

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI YENİ 4-[2-(4-NİTROBENZOKSİ)-3-METOKSİBENZİLİDENAMİNO]-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-TRİAZOL-5-ON TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI VE ASİTLİK SABİTLERİNİN TAYİNİ**

**Hilal MEDETALİBEYOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**Prof.Dr. Haydar YÜKSEK**

**MAYIS – 2008**  
**KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hilal MEDETALİBEYOĞLU'nun Prof.Dr. Haydar YÜKSEK'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “**Bazı Yeni 4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Asitlik Sabitlerinin Tayini**” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından lisansüstü eğitim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek ..... ile kabul edilmiştir.

...../...../ 2008

	<b>Adı ve Soyadı</b>	<b>İmza</b>
<b>Başkan (Danışman)</b>	Prof.Dr.Haydar YÜKSEK.....	.....
<b>Üye</b>	Doç.Dr.Babir TAĞIYEV.....	.....
<b>Üye</b>	Yrd.Doç.Dr.Muzaffer ALKAN.....	.....

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ...../...../2008 gün ve ...../..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür Vekili

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, öncelikle nitrillerden başlanarak çalışma için gerekli olan 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiştir. Sonra bu bileşiklerin o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)'in trietilamin varlığında 4-nitrobenzoil klorür ile muamelesinden elde edilen 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenerek 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen 6 yeni bileşiğin yapısı IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV spektrum verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Çalışmanın orjinal bölümünde ikinci olarak, sentezlenen 6 adet 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin beş farklı susuz çözücünde (izopropil alkol, tert-butil alkol, N,N-dimetilformamid, aseton ve dimetilsulfoksit), tetrabutil amonyum hidroksit (TBAH) ile potansiyometrik olarak titrasyonları yapılmış ve yarı nötralizasyon metodu kullanılarak pK<sub>a</sub> değerleri her bir bileşik için her bir çözücünde tayin edilmiştir.

Tez çalışmamı planlayan ve tez çalışmam süresince ilgi ve desteğini gördüğüm, tez danışmanım, Değerli hocam, Prof. Dr. Haydar YÜKSEK 'e saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

IR spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye, Uzm. Muammer ERDÖL'e ve arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Zeynep TOMRUK'a; sentez aşamasındaki katkılarından dolayı Yüksek Lisans Öğrencisi Sevda MANAP'a, asitlik çalışmalarında yardımda bulunan Yrd.Doç.Dr. Zafer OCAK ile Kimya Lisans öğrencileri Hanifi GÜL, Nahsen ŞAHİN ve Halil AĞIRBAŞ'a; sentezlenen bileşiklerin UV spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Arş.Gör. Onur AKYILDIRIM, Arş.Gör. Sevilay İNCE DEMİRCİ ve Arş. Gör. Dr. Özlem GÜRSOY KOL'a ve ayrıca çalışmalarımın her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Muzaffer ALKAN'a saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Mayıs-2008

Hilal MEDETALİBEYOĞLU

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ÖZET .....	vi
SUMMARY .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TABLolar DİZİNİ .....	x
SEMBOLLER VE KISALTMALAR .....	xi
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Susuz Ortam Titrasyonları .....	6
1.2.1. Susuz Ortam Titrasyonlarının Avantajları .....	7
1.2.2. Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması.....	8
1.2.2.1. Organik Çözücüler .....	8
1.2.2.2. İnorganik Çözücüler.....	9
1.2.3. Potansiyometri.....	9
1.2.3.1. Direkt Potansiyometrik Titrasyonlar.....	9
1.2.3.2. Potansiyometrik Titrasyonlar.....	9
1.2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini.....	10
1.2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu.....	10
1.2.4.2. Dönüm Noktası Tayini.....	10
1.3. 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri ve Bazı Reaksiyonları .....	14
1.4. Yeni Bileşiklerin Sentezi.....	29
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
2.1. Sentez.....	31
2.1.1. 2-(4-Nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid (48) .....	33
2.1.2. 3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro- 1H-1,2,4-triazol-5-on (50) .....	34
2.1.3. 3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro- 1H-1,2,4-triazol-5-on (51).....	35
2.1.4. 3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5- dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) .....	36
2.1.5. 3-(p-Metilbenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenziliden-amino)]- 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) .....	37
2.1.6. 3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenziliden-amino)]- 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) .....	38
2.1.7. 3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro- 1H-1,2,4-triazol-5-on (55).....	39
2.2. Potansiyometrik Titrasyonlar.....	40
2.2.1. Çözücüler.....	40
2.2.2. Titrantlar.....	40
2.2.3. Cihazlar .....	40
2.2.4. Hazırlanan Çözeltiler.....	40
2.2.5. Deneyin Yapılışı.....	40
2.2.6. Dönüm Noktası Tayini .....	41

3.	BULGULAR.....	44
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	57
5.	KAYNAKLAR.....	63
6.	EKLER.....	69
	ÖZGEÇMİŞ .....	96

## ÖZET

Bu çalışmada, öncelikle çalışma için gerekli olan 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiştir. Çalışmanın orjinal bölümünde ilk olarak bu bileşiklerin o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)'in 4-nitrobenzoil klorür ile muamelesinden elde edilen 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenerek 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV spektroskopik verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın orijinal bölümünde, ikinci olarak sentezlenen 6 yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin beş farklı susuz çözücüde (izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, dimetil sulfoksit ve N,N-dimetilformamid) TBAH ile potansiyometrik olarak titrasyonları yapılmış ve yarı-nötralizasyon metodu ile her bir çözücüdeki HNP ve pK<sub>a</sub> değerleri bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, Schiff bazı, sentez, pK<sub>a</sub>, potansiyometrik titrasyon

## SUMMARY

In this study, firstly six 3-alkyl(aryl)-4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one compounds requiring for this study were synthesized. In the original part of the study, first of all reactions of these compounds with 2-(4-nitrobenzoxy)-3-methoxybenzaldehyde which was obtained from treatment of vanillin with p-nitrobenzoyl chloride were examined. New six item compounds of 3-alkyl(aryl)-4-[2-(4-nitrobenzoxy)-3-methoxybenzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one were synthesized. In order to identify the six new compounds synthesized in the study, spectroscopic methods including elemental analyses and IR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, UV were used.

In the original section of this study, as of second part synthesized new seven 3-alkyl(aryl)-4-[2-(4-nitrobenzoxy)-3-methoxybenzylidenamino]-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one of compound had been carried out with potentiometric titration in the different neat solvents (isopropyl alcohol, tert-butyl alcohol, acetone, dimethyl sulfoxide and N,N-dimethylformamide) with TBAH; and HNP and pK<sub>a</sub> vaules had been found with semi-neutralization method in each solvent.

**Key Words:** 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, Schiff base, synthesis, pK<sub>a</sub>, potentiometric titration

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Şekil 1.	$10^{-3}$ M 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiğinin 0,05 N TBAH İle tert-Butil Alkol Ortamındaki Titrasyonundan Elde Edilen Grafiği ..... 13
Şekil 2.	35f Bileşiğinin 0.05 N TBAH ile Asetondaki Titrasyonundan Elde Edilen Grafikler ..... 43
Şekil 3.	3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler ..... 46
Şekil 4.	3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler ..... 48
Şekil 5.	3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler ..... 50
Şekil 6.	3-p-Metilbenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler ..... 52
Şekil 7.	3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler ..... 54
Şekil 8.	3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri ..... 56
Şekil 9.	50-55 bileşiklerinin $pK_a$ Değerlerinin Dielektrik ve Otoprotoliz Sabitlerine Göre Değişim Grafikleri ..... 60
Ek Şekil 1.	48 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu ..... 70
Ek Şekil 2.	48 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu ..... 71
Ek Şekil 3.	50 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu ..... 72
Ek Şekil 4.	50 Bileşiğinin $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 73
Ek Şekil 5.	50 Bileşiğinin $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 74
Ek Şekil 6.	50 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu ..... 75
Ek Şekil 7.	51 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu ..... 76
Ek Şekil 8.	51 Bileşiğinin $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 77
Ek Şekil 9.	51 Bileşiğinin $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 78
Ek Şekil 10.	51 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu ..... 79
Ek Şekil 11.	52 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu ..... 80
Ek Şekil 12.	52 Bileşiğinin $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 81
Ek Şekil 13.	52 Bileşiğinin $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu ..... 82
Ek Şekil 14.	52 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu ..... 83
Ek Şekil 15.	53 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu ..... 84



Ek Şekil 16.	53 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	85
Ek Şekil 17.	53 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	86
Ek Şekil 18.	53 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu .....	87
Ek Şekil 19.	54 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu .....	88
Ek Şekil 20.	54 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	89
Ek Şekil 21.	54 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	90
Ek Şekil 22.	54 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu .....	91
Ek Şekil 23.	55 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu .....	92
Ek Şekil 24.	55 Bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	93
Ek Şekil 25.	55 Bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) Spektrumu .....	94
Ek Şekil 26.	55 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu .....	95

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Formüller Tablosu .....	2
Tablo 2. 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiminin tert-Butil Alkoldeki Titrasyon Sonuçlar ..	11
Tablo 3. 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiminin tert-Butil Alkoldeki Titrasyon Sonuçlarının Birinci ve İkinci Türevleri .....	12
Tablo 4. 35f Bileşiminin Asetondaki Titrasyon Sonuçları.....	41
Tablo 5. 35f Bileşiminin Asetondaki Titrasyon Sonuçlarının Birinci ve İkinci Türevleri .....	42
Tablo 6. 3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	45
Tablo 7. 3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	47
Tablo 8. 3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	49
Tablo 9. 3-p-Metilbenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	51
Tablo 10. 3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	53
Tablo 11. 3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki $10^{-3}$ M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları .....	55
Tablo 12. 50-55 Bileşiklerinin Yarı Nötralizasyon Potansiyelleri ve Karşın Olan $pK_a$ Değerleri .....	58

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\delta$	: Kimyasal kayma (ppm)
$\epsilon$	: Molar absorbtivite katsayısı
$\lambda$	: Dalga boyu (nm)
$\nu$	: Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )
IR	: Infrared
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
UV	: Ultraviyole
TMS	: Tetrametilsilan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
HNP	: Yarı-nötralizasyon potansiyeli
TBAH	: Tetrabutilamonyum hidroksit

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

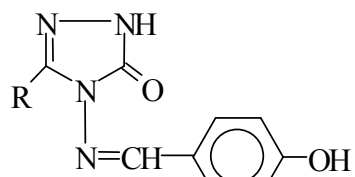
“Bazı Yeni 4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Asitlik Sabitlerinin Tayini” başlıklı bu tez kapsamında öncelikle, çalışmanın orjinal bölümündeki yeni bileşiklerin sentezi için gerekli olan 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak literatürde kayıtlı yöntemlerin uygulanmasıyla 6 adet imino ester hidroklorür bileşiği elde edilmiş ve bunların etil karbazat ile soğukta ve mutlak etanollü ortamda muamelesinden 6 adet ester etoksikarbonilhidrazon bileşiği sentezlenmiştir. Bu bölümde son olarak bu bileşiklerin kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonundan çalışma için gerekli olan 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği sentezlenmiştir.

Çalışmanın orjinal bölümünde sentezlenen 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)’in trietilamin varlığında 4-nitrobenzoil klorür ile muamelesinden elde edilen 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenerek 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen 6 yeni bileşiğin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV spektrum verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

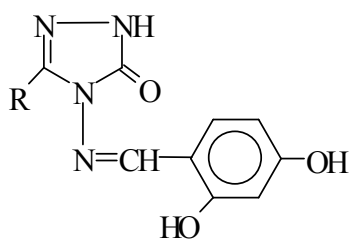
Çalışmanın orjinal bölümünde ikinci olarak, sentezlenen 6 adet 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin beş farklı susuz çözücüde (izopropil alkol, tert-butil alkol, N,N-dimetilformamid, aseton ve dimetilsulfoksit), tetrabutil amonyum hidroksit (TBAH) ile potansiyometrik olarak titrasyonları yapılmış ve yarı nötralizasyon metodu kullanılarak yarı nötralizasyon potansiyelleri ve buna karşın olan pK<sub>a</sub> değerleri her bir bileşik için her bir çözücüde tayin edilmiş ve sonuçlar tartışılmıştır.

Çalışma ile literatürde kayıtlı bazı bileşiklerin ve çalışma kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin formülleri Tablo 1’de “**Formüller Tablosu**” başlığı altında verilmiştir.

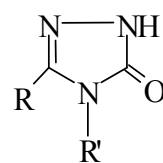




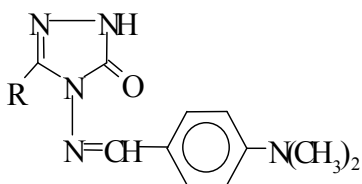
14



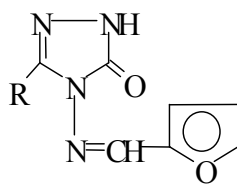
15



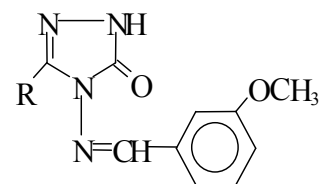
16



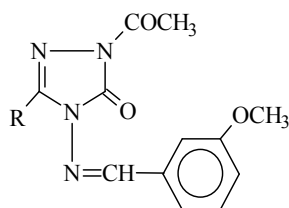
17



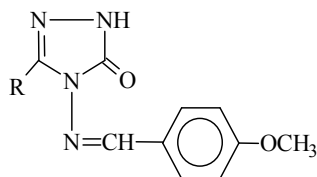
18



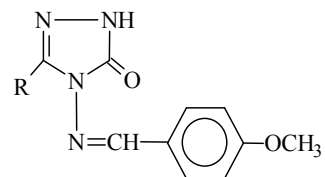
19



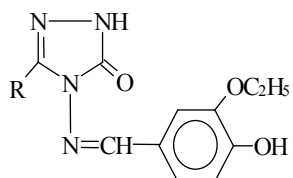
20



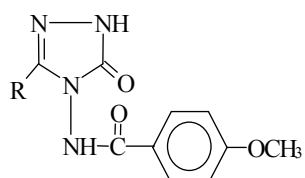
21



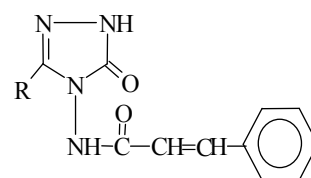
22



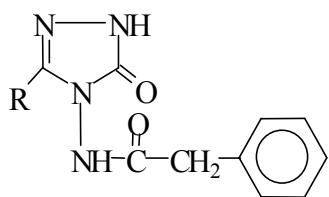
23



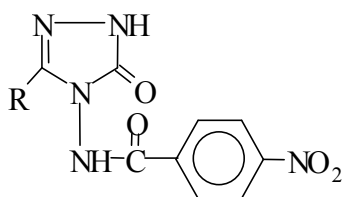
24



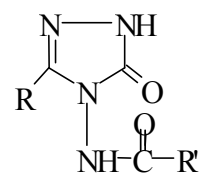
25



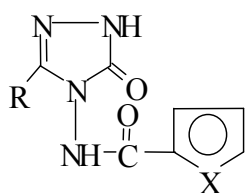
26



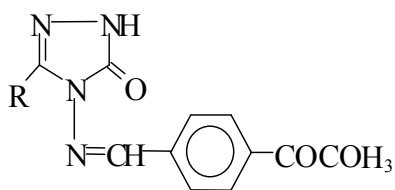
27



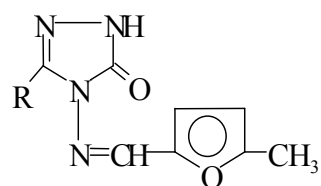
28



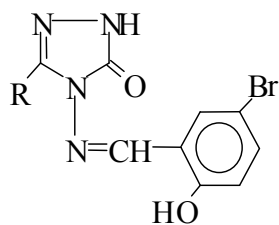
29



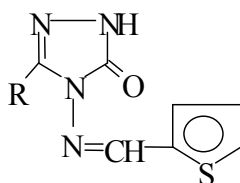
30



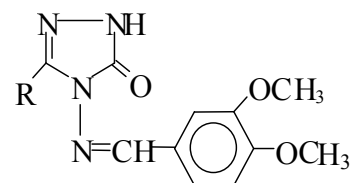
31



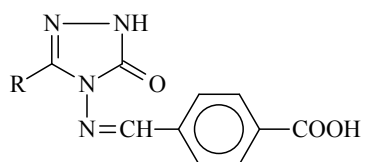
32



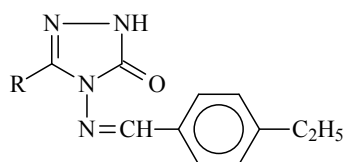
33



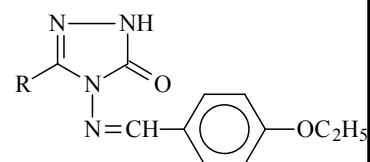
34



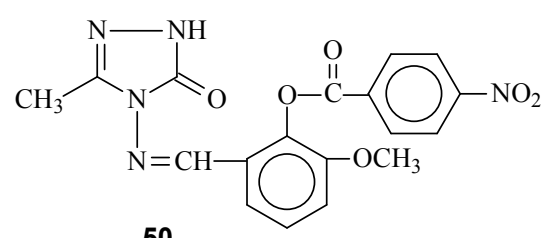
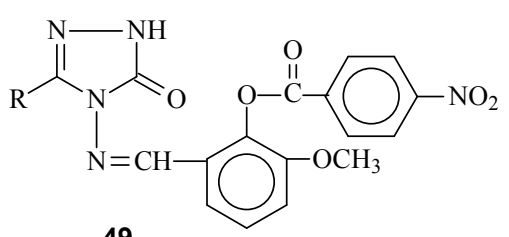
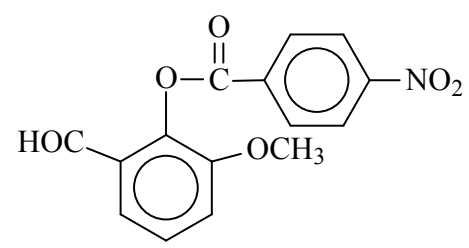
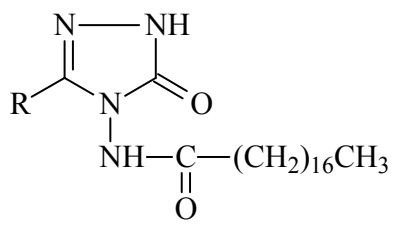
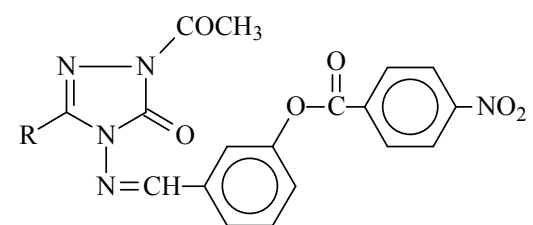
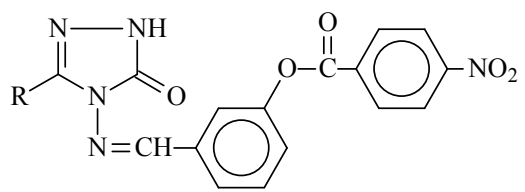
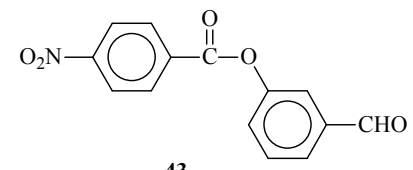
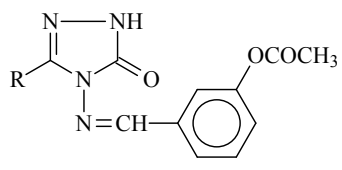
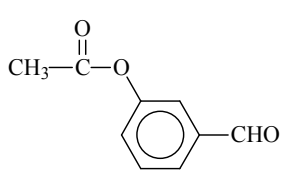
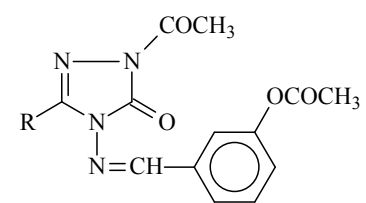
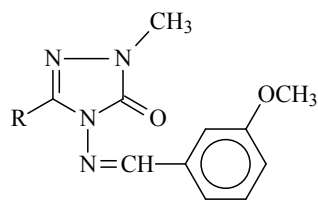
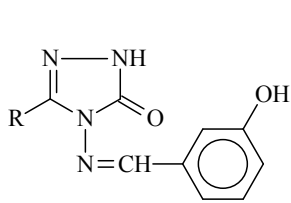
35



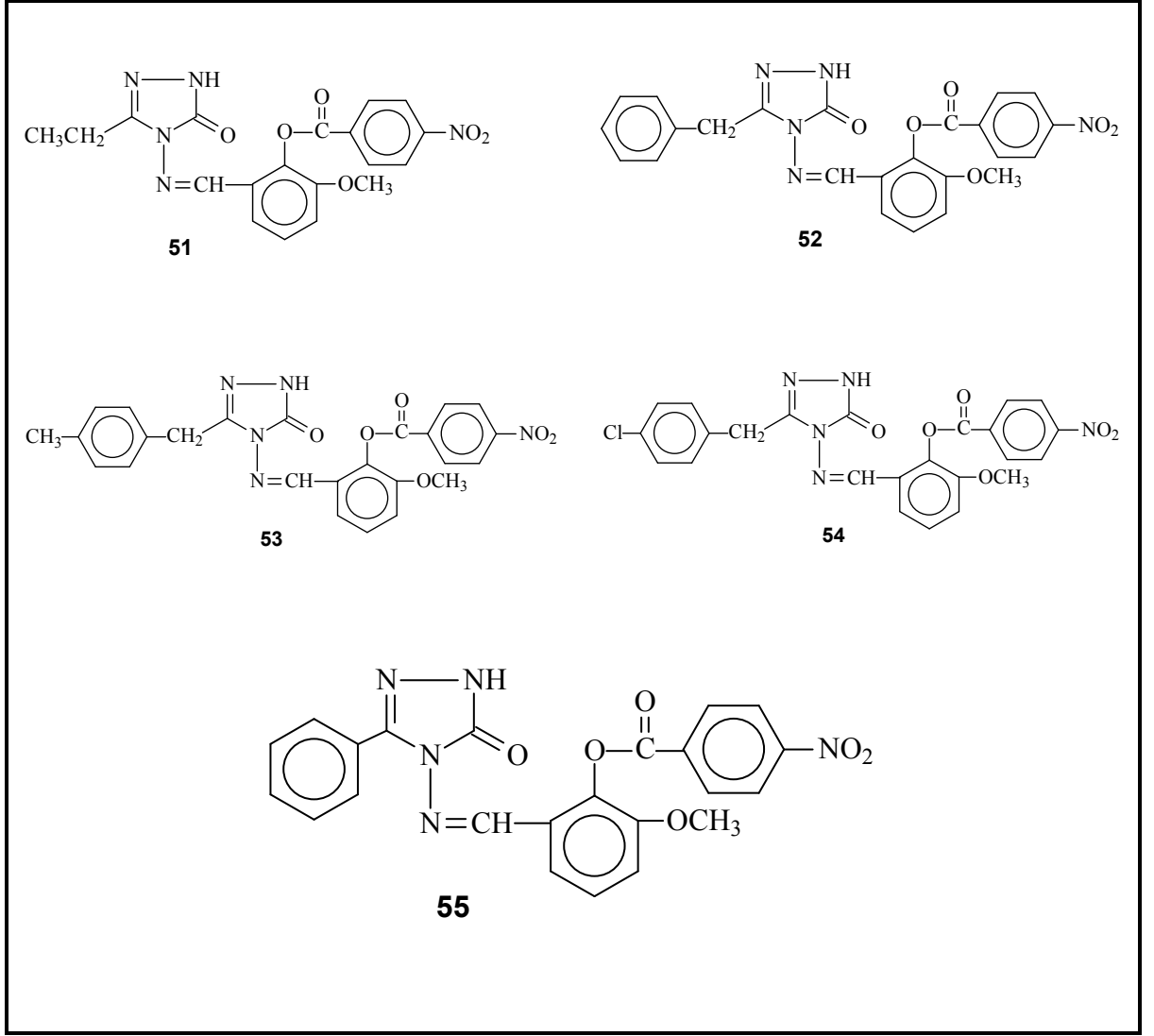
36



37



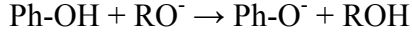




## 1.2. Susuz Ortam Titrasyonları

Su, çok iyi bir çözücü olmasına rağmen tüm maddeler için uygun bir çözücü değildir. Organik asitlerin ve bazların bir çoğunu çözemez. Bundan dolayı, böyle maddelerin titrasyonları su ortamında yapılamaz. Sulu ortamda titre edilemeyen çok zayıf asit ve bazlar, susuz ortamlarda titre edilirler. Örneğin, fenol çok zayıf bir asit olduğundan, sulu ortamda titre edilemez. Çünkü, su fenol için oldukça asidik bir çözücüdür. Sulu ortamda fenolden oluşacak hidrojen iyonlarını hidroksil iyonu kadar fenolat iyonu da tutar. Başka bir deyişle sulu ortamda fenolat iyonu hidroksil iyonu kadar baziktir. Yani; herhangi bir anda ortamda N tane hidrojen iyonu varsa bunun yaklaşık yarısı fenolat iyonları, yarısı da hidroksil iyonları tarafından bağlanır.

Bu nedenle titrasyonun sudan daha bazik bir ortamda ve hidroksil iyonundan daha bazik bir iyonla yapılması gerekir. Bunun için fenol sudan daha bazik olan dimetil- formamidde (veya piridinde) çözülür ve hidroksil iyonundan daha bazik olan sodyum alkoksidin dimetilformamiddeki ayarlı çözeltisiyle titre edilir [1].



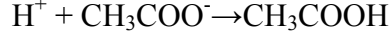
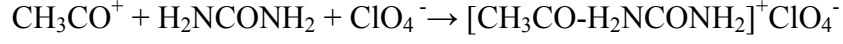
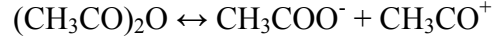
Susuz ortam titrasyonları çeşitli asit ve bazların kuvvetlilik derecelerinin belirtilmesinde de kullanılabilir. Ancak, bu gibi hallerde çözücü seçiminde çok dikkatli olunması gerekir. Örneğin, bir sülfonik asitle bir karboksilik asit asidin kuvvetlilikleri söz konusu olduğunda, çözücü olarak etilendiamin alınmışsa bir sonuca varılamaz. Çünkü, etilendiamin kuvvetli bir baz olduğundan, içinde hem sülfonik hem de karboksilik asit sonuna kadar iyonlaşır. Etilendiaminin dengelenme etkisi sonucu sülfonik asit ve karboksilik asit arasında bir fark kalmaz.

Böyle titrasyonlarda, bir cam elektrot ve standart kalomel elektrot kullanılır. Ölçme işlemlerinde bir pH metre kullanılırsa, pH metrenin potansiyel değerleri esas alınır. Bu tip titrasyonlarda, pH değerleri sulu ortamdaki değerlerden çok farklıdır [2].

### **1.2.1. Susuz Ortam Titrasyonlarının Avantajları**

- Su ortamında titrasyonu mümkün olmayan bazı metal asetatlar ve amonyum (kuvartener) halojenürler susuz ortamda titre edilebilirler.
- Anhidridlerde ve alçillerde serbest kalan asitleri su ortamında tayin etmek mümkün olmadığı halde, susuz ortamlarda mümkün olmaktadır.
- Su ortamında çözünmeyen ve dolayısıyla titrasyonu mümkün olmayan ilaç aktif maddelerini de susuz ortamlarda tayin etmek mümkündür.
- Susuz çözücülerin sayısının çok olması ve çeşitli oranlarda karıştırılmalarının mümkün olmasından dolayı bir maddenin titrasyonu için dielektrik sabiti değişik olan çözücülerini deneme imkanı vardır.
- Bir maddenin asitlik ve bazlık özelliği çözücüye bağlı olarak değişir. Diğer bir deyişle, seçimi iyi yapılan bazik bir çözücü içinde çözülen zayıf asidi, seçimi iyi yapılan bir asidik çözücü içinde çözülen zayıf bir bazı kuvvetlendirir ve onu titre edilebilecek bir hale getirir.

Örneğin, su ortamında yeterince bazik olmayan üre, aset anhidridi ortamında perklorik asitle titre edilebilecek kuvvete yükselir.



İki asidin dissosyasyon sabitleri sulu ortamda 2 pK<sub>a</sub> birimi kadar fark varsa bu fark susuz ortamlarda 5 pK<sub>a</sub> birimine kadar çıkabilir. Bu da yan yana titrasyonları kolaylaştırır. Kısaca, susuz ortam reaksiyonlarının doğruluk derecesi yüksektir. Bu reaksiyonlar hızlıdır, basittir ve uygulama alanları geniştir [2].

## 1.2.2. Susuz Çözücülerin Sınıflandırılması

### 1.2.2.1. Organik Çözücüler

Organik çözücüler, hidrojen bağı akseptörü veya donörü olmalarına, ortaklanmamış elektron çifti akseptörü veya donörü olmalarına, dipol momentlerine ve dielektrik sabitlerine göre çeşitli gruplara ayrılabilir. Şöyle ki; elektron çifti donörü veya akseptörü olan çözücüler, hidrojen bağı donörü veya akseptörü olan çözücülerden farklı yapı ve özelliklerde çözücüler değildirler. Elektron çifti donörü olan dimetil sülfoksit, piridin, dioksan gibi çözücüler aynı zamanda hidrojen bağı akseptörüdürler. Elektron çifti akseptörü olan asetik asit, alkol gibi çözücülerde hidrojen bağı donörü çözücülerdir. Hatta elektron çifti donörü olan dimetil sülfoksit, dioksan, hekza metil formamid gibi çözücüler, aynı zamanda elektron çifti akseptörleridir. Ancak, donörlük özellikleri daha fazladır. Bunun tersi de doğrudur. Bu nedenle bir çözücünün adı değişik özelliklere göre verilmiş çözücü çizelgelerinde görülebilir.

Hidrojen bağı akseptörü ve donörü olan çözücülere amfiprotik çözücüler denir. Bu çözücüler; nötral çözücüler, protojenik çözücüler ve protofilik çözücüler olmak üzere üçe ayrılır.

Daha çok hidrojen bağı akseptörü olan çözücülere, dipolar aprotik çözücüler denir. Dipolar aprotik çözücüler de protofilik çözücüler ve profobik çözücüler olmak üzere ikiye ayrılır.

Hidrojen donörü veya akseptörü olmayan çözücülere ise inert çözücüler denir [3].

### 1.2.2.2. İnorganik Çözücüler

İnorganik çözücülere, Brönsted asit-baz reaksiyonlarından çok Lewis asit-baz reaksiyonlarında rastlanır. Analitik amaçlı kullanımları çok sınırlıdır, çünkü bunlar çoğunlukla çok aşındırıcı, toksik ve hava nemine, oksijene karşı çok duyarlıdırlar. Asit-baz titrasyonları açısından önemli çözücülere fosforoksi klorür, arsenik triklorür, sıvı kükürtdioksit gibi örnekler verilebilir [3].

### 1.2.3. Potansiyometri

Potansiyometrik titrasyonlar genellikle çok zayıf asit ve bazları, bazende asit ve baz karışımlarını titre etmek için kullanılır. Potansiyometrik analiz yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde, fark edilebilir bir akım geçmezken, yapılan potansiyel ölçümlerine dayanan yöntemlerdir. 20. Yüzyılın başından beri potansiyometrik teknikler, titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılır. Titrimetrik analizler yüksek hassasiyetle yapılabilmesi, kolay ve kullanışlı olması nedeniyle hala geniş ölçüde kullanılmaktadır [1].

Potansiyometrik metodlarla yapılan titrasyonlar genellikle iki gruba ayrılır:

- Direkt potansiyometrik titrasyonlar
- Potansiyometrik titrasyonlar

#### 1.2.3.1. Direkt Potansiyometrik Titrasyonlar

Direkt potansiyometrik tayinler hızla gerçekleştirilen basit bir analiz şeklidir. Herhangi bir ön ayırmayı gerektirmez. Direkt potansiyometrik metotla, dengede bulunan çözeltilerde iyon aktiviteleri tayin edilir. Bu amaçla tayini yapılacak çözeltiliye bir referans elektrot, bir de indikatör elektrot daldırılır. Bu elektrotlar arasındaki  $E_g$ , gözetlenen potansiyel farkı,

$$E_g = E_r - E_i + E_s \text{ olur.}$$

$E_s$ , sınır potansiyeli olup, referans elektrot çözeltisiyle, tayini yapılacak çözeltinin sınır yüzeyleri arasında meydana gelir.  $E_r$ , referans elektrodun potansiyelidir ve sabittir.  $E_i$  ise indikatör elektrodun potansiyelidir [3].

#### 1.2.3.2. Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyon, ayıracın her ilavesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Mekanik bir karıştırıcıyla iyice karıştırılan çözeltiliye prensip olarak ayıraç başlangıçta fazla fazla ilave edilir ve dönüm noktasına doğru yavaş yavaş azaltılır. Dönüm

noktasına yaklaşıldığı, her ilaveden sonra ölçülen potansiyelin değişme miktarından anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Titrasyon hangi reaksiyona dayanırsa dayansın, ayrıca özellikle dönüm noktası yakınında azar azar ilave edilir ve ölçümler birkaç defa tekrar edilir. Çözelti veya karışım her ölçüden sonra iyice karıştırılır. Ayıracın sarf edilen ml sayısına karşılık kalomel elektroda karşı bulunan potansiyel farkları milimetrik bir kağıda çizilirse S eğrisi elde edilir [3].

#### 1.2.4. Asitlik Sabitlerinin Tayini

##### 1.2.4.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulunur. Dönüm noktaları ilâve edilen titrant hacmine (ml) karşılık mV değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalarlardır. Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki  $pK_a$  değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri  $pK_a$  değerleri olarak alınır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltilerde:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{eşitliğinden yarı nötralizasyonda,}$$

$$[A^-] = [HA] \quad \text{olduğundan } pH = pK_a \text{ elde edilir [4-5].}$$

##### 1.2.4.2. Dönüm Noktası Tayini

Aşağıda örnek olarak 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin izopropil alkol ortamındaki potansiyometrik metodla titrasyon sonuçları verilmiştir [4,5].

