlerin ve 1,2-disübstitüyeperimidinlerin sentezlenmesinde başarılı sonuçlar verir. 1,8-dimetilaminonaftalen asetik anhidrit (**X**) ile geri soğutucu şartları altında etkileştirildiğinde 1,2-dimetilperimidin (**XI**) elde edilir (Şekil 1.6).



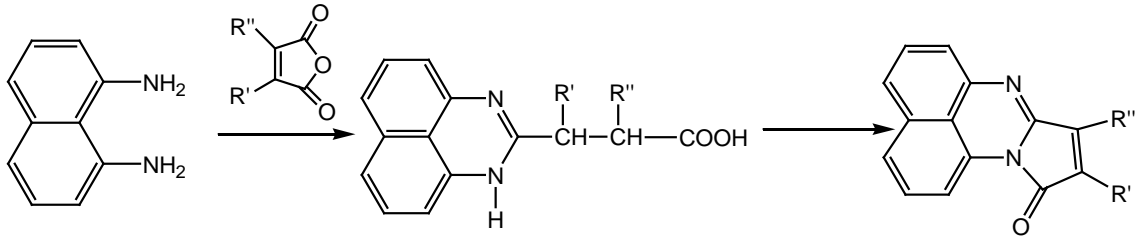
Şekil 1.6 1,2-Dimetilperimidin bileşiğinin eldesi

Sachs'ın perinonlar olarak adlandırdığı **XII**, **XIII**, **XIV** bileşikleri NDA'nın suksinik, maleik ve ftalik asit anhidritleri ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Elde edilen Sachs'ın perinonlar bileşikleri şema 1.2 'de gösterilmiştir.

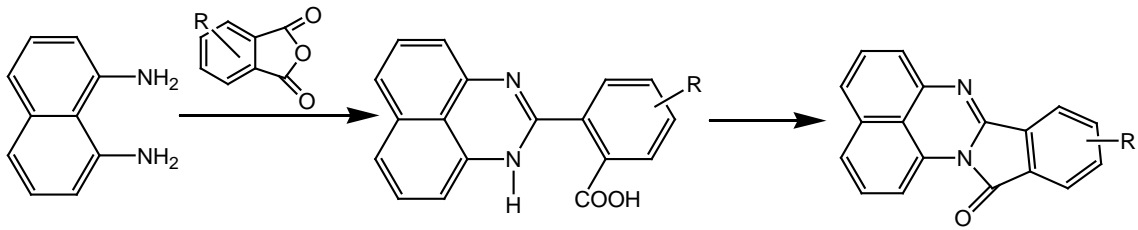
NDA asit anhidritlerle etkileştiğinde yan ürün olarak *N,N'*-diaçil-1,8-naftalendiaminler az miktarda da olsa ele geçer [26].



XII



XIII

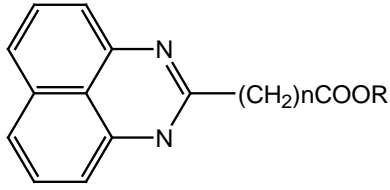


XIV

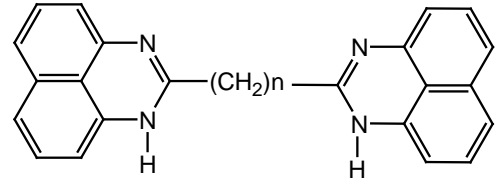
Şema 1.2. Perinonların eldesi

1.1.4. Esterler ve İminesterlerden Perimidinlerin Sentezi

Perimidinler NDA'nın karboksilik asit esterleri ile etkileştirilmesiyle de kolaylıkla elde edilebilir. NDA'nın etil karbonat ile reaksiyonu sonucu 2-etoksiperimidin kantitatif miktarda ele geçer. Eğer reaktifler 1:1 oranında alınırsa ana ürün (**XV**) olur. NDA'nın 2 kat fazlası kullanıldığında diperimidinler (**XVI**) düşük miktarda ele geçer (Şekil 1.7).



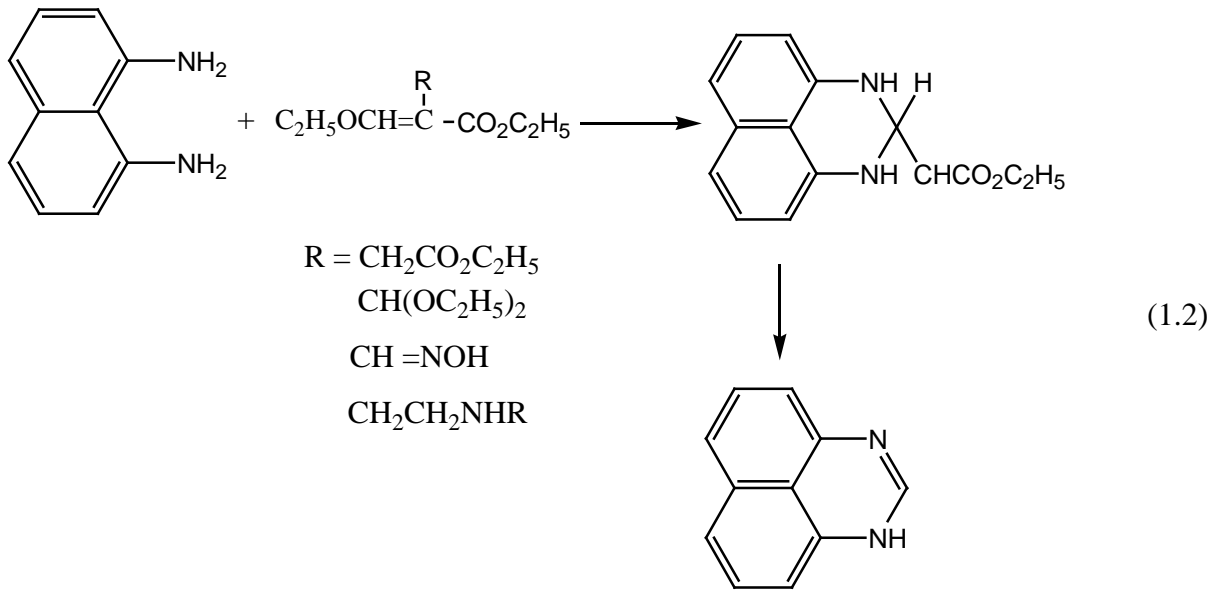
XV n = 0,1



XVI n = 0,2

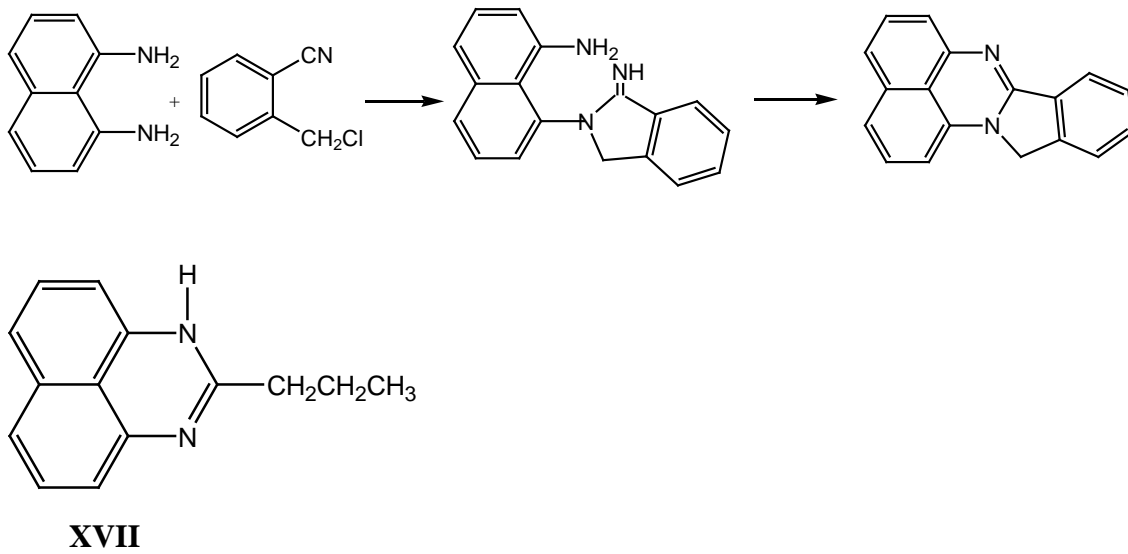
Şekil 1.7. Naftalendiaminin karboksilik asitlerle tepkimesinden oluşan ürünler

NDA'nın etoksimetilenmalonik ya da etoksimetilensiyanoasetik esterleri ile etkileşimi (**I**) perimidin oluşumunu sağlar. Özellikle bu yapıları içeren ve 2-pozisyonunda kararsız gruplar bulunan 2-süstitüye perimidinlerin sentezinde NDA ile iminoesterlerin etkileşimini gerektirir.



1.1.5. Asit Amitler ve Nitrillerden Perimidin Sentezi

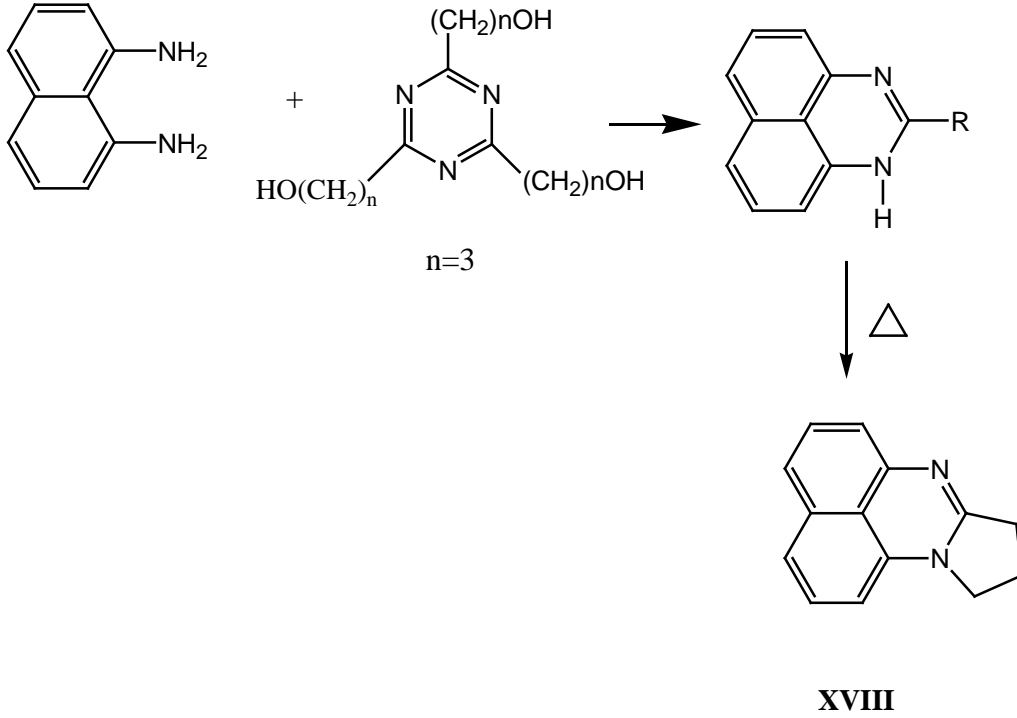
NDA, inorganik asitler varlığında kaprolaktam ile ısıtıldığında 2-(ω -aminopentil) perimidin oluşur. Yüksek sıcaklıklarda asetonitril ve bütironitril NDA dihidroklorür ile etkileştirildiğinde sırasıyla 2-metil ve 2-n-propilperimidin (**XVII**) sentezlenir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. 2-N-propilperimidin sentezi

1.1.6. Amidinler (Amitler) ile Perimidin Sentezi

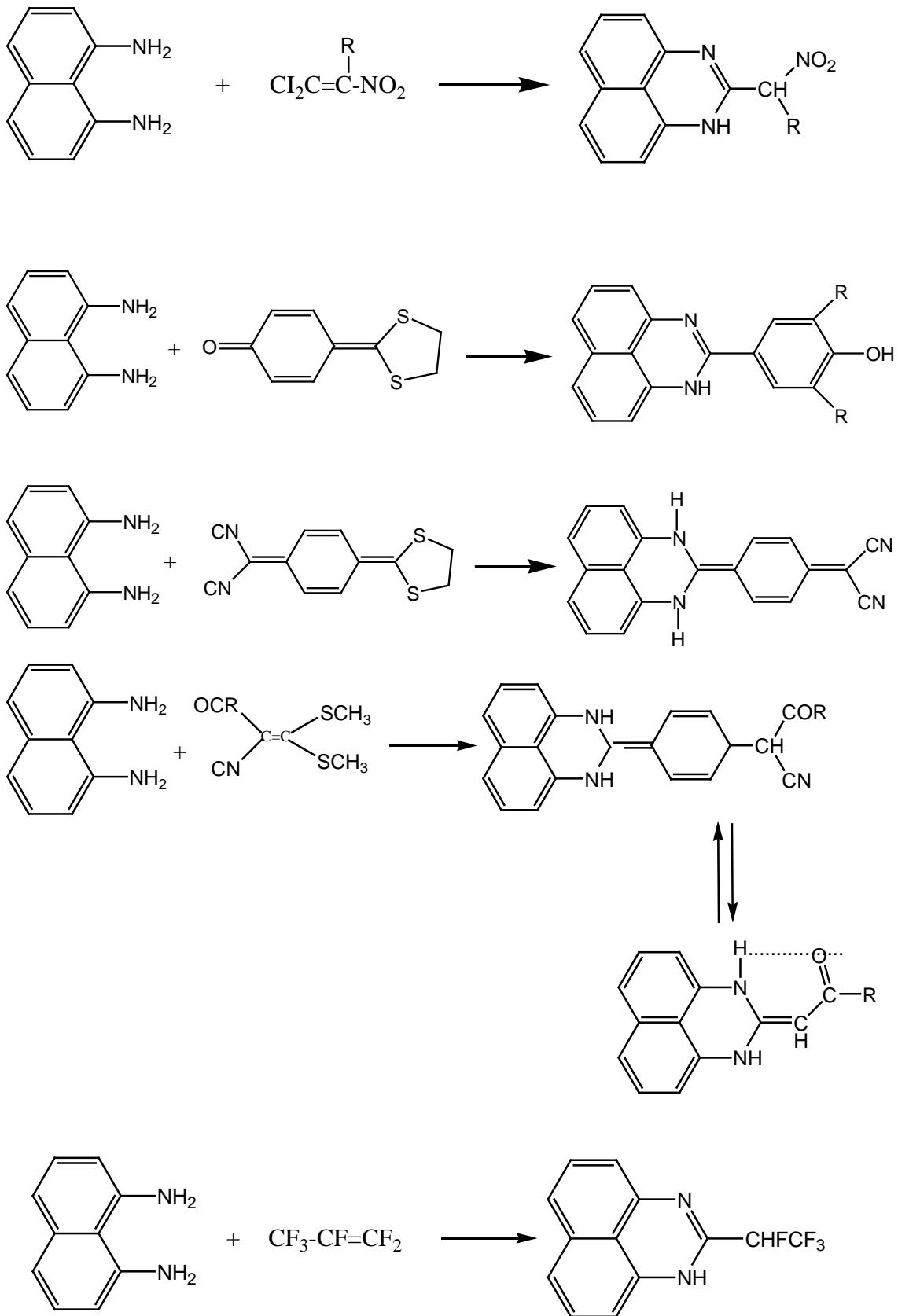
NDA ile formamit ve difenilformamit'in etkileşimi sonucu perimidin(I) bileşiği ele geçer. Tepkime sym-triazinlerin bir türevi olan 2,4,6-tri(ω -hidroksialkil)-1,3,5-triaminler NDA ile 220-230°C'de tepkimesi sonucunda perimidin türevi olan (XVIII) bileşiği ele geçer (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. sym-triazinden perimidin sentezi

1.1.7. Diğer Halkalaştırma Reaktifleri

2-açilinden-1,3-dionlar ve 2-açil-3-benzofuranlar NDA ile etkileşmesi 2-sübstitüye perimidinlerin sentezi için kullanılmaktadır [27]. Aşağıdaki şemada NDA'nın doymamış bileşiklerle halkalaştırma sonucu oluşan nitroetilenler, kinon türevleri, 1-açil-1-siyano-2,2-dimetilmerkaptotilenler ve hekzafloropropen [28] bileşikleri görülmektedir (Şema 1.3).

