

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BİS 1,2,4-TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARARLILIK
SABİTLERİNİN TAYİNİ VE XRF ÖLÇÜMLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeliha LAĞAP

MAYIS 2011

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BİS 1,2,4-TRIAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARARLILIK
SABİTLERİNİN TAYİNİ VE XRF ÖLÇÜMLERİ**

Zeliha LAĞAP

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“YÜKSEK LİSANS (KİMYA)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 03.05.2011

Tezin Savunma Tarihi : 31.05.2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Kemal SANCAK

Trabzon 2011

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalında

Zeliha LAĞAP tarafından hazırlanan

**BİS 1,2,4-TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARARLILIK
SABİTLERİNİN TAYİNİ VE XRF ÖLÇÜMLERİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 10 / 05 / 2011 gün ve 1404 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31 / 05 / 2011 tarihinde yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Üye : Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU

Üye : Doç. Dr. Kemal SANCAK

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında ve Duisburg Essen Üniversitesi Enstitüsü, DTNW, Polimer ve Supramoleküler Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tezi danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın yürütülmesinde, tezimin yazılmasında ve düzenlenmesinde bana yardımcı olan ve çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Kemal SANCAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tez çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÜNVER ve Doç. Dr. Miraç OCAK' a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca analiz çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Dr. Hans-Jürgen BUSHMANN ve ekibine, NMR spektrumlarını alan Uzm. Dr. Gülsev DİLBER'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında sevgi ve inançlarıyla daima yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başta babam Talip LAĞAP ve annem Fadime LAĞAP olmak üzere tüm aileme teşekkürü bir borç bilerek sonsuz minnet sunarım.

Zeliha LAĞAP
Trabzon 2011

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bis 1,2,4-Triazol Bileşiklerinin Sentezi, Kararlılık Sabitlerinin Tayini ve XRF Ölçümleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Kemal SANCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
31/05/2011

Zeliha LAĞAP

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	14
2.1. 4,4'-(Bütan-1,4-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (57).....	14
2.2. 4,4'-(Hekzan-1,6-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (58).....	15
2.3. 4,4'-(Heptan-1,7-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (59).....	16
2.4. 4,4'-(Oktan -1,8-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (60).....	16
2.5. 4,4'-(Nonan-1,9-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (61).....	17
2.6. 4,4'-(Dekan-1,10-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (62).....	18
2.7. 4,4'-(Dodekan-1,12-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (63).....	19
2.8. 4,4'-(Bütan-1,4-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (64).....	19
2.9. 4,4'-(Hekzan-1,6-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (65).....	20
2.10. 4,4'-(Oktan-1,8-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3(4 <i>H</i>)-on) (66).....	21
2.11. Dietil 2,2'-(4,4'-(bütan-1,4-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (68).....	22
2.12. Dietil 2,2'-(4,4'-(hekzan-1,6-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (69).....	22
2.13. Dietil 2,2'-(4,4'-(oktan-1,8-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (70).....	23
2.14. Dietil 2,2'-(4,4'-(bütan-1,4-diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (71).....	24

2.15.	Dietil 2,2'-(4,4'-(hekzan-1,6-diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (72)	25
2.16.	Dietil 2,2'-(4,4'-(oktan-1,8-diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil)) diasetat (73)	26
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.	SONUÇLAR	37
5.	ÖNERİLER.....	41
6.	KAYNAKLAR	42
7.	EKLER	46
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BİS 1,2,4-TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARARLILIK SABİTLERİNİN
TAYİNİ VE XRF ÖLÇÜMLERİ

Zeliha LAĞAP

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kemal SANCAK
2011, 110 Sayfa

Bu çalışmada, etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (55) ve etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (56) bileşiklerinin bazı diaminler ile reaksiyona sokulması sonucu 7 adet 4,4'-(alkan- ω,ω' -diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-on) (57, 58, 59, 60, 61, 62 ve 63) ve 3 adet 4,4'-(alkan- ω,ω' -diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-on) (64, 65 ve 66) bileşiklerine ulaşılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin bazılarının (57, 58,60, 64,65 ve 66) sodyum etoksit eşliğinde bromoetilasetat ile reaksiyonundan 3 adet dietil 2,2'-(4,4'-(alkan- ω,ω' -diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (68, 69 ve 70) ve 3 adet dietil 2,2'-(4,4'-(alkan- ω,ω' -diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (71, 72 ve 73) bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen bazı bileşiklerdeki brom atomlarının XRD tekniğiyle floresans verimleri hesaplanarak yapı ile floresans verim ilişkilendirilmeye çalışılmış ve kararlılık sabitleri TOC (Toplam Organik Karbon) tekniği ile ortaya konmuştur.

Sentezlenen 16 adet yeni bileşiğin yapıları spektroskopik olarak IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmış ve sentezlere ilişkin mekanizmaları önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bis 1,2,4-triazol, Diamin, TOC, EDXRF, Kararlılık Sabiti.

Master Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, DETERMINATION OF STABILITY CONSTANTS AND XRF
MEASUREMENTS OF BIS 1,2,4-TRIAZOLE COMPOUNDS

Zeliha LAĞAP

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Kemal SANCAK
2011, 110 Pages

In this study, two series of new bis 1,2,4-triazoles compounds were synthesized. Firstly, bis triazoles, 4,4'-(alkane- ω,ω' -diyl)bis(5-(4-bromobenzyl)-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-one) (57, 58, 59, 60, 61, 62 and 63) and 4,4'-(alkane- ω,ω' -diyl)bis(5-(4-chlorobenzyl)-2*H*-1,2,4-triazol-3(4*H*)-one) (64, 65 and 66), were obtained by the reaction ethyl 2-[(4-bromophenyl) (ethoxy) methylene] and ethyl 2-[(4-chlorophenyl) (ethoxy) methylene] and a series of diamine in aqueous media. Then some bis triazoles, diethyl 2,2'-(4,4'-(alkane- ω,ω' -diyl)bis(3-(4-bromobenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-4,1-diyl))diacetate (68, 69 and 70) and diethyl 2,2'-(4,4'-(alkane- ω,ω' -diyl)bis(3-(4-chlorobenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-4,1-diyl))diacetate (71, 72 and 73), were synthesized by the reaction sodium salt of 57, 58, 60, 64, 65 and 66 compounds with ethyl bromoacetat.

This compounds with some cations were investigated their interaction by using TOC method and fluorescence yields for bromine atoms by X-ray fluorescence method.

The structures of 16 new compounds synthesized were evaluated by IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy. The methods for synthesis were given and possible reaction paths and mechanisms were discussed.

Key Words: Bis 1,2,4-triazole-3-one, Diamine, TOC, EDXRF, Stability Constant.

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. 44 Tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	29
Tablo 2. 44 Tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm)	30
Tablo 3. 44 Tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm).....	31
Tablo 4. 67 Tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	32
Tablo 5. 67 Tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm).....	33
Tablo 6. 67 Tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm).....	34
Tablo 7. 44 Tipi bileşikleri için deneysel ve teorik K tabakası ($\sigma_{\text{K}\alpha 1,2}$ $\sigma_{\text{K}\beta 1,2}$) etkin kesit değerleri ve floresans verimleri (ω_{K})	35
Tablo 8. 44 tipi bileşiklere ait kararlılık sabitleri değerleri (logk)	36
Tablo 9. 67 tipi bileşiklere ait kararlılık sabitleri değerleri (logk).....	36

SEMBOLLER DİZİNİ

Ar	: Aril
DMSO	: Di Metil Sülfoksit
E.n	: Erime noktası
logk	: kararlılık sabiti
TOC	: Toplam Organik Karbon
R	: Alkil
⁰ C	: Santigrat derece
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Mağnetik Rezonans
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Mağnetik Rezonans
ν	: Dalga sayısı (cm^{-1})
δ	: Kimyasal Kayma değeri (ppm)
$\sigma_{k\alpha 1,2}$: α Etkin kesit değeri (gr/cm^2)
$\sigma_{k\beta 1,2}$: β Etkin kesit değeri (gr/cm^2)
ω_k	: Floresans verim değeri

1. GENEL BİLGİLER

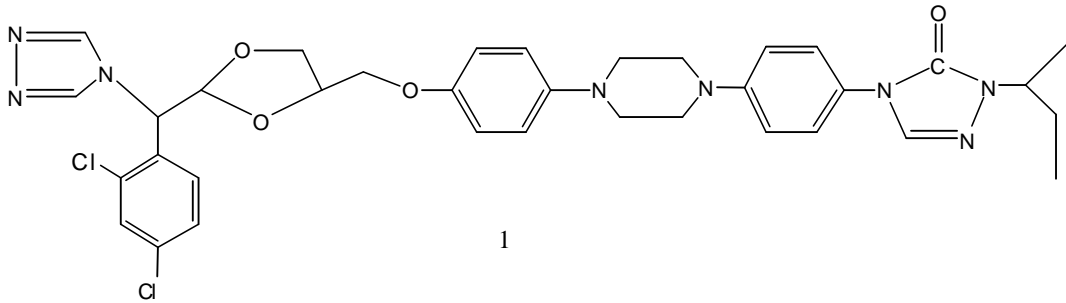
1.1. Giriş

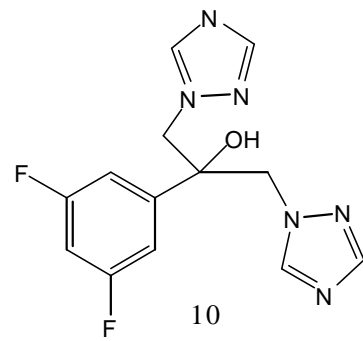
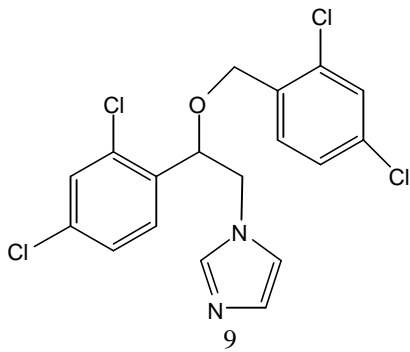
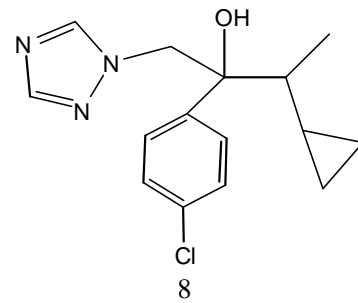
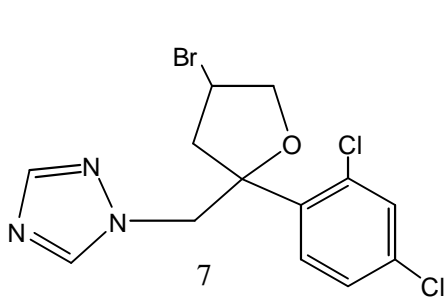
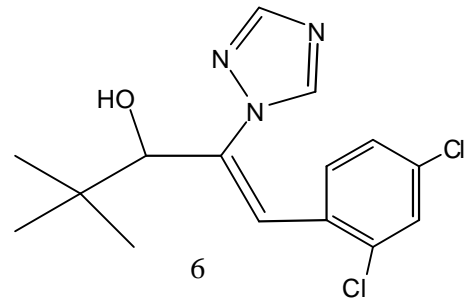
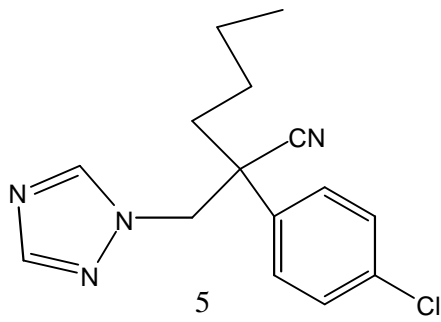
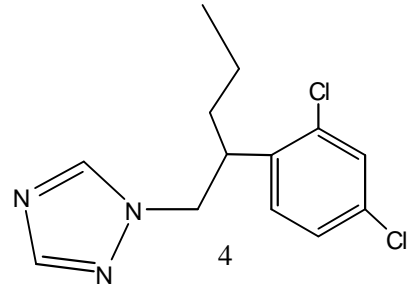
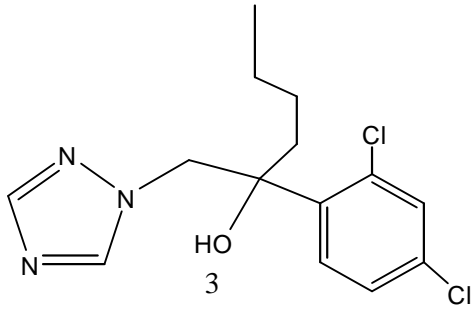
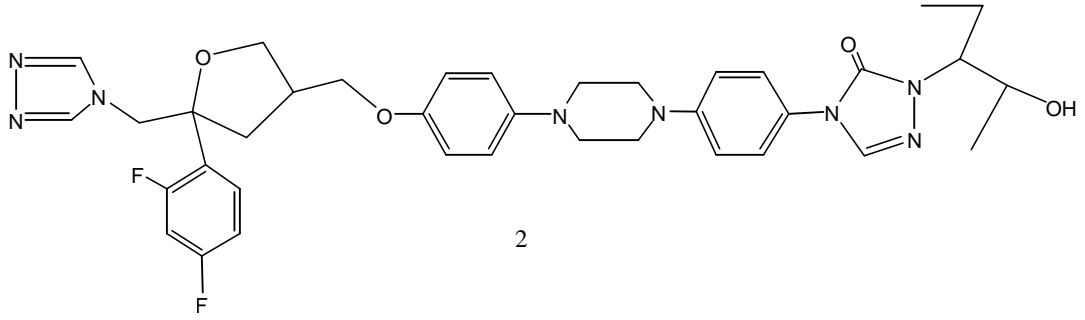
Bu çalışmada, literatürde benzer türevleri sentezlenmiş 4-bromobenzil ve 4-klorobenzil ünitesi taşıyan bis 1,2,4-triazollerin türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu yeni bileşiklerin EDXRF ve TOC değerlerinden kararlılık sabitleri incelenmiştir.

Sentezlenen bis 1,2,4-triazol türevi 16 adet bileşiğin yapı aydınlatılmaları IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak yapılmış ve moleküler yapılar ortaya konmuştur.

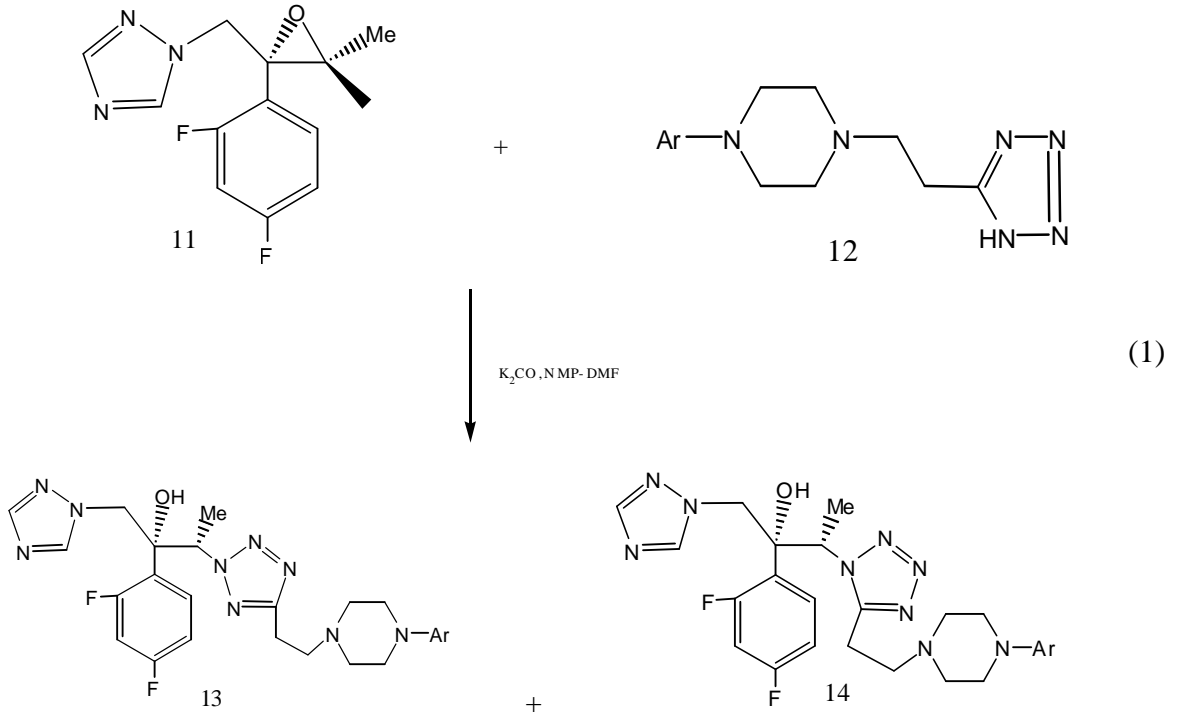
Sentezlenen bileşiklere ilişkin önerilen yapı formülleri deneysel bölüm içerisinde sentez aşamasından hemen sonra formül olarak verilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin spektrumlar Ekler bölümünde sunulurken spektral verileri ise her bileşik grubu için Bulgular ve Tartışma bölümünde ayrı tablolar şeklinde verilmiş ve bulgulara ait tartışmalar yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin eldesine ait muhtemel reaksiyon yürüyüşü, reaksiyon mekanizmaları ve bu mekanizmalarla ilgili açıklamalar ise Sonuç bölümünde sunulmuştur.

Günümüzde halen kullanılan pek çok antimantar ilaç 1,2,4-triazol ve onların bioizosteri olarak nitelendirilen imidazol halka sistemlerini içermektedir. Bunların içerisinde en önemlileri, itrakonazol (1), posakonazol (2), heksakonazol (3), penkonazol (4), miklobütanil (5), dinikonazol (6), bromukonazol (7), siprokonazol (8), mukonazol (9), flukonazol (10) gibi örneklerdir [1, 2, 3, 4, 5, 6].

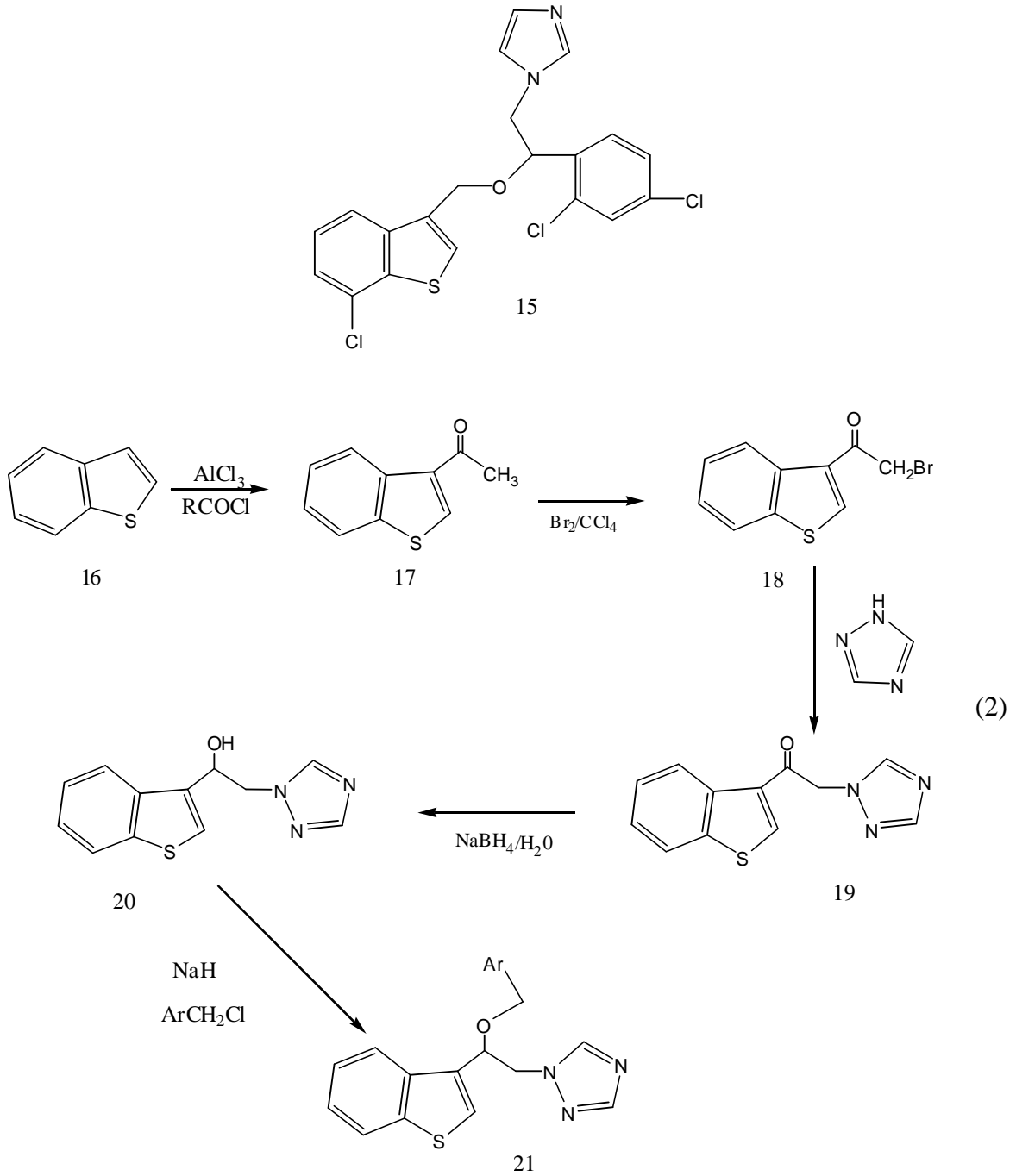




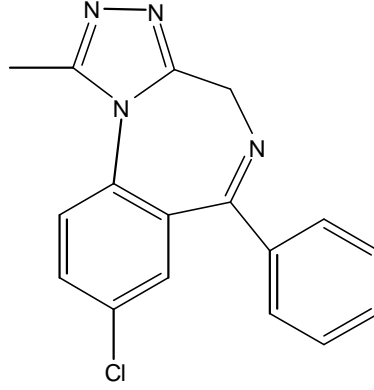
Yukarıda örnekleri verilen antimantar ilaçlara karşı mantarların geliştirdiği direnç sebebiyle yeni model bileşiklerinin dizaynına yönelik sentez çalışmaları yapılmaktadır. Bu tür çalışmalarda triazol ve imidazol çekirdeğindeki N1 pozisyonunun β konumunda -OH veya $-OC_2H_5$ gruplarının bulunmasına dikkat edilmektedir. Zira bu gruplar mantarların hücre membranlarıyla etkileşime girerek mantarın fonksiyonunu yitirmesine neden olmaktadır [7, 8]. Flukonazol'e model olmak üzere tasarlanmış bir çalışmada tetrazin türevleriyle flukonazol'ül epoksi türevleri reaksiyona sokularak optikçe aktif ve oldukça yüksek antimantar etkiye sahip flukonazol türevleri (13,14) elde edilmiştir (Denklem 1) [4].



Günümüzde özel olarak bazı tahıl zararlılarına karşı etkin bir antimantar ilacı olarak kullanılan ve molekül yapısı aşağıda verilen sertakonazol'e (15) ve mukonazol'e (9) alternatif olarak imidazol yerine triazol çekirdeği içeren keton ve karbinol fonksiyonlu benzotiyofen analoglarının sentezi gerçekleştirilmiştir (Denklem 2) [9].

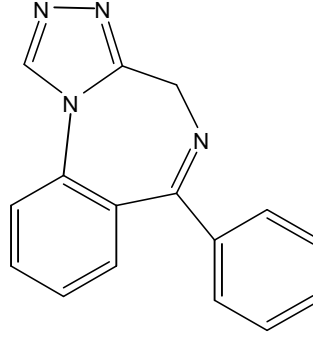


Triazol türevlerinin antimantar etkilerinin yanı sıra antidepresan, antimikrobiyal ve antitümoral aktivite gösteren türevleri de literatürde bildirilmektedir. Bunlardan alprozolam (22) 1,2,4-triazollerin benzodiazepin türevi olup panik atakların durdurulmasında antidepresan olarak kullanılmaktadır [10].



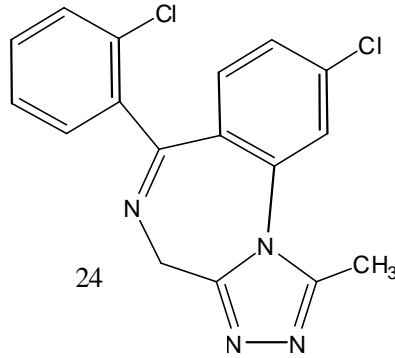
22

Bir başka benzodiazepin türevi olan estazolam (23) uyku verici- sakinleştirici bir ilaç olarak kullanılmaktadır [11].



23

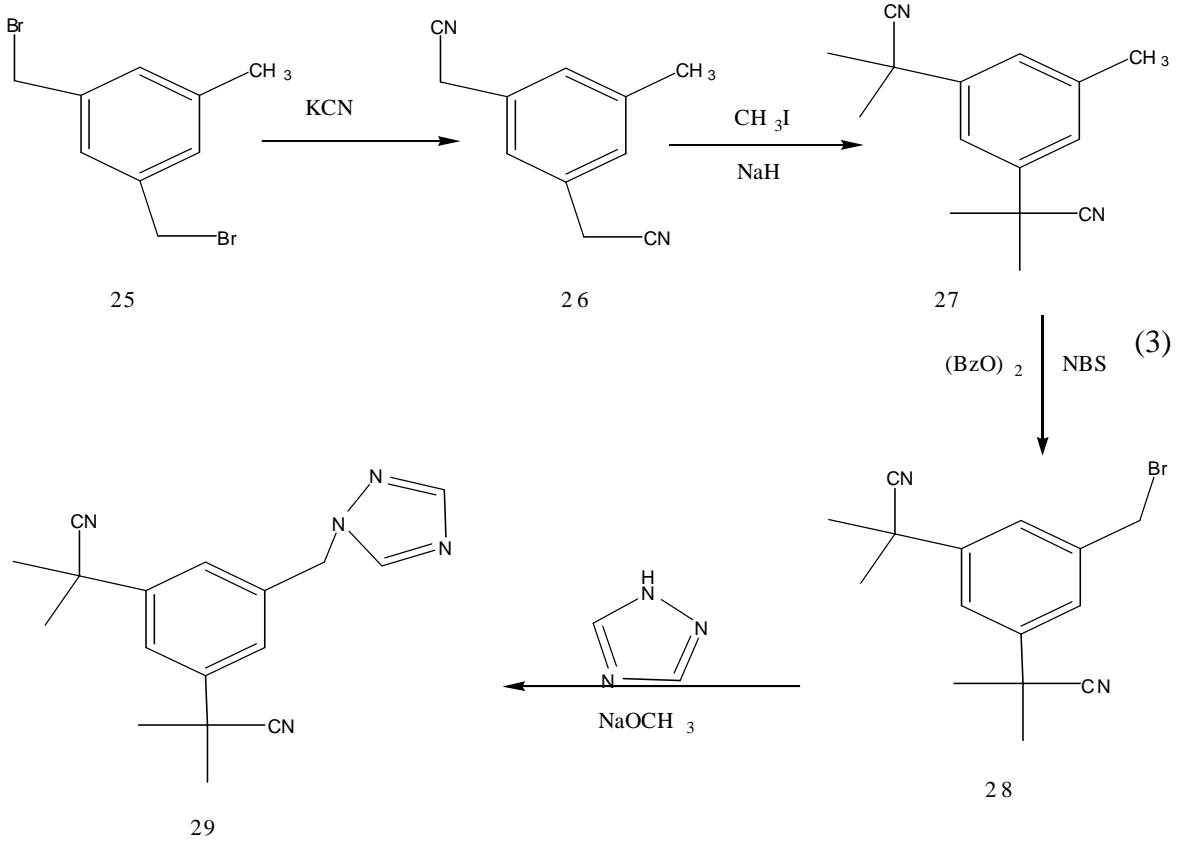
Benzer bir etki alprozolam ve estazolam'ın 4-Cl fenil türevi olarak adlandırılabilen triazolam (24) epileptik nöbetlerin tedavisinde kullanılan bir ilaçtır [12].



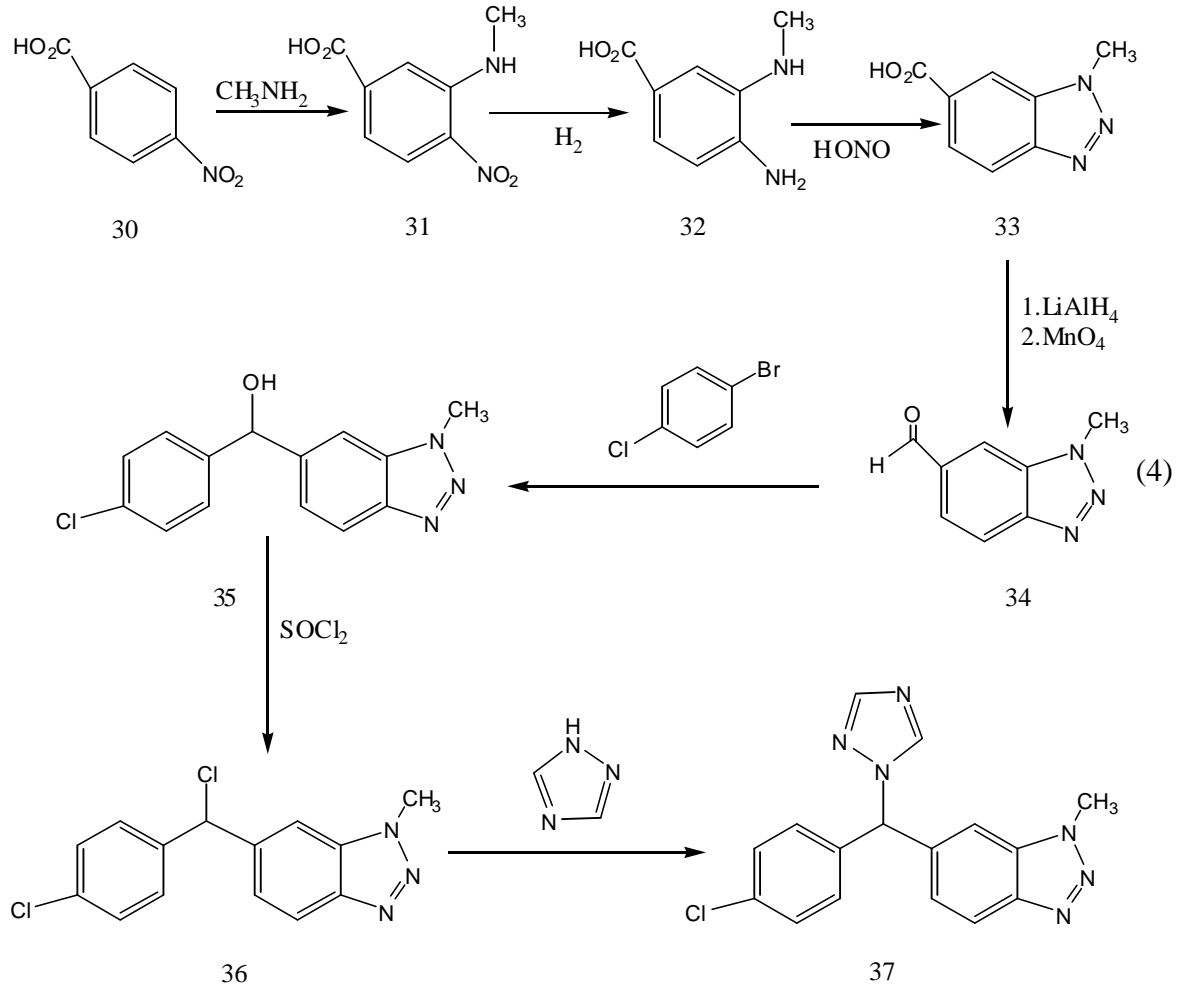
24

Diğer yandan bazı 1,2,4-triazol ve 1,2,4-triazol-5-on türevlerinin antitümöral ve antikanser etkiye sahip olduğu literatürde bildirilmektedir. Bunlardan anastrozol (30)

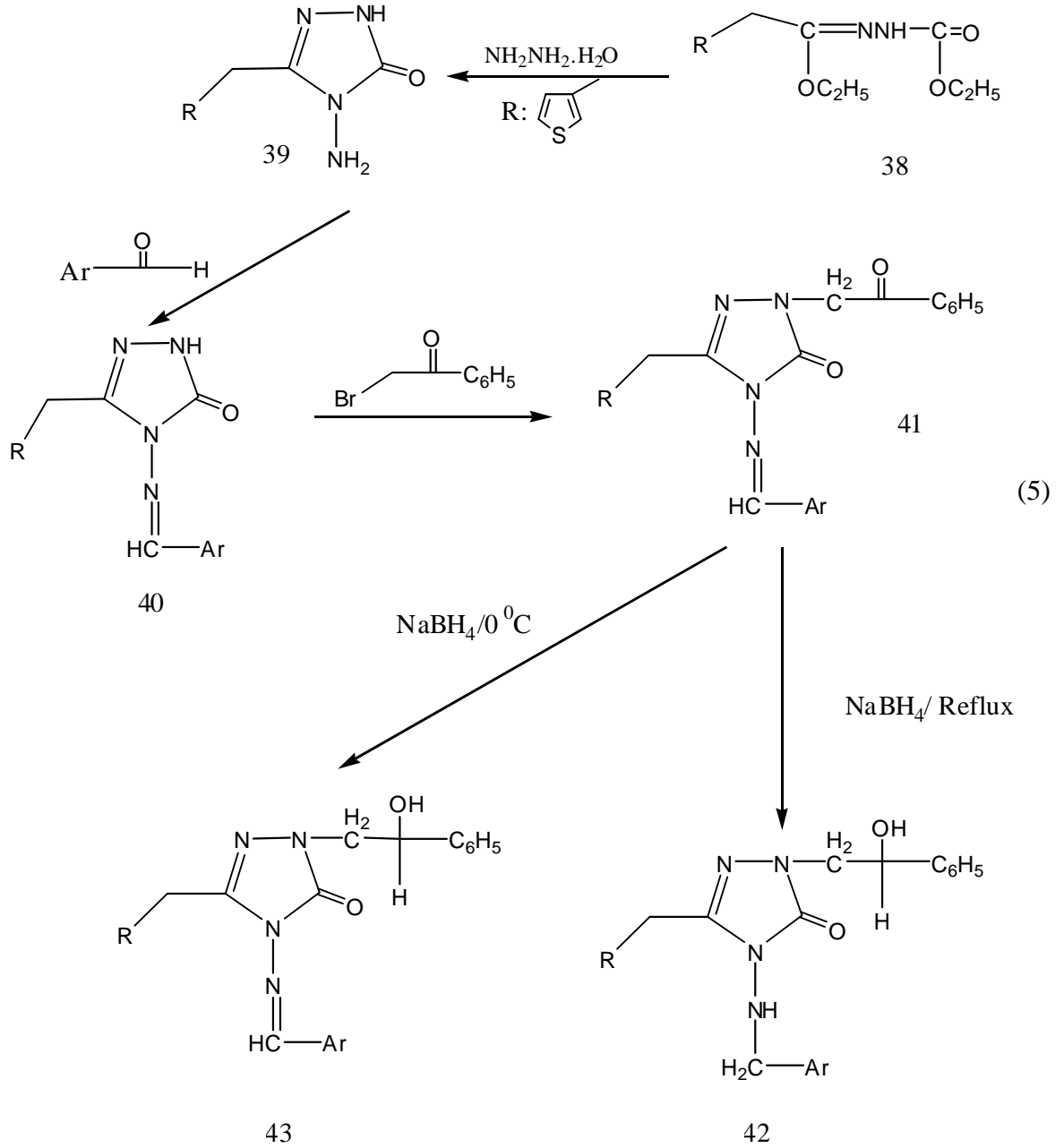
akciğer kanseri tedavisinde kullanılan bir triazol türevi olup sentezi aşağıda gösterilmiştir (Denklem 3) [13].



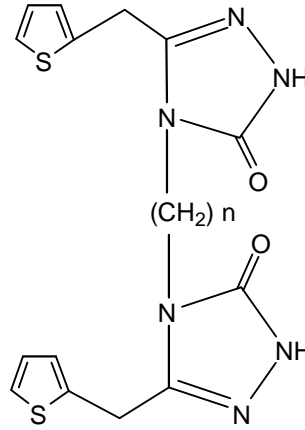
4-Cl fenil substitüenti taşıyan 1,2,4-triazol ve benzotriazol ünitelerine sahip vorozel (37) aromataz enziminin inhibitörü olarak antikanser tedavide kullanılan önemli bir triazol türevidir (Denklem 4) [14,15].



Son zamanlarda bazı tiyofen içereklı 1,2,4-triazol-5-on schiff bazları ketonik karbinol türevlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin antimikrobiyol ve antitümöral etkiye sahip olduğu literatürde bildirilmiştir. (Denklem 5) [16]. 40 ve 41 Tipi bileşiklerin gırtlak, göğüs ve akciğer kanser hücrelerine karşı etkili olduğu ortaya konmuştur.



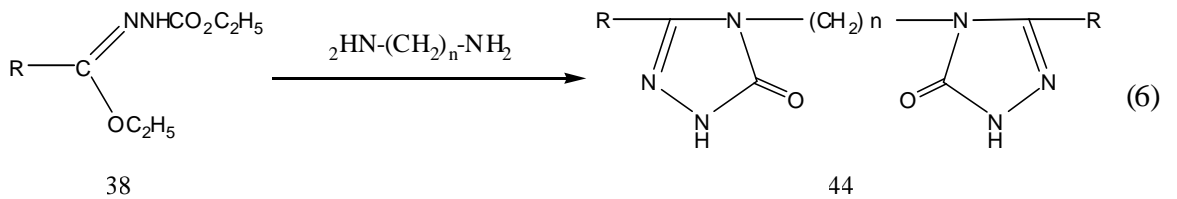
1,2,4-Triazoller üzerine yapı ile ilişkilendirilen farklı çalışmalarda mevcuttur. Bunlardan birinde tiyofen içerikli bis 1,2,4-triazol-5-on'ların (44) sentezini takiben XRD ölçümleri alınarak kükürt atomu üzerindeki elektron yoğunluğu hesaplanmasıyla elektron yoğunluğu değerleri ile yapı ilişkilendirilmesi yapılmıştır [17]. 44 Tipi bileşiklerde iki triazol halkasını birleştiren alkan zincirinin uzunluğunun değişimi, doğrudan doğruya kükürt atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun sayısının değişimi ile indüktif olarak değiştirdiği ortaya konmuştur.



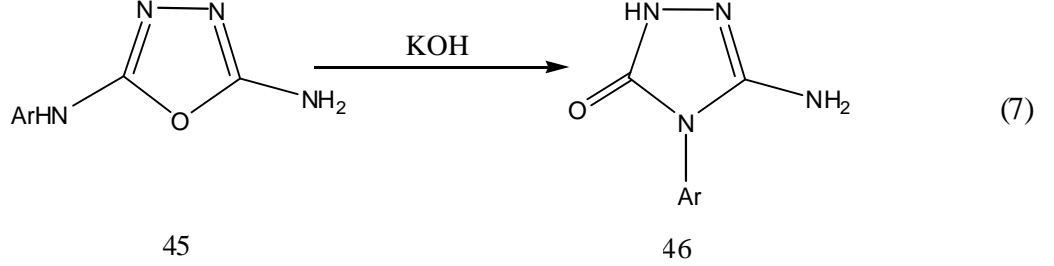
Diğer yandan bazı 1,2,4-triazol türevi bileşiklerinin çeşitli metal katyonlarıyla koordinasyona girerek kompleks oluşturdukları bilinmektedir. Ayrıca bazı 1,2,4-triazol bileşiklerinin metal komplekslerinin ilginç biyolojik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir [18-20]. Nitekim aynı çalışmada sentezlenen triazol komplekslerinin bazı enzimlere karşı etkili inhibisyon özelliği gösterdiği ortaya konmuştur.

