

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**3-ALKİL(ARİL)-4-(4-KARBOKSİBENZİLİDENAMİNO)-4,5-DİHİDRO-1H-1,2,4-
TRİAZOL-5-ON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ AYDINLATILMASI
VE SUSUZ ORTAM TİTRASYONLARI**

Onur AKYILDIRIM
YÜKSEK LİSANS TEZİ




168892

DANIŞMAN
Prof. Dr. Haydar YÜKSEK


HAZİRAN – 2005
KARS

Onur AKYILDIRIM'ın Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı “3-Alkil(Aril)-4-(4-Karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Susuz Ortam Titrasyonları” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı jüri tarafından lisansüstü eğitim yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy.....birliği..... ile kabul edilmiştir.

08./...07./2005

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

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ..25./07/2005 gün ve ..22/108 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Yunus GICIK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenmiş ve 6 adet yeni 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşi elde edilmiştir. Ayrıca bu yeni bileşiklerin susuz ortam titrasyonları yapılmıştır.

Çalışmada sentezlenen toplam yeni bileşiklerin yapı aydınlatmaları için mikroanaliz, IR, ¹HNMR ve UV spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler : 3-Alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on, 4-karboksibenzaldehid, pK_a

SUMMARY

Synthesis, Characterisation and Non-Aqueous Medium Titrations of 4-(4-carboxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one

In this study, the reactions of some 3-alkyl(aryl)-4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one compounds with 4-carboxybenzaldehyde were investigated and six new 3-alkyl(aryl)-4-(4-carboxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one compounds were obtained. In addition, titrations of these new compounds in non-aqueous media were done.

In order to identify the new compounds synthesized in the study, combustion analyses and spectroscopic methods including IR, ¹HNMR and UV were used.

Keywords : 3-Alkyl(aryl)-4-(4-carboxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one, 4-carboxybenzaldehyde, pK_a.

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalı'nda yapılmıştır.

Bu çalışmada, öncelikle, nitrillerden başlanarak literatürde kayıtlı yöntemlerin kullanılması ile 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri sentezlenmiş; sonra bu bileşiklerin 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonundan ele geçen potansiyel biyolojik aktif 6 yeni 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin yapıları elementel analiz, IR, ¹H-NMR ve UV spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmanın son bölümünde sentezlenen 6 bileşiğin susuz ortamda potansiyometrik yöntemle asitlik sabitleri tayin edilmiş (pKa), karşılık gelen ve yarı nötralizasyon sabitleri (HNP) değerleri bulunmuştur.

Tez çalışmamı planlayan ve tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tez danışmanım, değerli hocam, Kafkas Üniversitesi Rektör Yardımcısı ve Eğitim Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamda emeği geçen değerli hocam, Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dekan Yardımcısı Sayın Yrd. Doç. Dr. Muzaffer ALKAN'a ve Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Zafer OCAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Spektrumların ve elementel analizlerin alınmasında yardımlarından dolayı Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e ve Enstrümental Analiz Laboratuvarı çalışanlarına saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda emeği geçen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Hacı BAYKARA, Arş. Gör. Sevilay İNCE DEMİRCİ, Ayfer YILAN, Erhan BATMACA ve Osman KARATEPE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bana her konuda her zaman destek olan ve güvenen aileme şükranlarımı sunarım.

Kars, Haziran 2005

Onur AKYILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	II
ÖZET.....	III
SUMMARY.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
2.1. Sentez.....	30
2.1.1. 3-Metil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (83).....	32
2.1.2. 3-Etil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (84).....	33
2.1.3. 3-Benzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (85).....	34
2.1.4. 3-p-Metilbenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (86).....	35
2.1.5. 3-p-Klorobenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (87).....	36
2.1.6. 3-Fenil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (88).....	37
2.2. Potansiyometrik Titrasyonlar.....	38
2.2.1. Çalışılan Maddeler.....	38
2.2.2. Çözücüler.....	38
2.2.3. Titrantlar.....	38
2.2.4. Cihazlar.....	39

2.2.5.	Hazırlanan Çözeltiler.....	39
2.2.6.	Deneyin Yapılışı.....	39
2.3.	Asitlik Sabitlerinin Tayini.....	39
2.3.1.	Yarı Nötralizasyon Metodu.....	39
3.	BULGULAR.....	41
4.	TARTIŞMA	60
5.	SONUÇLAR.....	63
6.	KAYNAKLAR.....	66
7.	EKLER.....	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	90



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 3 – Benzil - 4-(2-furoilamino) - 4,5-dihidro - 1H- 1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin izopropil alkol, <i>tert</i> -butil alkol, <i>N,N</i> -dimetilformamid ve asetonitril susuz çözücülerindeki potansiyometrik titrasyon grafikleri.....	25
Şekil 2. 83 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	43
Şekil 3. 84 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	45
Şekil 4. 85 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	47
Şekil 5. 86 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	49
Şekil 6. 87 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	51
Şekil 7. 88 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10 ⁻³ M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri.....	53
Ek Şekil 1. 83 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	72
Ek Şekil 2. 83 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	73
Ek Şekil 3. 83 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	74
Ek Şekil 4. 84 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	75
Ek Şekil 5. 84 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	76
Ek Şekil 6. 84 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	77
Ek Şekil 7. 85 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	78

Ek Şekil 8.	85 Bileşiğinin ^1H NMR (DMSO- d_6) Spektrumu.....	79
Ek Şekil 9.	85 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	80
Ek Şekil 10.	86 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	81
Ek Şekil 11.	86 Bileşiğinin ^1H NMR (DMSO- d_6) Spektrumu.....	82
Ek Şekil 12.	86 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	83
Ek Şekil 13.	87 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	84
Ek Şekil 14.	87 Bileşiğinin ^1H NMR (DMSO- d_6) Spektrumu.....	85
Ek Şekil 15.	87 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	86
Ek Şekil 16.	88 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.....	87
Ek Şekil 17.	88 Bileşiğinin ^1H NMR (DMSO- d_6) Spektrumu.....	88
Ek Şekil 18.	88 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu.....	89



TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Formüller Tablosu.....	1
Tablo 2. 60 Bileşiklerinin Antioksidan Aktiviteleri.....	19
Tablo 3. 62 Bileşiklerinin Antioksidan Aktiviteleri.....	19
Tablo 4. 83 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	42
Tablo 5. 84 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	44
Tablo 6. 85 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	46
Tablo 7. 86 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	48
Tablo 8. 87 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	50
Tablo 9. 88 Bileşiğinin 2-propanol, <i>N,N</i> -dimetilformamid, asetonitril ve <i>tert</i> -butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları.....	52
Tablo 10. 83 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	54
Tablo 11. 84 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	55
Tablo 12. 85 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	56
Tablo 13. 86 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	57
Tablo 14. 87 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	58
Tablo 15. 88 Bileşiğine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve UV verileri.....	59

SEMBOLLER DİZİNİ

- A : Absorbans
NMR : Nükleer Magnetik Rezonans
IR : Infrared
UV : Ultraviyole
DMF : N,N-Dimetilformamid
HNP : Yarı nötralizasyon potansiyeli
pH : Hidrojen iyonları konsantrasyonunun eksi logaritması
pK_a : Asitlik sabitinin eksi logaritması
 ϵ : Dielektrik sabiti
TLC : İnce Tabaka Kromatografisi
DPPH : 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil
TBAH : Tetrabutilamonyum hidroksit

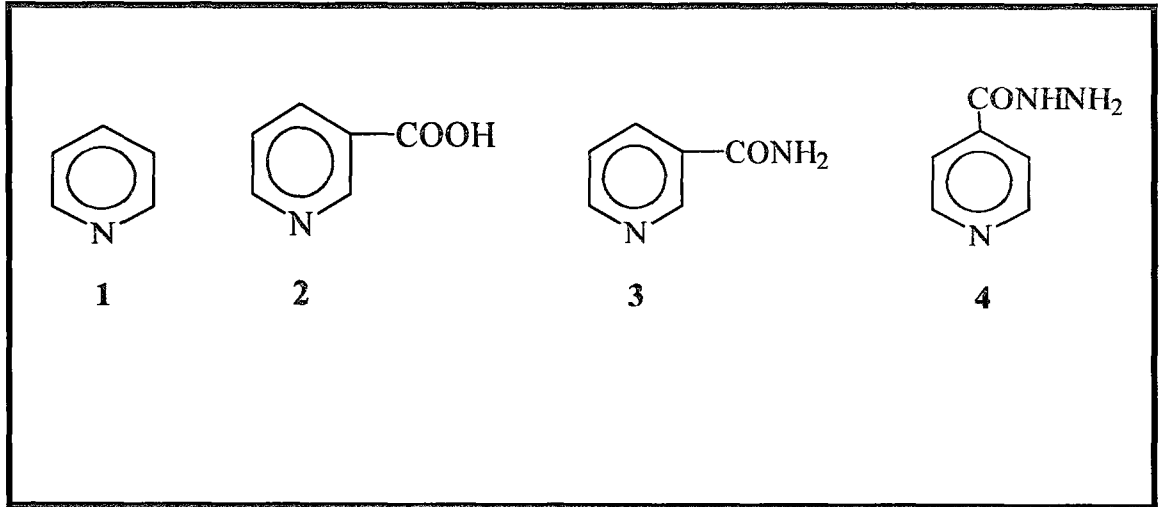
1. GENEL BİLGİLER

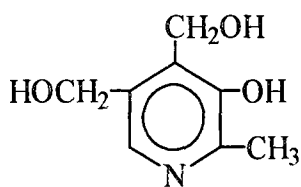
1.1. Giriş

“3-Alkil(Aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması ve Susuz Ortam Titrasyonları” başlıklı bu tez çalışmasında öncelikle, 6 adet iminoester hidroklorür bileşiği elde edilmiş bu bileşiklerin soğukta mutlak etanollü ortamda etil karbazat hidrazon ile muamelelerinden karşın olan 6 adet ester etoksikarbonil hidrazon bileşiği ve bileşiklerin de kaynar hidrazin hidrat ile reaksiyonundan çalışma için gerekli 6 adet 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Çalışmanın orjinal bölümünde bu bileşiklerin 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenerek Schiff Bazı tipinden 6 yeni 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiş ve yapıları elementel analiz yanında IR, ¹H-NMR, ve UV verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

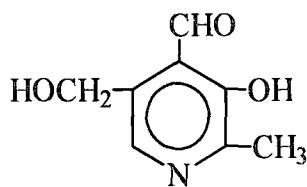
Çalışma ile literatürde kayıtlı bazı bileşiklerin ve çalışma kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin formülleri Tablo 1’de “Formüller Tablosu” başlığı altında verilmiştir.

Tablo 1. Formüller Tablosu

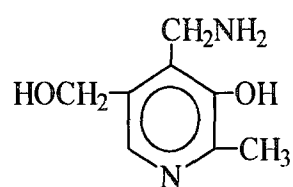




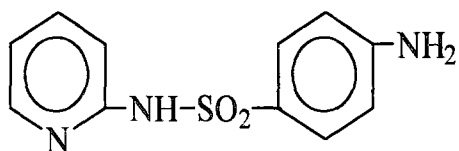
5



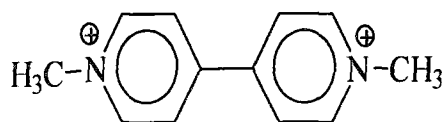
6



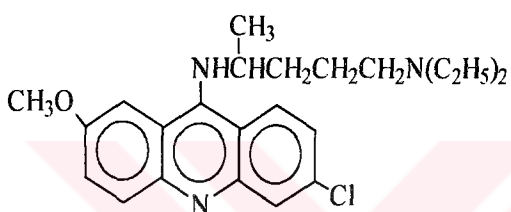
7



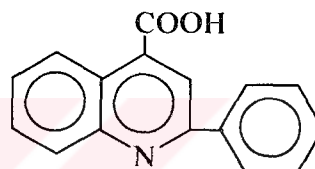
8



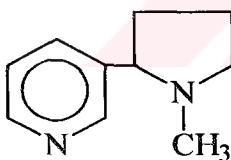
9



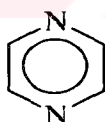
10



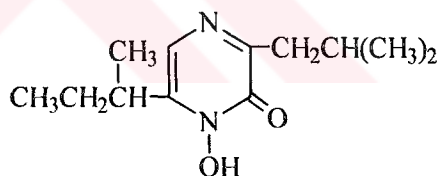
11



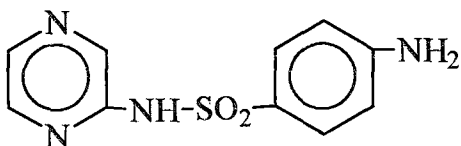
12



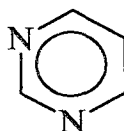
13



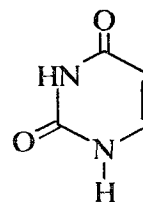
14



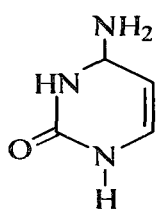
15



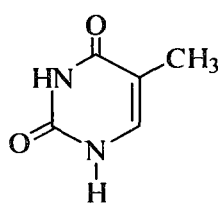
16



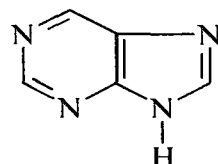
17



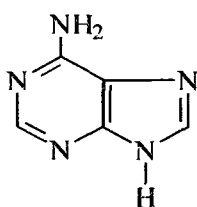
18



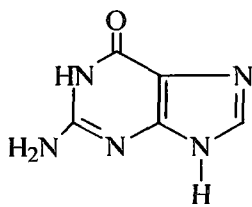
19



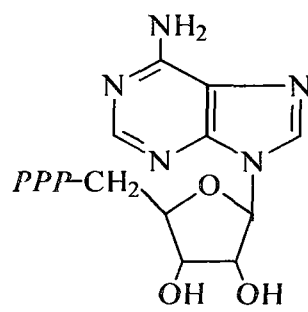
20



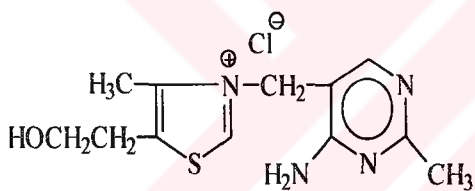
21



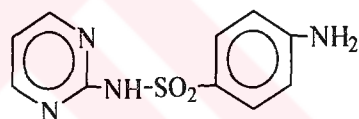
22



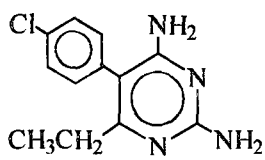
23



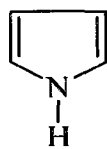
24



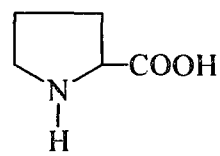
25



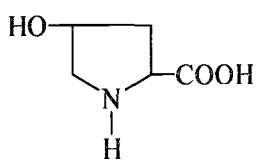
26



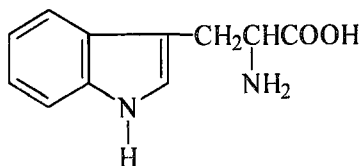
27



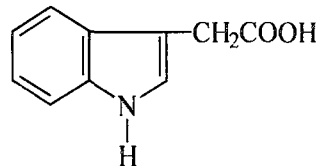
28



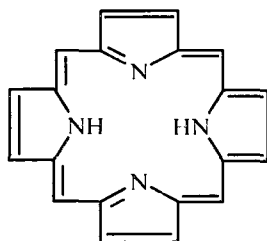
29



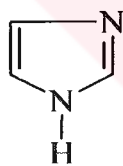
30



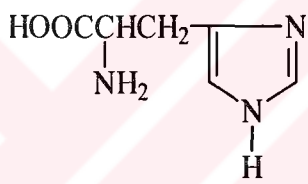
31



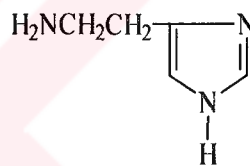
32



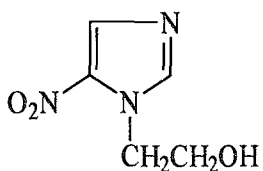
33



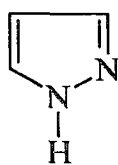
34



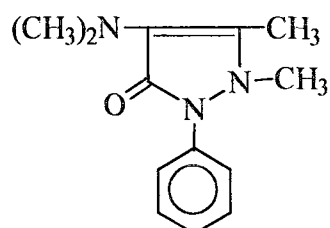
35



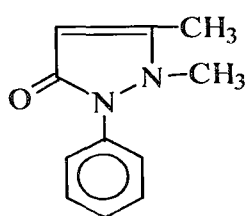
36



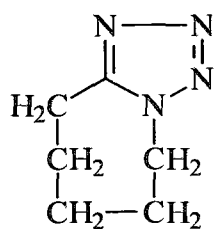
37



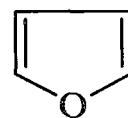
38



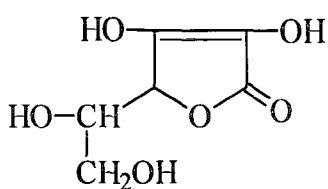
39



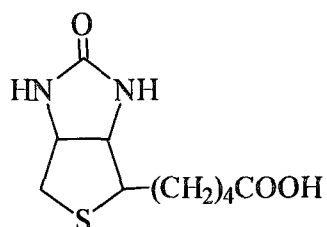
40



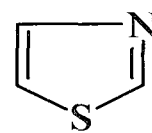
41



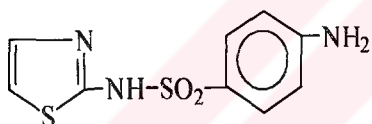
42



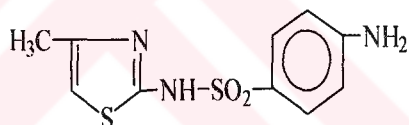
43



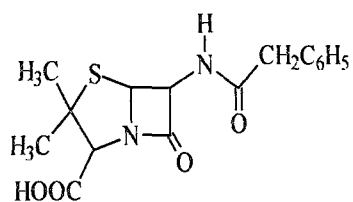
44



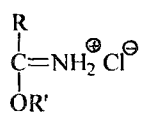
45



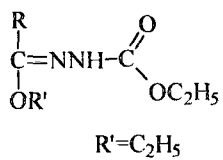
46



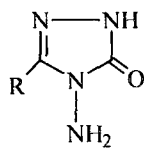
47



48

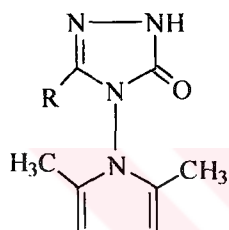


49

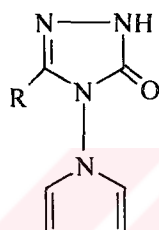


50

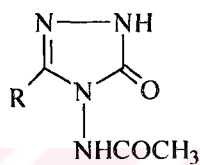
48-50	R
a	CH ₃
b	CH ₂ CH ₃
c	CH ₂ CH ₂ CH ₃
d	CH ₂ C ₆ H ₅
e	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)
f	CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i> -)
g	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl (<i>m</i> -)
h	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl (<i>p</i> -)
i	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i> -)
j	C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)
l	Siklopropil



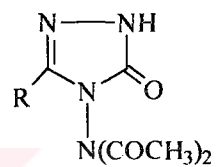
51



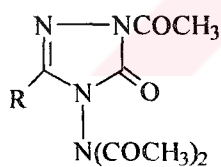
52



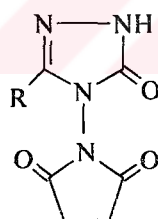
53



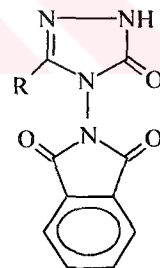
54



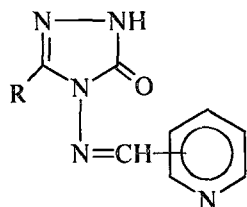
55



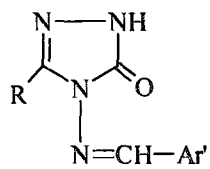
56



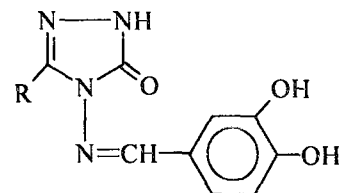
57



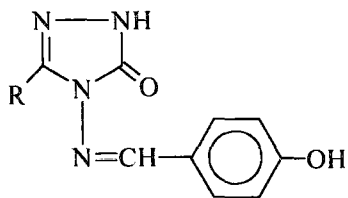
58



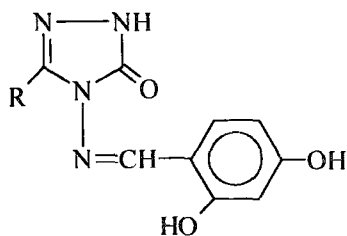
59



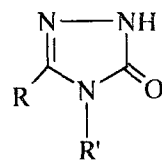
60



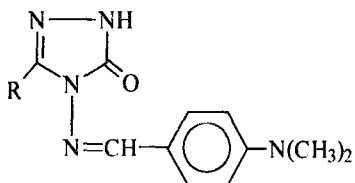
61



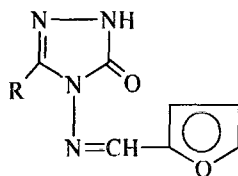
62



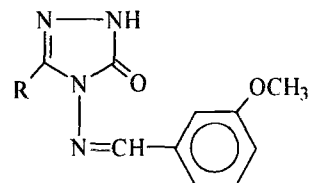
63



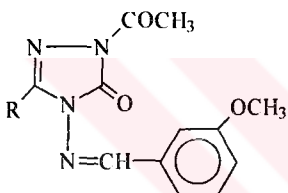
64



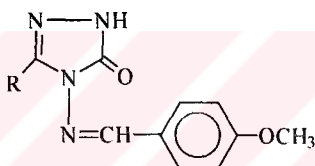
65



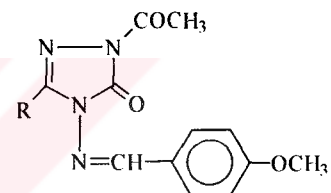
66



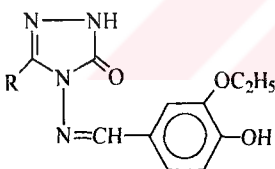
67



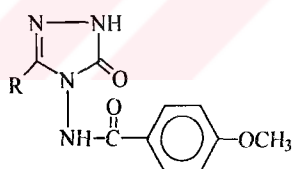
68



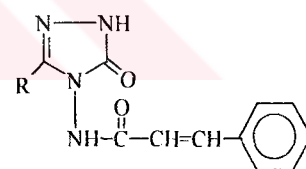
69



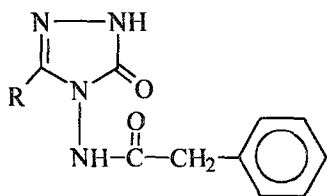
70



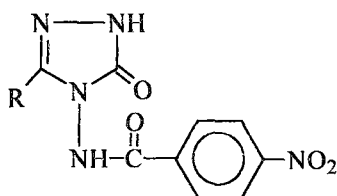
71



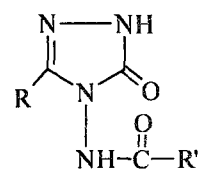
72



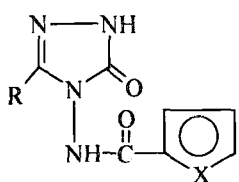
73



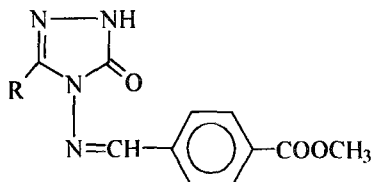
74



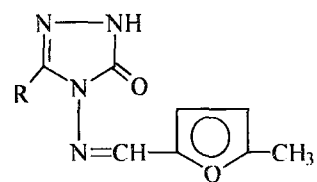
75



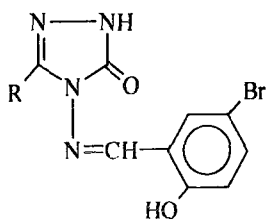
76



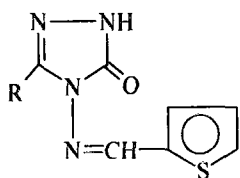
77



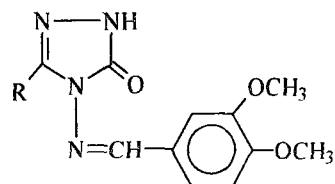
78



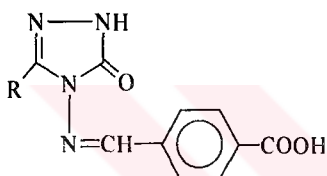
79



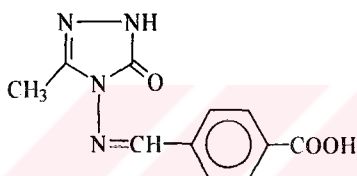
80



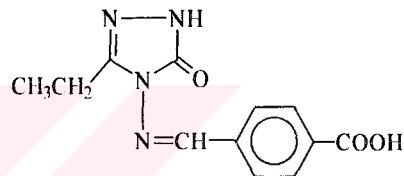
81



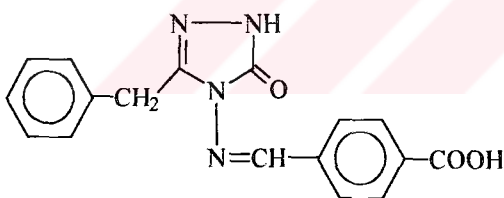
82



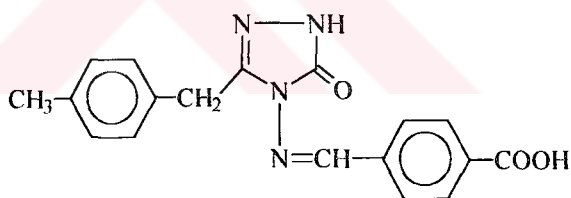
83



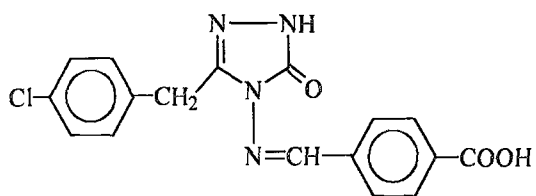
84



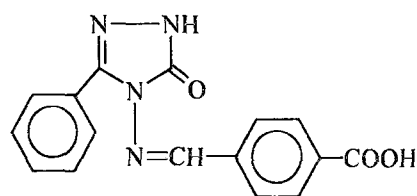
85



86



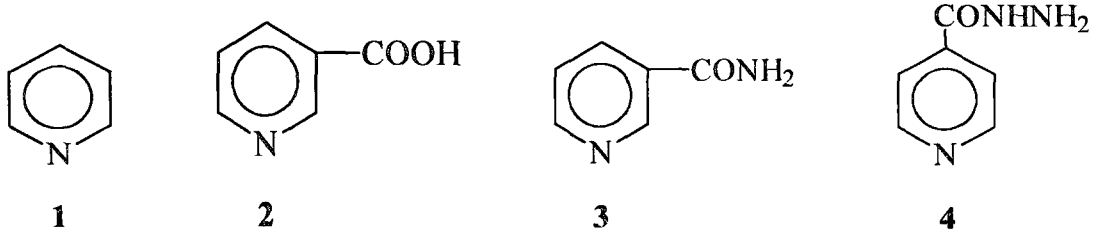
87



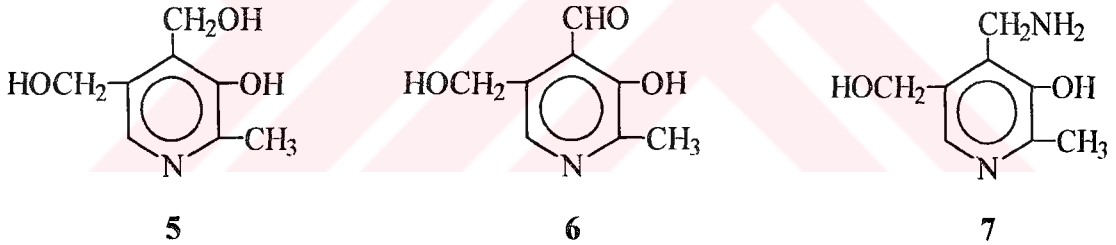
88

Heterosiklik birçok bileşğin biyolojik aktivite gösterdiği bilinmekte olup, uzun yıllardır tıpta, tarımda ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

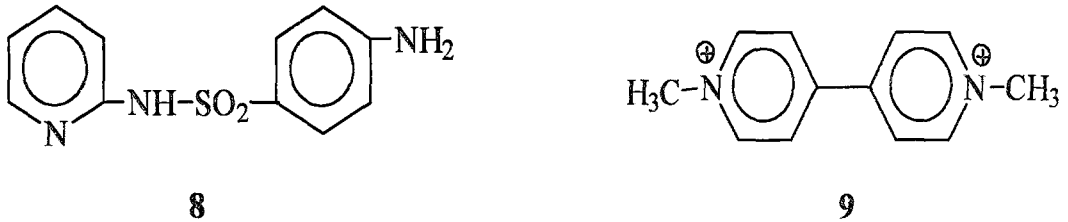
Altı üyeli N içeren heterohalkalı bir bileşik olan piridin (1) pek çok türevi biyolojik aktiviteye sahiptir [1-4]. Bunlara “niasin” adı ile bilinen ve vitamin etkisi olan nikotinik asid (2); pellegraya karşı ilaç olarak kullanılan nikotinamid (niasinamid) (3); “izoniazid” adı ile bilinen ve verem tedavisinde kullanılan izonikotinik asid hidrazidi (4);

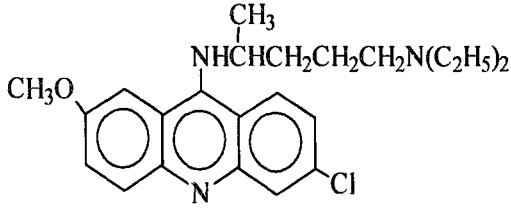


vitamin B₆ olarak tek başına ya da karışım halinde etkili olan piridoksin (5), piridoksal (piridoksal fosfat halinde transaminasyon reaksiyonlarında rol oynar) (6) ve piridoksamin (7);

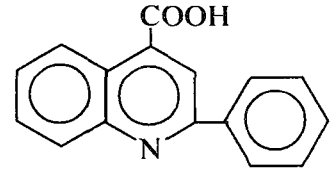


antibakteriyal bir bileşik olan sulfapiridin (8); tarımsal ilaç olarak kullanılan paraquat (9); sıtma ilacı olan atebrin (10); romatizma tedavisinde kullanılan atofan (11) ve tütünde bulunan nikotin (12) örnek olarak verilebilir [1-4]. Nikotinamid, ayrıca NAD (nikotinamid dinükleotid) nin yapısında yer almaktadır.