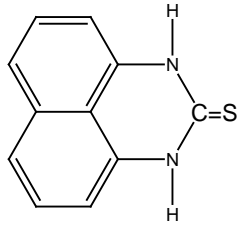


Şema 1.3. Halkalaşma tepkimeleri

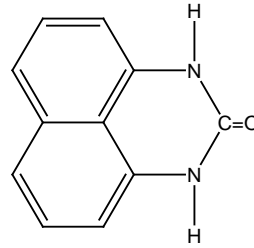
1.1. 8. 2-Amino, 2-hidroksi- ve 2- Merkпто-perimidinlerin Sentezi

2-amino perimidin (X,R=NH₂) NDA ile bromsiyanojen ya da siyanamitin tepkimesi sonucu yüksek verimlerle elde edilir. 2-Arilamino ve 2-dimetilamino perimidinlerin sentezi NDA ile sırasıyla arilizotiyosiyanatlar ve triklorometildimetil aminin tepkimesi sonucu oluşur.

2-Merkptoperimidinler naftalendiaminler ile karbondisülfürün reaksiyonu sonucu elde edilir. Tiyoperimidon bileşiği (XIX) , 2- merkпто-4,7-dimetilperimidin ve 2-merkптоazeperimidin aynı yolla potasyum siyanat, karbonat ve klorokarbonat, fosgen ve üre gibi halkalaştırma araçları ile NDA'nın etkileşimi sonucu perimidon (XX) ve onun türevleri sentezlenmektedir.



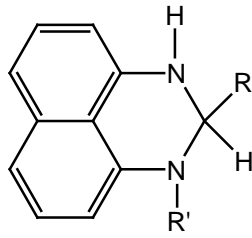
XIX



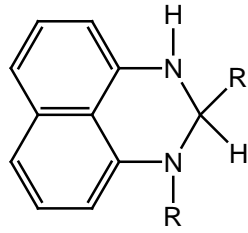
XX

1.1.9. NDA ile Aldehitlerden 2,3-Dihidroperimidinlerin Sentezi

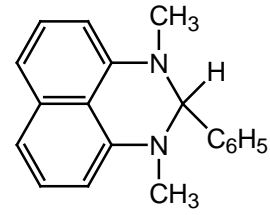
Aldehitler NDA ile alkol ya da benzen içerisinde etkileşerek 2,3-dihidroperimidinleri (XXI) verirler [25]. R=H, CH₃, CCl₃, C₂H₅, n-C₃H₇, izo-C₆H₁₃, C₆H₅ farklı halojen grupları, hidroksi grupları etoksi grupları 3,4-metilendioksigrupları dialkilamino grupları nitrofenil, 4-bifenilil, α-naftil, ferrosenil, 1-propenil, β-stilil, dietoksimetil, 2- ve 3-piridil, 2- kinolilil, 2-pirolilil, 3-indolil, 1-metil-2-imidazolil, 2-tiyenil, 2-furil, 5-metil, 5-halojen grupları ve 5-nitro2-furil, 2-alkil-2,3-dihidroazeperimidinler de benzer şekilde sentezlenir (Şekil 1.10). Bu tepkime 2-3 saatte oda sıcaklığında yüksek verimle gerçekleşmektedir.



XXI



XXII



XXIII

R=CH₃ veya C₆H₅

R'= H,Ar veya 2-furil

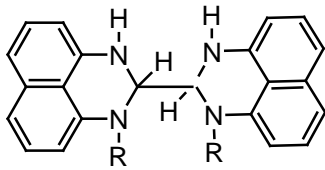
R= C₂H₅

n-C₃H₇

i-C₆H₁₃

Şekil 1.10. 2,3-dihidroperimidin bileşikleri

NDA ile ftalaldehit naftalen 1,8-dialdehit ve bifenil-2,2'-dialdehit etkileşirse sırasıyla (**XXIV**), (**XXV**) aromatize perimidinler oluşur (Şekil 1.11) [29].

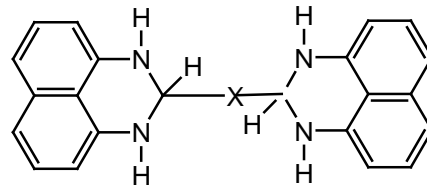


XXIV

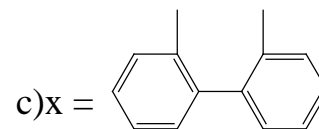
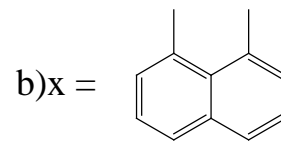
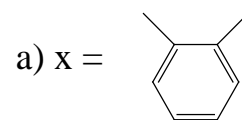
a) R=H , R' = CH₃

b) R=C₂H₅ , R'= C₆H₅

c) R = R' = CH₃



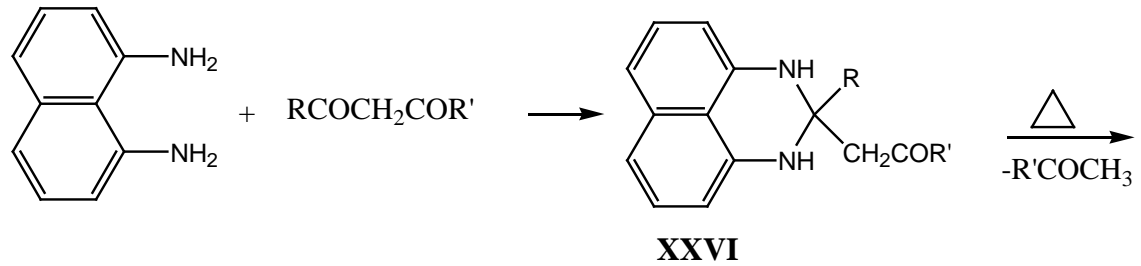
XXV



Şekil 1.11 Aromatize perimidinler

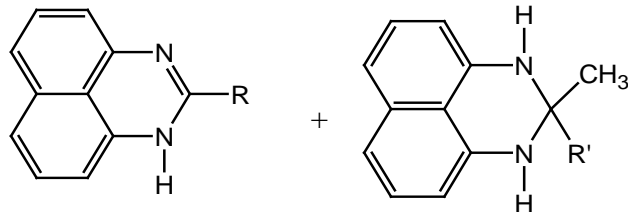
1.1.10 NDA ile Ketonlardan 2,3-Dihidroperimidinlerin Sentezi

Ketonlar NDA ile etkileşerek 2,2-disübstitüye 2,3-dihidroperimidinleri oluştururlar. Reaksiyonda aseton [30] ve asetofenon kullanılırsa sırasıyla (**XXVI a ve b**) bileşikleri oluşur. Siklopentanon ve sikloheksanon ile NDA etkileşirse (**XXVII a ve b**) oluşur. Diasetiller dihidroperimidinleri (**XXXI**) verirler. Reaksiyonlarda başlangıçta 1,3-diketonlardan (**XXXII**) tipi bileşikler oluşur, sonra ısıtılarak R'COCH₃ molekülünün ayrılması gerçekleşir ve NAD ile ayrılan R'COCH₃ ketonunun etkileşimi sonucu 2-alkil-perimidin ve 2,2'-disübstitüye dihidroperimidinler oluşur. (**XXXII**) bileşiği oluşur (Şekil 1.12).

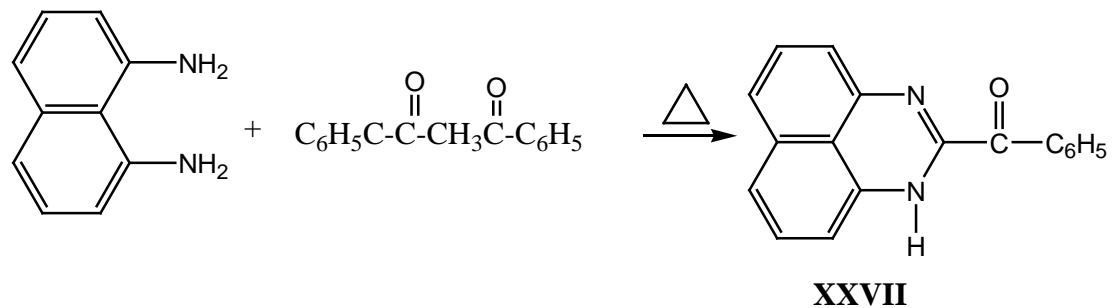


a) R=R'=CH₃

b) R=CH₃, R'=C₆H₅



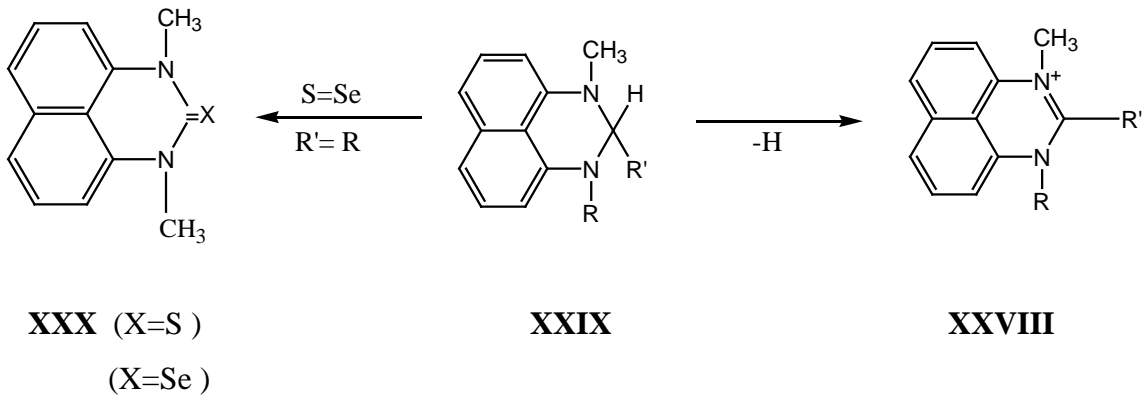
a) R=R'=CH₃ ; b) R=CH₃, R'=C₆H₅



Şekil 1.12. Ketonlardan 2,3-dihidroperimidinlerin sentezi

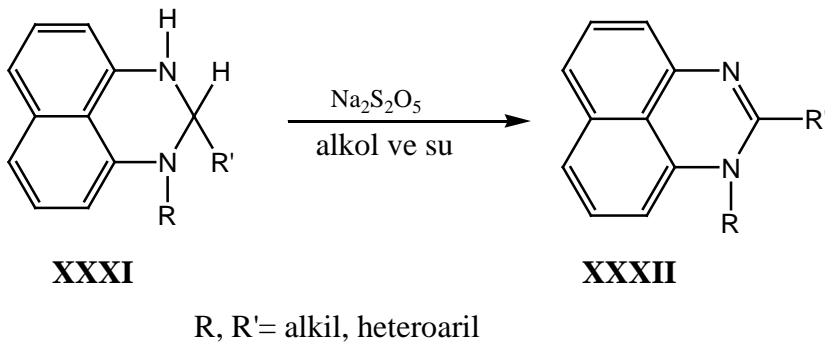
1.1.11. 2,3-dihidroperimidinlerden Perimidinlerin Sentezi

2,3-Dihidroperimidinlerin (DHP) sentezi ılıman koşullar altında NDA ile aldehit tepkimesi sonucu gerçekleşir. Dihidroperimidin çekirdeğindeki süstituentlerin doğasına bağlı olarak DHP'nin aromatikleşmesi için önerilmektedir. Tritilperklorat ve 1,3,5-trinitrobenzen ile etkileştirildiğinde perimidinyum tuzlarına (**XXVIII**) dönüşür. Azeperimidin analogları sülfür ve selenyum ile tepkime vererek azeperimidin analoglarını oluştururlar (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Azeperimidin analoglarının sülfür ve selenyum ile etkileşimi

DHP'nin doymamış NH grupları ile dehidrojenasyonunda sodyumpirosülfitin ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kullanılması en iyi yöntemdir. Etkin tepkime şartlarında oldukça yüksek verimde ürün elde edilmektedir. Bu yöntem 1- ve 2- süstitüye perimidinlerin sentezi için de uygundur (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. 1- ve 2-süstitüye perimidinlerin sodyumpirosülfitin tepkimesi.

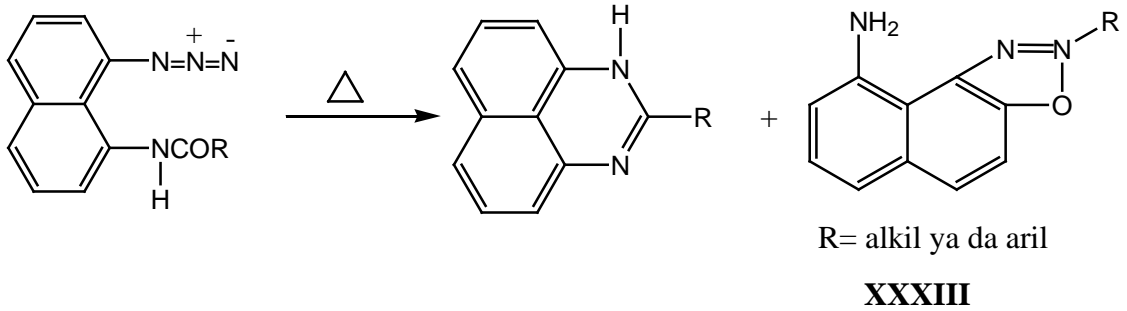
NDA ile aldehytlerin bisülfid boya bileşimlerinden 2-alkilperimidinlerin sentezinin tek basamakta olması da olasıdır, fakat bu sadece 2-fenilperimidin için gerçekleştirilmiştir [27].

DHP'nin 1,2-diaril ve 2-nitrofenil türevleri için piro sülfid ile dehidrojenasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Ancak aktif palladyum, mangandioksit veya kükürt ile başarılmaktadır.

DHP genellikle benzimidazollerden daha düşük hidrür yeteneği ve büyük kararlılık sergiler. Fakat DHP çok uzun süre açık havada bekletilirse hem rengi koyulaşır hem de bozunma gözlenir.

1.1.12. Perimidin Sentezindeki Diğer Metotlar

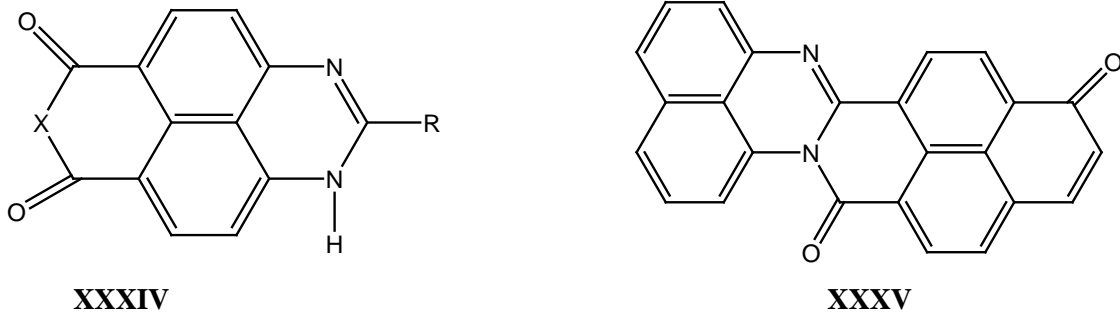
NDA'den başka diğer 1,8-disüstitüye naftalenlerden sentezlenen perimidinler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Örneğin 1-asetamit-7-hidroksi-8-nitrozonafalen ve 1-asetamit-5-hidroksi-8-fenilazonafalenin indirgenmesiyle sırasıyla 4(9)-hidroksi ve 6(7)-hidroksi-2-metilperimidinler elde edilir. 1-açilamino-8-azidonafalen triklor benzen karışımı (**XXXIII**) ele geçer (Şekil 1.15).



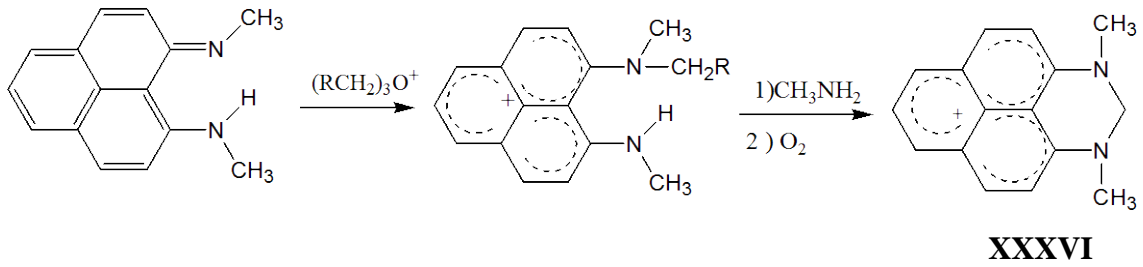
Şekil 1.15. 1,8-disüstitüye naftalenlerden 1-açilamino-8-azidonafaliltriklor benzen karışımının eldesi.