Literatürde 1,2,4-triazollerin kompleksleşme kapasitelerinin ölçülmesiyle, biyolojik aktivite özelliğinin belirlenmesinde önemli olduğunu belirten çalışmalar göze çarpmaktadır. Bu çalışmaların birinde bazı 1,2,4-triazol schiff bazı türevlerinin çeşitli metal katyonlarıyla kompleksleştirilmesi üzerinden kararlılık sabitlerinin hesaplanması yapılmış ve suda çözünürlüğü çok düşük olan 1,2,4-triazol türevlerinin metallere kompleksleşme özellikleri ortaya konmuştur [20]. Bu sonucun hem heterosiklik ligand komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin ortaya konmasında önemli olduğu hem de suda çözünmüş bazı metal katyonlarının ekstraksiyonundan çevresel etkilerin azaltılması açısından avantajlar sağlayacağı belirtilmiştir [21-23].

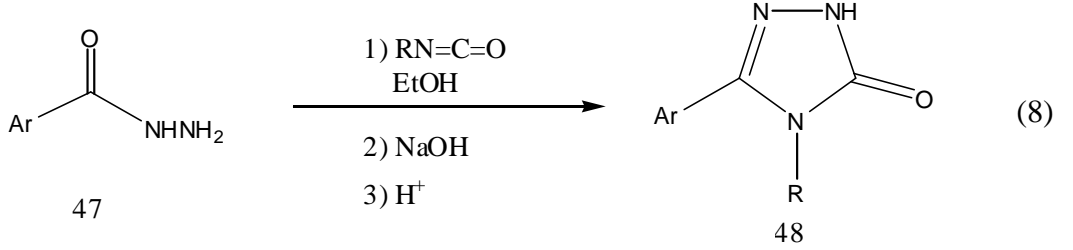
1,2,4-Triazol bileşiklerinin sentezine ilişkin literatürde değişik yöntemler sunulmuştur. Yapılan çalışmaların birinde ester-etoksi karbonil hidrazonların alifatik diaminlerle reaksiyonundan bis-1,2,4-triazol-5-on'lar sentezlenmiştir (Denklem 6) [24].



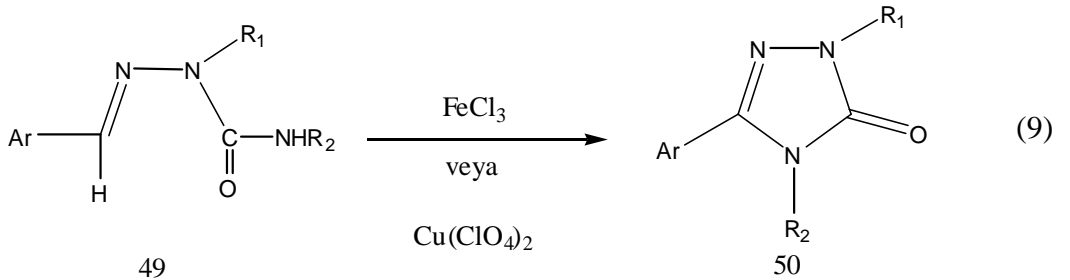
Bir başka yöntem de 2-amino-5-arilamino-1,3,4-okso diaminlerin (45) baz eşliğinde 1,2,4-triazol-5-on'lara (46) dönüştürülmesidir (Denklem 7) [25].



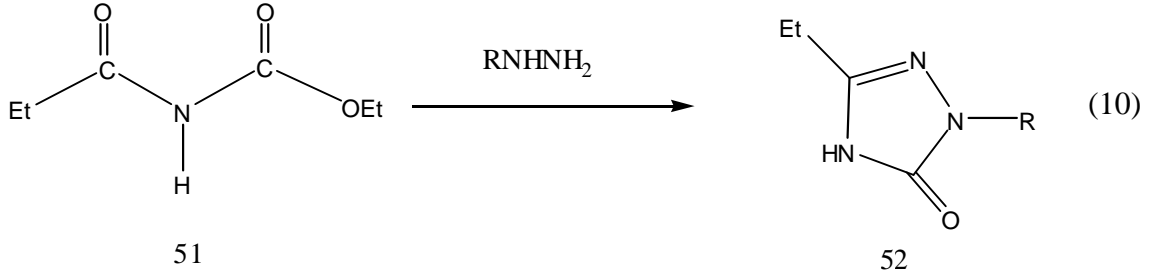
Bir başka yöntem ise karboksilli asit hidrazitlerinin (47) izosiyonatlar ile reaksiyonundan elde edilen bileşiklerin baz ile siklizasyonudur. Reaksiyon sonucu 3-aril-4-alkil-1,2,4-triazol-5-on'lar(48) sentezlenmiştir (Denklem 8) [26].



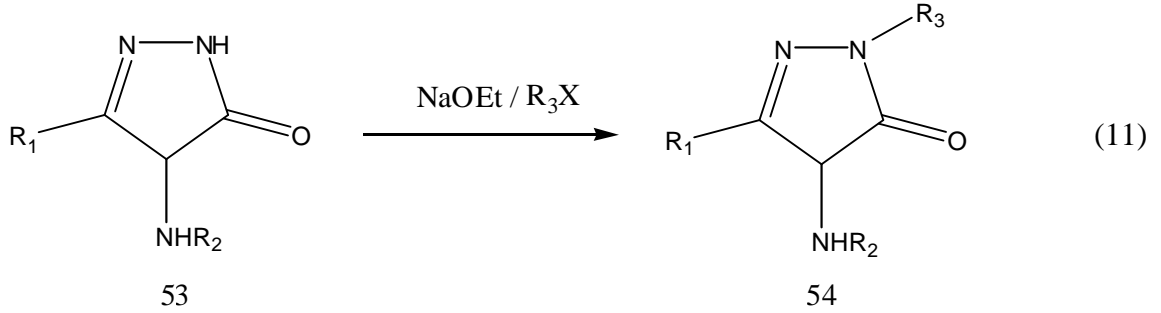
Değişik bir 1,2,4-triazol-5-on sentez yöntemi aldehit semikarbozonların (49) bakır ya da demir tozlarıyla gerçekleştirilen oksidatif halkalaşmasıdır (Denklem 9) [27]. Bu tip bir reaksiyon sonucu 1,3,4-tri sübtitüent-1,2,4-triazol-5-on'lar (50) elde edilmiştir.



İlginç başka bir yöntem de sübtüye hidrazin türevlerinin N-etoksi-karboksi propiyon (51) ile reaksiyonudur (Denklem 10) [28]. Reaksiyon sonucu disübtüye 1,2,4-triazol-5-on'lar (52) elde edilmiştir.



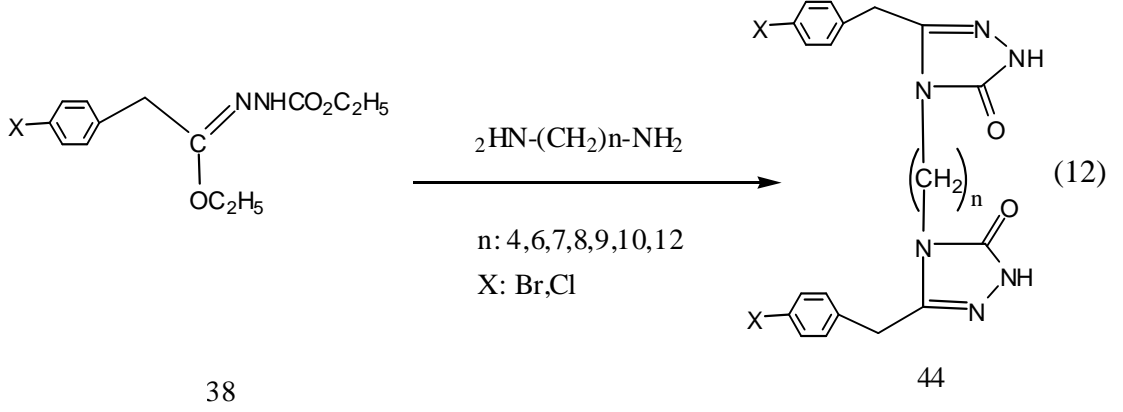
1,2,4-Triazol-5-on'lar üzerine bazı türevlendirme çalışmaları yapılmış ve bu türevlerin oldukça farklı biyolojik aktiviteleri ortaya konmuştur. Böyle bir çalışmada 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin baz eşliğinde N1 pozisyonunda alkilendirilmesi, aroillendirilmesi ya da etoksi karbonillendirilmesi gerçekleştirilmiştir (Denklem 11) [29].



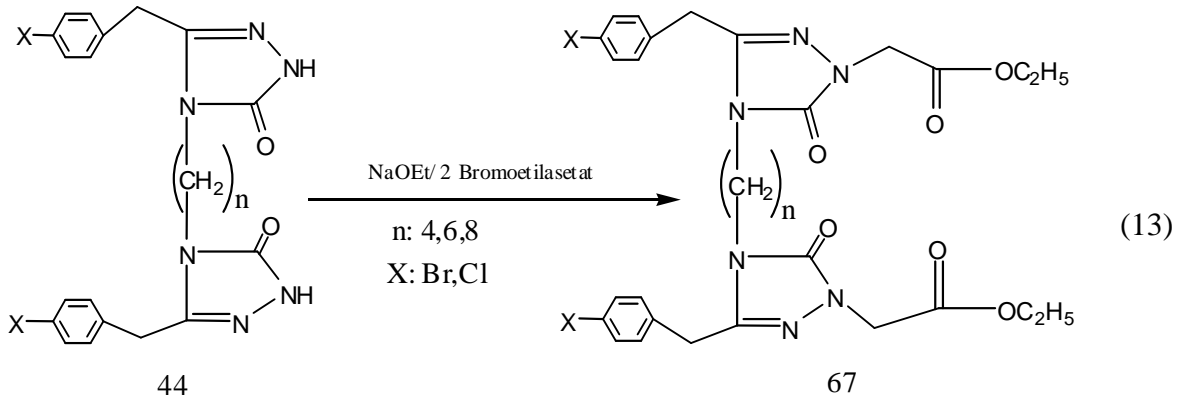
Bu çalışmada, literatürde benzer türevleri sentezlenmiş 4-bromobenzil ve 4-klorobenzil ünitesi taşıyan bistriazolollerin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerdeki brom atomlarının XRD tekniğiyle floresans verimleri hesaplanarak yapı ile floresans verim ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca 1,2,4-triazolollerin kompleksleşme kabiliyetleri çerçevesinde, bazı geçiş metalleriyle sentezlenmiş bis 1,2,4-triazol-5-on'ların kompleksleşmeleri üzerinden TOC (Toplam Organik Karbon) tekniği kullanılarak kararlılık sabitlerinin bulunması hedeflenmiş ve kararlılık sabiti ile moleküler yapı ilişkilendirmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın bir bölümünde; literatürde bilinen etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (55) ve sırasıyla 1,4 diamino bütan, 1,6 diamino hekzan, 1,7 diamino heptan, 1,8 diamino oktan, 1,9 diamino nonan, 1,10 diamino dekan, 1,12 diamino dodekanın sulu çözeltilerininin 2/1 mol oranında reaksiyona sokularak denklem 12 gereği 4-bromobenzil ünitesi taşıyan 44 tipi (57, 58, 59, 60, 61, 62 ve 63) bileşikler elde edilmiştir. Aynı şekilde etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (56) sırasıyla 1,4 diamino bütan, 1,6 diamino hekzan, 1,8 diamino oktanın 2/1 mol oranında reaksiyona

sokularak aşağıda yer alan denklem 12 gereği 4-klorobenzil ünitesi taşıyan 44 tipi (64, 65 ve 66) bis triazollerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Denklem 12) [30,31].



Çalışmamızın diğer bir bölümünde 4-bromobenzil ünitesi taşıyan 44 tipi (57, 58 ve 60) bileşiklerden bir kısmı sodyum etoksit eşliğinde bromoetilasetat ile reaksiyona sokularak denklem 13 gereği 67 tipi (68, 69 ve 70) bileşikler elde edilmiştir. Aynı şekilde, 4-klorobenzil ünitesi taşıyan 44 tipi (64, 65 ve 66) bileşikler sodyum etoksit eşliğinde bromoetilasetat ile reaksiyona sokularak denklem 13 gereği 67 tipi (71, 72 ve 73) bileşikler sentezlenmiştir (Denklem13) [32].



Çalışmamızın diğer bir bölümünde 4-bromobenzil ünitesi taşıyan 44 tipi (57, 58, 59, 60, 61, 62 ve 63) bileşiklerinin floresans verimleri hesaplanarak iki triazol halkasını birleştiren alkan zincirinin uzunluğunun brom atomu üzerine elektronik etkisi ortaya konmuştur. Çalışmamızın son bölümünde ise sentezlenen 44 ve 67 tipi bileşiklerden 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 68, 69 ve 70 nolu bileşiklerin ve bazı geçiş metalleri ile (Cu^{+2} , Ni^{+2} ,

Co⁺² ve Fe⁺³) kompleksleri oluşturularak toplam organik karbon içeriklerinin değerlendirilmesi üzerinden kararlılık sabitlerinin tayini yapılmıştır.

Tümü orijinal nitelikte olan sentezlenmiş bileşiklerin EDXRF ve TOC değerleri ve bunlarla ilişki kurulmaya çalışılan antimikrobiyal ve antitümoral testler devam etmektedir. Bu nedenle bu tez içeriğinde sunulmamıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Carlo-Erba, Merk ve Aldrich firmalarından sağlanmış, çözücüler ise yerli ve yurt dışı kaynaklardan temin edilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında ve sentezlenen maddelerin saflaştırılmasında kullanılan çözücülerin tümü uygun saflaştırma ve kurutma işlemlerinden geçirilmiştir.

Sentezlenen tüm bileşikler katı yapıda olup erime noktaları Schmezpunktbestimmer SMP II marka dijital erime noktası tayin cihazında tekrarlanarak belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları, Perkin Elmer FT-IR spektrometresinde KBr tabletleri halinde kaydedilmiştir. ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları, Varian Mercury marka 200 MHz'lik NMR cihazında DMSO-d₆ döteryumlu çözücülerini ile alınmıştır. Deneysel çalışmaların sentez kısmı KTÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında, TOC değerlerinin ölçümü ve kompleksleşme sabitlerinin belirlenmesi (Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V - DTNW) Krefeld Duisburg-Essen Üniversitesi Tekstil Enstitüsü Supramoleküler/Polimer ve Analitik Kimya Laboratuvar'ında gerçekleştirilerek EDXRF ölçümleri de KTÜ Fen Fakültesi Fizik Bölümünde kaydedilmiştir.

2.1. 4,4'-(Bütan-1,4-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (57)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,582 g) ve 1,4 diamino butan (0,01 mol, 0,881g) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen beyaz renkli katı nihai ürün süzüldü (4,092 g %72,84). Ham ürün alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 57 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 298-300 °C. Sentezlenen 57 bileşiği için;

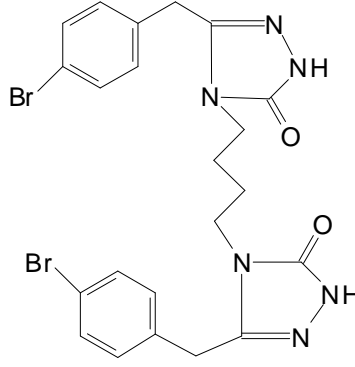
IR spektrumu, Ek Şekil 1' de spektral verileri, Tablo 1'de

¹H-NMR spektrumu, Ek Şekil 2' de spektral verileri, Tablo 2'de

¹H-NMR (D₂O) değişimi spektrumu, Ek Şekil 3'de

¹³C-NMR (APT) spektrumu, Ek Şekil 4'de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



57

2.2. 4,4'-(Hekzan-1,6-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (58)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,583 g.) ve 1,6 diamino hekzan (0,01 mol 1,162 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,662 g, % 78,64) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl_2 üzerinden kurutularak 58 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 224-225 °C.

Sentezlenen 58 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 5'de spektral verileri, Tablo 1'de

$^1\text{H-NMR}$ spekturumu,

Ek Şekil 6'da spektral verileri, Tablo 2'de

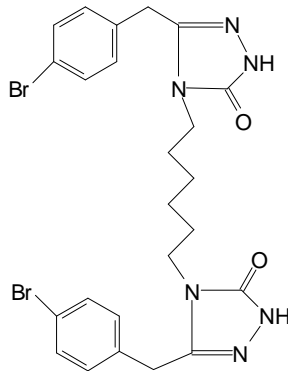
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) değişimi spekturumu,

Ek Şekil 7'de

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spekturumu,

Ek Şekil 8'de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



58

2.3. 4,4'-(Heptan-1,7-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (59)

Geri soğutucu takılı 100 ml' lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,579 g.) ve 1,7 diamino heptan (0,01 mol, 1,304 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,563 g, % 75,56) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutularak 59 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 155-165 °C.

Sentezlenen 59 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 9'da spektral verileri, Tablo 1'de

¹H-NMR spekturumu,

Ek Şekil 10'da spektral verileri, Tablo 2'de

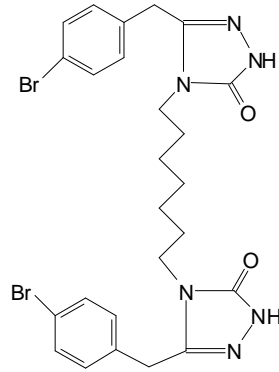
¹H-NMR (D₂O) değişimi spekturumu,

Ek Şekil 11'de

¹³C-NMR (APT) spekturumu,

Ek Şekil 12'de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



59

2.4. 4,4'-(Oktan -1,8-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (60)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,566 g) ve 1,8 diamino oktan (0,01 mol, 10,443 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,974 g, % 80,42) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutularak 60 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 135-136 °C.

Sentezlenen 60 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 13' de spektral verileri, Tablo 1'de

$^1\text{H-NMR}$ spekturumu,

Ek Şekil 14' de spektral verileri, Tablo 2'de

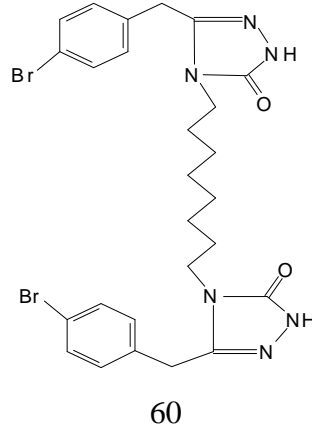
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) değişimi spekturumu,

Ek Şekil 15' de

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spekturumu,

Ek Şekil 16'da spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



2.5. 4,4'-(Nonan-1,9-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (61)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,578 g.) ve 1,9 diamino nonan (0,01 mol, 1,583 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,991 g, % 78,94) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl_2 üzerinden kurutulularak 61 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 172-173 °C.

Sentezlenen 61 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 17'de spektral verileri, Tablo 1'de

$^1\text{H-NMR}$ spekturumu,

Ek Şekil 18'de spektral verileri, Tablo 2'de

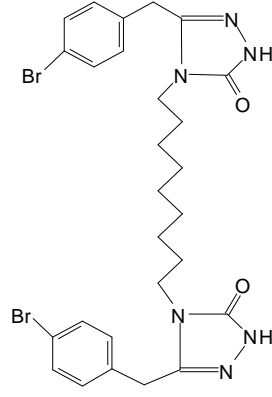
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) değişimi spekturumu,

Ek Şekil 19'da

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spekturumu,

Ek Şekil 20'de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



61

2.6. 4,4'-(Dekan-1,10-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (62)

Geri soğutucu takılı 100 ml' lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,586 g.) ve 1,10 diamino dekan (0,01 mol, 1,728 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,724g % 73,11) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl_2 üzerinden kurutularak 62 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 144-152 °C.

Sentezlenen 62 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 21' de spektral verileri, Tablo 1'de

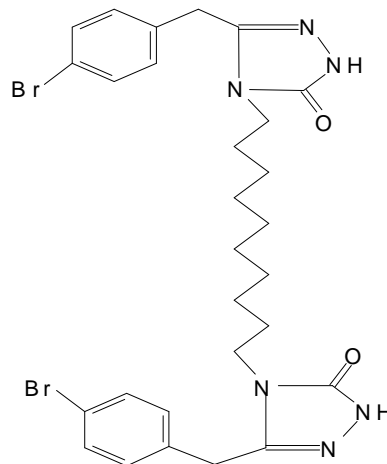
$^1\text{H-NMR}$ spekturumu,

Ek Şekil 22' de spektral verileri, Tablo 2'de

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spekturumu,

Ek Şekil 23' de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



62

2.7. 4,4'-(Dodekan-1,12-diil)bis(5-(4-bromobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on)(63)

Geri soğutucu takılı 100 ml' lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 6,589 g.) ve 1,12 diamino dodekan (0,01mol, 2,019 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (3,337 g,% 50,45) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutularak 63 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 163,168 °C.

Sentezlenen 63 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 24'de spektral verileri, Tablo 1'de

¹H-NMR spekturumu,

Ek Şekil 25'de spektral verileri, Tablo 2'de

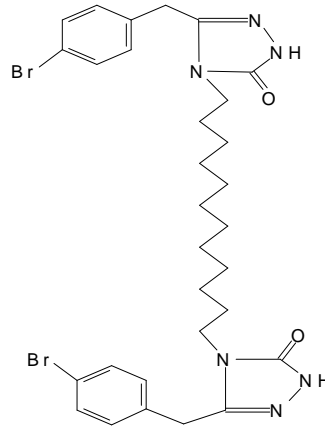
¹H-NMR (D₂O) değişimi spekturumu

Ek Şekil 26'da

¹³C-NMR (APT) spekturumu,

Ek Şekil 27'de spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



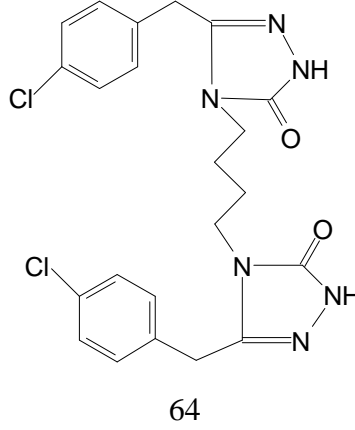
63

2.8. 4,4'-(Bütan-1,4-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (64)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 5,698 g.) ve 1,4 diamino bütan (0,01mol, 0,892 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (3,314 g, % 79,55) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutularak 64 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 292-294 °C.

Sentezlenen 64 bileşiği için;
 IR spekturumu,
¹H-NMR spekturumu,
¹³C-NMR (APT) spekturumu,
 verilmiştir.

Ek Şekil 28' de spektral verileri, Tablo 1'de
 Ek Şekil 29' da spektral verileri, Tablo 2'de
 Ek Şekil 30' da spektral verileri, Tablo 3'de

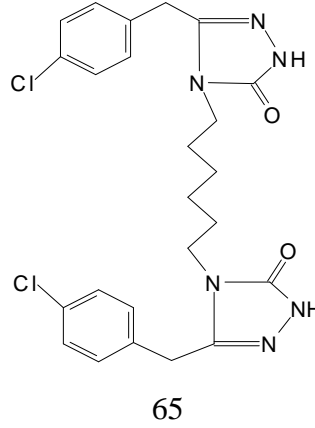


2.9. 4,4'-(Hekzan-1,6-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (65)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 5,679 g.) ve 1,6 diamino hekzan (0,01 mol, 1,168 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (3,854 g, % 86,57) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 65 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 220-225 °C.

Sentezlenen 65 bileşiği için;
 IR spekturumu,
¹H-NMR spekturumu,
¹³C-NMR (APT) spekturumu,
 verilmiştir.

Ek Şekil 31' de spektral verileri, Tablo 1'de
 Ek Şekil 32'de spektral verileri, Tablo 2'de
 Ek Şekil 33' de spektral verileri, Tablo 3'de



2.10. 4,4'-(Oktan-1,8-diil)bis(5-(4-klorobenzil)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-on) (66)

Geri soğutucu takılı 100 ml'lik yuvarlak dipli balona etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (0,02 mol, 5,687 g.) ve 1,8 diamino oktan (0,01 mol, 1,324 g.) 50 ml su içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu. Ele geçen nihai ürün (4,187g, % 88,43) alkol-su çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl_2 üzerinden kurutularak 66 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 202-204 °C.

Sentezlenen 66 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 34' de spektral verileri, Tablo 1'de

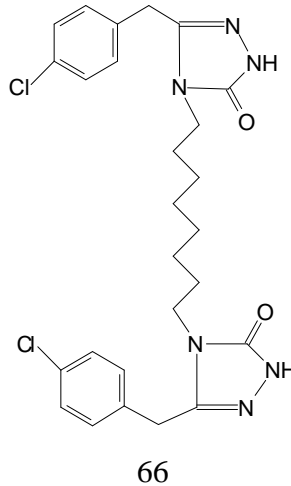
$^1\text{H-NMR}$ spekturumu,

Ek Şekil 35' de spektral verileri, Tablo 2'de

$^{13}\text{C-NMR}$ (APT) spekturumu,

Ek Şekil 36' da spektral verileri, Tablo 3'de

verilmiştir.



2.11. Dietil 2,2'-(4,4'-(bütan-1,4-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (68)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 57 bileşiğinin (0,01 mol, 5,628g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm³) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzüldü ve süzöntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan katı kalıntı (6,57g, % 89,45) madde, soğuk kuru asetonda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 68 bileşiği olarak tanımlandı. e.n. :127-130 °C.

Sentezlenen 68 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 37'de spektral verileri, Tablo 4'de

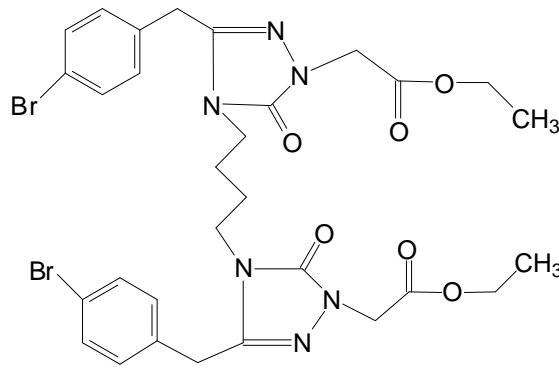
¹H-NMR spekturumu,

Ek Şekil 38'de spektral verileri, Tablo 5'de

¹³C-NMR (APT) spekturumu,

Ek Şekil 39'da spektral verileri, Tablo 6'da

verilmiştir.



68

2.12. Dietil 2,2'-(4,4'-(hekzan-1,6-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (69)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 58 bileşiğinin (0,01 mol, 5,939g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik

sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan katı kalıntı (6,516g % 85,24) madde, soğuk kuru asetonda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 69 bileşiği olarak tanımlandı, e.n.:131-136 °C.

Sentezlenen 69 bileşiği için;

IR spekturumu,

¹H-NMR spekturumu,

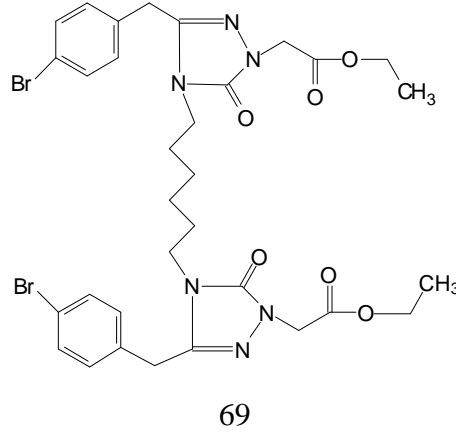
¹³C-NMR (APT) spekturumu,

Ek Şekil 40' da spektral verileri, Tablo 4'de

Ek Şekil 41' de spektral verileri, Tablo 5'de

Ek Şekil 42' de spektral verileri, Tablo 6'da

verilmiştir.



2.13. Diethyl 2,2'-(4,4'-(oktan-1,8-diil)bis(3-(4-bromobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (70)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 60 bileşiğinin (0,01 mol, 6,178 g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı.

Oluşan katı kalıntı (4,984 g % 70,40) madde, soğuk kuru asetonda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 70 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 109-112 °C.

Sentezlenen 70 bileşiği için;

IR spekturumu,

Ek Şekil 43' de spektral verileri, Tablo 4'de

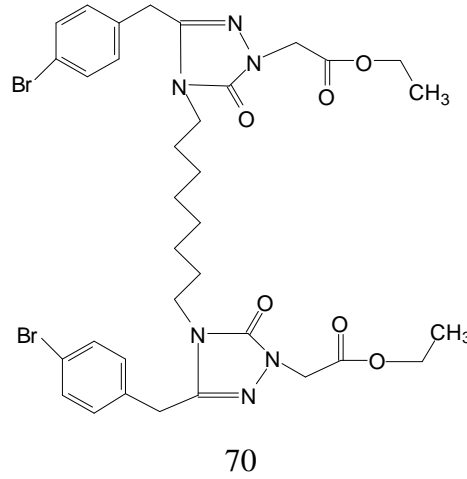
¹H-NMR spekturumu,

Ek Şekil 44' de spektral verileri, Tablo 5'de

¹³C-NMR (APT) spekturumu,

Ek Şekil 45' de spektral verileri, Tablo 6'da

verilmiştir.



2.14. Dietil 2,2'-(4,4'-(bütan-1,4-diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (71)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 64 bileşiğinin (0,01mol 4,174 g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzülde ve süzöntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan katı kalıntı (5,285 g % 89,70) madde, soğuk kuru asetonda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 71 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. :145-150 °C.

Sentezlenen 71 bileşiği için;

IR spekturumu,

¹H-NMR spekturumu,

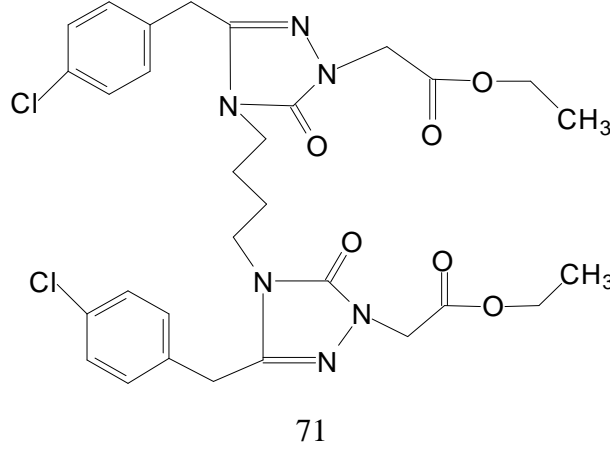
¹³C-NMR (APT) spekturumu,

verilmiştir.

Ek Şekil 46'da spektral verileri, Tablo 4'de

Ek Şekil 47'de spektral verileri, Tablo 5'de

Ek Şekil 48'de spektral verileri, Tablo 6'da



2.15. Diethyl 2,2'-(4,4'-(hekzan-1,6-diil))bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil)diasetat (72)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 65 bileşiğinin (0,01mol, 4,457 g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzülde ve süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan katı kalıntı (5,838 g % 94,60) madde, soğuk kuru asetonda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 72 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. : 132-135 °C.

Sentezlenen 72 bileşiği için;

IR spekturumu,

¹H-NMR spekturumu,

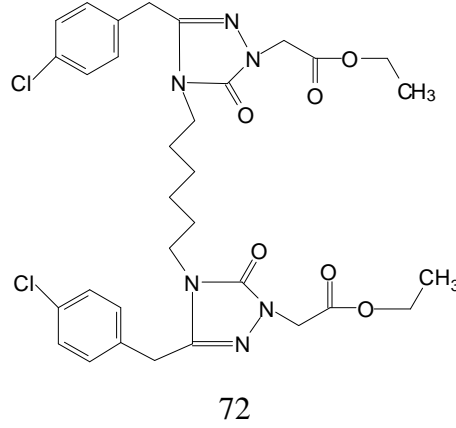
¹³C-NMR (APT) spekturumu,

verilmiştir.

Ek Şekil 49'da spektral verileri, Tablo 4'de

Ek Şekil 50'de spektral verileri, Tablo 5'de

Ek Şekil 51'de spektral verileri, Tablo 6'da



2.16. Dietil 2,2'-(4,4'-(oktan-1,8-diil)bis(3-(4-klorobenzil)-5-okso-4,5-dihidro-1,2,4-triazol-4,1-diil))diasetat (73)

500 ml'lik yuvarlak dipli iki boyunlu bir balon içerisinde 66 bileşiğinin (0,01mol, 4,726 g.) 100 ml mutlak etanoldeki çözeltisi üzerine 20 ml mutlak etanolde metalik sodyumun çözünmesiyle hazırlanan sodyum etoksit çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda bromoetilasetat (0,02 mol, 2,35 ml, 1,50 g/cm) balon içeriğine yan boyundan damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Balon içeriği kurutma tüpü takılı geri soğutucu altında 8 saat ısıtılarak karıştırıldı. Nihai çözelti soğutulup süzüldü ve süzüntü düşük basınç altında buharlaştırıldı. Oluşan katı kalıntı (5,492 g % 85,40) madde, soğuk kuru asetonunda çözüldü ve tekrar düşük basınçta buharlaştırıldı. Nihai ürün aseton-petrol eteri çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakum altında CaCl₂ üzerinden kurutulularak 73 bileşiği olarak tanımlandı, e.n. :115-117 °C.

Sentezlenen 73 bileşiği için;

IR spekturumu,

¹H-NMR spekturumu,

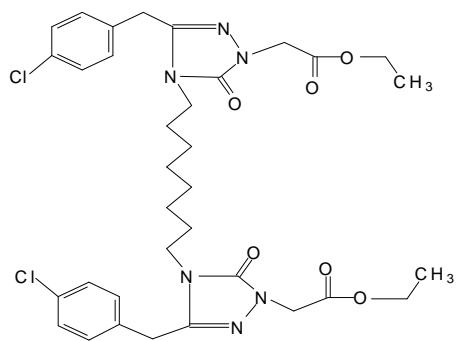
¹³C-NMR (APT) spekturumu,

verilmiştir.

Ek Şekil 52'de spektral verileri, Tablo 4'de

Ek Şekil 53'de spektral verileri, Tablo 5'de

Ek Şekil 54'de spektral verileri, Tablo 6'da



3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, 16 adet yeni bis1,2,4-triazol türevleri (44 ve 67 tipi) sentezlenmiştir. İki adet anahtar bileşik niteliğindeki etil-2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (55) ve etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (56) muhtelif diaminlerle reaksiyona sokularak 10 adet bis 1,2,4-triazollerin (44 tipi) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 44 tipi bis 1,2,4-triazollerden seçilen 3 adet 4-bromobenzil ve 3 adet 4-klorobenzil ünitesi taşıyan bileşikler sodyum etoksit ortamında bromoetilasetat ile reaksiyona sokularak bis 1,2,4-triazollerin 6 adet etil asetat türevi olan bileşikler (67 tipi) elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik olarak, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca brom atomunun EDXRF floresans verimleri ve X-ray etkin kesit değerleri kaydedilerek yapısal değişikliğin floresans verimi üzerine etkileri ortaya konmuştur. Seçili bazı bis 1,2,4-triazol türevlerinin kararlılık sabitleri hesaplanarak kompleks oluşturma kabiliyetleri yorumlanmıştır.

IR spekturumlarının tümü katı formda olan numuneler için KBr tabletleri şeklinde kaydedilmiştir. ¹H-NMR spekturumları DMSO-d₆ da alınmış, bazı bileşikler için döteryum değişimi D₂O ile gerçekleştirilmiştir. DMSO-d₆'dan kaynaklanan metil pikleri ¹H-NMR spekturumunda 2,48-2,58 ppm aralığında, su piki ise 3,20-3,40 ppm aralığında gözlenmiştir. ¹³C-NMR spekturumunda DMSO-d₆'dan kaynaklanan karbon pikleri 38-42 ppm aralığında gözlenmektedir. Kaydedilen tüm NMR spekturumlarında standart kimyasal kayma noktası olarak TMS esas alınmıştır.

4-Bromobenzil ve 4-klorobenzil ünitesi taşıyan bis 1,2,4-triazollerin sentezinde anahtar bileşik olarak etil- 2-(2-(4-bromofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (55) ve etil-2-(2-(4-klorofenil)-1-etoksi etilidien) hidrazin karboksilat (56) alifatik diaminlerle (n; CH₂ sayısı olmak üzere) 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12 reaksiyona sokularak metilen köprüleri taşıyan 44 tipi (57, 58, 59, 60, 62, 63, 64, 65 ve 66) bis 1,2,4-triazollerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (APT) spektral verileri sırasıyla Tablo 1, 2 ve 3'de sunulmuştur.

Tablo 1. 44 Tipi bileşiklere ait IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})

Bil. No:	NH	Arom. CH	Alif. CH_2	C=O	C=N	C=C	1,4-Subs.
57	3142	3069	2947	1698-1681	1583	1490	795
58	3208	3076	2959	1704-1678	1568	1488	799
59	3189	3066	2927	1713-1696	1582	1488	800
60	3177	3061	2977	1706	1571	1487	800
61	3170	3069	2931	1691	1582	1487	799
62	3153	3082	2977	1714-1693	1580	1488	796
63	3153	3049	2983	1700	1578	1488	803
64	3132	3069	2947	1701-1684	1583	1492	799
65	3168	3039	2972	1694	1585	1490	804
66	3180	3082	2979	1704-1669	1582	1491	800

Tablo 1'de 44 tipi bileşikler için sunulan IR verilerinde en önemli spektral veri birbirine çok yakın iki band şeklinde ortaya çıkan C=O gerilim bantlarıdır. Nitekim 1,2,4-triazol - 5(3)-on bileşiklerinde yaklaşık olarak $1680\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan C=O gerilim bantlarında 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64 ve 66 bileşiklerinde $1669\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$ aralığında iki band şeklinde ortaya çıktığı gözlenmektedir [33]. Bazı spekturumlarda ise bileşiklerinde tek band şeklinde nispeten geniş olarak iki bandın birleşimi olarak çıktığı gözlenmektedir. Aynı spektrumda NH gerilim bantları $3142\text{-}3208\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan alifatik ve aromatik CH gerilim bantları sırasıyla $2932\text{-}2983\text{ cm}^{-1}$ aralığı ve $3039\text{-}3082\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve oldukça birbiriyle uyumlu frekans değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Triazol halkasındaki C=N gerilim bantları ise $1568\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Aromatik halkadan ileri gelen C=C gerilim bantları ise C=N gerilim bantlarından biraz daha düşük değerlere sahip olup $1487\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır. Aromatik halkada 4 -bromobenzil ve 4 -klorobenzil ünitesi olarak yer alan 1,4 disubstitüye CH deformasyon bantları tek bir pik şeklinde $795\text{-}804\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir.

Tablo 2. 44 Tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm)

Bil. No	N-CH ₂ -(CH) _n	N-CH ₂	Ar.CH ₂	Ar. CH	NH
57	1,26(s),4H	3,32(s),4H	3,87(s),4H	7,37 (d),4H; 7,53(d),4H	11,51(s),2H
58	0,99-1,14 (m),8H	3,35(s),4H	3,90(s),4H	7,22 (d),4H; 7,51 (d),4H	11,51(s),2H
59	0,97-1,2(m),10H	3,33(s),4H	3,87(s),4H	7,19 (d),4H; 7,50 (d),4H	11,50(s),2H
60	1,09-1,19(m),4H 1,05-1,00(m),8H	3,34(t),4H	3,90(s),4H	7,22 (d),4H; 7,52 (d),4H	11,52(s),2H
61	1,00-1,17 (m),14H	3,34(s),4H	3,88(s),4H	7,19 (d),4H; 7,50 (d),4H	11,50(s),2H
62	1,06-1,21(m), 16H	3,33(t),4H	3,89(s),4H	7,20 (d),4H; 7,50 (d),4H	11,49(s),2H
63	0,95-1,15(m),18H	3,35(t),4H	3,83(s),4H	7,12 (d),4H; 7,26 (d),4H	11,49(s),2H
64	1,21(s),4H	3,35(s),4H	3,87(s),4H	7,23 (d),4H; 7,35 (d),4H	11,52(s),2H
65	0,97- 1,13 (m),8H	3,35(s),4H	3,89(s),4H	7,25- (d),4H; 7,37 (d),4H	11,44(s),2H
66	0,97 -1,2 (m),12H	3,34(s),4H	3,89(s),4H	7,25- (d),4H; 7,37 (d),4H	11,50(s),2H

Tablo 2’de sunulan $^1\text{H-NMR}$ verileri dikkate alındığında, 44 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan hidrazin karboksilat türevlerinde (55 ve 56) NH protonlarına ilişkin 8,20 – 8,30 ppm aralığında gözlenen proton sinyalinin 44 tipi bileşiklerde oldukça aşağı alanda 11,44 – 11,52 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. Bu sonuç hedeflediğimiz halka kapanmasının gerçekleştiğini ortaya koyan en önemli veriyi oluşturmaktadır [34].

