

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MİKRODALGA YÖNTEMİYLE BAZI TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN KATI
FAZ ORTAMINDA SENTEZ VE İNDİRGENME REAKSİYONLARI**

DOKTORA TEZİ

Musa ÖZİL

**EYLÜL 2009
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**MİKRODALGA YÖNTEMİYLE BAZI TRİAZOL BİLEŞİKLERİNİN KATI FAZ
ORTAMINDA SENTEZ VE İNDİRGENME REAKSİYONLARI**

Musa ÖZİL

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24.07.2009
Tezin Savunma Tarihi : 02.09.2009**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İsmail Erdem GÜMRÜKÇÜOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Şengül Alpay KARAOĞLU

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2009

ÖNSÖZ

Mikrodalga ışına kullanılarak 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin ev tipi mikrodalga cihazlarıyla daha sağlıklı ve daha güvenli ortamda çok daha kısa sürede sentezlenmesini amaçlayan bu çalışma Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde yapılp, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalında “Doktora Tezi” olarak hazırlanmıştır.

Tez konusunu belirleyen, çalışmalarım sırasında karşılaştığım bütün güçlüklerin aşılmasında beni yönlendiren, her türlü desteği ve imkânı sağlayarak değerli bilgilerinden yararlandığım, danışman hocam Doç. Dr. Bahittin KAHVECİ'ye şükranlarımı sunarım. Doktora eğitimim boyunca ilgisini ve desteğini esirgemeyen, Rize Üniversitesi Rektörü sayın hocam Prof. Dr. Nazmi Turan OKUMUŞOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ'a ve Doç. Dr. Şengül Alpay KARAOĞLU'na, deneysel çalışmalarda bana her türlü yardımlarda bulunan Arş.Gör. Emre MENTEŞE'ye, Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve öğrenci arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca NMR çekimlerini yapan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Uzman Barış Anıl'a ve KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Miraç Nedim Mısır'a, Elementel analiz sonuçlarımı alan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden Dr. Ebru Mete'ye teşekkürlerimi sunarım.

Maddi manevi her türlü desteğini esirgemedен sunan sevgili eşim Ebru Özkan ÖZİL'e ve değerli aileme şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, 108T221 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu desteğinden ötürü TÜBİTAK'a da teşekkürlerimi sunarım.

Musa ÖZİL
Trabzon 2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER	16
1.1. Giriş	16
1.2. Mikrodalga Teorisi	18
1.2.1. Mikrodalga Madde Etkileşimi	18
1.2.2. Mikrodalga Isıtmanın Mekanizması	20
1.2.2.1. Dipolar Polarizasyon	20
1.2.2.2. İyonik İletim	21
1.2.3. Dielektrik Özellikler	22
1.2.4. Geleneksel Isıtma Yöntemlerine Karşı Mikrodalga Isıtma	24
1.2.5. Süper Isıtma Etkisi	25
1.2.6. Mikrodalğanın Reaksiyon Hızına Etkisi	26
1.3. Mikrodalga Sentez Prosesleri	29
1.3.1. Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları	29
1.3.1.1. Faz Transfer Katalizörleri (FTK)	33
1.3.2. Çözücülü Ortam Reaksiyonları	34
1.3.2.1. Çözücü Seçimi	36
1.4. Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları	37
1.4.1. Ev Tipi Mikrodalga Fırınlar	37
1.4.2. Tek Modlu Mikrodalga Cihazlar	40
1.4.3. Çok Modlu Mikrodalga Cihazları	41
1.5. Karbonil Grubunun İndirgenmesi	42

	<u>Sayfa No</u>
1.5.1. Ketonların İndirgenmesi.....	43
1.6. Karbonil Grubunun Mikrodalga Destekli İndirgenmesi	47
1.6.1. Borhidrürler Kullanılarak Karbonil İndirgenmesi	48
1.6.2. Alüminyumisopropoksit Kullanarak Karbonil Grubunun İndirgenmesi.....	49
1.6.3. Hidrojen Transferi ile Karbonil Grubunun İndirgenmesi.....	49
1.7. Triazol Bileşikleri	50
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	55
2.1. 3-Metil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (21)	58
2.2. 3-Etil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (22)	59
2.3. 3-Fenil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (23).....	60
2.4. 3-Benzil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (24).....	61
2.5. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (25).....	62
2.6. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26).....	63
2.7. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (27).....	64
2.8. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (28)	65
2.9. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (29)	66
2.10. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (30)	67
2.11. 3-Metil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (31)	68
2.12. 3-Etil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (32)	69
2.13. 3-Fenil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (33).....	70
2.14. 3-Benzil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (34)	71
2.15. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (35)	72
2.16. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (36)	73
2.17. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (37)	74
2.18. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (38)	75
2.19. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (39)	76
2.20. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (40)	77
2.21. 3-Metil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (41)	78
2.22. 3-Etil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (42)	79
2.23. 3-Fenil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (43).....	80

	<u>Sayfa No</u>
2.24.	3-Benzil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (44) 81
2.25.	3-(4-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (45) 82
2.26.	3-(3-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (46) 83
2.27.	3-(2-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (47) 84
2.28.	3-(4-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (48) 85
2.29.	3-(3-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (49) 86
2.30.	3-(2-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50) 87
2.31.	3-Metil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51) 88
2.32.	3-Etil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52) 89
2.33.	3-Fenil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53) 90
2.34.	3-Benzil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54) 91
2.35.	3-(4-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55) 92
2.36.	3-(3-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (56) 93
2.37.	3-(2-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (57) 94
2.38.	3-(4-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (58) 95
2.39.	3-(3-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (59) 96
2.40.	3-(2-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (60) 97
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA 98
4.	SONUÇLAR 122
5.	ÖNERİLER 133
6.	KAYNAKLAR 134

	<u>Sayfa No</u>
7. EKLER	142
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, özellikle ev tipi mikrodalga cihazlar için daha güvenli ve çevreci olan çözücüsüz ortamda; karbonil grubu içeren yeni triazol 5-on bileşikleri sentezlenmiş ve yine çözücüsüz ortamda bu karbonil bileşikleri asimetrik karbon atomu içeren hidroksil grubuna indirgenmiştir. Sentezler geleneksel yöntemler ile tekrarlanıp verimler karşılaştırılmıştır.

Bu amaçla ilk olarak literatürdeki yönteme göre çeşitli nitril bileşiklerinden iminoester hidroklorürler (1-10) elde edilmiş yine literatürdeki yönteme göre bu iminoester bileşiklerinden ester etoksikarbonilhidrazon (11-20) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen hidrazon bileşikleri ile ilk olarak p-aminoasetofenon bileşiği mikrodalga ışımaya maruz tutulmuş ve 3-alkil(aril)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (21-30) bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra hidrazonlar ile p-aminobenzofenon bileşiği mikrodalga ışımaya maruz tutulmuş 3-alkil(aril)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (31-40) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen 21-30 bileşiklerindeki triazol N-4 azotuna bağlı karbonil grubu alümina varlığında NaBH₄ ile mikrodalga ışımaya kullanılarak hidroksil grubuna indirgenmiş ve 3-alkil(aril)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (41-50) bileşikleri elde edilmiştir. Yine elde edilen 31-40 bileşiklerindeki karbonil grubu aynı şekilde indirgenmiş ve 3-alkil(aril)-4-(4-[hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51-60) bileşikleri elde edilmiştir.

1,2,4-Triazol-5-on bileşiklerinin geleneksel yöntemle 4-5 saat süren sentez çalışmaları mikrodalga ışımaya kullanarak 4 dakika gibi kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerdeki karbonil grubu 4 ve 13 dakika gibi kısa bir sürede indirgenmiştir. Böylece bu bileşiklerin ev tipi mikrodalga fırın ile sentezi için güvenli ve çevreci bir yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmada tümü orjinal nitelikte olan 40 yeni bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin molekül yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle ve elementel analiz ile aydınlatılmış, sentezlere ilişkin reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrodalga, Sentez, 1,2,4-Triazol-5-on, Çözücüsüz ortam.

SUMMARY

Synthesis And Reduction Reaction Of Some Triazole Compounds In The Solid Phase Condition By Using Microwave Method

In this work, some novel triazole-5-one compounds have been synthesized and then reduction of carbonyl group in the molecule has been carried out to give corresponding hydroxyl group which possesses asymmetric carbon atom in solvent-free condition by using domestic microwave oven.

For this aim, firstly we synthesized iminoester hydrochlorides from nitrile derivative compounds according to literature. Secondly, we synthesized ester ethoxycarbonyl hydrazones from iminoester hydrochlorides compounds according to literature. Then, these hydrazones and p-aminoacetophenone were mixed and irradiation microwave was exposed to synthesize 3-alkyl (aryl)-4-(4-acetylphenyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one (21-30). Later, hydrazone and p-aminobenzophenone were mixed and irradiation microwave was exposed to synthesize 3-alkyl (aryl)-4-(4-benzoylphenyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one (31-40). 21-30 triazole compounds contain carbonyl group bounding N-4 nitrogen reduction to hydroxyl group using NaBH₄ and alumina by microwave irradiation and 3-alkyl(aryl)-4-(4-[1-hidroxyethyl]phenyl)-4,5- dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one (41-50) compounds were synthesized. Using the same method to reduction carbonyl group in the 31-40 compounds and 3-alkyl(aryl)-4-(4-[hidroxy(phenyl)methyl]phenyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-one (51-60) compounds were synthesized.

1,2,4- triazole-5-one compounds were synthesized in 4-5 hours by using conventional method but it takes only 4 minute by using microwave irradiation. Also, reduction of carbonyl group in these compounds takes only 4 and 13 minutes. So, we improved safety and environmentalist technique to synthesize these compounds by using domestic microwave oven. In this work, 40 new compounds were synthesized. Structure of new compounds was identified by spectroscopic methods using IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elemental analysis and reaction mechanism for the given compounds was proposed.

Key Words: Microwave, Synthesis, 1,2,4-Triazole-5-one, Solvent –free.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Gri çubuklar; seçilmiş yedi organik kimya dergisinde mikrodalga üzerine yapılan yayın sayısını belirtirken, siyah çubuklar; diğer dergilerde (yaklaşık 50) yapılan aramaların sonucunu göstermektedir.....	17
Şekil 2. Elektromagnetik spektrum.....	18
Şekil 3. Elektromagnetik ışının bileşenleri	19
Şekil 4. Mikrodalga ile farklı materyallerin etkileşimi	19
Şekil 5. Dipolar molekül elektrik alan ile aynı yöne yönelmeye çalışır	20
Şekil 6. Çözeltideki iyonlar elektrik alanda hareket eder	21
Şekil 7. Geleneksel (a) ve mikrodalga (b) ısıtmanın karşılaştırılması	25
Şekil 8. Daha polar olan geçiş halinin mikrodalga ışına ile kararlı hale gelmesi.....	27
Şekil 9. a. Küçük ΔG^\ddagger ; erken geçiş hali ve zayıf mikrodalga etki b. Büyük ΔG^\ddagger ; geç geçiş hali ve kuvvetli mikrodalga etki	28
Şekil 10. Katı faz reaksiyonlarının (üstte), çözücüsüz reaksiyonların (ortada) ve katı hal reaksiyonlarının (altta) şematize edilmesi.....	29
Şekil 11. Ev tipi bir mikrodalga fırının iç yapısı	38
Şekil 12. Mikrodalga üreten magnetronun iç yapısı	38
Şekil 13. Ev tipi mikrodalga fırınlarda homojen olmayan ısınma a) boş kavite b) su dolu beher içeren kavite	39
Şekil 14. Tek modlu mikrodalga sistemi a) tek dalga b) birden fazla dalga	40
Şekil 15. Çok modlu mikrodalga sistemi	41
Şekil 16. 21-30 nolu bileşiklere ait mikrodalgada belli güçlerdeki ve yağ banyosundaki verimler	128
Şekil 17. 31-40 nolu bileşiklere ait mikrodalgada belli güçlerdeki ve yağ banyosundaki verimler	129
Şekil 18. 41-50 nolu bileşiklere ait mikrodalgada ve çözücü içerisindeki verimlerin karşılaştırılması	131
Şekil 19. 51-60 nolu bileşiklere ait mikrodalgada ve çözücü içerisindeki verimlerin karşılaştırılması	132

Ek Şekil 1.	21 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	143
Ek Şekil 2.	21 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	144
Ek Şekil 3.	21 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	145
Ek Şekil 4.	22 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	146
Ek Şekil 5.	22 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	147
Ek Şekil 6.	22 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	148
Ek Şekil 7.	23 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	149
Ek Şekil 8.	23 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	150
Ek Şekil 9.	23 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	151
Ek Şekil 10.	24 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	152
Ek Şekil 11.	24 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	153
Ek Şekil 12.	24 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	154
Ek Şekil 13.	25 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	155
Ek Şekil 14.	25 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	156
Ek Şekil 15.	25 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	157
Ek Şekil 16.	26 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	158
Ek Şekil 17.	26 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	159
Ek Şekil 18.	26 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	160
Ek Şekil 19.	27 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	161
Ek Şekil 20.	27 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	162
Ek Şekil 21.	27 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	163
Ek Şekil 22.	28 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	164
Ek Şekil 23.	28 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	165
Ek Şekil 24.	28 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	166
Ek Şekil 25.	29 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	167
Ek Şekil 26.	29 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	168
Ek Şekil 27.	29 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	169
Ek Şekil 28.	30 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	170
Ek Şekil 29.	30 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	171
Ek Şekil 30.	30 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	172
Ek Şekil 31.	31 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	173
Ek Şekil 32.	31 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 200 MHz.....	174
Ek Şekil 33.	31 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 200 MHz.....	175

Ek Şekil 34.	32 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	176
Ek Şekil 35.	32 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	177
Ek Şekil 36.	32 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	178
Ek Şekil 37.	33 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	179
Ek Şekil 38.	33 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	180
Ek Şekil 39.	33 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	181
Ek Şekil 40.	34 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	182
Ek Şekil 41.	34 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	183
Ek Şekil 42.	34 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	184
Ek Şekil 43.	35 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	185
Ek Şekil 44.	35 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	186
Ek Şekil 45.	35 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	187
Ek Şekil 46.	36 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	188
Ek Şekil 47.	36 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	189
Ek Şekil 48.	36 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	190
Ek Şekil 49.	37 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	191
Ek Şekil 50.	37 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	192
Ek Şekil 51.	37 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	193
Ek Şekil 52.	38 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	194
Ek Şekil 53.	38 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	195
Ek Şekil 54.	38 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	196
Ek Şekil 55.	39 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	197
Ek Şekil 56.	39 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	198
Ek Şekil 57.	39 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	199
Ek Şekil 58.	40 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	200
Ek Şekil 59.	40 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	201
Ek Şekil 60.	40 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	202
Ek Şekil 61.	41 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	203
Ek Şekil 62.	41 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	204
Ek Şekil 63.	41 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	205
Ek Şekil 64.	42 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	206
Ek Şekil 65.	42 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	207
Ek Şekil 66.	42 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	208

Ek Şekil 67.	43 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	209
Ek Şekil 68.	43 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	210
Ek Şekil 69.	43 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	211
Ek Şekil 70.	44 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	212
Ek Şekil 71.	44 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	213
Ek Şekil 72.	44 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	214
Ek Şekil 73.	45 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	215
Ek Şekil 74.	45 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	216
Ek Şekil 75.	45 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	217
Ek Şekil 76.	46 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	218
Ek Şekil 77.	46 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	219
Ek Şekil 78.	46 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	220
Ek Şekil 79.	47 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	221
Ek Şekil 80.	47 nolu bileşiğin ¹ H-NMRsoektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	222
Ek Şekil 81.	47 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 400 MHz.....	223
Ek Şekil 82.	48 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	224
Ek Şekil 83.	48 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	225
Ek Şekil 84.	48 nolu bileşiğin ¹ H-NMR yerdeğiştirme spektrumu (D ₂ O) (CDCl ₃), 400 MHz.....	226
Ek Şekil 85.	48 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	227
Ek Şekil 86.	49 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	228
Ek Şekil 87.	49 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	229
Ek Şekil 88.	49 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	230
Ek Şekil 89.	50 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	231
Ek Şekil 90.	50 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	232
Ek Şekil 91.	50 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 400 MHz.....	233
Ek Şekil 92.	51 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	234
Ek Şekil 93.	51 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃), 200 MHz.....	235
Ek Şekil 94.	51 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃), 200 MHz.....	236
Ek Şekil 95.	52 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	237
Ek Şekil 96.	52 nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	238
Ek Şekil 97.	52 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO-d ₆), 200 MHz.....	239
Ek Şekil 98.	53 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	240

Sayfa No

Ek Şekil 99.	53 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz.....	241
Ek Şekil 100.	53 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz.....	242
Ek Şekil 101.	54 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	243
Ek Şekil 102.	54 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz.....	244
Ek Şekil 103.	54 nolu bileşiğin ^1H -NMR yerdeğiştirme spektrumu (D_2O) (DMSO- d_6), 200 MHz.....	245
Ek Şekil 104.	54 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz.....	246
Ek Şekil 105.	55 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	247
Ek Şekil 106.	55 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	248
Ek Şekil 107.	55 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	249
Ek Şekil 108.	56 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	250
Ek Şekil 109.	56 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	251
Ek Şekil 110.	56 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	252
Ek Şekil 111.	57 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	253
Ek Şekil 112.	57 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	254
Ek Şekil 113.	57 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	255
Ek Şekil 114.	58 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	256
Ek Şekil 115.	58 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz.....	257
Ek Şekil 116.	58 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz.....	258
Ek Şekil 117.	59 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	259
Ek Şekil 118.	59 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz.....	260
Ek Şekil 119.	59 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz.....	261
Ek Şekil 120.	60 nolu bileşiğin IR spektrumu.....	262
Ek Şekil 121.	60 nolu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	263
Ek Şekil 122.	60 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz.....	264

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bazı yaygın organik çözücüler için dielektrik sabitleri ve tan δ değerleri.....	23
Tablo 2. Mikrodalgada (200W) iyonik sıvı ilavesiyle organik çözücülerin ısınması [25].	24
Tablo 3. Bazı organik çözücülerin gecikmiş kaynama noktası (GKN) değerleri [27].	26
Tablo 4. Aromatik esterlerin bazik ortamda hidrolizi [30].	28
Tablo 5. Genel çözücülerin fiziksel özellikleri [48].	36
Tablo 6. Belirli çözücülerin değişik sıcaklıklardaki yaklaşık basınç değerleri.....	37
Tablo 7. Bazı indirgenme bileşikleri ve karşılık gelen ürünler	42
Tablo 8. Bazı alifatik keton bileşiklerinin indirgenme şartları	44
Tablo 9. Bazı aromatik keton bileşiklerinin indirgenme şartları.....	45
Tablo 10. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	99
Tablo 11. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin ^1H -NMR spektrum değerleri (δ , ppm).....	100
Tablo 12. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ , ppm)	101
Tablo 13. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri.....	102
Tablo 14. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	105
Tablo 15. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin ^1H -NMR spektrum değerleri (δ , ppm).....	105
Tablo 16. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ , ppm)	106
Tablo 17. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri.....	107
Tablo 18. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	110
Tablo 19. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin ^1H -NMR spektrum değerleri (δ , ppm).....	110
Tablo 20. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ , ppm)	111
Tablo 21. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri.....	112
Tablo 22. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm^{-1})	115
Tablo 23. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin ^1H -NMR spektrum değerleri (δ , ppm).....	116
Tablo 24. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ , ppm)	117
Tablo 25. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri.....	118

SEMBOLLER DİZİNİ

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
CaCl_2	: Kalsiyum klorür
CDCl_3	: Dötero kloroform
^{13}C NMR	: Karbon 13 nükleer magnetik rezonans
DMSO- d_6	: Dötero dimetil sülfoksit
E.n	: Erime noktası
g	: gram
^1H NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared
kkal	: Kilo kalori
LiAlH_4	: Lityum aliminyum hidrür
MD	: Mikrodalga
ml	: Mililitre
NaBH_4	: Sodyum borhidrür
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
W	: Watt
Yb	: Yağ banyosu
δ	: Kimyasal kayma değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Geleneksel ısıtma yöntemlerinde kimyasal reaksiyonlar yağ banyosu, kum banyosu, ceketli ısıtıcı veya düz ısıtıcılarda gerçekleştirilmektedir. Bu tip ısıtıcılarla kimyasal dönüşümler çok uzun sürelerde gerçekleşir. Bunun yanında bölgesel ısınmadan dolayı reaktifin ve ürünün bozunması gibi durumlarla karşılaşılabilceği gibi verimde de oldukça azalma olabilir. Ancak günümüzde reaksiyonların ısıtılması için yeni bir enerji transfer yöntemi olan mikrodalga ışınlandırma kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda kimyasal reaksiyonların mikrodalga enerji ile gerçekleştirilmesi giderek yaygın hale gelmektedir.

Gedye tarafından 1986 yılında mikrodalga ışına kullanılarak organik senteze ilişkin ilk yayının basılmasından [1] itibaren günümüze kadar 3500 den fazla makale basılmıştır [2]. Bu yayınlar mikrodalga ısıtmanın, geleneksel ısıtma yöntemine göre reaksiyon süresini kısalttığını, ürün verimini artırdığını ve ürünlerin daha saf olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı bu teknoloji özellikle son yıllarda, tıp kimyası-ilaç araştırma [3], polimer kimyası [4], materyal bilimi [5], çok basamaklı toplu sentez [6], nanoteknoloji [7] ve biyokimyasal proseslerde [8] dikkate değer biçimde kullanılmaktadır. Böylece mikrodalga cihazları birçok laboratuara girmiştir. Çünkü, artık kabul edilen bir gerçek; ısı gerektiren herhangi bir kimyasal reaksiyon mikrodalga ışına kullanılarak da gerçekleştirilebilir.

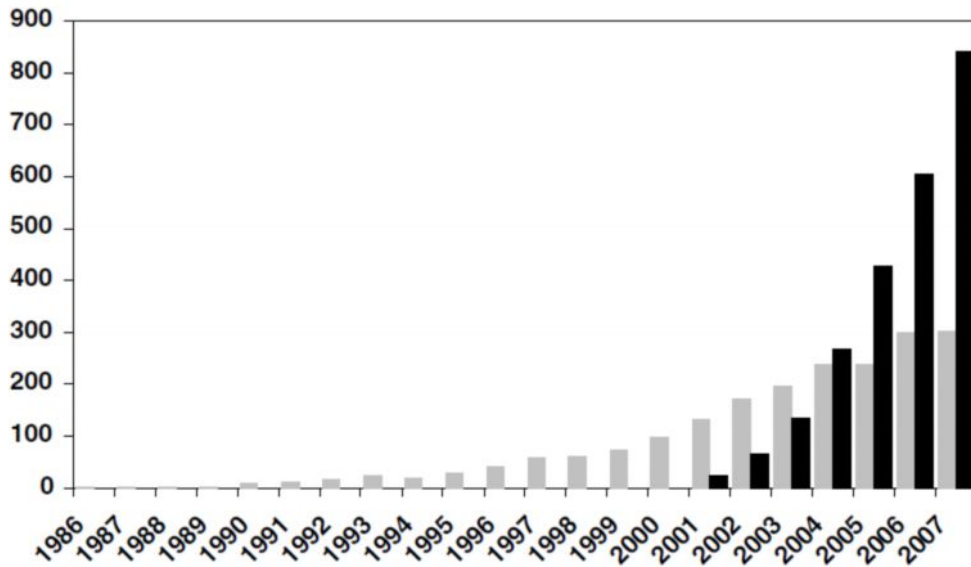
2000'li yıllarda farmakoloji endüstrisi mikrodalga ile organik sentez alanında araştırmalara başladı. Mikrodalga sentez, tıp kimyası ve ilaç araştırma sektörü açısından reaksiyon süresini günlerden veya saatlerden; dakikalara hatta saniyelere indirgenmesi açısından çok değer kazandı. Böylece kaynak bileşikleri, mikrodalga sentez yöntemi ile hızlı bir şekilde sentezlendi. Bununla beraber mikrodalga sentez tıbbi kimya alanında yeni reaksiyon yollarının keşfini sağladı [3].

1990'lı yıllarda ev tipi mikrodalga cihazlarıyla gerçekleştirilen sentezlerde deneyler teflon veya cam kaplarda herhangi bir sıcaklık veya basınç uygulanmadan yapıyordu [1]. Bu cihazlar laboratuvar şartlarına uygun olarak yapılmayıp, asit veya çözücüler iç kısımları hızlıca aşındırdığından güvenlik açısından risk taşımaktaydı. Sonuç olarak kapalı kaplarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda, organik çözücünün kontrolsüz olarak hızlı bir şekilde ısınmasından dolayı şiddetli patlamalar olabilmekteydi. Bazı çalışma grupları patlama

risklerini ortadan kaldırmak için çözücüsüz ortamda mikrodalga ışımaya kullanarak denemeler yapmaya başladılar [9,10]. Burada reaktifler mikrodalga ışımaya geçiren (silika, alümina veya kil gibi) veya kuvvetli absorbe eden (grafit) inorganik katı destekler üzerine adsorbe edilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Başlangıçta mikrodalga destekli organik sentez çalışmaları için çözücüsüz ortam reaksiyonları özellikle ev tipi mikrodalga cihazlarının güvenli bir şekilde kullanımını sağladığından oldukça yaygın olmasına rağmen, karıştırma ve katı yüzeyinde iyi bir sıcaklık kontrolü sağlanamaması gibi teknik zorluklar ile karşılaşabilmektedir.

Alternatif olarak, yakın zamanlarda mikrodalga destekli sentezlerde standart organik çözücüler kullanılmıştır. Açık kap içerisinde çözücü, atmosferik basınç da mikrodalga ışımaya ile ısıtılırsa; çözücünün kaynama noktasında reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon verimini artırmak için mikrodalga ışımaya iyi absorbe eden yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılmalıdır [11,12]. Bununla beraber bu çözücülerin kullanılması ürünlerin izolasyonu ve çözücülerin tekrar elde edilebilmesi gibi zorlukları da getirmektedir.

Özellikle son on yıldır mikrodalga destekli organik sentez çalışmaları üzerine yapılan yayınların sayısı gittikçe artmaktadır (Şekil 1) [2]. Bunun yanında birçok patent çalışması, yayınlar, çeşitli kitaplar, konuyla ilgili özel basımlar, online data kaynakları ve birçok web sitesi hazırlanmıştır [13, 14].



Şekil 1. Gri çubuklar; seçilmiş yedi organik kimya dergisinde mikrodalga üzerine yapılan yayın sayısını belirtirken, siyah çubuklar; diğer dergilerde (yaklaşık 50) yapılan aramaların sonucunu göstermektedir.

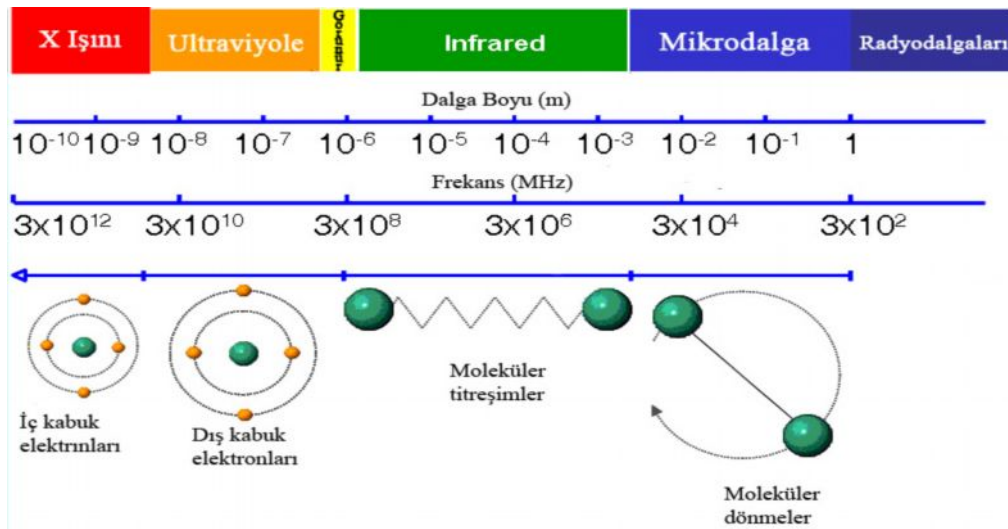
2007 yılında mikrodalga destekli organik sentez üzerine yapılan 850 yayının yaklaşık %90'ı kontrollü olarak kapalı kaplarda ve tek modlu mikrodalga cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu arada son yıllarda mikrodalga ışıma ile yapılan sentez çalışmalarına ilişkin yayınların ancak %30'u ev tipi mikrodalga cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [2].

1.2. Mikrodalga Teorisi

Mikrodalga ile organik sentez çalışmalarının fiziksel prensipleri kimyacılar tarafından henüz tam anlamıyla anlaşılmamıştır. Yine de mikrodalga etkisinin doğası ve mikrodalga ile madde etkileşiminin temel prensipleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Mikrodalga ışın ile madde arasındaki etkileşimi ilk olarak 1950'li yıllarda von Hippel formülize etmiştir [15].

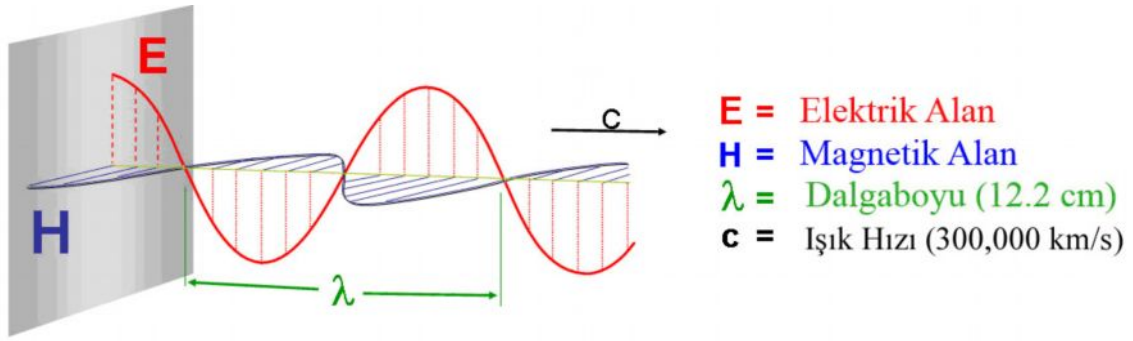
1.2.1. Mikrodalga Madde Etkileşimi

Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun infrared ile radyo ışınları arasında yer alıp dalgaboyu 1 cm - 1 m arasındadır. Buna karşılık gelen frekans aralığı ise 300 MHz ile 30 GHz'dir. Telekomünikasyon, kablosuz bağlantı ve cep telefonlarının frekanslarıyla karışmasın diye mutfak ve kimyasal sentez için kullanılan tüm ticari mikrodalga cihazlarının frekansı 2.45 GHz'e (12.25 cm dalgaboyu) sabitlenmiştir.



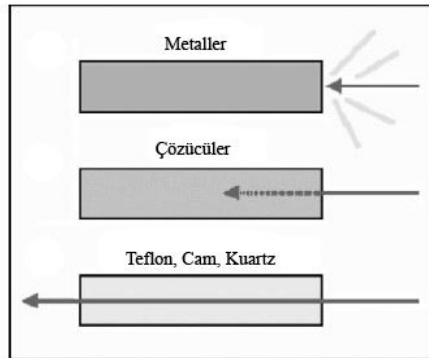
Şekil 2. Elektromagnetik spektrum

Mikrodalga ısıtmada endüstriyel, tıbbi ve bilimsel alanlarda kullanılan diğer frekanslar ise şunlardır; 433.92 ± 0.2 ; 915 ± 25 MHz; 2450 ± 13 MHz; 5800 ± 75 MHz ve 22125 ± 125 MHz. Mikrodalga fotonların enerjisi 0.037 kkal/mol olup kimyasal bağları kırmak için gereken enerjilere göre ($80-120$ kkal/mol) oldukça düşüktür. Bundan dolayı moleküler bağları kırmak için gerekli olan enerjiye sahip değildir [16]. Mikrodalga kimyası, materyallerin “mikrodalga dielektrik ısınma” etkisi tarafından ısınması üzerine dayanmaktadır. Mikrodalga dielektrik ısınma; materyalin (çözücü veya reaktif) mikrodalga enerjisi absorplayip ısıya dönüştürme yeteneğidir. Mikrodalgalar elektrik ve manyetik alan bileşenleri içeren elektromanyetik dalgalardır. Dalga madde etkileşiminde, elektromagnetik alanın elektrik bileşeni mikrodalga sentezden sorumludur [17].



Şekil 3. Elektromagnetik ışının bileşenleri

Mikrodalga ışımayı; polar organik çözücüler gibi maddeler absorplarken metaller ısınmayıp yalnızca yansıtır.



Şekil 4. Mikrodalga ile farklı materyallerin etkileşimi

Bunun yanında teflon gibi mikrodalga enerjiyi geçiren fakat ısınmayan maddelerde vardır. Teflon bir hayli inert olduğu için mikrodalga sistemlerde reaksiyon kabı olarak yaygın şekilde kullanılan geçirgen bir materyaldir.

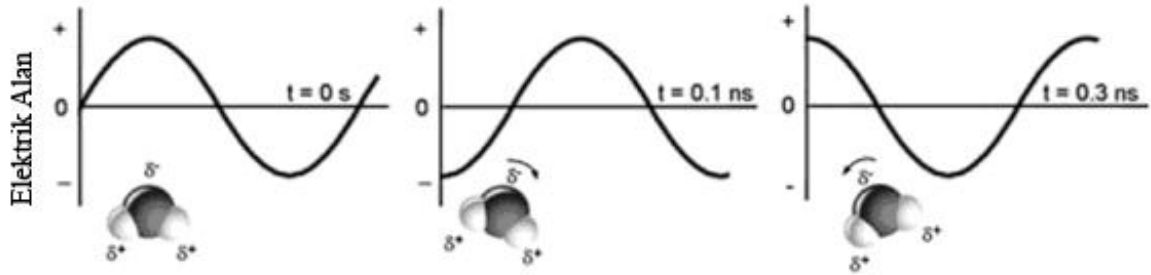
1.2.2. Mikrodalga Isıtmanın Mekanizması

Elektromagnetik alanın elektrik bileşeni iki mekanizma üzerinden ısınmaya neden olur;

- Dipolar Polarizasyon
- İyonik İletim

1.2.2.1. Dipolar Polarizasyon

Elektrik alan bileşeninin reaksiyon ortamı ile etkileşmesine dipolar polarizasyon mekanizması adı verilir. Dipol momente sahip maddeler mikrodalga ışımaya maruz tutulduğunda ısınır. Mikrodalga ile madde etkileştiğinde, dipol elektrik alan ile aynı yöne yönelmeye çalışır. Alan değiştikçe dipollerin yönü değişir. Böylece dönme sonucu dipoller arasındaki çarpışmalar ve sürtünmeler dielektrik ısınmaya yol açar.



Şekil 5. Dipolar molekül elektrik alan ile aynı yöne yönelmeye çalışır

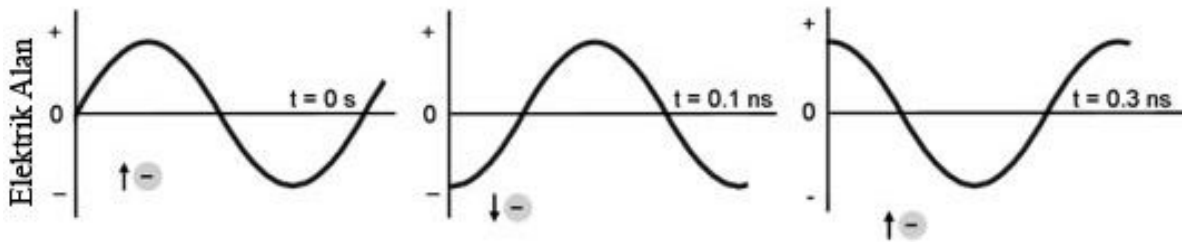
Bu proseste elde edilen ısı miktarı, uygulanan alanın frekansının dipolü yönlendirme yeteneğine bağlıdır. Düşük frekanslı ışıma altında dipol, değişen elektrik alanla birlikte yavaş yavaş dönecektir. Dipol bu davranış sonucunda biraz enerji kazanır, ama tam dizilme durumuna göre toplam ısınma etkisi azdır. Yüksek frekanslı elektrik alanının etkisindeki dipoller ise, değişen alana cevap vermek için yeterli süreye sahip değildir ve dönemezler.

Dipolde hareket olmadığı için enerji transferi meydana gelmez ve bu durumda da ısınma gerçekleşmez. İşte tüm ticari mikrodalga cihazlarda kullanılan 2.45 GHz bu iki sınır arasında bulunur ve dipollerin değişen elektrik alana cevap vermek için gerekli zamanı olur, böylece dönme hareketi meydana gelir. Ardından dipol elektrik alanla birlikte dizilmek üzere yeniden yönlendiğinde, alan daha önce değişmiş olduğundan alanla dipolün dizilmesi arasında bir faz farkı oluşur. Böylece moleküller sıraya dizilmeden önce, alan zıt yönde değişir ve moleküller kendi etrafında dönmeye çalışarak yönlenirler. Sonuç olarak hareket eden dipoller arasındaki çarpışmalar ve sürtünmeler dielektrik ısınmaya yol açar. Özetle, alan enerjisi ortama aktarılır ve elektrik enerjisi; kinetik enerji veya ısı enerjisine dönüşür [17,18].

Dipolar polarizasyonda ısı, mikrodalga ışınma etkisiyle polar moleküllerin kendi aralarında hızlı bir şekilde dönmesi sonucu oluşur. Fakat gazlarda mikrodalga ışınma sonucu bu ısınma meydana gelmez. Çünkü moleküller arası mesafe çok fazladır. Bununla beraber buz da mikrodalga ışımayı geçirir. Çünkü su molekülleri kristal boşluk içerisinde serbestçe hareket edemezler.

1.2.2.2. İyonik İletim

Diğer bir enerji transfer etme yöntemi iyonik iletim mekanizmasıdır. İyonik iletim boyunca, ortamdaki yüklü tanecikler mikrodalga ışınma ile karşılaştığında çözültide baştan başa hareket eder ve komşu molekül veya atomlara çarpar veya sürtünürler. Bu çarpışma ve sürtünmeler molekülde hareketlilik meydana getirir ve sonuç olarak ısınma meydana gelir.



Şekil 6. Çözültideki iyonlar elektrik alanda hareket eder

Bu mekanizmada ısı kapasitesi, kinetik enerjiyi ısıya dönüştürecek iyonların büyüklüğüne, yüküne, iletkenliğine ve iyonların çözücü ile etkileşimine (ortamın solvasyon kapasitesine) bağlıdır.

Eşit miktarda, destile su ve musluk suyu içeren örnek mikrodalga ışımaya maruz tutulduğunda, musluk suyunda bulunan çözünmüş iyonlardan dolayı ısınmanın daha fazla olduğu görülecektir. Bu da iyonik iletim mekanizmasının ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyon mekanizmasına göre çok daha kuvvetli bir etkileşim olduğunu gösterir [19].

1.2.3. Dielektrik Özellikler

Mikrodalga ışıma ile çözücülü ortamda yapılan reaksiyonlarda, ortamın ısınma yeteneği çözücünün dielektrik özelliğine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda, çözücünün polaritesi arttıkça (dielektrik sabiti büyüdükçe) mikrodalga absorpsiyonunun kolaylaştığı ve yüksek sıcaklıklara ulaşıldığı gözlenmiştir [20]. Ancak aseton (ϵ : 20.6 D) ve etanol (ϵ : 24.3 D) gibi dielektrik sabitleri birbirine yakın iki çözücü, aynı ışın gücünde ve aynı zaman aralığında ısıtıldığında; son sıcaklığın asetona göre etanol de çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Böylece farklı çözücülerin mikrodalga ışımasıyla ısınma yeteneklerinin karşılaştırılmasında, dielektrik sabitinin tek başına yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple kayıp tanjant ($\tan\delta$) olarak tanımlanan bir parametre kullanılmıştır [21].

Çözücünün belirli bir frekans da elektromagnetik enerjiyi ısıya dönüştürebilme yeteneği kayıp tanjant ($\tan\delta$) ifadesiyle verilir. Matematiksel olarak $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ şeklinde gösterilen ifadede ϵ'' dielektrik kayıp olup elektromagnetik ışımının ısıya dönüşüm verimini gösterirken ϵ' ifadesi dielektrik sabit olup elektrik alanda molekülün polarizlenebilme yeteneğini belirtmektedir. Reaksiyon ortamı yüksek $\tan\delta$ değerine sahipse etkili bir absorpsiyonun olduğunu gösterir buda hızlı ısınmayı sağlar. Yüksek dielektrik sabitine sahip su (ϵ' 25°C'de 80.4) ile düşük dielektrik sabitine sahip etanol (ϵ' 25°C'de 24.3) karşılaştırıldığında ısınmanın etanol de suya göre çok daha hızlı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise yüksek kayıp tanjant değeridir ($\tan\delta$: etanol=0.941, su=0.123).

Genellikle çözücüler mikrodalgayı, yüksek ($\tan\delta > 0.5$), orta ($\tan\delta$ 0.1-0.5) ve düşük ($\tan\delta < 0.1$) absorplayan olarak sınıflandırılmaktadır. Düşük $\tan\delta$ değerine sahip çözücüler mikrodalga ile reaksiyon ortamını ısıtmaya engel değildir. Mikrodalga ile çok iyi

etkileşmeyen bu tür çözücülere (genellikle apolar) büyük kayıp tanjantlı polar çözücüden az bir miktar ilave edilerek daha yüksek ısınma hızlarına ulaşılabilmiştir [22].

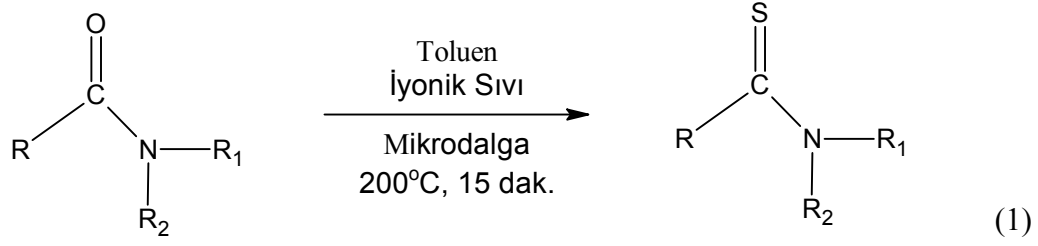
Bazı yaygın organik çözücülerin kayıp tanjant değerleri ve dielektrik sabitleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı yaygın organik çözücüler için dielektrik sabitleri ve $\tan \delta$ değerleri

Çözücü	Dielektrik sabiti (ϵ')	$\tan\delta$	Çözücü	Dielektrik sabiti (ϵ')	$\tan\delta$
Etilen glikol	37.0	1.350	Asetik asit	6.2	0.174
Etanol	24.3	0.941	N,N-Dimetilformamit	37.7	0.161
Dimetil Sülfoksit	45.0	0.825	1,2-Dikloroetan	10.4	0.127
2-Propanol	18.3	0.799	Su	80.4	0.123
Formik asit	58.5	0.722	Klorobenzen	5.64	0.101
Metanol	33.6	0.659	Kloroform	4.8	0.091
Nitrobenzen	34.8	0.589	Asetonitril	37.5	0.062
1-Butanol	17.8	0.571	Etil asetat	6.0	0.059
2-butanol	15.8	0.447	Aseton	20.6	0.054
1,2-Diklorobenzen	9.9	0.280	Toluen	2.4	0.040
1-Metil-2-pirolidin	32.2	0.275	Hekzan	1.9	0.020

Ayrıca bu çözücülere polar katkı maddeleri (iyonik sıvılar gibi) ilave edildiğinde düşük absorban değerleri oldukça artırılabilir. İyonik sıvılar genellikle organik katyon ve inorganik veya organik anyon içeren oda sıcaklığında sıvı olan maddelerdir [23]. İyonik sıvılar, mikrodalga ışınlar ile iyonik iletim mekanizmasına göre oldukça hızlı bir şekilde etkileşirler bundan dolayı ısınma çabuk olur.

Ley ve çalışma arkadaşları 2001 yılında ilk olarak iyonik sıvıların mikrodalgada kullanıldığını göstermişlerdir. Amisleri tiyoamitlere dönüştürmek için apolar bir çözücü olan toluen içerisine çok az bir miktar iyonik sıvı (1-etil-3-metil-1*H*-imidazolyum heksaflorofosfat) ilave etmiş ve mikrodalga ışımaya maruz tutmuştur (Denklemler 1) [24].



Reaksiyon ortamına çok az bir miktar (0.1 mmol/ml çözücü) iyonik sıvı ilavesiyle dielektrik özelliklerin ($\tan\delta$ değeri) değişmesinden dolayı reaksiyon için gerekli olan sıcaklıklara çıkılabilmektedir [25].

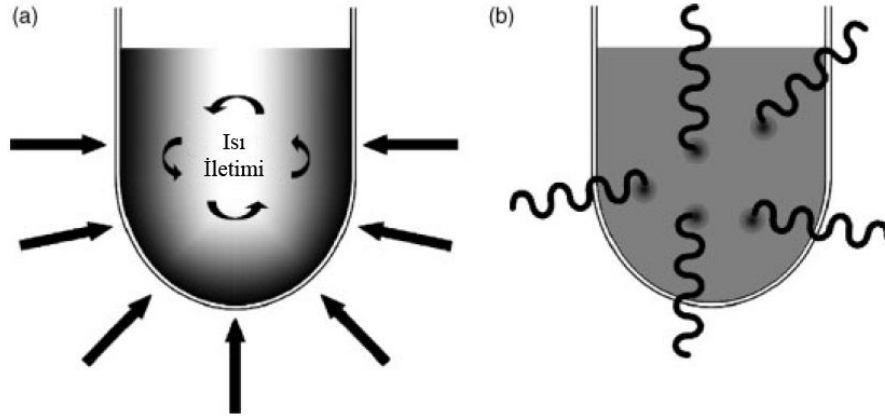
Tablo 2. Mikrodalgada (200W) iyonik sıvı ilavesiyle organik çözücülerin ısınması [25].

Çözücü	Süre (sn)	İyonik sıvı ilave etmeden ulaşılan sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	İyonik sıvı ilave ettikten sonra ulaşılan sıcaklık ($^\circ\text{C}$)
Hekzan	10	46	217
Toluen	150	109	195
THF	70	112	268
Dioksan	90	76	264

1.2.4. Geleneksel Isıtma Yöntemlerine Karşı Mikrodalga Isıtma

Geleneksel olarak organik sentezlerde ısı iletimi, yağ banyosu, ceketli ısıtıcılar veya düz ısıtıcılar gibi ısı kaynaklarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem enerjiyi sisteme aktarmak için bir dereceye kadar etkisiz ve yavaştır. Çünkü deneyde kullanılan materyallerin, reaksiyon ortamına ısıyı iletimine ve ısıyı yaymasına bağlı olup genellikle reaksiyon kabının sıcaklığı reaksiyon karışımından daha yüksek olur. Ayrıca örnek içerisinde sıcaklık homojen olmayıp ürün, substrat veya reaktifte bölgesel aşırı ısınmadan dolayı bozunmalar olabilir.

Bununla beraber reflüks ortamında bir reaksiyon gerçekleştiriliyorsa ısıtıcının sıcaklığı, reaksiyon karışımının kaynama noktasından 10-30 $^\circ\text{C}$ daha yukarıda olmalıdır ki kaynama sıcaklığına ulaşabilsin.



Şekil 7. Geleneksel (a) ve mikrodalga (b) ısıtmanın karşılaştırılması

Mikrodalga ışımda reaksiyon ortamının iç kısmı doğrudan ısıtılarak mikrodalga enerjinin moleküle aktarılması sağlanır. Böylece reaksiyon karışımının tamamı aynı anda ısınır. Halbuki geleneksel ısıtmada ilk olarak reaksiyon kabı, daha sonra reaksiyon ortamı ısınır. Bundan dolayı mikrodalga cihazlarında kullanılan reaktörler mikrodalga ışımayı yüksek oranda geçiren borosilikat cam, kuartz veya teflon gibi malzemeler olmalıdır [2].

1.2.5. Süper Isıtma Etkisi

Atmosferik basınç altında polar organik çözücülerin mikrodalga ile etkileşmesi sonucu kaynama noktalarından 13-26 °C daha yüksek sıcaklıkta kaynadığı görülmüştür [26]. Bu artışa sebep olan etkiye “süper ısıtma etkisi” adı verilir. Atmosferik basınçta meydana gelen reaksiyonların hızının artması süper ısıtma etkisinden dolayı olduğuna inanılmaktadır. Geleneksel kaynama, kabarcıkların oluştuğu sıvı ile temas eden kabın iç yüzeyindeki oyukların ve çiziklerin varlığına bağlıdır. Sıvı tarafından oyuklar içinde hava kabarcıkları tutulmuştur. Hava kabarcığındaki basıncın artmasıyla kabarcık büyür. Kabarcığı zeminde tutan güçler bir kez yenilince, kabarcık oyuktan ayrılır ve kaynama meydana gelir.

Mikrodalga ısıtmada ise, kabın içindeki maddenin tümü mikrodalga enerjii absorplayarak ısınır. Ancak kabın çeperindeki kabarcık oluşumu içerden dışarı ısıtma sebebiyle gecikir. Bu esnada sıvının sıcaklığı kaynama noktasının üzerine çıkar, fakat kaynama başlamaz. Bu şartlarda ortaya çıkan kaynama noktasına ise; *gecikmiş kaynama*

noktası (GKN) adı verilir. Tablo 3’de bazı organik çözücülerin mikrodalga ısıtma sonrasında ulaştıkları gecikmiş kaynama noktası değerleri gösterilmektedir [27].

Tablo 3. Bazı organik çözücülerin gecikmiş kaynama noktası (GKN) değerleri [27].

Çözücü	KN/ °C	GKN/ °C	Çözücü	KN/ °C	GKN/ °C
Su	100	104	Bütanol	118	132
Etanol	79	103	Diglim	162	175
Metanol	65	84	Etil asetat	78	95
Diklorometan	40	55	Klorobenzen	132	150
THF	66	81	Trikloroetilen	87	108
Asetonitril	81	107	Dimetilformamit	153	170
Propan-2-ol	82	100	Klorobütan	78	100
Aseton	56	81	izo-Propileter	69	85

1.2.6. Mikrodalğanın Reaksiyon Hızına Etkisi

1986 da organik sentez çalışmalarında mikrodalga tekniği kullanılmaya başlandığı zaman esas tartışma sentez çalışmalarında nasıl bir sonuç elde edileceği sorusuydu. Burada sadece mikrodalğanın meydana getirdiği termal enerji etkisi mi, yoksa spesifik bir mikrodalga ısıtma etkisi mi söz konusudur? Reaksiyonun hızı Arrhenius eşitliği ile tanımlanabilir (Denklem 2);

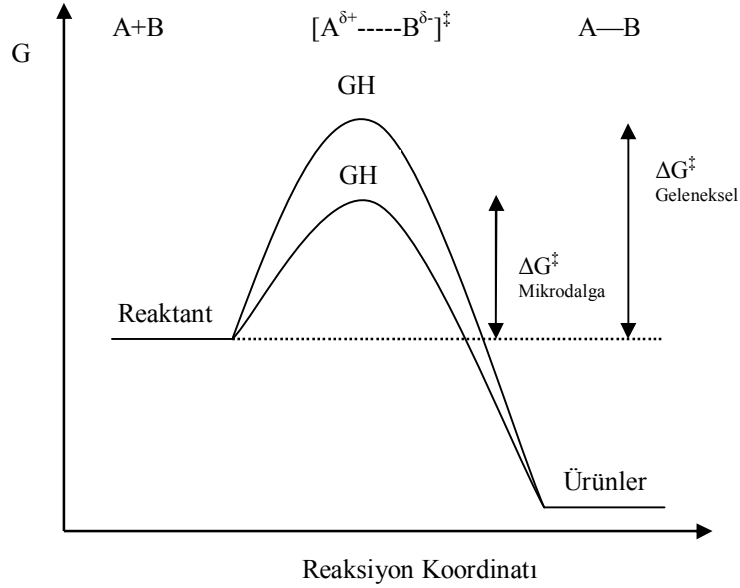
$$k=A.e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

Yukarıdaki eşitlik düşünüldüğünde bir kimyasal reaksiyonun hızını artırmak için başlıca iki yol vardır. Birincisi molekül hareketliliğini tanımlayan ve reaksiyon ortamında moleküler titreşim frekanslarına bağlı olan A faktörüdür. Bununla beraber mikrodalga enerjinin bu denklemde sıcaklık parametresini etkilediği ileriye sürülmüştür. Buna göre mikrodalgalar polar moleküllerin yer aldığı bütün hacmi, aniden ve yüksek sıcaklığa ısıtmaktadır [28]. Mikrodalga fırınlarda geri soğutucu altında ısıtma yapıldığında, süper ısıtma etkisi ile beklenenden çok daha yüksek sıcaklıklara ulaşılabilirdiği görülmüştür. Ani ve yüksek sıcaklıklar sebebiyle de denge kurulmadan hızlı bir enerji transferi oluşur.

Baghurst ve arkadaşları 27 °C’de 68 günde %90 oranında dönüşen reaksiyonu, 227 °C’de aynı dönüşüm oranında sadece 1.61 saatte gerçekleştirmişlerdir [18]. Mikrodalga

ışımada reaksiyon sıcaklığı oldukça artmış ve bu nedenle yukarıda verilen eşitlik gereği de reaksiyon hızlanmıştır.

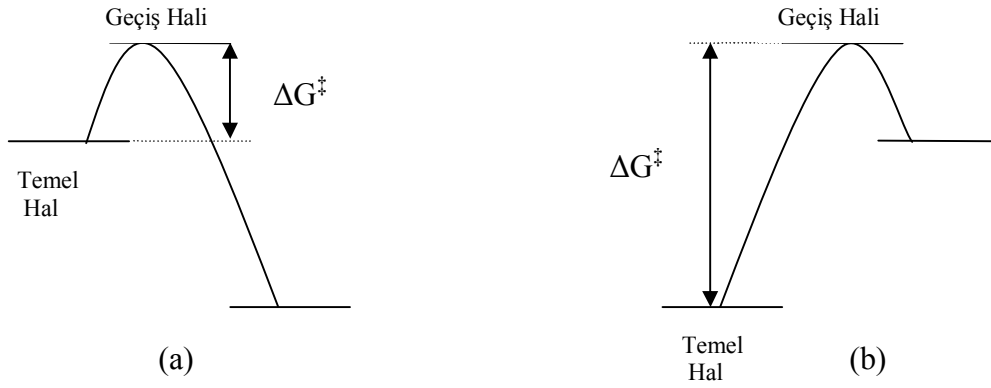
Reaksiyon hızına termal etkinin yanı sıra “özel mikrodalga etkisi” adı verilen diğer bir etkinin de var olabileceği düşünülmüştür. Buna göre reaktivitedeki artış ve seçicilikteki değişimlerin kaynağı bu etki ile açıklanmaya çalışılmıştır [22].



Şekil 8. Daha polar olan geçiş halinin mikrodalga ışıma ile kararlı hale gelmesi

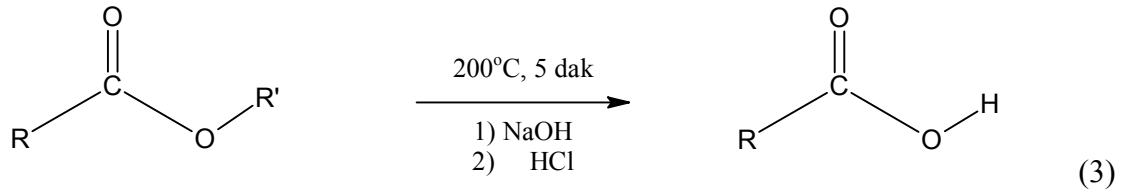
Bir reaksiyonun ilerleyişi esnasında temel halden geçiş haline giderken polarite artıyorsa bu durumda özel mikrodalga etkisi gözlenebilir. Özel mikrodalga etkisi, elektrik alan ile polar moleküllerin elektrostatik etkileşimi sonucu oluşup geçiş halini daha kararlı hale getirerek aktivasyon enerjisini düşürür [29].

Özel mikrodalga etkisinin diğer bir izahında ise, Hammond prensibine göre reaksiyon koordinatı boyunca geçiş halinin durumu incelendiğinde; reaksiyon küçük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyuyorsa geçiş hali temel hale benzer. Sonuç olarak geçiş haliyle temel hal arasında polaritede çok az bir miktar değişiklik olur ve sadece zayıf mikrodalga etki gözlenir. Aksine zor gerçekleşen bir reaksiyon yüksek aktivasyon enerjisi içerir. Bundan dolayı reaksiyon ilerleyişi boyunca geçiş hali daha geç olur. Sonuç olarak yapıdaki polaritenin reaksiyon ilerledikçe arttığı söylenebilir. Bu durumda kuvvetli bir mikrodalga etki gözlenir [26].

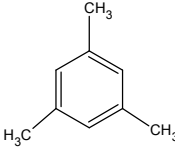
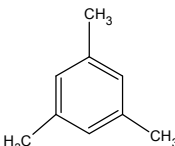


Şekil 9. a. Küçük ΔG^\ddagger ; erken geçiş hali ve zayıf mikrodalga etki b. Büyük ΔG^\ddagger ; geç geçiş hali ve kuvvetli mikrodalga etki

Sonuç olarak sterik etkinin yer aldığı reaksiyonlar zor gerçekleştiğinden dolayı mikrodalga etki daha önemli hale gelebilir. Benzoik asitlere göre sterik engelli mesitoik esterlerin sabunlaşması kuvvetli mikrodalga etkiye ait tipik bir örnektir (Denklem 3)[30].



Tablo 4. Aromatik esterlerin bazik ortamda hidrolizi [30].

R	R'	Verim	
		Mikrodalga	Klasik Isıtma
Ph	Me	92	73
Ph	n-Okt	98	86
	Me	90	48
	n-Okt	97	39

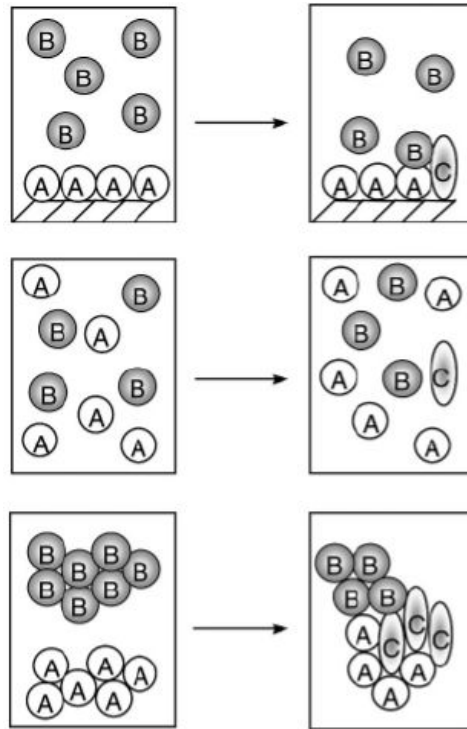
1.3. Mikrodalga Sentez Prosesleri

Modern mikrodalga sentezde pek çok farklı proses teknikleri kullanılmıştır. Bunlardan biri çözücüsüz ortamda açık kap kullanılarak (normal şartlarda) gerçekleştirilen reaksiyonlardır [9,31]. Son yıllarda çözücüsüz ortamda mikrodalga kullanılarak birçok organik sentez çalışması gerçekleştirilmiştir [32].

1.3.1. Çözücüsüz Ortam Reaksiyonları

Çözücüsüz ortamda mikrodalga destekli organik sentez reaksiyonlar 1990'lı yılların başlarında gerçekleştirilmiştir [9]. Bu proseste mikrodalga ışımayı geçiren (silika, alümina, kil) veya güçlü bir şekilde absorbe eden (grafit) anorganik maddeler kullanılmaktadır.

Katılar arasında meydana gelen reaksiyonlarda; katı faz (katı substrat üzerinde moleküllerin hareketliliği sonucu reaksiyon oluşur), çözücüsüz (herhangi bir çözücü olmadan saf reaktifler etkileştirilir) ve katı hal (iki makroskopik katı üçüncü bir forma sıvı veya gaz fazına uğramadan dönüşür) sentezlerinin farklılıkları önemlidir [33].



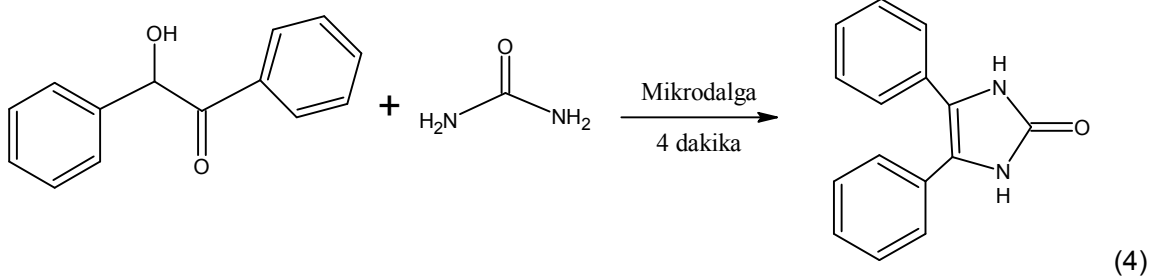
Şekil 10. Katı faz reaksiyonlarının (üstte), çözücüsüz reaksiyonların (ortada) ve katı hal reaksiyonlarının (altta) şematize edilmesi

Bu reaksiyonların oluşumu moleküler kompleks veya yük transferi gibi kompleks oluşumuyla, fotokimyasal katı hal dönüşümü gibi tek kristal faz oluşumuyla veya iki kristalin katı faz üzerinde bir araya gelerek ürünü oluşturması şeklinde meydana gelir. Ayrıca farklı katı partiküller arasında meydana gelen reaksiyonlar erimiş sıvı fazda gerçekleşmektedir [34].

Özellikle ev tipi mikrodalga cihazlarıyla açık kap teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen organik tepkimelerde çözücüsüz ortam reaksiyonları güvenli olduğu için önem kazanmıştır. Çözücüsüz ortam kullanılarak gerçekleştirilen çalışmaların sayısı artmasına rağmen; heterojen ısınma, karıştırma ve kesin sıcaklığı tespit edememek gibi teknik zorluklar ile karşılaşmaktadır.

En basit metot saf maddeleri içeren karışımı mikrodalga ışımaya maruz tutmaktır. Genellikle saf-kuru katı organik maddeler mikrodalga ışımayı absorbe etmezler. Bu nedenle herhangi bir ısınma olmaz. Bundan dolayı az bir miktar polar çözücü (DMF, su, alkol...) reaksiyon ortamına ilave edilerek mikrodalga ışımayla dielektrik ısınmanın gerçekleşmesi sağlanır .

Literatürdeki bir çalışmada benzoin ile üre ev tipi mikrodalga fırın ile mikrodalga ışımaya maruz tutulduğunda 4,5-difenil 4-imidazolin-2-on elde edilmektedir [35]. Reaksiyon, iki katı reaktantın iyice karıştırılmasıyla gerçekleşmiştir (Denklem 4).

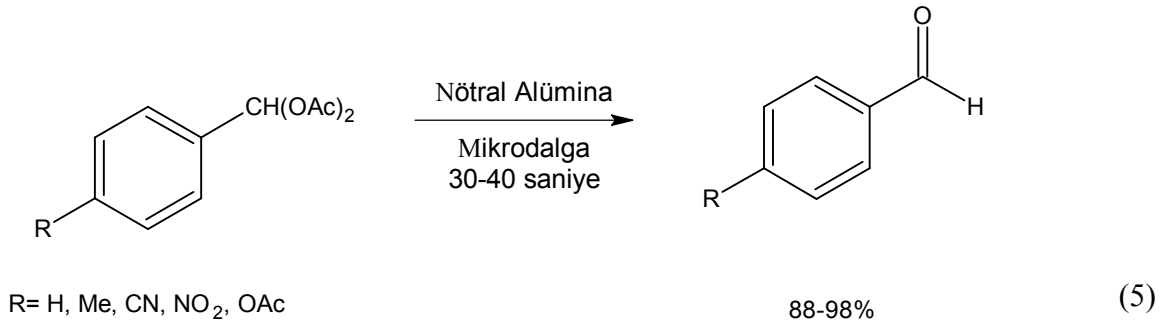


Sonuçta başlangıç ürünlerinden farklı bir ürün elde edilmiştir. Burada kullanılan cam kap mikrodalga ışımayı absorbe ederek ortam sıcaklığını 120-140 °C ye çıkarmış ve bu sıcaklıkta benzoin erimiştir. Böylece “mikrodalga reaksiyonu” başlamıştır. Bu reaksiyon teflon kap içerisinde sadece çok az bir miktar su ilavesiyle gerçekleştirilebilmiştir [35].

Alternatif bir teknik olarak mikrodalga ışımayı geçiren veya zayıfça absorplayan silika, alümina veya kil destekli anorganik materyaller kullanılmıştır [9,32]. Bu reaksiyonlar gözenekli katı maddeler üzerinde hareketsiz halde bulunan substratlar için

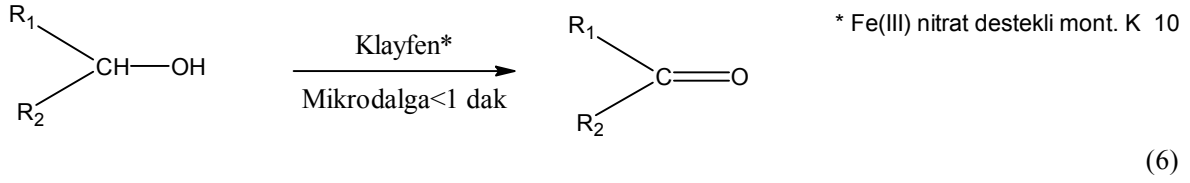
oldukça etkilidir ve geleneksel çözelti fazında gerçekleşen reaksiyonlardan avantajlıdır. Bunun nedeni aktif reaktif kısmında dağılmanın iyi olması, seçimli birleşme ve sonuç olarak etkili bir reaksiyon ortamının meydana gelmesidir. Bu destek maddelerin yeniden kullanılabilir hale getirilebilmesi ve çözücü uzaklaştırma gibi bir problem olmadığından dolayı çevre dostudur.

Genellikle katı madde üzerine substrat adsorbe edilir ve daha sonra mikrodalga ışımaya maruz tutulur. Örneğin diasetatlı aldehidin bozunmasına nötral alümina katalitik olarak yardım etmektedir (Denklem 5) .



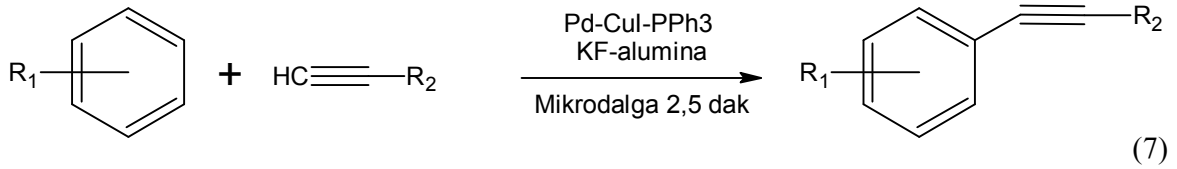
Aromatik aldehitlerin diasetat türevleri nötral alümina yüzeyinde ev tipi mikrodalga cihazlarıyla kısa bir süreliğine mikrodalga ışımaya maruz tutulması sonucu hızlı bir şekilde karşılık gelen aldehitlere dönüşmektedir [36]. Bu reaksiyonda seçimlilik sadece mikrodalga ışımanın süresiyle ayarlanabilir. Molekülde asetoksi fonksiyonel grubunun davranışına baktığımızda aldehit diasetat seçimli olarak mikrodalga ışımaya 30 saniye maruz kaldığında uzaklaşırken süre 2 dakikaya uzatıldığında diasetat ve ester grubunun her ikisi de uzaklaşır. Ne yazık ki ışıma prosesi boyunca reaksiyon sıcaklığı kaydedilememektedir. Bundan dolayı reaksiyon koşullarını tekrar optimize etmek için sıcaklık kontrollü mikrodalga reaktöre ihtiyaç vardır.

Bu inorganik destekleyici maddeler sadece katalizör olarak kullanılmaktan başka, katı destekli reaktif olarak oldukça etkili bir proses olarak kullanılabilir. Özellikle metal bazlı yükseltgenme reaksiyonlarında bu durum geçerlidir. Örneğin Varma ve Dahiya montmorillonite K-10 kili ile demir(III) nitrat destekli inorganik maddeler ile çözücüsüz ortamda alkollerini karbonil grubuna 1 dakikadan daha kısa sürede yükseltmişlerdir (Denklem 6) [37].

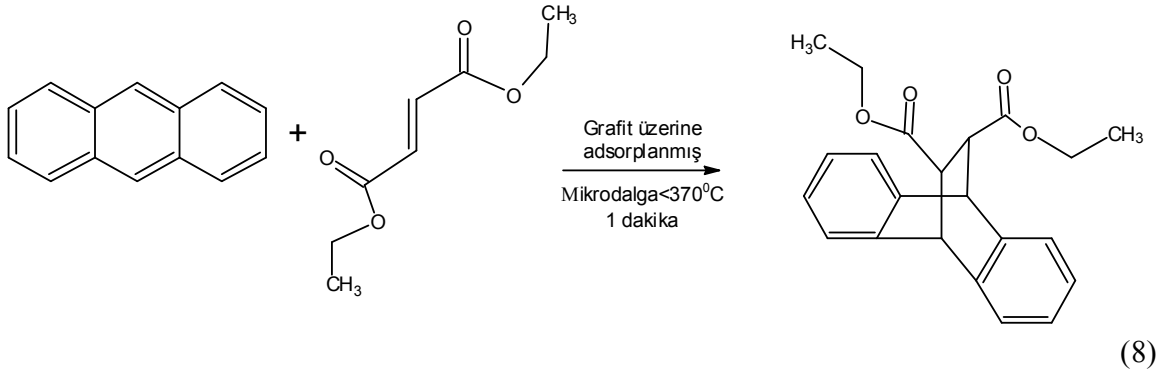


Bu prosesle saf alkol klayfen ile karıştırılmış ve çok kısa bir süre (15-60 s) mikrodalga ışıma maruz tutulmasıyla reaksiyon gerçekleşmiştir. Primer alkollerin yükseltgenmesiyle karboksilli asit oluşmamıştır ($R'=H$). Benzer olarak çözücüsüz ortamda mikrodalga destekli yükseltgenme reaksiyonlarında manganes [38], bakır [39] ve krom [40] bazlı yükseltgeyiciler uygun inorganik katılar üzerine adsorplanarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Anorganik destekleyici madde katalizör olabileceği gibi katı destek üzerine doyurulmuş reaktif de olabilir. Aşağıdaki şemada gösterilen reaksiyon güçlü bazik potasyum florür /alümina üzerine Pd-CuI-PPh₃ karışımının ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Ürün olarak aril alkinler oldukça yüksek verimde (%82-87) elde edilmiştir (Denklem 7) [41].



Mikrodalga ışımayı zayıfça absorplayan silika, alümina kil ve zeolitlerin aksine mikrodalga ışımayı kuvvetlice absorplayan grafit gibi katı destekli maddeler de kullanılır. Yüksek sıcaklık gereken reaksiyonlarda, mikrodalga ışımayı güçlü bir şekilde absorbe eden ve organik molekülleri güçlü adsorbe eden destekleyicilere ihtiyaç vardır. Bu nedenle birçok organik bileşik mikrodalga ışımayla yeterince etkileşmemektedir. Katı destekleyici ışımayı absorbe edip enerjiyi kimyasal reaksiyon için dönüştürmektedir. Karbonun birçok formu mikrodalga ile güçlüce etkileşmektedir. 2.45 GHz de amorf toz karbon ve grafit mikrodalga ışıma 1 dakika maruz tutulunca sıcaklık yaklaşık 1000 °C olur. Örneğin grafit destekli çözücüsüz ortamda diels alder reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



Burada dietil fumarat ve antrasen grafit üzerine adsorbe edilmiş ve açık kap da mikrodalga ışımaya 1 dakika maruz tutulunca %92 verimle siklo katılma tepkimesiyle ürün oluşmuştur [42]. Maksimum sıcaklık 370 °C olarak ölçülmüştür (Denklem 8).

Grafit mikrodalga ısıtmada güçlü absorblayıcıdır. Bu nedenle sıcaklık kontrolü dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Aksi halde reaktör eriyebilir. Kuartz reaktörlerin kullanılması tavsiye edilmiştir.

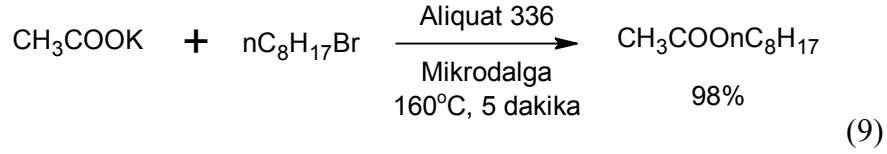
1.3.1.1. Faz Transfer Katalizörleri (FTK)

Çözücüsüz ortam prosesine ilave olarak faz transfer katalizörleri de mikrodalgada yaygın olarak kullanılmaktadır [43]. Faz transfer katalizöründe, reaktantlar iki ayrı fazda bulunur, örneğin sıvı-sıvı veya katı sıvı. Sıvı-sıvı faz transfer katalizöründe fazlar tümüyle çözünmez, iyonik reaktifler tipik olarak sulu fazlarda çözünürken substrat organik fazda kalır. Diğer taraftan katı-sıvı faz transfer katalizöründe, iyonik reaktifler katı halde organik ortamda süspansiyon olarak kullanılabilirler. Organik faza anyonun sulu veya katı fazdan transferi, tipik faz transfer katalizörü olan kuarterner anyon tuzları (tetrabutilamonyum bromür, Aliquat 336) veya katyon kompleksleriyle kolaylaşır.

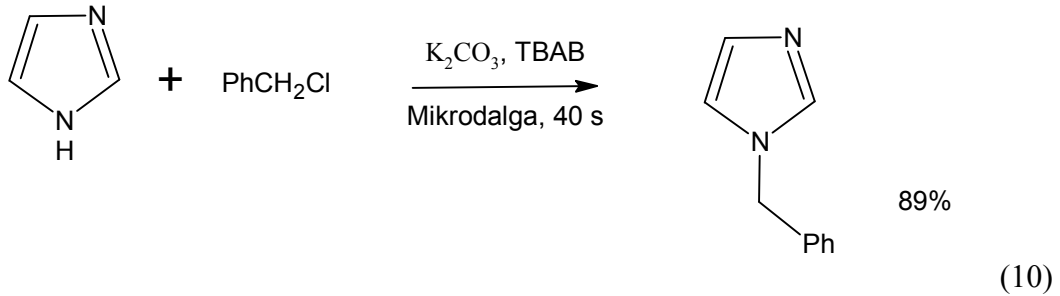
Faz transfer katalizli reaksiyonlarda mikrodalganın aktivasyonu en iyi şekilde hissedilir ve katı-sıvı faz transfer katalizörüyle mikrodalga ışıma için en iyi sonuç veren ortam meydana gelir [43]. Organik sentezde birçok dönüşüm katı-sıvı faz transfer katalizörü ile çözücüsüz ortamda mikrodalga ışıma kullanılarak atmosferik basınçta açık kaplarda gerçekleştirilebilir.

Örneğin potasyum asetat eşdeğer miktarda alkilleme reaktifi ile (örneğin alkil halojenür) kolaylıkla faz transfer katalizörü Aliquat 336 (10 mol %) ile alkilenebilir (Denklem 9)[44]. Bu reaksiyonda, zincir uzunluğu veya ayrılan grubun doğasından

bağımsız olarak birkaç dakikalık mikrodalga ışıma sonucu verim daima yüksek çıkmıştır. Bu proses 50 mmol ile 2 mol miktarlarında geniş kaplarda gerçekleştirilebilir [45].



İmidazol gibi azaheterosiklik bileşiklerin N-alkillenmesine baktığımızda alkil halojenürün 1.5 eşdeğer miktarıyla katalitik oranda tetrabutilamonyum bromür (TBAB) ilavesiyle reaksiyon kolaylıkla gerçekleşmektedir (Denklemler 10)



Reaktantlar potasyum karbonat ve potasyum hidroksit üzerine veya sadece potasyum karbonat üzerine adsorbe edilir ve mikrodalga ışımaya (ev tipi cihaz ile) 0,5 ile 1 dakika maruz tutulur. Benzil klorür ile gerçekleştirilen tepkimede 40 saniye gibi kısa bir sürede %87'lik verim elde edilmiştir [46].

1.3.2. Çözücülü Ortam Reaksiyonları

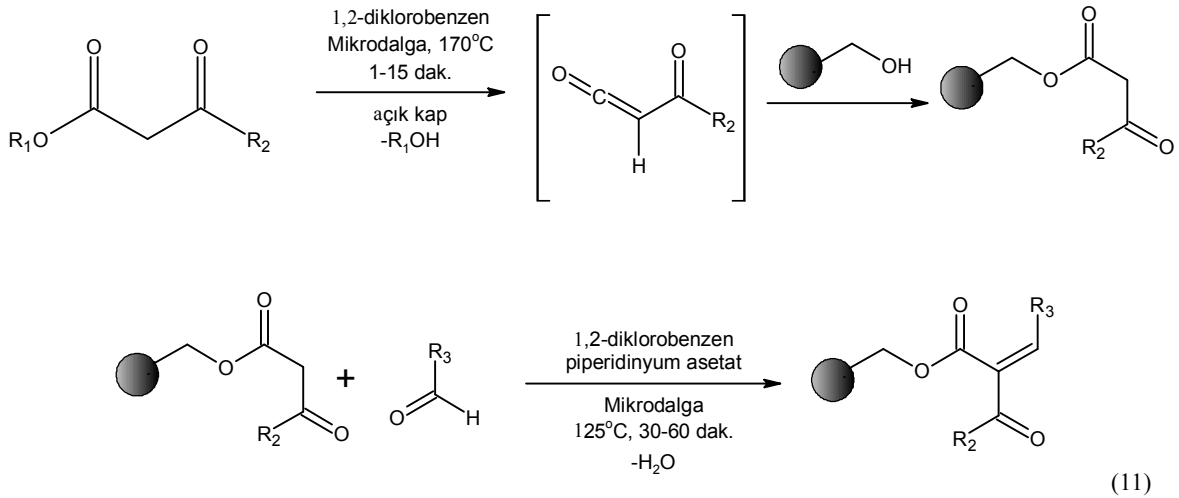
Mikrodalga destekli sentezler standart organik çözücülerin kullanılmasıyla açık ve kapalı kaplar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Açık kapta, atmosferik basınç altında çözücü mikrodalga ışıma kullanılarak ısıtılırsa, ulaşılabilecek reaksiyon sıcaklığı çözücünün kaynama noktası ile sınırlıdır. Herhangi bir spesifik mikrodalga etki (örneğin atmosferik basınçta süperısıtma etkisi) olmadığında beklenen reaksiyon dönüşüm oranı sınırlıdır. Buna rağmen bu dönüşüm oranı kaynama noktası yüksek ve mikrodalgayı absorbe eden, dimetil sülfoksit, 1-metil-2-pirrolidin, 1,2-diklorobenzen veya etilen glikol gibi açık kap mikrodalga sentezlerinde sıklıkla kullanılan çözücülerle artırılabilir [12].

Bununla beraber bu çözücülerini kullanmak saflaştırma işleminde zorluklar çıkarmaktadır. Günümüzde mikrodalga destekli organik sentez tekniklerinde genellikle kapalı kapların kullanılması tercih edilmektedir [2]. Kapalı kaplar ile çalışmanın en büyük avantajı, çözücünün kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla

ortamın sıcaklığının artması, böylece geleneksel reflüks şartlarına göre dönüşüm oranı önemli derecede artırılabilir.

Açık kap mikrodalga proseslerinin kullanılmasının en büyük avantajı güvenlik riskinin azaltılmasıdır. Bunun yanında açık kap mikrodalga cihazlarının kullanılması, reaksiyon karışımının yüksek mikrodalga absorblaması durumunda geleneksel tekniklere göre hızlı ısınmaya neden olur.

Mikrodalga destekli katı faz organik sentezlerde yüksek kaynama noktalı çözücüler sıklıkla kullanılmaktadır. Katı faz sentezlerde, sentezlenecek bileşikler çözünmeyen polimer desteklerine tutunur ve filtrasyonla kolaylıkla ayrılır. Bundan dolayı yüksek kaynama noktalı çözücüler, reaksiyon süreci boyunca problem oluşturmazlar. Örneğin aşağıdaki şekilde açık kap teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilen katı faz mikrodalga sentezi gösterilmektedir. Beta keto esterlerin alkol ile trans esterleşmesi çözücü olarak 1,2-diklorobenzenin kullanıldığı mikrodalga ısıtma tekniği ile gerçekleştirilmiştir (Denklemler 11) [47].



Bu reaksiyonda sıcaklık 170 °C'de sabit olup, çözücünün kaynama noktasından yaklaşık 10 derece aşağıdadır. Bundan dolayı mikrodalga cihaz boşluğunda güvenli proses oluşmuş olur. Reaksiyonun ikinci basamağında Knoevenagel kondenzasyonu yine açık kap kullanılarak mikrodalgada gerçekleştirilmiştir. Burada resinin parçalanmasını önlemek amacıyla 125°C'lik sıcaklık gerekli olup reaksiyon karışımından polimer bağlı enonları elde edebilmek için bir mol su uzaklaştırılır [47].

1.3.2.1. Çözücü Seçimi

Mikrodalga ışımda, etkili bir kimyasal reaksiyon için çözücü seçimi çok önemlidir. Genellikle mikrodalga ortamında gerçekleştirilen dönüşümlerde geleneksel yöntemde kullanılan çözücüler kullanılır. Bununla beraber çözücüler sahip oldukları dielektrik özelliğine göre mikrodalga ışıma ile farklı etkileşirler. Yüksek kayıp açısına ($\tan\delta$) sahip çözücüler mikrodalga enerjinin daha iyi ısıya dönüşmesini sağlar, böylece daha etkili bir mikrodalga ısıtma gerçekleşir. Mikrodalga destekli organik sentezlerde çözücü seçiminde ana kriter çözücünün kaynama noktasından öte, dielektrik özellikleri ve daha önemlisi kayıp açısı ($\tan\delta$) değeridir.

Tablo 5. Genel çözücülerin fiziksel özellikleri [48].

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)	ϵ'	ϵ''	Tan δ	Mikrodalga absorpsiyonu
Etilen glikol	197	37.0	49.950	1.350	Çok iyi
Dimetil sülfoksit	189	45.0	37.125	0.825	İyi
Etanol	78	24.3	22.866	0.941	İyi
Metanol	63	32.6	21.438	0.659	İyi
Su	100	80.4	9.889	0.123	Orta
1-metil-2-pirolidon	204	32.2	8.855	0.275	Orta
N,N-Dimetil formamit	154	37.7	6.070	0.161	Orta
Asetonitril	81	37.5	2.325	0.062	Orta
Diklorometan	40	9.1	0.382	0.042	Düşük
Tetrahidrofuran	66	7.4	0.348	0.047	Düşük
Toluen	110	2.4	0.096	0.040	Çok düşük

Mikrodalga ile çözücü içerisinde yapılan ön denemeler sonucu istenilen sıcaklığa birkaç dakika içerisinde ulaşılmaz ise bu çözücü mikrodalgayı daha iyi absorplayan diğer bir çözücü ile değiştirilir. Mikrodalgada kullanılan genel çözücüler; asetonitril, alkol, N,N-dimetilformamit ve sudur. Düşük kaynama noktasına sahip çözücülerin kaynama sıcaklığı, yüksek basınçla önemli miktarda artırılabilir. Burada önemli olan kritik basınç değerini aşmamaktır. Aksi halde istenmeyen şiddetli patlamalar olabilir. Mikrodalgada kullanılan genel çözücüler için değişik sıcaklıklarda önerilen maksimum basınç değerleri tablo 6'da verilmiştir [14].

Tablo 6. Belirli çözücülerin değişik sıcaklıklardaki yaklaşık basınç değerleri

Çözücü		Sıcaklık (°C)															
Adı	KN	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
DMF	153																
Toluen	110																
Su	100																
1,2-dikloroetan	83																
Asetonitril	81																
Etanol	78																
Etil asetat	77																
Heksan	69																
Tetrahidro furan	65																
Metanol	65																
Aseton	56																
Diklorometan	40																

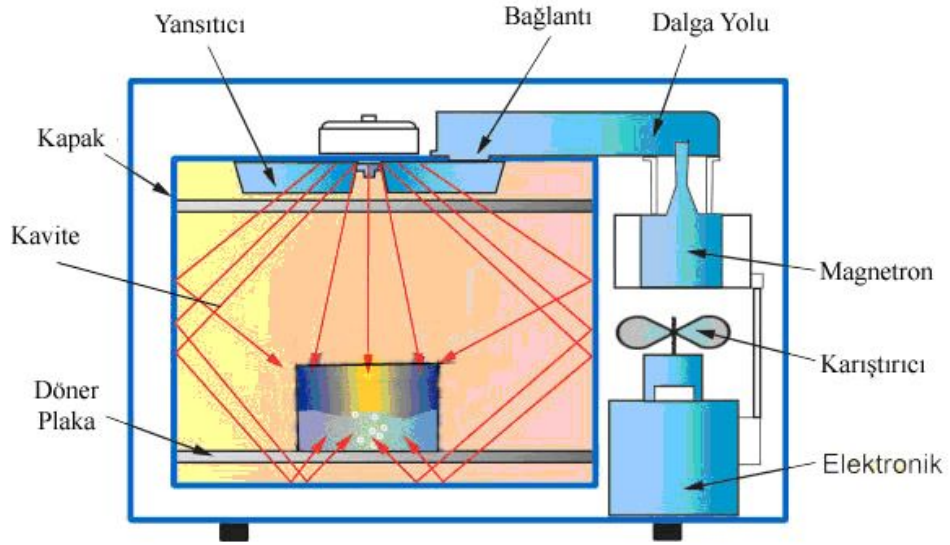
Tabloda verilen değerler tek modlu mikrodalga cihazlar içindir. Çok modlu mikrodalga cihazlar ile özel üretilmiş kaplar kullanılarak 100 bar basınç değerine kadar çıkılabilir.

1.4. Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları

1.4.1. Ev Tipi Mikrodalga Fırınlar

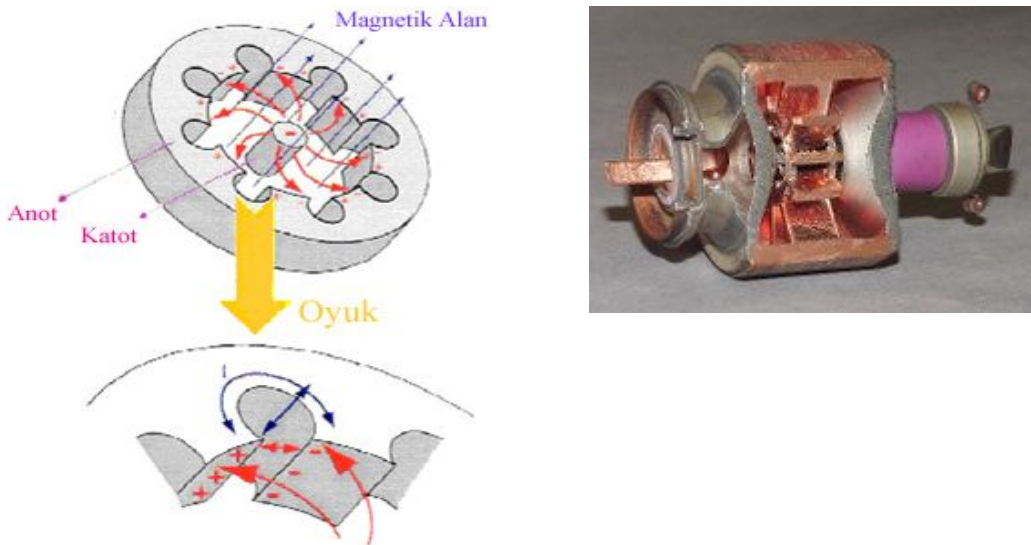
1980'li yılların ortalarında mikrodalga destekli organik sentez çalışmaları ev tipi mikrodalga cihazlarıyla yapılmıştır [1]. Bu tür mikrodalga cihazları; magnetron, dalga klavuzu, mod karıştırıcı ve fırın boşluğundan (kavite) oluşmaktadır.

Magnetron 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalga enerjiye çeviren bir vakum tüpüdür. Bir anottan ve direkt ısınan bir katottan oluşur. Katot ısındığında elektronlar serbest kalarak anoda doğru hareket ederler. Anot ise çok sayıda küçük oyuktan meydana gelir. Bu oyukların her biri bir elektrik devresi gibi rol oynar. Böylece anot sayesinde çok güçlü bir manyetik alan meydana gelir. Bu manyetik alan katottan anoda doğru gelen elektronların yönünü değiştirir. Sapan elektronlar oyuklardan geçerken birbirine tel şeritlerle bağlı olan oyuklar arasında mikrodalgalar oluşur.



Şekil 11. Ev tipi bir mikrodalga fırının iç yapısı

Oluşan elektromanyetik enerji, metalden yapılmış dikdörtgen bir kanal olan dalga kılavuzuna gönderilir. Dalga kılavuzu yansıtıcı duvarlar sayesinde, magnetrondan gelen mikrodalgaları, ısınmanın gerçekleşeceği fırın boşluğuna gönderir. Döner pervane sistemi sayesinde mikrodalgaların fırın boşluğu içinde her yöne homojen şekilde dağıtılması sağlanır [18]. Modifiye edilmemiş ev tipi mikrodalga fırında, mikrodalga gücünü değiştirmek mümkün değildir. Güç seviyesini azaltmak, tam güç seviyesinde ancak kısalan periyotta çalışmayı sağlar.

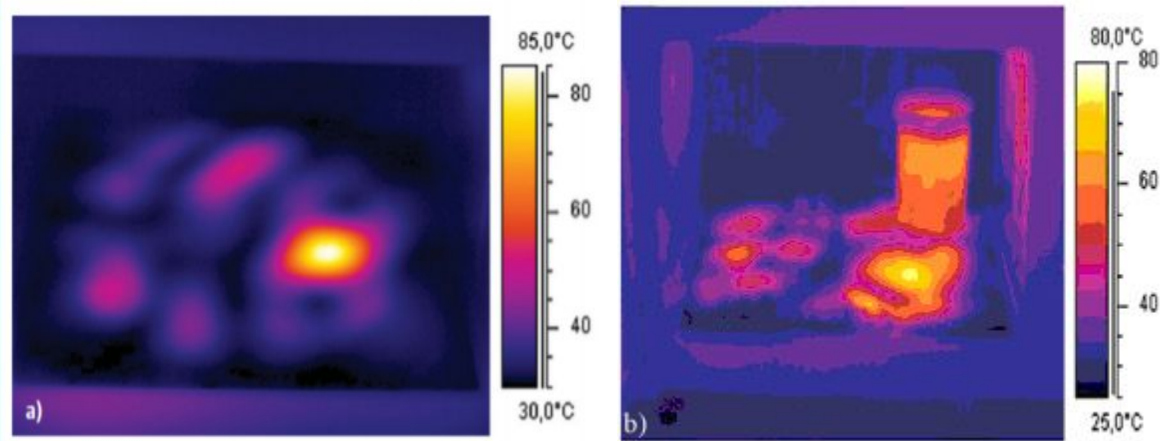


Şekil 12. Mikrodalga üreten magnetronun iç yapısı

Bu sistemlerin başlıca eksikliği kontrol sistemlerinin bulunmamasıdır. Genellikle ev tipi mikrodalga cihazlarında reaksiyon sıcaklığını kesin olarak tespit etmek mümkün olmamaktadır. Diğer bir sıkıntı ise, bu sistemlerde reaksiyon ortamına basınç uygulanamayıp, karıştırma işleminin yapılamamasıdır. Ayrıca reaksiyon ortamına gönderilen kesikli ışımaya homojen olmayan enerji dağılımına neden olmakta buda reaksiyonun tekrarlanabilirliğini azaltmaktadır.

Enerjinin homojen olarak dağılmamasından dolayı fırın boşluğunda bazı alanlar enerjiyi daha çok alırken (sıcak noktalar), bazı alanlar daha az almaktadır (soğuk noktalar). Bu sıcak ve soğuk noktalar Şekil 13’de görüldüğü gibi IR termal kamerasıyla 80 saniye 800 W mikrodalga ışımaya sonucu izlenmiştir. 800 W’da 80 saniye ısıtma sonucu sıcak ve soğuk noktaların oluştuğu görülmektedir [49]. Mikrodalga ışımaya maruz tutulduktan sonra kavitede enerji dağılımı homojen olmamaktadır.

Ev tipi mikrodalga cihazlarda diğer bir eksiklik güvenlidir. Mikrodalga fırında organik çözücülerini ısıtırken kavite içindeki elektrik arkından dolayı şiddetli patlamalar olabileceği gibi magnetronun kıvılcımları çıkabilir. Bunun yanında kapalı kaplarda çalışıldığında artan basınçtan dolayı yine patlamalar görülebilir. Bu patlamaların önüne geçebilmek için ev tipi mikrodalga cihazları modifiye edilerek geri soğutucu sistemler takılabilmektedir.



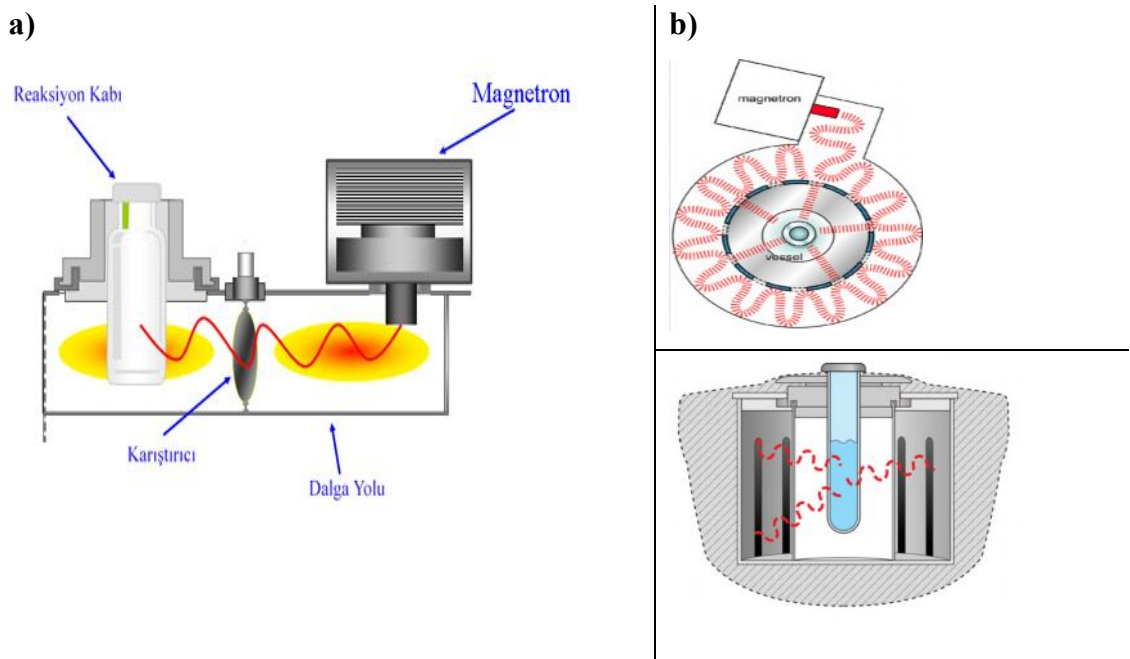
Şekil 13. Ev tipi mikrodalga fırınlarda homojen olmayan ısınma a) boş kavite b) su dolu beher içeren kavite

1.4.2. Tek Modlu Mikrodalga Cihazlar

1990'lı yılların ortalarında mikrodalga destekli organik sentez çalışmaları giderek ilgi çeker hale gelmiş, bundan dolayı organik senteze uygun yeni mikrodalga sentez sistemleri geliştirilmiştir. Bu cihazlar ile;

- manyetik veya mekanik karıştırıcı takılabilir,
- ortam sıcaklığı net olarak tespit edilebilir,
- basınç kontrolü sağlanabilir,
- reaksiyon ortamına sürekli mikrodalga ışına gönderilebilir,
- bilgisayar kontrollü ısıtma gerçekleştirilebilir hale gelmiştir.

Böylece güvenli ve tekrarlanabilir çalışma imkanı sağlayan cihazlar elde edilmiştir. Tek modlu (monomod) mikrodalga cihazlarda, homojen tek bir dalga numune üzerine gönderilmektedir. Bundan dolayı; bu sistemde küçük moleküller ile etkileşme maksimum düzeyde olup, yüksek güç yoğunluğu sağladığından hızlı ısınma olur. 300 W ile 400 W arasında güç kullanılır [2]. Mikrodalga enerji magnetron tarafından tek modlu olarak oluşturulur ve dalga yolunu izleyerek doğrudan numune üzerine gelir (Şekil 14). Böylece mikrodalga absorpsiyonu için optimum şartlar elde edilir. Numune üzerine gelen homojen ışın tekrarlanabilir çalışma şartlarını sağlar.



