

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI HETEROSİKLİK SHİFF BAZLARININ ASETİKASİT ESTERLERİNİN
SENTEZİ VE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda FANDAKLI

OCAK-2010

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI HETEROSİKLİK SHİFF BAZLARININ ASETİKASİT ESTERLERİNİN
SENTEZİ VE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Seda FANDAKLI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek Lisans (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07.12.2009
Tezin Savunma Tarihi : 04.01.2010**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Şule BAHÇECİ**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tezi danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın yürütülmesinde, tezimin yazılmasında ve düzenlenmesinde bana yardımcı olan ve çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm sayın değerli hocam Doç. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ' a teşekkürü bir borç bilirim ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimimde emeği geçen Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine, çalışmalarım boyunca göstermiş olduğu ilgi ve alakadan dolayı Doç. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ' a, çalışmalarım boyunca bana her türlü yardımı sağlayan Uzm.Kim.Hacer BAYRAK, Uzm.Kim.Deniz ŞAHİN ve Arş.Gör.Hakan Bektaş'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez süresince her zaman yanımda olan ve bana göstermiş oldukları sevgi ve şefkatten dolayı başta babam Mustafa FANDAKLI ve annem Havva FANDAKLI olmak üzere tüm aileme çok teşekkür ederim.

Seda FANDAKLI
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
TABLolar DİZİNİ.....	VII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	16
2.1. Etil[4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetat.....	16
2.2. [4-Amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetikasit.....	17
2.3. 4-[[4-Metoksifenil]metilen]amino}-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	17
2.4. 5-(4-Metilfenil)-4-[[fenilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	18
2.5. 4-[[2-Furilmetilen]amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	18
2.6. 5-(4-Metilfenil)-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	18
2.7. 5-(4-Metilfenil)-4-[[piridin-2-ilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	19
2.8. Etil [4-[[4-metoksifenil]metilen]amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetat.....	19
2.9. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[fenilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)asetat.....	20
2.10. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[2-furilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)asetat.....	20
2.11. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)asetat.....	21
2.12. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-2-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)asetat.....	21
2.13. 2-(2-Hidroksietil)-4-[(4-metoksibenzil)amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	22
2.14. 2-(2-Hidroksietil)-4-benzilamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	22

2.15. 4-[(2-Furilmetil)amino]-2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	23
2.16. [4-[(4-Metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetik asit	23
2.17. [4-Benzilamino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetik asit	24
2.18. [4-[(2-Furilmetil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetik asit	24
2.19. 2-(2-Hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on	25
2.20. 2-(2-Hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-4-[(piridin-4-ilmetil)amino]-2,4-dihidro-3 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-on.....	25
2.21. [3-(4-Metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetik asit	26
2.22. [4-[[4-metoksifenil]metilen]amino}-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetik asit	26
2.23. (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)asetik asit	26
2.24. [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-il]asetat.....	27
2.25. 2-[4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il]asetohidrazit	27
3. BULGULAR	28
4. TARTIŞMA	39
5. SONUÇLAR	46
6. ÖNERİLER	46
7. KAYNAKLAR	48
8. EKLER	51
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

[4-Amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (43), literatür’de bilinen 4-amino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on’dan (41) başlanarak ve etil [4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (42) oluşumu üzerinden elde edilmiştir. 41 Bileşiğinin değişik aromatik aldehitler ile muamelesi karşılık gelen ve (45) bileşiği hariç hepsi yeni olan Schiff bazları (44-48) elde edilmiş, ardından etil bromoasetat ile reaksiyona sokularak karşılık gelen ve (50) bileşiği hariç yeni olan etil 4-arilidenamino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (49-53)’lara dönüştürülmüştür.

49-51 Nolu bileşiklerinin sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonları ikişer farklı ürün, 2-(2-hidroksietil)-4-arilamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (55-57) ve [4-(4-arilamino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (58-60) bileşiklerinin oluşumu ile sonuçlanmıştır. Diğer taraftan 52 bileşiğinin aynı şartlarda indirgenmesi 2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (61) bileşiğini verirken 53 bileşiği 2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-4-[(piridin-4-ilmetil)amino]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (62) bileşiğini oluşturmuştur.

Çalışmanın bu adımında (49) ve (52) bileşiklerinin ayrı ayrı 3M HCl içinde asidik hidrolizi sırasıyla [4-[(4-metoksifenil)metilen]amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (64) ve (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[(piridin-4-ilmetilen]amino)-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (65) bileşikleri oluşumuna yol açmıştır. 64 Bileşiğinin NaBH₄ ile muamelesi, ile [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (58) elde edilmiştir. Elde edilen 58 nolu bileşik H₂SO₄ varlığında mutlak etanol içinde geri soğutucu altında kaynatılmak suretiyle etil [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (66)’a dönüştürülmüştür.

66 Nolu bileşiğinin hidrazin hidrat ile reaksiyonu ise 67 nolu hidrazit olan 2-[4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetohidrazit ’in oluşumu ile sonuçlanmıştır.

Anahtar kelimeler: 1,2,4-triazol-3-on, Schiff bazı, ester, indirgenme, hidroliz

SUMMARY

Synthesis of some heterocyclic Schiff base acedicacide ester and Investigation of Their Reactions

In the study, first of all, 4-amino-5-(4-methylphenyl)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one (41) was converted to ethyl [4-amino-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetate (42) by the reaction of 41 with ethyl bromoacetate in basic media. Then, compound 42 was hydrolyzed to [4-amino-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetic acid (43) in acidic and basic media. The latter, compound 41 was converted to the corresponding Schiff bases (44-48) by the reaction with several aromatic aldehydes. Followed by the reaction with ethyl bromoacetate in basic media, thus; 4-arylidenamino-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetates (49-53) were obtained. Each of compounds 49-51 gave 2-(2-hydroxyethyl)-4-arylamino-5-(4-methylphenyl)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-ones (55-57) and [4-(4-arylamino-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetic acids (58-60). On the other hand, the reduction of compound 52 resulted in the formation of 2-(2-hydroxyethyl)-5-(4-methylphenyl)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one (61), while the reduction of compound 53 produced 2-(2-hydroxyethyl)-5-(4-methylphenyl)-4-[(pyridin-4-ylmethyl)amino]-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one (62). In this step of the study, compound 49 and 52 were hydrolyzed by using 3M HCl, hence; [4-[(4-methoxyphenyl)methylene]amino]-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetic acid (64) and (3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4-[(pyridin-4-ylmethylene]amino)-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetic acid (65) were obtained, respectively. The treatment of compound 64 with NaBH₄ led to the formation of compound 58 as only one product. Compound 58 was converted to the corresponding ethyl ester (66) by refluxing it in the absolute ethanol in the presence catalytic amount of sulfuric acid.

Finally, the reaction of compound 66 with hydrazine hydrate afforded 2-[4-[(4-methoxybenzyl)amino]-3-(4-methylphenyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl]acetohydrazide (67).

Key Words: 1,2,4-triazol-3-one, Schiff base, ester, reduction, hydrolysis

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

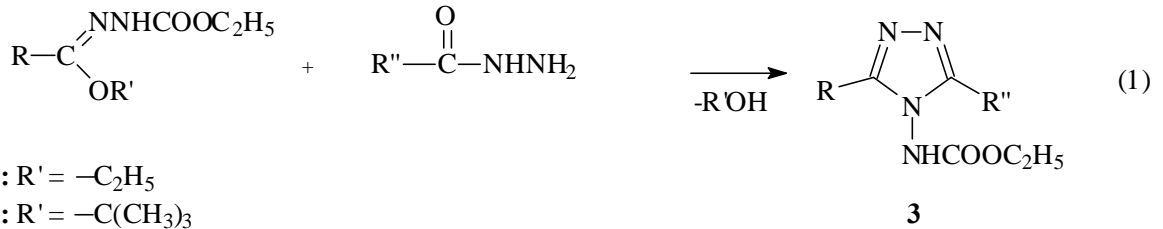
Tablo 1. Başlangıç bileşikleri ve yeni sentezlenen bileşikler	28
Tablo 2. Yeni sentezlenen bileşiklerin IR verileri (KBr, cm^{-1})	31
Tablo 3. Yeni sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR verileri (DMSO- d_6 , δ / ppm).....	32
Tablo 4. Yeni sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (DMSO- d_6 , δ / ppm).....	35
Tablo 5. Yeni sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri	38

SEMBOLLER DİZİNİ

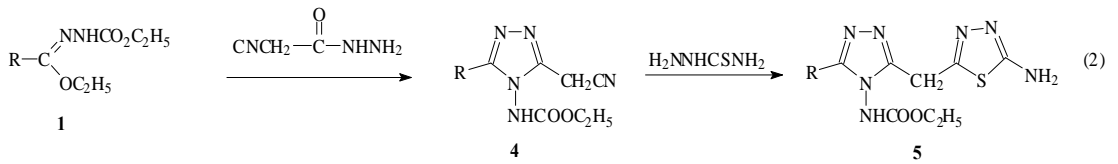
CHCl ₃	: Kloroform
¹³ C NMR	: Karbon sayısını veren spektrum (ppm)
DMSO-d ₆	: DimetilSülfoksit-d ₆
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Transfer Infrared
¹ H NMR	: Proton Nükleer Mağnetik Rezonans (ppm)
Hz	: Hertz
IR	: Infrared (cm ⁻¹)
LC-MS	: Likit kromatografi-kütle spektrometrisi
[M] ⁺	: Moleküler iyon
MHz	: Megahertz
MS	: Kütle [M/Z]
δ	: Kimyasal Kayma (ppm)
t	: Triplet
Ts	: Tosil
s	: singlet
v	: Dalga sayısı (cm ⁻¹)

1. GENEL BİLGİLER

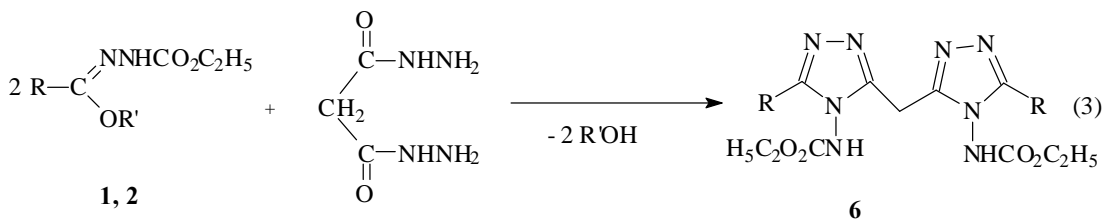
Nispeten küçük ve lineer moleküllerin halka kapanması reaksiyonları heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılan önemli reaksiyonlardır. Ester etoksikarbonilhidrazon'lar (1) nisbeten kolay reaksiyon verebilme yeteneğine sahip bileşiklerdir ve siklokonenzasyon reaksiyonları ile heterosiklik halka oluşumuna örnek olarak, ester etoksi (veya tert-butoksi)karbonilhidrazon'ların (2) karboksilli asit hidrazidleri ile reaksiyonu verilebilir (Denklem 1) [1, 2].



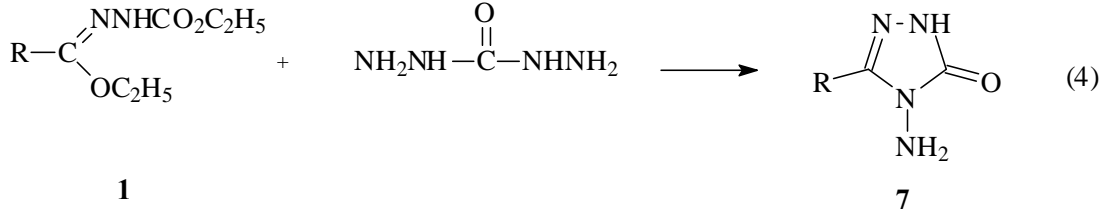
Denklem 1 ile gösterilen bu reaksiyonda syanoasethidrazit kullanılması ile syanometil grubu içeren bileşikler elde edilmektedir. 4 Tipi bu bileşiklerdeki syano grubunun trifloroasetik asitli ortamda tiyosemikarbazit ile halka kapanması 5-amino-1,3,4-tiyadiazol halkası içeren triazol türevlerinin (5) oluşumuna yol açmıştır (Denklem 2) [3].



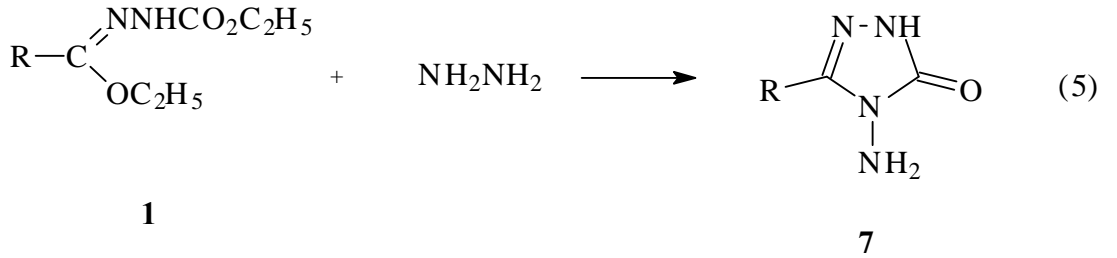
Denklem 1 ile gösterilen reaksiyonda bir dihidrazid olan malondihidrazit kullanılması ise 6 tipi simetrik triazolil metan türevlerinin oluşumu ile sonuçlanmıştır (Denklem 3) [1, 2].



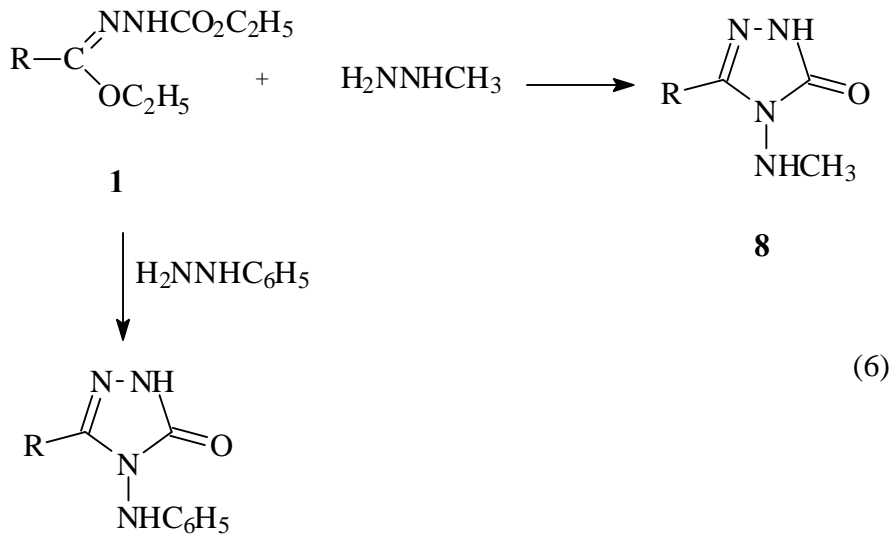
1 ve 2 tipi bileşiklerin bir diğer dihidrazid olan karbohidrazid ile reaksiyonu ise Denklem 1 ile gösterilenden farklı olarak 7 tipi 1,2,4-triazol-3-on türevlerinin oluşumu ile sonuçlanmıştır (Denklem 4) [4].



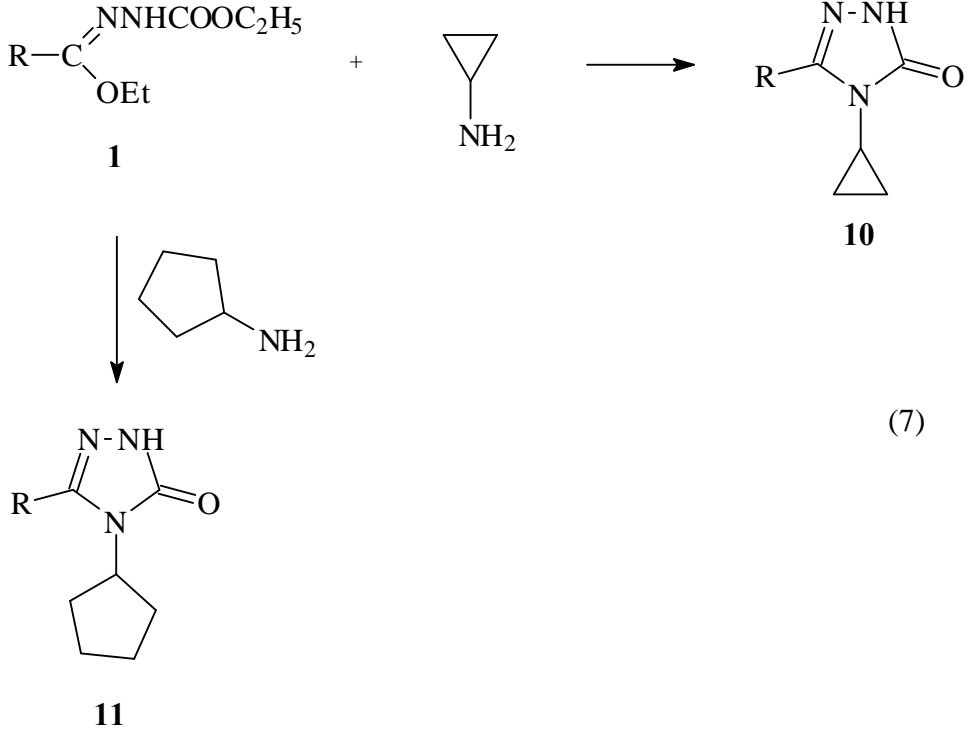
7 Tipi bileşiklerin elde edilişi ile ilgili geliştirilen bir diğer yöntem ise ester etoksikarbonilhidrazonların hidrazin hidrat ile reaksiyonunu içermektedir (Denklem 5) [5].



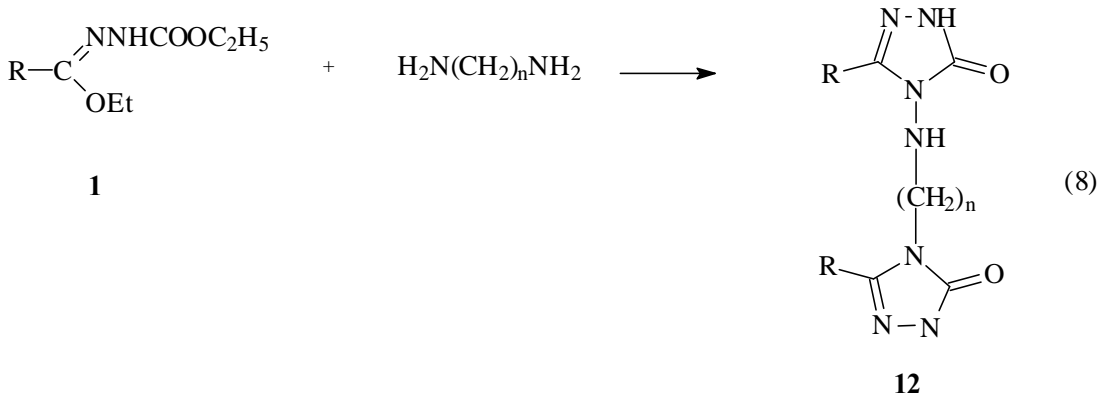
Denklem 5 ile gösterilen reaksiyonda hidrazin hidrat yerine fenilhidrazin veya metilhidrazin kullanılması 8 ve 9 tipi bileşiklerin oluşumu ile sonuçlanmıştır (Denklem 6) [4, 6-8].



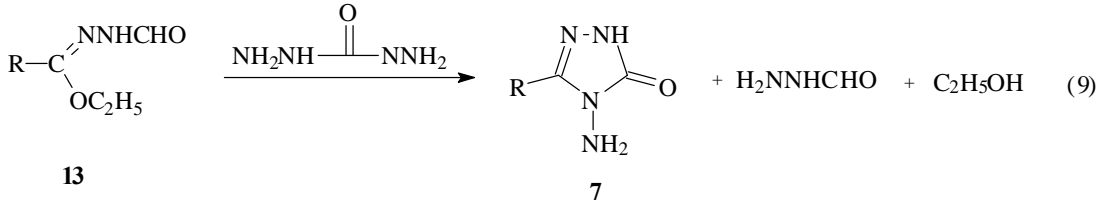
Aynı başlangıç bileşiklerinin (1) siklopropilamin veya siklopentilamin ile reaksiyonları ise sırasıyla 10 ve 11 nolu 1,2,4-triazol-5-on türevlerinin oluşumuna yol açmıştır (Denklem 7) [6].



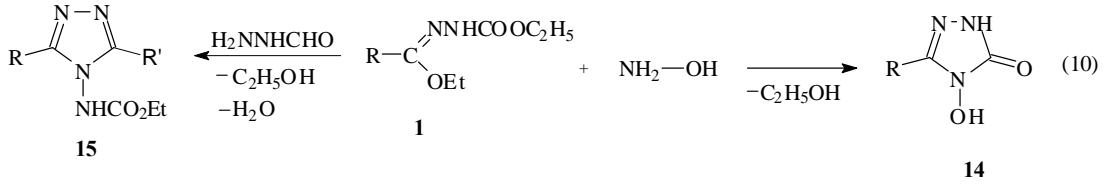
Denklem 7 ile gösterilen reaksiyonda diaminlerin kullanılması 12 tipi ditriazolil alkan türevlerini vermiştir (Denklem 8) [9, 10].



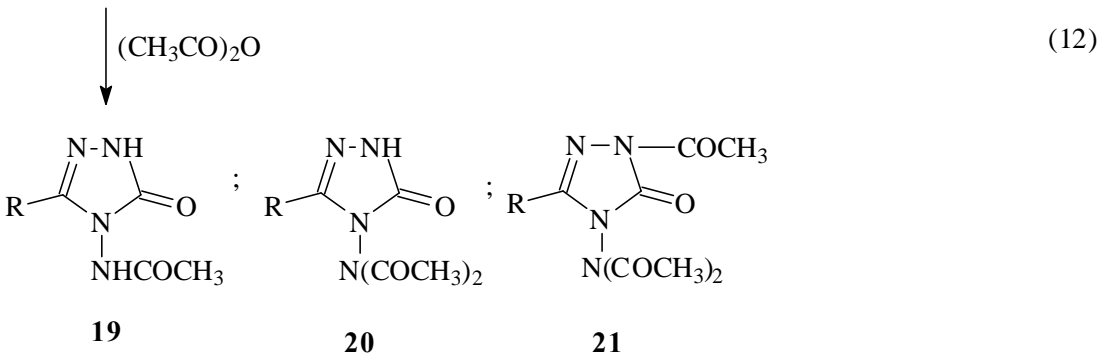
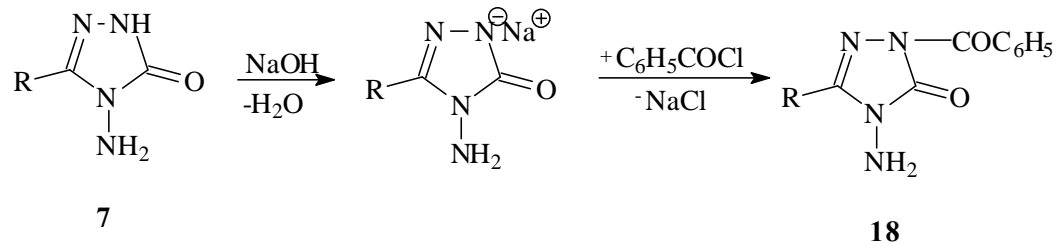
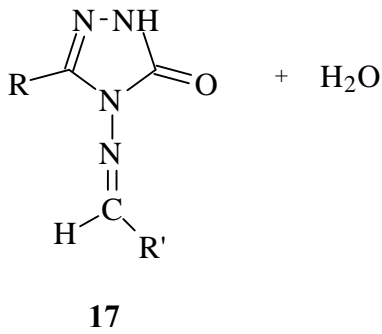
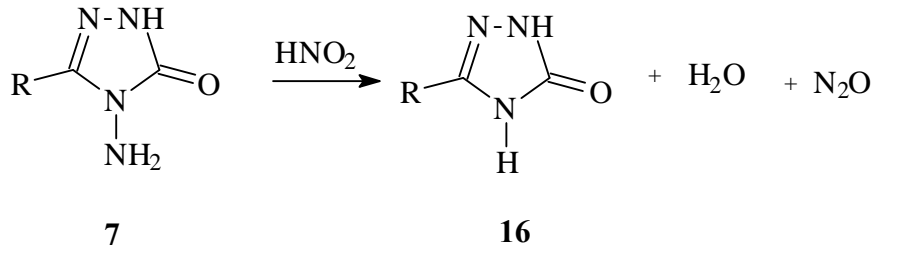
Birçok sentezlerde başlangıç bileşiği olarak kullanılan 3*H*-1,2,4-triazol-3-on (3) bileşiklerinin sentezi için geliştirilen bir diğer yöntem, ester formilhidrazonların etil karbazat ile reaksiyonunu içermektedir (Denklem 9) [11].



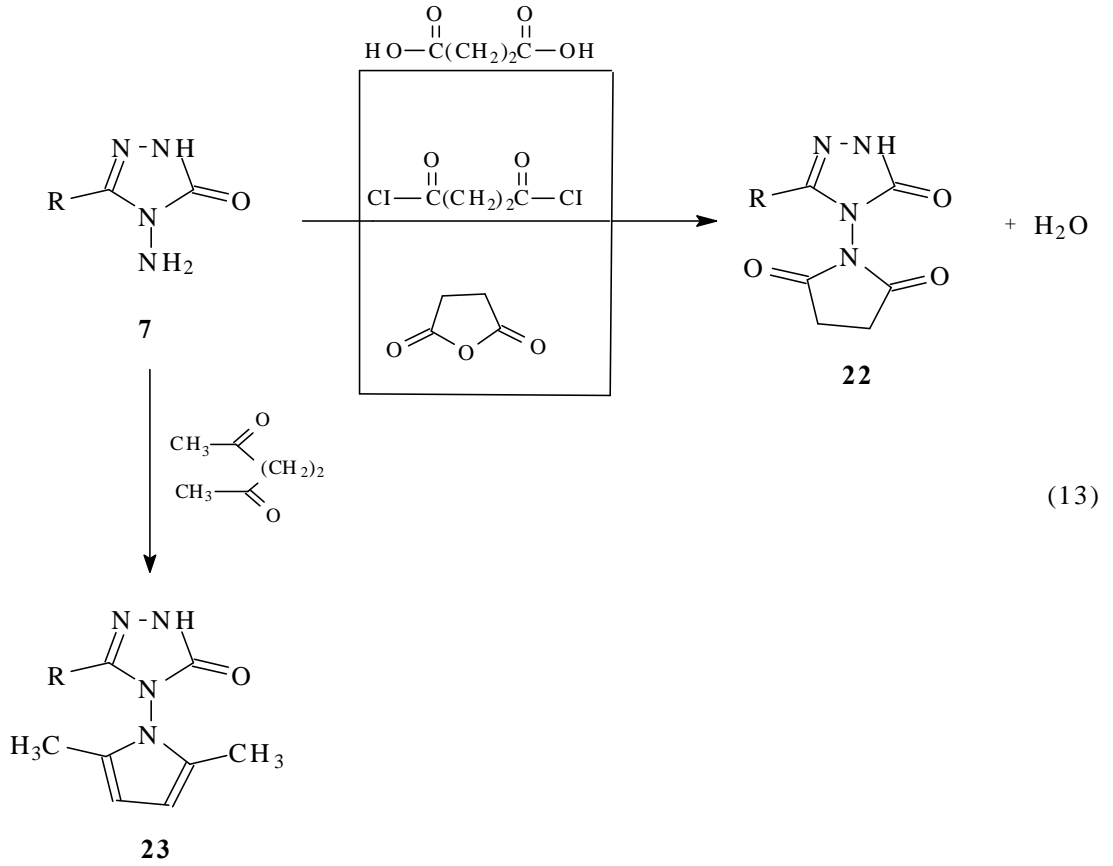
Ester etoksikarbonilhidrazonların (1) reaksiyonlarına diğer örnekler olarak hidroksilamin ile ve formil hidrazin ile olan reaksiyonları verilebilir ki bu reaksiyonlarda da triazol türevlerinin oluştuğu görülmektedir (Denklem 10) [10, 12-14].



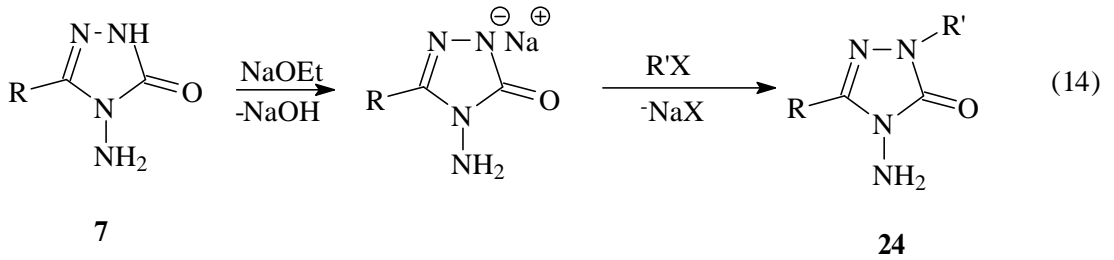
7 Tipi bileşiklerin reaksiyonları incelendiğinde yapılarından beklenildiği üzere hem amino grubundan ve hem de heterohalkadaki N-2 azotundan reaksiyon verme yeteneğine sahip oldukları görülmektedir. Örneğin bu bileşiklerin nitroz asit ile muamele edildiklerinde deaminasyona uğrayarak karşılık gelen 5-substitute-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-3-on (16)'ları verirken asetik asit ile etkileştirilmeleri hem amino azotunda ve hem de triazol N-2 azotunda asetillenme ile sonuçlanmıştır. Bunun yanında aldehytlerle reaksiyonu ise beklenildiği üzere karşılık gelen alkilidenamino bileşiklerini vermiştir. Öte yandan 7 tipi bileşiklerin bazik ortamda benzoil klorür ile reaksiyonu ise N-2 azotunda benzoillenme ile sonuçlanmıştır (Denklem 11, Denklem 12) [15-19].



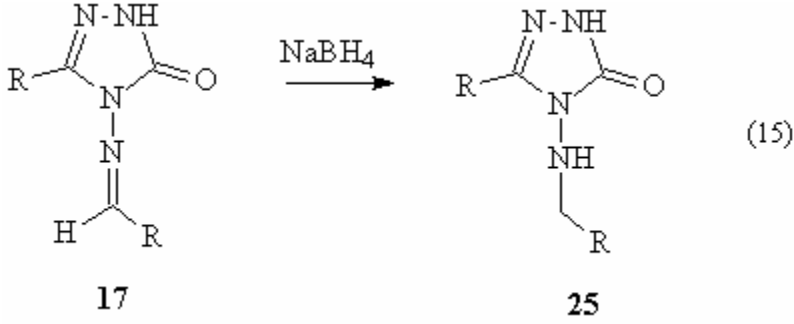
1,2,4-triazol-3-on türevleri (7)'nin butandioik asit ile ve bu asidin diklorürü ve anhidridi ile ayrı ayrı reaksiyonları 1-(3-metil-5-okso-1,5-dihidro-4*H*-1,2,4-triazol-4-il)pirrolidine-2,5-dion (22) bileşiğini vermiştir. Öte yandan aynı başlangıç bileşiklerinin 2,5-hekzandion ile reaksiyonları ise 4-(2,5-dimetil-1*H*-pirrol-1-il)-5-metil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (23) bileşiklerinin oluşumuna yol açmıştır (Denklem 13) [20, 21].



7 Tipi Bileşiklerin N-2 azotunda alkilendirme reaksiyonları ise soydun etoksitli ortamda gerçekleştirilmiştir (Denklem 14) [22].



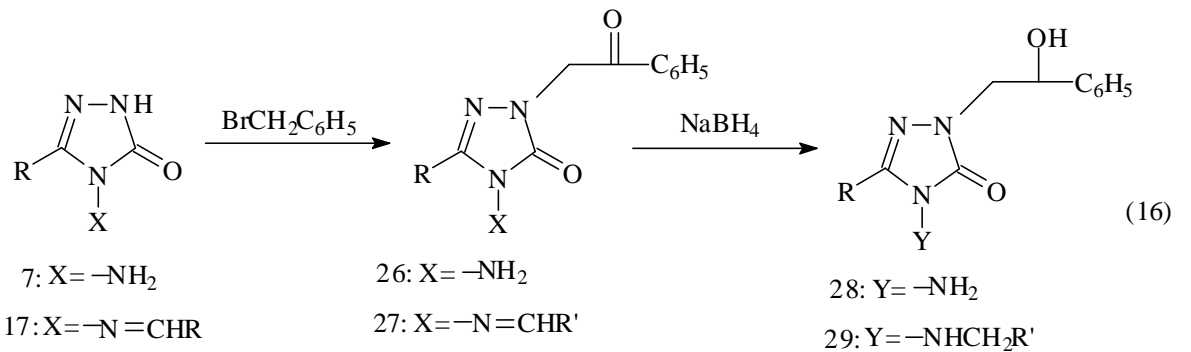
7 Tipi bileşiklerin 4-alkilamino türevlerinin elde edilmesi için geliştirilen yöntemlerden biri ester etoksikarbonilhidrazonların fenilhidrazin veya metilhidrazin ile reaksiyonlarını içermekle birlikte (Denklem 6) bu yöntem, kullanılan alkil ya da aril hidrazinin yüksek ısıya dayanıklı olamamasına bağlı olarak ürün verimlerinin düşük olması nedeniyle geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. 17 Tipi 4-alkilamino-1,2,4-triazol türevlerinin sentezi için son yıllarda geliştirilen ve karşılıklı gelen alkilidenamino türevlerinin NaBH₄ ile indirgenmesini içeren yöntem, nispeten daha yüksek verimle sonuçlanan daha uygun bir yöntem olma niteliği taşımaktadır (Denklem 15) [22-25].



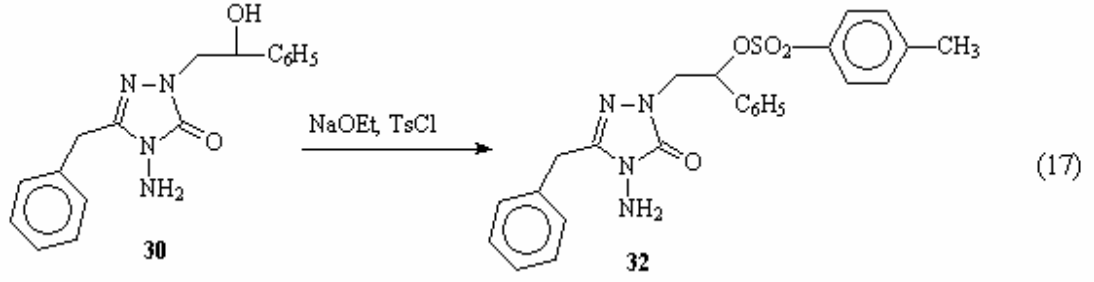
Yakın zamanlarda yapılan çalışmalarda 17 tipi Schiff bazları, bunların asetillendirilmiş türevleri ve indirgenmiş türevleri antitümör özelliğe sahip bileşikler olarak elde edilmiştir [22-24, 26].

17 Tipi bileşiklerde bir indirgenmenin gerçekleştirilmesi için indirgen olarak LiAlH_4 , $\text{Al}(\text{OCHMe}_2)_3$, NaBH_4 , NaCNBH_3 gibi indirgenler kullanılmıştır. Bunlardan LiAlH_4 ile indirgemede ve sadece imin bağı değil halkanın $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ bağında da indirgenmelere neden olduğu ve karışık ürünler verdiği, $\text{Al}(\text{OCHMe}_2)_3$ ile yapılan indirgemede ise bozunmaların meydana geldiği bildirilmiştir [25-27]. NaCNBH_3 ise bu halkanın herhangi bir pozisyonunda bir indirgenmeye yol açmamıştır [25]. NaBH_4 4-alkilidenamino-1,2,4-triazol-5-on türevlerindeki imin bağını indirgemek kullanılabilen uygun bir indirgen niteliğinde olduğu anlaşılmıştır [22-24].

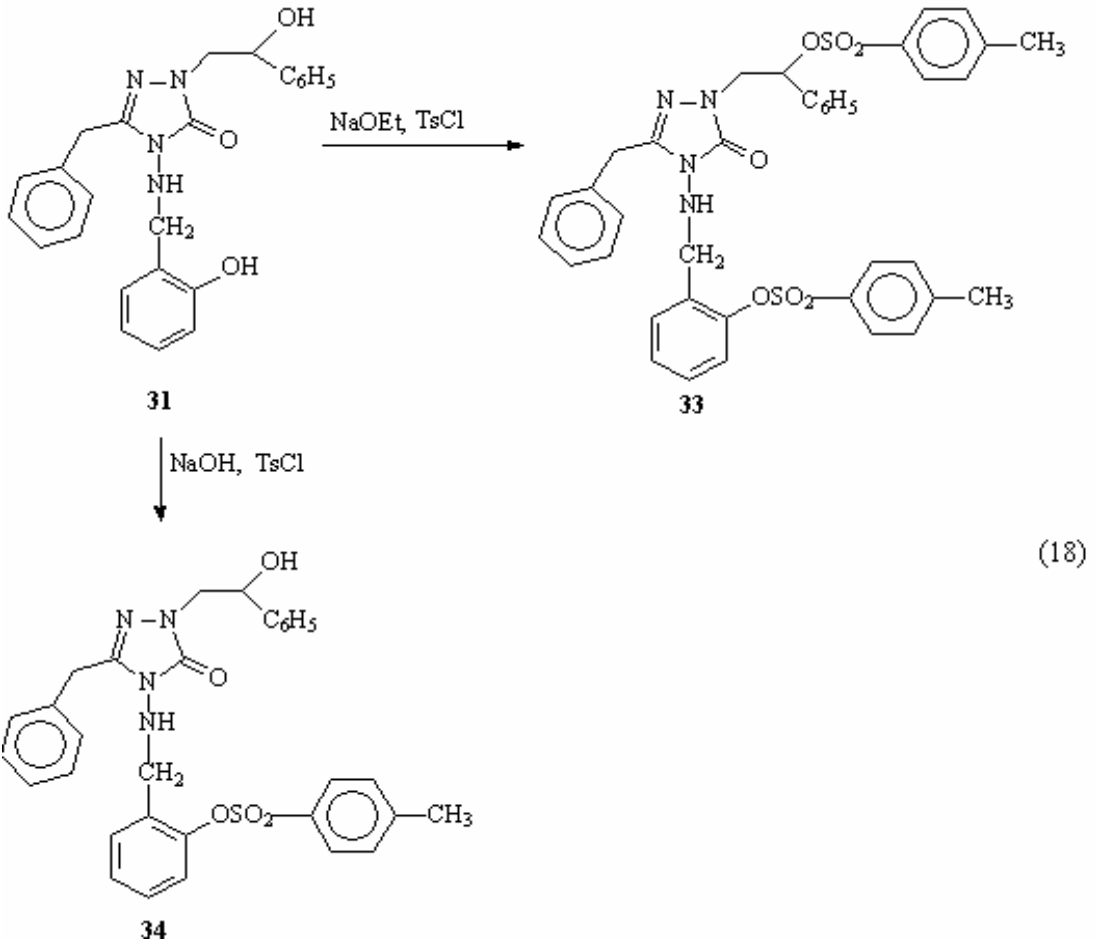
Yakın zamanlarda yapılan bir başka çalışmada 7 ve 17 tipi bileşiklerin α -bromoasetofenon ile reaksiyonları incelenmiş ve karşılık gelen 26 ve 27 tipi, bunların da NaBH_4 aracılığıyla indirgenmesi ile de 28 ve 29 tipi bileşikler elde edilmiştir (Denklem 16) [26].



Yine aynı çalışmada 28 ve 29 tipi bileşikler olan sırasıyla 30 ve 31 bileşiklerinin toluen sulfoniklorür ile reaksiyonundan antimikrobal özellikte bileşikler elde edilmiştir (Denklem 17, Denklem 18) [26].

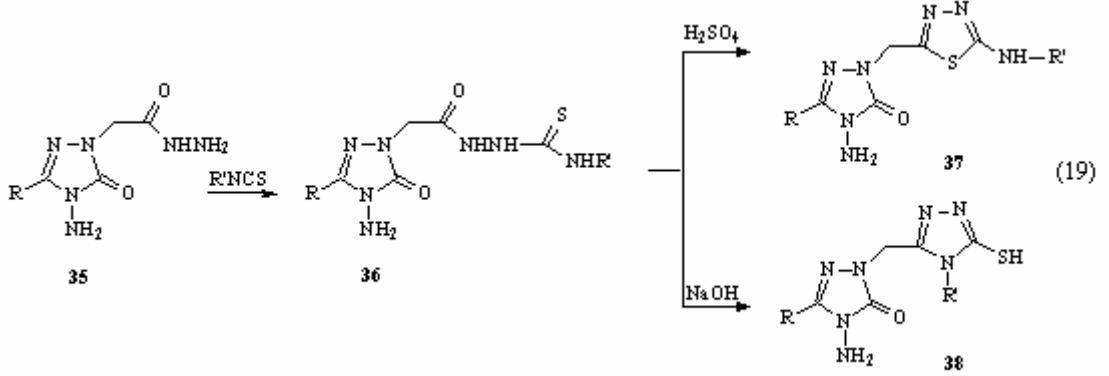


Burada ilginç olan durum Denklem 16'deki indirgenmenin kaynak 22-25'de belirtilenlerden çok daha ılımlı koşullarda gerçekleşmiş olmasıdır.

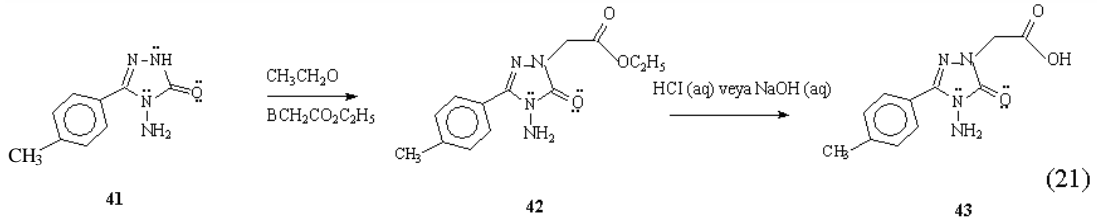
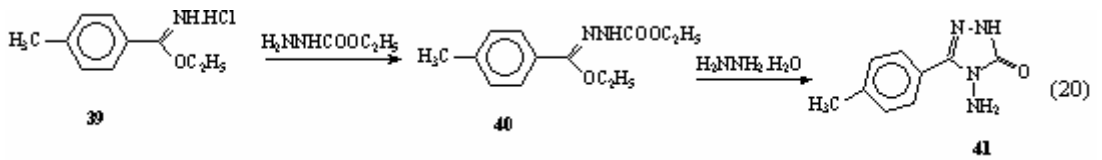


1,2,4-Triazol bileşiklerinin elde edilmesi için daha yakın zamanlarda geliştirilen bir diğer yöntem ise (tiyo)semikarbazon yapısına sahip bileşiklerin bazik ortamda molekül içi halka kapanmasına uğratılmasını içermektedir. Bu tür ara ürünlerde kapanmanın yönü substratın yapısı ve halka kapatıcı reaktif tarafından belirlenmektedir [28]. Örneğin, (tiyo)semikarbazonların bazik ortamda halka kapanması 5-merkapt-1,2,4-triazol türevlerini verirken sülfürik asit varlığında kapanmaları 1,3,4-tiyadiazol türevlerinin

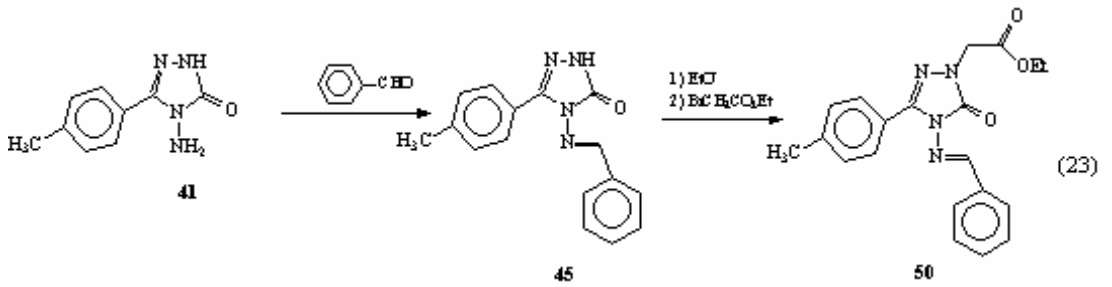
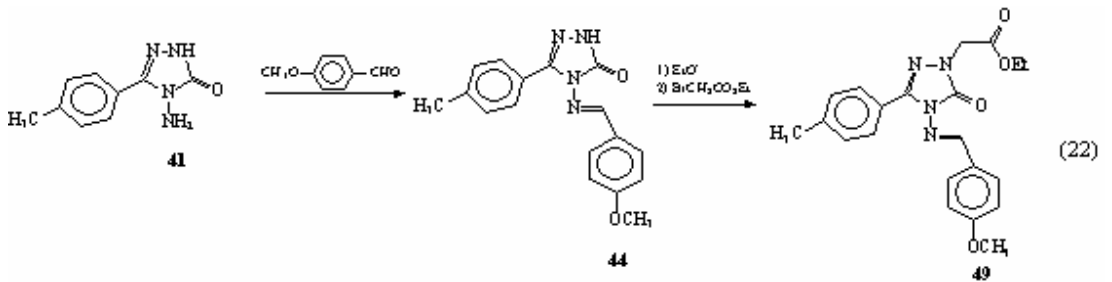
oluşumuna yol açmaktadır [29-34]. Bu çalışmaların birinde, yapısında bir 1,2,4-triazol halkası içeren asetik asit hidrazid'leri (35) izotiyosyanatlar ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen tiyosemikarbazit türevi (36) asidik ve bazik ortamda olmak üzere ayrı ayrı halka kapanmasına uğratarak karşılık gelen 1,3,4-tiyadiazoller (37) ve 1,2,4-triazoller (38) elde edilmiştir (Denklem19) [35].

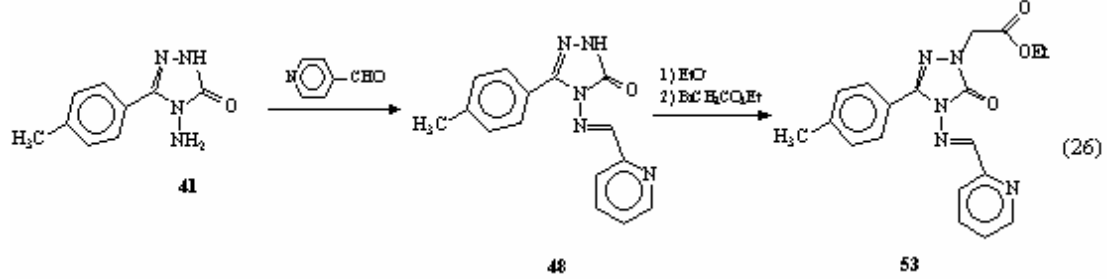
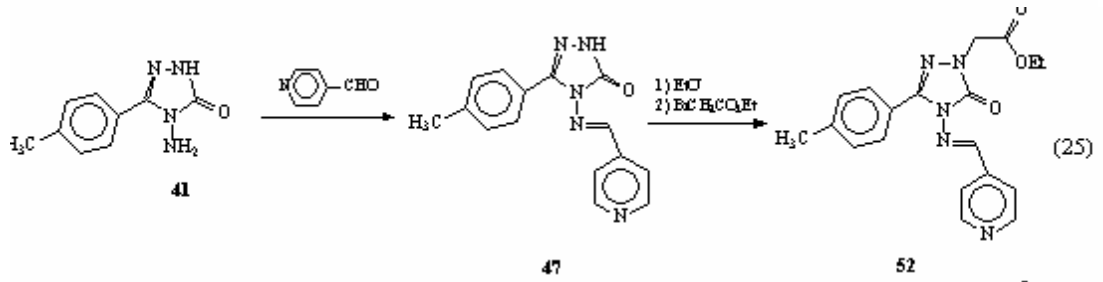
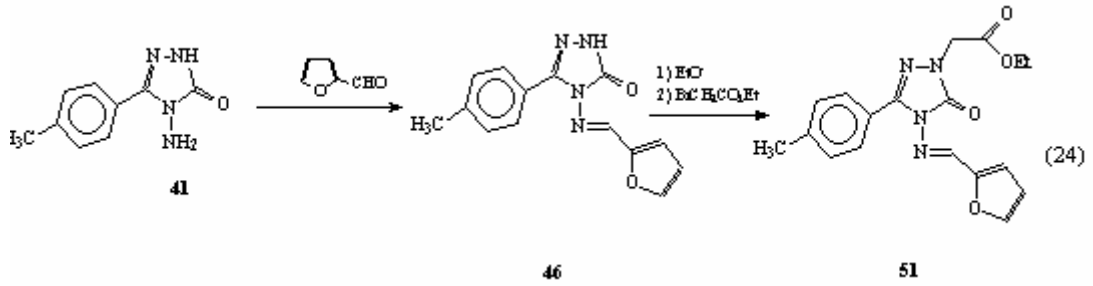


Şimdiki çalışmada ise, öncelikle başlangıç bileşikleri olan etil 4-metilbenzenkarboksimidat hidroklorür (39), etil 2-[etoksi(4-metilfenil)metilen]hidrazinkarboksilat (40) ve 4-amino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (41) bileşiklerinin literatürde bildirilen yöntemlere [35-37] göre elde edilmesinin ardından 41 bileşiği bazik ortamda etilbromoasetat ile karşılık gelen 42 nolu bileşik olan etil [4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat'a ve bunu izleyerek ayrı ayrı asidik ve bazik ortamda hidrolize uğratarak [4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asid'e (43) dönüştürülmüştür (Denklem 20, Denklem 21).

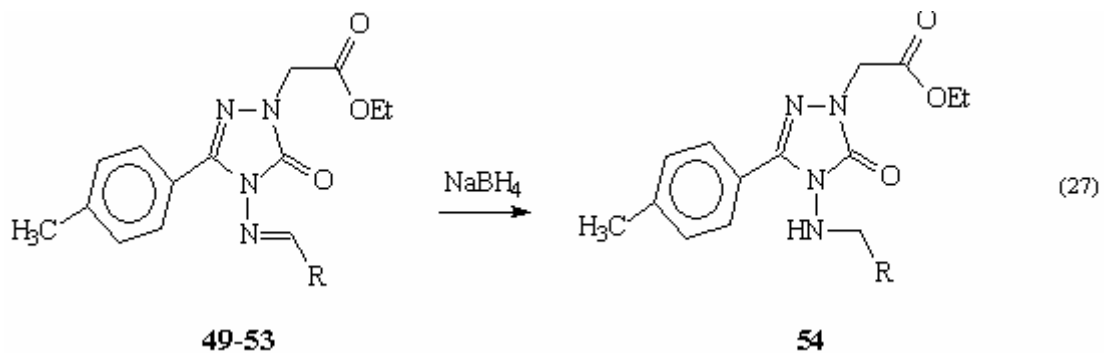


Çalışmanın devamında 41 bileşiği ayrı ayrı olmak üzere anisaldehit (*p*-metoksibenzaldehit), benzaldehit, furan-2-karbaldehit (furfural), piridin-4-karbaldehit (izonikotinaldehit) ve piridin-2-karbaldehit ile ayrı ayrı reaksiyona sokulmuş ve karşılık gelen 4-arilidenamino-1,2,4-triazol-3-on türevleri olan 4-[[4-(metoksi fenil)metilen]amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (44), 5-(4-metilfenil)-4-[[fenilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (45), 4-[[2-furilmetilen]amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (46), 5-(4-metilfenil)-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (47), 5-(4-metilfenil)-4-[[piridin-2-ilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (48) bileşikleri elde edilmiştir. 44-48 nolu bileşikler içinde 45 bileşiği literatürde bilinmekte olup diğerleri ilk defa bu çalışmada sentezlenmiştir [38]. Bunu izleyerek, 44-48 nolu bileşikler bazik ortamda etilbromoasetat ile etkileştirilmiş ve karşılık gelen esterler olan etil [4-[[4-(metoksifenil)metilen]amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (49), etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[fenilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (50) (bu bileşik lit.38'de bilinmektedir.), etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[2-furilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (51), etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (52), etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-2-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (53) bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 22, Denklem 23, Denklem 24, Denklem 25 ve Denklem 26).



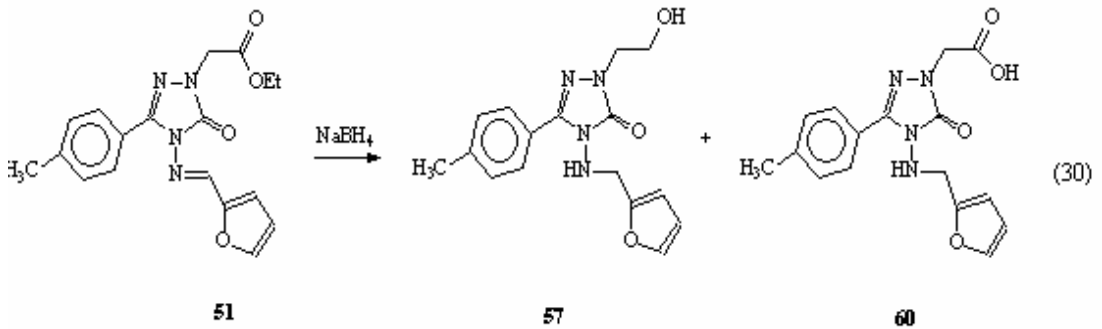
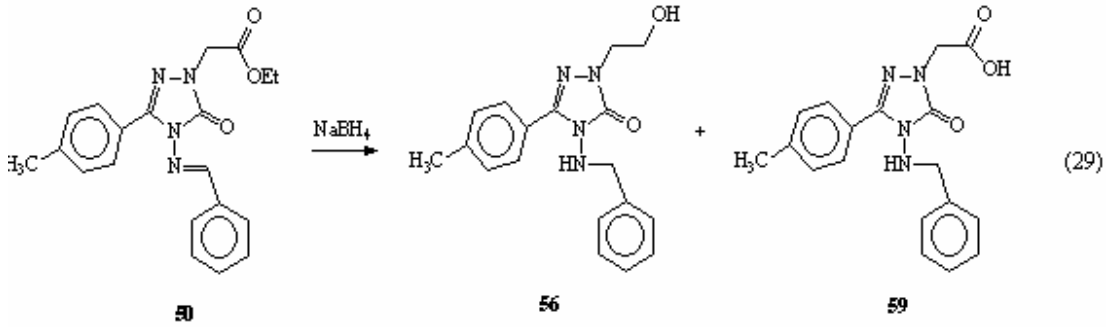
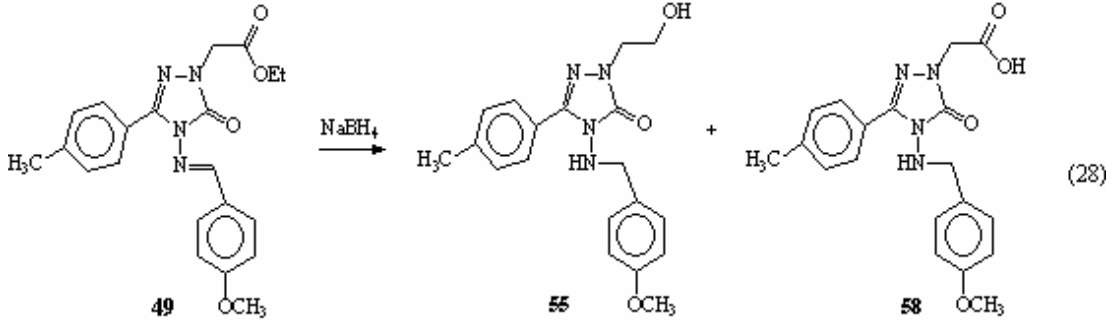


Çalışmanın bundan sonraki kısmında, 49–53 nolu bileşiklerin mutlak etanollü ortamda sodyum borhidrür ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda etanollü ortamda NaBH_4 gibi ılımlı bir indirgen kullanılması sonucu olarak 54 tipi ürünlerin oluşması öngörülmekte (Denklem 27) ve heterohalkanın herhangi bir pozisyonunda veya ester grubunda bir indirgenmenin meydana gelmesi beklenmemektedir.

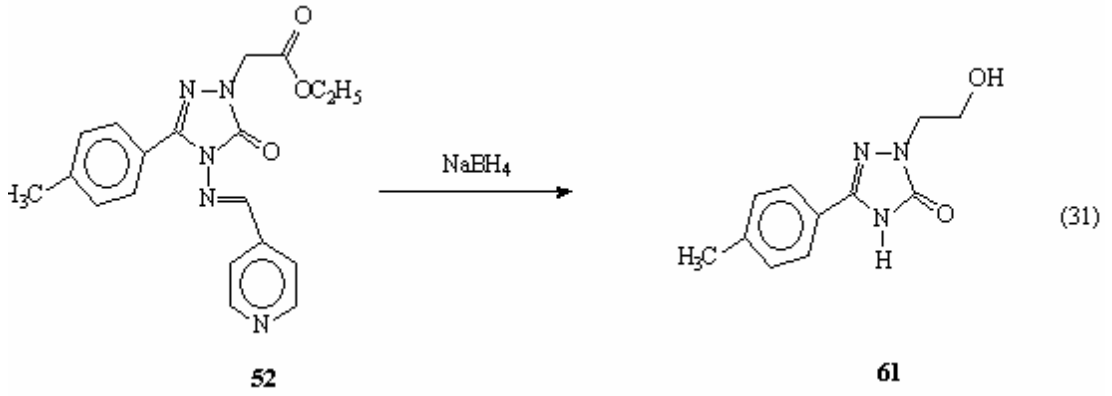


Ancak elde edilen spektroskopik veriler 49-51 nolu bileşiklerin indirgenme reaksiyonlarının her birinin iki farklı ürün oluşumu ile sonuçlandığını göstermiştir. Bu ürünlerden biri, molekülde bulunan azometin grubunu ile ester grubunun aynı anda indirgenmesine karşılık gelen ürün olan 4-(substitüemetilamino)-2-(2-hidroksietil)-5-(4-

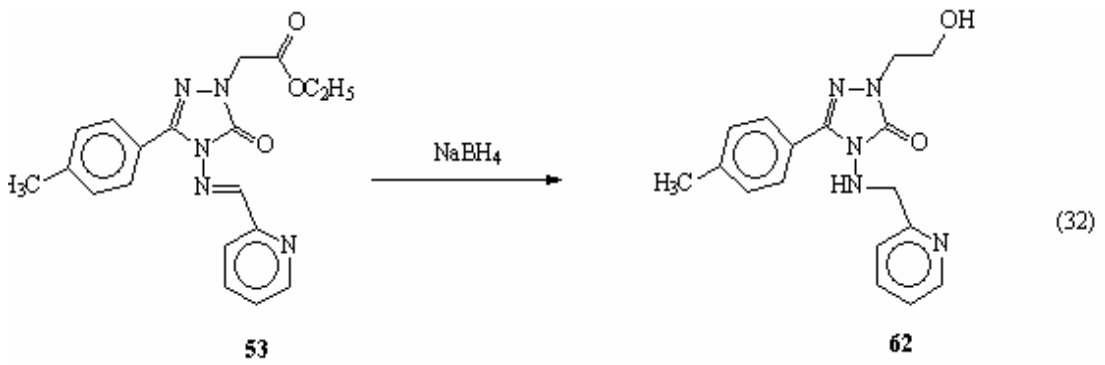
metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (55, 56, 57) olduğu anlaşılmıştır. Diğer üründe (58, 59, 60) ise başlangıç bileşiğinde bulunan azometin grubu indirgenmiş ester grubu ise karboksilli aside hidroliz olmuş durumdadır. (Denklem 28, Denklem 29, Denklem 30).



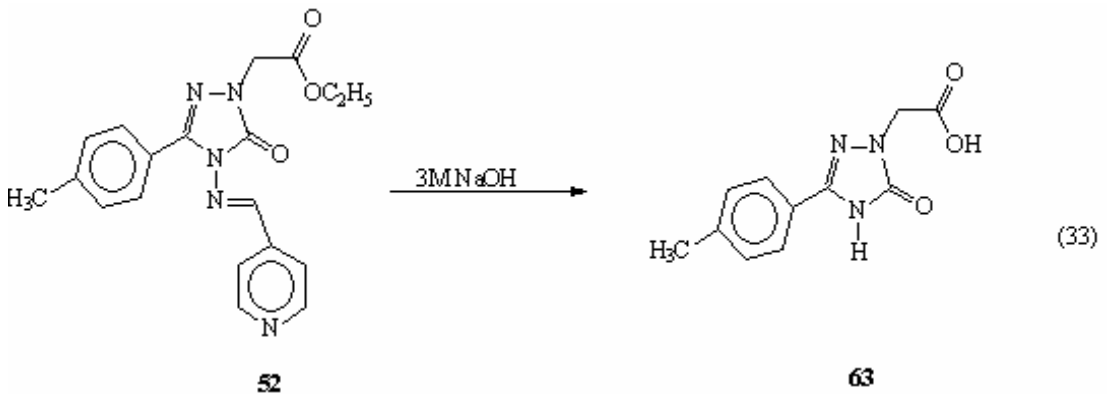
52 Nolu bileşiğin NaBH_4 ile reaksiyonu ise 49-51 nolu bileşiklerden farklı tipte 61 nolu bileşik olan 2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on vermiştir (Denklem 31).



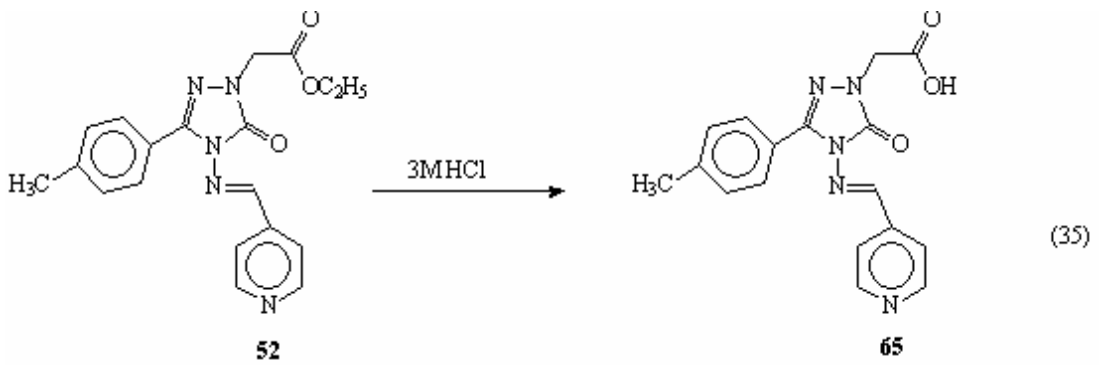
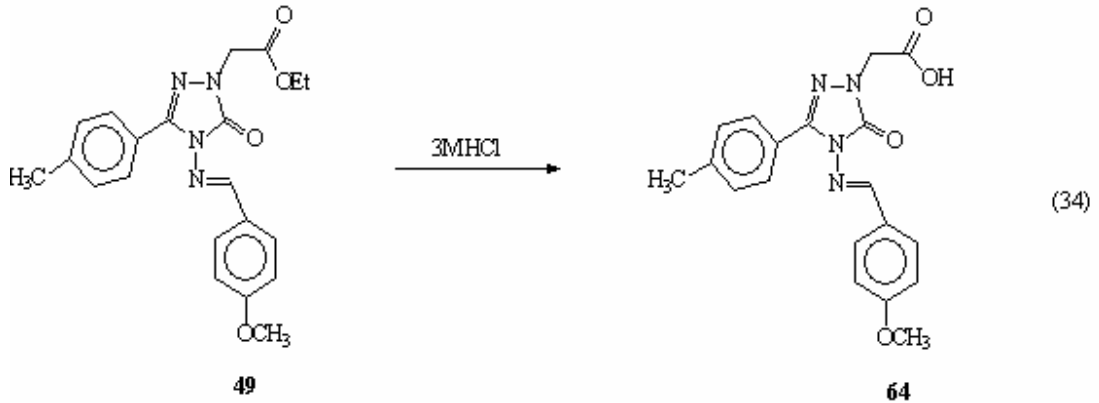
53 Nolu bileşiğin NaBH_4 ile reaksiyonu ise hem imin ve hem de ester gurubunun indirgenmesiyle sonuçlanarak 62 nolu bileşik olan 2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-4-[[piridin-4-ilmetil)amino]-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on elde edilmiştir (Denklem 32).



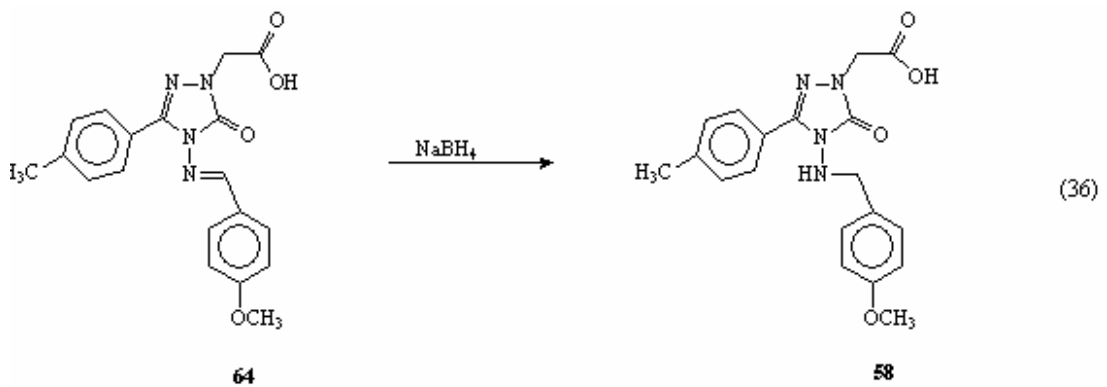
52 Nolu bileşiğin 3M NaOH içersindeki bazik hidrolizi azometin gurubunun ayrılması ve ester gurubunun karboksilli asite dönüşümü sonucu 2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (63) bileşiğinin oluşumu ile sonuçlanmıştır (Denklem 33).



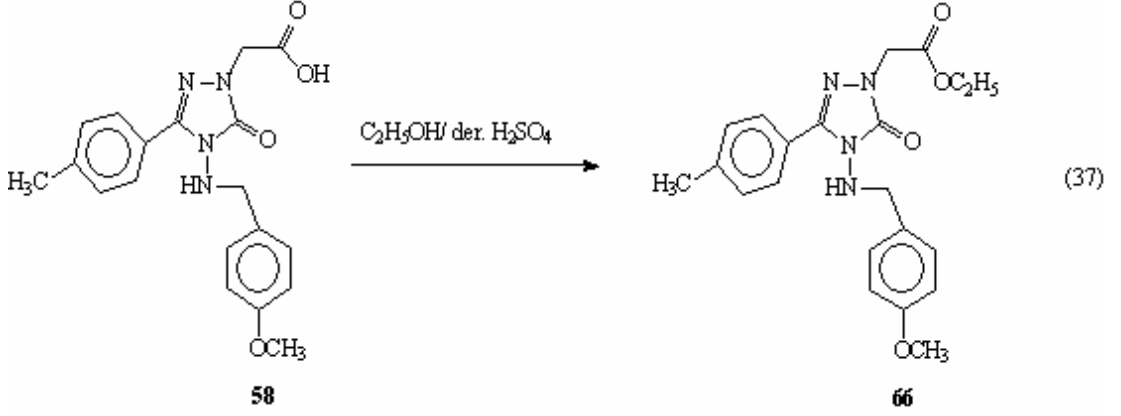
49 ve 52 Nolu bileşiklerin ayrı ayrı 3M HCl içinde asidik hidrolizi sırasıyla [4-[(4-metoksifenil)metilen]amino}3(4-metilfenil)5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (64) ve (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-4-ilmtilen]amino]-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetik asit (65) bileşiklerini vermiştir (Denklem 34, 35).



