

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yüksek Kimyager Esra DÜĞDÜ**

**MAYIS 2013**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Yüksek Kimyager Esra DÜĞDÜ**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.03.2013  
Tezin Savunma Tarihi : 16.05.2013**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kemal SANCAK**

**Trabzon 2013**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Esra DÜĞDÜ Tarafından Hazırlanan**

**İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 14 / 05 / 2013 gün ve 1505 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**DOKTORA TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Engin Umut AKKAYA** .....

**Üye : Prof. Dr. Kemal SANCAK** .....

**Üye : Prof. Dr. Şule BAHÇECİ** .....

**Üye : Doç. Dr. Olcay BEKİRCAN** .....

**Üye : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÜNVER** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, 107T065 kodlu Tubitak Bilimsel Araştırmalar Projesi ve 2009.111.002.10 kodlu Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi tarafından desteklenen doktora tezi olarak, KTÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvar'ında gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmam süresince ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Kemal SANCAK'a en derin şükranlarımı sunarım.

Bu zorlu yolculukta, karşılaştığım engelleri aşarken benden bilgi ve tecrübesinin yanında dostluğunu ve samimiyetini esirgemeyen çok değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÜNVER'e ve takım ruhu olmanın en güzel örneğini sergilediğimiz bu süreçte benden her türlü desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Fatih ÇELİK, Emrah BİRİNCİ, Gülşah GÜL, Gülcan KÖR ve ayrıca her durumda yanımda olan dostum Dilek ÜNLÜER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmam esnasında antimikrobial ve antitümör testlerini gerçekleştiren Sayın Hocalarım Prof. Dr. Atalay SÖKMEN ve Prof. Dr. Mustafa TURAN'a ; fiziksel ölçümleri gerçekleştiren Sayın Hocalarım Prof. Dr. Engin TIRAŞOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Volkan AYLIKÇI'ya, kütle spektrometrelerini alan Uzm. Dr. Türker AKÇAY'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan eşime, aileme ve varlığını her zaman yanımda hissettiğim, gücüme güç katan, huzuru sevgisinde bulduğum babama teşekkürlerimi sunarım.

Esra DÜĞDÜ  
Trabzon 2013

## **TEZ BEYANNAMESİ**

Doktora Tezi olarak sunduğum “İmidazol İçerikli İyonik Sıvıların Hazırlanması Ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Kemal SANCAK’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda 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.  
16/05/2013

**Esra DÜĞDÜ**

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XI
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	15
2.1. Çözücüler ve Kimyasallar.....	15
2.2. Enstrümantasyon.....	15
2.3. Bileşiklerin Sentezi .....	16
2.3.1. (3) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri .....	16
2.3.2. (4) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri .....	21
2.3.3. (9) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri .....	23
2.3.4. (10) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri .....	30
2.4. Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi .....	33
2.5. Antitümör Aktivitelerin Belirlenmesi.....	34
2.6. Termal Aktivitelerin Belirlenmesi .....	35
2.7. Kondoktometre ile İletkenlik Ölçümleri.....	35
3. BULGULAR.....	36
4. TARTIŞMA .....	51
5. SONUÇ.....	84
6. ÖNERİLER.....	90
7. KAYNAKLAR .....	92
8. EKLER .....	98
ÖZGEÇMİŞ	

Doktora Tezi

İMİDAZOL İÇERİKLİ İYONİK SIVILARIN HAZIRLANMASI VE FİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Esra DÜĞDÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Kemal SANCAK  
2013, 97 Sayfa, 68 Ek Sayfa

Bu çalışmada, bazı (alkil/aryl)-etoksi karbonil hidrazon(1)'ların N-(3-aminopropil) imidazol (2) ile reaksiyonundan 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-Alkil (aryl veya arilalkil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3) tipi imidazol- triazol-5(3)-on türevi anahtar bileşikler sentezlenmiştir. Bunun yanında aynı reaksiyon yolu üzerinde ara kademe ürünü niteliğinde Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil aril hidrazon(4) bileşikler sentezlenmiştir. Çalışmanın diğer kısmında, seçilen (3) tipi bileşiklerin ( $\omega,\omega'$ )-dihalojeno alkanlarla reaksiyonundan 3,3'-[(etan/butan/hekzan/oktan-( $\omega,\omega'$ )-diil)]bis(1-(3-(3-alkil/aryl-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium)(bromür/iyodür) (9) tipi dikatyonik iyonik sıvının sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra seçilen bu iyonik sıvıların bazıları ile potasyum hegzaflo-ro fosfatın ( $KPF_6$ ) anyon değişimi reaksiyonu ile 3,3'-[(etan/butan/hekzan/oktan-( $\omega,\omega'$ )-diil)]bis(1-(3-(3-alkil/aryl-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium)hekzaflorofosfat (10) dikatyonik iyonik sıvı sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin tümünün antimikrobial ve antitümör özellikleri test edilmiş özellikle 3 ve 4 tipi bileşiklerin tamamında anti tümör aktivite gözlenmiştir. 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-Alkil (aryl veya arilalkil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on ve N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil fenilhidrazon türevi bileşiklerin kristalleri hazırlanarak yapısal analizlere yardımcı X-RAY ortep diyagramları elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen iyonik sıvıların molar iletkenlik ölçümleri, termal gravimetrik analizleri (TGA) ve floresans verimleri (EDX-RF) incelenmiş ve elde edilen veriler yapısal analizlerin açıklanmasında kullanılmıştır. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapı aydınlatılması FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve LC-MS/MS spektroskopisi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** triazol, triazol- 5(3)-on, imidazol, dikatyonik iyonik sıvı, X-RAY, EDX-RF, antimikrobial, antitümör, molar iletkenlik, termal bozunma.

PhD. Thesis

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATE PHYSICAL PROPERTIES  
OF SOME NEW IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

Esra DÜĞDÜ

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Kemal SANCAK  
2013, 97 Pages, 68 Appendix Pages

In this study, 4-(3-(1H-imidazole-1-yl)propyl)-3-Alkyl (aryl or arylalkyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-one (3) types of key imidazole-triazole-5(3)-one derivative compounds were synthesized from the reaction some (alkyl/aryl)-ethoxy carbonyl hydrazone (1) with N-3-aminopropyl imidazole (2). In addition, out of the same reaction pathway intermediate products Ethyl-N'-3-(1H-imidazole-1-yl)propylcarbamoyl aryl hydrazone (4) were synthesized. The other part of study, 3,3'-[(ethane/butane/hexane/octane-( $\omega,\omega'$ )-diyl)]bis(1-(3-(3-alkyl/aryl-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-4(5H)-yl)propyl)-1H-3-imidazolium)(bromide/iodide) (9) type dicationic ionic liquids were synthesized from the reaction selected (3) type compounds with  $\omega,\omega'$ -dihalogene alkanes. On the other hand, anion exchange reactions were made from the reaction potassium hexa fluoro phosphate ( $KPF_6$ ) with some ionic liquids. As a result of this reaction, 3,3'-[(ethane/butane/hexane/octane-( $\omega,\omega'$ )-diyl)]bis(1-(3-(3-alkyl/aryl-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-4(5H)-yl)propyl)-1H-3-imidazolium) hexafluorophosphate (10) dicationic ionic liquid compounds were obtained. Synthesized all compounds were tested for antimicrobial and antitumor activities. Especially (3) and (4) types compounds show antitumor activities. 4-(3-(1H-imidazole-1-yl)propyl)-3-Alkyl (aryl or arylalkyl)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-one (3) and N'-3-(1H-imidazole-1-yl) propylcarbamoyl derivative compounds were crystallized and X-RAY ortep diagrams were obtained. Additionally ionic liquids which were synthesized, molar conductivity measurements, thermal gravimetric analysis (TGA) and fluorescence yields (EDX-RF) were examined. Synthesized all compounds were analyzed by FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve LC-MS/MS and X-RAY spectroscopies.

**Key Words:** Triazole, Triazole-5(3)-one, imidazole, dicationic ionic liquids, X-RAY, EDX-RF, antimicrobial, antitumor, molar conductivity, thermal decomposition.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1. İyonik sıvıları oluşturan yaygın katyon türleri.....	2
Şekil 2. İmidazolyum, fosfonyum ve amonyum katyonlar .....	3
Şekil 3. Fenil grubu içeren imidazolyum iyonik sıvılar .....	3
Şekil 4. (3) tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi. ....	16
Şekil 5. 4 tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi .....	21
Şekil 6. 9 tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi .....	23
Şekil 7. 10 tipi bileşiklerin genel sentez yöntemi .....	31
Şekil 8. 9 tipi bileşiklerin iletkenlik grafiği .....	79
Şekil 9. 9 ve 10 tipi bileşiklerin karşılaştırmalı iletkenlik grafiği.....	80
Şekil 10. 9 tipi iyonik sıvıların iyodür anyonu L tabakası x-ışını şiddetleri .....	82
Şekil 11. 9 tipi iyonik sıvıların bromür anyonu K tabakası x-ışını şiddetleri .....	83
Şekil 12. (4) tipi bileşiklerin Reaksiyon yürüyüşü.....	84
Şekil 13. (3) tipi bileşiklerin Reaksiyon yürüyüşü.....	85
Şekil 14. (9) tipi bileşiklerin Reaksiyon yürüyüşü.....	86
Şekil 15. (10) tipi bileşiklerin Reaksiyon yürüyüşü.....	88

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. 3 tipi bileşiklerin antibakteriyal aktivite tayinleri.....	49
Tablo 2. (3)ve (4) tipi bileşiklere ait sitotoksitite verileri .....	50
Tablo 3. 3 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	52
Tablo 4. 3 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....	56
Tablo 5. 3 tipi bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ) .....	57
Tablo 6. 3 tipi bileşiklere ait LC-MS/MS spektrum verileri. ....	58
Tablo 7. 4 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	59
Tablo 8. 4 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....	60
Tablo 9. 4 tipi bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ) .....	60
Tablo 10. 4 tipi bileşiklere ait LC-MS/MS spektrum verileri .....	61
Tablo 11. 9 tipi (9b <sub>2</sub> , 9c <sub>2</sub> , 9f <sub>2</sub> ) bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	62
Tablo 12. 9 tipi(9b <sub>2</sub> , 9c <sub>2</sub> , 9f <sub>2</sub> ) bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....	63
Tablo 13. 9 tipi(9b <sub>2</sub> , 9c <sub>2</sub> , 9f <sub>2</sub> ) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ) .....	63
Tablo 14. 9 tipi (9a <sub>4</sub> -e <sub>4</sub> ) bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	64
Tablo 15. 9 tipi(9a <sub>4</sub> -e <sub>4</sub> ) bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....	66
Tablo 16. 9 tipi(9a <sub>4</sub> -e <sub>4</sub> ) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ) .....	67
Tablo 17. 9 tipi bileşiklere( 9a <sub>4</sub> ,9b <sub>4</sub> ,9c <sub>4</sub> ,9d <sub>4</sub> ve 9e <sub>4</sub> ) ait LC-MS/MS spektrum verileri...	67
Tablo 18. 9 tipi (9a <sub>6</sub> , 9d <sub>6</sub> ,9e <sub>6</sub> ve 9f <sub>6</sub> ) bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	69
Tablo 19. 9 tipi(9a <sub>6</sub> , 9d <sub>6</sub> ,9e <sub>6</sub> ve 9f <sub>6</sub> ) bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri.....	71
Tablo 20. 9 tipi(9a <sub>6</sub> , 9d <sub>6</sub> ,9e <sub>6</sub> ve 9f <sub>6</sub> ) bileşiklerine ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ). 72	
Tablo 21. 9 tipi Bileşiklere(9a <sub>6</sub> , 9d <sub>6</sub> ,9e <sub>6</sub> ve 9f <sub>6</sub> ) ait LC-MS/MS spektrum verileri.....	72
Tablo 22. 9 tipi (9a <sub>8</sub> ,9b <sub>8</sub> ,9d <sub>8</sub> ve 9e <sub>8</sub> ) bileşiklere ait <sup>1</sup> H-NMR spektrum verileri.....	74
Tablo 23. 9 tipi(9a <sub>8</sub> ,9b <sub>8</sub> ,9d <sub>8</sub> ve 9e <sub>8</sub> ) bileşiklere ait <sup>13</sup> C-NMR spektrum verileri .....	76
Tablo 24. 9 tipi(9a <sub>8</sub> , 9b <sub>8</sub> ,9d <sub>8</sub> ve 9e <sub>8</sub> ) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm <sup>-1</sup> ) ....	77
Tablo 25. 9 tipi bileşiklere(9a <sub>8</sub> , 9b <sub>8</sub> ,9d <sub>8</sub> ve 9e <sub>8</sub> ) ait LC-MS/MS spektrum verileri.....	77
Tablo 26. 9 tipi bileşiklerin iletkenlik ve termal analiz verileri .....	78
Tablo 27. 10 tipi bileşiklerin iletkenlik ve termal analiz verileri .....	79
Tablo 28. 9 tipi bileşiklerin Iyod için deneysel ve teorik L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> and L <sub>3</sub> alt tabaka floresans verimleri (ω <sub>1</sub> , ω <sub>2</sub> , ω <sub>3</sub> ) ve L kabuğu ortalama floresans verimleri (ω <sub>L</sub> ).....	81

Tablo 29. 9 tipi bileşiklerde Brom için deneysel ve teorik K tabakası( $\sigma_{k\alpha 1,2}$ ,  $\sigma_{k\beta 1,2}$ ) floresans verimleri ve K kabuğu ortalama floresans verimleri ( $\varpi_k$ )..... 82

## SEMBOLLER DİZİNİ

APT	: karbon türünü belirten spektrum
Ar	: Aromatik halka
bs	: Geniş singlet
CHCl <sub>3</sub>	: Kloroform
<sup>13</sup> C NMR	: Karbon sayısını veren spektrum
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Dikloro metan
CH <sub>3</sub> OH	: Metanol
d	: Dublet
DMSO	: dimetil sülfoksit
EDX-RF	: Enerji dispersil X ışını floresans spektrofotometresi
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Furier transfer-infrared spektrometresi
<sup>1</sup> H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektrumu
Hz	: Hertz
h	: saat
IL	: İyonik sıvı
K $\alpha$	: K tabakası x-ışını şiddeti
KPF <sub>6</sub>	: Potasyum hekzaflorofosfat
L $\alpha$	: L tabakası x-ışını şiddeti
LC-MS/MS	: Likit kromatografi-kütle spektrometresi
MHz	: Megahertz
MS	: Kütle spektrometresi
m/z	: Kütle/yük oranı
m	: Multiplet
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer magnetik rezonans

n	: Karbon atomlarının sayısı
ppm	: Milyonda bir kısım
R	: Alkil grubu
RX	: Alkil halojenür
o.s	: Oda sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
Td	: Bozunma sıcaklığı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TMS	: Tetrametilsilan
Tm	: Erime sıcaklığı
$\omega$	: Ortalama floresans verim
$\omega$	: Floresans verim
$\sigma$	: K tabakası floresans verimi
$\mu\text{s}$	: Mikrosimans
$\mu\text{g}$	: Mikrogram
$\mu\text{l}$	: Mikrolitre
$\rho$	: İyonik sıvı yoğunluğu
$\Lambda$	: Molar iletkenlik
K	: Walden sabiti
$\delta$	: Kimyasal kayma değeri
$\Delta$	: Isı

## 1. GENEL BİLGİLER

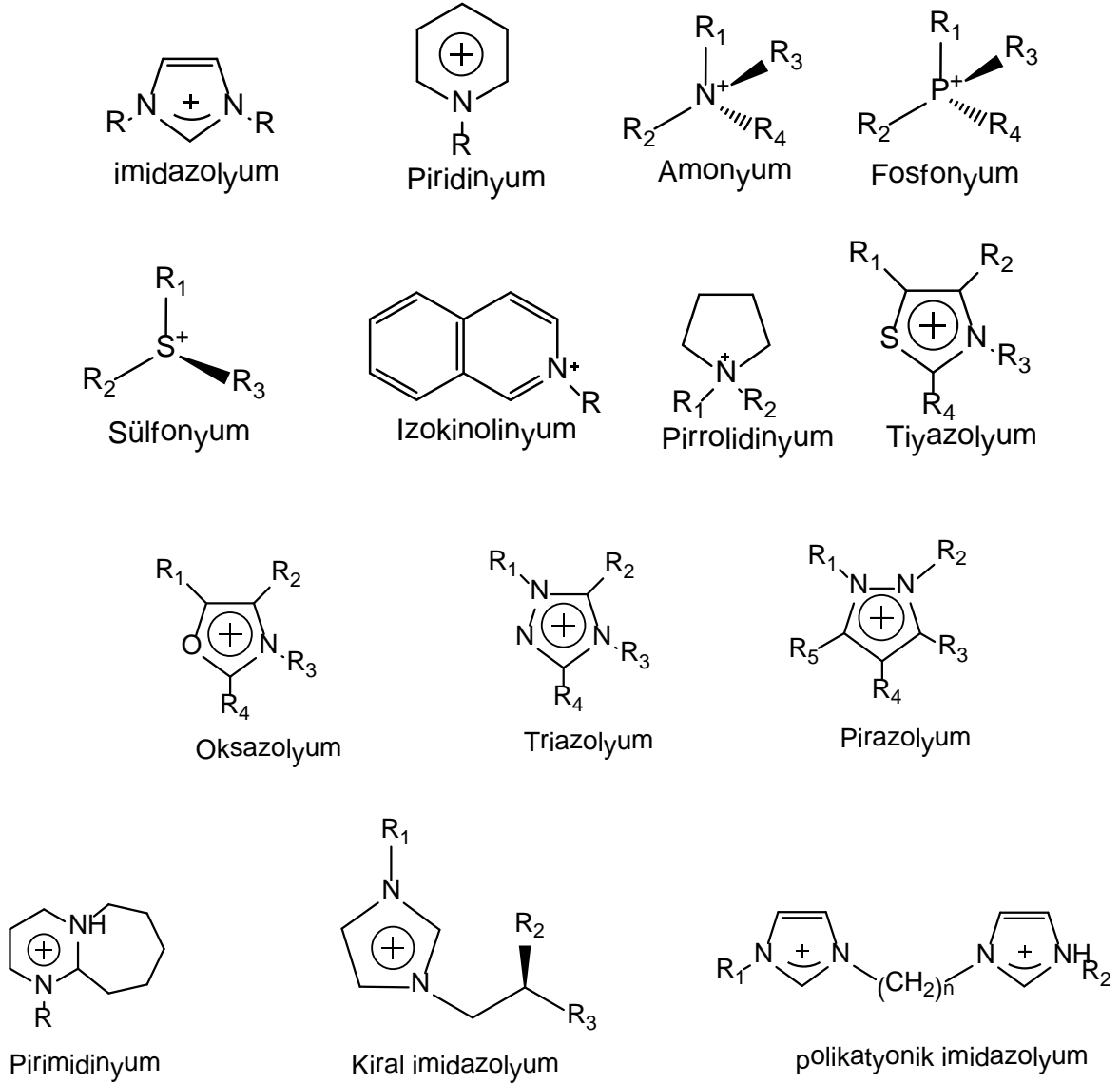
### 1.1. Giriş

İyonik sıvılar ilk kez 19. yüzyılın ortalarında etil amonyum nitratın hazırlanması ile literatüre girmiş ve Molten tuzları olarak ifade edilmiştir. İyonik sıvılar uzun süre dikkat çekmemiştir. Bu alanda 1960'lı yıllarda alkil amonyum nitrat tuzları sıvı olarak keşfedilmiş, daha sonra 1970'li yıllarda alkil alüminyum tuzlarının keşfedildiği sınırlı sayıda araştırmaya rağmen ancak 1996 yılından itibaren yoğun şekilde yeniden araştırmacıların gündemine gelmiştir [1-2]. Özellikle alkil amonyum klorür tuzlarının sıvı formda olmaları ile dikkatleri üzerinde toplamıştır. Yine KCl ve LiCl gibi tuzların elektrolit batarya olarak kullanımı ile bu alandaki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır [3]. İyonik formdaki bu tip bileşiklerin ilk örneklerinde katyon bölümü organik yada inorganik yapıda iken anyon bölümü ise halojenlerdi.

İyonik sıvılar anyon ve katyondan oluşan, 100 °C 'nin altında erime noktasına sahip saf bileşikler olarak tanımlanmaktadır [4]. Çok düşük erime noktasına sahip katılar yada oda sıcaklığında sıvı yapıda olabilen iyonik sıvılar, yüksek sıcaklıklara kadar bozunmama eğilimi göstermektedirler [5]. Bunun yanında, çevreye zararsız organik çözücü olmaları, yüksek viskozite ve yoğunluk özellikleri, uçucu ve yanıcı olmayışları, yüksek iletken özellik göstermeleri gibi üstün fiziksel özellikleri bakımından günümüzde önemli bileşikler olarak kabul edilmektedirler. Son yıllarda, bu özelliklerinin yanı sıra iyonik sıvıların organik-biyokatalizör davranışları, elektro kimyada pil dolgu malzemesi olarak kullanılmaları, metal bağlayıcı olarak analitik kimyada geniş bir kullanım alanı bulması sebebi ile bu tür iyonik sıvı karakterli alternatif bileşiklerin sentezine ilişkin çalışmaların önemi artmıştır [6-9].

Pek çok farklı türden anyon, düşük erime noktasına sahip iyonik sıvıların oluşturulmasında katyonlarla kombinasyon kurarlar. Genellikle bu kombinasyonlarla oluşturulan iyonik sıvılarda, imidazolyum, piridinyum, amonyum, fosfonyum, sülfonyum, izokinolinyum, pirrolidinyum, tiyazolyum, oksazolyum, triazolyum, pirazolyum, pirimidinyum, kiral imidazolyum ve polikatyonik imidazolyum gibi çekirdek yada halkalar katyon ana çekirdeğini oluştururken, katyona bağlı R ise bağlı alkil grubunu temsil eder. Buna karşın aynı bileşik kombinasyonunda, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,

$(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  iyonları anyon olarak bulunur. Bu alanda en çok kullanılan katyon türleri aşağıda gösterildiği şekildedir (Şekil 1), [10].



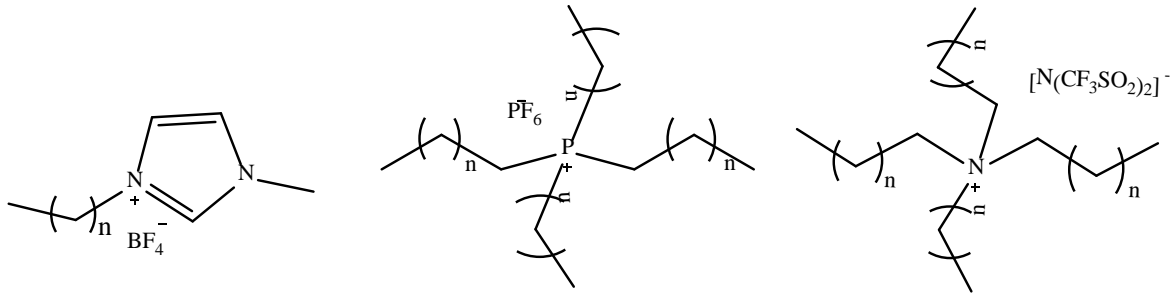
Şekil 1. İyonik sıvıları oluşturan yaygın katyon türleri

Klasik organik çözücülerden farklı olarak, iyonik sıvılar, havaya ve neme karşı kararlı olmaları, düşük yanıcı karakterde oluşları, yüksek termal kararlılık göstermeleri, düşük buhar basıncına sahip oluşları, geniş sıcaklık aralığında sıvı olmaları, geniş elektrokimyasal uygulama alanları bulunması, yüksek iletkenlik ve iyonik hareketlilikleri, kolay elde edilebilirlikleri, organik çözücülerle ve suyla karışabilme kabiliyetleri, organik ve inorganik kimyasal bileşikler için iyi bir çözücü olmaları gibi özellikleri ile de değerli

bileşiklerdir [11-13]. Ayrıca imidazolyum içerikli iyonik sıvıların sentez kimyasında katalizde, ekstraksiyon/ayırma proseslerinde, biyokimyada biyokatalizör olarak ve elektrokimyada pil dolgusu şeklinde pek çok uygulama alanı vardır.

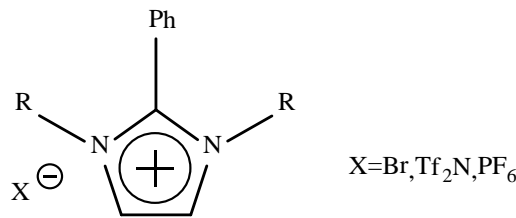
İyonik sıvıların uygulama alanları, içerdikleri katyonik kısımdaki heterohalka ile anyonik bölümde yer alan kuvvetli bazik anyonun değişimi ile değişiklik göstermektedir. Bu davranış sebebi ile farklı hetero halka içeriği ve farklı anyon karakterleri tasarlanarak iyonik sıvının fiziksel davranışlarının, dayanımının ve bozunma sıcaklıklarının artırılması yönünde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. İmidazolyum, fosfonyum ve amonyum içeren iyonik sıvıların, endüstrideki kullanılabilirlikleri yanısıra biyokimya alanında da göstermiş oldukları antitümör, antikanser, toksisite aktivitelerinin yüksek olması sebebiyle de önemleri daha da artmaktadır [14-16].

İmidazolyum, fosfonyum ve amonyum katyon çekirdekli ve kuvvetli bazik anyon yapıda bazı iyonik sıvı örneklerinin moleküler yapıları aşağıda gösterilmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. İmidazolyum, fosfonyum ve amonyum katyonları

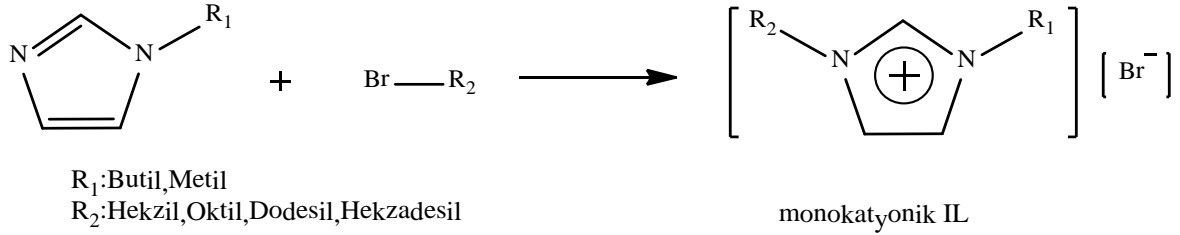
İyonik sıvılar ayrıca kuvvetli bazik ortamlarda da oldukça dayanıklıdırlar. Özellikle C(2) pozisyonunda fenil grubu içeren imidazolyum iyonik sıvılar çok güçlü bazik şartlar altında dahi oldukça dayanıklılık gösterdiği literatürde bildirilmiştir (Şekil 3) [17].



Şekil 3. Fenil grubu içeren imidazolyum iyonik sıvılar

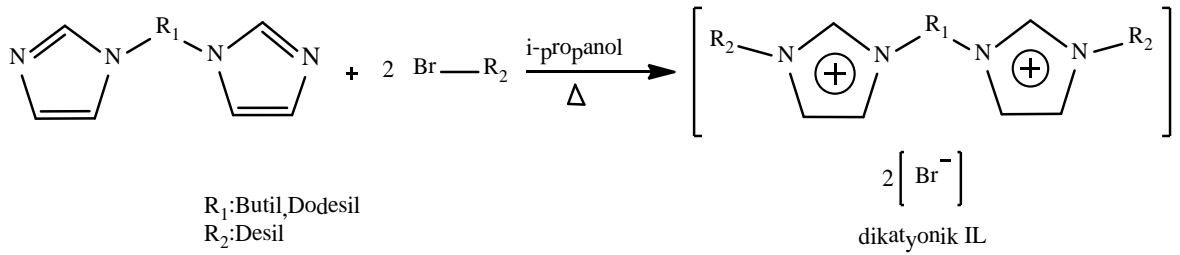


İyonik sıvıların en yaygın kullanım alanına sahip olan türleri imidazolyum iyonik sıvılardır. Bu iyonik sıvılar genellikle, alkil halojenürlerin N-Alkil imidazol bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilirler. Ekvivalent miktarda alkil halojenür ve N-Alkil imidazol bileşiğinin reaksiyonundan, imidazolyum katyonu ve halojenür anyonunu içeren monokatyonik iyonik sıvıların sentezlendiği genel bir reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Denklem 1) [18].



**Denklem 1**

Bu senteze paralel bir çalışmada ise, yine N-Alkil imidazol bileşiğinin iki ekvivalent miktarda alkil halojenür bileşiği ile reaksiyonundan dikatyonik iyonik sıvıların sentezi gerçekleştirilmiştir (Denklem 2). Dikatyonik iyonik sıvılar, simetrik yapılı yada simetrik yapılı olmayan 1 mol imidazol bileşiği ile 2 mol halojenür anyonundan oluşan bileşiklerdir.



**Denklem 2**

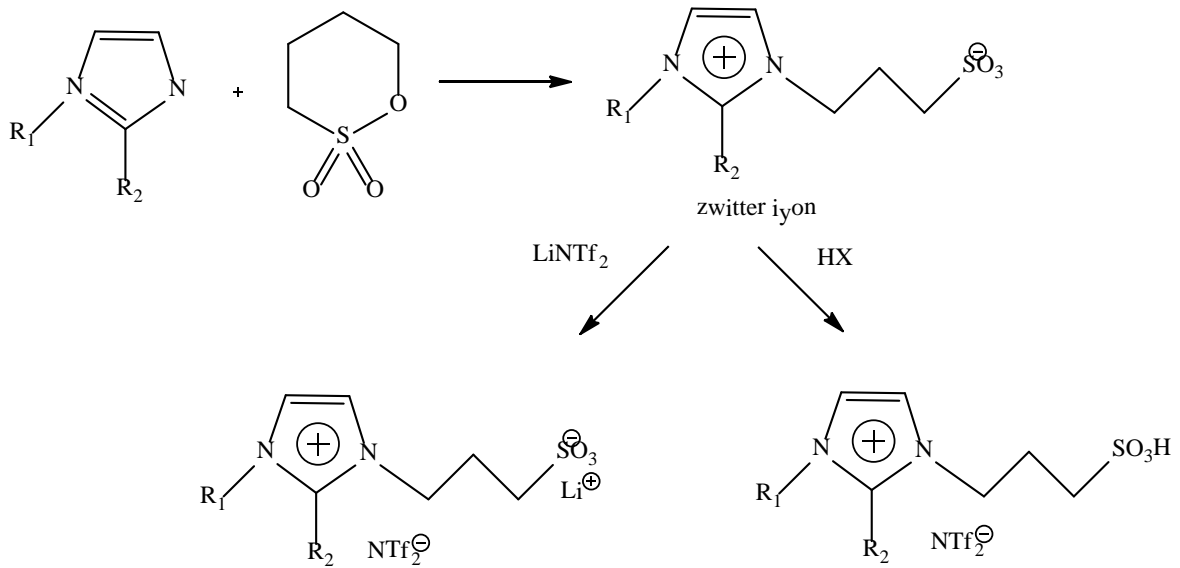
Monokatyonik ve dikatyonik iyonik sıvıların özelliklerinin karşılaştırılması sırasında iletkenlik ve yüzey gerilimi ile doğrudan ilişkili kritik misel konsantrasyonlarının karşılaştırılması yapılmış ve elde edilen veriler ışığında monokatyonik iyonik sıvıların CMC değerlerinin dikatyonik iyonik sıvılardan daha düşük olduğu bildirilmiştir. Ayrıca monokatyonik iyonik sıvılara bağlı olan alkil gruplarının alkil zincirinin daha uzun olmasıyla da CMC değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Buna rağmen simetrik yapılı

dikasyonik iyonik sıvılarda kullanılan alkil gruplarının uzamasıyla da CMC değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Hidrofilik ve hidrofobik grupların eşit oranlarda olduğu mono katyonik ve di katyonik iyonik sıvılar karşılaştırıldığında, dikasyonik iyonik sıvılar düşük CMC değerlerine sahiptirler. Bütün bunlar göz önüne alındığında dikasyonik iyonik sıvıların CMC değerleri monokasyonik iyonik sıvıların değerlerinden daha küçüktür.

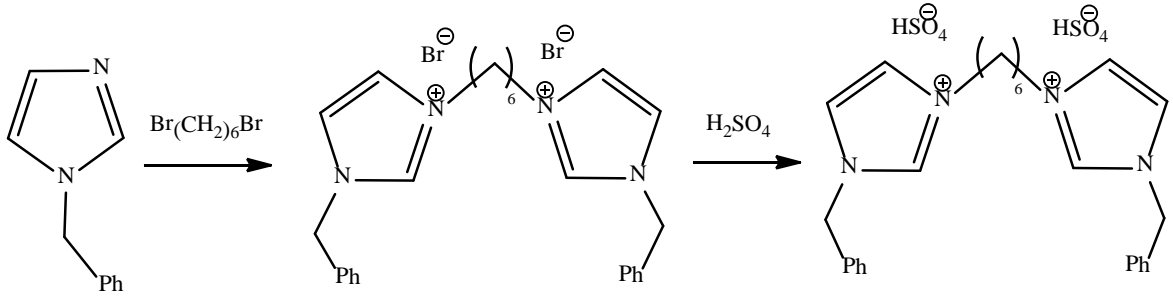
Aynı zamanda monokasyonik iyonik sıvılar simetrik yapıli dikasyonik iyonik sıvılarla karşılaştırıldığında simetrik yapıli iyonik sıvıların oda sıcaklığında daha viskoz karakter gösterdikleri, bunun yanısıra iletkenlik özelliklerindeki artış sebebiyle gaz ayırma membranlarında iyonik materyaller olarak kullanıldıkları literatürde bildirilmektedir [19].

Farklı yöntemlerle hazırlanan iyonik sıvılara ilişkin yapılan bir diğer çalışmada 1,4-butan sulton ile hazırlanan zwitter iyonik sıvıların halojeno asitler veya bis-triflorometansülfonimid lityum tuzu ile reaksiyonundan elde edilen ve oda sıcaklığında viskoz sıvılar olarak sınıflandırılan iyonik sıvıların sentezi literatürde bildirilmektedir (Denklem 3) [20].



**Denklem 3**

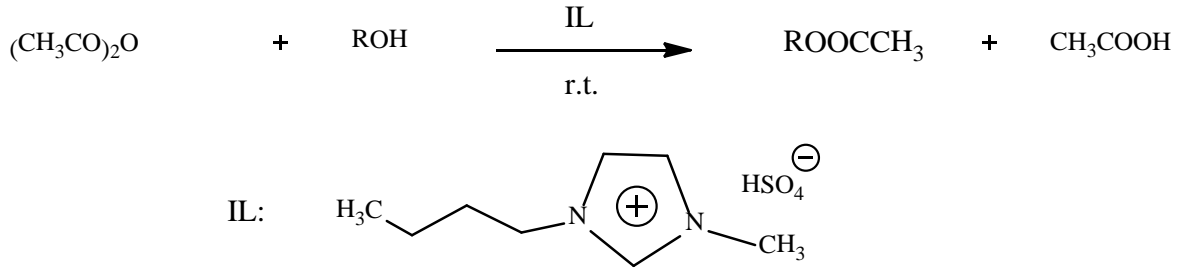
Bir başka çalışmada, ilk olarak dikasyonik iyonik sıvıların sentezi gerçekleştirilmiş, aynı sentez reaksiyonuna ilişkin olarak klasik çözücü ortamı ile iyonik sıvı ortamı karşılaştırılması yapılmıştır. Bu çalışmada dikasyonik iyonik sıvının organik sentezde verim ve sıcaklık temelinde katalizör olarak etkili olduğu belirlenmiştir (Denklem 4) [21].



Denklem 4

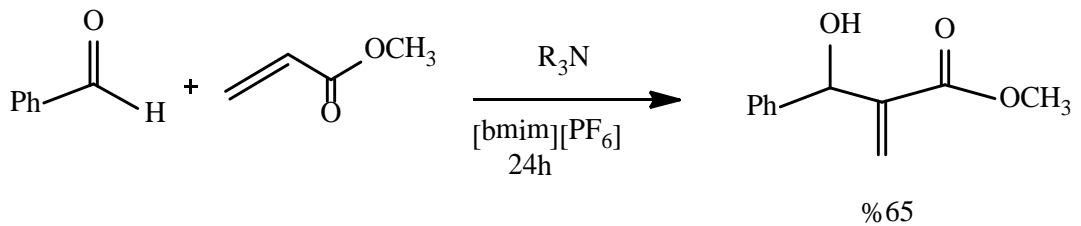
Organik reaksiyonlarda iyonik sıvıların en yoğun kullanım alanı, reaksiyon ortam çözücüsü ve katalizör olarak kullanıldığı alanlardır. Bu tip kullanım alanına ilişkin bazı ilginç reaksiyon örnekleri ve çalışmalar aşağıda vermiştir.

Asetik anhidritin alkolle bilinen esterleşme reaksiyonu 1-butil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat katalizörlüğünde gerçekleştirilmiş ve reaksiyonun oldukça ılıman şartlarda iyonik sıvının katalizör etkinliğinin katkısı ile kolaylıkla ve yüksek verimle gerçekleştiği bildirilmiştir (Denklem 5) [22].



Denklem 5

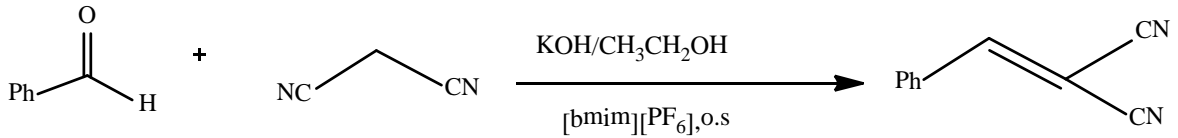
Tersiyer aminler katalizörlüğünde  $\alpha$ -pozisyonu aktif alkenlerle aldehitlerin katılma-ayrılma mekanizması üzerinden yürüyen Baylis-Hillman reaksiyonlarında imidazolyum iyonik sıvıların katalizör ve çözücü olarak kullanıldığı sentez yöntemi aşağıda verilmiştir (Denklem 6) [23].



Denklem 6

İyonik sıvı varlığında gerçekleşen yukarıdaki reaksiyonun, bir tersiyer amin katalizörüne göre daha etkin şekilde reaksiyonun yürümesini sağladığı ve yüksek sayılabilecek bir verimle ürün oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir. Burada imidazolyum iyonik sıvılarda C(2) pozisyonundaki protonu asidik proton olduğundan Baylis-Hillman reaksiyonlarında proton sağlayıcı çözücüler olarak tercih edilmektedirler. Benzaldehit ve metil akrilatın iyonik sıvı içerisinde gerçekleşen yukarıdaki reaksiyonunun asetonitril ortamında gerçekleşen reaksiyonuna göre 33 kat daha hızlı gerçekleştiği literatürde bildirilmiştir. Genel olarak Baylis-Hillman reaksiyonları iyonik sıvıların son derece etkin katalizör rolü üstlendiği en önemli reaksiyon örneklerinden sayılabilir.

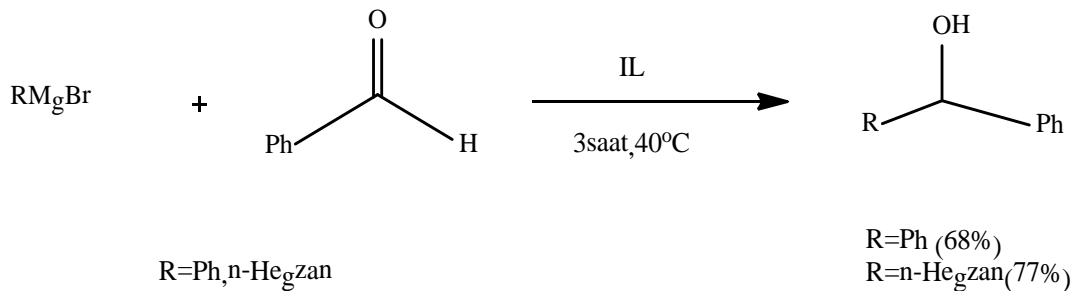
İyonik sıvıların çözücü ve katalizör olarak Knoevenagel ve Claisen-Schmidt kondenzasyon reaksiyonlarında da katalizör çözücü olarak kullanıldığı literatürde bildirilmiştir [24]. Aşağıda benzaldehit ve malonnitril'in 1-butil-3-metil imidazolyum hegzaflo ro fosfat [bmim][PF<sub>6</sub>]'daki çözeltisinde KOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonunda yalnızca tek ürün oluştuğu gözlenmiştir.



**Denklem 7**

Reaksiyonda oluşan ürünün iyonik sıvı içerisinde tamamen çözüldüğü gözlenmiş ve iyonik sıvının kolayca geri kazanımı sağlanmıştır (Denklem 7) [25].

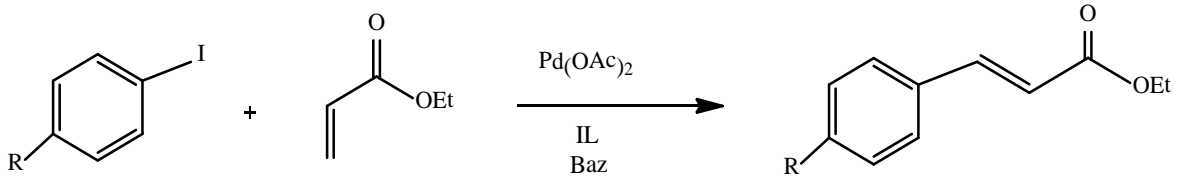
Diğer yandan iyonik sıvıların bazı örneklerinin, örneğin 1-fenil-3-metil imidazolyum ([mPhmim][Tf<sub>2</sub>N]) tipinde iyonik sıvıların Grignard reaktiflerinin kullanıldığı reaksiyonlar için oldukça uygun çözücüler olduğu literatürde bildirilmiştir (Denklem 8) [26].



**Denklem 8**

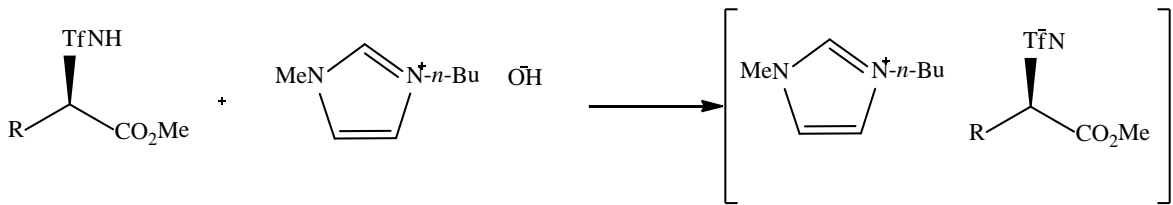
İyonik sıvıların yukarıda belirtilen bazı örneklerinin, örneğin 1-fenil-3-metilimidazolyum ([mPhmim][Tf<sub>2</sub>N]) tipinde iyonik sıvıların Grignard reaktiflerinin kullanıldığı reaksiyonlar için oldukça uygun çözücüler olduğu aynı çalışmada belirtilmektedir.

Bazı C-C çifte bağı içeren aril yada alkenil halojenürlerin olefinlerle paladyum katalizöründe gerçekleşen Heck reaksiyonlarında da iyonik sıvıların çözücü ve katalizör olarak davrandığı literatürde bildirilmektedir (Denklem 9) [27].



**Denklem 9**

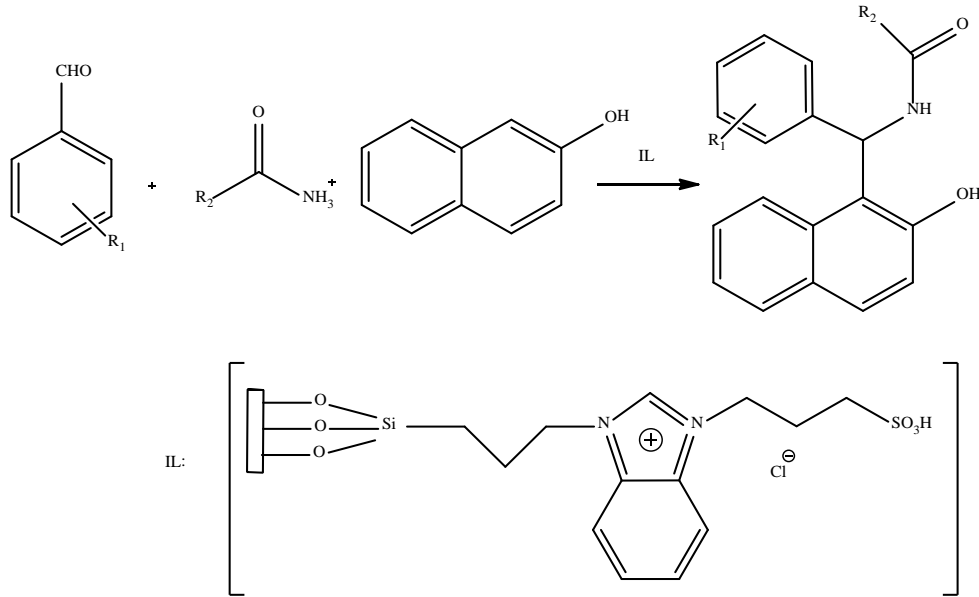
Son yıllarda iyonik sıvıların geniş kapsamlı ve yaygın kullanım alanlarından biri de asimetrik organik sentez alanıdır. Özellikle bazı amino asit türevlerinin bazı kiral iyonik sıvıların yardımı ile elde edilebilme kolaylığı bu bileşikleri değerli kılan bir başka ilginç alanı oluşturmaktadır. Bu çerçevede yapılan bir çalışmada asimetrik sentezde kullanılmak üzere hem kiral anyon hemde kiral katyon içeren kiral imidazolyum iyonik sıvılara yer verilmiştir. Sentezlenen bu iyonik sıvılar asimetrik reaksiyonlarda çözücü, organokatalizör ve organometalik katalizör olarak kullanılmaktadır (Denklem 10) [28].



**Denklem 10**

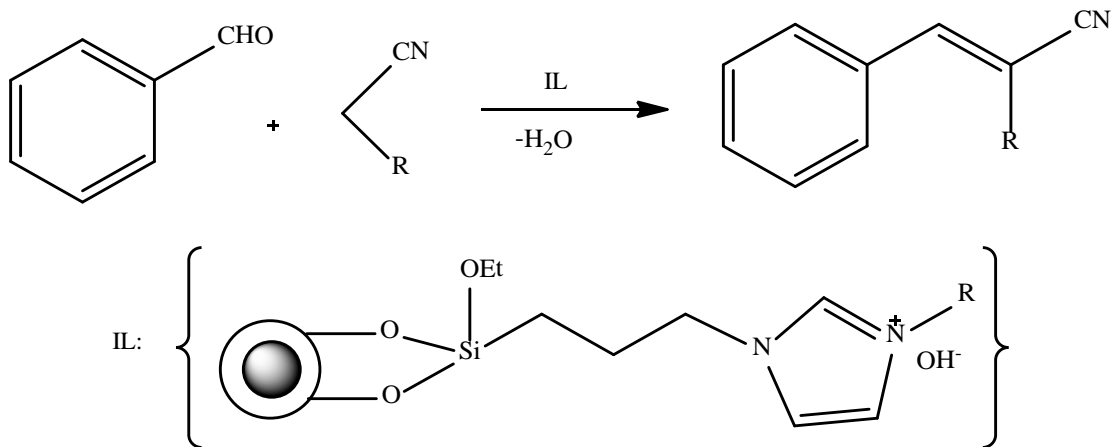
Son birkaç yıldır silika yüzeye emdirilmiş SO<sub>3</sub>H fonksiyonel grubu içeren benzimidazolyum iyonik sıvıların katalizör olarak kullanıldığı bazı çalışmalar dikkat çekmiştir. Silika yüzeye bağlı iyonik sıvının katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyon örneği, 1-amidoalkil naftollerin sentezine ilişkin yapılan çalışmada, kullanılan iyonik

sıvının yapısı ve ilgili reaksiyon yolu belirtilmek üzere aşağıda gösterildiği şekilde ilerlemektedir (Denklem 11) [29].



**Denklem 11**

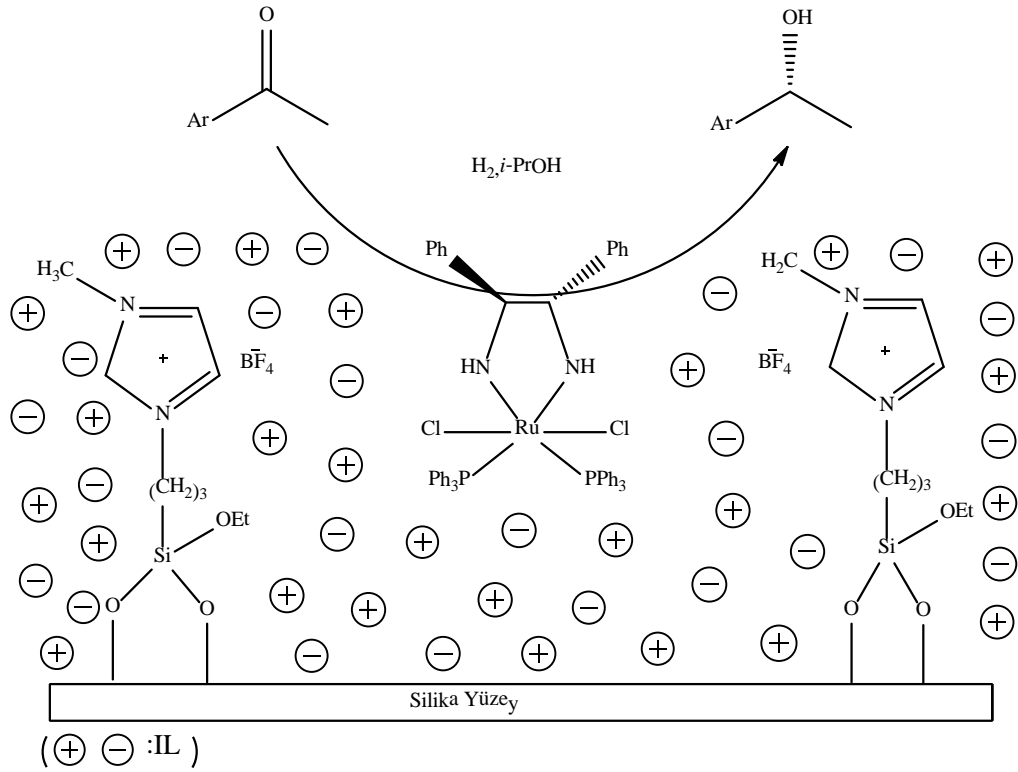
Yine silikaya bağlanmış iyonik sıvıların etkin katalizör olarak kullanıldığı ve oluşan ürünün ayırım kolaylığı sağladığı, Knoevenagel kondenzasyon reaksiyonunun ilerleyişi ve reaksiyon verimleri üzerine yapılan bir çalışmada ortaya konulmuştur. Aşağıda reaksiyon ilerleyişi ve katalizörün moleküler yapısı belirtilen bu çalışmada katalizör olarak kullanılan iyonik sıvının ürün dönüşüm oranını en yüksek seviyeye taşımasının yanı sıra, oluşan ürünün ortamdan kolaylıkla izole edilebilme avantajı sağladığı bildirilmektedir (Denklem 12) [30].



**Denklem 12**



açısından bakıldığında bu tür proseslerde iyonik sıvı miktarını en aza indirmek aynı zamanda kullanılan sabit fazlı katalizörün de yeniden kullanılabilir hale getirme amacına uygundur. Katalitik reaksiyonlar, homojen katalizörlerin çözünmediği durumlarda çoklu faz sistemlerinde gerçekleştirilirler. İyonik sıvı fazlı katalizörler kullanılarak hem kolay geri dönüşüm hemde ekonomik açıdan uygun şartlar sağlanmış olur. Bu tür katalitik proseslere olefin hidro formilasyon,, hidrojenasyon, Heck reaksiyonu, hidroaminasyon, karbonilasyon ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyon örneklerinde rastlanılmaktadır .Çoklu faz sistemlerinde iyoniksıvının katalizör olarak kullanıldığı bir reaksiyon örneği aşağıda sunulmuştur (Denklem 15) [34].



**Denklem 15**

İyonik sıvıların bozunma sıcaklıkları, iletkenlik, yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerinin ortaya konulması amacıyla çeşitli araştırma grupları tarafından muhtelif yöntemler geliştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin oda sıcaklığında katı yada sıvı özellik taşımalarına bağlı olarak tayin edilen fiziksel parametreler değişkenlik göstermektedir. Sıvı yapıda iyonik sıvılar için yoğunluk, viskozite ve iletkenlik ölçümleri tamamı ile tayin edilirken oda sıcaklığında katı fazda olan iyonik sıvılar için öncelikli iletkenlik ölçümleri



dikkate alınmaktadır. İletkenlik ölçüm metodlarında da iyonik sıvının safsızlığı yada içerdiği su sebebi ile önemli derecede farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Aynı şekilde iletkenliğin ifade edilmesinde iki farklı tanım kullanılmaktadır. Bunlardan biri ‘köprü iletkenlik’ ( $\kappa$ )mS cm<sup>-1</sup> değeri ise konsantrasyona bağlı molar iletkenliktir ( $\Lambda$ ) cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Literatürel verilerde farklı yöntemler ve farklı birim ifadeleri sebebi ile iletkenliğe ilişkin çok geniş ve farklı değer aralıkları sunulmaktadır. Simens birimi ile ifade edilen iletkenlik aralığı imidazolyum bazlı iyonik sıvılar için 5,7-10 ms/cm olarak belirtilmektedir [35]. İletkenlik ölçümleri muhtelif konsantrasyonlar için değişkenlik gösterdiği için tam bir iletkenlik değer aralığı sunulamamaktadır. Ancak her iki ölçüm metodunun elde ettiği kesin sonuçlar şu şekilde sıralanabilir; iletkenliğin viskozite ile doğru orantılı olarak değiştiği, anyon tipi ve büyüklüğünün iletkenliği etkilemediği buna karşın katyon karakterinin iletkenliği net bir şekilde değiştirdiği şeklindedir. Öyle ki katyon olarak tanımlanan imidazolyum, sülfonyum, amonyum, piridinyum sırasına göre iletkenliğin arttığı belirtilmektedir [36]. Diğer yandan anyonun büyüklüğünün iyonik sıvının iletkenliği, üzerine bariz ve net bir etkisi olmadığı belirtilmekle birlikte, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> anyonunun (CH<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup> anyonuna göre daha yüksek iletkenlik özelliği kazandırdığı belirlenmiştir.

Genellikle iletkenlik ve vizkozite özelliklerinin ilişkisi Walden kuralı ile açıklanmaktadır [37]. Buna göre;  $\Lambda = \kappa M / \rho$  ( $\Lambda$ :molar iletkenlik,  $\kappa$ :Walden sabiti, M:molekül kütlesi,  $\rho$ :iyonik sıvının yoğunluğu).

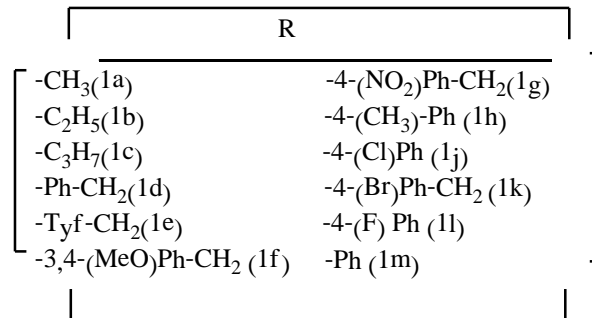
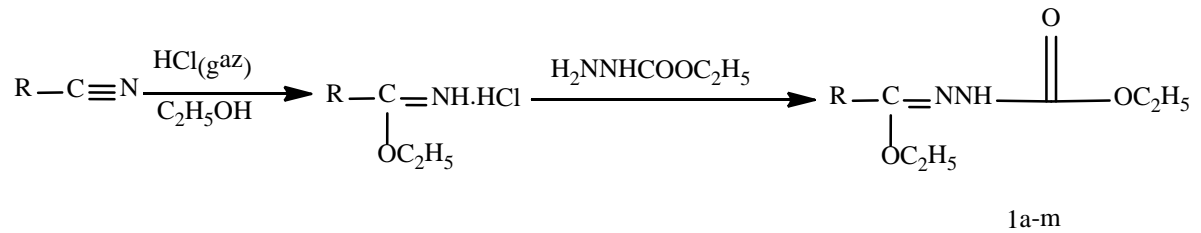
İyonik sıvıların bozunma (bazan erime) sıcaklıklarının tayini genellikle DSC veya TGA kullanılarak yapılmaktadır. Mono katyonik imidazolyum bazlı iyonik sıvılar için ölçülen bozunma sıcaklık aralıkları 400 °C ’nin üzerindedir. Ancak dikatyonik iyonik sıvıların literatürde sadece birkaç örneği mevcut olduğundan, bu tip iyonik sıvıların bozunma sıcaklık değerlerine ilişkin benzer veriler bulunmamaktadır. Monokatyonik iyonik sıvılar için elde edilen bozunma sıcaklık verilerinin değişim karakteri incelenmiş ve anyon kararlılığının bozunma sıcaklığını artırdığı sonucu ortaya konulmuştur [38]. Nitekim PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ve halojenür anyonları sırasına göre termal kararlılığın paralel şekilde arttığı belirlenmiştir. Diğer yandan katyon büyüklüğünün değişimi ise termal kararlılığı çok büyük oranda değiştirmedeği aynı çalışmada belirtilmektedir [39].

Viskoziteyi etkileyen faktörlerden birisi anyon türü iken diğeri katyonun simetrikliğidir. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>3</sub><sup>-</sup>, Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> sıralamasında PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anyonunu

içeren iyonik sıvıların viskozitelerinin en yüksek olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [40].

İyonik sıvılarda anyon değişimi tek bir katyon kullanılarak değişik termal ve fiziksel özellikler gösteren iyonik sıvıların eldesinde sık başvurulan bir yöntemdir. Anyon değişimi genellikle sulu çözeltilerde (bazı özel bileşiklerde inert atmosferde) ve oda sıcaklığında (nadiren kaynatılarak) gerçekleştirilmektedir. Anyon değişimi sıklıkla  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Tf_2N^-$  içeren inorganik tuzlar kullanılarak yapılmaktadır.

Çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak nitelendirdiğimiz ester karbetoksi hidrazonların sentezi, nitrillerden başlanarak Pinner yöntemine göre hazırlanan imino esterler ile etil karbazatın reaksiyonundan hazırlanmıştır. Bu çerçevede bilinen yöntemlerle anahtar nitelikteki hidrazon türevi (1) tipi bileşiklerin hazırlanması gerçekleştirilmiş, fiziksel ve spektral verilerle yapıları teyit edilmiştir. Bu bileşikler; etil-2-(1-etoksietiliden)hidrazin karboksilat (1a), etil-2-(1-etoksipropiliden)hidrazin karboksilat (1b), etil-2-(1-etoksibutiliden)hidrazin karboksilat (1c), etil-2-(1-etoksi-2-fenil etiliden)hidrazin karboksilat (1d), etil-2-(1-etoksi-2-(tiyofen-2-il)etiliden)hidrazin karboksilat (1e), etil-2-(2-(3,4-dimetoksifenil)1-etoksietiliden)hidrazin karboksilat (1f), etil-2-(1-etoksi-2-(4-nitrofenil)etiliden)hidrazin karboksilat (1g), etil-2-(1-etoksi(p-tollil)metilen)hidrazin karboksilat (1h), etil-2-((4-klorofenil)(etoksi)metilen)hidrazin karboksilat (1j), etil-2-(2-(4-bromofenil)1-etoksietiliden)hidrazin karboksilat (1k), etil-2-(etoksi(4-florofenil)metilen)hidrazin karboksilat (1l), etil-2-((etoksi)fenil metilen)hidrazin karboksilat (1m) olup, bu bileşiklere ilişkin genel reaksiyon aşağıda verilmiştir (Denklem 16).



**Denklem 16**

Çalışmamızda dikatyonik iyonik sıvıların hazırlanmasında kullanılan orijinal nitelikteki imidazol ve triazol-5-on halkası içeren 11 adet (3 tipi) bileşik sentezlenmiştir. Bu sentezler sırasında triazol-5-on halkasında 3-pozisyonunda aromatik halka içeren türevlerin halka kapanması reaksiyonları ara basamakla sınırlı kalmış 3 adet hidrazon türevleri elde edilmiştir. Bu 3 adet (4 tipi) bileşikten muhtemel yan reaksiyonlar oluşturabilme ihtimalleri sebebi ile iyonik sıvı hazırlanması yoluna gidilmemiştir. Diğer 11 adet triazol-imidazol halka sistemi içeren bileşiklerden dihaajeno alkanlar kullanılarak 16 adet (9 tipi) dikatyonik imidazolyum bazlı ve anyon olarak halojen içerikli iyonik sıvı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu iyonik sıvıların seçilen 7 tanesinde  $PF_6^-$  ve  $BF_4^-$  ile anyon değişimleri yapılmış sadece  $PF_6^-$  anyonu ile anyon değişimi başarılarak 7 adet  $PF_6^-$  anyon içerikli dikatyonik iyonik sıvı sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerden 3 ve 4 tipi anahtar bileşiklerin biyokimyasal özellikleri belirlenmiş, sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, LC-MS/MS, EDX-RF, X-RAY kullanılarak ortaya konmuştur. İyonik sıvıların tümüne ilişkin bozunma (veya erime)sıcaklıkları, iletkenlik özellikleri, halojen türevlerinde floresans verimleri ölçülerek ortaya konmuştur.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Çözücüler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler Fluka, Carlo-Erba, Merck 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.

### 2.2. Enstrümantasyon

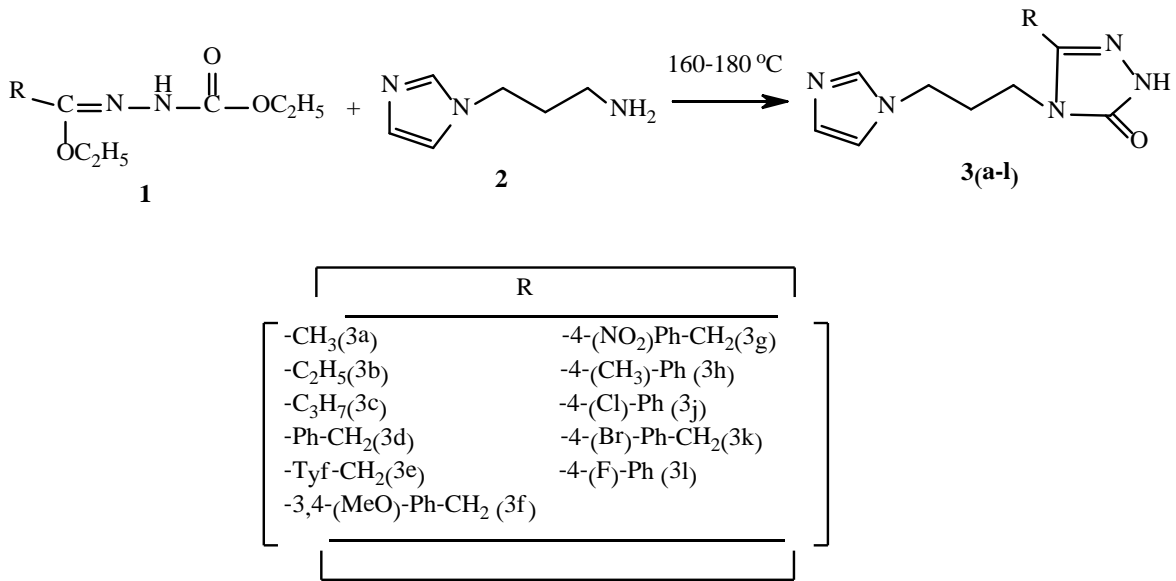
NMR Spektrumları Varian Mercury 200 MHz NMR cihazı ile DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü içerisinde NMR alındı. Kütle spektrumları Micromass Quattro LC/ULTİMA LC-MS/MS cihazı ile metanol içerisinde alındı. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları standart TMS pikine göre kaydedildi. IR spektrumları ise KBr tabletiyle Perkin-Elmer 1600 Series FTR spektrofotometresinde alındı. X-Ray spektrumları, Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde, Ortep-3 (Farrugia, 1997) moleküler grafik metodu ile Smart (Bruker, 1997) cihazında alınmıştır. Termik analiz (TG/DTA) ölçümleri Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri Conductivity 510 Benmeter (standart çözelti 15 000 µs kullanılmıştır) cihazında yapılmıştır. Floresans verimleri ve tesir kesitleri EDX-RF (Canberra model) spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Deneysel çalışmaların tümü, KTÜ Fen-Edebiyat Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuar'ında gerçekleştirilmiştir. Yapı aydınlatılmasına ilişkin spektroskopik çalışmalar Kimya bölümünde yapılmıştır.

## 2.3. Bileşiklerin Sentezi

### 2.3.1. (3) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

Çalışmamızın ilk aşamasını aşağıdaki denkleme göre sentezlenen; (1) tipi hidrazon türevi bileşikler ile N-(3-aminopropil)imidazol (2)'ün reaksiyonundan elde edilen 1,2,4-triazol-5-on ve imidazol halkası içeren (3) tipi bileşiklerin eldesi oluşturmaktadır (Şekil 4).



Şekil 4. (3) Tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3a) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1a bileşiği (0,010 mol, 1,74g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml; 1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutularak 3a bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 78.66
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 142-143
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 1
APT Spektrumu	: Ek Şekil 2

- LC-MS/MS Spektrumu : Ek Şekil 3  
 FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 4  
 X-Ray Ortep Diyagramı : Ek Şekil 5

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-etil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3b) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1b bileşiği (0,010 mol,1,88g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutularak 3b bileşiği olarak tanımlandı.

- Verim (%) : 79.91  
 Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 144-146  
<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 6  
 APT Spektrumu : Ek Şekil 7  
 LC-MS/MS Spektrumu: Ek Şekil 8  
 FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 9

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-propil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3c) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1c bileşiği (0,010 mol, 2,02g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutularak 3c bileşiği olarak tanımlandı.

- Verim (%) : 76.71  
 Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 147-148  
<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 10  
 APT Spektrumu : Ek Şekil 11  
 LC-MS/MS Spektrumu: Ek Şekil 12  
 FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 13

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-benzil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3d) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1d bileşiği (0,010 mol, 2,50g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre

sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı.

Vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak 3d bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 72
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 161-162
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 14
APT Spektrumu	: Ek Şekil 15
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 16
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 17
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 18

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(2-(tiyofen-2-il)etil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3e)

Nolu Bileşiğin Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1e bileşiği (0,010 mol, 2,56g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda  $160-165^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak 3e bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 83.78
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 165-166
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 19
APT Spektrumu	: Ek Şekil 20
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 21
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 22
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 23

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(3,4-dimetoksibenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on

(3f) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1f bileşiği (0,010 mol, 2,85g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda  $160-165^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak 3f bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 73
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 167-168
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 24
APT Spektrumu	: Ek Şekil 25
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 26
FT-IR Spektrumu	: Ek Şeki 127
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 28

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-nitrobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3g)

Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1g bileşiği (0,010 mol, 2,69g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutularak 3g bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 69
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 169-170
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 29
APT Spektrumu	: Ek Şekil 30
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 31
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 32
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 33

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-metilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3h)

Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1h bileşiği (0,010 mol, 2,38g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutularak 3h bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 83.78
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 183-184
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 34
APT Spektrumu	: Ek Şekil 35



LC-MS/MS Spektrumu : Ek Şekil 36

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 37

X-Ray Ortep Diyagramı : Ek Şekil 38

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-klorofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3j)

Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1j bileşiği (0,010 mol, 2,58g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulularak 3j bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 76.45

Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 194-195

<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 39

APT Spektrumu : Ek Şekil 40

LC-MS/MS Spektrumu : Ek Şekil 41

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 42

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-bromobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3k)

Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1k bileşiği (0,010 mol, 3,03g.) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulularak 3k bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 81.12

Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 188-190

<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 43

APT Spektrumu : Ek Şekil 44

LC-MS/MS Spektrumu : Ek Şekil 45

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 46

4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-florofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3l)

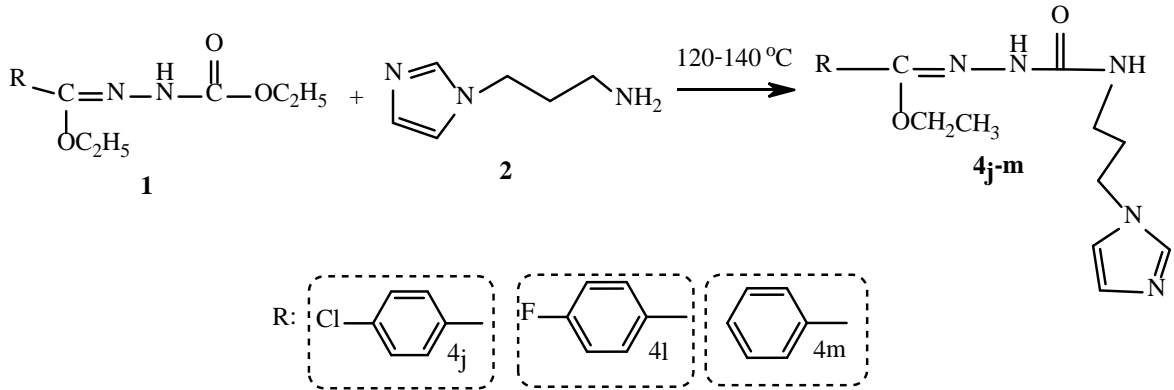
Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1l bileşiği (0,010 mol, 2,44g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 160-165<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu

süre sonunda, soğutulan reaksiyon içeriği kısmen katılaştı. Balon içeriği sıcak asetonla alınarak aseton-petrol eteri (1:4) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulularak 3l bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 69  
Erime noktası (°C) : 185-186

### 2.3.2. (4) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

Çalışmamızın diğer aşamasını;Pinner yöntemine göre hazırlanan imino esterler ile etil karbazatın reaksiyonundan hazırlan (1) tipi bileşiklerin aromatik türevleri ile N-(3-aminopropil)imidazol (2) tipi bileşiklerin çözücüsüz ortamda 120-140 °C'de 2 saat süreyle reaksiyona sokulması ile halka kapanması gerçekleşmeden ara basamak ürünleri olan (4) tipi bileşiklerin eldesi oluşturmaktadır (Şekil 5).



Şekil 5. 4Tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi

Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil-4-klorobenzhidrazon (4j) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1j bileşiği (0,010 mol, 2,58g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 125-130°C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve asetonla birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün aseton-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında CaCl<sub>2</sub> üzerinden kurutulularak 4j bileşiği elde edildi.

Verim (%) : 75

Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 139-140
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 47
APT Spektrumu	: Ek Şekil 48
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 49
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 50
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 51

Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil-4-florobenzhidrazon (4l) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1l bileşiği (0,010 mol, 2,44g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 125-130 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve asetonla birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün aseton-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak 4l bileşiği elde edildi.

Verim (%)	: 78
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 105-106
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 52
APT Spektrumu	: Ek Şekil 53
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 54
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 55
X-Ray Ortep Diyagramı	: Ek Şekil 56

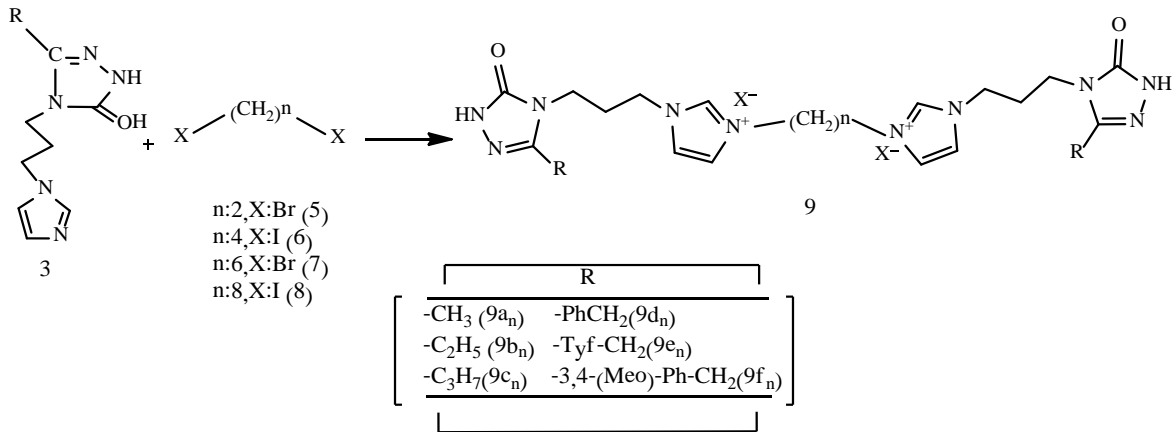
Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoilbenzhidrazon (4m) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 1m bileşiği (0,010 mol, 2,07g) ve N-(3-aminopropil)imidazol(2) (0,010 mol; d=1,04 g/ml;1,25 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 125-130 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve asetonla birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün aseton-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminden birkaç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Vakum altında  $\text{CaCl}_2$  üzerinden kurutularak 4m bileşiği elde edildi.