Şekil 14. Tek modlu mikrodalga sistemi a) tek dalga b) birden fazla dalga

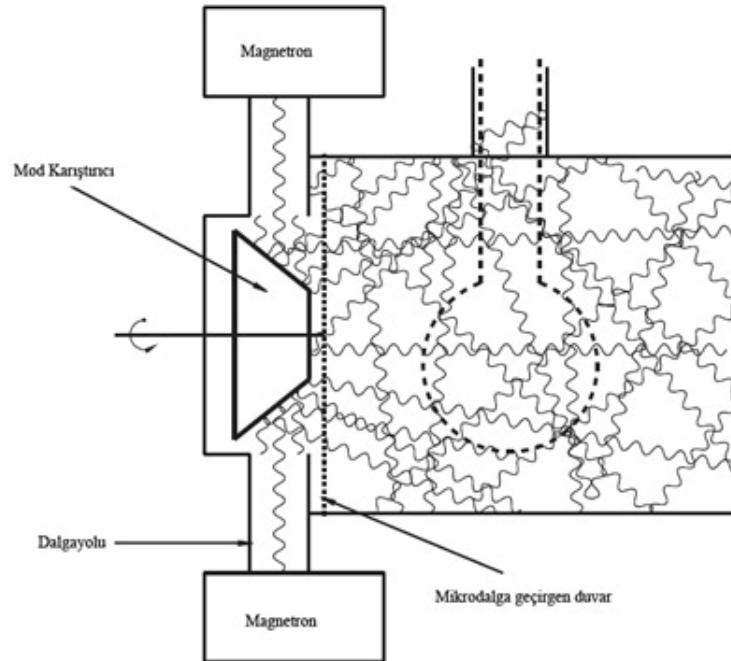
Numune üzerine, dalga yoluyla tek dalga gönderilebildiği gibi (şekil 14a) birden fazla noktaya mikrodalga enerji gönderilebilir (şekil 14b).

Tek modlu mikrodalga cihazlarının kullanımı 2000'li yıllardan sonra hızlı bir şekilde artmıştır. Bunun yanında kısıtlı madde miktarıyla çalışabilme ve paralel sentez gerçekleştirememesi gibi eksiklikleri de vardır.

1.4.3. Çok Modlu Mikrodalga Cihazları

Çok modlu mikrodalga cihazında bir veya iki magnetron mikrodalga oluşturur, ışın dalga yolunu takip ederek mod karıştırıcıya ulaşır. Buradan dağıtılarak fırın kavitesine ulaşır. Mikrodalgalar fırın boşluğunun duvarına çarparak yansır, böylece karmaşık dalgalar numune ile etkileşir.

Fırın kavitesinde enerji şiddetinin farklı seviyeleri meydana geldiğinden sıcak ve soğuk noktalar oluşur. Eşit enerji dağılımını sağlamak için numune döner bir plaka üzerinde kavite boşluğunda sürekli çevrilir. Bundan dolayı çok modlu mikrodalga cihazları, madde miktarının artırmak ve paralel sentez reaksiyonları gerçekleştirmek için uygundur. Çok modlu mikrodalga cihazlar için genel problem, düşük oranlarda madde miktarıyla (<3 ml) çalışıldığında beklenen etkinin tam olarak görülememesidir [2].

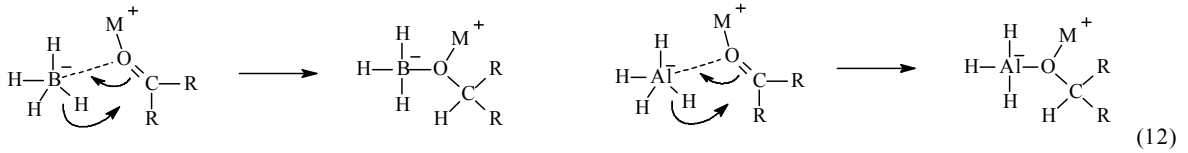


Şekil 15. Çok modlu mikrodalga sistemi

1.5. Karbonil Grubunun İndirgenmesi

Özellikle bor ve alüminyum bileşiklerinden hidrür transferi ile birçok karbonil bileşiklerinin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yaygın olarak sodyum bor hidrür ve lityum alüminyum hidrür bileşikleri indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Sodyum bor hidrür aldehit ve ketonların indirgenmesini hızlı bir şekilde gerçekleştirirken esterlerde oldukça yavaştır. Lityum alüminyum hidrür oldukça güçlü hidrür kaynağıdır. Aldehit ve ketonlar gibi esterleri, asitleri, nitrilleri ve amidleri oldukça hızlı bir şekilde indirger. Ne sodyum bor hidrür ve nede lityum alüminyum hidrür izole karbon-karbon çifte bağı indirger. Bu indirgenme bileşiklerinin aktiviteleri ve bazı indirgenmeye ilişkin bileşikler tablo 7’de özetlenmiştir.

Grup III hidrürlerinin indirgenmeye ilişkin mekanizmaları karbonil grubuna hidrürün nükleofilik saldırısını içerir (Denklem 12) .



Tablo 7. Bazı indirgenme bileşikleri ve karşılık gelen ürünler

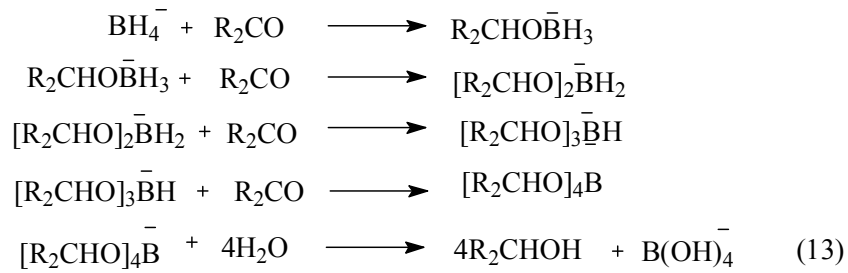
İndirgenme Ürünleri							
Dönor hidrür	İmin	Açıl Haloj.	Aldehit	Keton	Ester	Amit	Karboksil Tuzu
LiAlH ₄	Amin	Alkol	Alkol	Alkol	Alkol	Amin	Alkol
LiAlH ₂ (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂		Alkol	Alkol	Alkol	Alkol	Amin	Alkol
LiAlH[(OC(CH ₃)) ₃]		Aldehit ¹	Alkol	Alkol	Alkol ²	Aldehit ²	
NaBH ₄	Amin		Alkol	Alkol	Alkol ²		
NaBH ₃ CN	Amin		Alkol				
B ₂ H ₆			Alkol	Alkol		Amin	Alkol ²
AlH ₃		Alkol	Alkol	Alkol	Alkol	Amin	Alkol
[(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂]BH			Alkol	Alkol		Aldehit ¹	
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂] ₂ AlH			Alkol	Alkol	Aldehit ¹	Aldehit ¹	Alkol

1. Reaksiyon stokiometrik miktarda indirgenme bileşiğinin kullanılmasıyla düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

2. Reaksiyon yavaş gerçekleşir.

Metal katyonunun karbonil grubuyla meydana getireceği koordinasyon aktiviteyi artırır. İndirgenme prosesi ve hidrür transferi, bor ve alüminyumun Lewis asit-baz karakterini içerir. Neticede dört hidrür de transfer olabileceğinden, reaksiyonun işleyişi sırasında birçok farklı indirgenme gerçekleşebilir [50].

Stereoselektif ve oransal olarak oldukça karmaşık ürünler olmasına rağmen, indirgenme bileşiğinin sentetik özelliğinde azalma olmaz. NaBH₄ ile indirgenmede genel olarak sulu çözelti veya alkol çözeltisi kullanılır ve ara üründe alkoksiboran hızlı bir şekilde solvoliz olur (Denklem 13).

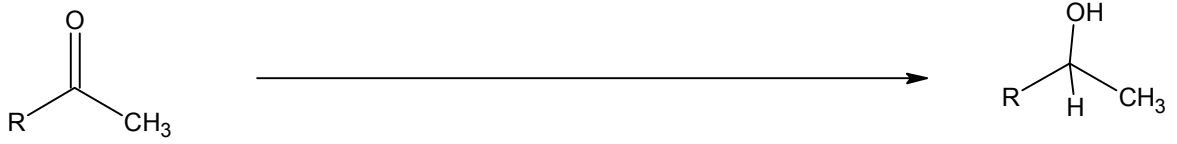


LiAlH₄'ün indirgenme mekanizması da benzer şekildedir. Bununla beraber, LiAlH₄'ün protik çözücüler içinde moleküler hidrojen formunda oldukça yüksek reaktiviteye sahip olduğundan bu bileşikle indirgenme, eter veya THF gibi aprotik çözücülerde gerçekleştirilmelidir. Reaksiyon sonunda ürünler alüminyum alkoksidin hidroliziyle serbest kalır.

1.5.1. Ketonların İndirgenmesi

Doymuş ketonların alkollere indirgenmesi birçok yöntemle oldukça kolay bir şekilde gerçekleştirilebilirken aldehitlere kıyasla yavaş indirgenme meydana gelir. Alkoller katalitik hidrojenasyonla elde edilmiştir. Palladyum oksit ile etkisiz bir indirgenme meydana gelirken, rodyum oksit, platin oksit ve rutenyum oksit ile oda sıcaklığında atmosfer basıncında hızlı indirgenme meydana gelmiştir [51]. Ilımlı şartlarda yüksek verimle ketonların indirgenmeleri %10'luk sulu sodyum hidroksit içinde %50 nikel-alüminyum alaşımında elde edilmiştir [52]. Aşağıdaki tabloda bazı alifatik keton bileşiklerinin çeşitli indirgenme reaktifleriyle alkollere indirgenmesi ve indirgenme ürünün verimi gösterilmiştir.

Tablo 8. Bazı alifatik keton bileşiklerinin indirgenme şartları



R	Ortam	% Verim
-CH ₃	H ₂ \ Raney Ni, 25-30°C, 1-3 atm, 38 dak	100
-CH ₃	H ₂ \ Ni, 125°C, 165 atm, 1.5 saat	88-100
-CH ₃	H ₂ \ CuCr ₂ O ₄ , 150°C, 100-150 atm, 42 dak	100
-C ₂ H ₅	LiAlH ₄ , Et ₂ O, reflüks	80
-C ₂ H ₅	LiBH ₄ , Et ₂ O, reflüks	77
-C ₂ H ₅	NaBH ₄ , MeOH-H ₂ O	87
-C ₂ H ₅	EtMeCHCH ₂ OH, Al(OCH ₂ CHMeEt) ₃ , reflüks, 3 s	94.6
-C ₃ H ₇	Ni-Al, NaOH, 80-90°C, 1 saat	54
-(CH ₃) ₃ C	Bu ₄ NBH ₄ , CHCl ₃ , reflüks, 5.5 saat	91
-(CH ₃) ₃ C	İso-PrOH, Al(O-iso-Pr) ₃ , reflüks, 1 saat	36
-(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂	Electro, Cd katot, sey. H ₂ SO ₄ , EtOH	83.5
-C ₆ H ₁₃	LiAlH ₄ , C ₂ H ₅ N, 25°C, 12 saat	69
-C ₆ H ₁₃	NaBH ₄ , H ₂ O, Al ₂ O ₃	90
-C ₆ H ₁₃	Na ₂ S ₂ O ₄ , DMF-H ₂ O, reflüks, 4 saat	75
-C ₉ H ₁₉	Na, EtOH, reflüks	75

Ketonların alkollere dönüşümü birçok hidrür ve hidrür kompleksi ile gerçekleştirilmiştir. Böylece klasik indirgenme metotlarının yerine (örneğin alkol içinde sodyum [53]) oldukça yaygın ve seçimli hidrür reaktifleri kullanılmıştır. Kiral ketonların indirgenmesiyle kiral alkollerin oluşumu siklik ve aromatik ketonlara bağlı grupların uzunluğuna göre değişmektedir. Optikçe aktif hidroksil bileşiklerinin sentezlenmesinde diğer bir yol da mikroorganizmaları kullanarak biyokatalitik indirgenme gerçekleştirmektir [54].

Alifatik ketonlar gibi aromatik ketonlar da alkollere oldukça kolay bir şekilde indirgenir. İkincil alkoller bitişiğindeki benzen halkasından dolayı kolayca hidrojenlenebilirler, bundan dolayı katalitik hidrojenleme gibi keto grupların, metilen gruplarına indirgenmesini önlemek için özel önlemler alınmalıdır. Aromatik ketonların katalitik hidrojenasyonu standart şartlarda kolayca gerçekleştirilebilmiştir. Aşağıdaki

tabloda asetofenon bileşiğinin 1-feniletanol bileşiğine indirgenirken kullanılan reaktifler ve ürün verimleri gösterilmiştir.

Tablo 9. Bazı aromatik keton bileşiklerinin indirgenme şartları



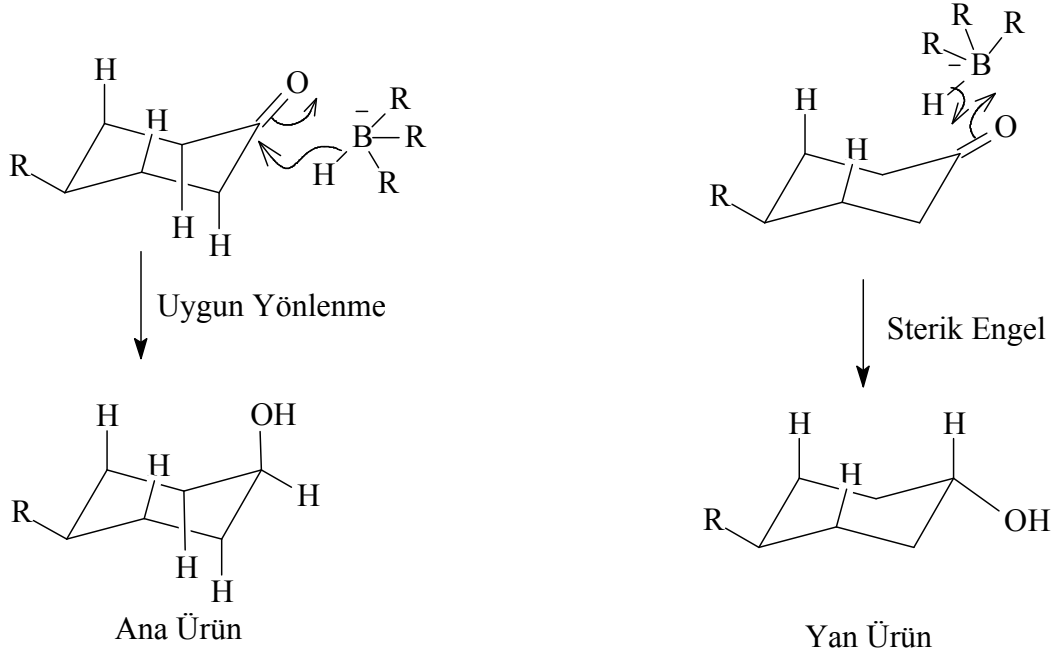
Ortam	Verim (%)
H ₂ /Ni-NaH, EtOH, 25°C, 1 atm, 2.5 saat	92
H ₂ \ Raney Ni, 25-30°C, 1-3 atm, 22 dak	100
H ₂ \ Ni, EtOH, 175°C, 160 atm, 8 saat	60
H ₂ \ CuCr ₂ O ₄ , 150°C, 100-150 atm, 30 dak	100
LiAlH ₄ / AlCl ₃ , Et ₂ O, reflüks, 30 dak	94
NaAlH ₂ (OCH ₂ CH ₂ OMe) ₂ , C ₆ H ₆ , 20-40°C, 6 dak.	95
NaBH(OMe) ₃ , Et ₂ O, reflüks, 4 saat	82
Bu ₄ NBH ₄ , CHCl ₃ , reflüks, 2 saat	91
Ni-Al alaşımı, %10 NaOH, 10-20°C	75
EtMeCHCH ₂ OH, Al(OCH ₂ CHMeEt) ₃ , reflüks, 10 saat	80
Na ₂ S ₂ O ₄ , DMF-H ₂ O, reflüks, 4 saat	94

Aromatik ketonların ikincil alkollere indirgenmesi hidrür ve hidrür kompleksleri kullanılarak oldukça kolay bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Daha önceleri metaller kullanılarak gerçekleştirilen indirgenmelerin yerini artık hidrür kompleksleri almaktadır. Aromatik ketonların Grignard reaktifleri kullanılarak indirgenmeleri pratik olarak çok iyi bir uygulama alanı bulamamıştır.

Kiral ketonların indirgeyici reaktörlerle kiral ikincil alkollere indirgenmesi oldukça dikkatli sentezin yapılmasını gerektirir. Örneğin (2S,3S)- ve (2R,3R)-1,4-bis(dietilamino)-2,3-bütandiol ile Lityum alüminyumhidrür veya boran [55] ilavesiyle optikçe aktif α -pinen elde edilir. Boran bileşikleriyle alkollere indirgeme değişik optikçe saflığa sahip alkolleri verir. Asetofenonun LiAlH₄ bileşiğiyle etkileşmesi sonucu %65 verimle %9 optikçe aktifliğe sahip 1-feniletanol elde edilirken, boran sınıfı bileşiklerle etkileşmesi sonucu enantiyomerik fazlalığı %78 olan optikçe aktif bileşikler elde edilir.

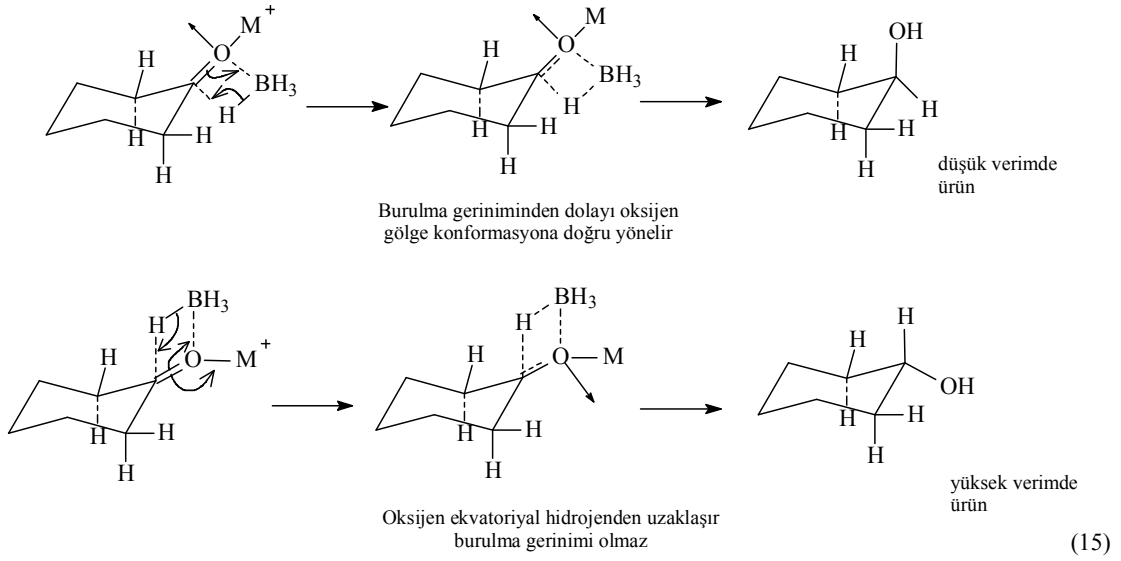
Karbonil bileşiklerinin hidrür transferiyle indirgenmesinin önemli bir sonucu da bu bileşiklerin stereo seçiciliğidir. Hidrür indirgenmesinin stereokimyası sikloheksanon

türevlerinin konformasyonlarıyla kapsamlı olarak çalışılmıştır. Bazı reaktifler aksiyal sikloheksanollerini baskın olarak verirken bazılarında ekvatoryal izomerler baskındır. Aksiyal alkoller indirgeyici reaktifin donor atomunun sterik olarak engellenmesi sonucu oluşumu muhtemeldir. Bunun nedeni ekvatoryal yönden daha açık olup hacimli reaktif tarafından tercih edilir. Bu *sterik kontrollü yaklaşım* olarak adlandırılır (Denklem 14) [56].



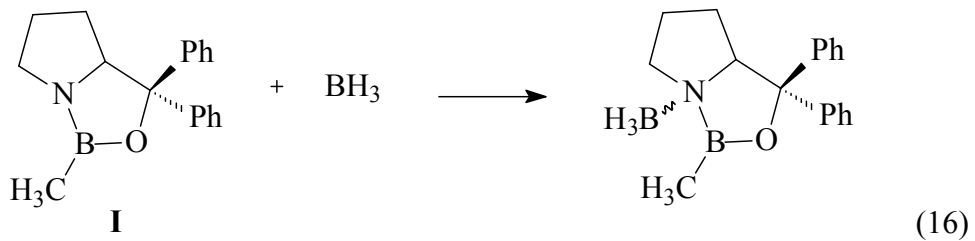
(14)

Daha az engellenmiş donor hidrür ile (özellikle NaBH_4 ve LiAlH_4) sikloheksanon daha baskın olarak ekvatoryal alkol verir. Bu iki izomerde normalde ekvatoryal alkol daha karardır. Bununla beraber hidrür indirgemesi düşük aktivasyon enerjisiyle ekzotermik bir reaksiyondur. Geçiş hali başlangıçtaki ketona benzeyebilir, bundan dolayı kararlılık stereo seçimli olarak kontrol edilemez. Ekvatoryal izomerin burulma gerginliği içermesi aksiyal alkolün oluşumunun nedenini açıklamaktadır (Denklem 15) [57].



Simetrik olmayan ketonların indirgenmesiyle yeni stereomerkez içeren bileşikler elde edilir. Biyolojik aktivite içermesinin yanı sıra molekülün özelliğiyle ilişkili olduğundan ketonların enantioseçimli indirgenme çalışmaları büyük önem taşımaktadır. Bu yaklaşımla kiral borhidrür reaktifleri kullanılabilir [58]. Kiral alkenlerden türetilmiş boranlar, borhidrüllere dönüştürülebilir. Bu bileşiklerle enantiyo seçimli birçok çalışma yapılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin bir kısmı ticari değere de sahiptir.

Çok daha etkili enantiyoselektif indirgenmeler yapabilmek için kiral katalizler kullanılır. Bunlar amino asitten (prolin) türetilmiş oksazaborolidin bileşikleridir (**I**). Katalitik miktarda (5-20 mol%) bu bileşik ile BH_3 kullanılmasıyla asetofenon ve pinakolon gibi ketonlar yüksek verimde (95%) indirgenebilir. Boranın katma ürünü ve bileşik **I** aktif bir indirgendir (Denklem 16) [59].



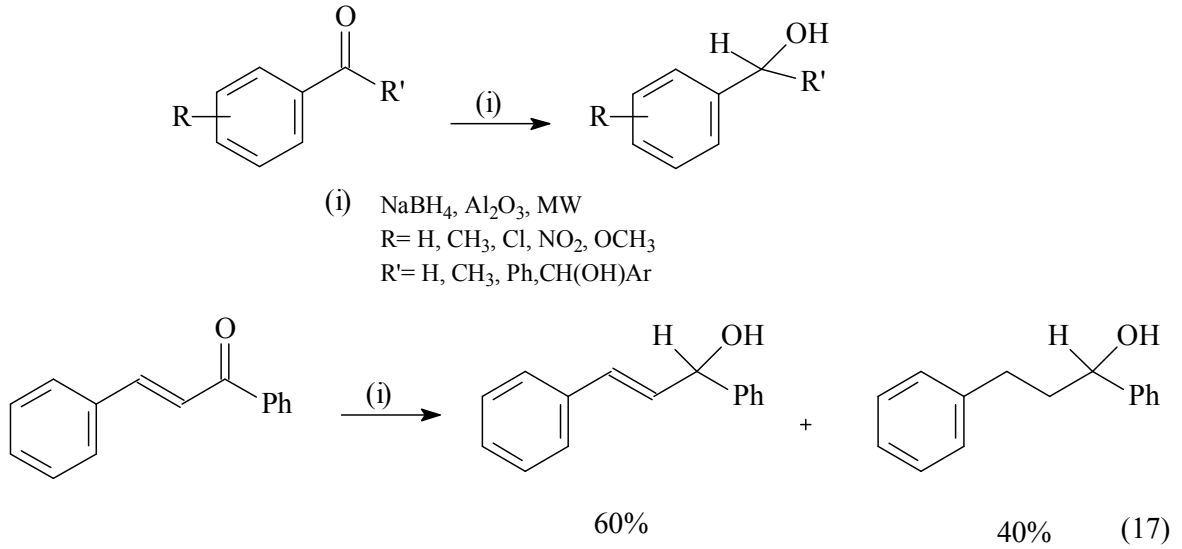
1.6. Karbonil Grubunun Mikrodalga Destekli İndirgenmesi

Alkoller; aldehitler, ketonlar ve karboksilik asit türevlerinin karbonil gruplarının indirgenmesiyle elde edilebilirler. Aldehit, keton ve esterlerin mikrodalga destekli ışıma yöntemiyle indirgenmesi gerçekleştirilebilmektedir [60]. Borhidrür türevleri daha

ekonomik, güvenli ve kullanımı kolay olduğu için alüminyum hidrür bileşiklerine göre tercih edilir.

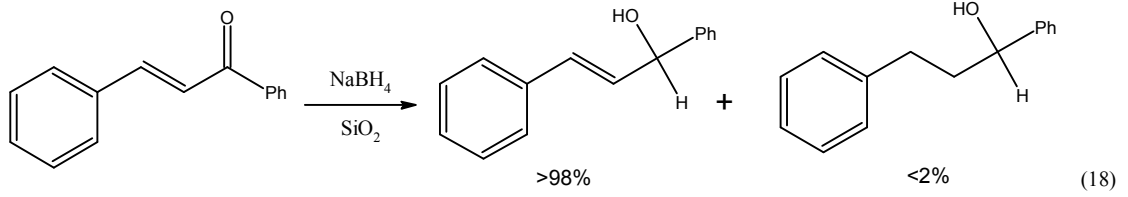
1.6.1. Borhidrürler Kullanılarak Karbonil İndirgenmesi

Varma, çözücüsüz ortamda mikrodalga ışına ile alümina destekli sodyum borhidrür kullanarak aldehit ve ketonları alkollere indirgemiştir. Aldehitler ketonlara göre 30-180 s kadar daha kısa süre mikrodalga ışımaya maruz tutularak ve oda sıcaklığında %62-92 verimle alkollere indirgenebilmektedir. Bu şartlarda doymamış karbonil bileşiklerindeki konjuge C=C çifte bağı da indirgenebilir (Denklem 17) [61].

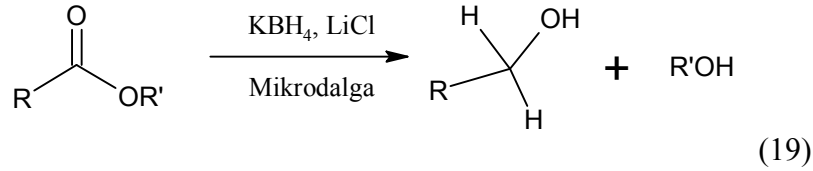


Benzer şekilde β -trimetilsilil karbonil bileşikleri de yüksek verimde ve kısa reaksiyon süresinde alkollere indirgenmiştir [62].

Mikrodalga destekli karbonil grubu indirgenmesinde silika, selit, selüloz veya magnezyum sülfat kombinasyonları katı destek olarak kullanılmaktadır. Kalkonların katı faz kullanılarak kemoselektif indirgenmesi rapor edilmiştir [63]. Optimize şartlarda silika destekli sodyumborhidrür kullanılarak alkenin indirgenmesi engellenmiştir, oysa ki katı destek olarak selüloz kullanıldığında tercihen C=C indirgenmesi gerçekleşmektedir (Denklem 18).

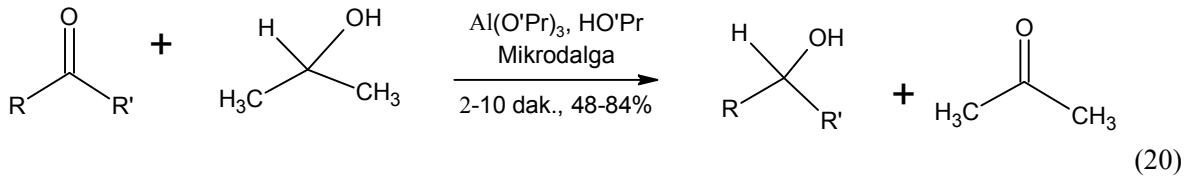


Esterlerin indirgenmesi oldukça zordur ve genellikle sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonu vermezler. Bununla beraber KBH_4/LiCl sistemi çözücüsüz ortamda mikrodalga ışımaya kullanılarak esterlerin indirgenmesinde uygun bir yöntem olduğu görülmüştür [64]. Reaksiyon genellikle 2-8 dakika içerisinde tamamlanmakta ve %55-95 verimde ürün elde edilmektedir (Denklem 19).



1.6.2. Alüminyumisopropoksit Kullanarak Karbonil Grubunun İndirgenmesi

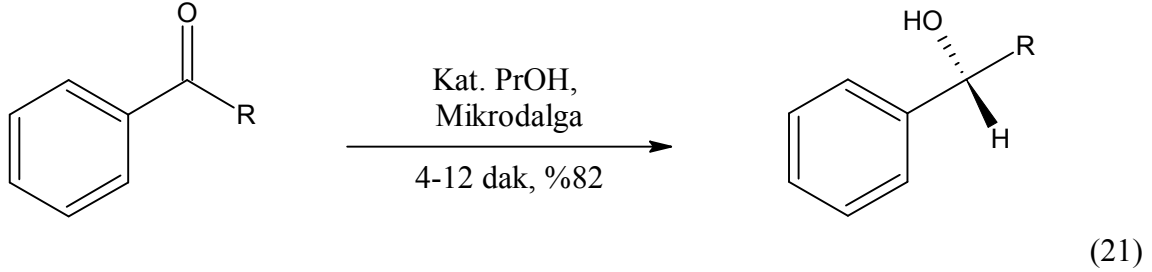
Bu metot karbonil grubunun alkollere indirgenmesinde kullanışlı bir yöntemdir. Alüminyumisopropoksit indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ürün olarak oluşan aseton distilleme yöntemiyle kolaylıkla uzaklaşır. Karbonil bileşikleri alüminyumisopropoksit ile isopropanol içerisinde mikrodalga ışımaya maruz kaldığında, geleneksel ısıtma yöntemlerinden daha yüksek verimde ürün elde edilir (Denklem 20). Bu etki mikrodalga ışımaya ile çözücünün süperısıtma özelliğinden kaynaklanmaktadır [65].



1.6.3. Hidrojen Transferi ile Karbonil Grubunun İndirgenmesi

Asetofenon türevlerinin enantioselektif indirgenmesi rutenyum katalizli hidrojen transferiyle mono-tosil-(R,R)-difeniletildiamin gibi yardımcı kiral ligantlarla, hidrojen

kaynağı olarak isopropanolün kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda (R)-1-feniletanol %90 verimde ve %82 enantiyomerik saflıkta elde edilmiştir (Denklem 21) [66].



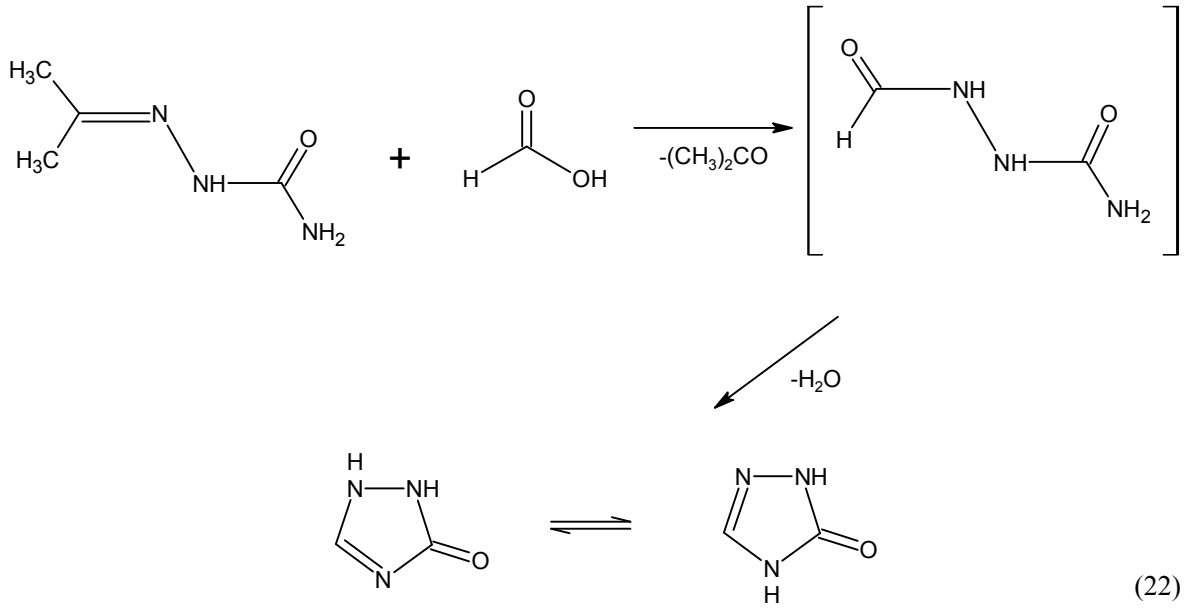
1.7. Triazol Bileşikleri

Son 50 yıldır 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin biyolojik ve farmakolojik özelliklerinden dolayı sentez çalışmaları ve karakterizasyonu oldukça yaygın olup, birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle bu bileşiklerin antimantar [67-70], kanser tedavisi [71], antitümör [72,73], antitüberküloz ve antibakterial [74,75] gibi potansiyel biyolojik özellikleri tespit edilmiş olup bu alanda çalışmalar sürmektedir.

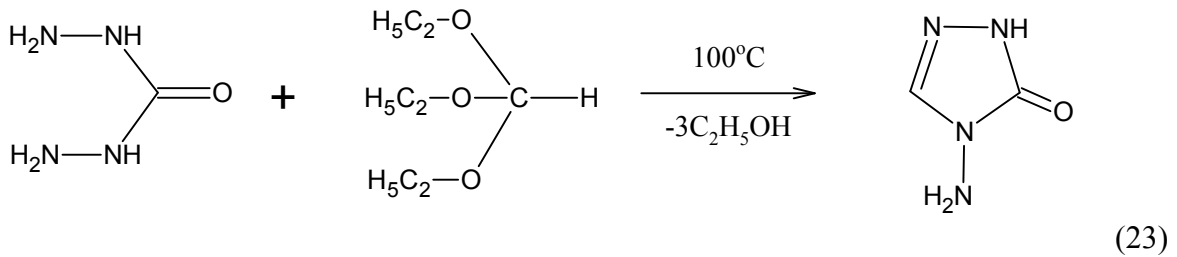
Triazoller, bitkilerdeki çevresel ve kimyasal streslere karşı gösterilen toleransı artırma yeteneklerinden dolayı “bitkinin çok yönlü koruyucuları” olarak isimlendirilirler. Triazol türevi maddeler fungusit ve büyüme düzenleyici özelliklerinin yanı sıra bitkileri kuraklık, düşük ve yüksek sıcaklık, hava kirlenmeleri gibi çeşitli çevresel streslere karşı korumaktadır [76,77].

Triazol türevi bileşikler kloroplastlar üzerinde de etkilidir. Kloroplastların boyutlarının büyümesine ve klorofil sentezinin artmasına neden olurlar [78]. Yapraklarda mezofil tabakasının kalınlaşmasına, iletim demetlerinin sayısının ve çapının artmasına da yol açtıkları bildirilmektedir. Paclobutrazol bitkilerde gövde uzamasını da azaltmasına rağmen gövdelerin daha gür ve sağlıklı olarak gelişmesini sağladığı bilinmektedir [79]. Bu özelliğinden süs bitkisi yetiştiriciliğinde yararlanılmaktadır. Tek yıllık bitkilerin boylarının hızlı büyüüp çirkin görünmelerini önlemek yada çok yıllık süs bitkilerinin vejetatif büyümelerini ve budama sıklığını azaltmak için kullanılmaktadır [80].

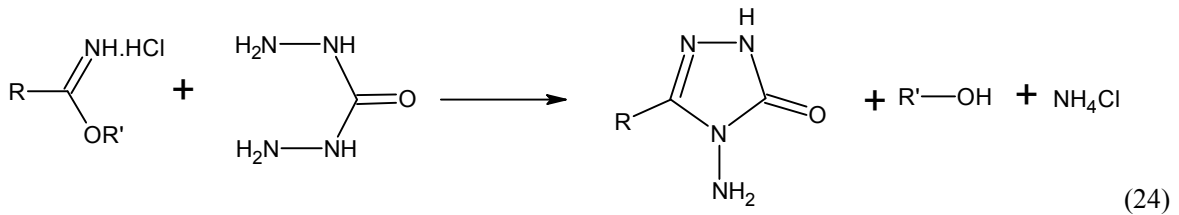
4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği ilk kez aseton semikarbazonun susuz formik asit ile reaksiyonunda formil semikarbazid oluşumu üzerinden elde edilmiştir (Denklem 22) [81].

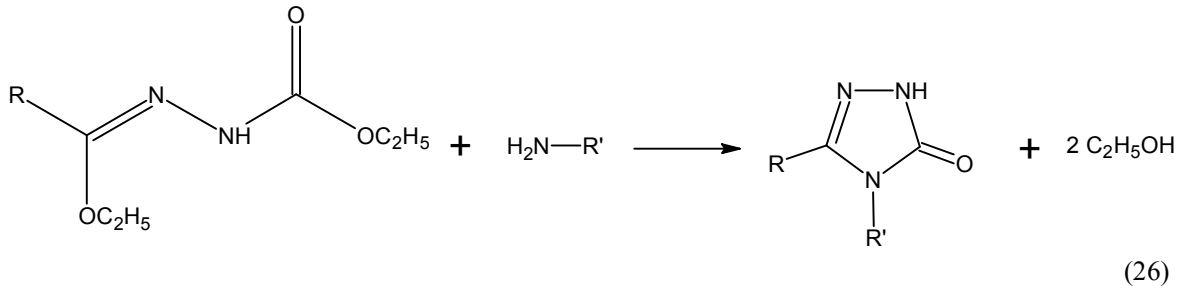
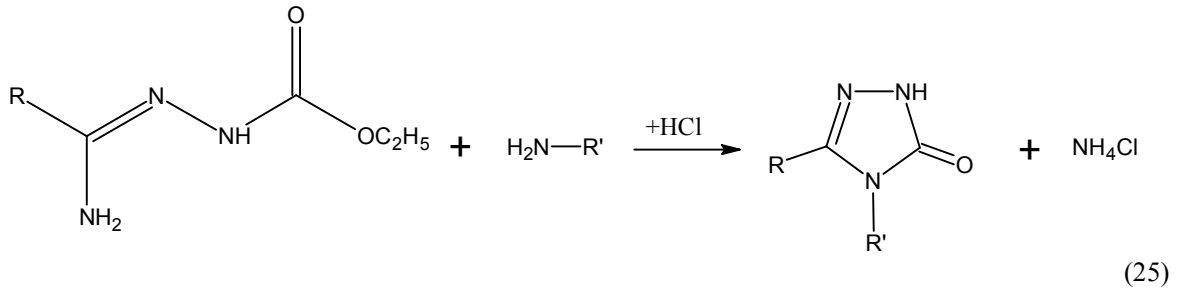


Daha sonraları karbohidrazidin etil ortoformat ile reaksiyonu sonucu yine triazol halkası içeren 4-amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşiği elde edilmiştir (Denklem 23) [82].

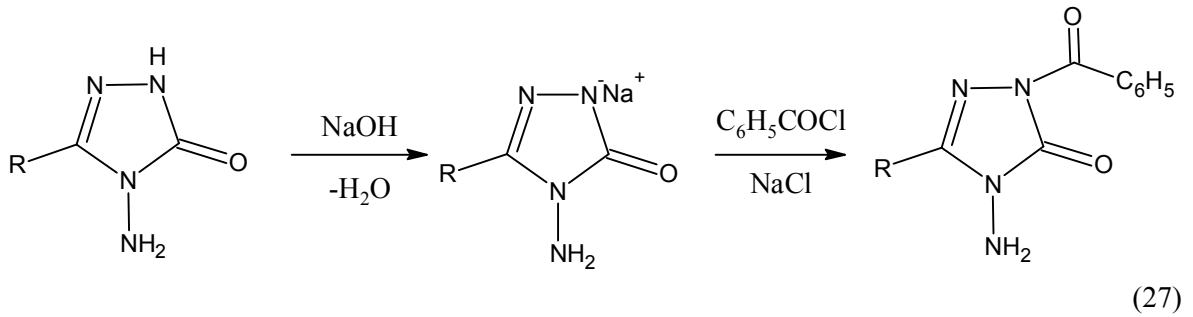


1,2,4-Triazol-5-on halkasının 3 pozisyonuna bağlı süstitüe grup içeren bileşikler sentezlemek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan birincisinde alkil (aril) imidat hidroklorürler karbohidrazid ile reaksiyona sokulmuş (Denklem 24) [83], ikincisinde amid etoksikarbonil hidrazonlar amino grubu içeren bileşikler ile reaksiyona sokulmuş (Denklem 25) [84] ve üçüncüsünde ise ester etoksikarbonil hidrazonlar yine amino grubu içeren bileşikler ile reaksiyona sokulmuş ve triazol bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 26) [85].

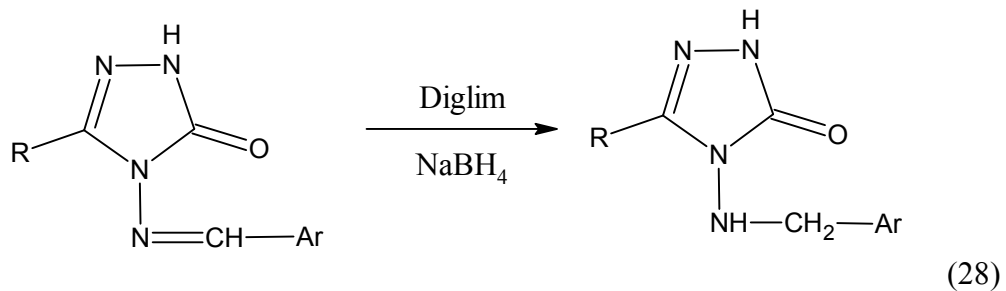




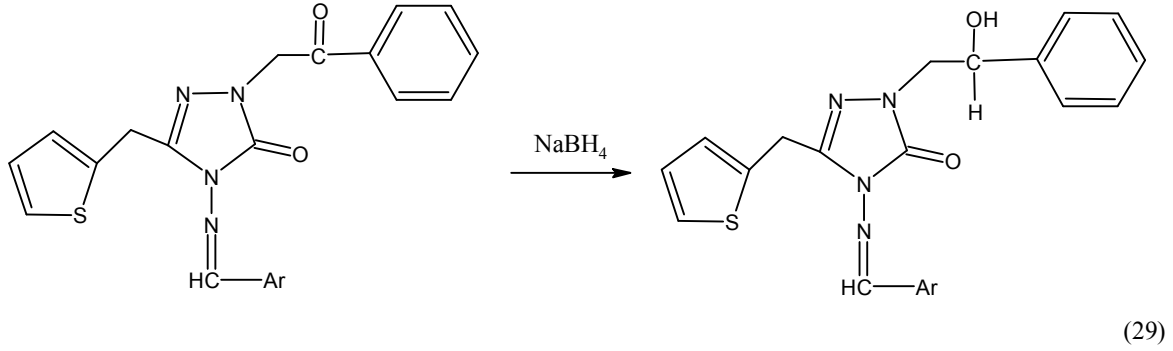
1,2,4-triazol bileşiklerinin karbonil analoglarından olan 1,2,4-triazol-5-on halka sistemi üzerinde de pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan birisinde N-1 pozisyonunda kısmen asidik protonun bir bazla koparılması üzerinden Schotten-Bauman tipi bir reaksiyonla benzoil türevleri elde edilmiştir (Denklem 27) [86].



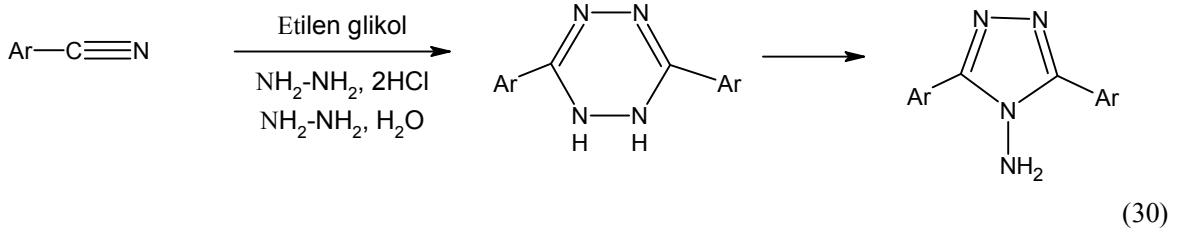
3-Alkil-4-arilidenamino-1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin indirgenme reaksiyonlarını içeren bir çalışmada ariliden amino fonksiyonu NaBH_4 kullanılarak aril amino fonksiyonuna dönüştürülmüştür. Reaksiyonda 5 pozisyonundaki karbonilin indirgenmeden etkilenmediği gözlenmiştir (Denklem 28) [87].



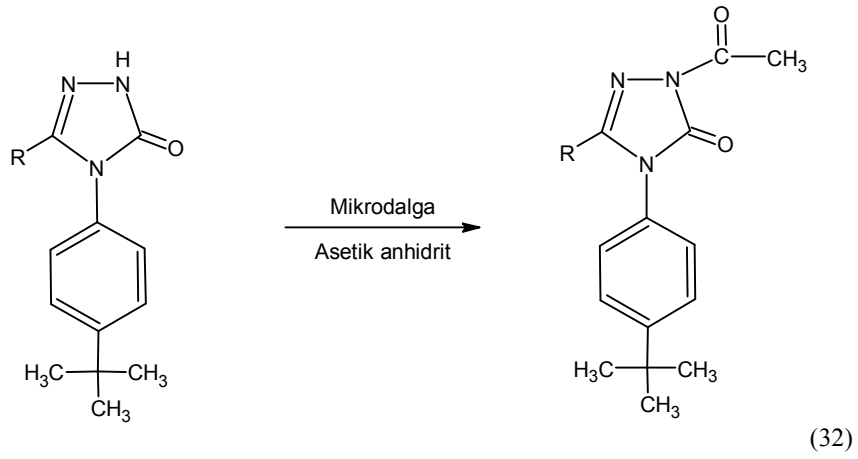
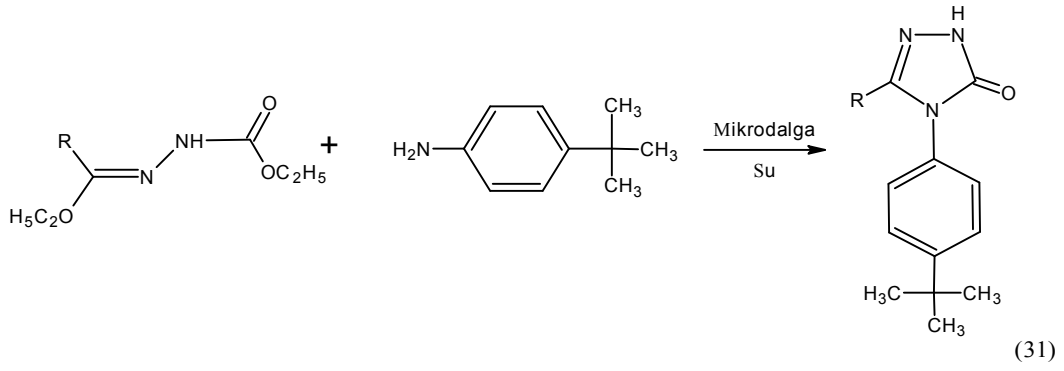
Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise tamamı tiyofen içeren bir seri 3,5-disubstitue 4-arilidenamino-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri NaBH_4 kullanılarak farklı sıcaklık şartlarında indirgenme reaksiyonları incelenmiş ve reaksiyon sonucu 0°C ve oda sıcaklığında iki farklı indirgenme mekanizması ortaya konmuştur (Denklem 29) [88].



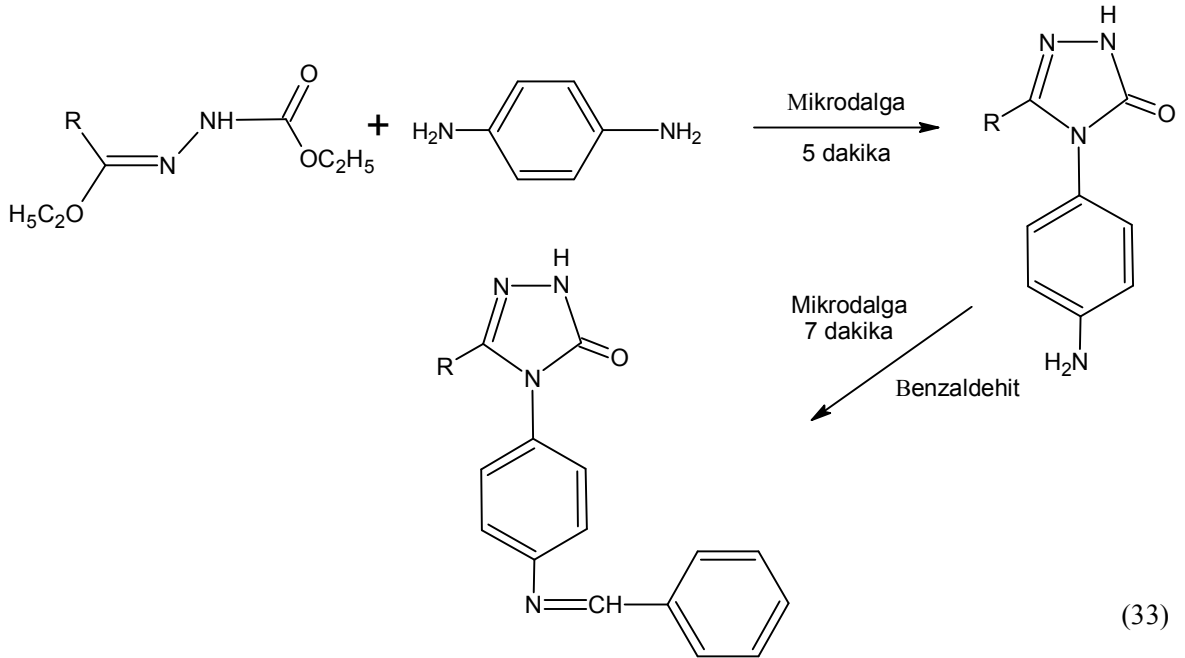
1,2,4-triazol türevi bileşiklerin mikrodalga destekli sentez çalışmaları yakın zamanda yapılmış olup polar bir çözücü olan 1,2-etilenglikol içerisinde aromatik nitril bileşiklerinden 3,5-disubstitüe 4-amino-1,2,4-triazol bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 30) [89].



Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise 1,2,4-triazol-5-on türevi bileşikler mikrodalga ışıma altında su içerisinde sentezlenmiştir. Bu amaçla çeşitli hidrazon türevleri p-tert-butil anilin ile su içerisinde mikrodalga ışıma maruz tutulmuş ve karşılık gelen 3-alkil(aril)-4-(p-tert-butilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 31). Daha sonra bu bileşikler asetik anhidrit ile yine mikrodalga ışıma maruz tutulmuş ve triazol halkasının 1 nolu azotundan asetillendirme yapılmıştır (Denklem 32) [90].



Literatüre geçen bir diğer çalışmada ise yine mikrodalga ışıma kullanılarak shiff bazı içeren 1,2,4-triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir (Denklem 33) [91].



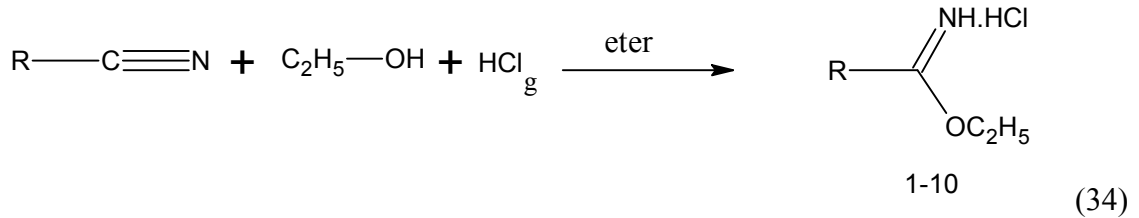
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal malzemeler Fluka, Merck, Aldrich, Alfa Easer ve Lancaster firmalarından sağlanmış, çözücüler ise yerli ve yurt dışı kaynaklardan temin edilmiştir.

Sentez çalışmaları Arçelik marka MD 823 model ev tipi mikrodalga cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, Büchi marka erime noktası tayin cihazında tayin edilmiştir. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Varian Mercury marka 200 MHz'lik ve 400 MHz'lik NMR cihazında DMSO-d₆ ve CDCl₃ ile alınmıştır. Elementel analiz sonuçları Carlo Erba 1106 CHN cihazında tayin edilmiştir. IR spektrumları, KBr tabletleri halinde Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresinde kaydedilmiştir. Çalışmamız sırasında tüm reaksiyonlar, TLC plakalarda kontrol edilerek reaksiyon süreleri tespit edilmiş ve sonuç bileşiklerinin saflığı yine TLC ile kontrol edilmiştir.

Deneysel çalışmaların tümü, Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Yapı aydınlatılmasına ilişkin spektroskopik çalışmalar Rize Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

Çalışmanın ilk basamağında literatüre kayıtlı Pinner metodu kullanılarak çeşitli nitril bileşiklerinden iminoester hidroklorürler (1-10) elde edilmiştir (Denklem 34) [92]. Elde edilen bileşiklere ilişkin erime noktaları literatürde verilenler ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür [93-95].



Etil imidoasetat hidroklorür (1)	: e.n 98°C (boz)
Etil imidopropionat hidroklorür (2)	: e.n 92°C (boz)
Etil imidobenzoat hidroklorür (3)	: e.n 126°C (boz)
Etil imidofenilasetat hidroklorür (4)	: e.n 85°C (boz)
Etil imido-p-klorofenilasetat hidroklorür (5)	: e.n 179°C (boz)

Etil imido-m-klorofenilasetat hidroklorür (6) : e.n 84°C (boz)

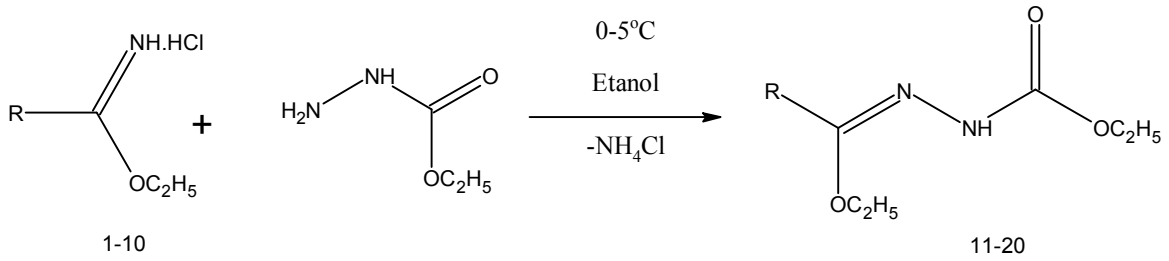
Etil imido-o-klorofenilasetat hidroklorür (7) : e.n 96°C (boz)

Etil imido-p-metilfenilasetat hidroklorür (8) : e.n 181°C (boz)

Etil imido-m-metilfenilasetat hidroklorür (9) : e.n 114°C (boz)

Etil imido-o-metilfenilasetat hidroklorür (10) : e.n 81°C (boz)

Yine literatürdeki yönteme göre iminoester bileşiklerinden ester etoksikarbonil hidrazon (11-20) bileşikleri elde edilip (Denklem 35) erime noktaları karşılaştırılarak bir sonraki aşamaya geçilmiştir [93-95].



1, 11	-CH ₃	6, 16	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-Cl, m)
2, 12	-CH ₂ CH ₃	7, 17	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-Cl, o)
3, 13	-C ₆ H ₅	8, 18	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-CH ₃ , p)
4, 14	-CH ₂ C ₆ H ₅	9, 19	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-CH ₃ , m)
5, 15	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-Cl, p)	10, 20	-CH ₂ C ₆ H ₄ (-CH ₃ , o)

(35)

Etil asetat etoksikarbonilhidrazon (11) : e.n 68°C (boz)

Etil propionat etoksikarbonilhidrazon (12) : e.n 57°C (boz)

Etil benzoat etoksikarbonilhidrazon (13) : e.n 79°C (boz)

Etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon (14) : e.n 89°C (boz)

Etil p-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (15) : e.n 78°C (boz)

Etil m-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (16) : e.n 48°C (boz)

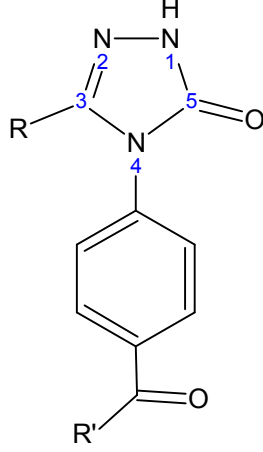
Etil o-klorofenilasetat etoksikarbonilhidrazon (17) : e.n 55°C (boz)

Etil p-metilfenilasetat etoksikarbonilhidrazon (18) : e.n 77°C (boz)

Etil m-metilfenilasetat etoksikarbonilhidrazon (19) : e.n 60°C (boz)

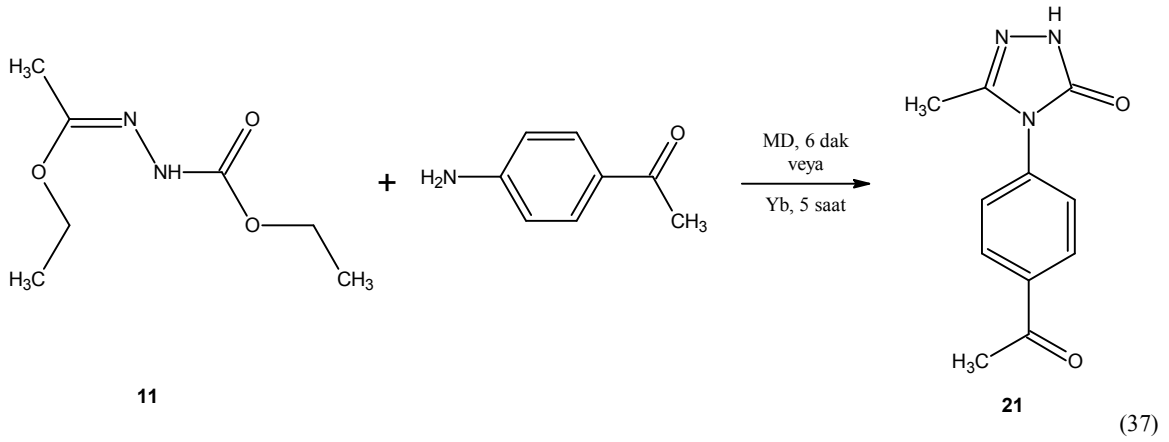
Etil o-metilfenilasetat etoksikarbonilhidrazon (20) : e.n 67°C (boz)

1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin isimlendirilmesinde halka sisteminin en üst kısmında ve sağ tarafta bulunan azota 1 numarası verilerek komşu heteroatomdan devam edilip numaralandırılır. Buna göre sentezlemiş olduğumuz bileşiklerin 3 pozisyonunda 10 farklı R grubu bulunurken 4 pozisyonu bağlı süstitüe grupta 2 farklı R' grubu bulunmaktadır.



(36)

2.1. 3-Metil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (21)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 1.74 g (0.01 mol) etil asetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 6 dakikada olduğu görüldü (1.65 g, 76%). Vakumda kurutularak 21 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 37). E.n.: 167-168 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 1.74 g (0.01 mol) etil asetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.24 g, 57%).

Kapalı Formülü: $C_{11}H_{11}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 217 g/mol

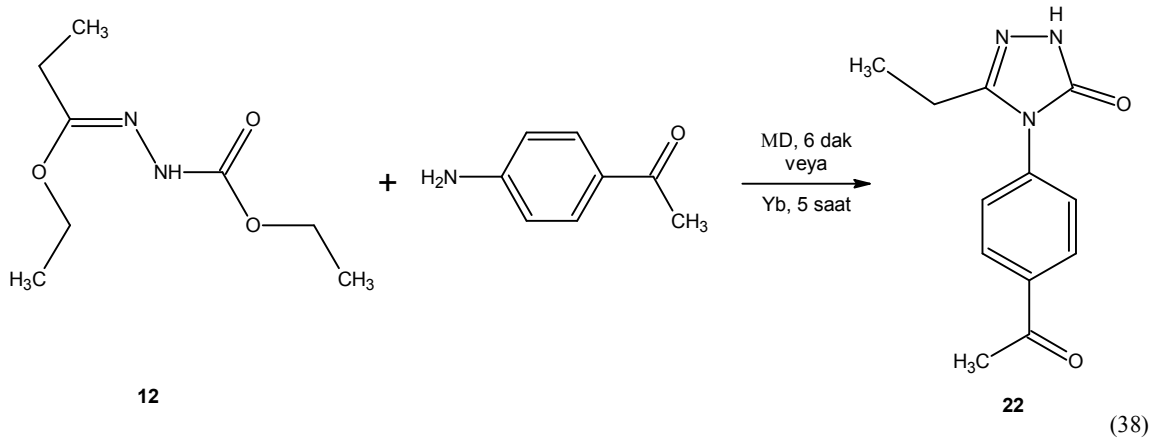
IR Spektrumu, Ek Şekil 1

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 2

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 3

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.2. 3-Etil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (22)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 1.88 g (0.01 mol) etil propionat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 6 dakikada olduğu görüldü (1.81 g, 81%). Vakumda kurutularak 22 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 38). E.n.: 145-146 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 1.88 g (0.01 mol) etil propionat etoksikarbonil hidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.42 g, 61%).

Kapalı Formülü: C₁₂H₁₃N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 231 g/mol

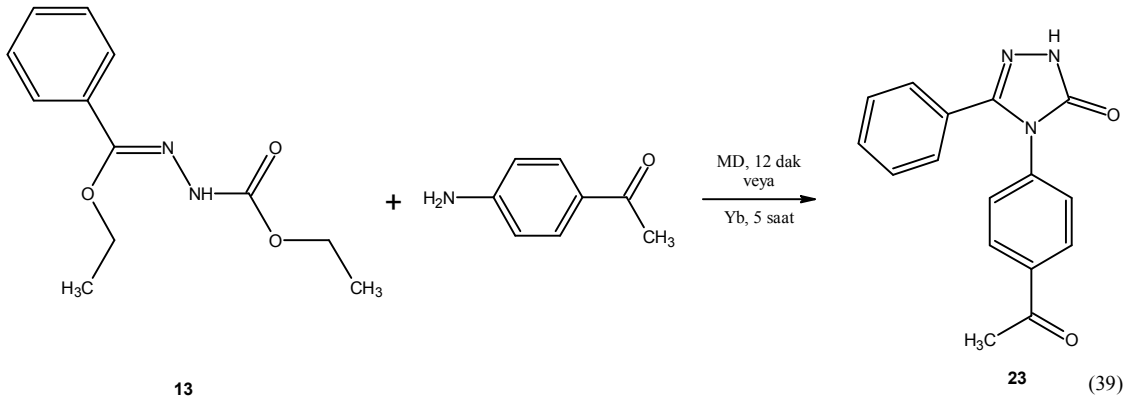
IR Spektrumu, Ek Şekil 4

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 5

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 6

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.3. 3-Fenil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (23)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.36 g (0.01 mol) etil benzoat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 350 W 12 dakikada olduğu görüldü (1.76 g, 63%). Vakumda kurutularak 23 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 39). E.n.: 251-252 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.36 g (0.01 mol) etil benzoat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.62 g, 58%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 279 g/mol

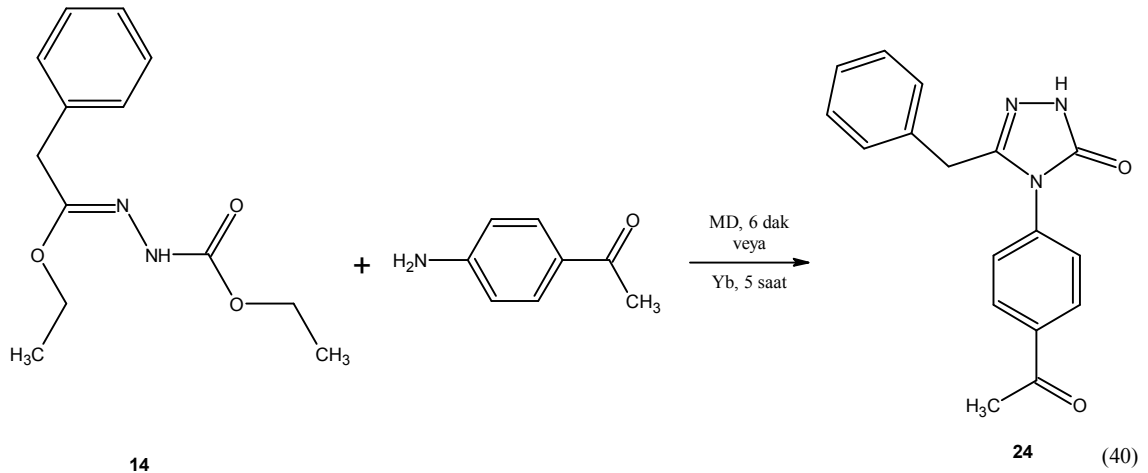
IR Spektrumu, Ek Şekil 7

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 8

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 9

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.4. 3-Benzil-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (24)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.50 g (0.01 mol) etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 6 dakikada olduğu görüldü (2.02 g, 74%). Vakumda kurutularak 24 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 40). E.n.: 175-177 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.50 g (0.01 mol) etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.61 g, 55%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 293 g/mol

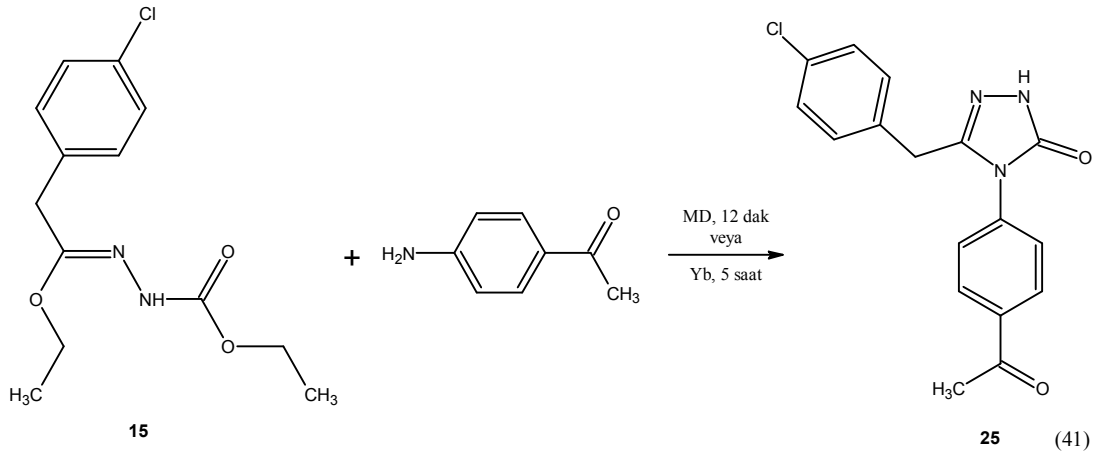
IR Spektrumu, Ek Şekil 10

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 11

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 12

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.5. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (25)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 4-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 350 W 12 dakikada olduğu görüldü (2.55 g, 78%). Vakumda kurutularak 25 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 41). E.n.: 195-196 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 4-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.33 g, 71%).

Kapalı Formülü: $C_{17}H_{14}ClN_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 327.5 g/mol

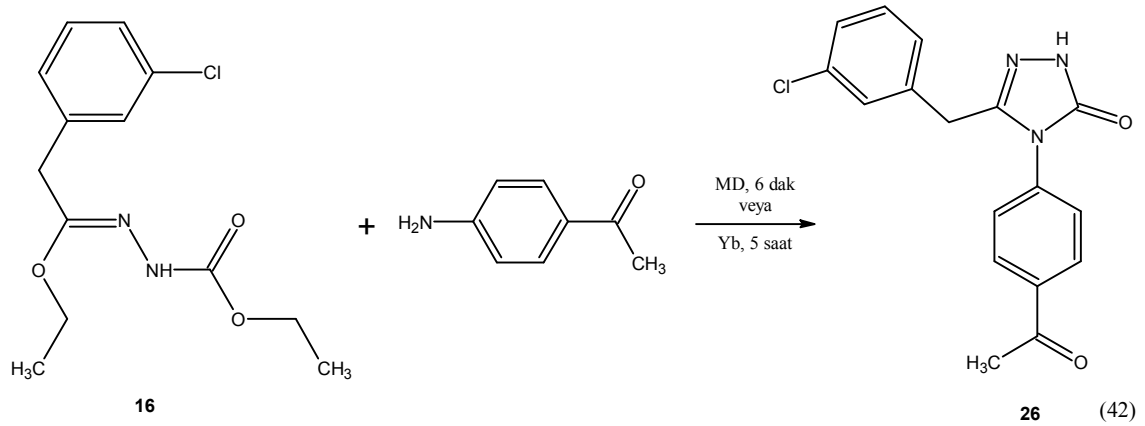
IR Spektrumu, Ek Şekil 13

1H -NMR Spektrumu, Ek Şekil 14

^{13}C -NMR Spektrumu, Ek Şekil 15

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.6. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (26)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 3-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 6 dakikada olduğu görüldü (1.87 g, 57%). Vakumda kurutularak 26 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 42). E.n.: 188-189 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 3-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.98 g, 60%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 327.5 g/mol

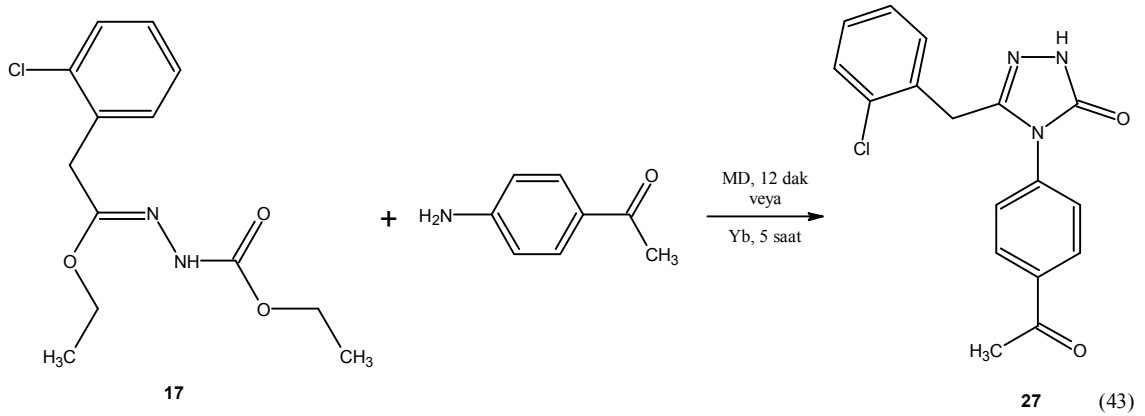
IR Spektrumu, Ek Şekil 16

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 17

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 18

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.7. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (27)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 2-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 350 W 12 dakikada olduğu görüldü (2.26 g, 69%). Vakumda kurutularak 27 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklemler 43). E.n.: 197-198 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 2-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.87 g, 57%).

Kapalı Formülü: $C_{17}H_{14}ClN_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 327.5 g/mol

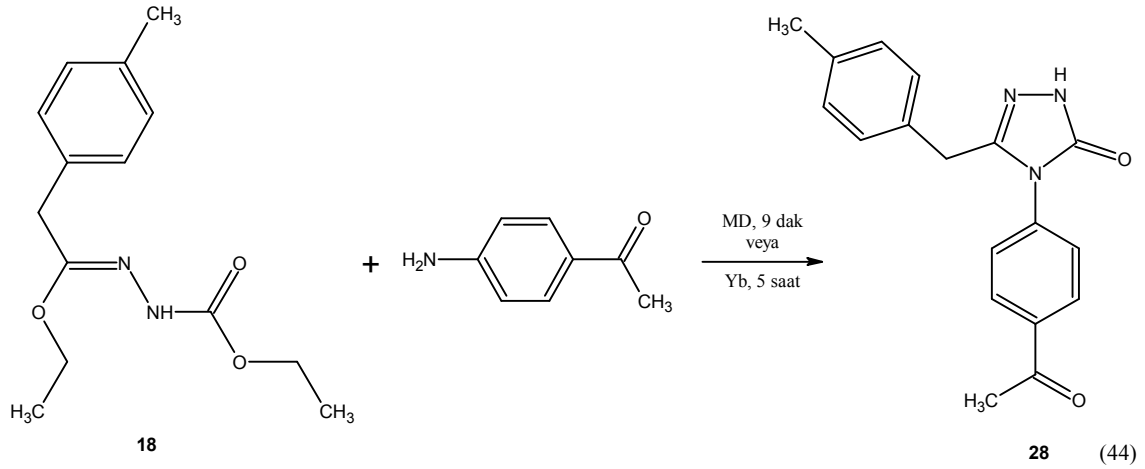
IR Spektrumu, Ek Şekil 19

1H -NMR Spektrumu, Ek Şekil 20

^{13}C -NMR Spektrumu, Ek Şekil 21

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.8. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (28)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 4-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 9 dakikada olduğu görüldü (2.27 g, 74%). Vakumda kurutularak 28 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 44). E.n.: 171-172 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 4-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.92 g, 63%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 307 g/mol

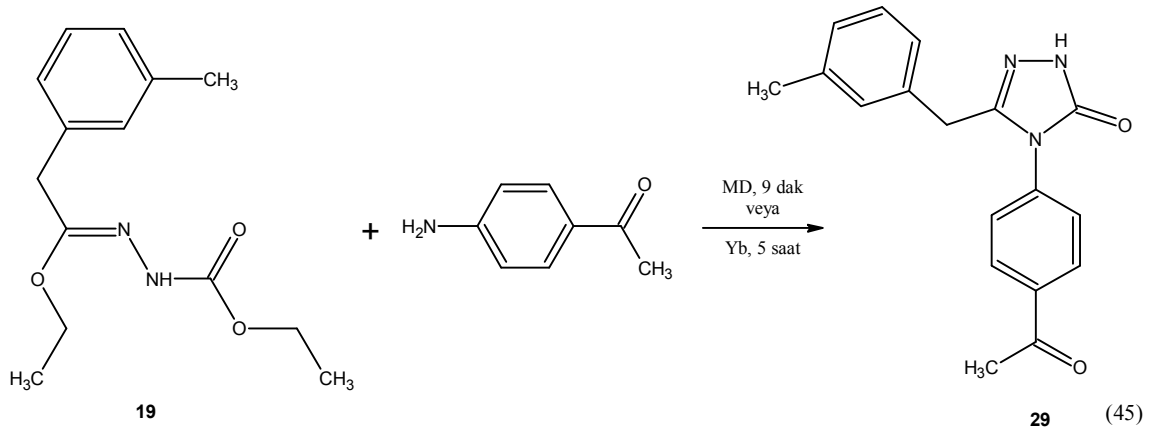
IR Spektrumu, Ek Şekil 22

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 23

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 24

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.9. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (29)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 3-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 9 dakikada olduğu görüldü (2.24 g, 73%). Vakumda kurutularak 29 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 45). E.n.: 139-140 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 3-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.88 g, 61%).

Kapalı Formülü: C₁₈H₁₇N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 307 g/mol

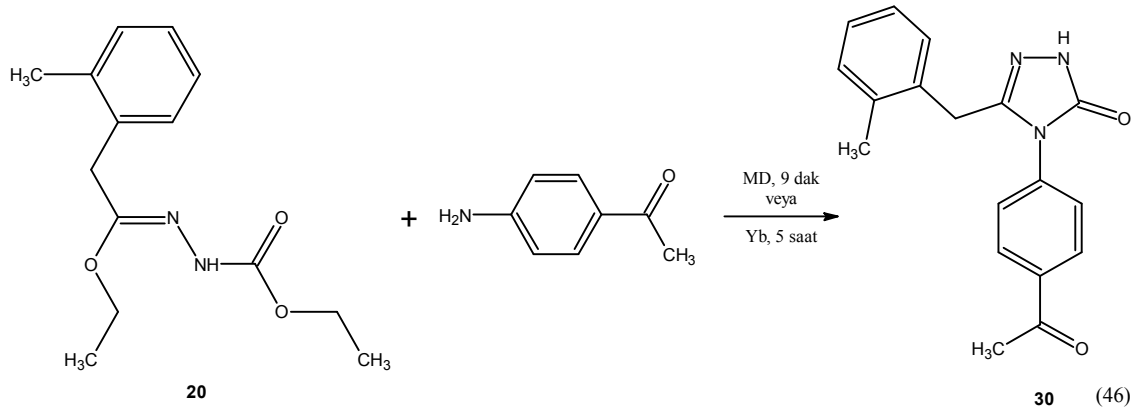
IR Spektrumu, Ek Şekil 25

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 26

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 27

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.10. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (30)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 2-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 9 dakika, 700 W 6 dakika ve 1000 W 4 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 9 dakikada olduğu görüldü (1.87 g, 61%). Vakumda kurutularak 30 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklemler 46). E.n.: 183-184 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 2-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.35 g (0.01 mol) p-aminoasetofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.78 g, 58%).

Kapalı Formülü: $C_{18}H_{17}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 307 g/mol

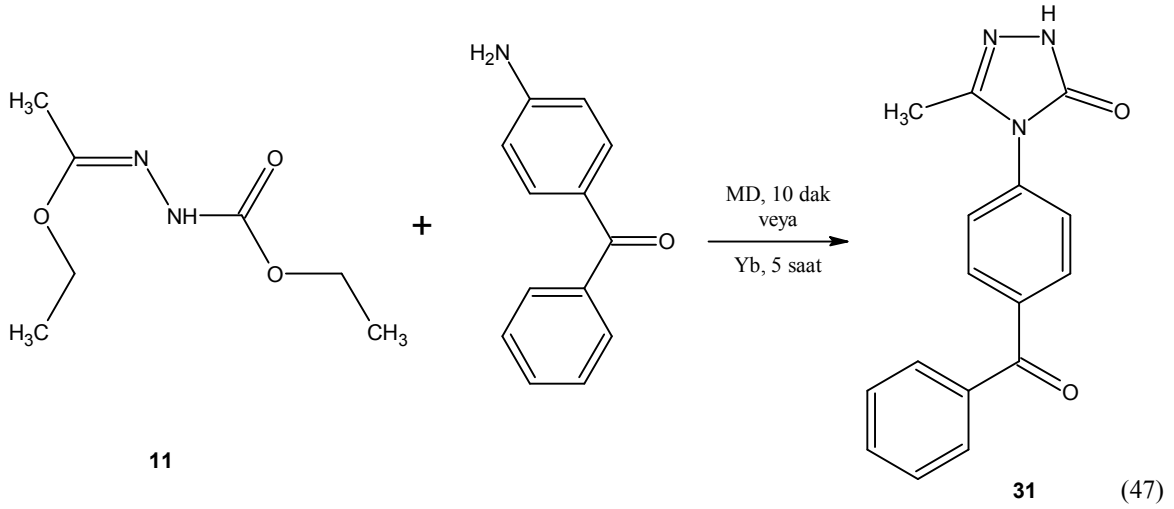
IR Spektrumu, Ek Şekil 28

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 29

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 30

Elementel Analiz Değerleri Tablo 13

2.11. 3-Metil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (31)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 1.74 g (0.01 mol) etil asetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (1.95 g, 70%). Vakumda kurutularak 31 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 47). E.n.: 173-174 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 1.74 g (0.01 mol) etil asetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.33 g, 48%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 279 g/mol

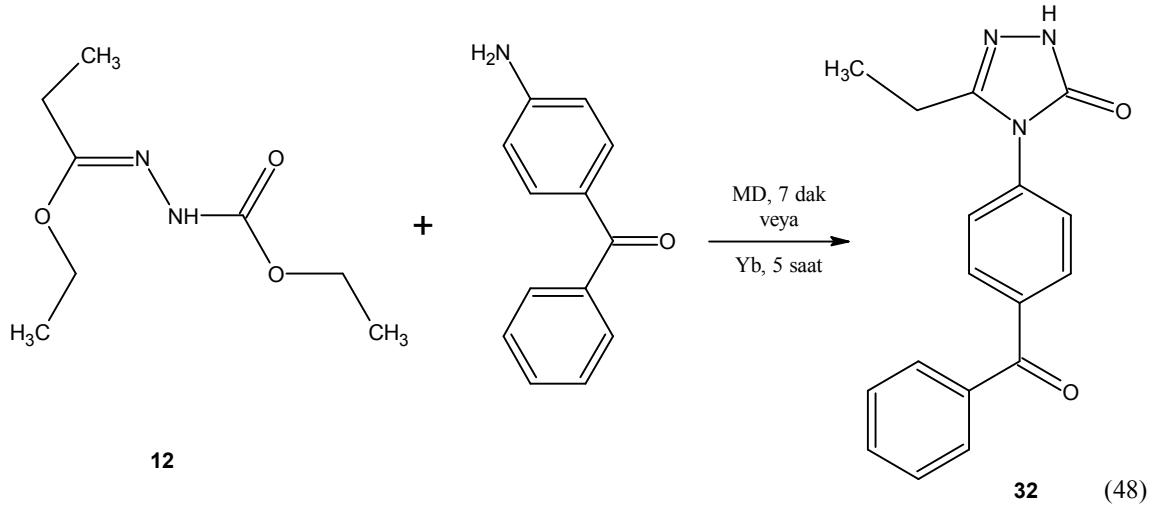
IR Spektrumu, Ek Şekil 31

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 32

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 33

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.12. 3-Etil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (32)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 1.88 g (0.01 mol) etil propionat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 7 dakikada olduğu görüldü (1.93 g, 66%). Vakumda kurutularak 32 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 48). E.n.: 231-232 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 1.88 g (0.01 mol) etil propionat etoksikarbonil hidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.65 g, 56%).

Kapalı Formülü: $C_{17}H_{15}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 293 g/mol

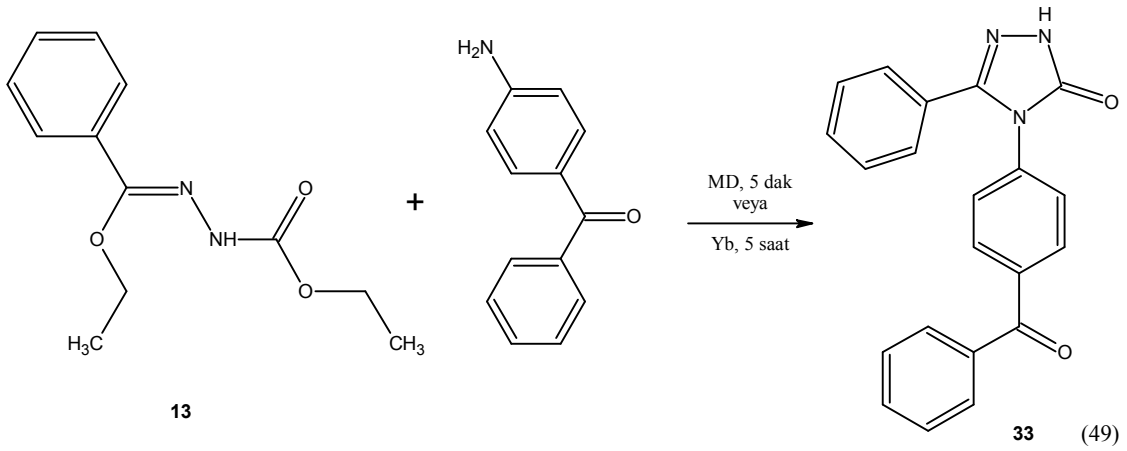
IR Spektrumu, Ek Şekil 34

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 35

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 36

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.13. 3-Fenil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (33)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.36 g (0.01 mol) etil benzoat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 1000 W 5 dakikada olduğu görüldü (2.49 g, 73%). Vakumda kurutularak 33 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 49). E.n.: 238-239 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.36 g (0.01 mol) etil benzoat etoksikarbonil hidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.85 g, 54%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 341 g/mol

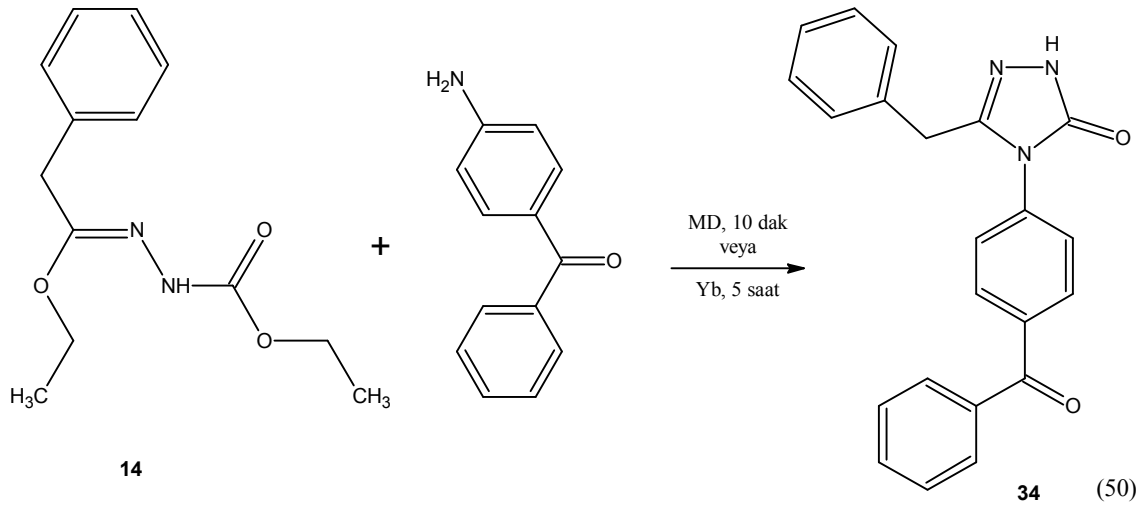
IR Spektrumu, Ek Şekil 37

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 38

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 39

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.14. 3-Benzil-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (34)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.50 g (0.01 mol) etil fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (2.70 g, 76%). Vakumda kurutularak 34 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 50). E.n.: 185-186 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.50 g (0.01 mol) etil fenilasetat etoksikarbonil hidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (1.92 g, 54%).

Kapalı Formülü: $C_{22}H_{17}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 355 g/mol

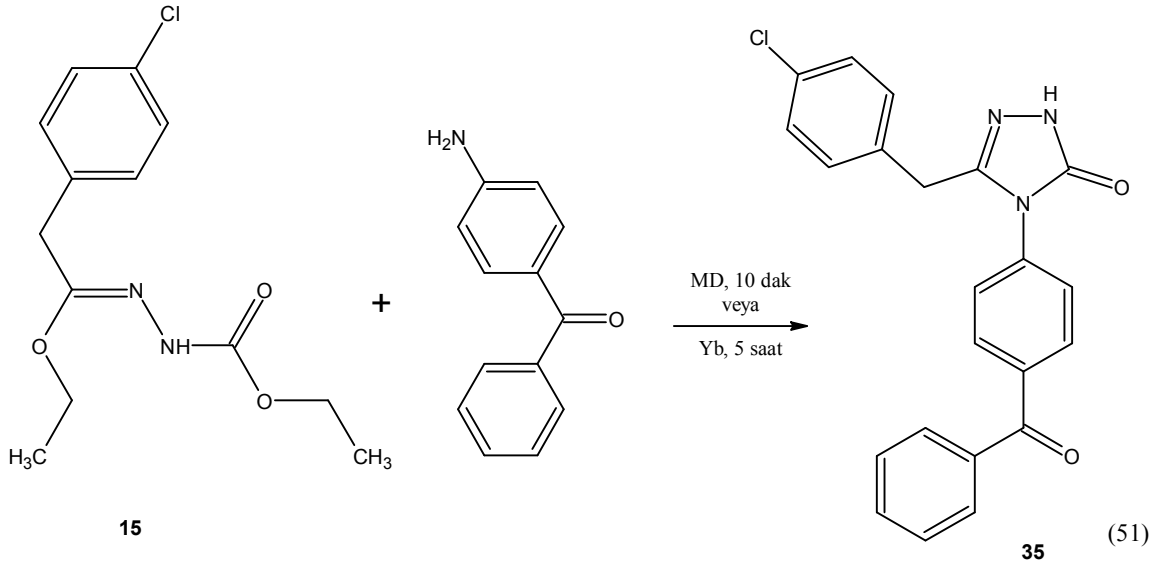
IR Spektrumu, Ek Şekil 40

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 41

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 42

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.15. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (35)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 4-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (3.15 g, 81%). Vakumda kurutularak 35 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 51). E.n.: 144-145 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 4-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.50 g, 64%).

Kapalı Formülü: $C_{22}H_{16}ClN_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 389.5 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 43

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

Ek Şekil 44

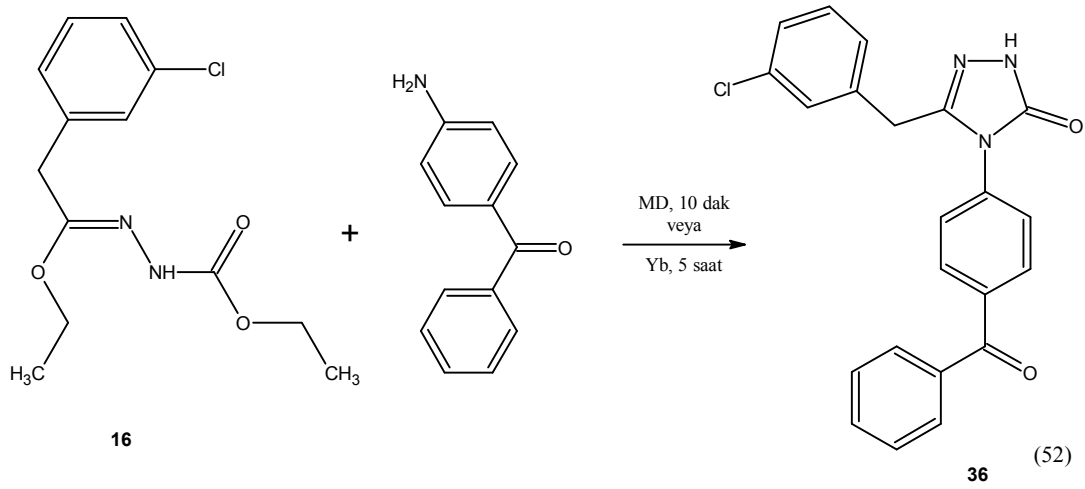
$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu,

Ek Şekil 45

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 17

2.16. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (36)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 3-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (3.00 g, 77%). Vakumda kurutularak 36 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 52). E.n.: 142-143 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 3-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.24 g, 58%).

Kapalı Formülü: $C_{22}H_{16}ClN_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 389.5 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 46

1H -NMR Spektrumu,

Ek Şekil 47

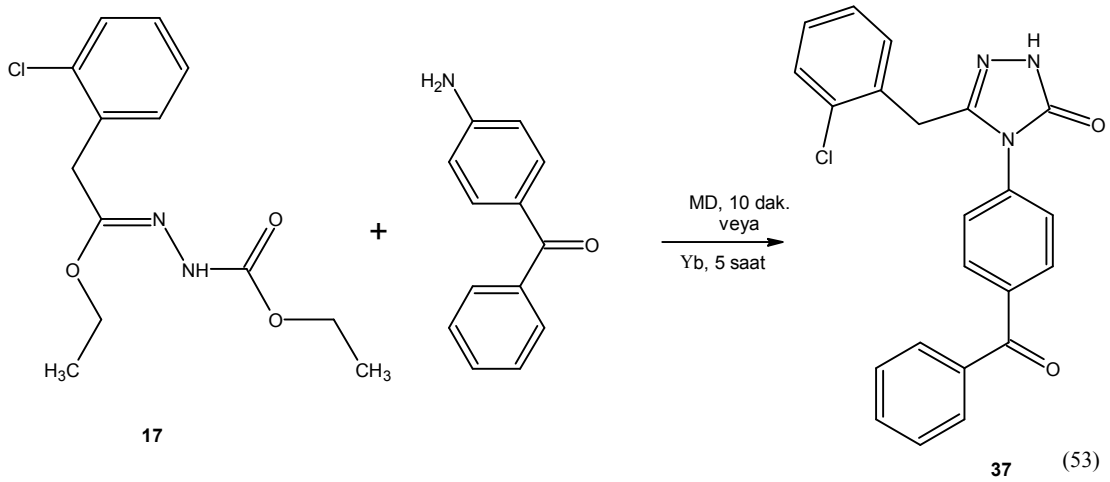
^{13}C -NMR Spektrumu,

Ek Şekil 48

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 17

2.17. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (37)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.85 g (0.01 mol) etil 2-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (3.08 g, 79%). Vakumda kurutularak 37 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 53). E.n.: 199-200 °C.

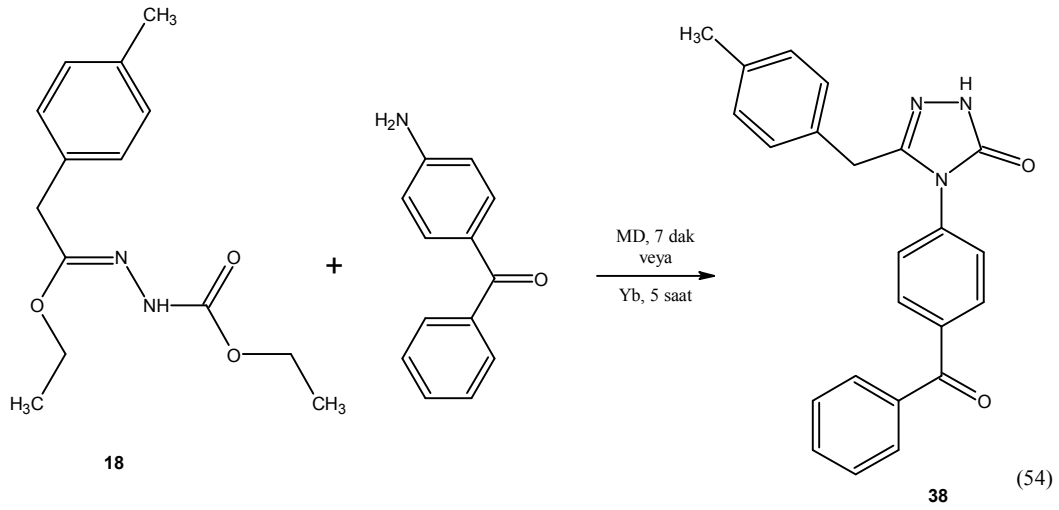
2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.85 g (0.01 mol) etil 2-kloro-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.06 g, 53%).

Kapalı Formülü: $C_{22}H_{16}ClN_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 389.5 g/mol

IR Spektrumu,	Ek Şekil 49
1H -NMR Spektrumu,	Ek Şekil 50
^{13}C -NMR Spektrumu,	Ek Şekil 51
Elementel Analiz Değerleri	Tablo 17

2.18. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (38)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 4-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 700 W 7 dakikada olduğu görüldü (2.43 g, 66%). Vakumda kurutularak 38 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 54). E.n.: 160-161 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 4-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.46 g, 67%).

Kapalı Formülü: $C_{23}H_{19}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 369 g/mol

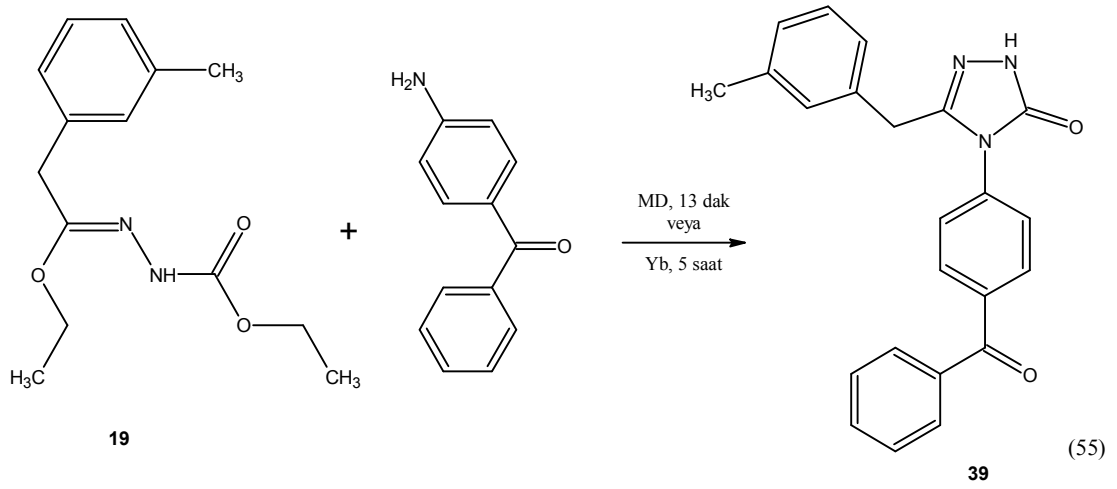
IR Spektrumu, Ek Şekil 52

1H -NMR Spektrumu, Ek Şekil 53

^{13}C -NMR Spektrumu, Ek Şekil 54

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.19. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (39)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 3-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 350 W 13 dakikada olduğu görüldü (2.98 g, 81%). Vakumda kurutularak 39 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 55). E.n.: 129-130 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 3-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.18 g, 59%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 369 g/mol

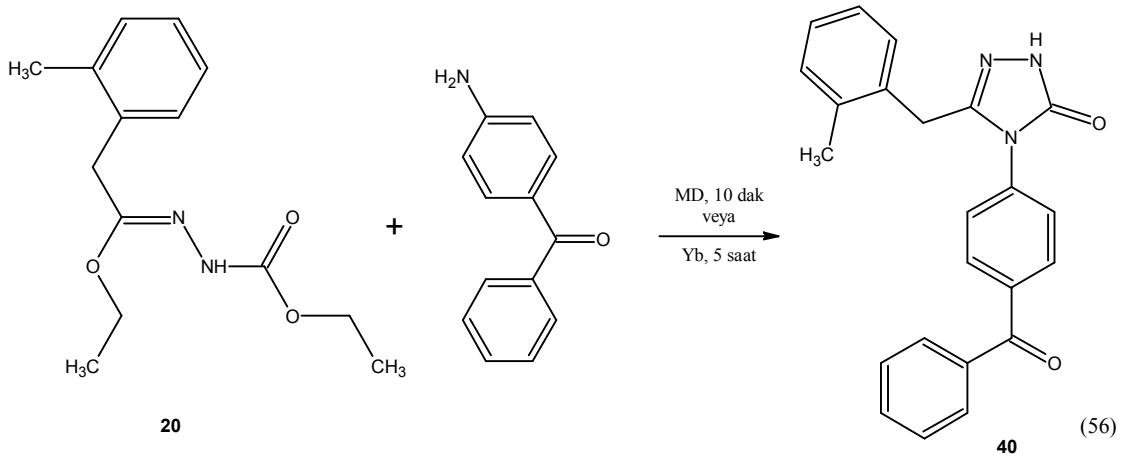
IR Spektrumu, Ek Şekil 55

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 56

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 57

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.20. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (40)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.64 g (0.01 mol) etil 2-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Balon alümina banyosuna yerleştirildi ve 350 W 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutuldu. Aynı işlemler 500 W 10 dakika, 700 W 7 dakika ve 1000 W 5 dakika olacak şekilde ince tabaka kromatografisi ile izlenerek (etilasetat-hekzan 3:1) tekrar yapıldı. Ele geçen ürün etilasetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 2 defa kristallendirildi. En iyi verimin 500 W 10 dakikada olduğu görüldü (2.25 g, 61%). Vakumda kurularak 40 nolu bileşik olarak tanımlandı (Denklem 56). E.n.: 154-155 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.64 g (0.01 mol) etil 2-metil-fenilasetat etoksikarbonilhidrazon ve 1.97 g (0.01 mol) p-aminobenzofenon bileşiği konuldu. Karışım yağ banyosunda 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Etil asetat-petrol eteri (3:1) çözücü sisteminde 3 defa kristallendirildi (2.33 g, 63%).