1.1.13. Perimidine Bağlı Farklı Sistemler

NDA ile fenalenon-6,7-dikarboksilik asitin etkileşimi ile (**XXXIV** ve **XXXV**) perinon elde edilmektedir. Uygun NDA türevlerinden (**XXXVI**) türü perimidinlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.16).

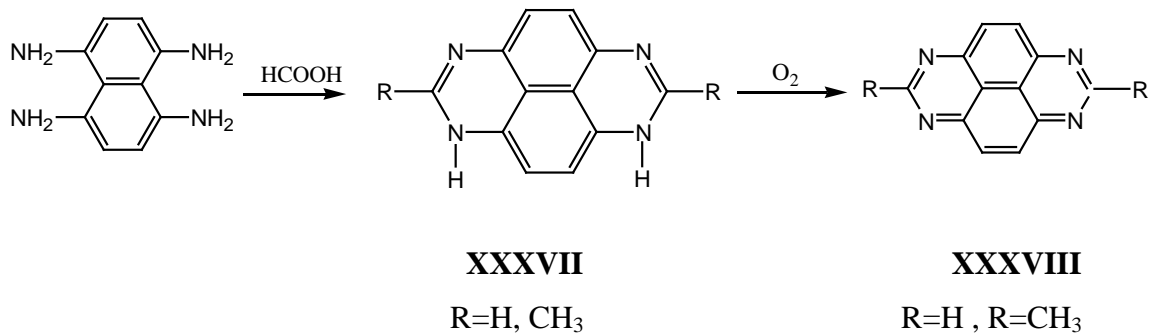


X=O ya da N,R' R= alkil, aril ya da OH



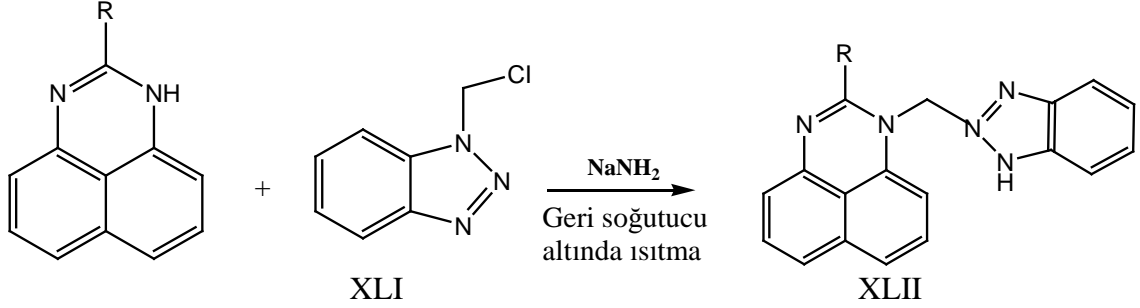
Şekil 1.16. Heterohalka ile dihidroperimidin eldesi

1,4,5,8-tetraaminonaftalen formikası ile ısıtılırsa kırmızı renkli (**XXXVII**) dipirimidin oluşur. Sonra da hızlı bir şekilde atmosferik oksijen ile oksitlenerek yeşilimsi tetra azopireni oluşturur (Şekil 1.14).



Şekil 1.17. 1,4,5,8-tetraaminonaftalenden azeperimidinlerin eldesi

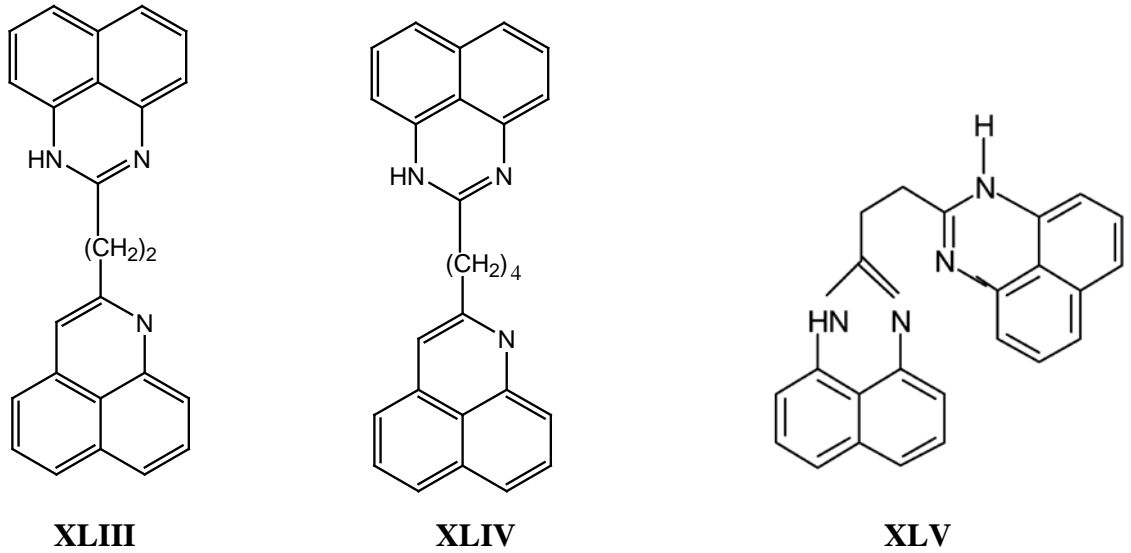
Geri soğutucu şartları altında, güçlü bir baz varlığında, NaNH_2 , perimidinlerin (**XL**)(a-f), 1-klorometilbenzotriazole (**XLI**) nükleofilik katılımı, benzotriazole sübstitüye (**XLII**) (a-f) meydana getirmiştir (Şema 1.4)[30].



- (a) $\text{R}=\text{CH}_3$
- (b) $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$
- (c) $\text{R}=\text{CH}_3\text{Cl}$
- (d) $\text{R}=\text{CHCl}_3$
- (e) $\text{R}=\text{R}=2\text{-}(1\text{H-perimidin-2-yl})\text{etil}$
- (f) $\text{R}=\text{R}=4\text{-}(1\text{H-perimidin-2-yl})\text{bütil}$

Şema 1.4 Sübstitüye benzotriazol perimidinlerin sentezi

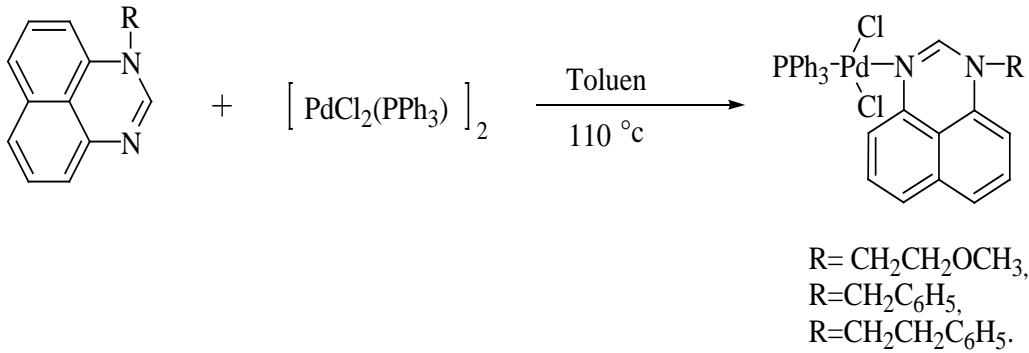
Sterik engelli bazı sübstitüye perimidinlerin gösterimi (**XLIII**, **XLIV**, **XLV**) (şekil 1.18) de verilmiştir.



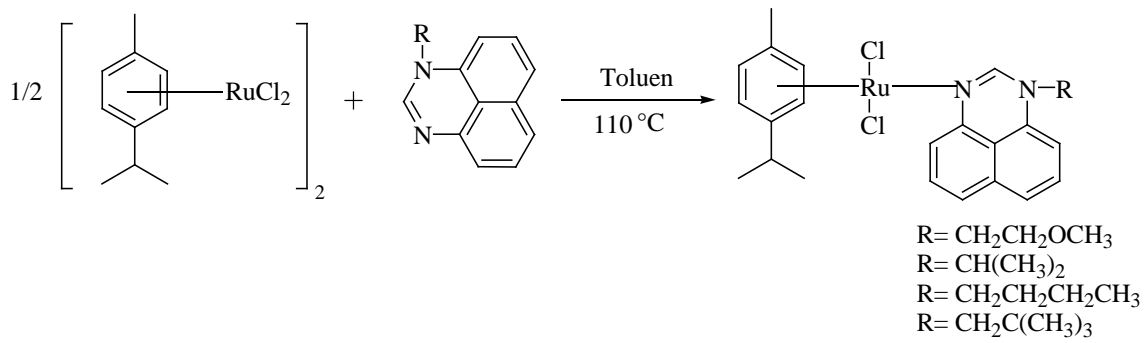
Şekil 1.18. Sterik engelli bazı sübstitüye perimidinlerin gösterimi

1.1.14 Perimidinin Geçiş Metal Kompleksleri

2004-2005 yıllarında İsmail Özdemir ve arkadaşları, perimidinin paladyum (Şekil1.19) ve rutenyum komplekslerini (Şekil1.20) hazırlayarak, bu bileşiklerin Suzuki ve Furan tepkimelerindeki katalitik özelliklerini incelemişlerdir (Şekil1.19-1.20) [31,32].



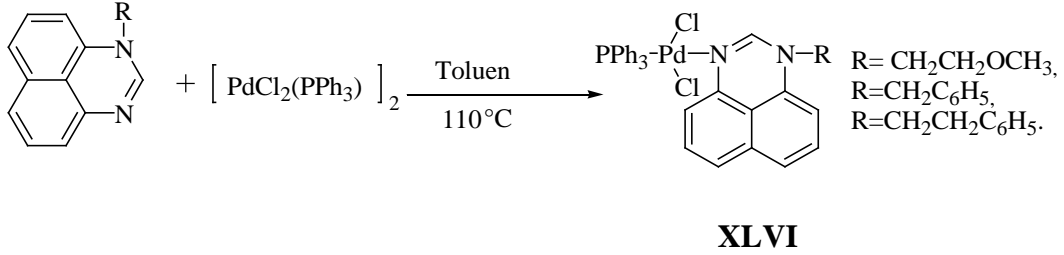
Şekil1.19 Perimidinin palladyum kompleksleri



Şekil1.20 Perimidinin rutenyum kompleksleri

Son yıllarda yapılan çalışmalarda azot atomu içeren ligantları taşıyan geçiş metal komplekslerinin sayısında belirgin bir artış görülmektedir. Organik bileşiklerin katalitik dönüşümlerinin gerçekleşmesi başarılı bir şekilde yürütülmesinde önemli rol oynadığı görülmektedir [33,34]. Bu çalışmalar azot bağlı ligantların farklı metal komplekslerinin araştırılması ve katalitik özelliklerinin incelenmesine olanak sağlamaktadır. 1-alkilperimidin kompleksleri havadaki neme karşı genellikle kararlıdır. 1-alkilperimidin

kompleksleri hem katı fazda hemde sıvı çözeltili içerisinde kararlıdır. 1-alkilperimidin türevlerinin azota bağlı posfin palladyum kompleksleri **XLVI**, özellikle aril klorürlerle Suzuki reaksiyonlarına uygulandığında etkin katalizörler olarak rol oynadıkları ve yüksek aktivite gösterdikleri saptanmıştır (Şekil 1.21) [32].



Şekil 1.21 Perimidinlerin aril klorürlerle Suzuki eşleşmesi

1.2. Mikrodalga

Mikrodalga aydınlatma 0.3 ile 300 GHz frekansları arasında elektromanyetik aydınlatmadır. Evlerde kullanılan mutfak mikrodalga fırınları ve kimyasal sentezler için olan mikrodalga reaktörleri telekomünikasyon ve cep telefonu frekanslarını etkilememek için 2.45 GHz frekansında çalışırlar. 0,0016 eV frekans bölgesinde mikrodalga foton enerjisi kimyasal engelleri kırmak için çok azdır. Dolayısıyla buradan anlaşılıyor ki mikrodalgalar kimyasal reaksiyonlara neden olmuyorlar [35].

Gelişmiş mikrodalga kimyası, mikrodalga dielektrik ısıtmanın tesirlerine dayanarak verimli ısıtma kaynakları üzerine temel kurmuştur. Son yıllarda mikrodalgayla yüksek hız sentezler oldukça fazla dikkat çekmiştir. Gedye / Giguere / Majetich grubunun 1986 da yayınlanan mikrodalga ısının kullanılarak organik kimyasalların geri dönüşümünün hızlandırılmasıyla ilgili ilk makalelerinden sonra organik sentezde mikrodalga'nın yararları konusunda 2000'den fazla makale yazılmıştır.

Bu bulgu çözücü veya ayıraç gibi belirli materyallerin mikrodalga enerjisini emerek onu ısıya çevirme yeteneğine bağlıdır. Bir elektromanyetik çalışma sahasının elektrik parçası iki ana mekanizma tarafından ısıya neden olur: Bunlar çift kutuplaşma ve iyonik iletim hareketleşmesidir.

Isı, aynen çözücü (çözeltili) gibi spesifik bir materyalin karakteristik yapısını taşır ve mikrodalga ışınlama koşullarında kendisinin dielektrik varlıklarına bağlıdır. Belirli maddelerin elektromanyetik enerjiyi belirli bir frekans ve sıcaklıkta ısıya çevirmesi

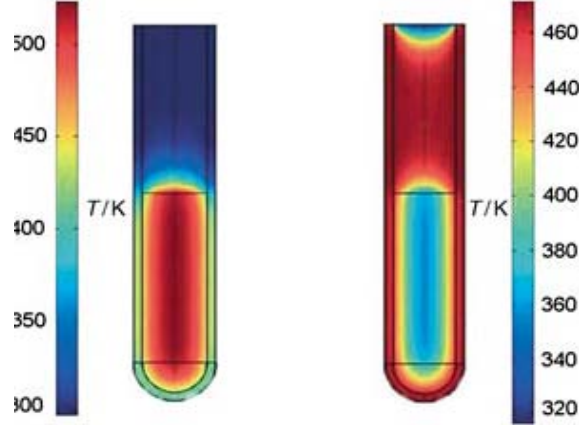
kayıp faktör $\tan\alpha$ 'ya bağlıdır. Bu kayıp faktör oranı (katsayısı) $\tan\alpha = E''/E'$ olarak vurgulanmıştır ki E'' di elektrik kayıptır bu da elektromanyetik radyasyonun ısıya dönüşmesini verimli kılmıştır ve E' sürekli di elektriktir ve moleküllerin elektrik sahasında kutuplaşmasında rol oynamaktadır [36-37]. Yeterli emilim ve dolayısıyla hızlı ısıtma için yüksek $\tan\alpha$ ile ortalama bir reaksiyon değeri gerekmektedir. Tablo 1'de kayıp faktörler bazı organik çözeltilerle beraber özetlenmiştir. Genelde çözeltiler şu şekilde sınıflandırılır:Yüksek ($\tan\alpha >0.5$) orta ($\tan\alpha 0.1 -0.5$) ve düşük mikrodalga emilim($\tan\alpha <0.1$).