Verim (%)	: 67
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 90-92
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 57
APT Spektrumu	: Ek Şekil 58
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 59
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 60

X-Ray Ortep Diyagramı : Ek Şekil 61

### 2.3.3. (9) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

Çalışmamızın ikinci aşamasını aşağıdaki denkleme göre; (3) tipi bileşiklerin iki ekivalent miktarı ile 1,2-dibromoetan, 1,4-diiyodo butan, 1,6 -dibromohegzan ve 1,8-diiyodo oktan ile ayrı ayrı 130 °C' de reaksiyonu sonucu aşağıda sunulan reaksiyon yolu ile (9) tipi dikatyonik iyonik sıvıların eldesi oluşturmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. 9 Tipi bileşiklere ait genel sentez denklemi

3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium)bromür (9b<sub>2</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3b bileşiği (0,020 mol,4.42g) ve 1,2-dibromo etan(5) (0,010 mol; d=2,179 g/ml;0,85 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150°C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9b<sub>2</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60°C'de 2 saat kurutuldu ve 9b<sub>2</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 63
Erime noktası (°C)	: 181
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 62
APT Spektrumu	: Ek Şekil 63
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 64

3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9c<sub>2</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3c bileşiği (0,020 mol,4,70g.) ve 1,2-dibromo etan(5) (0,010 mol; d=2,179 g/ml;0.86 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150 °C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9c<sub>2</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60°C'de 2 saat kurutuldu ve 9c<sub>2</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 62
Erime noktası (°C)	: 118
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 65
APT Spektrumu	: Ek Şekil 66
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 67

3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9f<sub>2</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3f bileşiği (0,020 mol,6.88g) ve 1,2-dibromo etan(5) (0,010 mol; d=2,179 g/ml;0.85 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150°C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı,oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9f<sub>2</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60°C'de 2 saat kurutuldu ve 9f<sub>2</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 66
Erime noktası (°C)	: 212
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 68
APT Spektrumu	: Ek Şekil 69
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 70

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9a<sub>4</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3a bileşiği (0,020 mol,4.14g) ve 1,4-diiyodo bütan (6) (0,010 mol; d=2,357 g/ml;1,31 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150 °C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından

kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9a<sub>4</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9a<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 64
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 198
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 71
APT Spektrumu	: Ek Şekil 72
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 73
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 74

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9b<sub>4</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3b bileşiği (0,020 mol,4.42g) ve 1,4-diiyodo butan (6) (0,010 mol; d=2,357 g/ml;1,31 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9b<sub>4</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9b<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 58
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 136
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 75
APT Spektrumu	: Ek Şekil 76
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 77
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 78

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9c<sub>4</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3c bileşiği (0,020 mol,4.71g) ve 1,4-diiyodo butan (6) (0,010 mol; d=2,357 g/ml;1,32 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez

tekrarlanarak 9c<sub>4</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9c<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 69
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 102
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 79
APT Spektrumu	: Ek Şekil 80
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 81
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 82

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9d<sub>4</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3d bileşiği (0,020 mol,5.66g) ve 1,4-diyyodo bütan (6) (0,010 mol; d=2,357 g/ml;1,31 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geöen nihai ürün susuz etanolde öözölerek alındı, oda sıcaklığında öözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9d<sub>4</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9d<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 62
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 95
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 83
APT Spektrumu	: Ek Şekil 84
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 85
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 86

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9e<sub>4</sub>) Nolu Bileşiğin Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3e bileşiği (0,020 mol,5,81g) ve 1,4-diyyodo bütan (6) (0,010 mol; d=2,357 g/ml;1,31 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geöen nihai ürün susuz etanolde öözölerek alındı, oda sıcaklığında öözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9e<sub>4</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9e<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 71
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 102
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 87
APT Spektrumu	: Ek Şekil 88
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 89
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 90

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9a<sub>6</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3a bileşiği (0,020 mol, 4,14g) ve 1,6-dibromo hegzan(7) (0,010 mol; d=1,60 g/ml;1,52 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9a<sub>6</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kurutuldu ve 9a<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 68
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 189
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 91
APT Spektrumu	: Ek Şekil 92
LC-MS/MS Spektrumu	: Ek Şekil 93
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 94

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9d<sub>6</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3d bileşiği (0,020 mol, 5,68g) ve 1,6-dibromo hegzan(7) (0,010 mol; d=1,60 g/ml;1,52ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9d<sub>6</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kurutuldu ve 9d<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 66
Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	: 113
$^1\text{H}$ NMR Spektrumu	: Ek Şekil 95



APT Spektrumu : Ek Şekil 96

LC-MS/MS Spektrumu : Ek Şekil 97

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 98

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9e<sub>6</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3e bileşiği (0,020 mol, 5,80g) ve 1,6-dibromo hegzan(7) (0,010 mol; d=1,60 g/ml; 1,52 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9e<sub>6</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9e<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 65

Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 144

<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 99

APT Spektrumu : Ek Şekil 100

LC-MS/MS Spektrumu: Ek Şekil 101

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 102

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9f<sub>6</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3f bileşiği (0,020 mol, 6,88g) ve 1,6-dibromo hegzan(7) (0,010 mol; d=1,60 g/ml;1,52 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9f<sub>6</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9f<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 74

Erime noktası (<sup>0</sup>C) : 71

<sup>1</sup>H NMR Spektrumu : Ek Şekil 103

APT Spektrumu : Ek Şekil 104

FT-IR Spektrumu : Ek Şekil 105

3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9a<sub>8</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3a bileşiği (0,020 mol, 4,14g) ve 1,8-diiyodo oktan (8) (0,010 mol; d=1,84 g/ml;1,98 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9a<sub>8</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9a<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 60
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 189
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 106
APT Spektrumu	: Ek Şekil 107
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 108
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 109

3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9b<sub>8</sub>) Nolu Bileşiğin Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3b bileşiği (0,020 mol, 4,43g) ve 1,8-diiyodo oktan (8) (0,010 mol; d=1,84 g/ml;1,98 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9b<sub>8</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9b<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 59
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 137
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 110
APT Spektrumu	: Ek Şekil 111
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 112
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 113

3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9d<sub>8</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3d bileşiği (0,020 mol, 5,67g) ve 1,8-diiyodo oktan (8) (0,010 mol; d=1,84 g/ml;1,98 ml)

ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9d<sub>8</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9d<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 64
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 122
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 114
APT Spektrumu	: Ek Şekil 115
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 116
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 117

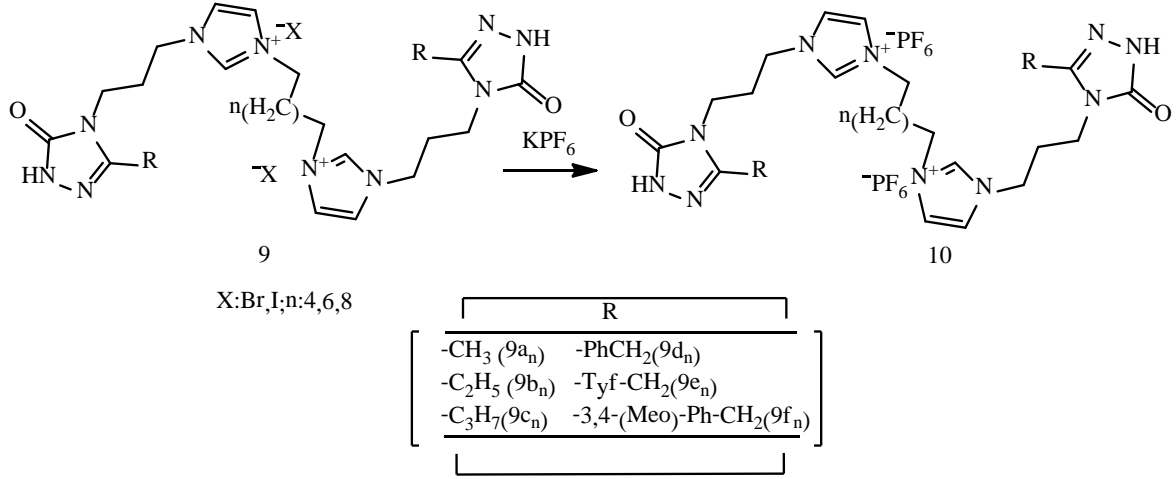
3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9e<sub>8</sub>) Sentezi: Uzatma borusu takılı 50 ml'lik yuvarlak dipli balona, 3e bileşiği (0,020 mol, 5,80g) ve 1,8-diiyodo oktan (8) (0,010 mol; d=1,84 g/ml;1,98 ml) ilave edilerek manyetik karıştırıcı yardımıyla silikon yağ banyosunda 130-150<sup>0</sup>C'de 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon içeriği soğutuldu ve önce sıcak asetonla ardından kuru eterle birkaç kez yıkandı. Ele geçen nihai ürün susuz etanolde çözülerek alındı, oda sıcaklığında çözelti buharlaştırılarak katı nihai ürün elde edildi. İşlem birkaç kez tekrarlanarak 9e<sub>8</sub> bileşiği saflaştırıldı. Vakum etüvde 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 9e<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%)	: 65
Erime noktası ( <sup>0</sup> C)	: 120
<sup>1</sup> H NMR Spektrumu	: Ek Şekil 118
APT Spektrumu	: Ek Şekil 119
LC-MS/MS Spektrumu:	Ek Şekil 120
FT-IR Spektrumu	: Ek Şekil 121

### 2.3.4. (10) Tipi Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

Çalışmamızın bir diğer aşamasını aşağıdaki denkleme göre; (9) tipi bileşiklerin sudaki çözeltilerine potasyum hekzaflorofosfat'ın sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat

reaksiyonu sonucu aşağıda sunulan reaksiyon yolu ile (10) tipi dikatyonik iyonik sıvıların eldesi oluşturmaktadır (Şekil 7).



Şekil 7.10 tipi bileşiklerin Genel Sentez Yöntemi

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10a<sub>4</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9a<sub>4</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mLsulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı .Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 10a<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 68

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10c<sub>4</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9c<sub>4</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 10c<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 58

3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10d<sub>4</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9d<sub>4</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 10d<sub>4</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) : 63

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat (10e<sub>6</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9e<sub>6</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 10e<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) :54

3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10f<sub>6</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9f<sub>6</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60<sup>0</sup>C'de 2 saat kurutuldu ve 10f<sub>6</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) :63

3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10a<sub>8</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9a<sub>8</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0,04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzüldü, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan

işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60°C'de 2 saat kurutuldu ve 10a<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) :66

3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat (10b<sub>8</sub>) Sentezi: 100 ml'lik bir beherde, 9b<sub>8</sub> bileşiği (0,01mol)'nin 10 mL sudaki çözeltisine potasyum hekzaflorofosfat'ın (0.04 mol) 10 mL sulu çözeltisi ilave edilerek 4 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda, balon içeriği kuruluğa kadar buharlaştırıldı, vakumda kurutuldu. Kalıntı soğuk mutlak etanol ile kısım kısım çözülerek süzülde, toplanan süzüntüler buharlaştırıldı. Bu şekilde birkaç kez tekrarlanan işlem ile reaksiyondan elde edilen kalıntıdaki tuz uzaklaştırıldı. Ele geçen nihai ürün vakumda 60°C'de 2 saat kurutuldu ve 10b<sub>8</sub> bileşiği olarak tanımlandı.

Verim (%) :67

#### 2.4. Antimikrobiyal Aktivitelerin Belirlenmesi

Bu çalışmada kullanılan ve aşağıda verilen tüm mikroorganizmalar Hifzissihha Refik Saydam Enstitüsünden (Ankara) elde edilmiştir. Bakteri olarak Escherichiacoli ATCC 35218, Pseudomonasaeruginosa ATCC 10145, Yersiniapseudotuberculosis ATCC 911, Klebsiellapneumoniae ATCC 13883, Enterococcusfaecalis ATCC 29212, Staphylococcusaureus ATCC 25923 ve Bacilluscereus 709 ROMA suşları, maya olarak Candidaalbicans ATCC 60193 ve Candidatropicalis ATCC 13803 suşları kullanılmıştır. Kimyasallar 600 mg/ml konsantrasyonlarında DMSO'da çözülmüştür.

Agarkuyucuk difüzyon metodu: Sentezlenen 3 ve 4 tipi bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin ölçülmesinde agar kuyucuk difüzyon metodu kullanıldı. Test edilecek bakterilerin bir gecelik kültürlerinden beyin kalp infüzyon sıvı besiyeri içinde (BHI) (Difco, Detroit, MI), yaklaşık olarak 10<sup>6</sup> cfu/ml (koloni oluşturan birim = colonyformingunit) şeklinde dilüsyonları hazırlandı. Önceden hazırlanmış BHI agarbesiyeri üzerine ekimleri yapıldı. Mayalar için maya ekstreli sıvı besiyeri (YE) (Difco, Detroit, MI) kullanılarak 10<sup>7</sup> cfu/ml dilüsyonları yapıldı ve önceden hazırlanmış SaboraudDextroseagar (SDA) (Difco, Detroit, MI) besiyerlerine ekildi. Ekimleri tamamlanan besiyerleri üzerinde, steril cam boru yardımıyla 2 cm aralıklarda, 5 mm çapında kuyucuklar açıldı. Her bir kuyucuğa kimyasal stok çözeltilerden 100 mikrolitre damlatıldı. Bakteri ihtiva eden petripler 24 saat, maya ihtiva eden petripler 48 saat 35 °C'de

inkübe edildiler. İnkübasyondan sonra bir cetvel yardımıyla inhibisyonzonları ölçüldü. Standard kontrol ilaç olarak bakteriler için ceftazidime (10µg), mayalar için fluconazole (5µg) ve standart çözücü kontrolü için DMSO kullanıldı.

## 2.5. Antitümör Aktivitelerin Belirlenmesi

MDA-MB-231, MCF-7, MDA-MB-468 meme kanseri ve HeLa serviks kanser hücre kültürleri Ankara Şap Enstitüsünden; Paclitaxel (pozitif kontrol) Sigma Chemical Company(St. Louis,MO) den satın alınmıştır.

Hücre kültürleri büyüme oranları "triptan mavisi ekstraksiyon yöntemi" ve "MTT assay" yöntemi kullanılarak, hücre sayısının veya yaşayabilirlik artışının ölçülmesi ile değerlendirilmiştir.

a) Kimyasalların antitümöral aktivitelerinin "triptan mavisi ekstraksiyon yöntemi" ile tespit edilmesi: MCF-7 meme kanseri hücresi serisi, 60x15 mm'lik kültür kabına, her bir kültür kabına  $5 \times 10^5$  hücre olacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Hücrelerin 48 saat kültür ortamına adaptasyonu sağlandıktan sonra, tedavi grubundaki değişik derişimlerde olan 3, 4 ve 9 tipi bileşiklerin her biri bir kültür kabına eklenmiştir. Kontrol grubunda ise her hangi bir tedavi içermeyen besiyeri eklenmiştir. Daha sonra bu hücre kültürleri 37 °C ve 5% CO<sub>2</sub> içeren etüvde 72 saat inkübe edilmiştir. Bu sürenin sonunda her bir kültür kabındaki hücreler yine tripan mavisi ekstraksiyon yöntemi ile sayılarak, özütlerin inhibisyon konsantrasyon-50 (IC-50) dozları hesaplanmıştır. Deneysel prosedürler her bileşik için en az 3 kere tekrarlanmıştır.

b) Kimyasalların antitümöral aktivitelerinin“MTT assay” yöntemi ile tespit edilmesi: Bu yöntem için 96 havuzcuklu kültür kaplarındaki her bir havuzcuğa 50000 hücre, 0.1 ml besi yeri ile yerleştirilmiştir. Daha sonra bu hücre kültürleri her seri ve derişim için 48 ve 72 saat etüvde inkübasyona tabii tutulmuşlardır. Bu sürenin sonunda her bir havuzcuğa 40 µl MTT solusyonu (Sigma Chemical Co. St Louis, MO, USA) (1.25 mg MTT/ml fosfat buffer saline “PBS” içinde) eklenmiştir. Hücreler 2 saat 37<sup>0</sup>C'lik etüvde inkübasyona tabii tutulmuşlardır. İkinci saatin sonunda her bir havuzcuktaki besi yeri iğne uçlu aspiratörle alınmış ve havuzcuklara hücreleri lizise uğratmak için 100 µl 12.% sodyum dodecyl sulfat (SDS) + % 45 dimetilformamid (DMF) eklenmiş ve her bir kültür kabı flourescence microplate reader 'da (Flourometre) ile 590 nm dalga boyunda okunmuştur. Test çalışmaları her ajan için en az 3 kere tekrarlanmıştır.

## 2.6. Termal Aktivitelerin Belirlenmesi

Termik analiz (TG/DTA) ölçümleri termik analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve her bir numuneden 3-5 mg kullanılarak, 30-900 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır.

## 2.7. Kondoktometre ile İletkenlik Ölçümleri

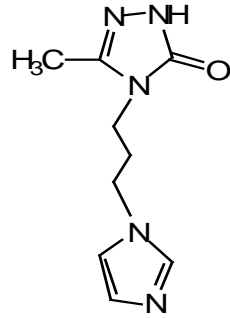
İletkenlik ölçümleri, 15.000 µs' lik standart çözeltiye sahip iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kör numune olarak DMSO kullanıldı. Sıcaklık ölçüldü 27.5 °C olarak belirlendi. Her bir numune 0.01 g olarak tartıldı ve 10 ml DMSO içerisinde çözülerek 0.01 molarlık çözeltileri hazırlandı.



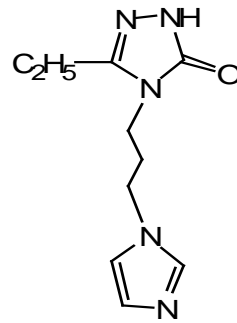
### 3. BULGULAR

Yapılan çalışmalar sonucunda Pinner yöntemine göre hazırlanan imino esterler ile etil karbazatın reaksiyonundan hazırlan (1) tipi bileşikler ile N-(3-aminopropil)imidazol (2) tipi bileşiklerin halka kapatması reaksiyonundan elde edilen triazol-5(3)-on ve imidazol halkası içeren 11 adet (3) tipi bileşikler sentezlenmiştir. Bunlar 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-metil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3a), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-etil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3b), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-propil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3c), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-benzil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3d), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(2-(tiyofen-2-il)etil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3e), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-83,4-dimetoksibenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3f), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-nitrobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3g), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-metilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3h), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-klorofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3j), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-bromobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3k), 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-florofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3l) bileşikleridir.

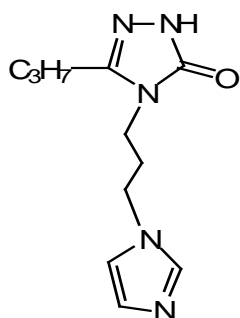
Bileşiklere ait formüller ve adlandırmaları aşağıda verilmiştir.



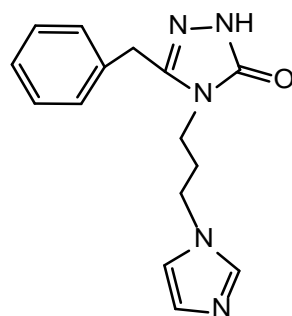
4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-metil-  
1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3a)**



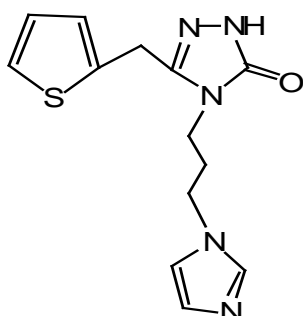
4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-  
3-etil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3b)**



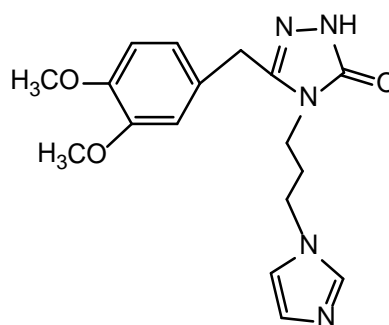
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-propil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3c)**



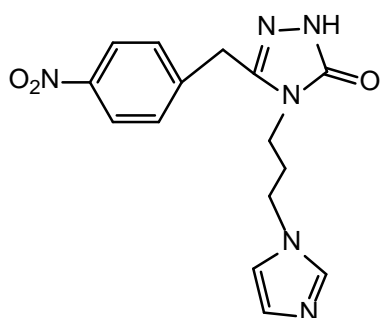
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-benzil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3d)**



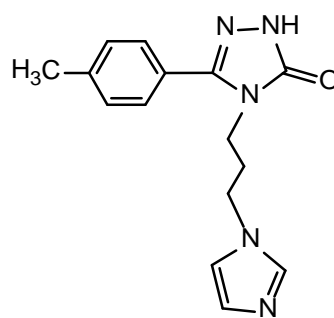
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(2-(tiyofen-2-il)etil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3e)**



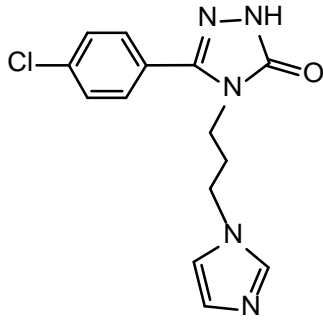
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(3,4-dimetoksibenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3f)**



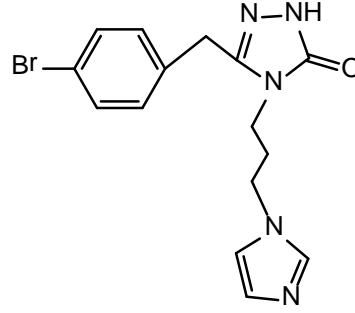
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(4-nitrobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3g)**



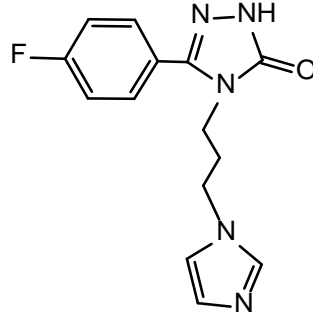
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(4-metilfenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3h)**



4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(4-klorofenil)-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3j)**

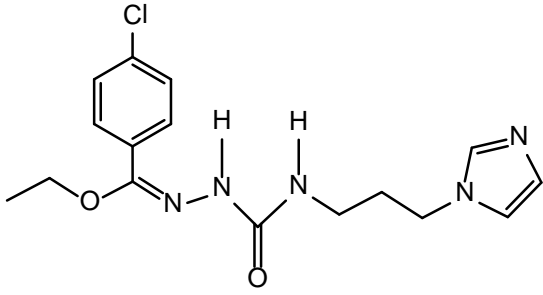


4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(4-bromobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3k)**

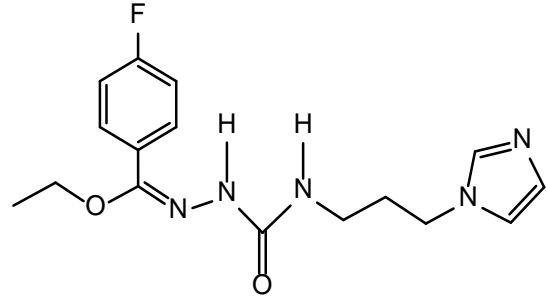


4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propil)-3-(4-florofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on  
**(3l)**

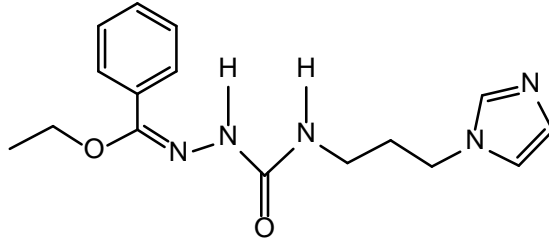
Çalışmamızın diğer aşamasında Pinner yöntemine göre hazırlanan imino esterler ile etil karbazatın reaksiyonundan hazırlan (1) tipi bileşiklerin aromatik türevleri ile N-(3-aminopropil)imidazol(2) tipi bileşiklerin reaksiyona sokulması ile halka kapanması gerçekleşmeden ara basamak ürünleri olan (4) tipi bileşikler sentezlenmiştir. Bunlar Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-yl)propilkarbamoil-4-klorobenzhidrazon (4j), Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-yl)propilkarbamoil-4-florobenzhidrazon (4l) ve Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-yl)propilkarbamoilbenzhidrazon (4m) bileşikleridir.



Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-  
il)propilkarbamoil-4-klorobenzhidrazon  
**(4j)**



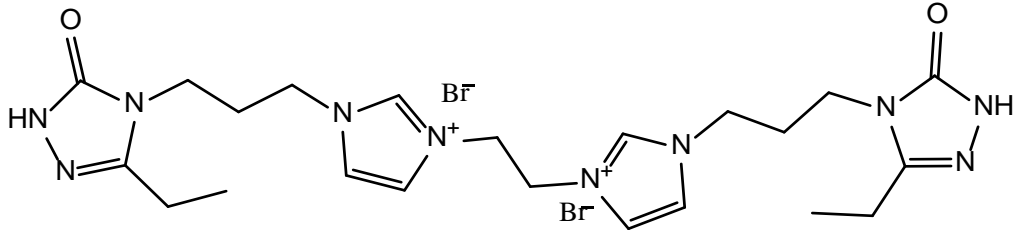
Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-  
il)propilkarbamoil-4-  
florobenzhidrazon  
**(4l)**



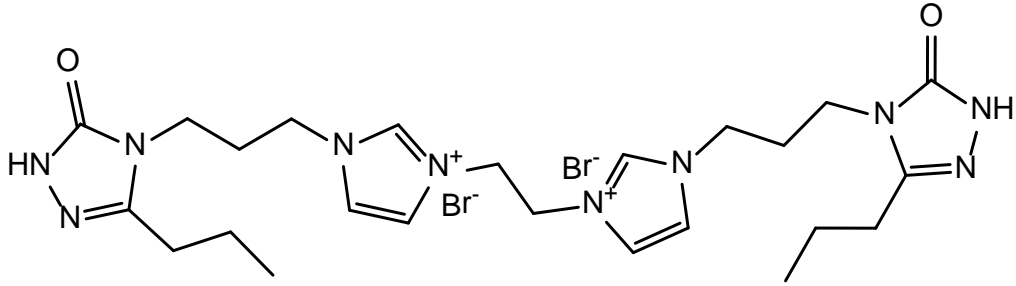
Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-  
il)propilkarbamoilbenzhydrazon  
**(4m)**

Bir sonraki aşamada (3) tipi bileşiklerin iki ekivalent miktarı ile 1,2-dihalojeno etan,1,4-dihalojeno butan,1,6 -dihalojenohegzan ve 1,8-dihalojeno oktan ile ayrı ayrı reaksiyonu sonucu (9) tipi 16 adet dikasyonik iyonik sıvılar sentezlenmiştir. Bunlar 3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) bromür (9b<sub>2</sub>), 3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9c<sub>2</sub>), 3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9f<sub>2</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9a<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9b<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9c<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9d<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9e<sub>4</sub>), 3,3'-(heksan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9a<sub>6</sub>), 3,3'-(heksan-1,6-

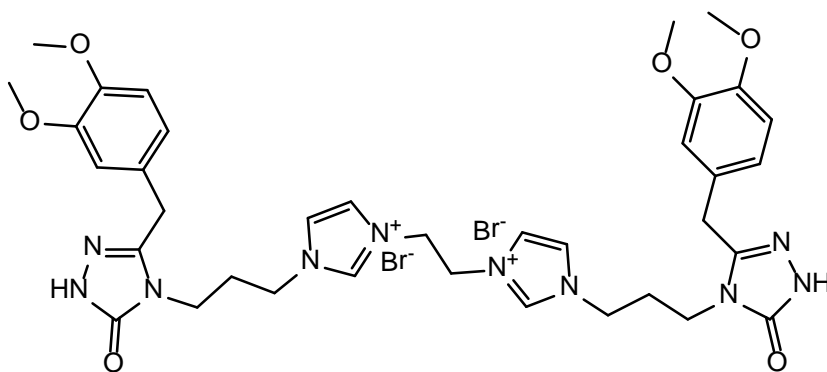
diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9d<sub>6</sub>), 3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9e<sub>6</sub>), 3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)bromür (9f<sub>6</sub>), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9a<sub>8</sub>), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9b<sub>8</sub>), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9d<sub>8</sub>), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)iyodür (9e<sub>8</sub>), bileşikleridir.



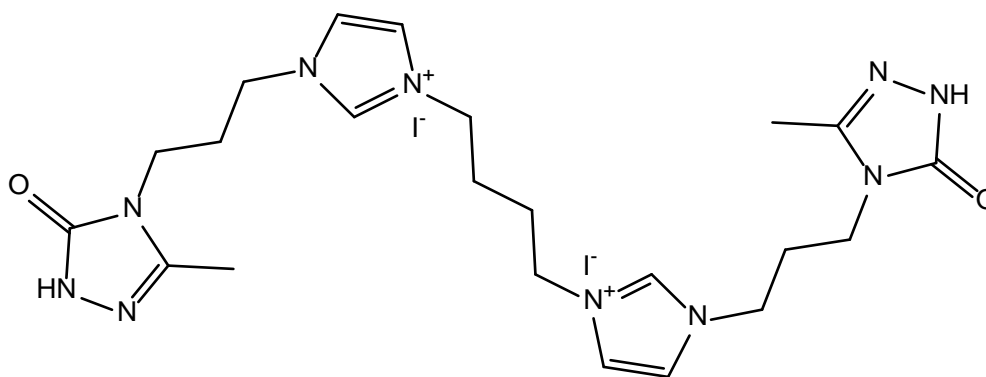
3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) bromür  
(9b<sub>2</sub>)



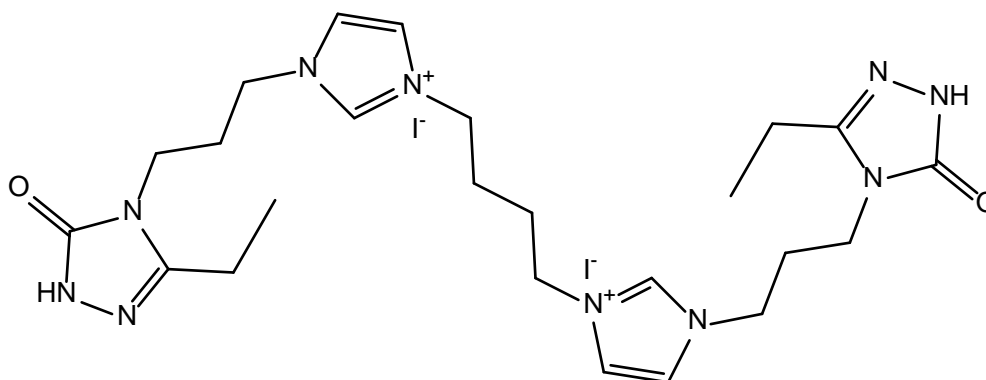
3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) bromür  
(9c<sub>2</sub>)



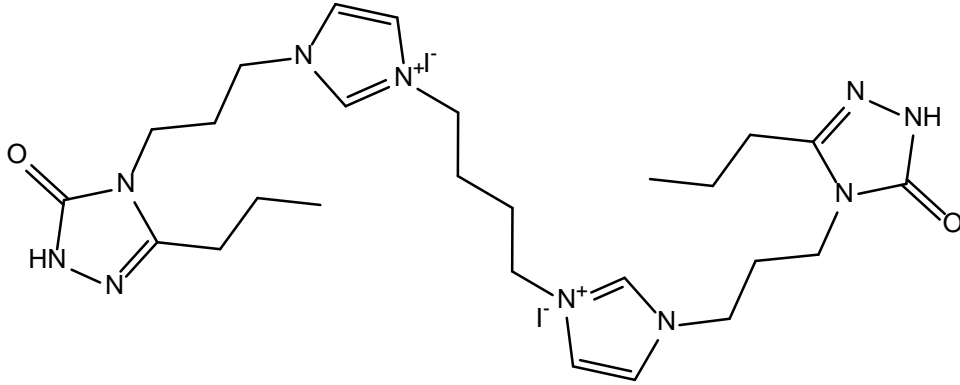
3,3'-(etan-1,2-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) bromür  
(9f<sub>2</sub>)



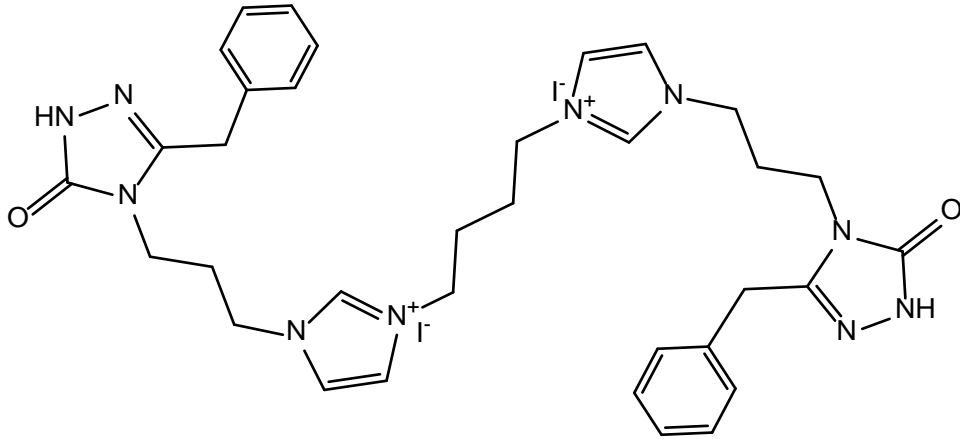
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) iyodür  
(9a<sub>4</sub>)



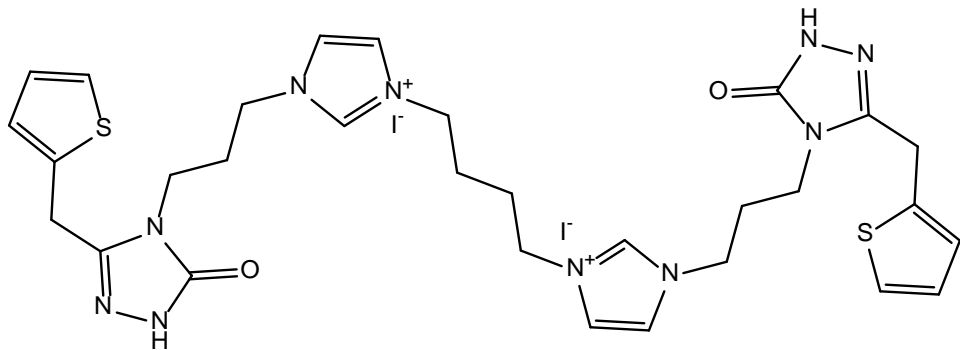
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) iyodür  
(9b<sub>4</sub>)



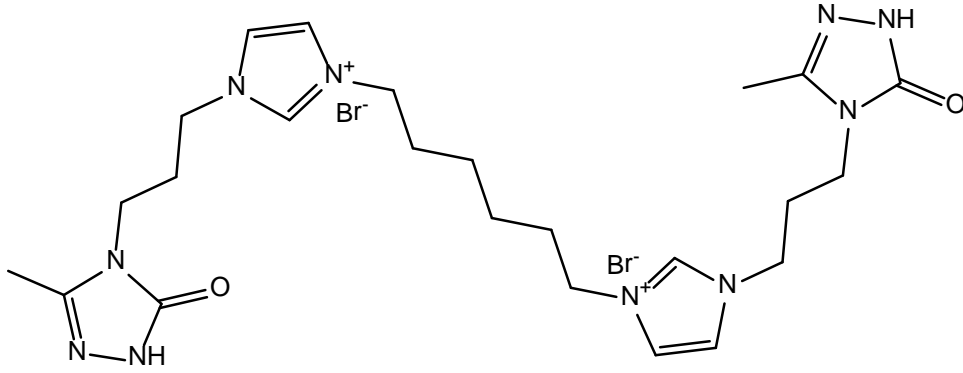
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(9c<sub>4</sub>)



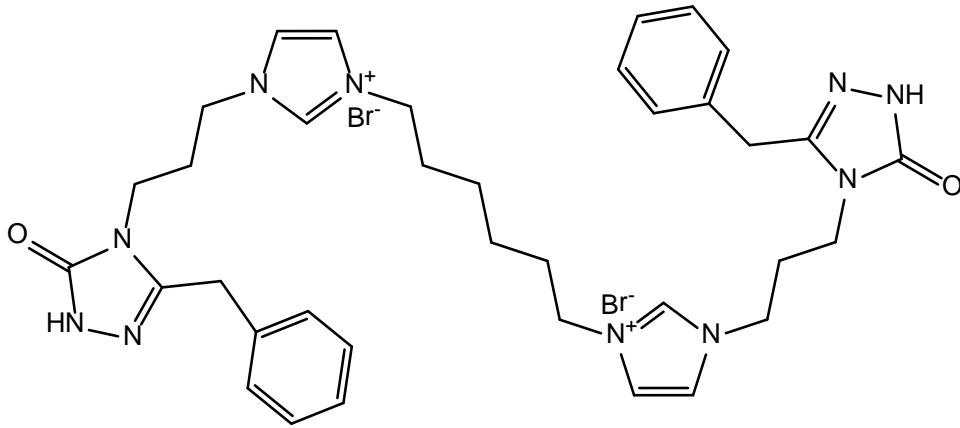
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(9d<sub>4</sub>)



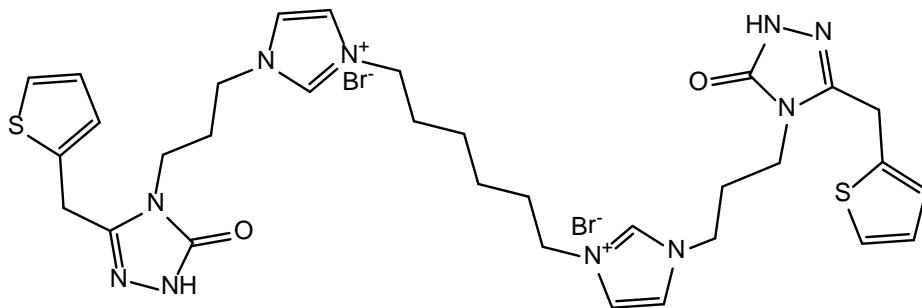
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-iletıl)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(9e<sub>4</sub>)



3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) bromür  
(9a<sub>6</sub>)

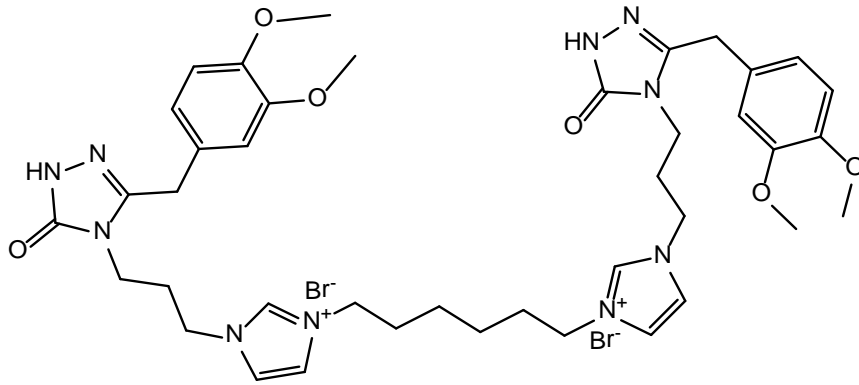


3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) bromür  
(9d<sub>6</sub>)

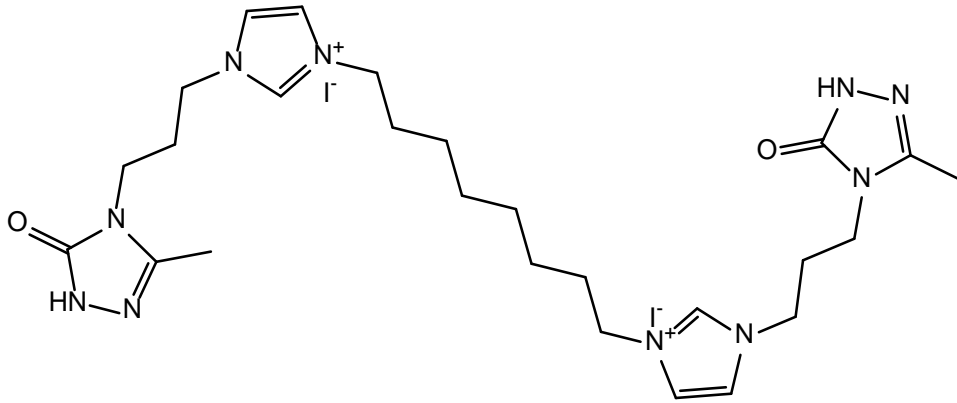


3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolium) bromür  
(9e<sub>6</sub>)

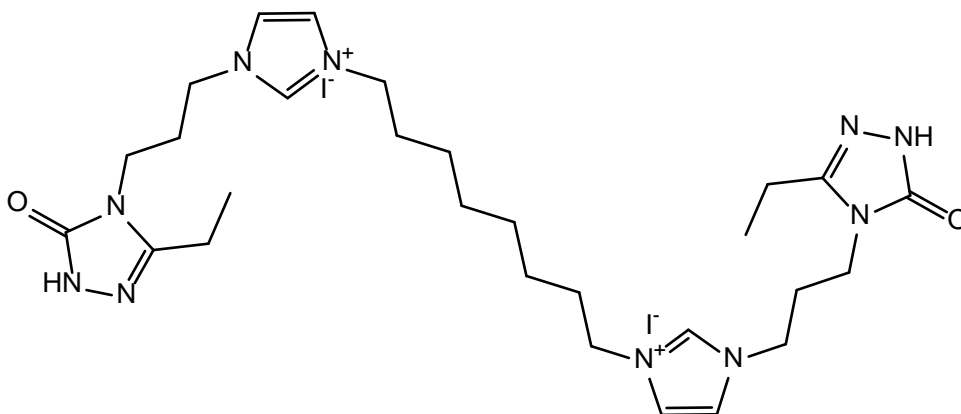




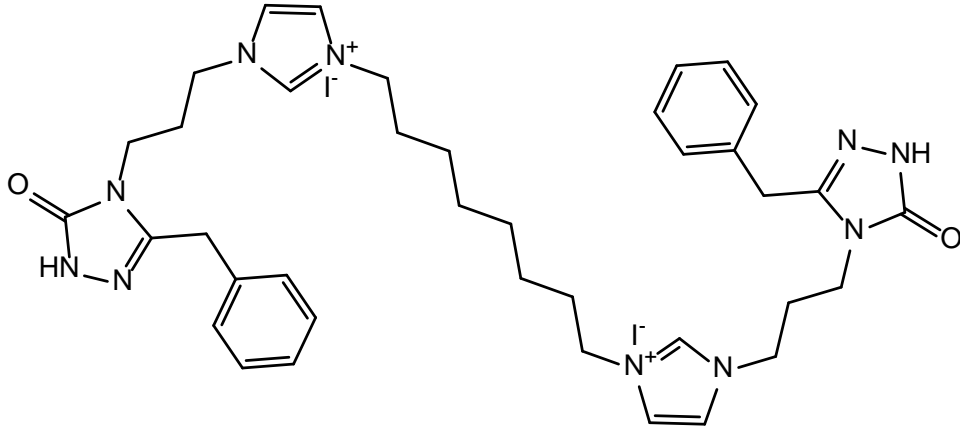
3,3'-(heksan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) bromür  
(**9f<sub>6</sub>**)



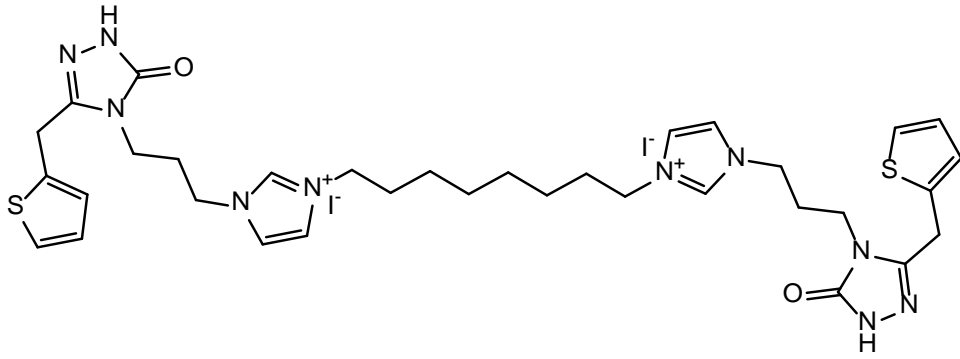
3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(**9a<sub>8</sub>**)



3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(**9b<sub>8</sub>**)



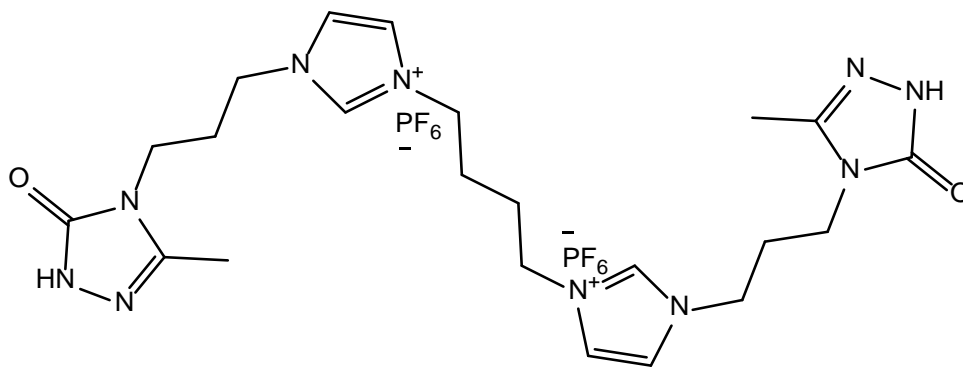
3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(9d<sub>8</sub>)



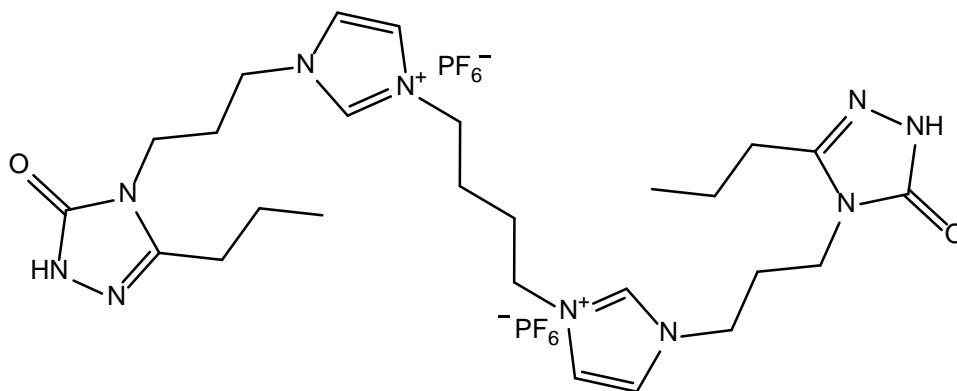
3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) iyodür  
(9e<sub>8</sub>)

Bir diğer aşamada seçilen bazı dikatyonik iyonik sıvıların sahip olduğu bromür ve iyodür anyonları hegzaflo ro fosfat (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) anyonu ile anyon değişimine uğratılarak (10) tipi dikatyonik iyonik sıvılar sentezlenmiştir. Bunlar 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hegzaflo ro fosfat (10a<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hegzaflo ro fosfat (10c<sub>4</sub>), 3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hegzaflo ro fosfat (10d<sub>4</sub>), 3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hegzaflo ro fosfat (10e<sub>6</sub>), 3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-

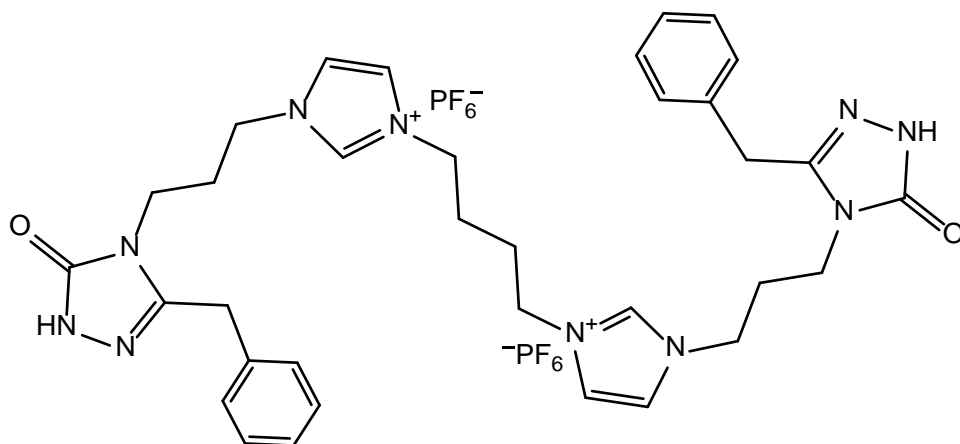
dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat ( $10f_6$ ), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat ( $10a_8$ ), 3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum)hekzaflorofosfat ( $10b_8$ ) bileşikleridir.



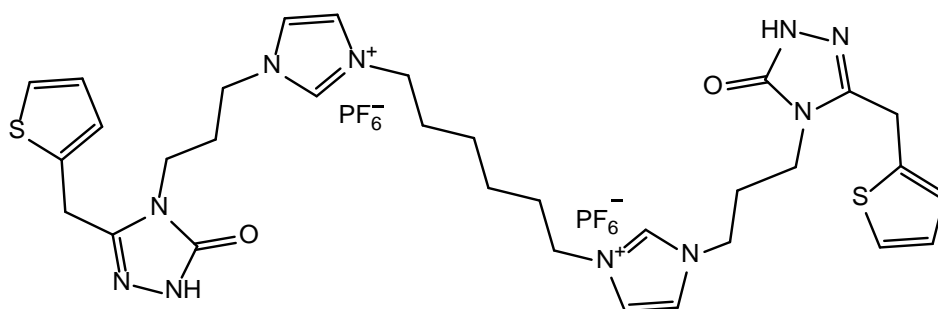
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
( $10a_4$ )



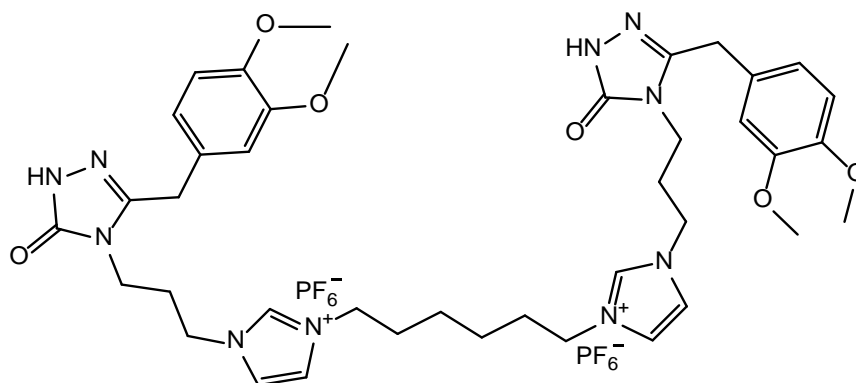
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-propil-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
( $10c_4$ )



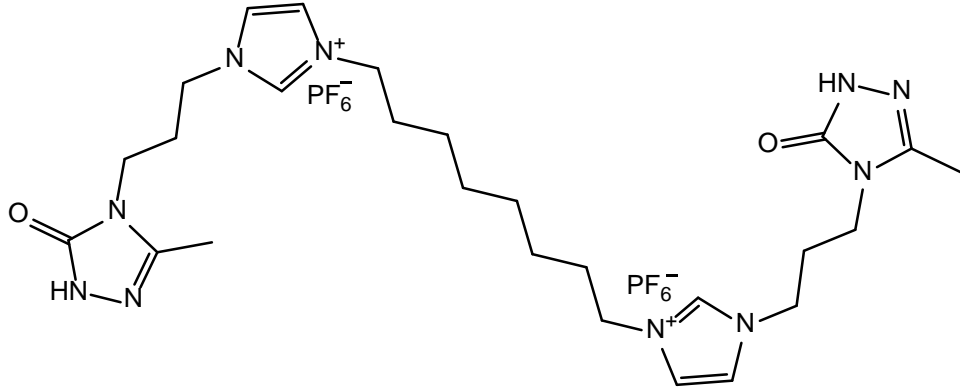
3,3'-(butan-1,4-diil)bis(1-(3-(3-benzil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
(10d<sub>4</sub>)



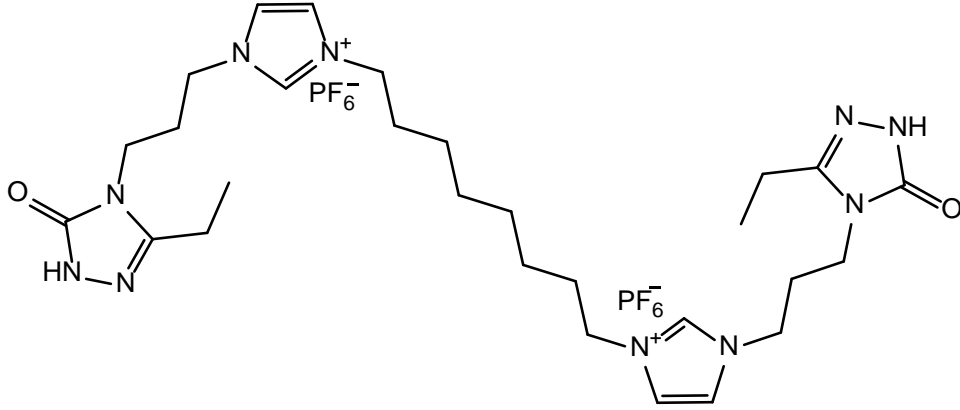
3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(5-okso-3-(tiyofen-2-ilmetil)-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
(10e<sub>6</sub>)



3,3'-(hekzan-1,6-diil)bis(1-(3-(3-(3,4-dimetoksibenzil)-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
(10f<sub>6</sub>)



3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-metil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
(10a<sub>8</sub>)



3,3'-(oktan-1,8-diil)bis(1-(3-(3-etil-5-okso-1H-1,2,4-triazol-4(5H)-il)propil)-1H-3-imidazolyum) hekzaflorofosfat  
(10b<sub>8</sub>)

Sentezlenen 3(a-1) bileşiklerinin biyolojik aktivitelerini incelemek üzere Agar kuyucuk difüzyon metoduna göre, 7 tür bakteri ve 2 maya cinsine karşı test edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Tablo 1. 3 Tipi Bileşiklerin Antibakteriyal Aktivite Tayinleri

Kimyasallar	µg/ml	Mikroorganizmalar ve inhibisyon zon capları (mm)								
		Ec	Pa	Yp	Kp	Ef	Sa	Bc	Ca	Ct
3a	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3b	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3c	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3d	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3e	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3f	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3g	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3h	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3j	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3k	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3l	600	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DMSO		5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ampicillin		8	5	5	5	11	15	14		
Fortum		45	45	45	20	30	30	35		
Triflucan									25	25
Control PDA										

Ec: Esheria coli ATCC 25922, Pa: Pseudomonas auroginosa ATCC 10145, Yp: Yersinia pseudotuberculosis ATCC 911, Kp: Klepsiella pneumonia ATCC 13883, Ef: Enterococcus faecalis ATCC 29212, Sa: Staphylococcus aureus ATCC 25923, Bc: Bacillus cereus 709 ROMA, Ca: Candida albicans ATCC 60193, Ct: Candida tropicalis ATCC 13803.

Sentezlenen 3, 4, 9 ve 10 tipi bileşiklerin tümüne ilişkin anti kanser testler yapılmış 3 ve 4 tipi bileşikler aktif bulunurken 9 ve 10 tipi iyonik sıvıların herhangi bir aktivitesi gözlenmemiştir. Aktif bulunan 3 tipi bileşikler ve positive kontrol Paclitaxel'in meme kanseri hücrelerine karşı sitotoksosite değerleri en az 3 kere tekrarlanmıştır ve ortalama  $\pm$  SEM(standart sapma) olarak hesaplanmıştır. Buna ait veriler aşağıda sunulmuştur.

Tablo 2. (3)ve (4) tipi bileşiklere ait sitotoksitite verileri

Test Edilen Bileşikler	Kanser Hücre Serisi			
	MCF-7meme kanseri	MDA-MB-231 meme kanseri	MDA-MB-468 meme kanseri	HeLa serviks kanseri
3a(ng/ml)	110±3	122±4	111±4	109±3
3b(ng/ml)	112±3	123±4	110±4	104±3
3c(ng/ml)	111±3	118±4	113±4	105±3
3d(ng/ml)	112±3	121±4	114±4	108±3
3e(ng/ml)	115±3	124±4	111±4	103±3
3f(ng/ml)	108±3	133±4	121±4	113±3
3g(ng/ml)	186±3	191±4	182±4	179±3
3h(ng/ml)	112±3	121±4	114±4	108±3
3j(ng/ml)	119±3	125±4	123±4	112±3
3k(ng/ml)	114±3	133±4	108±4	118±3
3l(ng/ml)	105±3	128±4	121±4	102±3
4j(ng/ml)	115±3	120±4	113±4	117±3
4l(ng/ml)	188±3	194±4	185±4	180±3
4m(ng/ml)	185±3	192±4	186±4	183±3
Paclitaxel(pozitif kontrol) (ng/ml)	10±3	13±3	13±2	14±3

#### 4. TARTIŞMA

Çalışmamızın ilk aşamasında (1) tipi (hidrazon) bileşiklerin N-(3-aminopropil)imidazol (2) bileşiği ile çözücüsüz ortamda 160-180<sup>0</sup>C’ de 2 saat süreyle reaksiyona sokulması ile (3) tipi orijinal nitelikte 11 adet bileşik sentezlenmiştir. Aynı reaksiyon yolu ile yine 1 tipi (hidrazon) bileşiklerinin N-(3-aminopropil)imidazol (2) bileşiği ile çözücüsüz ortamda 120-140<sup>0</sup>C de 2 saat süreyle reaksiyona sokulması ile orijinal nitelikte 3 adet (4) tipi bileşiklerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızın bir diğer aşamasında, sentezlenen dikatyonik iyonik sıvı formundaki 9 tipi bileşikler bazı 3 tipi bileşiklerin dihalojeno alkanlarla reaksiyonundan elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucu 16 adet imidazolyum dikatyonik iyonik sıvı elde edilmiştir. Çalışmamızın son bölümünde, sentezlenen dikatyonik iyonik sıvı formundaki 10 tipi bileşikler, bazı 9 tipi dikatyonik iyonik sıvıların potasyum hegzaflozofosfat (KPF<sub>6</sub>) ile muamelesi ile anyon değişimi üzerinden elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucu 7 adet (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> anyonu içeren dikatyonik imidazolyum iyonik sıvılar elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmaları yapılmak üzere FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS/MS spektrumları kaydedilmiş, spektrumlara ilişkin spektral veriler tablolar halinde toplu olarak aşağıda verilmiştir. Bu spektrum verilerinin incelenmesi ve tartışması tabloları takiben yapılmıştır.

FT-IR spektrumu, katı olan bileşikler için KBr tabletleri halinde, iyonik sıvılar için ise alkolde çözülerek NaCl disk üzerinde alınmıştır. NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> ve DMSO-d<sub>6</sub>’ da alınmıştır. Kaydedilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında çözücü olarak kullanılan DMSO-d<sub>6</sub>’ dan ileri gelen CH pikleri spektrumda 2.45-2.56 ppm aralığında, aynı çözücü içindeki su pikleri 3.20-3.58 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Kaydedilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında Tetrametilsilan (TMS) standart sıfır noktası olarak esas alınmıştır.<sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında DMSO-d<sub>6</sub>’ dan ileri gelen karbon pikleri 37-45 ppm aralığında, CDCl<sub>3</sub>’ den gelen karbon pikleri ise 70-77 ppm aralığında gözlenmiştir.

Çalışmamızın ilk aşamasında (1) tipi (hidrazon) bileşiklerin N-(3-aminopropil)imidazol (2) bileşiği ile çözücüsüz ortamda 160-180<sup>0</sup>C’ de 2 saat süreyle reaksiyona sokulması ile (3) tipi (3a-1) bileşikleri sentezlenmiştir.

3 tipi bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri Tablo 3,Tablo 4 ve Tablo 5’ de sunulmuştur.



Tablo 3. 3 Tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-N-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -C=N	-O=C-N-CH <sub>2</sub>	(Arom+İmd)CH	-NH
3a	1.70(s),3H	2.21-2.23(m),2H	3.64(t),2H	----	4.08(t),2H	6.99(s),1H,imd H 7.10(s),1H,imdH 7.57(s),1H,imdH	9.50(s),1H
3b	1.22(t),3H	2.10-2.23(m),2H	3.65(t),3H	2.44(q),2H	4.07(t),2H	6.98(s),1H,imd H 7.08(s),1H,imd H 7.56(s),1H,imd H	11.47(s),1H
3c	0.92(t),3H, *1.52-1.64(m),2H	1.96-2.03(m),2H	3.45(t),3H	2.41(t),2H	4.00(t),2H	6.90(s),1H,imd H 7.25(s),1H,imdH 7.69(s),1H,imdH	11.48(s),1H
3d	----	1.60-1.68(m),2H	**3.39(t),4H	**3.39(t),4H	3.87(t),2H	6.89(s),1H,imd H 7.10-7.33(m),6H 7.58(s),1H,imd H	11.48(s),1H
3e	----	1.70-1.85(m),2H	3.55(t),3H	4.03(s),2H	3.90(t),2H	6.80-6.85(m),2H 6.99(s),1H 7.07(s),1H 7.22-7.26(s),1H 7.45(s),1H	11.23(s),1H
3f	----	1.70-1.84(m),2H	3.48(t),3H	3.76(s),2H	**3.87(m),8H	6.64-6.66(m),2H 6.77-6.83(m),2H 7.09(s),1H 7.47(s),1H	11.56(s),1H

Tablo 3'ün devamı

3g	----	1.85-1.92(m),2H	3.51(t),3H	3.33(s),2H	3.96(t),2H	6.94(s),1H 7.06(s),1H 7.60(s),1H 7.46(d),2H 8.15(d),2H	11.60(s),1H
3h	***2.52(s), 3H	1.90-1.93(m),2H	3.66(t),2H	----	3.93(t),2H	6.87(s),1H 7.12(s),1H 7.57(s),1H 7.27(d),2H 7.42(d),2H	11.95(s),1H
3j	----	1.91-1.95(m),2H	3.63(t),2H	----	3.98(t),2H	6.87(s),1H 7.13(s),1H 7.58(s),5H	12.09(s),1H
3k	----	2.03-2.11(m),2H	3.71(t),2H	----	4.08(t),4H	6.98(s),1H 7.24(s),1H 7.88(m),5H	12.11(s),1H
3l	----	1.86-2.01(m),2H	3.61(t),2H	----	3.82(t),2H	6.85(s),1H 7.19(s),1H 7.63(m),5H	12.07(s),1H

\*-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, \*\*OCH<sub>3</sub>, \*\*\*CH<sub>3</sub>-Ph

Tablo 3'de 3(a-l) bileşikleri için sunulan  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verilerinde triazol halkasının -3(5)- pozisyonunda yer alan alkil zincirine ilişkin 3(a-d) bileşiklerinde proton sinyalleri 0.92-2.08 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. 3a bileşiği için metil grubu protonları 1.70 ppm de singlet olarak, 3b bileşiği için etil grubu  $\text{CH}_3$  protonları 1.22 ppm de triplet olarak, 3c bileşiği için propil grubu  $\text{CH}_3$  protonları 0.92 ppm de üç protona karşılık gelecek şekilde triplet pik olarak ortaya çıkmaktadır. Aynı pozisyonda 3b ve 3c bileşikleri için triazol halkasına bağlı  $-\text{CH}_2$  protonları sırasıyla; 2.44 ppm de iki protona karşılık gelecek kuartet, 2.41 ppm de iki protona karşılık gelecek triplet yarıma sinyalleri göstermektedirler. Ayrıca 3c bileşiğinde, propil grubuna ait diğer  $-\text{CH}_2$  protonları ise 1.96-2.03 ppm de multipler yarıma sinyalleri olarak ortaya çıkmaktadır.

Diğer yandan 3(d-g) bileşiklerinde triazol halkasına 3(5) pozisyonunda bağlı benzilik protonlar ( $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}$ ) 3.33-4.03 ppm aralığında iki protona karşılık gelecek singlet bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. 3d bileşiğindeki bu protonlar bileşikteki diğer  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-$  protonları ile içiçe olarak triplet pik grubu içerisinde ortaya çıkmaktadır.

3 tipi bileşiklerde triazol ve imidazol halkasını azot atomlarından ( $\text{N}^4$  ve  $\text{N}^1$ ) birleştiren propil köprüsüne ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) ilişkin imidazol- $\text{N}^1$  pozisyonuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubu protonları nisbi olarak yukarı alanda 3.39-3.65 ppm aralığında birer triplet sinyal grubu oluşturmaktadır. Buna karşın triazol- $\text{N}^4$  pozisyonuna bağlı  $\text{CH}_2$  protonları yine triplet sinyal grubu olarak daha aşağı alanda 3.82-4.08 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır.

İmidazol-triazol halkasını birleştiren propil grubunun ortasında yer alan  $-\text{CH}_2$  protonları ise 1.60-2.23 ppm aralığında multipler sinyal grubu olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan 3f bileşiğinde 3,4-dimetoksi fenil grubunda yer alan  $-\text{OCH}_3$  protonları 3.87 ppm de  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-$  protonları ile birlikte multipler pik vermektedir. Öte yandan 3 tipi bileşiklerde imidazol halkasında 2-pozisyonunda yer alan CH protonları aromatik bölge protonları içerisinde en aşağı alanda bir singlet pik olarak yaklaşık 7.45-7.60 ppm aralığında yer almaktadır. Bu durum, literatürde de bildirildiği gibi imidazol halkasında iki azot atomu arasında kalan protonun iki azot atomu tarafından daha asidik hale getirmesi dolayısıyla uyumlu bir davranıştır [41].

Yine imidazol halkasının 4- ve 5- pozisyonunda yer alan  $-\text{CH}$  protonları ise 3(a-c) bileşikleri için birer singlet pik olarak yaklaşık 6.90 ppmde ortaya çıkmaktadır. 3 tipi bileşiklerin aromatik grup içeren türevlerinde 3(d-l) imidazol  $-\text{CH}$  protonları aromatik halka protonları ile içiçe girmiş pik grubu olarak ortaya çıkmaktadır. Spektrumun bu bölgesinde aromatik halkaya ilişkin diğer protonlar imidazol halka protonları ile içiçe

girmiş olarak ancak beklendiği şekilde bir integrasyon alanını karşılayacak şekilde bir spektral çizgi oluşturmaktadır.

Triazol halkasına ait NH proton sinyalleri beklendiği şekilde en aşağı alanda yaklaşık 11.50 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Bu NH protonlarından farklı olarak 3a bileşiğinde X-Ray Ortep diyagramında (Ek Şekil 5) görüldüğü gibi bir mol hidrat suyu içermesiyle ilgili olabilecek bir kimyasal kayma değeri ortaya çıkmaktadır. Nitekim en yukarı alanda yaklaşık 9.50 ppm de bu bileşiğe ilişkin NH proton sinyali gözlenirken, aynı pozisyonda 4-halojeno fenil grubu içeren 3j (4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-klorofenil)1,2,4-triazol-5(4H)-on), 3k(4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-bromobenzil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on) ve 3l (4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-(4-florofenil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on) bileşiklerinde elektron çekici substitüentlerin varlığına bağlı olarak NH protonlarının daha asidik hale geldiği, yaklaşık 12.07-12.11 ppm aralığına kaydığı gözlenmektedir.

Tablo 4. 3 tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CN	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N-CH <sub>2</sub>	O=C-N-CH <sub>2</sub>	İmidCH+Arom(C),(CH)	C=N	C=O
3a	11.92	----	----	30.45	38.63	44.39	118.61;129.58;137.22	144.58	155.04
3b	9.84	19.25	----	30.69	38.05	44.17	118.64;129.84;137.41	148.49	156.54
3c	13.47	18.56	26.57	30.18	37.31	43.34	119.21;128.36;137.28	147.00	155.07
3d	----	----	32.81	29.94	38.72	44.09	118.61,129.71;137.06(imidCH) 125.75;128.41;129.23(AromCH) 134.27(AromC)	146.47	156.02
3e	----	----	27.39	30.07	38.81	44.17	118.67;129.64;137.10(İmidCH) 125.65;126.63;127.49(TyfCH) 136.46(TyfC)	145.77	155.94
3f	*56.09(OCH <sub>3</sub> )	----	38.39	30.61	31.74	44.02	121.12;128.19;137.90(İmidCH) 112.54;112.81;119.83(AromCH) 129.10;147.11;148.40(AromC)	149.44	155.86
3g	----	----	42.16	30.01	38.61	46.25	119.76;129.73;137.35(İmidCH) 123.80;129.80(AromCH) 143.78;144.90(AromC)	144.87	155.89
3h	**21.11(AromCH <sub>3</sub> )	----	----	30.21	40.17	43.65	119.62;129.92;140.31(İmidCH) 127.81;128.75(AromCH) 140.11(AromC)	146.49	155.42
3j	----	----	----	29.90	39.72	43.13	119.11;129.55;138.00(İmidCH) 125.93;128.98(AromCH) 134.86(AromC)	145.24	155.06
3k	----	----	----	29.94	40.31	44.21	120.16;129.85;139.90(İmidCH) 127.81;129.86(AromCH) 136.65(AromC)	146.78	156.63
3l	----	----	----	29.80	38.11	44.21	115.30;119.21(AromCH) 125.90;134.81(AromC) 128.22;129.90;129.67(İmidCH)	145.20	155.01

3 tipi bileşiklerin Tablo 4' de sunulan  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri incelendiğinde, 3(a-c) bileşiklerinde triazol halkasına 3-pozisyonundan bağlı  $\text{sp}^3$  hibridize ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3, \underline{\text{C}}\text{H}_2$ ) karbonların 10.00-26.00 ppm aralığında pikler verdiği gözlenmiştir. Aynı bileşiklerde triazol ve imidazol halkalarını birleştiren propil zincirinin ortasında yer alan  $-\text{CH}_2$  grubu karbonları 30.00 ppm civarında ortaya çıkmaktadır. Aromatik türevlerde ise benzer noktadaki benzilik karbonlar ise 42.00 ppm de ortaya çıkmaktadır. Buna karşın aynı propil zincirinin imidazol halkasına bağlı  $\text{N}-\text{CH}_2$  grubu karbonları 3 tipi bileşiklerin tümünde 37.31-40.31 ppm aralığında yer alırken; propil zincirinin triazol halkasına doğrudan bağlı  $-\text{CH}_2$  grubu karbonları yine  $\text{sp}^3$  hibridize karbonların gözlenmesi bölgede 43.13-46.25 ppm de gözlenmektedir.

Alkil substitüent içeren 3(a-c) bileşiklerinde, imidazol halkası  $\text{sp}^2$  hibridize  $-\text{CH}$  karbonlarının tanımlanması kolaylıkla yapılabilir niteliktedir. Nitekim imidazol halkası 2-pozisyonundaki halka karbonu muhtemelen daha asidik karakterde oluşunun sonucu olarak aşağı alanda 137.00 ppm de ortaya çıkarken, 4-pozisyonundaki karbon 128.00-131.00 ppm değer alanında gözlenmektedir. Buna karşın 5-pozisyonundaki halka karbonu ise 118.00-119.00 ppm de ortaya çıkmaktadır.

3 tipi bileşiklerin aromatik türevlerine bakıldığında, aromatik bölge ve imidazol halka karbon pikleri içiçe girmiş görünüm olduğundan çok net ayırım yapılacak bir tanımlama yapılamamaktadır. Ancak imidazol ve fenil halka karbonları karbon sinyallerinin 115.00-147.00 ppm aralığında bir bölgeye yerleştirdiği gözlenmektedir. Diğer yandan spektrumda triazol halkası  $\text{C}=\text{N}$  ve  $\text{C}=\text{O}$  grubu karbonuna ilişkin sinyaller literatürde verilen değerlerle uyumlu nitelikte olup, sırasıyla 144.00-148.00 ppm, daha aşağı alanda 155.01-156.90 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır [42-43].

Tablo 5. 3 tipi bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları ( $\text{cm}^{-1}$ )

Bileşik No	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
3a	1505	1593	1682	2985	3020	3112
3b	1510	1582	1698	2982	3112	3170
3c	1508	1579	1700	2964	3108	3175
3d	1519	1577	1712	2952	3066	3164
3e	1523	1586	1697	2981	3088	3102
3f	1515	1581	1681	2943	3110	3163
3g	1520	1584	1697	2950	3090	3140
3h	1515	1575	1711	2971	3116	3155
3j	1516	1574	1712	2973	3116	3180
3k	1581	1654	1705	2989	3104	3191
3l	1594	1601	1716	2958	3118	3124

3 tipi bileşiklerin yapısal analizine ilişkin FT-IR absorpsiyon spektrumlarında en önemli veriyi 3 tipi bileşiklerin eldesinde kullanılan ester-karbetoksi hidrazonlarda esterik C=O gerilim bandının  $1760\text{ cm}^{-1}$  değerinin triazol halkasının kapanmasından sonra  $1680\text{-}1716\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkması oluşturmaktadır. Diğer yandan triazol halkası C=N grubu gerilim bandı  $1574\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkmaktadır. Ancak bu bölgede karbonil grubu gerilim bandının geniş çıkması sebebiyle aromatik halkaya ait bazı C=C gerilim bantlarının ve imidazol halkasına ait C=C gerilim bantlarının içiçe girmesi ile tanımlanamama belirsizliği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca triazol halkası NH gerilim bandı  $3102\text{-}3191\text{ cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkmaktadır.

Tablo 6. 3 tipi bileşiklere ait LC-MS/MS spektrum verileri

Bil. No	Kapalı Formül	$M_A$ (g/mol)	m/z	Kütle(%) <sup>a</sup>
3a	$C_9H_{13}ON_5$	207	$[M+1]^+$	100
3b	$C_{10}H_{15}ON_5$	221	$[M+1]^+$	100
3c	$C_{11}H_{17}ON_5$	235	$[M+1]^+$	100
3d	$C_{14}H_{17}ON_5$	283	$[M+1]^+$	100
3e	$C_{11}H_{15}ON_5S$	290	$[M]^+$	100
3f	$C_{16}H_{21}O_3N_5$	344	$[M]^+$	100
3g	$C_{14}H_{16}O_3N_6$	329	$[M]^+$	100
3h	$C_{14}H_{17}ON_5$	283	$[M+1]^+$	100
3j	$C_{13}H_{14}ON_5Cl$	303	$[M+1]^+$	100
3k	$C_{14}H_{16}ON_5Br$	361	$[M+1]^+$	100

3 tipi bileşiklerin LC-MS/MS spektrum verileri incelendiğinde;  $[M]^+$  ve  $[M+1]^+$  moleküler iyon piklerinin yüksek bağıl bollukta olduğu, dolayısı ile yapıları teyid edici veriler olarak ortaya konulduğu görülmektedir.

3 tipi bileşiklerin 6 tanesinden hazırlanan kristallerden toplanan X-RAY ortep verilerinden oluşturulan ortep diyagramları ve kristal paket diyagramları 3a bileşiği için (Ek Şekil 5), 3d bileşiği için (Ek Şekil 18), 3e bileşiği için (Ek Şekil 23), 3f bileşiği için (Ek Şekil 28), 3g bileşiği için (Ek Şekil 33), 3h bileşiği için (Ek Şekil 38)' de verilmiştir. Bu ortep diyagramları incelendiğinde moleküller için önerilen yapıları tamamıyla doğruladığı gözlenmektedir. Ayrıca kristal paket diyagramları incelendiğinde istiflenme biçiminin moleküller arası zayıf hidrojen bağları şeklinde olduğu görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, LC-MS/MS ve X-RAY ortep diyagramları toplu olarak incelendiğinde 3 tipi bileşikler için önerilen yapının tamamıyla teyit eder yapıda olduğu görülmektedir.

3 tipi bileşiklerin eldesi sırasında aromatik karbetoksi hidrazonların N-(3-aminopropil) imidazol (2) bileşiği ile reaksiyonu gerçekleştirilirken; reaksiyonda ara basamak ürünü olarak nitelendirilecek 4 tipi (N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil-4-arilhidrazon) bileşiklerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Ester karboetoksi aril hidrazonların 4-klorofenil, 4-florofenil ve fenil türevlerinin N-(3-aminopropil) imidazol (2) ile reaksiyonundan 4j (N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil-4-klorobenzhidrazon), 4l N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil-4-florobenzhidrazon) ve 4m (N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoilbenzhidrazon) bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşikler ilişkin  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri Tablo 7, Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10' da sunulmuştur.