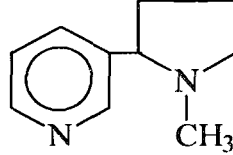




10

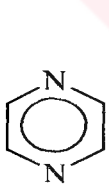


11



12

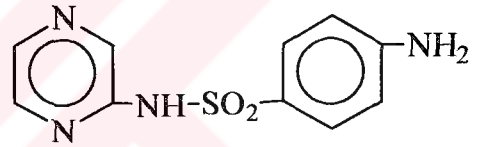
Bir antibiyotik olan aspergillik asid (14) ve antibakteriyal etkisi olan sentetik sulfapirazin (15) bir diazin olan pirazin (13) türevidirler [1-4].



13

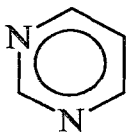


14

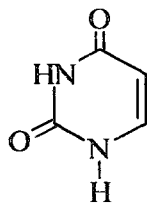


15

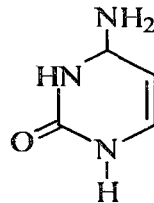
Yine bir diazin türevi olan pirimidin (16) halkası ise birçok doğal ve önemli bileşiğin yapısında bulunur. Ribonükleik asid (RNA) ile deoksiribonükleik asid (DNA) yapısında bulunan urasil (17), sitozin (18) ve timin (19) pirimidin türevi;



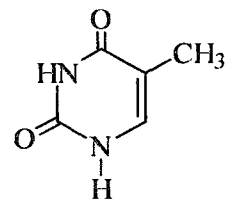
16



17

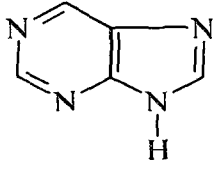


18

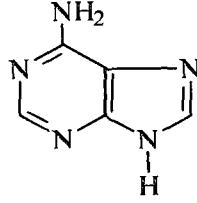


19

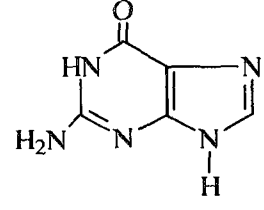
adenin (21), guanin (22) ve ATP (23) ise birleşmiş pirimidin-imidazol halka sistemi olan purin (20) türevidirler.



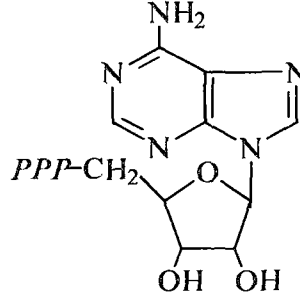
20



21

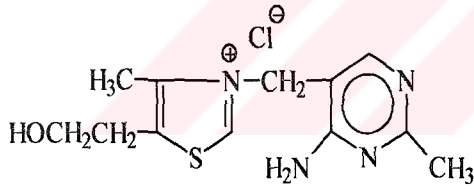


22

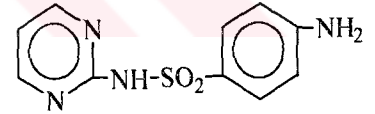


23

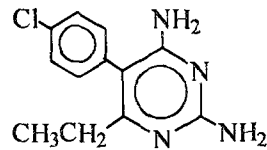
Ayrıca, vitamin B₁ (aneurin) (tiamin) (24), antibakteriyal etkisi olan sulfadiazin (25) ve sıtmaya karşı kullanılan primetamin (26) de pirimidin türevidirler [1-4].



24

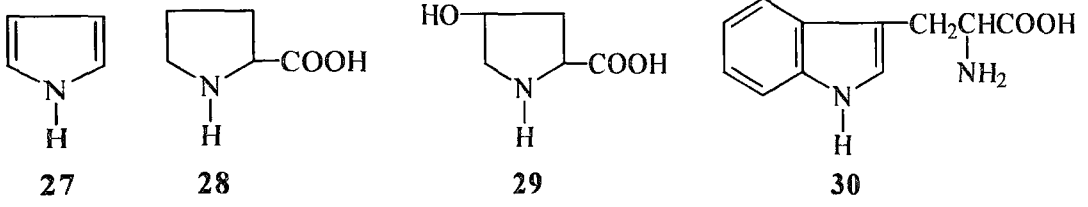


25

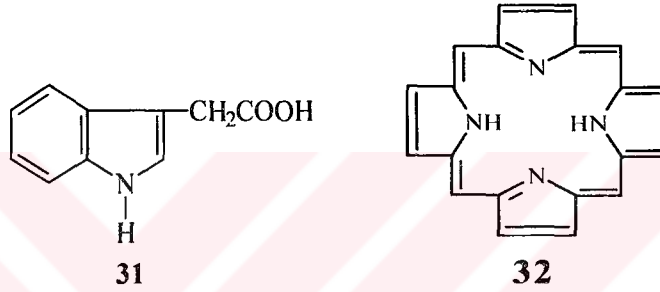


26

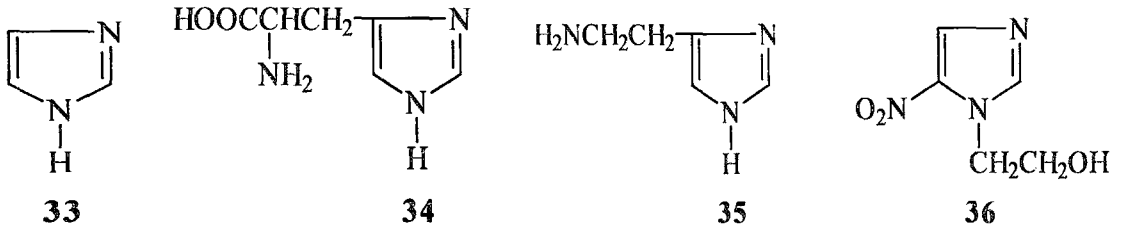
Beş üyeli N içeren heterosiklik bir bileşik olan pirrol (27) de türevleri halinde proteinlerin yapıtaşı olan 20 amino asitten üçü olan prolin (28), hidroksprolin (29) ve triptofan (30) ın temel yapısını oluşturur [1-4].



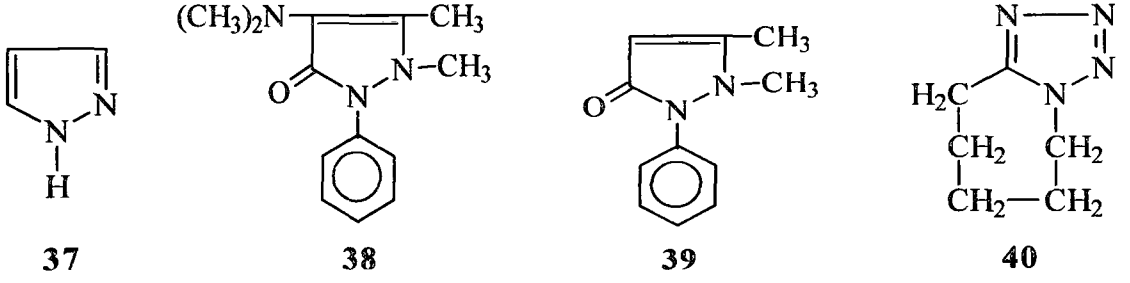
Pirrol halkası ayrıca, bir bitki yetiştirme hormonu olan β -indolilasetik asid (31) ile kana kırmızı rengi veren haemin ve bitkilerin yeşil renkli pigmenti olan klorofilin porfin çekirdeği (32) yapısında da bulunur [1-4].



Protein yapısında bulunan 20 amino asitten biri olan histidin (34), bir hormon olan histamin (35), mikroorganizmalara karşı bir ilaç olan metromidazol (36) iki N içeren bir beş üyeli diazol olan imidazol (33) türevidirler [1-4].

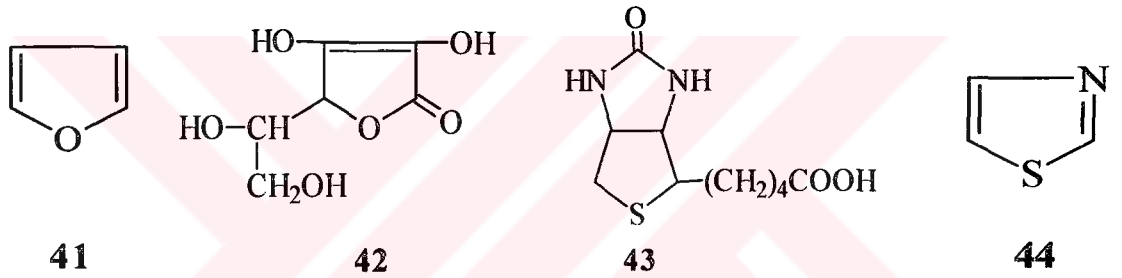


Yine bir diazol olan pirazol (37) ise ağrı kesici olarak kullanılan piramidon (38) ve ateş düşürücü etkisi olan antipirin (39) yapısında bulunur. Tıpta kalp ilacı olarak kullanılan kardiazol (pentameten-1,5-tetrazol) (40) ise bir tetrazol türevidir.



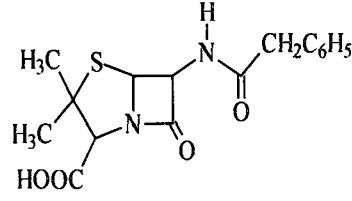
Bir başka beş üyeli heterosiklik halka olan furan halkası (41) L-askorbik asid (C vitamini) (42) yapısında bulunması yanında DNA, RNA, ATP gibi birçok önemli yapıda indirgenmiş riboz halkası halinde bulunur.

Bunlara ilaveten bir vitamin olan biyotin (43), bir kaynaşmış tetrahidrotiyofen ve indirgenmiş imidazol halka sistemini, antibakteriyal etkileri olan sulfatiazol (45), ultraseptil (46) ve tiamin (24) ise tiyazol (44) halkasını taşır.



Diğer taraftan, birçok vitamin yapısında, karbohidratların halkalı yapılarında, pekçok antibiyotik yapısında O atomu içeren altı üyeli heterosiklik halka bulunmaktadır. Çok önemli bir antibiyotik olan penisilin (47) ise birleşmiş dört ve beş üyeli iki heterosiklik halkadan oluşmaktadır [1-4].

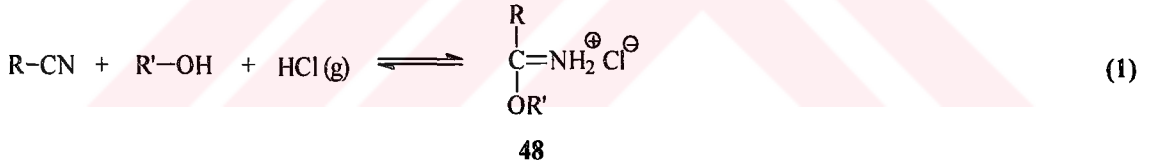




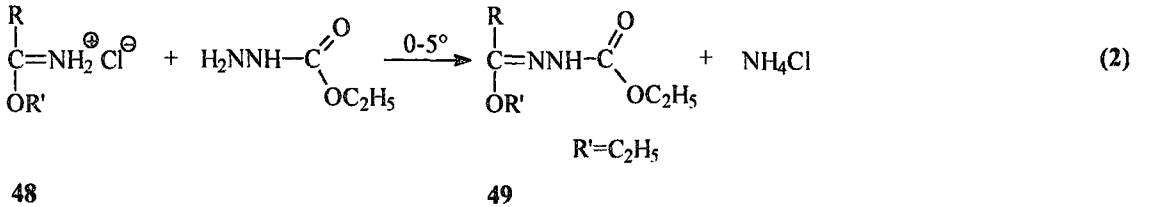
47

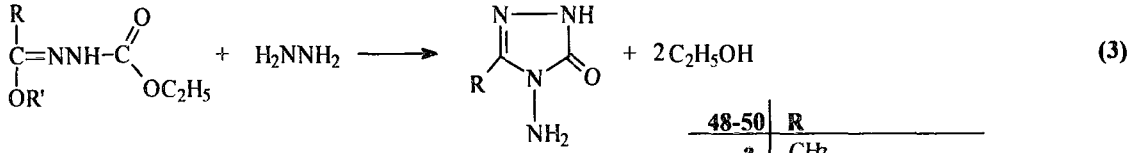
Heterosiklik bileşikler olan 1,2,4-triazol ve 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on türevlerinin son yıllarda antimikrobal, antibakteriyal, antifungal, antitumor, anti-HIV, antiviral, antidepresant, tuberkülostatik, iltihap önleyici, yağ miktarını düşürücü, idrar söktürücü, tansiyon düşürücü, ateş düşürücü, bitki büyüme düzenleyicisi, kan damarı genişletici, kan şekeri düşürücü ve ağrı kesici v.b. olmak üzere çok geniş alanda biyolojik özelliklere sahip oldukları ortaya konmuştur [5-9].

Son yıllarda potansiyel biyolojik aktif birçok türevi elde edilen 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiklerinin sentezi için bazı yöntemler bilinmekle beraber en uygun ve kullanışlı yöntem nitrillerden başlanarak geliştirilen yöntemdir. Bu yöntemde, Pinner Metodu'na [10] göre nitrillerin bir susuz alkol ile eter gibi susuz bir çözücü içinde HCl gazı ile soğukta muamelesinden iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) (48) elde edilir (Denklem 1).



İminoester hidroklorürlerin (48) soğukta mutlak etanollü ortamda etil karbazat ile muamelesinden elde edilen ester etoksikarbonilhidrazonların (49) kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile reaksiyonundan 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'lar (50) sentezlenmiştir (Denklem 2 ve 3) [11-14].





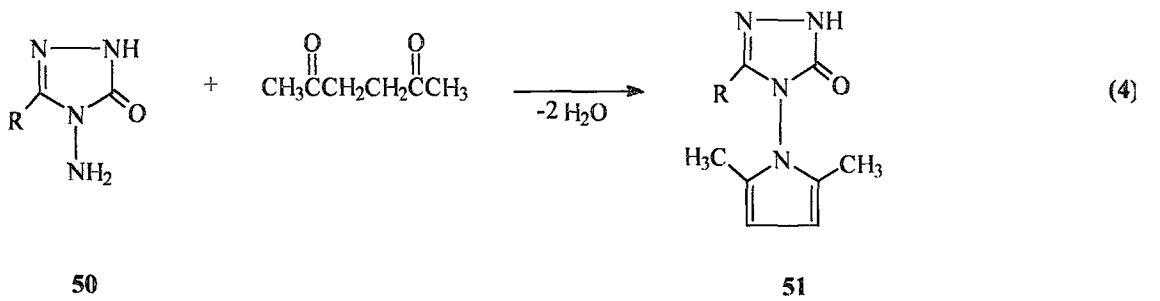
49

50

48-50	R
a	CH ₃
b	CH ₂ CH ₃
c	CH ₂ CH ₂ CH ₃
d	CH ₂ C ₆ H ₅
e	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)
f	CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i> -)
g	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl (<i>m</i> -)
h	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl (<i>p</i> -)
i	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ (<i>p</i> -)
j	C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i> -)
l	Siklopropil

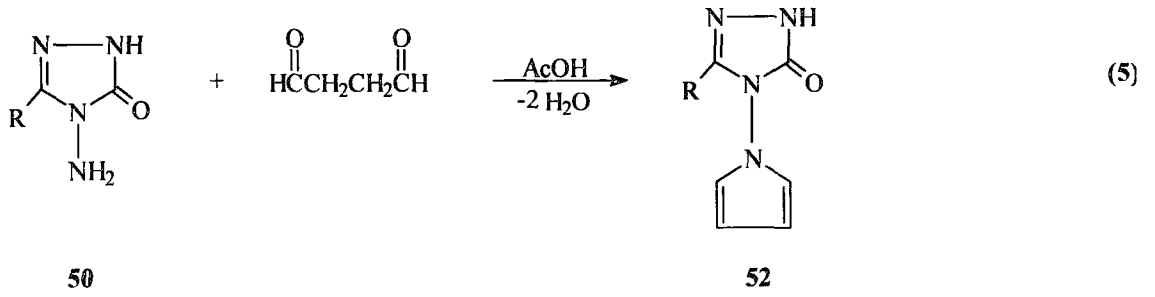
50 Tipi bileşiklerin 1990 yılına kadar çok az reaksiyonu incelenmekle beraber son 15 yılda birçok ilginç reaksiyonu denenmiş ve elde edilen bileşiklerin bazı özellikleri incelenmiştir.

50 Bileşiklerinin asetonilaseton ile suksindialdehid eşdeğeri olan 2,5-dimetoksitetra-hidrofuran ile kaynar asetik asid içinde reaksiyonundan *N,N'*-bağlı biheterohalkalı bileşikler olan 3-alkil(aril)-4-(2',5'-dimetilpirrol-1'-il)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onlar (**51**) ve 3-alkil(aril)-4-(pirrol-1'-il)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onlar (**52**) bileşikleri elde edilmiş ve bu bileşiklerin antibakteriyal aktivitelerinin yanında kütle spektrumları ile N-asetillendirme ve N-alkillendirme reaksiyonları incelenmiştir (Denklem 4 ve 5) [15-18].

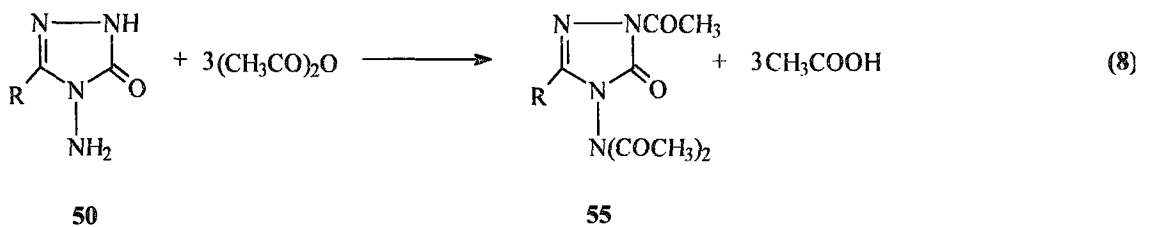
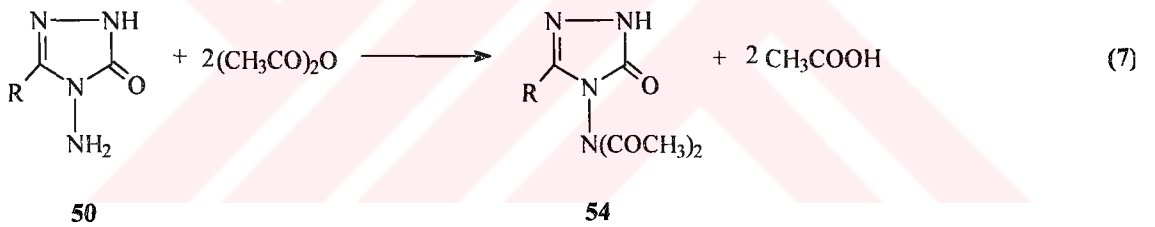
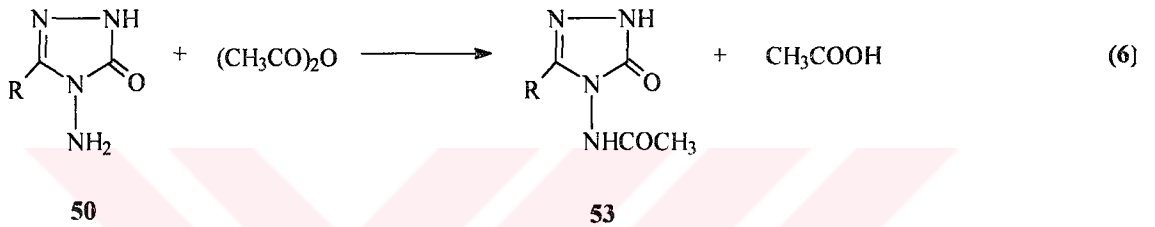


50

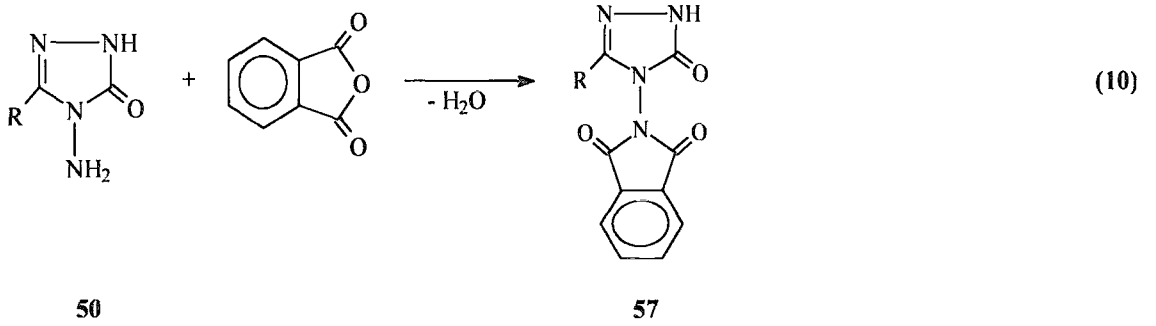
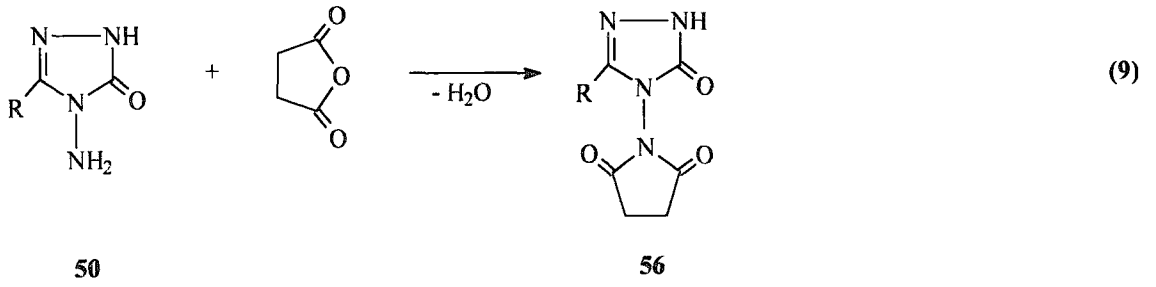
51



Bir başka reaksiyonda **50** tipi bileşiklerin asetik anhidrid ile farklı sıcaklık koşullarındaki reaksiyonu mono- (**53**), di- (**54**) ve triasetil (**55**) türevlerini vermiştir (Denklemler 6-8) [14].

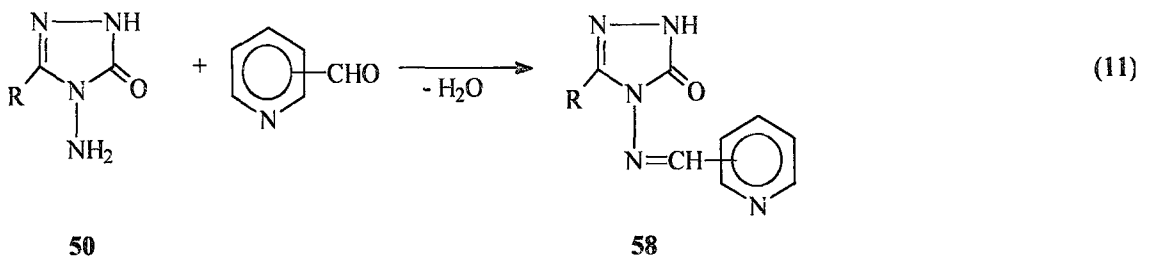


50 Tipi bileşiklerin diğer bir ilginç reaksiyonlar serisi birer dikarboksilli asit anhidridleri olan suksinik anhidrid, ftalik anhidrid gibi bazı anhidridler ile reaksiyonları olup, **56** ve **57** tipi *N,N'*-bağlı biheterohalkalı bileşikler elde edilmiştir (Denklemler 9 ve 10) [19-22].

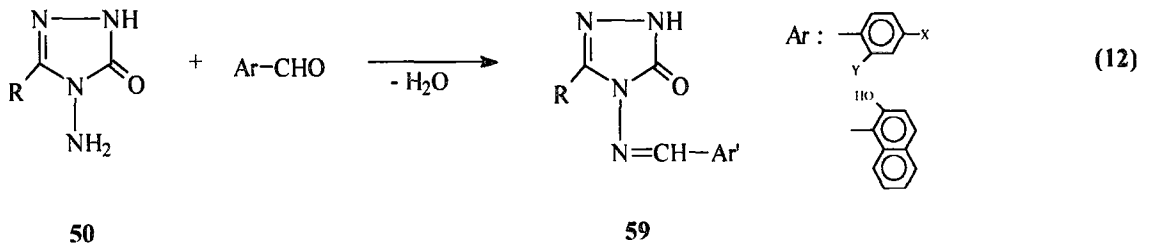


Aldehid ve ketonların primer aminler ile reaksiyonlarından oluşan imin tipi Schiff Bazları kimyanın birçok alanında, tıpta, sanayide, teknolojide geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bir primer amin gibi hareket eden ve N-NH₂ grubu içeren **50** tipi bileşiklerin bazı aromatik ve/veya heteroaromatik aldehidlerle muamelesinden karşın olan heterosiklik bileşikler elde edilmiştir [23,24].

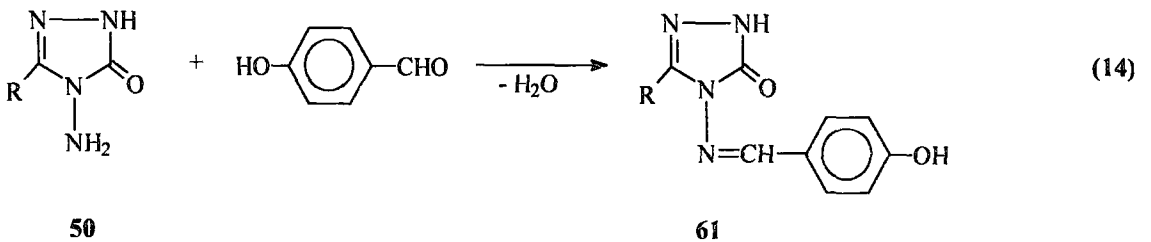
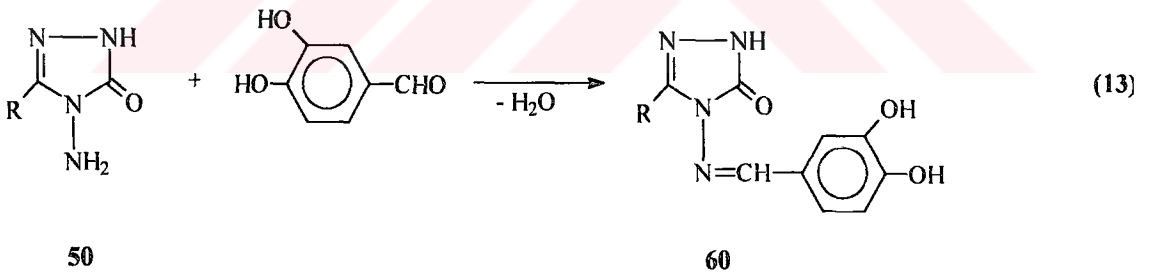
Nitekim, **50** tipi bileşiklerin piridin-2-, piridin-3- ve piridin-4-karboksi aldehidler ile muamelesinden **58** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin antifungal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Denklem 11) [25].