**Tablo 2.** 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin tert-butil alkoldeki titrasyon sonuçları

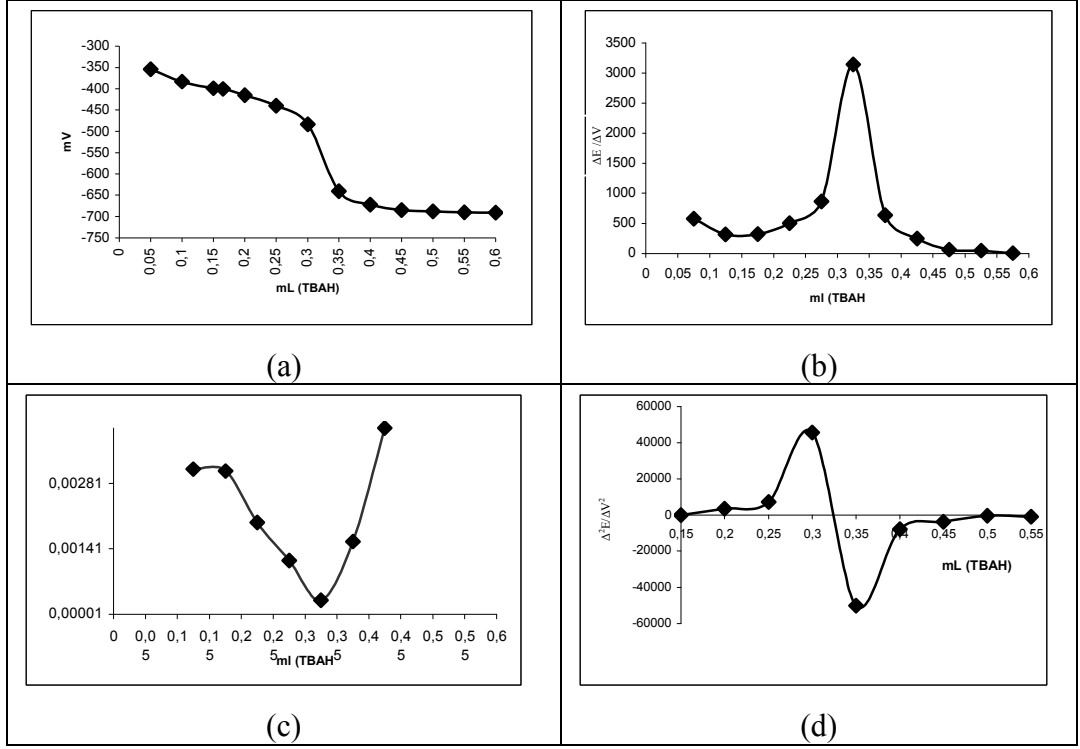
TBAH (ml)	pH	mV
0.05	14.55	-446
0.10	14.79	-457
0.15	15.02	-471
0.20	15.34	-485
0.25	15.88	-515
0.30		-739
0.35		-764
0.40		-770
0.45		-772
0.50		-773
0.55		-771
0.60		-769

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 1). Bunun için  $\Delta E/\Delta V$  değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir.  $\Delta E/\Delta V$  değerleri titrant hacmine karşılık hesaplanmıştır (Tablo 3) [4,5].

**Tablo 3.** 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin tert-butil alkoldeki titrasyon sonuçlarının birinci ve ikinci türevleri

TBAH (ml)	mV	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0.15	-471	280	6400
0.20	-485		
0.25	-515	600	77600
0.30	-739	4480	-79600
0.35	-764	500	-7600
0.40	-770	120	-1600
0.45	-772	40	-400
0.50	-773	20	
0.55			

Birinci ve ikinci türev eğrisinden yararlanılarak, titrasyonun dönüm noktası belirlenmiştir. Tablo 2'deki değerlerden dönüm noktasının 0.25-0.30 ml arasında olduğu görülür. Dönüm noktası 0.27 ml titrant hacmine karşın olan -627 mV dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0.13 ml olup pH değeri ise 14.90 dir. Yarı nötralizasyondaki  $pH = pK_a$  olduğundan 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin tert-butil alkoldeki  $pK_a$  değeri 14.90, yarı nötralizasyon potansiyeli -464.0 olarak hesaplanmıştır [4,5].



**Şekil 1.**  $10^{-3}$  M 3-Benzil-4-(3-fenoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin 0,005 N TBAH ile tert-butil alkol ortamındaki titrasyonundan elde edilen;

- a) ml-mV grafiği
- b)  $\Delta E/\Delta V$  eğrisi
- c)  $\Delta V/\Delta E$  grafiği
- d)  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  eğrisi

Beş deneyde elde edilen  $pK_a$  ve HNP değerleri için, ortalama değerler hesaplanmıştır ve ortalama değerler kullanılarak:

$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N-1}}$  formülü ile standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler

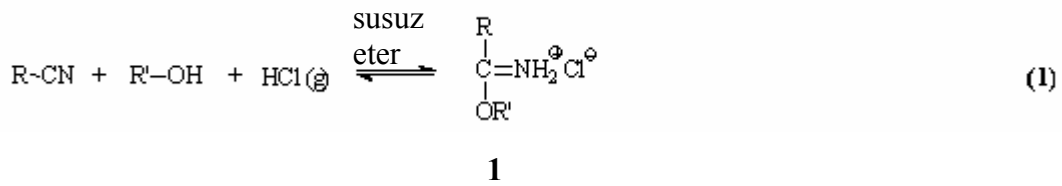
kullanılarak bağıl standart sapmaları  $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$  formülünden hesaplanmıştır. Ayrıca:  $\mu = \bar{x}$

$\pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$  formülü kullanılarak % 90 güven sınırları belirlenmiştir [4,5].

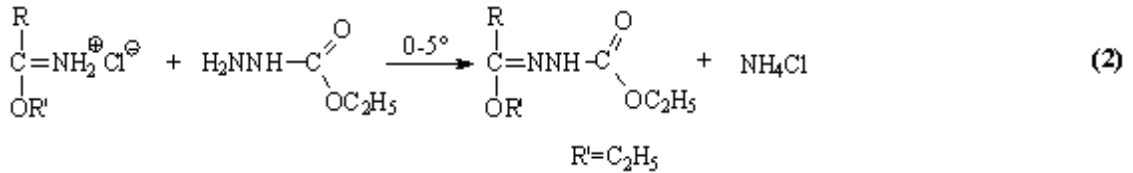


### 1.3. 3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri ve Bazı Reaksiyonları

Son yıllarda potansiyel biyolojik aktif birçok türevi elde edilen 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiklerinin sentezi için bazı yöntemler bilinmekle beraber en uygun ve kullanışlı yöntem nitrillerden başlanarak geliştirilen yöntemdir. Bu yöntemde, Pinner Metodu'na [6] göre nitrillerin bir susuz alkol ile eter gibi susuz bir çözücü içinde HCl gazı ile soğukta muamelesinden iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) (1) elde edilir (Denklem 1).



İminoester hidroklorürlerin (1) soğukta mutlak etanollü ortamda etil karbazat ile muamelesinden elde edilen ester etoksikarbonilhidrazonların (2) kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonundan 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'lar (3) sentezlenmiştir (Denklem 2 ve 3) [6-10].

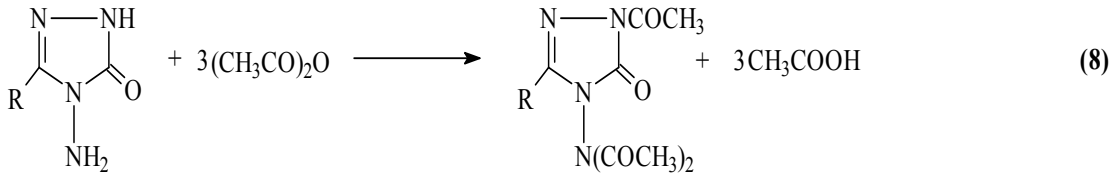
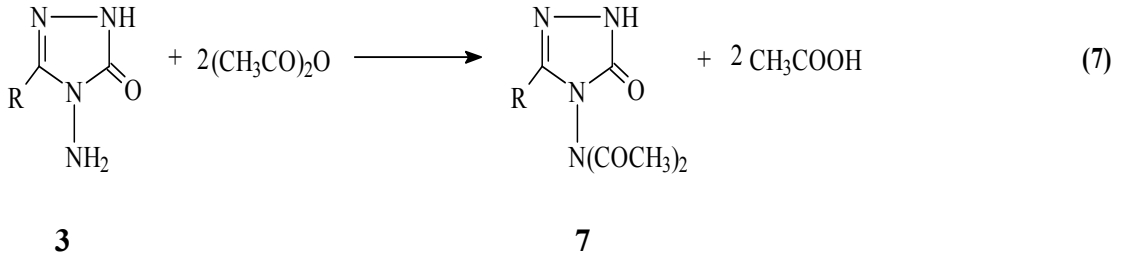
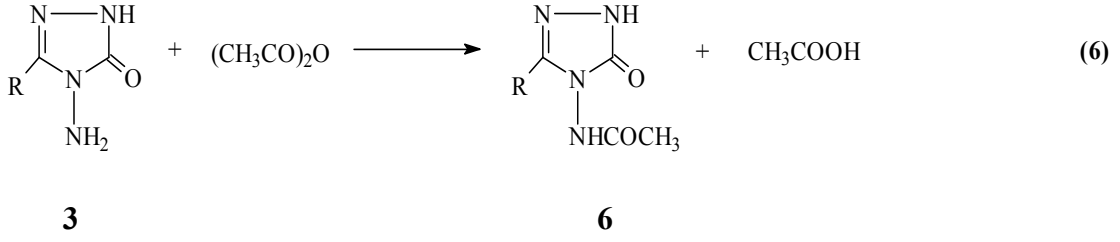


1

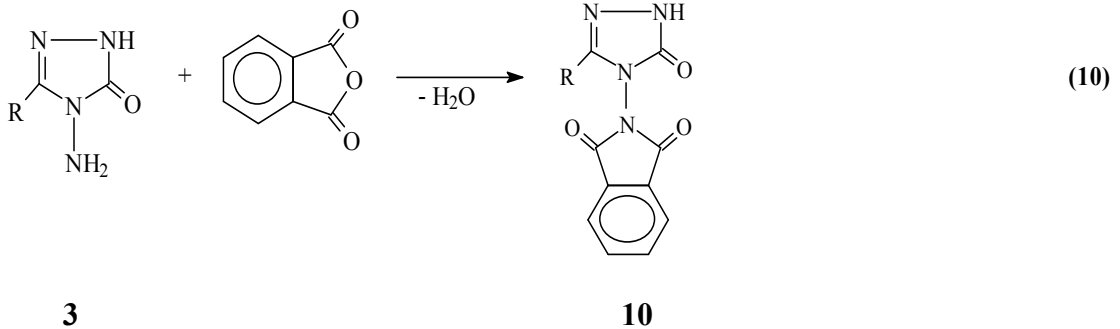
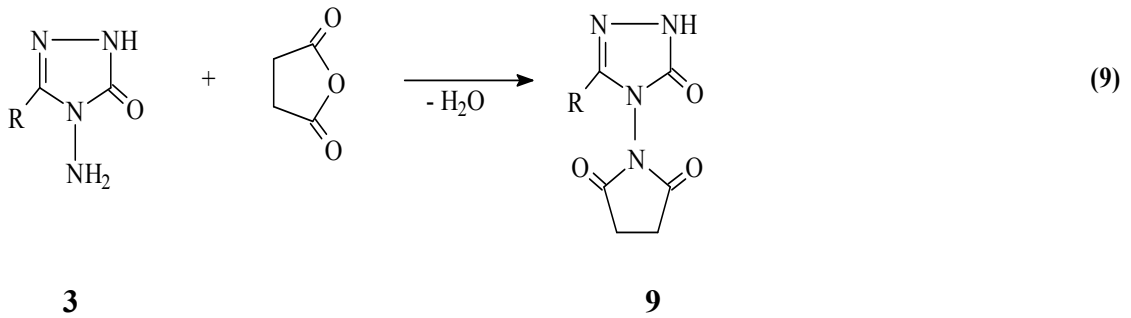
2



Bir başka reaksiyonda **3** tipi bileşiklerin asetik anhidrid ile farklı sıcaklık koşullarındaki reaksiyonu mono- (**6**), di- (**7**) ve triasetil (**8**) türevlerini vermiştir (Denklem 6-8) [10].

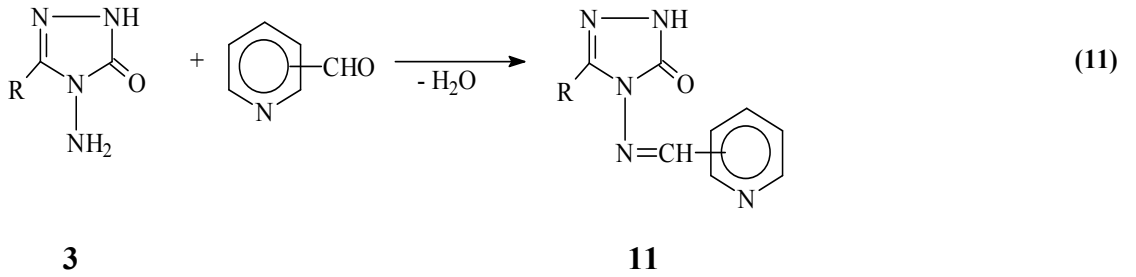


**3** Tipi bileşiklerin diğer bir ilginç reaksiyonlar serisi birer dikarboksilli asid anhidridleri olan suksinik anhidrid, ftalik anhidrid gibi bazı anhidridler ile reaksiyonları olup, **9** ve **10** tipi N,N'-bağlı biheterohalkalı bileşikler elde edilmiştir (Denklem 9 ve 10) [15-18].

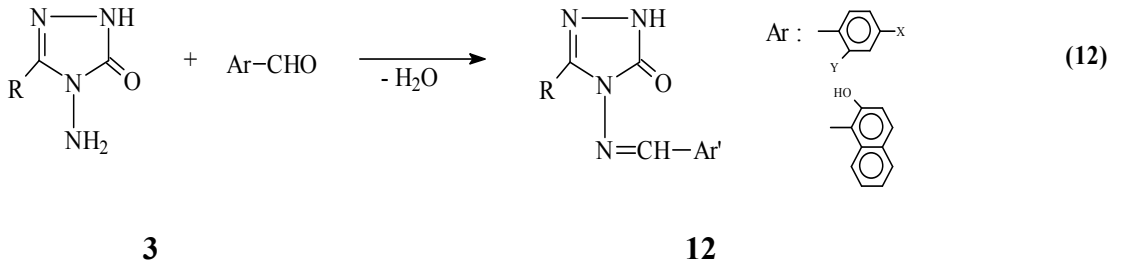


Aldehid ve ketonların primer aminler ile reaksiyonlarından oluşan imin tipi Schiff Bazları kimyanın birçok alanında, tıpta, sanayide, teknolojiye geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bir primer amin gibi hareket eden ve N-NH<sub>2</sub> grubu içeren **3** tipi bileşiklerin bazı aromatik ve/veya heteroaromatik aldehidlerle muamelesinden karşın olan heterosiklik bileşikler elde edilmiştir [19,20].

Nitekim, **3** tipi bileşiklerin piridin-2-, piridin-3- ve piridin-4-karboksi aldehidler ile muamelesinden **11** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin antifungal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Denklem 11) [21].

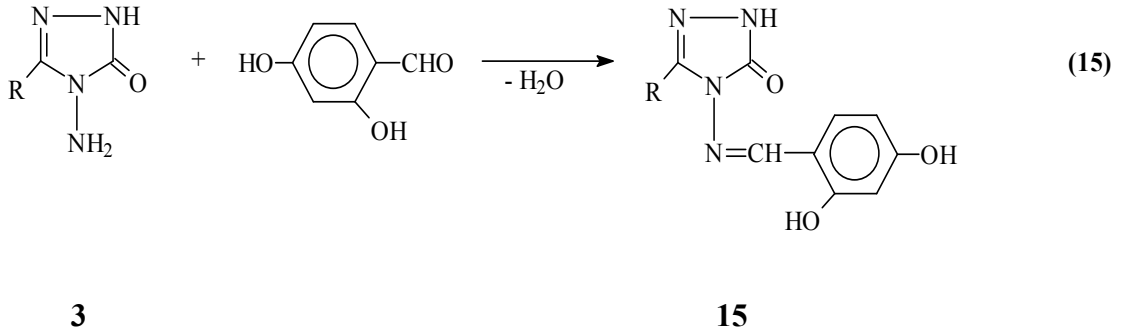
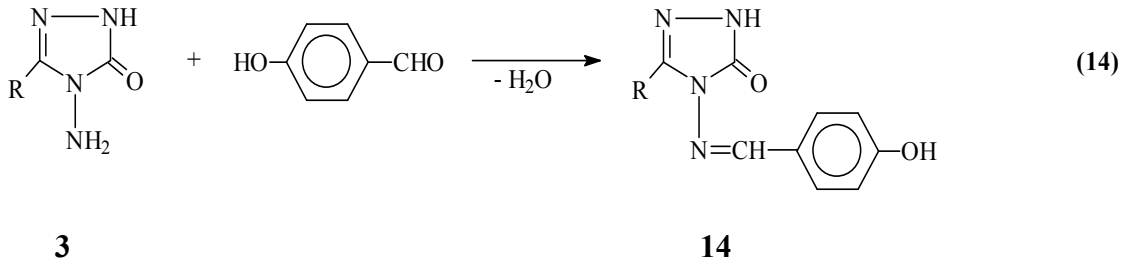
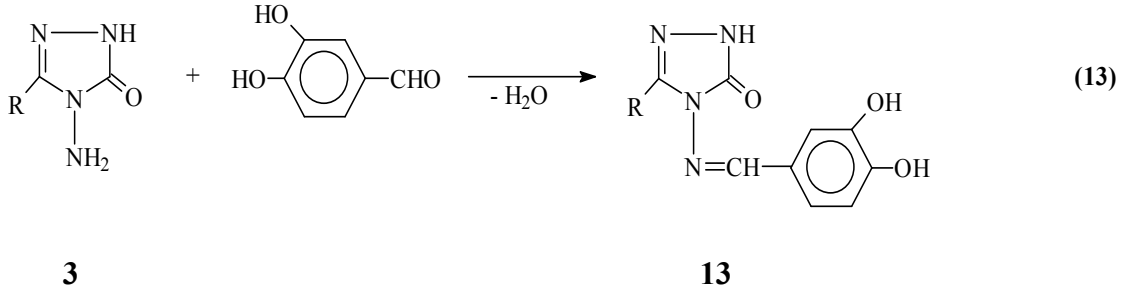


Bir başka çalışmada, **3** bileşiklerinin bazı aromatik aldehidler ile reaksiyonundan **12** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin Anti-kanser ve Anti-HIV aktiviteleri incelenmiştir (Denklem 12) [22].



Biyomolekülleri oksidasyon hasarından koruyan ve organizmanın kendisinin sentezlediği ya da dışarıdan alınan antioksidanlara olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Nitekim, son birkaç yılda **3** tipi bileşiklerle ilgili yapılan üç çalışmadan birinde **3** bileşiklerinin 3,4-dihidroksibenzaldehid ile muamelesinden **13** tipi bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin susuz ortamda potansiyometrik yöntemle pK<sub>a</sub> değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiş; diğerinde 4-hidroksibenzaldehid ile muamelesinden oluşan **14** tipi bileşiklerin TBAH ile potansiyometrik olarak susuz ortam titrasyonları incelenerek pK<sub>a</sub> değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiştir. Son olarak **3** tipi bileşiklerin

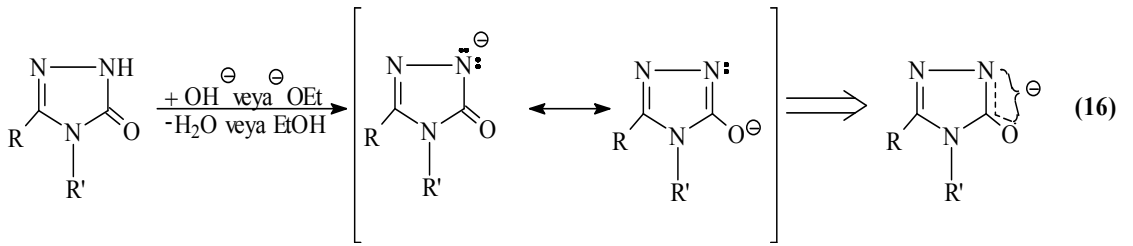
2,4-dihidroksibenzaldehid ile reaksiyonundan sentezlenen **15** tipi bileşiklerin antioksidan özellikleri incelenmiştir (Denklem 13-15) [23-26].



**13** Bileşiklerinin asetik asitte belli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinde iki farklı yöntemle antioksidan özellikleri belirlenmiştir. Daha kaba bilgi veren ilk yöntemde TLC tabaka üzerinde floresan sönme zamanları takip edilmiştir. Sönme zamanının uzun olması antioksidan karakterinin yüksek olduğunu göstermektedir. İkinci ve daha duyarlı sonuç veren yöntemde ise DPPH radikal temizleme aktivitesi ölçülmüştür. Daha düşük konsantrasyondaki nümunenin % 50 inhibisyon sağlaması aktivitenin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Çalışmada R=CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> (*p*-) ve C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bileşiklerinin yüksek antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir [24]. **15** Bileşiklerinden de R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl (*p*-) bileşikleri yüksek antioksidan aktivite göstermiştir [25].

Bilindiği üzere, protonasyon sabitlerinin bilinmesi biyolojik sistemlerdeki çeşitli olayların aydınlatılabilmesi için gerekli olması yanında organik, fizikokimya ve özellikle analitik kimya yönünden oldukça önem arz etmektedir. Bir maddenin protonasyon sabitinden yararlanarak herhangi bir pH değeri için iyonlaşma yüzdesi hesaplanabilir. Ayrıca, protonasyon sabitlerinden yapı aydınlatılmasında yararlanılabilir. Bu amaçla deneysel ve teorik  $pK_a$  değerleri mukayese edilir. Ayrıca, metal-kompleks dengesi yönünden de önemlidir [27].

**3** Tipi bileşiklerin türevlerindeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasının zayıf asidik karakter taşıdığı bilinmektedir (Denklem 16) [13].



**16**

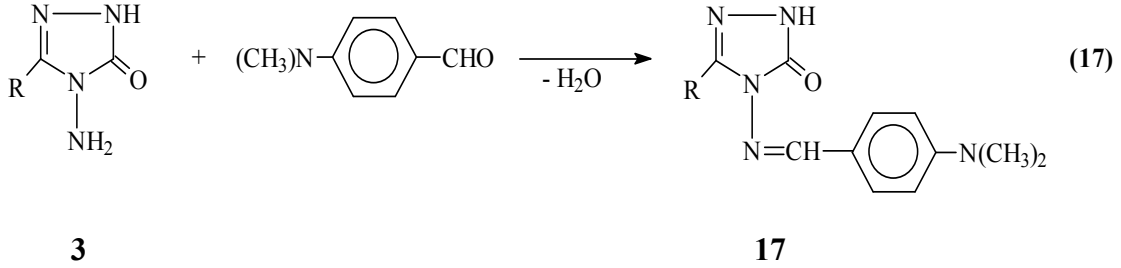
XX. Yüzyılın başından itibaren potansiyometrik teknikler titrimetrik analiz yöntemlerinde dönüm noktasının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Titrimetri, yüksek hassasiyeti, kolay ve kullanışlı bir yöntem olması nedeniyle büyük ölçüde tercih edilmektedir [28].

Genelde ideal bir çözücü yoktur. Ancak, su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakındır. Suda çözünürlüğü çok az olan veya suda titre edilemeyecek kadar zayıf asidik veya bazik bileşiklerin susuz ortamda asidik ve bazik özellikleri tespit edilebilir [29]. Susuz ortam titrasyonlarında uygun çözücü seçimi önemlidir [30].

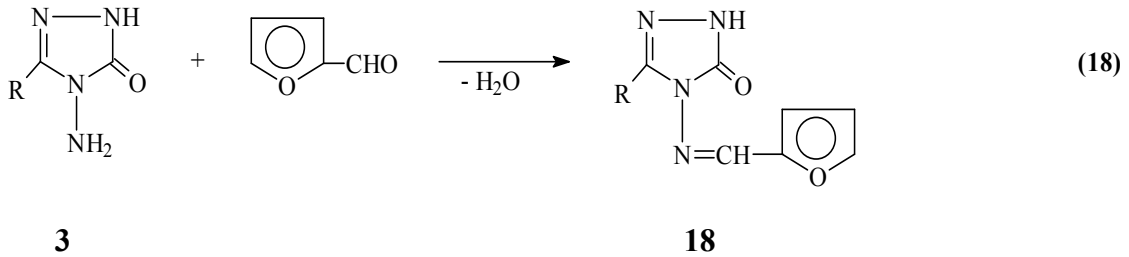
Bazı 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz çözücülerde potansiyometrik titrasyonları incelenerek  $pK_a$  değerleri tayin edilmiştir [31,32]. Yakın zamanda, yapılan bir çalışmada **3** bileşiklerinin 4-dimetilaminobenzaldehid ile reaksiyonundan sentezlenen **17** tipi yeni bileşiklerin asetonitril, izopropil alkol ve N,N-dimetilformamid susuz çözücülerinde potansiyometrik olarak tetrabutilamonyum hidroksit ile titrasyonları yapılarak titrasyon grafikleri (mV-TBAH'ın ml hacmi) çizilerek yarı-nötralizasyon metodu ile  $pK_a$  değerleri hesaplanmıştır (Denklem 17) [33].

Bilindiği üzere zayıf asitlerin pH'ı :

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  formülü ile bulunabilir. Yarı-nötralizasyon noktasında  $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$  olacağından  $\text{pH} = \text{p}K_a$  olur. Çalışmada bileşiklerin  $\text{p}K_a$  değerleri çözücü ve yapıya bağlı olarak 12.44-17.63 arasında bulunmuştur.

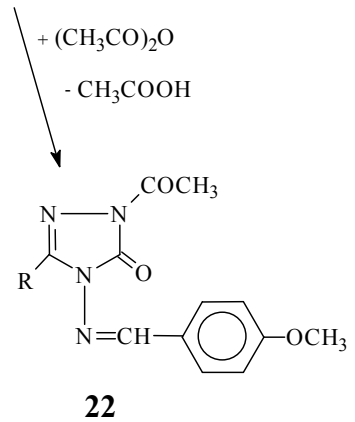
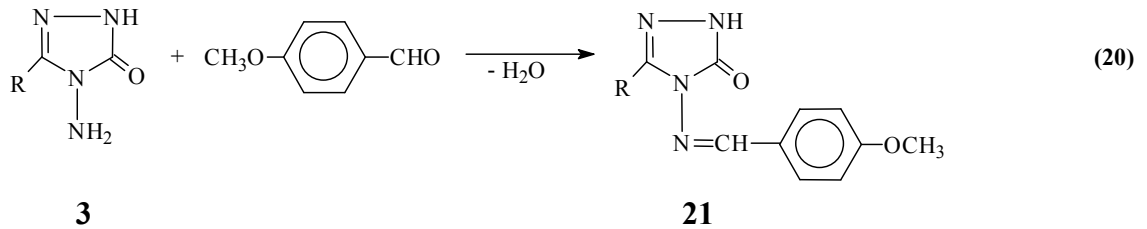
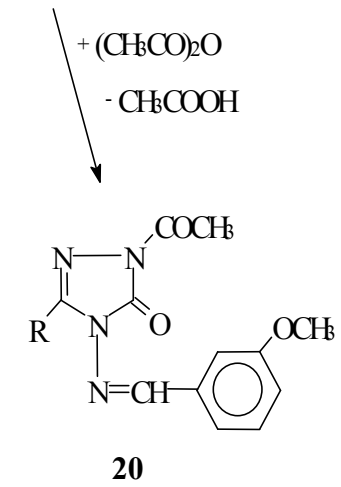
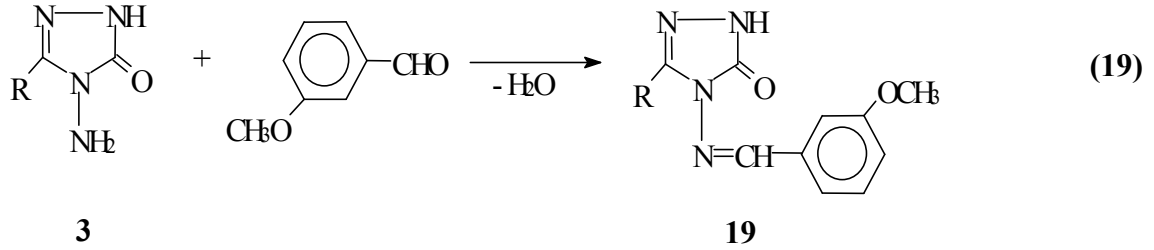


Benzer nitelikteki bir çalışmada, **3** bileşiklerinin furfural ile reaksiyonu incelenmiş ve elde edilen **18** tipi bileşiklerin 4 farklı susuz çözücüde (asetonitril, metil alkol, izopropil alkol ve tert-butil alkol) potansiyometrik olarak TBAH ile titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile  $\text{p}K_a$  değerleri hesaplanmış (yapı ve çözücüye bağlı olarak  $\text{p}K_a=13.17-15.82$  arasında bulunmuştur) ve ayrıca **18** bileşiklerinin N-asetil türevleri elde edilmiştir (Denklemler 18) [34].



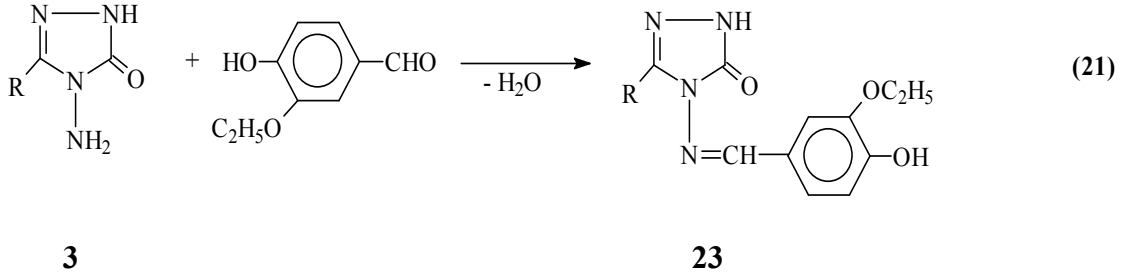
Schiff bazı tipinden **19** ve **21** bileşiklerinin sentezlendiği iki farklı çalışmadan biri [35] yeni gerçekleştirilmiş ve elde edilen yeni **19** tipi bileşiklerin metil alkol, izopropil alkol, tert-butil alkol ve N,N-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile  $\text{p}K_a$  değerleri 9.04-15.44 arasında bulunmuş, ayrıca **19** bileşiklerinin N-asetil türevleri (**20**) elde edilmiştir. Diğerinde [36] ise sentezlenen **21** tipi yeni bileşiklerin aynı çözücülerde benzer yöntemle  $\text{p}K_a$  değerleri hesaplanmış ve  $\text{p}K_a = 9,04-15.87$  arasında bulunmuştur. Ayrıca, **21** bileşiklerinin N-asetil türevleri **22** elde edilmiştir. Beklendiği üzere çözücülerin dielektrik sabitlerine göre asitlik sıralaması N,N-dimetilformamid ( $\epsilon=37$ ) > metil alkol ( $\epsilon=33$ ) > izopropil alkol ( $\epsilon=19.4$ ) >

tert-butil alkol ( $\epsilon=12$ ) şeklinde çıkmamış, en düşük asitlik N,N-dimetilformamidde, en yüksek asitlik metil alkolde ortaya çıkmıştır. Bu da proton verdikten sonra oluşan anyonun çözücü ile H köprüsü oluşturarak stabil olması ile açıklanabilir (Denklem 19 ve 20).

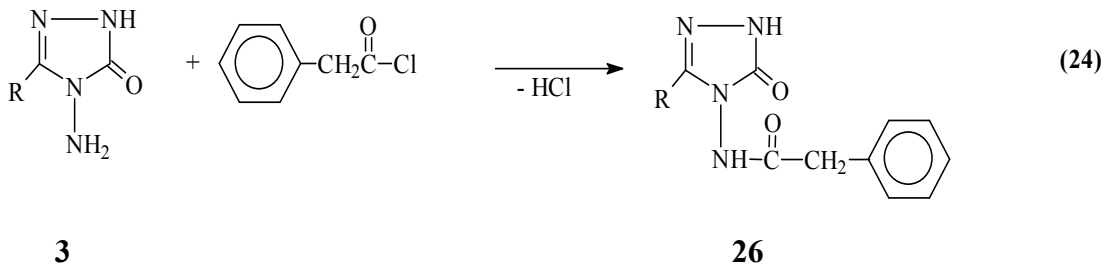
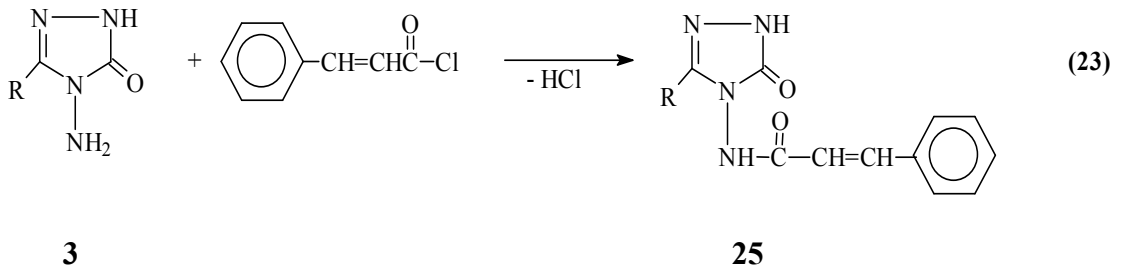
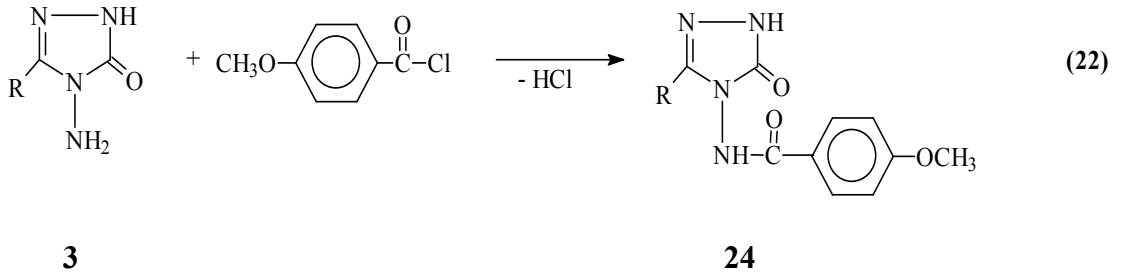




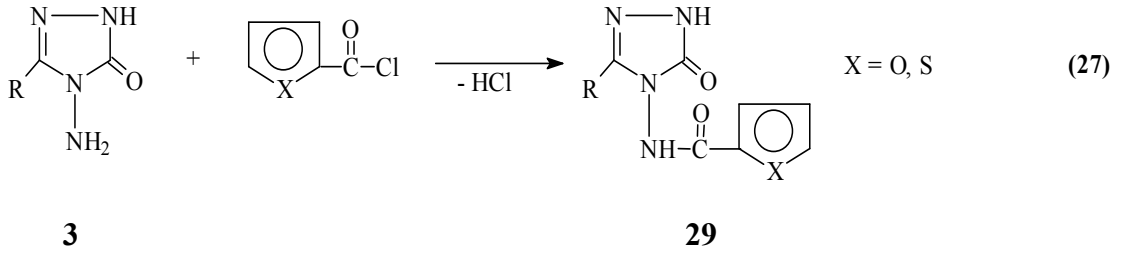
Yine son birkaç yılda yapılmış bir çalışmada **23** tipi bileşikler elde edilmiş ve yapıları aydınlatılarak susuz ortamda potansiyometrik olarak asitlik sabitleri tayin edilmiştir (Denklem 21) [37].



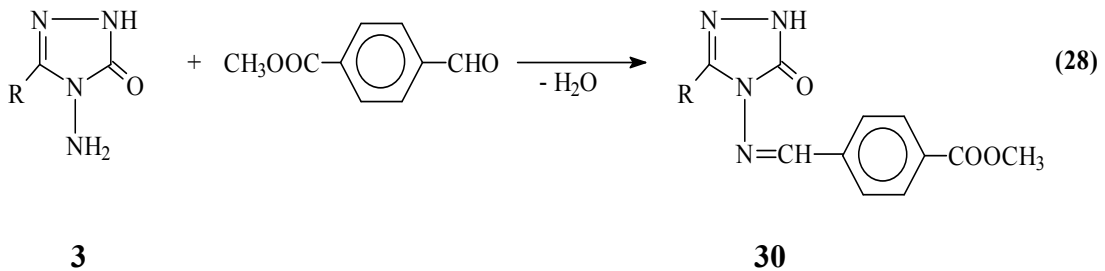
**3** Tipi bileşiklerin bir başka ilginç reaksiyon serisinde ise, açillendirme reaksiyonları incelenmiştir. Yakın zamanlarda gerçekleştirilen üç çalışmadan birinde **3** bileşiklerinin p-metoksibenzoil klorür ile, diğerinde sinnamoil klorür ve üçüncüsünde fenilasetil klorür ile reaksiyonları incelenerek karşın olan yeni **24-26** bileşikleri elde edilmiş (Denklem 22-24) [38-40].