Tablo 7. 4 Tipi bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrum verileri

Bileşik No	4j	4l	4m
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.32(t),3H	1.28(t),3H	1.26(t),3H
NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1.87-1.93(m),2H	1.89-1.93(m),2H	1.84-1.91(m),2H
-OCH <sub>2</sub>	3.12(q),2H	3.10(t),2H	3.09(q),2H
-CH <sub>2</sub> -N	3.63(t),2H	3.88-4.01(m),4H	3.90-3.99(m),4H
-NH-CH <sub>2</sub>	3.92-3.98(m),2H		
Arom.+İmid.CH	6.89(s),1H 7.21-7.78(m),6H	6.88(s),1H 7.21(s),1H 7.23-7.32(m),3H 7.61-7.66(m),3H	6.86(s),1H 7.19(s),1H 7.40-7.44(m),3H 7.64-7.70(m),4H
NH	7.12(t),1H	7.15(t),1H	7.03(t),1H
NH-C=O	9.43(s),1H	9.32(s),1H	9.29(s),1H

Bu bileşiklere ilişkin  $^1\text{H-NMR}$  incelendiğinde spektral verilerin 3 tipi bileşiklerden oldukça farklı olduğu görülmektedir. 3 tipi bileşiklerin 1, 2, 4-triazol halkasında yer alan NH protonları 11.5-12.0 ppm civarında iken, 4 tipi bileşiklerde birden çok NH proton sinyali daha yukarı alanda ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 7.03-7.12 ppm aralığında bir NH proton sinyali gözlenirken, NH-C=O sinyali 9.29-9.43 ppm de ortaya çıkmıştır. Diğer yandan 4 tipi bileşiklerin molekül yapısına ilişkin en önemli veri 3.09-3.12 ppm arasında



ortaya çıkan etoksi grubuna ait dörtlü yarımla göstermiş olan -NCH<sub>2</sub> protonlarına ilişkin spektral çizgi oluşturmaktadır. Aynı gruba ilişkin CH<sub>3</sub> protonları ise 1.26-1.32 ppm de üçlü yarımla şeklinde ortaya çıkan metil protonlarına ilişkin spektral çizgidir. 4 tipi bileşiklere ilişkin diğer aromatik ve imidazol protonlarına ilişkin spektral veriler 3 tipi bileşiklerle paralel niteliktedir.

Tablo 8. 4 Tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	4j	4l	4m
-OCH <sub>2</sub> C <sub>H</sub> <sub>3</sub>	14.91	14.90	14.94
NH-CH <sub>2</sub> -C <sub>H</sub> <sub>2</sub>	31.33	31.57	31.44
-C <sub>H</sub> <sub>2</sub> -N	36.38	36.36	35.37
-NH-C <sub>H</sub> <sub>2</sub>	43.73	43.69	43.71
-OCH <sub>2</sub>	66.02	65.91	65.88
Arom.C	119.13;119.78(AromCH) 125.93;134.87(AromC)	115.21;115.64(AromCH) 119.27;137.20(AromC)	126.89;128.21; 128.44(AromCH) 130.82 (AromC)
İmid.C <sub>H</sub>	128.16;128.98;129.55	128.20;129.09;129.25	119.29;129.51;137.73
C=N	145.24	145.32	146.24
C=O	155.39	155.43	155.45

Tablo 8' de 4 Tipi bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verilerine bakıldığında etoksi grubunun varlığını teyid eder nitelikte -OCH<sub>2</sub> karbonları 65.00-66.00 ppm de ortaya çıkarken aynı gruba ilişkin-CH<sub>3</sub> karbonları 14.90-14.94 ppm de gözlenmiştir. Bunun yanında diğer gözlenen veriler üç tipi bileşiklere ilişkin sunulan karbon içerikleri ile tamamıyla paralel nitelikte olduğu görülmektedir.

Tablo 9. 4 Tipi bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	C-O-C	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
4j	1276	1489	1616	1666	2973	3069	3189
4l	1277	1534	1621	1664	2933	3075	3162
4m	1279	1446	1531	1667	2974	3104	3194

Tablo 9’ da 4 Tipi bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantlarına bakıldığında; yapıyı teyid eder nitelikte olup 1276-1279  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ortaya çıkan C-O-C esterik grubun gerilim bandı, 3 tipi bileşiklerde gözlenmeyen bir sinyal olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında halka kapanma reaksiyonu ile oluşan 3 tipi bileşiklerin FT-IR spektrumunda 1712-1716  $\text{cm}^{-1}$  değer aralığında ortaya çıkan C=O gerilim bandının; 4 tipi bileşiklerde 1664-1667  $\text{cm}^{-1}$  değer aralığında gözlenmesi bu bileşiklerde halka kapanma reaksiyonunun gerçekleşmediğini teyit eder niteliktedir.

Tablo 10. 4 Tipi Bileşiklere Ait LC-MS/MS Spektrum Verileri

Bil. No	Kapalı Formül	$M_A$ (g/mol)	m/z	Kütle(%) <sup>a</sup>
4j	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_5\text{Cl}$	350	$[\text{M}]^+$	100
4l	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_5\text{F}$	334	$[\text{M}]^+$	100
4m	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$	316	$[\text{M}]^+$	100

4 tipi bileşiklerin LC-MS/MS spektrum verileri incelendiğinde;  $[\text{M}]^+$  moleküler iyon piklerinin yüksek bağıl bollukta olduğu, dolayısı ile yapıları teyid edici veriler olarak ortaya konulduğu görülmektedir.

4 tipi bileşiklerin tümünden hazırlanan kristallerden elde edilen X-RAY ortep verilerinden oluşturulan ortep diyagramları ve kristal paket diyagramları 4j, 4l ve 4m bileşikleri için sırasıyla Ek Şekil 51, Ek Şekil 56, Ek Şekil 61’de verilmiştir. Bu ortep diyagramları incelendiğinde moleküller için önerilen yapıyı tamamen doğruladığı gözlenmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, LC-MS/MS ve X-RAY ortep diyagramları toplu olarak incelendiğinde 4 tipi bileşikler için önerilen yapının tamamıyla teyit edici nitelikte olduğu görülmektedir.

Çalışmamızın ikinci aşamasını (3) tipi bileşiklerin iki ekivalent miktarı ile 1,2-dibromoetan, 1,4-diiyodo butan, 1,6 -dibromo hegzan ve 1,8-diiyodo oktan ile ayrı ayrı 130  $^{\circ}\text{C}$ ’ de reaksiyonu sonucu 18 adet orjinal nitelikte (9) tipi di katyonik iyonik sıvıların eldesi oluşturmaktadır. 1,2-dibromo etan ile 3 tipi bileşiklerin reaksiyonundan elde edilen 9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub>, 9f<sub>2</sub> bileşiklerine ilişkin  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve FT-IR spektrum verileri Tablo 11-13’ de sunulmuştur.

Tablo 11. 9 tipi (9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub>, 9f<sub>2</sub>) bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9b <sub>2</sub>	9c <sub>2</sub>	9f <sub>2</sub>
<u>CH</u> <sub>3</sub>	1.16(t),6H	1.12(t),6H	----
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	2.09(s),4H	2.14(s),4H	2.08(s),4H
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	----	2.53(s),4H	*3.72(s),12H
CH <sub>3</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	2.58(s),4H	1.68(bs),4H	**3.90(s),4H
N <sup>1</sup> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	3.51(t),4H	4.20(t),4H	3.43(t),4H
O=CN- <u>CH</u> <sub>2</sub>	4.20(t),4H	4.26(t),4H	4.11(t),4H
N <sup>+</sup> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	4.76(s),4H	4.81(s),4H	4.73(s),4H
İmid+Arom H	7.72(s),2H	7.78(s),4H	6.74-6.92(m),6H
	7.89(s),2H	9.45(s),2H	7.67(s),2H
	9.25(s),2H		7.77(s),2H
			9.18(s),2H
<u>NH</u>	11.53	11.55	11.65

\*(OCH<sub>3</sub>), \*\*(Ph-CH<sub>2</sub>)

Tablo 11' de n:2 sayıda -CH<sub>2</sub> grubu içeren 9 tipi bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri incelendiğinde; 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> bileşiklerinin eldesinde kullanılan 3b,3c ve 3f bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri ile karşılaştırıldığında dramatik değişikliklerin olduğu spektrum verilerinin ortaya çıktığı gözlenmektedir. Özellikle bir imidazolyum tipi katyonun oluştuğuna ilişkin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verilerinde dikkate değer veriler gözlenmektedir. Bu çerçevede 3b bileşiğinde imidazol halkası -CH protonları birer singlet pik olarak 6.98,7.08 ve 7.56 ppm de ortaya çıkmaktadır. Nitekim bu bileşiklerden elde edilen 9b<sub>2</sub> iyonik sıvı bileşiğinde imidazol halkası C<sub>4</sub>-H ve C<sub>5</sub>-H protonları sırasıyla 7.72,7.89 ppm de; C<sub>2</sub>-H protonları 9.25 ppm de iki protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmektedir.

Aynı spektral davranış 3c bileşiğinde imidazol halkası -CH protonları 6.90,7.25 ve 7.69 ppm de gözlenirken; bu bileşiklerden elde edilen 9c<sub>2</sub> iyonik sıvı bileşiğinde imidazol halkası C<sub>4</sub>-H ve C<sub>5</sub>-H protonları 7.78 ppm de,C<sub>2</sub>-H protonları ise 9.45 ppm de iki protona karşılık gelecek şekilde singlet pik olarak gözlenmektedir.

Benzer davranış 3f bileşiğinden elde edilen 9f<sub>2</sub> bileşiğinde de paralel şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu durum imidazolyum tipi bir katyonun oluştuğuna ilişkin en önemli veriyi oluştururken, aynı zamanda katyonik yapının taşıdığı pozitif yükün C<sub>2</sub> pozisyonunda yük şiddetinin daha büyük oranda yoğunlaştığını göstermektedir. Bu davranış literatürel verilerle uyumlu bir sonuçtur [44].

Tablo 12. 9 Tipi(9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub>, 9f<sub>2</sub>) bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9b <sub>2</sub>	9c <sub>2</sub>	9f <sub>2</sub>
<u>C</u> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	9.42	----	*56.21
<u>C</u> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	----	13.12	----
<u>C</u> H <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	----	26.22	----
- <u>C</u> H <sub>2</sub> -C=N	18.31	28.72	41.39
N-CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	29.15	31.16	29.57
N-CH <sub>2</sub>	36.63	36.40	37.66
O=CN- <u>C</u> H <sub>2</sub>	46.48	46.03	47.11
N <sup>+</sup> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	48.45	48.03	49.22
İmid <u>C</u> H+Arom ( <u>C</u> H) ( <u>C</u> )	118.84	120.21	112.58;113.17;120.98(AromCH)
	122.55	129.36	121.29;123.24;137.73(İmidCH)
	137.05	136.18	128.14;148.45;149.42(AromC)
<u>C</u> =N	148.23	146.72	143.36
<u>C</u> =O	155.23	154.69	155.97

\*OCH<sub>3</sub>

Tablo 12' de 9 tipi bileşiklerden 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> iyonik sıvı formundaki bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri sunulmuştur. Bu veriler incelendiğinde bileşiklerin eldesinde kullanılan 3 tipi başlangıç bileşiklerinin karbon içerikleri ile hemen hemen tamamen paralel veriler ortaya çıktığı görülmektedir. Bu verilerde 3 tipi bileşiklerden farklı olarak imidazol halkasına kuaternerizasyonu sağlayan alkil zincirinin bağlanma noktalarındaki N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> karbonlarının benzer kuaternerize olmayan azot atomlarına bağlı -CH<sub>2</sub>- karbonlarına göre yaklaşık 10 ppm daha farkla en aşağı alanda 46-48 ppm de ortaya çıkmalarıdır. Bu davranış benzere aynı konumda bağlanmış alkil gruplarında da gözlenen bir spektroskopik davranış olduğu bildirilmektedir [45].

Tablo 13. 9 tipi(9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub>, 9f<sub>2</sub>) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm<sup>-1</sup>)

BileşikNo	CH <sub>2</sub>	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
9b <sub>2</sub>	1380,1462	1520	1565	1695	2962	3173	3439
9c <sub>2</sub>	1379,1459	1459	1577	1688	2961	3139	3430
9f <sub>2</sub>	1362,1463	1516	1581	1685	2837	3159	3423

Tablo 13' de 9 tipi bileşiklerden 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> bileşiklerinin FT-IR absorpsiyon bantlarına ilişkin değerlendirmeye alınmış spektral veriler toplu olarak sunulmuştur. Bu verilerde daha önce 3 tipi bileşiklere ilişkin sunulan verilerden önemli farklılık oluşturan bir veri gözlenmemiştir. İyonik sıvılar 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> ve bunların başlangıç bileşiklerinin (3b,3c ve 3f) IR verilerinin karşılaştırılmasında önemli bir spektral davranış farklılığı gözlenmemektedir. Ancak kuaternerizasyonun gerçekleştiği N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> grubunun yaklaşık olarak 1380-1460 cm<sup>-1</sup> de gözlenmesi gereken deformasyon bantları, spektrumlarda çok net olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum kuaternerizasyon sonucu alkan zincirinin imidazol halkasına bağlandığının önemli bir verisi olarak değerlendirilebilir.

<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve FT-IR spektrumları toplu olarak incelendiğinde 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> tipi bileşikler için önerilen yapının tamamıyla teyit edici nitelikte olduğu görülmektedir.

1,4-diiyodo butan ile 3 tipi bileşiklerin reaksiyonundan elde edilen dikatyonik iyonik sıvı formundaki 9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub>,9c<sub>4</sub>,9d<sub>4</sub>,9e<sub>4</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri Tablo 14-17'de sunulmuştur.

Tablo 14. 9 Tipi (9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9a <sub>4</sub>	9b <sub>4</sub>	9c <sub>4</sub>	9d <sub>4</sub>	9e <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	2.19(s),10H	1.15(t),6H	0.92(t),6H	----	----
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	----	2.53(s),4H	1.61(bs),4H	----	----
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	1.81(s),4H	1.82(s),4H	1.79(s),4H	1.83(m),8H	1.92(bs),8H
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	2.19(s),10H	2.19(s),4H	2.11(s),4H	1.83(m),8H	1.92(bs),8H
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	----	----	2.48(s),4H	----	----
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub>	3.58(t),4H	3.53(t),4H	3.49(t),4H	3.47(t),4H	3.54(s),4H
OCH <sub>3</sub>	----	----	----	----	----
Ph-CH <sub>2</sub>	----	----	----	3.96(s),4H	4.22(s),12H
O=CN-CH <sub>2</sub> + N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub>	4.19(t),4H	4.23(t),8H	4.19(s),8H	4.20(m),8H	
İmid+Arom H	7.81(s),2H 7.89(s),2H 9.24(s),2H	7.85(s),4H 9.25(s),2H	7.80(s),4H 9.21(s),2H	7.22-7.34(m),10H 7.51(bs),4H 9.11(s),2H	6.98(s),4HTiyofen 7.45(s),2HTiyofen 7.80(s),4H 9.18(s),2H
NH	11.45(s),2H	11.50(s),2H	11.46(s),2H	11.63(s),2H	11.67(s),2H

Tablo 14' de 9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub> bileşikleri için sunulan <sup>1</sup>H-NMR verileri incelendiğinde; dikatyonik imidazolyum tipi iyonik sıvılar olan 9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> bileşikleri için Tablo 11' de sunulan <sup>1</sup>H-NMR verileri ile tamamen paralel davranışlar ortaya koyan spektral veriler elde edilmiştir. Nitekim bu seri bileşiklerde de imidazolyum katyonunun oluşumunun bir sonucu olarak imidazol halkası C<sub>2</sub>-H protonunun 9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub> seri bileşiklerde aşağı alanda olmak üzere 9.11-9.25 ppm de ortaya çıktığı gözlenmektedir. İmidazolyum dikatyonunu oluşturan metilen köprüsünde (-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>, n sayısının 9b<sub>2</sub> ve 9c<sub>2</sub> bileşiklerinde 2 iken, 9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub> serisi bileşiklerde dörde çıkması molekülde <sup>1</sup>H-NMR spektral verilerinde bariz bir farklılığa neden olmamıştır. İki imidazol halkasını birleştiren metilen köprüsünde (-CH<sub>2</sub>-) sayısının 2 den 4'e çıkmasının sonucu olarak 0.92-3.58 ppm aralığında ortaya çıkan (-CH<sub>2</sub>-) gruplarına ait proton içerikleri birbirine yakın ancak ayrımları zorlaşan birer pik niteliği kazanmıştır. Ancak ortaya çıkan nispeten daha geniş singlet pik özelliğine rağmen önerilen molekül yapı ile örtüşür nitelikte integrasyon alanlarına sahip spektral veriler elde edilmiştir. Bu bileşik grubuna ilişkin (9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) elde edilen diğer spektral veriler Tablo 14' de ayrıntıları ile belirtilmiştir ve önceki benzer bileşiklerle paralel veriler niteliğindedir.

Tablo 15. 9 tipi(9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9a <sub>4</sub>	9b <sub>4</sub>	9c <sub>4</sub>	9d <sub>4</sub>	9e <sub>4</sub>
CH <sub>3</sub>	11.39	9.46	----	----	----
<u>C</u> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	----	18.34	----	----	----
<u>C</u> H <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	----	----	13.55	----	----
<u>C</u> H <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C=N	----	----	14.16	----	----
<u>-CH2-C=N</u>			18.49	31.26	26.12
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	25.84	25.86	26.62	25.86	25.85
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	28.81	28.93	28.70	30.61	28.75
N1-CH2	36.81	36.76	38.08	37.02	37.07
O=CN-CH2	46.34	46.42	46.41	46.02	46.22
N <sup>+</sup> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	47.99	48.06	48.07	55.91	48.02
İmidCH+Arom (CH)(C)	119.00,122.31,136.26	118.84,130.17,137.41	120.21,129.36,136.18	118.61,129.71,137.06İmidCH 127.75,128.41,129.23AromCH 134.27AromC	122.28,137.24İmidCH 125.60,126.63,126.99TyfCH 136.14TyfC
C=N	144.37	148.83	147.00	146.47	145.65
C=O	155.05	156.54	155.07	156.02	155.02

Tablo 15’de sunulan 9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub>,9c<sub>4</sub>,9d<sub>4</sub> ve 9e<sub>4</sub> bileşikleri ile ilgili elde edilen <sup>13</sup>C-NMR verileri, benzer dikatyonik iyonik sıvı serisi (9b<sub>2</sub> ve 9c<sub>2</sub>) için yukarıda Tablo 12’ de sunduğumuz verilerle tamamen örtüşür niteliktedir. Bu seri bileşiklerde (9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) imidazolyum katyonunu oluşturan alkan zincirinde CH<sub>2</sub> sayısının 4 olmasının sonucu olarak bazıları birbiri ile üst üste örtüşür durumda 25-55 ppm aralığında, benzer moleküler pozisyonda bulunan karbonlar aynı noktada çıkmak suretiyle spektral çizgiler oluşturmuşlardır. Bu CH<sub>2</sub> grubu karbonlarına ilişkin aşağı alanda ortaya çıkan yegane pik 47-55 ppm aralığındaki imidazolyum katyonuna doğrudan bağlı CH<sub>2</sub> grubu karbonu olduğu gözlenmektedir. Sentezlenen bileşiklere (9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) ilişkin diğer karbon içerikleri ayrıntıları ile yukarıdaki tabloda sunulmuştur.

Tablo 16. 9 Tipi(9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	CH <sub>2</sub>	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
9a <sub>4</sub>	1371,1451	1563	1582	1715	2924	3206	3422
9b <sub>4</sub>	1378,1455	1564	1580	1691	2980	3140	3430
9c <sub>4</sub>	1381,1461	1517	1565	1698	2962	3117	3425
9d <sub>4</sub>	1376,1455	1564	1695	1704	2944	3134	3410
9e <sub>4</sub>	1368,1461	1562	1698	1703	2967	3137	3401

Sentezlenen (9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub>) serisi bileşiklere ilişkin FT-IR spektrum verileri önceki benzer iyonik sıvı formu bileşiklerle (9b<sub>2</sub> ve 9c<sub>2</sub>) paralel veriler olup ayrıntıları ile yukarıda Tablo 16’ da belirtilmiştir.

Tablo 17. 9 tipi bileşiklere(9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub>,9c<sub>4</sub>,9d<sub>4</sub> ve 9e<sub>4</sub>) ait LC-MS/MS spektrum verileri

Bil. No	Kapalı Formül	M <sub>A</sub> (g/mol)	m/z	Kütle(%) <sup>a</sup>
9a <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	724	[M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,49
9b <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	752	[M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,43
9c <sub>4</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	780	[M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,46
9d <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	876	[M-2I/2] <sup>+</sup> , [M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,10,4
9e <sub>4</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	888	[M-2I/2] <sup>+</sup> , [M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,12,4



9 tipi bileşiklerin 9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub> ve 9c<sub>4</sub> bileşiklerinde anyon (I) olmaksızın gözlenen moleküler iyon pikleri [M-2I]<sup>+</sup>, [M-I]<sup>+</sup> şeklinde sırası ile 724,752 ve 780 olarak moleküler yapılara uygun olarak gözlenmiştir. LC-MS/MS spektrum verileri incelendiğinde; beklenmedik şekilde 9d<sub>4</sub> ve 9e<sub>4</sub> bileşiklerinde, moleküler iyon pikleri yerine molekül ağırlığının yarısına eşdeğer pikler gözlenmiştir ve bu veriler [M-2I/2]<sup>+</sup> ve [M-2I]<sup>+</sup> şeklinde yukarıda Tablo 17' de sunulmuştur.

1,6-dibromo hegzan ile 3 tipi bileşiklerin (3a,3d, 3e ve 3f) reaksiyonundan elde edilen 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri aşağıda Tablo 18-21'de sunulmuştur.

Tablo 18. 9 Tipi (9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub>) bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub>	O=CN-CH <sub>2</sub> + N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub>	İmid+Arom H	NH
9a <sub>6</sub>	1.28(s),4H	1.81(s),4H	*2.18(s),10H	3.62(t),4H	4.21(t),8H	7.87(s),2H 7.90(s),2H 9.33(s),2H	11.46(s),2H
9d <sub>6</sub>	1.28(s),8H	1.86(m),4H	1.28(s),8H	3.47(t),4H	4.16(m),8H	7.28-7.34(m),10HArom 7.79(s),2Hİmid 7.84(s),2H 9.18(s),2H	11.63(s),2H
9e <sub>6</sub>	1.30(s),4H	1.93(bs),8H		3.55(s),4H	**4.24(s),12H	6.99(s),4HTyfCH 7.46(s),2HTyfCH 7.87(s),4H 9.33(s),2H	11.69(s),2H
9f <sub>6</sub>	1.25 (s),8H	1.85(s),8H	1.25(s),8H	3.41(t),4H ***3.69 (s),12H ****3.86(s),4H	4.14 (m),8H	6.70-6.90(m),6H 7.80(bs),4H 9.21(s),2H	11.60(s),2H

\*CH<sub>3</sub>,\*\*Tiyofen-CH<sub>2</sub>,\*\*\*OCH<sub>3</sub>,\*\*\*\*Ph-CH<sub>2</sub>

Tablo 18' de 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR verileri incelendiğinde yukarıda benzer yapıda 9a<sub>4</sub>-e<sub>4</sub> bileşikleri için elde edilen veriler ile son derece benzer ve paralel veriler olduğu görülmektedir. Sentezlenen 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerin de imidazol halkasının kuaternerizasyonu sağlayan metilen köprüsünde CH<sub>2</sub> sayısının altıya çıkmasının sonucu olarak bu alkan zincirine ait CH<sub>2</sub> proton sinyallerinin oldukça geniş spektral bandlar haline dönüştüğü görülmektedir. Ancak integrasyon alanları önerilen yapıyı teyid edici nitelikte olduğu gözlenmektedir. Bu bileşiklerde iyonik sıvı oluşumunun en bariz verilerini, imidazol halkası C<sub>2</sub>-H proton sinyallerinin 9.18 – 9.33 ppm de ortaya çıkması gösterilebilir. Diğer yandan 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerinde moleküler yapılarla ilgili diğer proton içerikleri, eşleniği bileşikler sayılabilecek 9a<sub>4</sub>, 9d<sub>4</sub> ve 9e<sub>4</sub> bileşiklerinde daha önce açıkladığımız proton içerikleri ile tamamen örtüşür nitelikte olup yukarıda Tablo 18' de ayrıntıları ile sunulmuştur.

Tablo 19. 9 Tipi(9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub>) bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9a <sub>6</sub>	9d <sub>6</sub>	9e <sub>6</sub>	9f <sub>6</sub>
CH <sub>3</sub>	11.46	----	----	*55.41
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	24.81	25.34	24.76	24.76
- <u>CH</u> <sub>2</sub> -CN	----	28.10	26.14	28.01
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	29.98	29.19	28.95	28.93
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	30.01	31.28	30.03	30.91
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub>	37.03	37.05	37.15	37.04
O=CN- <u>CH</u> <sub>2</sub>	46.43	46.16	46.22	46.20
N <sup>+</sup> - <u>CH</u> <sub>2</sub>	48.75	48.78	48.63	48.64
İmidCH+Arom (CH)(C)	121.03;122.35;136.00	118.61;129.71;137.06İmidCH 127.75;128.41;129.23AromCH 134.27AromC	122.00;136.64İmidCH 125.64;126.69;127.02AromCH 137.33İmidCH	111.74;112.26;118.56(AromCH) 120.47;122.15;136.15(İmidCH) 127.37;146.40;147.64(AromC)
C=N	144.57	146.47	145.70	148.63
C=O	155.15	156.02	155.03	155.71

\*-OCH<sub>3</sub>

Sentezlenen 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>13</sup>C-NMR verileri Tablo 19' da yukarıda sunulmuştur. Bu verilerde imidazolyum katyonunu oluşturan alkan zincirindeki N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub> karbon pikinin diğer -CH<sub>2</sub>- karbonlarından daha aşağı alanda olmak üzere 48.63-48.78 ppm aralığında ortaya çıktığı gözlenmektedir. Aynı alkan zincirinin diğer -CH<sub>2</sub>- karbonları imidazol ve triazol halkalarını birleştiren propil zinciri -CH<sub>2</sub>- karbonları ile iç içe girmiş konumda 30.01- 46.43 ppm de ortaya çıktığı görülmektedir. Sentezlenen 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerine ilişkin moleküler yapılara ait diğer karbon içerikleri benzer diğer grup bileşiklerdeki(9a<sub>4</sub>-f<sub>4</sub>) veriler ile paralel olup ayrıntıları ile Tablo 19' da verilmiştir.

Tablo 20. 9 Tipi(9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub>) bileşiklerine ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	CH <sub>2</sub>	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
9a <sub>6</sub>	1382,1454	1562	1588	1694	2933	3052	3430
9d <sub>6</sub>	1340,1463	1562	1576	1689	2939	3067	3398
9e <sub>6</sub>	1358,1463	1562	1581	1693	2939	3077	3397
9f <sub>6</sub>	1344,1464	1565	1577	1698	2943	3082	3418

Sentezlenen 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerine ait ilişkin FT-IR verileri tablo 20 de yukarıda sunulmuştur. Elde edilen veriler daha önce 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> bileşikleri için açıkladığımız FT-IR verileri ile tamamen uyumlu olup yukarıda toplu olarak ayrıntıları ile verilmiştir.

Tablo 21. 9 Tipi Bileşiklere(9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub>) ait LC-MS/MS Spektrum Verileri

Bil. No	Kapalı Formül	M <sub>A</sub> (g/mol)	m/z	Kütle(%) <sup>a</sup>
9a <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	658	[M-2Br] <sup>+</sup> , [M-Br] <sup>+</sup>	100,29
9d <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	810	[M-2Br/2] <sup>+</sup> , [M-2Br] <sup>+</sup> , [M-Br] <sup>+</sup>	100,9,7
9e <sub>6</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	780	[M-2Br/2] <sup>+</sup> , [M-2Br] <sup>+</sup> , [M-Br] <sup>+</sup>	100,12,4
9f <sub>6</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub> N <sub>10</sub> Br <sub>2</sub>	932	[M-2Br] <sup>+</sup> , [M-Br] <sup>+</sup>	100,23

9 tipi bileşiklerin 9a<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> bileşiklerinde anyon(Br<sup>-</sup>) olmaksızın gözlenen moleküler iyon pikleri [M-2I]<sup>+</sup>, [M-I]<sup>+</sup> şeklinde rinde sırası ile 658 ve 932 olarak beklenen moleküler yapılara uygun spektral veriler gözlenmiştir. Aynı bileşik grubunun diğer LC-

MS/MS spektrum verileri incelendiğinde; beklenmedik şekilde 9d<sub>6</sub> ve 9e<sub>6</sub> bileşiklerinde, moleküler iyon pikleri yerine molekül ağırlığının yarısına eşdeğer pikler gözlenmiştir ve bu veriler [M-2Br/2]<sup>+</sup> ve [M-2Br]<sup>+</sup> şeklinde yukarıda tabloda sunulmuştur.

1,8-diiyodo oktan ile 3 tipi bileşiklerden (3a,3b,3d,3e) reaksiyonundan elde edilen 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri Tablo 22-25’de sunulmuştur.

Tablo 22. 9 Tipi (9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub>) bileşiklere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub>	O=CN-CH <sub>2</sub> + N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub>	İmid+Arom H	NH
9a <sub>8</sub>	1.29(s),8H	1.79(s),4H	*2.18(s),10H	----	3.58(t),4H	4.23(t),8H	7.79(s),2H 7.86(s),2H 9.24(s),2H	11.40(s),2H
9b <sub>8</sub>	**1.11(s),11H	1.79(s),4H	2.13(bs),4H	2.57(s),4H	3.54(t),4H	4.21(t),8H	7.85(s),2H 7.89(s),2H 9.32(s),2H	11.48(s),2H
9d <sub>8</sub>	1.26(s),8H	1.82- 1.86(m),8H	2.09(bs),4H	2.51(s),4H	3.95(t),4H	4.13(q),8H	7.23- 7.33(m),10HAromCH 7.74(s),2H 7.79(s),2H 9.14(s),2H	11.65(s),2H
9e <sub>8</sub>	1.27(s),8H	1.78- 1.91(m),8H		----	3.47(s),4H	****4.21(d),12H	6.98(s),4HTyfCH 7.44(d),2HTyfCH 7.80(d),4HİmidCH 9.19(s),2HİmidCH	11.67(s),2H

\*CH<sub>3</sub>; \*\*CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>; \*\*\*Ph-CH<sub>2</sub>; \*\*\*\*TiyofenCH<sub>2</sub>

Tablo 22' de 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>1</sup>H-NMR verileri incelendiğinde yukarıda benzer yapıda 9a<sub>6</sub>,9d<sub>6</sub>,9e<sub>6</sub> bileşikleri için elde edilen veriler ile benzer niteliktedir. Ancak Tablo 22' de görüleceği gibi imidazol halkalarını kuaternerize ederek birleştiren metilen köprüsü CH<sub>2</sub> protonları 1.11-1.29 ppm de 8H karşılık gelecek şekilde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca aynı pik grubu içinde özel olarak 9b<sub>8</sub> bileşiğinde olmak üzere triazole bağlı propil grubu CH<sub>3</sub> protonları ile birlikte yer alarak 11H' a karşılık gelen bir spektral çizgi oluşturmaktadır. Benzer şekilde 9a<sub>8</sub> bileşiğinde de N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- proton grubu sinyalleri içerisinde triazol halkasına 3- pozisyonunda bağlı CH<sub>3</sub> grubu protonları 2.18 ppm de 10 H'a karşılık gelecek şekilde sinyal oluşturmaktadır. Sentezlenen 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerin de kuaternerizasyonu sağlayan metilen köprüsünde CH<sub>2</sub> sayısının sekize çıkmasının sonucu olarak bu alkan zincirine ait CH<sub>2</sub> proton sinyallerinin oldukça geniş spektral bandlar haline dönüştüğü görülmektedir. Ancak integrasyon alanları önerilen yapıyı teyid edici nitelikte olduğu gözlenmektedir. Bu grup sentezlenen bileşiklere ilişkin diğer proton içerikleri ise Tablo 22'de ayrıntıları ile belirtilmiştir.



Tablo 23. 9 Tipi(9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub>) bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri

Bileşik No	9a <sub>8</sub>	9b <sub>8</sub>	9d <sub>8</sub>	9e <sub>8</sub>
<u>C</u> H <sub>3</sub>	11.42	9.37	----	----
<u>C</u> H <sub>2</sub> -CN	----	18.26	28.92	26.18
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	25.39	25.30	26.30	25.42
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	28.15	28.06	29.56	28.18
N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	29.01	28.99	29.97	28.86
N <sup>1</sup> -CH <sub>2</sub> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	29.21	29.13	32.03	29.24
N <sup>1</sup> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	36.92	36.73	37.81	37.12
O=CN- <u>C</u> H <sub>2</sub>	46.36	46.32	46.98	46.27
N <sup>+</sup> - <u>C</u> H <sub>2</sub>	48.82	48.70	49.56	48.84
İmidCH+Arom (CH)(C)	116.01;122.29;136.22	122.24;131.10;136.14	123.11;124.47;137.13İmidCH 127.68;129.34;129.39AromCH 136.0AromC	122.26;124.04;137.32İmidCH 125.68;126.70;127.08TyfCH 136.04TyfC
C=N	144.37	148.09	146.47	145.73
C=O	155.09	155.16	156.02	155.09

Elde edilen 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerine ilişkin <sup>13</sup>C-NMR verileri, benzer dikatyonik iyonik sıvılar (9a<sub>4</sub>-f<sub>4</sub>) için yukarıda tablolar halinde sunduğumuz verilerle paralel niteliktedir. Sentezlenen 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerinde imidazolyum katyonunu oluşturan alkan zincirinde CH<sub>2</sub> sayısının 8 olmasının sonucu olarak ortaya çıkan moleküler kalabalıklık sonucu CH<sub>2</sub> grubu karbonlarının bir kısmı yüksek oranda birbiri ile örtüşür durumda 25-29 ppm aralığında gözlenmektedir. Kuaternerizasyonu sağlayan N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-karbonları ise diğer grup bileşiklerle paralel şekilde 48.70-49.56 ppm de ortaya çıkmaktadır. Sentezlenen bileşiklere 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerine ilişkin diğer karbon içerikleri ayrıntıları ile Tablo 23' de sunulmuştur.

Tablo 24. 9 Tipi(9a<sub>8</sub>, 9b<sub>8</sub>, 9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub>) bileşiklere ait FT-IR absorpsiyon bantları (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik No	C=C	C=N	C=O	Alif.CH	Arom.CH	NH
9a <sub>8</sub>	1589	1652	1699	2926	3077	3426
9b <sub>8</sub>	1578	1635	1698	2983	3068	3402
9d <sub>8</sub>	1577	1654	1690	2930	3083	3432
9e <sub>8</sub>	1584	1698	1711	2931	3090	3417

Sentezlenen 9a<sub>8</sub>,9b<sub>8</sub>,9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerine ilişkin FT-IR verileri Tablo 24'de yukarıda sunulmuştur. Spektrumlardan elde edilen veriler daha önce 9b<sub>2</sub>,9c<sub>2</sub> ve 9f<sub>2</sub> ve 9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub>,9c<sub>4</sub>,9d<sub>4</sub> ve 9e<sub>4</sub> 9a<sub>6</sub>, 9d<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub> ve 9f<sub>6</sub> ile benzer bileşikleri için açıkladığımız FT-IR verileri ile tamamen uyumlu olup yukarıda toplu olarak ayrıntıları ile verilmiştir.

Tablo 25. 9 tipi bileşiklere(9a<sub>8</sub>, 9b<sub>8</sub>, 9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub>) ait LC-MS/MS spektrum verileri

Bil. No	Kapalı Formül	M <sub>A</sub> (g/mol)	m/z	Kütle(%) <sup>a</sup>
9a <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	780	[M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,49
9b <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	808	[M-2I/2] <sup>+</sup> , [M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,14,16
9d <sub>8</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub>	933	[M-2I/2] <sup>+</sup> , [M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,9,6
9e <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub> N <sub>10</sub> I <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	945	[M-2I/2] <sup>+</sup> , [M-2I] <sup>+</sup> , [M-I] <sup>+</sup>	100,9,5

Sentezlenen 9 tipi bileşiklerin 9a<sub>8</sub> bileşiğinde anyon(Br<sup>-</sup>) olmaksızın gözlenen moleküler iyon pikleri [M-2I]<sup>+</sup>, [M-I]<sup>+</sup> şeklinde 780 olarak beklenen moleküler yapıya uygun spektral veriler gözlenmiştir. Aynı bileşik grubunun diğer LC-MS/MS spektrum verileri incelendiğinde; beklenmedik şekilde 9b<sub>8</sub>, 9d<sub>8</sub> ve 9e<sub>8</sub> bileşiklerinde, moleküler iyon

pikleri yerine molekül ağırlığının yarısına eşdeğer pikler gözlenmiştir ve bu veriler  $[M-2I/2]^+$  ve  $[M-2I]^+$  şeklinde yukarıda tabloda sunulmuştur.

Çalışmamızın son bölümünde gerçekleştirilen anyon değişimi işlemi ile 9 tipi bileşiklerden 10 tipi (10a<sub>4</sub>,10c<sub>4</sub>,10d<sub>4</sub>,10e<sub>6</sub>,10f<sub>6</sub>,10a<sub>8</sub>,10b<sub>8</sub>) bileşiklerin eldesi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu bileşiklerin eldesini teyid edici spektral verilerin sunulması, sentezde kullanılan bileşikler ile aralarında hiçbir spektral davranış gözlenememesi sebebi ile önemli bir anlam kazanamamıştır. Öyle ki 9 ve 10 tipi bileşiklere ilişkin <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve LC-MS/MS spektrum verileri arasında spektral davranış biçimi açısından hiçbir fark gözlenememiştir. En bariz farkın gözlenebileceği LC-MS/MS spektral verilerinin toplanmasında kullanılan cihazın anyon birlikte, kütle ölçüm verileri oluşturamaması sebebi ile, yapısal analize yönelik beklentiler karşılanamamıştır. Bütün bu spektral analizlerdeki yapısal analize dönük olumsuzluklara karşın, anyon değişiminin başarılığının en önemli kanıtını ölçümleri yapılan iletkenlik ölçümlerinde elde edilen veriler oluşturmaktadır.

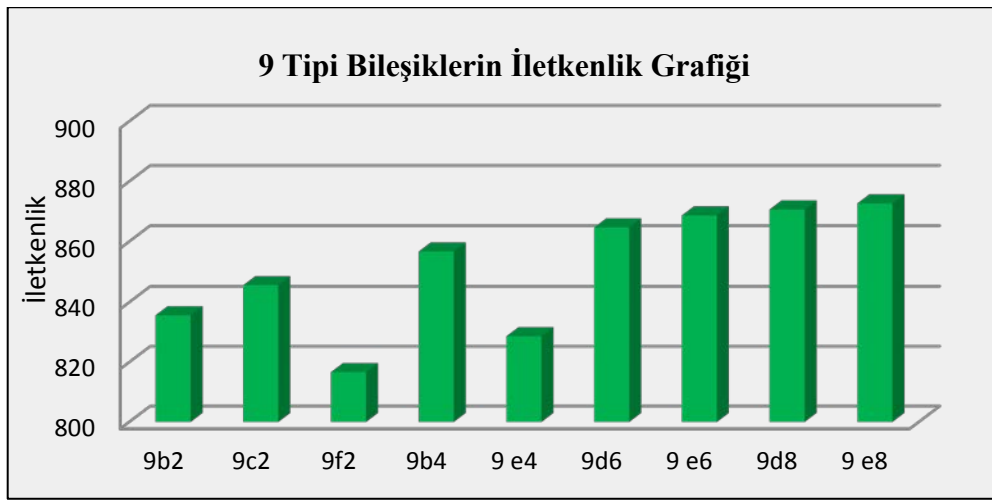
Sentezlenen 9 tipi bileşiklerin TGA da alınan termal analiz verileri ve konduktometre de ölçülen iletkenlik değerleri aşağıda Tablo 26' da ayrıntılarıyla sunulmuştur.

Tablo 26. 9 tipi bileşiklerin iletkenlik ve termal analiz verileri

Bileşik No	Anyon(X)	İletkenlik( $\mu$ s) <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>c</sup>
9b <sub>2</sub>	Br	835.66	181	225
9c <sub>2</sub>	Br	845.66	118	144,160
9f <sub>2</sub>	Br	816.66	212	228
9a <sub>4</sub>	I	850.66	198	148
9b <sub>4</sub>	I	856.66	136	149,174
9c <sub>4</sub>	I	862.66	102	122
9d <sub>4</sub>	I	825.66	95	111,126,140
9e <sub>4</sub>	I	828.66	102	159
9a <sub>6</sub>	Br	883.66	189	210
9d <sub>6</sub>	Br	864.66	113	127
9e <sub>6</sub>	Br	868.66	144	162,183
9f <sub>6</sub>	Br	871.66	71	82,91,99
9a <sub>8</sub>	I	887.66	189	93,195,207
9b <sub>8</sub>	I	892.66	137	159,185
9d <sub>8</sub>	I	870.66	122	162
9e <sub>8</sub>	I	872.66	120	130,165

<sup>a</sup> $\mu$ S<sub>(DMSO)</sub>:4.34;27.5 °C. <sup>b</sup>Erime noktası. <sup>c</sup> Bozunma Sıcaklığı

Tablo 26’da sunulan iletkenlik verileri incelendiğinde iki imidazol halkasını birleştiren alkan zincirinin uzaması yada kısalmasının iletkenlik üzerinde herhangi bir değişkenlik etkisi olmadığı gözlenmektedir. Bu sonucun literatürel veriler ile paralel bir sonuç olduğunu belirtmek gerekir. Benzer şekilde bromür ve iyodür anyonlarının ayrı ayrı yer aldığı 9 tipi dikatyonik iyonik sıvılarda halojen anyonlarının farklı oluşunun da iletkenlikte bariz bir değişime yol açmadığı gözlenmektedir. Yapısal farklılıkların 9 tipi bileşiklerde, bozunma ve erime sıcaklıkları üzerine etkisinin var olup olmadığı düzensiz bozunma sıcaklık değerlerinin gözlenmesi sebebi ile açıklanmaktan uzaktır.



Şekil 8. 9 Tipi Bileşiklerin İletkenlik Grafiği

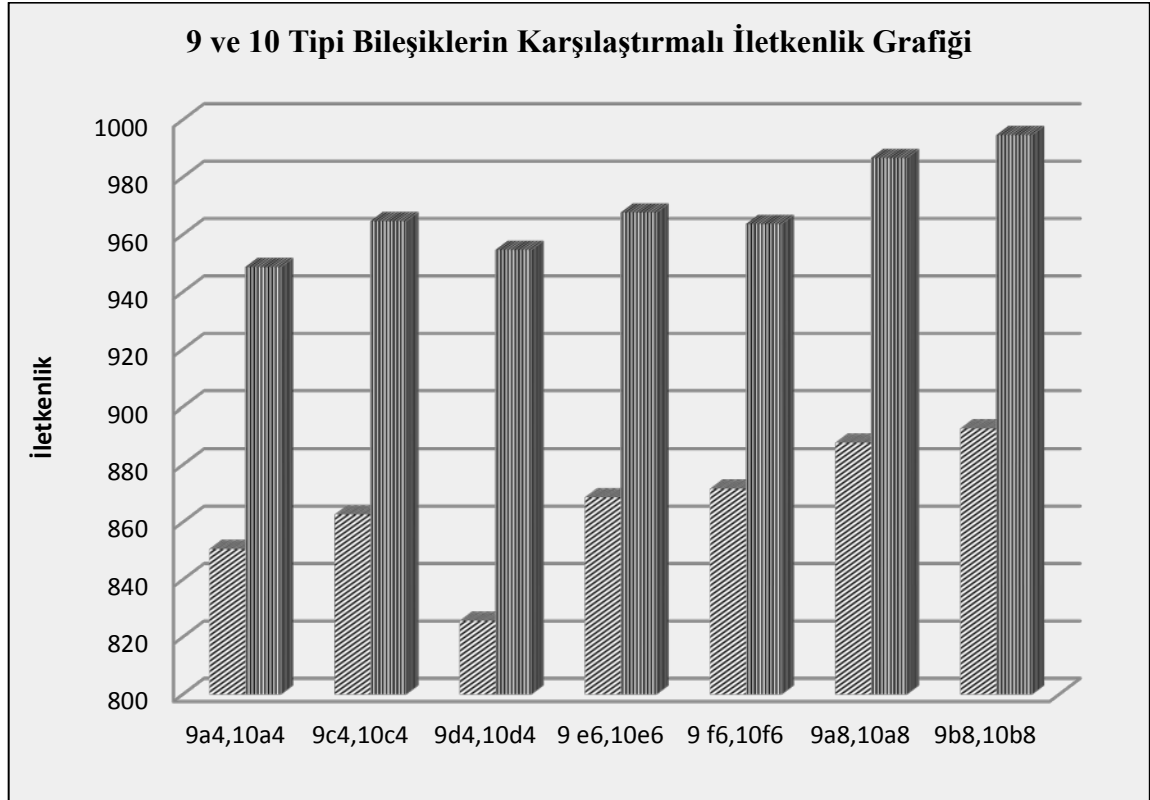
Anyon değişimi sonucu 9 tipi bileşiklerden elde edilen 10 tipi bileşiklerin TGA da alınan termal analiz verileri ve konduktometre de ölçülen iletkenlik verileri aşağıda Tablo 27’de ayrıntılarıyla sunulmuştur.

Tablo 27. 10 tipi bileşiklerin iletkenlik ve termal analiz verileri

Bileşik No	Anyon(X)	İletkenlik( $\mu$ s) <sup>a</sup>	Tm( $^{\circ}$ C) <sup>b</sup>	Td( $^{\circ}$ C) <sup>c</sup>
10a <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub>	948.66	423.8	437
10c <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub>	964.66	417.3	430
10d <sub>4</sub>	PF <sub>6</sub>	954.66	398.5	423
10e <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	967.66	411.5	419
10f <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	963.66	392.4	410
10a <sub>8</sub>	PF <sub>6</sub>	986.66	432.4	441
10b <sub>8</sub>	PF <sub>6</sub>	994.66	429.1	438

<sup>a</sup> $\mu$ s<sub>(DMSO)</sub>:4.34;27.5  $^{\circ}$ C. <sup>b</sup>Erime noktası. <sup>c</sup>Bozunma Sıcaklığı

Yukarıda Tablo 26-27' de erime ve bozunma sıcaklık değerleri verilen 9 ve 10 tipi bileşiklerin bu verileri karşılaştırıldığında, dikatyonik iyonik sıvıların bünyesine iyodür ve bromür anyonları yerine fosforpenta florür anyonu girdiğinde 10 tipi bileşiklerin erime bozunma sıcaklıklarının çok önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu özellikleri ile 10 tipi bileşiklerin ideal iyonik sıvıların özelliklerini tamamı ile yansıttığı söylenebilir.



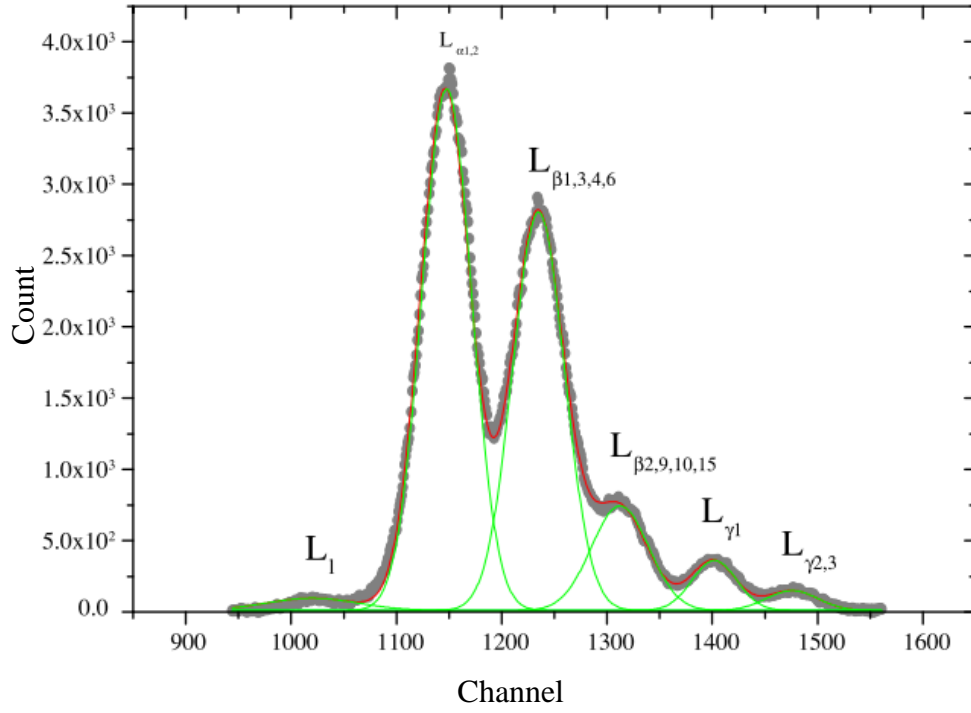
Şekil 9. 9 ve 10 tipi bileşiklerin karşılaştırmalı iletkenlik grafiği

Yukarıda 9 tipi (anyon olarak  $\text{Br}^-$  ve  $\text{I}^-$ ) ve 10 tipi (anyon olarak  $\text{PF}_6^-$ ) bileşiklerinin karşılaştırmalı olarak verilmiş iletkenlik ölçüm değerleri görülmektedir. Bu grafikte bariz olarak dikkati çeken sonuç ; elde ettiğimiz dikatyonik iyonik sıvılarda anyon değişiminin (halojenür anyonları yerine heksafloro fosfat anyonu geçişi) iletkenliği önemli derecede değiştirdiği ve  $\text{PF}_6^-$  anyonunun yer aldığı 10 tipi bileşiklerin molar iletkenliklerinin iyodür ve bromür anyonlarını barındıran iyonik sıvılara göre bariz artış yönünde eğilim oluşturduğunun ortaya çıkışıdır. Bu sonuç literatürde benzer bileşiklerin davranışları ile oldukça uyumlu bir sonuçtur [46-48].

Elde edilen 9 tipi iyonik sıvıların seçilen örneklerinde anyon varlığının ortaya konulması yanında iyonik sıvılarda, anyon ve katyon etkileşimi, bu etkileşime moleküler yapının etkisini ortaya koymak amacı ile iyodür anyonu içeren örnekler 9a<sub>4</sub>,9b<sub>4</sub>,9c<sub>4</sub>,9d<sub>4</sub>,9e<sub>4</sub>, 9a<sub>8</sub>, 9e<sub>8</sub> ve bromür anyonu içeren örnekler 9b<sub>2</sub>, 9c<sub>2</sub>, 9f<sub>2</sub>, 9a<sub>6</sub>, 9e<sub>6</sub>, 9f<sub>6</sub> olmak üzere EDX-RF floresans ölçümleri yapılmış, devamında teorik floresans verimleri hesaplanarak karşılaştırılmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışını K ve L tabakası şiddetlerine ilişkin veriler Şekil 10 ve Şekil 11’de sunulmuş olup bu veriler kullanılarak iyonik sıvılardaki iyodür ve bromür anyonlarının floresans verimlerinden çıkartılan grafik aşağıda sunulmuştur. Bu çalışmada 10 tipi iyonik sıvılardaki anyonların barındırdığı fosfor yada flor EDX-RF cihazının floresans ölçüm aralığının dışında kaldığı için bu tip bir ölçümün dışında bırakılmıştır.

Tablo 28. 9 tipi bileşiklerin İyod için deneysel ve teorik L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> and L<sub>3</sub> alt tabaka floresans verimleri ( $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ) ve L kabuğu ortalama floresans verimleri ( $\omega_L$ )

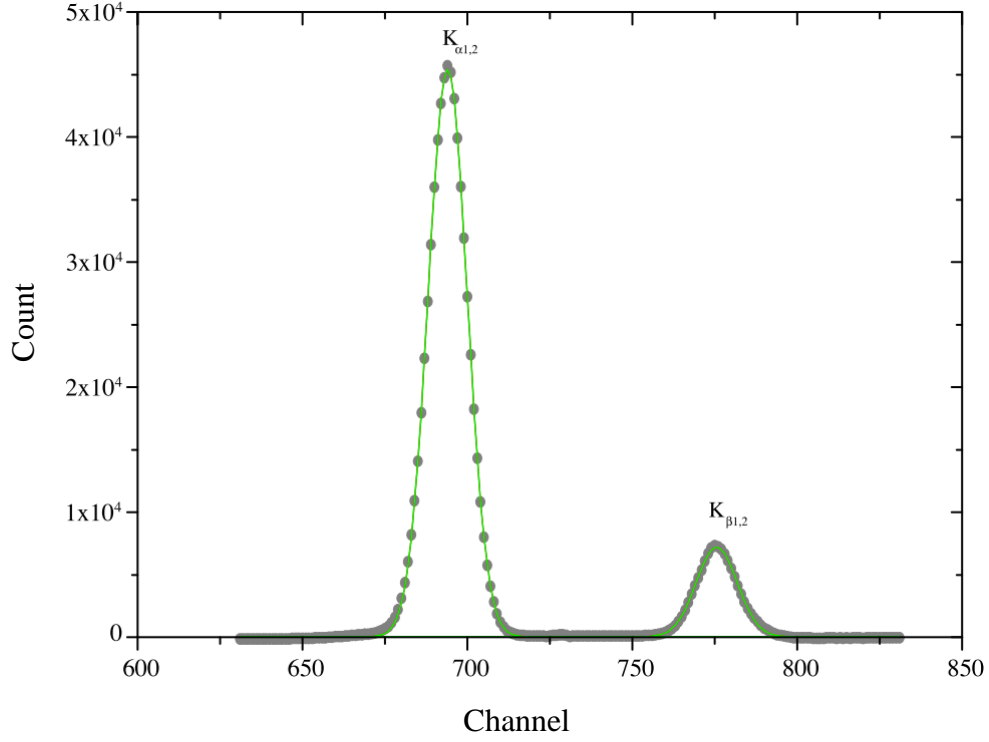
Bileşik No	$\omega_1$		$\omega_2$		$\omega_3$		$\omega_L$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
I (saf)	....	0.044	....	0.079	....	0.079	....	0.082
9a <sub>4</sub>	0.033	....	0.071	....	0.078	....	0.079	....
9a <sub>8</sub>	0.023	....	0.066	....	0.070	....	0.074	....
9b <sub>4</sub>	0.047	....	0.079	....	0.083	....	0.082	....
9c <sub>4</sub>	0.014	....	0.065	....	0.068	....	0.072	....
9e <sub>4</sub>	0.026	....	0.067	....	0.071	....	0.075	....
9e <sub>8</sub>	0.016	....	0.065	....	0.068	....	0.072	....
9d <sub>4</sub>	0.051	....	0.083	....	0.088	....	0.086	....



Şekil 10. 9 Tipi iyonik sıvıların iyodür anyonu L tabakası x-ışını şiddetleri

Tablo 29. 9 tipi bileşiklerde Brom için deneysel ve teorik K tabakası( $\sigma_{k\alpha_{1,2}}$ ,  $\sigma_{k\beta_{1,2}}$ ) floresans verimleri ve K kabuğu ortalama floresans verimleri  $\varpi_k$

Bileşik No	$\sigma_{k\alpha_{1,2}}(\text{gr}/\text{cm}^2)$		$\sigma_{k\beta_{1,2}}(\text{gr}/\text{cm}^2)$		$\varpi_k$	
	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik
Br (saf)	....	1.151	....	0.171	....	0.628
9a <sub>6</sub>	1.161	....	0.142	....	0.619	....
9b <sub>2</sub>	1.233	....	0.141	....	0.653	....
9c <sub>2</sub>	1.191	....	0.143	....	0.634	....
9e <sub>6</sub>	1.211	....	0.134	....	0.639	....
9f <sub>2</sub>	1.145	....	0.140	....	0.611	....
9f <sub>6</sub>	1.217	....	0.142	....	0.646	....



Şekil 11. 9 tipi iyonik sıvıların bromür anyonu K tabakası x-ışını şiddetleri

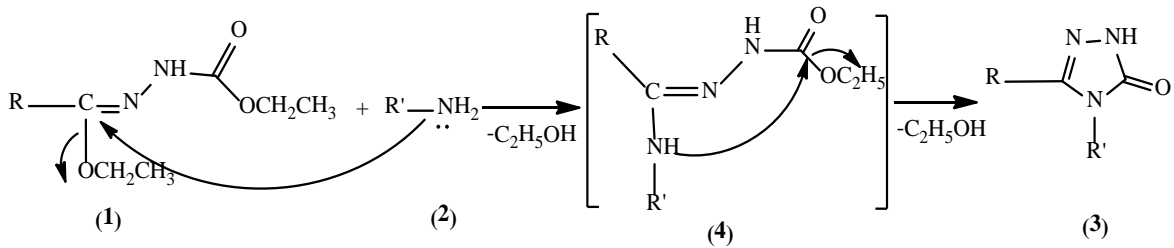
Yukarıda Şekil 10-11' den de görüleceği gibi hem iyodür hemde bromür anyonlarının floresans verimleri üzerine moleküler yapının önemli etkileri ortaya çıkmaktadır. Nitekim 9 tipi dikatyonik iyonik sıvılarda imidazol üzerinde kuarternerizasyonu sağlayan alkil zinciri uzadıkça anyon niteliğindeki iyot ve brom atomları üzerinde elektron yoğunluğunun paralel bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç özellikle alkil gruplarının indüktif elektron salımının sonucu ile örtüşür bir davranıştır. Alkil zincirinde ortaya çıkan oldukça uzak mesafe indüktif etkileşimlerin dahi bu yöntemle ortaya konulması önemli bir sonuç olarak belirtilmelidir.



## 5. SONUÇ

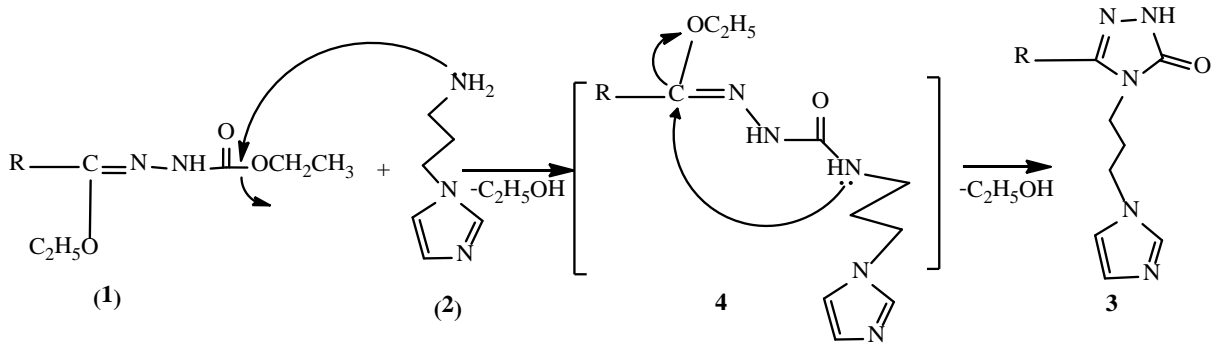
Bu çalışmada seçilen bazı ester karbetoksi hidrazonların N-(3-Aminopropil)imidazol ile reaksiyonundan triazol-5(3)-on ve imidazol çekirdekleri içeren orijinal nitelikte 11 adet 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-Alkil (aril veya arilalkil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3) tipi imidazol- triazol-5(3)-on türevi anahtar bileşik sentezlenmiştir. Bunun yanında aynı reaksiyon yolu üzerinde ara kademe ürünü niteliğinde Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoil fenilhidrazon türevi 3 adet orijinal bileşik elde edilerek ilgili reaksiyon yolu için yeni ve kesin veriler elde edilmiş, ilgili reaksiyon mekanizması ortaya konmuştur. Çalışmanın senteze ilişkin diğer bölümünde seçilen (3) tipi bileşiklerin dihalojeno alkanlarla reaksiyonundan orijinal nitelikte 16 adet dikatyonik iyonik sıvının sentezi gerçekleştirilmiştir. Halojen olarak bromür ve iyodür anyonlarını içeren bu iyonik sıvıların seçilen 7 adedi potasyum hekzafloro fosfat kullanılarak anyon değişimi gerçekleştirilmiş ve 7 adet orijinal nitelikte dikatyonik iyonik sıvı sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin spektroskopik analizleri FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve LC-MS/MS yöntemleri kullanılarak ortaya konulmuştur. Ayrıca (3) ve (4) tipi bileşiklerden hazırlanan kristallerden elde edilen X-RAY ortep diyagramları bu bileşiklerin yapı aydınlatmasında en önemli verilerden biri olarak sunulmuştur. Bunun yanında sentezlenen tüm bileşiklerin biyolojik aktiviteye sahip olup olmadıklarını belirlemek için antitümör ve antimikrobial testler yapılmıştır. İyonik sıvıların en belirgin özelliklerinden olan iletkenlik, bu çalışmada sentezlenen iyonik sıvılar içinde araştırılmış ve bulgular sunularak yorumlanmıştır.

Çalışmamızda, (1) tipi ester karbetoksi hidrazonların (2) tipi amin türevleri ile reaksiyonunun literatürel veriler ışığında aşağıdaki şekilde yürüdüğü öngörülmüştür(Şekil 12) [49].



Şekil 12 (4) tipi bileşiklerin reaksiyon yürüyüşü

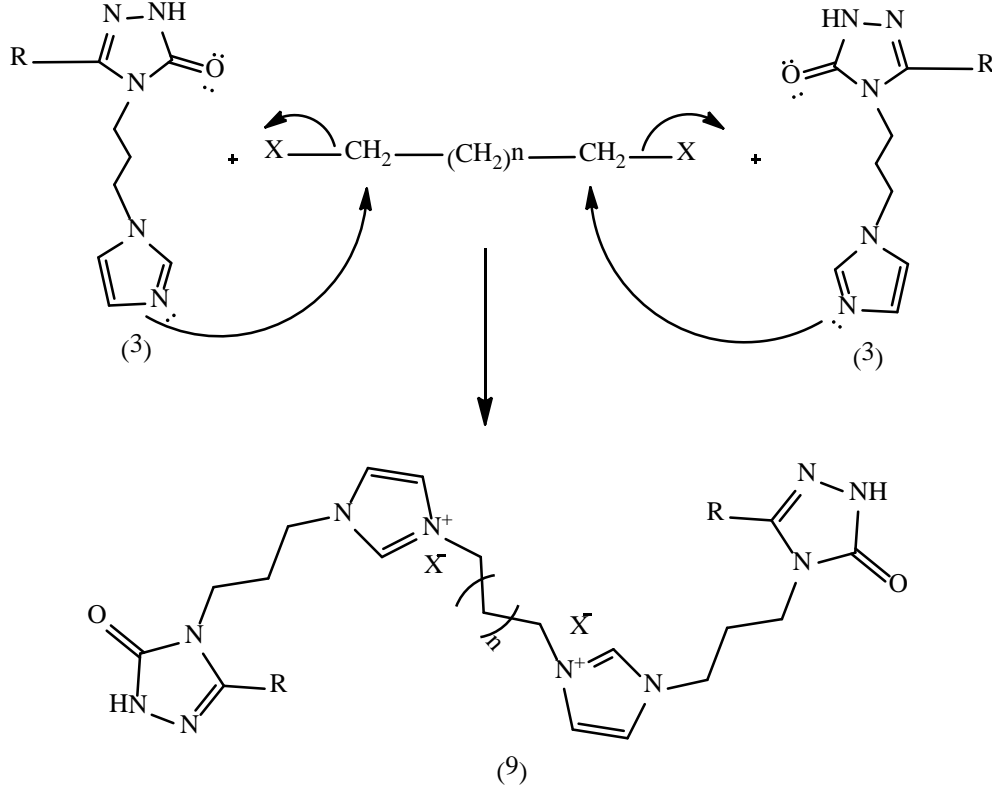
İlk kez bu çalışmada ester etoksi karbonil hidrazonlarla (1) N-(3-amino propil) imidazolün (2) çözücüsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonunda yukarıda belirtilen reaksiyon yolunun doğru olmadığı ara kademe ürünün (4) eldesi ile ortaya konulmuştur. Nitekim reaksiyon yolunun aşağıda belirtildiği şekilde olduğu ve ilk nükleofilik saldırının (1) bileşiğinin etoksi karbonil karbonuna doğru olduğu belirlenmiştir (Şekil 13). Öngörülen ve elde edilen bileşiklerin farklı oluşuna rağmen beklenen spektroskopik verilerin aynı olması sebebi ile reaksiyonun belirttiğimiz şekilde olduğu ve önceki literatürel verilerin doğru olmadığına ilişkin olarak (4) bileşiklerinin hazırlanan kristallerinden elde edilen üç farklı yapıya ilişkin X-RAY verileri ile oluşturulan ortep diyagramları (ek şekil 51, ek şekil 56, ek şekil 61) ve kristal istiflenme paketleri öngörümüzü tamamı ile teyid edici niteliktedir[50-52]. Bu veriler ışığında (3) tipi bileşiklerin gerçek reaksiyon yürüyüşünün aşağıdaki şekilde olduğu öngörülmüştür.



Şekil 13.(3) tipi bileşiklerin reaksiyon yürüyüşü

Reaksiyon yolunun belirtildiği şekilde ilerlediği,  $120^0C$ 'de gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen 4 tipi bileşiklerinin alınan  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ , LC-MS/MS spektrumları ve ilgili bileşiklerin saf kristallerinden elde edilen X-ray ortep diyagramlarından ortaya konulmuştur. Diyagramlarda önerdiğimiz molekül yapı açık şekilde gözlenmektedir. Ancak bu reaksiyon sırasında 4 tipi bileşiklerin sadece aromatik türevlerinin elde edilebilmesi, buna karşın 1 tipi ester karbetoksi hidrazonların alifatik yada arom-alifatik substitüent taşıyan türevlerinden ara ürün niteliğinde 4 tipi bir bileşiğin elde edilememesi ilginç bulunmuştur. Bu davranışın sebebinin özellikle 4 tipi bileşiklerde yapının var olan aromatik halka ile açık zincirli hidrazon arasında artan bir konjugasyona ve kararlılığa imkan verdiği düşünülürken, alifatik türevlerde böyle bir etkinin olmadığı yada daha düşük oranda söz konusu olduğu düşünülmektedir.

Çalışmamız da 4 tipi bileşiklerden 9 tipi dikatyonik iyonik sıvıların sentezi aşağıdaki reaksiyon gereği gerçekleştirilmiştir (Şekil 14).



Şekil 14.(9) tipi bileşiklerin reaksiyon yürüyüşü

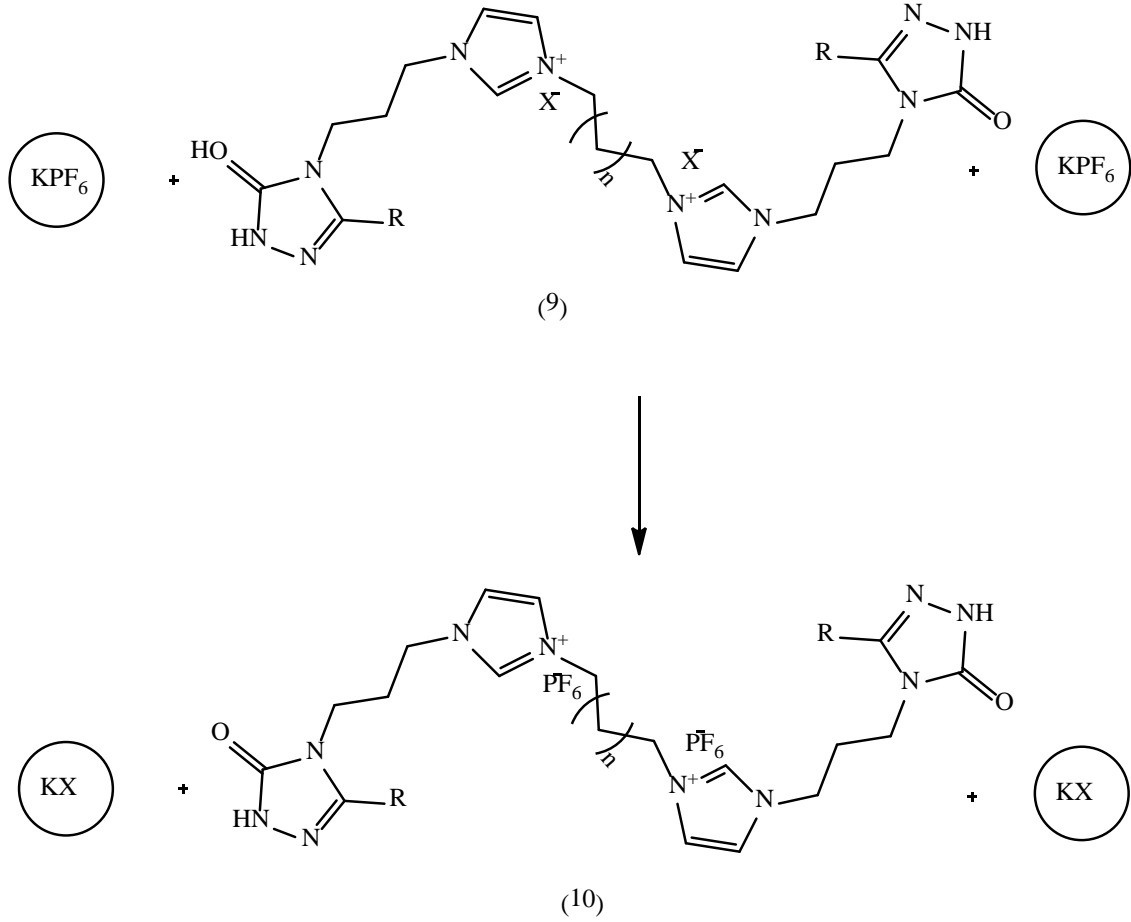
Dikatyonik iyonik sıvıların (9) sentezi, 3 tipi bileşiklerin çözücüsüz ortamda dihalojeno alkanlarla Şekil 14. gereği yürüyen reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 9 tipi dikatyonik iyonik sıvıların IR spektral verileri ile 3 tipi başlangıç bileşiklerinin IR verileri karşılaştırıldığında C=O ve C=N gibi grupların gerilim frekanslarında belirgin bir farkın olmadığı görülmektedir. Buna karşın <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında her iki grup protonların spektral verilerinin karşılaştırılmasında çok belirgin farklar ortaya çıkmaktadır. Nitekim 9 tipi bileşiklerde imidazolyum katyonunun oluşumu sonucu imidazol halkasının 2-pozisyonundaki C-H proton sinyalinin keskin bir şekilde 2 ppm kadar aşağı alana kaymaktadır. Öyle ki 3 tipi bileşiklerde 7-7,5 ppm de singlet spektral çizgi oluşturan bu proton sinyali 9 tipi bileşiklerde 9-9.5 ppm de singlet pik oluşturduğu gözlenmektedir. Bu sonuç iyonik sıvı sentezinde imidazolyum katyonunun oluşumu sonucu imidazol halkasının 2 numaralı C-H protonu üzerinde önemli oranda elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Elde edilen spektral sonuçlar benzer

imidazolyum kaynaklı iyonik sıvılar için sunulan literatürel verilerle uyum içindedir[53-54].

Elde edilen 9 tipi iyonik sıvıların TGA(termal gravimetrik analiz) da elde edilen erime bozunma sıcaklıkları ve konduktometrede alınan molar iletkenlik ölçümleri Tablo 26' da verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde 9 tipi imidazolyum dikatyonik iyonik sıvılarda iki imidazol halkasını birleştiren alkan zincirinin uzaması ile erime ve bozunma noktası sıcaklıklarında belirgin bir artış olduğu gözlenmektedir. Diğer yandan yapıda bulunan triazol-5(3)-on halkası 3 pozisyonunda ki grubun alifatik ve arom.- alifatik olması da belli oranda erime ve bozunma sıcaklıklarını etkilediği gözlenmektedir. Elde edilen erime ve bozunma sıcaklıkları yönünden bakıldığında iyodür ve bromür anyonu içeren 9 tipi iyonik sıvıların yüksek sıcaklıklarda reaksiyon ortamı çözücüsü olarak kullanımının sınırlı olduğu söylenebilir. Elde edilen 9 tipi bileşiklerin EDX-RF spektrometresinde kaydedilen ve Şekil 10 ve Şekil 11' de verilen, y ekseninde sayım sayısı (kontur) x ekseninde enerji (channel) olmak üzere K ve L tabakası elektronlarının brom ve iyod için sayım Tablo 28 ve Tablo 29'da verilmiştir. Bu verilerden hesaplanan floresans verimler- teorik verimler incelendiğinde, 9 tipi bileşiklerde hem iyod hemde brom için  $-(CH_2)_n$  köprüsünde n sayısı 2, 4,6,8 sırasına göre arttığında iyod ve brom üzerindeki elektron yoğunluğunun da arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir anlamda alkil gruplarının indüktif elektron salımı arttıkça hem iletkenlik hem de bunun sonucu olarak floresans verim için daha düşük değerler elde edilmektedir. Bu sonuç literatürdeki bilgilerle oldukça paralellik göstermektedir[55]. İyonik sıvılar için ilk kez bu çalışmada elde edilen bu yapısal veriler iyonik sıvılarda anyon ve moleküler yapı arasındaki elektronik etkileşimler açısından yeni ve orijinal bir sonuç oluşturmaktadır.

Sentezlenen 9 tipi bileşiklerin molar iletkenlik ölçümleri konduktometre kullanılarak yapılmış ve veriler  $\mu s$  (mikro simens) olarak Tablo 26' da sunulmuştur. Elde edilen iletkenlik verilerinde dikkate değer sonuçlar içermektedir. Nitekim dikatyonik iyonik sıvılarda iki imidazol halkasını birleştiren alkan zincirinin  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_6-$  ve  $-(CH_2)_8-$  sırasına göre uzaması iletkenlikte artışın önemli sebeplerinden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Mono katyonik iyonik sıvılarda da benzer davranışlar gözlenmekte, aynı zamanda anyon karakteri ile alkil zincirinin uzamasının beraberce iyonik sıvılarda iletkenlik ölçümlerini keskin bir şekilde değiştirdiği bildirilmektedir [56-60]. Bu veriler ve elde ettiğimiz sonuçlar tamamiyle paralellik gösterdiği belirtilmelidir.

Çalışmamızda 9 tipi iyod ve brom anyonu içeren dikatyonik iyonik bileşiklerden, potasyum hegzaflo-rofosfat ( $KPF_6$ ) ile muamele sonucu anyon değişimi üzerinden 10 tipi bileşiklerin eldesi (anyon değişimi) aşağıda gösterildiği şekildedir (Şekil 15).