Tablo 1.2.1: Farklı çözenlerdeki kayıp faktör $\tan\alpha$ [37]; 2.45GHz, 20°C

Çözgen	$\tan\alpha$	Çözgen	$\tan\alpha$
Etilen glikol	1.350	DMF	0.161
Etanol	0.941	1,2-dikloreten	0.127
DMSO	0.825	Su	0.123
2-propanol	0.799	Klorbenzen	0.101
Formik asit	0.722	Kloroform	0.091
Metanol	0.659	Asetonitril	0.062
Nitrobenzen	0.589	Etil asetat	0.059
1-bütanol	0.571	Aseton	0.054
2-bütanol	0.447	Tetrahidrofuran	0.047
1,2-diklorbenzen	0.280	Diklormetan	0.042
NMP	0.275	Toluen	0.040
Asetik asit	0.174	Hekzan	0.020

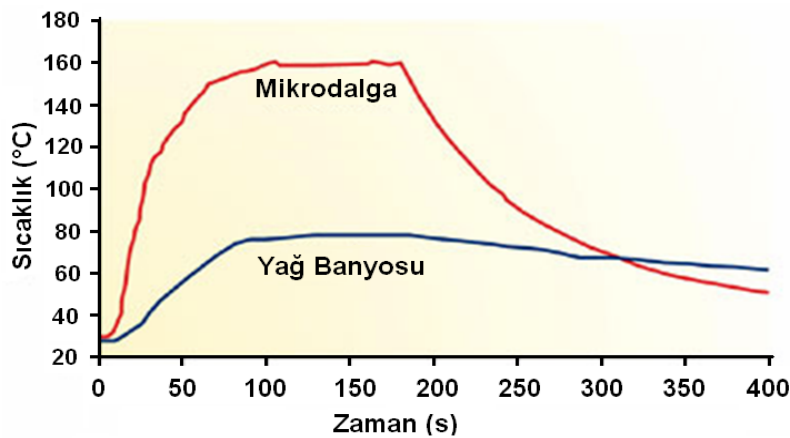
Kalıcı olmayan çift kutuplu diğer çözeltiler; karbon tetra klorür, benzin ve dioksan hemen hemen saydam mikrodalgalarıdır. Bazı ayıraçlar veya üretici katalistler kutupsal gibi görünmektedir. Genel olarak reaksiyon ortamının dielektrik varlıkları çoğu durumlarda mikrodalgalar tarafından yeterli ısının çıkmasına izin verirler. Dahası kutupsal katkı maddeleri mesela iyonik sıvılar ilave edilebilir. Aksi taktirde düşük emilim reaksiyonlar ortalamasının emilim oranını karıştırarak yükseltebilir. Geleneksel olarak, organik sentezler iletken ısıyla birlikte dışarıdan ısı kaynakları (örneğin, yağ banyosu gibi) ile birlikte yapılır. Bu sisteme enerji transferi için oldukça yavaş ve verimli olmayan bir metottur. Çünkü bu termik iletkenliği olan değişik bir çok materyalin birleşmesiyle oluşur ve reaksiyon kabının sıcaklık derecesi reaksiyon karışımının sıcaklık derecesinden daha yüksek olması sonucunu doğurur. Buna karşın, mikrodalga enerjii moleküllerle (çözeltiler, ayırıcılar, katalizörler) doğrudan bağlayarak mikrodalga ışınlama yeterli miktarda iç ısı üretir. Ve bu reaksiyon

karışımında gösterilir. Kullanılan reaksiyon kapları; borasilikat cam kuvars ya da teflon gibi saydam mikrodalga materyalleridir. Konvansiyonel termik sıcaklıkla karşılaştırılırsa tersyüz edilmiş sıcaklık eğimi olduğu görülür (Şekil 1.19) En etkili iç ısı transferi küçültülmüş duvar (sıcak kap yüzeyi değil) etkisi yaratır. Bu da spesifik mikrodalga sonucunun görülmesine neden olur. Örneğin, katalizör etkinliğinin azalması gibi.



Şekil 1.22. Mikrodalga ısıtma ile geleneksel yağ banyosu ısıtmanın karşılaştırılması. Solda mikrodalgada her yanda eşit iç ısıtma varken, sağda yağ banyosunda iç ısı ile yağ ısı arasında büyük fark görülmektedir.

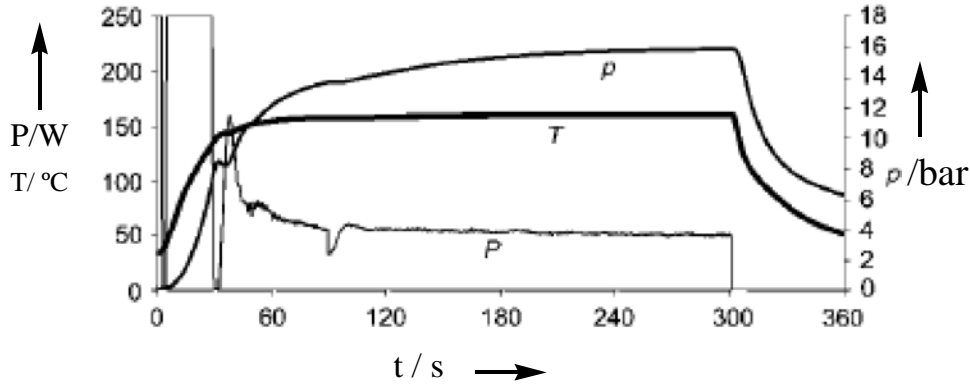
Geleneksel yağ banyosu deneyleri ile mikrodalga deneyleri kıyaslandığında oluşan hızlı deneyler ve oran artışlarının asıl nedeni mikrodalga iç ısının çok kısa sürede ulaştığı yüksek sıcaklık değerleri nedeni olmaktadır (şekil 1.20).



Şekil 1.23. Mikrodalga ve yağ banyosunun belirli bir zaman aralığında ulaştıkları maksimum sıcaklık değerleri.

1.2.1.Mikrodalga Etkisi

Mikrodalga sentezler ilk bulunduğu zamanlarda banyo yağı deneyleri ile karşılaştırılırsa gözlemlenen oran artışları ve bazen de ürün dağıtımındaki değişiklikler spesifik veya termik olmayan mikrodalga etkilerinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir [38-39]. Tarihsel olarak bu etkiler ancak bir sentezin aynı ısıdan mikrodalga şartlarının konvansiyonel olarak ısıtılan benzerlerinin şartlarından daha farklı olduğu durumlarda ortaya çıktığı savunulmaktaydı. Bugün ise bilim adamlarının çoğu, gözlemlenen oran artışlarının tamamen termik/kinetik etkiler sonucunda ortaya çıktığını gözlemlemektedir. Bu da yüksek reaksiyon sıcaklıklarının mikrodalga sahasında ışınlanan kutupsal materyallerden daha hızlı elde edilebilmesinin bir sonucudur (Şekil 1.21).



Şekil 1.24 Sıcaklık (T), basınç (p), güç (P) 3 ml metanolün mikrodalga ışınlama altında 250 W'ta 160 °C'de 0-30 saniyede ulaştığı sıcaklık basınç grafiği görülmektedir.

Tablo 1.2.1'de gösterildiği gibi metanol gibi ($\tan\alpha=0.659$) bir yüksek mikrodalga emen çözelti ışınlandığı zaman hızlı bir şekilde kendi kaynama noktası üstünde $>100^{\circ}\text{C}$ ısınır.

Aşırı sıcaklık artışları daha çok medion için aşırı kayıp faktöründe, mesela iyonik sıvılarda görülür ki sıcaklığın birkaç dakika içinde 200°C 'nin üzerine çıkması çok yaygındır. Doğal olarak bu sıcaklık göstergelerini termik ısıtma tarafından üretilmeleri imkânsız olduğu zaman görülmesi çok zordur. Dolayısıyla karşılaştırırsak konvansiyonel ısıtma aşamaları oldukça zahmet vericidir.

Oda sıcaklığındaki tepkime göstergeleri ya da standart yağ banyosu koşullarında (geri soğutucu altında ısıtma) yapılan tepkimeler ile kıyaslandığında yüksek ısıda mikrodalga ısıtma aşamalarındaki ilgi çekici oran artışları oldukça sık olarak gözlemlenmiştir.

Baghurst ve Mirgos'un belirttikleri gibi Arrhenius kanunu $k=A^{exp} (E_a/RT)$ temelini basitçe uygulanmasıyla 27°C'de % 90 değişim olması için 68 gün gerektiren bir dönüşüm aynı değişim derecesinde mikrodalga da 227°C 'de yapıldığı zaman bu süre 1.61 saniyeye düşmektedir (Tablo 1.2.2) [40].

Tablo 1.2.2 Sıcaklık ile zaman arasındaki karakteristik bağlantıyı veren tablo [39]

T[°C]	k[s ⁻¹]	t(%90 dönüşüm)
27	1.55×10^{-7}	68 gün
77	4.76×10^{-5}	13.4 saat
127	3.49×10^{-3}	11.4 dakika
177	9.86×10^{-2}	23.4s
227	1.43	1.61s

$A = 4 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$

Mikrodalga kimyasında görülen hızlı ısıtma ve aşırı sıcaklık göstergeleri şunu ifade ediyor. Rapor edilen çok sayıdaki oran artışları termik/kinetik etkiler tarafından gerçekleştiriliyor.

Yukarıda bahsedilen termik / kinetik etkileri mikrodalga etkiler, mikrodalga dielektrik ısıtma mekanizmasının eşi bulunmaz olmasından kaynaklanması göz ardı edilmemelidir. Bu etkileşimler spesifik mikrodalga etkiler olarak adlandırılmalı ve hızlandırıcı olarak tasvir edilmelidir. Çünkü bu tesir konvansiyonel ısıtma tarafından başarılamaz. Bu kategoride verilen örnek sonbaharda yapraklarda meydana gelen kızarıklık gibi;

1. Çözeltilerin atmosferdeki basıncından kaynaklanan kızgınlık [41].
2. Seçici sıcaklık örneğin kuvvetli bir şekilde mikrodalga emen hidrojenli katalizörler ya da daha az kutupsal tepki veren ortalama ayıraçlar [42].
3. Homojen erime mikrodalga enerjisiyle direkt olarak spesifik ayıraçlara moleküler radyatör formatında bağlanırlar [43] ve duvar etkisine sebep olan ters yüz edilen sıcaklık eğiliminin yok edilmesi. Bu kategori altında düşen oran artışları termik etkiler sonucunda oluşmaktadır (standart konveksiyon; ısı yayımı, metoduyla ısıtmada

karşılaştırıldığında bu sıcaklıkta bir değişimdir). Fakat deneysel olarak kesin reaksiyon sıcaklığını belirlemek zor olabilir.

Bazı araştırmacılar termik olmayan mikrodalga etkilerinin olasılığı üzerinde durmuşlardı (termik olmayan etkiler olarak vurgulanmıştır). Bunlar termik veya kinetik ya da spesifik mikrodalga tesirleriyle gerçekleşmeyen ivmeler ya da hızlandırıcılar olarak sınıflandırılmalıdır. Termik olmayan etkiler spesifik moleküllerle beraber direkt bir etkileşim sonucu açığa çıkarlar.

Bir elektrik alanın hazır bulunuşunun çift kutuplu moleküllerin yapısını değiştirdiği ve dolayısıyla hızla büyüyen üslü sayı faktör A'nın ya da Arrhenius denklemindeki aktivasyon enerjisini değiştirdiği hususunda tartışmalıdır [44].

Benzer tesirler kutupsal reaksiyon mekanizmalarında görülebilir. Burada kutuplaşma dipten başlayarak artarak şekil değiştirmektedir. Bu da aktivasyon enerjisinin azaltılarak reaktifliğin artırılması sonucunda oluşur [43]. Mikrodalga etkileri günümüzün tartışmalı ve üzerinde uzlaşılamayan bir kavramdır. Dolayısıyla daha detaylı araştırmaların bu konuyu ve bu konuyla ilgili varsayımları anlamamız için yapılması gerektiği açıkça görülmektedir [45-46].

1.2.2.Mikrodalga Tekniği

Mikrodalga destekli organik sentezler için sıklıkla kullanılan yöntem teknikleri çözeltilsiz aşamalardan oluşur ki burada ayıraçlar tamamen mikrodalga saydam olarak önceden yüzeye çıkmıştır (örneğin, silika alümina ve kil) [47] ya da daha sert yüzeye çıkan (grafit) [48] organik olmayan desteklerle katalizör veya ayıraçlara bölünür.

Bu çözelti serbest yaklaşım mikrodalga yardımıyla organik sentezlerde ilk başlarda oldukça popülerdi ve bu ev tipi mikrodalga fırınların daha güvenilir şekilde kullanılmasına olanak sağladı. Ayrıca açık tekne (kap) teknolojisi de bu güvenilirlikten payını aldı.

Faz devri katalizörleri mikrodalga yardımıyla organik sentezlerde bir üretim tekniği olarak geniş bir şekilde kullanılmıştır. Buna alternatif olarak mikrodalga yardımıyla organik sentezler açık veya kapalı sistem şartlarında standart organik çözeltiler gibi araştırılabilirler. Eğer açık bir kapta atmosferdeki basınçta çözeltiler mikrodalga ışınları tarafından ısıtılırsa, çözeltilinin kaynama noktası reaksiyon sıcaklığına ulaşması başarılabilir.

Eğer spesifik ya da termik olmayan mikrodalga etkilerinde kayıp olursa (kızgınlık etkisinin atmosferdeki basınçta 40°C [49] üstünde olduğu belirtilmiş tahmin edilen oran) düşüklüğü oldukça küçük olacaktır. Yüksek tepkime oranını gerçekleştirmek için, yüksek sıcaklıkta mikrodalga emen çözeltiler DMSO, *N*-Metil-2-Pirolidin (NMP) (tablo 1.1.) Buna rağmen ürün izolasyonu sırasında bu çözeltilerin kullanılması ciddi değişimlere yol açar [50].

1.2.3. Mikrodalğanın Organik Sentezlerdeki Uygulamaları

Bu inceleme organik sentezlerde uygulanan mikrodalga ısıtma teknolojisinin önemini vurgulamaktadır. Burada kullanılan kontrol edildi kelimesi sentetik kimya için (tekli veya çoklu) kullanılan mikrodalga reaktörleri simgelemektedir. Bu araştırmanın tek amacı mikrodalga tesirlerinin etkilerini ortaya koymak ve bu yeni tekniğin üstünlüklerini diğer geleneksel yöntemler karşısında ortaya koymaktır.

Mikrodalga tekniği ile yapılan çalışmalar 2002-2003 yılları büyük bir artış gözlemlenmiştir. Mikrodalga yardımıyla organik sentezlerle ilgili daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar fazla olmamakla beraber bazı makale ve kitaplara rastlanabiliyor. Proses teknikleri açısından tercih kapalı kap şartları altındaki çözeltilerin transformasyonu verilir. Bu yansıma literatürde son zamanlardaki eğilimdir ve bu transformasyonların sürekli akış ya da kesikli moddan biri ana prensibidir. Mühürlenmiş kap mikrodalga teknolojisi başka spesifikler not edilmedikçe kullanıldı.

Bu araştırmanın 2. bölümündeki örneklerin belirttiği gibi mikrodalga koşullarında çok çeşitli kimyasalların dönüşümü başarıyla tamamlanmıştır. Geçmişte mikrodalgalar sadece belli bir reaksiyonu oluşturmak için kullanılan bütün seçenekler beklenen sonucu vermeyince ya da reaksiyon süresi geçince ya da bir reaksiyon için yüksek sıcaklık gerektiği zaman kullanılıyordu. Bu uygulama şimdi yavaşça değişiyor. Çünkü birçok laboratuarda artık mikrodalga reaktörler bulunuyor. Kontrollü mikrodalga ısısının en önemli özelliği mikrodalga işlemi reaksiyon süresinin oldukça hızlı bir şekilde düşmesine imkân verir, verimi arttırır ve reaksiyon profilini temizler.

1.2.4. Mikrodalga Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları

1. Reaksiyon için kullanılan çözücünün kaynama noktasını etkilememektedir, fakat reaksiyon ortamının dielektrik özellikleri değiştiriyor bu da mesela iyonik sıvılar gibi yüksek kutupsal materyallerin ilave edilmesiyle kolayca ayarlanabiliyor.

2. Modern mikrodalga reaktörleri sıcaklık ve basınç kontrol mekanizmaları için mükemmel reaksiyon kontrol parametrelerine olanak sağlar. Bunlarda genelde daha fazla üretken reaksiyon koşullarına vesile olurlar.

3. Ortamın direkt iç çekirdek ısı oluştuğundan banyo yağı ısısına göre genelde tüm işlemler daha iyi verimle alınıyor.

4. Mikrodalga ısı paralel ya da otomatik sıralama bir işlem biçimine daha hızlı adapte olabilir. Özellikle otomatik sıralama tekniği yeni fikirlerin hızlı bir şekilde test edilmesine ve reaksiyon koşullarının hızlı bir şekilde iyi bir duruma getirilmesine olanak sağlar.

5. Mikrodalgalar elektrokimyasal ve fotokimyasal işlemlerin birleşmesinde kullanıldığı gibi, polimer kimyasında ve madde bilimleri uygulamalarında kullanılmıştır. Öyleyse neden herkes mikrodalga kullanmıyor? En önemli nedenlerden birisi yeni bir teknoloji olduğu için, oldukça maliyetli araçlar kullanılmaktadır. Mikrodalga reaktörlerin fiyatları geleneksel ısıtma teçhizatlarından oldukça pahalıdır.

1.3. Çalışmanın Amacı

Perimidin iskeleti içeren olefinler çözünürlük problemlerinin bulunması, elde edilen ürünlerin saflaştırma güçlüğü ve yan ürünlerin fazlaca oluşması, tepkimelere kolayca girmemeleri ve düşük verimle elde edilmelerinden dolayı yeterince incelenememiştir. Perimidin çekirdeği birçok alkoloit, antibiyotik, antimikrobiyal bileşiklerin yapısında bulunur. Perimidinlerin azo boyar maddeler, LCD ekranların çözünürlüğünü artırmada, renkli gözlük camlarında, antidepresif, bakteriostatik, fungustatik, anti asit, antihipertansif, koroner vazodilatör, spazmolitik, sitotoksik, antikanser ve benzeri birçok kullanım alanından dolayı çalışmamızın ana konusunu teşkil etmiştir. Mikrodalga tekniğinin organik bileşiklerin sentezinde sağladığı avantajlardan yararlanmak, elde edilen ürünlerde daha yüksek verim elde etmek, yeşil kimya kapsamında çevreye daha az zararlı olmak çalışmanın amacını oluşturmuştur. Mikrodalga koşullarında çok çeşitli kimyasalların tepkimeleri başarıyla tamamlanmıştır.