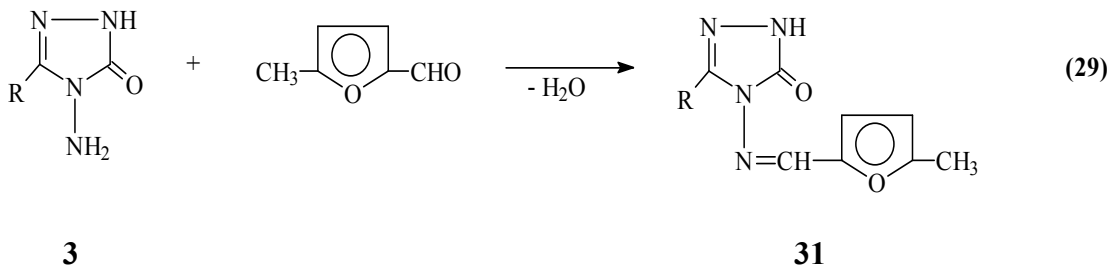


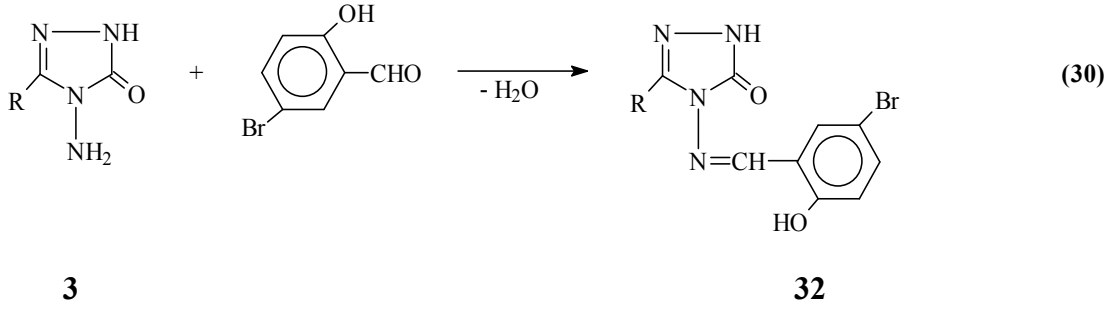


3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'ların (1) bazı yeni türevleri ile ilgili bazı teorik çalışmalar da yapılmıştır. Bunlardan birinde **3** bileşiklerinin 4-formilbenzoat ile muamelesinden **30** tipi bileşikler elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve bu bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları deneysel ve teorik olarak incelenmiştir. Bu amaçla bileşikler önce B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311G, HF/6-31G(d,p), HF/6-311G, B3PW/6-31G(d,p) ve B3PW/6-311G temel fonksiyonelleri kullanılarak optimize edilmiştir [46]. Optimizasyondan sonra <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C kayma değerleri GIAO [47] metoduna göre Gaussian98 [46] programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler aynı temel fonksiyoneller kullanılarak TMS için bulunan değerlerden çıkarılmış ve bulunan değerlerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür (Denklem 28) [48,49].

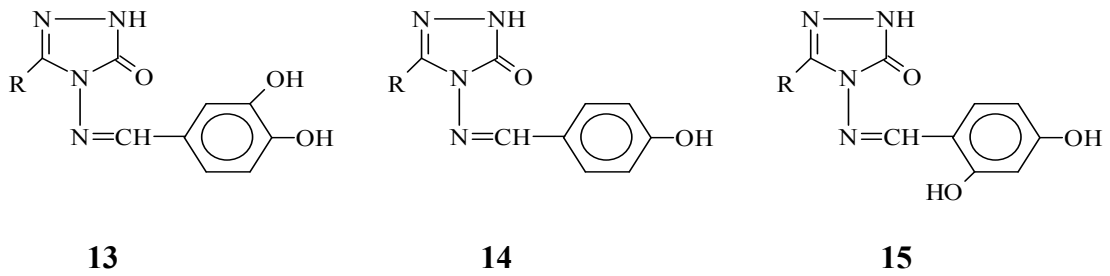


Yine <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının deneysel ve teorik olarak incelendiği iki yeni seri madde iki farklı çalışmada elde edilmiştir. Çalışmalardan birinde **31** tipi bileşikler **3** bileşiklerinin 5-metil-2-furfural ile muamelesinden, diğerinde ise **32** tipi bileşikler **3** bileşiklerinin 5-bromosalisilaldehid ile reaksiyonundan elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR incelemeleri deneysel ve teorik olarak yapılmıştır (Denklem 29 ve 30) [50-52].

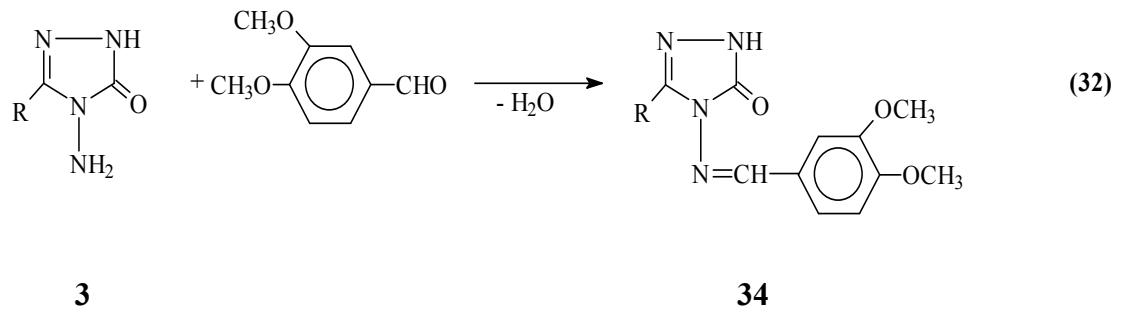
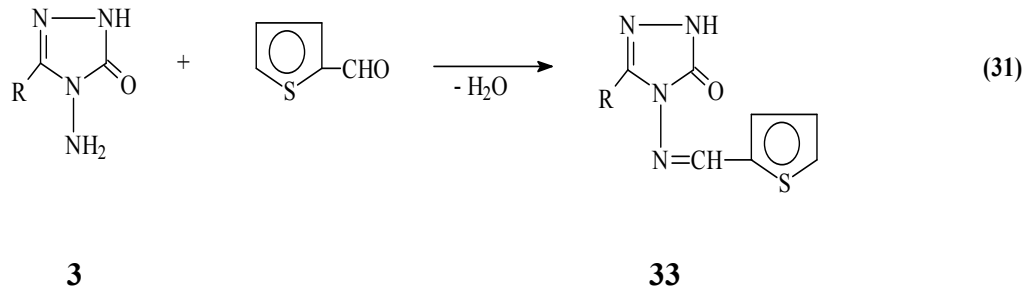




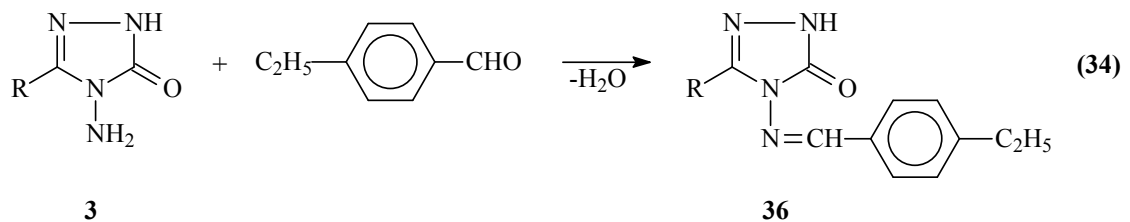
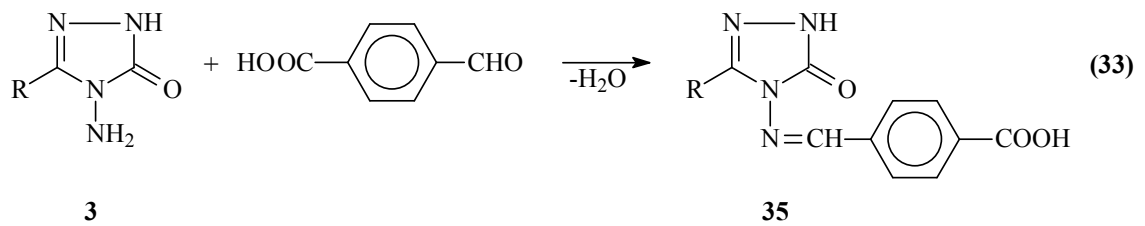
**3** Tipi bileşiklerin türevleri ile ilgili bir başka teorik çalışma IR spektrumları ile yapılmıştır. **13-15** Tipi bileşiklerin molekül titreşim frekansları HF (Hartree-Fock) ve DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) ile 6-31 temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan frekans değerlerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olması için tüm değerler; HF (6-31) için 0.8929 ve B3LYP (6-31) için 0.9613 uyum faktörleri ile çarpılmıştır. Sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu oldukları görülmüştür [53-55].

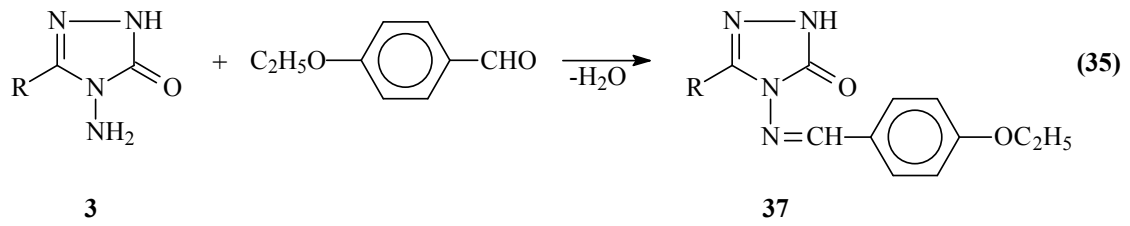


**3** Tipi bileşiklerin son yıllarda sentezlenen bazı türevlerinin son olarak elektrokimyasal davranışları incelenmeye başlanmıştır. Bu amaçla, daha önceden sentezlenen **21** ve **32** bileşikleri ile aşağıda sentezi verilen **33** ve **34** bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları, 0,1 M tetrabutilamonyum tetrafloroboratin (TBATFB) dimetilsülfoksitteki çözeltisinde ve camısı-karbon elektrotta ve çeşitli elektrokimyasal metotlarla incelenmiştir. Bu ortamda incelenen bütün moleküllerin difüzyon katsayıları ve aktarılan elektron sayıları ultramikro camısı-karbon elektrot kullanılarak hesaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile, tüm moleküllerin bu ortamda ve camısı-karbon elektrot yüzeyinde ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  referans elektroda karşı), birer elektronlu iki indirgenme pikine sahip oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca indirgenmenin tersinmez ve EC mekanizmasına sahip olduğu ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Denklemler 31 ve 32) [56-59].

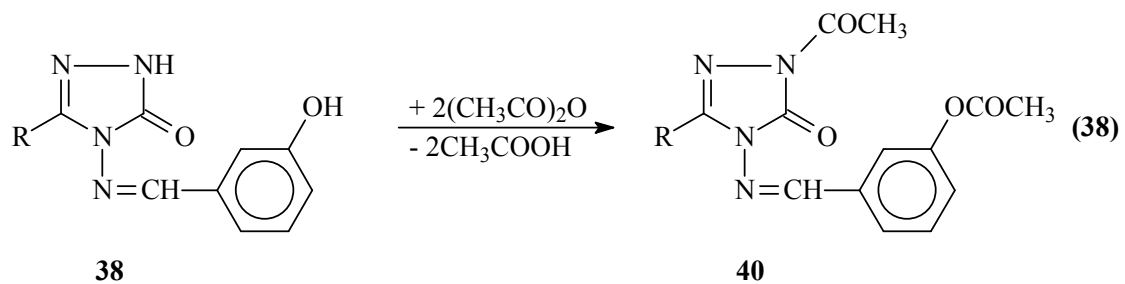
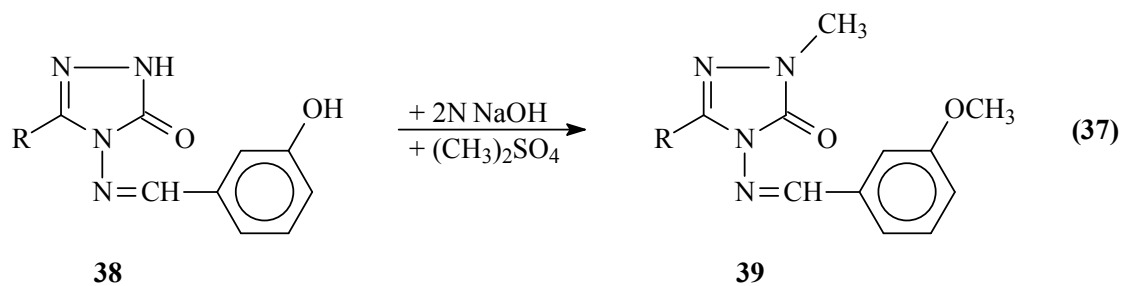
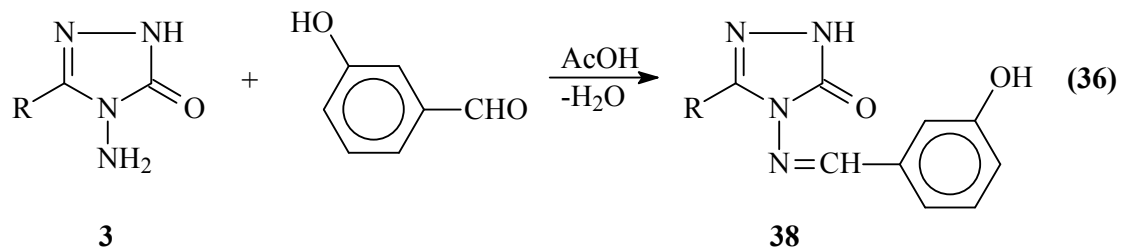


3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiklerinin 4-karboksibenzaldehyd [60], 4-etilbenzaldehyd [61] ve 4-etoksibenzaldehyd [62] ile sırasıyla 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (35), 3-alkil(aril)-4-(4-etilbenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (36) ve 3-alkil(aril)-4-(4-etoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (37) bileşiklerinin oluştuğu üç ayrı çalışma ile ortaya konmuştur (Denklemler 33-35). Bu çalışmalarda ayrıca, 35 tipi bileşiklerin susuz ortam titrasyonları yapılarak asitlik özellikleri; 36 ve 37 tipi bileşiklerin ise asitlik ve antioksidan özellikleri incelenmiştir.

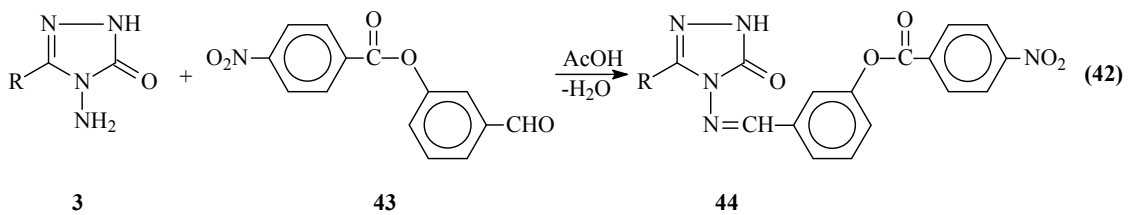
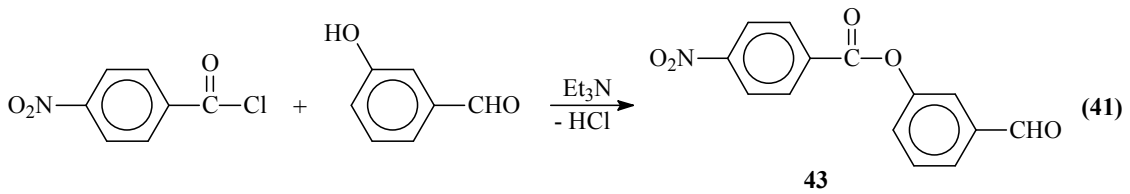
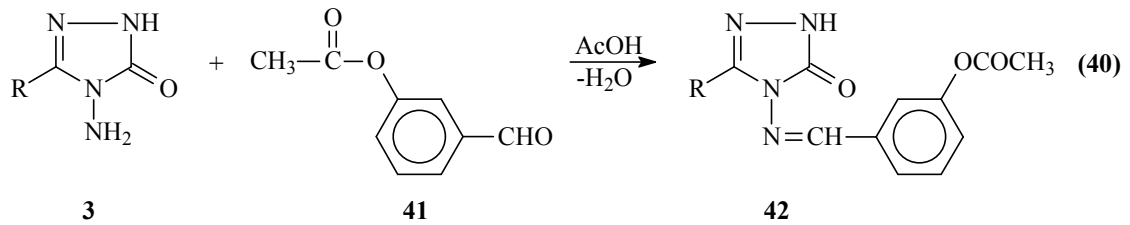
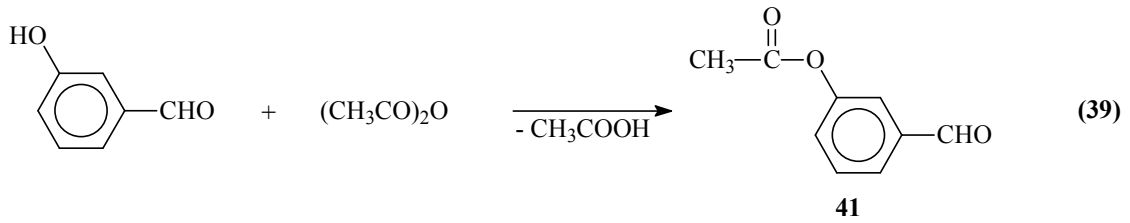


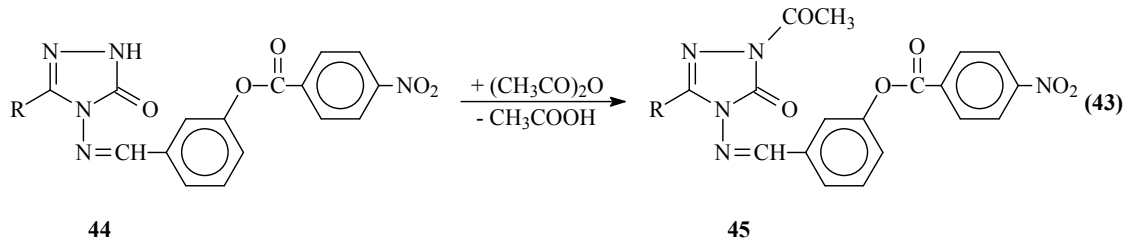


Çok yakın bir zamanda yapılan bir çalışmada 3 tipi bileşiklerin 3-hidroksibenzaldehid ile reaksiyonundan 38 tipi 3-alkil(aril)-4-(3-hidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezlendiği bildirilmiştir (Denklem 36) [63]. Aynı çalışmada sentezlenen 38 tipi bileşikler 2N NaOH'li ortamda  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  ile muamele edilerek 39 tipi N- ve O-metil türevleri olan sırasıyla 1,3-dimetil-4-(3-metoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 37). Ayrıca, 38 tipi bileşiklerin asetik anhidrid ile muamelesinden 40 tipi N- ve O-asetil türevleri olan 1-asetil-3-metil-4-(3-asetoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin de sentezlendiği rapor edilmiştir (Denklem 38) [63].

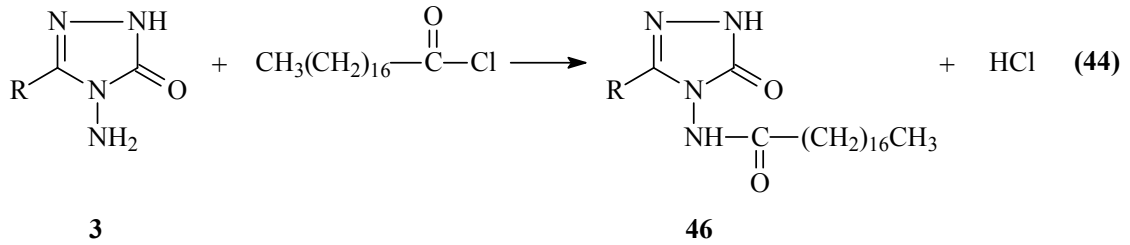


Aynı çalışmada, 3-hidroksibenzaldehidin asetik anhidrid ile muamelesinden oluşturulan 3-asetoksibenzaldehidin (41) 3 tipi bileşiklerle reaksiyonundan 42 tipi 3-alkil(aril)-4-(3-asetoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri sentezlenmiştir (Denklem 39 ve 40) [63]. Çalışmanın bir diğer bölümünde 3 tipi bileşiklerin 3-hidroksibenzaldehidin trietilamin varlığında soğukta 4-nitrobenzoilklorür ile muamelesinden elde edilen (Denklem 41) 43 tipi 3-(4-nitrobenzoksi)benzaldehyd ile ayrı ayrı reaksiyonundan 44 tipi 3-alkil(aril)-4-[3-(4-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezlendiği bildirilmiştir (Denklem 42). 44 Tipi bileşiklerin asetik anhidrid ile muamelesinden 45 tipi N-asetil türevleri olan 1-asetil-3-alkil-4-[3-(4-nitrobenzoksi)benzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri de elde edilmiştir (Denklem 43) [63].





Aynı çalışmada son olarak 3 tipi bileşiklerin n-oktadekanoil klorür (stearoil klorür) ile açillendirme reaksiyonu incelenmiş ve 46 tipi 3-alkil(aril)-4-(n-oktadekanoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (182), 3-etil-4-(n-oktadekanoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 44) [63].



#### 1.4. Yeni Bileşiklerin Sentezi

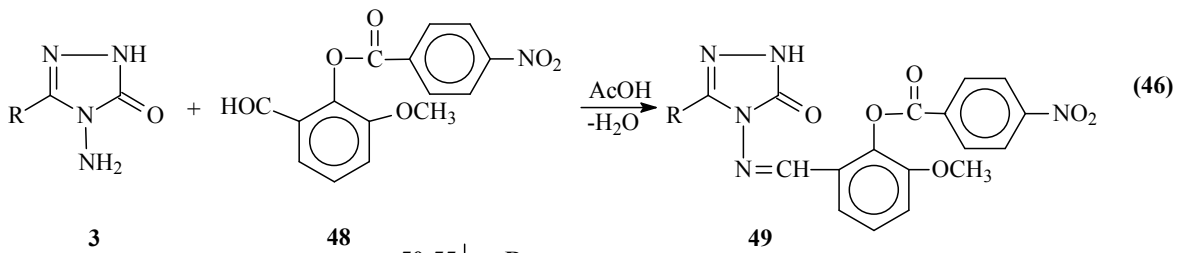
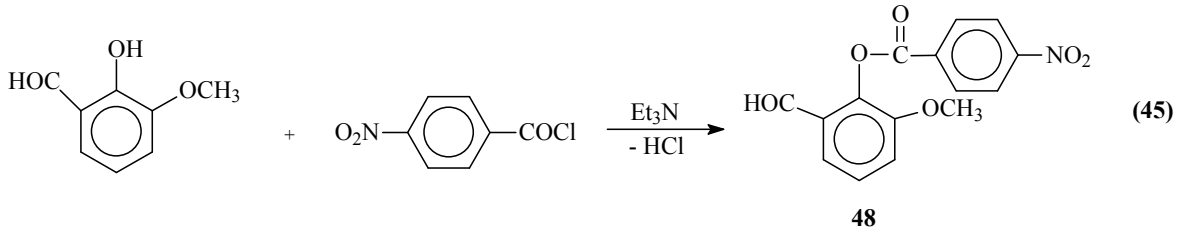
Çalışmanın orjinal bölümünde reaksiyonları incelenen 3 bileşiklerinin sentezi, karşın olan nitrillerden başlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle, Pinner Metodu'na [6] göre Denklem 1 uyarınca 1 tipi iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) olan etil imidoasetat hidroklorür (1a), etil imidopropiyonat hidroklorür (1b), etil imidofenilasetat hidroklorür (1c), etil imido-p-tolilasetat hidroklorür (1d), etil imido-p-klorofenilasetat hidroklorür (1e) ve etil imidobenzoat hidroklorür (1f) bileşikleri elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde 1a-1f bileşiklerinin denklem 2 uyarınca ayrı ayrı etil karbazat ile muamelesinden sırasıyla 2 tipi, etil asetat etoksikarbonilhidrazon (2a), etil propiyonat etoksikarbonilhidrazon (2b), etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (2c), etil p-tolilasetat etoksikarbonilhidrazon (2d), etil p-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (2e) ve etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (2f) bileşikleri elde edilmiş ve bu bileşiklerin de denklem 3 uyarınca hidrazin hidrat ile ayrı ayrı muamelesinden çalışma için gerekli 3 tipi 3-metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3a), 3-etil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3b), 3-benzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3c), 3-p-metilbenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3d), 3-p-klorobenzil-4-amino-4,5-



dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3e) ve 3-fenil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3f) bileşikleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın orjinal bölümünde ise 3 tipi 3a-3f bileşiklerinin ayrı ayrı o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)'in (47) trietilamin varlığında 4-nitrobenzoil klorür ile Denklem 45 uyarınca muamelesinden elde edilen 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid (48) ile reaksiyonları incelenerek 49 tipi 6 adet yeni 3-metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50), 3-etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51), 3-benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52), 3-p-metilbenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53), 3-p-klorobenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) ve 3-fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) bileşikleri sentezlenmiştir.(Denklem 45 ve 46)



50-55	R
50	CH <sub>3</sub>
51	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
52	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
53	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> -)
54	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .Cl ( <i>p</i> -)
55	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. Sentez

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Fluka ve Merck firmalarından sağlanmıştır. Kimyasal çözücüler ise yerli ya da yurtdışı kaynaklardan temin edilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm çalışmalar Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin erime noktaları çalışmanın yapıldığı laboratuvarında tayin edilmiştir. Yeni maddelerin yapı aydınlatılmasında kullanılan <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının analizleri TÜBİTAK ATAL Laboratuvarlarında alınmıştır. IR spektrumları KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarında alınmıştır. UV absorpsiyon spektrumları ise çalışmanın yapıldığı laboratuvarında kaydedilmiştir. Çalışma kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin erime noktaları bir Electrothermal marka erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. Sentezlenen yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları TÜBİTAK ATAL'da DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsünde 400 MHz'lik Bruker DPX-400 FT-NMR Spectrometre cihazında alınmıştır. IR spektrumları, Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazında alınmıştır. UV spektrumları ise, PG Instruments Ltd T80 UV / Vis Spectrometer cihazında kaydedilmiştir. Çalışmada sentezlenen bazı bileşiklerin mikroanalizleri KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Elementel Analiz Laboratuvarında, ECS 4010 Costech Elemental Combustion System CHNS-O cihazında yaptırılmıştır.

Çalışmada reaksiyonları incelenen 3 tipi bileşiklerin sentezinin gerçekleştirilmesi için, öncelikle nitrillerden başlanarak susuz etil eter içinde 0-5 °C de mutlak etanol ilavesi ve kuru HCl gazı ile doyurulmak suretiyle 1 tipi alkil imidat hidroklorürler Pinner metodu [6] uyarınca ve literatürde kayıtlı yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada sentezlenen 6 adet 1 tipi bileşiğin erime noktaları, literatürdeki değerlerle karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Etil imidoasetat hidroklorür (1a) : 99 °C (boz) (Kaynak [64] e.n. 98-100 °C (boz))

Etil imidopropionat hidroklorür (1b) : 91 °C (boz) (Kaynak [65] e.n. 92 °C (boz))

Etil imidofenilasetat hidroklorür (1c) : 84 °C (boz) (Kaynak [66] e.n. 85 °C (boz))

Etil imido-p-metilfenilasetat hidroklorür (1d): e.n. 180 °C (boz) Kaynak [10,67] de e.n. 181 °C (boz)

Etil imido-p-klorofenilasetat hidroklorür (1e): 179 °C (boz) (Kaynak [10,67] de e.n. 179 °C (boz))

Etil imidobenzoat hidroklorür (1f) : 125 °C (boz) (Kaynak [67] e.n. 126 °C (boz))

Çalışmanın ikinci bölümünde 1 tipi 6 bileşiğin literatürdeki yöntemler kullanılarak ayrı ayrı mutlak etanollü ortamda ve 0-5 °C de ağzı kapalı bir balonda magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmak suretiyle etil karbazat ile muameleleri sonucu 2 tipi 6 adet ester etoksikarbonilhidrazon bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen 2 tipi bileşiklerin erime noktaları, literatürdeki değerlerle karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (2a) : e.n. 68 °C (Kaynak [8] e.n. 68 °C)

Etil propionat etoksikarbonilhidrazon (2b) : e.n. 57 °C (Kaynak [9] e.n. 57-58 °C)

Etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (2c) : e.n. 89 °C (Kaynak [8] e.n. 90 °C)

Etil p-metilfenilasetat etoksikarbonilhidrazon (2d): e.n. 77 °C Kaynak [10,67] de e.n. 77 °C

Etil p-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (2e) : e.n. 78 °C (Kaynak [10,67] de e.n. 78 °C)

Etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (2f) : e.n. 79 °C (Kaynak [8] e.n. 80 °C)

Literatürdeki yöntemlerin [67] uygulanması ile 2 bileşiklerinin ayrı ayrı kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile muamelesinden de çalışma için gerekli 6 adet 3 tipi 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen 3 tipi bileşiklerin erime noktaları, literatürdeki değerler ile karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3a): e.n. 226 °C (Kaynak [67,68] e.n. 227 °C)

3-Etil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3b): e.n. 167 °C (Kaynak [67,68] e.n. 167 °C)

3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3c): e.n.166°C (Kaynak [67,68] e.n.167 °C )

3-p-Metilbenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3d): e.n. 185 °C Kaynak [67]  
e.n. 185 °C

3-(p-Klorobenzil)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3e): e.n. 181 °C (Kaynak  
[67] e.n. 181 °C

3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3f): e.n. 236 °C (Kaynak [67,68] e.n.  
236,5 °C)

Tez kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin sentezine ilişkin yöntem ve veriler aşağıda  
verilmiştir.

### 2.1.1. 2-(4-Nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid (48):

1,52 g (0,01 mol) vanillin dibi yuvarlak bir balonda 30 ml etil asetatta çözüldü ve buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırarak 1.855 g 4-nitrobenzoil klorürün 10 ml etil asetatteki çözeltisi ilave edildi. Sonra bu karışıma 1.4 ml trietilaminin 10 ml etil asetat içindeki çözeltisi karıştırarak yavaş yavaş ilave edildi ve buz banyosunda 30 dakika ve oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırıldı. Sonra karışım 3 saat reflaks edildi ve sıcak halde süzülerek tuz uzaklaştırıldı. Daha sonra çözücü uzaklaştırıldı ve elde edilen ham ürün (2.05 g, % 97,29 verim) etanolden kristallendirildi.