Sentezlenen 44 tipi bis-triazollerde (57, 58, 59, 60, 61 ve 63) gözlenen NH proton sinyalinin D₂O ile yapılan proton değişimi işlemlerinde (Ek Şekil: 3, 7, 11, 15, 19 ve 26) tamamıyla ortadan kaybolduğu gözlenmektedir.

Yine Tablo 2’de triazol halkasına bağlı 4-bromobenzil ve 4-klorobenzil ünitesine ilişkin bir AB moleküler sistemine karşılık gelen ikişer dublet bant 1,4-disubstitüye benzen halkasında yer alan dört proton (her halkada 4 olmak üzere toplam 8 proton) içeriğine karşılık gelmektedir. Nitekim bu proton sinyalleri yaklaşık olarak 7,12 – 7,57 ppm

aralığında ikili bant şeklinde ve 8 ayrı protona denk gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç literatürde bildirilen verilerle uyum içinde olduğunu göstermektedir [35 – 36].

Sentezlenen 44 tipi bileşiklerin moleküler yapısına ilişkin olarak diğer spektral veriler, örneğin; triazol halkasına doğrudan bağlı N-CH₂ protonları alkan zincirindeki diğer alifatik CH₂ protonlarına göre daha aşağı alanda 3,32 – 3,35 ppm aralığında triplet bant olarak gözlenmektedir. Ancak bazı spektrumlarda geniş bir singlet bant niteliği kazanmaktadır. Aromatik halkadaki benzilik CH₂ protonları tüm CH₂ protonlarına göre en aşağı alanda 3,83 – 3,90 ppm aralığında her bir triazol halkası için iki protona karşılık gelecek şekilde toplam dört protonu içeren bir singlet pik olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan iki triazol halkasını birleştiren alkan zincirine ilişkin diğer CH₂ protonları ise, alkan zincirinin büyüklüğüne göre nispeten iç içe geçmiş multipler şeklinde 0,95 – 1,26 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. Sunulan proton sinyal değerleri integrasyon yükseklikleri aromatik bölge protonları, CH₂ protonları ve NH protonları için yapıyı teyit edici niteliktedir.

Tablo 3. 44 Tipi bileşiklere ait ¹³C-NMR (APT) spektrum değerleri (DMSO-d₆, δ /ppm)

Bileşik No	N-CH ₂ -(CH ₂) _n	Ar. CH ₂	N-CH ₂	Ar. CH ₂	Ar. CH	Ar. C	C=N	C=O
57	26-27	31,31	51,99	120,78	131,66;132,15	135,64	146,59	155,75
58	25-28	30,71	51,76	120,00	130,80;131,37	134,91	145,80	154,45
59	25-31	34,33	51,76	119,97	130,80;131,36	134,92	145,78	154,93
60	30-39	39,33	51,28	104,21	130,85;131,46	128,78	138,52	162,19
61	25-31	31,97	51,30	119,98	130,79;131,36	134,96	145,80	154,96
62	21-32	34,33	61,76	129,90	131,60;131,78	135,78	146,61	155,77
63	26-30	31,46	51,30	120,78	131,60;132,16	135,77	146,64	155,77
64	26-27	31,21	51,28	129,21	131,26;132,29	135,20	146,64	155,75
65	26-29	31,41	51,30	129,23	131,25;132,15	135,28	146,64	155,75
66	26-39	39,27	51,30	120,78	129,23;131,21	135,32	146,66	155,76

Tablo 3'de sunulan 44 tipi bileşiklerin ¹³C-NMR (APT) verileri incelendiğinde en aşağı alanda ortaya çıkan spektral C=O karbonuna ilişkin pik olduğu gözlenmektedir ve yaklaşık olarak 154 – 155 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır ki bu veriler literatürel verilerle uyum içerisindedir [37].

Aynı şekilde triazol C=N karbonları 145 – 146 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Ek şekil; 4, 8, 12, 16, 20, 23, 27, 30, 33 ve 36 ¹³C-NMR (APT) spektrumlarında aromatik halkaya ait C-H pikleri ve kuaterner pikler zıt (negatif – pozitif) yönlerde 2 şer pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. İki triazol halkasını birleştiren alkan zincirine ait N-CH₂ karbonları yaklaşık 30 – 31 ppm aralığında ve alkan zincirine ait CH₂ karbon pikleri ise 24 – 30 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Sentezlenen 44 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 1, 2 ve 3’de sunduğumuz ve ek şekilde sunulan spektrumlar toplu olarak değerlendirildiğinde bu bileşikler için önerilen yapıyı teyit edici nitelikte oldukları görülmektedir.

Çalışmamızın sentez içeren ikinci bölümünde, ilk bölümde sentezlenen bis 1,2,4-triazollerin (57, 58, 60, 64, 65 ve 66) sodyum etoksitli ortamda bromoetilasetat ile reaksiyonundan 67 tipi ester fonksiyonlu triazoller sentezlenmiştir (68, 69, 70, 71, 72 ve 73). Sentezlenen bileşiklere ilişkin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (APT) verileri Tablo 4, 5 ve 6’da sunulmuştur.

Tablo 4. 67 Tipi bileşiklerin IR değerleri (KBr, cm⁻¹)

Bileşik No	Arom. CH	Alif. CH ₂	C=O	C=N	C-O-C	C=C	Subs.
68	3066	2992	1748-1701	1578	1234	1489	802
69	3065	2983	1744-1713	1579	1225	1489	801
70	3093	2972	1765-1739- 1711-1709	1578	1223	1489	800
71	3069	2983	1744-1712	1579	1225	1489	801
72	3049	2981	1746-1713	1580	1223	1492	805
73	3065	2984	1766-1741- 1711-1703	1581-1573	1225-1201	1492	804

Sentezlenen 67 tipi bileşiklerin Tablo 4’de verilen IR verileri incelendiğinde bu bileşiklerin sentezinde kullanılan 44 tipi bileşiklerden ayıran en önemli spektral veri yaklaşık olarak 1670–1714 cm⁻¹ aralığında birbirine çok yakın iki spektral bant olarak ortaya çıkan C=O gerilim bandının 67 tipi bileşiklerde 1701–1766 cm⁻¹ aralığına kaymasıdır. Özellikle 1739–1765 cm⁻¹ aralığında gözlenen C=O bandının triazol halkasına ilave olarak giren ester fonksiyonuna ilişkin C=O gerilim bandı olduğu literatürel verilerde dikkate alındığında görülmektedir [38].

Öte yandan aynı spektrumda 44 tipi bileşiklerde var olan NH gerilimlerine ilişkin gerilim bantlarının kaybolduğu ve bunun yerine ester fonksiyonuna ilişkin $O=C - O - C$ gerilim frekanslarının $1223-1234 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oldukça iri bir band şeklinde ortaya çıktığı gözlenmektedir.

Molekülün diğer fonksiyonlarına ilişkin spektral bantların yorumlanması 44 tipi bileşikler için Tablo 1’de sunulan verilerle benzerlik göstermektedir.

Tablo 5. 67 Tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm)

Bil. No	-CH ₃	N-CH ₂ -(CH ₂) _n	N-CH ₂	Ar. CH ₂	O-CH ₂	N-CH ₂ -C=O	Ar. CH
68	1,15 (t) 6H	1,26 (s)4H	3,35 (s)4H	3,91 (s) 4H	4,09 (k)4H	4,51 (s)4H	7,19 (d)4H; 7,51(d)4H
69	1,14 (t) 6H	0,98-1,02 (m)8H	3,39 (s)4H	3,92 (s)4H	4,08 (k)4H	4,50(s)4H	7,19 (d)4H; 7,49 (d)4H
70	1,15(t) 6H	0,97-1,03 (m)10H	3,40 (t)4H	3,94 (s)4H	4,09 (k)4H	4,52 (s)4H	7,20 (d)4H; 7,50 (d)4H
71	1,15 (t) 6H	1,47 (s)4H	3,39 (s)4H	3,92 (s)4H	4,12 (k)4H	4,50 (s)4H	7,19 (d)4H; 7,49 (d)4H
72	1,15 (t) 6H	0,96-1,02 (s)8H	3,40 (t)4H	3,95 (t)4H	4,09 (k)4H	4,51 (s)4H	7,25 (d)4H; 7,37 (d)4H
73	1,16 (t) 6H	0,95-1,05 (m)10H	3,43 (t)4H	3,98 (s)4H	4,10 (k)4H	4,53 (s)4H	7,26 (d)4H; 7,39 (d)4H

Sentezlenen 67 tipi bileşiklerin Tablo 5’de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektral verileri incelendiği zaman 44 tipi bileşiklerin spektrumlarında en aşağı alanda yer alan ve yaklaşık olarak 11,50 ppm aralığındaki NH protonlarına ilişkin singlet piklerin 67 tipi bileşiklerin spektrumlarında kaybolduğu gözlenmektedir (Ek şekil; 38, 41, 44, 47, 50 ve 53).

Buna karşın 67 tipi bileşiklerde moleküler yapıya giren ester fonksiyonun bağlı olduğu azot atomunda yer alan N-CH₂ protonları diğer alifatik protonlara göre en aşağı alanda yer alacak şekilde 4,30 - 4,53 ppm aralığında tekli bir pik ve dört protona karşılık olarak ortaya çıkmaktadır. Ester fonksiyonuna ait O-CH₂ protonları dörtlü pik şeklinde 4,08–4,10 ppm aralığında ve dört protona karşılık gelecek şekilde ortaya çıktığı gözlenmektedir. Ester fonksiyonuna ait -CH₃ pikleri ise üçlü pik şeklinde 1,14–1,16 ppm

aralığında her bir triazol halkasında üç protona karşılık gelmek üzere toplam altı proton olarak ortaya çıkmaktadır.

67 Tipi bileşiklere ilişkin diğer spektral veriler daha önce 44 tipi bileşikler için sunulan verilerle uyum içindedir.

Tablo 6. 67 Tipi bileşiklere ait ^{13}C -NMR değerleri (DMSO- d_6 , δ /ppm)

Bil. No	68	69	70	71	72	73
$-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	14,7	13,95	14,67	14,67	14,70	13,86
$\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_n$	25-26	25-28	26-29	25-26	25-29	25-29
$\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$	30,99	30,44	31,18	31,49	31,07	32,95
$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2$	40,98	40,84	41,66	41,56	41,40	40,81
$\text{N}\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}=\text{O}$	46,91	46,14	46,86	46,85	46,86	46,04
$\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$	61,78	61,10	61,78	61,82	61,78	60,93
$\underline{\text{A}}\text{r}-\text{Br}$	120,92	120,20	120,93	120,79	125,80	125,30
$\text{Ar}-\underline{\text{C}}\text{H}$	131,66; 132,20	130,89; 131,49	131,55; 132,21	131,57; 132,16	129,30; 131,25	128,20; 130,36
$\underline{\text{A}}\text{r}-\text{CH}_2$	135,25	134,57	135,38	135,69	132,43; 134,92	134,16; 131,61
$\text{C}=\text{N}$	146,07	145,38	146,06	146,64	146,43	145,31
$\text{N}-\text{C}=\text{O}$	154,44	153,73	154,46	155,80	154,43	153,63
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$	168,61	167,89	168,60	168,60	168,62	167,78

Elde edilen 67 tipi bileşiklerin Tablo 6'da sunulan ^{13}C -NMR verileri incelendiğinde en dikkate değer spektral verinin ester fonksiyonuna ilişkin $\text{C}=\text{O}$ grubu karbonuna ait spektral çizgi olduğu görülmektedir. Nitekim esterik $\text{C}=\text{O}$ karbonu spektral çizgisi (Ek şekil; 39,42, 45, 48, 51 ve 54) 167–168 ppm aralığında ve triazol $\text{C}=\text{O}$ grubu karbonundan (153–154 ppm) daha aşağı alanda ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç literatürdeki benzer verilerle uyum içerisindedir [38].

Sentezlenen 67 tipi bis-triazoller için hazırlanan Tablo 6'daki verilerde ester fonksiyonuna ilişkin $\text{N}-\text{CH}_2$ grubu karbonları 46–47 ppm aralığında ortaya çıkarken alifatik karbonlara ait en aşağı alanda çıkan karbon piki ise ester fonksiyonundaki $\text{O}-\text{CH}_2$ grubu karbon pikleridir (60–61 ppm). Ester fonksiyonuna ilişkin $-\text{CH}_3$ grubu karbon pikleri ise zıt rezonansa yaklaşık olarak 12–14 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır.

67 tipi bileşiklere ilişkin moleküldeki diğer karbon içerikleri daha önce sunulan 44 tipi bileşiklere ait spektral verilerle benzer nitelikler taşımaktadır.

Sonuç olarak Tablo 4, 5 ve 6’da sunulan tüm spektral veriler göz önüne alındığında 67 tipi (68, 69, 70, 71, 72 ve 73) bileşikleri için önerilen yapıyı tamamiyle destekler nitelikte olduğu görülmektedir.

Sentezlenen 44 tipi bileşiklerden 4-bromobenzil ünitesi taşıyan bileşiklerin EDXRF spektral verileri toplanmış ve Br atomunun K ve L tabakalarına ilişkin kesit değerleri ve floresans değerleri Tablo 7’de sunulmuştur.

Tablo 7. 44 Tipi bileşikleri için deneysel ve teorik K tabakası ($\sigma_{K\alpha 1,2}$ $\sigma_{K\beta 1,2}$) etkin kesit değerleri ve floresans verimleri (ω_K)

Bileşik No	$\sigma_{K\alpha 1,2}$ (gr/cm ²)		$\sigma_{K\beta 1,2}$ (gr/cm ²)		ω_K	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Br (saf)	1.151	0.171	0.628
57	1.103	0.151	0.596
58	1.184	0.145	0.632
59	1.129	0.141	0.604
60	1.216	0.138	0.643
61	1.081	0.133	0.577
62	1.168	0.126	0.615
63	1.111	0.114	0.582

Bu veriler incelendiğinde özellikle saf brom atomunun floresans verimiyle iki triazol halkasını birleştiren alkan zincirinin uzunluğunun artışının dikkat çekici bir ilişkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Nitekim homolog bir seri içerisinde (CH₂)_n grupları için n sayısının 4 – 12 şeklinde artışı ile floresans veriminin düştüğü, brom atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun indüktif etki sonucu artışı gözlenmektedir [39]. Günümüzde geçerli olan indüktif etki kavramına göre oldukça uzak bir mesafe olan bir moleküler mevkinin EDXRF kullanımıyla etkilendiğinin ortaya konması bu çalışmanın dikkate değer bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

Çalışmamızın son bölümünde 44 ve 67 tipi bileşiklerden seçilen (57, 58, 60, 68, 69 ve 70) bileşiklerin Fe⁺³, Cu⁺², Ni⁺² ve Co⁺² geçiş metalleriyle TOC tekniği kullanılarak elde edilen kararlılık sabiti değerleri Tablo 8 ve 9’da sunulmuştur.

Tablo 8. 44 Tipi bileşiklerin kararlılık sabiti değerleri (log k)

Metal/Bil. No	57	58	59	60	61	62	63
Cu ⁺²	1,14	1,49	1,62	1,60	1,45	1,65	1,44
Co ⁺²	1,17	1,13	1,25	1,23	1,24	0,86	0,80
Ni ⁺²	1,19	1,35	1,67	...	1,32	1,49	...
Fe ⁺³	...	1,51	1,22	1,44	1,78	1,47	1,31

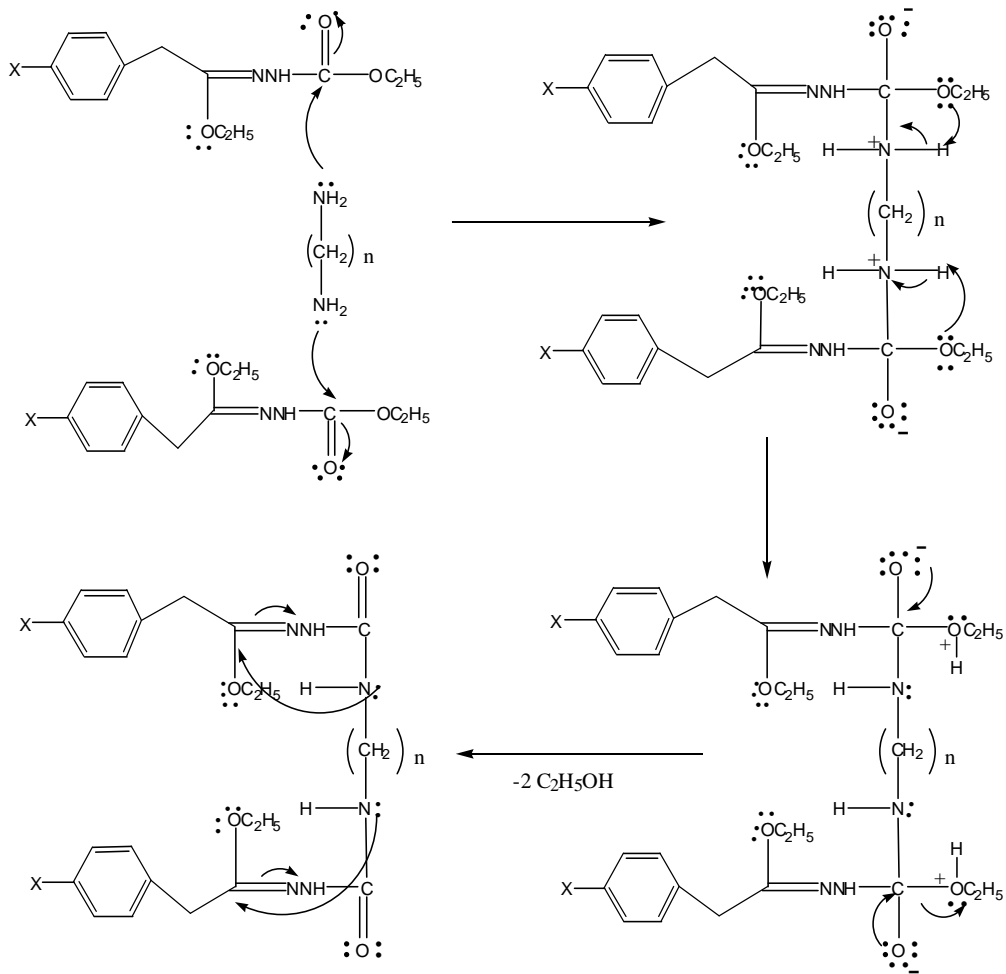
Tablo 9. 67 Tipi bileşiklerin kararlılık sabiti değerleri (log k)

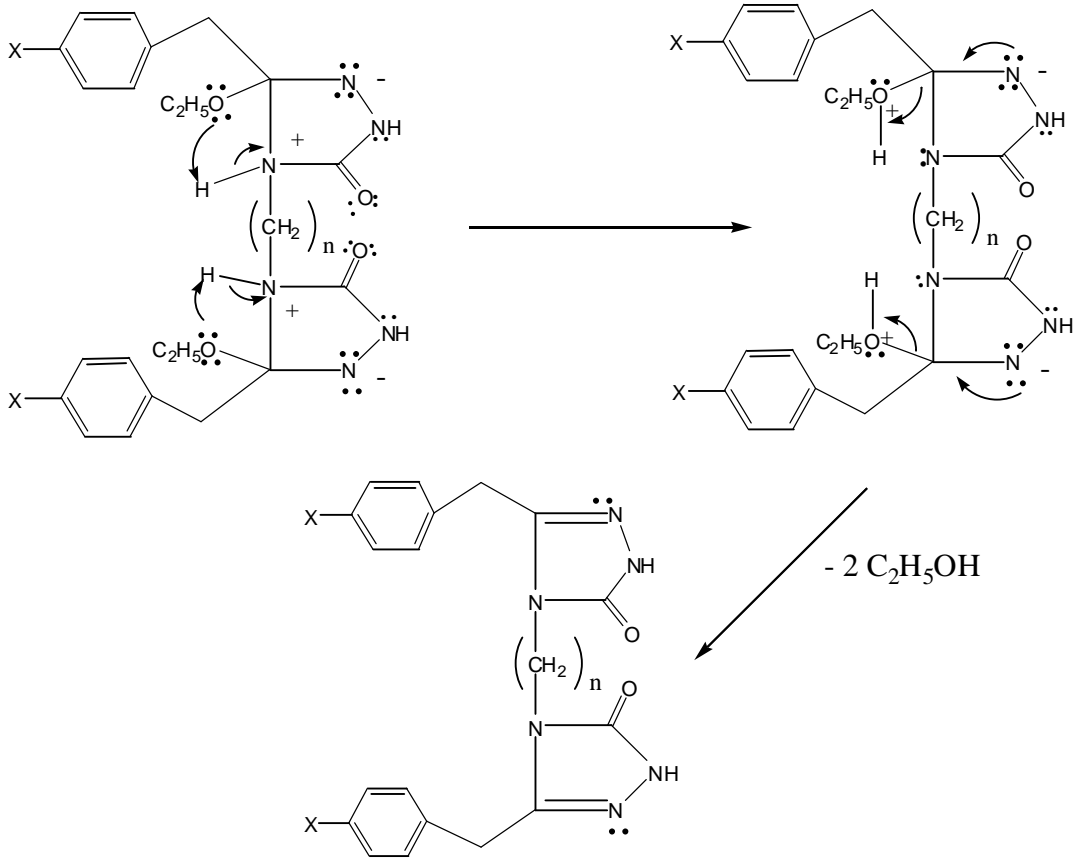
Metal / Bil. No	68	69	70
Cu ⁺²	1,55	1,59	1,62
Co ⁺²	1,12	1,20	1,25
Ni ⁺²	1,01	1,05	1,39
Fe ⁺³	1,44

Bu tablolar incelendiğinde 44 tipi bileşikler için kompleks oluşturma kabiliyetinin en düşük Co⁺² kationuyla, 67 tipi bileşikler için ise Ni⁺² kationuyla olduğu ortaya çıkmaktadır. Buna karşılık her iki bileşik türü için en yüksek kompleks oluşturma kabiliyetinin Cu⁺² kationuyla olduğu görülmektedir. Seçilen 44 ve 67 tipi bileşikler açısından alkan zincirinin küçülmesiyle kompleks oluşturma kabiliyetinin düştüğü ve alkan zincirindeki CH₂ gruplarının sayısının 10 ve 12 olması durumunda moleküler bükülmeler etkisiyle azaldığı dikkat çekmektedir.

4. SONUÇLAR

Daha önce literatürde kayıtlı olan 55 ve 56 bileşiklerinin 1,4 – diamino bütan, 1,6-diamino hekzan, 1,7 – diamino heptan, 1,8 – diamino oktan, 1,9 – diamino nonan, 1,10 – diamino dekan ve 1,12 – diamino dodekan bileşikleri ile reaksiyonundan 10 adet, 4-bromobenzil (7 adet) ve 4-klorobenzil (3 adet) ünitesi taşıyan bis 1,2,4-triazoller sentezlenmiştir. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.



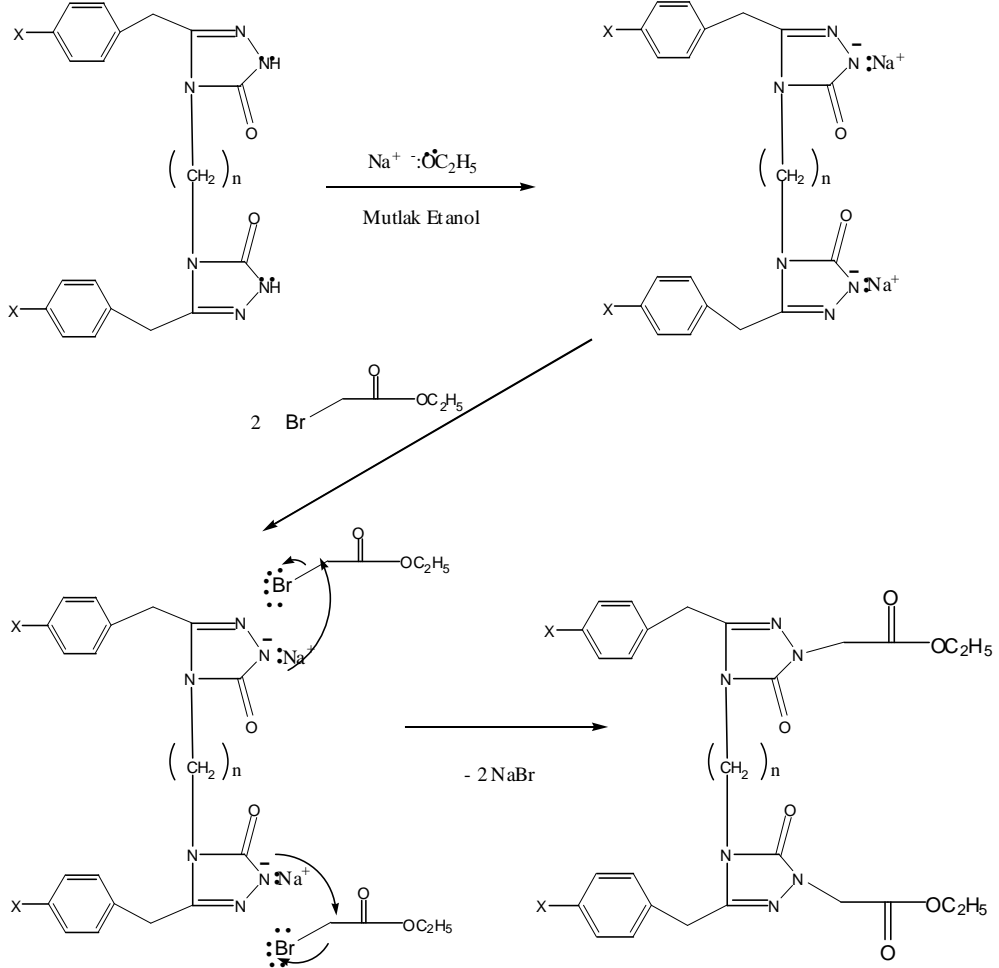


X	n	Bil. No
Br	4	57
Br	6	58
Br	7	59
Br	8	60
Br	9	61
Br	10	62
Br	12	63
Cl	4	64
Cl	6	65
Cl	8	66

Reaksiyonun diaminin her iki ucundaki amino grubu azotunun etoksi karbonil karbonuna nükleofilik saldırısı üzerinden yürüdüğü ve ikincil saldırının imin karbonuna doğru gerçekleşerek halka kapanmasının tamamlandığı literatürel veriler ışığında söylenebilir [40].

Çalışmamızın diğer bölümünde sentezlenen bazı 44 tipi bileşiklerin sodyumetoksit eşliğinde oluşturulan sodyum tuzlarının bromoetil asetat ile gerçekleştirilen substitüsyon reaksiyonu üzerinden 67 tipi bileşikler elde edilmiştir.

Reaksiyonun mekanizması aşağıda gösterildiği gibidir.



X	n	Bil. No
Br	4	68
Br	6	69
Br	8	70
Cl	4	71
Cl	6	72
Cl	8	73

Sentezlenen 44 tipi bileşiklerdeki bromobenzil ünitesi taşıyan türevlerin EDXRF ile elde edilen floresans verimleri Tablo 7’de daha önce sunulmuştur. Bu verilerde kimyasal

ve spektroskopik etkilerinin ortaya konması oldukça güç olan çok küçük indüktif etki değerlerinin EDXRF yöntemiyle belirlenebileceği bu çalışmada ortaya konmuştur.

Çalışmamızın son bölümünde 44 ve 67 tipi bileşiklerinin kompleks oluşturma kabiliyetleri (logk) ortaya konularak özellikle bakır (II) iyonuna karşı daha yüksek seçimlilik gösterdikleri belirlenmiştir.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada 4-bromobenzil ve 4-klorobenzil ünitesi taşıyan bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden özellikle EDXRF açısından floresans verimi ölçülebilir atom Br, Cl, F, P ve S gibi atomlar esas alınarak floresans verimleri üzerinden molekülde homolog bir seri içerisinde indüktif ve mezomerik etki gibi molekül içinde muhtemel etkileşimlerin ortaya konması mümkün olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmada triazol-5-on bileşiklerinin muhtelif metal katyonlarıyla kompleks oluşturma kabiliyetlerinin olduğu ortaya konmuştur. Bu özellikleri itibariyle sentezlenen bileşiklerin analitik uygulama alanlarının ortaya konması, çevresel etkilerin azaltılması açısından önemli olabileceği düşünülmektedir [41].

Söz konusu bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin analizi tamamlanamadığı için bu çalışmanın içerisinde sunulamamıştır. Bu ve benzeri bis 1,2,4-triazol ve imidazol bileşiklerinin değişik inhibisyon, antimikrobiyal ve antikanser özellikleri bilindiği için sentezlenen bileşiklerinde yukarıda belirtilen biyolojik özelliklerinin tayin edilmesi ilginç sonuçlar ortaya konulabileceği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

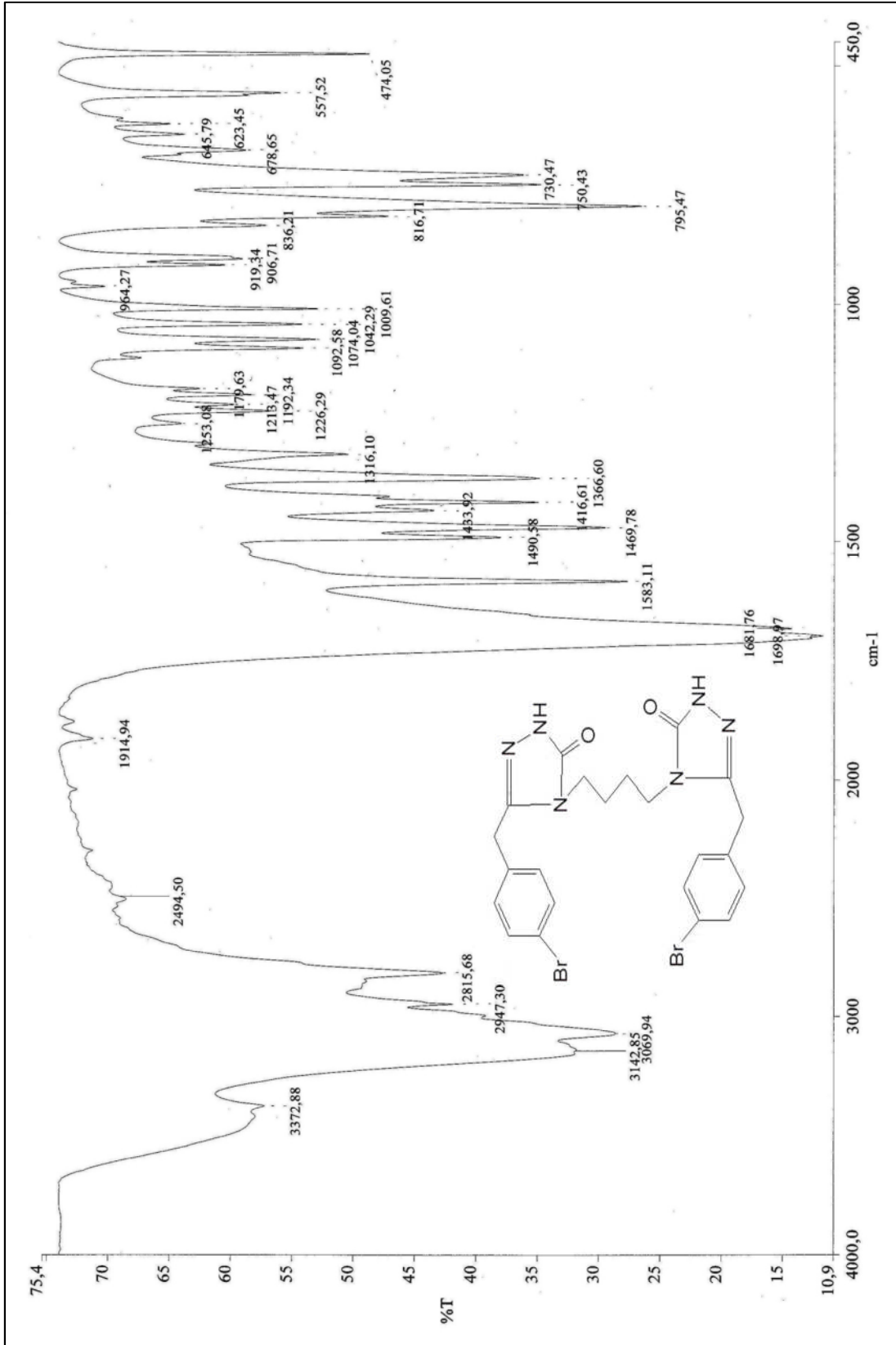
1. Tsukuda, T., Shiratori, Y., Watanabe, M., Ontsuka, H., Hattori, K., Shirai, M. ve Shimma, N., Modeling, Synthesis and Biological Activity of Novel Antifungal Agents, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 8 (1998) 1819-1824.
2. Al-Soud, Y. A., Al-Dweri, M. N. ve Al-Masoudi, N. A., Synthesis, Antitumor and Antiviral Properties of Some 1,2,4-Triazole Derivatives, IL Farmaco, 59 (2004) 774-783.
3. Goswami, Birenda N., Sarmah Katakya, J. ve Baruah, J., Synthesis and Antibacterial Activity of 1- (2, 4-dichlorobenzoyl)-4- substituted Thio Semicarbazides, 1,2,4-Triazoles and Their Methyl Derivates, J.Heterocyclic Chem., 21 (1984) 1225-1229.
4. Upanhayaya, R. S., Sinha, N., Jain, S., Kishore, N., Chandra, R. ve Arora, S.K., Optically Active Antifungal Azoles: Synthesis and Antifungal Activity of (2R,3S)-2-(2,4- difluorophenyl)-3-(5-{2-[4-aryl-piperazin-1-yl]-ethyl} - tetrazol-2-yl/1-yl)-1-[1,2,4]-triazol-1-yl-butan-2-ol, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12 (2004) 2225-2238.
5. Narayan, A., Chapman, D., Upadhyaya, S. ve Bauer, L., Conversion of Amino-4H-1,2,4 triazole to 1,3- Bis (1H-azol-1-yl) -2- aryl-2-propanols and 1- Phenancy-4[(benzoyl or 4- toluene sulfonyl)- imino]-(1H-1,2,4-triazolium) Ylides, J. Heterocyclic Chem., 30 (1993) 1405-1412.
6. Na, Young M., Pagniez, F., Baut, G. ve Pape, P., Synthesis and Antifungal Activity of new 1-Halogenobenzylmethylindole Derivatives, Europa Journal of Medicinal Chemistry, 00 (2003) 1-13.
7. Donnelly, J. P. ve De Pauw, B. E., Voriconazole a new Therapeutic Agent with an Extended Spectrum of Antifungal Activity, Clin. Microbial Infect., 1 (2004) 107-117.
8. Xu, L. Z., Zhang, S. S., Niu, S. Y., Qin, Y. Q., Li, X. M. ve Jiao, K., Synthesis and Biological Activities of Novel Triazole Compounds Containing 1,3-Dioxolane Rings, Molecules, 9 (2004) 913- 921.
9. Al Nakib, T., Megan, M. J. ve Burke, M.L., Synthesis of 1-[2-(Benzo[b]thiophen 3-yl)-2-benzyloxy-ethyl]-1H-imidazoles and 1-[2-(Benzo[b]thiophen 3- yl)-2-benzyloxy-ethyl]-1H-triazoles with Antifungal Activity, J. Chem. Research(s), (1994) 170-171.
10. Johnson, Da., The use of Benzodiazepines in Depression, British J. Clin. Pharmac., 19 (1985) 315-355.
11. Roehro, T., Zorick, F., Lord, N., Koshorek, G.L. ve Roth, T., Dose Related Effects of Estazolom on Sleep of Patients with Insomnia, J. Clin. Psychopharmacol., 3 (1983) 152-156.

12. Lyou, S., Kawano, S., Yamada, T., Okuyama, S., Terashima, T., Hayase, K. ve Yokogashi, H., Role of estrogen receptors and aromatase on brain synthesis rates in ovariectomized female rats fed genistein, Nutritional Neuroscience, 11 (2008) 155-160.
13. Howell, A., Cuzick, J. ve Baum, M., "Results of the ATAC (Arimidex, Tamoxifen, Alone or in Combination) trial after completion of 5 years' adjuvant treatment for breast cancer, Lancet, 365 (2005) 60–62.
14. Goss, P.E., Pre-clinical and Clinical review of Vorozole, a new third Generation Aromatase Inhibitor, Breast Cancer Res. Treat., 49 (1998) 59–65.
15. Fischer, B. D., ve Rowlett, J. K., Anticonflict and Reinforcing Effects of Triazolam plus Pregnanolone Combinations in Rhesus Monkeys, Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 337 (2011) 805-811.
16. Ünver, Y., Düğdü, E., Sancak, K., Er, M. ve Alpay K. Ş., Synthesis and Antimicrobial and Antitumor Activity of Some New [1,2,4] Triazole-5-one Derivatives, Turk J. Chem., 33 (2009) 135-147.
17. Tanak H., Koysal Y., Ünver Y., Yavuz M., Isik S. ve Sancak K., An experimental and DFT computational study on 4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-5-methyl-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one monohydrate , Molecular Physics, 108 (2010) 127-139.
18. Gaccioli, F., Franchi-Gazzola, R., Lanfranchi, M., Marchio, L., Metta, G., Pellinghelli, M.A., Tardito, S. ve Tegoni, M., Synthesis, solution equilibria and antiproliferative activity of copper (II) aminomethylthioxotriazoline Complexes, J. Inorg. Biochem., 99 (2005) 1573-1584.
19. Serbest K., Kayi H., Er M., Sancak K. ve Degirmencioglu I., Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes of Tetradentate Schiff Base Containing Two Thiadiazoles Units: Structural, Spectroscopic, Magnetic Properties, and Molecular Modeling Studies, Heteroatom Chemistry, 19 (2008) 700-712.
20. Ocak, M., Gümrükçüoğlu, N., Ocak, Ü., Buschmann, H.J. ve Schollmeyer E., The Synthesis of New Triazole Ligands and Determination of Complex Stability Constants with Transition Metal Cations in Aqueous Media, J. Solution Chem. 37 (2008) 1489-1497.
21. Buschmann, H.J., Zielesny, A. ve Schollmeyer E., Hemicucurbit[6]uril a Macrocyclic Ligand with Unusual Complexing Properties, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. 54 (2006) 181-185.
22. Buschmann, H.J., Cleve, E., Mutihac, L. ve Schollmeyer E., A novel experimental method for the study of complex formation between α -, β - and γ -cyclodextrin and nearly insoluble cucurbituril- [2]rotaxanes in aqueous solution, Microchemical Journal, 64 (2000) 99-103.