Kapalı Formülü: $C_{23}H_{19}N_3O_2$, Molekül Ağırlığı: 369 g/mol

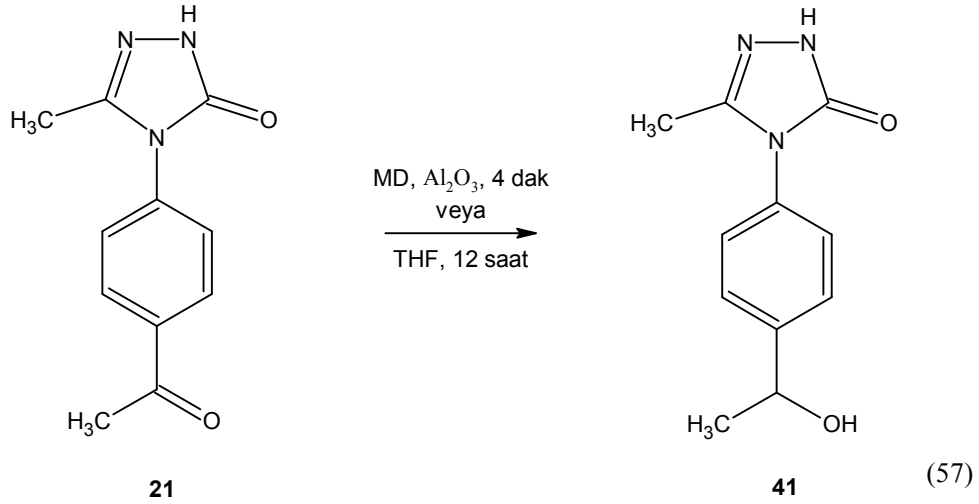
IR Spektrumu, Ek Şekil 58

1H -NMR Spektrumu, Ek Şekil 59

^{13}C -NMR Spektrumu, Ek Şekil 60

Elementel Analiz Değerleri Tablo 17

2.21. 3-Metil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (41)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.17 g (0.01 mol) 21 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 41 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.21 g, 55%) (Denklem 57). E.n.: 148-149 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.17 g (0.01 mol) 21 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.04 g, 47%).

Kapalı Formülü: C₁₁H₁₃N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 219 g/mol

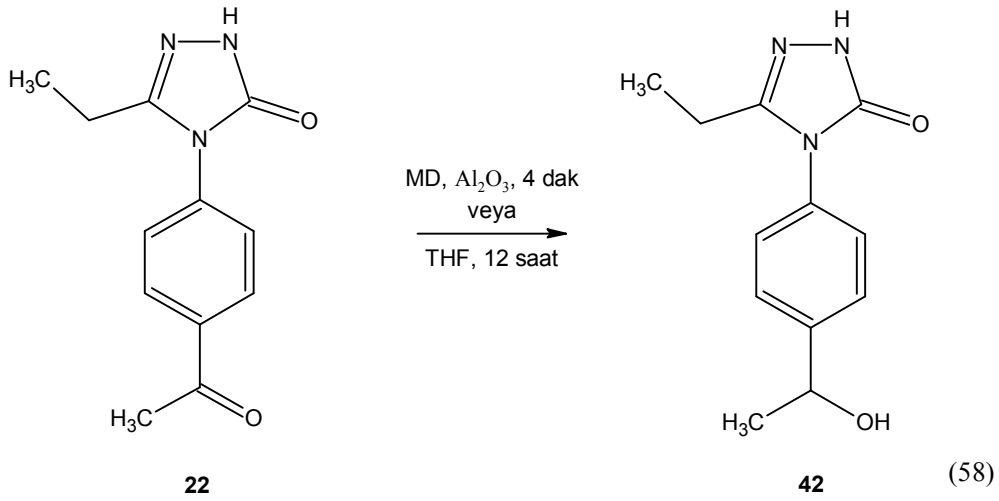
IR Spektrumu, Ek Şekil 61

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 62

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 63

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.22. 3-Etil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (42)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.31 g (0.01 mol) 22 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 42 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH_4) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.14 g, 49%) (Denklem 58). E.n.: 115-116 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.31 g (0.01 mol) 22 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 , 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl_2 tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.13 g, 48%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 233 g/mol

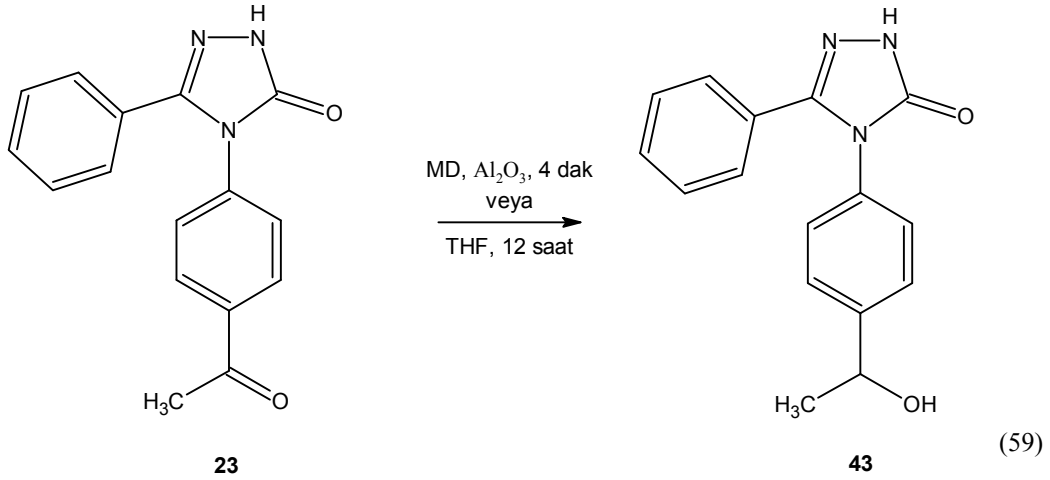
IR Spektrumu, Ek Şekil 64

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 65

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 66

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.23. 3-Fenil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (43)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.79 g (0.01 mol) 23 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 43 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.43 g, 51%) (Denklem 59). E.n.: 192-193 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.79 g (0.01 mol) 23 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.15 g, 41%).

Kapalı Formülü: C₁₆H₁₅N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 281 g/mol

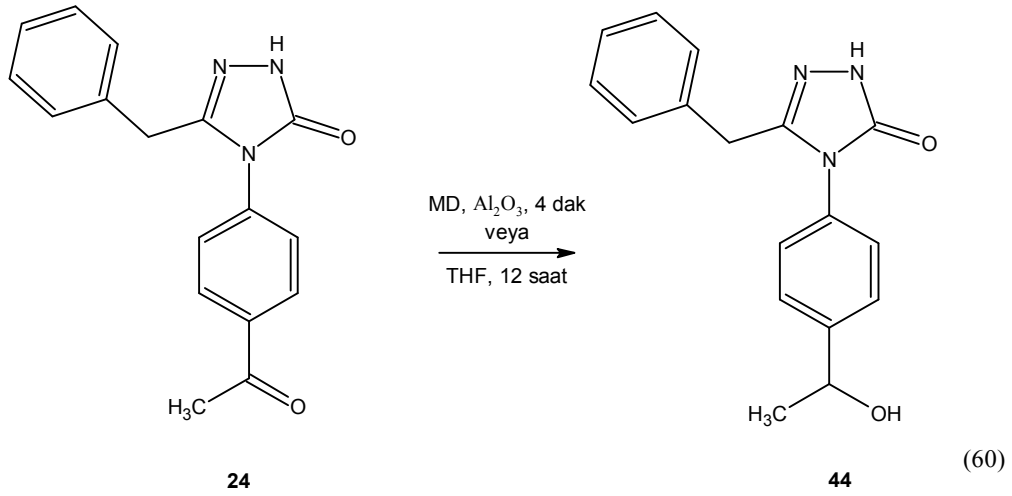
IR Spektrumu, Ek Şekil 67

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 68

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 69

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.24. 3-Benzil-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (44)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.93 g (0.01 mol) 24 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 44 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH_4) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.68 g, 57%) (Denklem 60). E.n.: 156-157 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.93 g (0.01 mol) 24 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 , 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl_2 tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.28 g, 43%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 295 g/mol

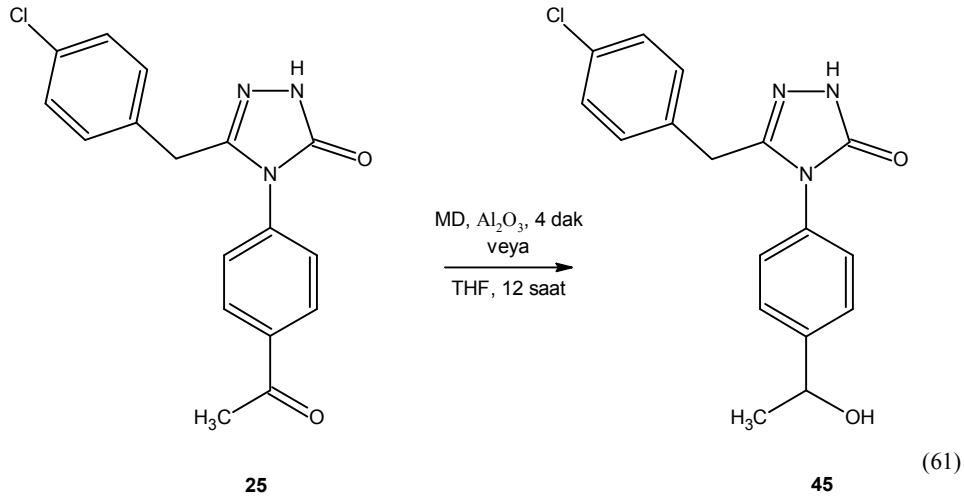
IR Spektrumu, Ek Şekil 70

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 71

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 72

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.25. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (45)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.28 g (0.01 mol) 25 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 45 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.17 g, 66%) (Denklem 61). E.n.: 160-161 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.28 g (0.01 mol) 25 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi. (1.76 g, 53%).

Kapalı Formülü: C₁₇H₁₆ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 329.5 g/mol

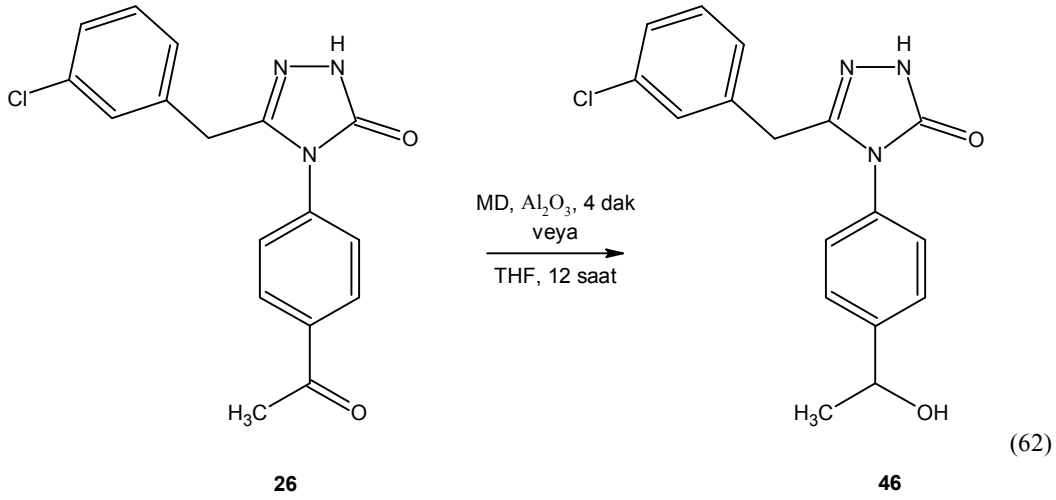
IR Spektrumu, Ek Şekil 73

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 74

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 75

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.26. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (46)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.28 g (0.01 mol) 26 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 46 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.11 g, 64%) (Denklem 62). E.n.: 152-153 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.28 g (0.01 mol) 26 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.59 g, 48%).

Kapalı Formülü: C₁₇H₁₆ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 329.5 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 76

¹H-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 77

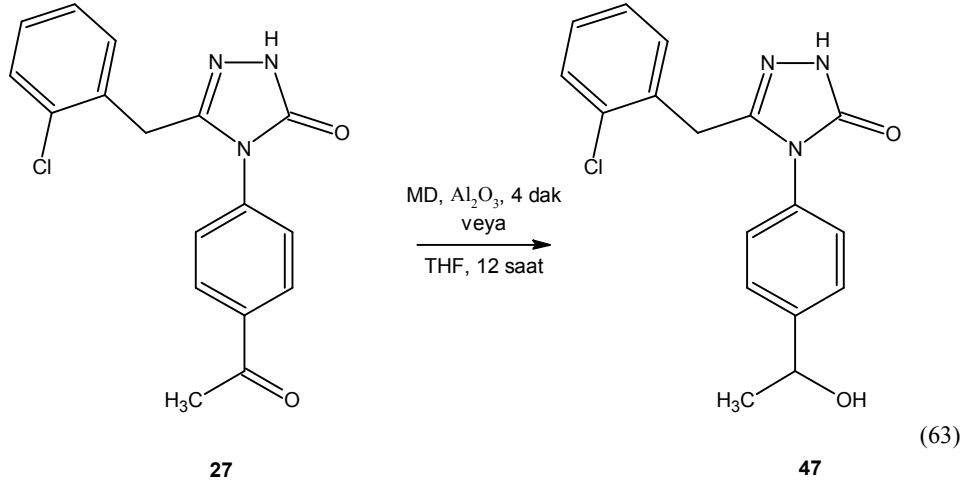
¹³C-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 78

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 21

2.27. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (47)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.28 g (0.01 mol) 27 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 47 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.31 g, 70%) (Denklem 63). E.n.: 219-220 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.28 g (0.01 mol) 27 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.95 g, 59%).

Kapalı Formülü: C₁₇H₁₆ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 329.5 g/mol

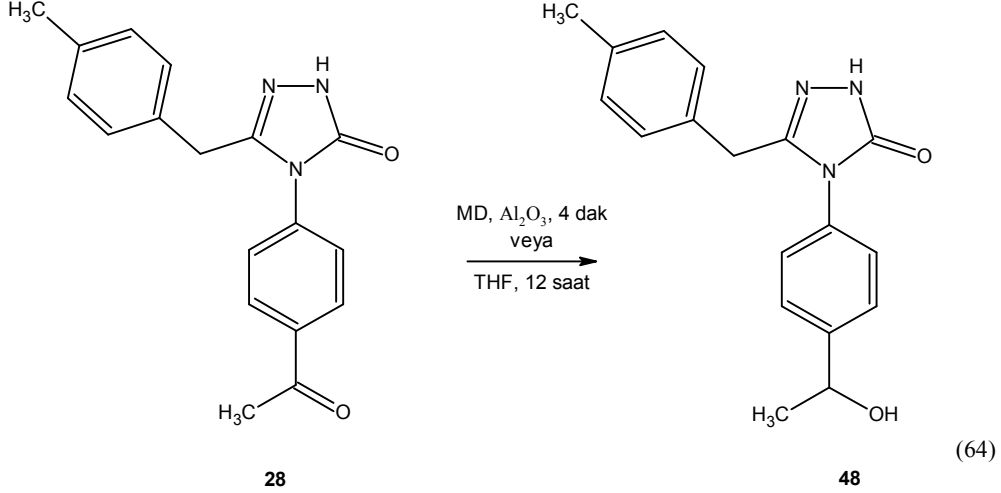
IR Spektrumu, Ek Şekil 79

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 80

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 81

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.28. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (48)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.07 g (0.01 mol) 28 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 48 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.00 g, 65%) (Denklem 64). E.n.: 127-128 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.07 g (0.01 mol) 28 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.28 g, 41%).

Kapalı Formülü: C₁₈H₁₉N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 309 g/mol

IR Spektrumu, Ek Şekil 82

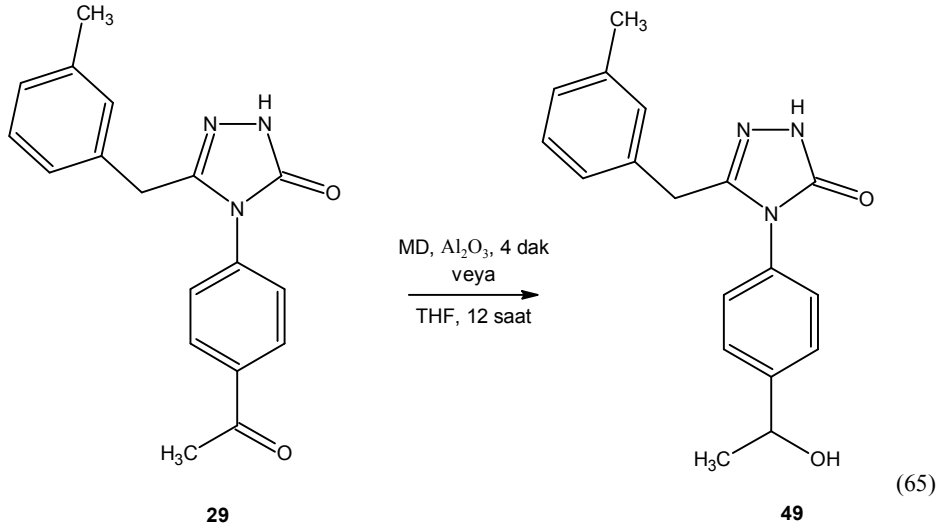
¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 83

¹H-NMR Yerdeğiştirme Spektrumu (D₂O), Ek Şekil 84

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 85

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.29. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (49)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.07 g (0.01 mol) 29 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 49 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.88 g, 61%) (Denklem 65). E.n.: 156-158 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.07 g (0.01 mol) 29 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.69 g, 55%).

Kapalı Formülü: C₁₈H₁₉N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 309 g/mol

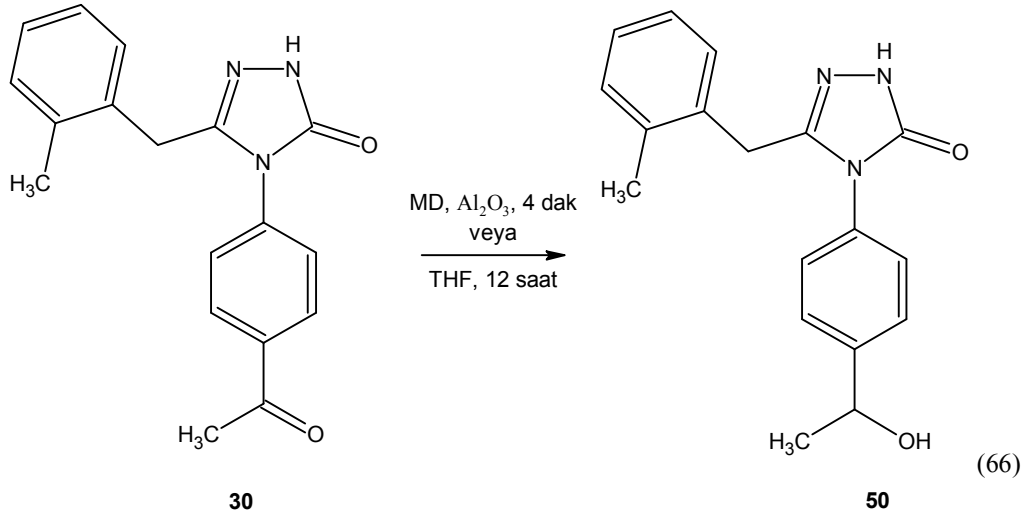
IR Spektrumu, Ek Şekil 86

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 87

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 88

Elementel Analiz Değerleri Tablo 21

2.30. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (50)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.07 g (0.01 mol) 30 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 4 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 50 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.25 g, 73%) (Denklem 66). E.n.: 143-145 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.07 g (0.01 mol) 30 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.73 g, 56%).

Kapalı Formülü: C₁₈H₁₉N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 309 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 89

¹H-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 90

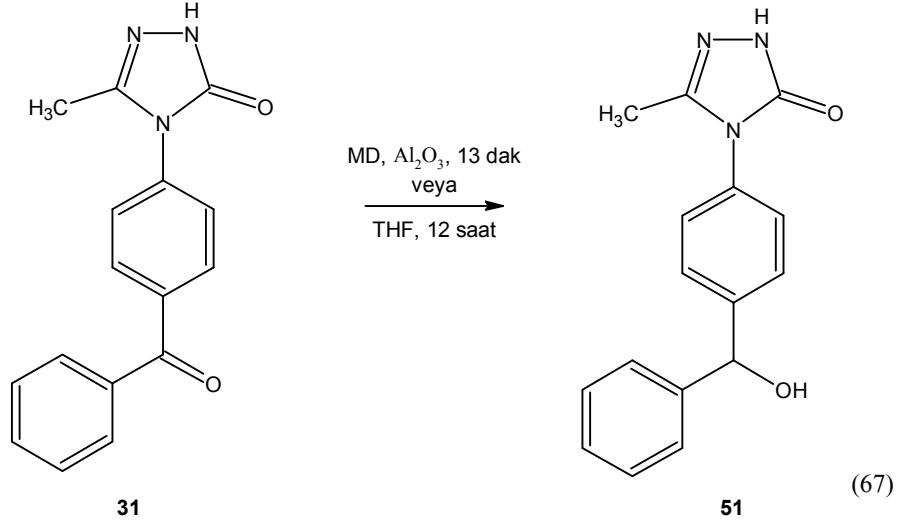
¹³C-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 91

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 21

2.31. 3-Metil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.79 g (0.01 mol) 31 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 51 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH_4) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.83 g, 65%) (Denklem 67). E.n.: 178-179 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.79 g (0.01 mol) 31 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH_4 , 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl_2 tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.27 g, 45%).

Kapalı Formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$, Molekül Ağırlığı: 281 g/mol

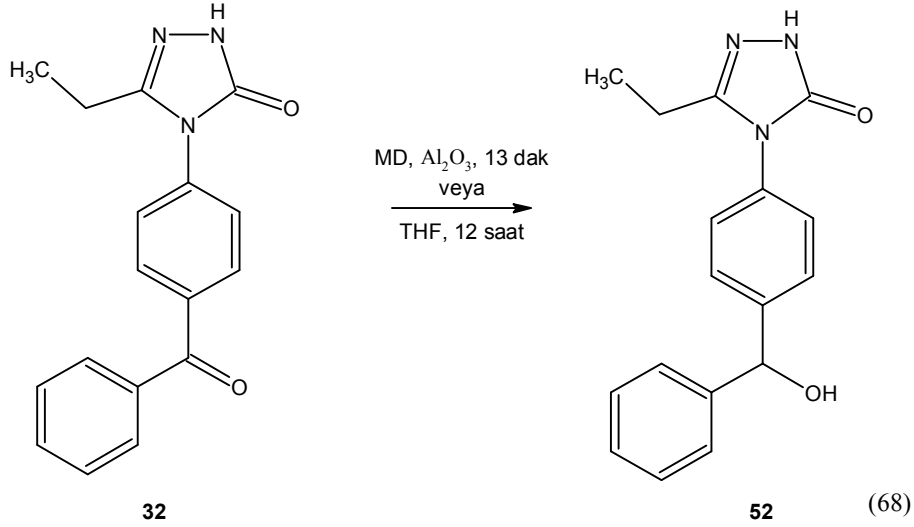
IR Spektrumu, Ek Şekil 92

$^1\text{H-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 93

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu, Ek Şekil 94

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.32. 3-Etil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (52)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 2.93 g (0.01 mol) 32 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 52 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.03 g, 69%) (Denklem 68). E.n.: 195-196 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 2.93 g (0.01 mol) 32 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzülde, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.71 g, 58%).

Kapalı Formülü: C₁₇H₁₇N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 295 g/mol

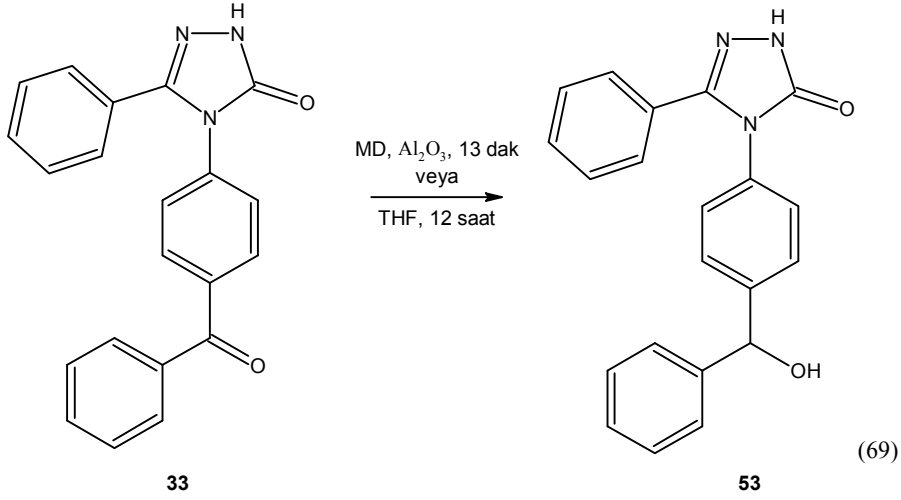
IR Spektrumu, Ek Şekil 95

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 96

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 97

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.33. 3-Fenil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (53)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.41 g (0.01 mol) 33 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 53 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.43 g, 71%) (Denklem 69). E.n.: 254-255 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.41 g (0.01 mol) 33 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzöntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.93 g, 56%).

Kapalı Formülü: C₂₁H₁₇N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 343 g/mol

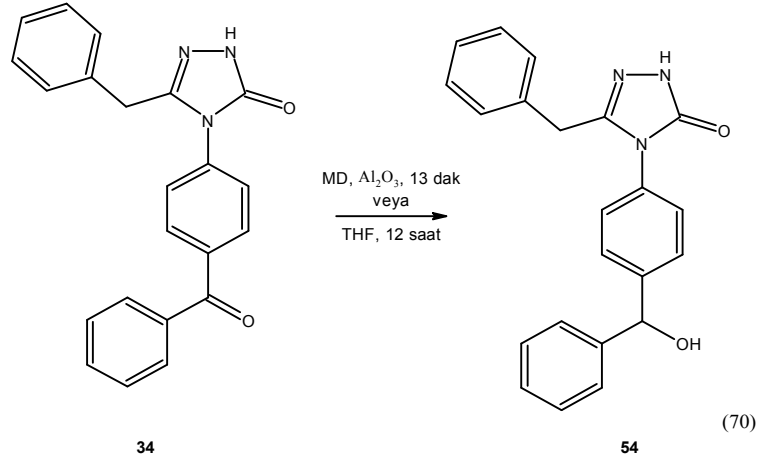
IR Spektrumu, Ek Şekil 98

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 99

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 100

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.34. 3-Benzil-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (54)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.55 g (0.01 mol) 34 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 54 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.14 g, 60%) (Denklem 70). E.n.: 173-174 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.55 g (0.01 mol) 34 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.86 g, 52%).

Kapalı Formülü: C₂₂H₁₉N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 357 g/mol

IR Spektrumu, Ek Şekil 101

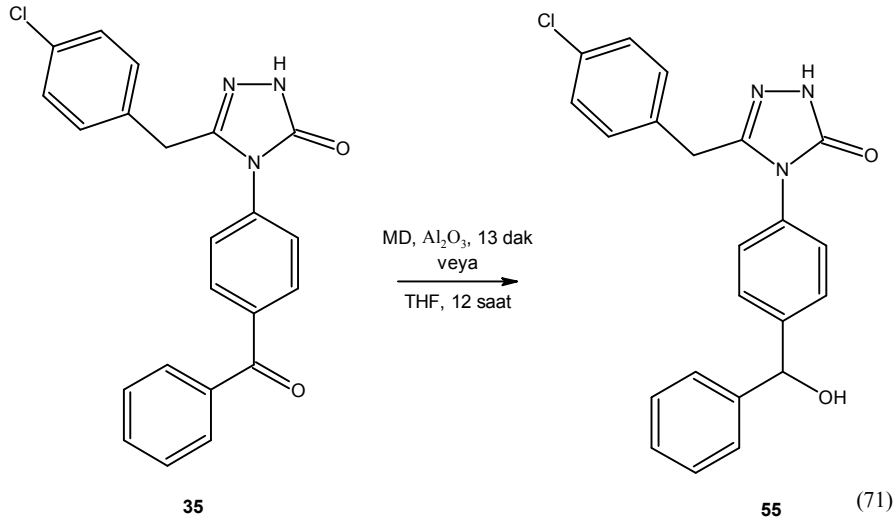
¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 102

¹H-NMR Yerdeğiştirme Spektrumu (D₂O), Ek Şekil 103

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 104

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.35. 3-(4-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (55)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.90 g (0.01 mol) 35 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 55 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (3.01 g, 77%) (Denklem 71). E.n.: 187-189 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.90 g (0.01 mol) 35 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.12 g, 54%).

Kapalı Formülü: C₂₂H₁₈ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 391.5 g/mol

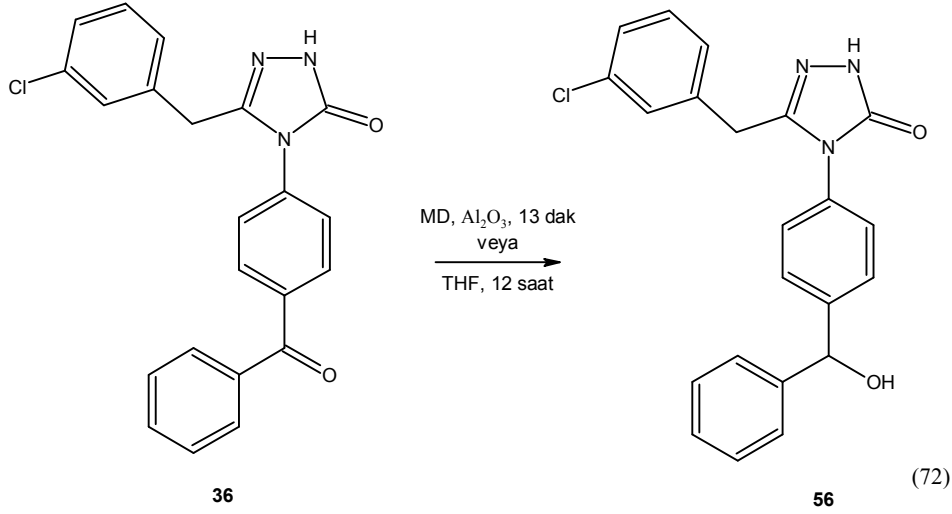
IR Spektrumu, Ek Şekil 105

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 106

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 107

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.36. 3-(3-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (56)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.90 g (0.01 mol) 36 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 56 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.23 g, 57%) (Denklem 72). E.n.: 155-156 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.90 g (0.01 mol) 36 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.20 g, 56%).

Kapalı Formülü: C₂₂H₁₈ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 391.5 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 108

¹H-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 109

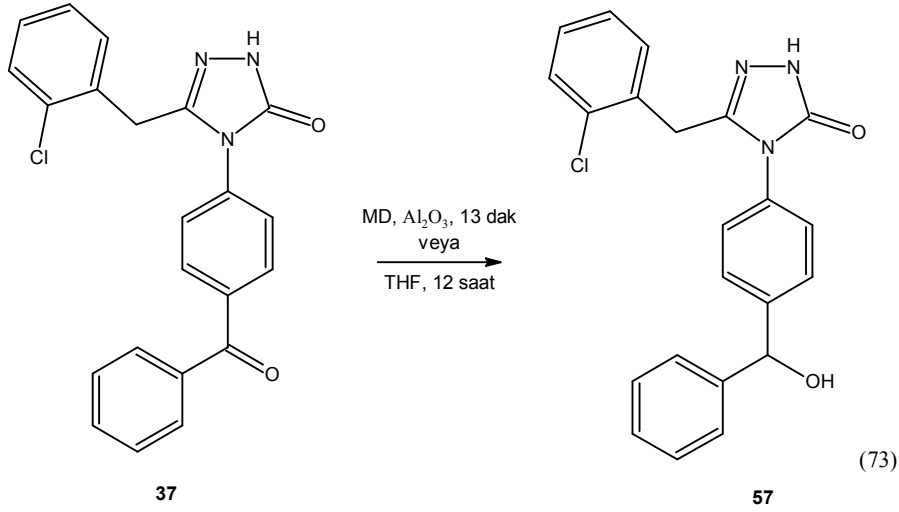
¹³C-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 110

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 25

2.37. 3-(2-Klorobenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (57)



1.Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.90 g (0.01 mol) 37 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 57 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.15 g, 55%) (Denklem 73). E.n.: 147-148 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.90 g (0.01 mol) 37 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.85 g, 47%).

Kapalı Formülü: C₂₂H₁₈ClN₃O₂, Molekül Ağırlığı: 391.5 g/mol

IR Spektrumu,

Ek Şekil 111

¹H-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 112

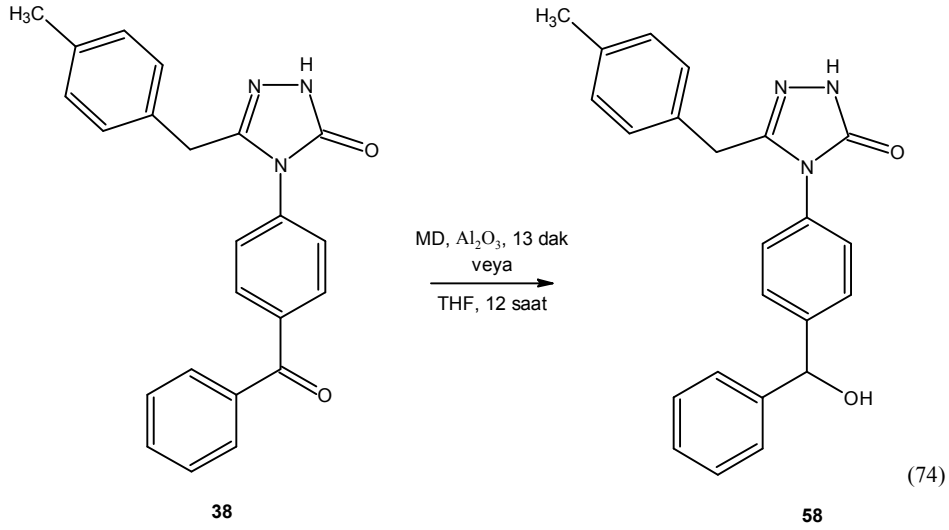
¹³C-NMR Spektrumu,

Ek Şekil 113

Elementel Analiz Değerleri

Tablo 25

2.38. 3-(4-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (58)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.69 g (0.01 mol) 38 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 58 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.11 g, 57%) (Denklem 74). E.n.: 192-193°C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.69 g (0.01 mol) 38 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.33 g, 36%).

Kapalı Formülü: C₂₃H₂₁N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 371 g/mol

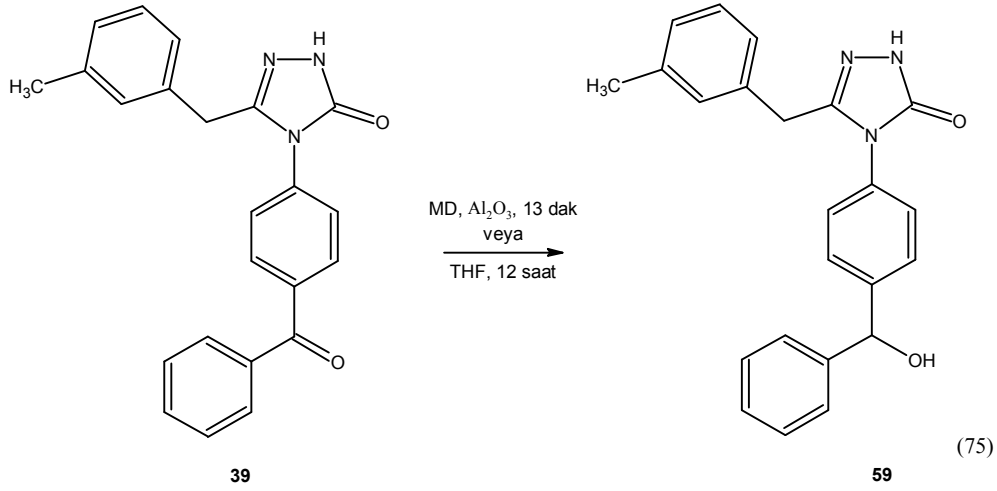
IR Spektrumu, Ek Şekil 114

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 115

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 116

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.39. 3-(3-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (59)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.69 g (0.01 mol) 39 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 59 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.19 g, 59%) (Denklem 75). E.n.: 150-151 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.69 g (0.01 mol) 39 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzüldü, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.51 g, 41%).

Kapalı Formülü: C₂₃H₂₁N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 371 g/mol

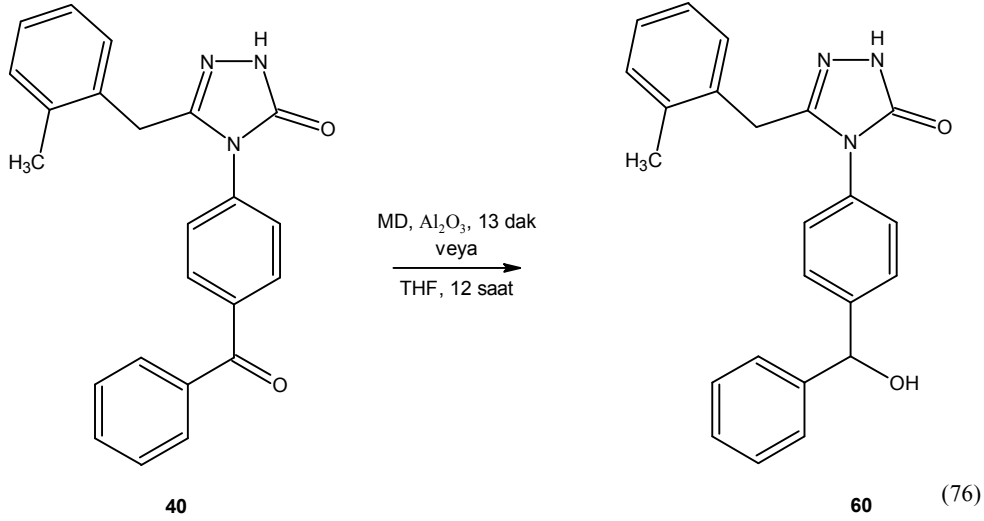
IR Spektrumu, Ek Şekil 117

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 118

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 119

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

2.40. 3-(2-Metilbenzil)-4-(4-[1-hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (60)



1. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine iyice karıştırılmış 3.69 g (0.01 mol) 40 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄ ve 9.50 g (1:5) nötral alümina ilave edilip alümina banyosunda 1000 W mikrodalgaya maruz tutuldu. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi (etilasetat-hekzan 3:1). 13 dakika sonra reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen karışımdan 60 nolu madde alkol ile ekstrakte edilerek alındı. Çözeltiyeye 25 ml su ilave edilerek 20 dakika kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken madde (NaBH₄) süzülerek ayrıldı. Geriye kalan kısımdan çözücü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Katı madde 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (2.67 g, 72%) (Denklem 76). E.n.: 219-220 °C.

2. Yöntem

Yuvarlak dipli bir balon içerisine 3.69 g (0.01 mol) 40 nolu madde, 1.90 g (0.05 mol) NaBH₄, 7 g Amberlest 15 ve 100 ml tetrahidrofuran ilave edilip, CaCl₂ tüpü takılı sistemde 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzülür, süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ele geçen ürün 3 defa etilasetat-petrol eteri (3:1) karışımında kristallendirildi (1.55 g, 42%).

Kapalı Formülü: C₂₃H₂₁N₃O₂, Molekül Ağırlığı: 371 g/mol

IR Spektrumu, Ek Şekil 120

¹H-NMR Spektrumu, Ek Şekil 121

¹³C-NMR Spektrumu, Ek Şekil 122

Elementel Analiz Değerleri Tablo 25

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada tümü orijinal karakterde toplam 40 yeni bileşik mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen tüm bileşikler 1,2,4-triazol-5-on türevi bileşiklerdir. Bu bileşiklerin 20 si 4 nolu azota bağlı süstitüe grubunda karbonil içeren bileşikler olup (21-40), çeşitli ester etoksikarbonilhidrazonların (11-20) p-aminoasetofenon ile çözücüsüz ortamda 4-12 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutulmasından 3-alkil(aril)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (21-30) türevi bileşikler, p-aminobenzofenon ile çözücüsüz ortamda 5-13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutulmasından ise 3-alkil(aril)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (31-40) türevi bileşikler elde edilmiştir.

Çalışmanın son kısmında ise 21-40 tipi bileşiklerde, 4 nolu azota bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil grubu hidroksil grubuna indirgenmiştir. Bu amaçla 21-30 tipi bileşikler NaBH_4 ve alümina varlığında 4 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutulduğunda asimetric karbon atomu içeren 3-alkil(aril)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (41-50) türevi bileşikler elde edilmiştir. Yine 31-40 tipi bileşikler NaBH_4 ve alümina varlığında 13 dakika mikrodalga ışımaya maruz tutulduğunda asimetric karbon atomu içeren 3-alkil(aril)-4-(4-[hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51-60) türevi bileşikler elde edilmiştir.

Sentezlenen tümü orijinal nitelikte olan bileşiklerin yapı aydınlatılmalarını gerçekleştirmek üzere IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları kaydedilmiş, elementel analiz sonuçları ise karşılaştırılmıştır. Spektrumlara ilişkin olarak elde edilen spektral veriler gruplar halinde ve tablolar biçiminde toplu olarak aşağıda verilmiştir. Kaydedilen spektrumlara ilişkin spektral verilerin incelenmesi ve tartışılması söz konusu tabloları takiben yapılmıştır. Tümü katı formda elde edilen orijinal bileşiklerin IR spektrumları KBr tabletleri halinde alınmıştır. Sentezlenen bazı bileşiklerin çözünlük problemleri nedeniyle NMR spektrumları DMSO-d_6 'da alınmış, nispeten kolay çözünenler ise CDCl_3 'de alınmıştır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında DMSO-d_6 'dan ileri gelen metil pikleri 2.45-2.63 ppm civarında, su pikleri ise 3.30-3.40 ppm aralığında gözlenmiştir. CDCl_3 'den ileri gelen standart kloroform piki ise 7.26 ppm'de gözlenmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında DMSO-d_6 'dan ileri gelen metil pikleri 38.08-41.41 ppm civarında, CDCl_3 'den ileri gelen standart kloroform pikleri ise 76.92-77.66 ppm civarında

gözlenmiştir. NMR spektrumlarında standart kimyasal kayma noktası olarak dötoro çözücülerde kullanılan TMS (tetrametilsilan) esas alınmıştır.

Çalışmamızın ilk kısmında 11-20 tipi hidrazon bileşikleri p-aminoasetofenon ile reaksiyona sokulmuş ve karbonil grubu içeren 21-30 tipi bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları Tablo 10, Tablo 11, Tablo 12 ve Tablo 13’de verilmiştir.

Tablo 10. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm⁻¹)

Bileşik No	-NH	Aromatik CH	Alifatik CH	C=O	C=N	1,4-disub. Arom. Halka	Monosub. Aromatik Halka
21	3175	3072	2978	1698 1675	1595	811	-
22	3179	3069	2943	1710 1680	1574	802	-
23	3158	3062	2926	1697 1683	1600	807	698, 743
24	3171	3056	2974	1701 1688	1571	818	712, 743
25	3171	3054	2974	1708 1688	1570	821 842	-
26	3172	3064	2969	1703 1687	1573	817	-
27	3162	3061	2939	1706 1688	1583	804	-
28	3169	3094	2919	1716 1681	1588	827 857	-
29	3171	3063	2918	1710 1687	1571	818	-
30	3172	3059	2941	1701 1681	1573	811	-

Tablo 11. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	Çözücü	-CH ₃	-CH ₂	Ar-H	-NH
21	DMSO-d ₆	2.13, s, 3H	-	7.61, AA'XX', J=8.5	11.77, s, 1H
		2.64, s, 3H		8.10, AA'XX', J=8.5	
22	DMSO-d ₆	1.03, t, 3H, J=7.4	2.48, k, 2H J=7.4	7.60, AA'XX', J=8.6	11.77, s, 1H
		2.64, s, 3H		8.10, AA'XX', J=8.6	
23	DMSO-d ₆	2.57, s, 3H	-	7.38, AA'XX', J=8.6	12.24, s, 1H
				7.99, AA'XX', J=8.6 7.27-7.36, m, 5H	
24	DMSO-d ₆	2.51, s, 3H	3.89, s, 2H	7.45, AA'XX', J=8.2	11.90, s, 1H
				8.01, AA'XX', J=8.2 6.98-7.20, m, 5H	
25	CDCl ₃	2.62, s, 3H	3.80, s, 2H	7.24, AA'XX', J=8.3	10.63, s, 1H
				8.00, AA'XX', J=8.3 6.91, AA'XX', J=8.2 7.17, AA'XX', J=8.2	
26	DMSO-d ₆	2.63, s, 3H	3.93, s, 2H	7.49, AA'XX', J=9.6	11.93, s, 1H
				8.04, AA'XX', J=9.6 7.02-7.23, m, 4H	
27	CDCl ₃	2.60, s, 3H	3.94, s, 2H	7.31, AA'XX', J=8.5	10.82, s, 1H
				8.00, AA'XX', J=8.5 7.14-7.28, m, 4H	
28	CDCl ₃	2.61, s, 3H	3.78, s, 2H	7.24, AA'XX', J=8.6	10.96, s, 1H
		2.27, s, 3H		7.98, AA'XX', J=8.6 6.85, AA'XX', J=7.9 6.99, AA'XX', J=7.9	
29	DMSO-d ₆	2.61, s, 3H	3.84, s, 2H	7.43, AA'XX', J=8.6	11.88, s, 1H
		2.15, s, 3H		8.01, AA'XX', J=8.6 6.74-7.07, m, 4H	
30	CDCl ₃	2.58, s, 3H	3.82, k, J=7.1	7.06, AA'XX', J=8.4	10.96, s, 1H
		1.56, d, J=7.1		7.90, AA'XX', J=8.4 6.89-7.16, m, 4H	

Tablo 12. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin ^{13}C -NMR spektrum değerleri (δ , ppm)

Bileşik No	Çözücü	-CH ₃	-CH ₂	Ar-C	C=N	Triazol C=O	C=O
21	DMSO-d ₆	12.43 26.77	-	126.77, 129.14 136.00, 136.90	143.38	153.81	197.15
22	DMSO-d ₆	9.52 26.78	19.34	127.07, 129.21 136.16, 136.92	147.38	154.06	197.15
23	DMSO-d ₆	27.48	-	127.58,128.22,128.44, 129.31,129.80,130.64, 136.85,138.28	145.85	154.85	197.86
24	DMSO-d ₆	26.78	31.88	126.63,127.22,128.23, 128.46,129.03,134.79, 136.12, 136.72	145.48	153.98	197.16
25	CDCl ₃	26.91	32.34	127.61,129.09,129.84, 130.08,132.80,133.60, 136.49,137.60	146.08	155.26	196.99
26	DMSO-d ₆	26.76	31.45	126.62,127.28,127.40, 128.67,129.06,129.99, 132.65,136.21,136.59, 137.09	145.10	153.91	197.11
27	CDCl ₃	26.92	30.48	127.08,127.27,127.39, 129.12,129.86,130.70, 132.36,134.12,136.52, 137.44	145.55	155.31	197.10
28	CDCl ₃	21.25, 26.98	32.52	127.70,128.60,129.60, 129.74,131.33,136.74, 137.18,137.34	146.67	155.52	197.26
29	DMSO-d ₆	20.71, 26.77	31.83	125.50,127.23,127.33, 128.12,129.00,129.15, 134.61,136.18,136.75, 137.28	145.55	153.98	197.16
30	CDCl ₃	20.08, 26.97	38.10	127.37,127.45,128.14, 128.97,129.55,136.71, 137.34,141.28,	149.80	155.80	197.28

Tablo 13. 21-30 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri

Bileşik No	(Molekül formülünden) Teorik Değerler (%)			Analiz Değerleri (%)		
	C	H	N	C	H	N
21	60.82	5.10	19.34	60.72	5.10	19.11
22	62.33	5.67	18.17	62.20	5.90	18.22
23	68.81	4.69	15.04	68.52	4.91	14.94
24	69.61	5.15	14.33	69.49	5.16	14.18
25	62.30	4.31	12.82	62.23	4.41	12.43
26	62.30	4.31	12.82	62.33	4.28	12.81
27	62.30	4.31	12.82	62.41	4.35	12.76
28	70.34	5.58	13.67	70.21	5.61	13.49
29	70.34	5.58	13.67	70.23	5.66	13.71
30	70.34	5.58	13.67	70.37	5.50	13.61

21-30 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrumları Tablo 10'da incelendiğinde bu tip bileşiklerde beklenen N-H gerilme titreşimleri $3158-3179\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yine aromatik C-H gerilim titreşimleri beklendiği üzere $3054-3094\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve alifatik C-H gerilim titreşimleri ise $2918-2982\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

Triazol-5-on sınıfı bileşiklerin yapı karakteristiğinde belirgin olarak ortaya çıkan karbonil grubu piki 21-30 tipi bileşiklerde de $1697-1716\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik olarak görülmektedir. Yine N-4 atomuna bağlı sübstitüe grup da bulunan karbonil grubu ketonik bir yapıya benzeyip $1675-1688\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirgin olarak çıkmaktadır. Normalde $1710-1720\text{ cm}^{-1}$ aralığında beklenen karbonil grubu piki komşu grup da bir aromatik yapının olmasıyla frekansı $30-40\text{ cm}^{-1}$ kadar azalmıştır.

Ayrıca spektrumda $1570-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen keskin pik C=N gerilme titreşimlerine aittir. Buna ilave olarak 23 nolu bileşikte bulunan monosübstitüe aromatik halka piki 698 ve 743 cm^{-1} de ve 24 nolu bileşikte ise 712 ve 743 cm^{-1} de iki pik şeklinde görülmektedir. Yine aromatik halkaya ait 1,4-disübstitüe eğilme titreşimleri $803-858\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

21-30 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 10'da verilen IR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 11'de 21-30 tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri sunulmuştur. Bu tip bileşikler elde edilirken çeşitli ester etoksikarbonilhidrazonlar (11-20) p-aminoasetofenon ile reaksiyona sokulmuş ve karşılık gelen triazol-5-on bileşikleri elde edilmiştir. Ester etoksikarbonilhidrazonlara ilişkin karakteristik N-H piki 8.18-8.46 ppm aralığında [95,96] görülürken halka kapanması sonucu N-H protonuna ait sinyal, triazol halkasının yapısal özelliği sonucu olarak ortaya çıkan asidik karakter sebebiyle oldukça aşağı alana kaydığı gözlenmiş ve yaklaşık olarak 10.63-12.24 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Bununla beraber kullanılan çözücünün de kimyasal kaymada etkili olduğu görülmüştür. Örneğin benzer bileşik olan 28 ve 30 nolu maddeler CDCl_3 içerisinde alınmış ve N-H piki 10.96 ppm de çıkmıştır. Buna karşılık 29 nolu bileşik DMSO-d_6 içerisinde alınmış ve N-H pikinin 11.88 ppm de çıktığı görülmüştür. Benzer olarak 25 ve 27 nolu bileşikler CDCl_3 içerisinde alınmış ve N-H piki sırayla 10.63 ve 10.82 ppm de çıkmıştır. Fakat 26 nolu bileşik DMSO-d_6 içerisinde alınmış ve N-H pikinin 11.93 ppm de çıktığı görülmüştür. Bu etkinin sadece N-H sinyallerinde görüldüğü tespit edilmiş diğer piklerde bu durum fark edilmemiştir.

Triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı aromatik halkadaki H pikleri 1-4 disüstitüe aromatik halkada beklenen AA'XX' sistemini vermektedir. Buna göre AA'XX' sisteminin AA' kısmını oluşturan pikler dublet olarak 7.06-7.61 ppm arasında, XX' kısmını oluşturan pikler ise yine dublet olarak 7.90 ile 8.10 ppm arasında görülmektedir. Bu piklerde hesaplanan J sabitlerinin aynı olması, AA'XX' sistemini desteklemektedir. Bunun yanında triazol halkasının 3 nolu karbonuna bağlı süstitüe gruplarda bulunan aromatik halkada 25 ve 28 nolu bileşikler için yine AA'XX' sistemi görülmektedir. Bu bileşiklerde AA'XX' sisteminin AA' kısmını oluşturan pikler dublet olarak sırayla 6.91 ve 6.85 ppm'de, XX' kısmını oluşturan pikler ise yine dublet olarak 6.99 ve 7.17 ppm'de görülmektedir. Bu pozisyondaki diğer aromatik H pikleri 6.74 ile 7.36 ppm arasında multiplet olarak görülmektedir.

Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı $-\text{CH}_2$ grubuna, alifatik $-\text{CH}_3$ grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 2.48 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 3.78-3.94 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki $-\text{CH}_3$ grubu ise 1.03-2.27 ppm arasında görülmektedir. Bunun yanında 30 nolu bileşikte bulunan metil grubu $-\text{CH}_2$ protonları ile

uzak mesafe etkileşimi ile dublete yarılmış, $-\text{CH}_2$ grubu ise metil protonları tarafından kuartete yarılmış olarak görülmektedir. Bunun yanında, triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan ve karbonil grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ de kimyasal kayma değeri aşağı alana kayarak 2.51-2.64 ppm arasında tek pik halinde görülmektedir.

21-30 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 11’de verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 12’de 21-30 tipi bileşiklere ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri sunulmuştur. Triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil karbonu doğrudan aromatik halkaya bağlı bulunduğundan dolayı, spektrumda en aşağı alanda 196.99-197.86 ppm aralığında görülmektedir. Bunun yanında triazol halkasındaki karbonil karbonu literatürde de verildiği [95,96] gibi 153.81-155.80 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca bu halkadaki $\text{C}=\text{N}$ grubu karbonları da yine beklendiği üzere 143.38-149.80 ppm arasında görülmektedir.

Bu bileşiklerde bulunan aromatik halkadaki karbonlar 125.50-141.28 ppm aralığında beklenen sayıda görülmektedir. Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı $-\text{CH}_2$ grubuna, metil grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 19.34 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 30.48-38.10 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki metil grubundaki karbon sinyalleri ise 9.52 ve 12.43 ppm de görülmekte iken aromatik halkaya bağlanınca kimyasal kayma değerleri 20.08-21.25 ppm arasına kaymaktadır. Bunun yanında, triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan ve karbonil grubuna bağlı metil karbonunda kimyasal kayma değeri aşağı alana kayarak 26.76-27.48 ppm arasında görülmektedir.

21-30 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 12’de verilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 13’de 21-30 tipi bileşiklere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu bileşiklere ait C, H ve N miktarları ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik değerler ile analiz sonuçları uyum içinde olup önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Çalışmamızın ikinci kısmında 11-20 tipi hidrazon bileşikleri p-aminobenzeno ile reaksiyona sokulmuş ve karbonil grubu içeren 31-40 tipi bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları Tablo 14, Tablo 15, Tablo 16 ve Tablo 17’de verilmiştir.

Tablo 14. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm⁻¹)

Bileşik No	-NH	Aromatik CH	Alifatik CH	C=O	C=N	1,4-disub. Arom. Halka	Monosub. Aromatik Halka
31	3192	3068	2931	1707 1649	1592	853	696, 733
32	3189	3070	2939	1724 1656	1587	856	695, 733
33	3161	3062	2943	1698 1668	1599	812	692, 738 676, 700
34	3171	3058	2926	1697 1666	1587	826	708, 746 671, 699
35	3155	3047	2988	1710 1658	1583	809 853	695, 741
36	3168	3080	2931	1711 1667	1581	863	699, 744
37	3172	3067	2918	1713 1660	1587	852	700, 750
38	3162	3053	2922	1700 1660	1575	800 829	701, 743
39	3171	3061	2917	1712 1666	1583	821	700, 758
40	3173	3063	2939	1702 1660	1576	814	696, 741

Tablo 15. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	Çözücü	-CH ₃	-CH ₂	Ar-H	-NH
31	CDCl ₃	2.22, s, 3H	-	7.84, AA'XX', J=8.8 7.96, AA'XX', J=8.8 7.45-7.67, m, 5H	10.65, s, 1H
32	DMSO-d ₆	1.06, t, J=7.2	2.51, k, 2H J=7.2	7.64, AA'XX', J=8.4 7.88, AA'XX', J=8.4 7.56-7.81, m, 5H	11.78, s, 1H
33	DMSO-d ₆	-	-	7.30-7.83, m, 14H	12.30, s, 1H
34	DMSO-d ₆	-	3.91, s, 2H	6.96-7.75, m, 14H	11.86, s, 1H

Tablo 15'in devamı

35	CDCl ₃	-	3.82, s, 2H	7.16, AA'XX', J=4.2	11.08, s, 1H
				7.26, AA'XX', J=4.2	
				6.92, AA'XX', J=8.0 7.50, AA'XX', J=8.0	
				7.59-7.84, m, 5H	
36	CDCl ₃	-	3.84, s, 2H	7.26, AA'XX', J=8.4	11.09, s, 1H
				7.84, AA'XX', J=8.4	
				6.86-7.81, m, 9H	
37	CDCl ₃	-	3.99, s, 2H	7.33, AA'XX', J=8.8	10.70, s, 1H
				7.85, AA'XX', J=8.8	
				7.16-7.81, m, 9H	
38	DMSO-d ₆	2.35, s, 3H	3.89, s, 2H	6.89, AA'XX', J=8.4	11.89, s, 1H
				7.02, AA'XX', J=8.4	
				7.45-7.79, m, 9H	
39	DMSO-d ₆	2.18, s, 3H	3.90, s, 2H	6.78-7.80, m, 13H	11.92, s, 1H
40	DMSO-d ₆	1.45, d, J=6.9	4.08, k, J=6.9	7.23, AA'XX', J=8.6	11.94, s, 1H
				7.67, AA'XX', J=8.6	

Tablo 16. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin ¹³C-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	Çözücü	-CH ₃	-CH ₂	Ar-C	C=N	Triazol C=O	C=O
31	CDCl ₃	12.21	-	127.21, 129.10, 130.25, 131.56, 133.24, 136.18, 137.71, 138.01	144.51	155.19	195.72
32	DMSO-d ₆	10.31	20.13	127.78, 129.40, 130.41, 131.39, 133.69, 137.24, 137.30, 137.35	148.21	154.86	195.67
33	DMSO-d ₆	-	-	126.75, 127.41, 127.65, 128.57, 129.53, 129.90, 130.42, 132.84, 136.42, 136.57, 137.05	145.06	154.09	194.84
34	DMSO-d ₆	-	32.00	126.58, 127.14, 128.19, 128.54, 129.57, 130.26, 132.91, 134.75, 136.20, 136.55, 139.03	145.60	154.02	194.90
35	CDCl ₃	-	32.37	127.41, 128.76, 129.06, 130.18, 130.34, 131.45, 132.88, 133.23, 133.51, 135.84, 137.05, 138.05	146.17	155.49	195.68

Tablo 16'nin devamı

36	CDCl ₃	-	32.62	127.00, 127.45, 127.79, 128.72, 129.00, 130.18, 130.34, 131.47, 133.18, 134.72, 135.83, 136.38, 137.10, 138.39	145.91	155.52	195.63
37	CDCl ₃	-	30.52	127.17, 127.32, 128.69, 129.17, 129.88, 130.34, 130.76, 131.51, 132.36, 133.12, 134.16, 135.84, 137.19, 138.28	145.76	155.35	195.67
38	DMSO-d ₆	20.50	31.61	127.13, 128.40, 128.57, 128.78, 129.57, 130.29, 131.67, 132.92, 135.65, 136.26, 136.53, 136.59	145.73	154.05	194.93
39	DMSO-d ₆	20.73	31.97	125.58, 127.25, 128.11, 128.59, 129.24, 129.59, 130.28, 132.96, 134.58, 136.25, 136.53, 137.26	145.68	154.04	194.88
40	DMSO-d ₆	20.30	37.57	127.34, 127.76, 128.26, 129.09, 129.14, 129.34, 130.35, 130.82, 133.70, 136.96, 137.28, 142.08	149.45	155.04	195.69

Tablo 17. 31-40 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri

Bileşik No	(Molekül formülünden) Teorik Değerler (%)			Analiz Değerleri (%)		
	C	H	N	C	H	N
31	68.81	4.69	15.05	68.45	4.77	14.89
32	69.61	5.15	14.33	69.59	5.30	14.20
33	73.89	4.43	12.31	73.72	4.64	12.55
34	74.35	4.82	11.82	74.31	4.87	11.62
35	67.78	4.14	10.78	67.76	4.19	10.60
36	67.78	4.14	10.78	67.68	4.21	10.54
37	67.78	4.14	10.78	67.56	4.28	10.63
38	74.78	5.18	11.37	74.43	5.23	11.34

Tablo17'nin devamı

39	74.78	5.18	11.37	74.61	5.22	11.23
40	74.78	5.18	11.37	74.58	5.14	11.11

31-40 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrumları Tablo 14'de incelendiğinde bu tip bileşiklerde beklenen N-H gerilme titreşimleri $3155-3192\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Yine aromatik C-H gerilim titreşimleri beklendiği üzere $3047-3080\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve alifatik C-H gerilim titreşimleri ise $2917-2988\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

Triazol-5-on sınıfı bileşiklerin yapı karakteristiğinde belirgin olarak ortaya çıkan karbonil grubu piki 31-40 tipi bileşiklerde de $1697-1724\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin bir pik olarak görülmektedir. Triazol halkasının 4 nolu azotuna süstitüe bağlı grupta bulunan karbonil grubu 21-30 tipi bileşiklerde $1675-1688\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik verirken 31-40 tipi bileşiklerdeki karbonil grubu piki yaklaşık $20-25\text{ cm}^{-1}$ azalarak $1649-1668\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Bu azalmanın nedeni karbonil grubuna bağlı metil grubu yerine elektron çekici fenil halkası gelmesindedir.

Ayrıca spektrumda $1575-1599\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen keskin pik C=N gerilme titreşimlerine aittir. Buna ilave olarak karbonil grubuna doğrudan bağlı fenil halkasından ileri gelen monosüstitüe aromatik halka piki $671\text{ ile }758\text{ cm}^{-1}$ aralığında iki pik şeklinde görülmektedir. Yine aromatik halkaya ait 1,4-disüstitüe eğilme titreşimleri $799-863\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir.

31-40 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 14'de verilen IR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 15'de 31-40 tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri sunulmuştur. Spektrumda görülen en karakteristik pik N-H protonu olup bu protona ait sinyalin, triazol halkasının yapısal özelliği sonucu olarak ortaya çıkan asidik karakter sebebiyle oldukça aşağı alana kaydığı gözlenmiş ve yaklaşık olarak $10.65-12.30\text{ ppm}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Bununla beraber kullanılan çözücünün de kimyasal kaymada etkili olduğu görülmüştür. DMSO- d_6 içerisinde alınmış spektrumda gözlenen N-H piki, CDCl_3 içerisinde alınmış spektrumda gözlenen N-H pikine göre yaklaşık 1 ppm aşağı alana kaydığı görülmüştür.

Triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı aromatik halkadaki H pikleri 1-4 disüstitüe aromatik halkada beklenen AA'XX' sistemini vermektedir. Buna göre AA'XX' sisteminin

AA' kısmını oluşturan pikler 6.89-7.84 ppm arasında, XX' kısmını oluşturan pikler ise 7.02 ile 7.96 ppm arasında görülmektedir. Bu piklerde hesaplanan J sabitlerinin aynı olması, AA'XX' sistemini desteklemektedir. Bunun yanında karbonil grubuna bağlı fenil halkasındaki H pikleri ve triazol halkasının 3 nolu karbonuna bağlı süstitüe gruplarda bulunan aromatik halkadaki H pikleri 6.78 ile 7.84 ppm arasında multipler olarak görülmektedir.

Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı $-CH_2$ grubuna, alifatik $-CH_3$ grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 2.51 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 3.82-4.08 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki $-CH_3$ grubu ise 1.06-2.35 ppm arasında görülmektedir. Bunun yanında 40 nolu bileşikte bulunan metil grubu $-CH_2$ protonları ile uzak mesafe etkileşimi ile dublete yarılmış, $-CH_2$ grubu ise metil protonları tarafından kuartete yarılmış olarak görülmektedir.

31-40 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 15'de verilen 1H -NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 16'da 31-40 tipi bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrum verileri sunulmuştur. Triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil karbonu doğrudan aromatik halkaya bağlı olduğundan dolayı, spektrumda en aşağı alanda 194.84-195.69 ppm aralığında görülmektedir. Bunun yanında triazol halkasındaki karbonil karbonu 154.02-155.49 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca bu halkadaki $C=N$ grubu karbonları da yine beklendiği üzere 144.51-149.45 ppm arasında görülmektedir.

Bu bileşiklerde bulunan aromatik halkadaki karbonlar 125.58-142.08 ppm aralığında beklenen sayıda görülmektedir. Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı $-CH_2$ grubuna, metil grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 20.13 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 30.52-37.57 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki metil grubundaki karbon sinyalleri ise 10.13 ve 12.21 ppm de görülmekte iken aromatik halkaya bağlanınca kimyasal kayma değerleri 20.30-20.73 ppm arasına kaymaktadır.

31-40 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 16'da verilen ^{13}C -NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 17'de 31-40 tipi bileşiklere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu bileşiklere ait C, H ve N miktarları ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan

teorik değerler ile analiz sonuçları uyum içinde olup önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Çalışmamızın son kısmında 21-40 tipi bileşiklerde 4 nolu azota bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil grubu NaBH_4 ve alümina eşliğinde çözücüsüz ortamda mikrodalga ışına kullanılarak hidroksil grubuna indirgenmiş ve 41-60 tipi bileşikler elde edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak 21-30 tipi bileşikler indirgenmiştir. Bu bileşiklere ilişkin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları Tablo 18, Tablo 19, Tablo 20 ve Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 18. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr , cm^{-1})

Bileşik No	-OH	-NH	Arom. CH	Alif. CH	C=O	C=N	C-O	1,4-disub. Arom. Halka
41	3303	3192	3094	2930	1692	1598	1088	804
42	3294	3183	3091	2929	1697	1592	1090	801
43	3414	3197	3060	2970	1701	1515	1089	803
44	3359	3183	3065	2978	1725 1701	1591	1088	819
45	3306	3182	3080	2972	1730 1700	1591	1087	822
46	3306	3183	3063	2977	1731 1701	1591	1088	819
47	3426	3186	3068	2965	1691	1575	1089	808
48	3420	3177	3051	2973	1702	1577	1090	822
49	3419	3168	3058	2961	1705	1578	1088	820
50	3474	3184	3064	2984	1697	1571	1089	811

Tablo 19. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin $^1\text{H-NMR}$ spektrum değerleri (δ , ppm)

Bileşik No	-CH ₃	-CH ₂	-CH	-OH	Ar-H	-NH
41	1.34, d, J=6.4	-	4.76, dk, J=6.4	5.23, d, J=3.8	7.31, AA'XX', J=8.4 7.46, AA'XX', J=8.4	11.53, s, 1H
	2.02, s, 3H					
42	1.00, t, J=7.4	2.36, q, J=7.4	4.77, dk, J=6.6	5.28, d, J=4.3	7.30, AA'XX', J=8.4 7.45, AA'XX', J=8.4	11.58, s, 1H
	1.33, d, J=6.6					
43	1.33, d, J=6.6	-	4.76, dk, J=6.6	5.30, d, J=4.4	7.20, AA'XX', J=8.6 7.41, AA'XX', J=8.6	12.17, s, 1H
					7.27-7.38, m, 5H	

Tablo 19'un devamı

44	1.47, d, J=6.5	3.77, s, 2H	4.90, k, J= 6.5	2.61, bs, 1H	7.03, AA'XX', J=8.4	10.58, s, 1H
					7.38, AA'XX', J=8.4 6.94-7.26, m, 5H	
45	1.48, d, J=6.5	3.73, s, 2H	4.91, k, J=6.5	2.56, bs, 1H	7.05, AA'XX', J=8.4	10.59, s, 1H
					7.40, AA'XX', J=8.4	
					6.89, AA'XX', J=8.4 7.15, AA'XX', J=8.4	
46	1.34, d, J=6.2	3.82, s, 2H	4.77, d, J=6.2	5.30, bs, 1H	7.01, AA'XX', J=7.6	11.78, bs, 1H
					7.42, AA'XX', J=7.6 7.19-7.23, m, 4H	
47	1.31, d, J=5.6	3.84, s, 2H	4.75, bs, 1H	5.25, s, 1H	7.21-7.43, m, 8H	11.69, s, 1H
48	1.48, d, J=6.5	3.72, s, 2H	4.92, k, J=6.5	2.28, bs, 1H	7.06, AA'XX', J=8.4	10.34, s, 1H
	2.28, s, 3H				7.40, AA'XX', J=8.4 6.85, AA'XX', J=8.0 7.00, AA'XX', J=8.0	
49	1.46, d, J=6.4	3.72, s, 2H	4.88, k, J=6.4	3.07, s, 1H	7.01, AA'XX', J=8.2	10.90, s, 1H
	2.21, s, 3H				7.37, AA'XX', J=8.2 6.72-7.07, m, 4H	
50	1.46, d, J=6.5	3.79, dk, J=7.2	4.88, k, J=6.5	2.40, s, 1H	7.16, AA'XX', J=8.4	10.46, s, 1H
	1.55, d, J=7.2				7.31, AA'XX', J=8.4 6.86-7.16, m, 4H	

Tablo 20. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin ¹³C-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	-CH ₃	-CH ₂	-CH	Ar-C	C=N	C=O
41	13.00 26.52	-	68.33	126.85, 127.40, 132.02, 144.52	148.34	155.04
42	10.42 26.49	19.98	68.33	126.91, 127.64, 131.99, 148.47	148.59	155.30
43	26.51	-	68.24	126.79, 127.83, 127.99, 128.29, 129.19, 130.46, 132.65, 146.12	148.40	155.35
44	25.62	32.82	69.88	126.74, 127.35, 127.76, 128.76, 128.83, 131.42, 134.70, 147.19	147.42	155.78
45	25.66	32.21	69.85	126.85, 127.69, 128.92, 130.21, 131.31, 133.11, 133.34, 146.73	147.58	155.69
46	25.90	31.39	67.52	125.96, 126.60, 127.01, 127.41, 128.64, 129.95, 130.83, 132.66, 137.33, 145.52	147.88	154.36

Tablo 20'nin devamı

47	26.57	30.64	68.30	126.87, 127.67, 127.79, 129.45, 129.79, 131.68, 131.95, 133.58, 133.86, 145.59	148.68	155.12
48	21.22 25.60	32.43	69.94	126.72, 127.78, 128.72, 129.46, 131.56, 136.99, 147.32	147.42	155.67
49	21.47, 25.59	32.73	69.78	125.90, 126.68, 127.79, 128.04, 128.62, 129.63, 131.42, 134.60, 138.37, 147.27	147.48	155.89
50	19.99, 25.62	37.91	69.91	126.52, 127.27, 127.44, 128.07, 128.08, 128.81, 131.42, 141.52, 147.28	150.51	156.02

Tablo 21. 41-50 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri

Bileşik No	(Molekül formülünden) Teorik Değerler (%)			Analiz Değerleri (%)		
	C	H	N	C	H	N
41	60.26	5.98	19.17	60.13	5.90	19.18
42	61.79	6.48	18.01	61.75	6.40	18.05
43	68.31	5.37	14.94	68.40	5.33	14.67
44	69.14	5.80	14.23	69.22	5.81	14.29
45	61.91	4.89	12.74	61.80	4.81	12.70
46	61.91	4.89	12.74	61.90	4.84	12.77
47	61.91	4.89	12.74	61.90	4.81	12.77
48	69.88	6.19	13.58	69.85	6.21	13.54
49	69.88	6.19	13.58	69.75	6.21	13.53
50	69.88	6.19	13.58	69.91	6.22	13.44

41-50 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrumları Tablo 18'de incelendiğinde, karbonil grubunun hidroksil grubuna indirgenmesiyle 21-30 tipi bileşiklerin IR spektrumundan farklı olarak 3294-3474 cm^{-1} arasında beklenen O-H piki görülmektedir. Yine triazol halkasında bulunan asidik N-H gerilme titreşimleri 3168-3197 cm^{-1} aralığında

görülmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri beklendiği üzere 3051-3094 cm^{-1} aralığında ve alifatik C-H gerilme titreşimleri ise 2929-2984 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

Triazol-5-on sınıfı bileşiklerin yapı karakteristiğinde belirgin olarak ortaya çıkan karbonil grubu piki, bu tip bileşiklerde de 1691-1705 cm^{-1} aralığında keskin bir pik olarak görülmektedir. 41-50 tipi bileşiklerin hedeflenen yapıda olduğunun en belirgin göstergesi ise 21-30 tipi bileşiklerde 1675-1688 cm^{-1} aralığında görülen triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil grubu pikinin kaybolmasıdır.

Spektrumda 1515-1598 cm^{-1} aralığında görülen keskin pik C=N gerilme titreşimlerine aittir. Buna ilave olarak yine 21-30 tipi bileşiklerin IR spektrumundan farklı olarak indirgenme sonucu oluşan C-O bağına ait gerilme titreşimleri 1087-1090 cm^{-1} aralığında orta şiddette belirgin bir pik olarak görülmektedir. Ayrıca triazol halkasının 4 nolu azotuna doğrudan bağlı fenil halkasından ileri gelen 1,4-disüstitüe aromatik halka piki 801-822 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

41-50 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 18'de verilen IR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 19'da 41-50 tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri sunulmuştur. Bu bileşiklerden 41-43, 46 ve 47 nolu olanlar DMSO- d_6 içerisinde, 44, 45, 48-50 nolu olanlar ise CDCl_3 içerisinde çözeltisi hazırlanarak NMR spektrumu çekilmiştir. Spektrumun en aşağı alanında görülen pik beklenildiği üzere N-H protonuna ait olup yaklaşık olarak 10.34-12.17 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Bazı bileşiklerde bu pikin 1 ppm kadar aşağı alan kayması kullanılan çözücünden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak DMSO- d_6 içerisinde alınmış spektrumda gözlenen pikler, CDCl_3 içerisinde alınmış spektrumda gözlenen piklere göre yaklaşık 1 ppm aşağı alana kaydığı görülmüştür.

Triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı aromatik halkadaki H pikleri 1-4 disüstitüe aromatik halkada beklenen AA'XX' sistemini vermektedir. Buna göre AA'XX' sisteminin AA' kısmını oluşturan pikler 7.01-7.32 ppm arasında, XX' kısmını oluşturan pikler ise 7.31 ile 7.48 ppm arasında görülmektedir. Bu piklerde hesaplanan J sabitlerinin aynı olması, AA'XX' sistemini desteklemektedir. 21-30 tipi bileşiklerde karbonil grubunun etkisinden dolayı bu pikler daha aşağı alanda görülürken 41-50 tipi bileşiklerde karbonil grubunun yerini hidroksil grubu almasından dolayı kimyasal kayma değerlerinin yukarı alanda çıktığı görülmüştür. Bunun yanında triazol halkasının 3 nolu karbonuna bağlı süstitüe gruplarda bulunan aromatik halkadaki H pikleri ise 6.72 ile 7.43 ppm arasında multipler olarak görülmektedir.

¹H-NMR spektrumu ile 41-50 tipi bileşiklerin beklenen yapıda olduğunu gösteren en belirgin pikler karbonil grubunun indirgenmesiyle oluşan -OH ve -CH sinyalleridir. Yalnız burada kullanılan çözücü özellikle -OH'a ait kimyasal kayma değerinin yerini ve pikin karakteristiğini önemli ölçüde etkilemektedir. DMSO-d₆ içerisinde çekilen spektrumda -OH sinyalleri 5.23-5.31 ppm aralığında komşu -CH protonlarından dolayı dublete yarılmış olarak görülmekte iken CDCl₃ içerisinde çekilen spektrumda -OH sinyalleri 2.28-3.07 ppm aralığında singlet olarak görülmektedir. Bunun yanı sıra DMSO-d₆ içerisinde çekilen spektrumda -CH sinyalleri 4.75-4.78 ppm aralığında -OH'dan dolayı dublete, -CH₃'den dolayı kuartete yarılmış olarak dubletin kuarteti şeklinde görülmektedir. Fakat CDCl₃ içerisinde çekilen spektrumda kimyasal kayma değeri biraz aşağı alana kaymış ve 4.88-4.92 ppm aralığında yalnızca metil protonlarından etkilenecek kuartete yarılmıştır.

48 nolu bileşikte D₂O ile yerdeğiştirme (exchange) yapılmış ve 2.28 ppm de görülen -OH piki ve 10.34 ppm de görülen -NH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Böylece kullanılan çözücüye bağlı olarak farklı bölgelerde görülen -OH pikinin yeri kesin olarak tespit edilmiştir.

Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı -CH₂ grubuna, alifatik -CH₃ grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 2.39 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 3.72-3.84 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki -CH₃ grubu ise 1.02-2.28 ppm arasında görülmektedir. Bunun yanında 30 nolu bileşikte bulunan metil grubu -CH₂ protonları ile uzak mesafe etkileşimi ile dublete yarılmış, -CH₂ grubu ise metil protonları tarafından kuartete yarılmış olarak görülmektedir. Bunun yanında, triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan -CH₃ protonlarına ait kimyasal kayma değeri 1.31-1.48 ppm arasında komşu -CH protonlarından dublete yarılmış olarak görülmektedir.

41-50 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 19'da verilen ¹H-NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 20'de 41-50 tipi bileşiklere ait ¹³C-NMR spektrum verileri sunulmuştur. Bu bileşiklerin hedeflenen indirgenme ürünüyle sonuçlandırılmasının en belirgin göstergesi, 21-30 tipi bileşiklerde; 196.99-197.86 ppm aralığında triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil karbonundan gelen sinyallerin kaybolmasıdır. Bunun yanında triazol halkasındaki karbonil karbonu 154.36-156.02 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca bu halkadaki C=N grubu karbonları da yine beklendiği üzere 147.42-150.51 ppm arasında görülmektedir.

Bu bileşiklerde bulunan aromatik halkadaki karbonlar 125.90-148.47 ppm aralığında beklenen sayıda görülmektedir. Triazol halkasının 4 pozisyonunda süstitüe grupta bulunan karbonil grubunun indirgenmesi sonucu oluşan -CH karbonu ise spektrumda belirgin olarak 67.52-69.94 ppm aralığında görülmektedir. Halkanın 3 pozisyonuna doğrudan bağlı CH₂ grubuna, metil grubu bağlı bulunduğunda kimyasal kayma değeri 26.49 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 30.64-37.91 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki metil grubundaki karbon sinyalleri ise 13.00 ve 10.42 ppm de görülmekte iken aromatik halkaya bağlanınca kimyasal kayma değerleri 19.99-21.47 ppm arasına kaymaktadır. Bunun yanında, triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan metil karbonundaki kimyasal kayma değeri 25.59-26.57 ppm arasında görülmektedir.

41-50 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 20’de verilen ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 21’de 41-50 tipi bileşiklere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu bileşiklere ait C, H ve N miktarları ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan teorik değerler ile analiz sonuçları uyum içinde olup önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Deneysel çalışmaların son kısmında ise 31-40 tipi bileşiklerdeki karbonil grubu hidroksil grubuna indirgenerek 51-60 tipi bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklere ilişkin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum verileri ve elementel analiz sonuçları Tablo 22, Tablo 23, Tablo 24 ve Tablo 25’de verilmiştir.

Tablo 22. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrum değerleri (KBr, cm⁻¹)

Bileşik No	-OH	-NH	Arom CH	Alif. CH	C=O	C=N	C-O	1,4-disub. Arom. Halka	Monosub. Aromatik Halka
51	3379	3184	3094	2926	1697	1596	1037	858	699, 731
52	3375	3185	3084	2982	1694	1587	1013	856	705, 749
53	3424	3185	3061	2900	1686	1552	1048	796	693, 770 701, 744
54	3431	3167	3068	2931	1708	1578	1036	797	737, 698 763, 711

Tablo 22'nin devamı

55	3439	3187	3065	2926	1696	1587	1042	818 849	740, 703
56	3431	3178	3060	2918	1693	1588	1042	803	700, 736
57	3426	3186	3066	2931	1692	1574	1049	797	699, 745
58	3407	3177	3061	2918	1698	1575	1059	797 830	699, 732
59	3381	3171	3056	2918	1701	1581	1039	800	698, 738
60	3436	3181	3061	2935	1696	1572	1045	817	697, 718

Tablo 23. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	-CH₃	-CH₂	-CH	-OH	Ar-H	-NH
51	2.10, s, 3H	-	5.86, s, 1H	3.38, bs, 1H	7.24, AA'XX', J=8.2 7.52, AA'XX', J=8.2 7.28-7.40, m, 5H	10.23, s, 1H
52	1.00, t, J=7.4	2.36, k, J=7.4	5.77, d, J=4.0	6.03, d, J=4.0	7.32, AA'XX', J=8.2 7.51, AA'XX', J=8.2 7.21-7.44, m, 5H	11.60, s, 1H
53	-	-	5.74, s, 1H	6.08, bs, 1H	7.19, AA'XX', J=8.0 7.44, AA'XX', J=8.0 7.24-7.40, m, 10H	12.16, s, 1H
54	-	3.77, s, 2H	5.74, d, J= 4.0	6.02, d, J=4.0	7.15, AA'XX', J=7.0 7.34, AA'XX', J=7.0 6.88-7.44, m, 10H	11.74, s, 1H
55	-	3.77, s, 2H	5.74, s, 1H	5.96, bs, 1H	6.92, AA'XX', J=8.4 7.42, AA'XX', J=8.4 7.12-7.38, m, 9H	11.69, bs, 1H
56	-	3.79, s, 2H	5.75, s, 1H	5.91, bs, 1H	6.90-7.45, m, 13H	11.64, bs, 1H
57	-	3.84, s, 2H	5.74, d, J=4.1	5.98, d, J=4.1	7.23, AA'XX', J=8.4 7.44, AA'XX', J=8.4 7.14-7.37, m, 9H	11.68, s, 1H
58	2.25, s, 3H	3.71, s, 2H	5.83, s, 1H	2.88, bs, 1H	6.79, AA'XX', J=8.0 6.93, AA'XX', J=8.0 7.03, AA'XX', J=8.4 7.40, AA'XX', J=8.4 7.29-7.36, m, 5H	10.20, s, 1H
59	2.18, s, 3H	3.70, s, 2H	5.80, s, 1H	3.22, bs, 1H	7.00, AA'XX', J=8.0 7.39, AA'XX', J=8.0 6.67-7.36, m, 9H	10.55, s, 1H

Tablo 23'ün devamı

60	1.42, d, J=7.1	3.90, dk, J=7.1	5.70, s, 1H	5.98, bs, 1H	6.79-7.38, m, 13H	11.77, bs, 1H
-----------	-------------------	--------------------	----------------	-----------------	-------------------	------------------

Tablo 24. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin ¹³C-NMR spektrum değerleri (δ, ppm)

Bileşik No	-CH₃	-CH₂	-CH	Ar-C	C=N	C=O
51	12.64	-	75.60	126.64, 126.88, 127.87, 128.67, 131.49, 143.30, 144.78	144.94	155.23
52	9.57	19.19	73.63	126.11, 126.80, 126.92, 128.09, 131.33, 145.19, 145.97	147.72	154.42
53	-	-	73.54	126.16, 126.84, 126.94, 127.29, 127.49, 128.08, 128.40, 129.72, 131.97, 145.15, 145.27	145.84	154.48
54	-	31.79	73.52	126.16, 126.47, 126.73, 126.98, 128.01, 128.07, 128.42, 131.07, 134.83, 145.23, 145.87	145.90	154.29
55	-	32.02	74.41	126.98, 127.57, 127.61, 127.77, 128.78, 128.84, 131.17, 131.87, 131.98, 134.63, 146.05, 146.38	146.79	155.11
56	-	32.24	74.46	127.08, 127.36, 127.58, 127.72, 127.79, 128.14, 128.82, 129.33, 130.65, 131.89, 133.53, 138.12, 145.96, 146.19	146.78	155.14
57	-	30.65	74.39	127.00, 127.58, 127.71, 127.73, 128.82, 129.42, 129.77, 131.84, 131.92, 133.47, 133.82, 145.56, 145.95	146.82	155.06
58	21.24	32.46	75.81	126.89, 127.64, 127.78, 128.08, 128.70, 128.85, 129.42, 131.40, 131.56, 136.95, 143.64, 145.21	147.44	155.59
59	21.46	32.74	75.74	125.91, 126.92, 127.71, 127.80, 128.02, 128.05, 128.61, 128.82, 129.61, 131.49, 134.47, 138.41, 143.72, 145.38	147.29	155.77
60	20.27	37.38	74.33	127.03, 127.07, 127.28, 127.39, 127.56, 127.62, 128.02, 128.05, 128.78, 128.99, 131.87, 142.20, 146.05, 146.60	149.82	155.37

Tablo 25. 51-60 tipi bileşiklere ilişkin elementel analiz değerleri

Bileşik No	(Molekül formülünden) Teorik Değerler (%)			Analiz Değerleri (%)		
	C	H	N	C	H	N
51	68.31	5.37	14.94	68.20	5.33	14.91
52	69.14	5.80	14.23	69.02	5.89	14.35
53	73.45	4.99	12.24	73.40	5.01	12.21
54	73.93	5.36	11.76	73.97	5.49	11.75
55	67.43	4.63	10.72	67.33	4.60	10.71
56	67.43	4.63	10.72	67.45	4.55	10.65
57	67.43	4.63	10.72	67.40	4.61	10.78
58	74.37	5.70	11.31	74.45	5.64	11.10
59	74.37	5.70	11.31	74.30	5.71	11.28
60	74.37	5.70	11.31	74.35	5.54	11.45

51-60 tipi bileşiklere ilişkin IR spektrumları Tablo 22’de incelendiğinde, karbonil grubunun hidroksil grubuna indirgenmesiyle 31-40 tipi bileşiklerin IR spektrumundan farklı olarak 3375-3439 cm^{-1} arasında beklenen O-H piki görülmektedir. Bunun yanında triazol halkasında bulunan asidik N-H gerilme titreşimleri 3167-3187 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Aromatik C-H gerilim titreşimleri beklendiği üzere 3056-3094 cm^{-1} aralığında ve alifatik C-H gerilim titreşimleri ise 2900-2982 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

Triazol-5-on sınıfı bileşiklerin yapı karakteristiğinde belirgin olarak ortaya çıkan karbonil grubu piki, bu tip bileşiklerde de 1686-1708 cm^{-1} aralığında keskin bir pik olarak görülmektedir. 51-60 tipi bileşiklerin hedeflenen yapıda olduğunun en belirgin göstergesi ise 31-40 tipi bileşiklerde 1649-1668 cm^{-1} aralığında görülen triazol halkasının 4 nolu azotuna süstitüe bağlı karbonil grubu pikinin kaybolmasıdır.

Spektrumda 1552-1596 cm^{-1} aralığında görülen keskin pik C=N gerilme titreşimlerine aittir. Buna ilave olarak yine 31-40 tipi bileşiklerin IR spektrumundan farklı olarak indirgenme sonucu oluşan C-O bağına ait gerilme titreşimleri 1013-1059 cm^{-1} aralığında orta şiddette belirgin bir pik olarak görülmektedir. Ayrıca triazol halkasının 4 nolu azotuna

doğrudan bağlı fenil halkasından ileri gelen 1,4-disübstitüe aromatik halka piki 796-858 cm^{-1} aralığında görülmekte iken bu pozisyona bağlı monosübstitüe aromatik halka piki 693-770 cm^{-1} aralığında iki pik şeklinde görülmektedir.

51-60 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 22’de verilen IR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 23’de 51-60 tipi bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri sunulmuştur. Bu bileşiklerden 52-57 ve 60 nolu olanlar DMSO-d_6 içerisinde, 51, 58 ve 59 nolu olanlar ise CDCl_3 içerisinde çözültisi hazırlanarak NMR spektrumu çekilmiştir. Spektrumun en aşağı alanında görülen pik beklenildiği üzere N-H protonuna ait olup yaklaşık olarak 10.20-12.16 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. 51, 58 ve 59 nolu bileşiklerde bu pikin diğerlerine göre 1 ppm kadar yukarı alana kayması kullanılan çözücünden kaynaklanmaktadır.

Triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı aromatik halkadaki H pikleri 1-4 disübstitüe aromatik halkada beklenen AA'XX' sistemini vermektedir. Buna göre AA'XX' sisteminin AA' kısmını oluşturan pikler 6.92-7.32 ppm arasında, XX' kısmın oluşturan pikler ise 7.34 ile 7.52 ppm arasında görülmektedir. Bu piklerde hesaplanan J sabitlerinin aynı olması, AA'XX' sistemini desteklemektedir. Bu pozisyonda bulunan diğer aromatik halkadaki ve triazol halkasının 3 nolu karbonuna bağlı sübstitüe gruplarda bulunan aromatik halkadaki H pikleri ise 6.67 ile 7.45 ppm arasında multipllet olarak görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu ile 51-60 tipi bileşiklerin beklenen yapıda olduğunu gösteren en belirgin pikler karbonil grubunun indirgenmesiyle oluşan -OH ve -CH sinyalleridir. Yalnız burada kullanılan çözücü özellikle -OH’a ait kimyasal kayma değerinin yerini ve pikin karakteristiğini önemli ölçüde etkilemektedir. DMSO-d_6 içerisinde çekilen spektrumda -OH sinyalleri 5.91-6.08 ppm aralığında komşu -CH protonlarından dolayı dublete yarılmış olarak görülmekte iken CDCl_3 içerisinde çekilen spektrumda OH sinyalleri 2.88-3.38 ppm aralığında yayvan singlet olarak görülmektedir. Bunun yanı sıra DMSO-d_6 içerisinde çekilen spektrumda -CH sinyalleri 5.70-5.77 ppm aralığında dublet olarak görülmektedir. Fakat CDCl_3 içerisinde çekilen spektrumda kimyasal kayma değeri biraz aşağı alana kaymış ve 5.80-5.86 ppm aralığında singlet olarak görülmektedir.

54 nolu bileşikte D_2O ile yerdeğiştirme (exchange) yapılmış ve 6.02 ppm’de dublet olarak görülen -OH ile 11.74 ppm’de singlet -NH piki kaybolmuştur. Bunun yanında 5.74 ppm’de komşu -OH’dan dolayı dublet olarak görülen -CH sinyali ise singlet olarak

görülmektedir. Böylece DMSO-d₆ içerisinde çekilen spektrumda 5.91-6.08 ppm aralığında görülen sinyallerin -OH'a ait olduğu ispatlanmıştır.

Triazol halkasının 3 pozisyonuna doğrudan bağlı -CH₂ grubuna, alifatik -CH₃ grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 2.36 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 3.70-3.90 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki -CH₃ grubu ise 1.00-2.25 ppm arasında görülmektedir. Bunun yanında 60 nolu bileşikte bulunan metil grubu, -CH₂ protonları ile uzak mesafe etkileşimi ile dublete yarılmış, -CH₂ grubu ise aromatik halka protonu ile dublete, metil protonları tarafından kuartete yarılmış ve dubletin kuarteti şeklinde görülmüştür.

51-60 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 23'de verilen ¹H-NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 24'de 51-60 tipi bileşiklere ait ¹³C-NMR spektrum verileri sunulmuştur. Bu bileşiklerin hedeflenen indirgenme ürünüyle sonuçlandırıldığı en belirgin göstergesi, 31-40 tipi bileşiklerde 194.84-195.69 ppm aralığında triazol halkasının 4 pozisyonuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil karbonundan gelen sinyallerin kaybolmasıdır. Bunun yanında triazol halkasındaki karbonil karbonu 154.29-155.77 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca bu halkadaki C=N grubu karbonları da yine beklendiği üzere 144.94-149.82 ppm arasında görülmektedir.

Bu bileşiklerde bulunan aromatik halkadaki karbonlar 125.91-146.60 ppm aralığında beklenen sayıda görülmektedir. Triazol halkasının 4 pozisyonunda süstitüe grupta bulunan karbonil grubunun indirgenmesi sonucu oluşan -CH karbonu ise spektrumda belirgin olarak 73.52-75.81 ppm aralığında görülmektedir. Halkanın 3 pozisyonuna doğrudan bağlı -CH₂ grubuna, metil grubu bağlı bulunduğu kimyasal kayma değeri 19.19 ppm olarak çıkmakta iken, aromatik halka bağlanınca kimyasal kayma değeri beklendiği üzere aşağı alana kayarak 30.65-37.38 ppm arasında görülmektedir. Bu pozisyondaki metil grubundaki karbon sinyalleri ise 9.57 ve 12.64 ppm de görülmekte iken aromatik halkaya bağlanınca kimyasal kayma değerleri 20.27-21.46 ppm arasına kaymaktadır.

51-60 tipi bileşiklere ilişkin Tablo 24'de verilen ¹³C-NMR spektrumundan elde edilen spektral veriler, önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

Tablo 25'de 51-60 tipi bileşiklere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu bileşiklere ait C, H ve N miktarları ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan

teorik değerler ile analiz sonuçları uyum içinde olup önerilen yapıları tamamen destekler niteliktedir.

4. SONUÇLAR

Genellikle çoğu organik reaksiyonlar yağ banyosu, kum banyosu ve ceketli geleneksel ısı transfer cihazları kullanılarak yapılmaktadır. Ancak bu ısıtma teknikleri oldukça yavaş ısıtma sağlar. Bundan başka bölgesel aşırı ısınmadan dolayı oluşacak ürünün, reaktifin ve reaktantların bozulmasına neden olabilir. Karşılaşılan bu problemlere çözüm getiren mikrodalga teknolojisi ile kimyacılar çok daha kısa süre içerisinde ve çok daha yüksek verimde organik sentezleri gerçekleştirebilmiştir.

Bundan dolayı organik reaksiyonlar için kullanımı, 1980'li yılların başına dayanan mikrodalga teknolojisi çok hızlı ilerlemiş ve günümüzde birçok bilimsel çalışmalarda özellikle organik kimyada yaygın bir şekilde kullanılır hale gelmiştir [2]. Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar organik bileşiğin polaritesi ne kadar büyük olursa, mikrodalga enerjisi o kadar çok absorpladığını göstermiştir. Etkin bir mikrodalga absorpsiyonu ise daha kısa sürede, daha yüksek sıcaklıklara ulaşılmasını sağlamıştır. 2.45 GHz'lik frekansa sahip mikrodalga ile polar maddeler veya iyonik türler etkileştiğinde, meydana gelen ısınmanın dielektrik ısıtmadan kaynaklandığı ileri sürülmüştür [20]. Çözücünün, reaktiflerin ve ara ürünlerin mikrodalga enerjisi farklı düzeylerde absorpsiyonu, mikrodalga fırında yapılan reaksiyonun enerji gereksinimini karşılamak için kullanılmaktadır.

Geleneksel bir enerji kaynağı olmayan mikrodalga ısıtma çeşitli organik sentezleri gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Mikrodalga enerjinin polar moleküller tarafından seçici absorpsiyonu sayesinde oldukça kısalan reaksiyon sürelerine, kolayca saflaştırılan daha temiz reaksiyonlara ve çoğu zaman çözücü israfını önleyerek daha yüksek verimlere ulaşılmıştır [2]. Bu sebeple mikrodalga ısıtma, klasik organik reaksiyonları geliştirmek için kullanılan popüler bir yöntem haline gelmiştir [97].