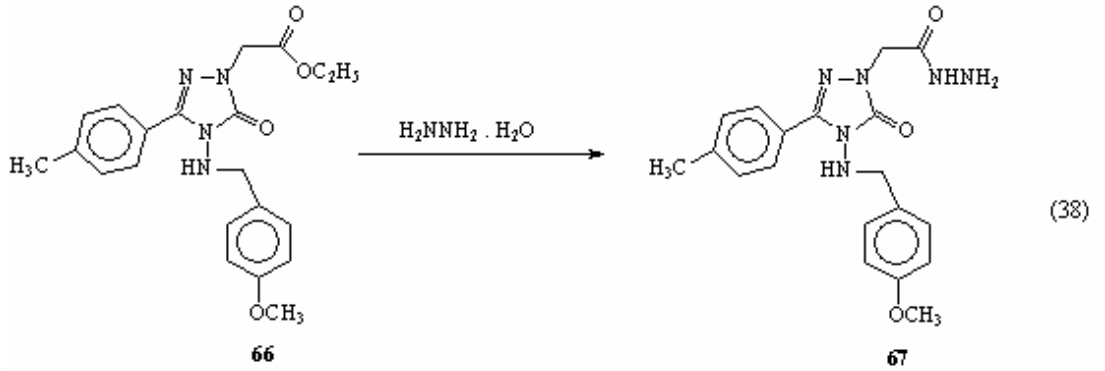
64 Nolu bileşiğin NaBH_4 ile muamelesi, sadece imin bağının indirgenmesiyle sonuçlanmış ve oldukça yüksek verimle tek ürün olarak [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (58) elde edilmiştir (Denklem 36).



58 nolu substitue asetik asit katalitik miktarda derişik H_2SO_4 ile absöü etanol içinde nemden korunarak geri soğutucu altında kaynatılmak suretiyle etil [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (66)'a dönüştürölmüştür (Denklem 37).



66 Nolu bileşigin hidrazin hidrat ile reaksiyonu açil karbon atomunda bir nükleofilik yer değiştirme ile sonuçlanarak 67 nolu hidrazit olan 2-[4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetohidrazit'i vermiştir (Denklem 38).



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Fluka ve Merck firmalarından sağlanmış, çözücüler ise yerli yada yurt dışı kaynaklardan temin edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Büchi 540 erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. Infrared (IR) spektrumları KBr tabletleri halinde Perkin-Elmer 1600 FTIR IR spektrofotometresinde, , NMR spektrumları Varian Mercury 200 MHz NMR cihazında, kütle spektrumları ise Quattro LC-MS (70 eV) cihazında alınmıştır.

Tüm deneysel çalışmalar K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Lisansüstü Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. IR, NMR ve kütle spektrumları K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Moleküler Spektroskopi Laboratuvarında alınmıştır.

Çalışmada kullanılan 39, 40, 41 ve 45 nolu bileşikler literatürde bildirilen yöntemlere göre elde edilmiştir [35-38].

2.1. Etil[4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetat (42)

41 Bileşiği (0.01 mol, 1.90 g)'nin 100 mL kuru toluendeki süspansiyonuna metalik sodyum (0.01 mol, 0.23 g) ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Bu süre sonunda soğumaya bırakılan reaksiyon karışımından çöken madde süzülerek suyla iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (1.78 g, % 64) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 42 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 167-168 °C

IR (KBr) : Ek şekil 1

¹H NMR : Ek şekil 2

¹H NMR+ D₂O : Ek şekil 3

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 4

2.2. [4-Amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetikasit (43)

Yöntem 1: Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 42 nolu bileşiğin (0.01 mol, 2.76 g) 3M sodyum hidroksit çözeltisi (50 mL) içindeki süspansiyonu geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra seyreltik HCl çözeltisi yardımıyla hafif asidik yapıldı. Soğukta bekletildikten sonra çöken katı süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu (1.86 g, %60). Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 43 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 212-214°C

Yöntem 2: Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 42 nolu bileşiğin (0.01 mol, 2.76 g) 3M hidrojen klorür çözeltisi (50 mL) içindeki süspansiyonu geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulması ile oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu (1.93 g, %62). Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 43 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 212-214°C

IR (KBr) : Ek şekil 5
¹H NMR : Ek şekil 6
¹H NMR+ D₂O : Ek şekil 7
¹³C NMR (APT) : Ek şekil 8

2.3. 4-[(4-Metoksifenil)metilen]amino}-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (44)

Geri soğutucu takılmış yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 41 bileşiği (0.01 mol, 1.90 g) ve 4-metoksi benzaldehit (0.01 mol, 1.36 g)'dan oluşan reaksiyon karışımı yağ banyosu üzerinde 140°C'de 2 saat ısıtıldı. Bu süreni sonunda reaksiyon karışımının soğutulması ile ele geçen ham ürün (2.52 g, %81) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 44 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 200-202°C

IR (KBr) : Ek şekil 9
¹H NMR : Ek şekil 10
¹³C NMR (APT) : Ek şekil 11

2.4. 5-(4-Metilfenil)-4-[[fenilmetilen]amino]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (45)

Geri soğutucu takılmış yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 41 bileşiği (0.01 mol, 1.90 g) ve benzaldehit (0.01 mol, 1.06 g)'dan oluşan reaksiyon karışımı yağ banyosu üzerinde 135-140°C'de 2 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının soğutulması ile ele geçen ham ürün (0.82, %68) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 45 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 195-196°C. Elde edilen bileşiğin erime noktası literatür ile uyumludur.

IR (KBr) : Ek şekil 12

¹H NMR : Ek şekil 13

¹H NMR+ D₂O : Ek şekil 14

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 15

2.5. 4-[[2-Furilmetilen]amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (46)

Geri soğutucu takılmış yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 41 bileşiği (0.01 mol, 1.90 g) ve furfural (0.01 mol, 0.96 g)'dan oluşan reaksiyon karışımı yağ banyosu üzerinde 1°C'de 2 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının soğutulması ile ele geçen ham ürün (1.81 g, %67) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 46 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 211-213°C

IR (KBr) : Ek ekil 16

¹H NMR : Ek şekil 17

¹H NMR+ D₂O : Ek şekil 18

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 19

Kütle : Ek şekil 20

2.6. 5-(4-Metilfenil)-4-[(piridin-4-ilmetilen)amino]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (47)

Geri soğutucu takılmış yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 41 bileşiği (0.01 mol, 1.90 g) ve piridin-4-karbaldehit (0.01 mol, 1.07 g)'dan oluşan reaksiyon karışımı yağ banyosu üzerinde 140°C'de 2 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımının

soğutulması ile ele geçen ham ürün (1.18 g, %43) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 47 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 271-273°C

IR (KBr)	: Ek şekil 21
¹ H NMR	: Ek şekil 22
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 23
Kütle	: Ek şekil 24

2.7. 5-(4-Metilfenil)-4-{{[piridin-2-ilmetilen]amino}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (48)

Geri soğutucu takılmış yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 41 bileşiği (0.01 mol, 1.90 g) ve piridin-2-karbaldehit (0.01 mol, 1.07 g)'dan oluşan reaksiyon karışımı yağ banyosu üzerinde 140 °C'de 2 saat ısıtıldı. Bu süreni sonunda reaksiyon karışımının soğutulması ile ele geçen ham ürün (1.81 g, %67) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 48 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 209-210°C

IR (KBr)	: Ek şekil 25
¹ H NMR,	: Ek şekil 26
¹ H NMR+ D2O	: Ek şekil 27
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 28
Kütle	: Ek şekil 29

2.8. Etil [4-{{(4-metoksifenil)metilen]amino}-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetat (49)

44 Bileşiği (0.01 mol, 3.08 g)'nin 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine metalik sodyumun (0.01 mol, 0.23 g) mutlak etanoldeki (25 mL) çözeltisi ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile çöken katı süzüldü, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (2.52 g, %81) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 49 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 115-116°C

IR (KBr) : Ek şekil 30

¹H NMR : Ek şekil 31

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 32

2.9. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-{{fenilmetilen}amino}-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (50)

45 Bileşiği (0.01 mol, 2.78 g)'nin 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine metalik sodyumun (0.01 mol, 0.23 g) mutlak etanoldeki (25 mL) çözeltisi ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile çöken katı süzüldü, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (2.69g, %77) etanol/su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 50 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 138^oC. Elde edilen bileşiğin erime noktası lit. 38'de bildirilen ile aynı olduğu görülmüştür.

2.10. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-{{2-furilmetilen}amino}-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)asetat (51)

46 Bileşiği (0.01 mol, 2.68 g)'nin 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine metalik sodyumun (0.01 mol, 0.23 g) mutlak etanoldeki (25 mL) çözeltisi ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile çöken katı süzüldü, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (3.3 g, % 96.7) etanol/su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 51 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 124-125^oC

IR (KBr) : Ek şekil 33

¹H NMR : Ek şekil 34

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 35

Kütle : Ek şekil 36

2.11. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-4-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)asetat (52)

47 Bileşiği (0.01 mol, 2.79g)'nin 100 mL mutlak etanoldeki çözeltilisine metalik sodyumun (0.01 mol, 0.23 g) mutlak etanoldeki (25 mL) çözeltilisi ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile çöken katı süzöldü, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geöen beyaz katı (2.5 g, %69) etanol/ su (1:2)'çözöcü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 52 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 157-160°C

IR (KBr)	: Ek Şekil 37
¹ H NMR	: Ek Şekil 38
¹³ C NMR (APT)	: Ek Şekil 39
Kütle	: Ek Şekil 40

2.12. Etil (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-[[piridin-2-ilmetilen]amino]-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il)asetat (53)

48 Bileşiği (0.01 mol, 2.79g)'nin 100 mL mutlak etanoldeki çözeltilisine metalik sodyumun (0.01 mol, 0.23 g) mutlak etanoldeki (25 mL) çözeltilisi ilave edildi. Karışım nemden korunarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma etil bromoasetat (0.01 mol, 1.5 mL) ilave edilerek reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 6 saat daha kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile çöken katı süzöldü, su ile iyice yıkandı ve kurutuldu. Ele geöen beyaz katı (1.72 g, %70) etanol/ su (1:2)'çözöcü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 53 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 130-1310

IR (KBr)	: Ek Şekil 41
¹ H NMR	: Ek Şekil 42
¹³ C NMR	: Ek Şekil 43
Kütle	: Ek Şekil 44

2.13. 2-(2-Hidroksietil)-4-[(4-metoksibenzil)amino]-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (55)

49 Bileşiğinin (0.01 mol,3.94g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol,0.75 g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (2.5 g, %66) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 55 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 104-105^oC

IR (KBr)	: Ek şekil 45
¹ H NMR	: Ek şekil 46
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 47
Kütle	: Ek şekil 48

2.14. 2-(2-Hidroksietil)-4-benzilamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (56)

50 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.64 g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (2.03 g, %62) etanol/ su (1:3)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 56 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 128-129^oC

IR (KBr)	: Ek şekil 49
¹ H NMR	: Ek şekil 50
¹ H NMR+D ₂ O	: Ek şekil 51
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 52
Kütle	: Ek şekil 53

2.15. 4-[(2-Furilmetil)amino]-2-(2-hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (57)

51 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.54 g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 75 g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (2.3 g, % 71) etanol/ su (1:3)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 57 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 70-74°C

IR (KBr)	: Ek şekil 54
¹ H NMR	: Ek şekil 55
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 56
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 57
Kütle	: Ek şekil 58

2.16. [4-[(4-Metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (58)

49 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.94 g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75 g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü ve ayrıldı (55 nolu bileşik olarak tanımlandı). Ele geçen bazik süzüntü seyreltik HCl ile pH 5-6 yapıldı. Çöken katı süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (0.9 g, %24) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 58 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 197-198 °C

IR (KBr)	: Ek şekil 59
¹ H NMR	: Ek şekil 60
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 61
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 62
Kütle	: Ek şekil 63

2.17. [4-Benzilamino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (59)

50 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.64g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü ve ayrıldı (56 nolu bileşik olarak tanımlandı). Ele geçen bazik süzüntü seyreltik HCl ile pH 5-6 yapıldı. Çöken katı süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (1.1 g, % 31) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 59 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 185-186 °C

IR (KBr)	: Ek şekil 64
¹ H NMR	: Ek şekil 65
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 66
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 67
Kütle	: Ek şekil 68

2.18. [4-[(2-Furilmetil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (60)

51 Bileşiğinin (0.01 mol,3.54g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü ve ayrıldı (57 nolu bileşik olarak tanımlandı). Ele geçen bazik süzüntü seyreltik HCl ile pH 5-6 yapıldı. Çöken katı süzüldü, su ile yıkandı ve kurutuldu. Ele geçen beyaz katı (1.26 g, % 37) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 60 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 138-141 °C

IR (KBr)	: Ek şekil 69
¹ H NMR	: Ek şekil 70
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 71
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 72
Kütle	: Ek şekil 73

2.19. 2-(2-Hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (61)

52 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.65g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı. Ele geçen beyaz katı (1.39 g, % 63) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 61 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 243-245°C

IR (KBr)	: Ek şekil 74
¹ H NMR	: Ek şekil 75
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 76
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 77
Kütle	: Ek şekil 78

2.20. 2-(2-Hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-4-[(piridin-4-ilmetil)amino]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (62)

53 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.65 g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisine sodyum borhidrürün (0.02 mol, 0.75 g) 25 mL mutlak etanoldeki çözeltisi ilave edildi, karışım nemden korunarak 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu sürenin sonunda reaksiyon karışımına 50 mL su ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı. Ele geçen beyaz katı (1.93 g, %62) etanol/ su (1:2)'çözücü karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı, vakumda CaCl₂ üzerinde kurutulduktan sonra 62 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 112-114°C

IR (KBr)	: Ek şekil 79
¹ H NMR	: Ek şekil 80
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 81
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 82
Kütle	: Ek şekil 83

2.21. [3-(4-Metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (63)

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 52 bileşiğinin (0.01 mol, 3.65 g) 3M sodyum hidroksit (50 mL) çözeltisi içindeki süspansiyonu geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımının pH'ı seyreltik HCl yardımıyla hafif asidik yapıldı. Oluşan çökelek süzüldü, su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra (1.6 g, %70) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve 63 bileşiği olarak tanımlandı. 276-279°C

IR (KBr) : Ek şekil 84

¹H NMR : Ek şekil 85

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 86

Kütle : Ek şekil 87

2.22. [4-{(4-metoksifenil)metilen}amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (64)

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 49 bileşiğinin (0.01 mol, 3.94g) 3M hidrojen klorür (50 mL) çözeltisi içindeki süspansiyonu geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulması ile geçen beyaz katı süzüldü, su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra (2.96 g, %80) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve 64 bileşiği olarak tanımlandı. e. n. 218-222 °C

IR (KBr) : Ek şekil 88

¹H NMR : Ek şekil 89

¹³C NMR (APT) : Ek şekil 90

Kütle : Ek şekil 91

2.23. (3-(4-metilfenil)-5-okso-4-{{piridin-4-ilmetilen}amino}-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetik asit (65)

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 52 bileşiğinin (0.01 mol, 3.65 g) 3M hidrojen klorür (50 mL) çözeltisi içindeki süspansiyonu geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulması ile geçen beyaz katı süzüldü, su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra (3 g , % 90) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve 65 bileşiği olarak tanımlandı. e. n >290°C

IR (KBr)	: Ek şekil 92
¹ H NMR	: Ek şekil 93
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 94
Kütle	: Ek şekil 95

2.24. [4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetat (66)

Yuvarlak dipli bir balon içinde bulunan 64 bileşiğinin (0.01 mol, 3.68 g) 100 mL mutlak etanoldeki çözeltisi katalitik miktarda derişik sülfürik asit varlığında nemden korunarak geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması ile geçen beyaz katı süzüldü, su ile yıkandı. Kurutulduktan sonra (3.25 g, %79) etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve 66 bileşiği olarak tanımlandı. 119-120°C

IR (KBr)	: Ek şekil 96
¹ H NMR	: Ek şekil 97
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 98

2.25. 2-[4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-1-il]asetohidrazit (67)

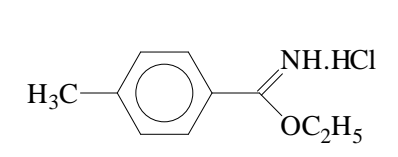
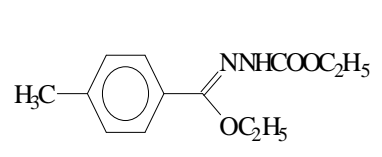
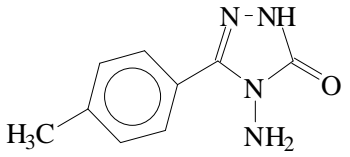
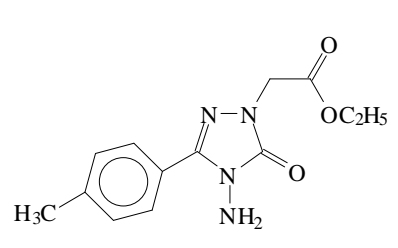
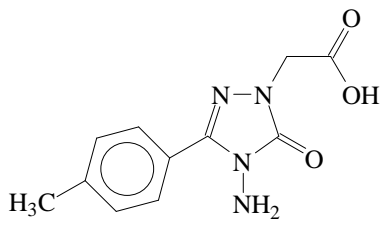
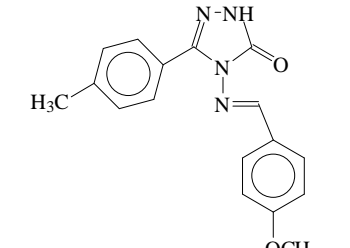
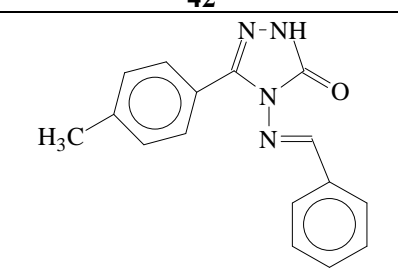
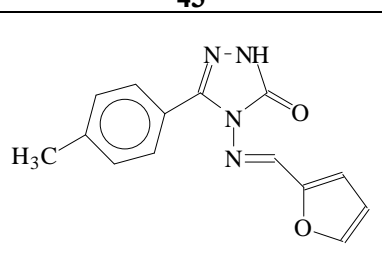
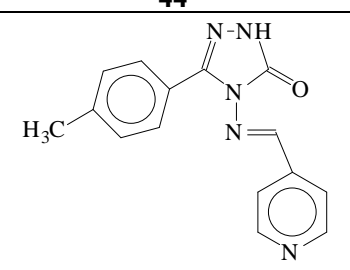
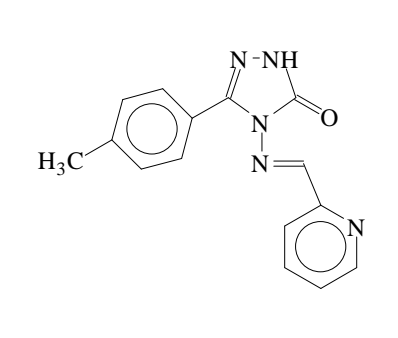
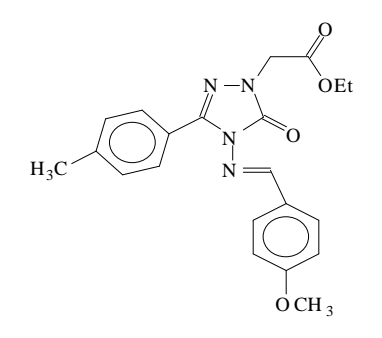
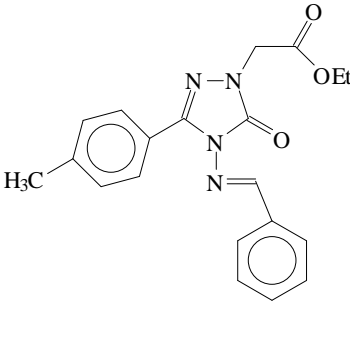
66 Bileşiğinin (0.01 mol, 3.96 g) 100 mL etanoldeki çözeltisine hidrazin hidrat (0.025 mol, 1.25 mL) ilave edildikten sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon karışımının soğutulması sonucu oluşan katı süzülüp kurutuldu (3.2, %87). Elde edilen beyaz katı etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı ve 67 bileşiği olarak tanımlandı. 173-174°C

IR (KBr)	: Ek şekil 99
¹ H NMR	: Ek şekil 100
¹ H NMR +D ₂ O	: Ek şekil 101
¹³ C NMR (APT)	: Ek şekil 102

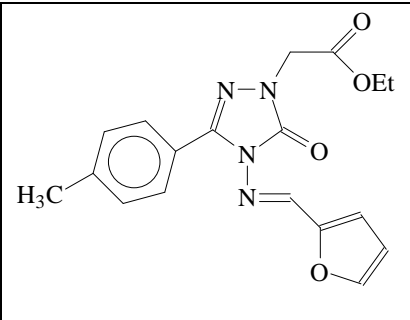
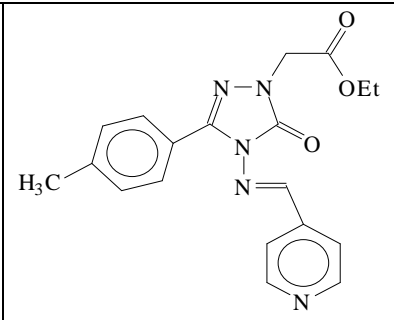
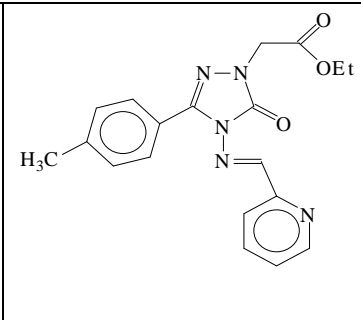
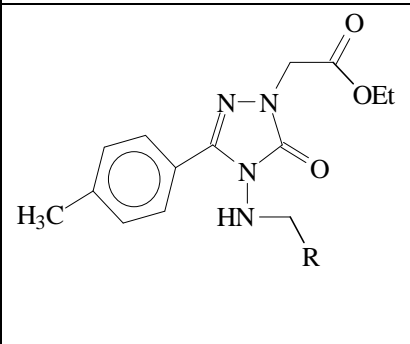
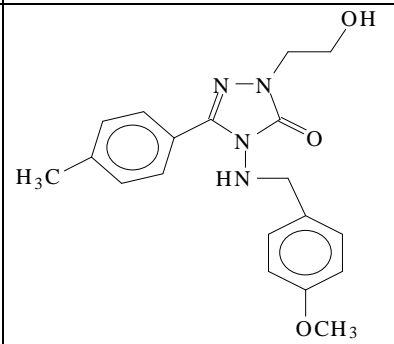
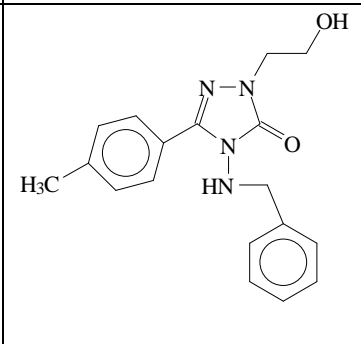
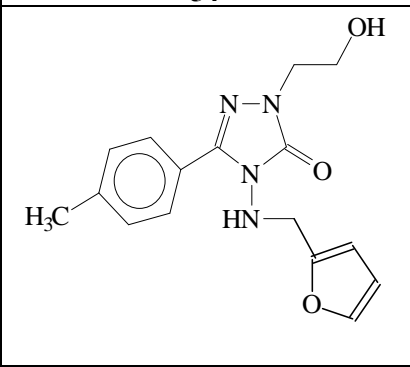
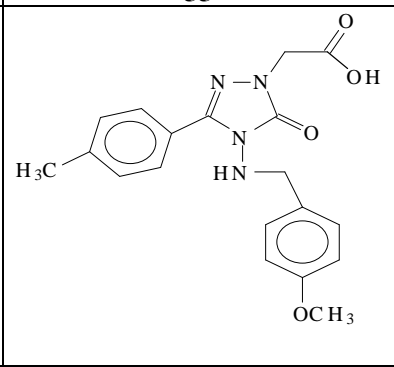
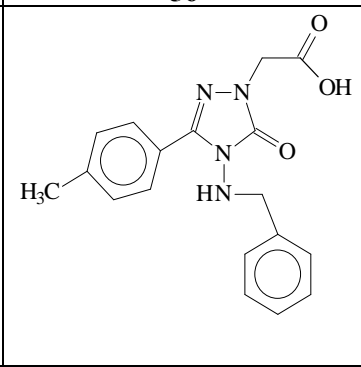
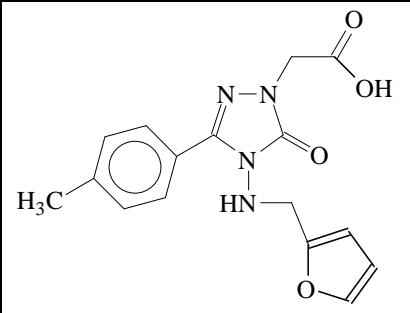
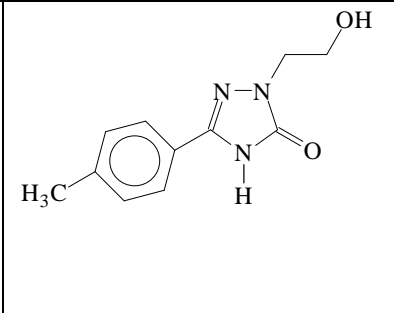
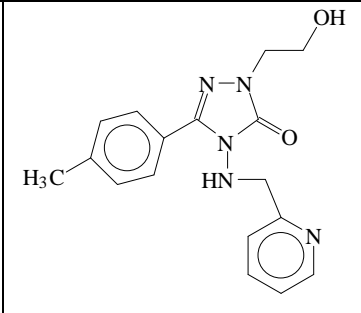
3. BULGULAR

Bu çalışmada elde edilen yeni bileşiklerin yapı aydınlatılmaları için IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektroskopisi verilerinden yararlanılmıştır. Sentezlenen başlangıç ve yeni bileşiklerin formülleri tablo 1’de toplu olarak sunulmuştur.

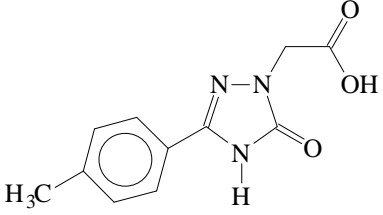
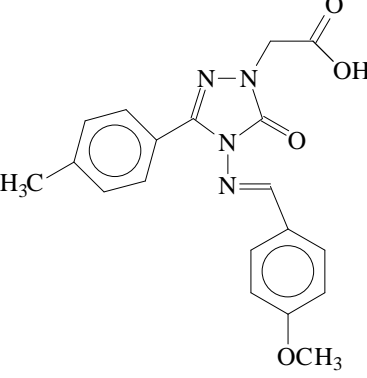
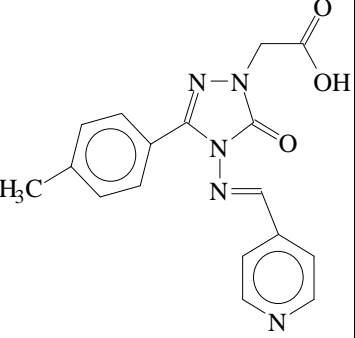
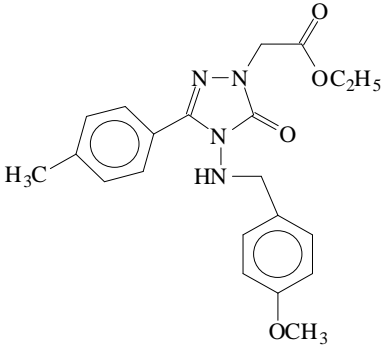
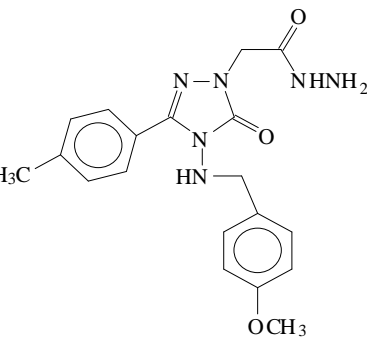
Tablo 1. Başlangıç bileşikleri ve yeni sentezlenen bileşikler

 <p>39</p>	 <p>40</p>	 <p>41</p>
 <p>42</p>	 <p>43</p>	 <p>44</p>
 <p>45</p>	 <p>46</p>	 <p>47</p>
 <p>48</p>	 <p>49</p>	 <p>50</p>

Tablo 1'in devamı

		
51	52	53
		
54	55	56
		
57	58	59
		
60	61	62

Tablo 1'in devamı

		
63	64	65
		
66	67	

Çalışmaya ilişkin bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri halinde alınmış ve ortaya çıkan karakteristik pikler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Yeni sentezlenen bileşiklerin IR verileri (KBr, cm^{-1})
42-67 nolu bileşiklerin IR verileri (KBr, cm^{-1})

Bil. No.	νNH	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=N}$
42	3302,3323	1707,1754	1633
43	3210,3312	1658,1756	1502
44	3214	1697	1605
46	3162	1698	1609
47	3003	1721	1603
48	3165	1719	1584
49	-	1704-1751	1606
51	-	1705,1752	1609
52	-	1709,1740	1508
53	-	1713,1749	1508
55	3263	1699	1613
56	3236 ,3285	1703	1528
57	3292	1697	1507
58	3285	1666,1763	1613
59	3265	1677,1737	1503
60	3290	1696,1737	1506
61	3383	1694	1513
62	3269	1699	1596
63	3389 ,3514	1685,1740	1509
64	-	1691,1758	1573
65	-	1707	1617
66	3406,3293	1704,1751	1606
67	3264 ,3318	1691,1710,1746	1611

Çalışmada elde edilen yeni bileşiklerin ^1H NMR spektrumları $\text{DMSO-}d_6$ 'da alınmış ve ortaya çıkan piklerin kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 3' de sunulmuştur.

Tablo 3. Yeni sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR verileri (DMSO- d_6 , δ / ppm)
42-43 No'lu bileşikleri'nin ^1H NMR verileri

Bil. No.	Ester CH_3	CH_3	OCH_2	NCH_2	NH_2	Ar-H
42	1.21 (t, 3H, $J=7,2$ Hz)	2.35(s)	4.15(q, 2H, $J=7$ Hz)	4.64(s)	5.56(s)	7.3(d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.89(d, 2H, $J=8$ Hz)
43	-	2.35(s)	-	4.53(s)	5.54(s)	7.89(d, 2H, $J=8,4$ Hz), 7.29(d, 2H, $J=8,4$ Hz)

44-48 No'lu bileşiklerin ^1H NMR verileri

Bil. No.	CH_3	Aromatik H	$\text{N}=\text{CH}$	NH
44 ^a	2.32 (s)	7.02 (d,d, 2H, $J= 8.8$ Hz) , 7.28 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.69-7.76 (m, 4H)	9.46 (s)	12.26 (s)
45	2.38 (s)	7.36 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.46 (m, 3H), 7.70-7.85(m, 4H)	9.58 (s)	12.31 (s)
46	2.37 (s)	6.74 (d,d, 1H, $J_1=4$ Hz , $J_2=1.8$ Hz), 7.20 (d, 1H, $J=3.4$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.77 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.95 (d, 1H, $J=1.2$ Hz)	9.54 (s)	12,35 (s)
47	2.39 (s)	7.36 (d, 2H, $J=7.8$ Hz), 7.73-7.80 (m, 4H), 8.73 (d, 2H, $J=5$ Hz)	9.79 (s)	12.44 (s)
48	2.39 (s)	7.35 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.48-7.58 (m, 1H), 7.81 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.94 (d, 2H, $J=4.0$ Hz), 8.71 (d, 1H, $J=4.8$ Hz)	9.75 (s)	12.37 (s)

a=3.38 (s, 3H, OCH_3)

49-53 No'lu bileşiklerin ^1H NMR verileri

Bil. No.	49 ^a	51	52	53
Ester CH_3	1.24 (s)	1.29 (t, 3H, $J=7.2$ Hz)	1.32 (t, 3H, $J=7.2$ Hz)	1.24 (t, 3H, $J=7$ Hz)
CH_3	3.79 (s)	2.38(s)	2.44(s)	2.39(s)
OCH_2	4.19 (q, 2H, $J=7$ Hz)	4.26 (q, 2H, $J=6.6$ Hz)	4.28 (q, 2H, $J=7.2$ Hz)	4.20 (q, 2H, $J=7.2$ Hz)
NCH_2	4.76 (s)	4.66 (s)	4.67 (s)	4.77 (s)
Ar-H	6.94 (d, 2H, 9Hz), 7.27 (d, 2H, 7.8Hz), 7.72 (d, 2H, 8.6 Hz), 7.85 (d, 2H, 7.8 Hz)	6.53 (d,d, 1H, $J_1=5$ Hz, $J_2=1.2$ Hz), 6.90 (d,H, $J=3.4$), 7.27 (d, 2H, $J=8.4$), 7.59 (s) , 7.88 (d, 2H, $J=8$ Hz)	7.31 (d, 2H, $J=7.8$ Hz), 7.63 (d, 2H, $J=4.6$ Hz), 7.82(d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.73(d, 2H, $J=5$ Hz)	7.37 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.44 (d,d, 1H, $J_1=7.0$ Hz, $J_2=4.4$ Hz), 7.81 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.96 (d, 2H, $J=3.6$ Hz), 8.72(d, 1H, $J=4.6$ Hz)
$\text{N}=\text{CH}$	9.68	9.69(s)	9.93(s)	9.70(s)

a=3.85 (s, 3H, OCH_3)

Tablo 3'ün devamı

55-62 No'lu bileşiklerin ¹H NMR verileri

Bil. No	CH ₃	NHCH ₂	NCH ₂ CH ₂	NH	Ar-H	OH
55 ^a	2.40 (s)	4.09 (d, 2H, J=5.4Hz)	3.93-4.10 (m, 4H)	4.98 (t, 1H, J=5.6H)	7.75 (d, 2H, J= 7.6 Hz) ,7.10 7.7.25 (m, 4H) 7.80 (d, 2H, J= 7.5 Hz)	-
56	2.40 (s)	4.17 (d, 2H, J= 5.6 Hz)	3.95-4.10 (m, 4H)	4.97 (t,1H, J=5.8Hz)	7.20- 7. 30 (m, 7H), 7.75 (d, 2H, J= 8.0Hz)	3.45 (b.r.s.)
57	2.39(s)	4.22 (d, 2H, J=4.8 Hz)	4.01-4.06 (m,4H)	5.09 (t, 1H, J= 4.8Hz)	6.15-6.22 (m, 2H), 7.19 (s), 7.24 (d, 2H, J=7.2Hz), 7.79 (d, 2H, J=8.4Hz)	-
61	2.34 (s)	-	3.66-3.74 (m,4H)	12.11 (s)	7.67 (d, 2H, 8.2 Hz), 7.29 (d, 2H,7.3 Hz)	3.42 (b.r.s.)
62	2.33 (s)	4.29 (d, 2H, J=5.5Hz)	3.62-3.83 (m,4H)	6.83 (t, 1H,J=5.2 Hz)	7.17-7.27 (m, 4H),7.61-7.75 (m, 1H), 7.728 (d, 2H, J=8.4Hz), 8.42 (d, 1H, J=4.6 Hz)	4.86 (b.r.s.)

a: 3.77 (s, 3H, OCH₃)58-60 No'lu bileşiklerin ¹H NMR verileri

Bil. No	CH ₃	NHCH ₂	NCH ₂	NH	Ar-H
58 ^a	2.40 (s)	4.11 (d, 2H, J= 4.8Hz)	4.56 (s)	5.57 (t,1H, J=5Hz)	6.70 (d, 2H, J= 8.8 Hz)7.11 (d, 2H, J= 8.8 Hz) 7.16 (d, 2H, J= 8.4 Hz)7.73 (d, 2H, J= 8.4 Hz)
59	2.40 (s)	4.20 (d, 2H, J= 4.6 Hz)	4.56 (s)	5.77 (t,1H, J= 5Hz)	7.17- 7.23 (m, 7H), 7.75 (d, 2H, J= 8.0 Hz)
60	2.31 (s)	4.53(s)	4.18 (d, 2H, J=3.6Hz)	6.76 (t,1H, J=3.8Hz)	6.13(d, 1H, J=3.2Hz), 6.23(d,d, 1H, J ₁ =4H, J ₂ =2.2Hz), 7.19 (d, 2H, J=8.2 Hz), 7.40 (d, 1H, J=1.8), 7.65 (d, 2H, J=8 Hz)

a= 3.75 (s, 3H, OCH₃)

Tablo 3'ün devamı

63-65 No'lu bileşiklerin ¹H NMR verileri

Bil. No.	p-tolil CH ₃	OCH ₃	NCH ₂	Aromatik H	N=CH
63 ^{a, b}	2,34 (s)	-	4,48 (s)	7,30 (d, 2 H, <i>J</i> =8 Hz), 7,68 (d, 2H, <i>J</i> =8,2 Hz)	-
64	2,37(s)	3,83 (s)	4,63 (s)	7.07 (d, 2H, <i>J</i> = 8,6 Hz), 7.33 (d, 2H, <i>J</i> =8.2Hz), 7.76-7.81 (m, 4H)	9.49 (s)
65 ^c	2.39 (s)	-	4,65 (s)	7,37 (d,2H, <i>J</i> =7,8 Hz), 7.74-7.81 (m, 4H), 8,74 (d, 2H, <i>J</i> =6 Hz)	9,75 (s)

a= 3,30 (b.r.s., OH), b= 12.22 (NH), c=3.43 (b.r.s., OH)

66-67 No'lu bileşiklerin ¹H NMR verileri

Bil. No.	p-tolil CH ₃	OCH ₃	NHCH ₂	NCH ₂	Aromatik H
66 ^{a,b}	2.40(s)	3.77(s)	4.12(s)	4.63 (s)	6.75 (d, 2H, <i>J</i> =8.6Hz), 7.15-7.26 (m, 4H), 7.78 (d,2H, <i>J</i> =8.2 Hz), 6.75 (d,2H, <i>J</i> =8.6 Hz), 7.148-7.264 (m, 4H), 7.78 (d, 2H, <i>J</i> =8.2 Hz)
67 ^{c,d}	2.34 (s)	3.68 (s)	4.08 (d, 2H, <i>J</i> =4.Hz)	4.35 (s)	6.74 (d, 2H, <i>J</i> =9 Hz), 7.09 (d, 2H, <i>J</i> =8.6 Hz), 7.22 (d, 2H, <i>J</i> =8.2 Hz), 7.66 (d, 2H, <i>J</i> =8.2 Hz)

a= 1.30 (t,3H, *J*=7.6 Hz)b= 4.25 (q, 2H, *J*=7Hz)

c=6.74 (t, 3H)

d=9.30 (s), (NH)

Elde edilen yeni bileşiklerin ¹³C NMR spektrumları, bazıları APT spektrumu olmak üzere alınmış ve elde edilen kimyasal kayma değerleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Yeni sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR verileri (DMSO- d_6 , δ / ppm)42-43 No'lu Bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	Ester CH_3	CH_3	NCH_2	OCH_2	Aromatik C .	Triazol C3	Triazol C5	C=O
42	13.85	20.78	46.65	60.98	123 (C), 127.31 (2CH), 128,75 (2CH), 139.61 (C)	144.92	153.45	167.69
43	-	20.80	46.70	-	123.60(C), 127.27 (2CH), 128.75 (2CH), 139.53 (C)	144.61	153.45	169.10

44-48 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	CH_3	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5	N=CH
44 ^a	21.24	114.81 (2CH), 124.25 (C), 126.11 (C), 128.04 (2CH), 129.34 (2CH), 129 (2CH) , 140.06 (C), 162.56 (C)	144.84	151.74	156.86
45	20.88	123.71 (C), 127.70 (4CH), 129.00(4CH), 131.55 (CH), 133,27(C), 139.78 (C),	144.56	151.24	156.23
46	20.85	112.53 (CH), 118.00 (CH), 123.68 (C), 127.69 (2CH), 128.93(2CH), 139.75(C),145.03 (CH), 148.18(C),	144.40	151.28	146.77
47	20.89	121.33 (2CH), 123.412 (C), 127.944 (2CH), 129.042 (2CH), 139.458 (C), 140.536(C), 150.47 (2CH)	144.63	151.07	152.72
48	20.86	120.31 (CH), 123.50(C), 125.51(CH), 127.92(2CH), 128.99 (2CH), 137.14 (CH), 139.85(C), 152.26(C), 154.885 (CH)	144.60	151.14	149.82

^a=55.67(OCH_3)49-53 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	Ester CH_3	CH_3	NCH_2	OCH_2	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5	N=CH	C=O
49 ^a	13.88	20.83	46.58	61.21	114.81 (2CH), 124.25 (C), 126.11 (C), 128.04 (2CH), 129.34 (2CH), 129 (2CH), 140.06 (C), 162.56 (C)	145.43	151.04	156.07	168.18
51	14.16	21.51	46.83	61.92	112.22(CH), 116.82 (CH), 123.22 (C), 128.40 (2CH), 129.15 (2CH), 140.69 (C) 145.01 (CH), 148.92 (C)	144.46	150.72	145.86	167.37
52	14.25	21.57	46.87	62.06	121.80 (2CH), 122,90 (C), 128.58 (2CH), 129.24 (2H), 141.06 (C),141.60 (C), 151.84 (2CH)	145.17	150.50	149.98	167.20
53	13.89	20.88	46.58	61.29	120.56 (CH), 122.69 (C), 125.73(CH), 128.0(2CH), 129.13(2CH) ,137.22(C), 140.37(C), 149.66 (CH), 155.58 (CH)	143.82	151.91	149.88	167.46

^a: 55.20 (OCH_3),

Tablo 4'ün devamı

55-62 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	CH ₃	NHCH ₂	NCH ₂	CH ₂ OH	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5
55 ^a	21.47	48.92	54.00	61.24	113.77 (2CH), 123.23 (C), 127.29 (C), 127.33 (2CH), 128.87(2CH), 130.61(2CH), 140.39 (C), 159.31 (C)	144.71	153.57
56	21.30	46.82	53.74	60.93	123.36 (C), 127.43 (2CH), 127.56 (CH), 128.14(2CH), 128.66(2CH),129.20(2CH) 135.61 (C), 139.85 (C)	144.90	153.24
57	21.69	46.88	49.13	61.10	110.08 (CH), 110.53 (CH), 123.23 (C), 127.52(2CH),129.23 (2CH),140.62 (C) , 143.00 (CH),149.50 (C)	145.03	153.76
61	20.84	-	58.50	46.68	123 89 (C) , 12456 (2CH), 129.40 (2CH), 139.56 (C)	143.31	154.46
62	20.74	54.12	58.29	47.50	122.30(CH),122.79(CH),123.54(C), 127,05 (2CH), 128.56(2CH),136.19(CH), 139.23 (C), 148.61 (CH),156.24 (C)	143.79	152.65

a: 55.20 (OCH₃),58-60 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	CH ₃	NHCH ₂	NCH ₂	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5	C=O
58 ^a	21.33	46.45	53.26	113.48(2CH),123.33(C),127.45(2CH), 127.54(C),128.62(2CH),130.56(2CH), 139.86 (C), 158.95 (C)	144.98	153.26	169.10
59	21.30	46.82	53.74	123.36 (C), 127.43 (2CH), 127.56 (CH), 128.14(2CH), 128.66(2CH), 129.20(2CH), 135.61(C), 139.85 (C)	144.90	153.24	169.18
60	21.64	45.38	47.48	109.99 (CH), 111.05 (CH), 123.99 (C), 127.74 (2CH) ,129,39(2CH), 140.26(C), 143.40 (CH), 150,81 (C)	145.30	153.57	169.90

a: 55.02 (OCH₃)

Tablo 4'ün devamı

63-65 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	p-tolil CH_3	NCH_2	N=CH	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5	C=O
63	20.87	45.91	-	123.66 (2CH), 124.67 (C), 129.47 (2CH), 139.88 (C)	143.83	154.60	169.43
64 ^a	20.87	46.68	157.19	114.48 (2CH), 123.15 (C), 125.42 (C), 127.73 (2CH), 129.76 (2CH), 140.10 (C), 149.91 (C)	143.44	162.11	169.01
65	20.88	46.67	153.53	121.45 (2CH), 122.69 (C), 128.00(2CH), 129.16(2CH), 139.21(C), 140.39(C), 150.42(2CH)	147.76	149.56	168.86

a= OCH_3 (55.32)

66-67 No'lu bileşiklerin ^{13}C NMR verileri

Bil. No.	p-tolil CH_3	NHCH_2	NCH_2	OCH_3	Aromatik C	Triazol C3	Triazol C5	C=O
66 ^a	21.53	47.10	54.19	55.26	113.82 (2CH), 123.33 (C), 127.31(2CH.), 127.58 (C), 128,95 (2CH), 130.77(2CH), 140,43 (C), 159,38 (C)	145,23	153,38	167,51
67	20.85	41.82	51.84	54.86	113.38(2CH), 119.50(C), 127.13(2CH), 128.17(C), 128.57(2CH), 130.19(2CH), 137.50(C), 159.70 (C)	145,03	152,92	165,70

a=61.85 (OCH_2)

Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin kütle verileri Tablo 5'de verilmiştir.

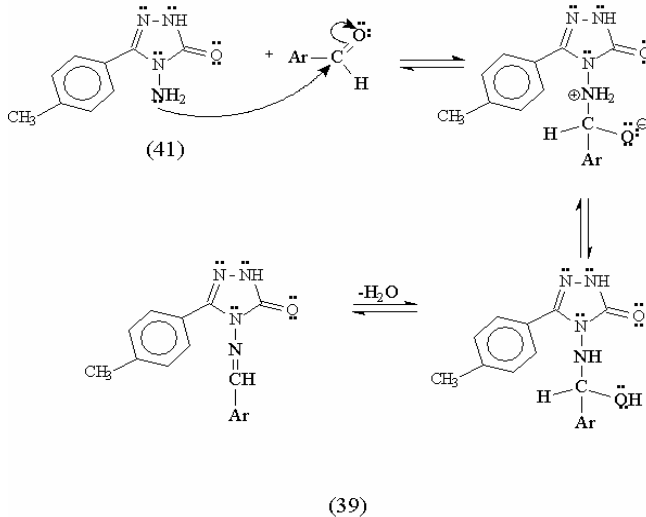
Tablo 5. Yeni sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bil.No.	[M] ⁺ (%)	M/Z(%)
46	291 (100) [M+Na] ⁺ , 269 (46) [M+1] ⁺	254 (16), 176 (35), 146 (22),138 (16)
47	302 (17) [M+Na] ⁺ , 280 (32) [M+1] ⁺	280 (31), 229 (100),146 (21), 129 (70), 108 (15)
48	302 (66) [M+Na] ⁺ , 280 (100) [M+1] ⁺	299 (12), 291 (9), 281 (17),105 (17)
51	377 (100) [M+Na] ⁺ , 355 (70) [M+1] ⁺	356 (11), 333 (12), 281 (30), 144 (47), 146 (28)
52	388 (100) [M+Na] ⁺ , 366 (19) [M+1] ⁺	283 (20), 105 (51)
53	388 (100) [M+Na] ⁺ , 366 (50) [M+1] ⁺	367 (10), 153 (25), 105 (17)
55	378 (100) [M+Na] ⁺ , 355 (9) [M+1] ⁺	355 (13), 229 (13)
56	347 (100) [M+Na] ⁺ , 325 (58) [M+1] ⁺	149 (9), 119 (7)
57	337 (100) [M+Na] ⁺ , 315 (8) [M+1] ⁺	338 (19), 315 (8)
58	391 (100) [M+Na] ⁺ , 369 [M+1] ⁺	377 (25), 369 (30), 229 (98)191 (13)
59	361 (100) [M+Na] ⁺ , 339 (90) [M+1] ⁺	340 (19), 149 (18), 106 (15)
60	351 (100) [M+Na] ⁺ , 329 (87) [M+1] ⁺	316 (9), 315 (59), 220 (13), 176 (20), 153 (32), 152 (36), 146 (53), 138 (38), 123 (32)
61	-	342 (41), 328 (38), 230 (24)
62	-	327 (9), 326 (38), 229 (13),345 (6)
64	389 (9) (M+Na) ⁺ , 367 (100) M+1) ⁺	133 (30), 187 (61), 233(70), 321 (13),368 (25)
65	360 [M+Na] ⁺ (8), 338 (66) [M+1] ⁺	152 (15),187 (9), 273 (31), 339 (14)

4. TARTIŞMA

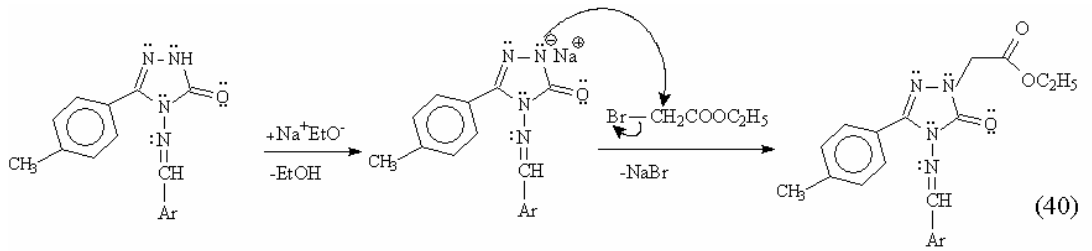
Çalışmanın ilk adımında sentezlenen etil [4-amino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (42) bileşiği 4-amino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (41) bileşiğinden mutlak etanollü ortamda sodyum etoksitle oluşturulan konjuge bazın etil bromoasetatın α -karbon atomuna S_N2 tipi bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu bileşiğin IR spektrumunda, 41 bileşiğinden farklı olarak ester grubundan ileri gelen ilave karakteristik iki pik $1707,1754\text{ cm}^{-1}$ ($C=O$) de ve 1216 cm^{-1} de ($C-O$) gözlenmiştir. 42 Bileşiğinin oluşumu ile moleküle yeni ilave olan $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ grubuna ait sinyaller ^1H NMR spektrumunda 1.21,4.15 ve 4.64 ppm'de gözlenmiştir. Buna karşılık başlangıç bileşiği için yaklaşık 11-12 ppm'de görülen triazol halkasının NH 'ına ait sinyal 42 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda bulunmamaktadır. Bu gruplar ^{13}C NMR spektrumunda sırasıyla 13.85, 46.65 ve 60.98 ppm'de kaydedilmiştir. Bu üç gruba ilaveten $C=O$ grubu da 167 ppm'de rezonans olmuştur. 42 Bileşiğinin hidrolizi ayrı ayrı asidik ve bazik ortamlarda denenmiş ve karşın olan karboksilli asidin (43) oluşumu ile sonuçlanmıştır. 43 Bileşiğinin IR spektrumunda $-\text{COOH}$ grubunda ileri gelen pik 1658 cm^{-1} de gözlenmiştir.

4-Arilidenamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (44-48) bileşikleri literatürde bilinen bileşik olan 4-amino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (41) bileşiğinin karşılık gelen aromatik aldehitlerle reaksiyonu ile elde edilmiştir (Denklem 39).

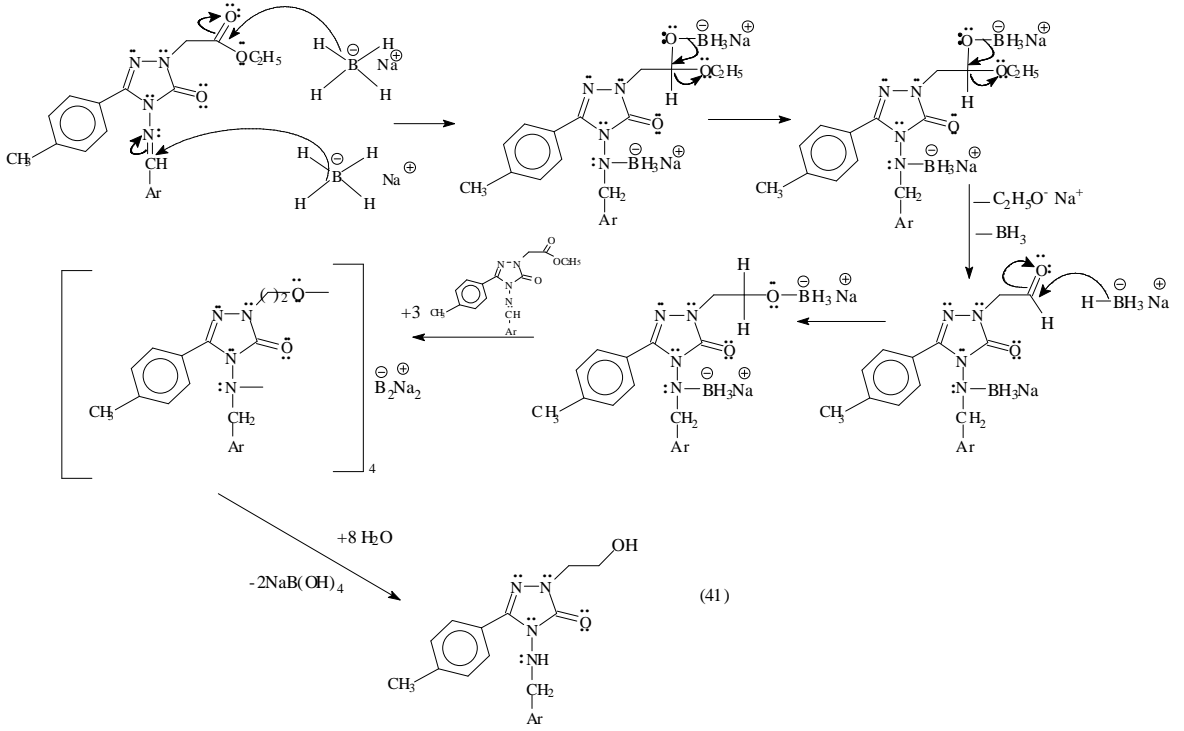


Bu bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında, başlangıç bileşiğinin IR spektrumundan farklı olarak -NH_2 grubuna ait sinyalin bulunmadığı görülmektedir. Ayrıca 4-amino-5-alkil-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on bileşiklerinin ^1H NMR spektrumunda yaklaşık 5.30 ppm civarında görülen -NH_2 grubuna ait sinyal, 44-48 nolu bileşiklerin ^1H NMR spektrumunda bulunmamaktadır. Buna karşılık molekülde bulunan arilidenamino grubuna ait ilave pikler ilgili kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Bu tip arilidenamino bileşiklerinde $\text{N}=\text{CH}$ grubunun yaklaşık 9.50-9.80 ppm de rezonans olduğu bilinmektedir. Bu sinyal ^{13}C NMR spektrumunda ise yaklaşık 149.82 ppm de görüldüğü bildirilmiştir [22-24]. Bu çalışmada elde edilen 44-48 nolu bileşikler için elde edilen veriler de literatür ile uyumludur.

4-Arilidenamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3*H*-1,2,4-triazol-3-on (44-48)'ların sodyum etoksit varlığında etil bromoasetat ile reaksiyonu etil 4-arilmetilenamino-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetat (49-53)'ların oluşumu ile sonuçlanmıştır. Reaksiyon, bazik ortamda negatif yük taşıyan triazol N-2 azotunun etil bromoasetat molekülünün brom atomunu taşıyan karbon atomuna saldırısı ile başlamakta ve bir $\text{S}_{\text{N}}2$ substitusyonu ile sonuçlanmaktadır. 49-53 Nolu bileşiklerin IR ve ^1H NMR spektrumları 44-48 nolu bileşiklerde gözlenen halka $=\text{NH}$ 'ına ait herhangi bir sinyal içermemektedir. Buna karşılık moleküle yeni ilave olan $\text{-CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ grubuna ait sinyaller IR ve NMR spektrumlarında beklenen frekanslarda ve kimyasal kayma değerlerinde kaydedilmiştir (Denklem 40).



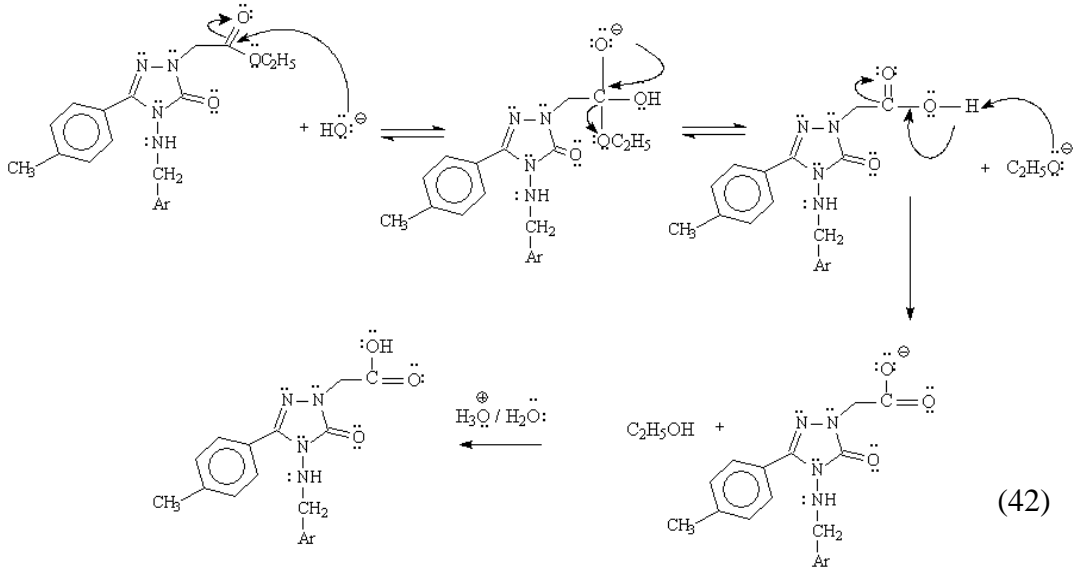
Çalışmanın bundan sonraki adımında 49-53 nolu esterlerin NaBH_4 ile indirgenme reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonların 49-51 nolu bileşikler için iki farklı ürünün oluşumu ile sonuçlandığı anlaşılmıştır. Bu ürünlerin birinde hem imin grubu ve hem de ester grubu indirgenmiş durumdadır (55-57) (Denklem 41).



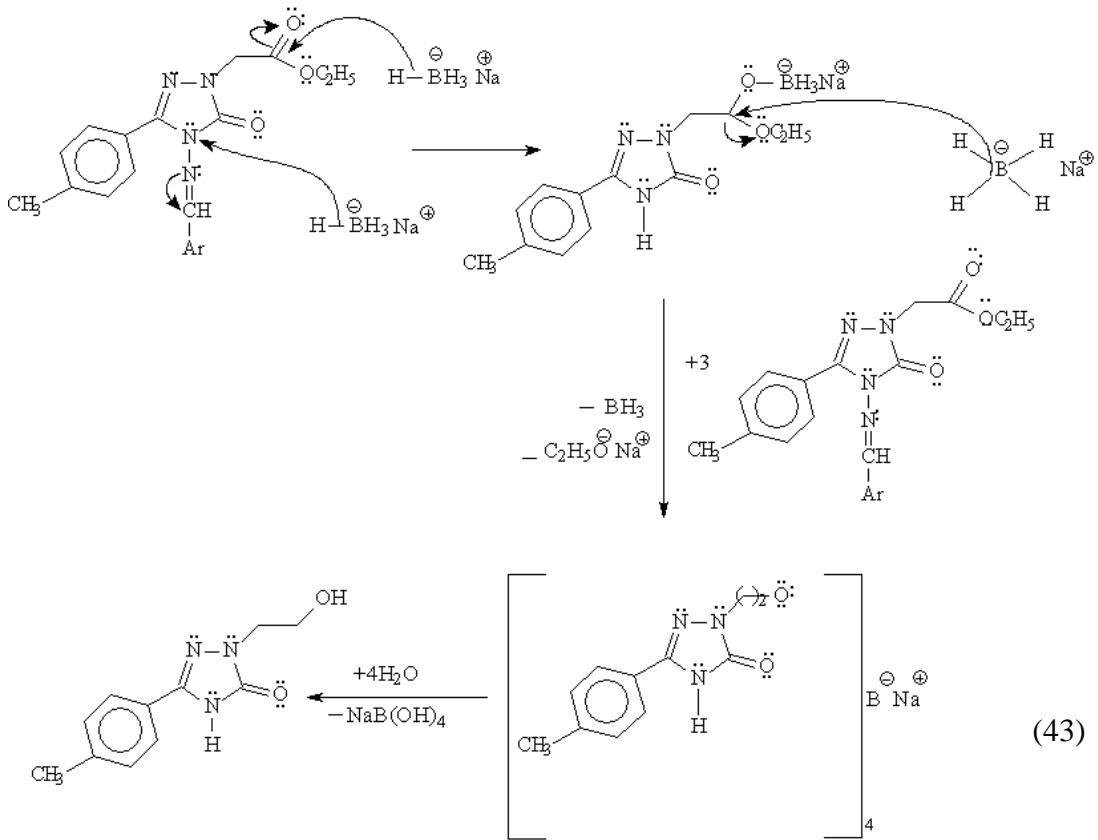
Diğer ürünün ise imin grubunun indirgenmesine, ester grubunun ise karboksilli aside hidroliz olmasına karşılık gelen ürün (58-60) olduğu anlaşılmıştır.

İndirgenme reaksiyonu tamamen susuz ortamda çalışılmış ve reaksiyon sonunda ortama su ilave edilmiştir. Bu nedenle, ester grubunun indirgenmesinin aside hidroliz aşamasından sonra gerçekleşmiş olabileceği akla gelse bile reaksiyon esnasında ortamda suyun bulunmaması bu ihtimali uzaklaştırmaktadır. Denklem 41’de görüldüğü gibi hem imin grubunun ve hem de ester grubunun aynı anda indirgenmesi toplam üç mol NaBH_4 harcamaktadır. Elde edilen 55-57 tipi bileşiklerde arilmetilamino grubuna indirgenme sonucu ilave olan hidrojenlerden karbon atomu üzerindeki hidrojen hidrür transferi ile, azot atomu üzerindeki hidrojen ise ortama sonradan ilave edilen su tarafından sağlanan protonlanma ile moleküle girmiştir. Ester grubundaki indirgenmede ise başlangıçtaki açıl karbonuna bağlanan hidrojenler hidrür transferi ile sağlanırken $-\text{OH}$ hidrojeninin protonlanma ile kazanıldığı görülmektedir. Bu çalışmada uygulanan indirgenme reaksiyonlarında ise ester grubunun indirgenmesi beklenmediği için iki ekvalent NaBH_4 kullanılmış ve bu nedenle 49-53 nolu bileşiklerde imin bağı tamamen indirgenmesine karşılık, daha zor indirgenen grup olan ester grubu ise ortamda yeterli NaBH_4 bulunmamasının sonucu olarak kısmen indirgenmiş ve kısmen de indirgenmeksizin kalmıştır. Ancak reaksiyon sonunda ortama ilave edilen suyun da etkisi ile ester grubu

hidroliz olmuş ve 58-60 bileşikleri elde edilmiştir. Denklem 41'in ikinci adımında sodyum etoksit ayrıldığı görülmektedir. Ortama suyun ilavesi ile bu bazik grup, sudan bir proton koparmak suretiyle etanole dönüşse bile ortamda hidroksit iyonlarının oluşmasına neden olacaktır. Bu nedenle ester grubunun hidrolizinin ortamda $-OH$ iyonlarının bulunması nedeniyle baz katalizli hidroliz olduğu düşünülmektedir (Denklem 42).

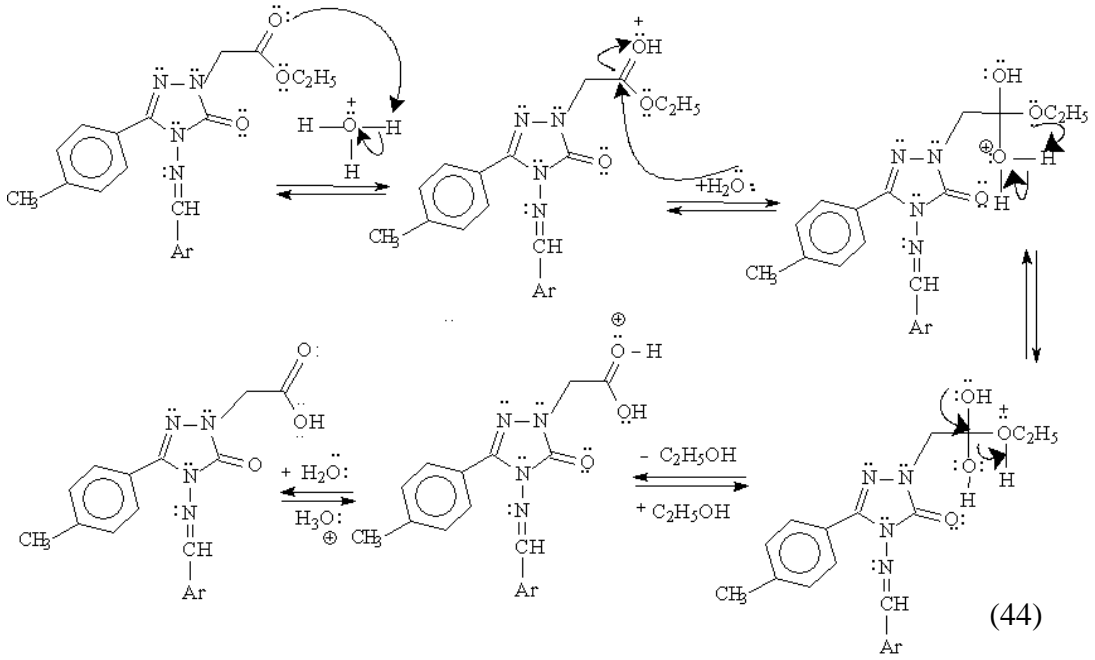


Ester grubundan ileri gelen ve başlangıç bileşikleri olan 49-51 nolu bileşiklerin IR spektrumlarında $1705,1752\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen sinyaller 55-57 nolu bileşiklerin IR spektrumunda bulunmamaktadır. Ester grubuna ait pikler 55-57 nolu bileşiklerin NMR spektrumlarında da bulunmazken $-CH_2CH_2OH$ grubundan ileri gelen sinyaller 1H MMR spektrumunda $4.09, 3.93-4.10$ ve 4.98 ppm 'de ortaya çıkmıştır. Söz konusu bu grup ^{13}C NMR spektrumunda 48.92 ve 54.00 ppm 'de rezonans olmuştur. 61.24 ppm de görülen pikin $-OH$ grubuna ait olduğu D_2O ilavesi ile kanıtlanmıştır. İmin grubunun indirgenmesi ile de 49-51 nolu bileşikler için 9.69 ppm de görülen ve $N=CH$ grubuna ait olduğu bilinen sinyal 55-57 nolu bileşikleri NMR spektrumlarında görülmemiştir, onun indirgenmesi ile oluşan $-NHCH_2-$ grubuna ait sinyaller 4.09 ve 4.22 ppm 'de gözlenmiştir. 58-60 Nolu bileşiklerin NMR spektrumunda da $-NHCH_2-$ grubundan ileri gelen sinyaller ilgili kimyasal kayma değerlerinde kaydedilmiştir. Karboksil karbonu ^{13}C NMR spektrumunda 169.00 ppm 'de gözlenmiştir. 52 Bileşiğinin $NaBH_4$ ile reaksiyondan ester grubunun indirgenmesine, arilidenamino grubunun ise hidroliz olarak tamamen molekülden uzaklaşmasına karşılık gelen tek bir ürün 2-(2-Hidroksietil)-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (61) elde edilmiştir (Denklem 43).