Tüm bu ve benzeri özelliklerinden dolayı çalışmamızda;

- (i) 1-sübstitüye perimidinleri sentezlemek;
- (ii) 1,3-disübstitüye perimidinleri sentezlemek;
- (iii) Perimidinin genel elde edilme yöntemleri ile mikrodalga ışınlama altında gerçekleşen oran artışlarını kıyaslamak temel amaçlarımızdan olmuştur.

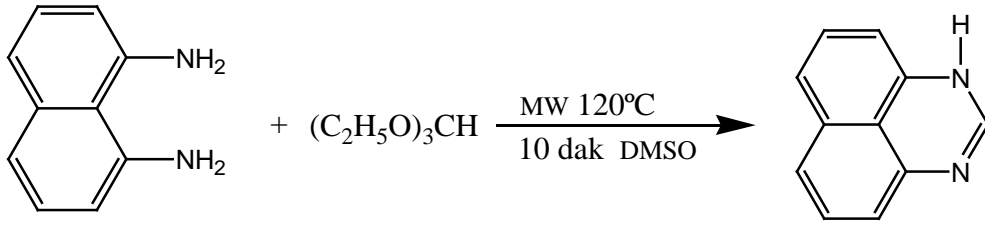
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Mikrodalga ortamında elde edilen perimidin ve türevleri havanın nemine karşı duyarlı olduklarından çalışmaların bir kısmı inert ortamda Schlenk tekniği ile bir kısmı mikrodalga tekniği ile yapılmıştır. Deneyler için kullanılan cam malzemeler vakum altında ısıtılarak içindeki nem ve oksijen ortamdaki uzaklaştırılıp argon gazı ile doldurulmuştur. Tepkimelerde kullanılan çözücü ve reaktifler literatürde verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutulup saflaştırılmıştır [51].

NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında Bruker AC 300 MHz'lik NMR'nda alındı. Çözücü olarak $CDCl_3$, $DMSO-d_6$, D_2O ve iç standart olarak TMS kullanıldı. Element analizleri İnönü Üniversitesi Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapıldı. Erime noktaları elektrotermal 9600 model erime noktası tayin cihazı kullanılarak yapıldı.

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlendi, bir kısmı piyasadan satın alındı. Sentezlenen bileşilerin saflığı NMR tekniği ile kontrol edildi. Ticari olarak satın alınan reaktif ve çözücüler: *N,N*-dimetilformamid, dimetilasetal, trietilorto format, 1,8-diaminonaftalen, metil iyodür, etil bromür, *n*-bütilbromür, sodyum hidrür, potasyum ter-bütoksit, toluen, hekzan, tetrahidrofur, kloroform, diklormetan, dietileter, etilasetat, silica-jel 60H (kolon kromatografisi için) Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Kolon kromatografileri BÜCHI Fraction Collector C-660 markalı cihazla yapılmıştır. Mikrodalga fırın olarak CEM Discover marka cihaz ile çalışılmıştır.

2.1. Perimidin'in Sentezi



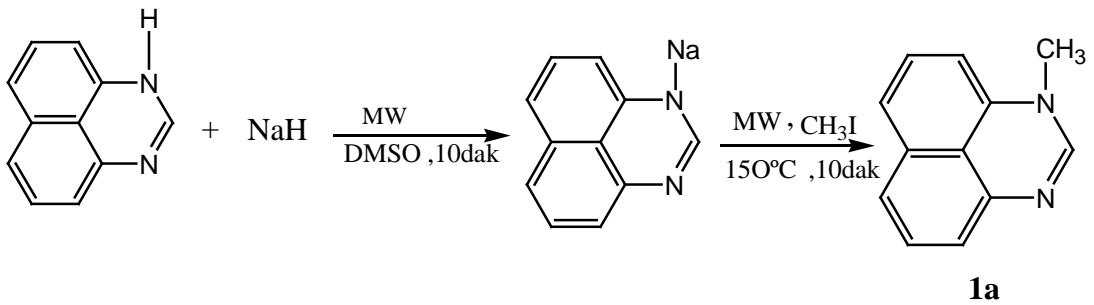
1,8-diaminonaftalen

perimidin

Taze damıtılmış 1,8-diaminonaftalen (11 g, 69,6 mmol) ile trietilorto format (11,5 ml, 69,6 mmol) 8 saat su banyosunda $110^\circ C$ 'de etkileştirildi. Tepkime sırasında oluşan etil alkol damıtılarak uzaklaştırıldı. Tepkime sonunda uçucu çözümler vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün etil alkol-su karışımında kristallendirildi. (9,6 g, Verim : % 82)

Aynı deney mikrodalgaya koşullarda DMSO çözümlerinde $120^\circ C$ de 10 dakika süreyle gerçekleştirildi. 0,5g, 1,8-diaminonaftalen (31,6mmol) ile 0,6 ml trietilorto format (31,6 mmol) ve 5ml DMSO çözümlerinde etkileştirildi. Ham ürün etil alkol su karışımında kristallendirildi. 0,47 g, verim: % 94 , E.n: $224^\circ C$

2.2. 1-Metilperimidin' in Sentezi, 1a



0,5 gram perimidin (3.16 mmol) inert atmosferde kurutulmuş ve taze damıtılmış 5 ml DMSO 'da çözüldü. Eşdeğer miktarda NaH (3.2×10^{-2} mmol) ilave edilerek mikrodalgada 10 dakika süreyle $100^\circ C$ 'de etkileştirildi. Çözelti soğutulurak üzerine eşdeğer miktarda metil iyodür (3.13 mmol) ilave edildi. Mikrodalgada 10 dakika süreyle $150^\circ C$ 'de etkileştirildi. Tepkimede ince tabaka kromatografisi (etilasetat / hekzan;1/20) ile ürün oluşumu takip edildi. Kolon kromatografisinde ürün safsızlıklardan izole edildi. Çözümler vakumda uzaklaştırıldı. Kırmızı renkli yağimsı madde hekzanda

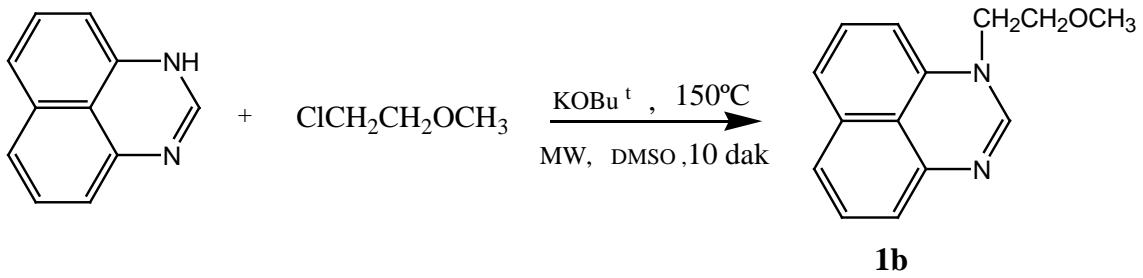
kristallendirildi. Klasik yöntem ile yapılan deney 48 saat sürerken aynı deney mikrodalga koşullarda 10 dakika sürede gerçekleşmektedir. Verimde herhangi bir oran artışı gözlenmedi. Elde edilen değerlerin literatürle uyumlu olduğu görüldü. E.n. 123 °C, 0.475g, verim: % 95

1b,1c, 1d, 1e, 1f, 1g bileşikleri belirtilen yöntemler dışında mikrodalga tekniğiyle elde edildi. Oluşan değerlerin literatür değerleriyle [53] uyumlu olduğu görüldü. Fiziksel veriler çizelge 3.1 de ¹H NMR verileri çizelge 3.2 de ¹³C NMR verileri çizelge 3.3' te verilmiştir.

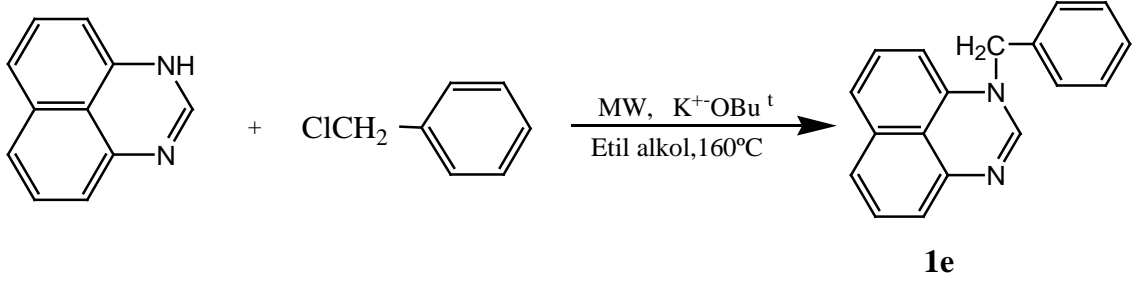
2.3. 1-(2-Metoksietil)perimidin'in Sentezi, 1b

0.5 g perimidin (3.16 mmol) eşdeğer miktarda potasyum ter-butoksit KOBu^t (0.355g) ile 5 ml toluen içerisinde etkileştirilerek mikrodalga ışınlama altında 10 dakika 110°C'de etkileştirildi. Soğutulurak üzerine eşdeğer miktarda metoksi etil klorür (0.298g) ilave edildi. 150°C'de 10 dakika süreyle etkileştirildi. TLC ile hekzan/etil asetat (1/3) oranında ürün oluşumu takip edildi. Kolon kromatografisi uygulanarak çözeltiler vakumda uzaklaştırıldı. Yağimsı madde hekzanda literatürde belirtilen yöntemle göre sentezlendi [51]. Kristallenerek sarı renkli ürün elde edildi. Klasik yöntem ile 24 saat süren deney mikrodalga koşullarda 10 dakikada gerçekleştirilmiştir.

(0.41g, E.n: 102°C, verim:%82)



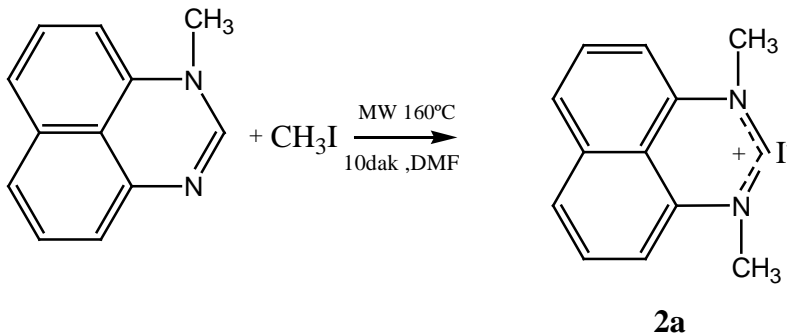
2.4. 1-benzil perimidin sentezi, 1e



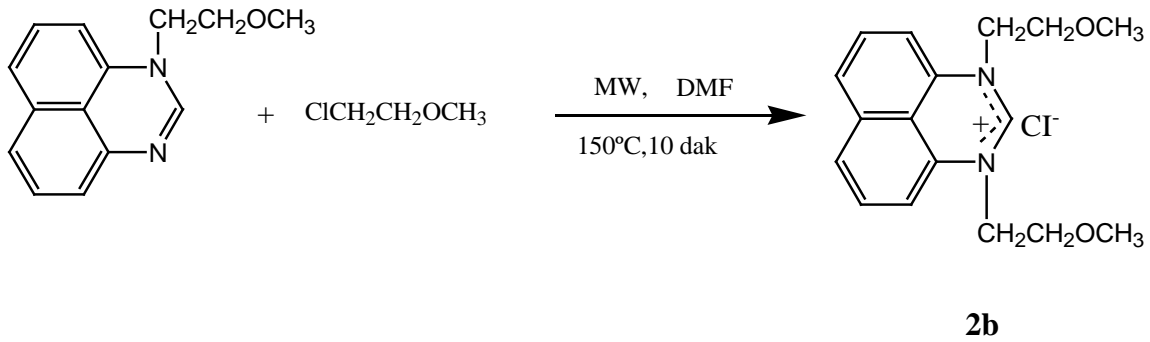
0.5 gram perimidin (3.16 mmol) mikrodalga koşullarda 120 °C' de potasyum tersiyer bütoksit ile (0.355g) 5ml etil alkol çözeninde etkileştirildi. Karışım soğutularak üzerine eşdeğer miktarda 1-benzil klorür (0.399 g) ilave edildi. Etil alkol çözenini varlığında mikrodalgada 160°C 'de 10 dakika etkileştirildi. Oluşan karışım etil asetat/hekzan ile TLC ile takip edildi. 1:2 oranında varlığı tespit edildi. Kolon kromatografisi uygulanarak safsızlıklardan ayrıldı. Çözenler vakumda uzaklaştırıldı. Kalan madde hekzanda kristallendi. Kırmızımsı kahverenkli ürün elde edildi. (0.39 g, E.n: 127-128, verim: % 78)

2.5. 1,3-Dimetil perimidinyum iyodür sentezi, 2a

0.5 gram metil perimidinyum üzerine eşdeğer miktarda metil iyodür ilave edilerek 2 ml DMF içerisinde mikrodalgada 10 dakika süreyle ışınlamaya tabi tutuldu. Eter ilave edilerek katı madde çöktürüldü. Etil alkol / eter karışımında kristallendi. 0.47 gram ürün elde edildi.(En:238-239°C , verim: % 94).

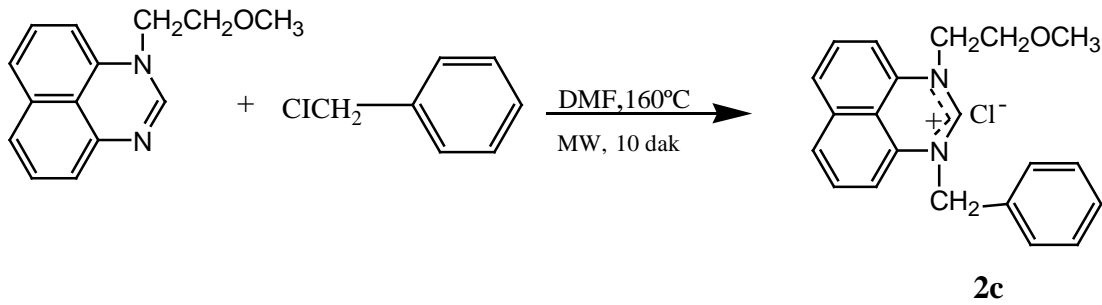


2.6 . 1-(2-Metoksietil), 3-metoksietil perimidinyum klorür sentezi, 2b



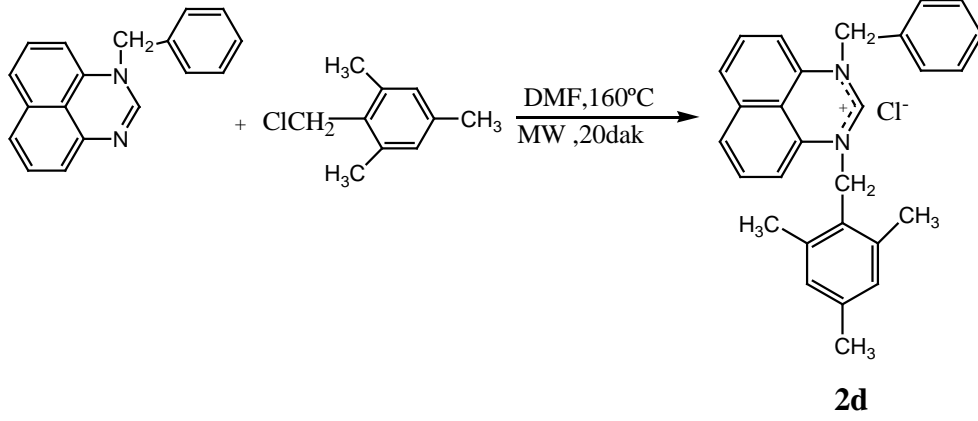
0.181gram 1-(2-metoksi)etil perimidin üzerine (1.01mmol) eşdeğer miktarda 0.076 gram (8.3mmol) metoksi etil klorür eklendi. DMF içerisinde mikrodalga koşullarında 160°C’de 10 dakika süreyle ışınladı. Karışım eterde yıkanarak etilalkol/eter karışımında kristallendirildi. Sarı renkli ürün elde edildi. (E.n: 247-248 °C, 0.160g, verim : % 88)