Kimya endüstrisinin gelişmesi çevre sorunlarını da birlikte getirmiştir. Bu sorunlar arasında canlı hayatının tehdit edilmesi ve enerji kaynaklarının tüketimi ilk sıralarda yer almaktadır. Özellikle son yıllarda bu tehditleri en aza indirmek amacıyla çevre dostu yeni yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Mikrodalga cihazlar bu yöntemleri geliştirmede kullanılan önemli bir faktör olup yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

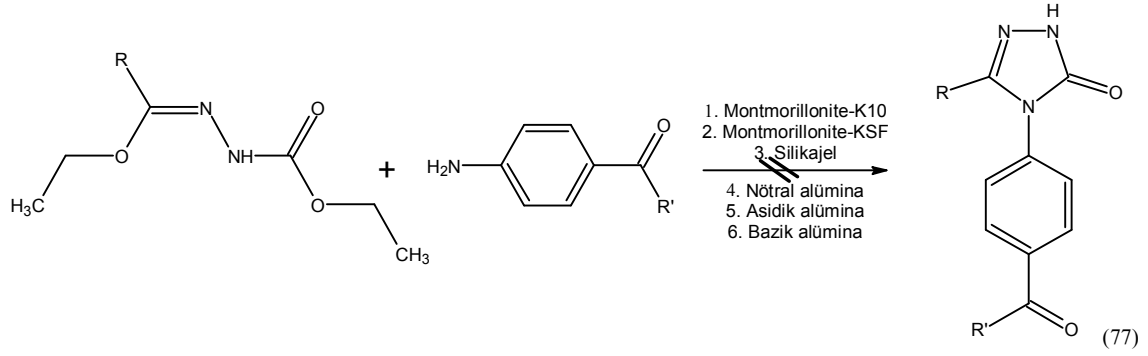
Ev tipi mikrodalga cihazları, temini kolay; maliyeti ise oldukça ekonomik olduğundan dolayı artık hemen hemen tüm organik kimya laboratuvarlarında yerini almaktadır. Fakat bu cihazların kullanılmasında karşılaşılan en büyük problem güvenlik ve sağlık unsurlarıdır.

Ani ısınmalar sonucu meydana gelen yüksek basınçtan dolayı patlamalar meydana gelebilmektedir. Bunun yanında çözücü ortamda yapılan çalışmalarda ise çözücü buharları sağlık açısından ciddi sonuçlar doğurabilmektedir. Bu problemlerin önüne geçebilmek için ev tipi mikrodalga cihazlar kısmen modifiye edilmiş; fakat bu sorunlar tamamen ortadan kaldırılamamıştır.

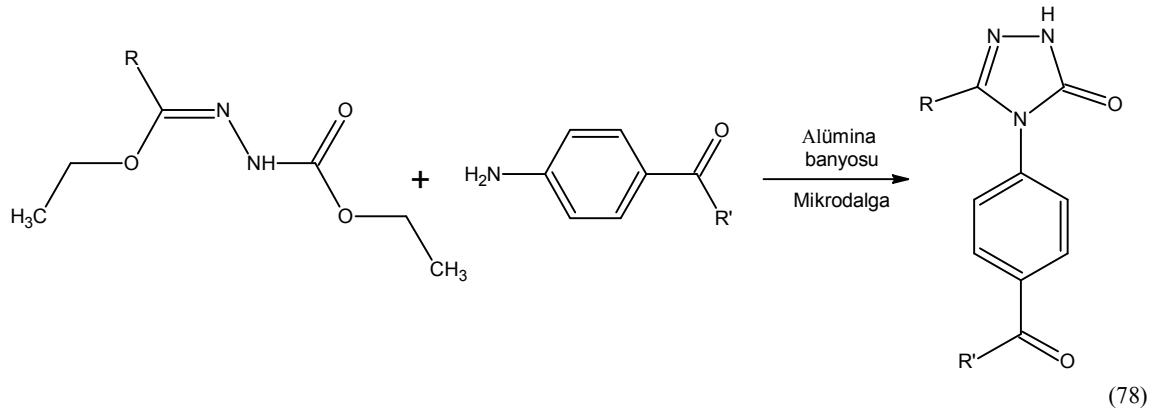
1,2,4-Triazol-5-on bileşiklerinin mikrodalga yöntemi kullanılarak sentez çalışmaları grubumuz tarafından yakın zamanda gerçekleştirilmiştir [91,98]. Fakat bu çalışmalarda çözücü kullanıldığından dolayı, yukarıda bahsedilen problemler ile karşılaşmıştır. Bundan dolayı, bu doktora çalışmasında 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin çözücüsüz ortamda mikrodalga ışına kullanılarak sentezlenmesi sağlanmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin 4 nolu azotuna bağlı süstitüe grupta bulunan karbonil grubu yine çözücüsüz ortamda hidroksil grubuna indirgenmiştir. Böylece bu tip bileşiklerin sentezine ilişkin daha güvenli, sağlık açısından riskli olmayan, daha yüksek verimde ve çok daha kısa sürede ürünü verebilen yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bunun yanında geleneksel yöntemle, 21-40 tipi bileşikler yağ banyosunda, 41-60 tipi bileşikler çözücü içerisinde sentezlenmiş ve verimler karşılaştırılmıştır.

Bu amaçla literatüre kayıtlı olmayan toplam 40 yeni bileşik sentezlenmiştir. Bunların 10 tanesi 3-alkil(aril)-4-(4-asetilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (21-30) tipi bileşikler, 10 tanesi 3-alkil(aril)-4-(4-benzoilfenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (31-40) tipi bileşikler olup, bu bileşiklerdeki karbonil grubu indirgenerek 10 tane 3-alkil(aril)-4-(4-[1-hidroksietil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (41-50) tipi bileşikler ve 10 tane de 3-alkil(aril)-4-(4-[hidroksi(fenil)metil]fenil)-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-on (51-60) tipi bileşikler elde edilmiştir.

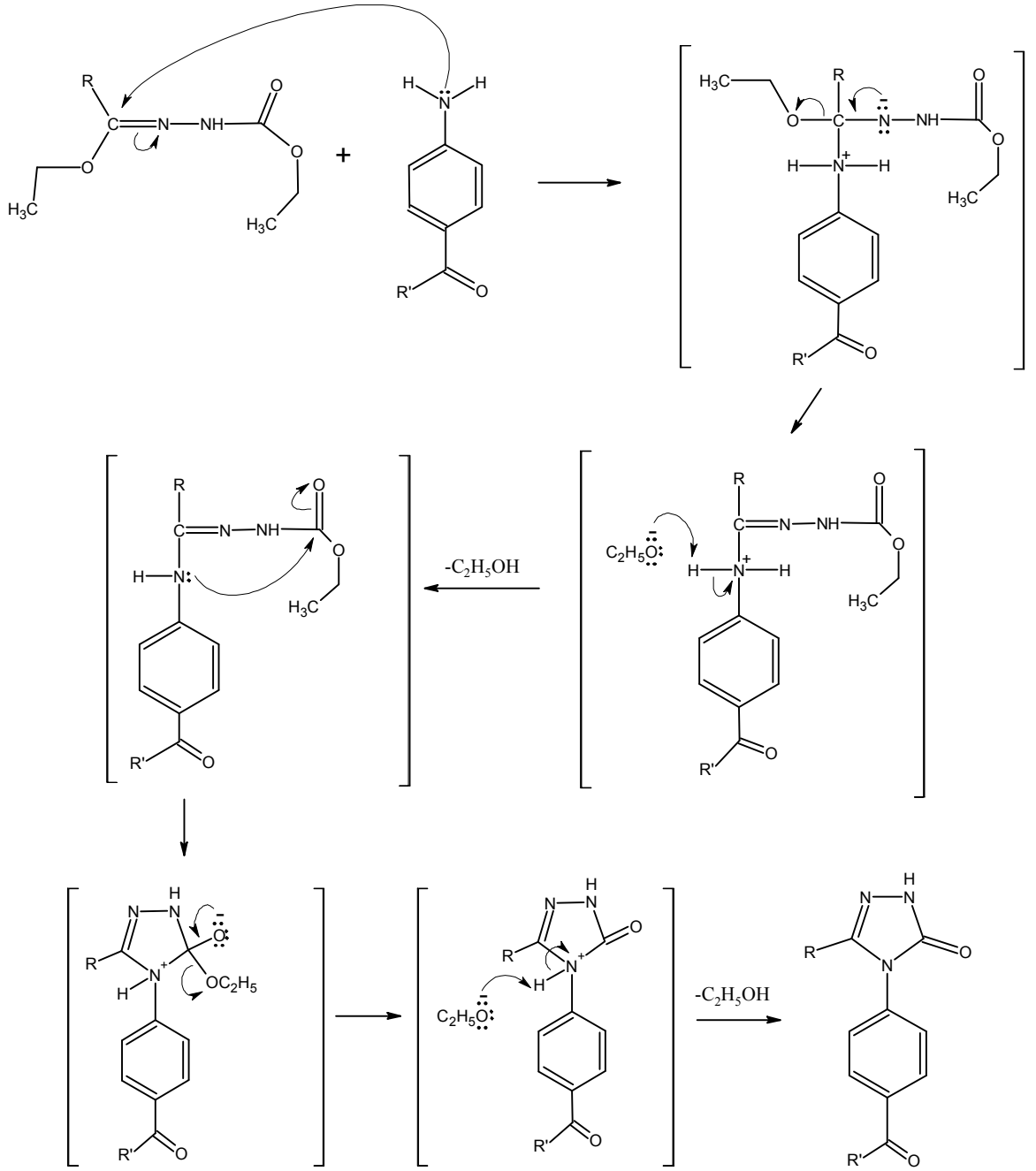
Çözücüsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda silika, alumina veya kil gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır. Genellikle bu katı maddeler üzerine substrat adsorbe edilir ve daha sonra mikrodalga ışımaya maruz tutulur. 21-40 tipi triazol 5-on türevi olan bileşikler ile montmorillonite-K10, montmorillonite-KSF, nötral alümina, asidik alümina, bazik alümina ve silikajel gibi katı maddeler ayrı ayrı iyice karıştırılıp teflon kap içerisinde mikrodalga ışımaya çeşitli sürelerde ve çeşitli güçlerde (350W, 500W, 700W ve 1000W) maruz tutulmuş, fakat beklenen ürün elde edilememiştir (Denklem 77).



Bunun yerine herhangi bir katkı maddesi kullanılmadan, ester etoksikarbonil hidrazonlar (11-20) ile amin türevi maddeler iyice karıştırılıp cam balon içerisinde fakat alümina banyosunda mikrodalga ışımaya maruz tutulmuş ve hedeflenen ürünün oluştuğu görülmüştür (Denklemler 77).



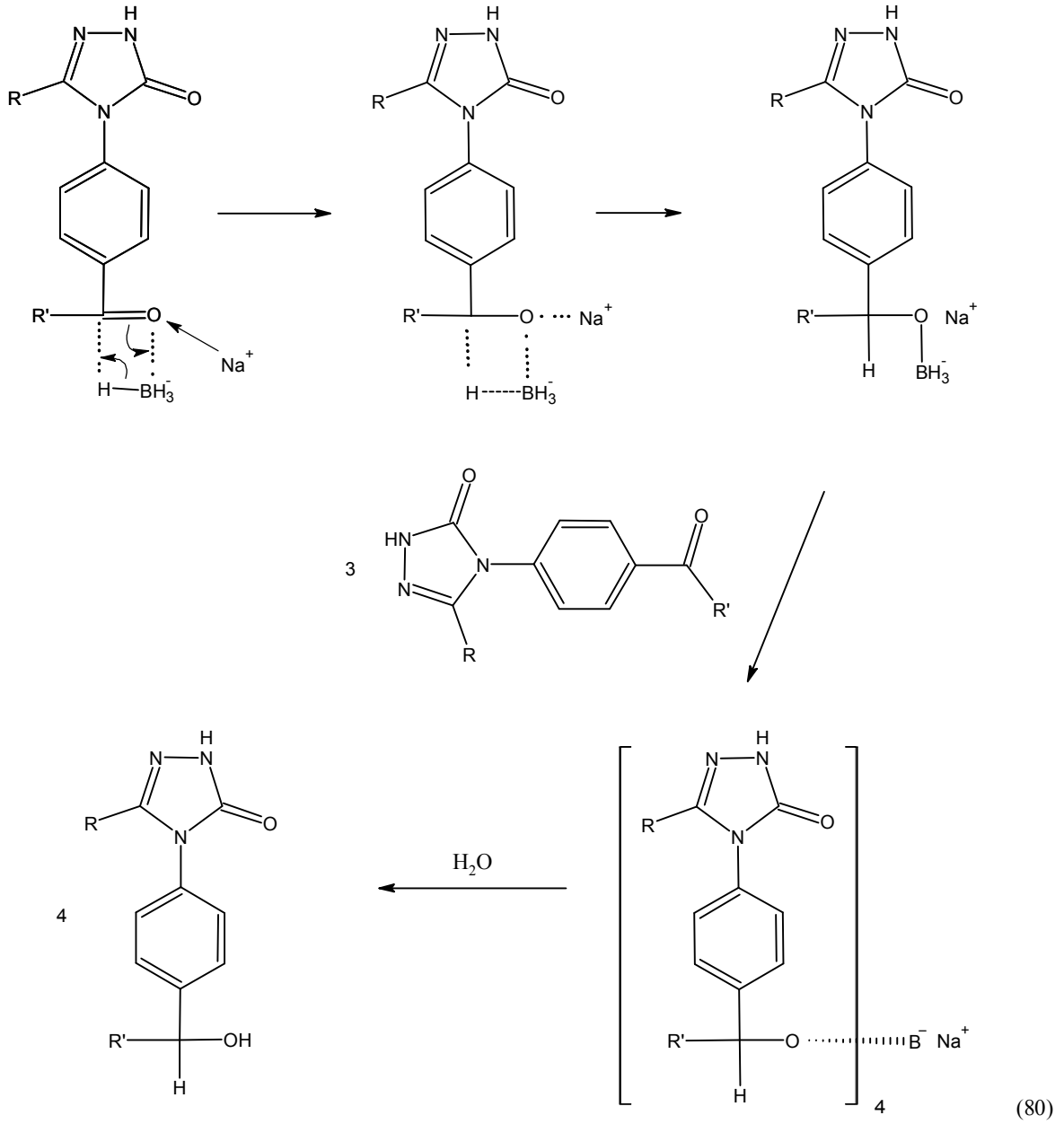
Burada kullanılan cam kap mikrodalga ışımayı absorbe ederek ortam sıcaklığını yükseltmiş ve bu sıcaklıkta reaktifler erimiştir. Ayrıca balon alümina banyosu içerisinde daldırılmıştır. Alümina, mikrodalga ışımayı büyük oranda geçirip zayıfça absorplar [9,31]. Bundan dolayı balonu çevreleyen katı alümina da ısınır ve bu ısınma çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Böylece balon içeriğindeki reaktiflerde bu ısınmadan etkilenerek daha kısa süre içerisinde erirler. Reaksiyona ait mekanizma incelendiğinde polar bir geçiş hali üzerinden ilerlediği görülmüştür. Temel hale göre geçiş durumunda gelişen yükler sebebiyle polaritenin artarak mikrodalga absorpsiyonunu kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Böylece reaksiyonun hızlandığı ve kısa sürede ürünlere dönüştüğü düşünülmüştür. Bunun yanında geleneksel yöntemle, yağ banyosu içerisinde karışımlar 160-170 °C'de 5 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karşılıklı gelen ürünler elde edilmiştir. Reaksiyonların ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile izlenerek sonlandırılmıştır. 21-40 tipi bileşiklere ilişkin reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde verilmiştir (Denklemler 79).



(79)

Çalışmamızın diğer kısmında triazol-5-on halkasının 4 nolu pozisyonunda süstitüe gruba bağlı karbonil grubu indirgenerek asimetrik karbon atomu içeren triazol-5-on türevleri elde edilmiştir. Bu amaçla Varma ve çalışma arkadaşları [61] tarafından önerilen, özellikle keton türevi bileşiklerdeki karbonil grubunun indirgenme yöntemine benzer olarak, çözücüsüz ortamda $NaBH_4$ ile alümina destekli indirgenme yöntemi bu bileşikler için denenmiş ve hedeflenen bileşikler mikrodalga ışına kullanılarak çok kısa süre içerisinde elde edilmiştir. Ayrıca 41-60 tipi bileşikler, $NaBH_4$ ile Amberlest-15 H^+

varlığında tetrahidrofuran içerisinde yaklaşık 12 saat süren reaksiyon sonucu indirgenme ürünlerine dönüşmüştür. Sentezlenen 41-60 tipi bileşiklere ilişkin reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde verilmiştir (Denklem 80).

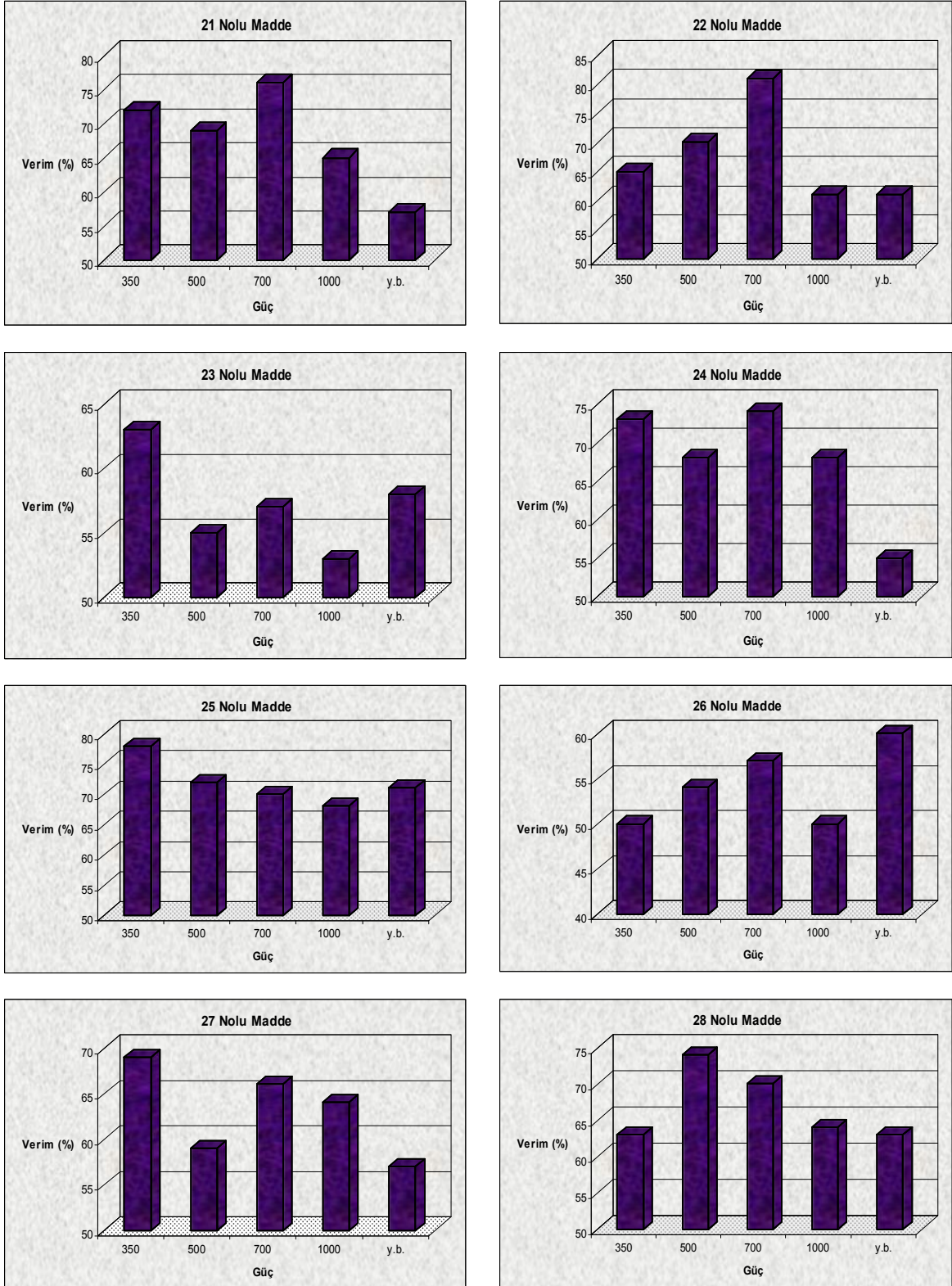


Reaksiyon mekanizmasında gösterdiğimiz gibi NaBH_4 ile yapılan indirgenme işleminde NaBH_4 'ün Na^+ kationunun $\text{C}=\text{O}$ oksijenine koordinasyonunu takiben bor atomundan nükleofilik olarak $\text{C}=\text{O}$ grubuna hidrürün transferi gerçekleşmektedir. Oluşan alkoksit türü tuza, su ilavesiyle proton transferi üzerinden nihai ürüne varılmıştır.

Çalışmamızda karbonil grubunun hidroksil grubuna indirgenme reaksiyonu, ince tabaka kromatografisi ile izlenerek sonlandırıldı. Buna göre 41-50 tipi bileşikler 4 dakika gibi kısa bir sürede indirgenirken, 51-60 tipi bileşiklerde bu süre 13 dakikaya çıkmaktadır. Bunun nedeni bu bileşiklerde karbonil grubunun hacimli gruplar arasında yer almasıdır. Hacimli komşu gruplara sahip karbonil gruplarının özellikle 51-60 tipi bileşiklerin NaBH_4 ile çözücü (metanol, etanol) içerisinde geleneksel yöntemlerle indirgenmesi gerçekleştirilememiştir. Bunun yanında iyon değiştirici katı maddeler (Amberlyst-15 H^+) ile aprotik çözümler içerisinde indirgenme ürünleri elde edilebilmiştir [99].

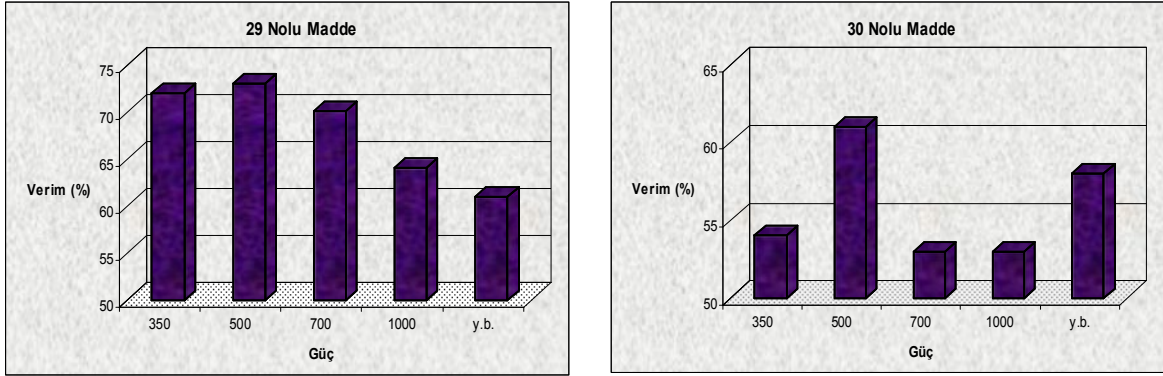
1,2,4-Triazol-5-on halkasının 1 nolu azotuna bağlı karbonil grubunun hidroksil grubuna indirgenmesiyle ilgili çalışmalar [88,100] olmasına rağmen 4 nolu azota bağlı sübstitüe grubunda bulunan karbonil grubunda indirgenme çalışmalarına rastlanılmamıştır. Bu nedenle triazol halkasının 4 nolu azotuna bağlı sübstitüe grupta bulunan ve sterik olarak engelli karbonil gruplarının çözücüsüz ortamda mikrodalga ışına kullanılarak indirgenmesi böylece asimetric karbona sahip triazol türevlerinin elde edilmesi yöntem olarak ve biyolojik özellik açısından oldukça önemlidir.

Yapmış olduğumuz çalışmada 21-40 tipi bileşiklerin sentezinde 350W, 500W, 700W ve 1000W gücünde mikrodalga ışına kullanılarak her bir güçte en uygun ışına süresi tespit edilip verimler karşılaştırıldı. 21-30 tipi bileşikler için en uygun süreler 350 W da 12 dakika, 500 W da 9 dakika, 700 W da 6 dakika ve 1000 W da 4 dakika olarak tespit edildi. Bu sürelerin altında mikrodalga ışına sonucu yağlanma olurken süre uzatıldığında verimde önemli ölçüde azalma olduğu tespit edildi. Ayrıca geleneksel yöntemle 21-40 tipi bileşiklerin sentezi yağ banyosu içerisinde gerçekleştirilip elde edilen ürünlere ilişkin verimler, mikrodalga ışına kullanılarak elde edilen ürünlere ilişkin verimler ile karşılaştırıldı. Bunun yanında mikrodalga ışına kullanılarak elde edilen bileşiklerin geleneksel yöntem ile elde edilen bileşiklere göre daha saf olduğu görüldü. Geleneksel yöntemle elde edilen bileşikler 3 defa etil asetat-petrol eteri karışımında saflaştırılırken, mikrodalga ışınmayla elde edilen bileşiklere saflaştırılma işlemi 2 defa uygulanmıştır.



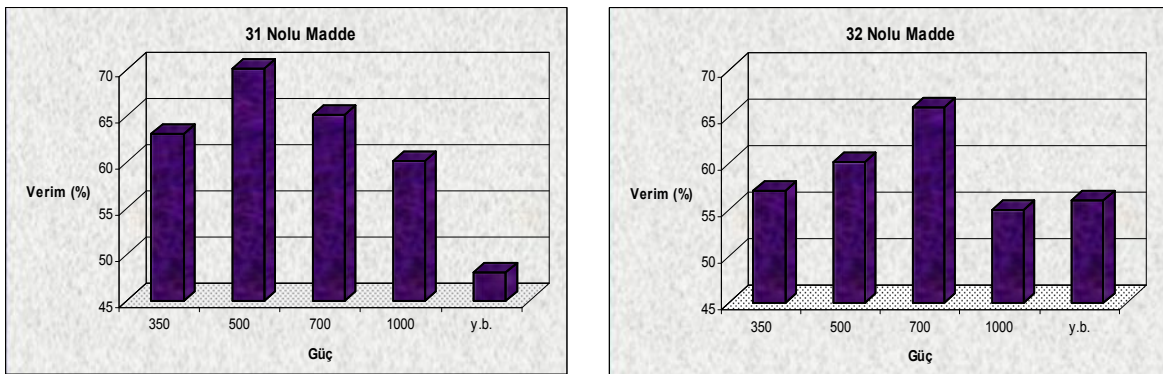
Şekil 16. 21-30 nolu bileşiklere ait mikrodalgada belli güçlerdeki ve yağ banyosundaki verimler

Şekil 16'nın devamı



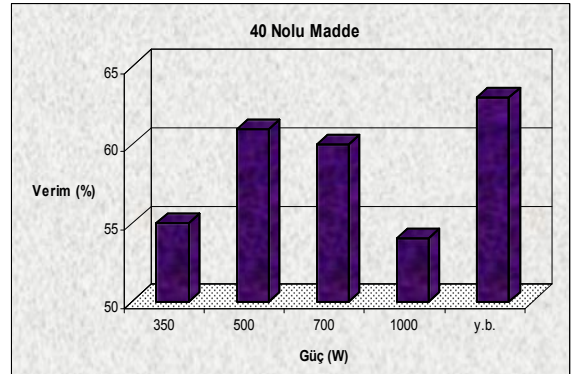
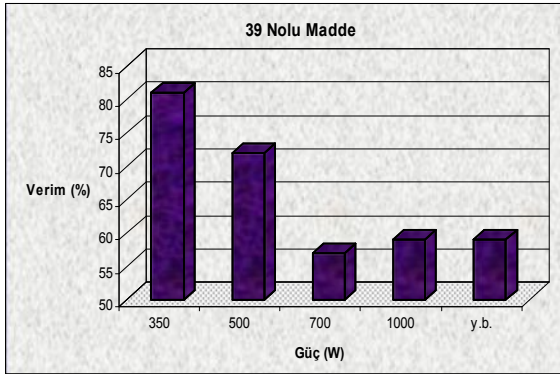
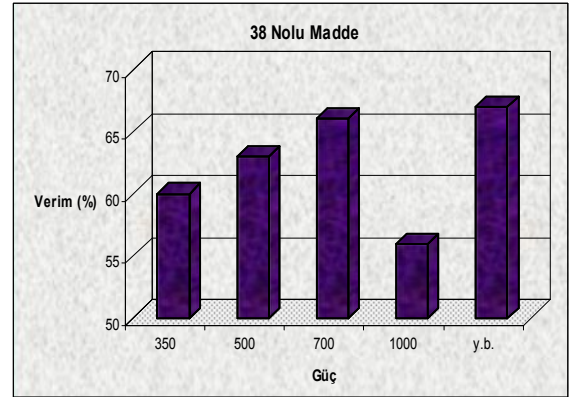
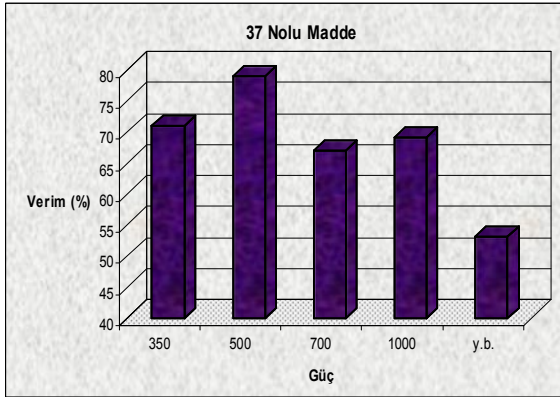
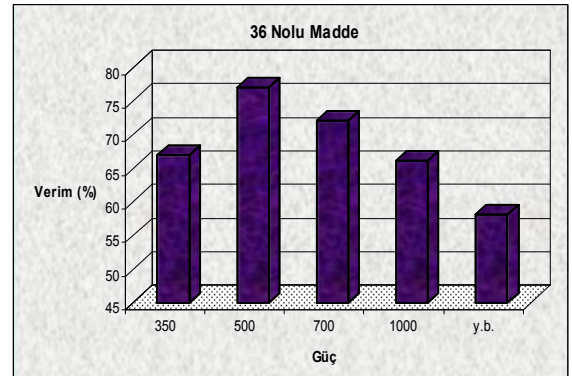
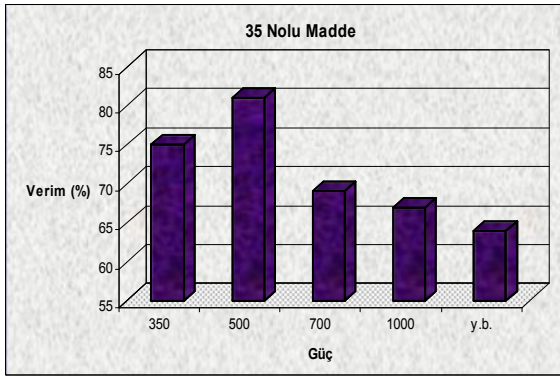
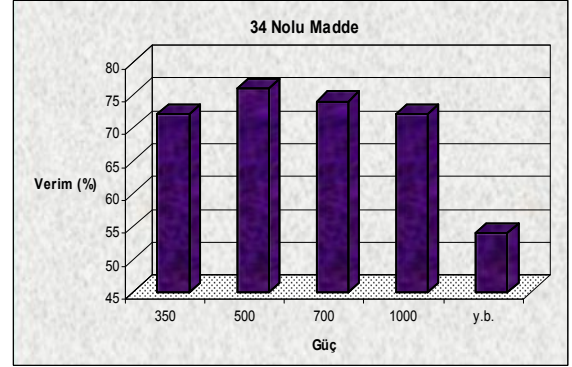
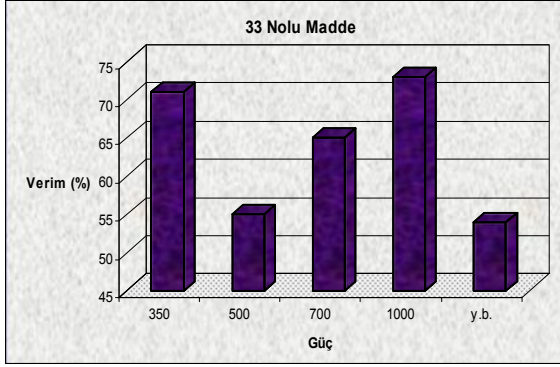
Ev tipi mikrodalga cihazları multimod olup mikrodalga ışıma numuneye tek yönden değil birçok yönden gelir. Bu arada cihazın duvarlarına da çarpan ışınların şiddetinde bir azalma olur. Bu nedenle multimod cihazlarda yapılan deneylerde özellikle verimde tekrarlanabilirlik elde etmek çok zordur. 21-30 tipi bileşiklerde en yüksek verim genellikle 500 W ile 700 W güçlerde görülmüştür. Ayrıca yağ banyosu ile geleneksel yöntemle yapılan sentezlerde elde edilen verimlerin genel olarak daha düşük oranda olduğu tespit edilmiştir.

31-40 tipi bileşikler için en uygun süreler 350 W da 13 dakika, 500 W da 10 dakika, 700 W da 7 dakika ve 1000 W da 5 dakika olarak tespit edildi. Bu sürelerin altında mikrodalga ışıma sonucu yağlanma olurken süre uzatıldığında verimde önemli ölçüde azalma olduğu tespit edildi.

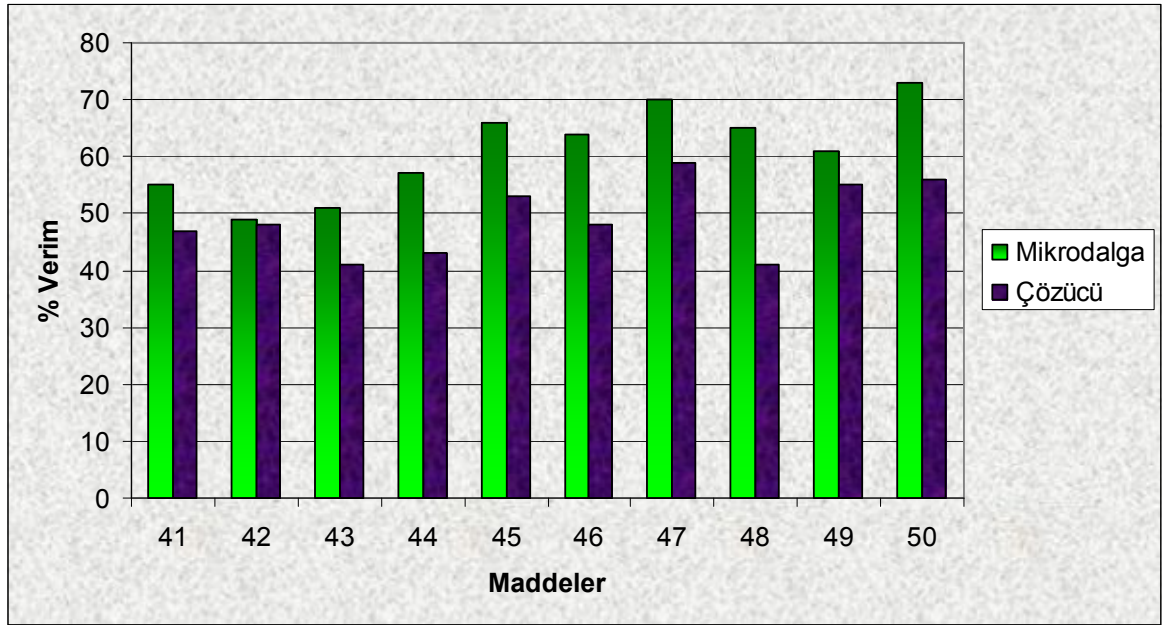


Şekil 17. 31-40 nolu bileşiklere ait mikrodalgada belli güçlerdeki ve yağ banyosundaki verimler

Şekil 17'nin devamı

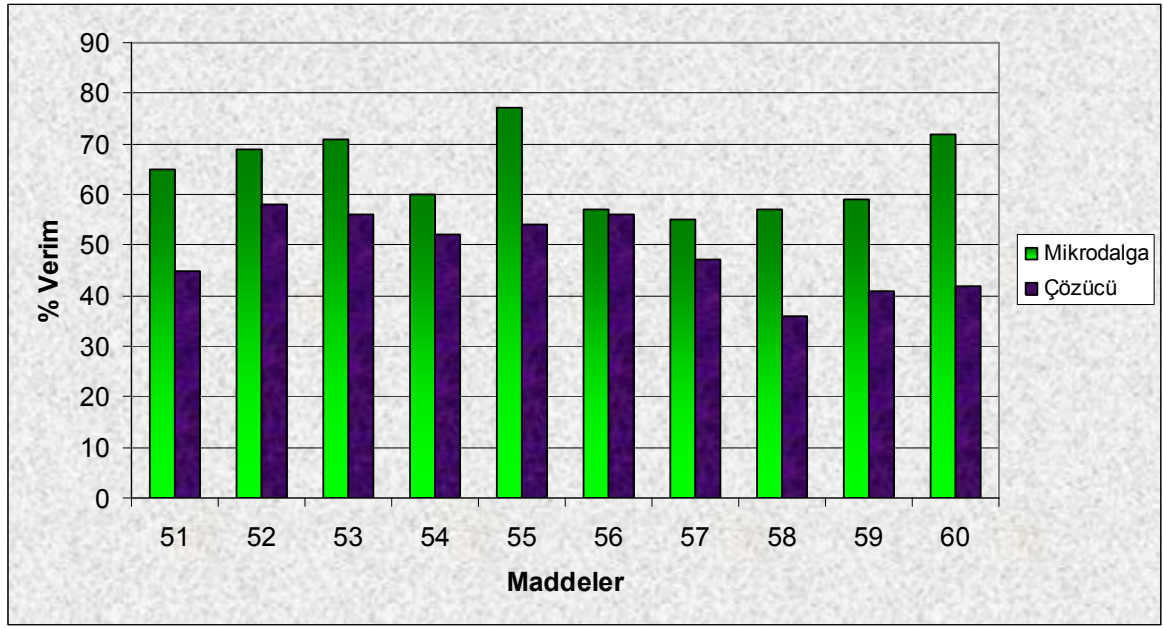


Şekil 17’de de görüldüğü gibi 31-40 nolu bileşiklerde genellikle en yüksek verim elde edildiği güç 500 W’dır. Yağ banyosuyla yapılan çalışmalarda, verim genellikle mikrodalga ışıma göre daha düşük oranda çıkmıştır. Bunun yanında bu tip bileşiklerden elde edilen verimler, 21-30 nolu bileşiklerden elde edilen verimlerden genellikle daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum 31-40 nolu bileşiklerin sentezinde kullanılan p-aminobenzofenon bileşiğindeki karbonil grubuna bağlı olan fenil halkasının elektron çekici özelliğinden dolayı karbonil grubunu daha pasif hale getirip azot üzerindeki elektronların yoğunluğunun, p-aminoasetofenon bileşiğindeki azot atomuna göre daha fazla olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 18. 41-50 nolu bileşiklere ait mikrodalgada ve çözücü içerisindeki verimlerin karşılaştırılması

Şekil 18’de görüldüğü gibi 41-50 tipi bileşiklerin mikrodalga ışına kullanılarak sentezlenmesi sonucu geleneksel sentez yöntemine göre daha yüksek verimde ürün elde edilmiştir. Bunun yanında mikrodalga yöntemiyle bu bileşikler 4 dakika gibi kısa bir sürede indirgenirken geleneksel yöntem ile 12 saat de indirgenme gerçekleşmektedir. Böylece mikrodalga yöntemi kullanılarak geleneksel yöntemle göre 180 kat daha hızlı indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 19. 51-60 nolu bileşiklere ait mikrodalgada ve çözücü içerisindeki verimlerin karşılaştırılması

Şekil 19’da ise 51-60 nolu bileşiklerin mikrodalga ışıma yöntemine göre ve geleneksel yöntemle göre ürün verimleri karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi mikrodalga yöntemi ile daha yüksek verimde ürün elde edilmiştir. Bunun yanında bu bileşiklerin elde edilmesi mikrodalga yöntemiyle 13 dakikada gerçekleşirken, geleneksel yöntem ile 12 saat de gerçekleşmiştir. Böylece geleneksel yöntemle göre 55 kat daha hızlı olarak indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

5. ÖNERİLER

Triazol bileşikleri sahip oldukları potansiyel farmakolojik özellikleri nedeniyle sentez kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bir imin türeviden olan triazol bileşiklerinin antimantar [67-70], kanser tedavisi [71], antitümör [72,73], antitüberküloz ve antibakterial [74,75] gibi özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı elde edilen 21-40 tipi bileşikler bu tür incelemelere açıktır.

Ayrıca 41-60 tipi bileşikler stereomerkez karbon içermesi bakımından önemlidir. Günümüzde özellikle enantiyomerik saflıkta bileşiklerin biyolojik etki sergilemede başarılı sonuçlar verdiği düşünülürse bu indirgenme işlemlerinde asimetric bir indirgenme ile çalışmanın yapılması enantiyomerik seçicilik bakımından etkili olacaktır. Önemli biyolojik etkiye sahip triazol bileşikleri ile enantiyomerik saflıkta kiral indirgen reaktifler içeren bileşiklerin kombinasyonu ile oluşan ürünlerin farmakolojide çok daha etkili olacağı düşünülmektedir.

Ev tipi mikrodalga cihazları ile 1,2,4-triazol-5-on bileşiklerinin çözücüsüz ortamda sentezlenmesi, geliştirilen bu yöntemle çok daha hızlı bir şekilde, güvenli bir ortamda ve sağlık açısından risk içermeyen şartlarda çalışma kolaylığı getirmiş böylece yeni triazol-5-on türevlerinin sentezi için yapılacak çalışmalara öncülük edeceği düşünülmektedir.

Bu bileşiklerin sentezi için kullanılan ev tipi mikrodalga cihazları multimodlu olup özellikle verimlerin tekrarlanabilirliği pek sağlanamamaktadır. Bu nedenle mikrodalga ışınlarının reaksiyon ortamına doğrudan gelmesini sağlayan tek modlu mikrodalga cihazları ile reaksiyon tekrar edilerek sonuçlar karşılaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J., The use of microwave ovens for rapid organic synthesis, Tetrahedron Lett., 27, 3 (1986) 279–282.
2. Kappe, C.O., Dallinger, D. and Murphree, S., Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists, Wiley VCH, Weinheim, 2009.
3. Shipe, W.D., Yang, F., Zhao, Z., Wolkenberg, S.E., Nolt, M.B. and Lindsley, C.W., Convenient and General Microwave-Assisted Protocols for the Expedient Synthesis of Heterocycles, Heterocycles, 70, 1 (2006) 655–679.
4. Bogdal, D. and Prociak, A., Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology, Blackwell Publishing, Oxford, 2007.
5. Zhu, Y.J., Wang, W.W., Qi, R.J. and Hu, X.L., Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids, Angew. Chemie- Intern. Ed., 43, 11 (2004) 1410–1414.
6. Artman, D.D., Grubbs, A.W. and Williams, R.M., Concise, Asymmetric, Stereocontrolled Total Synthesis of Stephacidins A, B and Notoamide B, J. American Chem. Soc., 129 (2007) 6336–6342.
7. Langa, F. and de la Cruz, P., Microwave Irradiation: An Important Tool to Functionalize Fullerenes and Carbon Nanotubes, Combinatorial Chem. & High Throughput Screen., 10, 9 (2007) 766–782.
8. Rejasse, B., Lamare, S., Legoy, M.D. and Besson, T., Influence of microwave irradiation on enzymatic properties: applications in enzyme chemistry, J. Enzyme Inhibition and Med. Chem., 22, 5 (2007) 519–527.
9. Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P. and Mathe, D., New Solvent-Free Organic Synthesis Using Focused Microwaves, Synthesis, 9 (1998) 1213–1234.
10. Besson, T., Thiery, V. and Dubac, J., Microwaves in Organic Synthesis, 2nd edn (ed. A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim pp. 416–455, 2006.
11. Bose, A.K., Banik, B.K., Lavlinskaia, N., Jayaraman, M. and Manhas, M.S., MORE chemistry in a microwave, Chemtech, 27, 9 (1997) 18–23.
12. Bose, A.K., Manhas, M.S., Ganguly, S.N., Sharma, A.H. and Banik, B.K. MORE Chemistry for Less Pollution: Applications for Process Development, Synthesis, 10 (2002) 1578–1591.

13. de la Hoz, A. and Diaz-Ortiz, A.(eds) The Use of Microwaves in High Through put Synthesis (a special issue), Combinatorial Chem. & High Throughput Screen., 10, 9/10 (2007) 773–934.
14. <http://www.organic-chemistry.org/Highlights/microwave.shtm>, Organic Chemistry Portal, 10.06.2009., <http://www.biotagepathfinder.com/index.jsp>, Biotage, 10.06.2009., <http://www.microwavesynthesis.net/>, The Microwave Synthesis Information Portal, 10.06.2009.
15. vonHippel, A.R., Dielectric Materials and Applications, MIT Press, Cambridge MA, USA, 1954.
16. Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W. and Gum, A., Microwave assisted synthesis a critical technology overview, Green Chem., 6 (2004) 128–141.
17. Gabriel, C., Gabriel, S., Gant, E.H., Halstead, B.S. and Mingos, D.M.P., Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, Chem. Society Rev., 27 (1998) 213–223.
18. Mingos, D.M.P. and Baghurst, D.R., Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry, Chem. Society Rev., 20, 1 (1991) 1–47.
19. Lindström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J., Microwave Assisted Organic Synthesis-a review, Tetrahedron, 57 (2001) 9225-9283.
20. Gedye, R., Smith, F. E. and Westaway, K. C., The Rapid Synthesis of Organic Compounds in Microwave Ovens, Can. J. Chem., 66 (1988) 17-26.
21. Liu, C., Microwave Assisted Organic Synthesis. Literature Seminar, Lloyd Hall. 2002.
22. Hoz, A., Ortiz, A.D., Moreno, A. and Langa, F., Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions: Methods and Applications., Eur. J. Org Chem., (2000) 3659-3673.
23. Wasserscheid, P. and Welton, T. (eds), Ionic Liquids in Synthesis, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
24. Ley, S.V., Leach, A.G. and Storer, R.I., A polymer-supported thionating reagent, J. Chem. Society-Perkin Trans. 1, (2001) 358–361.
25. Leadbeater, N.E. and Torenus, H.M., A Study of the Ionic Liquid Mediated Microwave Heating of Organic Solvents, J. Org. Chem., 67 (2002) 3145–3148.
26. Perreux, L. and Loupy, A., A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium and Mechanistic Considerations, Tetrahedron, 57 (2001) 9199-9223.

27. Baghurst, D.P. and Mingos, M.P., Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating, J. Chem. Soc. Commun., (1992) 674-677.
28. Raner, K.D., Strauss, C.R., Vyskoc, F. and Mokbel, L., A Comparison of Reaction Kinetics Observed under Microwave Irradiation and Conventional Heating, J. Org. Chem., 58 (1993) 950-953.
29. Loupy, A., Maurel, F. and Sabatie-Gogova, A., Improvements in Diels–Alder cycloadditions with some acetylenic compounds under solvent-free microwave-assisted conditions: experimental results and theoretical approaches, Tetrahedron, 60, 7 (2004) 1683–1691.
30. Loupy, A., Pigeon, P., Ramdani, M. and Jacquault, P., Solid-Liquid Phase Transfer Catalysis Without Solvent Coupled with Microwave Irradiation: A Quick and Efficient Method for Saponification of Esters, Synthetic Commun., 24 (1994) 159-165.
31. Varma, R.S., Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation, Green Chem., 1 (1999) 43–55.
32. Kappe, C.O., Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2004) 6250–6284.
33. Cave, G.W.V., Raston, C.L. and Scott, J.L., Recent advances in solventless organic reactions: towards benign synthesis with remarkable versatility, Chem. Commun., 21 (2001) 2159–2169.
34. Rothenberg, G., Downie, A.P., Raston C.L. and Scott, J.L., Understanding Solid/Solid Organic Reactions J. Am. Chem. Soc., 123, 36 (2001) 8701-8708.
35. Nüchter, M., Müller, U., Ondruschka, B., Tied, A. and Lautenschlager, W., Microwave-Assisted Chemical Reactions, Chem. Eng. Technol., 26, 12 (2003)1207–1216.
36. Varma, R.S., Chatterjee, A.K. and Varma, M., Alumina-mediated deacetylation of benzaldehyde diacetates. A simple deprotection method, Tetrahedron Lett., 34, 20 (1993), 3207-3210.
37. Varma, R.S. and Dahiya, R., Microwave-assisted oxidation of alcohols under solvent-free conditions using clayfen, Tetrahedron Lett., 38, 12 (1997) 2043–2044.
38. Varma, R.S., Saini, R.K. and Dahiya, R., Active manganese dioxide on silica: Oxidation of alcohols under solvent-free conditions using microwaves, Tetrahedron Lett., 38, 45 (1997) 7823–7824.
39. Varma, R.S. and Dahiya, R., Copper(II) nitrate on clay (claycop)-hydrogen peroxide: Selective and solvent-free oxidations using microwaves, Tetrahedron Lett., 39, 11 (1998) 1307–1308.

40. Varma, R.S. and Saini, R.K., Wet alumina supported chromium(VI) oxide: Selective oxidation of alcohols in solventless system, Tetrahedron Lett., 39, 12 (1998) 1481–1482.
41. Kabalka, G.W., Wang, L., Namboodiri, V.N. and Pagni, R.M., Rapid microwave-enhanced, solventless Sonogashira coupling reaction on alumina, Tetrahedron Lett., 41, 27 (2000) 5151–5154.
42. Garrigues, B., Laporte, C., Laurent, R., Laporterie, A. and Dubac, J., Microwave-Assisted Diels-Alder Reaction Supported on Graphite, Liebigs Ann., 5 (1996) 739–741.
43. Loupy, A., Petit, A. and Bogdal, D., *Microwaves in Organic Synthesis*, (Ed.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
44. Loupy, A., Petit, A., Ramdani, M., Yvanaef, C, Majdoub M., Labiad, B. and Villemin, D., The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions, Can. J. Chem., 71 (1993) 90–95.
45. Cleophax, J., Liage, M., Loupy, A. and Petit, A., Application of Focused Microwaves to the Scale-Up of Solvent-Free Organic Reactions, Org. Proc. Res. Dev., 4 (2000) 498–504.
46. Bogdal, D., Pielichowski, J. and Jaskot, K., Remarkable Fast *N*-Alkylation of Azaheterocycles under Microwave Irradiation in Dry Media, Heterocycles, 45, 4 (1997) 715-722.
47. Strohmeier, G.A. and Kappe, C.O., Rapid Parallel Synthesis of Polymer-Bound Enones Utilizing Microwave-Assisted Solid-Phase Chemistry, J. Combinatorial Chem., 4 (2002) 154-161.
48. Hayes, B.L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC., 2002.
49. Karstädt, D., Möllmann, K.P. and Vollmer, M. Experimente mit der Haushaltsmikrowelle Eier im Wellensalat, Physik in unserer Zeit, 35 (2004) 90–96.
50. Rickborn, B. and Wuesthoff, M.T., Kinetics, stereochemistry, and mechanism of the sodium borohydride reduction of alkyl-substituted cyclohexanones, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 6894-6904.
51. Nishimura, S., Hydrogenation and Hydrogenolysis. V. Rhodium-Platinum Oxide as a Catalyst for the Hydrogenation of Organic Compounds, Bull. Chem. Soc. Japan, 34 (1961) 32-36.
52. Cook, P.L., The Reduction of Aldehydes and Ketones with Nickel-Aluminum Alloy in Aqueous Alkaline Solution, J.Org. Chem., 27 (1962) 3873-3875.

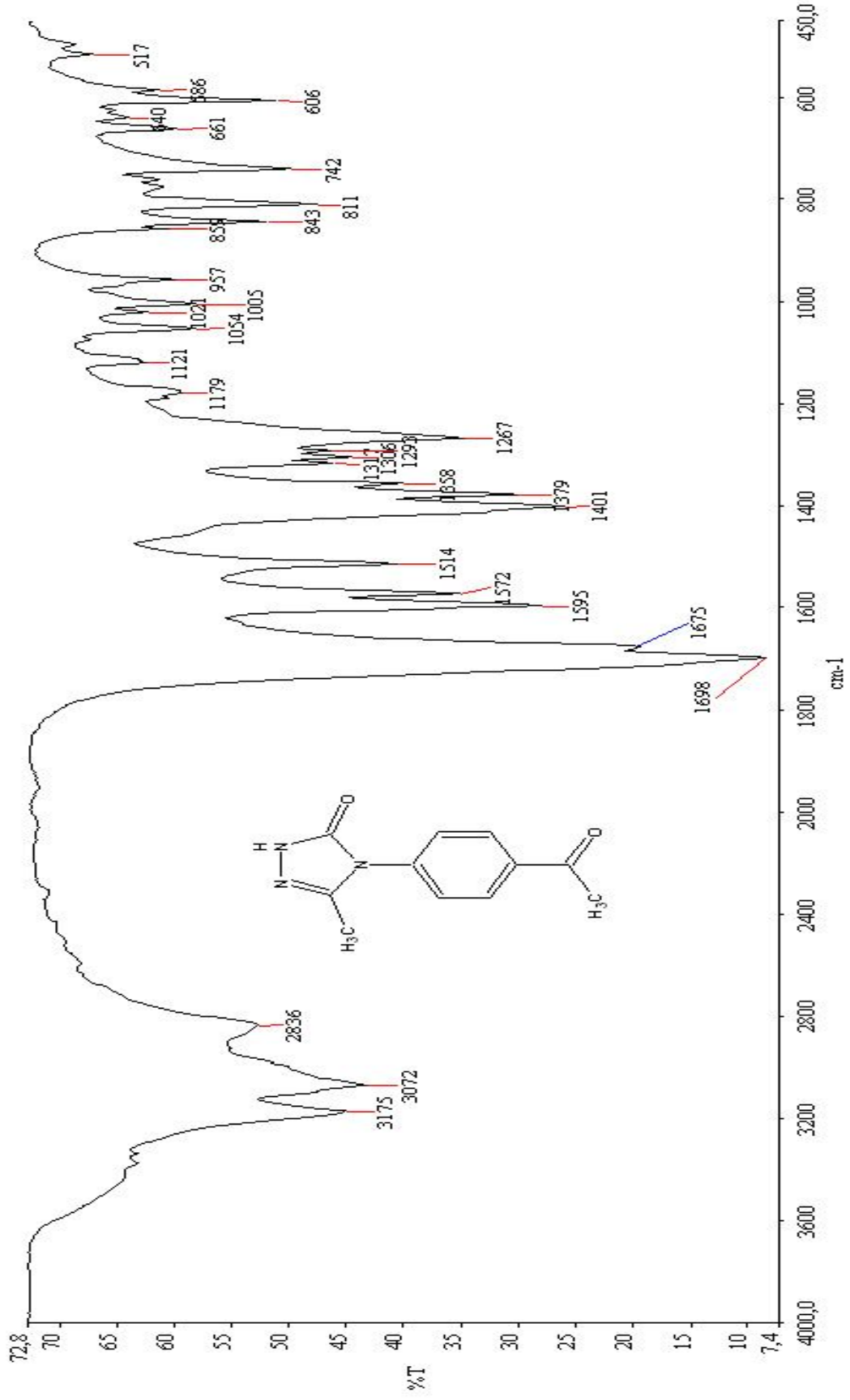
53. Thoms, E. and Mannich, C., Removal of Water from Secondary Alcohols of High Molecular Weight, Chem. Ber., 36 (1903) 2544-2550.
54. Arnone, A., Bernardi, R., Blasco, F., Cardillo, R. and Resnati, G., Trifluoromethyl vs. methyl ability to direct enantioselection in microbial reduction of carbonyl substrates, Tetrahedron, 54 (1998) 2809-2818.
55. Brown, H.C., Desai, M.C. and Jadhav, P.K., Hydroboration Diisopinocampheylborane of high optical purity. Improved preparation and asymmetric hydroboration of representative cis-disubstituted alkenes, J. Org. Chem., 47 (1982) 5065-5069.
56. Dauben W.G., Fonken, G.J. and Noyce, D.S., The Stereochemistry of Hydride Reductions, J. Am. Chem. Soc., 78v (1956) 2579-2582.
57. Cherest, M., Felkin, H., and Prudent, N., Torsional strain involving partial bonds. The stereochemistry of the lithium aluminium hydride reduction of some simple open-chain ketones, Tetrahedron Lett., 9, 18 (1968) 2199-2204.
58. Midland, M.M., Asymmetric reductions with organoborane reagents, Chem. Rev., 89 (1989) 1553-1561.
59. Corey, E.J., Bakshi, R.K., Shibata, S., Chen C.P. and Singh, V.K.J., A stable and easily prepared catalyst for the enantioselective reduction of ketones. Applications to multistep syntheses, Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7925-7926.
60. Tierney, J.P. and Lidström, P., Microwave assisted organic synthesis, Blackwell Publishing, CRC Pres, 80-101, 2005.
61. Varma, R.S. and Saini, K.R., Microwave-Assisted Reduction of Carbonyl Compounds in Solid State Using Sodium Borohydride Supported on Alumina, Tetrahedron Lett., 38, 25 (1997) 4337-4338.
62. Zadmard, R., Saidi, M.R., Bolourtchian, M. and Nakhshab, L., Microwave-assisted reduction of betatrimethylsilyl carbonyl compounds by sodium borohydride, Phosphorous, Sulphur Silicon Relat. Elem., 143 (1998) 63-66.
63. Chen, S.T., Yu, H.M., Chen, S.T. and Wang, K.T., Microwave-assisted solid reaction: reduction of ketones using sodium borohydride, J. Chin. Chem. Soc., 46 (1999) 509-511.
64. Feng, J.C., Liu, B., Dai, L., Yang, X.T. and Tu, S.J., Microwave assisted solid reaction: reduction of esters to alcohols by potassium borohydride-lithium chloride, Synth. Commun., 31 (2001) 1875-1877.
65. Barbry, D. and Torchy, S., Accelerated reduction of carbonyl compounds under microwave irradiation, Tetrahedron Lett., 38 (1997) 2959-2960.

66. Lutsenko, S. and Moberg, C., Microwave-mediated ruthenium-catalysed asymmetric hydrogen transfer, Tetrahedron Asym., 12 (2001) 2529–2532.
67. Na Young, M., Borgle, M., Pagniez, F., Baut, G. and Pape, P., Synthesis and antifungal activity of new 1-halogenobenzyl-3-imidazolymethylindole derivatives, Eur. J. Med. Chem., 20 (2003) 1-13.
68. Birenda, N.G., Katakya, J.S. and Baruah, J., Synthesis and Antibacterial Activity of 1-(2,4-Dichlorobenzoyl)-4- substituted Thio semicarbazides, 1,2,4-Triazoles and Their Methyl Derivatives, J. Heterocycl. Chem., 21 (1984) 1225-1229.
69. Upanhayaya, R.S., Sinha, N., Jain, S., Kishore, N., Chandra, R. and Arora, S.K., Optically active antifungal azoles: synthesis and antifungal activity of (2R,3S)-2-(2,4-difluorophenyl)-3-(5-{2-[4-aryl –piperazine-1-yl]-ethyl}-tetrazol-2-yl/1-yl 9-1-[1,2,4]-triazol-1-yl-butan-2-ol, Bioorganic & Med. Chem., 12 (2004) 2225-2238.
70. Menozzi, G., Mosti, L., Fossa, P., Misiu, C., Murcioni C. and Colla, P.L., Synthesis and Biological Evaluation of Azole Derivatives, Analogues of Bifonazole, with A Phenyl isoxazoly or Phenylpyrimidimyl Moiety, IL Farmako, 56 (2001) 633-640.
71. Smith, R.A., Barbosa, J., Blum, C.L., Bobko, M.A., Caringal, Y.V., Dally, R., Johnson, J.S., Katz, M.F., Kennure, N., King-wood, J., Lee, W., Lowinger, T.B., Lyons, J., Marsh, V., Rogers, D.H., Swartz, S., Walling T. and Wild, H., Discovery of Heterocyclic Ureas as a New Class of Rafkinase Inhibitors of a Second Generation Lead by a Combinatorial Chemistry Approach, Bioorganic&Med. Chem. Lett., 11 (2001) 2775-2778.
72. Demirbas, N., Ugurluoglu, R. and Demirbas, A., Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-alkylideneamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones and 3-Alkyl-4-alkylamino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ones as Antitumor Agents, Bioorganic&Med. Chem., 10 (2002) 3717-3723.
73. Al-Soud, Y.A., Al-Dweri M.N. and Al-Masoudi, N.A., Synthesis, antitumor and antiviral properties of some 1,2,4-triazole derivatives, IL Farmaco, 59 (2004) 774-783.
74. Ram, V.J. and Vlietinck, A.J., Synthesis and Pesticidal activities of Sulphides and Sulphones Derived from bis[4-Aryl 1,2,4-triazoline-5-thione-3-yl]alkane and 5-Phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione, J. Heterocycl. Chem., 25 (1988) 253-259.
75. Malbec, F., Milcent, R., Vicart, P. and Bure, A.M., Synthesis of New Derivatives of 4-Amino-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-one as Potential Antibacterial Agents, J. Heterocycl. Chem., 21 (1984) 1769-1774.
76. Fletcher, R.A., Plant growth regulating properties of sterol inhibiting fungicides. In: Prohitts (ed) Hormonal regulation of plant growth and development, Bot. Publ., India, 2 (1985) 103-113.

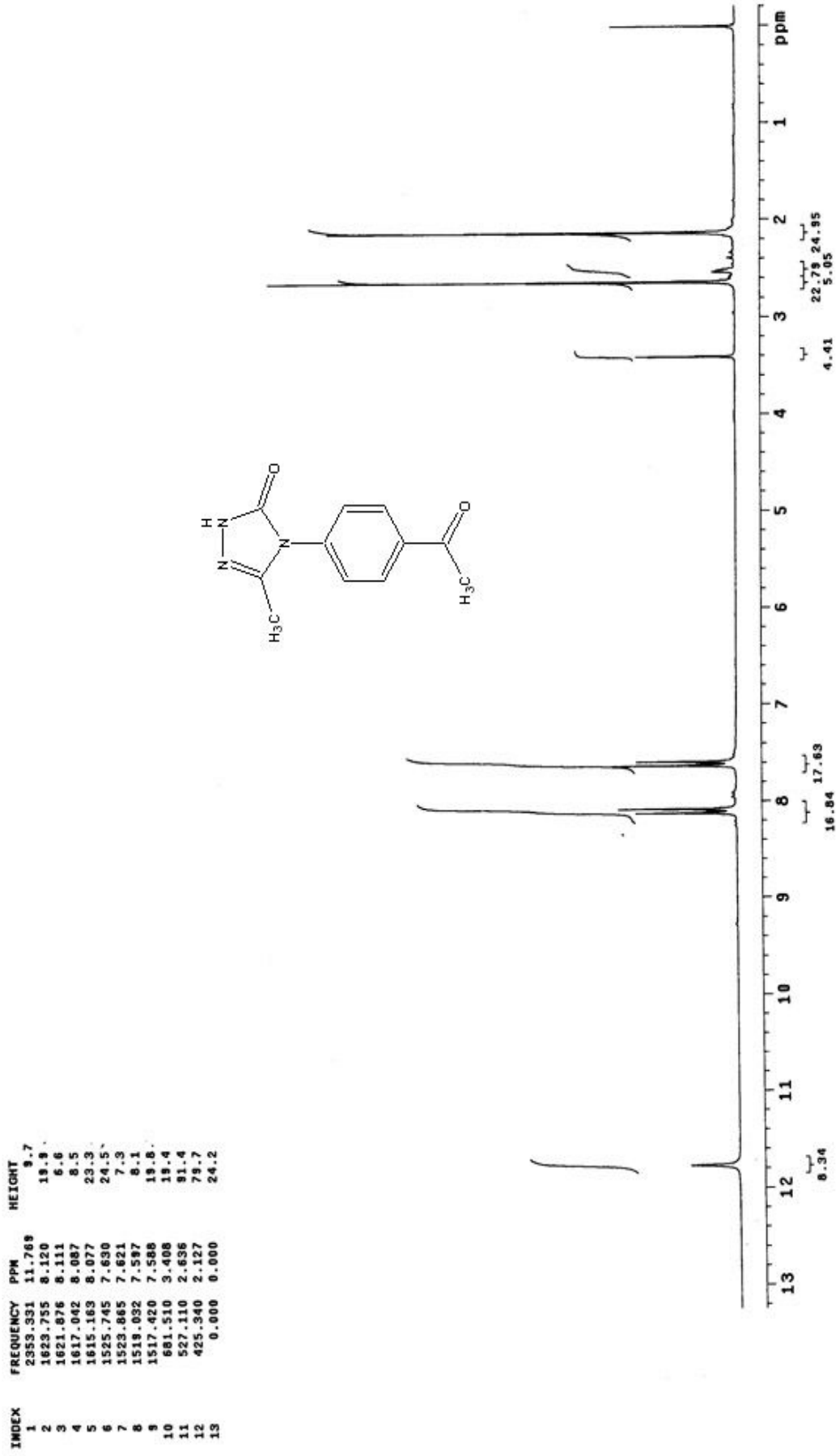
77. Fletcher, R.A. and Hofstra, G., Triazoles as potential plant protectants. In *Streol Biosynthesis Inhibitors: Pharmaceutical and Agicultural Aspects*, Ed; by Berg D. and Plempel M., Ellis Horwood Ltd., Cambridge England, pp.321-331, (1988).
78. Gao, I., Hofstra, G. and Fletcher, R.A., Anatomical changes induced by triazoles in wheat seedlings, *Can. J. Bot.*, 66 (1988) 1178-1185.
79. Fletcher, R.A. and Hofstra, G., Improvement of uniconazole-induced protection in wheat seedlings, *J. Plant Growth Regul.* 9 (1990) 207-212.
80. David, A., Gilbertz and Latimer, J.G., Growth of Flowering Annuals following Field Application of Daminozide and Paclobutrazol, SNA Research conference, Georgia, 32, 1992.
81. Widmann, O. and Cleve, A., Über das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige acylsemicarbazide, *Ber. Dtsch. Chem.Ges.*, 31 (1898) 378-381.
82. Stolle, R., Über führung von Hydrazinabkömmlingen, *J. Prakt. Chem.* 2, 75 (1907) 416-432.
83. Milcent, R., and Redeuilh, C., Synthese Diamino-4-aryl-3-triazol-1,2,4-ones-5, *J.Heterocycl. Chem.*, 16 (1979) 403-407.
84. İkizler, A.A., 1,2,4-Triazolin-5-onlar ve hidroksamik asid türevlerinin üzerine bir çalışma, *Doğa Tr. Kimya D.C.*, 10 (1986) 34-39.
85. İkizler, A.A. and Ün, R., Reaction of Ester Ethoxycarbonylhydrazones with some amine type compounds, *Chim. Acta Turc.*, 7 (1979) 269-290.
86. Ugurluoglu, R., Bazı 3 – Alkil (Aril)-4- Akliliden (Ariliden) Amino – ve 3-Alkil(Aril)-4-Alkil(Aril) Amino-4,5-dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5-on Bilesiklerinin Sentezi ve Özelliklerinin incelenmesi , Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2001.
87. Kahveci, B., Bazı 3-alkil-4-Ariliden amino- 4,5 –Dihidro-1H-1,2,4-Triazol-5- on'ların Sentezi ve indirgenme Reaksiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, K. T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1998.
88. Ünver, Y., Metilen Köprülü Azollerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
89. Bentiss, F., Lagenée, M. and Barbry, D., Accelerated synthesis of 3,5-disubstituted 4-amino-1,2,4-triazoles under microwave irradiation, *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 1539-1541.

90. Menteşe, E., Bazı Yeni 1,2,4-Triazol-5-on Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2008.
91. Kahveci, B., Özil, M., and Serdar, M., Microwave-Assisted Synthesis of Some 1,2,4-Triazol-5-one Derivatives, Heteroatom Chem., 19, 1 (2008) 38-42.
92. Pinner, A., Die imidoether und ihre Derivate, 1.Auflage, Oppenheim, Berlin, 1892.
93. Pesson, M., Dupin, S., Antoine, M., Emploi de l'hyrazinocarbonate d'éthyle pour la Synthèse, des Hydroxy-3 triazoles-1,2,4, Bull. Soc. Chim. France, (1962) 1364-1371.
94. Ün, R. and İkizler, A., Preparations of Aliphatic Amide Carbethoxyhydrazones, Aliphatic Amide Carbamylhydrazones, Aliphatic Ester Carbethoxyhydrazones and the Corresponding 3-Alkyl and 3,4-dialkyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5ones, Chim.Acta Turc., 3 (1975) 113-132.
95. Kahveci, B., Synthesis of 4-Amino-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-ones and their Isatin-3-imine Derivatives, Molecules, 10 (2005) 376-382.
96. İkizler, A.A., 3-Süstitue-4-amino- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5on'ların ester karbetoksi hidrazonlardan Elde Edilmeleri ve Reaksiyonlarının İncelenmesi, Doçentlik Tezi, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul, 1975.
97. Ertürk, A.G., Bazı sülfamitlerin sentezinde mikrodalga kullanımı, Doktora tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007.
98. Kahveci, B., Özil, M., Menteşe, E., Bekircan, O. and Buruk, K., Microwave-assisted Synthesis and Antifungal Activity of Some New 1H-1,2,4-Triazole Derivatives, Russian J. Org. Chem., 44, 12 (2008) 1816-1820.
99. Caycho, R.J., Tellado, G.F., Armas, P. and Tellado, M.J.J., Sodium Borohydride-Amberlyst-15 (H⁺): An Effective Reductor for Hindered and Unreactive Ketones in Aprotic Solvent, Tetrahedron Letters, 38, 2 (1997) 277-280.
100. Düğdü, E., Keton Fonksiyonlu Bis-1,2,4-Triazoller ve İndirgenme Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 2007.

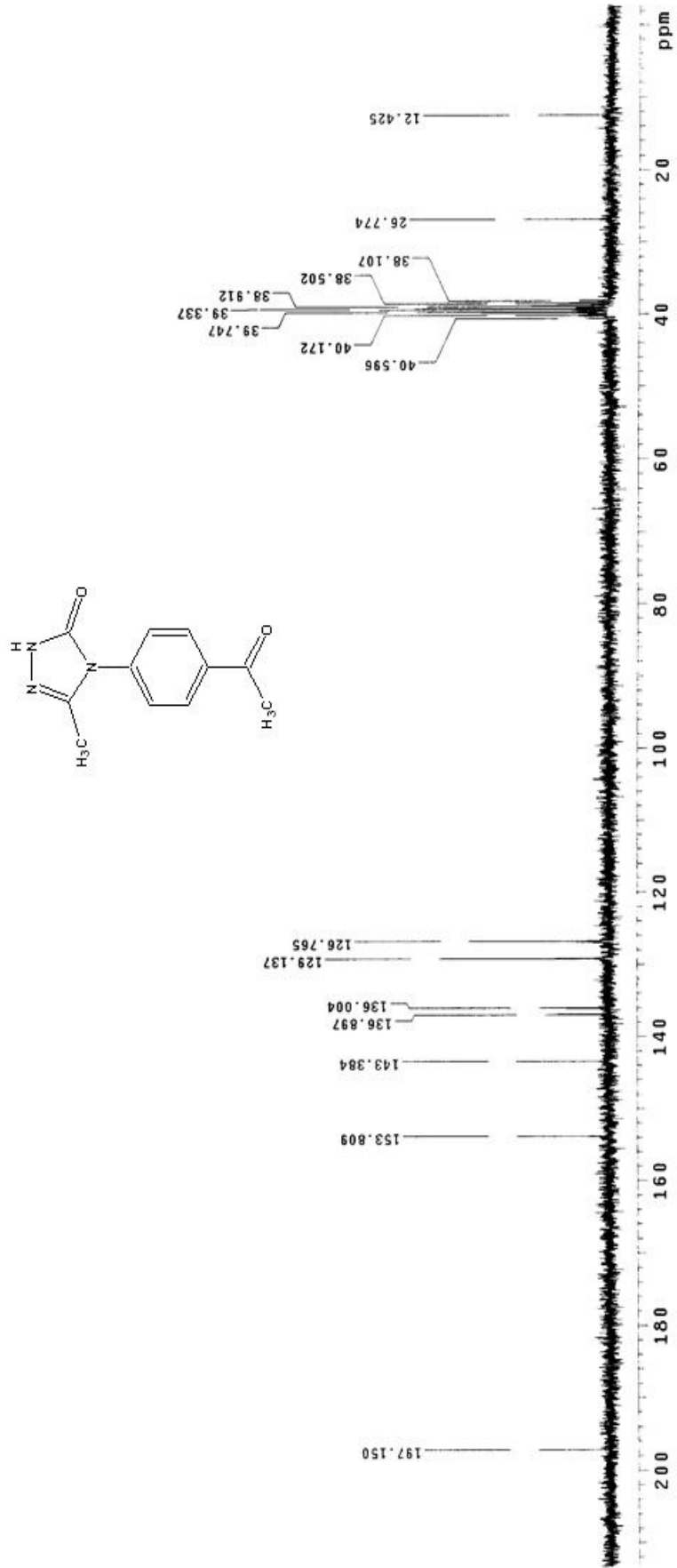
7. EKLER

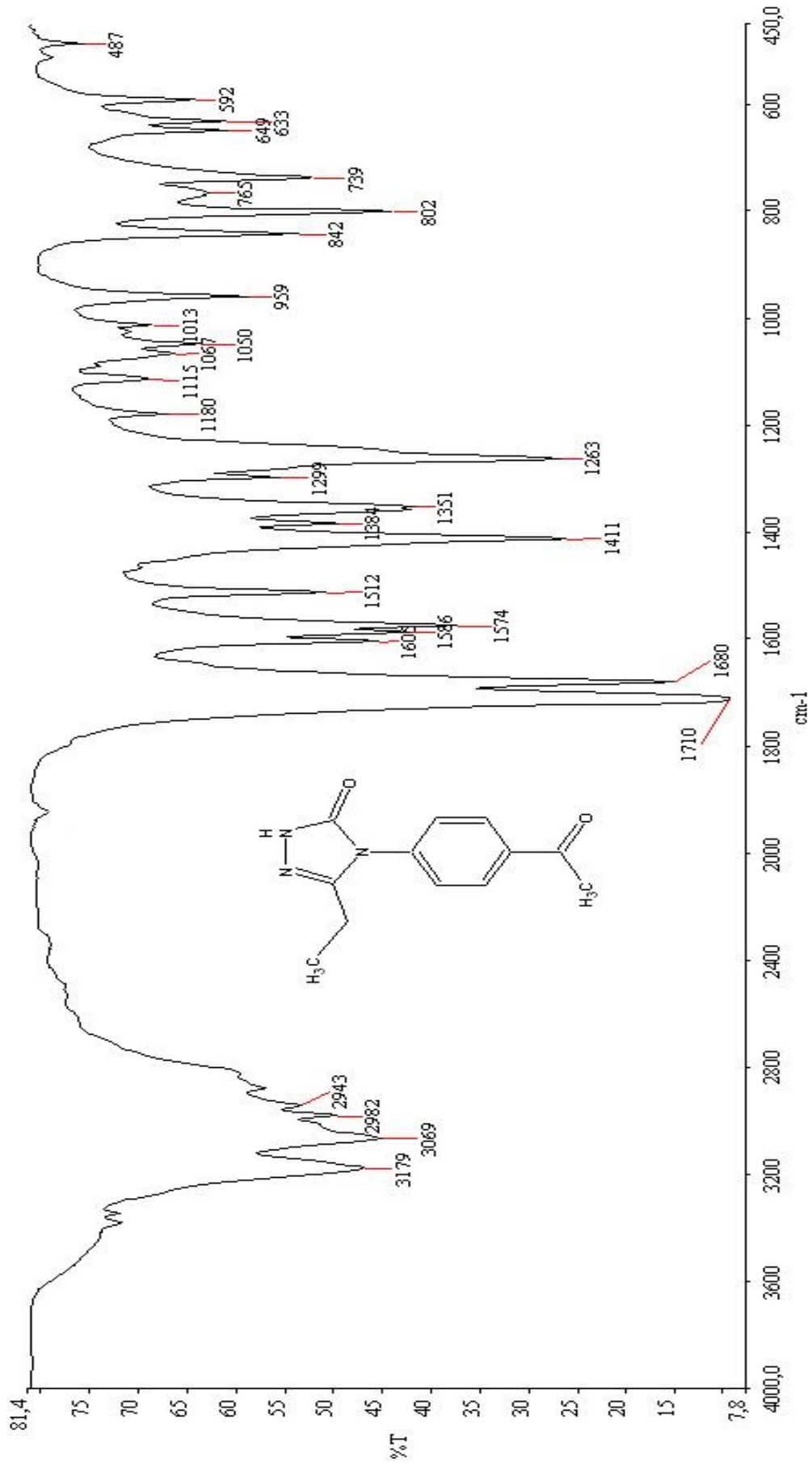


Ek Şekil 1. 21 nolu bileşğin IR spektrumu

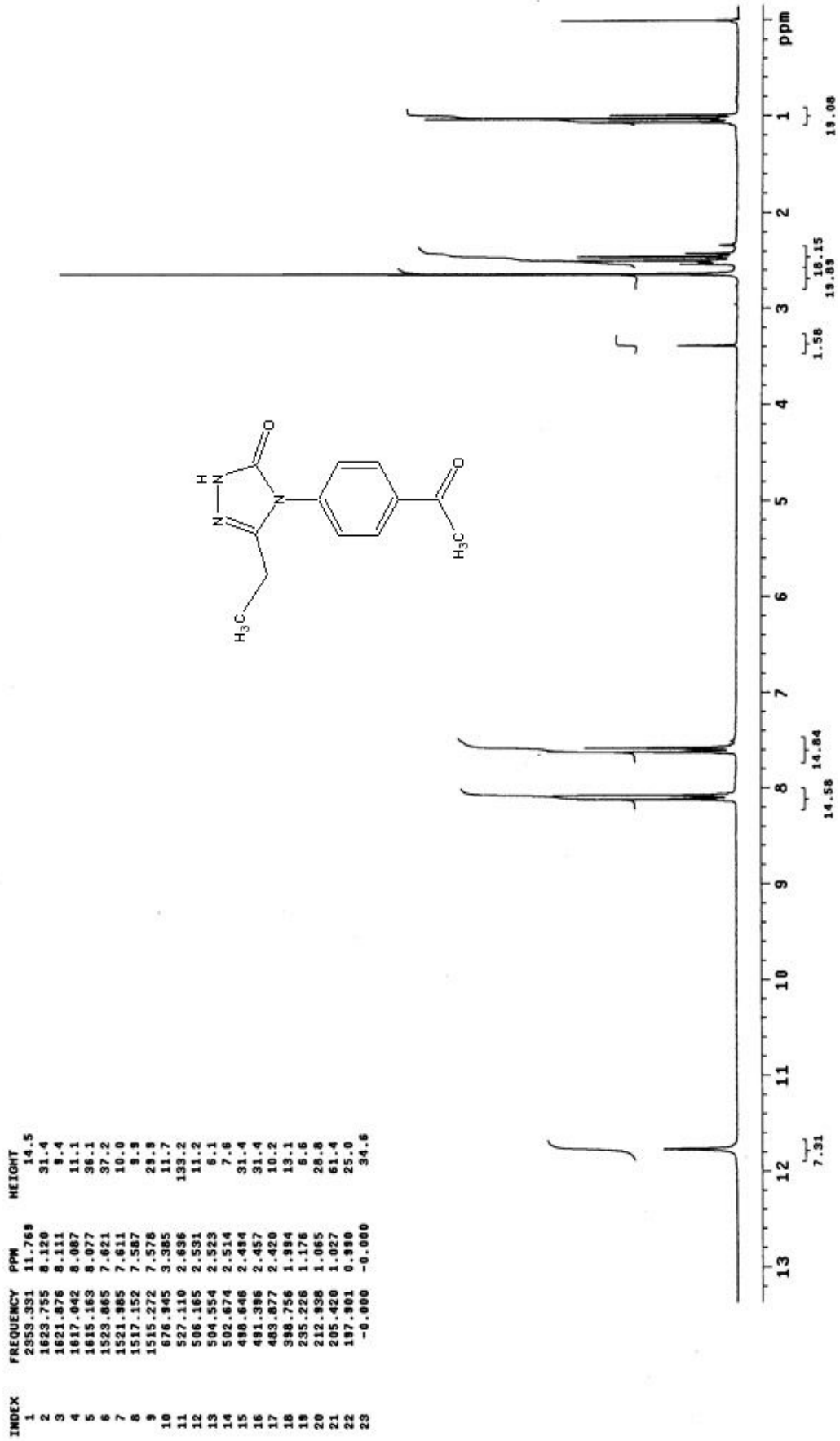


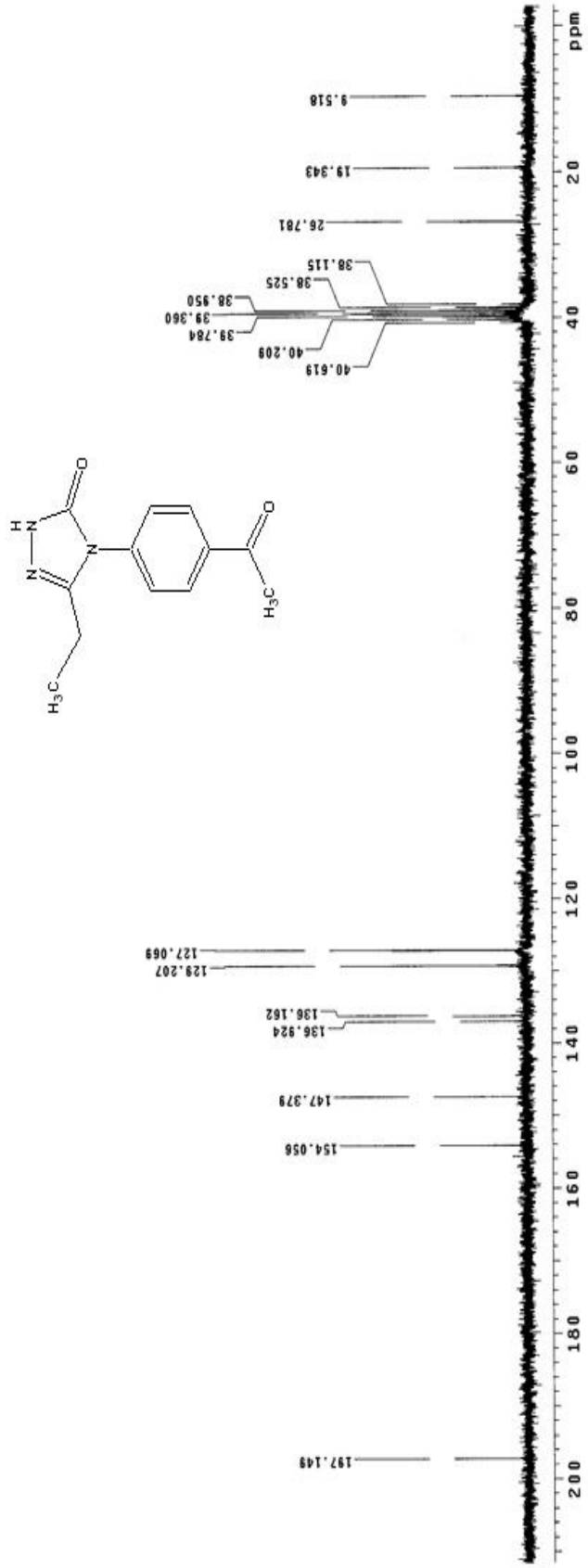
Ek Şekil 2. 21 nolu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

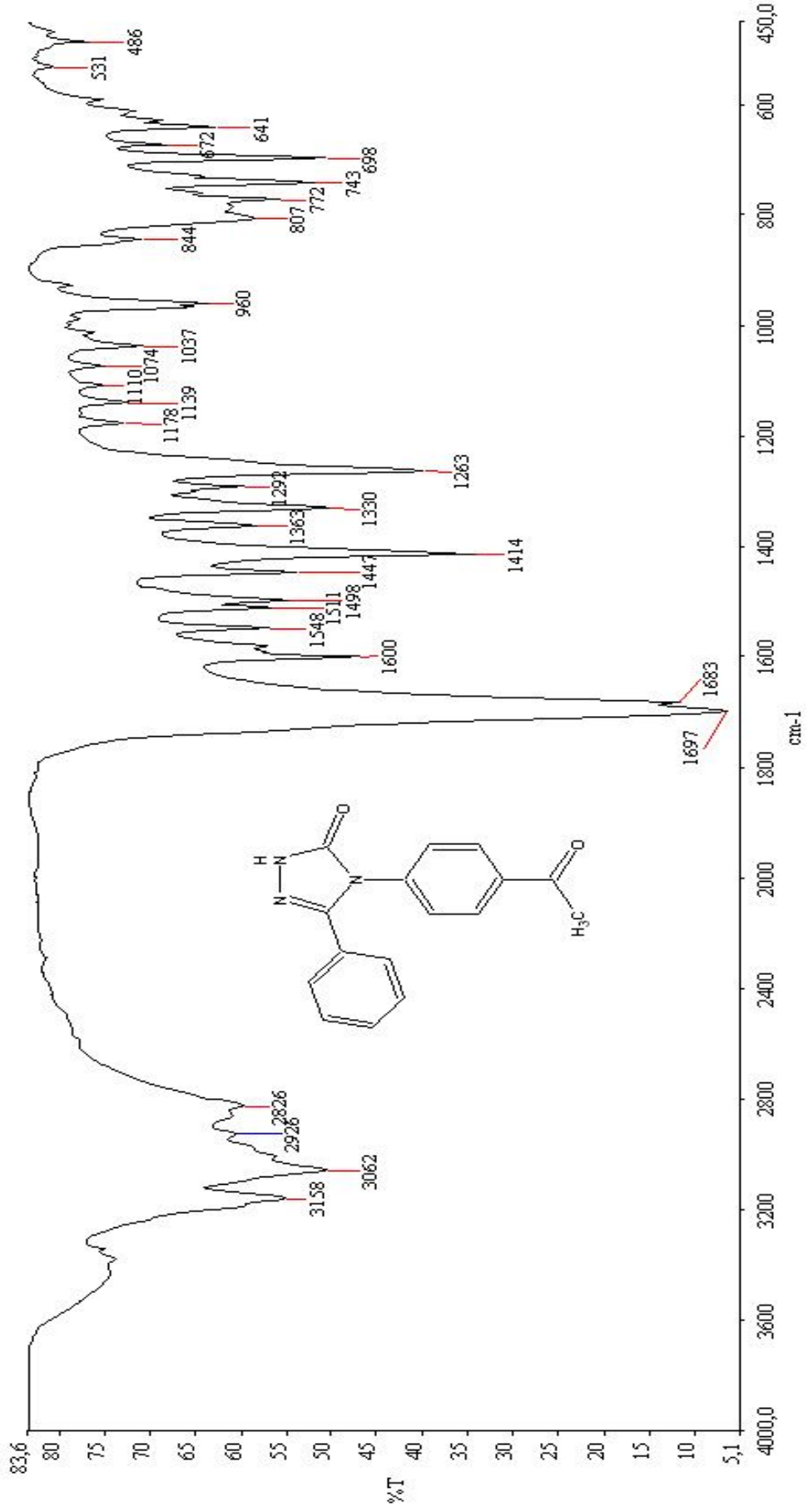
Ek Şekil 3. 21 nolu bileşğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz



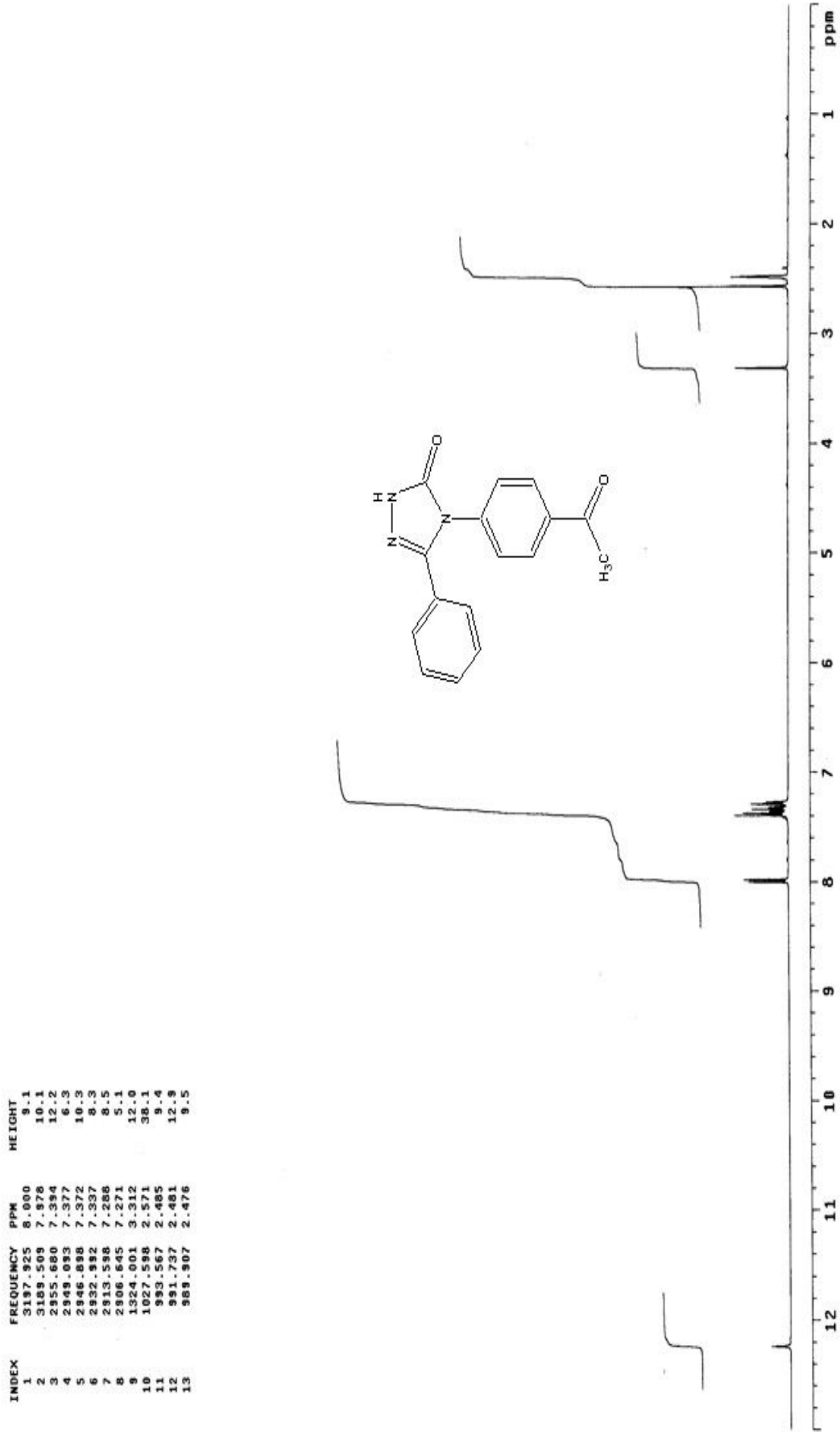
Ek Şekil 4. 22 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 5. 22 no lu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz

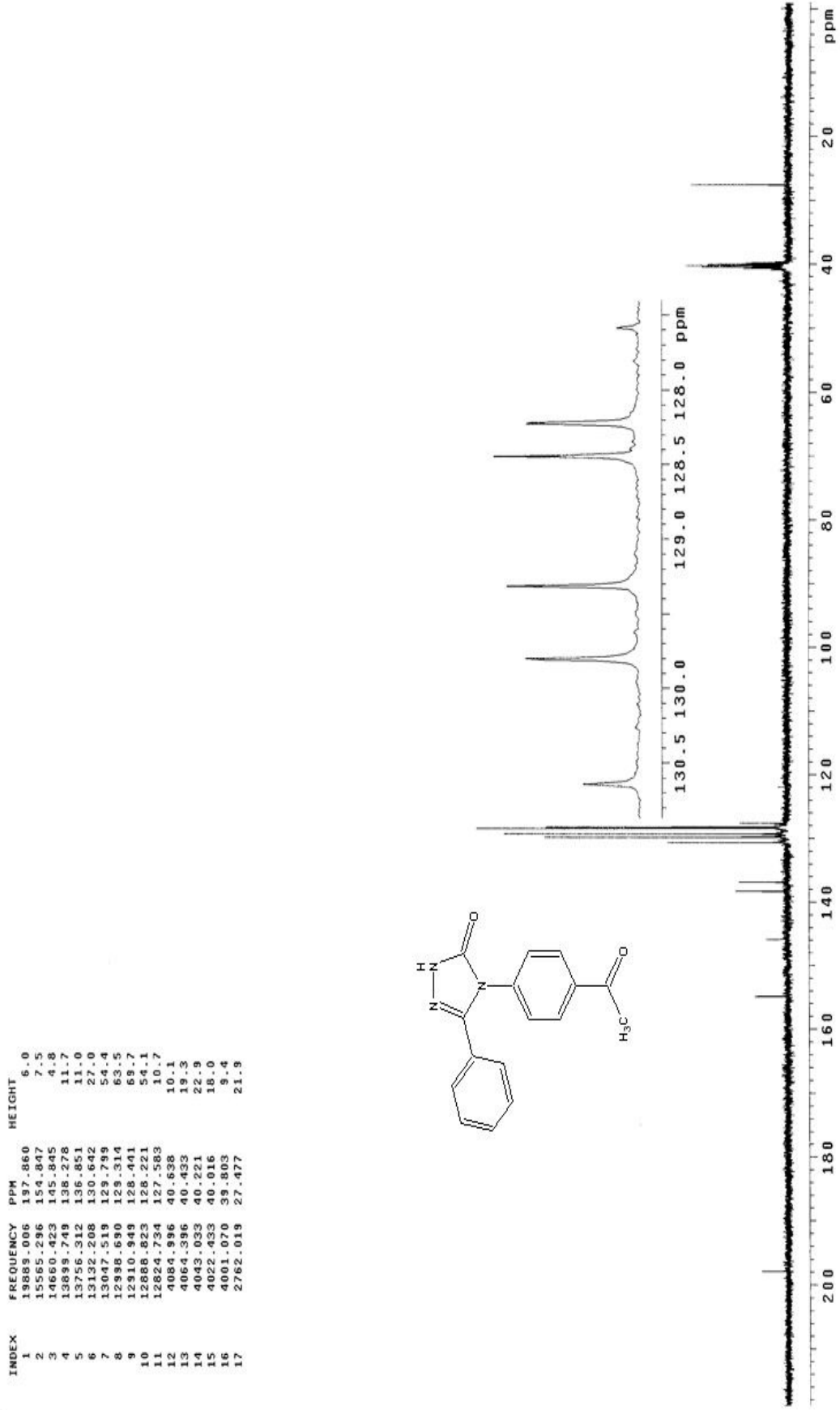
Ek Şekil 6. 22 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