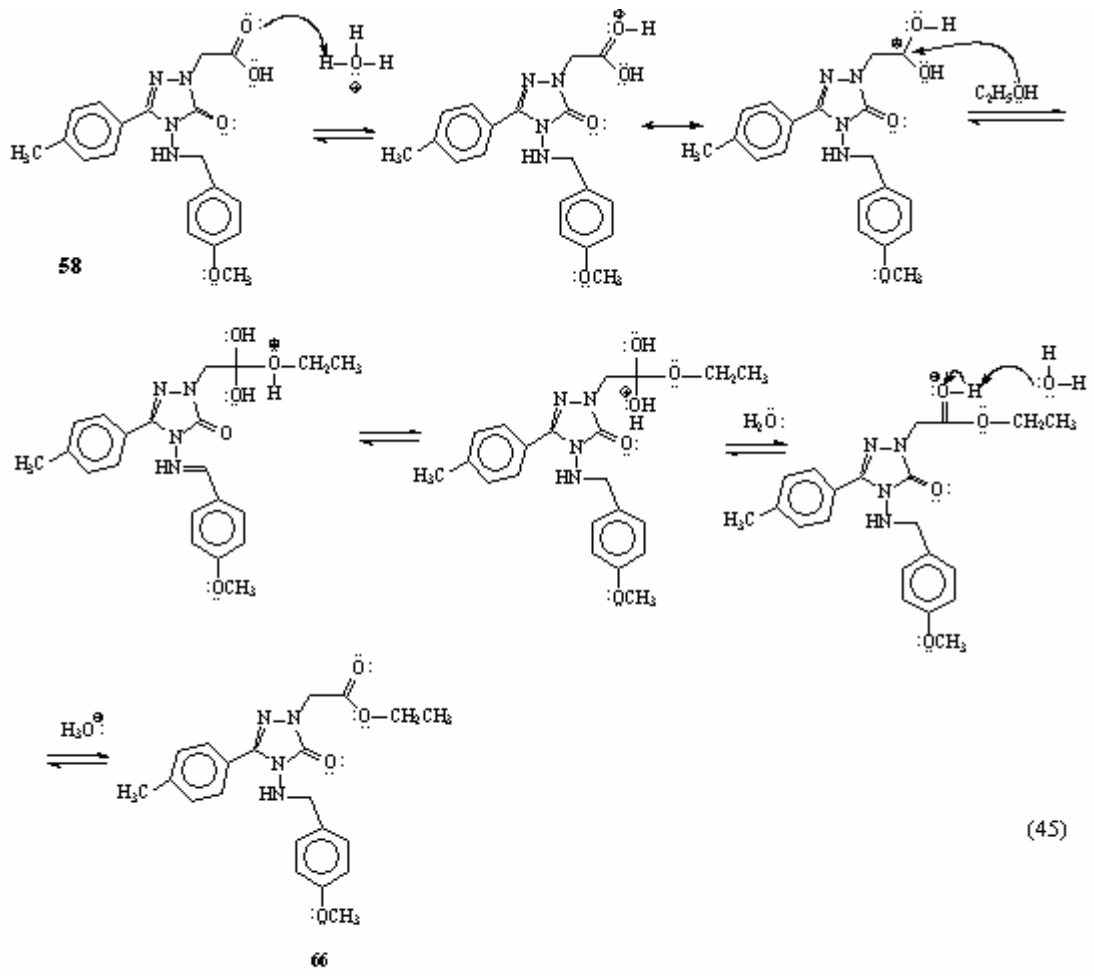
61 bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarında arilamino veya arilidenamino grubunun varlığını gösteren herhangi bir sinyal izlenmemiştir. Ester grubunun varlığına işaret eden pikler de bulunmazken ester grubunun indirgenmesiyle oluşan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ grubuna ait sinyaller 3.66-3.74, 12.11 ve 3.42 ppm'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca NH grubuna ait IR de 3383 cm^{-1} 'deki sinyal 52 bileşiğinde bulunmamaktadır. Yine NH grubuna ait 12.11 ppm'deki sinyal 52 bileşiğinde gözlenmemiştir. 53 bileşiğinin indirgenmesi ise tek ürün olarak 62 bileşiğinin oluşumuna yol açmıştır. 62 bileşiği de 55-57 nolu bileşiklere benzer IR ve NMR spektrumu vermiştir.

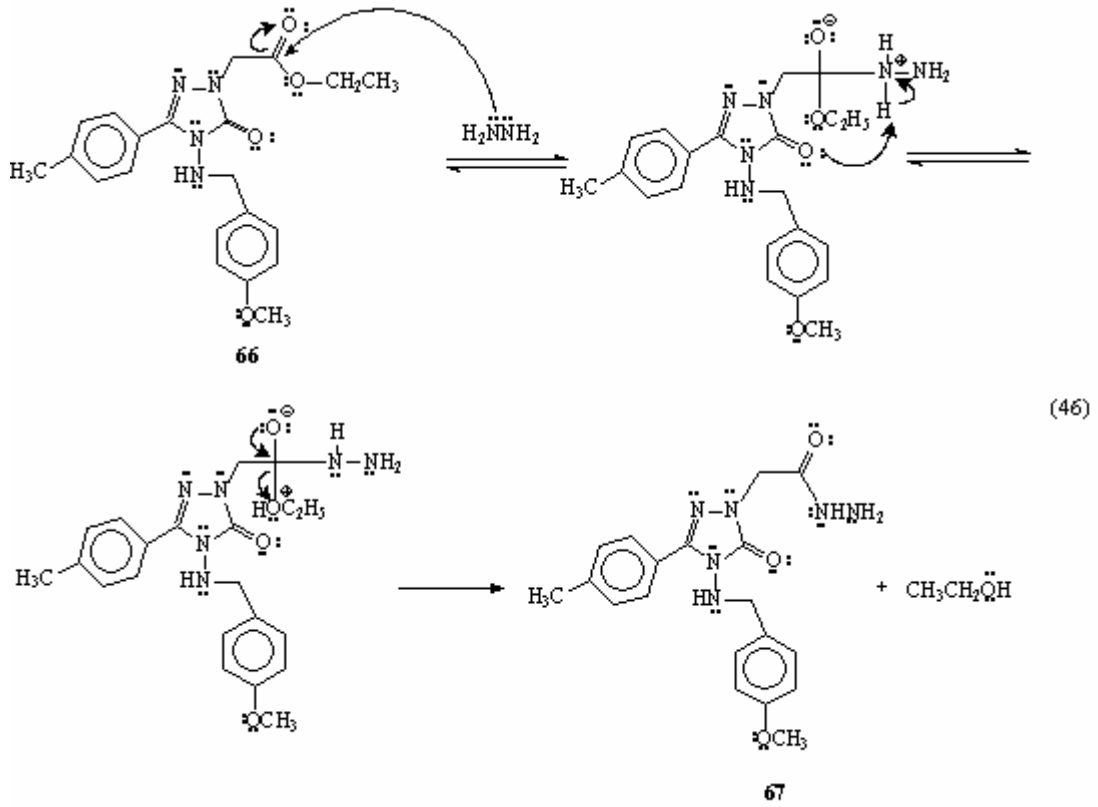
Çalışmanın bu adımında 49 ve 52 nolu bileşiklerin asidik ve/veya bazik ortamda hidroliz reaksiyonları incelenmiş ve bu reaksiyonların beklenildiği üzere ester grubunun hidrolizi ile sonuçlandığı anlaşılmıştır (Denklem 44).



Elde edilen spektroskopik veriler 64 ve 65 nolu bileşiklerde arilidenamino grubunun bu hidrolizden etkilenmediğini göstermektedir. 63-65 Nolu bileşiklerin karboksil $-OH$ 'ı 3.30 ve 3.43 ppm'de görülürken karboksil karbonu 169,43 ve 168,86 ppm'de rezonans olmuştur. 49 ve 52 nolu bileşiklerin 1H MMR spektrumlarında 9.93 ppm de ve ^{13}C NMR spektrumlarında 149.9 ppm'de görülen ve $N=CH$ grubuna atfedilen piklerin 64 ve 65 nolu bileşiklerin NMR spektrumlarında da yaklaşık aynı kimyasal kayma değerlerinde görülmesi imin grubunun bu hidrolizden etkilenmediğinin bir kanıtını oluşturmaktadır.

Çalışmanın son adımında 58 nolu asit öncelikle mutlak etanol içinde katalitik miktarda der. H_2SO_4 varlığında esterleştirilmiş (66) (Denklem 45). Elde edilen ester (66) ardından hidrazin hidrat ile etkileştirilmek suretiyle karşılık gelen hidrazid olan 2-[4-[(4-metoksibenzil)amino]-3-(4-metilfenil)-5-okso-4,5-dihidro-1*H*-1,2,4-triazol-1-il]asetohidrazit (67) bileşiğine dönüştürülmüştür (Denklem 46).





Bu bileşiğin ^1H NMR spektrumunda $-\text{CONHNH}_2$ grubunun varlığından ileri gelen pikler 6.74 ve 9.3 ppm'de görülmüş ve bunların $-\text{CONHNH}_2$ grubuna ait olduğu D_2O ilavesi ile kanıtlanmıştır. $-\text{CONHNH}_2$ karbonu ise 165.70 ppm'de ortaya çıkmıştır. Buna ilaveten 67 bileşiğinin IR spektrumunda 66'dan farklı olarak hidrazid grubunun varlığından ileri gelen 3318 ve 1691cm^{-1} 'de ilave pikler içermektedir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikle, başlangıç bileşiği olan 4-amino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on (41) literatürde bildirilen yönteme göre sentezlenmiş ve ardından bazik ortamda etil bromoasetat ile muamele edilerek karşılık gelen asetat esterine dönüştürülmüştür. Bunu izleyerek asidik ve bazik ortamda olmak üzere ester grubu hidroliz edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde 41 bileşiği çeşitli aromatik aldehitlerle etkileştirilmiş ve karşılık gelen 4-arilidenamino-5-(4-metilfenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-on'lar (44-48) elde edilip yapıları aydınlatılmıştır ve ardından etilbromoasetat ile reaksiyona sokulmak suretiyle karşılık gelen etil esterlerine (49-53) dönüştürülmüştür. Çalışmanın devamında, 49-53 nolu bileşiklerin NaBH_4 varlığında indirgenme reaksiyonları incelenmiş ve bu indirgenmeleri 49-51 nolu bileşikler için ikişer farklı ürün verirken 52 ve 53 nolu bileşikler için tek ürün oluşumu ile sonuçlandığı anlaşılmıştır.

49 ve 52 nolu bileşiklerin asidik hidrolizi ile sırasıyla 64 ve 65 nolu ürünler oluşturulmuştur. Ayrıca çalışmamızda 52 nolu bileşiğin bazik hidrolizi sonucu 63 nolu bileşik sentezlenmiştir.

Çalışmanın devamında sentezlenmiş olan 64 nolu bileşiğin NaBH_4 varlığında indirgenme reaksiyonu incelenmiş ve 58 nolu bileşik elde edilmiştir. Daha sonra 58 nolu bileşik asidik ortamda etanol varlığında reaksiyona sokulmuş ve 66 nolu bileşik elde edilmiştir.

Çalışmanın son bölümünde 66 nolu bileşik hidrazin hidrat ile muamele edilmiş ve 67 nolu bileşik elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikleri yapıları spektroskopik olarak aydınlatılmıştır. Elde edilen veriler literatürde bildirilen sonuçlar ile uyumludur.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada sentezlenen 67 nolu hidrazit benzilzotiyosiyanat ile karbotiyamit türevine dönüştürülebilir. Sentezlenen bu karbotiyamit türevi daha ileri halka kapanmaları için önemli ara ürün olma niteliğine sahip bileşiktir. Bu bileşiğin asidik ortamda ve bazik ortamda ayrı ayrı molekül içi halkalanması ile sırasıyla 5-merkaptotriazol'ler ve 1,3,4-tiyadiazoller elde edilebilecektir.

Literatür bilgileri incelendiğinde, gerek bu çalışmada sentezlenen bileşikler ve gerekse daha sonraki aşamalarda 67 nolu bileşikten çıkılarak elde edileceği düşünülen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olma bakımından ümit verici oldukları görülmektedir.

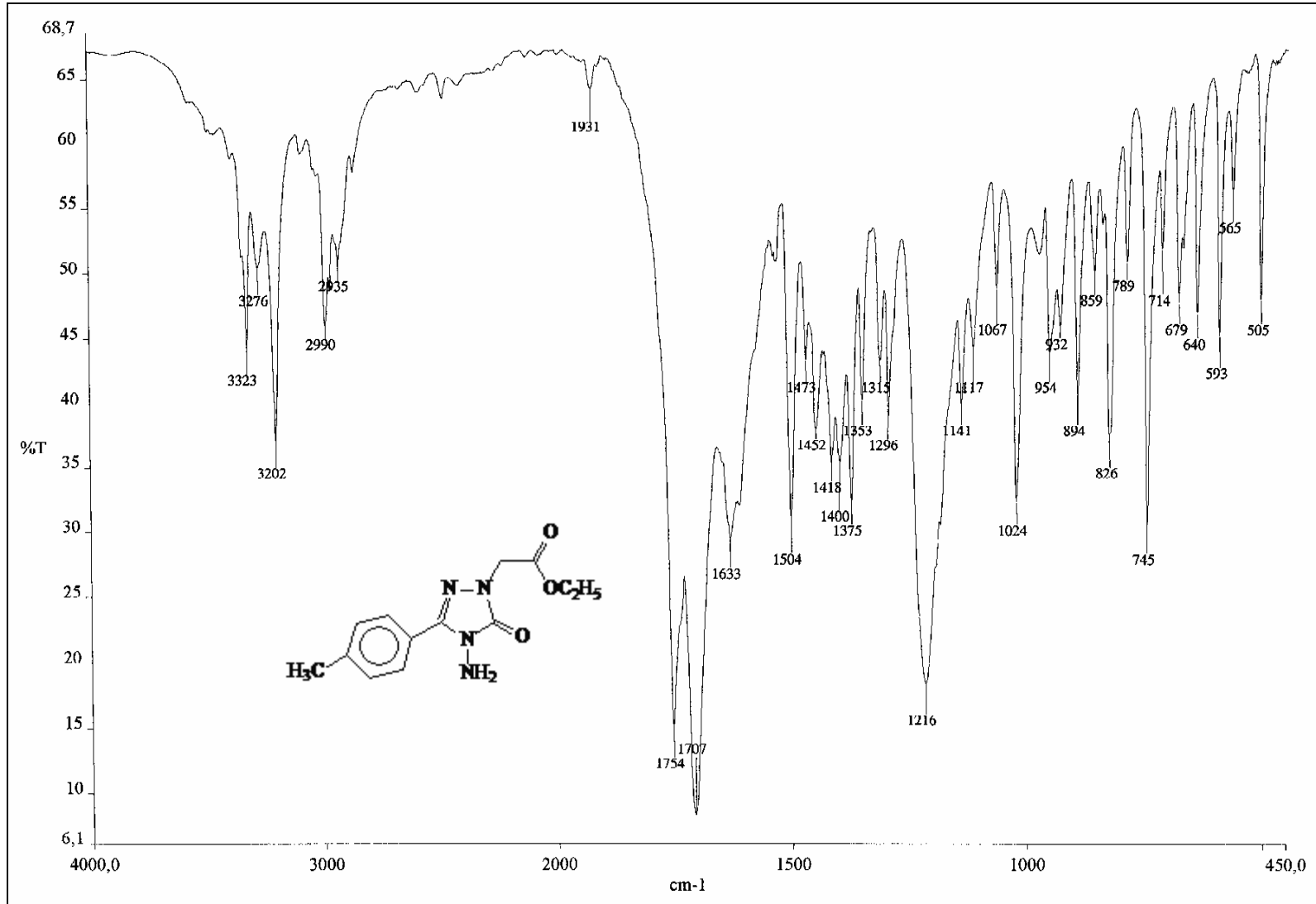
7. KAYNAKLAR

1. Ansari, K. F. ve Lal, C. "Synthesis and evaluation of some new benzimidazole derivatives as potential antimicrobial agents", European Journal of Medicinal Chemistry, 44 (2009) 2294-2299
2. İkişler, A. İkişler, A. Demirbaş, N. Demirbaş, A., A Convenient synthesis of 4-amino-3,5-dialkyl-4H-1,2,4-triazoles, J. Het. Chem., 33 (1996) 1765-1769.
3. Demirbaş, A. Ceylan, S. Demirbaş, N. Synthesis and characterizations of some new 4H-1,2,4-triazole derivatives, J. Het. Chem., 44 (2007) 1271-1280.
4. Demirbaş, A., Demirbaş, N. ve İkişler A. A., "A study on 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones" Indian J. Heterocyc. Chem., 9 (1999) 87-94
5. İkişler A. A. ve Ün, R. ve Reactions of ester ethoxycarbonylhydrazones with some amino type compounds, Chim. Acta Turc., 7 (1979) 269-290.
6. İkişler A.A., Serdar, M. ve Uzunismail N., "Bazı 1,2,4-Triazolin-5-on Türevlerinin Elde Edilmesi", Doğa TU Kim. D. C., 12 (1988) 271-275.
7. L. Shen Yan Zhang, Aihua Wang, Ellen Sieber-McMaster, Xiaoli Chen, Patricia Pelton, Jun Z. Xu, Maria Yang, Peifang Zhu, Synthesis and Identification of [1,2,4]Thiadiazole Derivatives as a New Series of Potent and Orally Active Dual Agonists of Peroxisome Proliferator-Activated Receptors, J. Med. Chem. 2007, 50, 3954-3963.
8. İkişler, A. A., 3-substitue-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on'ların Ester karbetoksihidrazonlar'dan elde edilmesi ve Reaksiyonlarının incelenmesi, Doçentlik Tezi, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul, 1975.
9. İkişler, A. A., Ester karbetoksihidrazon'ların alifatik diaminler ile reaksiyonu, E. Ü. Fen Fak. Dergisi, 3-4 (1979) 99-102.
10. İkişler, A.A. ve Toprak M., Ester karbetoksihidrazon'ların diaminler ile reaksiyonu, Tübitak, VII. Bilim Kongresi Tebliğleri, Kimya seksiyonu, (1982) 905-912.
11. İkişler A. A. ve Yıldırım N., A study on Ester formylhydrazones, J. Heterocyclic.Chem., 35 (1998) 377-380.
12. İkişler, A.A., Bazı 1,2,4-triazolin-5-on'lar ve hidroksamik asit türevleri üzerine bir çalışma, Doğa Tu. Kim. D.C., 10 (1986) 34-39.
13. İkişler, A. A. ve Sancak, K., Synthesis of 4-hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-ones, Monatsh. Chem., 123 (1992) 257-263.

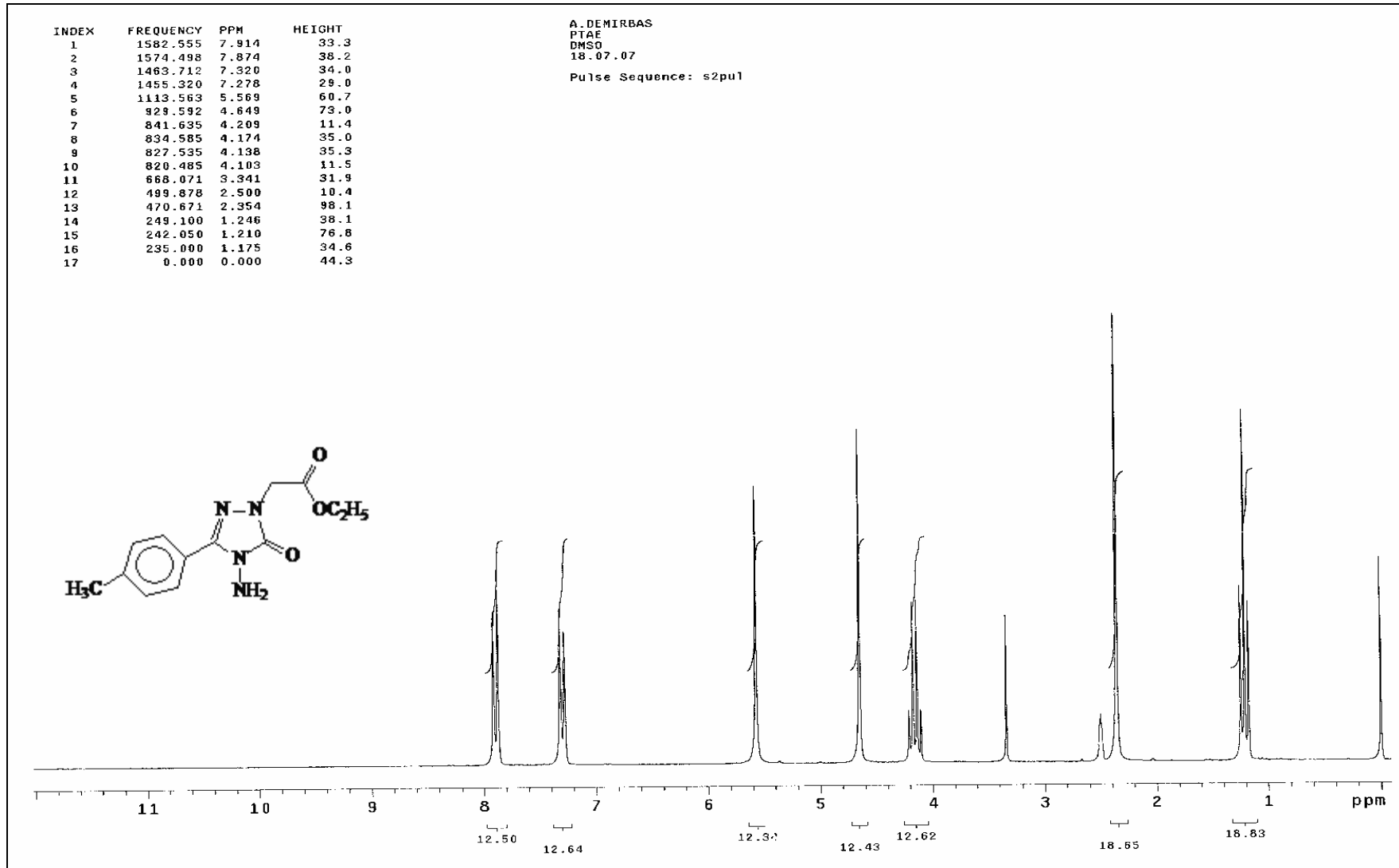
14. İkişler A. ve Serdar M., Bazı 1,2,4-triazol türevlerinin elde edilmesi, Doğa Tu. Kim. D. C., 12 (1988) 276-281.
15. İkişler A. A. ve Ün R., Reactions of ester ethoxycarbonylhydrazones with some amino typ compounds, Chim. Acta Turc., 7 (1979) 269-270.
16. Kröge, C. F., Hummel, L., Muthsher, R. ve Beyer, H., Synthesen und Reaktionen von 4-Amino-1,2,4-triazolonen-(5), Chem. Ber., 98 (1965) 3025-3033.
17. İkişler A. A. ve Yüksek, H., Acetylation of 4-amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Org. Prep. Proced. Int., 25 (1993) 1099-1104.
18. İkişler A. A., İkişler A. ve Yıldırım N., Synthesis of Some Benzylidenamino Compounds, Monatsh. Chem., 122 (1991) 557-563.
19. Aytin A., Bazı 3-Alkil(aril)-4-arilidenamino-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-5-on Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Trabzon, 1992.
20. İkişler A. A. ve Yüksek, H., Synthesis of Some N,N'-Biheteroaryls, Doğa Türkisch J. Chem., 17 (1993) 150-153.
21. Yüksek, H. ve İkişler A. A., Synthesis of 4-succinimido-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones, Doğa Türkisch J. Chem., 18 (1994) 57-61.
22. Demirbas, N. ve Ugurluoglu, R., Synthesis and Antitumor Activities of Some New 4-(1-Naphthylidenamino)- and 4-(1-Naphtylmethylamino)-1,2,4-Triazole-5-one Derivatives, Turk J. Chem., 28 (2004) 679-690.
23. Demirbas, N., Ugurluoglu, R. ve Demirbas, A., "Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents", Bioorg. Med. Chem., 10 (2002) 3717-3723.
24. Demirbas, N. ve Ugurluoglu, R., Synthesis of Novel 4-Alkylidene- and 4-Alkylamino-5-oxo-4,5-Dihydro-[1,2,4]triazole Derivatives and Investigation of Their Antitumor Activities, Turk J. Chem., 28 (2004) 559-571.
25. Kahveci, B., Bazı 3-Alkil-4-arilidenamino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on'larnın Sentezi ve İndirgenme Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1998.
26. Demirbas, N., Demirbas, A. ve Karaoglu, S. A., Synthesis and Biological Activities of New 1,2,4-Triazol-3-one Derivatives, Russian J. of Bioorg. Chem. 4 (2005) 387-397.
27. Milcent, R. ve Redeuilh, C., Synthèse et propriétés des aroylhydrazones du benzoate d'éthyle, Synthésés d'hétérocycles azotes, J. Heterocycl. Chem., 14 (1977) 53-58.

28. Meo, P. L. ve Noto R., Buccheri, F., Werber, G., Oxidative Cyclization of some aldehyde semicarbazones Induced by Metallic Salts', J. Heterocycl. Chem., 30, (1993) 765-770.
29. Bekhit, A., El-Sayed O. A., Aboulmagd, E. ve Park, J. Y., Tetrazolo[1,5- α]quinoline as a potential promising new scaffold for the synthesis of novel anti-inflammatory and antibacterial agents, Eur. J. Med. Chem., 39 (2004) 249-255.
30. J. P. Kilburn, J. Lau ve R. C. F. Jones, 1,3,4-oxadiazole formation; a novel solid support strategy, Tetrahedron Letters, 42 (2001) 2583-2586.
31. M. Gruttadauria, F. Buccheri ve G. Cusmanos, Oxidative Cyclization of some aldehyde semicarbazone Induced by Metallic Salts, J. Heterocycl. Chem., 30 (1993) 765-770.
32. Varvarosou, A., Papastaikoudi T. S., Tsotinis A., Kakoulidou, A. T. ve Vamvakides A., Il Farmaco, 53 (1998) 320-326.
33. Shafiee A., Naimi A., Mansobi P., Foroumadi A. ve Shekari M., Syntheses of Substituted-oxazolo-1,3,4-thiadiazoles, 1,3,4-oxadiazoles, and 1,2,4-triazoles, J. Heterocycl. Chem., 32 (1995) 1235-1239.
34. Küçükgül I., Küçükgül S. G., Rollas S. ve Kiraz M., Some 3-thioalkylthio-1,2,4-triazoles with a substituted thiourea moiety as possible antimycobacterials, Bioorg. Med. Chem. Lett., 11 (2001) 3703-1707.
35. Demirbas, N., Karaoglu-Alpay, S., Demirbas, A. ve Sancak, K., Synthesis and Antimicrobial Activities of Some New 1-(5-Phenylamino-[1,3,4]thiadiazol-2-yl)methyl-5-oxo-[1,2,4]triazole and 1-(4-Phenyl-5-thio-[1,2,4]triazol-3-yl)methyl-5-oxo-[1,2,4]triazole Derivatives, Eur. J. Med. Chem., 39, 9 (2004) 793-804.
36. Pesson M., Dupin S. ve Antoine, M., Emploi de l'hydrazinocarbonate d'éthyle pour la Synthèse des Hydroxy-3 triazoles-1,2,4, Bull. Soc. Chim. France, (1962) 1364-1371.
37. Pinner, A., Die Imidoäther und Ihre Derivate, L. Auflage, Oppenheim, Berlin, 1892.
38. Milcent, R., Redeuilh, C., The synthesis of 4-amino-3-aryl-1,2,4-triazol-5(4H)ones has been accomplished by four methods, J. Heterocycl. Chem., 16 (1979) 403-407.

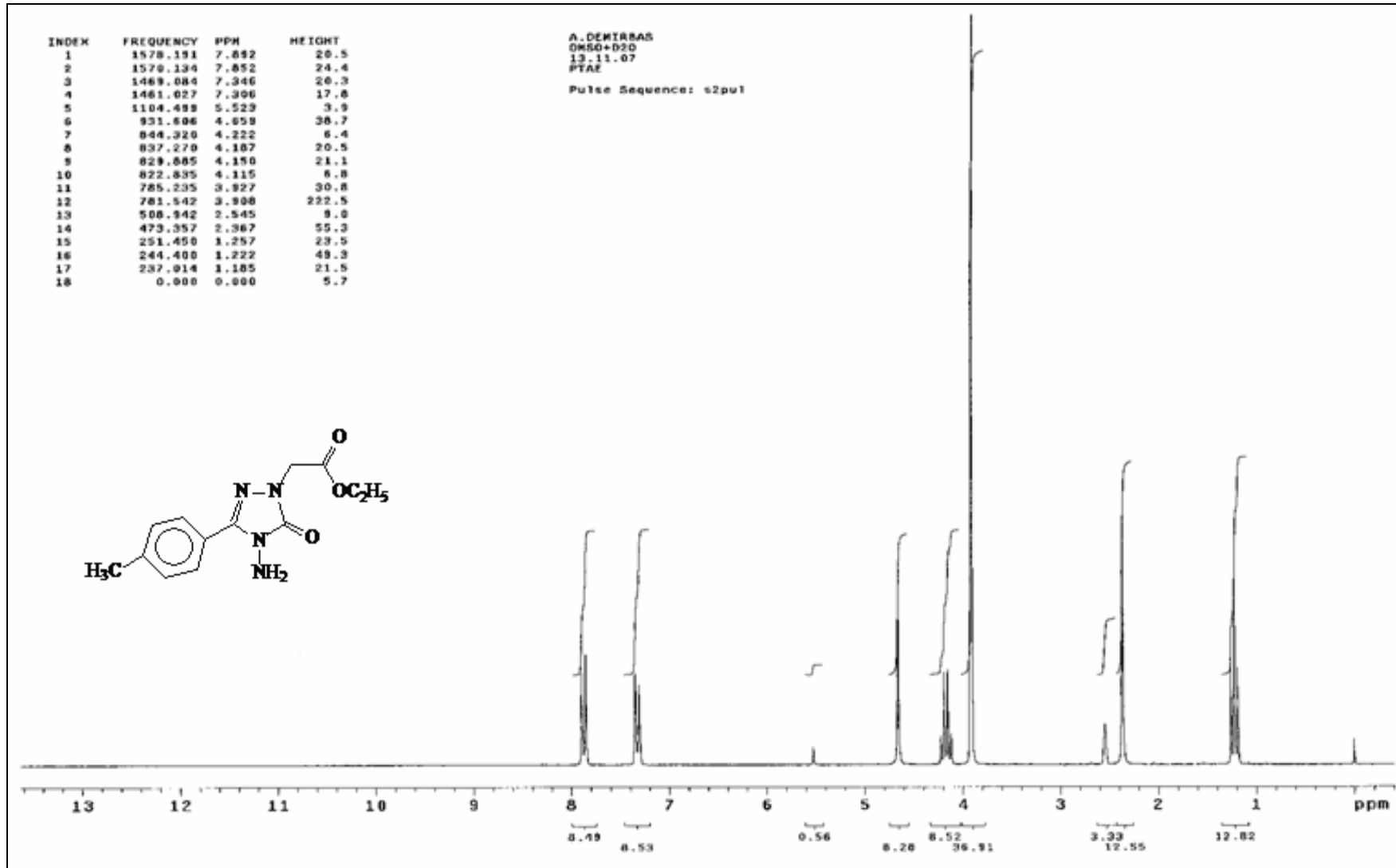
8. EKLER
Ek Şekiller



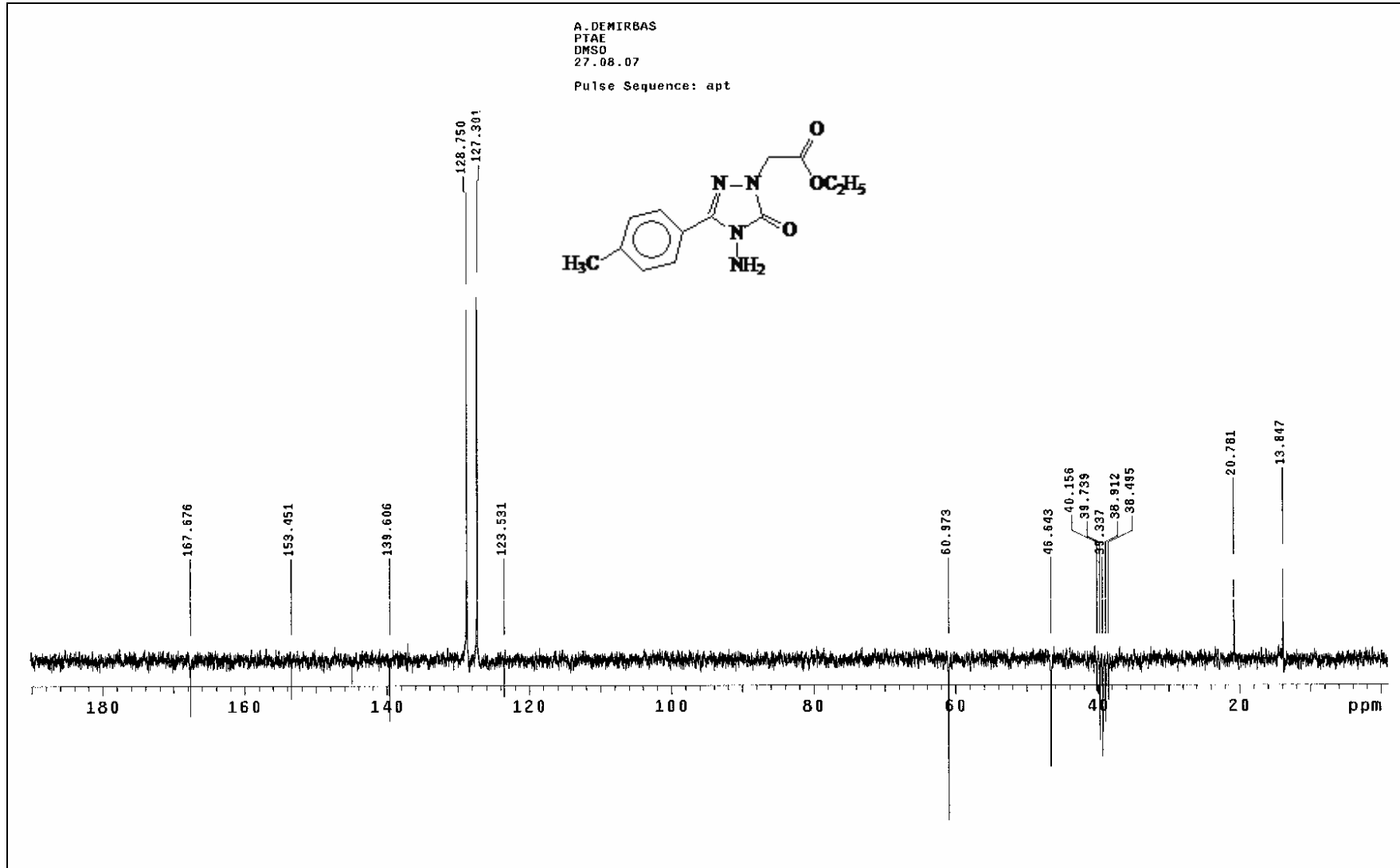
Ek Şekil 1. 42 No'lu Bileşiğinin IR Spektrumu



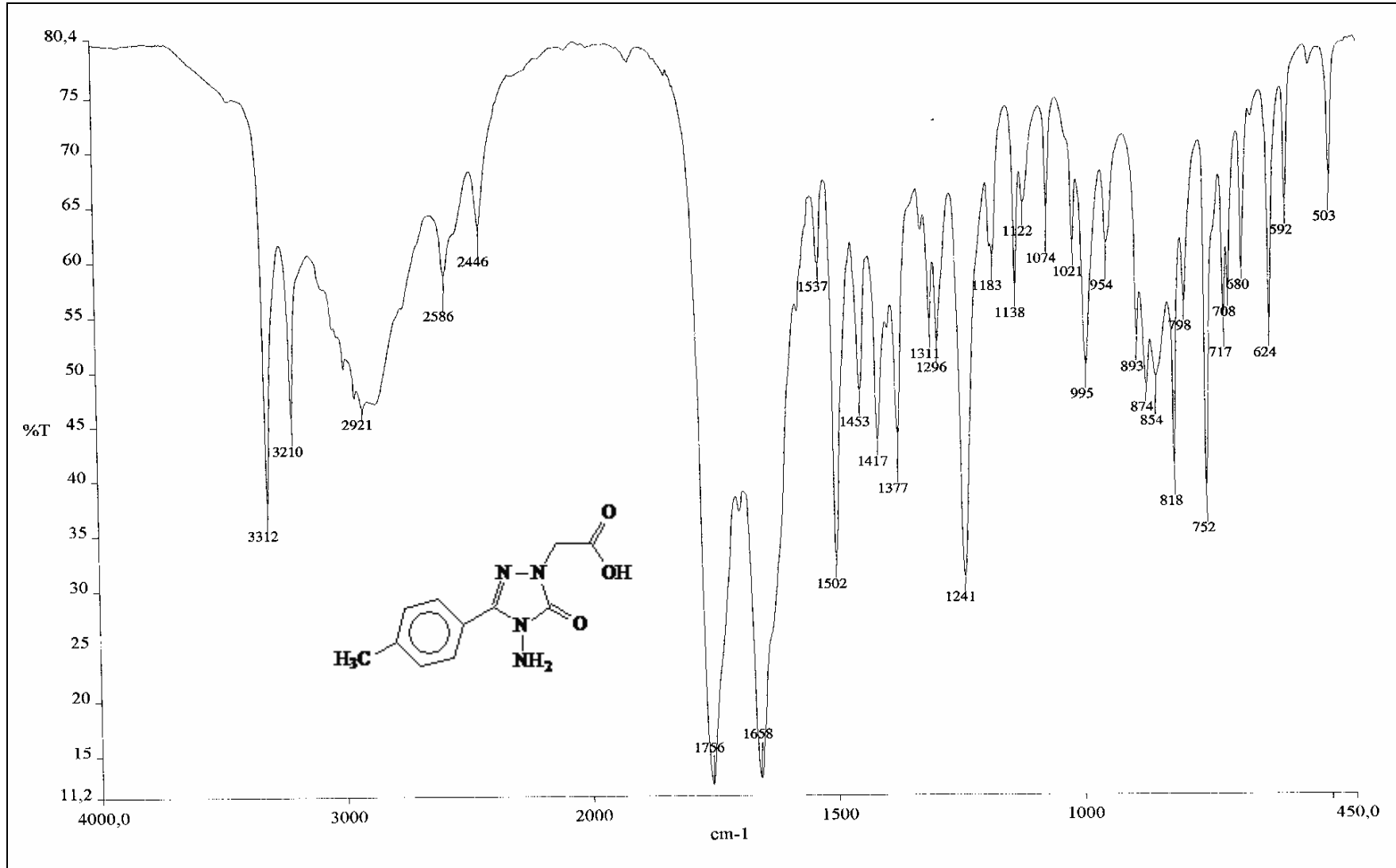
Ek Şekil 2. 42 No'lu Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



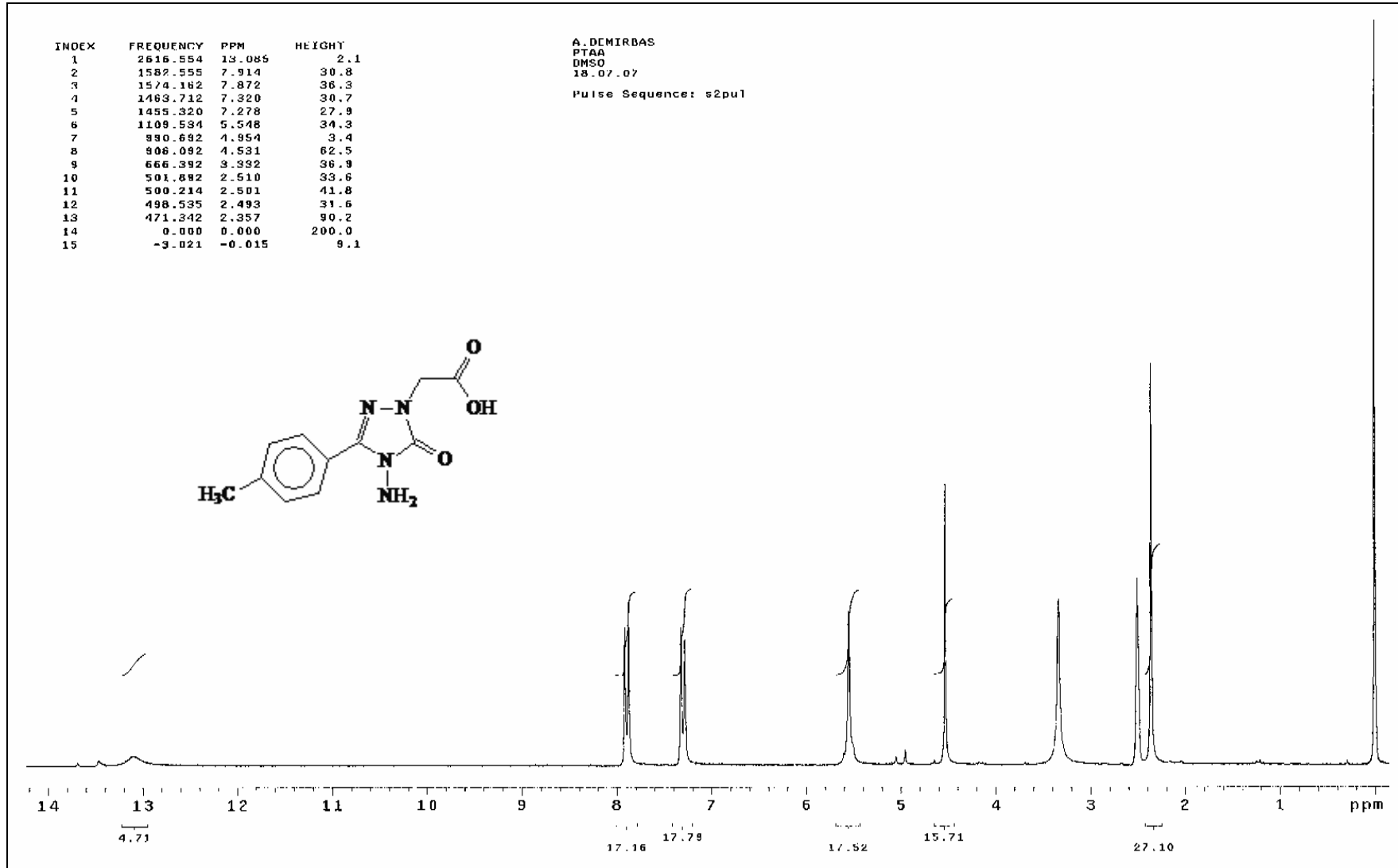
Ek Şekil 3. 42 No'lu Bileşiğinin ^1H NMR+ D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]



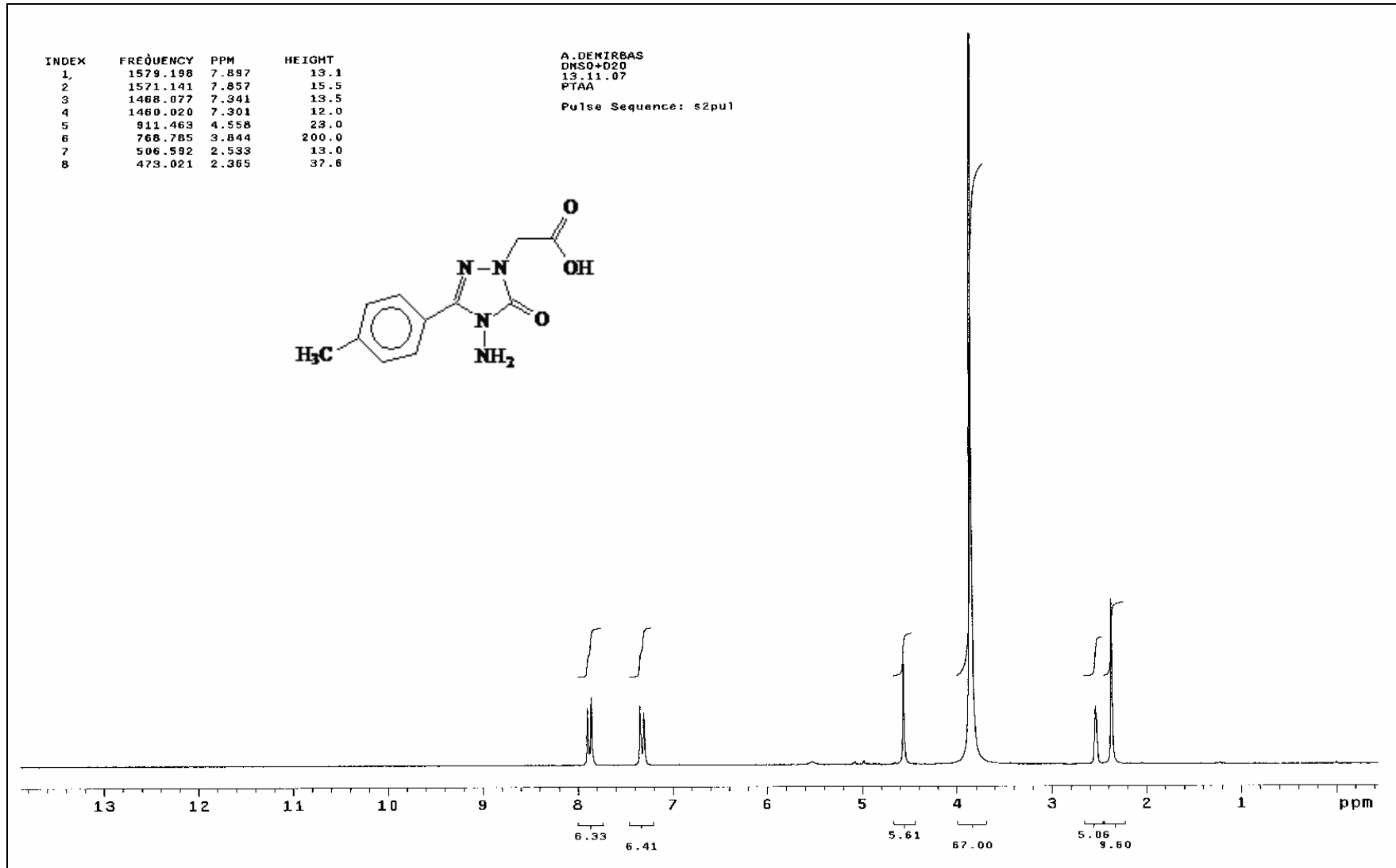
Ek Şekil 4. 42 No'lu Bileşiminin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d_6)



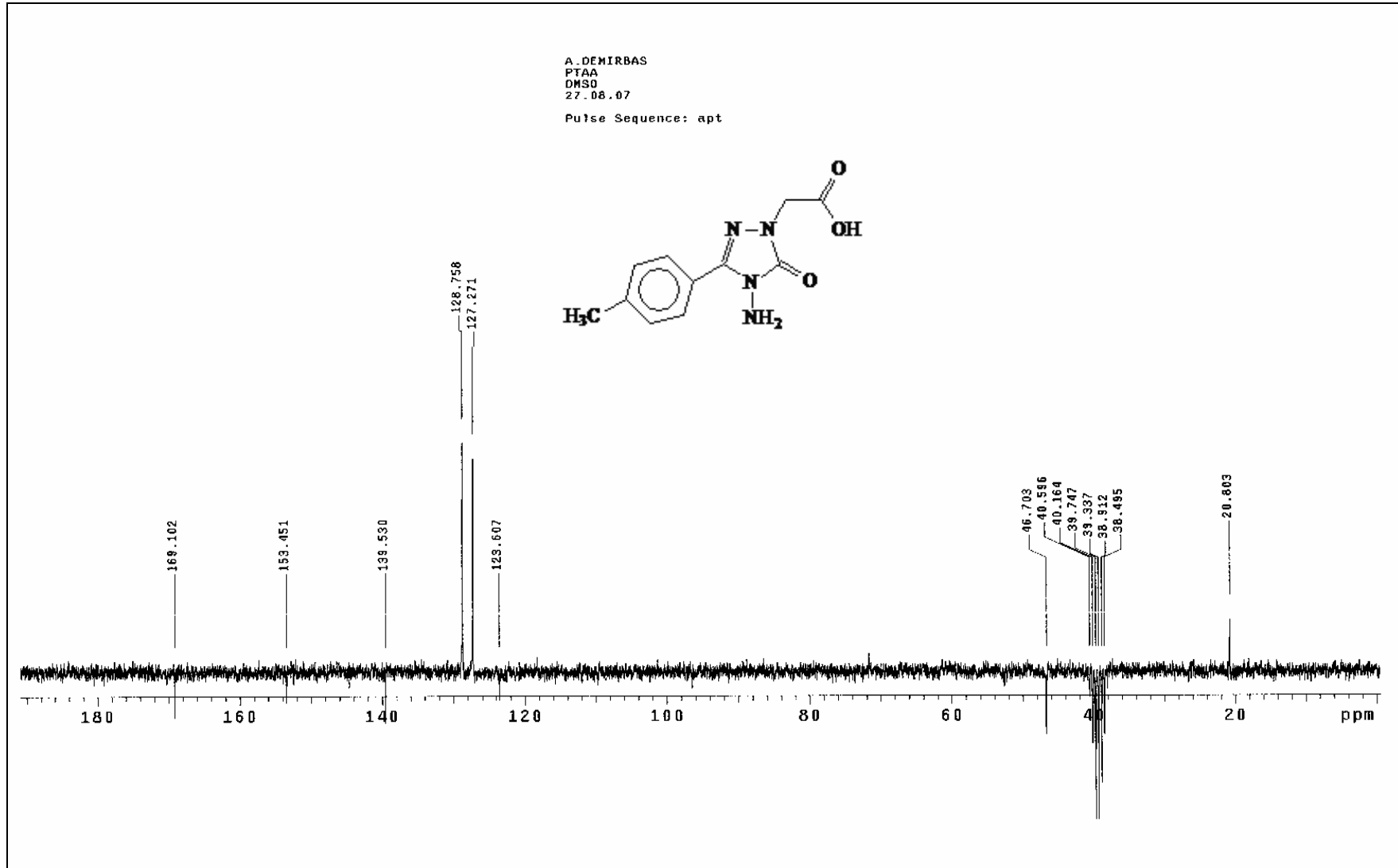
Ek Şekil 5. 43 No'lu Bileşinin IR Spektrumu



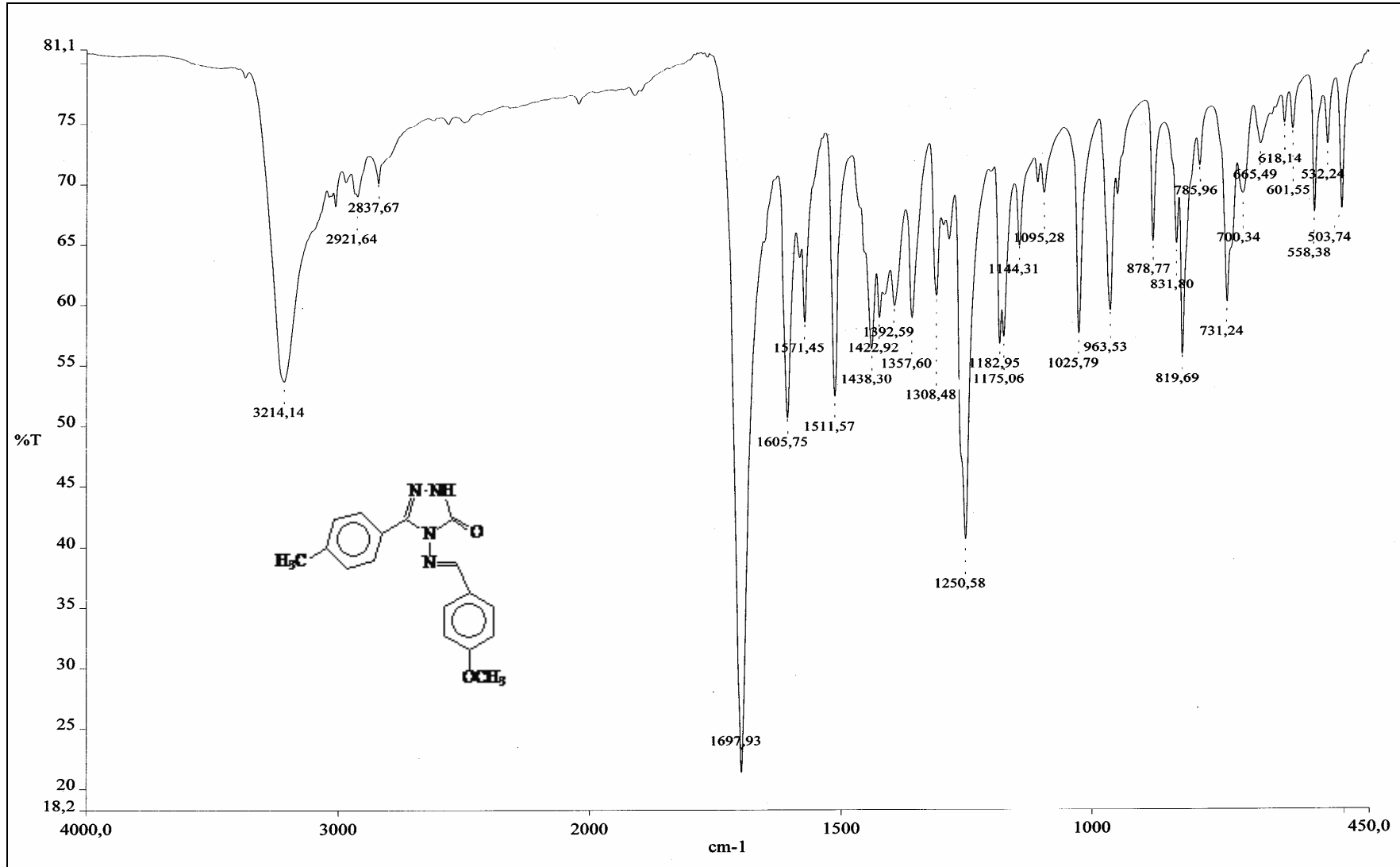
Ek Şekil 6 . 43 No'lu Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



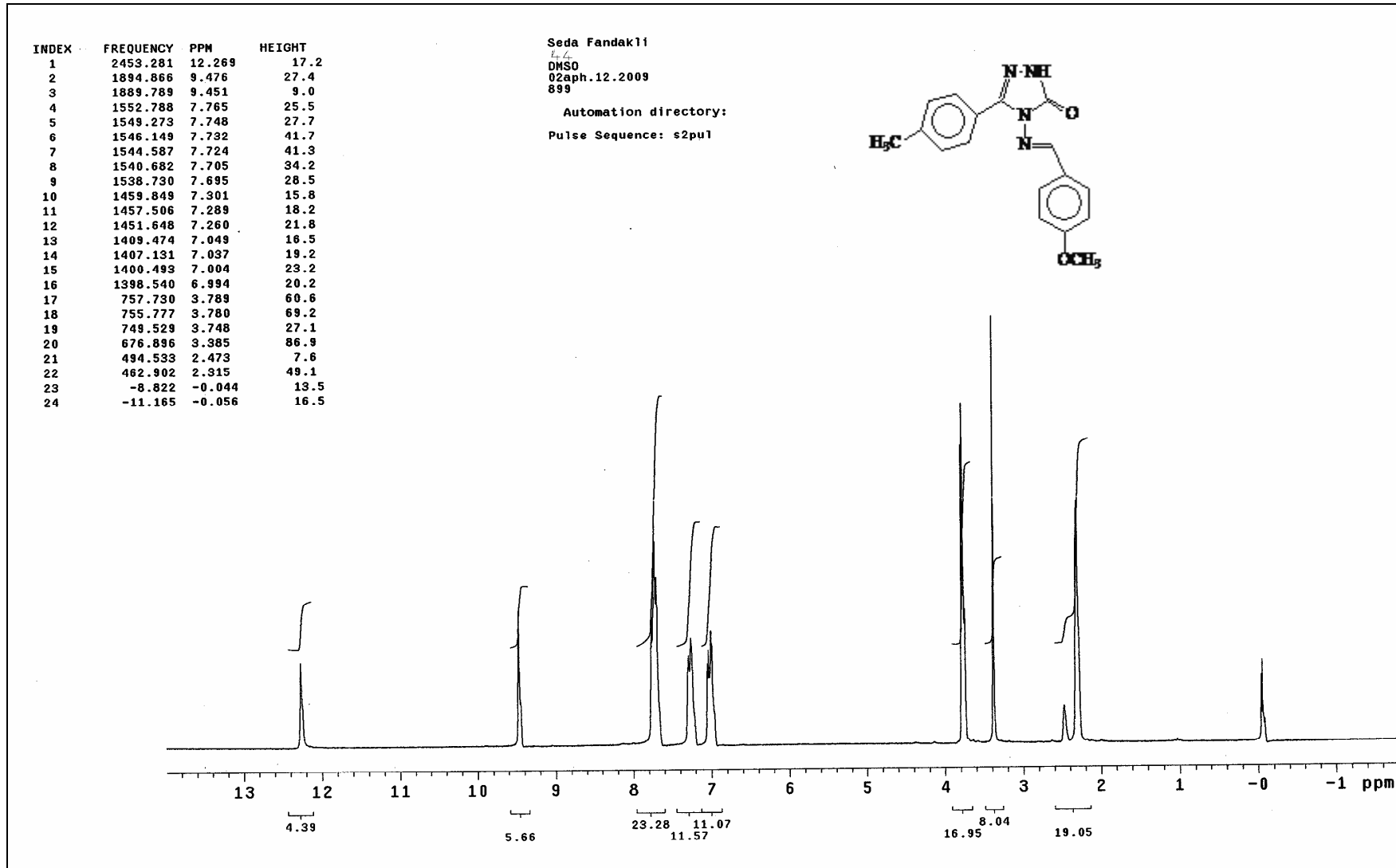
Ek Şekil 7. 43 No'lu Bileşiğinin ¹H NMR +D₂O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d₆+ D₂O (3 Damla)]



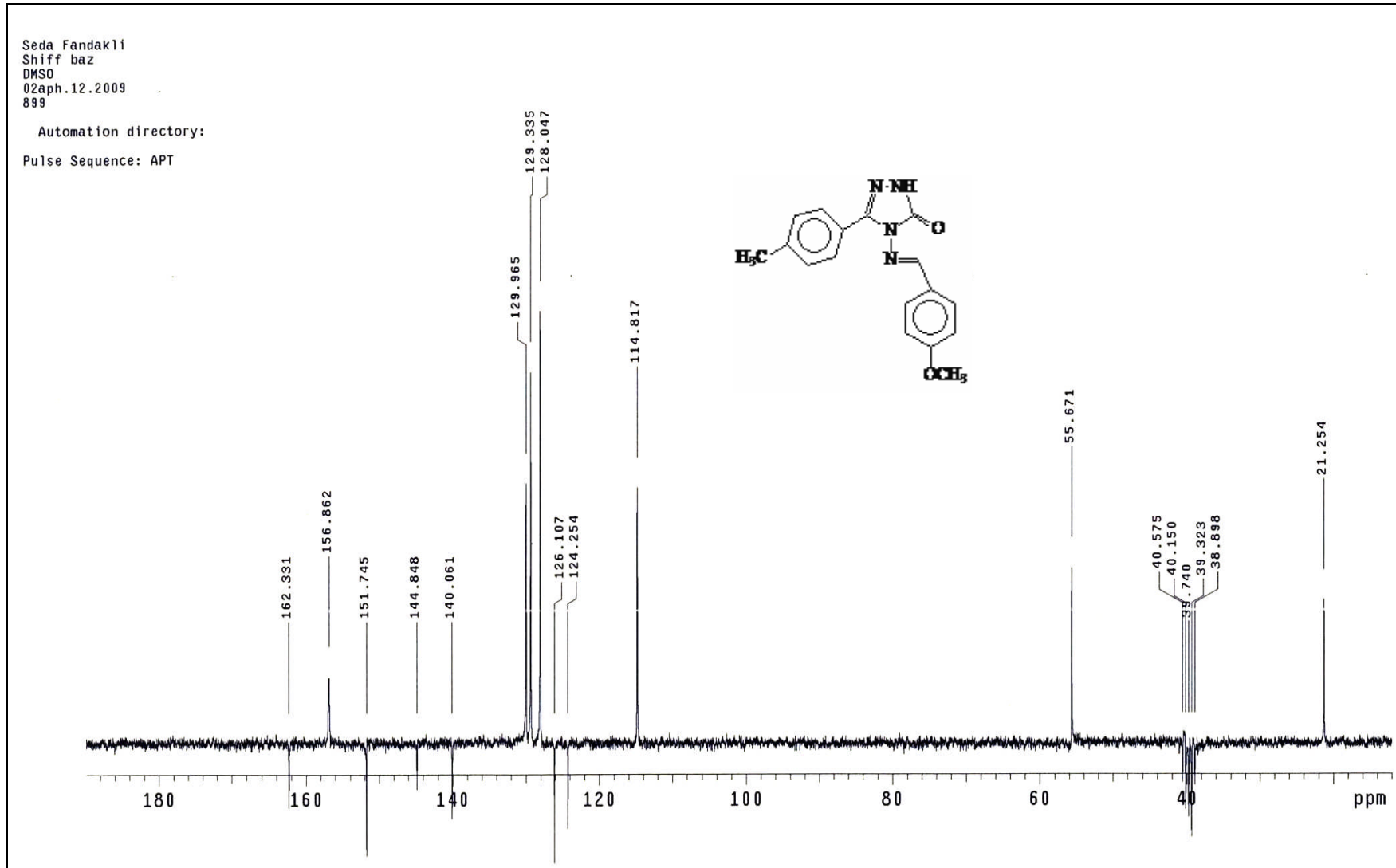
Ek Şekil 8. 43 No'lu Bileşiğinin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



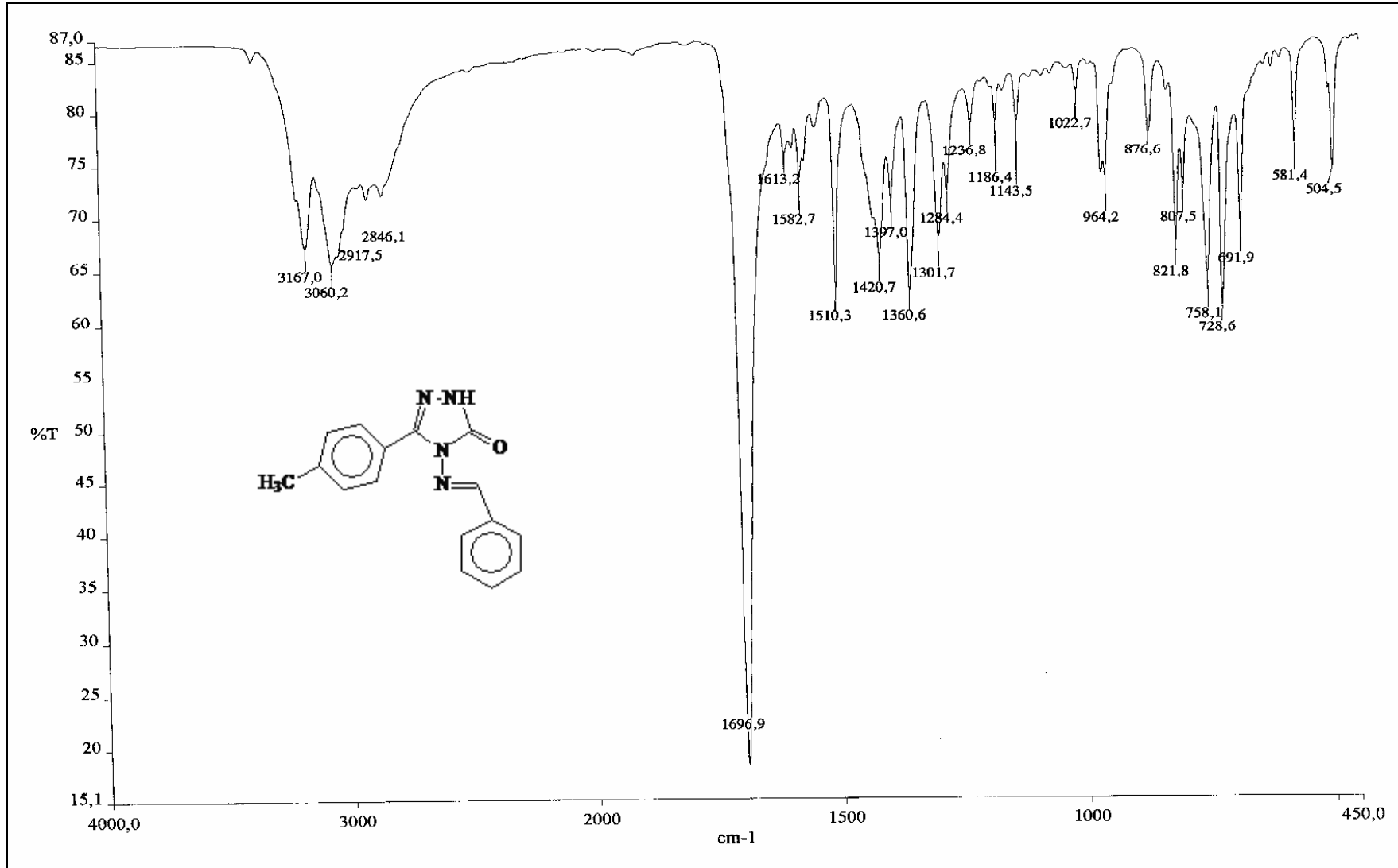
Ek Şekil 9. 44 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



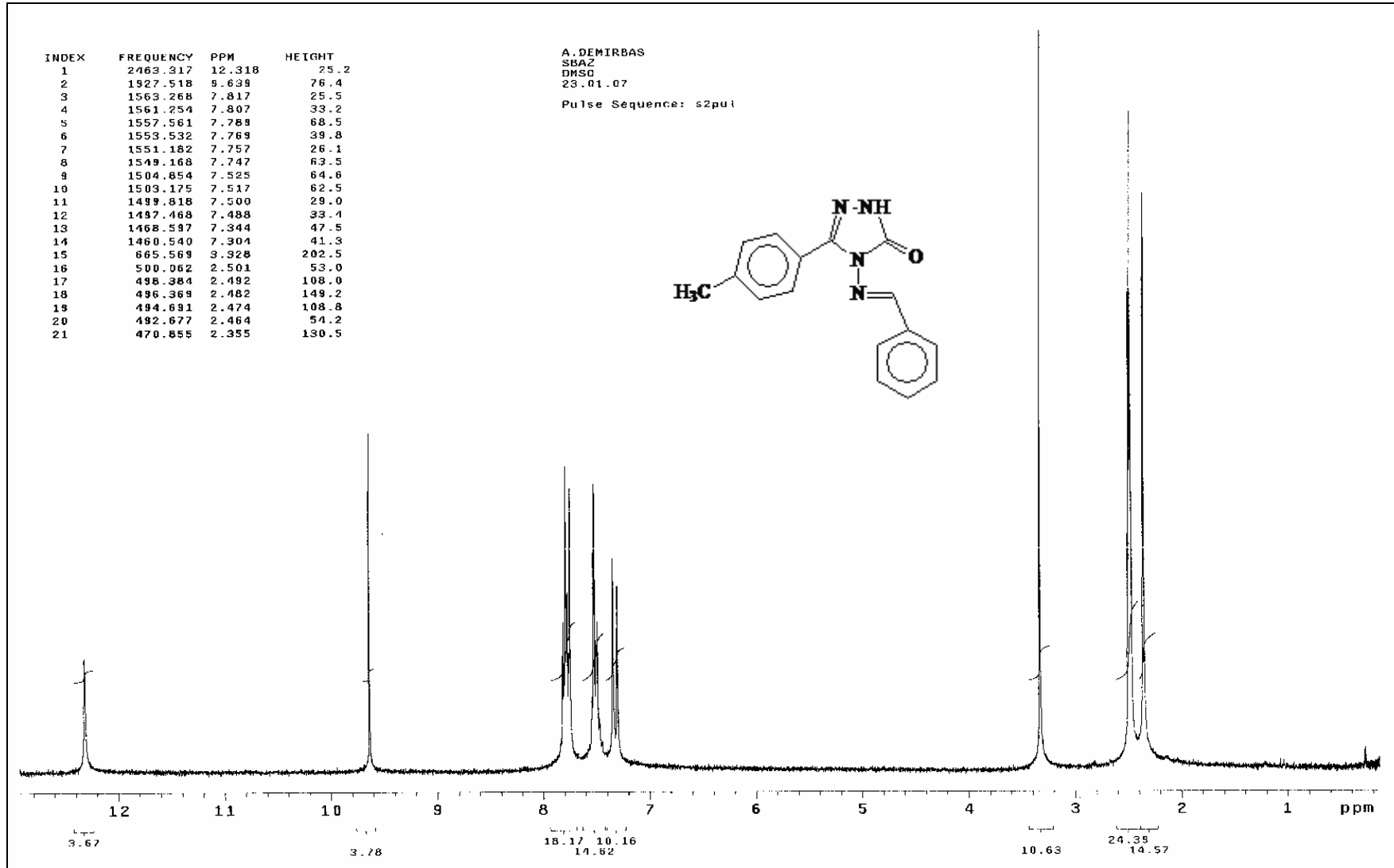
Ek Şekil 10. 44 No'lu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