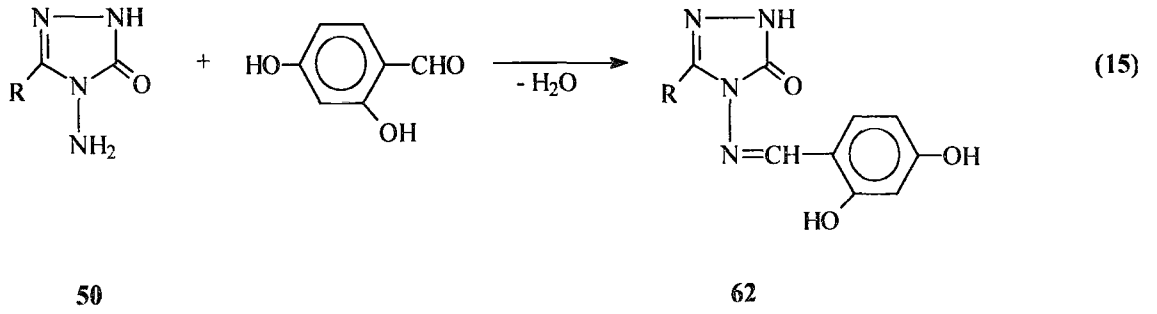


Bir başka çalışmada, **50** bileşiklerinin bazı aromatik aldehidler ile reaksiyonundan **59** tipi Schiff Bazları elde edilmiş ve bu bileşiklerin Anti-kanser ve Anti-HIV aktiviteleri incelenmiştir (Denklem 12) [26].



Biyomolekülleri oksidasyon hasarından koruyan ve organizmanın kendisinin sentezlediği yada dışarıdan alınan antioksidanlara olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Nitekim, son birkaç yılda **50** tipi bileşiklerle ilgili yapılan üç çalışmadan birinde **50** bileşiklerinin 3,4-dihidroksibenzaldehid ile muamelesinden **60** tipi bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin susuz ortamda potansiyometrik yöntemle pK_a değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiş; diğesinde 4-hidroksibenzaldehid ile muamelesinden oluşan **61** tipi bileşiklerin TBAH ile potansiyometrik olarak susuz ortam titrasyonları incelenerek pK_a değerleri belirlenmiş ve antioksidan özellikleri incelenmiş ve son olarak **50** tipi bileşiklerin 2,4-dihidroksibenzaldehid ile reaksiyonundan sentezlenen **62** tipi bileşiklerin *antioksidan* özellikleri incelenmiştir (Denklem 13-15) [27-30].





60 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 edildi. 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. **60** Bileşikleri için bulunan test sonuçları aşağıda tablo halinde verilmiş olup R= CH₃, CH₂C₆H₄OCH₃ (*p*-) ve C₆H₅ bileşiklerinin yüksek antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 2. 60 Bileşiklerinin Antioksidan Aktiviteleri

R	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	<i>p</i> -CH ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₅	Siklopropil
DPPH (IC ₅₀ ,mg/mL)	0.025	0.026	-	0.026	0.05	0.499	0.05
TLC (dakika)	540	265	315	300	1140	960	420

IC₅₀: Radikal oluşumunu ya da mevcut radikali %50 oranda azaltan mg/mL cinsinden nümune konsantrasyonu

Tablo 3. 62 Bileşiklerinin Antioksidan Aktiviteleri

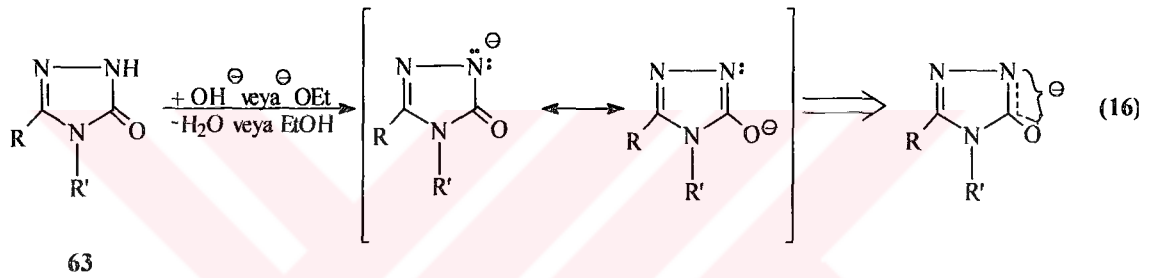
R	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	C ₆ H ₅
DPPH (IC ₅₀ ,mg/mL)	0.025	0.026	-	0.026	0.05	0.499
TLC (dakika)	540	265	315	300	1140	960

IC₅₀: Radikal oluşumunu ya da mevcut radikali %50 oranda azaltan mg/mL cinsinden nümune konsantrasyonu.

62 Bileşiklerinden de R= CH₂CH₂CH₃ ve CH₂C₆H₄Cl (*p*-) bileşikleri yüksek antioksidan aktivite göstermiştir.

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 [31].

50 Tipi bileşiklerin türevlerindeki 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on halkasının zayıf asidik karakter taşıdığı bilinmektedir (Denklem 16) [17].



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 [32].

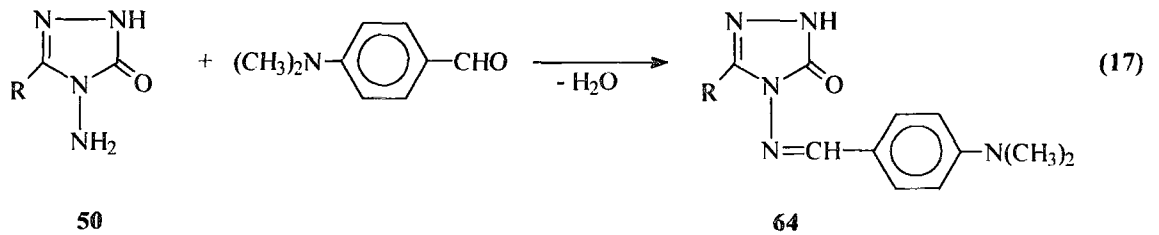
Genelde ideal bir çözücü yoktur. Fakat, su ideal çözücü özelliklerine oldukça yakındır. Suda çözünürlüğü çok az olan veya suda titre edilemeyecek kadar zayıf asidik veya bazik bileşiklerin susuz ortamda asidik ve bazik özellikleri tespit edilebilir [33]. Susuz ortam titrasyonlarında uygun çözücü seçimi önemlidir [34].

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 [35,36]. Yakın zamanlarda yapılan bir çalışmada **50** bileşiklerinin 4-dimetilaminobenzaldehid ile reaksiyonundan sentezlenen **64** tipi yeni bileşiklerin asetonitril, izopropil alkol ve *N,N*-dimetilformamid susuz çözücülerinde potansiyometrik olarak tetrabutylamonyum hidroksit (TBAH) ile titrasyonları yapılarak

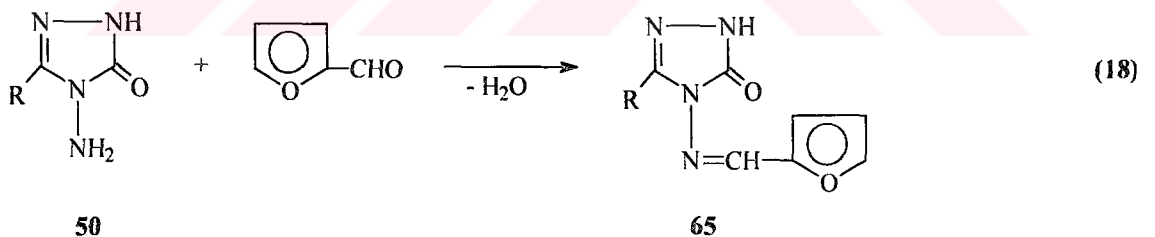
titrasyon grafikleri (mV-TBAH'ın mL hacmi) çizilerek yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri hesaplanmıştır (Denklem 17) [37].

Bilindiği üzere zayıf asitlerin pH' ı :

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

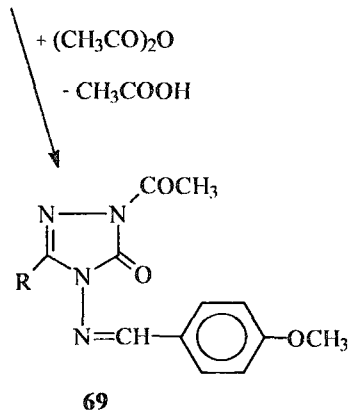
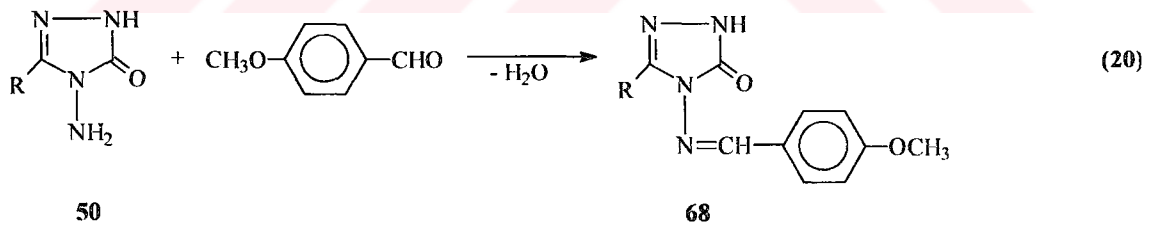
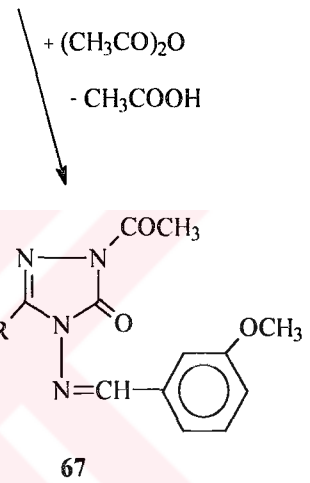
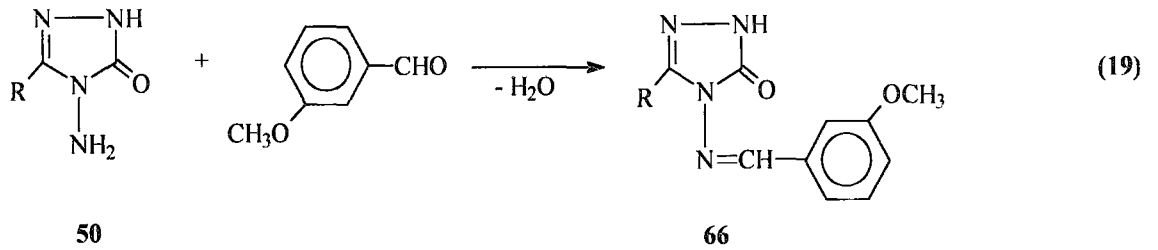


Benzer nitelikteki bir çalışmada 50 bileşiklerinin furfural ile reaksiyonu incelenmiş ve elde edilen 65 tipi bileşiklerin 4 farklı susuz çözücüde (asetonitril, metil alkol, izopropil alkol ve *tert*-butil alkol) potansiyometrik olarak TBAH ile titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri hesaplanmış (yapı ve çözücüye bağlı olarak $pK_a=13.17-15.82$ arasında bulunmuştur) ve ayrıca, 65 bileşiklerinin N-asetil türevleri elde edilmiştir (Denklem 18) [38].

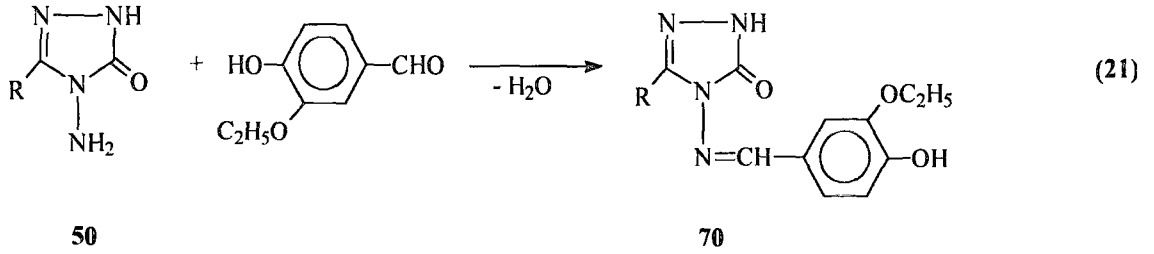


Schiff bazı tipinden 66 ve 68 bileşiklerinin sentezlendiği iki farklı çalışmadan biri [39] yeni gerçekleştirilmiş ve elde edilen yeni 66 tipi bileşiklerin metil alkol, izopropil alkol, *tert*-butil alkol ve *N,N*-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri 9.04-15.44 arasında bulunmuş, ayrıca 66 bileşiklerinin N-asetil türevleri (67) elde edilmiştir. Diğerinde [40] ise sentezlenen 68 tipi yeni bileşiklerin aynı çözücülerde benzer yöntemle pK_a değerleri hesaplanmış ve $pK_a=9,04-15.87$ arasında bulunmuştur. Ayrıca, 68 bileşiklerinin N-asetil türevleri 69 elde edilmiştir. Beklendiği üzere çözücülerin dielektrik sabitlerine göre asitlik sıralaması *N,N*-dimetilformamid ($\epsilon=37$) >

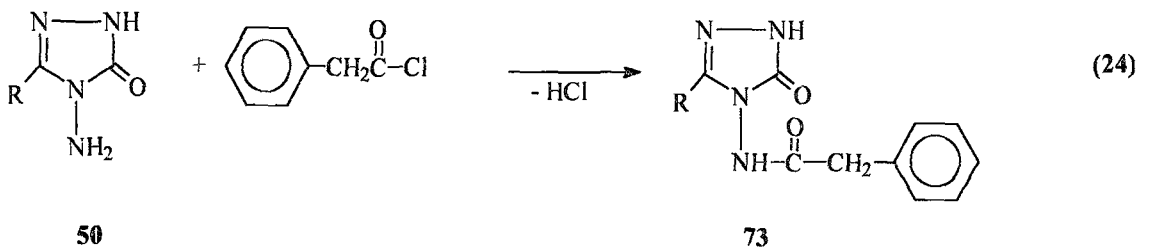
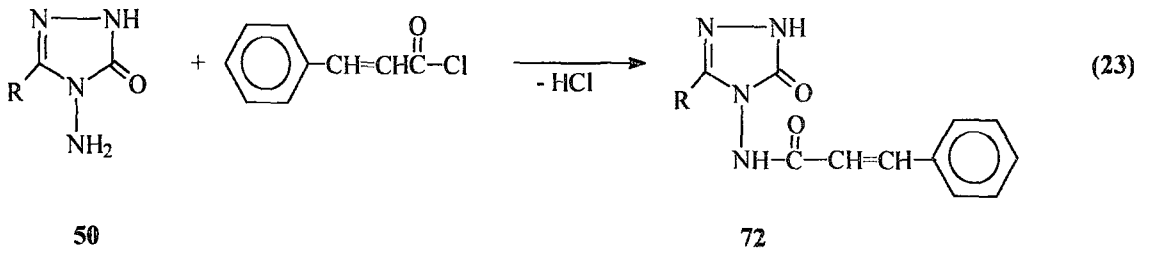
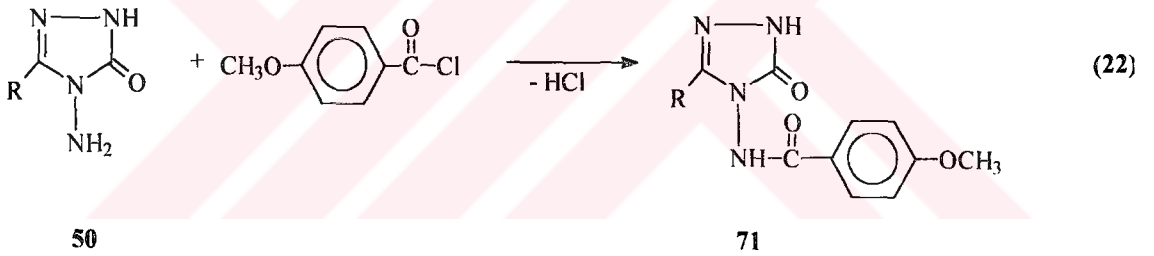
metil alkol ($\epsilon=33$) > izopropil alkol ($\epsilon=19.4$) > *tert*-butil alkol ($\epsilon=12$) şeklinde çıkmamış, en düşük asitlik *N,N*-dimetilformamidde, en yüksek asitlik metil alkolde ortaya çıkmıştır. Bu da proton verdikten sonra oluşan anyonun çözücü ile H köprüsü oluşturarak stabil olması ile açıklanabilir (Denklem 19 ve 20).



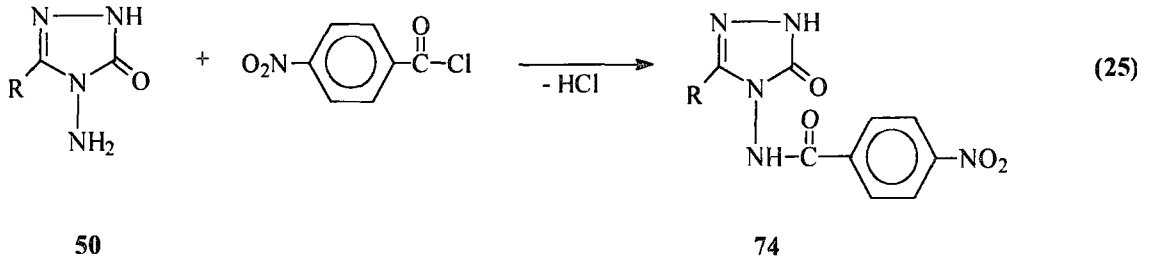
Yine son birkaç yılda yapılmış bir çalışmada **70** tipi bileşikler elde edilmiş ve yapıları aydınlatılarak susuz ortamda potansiyometrik olarak asitlik sabitleri tayin edilmiştir (Denklem 21) [41].



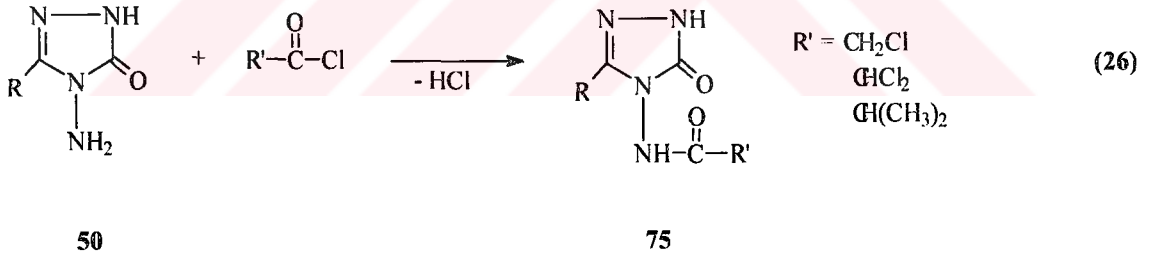
50 Tipi bileşiklerin bir başka ilginç reaksiyon serisinde ise açillendirme reaksiyonları incelenmiştir. Yakın zamanlarda gerçekleştirilen üç çalışmadan birinde **50** bileşiklerinin p-metoksibenzoil klorür ile, diğerinde sınımoil klorür ve üçüncüsünde fenilasetil klorür ile reaksiyonları incelenerek karşın olan yeni **71-73** bileşikleri elde edilmiş (Denklem 22-24) [42-44].



50 Tipi bileşiklerin p-nitrobenzoil klorür ile de reaksiyonları incelenerek **74** bileşikleri elde edilmiş ve susuz ortam titrasyonları potansiyometrik olarak incelenmiş, yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri bulunmuş ve asitlik üzerine strüktür ve çözücü etkileri incelenmiştir (Denklem 25) [45].

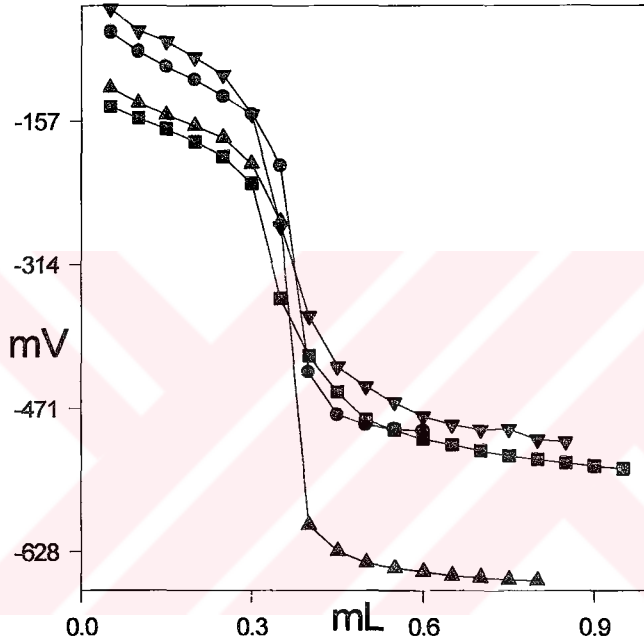
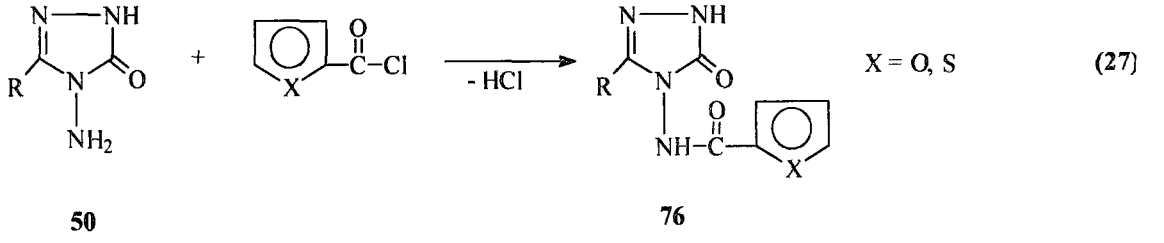


50 Tipi bileşiklerin alifatik asid klorürleri ile de açillendirme reaksiyonları incelenerek **75** tipi bileşikler elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve izopropil alkol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid susuz çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik titrasyonları yapılarak her bileşik için her bir çözücüdeki pK_a değerleri (8.69-16.75 arasında) yarı-nötralizasyon metodu ile bulunmuştur (Denklem 26) [46].



Sentezlenen yeni bileşiklerin izopropil alkol, *tert*-butil alkol, *N,N*-dimetilformamid ve asetonitril çözücülerinde TBAH ile potansiyometrik olarak titrasyonlarının yapıldığı bir diğer çalışmada ise, **50** bileşiklerinin 2-furoil klorür ve tiyofen-2-karbonil klorür ile reaksiyonları incelenerek 3-alkil(aril)-4-(2-furoil(2-tiyenilkarbonil)amino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (**76**) bileşikleri elde edilmiştir. Titrasyonda elde edilen değerler mV-TBAH hacmi (mL) ne karşı grafiğe geçirilerek titrasyon eğrileri elde edilmiş ve yarı-nötralizasyon metodu ile pK_a değerleri (8.48-14.57) tayin edilmiştir. 3-Benzil-4-(2-furoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on

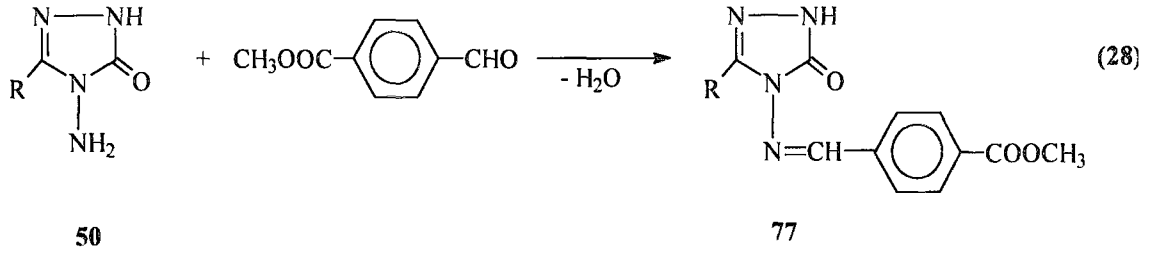
bileşiği için her bir çözücüdeki potansiyometrik titrasyon eğrileri örnek olarak aşağıda verilmiştir (Denklem 27) [47].



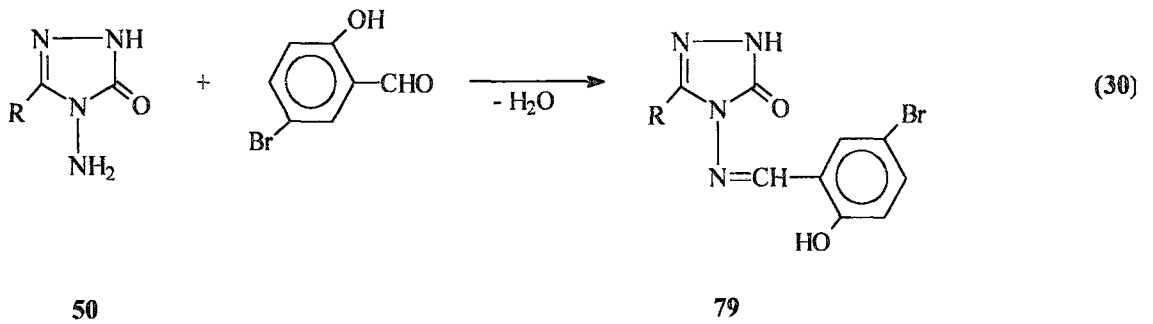
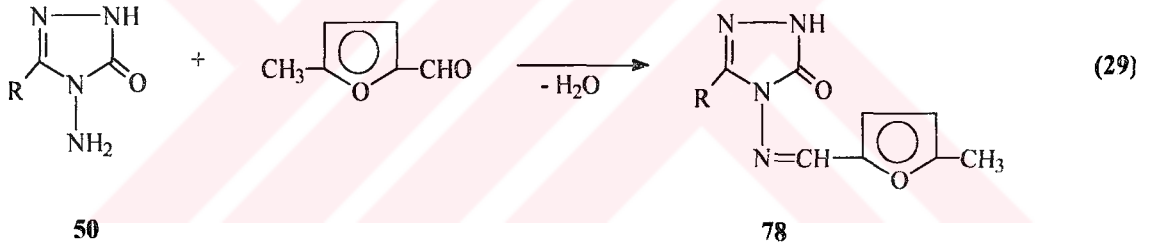
Şekil 1. 3-Benzil-4-(2-furoilamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on Bileşiğinin isopropil alkol (●), *tert*-butil alkol (▲), *N,N*-dimetilformamid (■) and asetonitril (▼) Susuz Çözücülerindeki Potansiyometrik Titrasyon Grafikleri

3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-onların (50) bazı yeni türevleri ile ilgili bazı teorik çalışmalar da yapılmıştır. Bunlardan birinde 3 bileşiklerinin 4-formilbenzoat ile muamelesinden 77 tipi bileşikler elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve bu bileşiklerin ¹H ve ¹³C 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 edildi [48]. Optimizasyondan sonra ¹H ve ¹³C kayma değerleri GIAO [49] metoduna göre Gaussian98 [48] programı kullanılarak hesaplandı. Bulunan

değerler aynı temel fonksiyoneller kullanılarak TMS için bulunan değerlerden çıkarıldı ve bulunan değerlerin deneysel verilerle uyumlu olduğu görüldü (Denklem 28) [50].

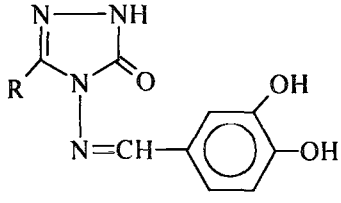


Yine ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarının deneysel ve teorik olarak incelendiği iki yeni seri madde iki farklı çalışmada elde edilmiştir. Çalışmalardan birinde **78** tipi bileşikler **50** bileşiklerinin 5-metil-2-furfural ile muamelesinden, diğerinde ise **79** tipi bileşikler **50** bileşiklerinin 5-bromosalisilaldehid ile reaksiyonundan elde edilmiş, yapıları aydınlatılmış ve ^1H ve ^{13}C NMR incelemeleri deneysel ve teorik olarak yapılmıştır (Denklem 29 ve 30) [51,52].

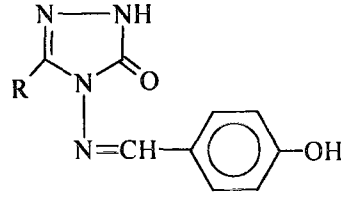


50 Tipi bileşiklerin türevleri ile ilgili bir başka teorik çalışma IR spektrumları ile yapılmıştır. **60-62** Tipi bileşiklerin molekül titreşim frekansları HF (Hartree-Fock) ve DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) ile 6-31 temel seti kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan frekans değerlerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olması için tüm değerler; HF

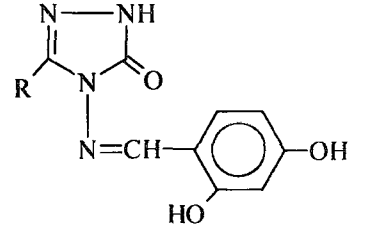
(6-31) için 0.8929 ve B3LYP (6-31) için 0.9613 uyum faktörleri ile çarpıldı. Sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırıldı ve sonuçların uyumlu oldukları görüldü [53].