E.n: 150 °C

IR (KBr)	2847 ve 2780 (CHO) $\text{cm}^{-1}$
(Ek Şekil 1)	1742, 1702 (C=O) $\text{cm}^{-1}$
	1525 ve 1352 (NO <sub>2</sub> ) $\text{cm}^{-1}$
	1267 (COO) $\text{cm}^{-1}$
	846 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) $\text{cm}^{-1}$

UV (Etanol % 95 $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ))	$\lambda_1$ : 310 (5.253) nm
(Ek Şekil 2)	$\lambda_2$ : 250 (17.409) nm
	$\lambda_3$ : 226 (12.737) nm

### 2.1.2 3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50):

1,14 g (0,01 mol) **3a** bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve DMSO-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,20 g, % 80,60 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **50** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 273 °C

IR (KBr) 3174 (NH) cm<sup>-1</sup>  
(Ek Şekil 3) 1752, 1694 (C=O) cm<sup>-1</sup>  
1607, 1595 (C=N) cm<sup>-1</sup>  
1530 ve 1354 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>  
1257 (COO) cm<sup>-1</sup>  
849 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)  
(Ek Şekil 4) δ: 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)  
δ: 7.39 (d, 1H, ArH, J= 8.17 Hz)  
δ: 7.45 (t, 1H, ArH, J= 7.95 Hz)  
δ: 7.59 (d, 1H, ArH, J= 7.73 Hz)  
δ: 8.43 (q, 4H, ArH, J= 8.80 Hz)  
δ: 9.88 (s, 1H, N=CH)  
δ: 11.91 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 11.39 (CH<sub>3</sub>)  
(Ek Şekil 5) δ: 56.77 (OCH<sub>3</sub>)  
δ: 115.96, 119.05, 124.74 (2C), 127.41, 128.08,  
131.95 (2C), 133.76, 138.86, 144.56, 151.58  
(aromatik C)  
δ: 149.04 (triazol C-3)  
δ: 151.36 (N=CH)  
δ: 151.75 (triazol C-5)  
δ: 162.88 (C=O)

UV (Etanol % 95 λ<sub>max</sub> (ε)) λ<sub>1</sub> : 300 (31.179) nm  
(Ek Şekil 6) λ<sub>2</sub> : 252 (40.546) nm  
λ<sub>3</sub> : 232 (43.102) nm

Elementel Analiz : C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (397,35) için,  
Hesaplanan : C: 54,41 H: 3,81 N: 17,63  
Bulunan : C: 54,44 H: 3,85 N: 17,62

### 2.1.3. 3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51):

1,28 g (0,01 mol) **3b** bileşiminin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve asetik asid-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,10 g, % 75,43 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **51** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 244 °C

IR (KBr) (Ek Şekil 7)	3162 (NH) cm <sup>-1</sup> 1751, 1705 (C=O) cm <sup>-1</sup> 1605, 1591 (C=N) cm <sup>-1</sup> 1524 ve 1353 (NO <sub>2</sub> ) cm <sup>-1</sup> 1283 (COO) cm <sup>-1</sup> 849 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm <sup>-1</sup>
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) (Ek Şekil 8)	δ: 1.18 (t, 3H, CH <sub>3</sub> , J= 7.51 Hz) δ: 2.47 (q, 2H, CH <sub>2</sub> , J= 7.49 Hz) δ: 3.83 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) δ: 7.41 (d, 1H, ArH, J= 8.28 Hz) δ: 7.47 (t, 1H, ArH, J= 7.94 Hz) δ: 7.56 (d, 1H, ArH, J= 7.85 Hz) δ: 8.43 (q, 4H, ArH, J= 9.07 Hz) δ: 9.88 (s, 1H, N=CH) δ: 11.80 (s, 1H, NH)
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) (Ek Şekil 9)	δ: 10.36 (CH <sub>3</sub> ) δ: 18.79 (CH <sub>2</sub> ) δ: 56.75 (OCH <sub>3</sub> ) δ: 115.92, 119.14, 124.71 (2C), 127.42, 128.09, 131.97 (3C), 133.77, 138.82, 151.34 (aromatik C) δ: 148.30 (triazol C-3) δ: 149.11 (N=CH) δ: 151.73 (triazol C-5) δ: 162.87 (C=O)
UV (Etanol % 95 λ <sub>max</sub> (ε)) (Ek Şekil 10)	λ <sub>1</sub> : 300 (6.614) nm λ <sub>2</sub> : 258 (15.439) nm λ <sub>3</sub> : 228 (17.065) nm

**2.1.4. 3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52):**

1,90 g (0,01 mol) **3c** bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve asetik asid-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,80 g, % 80,34 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **52** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 234 °C

IR (KBr)  
(Ek Şekil 11)

3159 (NH) cm<sup>-1</sup>  
1753, 1705 (C=O) cm<sup>-1</sup>  
1606, 1591 (C=N) cm<sup>-1</sup>  
1528 ve 1351 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>  
1284 (COO) cm<sup>-1</sup>  
849 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>  
777 ve 704 (Monosubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
(Ek Şekil 12)

δ: 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)  
δ: 3.90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)  
δ: 7.22-7.29 (m, 5H, ArH)  
δ: 7.39 (d, 1H, ArH, J= 8.25 Hz)  
δ: 7.46 (t, 1H, ArH, J= 8.08 Hz)  
δ: 7.54 (d, 1H, ArH, J= 6.69 Hz)  
δ: 8.40-8.43 (m, 4H, ArH)  
δ: 9.86 (s, 1H, N=CH)  
δ: 11.92 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
(Ek Şekil 13)

δ: 31.25 (CH<sub>2</sub>)  
δ: 56.74 (OCH<sub>3</sub>)  
δ: 115.95, 118.57, 124.71 (2C), 127.19, 127.39, 128.09, 128.87 (2C), 129.20 (2C), 131.93 (2C), 133.65, 136.02, 139.04, 146.55, 151.58 (aromatik C)  
δ: 148.62 (triazol C-3)  
δ: 151.31 (N=CH)  
δ: 151.70 (triazol C-5)  
δ: 162.89 (C=O)

UV (Etanol % 95 λ<sub>max</sub> (ε))  
(Ek Şekil 14)

λ<sub>1</sub> : 302 (15.678) nm  
λ<sub>2</sub> : 258 (25.521) nm  
λ<sub>3</sub> : 232 (27.492) nm

**2.1.5. 3-(p-Metilbenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53):**

2,04 g (0,01 mol) **3d** bileşiminin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve asetik asid-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (4,72 g, % 96,92 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **53** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 236 °C

IR (KBr) (Ek Şekil 15) 3163 (NH) cm<sup>-1</sup>  
1756, 1704 (C=O) cm<sup>-1</sup>  
1607, 1590 (C=N) cm<sup>-1</sup>  
1531 ve 1353 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>  
1285 (COO) cm<sup>-1</sup>  
849, 824 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) (Ek Şekil 16) δ: 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)  
δ: 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)  
δ: 3.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)  
δ: 7.09 (q, 4H, ArH, J= 8.42 Hz)  
δ: 7.39 (d, 1H, ArH, J= 8.28 Hz)  
δ: 7.46 (t, 1H, ArH, J= 7.98 Hz)  
δ: 7.56 (d, 1H, ArH, J= 7.86 Hz)  
δ: 8.37-8.40 (m, 4H, ArH)  
δ: 9.86 (s, 1H, N=CH)  
δ: 11.90 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) (Ek Şekil 17) δ: 21.07 (CH<sub>3</sub>)  
δ: 30.83 (CH<sub>2</sub>)  
δ: 56.76 (OCH<sub>3</sub>)  
δ: 115.98, 118.66, 124.71 (2C), 127.38, 128.11, 129.05 (2C), 129.43 (2C), 131.93 (2C), 132.92, 133.65, 136.23, 139.01, 146.69, 151.56 (aromatik C)  
δ: 148.69 (triazol C-3)  
δ: 151.31 (N=CH)  
δ: 151.71 (triazol C-5)  
δ: 162.88 (C=O)

UV (Etanol % 95 λ<sub>max</sub> (ε)) (Ek Şekil 18) λ<sub>1</sub> : 298 (10.791) nm  
λ<sub>2</sub> : 260 (19.209) nm  
λ<sub>3</sub> : 224 (23.257) nm

Elementel Analiz : C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (487,47) için,  
Hesaplanan : C: 61,60 H: 4,34 N: 14,37  
Bulunan : C: 61,62 H: 4,36 N: 14,35



**2.1.6. 3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54):**

2,25 g (0,01 mol) **3e** bileşiğinin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve asetik asid-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (5,02 g, % 98,84 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **54** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 246 °C

IR (KBr) (Ek Şekil 19)	3159 (NH) cm <sup>-1</sup> 1756, 1703 (C=O) cm <sup>-1</sup> 1605, 1589 (C=N) cm <sup>-1</sup> 1522 ve 1350 (NO <sub>2</sub> ) cm <sup>-1</sup> 1287 (COO) cm <sup>-1</sup> 849, 827 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm <sup>-1</sup>
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) (Ek Şekil 20)	δ: 3.82 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) δ: 3.91 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ) δ: 7.26 (d, 2H, ArH, J= 8.38 Hz) δ: 7.35 (d, 2H, ArH, J= 8.35 Hz) δ: 7.39 (d, 1H, ArH, J= 8.20 Hz) δ: 7.46 (t, 1H, ArH, J= 7.93 Hz) δ: 7.54 (d, 1H, ArH, J= 7.77 Hz) δ: 8.37-8.43 (m, 4H, ArH) δ: 9.87 (s, 1H, N=CH) δ: 11.94 (s, 1H, NH)
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ) (Ek Şekil 21)	δ: 30.56 (CH <sub>2</sub> ) δ: 56.76 (OCH <sub>3</sub> ) δ: 116.01, 118.64, 124.72 (2C), 127.34, 128.12, 128.80 (2C), 131.13 (2C), 131.88, 131.94 (2C), 133.64, 135.00, 139.03, 146.21, 151.55 (aromatik C) δ: 148.78 (triazol C-3) δ: 151.32 (N=CH) δ: 151.71 (triazol C-5) δ: 162.88 (C=O)
UV (Etanol % 95 λ <sub>max</sub> (ε) (Ek Şekil 22)	λ <sub>1</sub> : 300 (20.843) nm λ <sub>2</sub> : 258 (34.723) nm λ <sub>3</sub> : 230 (40.831) nm

**2.1.7. 3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55):**

1.76 g (0,01 mol) **3f** bileşiminin 20 ml asetik asitteki çözeltisine 3,01 g 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ilave edilerek geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra, çöken ham ürün süzülerek, saf su ile yıkandı, desikatörde CaCl<sub>2</sub> üzerinde vakumda kurutuldu ve asetik asid-su (1:3) den kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,86 g, % 84,10 verim) aynı karışımdan birkaç kez daha kristallendirilip vakumda kurutulduktan sonra **55** bileşiği olarak tanımlandı.

E.n: 262 °C

IR (KBr)  
(Ek Şekil 23)

3197 (NH) cm<sup>-1</sup>  
1749, 1714 (C=O) cm<sup>-1</sup>  
1606, 1576 (C=N) cm<sup>-1</sup>  
1531 ve 1350 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>  
1267 (COO) cm<sup>-1</sup>  
850 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>  
769 ve 695 (Monosubstitue benzenoid halka) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
(Ek Şekil 24)

δ: 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)  
δ: 7.41 (d, 1H, ArH, J= 8.16 Hz)  
δ: 7.45-7.50 (m, 4H, ArH)  
δ: 7.53 (d, 1H, ArH, J= 7.80 Hz)  
δ: 7.64-7.79 (m, 2H, ArH)  
δ: 8.29 (d, 2H, ArH, J= 6.97 Hz)  
δ: 8.37 (d, 2H, ArH, J= 6.84 Hz)  
δ: 9.80 (s, 1H, N=CH)  
δ: 12.12 (s, 1H, NH)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  
(Ek Şekil 25)

δ: 56.77 (OCH<sub>3</sub>)  
δ: 116.17, 119.10, 124.52 (2C), 126.85, 127.25,  
128.15, 128.35 (2C), 128.91(2C), 130.56, 131.82  
(2C), 133.78, 139.09, 145.04, 151.81 (aromatik C)  
δ: 151.13 (triazol C-3)  
δ: 151.69 (N=CH)  
δ: 152.00 (triazol C-5)  
δ: 162.88 (C=O)

UV (Etanol % 95 λ<sub>max</sub> (ε))  
(Ek Şekil 26)

λ<sub>1</sub> : 306 (12.298) nm  
λ<sub>2</sub> : 260 (34.880) nm  
λ<sub>3</sub> : 232 (28772) nm

Elementel Analiz : C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (459,42) için,  
Hesaplanan : C: 60,13 H: 3,73 N: 15,24  
Bulunan : C: 60,14 H: 3,74 N: 15,23

## 2.2. Potansiyometrik Titrasyonlar

### 2.2.1. Çözücüler

Tez kapsamında sentezlenen ve yeni bileşikler olan 50-55 bileşiklerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden izopropil alkol, *tert*-butil alkol, *N,N*-dimetilformamid, aseton ve dimetil sulfoksit tercih edilmiştir. Yapılan tercihte, titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı ve atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Çözücüler; izopropil alkol, *tert*-butil alkol, *N,N*-dimetilformamid, aseton ve dimetil sulfoksit Merck firmasından temin edilmiştir.

### 2.2.2. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda titrant olarak TBAH'ın izopropil alkoldeki standart 0,1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0,05 N'lik çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti Merck firmasından alınmıştır.

### 2.2.3. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenco model pH metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre pH ölçümlerinde  $\pm 0,01$  kesinlikte, mV ölçümünde  $\pm 0,05$ 'lik kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 1 mL'lik pipet kullanılmıştır.

### 2.2.4. Hazırlanan Çözeltiler

Asitlik özellikleri incelenen bileşiklerin izopropil alkol, *tert*-butil alkol, *N,N*-dimetilformamid ve asetondaki  $10^{-3}$  M 100 mL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın izopropil alkoldeki 0,1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0,05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır.

### 2.2.5. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kurulmuş ve tampon tabletler yardımıyla pH'sı  $7,00 \pm 0,02$  (25°C) ile  $10,00 \pm 0,05$  (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlanmıştır. pH Metrenin tamponlar yardımıyla kalibrasyonu yapılmıştır. Bütün çalışmalar 25 °C'de yapılmıştır. Asitlik özellikleri incelenen bileşiklerin hazırlanan  $10^{-3}$  M'lik çözeltisinden 17 mL beher içine alınmış ve çözelti magnetik karıştırıcıyla

karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. 1 mL'lik pipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0,05 mL 0,05 N'lik TBAH'ın izopropil alkoldeki çözeltisi ilave edilmiştir. İlaveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okunarak titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirilmiştir.

### 2.2.6. Dönüm Noktası Tayini

Aşağıda örnek olarak 3-fenil-4-(3-karboksifenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (35f) bileşiğinin aseton ortamındaki potansiyometrik metotla yapılan titrasyon sonuçları verilmiştir [60].

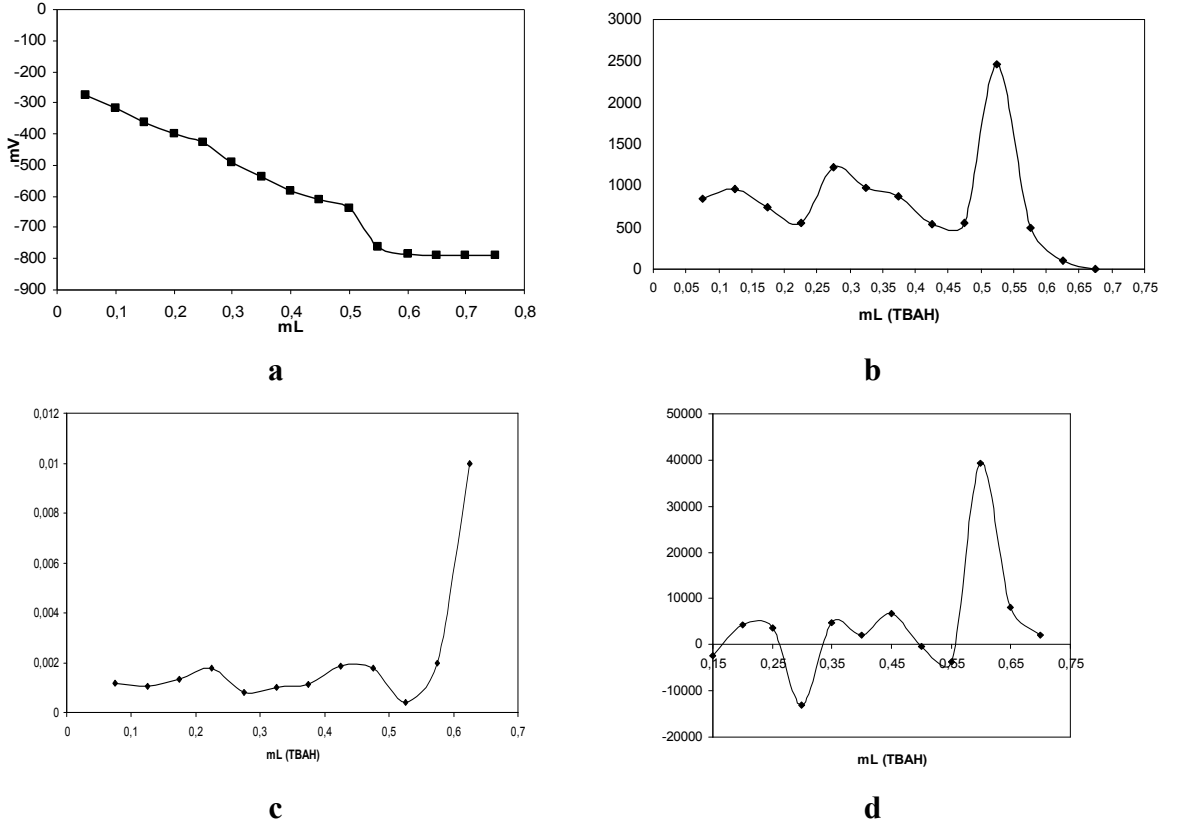
**Tablo 4.** 35f Bileşiğinin Asetondaki Titrasyon Sonuçları

TBAH (mL)	pH	mV
0,05	11,10	-274
0,10	<b>11,89</b>	<b>-316</b>
0,15	<b>12,88</b>	<b>-364</b>
0,20	13,65	-401
0,25	14,21	-429
0,30	15,46	-490
0,35	<b>16,49</b>	<b>-539</b>
0,40	<b>17,40</b>	<b>-583</b>
0,45	17,95	-610
0,50	18,52	-638
0,55		-761
0,60		-786
0,65		-791
0,70		-791
0,75		-790

Bu değerlerden dönüm noktasını belirlemek güç olduğundan birinci türev ve ikinci türev eğrisi çizilmiştir (Şekil 2). Bunun için  $\Delta E/\Delta V$  ve  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  değeri hesaplanarak titrant hacmine karşılık grafiğe geçirilmiştir.  $\Delta E/\Delta V$  değerleri titrant hacmine karşı hesaplanmıştır (Tablo 5).

**Tablo 5.** 35f Bileşğinin Asetondaki Titrasyon Sonuçlarının Birinci ve İkinci Türevleri

TBAH (mL)	mV		$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
0,05	-274	}	-840	-2400
0,10	-316		-960	
0,15	-364	}	-740	4400
0,20	-401		-560	
0,25	-429	}	-1220	-13200
0,30	-490		-980	
0,35	-539	}	-880	2000
0,40	-583		-540	
0,45	-610	}	-560	-400
0,50	-638		-2460	
0,55	-761	}	-500	39200
0,60	-786		-100	
0,65	-791	}	0	2000
0,70	-791			



**Şekil 2.** 35f Bileşiğinin 0.05 N TBAH ile asetonadaki titrasyonundan elde edilen; **a.** mL-mV Grafiği, **b.**  $\Delta E/\Delta V$  Eğrisi, **c.**  $\Delta V/\Delta E$  Grafiği, **d.**  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  Eğrisi

Birinci ve ikinci türev eğrisinden yararlanarak, titrasyonun dönüm noktası belirlenmiştir. Tablo 5'teki değerlerden dönüm noktası 0,25 – 0,30 mL arasında olduğu görülmüştür. Dönüm noktası 0,27 mL titrant hacmine karşın olan -459 mV olarak bulunmuştur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0,13 mL olup pH değeri ise 12,38 dir. Yarı nötralizasyondaki  $pH = pK_a$  olduğundan 35f bileşiğinin asetonadaki  $pK_a$  değeri 12,38 yarı nötralizasyon potansiyeli -340 olarak hesaplanmıştır.

Benzer şekilde ikinci dönüm noktası da Tablo 5'teki değerlerden dönüm noktası 0,50 – 0,55 mL arasında olduğu görülmüştür. Dönüm noktası 0,52 mL titrant hacmine karşın olan -699 mV dur. Yarı nötralizasyondaki TBAH değeri 0,37 mL olup pH değeri ise 16,94 dir. Yarı nötralizasyondaki  $pH = pK_a$  olduğundan 35f bileşiğinin asetonadaki ikinci  $pK_a$  değeri 16,94 yarı nötralizasyon potansiyeli -561 olarak hesaplanmıştır.

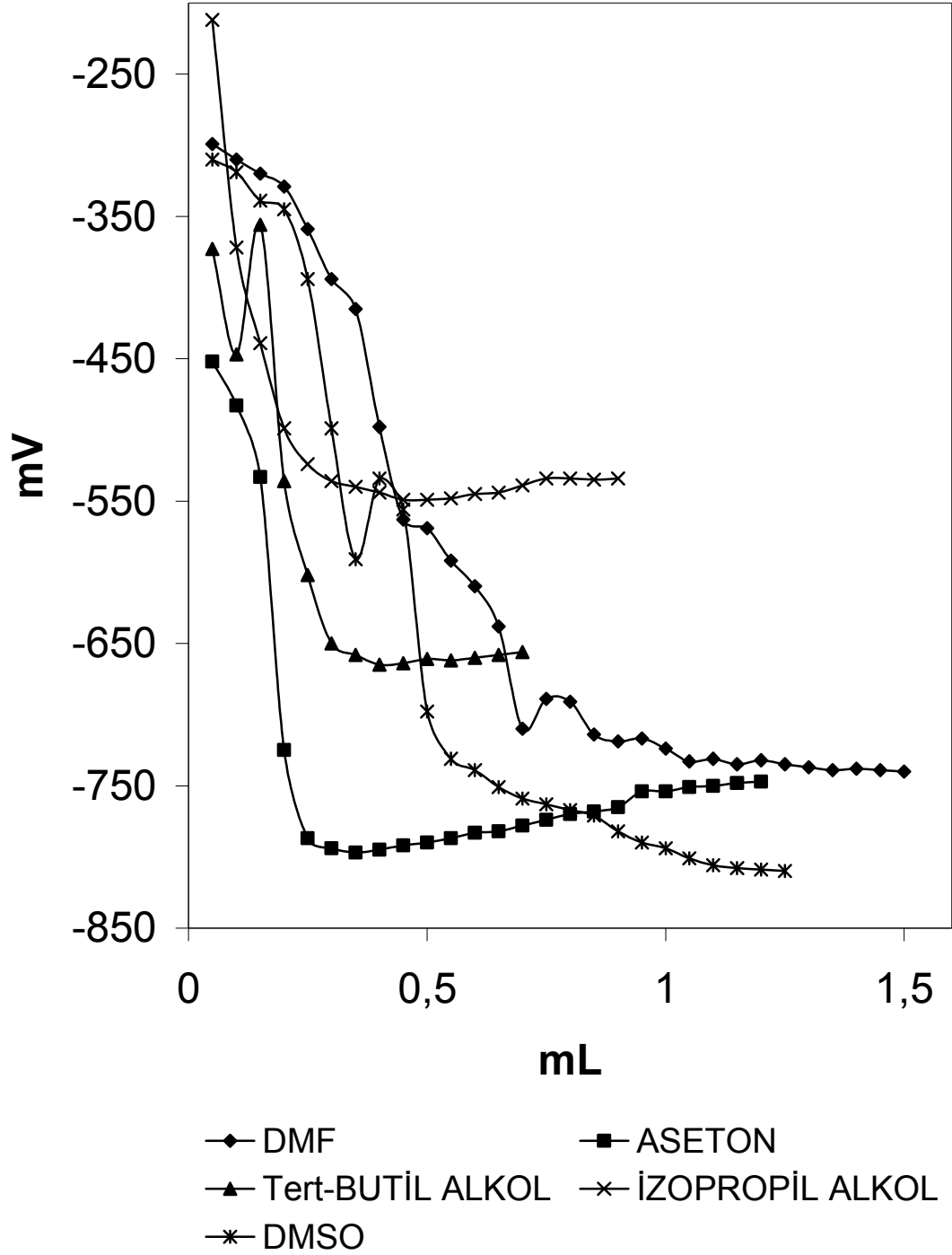
### 3. BULGULAR

Bu çalışmanın devamında 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiminin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerindeki  $10^{-3}$  M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 6-11'de verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 3-8 'de verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Sigma Plot 8.0 programında çizilmiştir. Yeni bileşikler için pH metreden okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

**Tablo 6.** 3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) Bileşiğinin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki 10<sup>-3</sup> M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

50 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,73	-299	15,28	-452	13,92	-373	11,58	-212	12,85	-310
0.10	12,96	-310	16,17	-483	13,98	-447	13,07	-372	13,03	-319
0.15	13,11	-320	17,10	-533	13,88	-356	14,85	-439	13,39	-339
0.20	13,26	-329	-	-725	17,55	-536	15,84	-499	13,51	-345
0.25	13,90	-359		-787	-	-602	16,19	-524	14,46	-394
0.30	14,65	-394		-794	-	-650	16,24	-536	15,92	-499
0.35	14,93	-415		-797	-	-658	16,54	-540	18,45	-591
0.40	16,52	-498		-795	-	-665	16,58	-544	17,17	-534
0.45	17,73	-563		-792	-	-664	16,63	-549	17,55	-556
0.50	17,80	-569		-790	-	-661	16,61	-549		-698
0.55	18,23	-592		-787	-	-662	16,62	-548		-731
0.60	18,56	-610		-783	-	-660	16,62	-545		-739
0.65	19,11	-638		-782	-	-658	16,51	-544		-751
0.70	-	-710		-778	-	-656	16,45	-539		-759
0.75		-689		-774			16,38	-534		-763
0.80		-691		-770			16,36	-534		-767
0.85		-714		-768			16,37	-535		-771
0.90		-719		-765			16,37	-534		-782
0,95		-717		-754						-790
1,00		-724		-754						-794
1,05		-733		-751						-801
1,10		-731		-750						-806
1,15		-735		-748						-808
1,20		-732		-747						-809
1,25		-735								-810
1,30		-737								
1,35		-739								
1,40		-738								
1,45		-739								
1,50		-740								
1,55										
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										

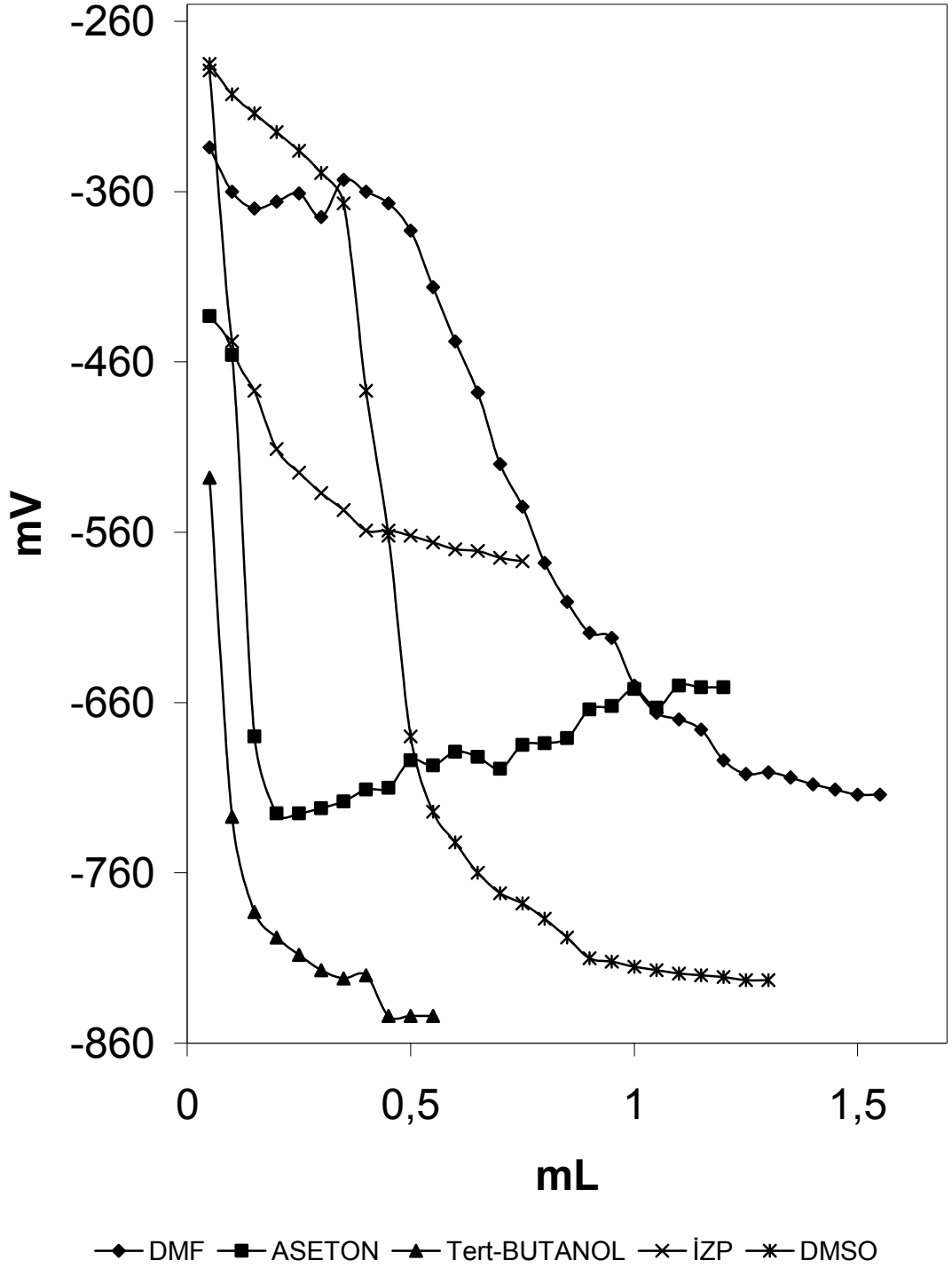




**Şekil 3.** 3-Metil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'luk çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler

**Tablo 7.** 3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51) Bileşiğinin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sülfoksitteki 10<sup>-3</sup> M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

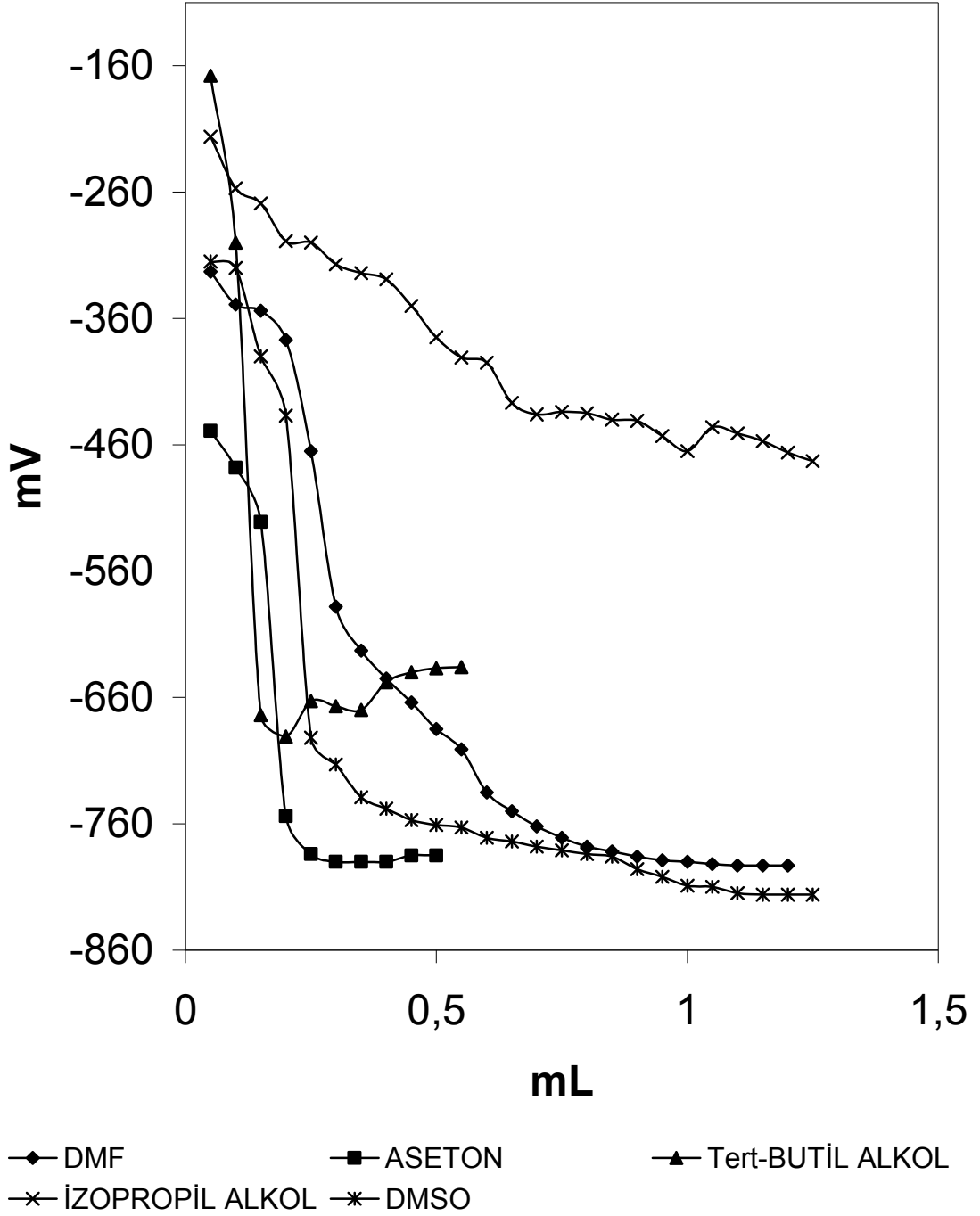
51 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	13,32	-334	15,05	-433	18,97	-528	12,41	-289	12,36	-285
0.10	13,79	-360	15,52	-456	-	-727	13,69	-448	12,63	-303
0.15	14,03	-370	19,71	-680	-	-783	15,93	-477	12,85	-314
0.20	13,92	-366	-	-725	-	-798	16,49	-511	13,06	-325
0.25	13,83	-361		-725	-	-808	16,74	-525	13,26	-336
0.30	14,03	-375		-722	-	-817	16,95	-537	13,50	-349
0.35	13,64	-353		-718	-	-822	17,10	-547	13,82	-367
0.40	13,80	-360		-711	-	-820	17,23	-559	15,83	-477
0.45	13,92	-367		-710	-	-844	17,34	-559	17,38	-562
0.50	14,23	-383		-694	-	-844	17,38	-562	19,53	-680
0.55	14,80	-416		-697	-	-844	17,47	-566	-	-724
0.60	15,42	-448		-689			17,51	-570		-742
0.65	15,96	-478		-692			17,53	-571		-760
0.70	16,75	-520		-699			17,57	-575		-772
0.75	17,20	-545		-685			17,59	-577		-778
0.80	17,80	-578		-684						-787
0.85	18,24	-601		-681						-798
0.90	18,58	-619		-664						-810
0,95	18,62	-622		-662						-812
1,00	19,13	-650		-652						-815
1,05	19,44	-666		-663						-817
1,10	19,51	-670		-650						-819
1,15	19,63	-676		-651						-820
1,20	19,93	-694		-651						-821
1,25	-	-702								-823
1,30		-701								-823
1,35		-704								
1,40		-708								
1,45		-711								
1,50		-714								
1,55		-714								
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										



**Şekil 4.** 3-Etil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler

**Tablo 8.** 3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) Bileşiminin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

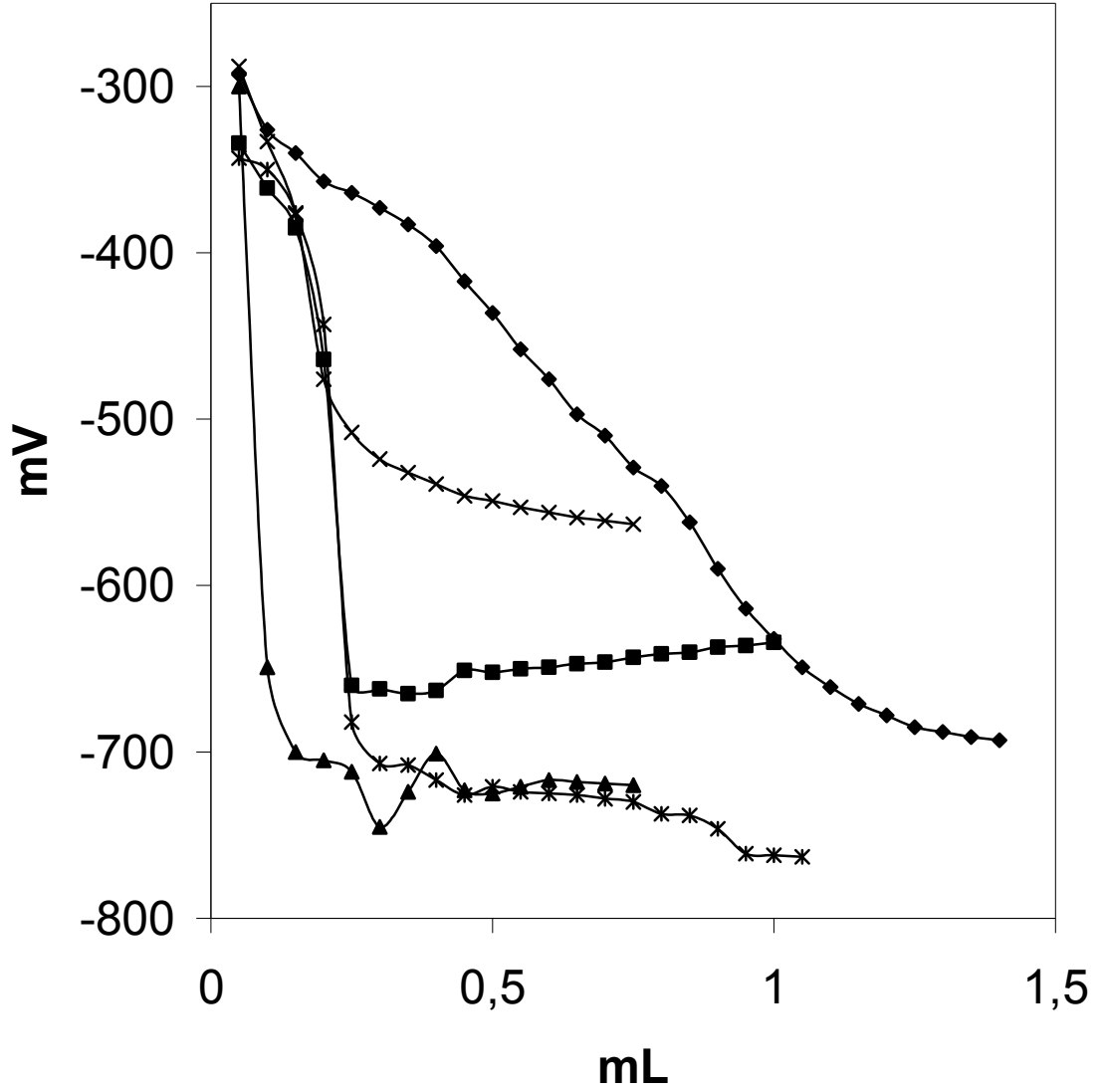
52 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	13,15	-323	15,37	-449	14,54	-168	11,28	-216	12,95	-315
0.10	13,47	-349	16,34	-478	15,76	-300	12,20	-257	13,03	-320
0.15	13,77	-354	16,94	-521	-	-674	12,60	-269	14,37	-390
0.20	14,18	-377	-	-754	-	-691	13,03	-299	14,35	-437
0.25	15,68	-465		-784	-	-663	13,17	-300	-	-692
0.30	18,18	-588		-790	-	-667	13,39	-317		-713
0.35	18,84	-623		-790	-	-670	13,53	-324		-739
0.40	19,24	-645		-790	-	-648	13,58	-329		-748
0.45	19,60	-664		-785	-	-640	14,16	-350		-757
0.50	19,99	-685		-785	-	-637	14,67	-375		-761
0.55	-	-701			-	-636	14,93	-391		-763
0.60		-735					15,37	-395		-771
0.65		-750					15,70	-427		-774
0.70		-762					15,85	-436		-778
0.75		-771					15,95	-434		-781
0.80		-778					16,01	-435		-784
0.85		-782					16,04	-440		-786
0.90		-786					16,13	-441		-796
0,95		-789					16,17	-453		-802
1,00		-790					16,28	-465		-809
1,05		-792					16,29	-446		-810
1,10		-793					16,38	-451		-815
1,15		-793					16,47	-457		-816
1,20		-793					16,72	-466		-816
1,25							16,95	-473		-816
1,30							17,06	-477		
1,35							15,35	-410		
1,40							16,13	-447		
1,45							16,41	-467		
1,50										
1,55										
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										