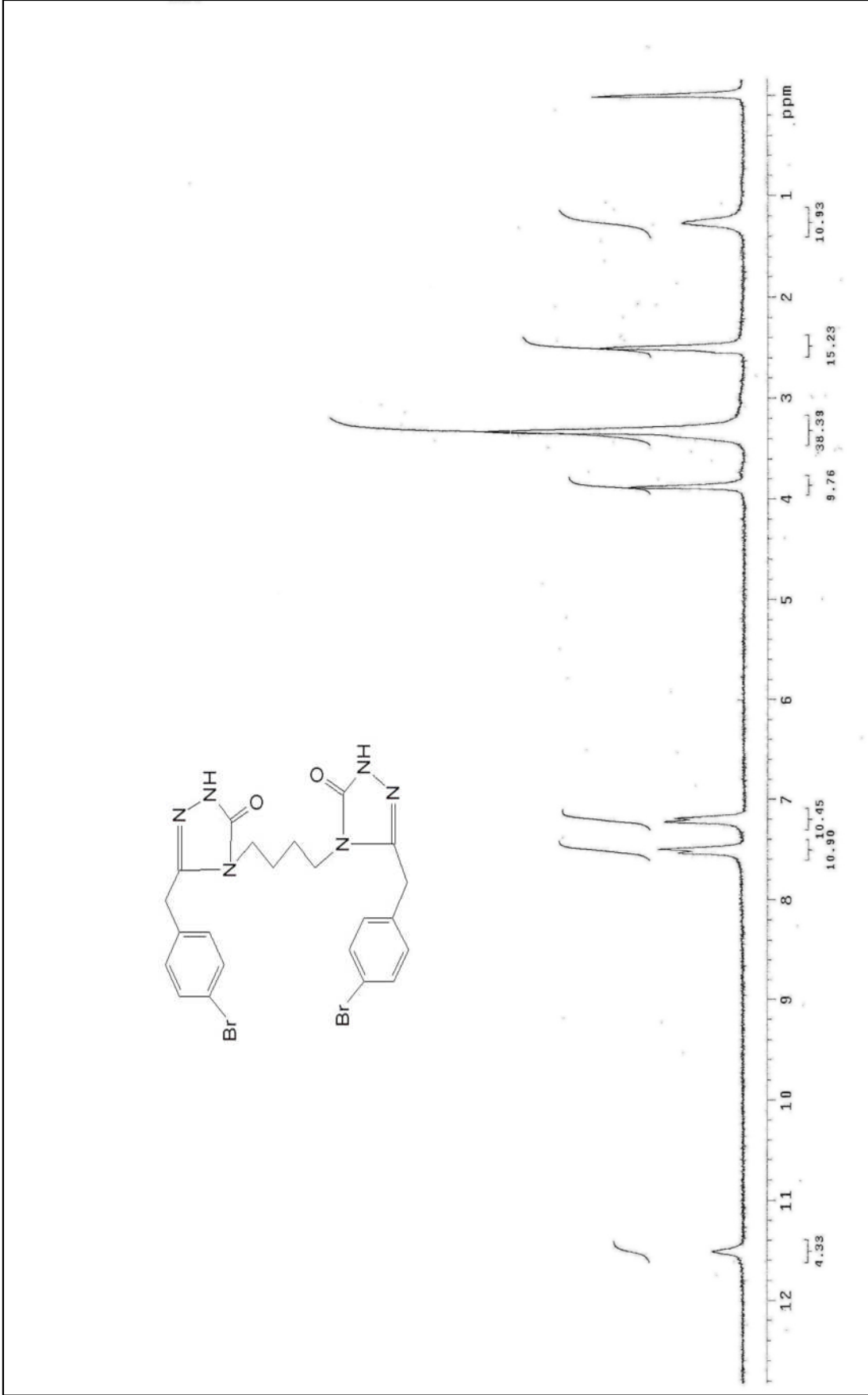
23. Buschmann, H.J., Cleve, E. ve Schollmeyer E., Hemicucurbit[6]juril, a selective ligand for the complexation of anions in aqueous solution, Inorganic Chemistry Communications, 8 (2005) 125-127.
24. İkizler, A.A. ve Sancak, K., Reaction of Ester Ethoxycarbonylhydrazones with Aliphatic Diamines, Collect. Czech. Chem. Commun., 60 (1995) 903-909.
25. Gehlen, H. ve Schade, W., Über Die Bildung von 3-Amino-4-Aryl-1,2,4-Triazolenen-(5), Chem. Ber., 96 (1965) 149-153.
26. Mullican, M., Wilson, M., Conner, D., Kostlan, C., Schrier, D. ve Dyer, R., Desing of 5-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxylphenyl) -1,3,4-Thiadiazoles, -1,3,4-oxodiazoles and -1,2,4-Triazoles as orally-Active, Nonulcerogenic Antiinflammatory Agents, J. Med. Chem., 36 (1993) 1090-1099.
27. Gruttadauria, M., Buccheri, F., Cusmana, G., Meo, P., Noto, R. ve Werer, G., Oxodative Cyclization of Some Alydehyde Semicarbozones Induced by Metallic Salts, J. Heterocyclic Chem., 30 (1993) 765-770.
28. Madding, G., Synthesis and X-Ray Crystal Structure of a 2,4,5-Trisubstituted 1,2,4-Triazolin -3-one, J. Heterocyclic Chem., 22 (1985) 1121-1126.
29. Ayça, E., İkizler, A. A. ve Serdar, M., Preparation of 3- Alkyl (aryl)-4-alkyl amino(arylamino)- Δ^2 - 1,2,4-triazolin-5-ones, Chim. Acta Turc., 9 (1981) 381-388.
30. İkizler, A.A. ve Un, R., Reactions of Ester Ethoxycarbonylhydrazones with Some Amine Type Compounds, Chim. Acta. Turc., 7 (1979) 269-290.
31. Young, G. Y. ve Witham, E. S., C-Derivatives of Hydroxtriazole, J. Chem. Soc., 77 (1900) 224-231.
32. Ünver, Y., Metilen Köprülü Azollerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
33. Kalkan, H., Ustabaş, R., Sancak, K., Ünver, Y. ve İkizler, A.A., 4-[3-(1H-Imidazol-1-yl) propyl]-3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one, Acta Cryst. Sec., 63 (2007) 2449-2451.
34. Sancak, K., Ustabaş, R., Çoruh, U., Er, M., Ünver, Y. ve Yavuz, M., 3-(2-Thienylmethyl)-4,4'-bi-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one, Acta Cryst. Sec., 61 (2005) 1764-1766.
35. Ender, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 1998.
36. Balcı, M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, 1. Baskı, Metü Pres, Ankara, 2000.
37. Sancak, K., Bazı 1,2,4-Triazol Bileşiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.

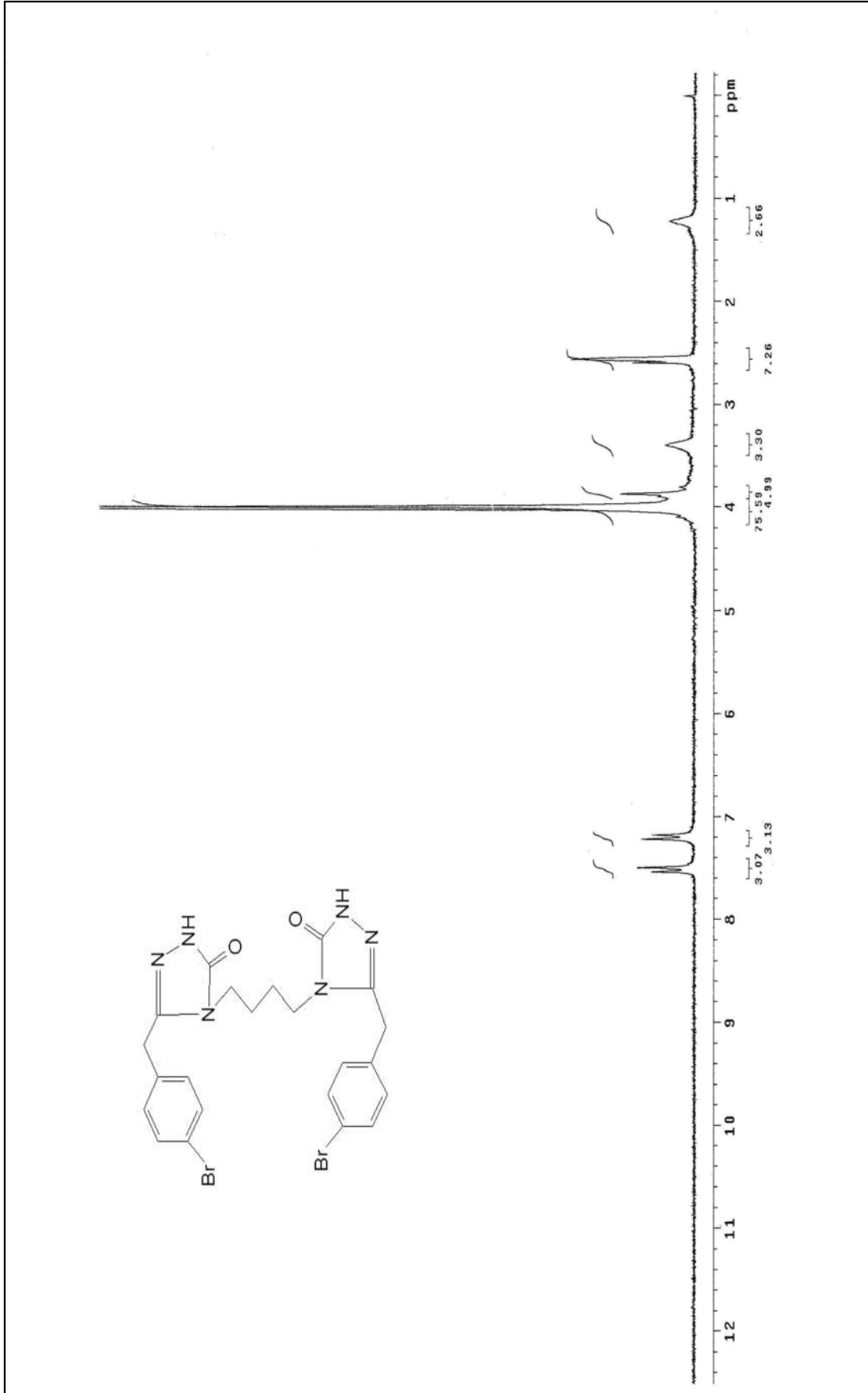
38. Yılmaz, I., Arslan, B., Kazak, C., Sancak, K. ve Er, M., Etil-5-oxo-4-[(2-pridin-yl metilen) amino]-3-(2-tienilmetil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-1-asetat., Acta Cryst. Sec. E., 62 (2006) 2778-2780.
39. Aylıkçı, V., Cengiz E., Apaydın G., Ünver, Y., Sancak, K. ve Tıraşoğlu E., Influence of functional group effect on the K-shell X-ray production cross-sections and average fluorescence yields of sulphur in 1,2,4-triazol-5-one compounds containing thiophene, Chemical Physics Letters., 461 (2008) 332-337.
40. Sancak, K., Ünver, Y., Tanak, H., Değirmencioğlu İ., Düğdü, E., Er M. ve Isyik, S., The synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: crystal Structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure., Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry., 67 (2010) 325-334.
41. Powell, R. M., Bledsoe, B. E., Curtis, G. P. ve Johnson, R. C., Interlaboratory Methods Comparison for the Total Organic Carbon analysis of Aquifer Materials., Environ. Sci. Tech., 23 (1989) 1246-1249.

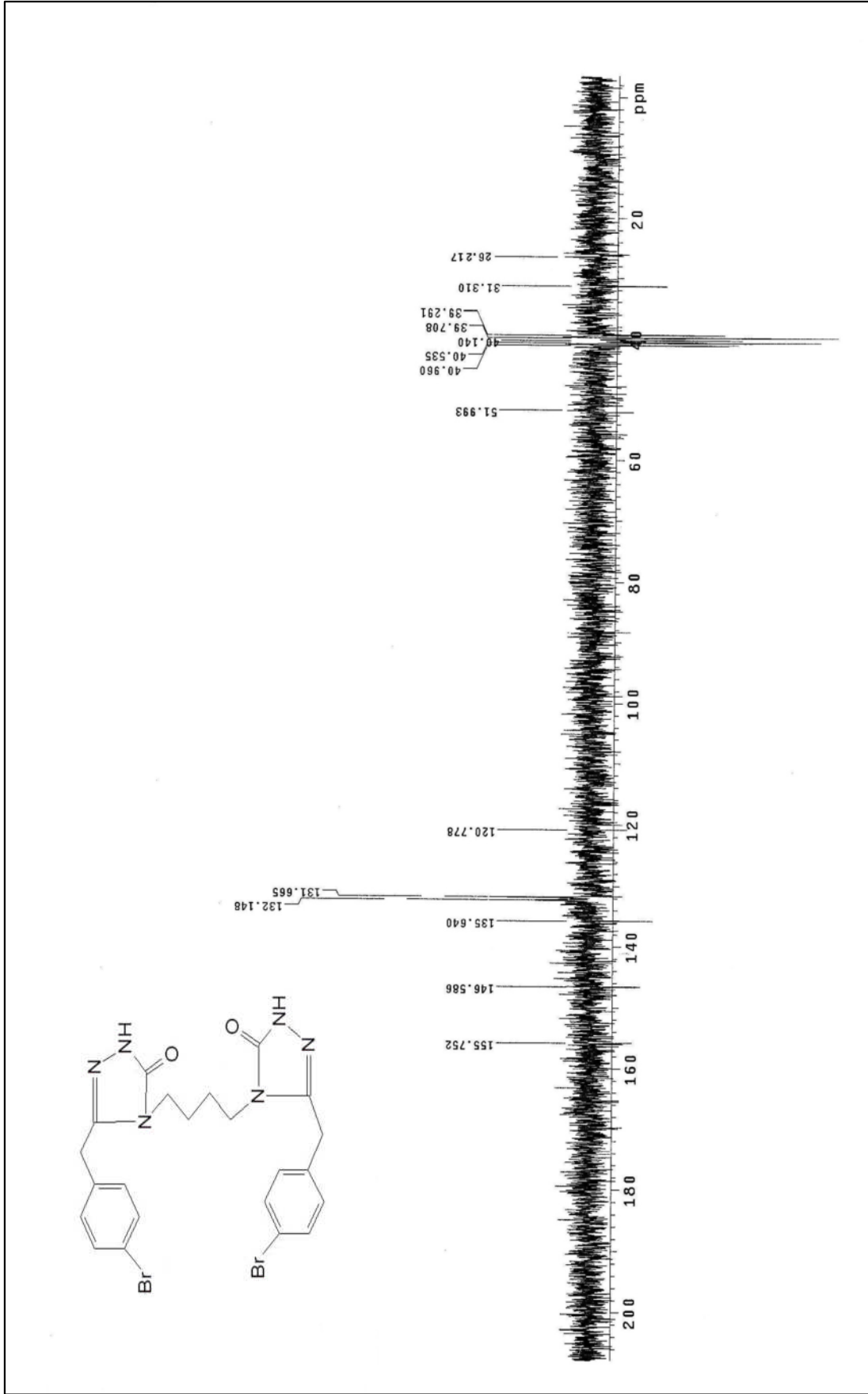
7. EKLER



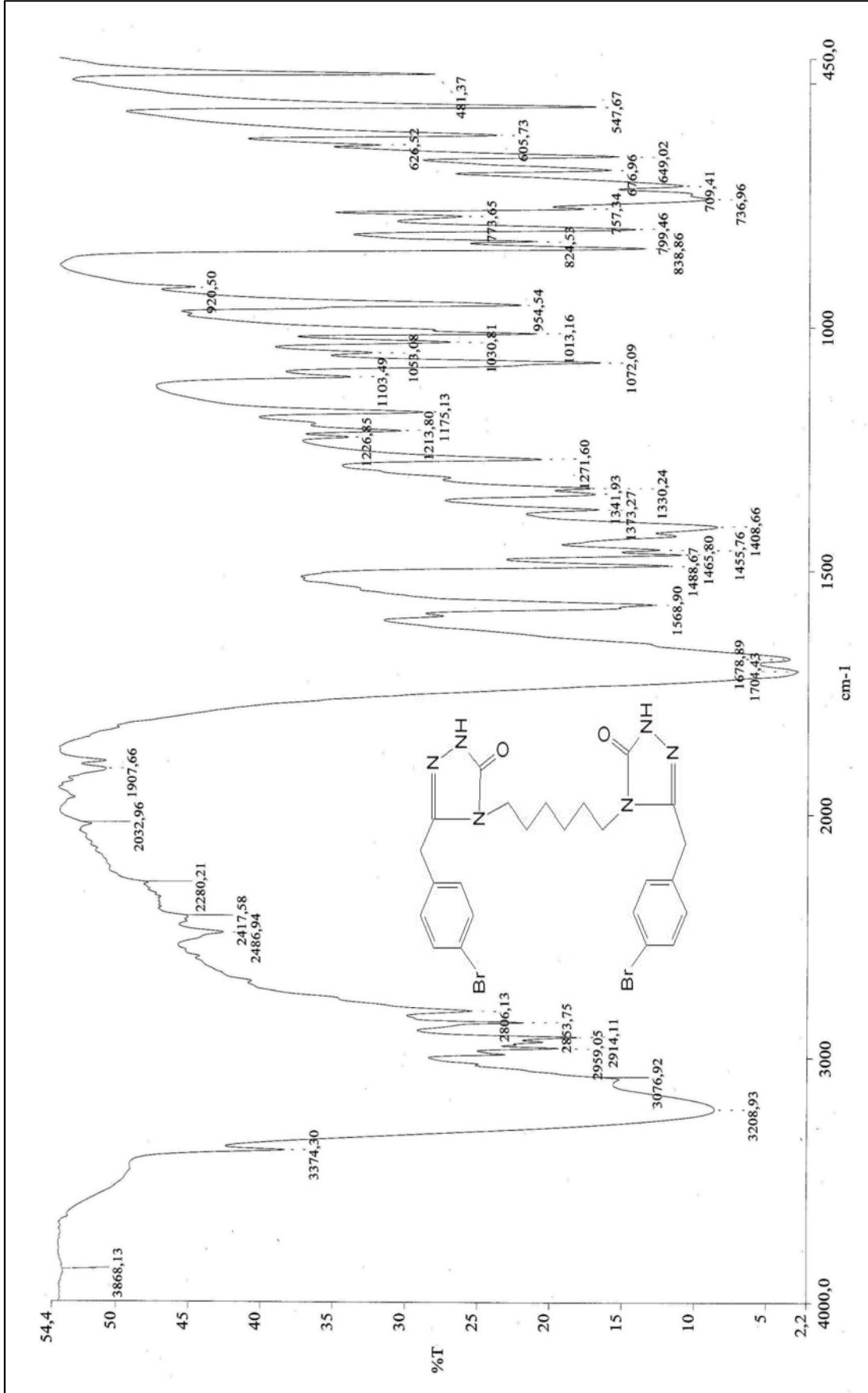
Ek şekil 1. 57 nolu bileşimin IR spekturumu

Ek şekil 2.57 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu

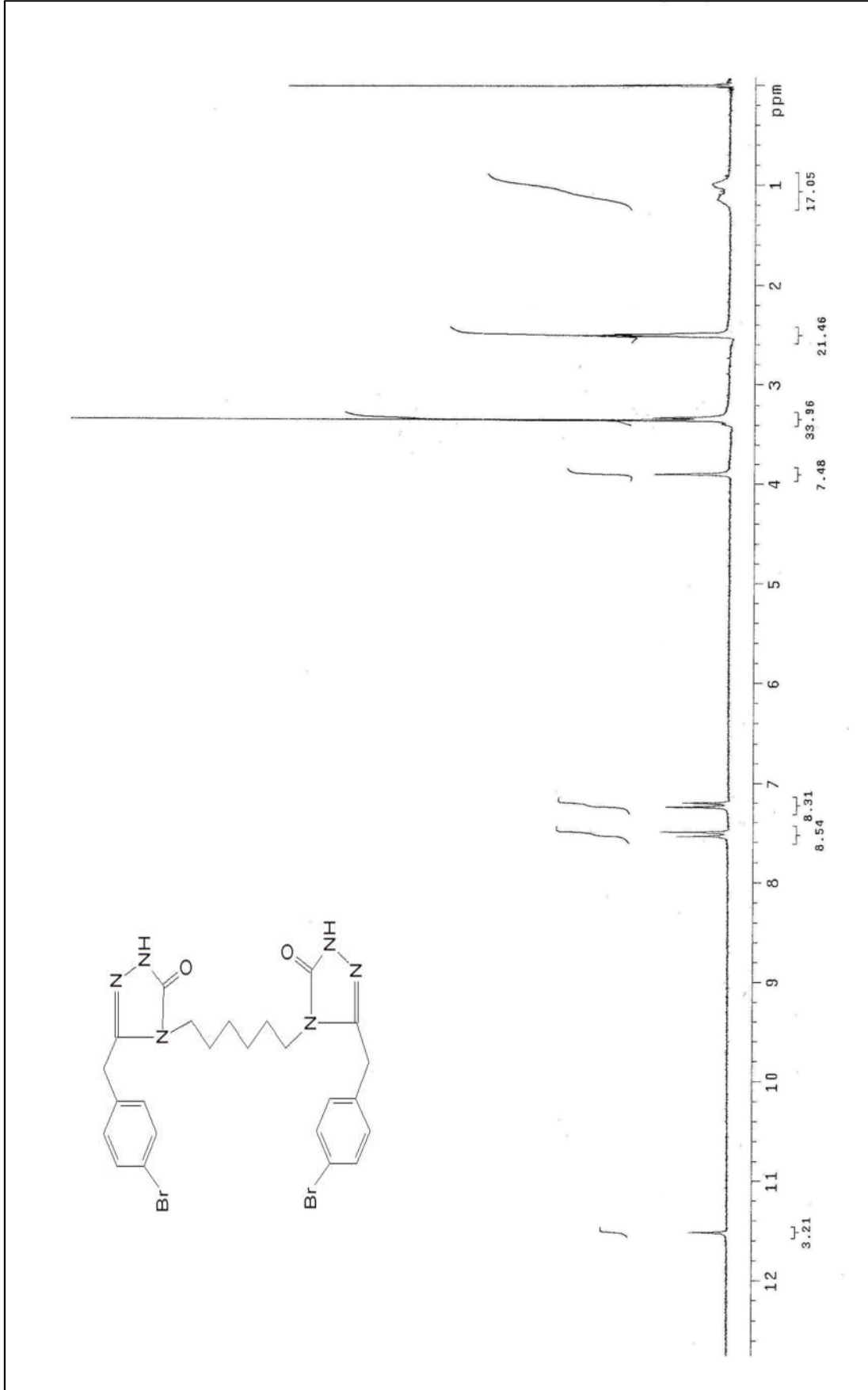
Ek şekil 3. 57 nolu bileşiğin D₂O spekturumu

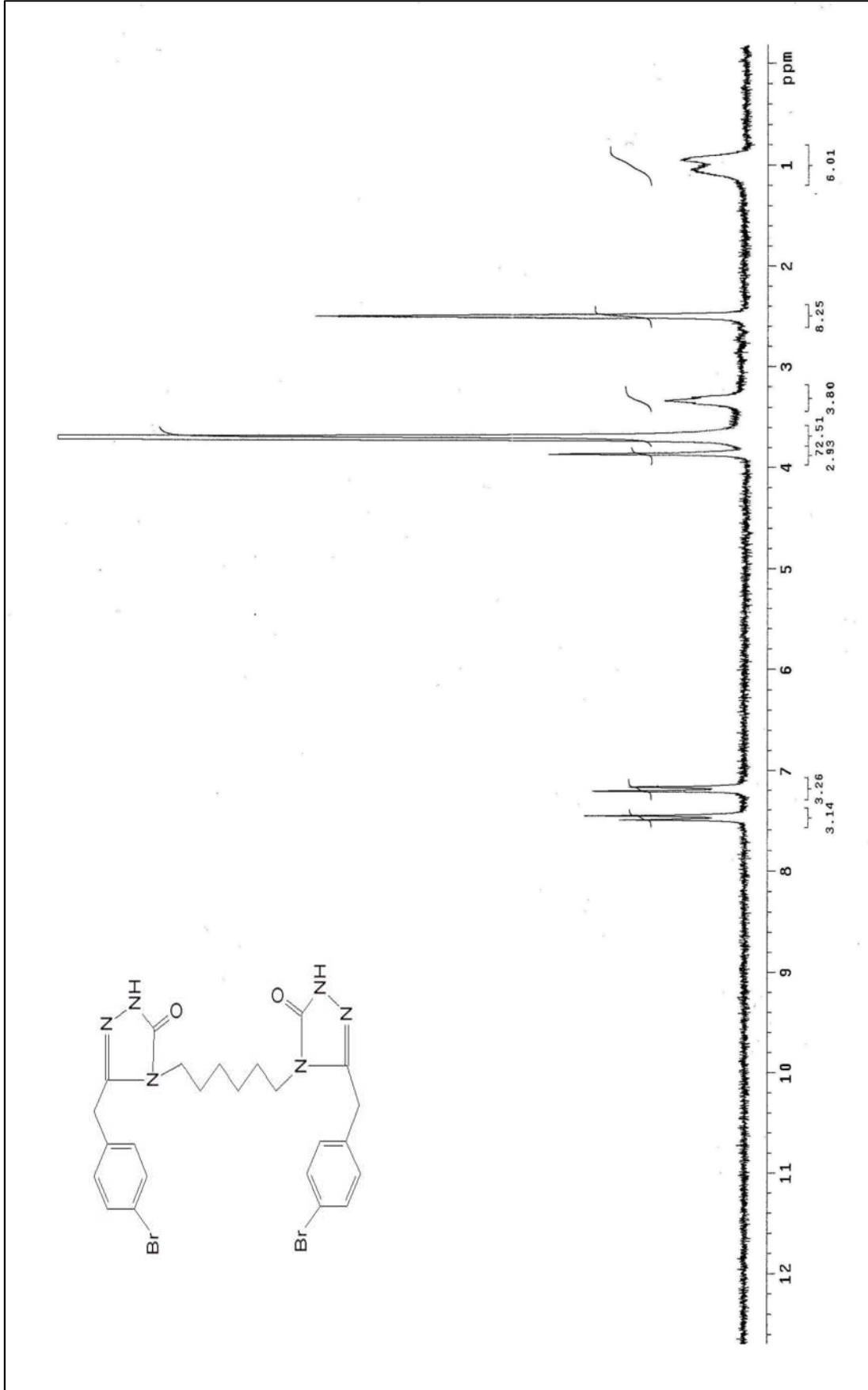


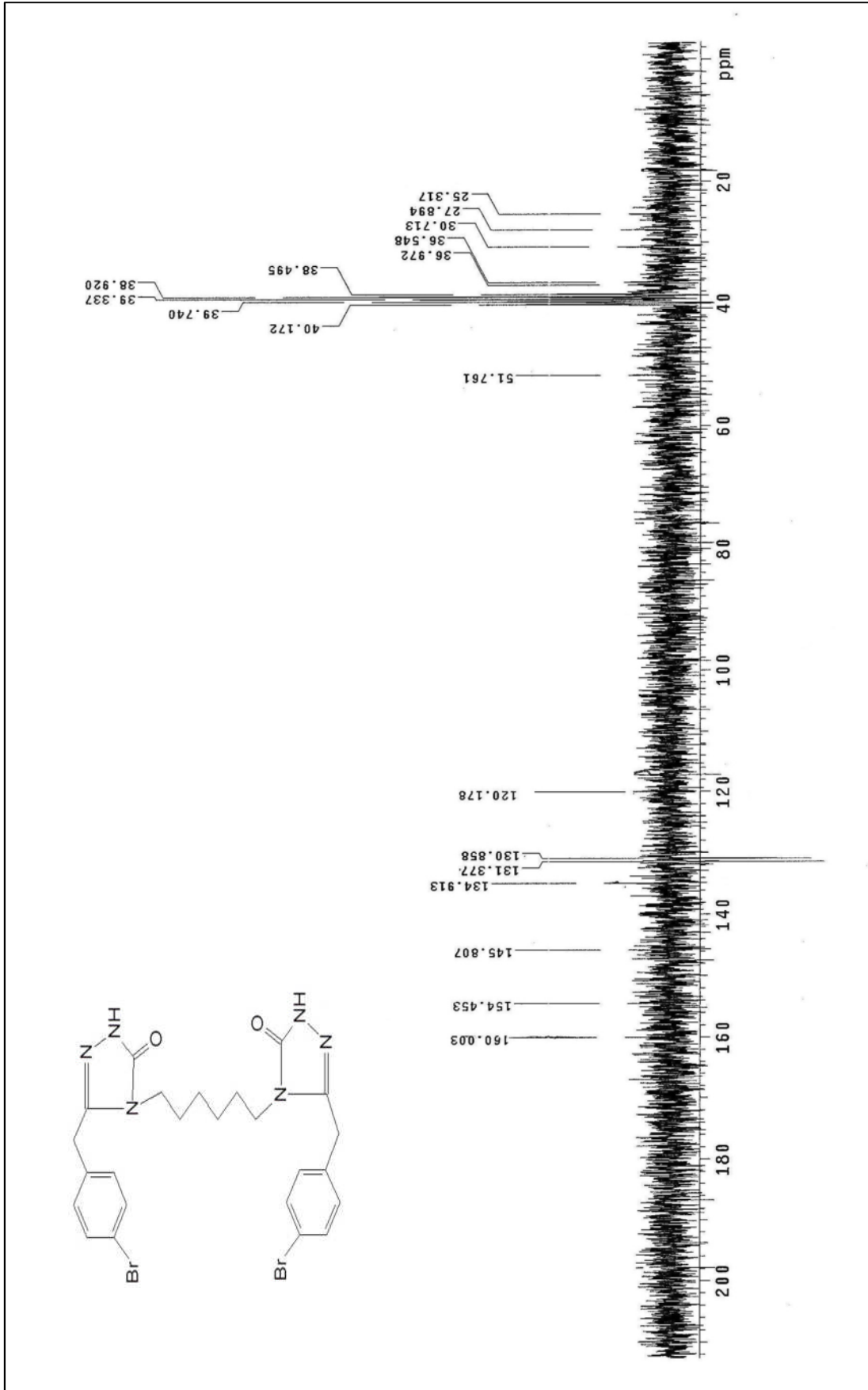
Ek şekil 4.57 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spekturumu



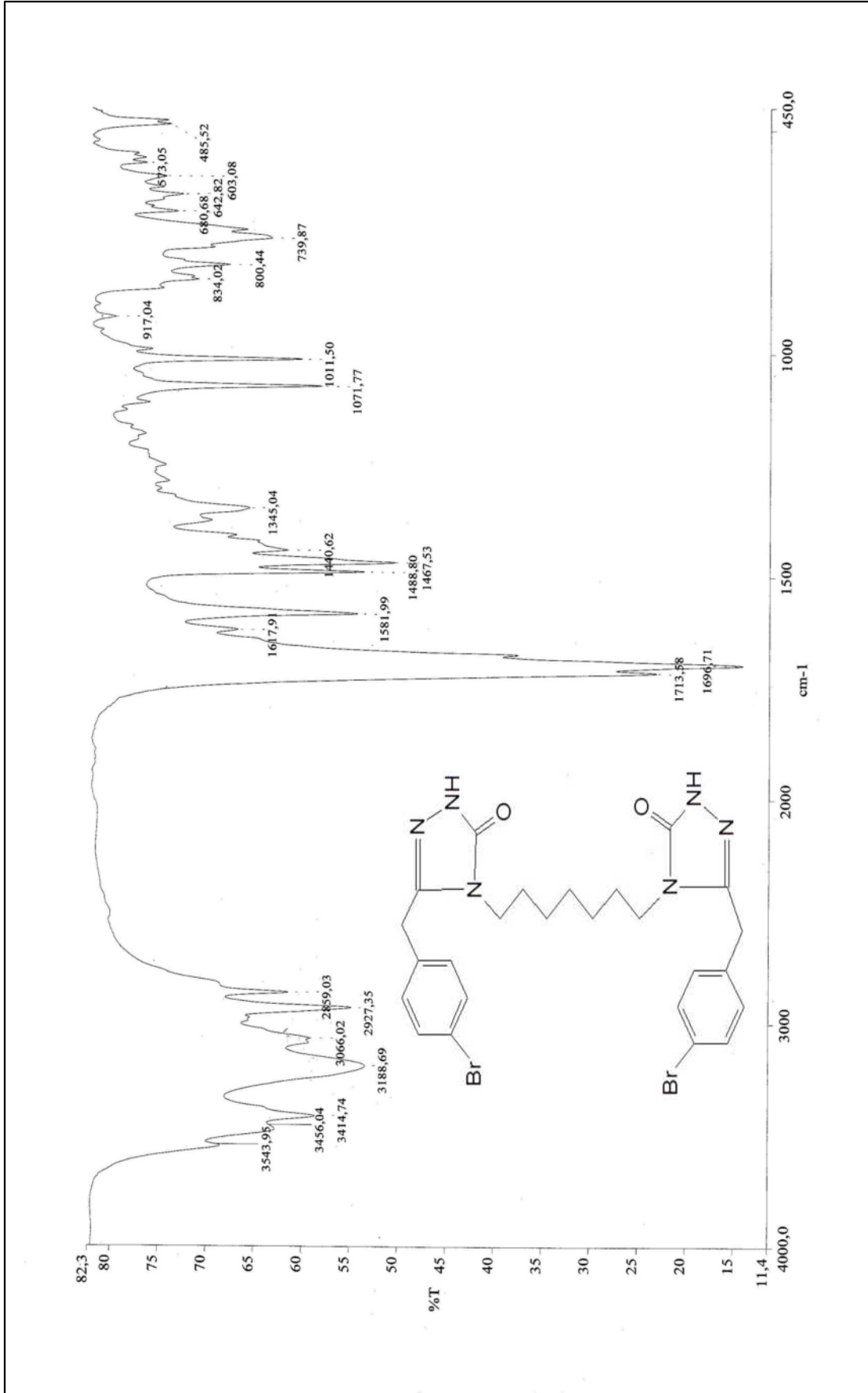
Ek şekil 5. 58 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek şekil 6. 58 nolu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

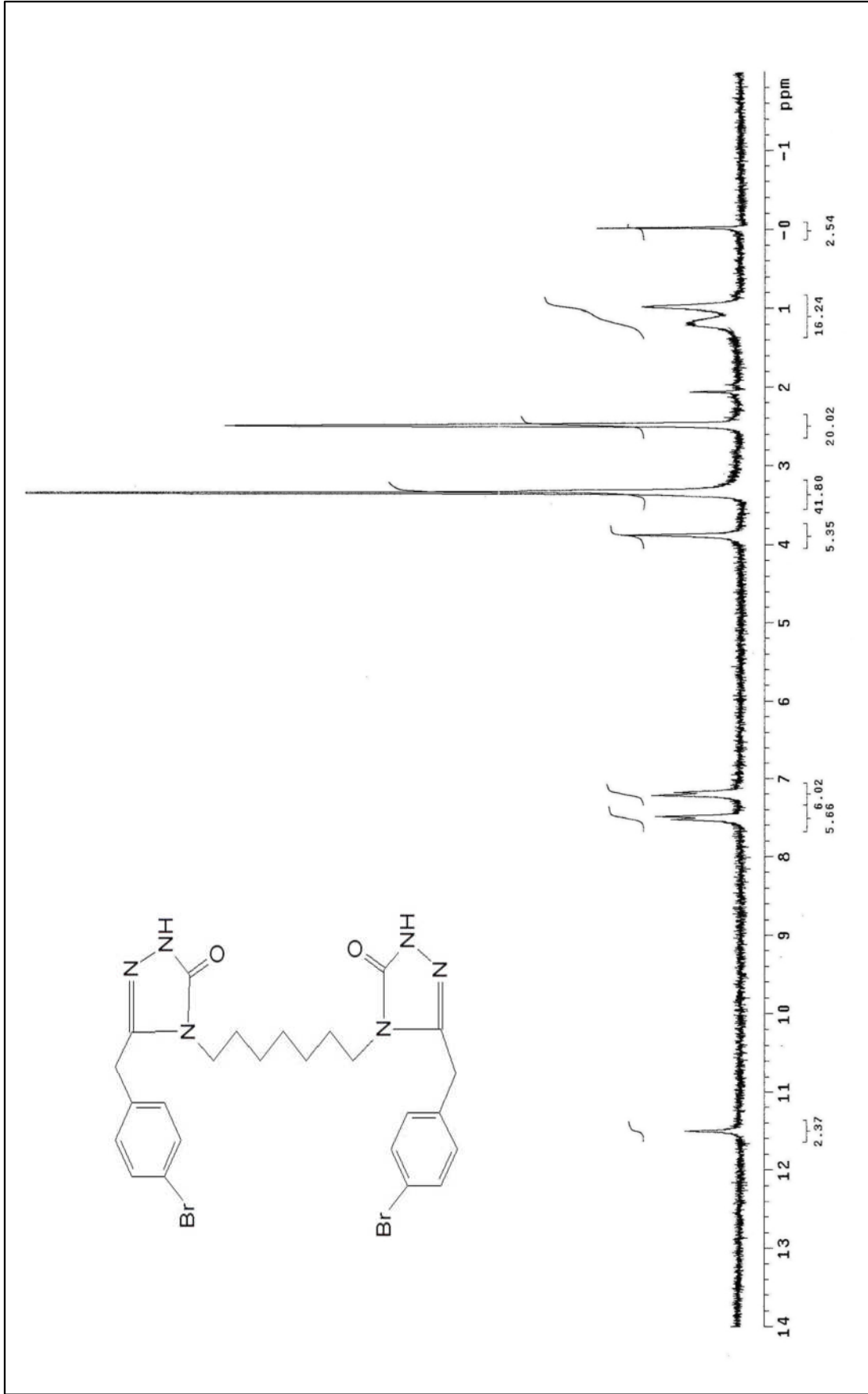
Ek şekil 7. 58 nolu bileşğin D_2O spektrumu