Şekil 15.(10) tipi bileşiklerin reaksiyon yürüyüşü

Çalışmamızda 9 tipi bileşiklerden anyon değişimi ile 10 tipi iyonik sıvılara geçişte son derece faydalı iyonik sıvı karakteri ortaya çıktığı belirlenmiştir. Öyle ki 9 tipi bileşiklerde gözlenen erime-bozunma sıcaklık aralıkları 10 tipi bileşiklerde çok daha yükseğe çıkmaktadır. Benzer farklılıklar iletkenlik ölçümlerinde de gözlemlenmektedir. Tablo 27' de 10 tipi iyonik sıvılar için sunulan erime- bozunma sıcaklıkları ile iletkenlik ölçüm verilerinde 9 tipi bileşiklere göre önemli derecede artışlar görülmektedir. Sentezlenen 9 tipi bileşiklerde erime sıcaklık aralığı  $71-212$  °C olarak, bozunma sıcaklık aralıkları  $82-228$  °C bulunurken, anyon olarak  $PF_6^-$  içeren 10 tipi bileşiklerde ise erime sıcaklık aralığı  $398-432$  °C olarak, bozunma sıcaklık aralıkları  $410-441$  °C bulunmuştur.

Önemli bir farkı işaret eden bu davranış 10 tipi bileşiklerdeki hegzaflo-ro fosfat anyonunun 9 tipi bileşiklerdeki iyodür ve bromür anyonuna göre molekülleri daha stabil hale getirdiği açıktır. Bu durum  $PF_6^-$  anyonunun iyodür ve bromüre göre daha kuvvetli bazik karakteri açıklanabilir. Bu sonuç mono katyonik iyonik sıvılar için literatürde sunulan verilerle paralellik taşımaktadır[61-62]. İletkenlik ölçümleri açısından da 9 ve 10 tipi iyonik sıvıların iletkenliği karşılaştırıldığında, 9 tipi iyonik sıvılarda iletkenlik aralığı 832-872  $\mu s$  iken 10 tipi iyonik sıvıların iletkenlik aralığı 900-994  $\mu s$  olduğu gözlemlenmektedir[1]. Bu durum moleküler yapının ve dikatyonik iyonik sıvıdaki anyon karakterinin iyonik sıvıların fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine önemli ölçüde pozitif katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

Çalışmamızda elde edilen anahtar ve hedef bileşikler niteliğindeki 3, 4, 9 ve 10 tipi tüm bileşiklerin biyolojik davranışlarının ortaya konulması amacıyla literatürde belirtilen yöntemler kullanılarak, antimikrobial ve anti kanser özellikleri test edilmiştir[63-66]. Bu testler sonucu iyonik sıvılara ilişkin (9 ve 10 tipi) dikkate değer bir aktivite gözlenmezken anahtar bileşik niteliğindeki 3 ve 4 tipi bileşiklerde anti mikrobial aktivite gözlenmemesine karşın oldukça ümit verici anti kanser özellikler belirlenmiştir[67].

3 tipi ve 4 tipi bileşiklerin tümü meme kanserli MDA-MB 231, MCF-7,MDA- MB-468 kodlu hücrelere ve heLa serviks kanser hücresine karşı yüksek aktiviteyle ortaya koyarken; 3g,4m ve 4l bileşiklerinin en yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. İleri toksite Faz II FAZ III çalışmaları ayrıca halen sürdürülen bu maddelerin mevcut temel anti kanser ilaç standardı olan Paclitaxel ile karşılaştırılması yapılmış ve anti kanser özelliklerinin dikkate değer ölçüde olduğu belirlenmiştir.

## 6. ÖNERİLER

Çalışmamızda hedef bileşiklerin elde edilmesi sırasında ele geçen Etil-N'-3-(1H-imidazol-1-il)propilkarbamoyl-4-arilhidrazon (4-tipi bileşikler)'lerin ve 4-(3-(1H-imidazol-1-il)propil)-3-Alkil (aril veya arilalkil)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-on (3) tipi bileşiklerin yapılan stotoksik etki araştırmalarında, dikkate değer anti kanser etkileri belirlenmiştir. Özellikle meme tümörlerine karşı oldukça etkili olduğu gözlenen bu bileşiklerin (4 tipi) farklı kanser türlerine karşı etkilerinin incelenmesinin yanında, bu sınıf bileşiklerin yeni türevlerinin hazırlanması ve daha ileri faz çalışmalarının (hayvan deneylerinin) yapılması, yeni ve etkili antikanser ilaç türlerinin ortaya çıkarılmasına yol açabilir.

Çalışmamızın ana iskeletini oluşturan dikatyonik imidazolyum bazlı iyonik sıvıların brom ve iyod anyonu taşıyan türevlerinin (9 tipi) belirlenen erime ve bozunma sıcaklıklarının düşük olması sebebi ile ortam çözücüsü olarak kullanımının sınırlı olacağı ortaya konmuş olmasına karşın, Baylis-Hillman, Knoevenagel, Heck ve esterleşme reaksiyonları gibi çeşitli organik reaksiyonlarda katalizör özelliklerinin incelenmesi, kataliz kimyasında yeni katalizör türlerin ortaya çıkmasına katkı sağlayabilir.

Diğer yandan elde ettiğimiz hegzaflo-rofosfat anyonu taşıyan iyonik sıvıların bozunma sıcaklıklarının yüksek olması sebebi ile organik kimya uygulamalarında reaksiyon ortam çözücüsü yada katalizör olarak çeşitli reaksiyonlardaki davranışlarının incelenmesi, yeni katalizör ve çevre uyumlu çözücü sistemlerinin keşfedilmesi yolunu açabilir.

Bilinen bazı önemli kimyasal reaksiyonların (Aldol kondenzasyonu, Diekman siklizasyonu, Michael katılması ve çeşitli substitusyon reaksiyonları gibi),reaksiyon sürelerinin kısaltılması, bozunma ürünlerinin azaltılması, reaksiyon verimlerinin artırılması amacı ile yakın zamanlarda sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaca dönük olarak çeşitli yapılarda ve özellikle (çeşitli heterosiklik yapıda, asidik yada bazik karakterde) iyonik sıvılar reaksiyon ortamı çözücüsü ve aynı zamanda katalizörü olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu tip çalışmalara paralel olmak üzere elde ettiğimiz iyonik sıvıların benzer reaksiyon ortamlarında davranışlarının ortaya konması için bu alanlarda uygulama çalışmalarının yapılması yerinde olacaktır. Bu çalışmalardan ilginç ve beklenmedik sonuçların elde edilebileceği muhtemeldir.

Çalışmamızda anyon değişimi sadece halojenler (brom ve iyod) ile hegzam florofosfat arasında bir anyon değişimi ile sınırlı kalmıştır. Bu alanı çeşitlendirmek birçok farklı tip anyon değişimini gerçekleştirerek mevcut iyonik sıvıların birçok özellikleri yansıtabilecek fiziksel özelliklere sahip iyonik sıvı elde edilebilir. Bu nedenle kuvvetli bazı özellik taşıyan ( $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $ClO_4^-$  gibi anyonlarla mevcut anyonların değişimi yapılarak daha verimli kullanımı olan ve ısı dayanımı yüksek fiziksel özellikler taşıyan yeni iyonik sıvıların elde edilmesinin yolu açılacaktır. Bu tip iyonik sıvıların aynı zamanda endüstriyel olarak yeni nesil pillerin dolgu malzemelerinin elde edildiği dikkate alınır, bu ve benzeri uygulamalarda, elde edilen yada anyon değişimi ile elde edilecek iyonik sıvıların kullanılabilirliğini göz önünde tutmak gerektiği düşüncesindeyiz.

Elde edilen iyonik sıvıların mevcut imkanlarla sadece molar iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Buna ilave olarak bu bileşiklerin elektriksel iletkenliklerinin viskozite ve yoğunluk ölçümlerinin yapılması, bu alana yeni bazı fiziksel parametrelerin kazandırılması açısından faydalı olacaktır.

Çeşitli biyokimyasal işlemlerde iyonik sıvıların biyo katalizör davranışı bilinmesi sebebi ile, çalışmamızda orijinal nitelikte olan iyonik sıvı örneklerinin biyo katalizör özelliklerinin incelenmesi de yeni ve etkili biyo katalizörlerin belirlenmesinin yolunu açabilir.



## 7. KAYNAKLAR

1. Oliver-Bourbigou, H., Magna, L. ve Morvan, D., Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications, App. Catal. A: General, 373 (2010) 1-56.
2. Wasserscheid, P. ve Welton, T., Ionic liquid synthesis, <http://files.rushim.ru/books/mechanizms/ionic-liquids-in-synthesis> 23 Ocak 2013.
3. Stepnowski, P., Application of Chromatographic and Electrophoretic Methods for the Analysis of Imidazolium and Pyridinium Cations as Used in Ionic Liquids, Int. J. Mol. Sci., 7 (2006) 497-509.
4. Zare, A., Moosavi-Zare, A. R., Merajoddin, M., Zolfigol M. A., Hekmat-Zadeh, T., Hasaninejad, A., Khazaei, A., Mokhlesi, M., Khakyzadeh, V., Derakhshan-Panah, F., Beyzavi, M. H., Rostami, E., Arghoon, A. ve Roohandeh, R., Ionic liquid triethylamine-bonded sulfonic acid {[Et<sub>3</sub>N-SO<sub>3</sub>H]Cl} as a novel, highly efficient and homogeneous catalyst for the synthesis of β-acetamido ketones, 1,8-dioxoctahydroxanthenes and 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes, J. Mol. Liq., 167 (2012) 69-77.
5. Shaterian, H. R., Mohammadnia, M. ve Moradi, F., Acidic ionic liquids catalyzed three-component synthesis of 12-aryl-12H-indeno[1,2-b]naphtho[3,2-e]pyran-5,11,13-trione and 13-aryl-indeno[1,2-b]naphtho[1,2-e]pyran-12(13H)-one derivatives, J. Mol. Liq., 172 (2012) 88-92.
6. Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferrera, B. ve Duponta, J., Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids, Adv. Synth. Catal., 348 (2006) 243 – 248.
7. Tavecchia, P., Gentili, P., Kurz, M., Sottani, C., Bonfichi, R., Selva, E., Lociuoro, S., Restelli, E. ve Ciabatti, R., Degradation Studies of Antibiotic MDL 62, 879 (GE2270A) and Revision of the Structure, Tetrahedron, 51 (1995) 4867-4890.
8. Ahmed, S., Owen, C. P., James K., Patel, C. K. ve Sampson, L., Evidence for the mechanism of the irreversible inhibition of oestrone sulphatase (ES) by aminosulphonate based compounds, J. Steroid Biochem. Mol. Biol., 4-5, 80 (2002) 429-440.
9. Uzagare, M. C., Sanghvi, Y. S. ve Salunkhe, M. M., Application of ionic liquid 1-methoxyethyl-3-methyl imidazolium methanesulfonate in nucleoside chemistry, Green Chem., 5 (2003) 370-372.
10. Oliver-Bourbigou, H. ve Magna L., Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions, J. Mol. Catal. A: Chem., 182-183 (2002) 419-437.
11. Branco, L. C., Rosa, J. N., Ramos, J. J. M. ve Afonso, C. A. M., Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids, Chem. Eur. J., 8 (2002) 3671.

12. Wang, P., Zakeeruddin S. M., Comte, P., Exnar, I. ve Gätzel, M., Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 1166-1167.
13. Emami, S., Falahati, M., Banifatemi, A. ve Shafiee, A., Stereoselctive Synthesis and Antifungal Activity of (Z)-trans-3-azoly-2-methylchromanone oxime ethers, Bioorg. Med. Chem., 12 (2004) 5881-5889.
14. Malhotra, S. V. ve Kumar, V., A profile of the in vitro anti-tumor activity of imidazolium-based ionic liquid, Bioorg. Med. Chem. Lett., 20 (2010) 581-585.
15. Kumar, V. ve Malhotra, S. V., Study on the Potential anti-cancer activities of phosphonium and ammonium-based ionic liquid, Bioorg. Med. Chem. Lett., 19 (2009) 4643-4646.
16. Gupta, M., Efficient synthesis of antifungal active 9-substituted-3-aryl-5H,13aH-quinolino[3,2-f][1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4]triazepines in ionic liquids, Bioorg. Med. Chem. Lett., 21 (2011) 4919-4923.
17. Yang, X., Zheng, X., Zhang, Y., Qing, C. ve Song W., Synthesis and cytotoxic activities of novel phenacylimidazolium bromides, Bioorg. Med. Chem. Lett., 19 (2009) 1892-1895.
18. Dieter, K. M., Dymek, C. J., Heimer, N. E., Rovang, N. E. ve Wilkes, J. S., Ionic Structure and Interactions in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-AlCl<sub>3</sub> Molten Salts, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2122-2126.
19. Formentin, P., Garcia H. ve Leyva, A., Assessment of the suitability of imidazolium ionic liquids as reaction medium for base-catalysed reactions case of Knoevenagel and Claisen-Schmidt Reactions, J. Mol. Catal. A: Chem., 214 (2004) 137-142.
20. Jurčík, V. ve Wilhelm R., An imidazolinium salt as ionic liquid for medium and strong bases, Green Chem., 7 (2005) 844-848.
21. Ramnial, T., Ino, D. D. ve Clyburne, J. A. C., Phosphonium Ionic Liquids as Reaction Media for Strong Bases, Chem. Commun., (2005) 325-327.
22. Lee, H. M., Lu, C. Y., Chen, W. L., Lin, H. C., Chiu, P. L. ve Cheng, P. Y., Palladium complexes with ethylene-bridged bis(N-heterocyclic carbene) for C-C coupling reactions, Tetrahedron, 60 (2004) 5807-5825.
23. Baltazar, Q. Q., Chandawalla, J., Sawyer, K. ve Anderson, J. L., Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids, Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects, 302 (2007) 150-156.

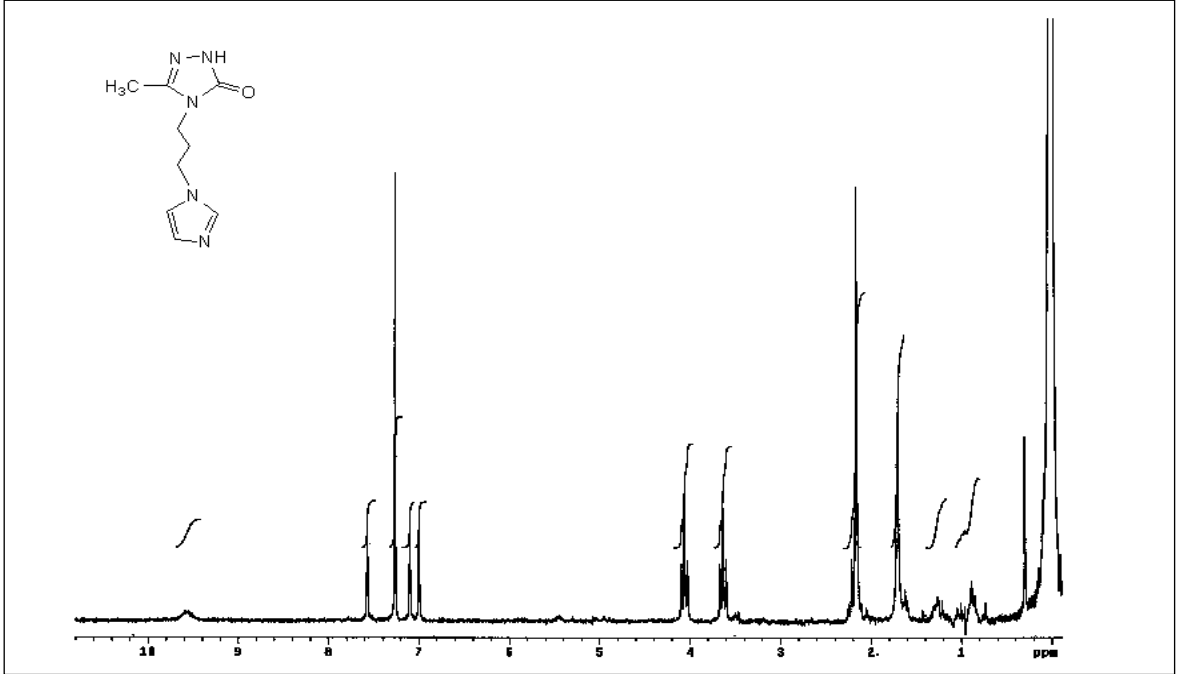
24. Bara, J. E., Hatakeyama, E. S., Gabriel, C. J., Zeng, X., Lessman, S., Gin, D. L. ve Noble, R. D., Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes, J. Membr. Sci., 326 (2008) 186-191.
25. Kore, R. ve Sriastava, R., Synthesis and Applications of novel imidazole and benzimidazole based sulfonic acid group functionalized brönsted acidic ionic liquid catalysis, J. Mol. Catal. A: Chem., 345 (2011) 117-126.
26. Zhang, Y., Zhao, Y. ve Xia, C., Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation, J. Mol. Catal. A: Chem., 306 (2009) 107-112.
27. Headley, A. D. ve Ni B., Chiral imidazolium Liquids: Their Synthesis and influence on the Outcome of Organic Reaction, Aldrichimica Acta, 40 (2007) 107-117.
28. Zhu, H., Yang F., Tang, J. ve He, M., Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: A green catalyst and recyclable medium for esterification, Green Chem., 5 (2003) 38-39.
29. Shi, X., Han, X., Ma, W., Wei, J., Li, J. ve Zhang, Q., Peroxotungstates immobilized on multilayer ionic liquid brushes-modified silica as an effecient and reusable catalyst for selective oxidation of sulfides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J. Mol. Catal. A: Chem., 341 (2011) 57-62.
30. Liu, S., Xie, C., Yu, S. ve Liu, F., Dimerization of rosin using Bronsted-Lewis acidic ionic liquid as catalyst, Catal. Commun., 9 (2008) 2030-2034.
31. Paape, N., Wei, W., Bösmann, A., Kolbeck, C., Maier, F., Steinrück, H., Wasserscheid, P. ve Schulz P. S., Chloroalkylsulfonate ionic liquids by ring opening of sultones with organic chloride salts, Chem. Commun., (2008) 3867-3869.
32. Kotadia, D. A. ve Soni, S. S., Sillica gel supported -SO<sub>3</sub>H functionalised benzimidazolium based ionic liquid as a mild and effective catalyst for rapid synthesis of 1-amidoalkyl naphthols, J. Mol. Catal. A : Chem., 354 (2012) 44-49.
33. Chen, W., Zhang, Y., Zhu, L., Lan, J., Xie, R. ve You, J., A concept of Supported Amino Acid Ionic Liquids and Their Application in Metal Scavenging and Heterogeneous Catalysis, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 13879-13886.
34. Lou, L., Dong, Y., Yu, K., Jiang, S., Song, Y., Cao, S. ve Liu, S., Chiral Ru complex immobilized on mesoporous materials by ionic liquids as heterogeneous catalysts for hydrogenation of aromatic ketones, J. Mol. Catal. A: Chem., 333 (2010) 20-27.
35. Kissinger, P. T., Heineman W. R. ve Dekker, M., In Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Holler, F. J. ve Enke, C. G., Chapter 8, Newyork, 1984.

36. Wang, R., Jin, C., Twamley B. ve Shreeve M., Synthesis and Characterization of Unsymmetric Dicationic Salts Incorporating Imidazolium and Triazolium Functionalities, Inorg. Chem., 45 (2006) 6396-6403.
37. Angell C.A., in *Monten Salts: From Fundamentals to Applications*, M. Gaune-Escard Ed., Kluwer Academic Publishers, London, 2002, 305-320.
38. Chiappe, C. ve Pieraccini, D., Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity, J. Phys. Org. Chem., 18 (2005) 275-297.
39. Borodkin, G. I. ve Shubin, V. G., Electrophilic Reactions of Aromatic and Heteroaromatic Compounds in Ionic Liquids, Russ. J. Org. Chem., 42 (2006) 1745-1770.
40. Sharma, P., Park, S., Park, K., Nam, S. C., Jeong S. K. ve Yoon, Y., Solubility of Carbon dioxide in Amine-functionalized Ionic Liquids: Role of the Anions, Chem. Eng. J., 193-194 (2012) 267-275.
41. R. Milcent, C. ve Redeuilh, J., Heterocycl.Chem., 16 (1979) 403.
42. Tanak, H., Köysal, Y., Ünver, Y., Yavuz, M., Işık, Ş. ve Sancak, K., Experimental and DFT studies of ethyl N'-3-(1H-imidazol-1-yl) propylcarbamoyl benzohydrate monohydrate, Struc. Chem., 20 (2009) 409-416.
43. Ünver, Y., Düğdü, E., Sancak, K., Er, M. ve Ustabaş, R., Synthesis and Characterization of novel triazol compounds containing thiophen ring as potential antifungal agents and Structure of 2-(2-hydroxy-2-p-tolyethyl)-5-(thiophen-2-ylmethyl)-4-(4H-1,2,4-triazol-4-yl)-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one, Turk J Chem., 34 (2010) 551-563.
44. Li, J., Hu, F., Xie, X., Liu, F. ve Huang, Z., Synthesis of new functionalized chiral ionic liquid and its organocatalytic asymmetric epoxidation in water, Catal. Comm., 11 (2009) 276-279.
45. Hsieh, Y., Kuei, C., Chou, Y., Liu, C., Leu, K., Yang, T., Wang, M. ve Ho, W., Facile synthesis of polymerized ionic liquids with high thermal stability, Tetrahedron Letters, 51 (2010) 3666-3669.
46. Cho, H., Lee, S., Jung, S., Lee, T., Yoon, H. ve Lee, Y., Ionic liquid incorporated polystyrene resin for solid-phase peptide synthesis, Tetrahedron Letters, 52 (2011) 1459-1461.
47. McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K. ve Goldman, J. L., Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 1687-1695.

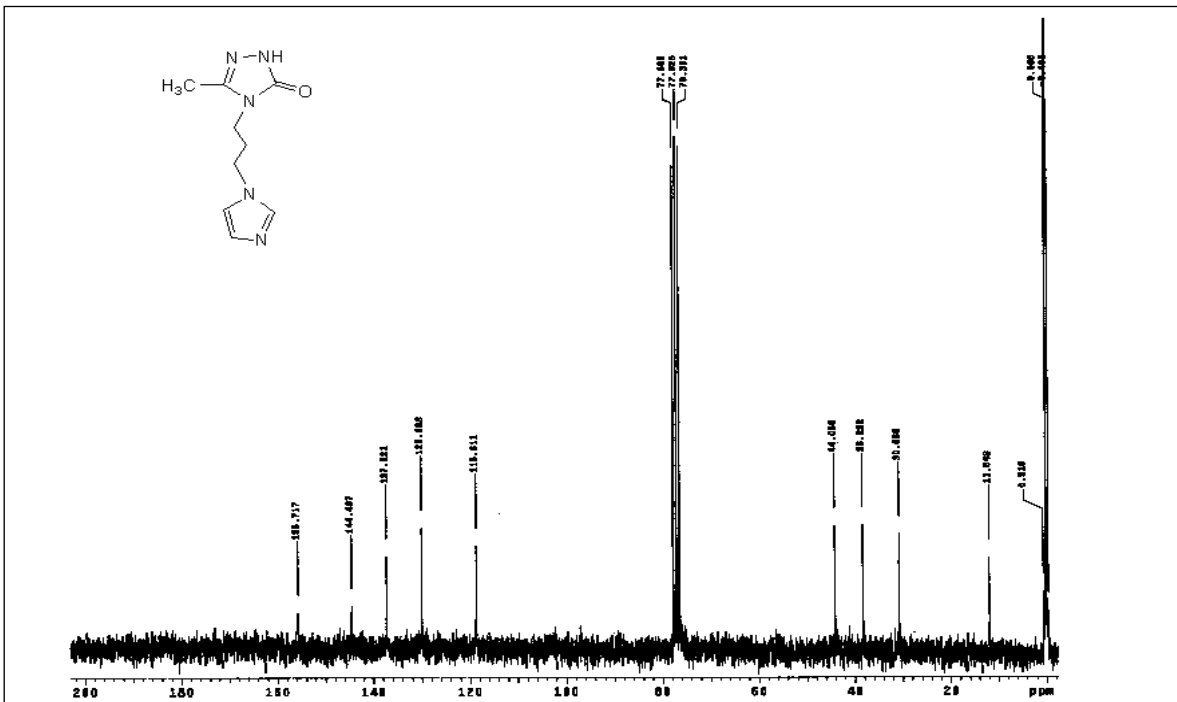
48. Noda, A., Hayamizu, K. ve Watanabe, M., Pulsed-Gradient Spin-Echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids, J. Phys.Chem. b, 105 (2001) 4603-4610.
49. İkizler, A., Synthesis of 4-Hydroxy-4,5-dihydro-1,2,4-triazol-5-ones, Monatsh. für Chem., 123 (1992) 257.
50. Tanak, H., Köysal, Y., Ünver, Y., Yavuz, M., Işık, Ş. 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, Mol. Phys., 108 (2010) 127-139.
51. Sancak, K., Ünver, Y., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Düğdü, E., Er, M. ve Işık, Ş., The Synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: Crystal structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 67 (2010) 325-334.
52. Kim, J. Y., Kim, T. H., Kim, D.Y., Park, N. ve Ahn, K., Novel thixotropic gel electrolytes based on dicationic bis-imidazolium, J. of Pow. Sour., 175 (2008) 692-697.
53. Bara, J. E., Hatakeyama, E. S., Gabriel, C. J., Zeng, X., Lessmann, S., Gin, D.L. ve Noble, R. D., Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes, J. of Mem. Sci., 316 (2008) 186-191.
54. Ünver, Y., Sancak, K., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Düğdü, E., Er, M. ve Işık, Ş., 5-Benzyl-4-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-ones: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and a comparison of theoretical and experimental IR by DFT calculations, J. of Mol. Struct., 936 (2009) 46-55.
55. 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 Chem. Phys. Let., 461 (2008) 332-337.
56. Nainaparampil, J. J., Phillips, B. S., Eapen K. C. ve Zabinski, J. S., Micro-nano behaviour of DMBI- $\text{PF}_6$  ionic liquid nanocrystals: large and small-scale interfaces, Nanotechnology, 16 (2005) 2474-2481.
57. Carmichael, A. J. ve Seddon, K. R., Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red, J. Phys. Org. Chem., 13 (2000) 591-595.
58. Getsis, A. ve Mudring, A.V., Imidazolium based ionic liquid crystals: Structure, photophysical and thermal behaviour of  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 12, 14$ ;  $x=0, 1$ ), Cryst.Res. Technol., 43 (2008) 1187-1196.

59. Holbrey, J. D. ve Seddon, K. R., The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, J.Chem.Soc.,Dalton Trans., (1999) 2133.
60. Aylıkçı, V., Ünver, Y., Düğdü, E., Tıraşoğlu, E., Aylıkçı, K. N., Unluer, D., Sancak, K., Kahoul, A., Dogan, M., Cengiz, E. ve Apaydın, G., Structure and anion effect on conductivity and K and L shell fluorescence parameters at green solvents, Chem. Phy. Let., 556 (2013) 365–371.
61. Jin, C., Twamley, B. ve Shreeve, J. M., Low-Melting dialkyl- and Bis(polyfluoroalkyl)-substituted 1,1'-methylenebis(imidazolium) and 1-1'-methylenebis(1,2,4-triazolium) Bis(trifluoromethanesulfonyl)amides: Ionic Liquids Leading to Bis(N-heterocyclic carbene) Complexes of Palladium, Organometallics, 24 (2005) 3020-3023.
62. Zhang, D., Chen, L., Chen, J., Liang, Y. ve Zhou, H., Synthesis of Novel Polyfluorene-Derived Task-Specific Ionic Liquid, Synt. Com., 35 (2005) 2609-2613.
63. Turan, M., Sökmen A., Polat, Z. A., Karadayı, K. ve Şen, M., Sivas yöresine ait bazı bitki özütlerinin antineoplastik etkileri, Cum. Med. J., 32 (2010) 9-18.
64. Shu-Fang, J., Worth, L. L., Turan, M., Duan, X. ve Kleinerman, E. S., Eradication of osteosarcoma lung metastasis using intranasal gemcitabine, Anticancer Drugs, 13 (2002) 155-161.
65. Worth, L. L., Jia, Shu-Fang, Zhou, Z., Chen, L. ve Kleinerman, E.S., Intranasal Therapy with an Adenoviral Vector Containing the Murine Interleukin-12 Gene Eradicates Osteosarcoma Lung Metastases, Clin.Cancer Res., 6 (2000) 3713-3718.
66. Ahmad, I., Mehmood, Z. ve Mohammed, F., Screening of some Indian medicinal plants for their antimicrobial properties, Journal of Ethnopharmacology, 62 (1998) 183-193.
67. Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Alpaslan, B. Y., Ünver, Y., Turan, M. ve Sancak, K., Synthesis, spectroscopic characterization, calculational studies and in vitro antitumoral activity of 4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-(thiophen-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one, J. of Mol. Struct., 989 (2011) 101-108.

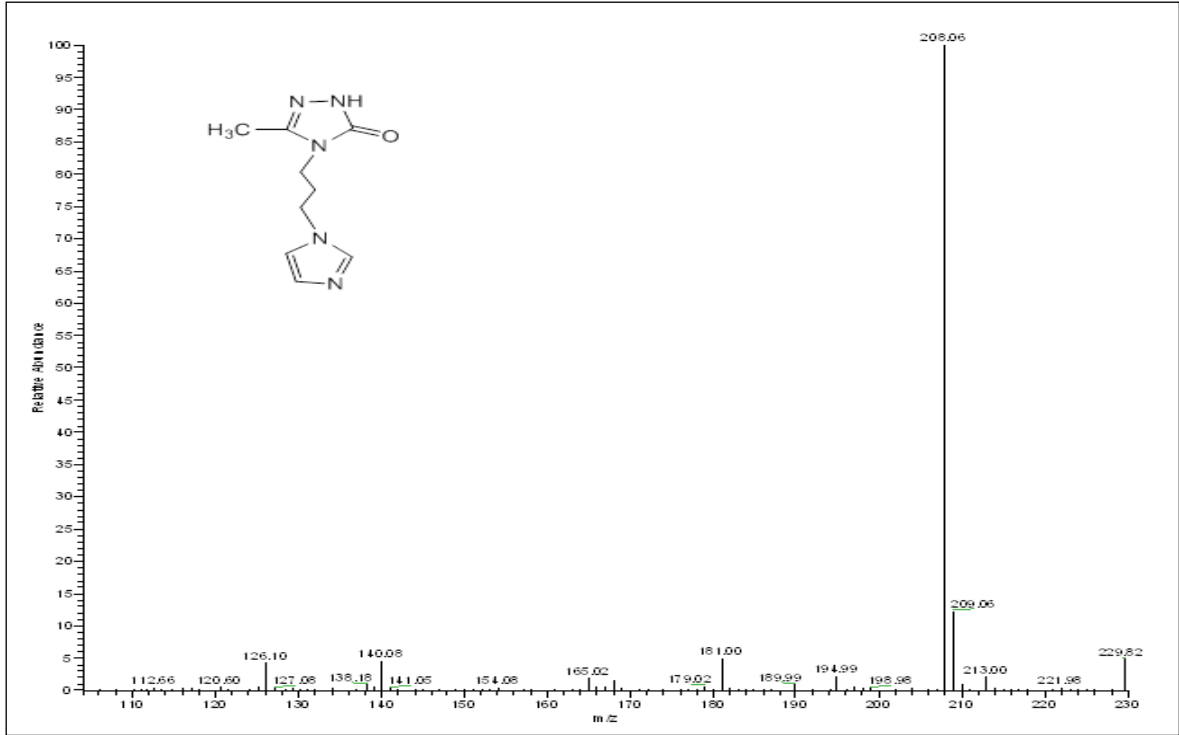
## 8. EKLER



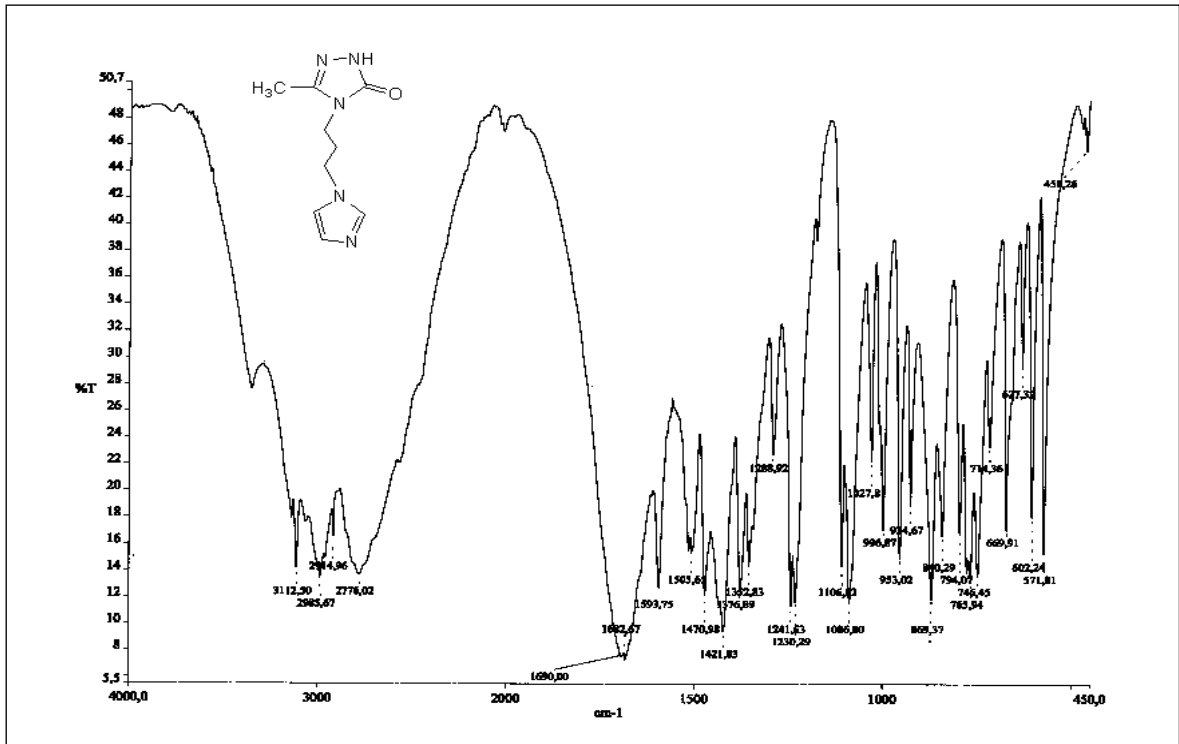
Ek Şekil 1. 3a bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Ek Şekil 2. 3a bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

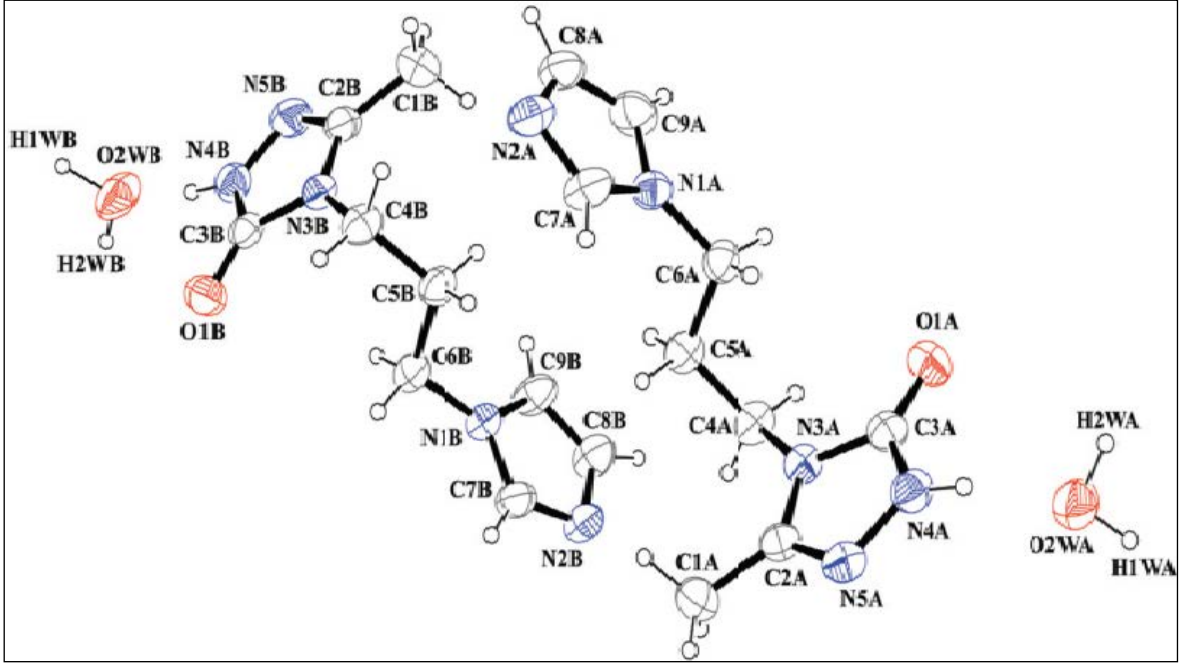


Ek Şekil 3. 3a bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

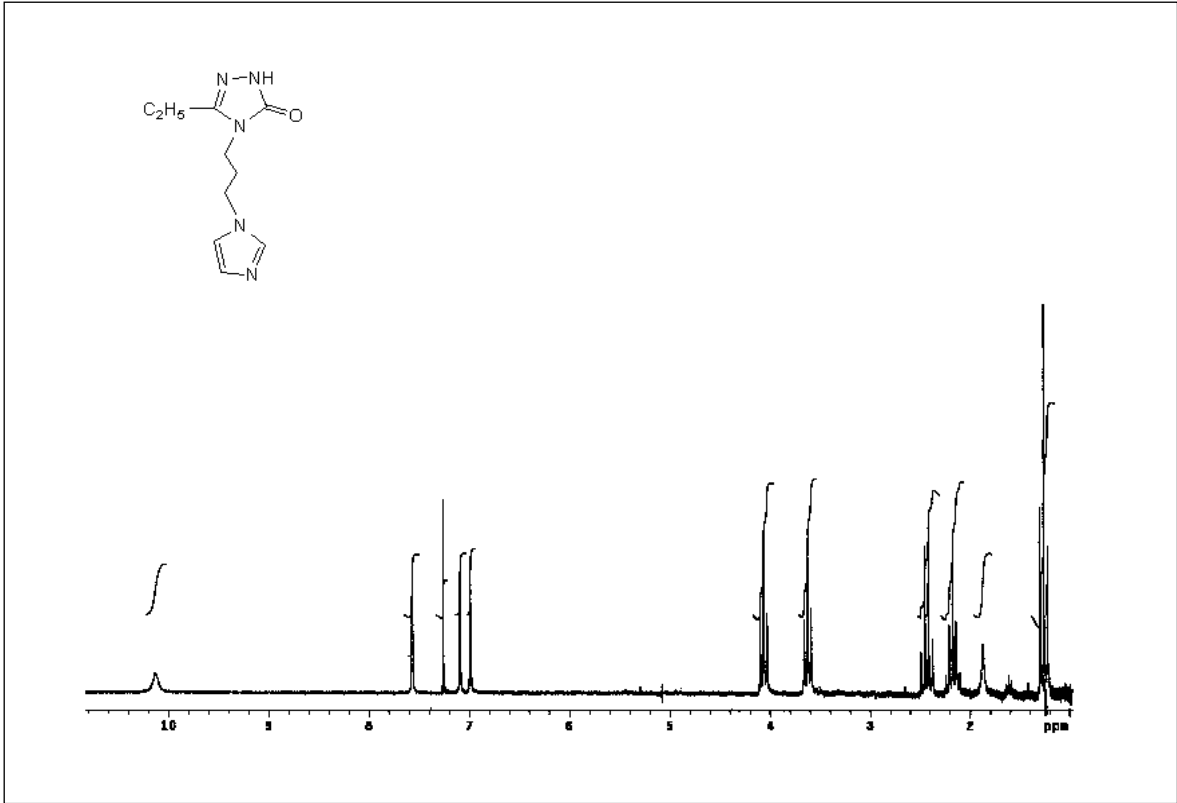


Ek Şekil 4.3a bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

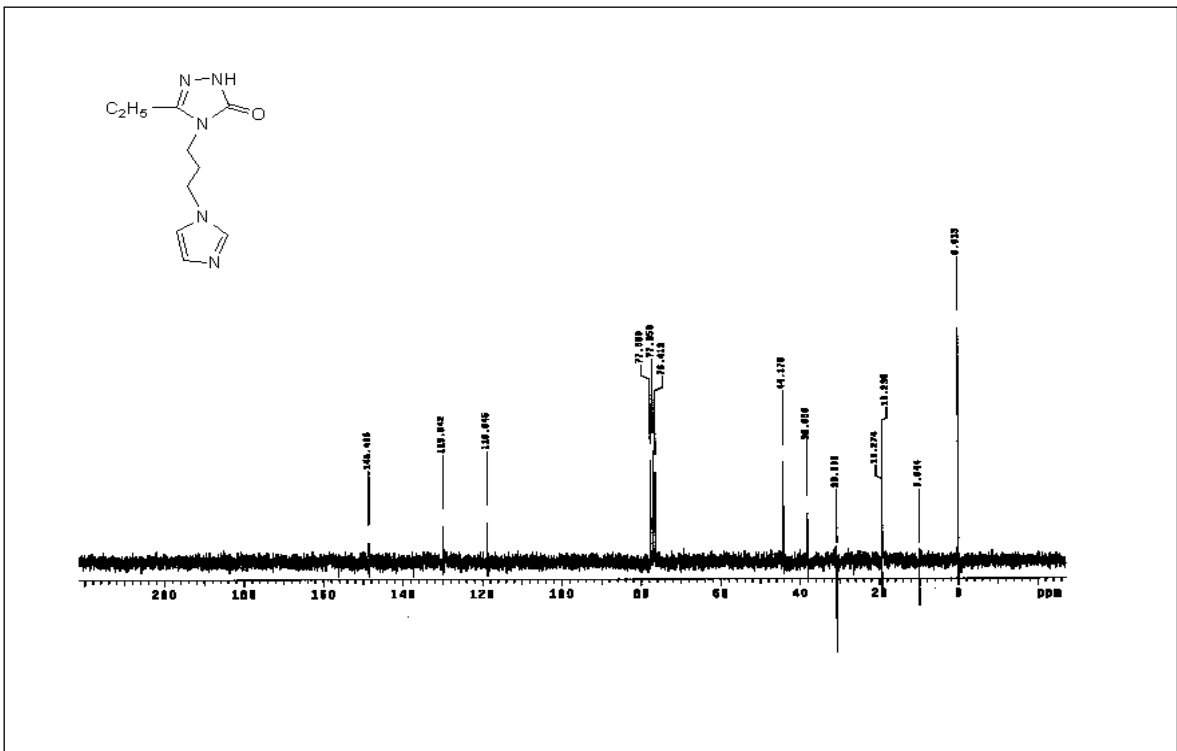




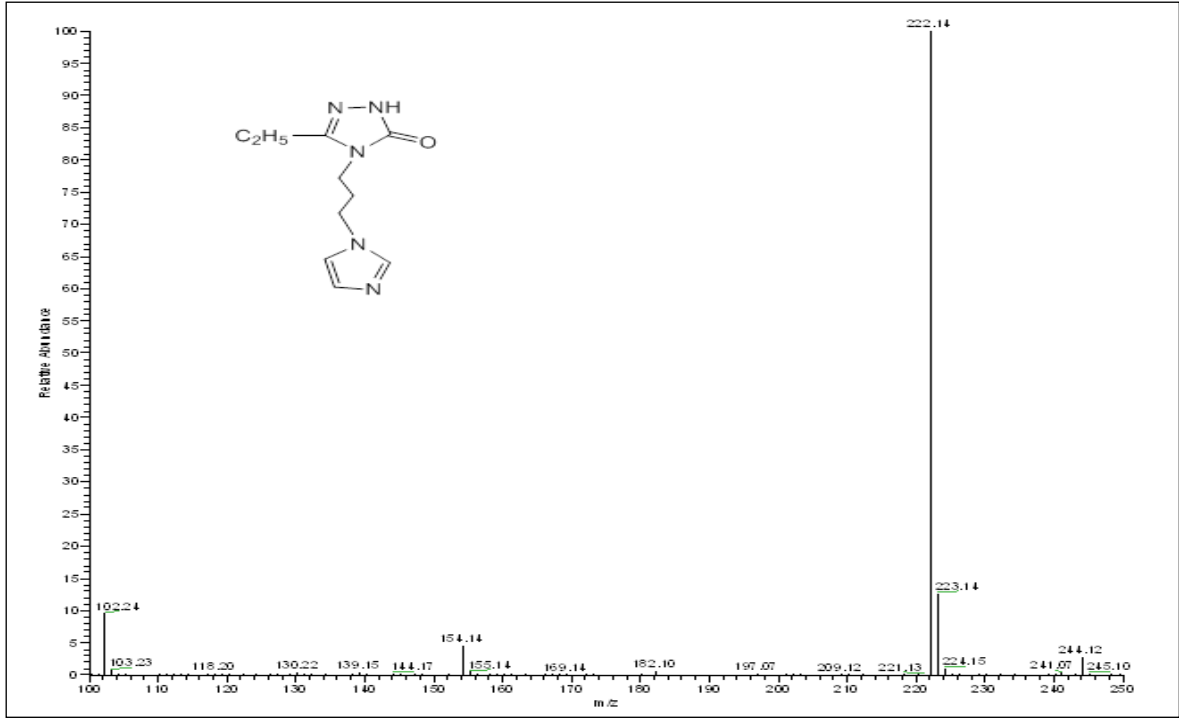
Ek Şekil 5. 3a bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



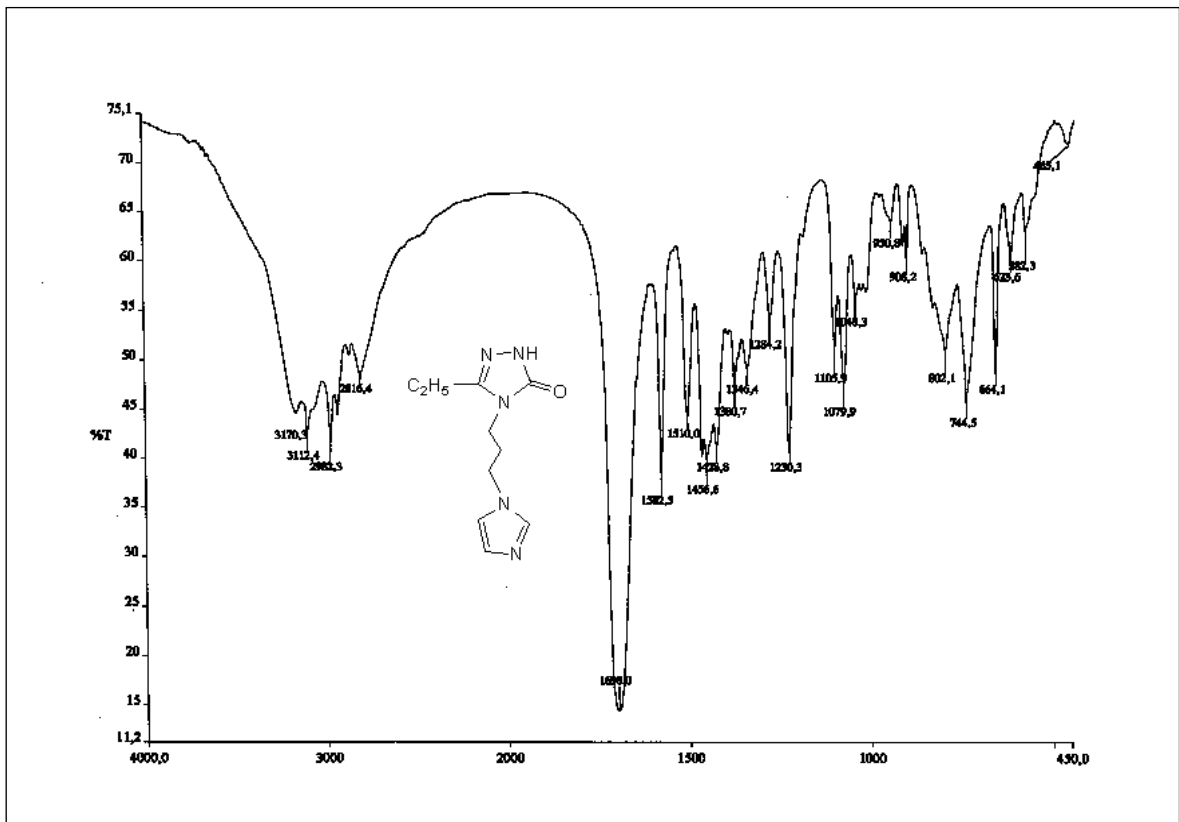
Ek Şekil 6. 3b bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



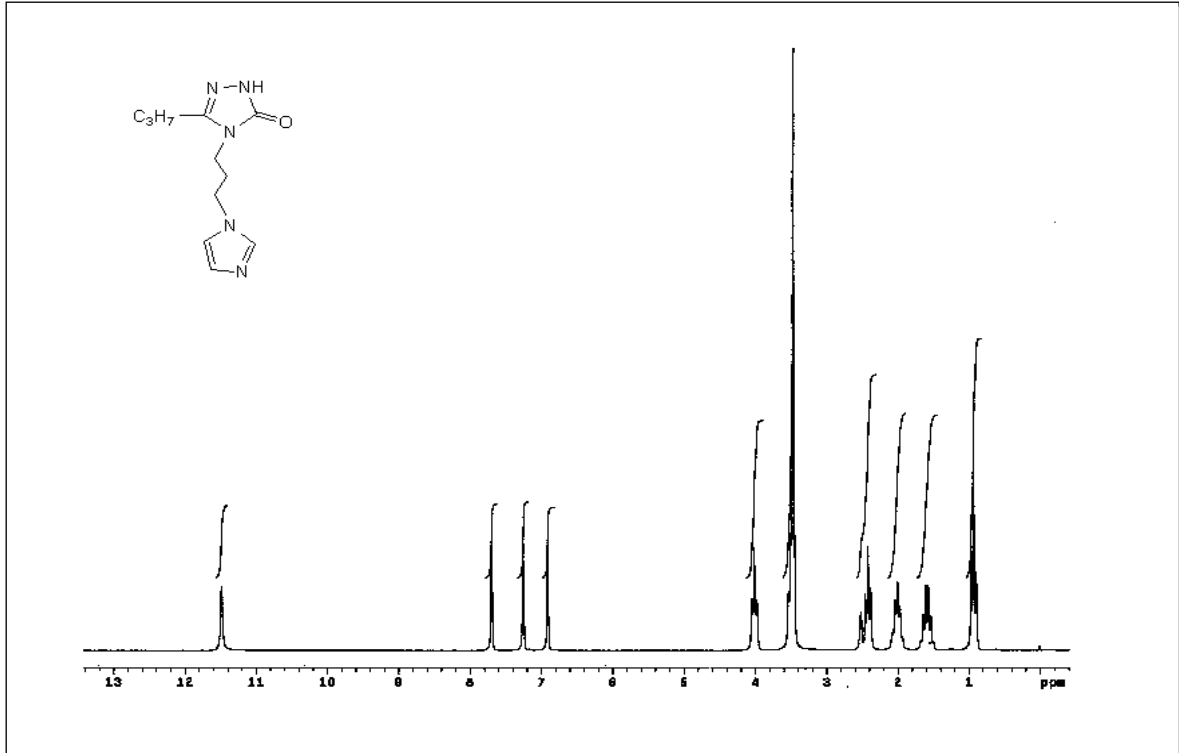
Ek Şekil 7. 3b bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



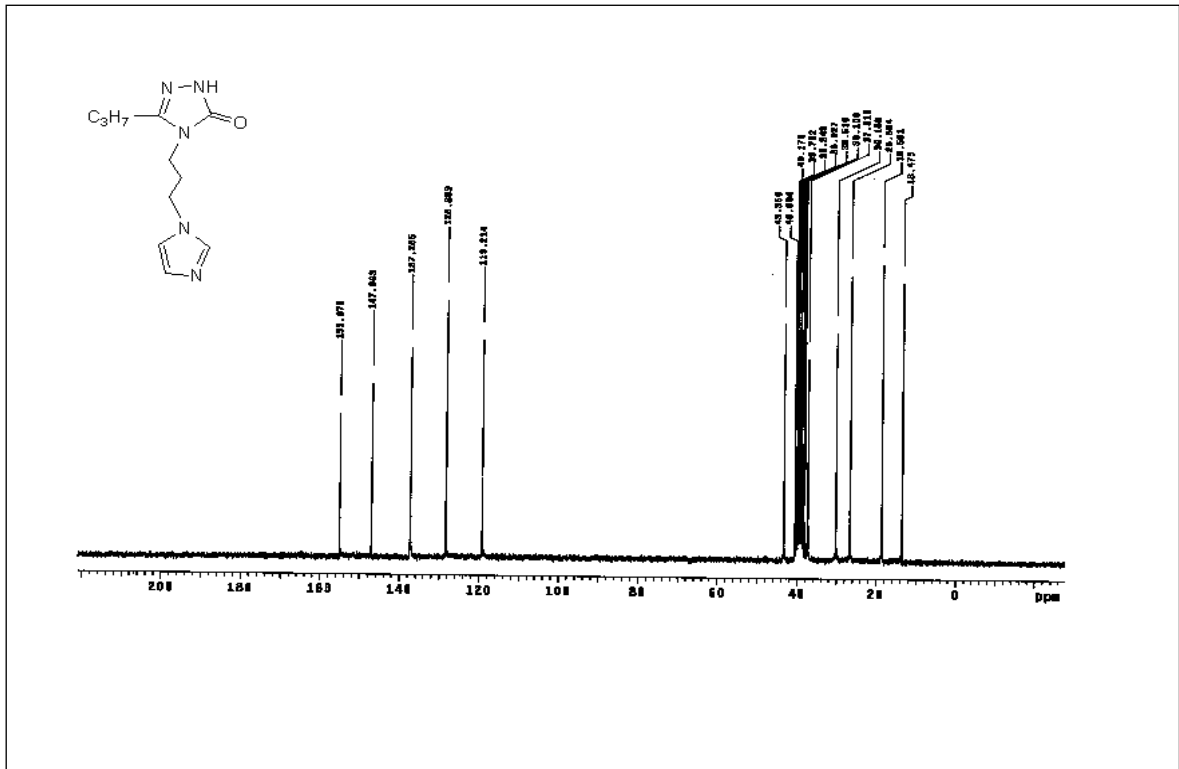
Ek Şekil 8. 3b bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



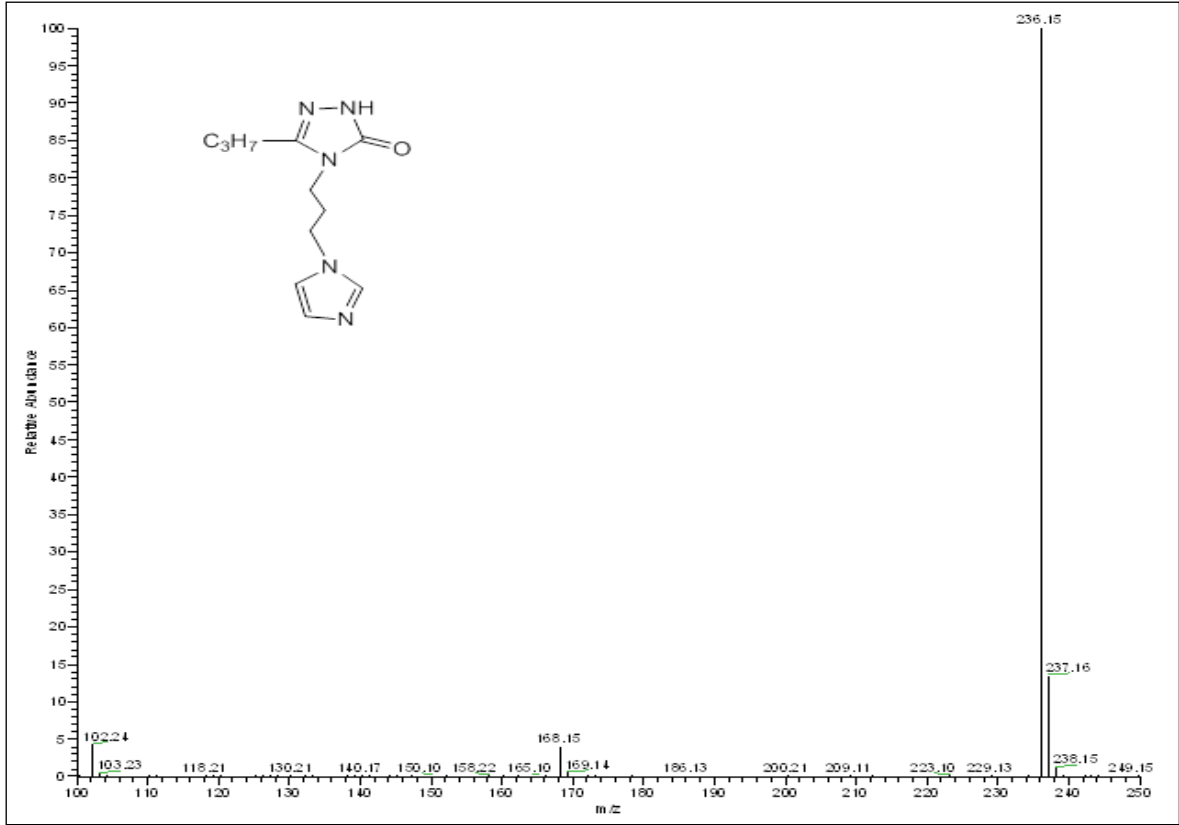
Ek Şekil 9. 3b bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



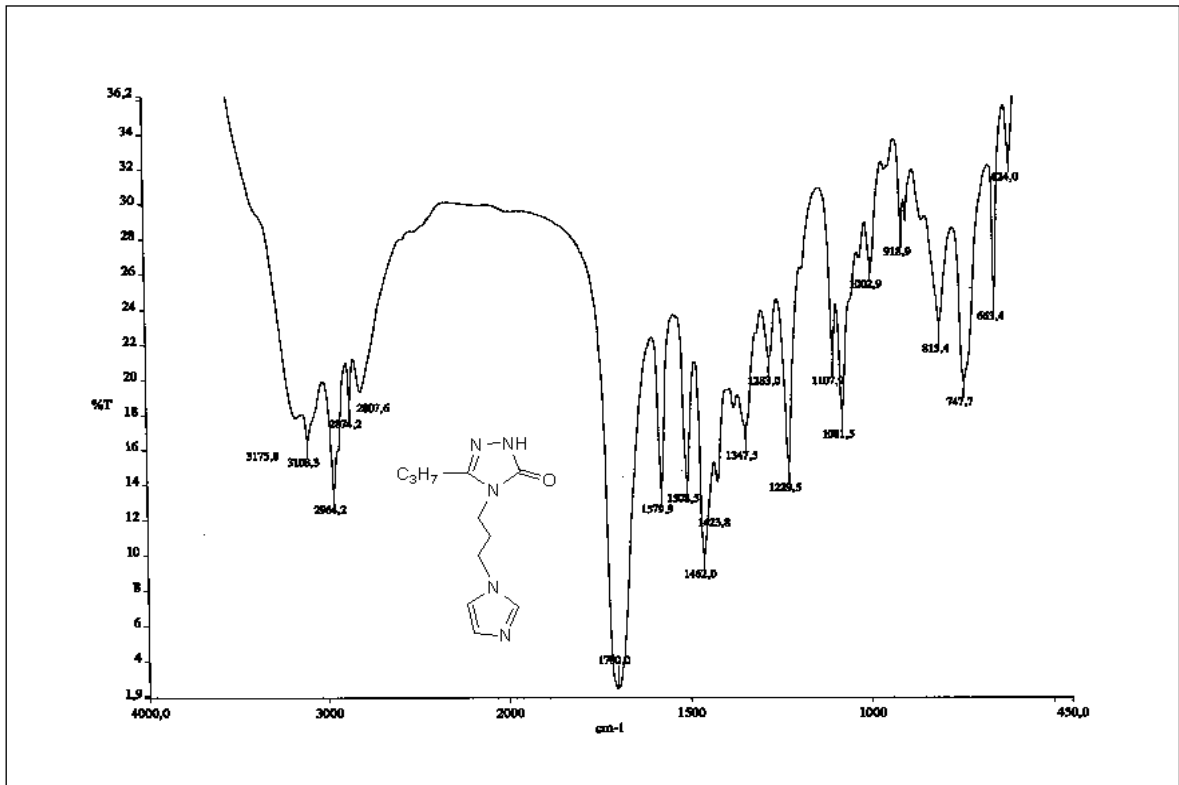
Ek Şekil 10. 3c bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO $_6$ )



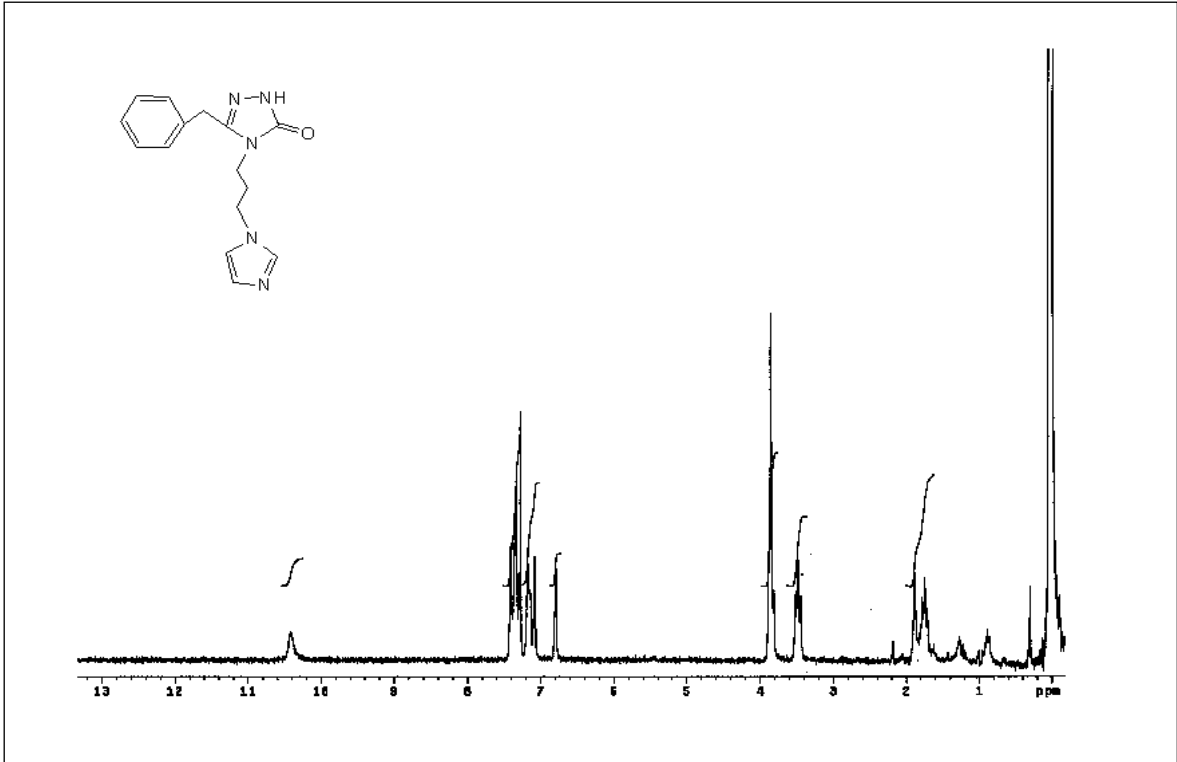
Ek Şekil 11. 3c bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (DMSO $_6$ )



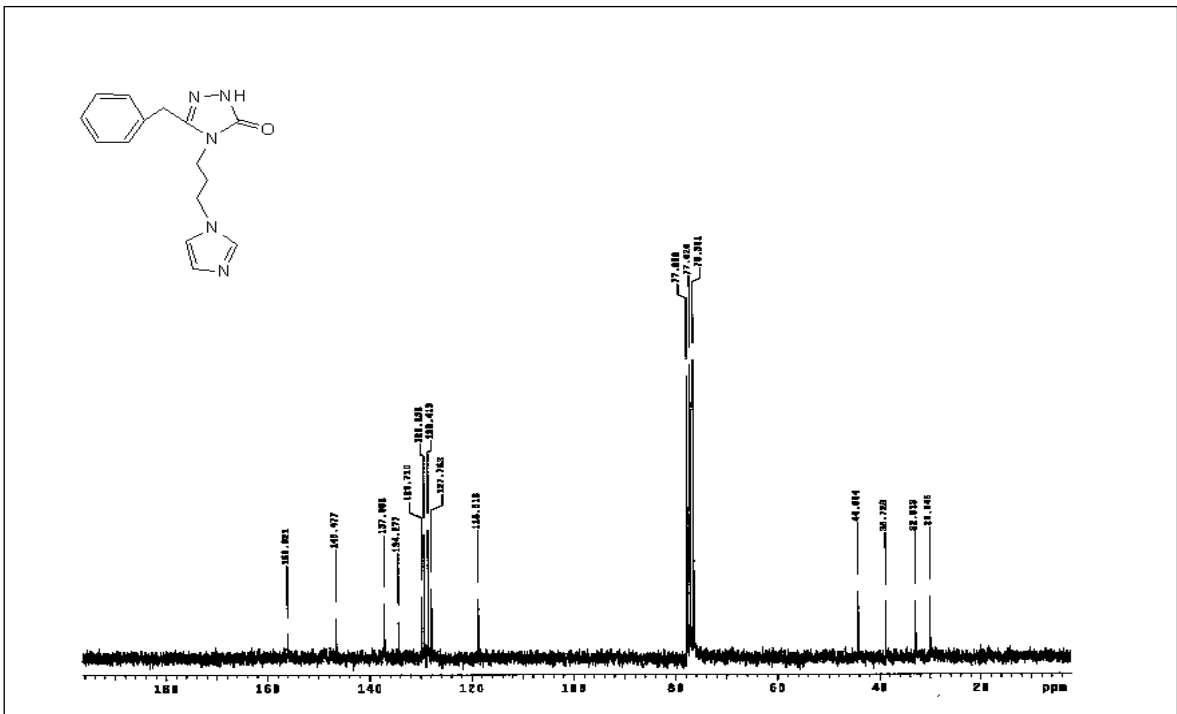
Ek Şekil 12. 3c bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



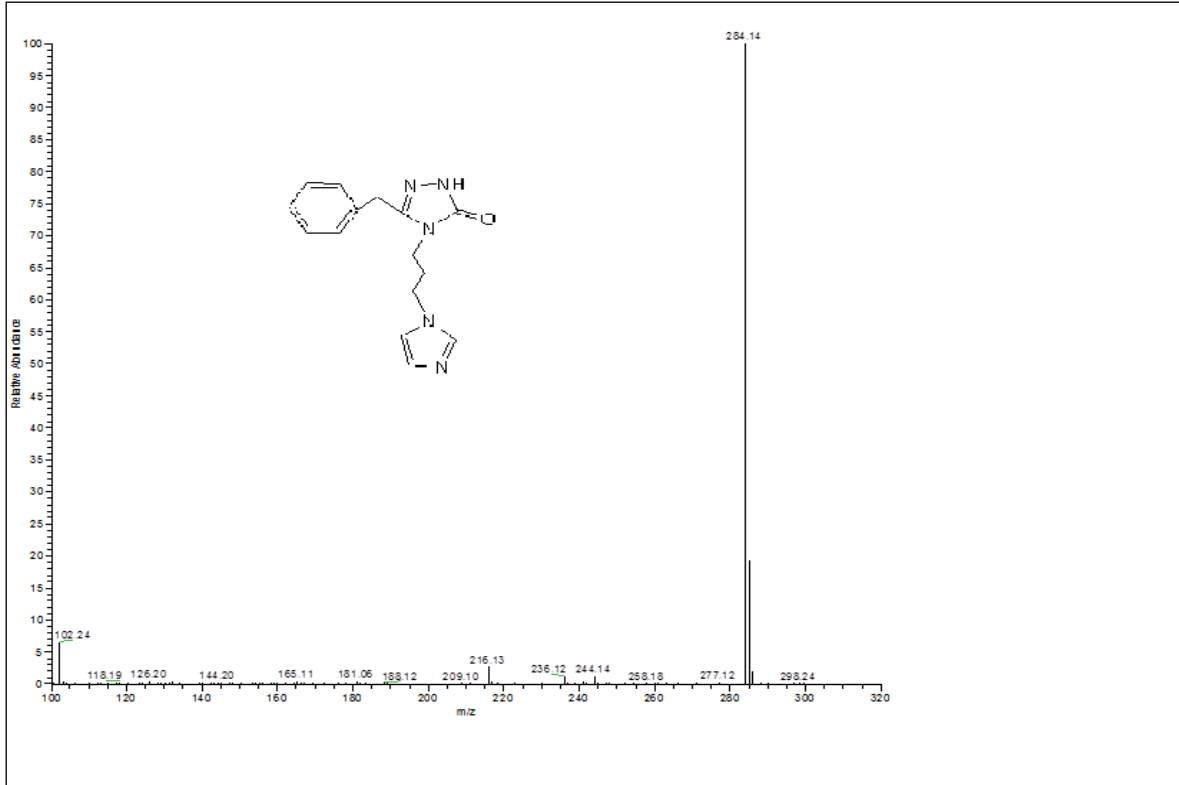
Ek Şekil 13.3c bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



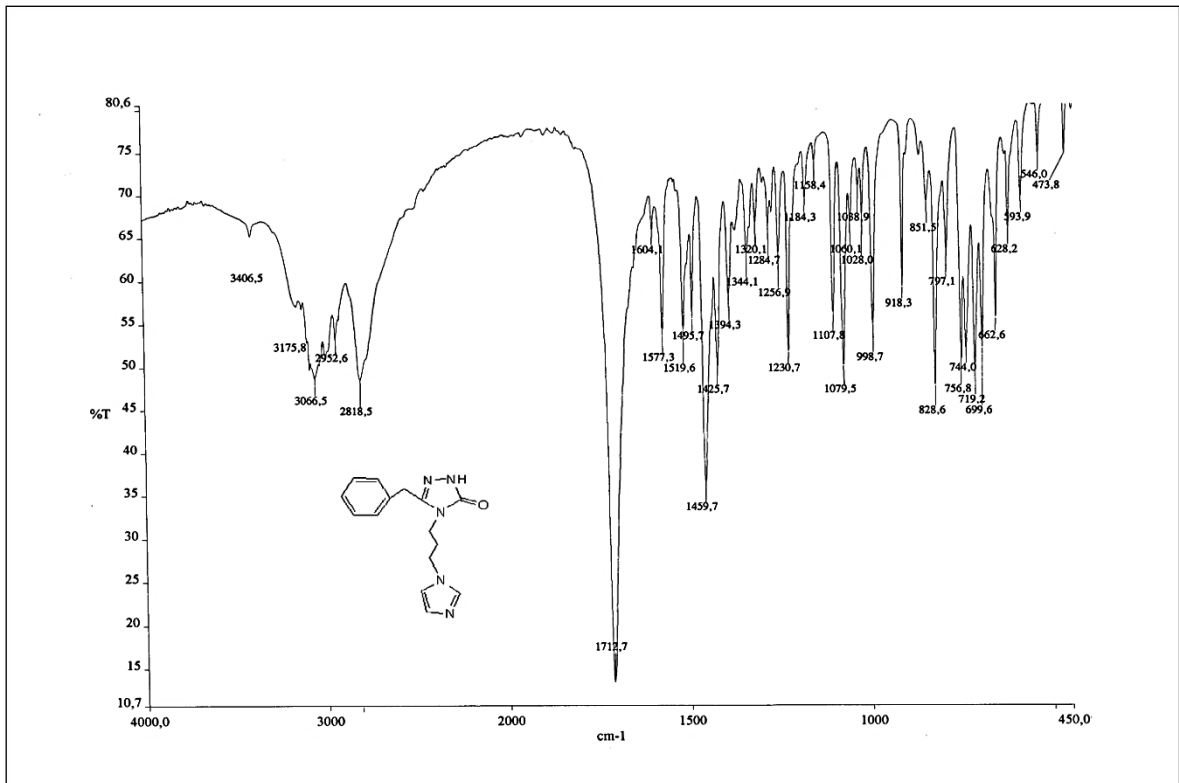
Ek Şekil 14. 3d bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



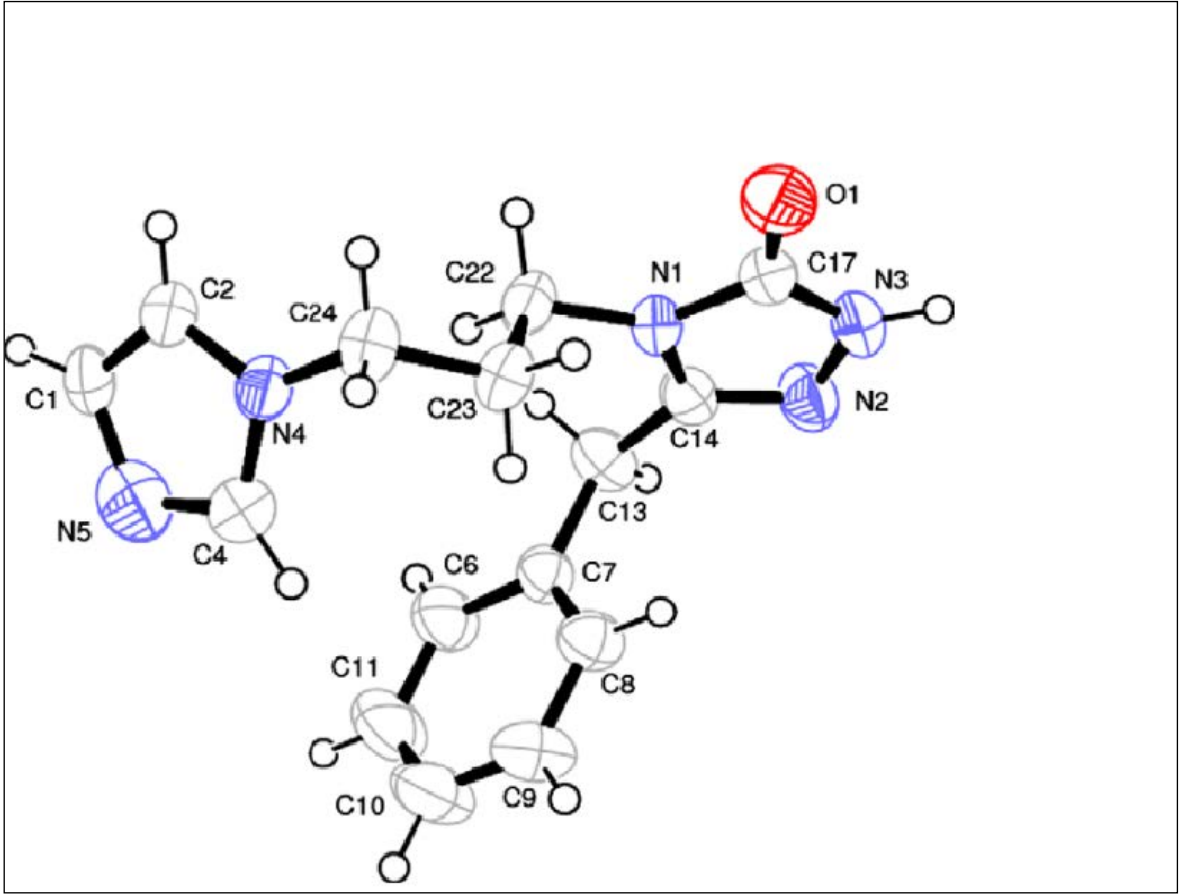
Ek Şekil 15. 3d bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Ek Şekil 16. 3d bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