2.7 . 1-(2-metoksietil), 3-benzil perimidinyum klorür sentezi, 2c



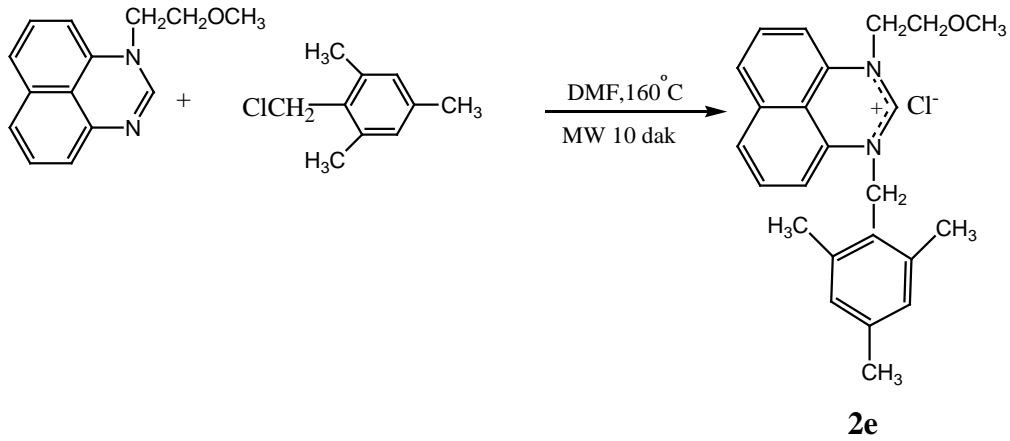
1-(2-metoksi)etil perimidin (0.5 g $2,21 \times 10^{-3}$ mmol) üzerine 0.204gram benzil klorür ilave edildi. Mikrodalga koşullarda DMF içerisinde 10 dakika süreyle 160°C ‘de etkileştirildi. Karışıma bir miktar eter ilave edilerek ürün çöktürüldü. Safsızlıklardan ayrılarak eterde yıkandı. Vakumda kurutularak etil alkol-eter karışımında kristallendirildi. Gri renkli kristal elde edildi. 0.4 g ürün elde edildi. (Verim: %80, E.n: 265-266 °C)

2.8. 1-benzil, 3-izodüren perimidinyum klorür sentezi, 2d



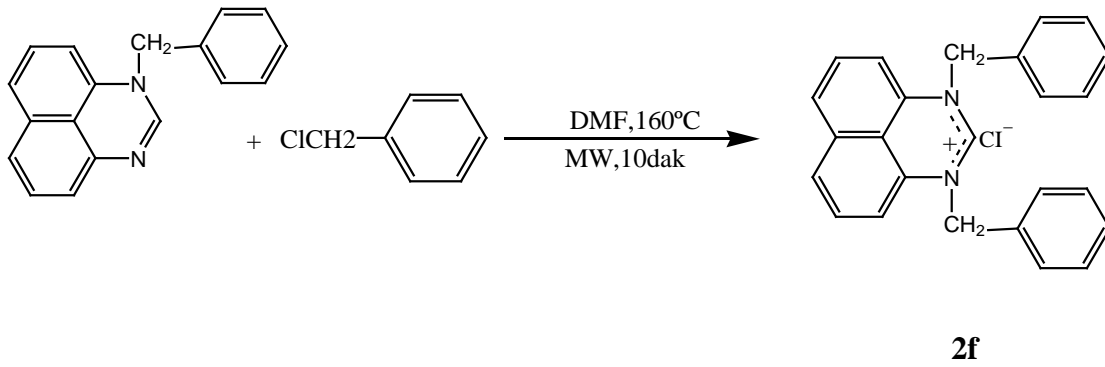
0.25g 1-benzil perimidin(0.001 mol) üzerine eşdeğer üzerine (0.169 g) klor izodüren (2,4,6-trimetil benzil klorür) ilave edildi. 5ml DMF içerisinde mikrodalgada 160°C’de 10 dakika süreyle etkileştirildi. Karışım soğutularak eterde yıkandı. Etil alkol-eter karışımında kristallendi. 0.195 g ürün elde edildi (En: 226-227 °C Verim: %78).

2.9. 1-(2-metoksietil), 3-izodüren perimidinyum klorür sentezi, 2e



0.5 gram 1-(2-metoksi)etilperimidin (2.97 mmol) üzerine eşdeğer miktarda klor izodüren (2,4,6-trimetil benzil klorür) (0.501 g) ilave edildi. Çözgen olarak 5 ml DMF kullanıldı. Mikrodalga da 10 dakika süreyle 160°C'de etkileştirildi. Karışım eterde çöktürülerek safsızlıklardan ayrıldı. Etil alkol-eter karışımında kristallendi. 0.36 g ürün izole edildi (E.n:231-233verim:%72).

2.10. 1,3-dibenzil perimidinyum klorür sentezi, 2f



0.100 g 1-benzilperimidin üzerine 0.045g benzilchlorür ilave edilerek mikrodalgada 5 ml DMF içerisinde 160 °C’de 10 dakika süreyle ışınlandı. Karışım eterde yıkanarak etil alkol eter karışımında kristallendirildi (0.080g, verim:%80 ,En .239-240 °C).

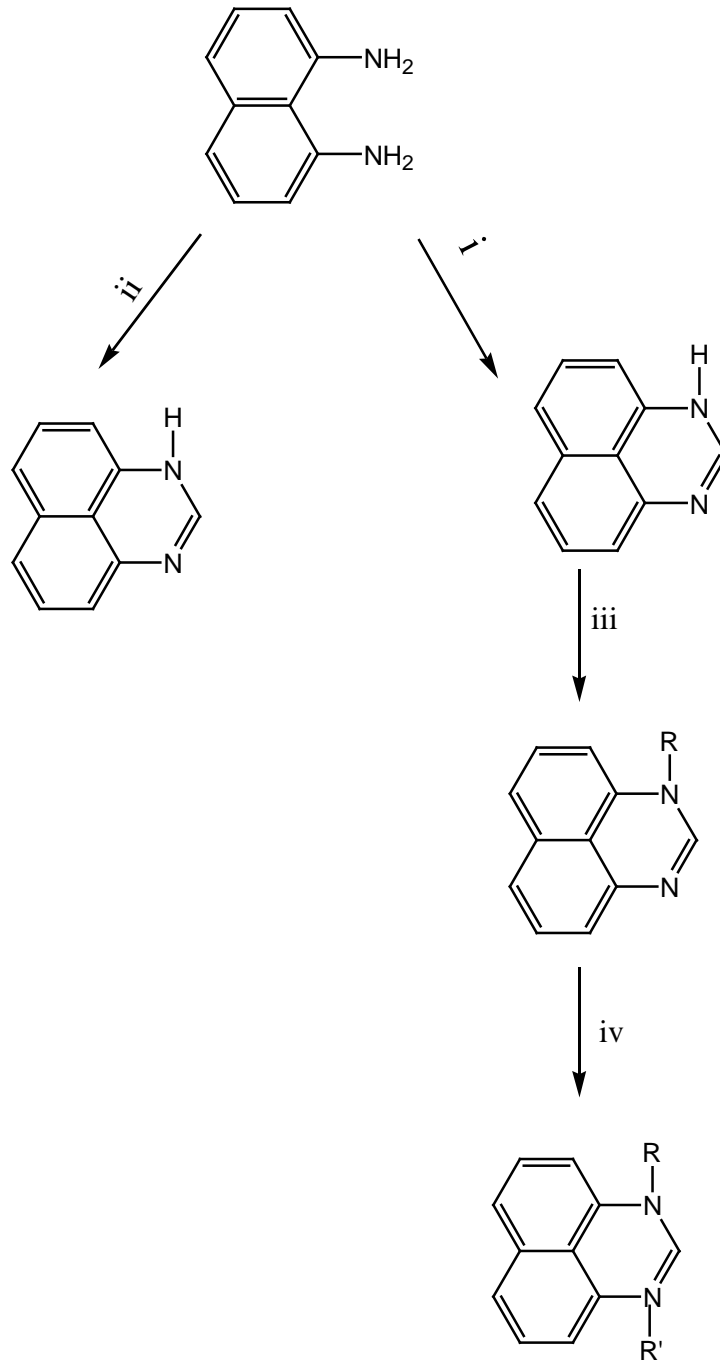
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

N-atomu içeren imidazol, benzimidazol ve pirimidin gibi olefinler üzerinde ayrıntılı incelemeler yapılmasına rağmen perimidin çekirdeği içeren olefinler üzerindeki çalışmalar gerek saflaştırma problemleri gerekse de düşük verimlerde bileşikler vermeleri nedeniyle yeterince incelenememişlerdir. Mikrodalga tekniğinin gerek hızlı reaksiyon koşulları sağlaması gerek sağladığı oran artışları gerekse de geniş kullanım alanlarının varlığı nedeniyle çalışmamızın ana konusunu oluşturmuştur. Çünkü, perimidin türevleri değişik özellikler sergileyen ilginç heterosiklik bileşiklerdir. Bu bileşikler biyolojik etki olarak antidepresif, bakteriyostatik, fungostatik, sitotoksik, antiasit, antihipertansif, koroner vazodilatör, spazmolitik, antikanser gibi özelliklerinden dolayı hala ilgi ile incelenmektedir. LCD ekranların çözünürlüğünü artırmada, renkli gözlük camlarında azoboyar maddelerin yapısı gibi birçok alanında kullanım sahası bulunmaktadır.

Elde edilen bileşiklerden izodüren bileşikleri sterik etkilerden dolayı daha düşük verimde elde edilmiş ve verimleri benzer etkilerden dolayı daha düşük olmuştur.

3.1. 1-süstitüye Perimidin Sentezi

Literatürde belirtilen yöntemle [1], 1,8-diaminonaftalen trietilorto format ile etkileştirilerek perimidin sentezlenmiştir. Perimidinlerden 1-süstitüye perimidinler elde edilirken yüksek tepkime sıcaklığı yan ürün sayısını ve safsızlıkları artırmakta, düşük sıcaklıklarda verimin azalması literatürde bahsedilen dezavantajlardır. 1-süstitüye perimidinlerin sentezinde literatür yönteminden farklı olarak formik asit yerine trietilorto format kullanılarak perimidin sentezlenmiş ve ham ürün etil alkol –su karışımında kristallenmiştir. Bu yöntemle elde edilen perimidinlerde yan ürün oluşmamakta ve saflaştırmada sorun yaşanmamaktadır. Mikrodalga tekniğinin sağladığı hızlı ve temiz reaksiyon koşullarında verimi artırmıştır (%94). 1H-perimidin bileşiği senteziyle diğer bileşiklerin sentezine geçilmiştir. Potasyum ter-bütoksit uygun çözügenlerde perimidin ile etkileşerek H yerine K (potasyum) bağlanarak halojenli bileşiklerle etkileştirildiğinde 100-120°C’de 10-15 dakika tepkimelerin gerçekleştiği gözlenmiştir. 1-süstitüye perimidinler kullanılarak tuzları elde edilmiştir.



Şema 3.1. 1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidinlerin sentezi: i: $\text{CH}(\text{OEt})_3$, mw 120°C ; ii: HCOOH mw, 120°C , 10 dak.,iii: R-X , K^+OBU^t , 10dak, mw, kolon kromatografisi(hekzan/etilasetat 1:20); iv: $\text{R}'\text{-X}$, DMF, eter, mw,10 dak

3.2. 1 Bileşiklerinin Yapısı

1a bileşiği mikrodalga ışınlama altında DMSO içerisinde potasyum *ter*-bütoksit ile etkileştirildi. CH₃I ilave edilerek 150 °C 'de 10 dakika daha etkileştirilerek elde edilen ürün çeşitli denemelerden sonra ince tabaka kromatografisinde etilasetat/hekzan karışımında 1:20 oranında izlenerek kolon kromatografisi uygulandı. Toluen / hekzan karışımında kristallenerek saflaştırıldı. Bileşiğe ait fiziksel veriler çizelge 3.1'de ¹H, ¹³C NMR verileri şekil 3.1,'de ¹³C-DEPT, NMR ve FT-IR spektrumları şekil 3.2'de verilmiştir.

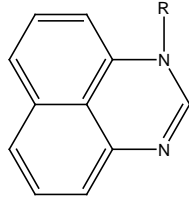
Çizelgeler ve şekiller incelendiğinde $\nu = 1625 \text{ cm}^{-1}$ (C=N) **1a** bileşiğine ait CH₃ titreşimi görülmektedir. ¹H NMR spektrumunda $\delta = 7.17$ ppm de 2-konumuna ait singlet , 5.38 ppm de aromatik halkaya ait dublet ve yine naftalen halkasına ait hidrojenler $\delta = 6.72-7.03$ ppm arasında multiplet olarak görülmektedir. $\delta = 2.92$ deki singlet metil protonlarına aittir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi element analizi yapı ile uyum içindedir.

1a bileşiği klasik yolla yapıldığında 24 saat süren deney yalnızca 20 dakika sürmekte daha temiz reaksiyon koşulları oluşmakta, az miktarda madde ve çözügen ile çalışıldığından çevreye verebileceği olumsuz etkiler azalmaktadır. Her iki yöntemle yapılan deneylerde benzer verimlerde ürün izole edilmiştir.

Çizelge 3.2 incelendiğinde **1b** bileşiği ¹H NMR spektrumunda beklenenden farklı olarak, metoksietil sübstitüentine ait metilen protonları singlet olarak gelmiştir. Çizelge 3.3 'te belirtildiği gibi ¹³C NMR spektrumunda metilenlere ait pikler $\delta = 52.8$ ve $\delta = 71.5$ ppm de görülmektedir. Mikrodalga tekniği kullanılarak elde edilen bileşiklerin tüm bu verileri literatür değerleriyle uyum içindedir. Çizelge 3.1' deki element analizleri yapıyı desteklemektedir

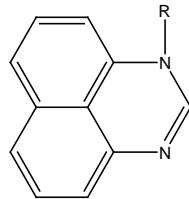
1c bileşiğine ait yapı sonuçları literatür değerleriyle uyum içindedir (çizelge3.1).

1d,1e,1f,1g bileşikleri literatürde verilen yöntemler dışında mikrodalga tekniği ile elde edilmiş oluşan değerlerle literatür değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.



Çizelge 3.1. 1-substitüye perimidinlere ait fiziksel veriler.

Bileşik	R	En (°C)	Verim (%)	R(C=N)cm ⁻¹	Element Analizi Hesaplanan(bulunan)		
					C	H	N
1a	CH ₃	123-124	95	1625	79,10(7906)	5,53(5,59)	15,37(15,73)
1b	CH ₂ CH ₂ OMe	102-103	82	1652	74,31(74,65)	6,24(6,31)	12,38(12,46)
1c	CH(CH ₃) ₂	135-136	76	1624	79,47(79,68)	6,71(6,93)	13,32(13,96)
1d	(CH ₃) ₃ CCH ₂	128-131	72	1626	80,63(80,49)	7,61(7,65)	11,78(11,36)
1e	CH ₂ Ph	127-128	78	1628	83,69(83,90)	5,46(5,53)	10,84(11,02)
1f	CH ₂ CH ₂ Ph	118-119	65	1655	83,79(84,02)	5,92(6,01)	10,29(10,79)
1g	(CH ₂) ₉ CH ₃	137-138	70	1625	81,77(82,00)	9,15(9,66)	9,08(9,56)
1h	CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	-	68	1628	76,40(75,86)	7,87(7,99)	15,73(15,33)



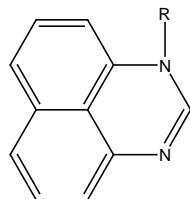
Çizelge 3.2. 1-substitüye perimidinlere ait ^1H NMR verileri.^a

Bileşik No	R	2-CH	Ar2-H	Diğerleri
1a	CH ₃	7,18	5,38(d,J=6,2)	2,92(s,CH ₃); 6,72-7,15 (m,Ar-H)
1b	CH ₂ CH ₂ OMe	7,15	5,58(d,J=6,1)	3,17(s,CH ₂ CH ₂ OCH ₃); 3,39 (s,CH ₂ CH ₂ OCH ₃);6,57-7,03(m, Ar-H)
1c	CH(CH ₃) ₂	7,39	6,19(d,J=6,2)	1,39(d,CH(CH ₃) ₂ ,J=6,6Hz) ; 3,98(sep,CH(CH ₃) ₂ , J=6,6Hz); 7,24-6,78(m,Ar-H)
1d	(CH ₃) ₃ CCH ₂	7,29	5,67(d,J=6,2)	1,10(s,CH ₂ C(CH ₃) ₃); 3,41 (s,CH ₂ C(CH ₃) ₃); 7,17-6,23(m, Ar-H)
1e	CH ₂ Ph	7,96	6,91(d,J=6,9)	5,31(s,CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅);7,31-7,69(m,Ar-H)
1f	CH ₂ CH ₂ Ph	7,83	6,27(d,J=5,6)	2,51(s,CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅); 6,70-7,27(m,Ar-H)
1g	(CH ₂) ₉ CH ₃	7,98	6,93(d,J=6,9)	0,76-2,06(m,(CH ₂) ₈ CH ₃);7,12-7,88(m,Ar-H)
1h	CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	7,31	6,20(d,J=6,2)	0,84(t,NCH ₂ CH ₃) ₂ , J=6,0) ;2,54 (q,NCH ₂ CH ₃) ₂ J=7,5); 3,42 (t, CH ₂ CH ₂ N(Et) ₂ J=6,0); 6,76-7,24 (m,Ar-H)

^a ^1H NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde alınmıştır.