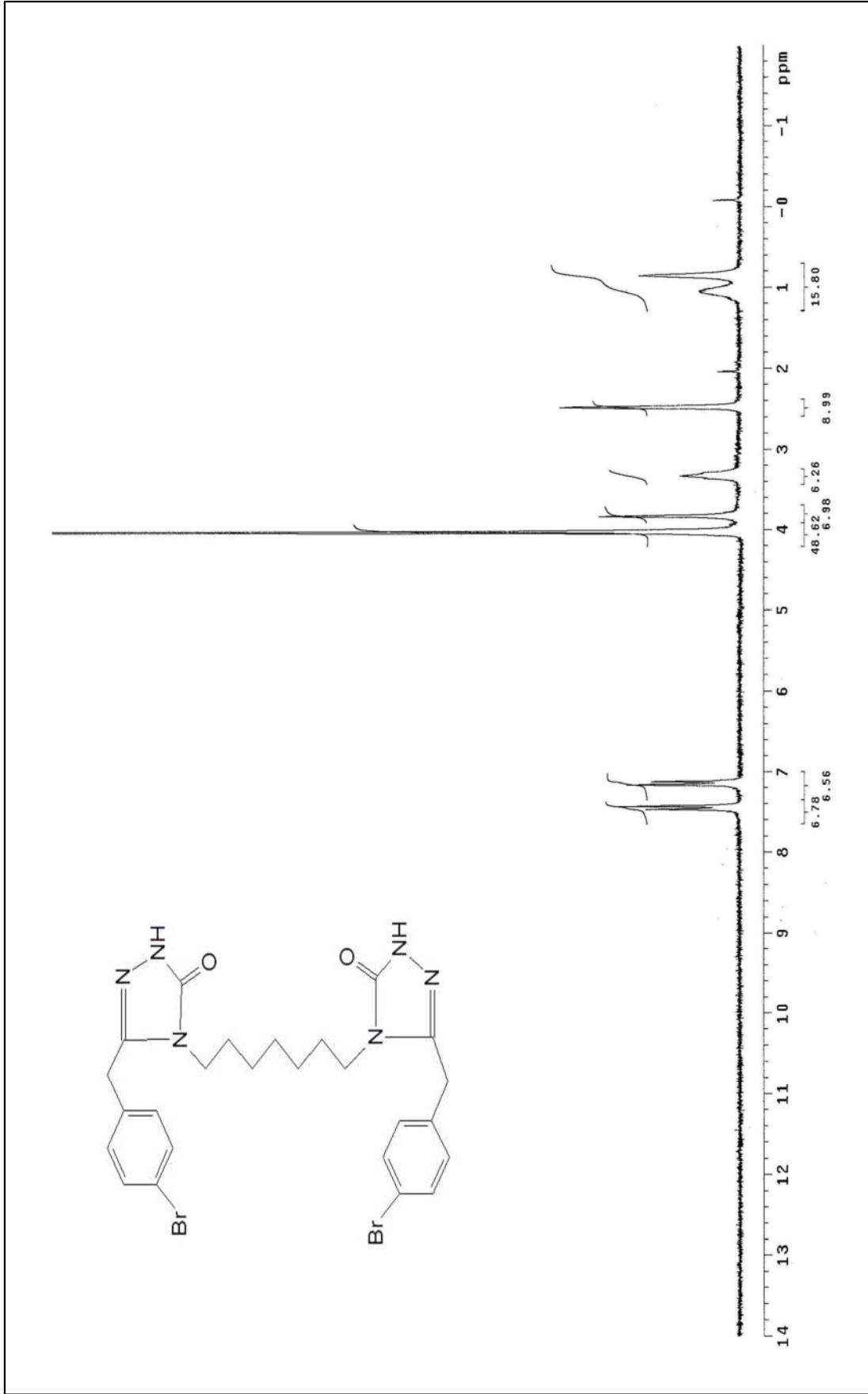


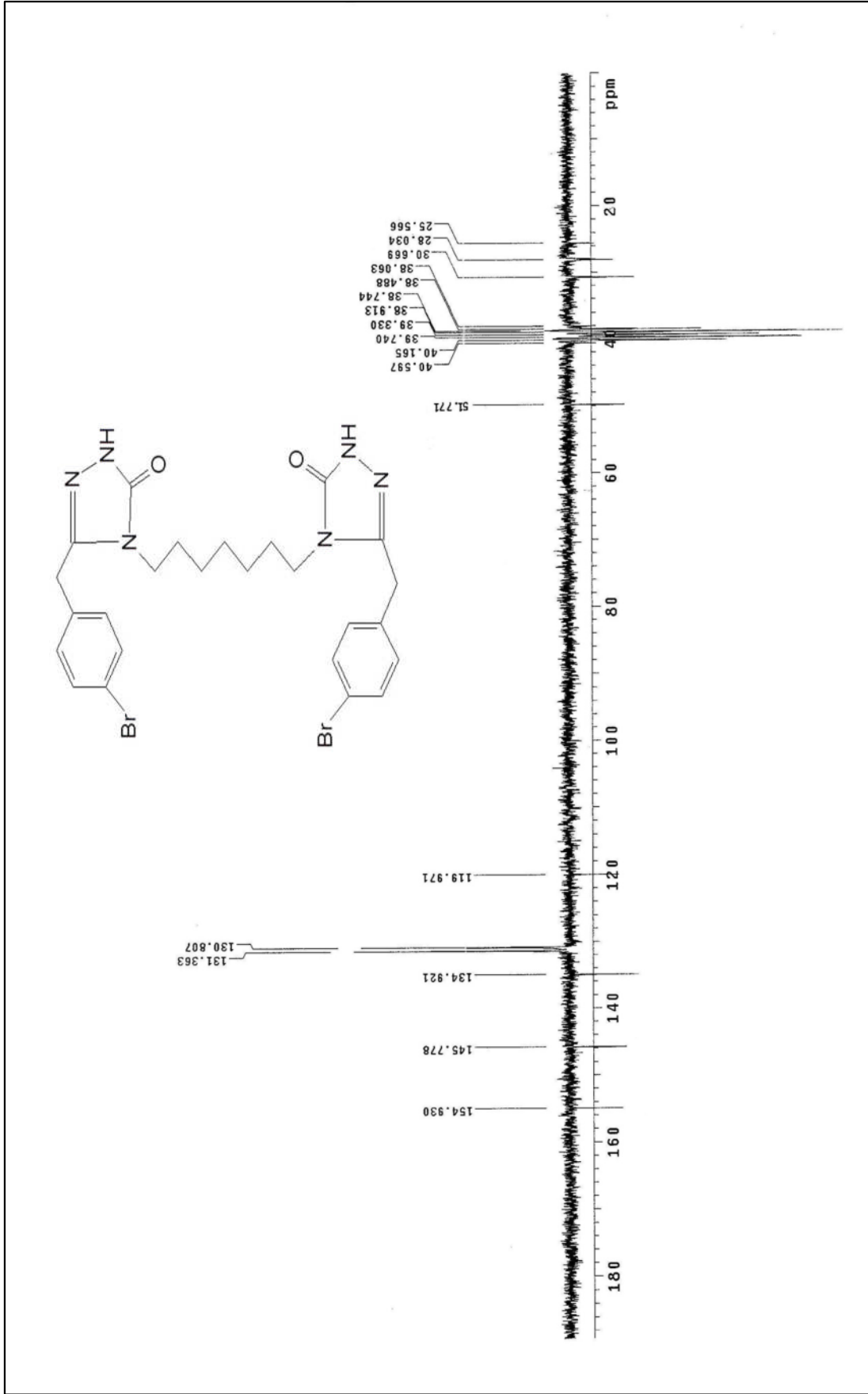
Ek şekil 8. 58 nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spekturumu

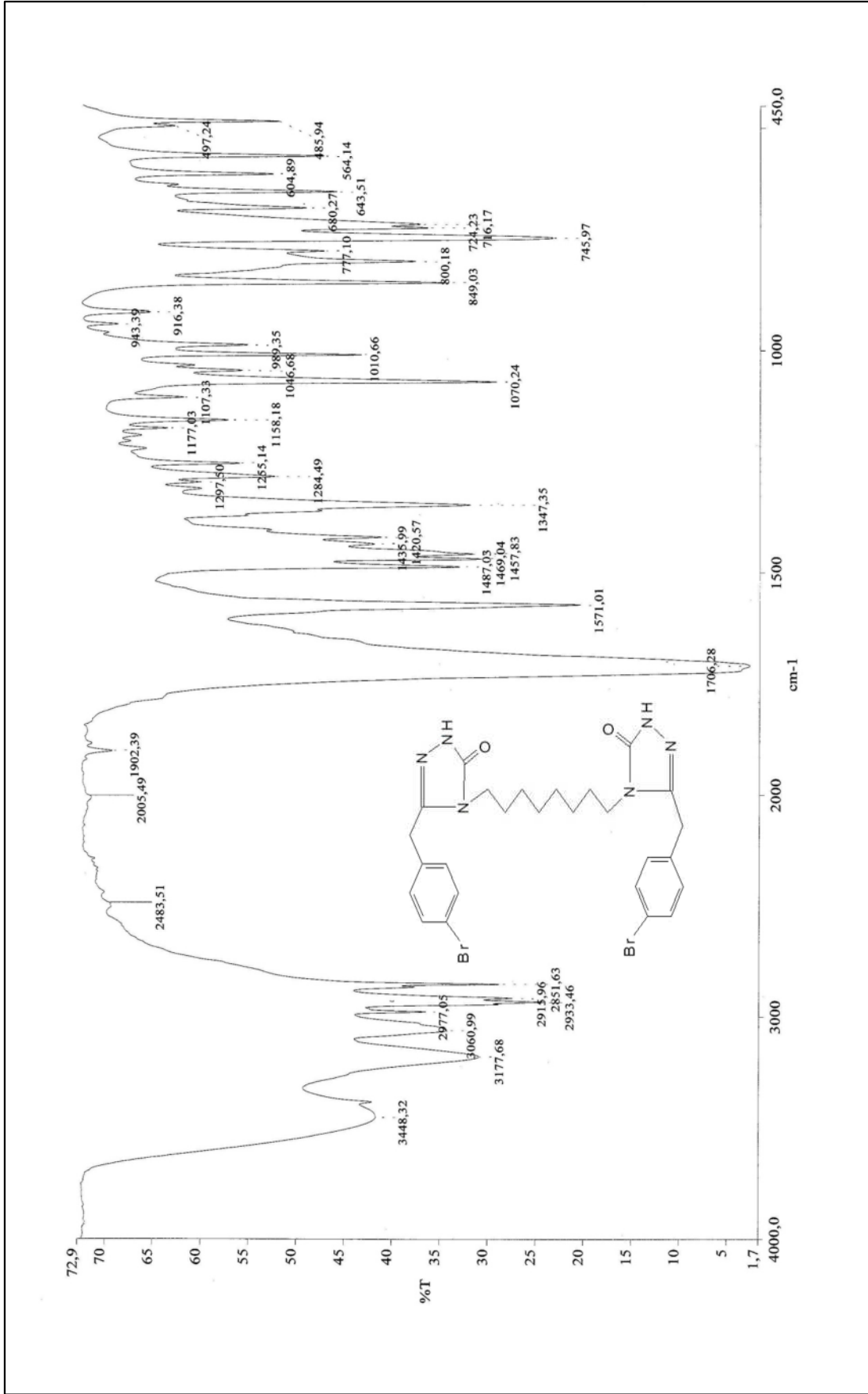


Ek şekil 9. 59 nolu bileşiğin IR spekturumu

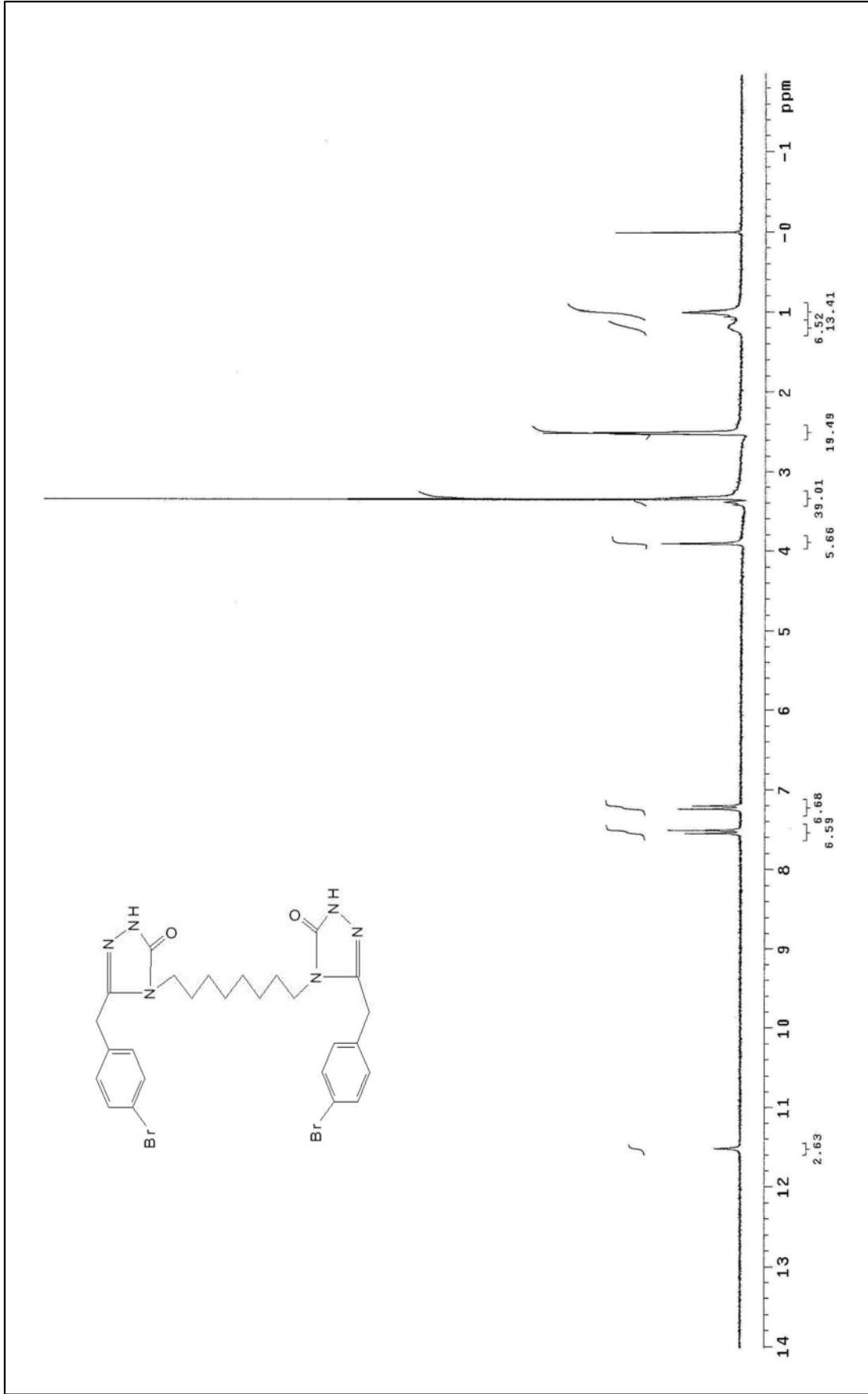
Ek şekil 10.59'ü bilesiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu

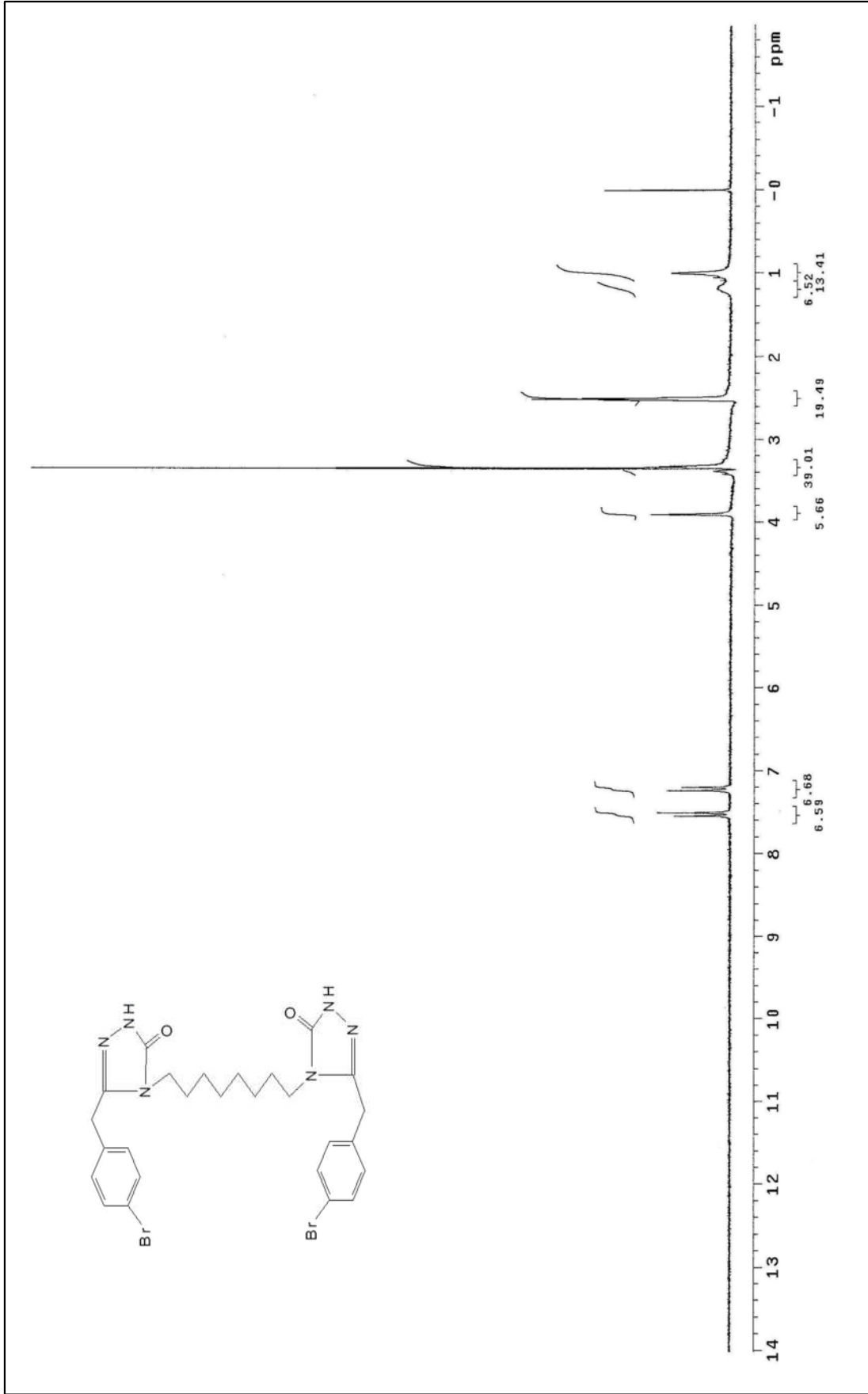
Ek şekil 11.59'ü nolu bileşğin D_2O spektrumu

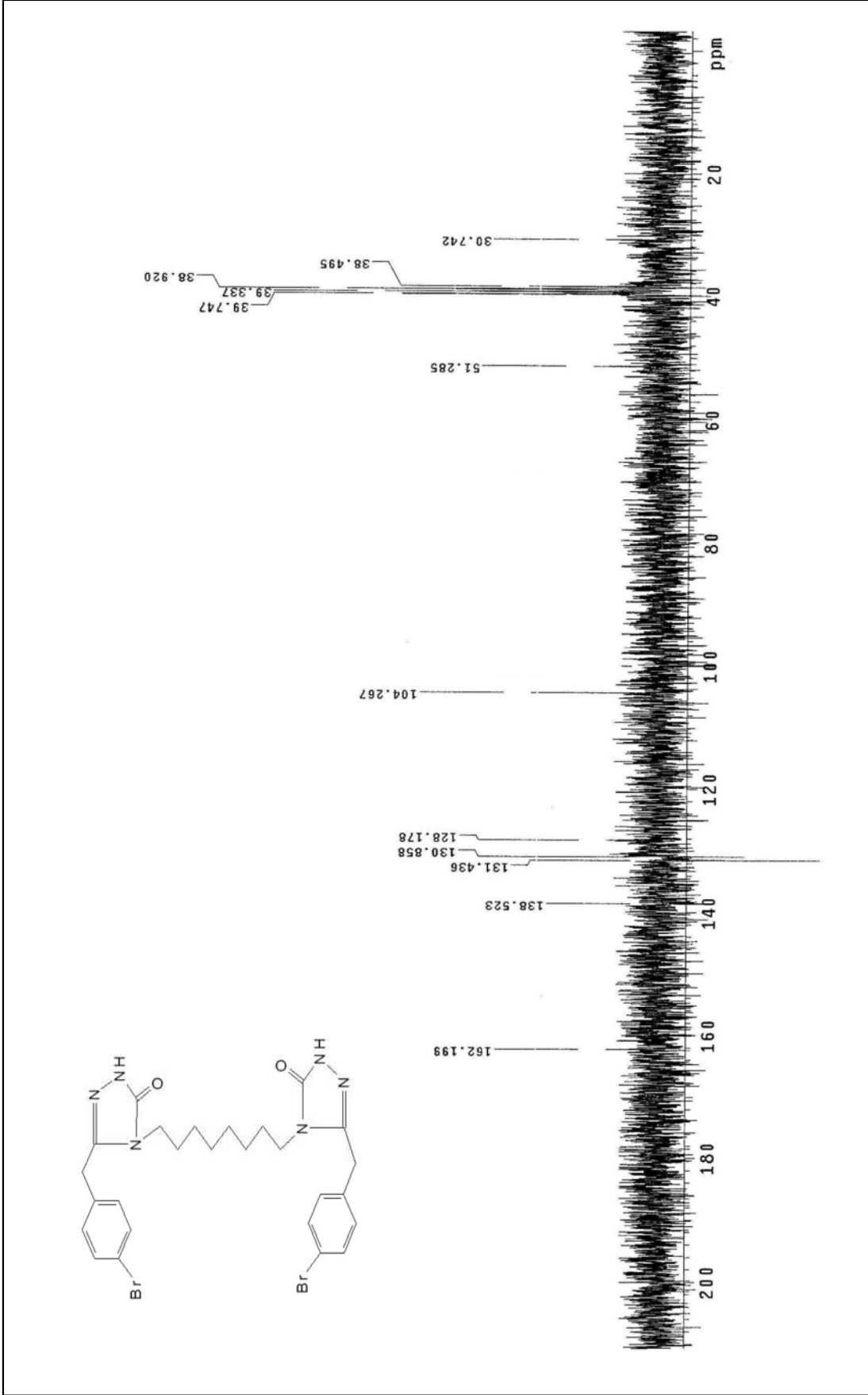
Ek Şekli 12. 59 nolu bileŐiŐin ^{13}C -NMR spektrumu

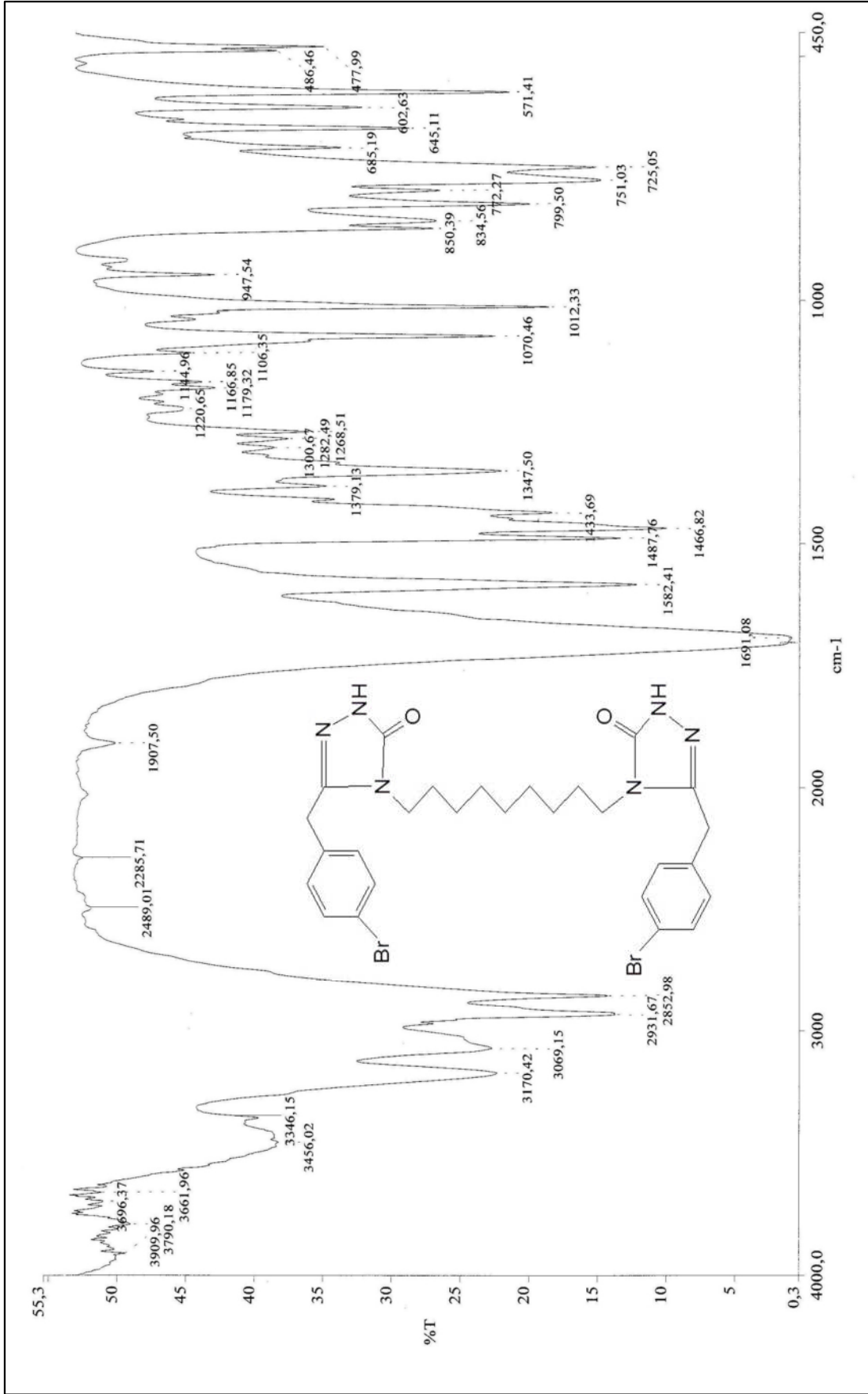


Ek şekil 13. 60 nolu bileşğin IR spektrumu

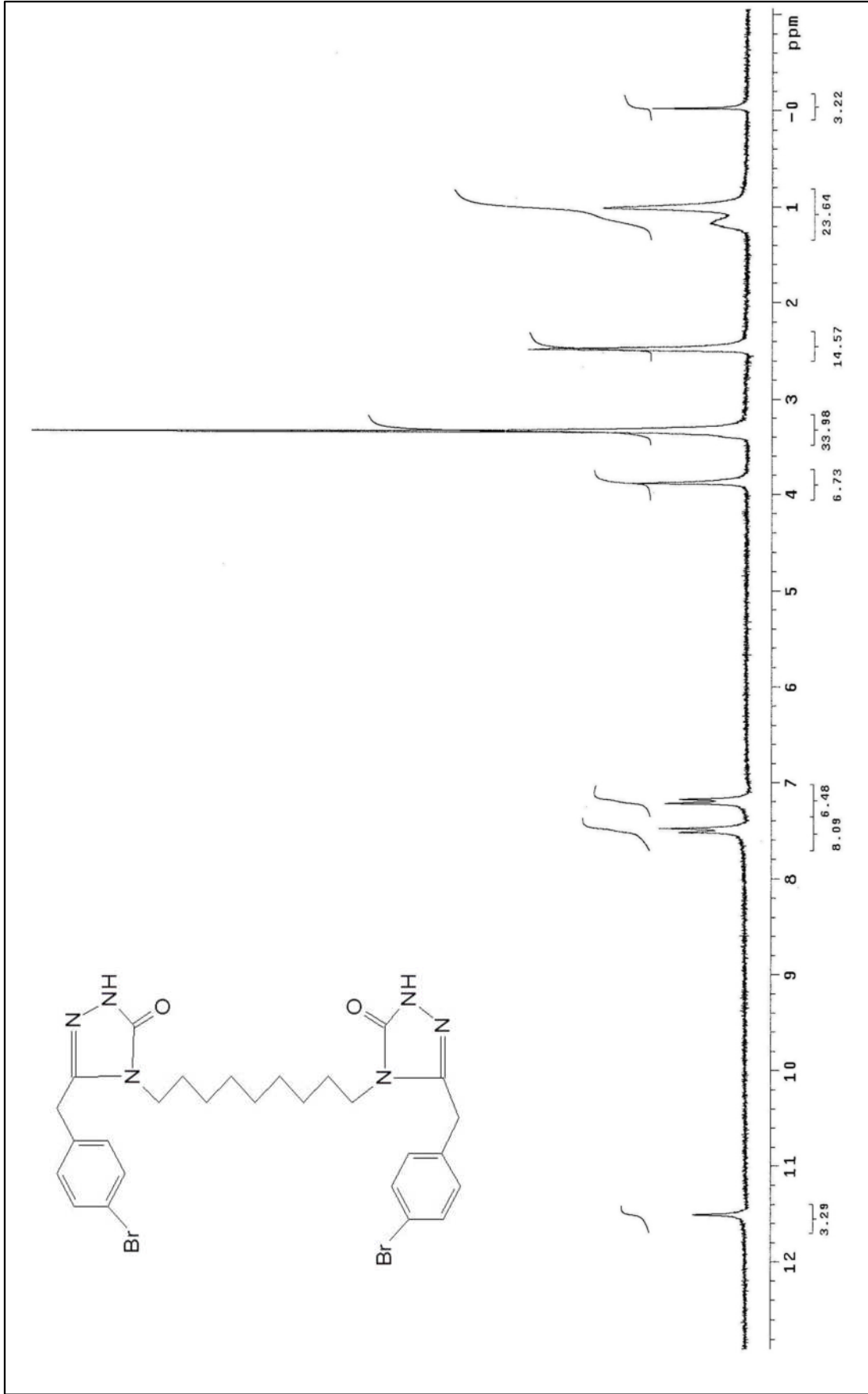
Ek şekil 14. 60 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu

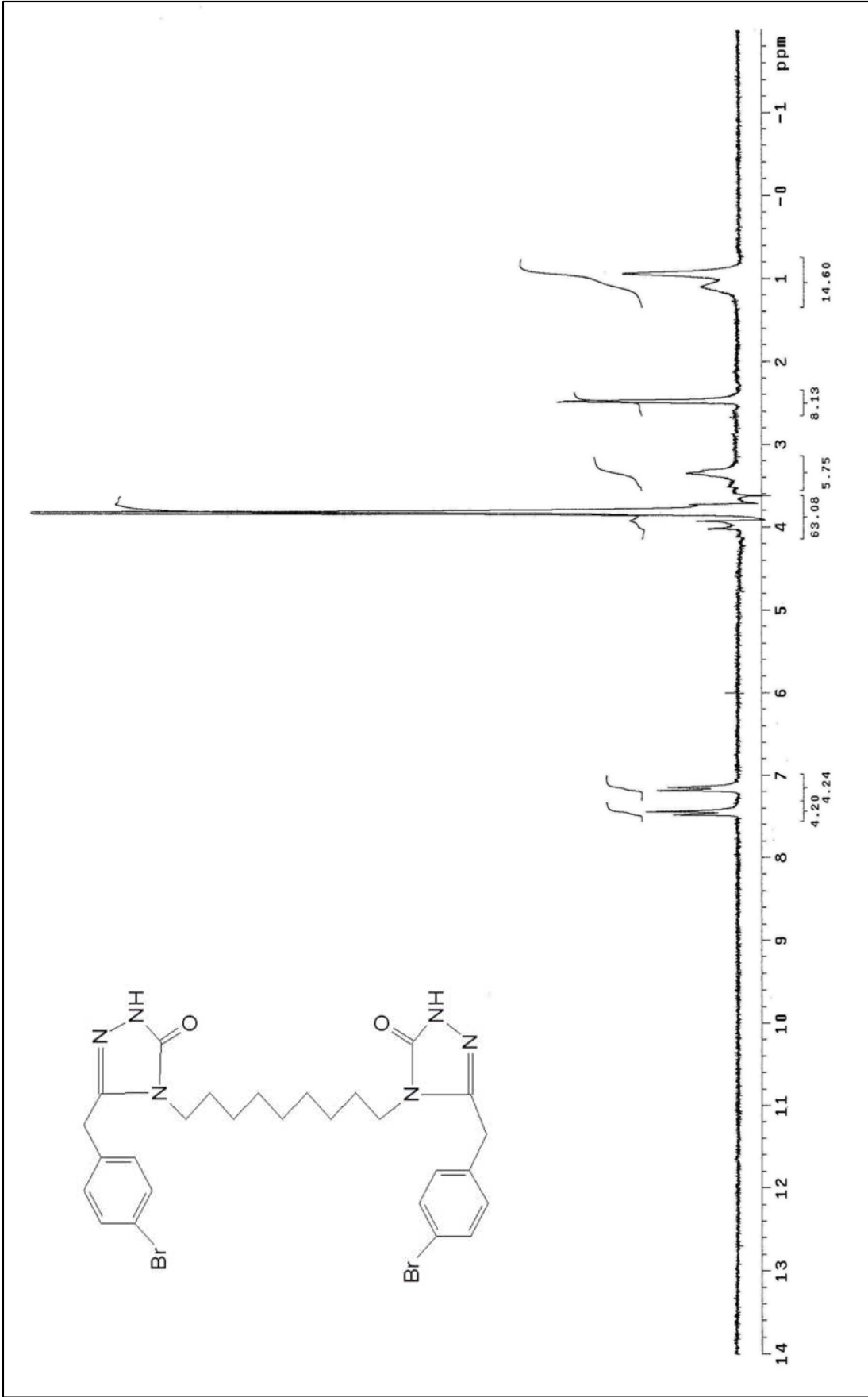
Ek şekil 15.60 nolu bileşiğin D_2O spekturumu

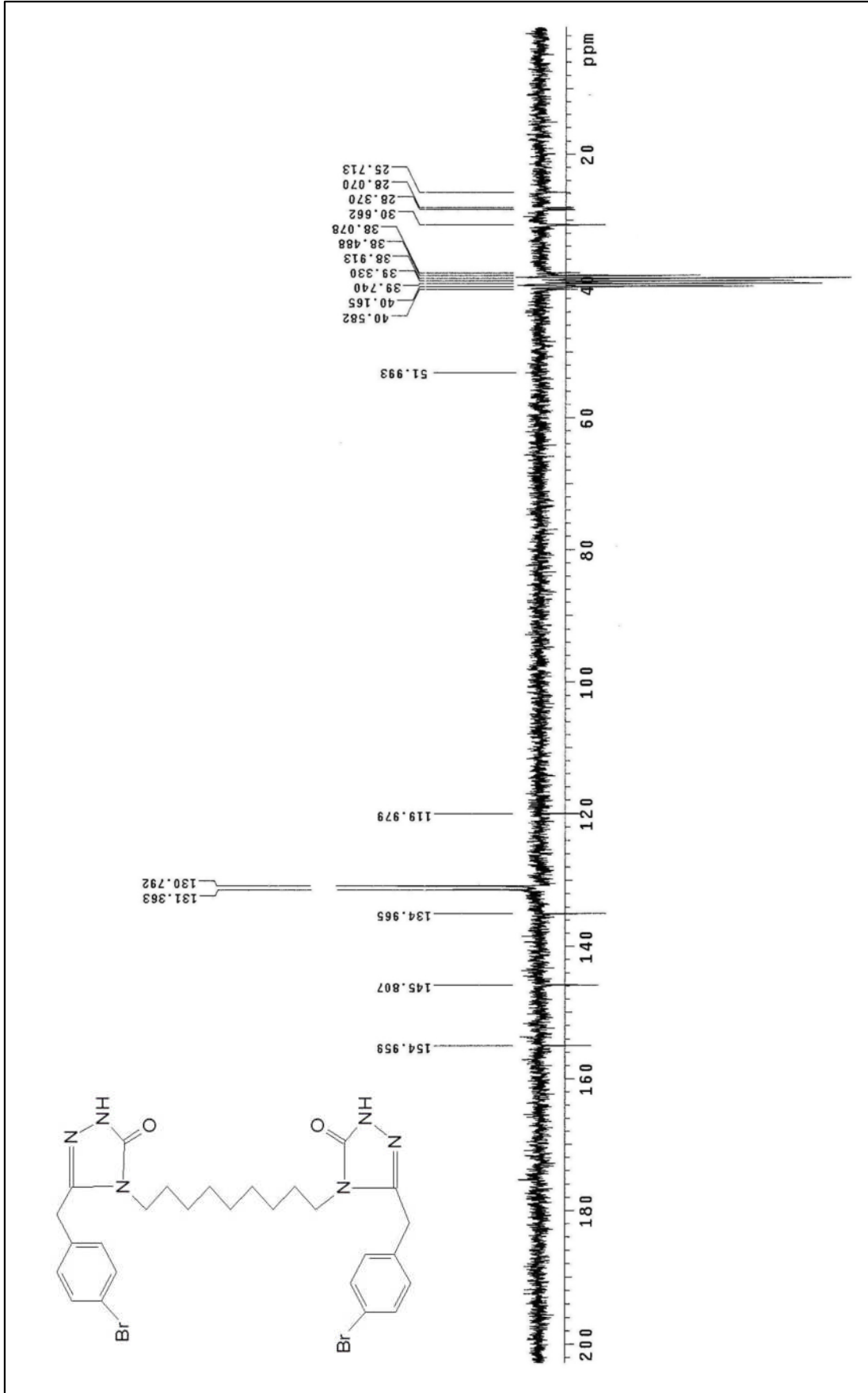
Ek şekil 16.60 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunu



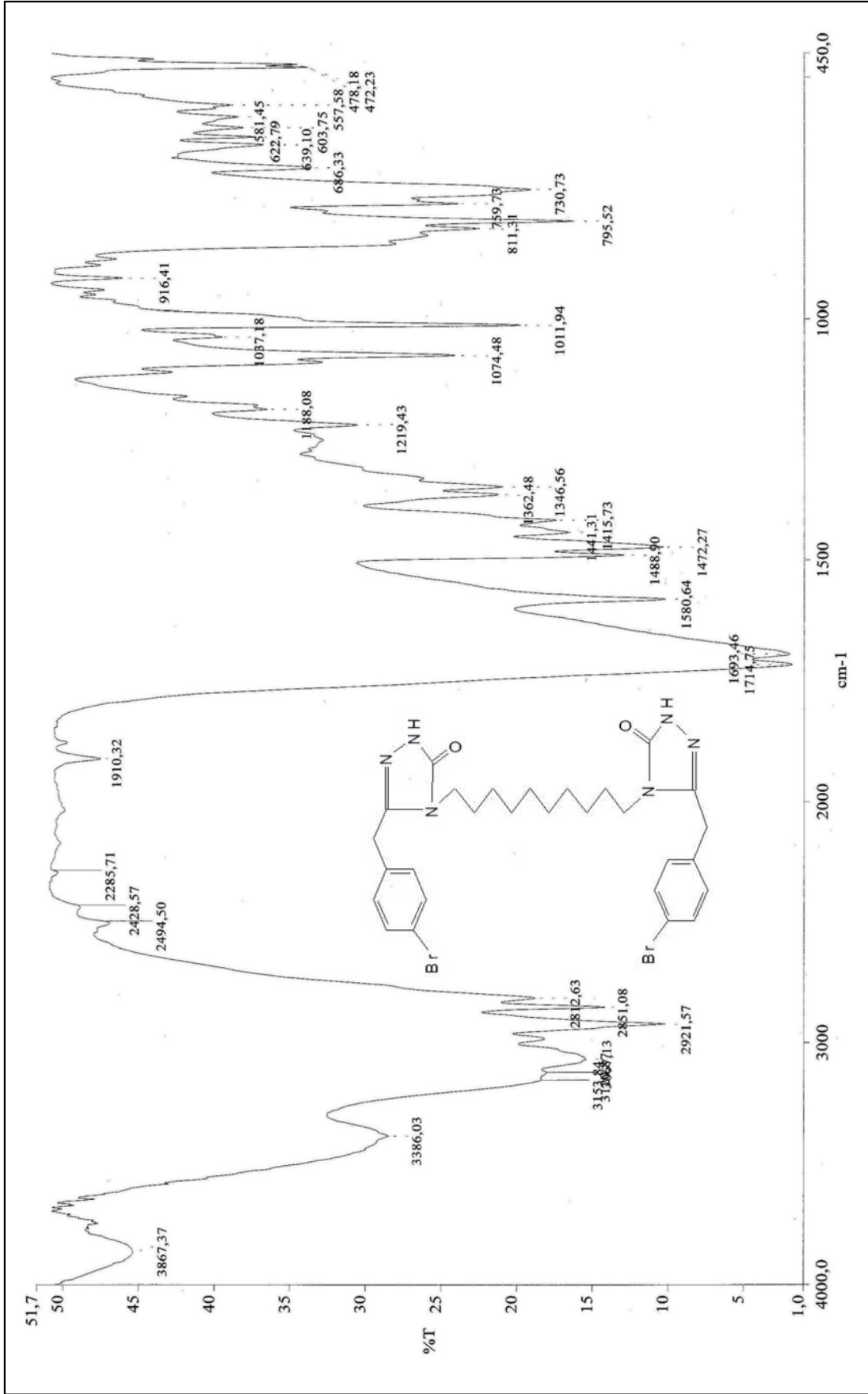
Ek şekil 17. 61' nolu bileşimin IR spektrumu