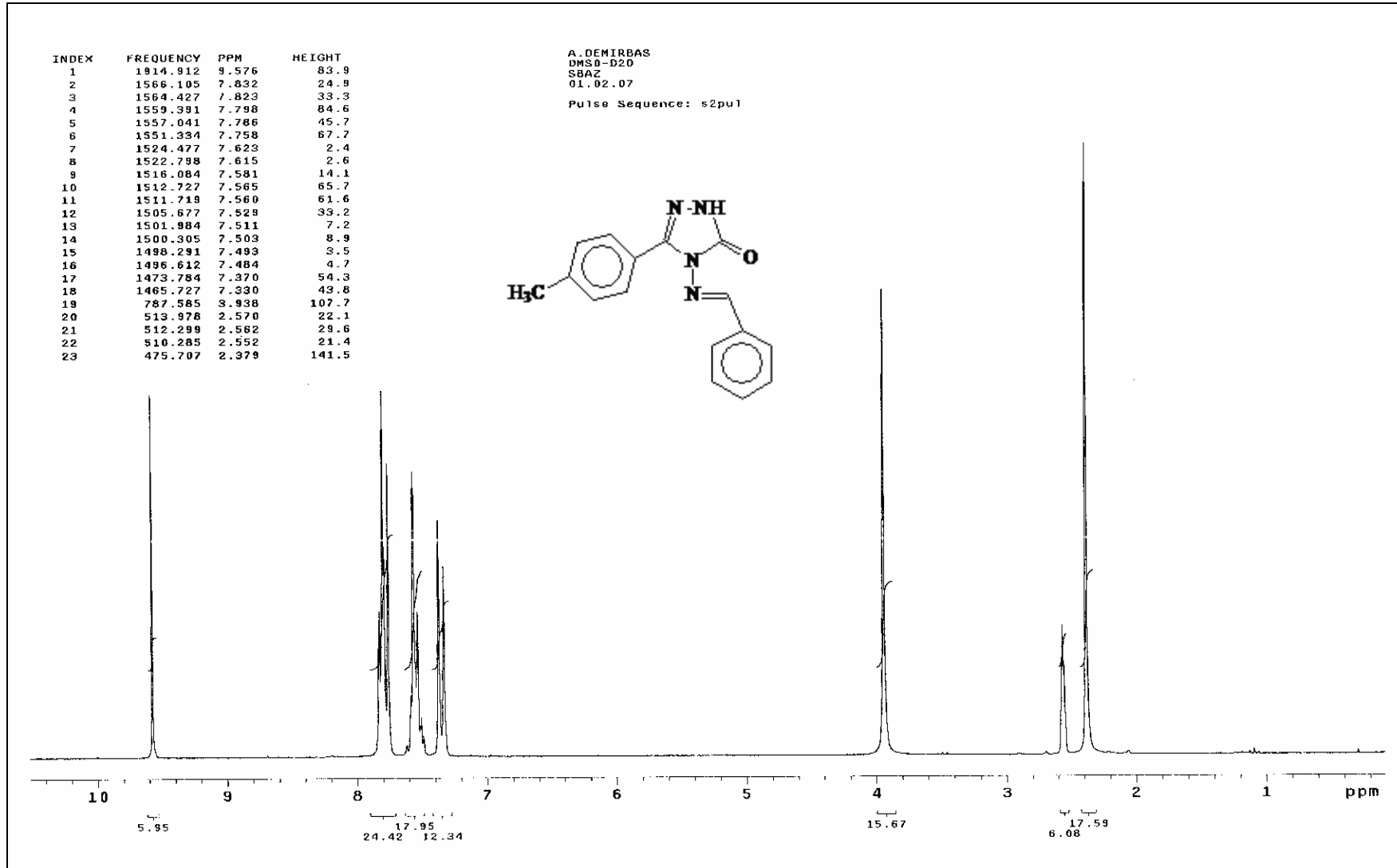
Ek Şekil 11. 44 No'lu Bileşğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



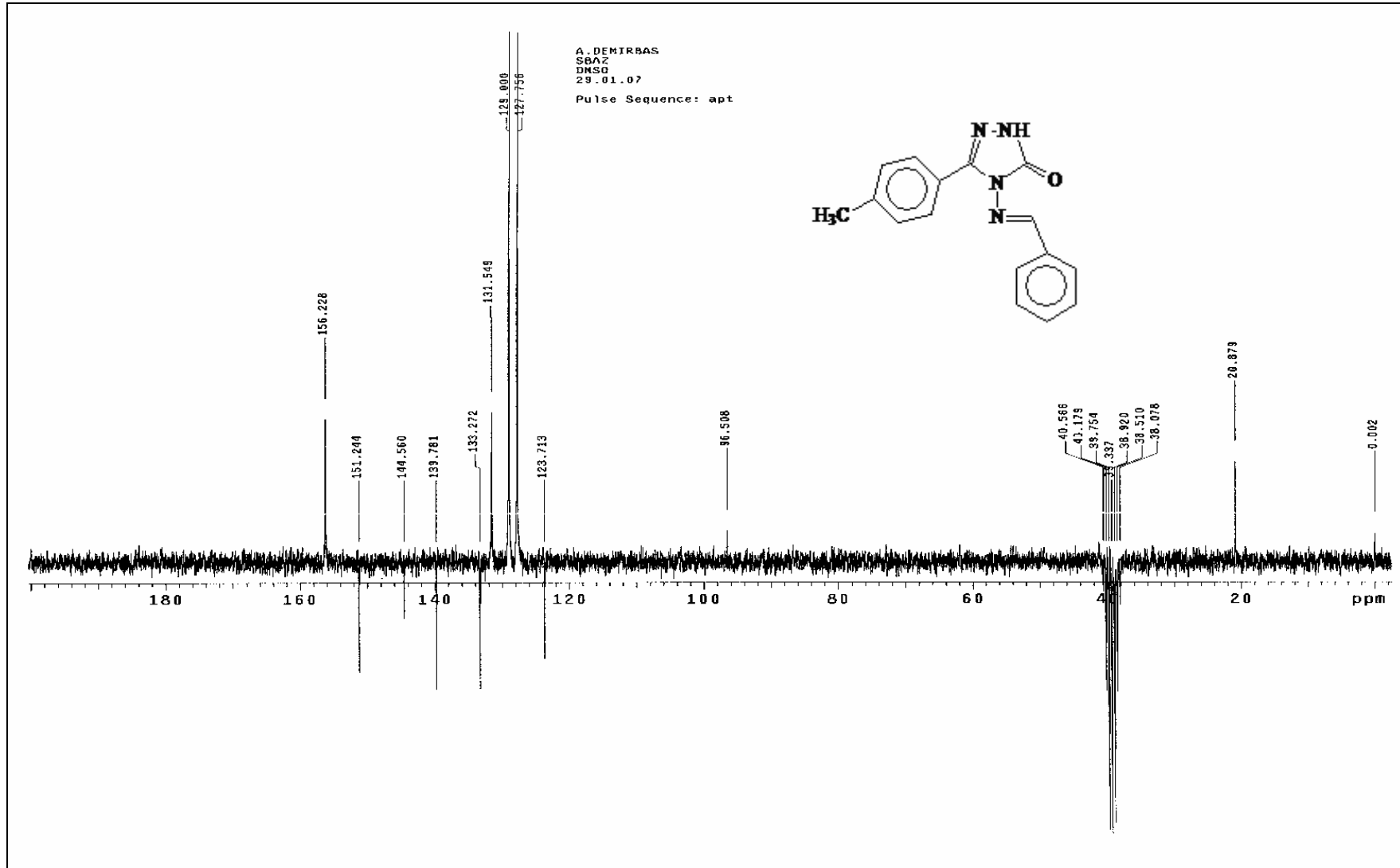
Ek Şekil 12. 45 No'lu Bileşiminin IR Spektrumu



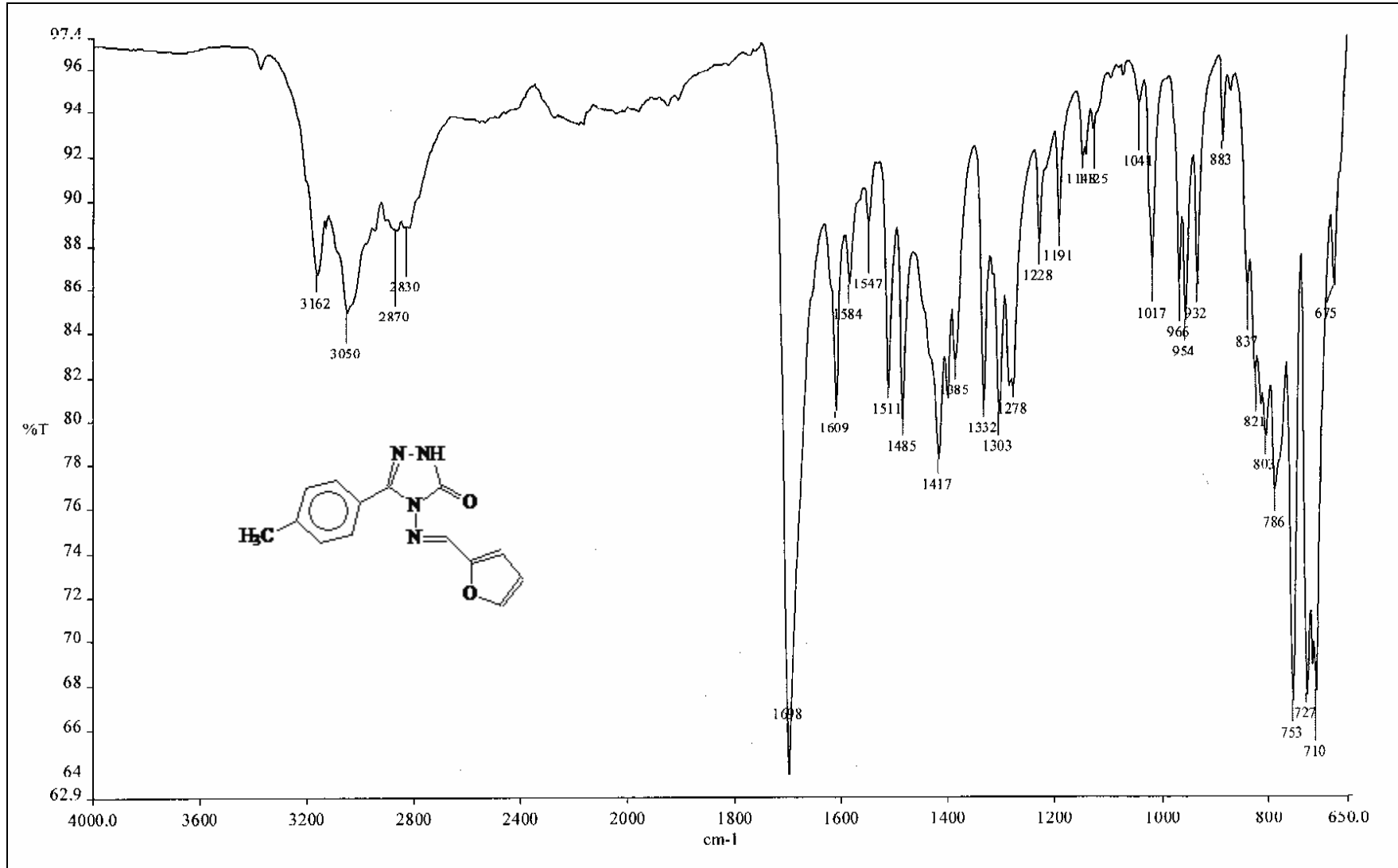
Ek Şekil 13. 45 No'lu Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



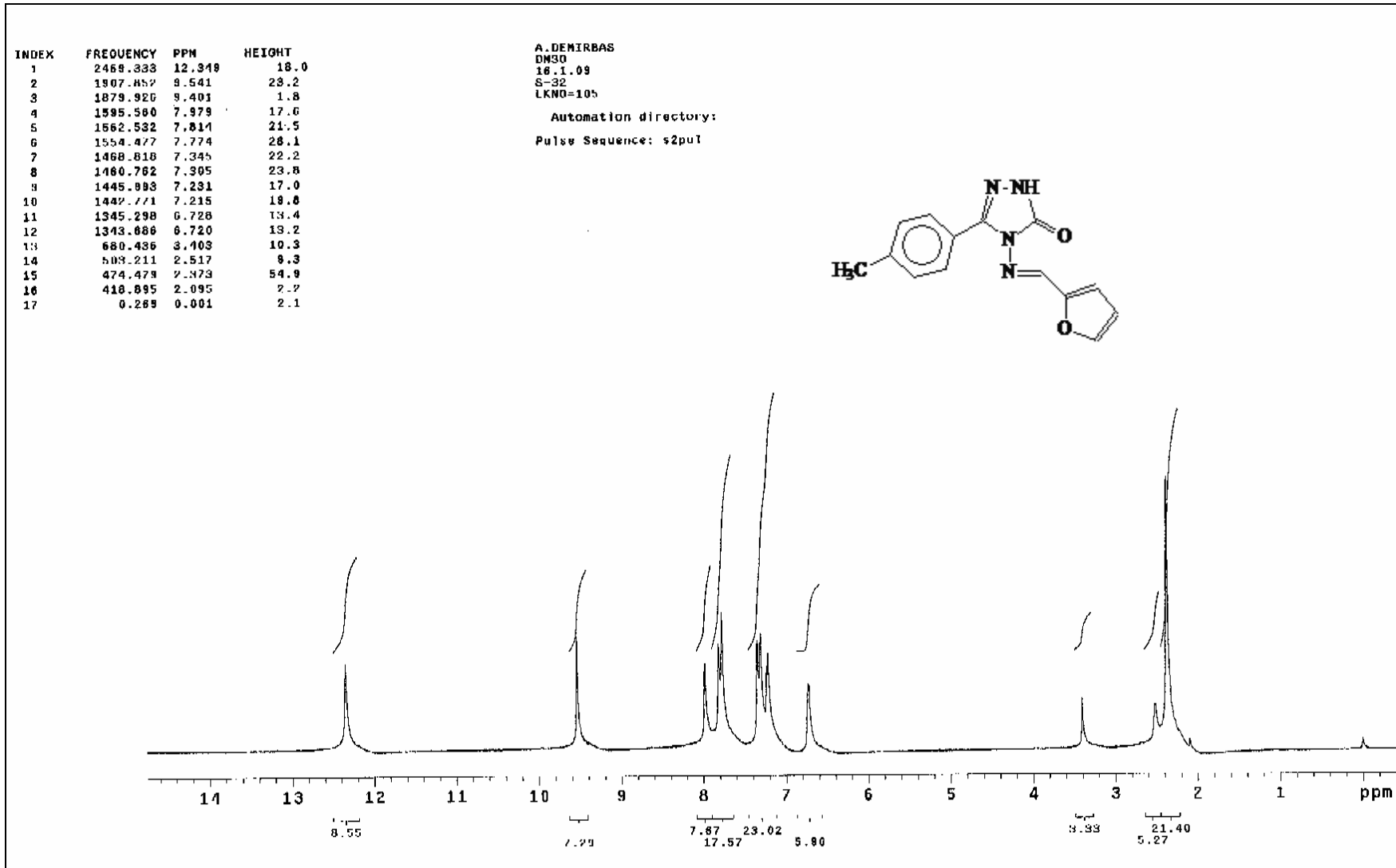
Ek Şekil 14. 45 No'lu Bileşiminin ^1H NMR + D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]



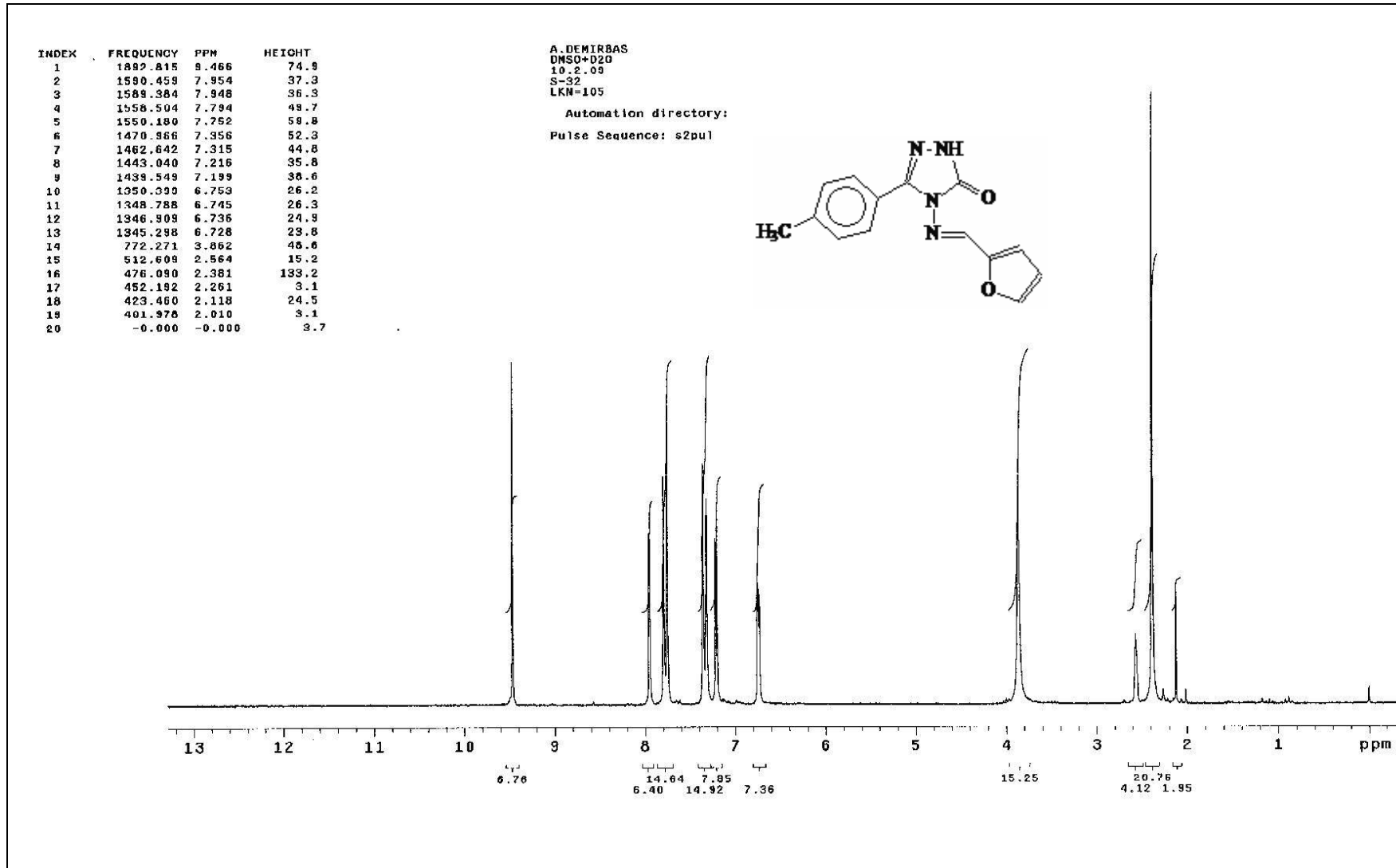
Ek Şekil 15.45 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



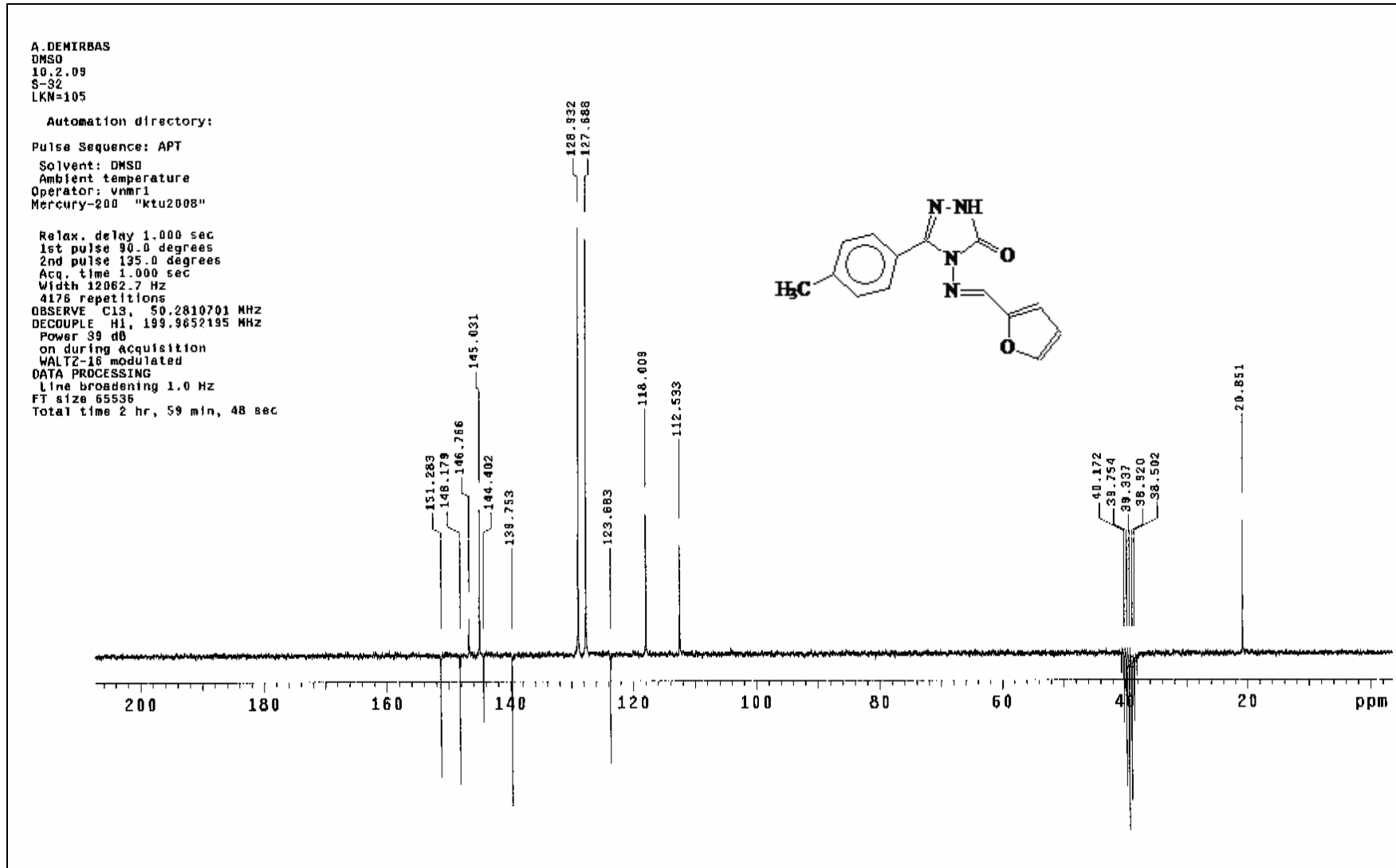
Ek Şekil 16.46 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



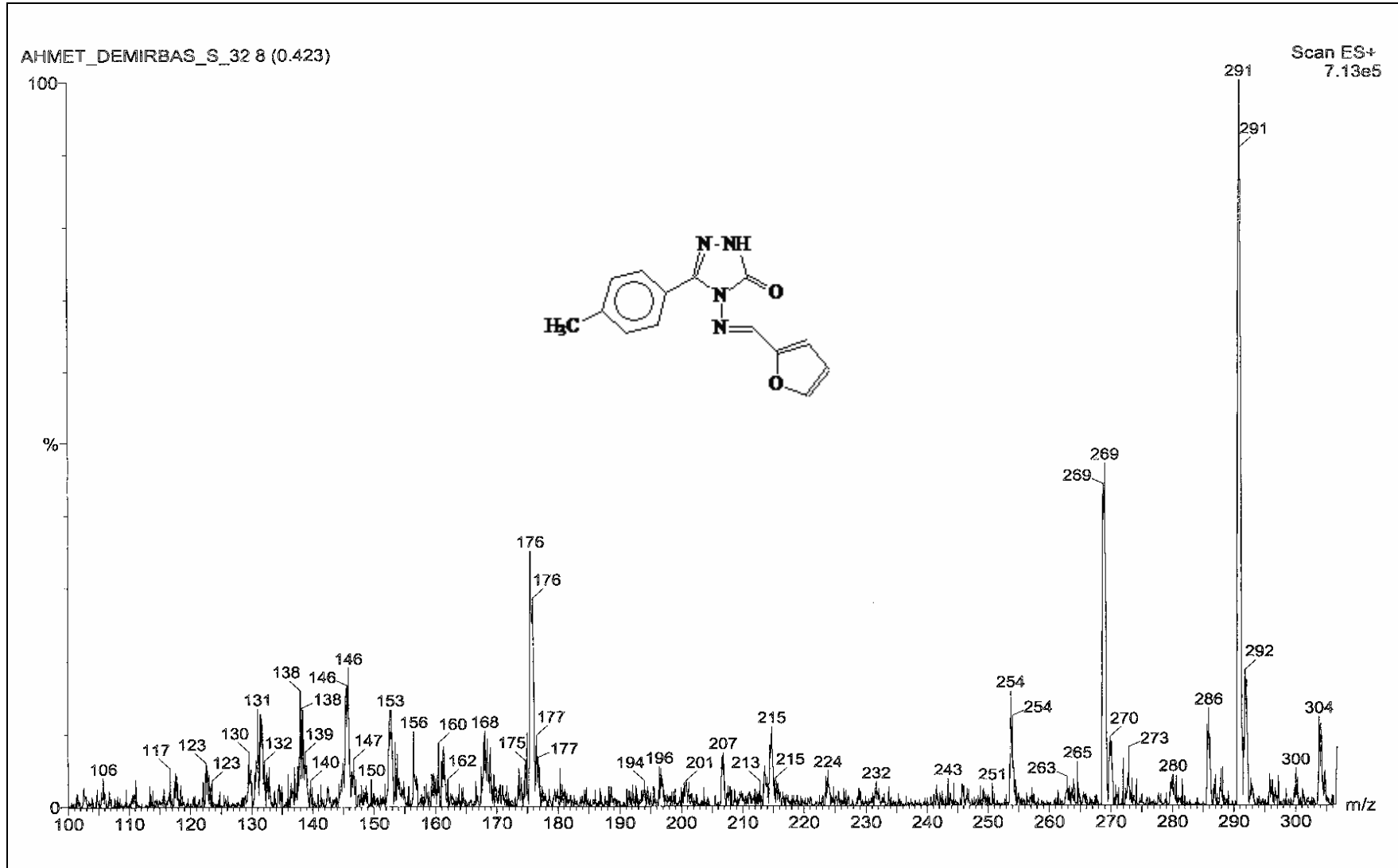
Ek Şekil 17. 46 No'lu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



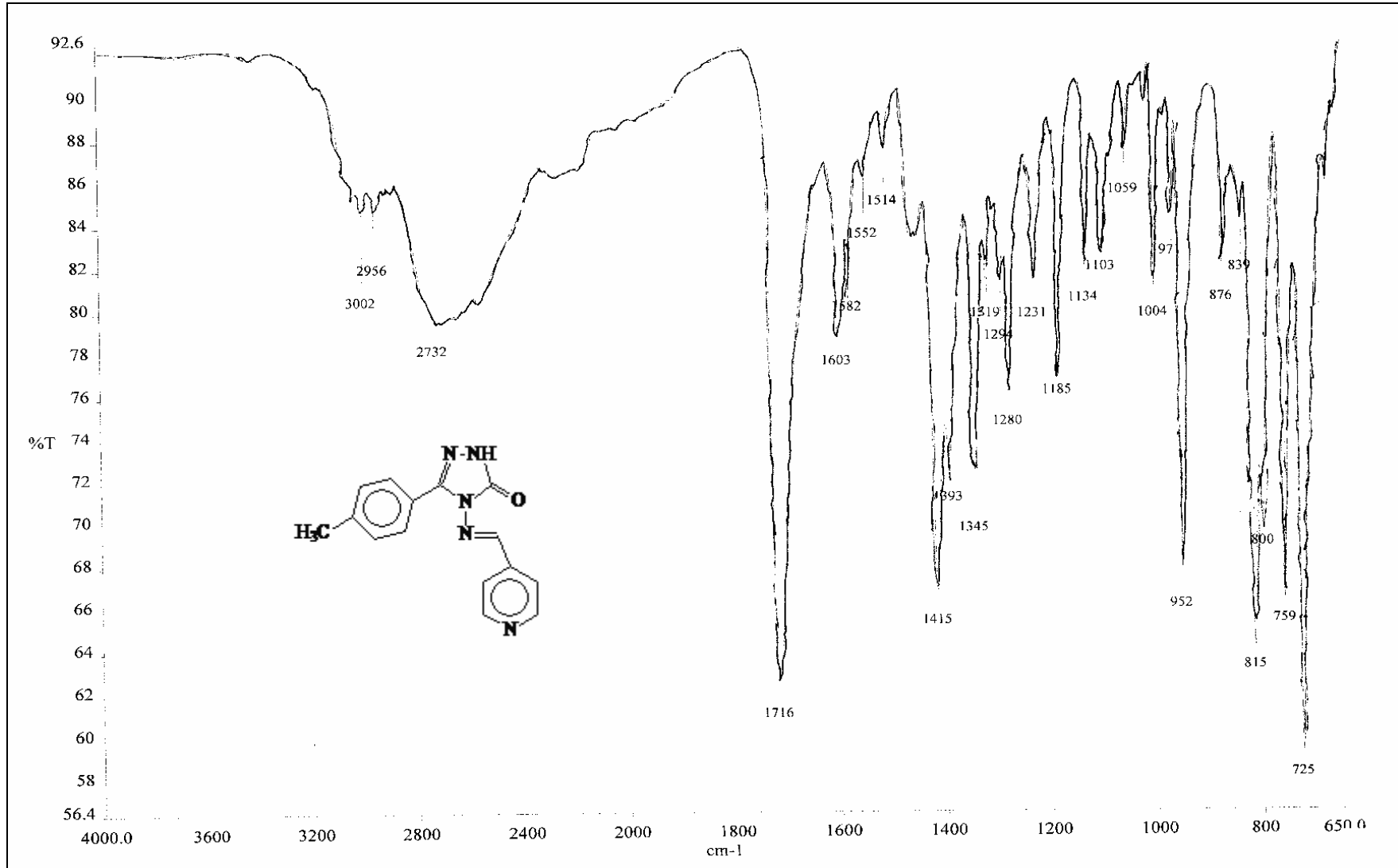
Ek Şekil 18. 46 No'lu Bileşğin ^1H NMR+ D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]



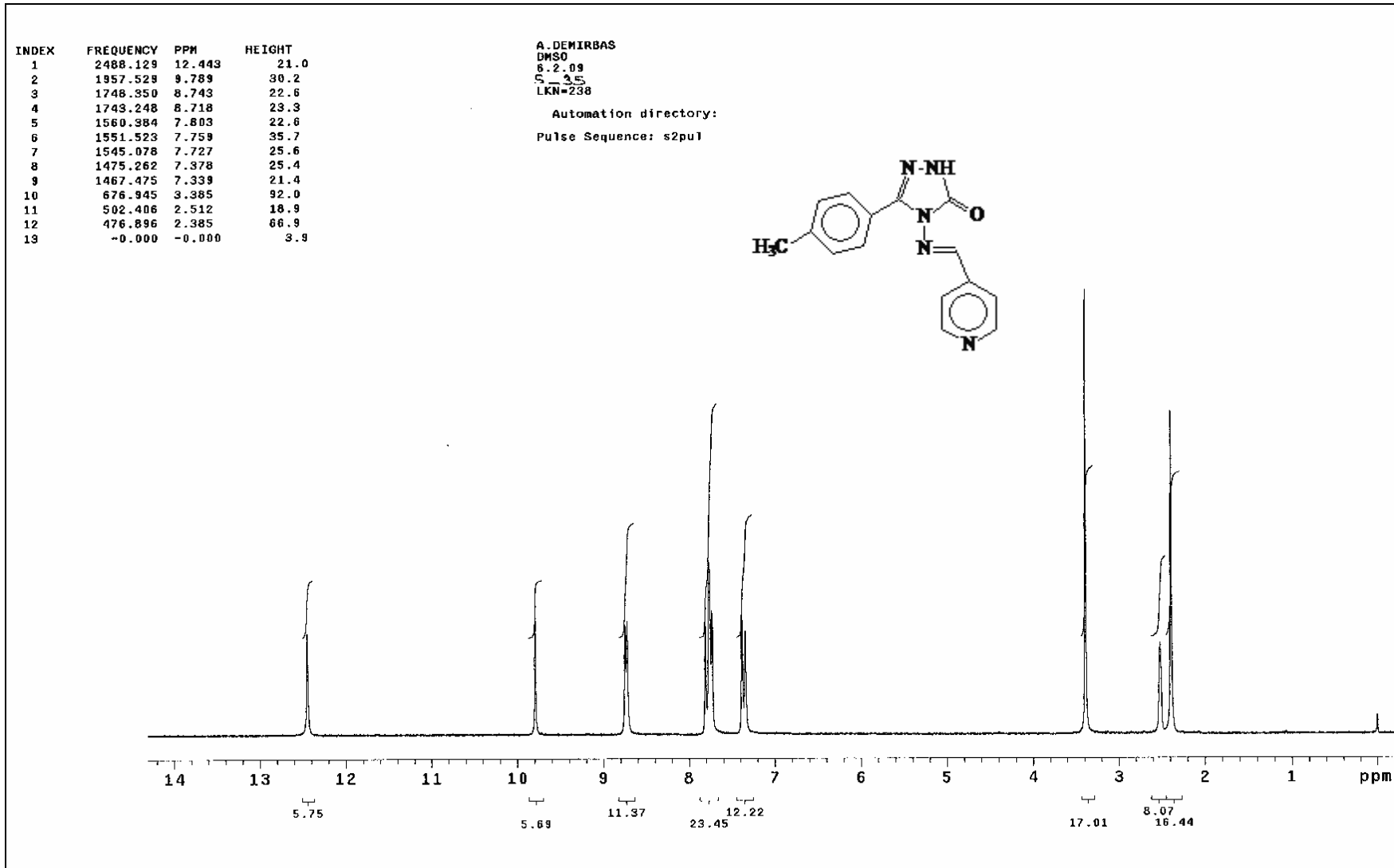
Ek Şekil 19. 46 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



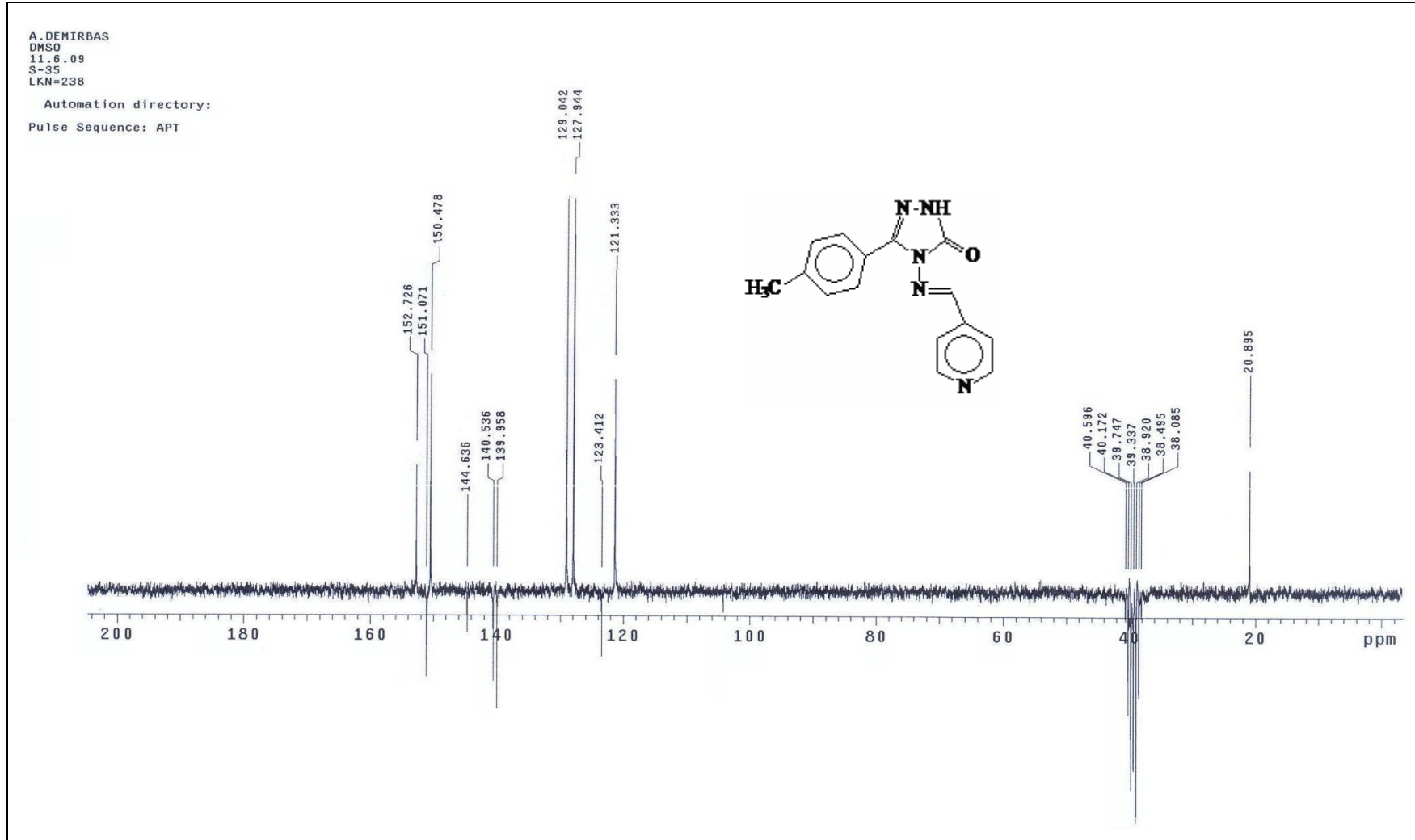
Ek Şekil 20. 46 No'lu Bileşğin Kütle Spektrumu (ES)



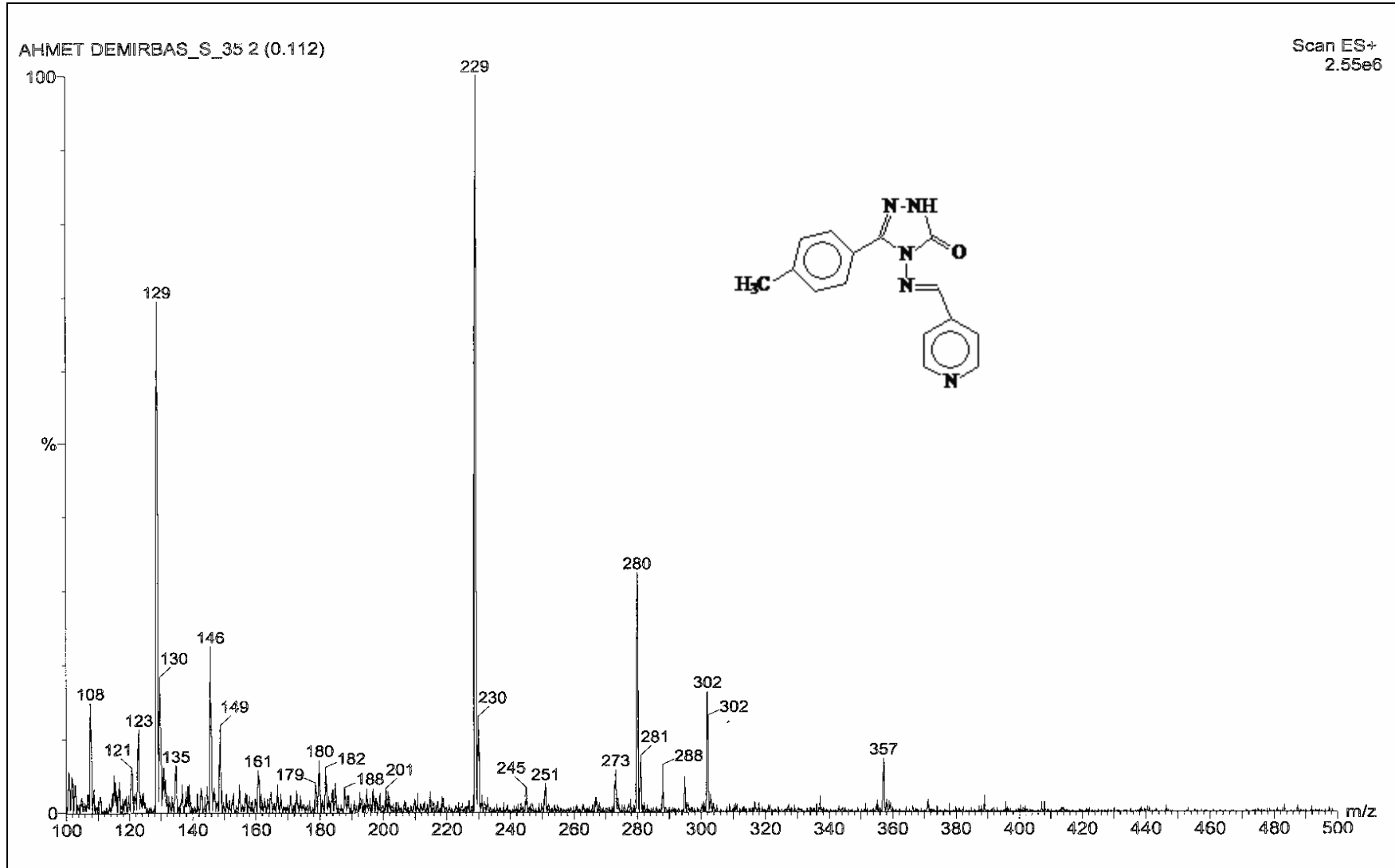
Ek Şekil 21. 47 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



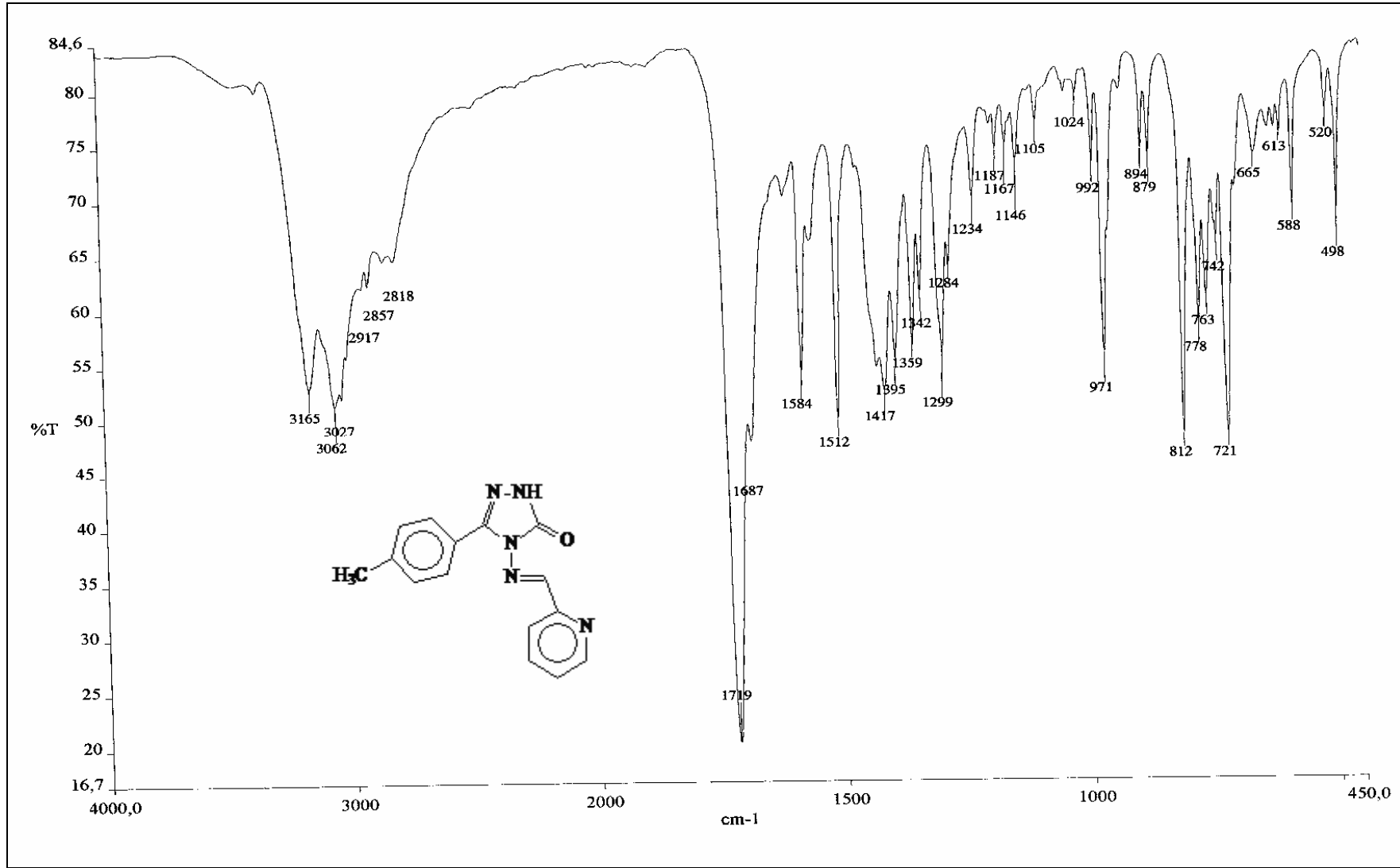
Ek Şekil 22. 47 No'lu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



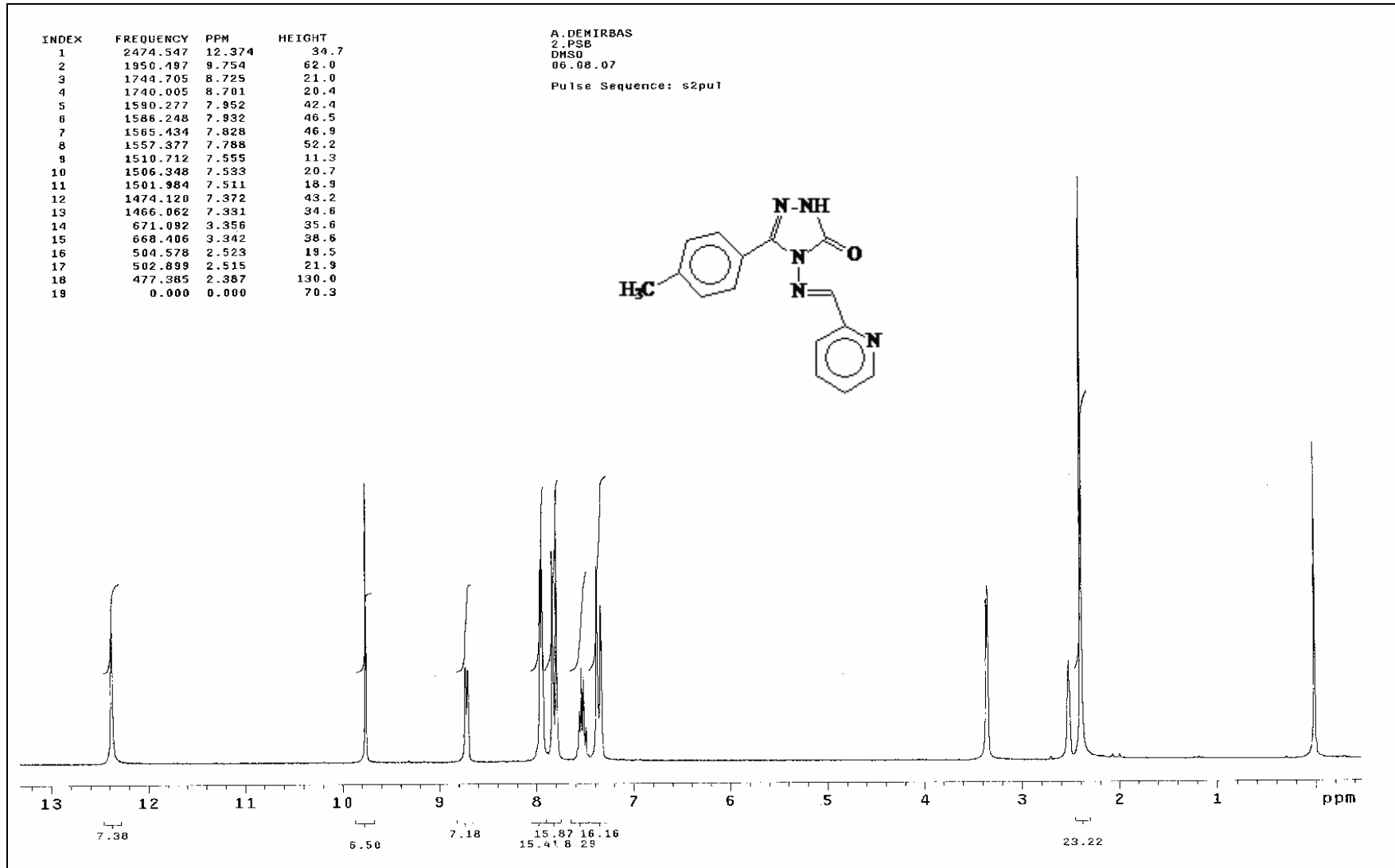
Ek Şekil 23. 47 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



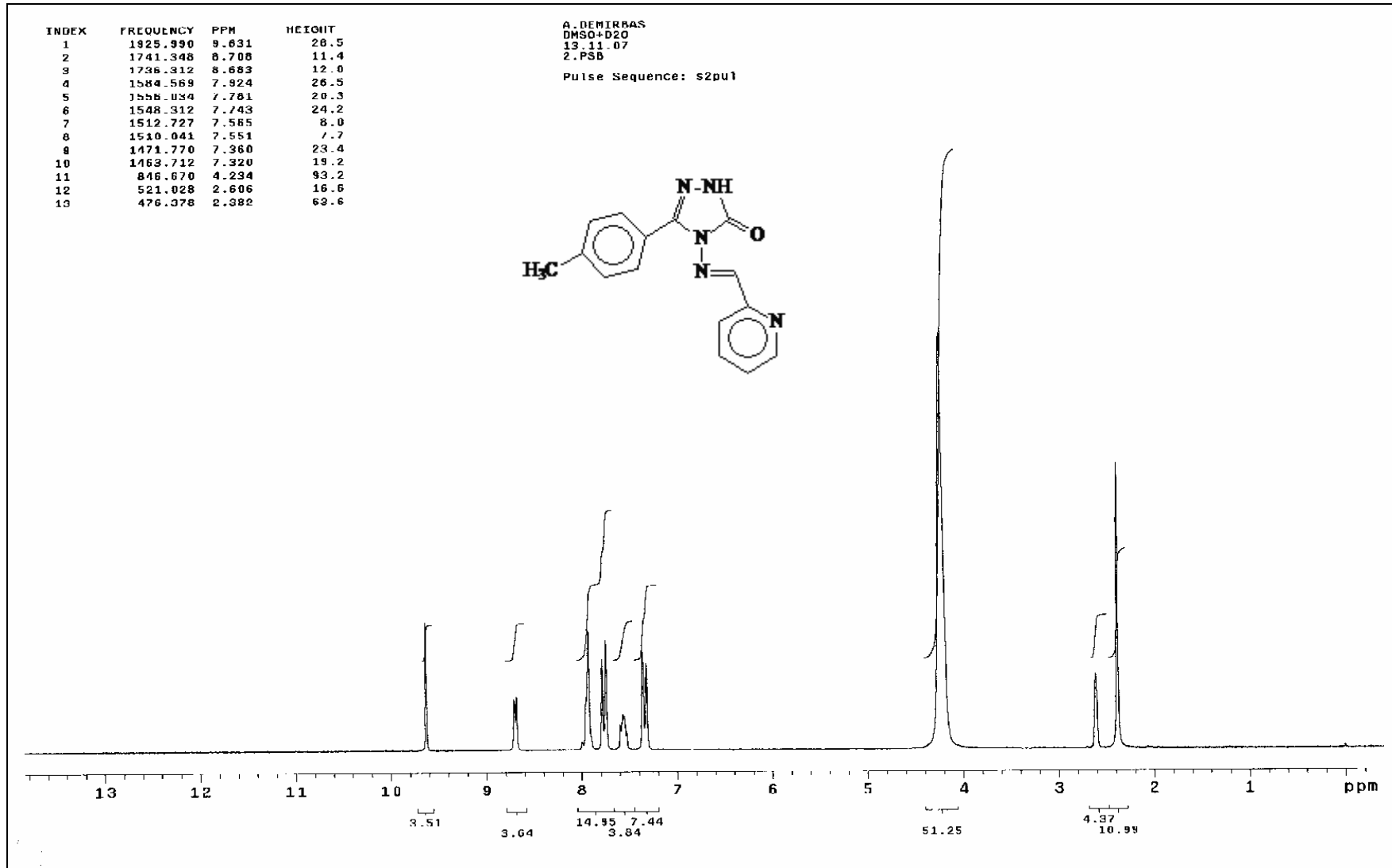
Ek Şekil 24. 47 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



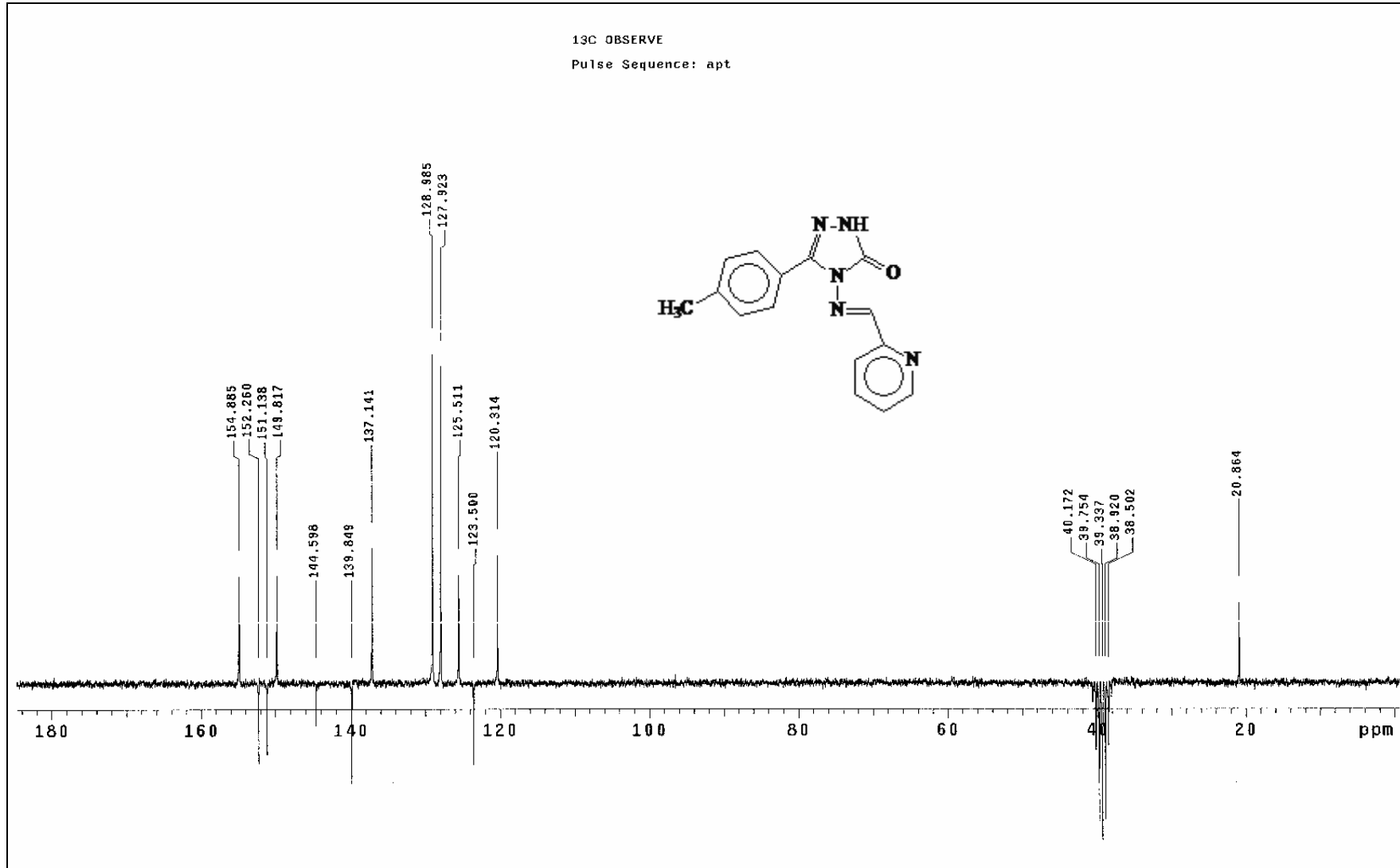
Ek Şekil 25. 48 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



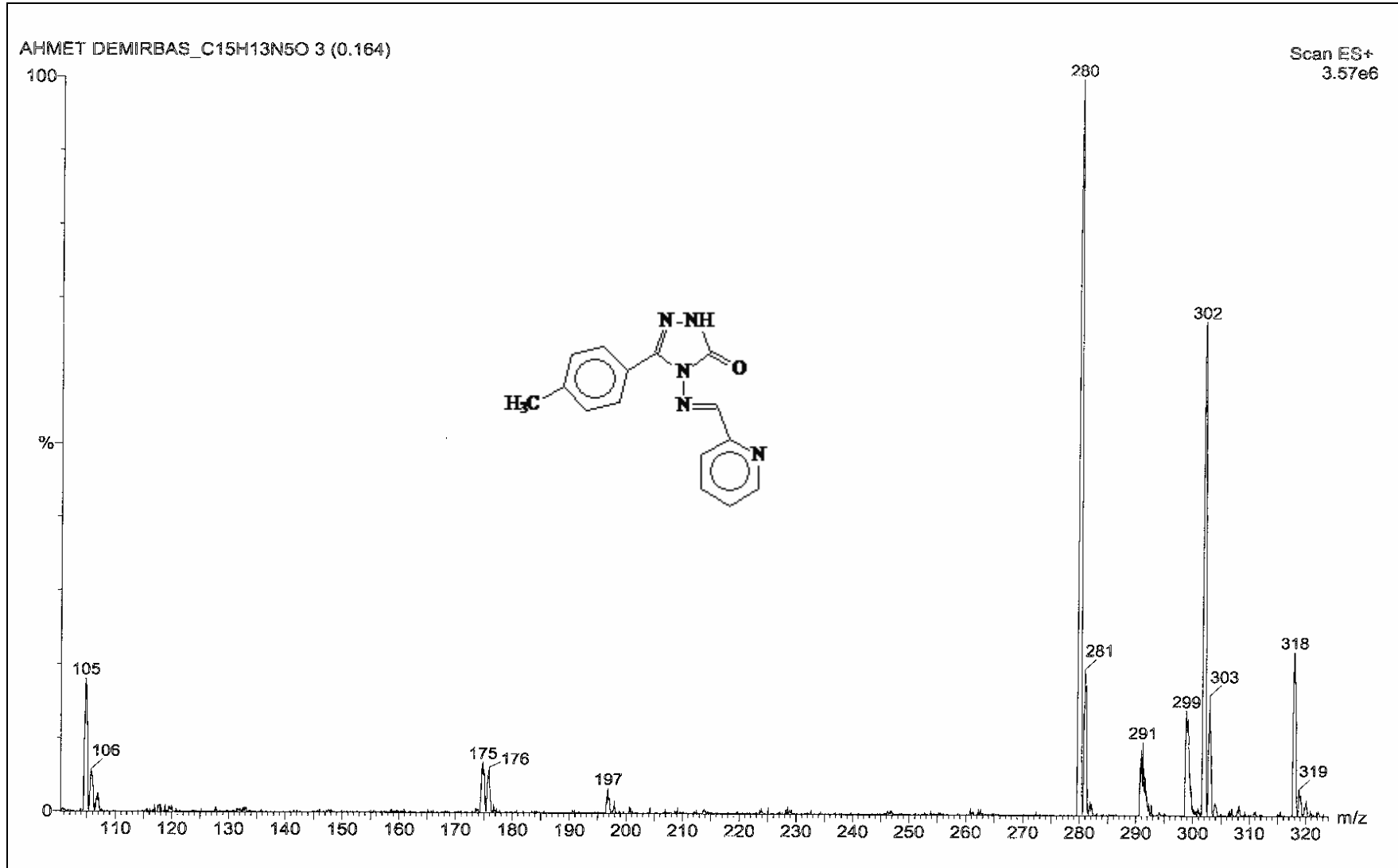
Ek Şekil 26. 48 No'lu Bileşimin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



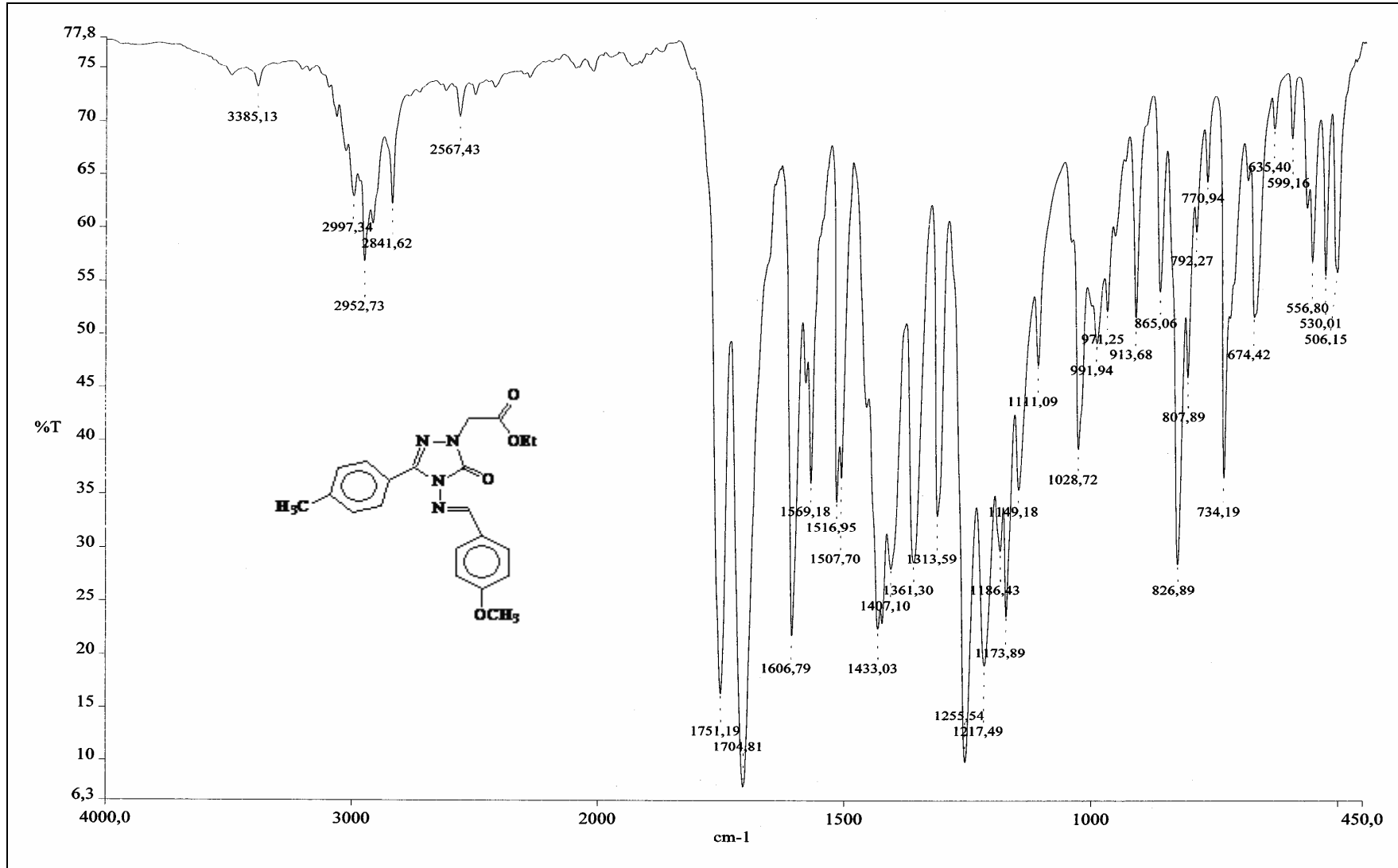
Ek Şekil 27. 48 No'lu Bileşiğin ^1H NMR+ D_2O Spektrumu (200 MHz, DMSO-d_6)



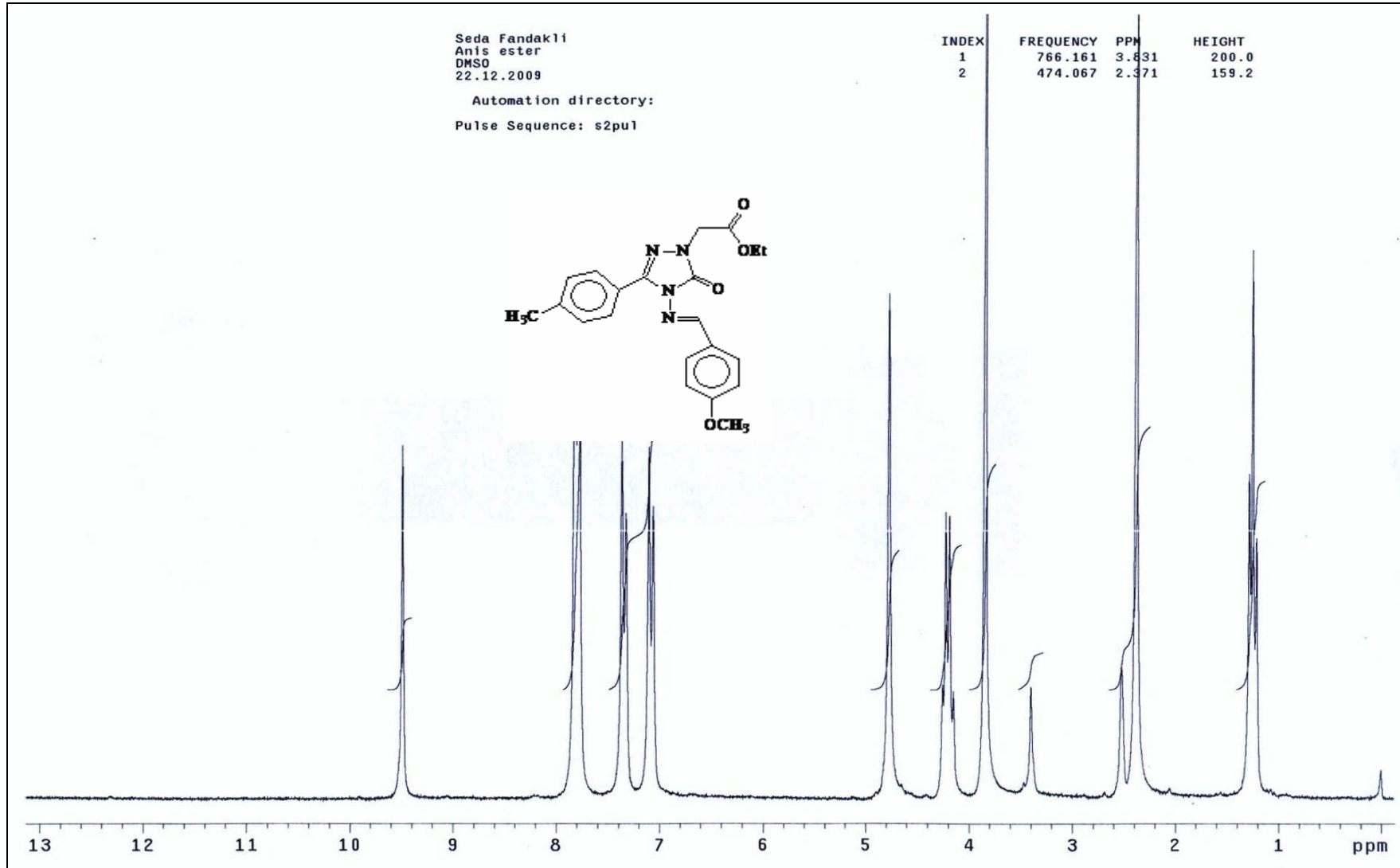
Ek Şekil 28. 48 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