60

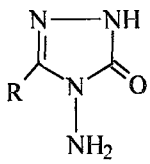


61

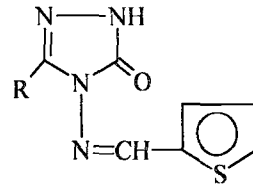
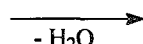
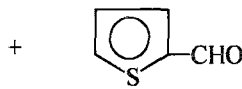


62

50 Tipi bileşiklerin son yıllarda sentezlenen bazı türevlerinin son olarak elektrokimyasal davranışları incelenmeye başlanmıştır. Bu amaçla, daha önceden sentezlenen 68 ve 79 bileşikleri ile aşağıda sentezi verilen 80 ve 81 bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları, 0,1 M tetrabutylamonyum tetrafloroboratın (TBATFB) dimetilsülfositteki 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 (Ag/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 (Denklem 31 ve 32) [54-56].

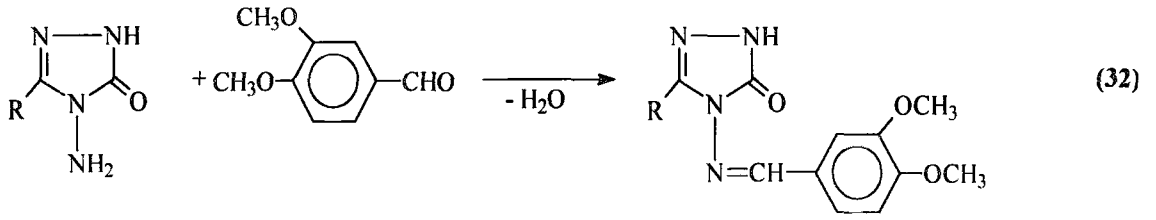


50



80

(31)



50

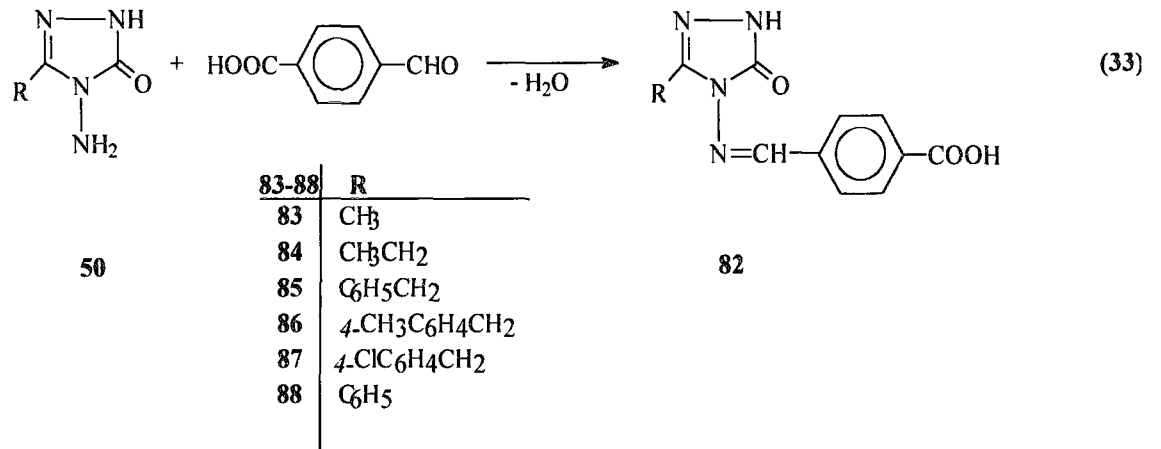
81

Çalışmanın orjinal bölümünde 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenen 50 bileşiklerinin sentezi karşın olan nitrillerden başlanarak, öncelikle, Pinner Metodu'na [10] göre Denklem 1 uyarınca 48 tipi iminoester hidroklorürler (alkil imidat hidroklorürler) olan etil imidoasetat hidroklorür (48a), etil imidopropiyonat hidroklorür (48b), etil imidofenilasetat hidroklorür (48c), etil imido-p-tolilasetat hidroklorür (48d), etil imido-p-klorofenilasetat hidroklorür (48e) ve etil imidobenzoat hidroklorür (48f) bileşikleri elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde 48a-48f bileşiklerinin Denklem 2 uyarınca ayrı ayrı etil karbazat ile muamelesinden sırasıyla 49 tipi, etil asetat etoksikarbonilhidrazon (49a), etil propiyonat etoksikarbonilhidrazon (49b), etil fenil asetat etoksikarbonilhidrazon (49c), etil p-tolilasetat etoksikarbonilhidrazon (49d), etil p-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (49e) ve etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (49f) bileşikleri elde edilmiş ve bu bileşiklerin de Denklem 3 uyarınca hidrazin hidrat ile ayrı ayrı muamelerinden çalışma için gerekli 50 tipi 3-metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50a), 3-etil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50b), 3-benzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50c), 3-p-metilbenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50d), 3-p-klorobenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50e), 3-fenil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50f) bileşikleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın orjinal bölümünde ise 50 tipi 50a-50f bileşiklerinin ayrı ayrı 4-karboksibenzaldehid ile muamelerinden sırayla 82 tipi 3-metil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (83), 3-etil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (84), 3-benzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (85), 3-p-metilbenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (86), 3-p-klorobenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (87), 3-fenil-4-(4-karboksi-

benzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (88) bileşikleri sentezlenmiştir (Denklem 33).



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 edilmişlerdir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen tüm çalışmalar Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen maddelerin erime noktaları çalışmanın yapıldığı laboratuvarında tayin edilmiştir. Yeni maddelerin yapı aydınlatılmasında kullanılan IR, ¹H-NMR ile elementel analizler Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümental Analiz Laboratuvarında alınmıştır. UV spektrumları ise Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde alınmıştır.

Çalışma kapsamında sentezlenen yeni bileşiklerin erime noktaları bir Electrothermal marka dijital erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. Sentezlenen yeni maddelerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan infrared spektrumları KBr tabletleri halinde Mattsol 1000 FTIR Spektrometr spektrofotometresinde, ¹H-NMR spektrumları ise DMSO-d₆ çözücüsünde 200 MHz'lik Varian NMR cihazında alınmıştır. Ultraviyole absorpsiyon spektrumları Shimadzu-160A UV-VIS-NIR spektrofotometresinde 10 mm kuartz hücreleri kullanılarak etanolde 10⁻⁴ M'lık çözeltileri halinde alınmış ve 200-400 nm bölgesinde çalışılmıştır. Yeni maddelerin elementel analizleri LECO CHNS-932 cihazında yaptırılmıştır.

Çalışmada 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonları incelenen 50 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 48 tipi alkil imidat hidroklorürler Pinner metodu [10] uyarınca ve literatürde kayıtlı yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada sentezlenen 6 adet 48 tipi bileşiğin erime noktaları, literatürdeki değerlerle karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Etil imidoasetat hidroklorür (48a) : 99 °C (boz) (Kaynak [57] e.n. 98-100 °C (boz))

Etil imidopropionat hidroklorür (48b) : 91 °C (boz) (Kaynak [58] e.n. 92 °C (boz))

Etil imidofenilasetat hidroklorür (48c): 84 °C (boz) (Kaynak [59] e.n. 85 °C (boz))

Etil imido-p-metilfenilasetat hidroklorür (48d) : 181 °C (boz) (Kaynak [14,60] de e.n. 181 °C (boz))
Etil imido-p-klorofenilasetat hidroklorür (48e) : 179 °C (boz) (Kaynak [14,60] de e.n. 179 °C (boz))
Etil imidobenzoat hidroklorür (48f) : 125 °C (boz) (Kaynak [60] e.n. 126 °C (boz))

Çalışmanın ikinci bölümünde 48 tipi 6 bileşiğin literatürdeki yöntemler kullanılarak ayrı ayrı mutlak etanollü ortamda ve 0-5 °C de ağız kapalı bir balonda magnetic karıştırıcı üzerinde karıştırılmak suretiyle etil karbazat ile muamelesi sonucu 49 tipi 6 adet bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen 49 tipi bileşiklerin erime noktaları, literatürdeki değerlerle karşılaştırılmalı olarak aşağıda verilmiştir.

Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (49a) : e.n. 68 °C (Kaynak [12] e.n. 68 °C)
Etil propionat etoksikarbonilhidrazon (49b) : e.n. 57 °C (Kaynak [13] e.n. 57-58 °C)
Etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (49c) : e.n. 89 °C (Kaynak [12] e.n. 90 °C)
Etil p-metilfenilasetat etoksikarbonilhidrazon (49d) : e.n. 77 °C (Kaynak [14,60] de e.n. 77 °C)
Etil p-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (49e) : e.n. 78 °C (Kaynak [14,60] de e.n. 78 °C)
Etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (49f) : e.n. 79 °C (Kaynak [12] e.n. 80 °C)

Literatürdeki yöntemlerin [17,56,59] uygulanması ile 49 bileşiklerinin ayrı ayrı kaynar sulu ortamda hidrazin hidrat ile muamelesinden de çalışma için gerekli 6 adet 50 tipi 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir. Sentezlenen 6 tipi bileşiklerin erime noktaları, literatürdeki değerler ile aşağıda verilmiştir.

3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50a) : e.n. 226 °C (Kaynak [61] e.n. 227 °C)
3-Etil -4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50b) : e.n. 167 °C (Kaynak [61] e.n. 167 °C)
3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50c) : e.n. 166 °C (Kaynak [61] e.n. 167 °C)
3-p-Metilbenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50d) : e.n. 185 °C (Kaynak [14,60] de e.n. 185 °C)
3-p-Klorobenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50e) : e.n. 180 °C (Kaynak [14,60] de e.n. 181 °C)
3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50f) : e.n. 236 °C (Kaynak [61] e.n. 236.5 °C)

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

2.1.1. 3-Metil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (83):

3-Metil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50a) bileşiminin (1,14 g, 0,01 mol) bileşiği ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (2,19 g, %89,02 verim) aynı çözücünden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 83 bileşiği olarak tanımlandı.

E.n. : 339 °C

IR (KBr) : Tablo 10
(Ek Şekil 1)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 10
(Ek Şekil 2)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 10
(Ek Şekil 3)

Elementel Analiz : C₁₁H₁₀N₄O₃ (246,23) için;
Hesaplanan : C: 53,66; H: 4,09; N: 22,75
Bulunan : C: 53,19; H: 4,25; N: 22,57

2.1.2. 3-Etil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (84):

3-Etil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50b) bileşiğinin (1,28 g, 0,01 mol) bileşiği ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzülde, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (2,85 g, %92,53 verim) aynı çözücüden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 84 bileşiği olarak tanımlandı.

E.n. : 305 °C

IR (KBr) : Tablo 11
(Ek Şekil 4)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 11
(Ek Şekil 5)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 11
(Ek Şekil 6)

Elementel Analiz : C₁₂H₁₂N₄O₃ (260,25) için;
Hesaplanan : C: 55,38; H: 4,65; N: 21,53
Bulunan : C: 55,03; H: 4,80; N: 21,45

2.1.3. 3-Benzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (85):

3-Benzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50c) bileşğinin (1,90 g, 0,01 mol) bileşğii ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriğı soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzöldü, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,20 g, %99,38 verim) aynı çözücöden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 85 bileşğii olarak tanımlandı.

E.n. : 300 °C

IR (KBr) : Tablo 12
(Ek Şekil 9)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 12
(Ek Şekil 10)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 12
(Ek Şekil 12)

Elementel Analiz : C₁₇H₁₄N₄O₃ (322,32) için;
Hesaplanan : C: 63,35; H: 4,38; N: 17,38
Bulunan : C: 62,37; H: 4,84; N: 16,53

2.1.4. 3-p-Metilbenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (86)

3-p-Metilbenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50d) bileşığının (2,04 g, 0,01 mol) bileşığı ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriğı soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzöldü, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,17 g, %94,34 verim) aynı çözücöden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 85 bileşığı olarak tanımlandı.

E.n. : 305 °C

IR (KBr) : Tablo 13

(Ek Şekil 13)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 13

(Ek Şekil 14)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 13

(Ek Şekil 16)

Elementel Analiz : C₁₈H₁₆N₄O₃ (336,35) için;

Hesaplanan : C: 64,28; H: 4,79; N: 16,66

Bulunan : C: 63,55; H: 5,12; N: 16,35

2.1.5. 3-p-Klorobenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (87)

3-p-Klorobenzil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50e) bileşığının (2,245 g, 0,01 mol) bileşığı ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriğı soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzöldü, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,49 g, %98,03 verim) aynı çözücöden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 87 bileşığı olarak tanımlandı.

E.n. : 303 °C

IR (KBr) : Tablo 14
(Ek Şekil 17)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 14
(Ek Şekil 18)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 14
(Ek Şekil 20)

Elementel Analiz : C₁₇H₁₃N₄O₃Cl (356,77) için;
Hesaplanan : C: 57,23; H: 3,67; N: 15,70
Bulunan : C: 57,05; H: 3,66; N: 15,64

2.1.6. 3-Fenil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (88):

3-Fenil-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50f) bileşiminin (1,76 g, 0,01 mol) bileşiği ile 4-karboksibenzaldehid (1,50 g, 0,01 mol) ın yuvarlak dipli bir balonda 20 ml asetik asit içindeki çözeltisi geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Balon içeriği soğutulduktan sonra saf su ilavesi ile çökme tamamlandı. Çöken ham ürün süzüldü, soğuk su ile yıkandı, desikatörde CaCl₂ üzerinde vakumda kurutuldu ve etanol (%95) de kristallendirildi. Ele geçen kristaller (3,01 g, %97,72 verim) aynı çözücüden birkaç kez daha kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra 88 bileşiği olarak tanımlandı.

E.n. : 335 °C

IR (KBr) : Tablo 15
(Ek Şekil 21)

¹H NMR (DMSO-d₆) : Tablo 15
(Ek Şekil 22)

UV (Etanol %95) λ_{max} (ε) : Tablo 15
(Ek Şekil 24)

Elementel Analiz : C₁₆H₁₂N₄O₃ (308,30) için;
Hesaplanan : C: 62,33; H: 3,92; N: 18,17
Bulunan : C: 61,85; H: 4,02; N:18,05

2.2. Potansiyometrik Titrasyonlar

2.2.1. Çalışılan Maddeler

Bazı potansiyel biyolojik aktif 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlik sabitleri susuz ortamda potansiyometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Asitliklerine bakılan maddeler:

- 3-Metil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (83),
3-Etil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (84),
3-Benzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (85),
3-p-Metilbenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (86),
3-p-Klorobenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (87),
3-Fenil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (88).

2.2.2. Çözücüler

3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asitlik sabitlerinin tayininde susuz ortam çözücülerinden 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*- dimetilformamid (DMF) tercih edilmiştir. Yapılan tercihte titrant ve asitlerin çözücü içerisinde iyi çözünmeleri, çözücülerin sağladığı geniş potansiyel aralığı, atmosfer şartlarında çalışma imkânı etkili olmuştur. Titrant olarak (TBAH) tetrabutilamonyum hidroksit'in 2-propanoldeki çözeltisi kullanılmıştır. Çözücüler 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkol Merck firmasından temin edilmiştir.

2.2.3. Titrantlar

Asitlerin titrasyonunda geniş ölçüde kullanılan bazik bir titrant olan TBAH kullanıldı. Asitlerin titrasyonunda titrant olarak tetrabutilamonyum hidroksit'in (TBAH) 2-propanoldeki standart 0.1 N'lik çözeltisi seyreltilerek 0.05 N'lik çözeltisi kullanıldı. Çözelti Merck firmasından alındı.

2.2.4. Cihazlar

Yapılan çalışmada Jenco model pH metre kullanılmıştır. Kullanılan pH metre pH ölçümlerinde ± 0.01 kesinlikte, mV ölçümünde ± 0.05 'lik kesinliktedir. Elektrot olarak sağladığı büyük avantajlar nedeniyle pH elektrodu tercih edilmiştir. Titrasyonlarda 1 ml lik pipet kullanılmıştır.

2.2.5. Hazırlanan Çözeltiler

3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamiddeki 10^{-3} M 100 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Titrant olarak kullanılan TBAH'ın 2-propanoldeki 0.1 N'lik standart çözeltisinden seyreltilerek 0.05 N 250 mL'lik çözeltisi hazırlandı.

2.2.6. Deneyin Yapılışı

Potansiyometrik titrasyon için gerekli çalışma düzeneği kuruldu. Tampon tabletler yardımıyla pH'sı 7.00 ± 0.02 (25°C) ve 10.00 ± 0.05 (25°C) olan iki adet tampon çözelti hazırlandı. pH metre tamponlar yardımıyla kalibre edildi. Bütün çalışmalar 25°C 'de yapıldı. 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin hazırlanan 10^{-3} M'lik çözeltisinden 17 mL beher içine alındı. Çözelti magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak homojen hale getirildi. 1 ml lik pipetten karışmakta olan asit çözeltisine her defasında 0.05 mL 0.05 N'lik TBAH'ın 2-propanoldeki çözeltisi ilâve edildi. İlâveden sonra sabitleşen pH ve mV değerleri pH metreden okundu titrant hacmine (mL) karşı grafiğe geçirildi.

2.3. Asitlik Sabitlerinin Tayini

2.3.1. Yarı Nötralizasyon Metodu

Titrasyonlar sonucunda titrant hacmine karşılık olan pH ve mV değerleri okunarak bu değerlere göre titrasyon grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden dönüm noktaları bulunmuştur. Dönüm noktaları ilâve edilen titrant hacmine (mL) karşılık mV

değerindeki en büyük sıçramanın olduğu noktalardır. Bu değerlerden de yarı nötralizasyon noktaları belirlenmiştir. Zayıf asit ve bazların yarı nötralizasyon noktalarındaki pK_a değerleri pH değerlerine eşit olduğu için pH değerleri pK_a değerleri olarak alınmıştır. Zayıf asit ve onun tuzu bir tampon çözelti oluşturur. Tampon çözeltide:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

eşitliğinden yarı nötralizasyonda,

$$[A^-] = [HA]$$

olduğundan $pH = pK_a$ elde edilir [27,37-40].

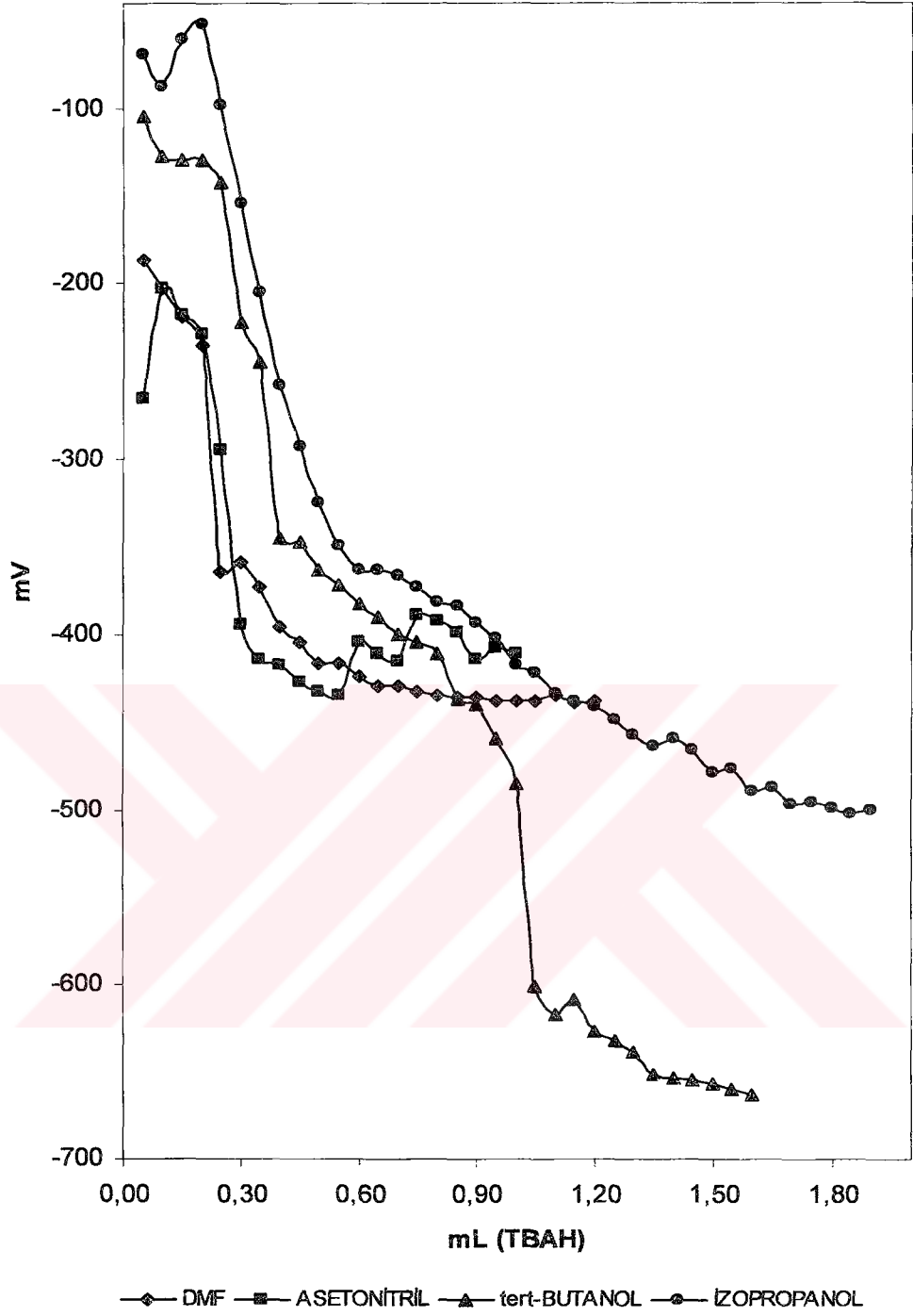
3. BULGULAR

Bu çalışmada sentezlenen 6 yeni potansiyel biyolojik aktif heterosiklik bileşiğin yapıları elementel analiz ve IR, ¹H-NMR, UV spektroskopik verileri ile aydınlatılmıştır. Elementel analiz sonuçları Materyal ve Yöntem bölümünde, IR, ¹H-NMR ve UV spektroskopik bulguları aşağıda, spektrumlar ise Ekler bölümünde verilmiştir. ¹H-NMR spektrumlarında –COOH protonu gözlenememiştir. Ancak, gerek elementel analiz sonuçları ve gerekse diğer spektroskopik veriler bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında tam olarak yeterli bulunmuştur.

Çalışmada, ayrıca, 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin asetonitril, *N,N*-dimetilformamid, *tert*-butil alkol, 2-propanol çözücülerindeki 10⁻³ M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonucu elde edilen değerler titrant hacmine (TBAH) karşı mV olarak Tablo 4-9'da verilmiştir. Ayrıca asitlerin mL-mV titrasyon grafikleri de Şekil 2-7'de verilmiştir. Deneyler beşer kez tekrarlanmıştır. Bu grafikler Excel programında çizilmiştir. Asitlerin formülleri, okunan pH ve mV değerleri ve çizilen grafikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. 83 Bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

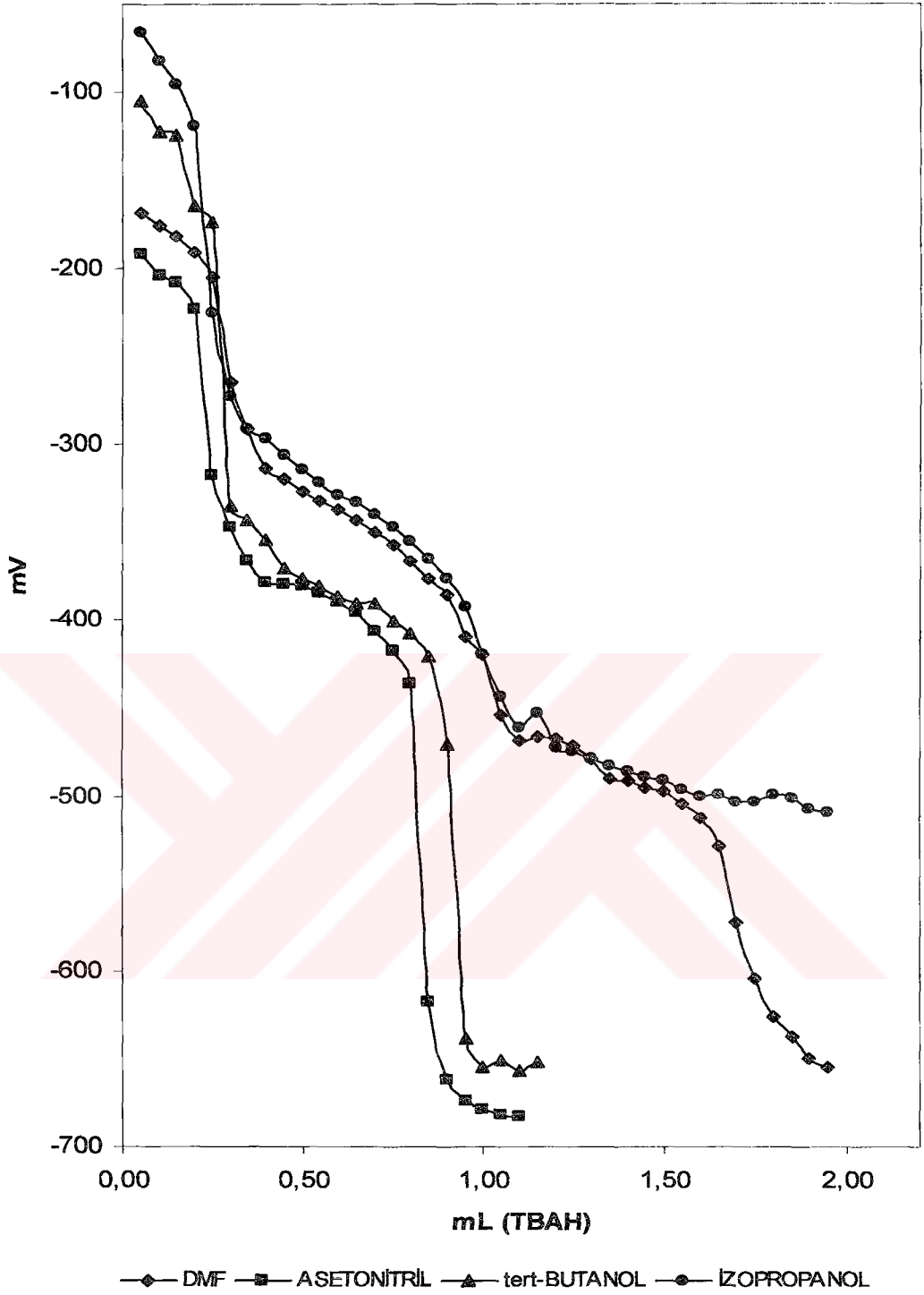
83 Bileşiği	DMF		ASETONİTRİL		<i>tert</i> -BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,07	-186,9	9,62	-265,9	8,73	-105	8,04	-69
0.10	10,42	-202,8	10,51	-203,1	9,15	-127	8,38	-87
0.15	10,76	-218,8	11,20	-217,8	9,14	-129	7,44	-60
0.20	11,05	-234,9	10,80	-228,3	9,27	-130	7,69	-52
0.25	11,51	-364,8	12,50	-294,5	9,45	-142	8,63	-98
0.30	12,66	-358,8	13,72	-394,7	9,81	-222	9,83	-154
0.35	13,31	-372,8	14,08	-414,4	11,16	-245	10,92	-205
0.40	13,62	-395,6	14,07	-417	13,56	-345	11,89	-258
0.45	13,89	-404,5	14,36	-427	13,60	-347	12,39	-292
0.50	14,03	-415,9	14,41	-432,2	14,02	-364	13,30	-325
0.55	14,12	-416,6	14,58	-435,1	14,01	-372	13,57	-349
0.60	14,24	-424,4	14,05	-404,4	14,17	-383	13,88	-363
0.65	14,26	-429,7	14,09	-411,2	14,30	-390	13,97	-363
0.70	14,33	-429,2	14,12	-415,3	14,63	-400	14,04	-367
0.75	14,33	-432,7	13,67	-389	14,66	-405	14,14	-373
0.80	14,36	-434,3	13,75	-392,6	14,87	-411	14,31	-382
0.85	14,42	-436,2	13,77	-398,9	15,40	-437	14,35	-384
0.90	14,40	-435,6	14,01	-414,6	15,48	-440	14,54	-394
0,95	14,42	-438,3	14,11	-408	15,56	-460	14,68	-402
1,00	14,49	-438,2	13,99	-410,9	15,62	-485	14,74	-417
1,05	14,41	-437,5			18,60	-601	15,13	-422
1,10	14,40	-434,8			19,08	-617	15,35	-434
1,15	14,46	-438,9			18,78	-608	15,24	-438
1,20	14,44	-438,4			19,21	-627	15,61	-441
1,25					19,30	-632	15,46	-449
1,30					19,34	-638	15,80	-457
1,35					19,69	-651	16,05	-464
1,40					19,75	-654	15,87	-459
1,45					19,80	-655	16,00	-466
1,50					19,82	-657	16,25	-479
1,55					19,88	-660	16,25	-477
1,60					19,92	-663	16,46	-490



Şekil 2. 83 Bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Tablo 5. 84 Bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10⁻³ M'lık çözeltilisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