Ek şekil 18. 61 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu

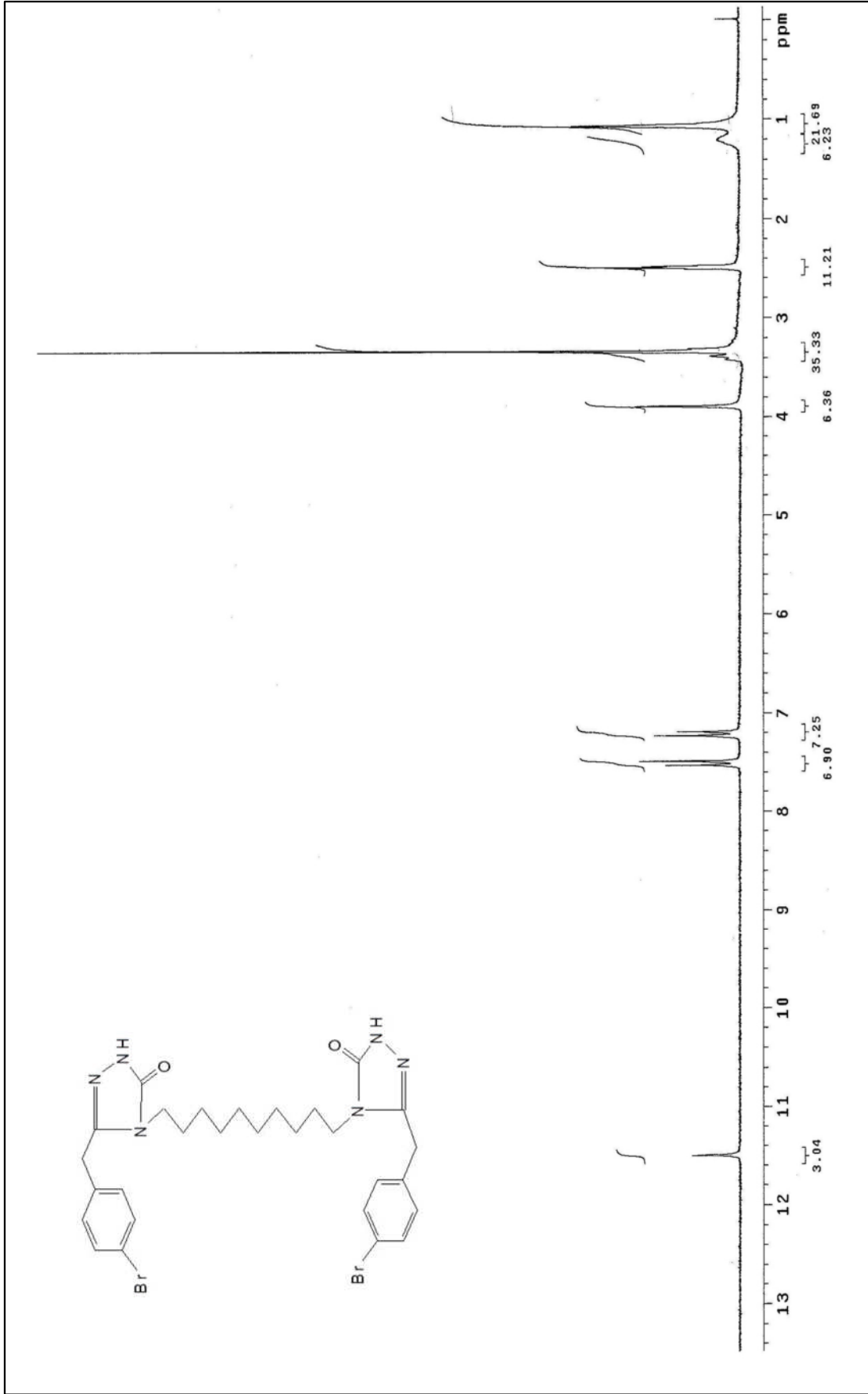
Ek şekil 19. 61 nolu bileşğin D_2O spekturumu



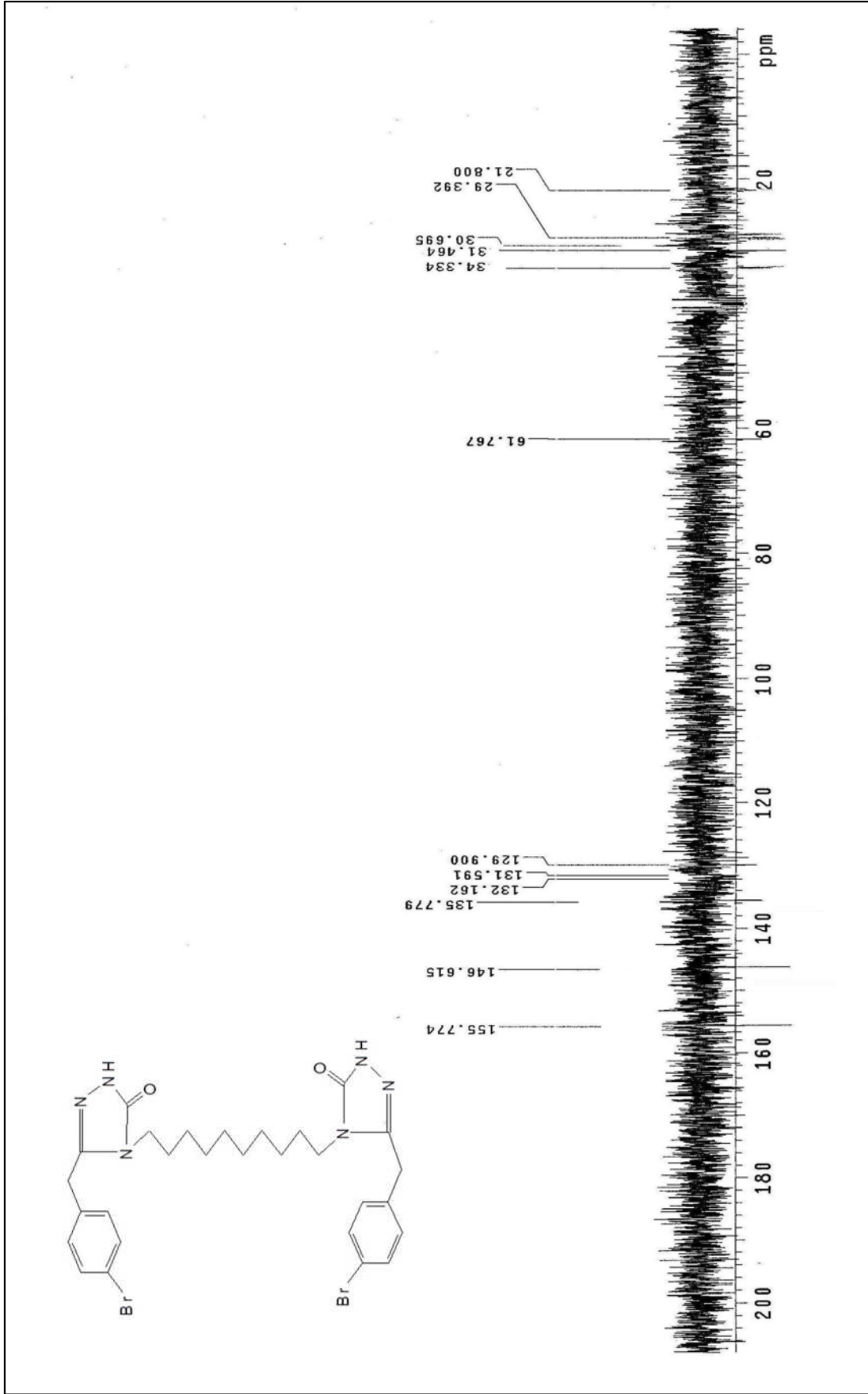
Ek şekil 20. 61 nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spekturumu



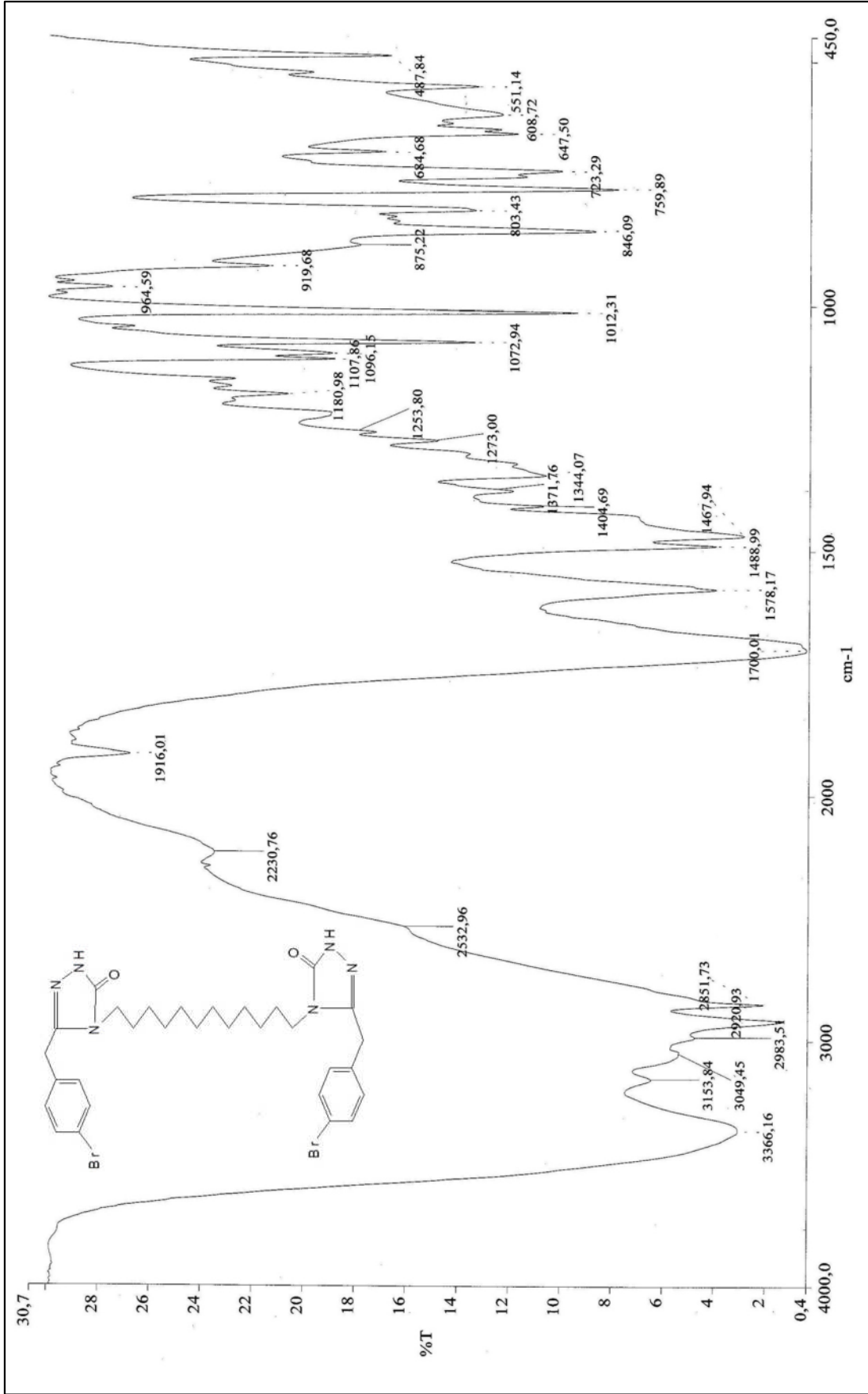
Ek şekil 21. 62 nolu bileşiğin IR spektrumu



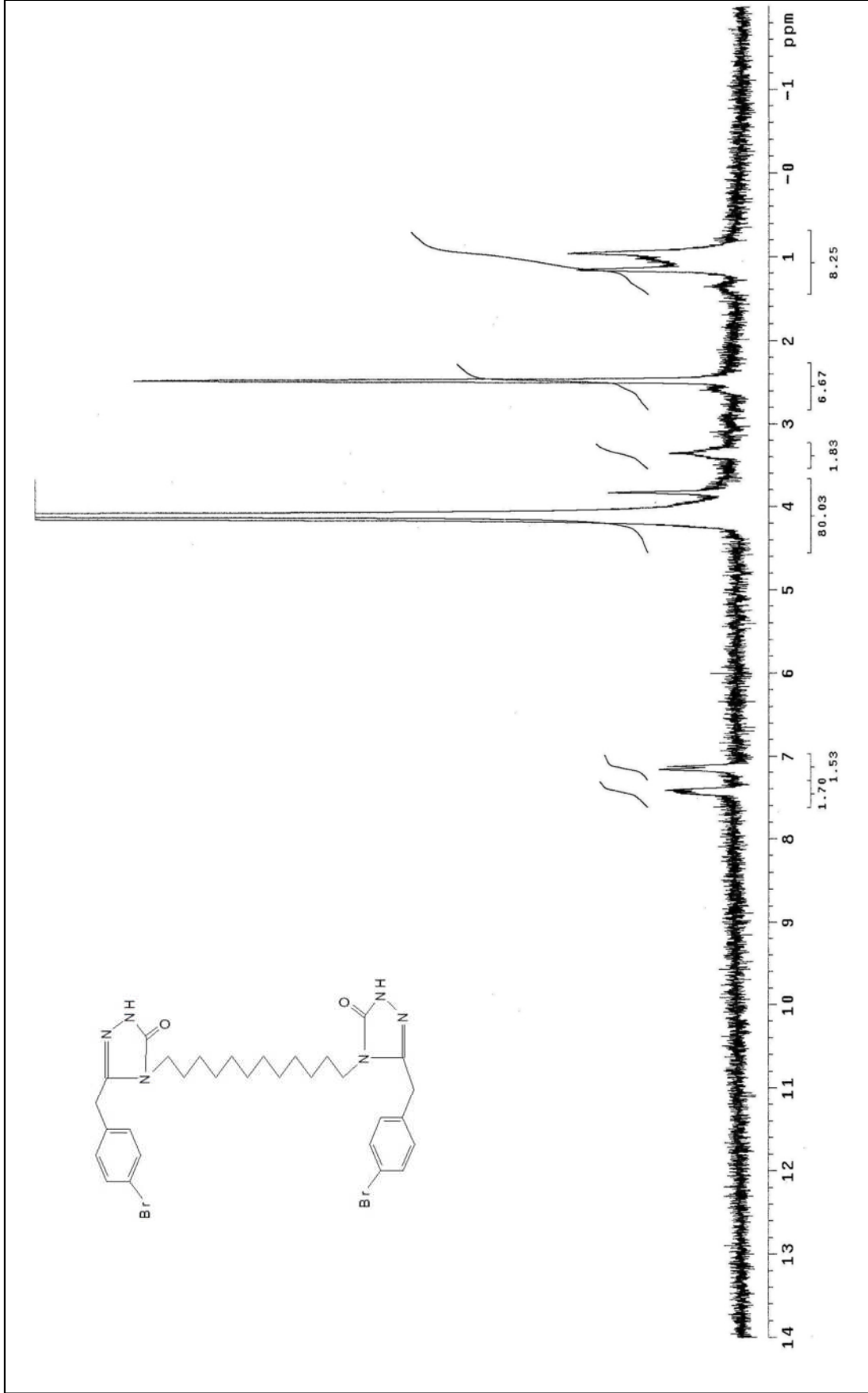
Ek şekil 22. 62 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu

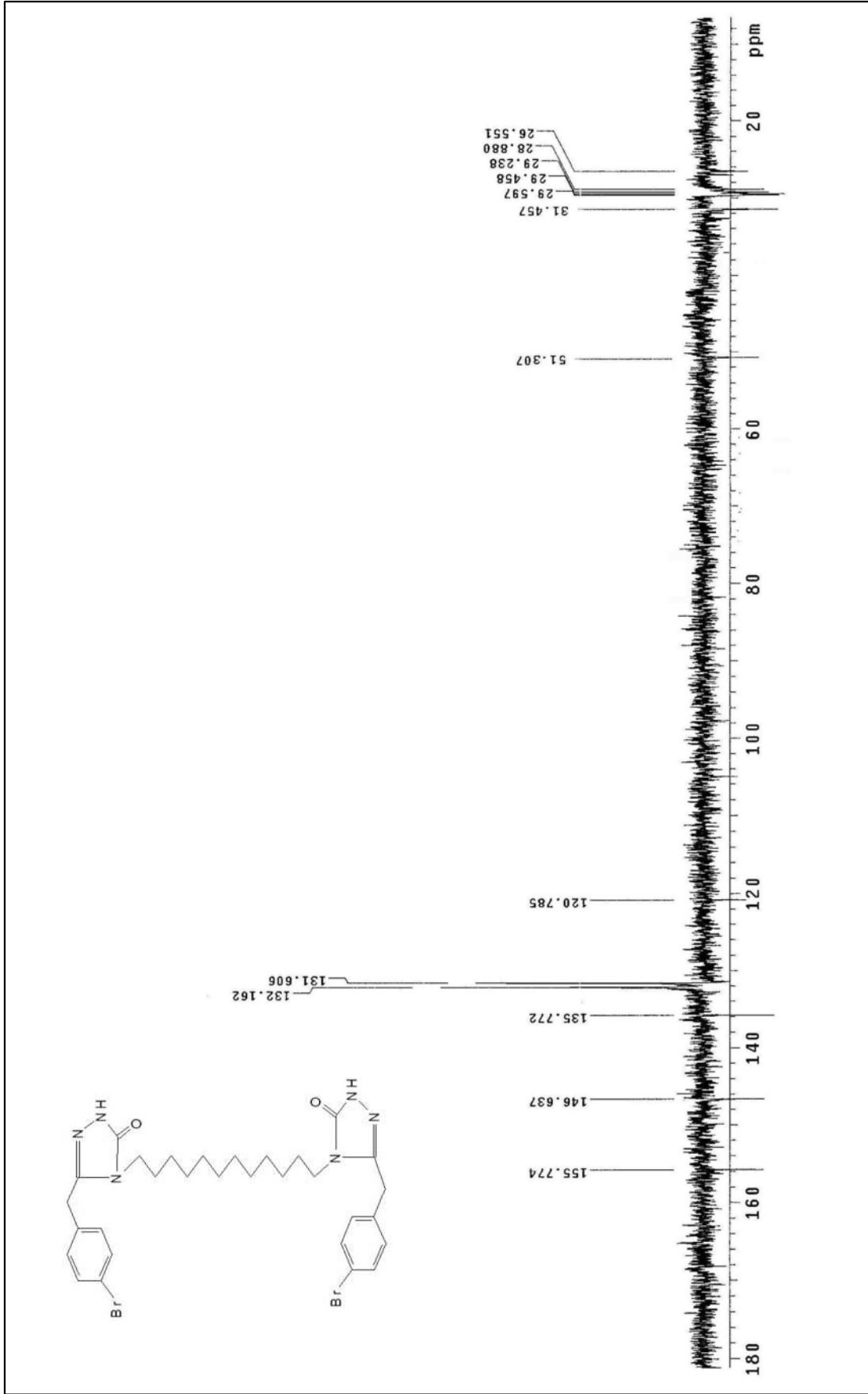


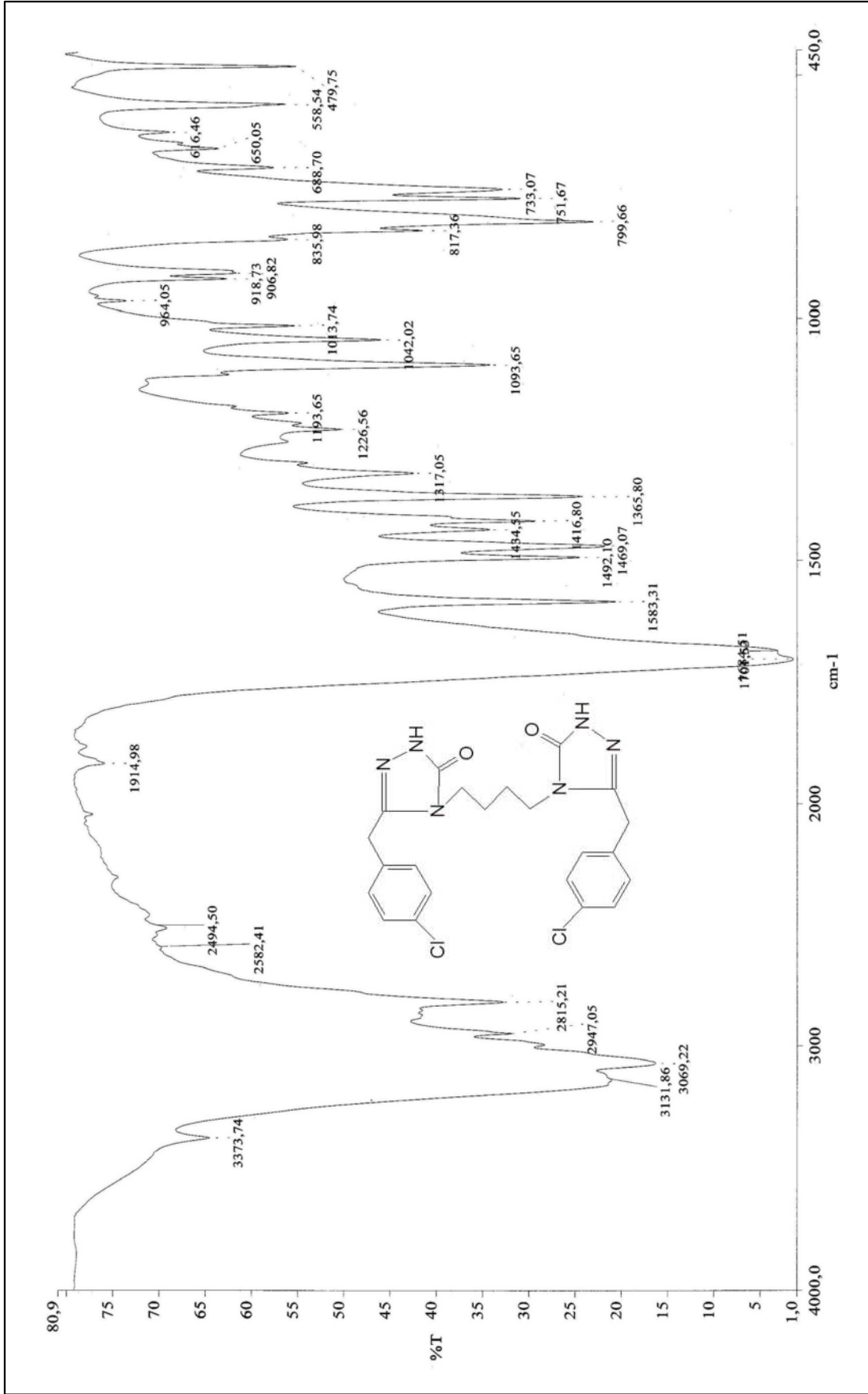
Ek Şekil 23. 62 nolu bileŐiŐin ^{13}C -NMR spekturumu



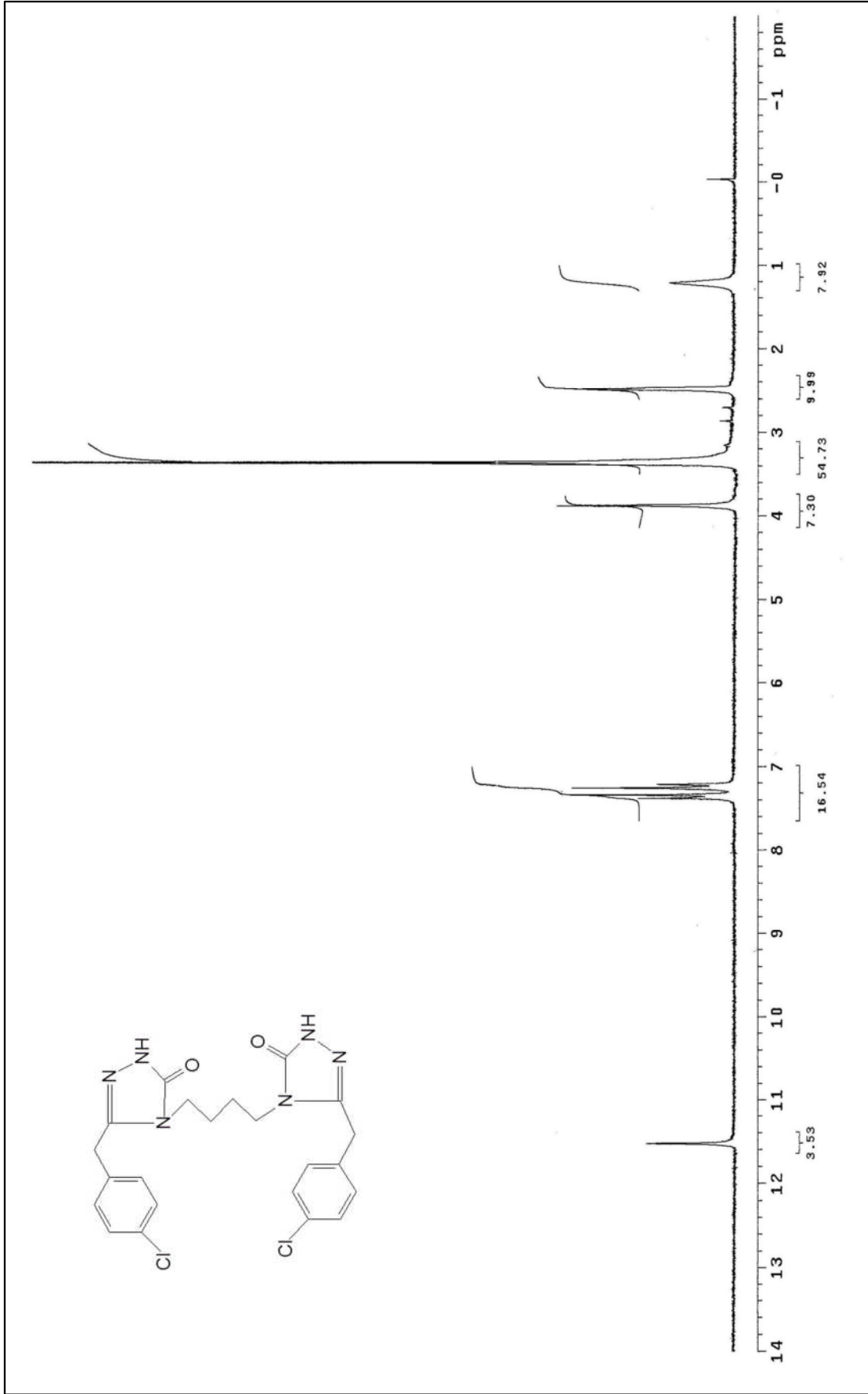
Ek şekil 24. 63 nolu bileşiğin IR spektrumu

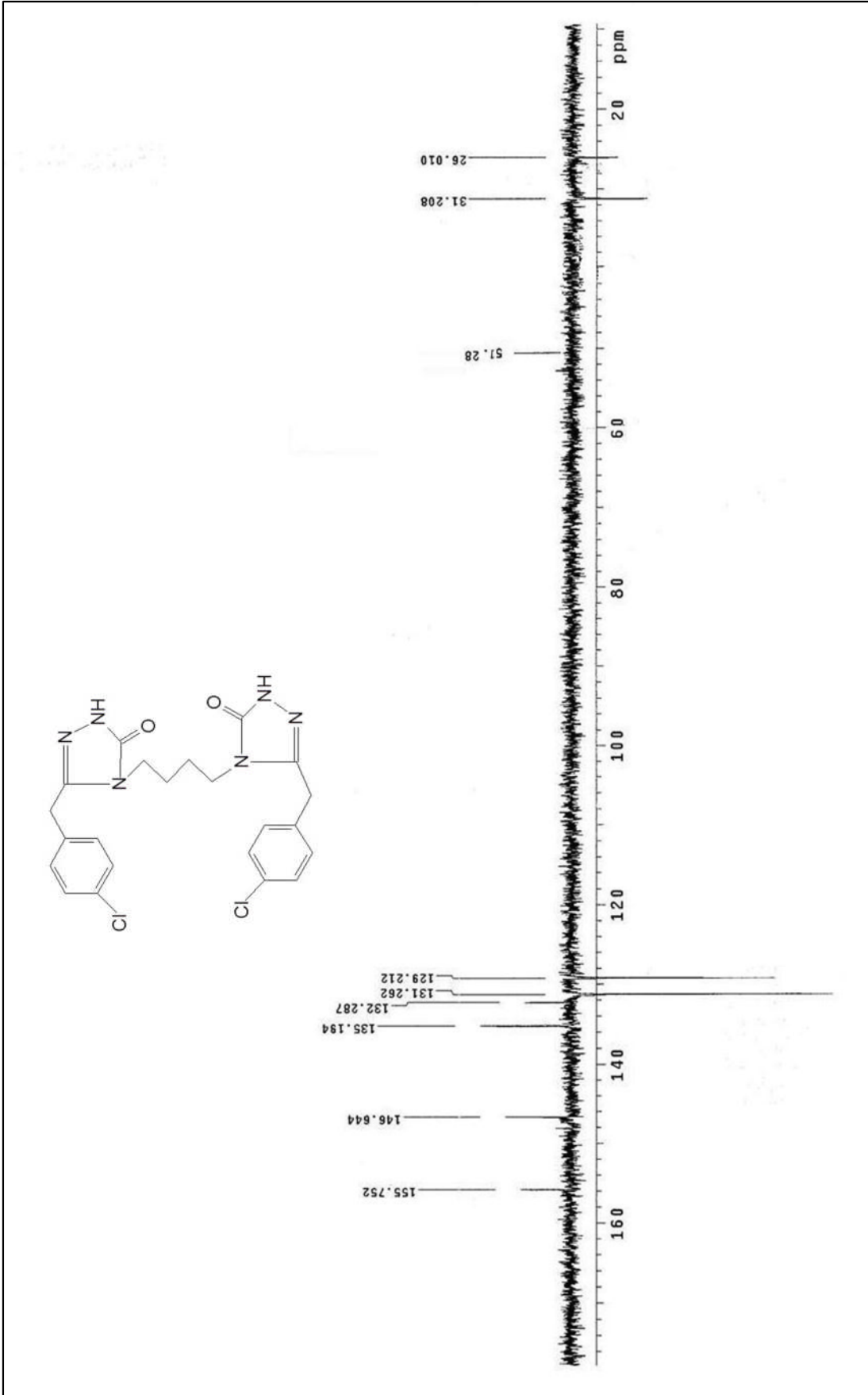
Ek şekil 26. 63 nolu bileşğin D_2O spekturumu

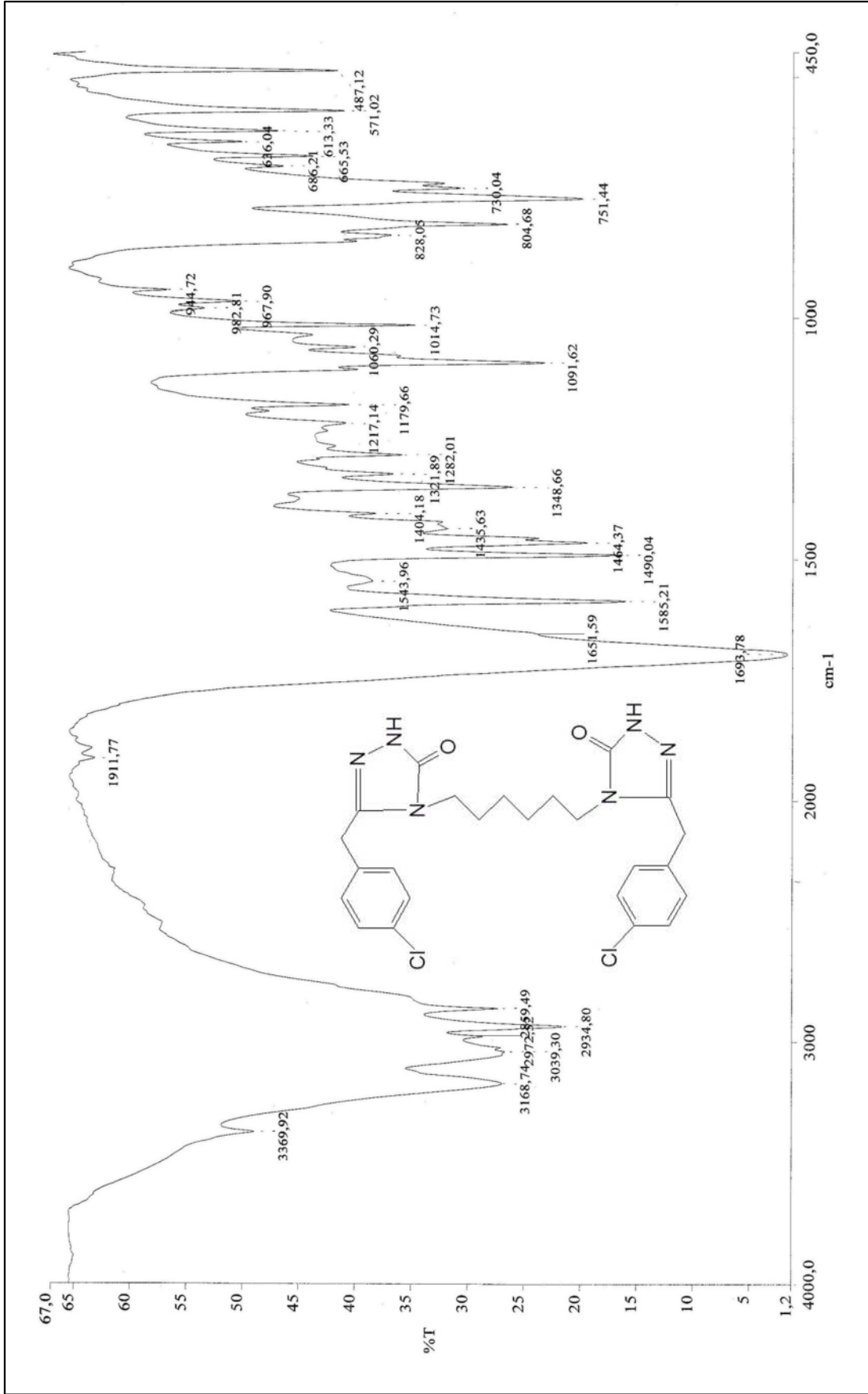
Ek şekil 27.63 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



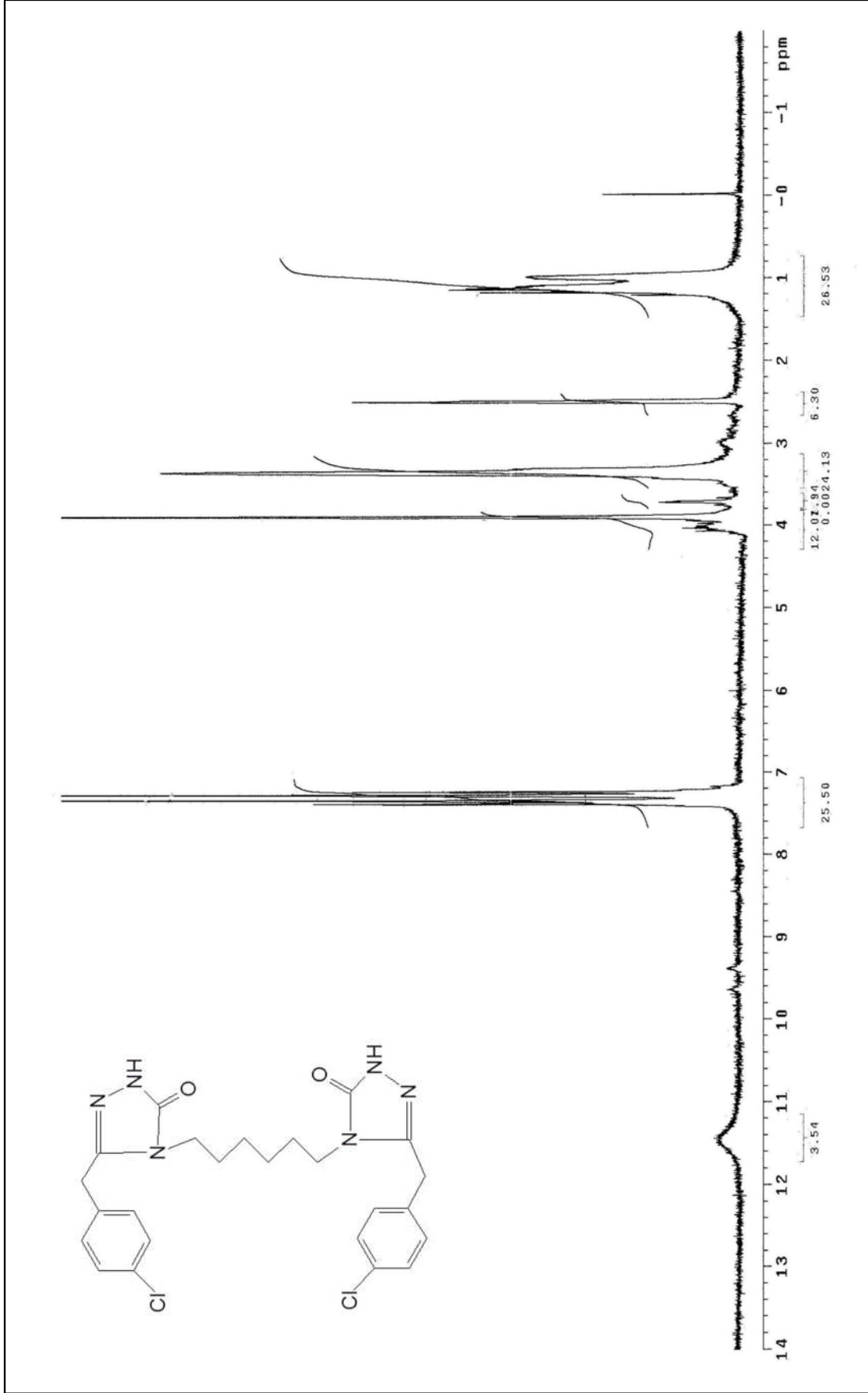
Ek şekil 28.64 nolu bileşiğin IR spekturumu

Ek şekil 29. 64 nolu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu

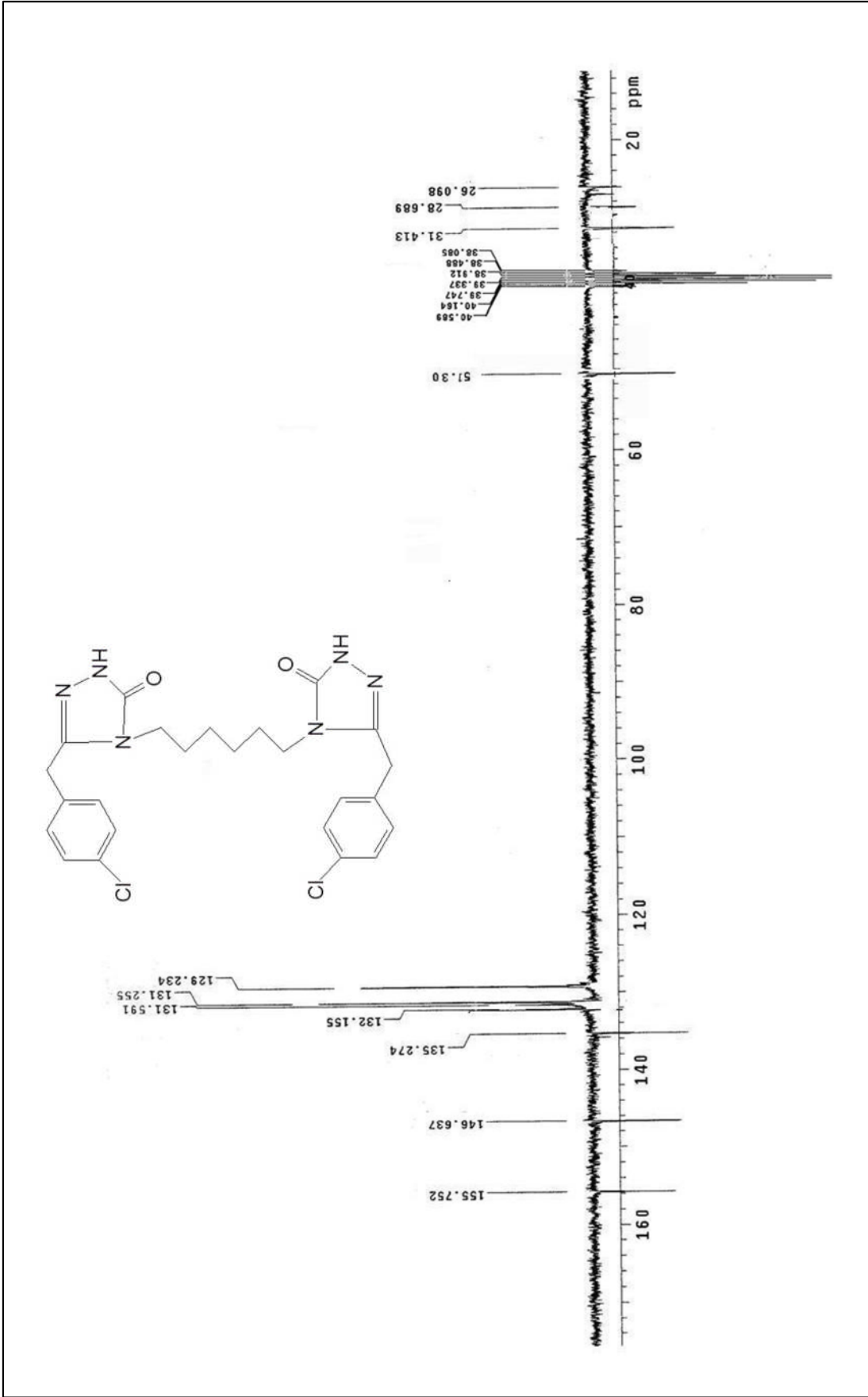
Ek şekil 30. 64 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spekturumu