**Şekil 5.** 3-Benzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler

**Tablo 9.** 3-p-Metilbenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) Bileşiğinin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki 10<sup>-3</sup> M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

53 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	12,55	-293	13,31	-334	10,48	-300	12,27	-288	13,55	-343
0.10	13,15	-326	13,74	-361	-	-649	13,10	-333	13,63	-350
0.15	13,42	-340	14,26	-385	-	-700	13,90	-377	14,15	-376
0.20	13,73	-357	15,76	-464	-	-705	15,68	-476	15,41	-443
0.25	13,89	-364	19,35	-660	-	-712	16,27	-508	19,88	-682
0.30	14,03	-373	19,39	-662	-	-745	16,57	-524	-	-707
0.35	14,23	-383	19,44	-665	-	-724	16,73	-532		-708
0.40	14,47	-396	19,41	-663	-	-701	16,85	-539		-717
0.45	14,85	-417	19,16	-651	19,54	-723	16,96	-546		-726
0.50	15,19	-436	19,20	-652	-	-725	17,03	-549		-721
0.55	15,69	-458	19,18	-650	-	-721	17,11	-553		-724
0.60	15,92	-476	19,14	-649	-	-717	17,16	-556		-725
0.65	16,31	-497	19,11	-647	-	-718	17,21	-559		-726
0.70	16,56	-510	19,08	-646	-	-719	17,25	-561		-728
0.75	16,89	-529	19,05	-643	-	-720	17,29	-563		-730
0.80	17,12	-540	19,00	-641						-737
0.85	17,52	-562	18,97	-640						-738
0.90	18,04	-590	18,93	-637						-746
0,95	18,49	-614	18,89	-636						-761
1,00	18,81	-632	18,86	-634						-762
1,05	19,12	-649								-763
1,10	19,36	-661								
1,15	19,52	-671								
1,20	19,65	-678								
1,25	19,78	-685								
1,30	19,85	-688								
1,35	19,90	-691								
1,40	19,94	-693								
1,45										
1,50										
1,55										
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										



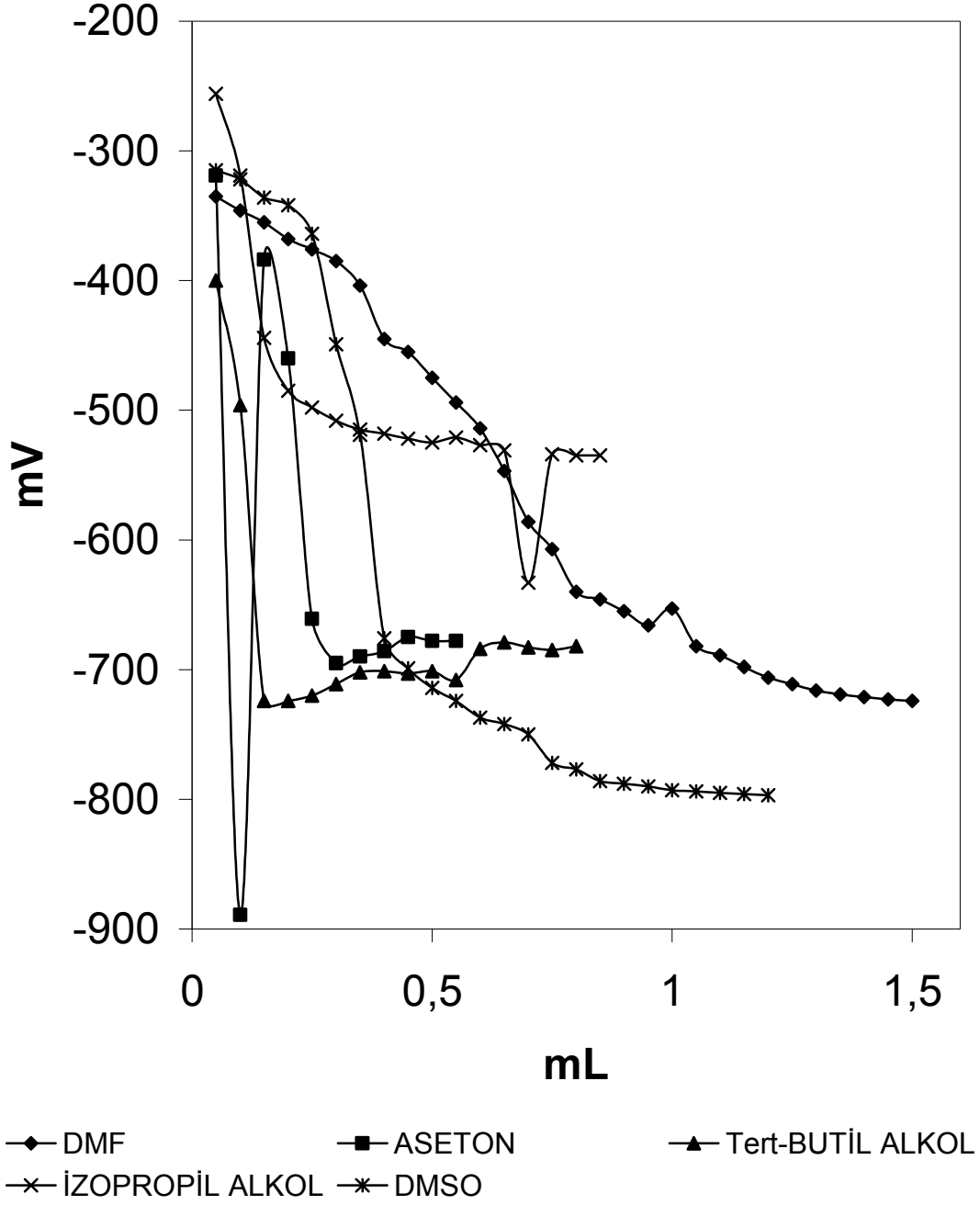
◆ DMF                                      ■ ASETON  
 ▲ Tert-BUTANOL                      ✕ İZP  
 \* DMSO

**Şekil 6.** 3-p-Metilbenzil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler

**Tablo 10.** 3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) Bileşiğinin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki  $10^{-5}$  M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

54 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	13,35	-335	12,75	-319	15,01	-400	11,79	-256	12,88	-315
0.10	13,56	-346	-	-889	16,11	-496	12,89	-319	13,03	-322
0.15	13,68	-355	14,24	-384	19,95	-724	15,27	-444	13,33	-336
0.20	13,95	-368	15,59	-460	-	-724	16,03	-485	13,50	-342
0.25	14,08	-376	19,34	-661		-720	16,29	-498	13,81	-364
0.30	14,25	-385	19,84	-695		-711	16,46	-508	15,45	-449
0.35	14,60	-404	19,85	-690		-702	16,58	-515	16,78	-519
0.40	15,37	-445	19,83	-686	19,73	-701	16,65	-518	16,75	-676
0.45	15,53	-455	19,63	-675	19,61	-703	16,72	-522	-	-699
0.50	15,93	-475	19,70	-678	19,52	-701	16,78	-525		-714
0.55	16,26	-494	19,70	-678	19,55	-708	16,70	-521		-724
0.60	16,62	-514			19,53	-684	16,81	-527		-737
0.65	17,23	-547			19,43	-679	16,88	-531		-742
0.70	17,93	-586			19,50	-683	16,93	-633		-750
0.75	18,34	-607			19,52	-685	16,96	-534		-772
0.80	18,96	-640			19,50	-682	16,97	-535		-777
0.85	19,04	-646					16,98	-535		-786
0.90	19,23	-655								-788
0,95	19,44	-666								-790
1,00	19,56	-653								-793
1,05	19,73	-682								-794
1,10	19,87	-689								-795
1,15	-	-698								-796
1,20		-706								-797
1,25		-711								
1,30		-716								
1,35		-719								
1,40		-721								
1,45		-723								
1,50		-724								
1,55										
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										

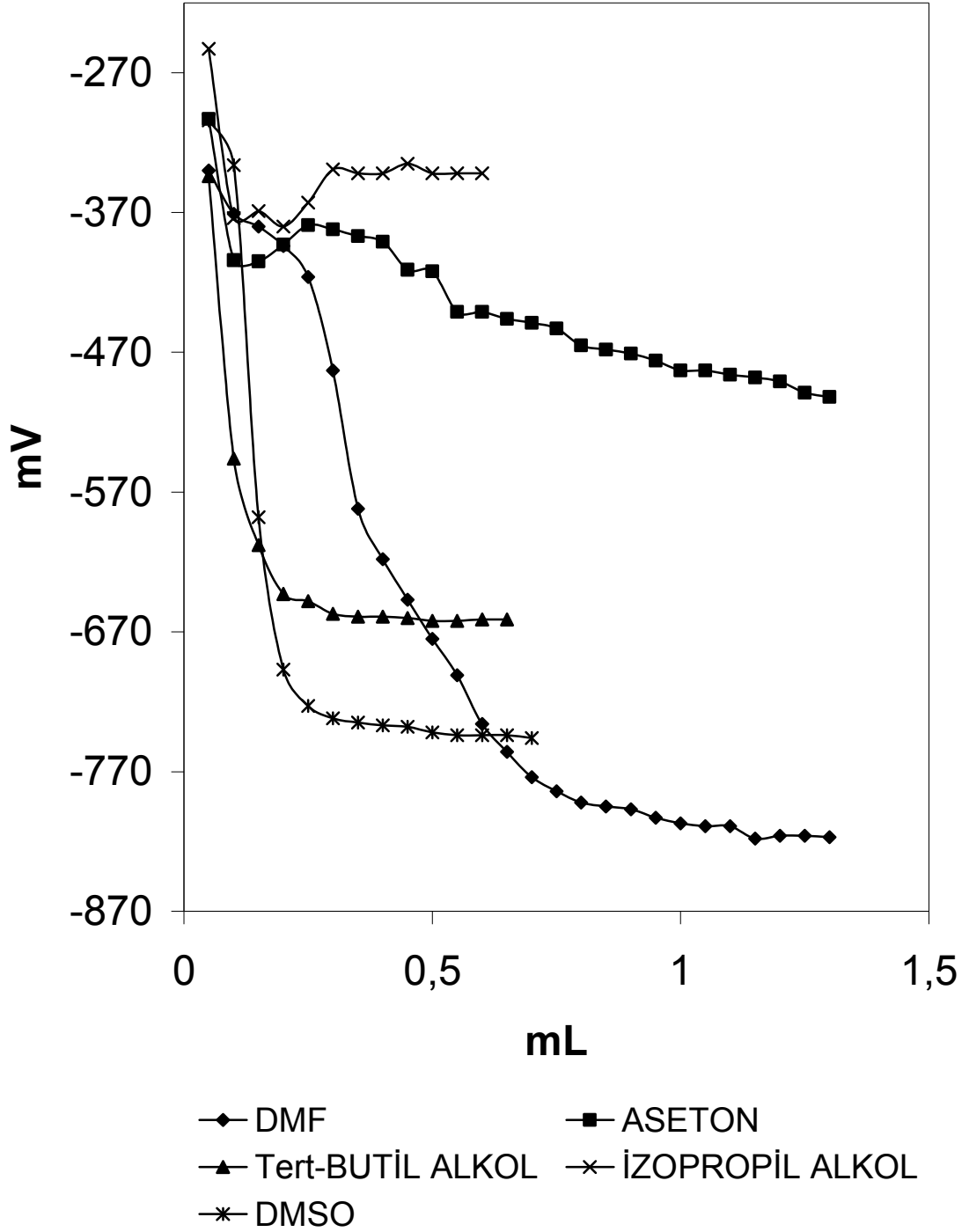




**Şekil 7.** 3-(p-Klorobenzil)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikler

**Tablo 11.** 3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) Bileşiğinin İzopropil Alkol, tert-Butil Alkol, Aseton, N,N-Dimetilformamid ve Dimetil Sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık Çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile Titrasyonu Sonuçları

55 Bileşiği	DMF		ASETON		tert-BUTİL ALKOL		İZOPROPİL ALKOL		DMSO	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	13,14	-340	13,25	-303	13,05	-344	12,07	-253	12,57	-304
0.10	14,06	-371	15,25	-404	16,41	-546	15,00	-374	13,16	-336
0.15	14,27	-380	15,34	-405	17,75	-608	14,94	-369	17,96	-588
0.20	14,50	-394	15,06	-393	18,35	-643	14,70	-380	19,80	-697
0.25	14,95	-416	14,77	-379	18,43	-648	14,40	-363		-723
0.30	16,21	-483	14,88	-382	18,58	-657	14,07	-339		-732
0.35	18,09	-582	14,96	-387	18,62	-659	14,00	-342		-735
0.40	18,77	-618	15,05	-391	18,58	-659	13,89	-342		-737
0.45	19,26	-647	15,36	-411	18,48	-660	13,83	-335		-738
0.50	19,81	-675	15,46	-412	18,63	-662	13,88	-342		-742
0.55	-	-701	16,05	-441	18,62	-662	14,05	-342		-744
0.60		-736	16,10	-441	18,59	-661	14,14	-342		-744
0.65		-756	16,17	-446	18,62	-661	12,07	-253		-744
0.70		-774	16,23	-449			15,00	-374		-746
0.75		-784	16,33	-453			14,94	-369		
0.80		-792	16,54	-465			14,70	-380		
0.85		-795	16,62	-468			14,40	-363		
0.90		-797	16,68	-471			14,07	-339		
0,95		-803	16,80	-476			14,00	-342		
1,00		-807	16,93	-483			13,89	-342		
1,05		-809	16,94	-483			13,83	-335		
1,10		-809	16,99	-486			13,88	-342		
1,15		-818	17,01	-488			14,05	-342		
1,20		-816	17,08	-491			14,14	-342		
1,25		-816	17,25	-499						
1,30		-817	17,30	-502						
1,35			17,32	-502						
1,40										
1,45										
1,50										
1,55										
1,60										
1,65										
1,70										
1,75										
1,80										



**Şekil 8.** 3-Fenil-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) bileşiğinin izopropil alkol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksitteki  $10^{-3}$  M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

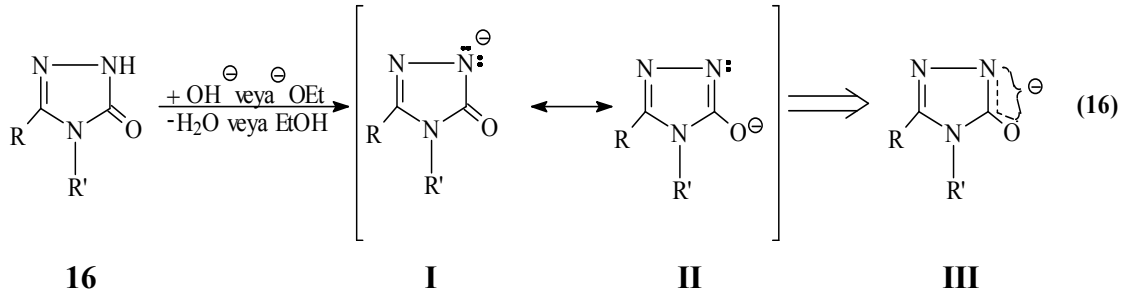
#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında bilinen 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sonra bu bileşiklerin tez kapsamında o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)'in trietilamin varlığında 4-nitrobenzoil klorür ile muamelesinden elde edilen 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenerek 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino)]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen 6 yeni bileşiğin yapıları elementel analiz ile IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV spektrum verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde tez kapsamında sentezlenen 6 adet yeni bileşiğin asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon değerleri tayin edilmiştir. Çalışma potansiyometrik titrasyon kullanılarak 25°C'de susuz ortamda gerçekleştirilmiştir. 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücüleri tercih edilmiştir. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit; titrant olarak ise yaygın kullanıma sahip tetrabutilamonyum hidroksidin (TBAH) izopropil alkoldeki çözeltisi kullanılmıştır.

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halka sisteminde N-H protonunun zayıf asidik özellik gösterdiği bilinmektedir [63]. N-H protonunun asidik özellik göstermesi aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasındaki N-H hidrojeni Denklem 16 uyarınca proton halinde ayrıldığında oluşan anyon rezonans ile kararlılık kazandığından, başka bir deyişle hidrojen proton halinde ayrıldığında geride kalan elektron çifti ikinci elektronegatif atom olan oksijeni de içine alacak şekilde delokalize olduğundan barındırılması kolay olur ve denge sağa kayar; dolayısıyla da asitlik artar.



I ve II Rezonans strüktürlerinin rezonans hibridi III olup, negatif yükün elektronegatif azot ve oksijen atomlarını içine alacak şekilde delokalize olduğunu göstermektedir.

4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik özellikleri her bir R grubu için değişik susuz ortam çözücülerinde potansiyometrik metotla incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 6 adet yeni 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevinin HNP ve  $pK_a$  değerleri tayin edilmiştir.

50-55 Bileşiklerinin 2-propanol, tert-butil alkol, aseton, N,N-dimetilformamid ve dimetil sulfoksit çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıda Tablo 12’de verilmiştir:

**Tablo 12.** 50-55 Bileşiklerinin Yarı Nötralizasyon Potansiyelleri ve Karşın Olan  $pK_a$  Değerleri

Bileşik No	DMF		ASETON		t-BUTANOL		2-PROPANOL		DMSO	
	$pK_a$	Hnp	$pK_a$	Hnp	$pK_a$	Hnp	$pK_a$	Hnp	$pK_a$	Hnp
50	13,23	-324	15,72	-467	13,95	-410	-	-	13,98	-369
51	13,83	-364	15,05	-433	-	-	13,05	-368,5	13,16	-329
52	13,62	-351	15,85	-463	14,54	-168	13,39	-317	13,03	-320
53	14,66	-406	13,74	-361	-	-	12,68	-310	13,63	-350
54	13,81	-361	-	-	-	-	11,79	-256	13,18	-329
55	14,27	-380	14,77	-379	-	-	-	-	12,57	-304

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabitinin de artması beklenir. Bu sonuca göre asitlik sabiti sıralaması t-butanol ( $\epsilon=12.0$ ) < 2-propanol ( $\epsilon=19.4$ ) < aseton ( $\epsilon=20.6$ ) < N,N-dimetil formamid ( $\epsilon=36.7$ ) < DMSO ( $\epsilon=47.2$ ) şeklinde olmalıdır.

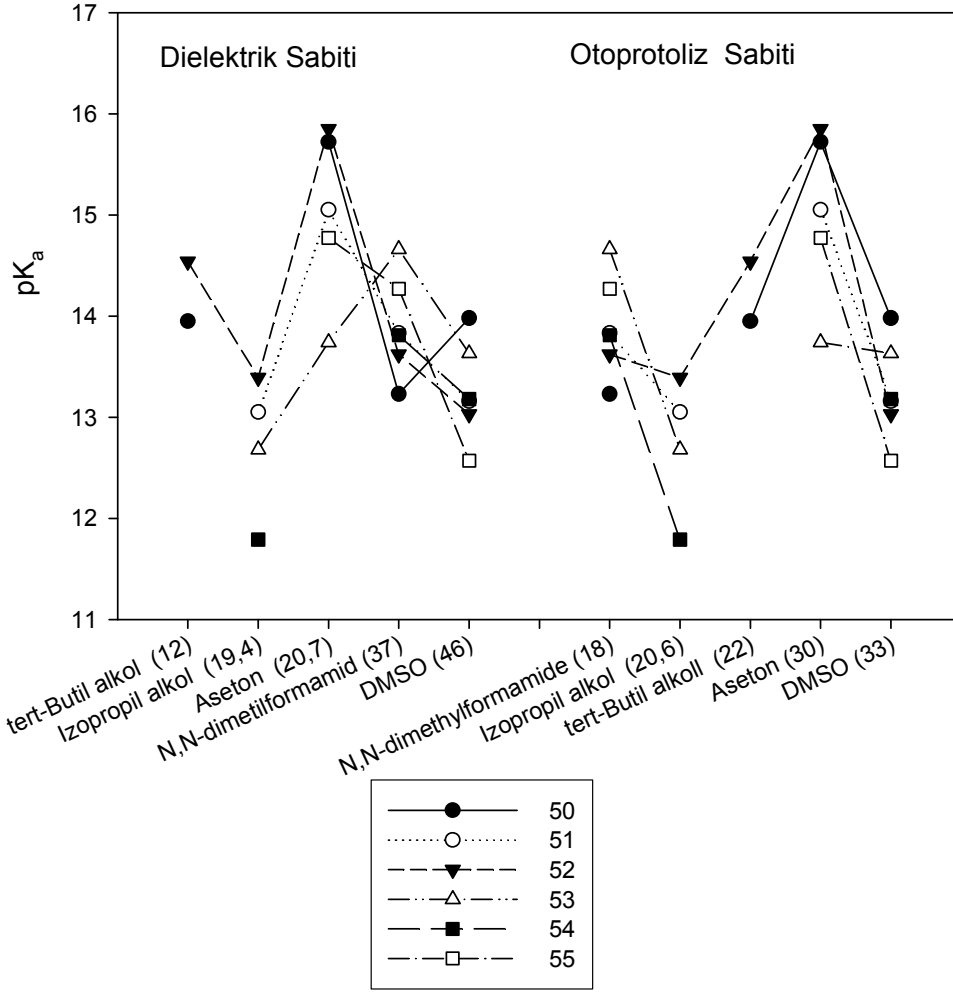
Tablo 12 incelendiğinde her bir bileşik için kullanılan 5 farklı susuz çözücüdeki asitlik sıralamasının aşağıdaki şekilde olduğu görülmüştür:

- 50 Bileşiği için: Aseton < DMSO < N,N-dimetil formamid  
51 Bileşiği için: t-butanol <aseton <N,N-dimetil formamid < 2-propanol <DMSO  
52 Bileşiği için: aseton <N,N-dimetil formamid < DMSO <2-propanol <t-butil alkol  
53 Bileşiği için: N,N-dimetil formamid < aseton <DMSO <2-propanol  
54 Bileşiği için: N,N-dimetil formamid < DMSO <2-propanol <aseton  
55 Bileşiği için: N,N-dimetil formamid < aseton <DMSO

Tez kapsamında asitlikleri incelenen 50-55 bileşiklerinin izopropil alkol ve tert-butil alkol'deki asitlikleri mukayese edildiklerinde dielektrik sabiti daha yüksek olan izopropil alkolde daha asidik olmaları beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 50 ve 55 bileşiklerinde her iki çözücüde de S şeklinde titrasyon grafikleri oluşmadığından asitlik sabiti belirlenememiştir. 51 bileşiği bu sıralamaya uygun olduğu görülürken; 53 bileşiğinde t-butil alkoldeki asitliği belirlenemediğinden kıyaslama yapılamamıştır. 52 bileşiğinde ise sıralama tamamen ters olarak bulunmuştur.

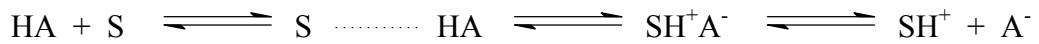
Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış Aseton < N,N-dimetilformamid < DMSO sıralamasında olması beklenirken 51 bileşiği dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. Bu durum daha önceden 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevleri üzerinde yapılan çalışma sonuçlarına uygun bulunmuş olmakla birlikte genel kurala terstir.

Çalışmada sentezlenen 50-55 bileşiklerinin dielektrik ve otoprotoliz sabitlerine göre her bir çözücüdeki  $pK_a$  değerlerinin değişimi Şekil 9'da verilmiştir.



**Şekil 9.** 50-55 Bileşiklerinin  $pK_a$  Değerlerinin Dielektrik ve Otoprotoliz Sabitlerine Göre Değişim Grafikleri

Bilindiği gibi dipolar aprotik çözücüler liyonyum iyonu verdikleri halde liyat iyonu vermezler. Moleküler asit HA ve çözücü S olduğunda protofilik (N,N-dimetilformamid gibi) çözücülerde denge,



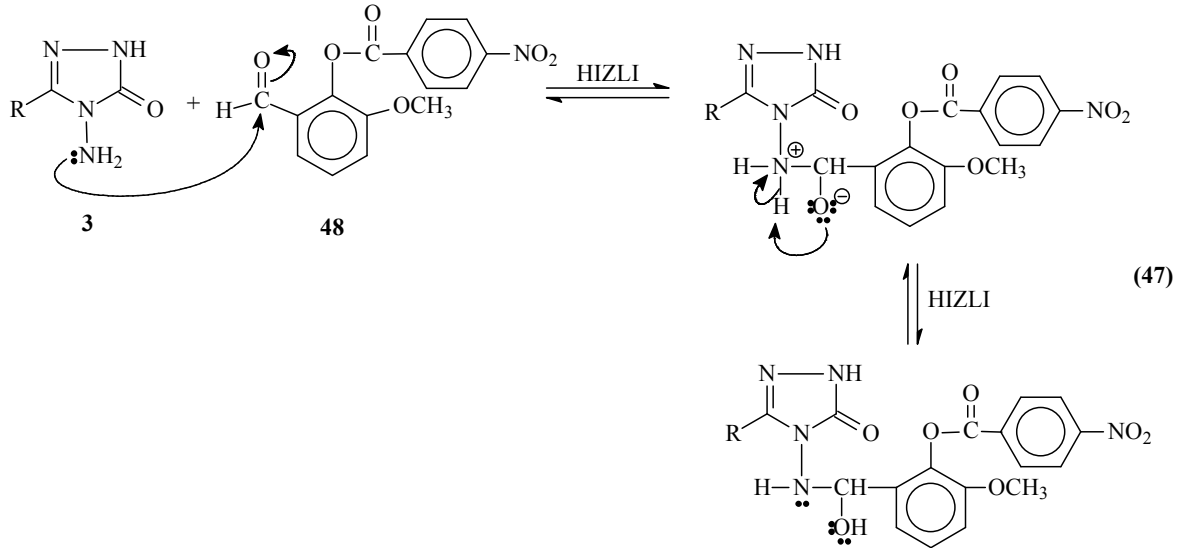
şeklinindedir. Bu dengelerde protofilik çözücülerde birinci ve ikinci dengeler büyük oranda gerçekleşirken üçüncü denge çok düşük oranda sağa kayar. Üçüncü dengedeki serbest  $SH^+$  ortamda bulunabilecek en kuvvetli asittir ve titrantla doğrudan reaksiyona girebilir. Ancak çözücü protofobik (asetonitril gibi) ise yukarıdaki denge çok daha düşük oranda sağa kayar. Üçüncü denge ise eser oranda meydana gelir. Böyle protofobik çözücüde meydana gelen  $SH^+$  iyonu, protofilik çözücüde meydana gelenden çok daha kuvvetli asittir. Bu

teorik açıklamaya dayanarak çalışılan asitlerin çoğunluğunda asetonitril ortamında N,N-dimetilformamiddekenden daha asidik olması açıklanabilir.

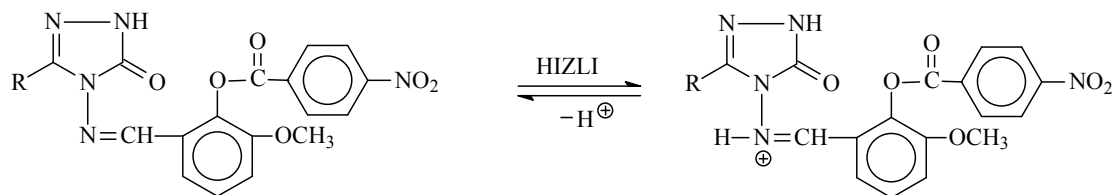
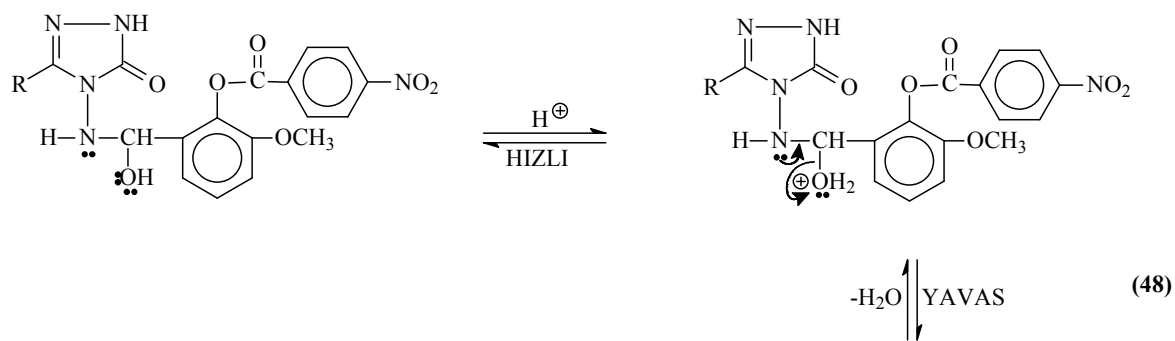
Fonksiyonel gruplara göre incelendiğinde:

Asitlik kuvvetindeki bu sıralamaya C<sub>3</sub>'e bağlı farklı grupların etkisinin yanında literatürde de yer aldığı gibi asitlik kuvvetine London çekim kuvvetleri, çözünürlük gibi faktörlerin de etkili olduğu düşünülmektedir.

3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (3) bileşiklerinin bazı homoaromatik veya heteroaromatik aldehidlerle 78 tipi Schiff bazları olarak da adlandırılan iminleri verdiği bilinmektedir [19, 20]. Tez kapsamında 3 tipi bileşiklerin Denklem 46 uyarınca o-vanillin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehid)'in trietilamin varlığında 4-nitrobenzoil klorür ile muamelesinden elde edilen ve bir benzaldehid türevi olan 2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzaldehid ile reaksiyonlarından Schiff bazları olan 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-[2-(4-nitrobenzoksi)-3-metoksibenzilidenamino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir. Asidik ortamda daha kolay olduğu bilinen [69, 70] bu reaksiyonun muhtemel mekanizması iki basamağı kapsar. Birinci basamakta 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasına bağlı amino grubunun azotunun aromatik aldehid karbonil karbonuna nükleofilik saldırısı, ikinci basamakta ise oluşan katılma ürününden H<sub>2</sub>O eliminasyonu ile Schiff bazının oluşumu gerçekleşir (Denklem 47 ve 48).







49

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Tunalı, N. K., Özkar, S., “Anorganik kimya”, İkinci Baskı, **Gazi Üniv. Yayınları**, Ankara (1993).
- [2] Gündüz, T., “Susuz ortam titrasyonları”, **Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti**, Ankara, (1998).
- [3] Huber, W., “Titrations in nonaqueous solvents”, Express Translation Service, **Academic Press Inc.**, New York (1967).
- [4] Ocak, Z., “Bazı yeni triazol türevlerinin potansiyometrik özellikleri”, Doktora Tezi, **KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**, Trabzon (2003).
- [5] Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., ve Özdemir, M., “Bazı yeni 3-alkil(aril)-4-izobutirilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezi ve susuz ortamda pKa değerlerinin tayini”, **XVI. Ulusal Kimya Kongresi**, Konya, 684 (2002).
- [6] Pinner, A., “Die imidoäther und ihre derivate”, 1.Auflage, Oppenheim, Berlin (1892).
- [7] Milcent, R., Redeuilh, C., “Synthesis of 4-amino-3-aryl-1,2,4-triazol-5(4H)-ones”, **J. Heterocycl. Chem.**, 16 (2): 403-407 (1979).
- [8] Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., “Emploi de l’hydrazinocarbonate d’ethyle pour la synthèse des hydroxy-3 triazoles-1,2,4,” **Bull. Soc. Chim. France**, 1364-1371 (1962).
- [9] Ün, R., İkizler, A., “Preparations of aliphatic amide carbethoxyhydrazones, aliphatic amide carbamylhydrazones, aliphatic ester carbethoxyhydrazones and the corresponding 3-alkyl- and 3,4-dialkyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-ones”, **Chim. Acta Turc.**, 3: 113-132 (1975).
- [10] İkizler, A. A., Yüksek, H., “Acetylation of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, **Org. Prep. Proced. Int.**, 25: 99-105 (1993).
- [11] İkizler, A. A., Yüksek, H., “Synthesis of some N,N'-linked biheteroaryles”, **Doğa Tr. J. Chemistry**, 17: 150-153 (1993).
- [12] İkizler, A. A., Yüksek, H., “Reaction of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones with 2,5-dimetyoxytetrahydrofuran”, **Collect. Czech. Chem. Commun.**, 59 (3): 731-735 (1994).
- [13] Yüksek, H., Demirbaş, A., İkizler, A., Johansson, C. B., Çelik, C., İkizler, A. A., “Synthesis and antibacterial activities of some 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, **Arzneim.-Forsch/Drug Res.**, 47 (4): 405-409 (1997).
- [14] İkizler, A.A., İkizler, A., Yüksek, H., “Mass spectra of some new N,N'-linked biheteroaryls”, **Doğa-Tr. J. Chem.**, 17: 215-217 (1993).

- [15] İkizler, A. A., Yüksek, H., “A study on 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Rev. Roum. Chem.*, 41 (7-8): 585-590 (1996).
- [16] Bahçeci, Ş., “Bazı biheteroaril bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon (1994).
- [17] İkizler, A., Bahçeci, Ş., İkizler, A. A., “Synthesis of new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Indian J. Chem. Sect. B*, 35 (2): 137-140 (1996).
- [18] İkizler, A., Bahçeci, Ş., İkizler, A. A., “Synthesis of some new N,N'-linked biheteroaryls”, *Polish J. Chem.*, 69 (11): 1497-1502 (1995).
- [19] İkizler, A. A., İkizler A., Yıldırım, N., “Synthesis of some benzylidenamino compounds”, *Monatsh. Chem.*, 122 (6-7): 557-563 (1991).
- [20] İkizler, A. A., Yıldırım, N., Yüksek, H., “Synthesis of some arylidenamino compounds”, *Modelling, Measurement & Control C*, 54: 21-30 (1996).
- [21] İkizler, A. A., Uçar, F., Yüksek, H., Aytin, A., Yasa, I., Gezer, T., “Synthesis and antifungal activity of some new arylidenamino compounds”, *Acta Pol. Pharm.*, 54 (2): 135-140 (1997).
- [22] İkizler, A. A., İkizler, A. Yüksek, H., Serdar, M., “Antitumor activities of some 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *Modelling, Measurement & Control C, AMSE press*, 57: 25-33 (1998).
- [23] Bahçeci, S., Yüksek, H., Ocak, Z., Koksall, C., Özdemir, M., “Synthesis and non-aqueous medium titrations of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *Acta Chim. Slov.*, 49 (4): 783-794 (2002).
- [24] Yüksek, H., Kolaylı, S., Kucuk, M., Yüksek, M. O., Ocak, U., Sahinbas, E., Sivrikaya, E., Ocak, M., “Synthesis and antioxidant activities of some 4-benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *Indian J. Chem.*, 45 (3): 715-718 (2006).
- [25] Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Alkan, M., Şahinbaş, E. ve Yıldırım, N., “Triazol halkası içeren bazı schiff bazlarının antioksidan özellikleri”, *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, 556 (2004).
- [26] Yüksek, H., Kucuk, M., Alkan, M., Bahçeci, S., Kolaylı, S., Ocak, Z., Ocak, U., Sahinbas, E., Ocak, M., “Synthesis and antioxidant activities of some new 4-(4-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives with their acidic properties”, *Asian J. Chem.*, 18 (1): 539-550 (2006).
- [27] Doğan, A., “Amino Asitlerin Mikroskopik Denge Sabitleri ile İlgili Çalışmalar” *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21: 121-130 (2001).
- [28] Dasgupta, P.K., Tanaka, H. and Jo, K.D., “Application of to Potentiometric Acid-Base Titration” *Analytica Chim. Acta*, 435: 289 (2001).