Kimyasal kayma değerleri ppm olarak, J değerleri Hz olarak verilmiştir.

Kısaltmalar:s:singlet; d: dublet; t:triplet, q:quartet; sep:septet; m: multipler



Çizelge 3.3 1-Sübstitüye perimidinlere ait ^{13}C NMR verileri.^a

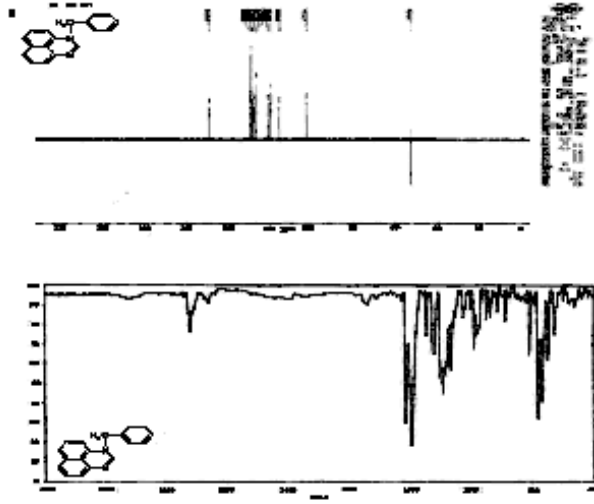
Bileşik No	R	C-2	Diğerleri
1a	CH ₃	148,5	36.14 CH ₃ ;100,40, 115,13, 119,61, 120,78, 127,46, 128,78,135,32, 138,56, 143,48 (C ₁₀ H ₆)
1b	CH ₂ CH ₂ OMe	152,8	52.8 (CH ₂ CH ₂ OCH ₃); 71.5 (CH ₂ CH ₂ OCH ₃); 53.6 (CH ₂ CH ₂ OCH ₃); 108.7, 114.7, 123.2, 123.4, 126.5, 127.5, 127.6, 131.7, 137.0, 145.3 (C ₁₀ H ₆)
1c	i-Pr	150,4	21.4 (CH(CH ₃) ₂), 48.3 (CH(CH ₃) ₂); 105.4, 110.72, 121.8, 124.6, 126.3,128.4, 138.5 (C ₁₀ H ₆)
1d	(CH ₃)CCH ₂	153,2	25.4(CH ₂ C(CH ₃) ₃); 28.4 36(CH ₂ C(CH ₃) ₃); 58.4 36(CH ₂ C(CH ₃) ₃); 107.4,119,2, 121.4, 133.2, 131.0, 137.9, 141.3, 143.0(C ₁₀ H ₆)
1e	CH ₂ Ph	152,4	55.1(CH ₂ C ₆ H ₅) ;101.4, 111.2, 117.3, 121.7, 124.2, 126.8, 128.2, 131.8,133.1, 131.6(C ₁₀ H ₆ ve C ₆ H ₅)
1f	CH ₂ CH ₂ Ph	152,8	54.5(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅); 31.9(CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅); 102.6, 114.6, 119.4, 123.2, 123.4, 127.9, 128.4, 131.3,133.8, 137,2, 139,4, 140.2 (C ₁₀ H ₆)
1g	(CH ₂) ₉ CH ₃	153,1	14.0(CH ₃ (CH ₂) ₉),23.1, 27.7, 29.4, 28.3, 33.5, 52.4(CH ₃ (CH ₂) ₉); 105.4, 110.5, 111.6, 114.6, 119.7, 120.6, 121.9, 124.6, 131.7, 138.4 (C ₁₀ H ₆)
1h	CH ₂ CH ₂ N(Et) ₂	151,4	13.7(CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂); 43.4 (CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂);52.1, (CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂);53. 0(CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂); 101.5, 106.4, 110.4,112.6,114.8, 120.4, 121.7, 131.5, 139.4 (C ₁₀ H ₆)

Kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

1d bileşiğine ait element analiz sonuçları çizelge 3.1 de verilmiştir. Çizelge 3.2 de neo-pentil grubuna ait metil protonları $\delta = 3.41$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Çizelge 3.3 te ^{13}C NMR değerlerine bakıldığında süstitüentin metil karbonlarına ait sinyal $\delta = 25.4$ ppm, tersiyer karbona ait sinyal $\delta = 28.4$ ppm ve metilen karbonuna ait sinyal $\delta = 58.4$ ppm'de gelmekte, bu da varolan yapıyı desteklemektedir.

1e bileşiğine ait ^1H , ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.1'de FT-IR spektrumları şekil 3.2 de verilmiştir. Çizelge 3.1 incelendiğinde element analizi yapı ile uyum içindedir. Benzilik metilen protonu $\delta = 5.31$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Ayr naftil halkasına ve fenil grubuna ait protonlar $\delta = 7.31-7.69$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermektedir. Çizelge 3.3 incelendiğinde $\delta = 52$ ppm de metilen karbonuna ait sinyal yapıyı desteklemektedir.

1f ve **1h** bileşikleri incelendiğinde perimidin ile fenil halkasının elektronik yapılarının birbirine benzediği çizelge 3.2 deki değerlerden anlaşılmaktadır.

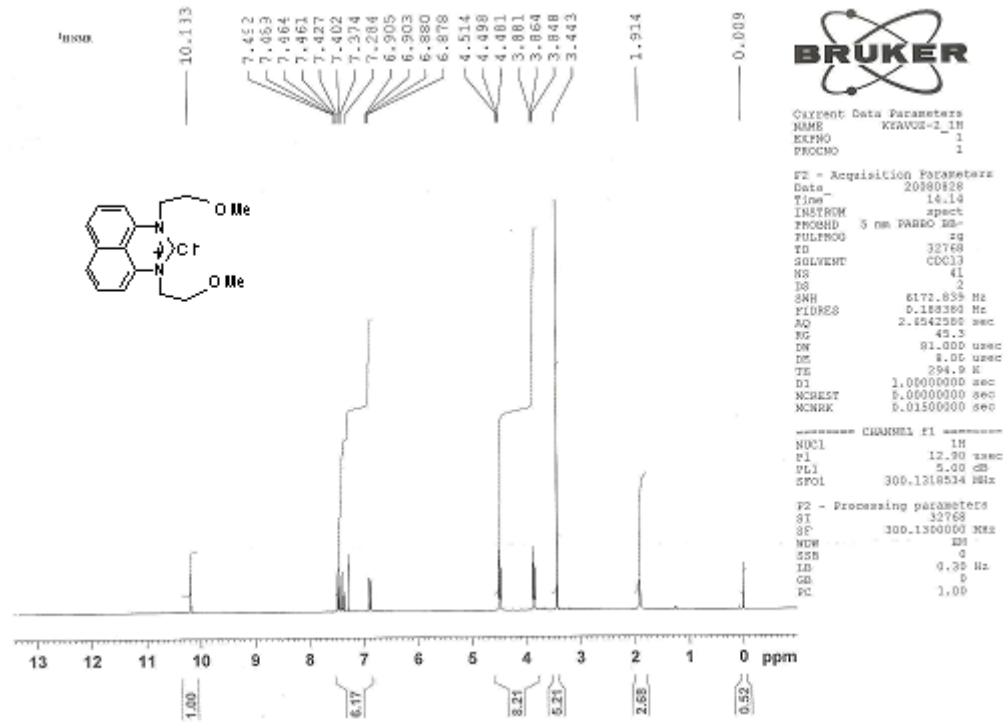


Şekil 3.2. 1e Bileşiğine ait ¹³C DEPT ve FT-IR spektrumları

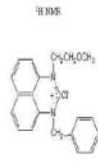
2 Bileşiklerinin yapısı

Literatürde verilen tuz yöntemleri kullanılarak perimidin çekirdeği içeren 2 tipi 1,3-disübstitüye perimidinyum tuzları sentezlenmiştir [52]. 1-sübstitüye perimidinler DMF içerisinde mikrodalga ışınlama altında alkil halojenürlerle etkileştirilerek yüksek verimlerde 1,3-disübstitüye perimidinyum tuzları elde edildi. Bu bileşikler eter ile yıkanarak saflaştırıldı. Elde edilen bileşiklerin ^1H NMR değerleri aşağıda verilmiştir. Elde edilen değerler literatür değerleri ile uyumludur. Bazı bileşiklerin IR değerleri alınmış olup havanın neminden etkilenen bazı bileşiklerin değerleri alınmamıştır.

2b bileşiğine ait ^1H NMR verileri şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3. 1-(2-metoksietil)-3-metoksietil perimidinyum klorür **2b** bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

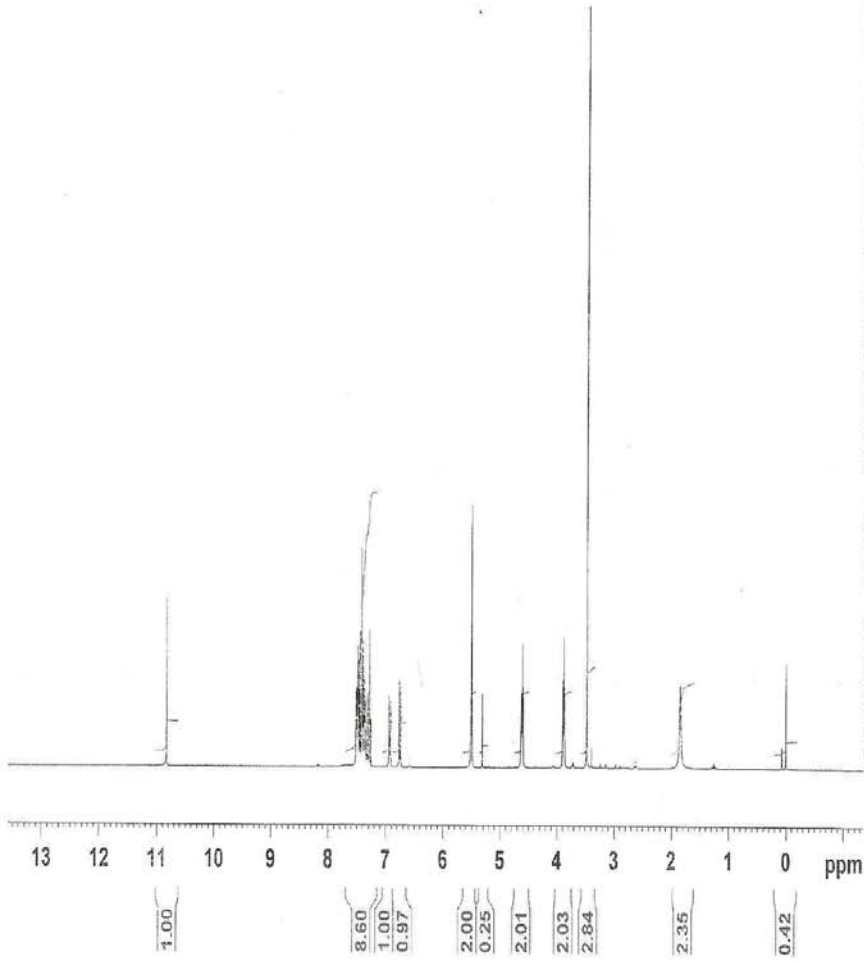


Current Data Parameters
 NAME KYAVUZ-3_1H
 EXPNO 1
 PROCNO 1

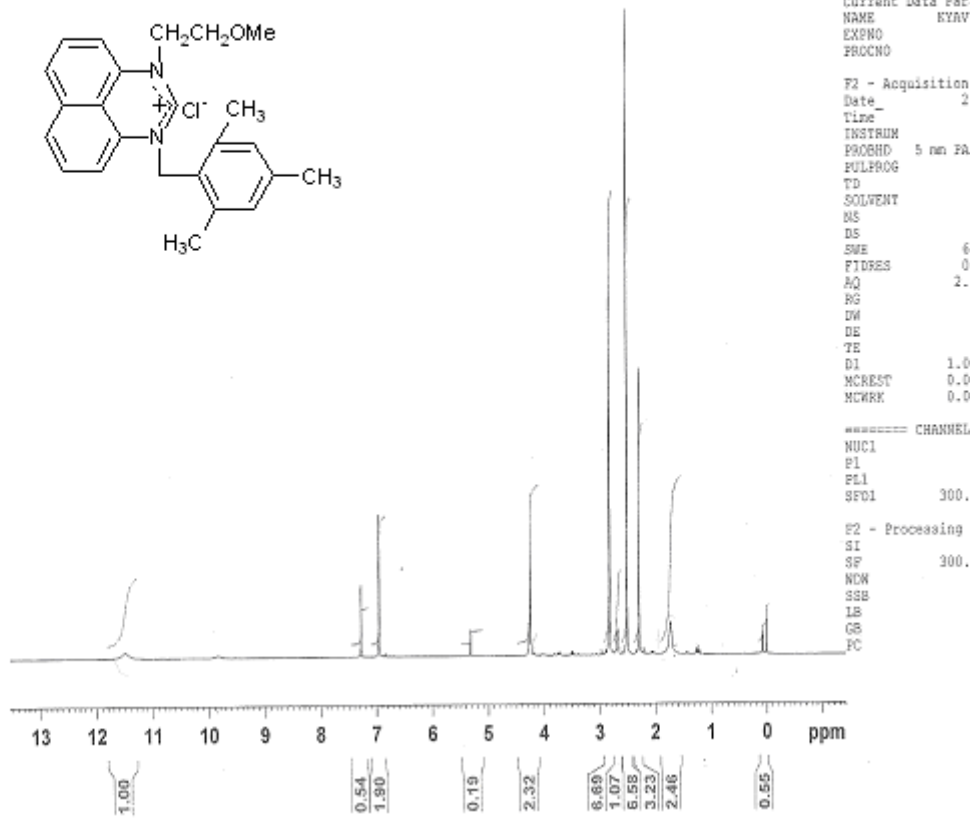
F2 - Acquisition Parameters
 Date 20080829
 Time 9.53
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB-
 PULPROG zg
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 2
 SWH 6172.839 Hz
 FIDRES 0.188380 Hz
 AQ 2.6542580 sec
 RG 50.8
 DW 81.000 usec
 DE 8.00 usec
 TE 294.4 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUCL 1H
 P1 12.90 usec
 PL1 5.00 dB
 SFO1 300.1318534 MHz

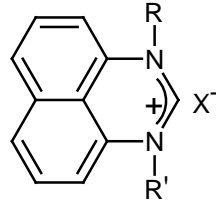
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 300.1300000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.40



Şekil 3.4. 1-(2-metoksietil)-3-benzilperimidinyum klorür **2c** bileşiğine ait ^1H NMR spektroskopisi



Şekil 3.5. 1-(2-metoksietil)-3-izodürenperimidinyum klorür **2d** bileşiğine ait ^1H NMR spektroskopisi



Çizelge 3. 4. 2 tipi bileşiklere ait ¹H NMR verileri

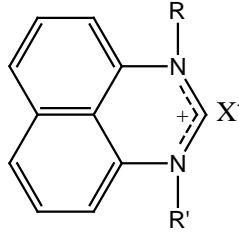
BileşikNo	R	R'	2-CH	Ar2-H	Diğerleri
2a	CH ₃	CH ₃	9.01	7.06(d,j= 5.6)	3.53(s,CH ₃); 7.14-7.64(m, Ar-H)
2b	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ CH ₂ OMe	6.88	7.28	4.50(t,4H, J=4.8Hz),CH ₂ CH ₂ 3.87(4H,t,J =4.5Hz)
2c	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ H ₅	6,76(d, j =7,67 Hz,2H, Ar6,7H)	7,277,50(m,11H,Ar-H) 5,31(s,2H,Ar-CH ₂)	[3,48(s,3H,OCH ₃),3,88(t,2H, J=4,88Hz,CH ₂ CH ₂ O-)Cl]4,61(t,2H,j=4,85Hz, CH ₂ CH ₂ O-Cl)
2d	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃			
2e	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	11.66,2H(m,6, 8-7.4)	S,4.33,2H	(s,3H,2.81OCH ₃),S,2.55, 6H Ar-CH)m,1.7 CH ₂ O,2.63 2HN-CH ₂
2f	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	6.94[d, j=7,7	5,37[s,4H]	7,44-7,8[m,16H, 9,85 [s, 1H,2-H]

^a ¹H NMR spektrumları CDCl₃ içerisinde alınmıştır.