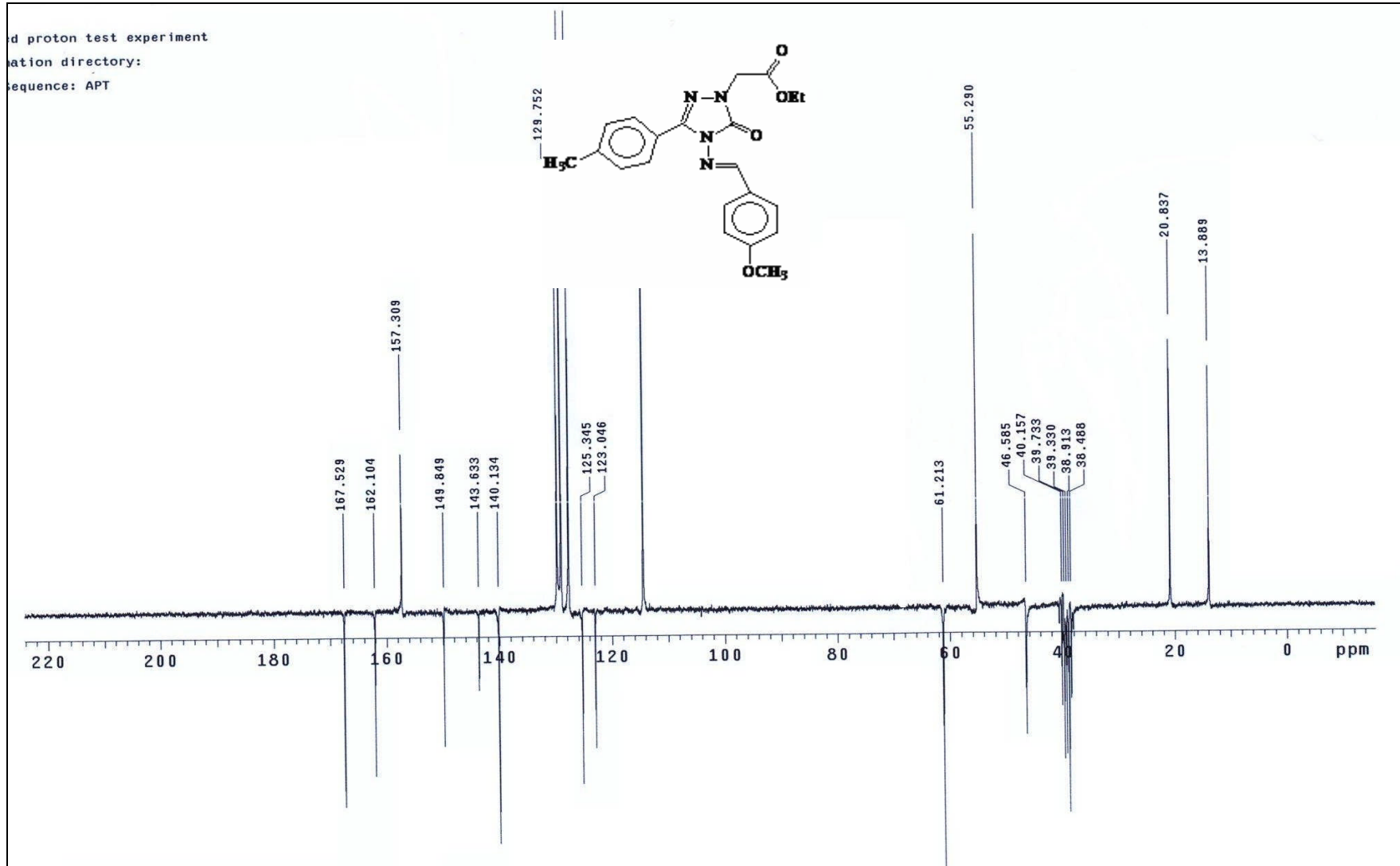
Ek Şekil 29. 48 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



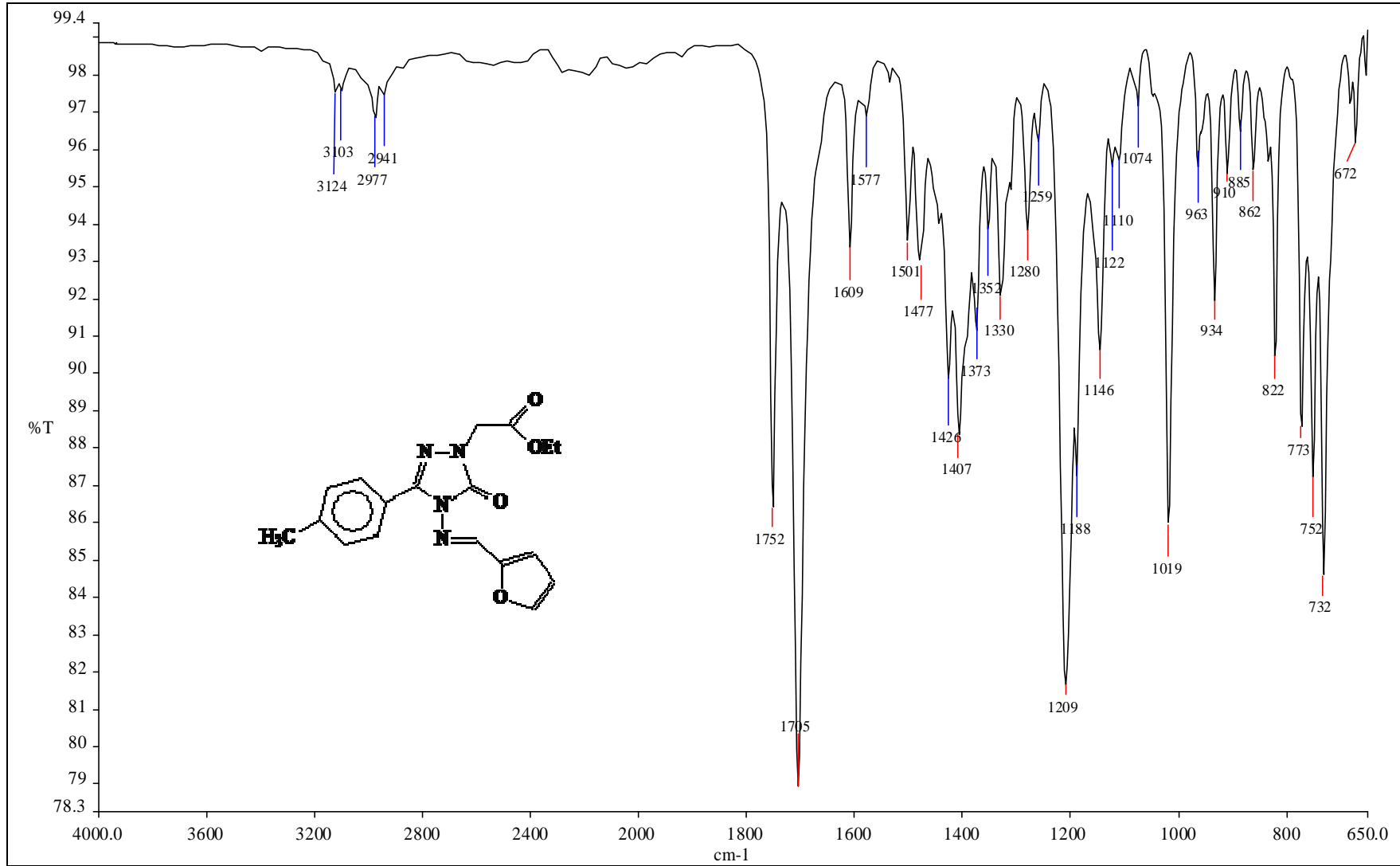
Ek Şekil 30. 49 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



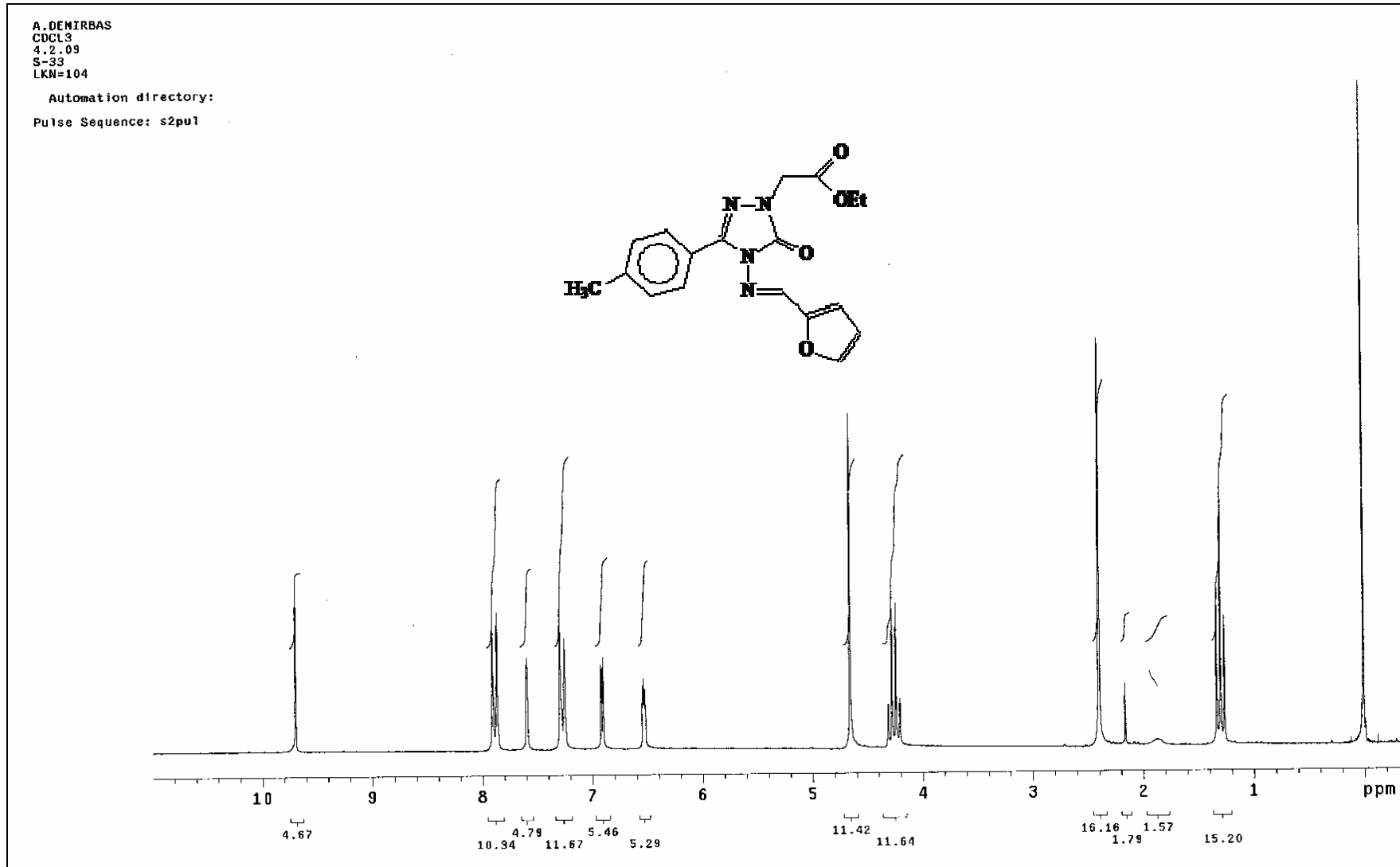
Ek Şekil 31. 49 No'lu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



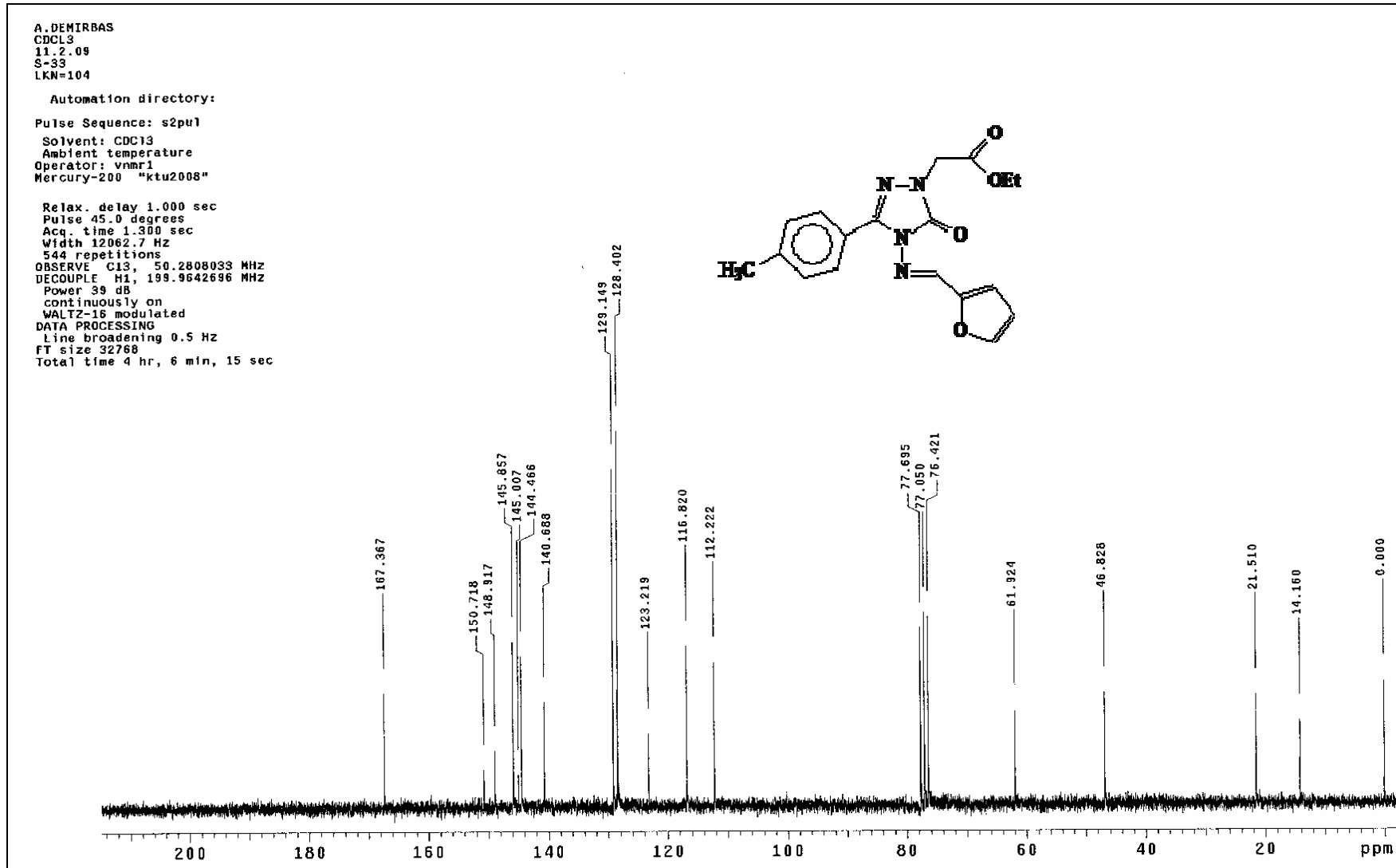
Ek Şekil 32. 49 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



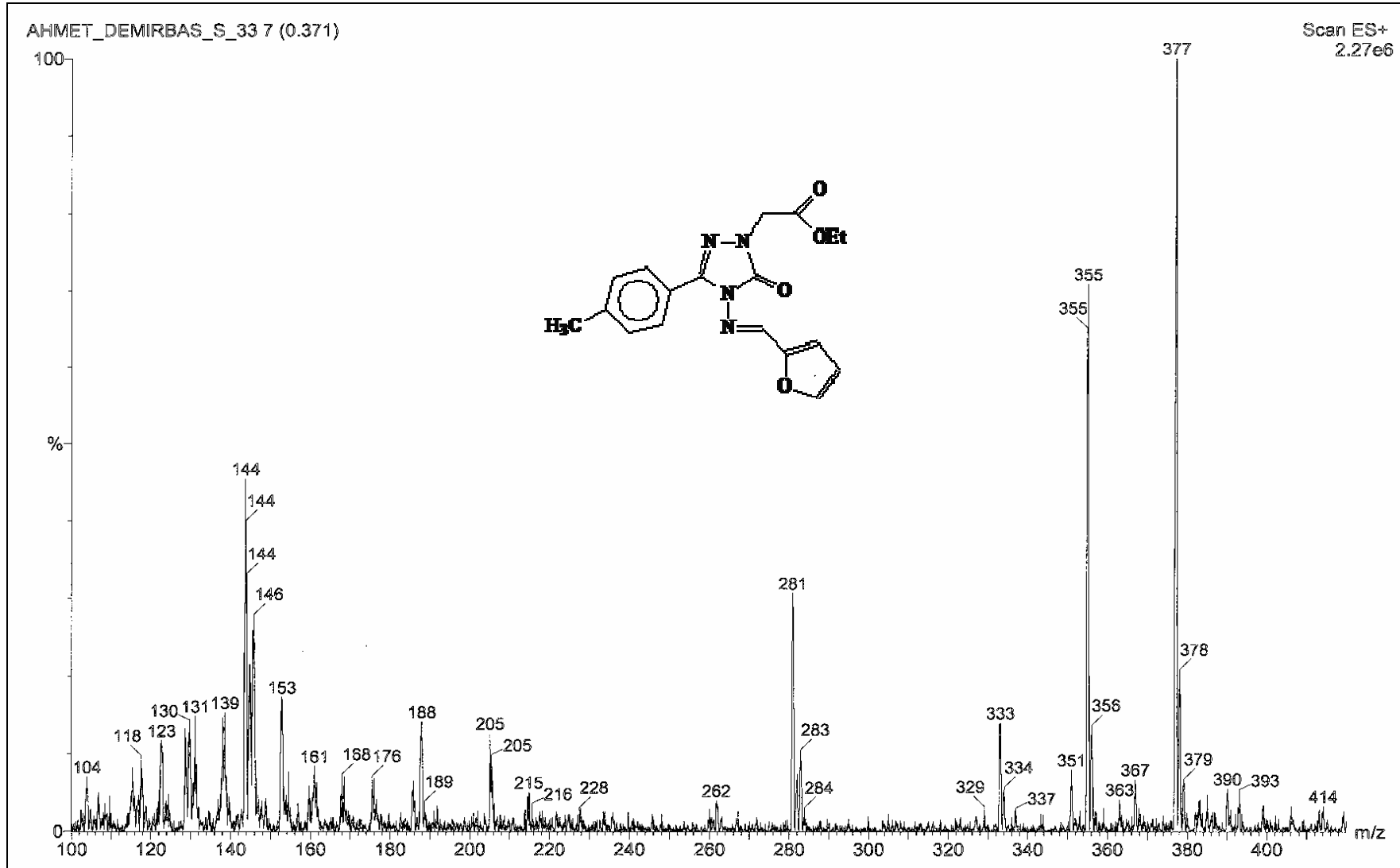
Ek Şekil 33. 51 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



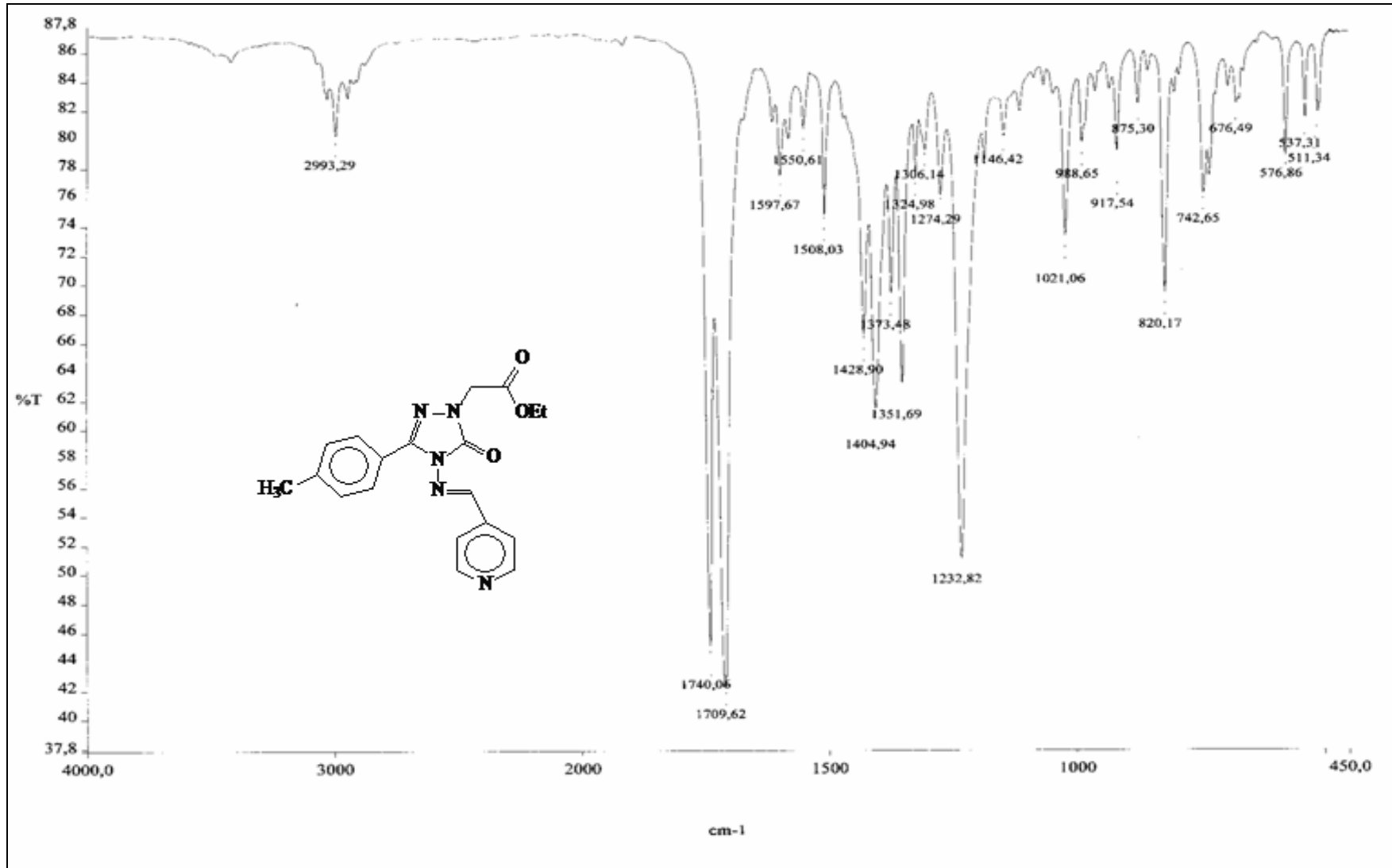
Ek Şekil 34. 51 No'lu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



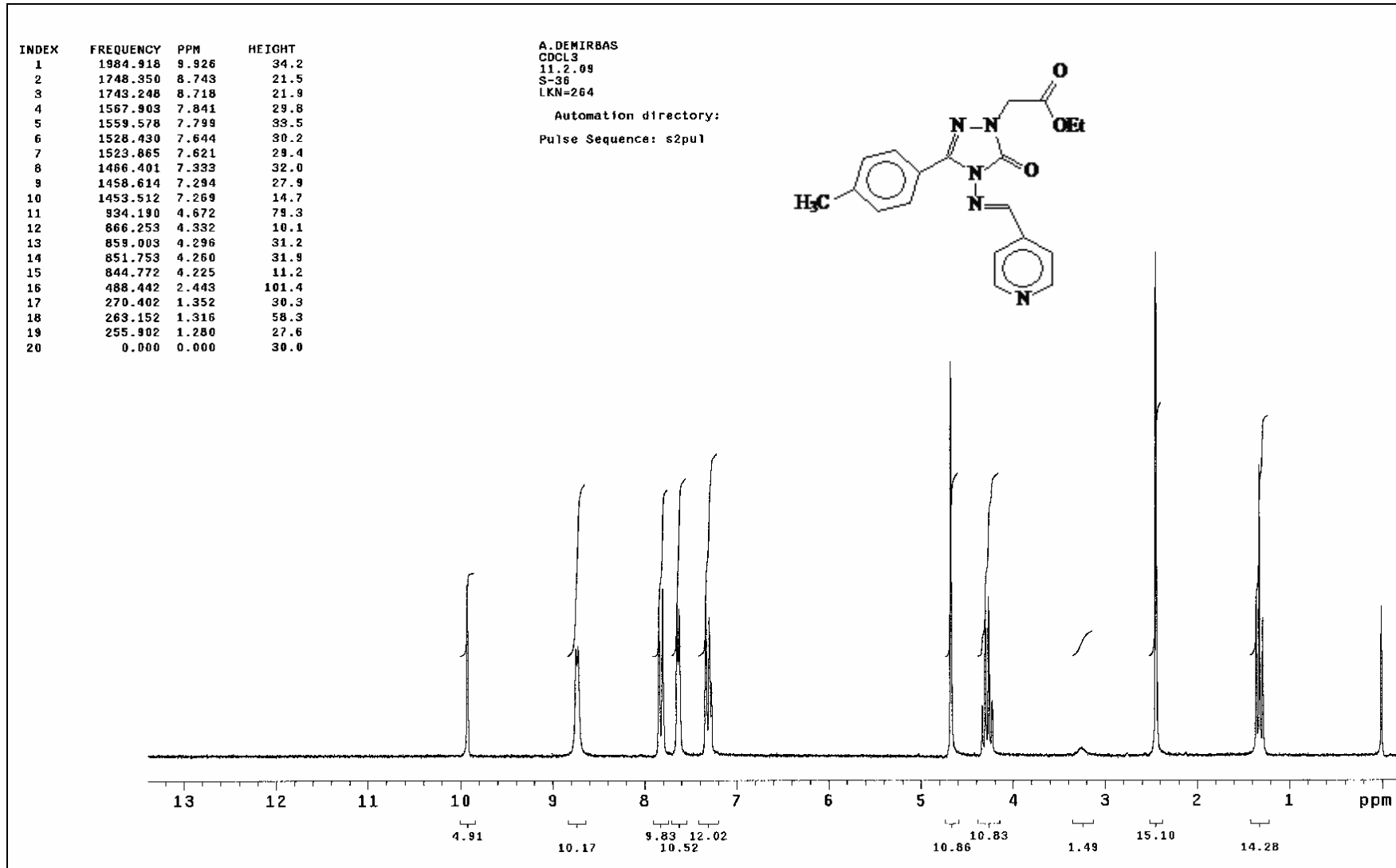
Ek Şekil 35. 51 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



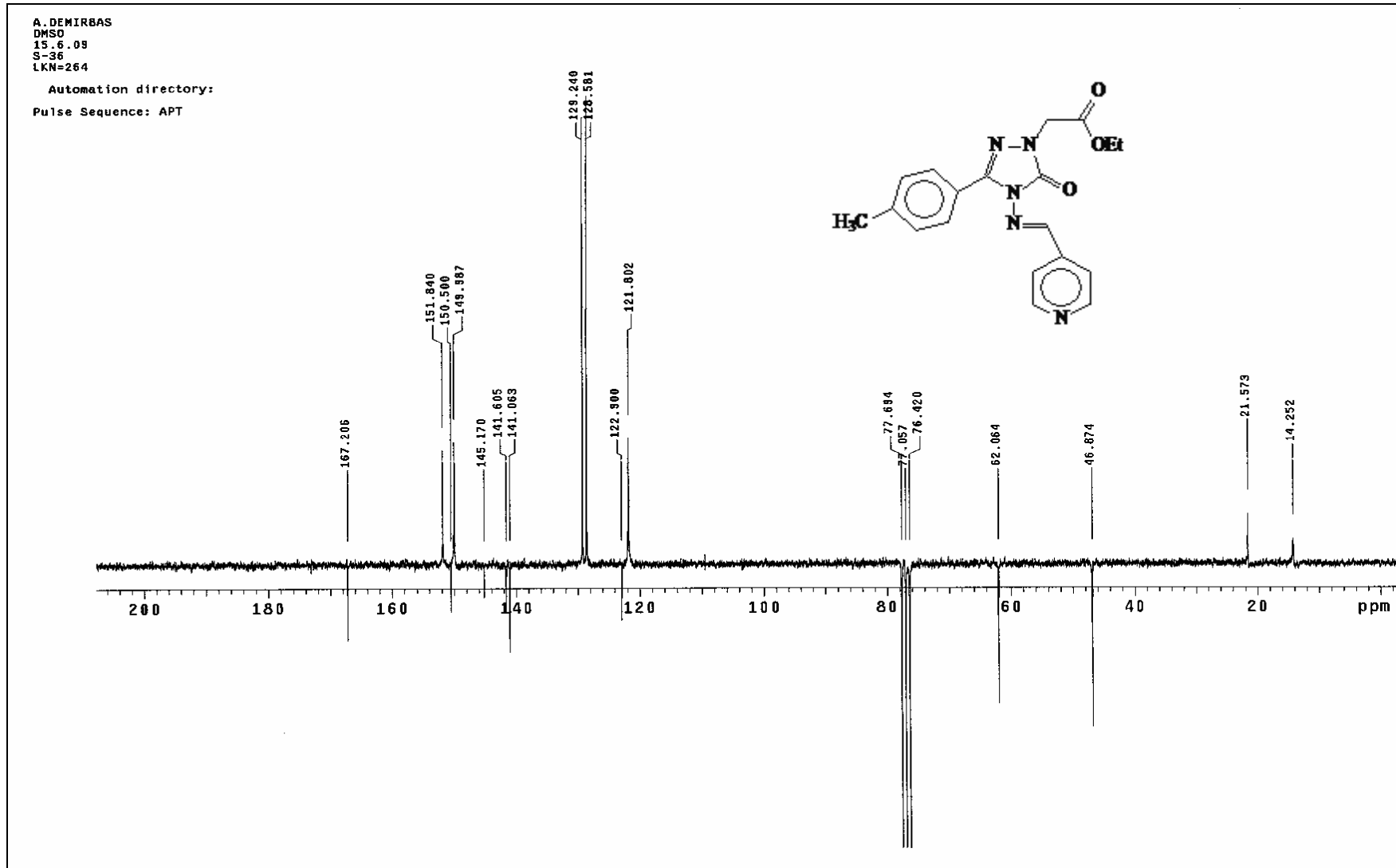
Ek Şekil 36. 51 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



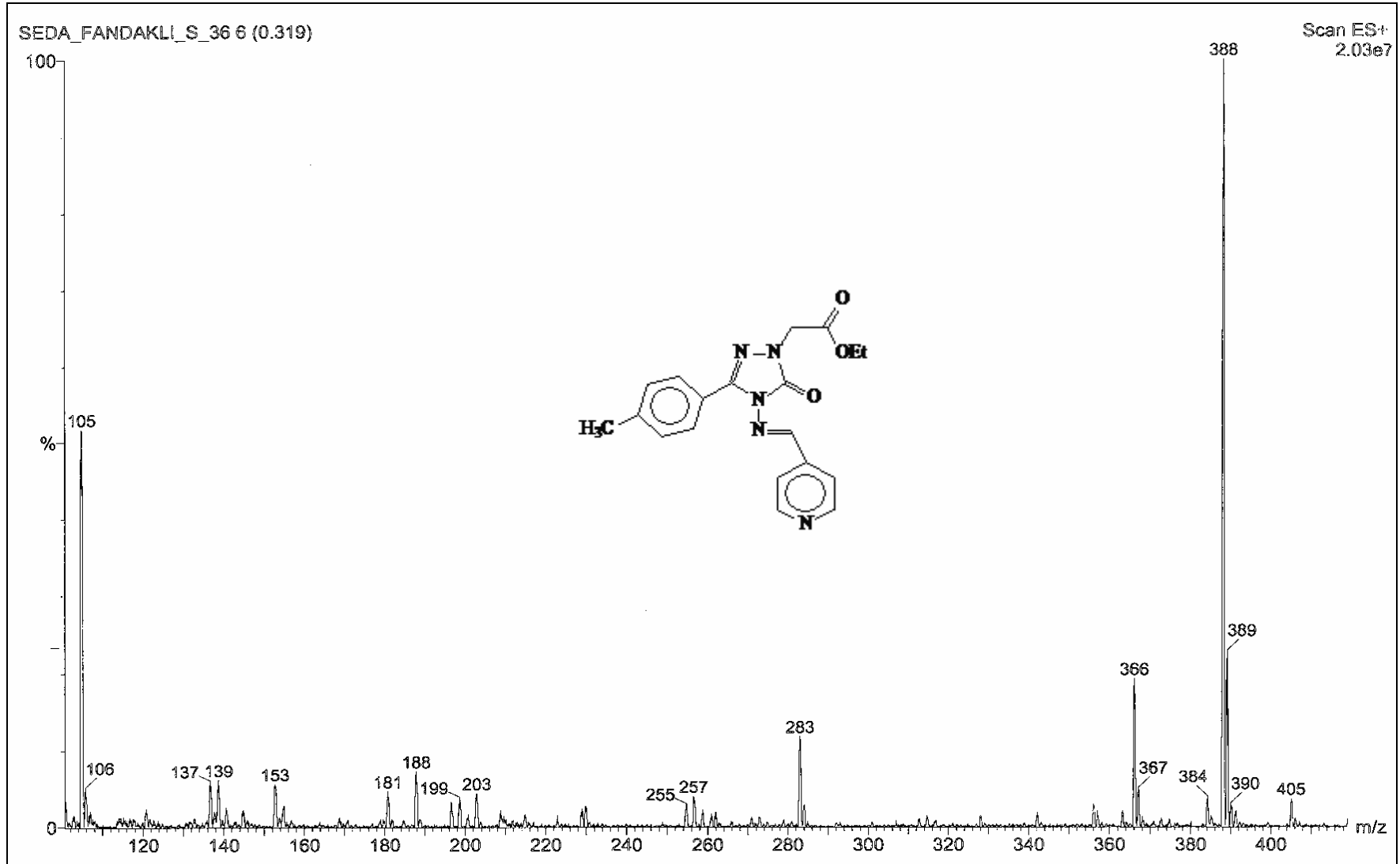
Ek Şekil 37. 52 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



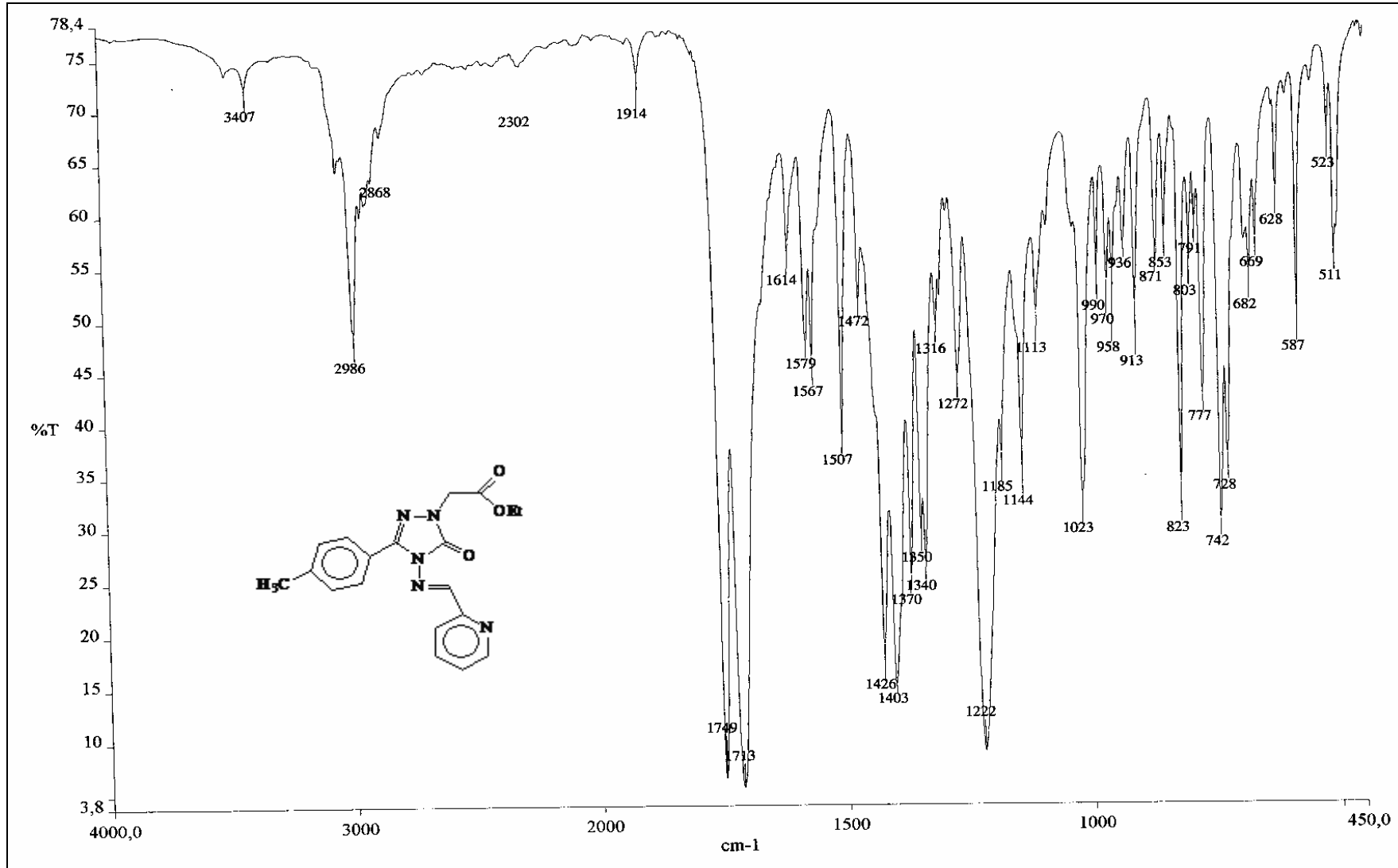
Ek Şekil 38. 52 No'lu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



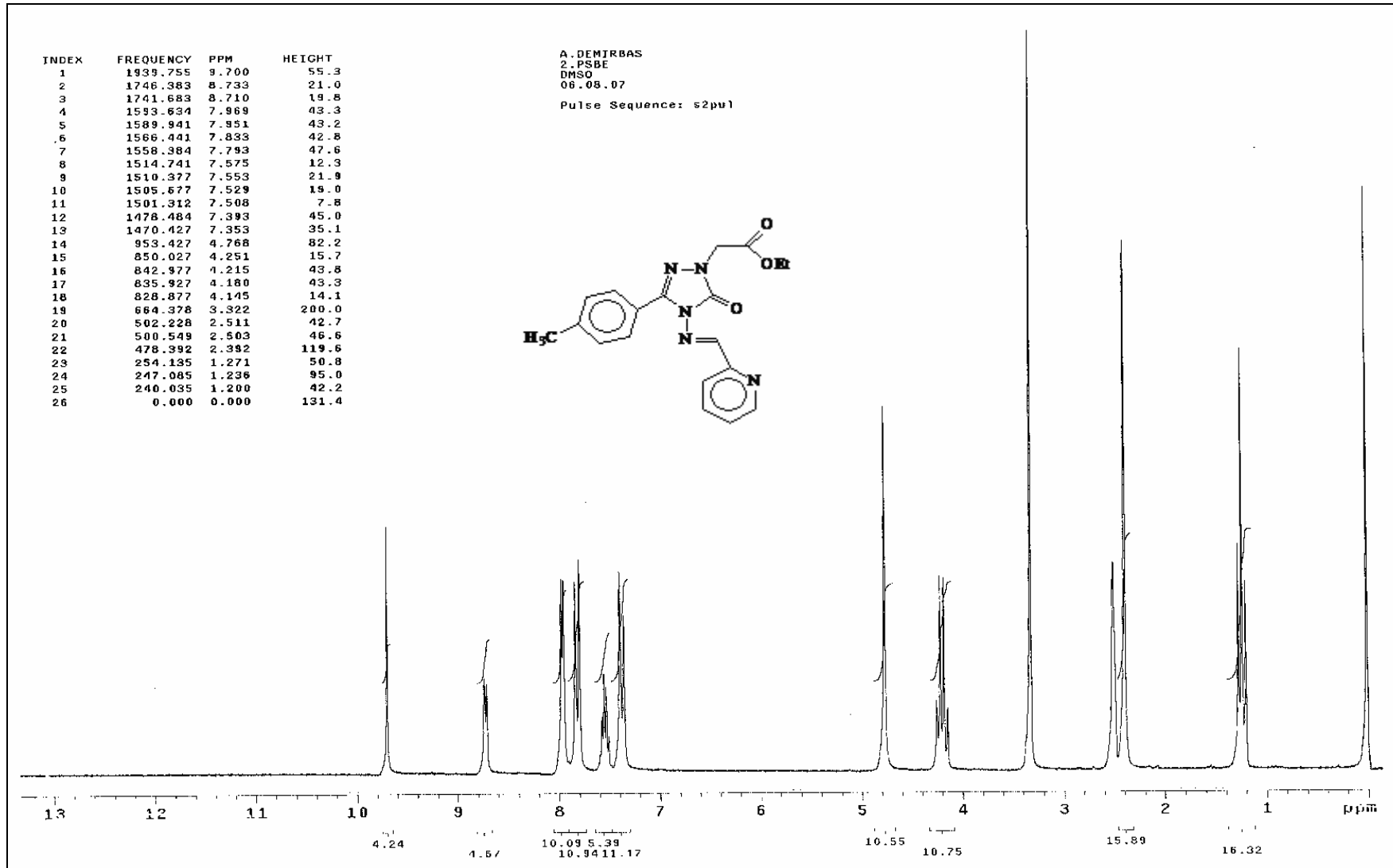
Ek Şekil 39. 52 No'lu Bileşiğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



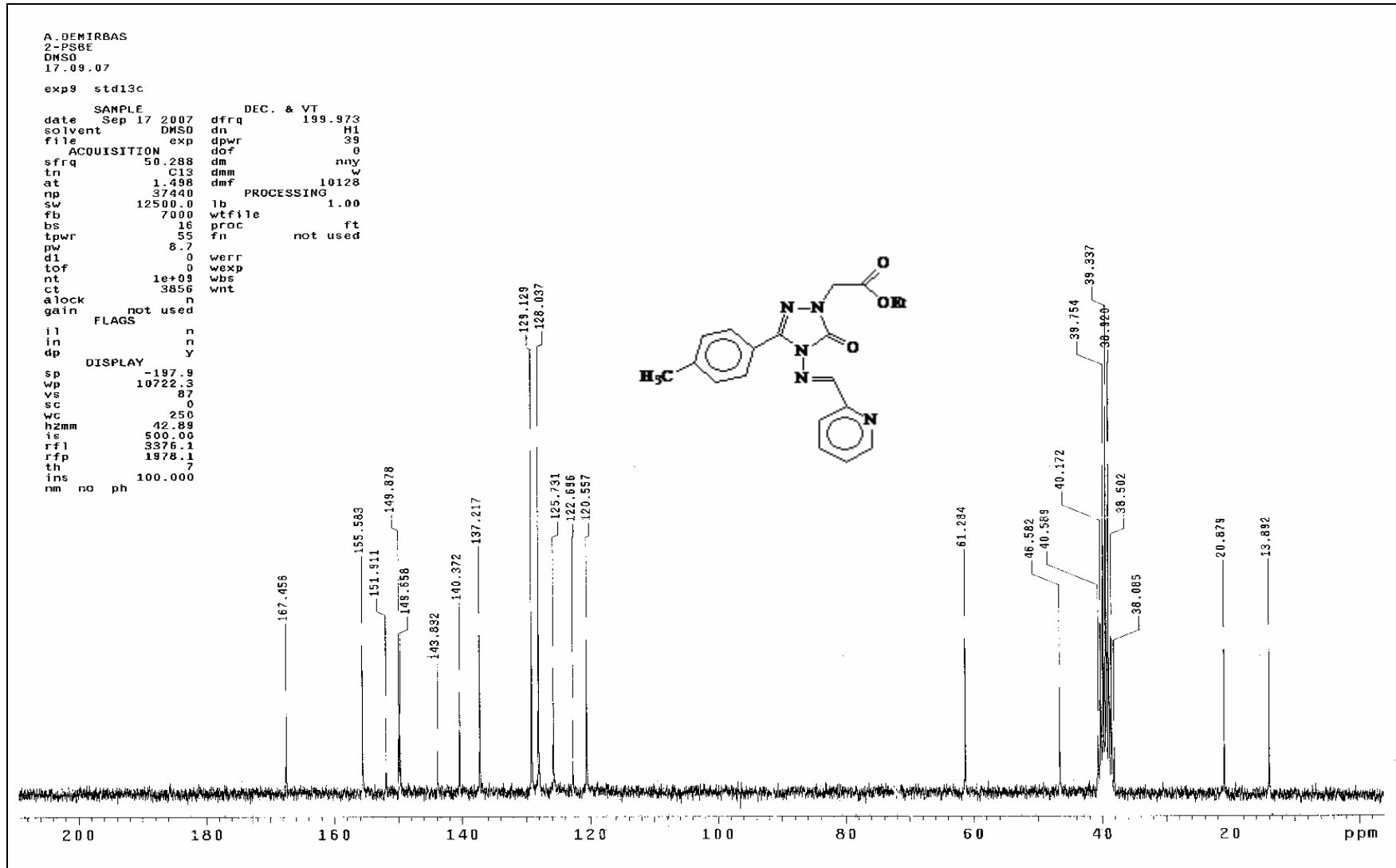
Ek Şekil 40. 52 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



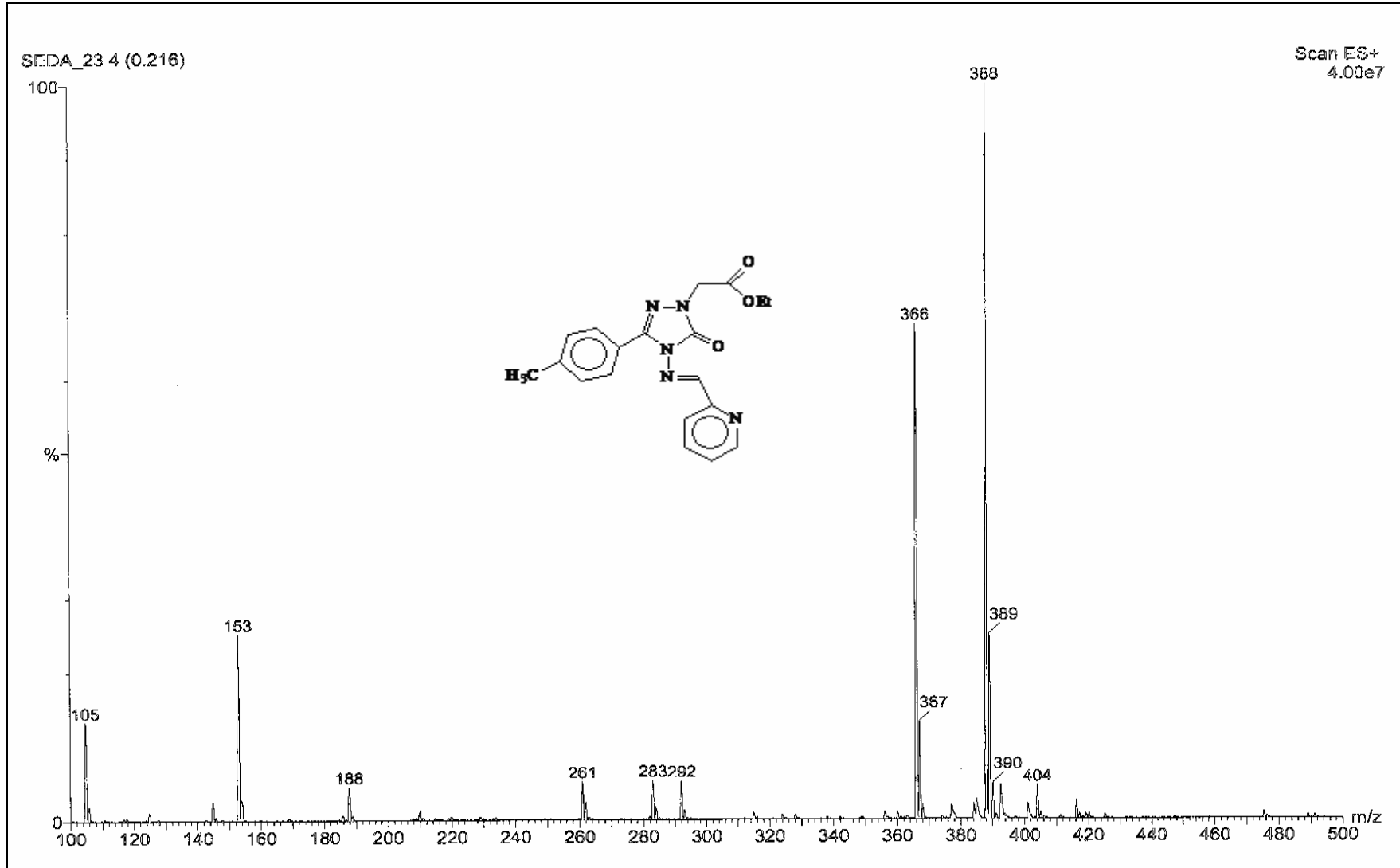
Ek Şekil 41. 53 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



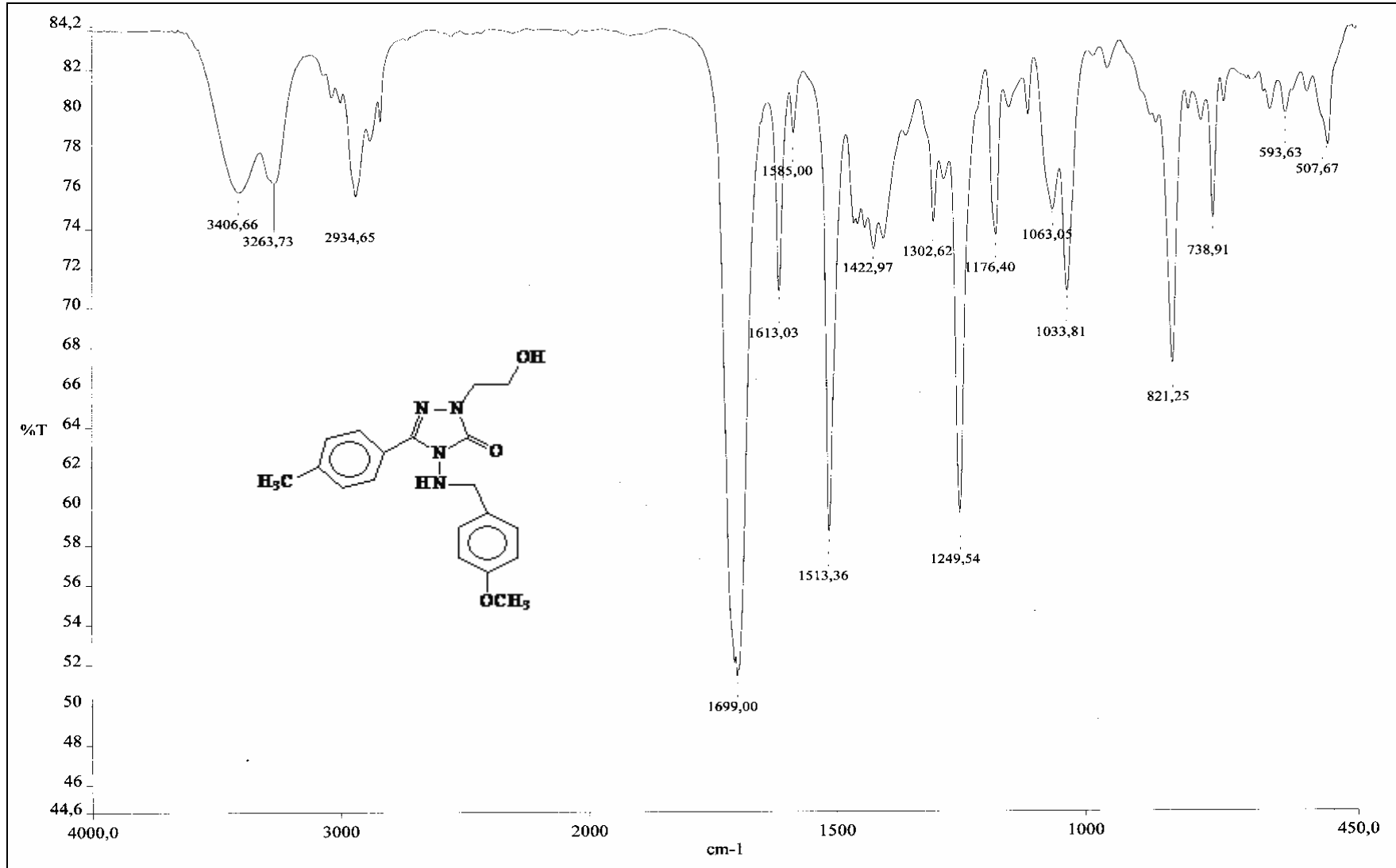
Ek Şekil 42. 53 No'lu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



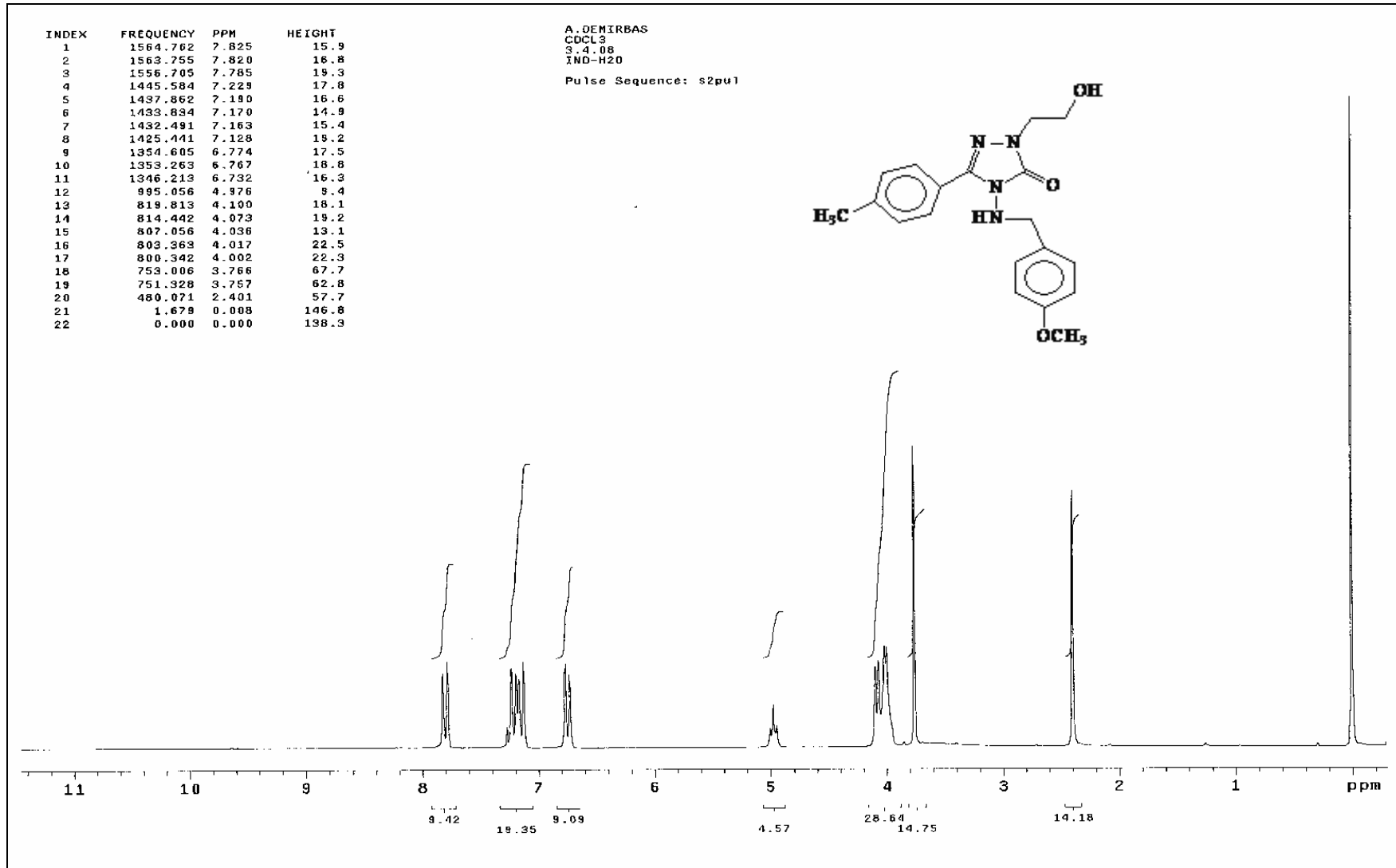
Ek Şekil 43. 53 No'lu Bileşğin ¹³ C NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



Ek Şekil 44. 53 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



Ek Şekil 45. 55 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 46. 55 No'lu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)

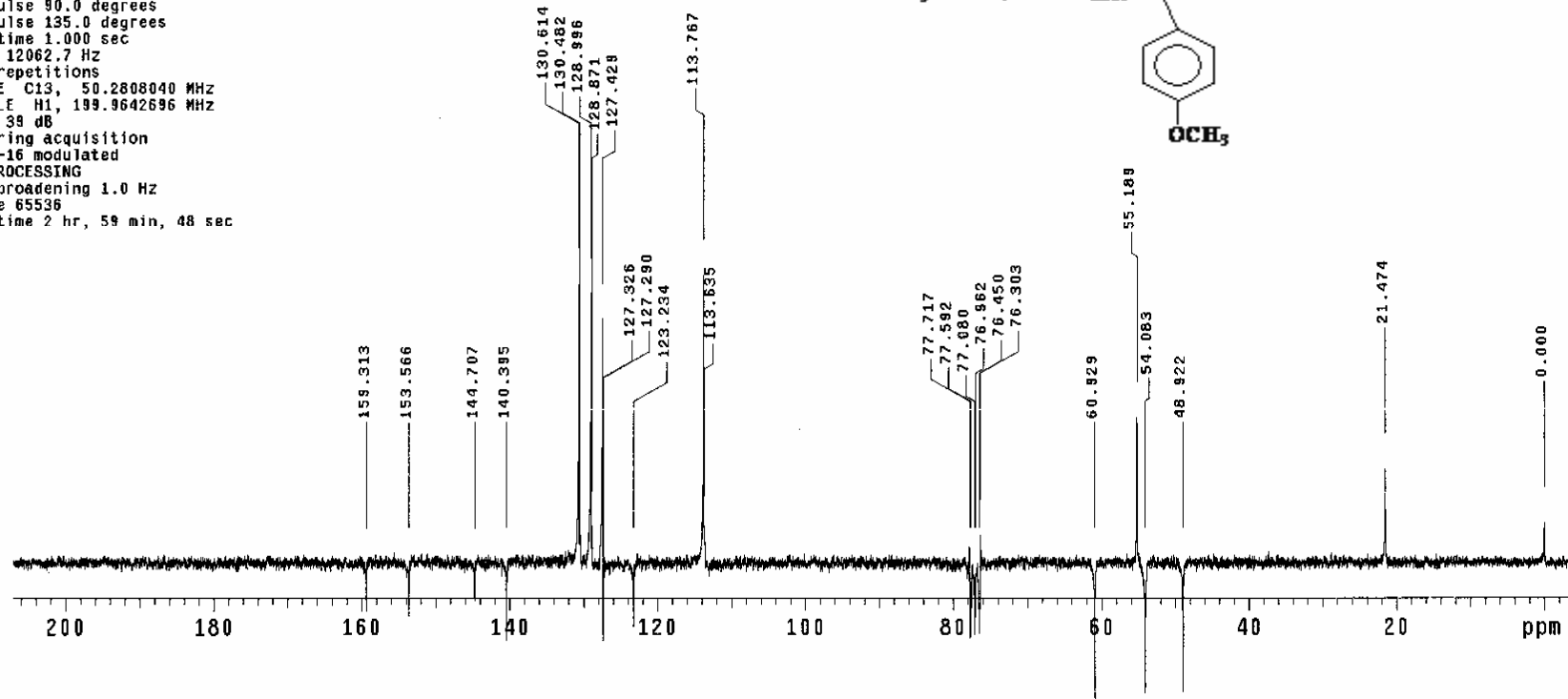
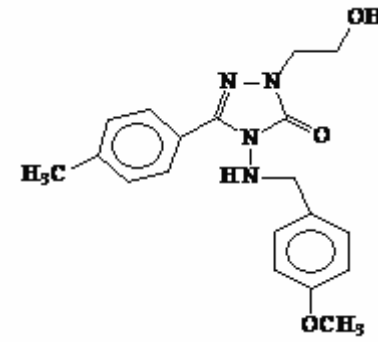
A.DEMIRBAS
CDCL3
26.11.08
IND.H2O

Automation directory:

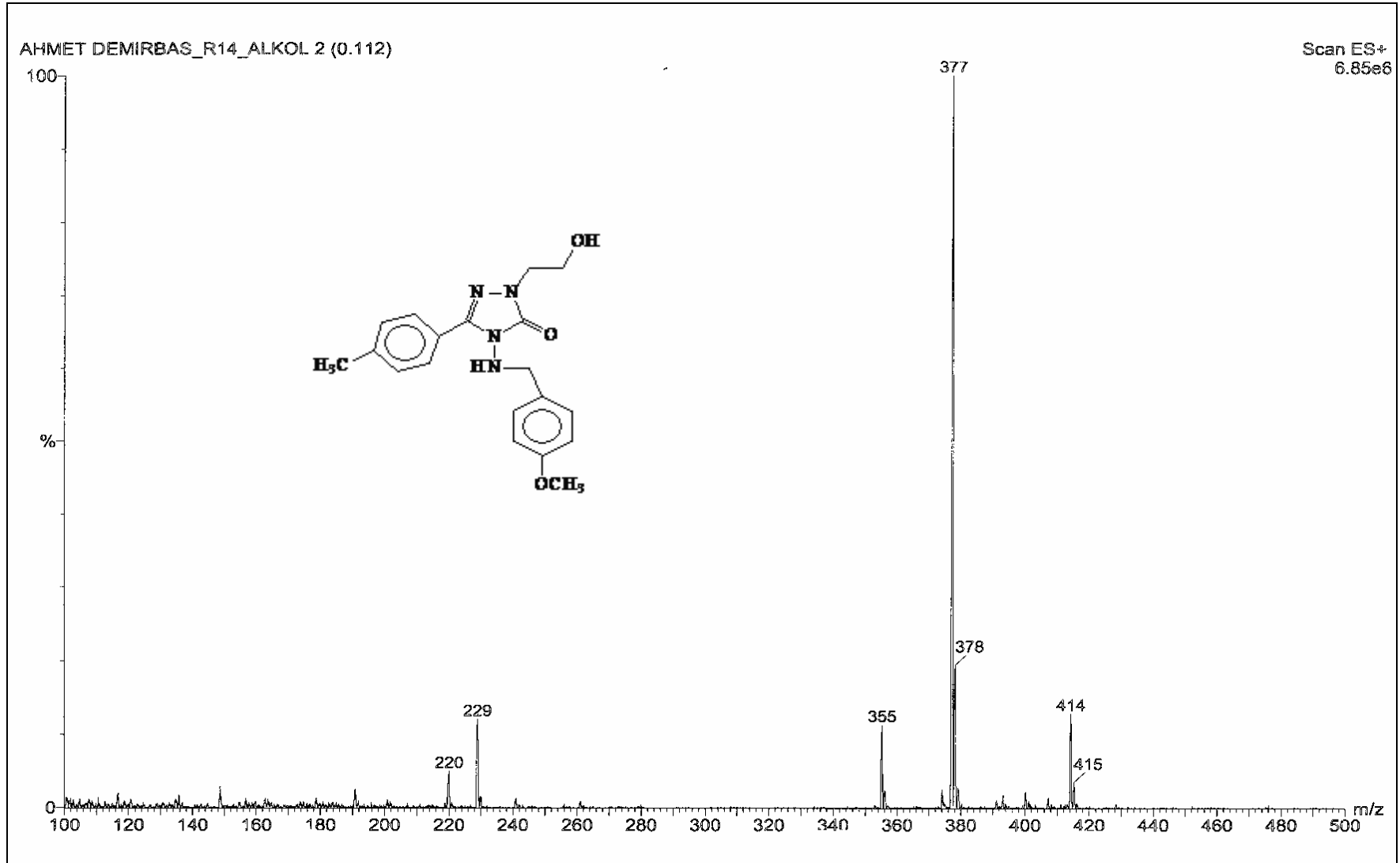
Pulse Sequence: APT

Solvent: CDCl3
Ambient temperature
Operator: vnmr1
Mercury-200 "ktu2008"

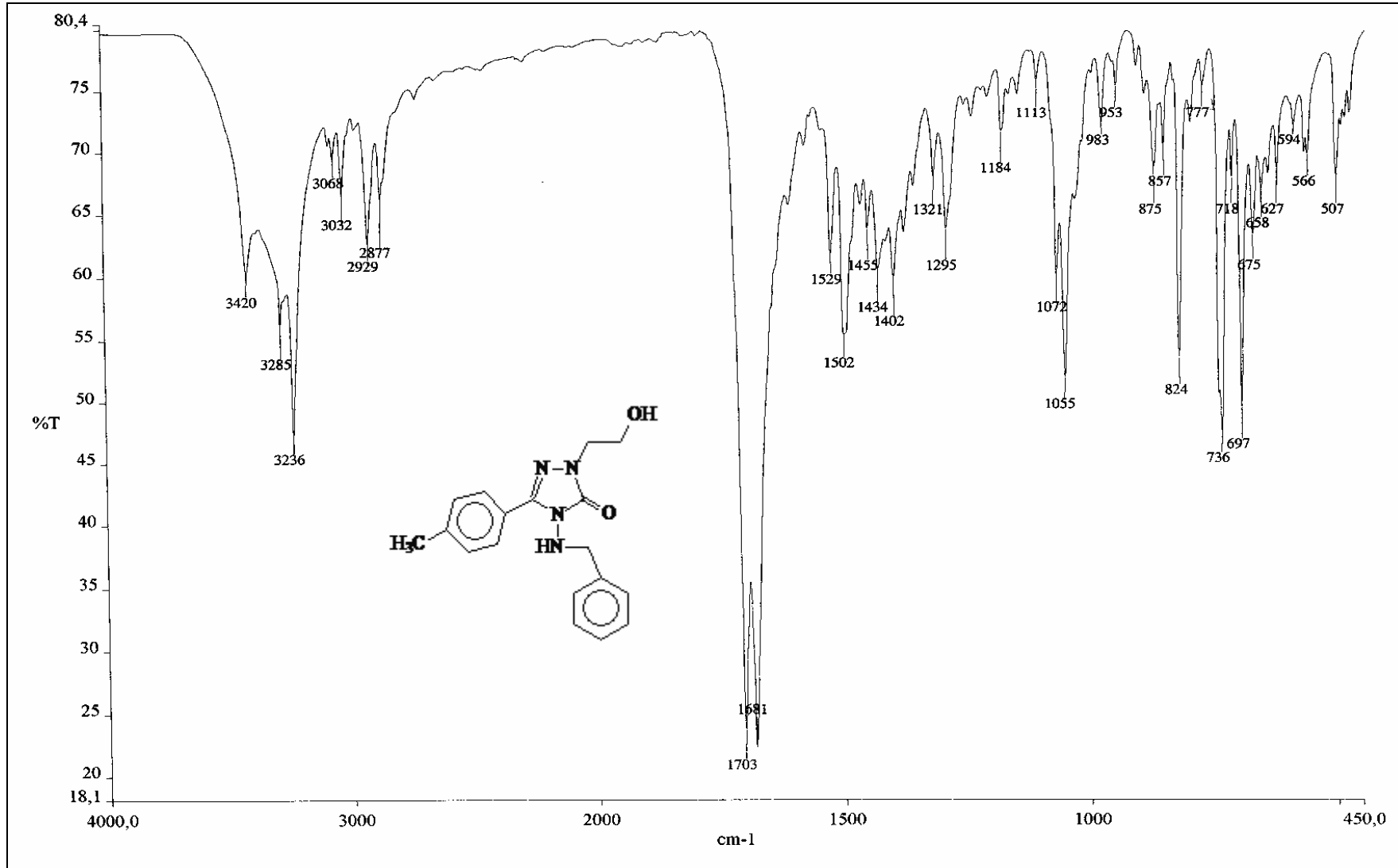
Relax. delay 1.000 sec
1st pulse 90.0 degrees
2nd pulse 135.0 degrees
Acq. time 1.000 sec
Width 12062.7 Hz
1888 repetitions
OBSERVE C13, 50.2808040 MHz
DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz
Power 39 dB
on during acquisition
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 2 hr, 59 min, 48 sec