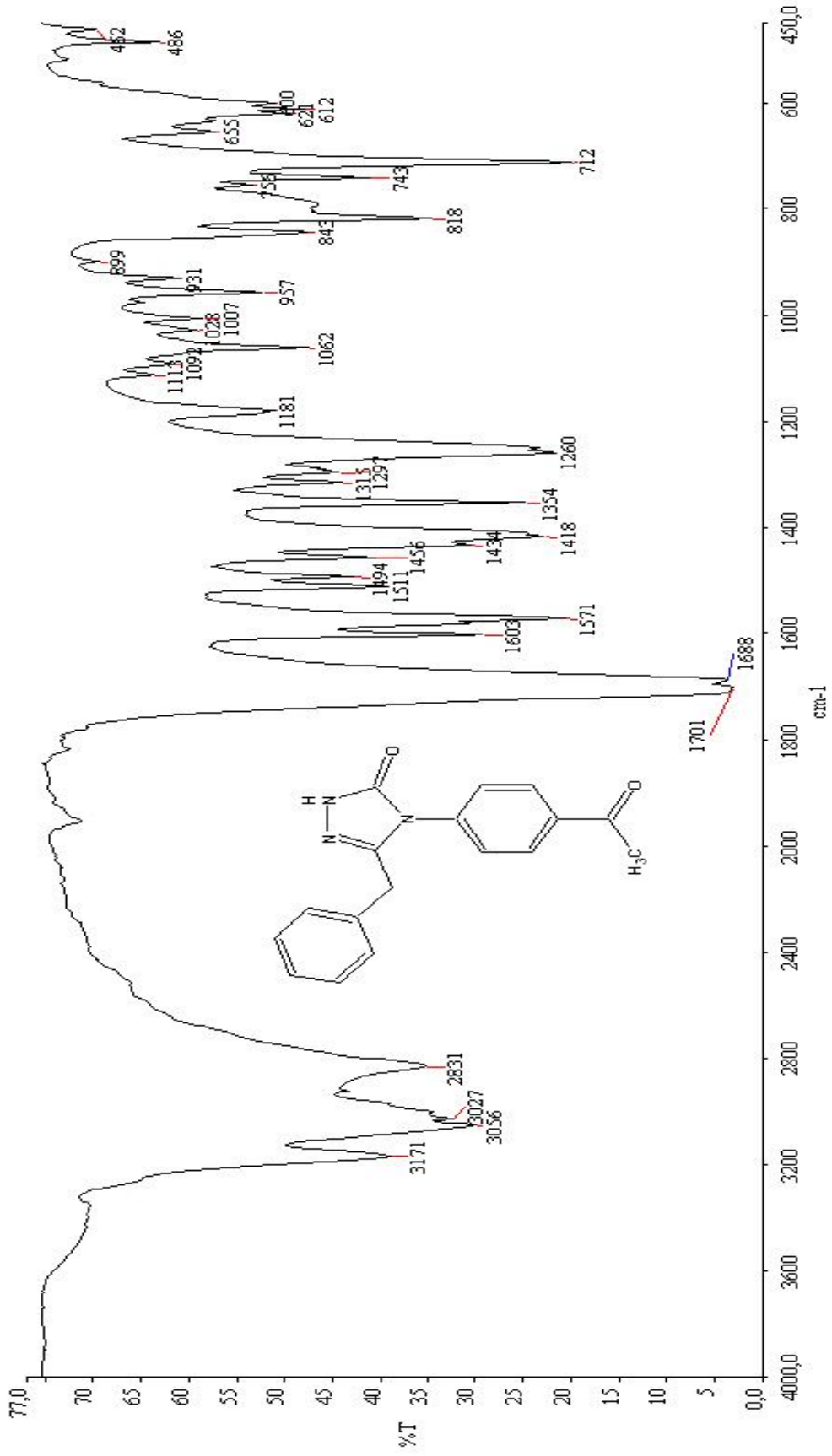


Ek Şekil 7. 23 nolu bileşiğin IR spektrumu

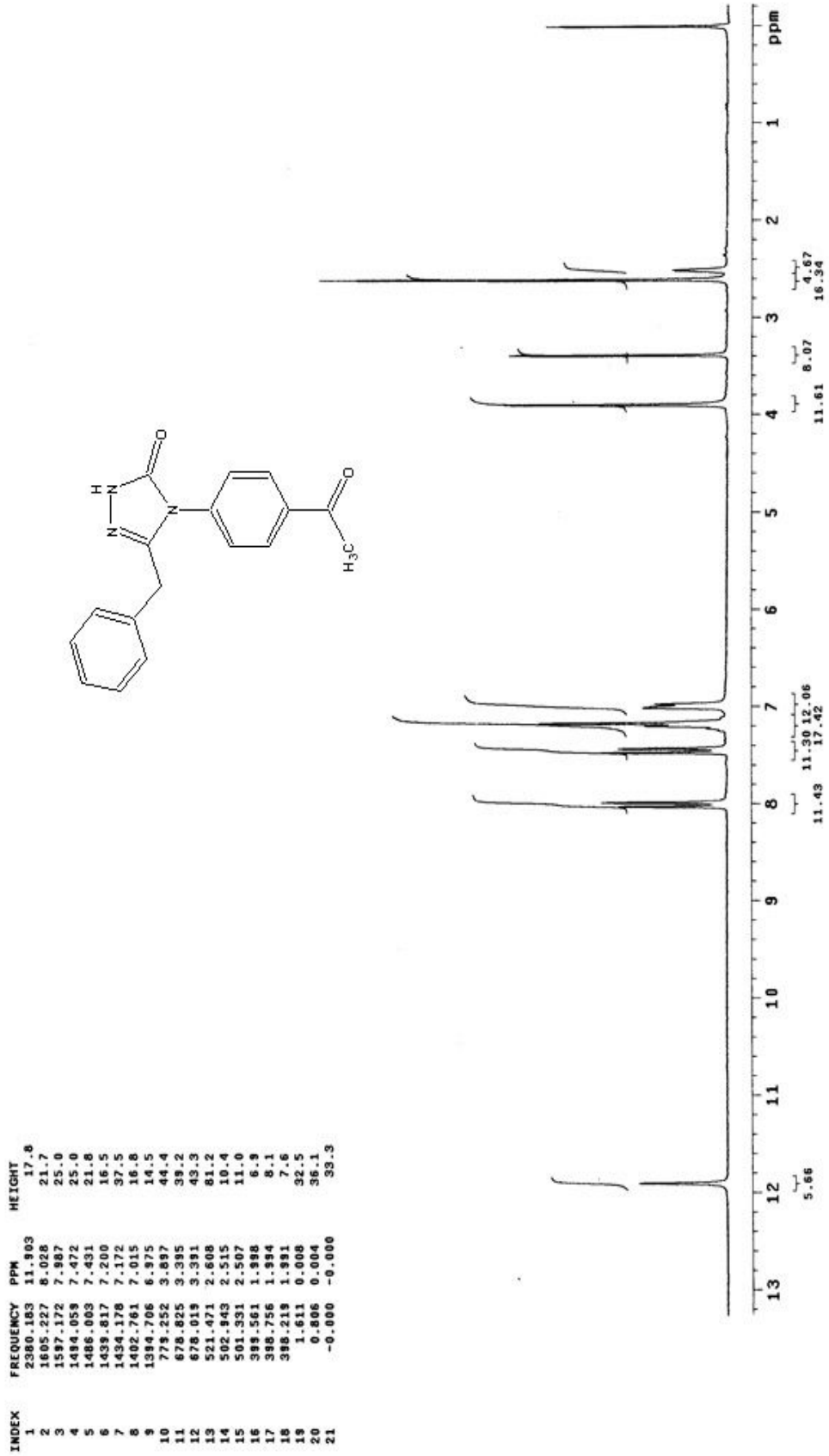


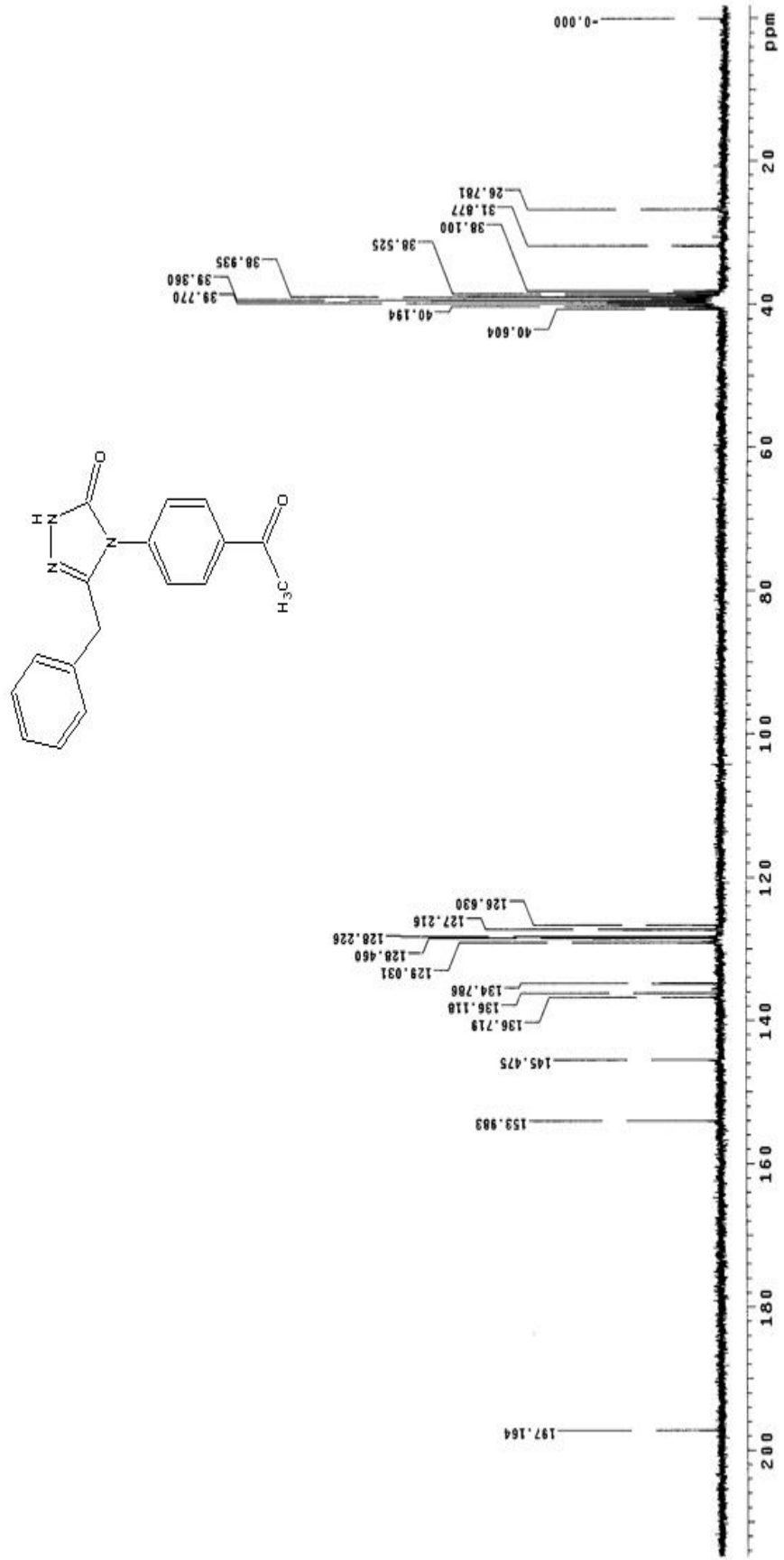
Ek Şekil 8. 23 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz

Ek Şekil 9. 23 nolu bileşin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz

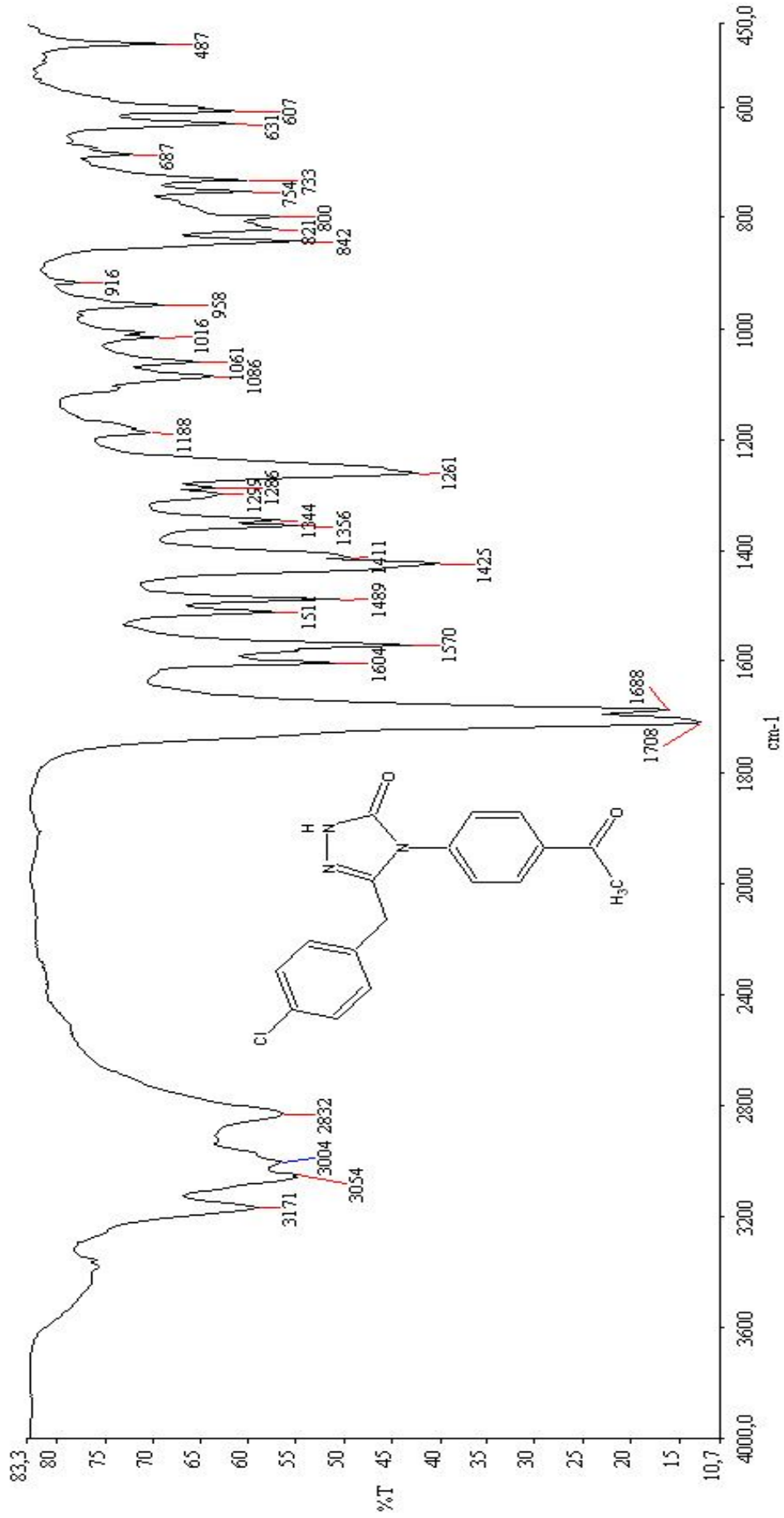


Ek Şekil 10. 24 nolu bileşiğin IR spektrumu

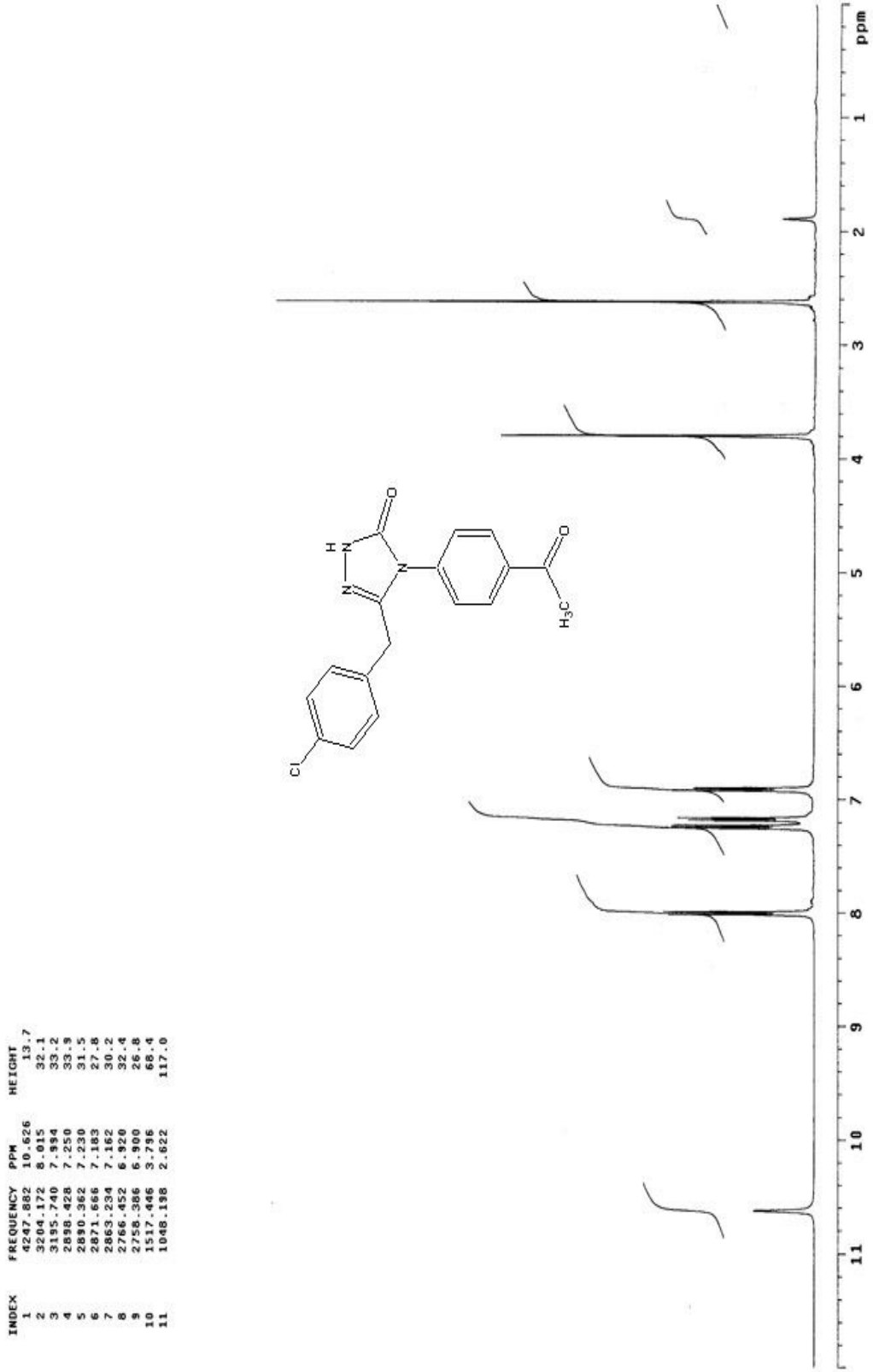
Ek Şekil 11. 24 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz



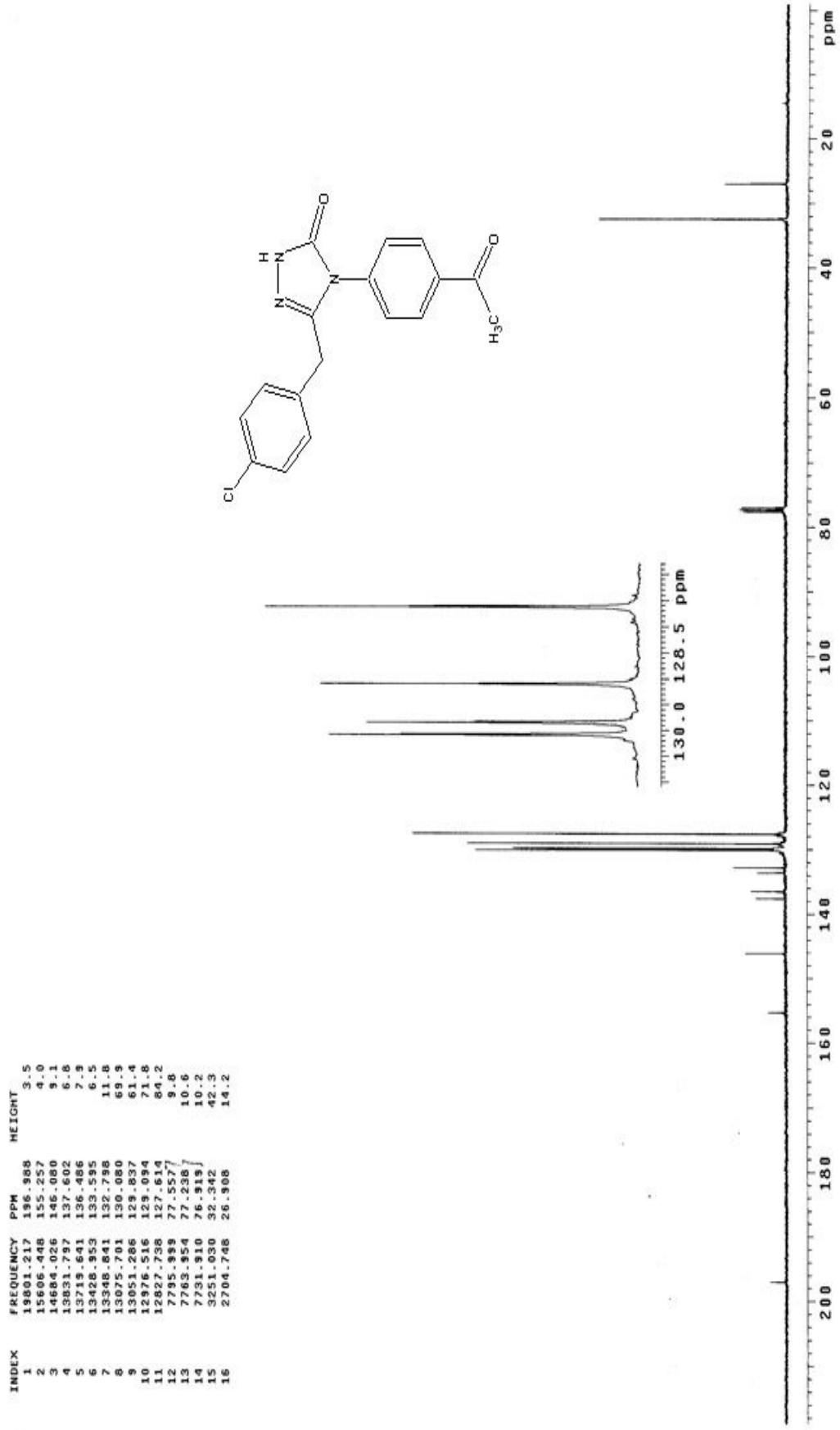
Ek Şekil 12. 24 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz



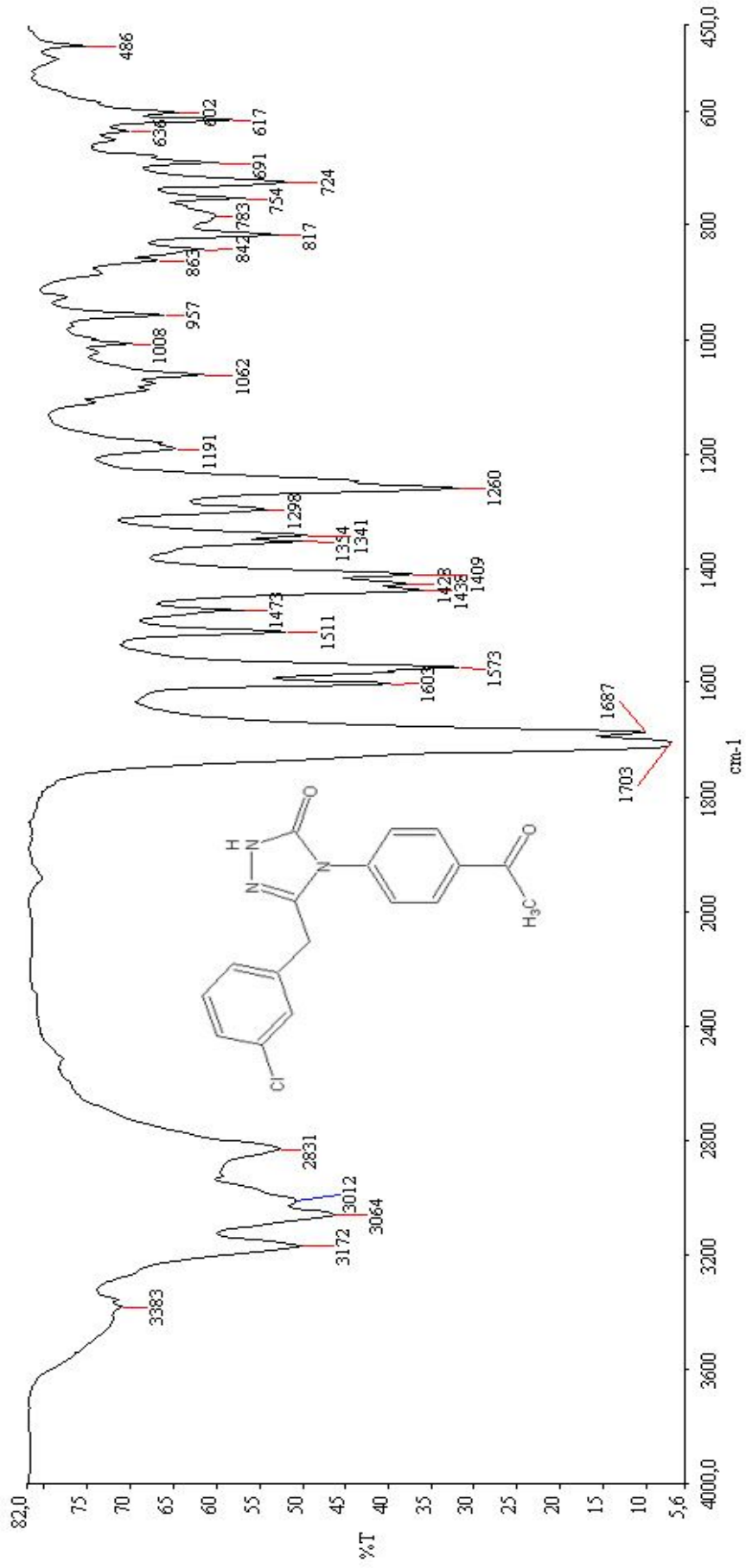
Ek Şekil 13. 25 nolu bileşiğin IR spektrumu



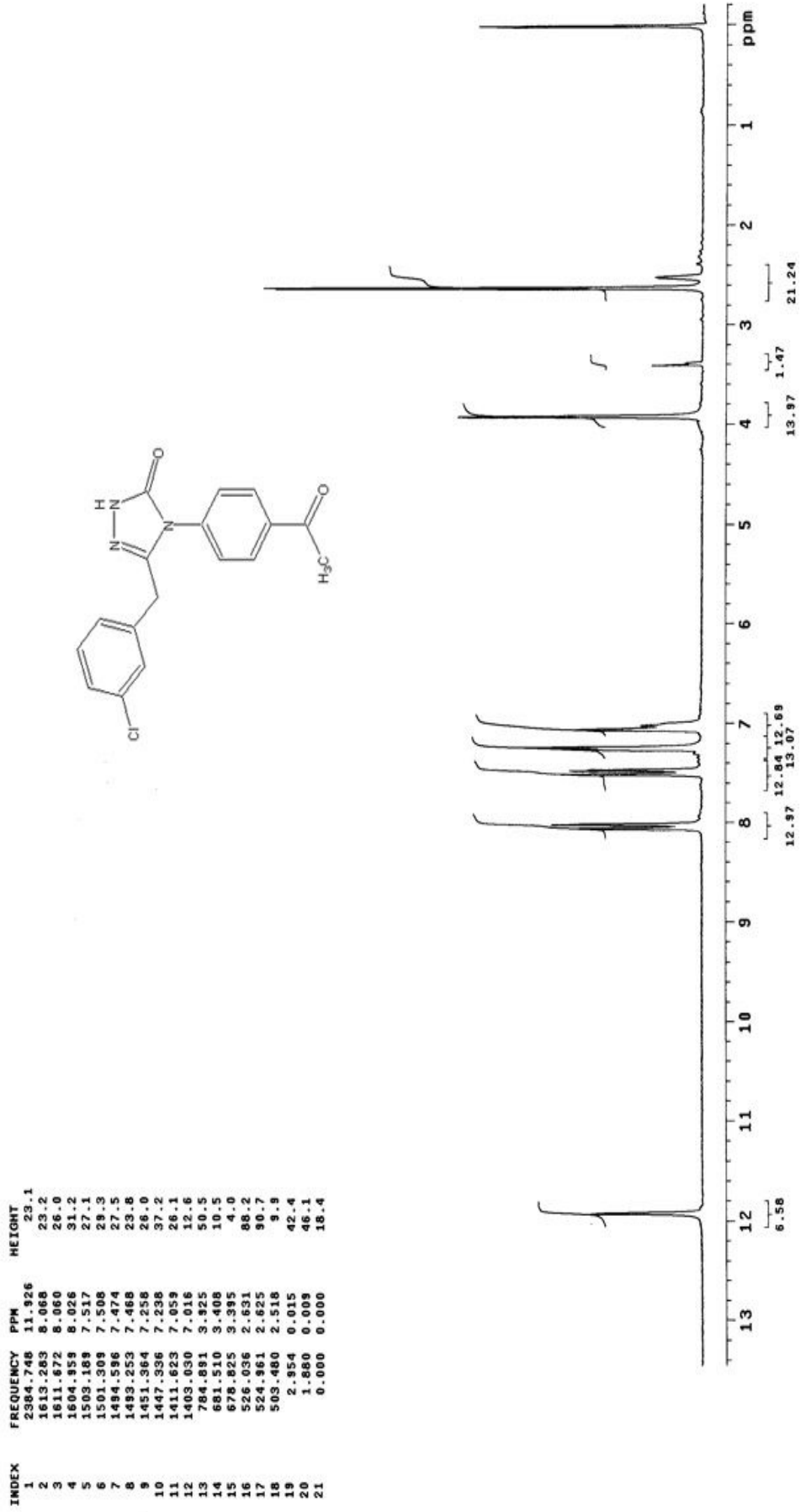
Ek Şekil 14. 25 nolu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

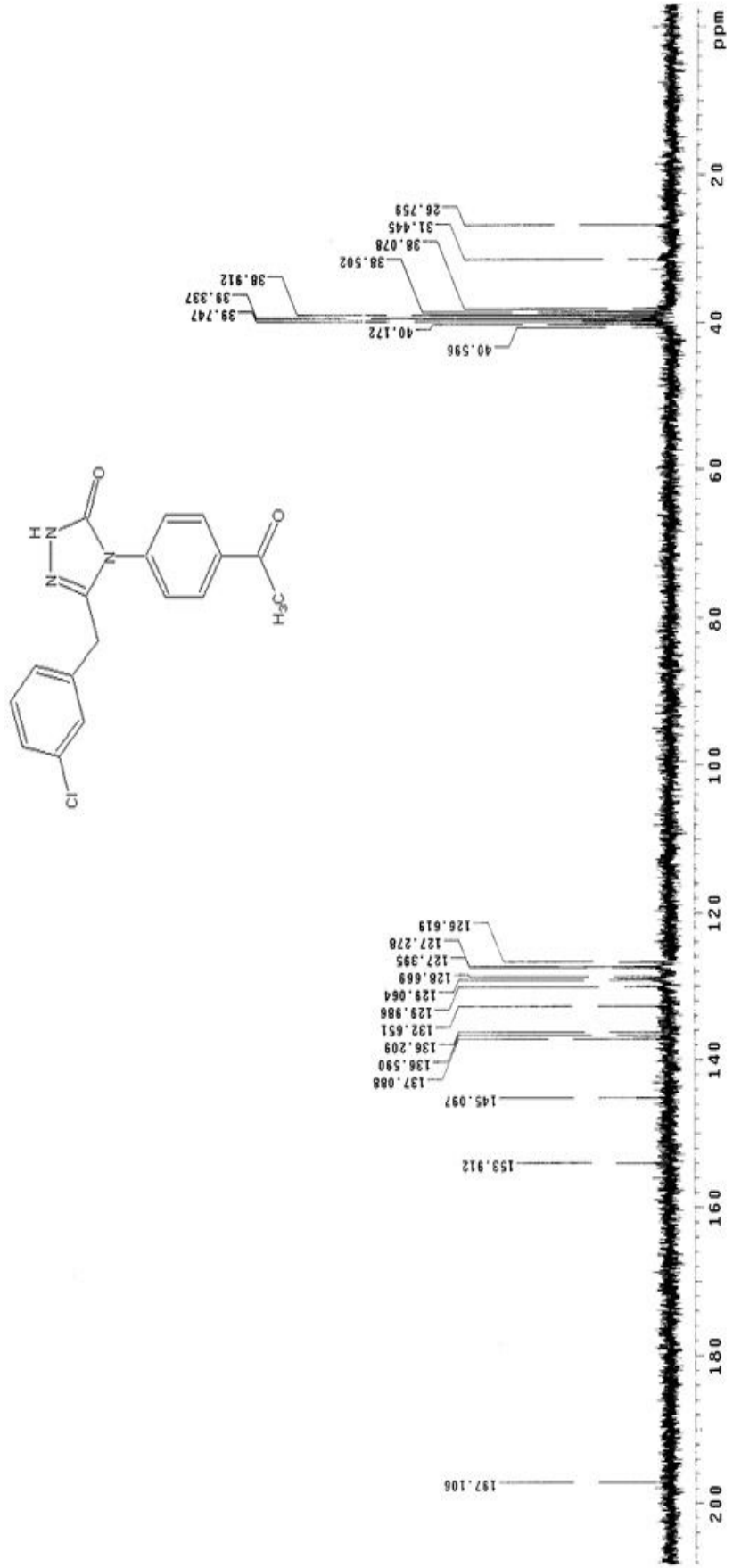


Ek Şekil 15. 25 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

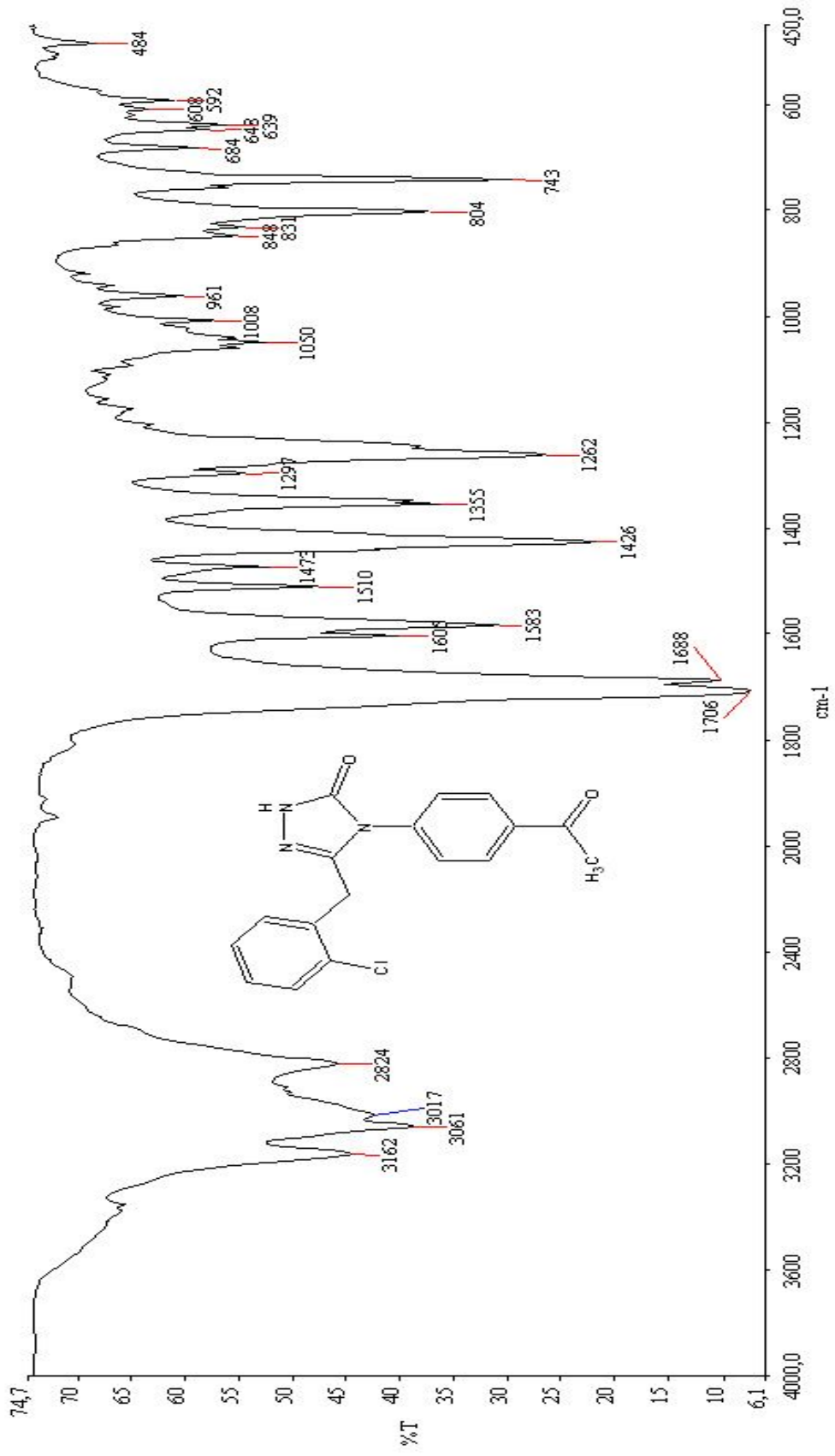


Ek Şekil 16. 26 nolu bileşiğin IR spektrumu

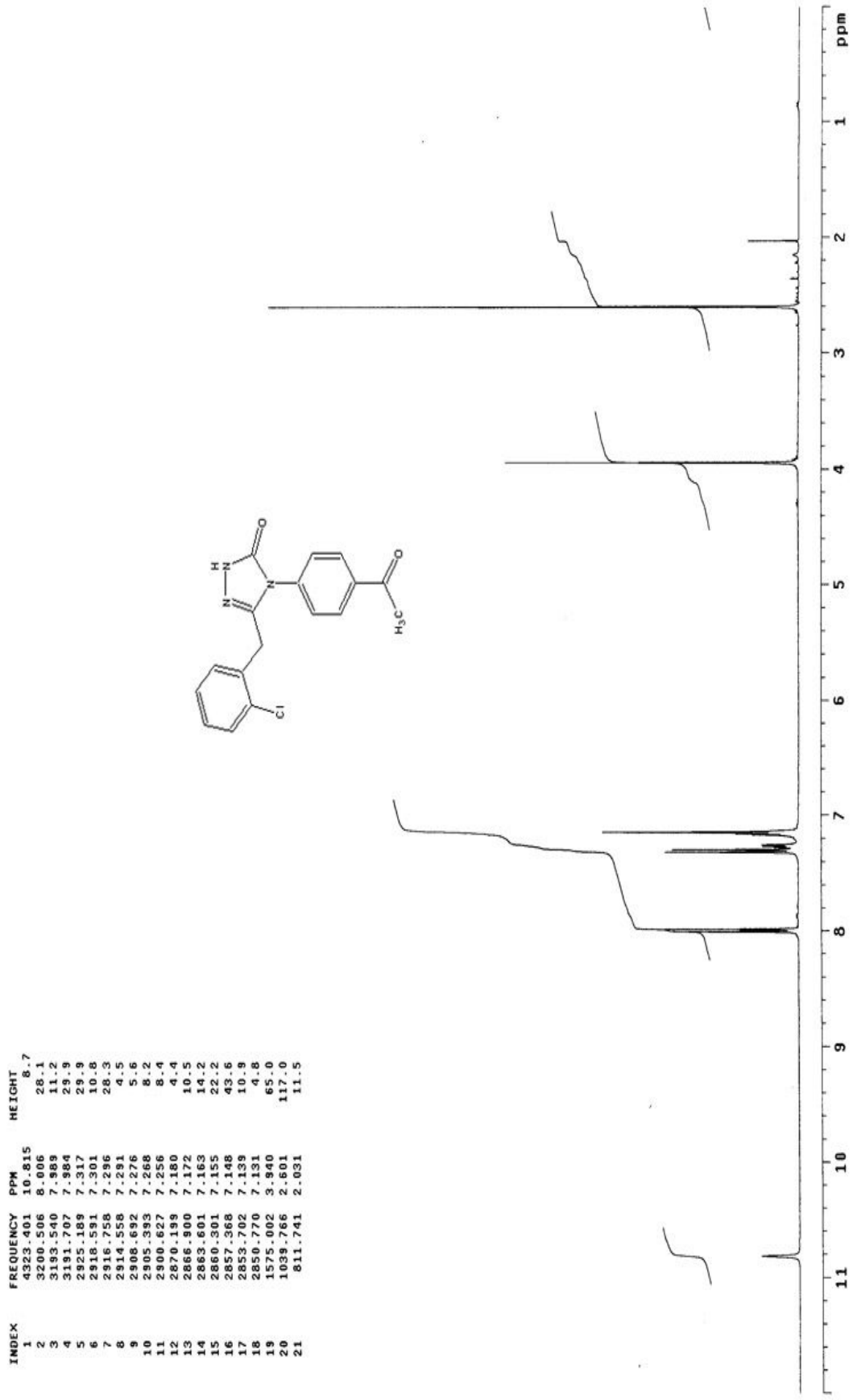
Ek Şekil 17. 26 nolu bileşimin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz



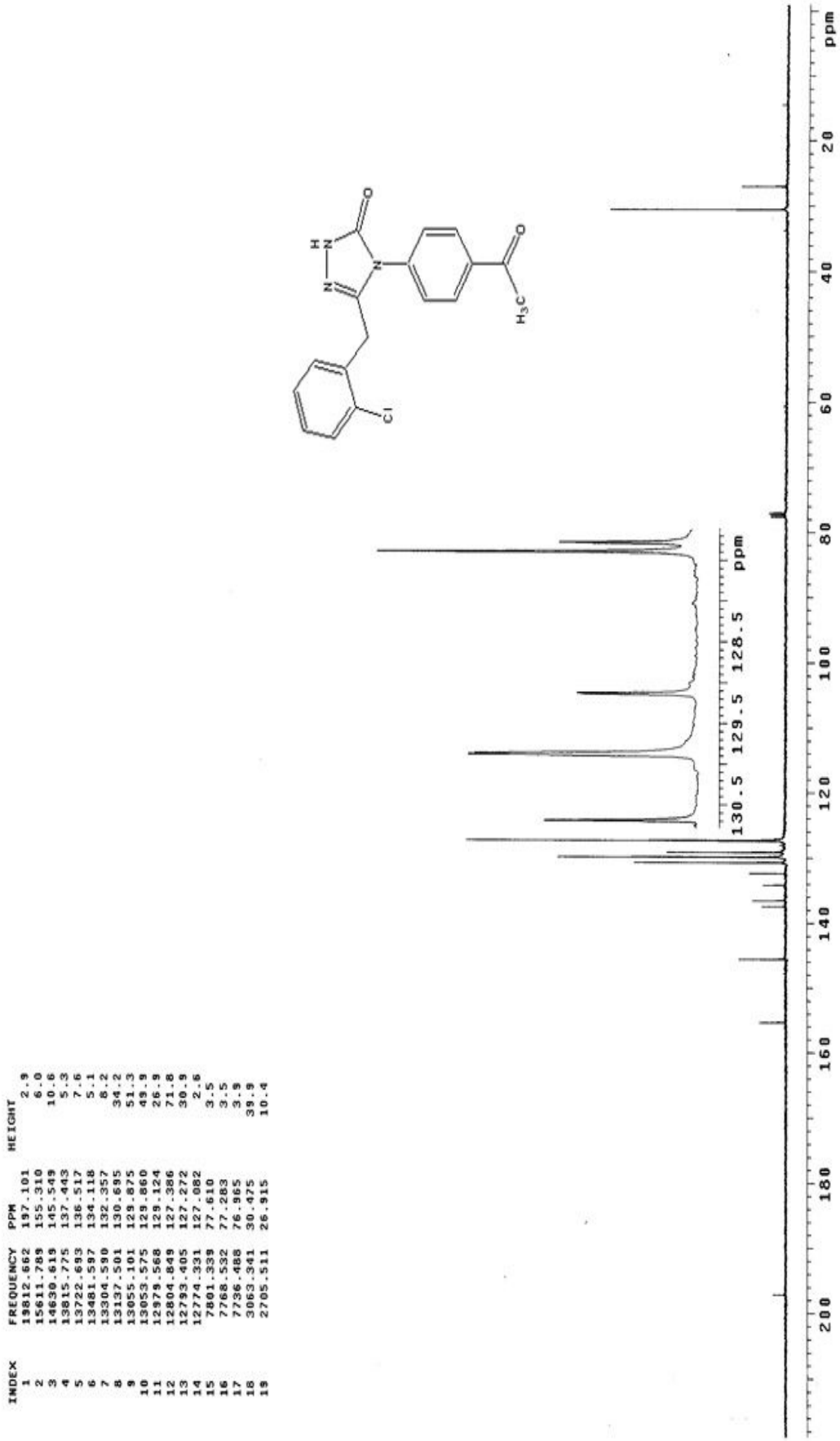
Ek Şekil 18. 26 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

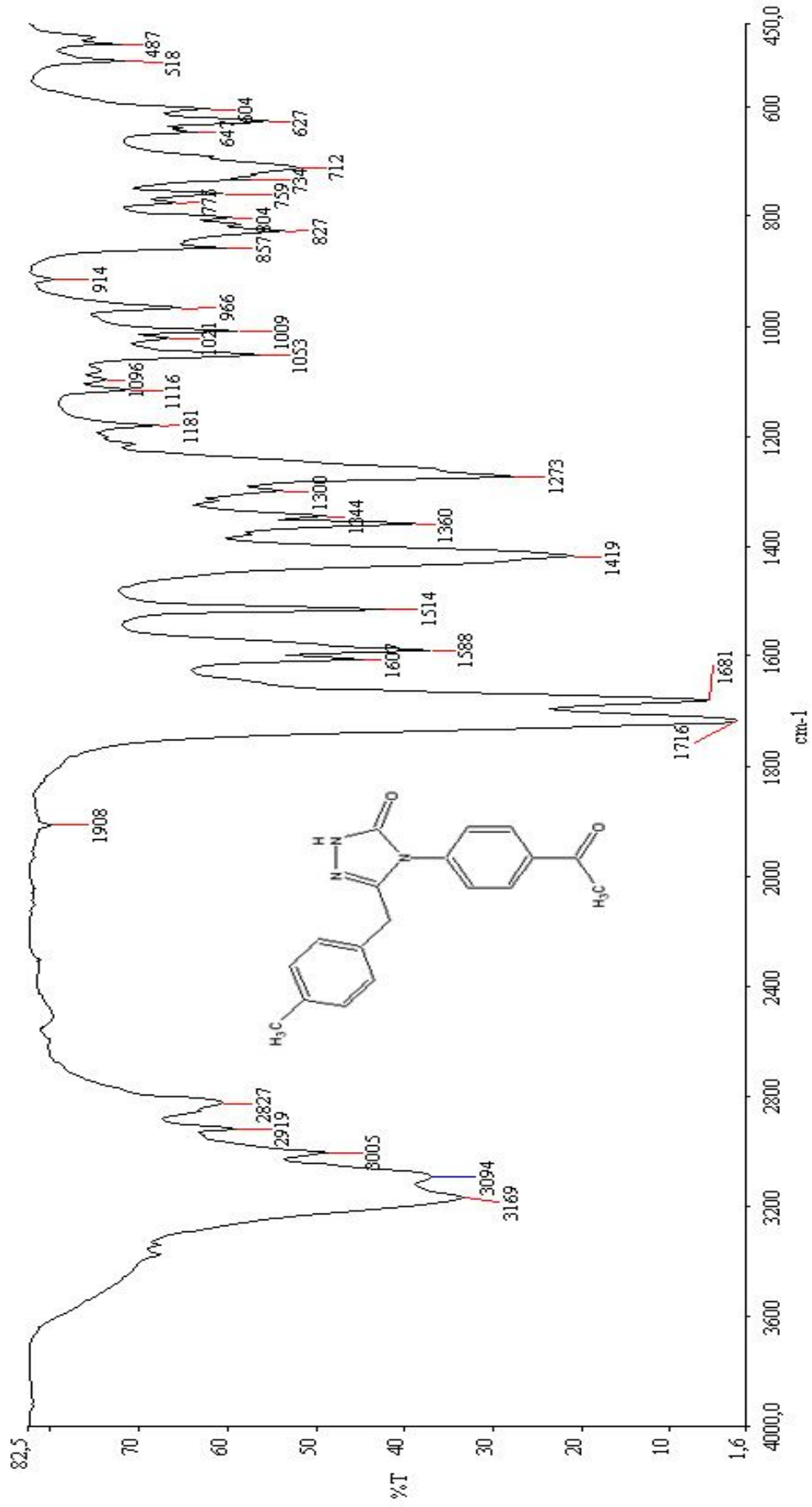


Ek Şekil 19. 27 nolu bileşiğin IR spektrumu

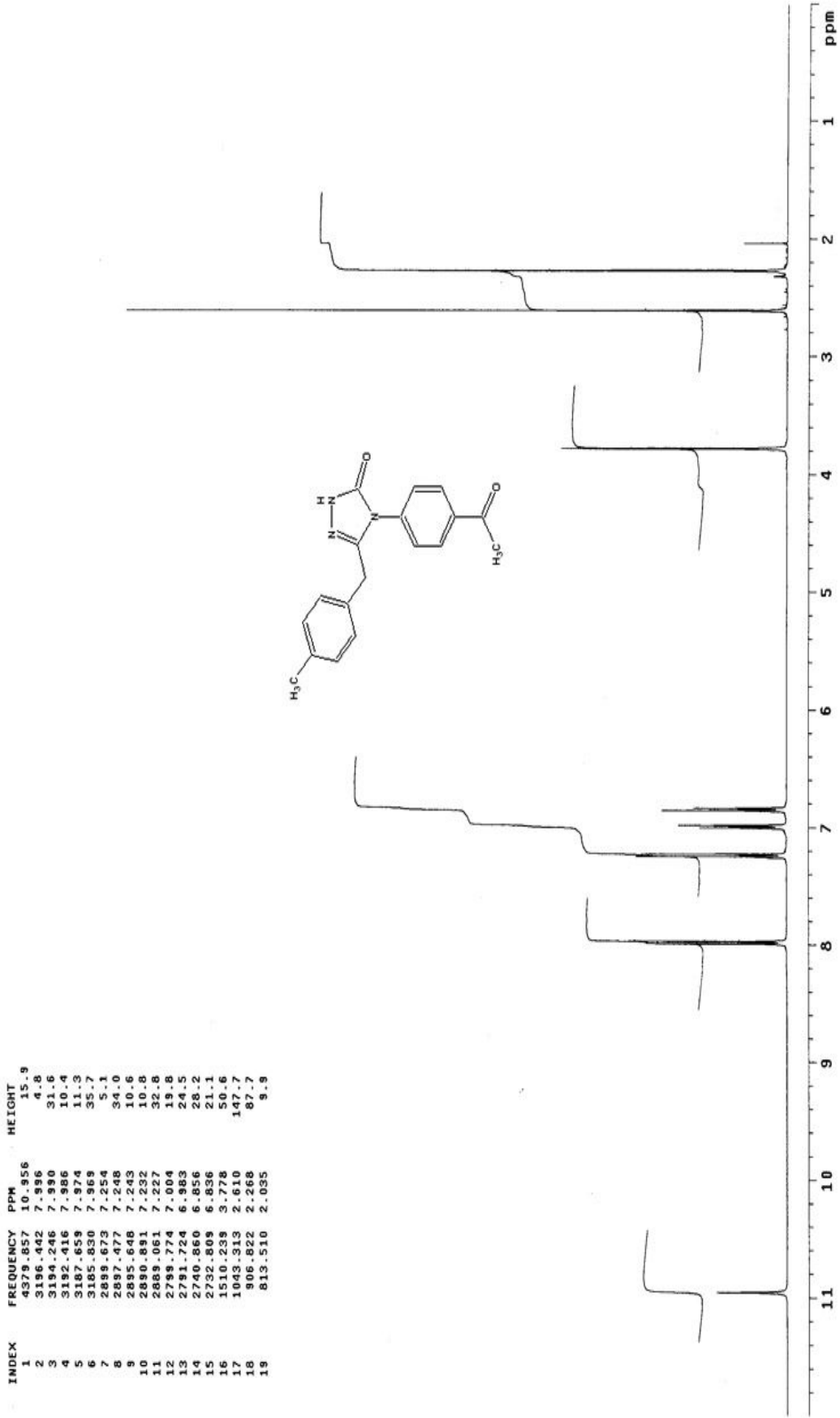


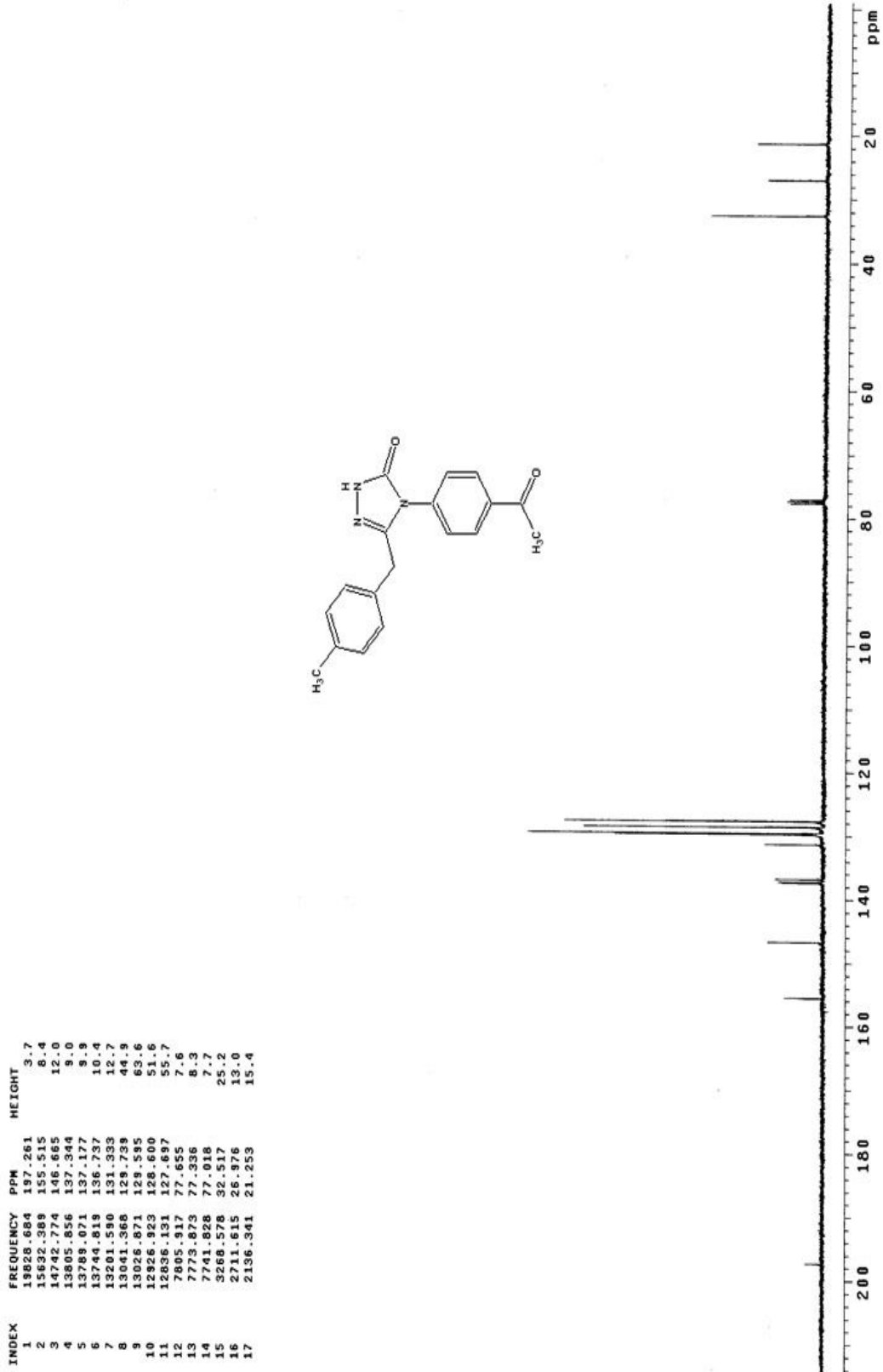
Ek Şekil 20. 27 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

Ek Şekil 21. 27 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

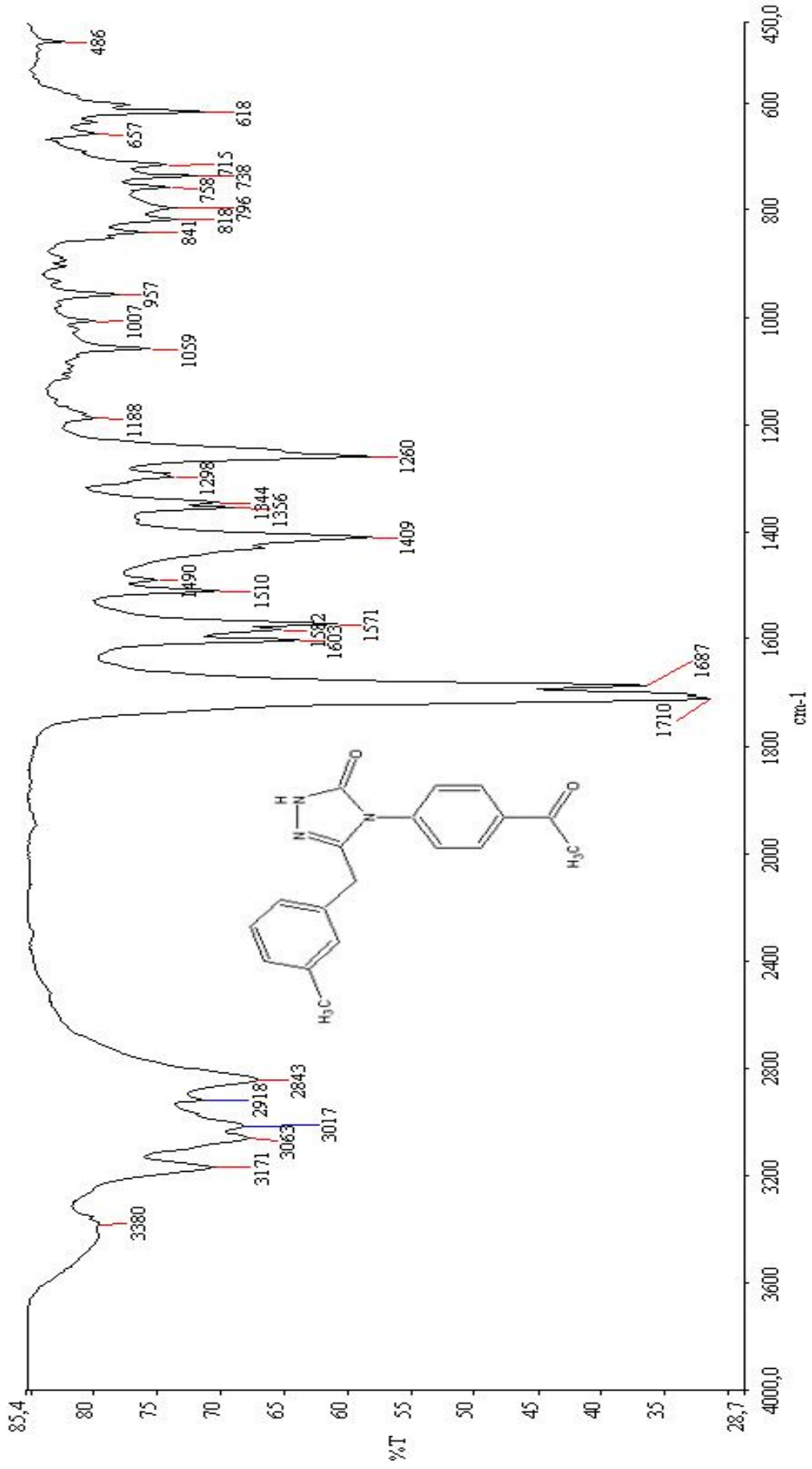


Ek Şekil 22. 28 nolu bileşiğin IR spektrumu

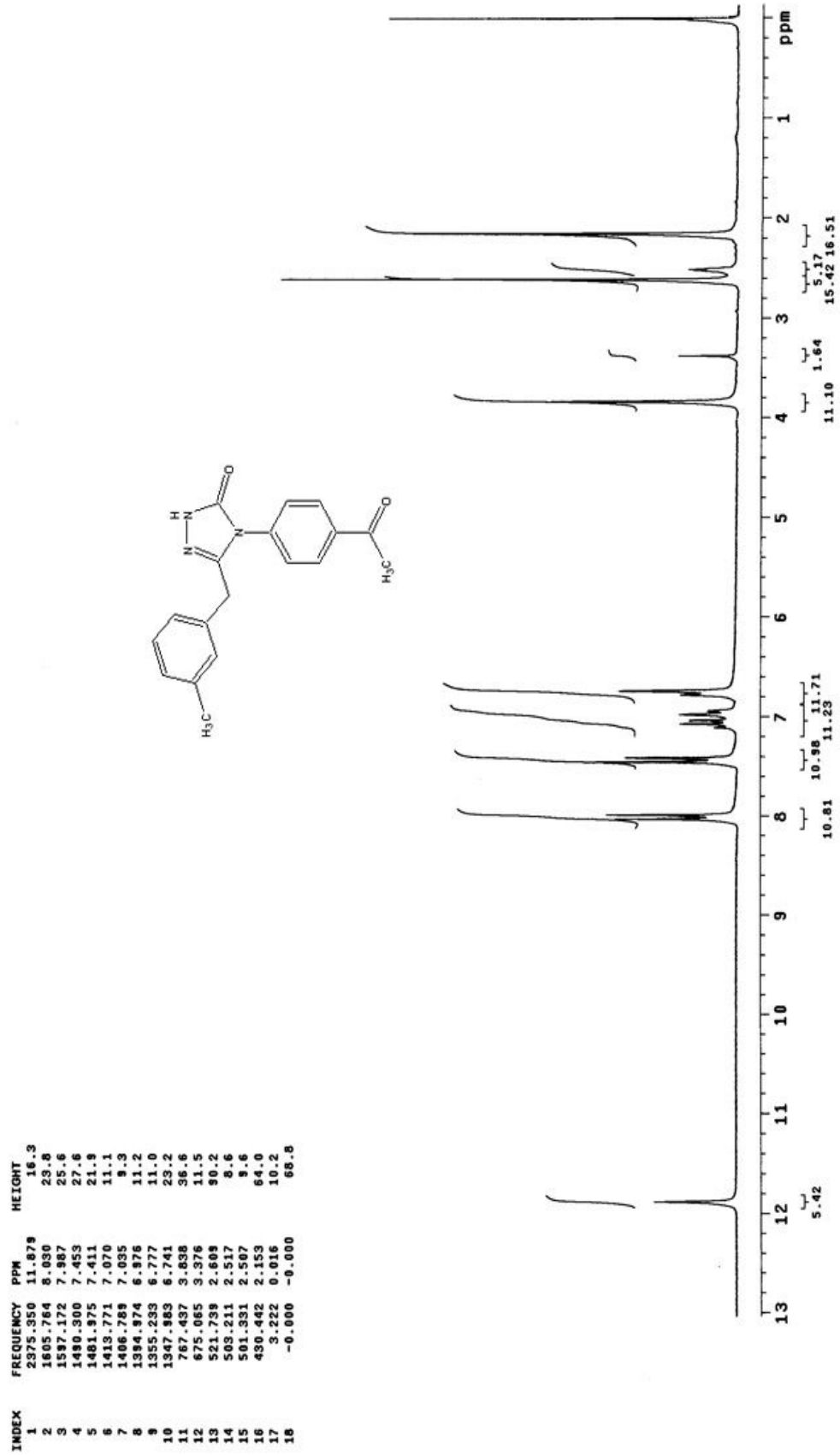
Ek Şekil 23. 28 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz



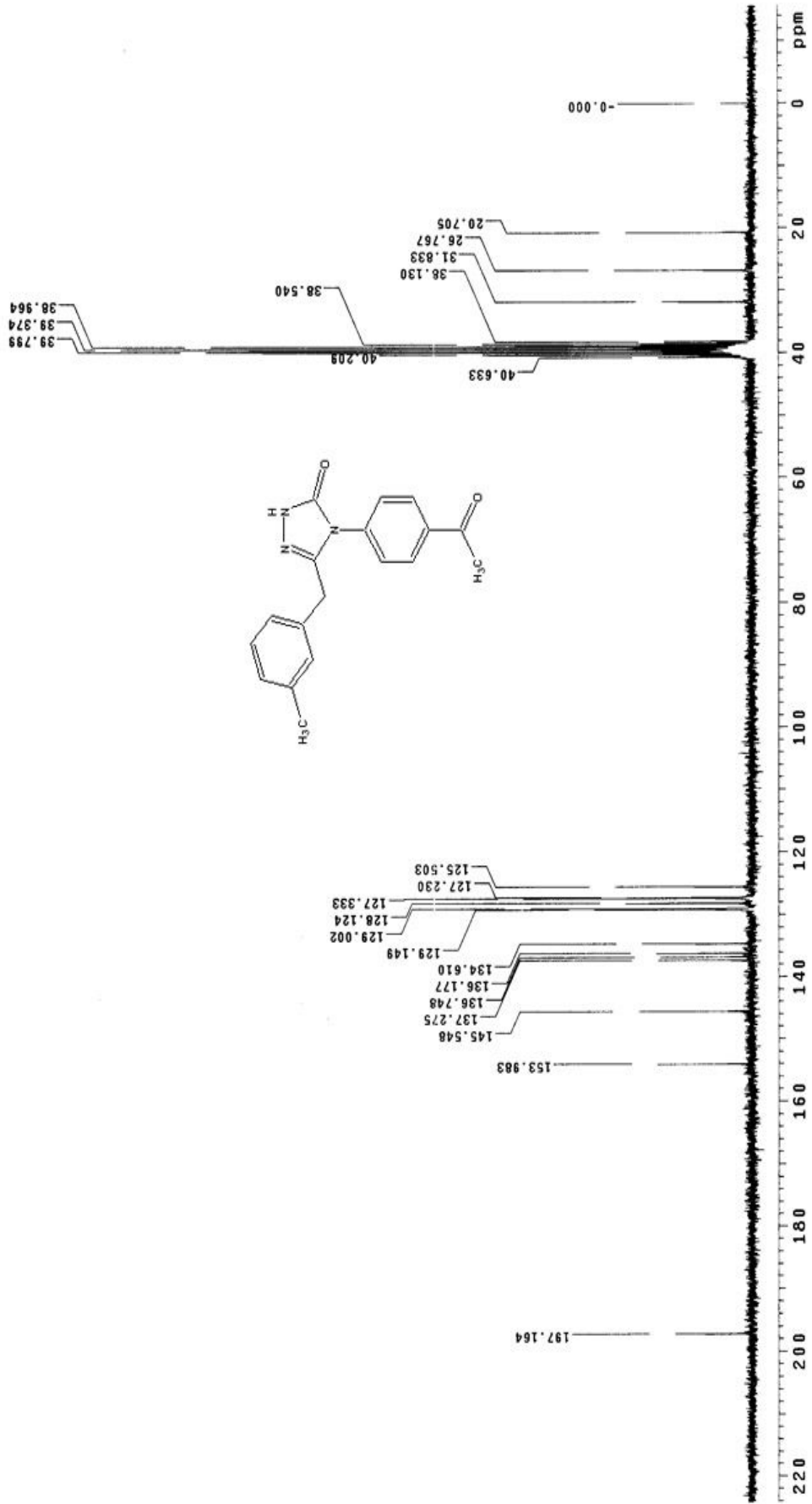
Ek Şekil 24. 28 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



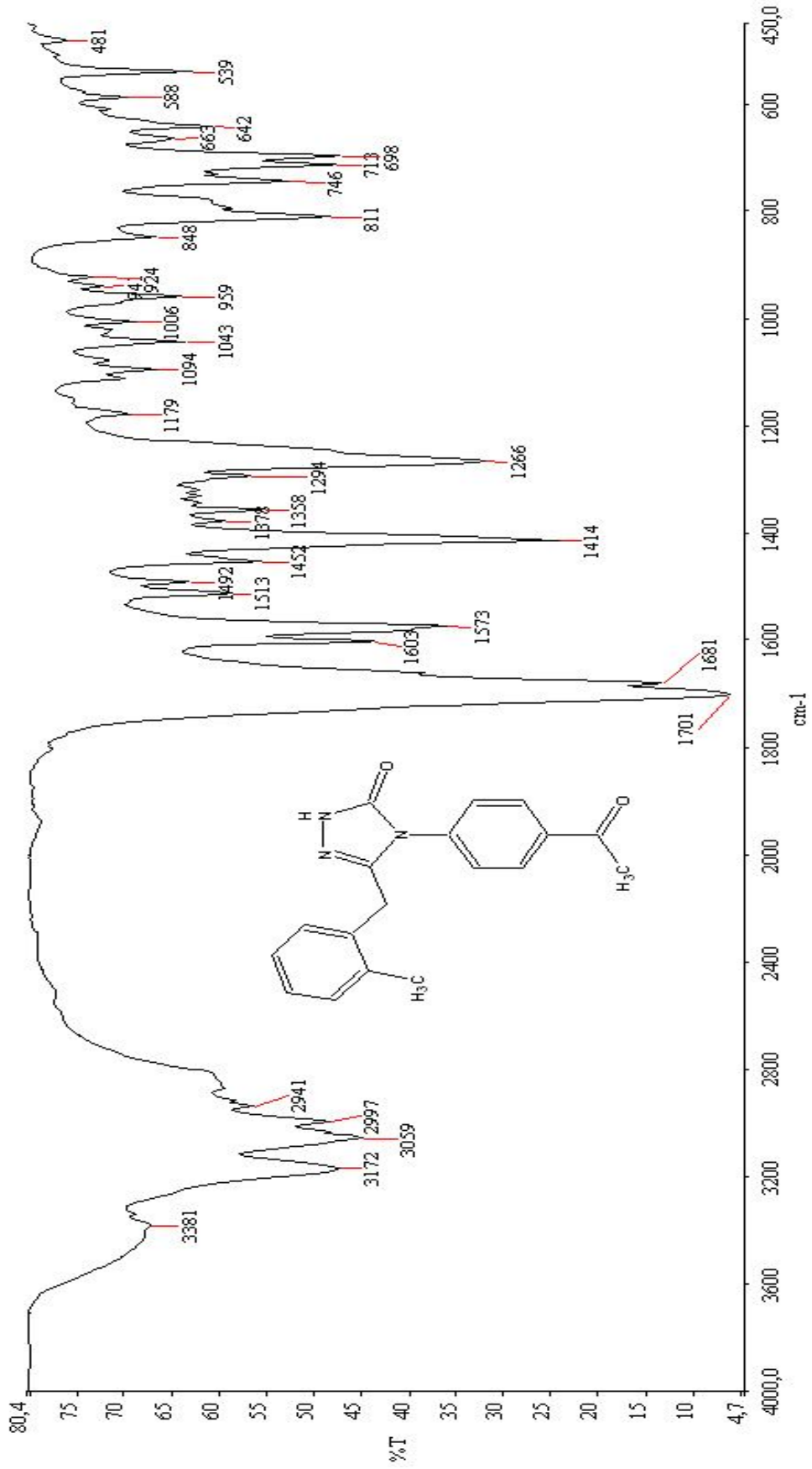
Ek Şekil 25. 29 nolu bileşiğin IR spektrumu



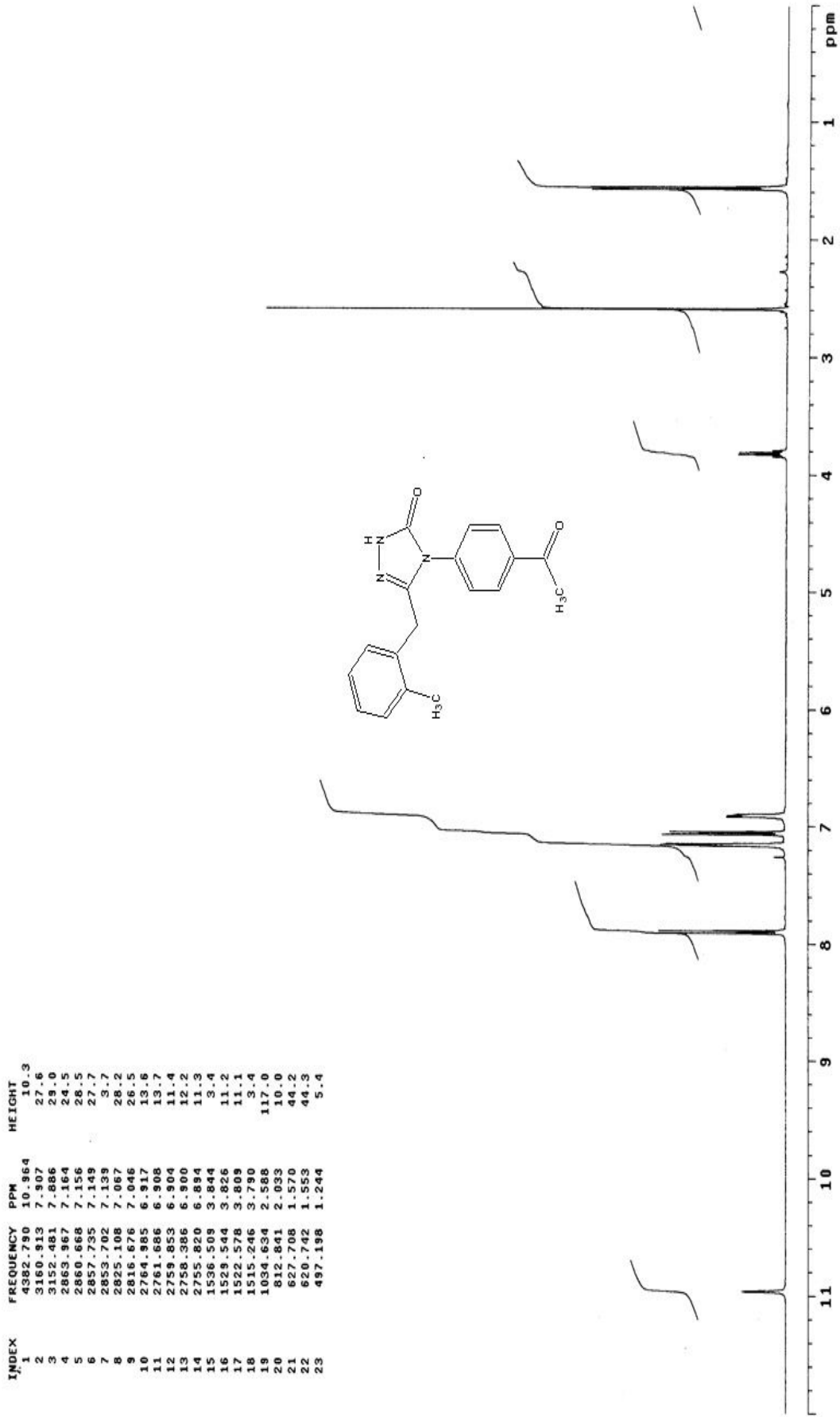
Ek Şekil 26. 29 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz



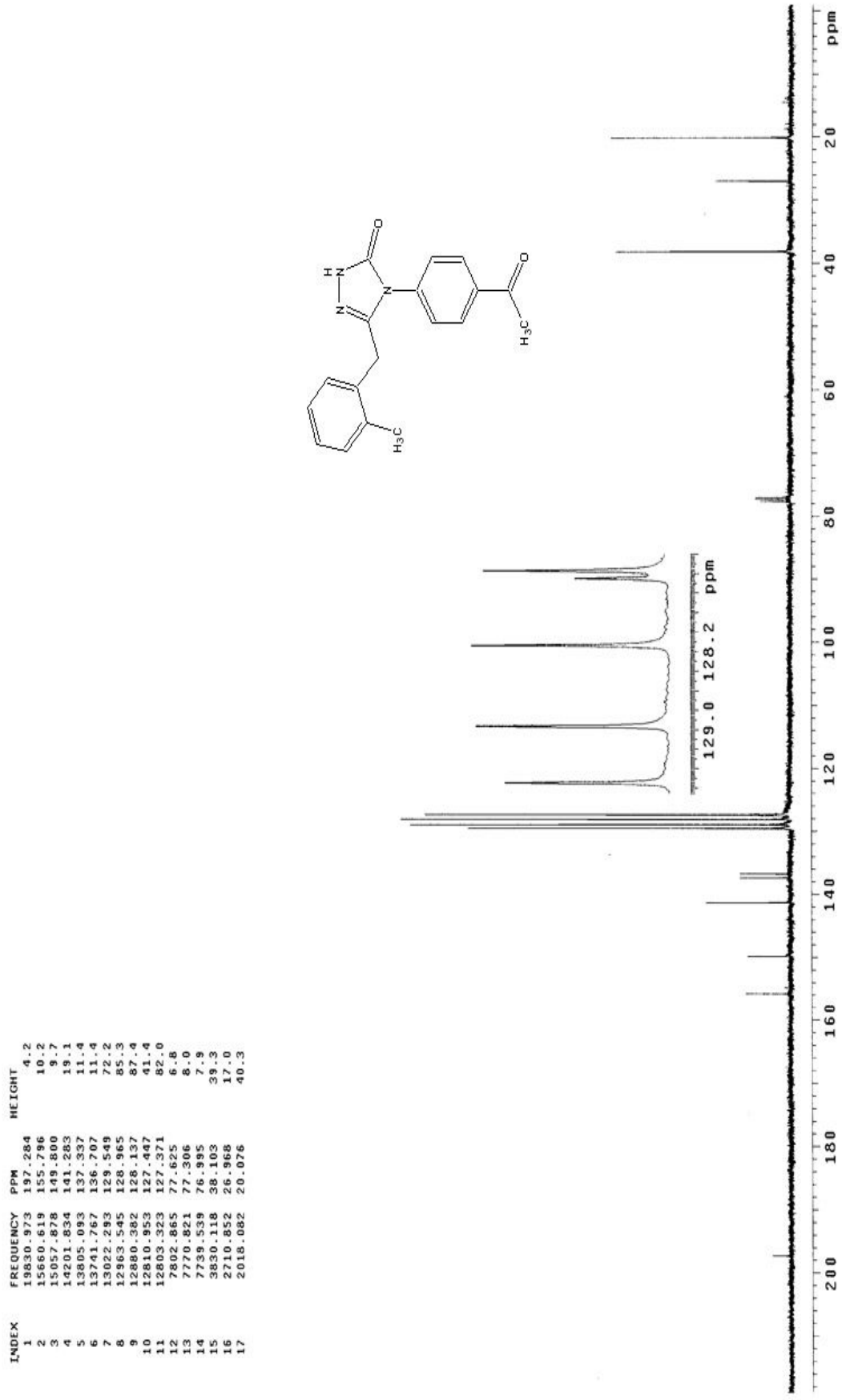
Ek Şekil 27. 29 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

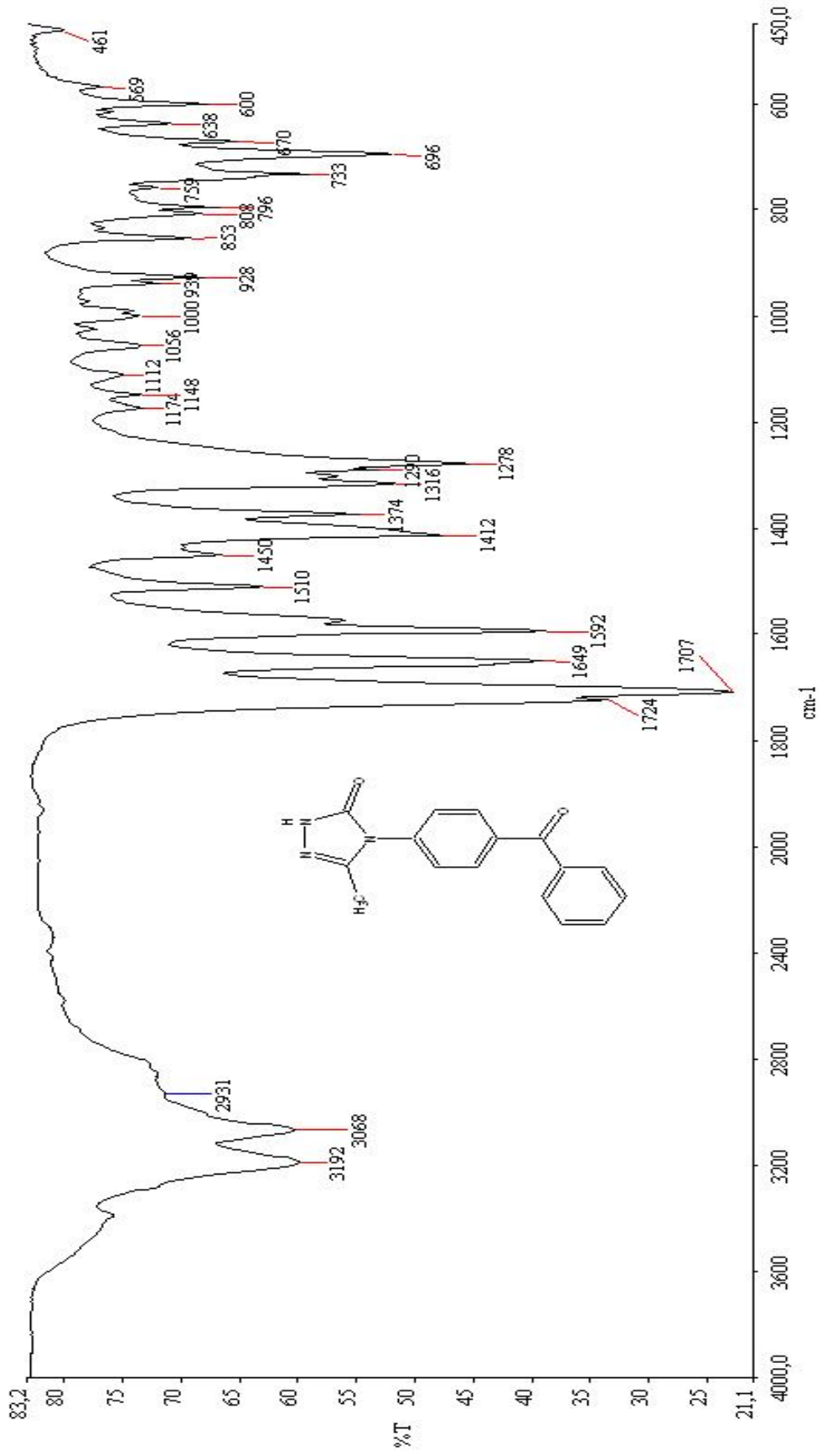


Ek Şekil 28. 30 nolu bileşiğin IR spektrumu

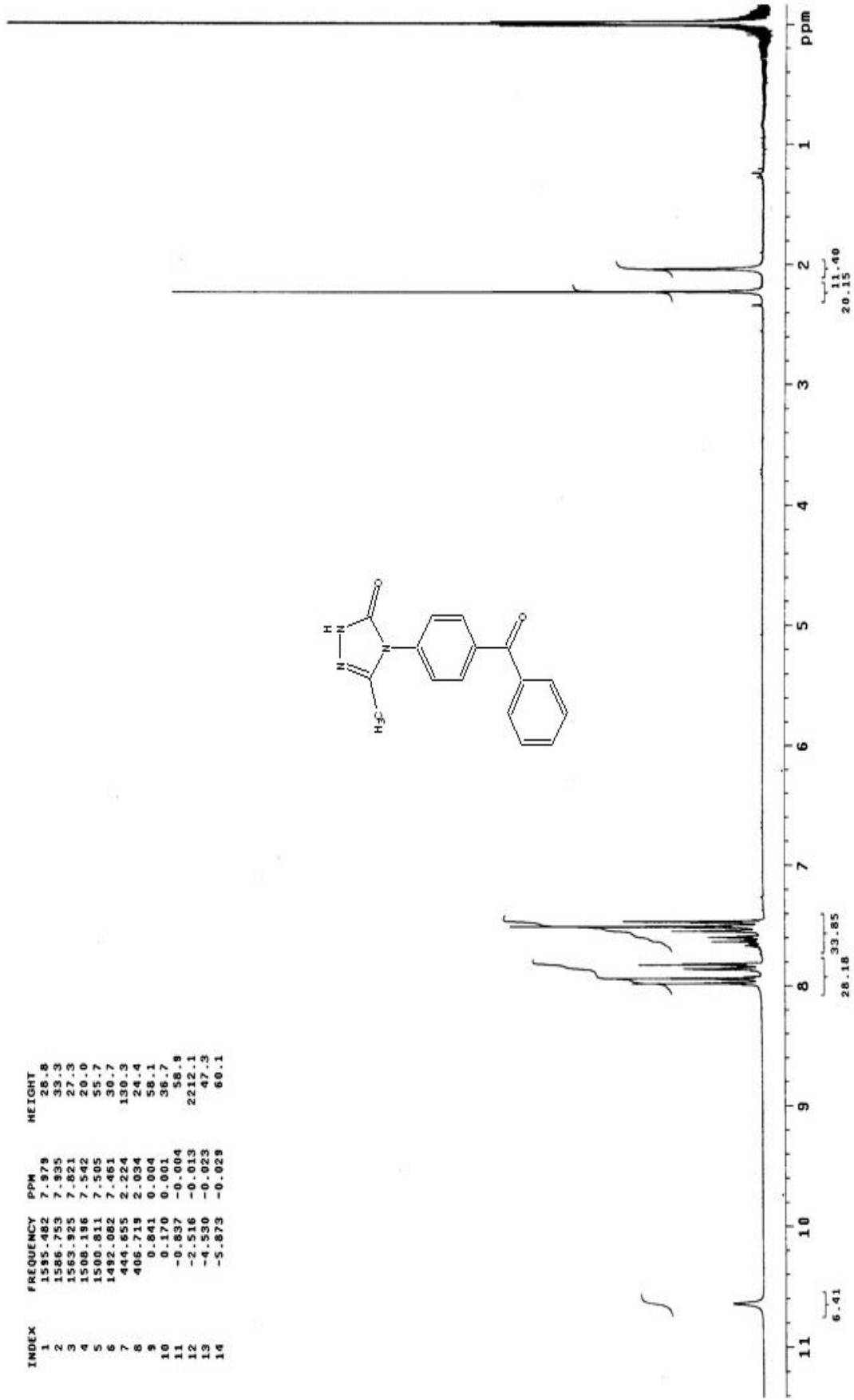


Ek Şekil 29. 30 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

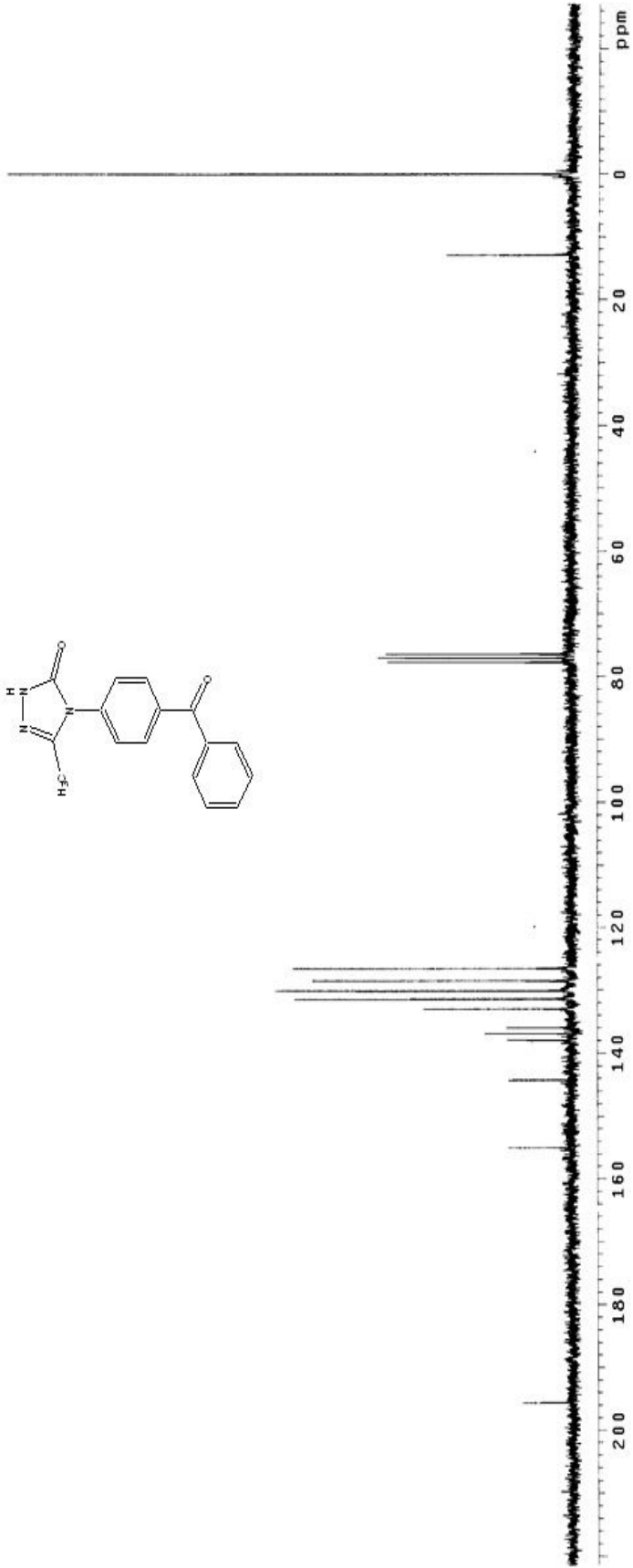
Ek Şekil 30. 30 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



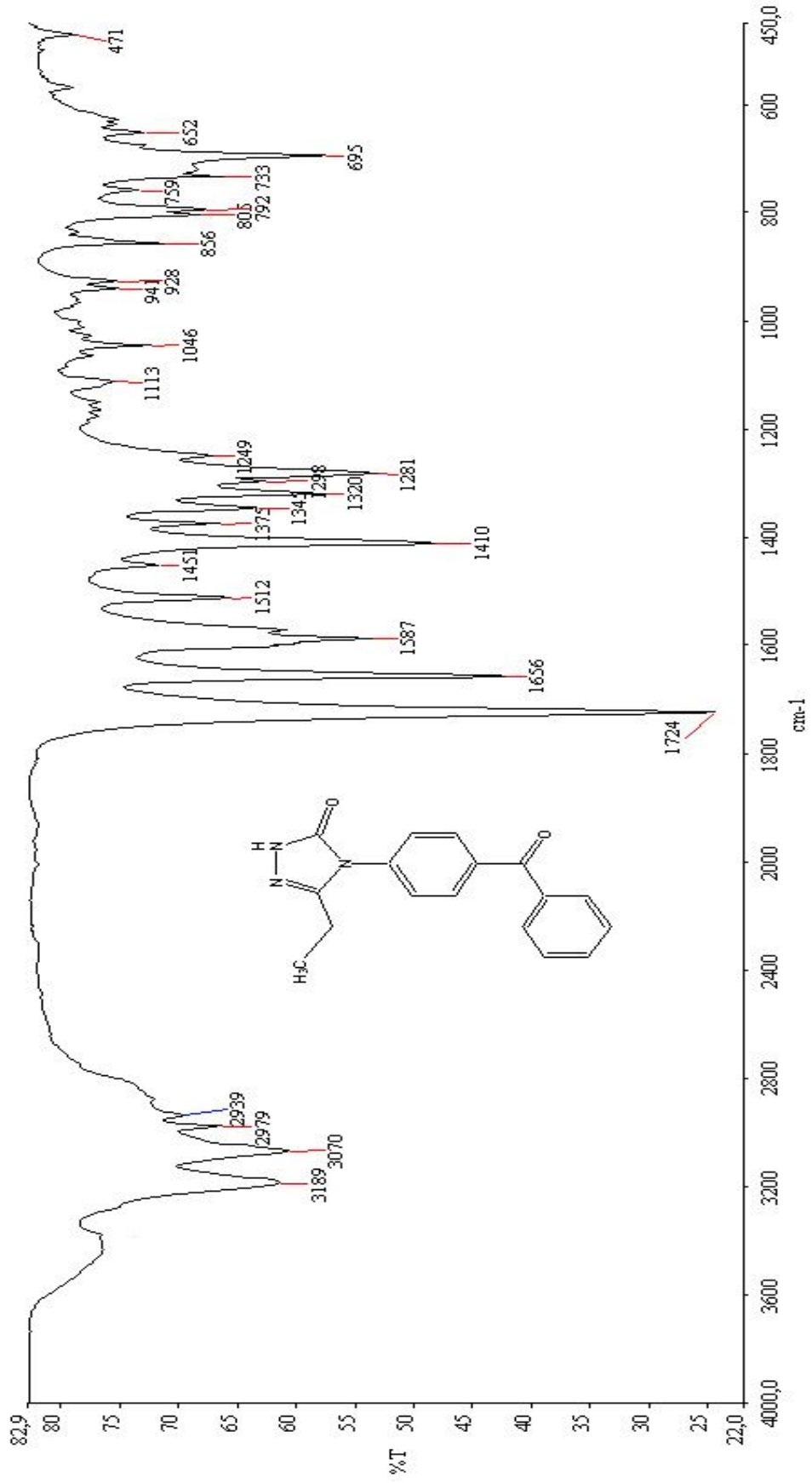
Ek Şekil 3.1. 3.1 nolu bileşiğin IR spektrumu



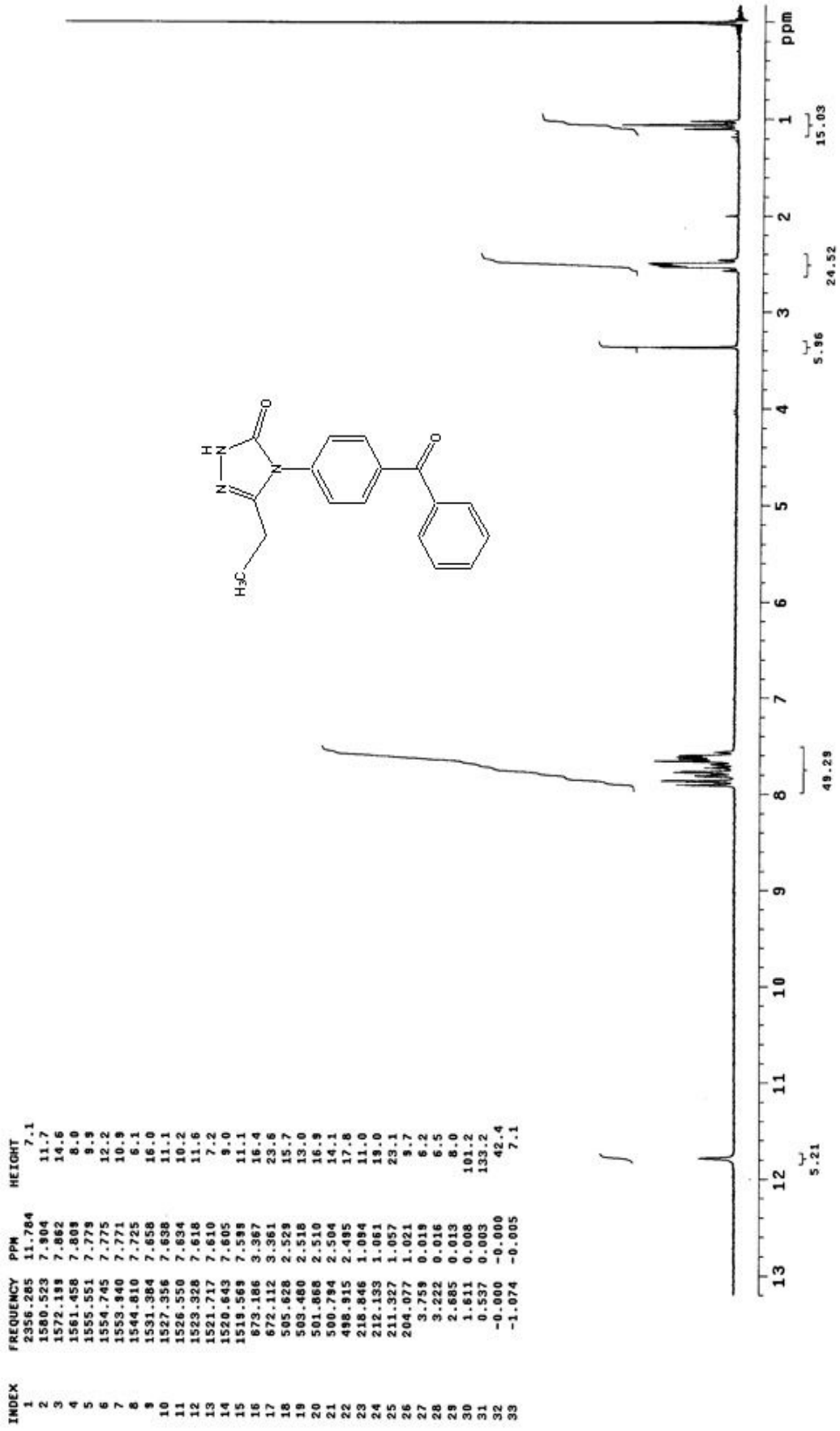
Ek Şekil 32. 31 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3), 200 MHz



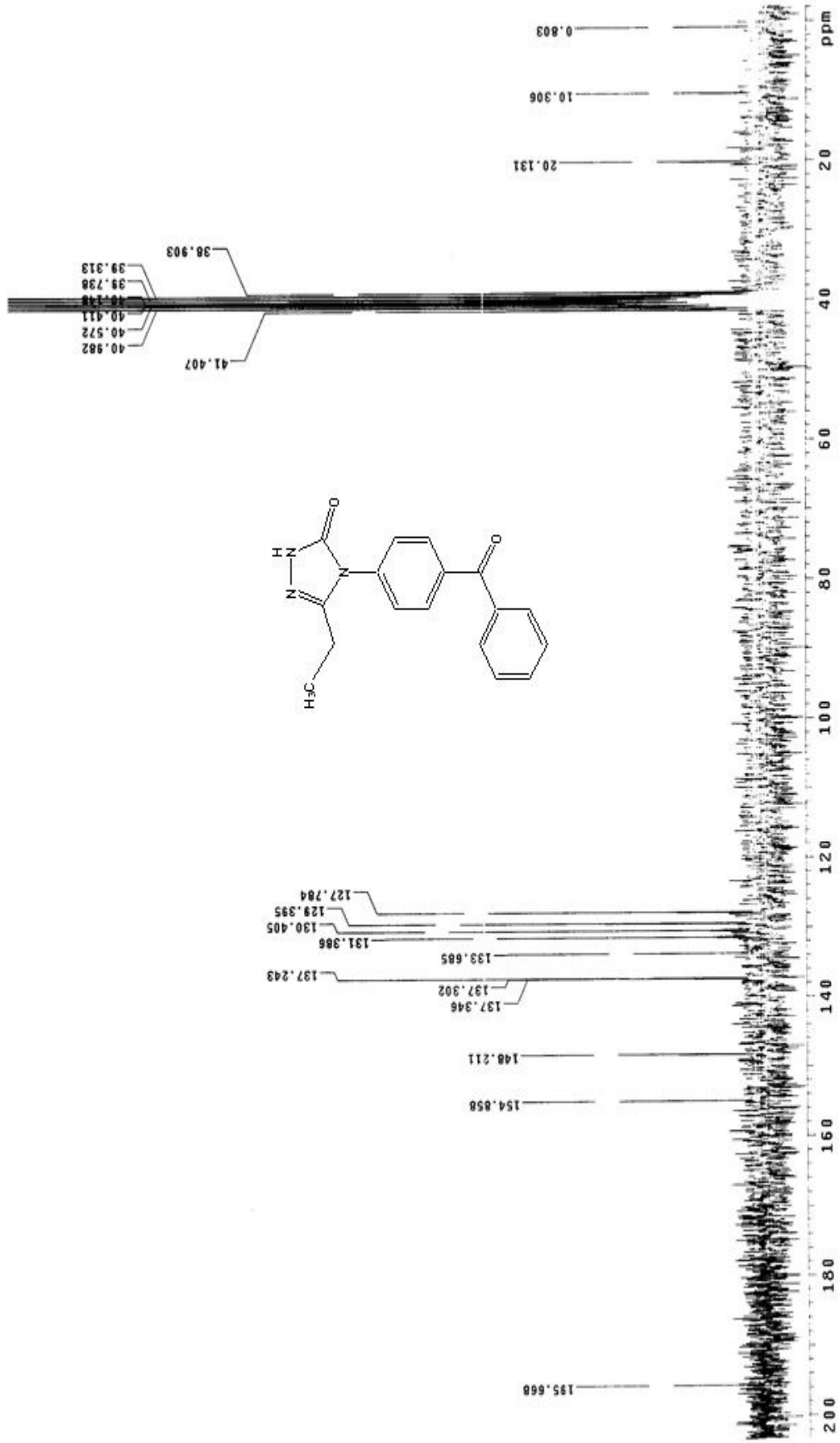
Ek Şekil 33. 31 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃), 200 MHz