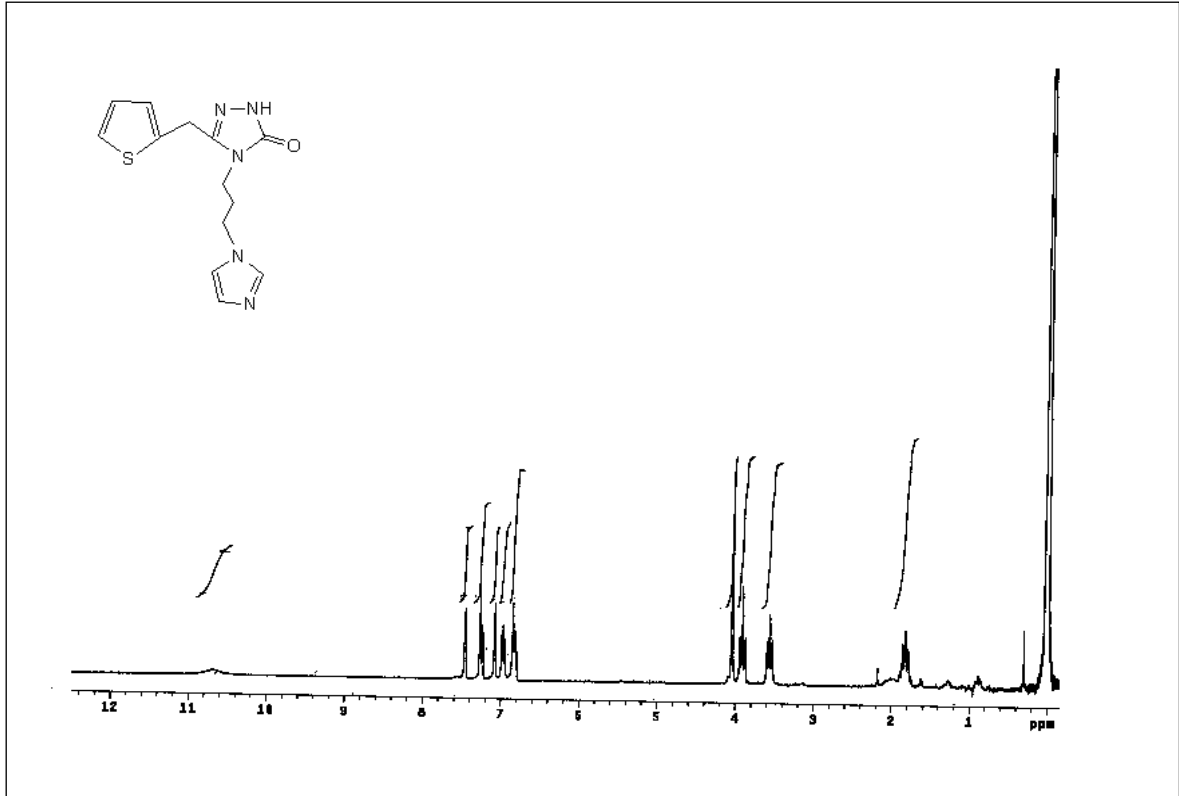


Ek Şekil 17. 3d bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

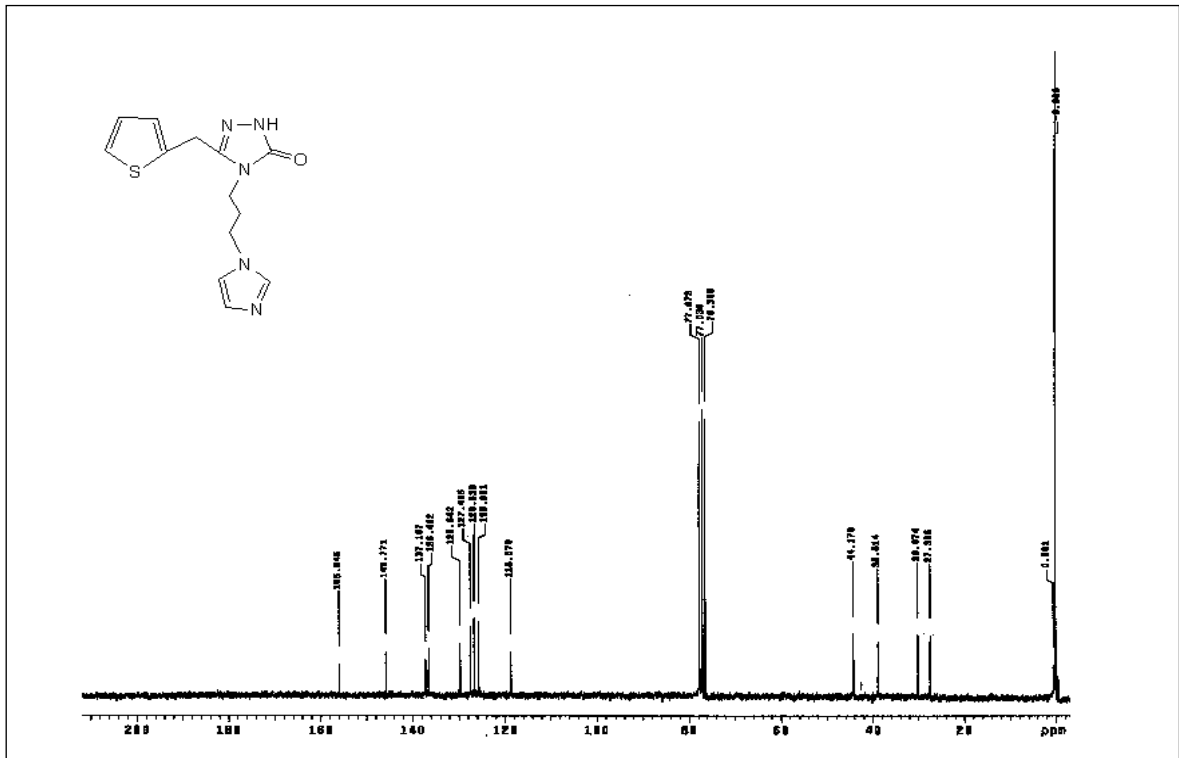


Ek Şekil 18. 3d bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı

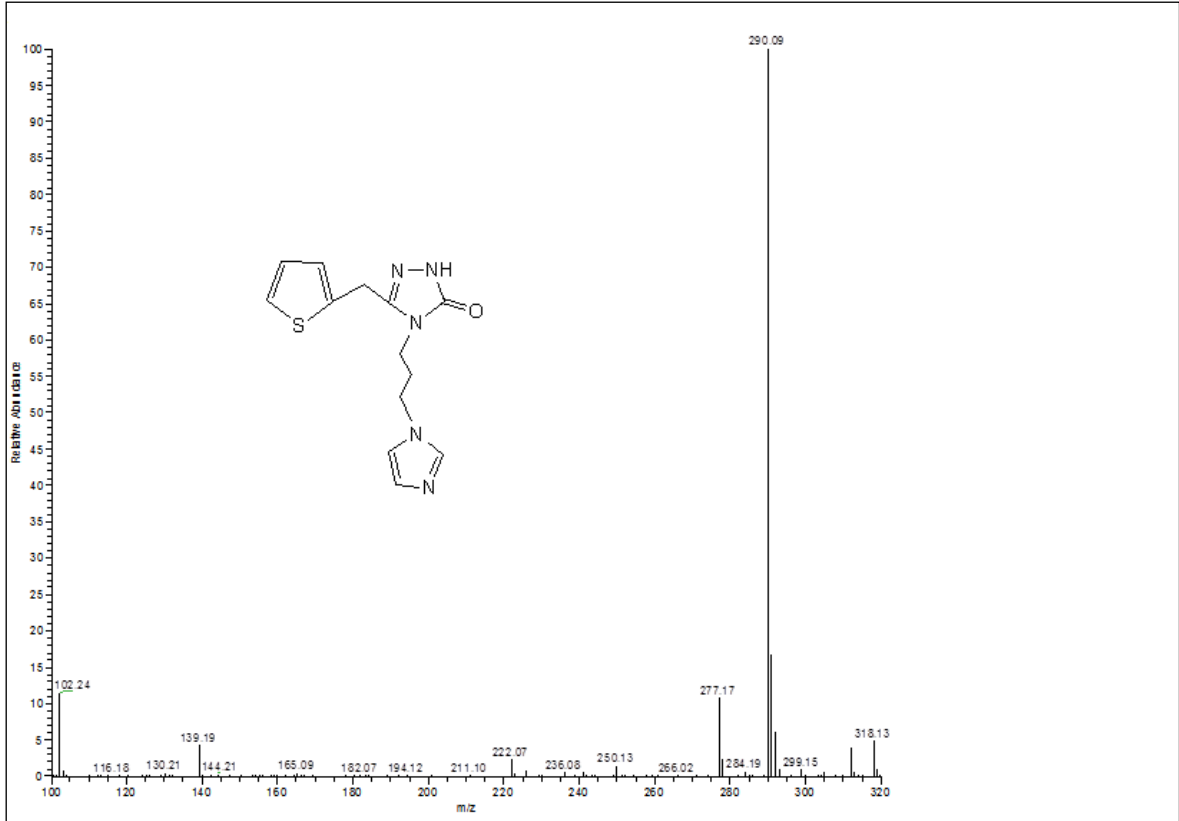




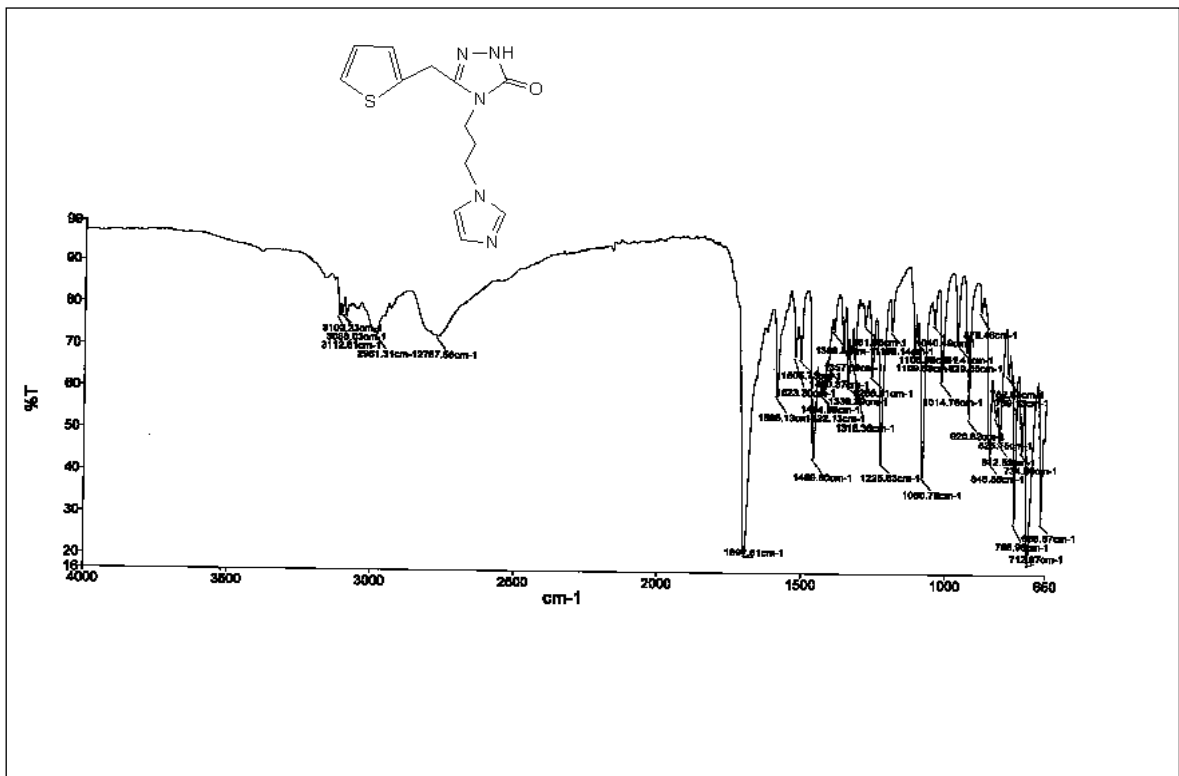
Ek Şekil 19. 3e bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Ek Şekil 20. 3e bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

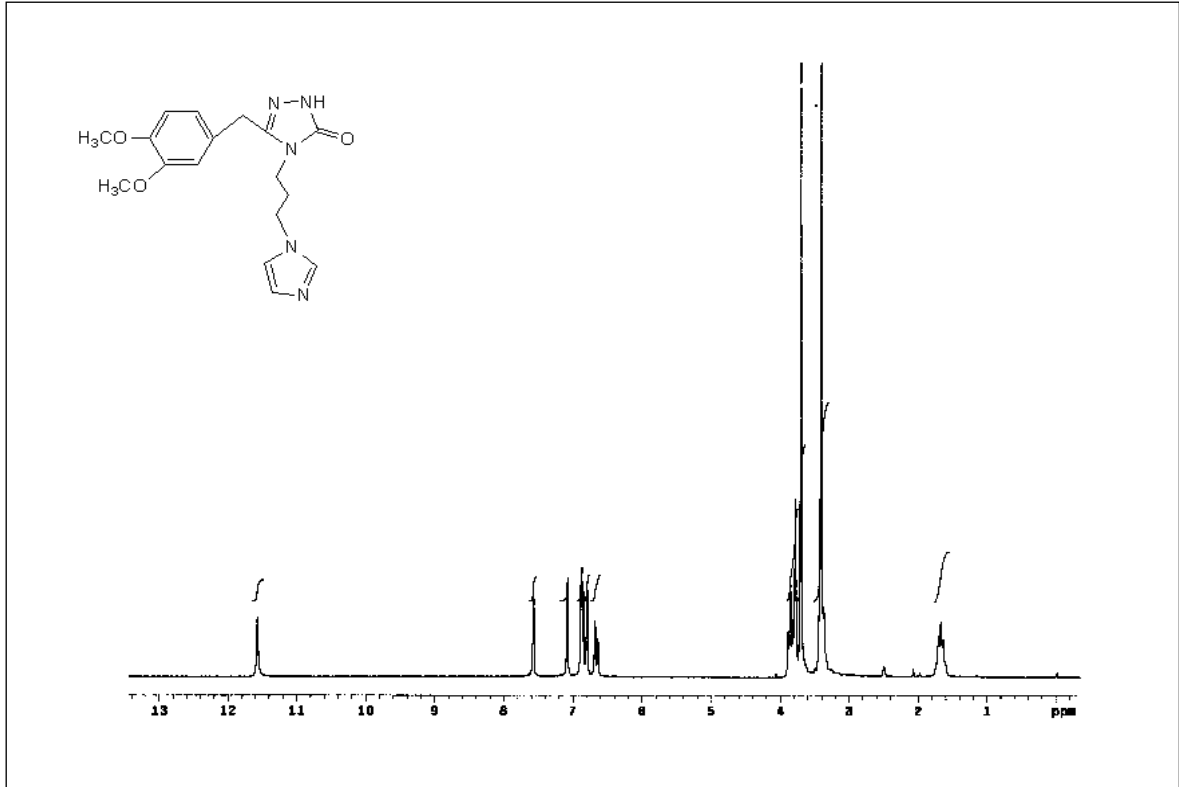


Ek Şekil 21. 3e bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

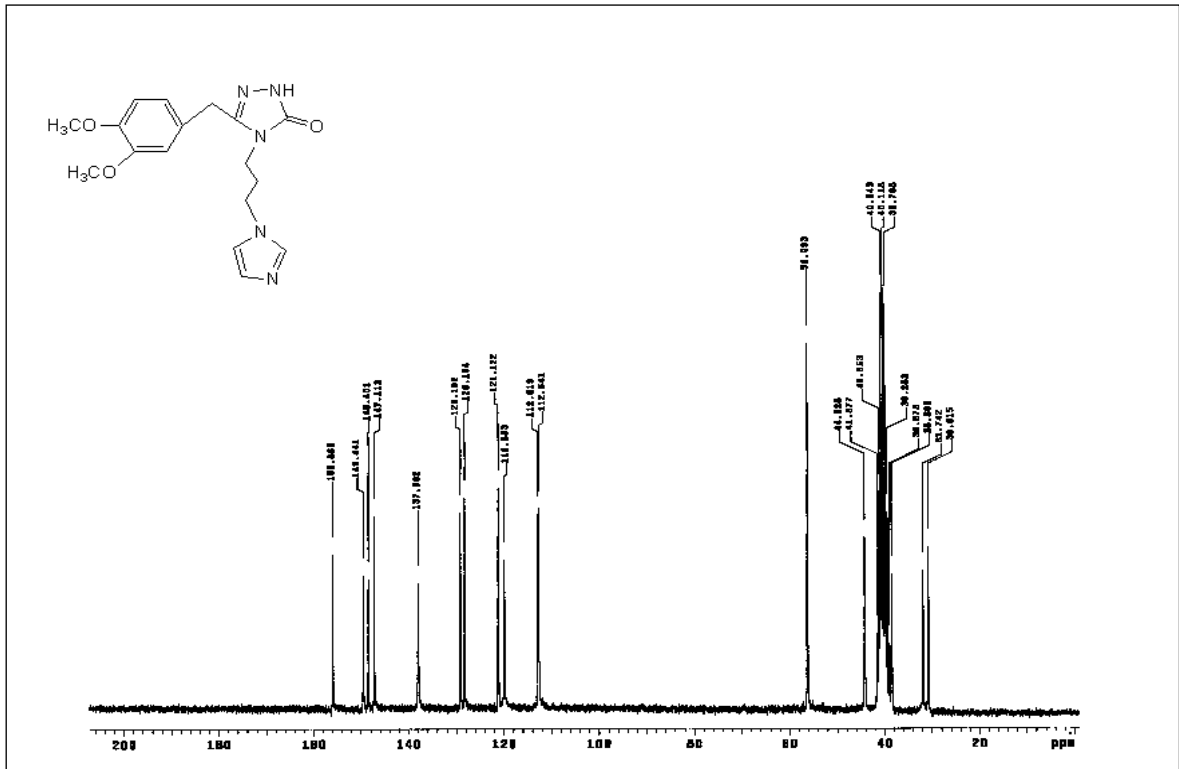


Ek Şekil 22. 3e bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

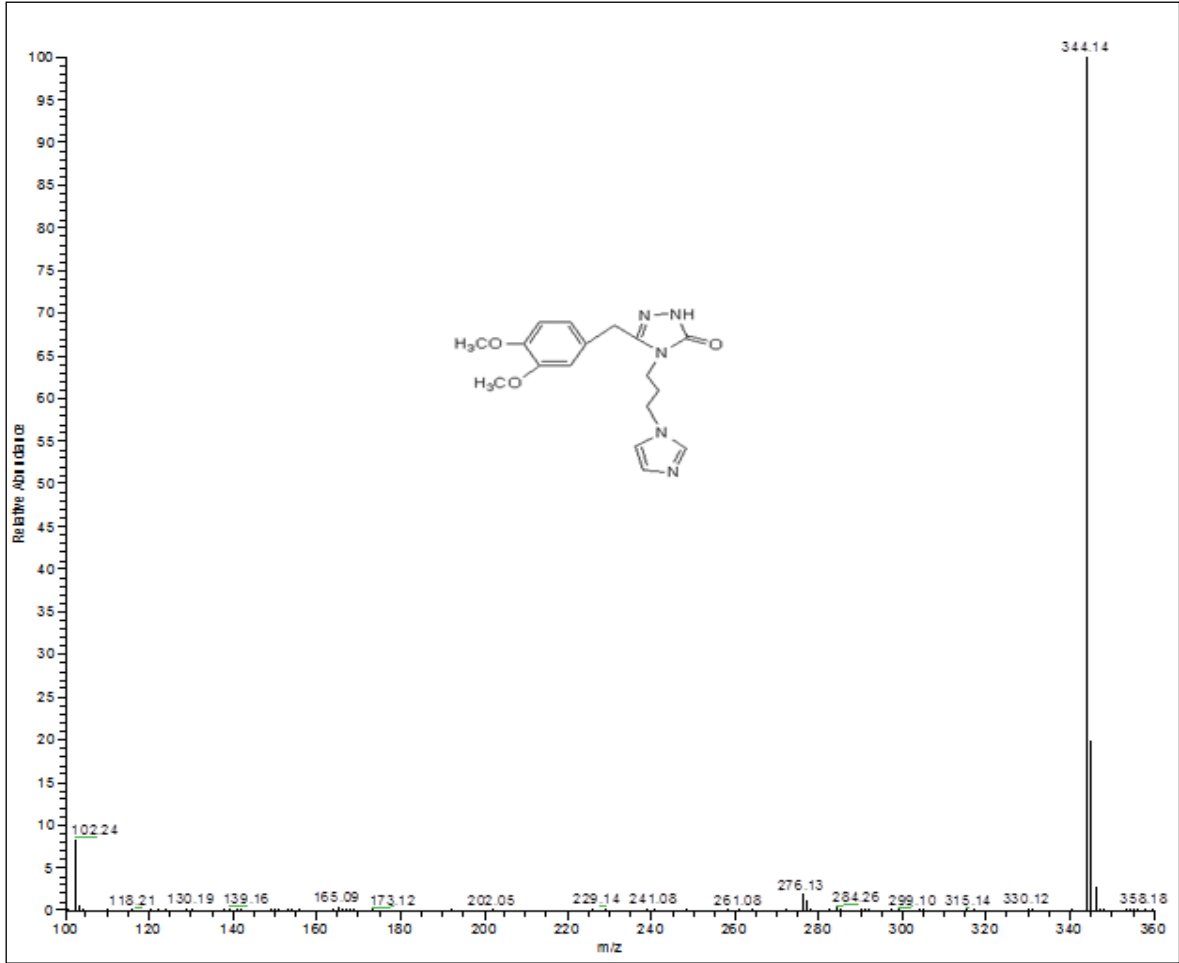




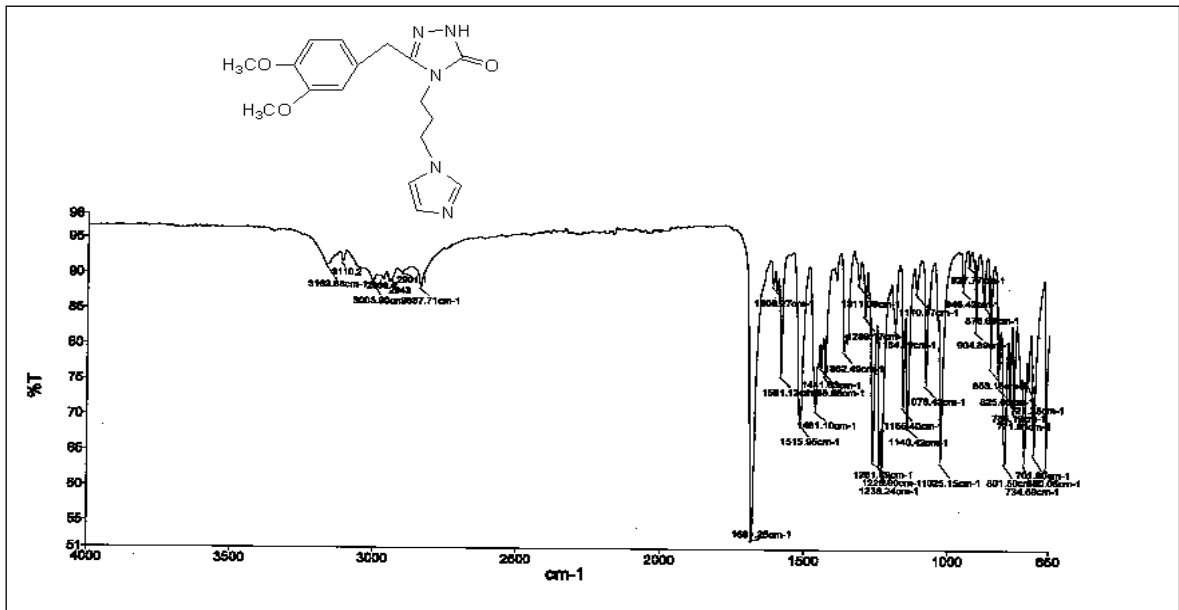
Ek Şekil 24. 3f bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



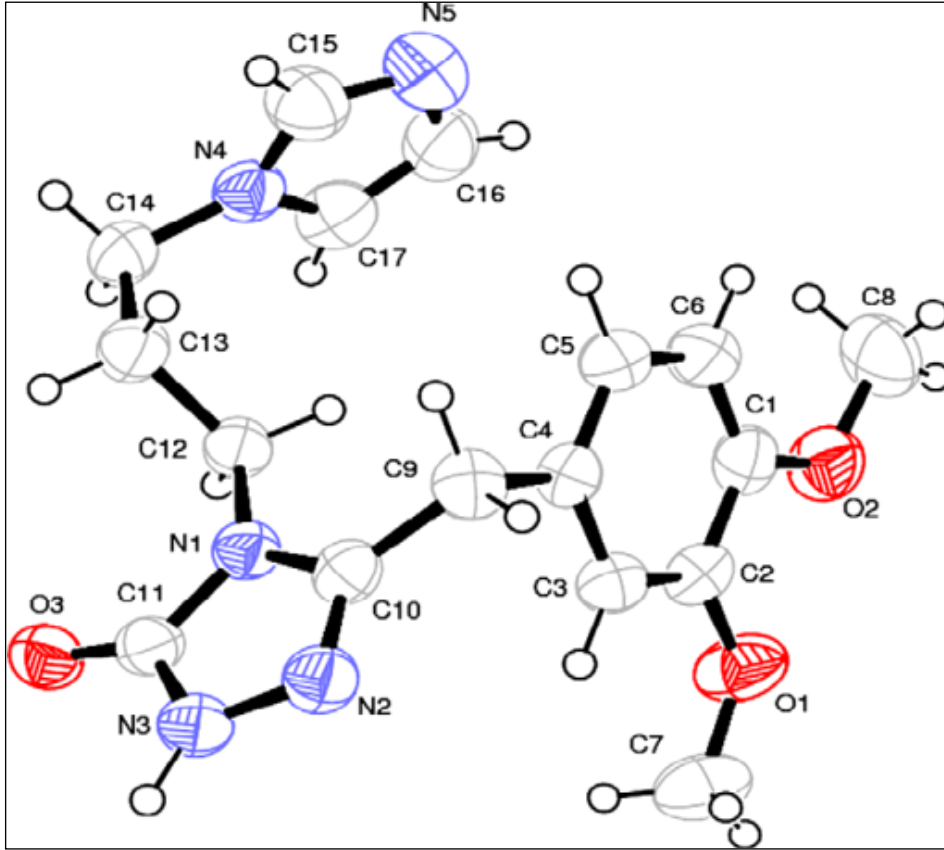
Ek Şekil 25. 3f bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



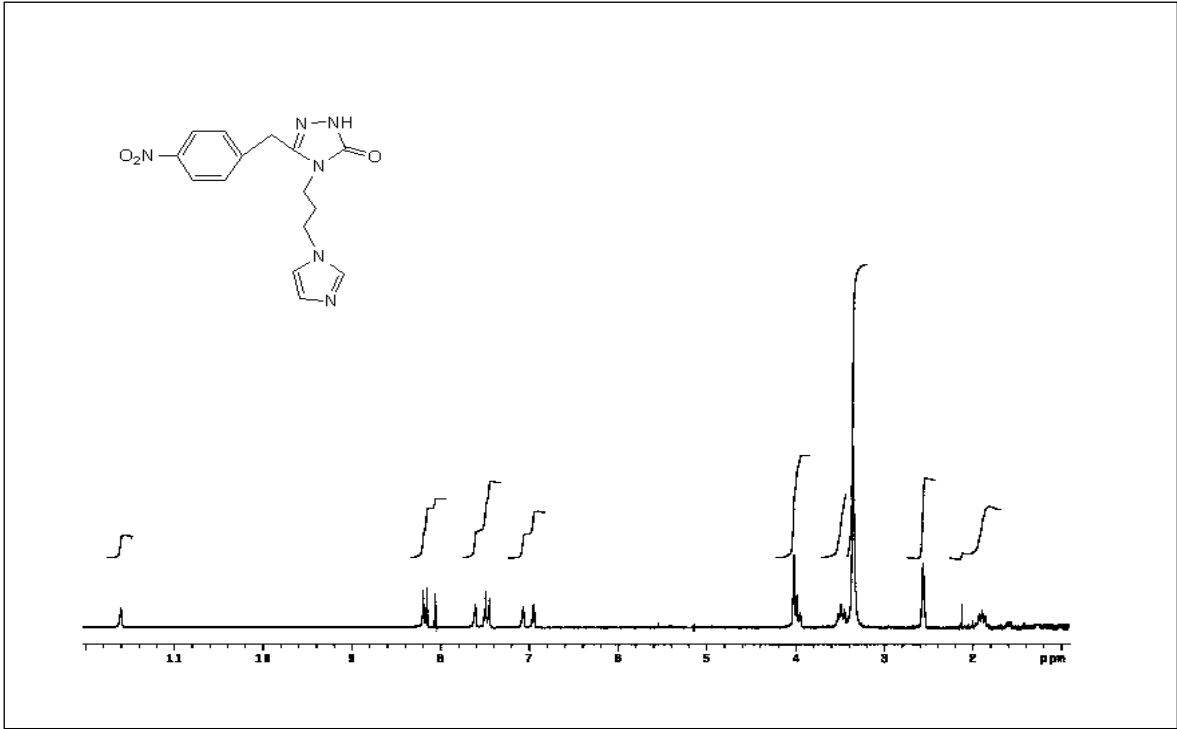
Ek Şekil 26. 3f bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



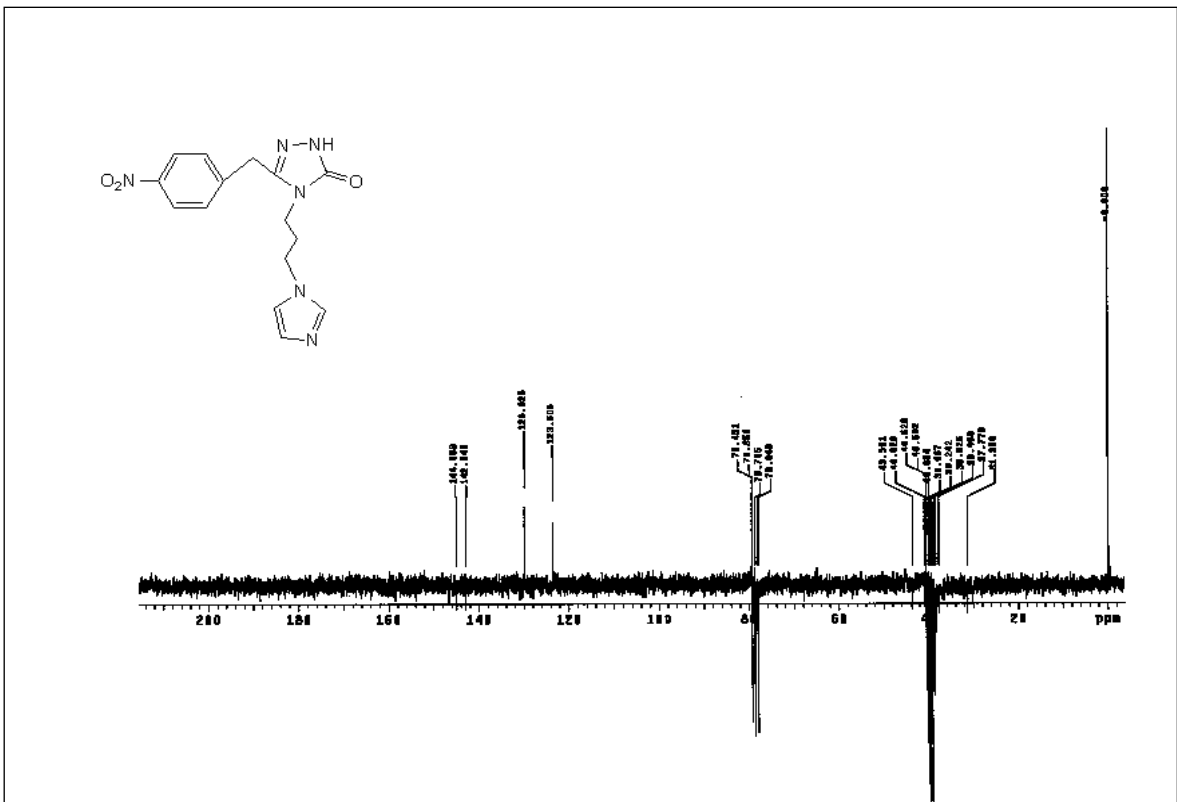
Ek Şekil 27. 3f bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



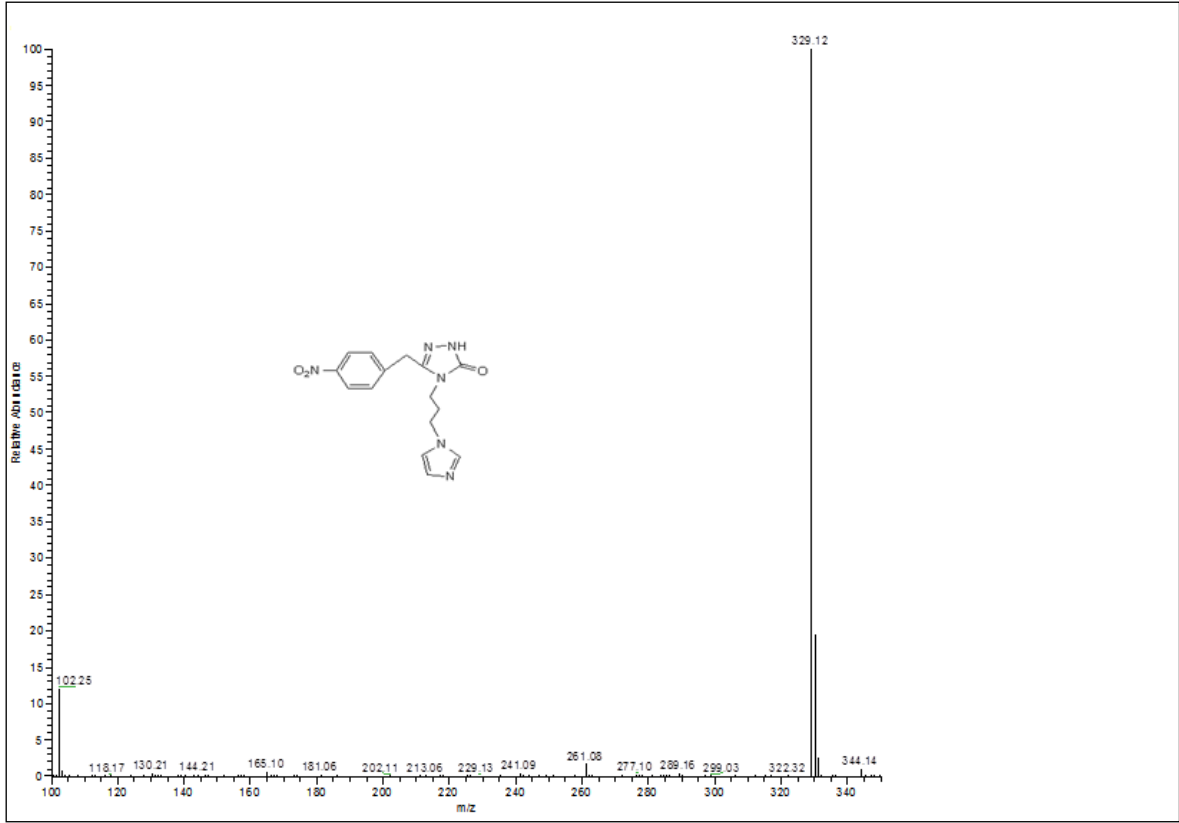
Ek Şekil 28. 3f bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



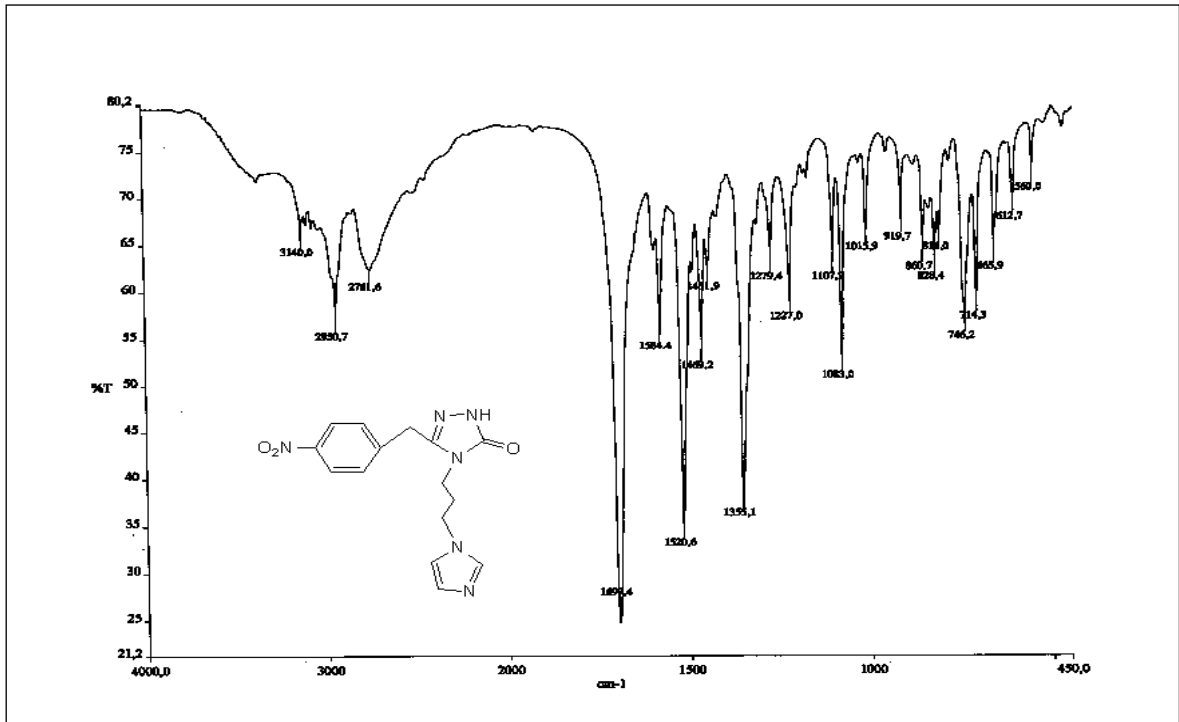
Ek Şekil 29. 3g bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)



Ek Şekil 30. 3g bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)

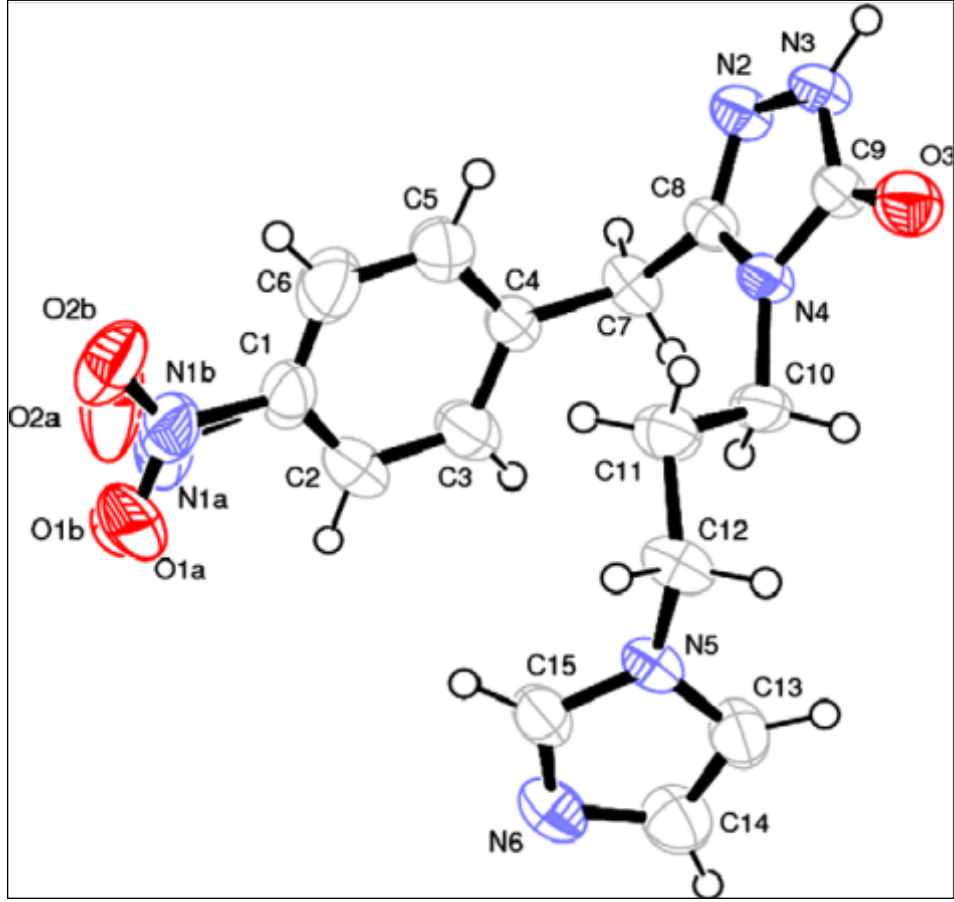


Ek Şekil 31. 3g bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

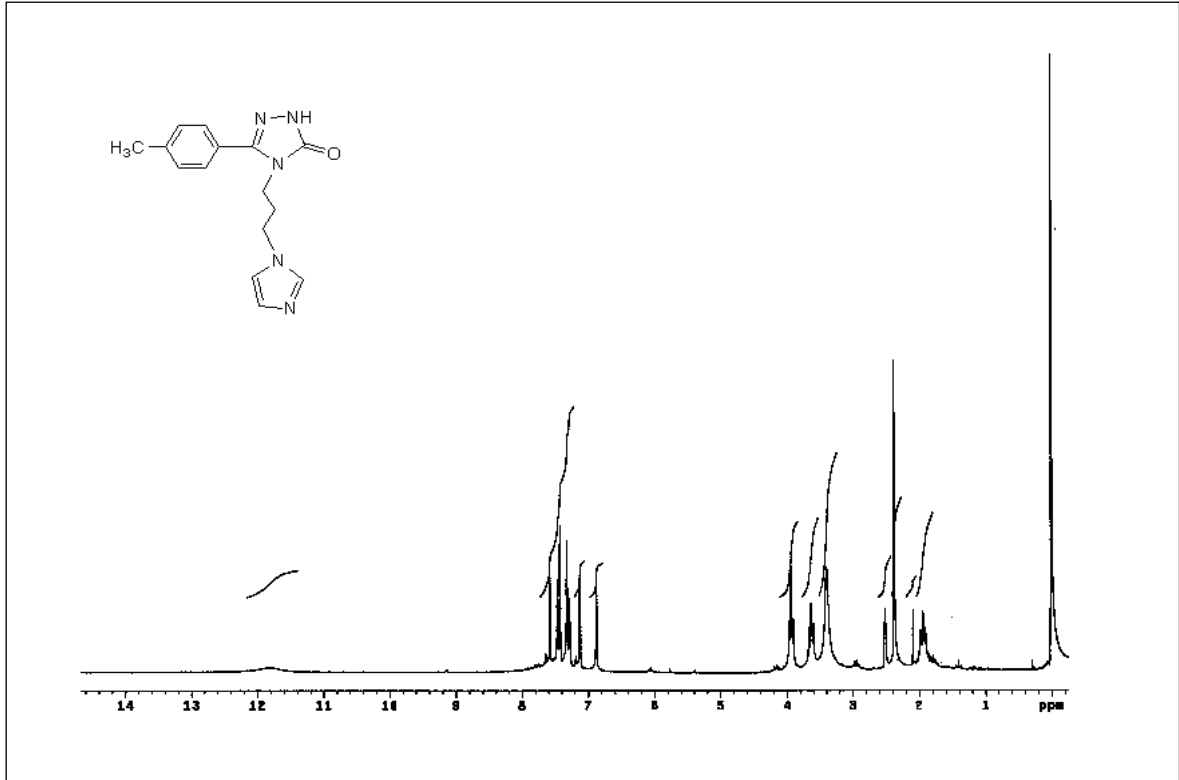


Ek Şekil 32. 3g bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

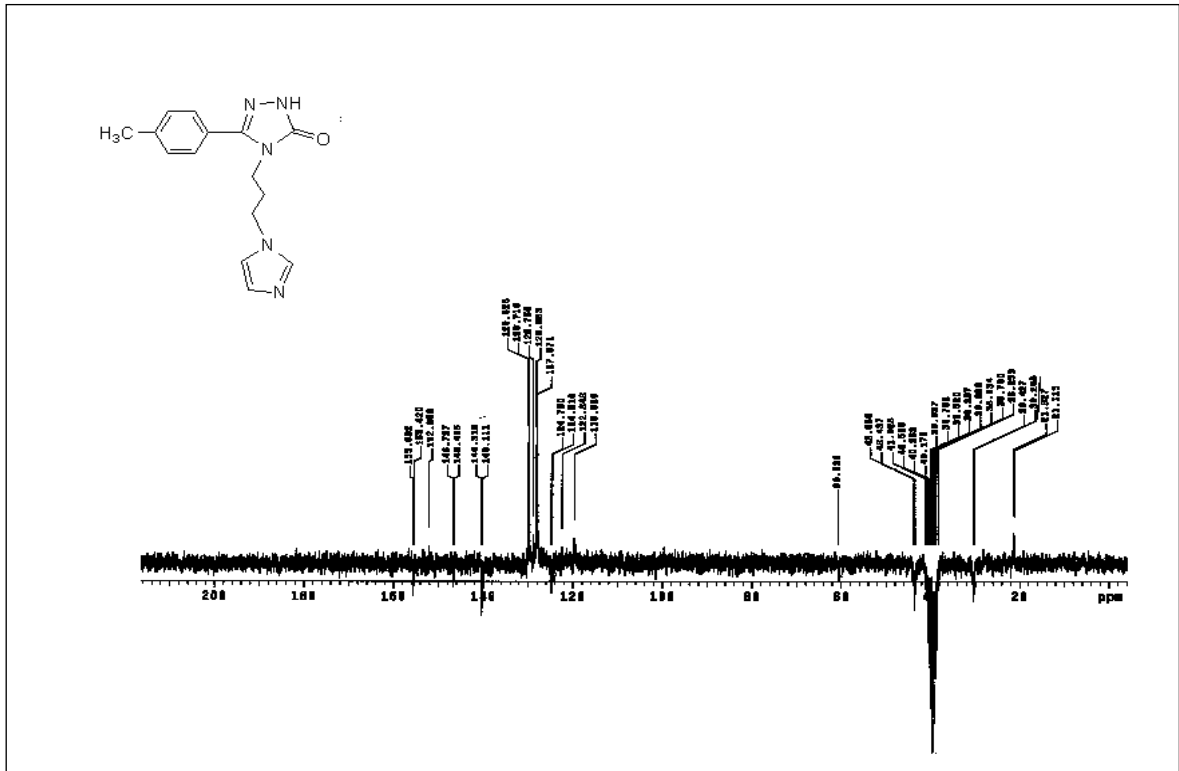




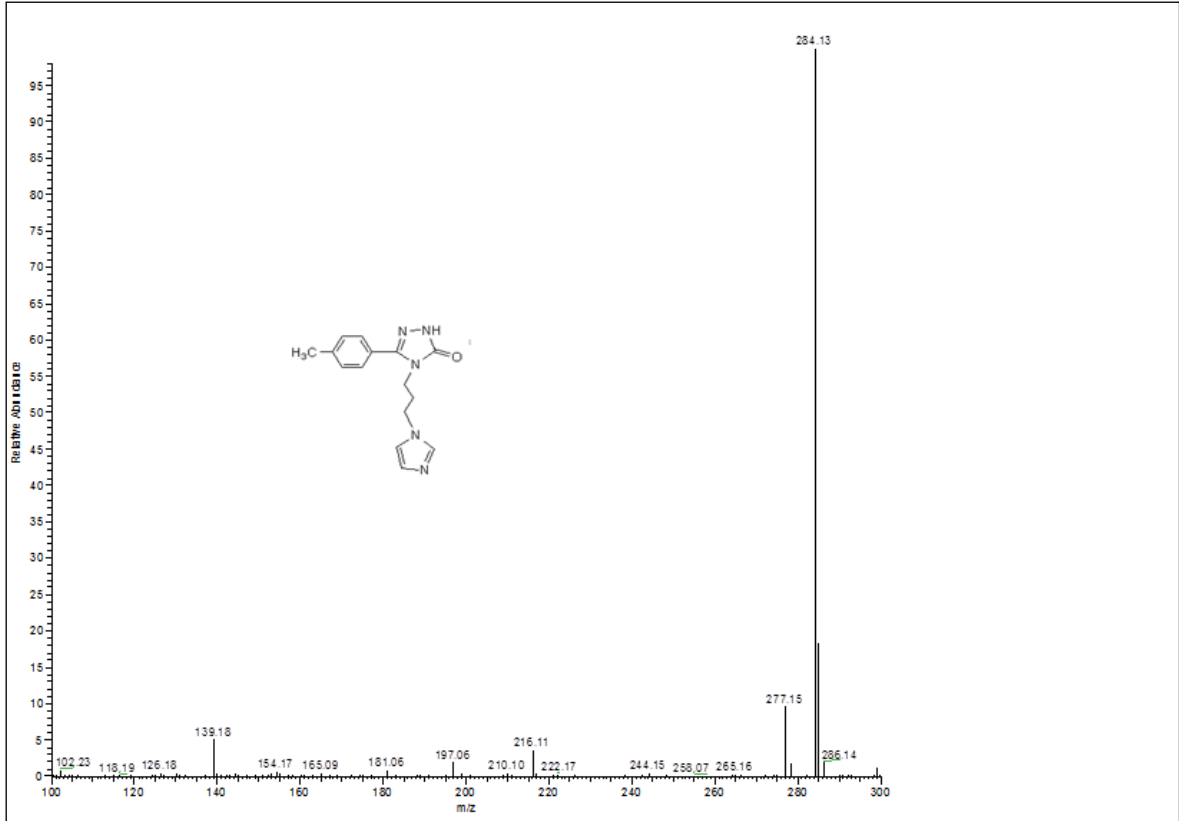
Ek Şekil 33. 3g bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



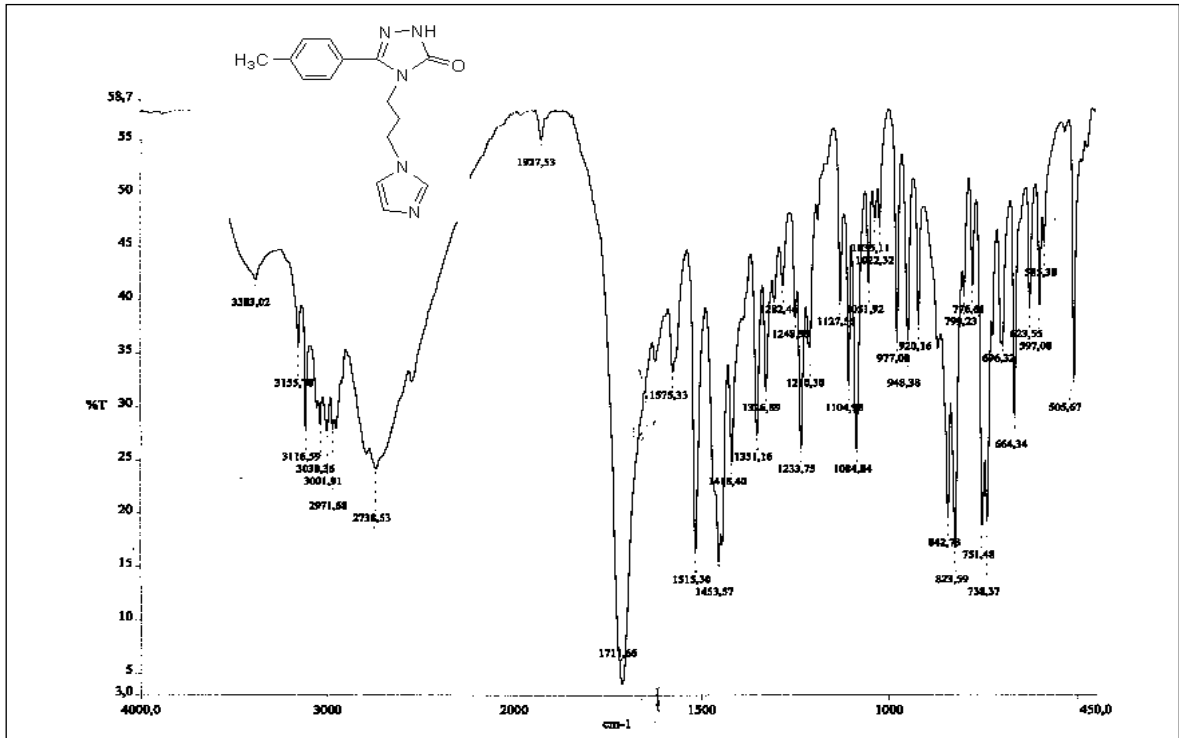
Ek Şekil 34. 3h bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



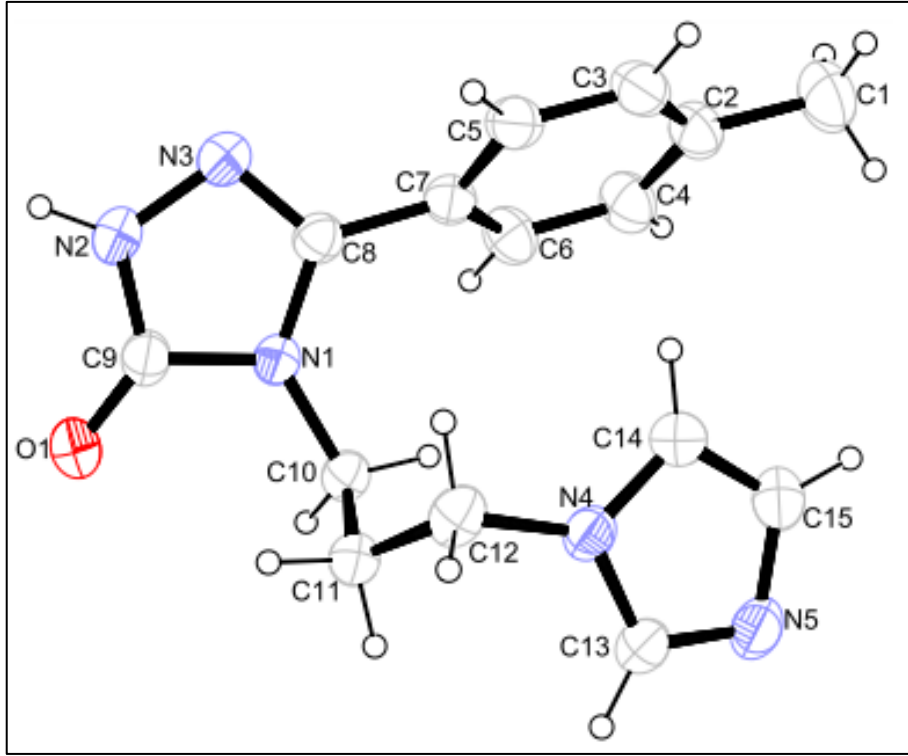
Ek Şekil 35. 3h bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



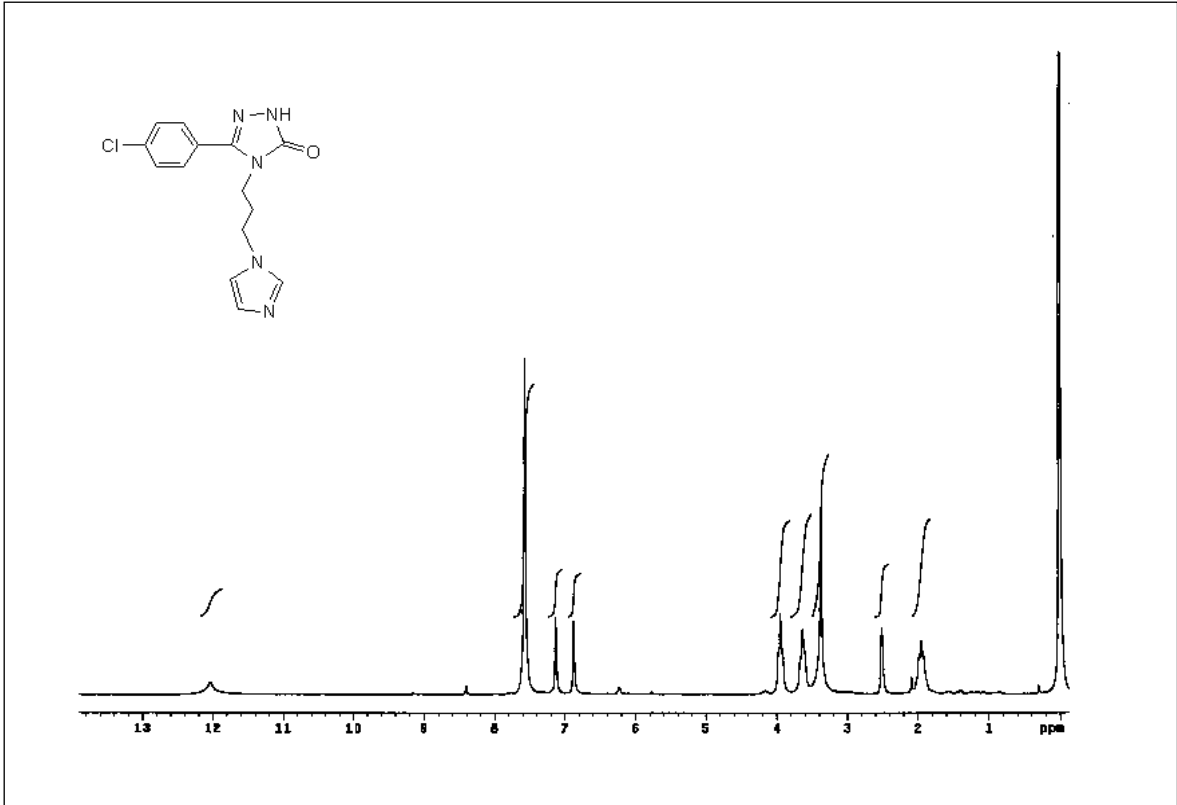
Ek Şekil 36. 3h bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



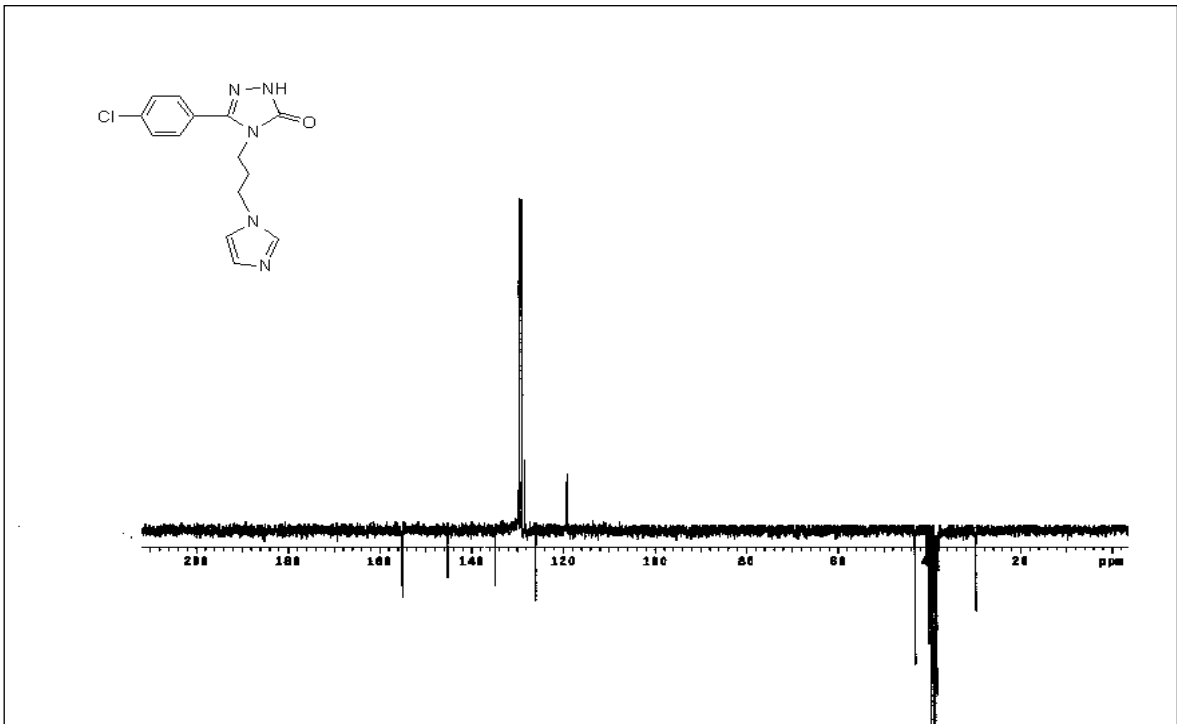
Ek Şekil 37. 3h bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



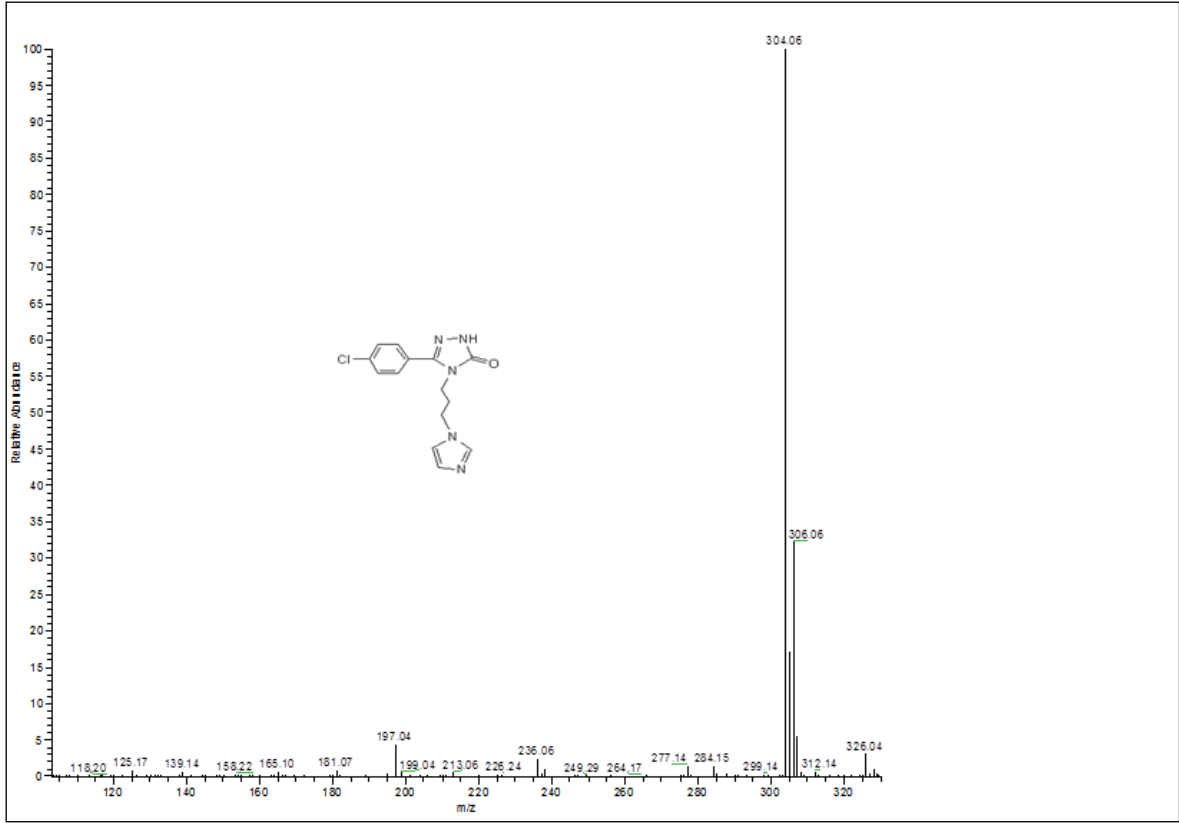
Ek Şekil 38. 3h bileşiğinin X-RAY ortep spektrumu



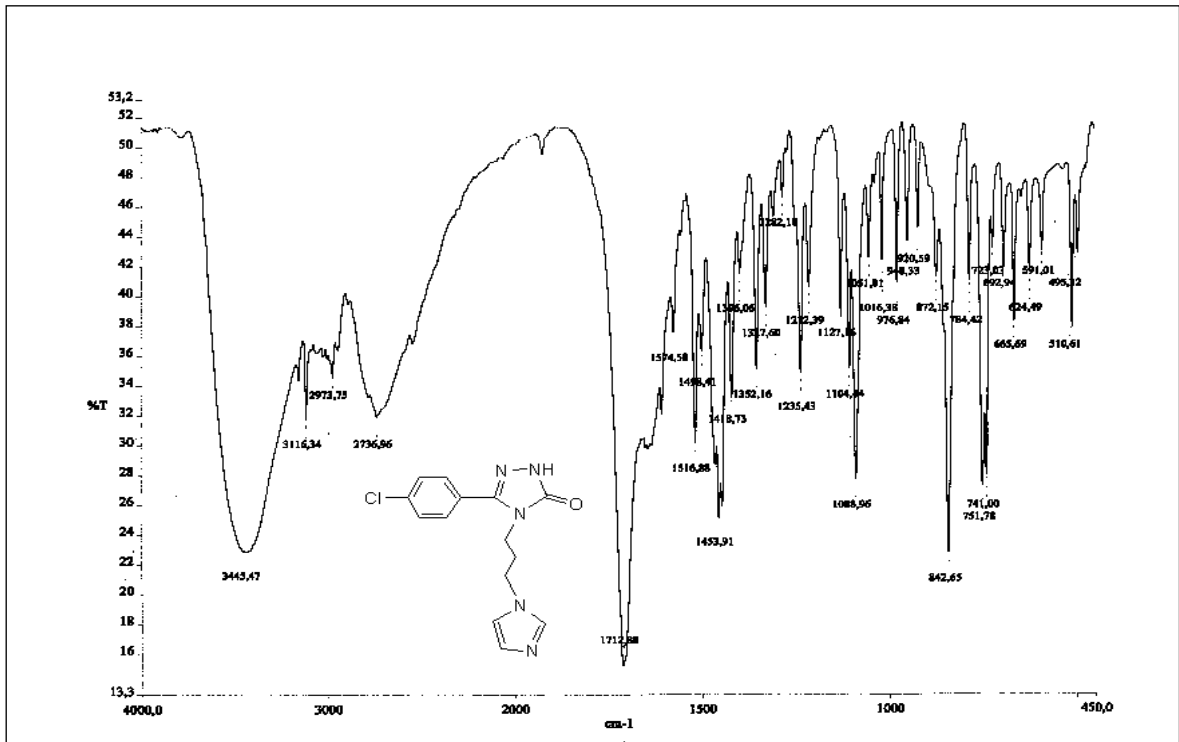
Ek Şekil 39. 3j bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu ( $\text{DMSO}_d_6$ )



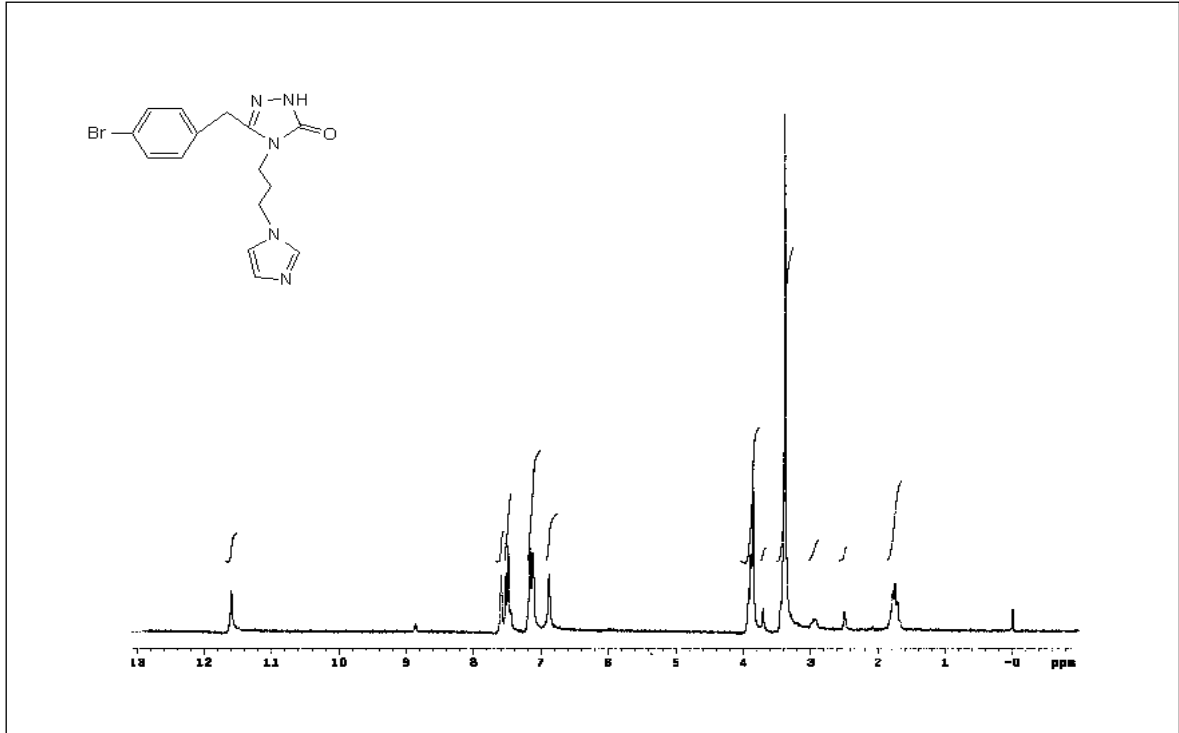
Ek Şekil 40. 3j bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR (APT) spektrumu ( $\text{DMSO}_d_6$ )



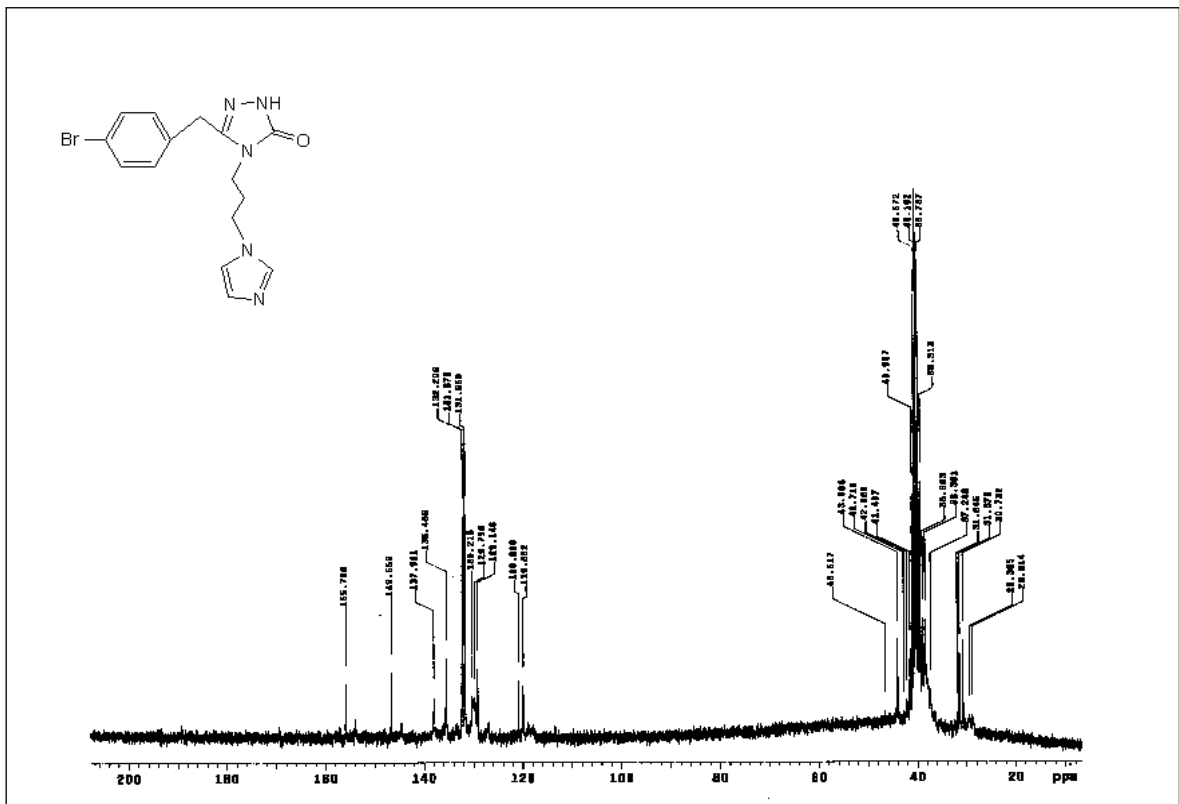
Ek Şekil 41. 3j bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