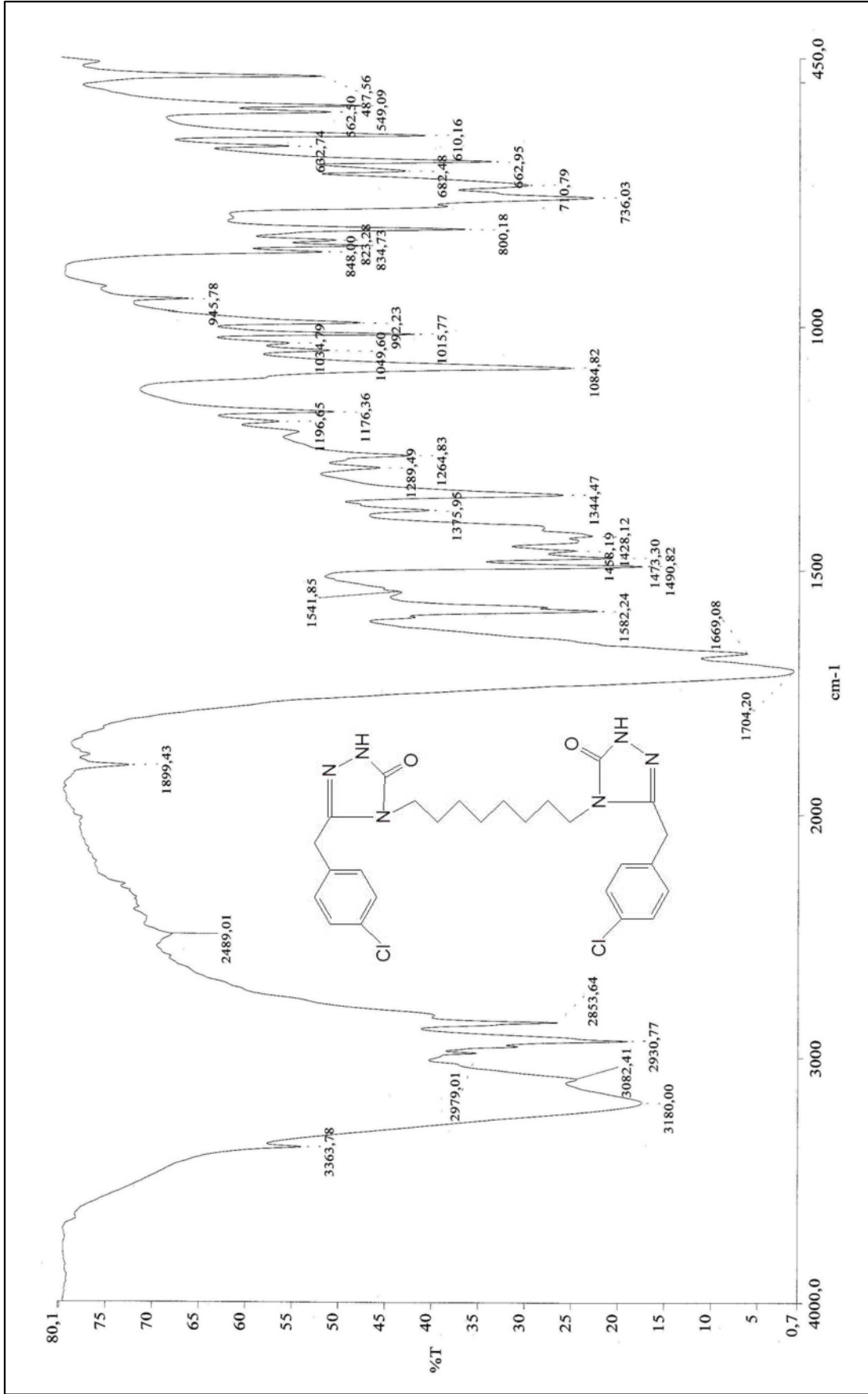


Ek şekil 31.65 nolu bileşğin IR spektrumu

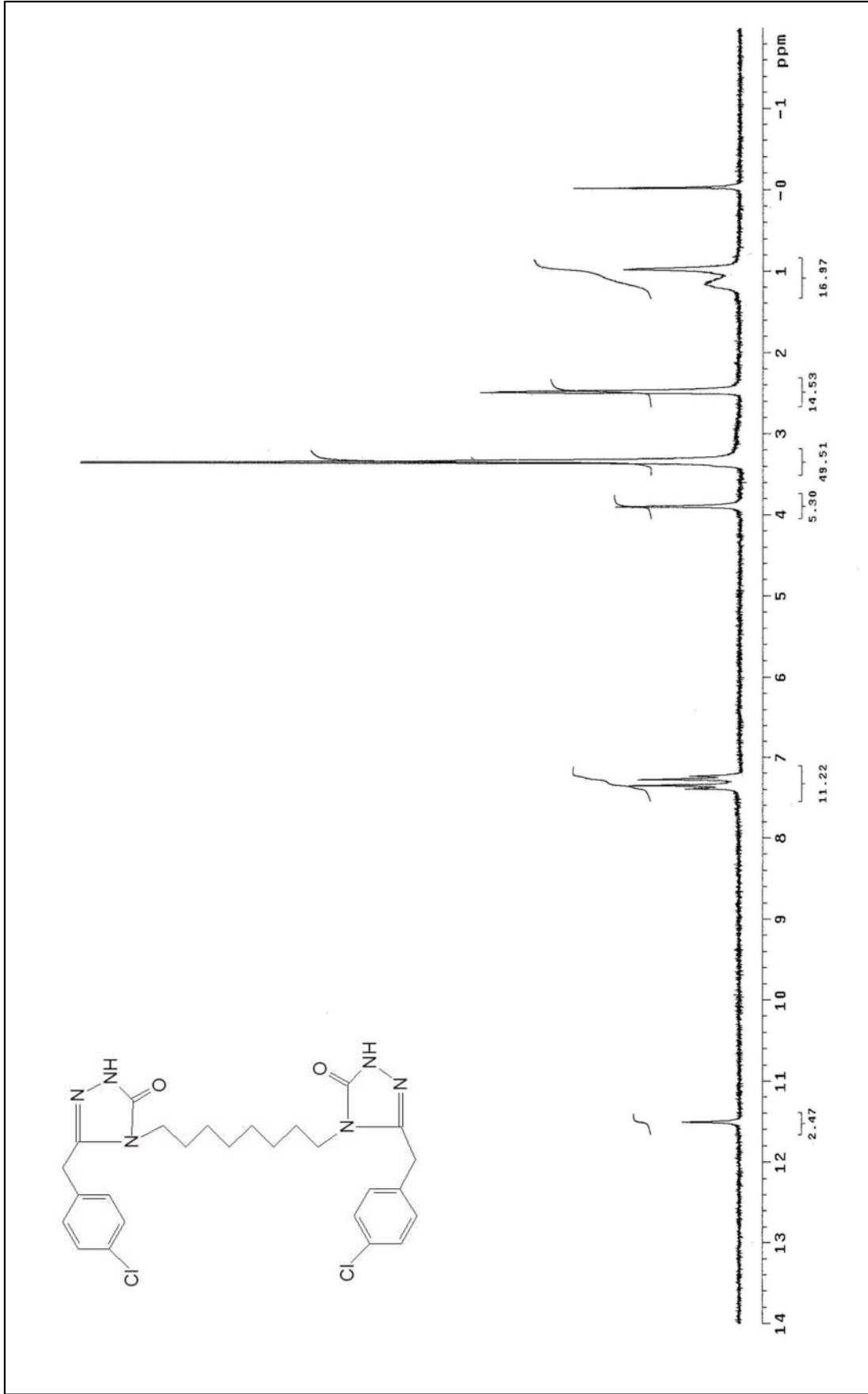


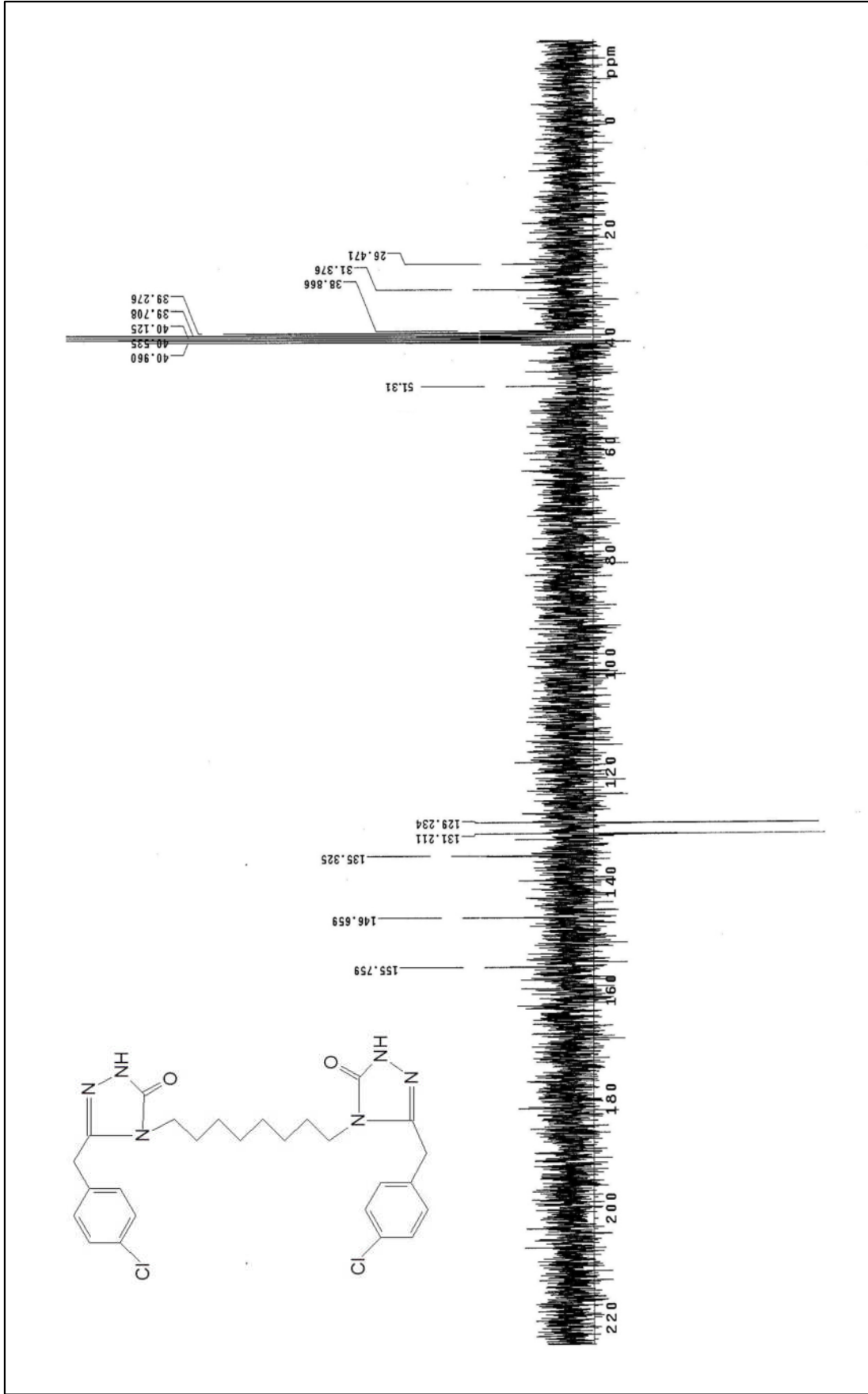
Ek şekil 32. 65 nolu bileşğin ¹H-NMR spekturumu

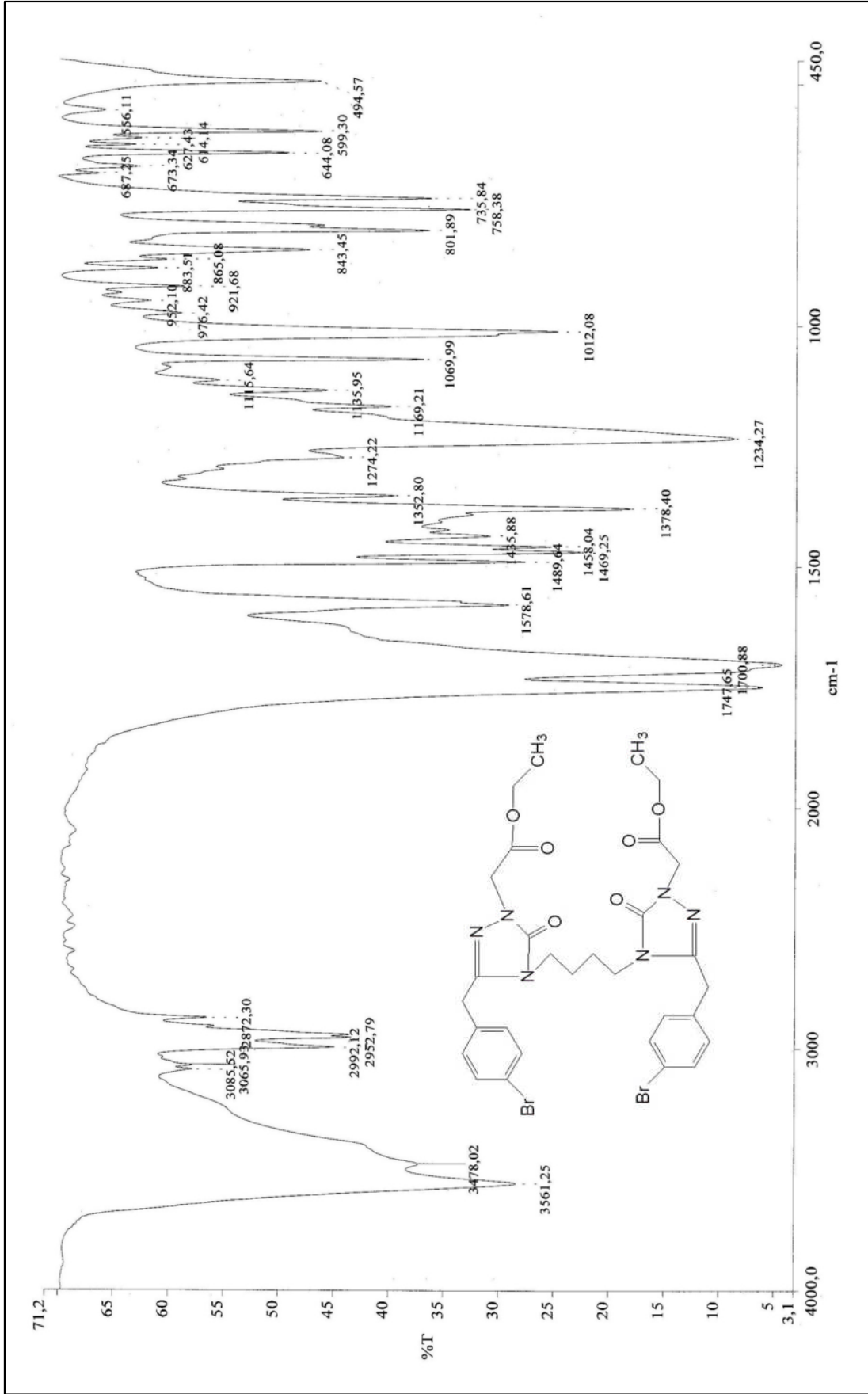
Ek şekil 33.65 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu



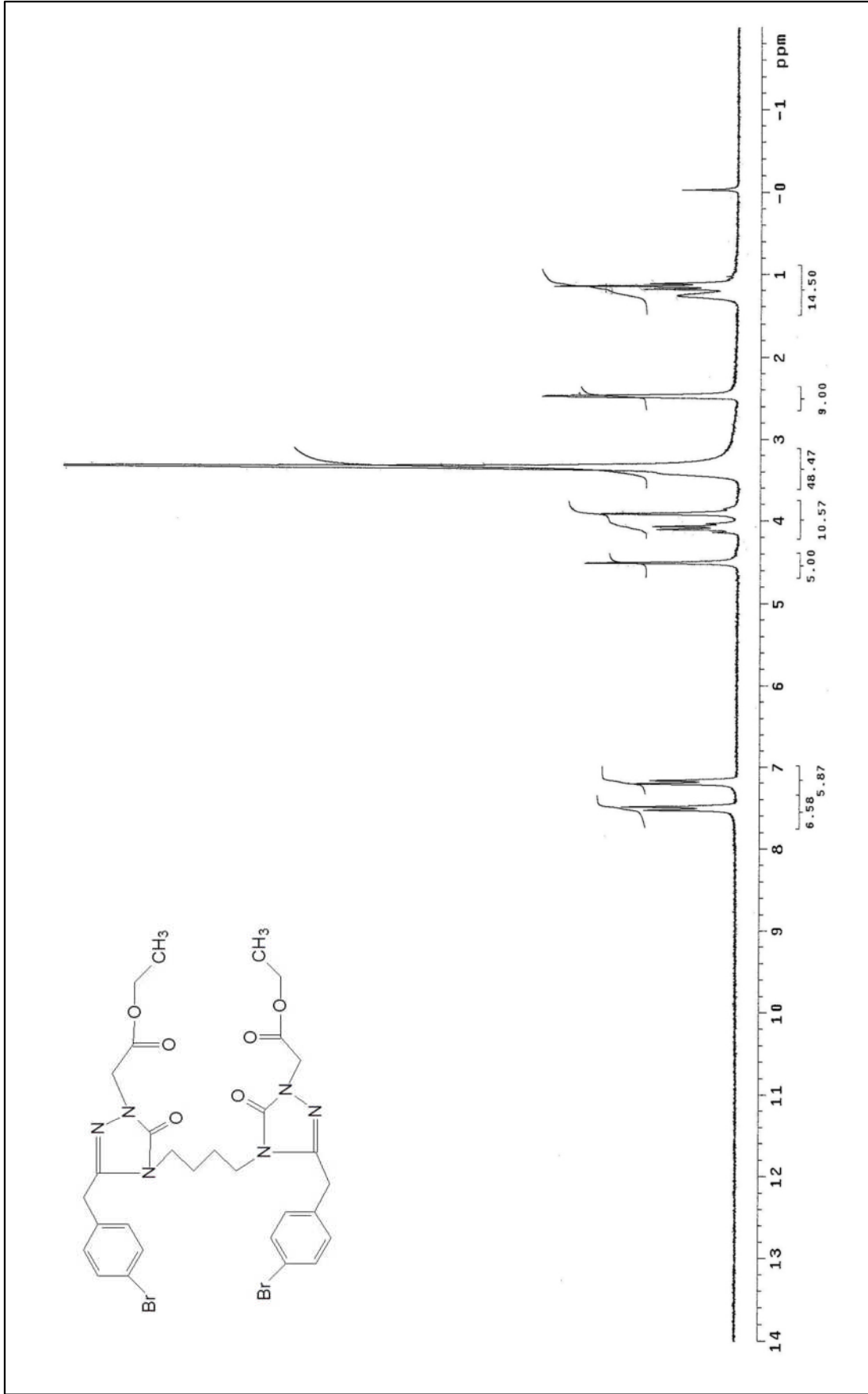
Ek şekli 34. 66 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek şekil 35. 66 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu

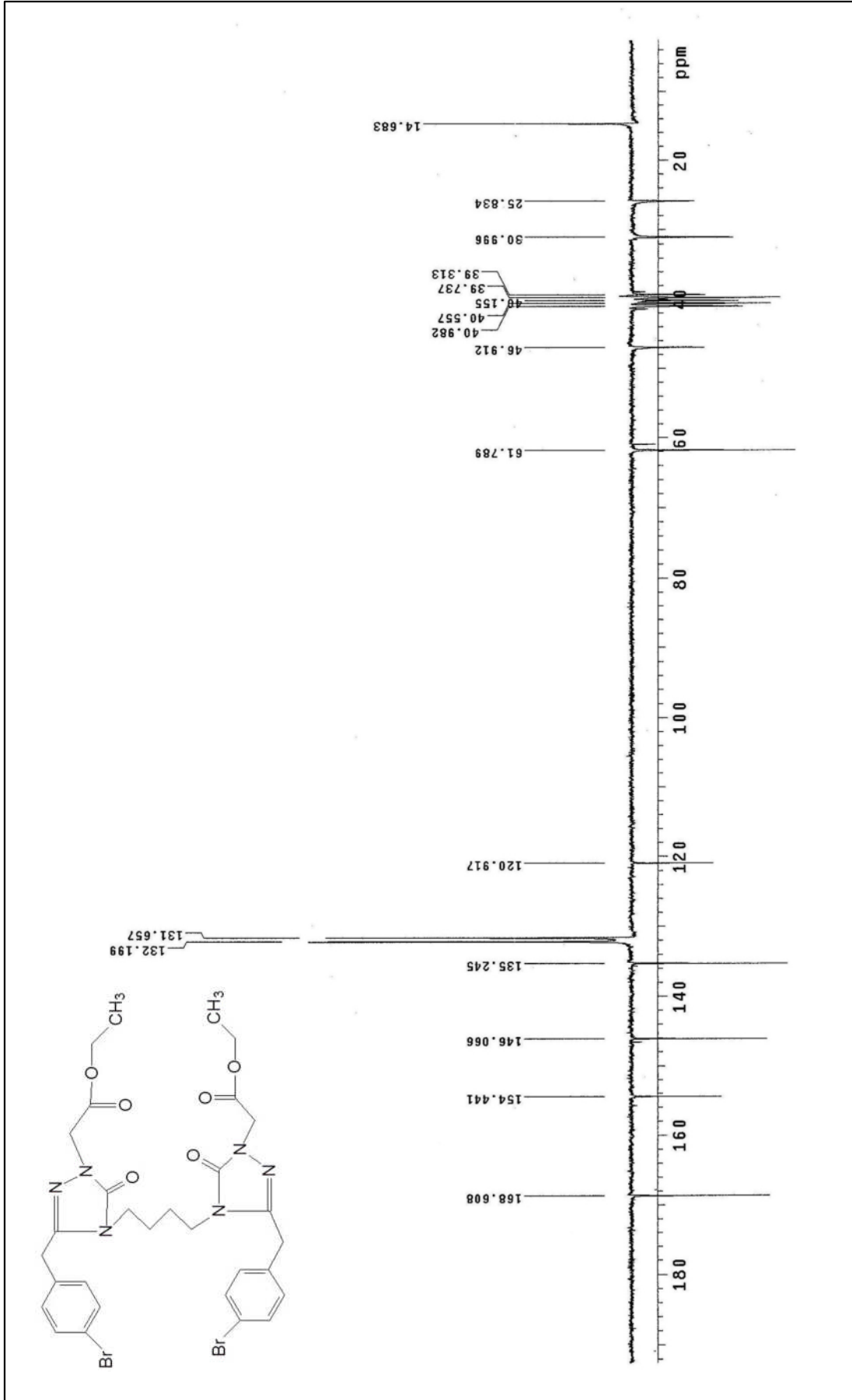
Ek şekil 36. 66 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



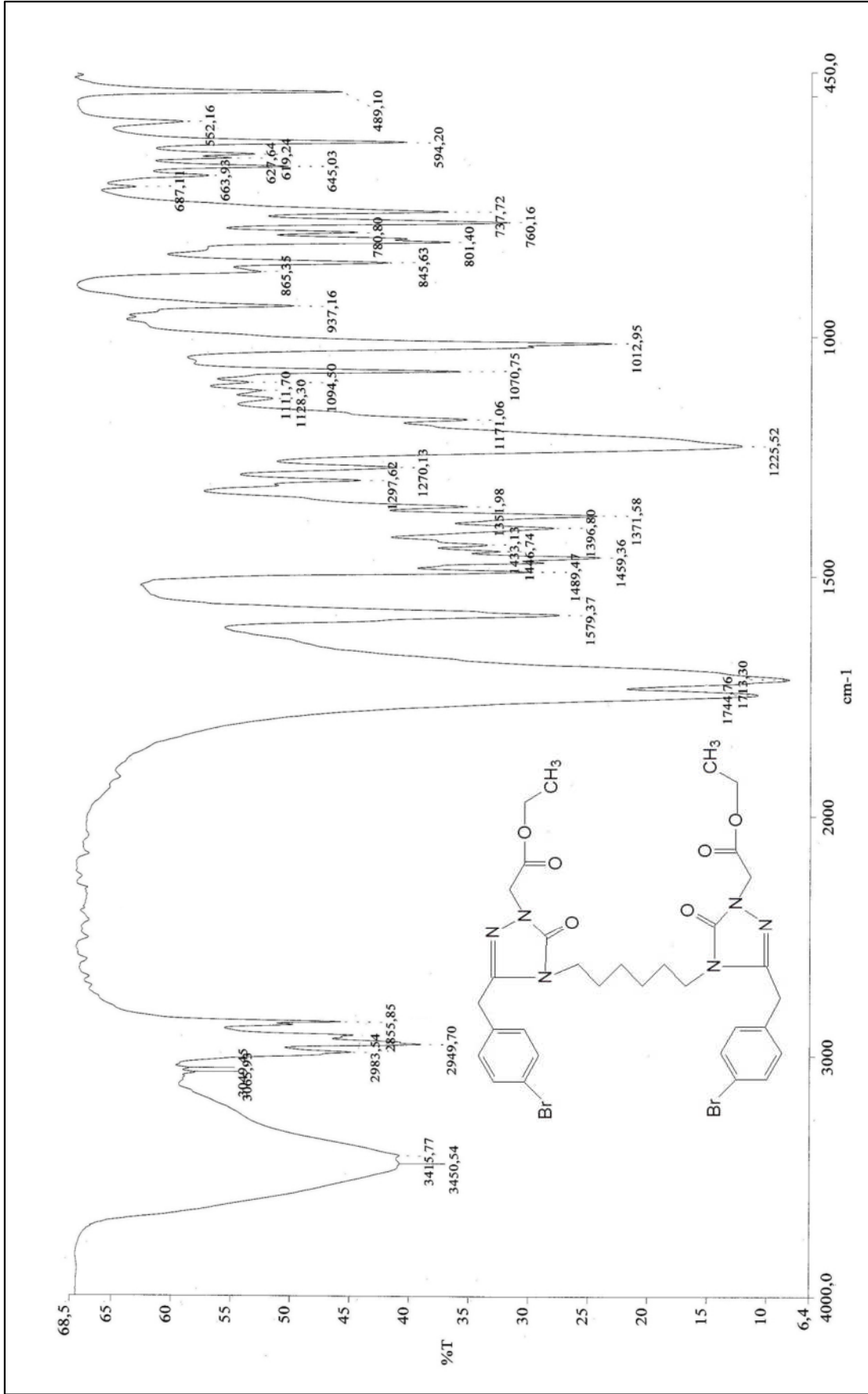
Ek şekil 37.68 nolu bileşğin IR spekturumu



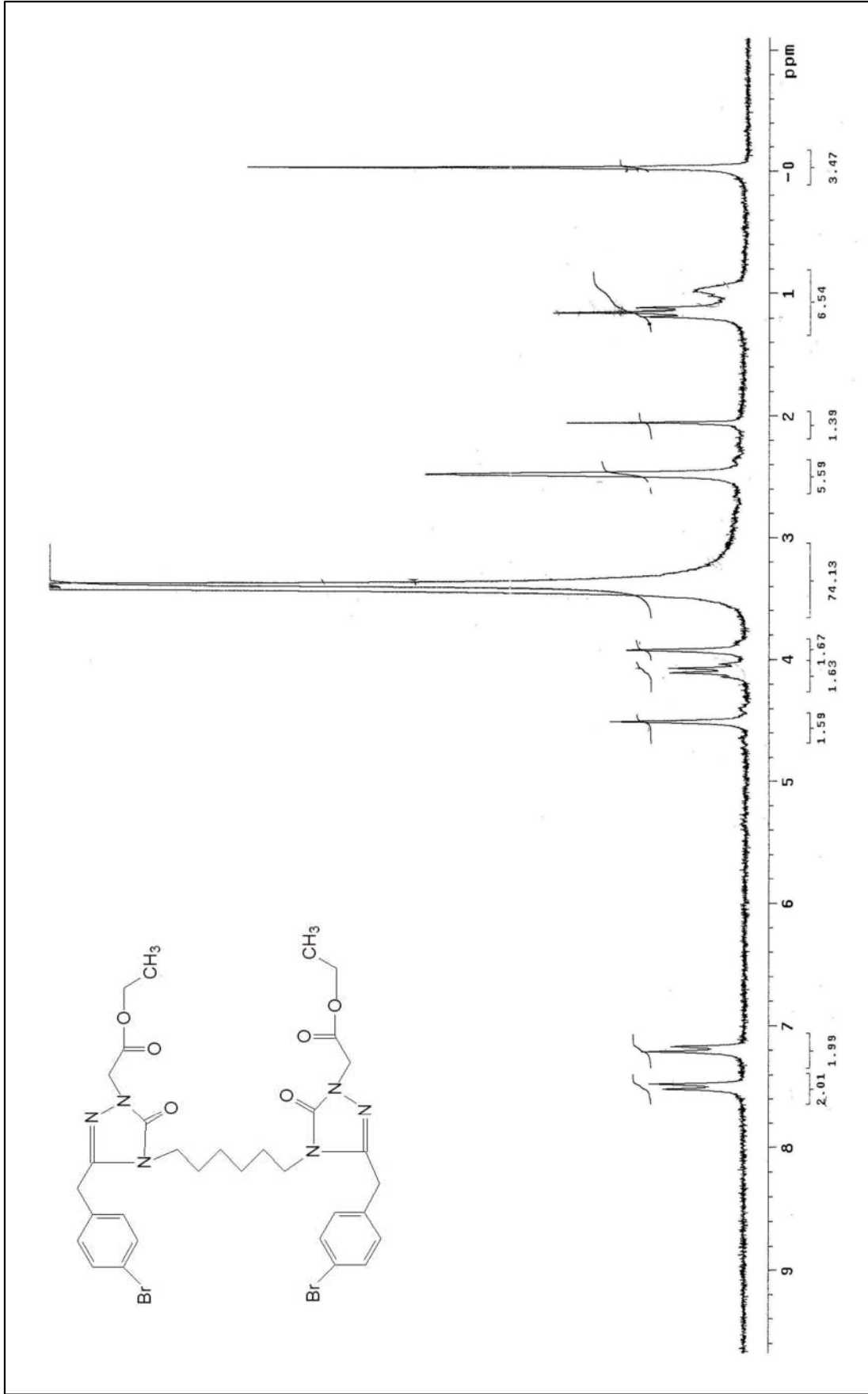
Ek şekil 38. 68 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu



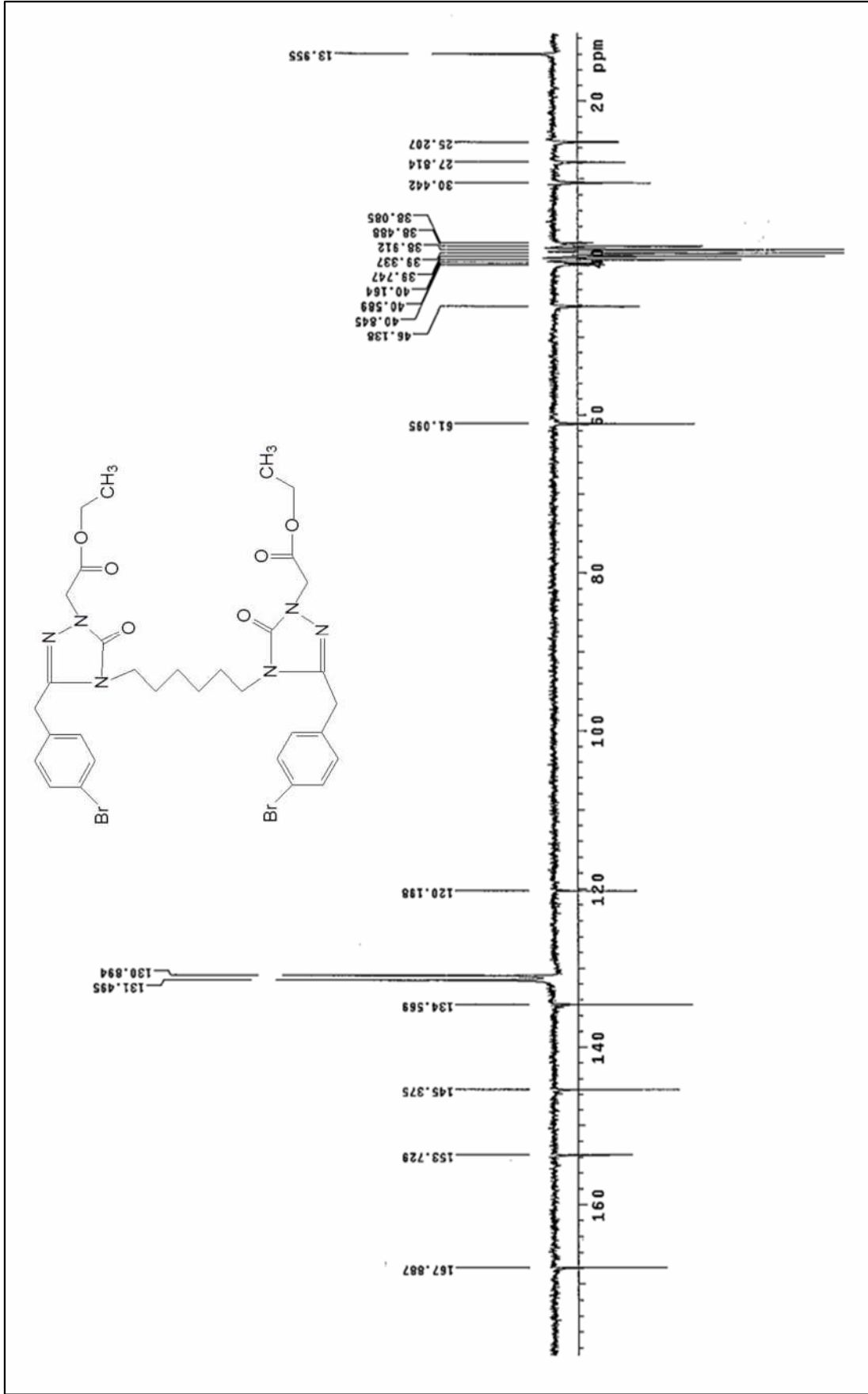
Ek şekil 39.68 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spekturumu

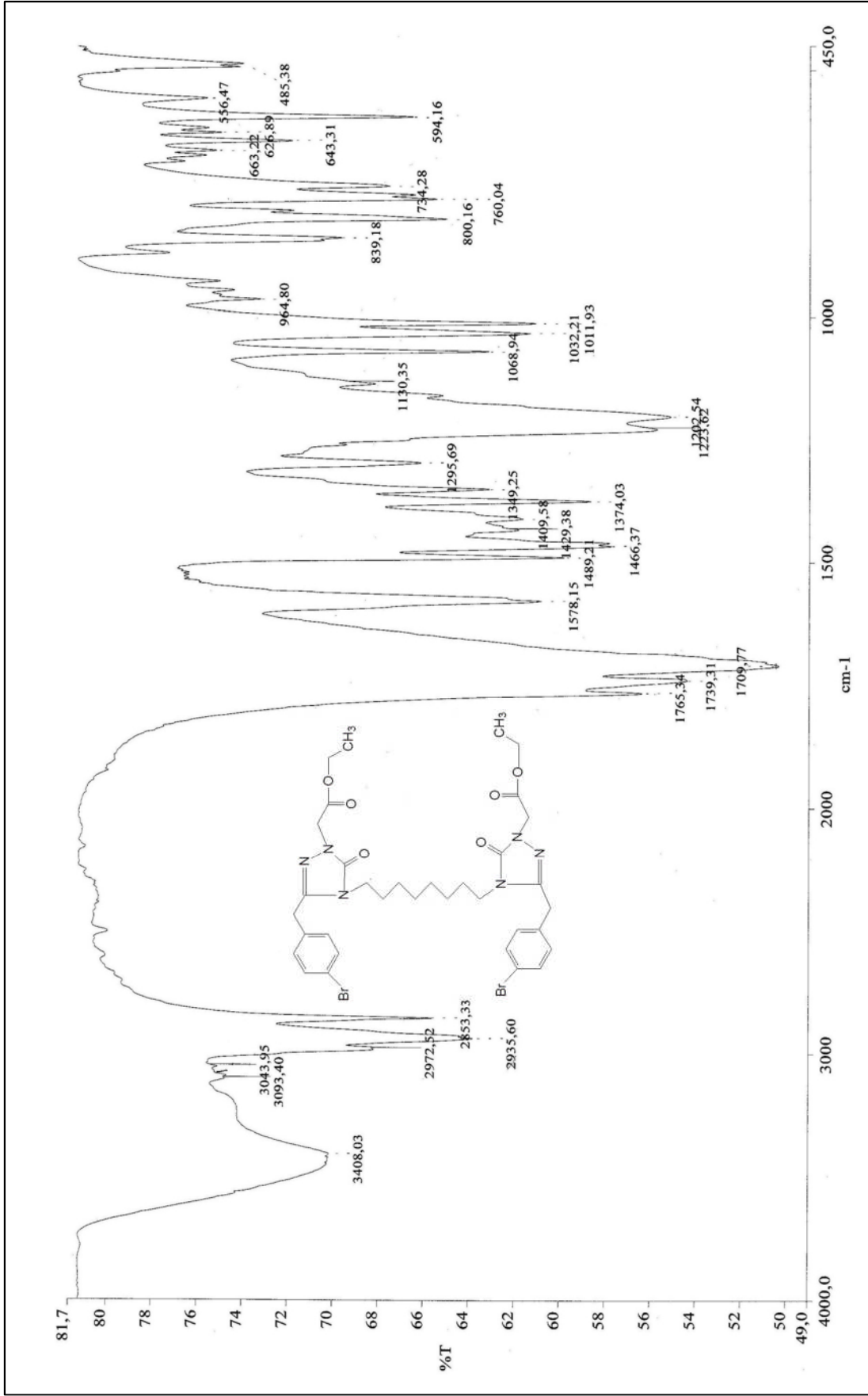


Ek şekil 40. 69 nolu bileşiğin IR spekturumu

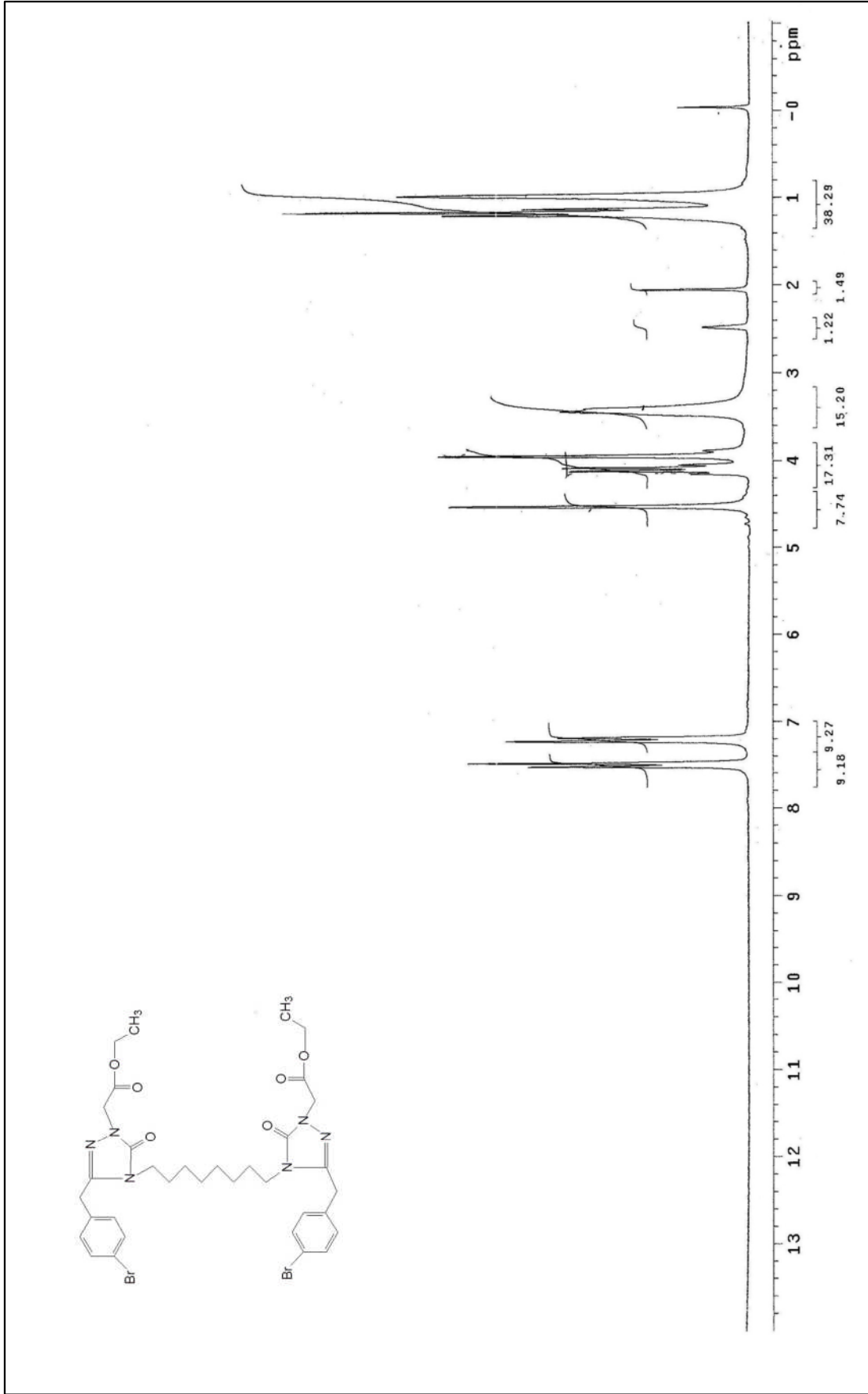


Ek şekil 41.69 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

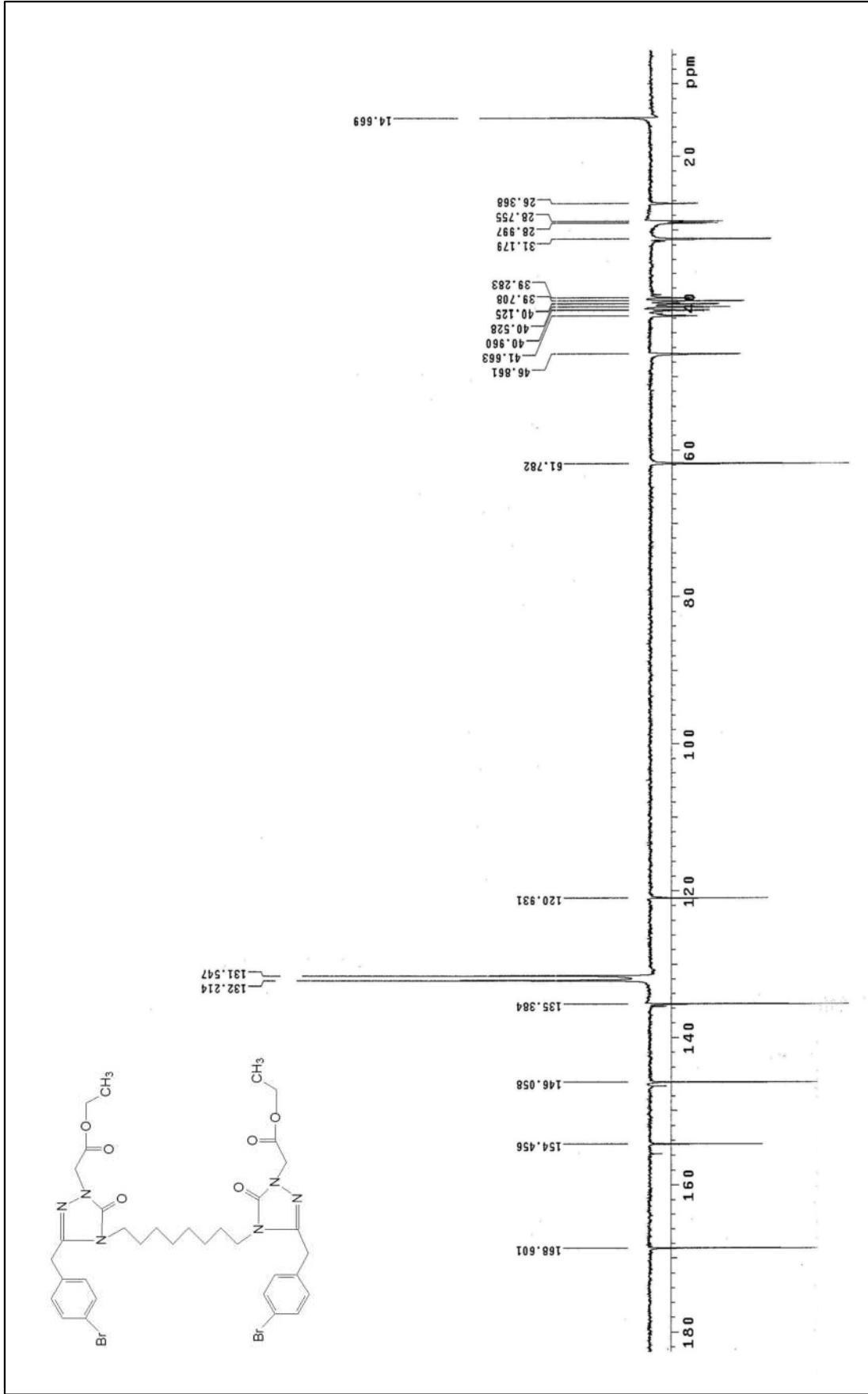
Ek şekil 42. 69 nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu