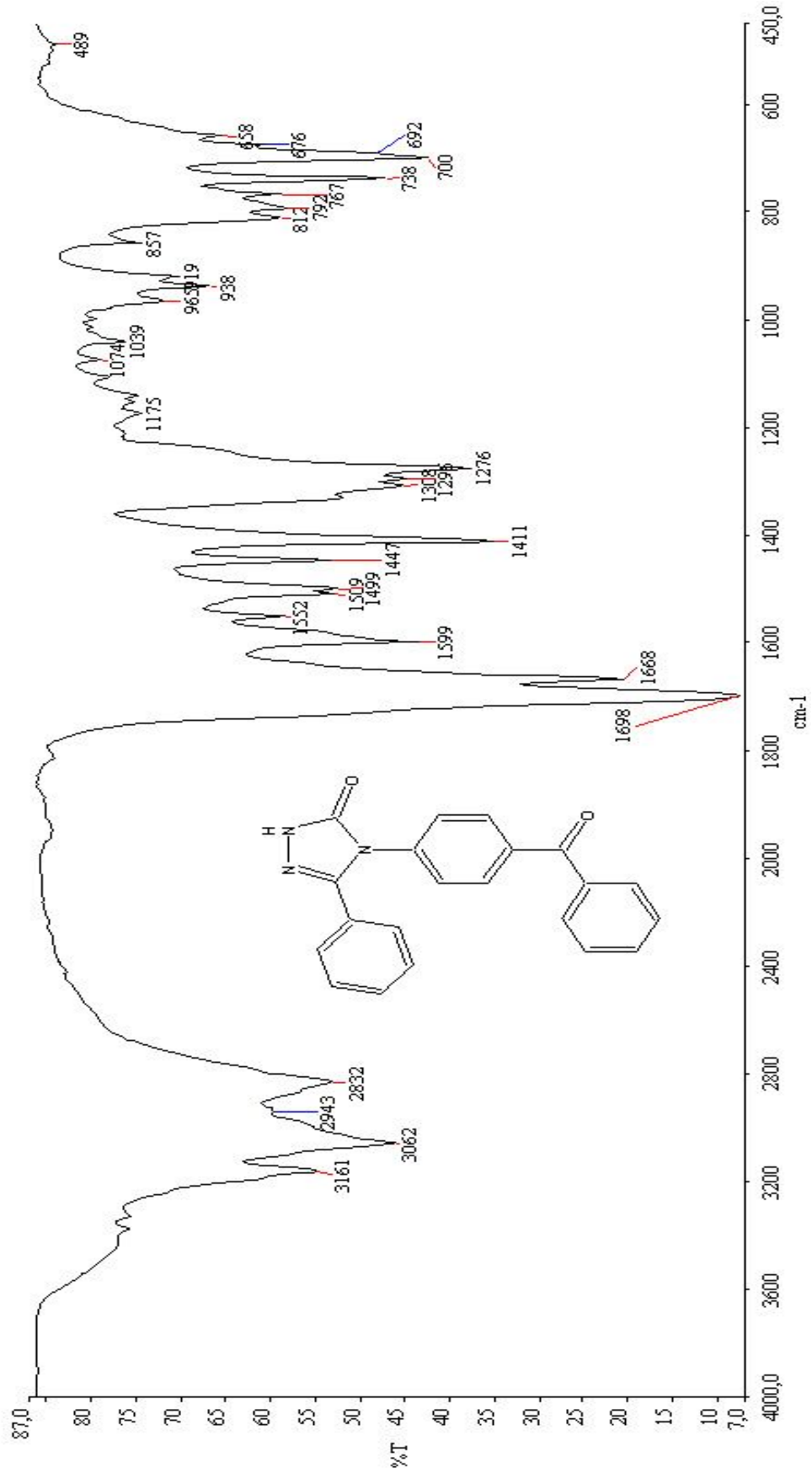
Ek Şekil 34. 32 nolu bileşiğin IR spektrumu



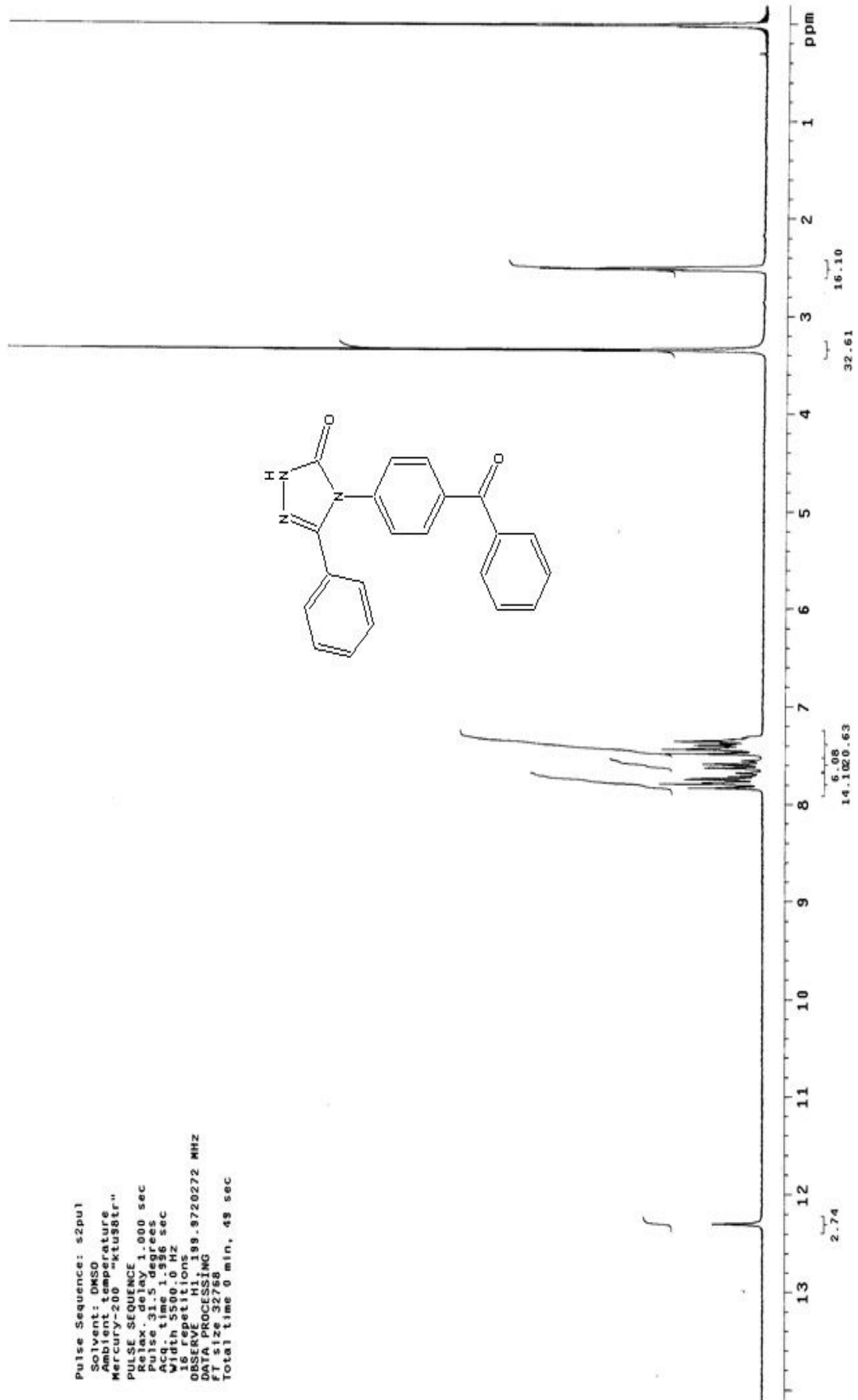
Ek Şekil 35. 32 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

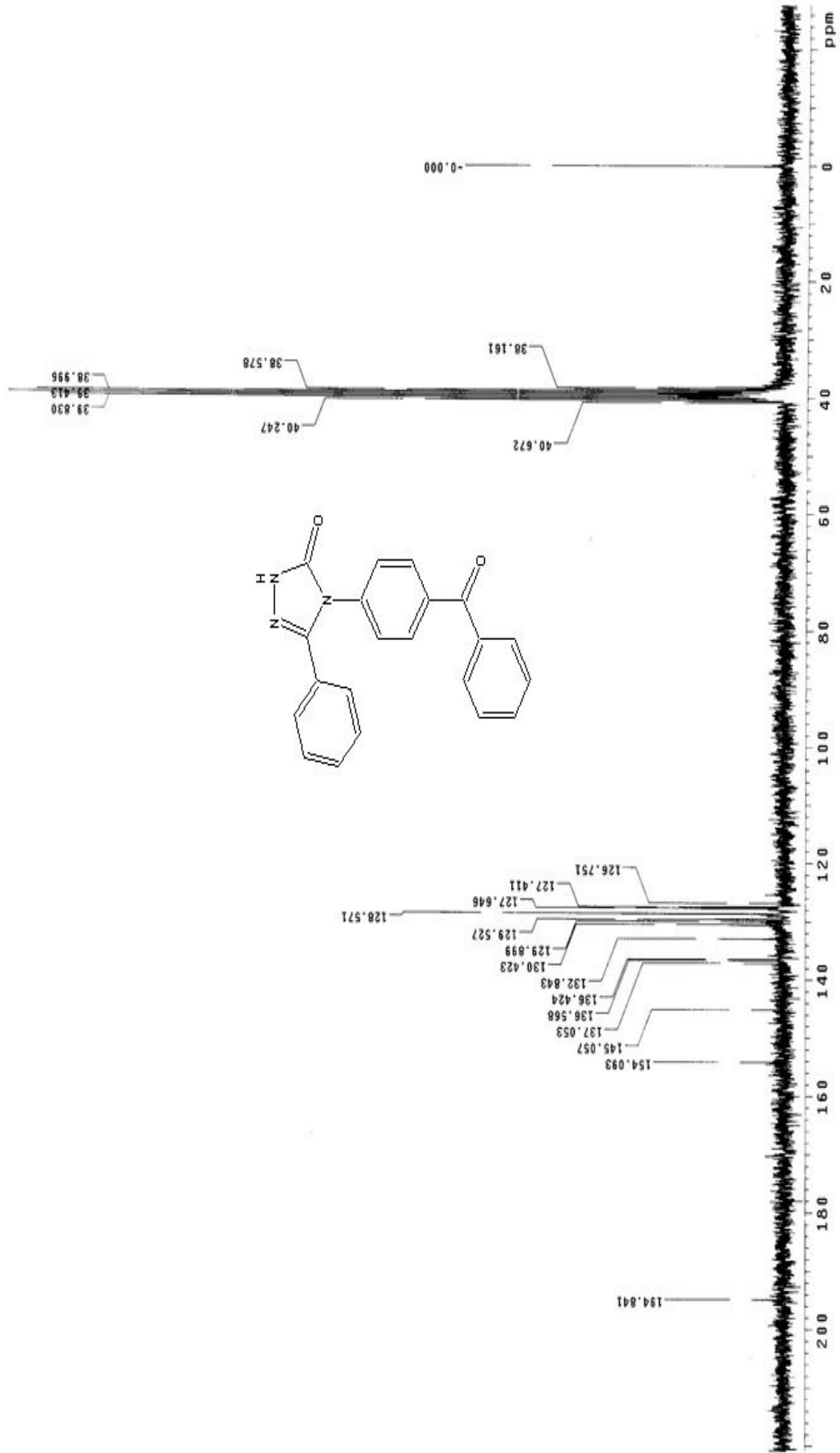


Ek Şekil 36. 32 nolu bileşğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

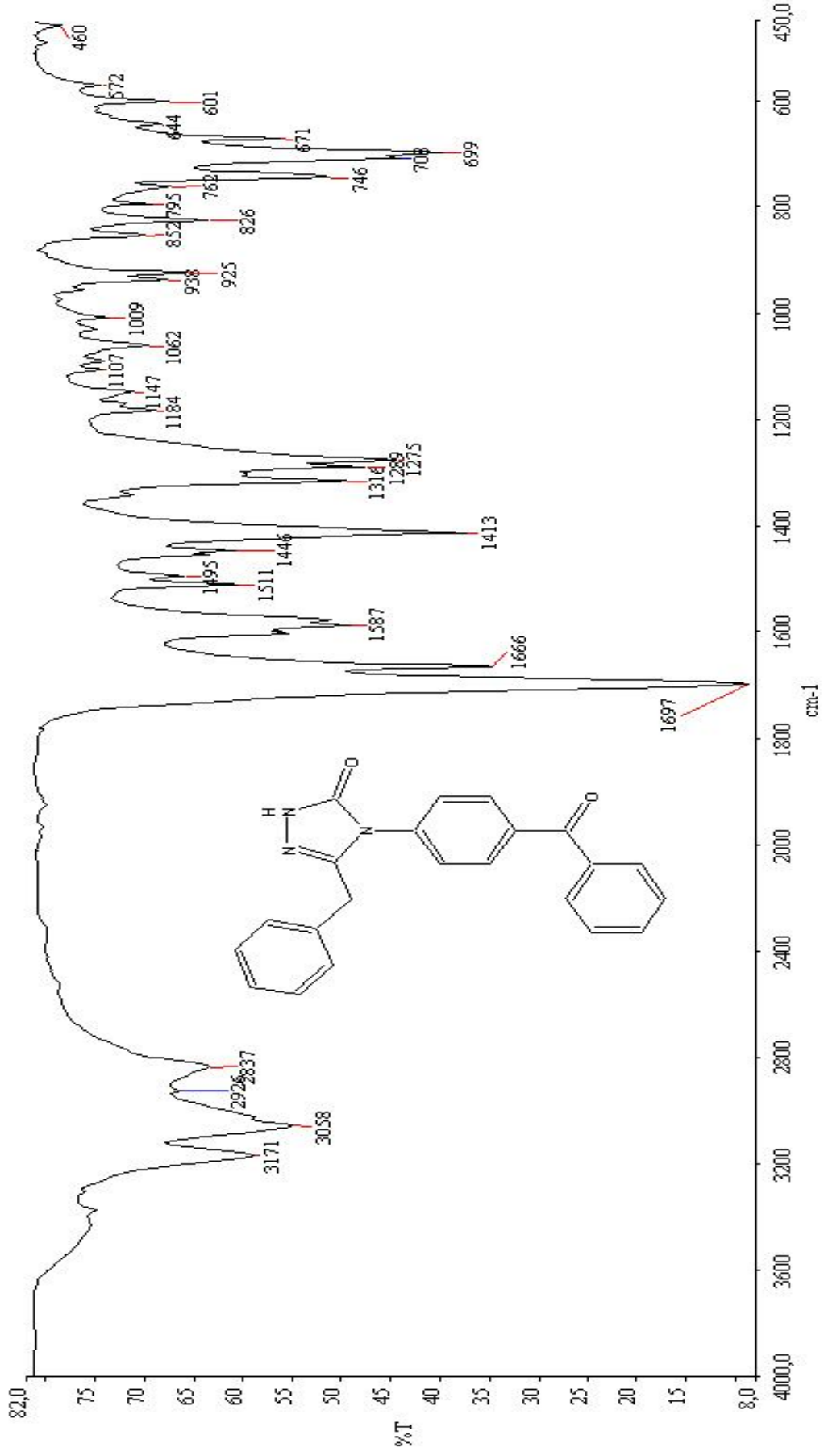


Ek Şekil 37. 33 nolu bileşiğin IR spektrumu

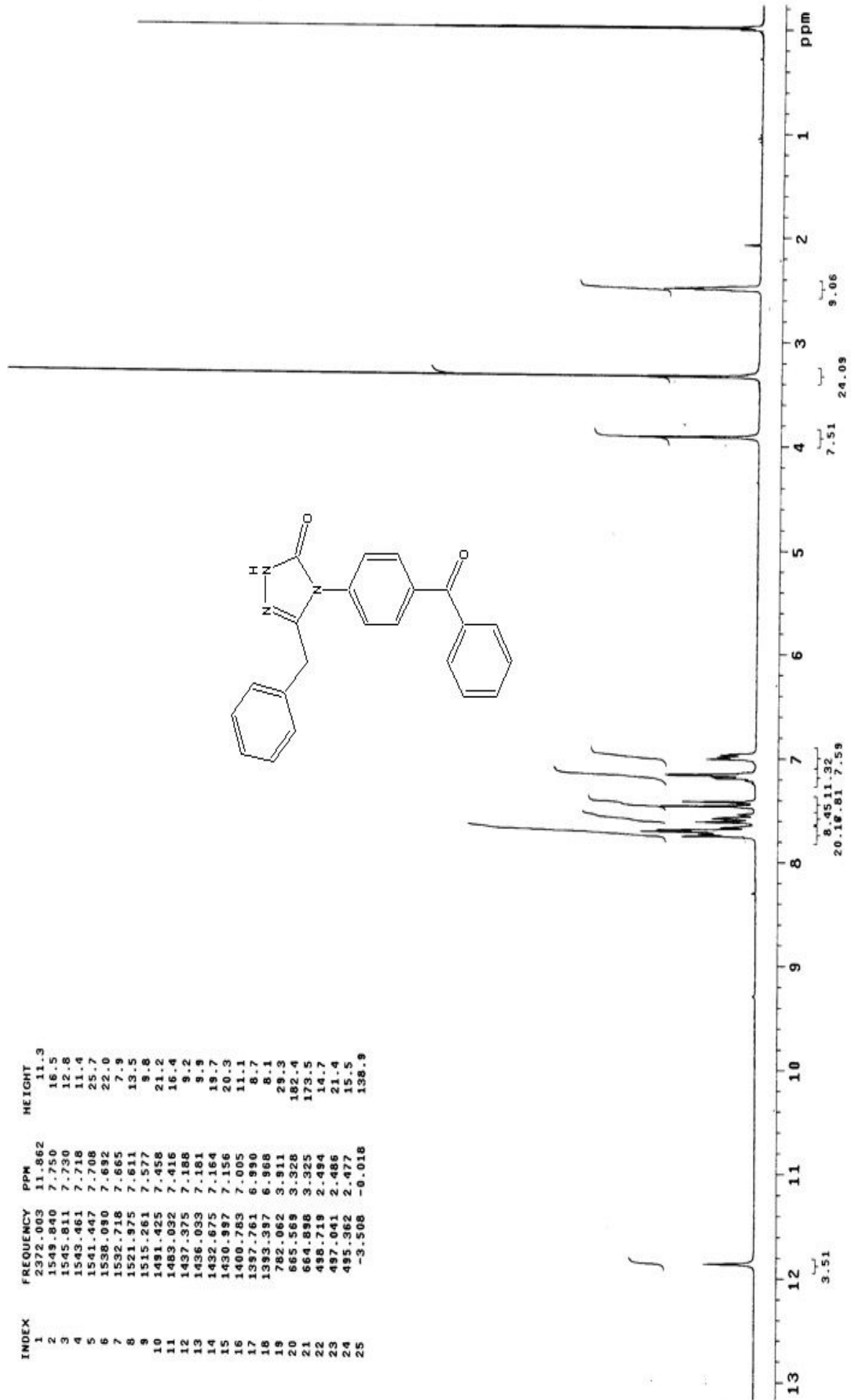

 Ek Şekil 38. 33 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz

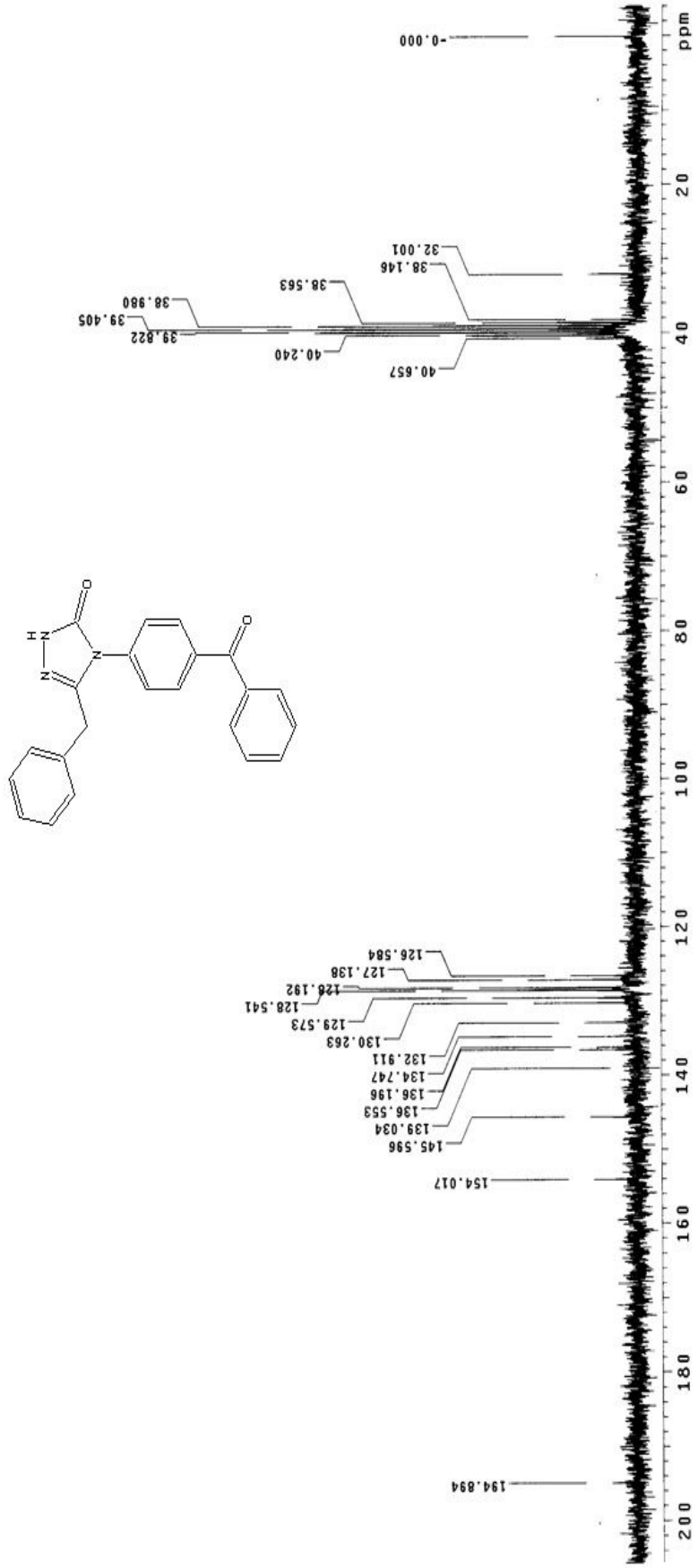


Ek Şekil 39. 33 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

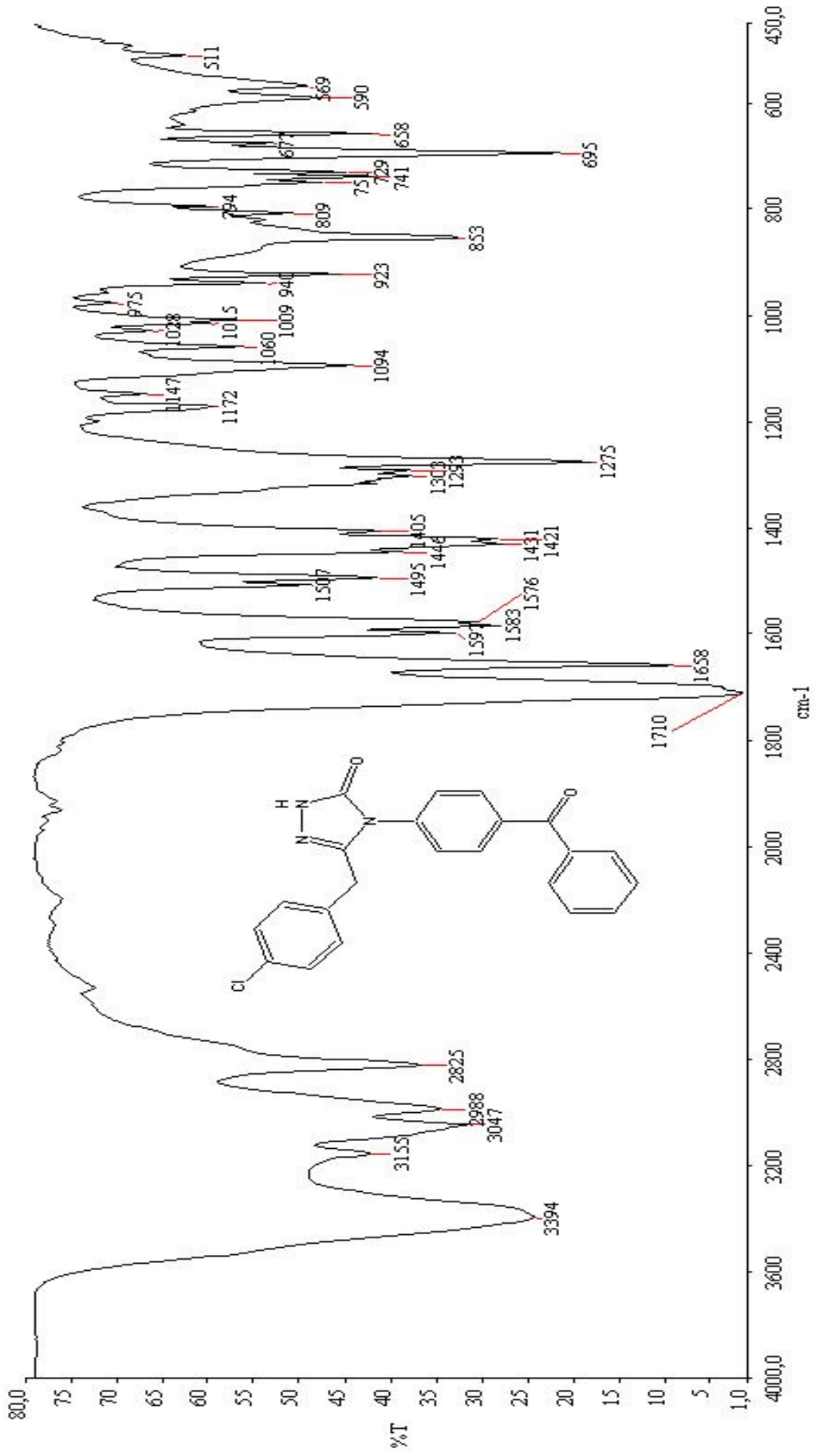


Ek Şekil 40. 34 nolu bileşiğin IR spektrumu

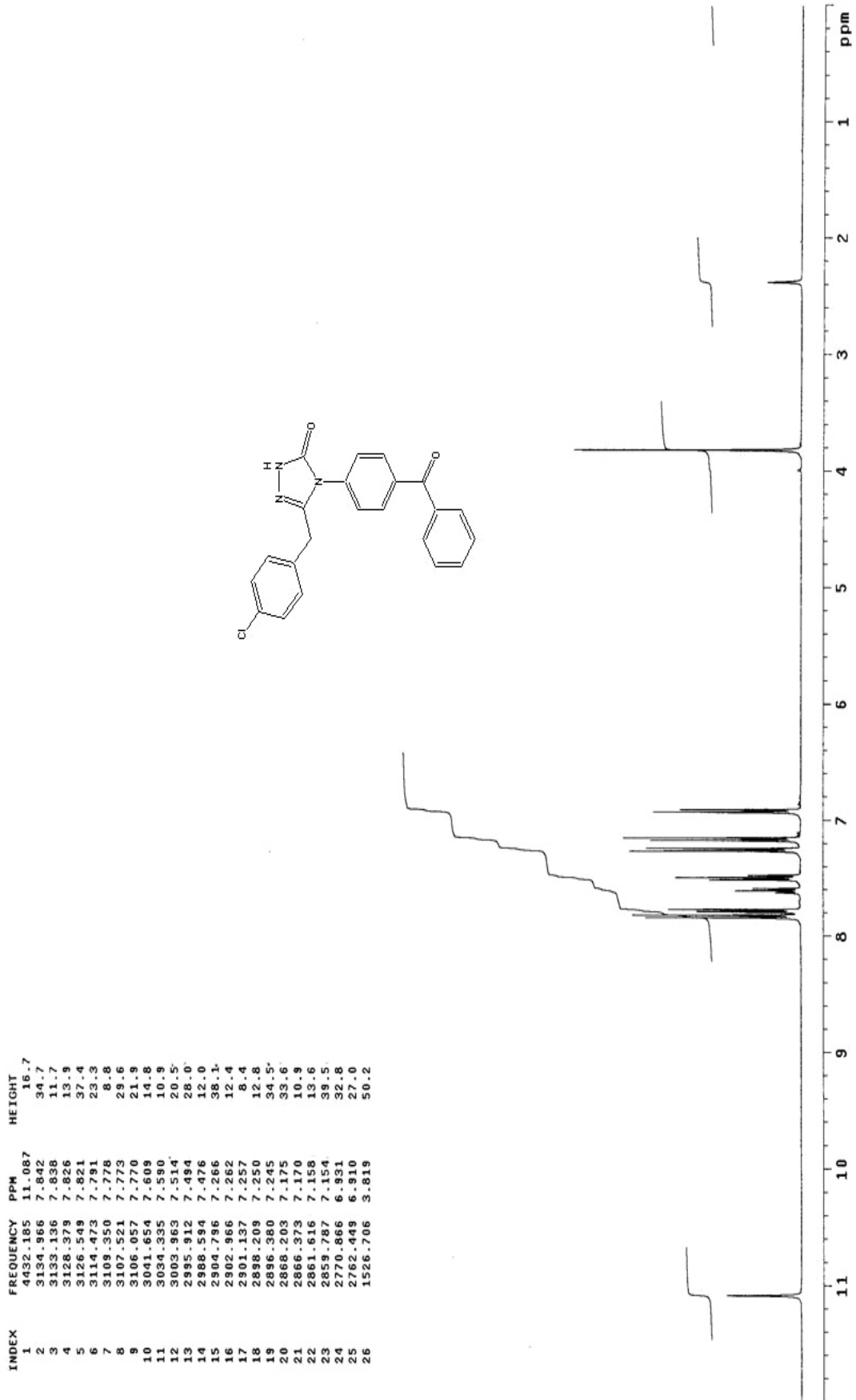
Ek Şekil 41. 34 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

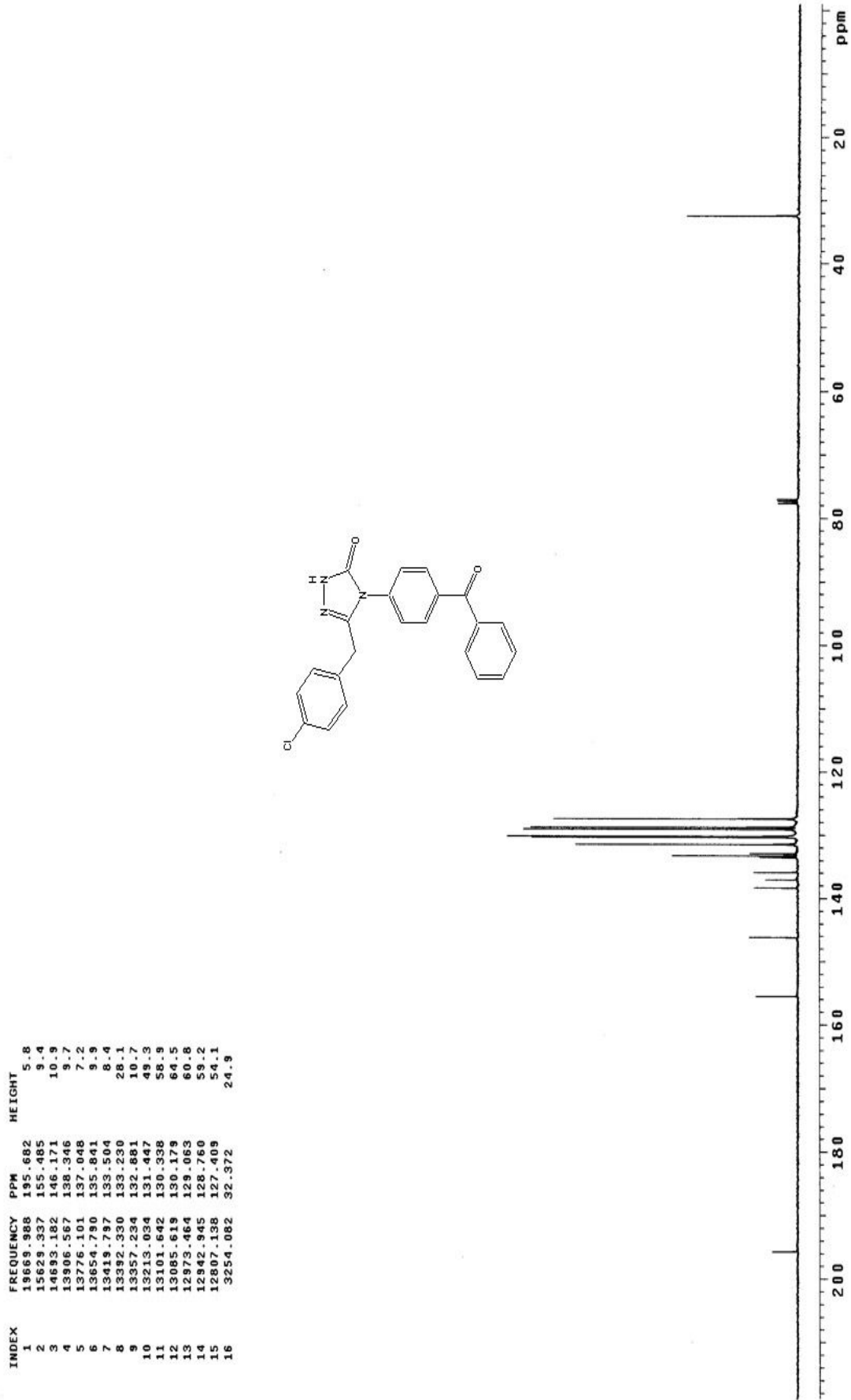


Ek Şekil 42. 34 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

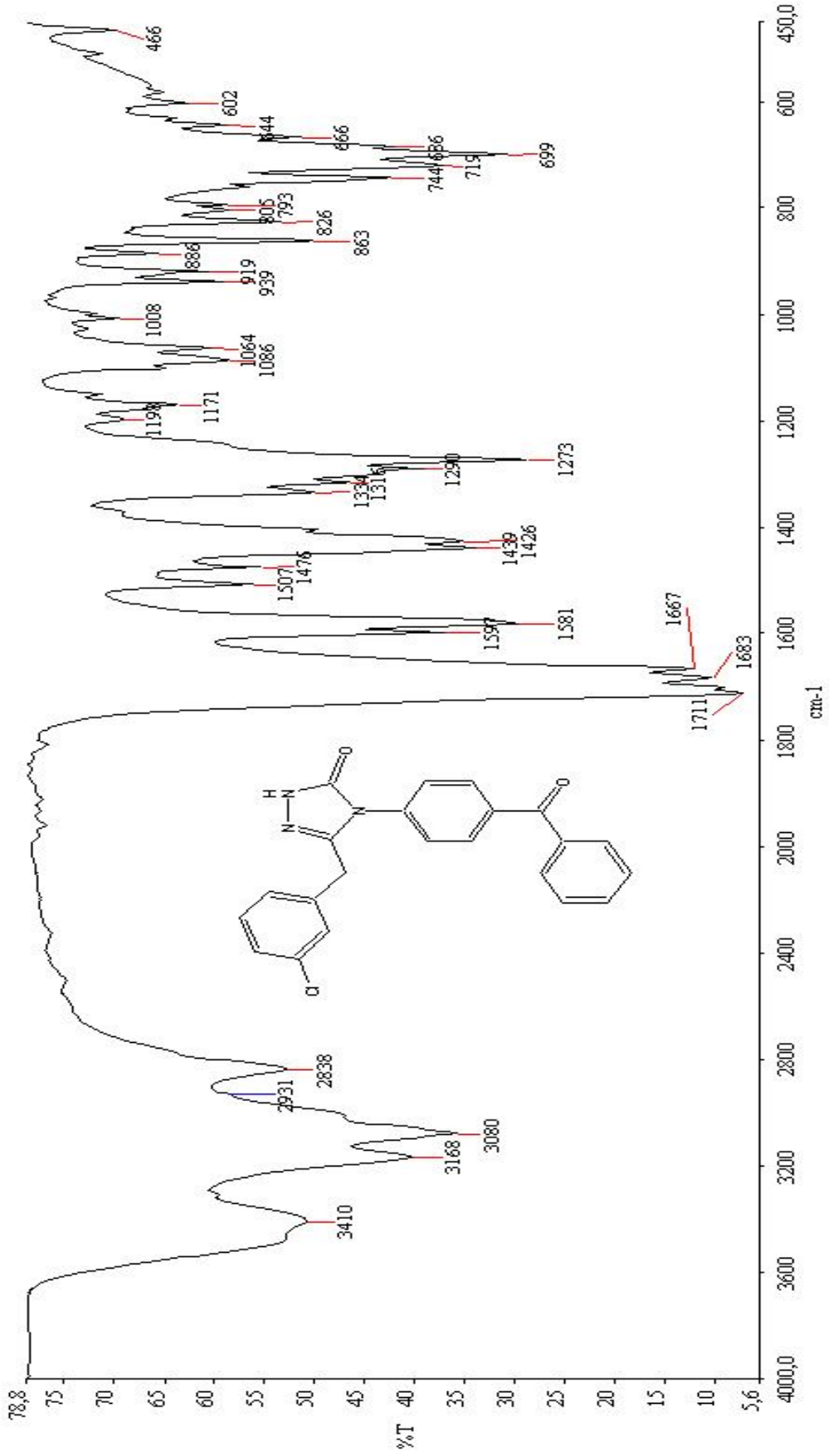


Ek Şekil 43. 35 nolu bileşğin IR spektrumu

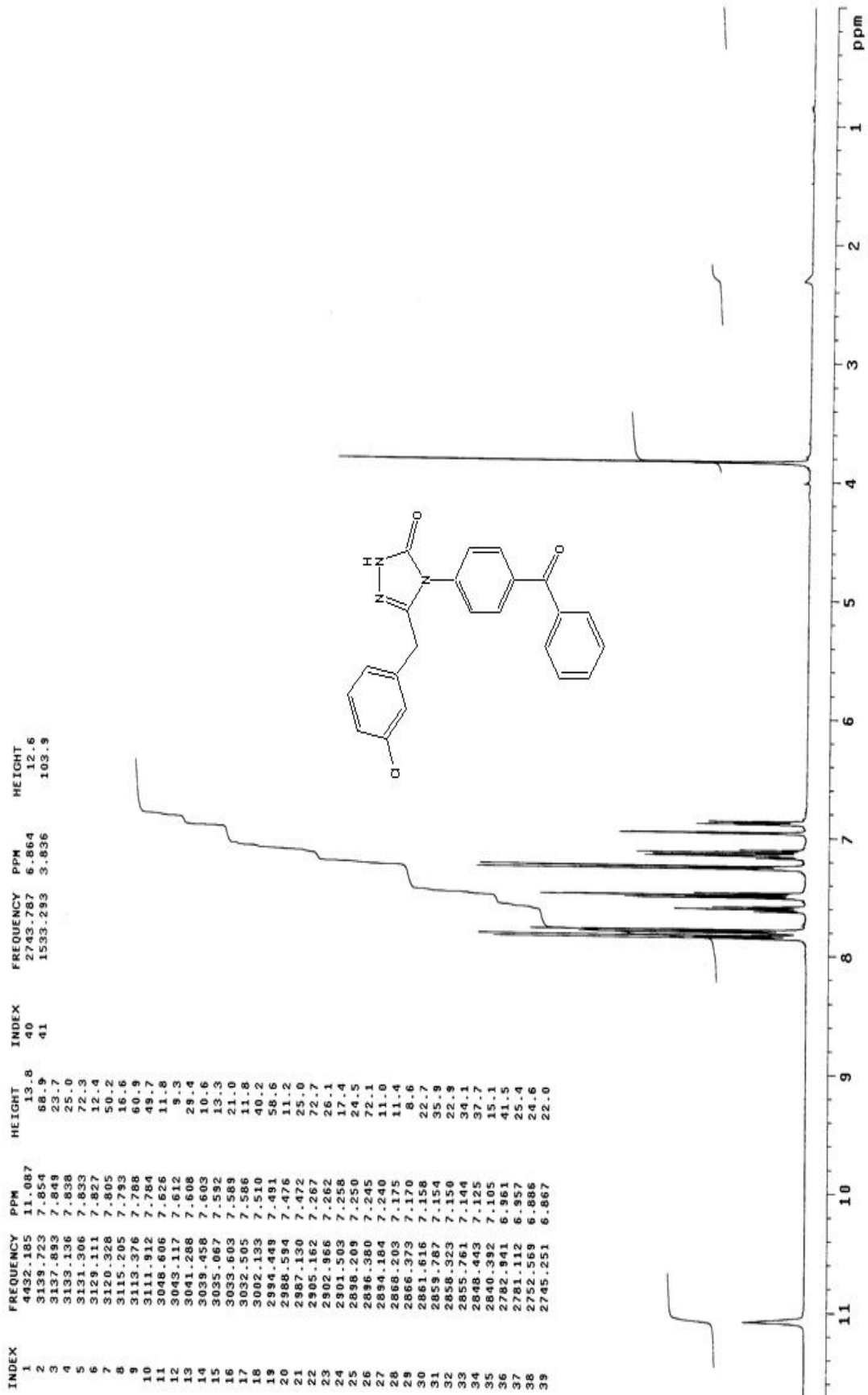
Ek Şekil 44. 35 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

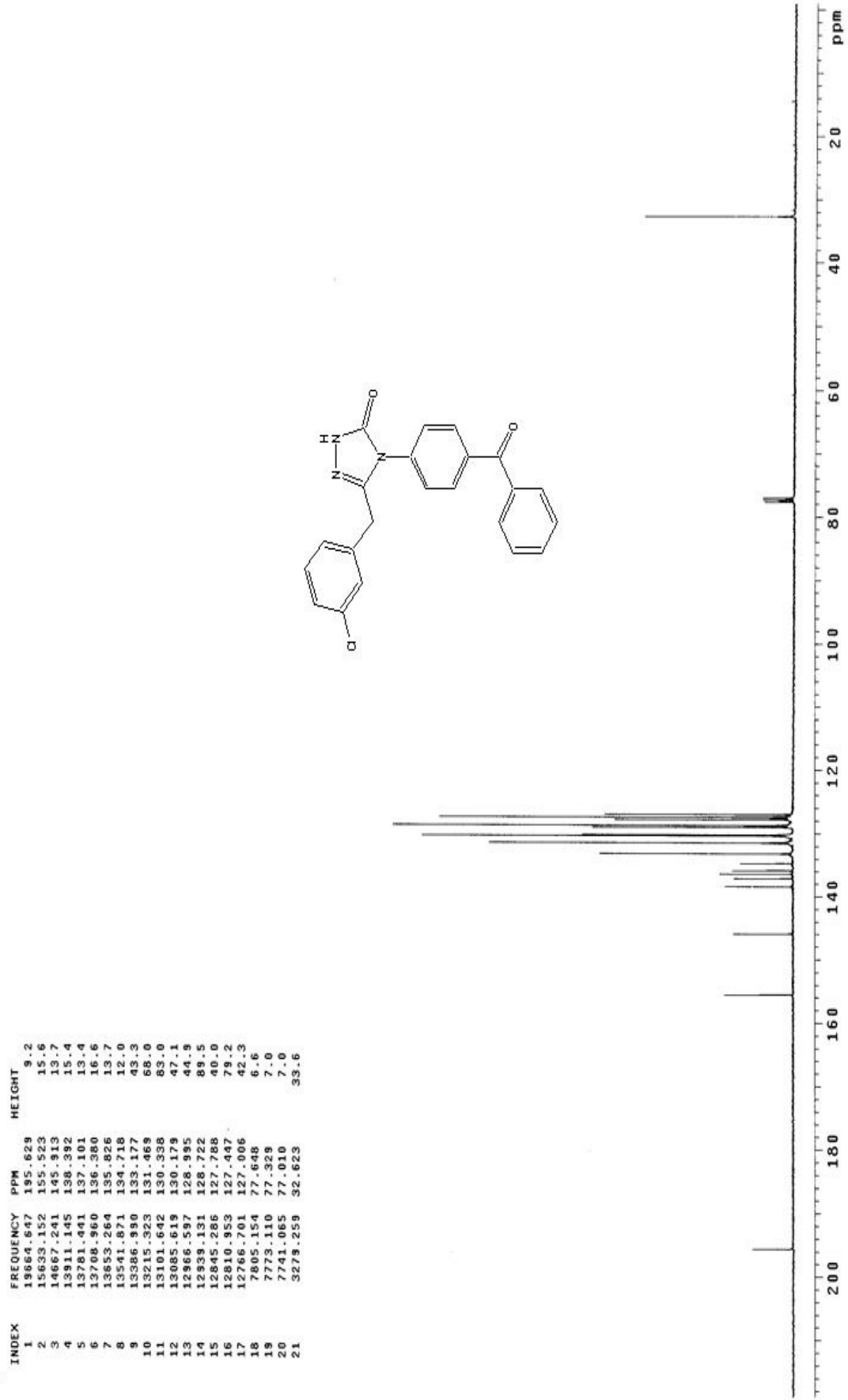


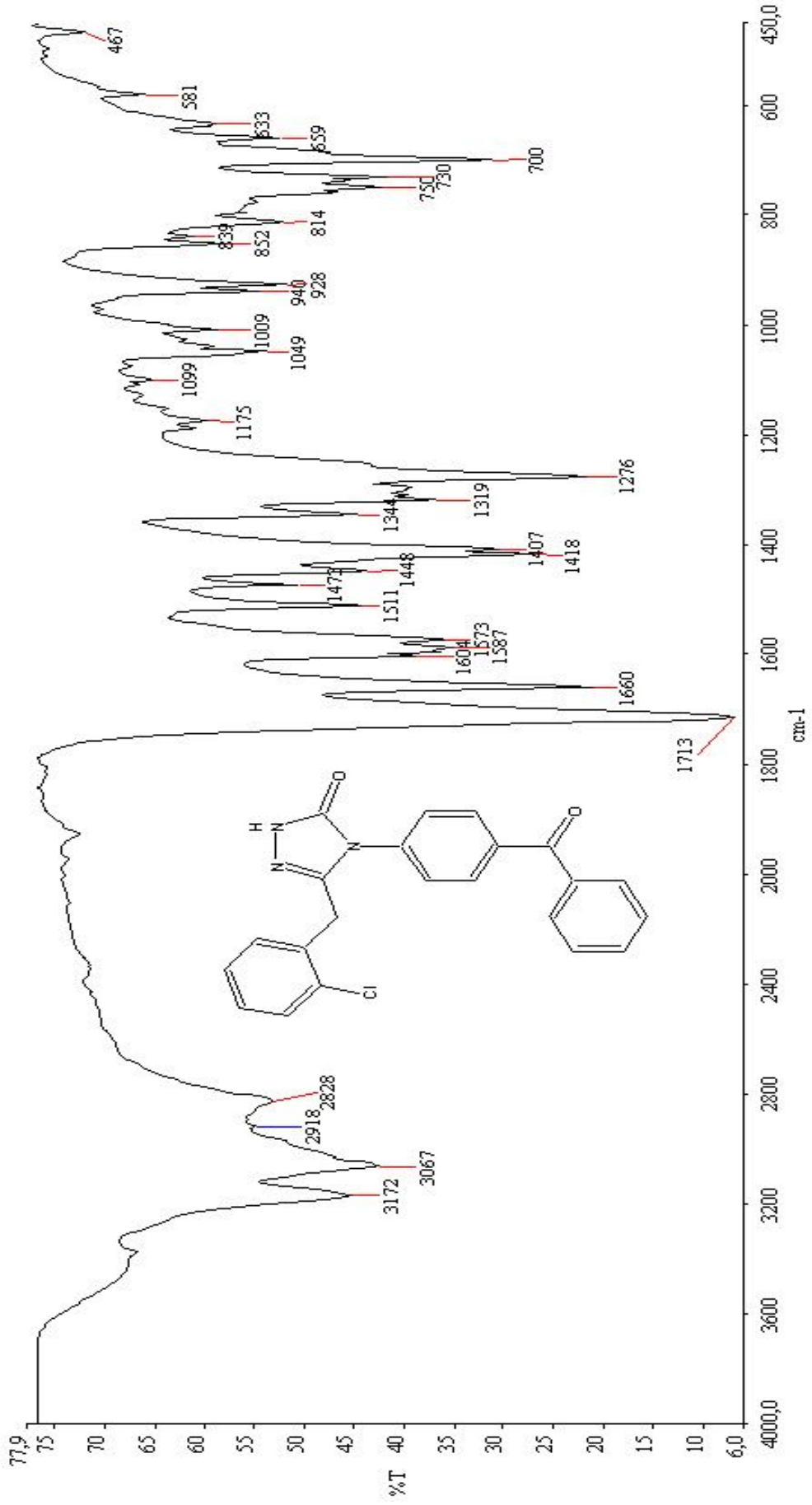
Ek Şekil 45. 35 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



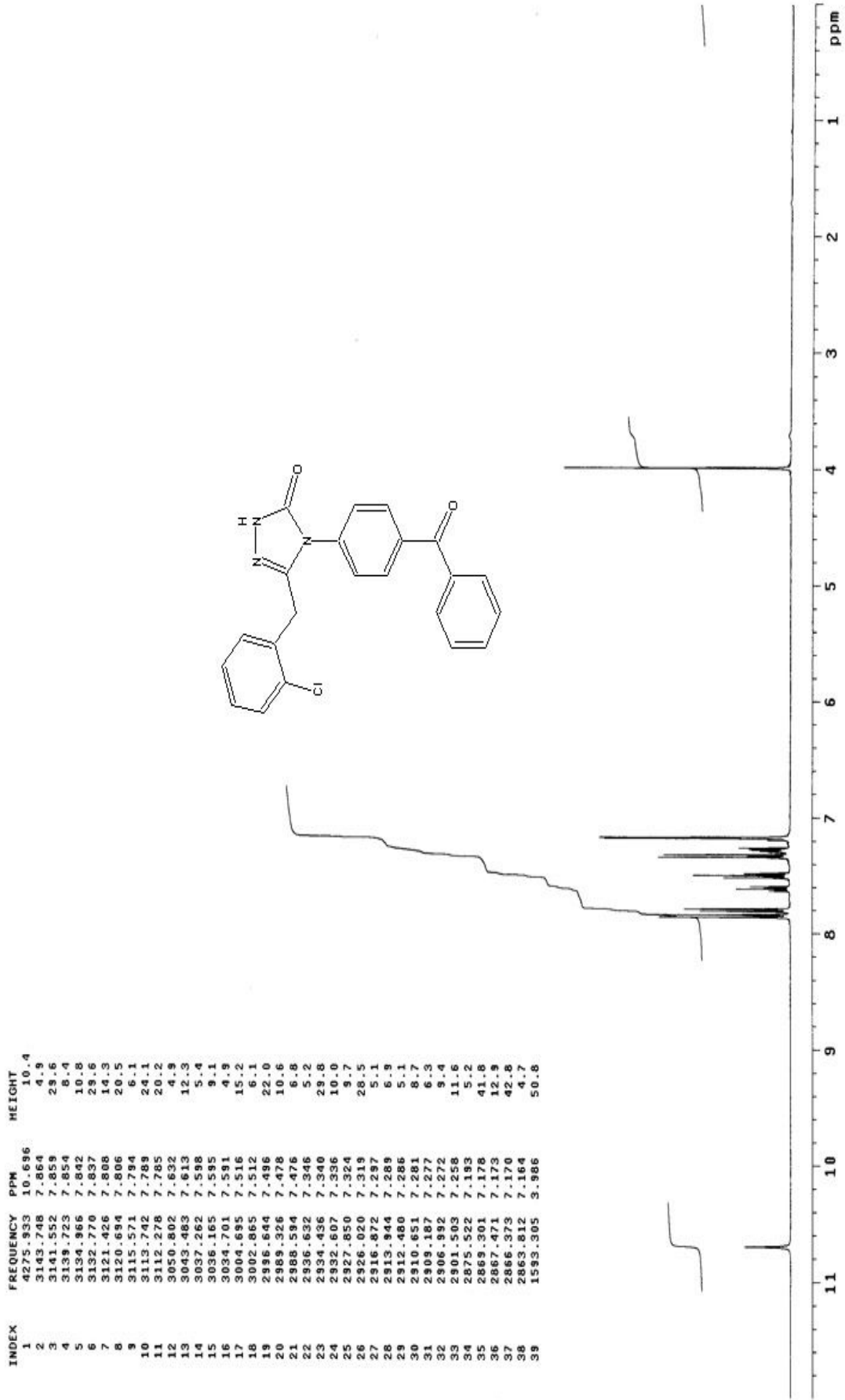
Ek Şekil 46. 36 nolu bileşiğin IR spektrumu

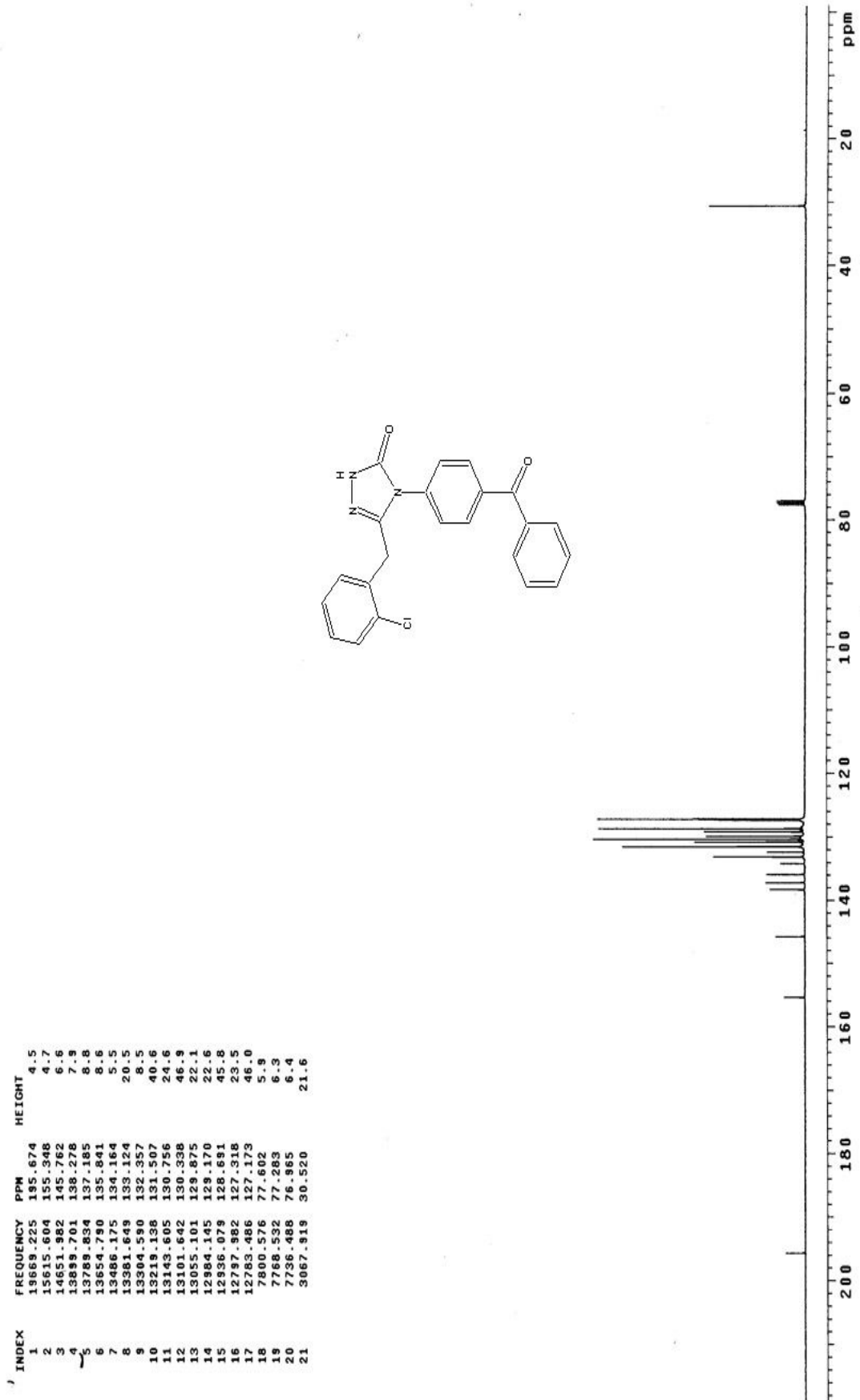
Ek Şekil 47. 36 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

Ek Şekil 48. 36 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

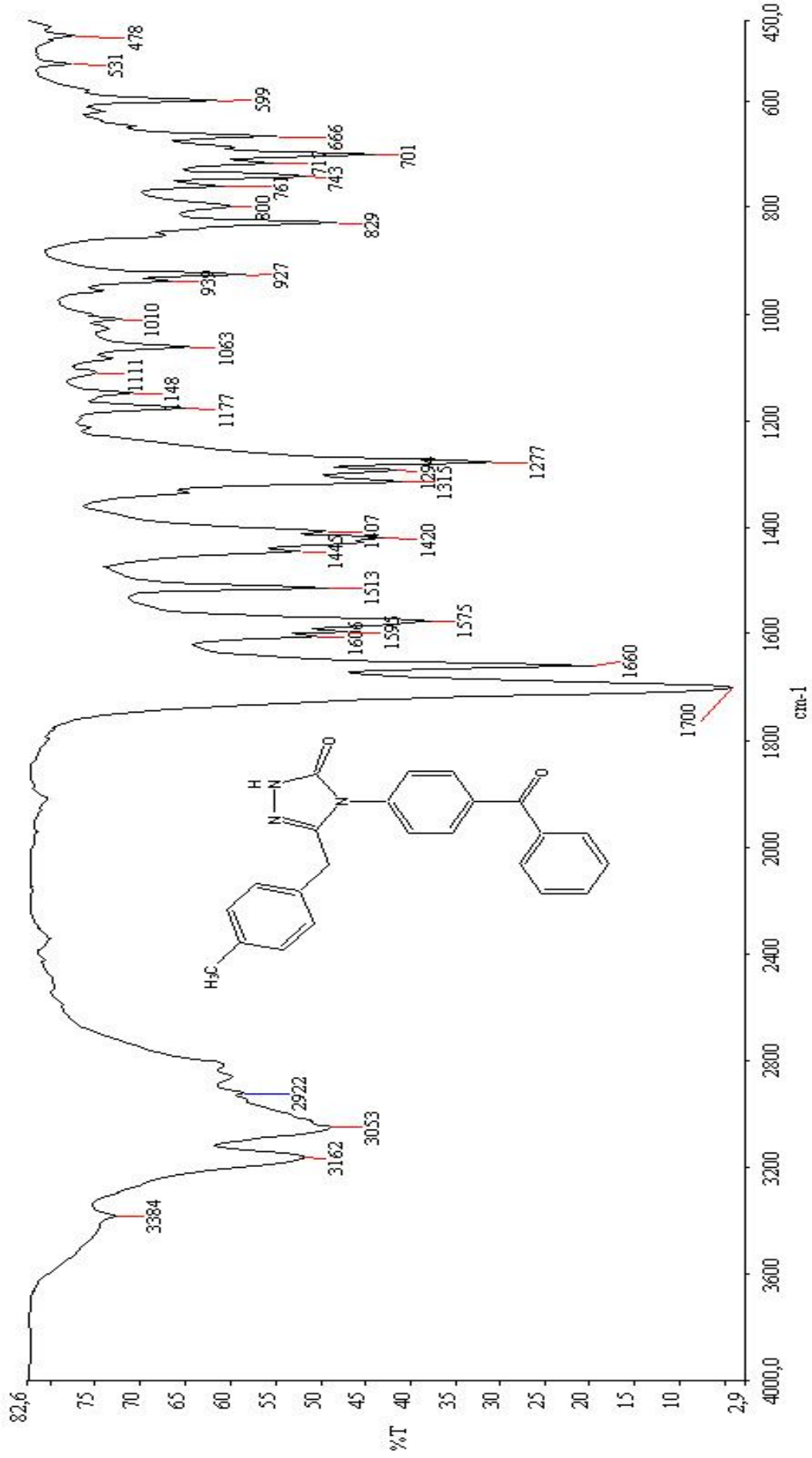


Ek Şekil 49. 37 nolu bileşiğin IR spektrumu

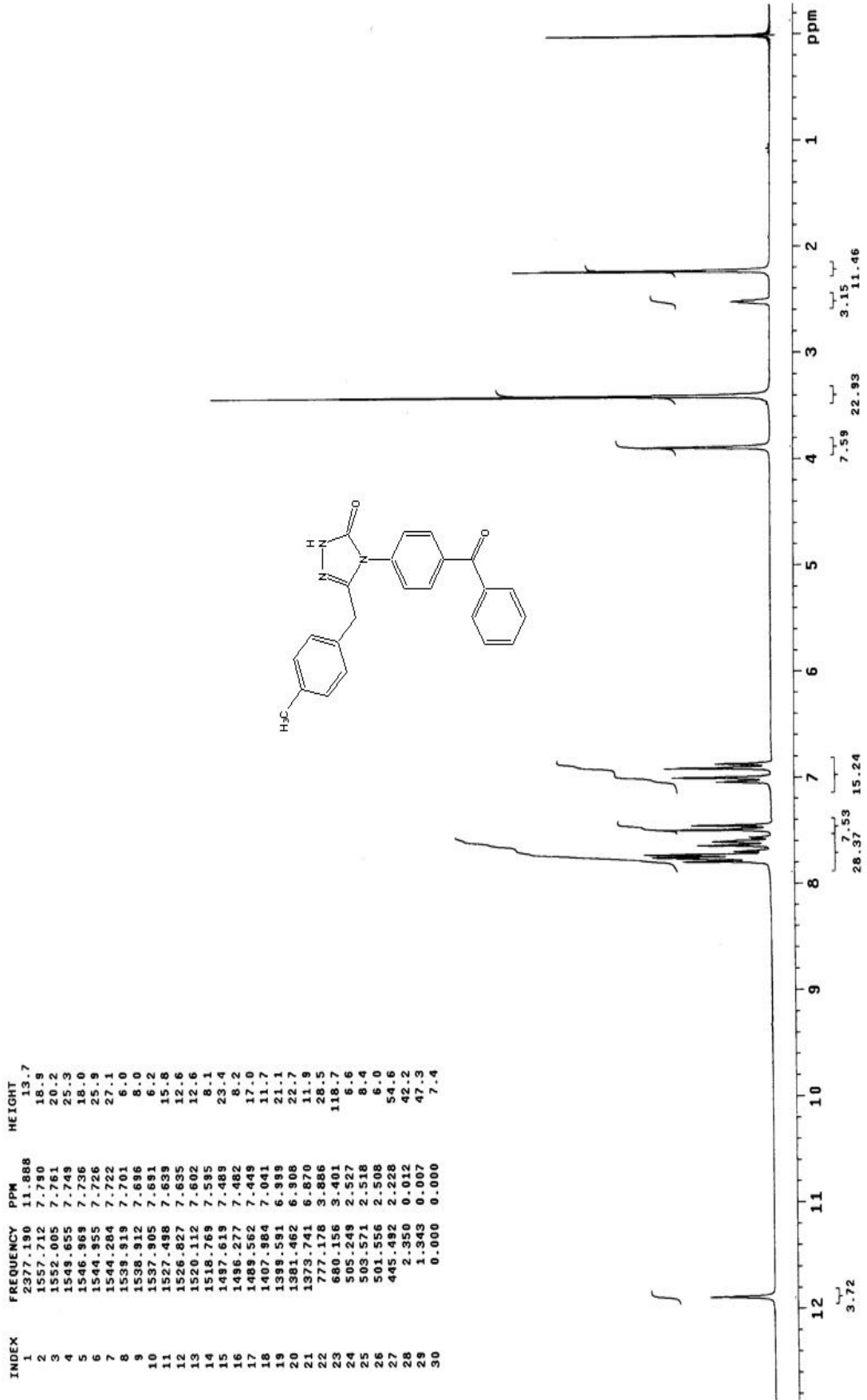
Ek Şekil 50. 37 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz



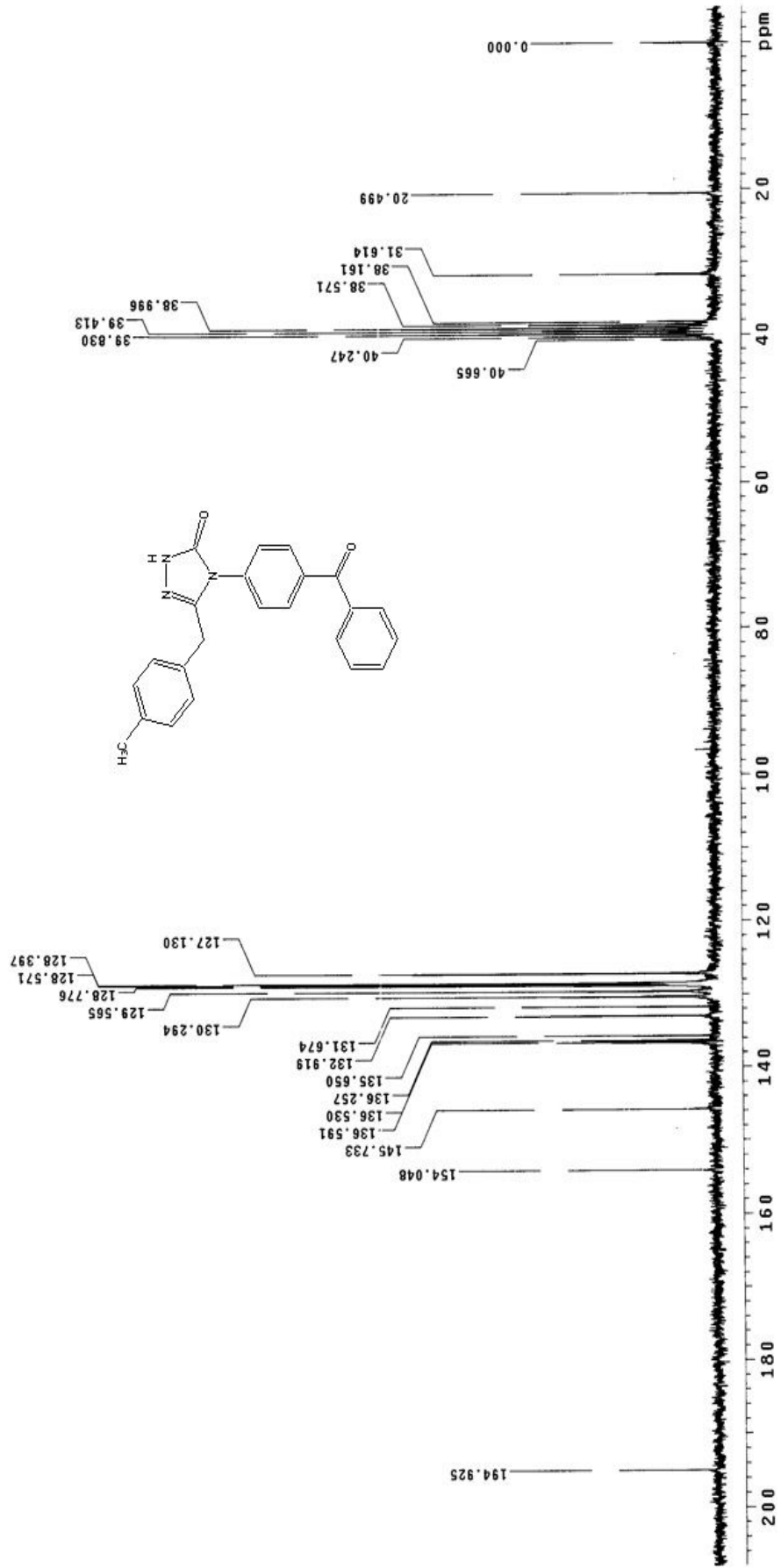
Ek Şekil 51. 37 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



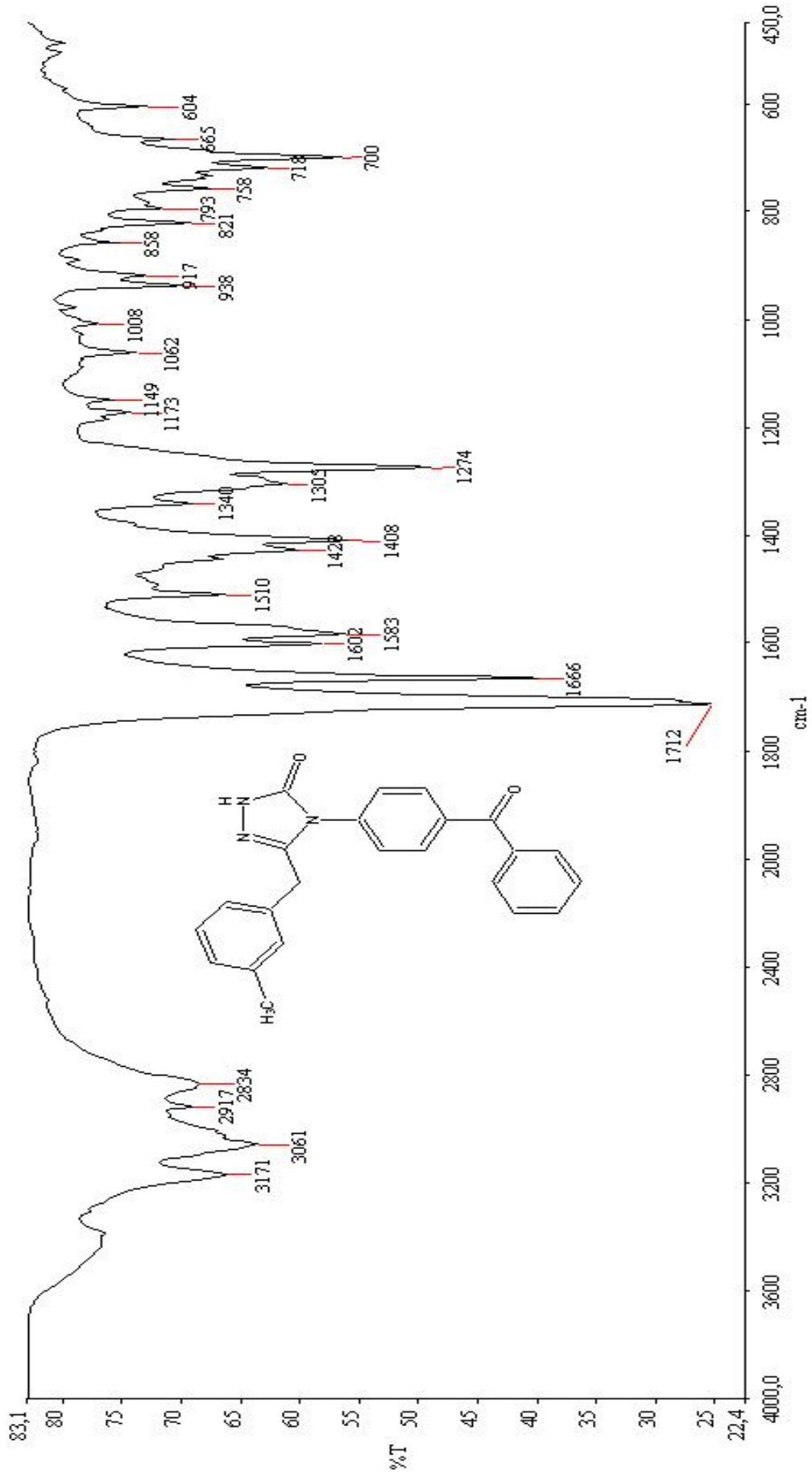
Ek Şekil 52. 38 nolu bileşiğin IR spektrumu



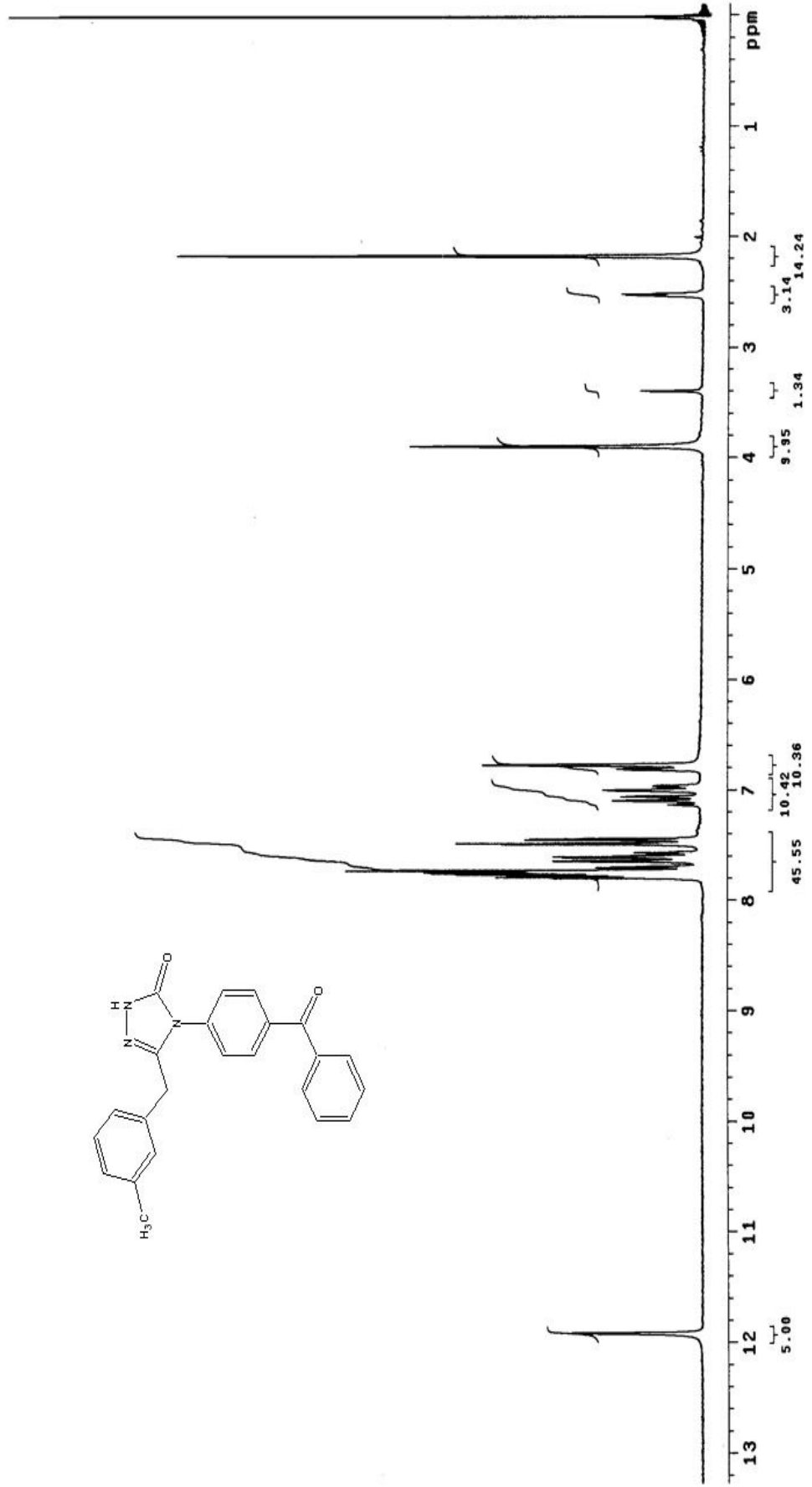
Ek Şekil 53. 38 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz

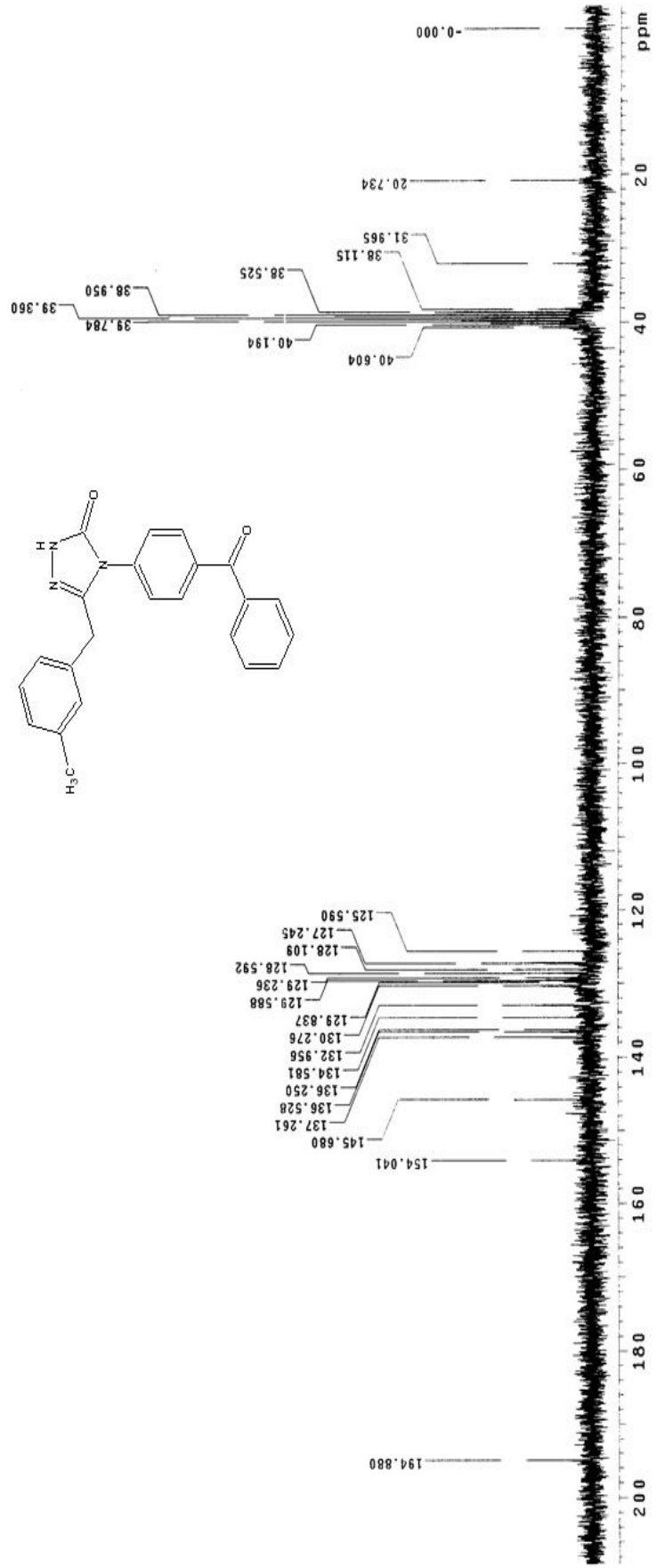


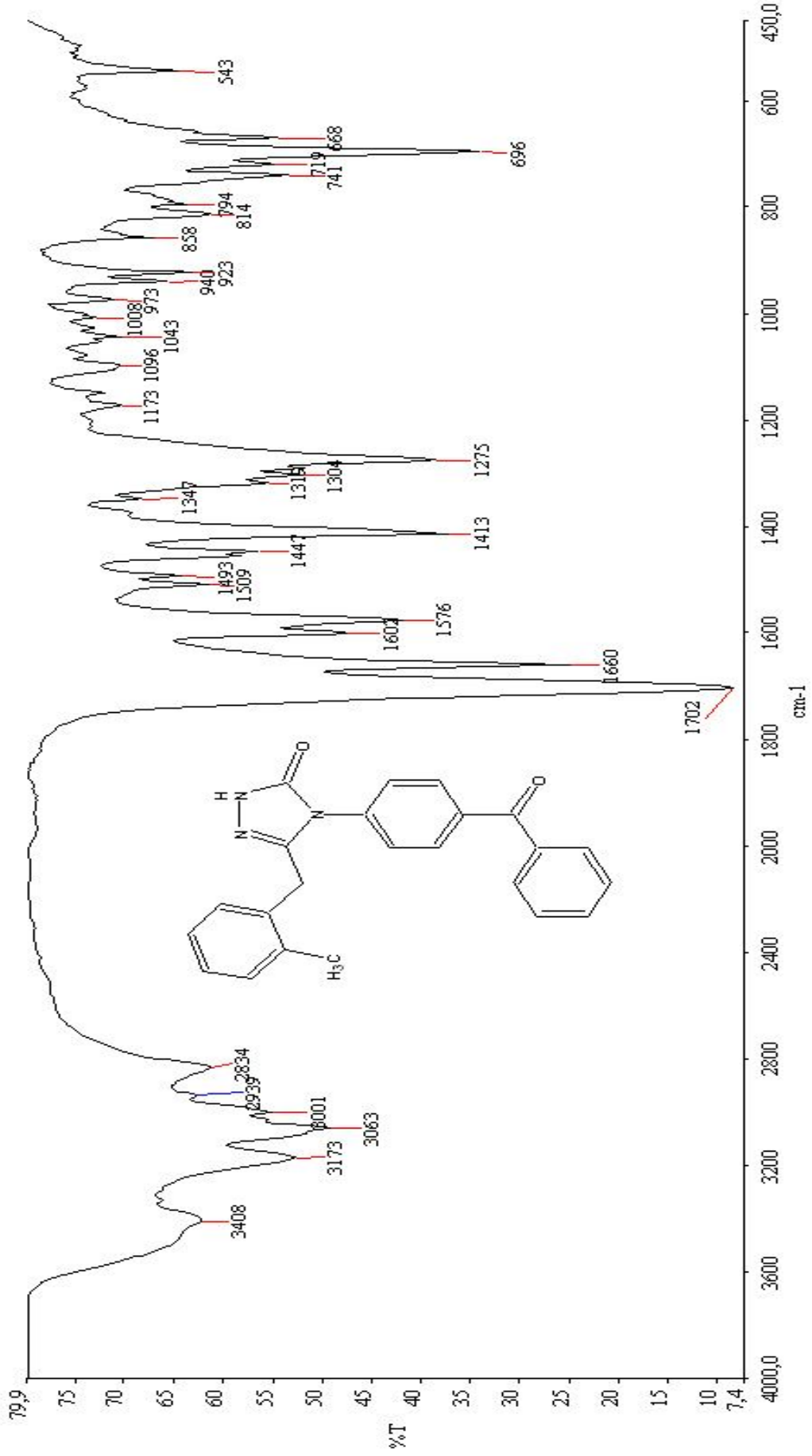
Ek Şekil 54. 38 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz



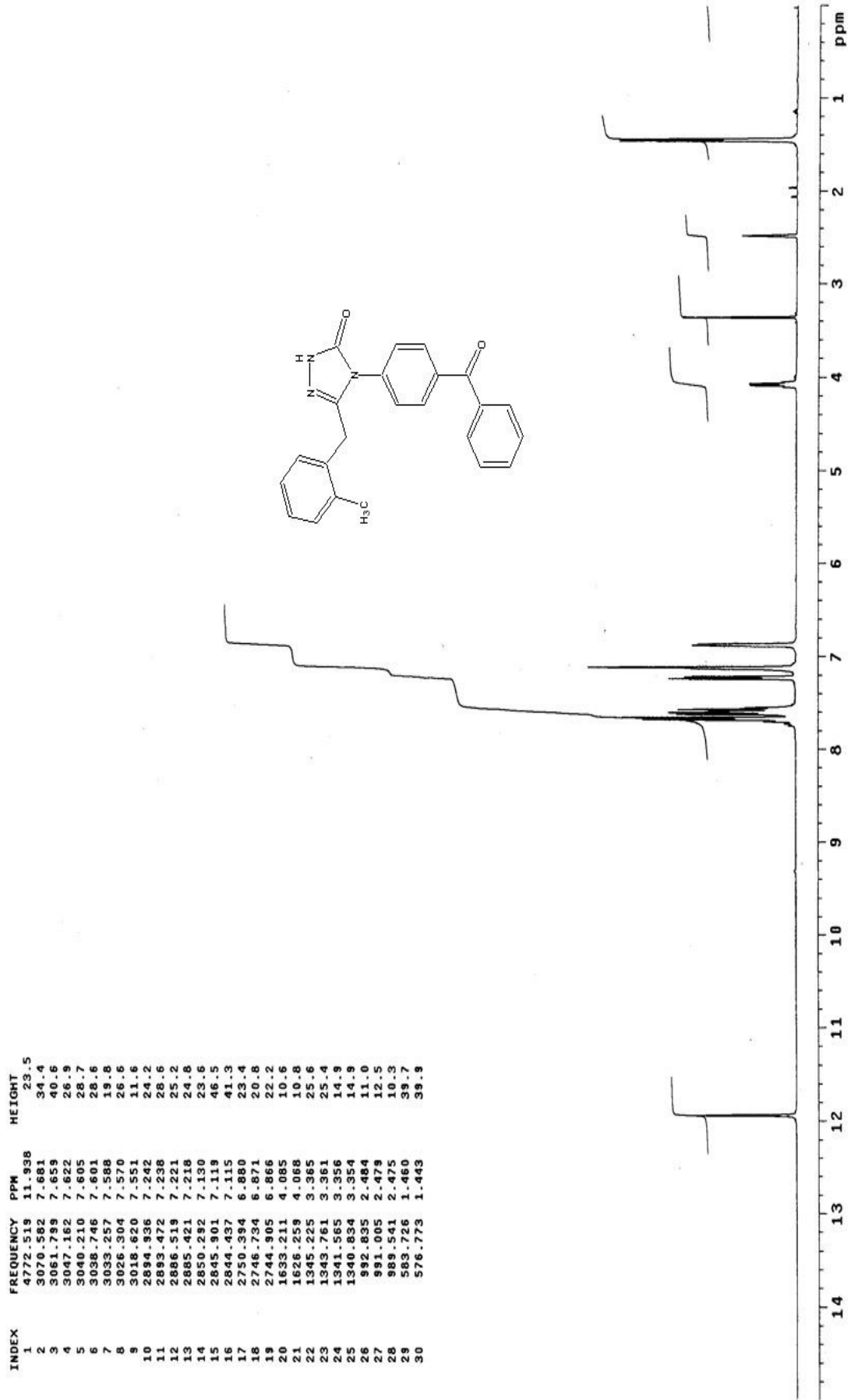
Ek Şekil 55. 39 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 56. 39 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

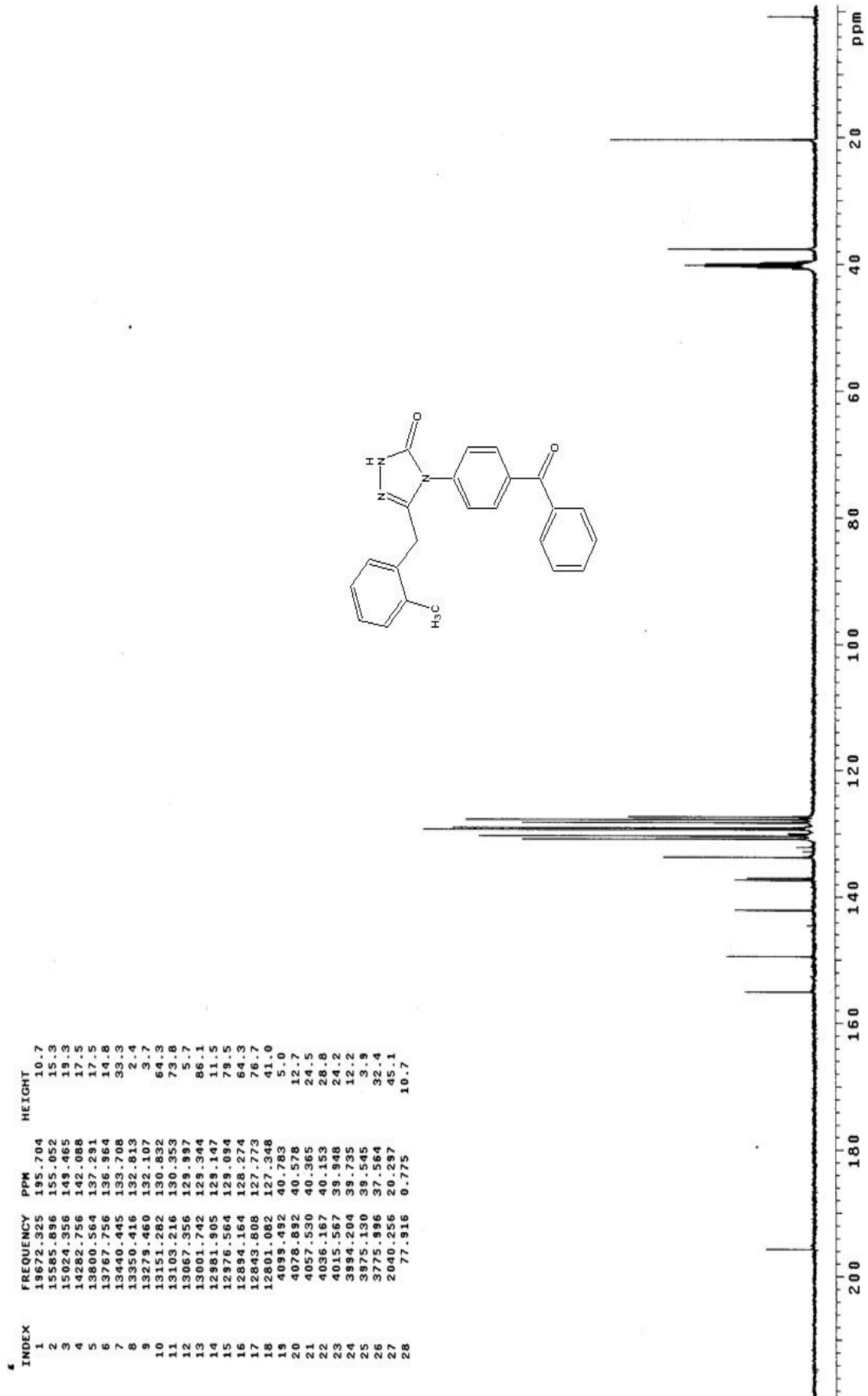
Ek Şekil 57. 39 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz



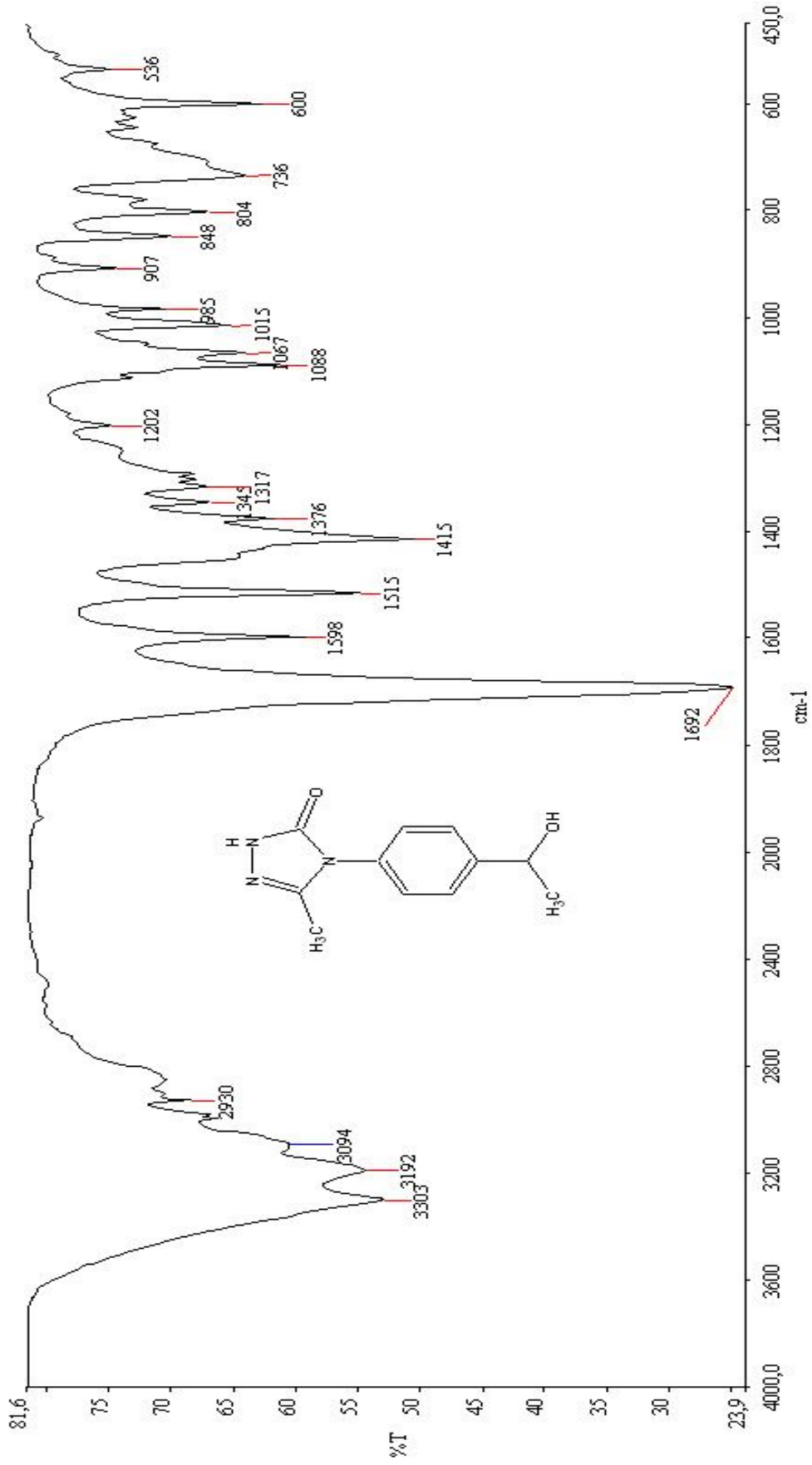
Ek Şekil 58. 40 nolu bileşiğin IR spektrumu



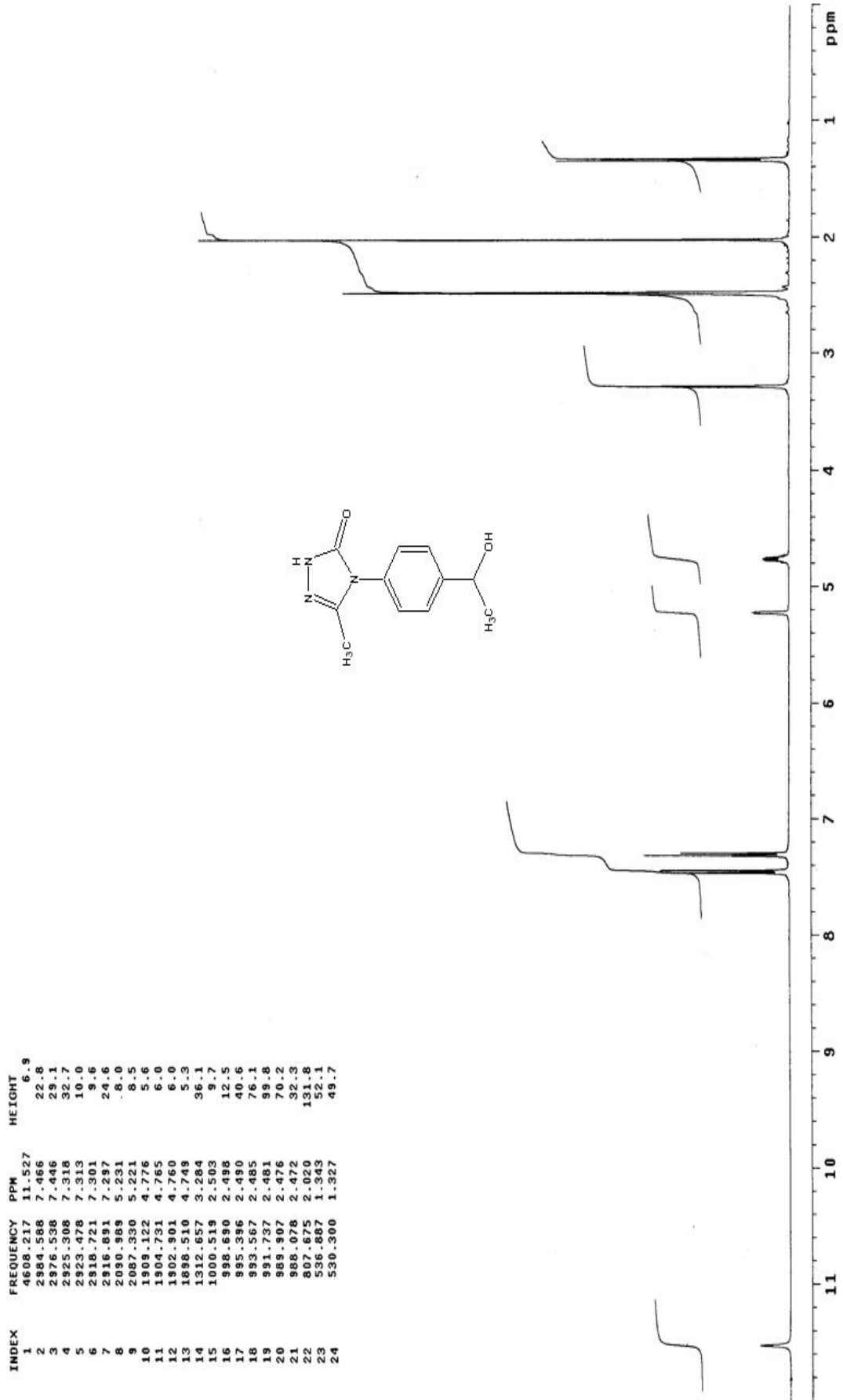
Ek Şekil 59. 40 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