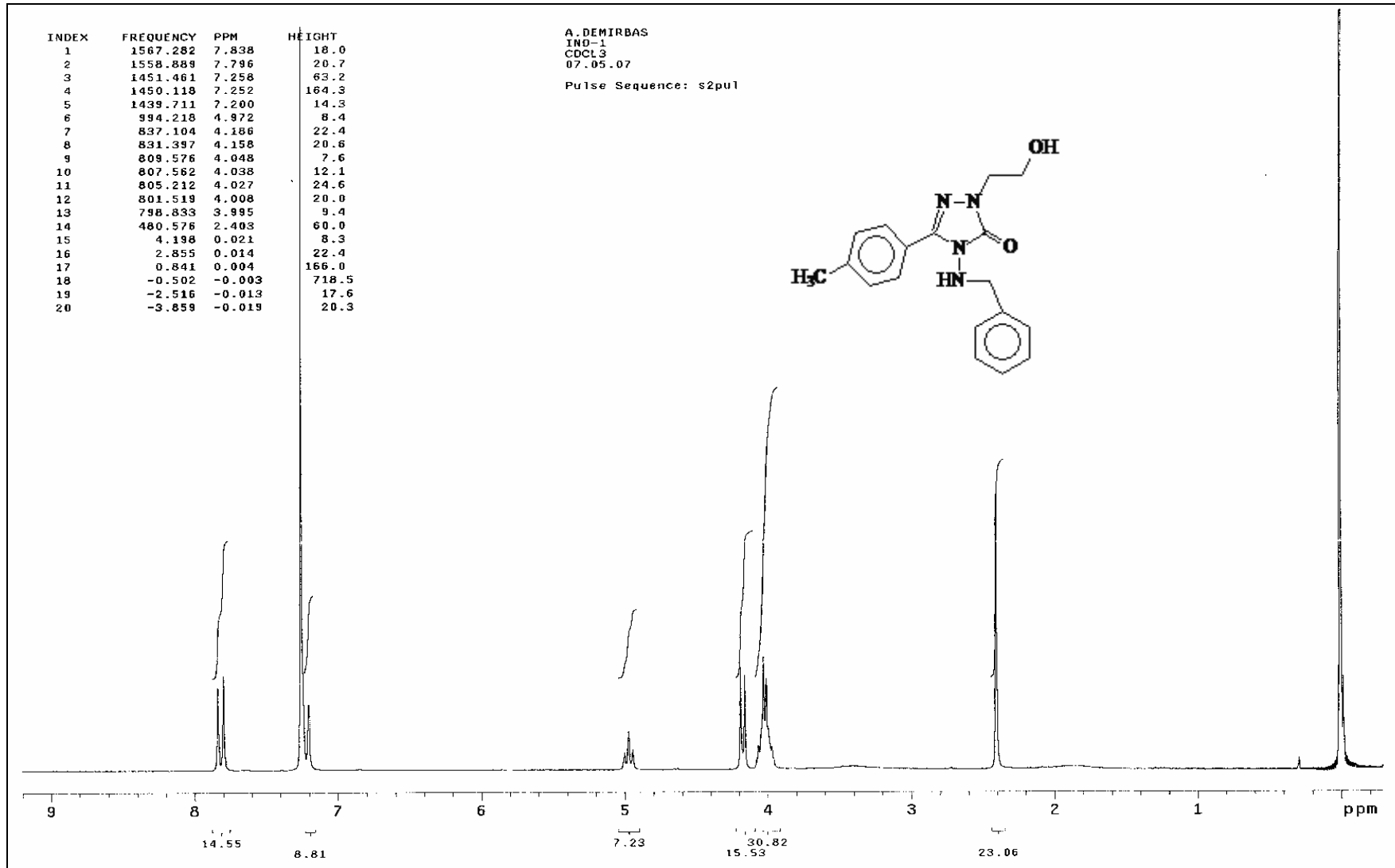
Ek Şekil 47. 55 No'lu Bileşğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



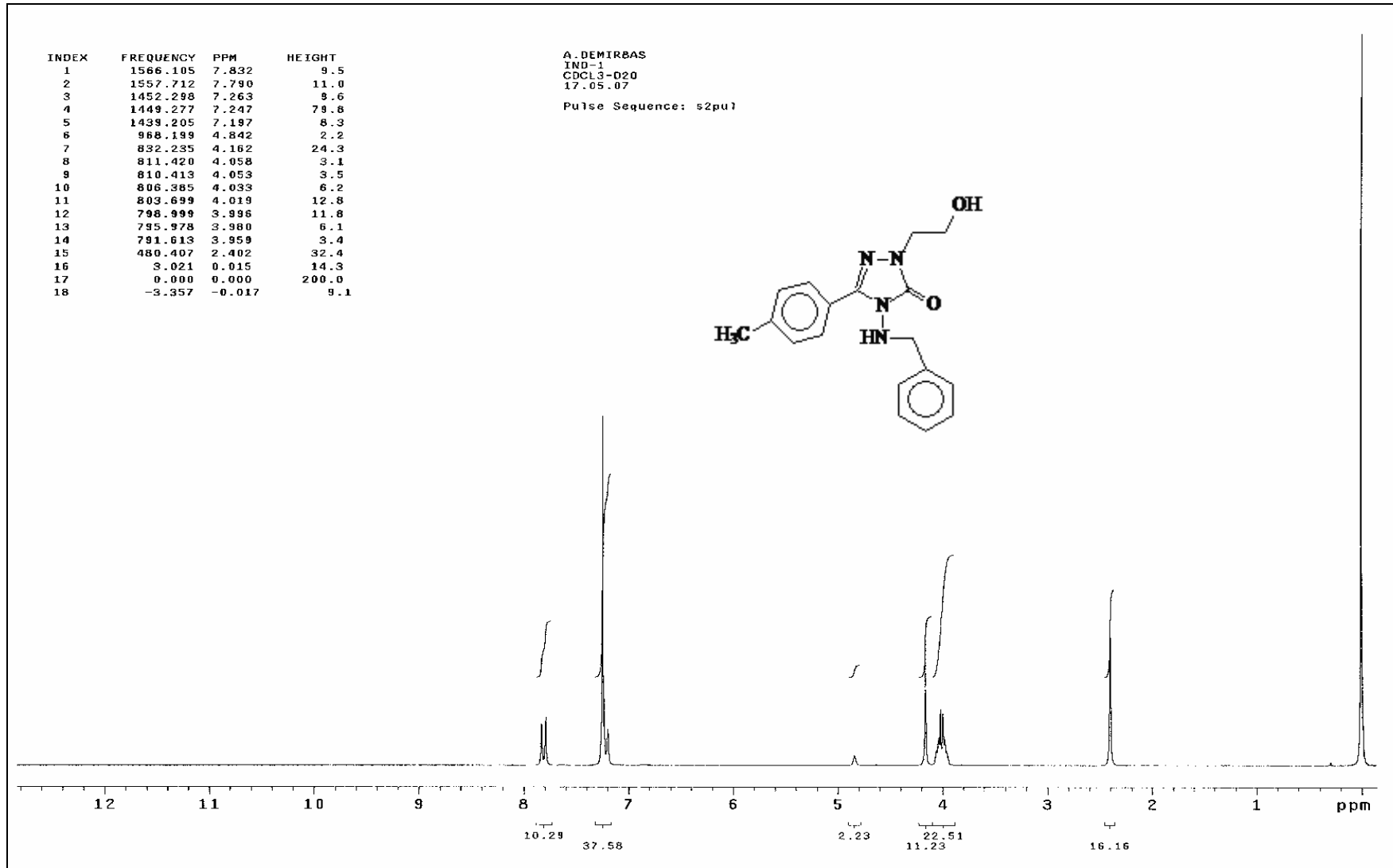
Ek Şekil 48. 55 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu



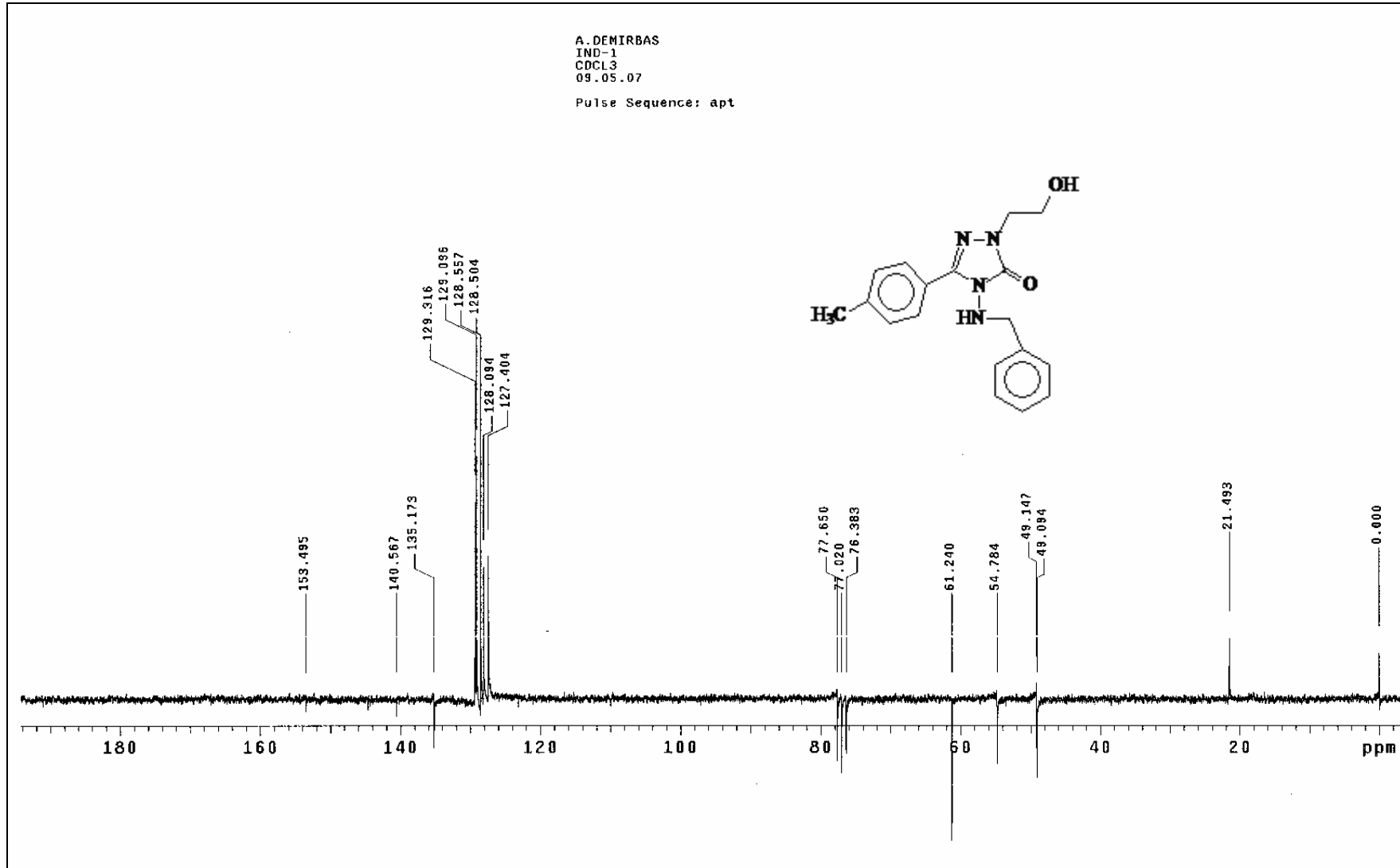
Ek Şekil 49. 56 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



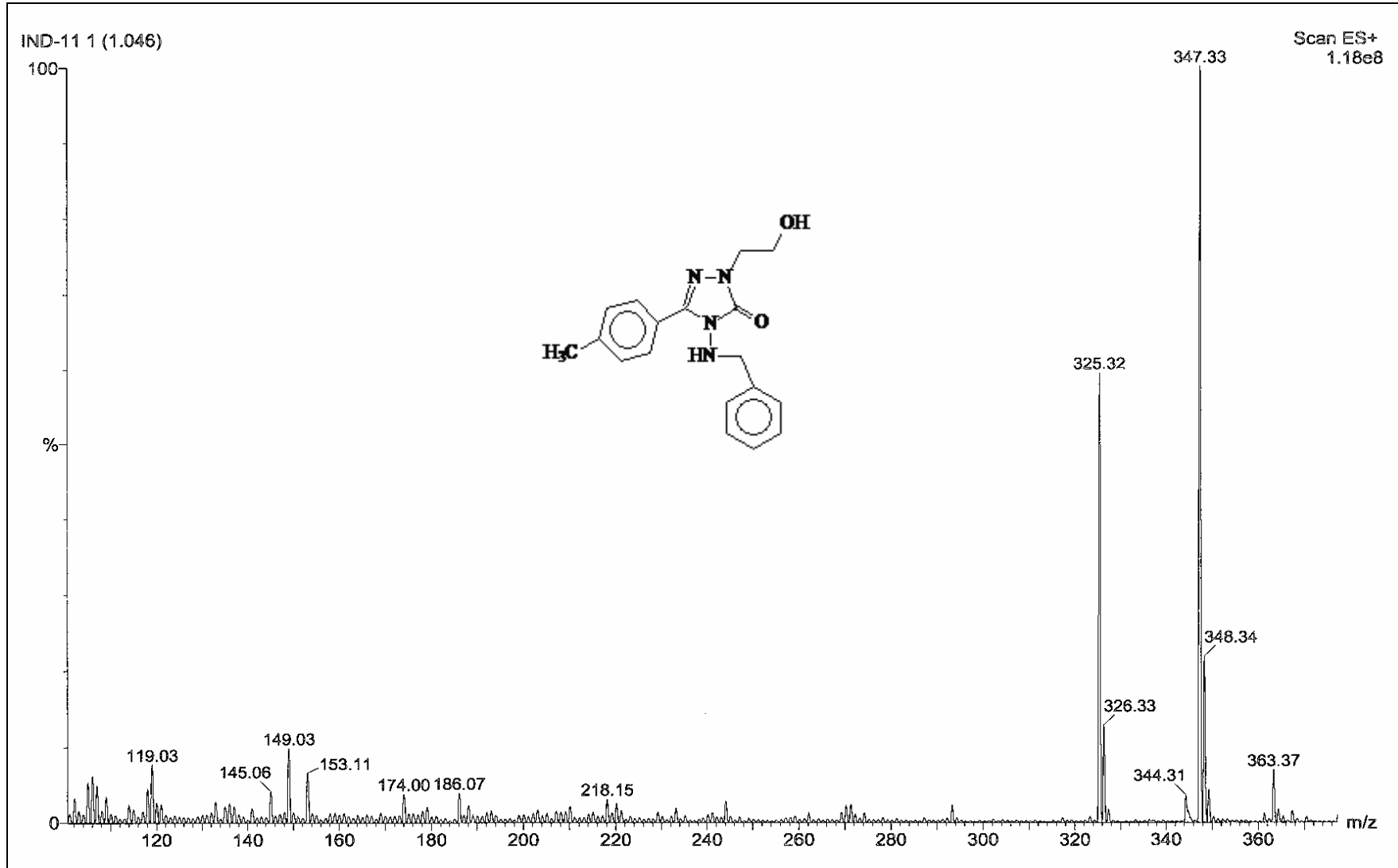
Ek Şekil 50. 56 No'lu Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



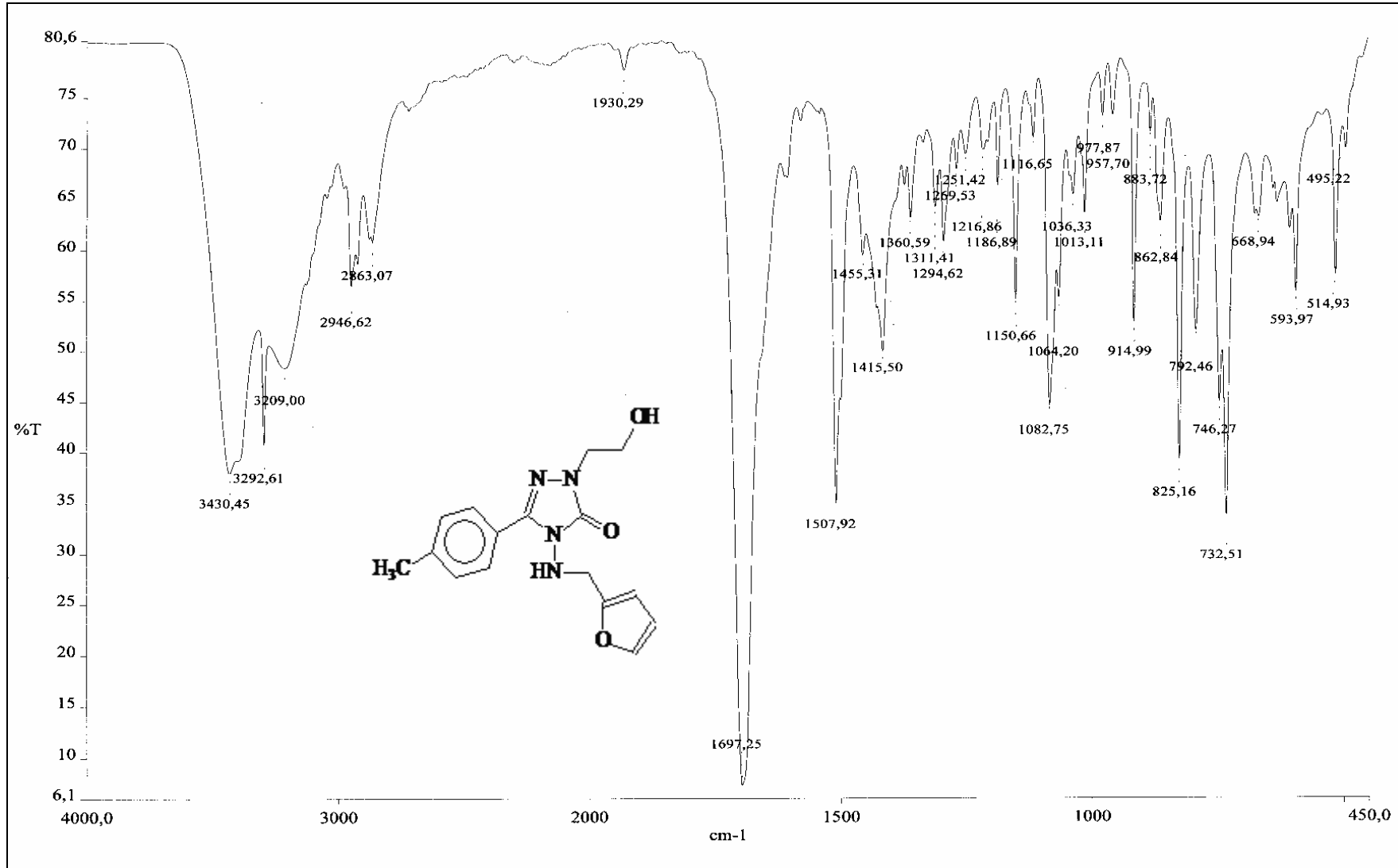
Ek Şekil 51. 56 No'lu Bileşğin ¹H NMR+ D₂OSpektrumu [200 MHz, CDCl₃+ (3 Damla D₂O)]



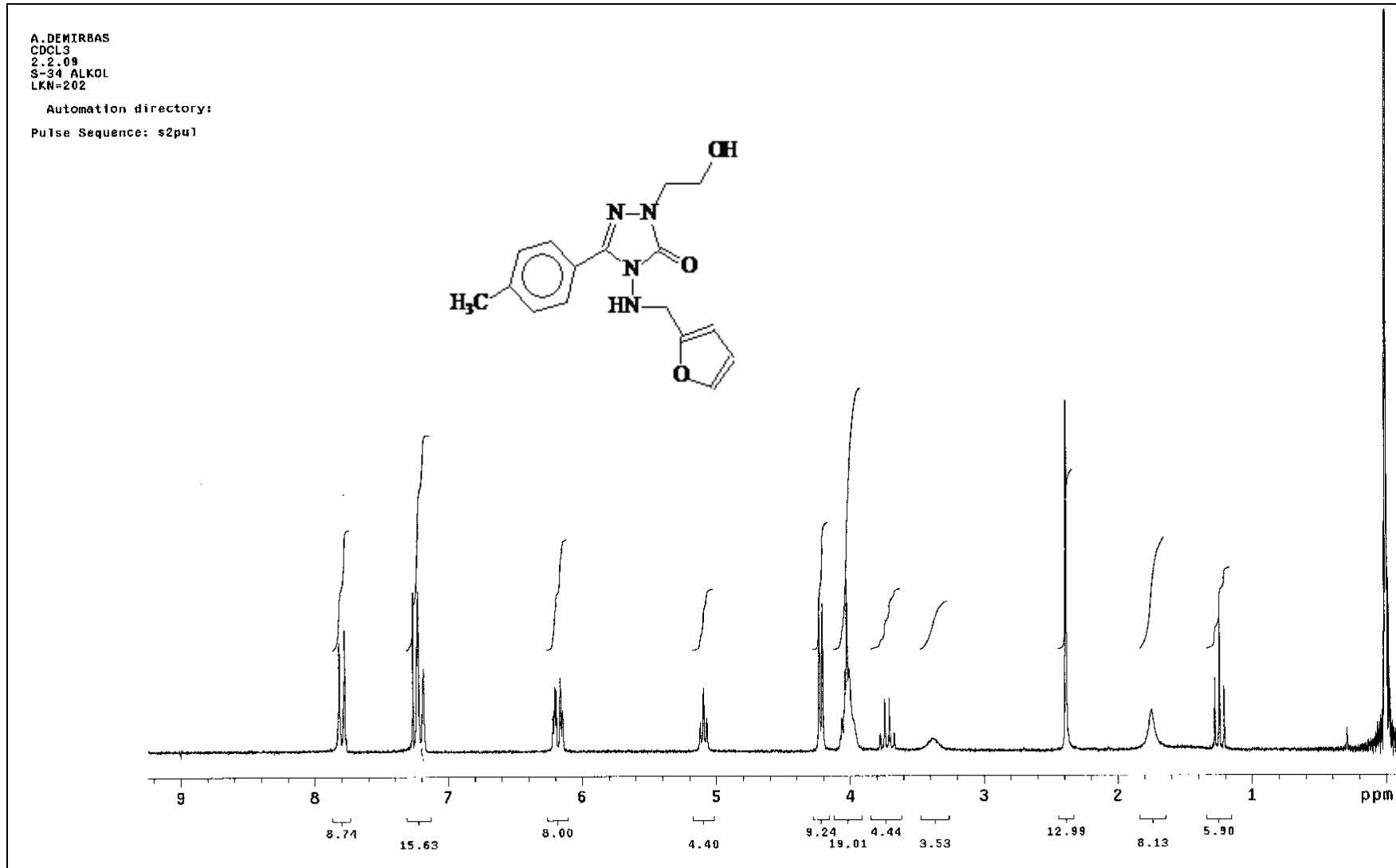
Ek Şekil 52. 56 No'lu Bileşğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



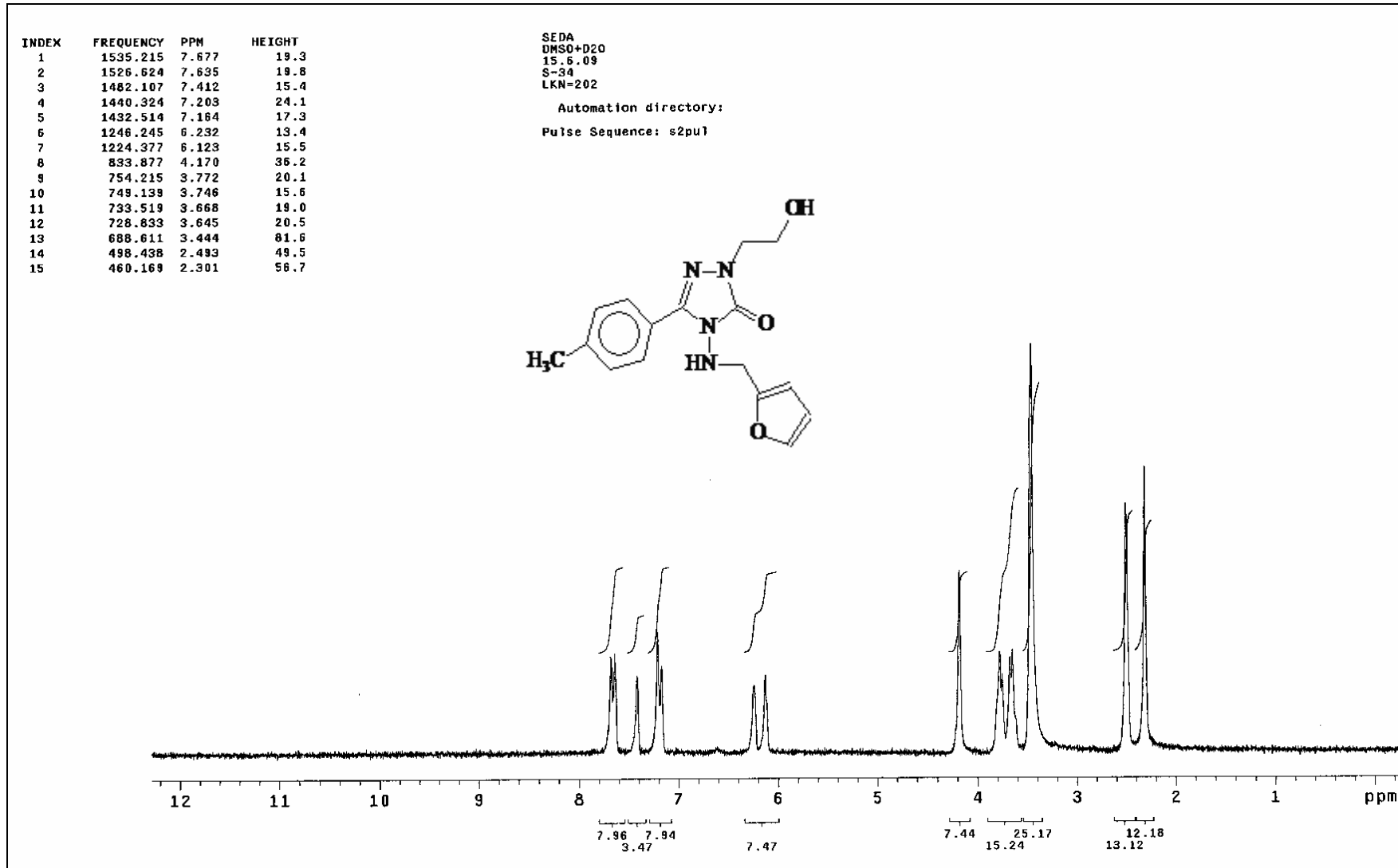
Ek Şekil 53. 56 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



Ek Şekil 54. 57 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 55. 57 No'lu Bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl_3)

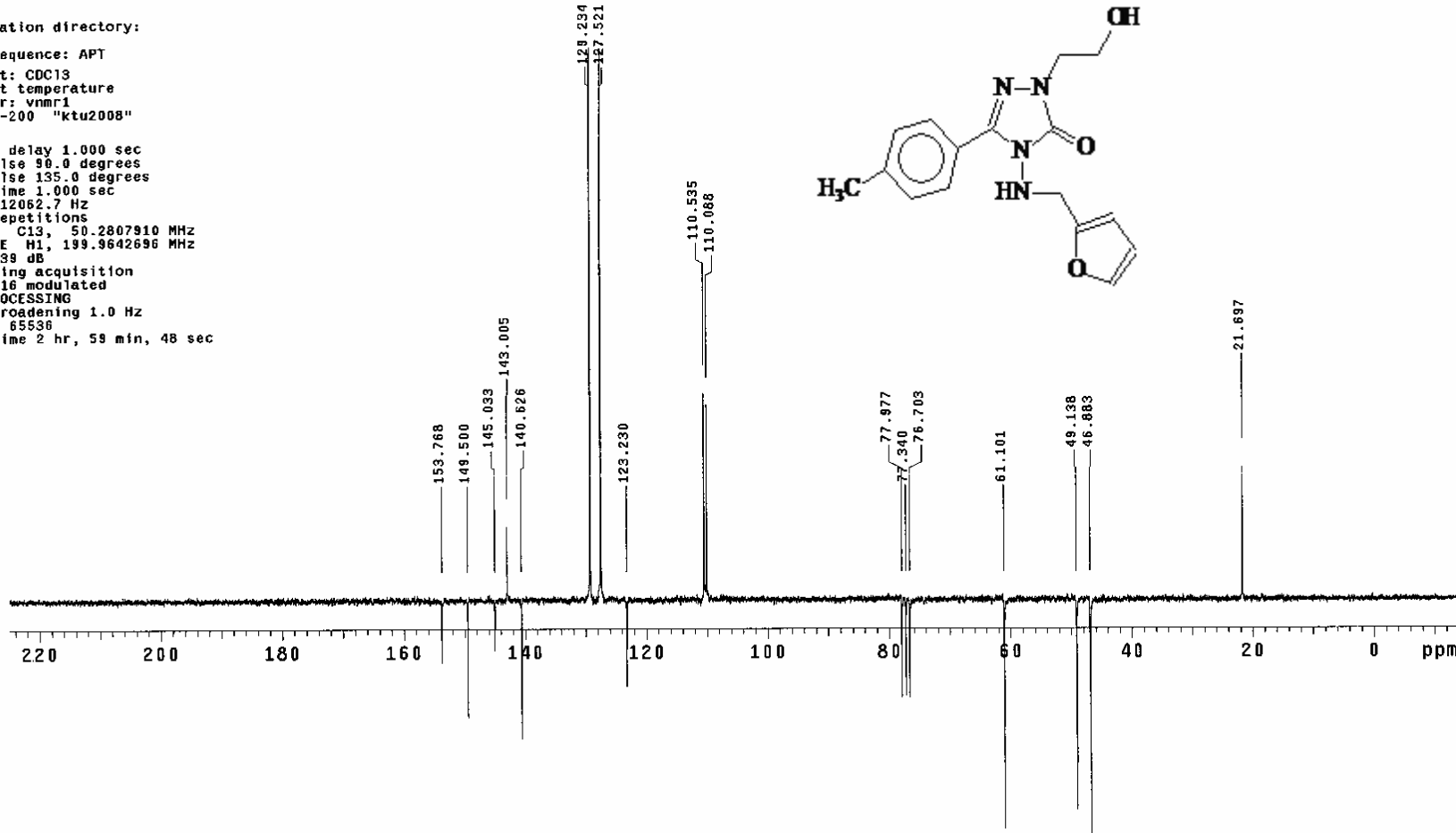


Ek Şekil 56. 57 No'lu Bileşiğin ^1H NMR+ D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]

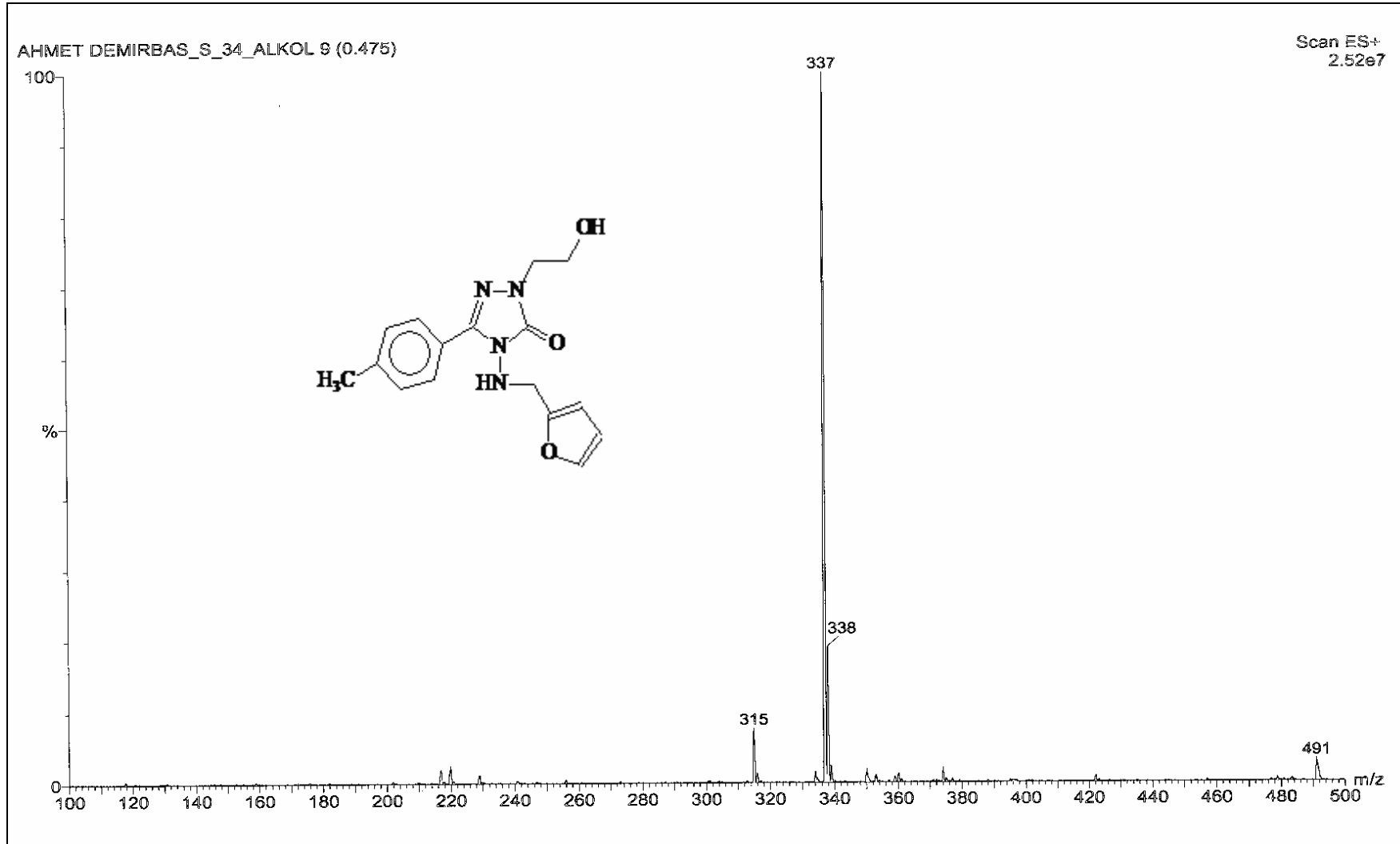
AHMET DEMIRBAS
 CDCl₃
 1.8.09
 S-34-ALKOL
 LKN=202

Automation directory:
 Pulse Sequence: APT
 Solvent: CDCl₃
 Ambient temperature
 Operator: vnmr1
 Mercury-200 "ktu2008"

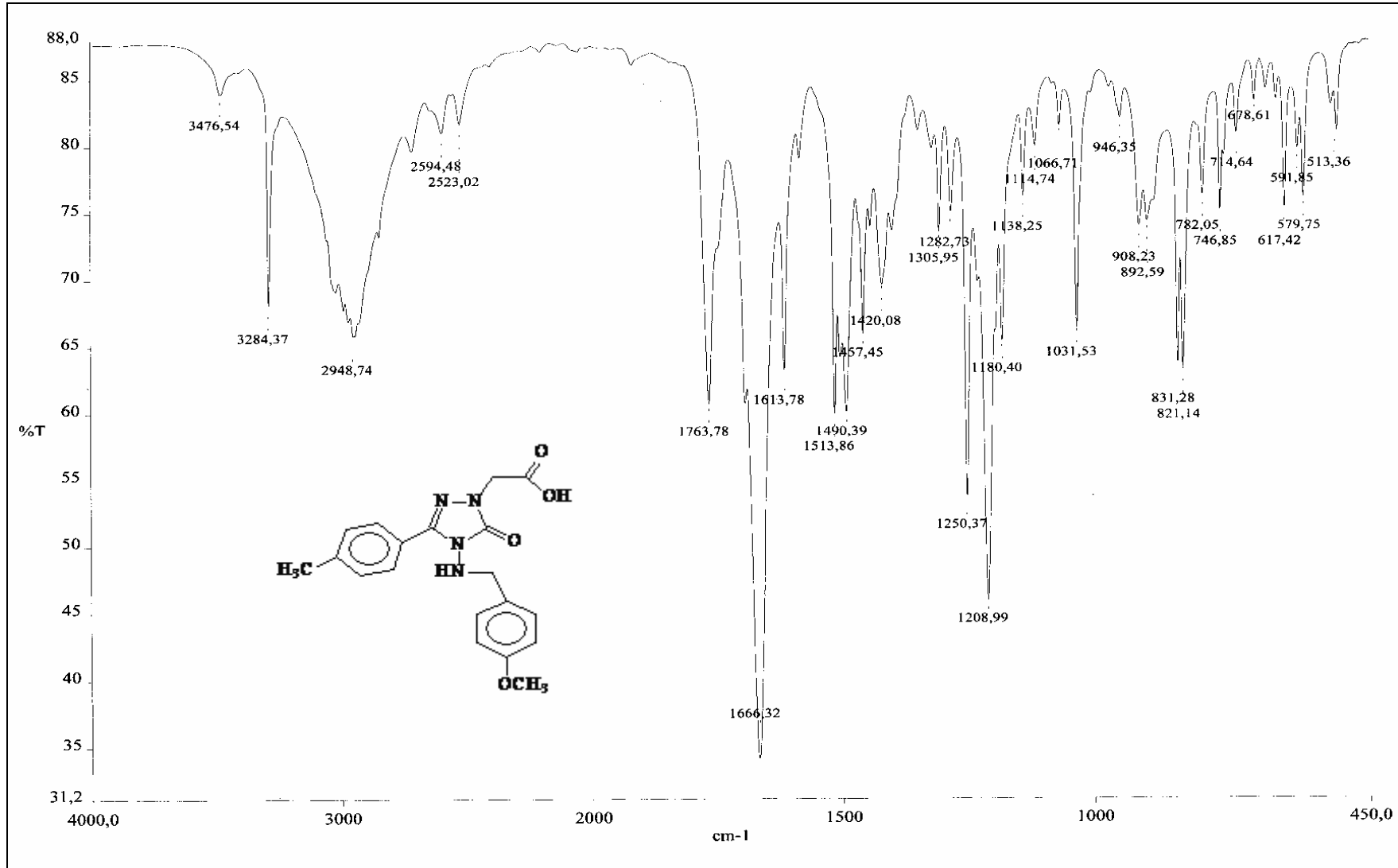
Relax. delay 1.000 sec
 1st pulse 90.0 degrees
 2nd pulse 135.0 degrees
 Acq. time 1.000 sec
 Width 12052.7 Hz
 4736 repetitions
 OBSERVE C13, 50.2807910 MHz
 DECOUPLE H1, 199.9642696 MHz
 Power 39 dB
 on during acquisition
 WALTZ-16 modulated
 DATA PROCESSING
 Line broadening 1.0 Hz
 FT size 65536
 Total time 2 hr, 59 min, 48 sec



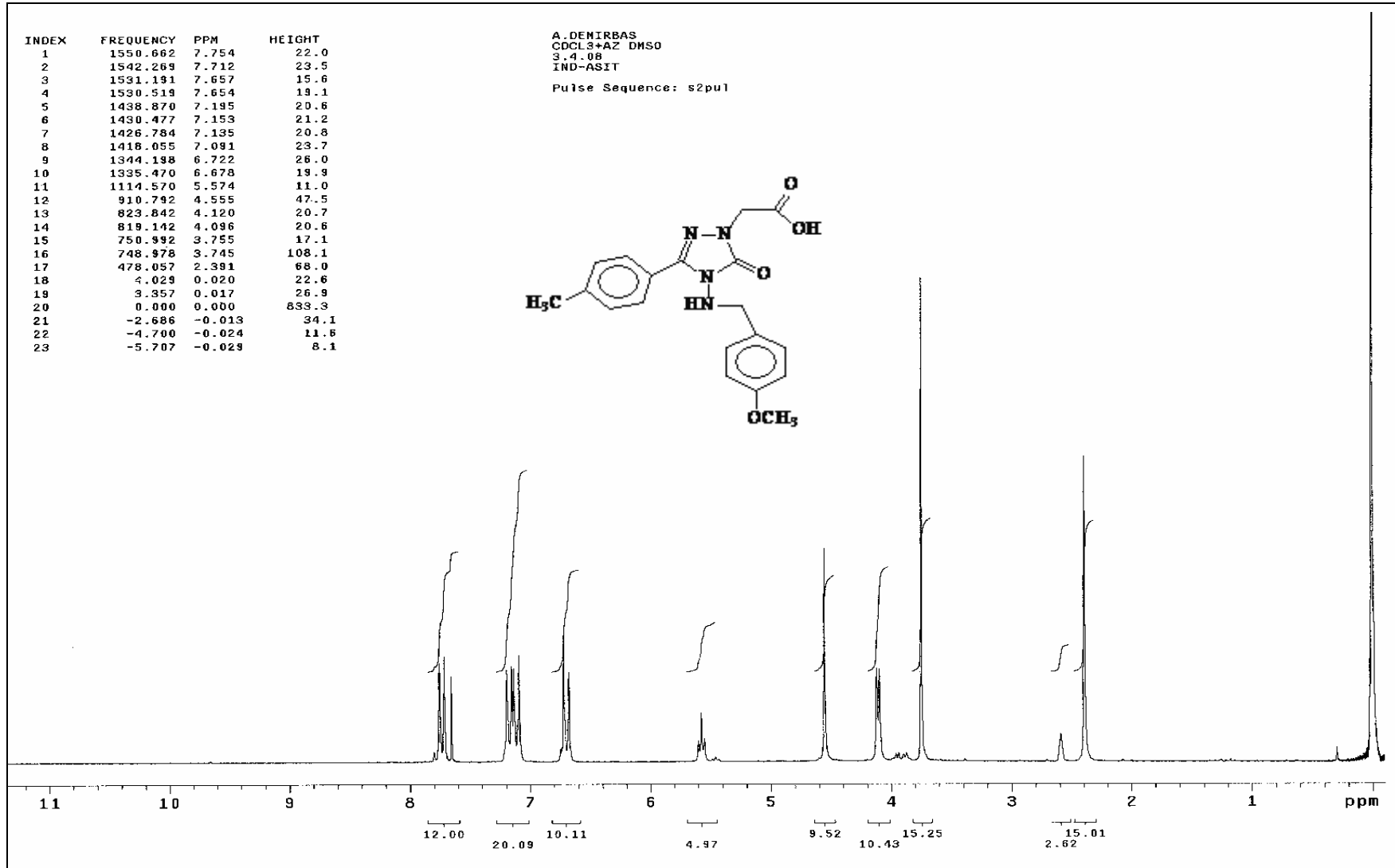
Ek Şekil 57. 57 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



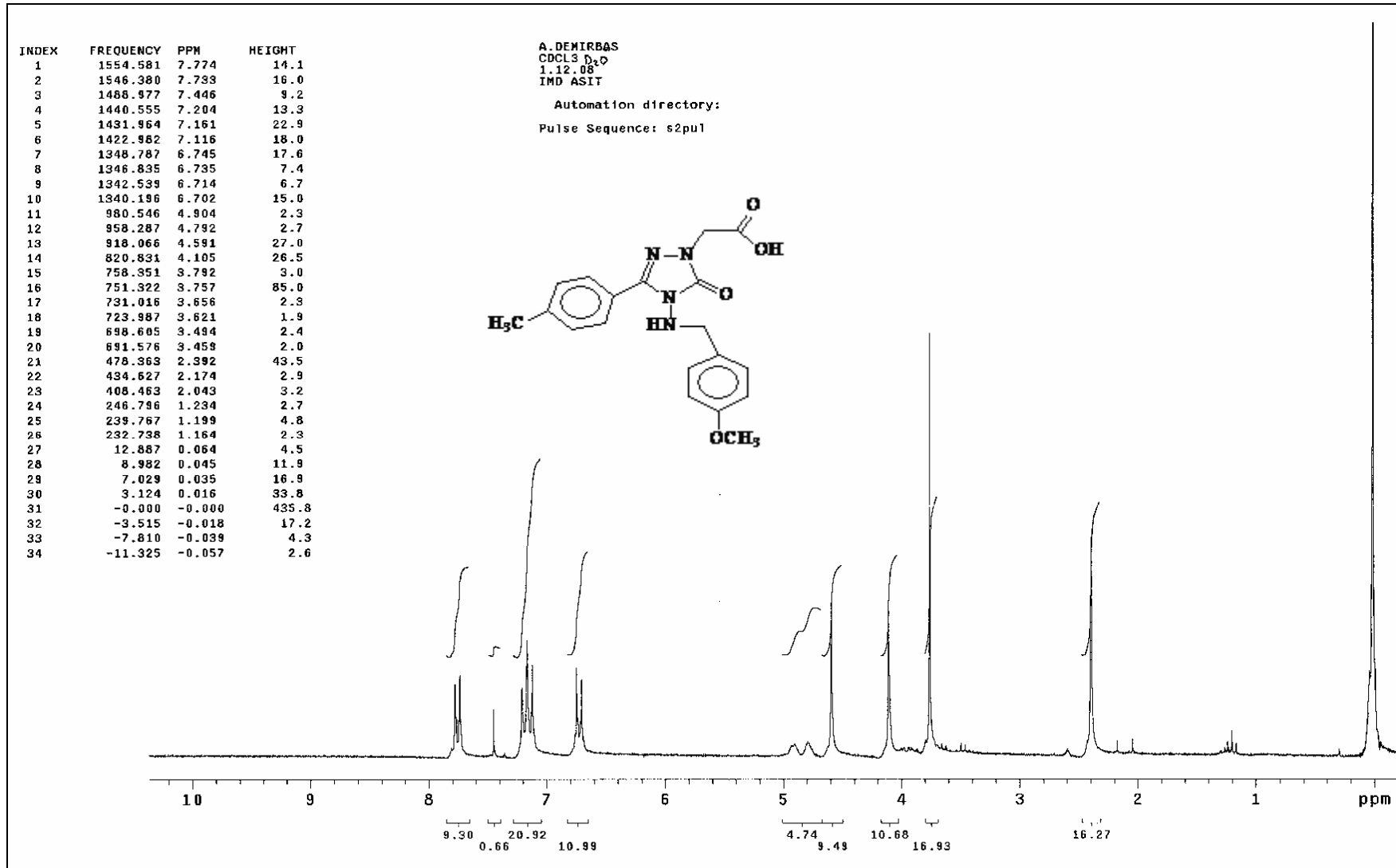
Ek Şekil 58. 57 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



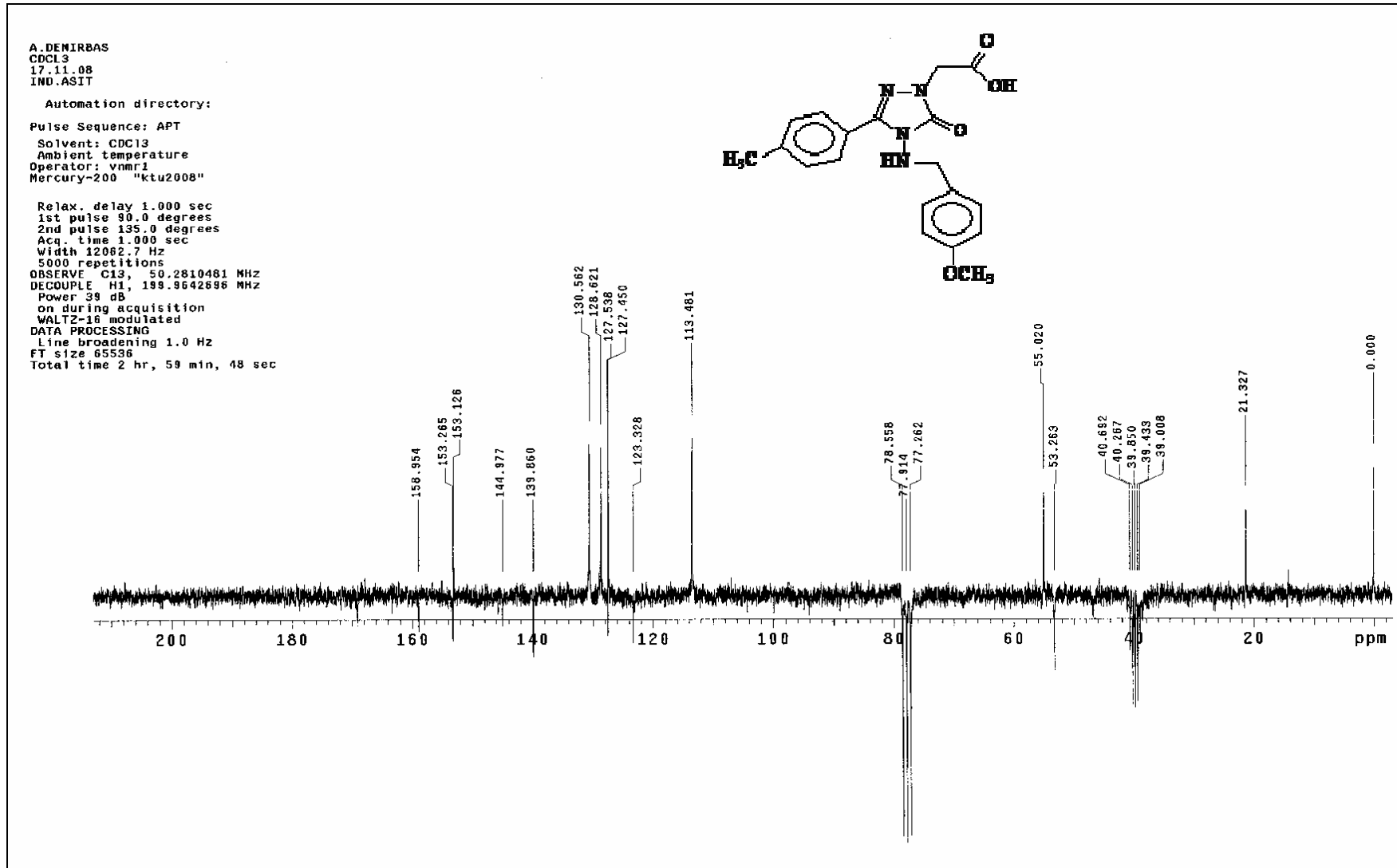
Ek Şekil 59. 58 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



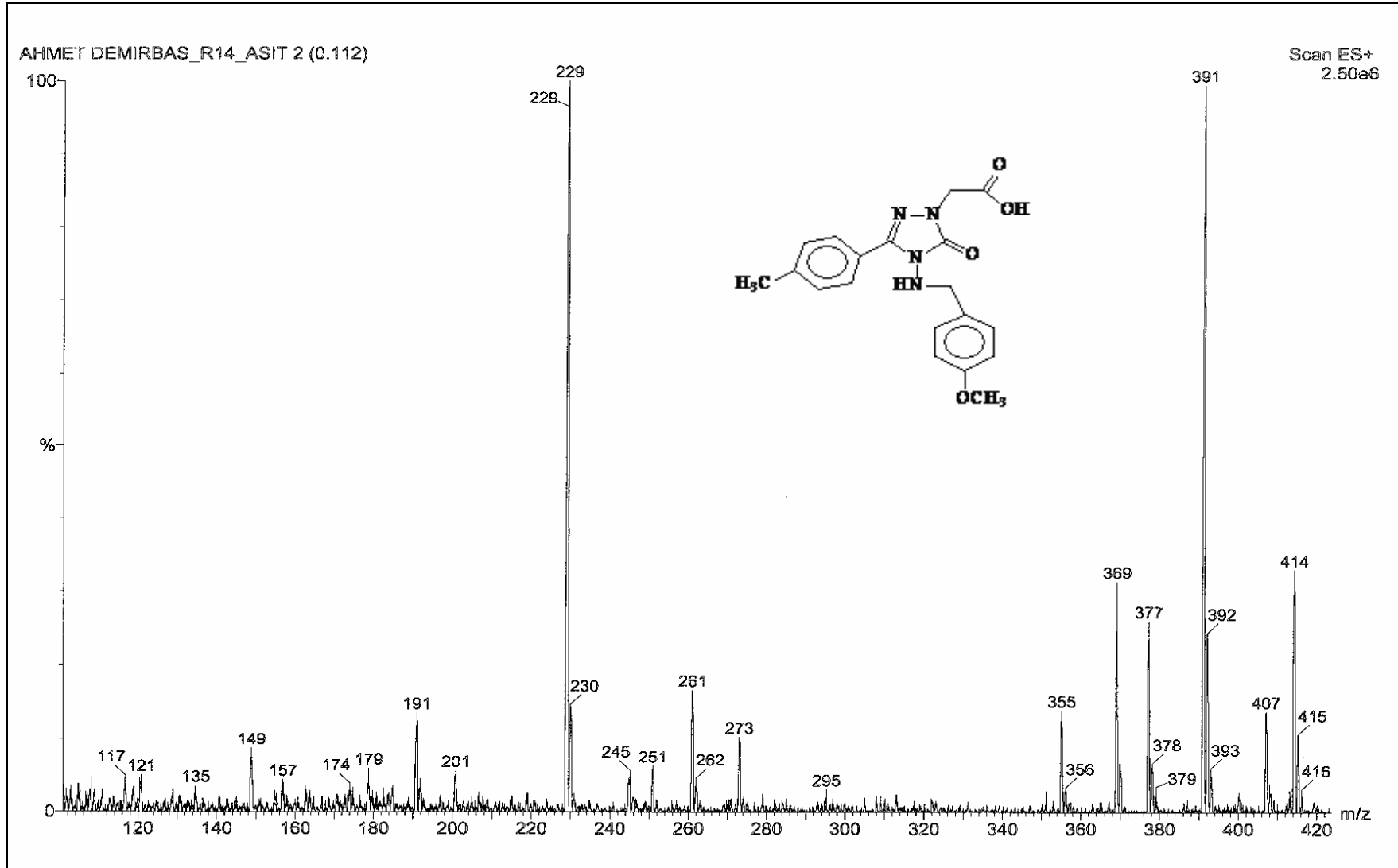
Ek Şekil 60. 58 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃+az DMSO-d₆)



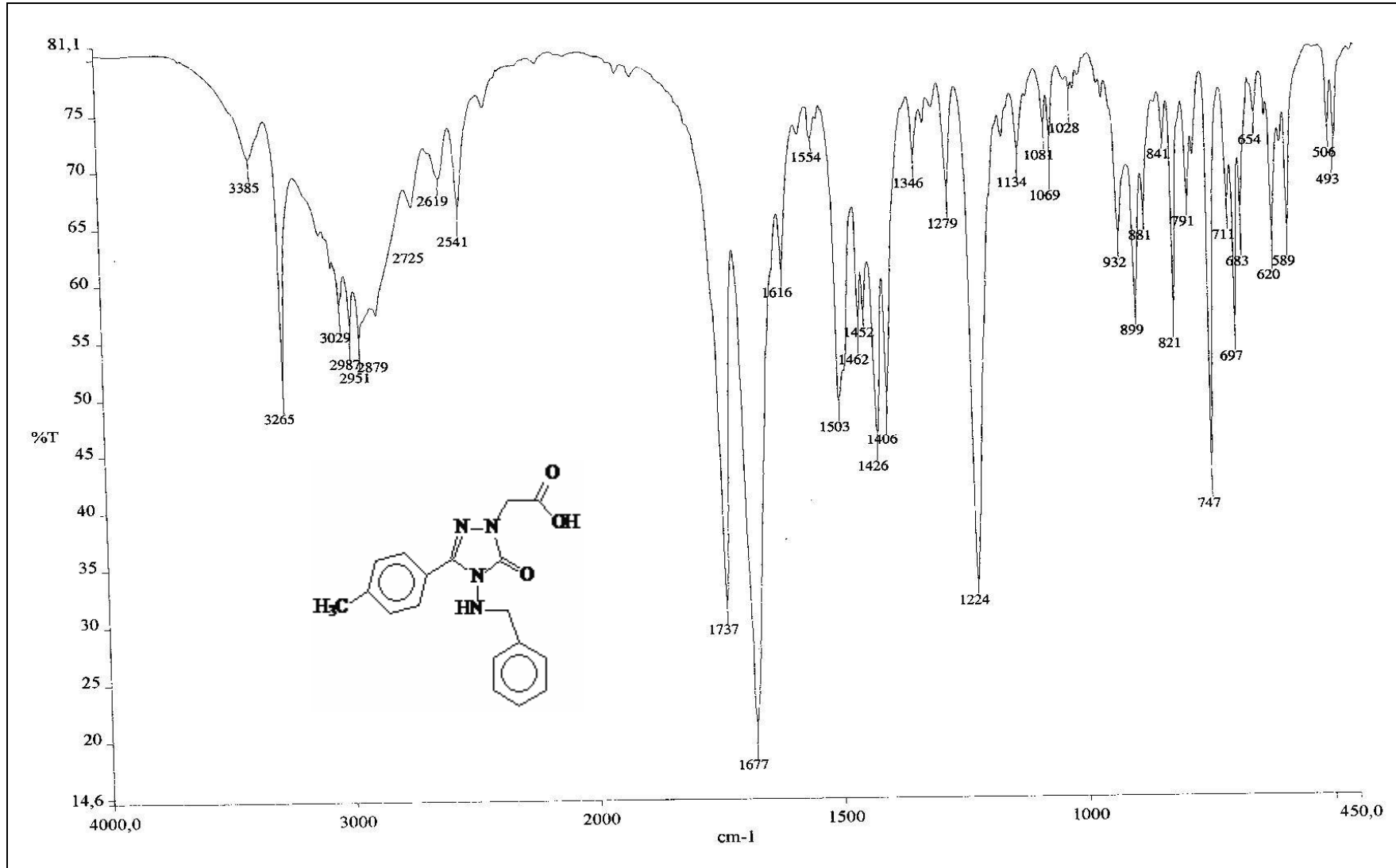
Ek Şekil 61. 58 No'lu Bileşğin ¹H NMR +D₂O Spektrumu [200 MHz, CDCl₃+ D₂O (3 damla)]



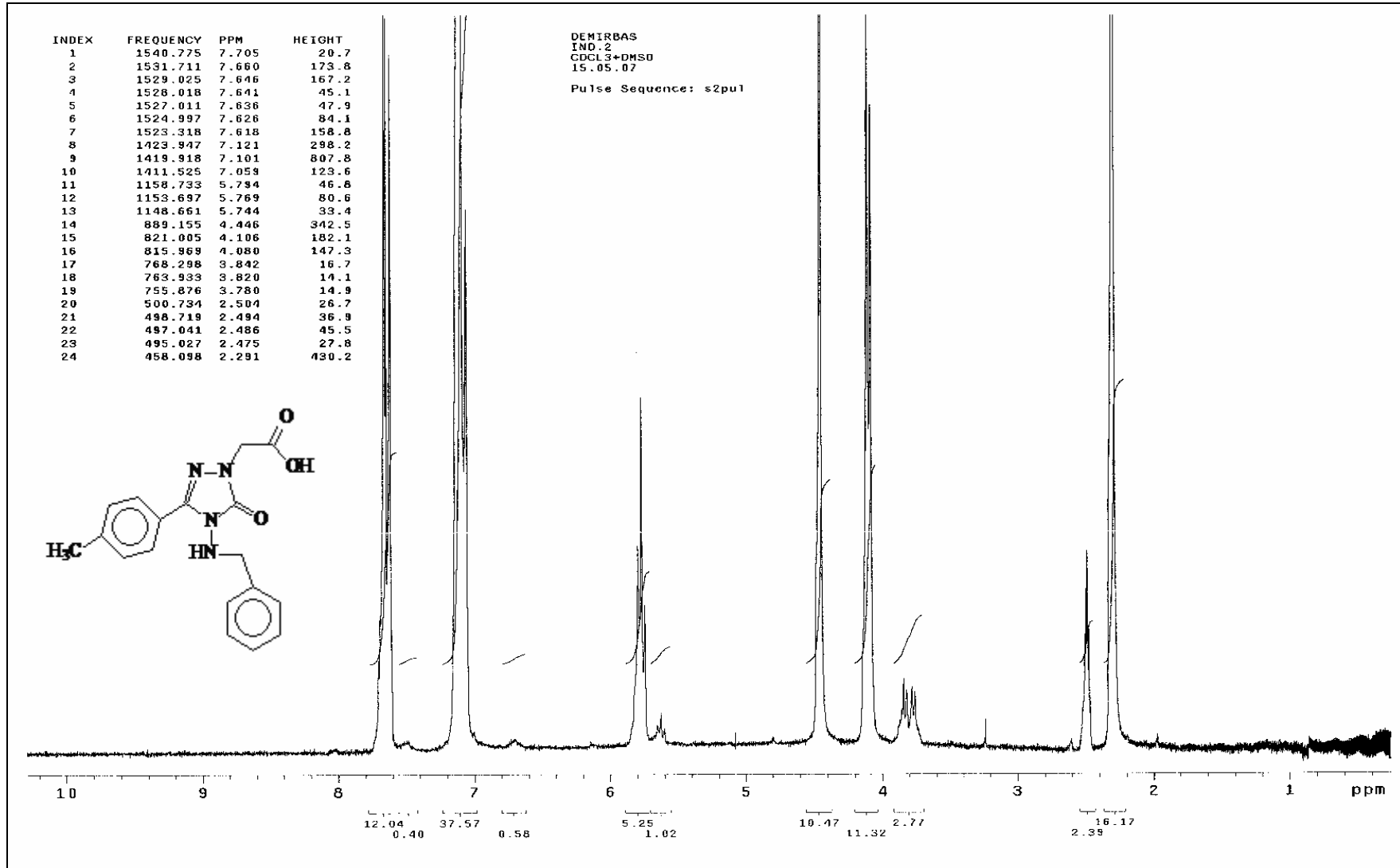
Ek Şekil 62. 58 No'lu Bileşğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



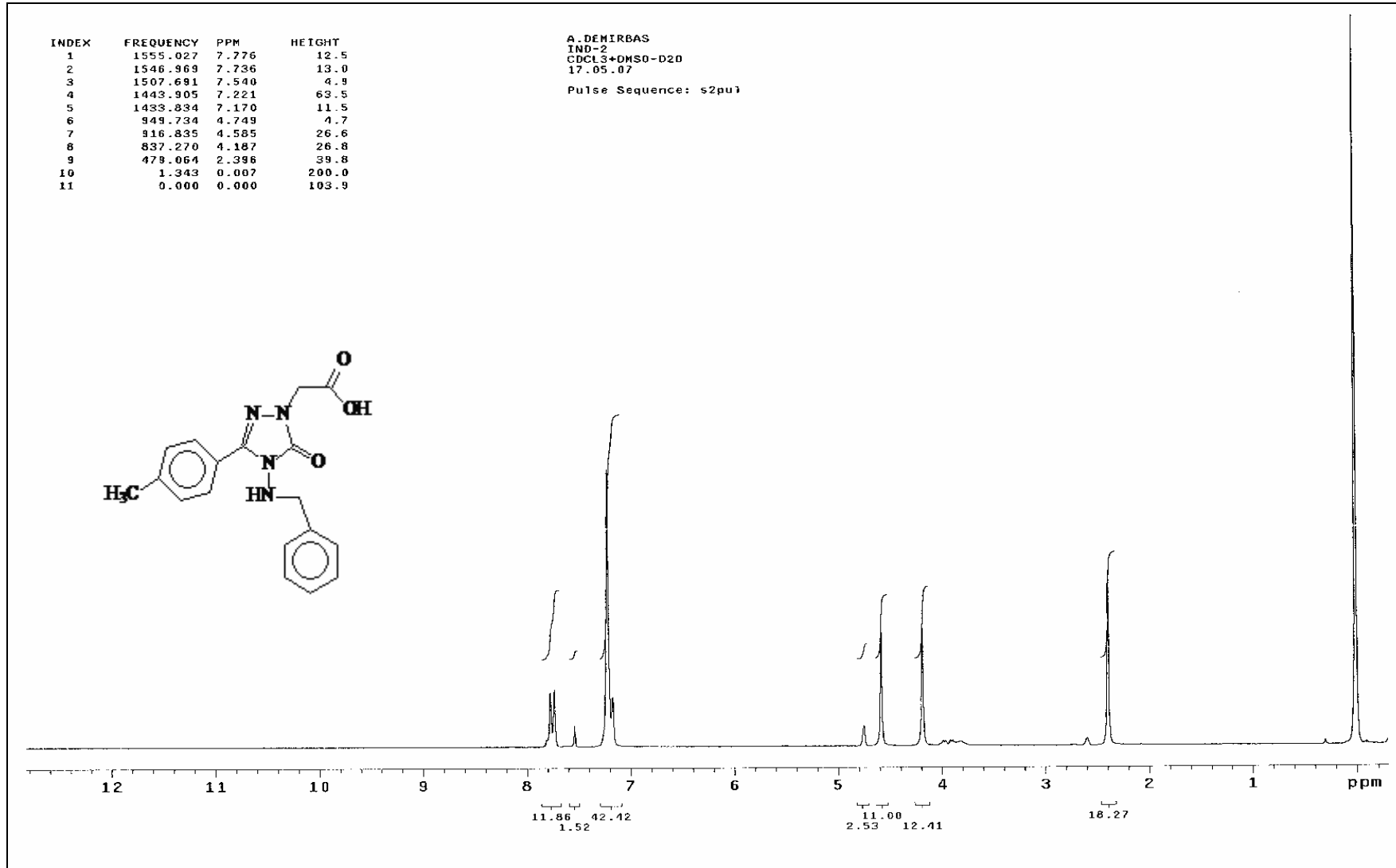
Ek Şekil 63. 58 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



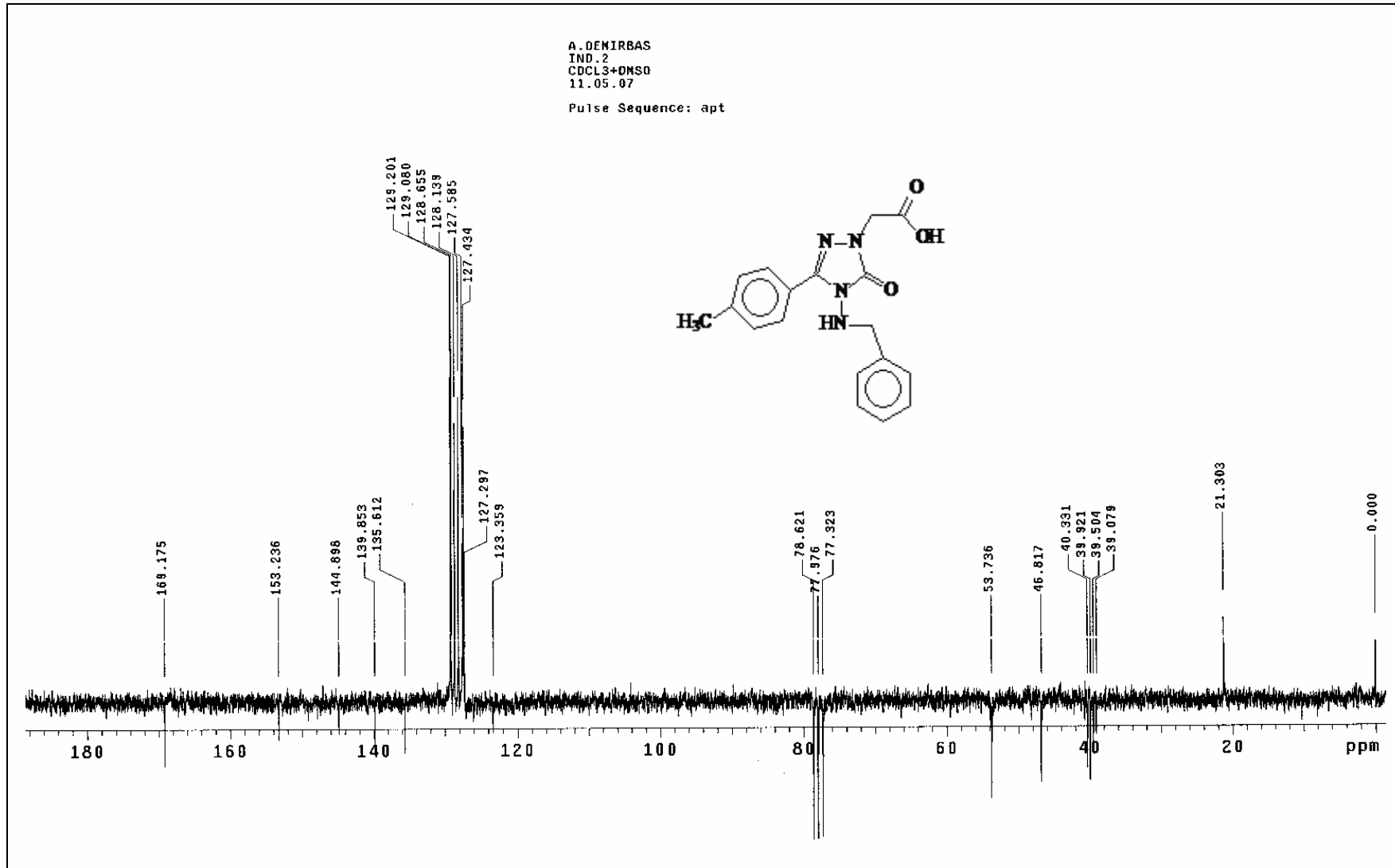
Ek Şekil 64. 59 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