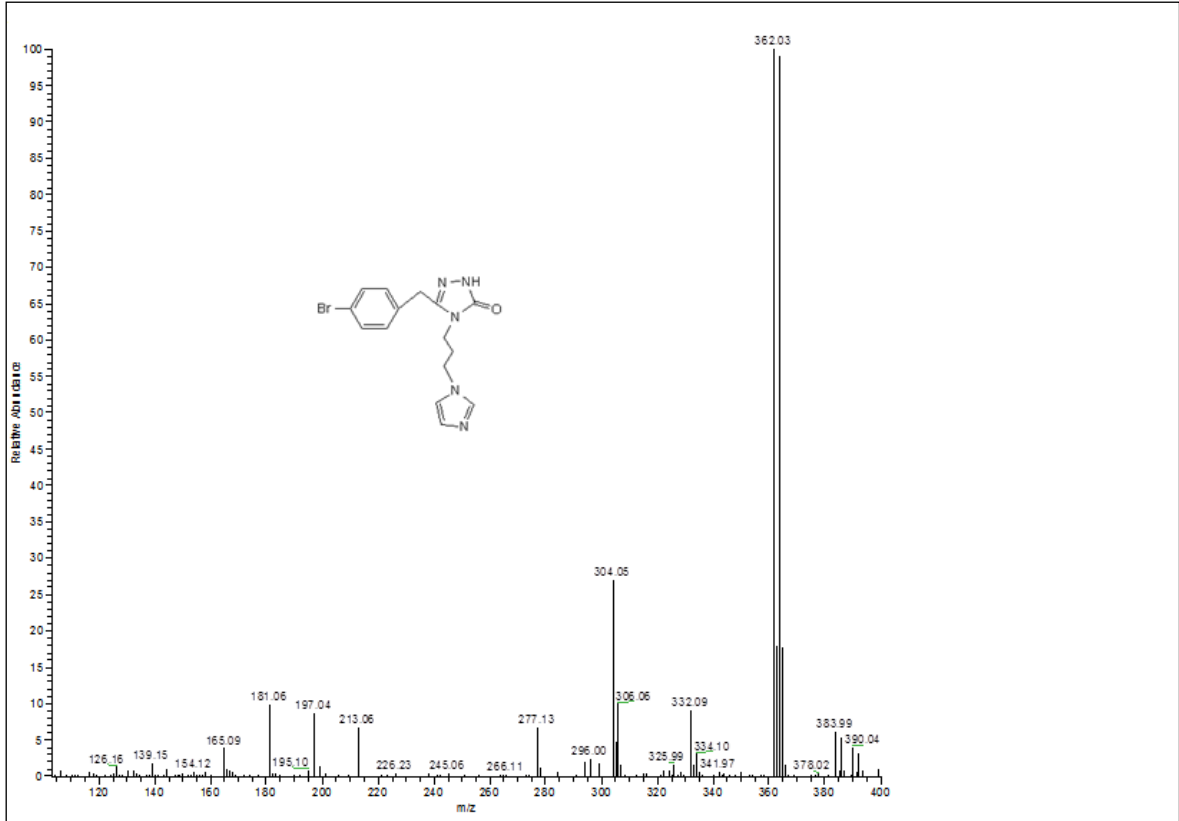
Ek Şekil 42. 3j bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



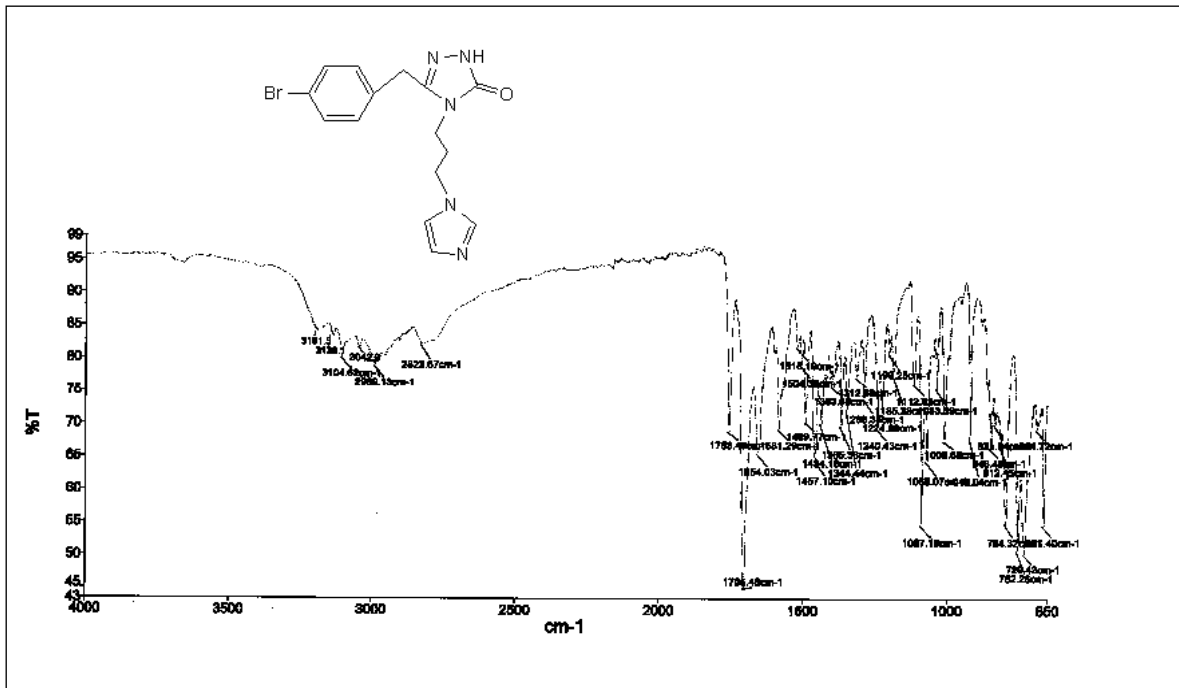
Ek Şekil 43. 3k bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)



Ek Şekil 44. 3k bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

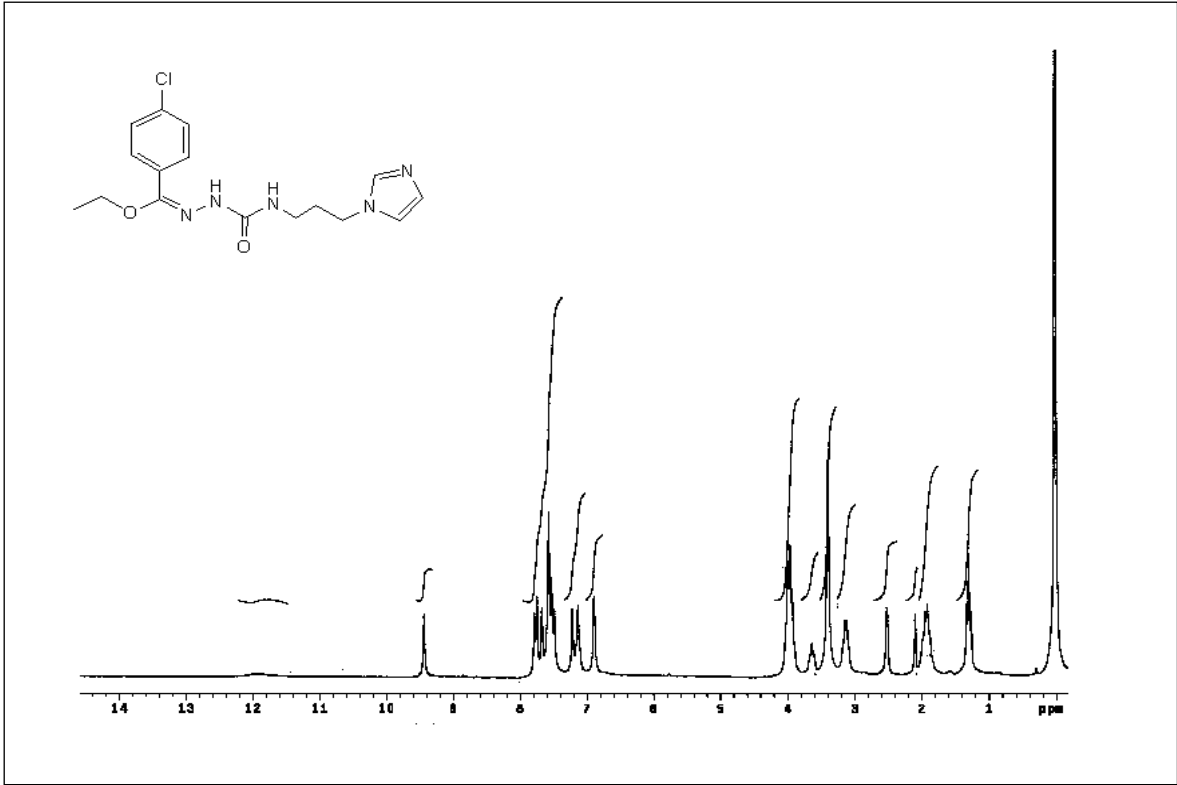


Ek Şekil 45. 3k bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

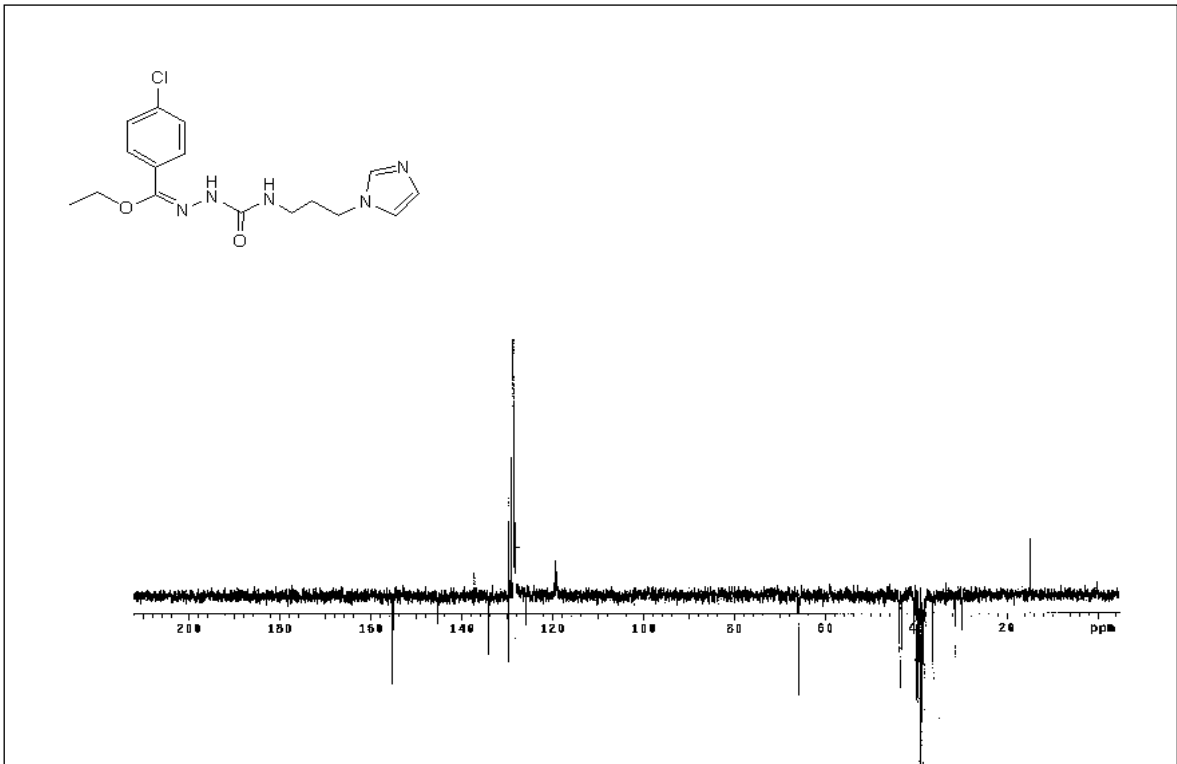


Ek Şekil 46. 3k bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

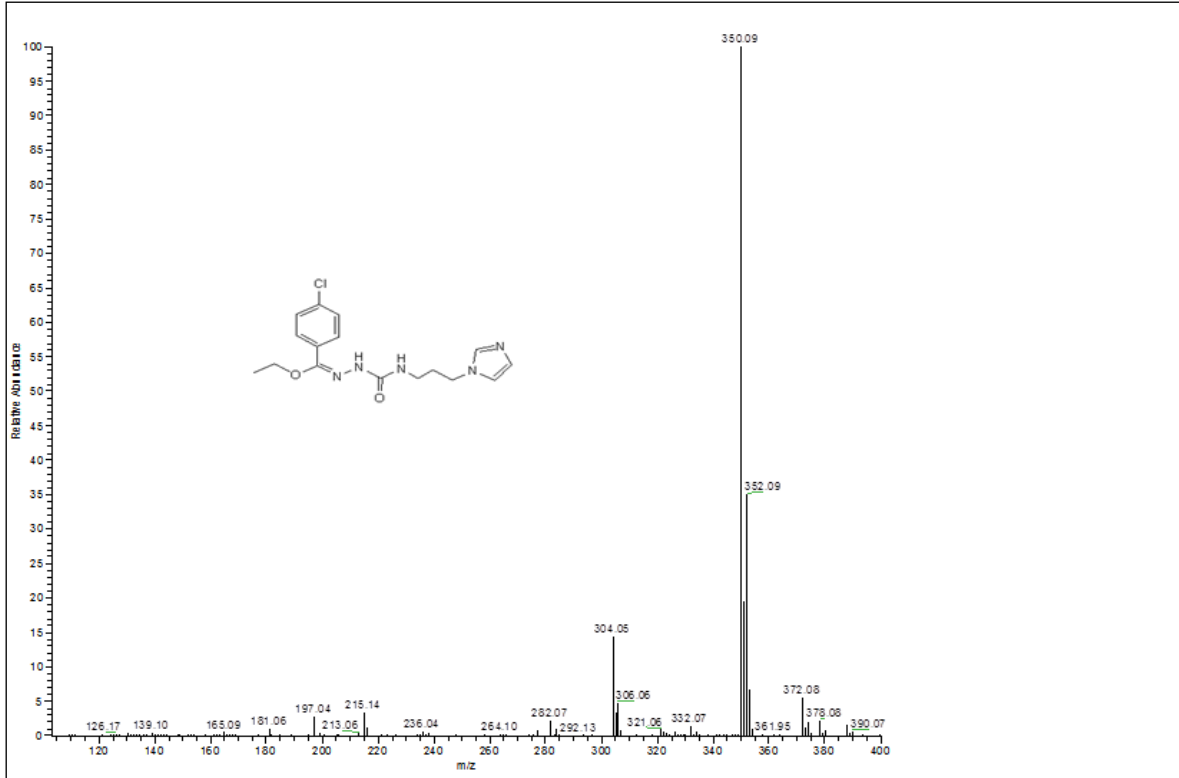




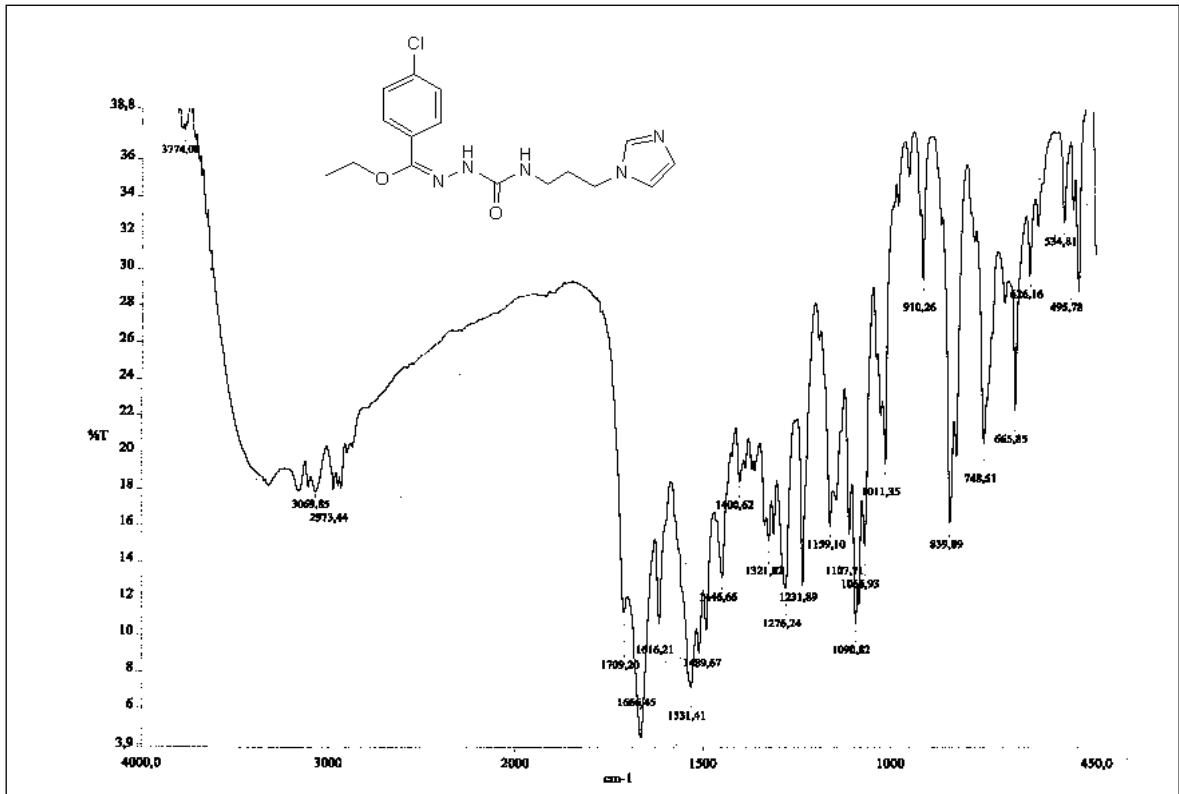
Ek Şekil 47. 4j bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



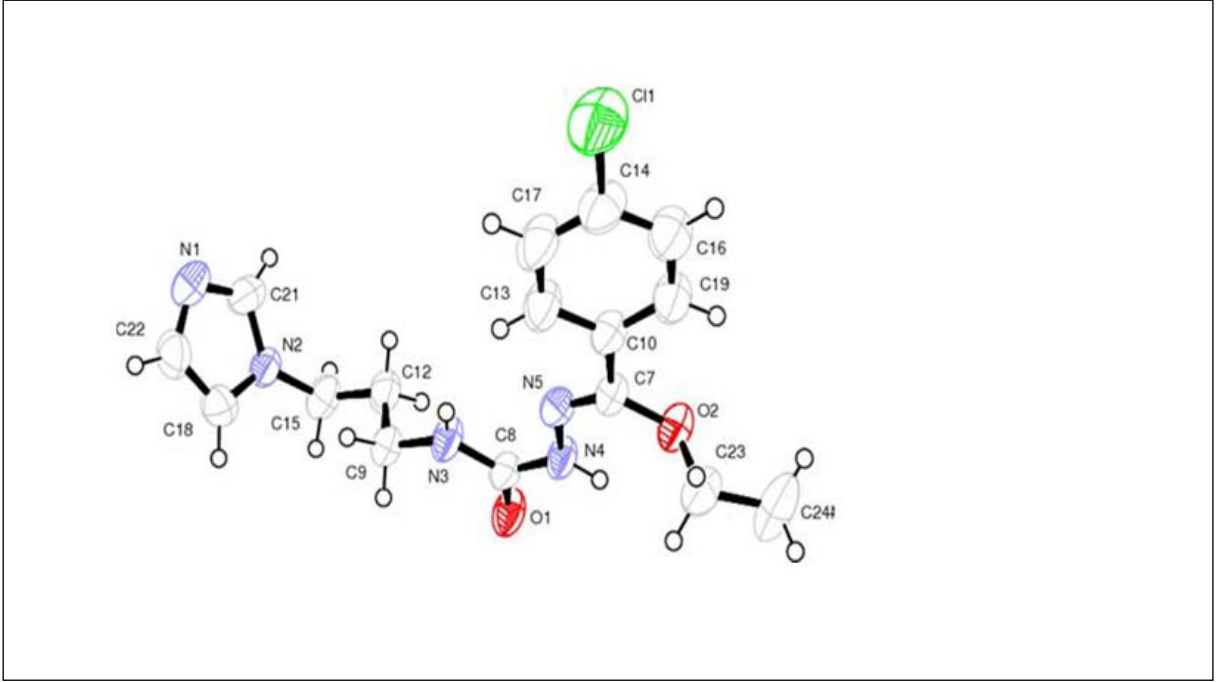
Ek Şekil 48. 4j bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



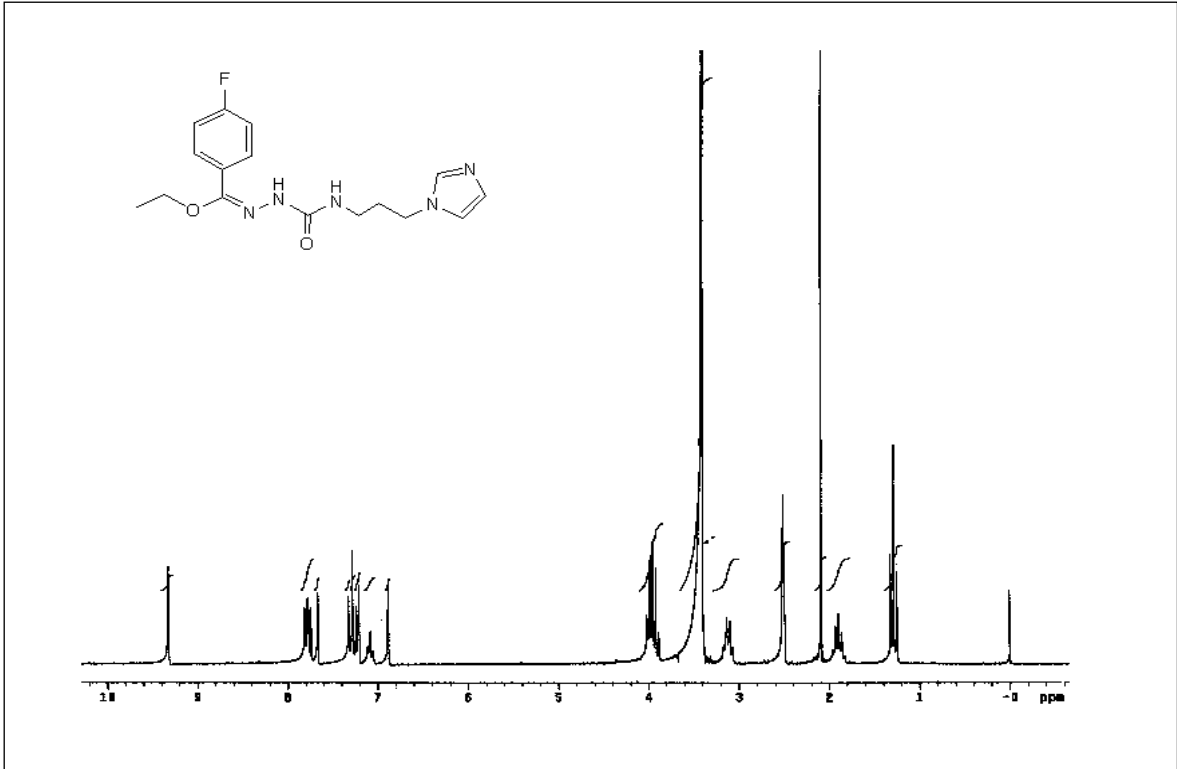
Ek Şekil 49. 4j bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



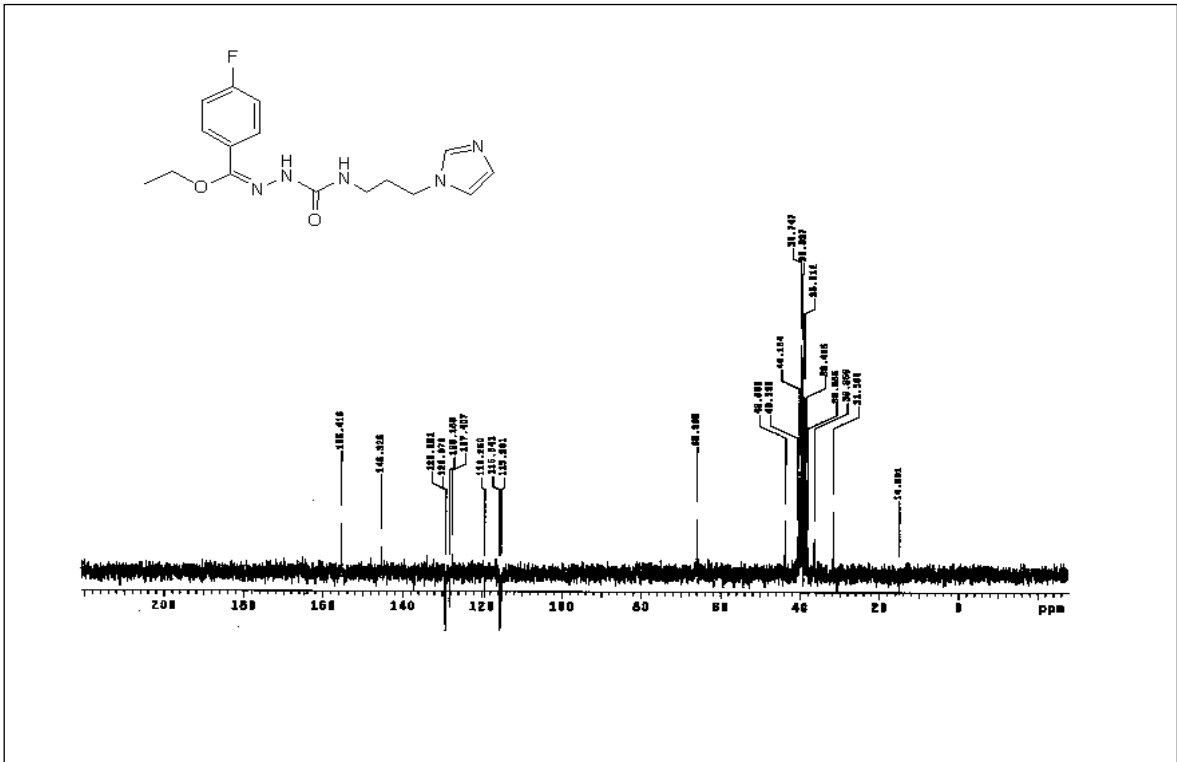
Ek Şekil 50. 4j bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



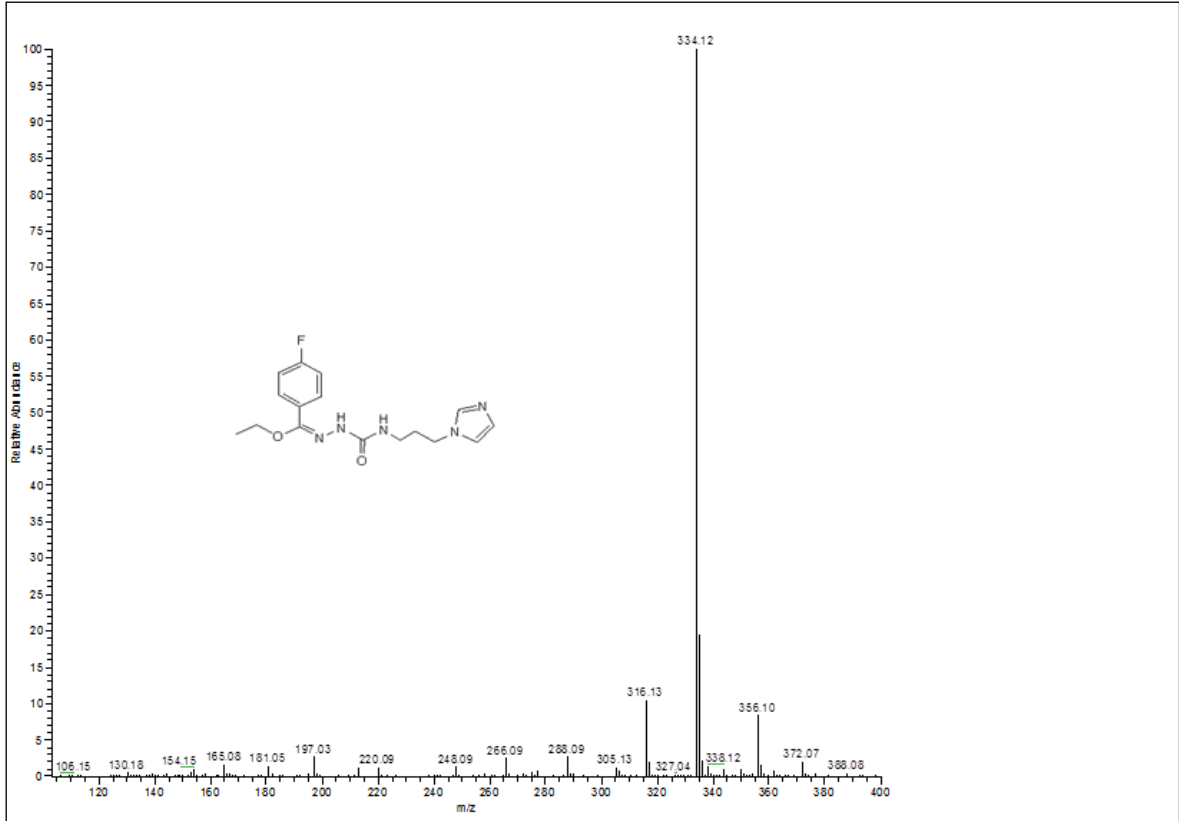
Ek Şekil 51. 4j bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



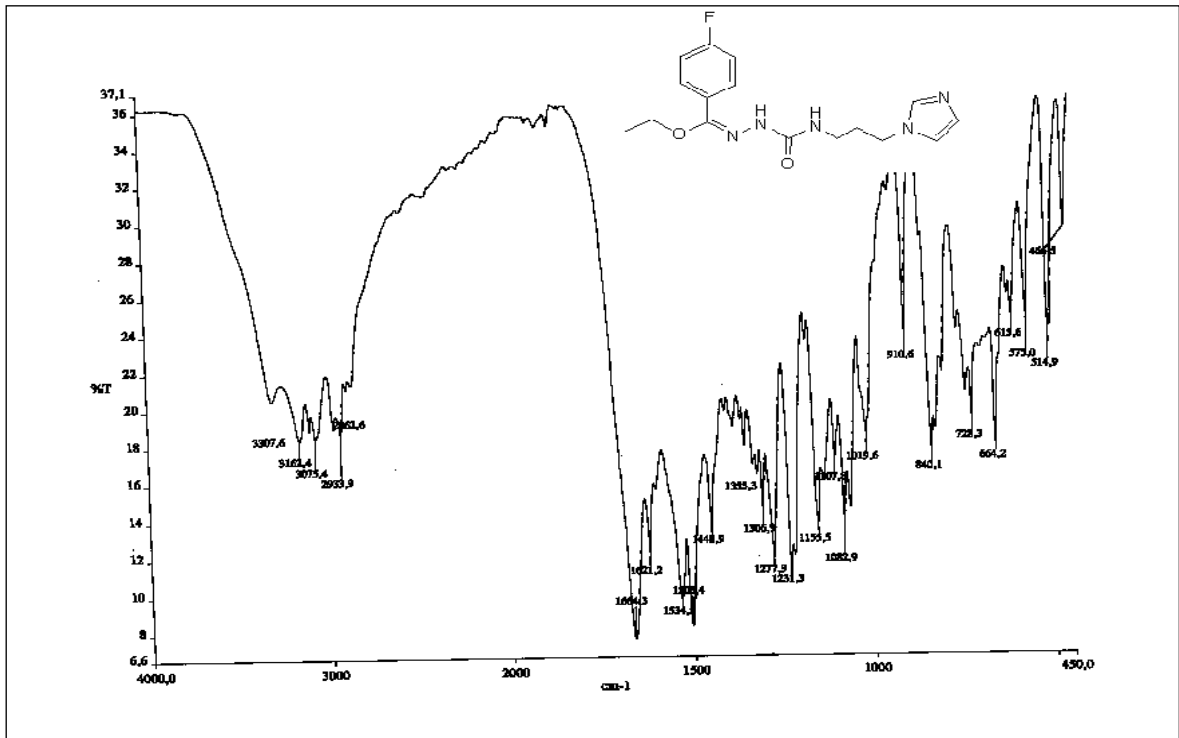
Ek Şekil 52. 4l bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



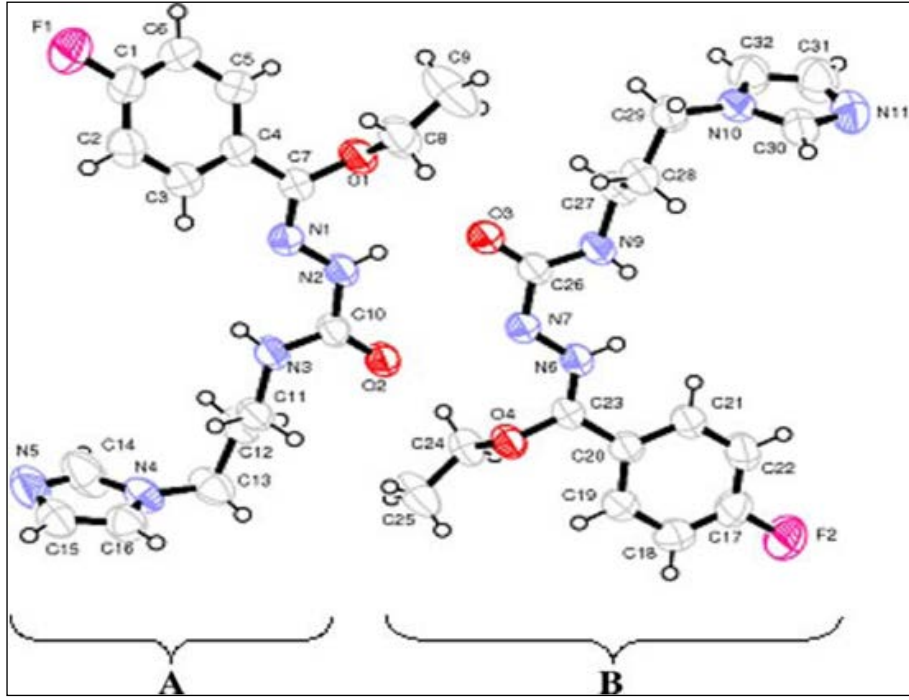
Ek Şekil 53. 4l bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)



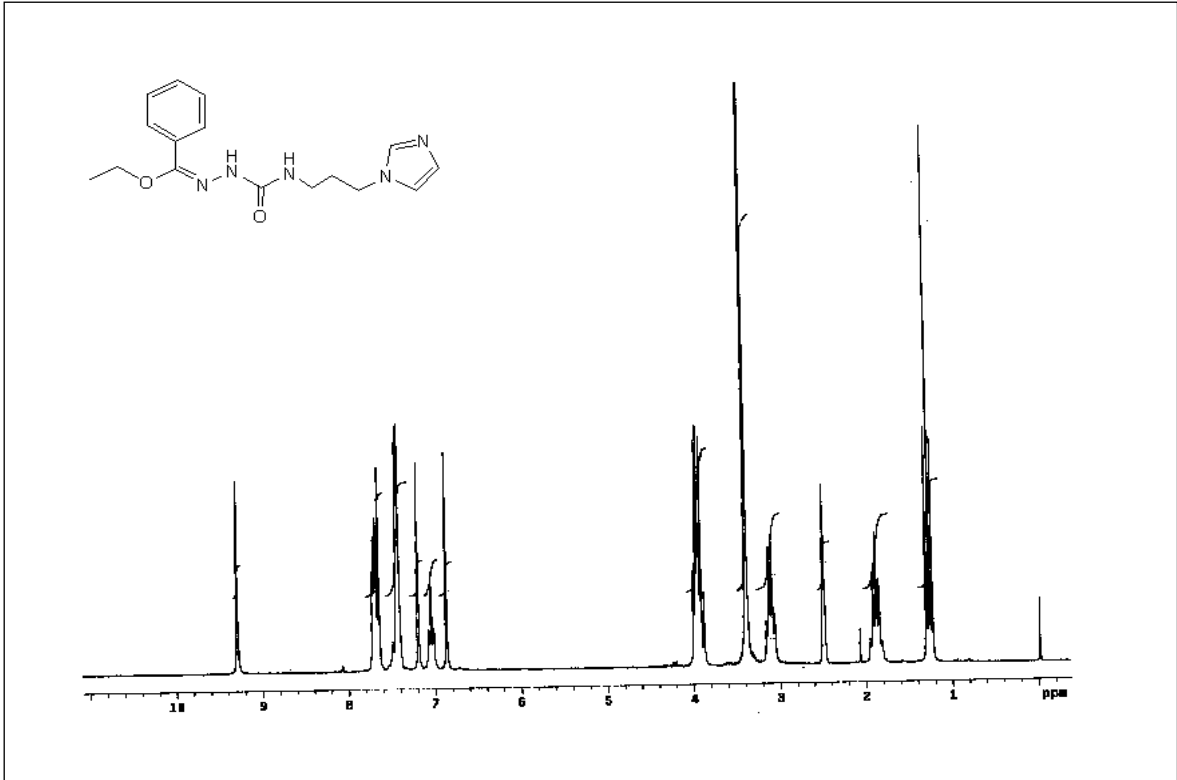
Ek Şekil 54. 41 bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



Ek Şekil 55. 41 bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)



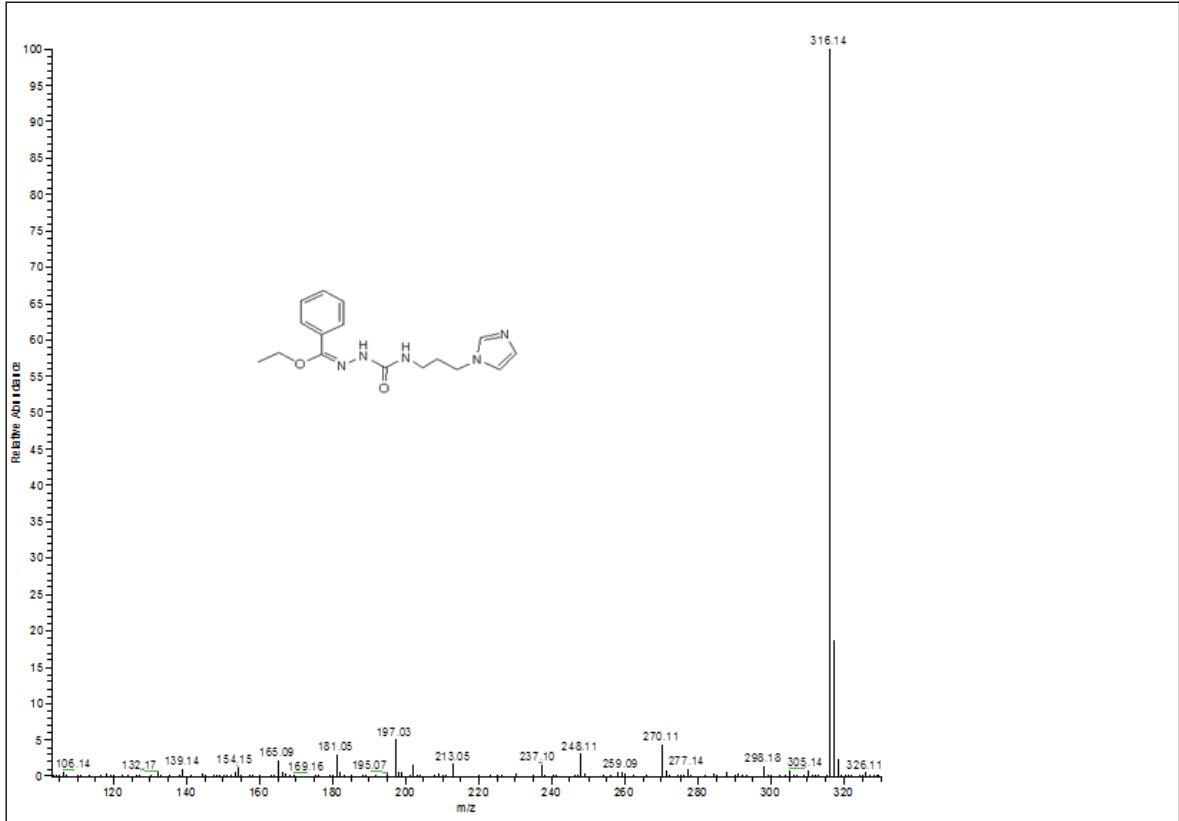
Ek Şekil 56. 41 bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



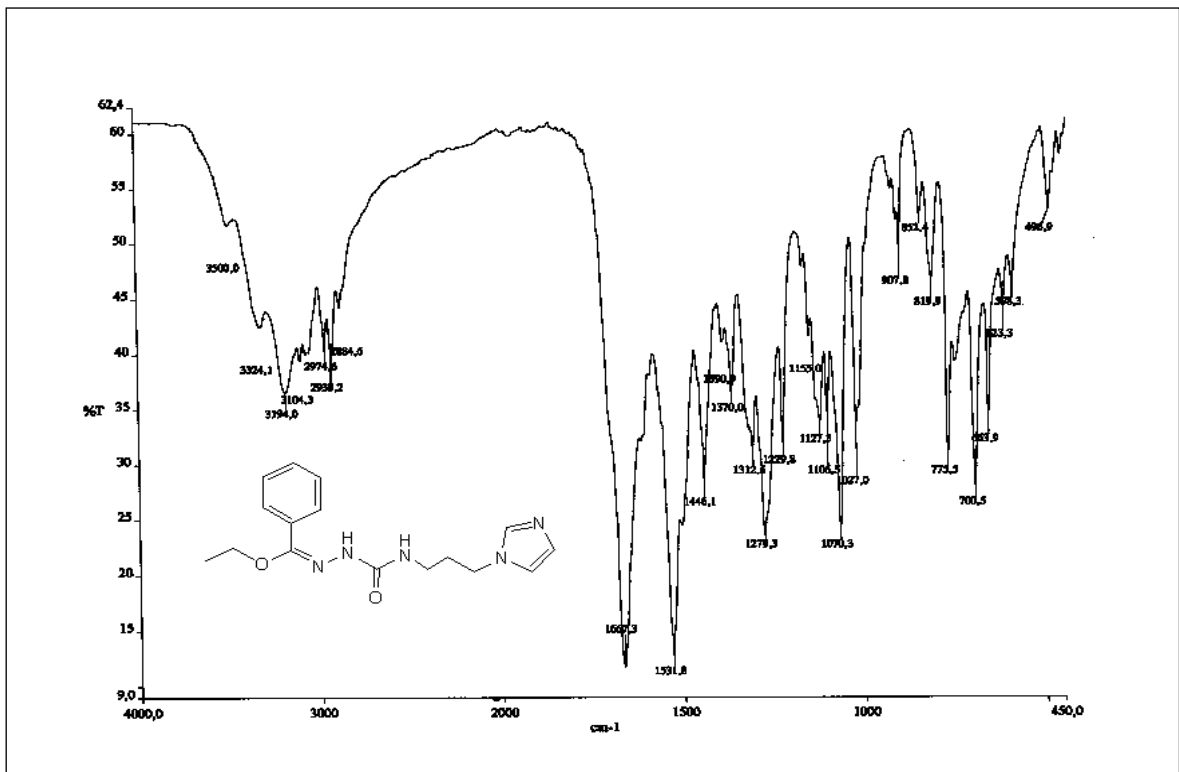
Ek Şekil 57. 4m bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



Ek Şekil 58. 4m bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

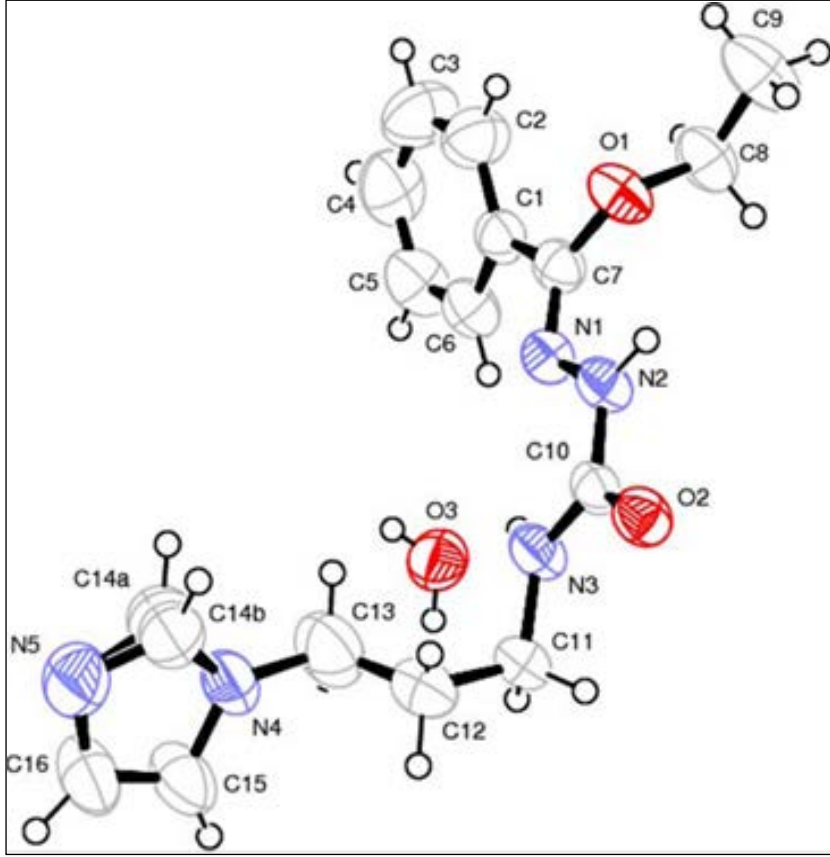


Ek Şekil 59. 4m bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu

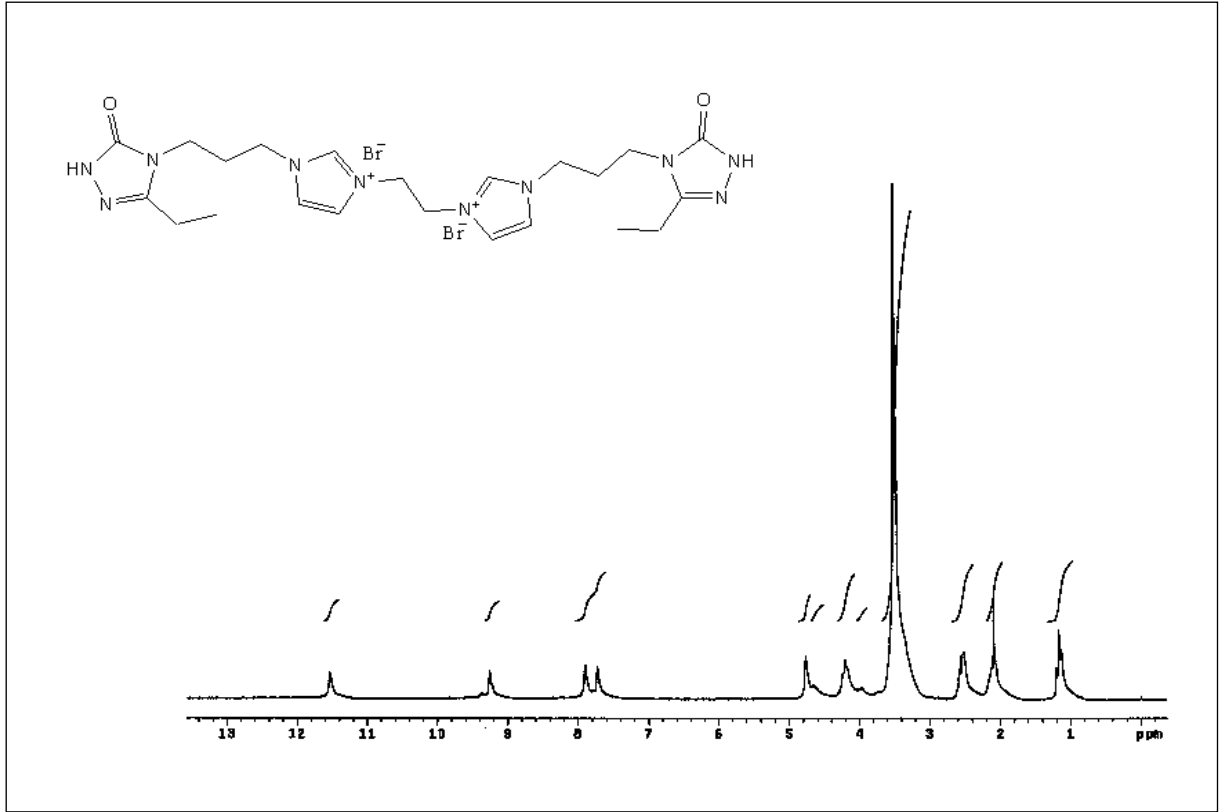


Ek Şekil 60. 4m bileşiğinin FT-IR spektrumu (KBr)

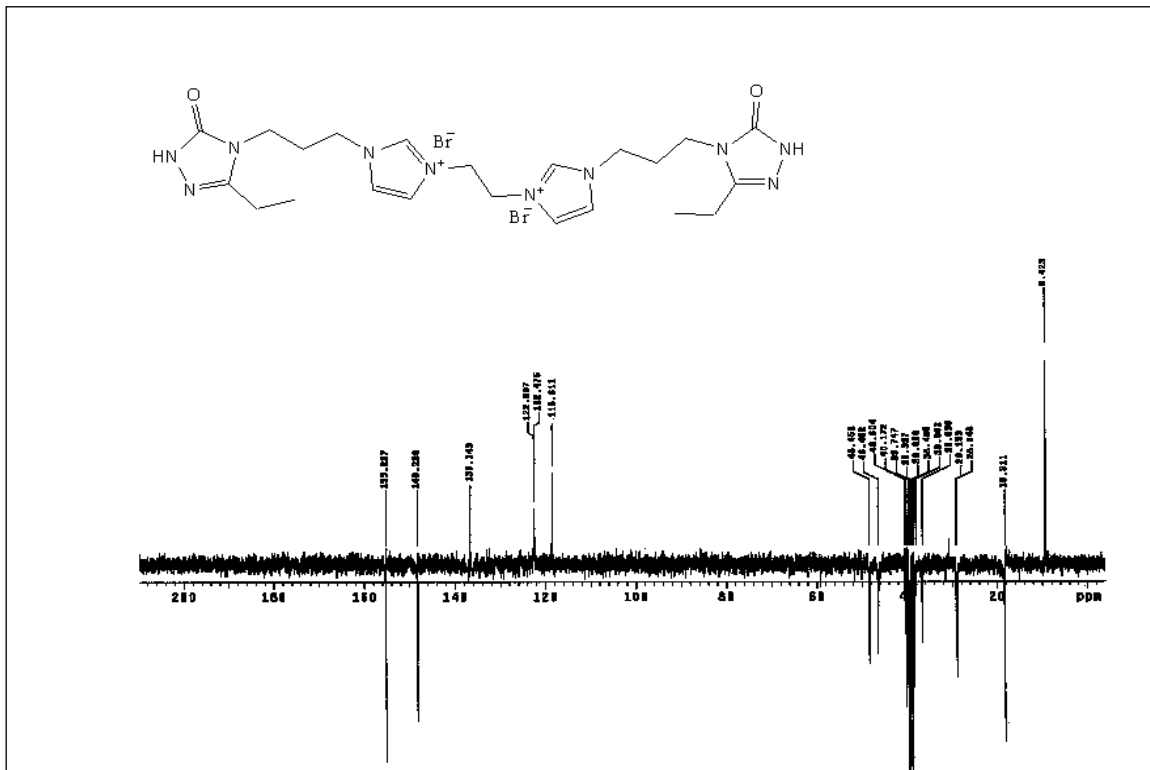




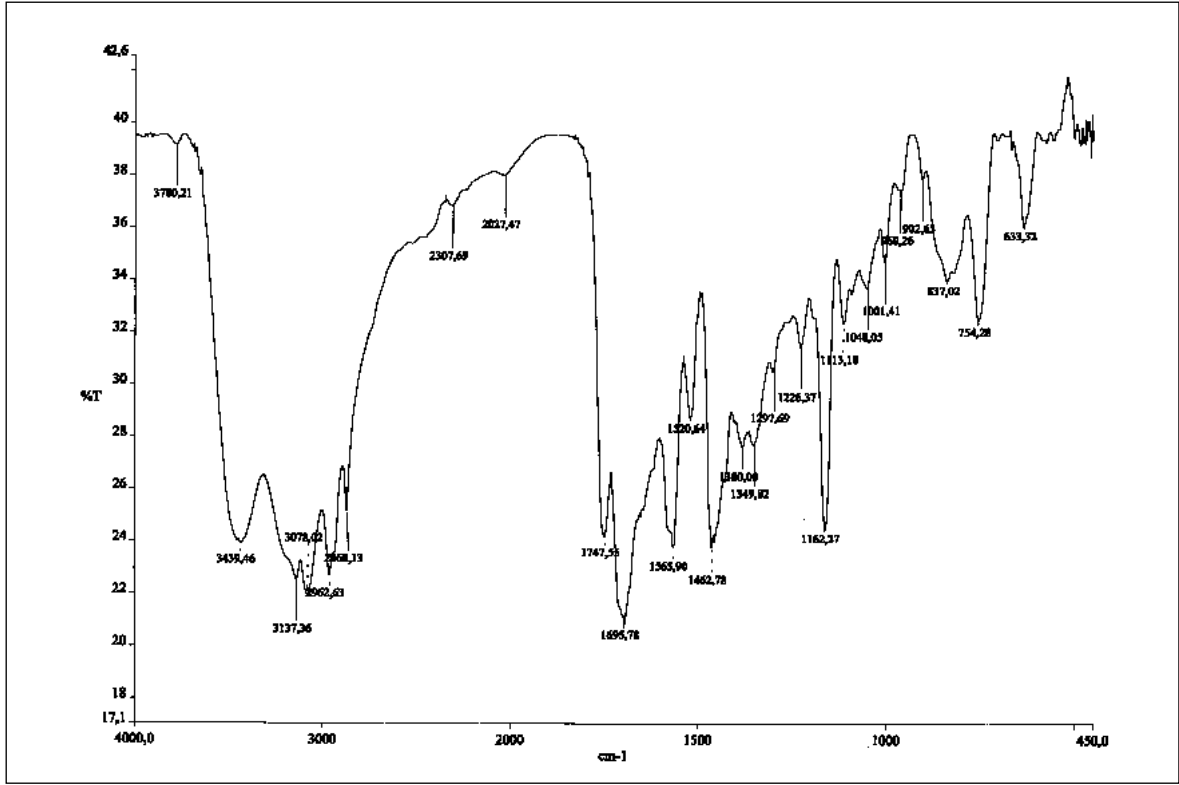
Ek Şekil 61. 4m bileşiğinin X-Ray Ortep Diyagramı



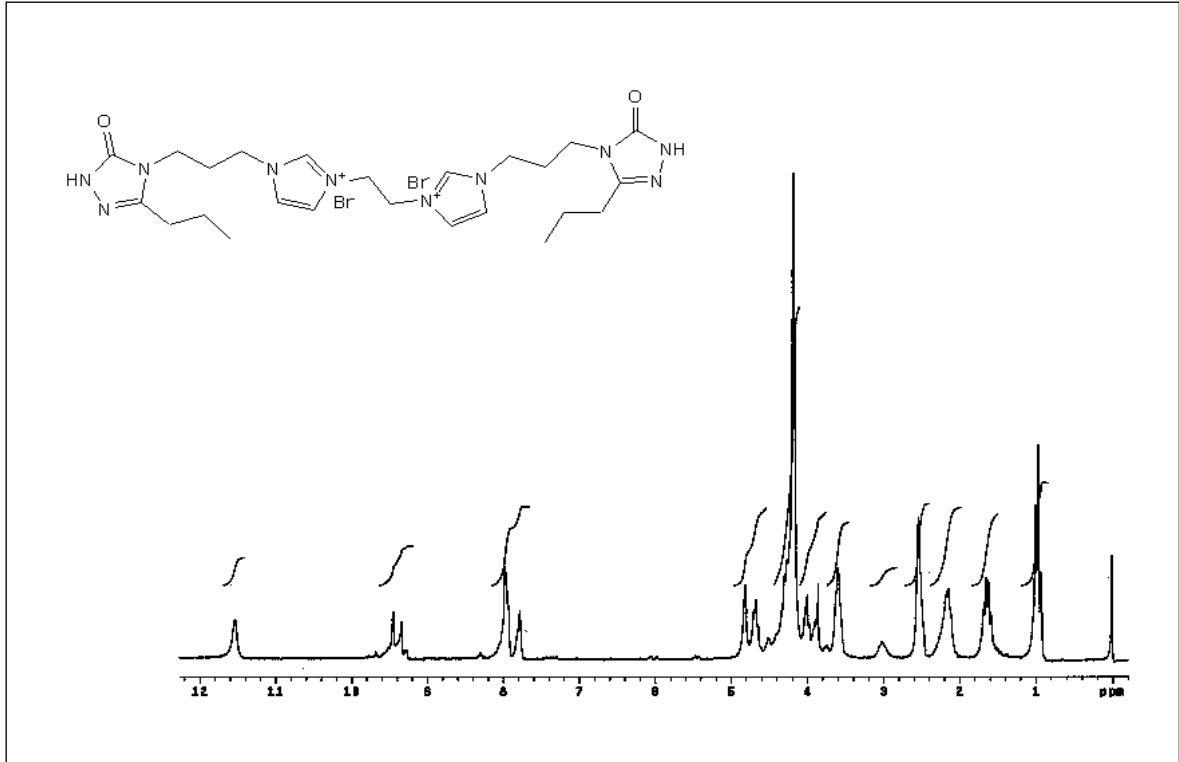
Ek Şekil 62. 9b<sub>2</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)



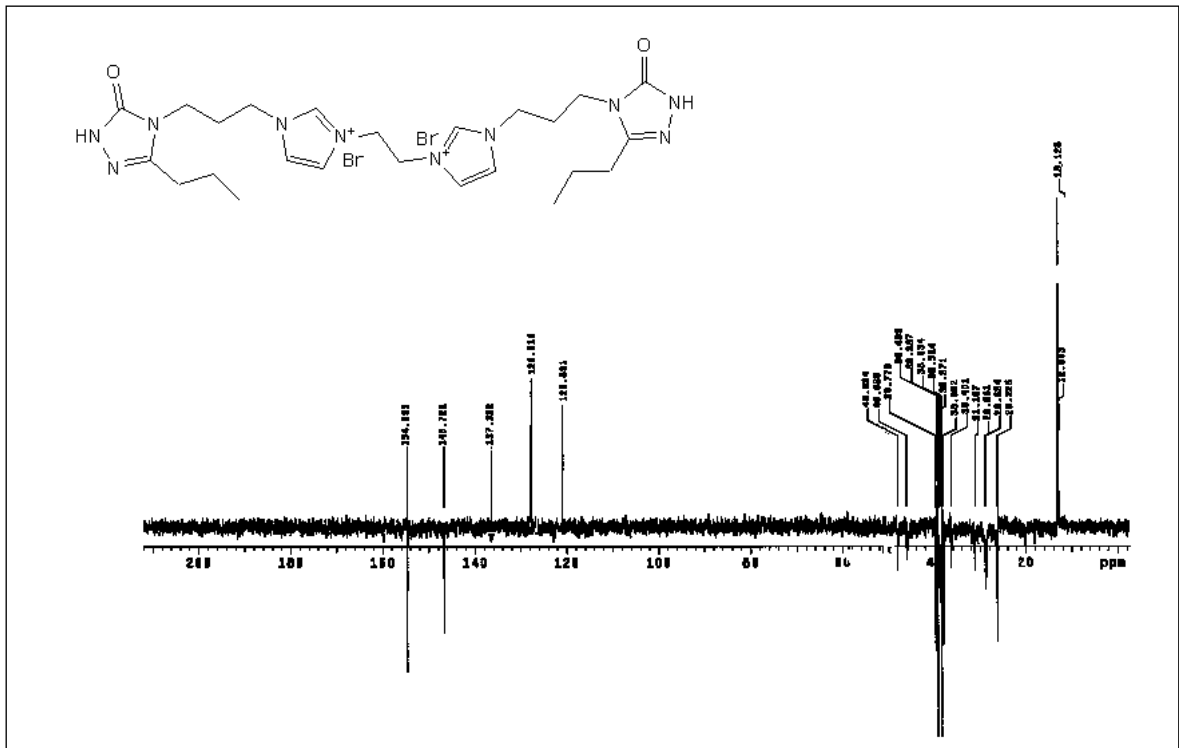
Ek Şekil 63. 9b<sub>2</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)



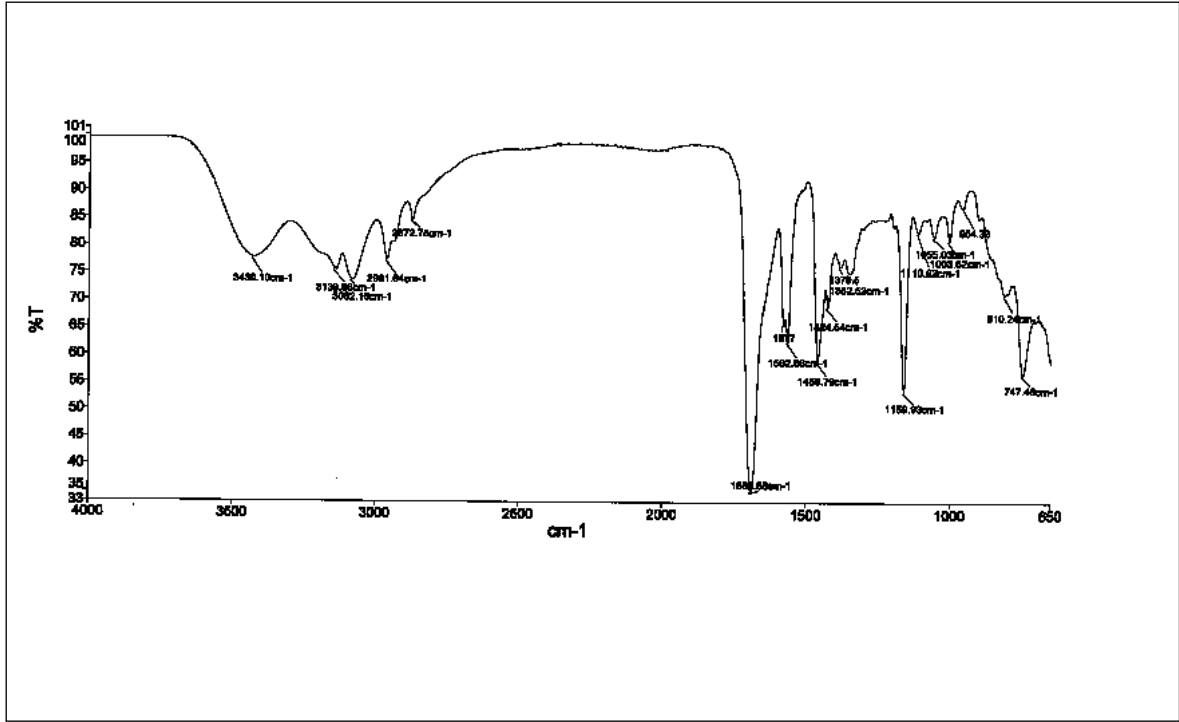
Ek Şekil 64. 9b<sub>2</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



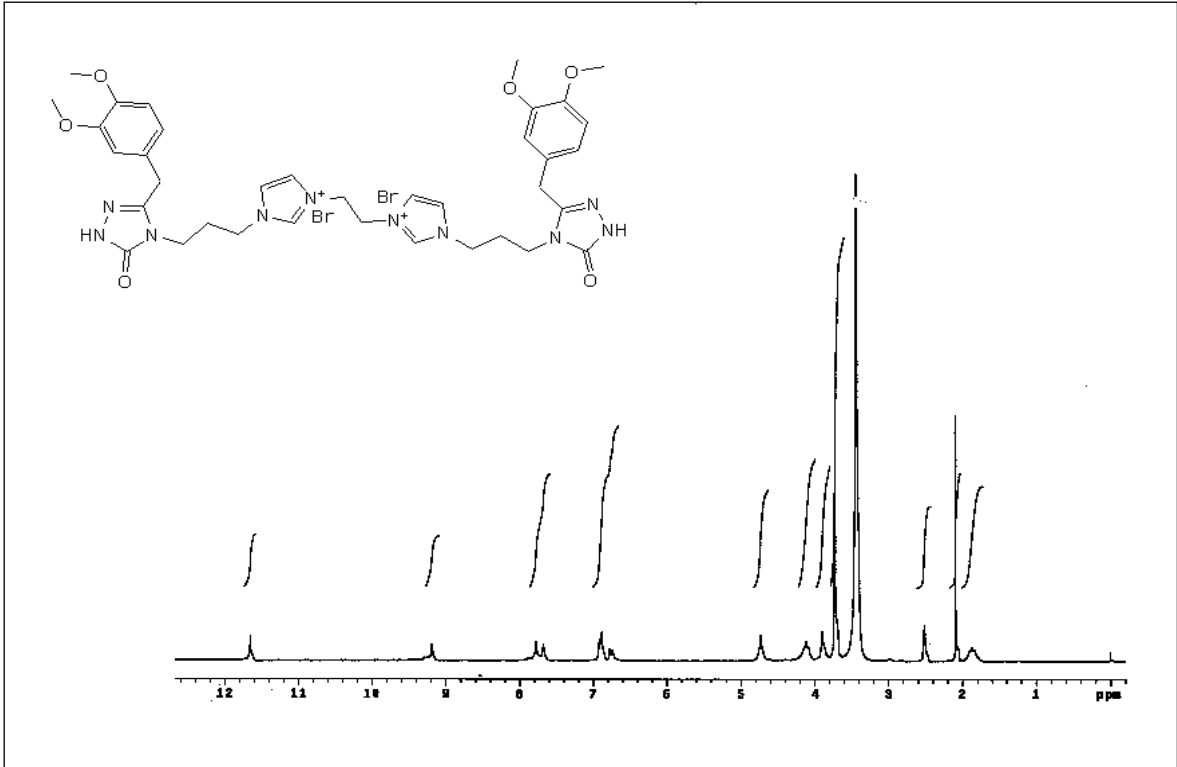
Ek Şekil 65. 9c<sub>2</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)



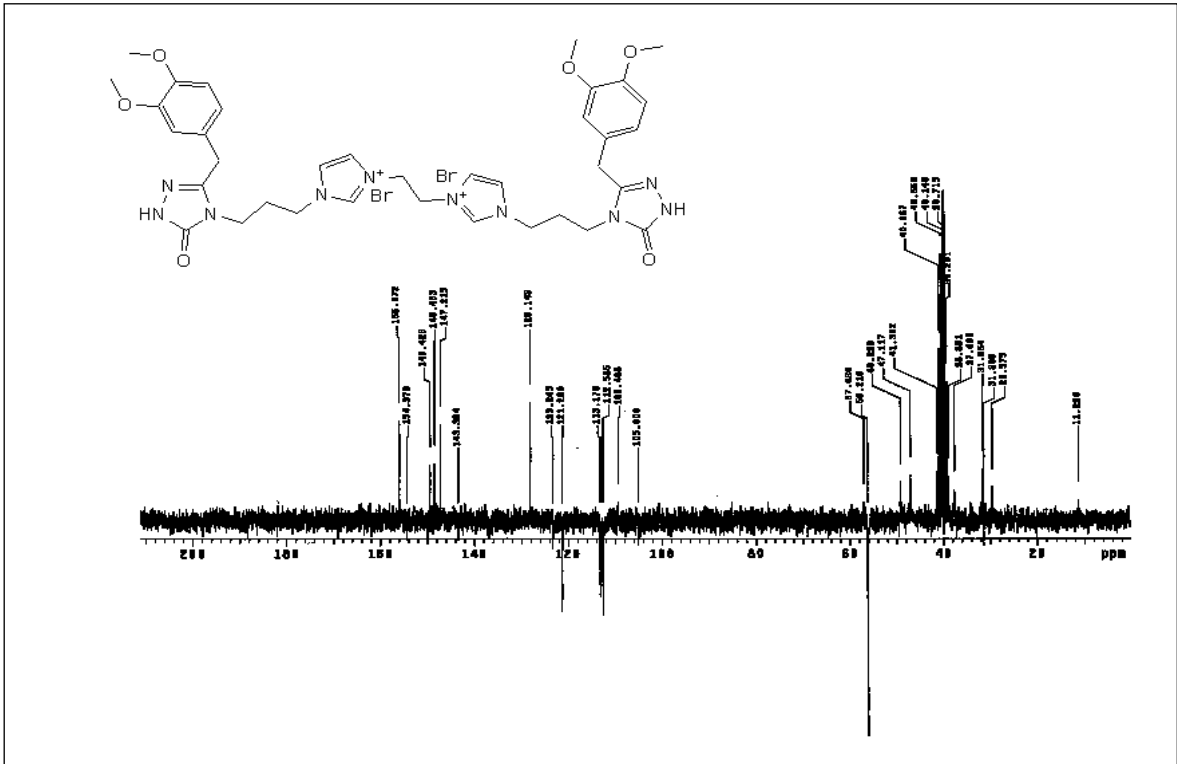
Ek Şekil 66. 9c<sub>2</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)



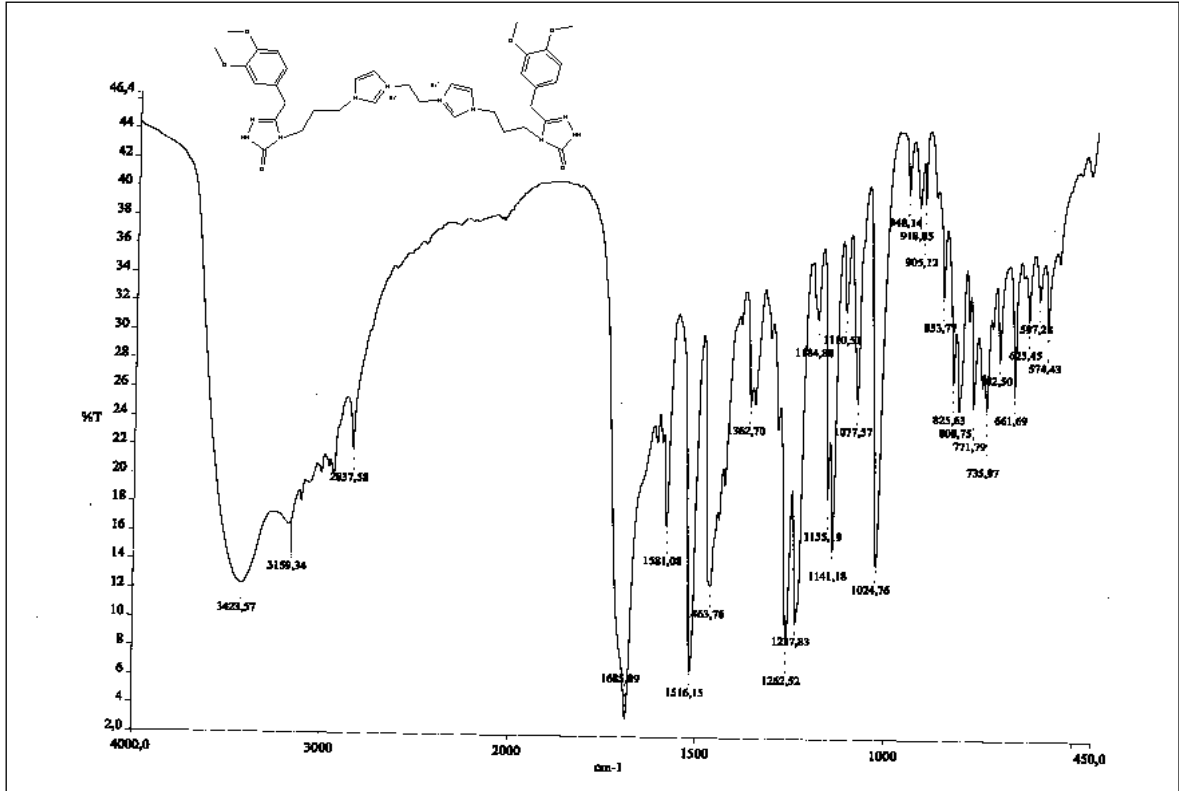
Ek Şekil 67. 9c<sub>2</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



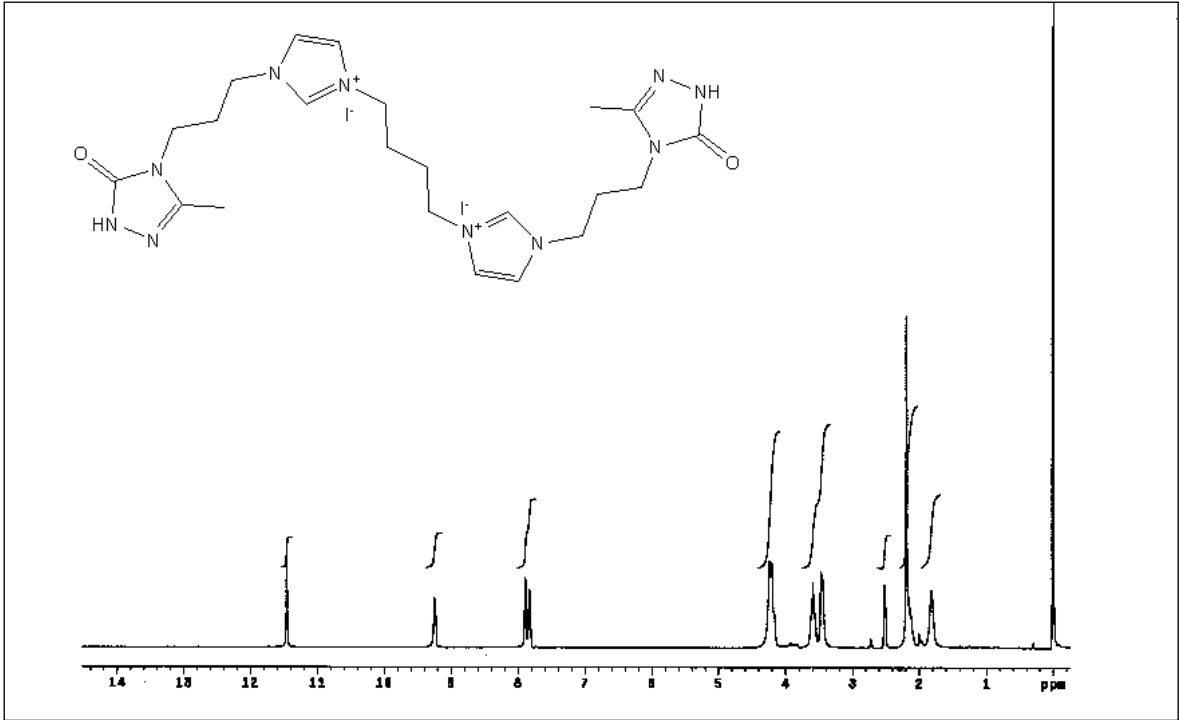
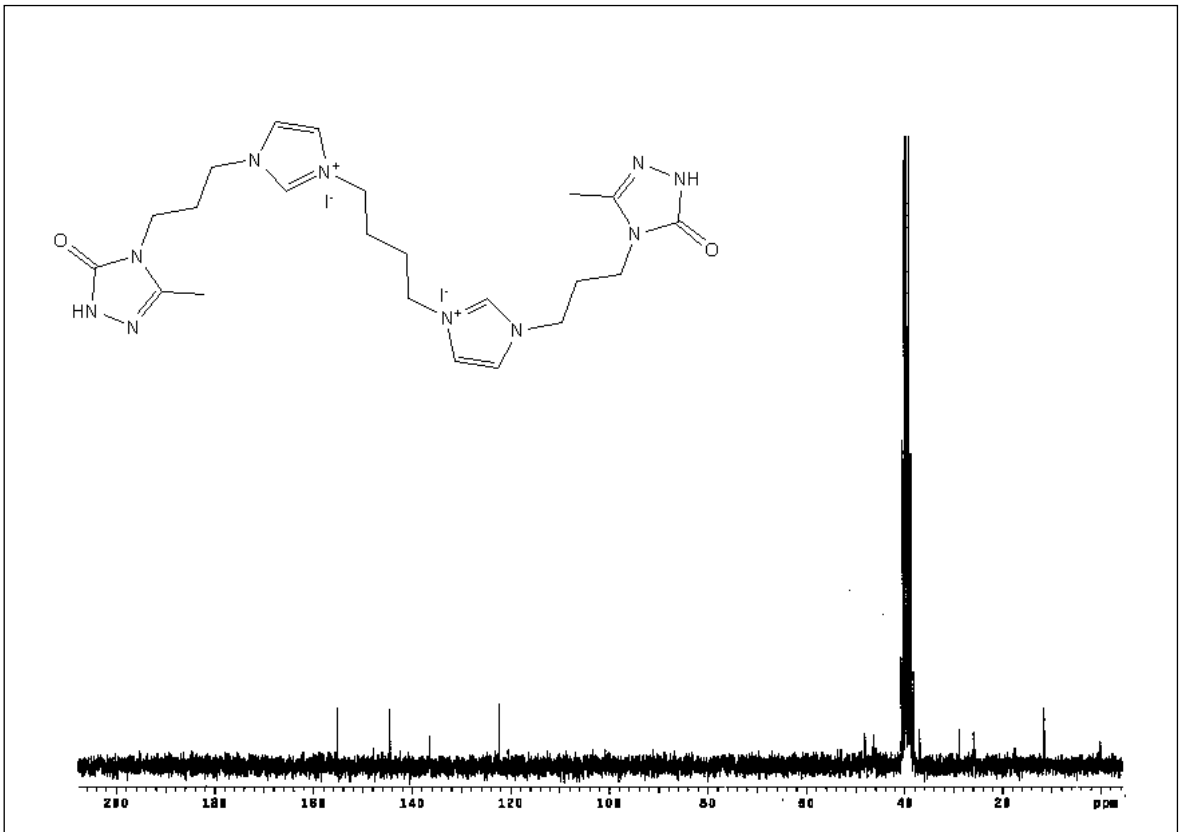
Ek Şekil 68. 9f<sub>2</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>)