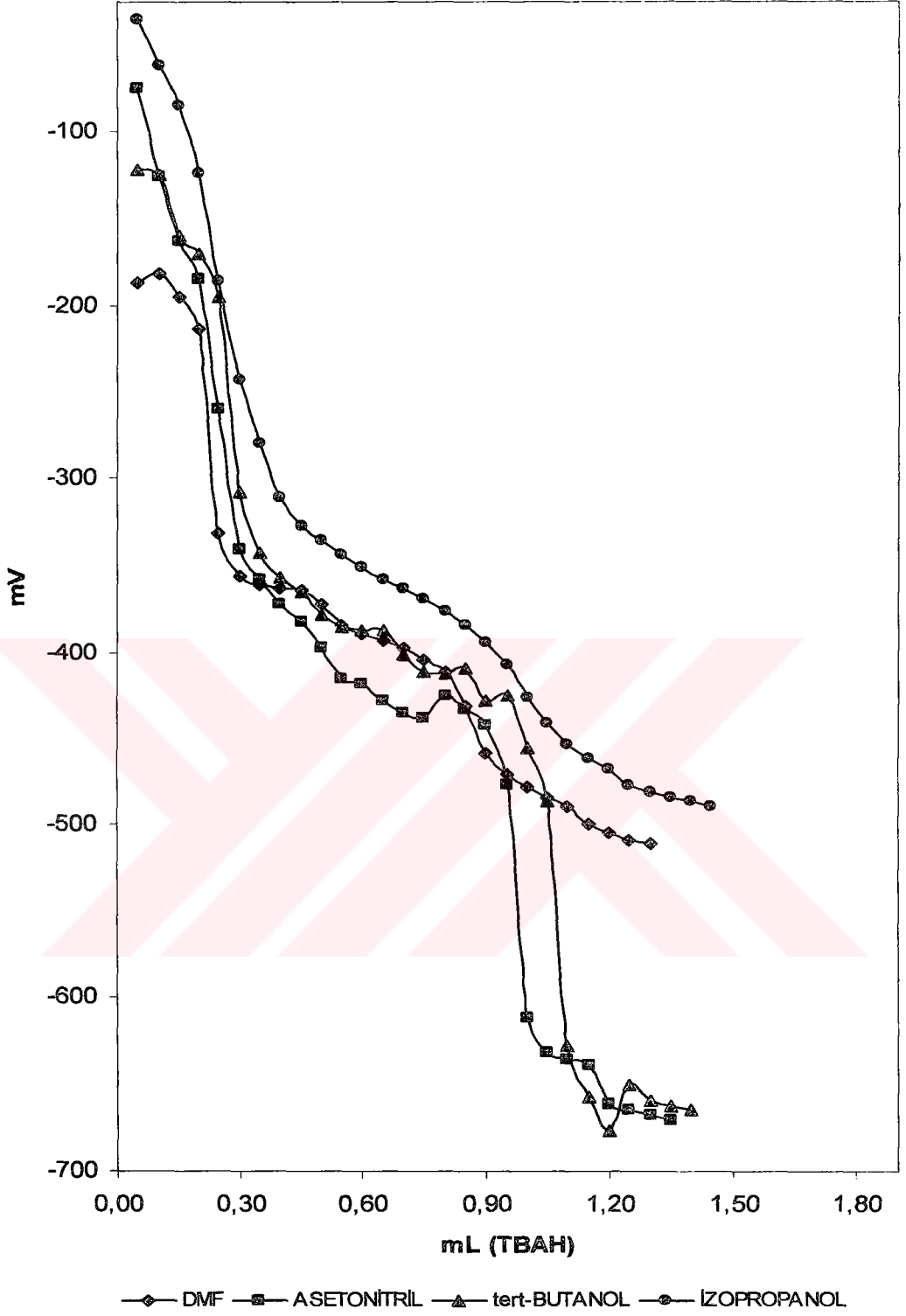
84 Bileşğii	DMF		ASETONİTRİL		<i>tert</i> -BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,53	-191	8,99	-115	9,72	-152	7,62	-49
0.10	10,71	-200	9,45	-138	10,20	-161	7,88	-58
0.15	10,86	-208	9,86	-159	10,09	-166	8,06	-81
0.20	11,03	-217	10,34	-183	10,22	-174	8,58	-96
0.25	11,32	-232	10,40	-198	10,70	-198	9,23	-129
0.30	12,07	-268	12,55	-271	13,61	-347	10,62	-199
0.35	12,94	-312	14,56	-393	14,66	-400	12,75	-298
0.40	13,08	-318	14,83	-407	15,13	-421	13,34	-333
0.45	13,24	-326	15,02	-416	15,41	-435	13,59	-345
0.50	13,35	-332	15,16	-424	15,64	-446	13,81	-357
0.55	13,46	-337	15,29	-430	15,82	-454	13,99	-366
0.60	13,53	-340	15,42	-436	16,01	-464	14,16	-375
0.65	13,61	-345	15,57	-444	16,23	-475	14,30	-382
0.70	13,69	-348	15,69	-451	16,55	-491	14,44	-390
0.75	13,78	-353	15,84	-458	17,07	-515	14,61	-399
0.80	13,87	-357	15,98	-464	19,75	-640	14,83	-410
0.85	13,98	-363	16,12	-472	-	-682	15,11	-423
0.90	14,11	-369	16,31	-481	-	-696	15,39	-434
0,95	14,17	-372	16,63	-497	-	-699	15,71	-453
1,00	14,28	-377	16,68	-497	-	-701	15,96	-463
1,05	14,68	-396	16,88	-508	-	-703	16,05	-471
1,10	15,05	-415	16,73	-500	-	-704	16,19	-481
1,15	15,30	-427	16,80	-505	-	-704	16,26	-483
1,20	15,45	-434	17,10	-520	-	-704	16,31	-484
1,25	15,61	-442	18,81	-604			16,39	-488
1,30	15,67	-445	19,40	-635			16,44	-493
1,35	16,50	-487	19,67	-649			16,50	-494
1,40	16,96	-511						



Şekil 3. 84 Bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Tablo 6. 85 Bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

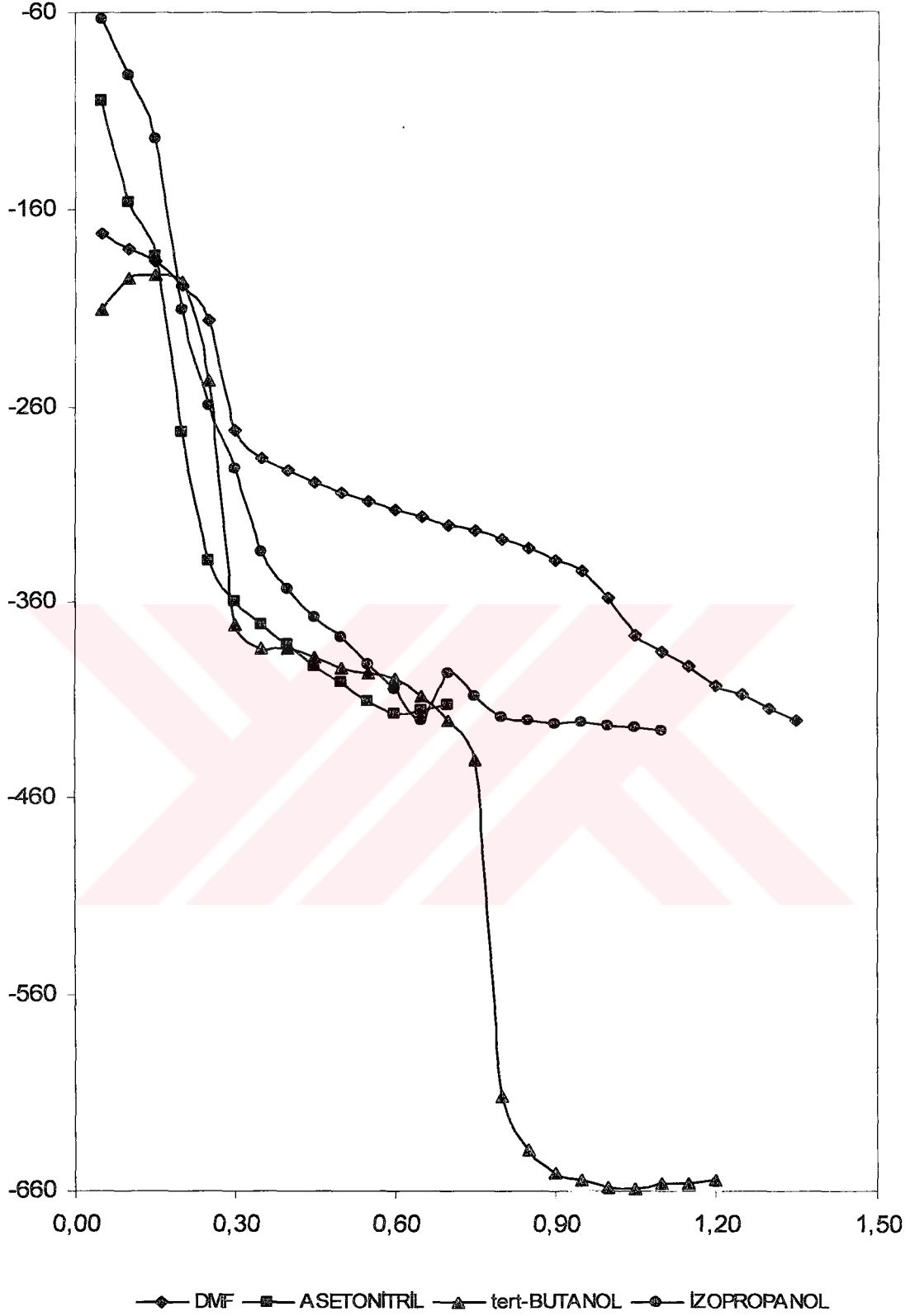
85 Bileşiği	DMF		ASETONİTRİL		<i>tert</i> -BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,18	-187	8,06	-75	9,11	-122	7,36	-35
0.10	10,34	-182	9,13	-126	9,17	-125	7,88	-61
0.15	10,60	-195	9,94	-164	9,91	-161	8,33	-85
0.20	10,96	-213	10,40	-185	10,10	-171	9,14	-124
0.25	13,36	-332	11,93	-260	10,07	-195	10,35	-186
0.30	13,79	-356	13,45	-341	10,55	-308	11,52	-243
0.35	13,91	-361	13,89	-358	12,80	-343	12,26	-280
0.40	13,99	-363	14,09	-372	13,55	-357	12,82	-311
0.45	14,01	-364	14,36	-382	13,96	-365	13,17	-328
0.50	14,16	-372	14,77	-397	14,02	-378	13,34	-336
0.55	14,40	-384	15,00	-416	14,22	-385	13,49	-344
0.60	14,50	-389	15,01	-419	14,33	-387	13,64	-351
0.65	14,59	-393	15,41	-429	14,43	-387	13,74	-358
0.70	14,66	-397	15,50	-436	14,61	-401	13,89	-363
0.75	14,82	-405	15,68	-439	14,71	-412	14,02	-369
0.80	14,96	-412	15,61	-426	14,97	-413	14,13	-376
0.85	15,41	-432	15,44	-434	14,89	-410	14,28	-384
0.90	15,95	-459	15,82	-443	15,37	-429	14,50	-394
0,95	16,19	-471	16,25	-477	15,23	-426	14,77	-408
1,00	16,34	-478	18,96	-612	15,45	-456	15,13	-427
1,05	16,48	-484	19,54	-632	16,41	-486	15,43	-442
1,10	16,57	-490	19,51	-636	16,35	-628	15,67	-454
1,15	16,77	-500	19,54	-639	19,24	-658	15,82	-462
1,20	16,89	-505	19,73	-662	19,88	-677	15,95	-468
1,25	16,97	-509	-	-665	19,40	-650	16,12	-477
1,30	16,99	-511	-	-668	19,71	-660	16,21	-481
1,35			-	-671	19,91	-663	16,26	-484



Şekil 4. 85 Bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Tablo 7. 86 Bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

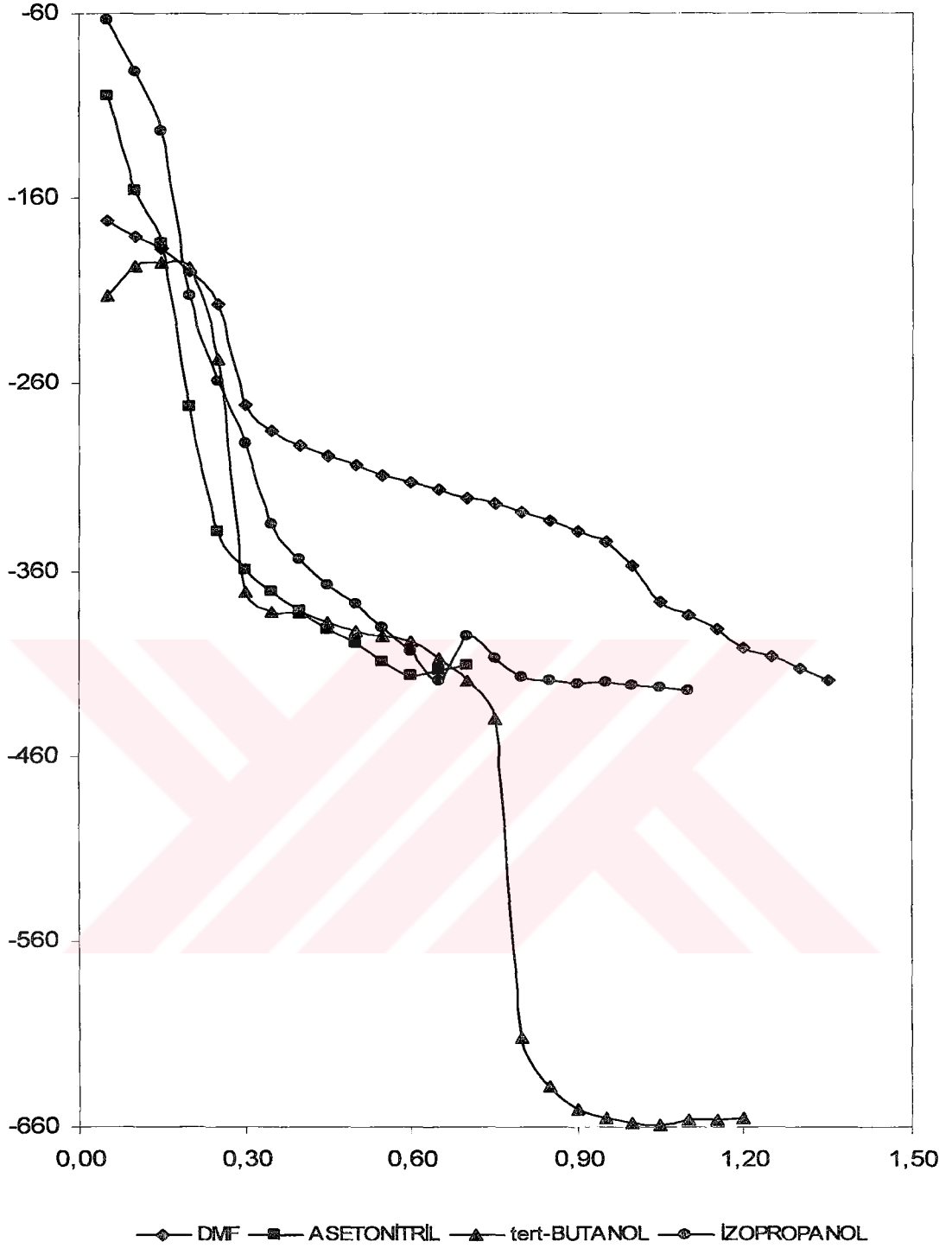
86 Bileşiği	DMF		ASETONİTRİL		<i>tert</i> -BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,13	-172	8,73	-105	10,93	-212	7,96	-64
0.10	10,32	-180	9,61	-156	10,71	-196	8,55	-92
0.15	10,45	-187	11,71	-184	10,59	-194	9,18	-124
0.20	10,60	-199	12,85	-273	10,63	-197	10,94	-212
0.25	10,97	-217	13,51	-339	11,57	-247	11,92	-259
0.30	12,14	-272	13,88	-360	14,16	-372	12,59	-292
0.35	12,41	-286	14,08	-372	14,41	-383	13,42	-335
0.40	12,56	-293	14,34	-382	14,40	-383	13,78	-354
0.45	12,67	-299	14,55	-392	14,49	-388	14,07	-368
0.50	12,78	-304	14,62	-400	14,57	-393	14,30	-378
0.55	12,87	-309	14,85	-410	14,65	-396	14,53	-391
0.60	12,95	-313	14,99	-417	14,75	-399	14,79	-404
0.65	13,03	-317	15,04	-415	14,92	-408	15,11	-420
0.70	13,11	-321	14,93	-412	15,19	-420	14,63	-396
0.75	13,19	-324			15,58	-441	14,91	-408
0.80	13,27	-329			18,93	-612	15,11	-418
0.85	13,37	-333			19,46	-639	15,11	-420
0.90	13,47	-339			19,73	-651	15,17	-422
0,95	13,61	-345			19,82	-655	15,13	-421
1,00	13,86	-358			19,85	-658	15,18	-423
1,05	14,26	-377			19,88	-659	15,20	-424
1,10	14,44	-385			19,81	-656	15,23	-426
1,15	14,56	-392			19,82	-656		
1,20	14,78	-402			19,80	-655		
1,25	14,88	-407						
1,30	15,01	-414						



Şekil 5. 86 Bileşiğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, a setonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Tablo 8. 87 Bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltisinin 0.05 N TBAH ile titrasyonu sonuçları

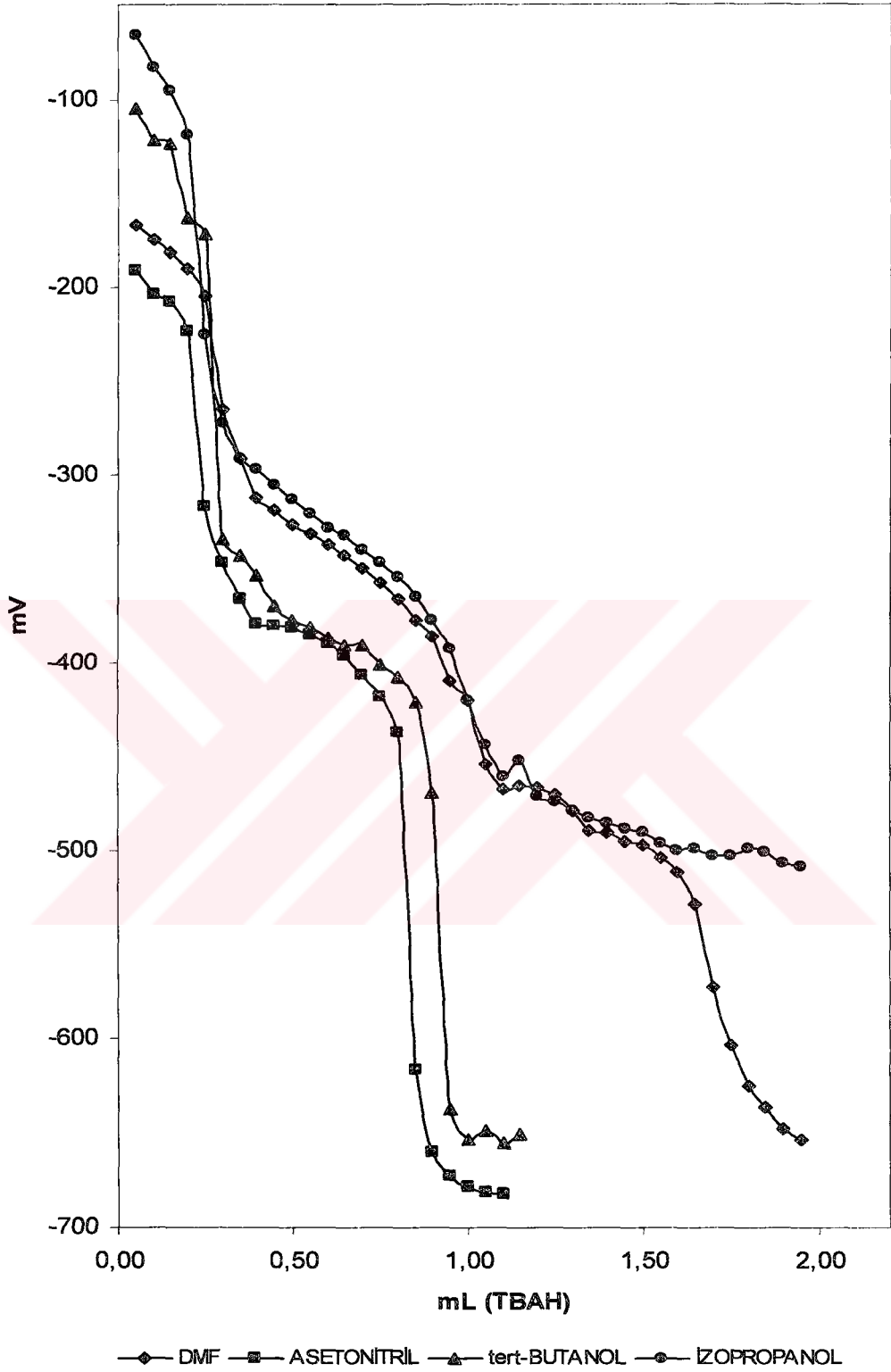
87 Bileşiği	DMF		ASETONİTRİL		<i>tert</i> -BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,26	-179	8,16	-74	15,24	-422	8,75	-85
0.10	10,55	-192	8,90	-106	13,01	-325	9,84	-155
0.15	10,70	-200	9,46	-143	12,62	-298	10,53	-189
0.20	10,86	-208	10,42	-184	12,23	-282	11,01	-214
0.25	11,09	-221	11,74	-250	12,70	-294	11,53	-239
0.30	12,82	-307	11,98	-264	14,60	-411	11,93	-259
0.35	13,30	-331	12,33	-279	15,52	-442	12,35	-280
0.40	13,48	-339	12,53	-291	15,48	-436	12,64	-294
0.45	13,47	-338	12,73	-303	15,45	-436	12,81	-303
0.50	13,47	-338	13,10	-317	15,44	-436	12,97	-311
0.55	13,45	-337	13,12	-330	15,46	-439	13,09	-317
0.60	13,45	-336	13,45	-336	15,55	-441	13,26	-325
0.65	13,41	-335	13,52	-346	15,70	-450	13,41	-333
0.70	13,45	-336	14,14	-364	16,02	-467	13,59	-342
0.75	13,56	-342	15,00	-402	16,56	-492	13,77	-350
0.80	13,70	-349	18,47	-588	-	-668	13,95	-360
0.85	13,95	-360	19,45	-636	-	-691	14,15	-370
0.90	14,12	-367	19,55	-641	-	-701	14,30	-377
0,95	14,18	-372	19,23	-643	-	-704	14,34	-379
1,00	14,31	-378	19,27	-646	-	-708	14,57	-387
1,05	14,46	-384	19,30	-652	-	-711	14,65	-391
1,10	15,52	-388			-	-712	14,67	-396
1,15	14,66	-396			-	-712	15,23	-423
1,20	14,70	-398			-	-712	15,58	-441
1,25							15,74	-449



Şekil 6. 87 Bileşiminin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

Tablo 9. 88 Bileşiminin titrasyon sonuçları

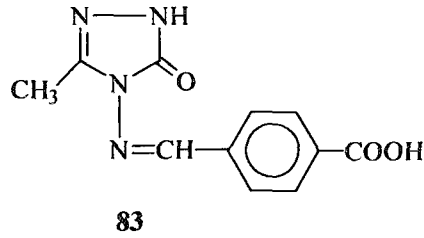
88 Bileşiği	DMF		ASETONİTRİL		tert-BUTİL ALKOL		2-PROPANOL	
	pH	mV	pH	mV	pH	mV	pH	mV
0.05	10,05	-168	10,49	-192	8,83	-105	8,02	-66
0.10	10,17	-176	10,81	-204	8,89	-122	8,36	-83
0.15	10,30	-182	10,79	-208	9,20	-124	8,61	-96
0.20	10,46	-191	11,06	-223	10,38	-164	9,06	-119
0.25	10,74	-205	13,01	-317	10,15	-173	11,13	-225
0.30	11,92	-265	13,50	-347	13,40	-335	12,18	-273
0.35	12,45	-292	13,96	-366	13,50	-343	12,53	-292
0.40	12,87	-313	14,22	-379	13,78	-354	12,66	-297
0.45	12,98	-319	14,30	-380	14,09	-370	12,80	-306
0.50	13,15	-327	14,32	-381	14,17	-377	12,97	-314
0.55	13,26	-332	14,38	-385	14,32	-381	13,08	-321
0.60	13,36	-337	14,49	-390	14,36	-387	13,22	-329
0.65	13,46	-343	14,61	-396	14,47	-391	13,31	-333
0.70	13,60	-350	14,90	-407	14,54	-391	13,47	-340
0.75	13,75	-357	15,10	-418	14,67	-401	13,60	-347
0.80	13,92	-366	15,54	-437	14,81	-408	13,77	-355
0.85	14,15	-377	19,16	-617	15,13	-421	13,95	-365
0.90	14,32	-386	19,91	-661	16,07	-470	14,19	-377
0.95	14,82	-410	-	-673	18,84	-638	14,54	-393
1,00	15,00	-420	-	-679	19,47	-654	15,12	-420
1,05	15,78	-454	-	-682	19,69	-650	15,57	-444
1,10	15,98	-468	-	-683	19,81	-656	15,87	-461
1,15	16,48	-466			19,73	-651	15,86	-453
1,20	15,93	-467					16,04	-472
1,25	16,01	-471					16,14	-474
1,30	16,19	-479					16,23	-479
1,35	16,46	-490					16,31	-483
1,40	16,45	-491					16,37	-486
1,45	16,51	-495					16,42	-489
1,50	16,54	-497					16,47	-491
1,55	16,69	-504					16,56	-496
1,60	16,84	-512					16,63	-500
1,65	17,68	-529					16,56	-499
1,70	18,01	-572					16,71	-503
1,75	18,62	-604					16,61	-503
1,80	19,05	-626					16,58	-499
1,85	19,33	-637					16,63	-501
1,90	19,51	-649					16,76	-507
1,95	19,67	-654					16,81	-509
2,00	19,80	-662					16,85	-510
2,05							16,87	-511



Şekil 7. 88 Bileşğinin 2-propanol, *N,N*-dimetilformamid, asetonitril ve *tert*-butil alkoldeki 10^{-3} M'lık çözeltilerinin 0.05 N TBAH ile titrasyon grafikleri

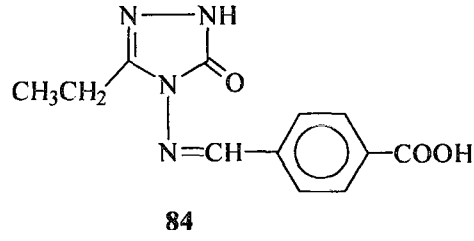
Çalışmada sentezlenen 6 adet 4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin yapı aydınlatılmasında kullanılan IR, ¹H-NMR ve UV spektroskopik verileri aşağıda verilmiştir.