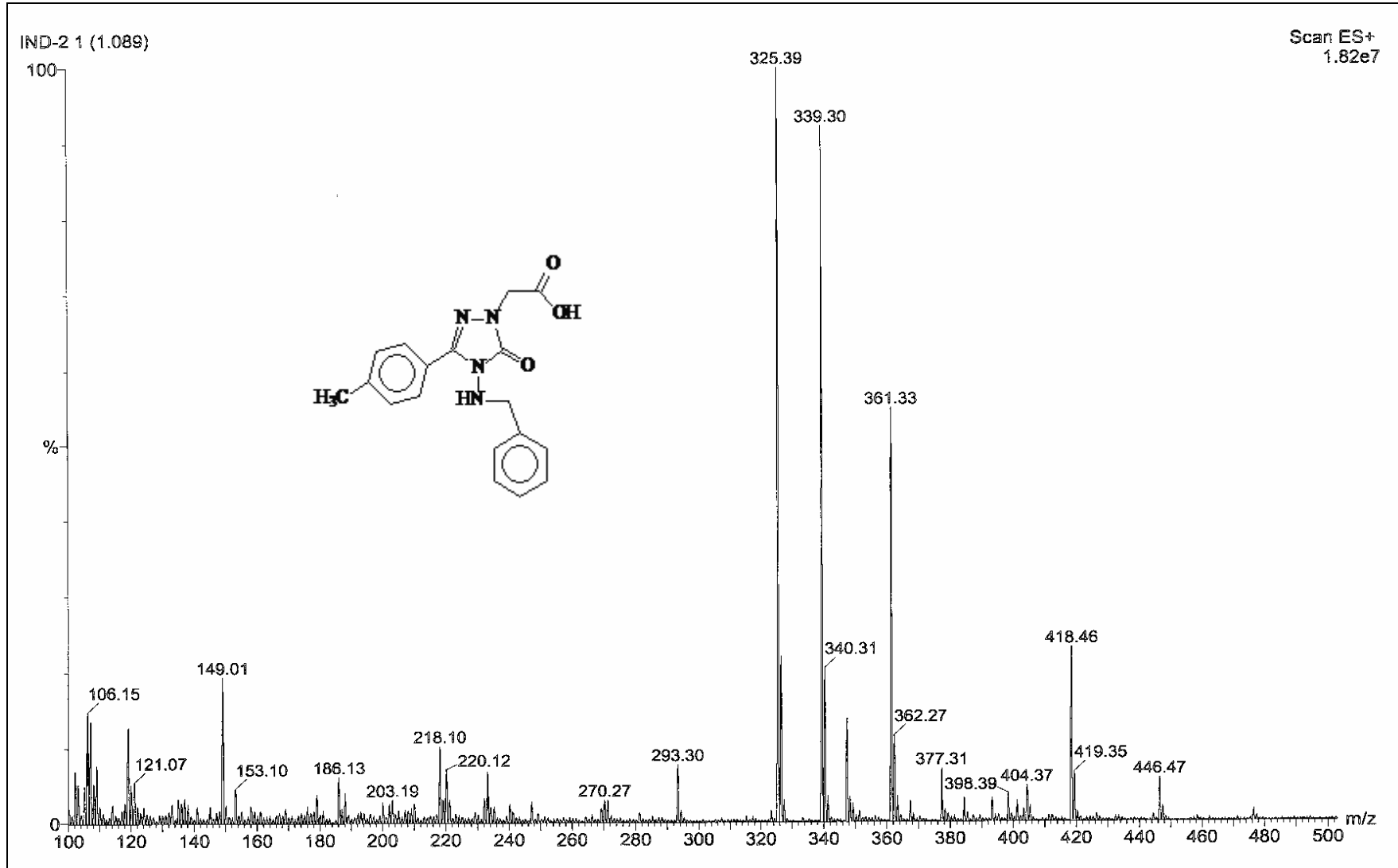
Ek Şekil 65. 59 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃+DMSO-d₆)



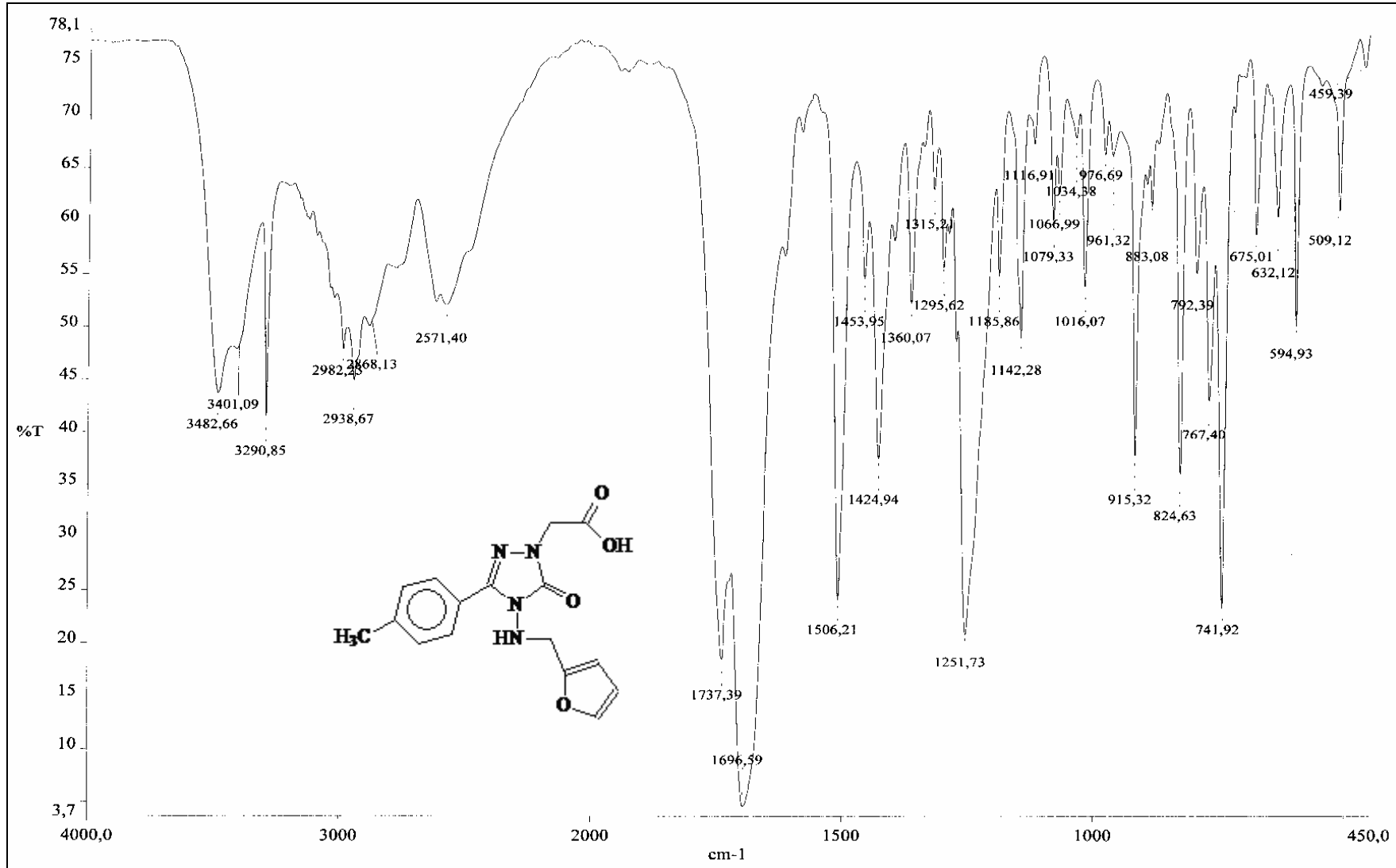
Ek Şekil 66. 59 No'lu Bileşğin ¹H NMR+ D₂O Spektrumu [200 MHz, CDCl₃+DMSO+D₂O (3 Damla)]



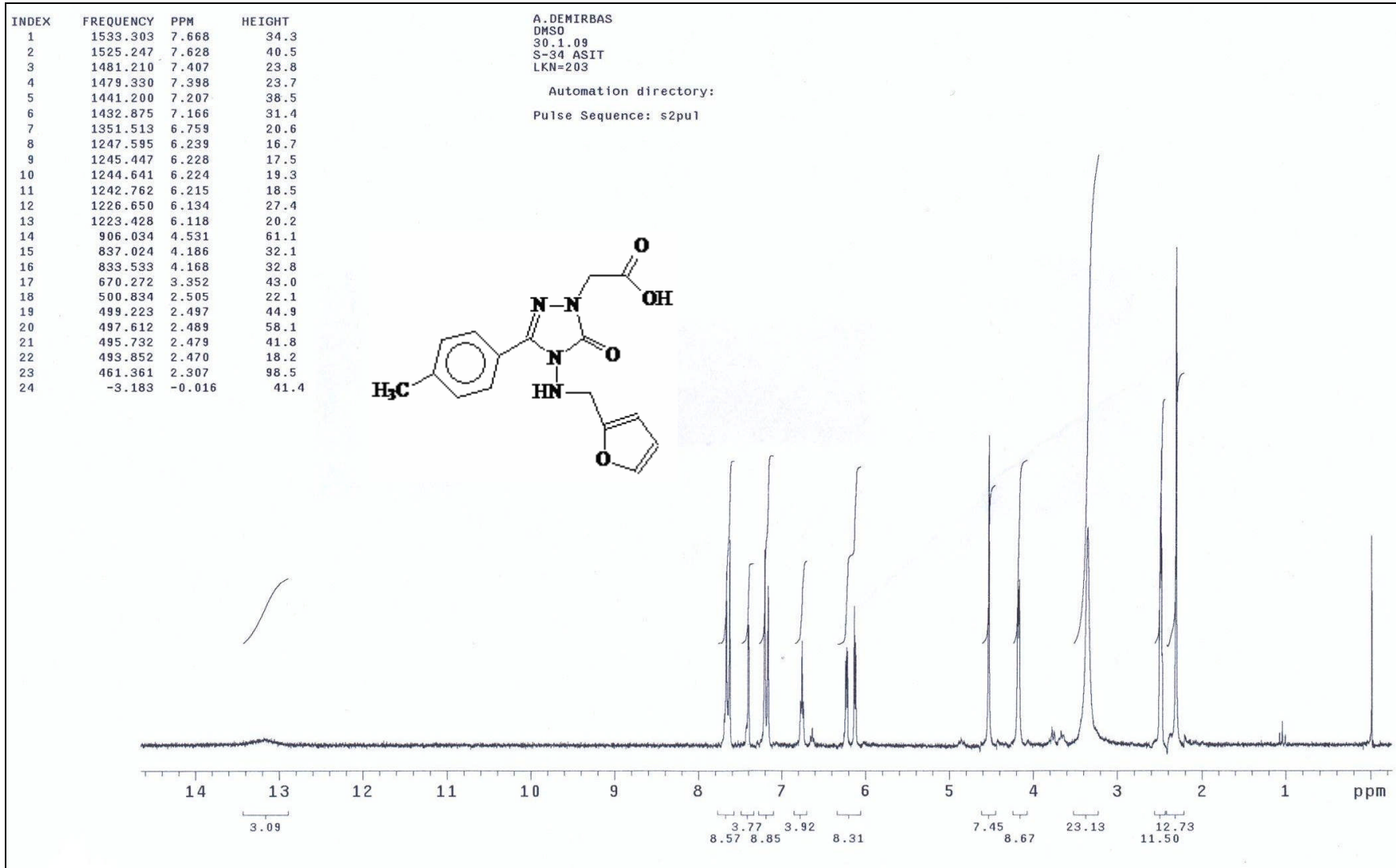
Ek Şekil 67. 59 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃+DMSO-d₆)



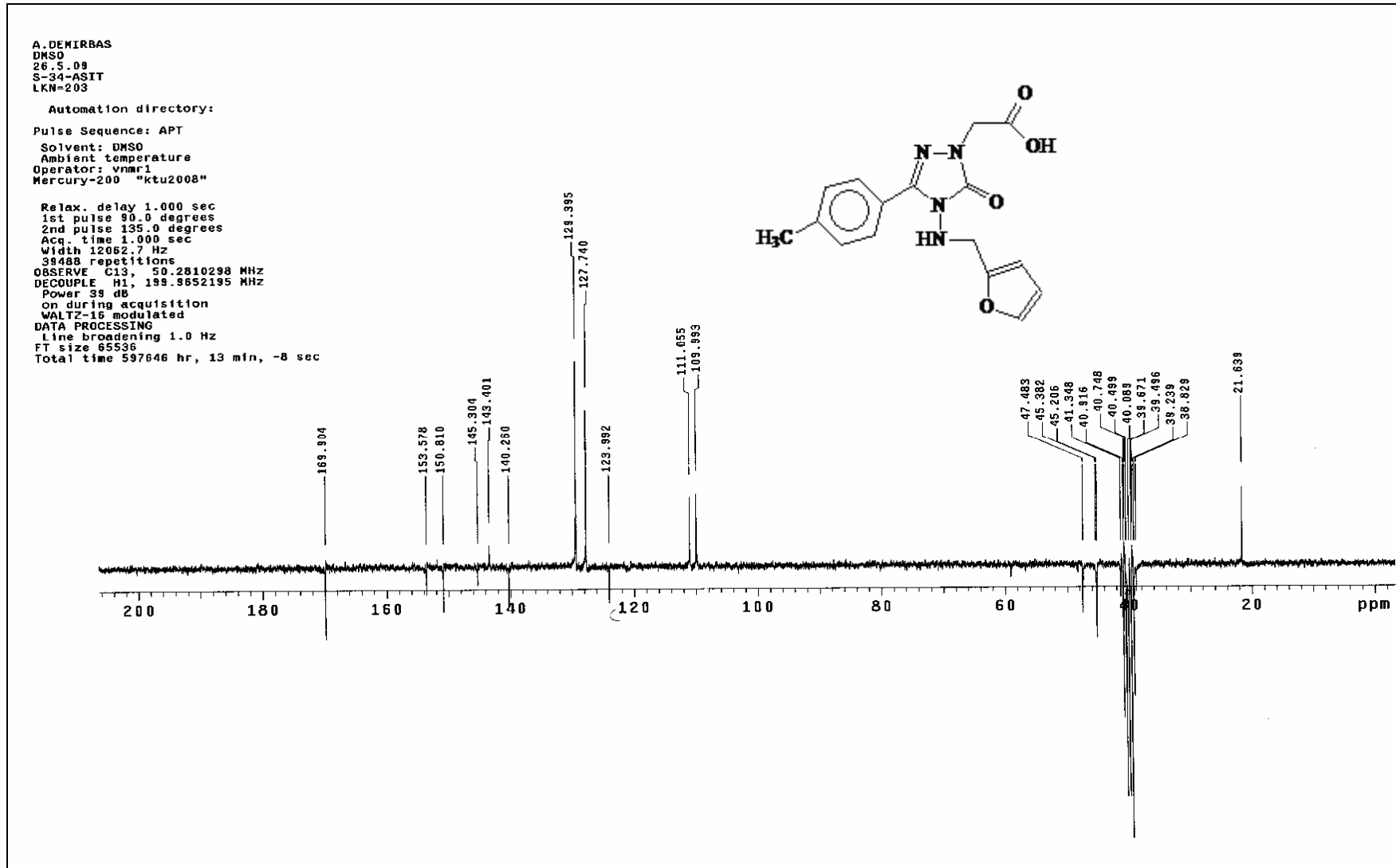
Ek Şekil 68. 59 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



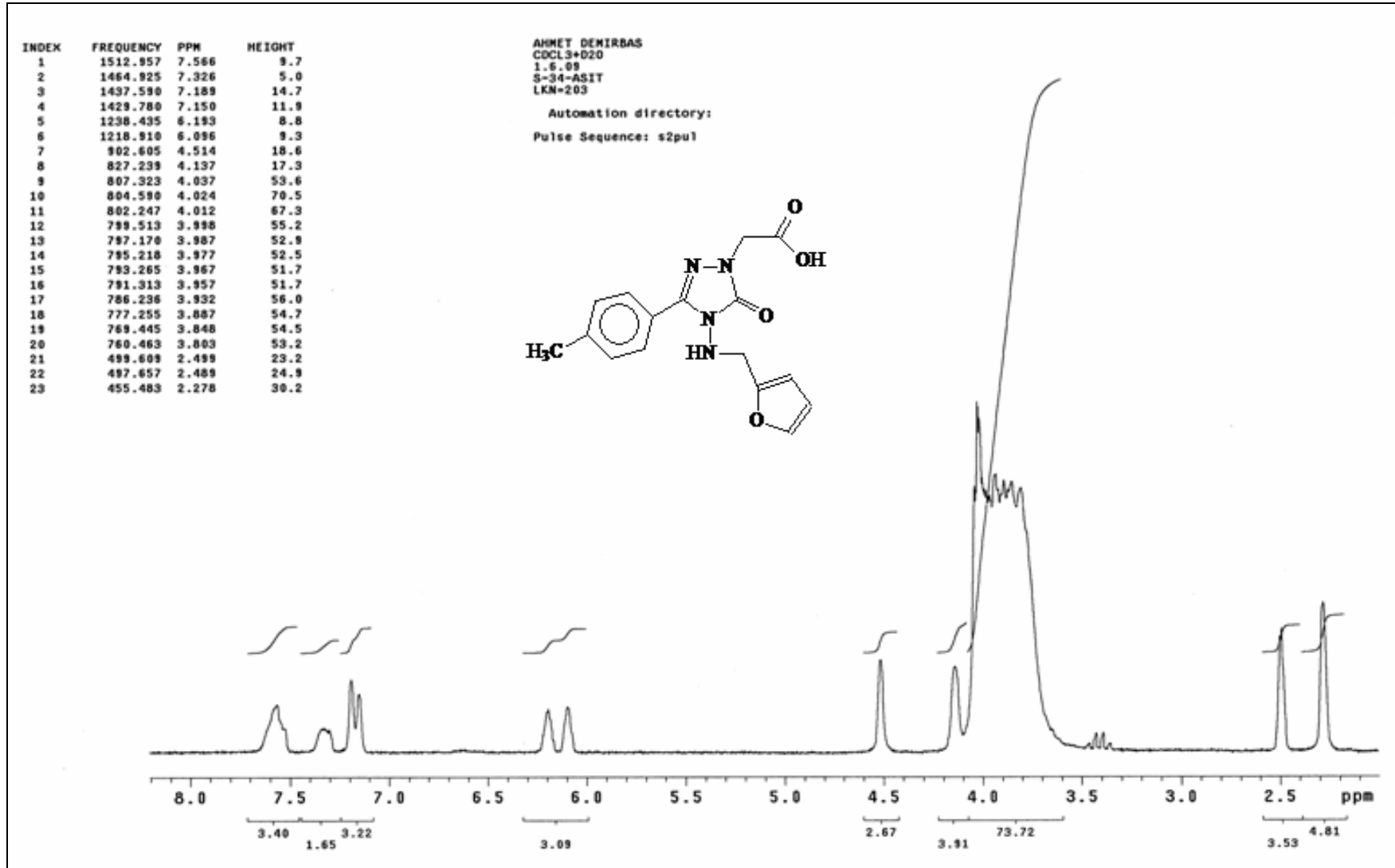
Ek Şekil 69. 60 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



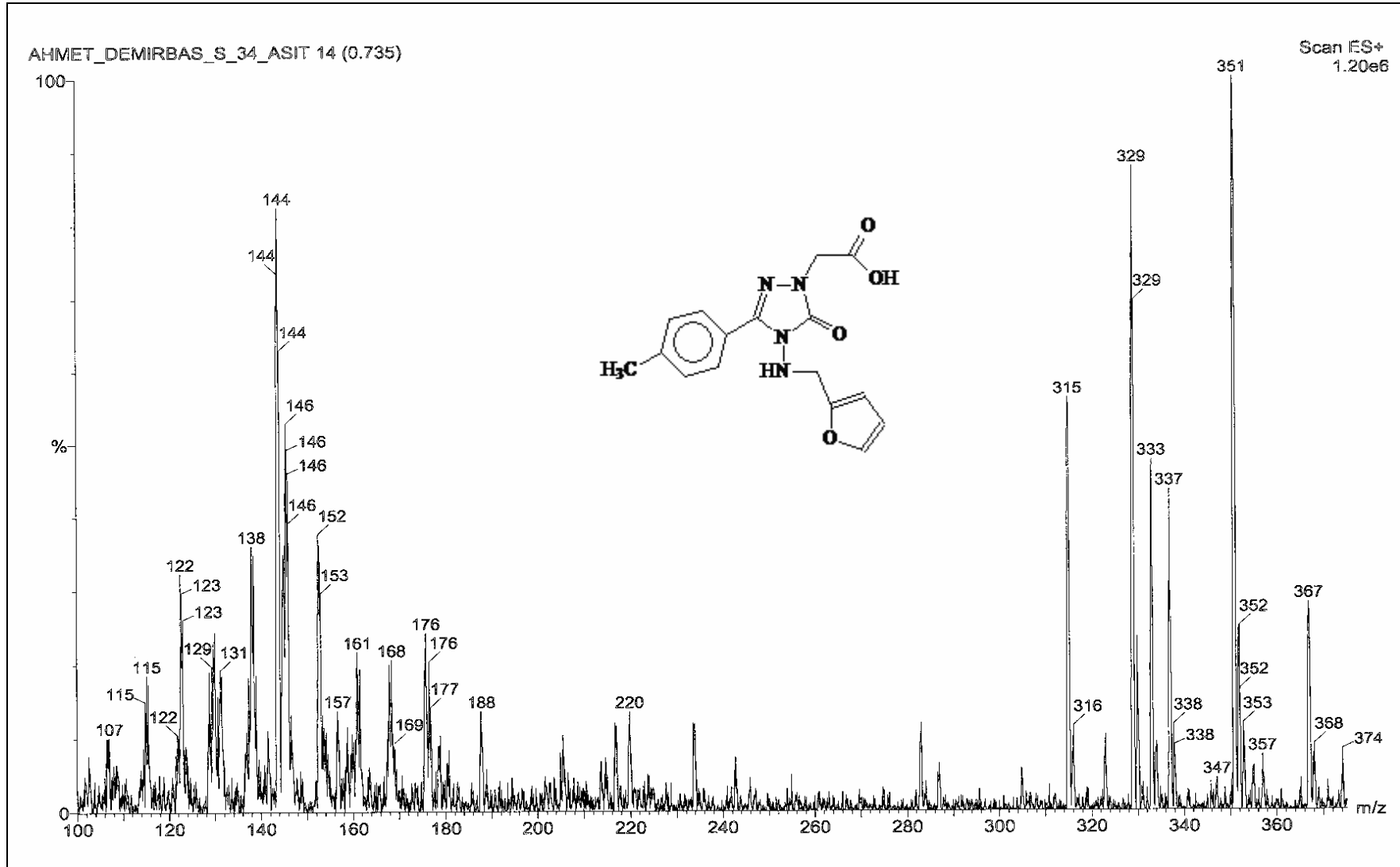
Ek Şekil 70. 60 No'lu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



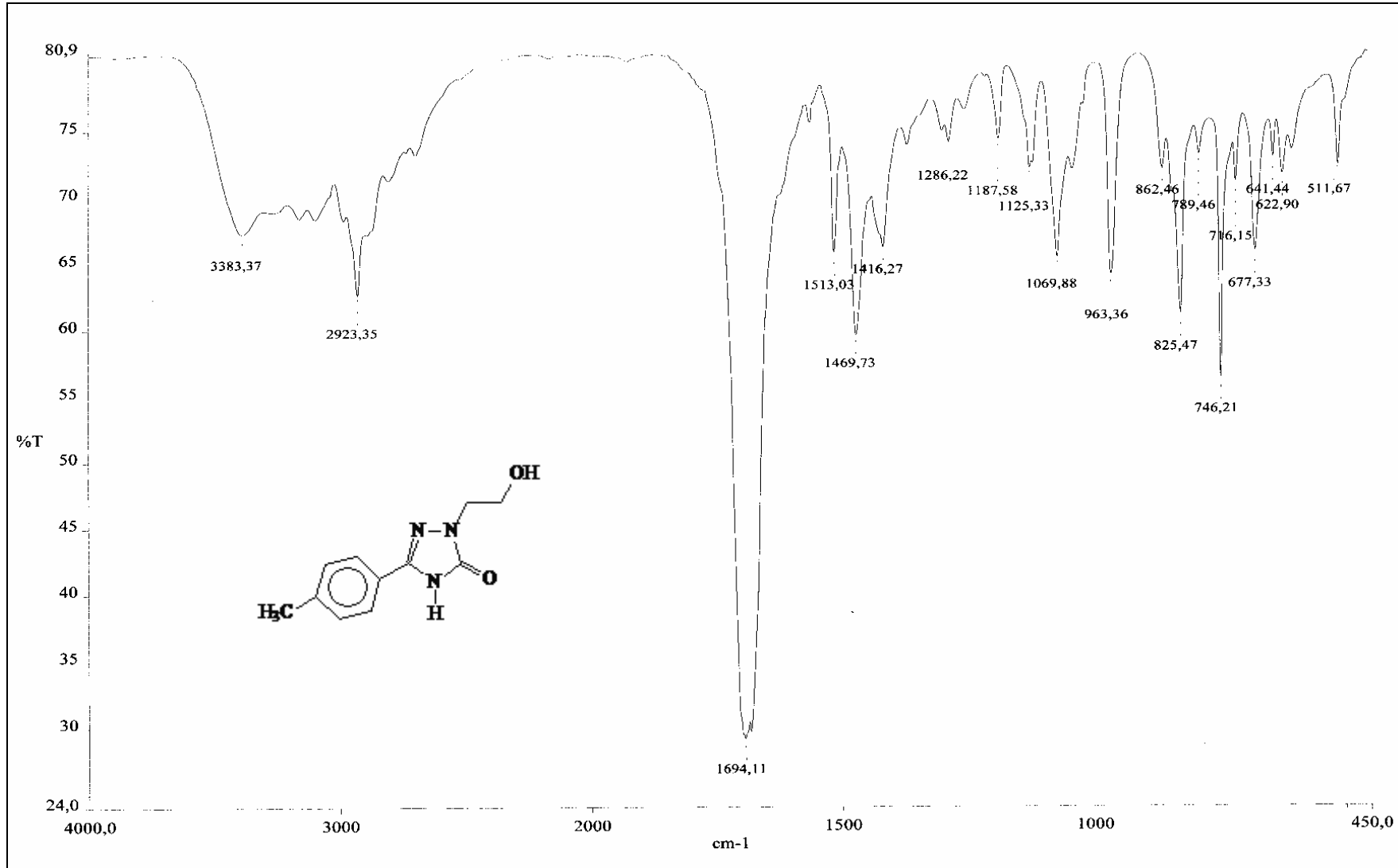
Ek Şekil 71.60 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



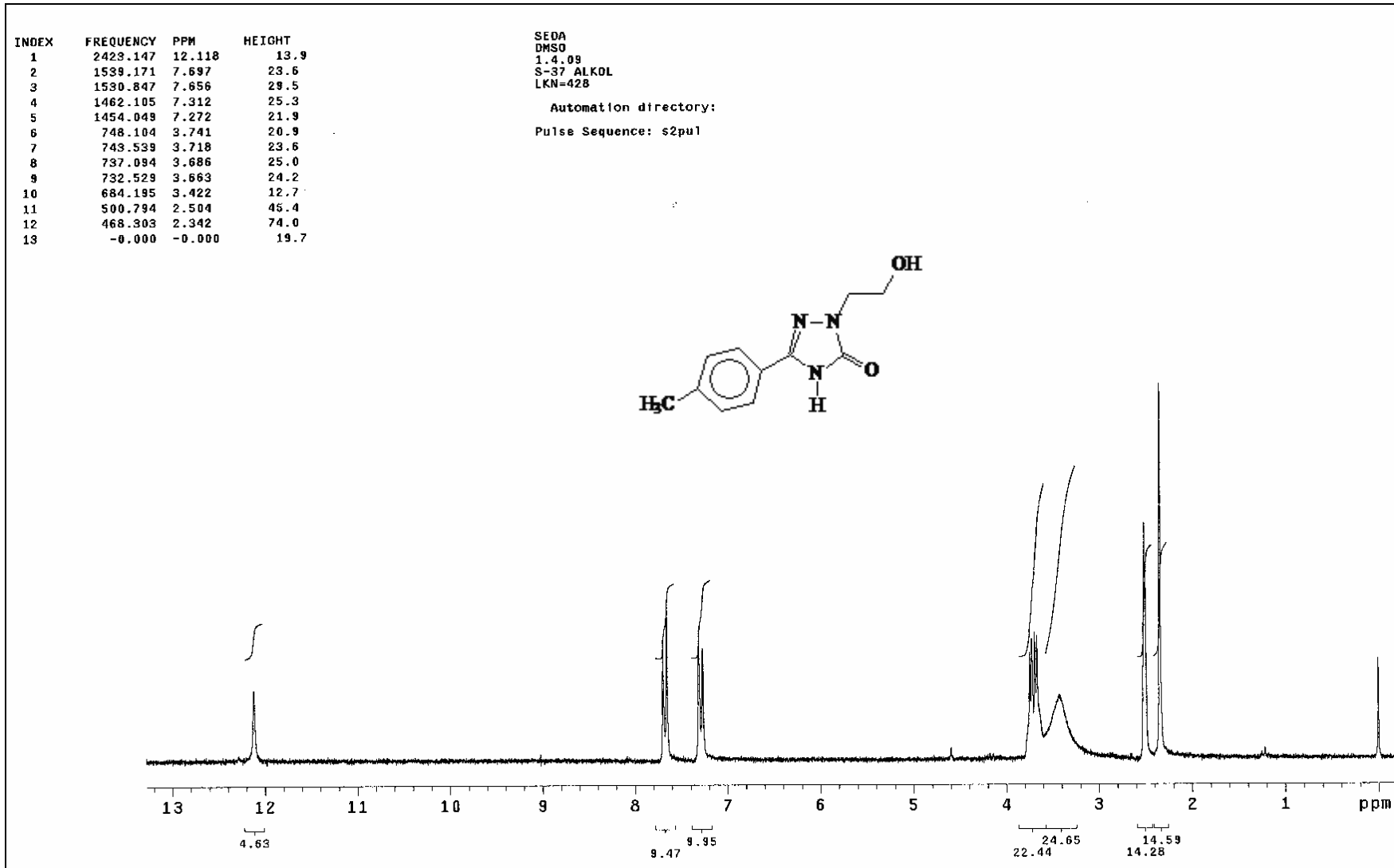
Ek Şekil 72. 60 No'lu Bileşğin ¹H NMR +D₂O Spektrumu [200 MHz, CDCl₃+D₂O (3 Damla)]



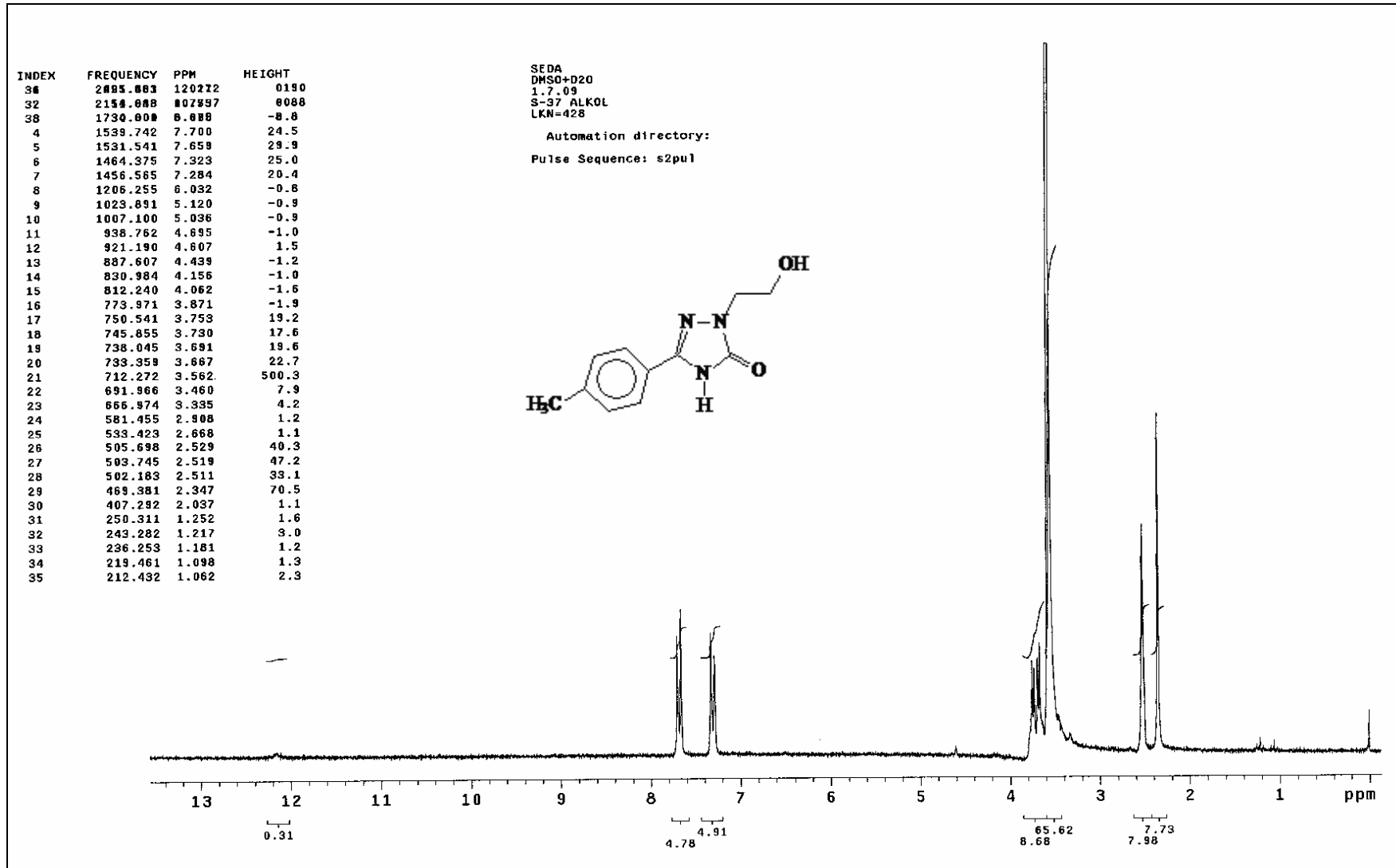
Ek Şekil 73. 60 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



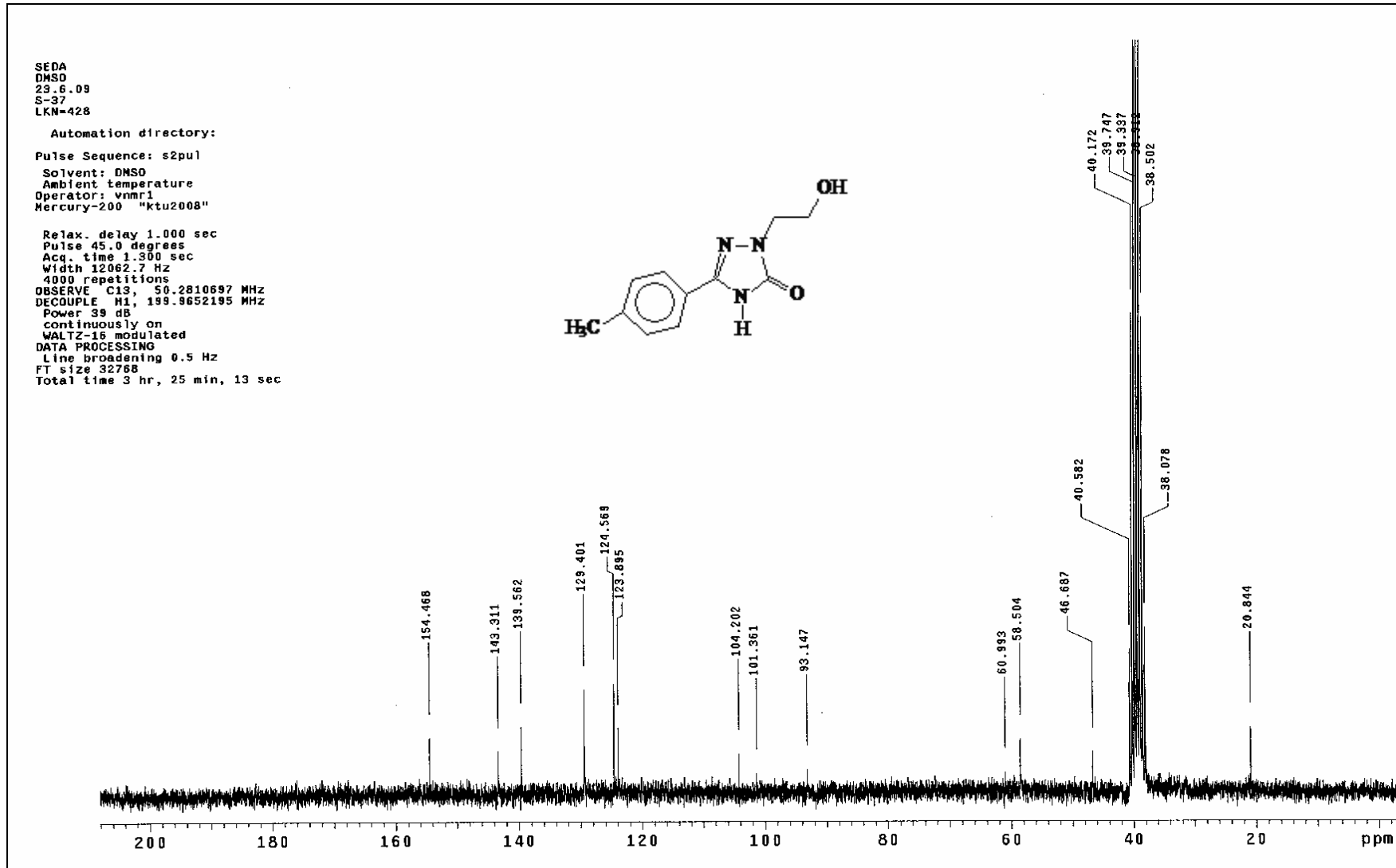
Ek Şekil 74. 61 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



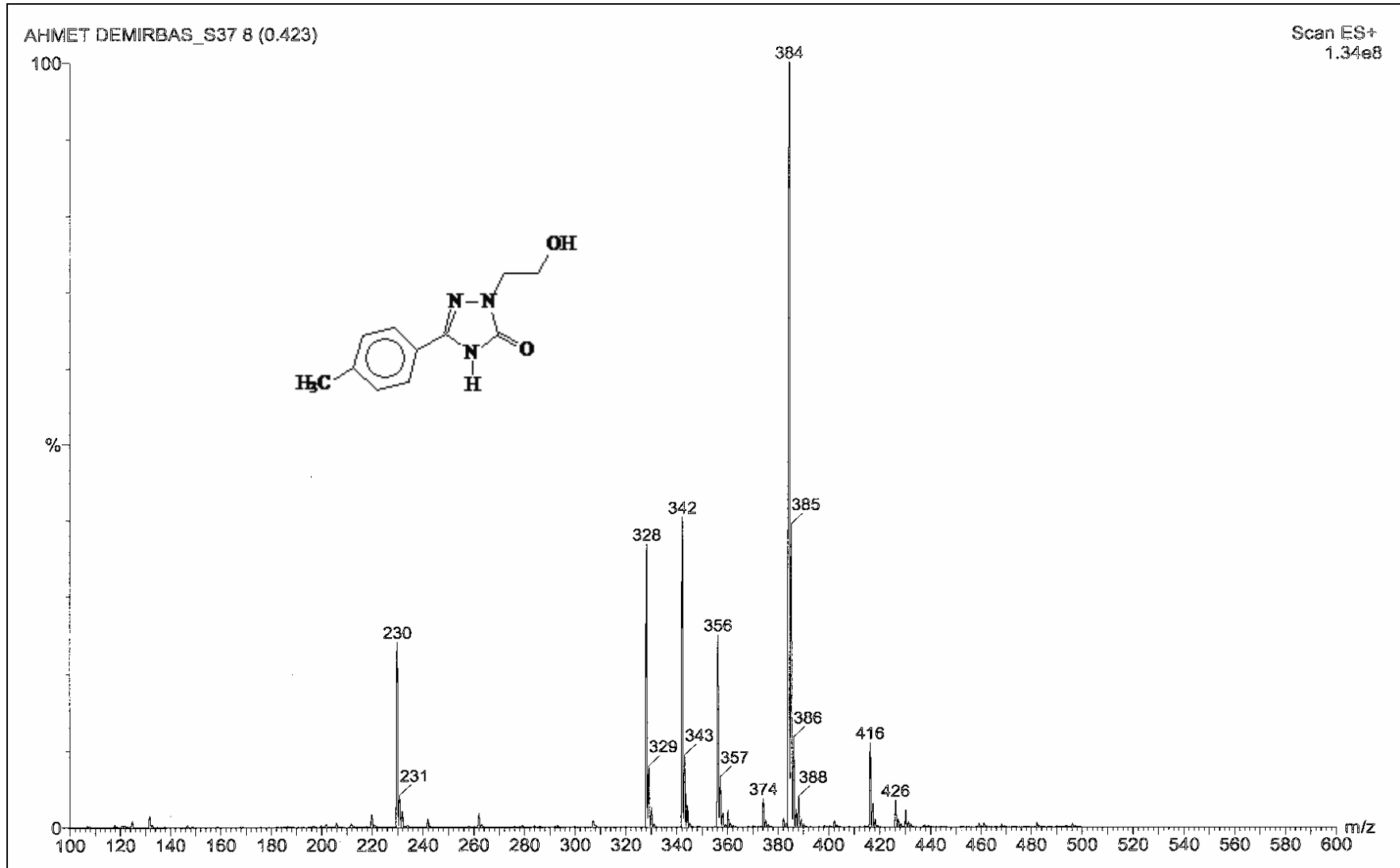
Ek Şekil 75. 61 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



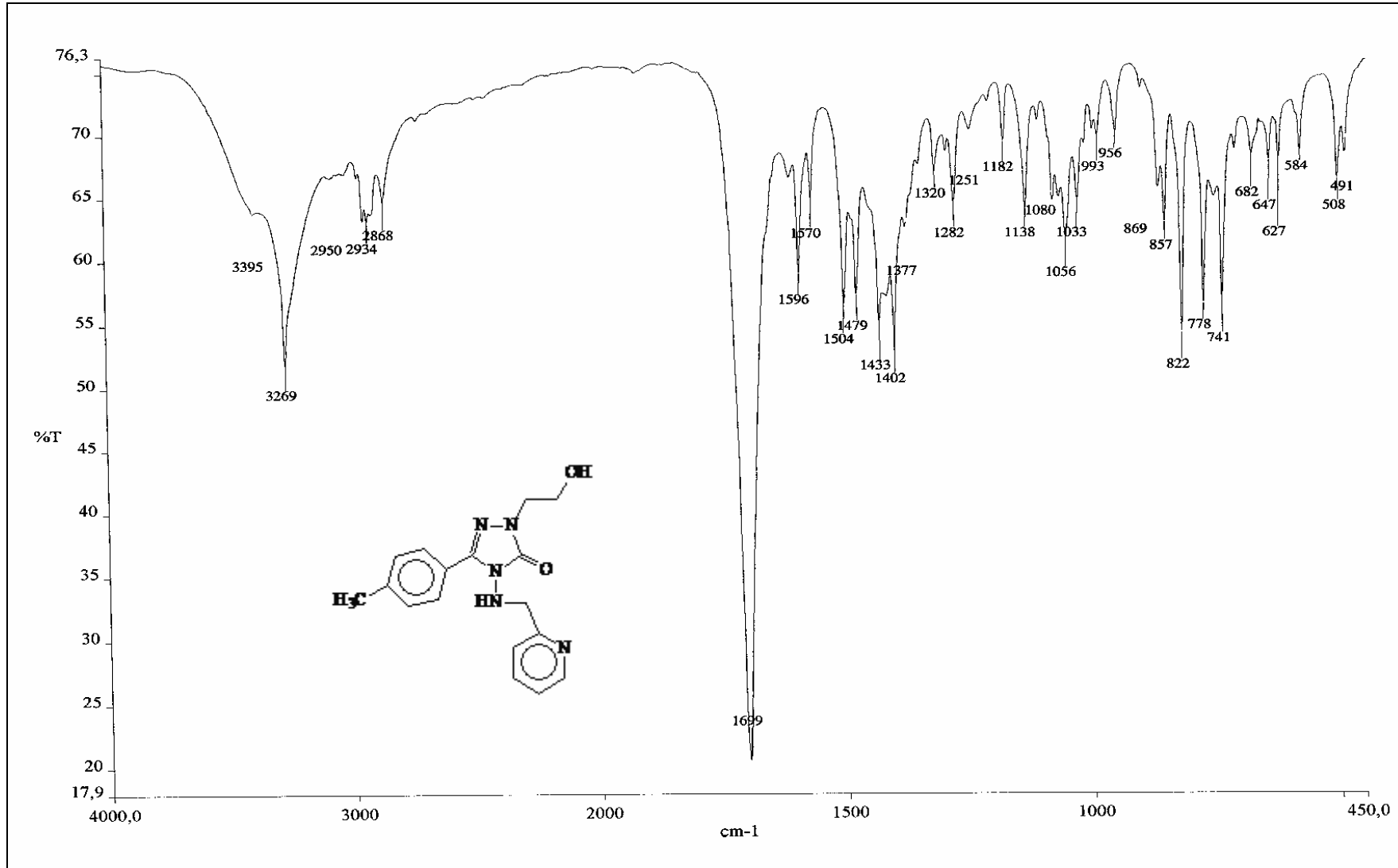
Ek Şekil 76. 61 No'lu Bileşğin ^1H NMR+ D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]



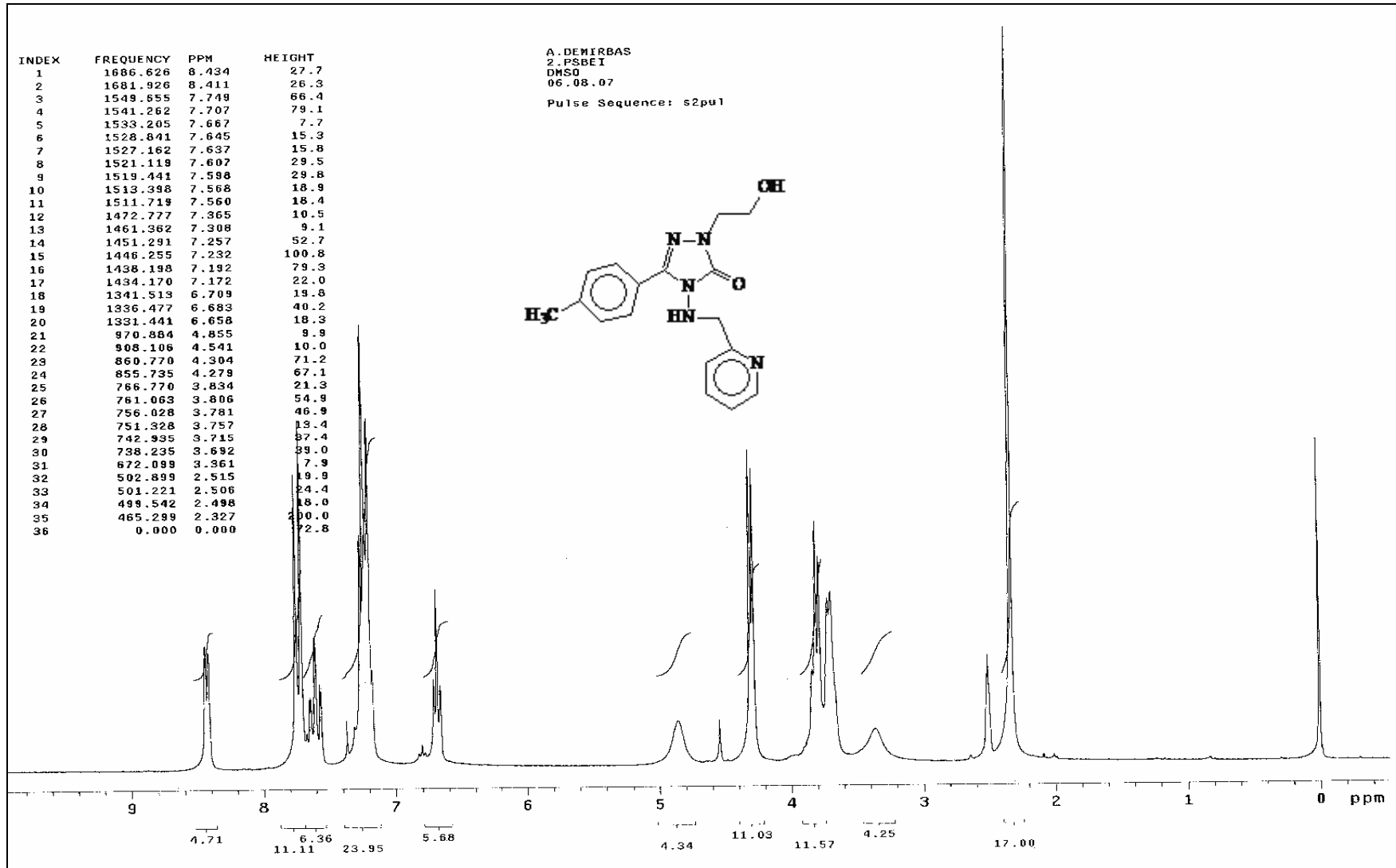
Ek Şekil 77. 61 No'lu Bileşğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



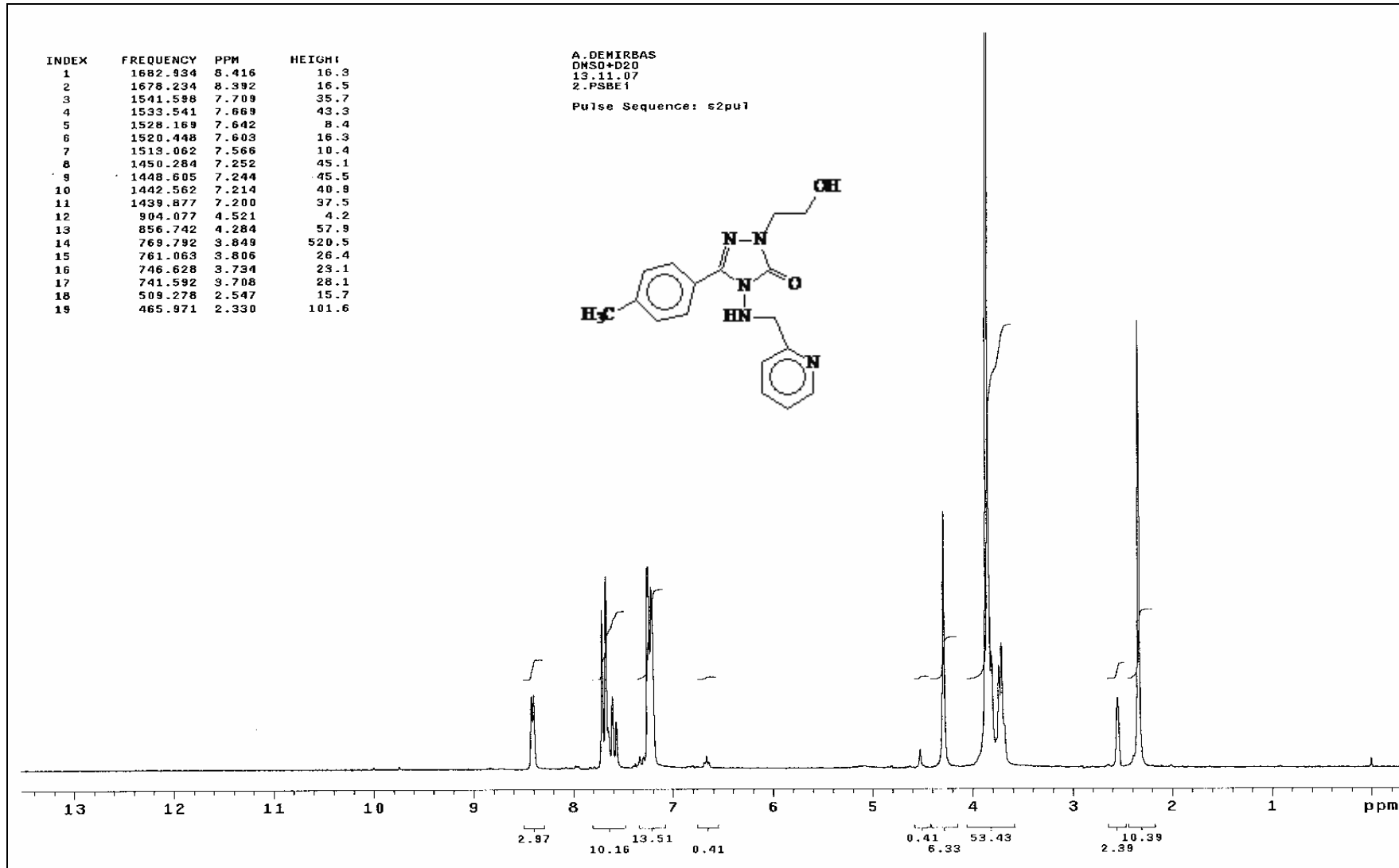
Ek Şekil 78. 61 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



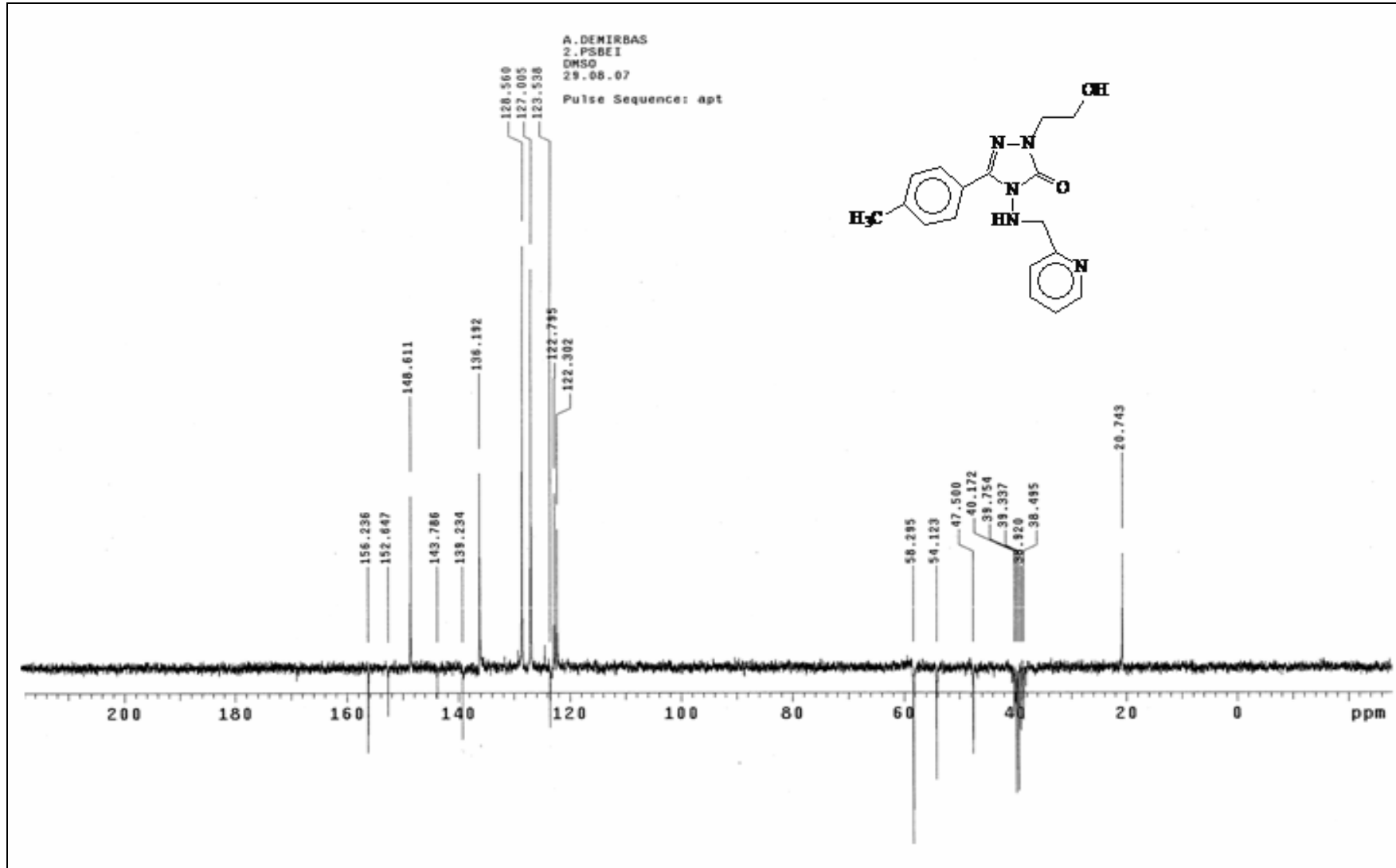
Ek Şekil 79. 62 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



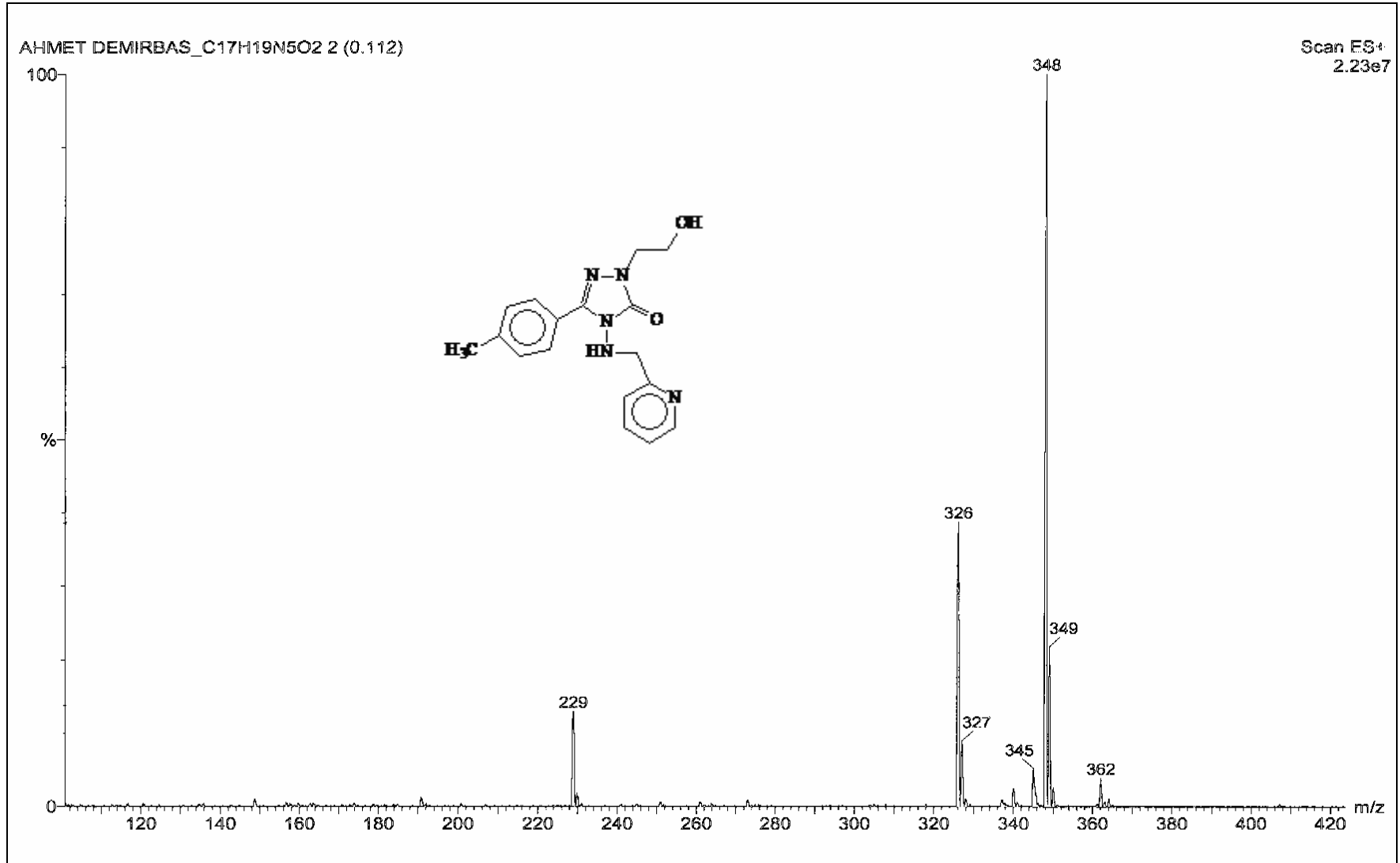
Ek Şekil 80. 62 No'lu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



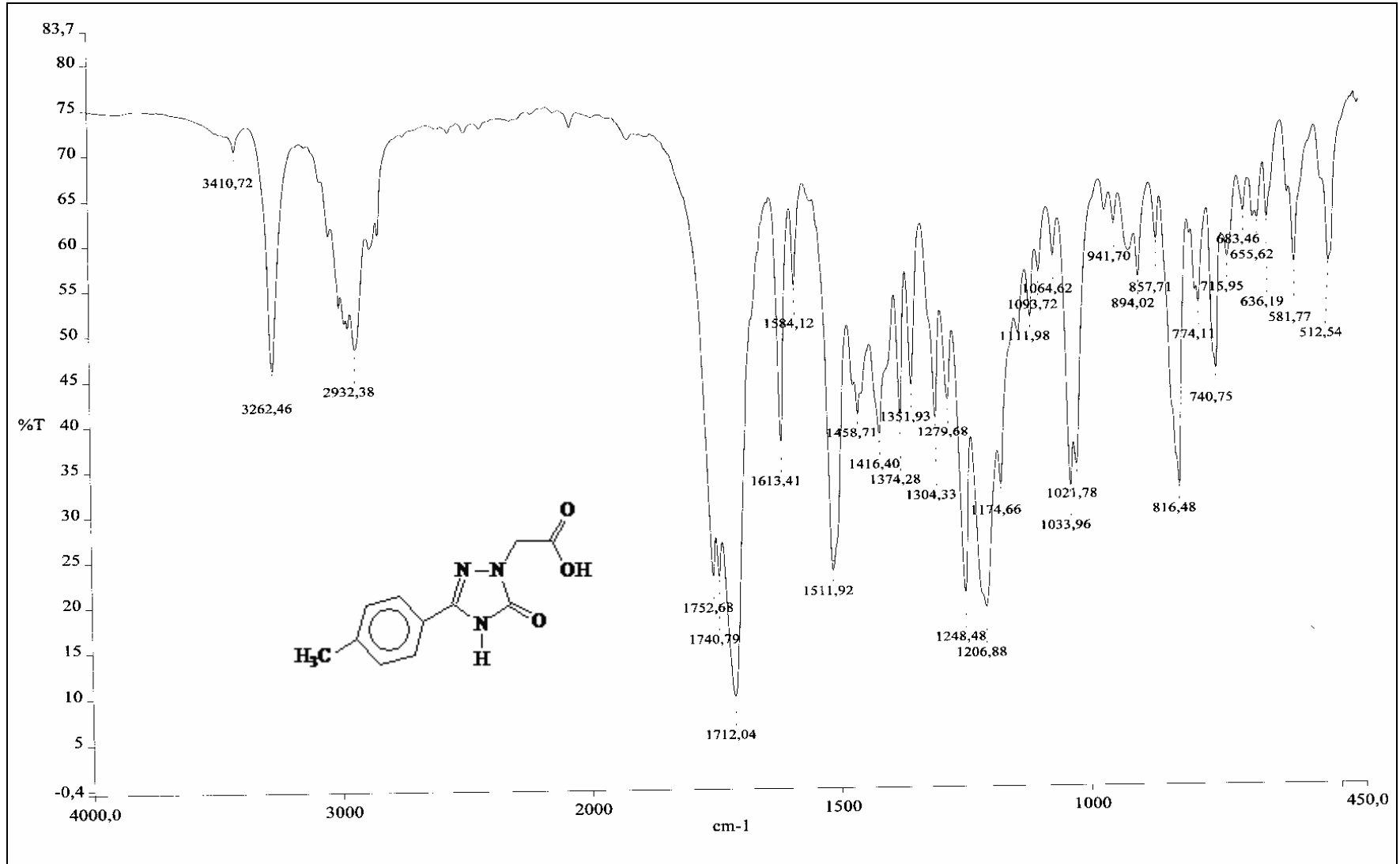
Ek Şekil 81. 62 No'lu Bileşğin ^1H NMR + D_2O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d_6 + D_2O (3 Damla)]



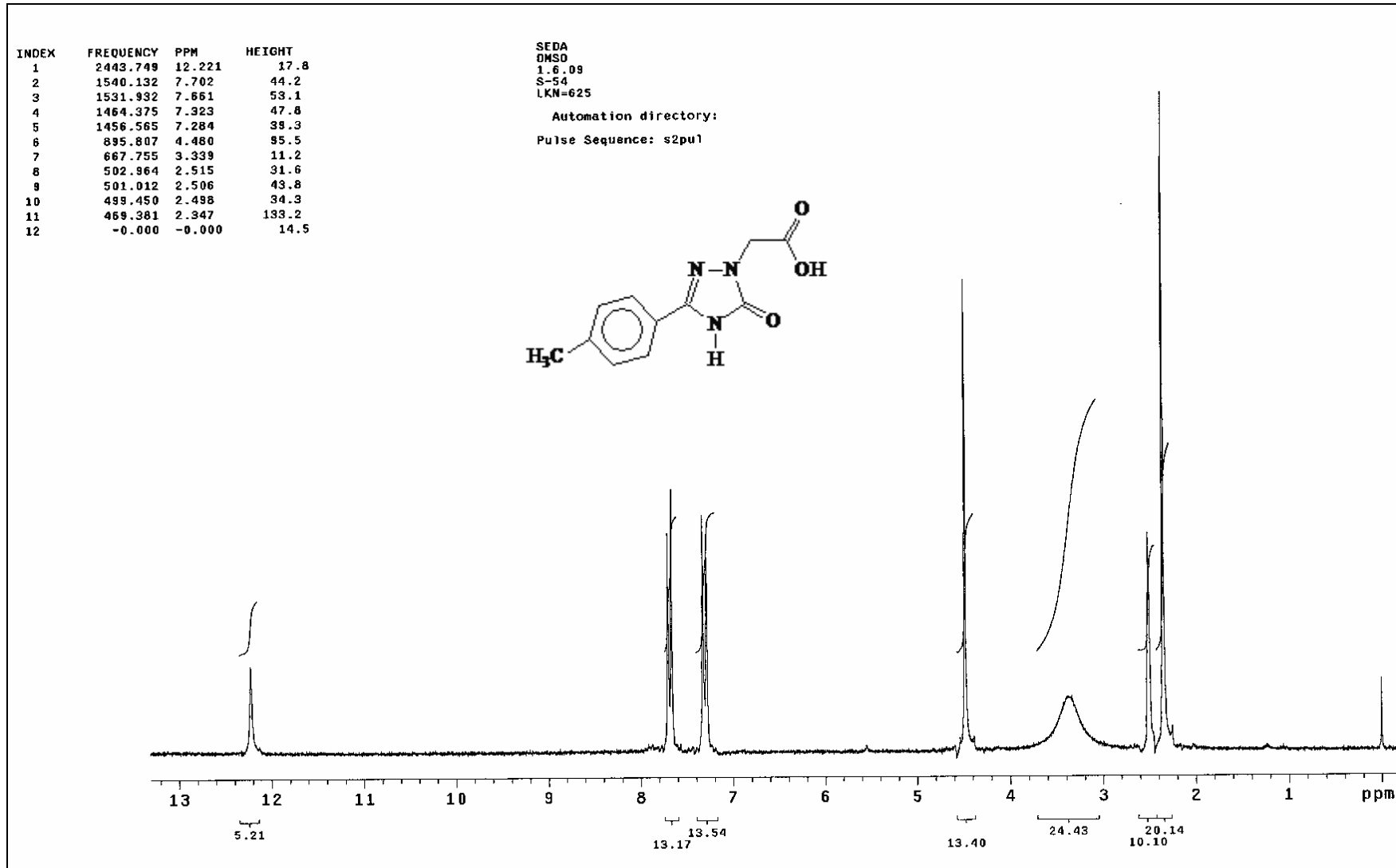
Ek Şekil 82. 62 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