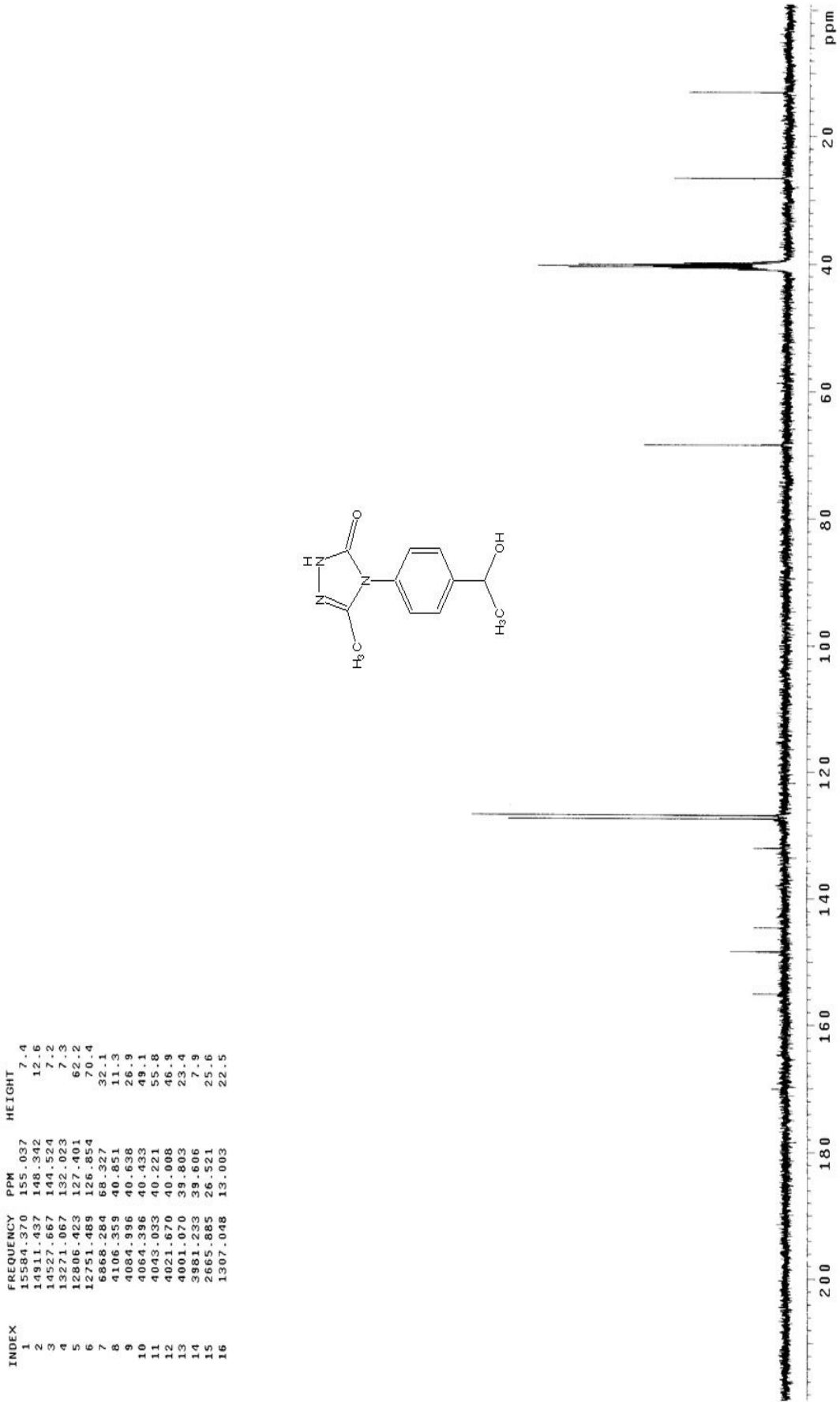
Ek Şekil 60. 40 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz



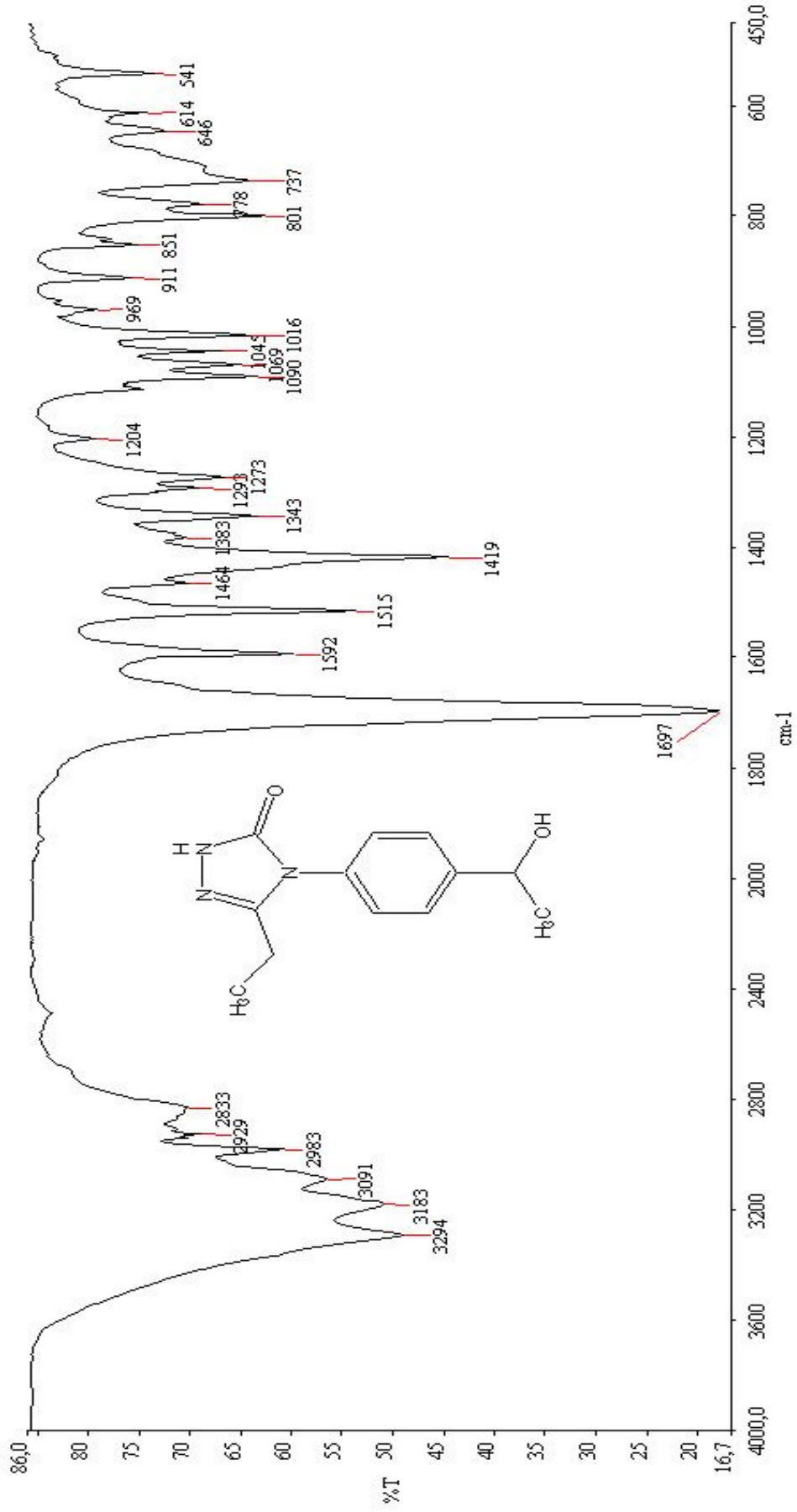
Ek Şekil 61. 41 nolu bileşiğin IR spektrumu



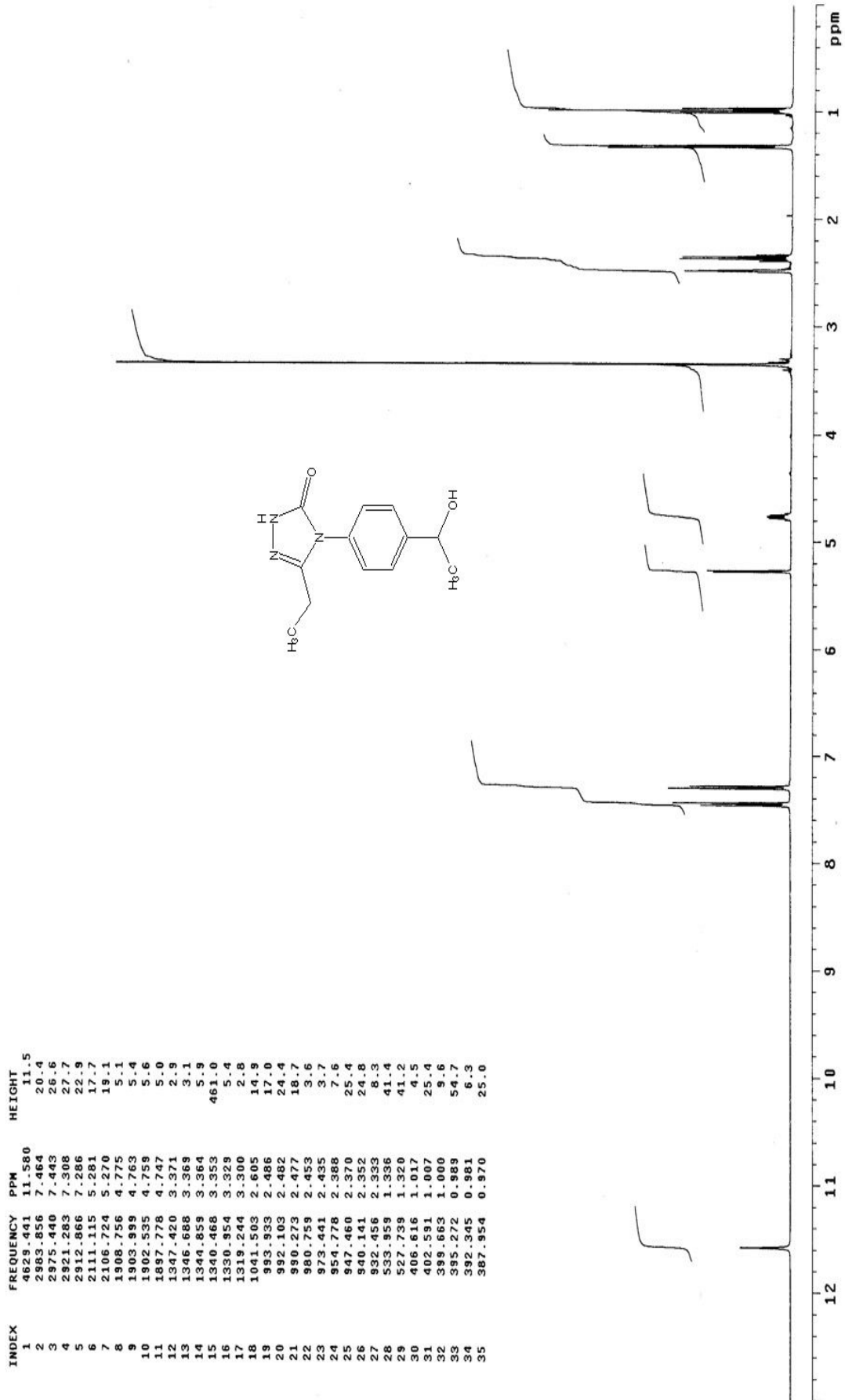
Ek Şekil 62. 41 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



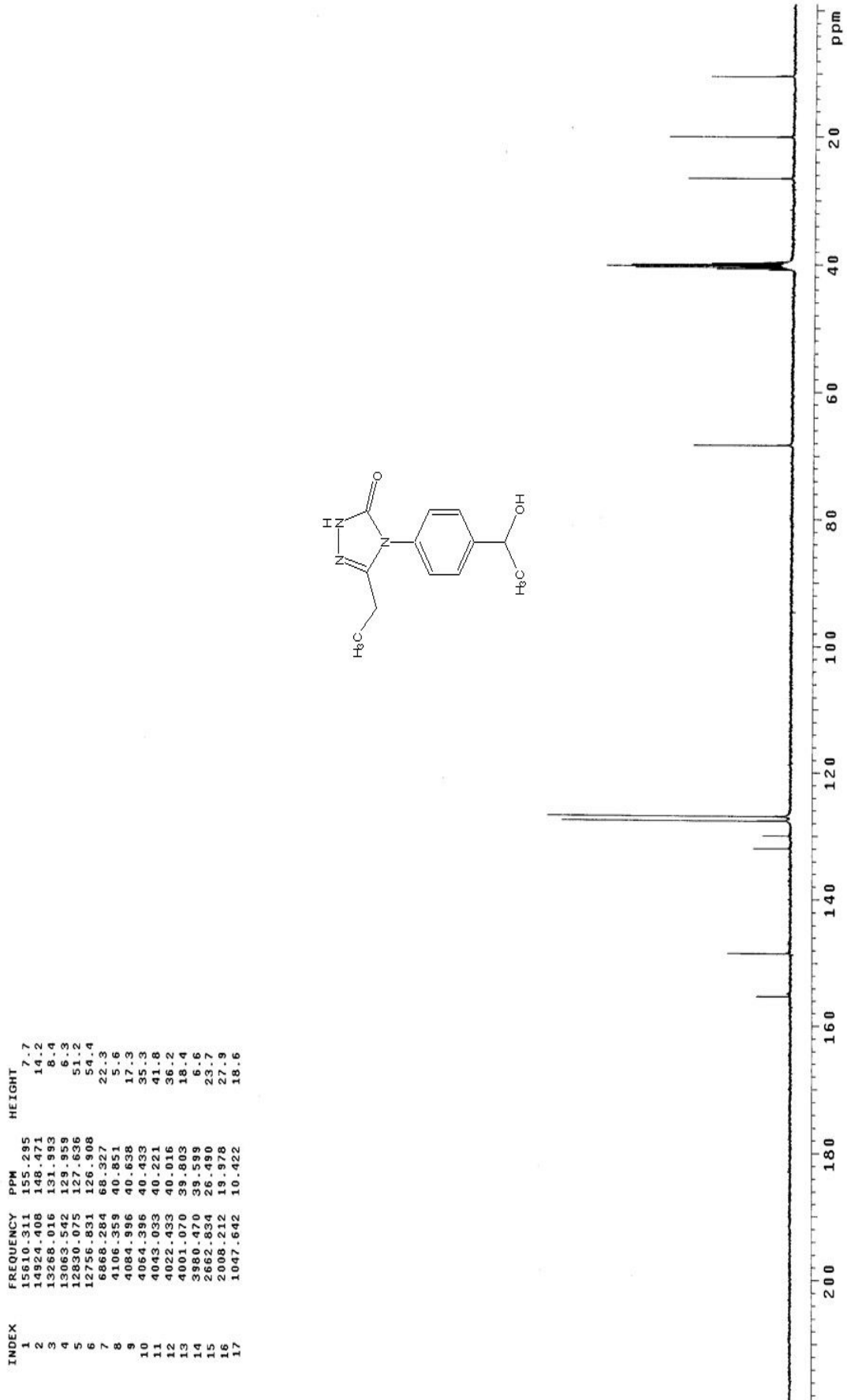
Ek Şekil 63. 41 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



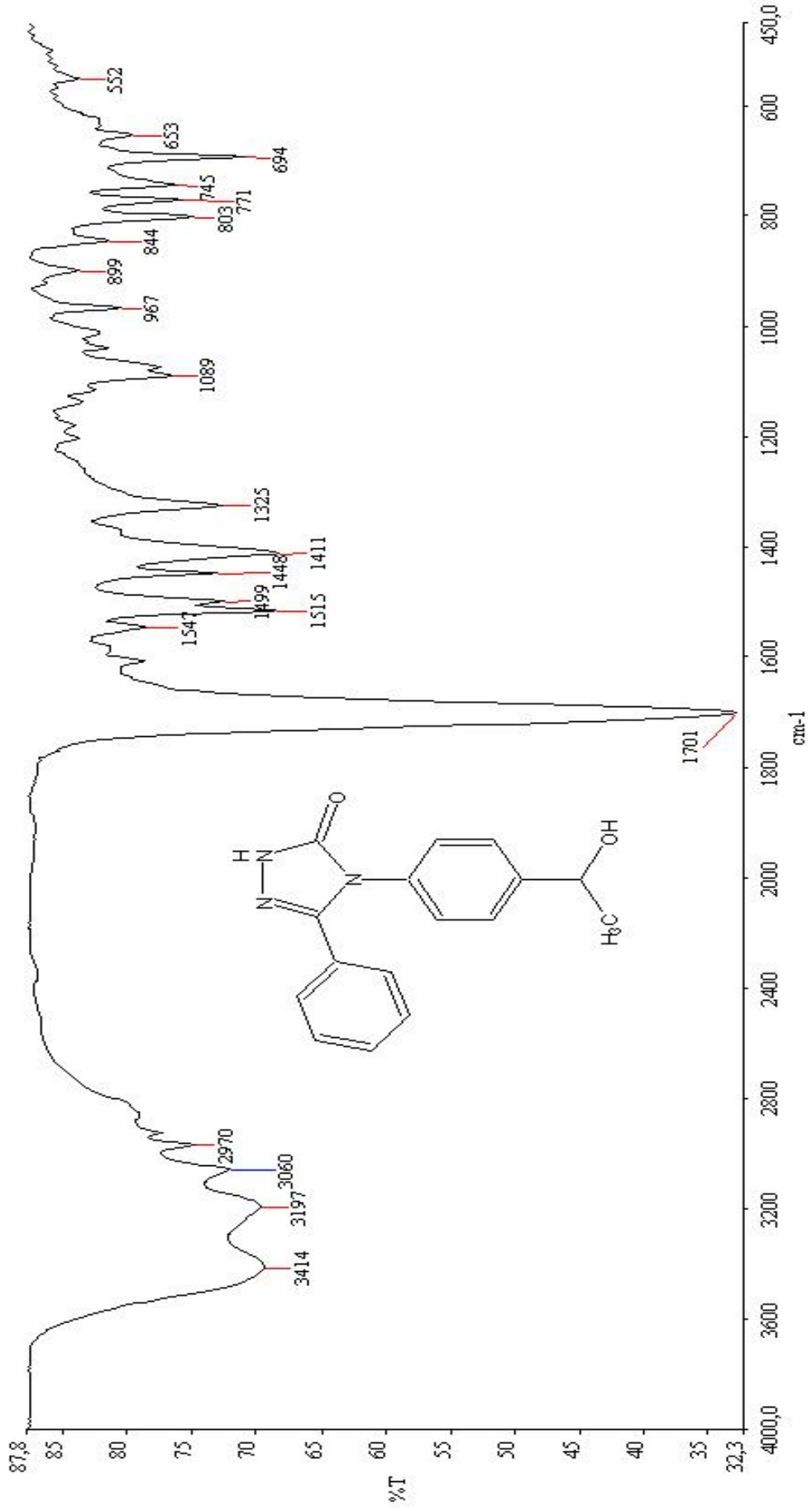
Ek Şekil 64. 42 nolu bileşğin IR spektrumu



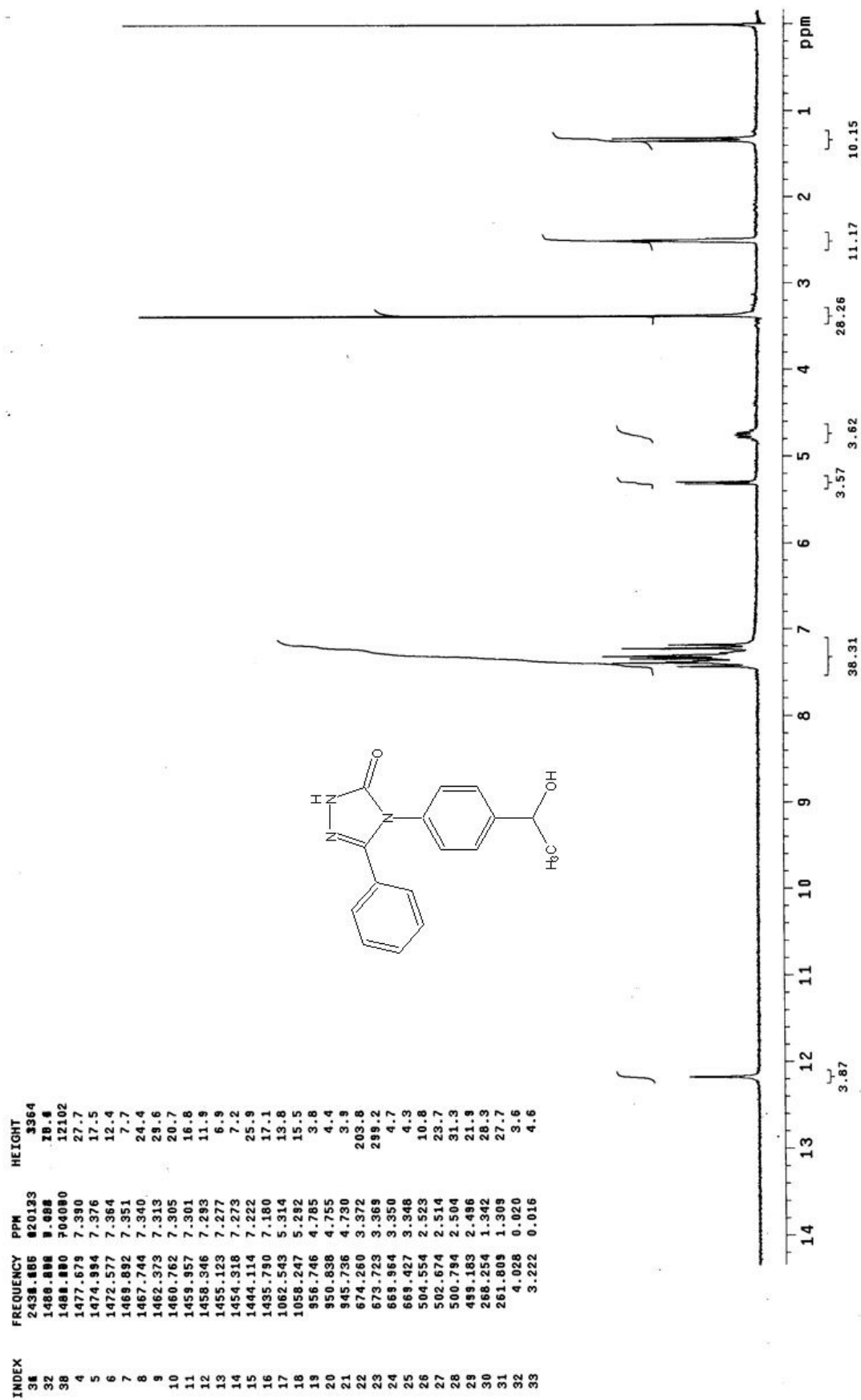
Ek Şekil 65. 42 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz

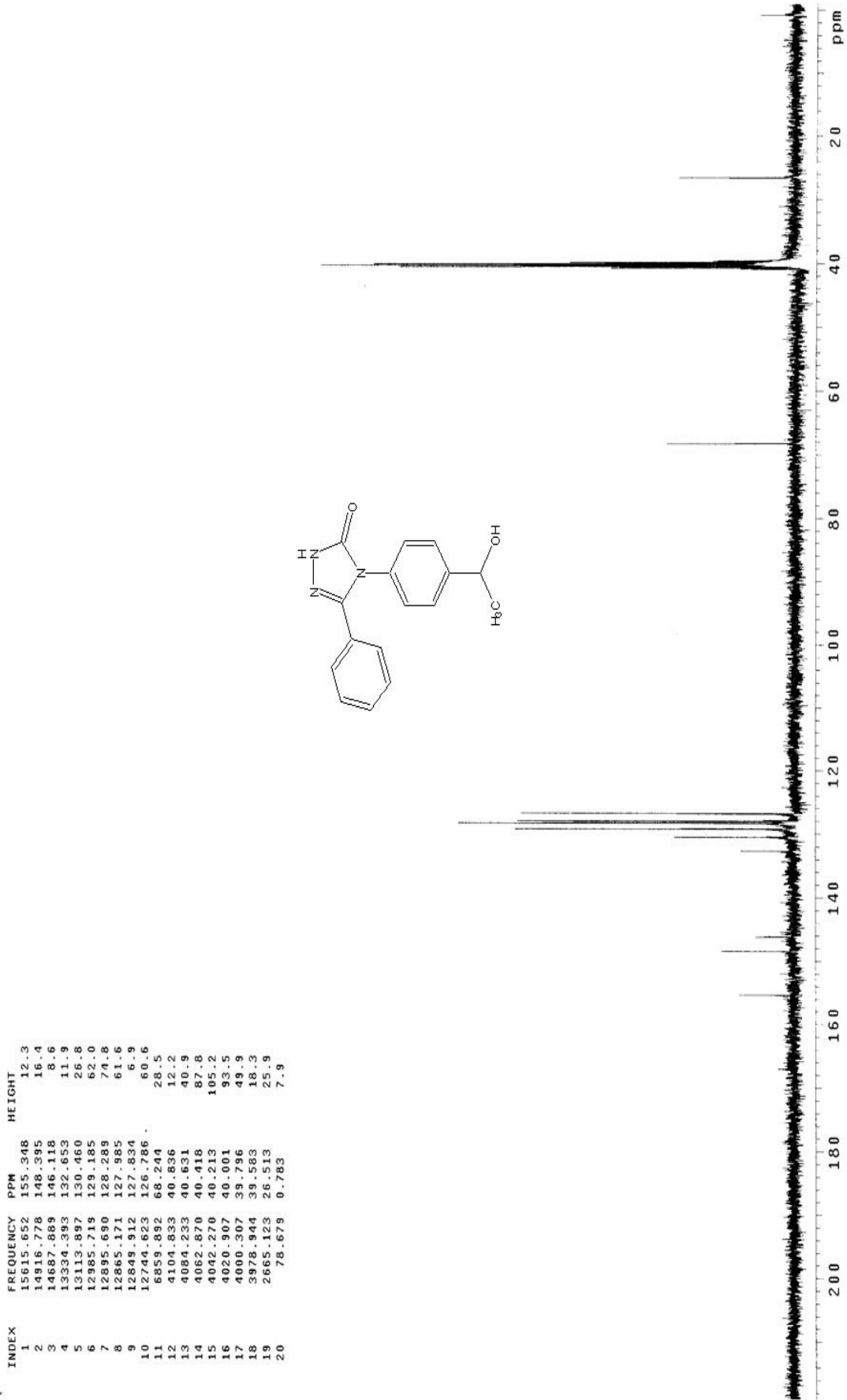


Ek Şekil 66. 42 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz

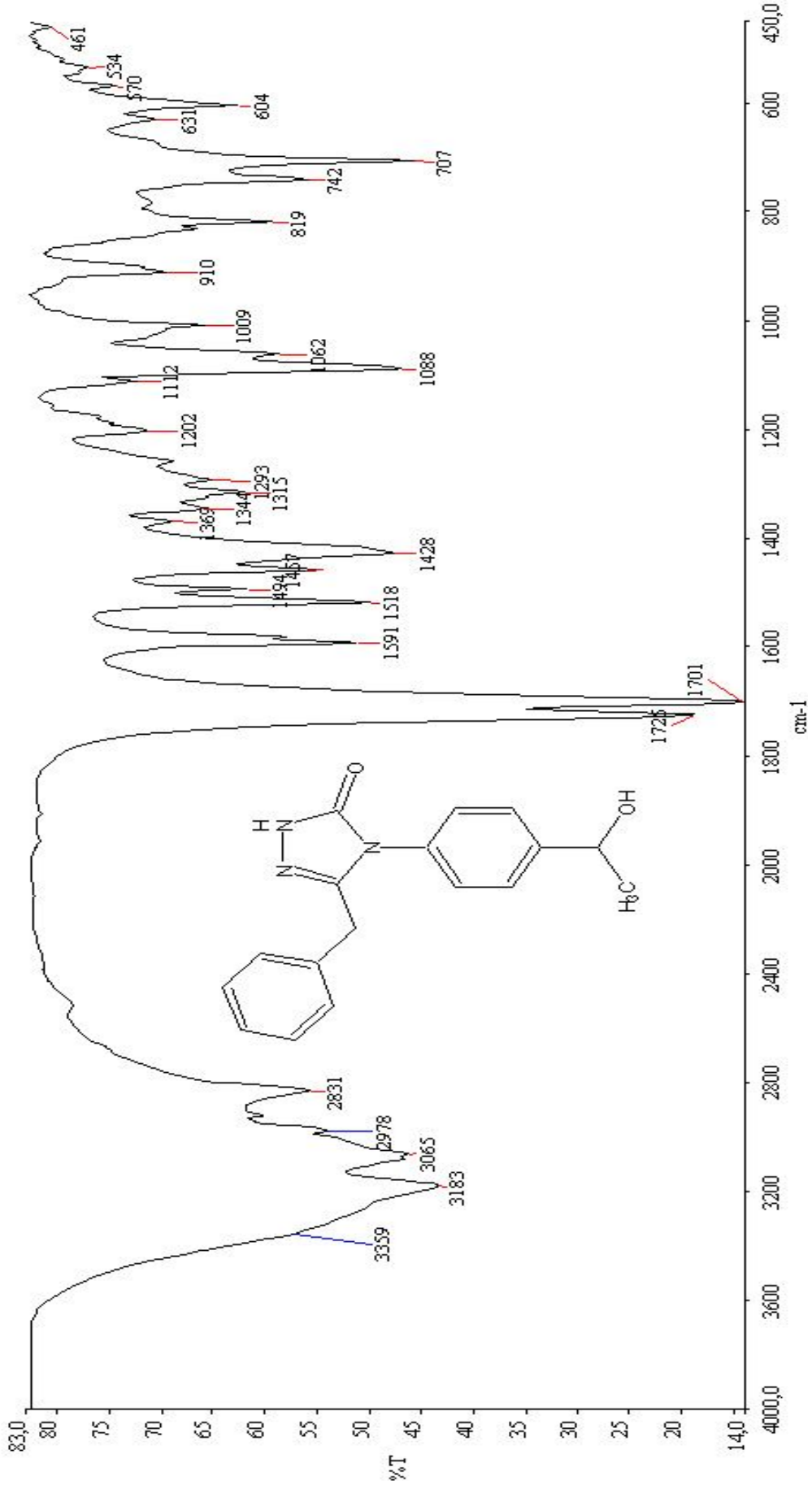


Ek Şekil 67. 43 nolu bileşiğin IR spektrumu

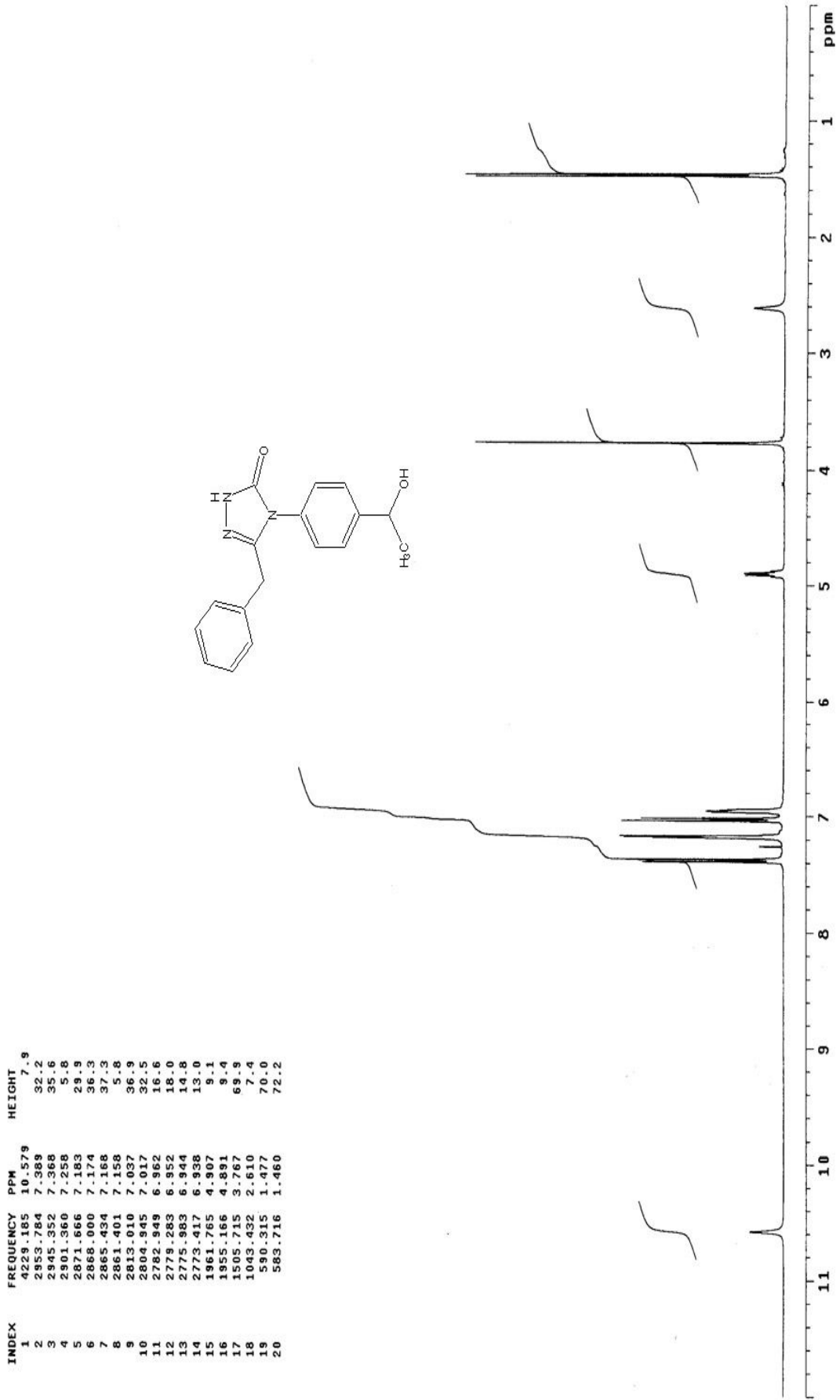
Ek Şekil 68. 43 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz

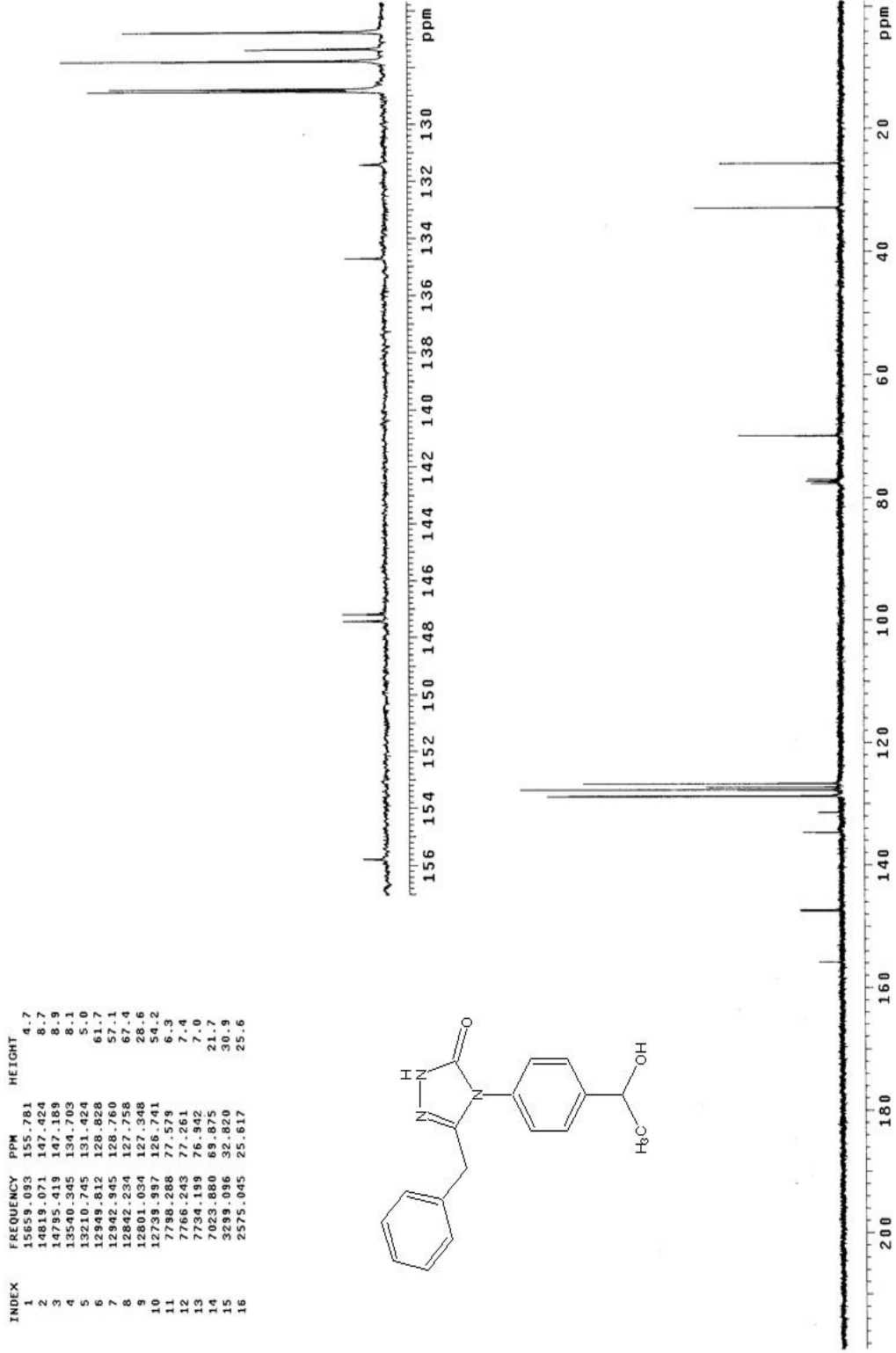


Ek Şekil 69. 43 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 200 MHz

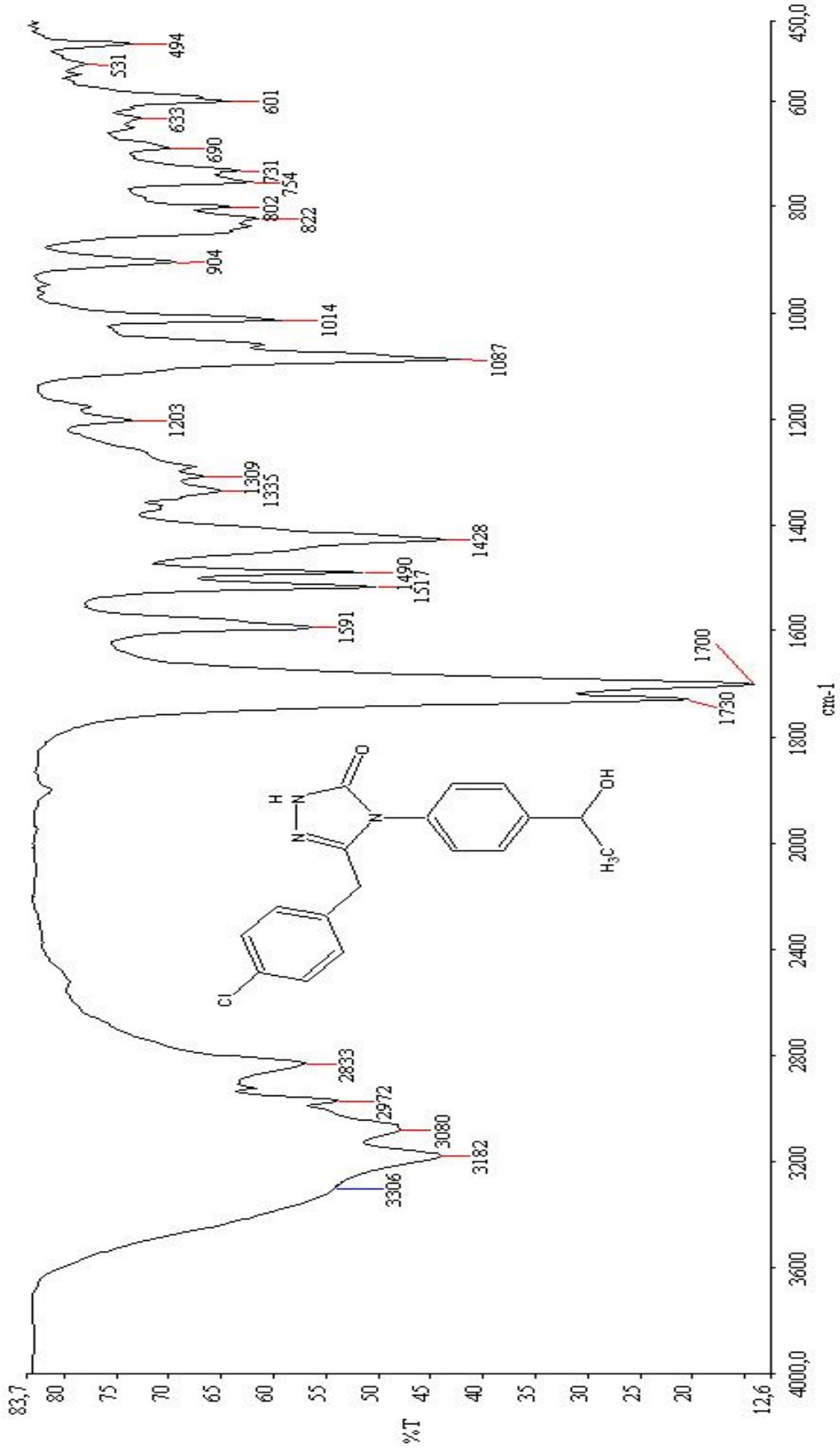


Ek Şekil 70. 44 nolu bileşiğin IR spektrumu

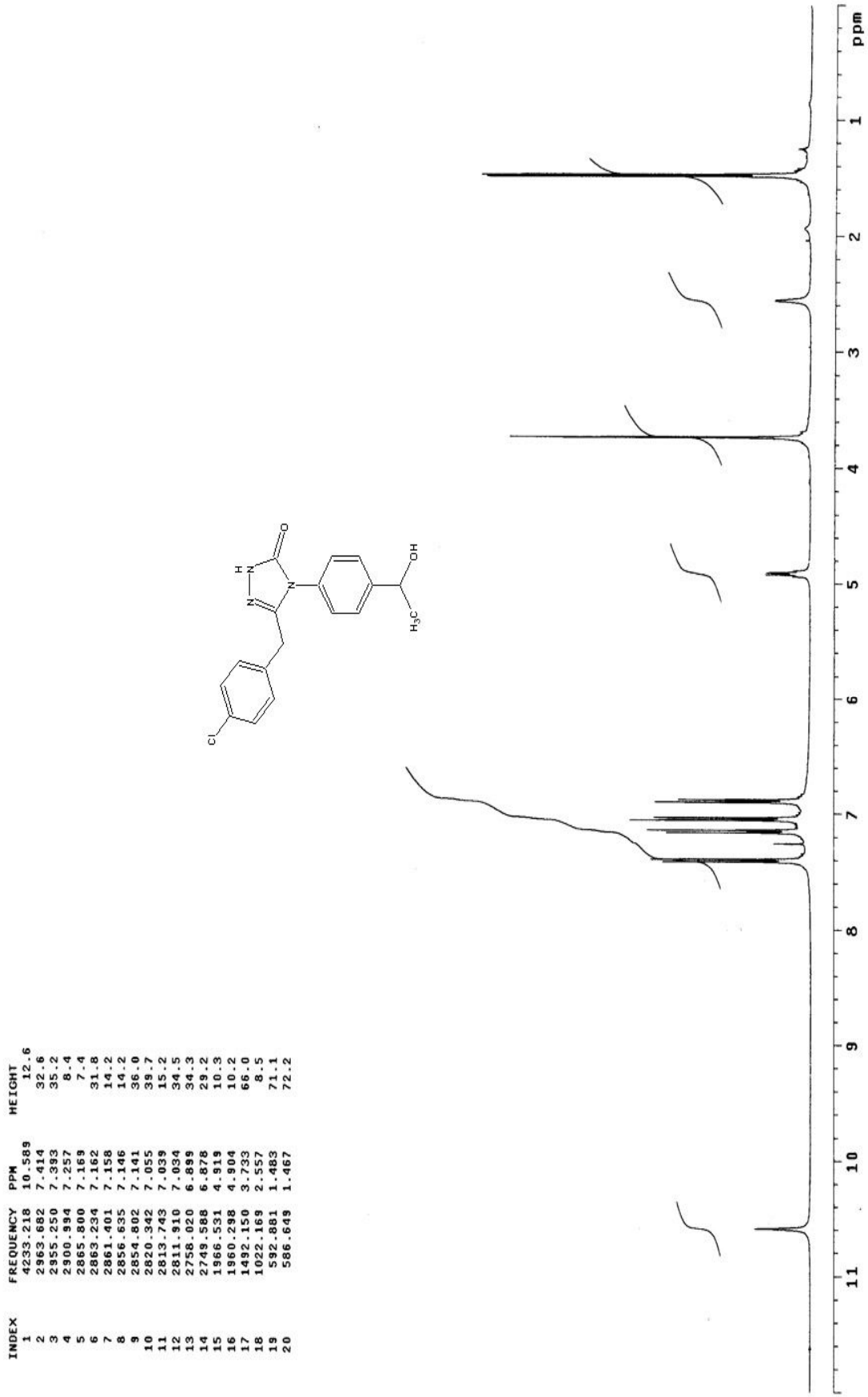
Ek Şekil 71. 44 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

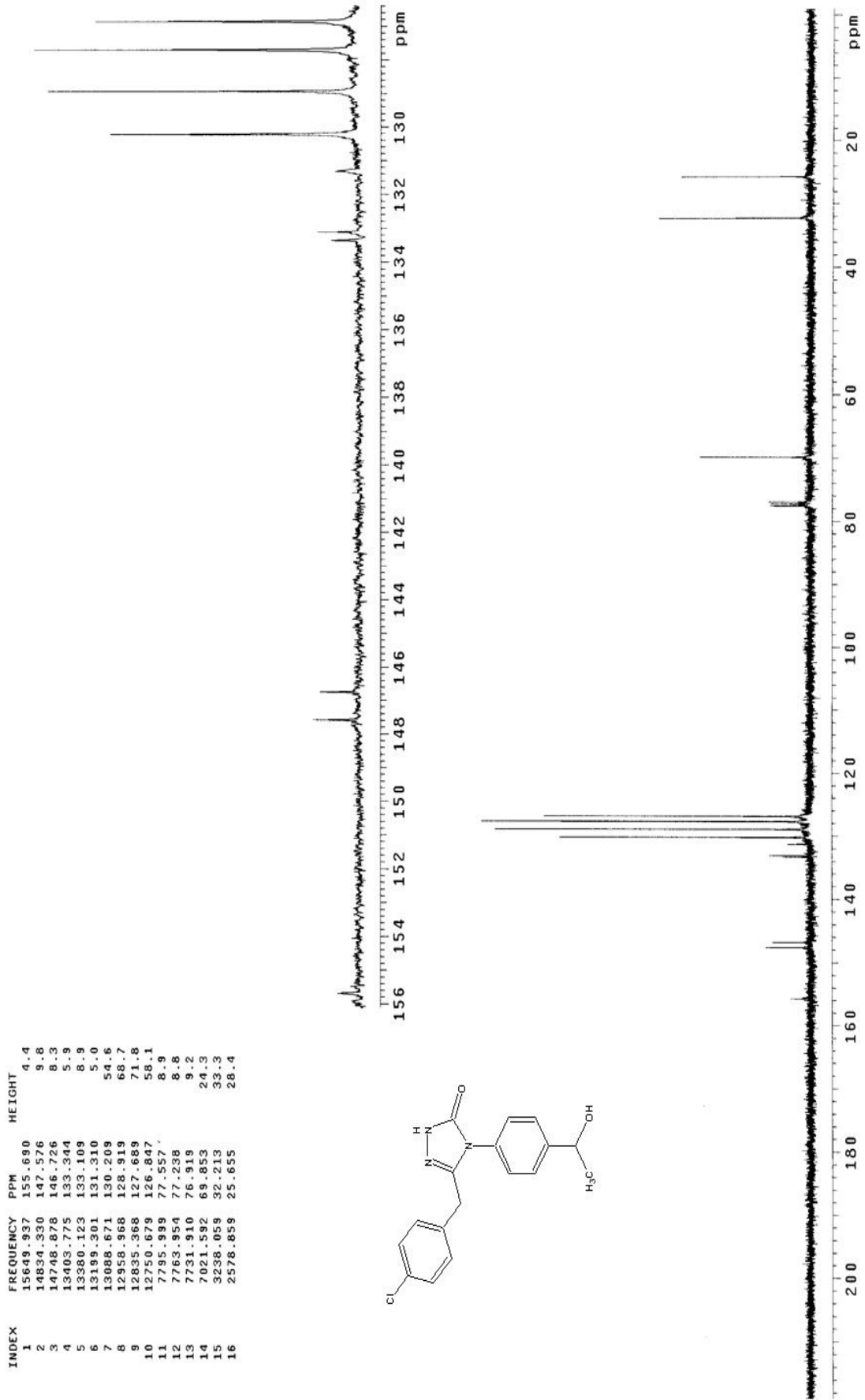


Ek Şekil 72. 44 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

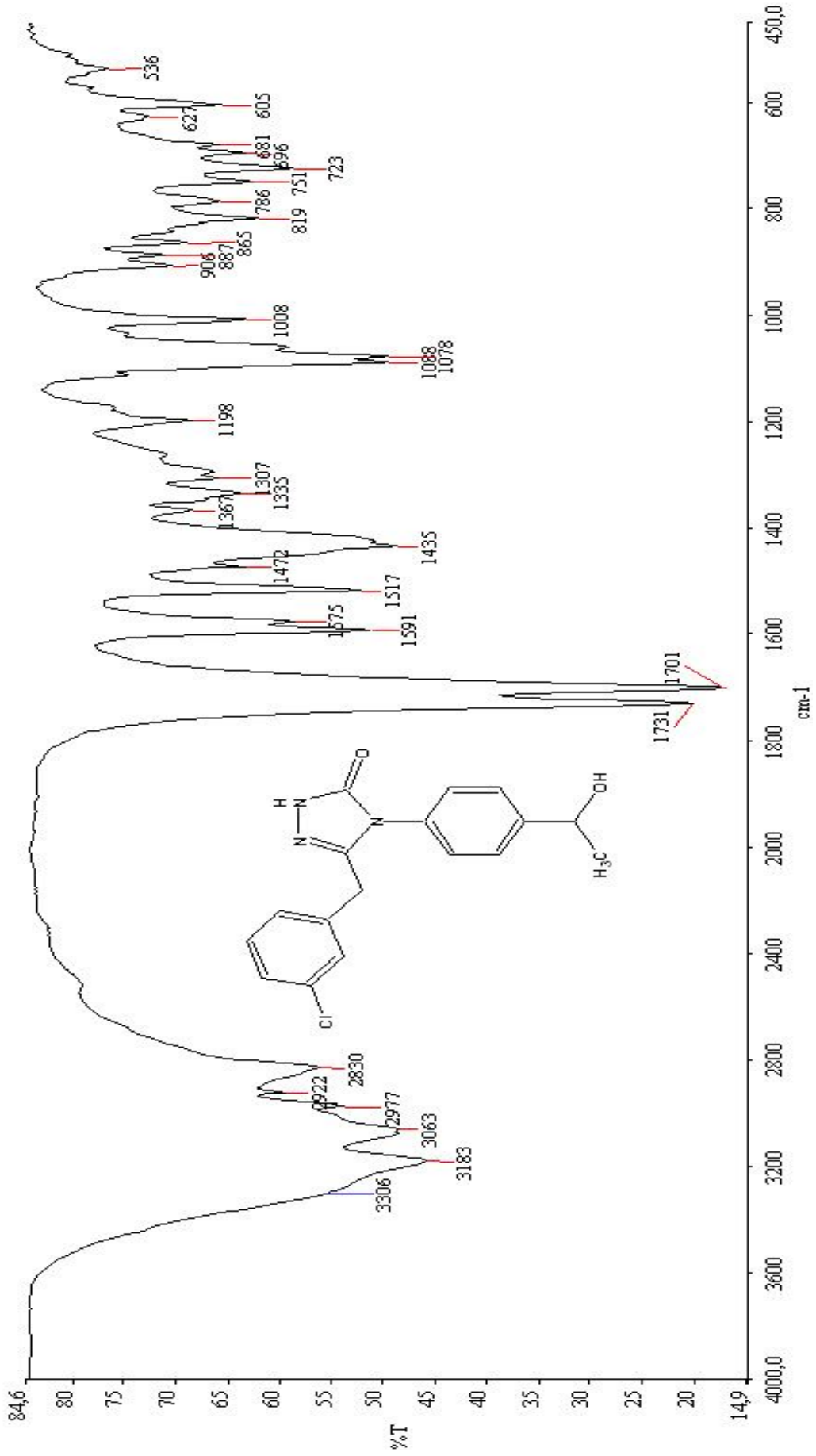


Ek Şekil 73. 45 nolu bileşiğin IR spektrumu

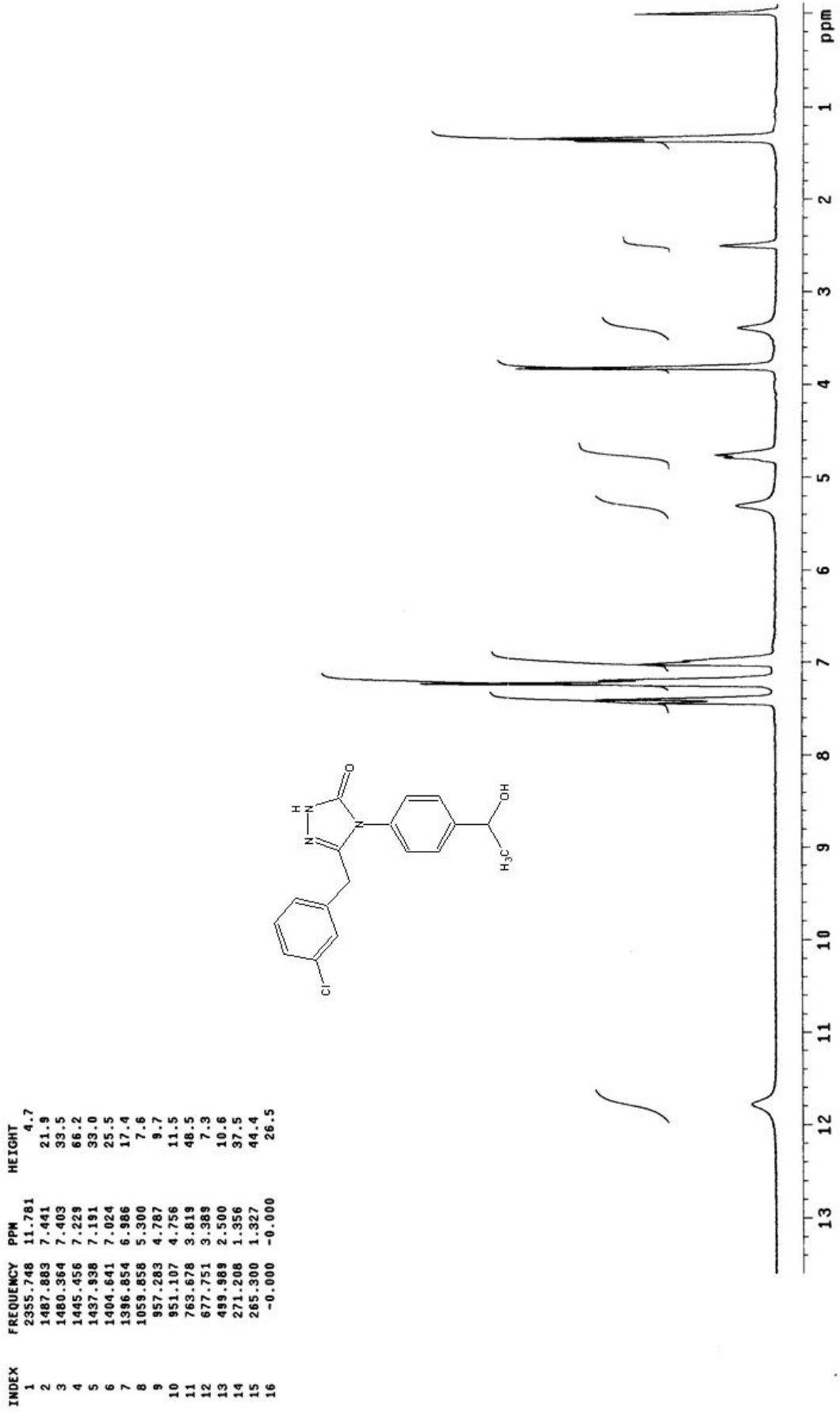
Ek Şekil 74. 45 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

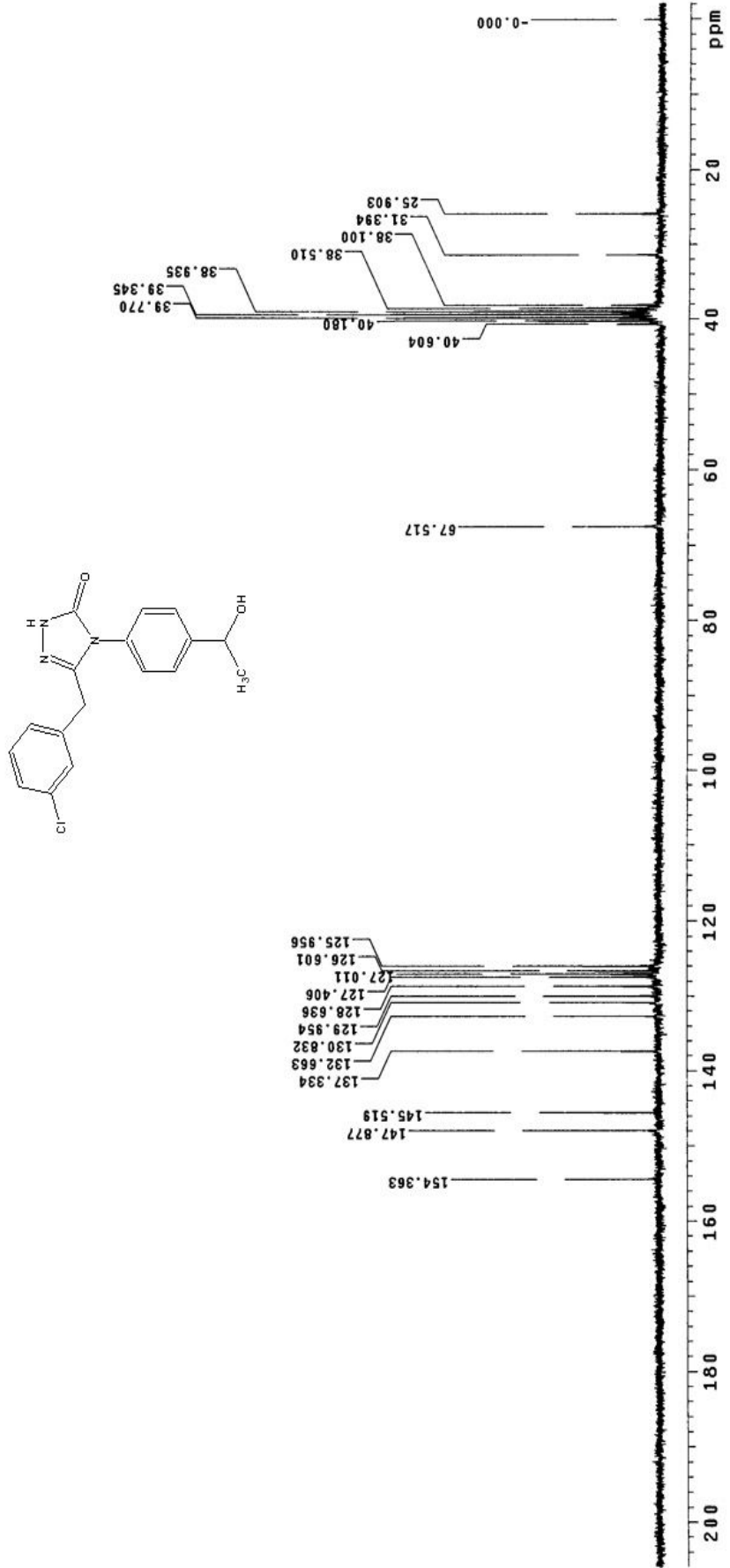


Ek Şekil 75. 45 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

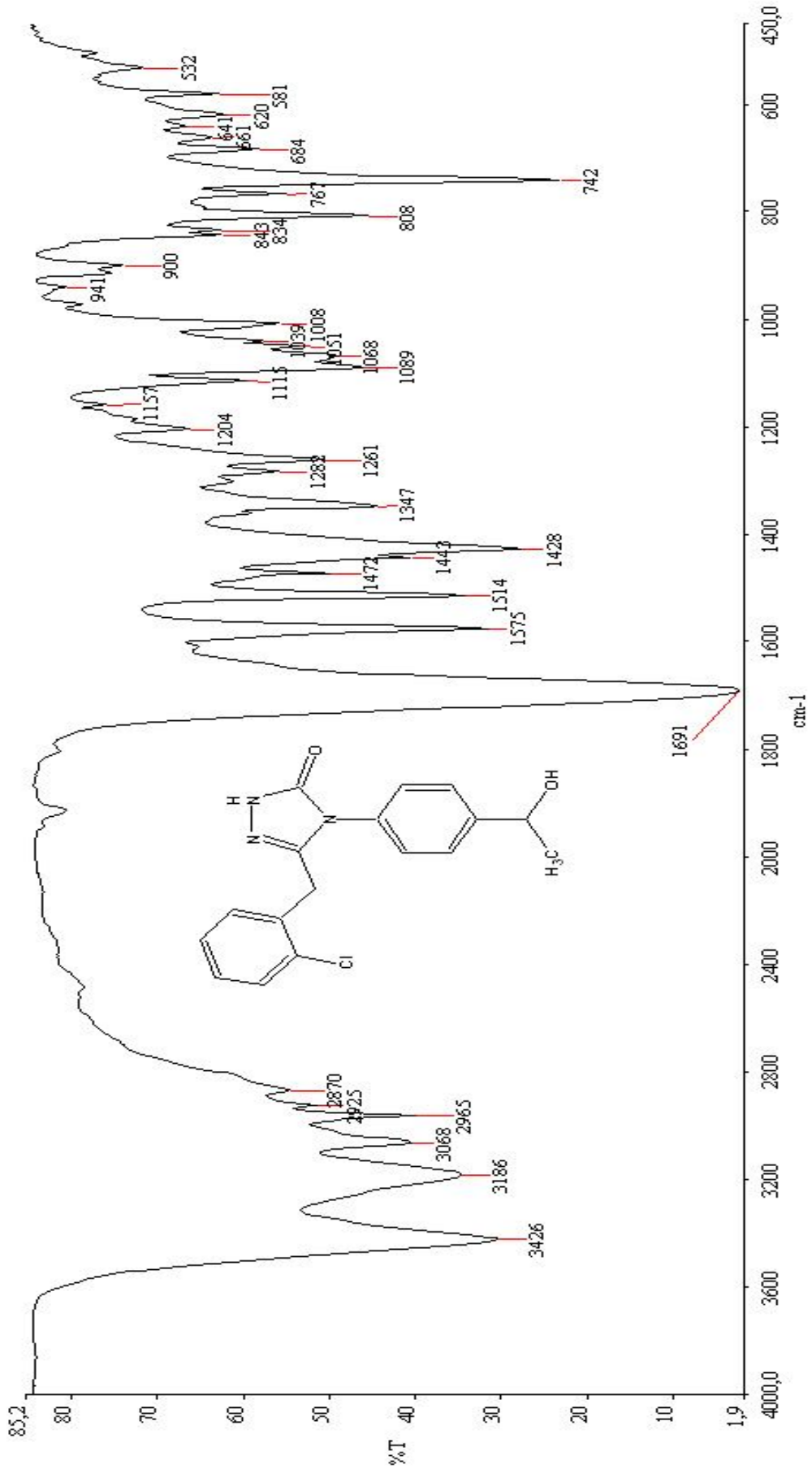


Ek Şekil 76. 46 nolu bileşiğin IR spektrumu

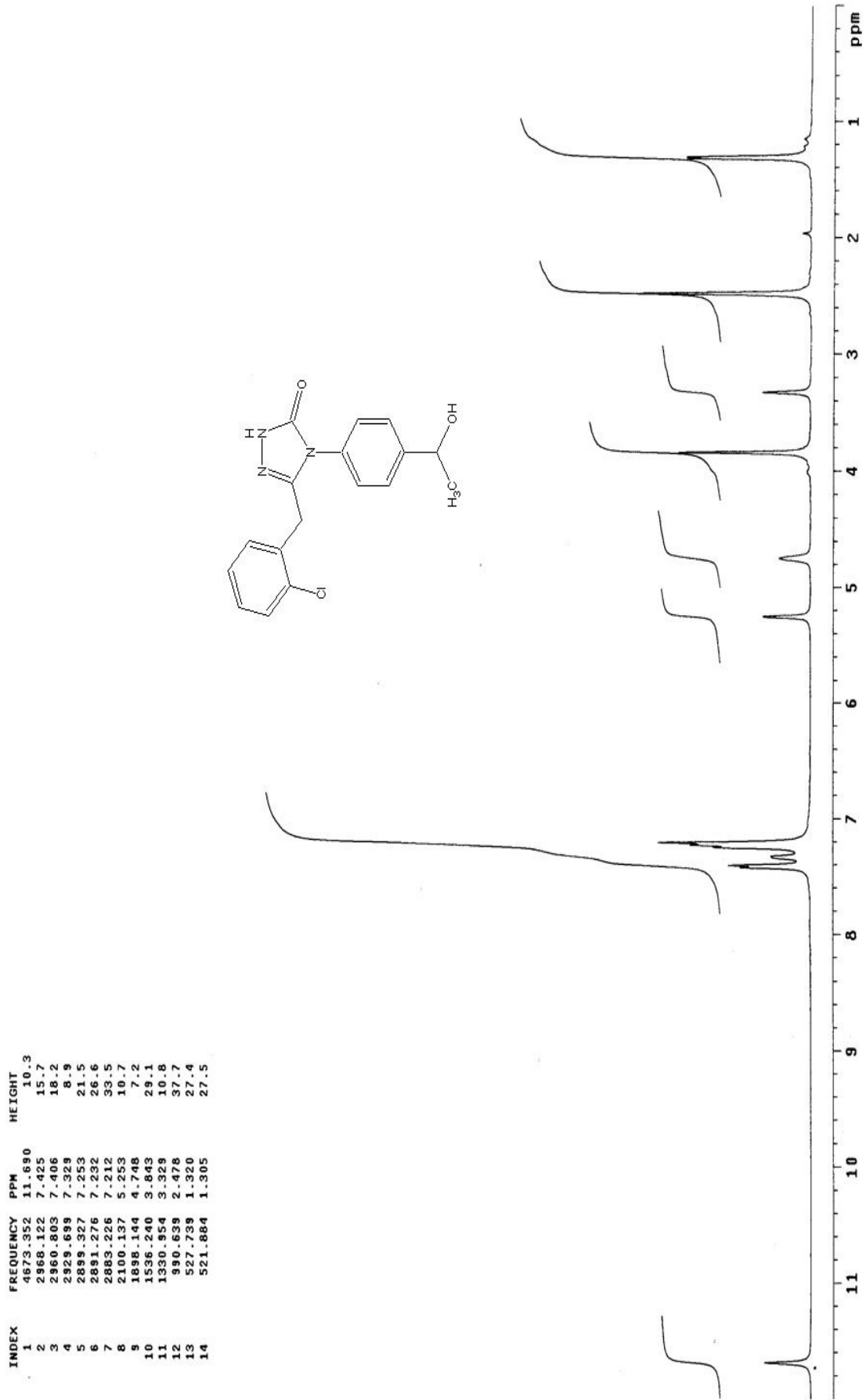
Ek Şekil 77. 46 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



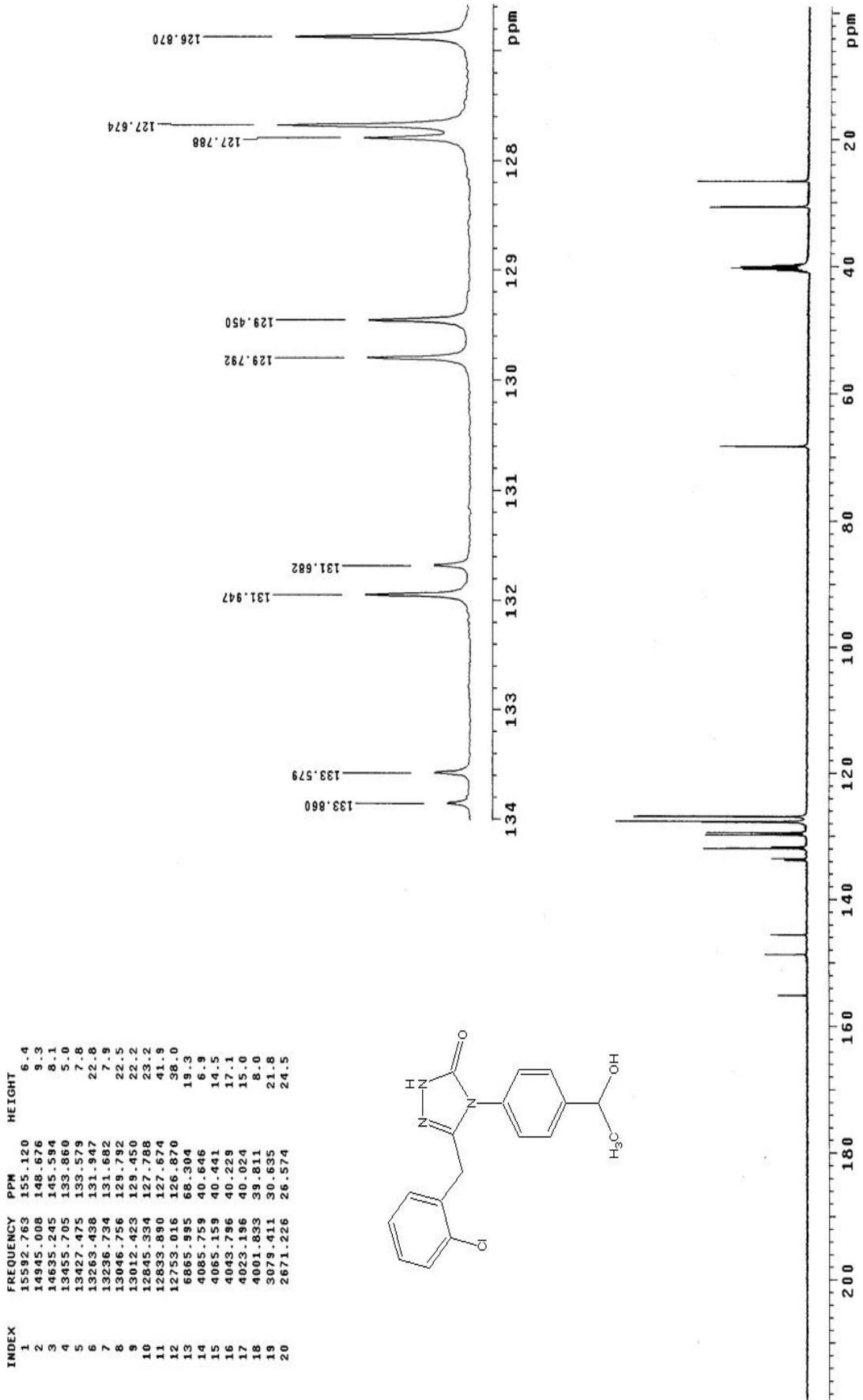
Ek Şekil 78. 46 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



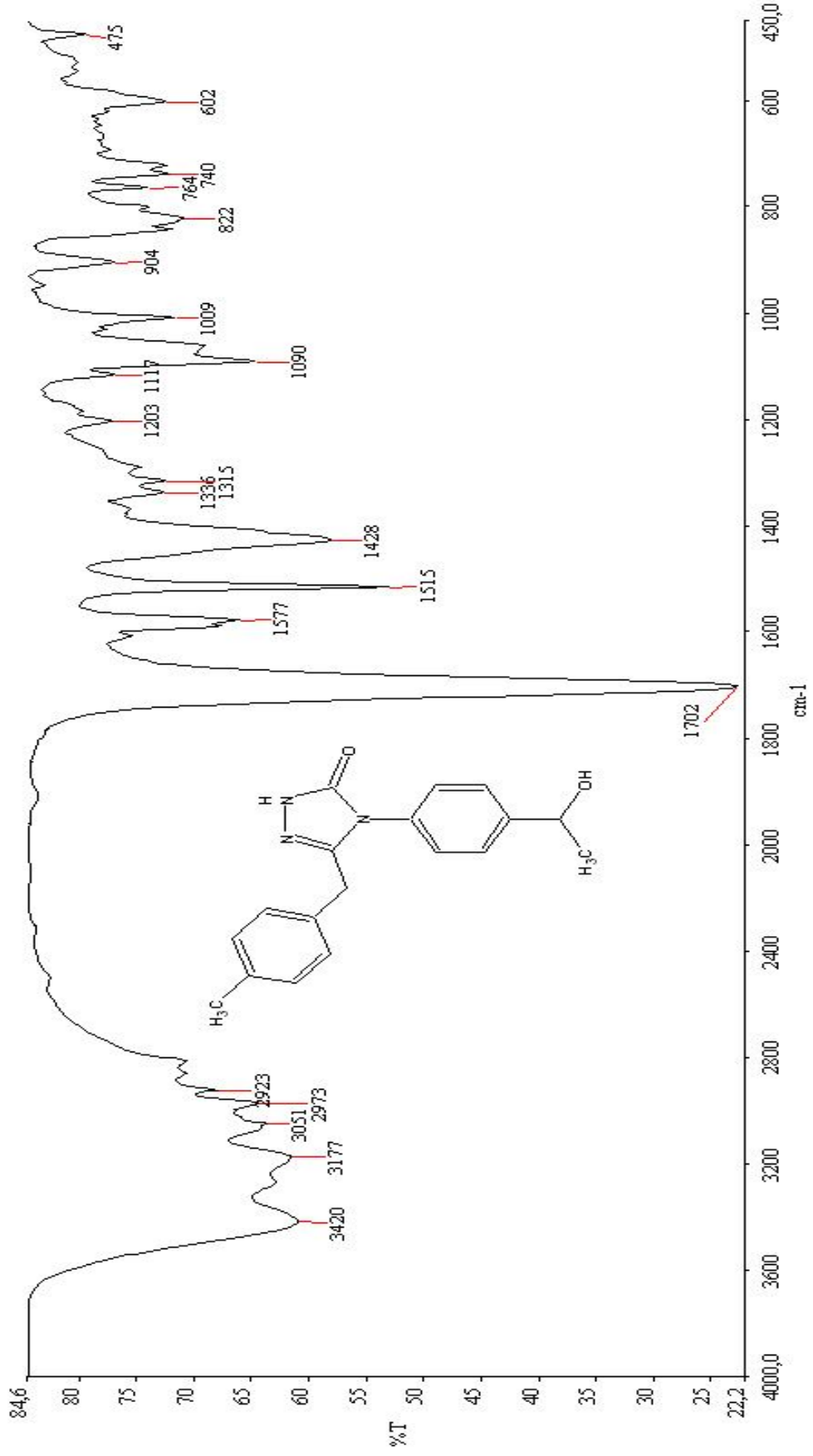
Ek Şekil 79.47 nolu bileşiğin IR spektrumu



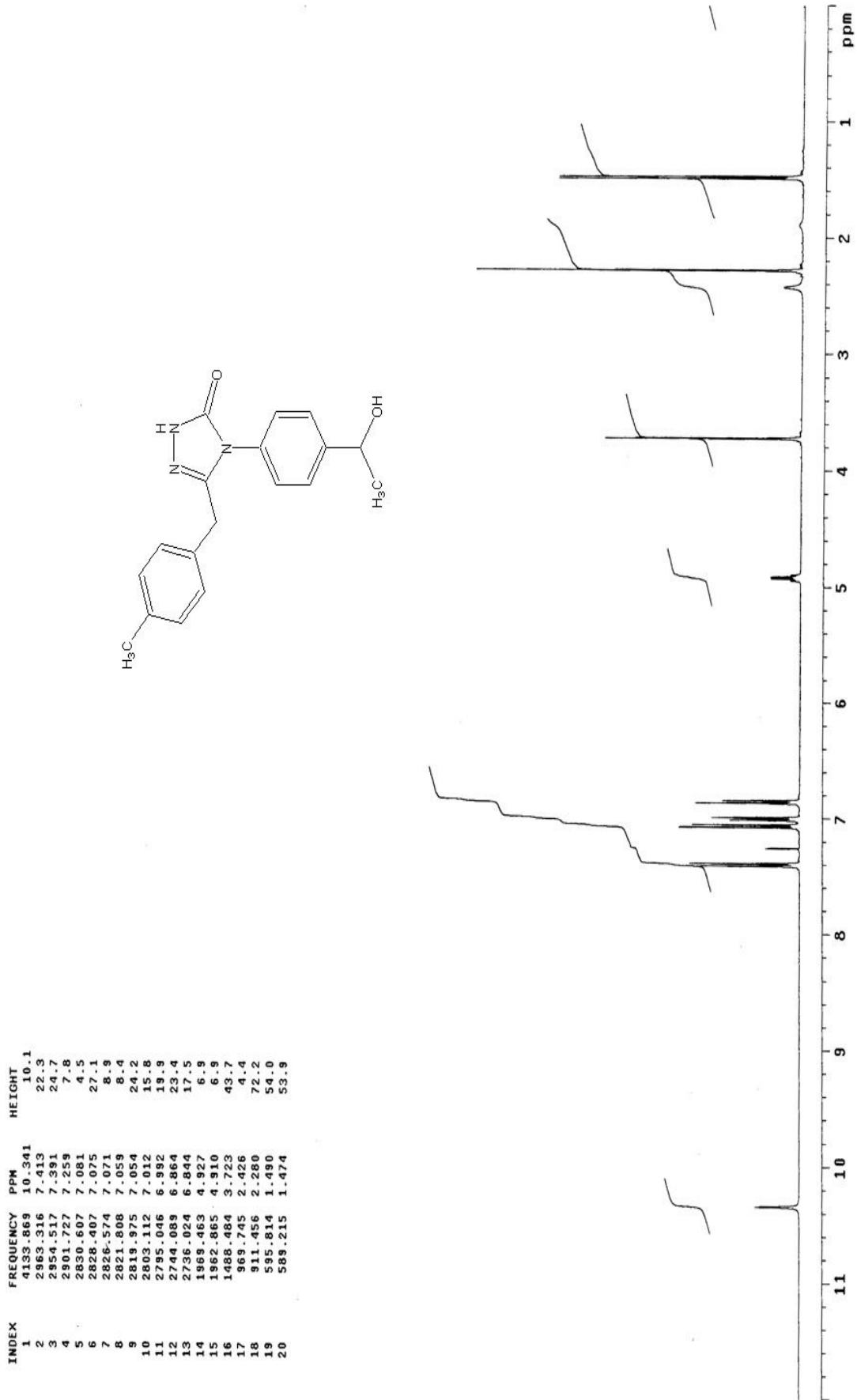
Ek Şekil 80. 47 nolu bileşiğin ¹H-NMRsoektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



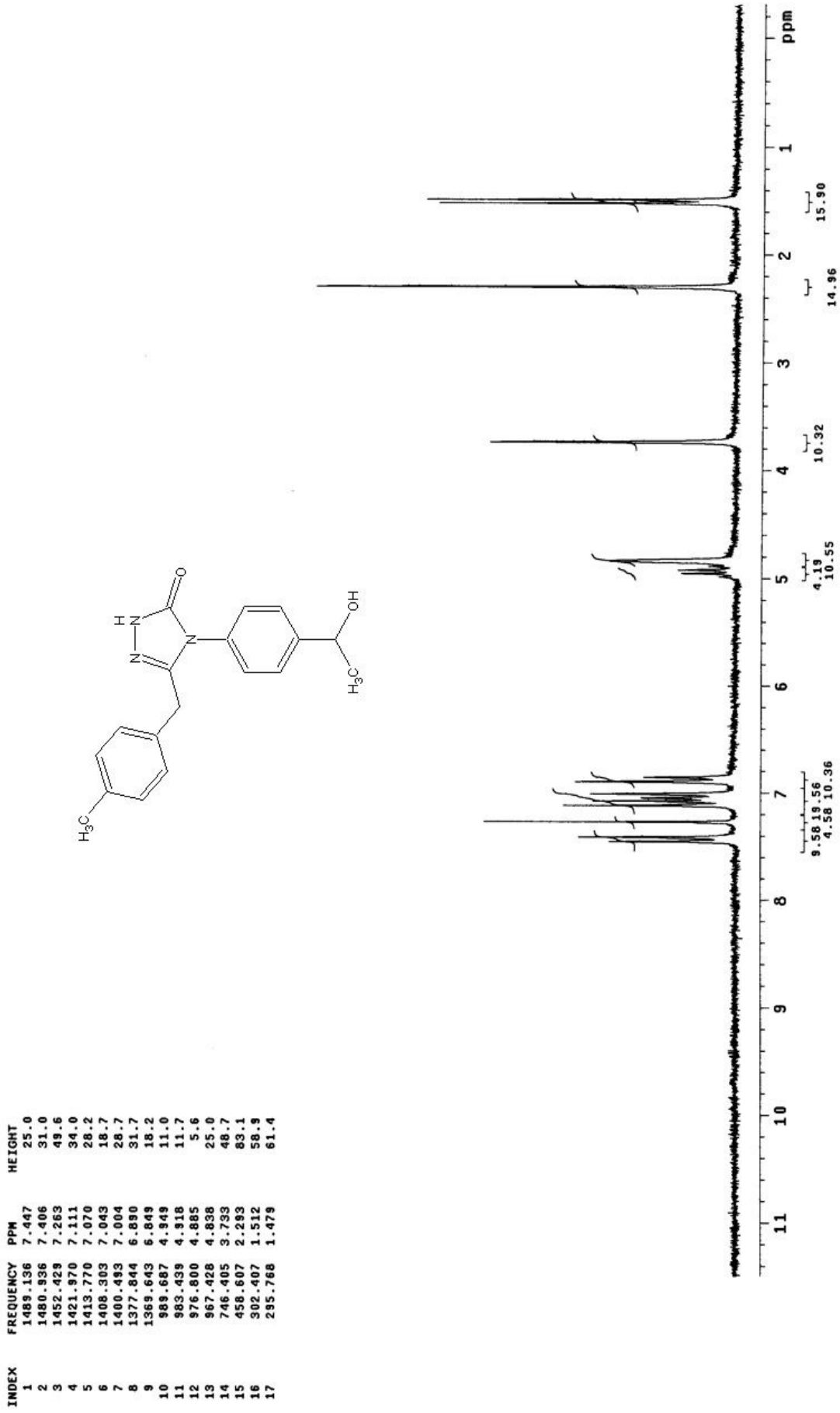
Ek Şekil 81. 47 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz



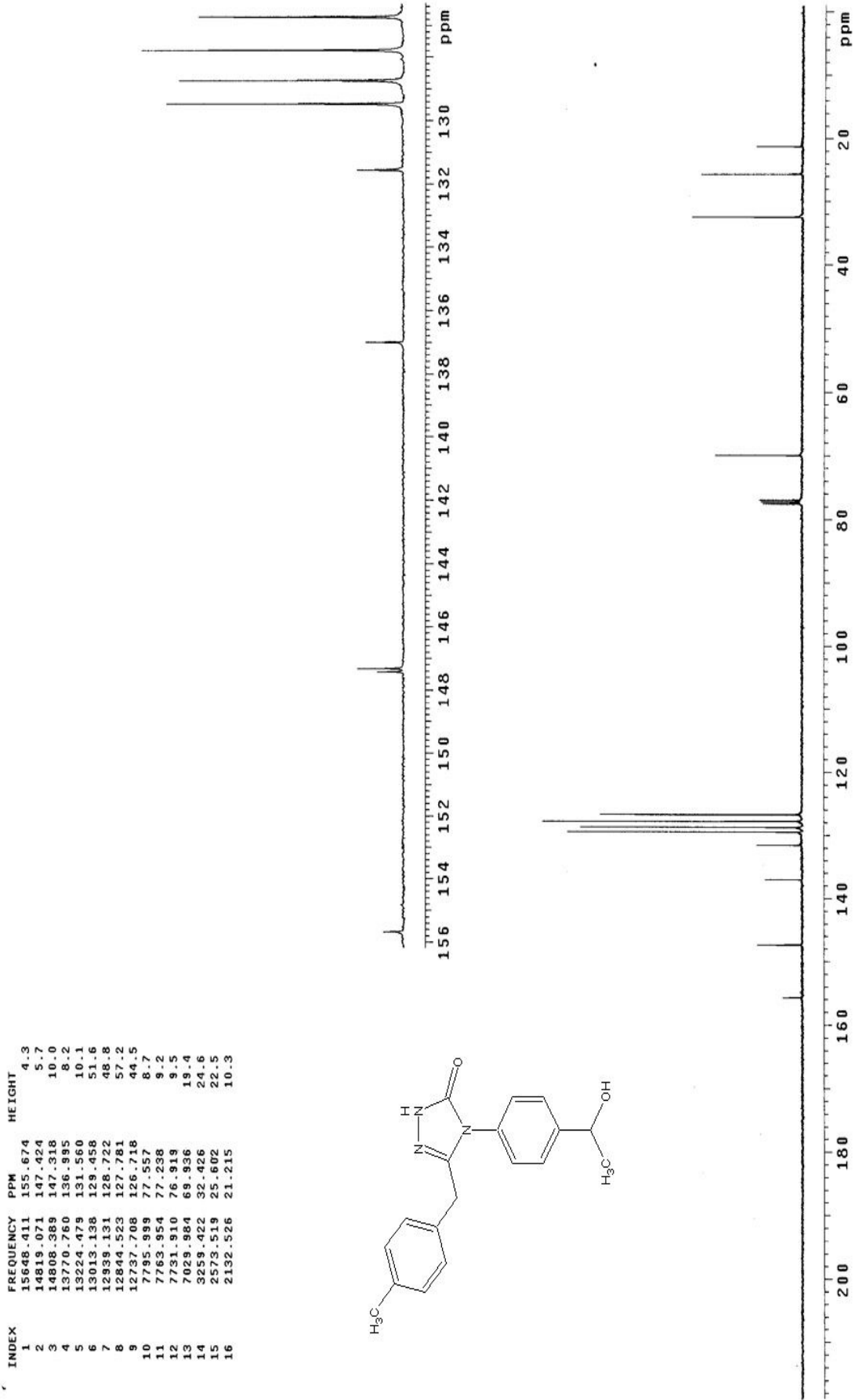
Ek Şekil 82.48 nolu bileşiğin IR spektrumu

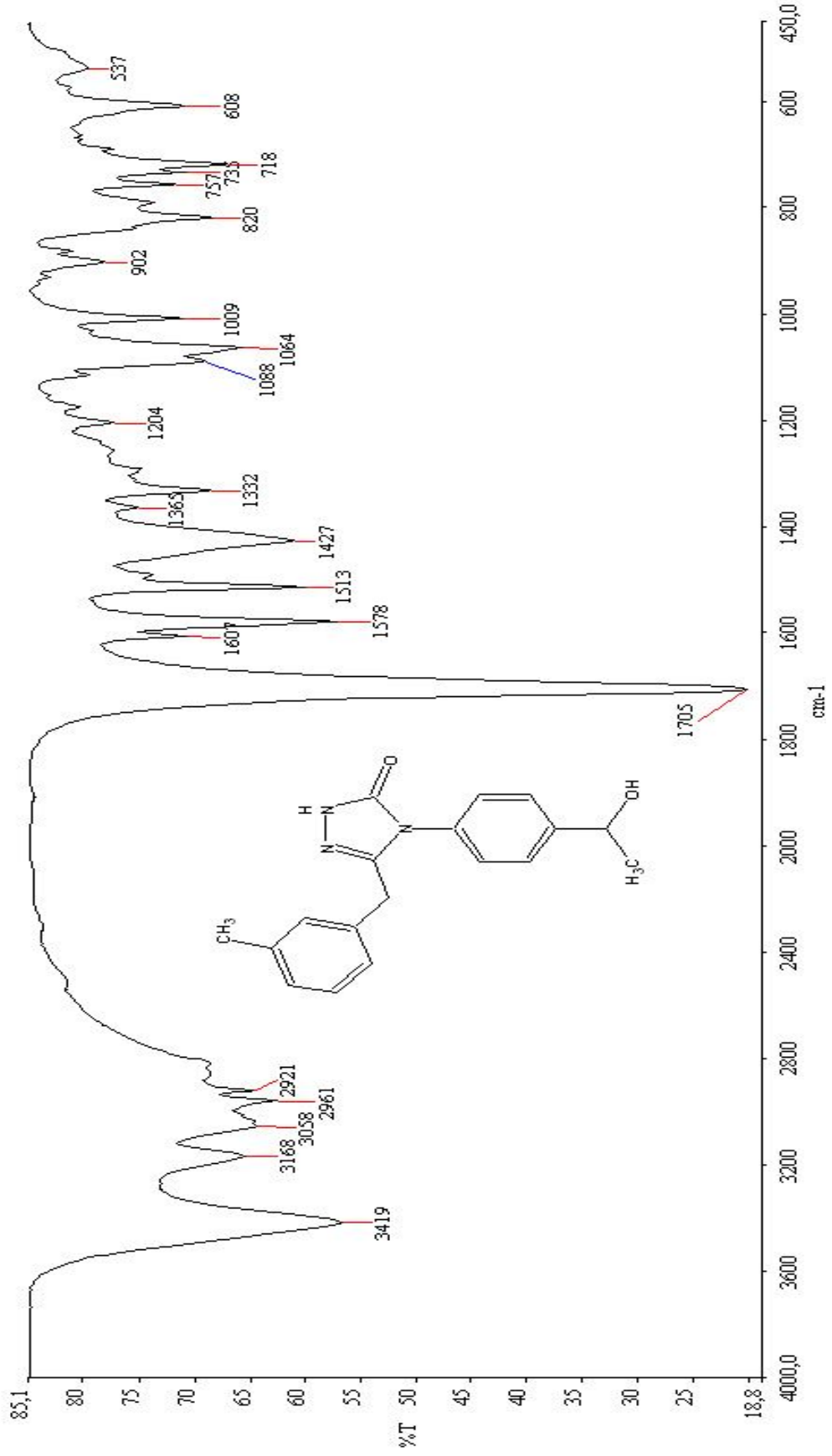


Ek Şekil 83. 48 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3), 400 MHz

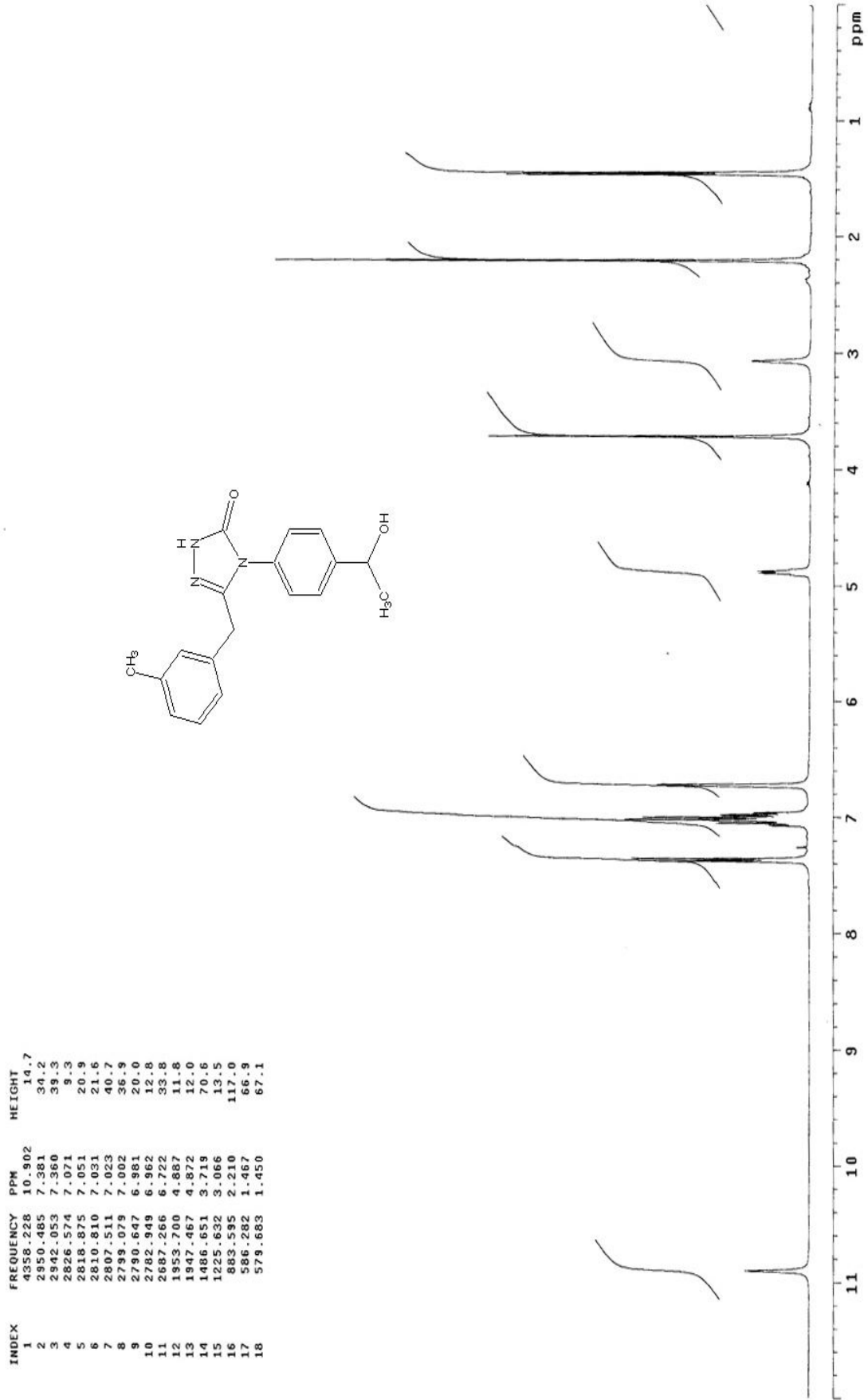


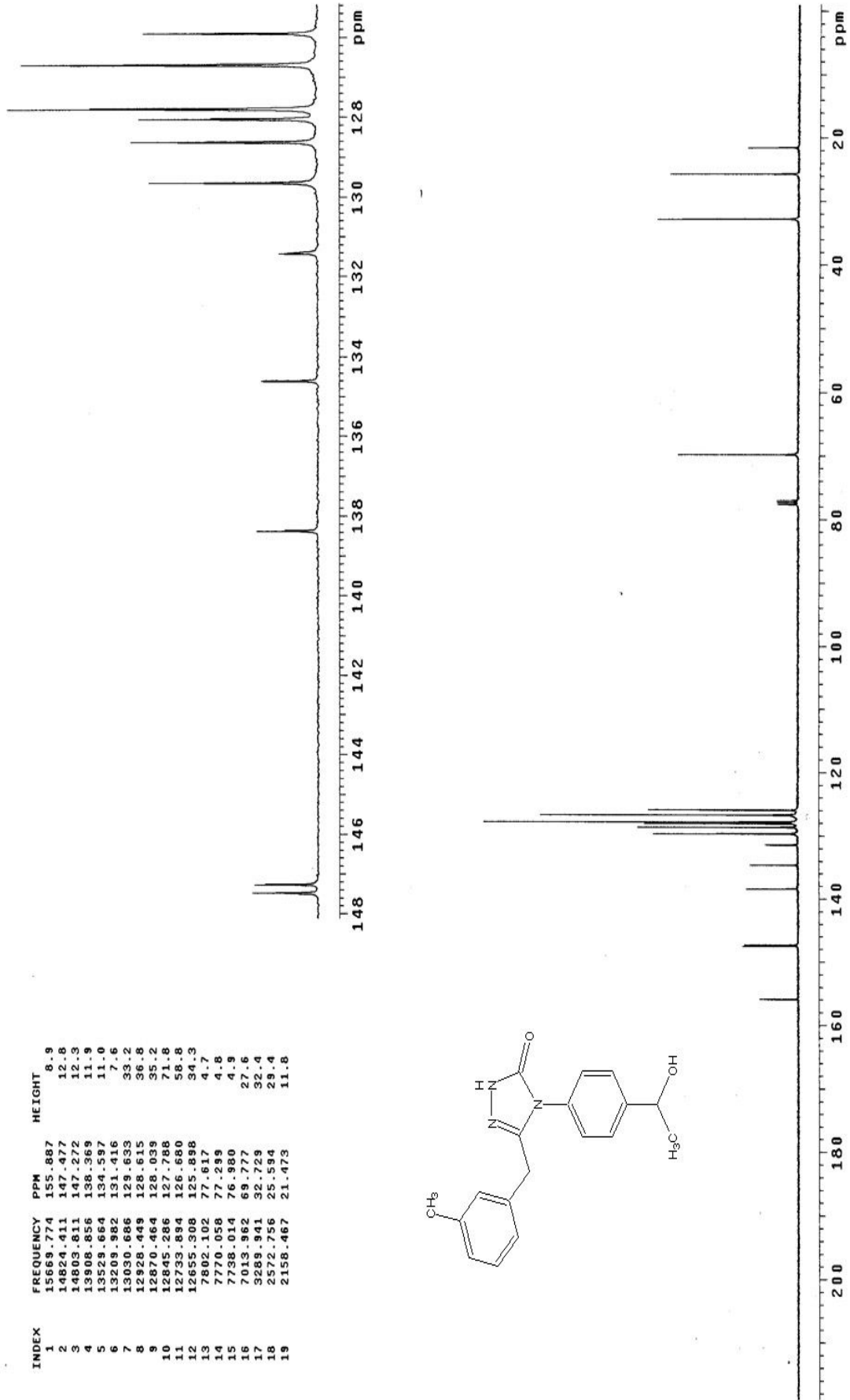
Ek Şekil 84. 48 nolu bileşiğin ¹H-NMR yerdeğiştirme spektrumu (D₂O) (CDCl₃), 400 MHz