- [29] Hargis, L.G., "Analytical chemistry principles and techniques", *Prentice-Hall. Inch.*, New Jersey (1988).
- [30] Gündüz, T., "Kantitatif analiz ders kitabı", 5. Baskı, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Ankara (1996).
- [31] İkizler, A. A., Şentürk, H. B., İkizler, A., "pK<sub>a</sub> Values of some 1,2,4-triazole derivatives in non-aqueous media", *Doğa-Tr. J. Chemistry*, 15: 345-354 (1991).
- [32] İkizler, A. A., Erdoğan, Y., "Determination of pK<sub>a</sub> values of some benzylidenamino compounds in non-aqueous media", *Doğa-Tr. J. Chemistry*, 15: 337-344 (1991).
- [33] Bahceci, S., Yuksek, H., Ocak, Z., Azakli, I., Alkan M., Ozdemir, M., "Synthesis and potentiometric titrations of some new 4-(benzylideneamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives in non-aqueous media", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67 (8): 1215-1222 (2002).
- [34] Yuksek, H., Ocak, Z., Ozdemir, M., Ocak, M., Bekar, M., Aksoy, M., "A study on novel 4-heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones", *Indian J. Heterocycl. Chem.*, 13 (1): 49-52 (2003).
- [35] Yuksek, H., Bahceci, S., Ocak, Z., Ozdemir, M., Ocak, M., Ermis, B., Mutlu, T., "Synthesis and determination of acid dissociation constants of some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives", *Asian J. Chem.*, 17 (1): 195-201 (2005).
- [36] Yuksek, H., Bahceci, S., Ocak, Z., Alkan, M., Ermis, B., Mutlu, T., Ocak, M., Ozdemir, M., "Synthesis of some 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones", *Indian J. Heterocycl. Chem.*, 13 (4): 369-372 (2004).
- [37] Yuksek, H., Ucuncu, O., Alkan, M., Ocak, Z., Bahceci, S., Ozdemir, M., "Synthesis and non-aqueous medium titrations of some new 4-benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives", *Molecules*, 10 (8): 961-970 (2005).
- [38] Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Alkan, M., "3-Alkil(aril)-4-aroilamino-4,4-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin N-açıl türevlerinin sentezi", *XVII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı*, 603 (2003).
- [39] Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., "Bazı 3-alkil(aril)-4-aroilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'ların sentezi ve yapılarının aydınlatılması", *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı*, 898 (2004).
- [40] Alkan, M., Yüksek, H., Bahçeci, Ş., "Bazı 3-alkil(aril)-4-sinnamoilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'ların sentezi", *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı*, 1052 (2004).
- [41] Yüksek, H., Kolomuç, A., Bahçeci, Ş., "Bazı 3-alkil(aril)-4-(p-nitrobenzoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezi", *XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı*, 765 (2002).

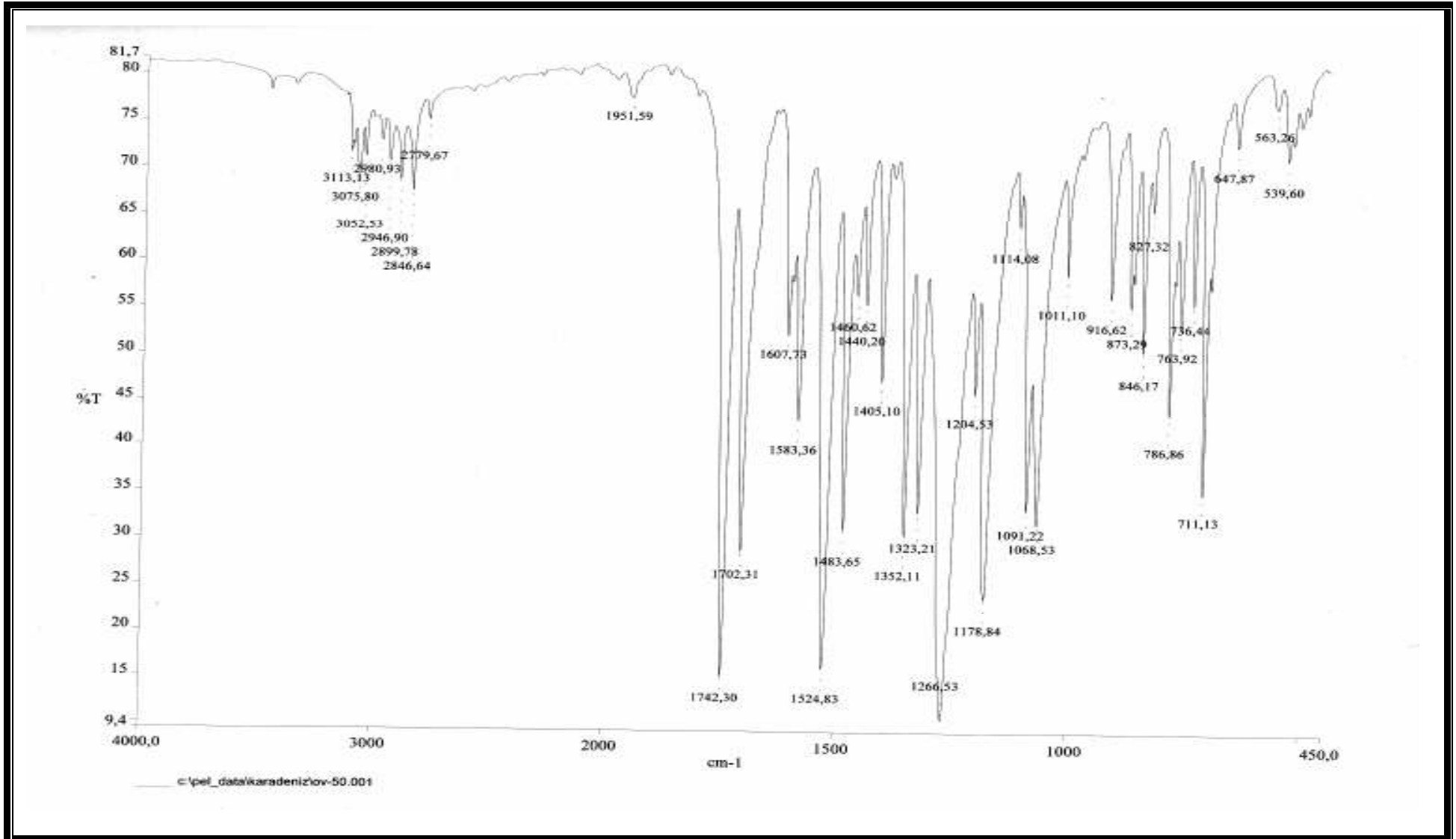
- [42] Yüksek, H., Ocak, Z., Aksu, H., Akyıldırım, O., Bahçeci Ş., “Bazı 4-aroilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin susuz ortam çözücülerindeki asitlik kuvvetleri”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı*, 848 (2005).
- [43] Aksu, H., “Bazı 3-substitue-4-(p-nitrobenzoilamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin asitlik kuvvetlerinin tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars (2005).
- [44] Yuksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Bahceci, S., Ocak, M., Ozdemir, M., “Synthesis and acidic properties of some new potential biologically active 4-acylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives” *Indian J. Chem.*, 43 (7): 1527-1531 (2004).
- [45] Yüksek, H., Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., “Synthesis and determination of pKa values of some new 3,4-disubstituted-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives in non-aqueous solvents”, *Molecules*, 9: 232-240 (2004).
- [46] Frish, M.J. ve diğerleri, Gaussian 98 Rev. A, 11, *Gaussian*, Pittsburgh, PA (2001).
- [47] Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P., “Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical Schiff calculation”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 512 (1990).
- [48] Yuksek, H., Gursoy, O., Cakmak, I., Alkan, M., “Synthesis and GIAO NMR calculation for some new 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts”, *Magn. Reson. Chem.*, 43 (7): 585-587 (2005).
- [49] Yuksek, H., Gursoy, O., Cakmak, I., Baykara, H., Alkan, M., “Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 1-acetyl-4-(arylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts”, *Asian J. Spect.*, 11: 43-50 (2007).
- [50] Ince, S., Yuksek, H., Alkan, M., Cakmak, I., “B3LYP density functional calculations of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear shielding constants of some novel 4-(5-bromo-2-hydroxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *2nd International Aegean Physical Chemistry Days*, Balıkesir, 67 (2004).
- [51] Yuksek, H., Cakmak, I., Sadi, S., Alkan, M., Baykara, H., “Synthesis and GIAO NMR calculations for some novel 4-heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives: Comparison of theoretical and experimental  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts”, *Int. J. Mol. Sci.*, 6 (6-8): 219-229 (2005).
- [52] Yuksek, H., Alkan, M., Bahceci, S., Cakmak, I., Ocak, Z., Baykara, H., Aktaş, O., Ağyel, E., “Synthesis, determination of pKa values and GIAO NMR calculations of some new 3-alkyl-4-(p-methoxybenzoilamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *J. Mol. Struc.*, 873: 142-148 (2008).

- [53] Yüksek, H., Atalay, Y., Ocak, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Yıldırım, N., “DFT ve HF yöntemi kullanarak bazı 4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on türevlerinin molekül titreşim frekanslarının hesaplanması,” *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars, 950 (2004).
- [54] Yüksek, H., Atalay, Y., Bahçeci, Ş., “DFT ve HF yöntemi kullanarak bazı 3-substitue-4-(3,4-dihidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin titreşim frekanslarının hesaplanması”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, 929 (2005).
- [55] Atalay, Y., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., “3-Metil(benzil)-4-(4-hidroksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin molekül titreşim frekanslarının DFT ve HF yöntemi ile hesaplanması”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, 730 (2005).
- [56] Gökçe, G., Durmuş, Z., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Kılıç, E., “Electrochemical Behaviour of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives *3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC)*, Constanta, Romania, 127-128 (2005).
- [57] Gökçe, G., Yüksek, H., İnce, S. Demirel, A., Kılıç, E., “Bazı 4-(2-hidroksi-5-bromobenzilidenamino)-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, İzmir, 140 (2005).
- [58] Yüksek, H., Gökçe, G., Zeybek, B., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., “Electrochemical behaviour of some 3,4-disubstitue-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones”, *3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC)*, Constanta, Romania, 121-122 (2005).
- [59] Gökçe, G., Yüksek, H., Demirel, A., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., “Electrochemical behaviour of some 4-(4-methoxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives”, *3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC)*, Constanta, Romania, 129-130 (2005).
- [60] Akyıldırım, O., “3-Alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve susuz ortam titrasyonları”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars (2005).
- [61] Kemer, G., “Bazı yeni 1,2,4-triazol türevlerinin sentezi, antioksidan ve asitlik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars (2007).
- [62] Cüce, Y., “Bazı yeni 4-(4-etoksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması, antioksidan ve bazı özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars (2007).

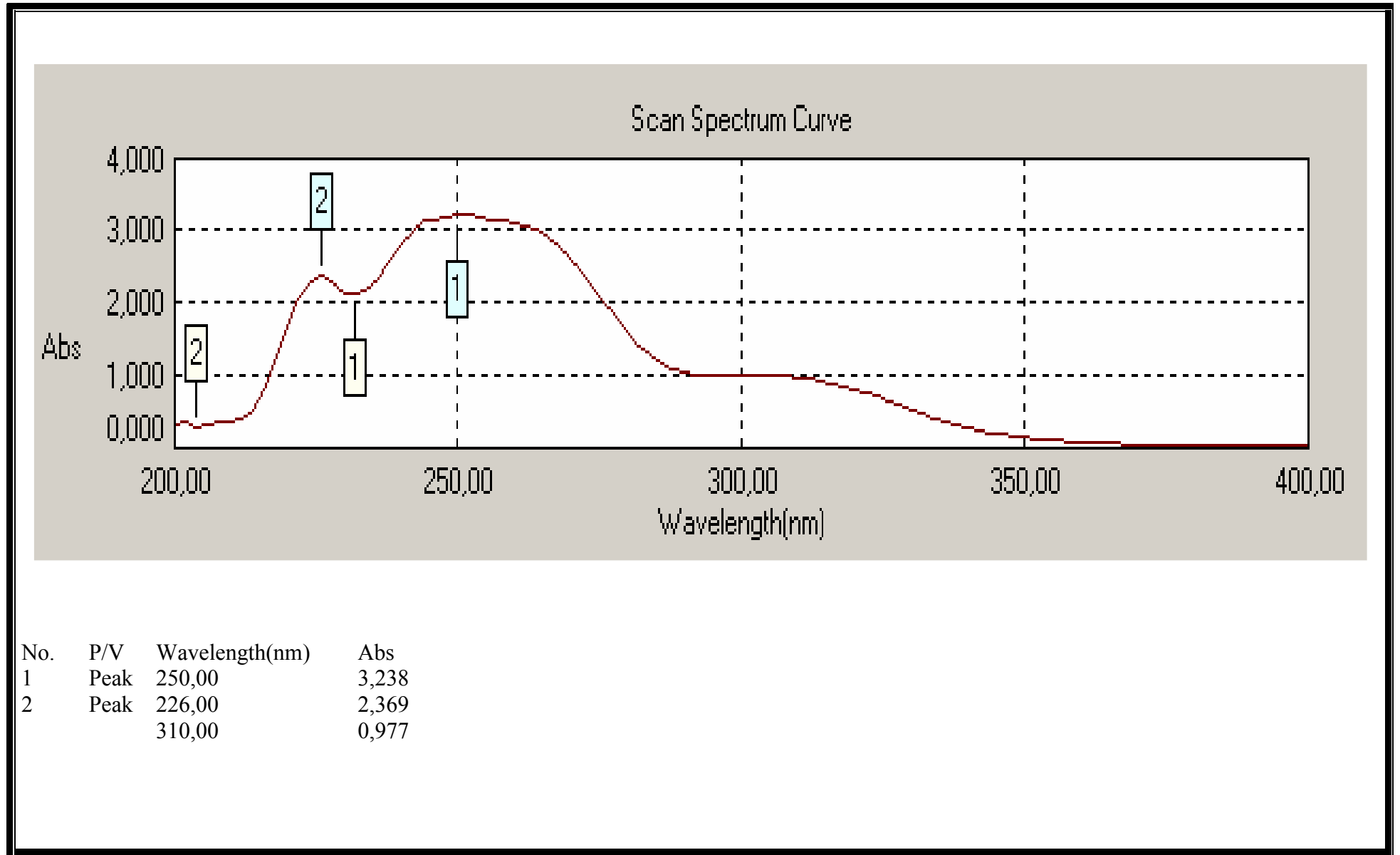
- [63] Gürsoy-Kol, Ö., “Bazı 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Türevlerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması, Antioksidan ve Asitlik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kars (2008).
- [64] Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1920, 4. Auflage, Van Julius Springer, Berlin, 2 182.
- [65] Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1920, 4. Auflage, Van Julius Springer, Berlin, 2 245.
- [66] Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1920, 4. Auflage, Van Julius Springer, Berlin, 2 240.
- [67] *3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC)*, Constanta, Romania, 121-122 (2005).
- [68] İkizler, A. A., “3-Substitue-4-amino- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on'ların ester karbetoksihidrazon'lardan elde edilmeleri ve reaksiyonlarının incelenmesi”, Doçentlik Tezi, *İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi*, İstanbul (1975).
- [69] Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., “Organic Chemistry”, Third Edition, *Brooks, Cole Publishing Company*, California (1986).
- [70] Ternary, A. L., “Contemporary Organic Chemistry”, Second Edition, *W. B. Saunders Company*, Philadelphia (1979).

## **6. EKLER**

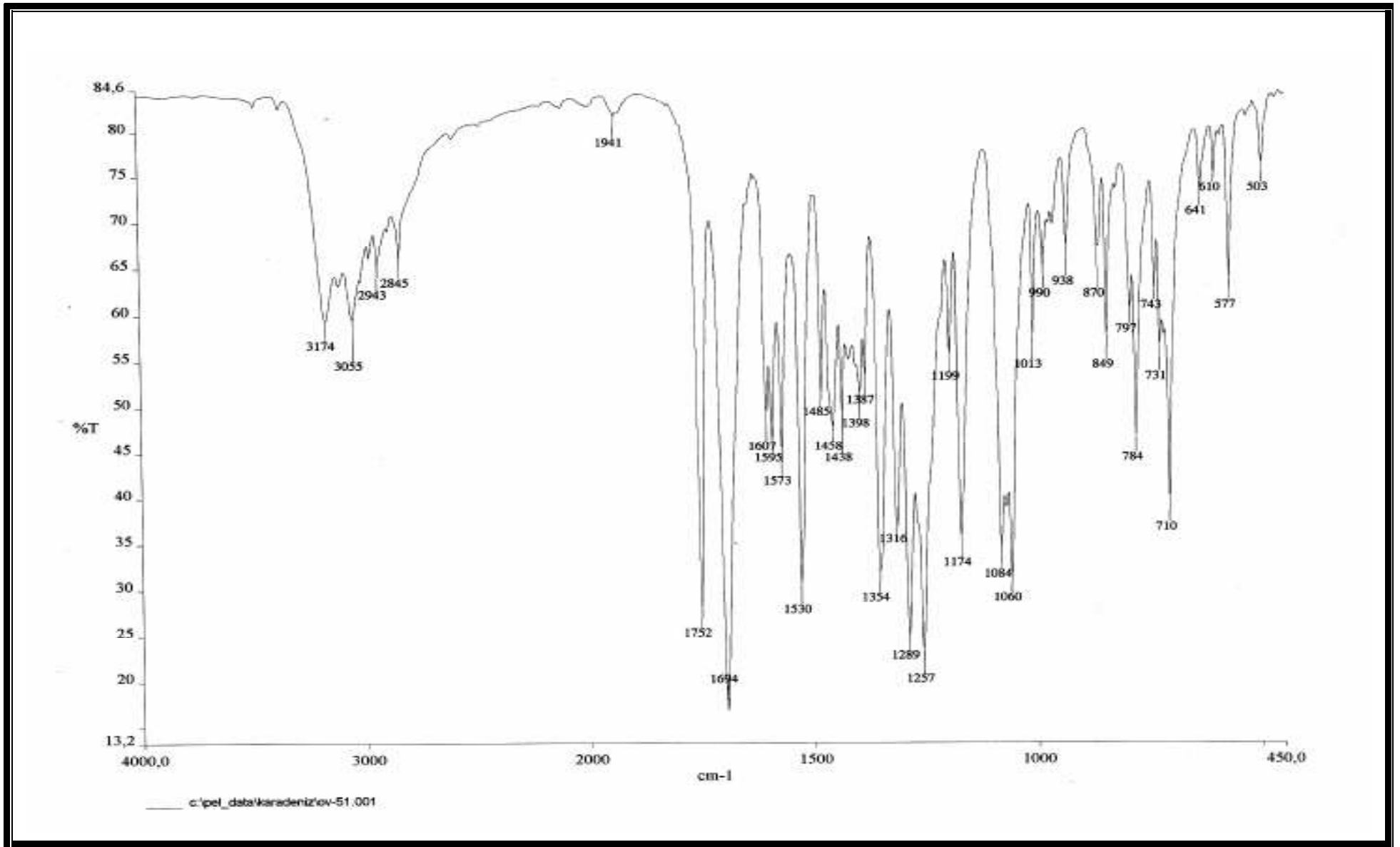




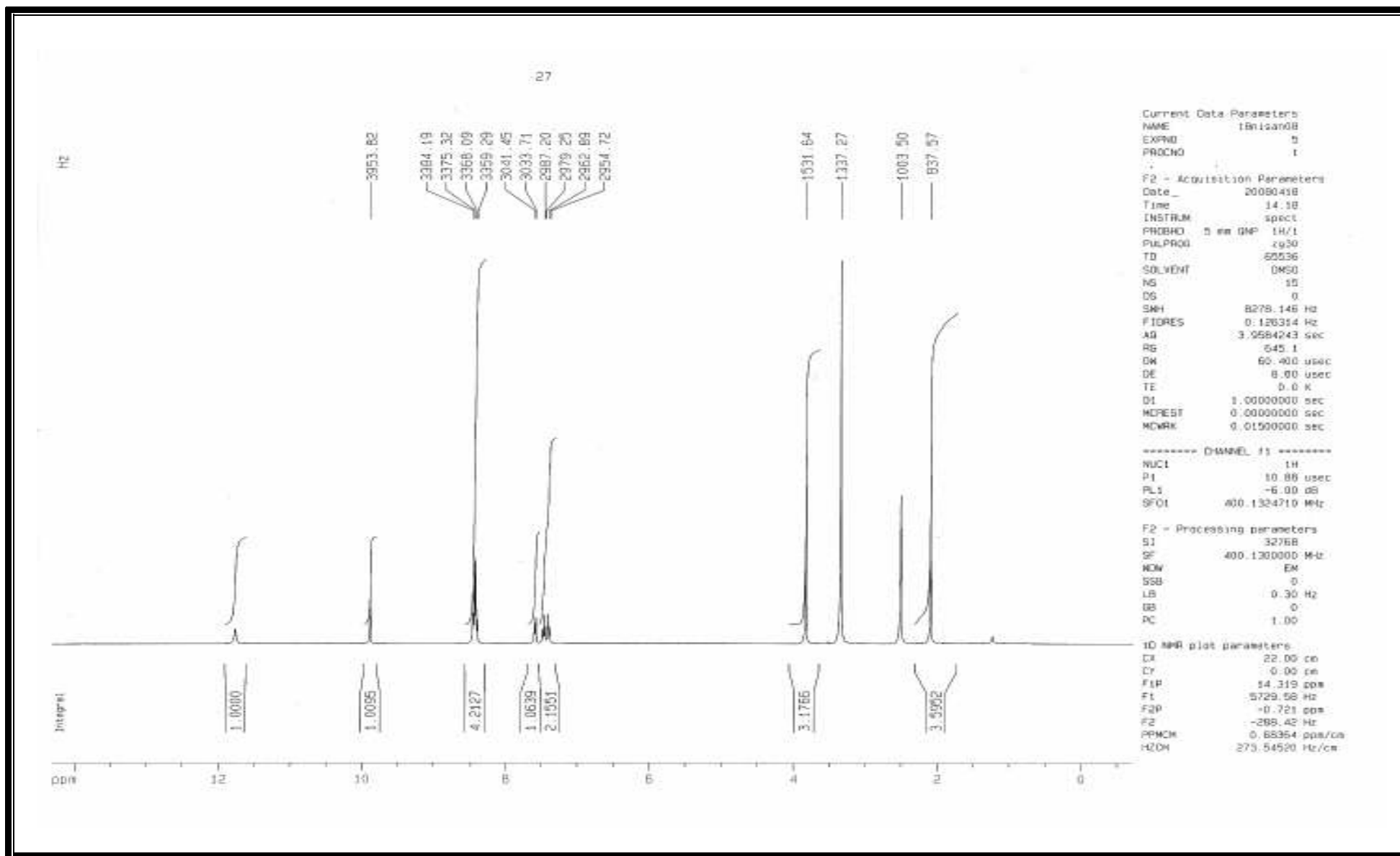
Ek Şekil 1. 48 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu



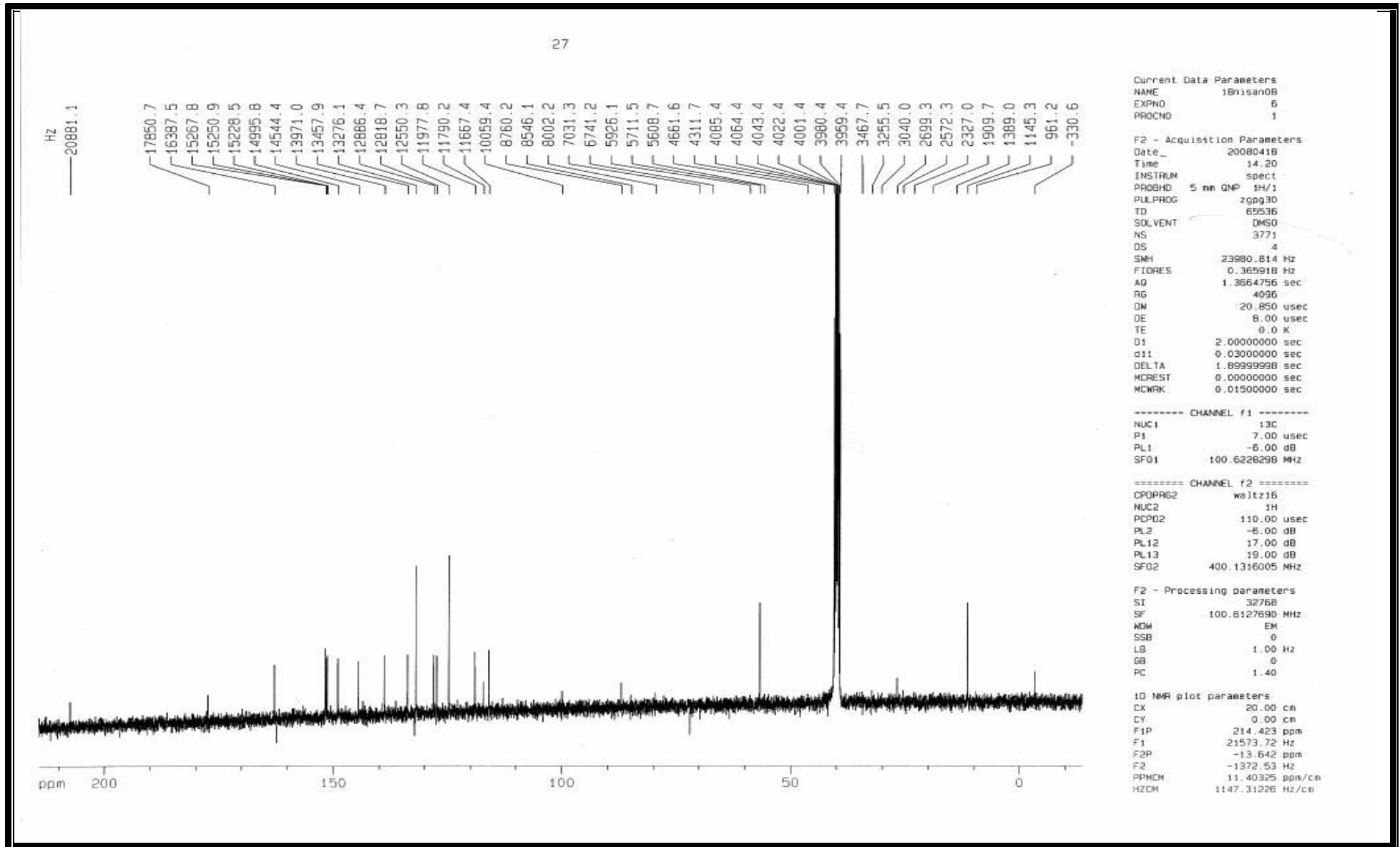
Ek Şekil 2. 48 Bileşiminin UV (Etanol % 95) Spektrumu



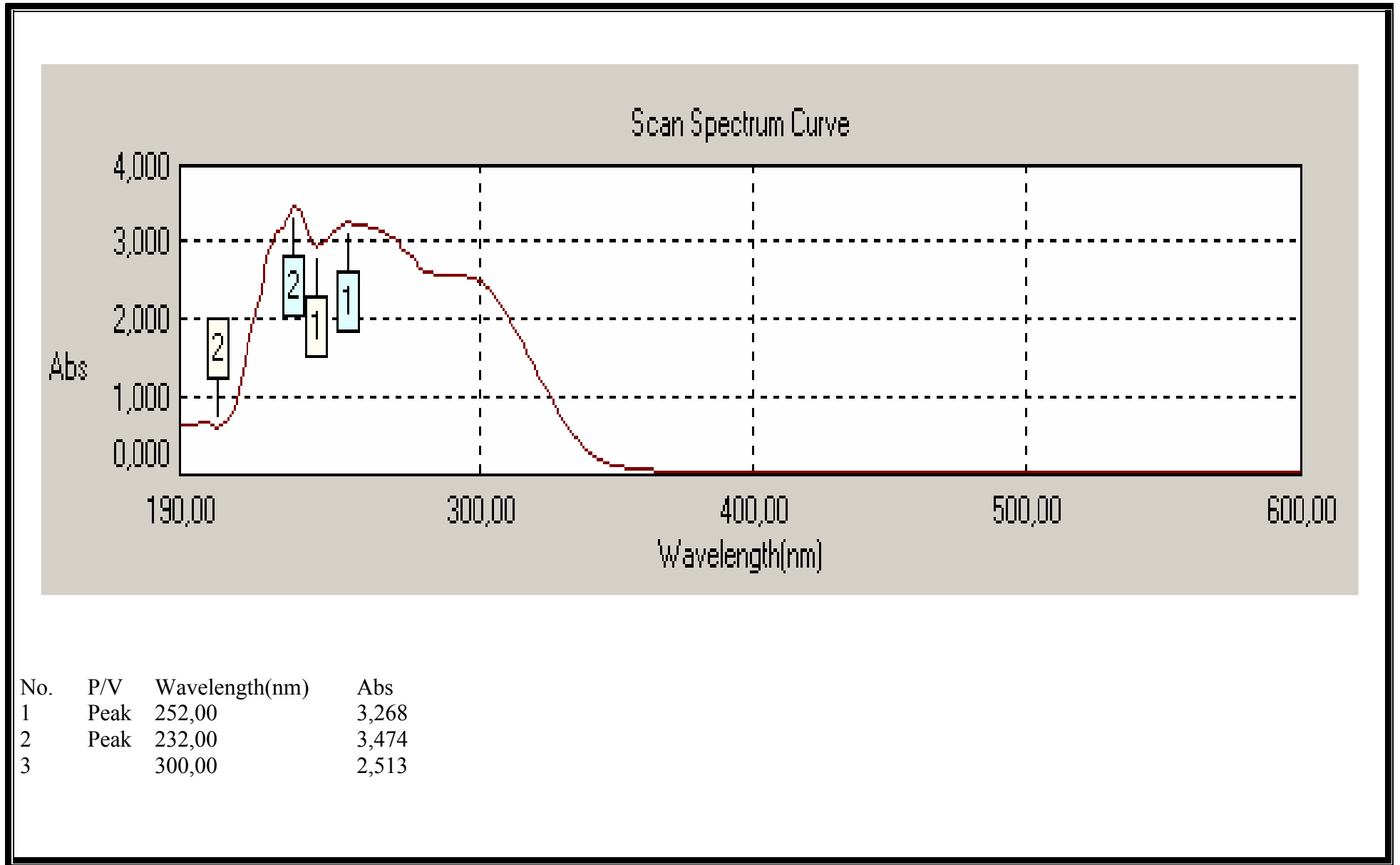
Ek Şekil 3. 50 Bileşinin IR (KBr) Spektrumu



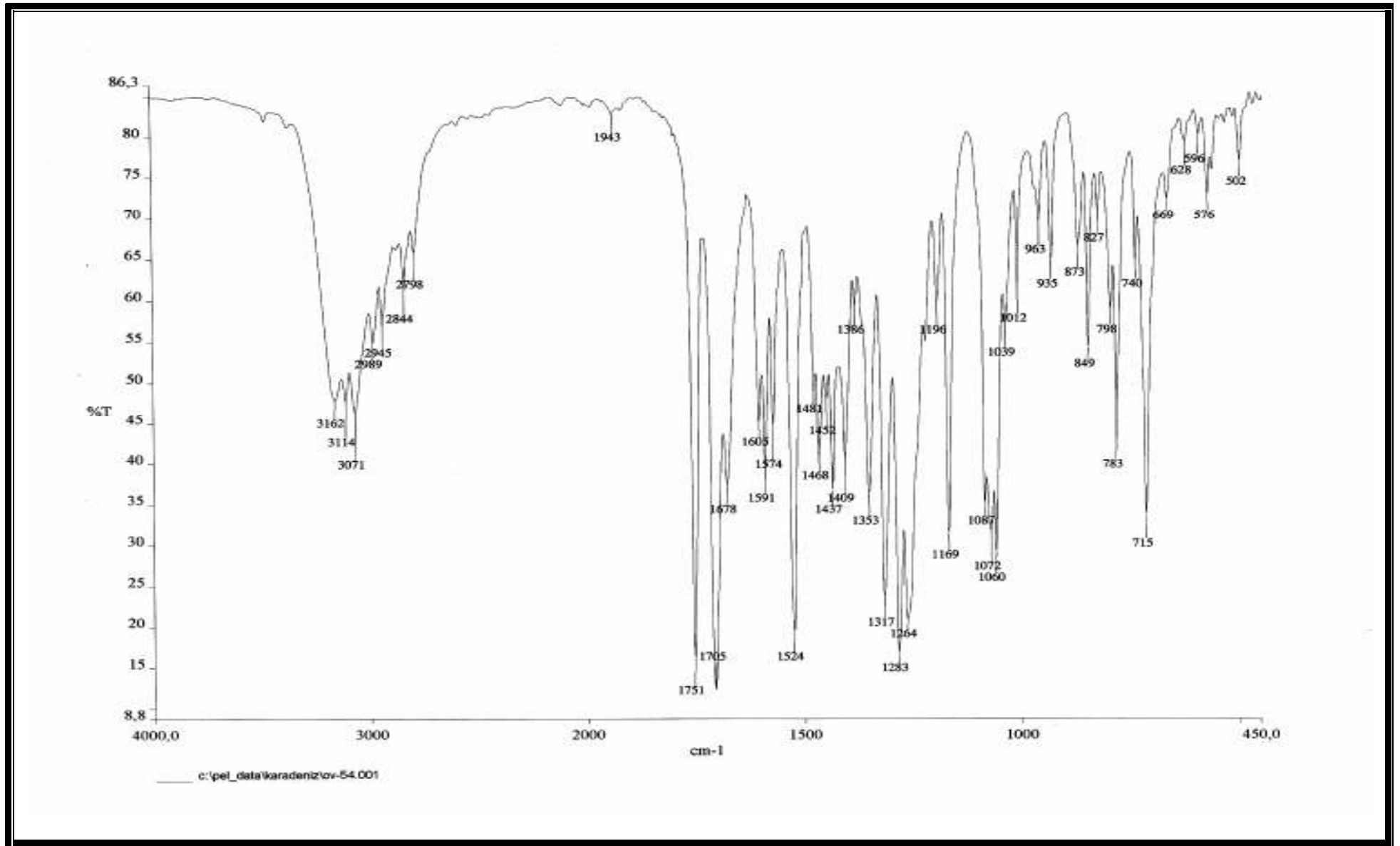
Ek Şekil 4. 50 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Spektrumu