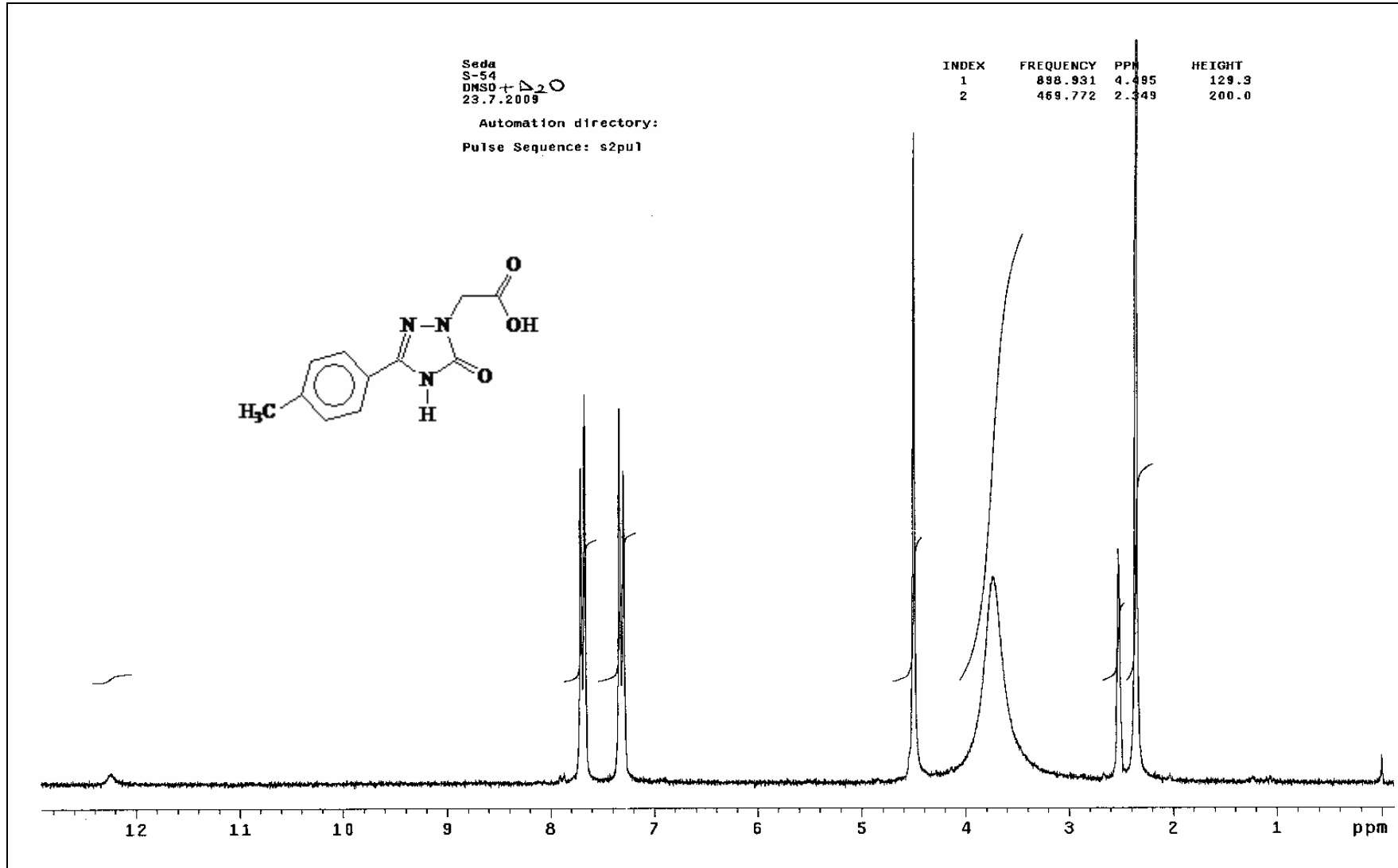
Ek Şekil 83. 62 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



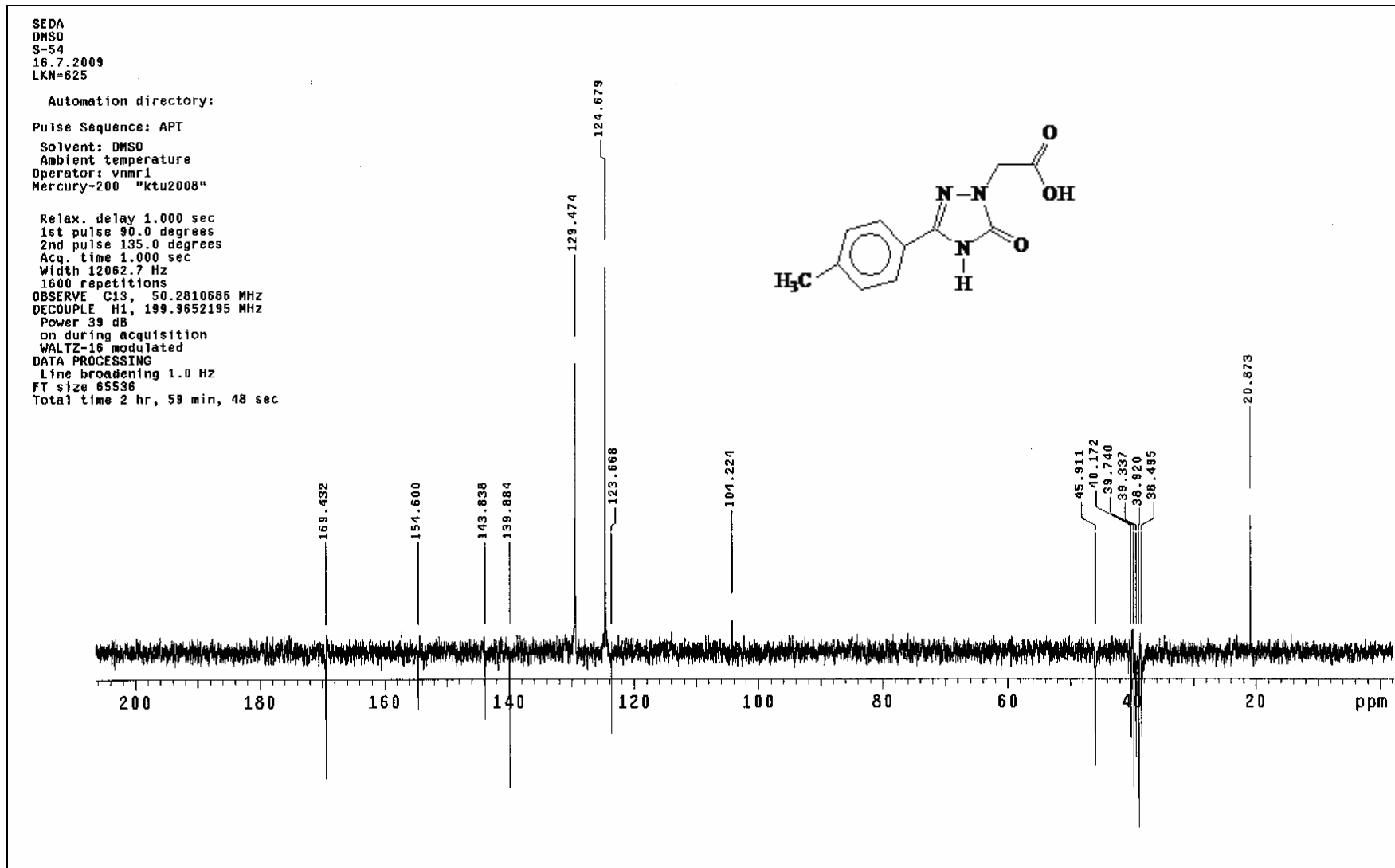
Ek Şekil 84. 63 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



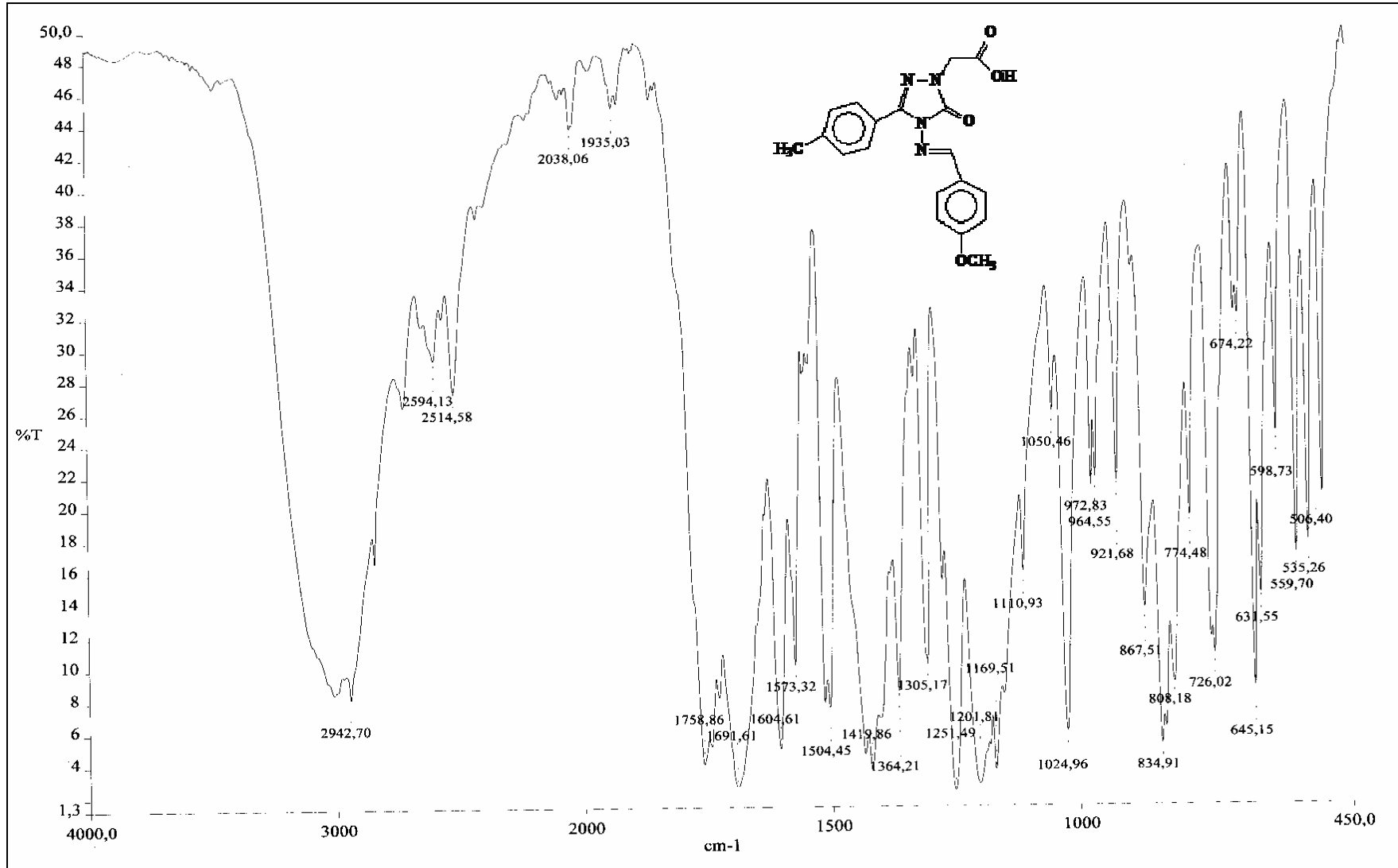
Ek Şekil 85. 63 No'lu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



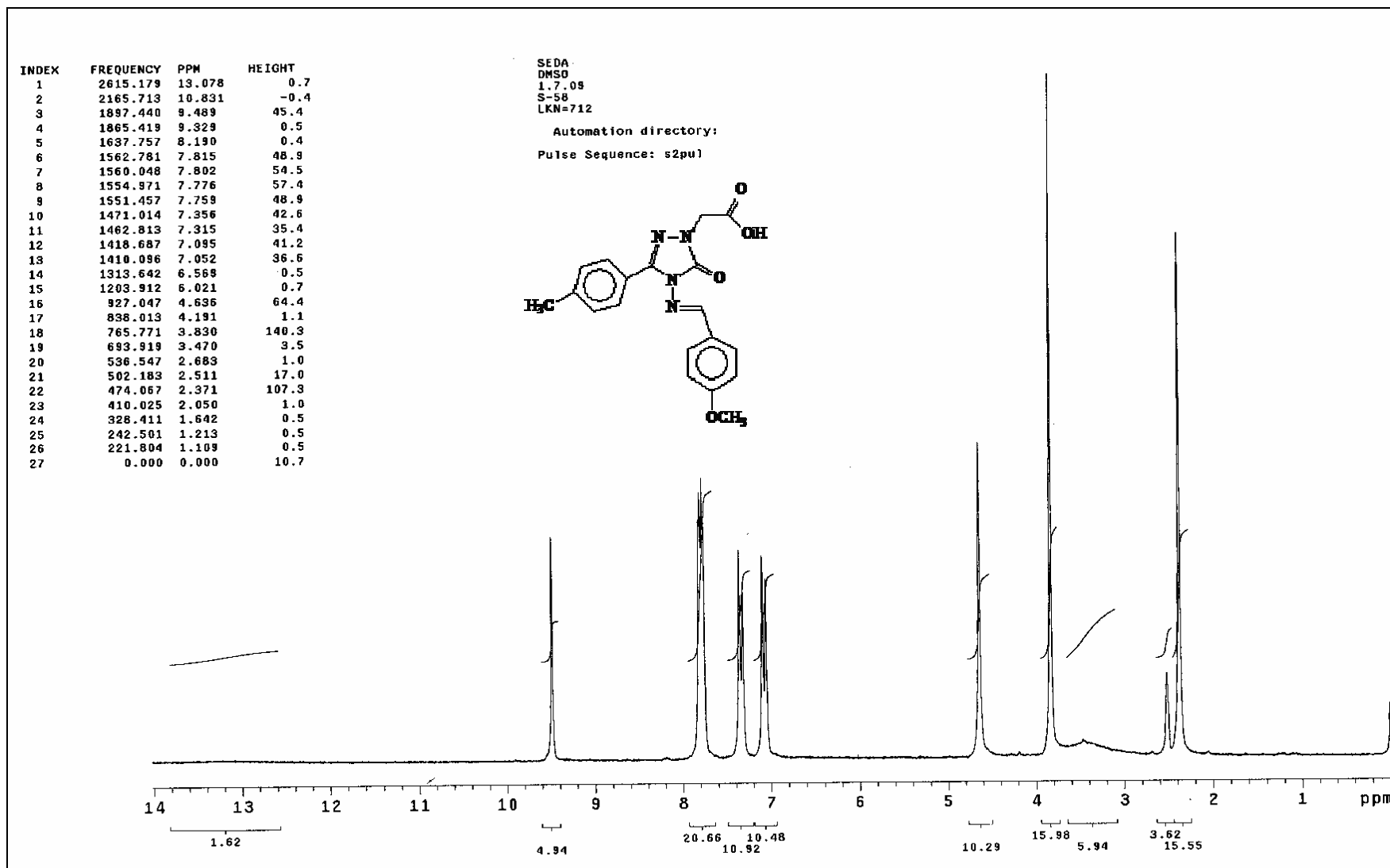
Ek Şekil 86. 63 No'lu Bileşiğin ¹H NMR+ D₂O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d₆+ D₂O (3 Damla)]



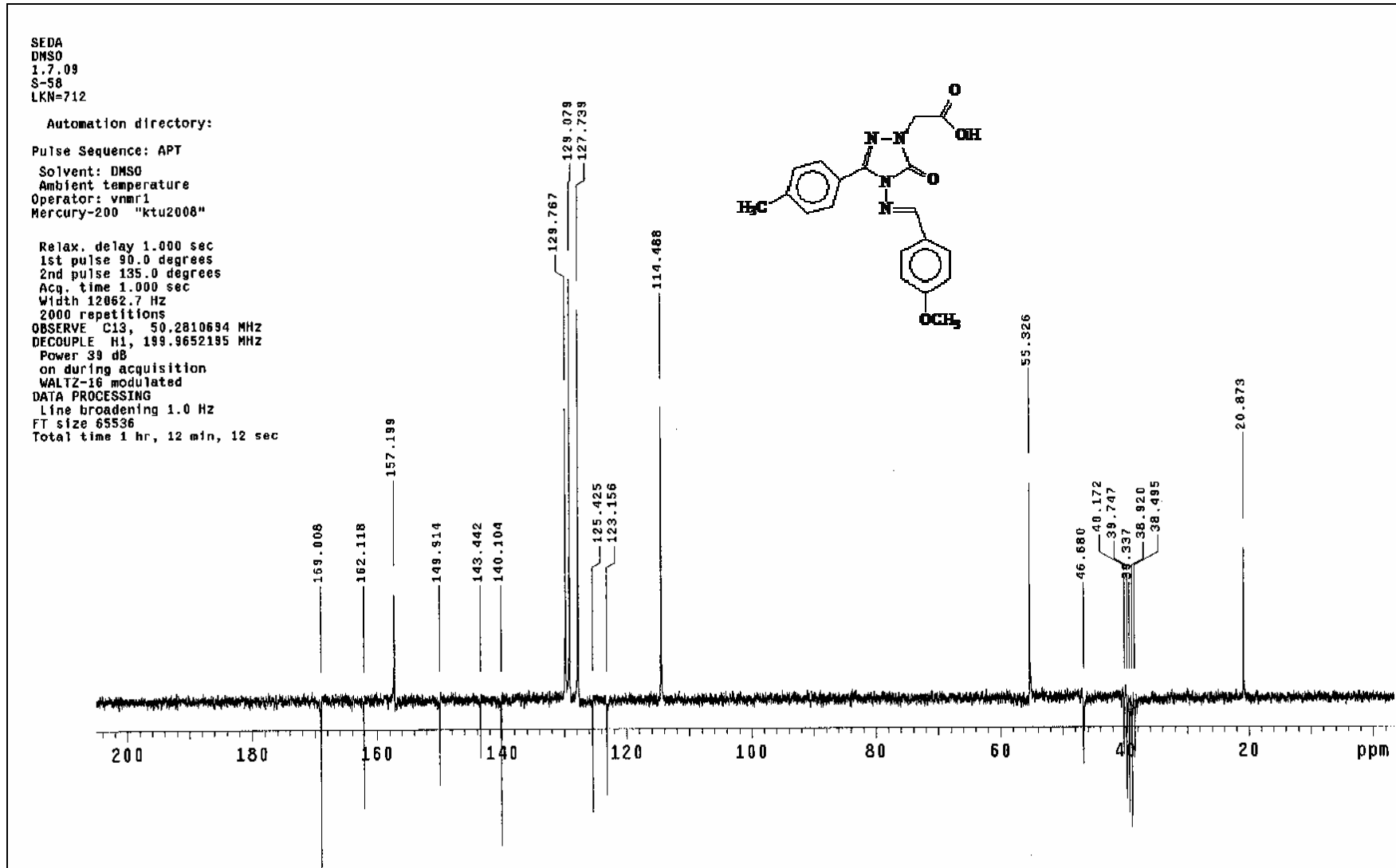
Ek Şekil 87. 63 No'lu Bileşğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



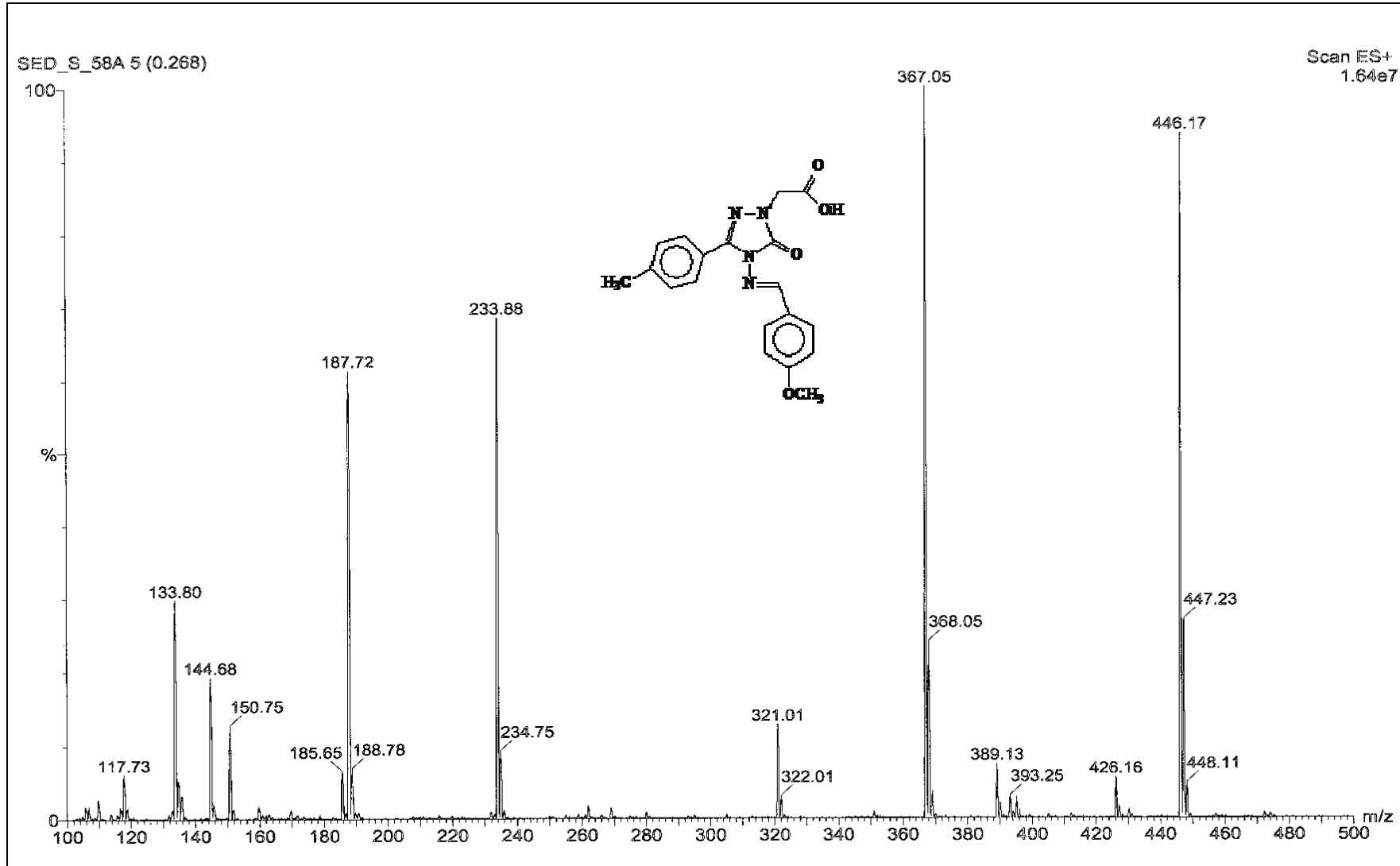
Ek Şekil 88. 64 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



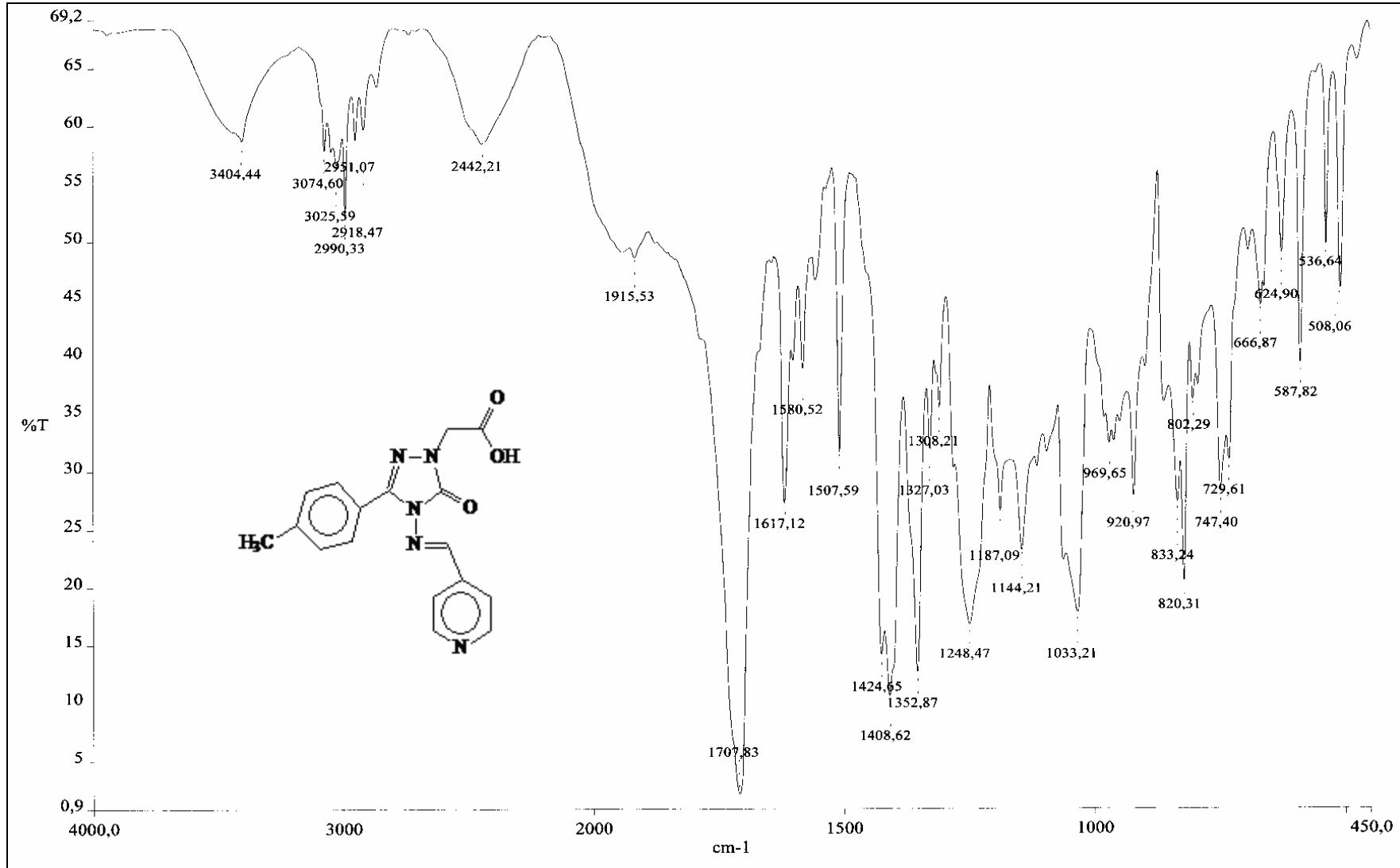
Ek Şekil 89. 64 No'lu Bileşğin ^1H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



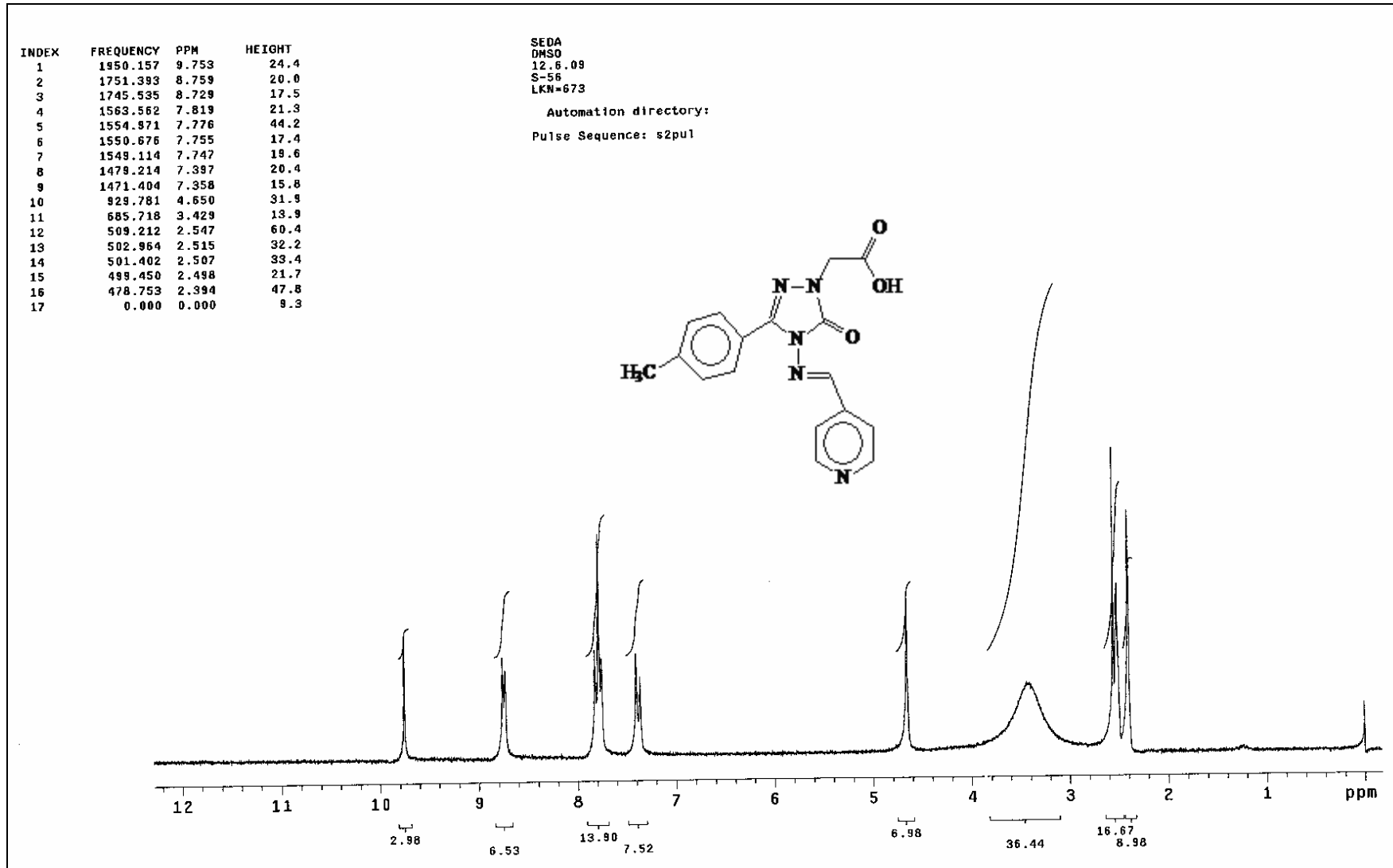
Ek Şekil 90. 64 No'lu Bileşğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



Ek Şekil 91. 64 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



Ek Şekil 92. 65 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 93. 65 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)

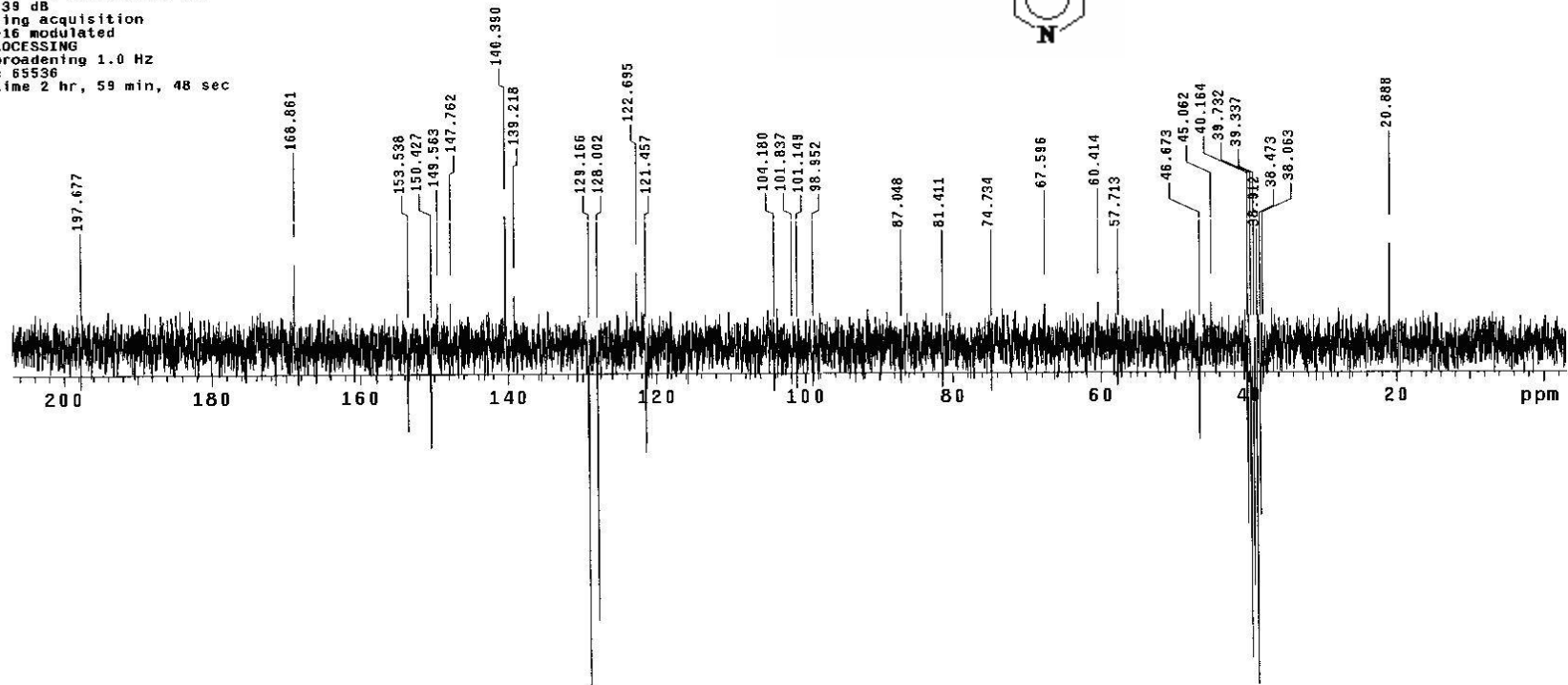
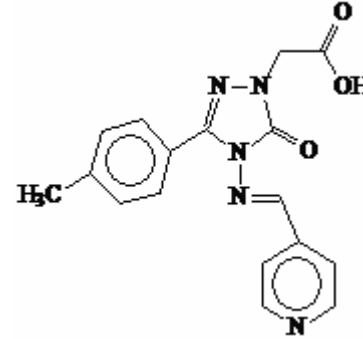
SEDA
DMSO
S-56
16.7.2009
LKN=674

Automation directory:

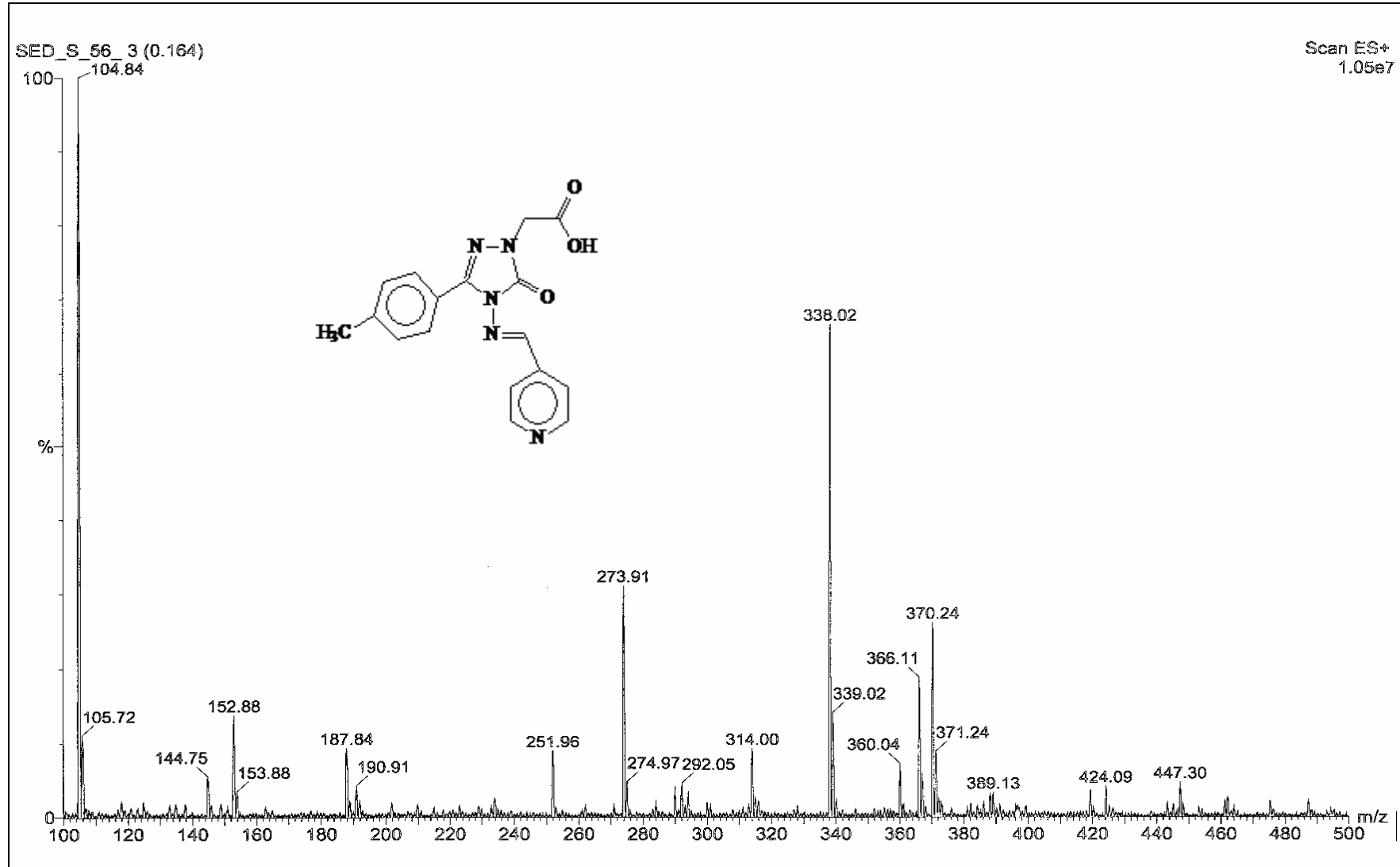
Pulse Sequence: APT

Solvent: DMSO
Ambient temperature
Operator: vnmr1
Mercury-200 "ktu2008"

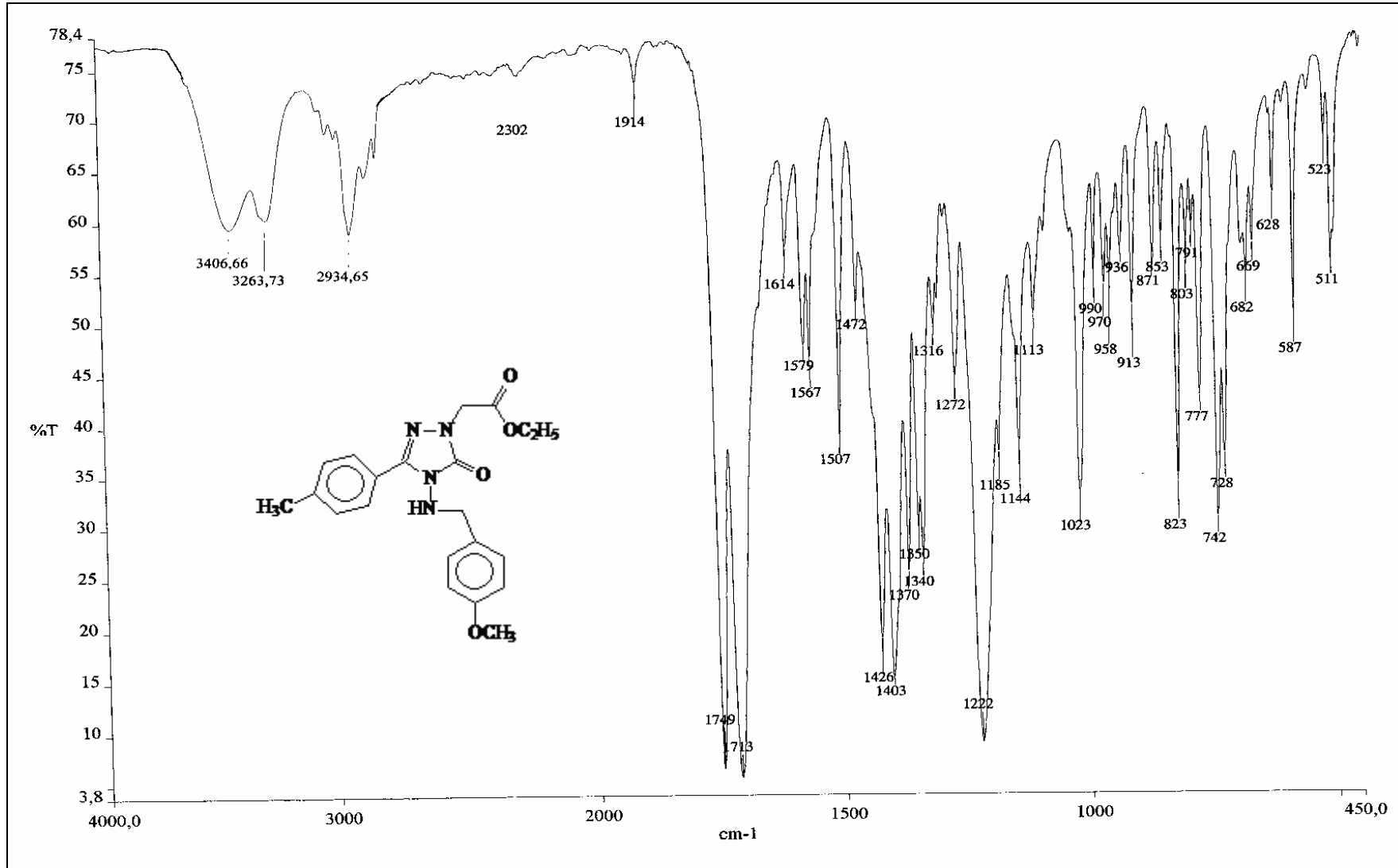
Relax. delay 1.000 sec
1st pulse 90.0 degrees
2nd pulse 135.0 degrees
Acq. time 1.000 sec
Width 12062.7 Hz
1328 repetitions
OBSERVE C13, 50.2810705 MHz
DECOUPLE H1, 199.8652195 MHz
Power 39 dB
on during acquisition
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 2 hr, 59 min, 48 sec



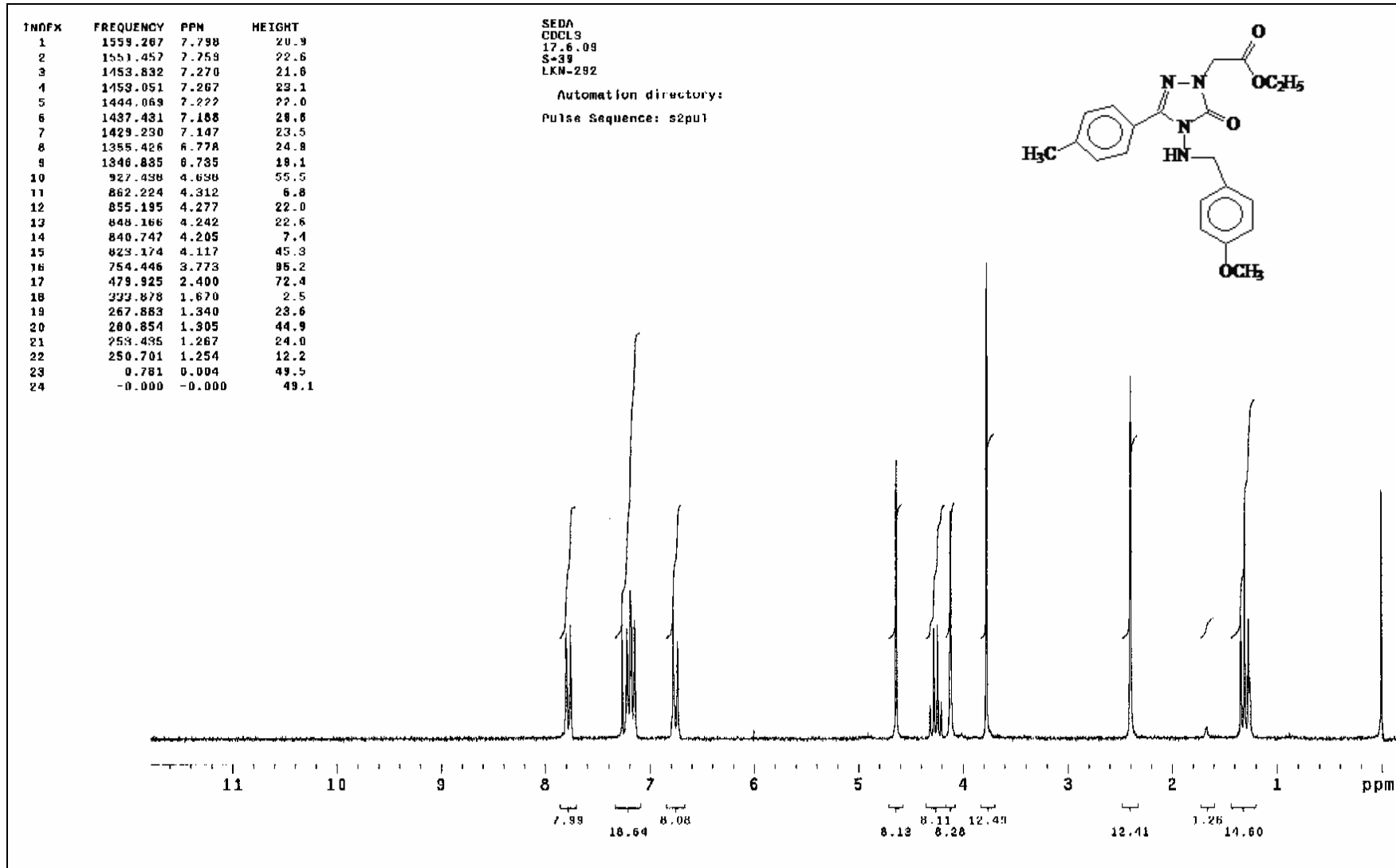
Ek Şekil 94. 65 No'lu Bileşğin ^{13}C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO- d_6)



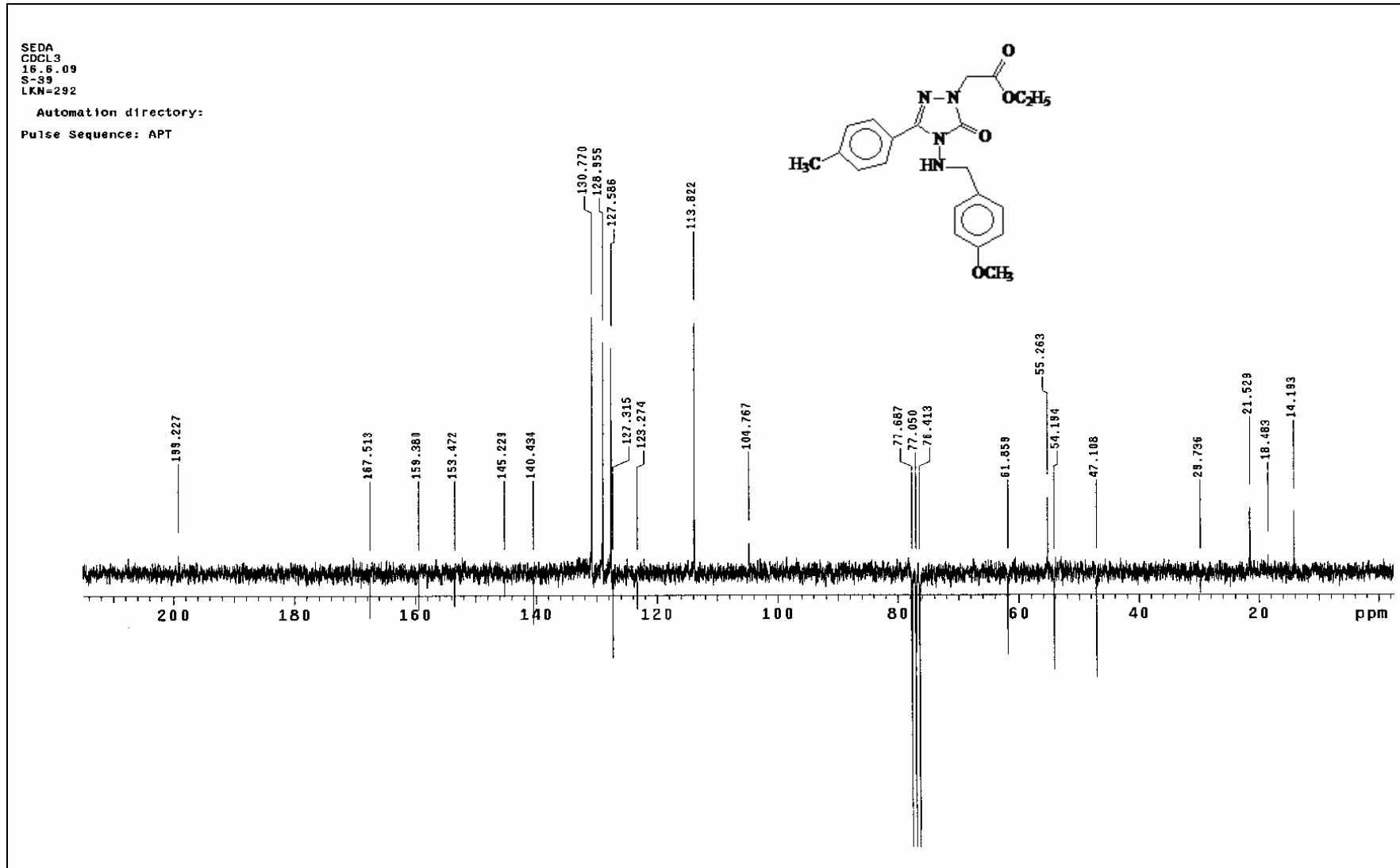
Ek Şekil 95. 65 No'lu Bileşiğin Kütle Spektrumu (ES)



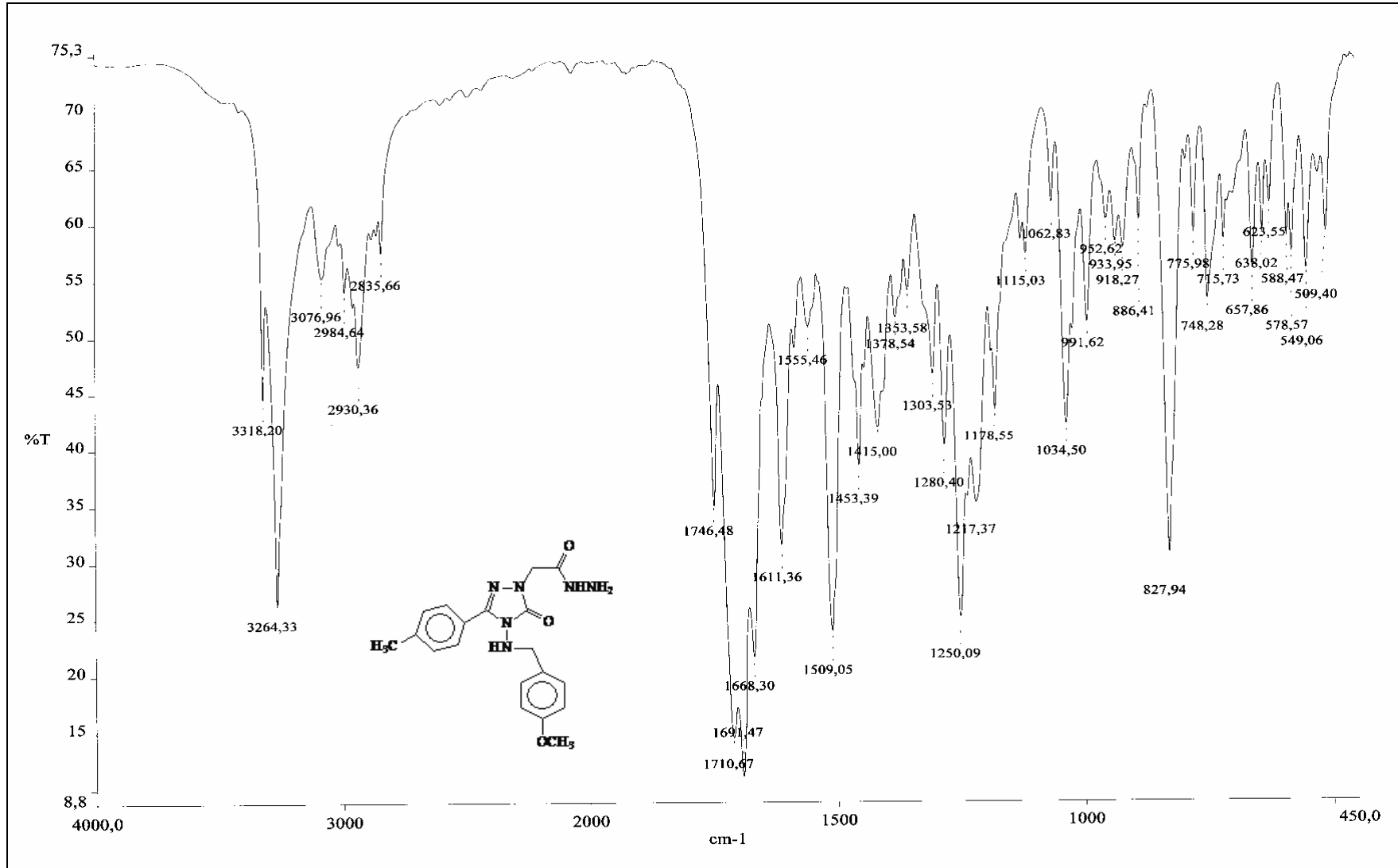
Ek Şekil 96. 66 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



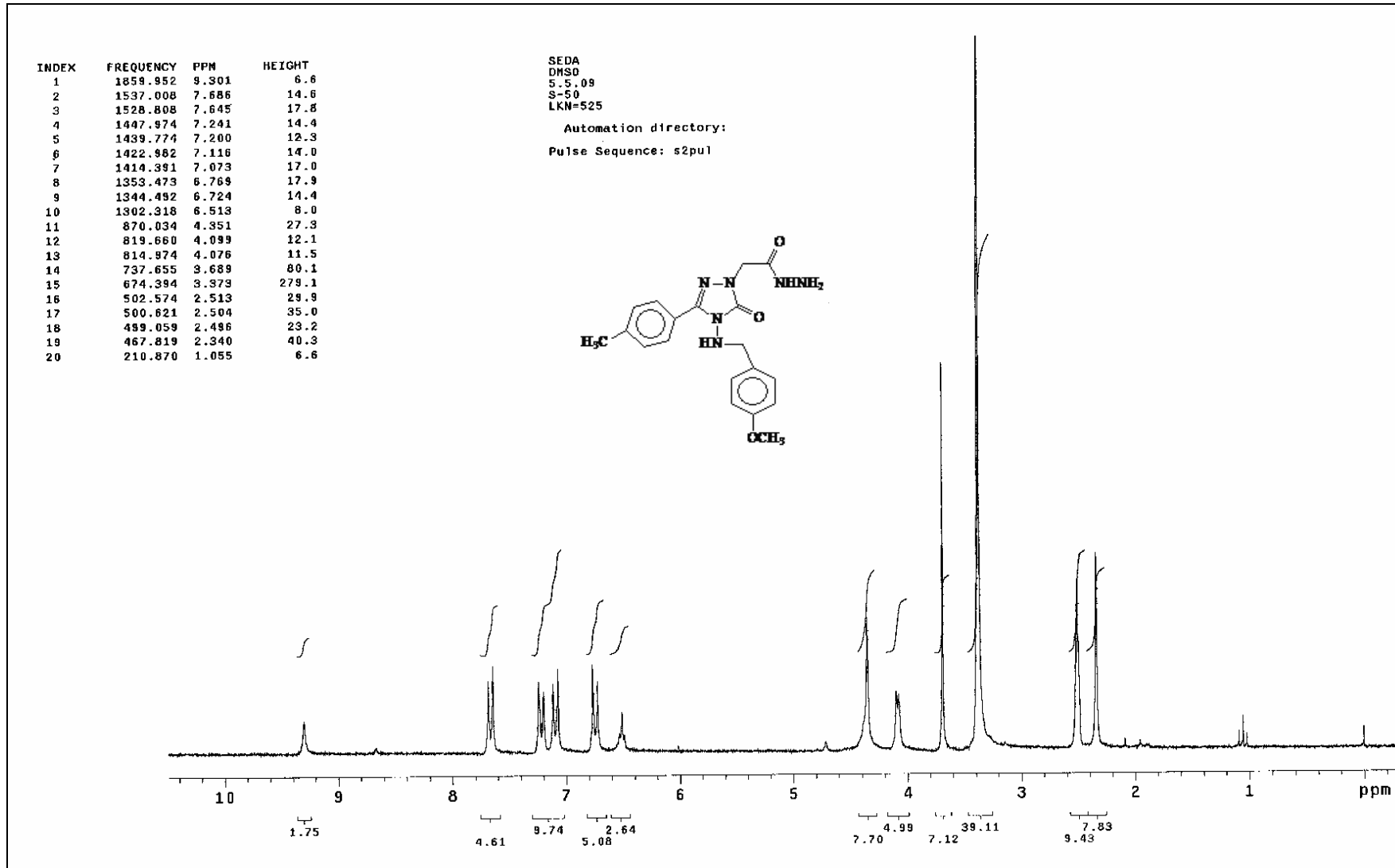
Ek Şekil 97. 66 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



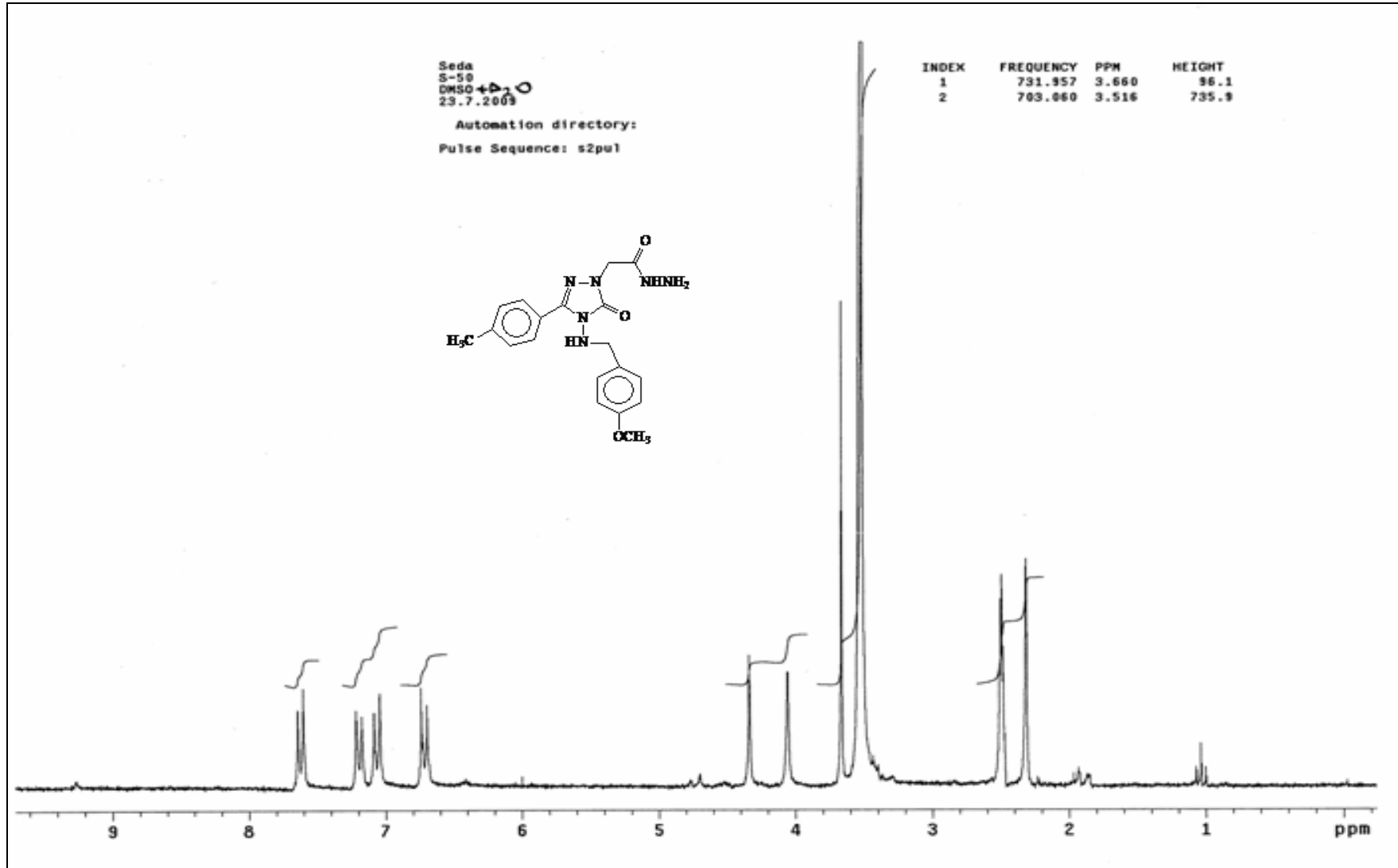
Ek Şekil 98. 66 No'lu Bileşiğin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, CDCl₃)



Ek Şekil 99. 67 No'lu Bileşiğin IR Spektrumu



Ek Şekil 100. 67 No'lu Bileşğin ¹H NMR Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)



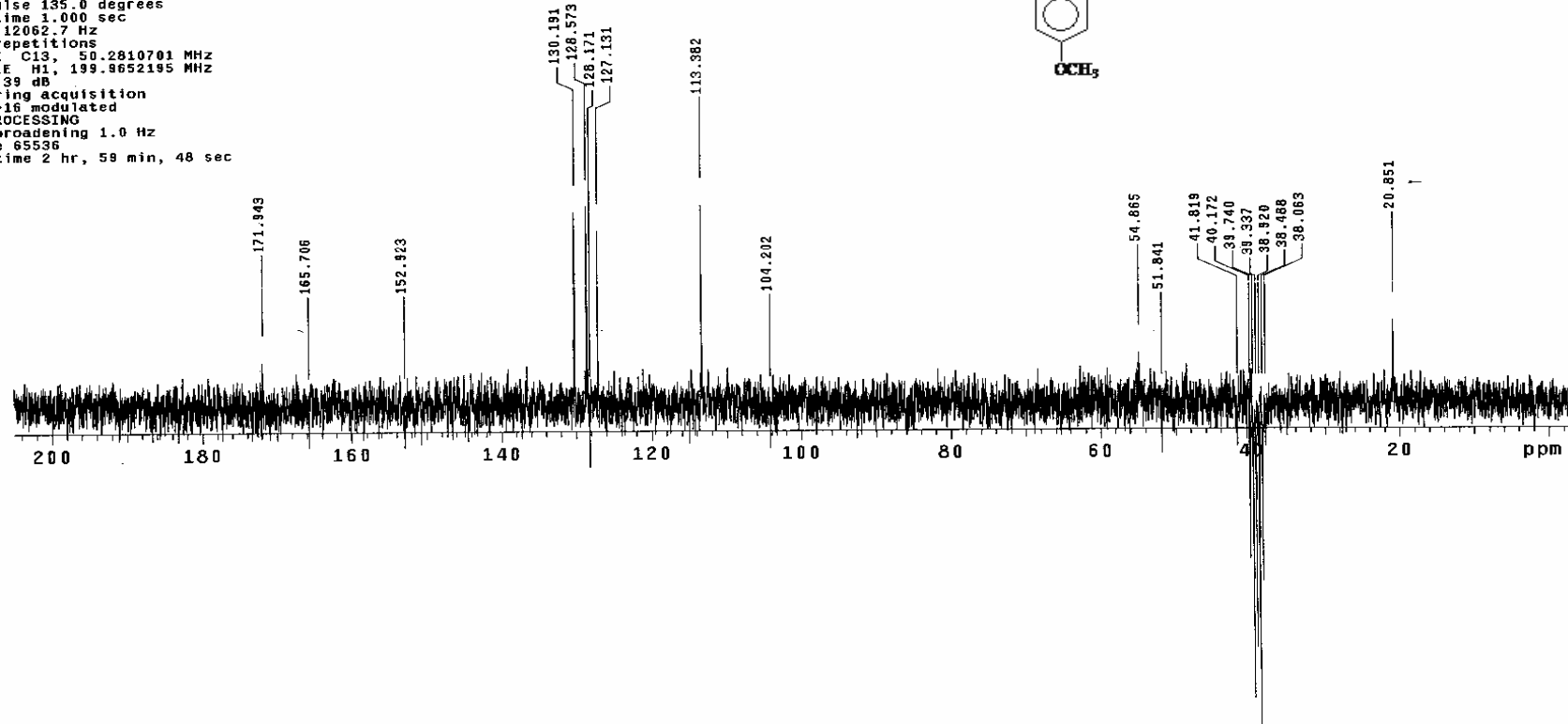
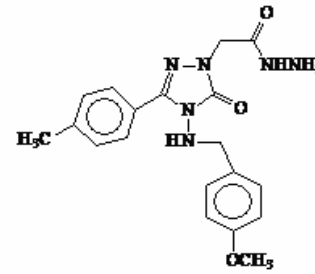
Ek Şekil 101. 67 No'lu Bileşiğin ¹H NMR+ D₂O Spektrumu [200 MHz, DMSO-d₆+ D₂O (3 Damla)]

SEDA
DMSO
S-50
16.7.2009
LKN=525

Automation directory:

Pulse Sequence: APT
Solvent: DMSO
Ambient temperature
Operator: vnmr1
Mercury-200 "ktu2008"

Relax. delay 1.000 sec
1st pulse 90.0 degrees
2nd pulse 135.0 degrees
Acq. time 1.000 sec
Width 12062.7 Hz
1440 repetitions
OBSERVE C13, 50.2810701 MHz
DECOUPLE H1, 199.9652195 MHz
Power 39 dB
On during acquisition
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 2 hr, 59 min, 48 sec



Ek Şekil 102. 67 No'lu Bileşin ¹³C NMR (APT) Spektrumu (200 MHz, DMSO-d₆)

ÖZGEÇMİŞ

07.08.1984' de Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Mimar Sinan İlkokulu'nda, orta öğrenimini Prof. İhsan Koz İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne başladı. 2007 yılında mezun oldu.2007 yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Tezli Yüksek Lisansa başladı. İyi derecede İngilizce bilen Seda FANDAKLI Çaykara Ataköy Sağlık Meslek Lisesi 'nde bir yıllık öğretmenlik yaptı.