Kimyasal kayma değerleri ppm olarak, J değerleri Hz olarak verilmiştir.

Kısaltmalar:s:singlet; d: dublet; t:triplet, q:quartet; sep:septet; m: multiplet

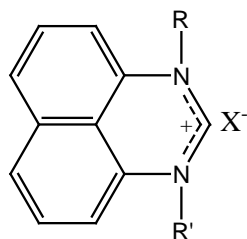
X :**2a** bileşiği için I, diğerleri için Cl olarak alınmıştır.



Çizelge 3.5. 2 tipi bileşiklere ait ^{13}C NMR verileri

BileşikNo	R	R'	2-CH	Diğerleri
2a	CH_3	CH_3	154,9	40,4 CH_3 ;108,6, 121,2,124,1, 129,3, 133,7,131,7(C_{10}H_6)
2b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	154,56	50,70 $-\text{OCH}_3$,59,18 CH_2CH_2 ,
2c	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	154,83	55,22Ar-CH.50,70- OCH_3 ,59,27 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$,66,84 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, 135,151 131,96, 131,58, 129,33, 128,90, 128,16,127,26,124,41,108,75,107,64,
2d	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)_3$	-	-
2e	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)_3$	-	-
2f	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	156,25	55,21 Ar- CH_2 134,71, 133,26, 131,98, 129,41, 128,52, 127,93, 124,30, 121,83, 109,49

Kimyasal kayma değerleri ppm olarak, J değerleri Hz olarak verilmiştir.



Çizelge 3.6. 2 tipi bileşiklere ait fiziksel veriler.

Bileşik No	R	R'	En(°C)	Verim(%)	IR(C=N)cm ⁻¹	Element Analizi Hesaplanan (bulunan)		
						C	H	N
2a	CH ₃	CH ₃	238-239	94	1670	48,15 (48.72)	4,01 (4.12)	8,64(9.02)
2b	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ CH ₂ OMe	247-248	88	1652	63,81 (63.96)	6,20 (6.34)	8,76(8.83)
2c	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ C ₆ H ₅	263-264	80	1665	73,92 (74.01)	5,85(6.13)	8,19(8.34)
2d	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	226-227	78	1616	75,34 (7.63)	8,53(8.92)	9,19(9.46)
2e	CH ₂ CH ₂ OMe	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	231-233	72	1645	76,29 (76.51)	6,88(6.64)	7,41(7.83)
2f	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	257-258	80	1672	78,02 (78.15)	5,46(5.55)	7,28(7.79)
2g	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	CH ₂ (C ₆ H ₂)(CH ₃) ₃	236-237	75	1634	76,38(76.82)	6,57(6.69)	5,74(5.86)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

I: Literatürdeki yöntemlerden farklı olarak mikrodalga tekniği ile 1-süstitüye perimidin bileşikleri (1) sentezlenmiş, elde edilen değerlerin literatür değerleriyle uyumlu olduğu görülmüştür [53].

II: Literatürde belirtilen yöntemler dışında mikrodalga tekniği kullanılarak 1,3-disüstitüye perimidinyum halojenür bileşikleri (2) sentezlenmiş ve yapıları spektroskopik olarak aydınlatılmıştır.

III: Literatürden farklı bir yöntem ile elde edilen 1 ve 2 tipi bileşikler yüksek verim ile elde edilmeleri, tepkime sırasında çok daha az yan ürünlerin oluşması ve tepkime süresinin çok daha kısa olması nedeniyle klasik yöntemlere oranla çok daha fazla etkin yöntem olarak gözlemlenmiştir.

IV: Çalışmalar sırasında baz olarak potasyum ter-butoksit kullanıldığında verimlerde 2 tipi bileşiklerin veriminde belirgin artış oranları kaydedilmiştir.

V: Elde edilen perimidinyum tuzları metal kompleks tepkimeleri Anorganik Kimya Anabilim Dalımızda ortak çalışma olarak devam edecektir.

VI: Geniş kullanım alanı varlığı nedeniyle düşük verimlerde elde edilen siklik diazin bileşiklerinin mikrodalga tekniğinin sağladığı tepkime verim oranı artışları ve kısa deney sürelerinin olması çalışmamız etkisiyle de başka bilimsel çalışmalara ışık tutacağı ve mikrodalga tekniğinin bu süreci daha da hızlandıracağı kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- [1] X. Bu, L.W.Deady, G.J.Finally, B .C . Bagueley and W . A. Denny, *Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7H-dibenz[f,i]isoquinoline and 7-Oxo-7H-benzo[e]perimidine Derivatives*, **J . Med. Chem.**, 44 (2001) 2004-2014.
- [2] 2.L. W. Deady and T. Rodemann, *Synthesis of perimidine and fused perimidine derivatives from reaction of 1,8-naphthalenediamine with an iminoisocoumarin*, **J. Heterocycl. Chem.**, 35 (1998) 1417-1419.
- [3] J. B. Hendrickson and M. S. Hussion, *Seeking the ideal dehydrating reagent*, **J. Org. Chem.**, 52:18 (1987) 4137-4139.
- [4] N. Foroughifar, A. Mobinikhaledi, and H. F. Jirandehi, *Microwave Assisted Synthesis of Some Pyrimidine Derivatives Using Polyphosphate Ester (PPE) in Ceramic Bath*, **Phosphorus, Sulfur and Silicon**, 178 (2003) 1241-1246.
- [5] A.K. Bose, M.S. Manhas, B.K. Banik and V. Sriranjana, β -Lactams: Cyclic Amides of Distinction. In: A. Greenberg, C.M. Breneman and J.F. Liebman, Editors, *The Amide Linkage: Selected structural Aspects in Chemistry, Biochemistry, and Material Science*, Wiley Interscience, New York (2000), 157–214.
- [6] N. Foroughifar and A. Mobinikhaledi, *Synthesis and Antibacterial Activities of Novel Pyrimidines Derived from 2-Oxo (or Thioxo)-4-Phenyl-5-Carboxy-6-Methyl-1,2,3,4-Tetrahydropyrimidine*, **Asian J. Chem.**, 14 (2002) 614-618.
- [7] N.Foroughifar, A.Mobinikhaledi, H.Fathinejad Jiranhedi, and S.Memar, *Microwave-Assisted Synthesis of Some Bi- and Tricyclic Pyrimidine Derivatives*, **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, 178 (2003) 1269-1276.
- [8] A.Mobinikhaledi and N . Foroughifar, *Microwave Assisted Synthesis Of Some Fused Thiazolopyrimidines*, **Phosphorus, Sulfur and Silicon**, 179 (2004) 1175-1180.
- [9] V. Milata and R. Kada, *Benzazolylmethylheteroarylamines*, **Collect Czech. Chem.,Commun.**, 59 (1994) 725-730.

- [10] Y. S. Hong, H. M. Kim, H. S. Kim and Y. T. Park, *Benzotriazoles, Benzotriazines and Quinoxalines with Sulfone Functional Group (I): (Benzotriazol-1-yl)alkyl Arene-sulfones*, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 20 (1999) 1524-1528.
- [11] A. R. Katritzky, S. Rachwal and J. Wu, *Substituent effects in the bis(benzotriazolymethylation) of aromatic amines*, **Can. J.Chem.**, 68 (1990) 446-455.
- [12] S.Ostrowski, *New Synthesis of Fused Pyrimidine Derivates via Ortho-(Isosyanomethyl) nitroaromatic Compaunds*, **J. Chem. Research (S)**, (1998) 14-15.
- [13] R.P.Grasso, K.M. O'Brine, P.J.Shannon, *Arylazo and Poly(Arylazo) Deys Having at Least One Core Radical Selected from Naphthyl or Anthracyl and having at Least One 2,3-dihidro-1,3-alkylperimidine Substituent*, US Patent 5 326 865, July 1994.
- [14] D.Roeda, F.Dolle', C.Crouzel, *Unexpected perimidine formation in the ring opening of 1,2-dihydro-2-piperidinomethylperimidines with di-iso-butylaluminium hydride to 1-amino-8-(2-piperidinoethyl)aminonaphthalenes*, **New J. Chem.**, 22 (1998) 1151-1154.
- [15] V. Paragamian, *Perimidine derivates active as central nervous system depressants*. US Patent 3 502 647 March 1970.
- [16] G. N. Pershin, A. F. Pozharskii, I. S. Kaspharov, N. S. Bogdanova, N. A. Noitskaya and A. L. Mikerina, *Heterocyclic analogs of pleiadiene . IX Properties of 2-amino derivares of perimidine and aceperimidine*. **Khim.-Farm. Zh.**, 7:2 (1973) 5-9.
- [17] J. M. Herbert, P. D. Woodgate and W. A. Denny, *Potential antitumor agents. 53. Synthesis, DNA binding properties, and biological activity of perimidines designed as minimal DNA-intercalating agents*, **J. Med. Chem.**, 30:11 (1987) 2081–2086.
- [18] M. F. Braña, M. Garrido, M. L. Rodriguez, M. J. Morcillo, Y. Alvarez, Y. Valladares and G. Klebe, *Synthesis , struckture and cytostatic activity of a series of 2-substituted perimidines*. **Eur. J. Med. Chem.**,25:3 (1990) 209-215.
- [19] H. J. Kabe, H. E. Mayer, A. Mayer, A. Mayer, H. Ziemann and K. Stoepel, *2-Amino-3a,4,5,6-tetrahydro-perimidine derivatives and their medicinal use in combatting circulatory diseases*, US Patent 4 328 223, May 1982.

- [20] S. J. Friedman, *Immunosuppressive agents*, U.S. 4 224 326, Sep 1980.
- [21] *Diamond & Related Materials* 15 (2006) 908-912
- [22] L. A. Kurasov, A. F. Pozharskii, V. V. Kuz'menko, *Synthesis of hydrogenated derivatives of 10-dimethylaminobenzo[h]quinoline and quinolino[7,8:7',8']quinoline*, **Zhur. Org. Khim.** 19 (1983) 859-864.
- [23] J.S. Whitehurst, *Substitution reactions of the naphthylenediamines. Part I. The coupling of diazobenzene to 1:5- and 1:8-naphthylenediamines*, **J. Chem. Soc.**, (1951) 215-221.
- [24] E.J. Grundmann and A. Kreuzberger, *Triazines. XIII. The Ring Cleavage of s-Triazine by Primary Amines. A New Method for the Synthesis of Heterocycles^{1,2}* **J. Amer. Chem. Soc.**, 1955, 77:24 (1955) 6559-6562.
- [25] J. S. Whitehurst, *Substitution reactions of the naphthylenediamines. Part III. The bromination of 1:5- and 1:8-naphthylenediamines and related compounds* **J. Chem. Soc. (Resume)**, (1951) 226-230.
- [26] F. L. Braun, *Copying machine of the diazo type*, US Patent 3 958 880, May 1976.
- [27] A.P. Bindra and J.A. Eliz, *Diamine-dialdehyde condensations : The synthesis of an annelated diaza[12]annulene*, **Tetrahedron**, 26 (1970) 3749-3753.
- [28] S. Bradburg, C. W. Rees, and R. C. Storr, *Reactive intermediates. Part XVI. Dihydrobenz[cd]indazoles and attempted routes to benz[cd]indazole* **J. Chem. Soc. Perkin Trans. I**, (1972) 68-71
- [29] V. Stefani, A. A. Souto, A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, *Synthesis of proton-transfer fluorescent dyes: 2,5-bis(2'-benzazolyl)hydroquinones and related compounds*, **Dyes and Pigments**, 20, 2, 1992, 97-107.
- [30] F.E. Arnold and R.L. van Deusen, *Preparation and Properties of High Molecular Weight, Soluble Oxobenz[de]imidazobenzimidazoisoquinoline Ladder Polymer*, **Macromolecules**, 2 (5), 1969, 497-502

- [31]. İ. Özdemir, B. Alıcı, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, and E. Çetinkaya. *Synthesis of Pd(II) 1-Alkylperimidine complexes as efficient catalysts for Suzuki Reactions involving arylchlorides*. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, Vol.31, No.2, 2005, pp. 142-145.
- [32]. B. Alıcı, İ. Özdemir, K. Karaaslan, E. Çetinkaya, and B. Çetinkaya. *Synthesis and catalytic properties of 1-alkylperimidineruthenium (II) complexes*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 231 (2005) 261-264.
- [33]. T. Mizoroki, K. Mori, and A. Ozaki. *Arylation of Olefin with aryl iodide catalyzed by palladium*. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 1971, vol. 44, no.2, p. 581.
- [34]. R.F. Heck and J.P. Nolley., *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides* **J.Org.Chem.** 1972, vol. 37, p. 2320.
- [35] D.Stuerga, M.Delmotte, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim , 2002, 1-34.
- [36] D. Michael P. Mingos and D. R. Baghurst, *Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry*, **Chem. Soc. Rev.**, 20 (1991) 1-46.
- [37] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead and D. M. P. Mingos, *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*, **Chem. Soc. Rev.**, 27 (1998) 213-223.
- [38] B.L.Hayes, *MicrowaveSynthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews NC, 2002, 345-348
- [39] L.Perreux, A.Loupy, *A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations*, **Tetrahedron**, 57:50 (2001) 9199-9223.[40] N. Kuhnert, *Microwave-Assisted Reactions in Organic Synthesis - Are There Any Nonthermal Microwave Effects?*, **Angew. Chem.**, 41:11 (2002), 1863-1866.

- [41] F.Chemat and E.Esveld, *Microwave Super-Heated Boiling of Organic Liquids: Origin, Effect and Application*, **Chem.Eng.Technol.**, 24:7 (2001) 735-744.
- [42] D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, A. Miciak and Sz. Bednarz, *Microwave-assisted oxidation of alcohols using Magtrieve™*, **Tetrahedron**, 59:5 (2003) 649-653.
- [43] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Heterogene Gasphasenkatalyse im Mikrowellenfeld*, **Chem. Ing. Tech.** 74:8 (2002) 1057-1067.
- [44] C. R. Strauss, R. W. Trainor, *Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry*, **Aust. J. Chem.**, 48:10 (1995) 1665-1692.
- [45] M. Larhed, A. Halberg, *Microwave-Promoted Palladium-Catalyzed Coupling Reactions*, **J. Org. Chem.** 61:26 (1996) 9582-9584.
- [46] J. J. Chen, S. V. Desphade, *Rapid synthesis of α -ketoamides using microwave irradiation–simultaneous cooling method*, **Tetrahedron Lett.**, 44:49 (2003) 8873-8876.
- [47] F.Mathew, K.N.Jayaprakash, B.Fraser-Reid, J.Mathew, J.Scicinski, *Microwave-assisted saccharide coupling with *n*-pentenyl glycosyl donors*, **Tetrahedron Lett.**, 44:50 (2003) 9051-9054.
- [48] M.Kidawi, *Dry media reactions*, **Pure Appl. Chem.**, 73:1 (2001) 147-151.
- [49] D.Stuerga, M.Delmotte, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim , 2002, 219-252.
- [50] A. K. Bose, M. S. Manhas, S. N. Ganguly, A. H. Sharma and B. K. Banik, *More chemistry for less pollution: Applications for process development*, **Synthesis**, 11 (2002) 1578-1591.
- [51] D. D. Perrin, W. F. Armarego and D. R. Perin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth Heinemann, 2003.
- [52] G. Bar-Haim and M. Kol, *Selective Syntheses of *N*-Monoalkyl and *N,N*-dialkyl Derivatives of 1,8-diaminonaphthalen-9-*BBN* as an Activating and Directing Group*, **J. Org. Chem.**, 62:19 (1997) 6682-6683.

[53] K. Karaaslan, *1-Sübstitüye ve 1,3-Disübstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*
Yüksek Lisans Tezi, 2003

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında Malatya'nın Akçadağ ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Akçadağ'da orta ve lise öğrenimini Malatya Gazi Lisesi'nde tamamladı. Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümüne 1987 yılında kayıt yaptırdı ve 1993 yılında mezun oldu. 2005 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen Malatya Merkez Beydağı Anadolu Lisesi'nde kimya öğretmenliği görevine devam etmektedir.