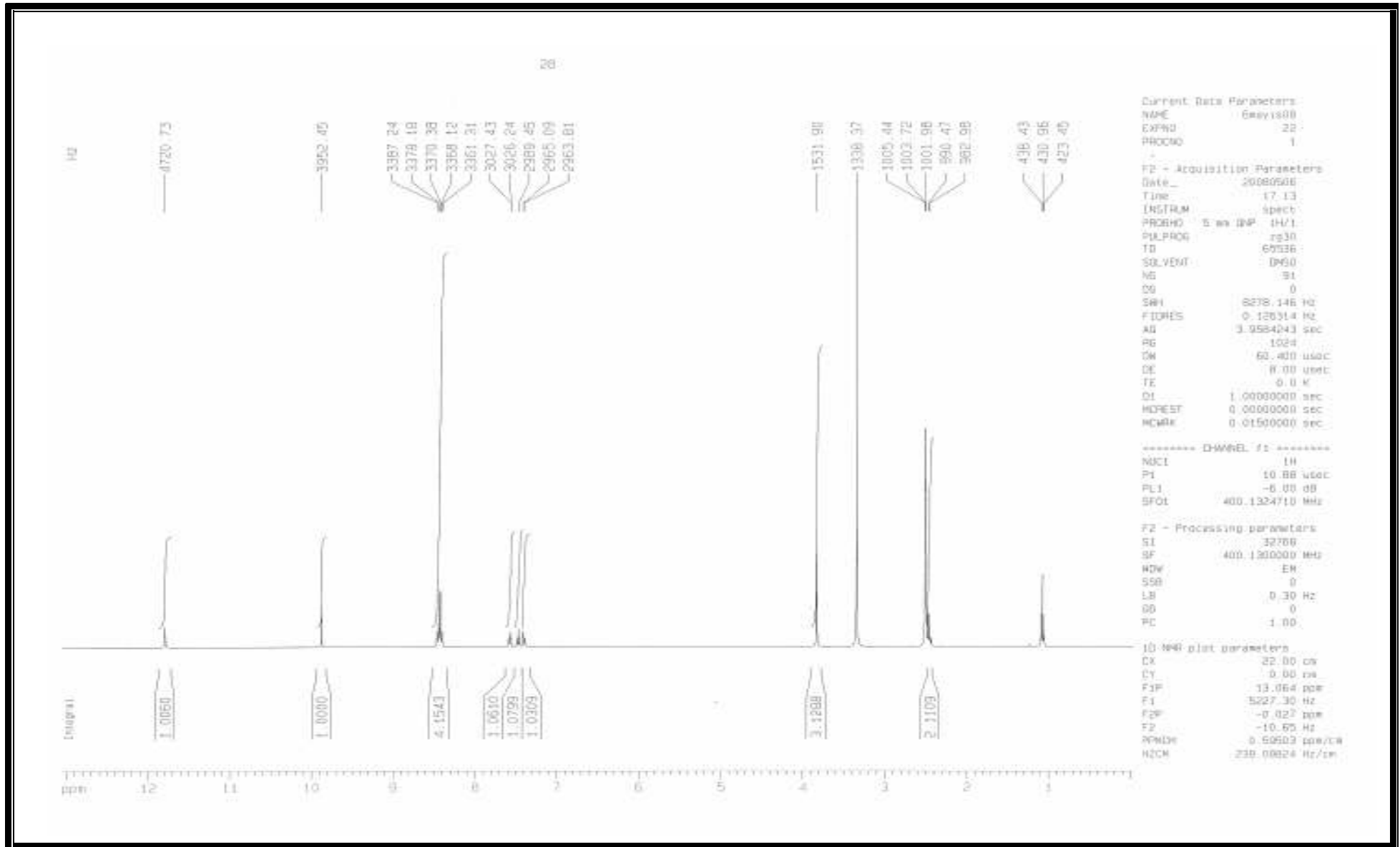
Ek Şekil 5. 50 Bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) Spektrumu



Ek Şekil 6. 50 Bileşiminin UV (Etanol % 95) Spektrumu

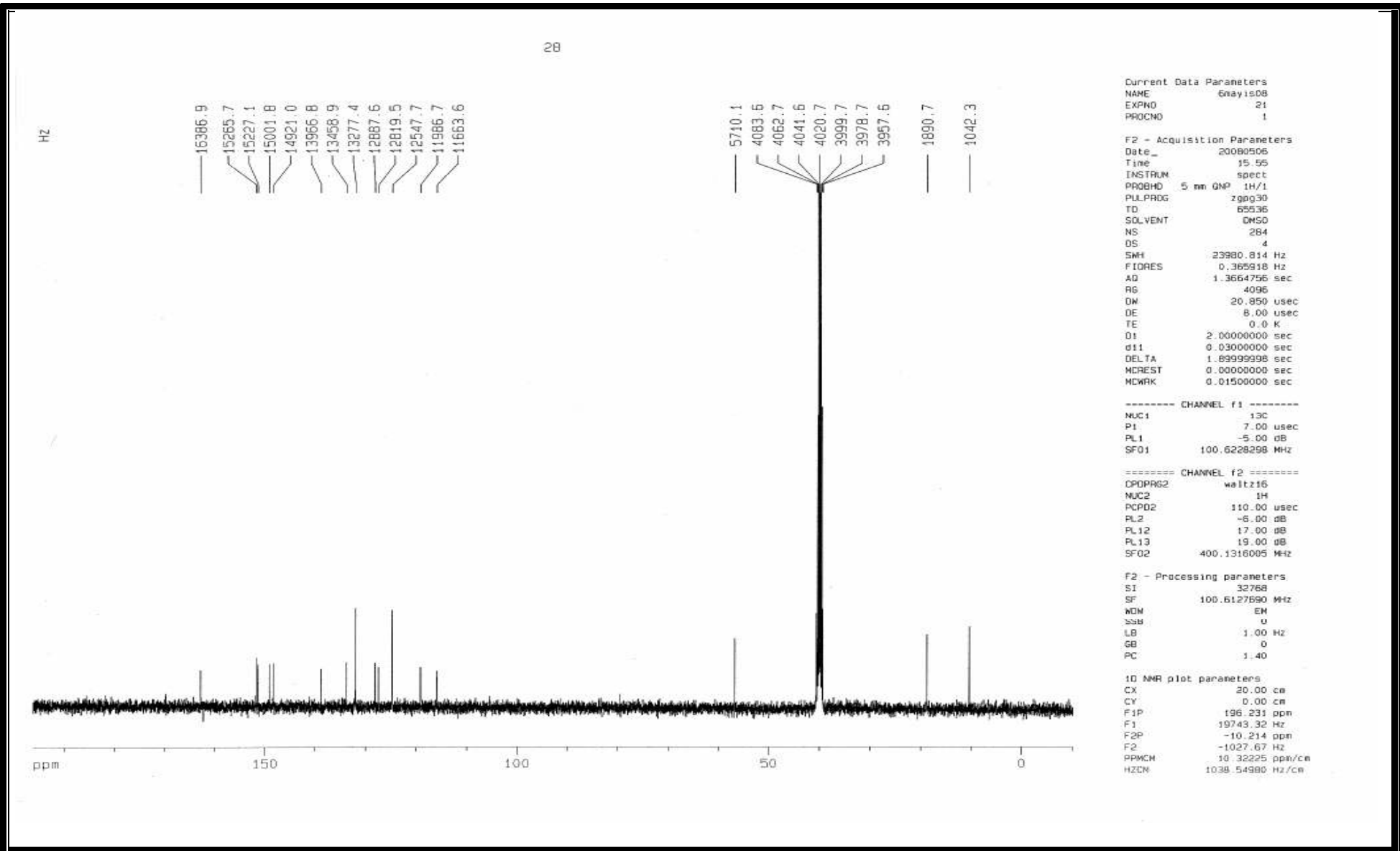


Ek Şekil 7. 51 Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

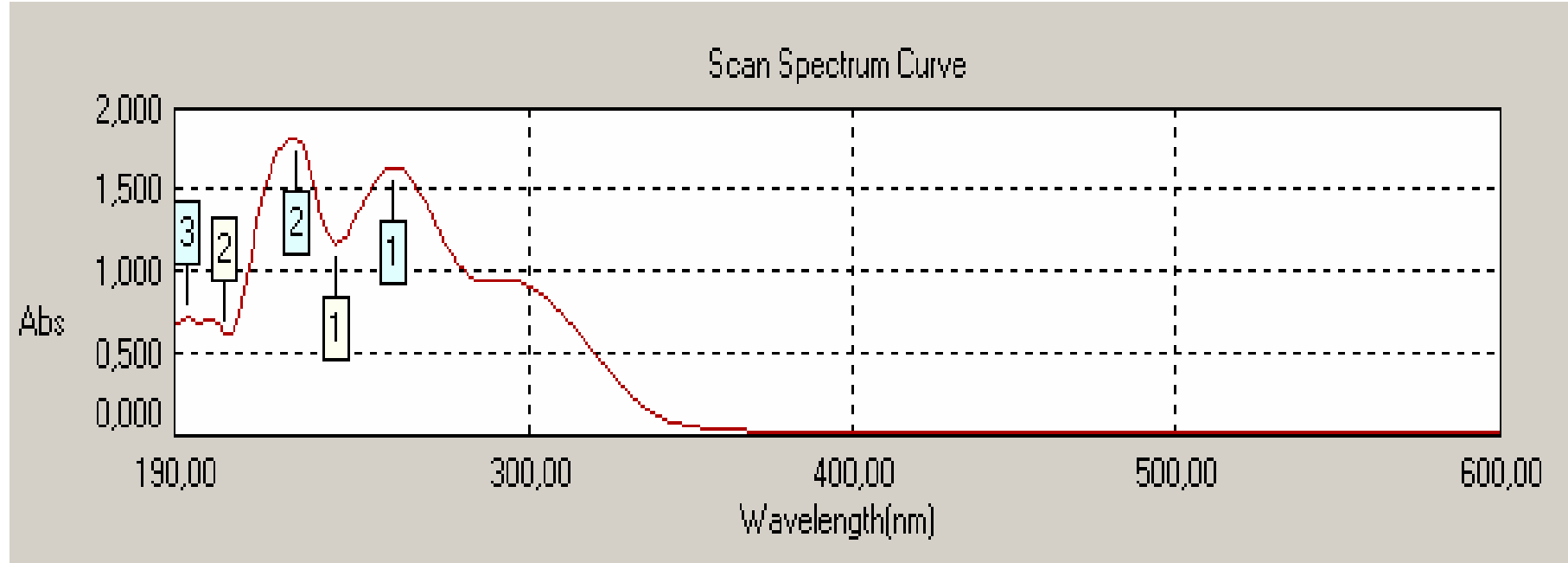


Ek Şekil 8. 51 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ) Spektrumu



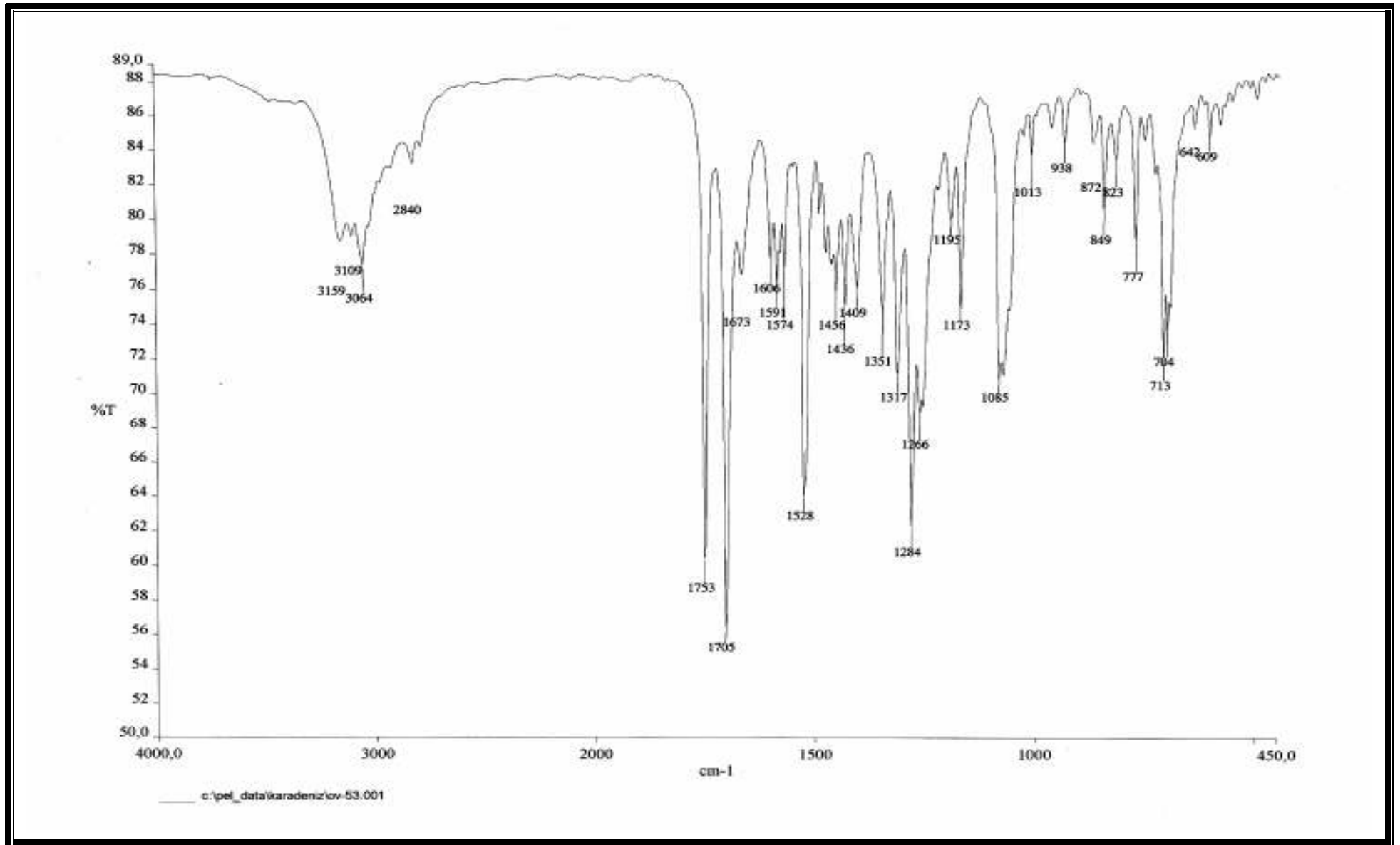


Ek Şekil 9. 51 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu

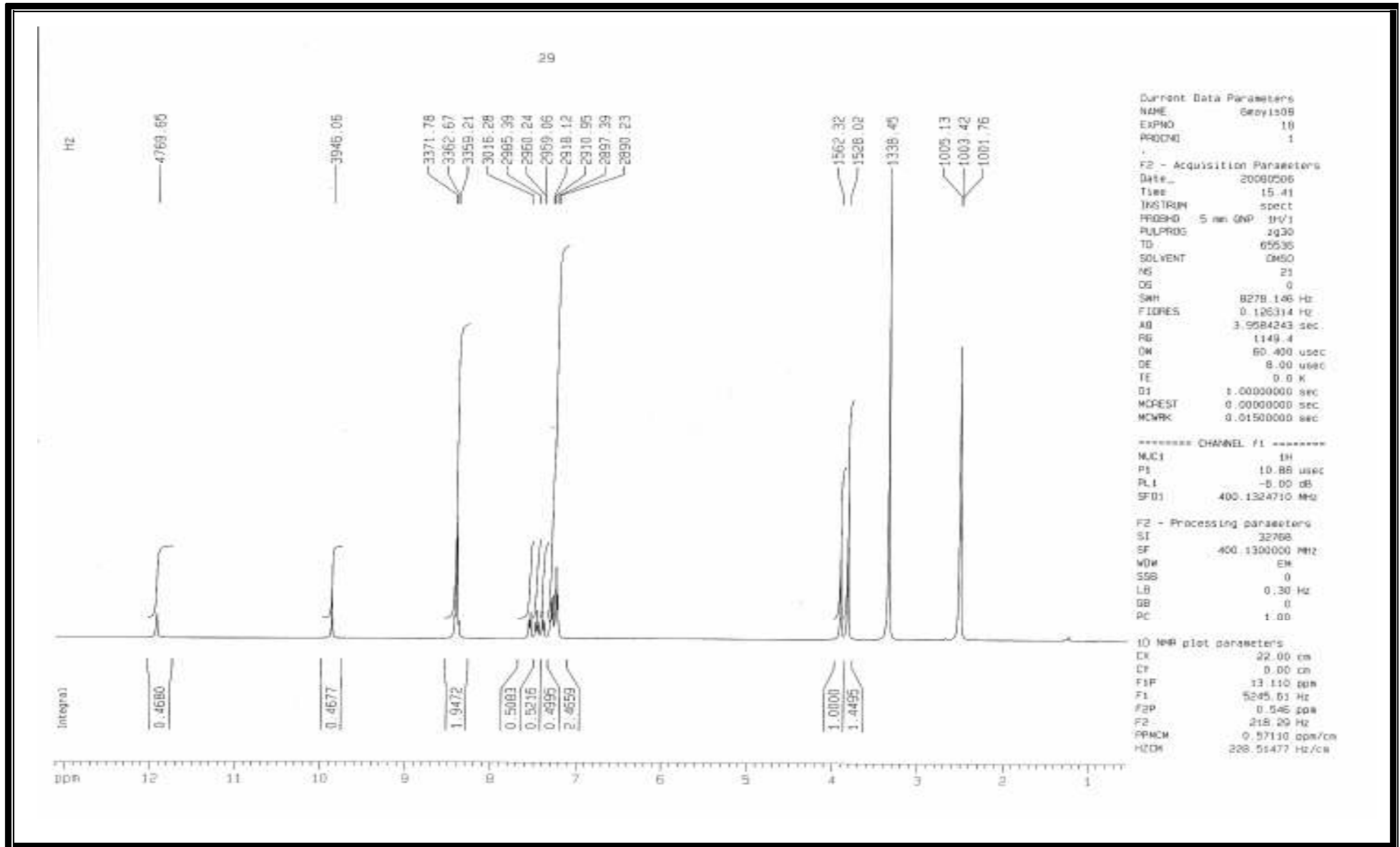


No.	P/V	Wavelength(nm)	Abs
1	Peak	258,00	1,652
2	Peak	228,00	1,826
3	Peak	194,00	0,728

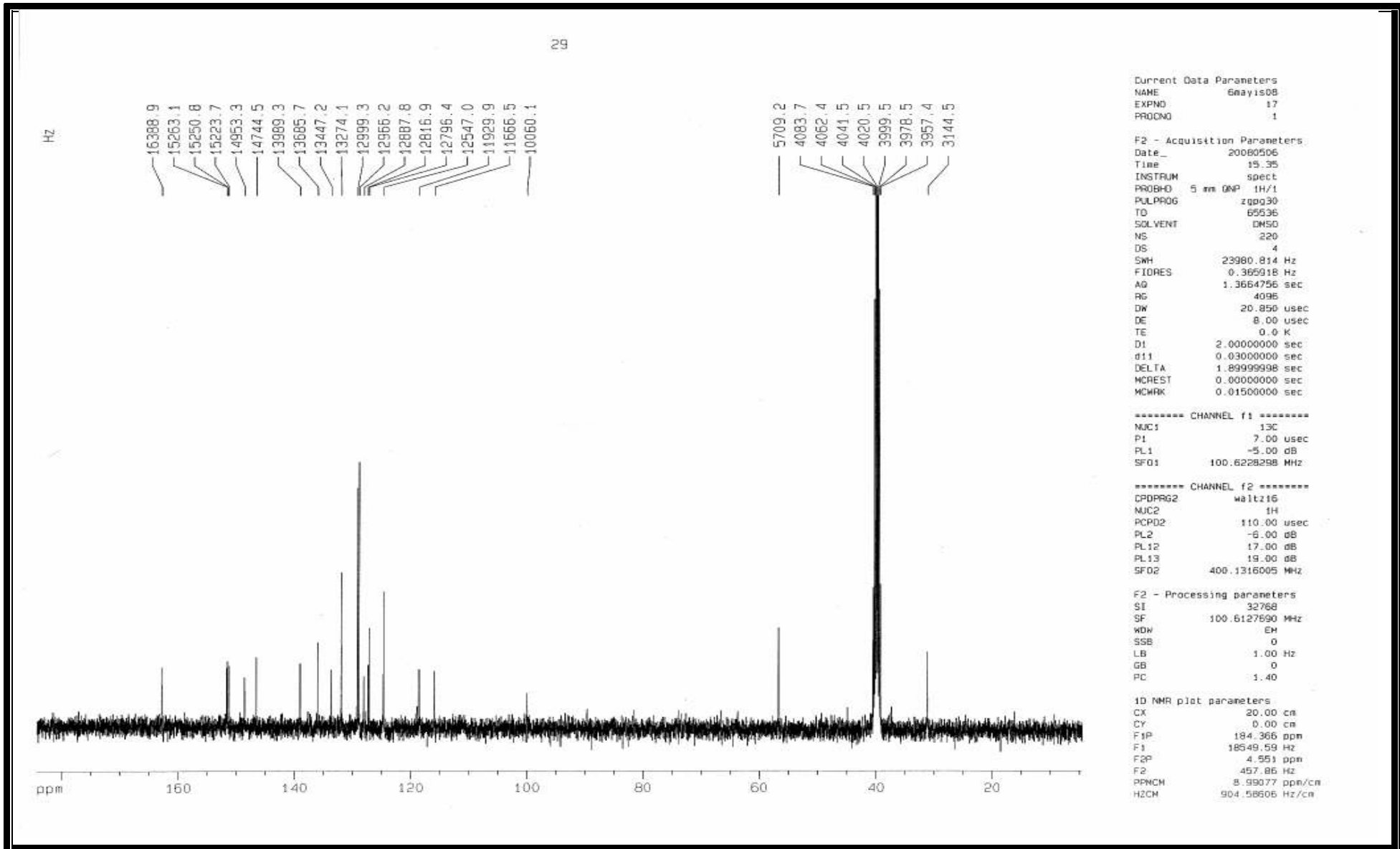
Ek Şekil 10. 51 Bileşğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu



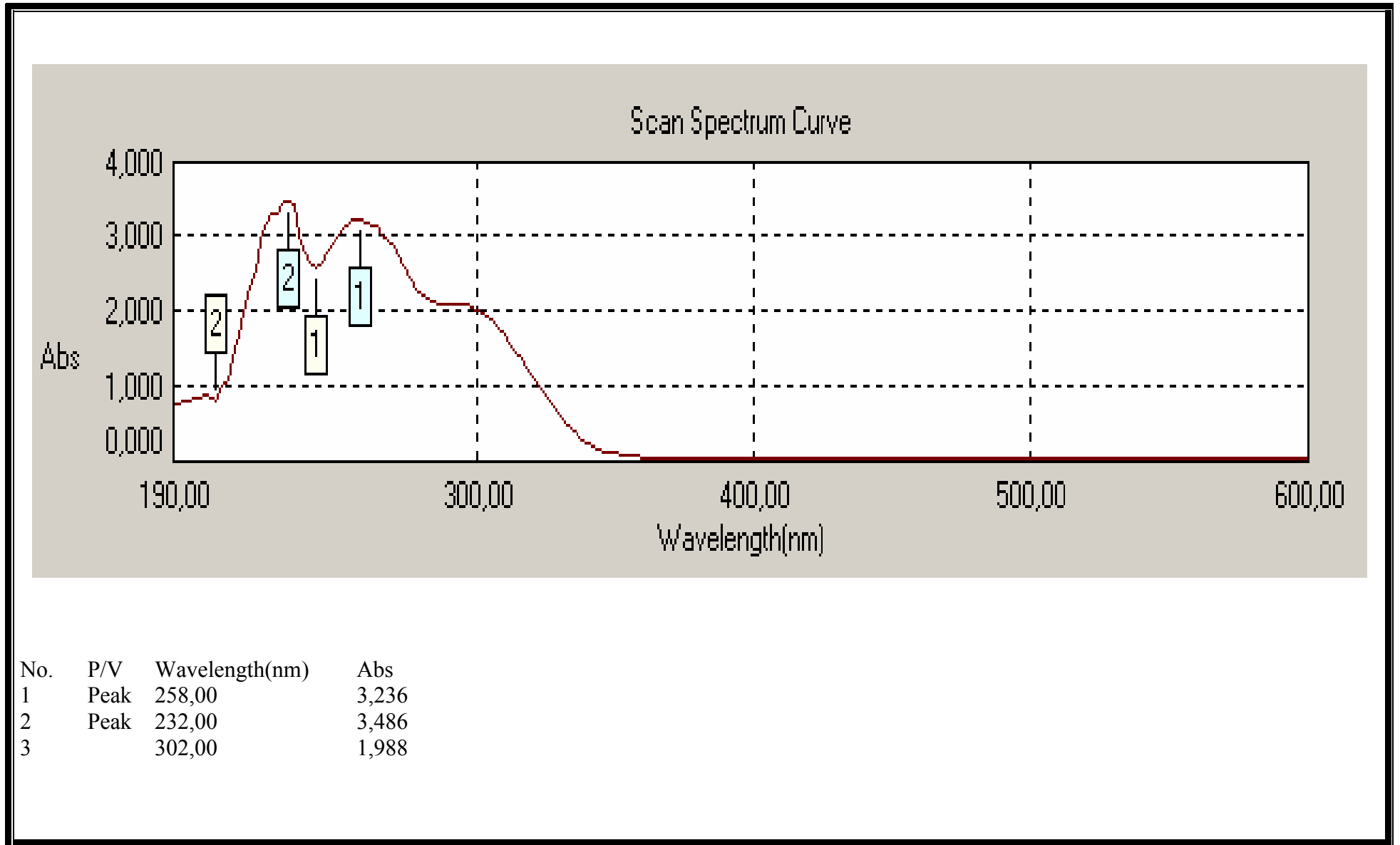
Ek Şekil 11. 52 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu



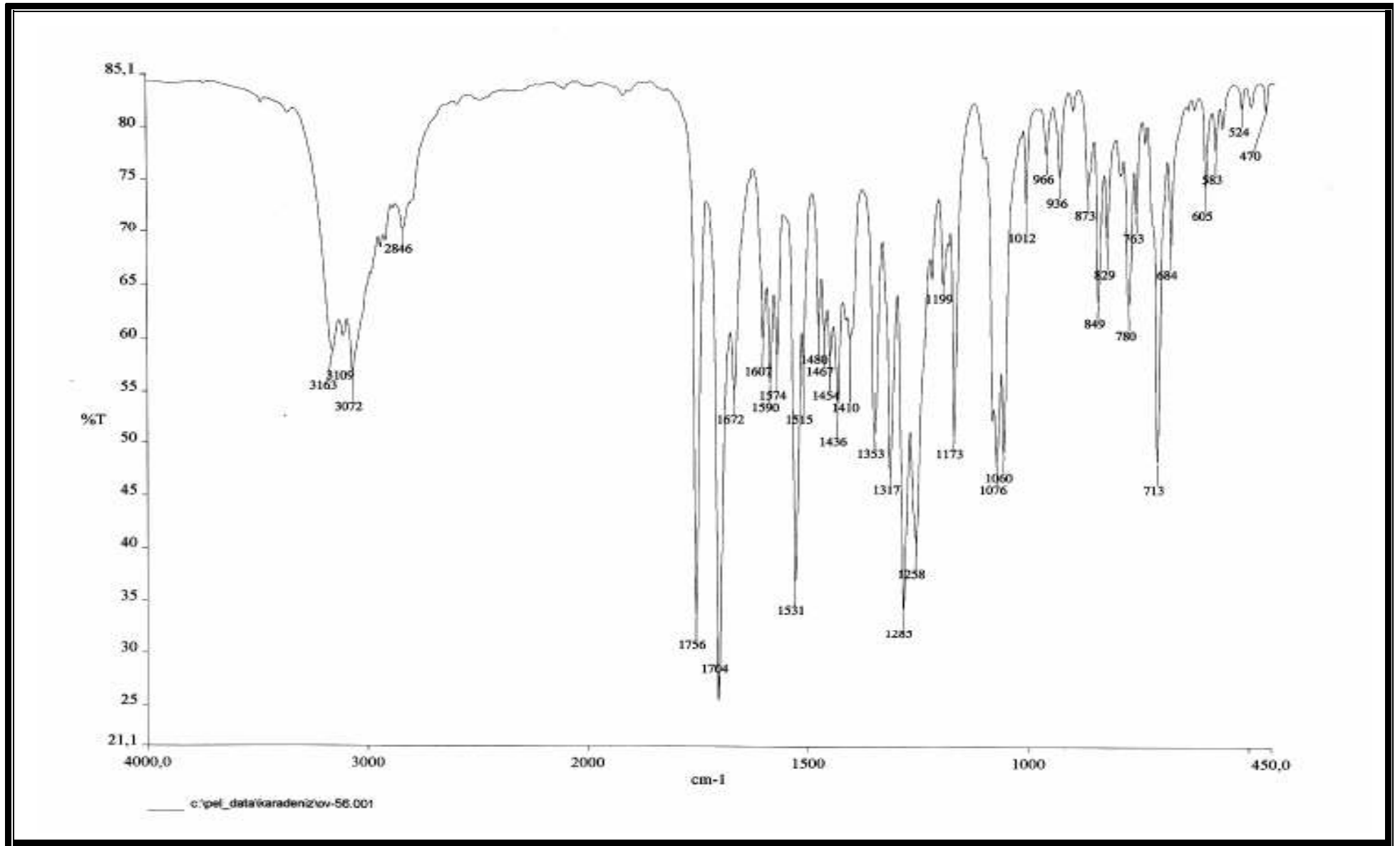
Ek Şekil 12. 52 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



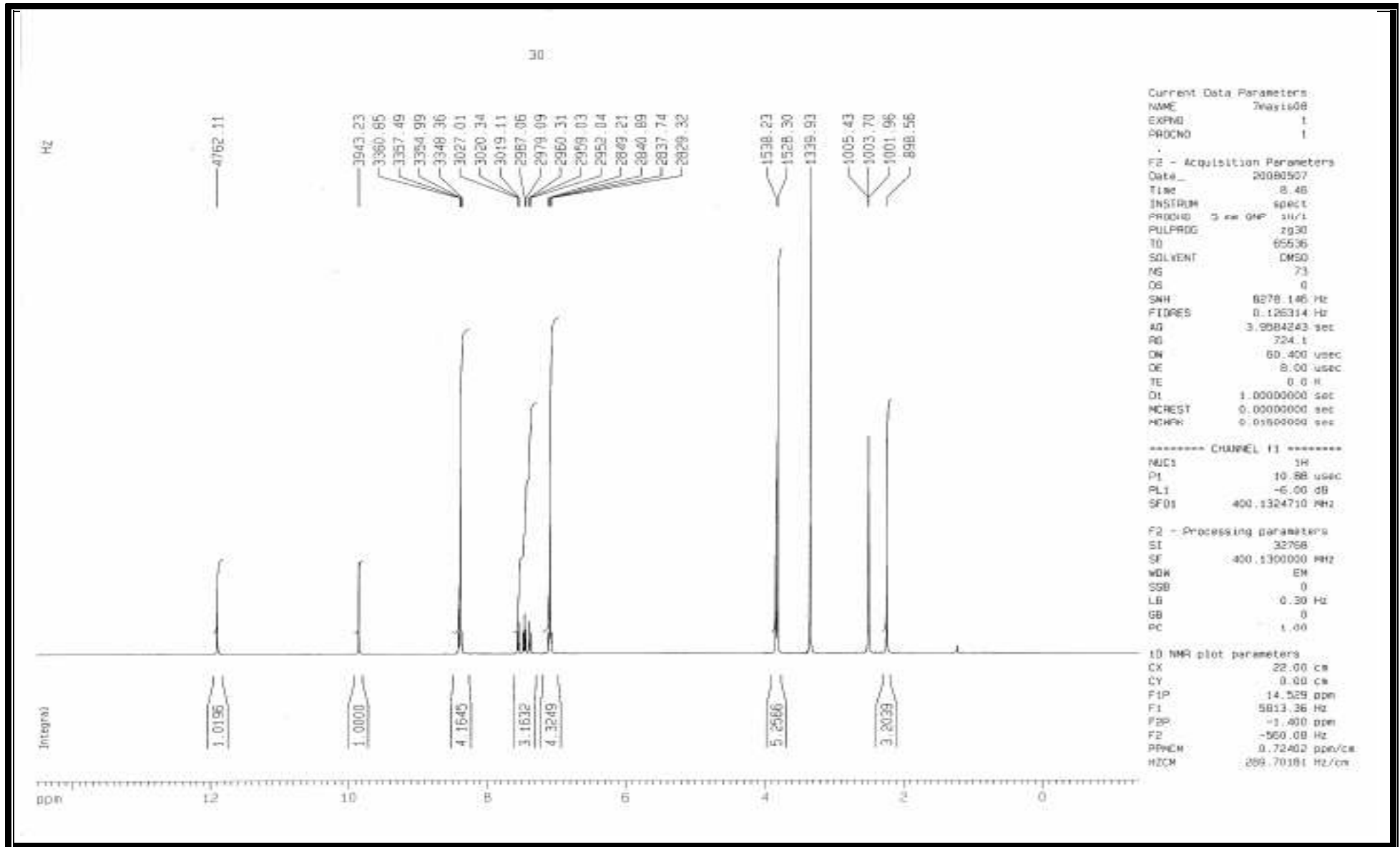
Ek Şekil 13. 52 Bileşinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