Tablo 10. 83 Bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



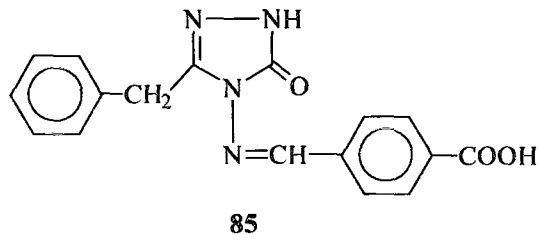
IR (KBr) (Ek Şekil 1)	: 3469-2544 (COOH) cm ⁻¹ 3204 (NH) cm ⁻¹ 1723 (C=O) cm ⁻¹ 1615, 1598 (C=N) cm ⁻¹ 837 (1,4-disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil 2)	: δ 2,29 (s, 3H, CH ₃) δ 7, 92 (d, 2H, Aromatik H, J=8,1 Hz) δ 8, 04 (d, 2H, Aromatik H, J=8,3 Hz) δ 9, 81 (s, 1H, N=CH) δ 11,88 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 3)	: λ ₁ =300 (16800) nm λ ₂ =232 (4050) nm λ ₃ =210 (15820) nm

Tablo 11. 84 Bileşigine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



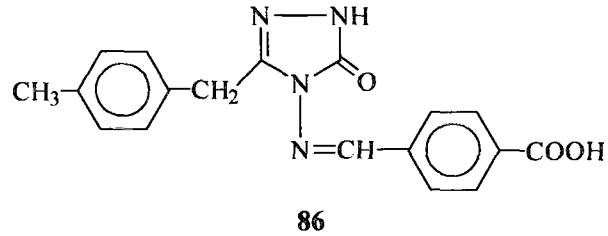
IR (KBr) (Ek Şekil 4)	: 3321-2509 (COOH) cm ⁻¹ 3174 (NH) cm ⁻¹ 1731, 1732 (C=O) cm ⁻¹ 1617, 1588 (C=N) cm ⁻¹ 818 (1,4-disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil 5)	: δ 1,22 (t, 3H, CH ₃ , J=7,5 Hz) δ 5, 39 (q, 2H, CH ₂ , J=7,5 Hz) δ 7,93 (d, 2H, Aromatik H, J=8,4 Hz) δ 9, 81 (s, 1H, N=CH) δ 11,90 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 6)	: λ ₁ =302 (15210) nm λ ₂ =232 (3950) nm λ ₃ =210 (13720) nm

Tablo 12. 85 Bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



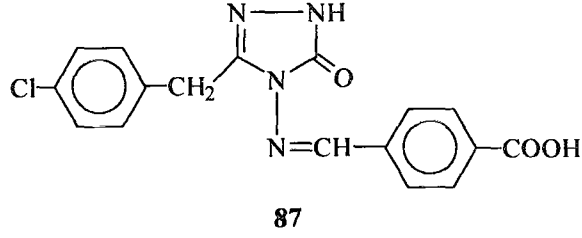
IR (KBr) (Ek Şekil 7)	: 3418-2596 (COOH) cm ⁻¹ 3177 (NH) cm ⁻¹ 1715 (C=O) cm ⁻¹ 1615,1582 (C=N) cm ⁻¹ 813 (1,4-Disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹ 770, 694 (Monosubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil 8)	: δ 4,08 (s, 2H, CH ₂) δ 7,22-7,35 (m, 5H, Aromatik H) δ 7,90 (d, 2H, Aromatik H, J=8,4 Hz) δ 8,04 (d, 2H, Aromatik H, J=8,3 Hz) δ 9,78 (s, 1H, N=CH) δ 12,07 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 9)	: λ ₁ =300 (13560) nm λ ₂ =233 (1860) nm λ ₃ =210 (18360) nm

Tablo 13. 86 Bileşğine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



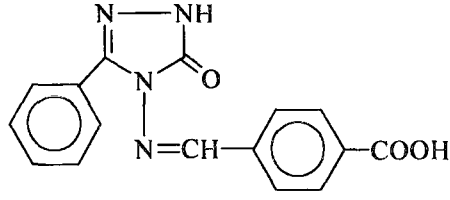
IR (KBr) (Ek Şekil 10)	: 3424-2598 (COOH) cm ⁻¹ 3172, 3173 (NH) cm ⁻¹ 1707 (C=O) cm ⁻¹ 1614-1587 (C=N) cm ⁻¹ 828, 818 (1,4-disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil11)	: δ 2,24 (s, 3H, CH ₃) δ 4,02 (s, 2H, CH ₂) δ 7,11 (d, 2H, Aromatik H, J=7,8 Hz) δ 7,22 (d, 2H, Aromatik H, J=8,9 Hz) δ 7,90 (d, 2H, Aromatik H, J=8,01 Hz) δ 8,04 (d, 2H, Aromatik H, J=8,1 Hz) δ 9,77 (s, 1H, N=CH) δ 12,03 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 12)	: λ ₁ =267 (13060) nm λ ₂ =234 (3920) nm λ ₃ =213 (18650) nm

Tablo 14. 87 Bileşiğine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



IR (KBr) (Ek Şekil 13)	: 3417-2542 (COOH) cm ⁻¹ 3178 (NH) cm ⁻¹ 1710 (C=O) cm ⁻¹ 1612-1590 (C=N) cm ⁻¹ 850, 821 (1,4-disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil14)	: δ 4,09 (s, 2H, CH ₂) δ 7,38 (s, 4H, Aromatik H) δ 7,90 (d, 2H, Aromatik H, J=8,2 Hz) δ 8,04 (d, 2H, Aromatik H, J=8,2 Hz) δ 9,78 (s, 1H, N=CH) δ 12,07 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 15)	: λ ₁ =302 (9500) nm λ ₂ =236 (3590) nm λ ₃ =218 (14290) nm

Tablo 15. 88 Bileşğine ait IR, ¹H-NMR ve UV verileri



IR (KBr) (Ek Şekil 16)	: 3422-2523 (COOH) cm ⁻¹ 3276 (NH) cm ⁻¹ 1710 (C=O) cm ⁻¹ 1613-1586 (C=N) cm ⁻¹ 838 (1,4-disubstitue benzenoid halka) cm ⁻¹ 762, 688 (Monosubstitue benzenoid halka)cm ⁻¹
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (Ek Şekil 17)	: δ 7,52-7,55 (m, 4H, Aromatik H) δ 7,91 (d, 2H, Aromatik H, J=8,6 Hz) δ 7,93 (s, 2H, Aromatik H) δ 8,05 (d, 2H, Aromatik H, J=8,1 Hz) δ 9,78 (s, 1H, N=CH) δ 12,45 (s, 1H, NH)
UV (Etanol %95) λ _{max} (ε) (Ek Şekil 18)	: λ ₁ =268 (13100) nm λ ₂ =236 (6900) nm λ ₃ =208 (12840) nm

4. TARTIŞMA

Bilindiği üzere Schiff bazları kimyanın birçok alanında, tıpta, sanayide, teknolojiye çok geniş kullanım alanı bulduklarından, biyolojik aktiviteye sahip olduklarından ve özellikle kompleks oluşumunda ligand olarak da kullanıldıklarından büyük öneme sahiptirler [62].

Bilindiği üzere, imin tipi Schiff bazları, primer aminlerin özellikle aromatik aldehidler olmak üzere aldehid ve ketonlarla verdiği ve nükleofilik katılma mekanizması üzerinden gerçekleşen karakteristik reaksiyonlar sonucu elde edilen kondenzasyon ürünleridir [4,63]. Açık zincirli C-NH₂ tipi primer aminlerde olduğu gibi, 50 tipi N-NH₂ bileşiklerinin de aromatik veya heteroaromatik aldehidlerle reaksiyon sonucu Schiff bazları olan arilidenamino bileşiklerini oluşturduğu bilinmektedir [24-27, 37-41, 47,50,52].

Nitekim, çalışmada 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiklerinin 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonundan imin tipi bileşikler olan 6 adet 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (82) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyonun muhtemel mekanizması iki basamağı içermekte olup, birinci basamakta 50 tipi bileşiklerin heterohalka azotuna bağlı -NH₂ grubunun azotu 4-karboksibenzaldehid bileşiğinin formil karbonuna nükleofilik olarak saldırır. İkinci basamakta ise, oluşan katılma ürününden bir mol su eliminasyonu ile 82 tipi Schiff bazları oluşur [4,63]. Reaksiyonun asidik ortamda daha kolay yürüdüğü bilindiğinden denemeler asetik asid içerisinde gerçekleştirilmiştir [27,37,41,50,52].

Çalışmada, ayrıca, elde edilen 6 adet 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiğinin asitlik özellikleri potansiyometrik metotla incelenmiş ve farklı R grupları ile değişik susuz çözücülerin asitlik üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 6 farklı bileşiğin pK_a ve HNP değerleri tayin edildi. 3-Alkil(Aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin sulu ortamdaki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortam çözücülerini tercih edildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücülerden 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril ve *N,N*-dimetilformamid kullanıldı. Titrasyonda titrant olarak

yaygın kullanılan tetrabutylamonyum hidroksidin (TBAH) 2-propanoldeki çözeltisi kullanıldı.

Bileşiklerin dört farklı çözücüdeki asitlik kuvvetleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır:

2-propanol	: 85>84>83>86>88>87
<i>tert</i> -butil alkol	: 88>83>85>84>86>87
Asetonitril	: 87>86>85>84>88>83
<i>N,N</i> -dimetilformamid	: 88>85>86>83>87>84

Bileşiklerin farklı çözücülerindeki asitlik sıralaması aşağıdaki gibidir.

83: 2-propanol> *tert*-butil alkol> *N,N*-dimetilformamid > Asetonitril

84: 2-propanol> Asetonitril > *tert*-butil alkol> *N,N*-dimetilformamid

85: 2-propanol> Asetonitril = *tert*-butil alkol> *N,N*-dimetilformamid

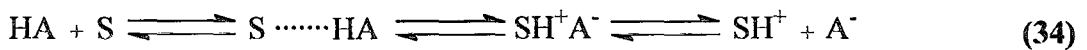
86: 2-propanol> Asetonitril > *N,N*-dimetilformamid > *tert*-butil alkol

87: Asetonitril> *N,N*-dimetilformamid > *tert*-butil alkol >2-propanol

88: 2-propanol> *tert*-butil alkol> *N,N*-dimetilformamid > Asetonitril

Sonuçlar çözücülerin dielektrik sabitine göre incelendiğinde teorik olarak dielektrik sabitinin artmasıyla asitlik sabiti artar. Dielektrik sabitine göre asitlik kuvvetleri irdelendiğinde 2-propanol ve *tert*-butil alkol'ün dielektrik sabitleri sırasıyla 19.4 ve 12.0 olan çözücülerdeki 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H -1,2,4-triazol-5-on bileşiklerini asitliklerinin dielektrik sabiti büyük olan çözücüde (2-propanolde) daha asidik olması beklenir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde 87 bileşiği dışındaki tüm bileşikler bu sıralamaya uygun olduğu görülür.

Dipolar aprotik çözücüler incelendiğinde asitlik kuvvetindeki artış asetonitril<*N,N*-dimetilformamid sıralamasında olması beklenirken 83 ve 88 bileşiği dışındaki bileşiklerin bu sıralamaya uymadığı görülmüştür. 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,



şeklindedir. (34) numaralı 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 (34) dengesi 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.

Çözücülerin farklılaştırma ve seviyeleme etkileri incelendiğinde 85 bileşiğinin asetonitril ve *tert*-butil alkol ortamında seviyelendiği diğer bileşiklerin farklı dört çözücüde farklılaştırıldığı görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Çalışmada, asetik asitli ortamda bazı 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiklerinin 4-karboksibenzaldehid ile reaksiyonundan 6 adet 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (82) bileşiği elde edilmiştir. Reaksiyonlar oldukça yüksek verimlerle gerçekleşmiş olup, 83, 84, 85, 86, 87 ve 88 bileşikleri sırasıyla % 89, 93, 99, 94, 98 ve 98'lik verimlerle elde edilmiştir.

3-Alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) bileşiklerinin bazı homoaromatik ve heteroaromatik aldehydlerle reaksiyonunun kaynar etanollü ve kaynar amil alkollü ortamda gerçekleştirildiği gibi kuru kuruya yağ banyosunda 170-190 °C de gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Son zamanlarda ise reaksiyonun asetik asitli ortamda daha yüksek verimle ve daha kısa zamanda gerçekleştiği bildirilmiş olup, çalışmada da bu yöntem kullanılmıştır [24-27, 37-41, 47,50,52].

Çalışmada ayrıca, sentezlenen 6 adet 3-alkil(aril)-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (82) bileşiğinin asitlik sabitleri yarı nötralizasyon metodu ile tayin edildi. Çalışma potansiyometrik metod kullanılarak 25 °C'de susuz ortamda gerçekleştirildi. Çözücü olarak amfiprotik ve dipolar aprotik çözücüler olan 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril, *N,N*-dimetilformamid tercih edildi. Elde edilen verilerden pK_a değerleri yarı nötralizasyon metoduna göre hesaplamalar yapıldı.

Bileşiklerin 2-propanol, *tert*-butil alkol, asetonitril, *N,N*-dimetilformamid çözücülerindeki asitlik sabitleri ve yarı nötralizasyon potansiyelleri aşağıda verilmiştir:

3-Metil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (83)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	8,21	-73	-	-
<i>tert</i> -butil alkol	9,21	-130	14,47	-395
Asetonitril	10,86	-210	-	-
DMF	10,42	-202	-	-

3-Etil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (84)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	8,06	-81	14,16	-371
<i>tert</i> -butil alkol	10,15	-163	15,64	-446
Asetonitril	9,86	-159	15,84	-458
DMF	10,86	-208	13,65	-346

3-Benzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (85)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	7,88	-61	13,57	-347
<i>tert</i> -butil alkol	9,54	-143	14,43	-387
Asetonitril	9,54	-145	15,01	-419
DMF	10,34	-182	14,28	-378

3-*p*-Metilbenzil-4-(4-Karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (86)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	8,26	-78	-	-
<i>tert</i> -butil alkol	10,65	-195	14,57	-393
Asetonitril	9,32	-130	-	-
DMF	10,39	-183	12,99	-315

3-*p*-Klorobenzil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (87)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	13,09	-317	-	-
<i>tert</i> -butil alkol	12,82	-311	15,44	-436
Asetonitril	8,90	-106	12,63	-297
DMF	10,63	-196	-	-

3-Fenil-4-(4-karboksibenzilidenamino)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (88)

Çözücü	pK_{a_1}	HNP (mV)	pK_{a_2}	HNP (mV)
2-propanol	8,36	-83	13,15	-325
tert-butil alkol	9,05	-123	14,34	-384
Asetonitril	10,81	-204	14,32	-381
DMF	10,24	-179	14,82	-410

Yapılan çalışmada 84, 85 ve 88 bileşiklerinin çift dönüm noktası içerdiği 83, 86 asetonitril ve 2-propanol, 87 bileşiği *N,N*-dimetilformamid ve 2-propanol'de tek dönüm noktası diğer çözücülerde ise çift dönüm noktası verdiği görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

1. İkizler, A., 1996, Heterohalkalı Bileşikler, 2. Baskı, KTÜ Basımevi, Trabzon.
2. Tüzün, C., 1992, Biyokimya, 2. Baskı, Palme Yayınları, Ankara.
3. Murray, R.K., Granner, D.K., Mayes, P.A., Rodwell, V.W., Çeviri: Menteş, G., Ersöz, B., 1993, Harper'in Biyokimyası, Barış Kitabevi, İstanbul.
4. Fessenden, R.T., Fessenden, T.S., 1982, Organic Chemistry, 3. Baskı, Brooks/Cole Publishing Company, California.
5. Bhat, A. R., Bhat, G. V., Shenoy, G. G., 2001, Synthesis and In Vitro Antimicrobial Activity of New 1,2,4-Triazoles, *J. Pharm. Pharmacol.*, 53 267-272.
6. Ulusoy, N., Gursoy, A., Otuk, G., 2001, Synthesis and Antimicrobial Activity of Some 1,2,4-Triazole-3-mercaptoacetic Acid Derivatives, *Pharmaco*, 56 947-952.
7. Katica, C.-R., Vesna, D., Vlado, K., Dora, G. M., Aleksandra, B., 2001, Synthesis Antibacterial and Antifungal Activity of 4-Substitued-5-aryl-1,2,4-triazoles, *Molecules*, 6 815-824.
8. Witkowski, J. T.; Robins, R. K.; Khare, G. P.; Sidwell, R. W., 1973, Synthesis and Antiviral Activity of 1,2,4-Triazole-3-thiocarboxamide and 1,2,4-Triazole-3-carboxamidine Ribonucleosides, *J. Med. Chem.*, 16 935-937.
9. Wang, Z.; You, T.; Xu, Y., Shi, H., 1996, Synthesis and Biological Activities of 2-Substitued-5-(β -pyridyl)-2,3-dihydro-1,2,4-Triazole [3,4-b]-1,3,4-thiadiazoles, *Molecules*, 1 68-71.
10. Pinner, A., 1892, Die Imidoather und Ihre Derivate, 1. Auflage, Oppenheim, Berlin.
11. Milcent, R., Redeuilh, C., 1979, Synthèse D' amino-4-aryl-3-triazol-1,2,4 ones-5, *J. Heterocycl. Chem.*, 16 403-407.
12. Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., 1962, Emploi de l'hydrazinocarbonate D' ethyle Pour la Synthèse des Hydroxy-3 Triazoles-1,2,4, *Bull. Soc. Chim. France*, 1364-1371.
13. Ün, R., İkizler, A., 1975, Preparations of Aliphatic Amide Carbethoxyhydrazones, Aliphatic Amide Carbamylhydrazones, Aliphatic Ester Carbethoxyhydrazones and Corresponding 3-Alkyl-and 3,4-Dialkyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ones, *Chim. Acta Turc.*, 3 113-132.

14. İkizler, A.A., Yüksek, H., 1993, Acetylation of 4-Amino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-ones, *Org. Prep. Proced. Int.*, 25 99-104.
15. İkizler, A.A., Yüksek, H., 1993, Synthesis of Some N, N'-Linked Biheteroaryles, *Doğa-Tr. J. Chem.*, 17 150-153.
16. İkizler, A.A., Yüksek, H., 1994, Reaction of 4-Amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones with 2,5-Dimetoxytetrahydrofuran, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 59 731-735.
17. Yüksek, H., Demibaş, A., İkizler, A., Johansson, C. B., Çelik, C., İkizler, A. A., 1997, Synthesis and Antibacterial Activities of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, 47 405-409.
18. İkizler, A.A., İkizler, A., Yüksek, H., 1993, Mass Spectra of Some New N,N'-Linked Biheteroaryls, *Doğa-Tr. J. Chem.*, 17 215-217.
19. İkizler, A.A., Yüksek, H., 1994, Synthesis of 4-Succinimido-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones, *Tr. J. of Chemistry, Rev. Roum. Chim.*, 18 57-61.
20. Bahçeci, Ş., 1994, Bazı Biheteroaril Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
21. İkizler, A., Bahçeci, Ş., İkizler, A.A., 1996, Synthesis of New 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Indian J. Chem. Sect. B*, 35 137-140.
22. İkizler, A., Bahçeci, Ş., İkizler, A.A., 1995, Synthesis of New N,N'-Linked Biheteroaryls, *Polish J. Chem.*, 69 1492-1502.
23. İkizler, A.A., İkizler, A., Yıldırım, N., 1991, Synthesis of Some Benzylidenamino Compounds, *Monatsh. Chem.*, 122 557-563.
24. İkizler, A.A., Yıldırım, N., Yüksek, H., 1996, Synthesis of Some Arylidenamino Compounds, *Model. Measur. Cont. C*, 54 21-30.
25. İkizler, A. A., Uçar, F., Yüksek, H., Aytin, A., Yasa, I., Gezer, T., 1997, Synthesis and Antifungal Activity of Some New arylidenamino Compounds, *Acta Pol. Pharm-Drug Res.*, 54 135-140.
26. İkizler, A. A., İkizler, A., Yüksek, H., Serdar, M., 1998, Antitumor Activities of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, *Model. Measur. Cont. C, AMSE* 57 25-33.
27. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Köksal, C., Ozdemir, M., 2002, Synthesis and Non-aqueous Medium Titrations of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Acta Chim. Slov.*, 49 783-794.

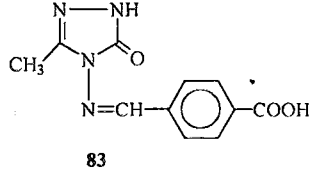
28. Yüksek, M.Ö., Sivrikaya, E., Alkan, A.H., Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Şahinbaş, E., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kong., Bildiri Özet. Kitabı, 541.
29. Ocak, M., Yüksek, H., Kolaylı, S., Küçük, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Alkan, M., Şahinbaş, E., Yıldırım, N., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kong., Bildiri Özet. Kitabı, 556.
30. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Alkan, M., 2001, XV. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, OK-P13.
31. Doğan, A., 2001, *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 21 121-130.
32. Dasgupta, P.K., Tanaka, H. and Jo, K.D., 2001, *Analytica Chim. Acta*, 435 289.
33. Hargis, L.G., 1988, *Analytical Chemistry Principles and Techniques*, Prentice-Hall. Inch., New Jersey.
34. Gündüz, T., 1988, *Susuz Ortam Titrasyonları*, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Tic. Ltd. Şti, Ankara.
35. İkizler, A.A., Şentürk, H.B., İkizler, A., 1991, pK_a Values of Some 1,2,4-Triazole Derivatives in Non-Aqueous Media, *Doğa-Tr. J. of Chem.*, 15 345-354.
36. İkizler, A.A., Erdoğan, Y., 1991, Determination of pK_a Values of Some Benzylidenamino Compounds in Non-Aqueous Media, *Doğa-Tr. J. of Chem.*, 15 337-344.
37. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Ocak, Z., Azaklı, A., Alkan, M., Özdemir, M., 2002, Synthesis and Potentiometric Titrations of Some New 4-(Benzylidenamino)-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non aqueous Media, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 67 1215-1222.
38. Yüksek, H., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Bekar, M., Aksoy, M., 2003, A Study on Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones", *Indian J. Heterocy. Ch.*, 13 49-52.
39. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Özdemir, M., Ocak, M., Ermiş, B., Mutlu, T., 2005, Synthesis and Determination of Acid Dissociation Constans of Some New 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-one Derivatives" *Asian J. Chem.*, 17 195-201.
40. Yüksek, H., Bahçeci, Ş., Ocak, Z., Alkan, M., Ermiş, B., Mutlu, T., Ocak, M., Özdemir, M., 2004, Synthesis of Some 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones", *Indian J. Heterocy. Ch.*, 13 369-372.
41. Yüksek, H., Üçüncü, O., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., 2005, Non-Aqueous Medium Titrations of Some New 4-Benzylidenamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, *Molecules*, 10 (in press).

42. Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Alkan, M., 2003, XVII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 603.
43. Alkan, M., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 898.
44. Alkan, M., Yüksek, H., Bahçeci, Ş., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 1052.
45. Yüksek, H., Kolomuç, A., Bahçeci, Ş., 2002, 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.
46. Yüksek, H., Alkan, M., Ocak, Z., Bahçeci, Ş., Ocak, M., Özdemir, M., 2004, Synthesis and Acidic Properties of Some New Potential Biologically active 4-Acylamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives” *Indian J. of Chem., Sect. B*, 43 1527-1531.
47. Yüksek, H., Ocak, Z., Alkan, M., Bahçeci, Ş., Özdemir, M., 2004, Synthesis and Determination of pK_a Values of Some New 3,4-Disubstitued-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives in Non-aqueous solvents”, *Molecules*, 9 232-240.
48. Frish, M.J. ve diğerleri, 2001, Gaussian 98 Rev. A,11,Gaussian, Pittsburgh, PA.
49. Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P., 1990, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 512.
50. Yüksek, H., Gürsoy, Ö., Çakmak, İ., Alkan, M., 2005, Synthesis and GIAO NMR Calculation for Some New 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts, *Magn. Res. Chem.*, 43 585-587.
51. İnce, S., Yüksek, H., Alkan, M., Çakmak, İ., 2004, 2nd International Aegean Physical Chemistry Days, Balıkesir, Book of Abstracts, 67.
52. Yüksek, H., Çakmak, İ., Sadi, S., Alkan, M., 2005, Synthesis and GIAO NMR Calculations for Some Novel 4-Heteroarylidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives: Comparison of Theoretical and Experimental ¹H and ¹³C Chemical Shifts, *Int. J. Mol. Sci.*, (in press).
53. Yüksek, H., Atalay, Y., Ocak, M., Ocak, Ü., Bahçeci, Ş., Yıldırım, N., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 950.
54. Yüksek, H., Gökçe, G., Zeybek, B., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 3,4-Disubstitue-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, 3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania.
55. Gökçe, G., Durmuş, Z., Bahçeci, Ş., Yüksek, H., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania.

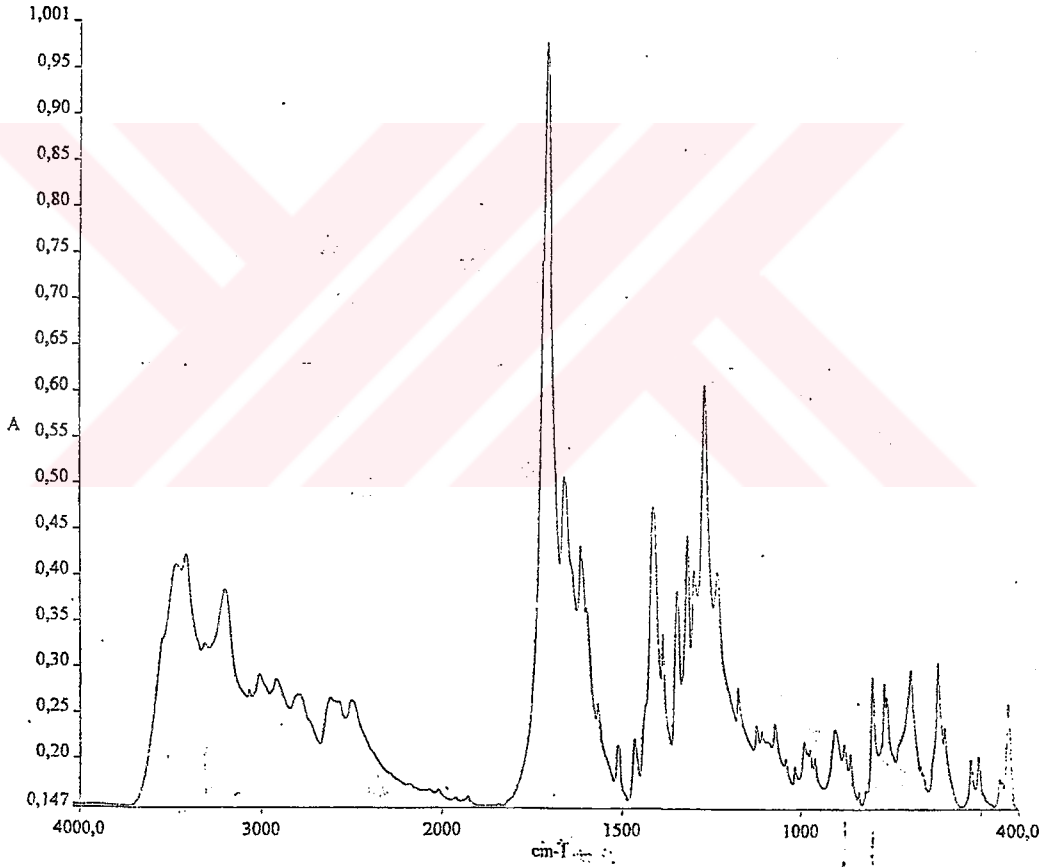
56. Gökçe, G., Yüksek, H., Demirel, A., Bahçeci, Ş., Kılıç, E., 2005, Electrochemical Behaviour of Some 4-(4-Methoxybenzylidenamino)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one Derivatives, 3rd Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (3rd BBCAC), Constanta, Romania.
57. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1920, 4. Auflage, Von Julius Springer, Berlin, 2 182.
58. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1920, 4. Auflage, Von Julius Springer, Berlin, 2 245.
59. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 1932, 4. Auflage, Von Julius Springer, Berlin, 2 440.
60. Yüksek, H., 1992, 3-Alkil(Aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'ların Bazı Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, KTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
61. İkizler, A. A., 1975, 3-Substitue- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on'ların Ester Karbetoksi Hidrazon'lardan Elde edilmeleri ve Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doçentlik Tezi, İstanbul Üniversitesi, Kimya fakültesi, İstanbul.
62. Yüksek, H., İnce, S., Alkan, M., 2004, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, Bildiri Özetleri Kitabı, 952.
63. Ternary, A.L., 1979, Contemporary Organic Chemistry, Second Edition, W. B. Saunders Company, Philadelphia.