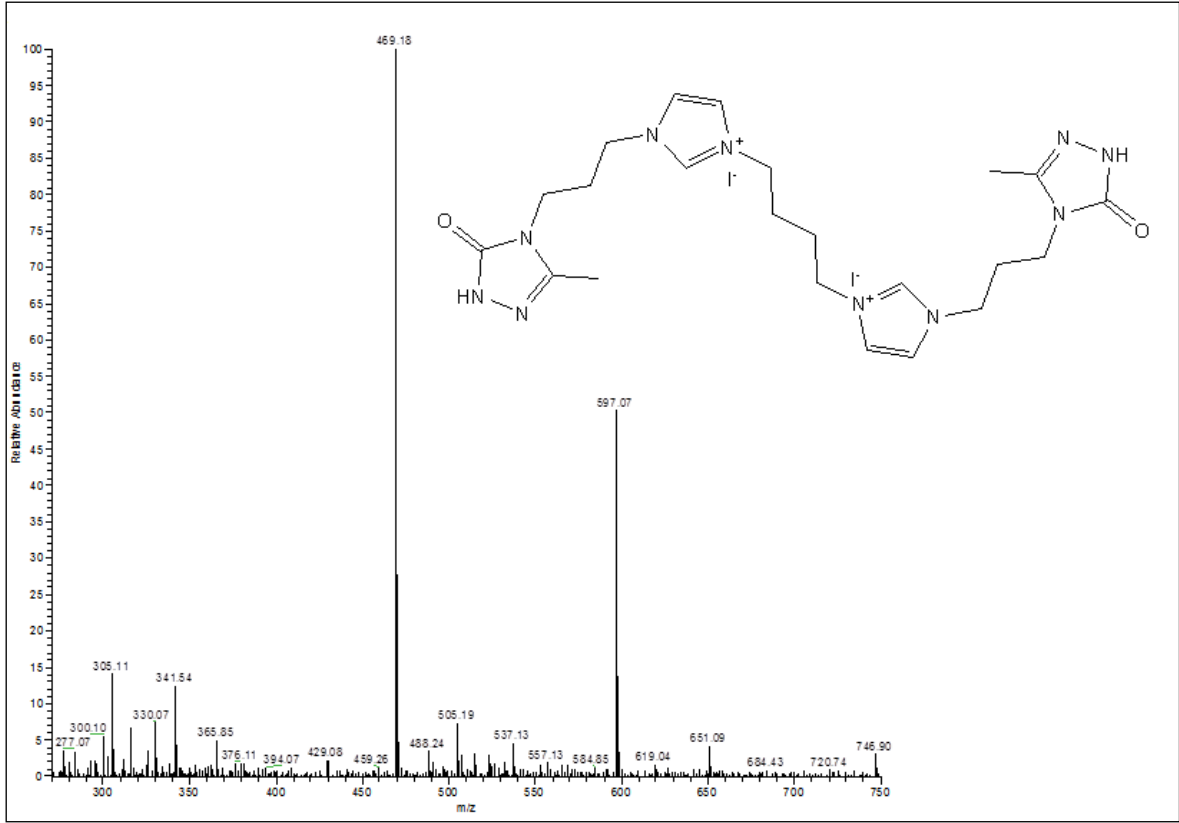
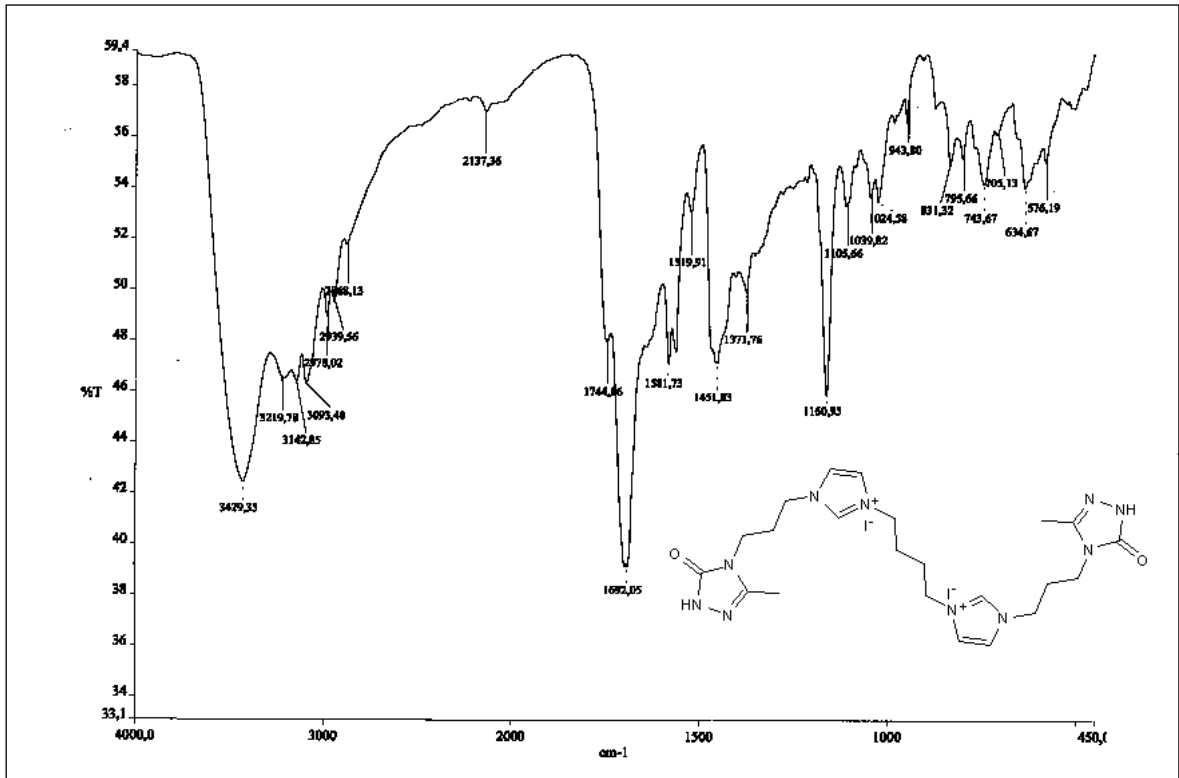
Ek Şekil 69. 9f<sub>2</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSO<sub>d</sub><sub>6</sub>)

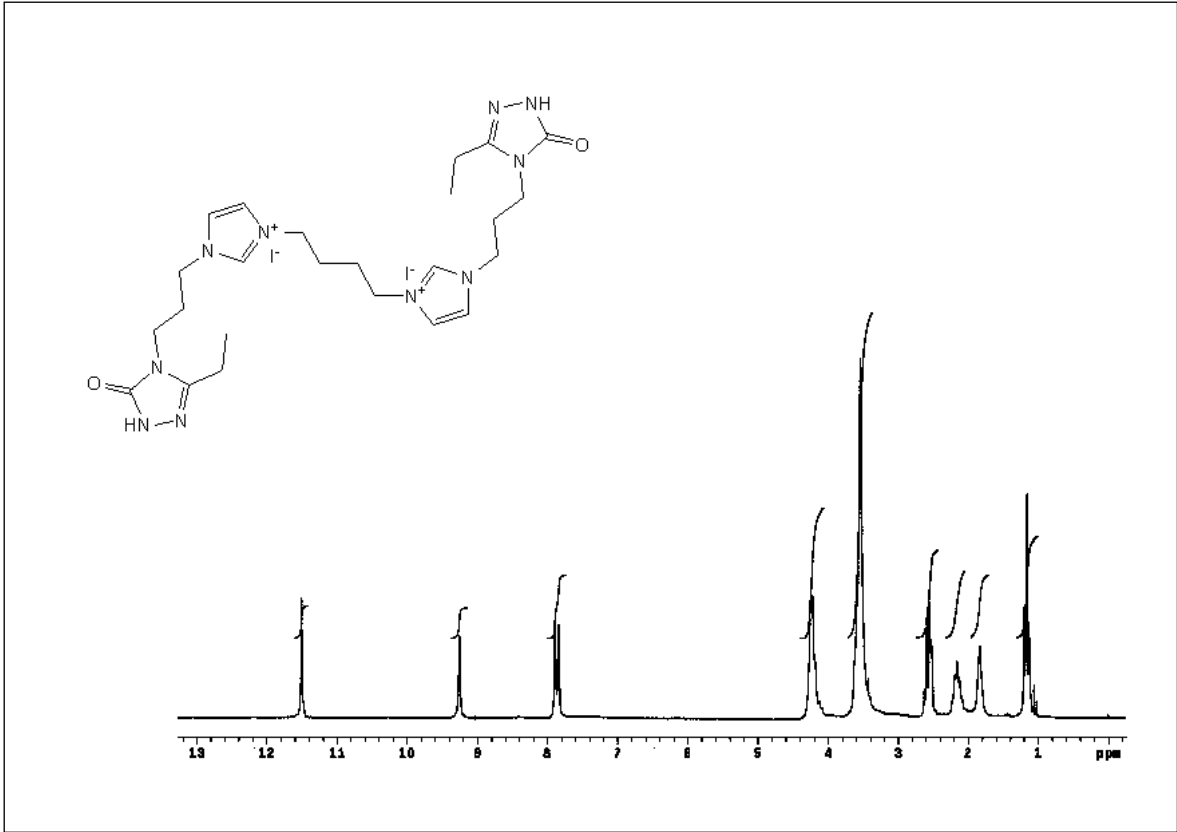


Ek Şekil 70. 9f<sub>2</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

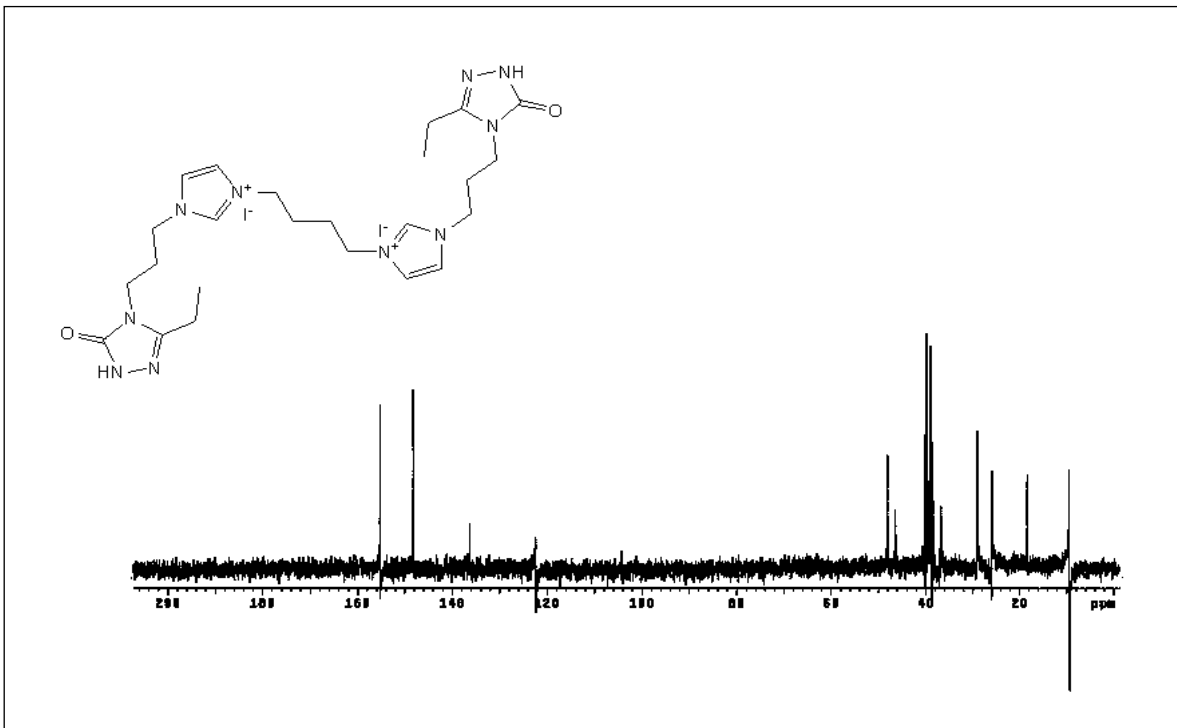
Ek Şekil 71. 9a<sub>4</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)Ek Şekil 72. 9a<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)



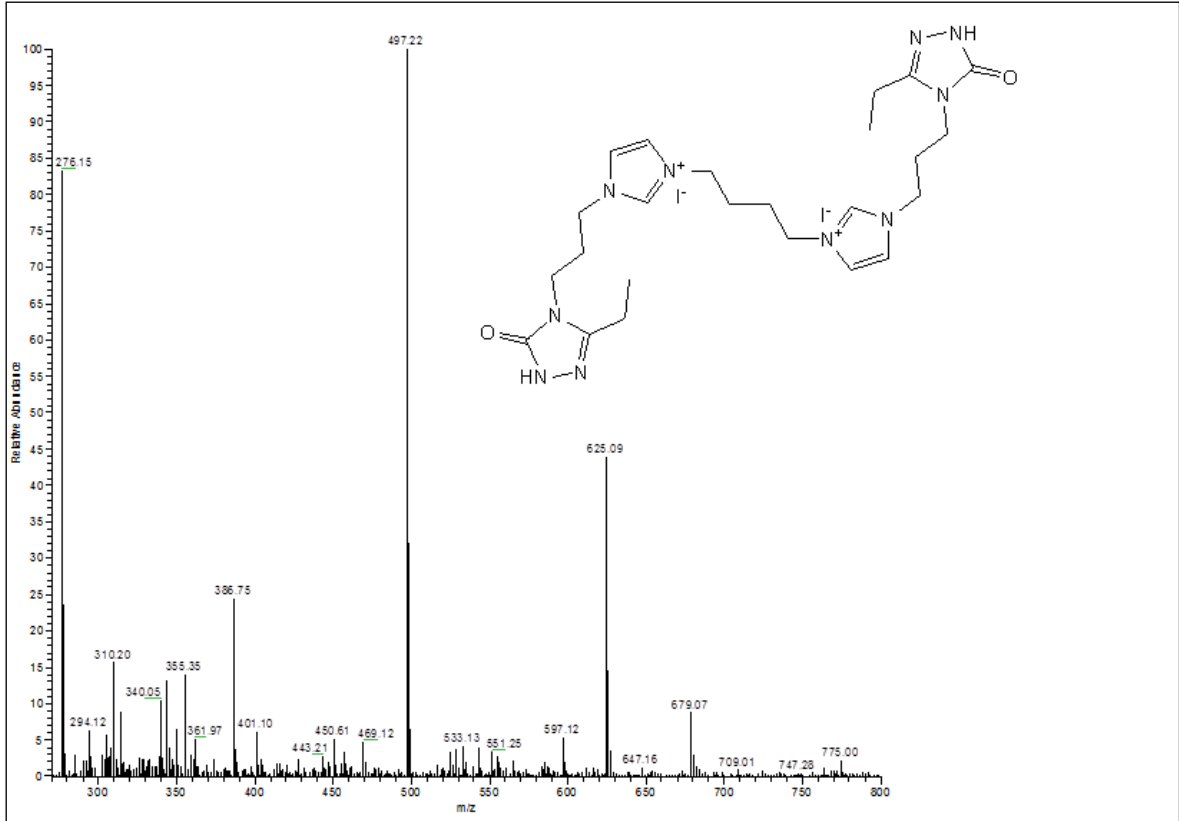
Ek Şekil 73. 9a<sub>4</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 74. 9a<sub>4</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



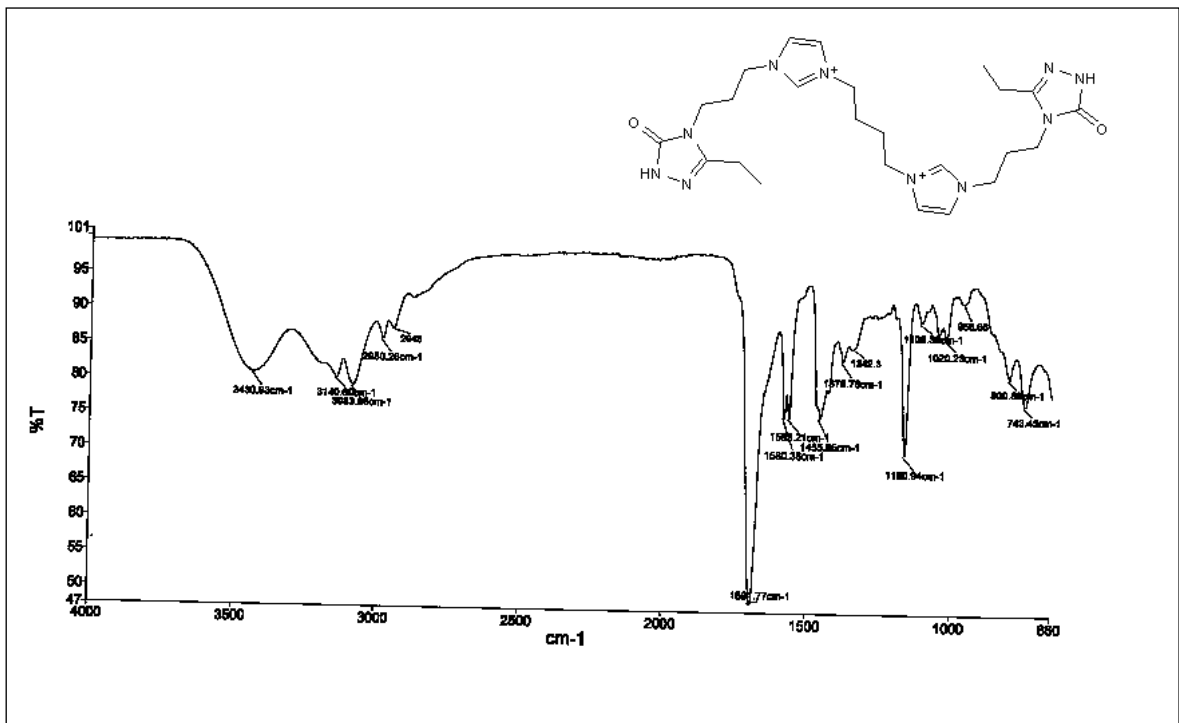
Ek Şekil 75. 9b<sub>4</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



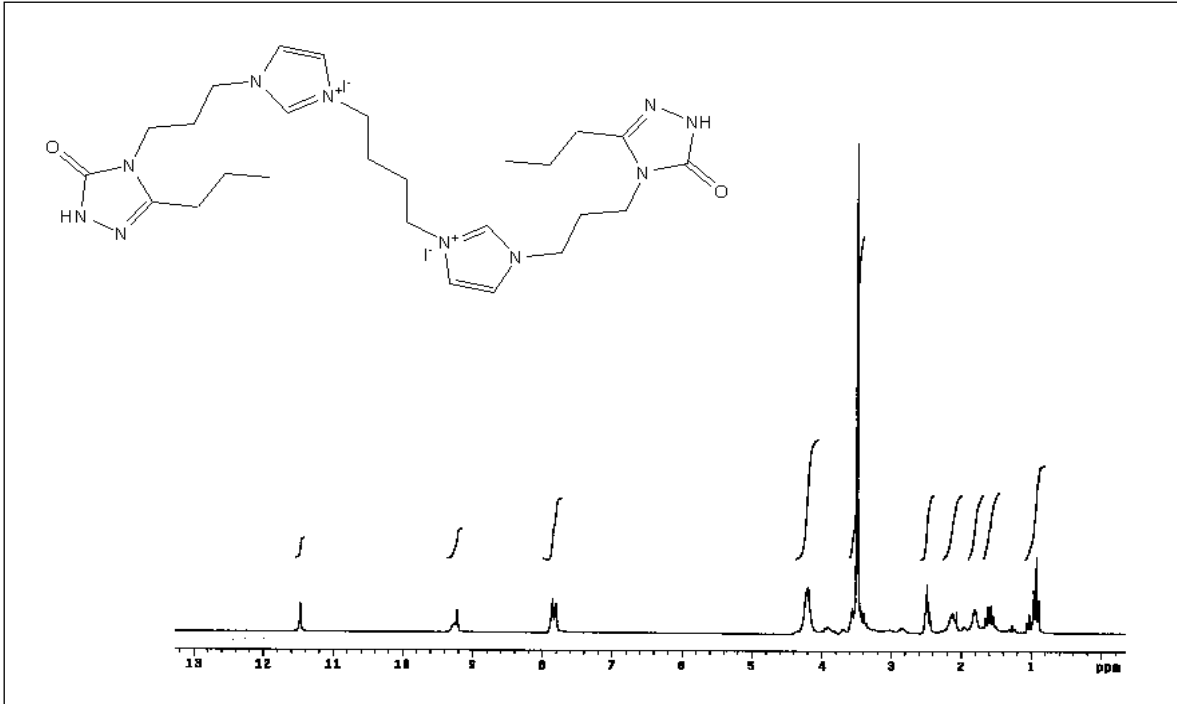
Ek Şekil 76. 9b<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



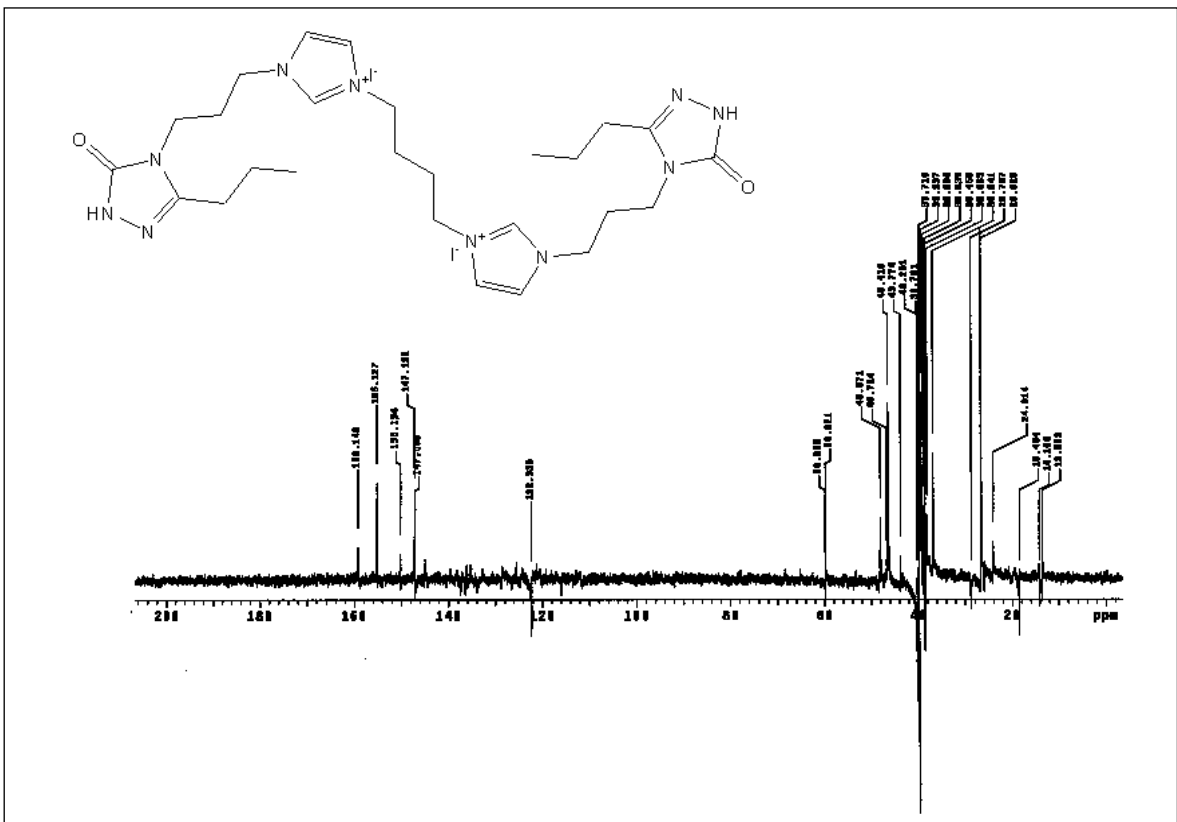
Ek Şekil 77. 9b<sub>4</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



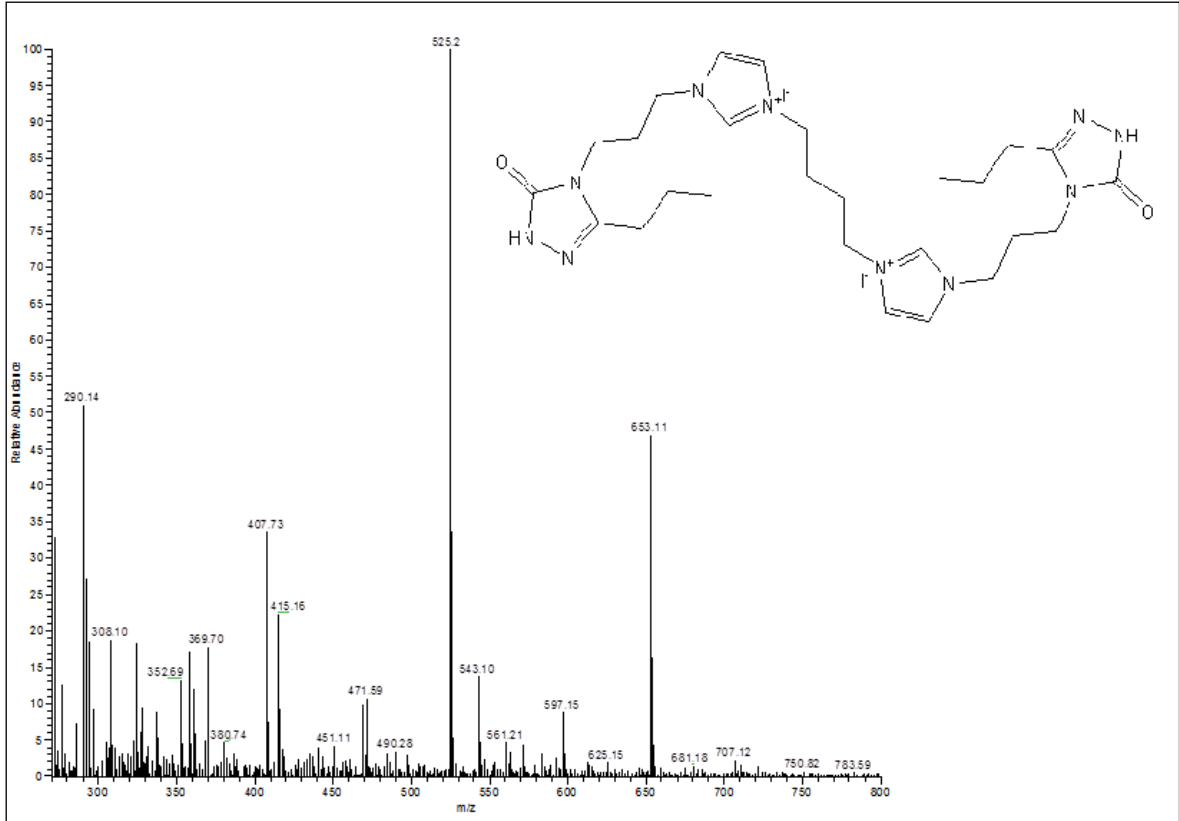
Ek Şekil 78. 9b<sub>4</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



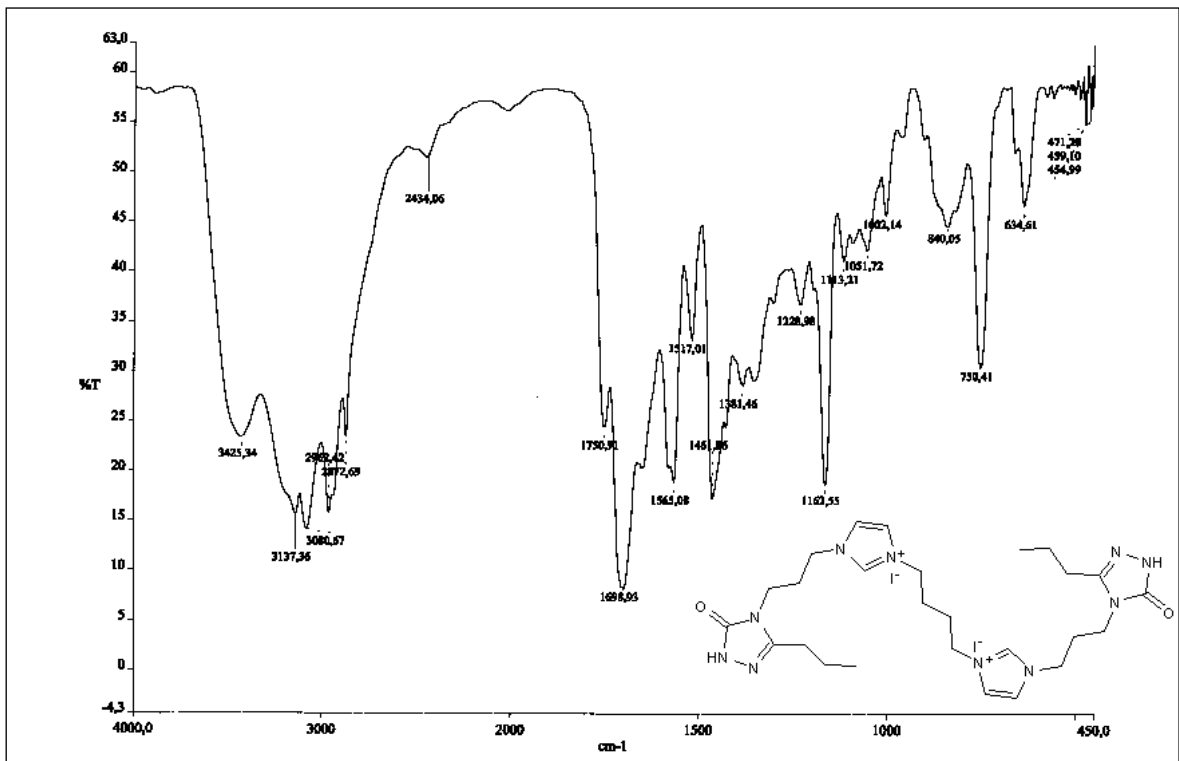
Ek Şekil 79. 9c<sub>4</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO $_6$ )



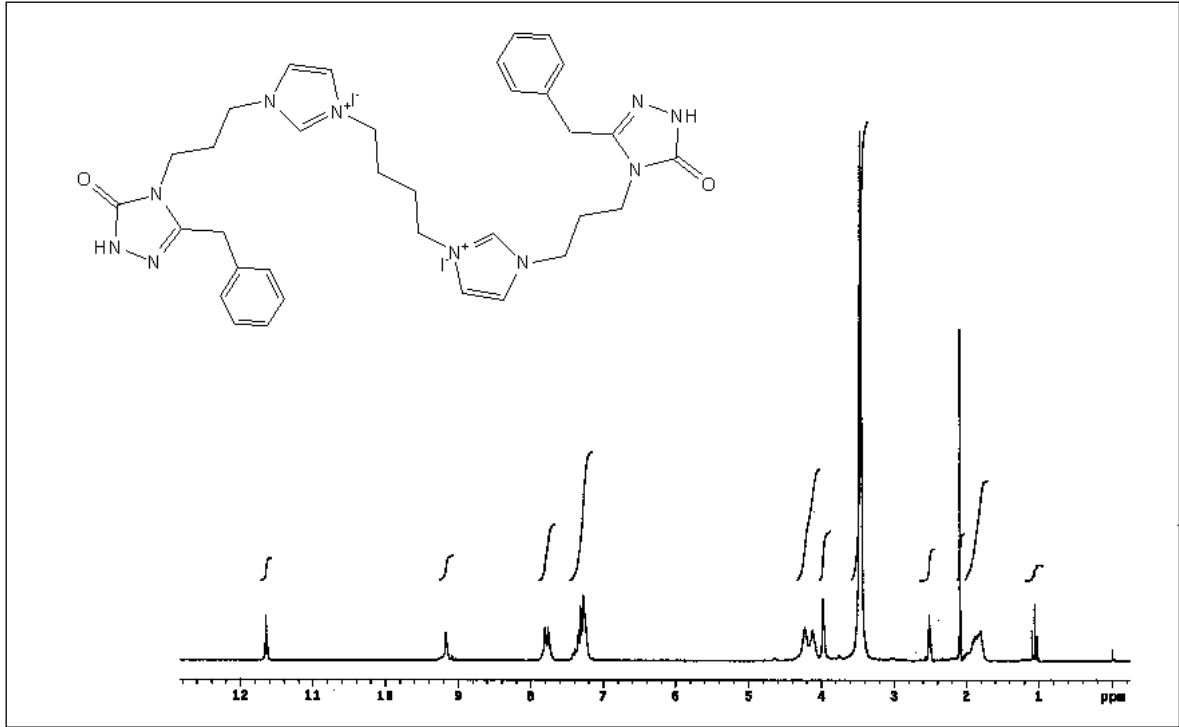
Ek Şekil 80. 9c<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu (DMSO $_6$ )



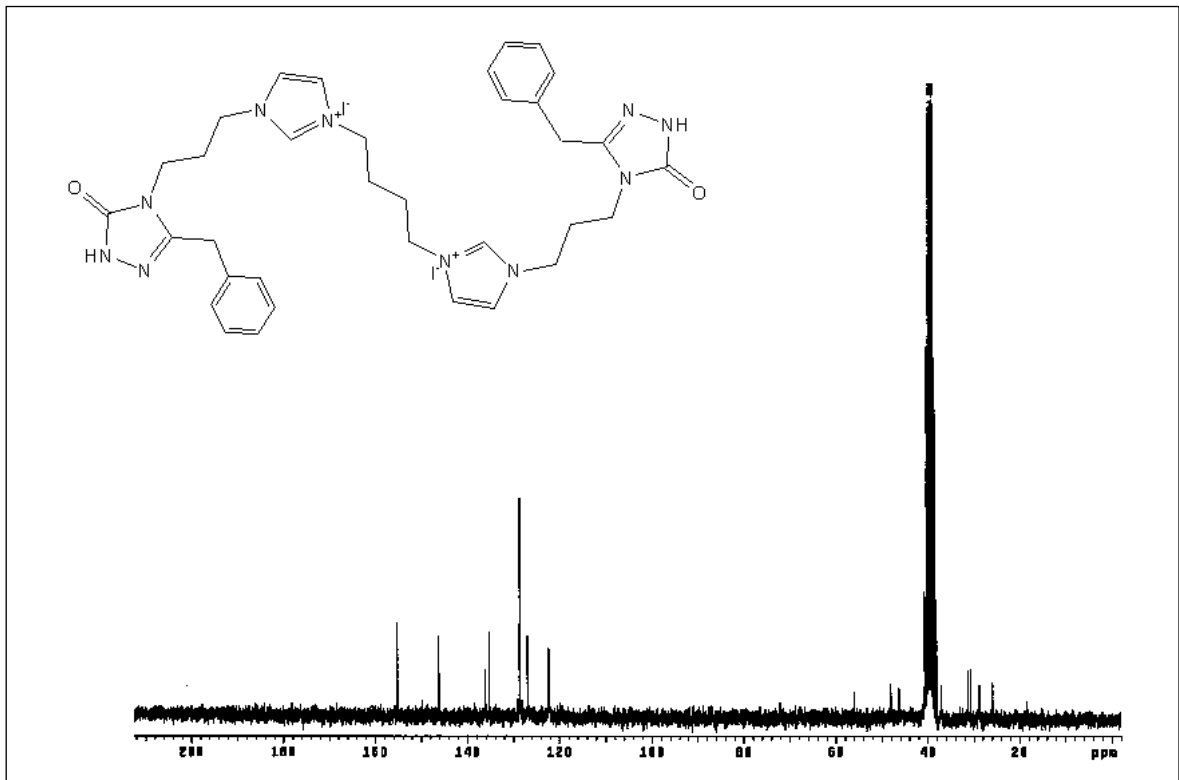
Ek Şekil 81. 9c<sub>4</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



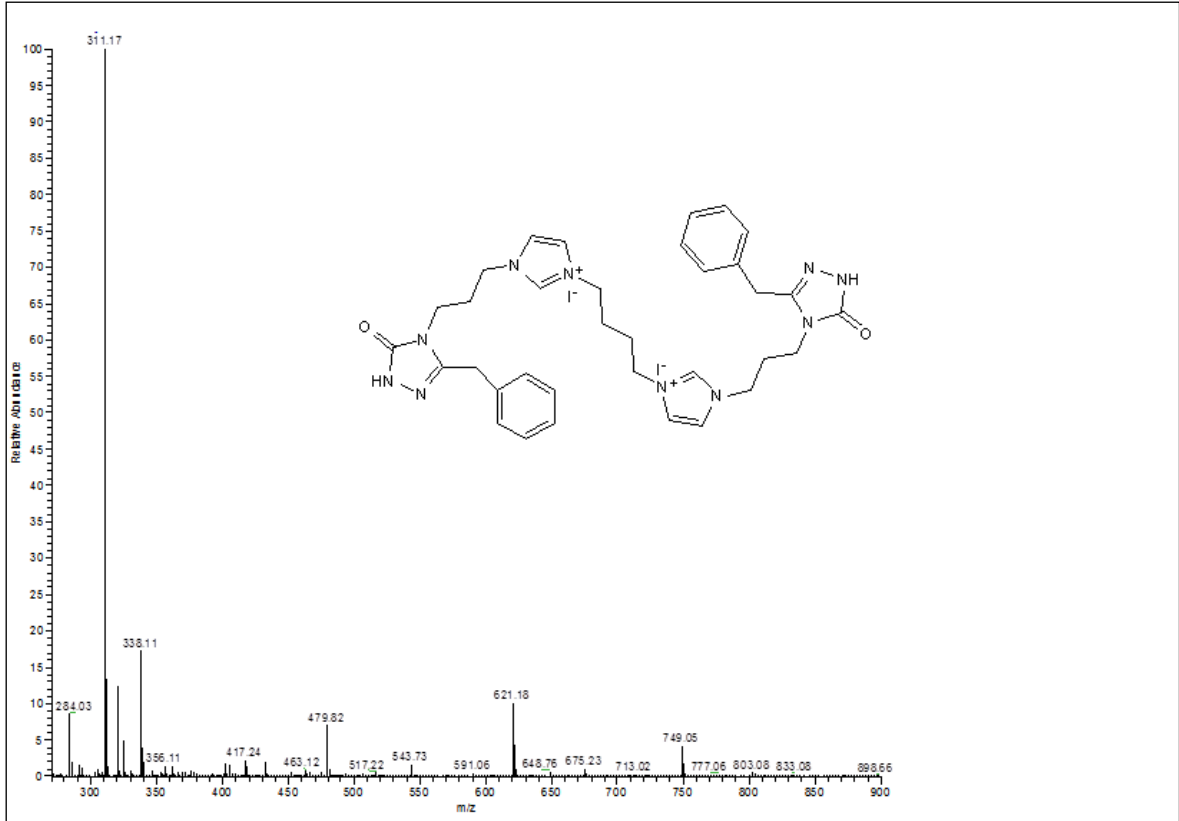
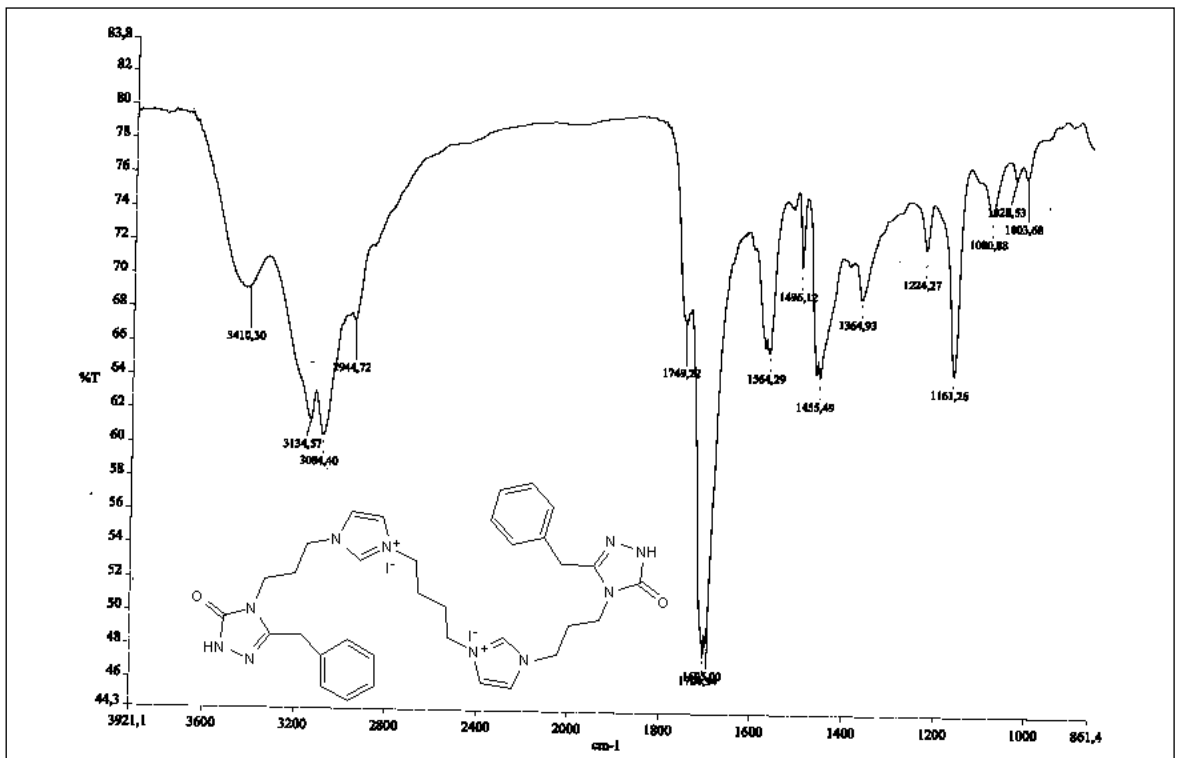
Ek Şekil 82. 9c<sub>4</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

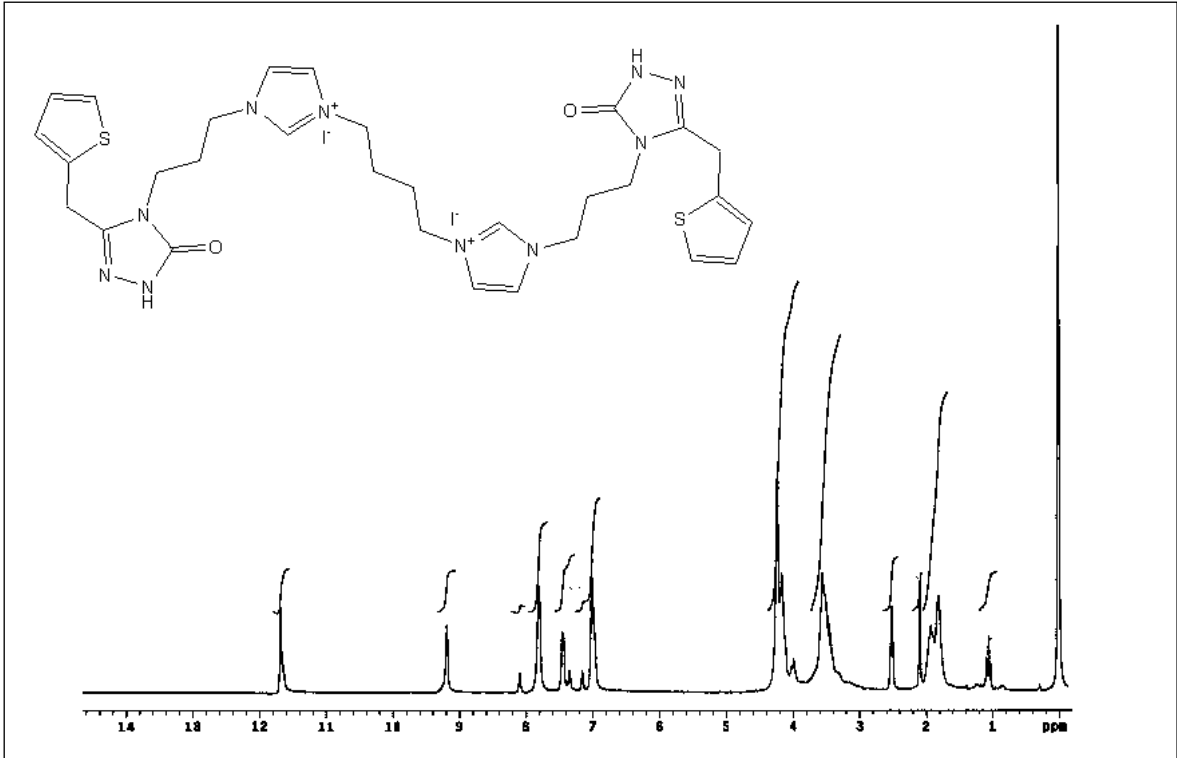


Ek Şekil 83. 9d<sub>4</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

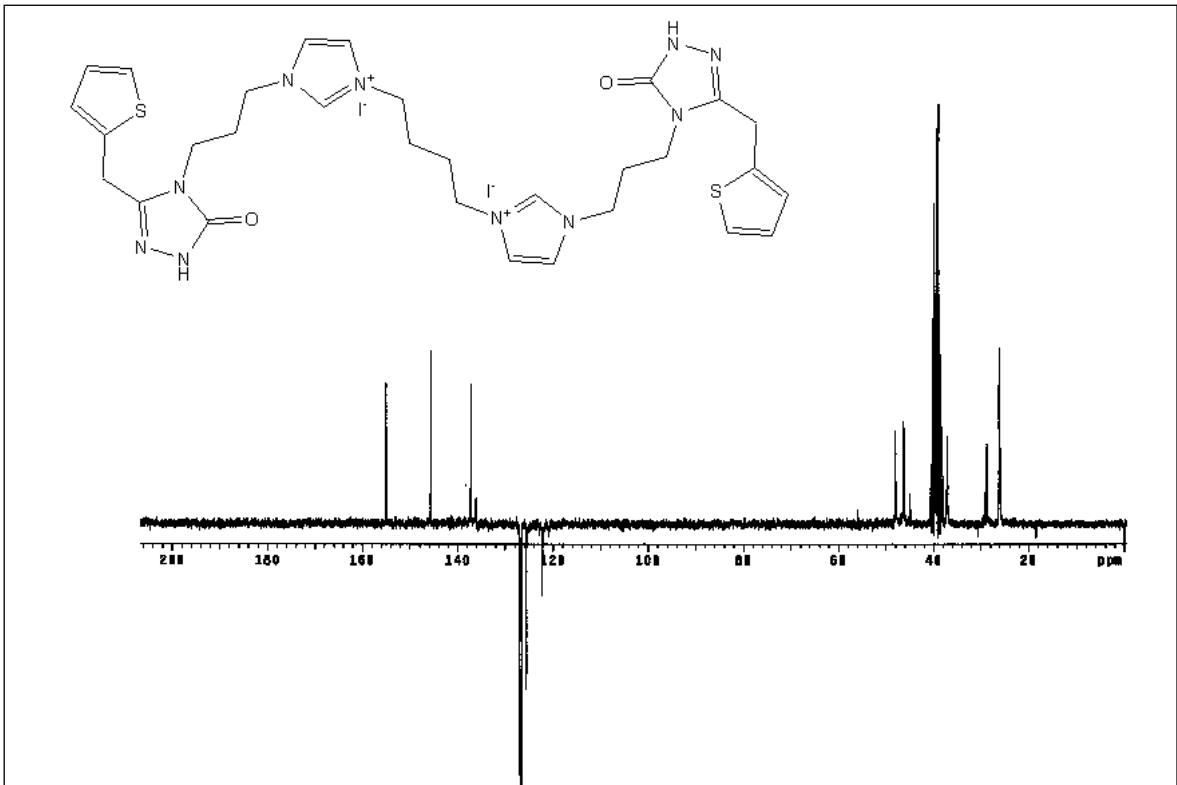


Ek Şekil 84. 9d<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

Ek Şekil 85. 9d<sub>4</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 86. 9d<sub>4</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

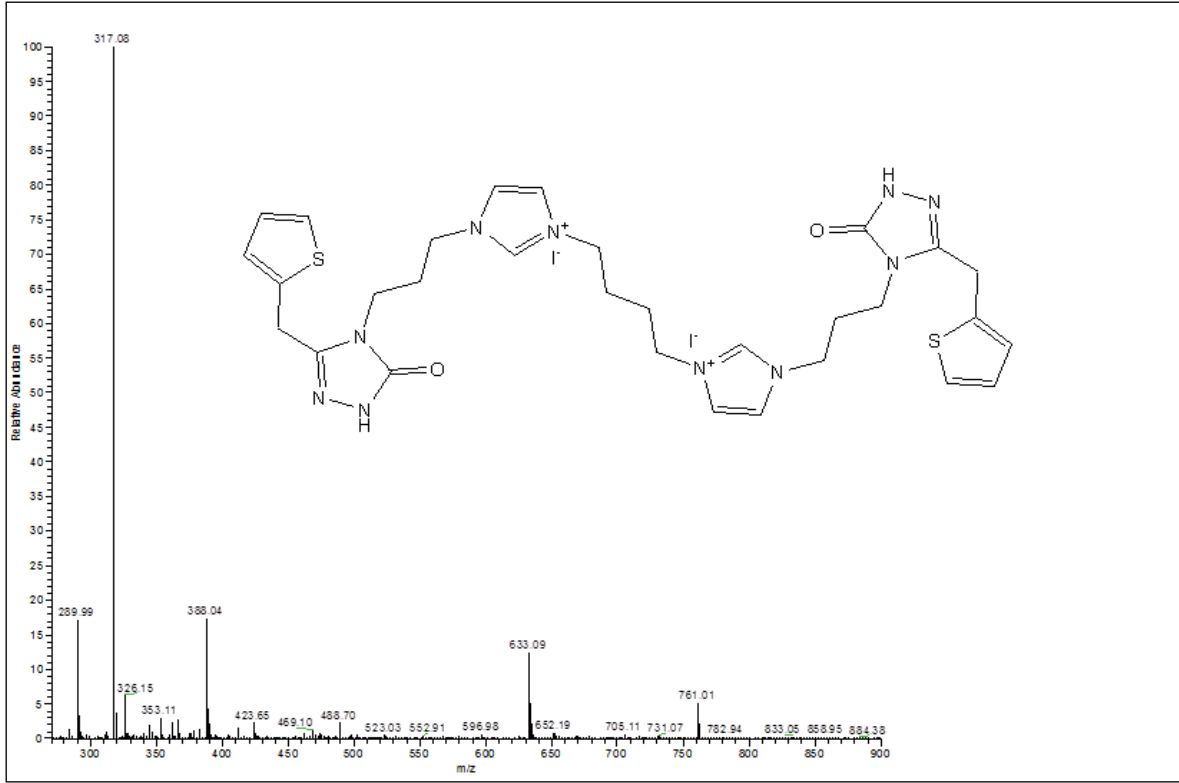
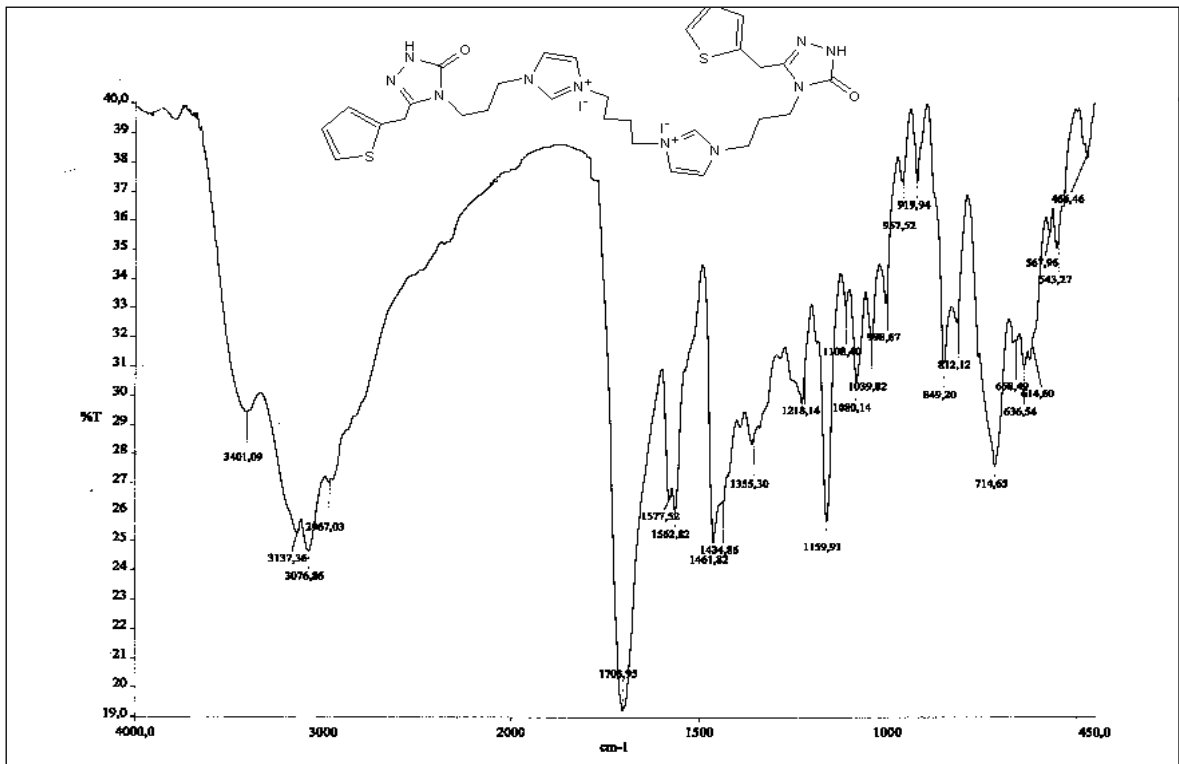


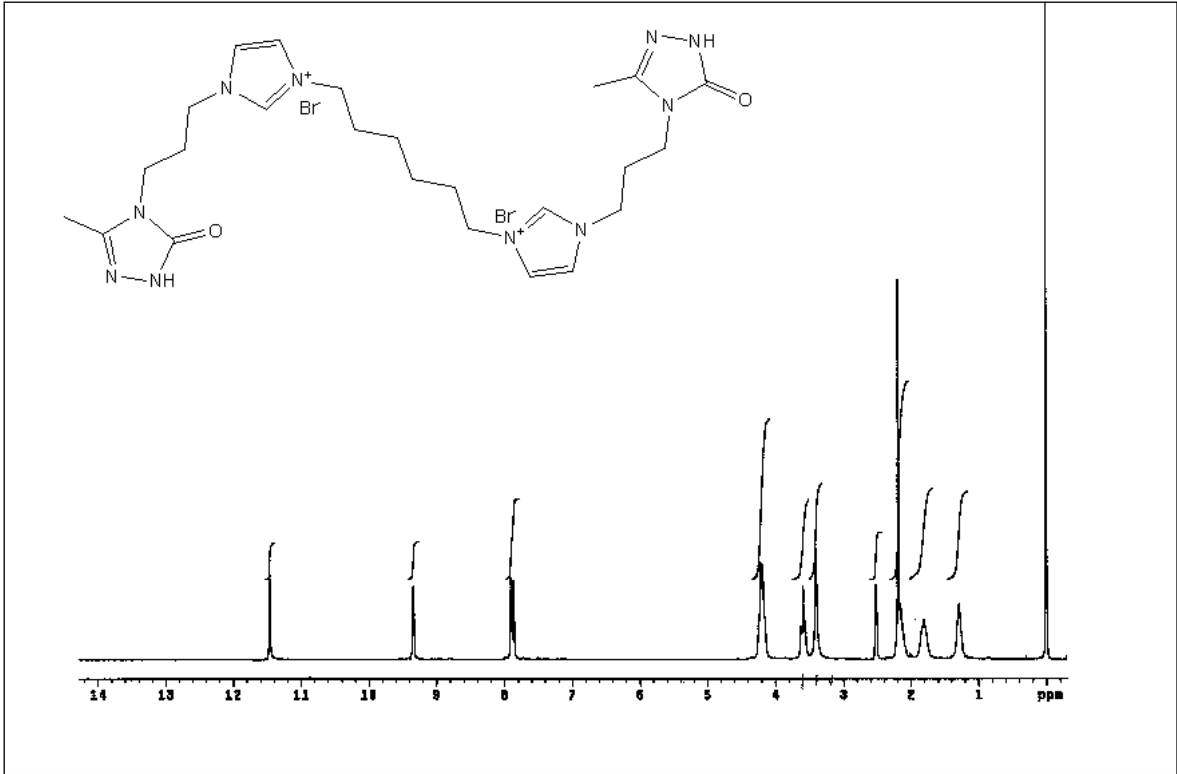
Ek Şekil 87. 9e<sub>4</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)



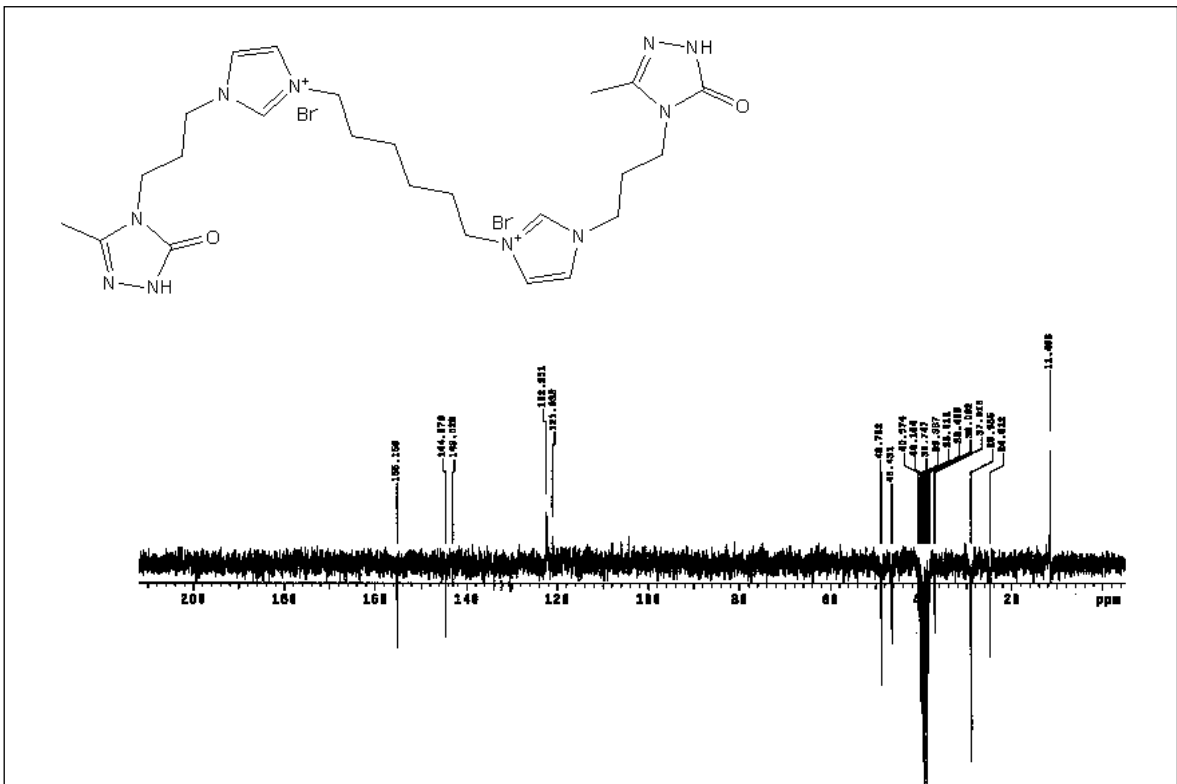
Ek Şekil 88. 9e<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)



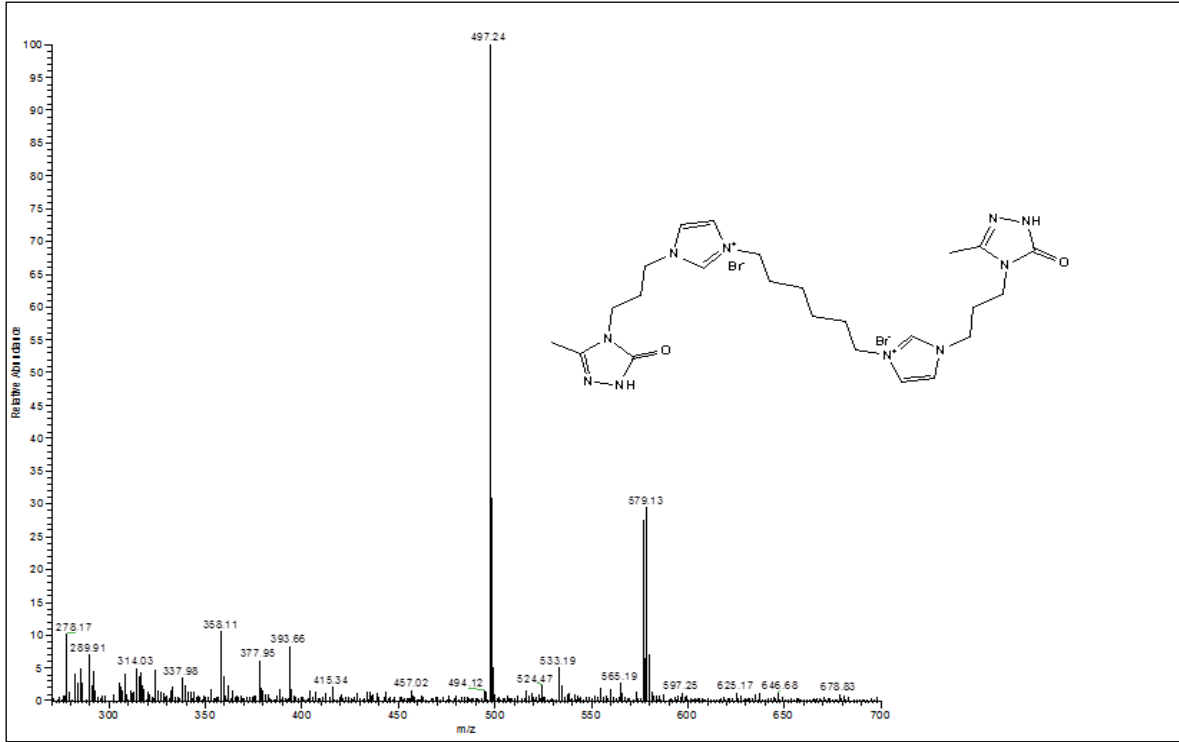
Ek Şekil 89. 9e<sub>4</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 90. 9e<sub>4</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



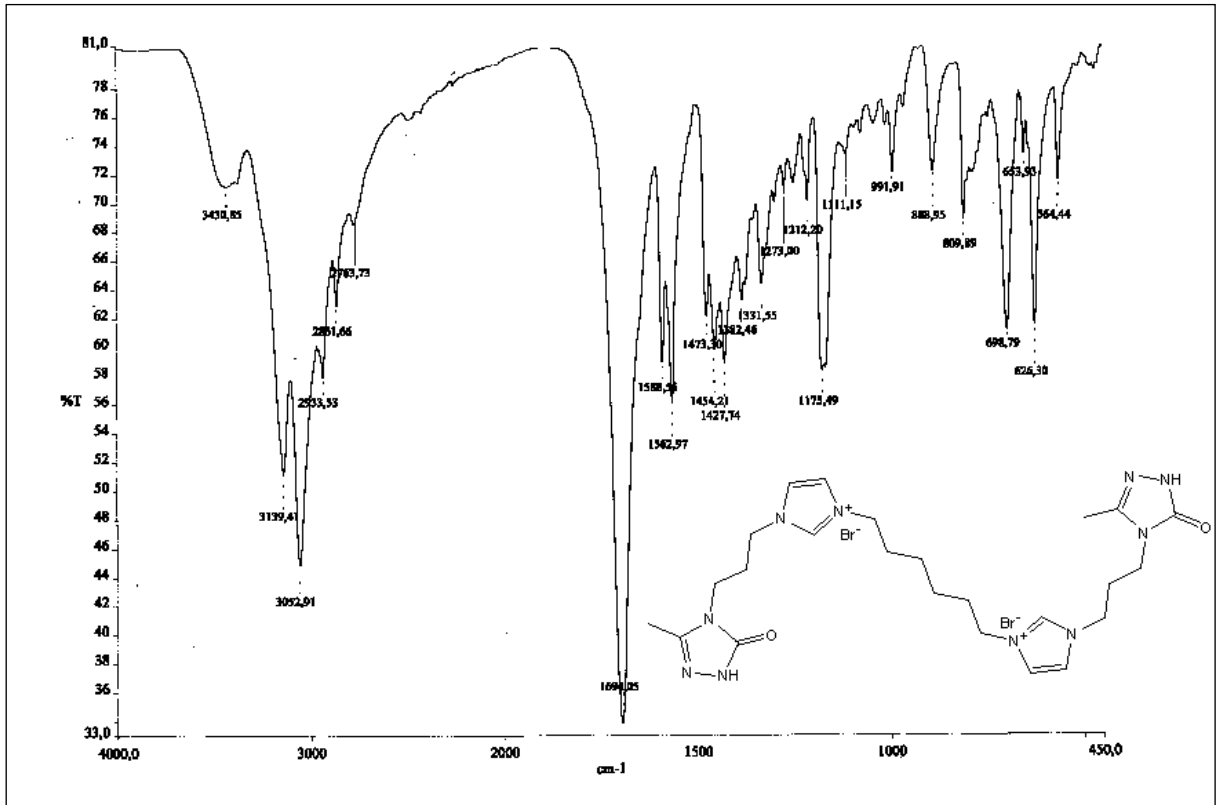
Ek Şekil 91. 9a<sub>6</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



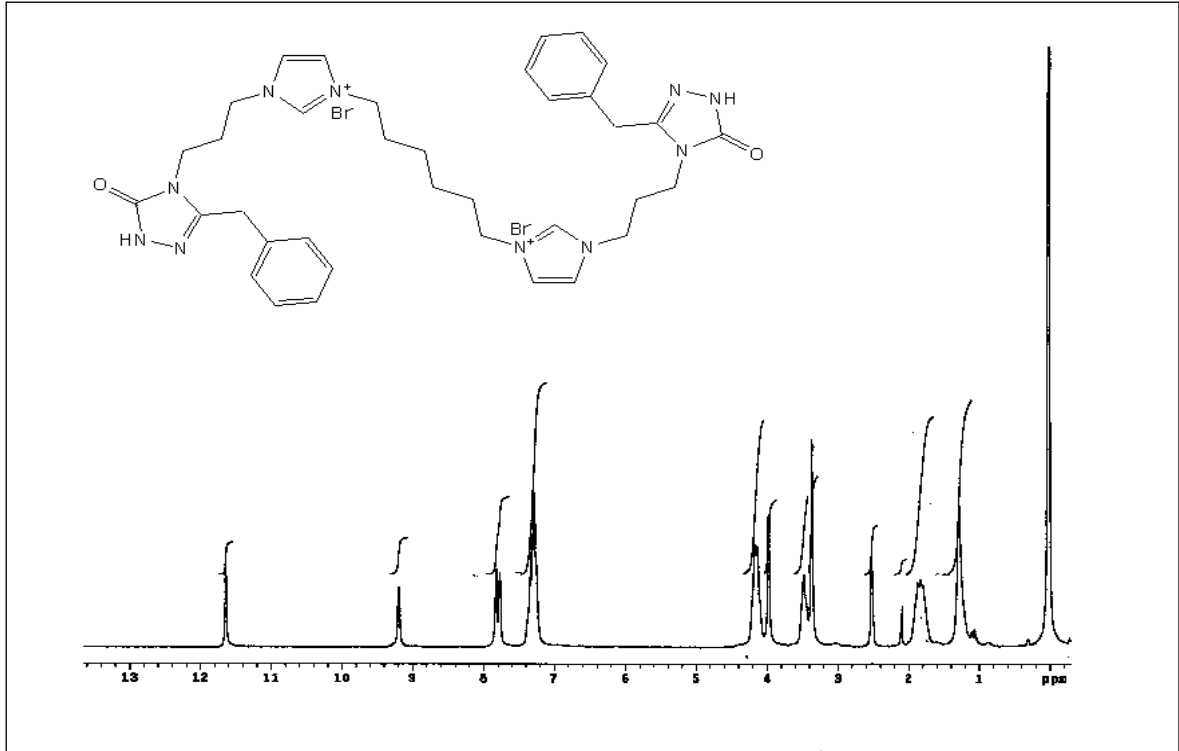
Ek Şekil 88. 9e<sub>4</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



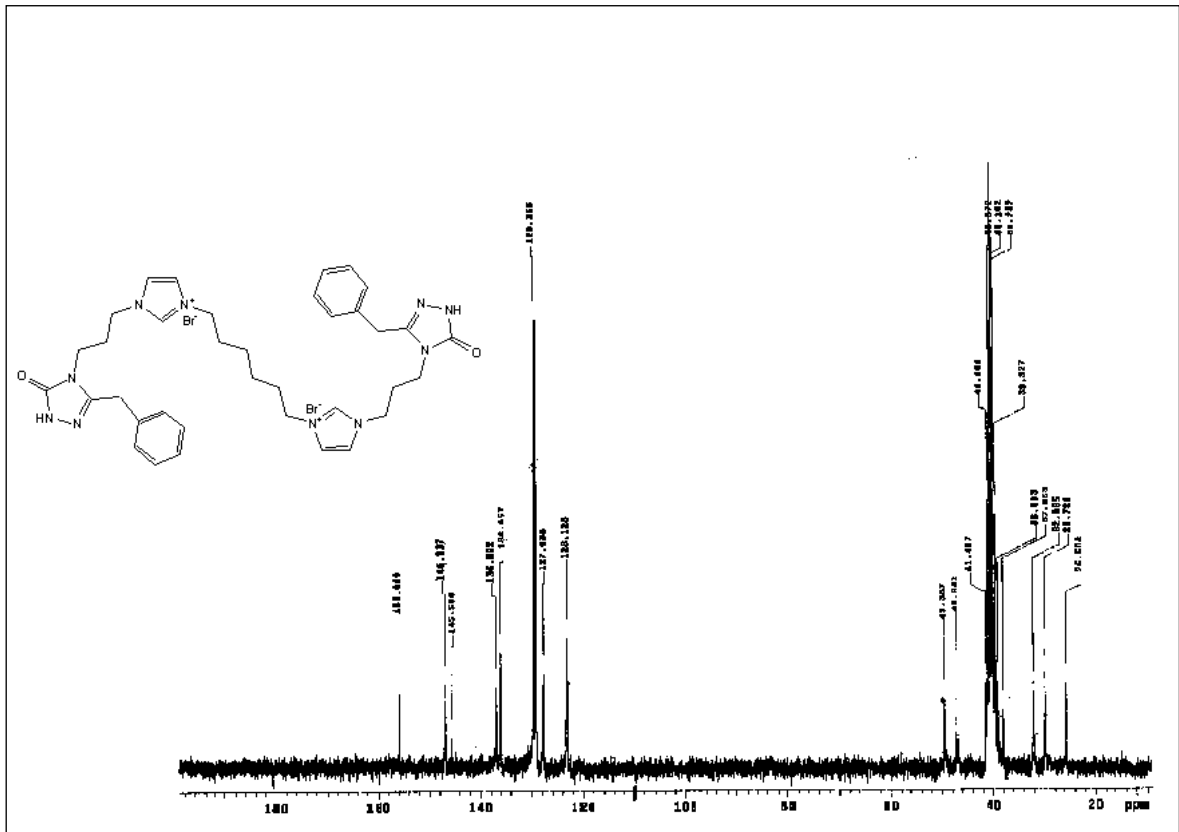
Ek Şekil 93. 9a<sub>6</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