Ek Şekil 14. 52 Bileşğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu

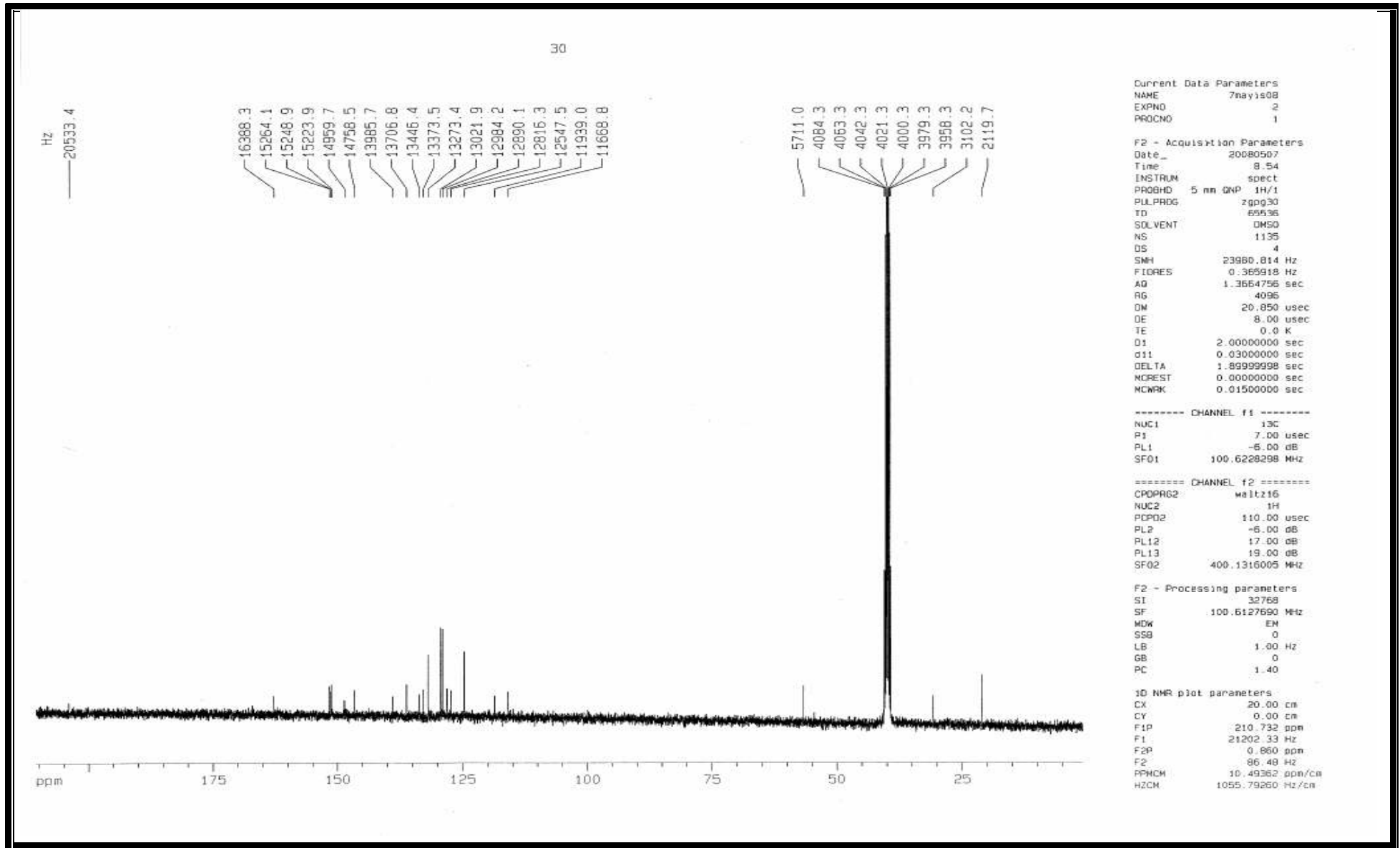


Ek Şekil 15. 53 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

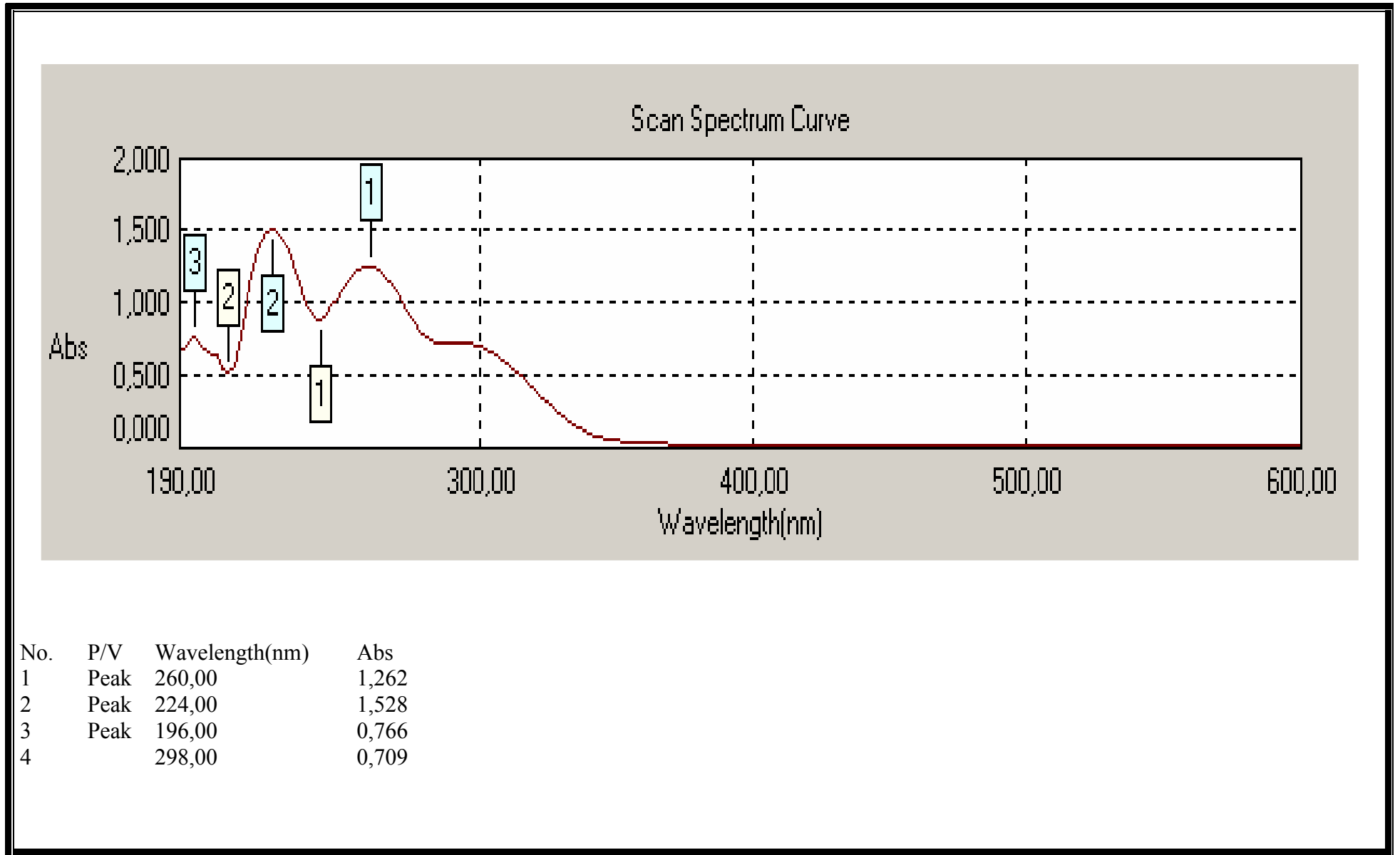


Ek Şekil 16. 53 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu

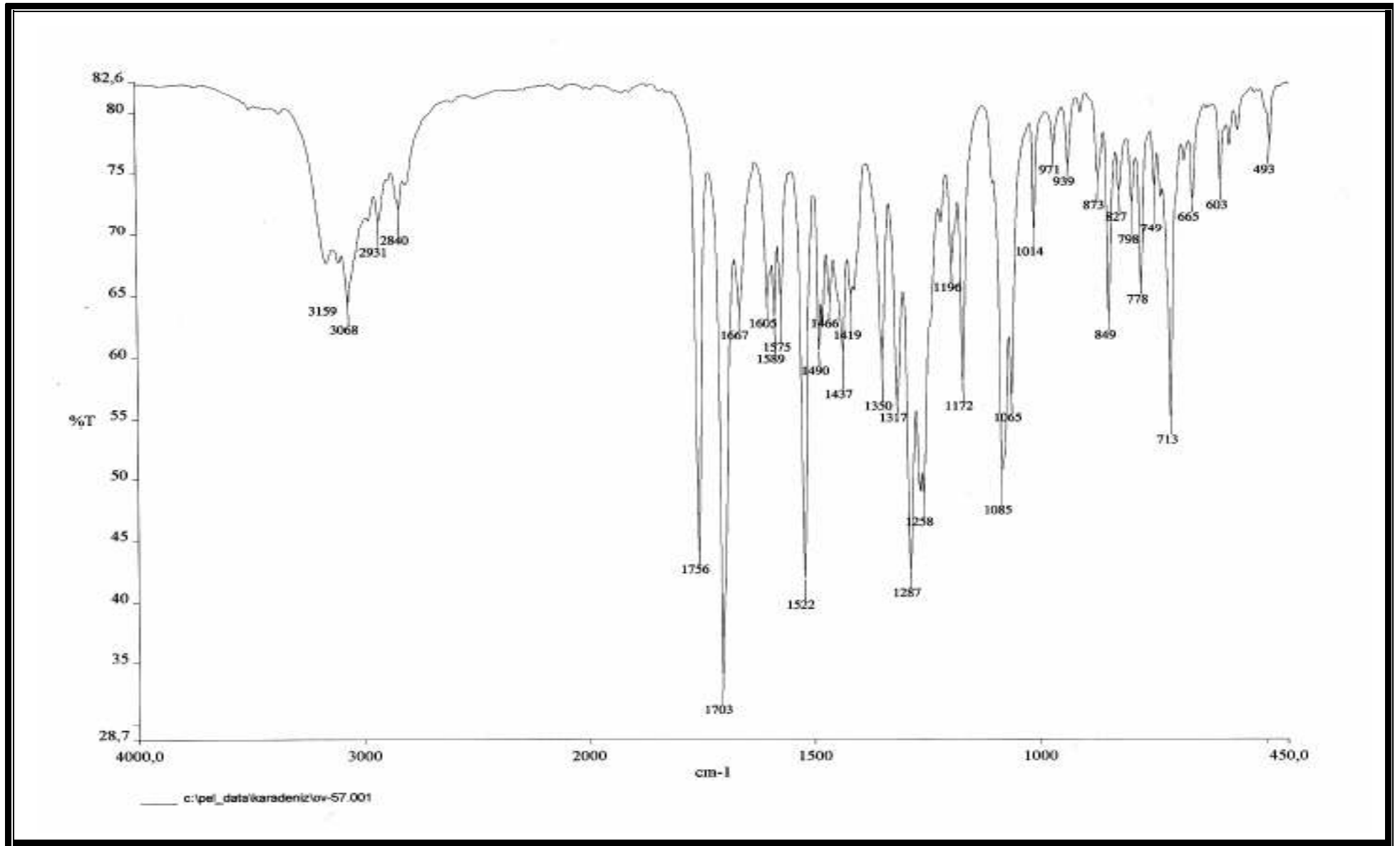




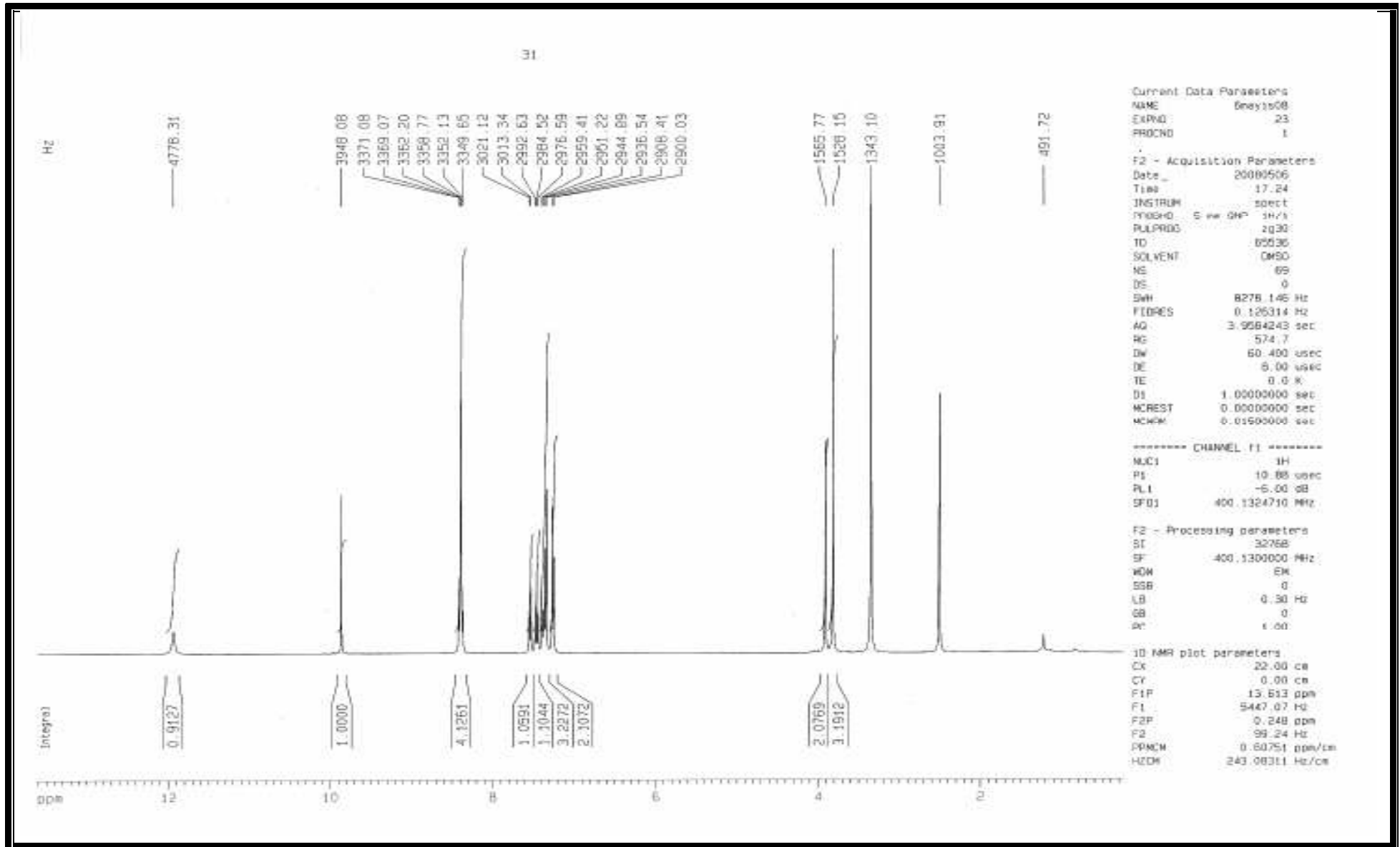
Ek Şekil 17. 53 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



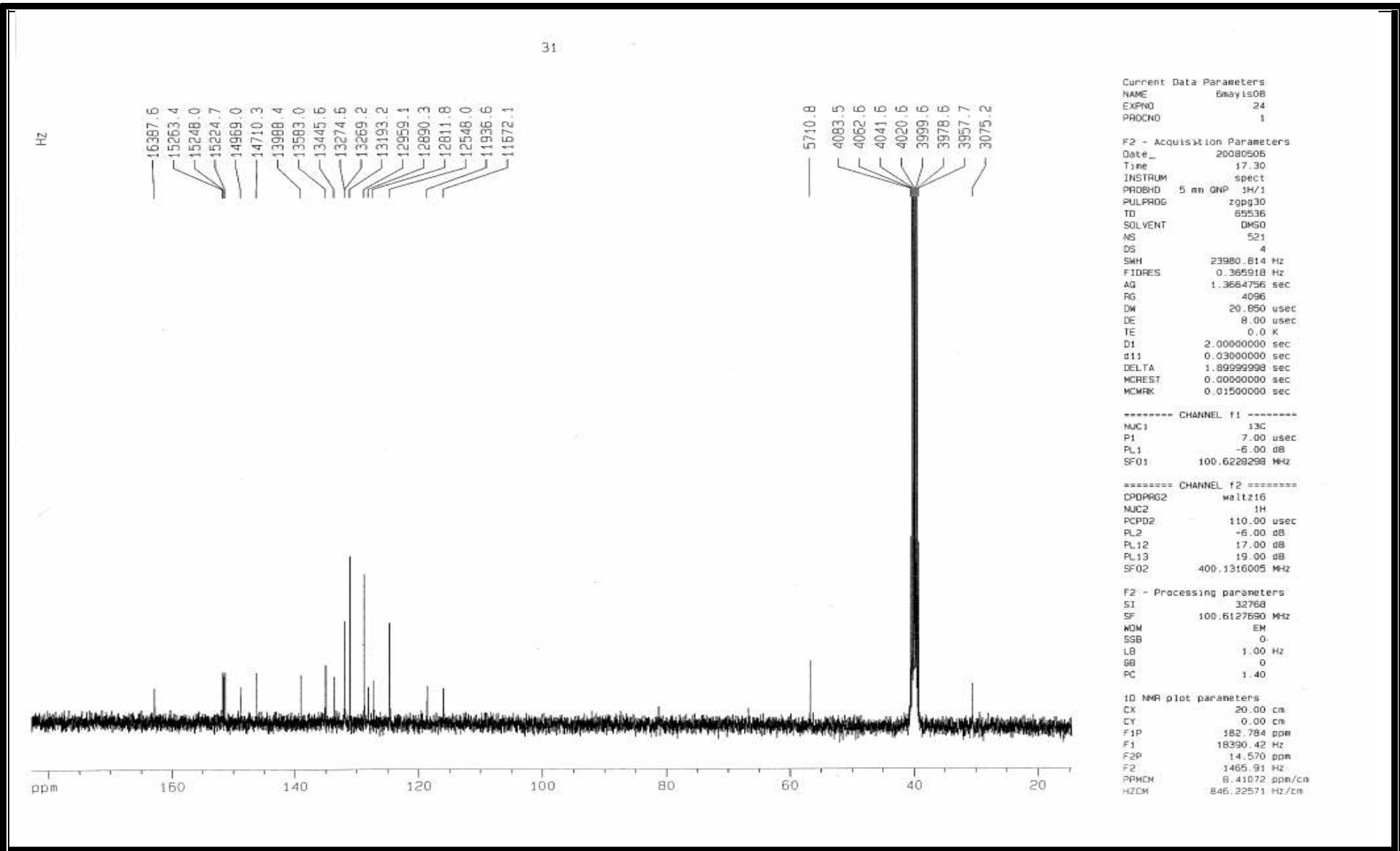
Ek Şekil 18. 53 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu



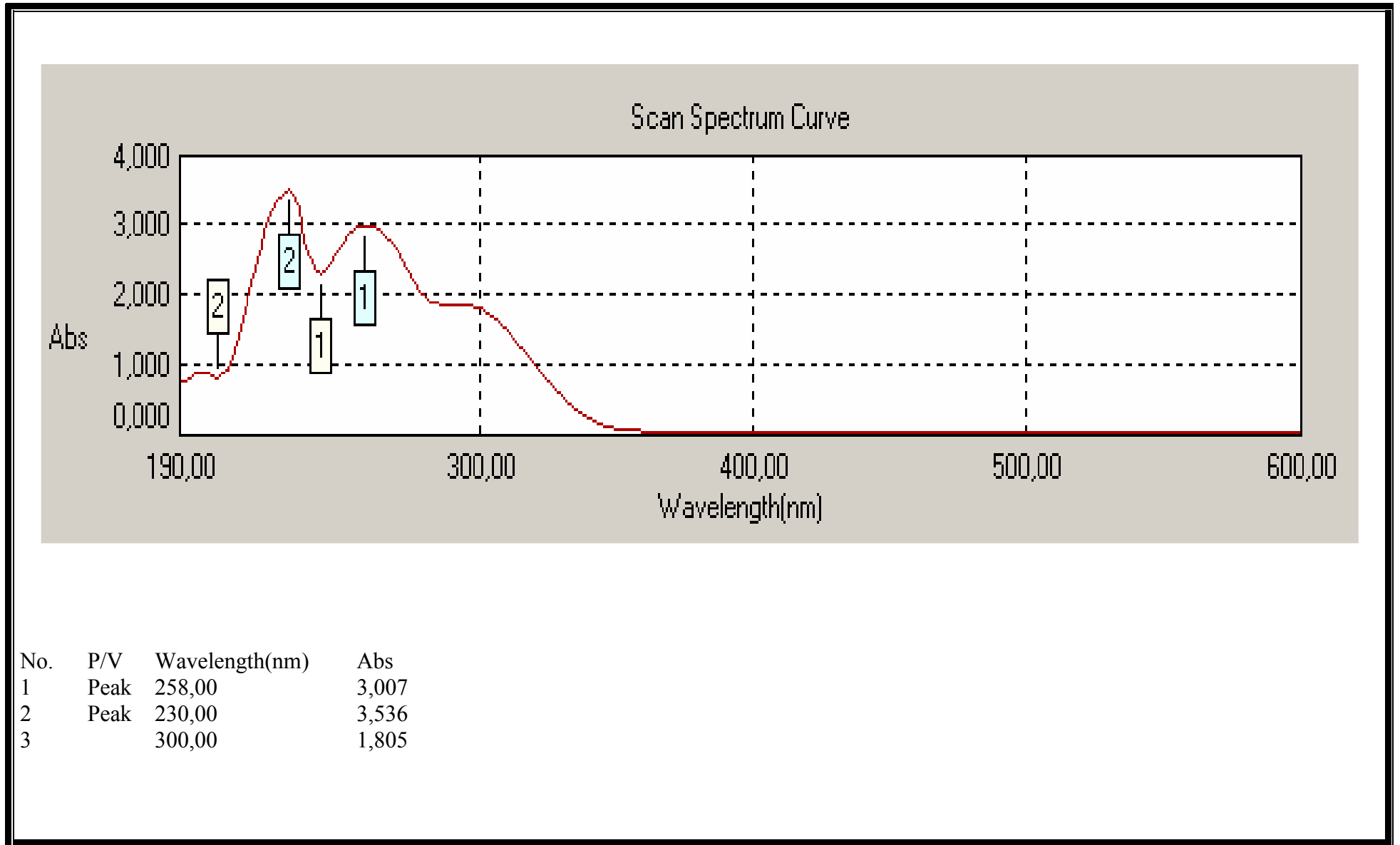
Ek Şekil 19. 54 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu



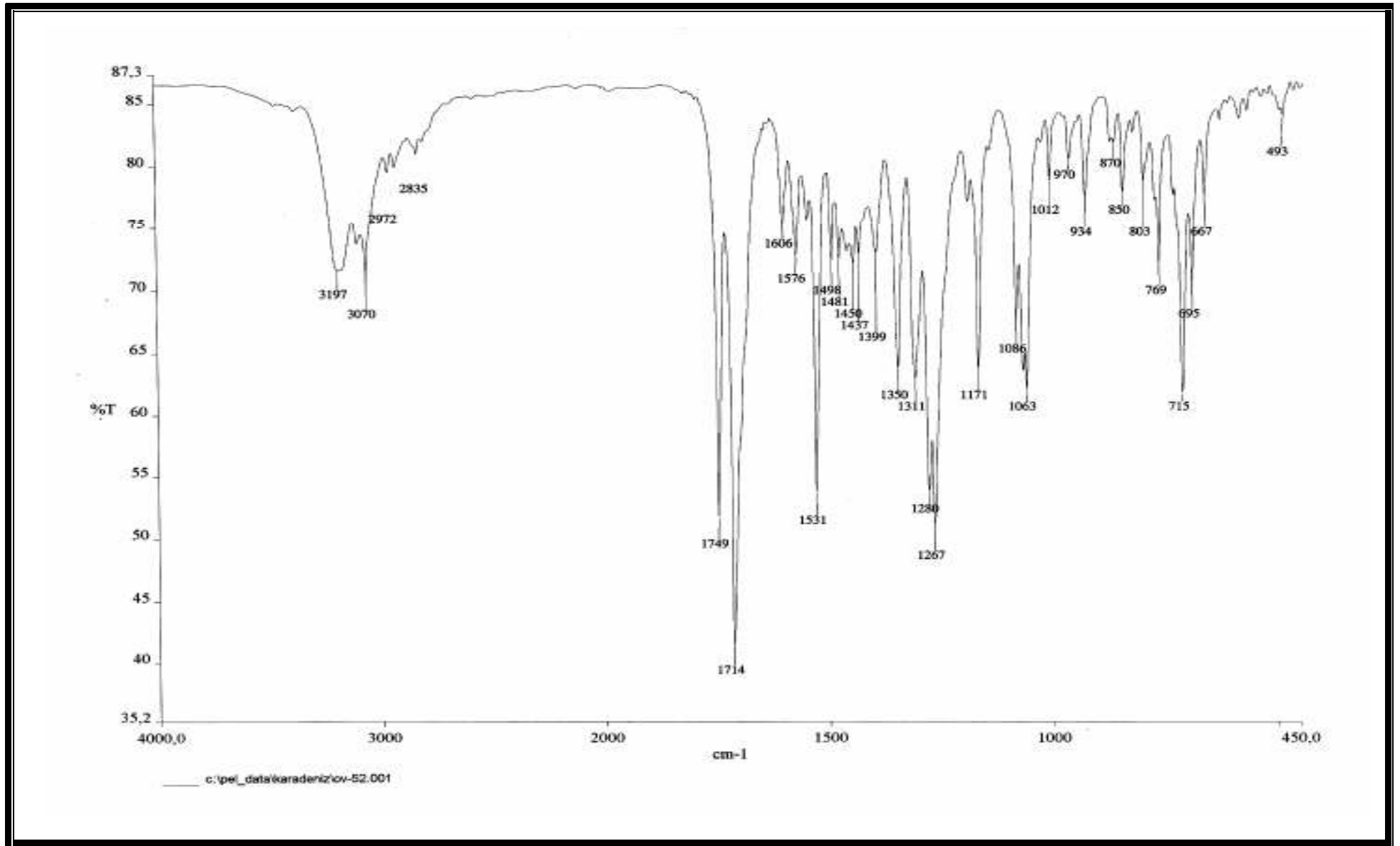
Ek Şekil 20. 54 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



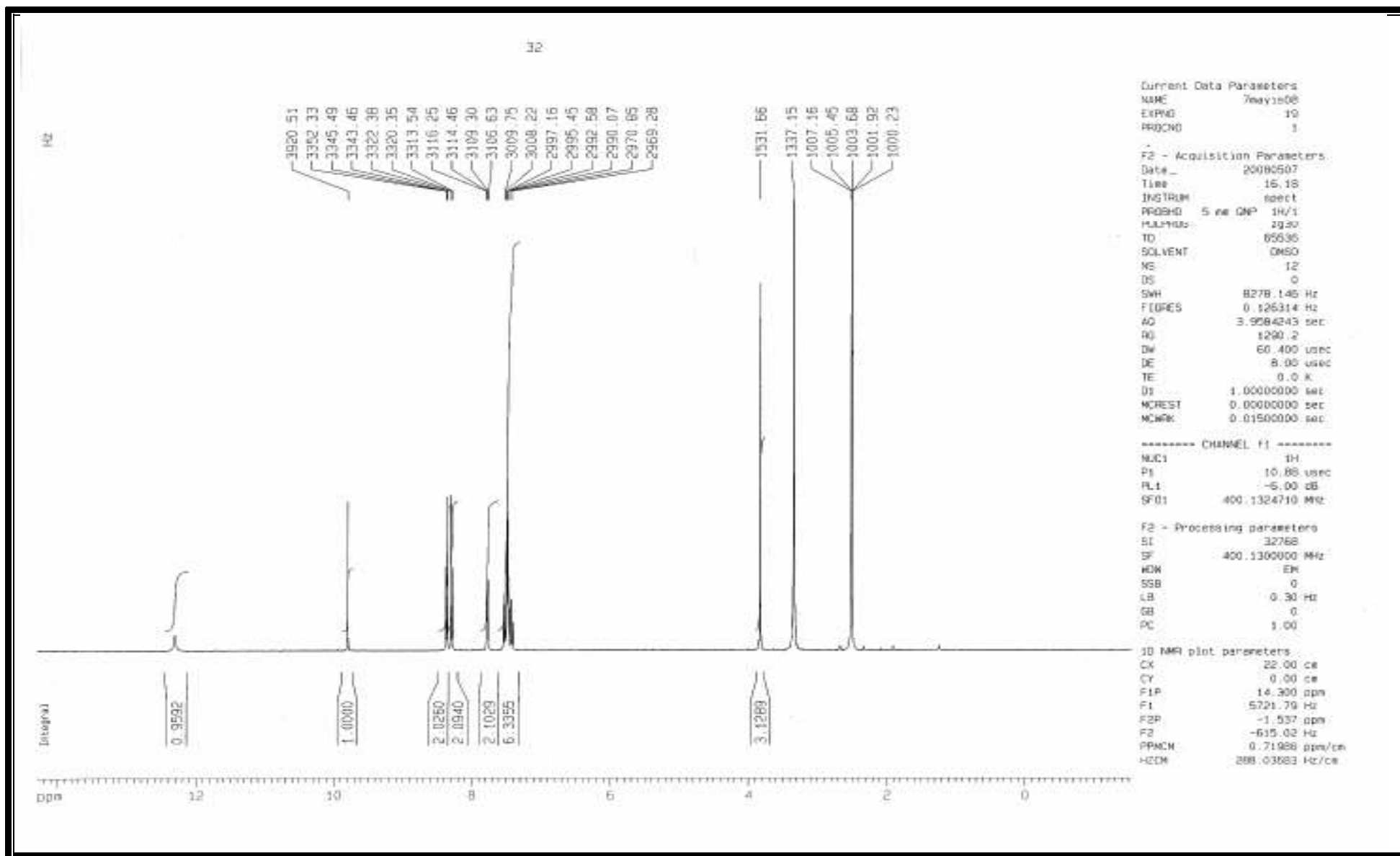
Ek Şekil 21. 54 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



Ek Şekil 22. 54 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu

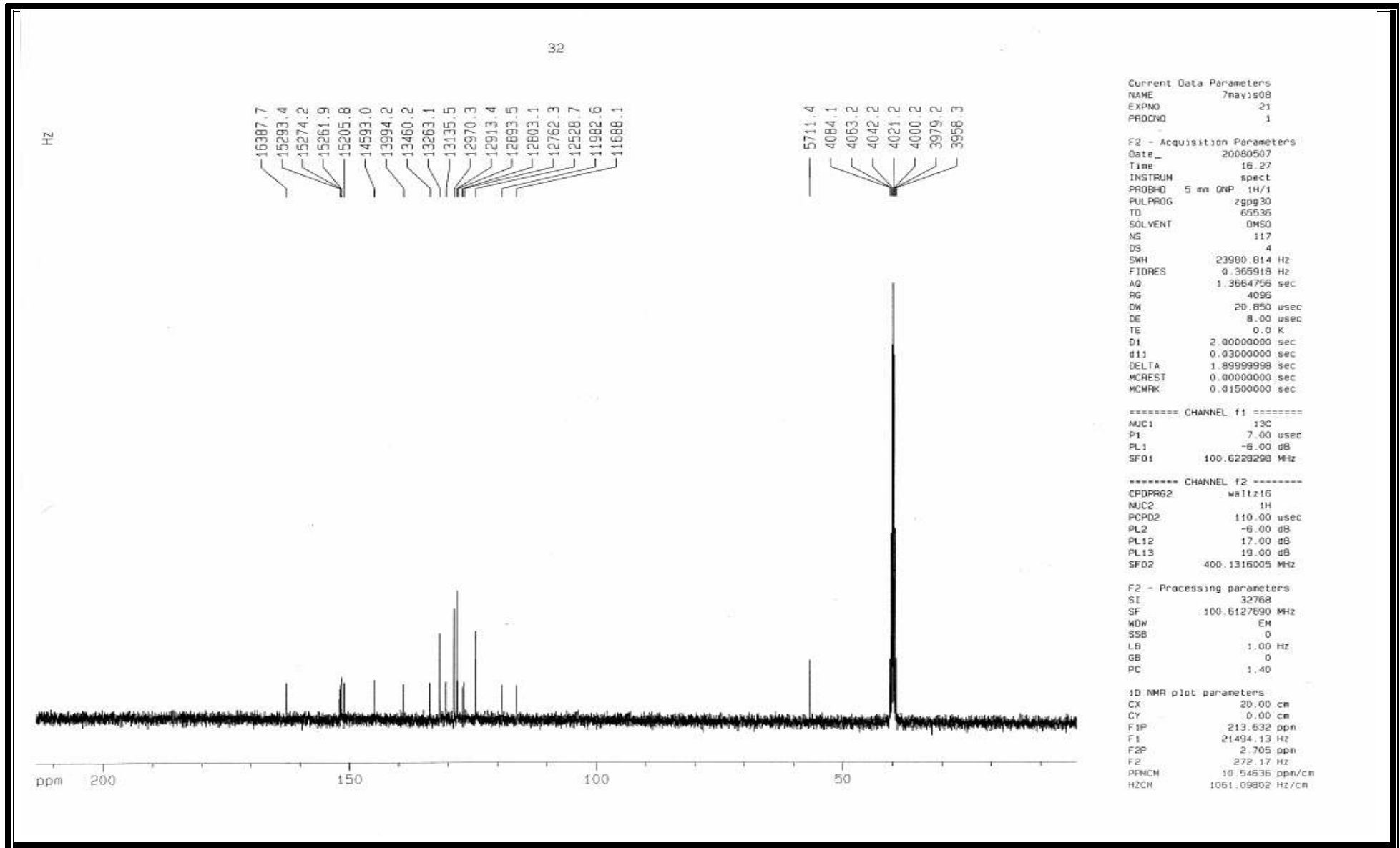


Ek Şekil 23. 55 Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

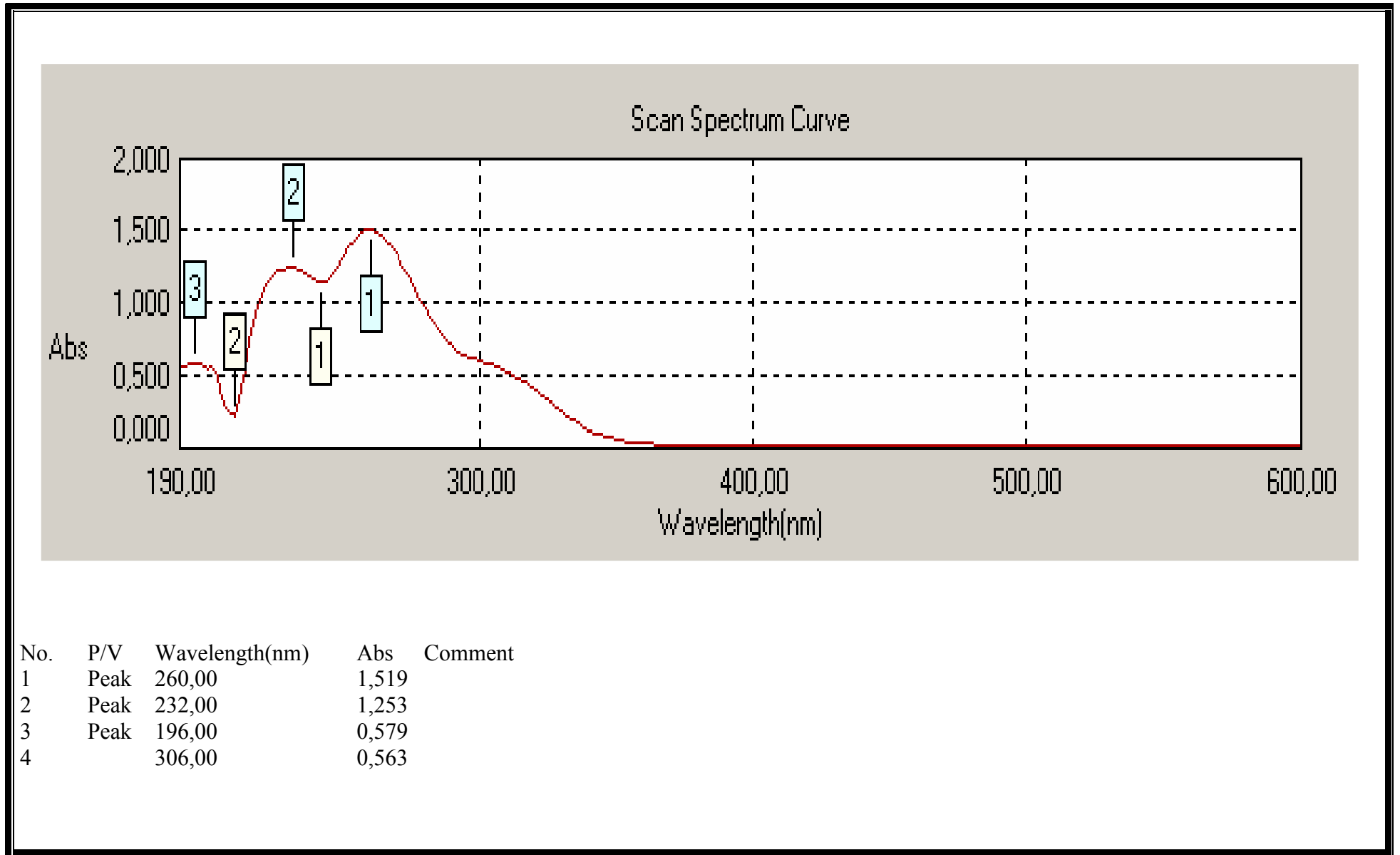


Ek Şekil 24. 55 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu





Ek Şekil 25. 55 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) Spektrumu



Ek Şekil 26. 55 Bileşiğinin UV (Etanol % 95) Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1983 Yılında Kars'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kars'ta tamamladı. 2002 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Programı Bölümü'nden 2006 yılında Fakülte birincisi olarak Kimyager unvanıyla mezun oldu. 2006 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.