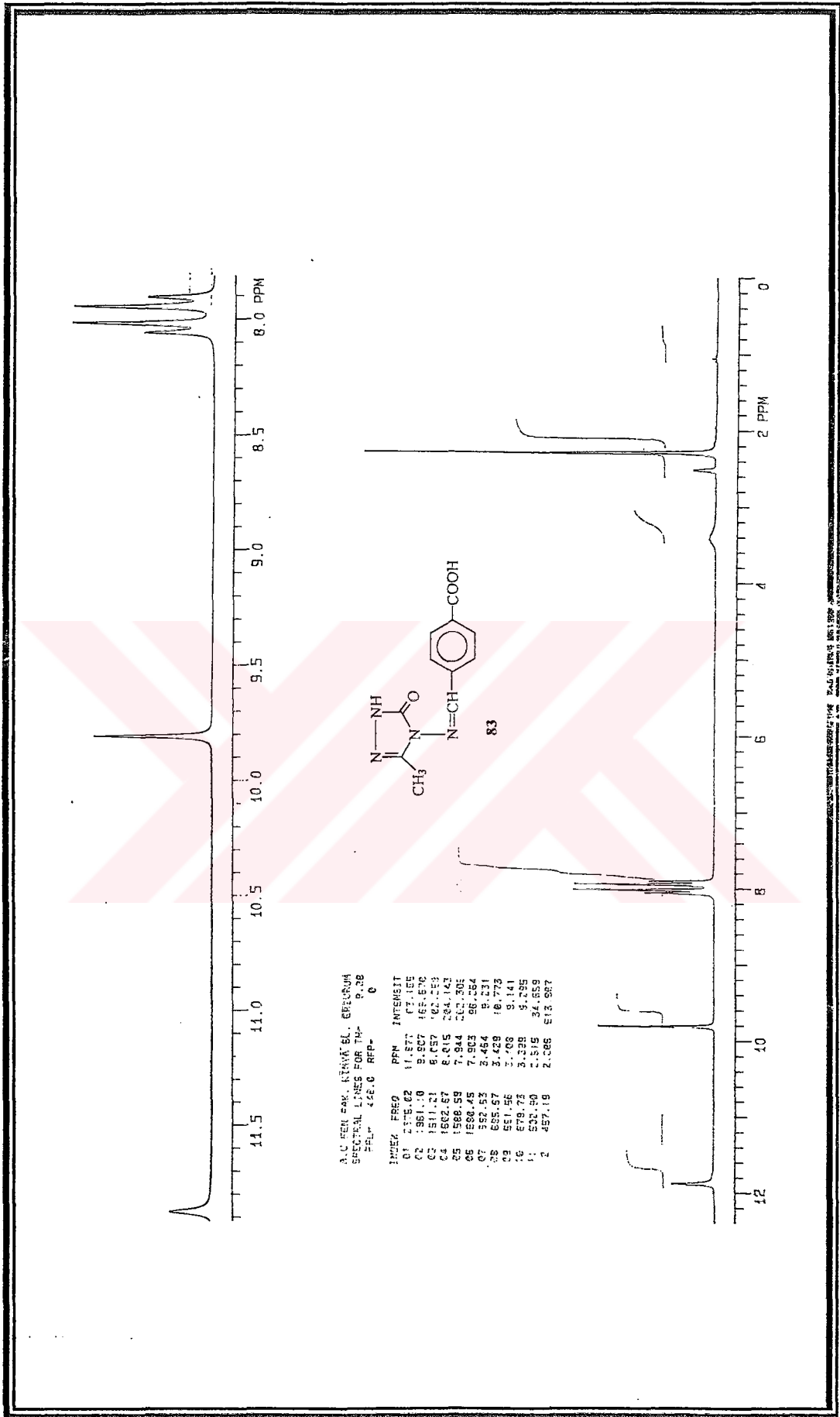
7. EKLER



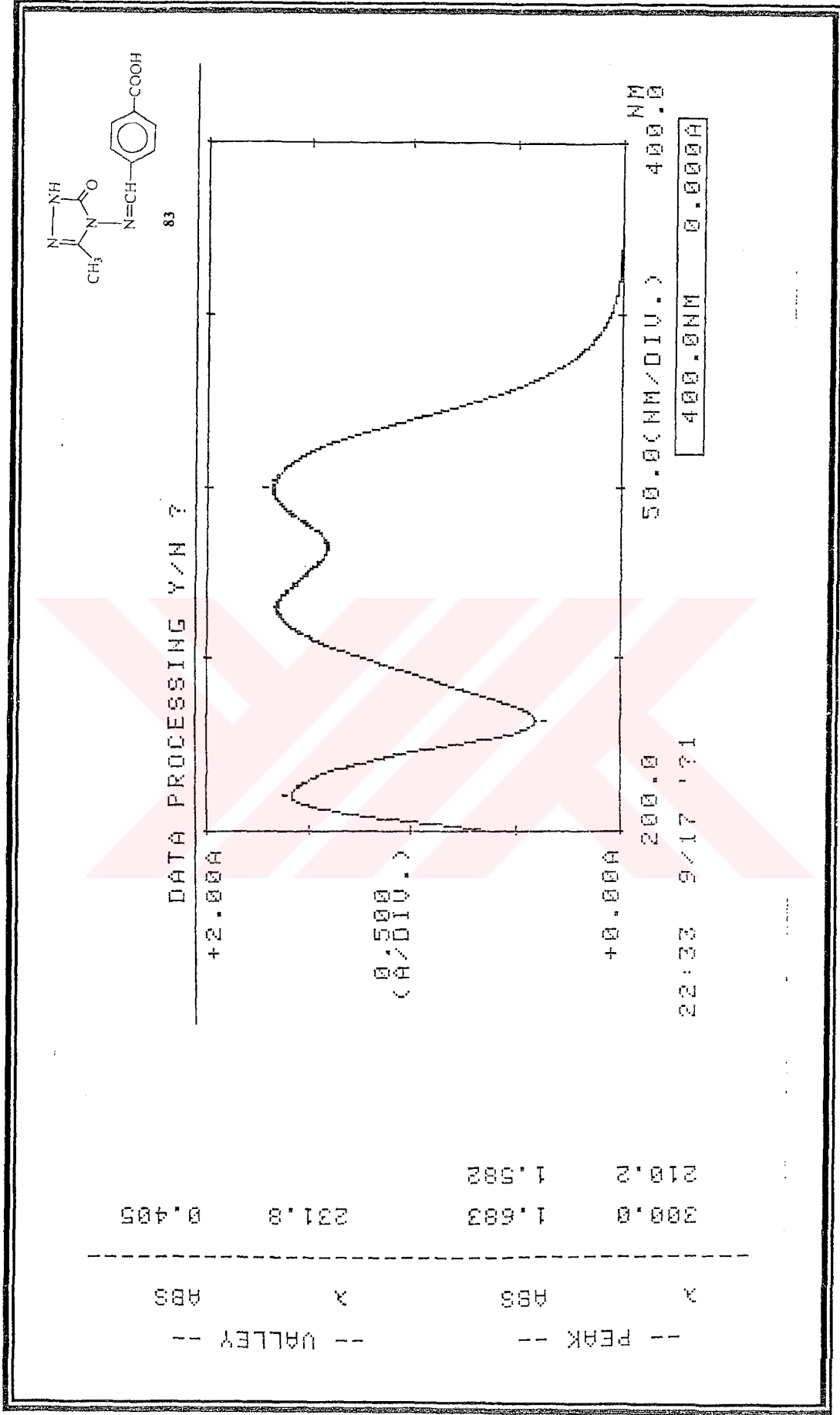
Date: 16.06.2005



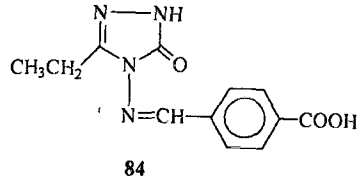
Ek Şekil 1. 83 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu



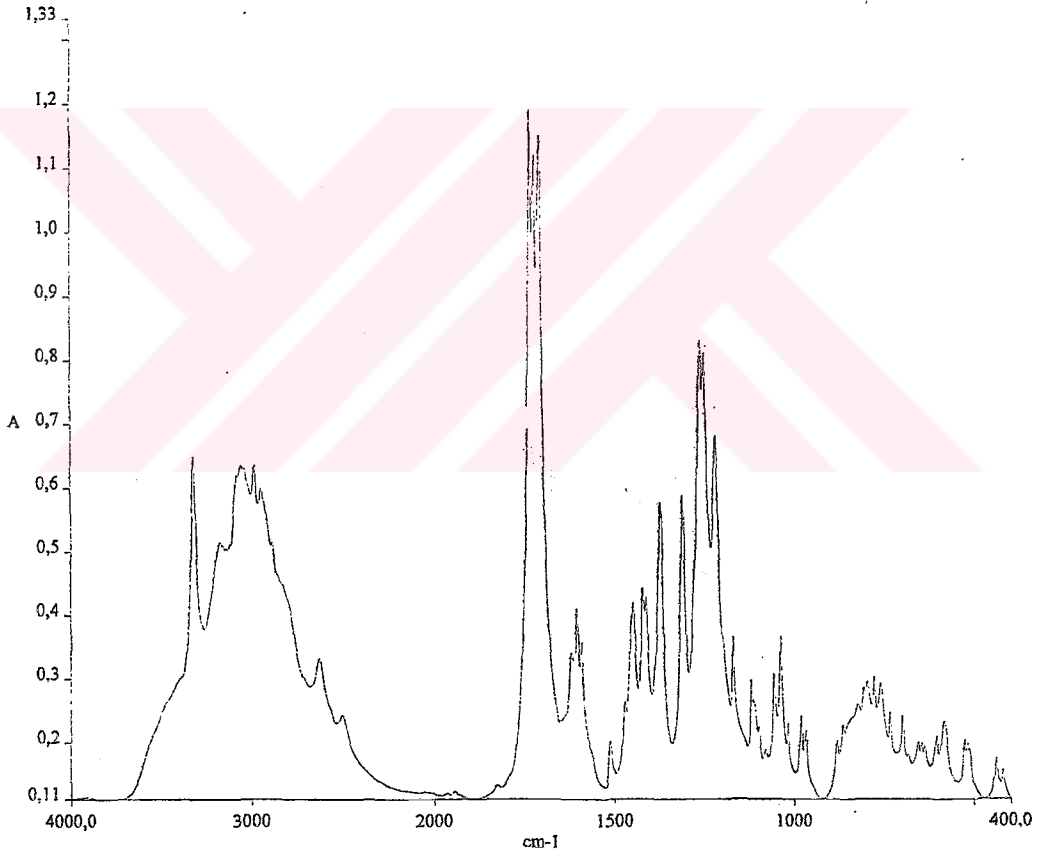
Ek Şekil 2. 83 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



Ek Şekil 3. 83 Bileşiminin UV (Etanol %95) Spektrumu



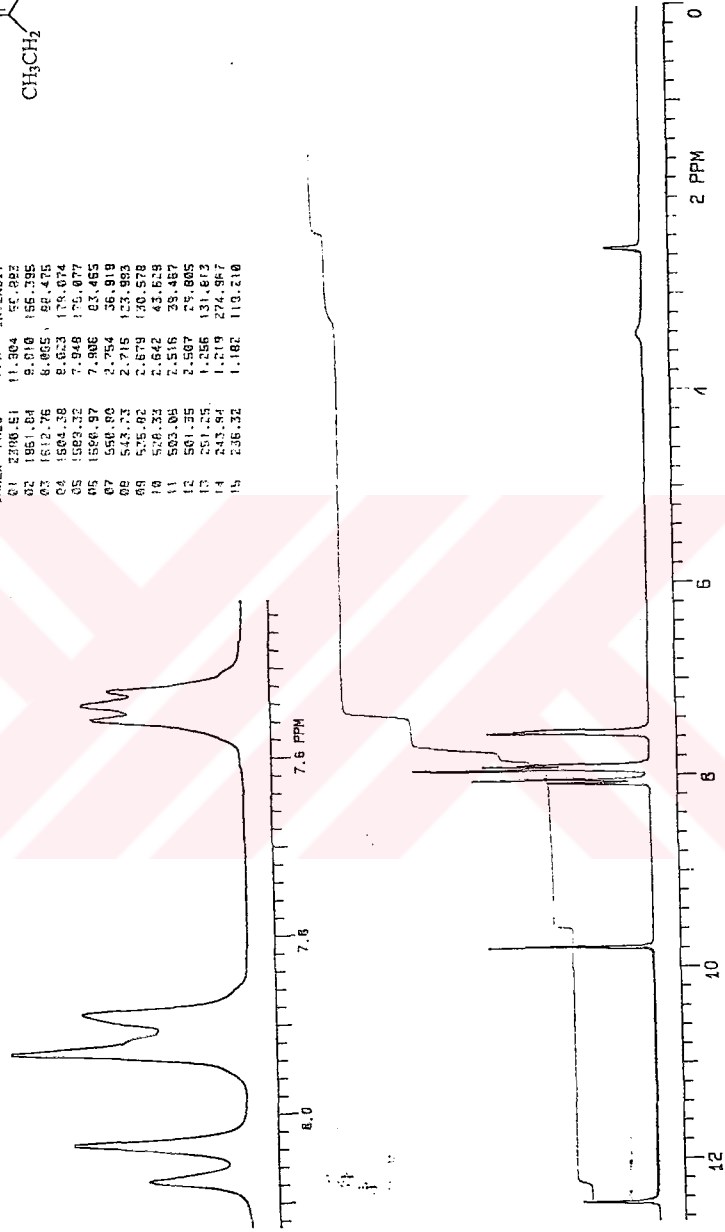
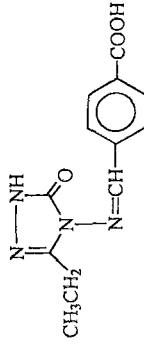
Date: 16.06.2005



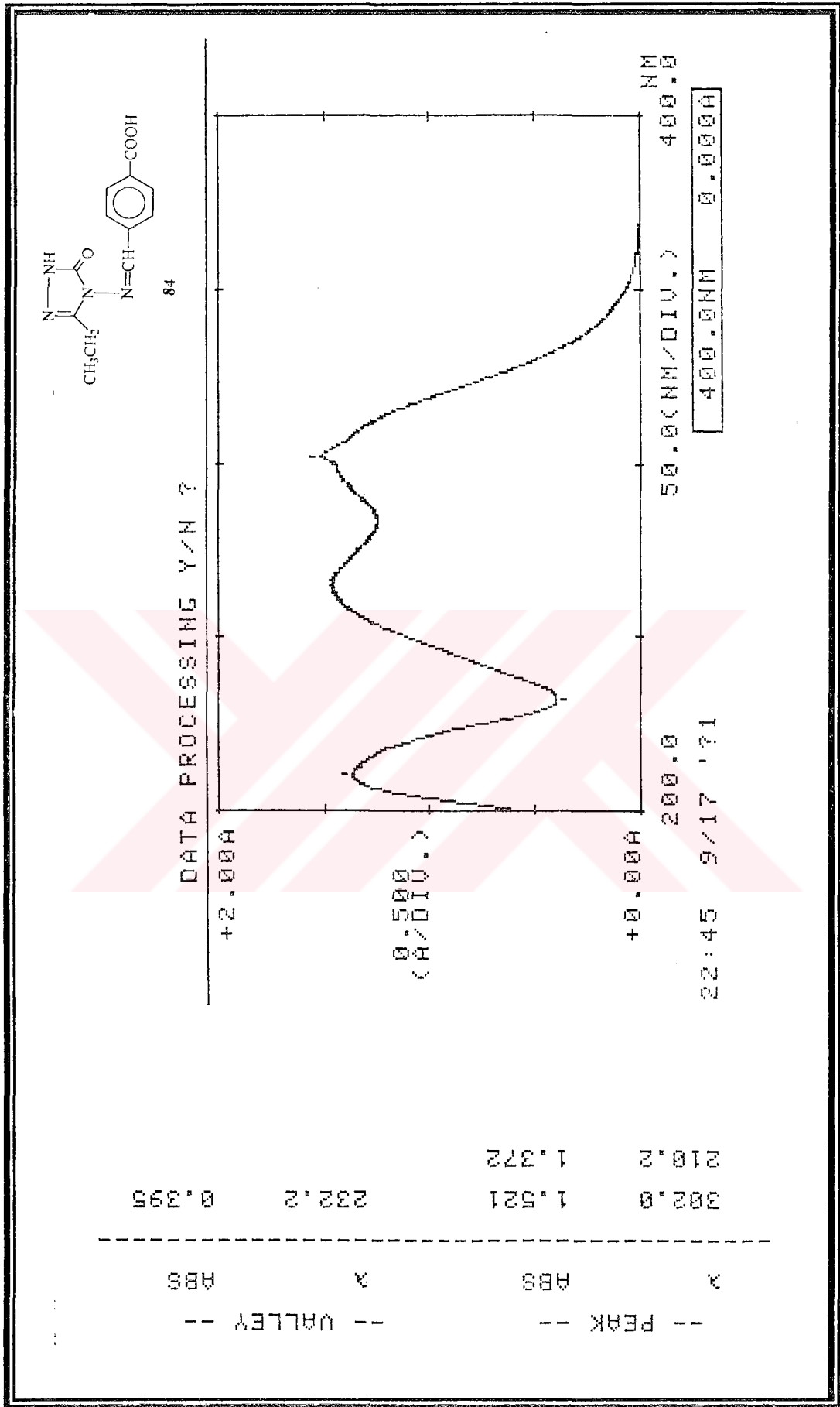
Ek Şekil 4. 84 Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

A. B. FEN FAK. KİMYA BİL. DERGİSİ
SPECTRAL LINES FOR TH-12.51
REF. 448.0 REP. 6

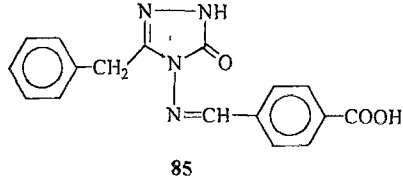
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	1200.51	11.204	57.282
02	1185.84	9.810	155.785
03	1183.76	9.865	88.435
04	1504.38	9.633	176.074
05	1500.32	7.948	176.074
06	1506.97	7.906	87.455
07	550.00	3.764	55.919
08	543.33	2.715	127.993
09	535.02	2.679	120.578
10	528.33	2.642	43.539
11	503.05	2.516	38.487
12	501.35	2.567	75.805
13	251.25	1.255	131.813
14	243.64	1.219	274.967
15	236.32	1.182	110.210



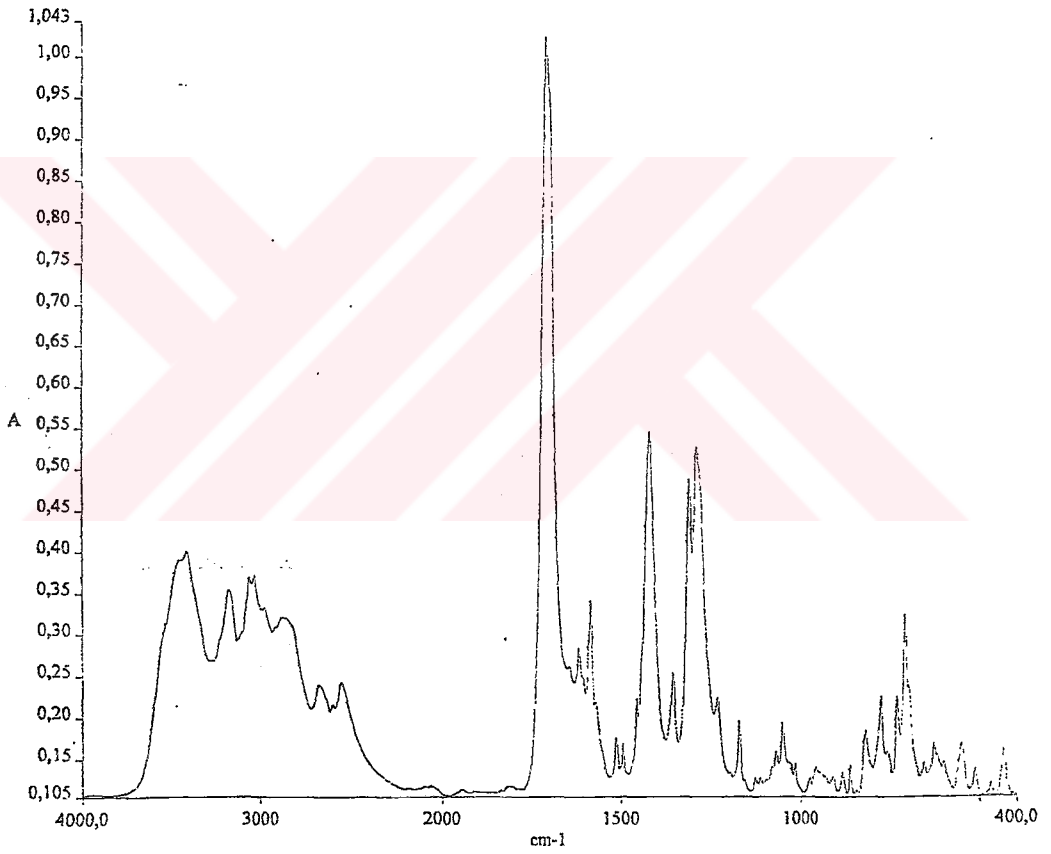
Ek Şekil 5. 84 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



Ek Şekil 6. 84 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu



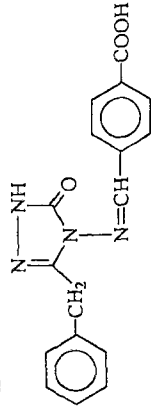
Date: 16.06.2005



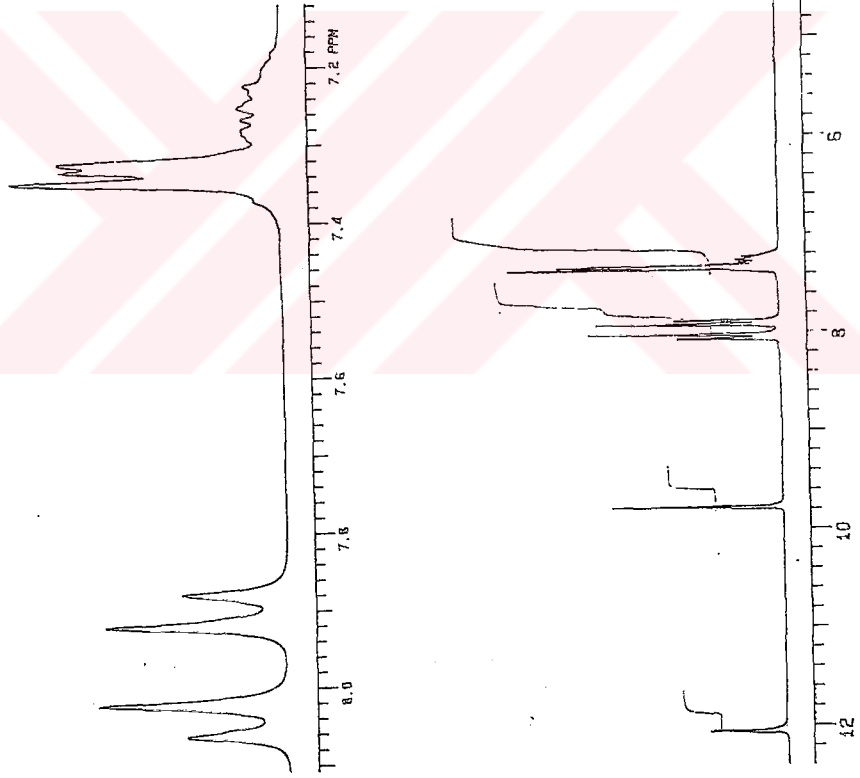
Ek Şekil 7. 85 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

3.0 HEM ERK. KINYA SA. ERTURUN
 PRECESSION LINES FOR THE
 SPIN 440.0 RPP

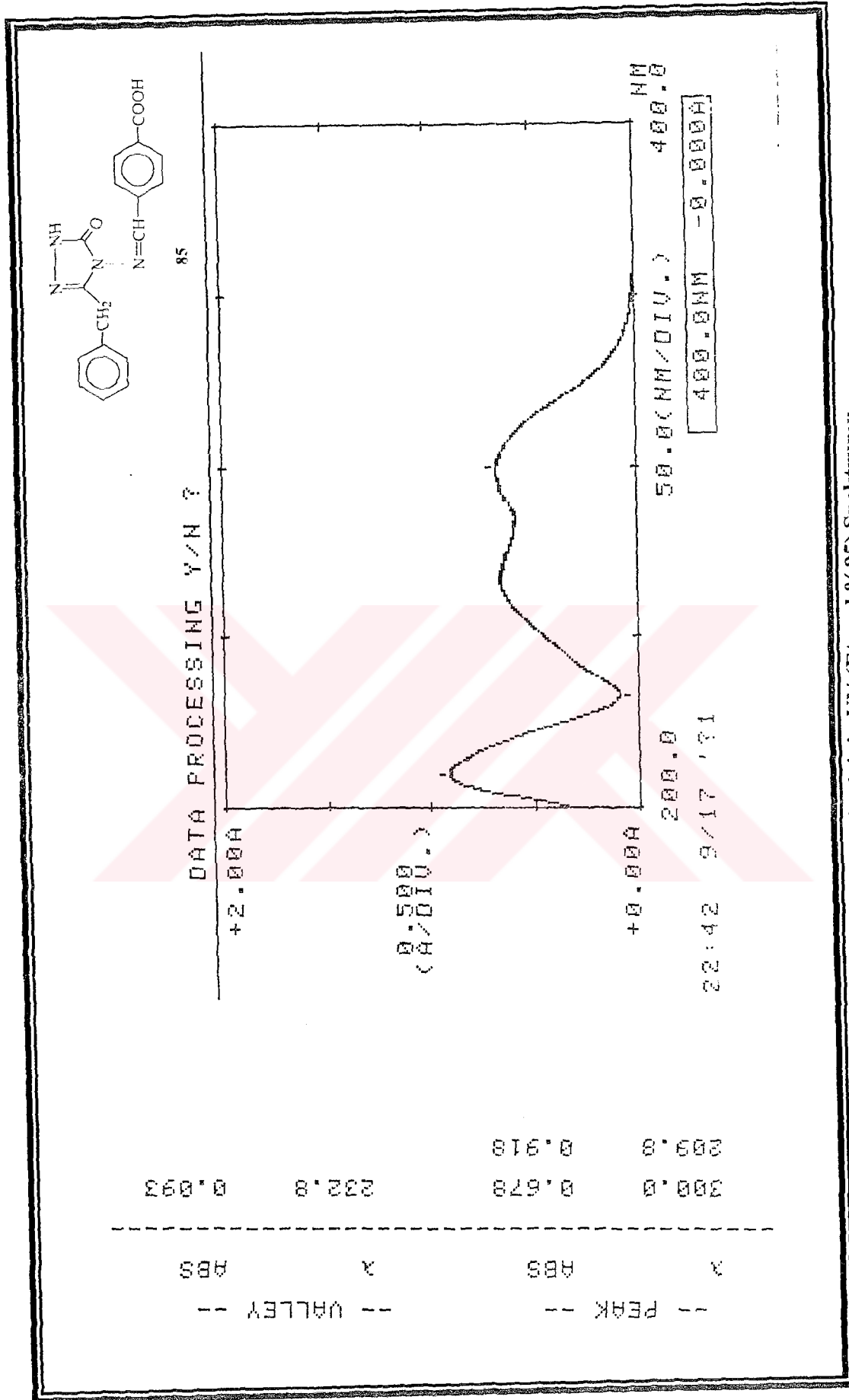
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2110.91	12.856	34.126
02	1925.14	9.177	75.668
03	1612.19	3.267	46.178
04	1603.37	6.311	34.583
05	1563.61	7.223	11.177
06	1575.40	7.519	16.650
07	1454.01	7.315	13.754
08	1455.53	7.413	95.868
09	1454.05	7.111	17.564
10	1455.54	7.279	17.512
11	1452.38	1.206	17.064
12	1450.85	7.251	19.084
13	1445.13	7.353	13.795
14	1444.27	7.322	16.314
15	615.11	4.978	164.573
16	694.75	3.574	17.957
17	697.79	3.439	13.227
18	595.89	2.516	14.242
19	507.42	2.817	12.954
20	501.71	2.634	15.509
21	420.29	1.102	22.786
22	213.27	1.827	43.095
23	368.32	1.032	20.473



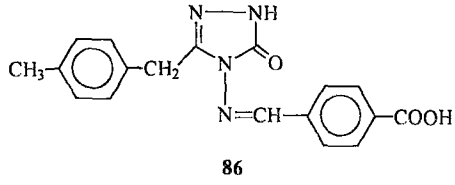
85



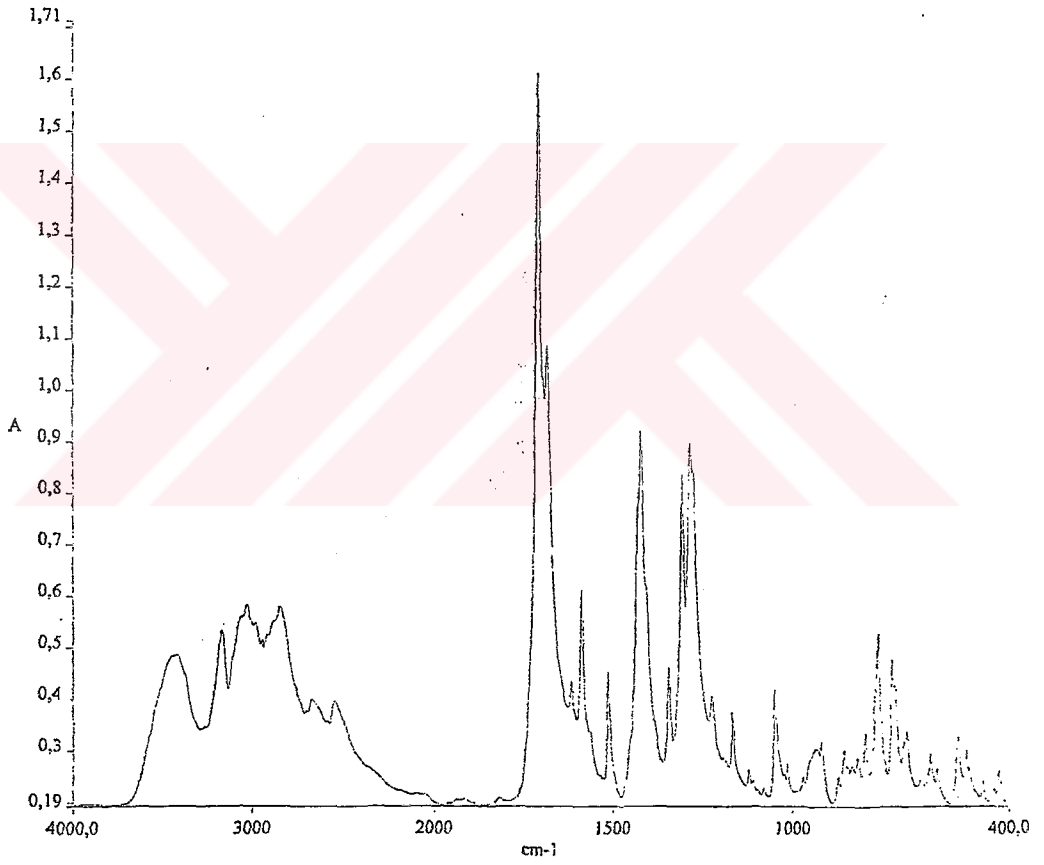
Ek Şekil 8. 85 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