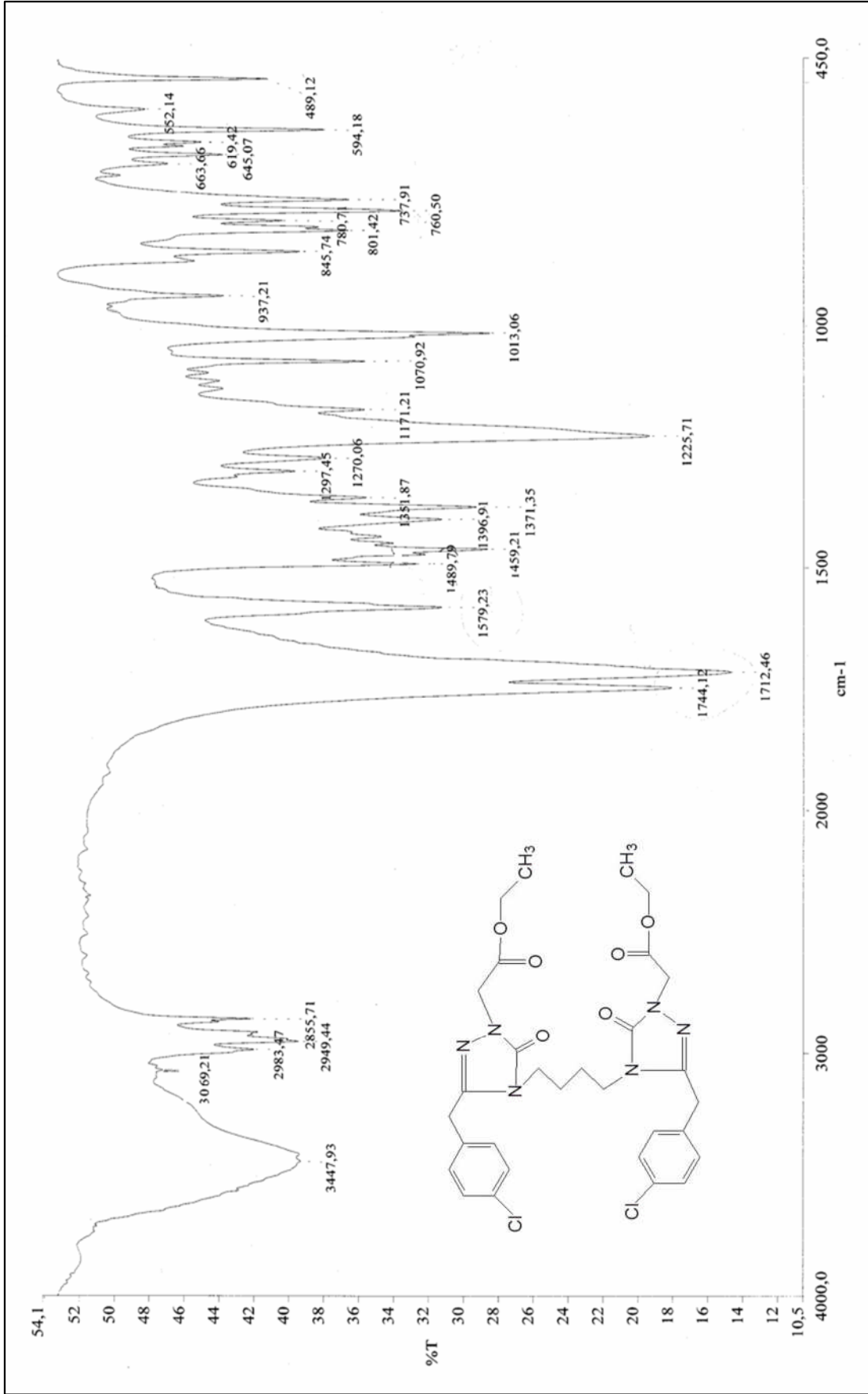
Ek şekil 43.70 nolu bileşiğin IR spektrumu



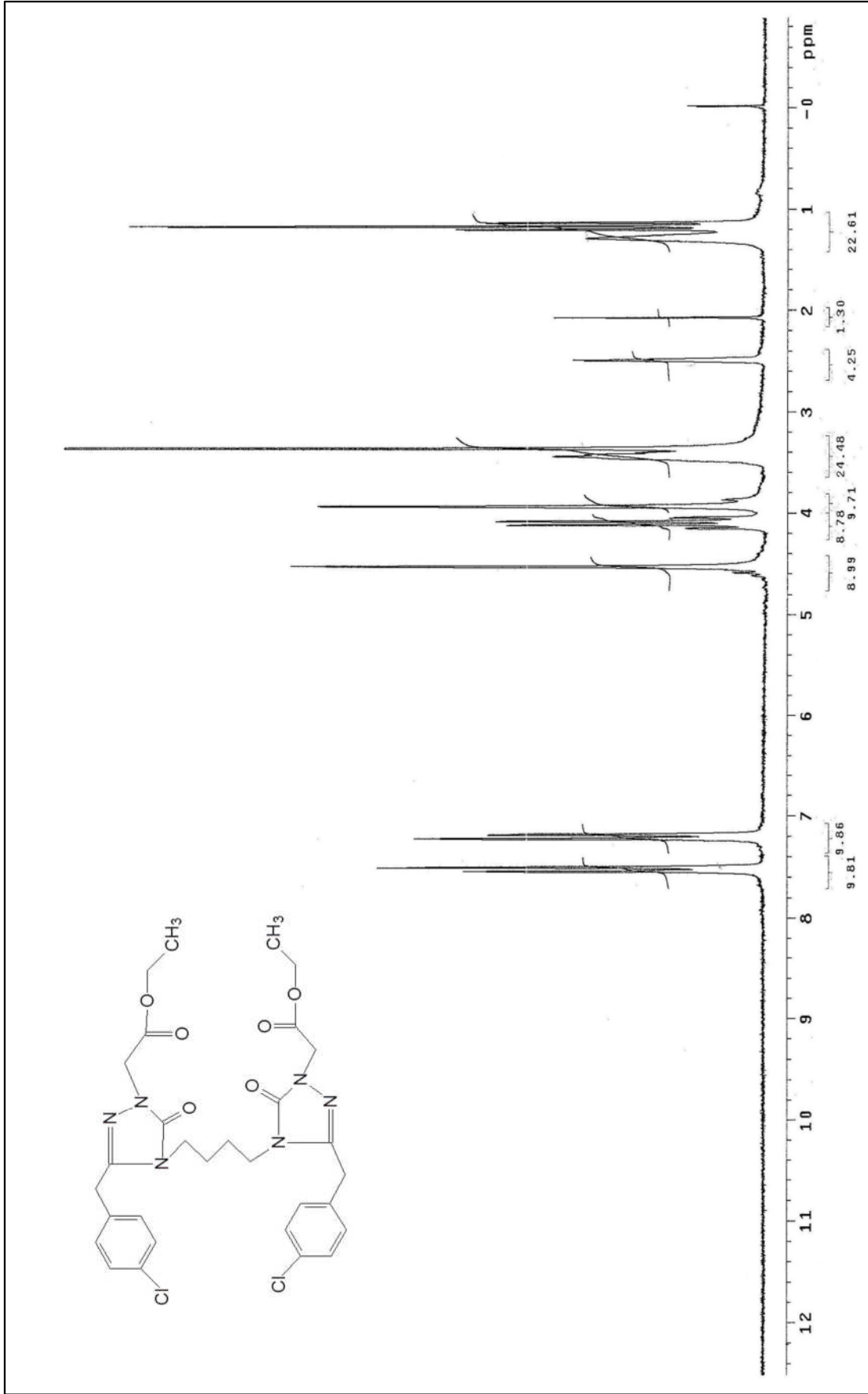
Ek şekil 44. 70 nolu bileşğin ¹H-NMR spekturumu

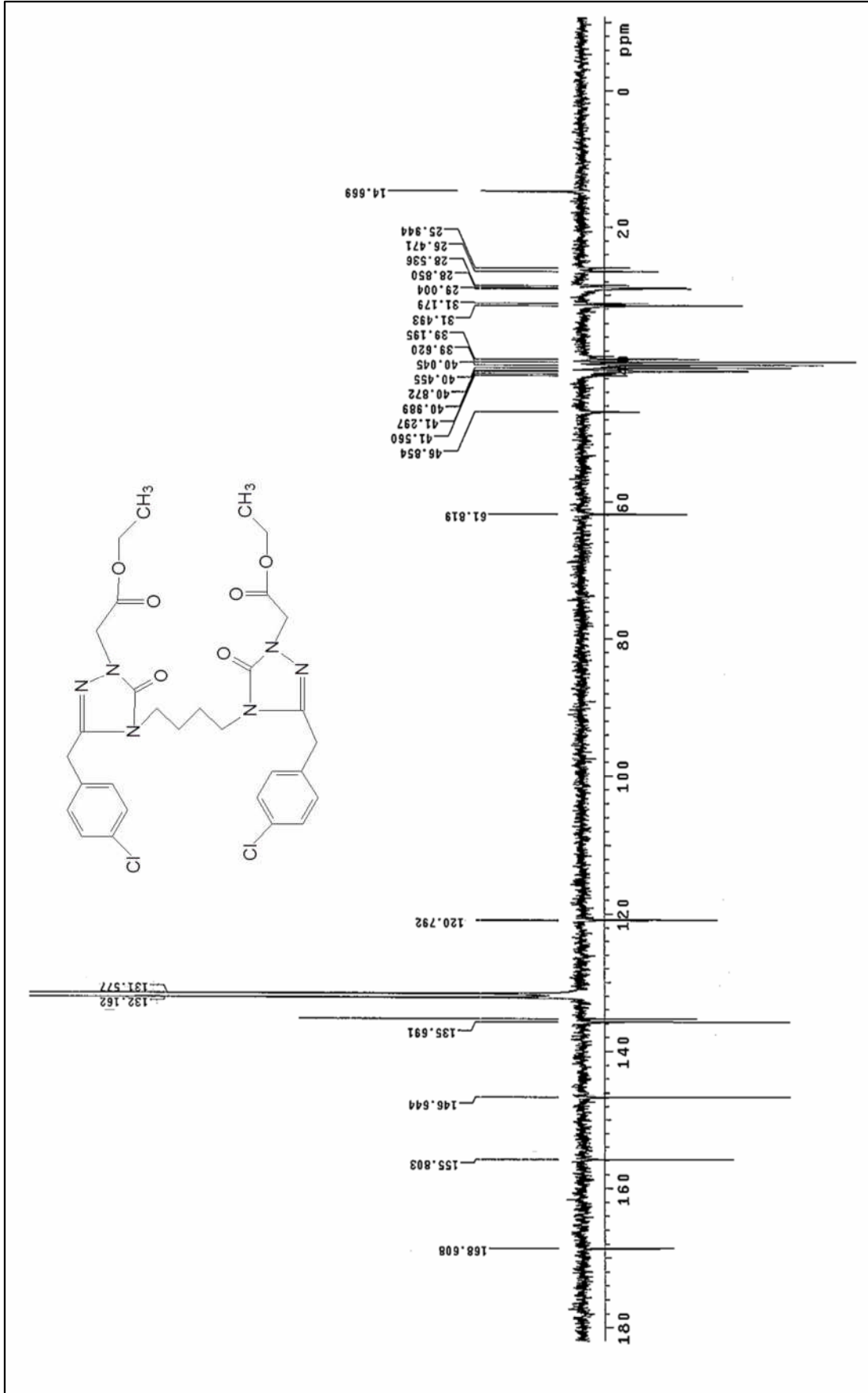


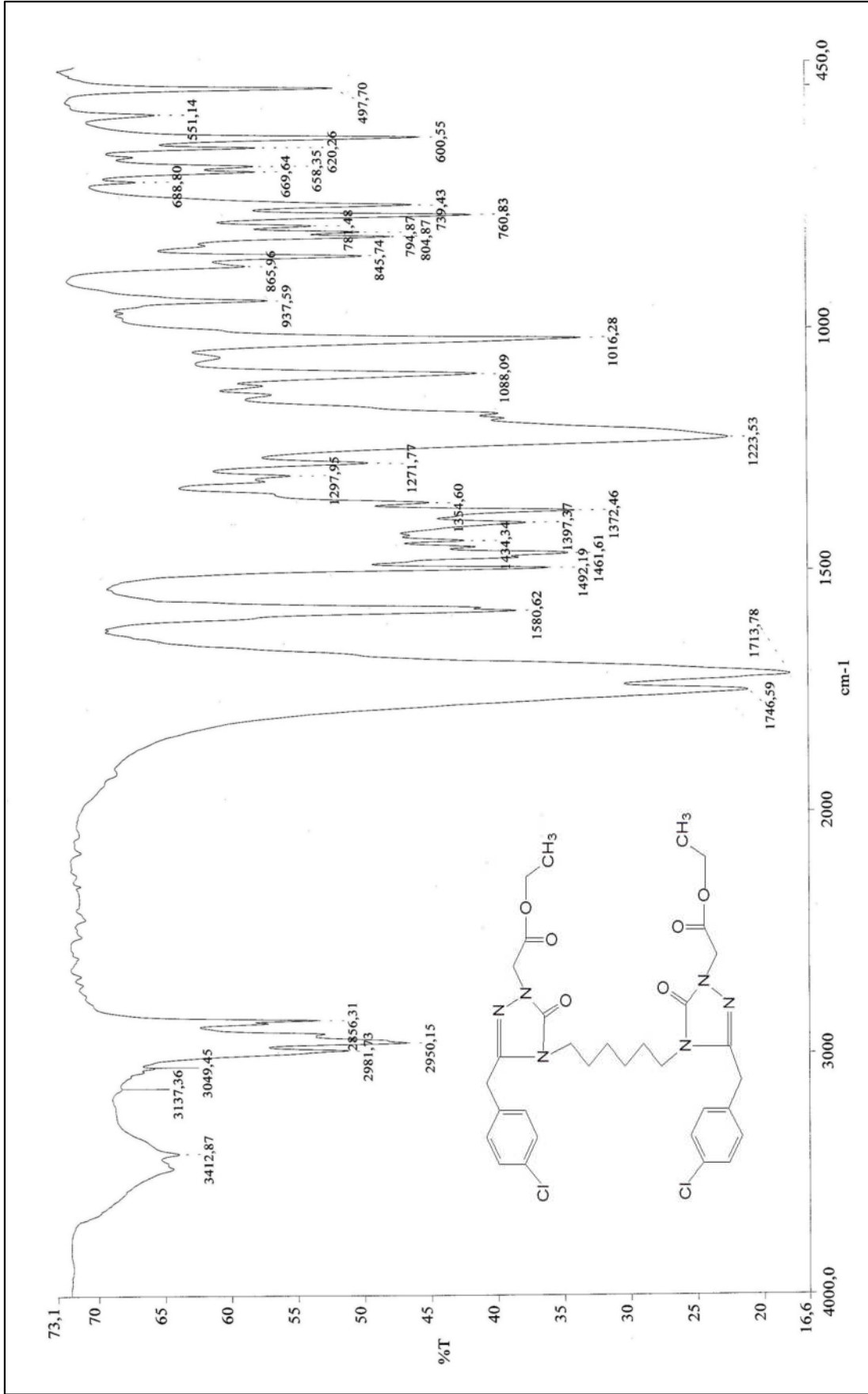
Ek şekil 45.70 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu



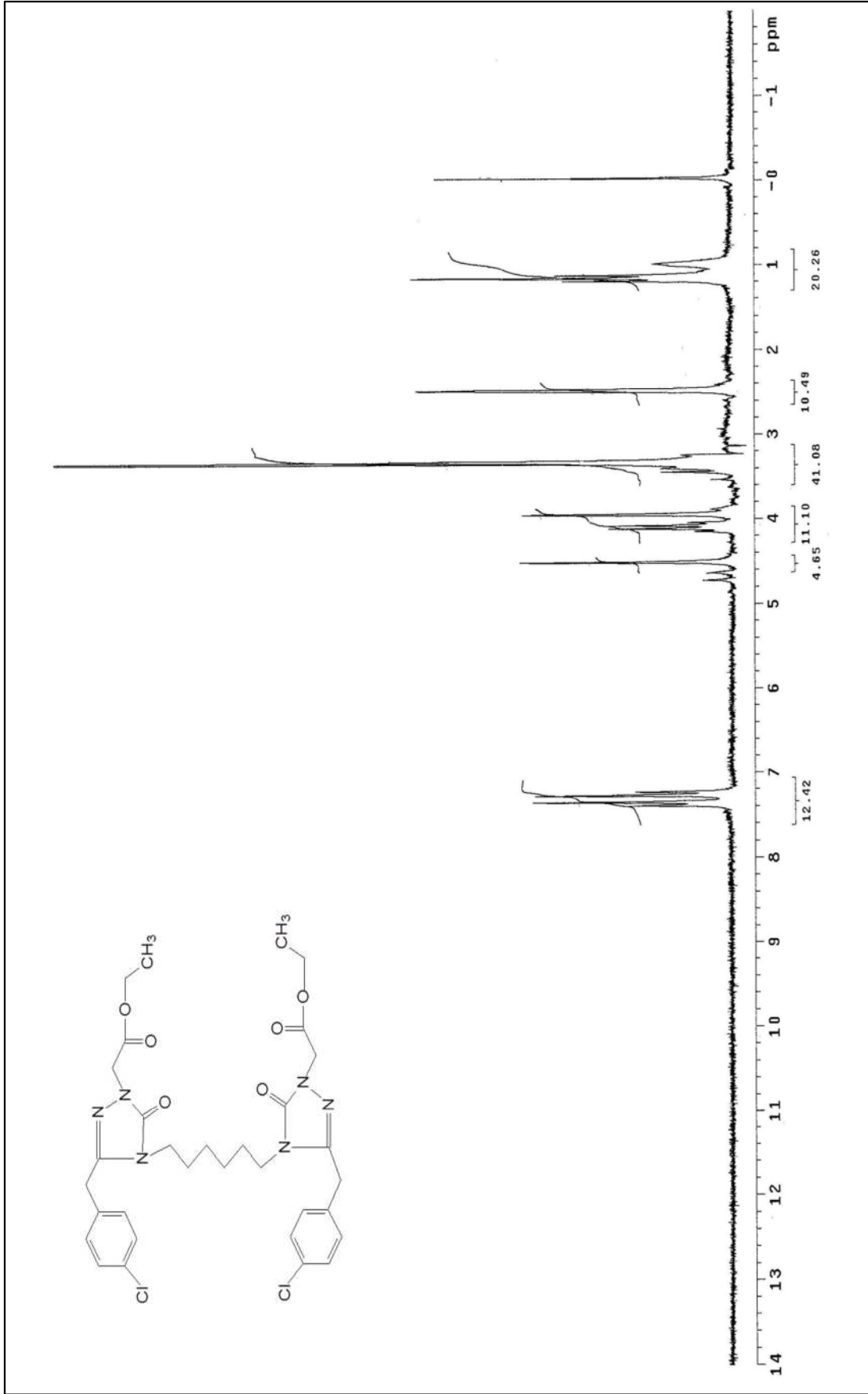
Ek şekil 46.71 nolu bileşiğin IR spekturumu

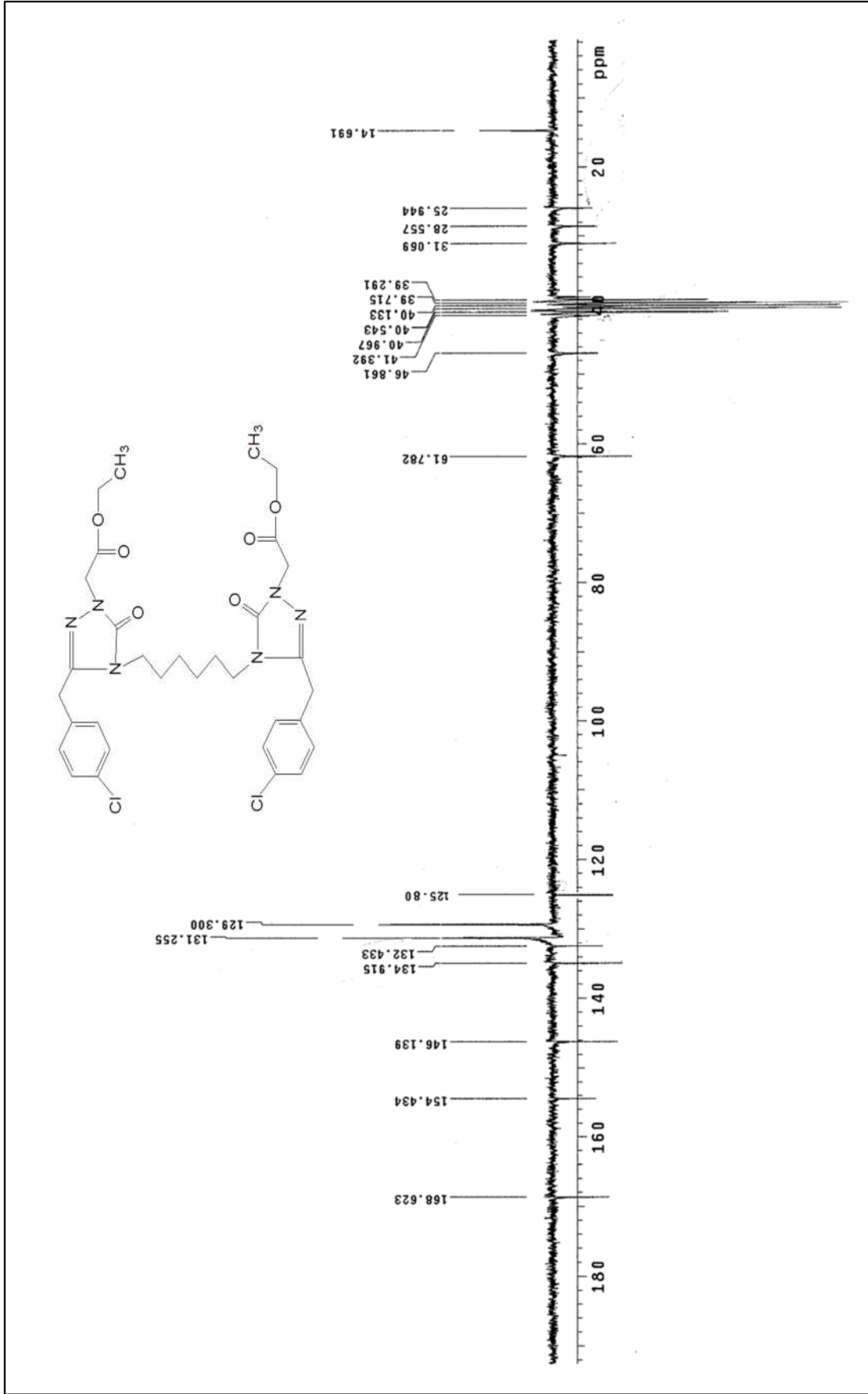
Ek şekil 47. 71 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu

Ek şekil 48.71 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu

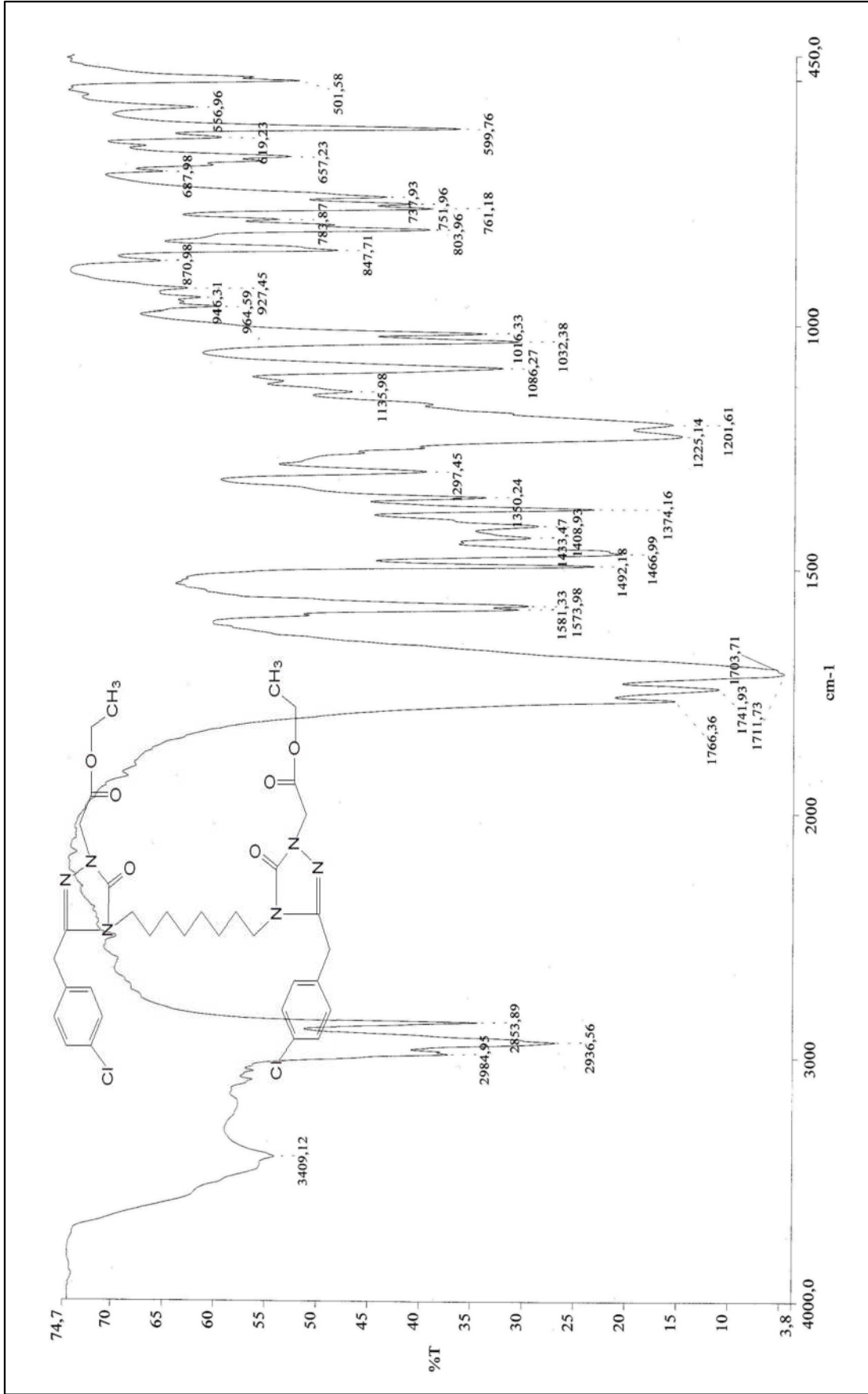


Ek şekil 49. 72 nolu bileşiğin IR spektrumu

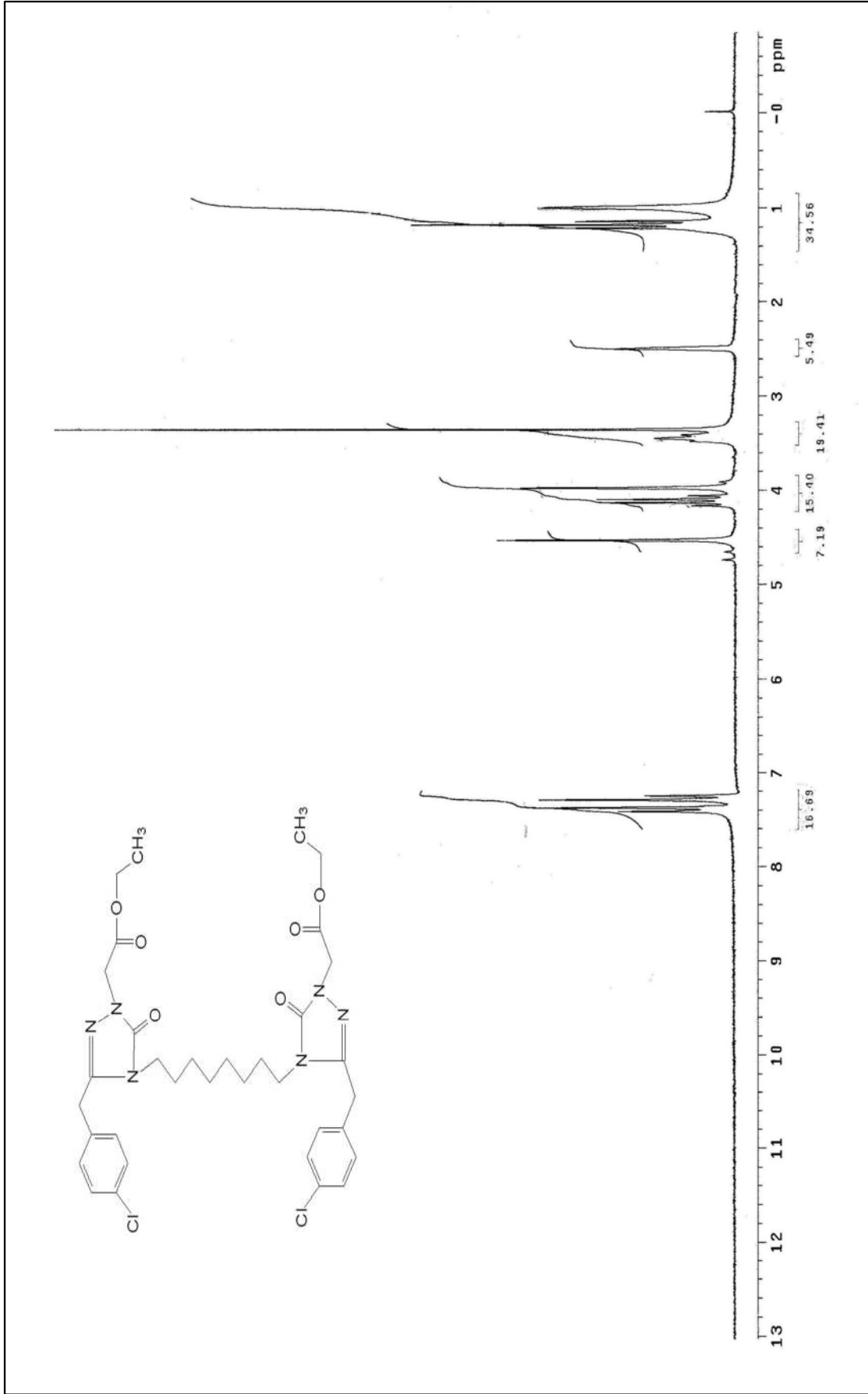
Ek şekil 50. 72 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu



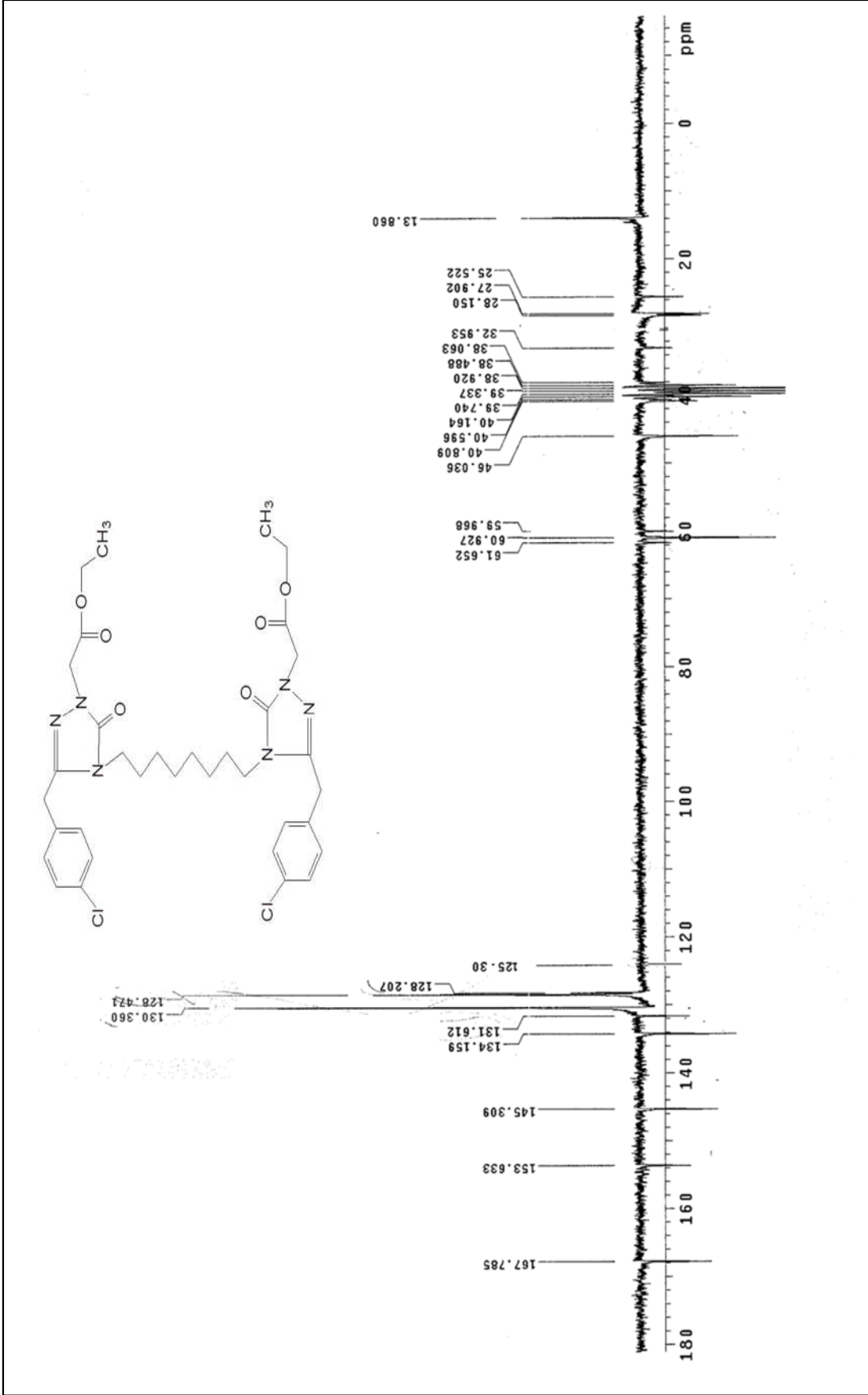
Ek şekil 51. 72 nolu bileşenin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek şekil 52.73 nolu bileşiğin IR spektrumu



Ek şekil 53.73 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu



Ek şekil 54. 73 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spekturumu

ÖZGEÇMİŞ

10.07.1981 tarihinde Tarsus' da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Tarsus' da tamamladı. 2002 yılında Mersin Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Kimya Bölümü'ne girdi ve Haziran 2004 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nü kazanarak Haziran 2007'de kimya bölümünü bölüm birincisi olarak bitirdi. 2007 – 2008 Eğitim-Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı. İyi derecede İngilizce ve Almanca bilmektedir.

Yayınlar:

Tanak H., Yavuz M., Lagap Z. , Büyükgüngör O. , 1-Benzoyl methyl-3-(2-thienylmethyl)-4-(2-thienylmethyleamino)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one. Acta Cryst. E, 66(2010), o301.