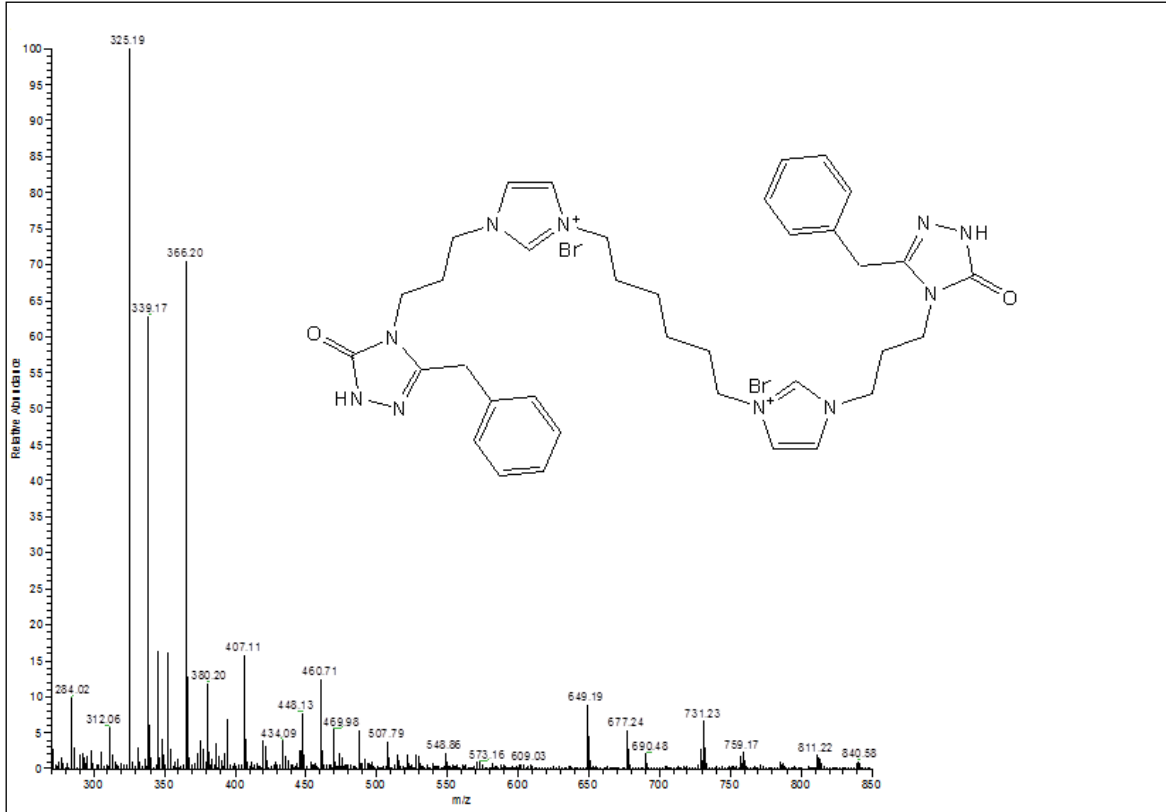
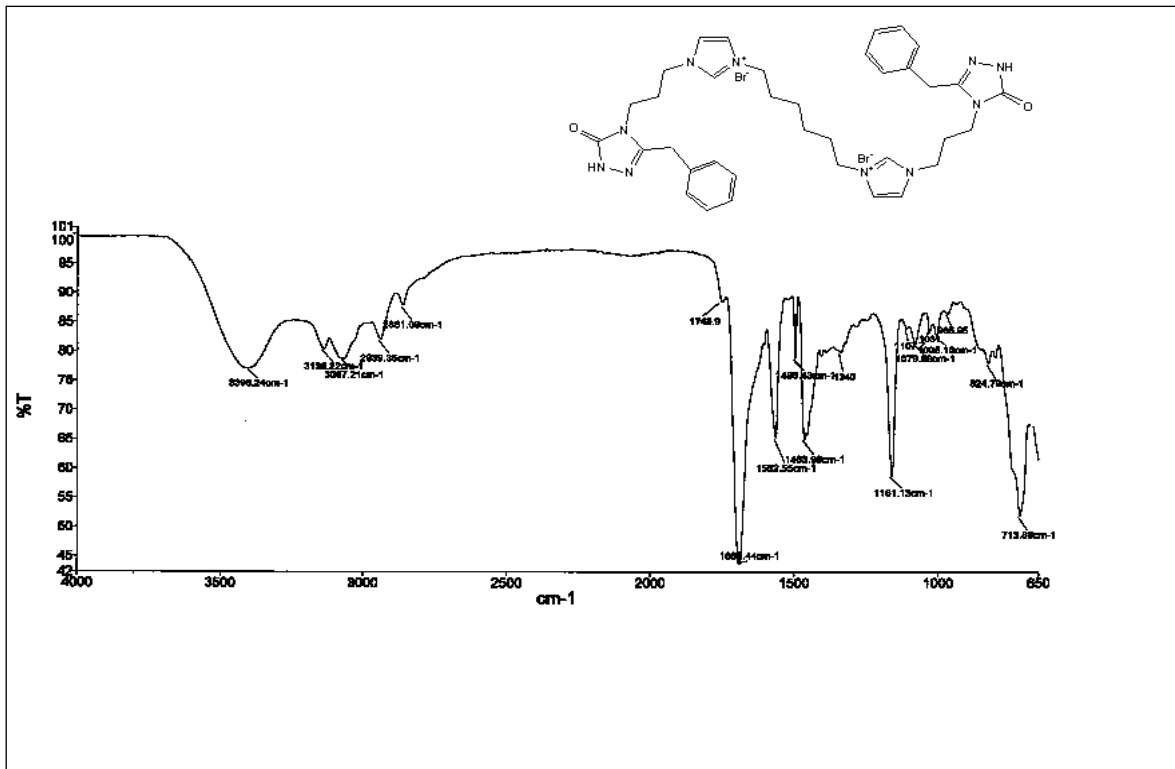
Ek Şekil 94. 9a<sub>6</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

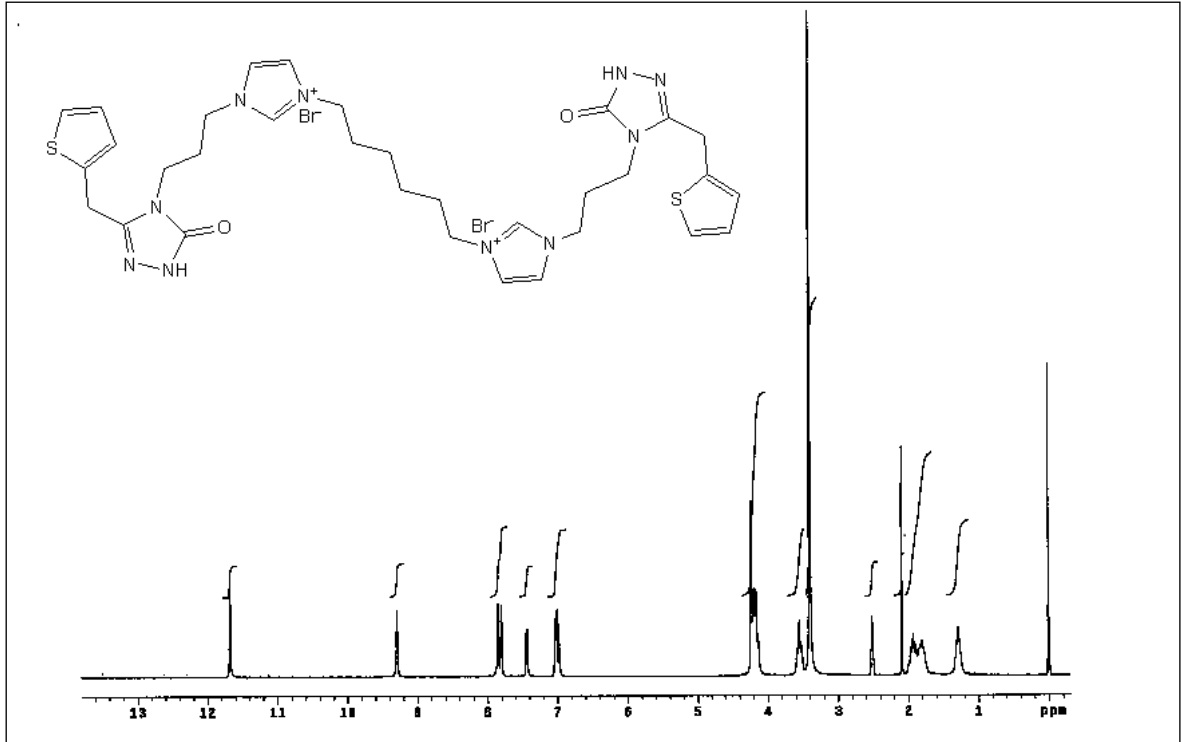


Ek Şekil 95. 9d<sub>6</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)

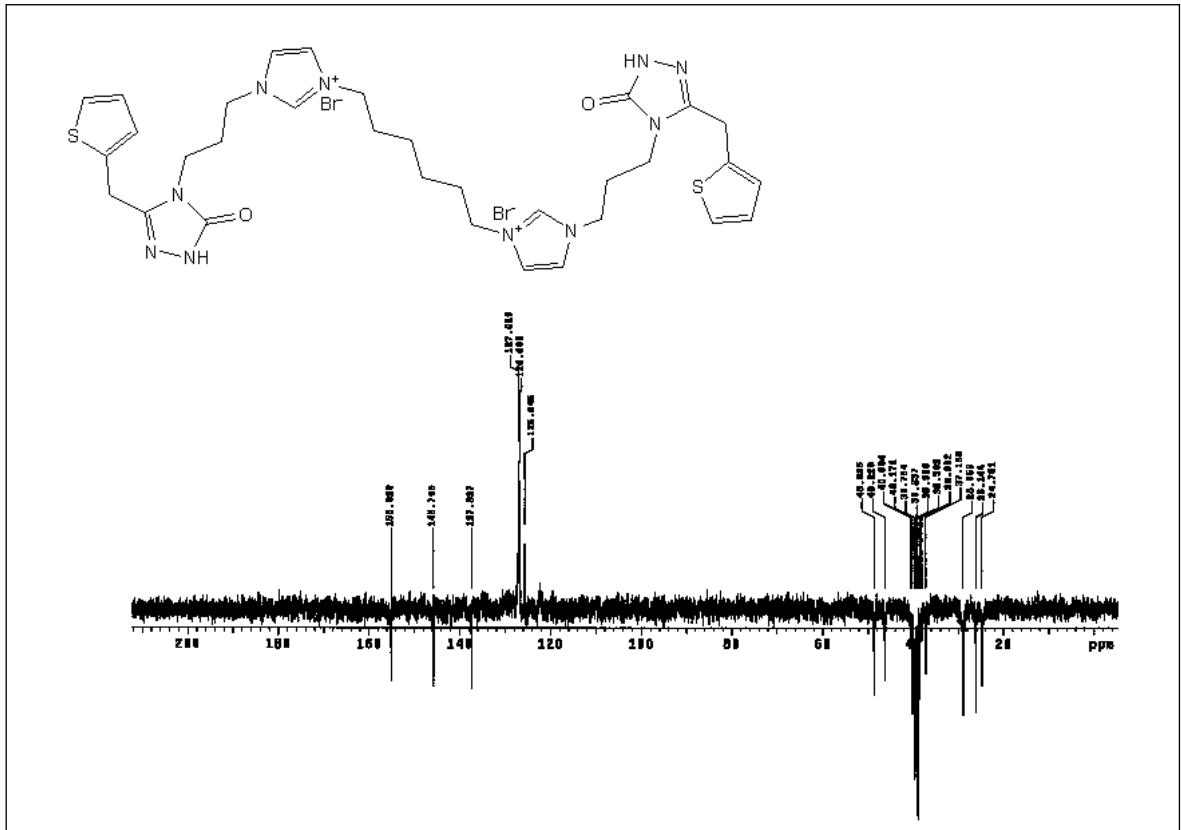


Ek Şekil 96. 9d<sub>6</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)

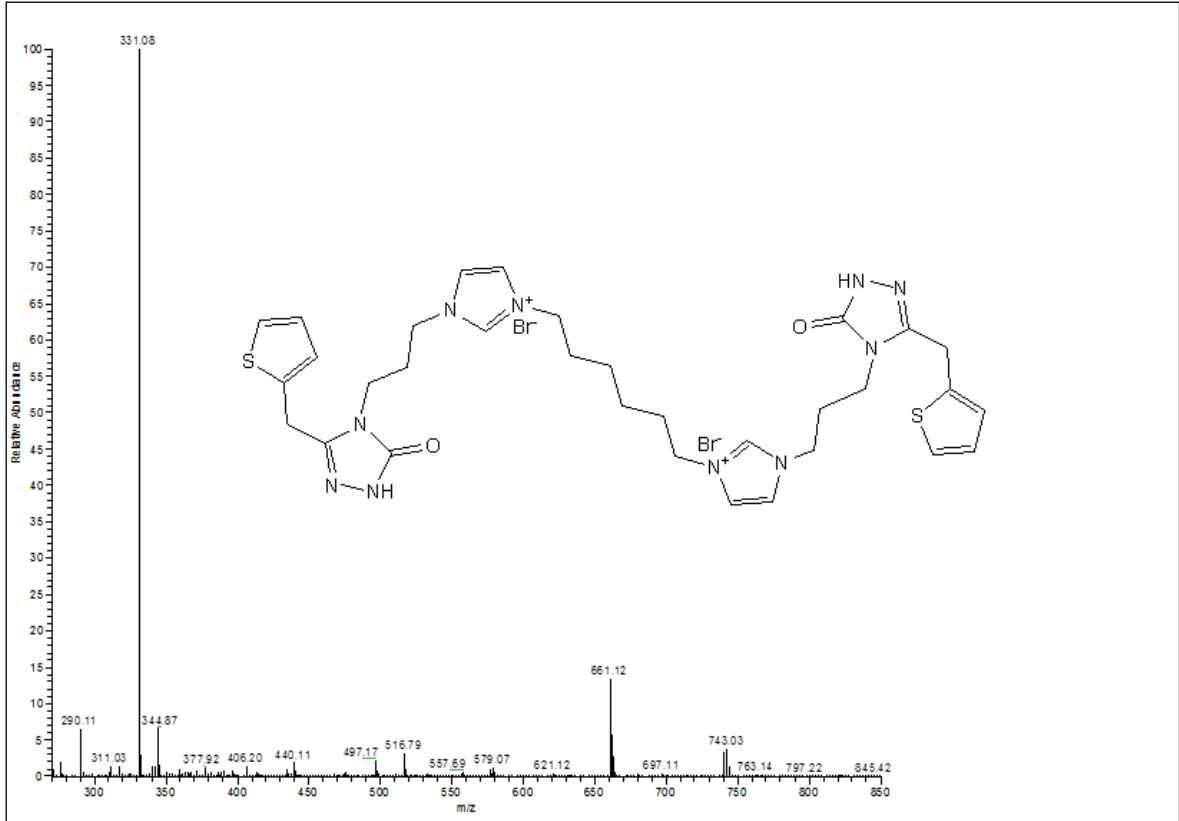
Ek Şekil 97. 9d<sub>6</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 98. 9d<sub>6</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu



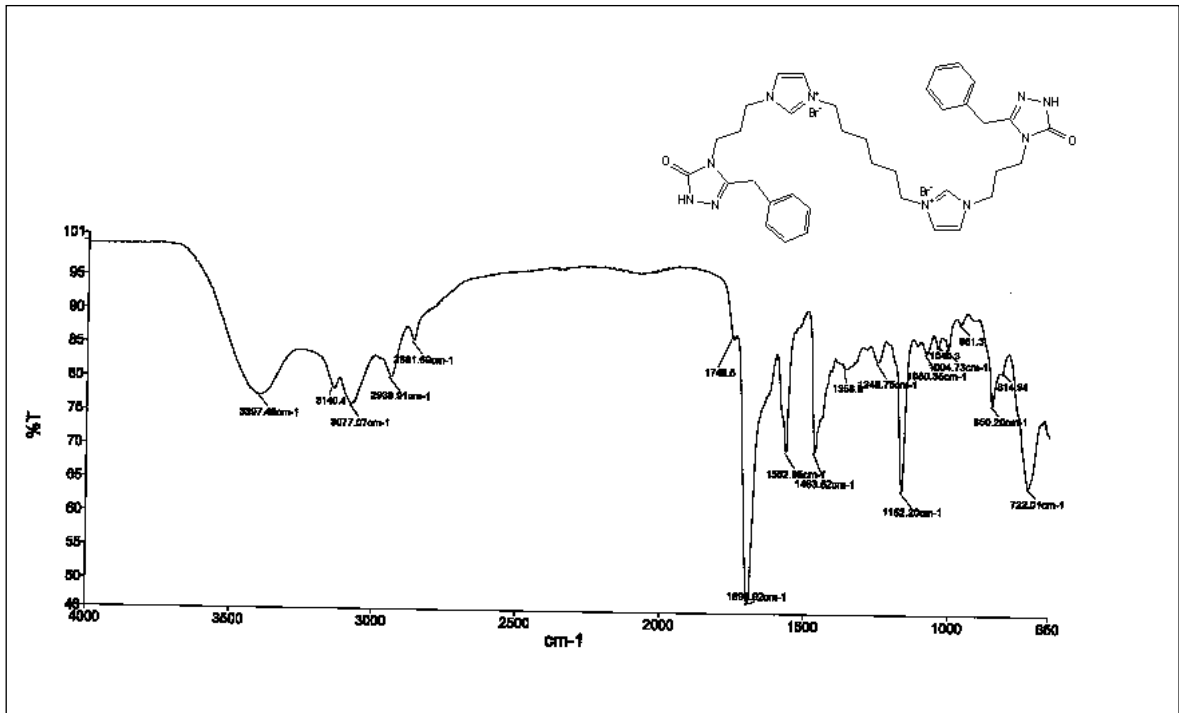
Ek Şekil 99.  $9e_6$  bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



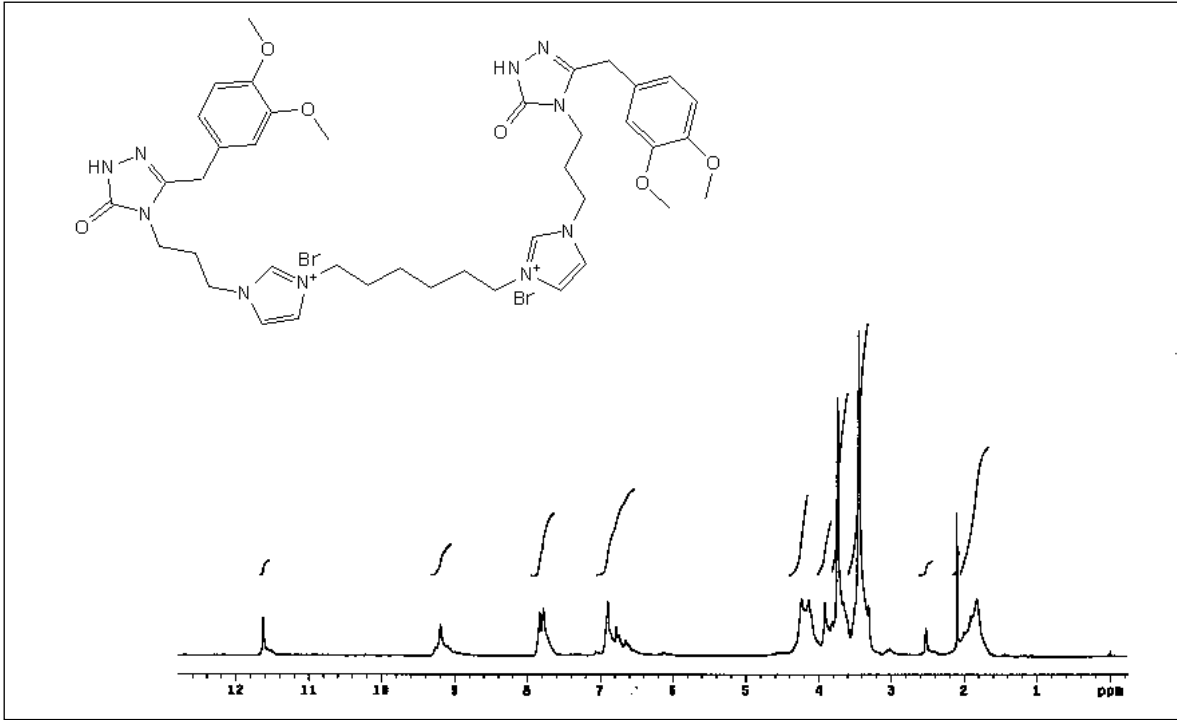
Ek Şekil 100.  $9e_6$  bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )



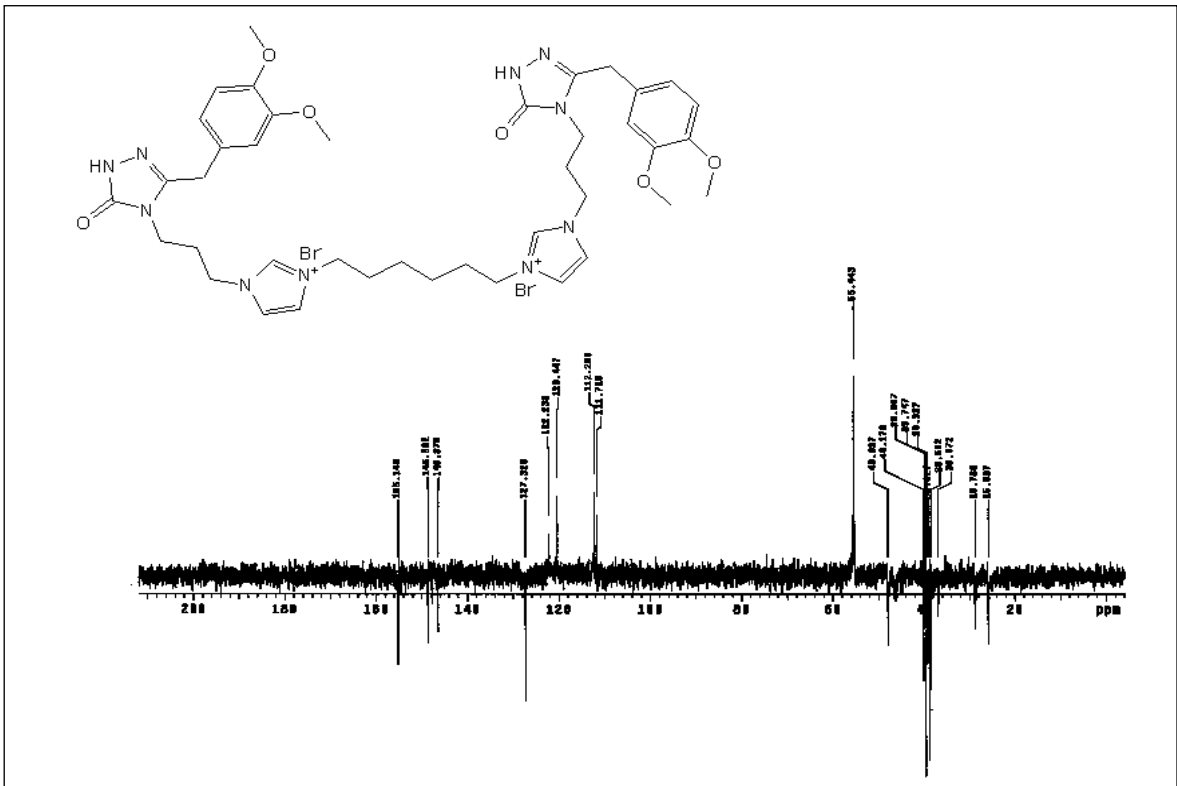
Ek Şekil 101. 9e<sub>6</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



Ek Şekil 102. 9e<sub>6</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

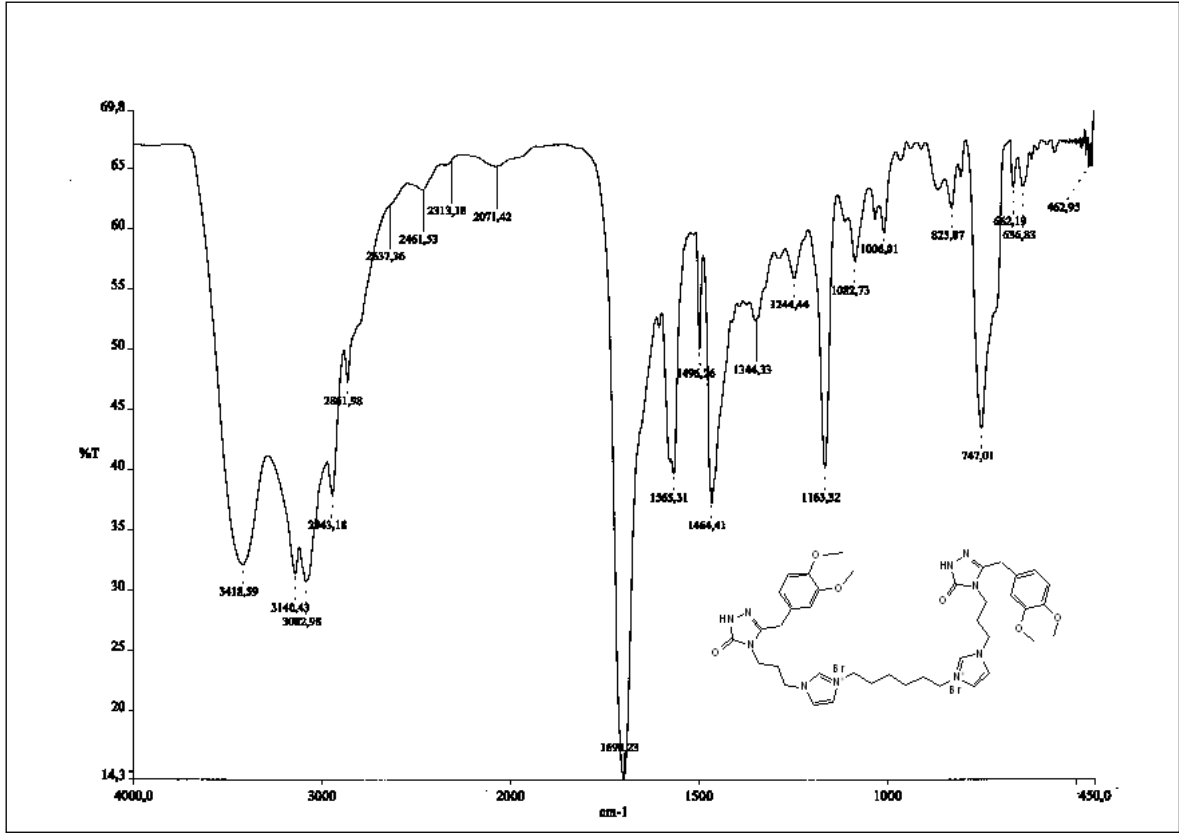


Ek Şekil 103. 9f<sub>6</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

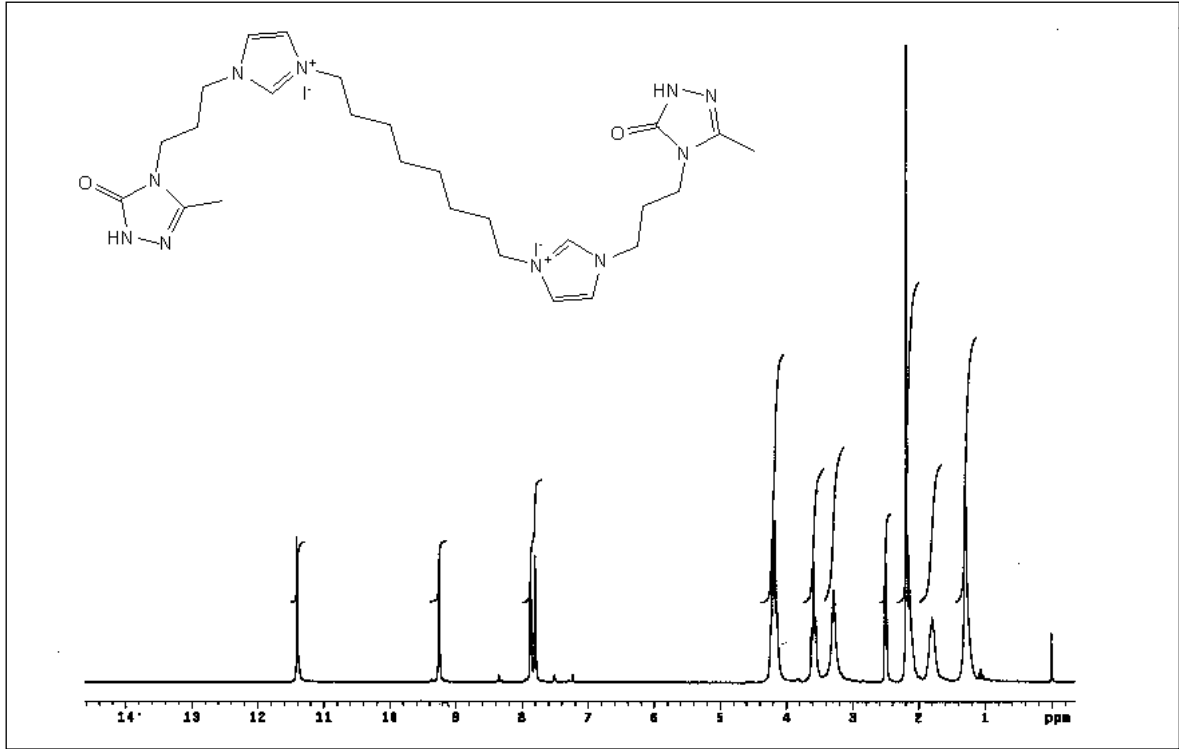


Ek Şekil 104. 9f<sub>6</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

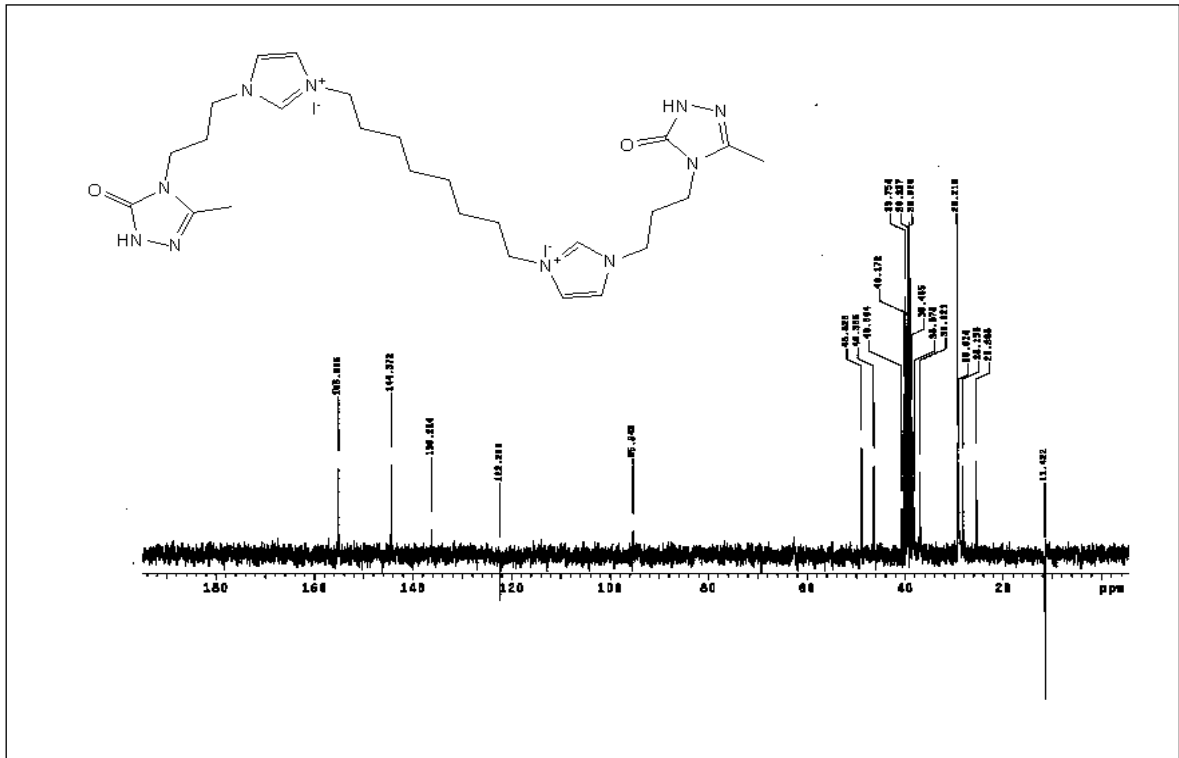




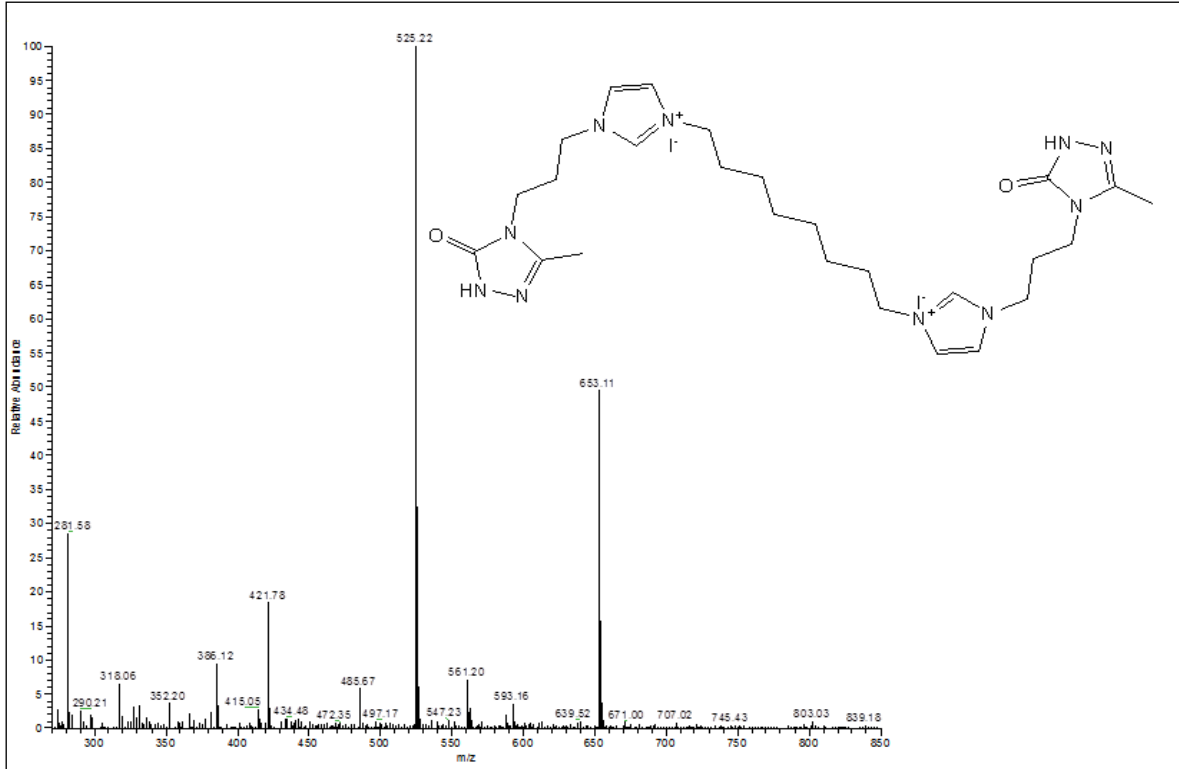
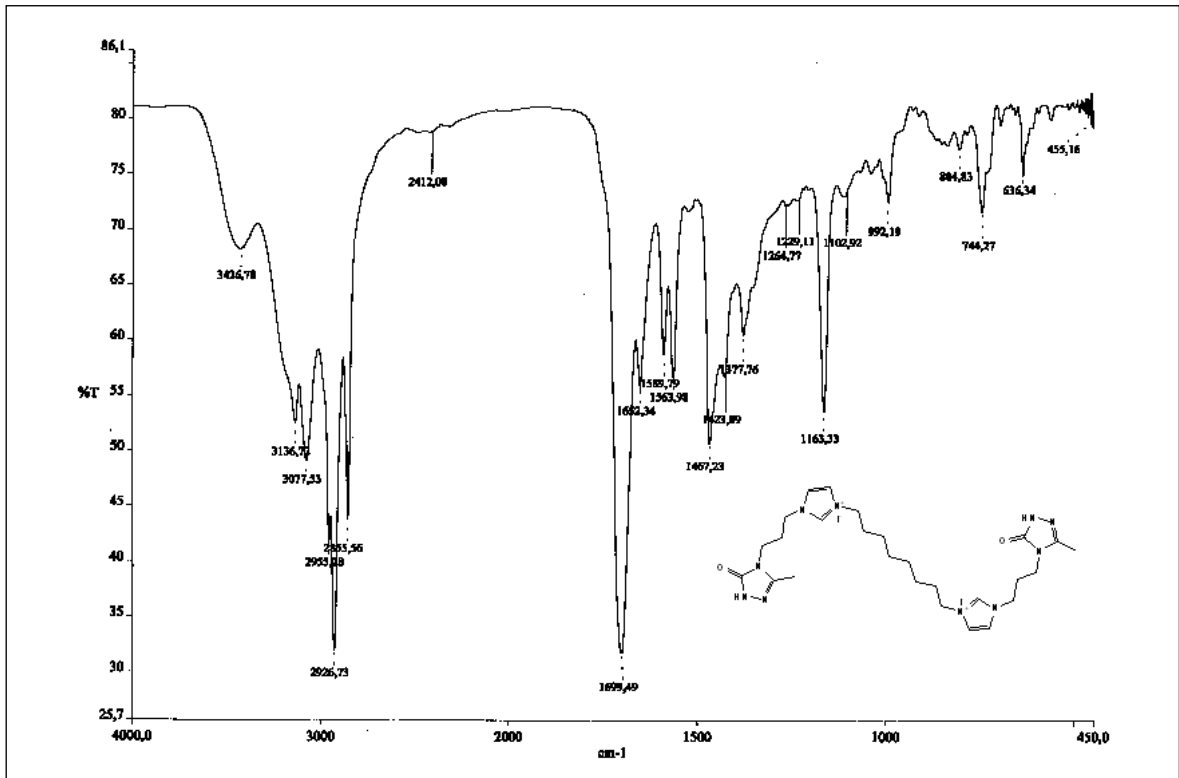
Ek Şekil 105. 9f<sub>6</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

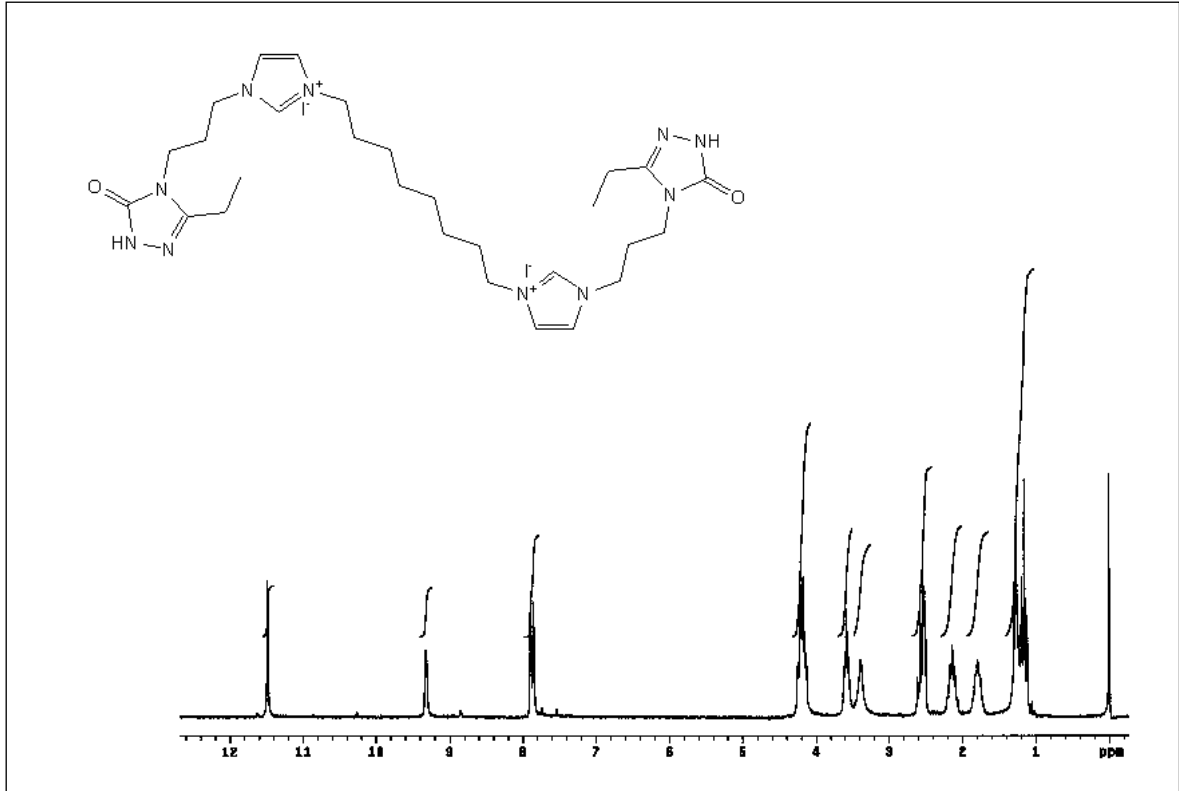


Ek Şekil 106. 9a<sub>8</sub> bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

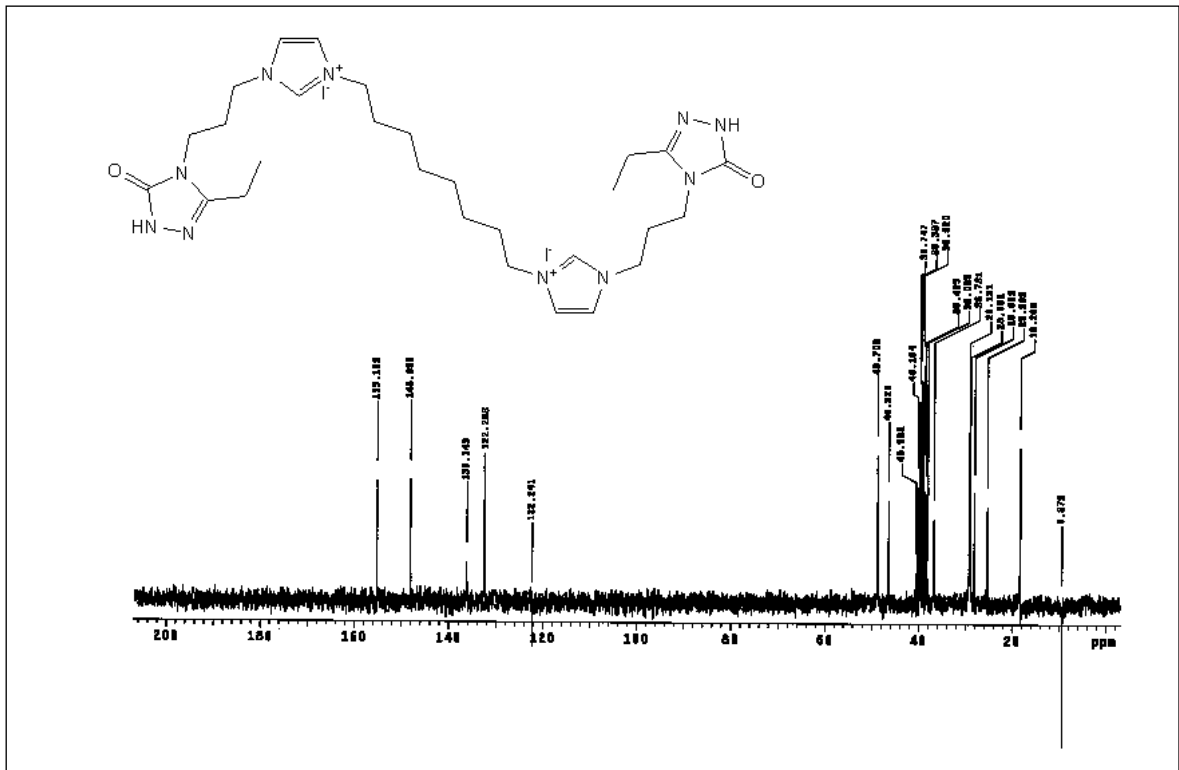


Ek Şekil 108. 9a<sub>8</sub> bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

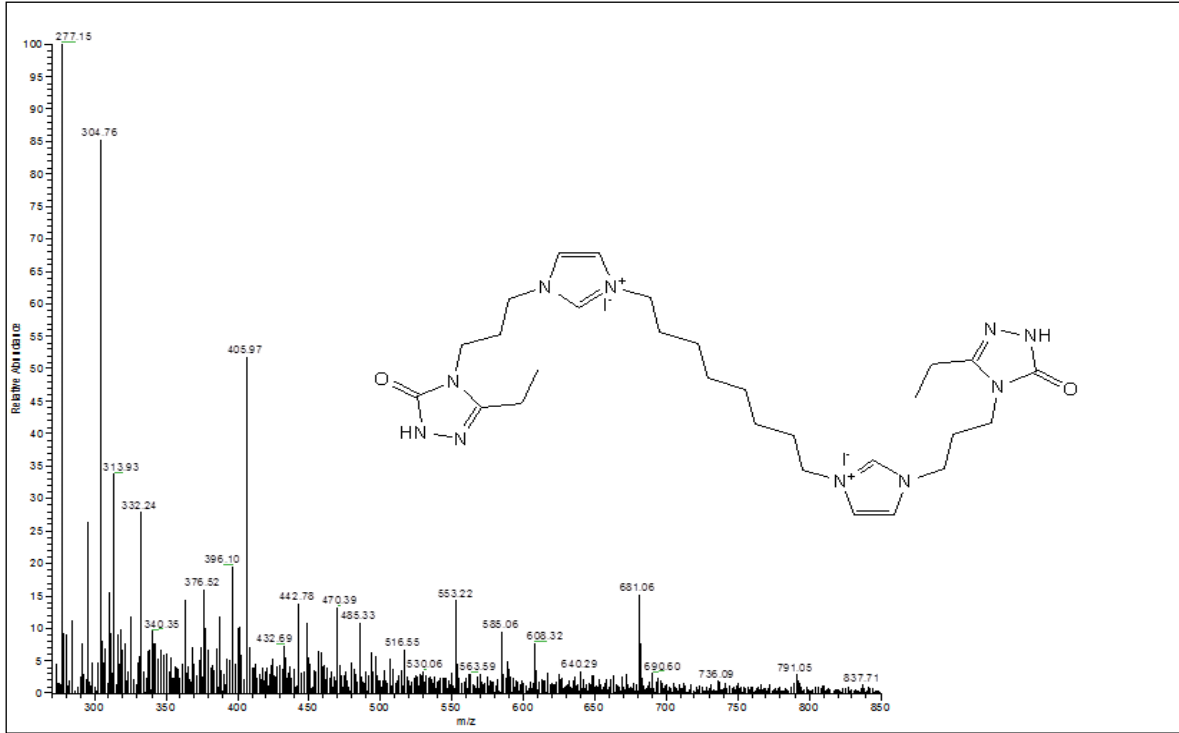
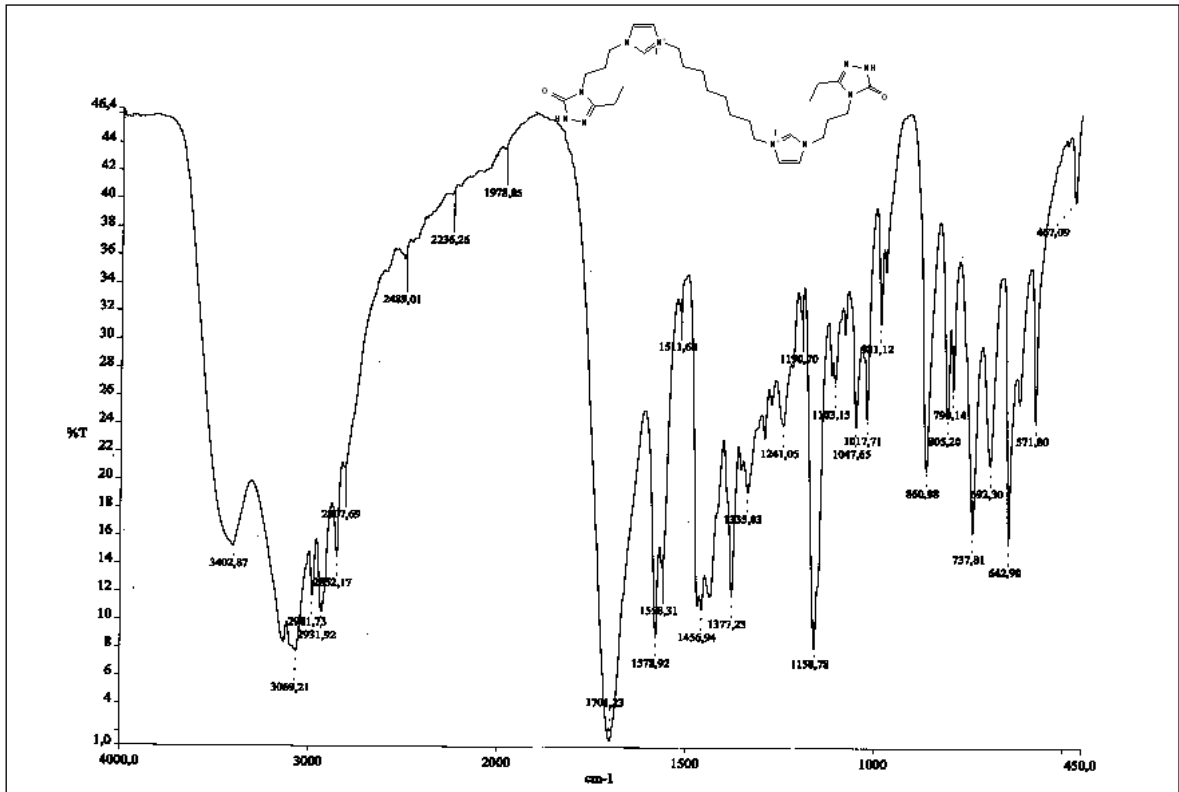
Ek Şekil 108. 9a<sub>8</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 109. 9a<sub>8</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

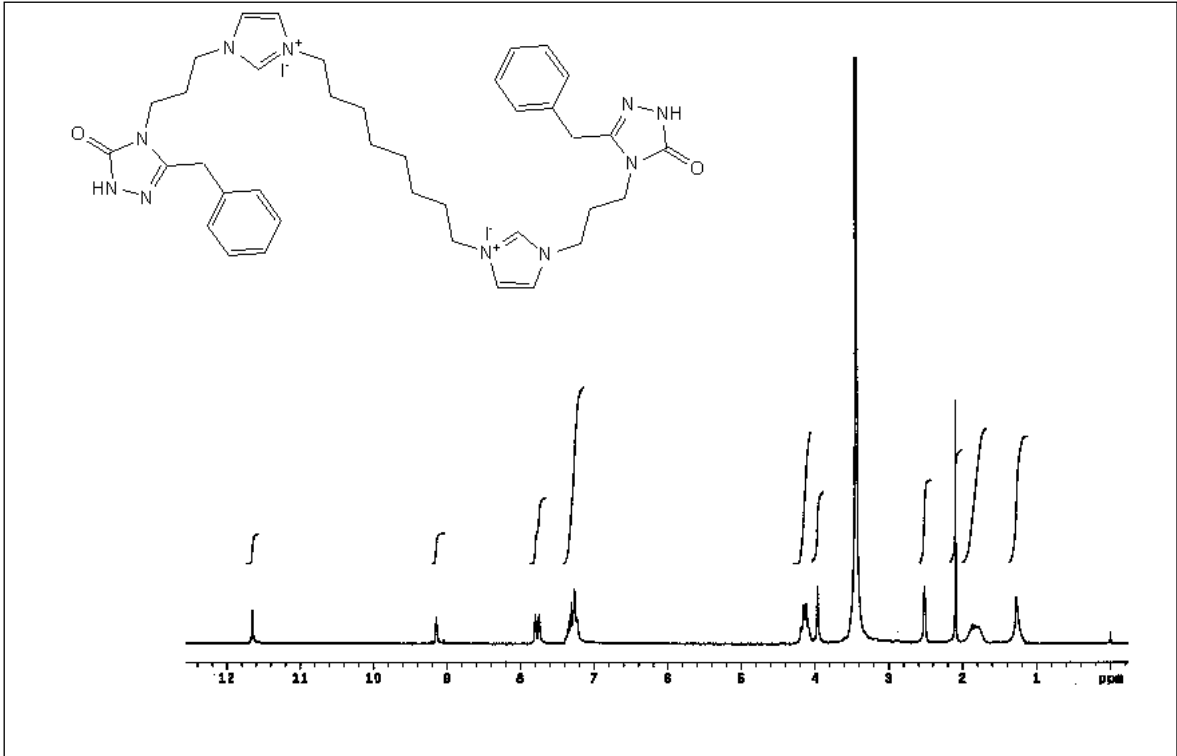


Ek Şekil 110. 9b<sub>8</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)

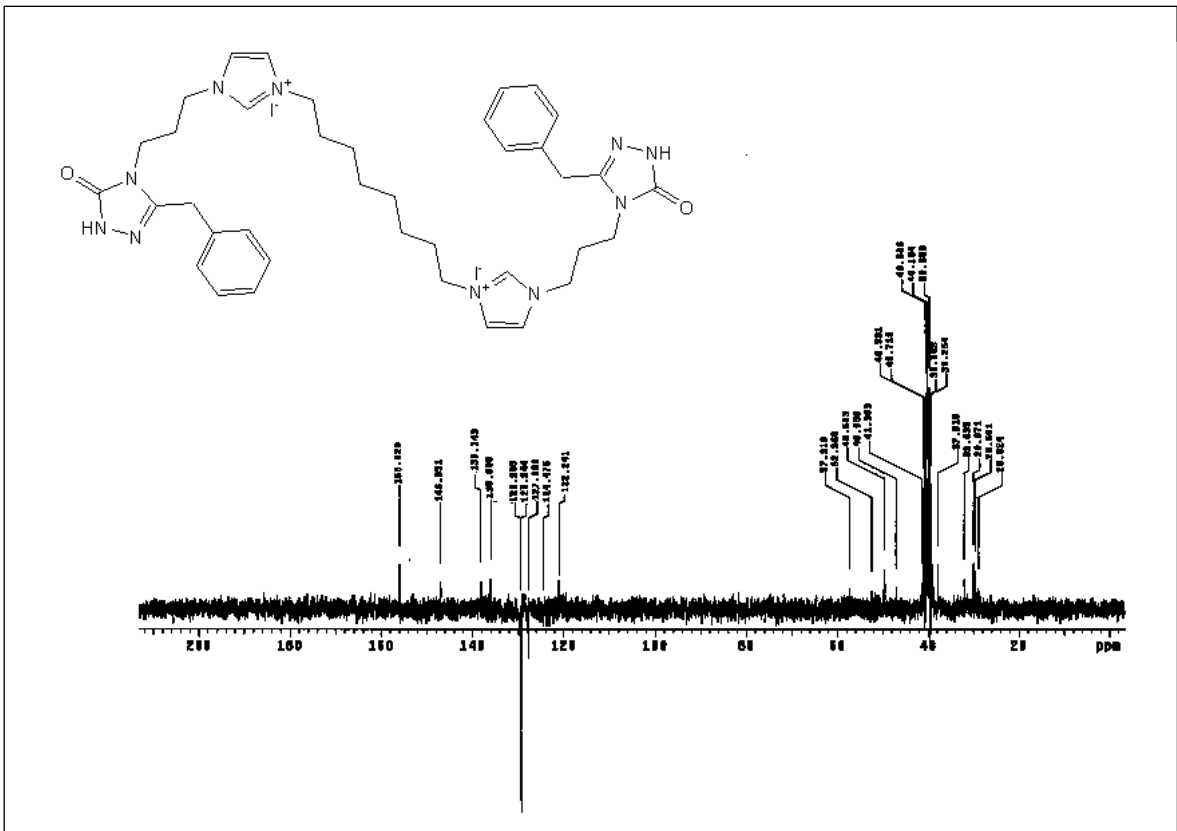


Ek Şekil 111. 9b<sub>8</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSOd<sub>6</sub>)

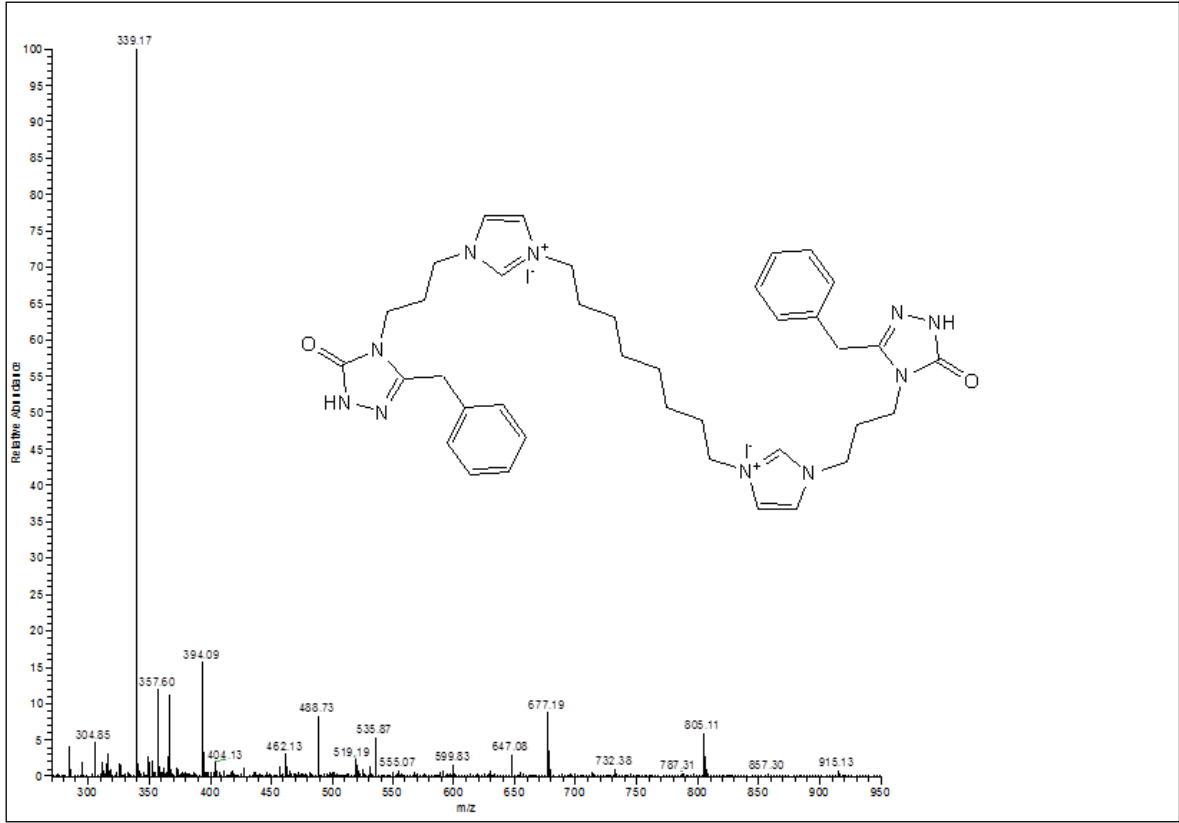
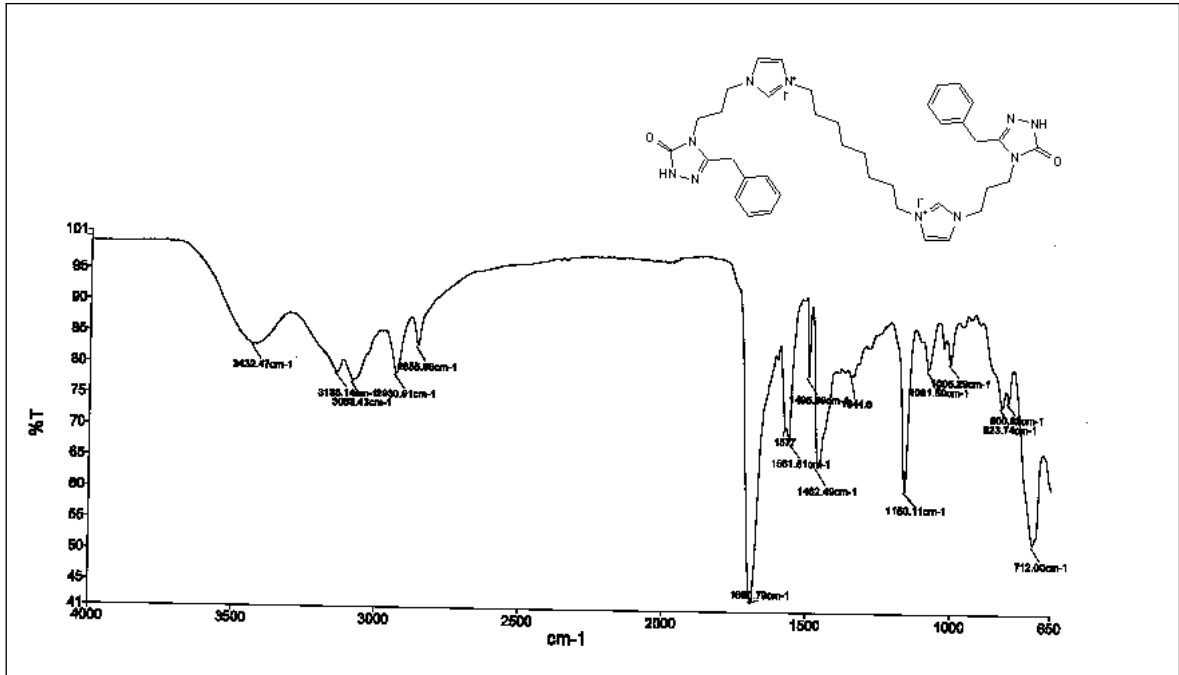
Ek Şekil 112. 9b<sub>8</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 113. 9b<sub>8</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

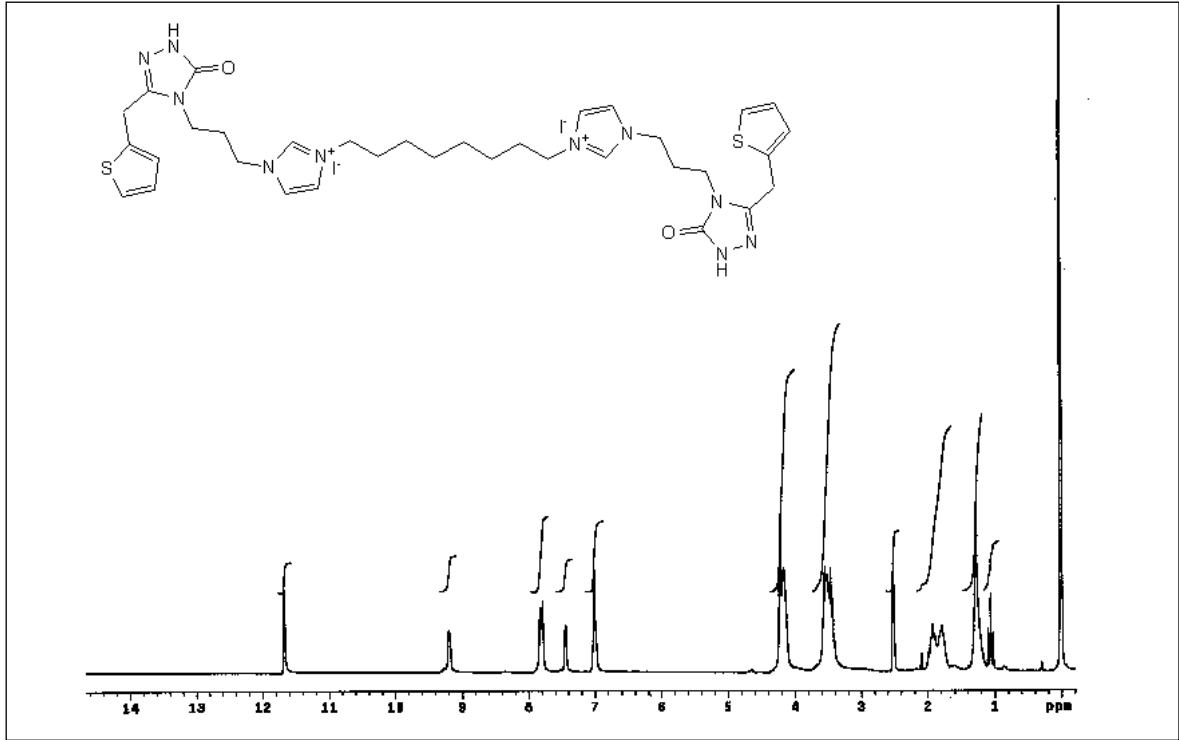


Ek Şekil 114. 9d<sub>8</sub> bileşiğinin 200 MHz <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)

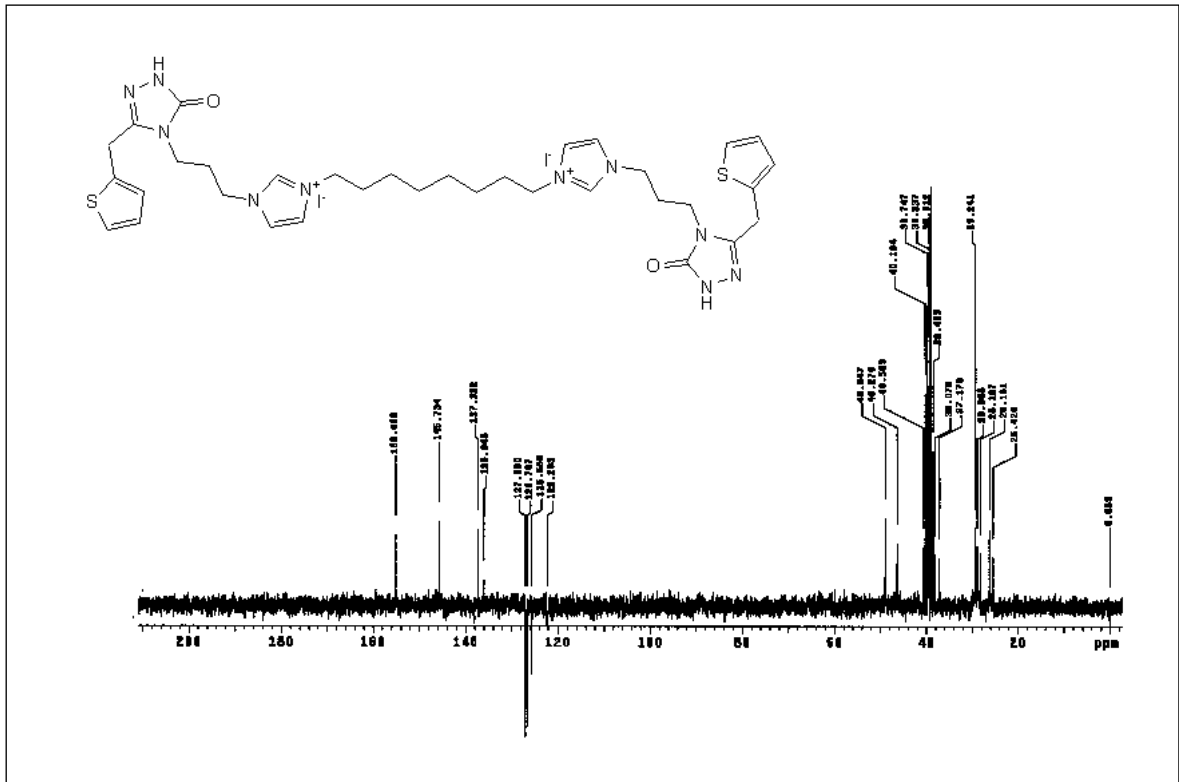


Ek Şekil 115. 9d<sub>8</sub> bileşiğinin 50 MHz <sup>13</sup>C-NMR (APT) spektrumu (DMSO<sub>6</sub>)

Ek Şekil 116. 9d<sub>8</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumuEk Şekil 117. 9d<sub>8</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

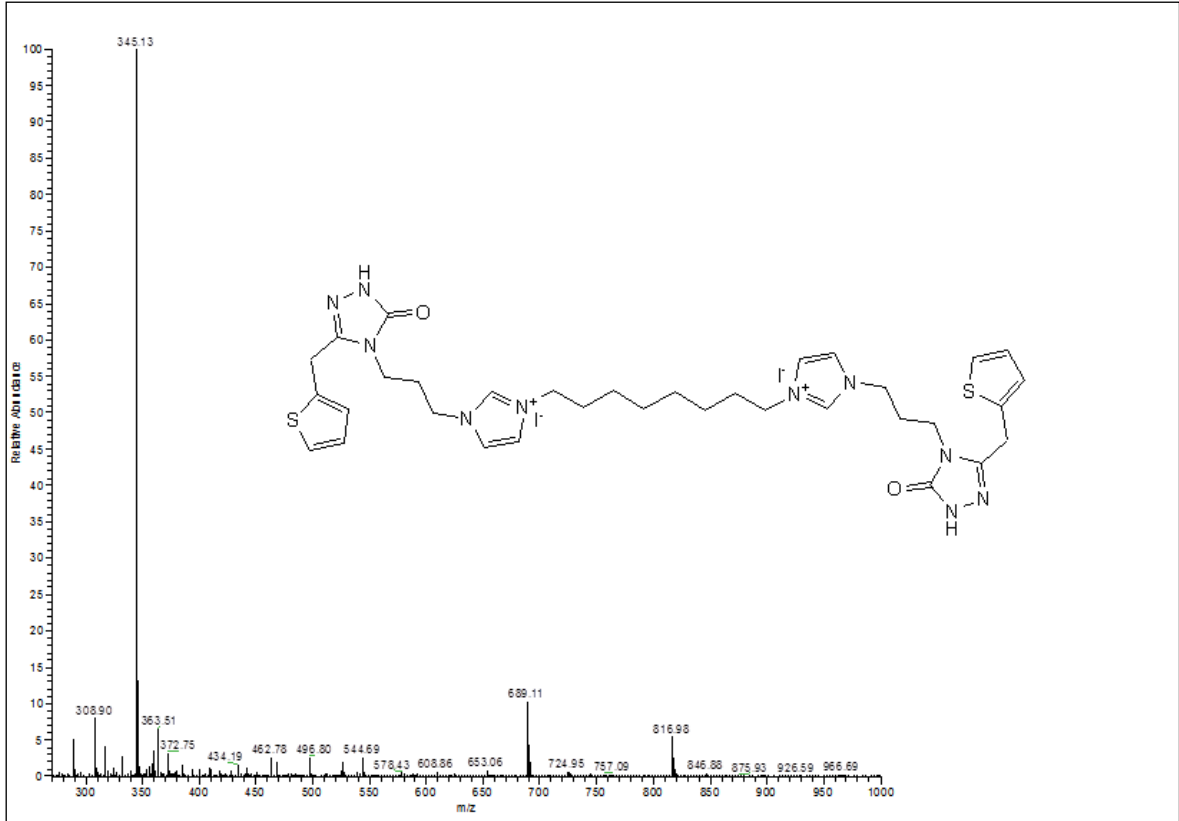


Ek Şekil 118.  $9e_8$  bileşiğinin 200 MHz  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )

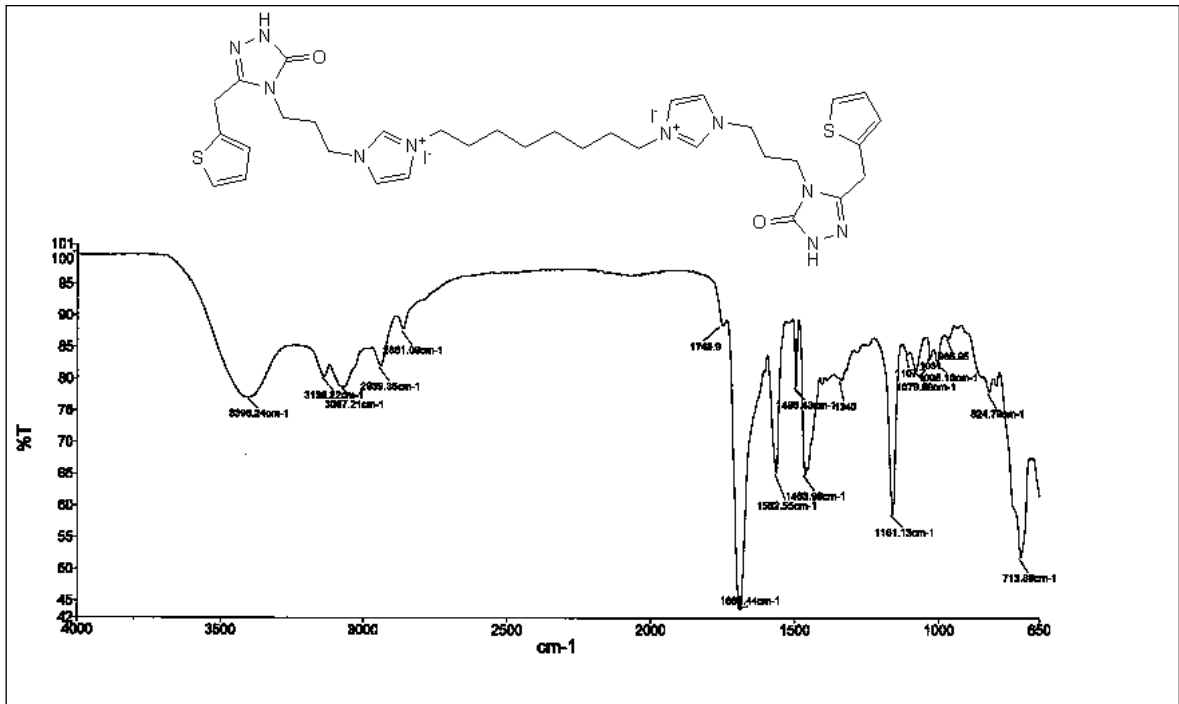


Ek Şekil 119.  $9e_8$  bileşiğinin 50 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (APT) spektrumu ( $\text{DMSO-d}_6$ )





Ek Şekil 120. 9e<sub>8</sub> bileşiğinin LC/MS-MS spektrumu



Ek Şekil 121. 9e<sub>8</sub> bileşiğinin FT-IR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Trabzon’ da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon’un Yomra ilçesinde, lise öğrenimini Trabzon Fatih Süper Lisesinde tamamladı. 1999-2003 yıllarında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimini, 2003-2006 yıllarında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tezli ve tezsiz yüksek lisansını tamamladı. 2005 yılında aynı bölümde araştırma görevliliğine atandı. 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Programına kabul edildi. 107T065 kodlu Tubitak Bilimsel Araştırmalar Projesinde 24 ay ve 2009.111.002.10 kodlu Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi ’nde 36 ay bursiyer olarak görev yaptı. Yabancı dili İngilizcedir.

Aylıkçı, V., Ünver , Y., Düğdü , E., Tıraşoğlu, E., Aylıkçı, K. N., Ünlüer , D., Sancak, K., Kahoul,A., Dogan, M., Cengiz, E. ve Apaydın, G., Structure and anion effect on conductivity and K and L shell fluorescence parameters at green solvents, Chem. Phy. Let., 556,2013, 365–371.

Sancak, K., Ünver, Y., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Düğdü, E., Er, M. ve Işık, Ş., The Synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: Crsytal structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 67,2010, 325–334.

Ünver, Y., Sancak, K., Tanak, H., Değirmencioğlu, İ., Düğdü, E., Er, M. ve Işık, Ş., 5-Benzyl-4-[3-(1H-imidazol-1-yl)propyl]-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-ones: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and a comparison of theoretical and experimental IR by DFT calculations, J. of Mol. Struc., 936,2009, 46-55.