Ek Şekil 9. 85 Bileşiminin UV (Etanol %95) Spektrumu



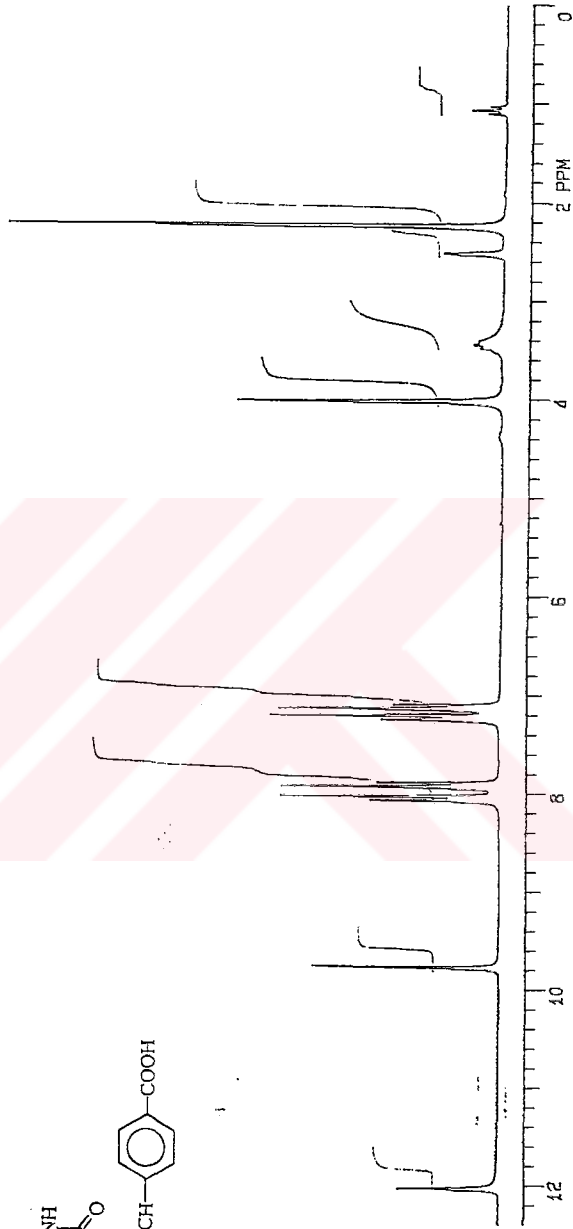
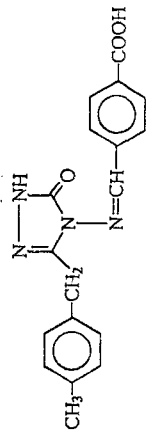
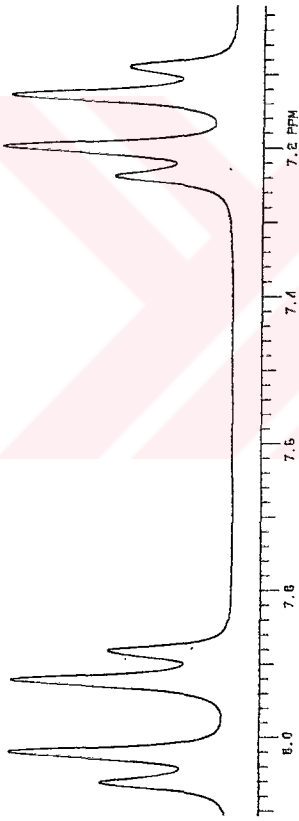
Date: 16.06.2005



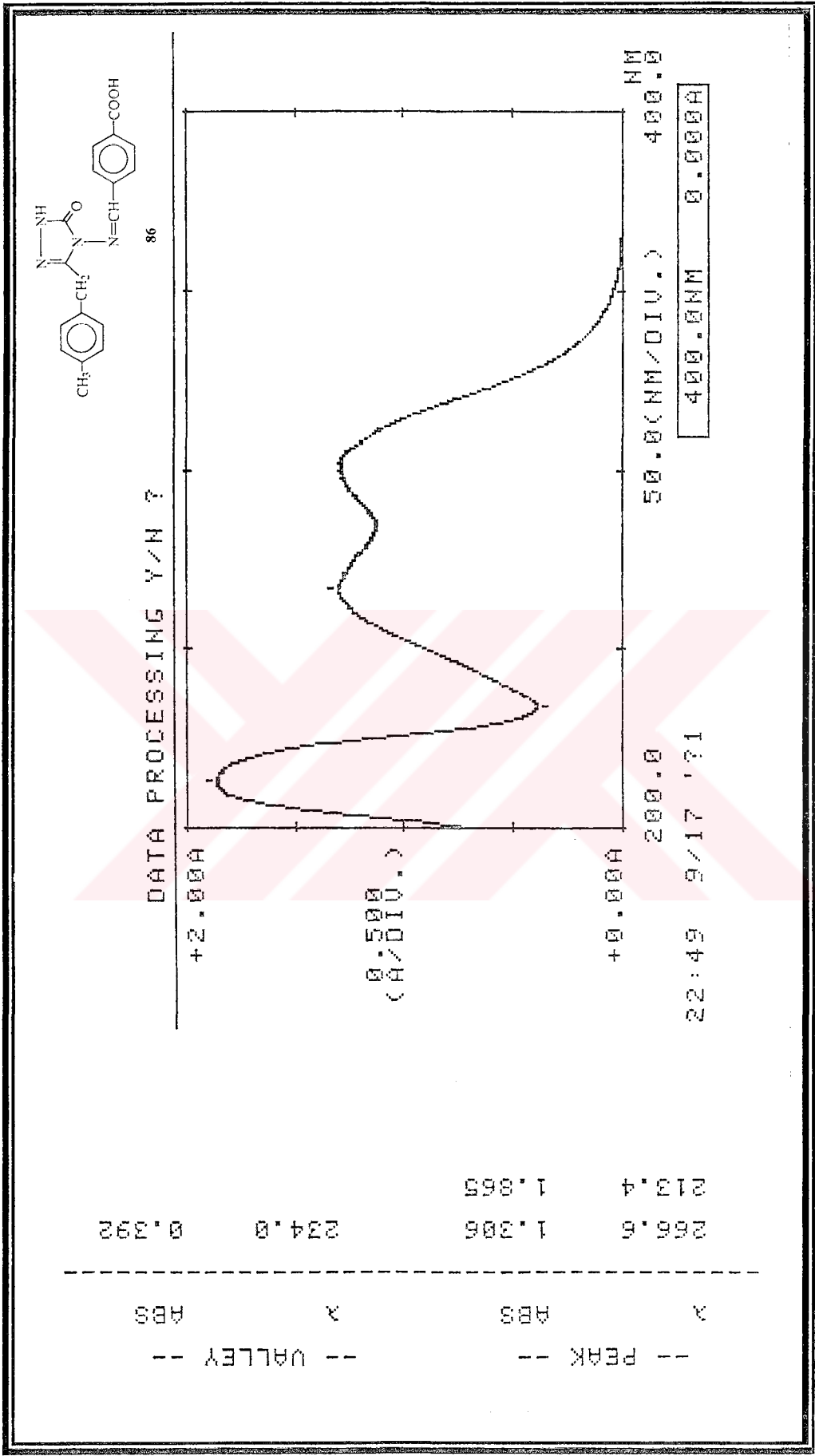
Ek Şekil 10. 86 Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

4.0 FEM FAR. F1MA BL. ERUMUM
SPECTRAL LINES FOR T₁ρ = 11.22
REL. 448.0 REF. 0

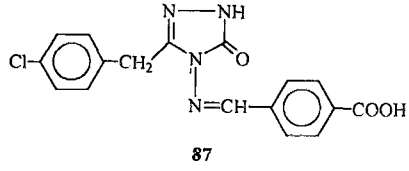
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2405.42	11.059	48.705
02	1953.41	8.753	75.021
03	1512.59	6.253	57.278
04	1504.25	6.012	62.652
05	1554.55	7.524	57.245
06	1575.50	7.553	43.912
07	1447.95	7.276	48.379
08	1439.67	7.200	92.287
09	1455.95	7.131	69.034
10	1418.18	7.032	43.278
11	862.89	4.015	105.722
12	687.05	3.436	12.313
13	562.61	2.514	25.155
14	447.30	2.237	199.259
15	212.79	1.054	14.469



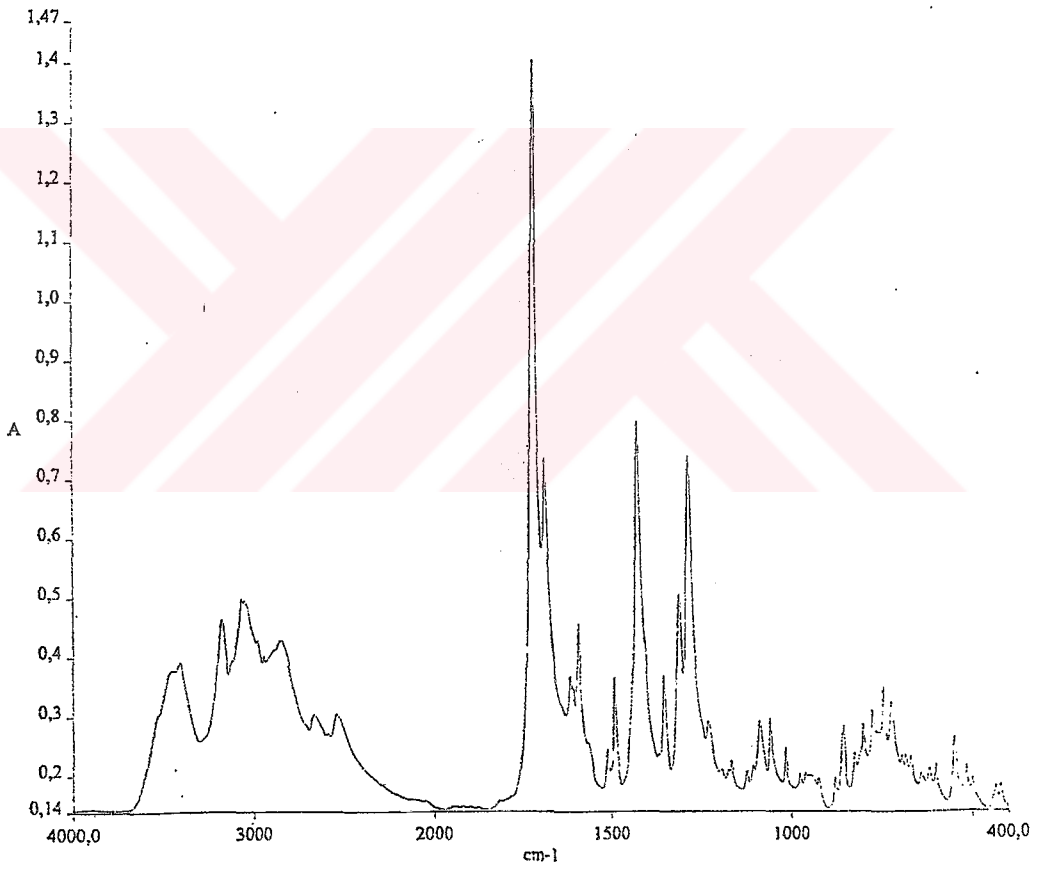
Ek Şekil 11. 86 Bilesiğinin 1H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



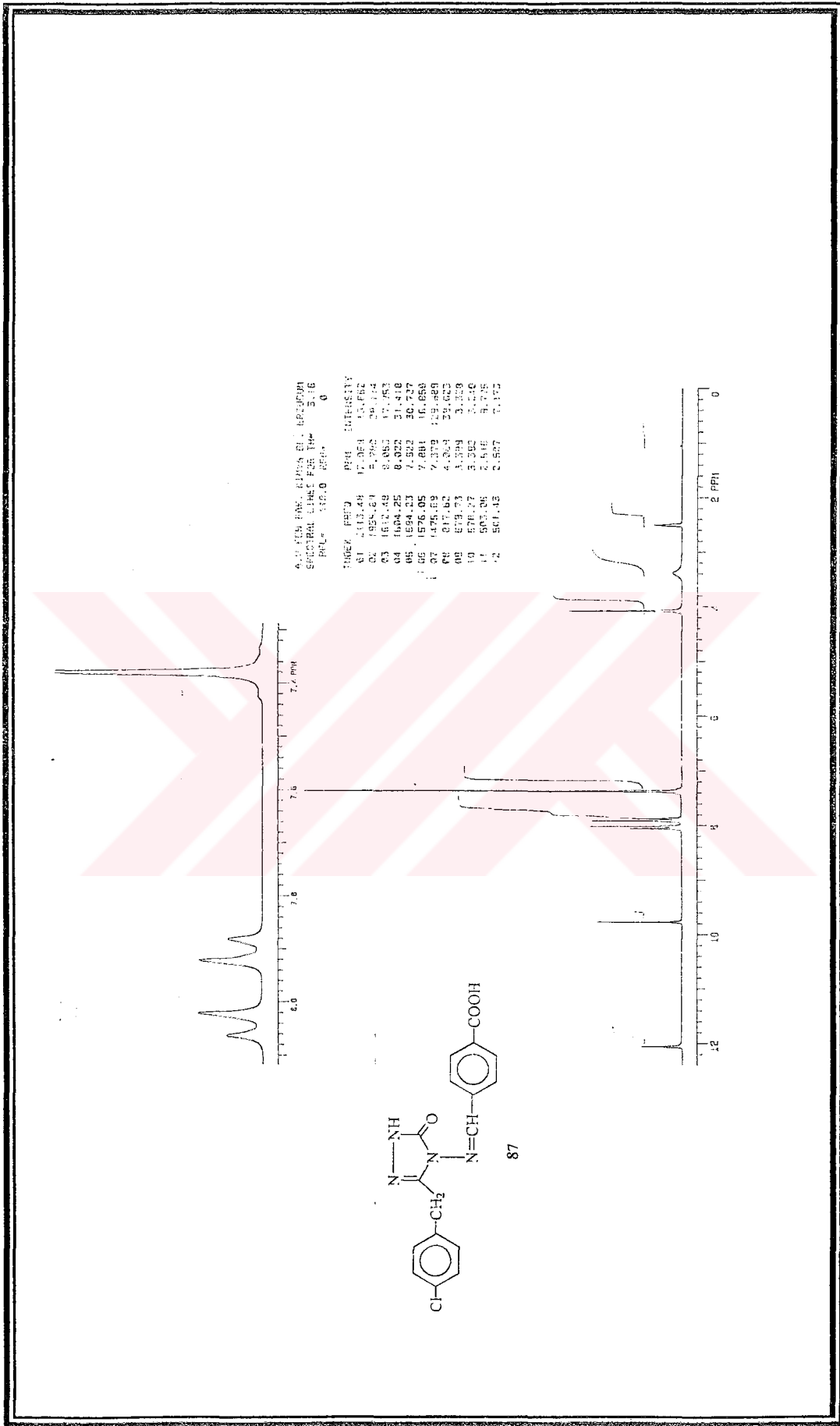
Ek Şekil 12. 86 Bileşiminin UV (Etanol %95) Spektrumu



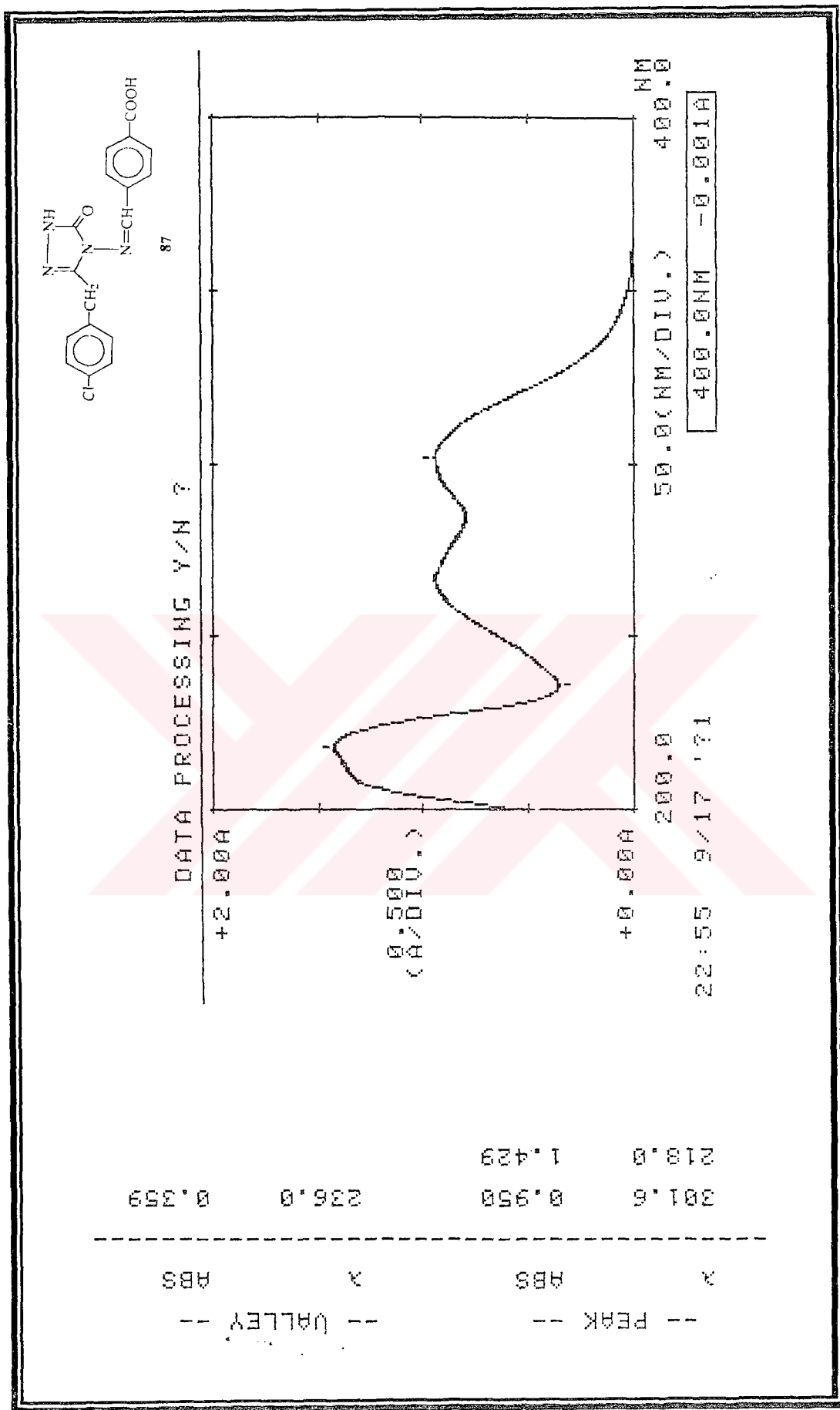
Date: 16.06.2005



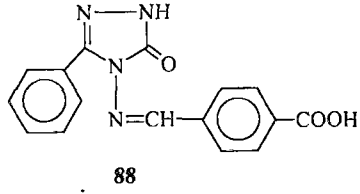
Ek Şekil 13. 87 Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu



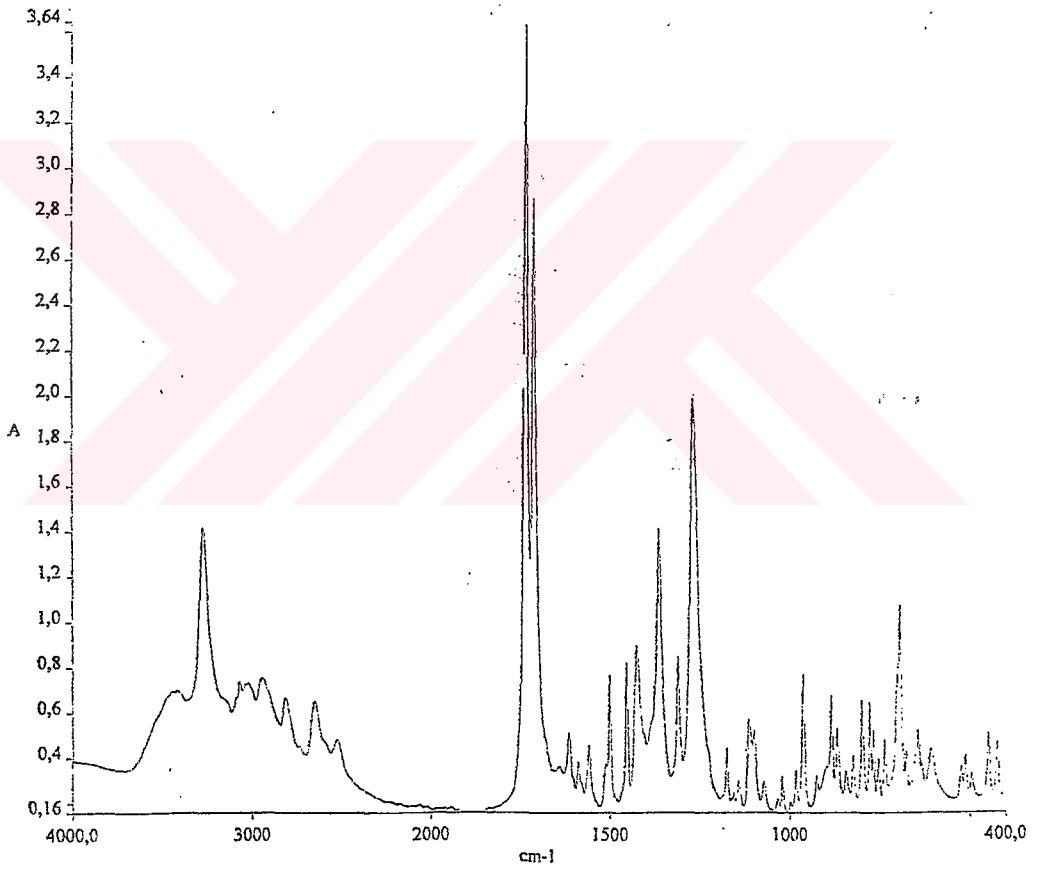
Ek Şekil 14. 87 Bileşiğin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrogramı



Ek Şekil 15. 87 Bileşiğinin UV (Etanol %95) Spektrumu



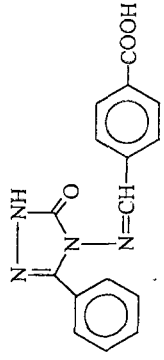
Date: 16.06.2005



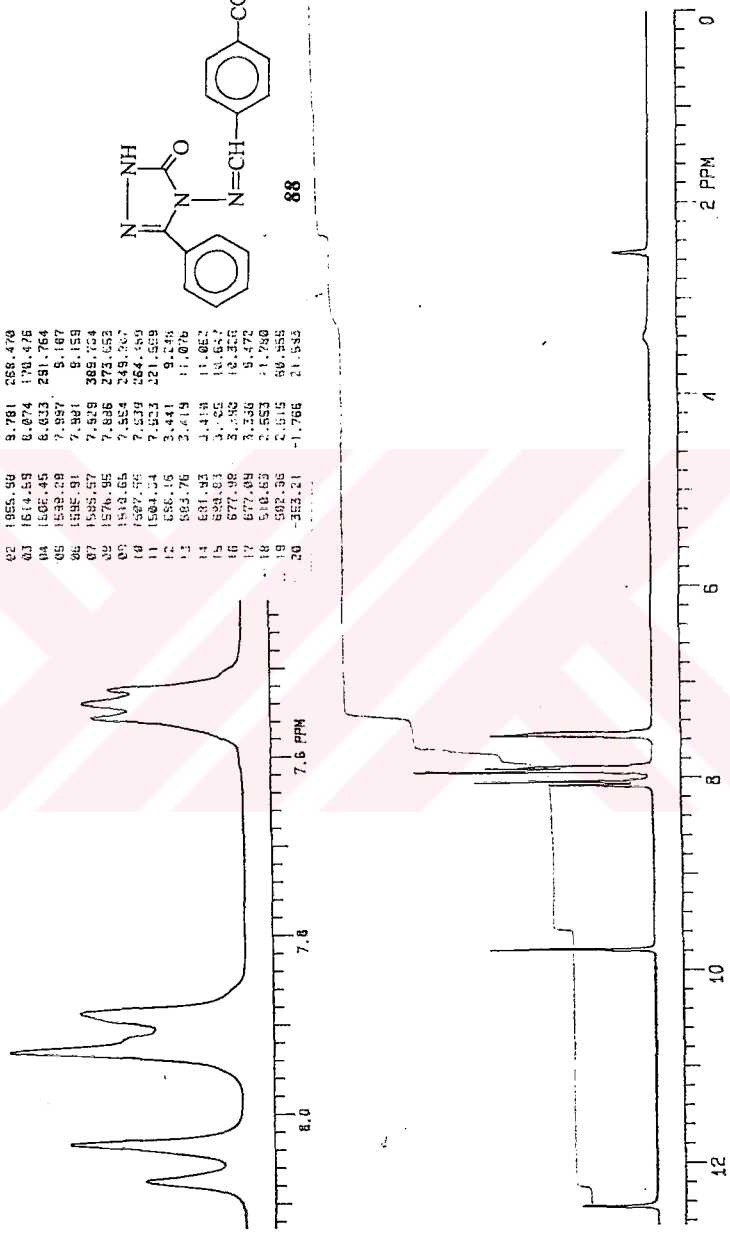
Ek Şekil 16. 88 Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

6.0 BUR FWH. KIRYA BL. ERZURUM
 SPECTRAL LINES FOR 1H- 3.02
 EPL- 449.0 RFP- v

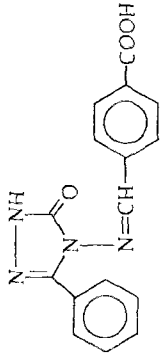
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2489.70	10.540	124.041
02	1955.59	9.781	268.470
03	1614.59	8.074	170.476
04	1506.45	6.633	291.764
05	1532.29	7.997	5.167
06	1535.91	7.991	6.159
07	1535.57	7.929	369.724
08	1576.95	7.896	273.653
09	1513.65	7.554	249.767
10	1507.56	7.539	264.589
11	1504.24	7.523	121.589
12	1566.16	8.441	9.238
13	1583.76	8.719	11.076
14	1611.93	8.419	11.062
15	1593.63	8.225	13.627
16	1677.98	8.290	12.368
17	1677.89	8.236	5.472
18	1610.63	8.553	11.780
19	1502.96	8.515	90.958
20	353.21	-1.766	21.595



88

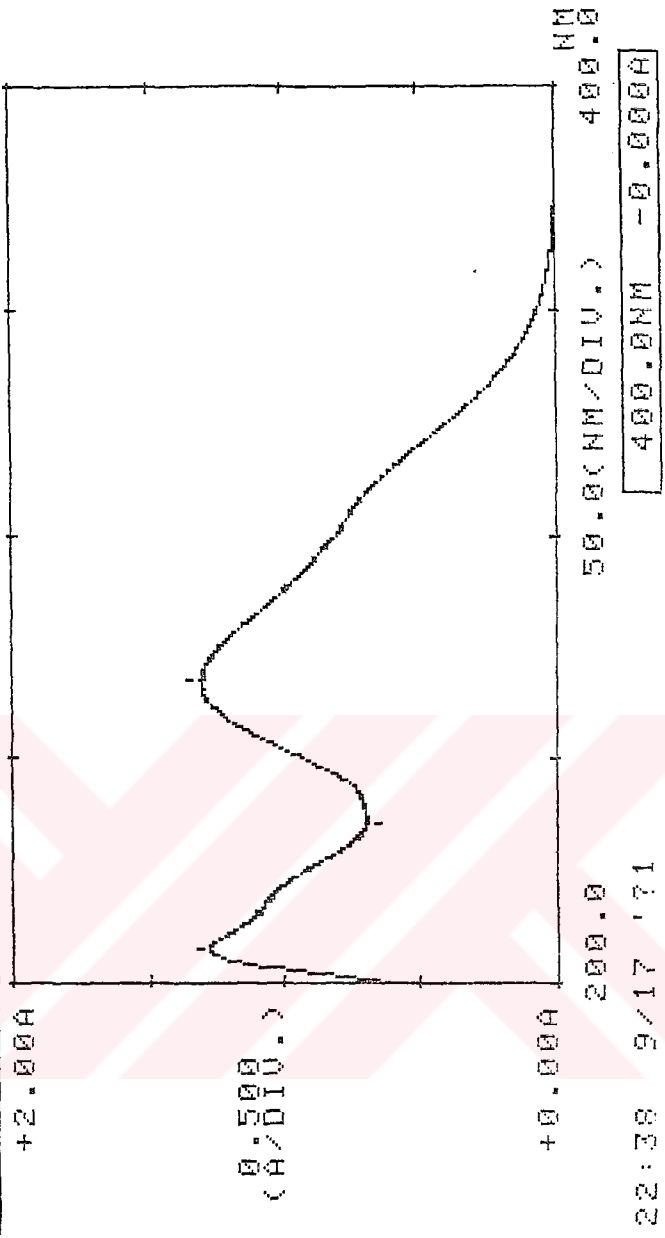


Ek Şekil 17. 88 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



88

DATA PROCESSING Y/M ?



Wavelength (nm)	Peak/Valley Type	Value
267.6	PEAK	1.310
287.6	PEAK	1.284
235.8	VALLEY	0.690
0.690	VALLEY	0.690

Ek Şekil 13: 88 Bileşiminin UV (Etanol %95) Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

27.05.1981 tarihinde Iğdır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kars'ta tamamladı. 1999 yılında Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. Bir dönem öğrenim gördükten sonra ikinci dönem yatay geçişle Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne geldi. 2003 yılında 80.89 net ortalamayla üniversite birincisi olarak kimyager ünvanıyla mezun oldu. Ekim 2003 yılında Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 01.03.2004 tarihinde Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde görev yapmaktadır.