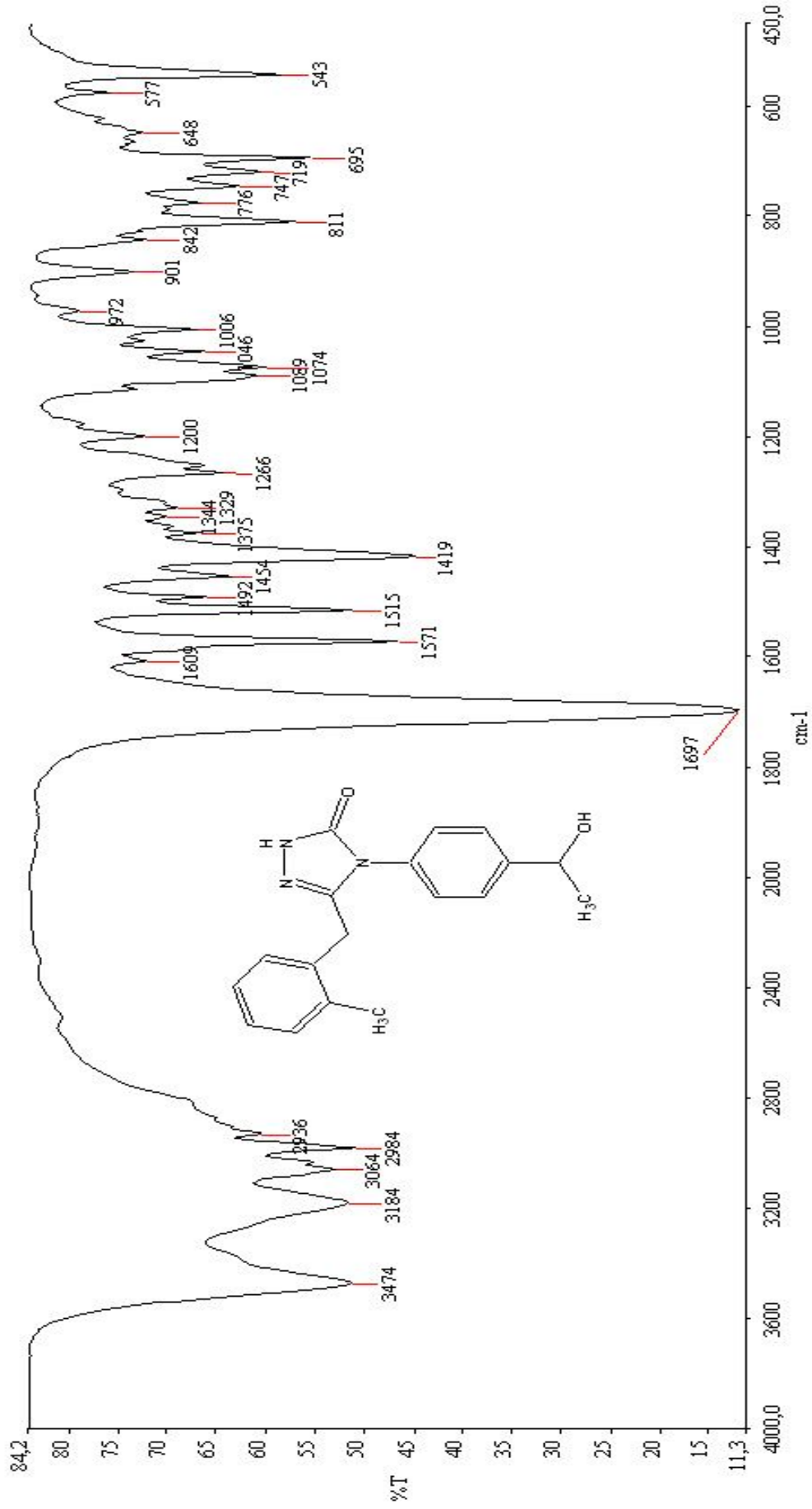
Ek Şekil 85.48 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



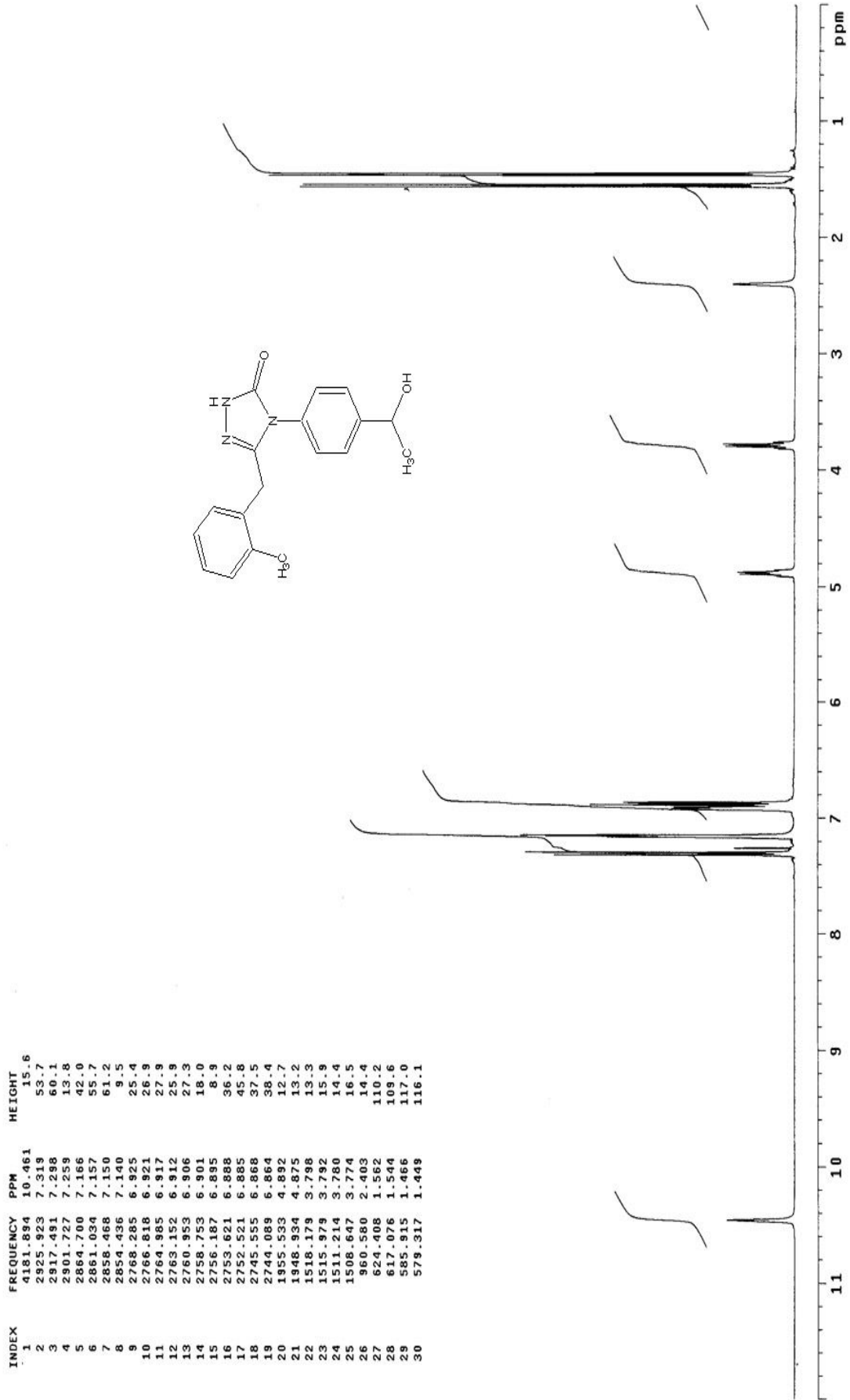
Ek Şekil 86. 49 nolu bileşiğin IR spektrumu

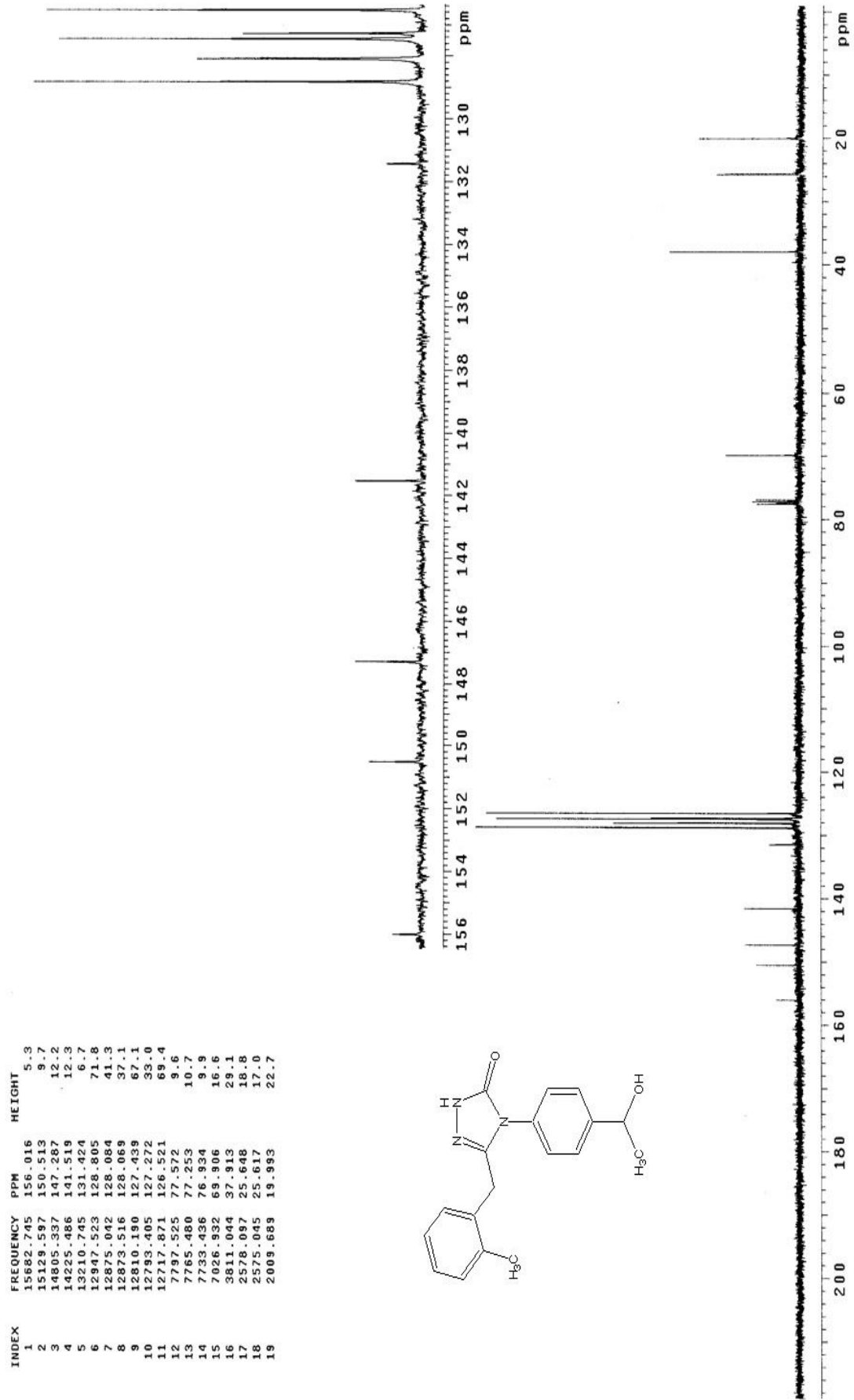
Ek Şekil 87. 49 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz



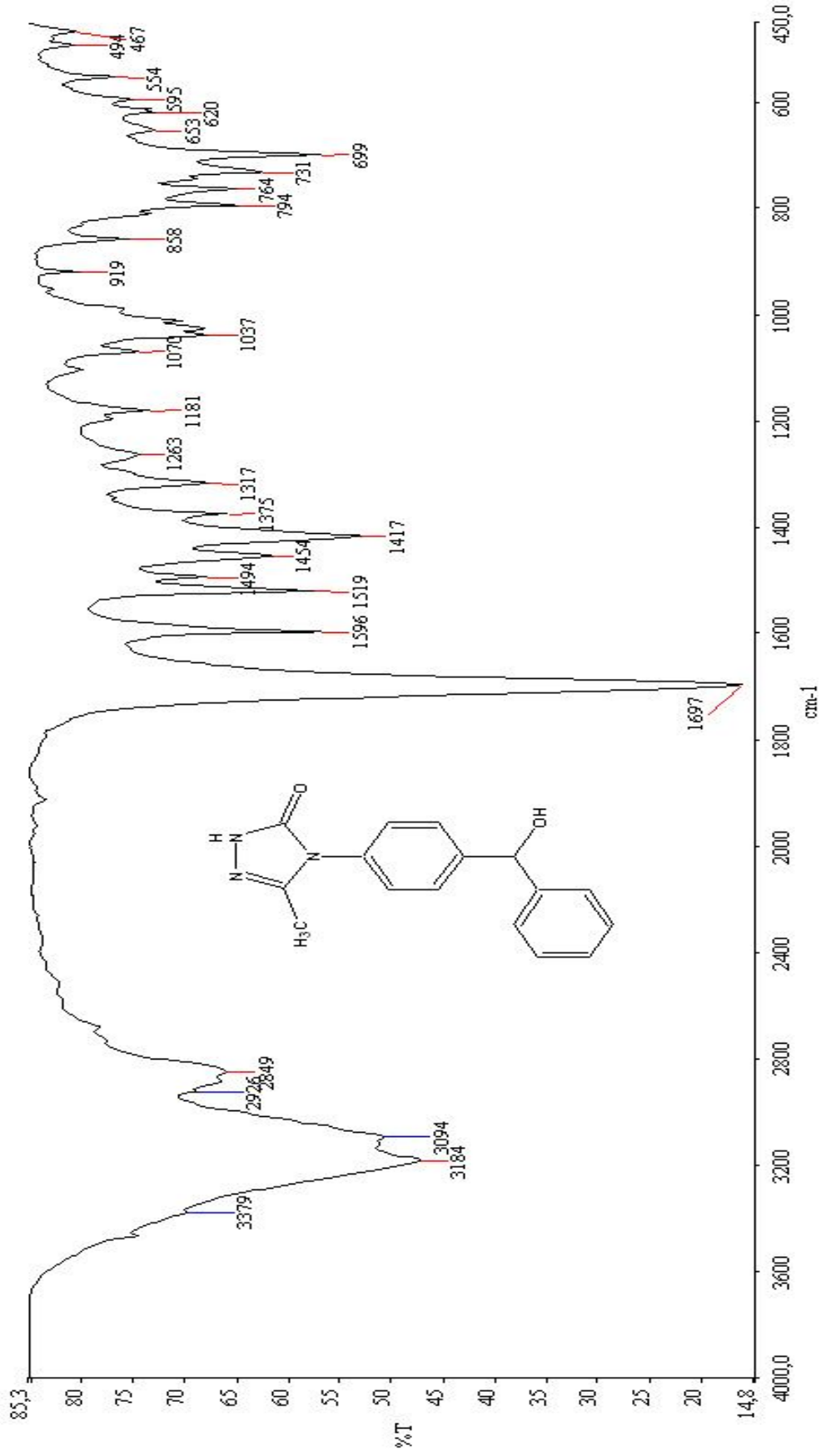


Ek Şekil 89. 50 nolu bileşiğin IR spektrumu

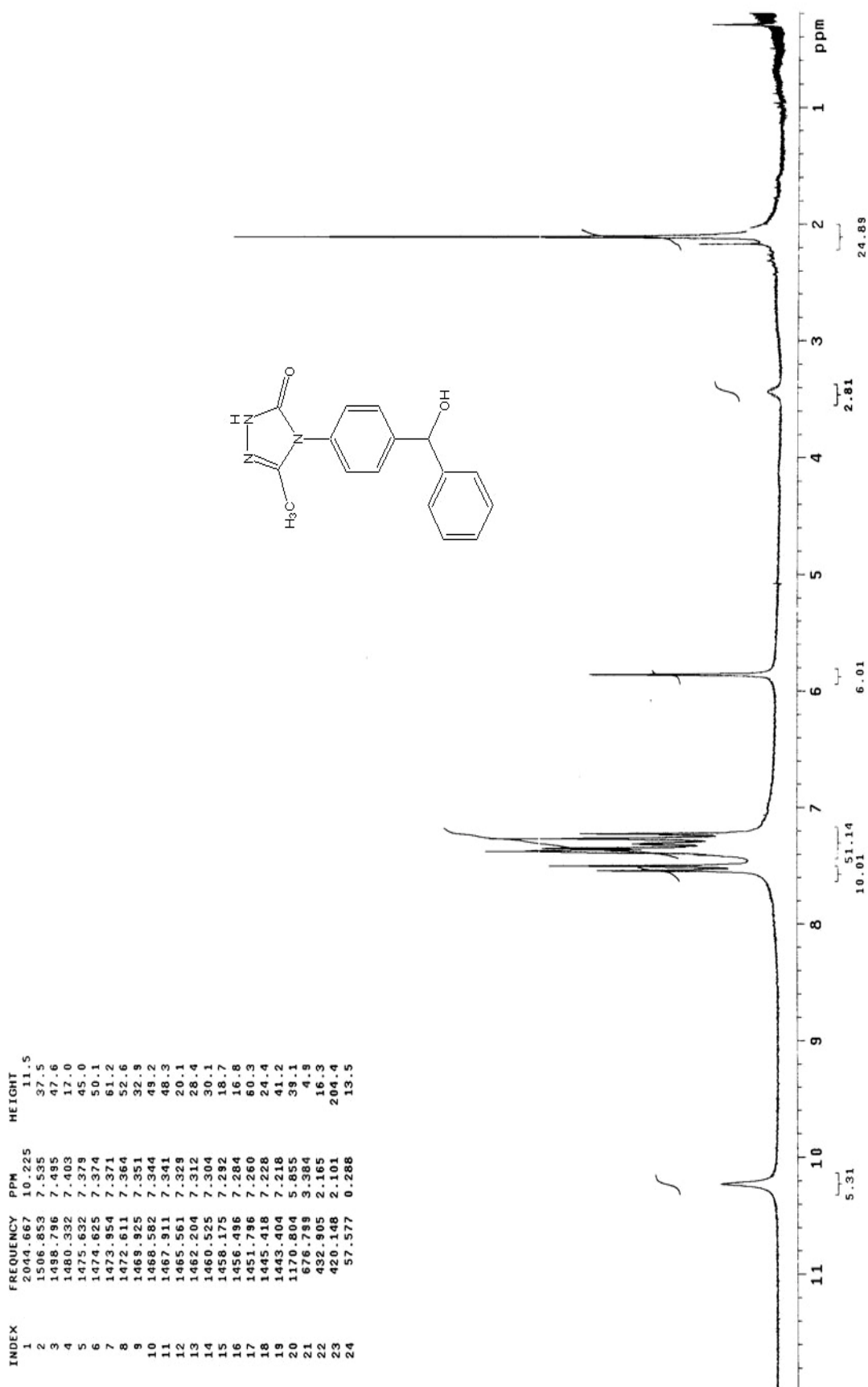
Ek Şekil 90. 50 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

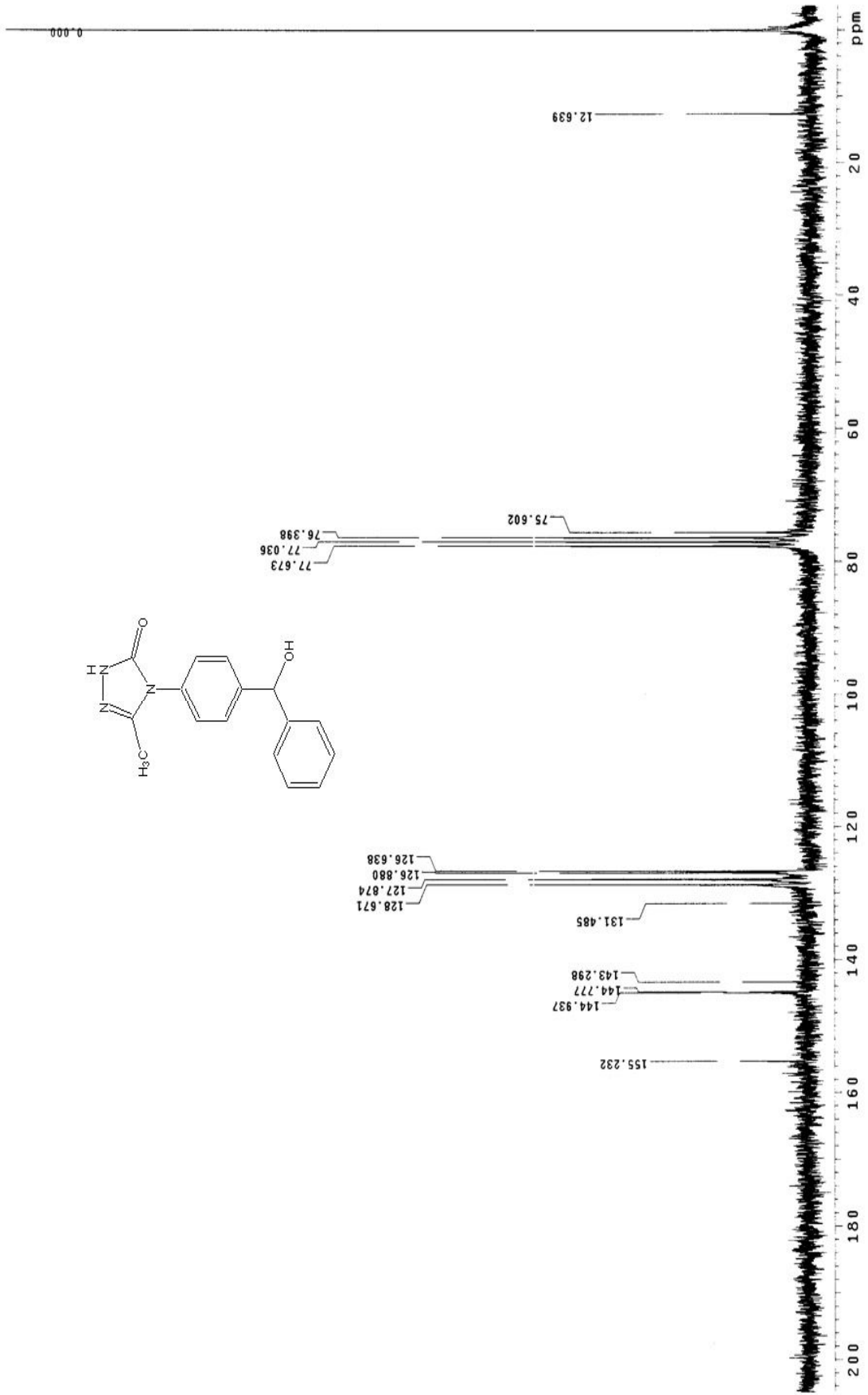


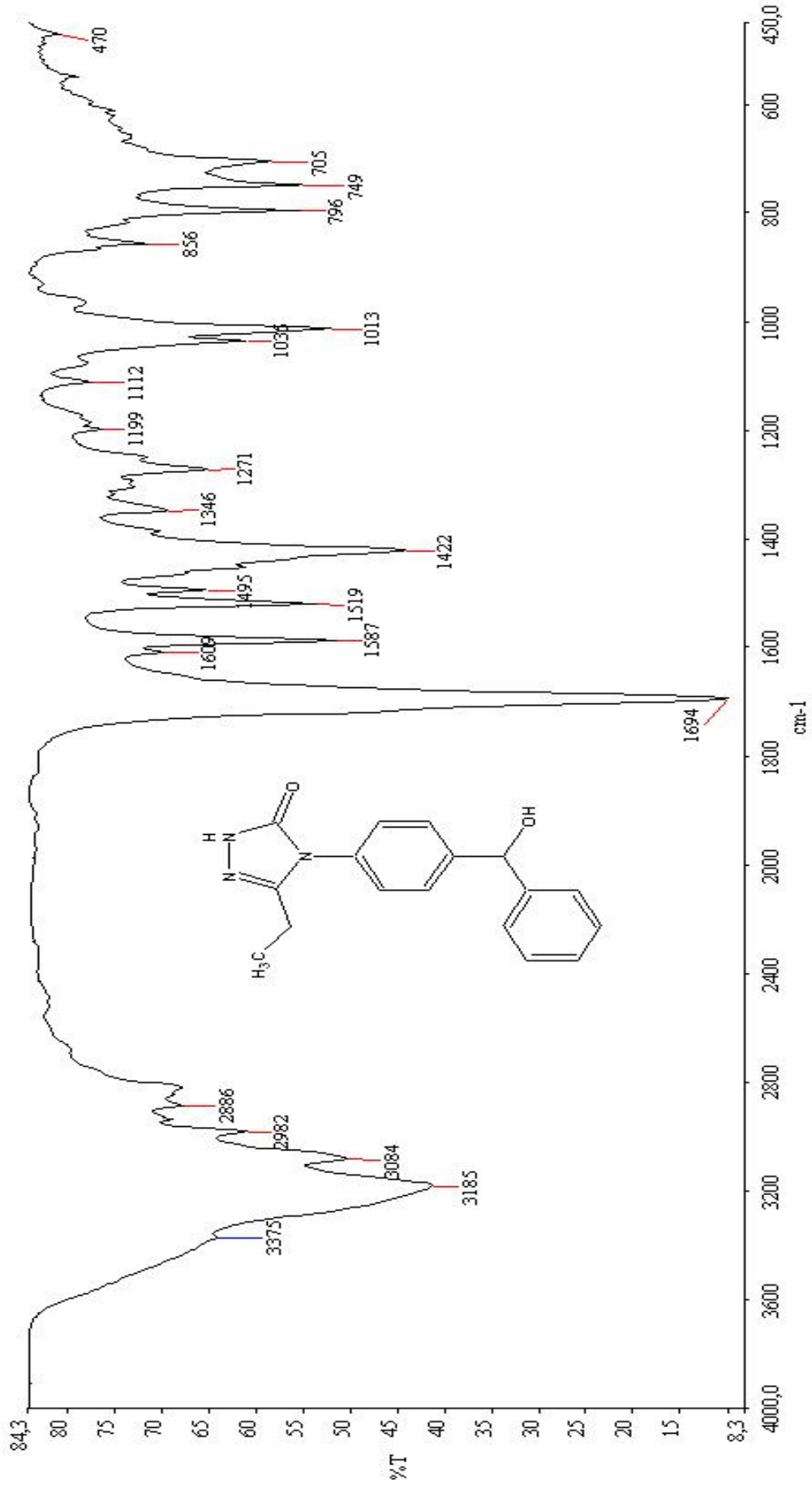
Ek Şekil 91. 50 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



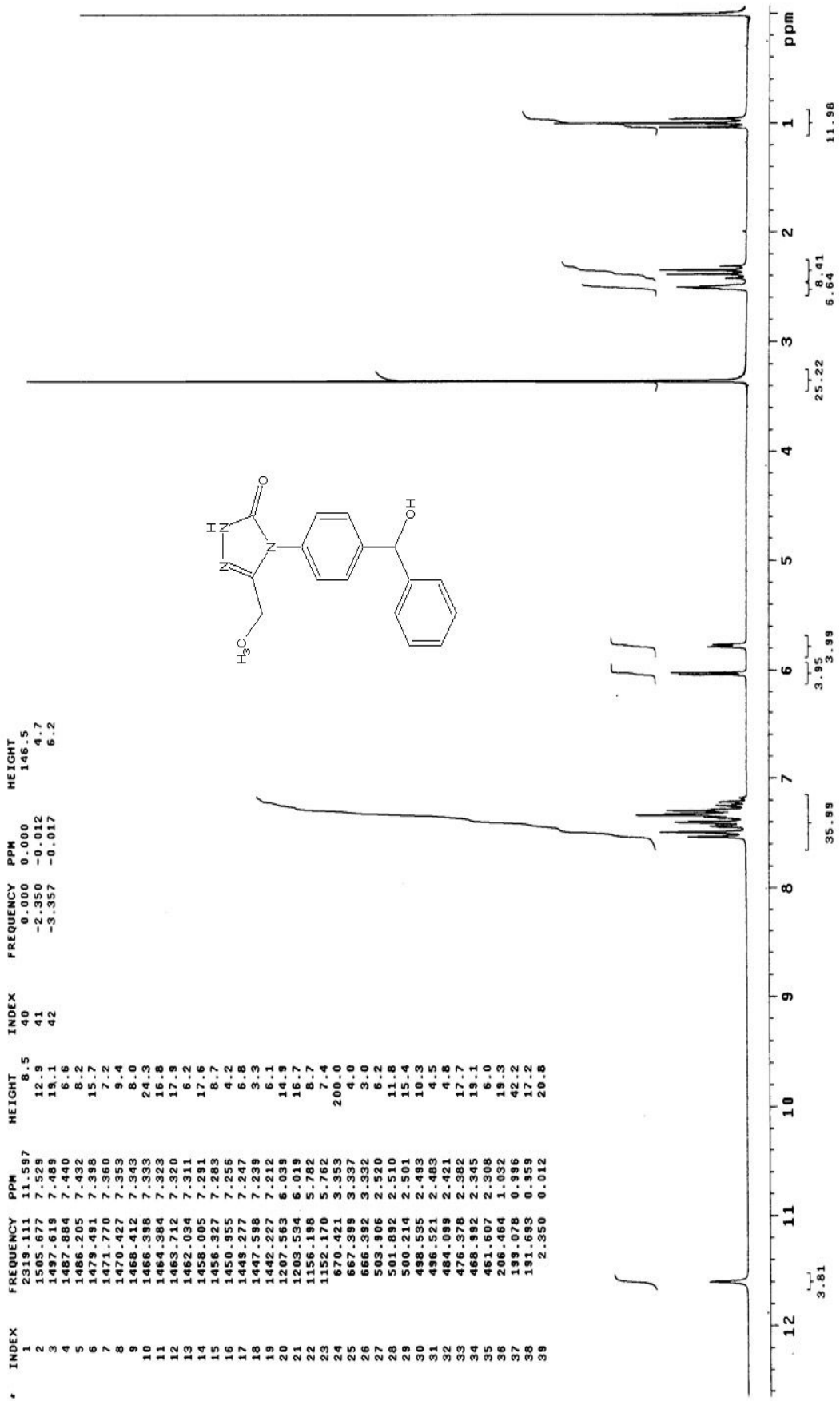
Ek Şekil 92. 51 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 93. 51 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 200 MHz

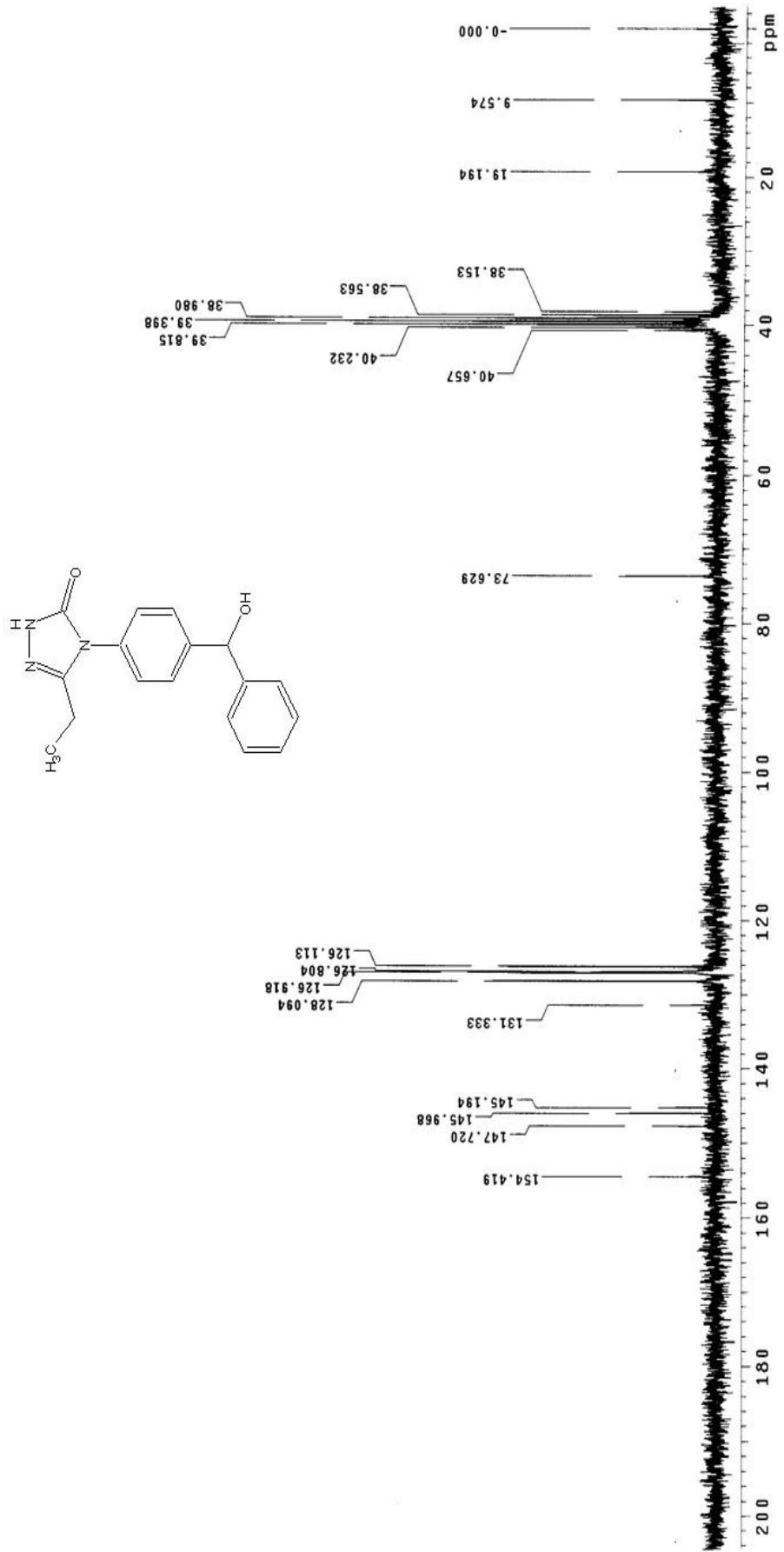
Ek Şekil 94. 51 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 200 MHz



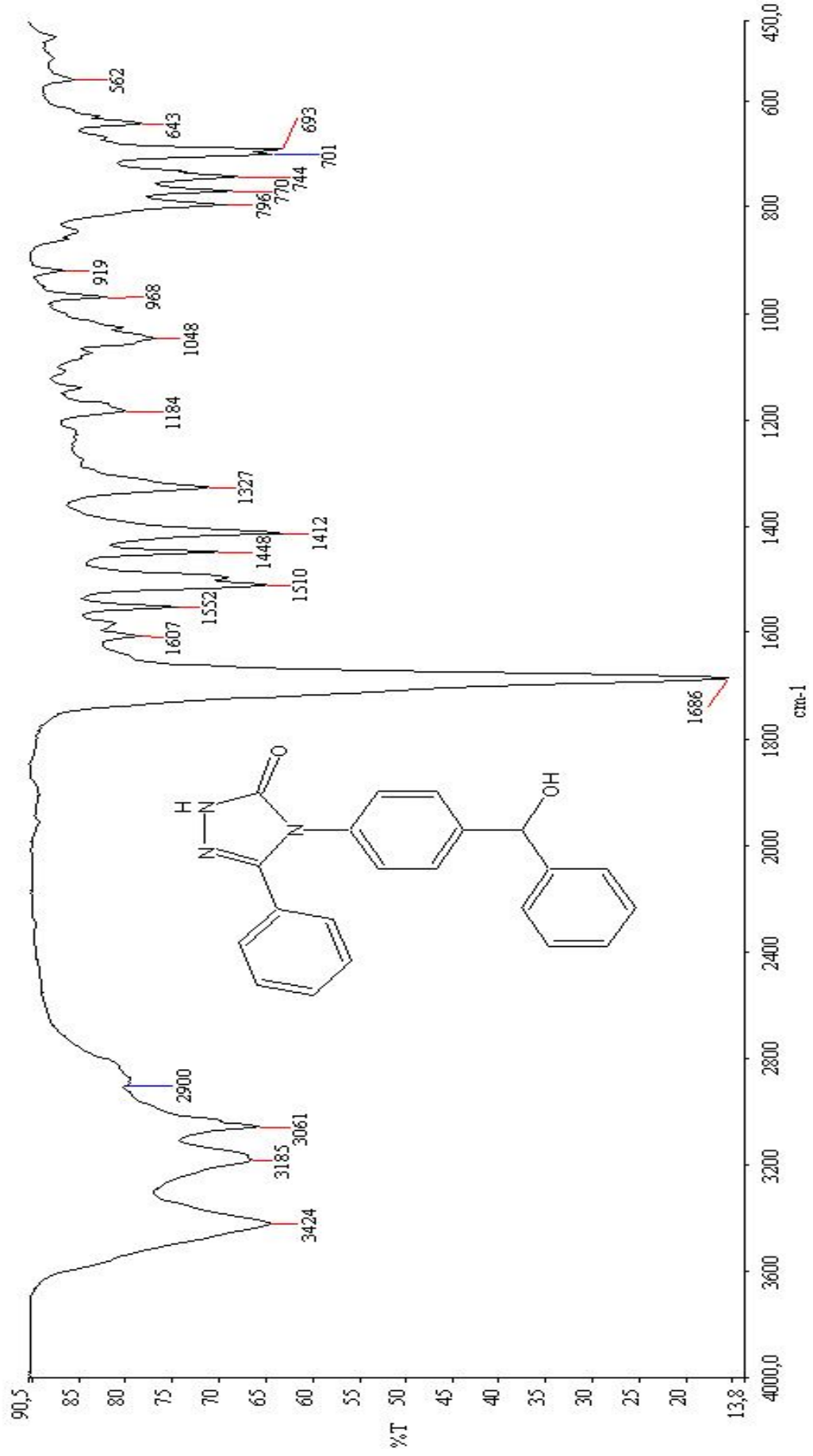
Ek Şekil 95. 52 nolu bileşiğin IR spektrumu



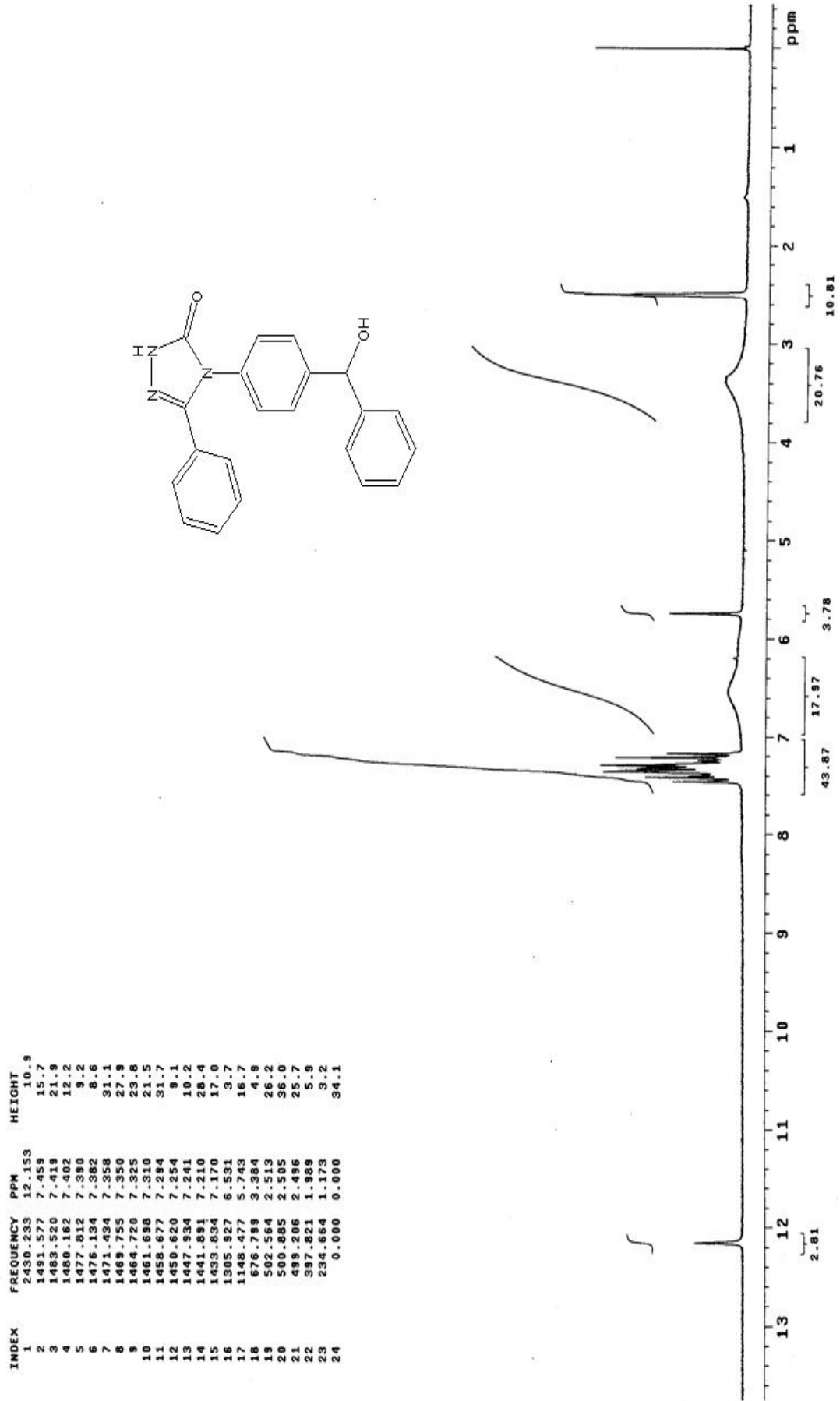
Ek Şekil 96. 52 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

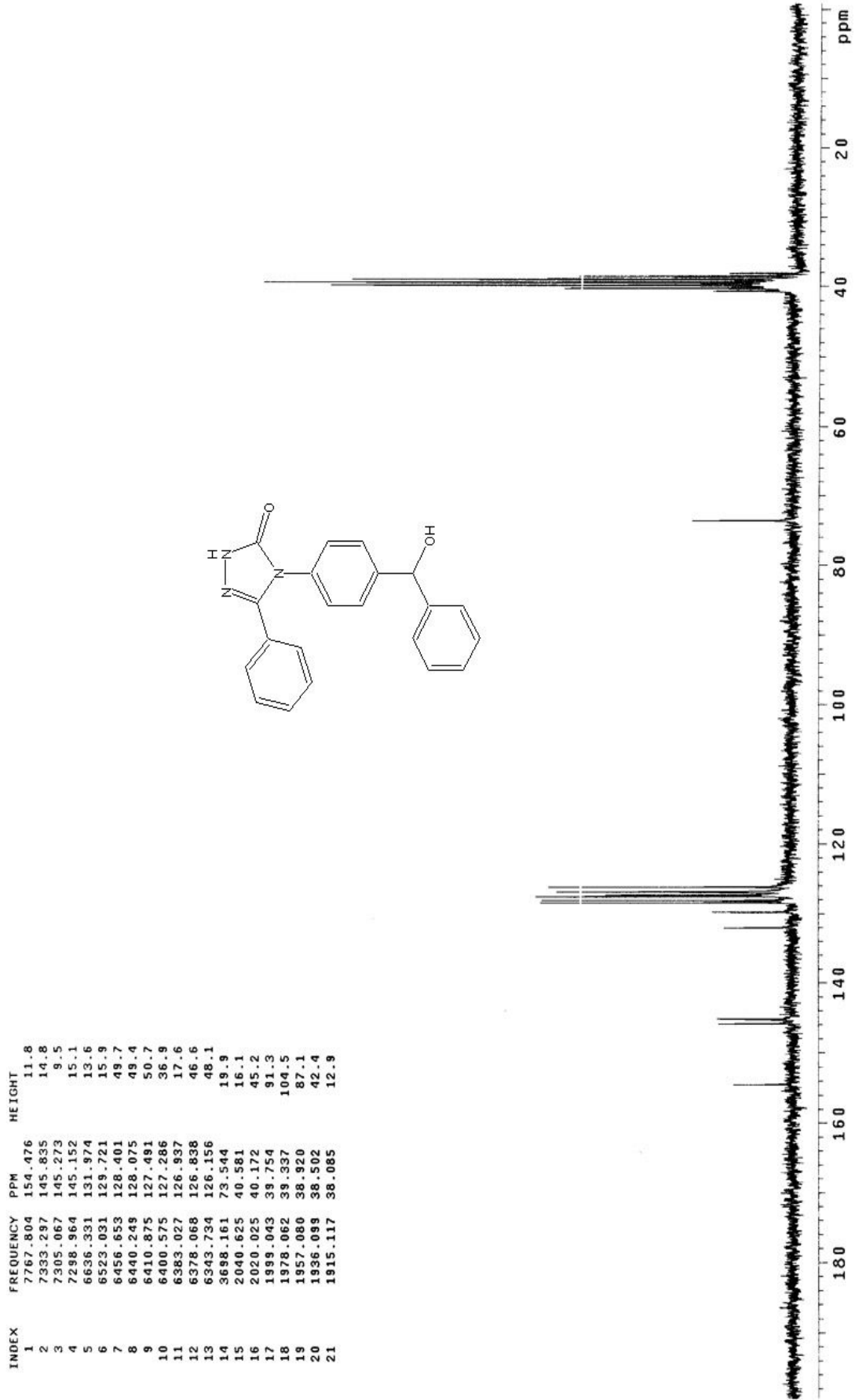


Ek Şekil 97. 52 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz

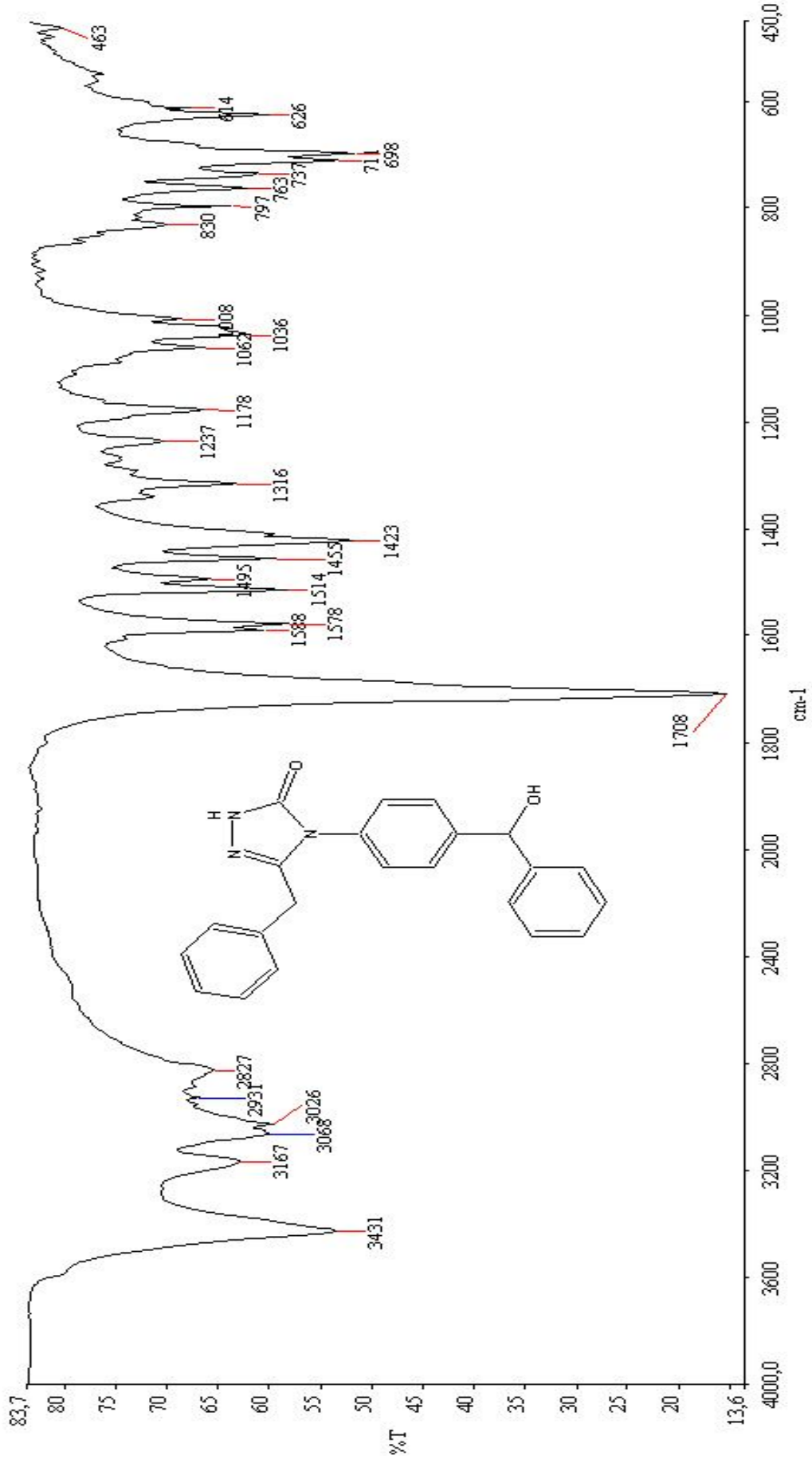


Ek Şekil 98. 53 nolu bileşiğin IR spektrumu

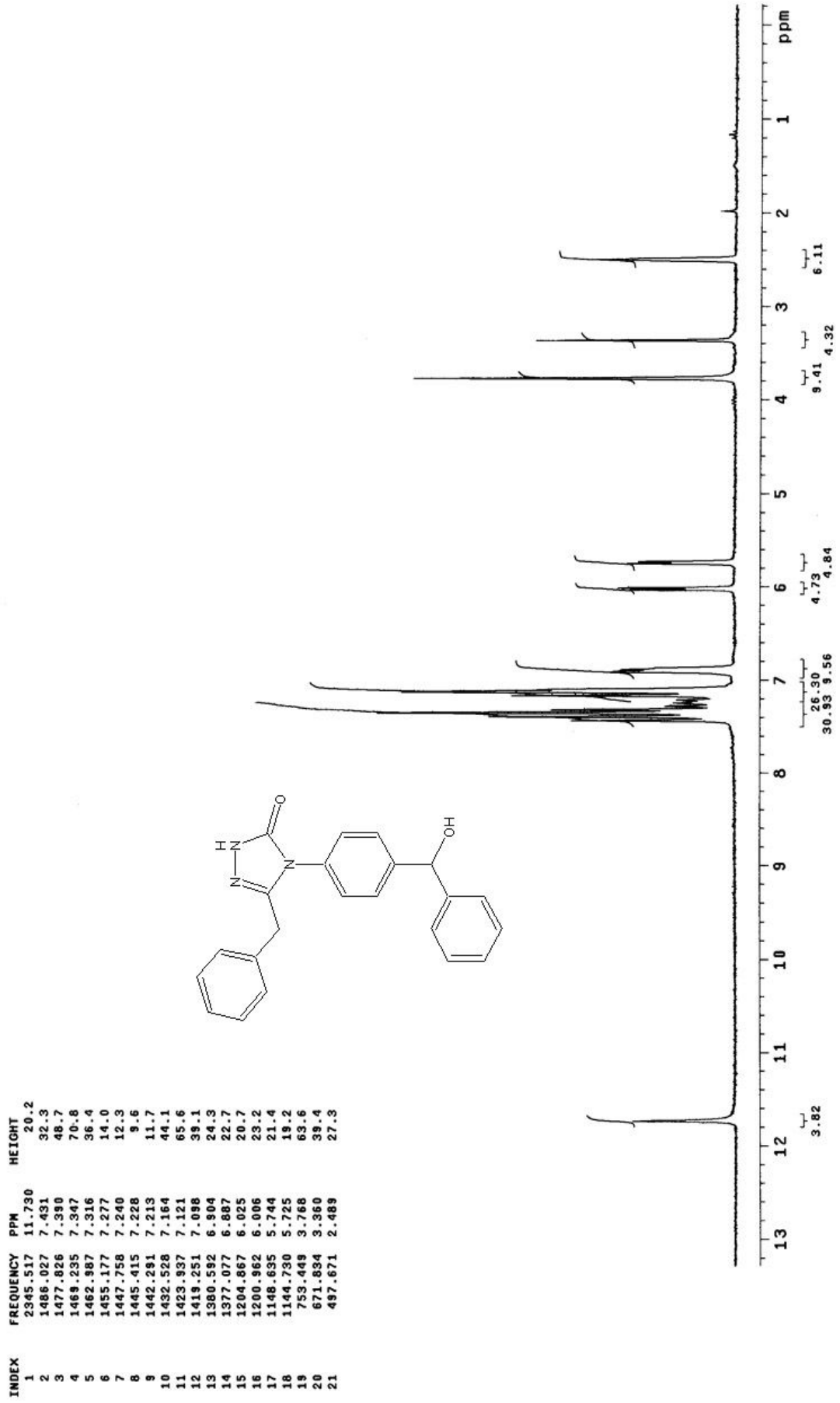
Ek Şekil 99. 53 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz



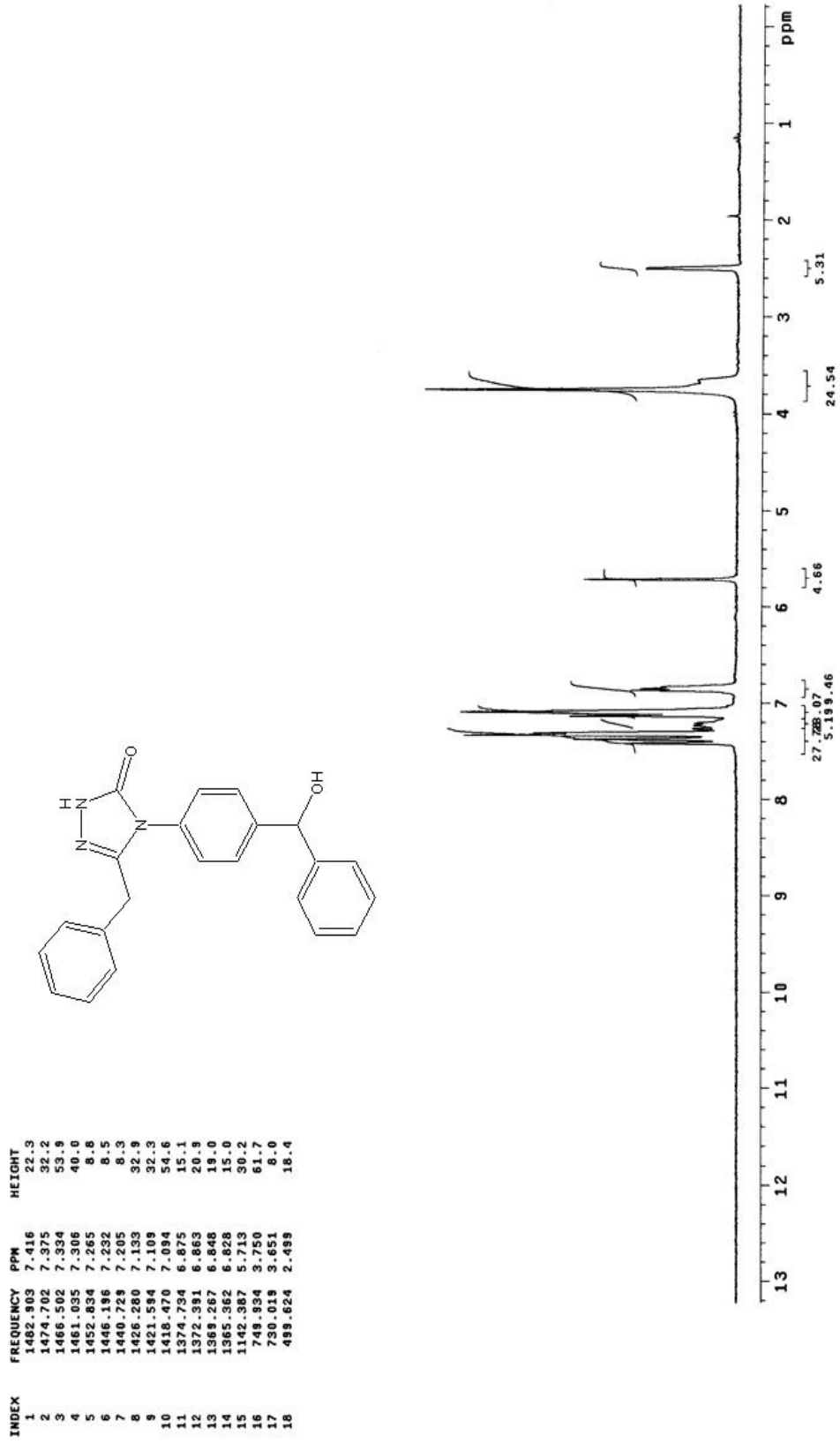
Ek Şekil 100. 53 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 200 MHz



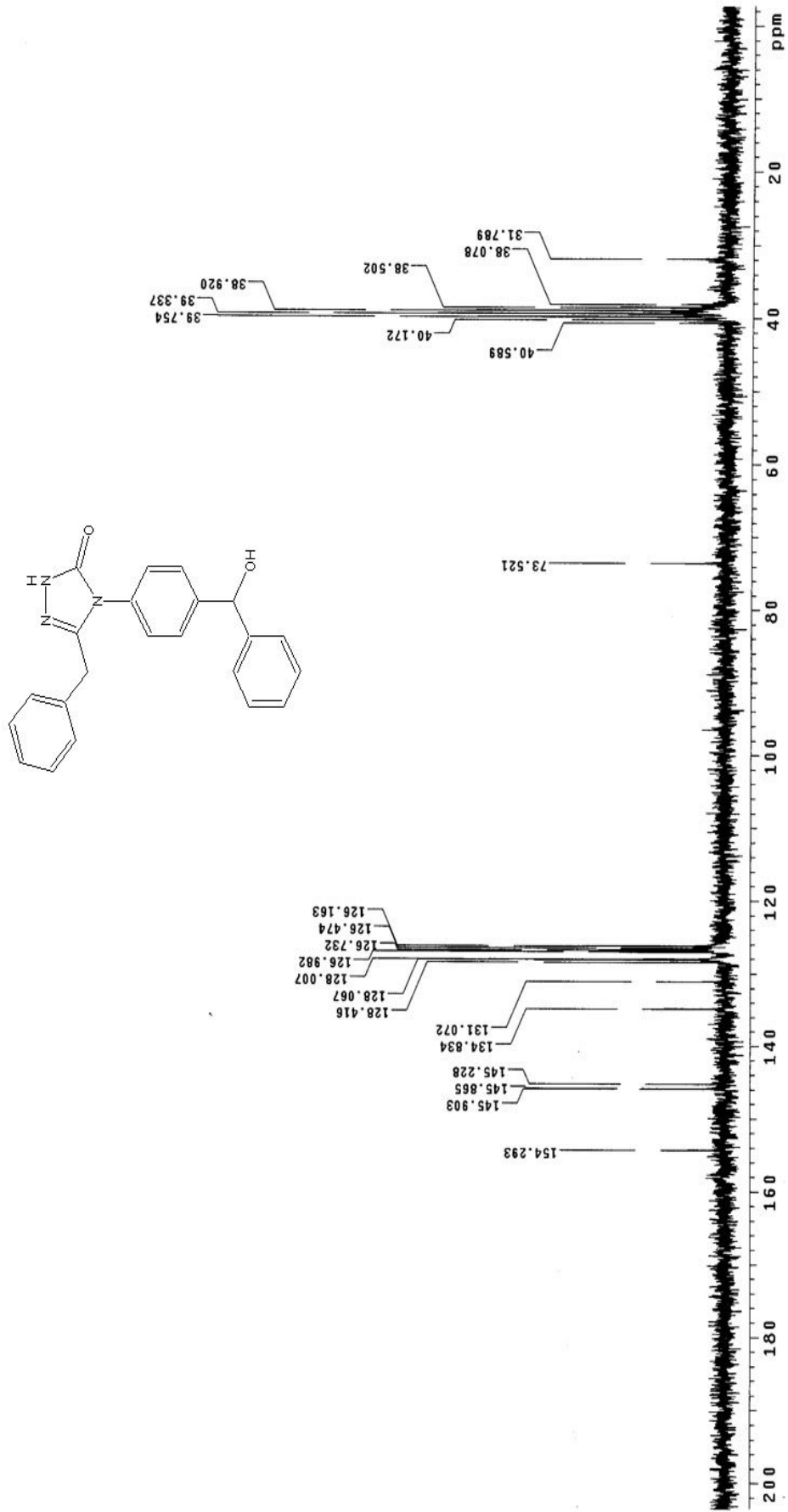
Ek Şekil 101. 54 nolu bileşiğin IR spektrumu



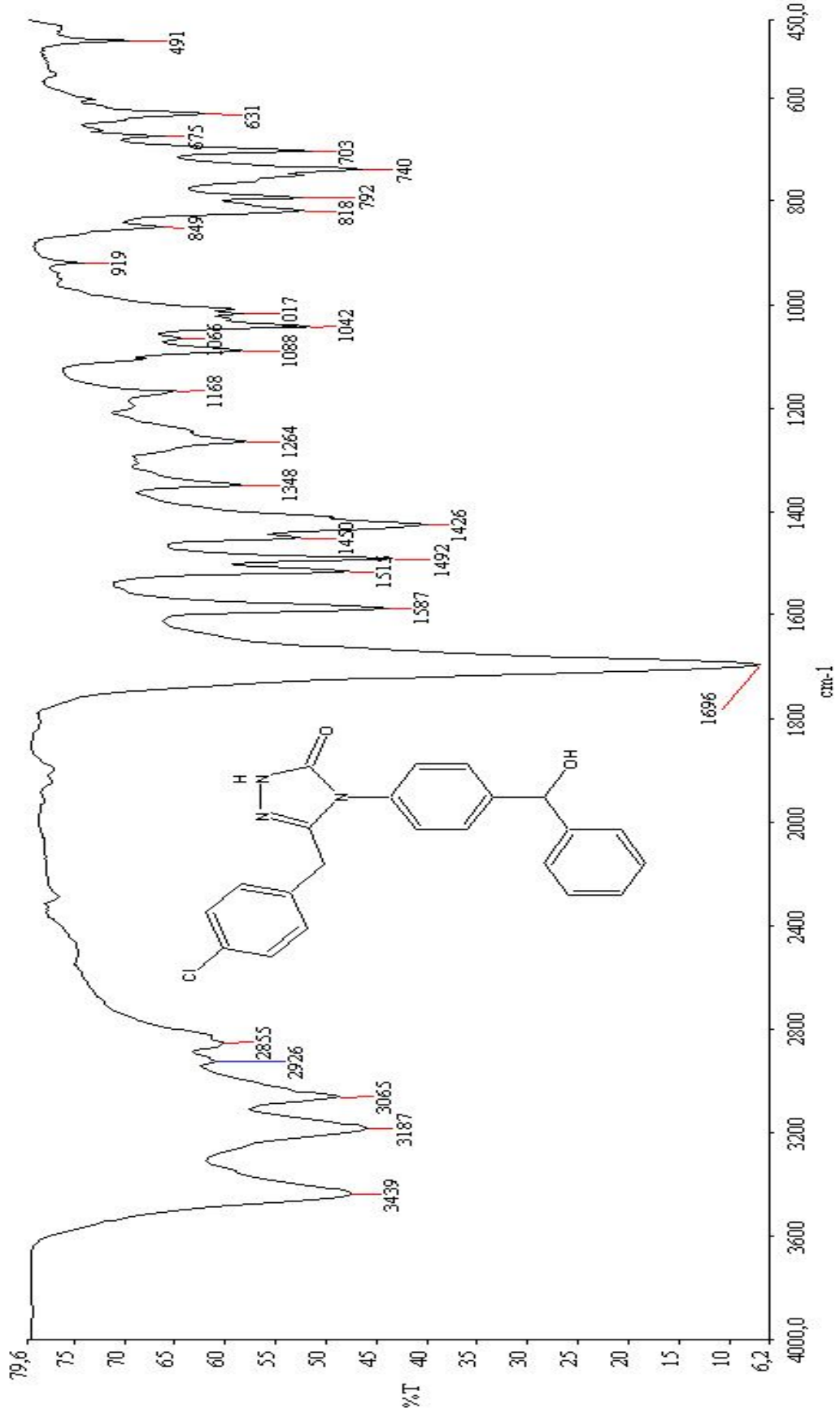
Ek Şekil 102.54 nolu bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz



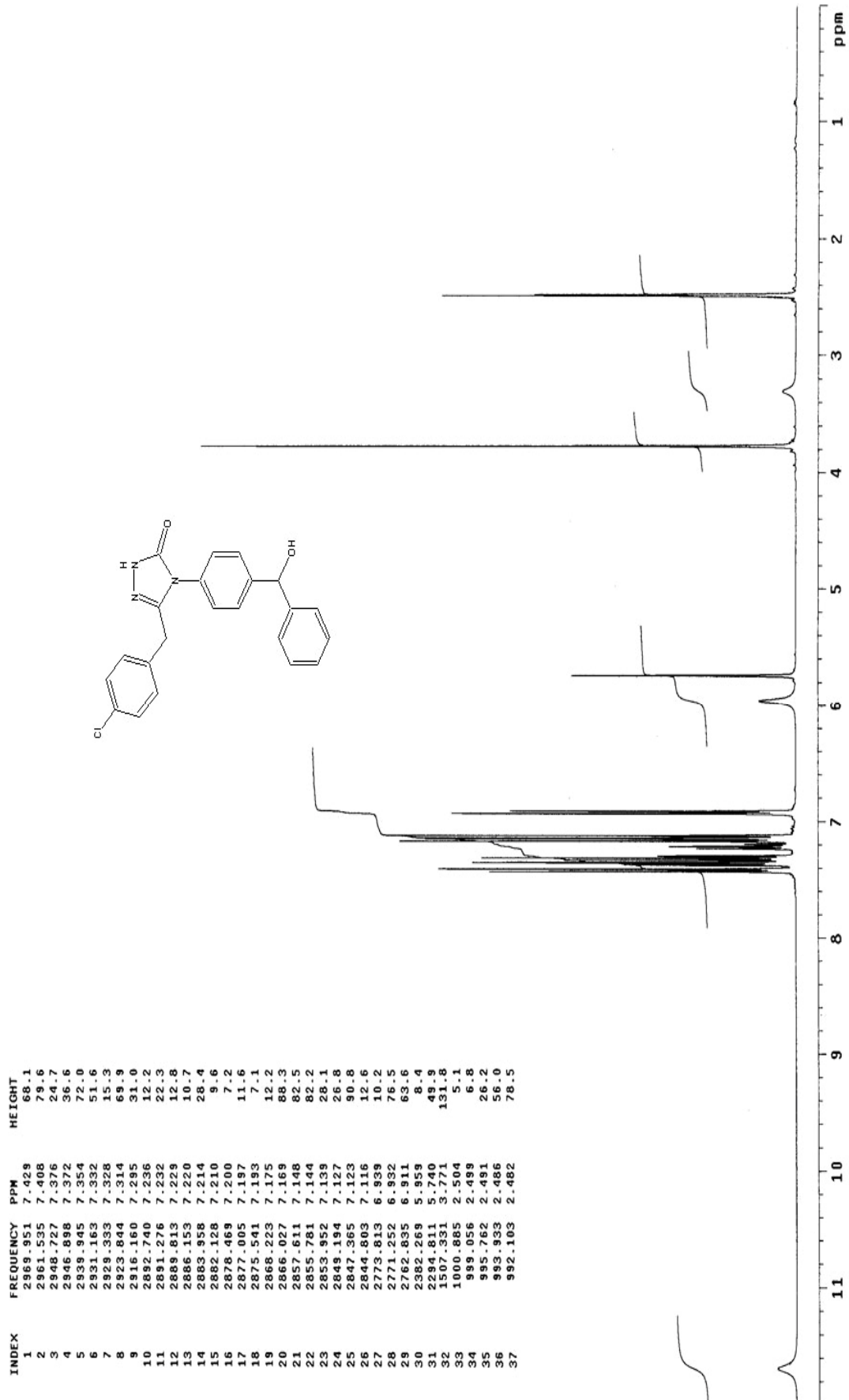
Ek Şekil 103. 54 nolu bileşin $^1\text{H-NMR}$ yerdeğiştirme spektrumu (D_2O) (DMSO-d_6), 200 MHz



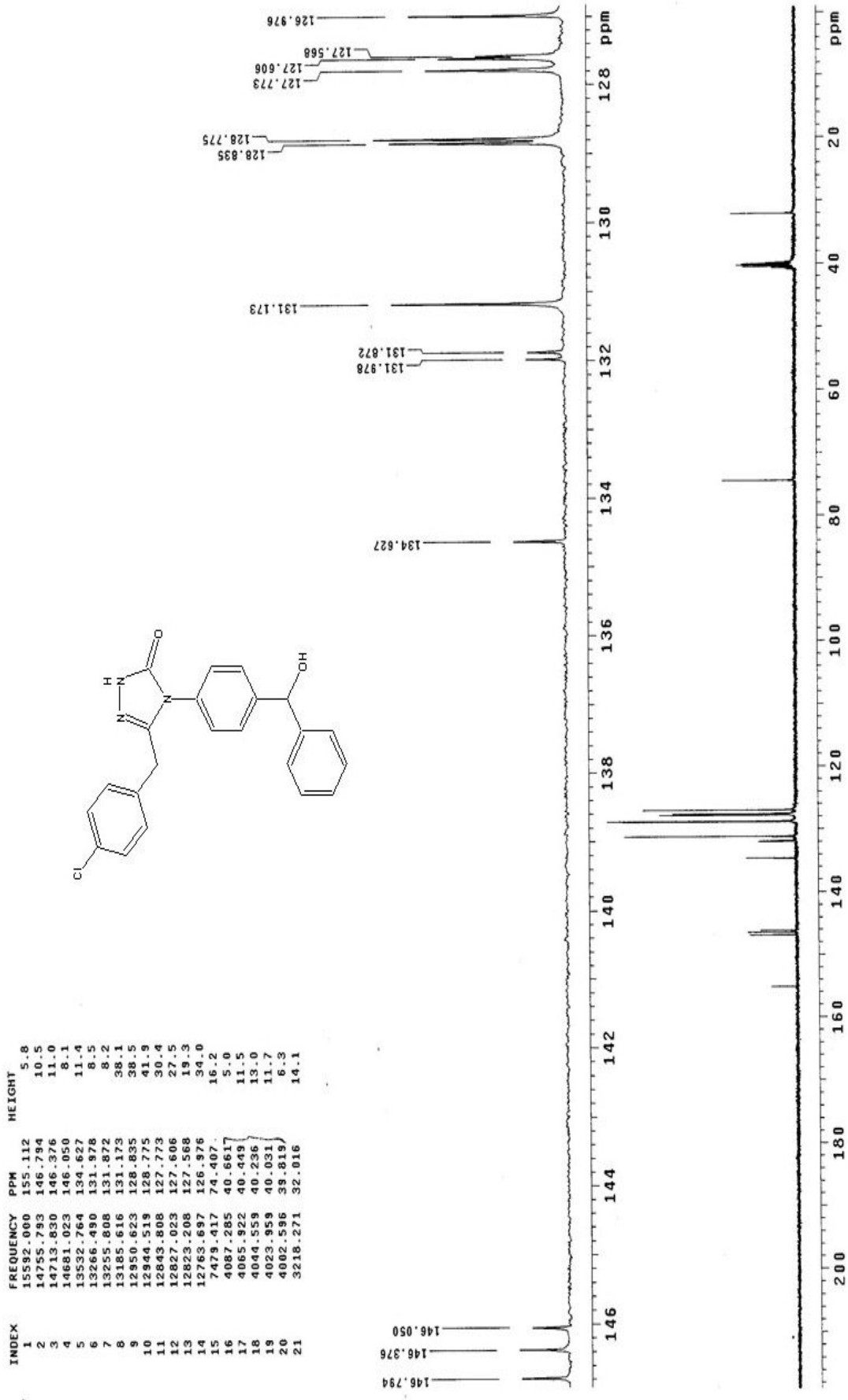
Ek Şekil 104. 54 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO-d_6), 200 MHz



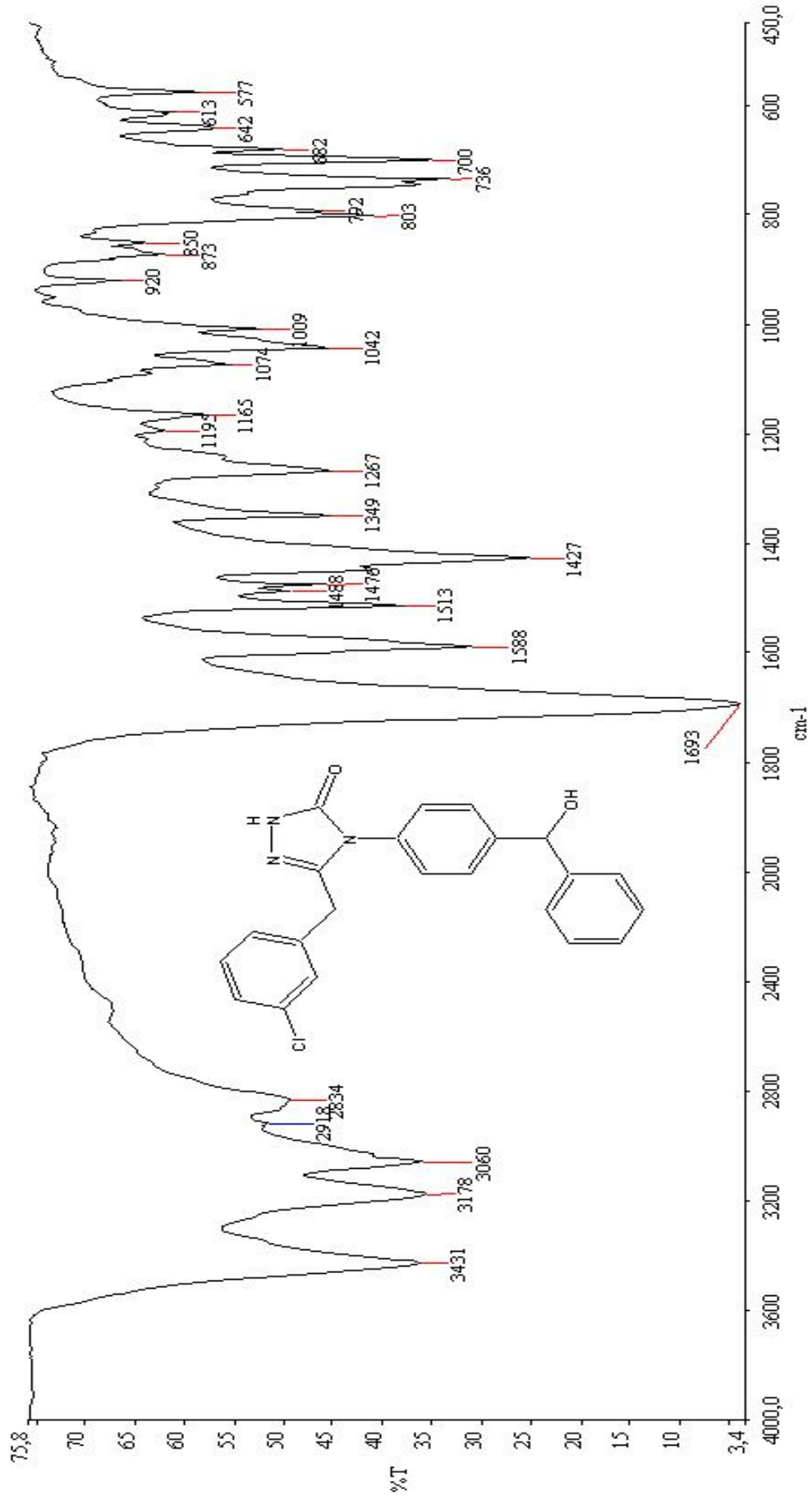
Ek Şekil 105. 55 nolu bileşiğin IR spektrumu



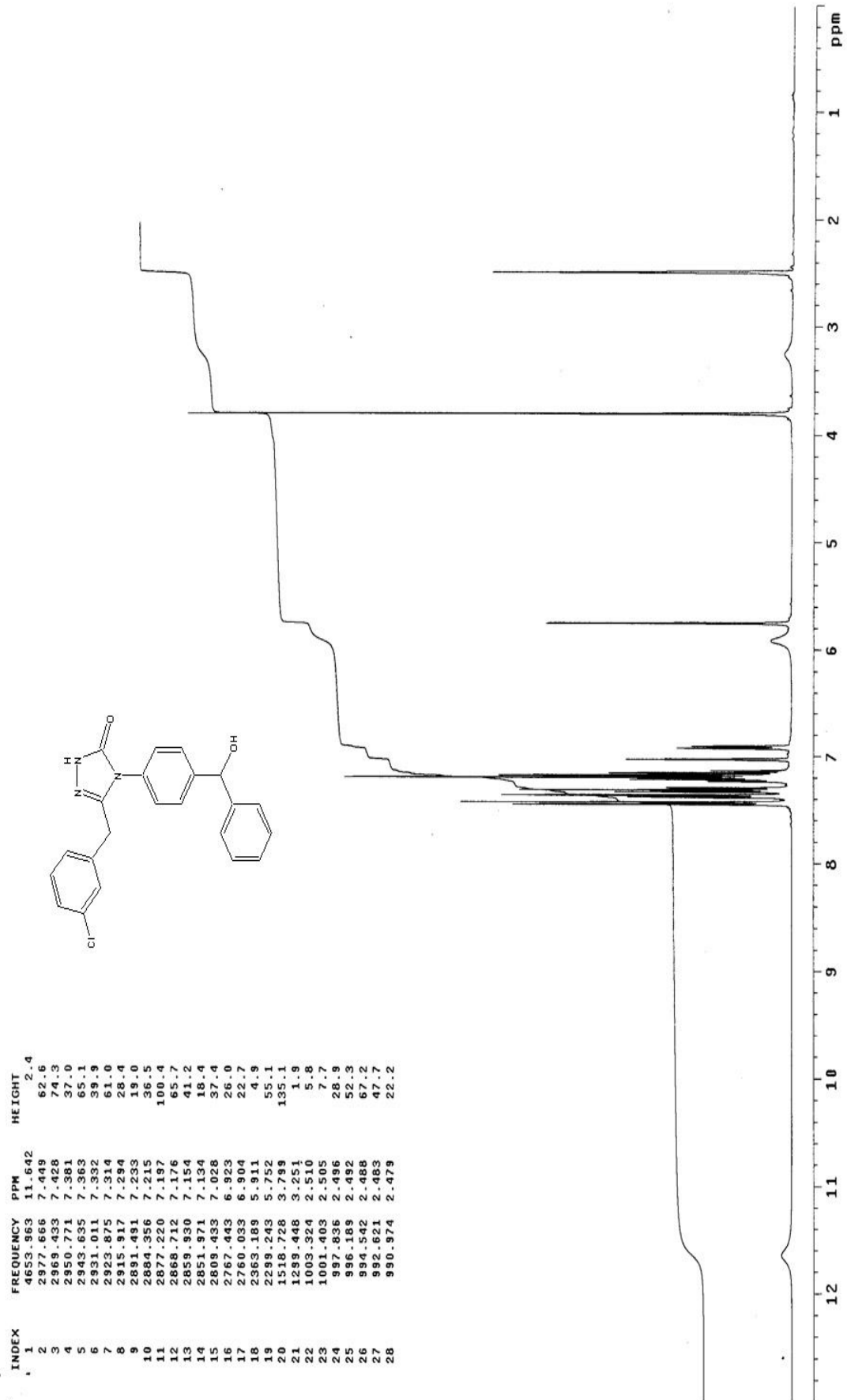
Ek Şekil 106. 55 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



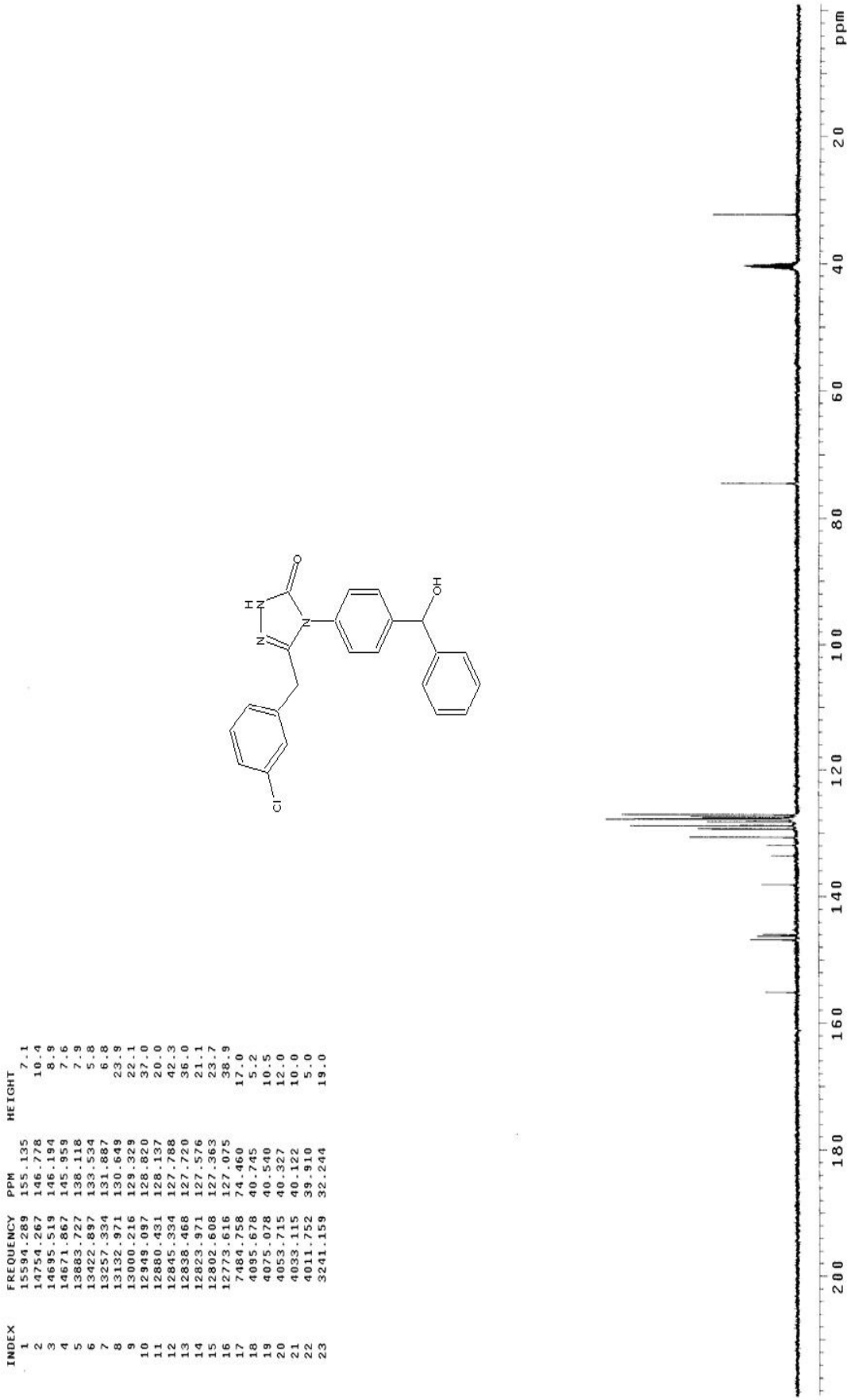
Ek Şekil 107. 55 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



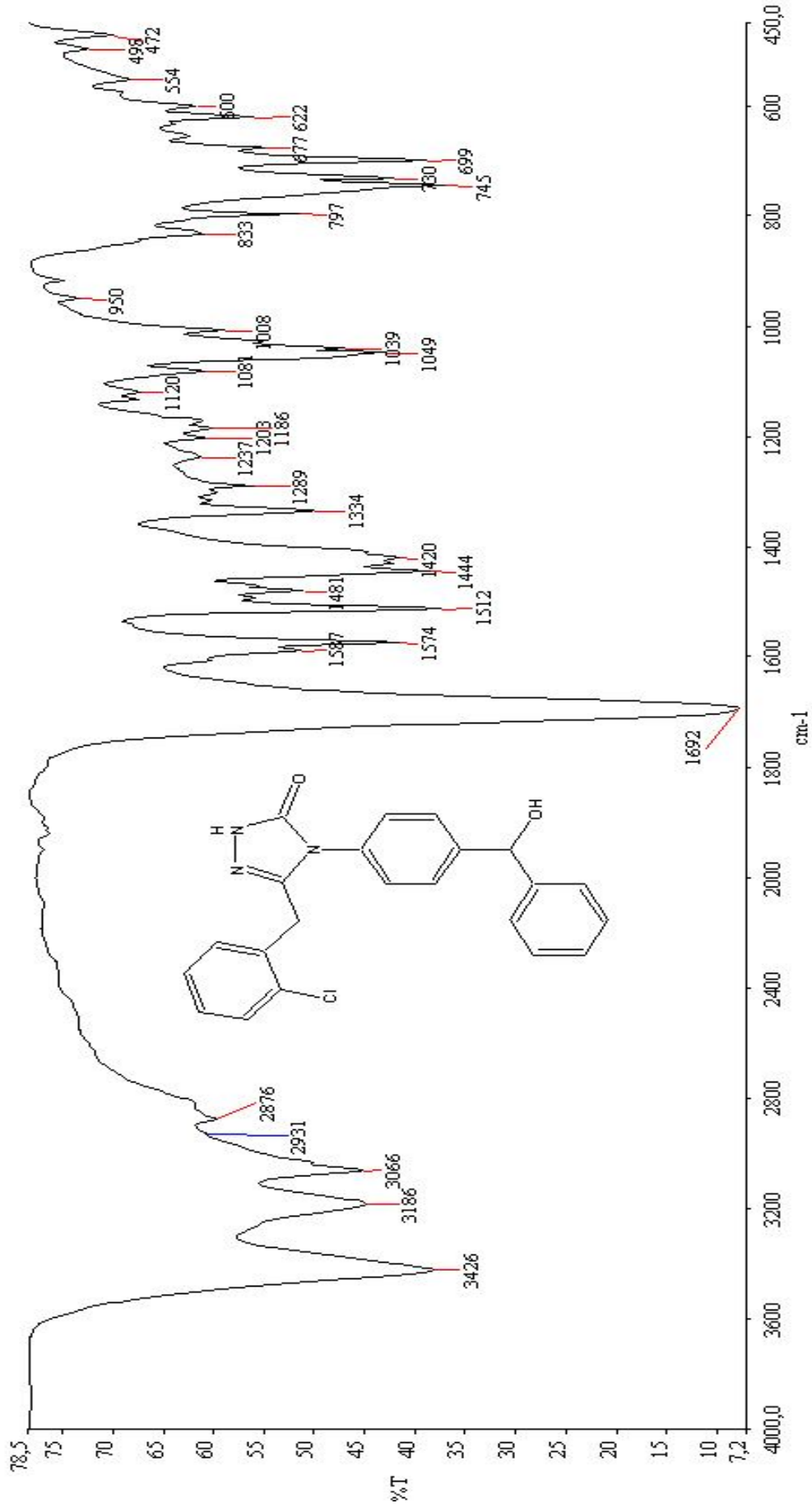
Ek Şekil 108. 56 nolu bileşiğin IR spektrumu



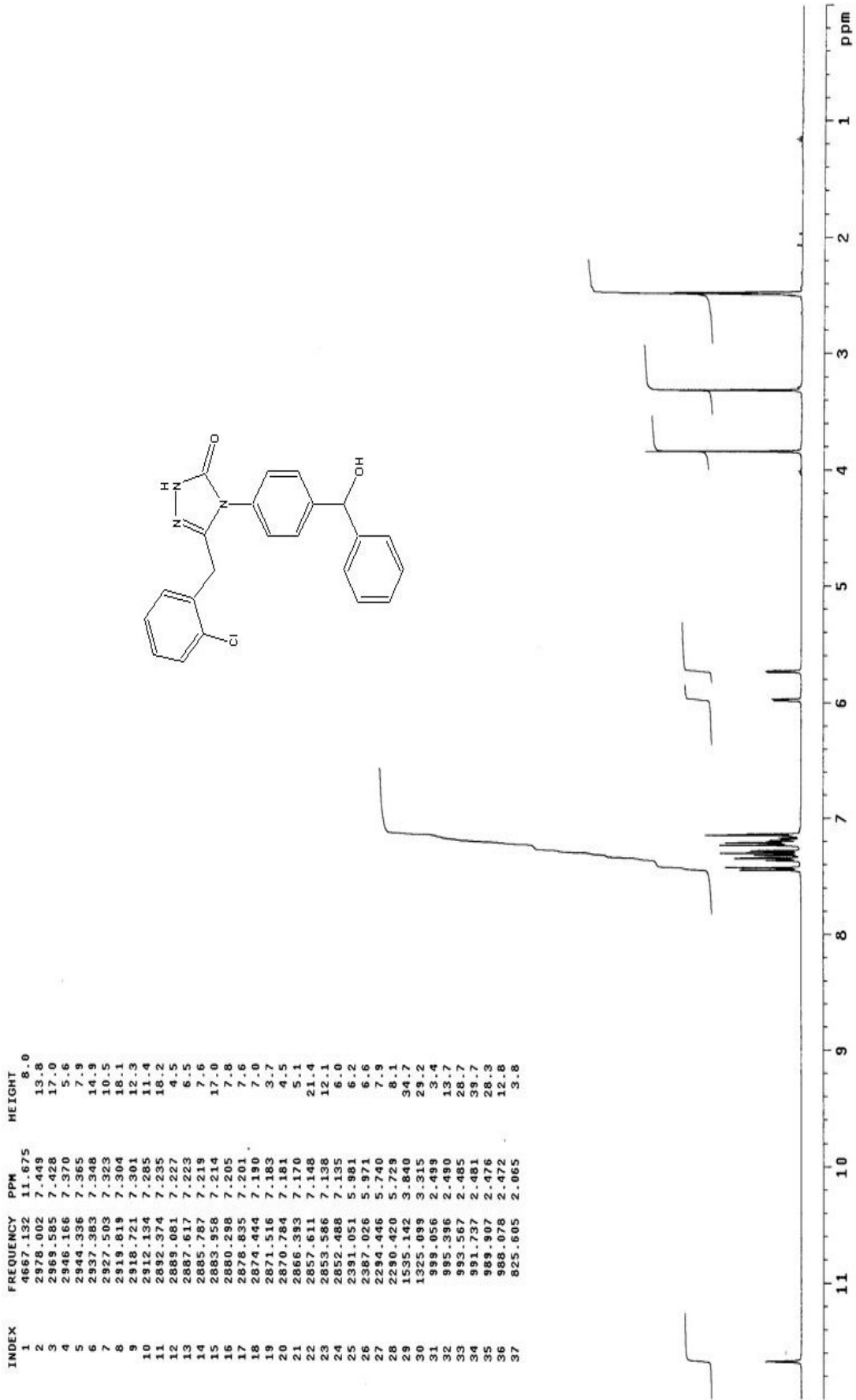
Ek Şekil 109. 56 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



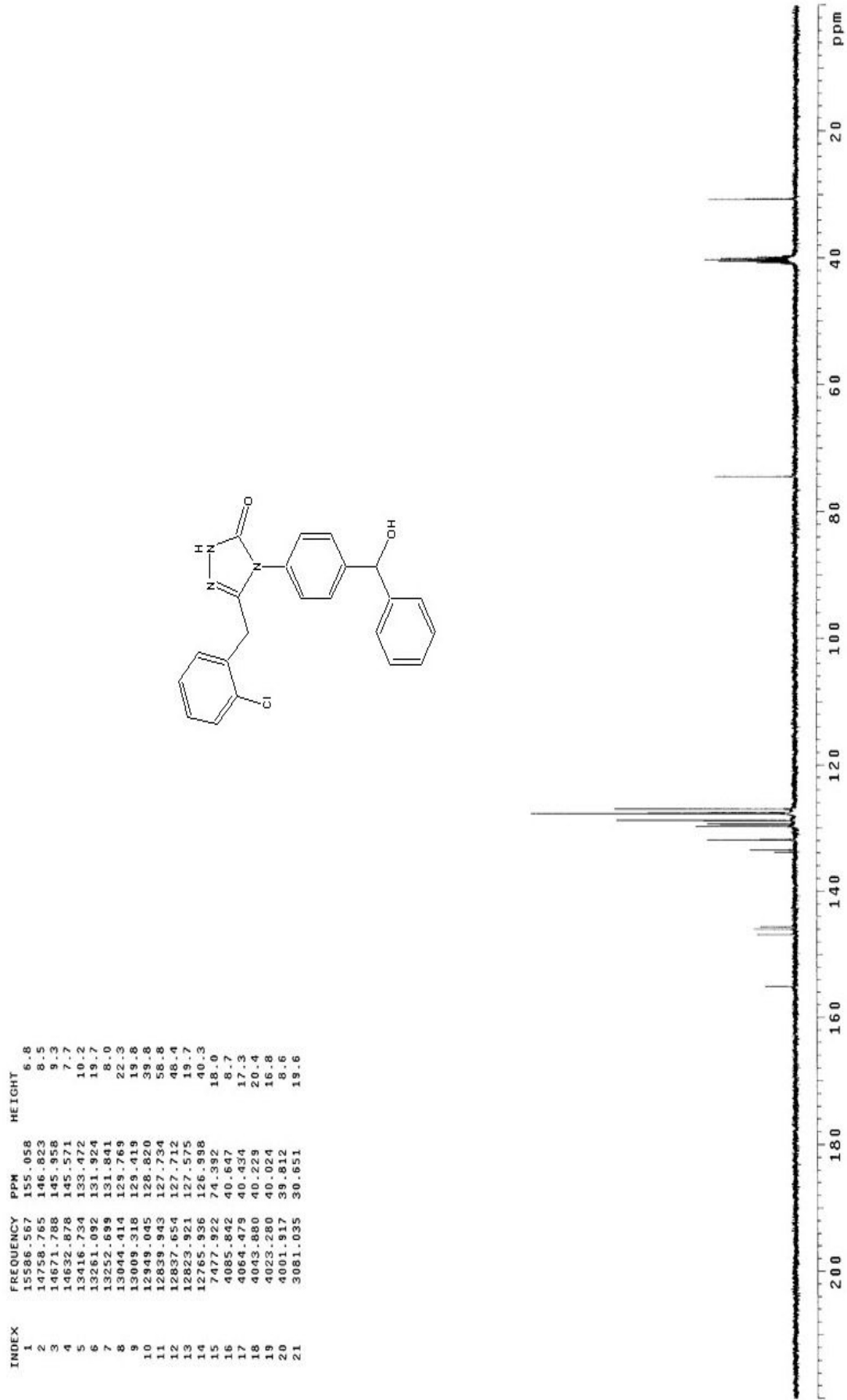
Ek Şekil 110. 56 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz



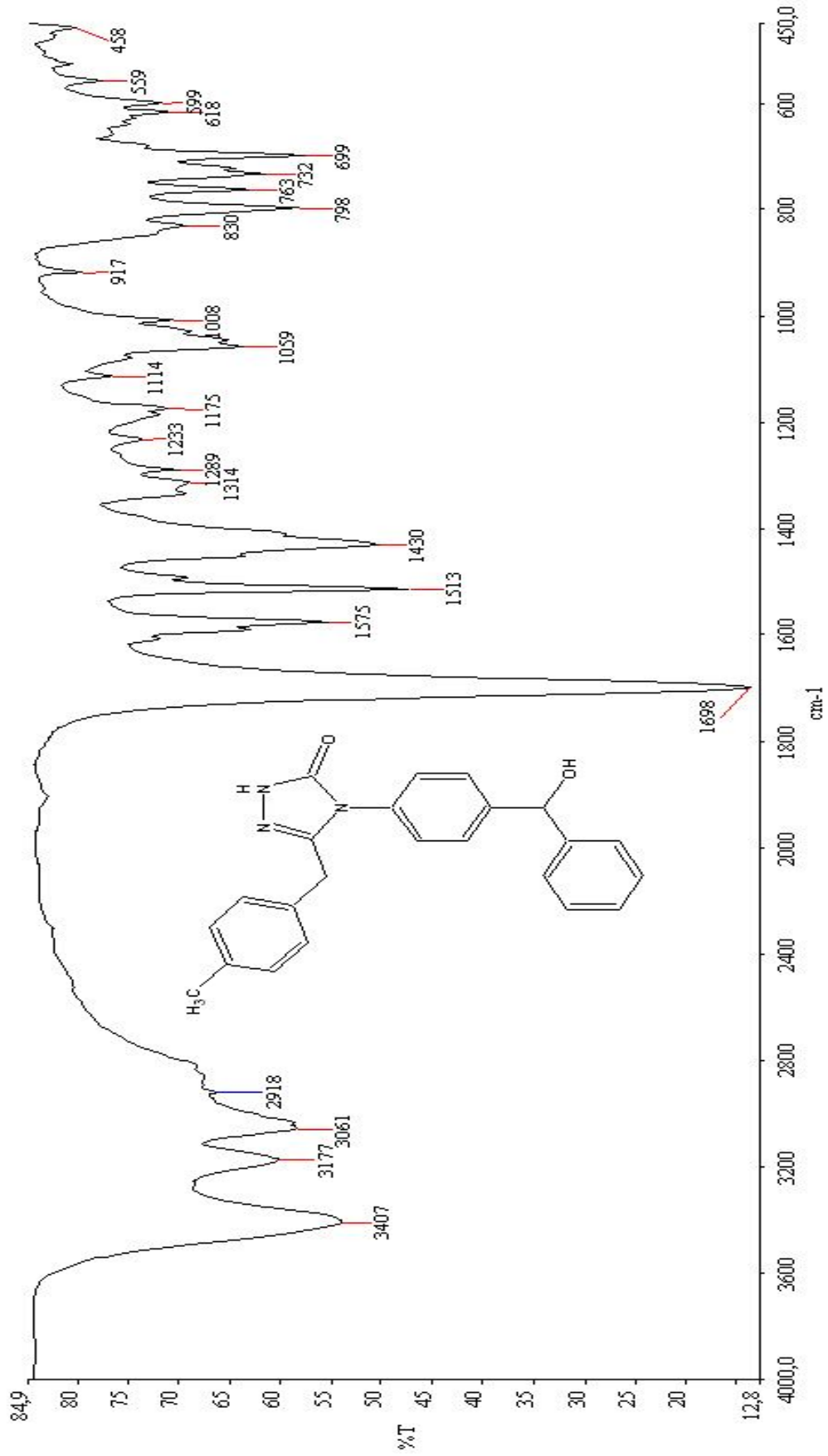
Ek Şekil 111.57 nolu bileşiğin IR spektrumu



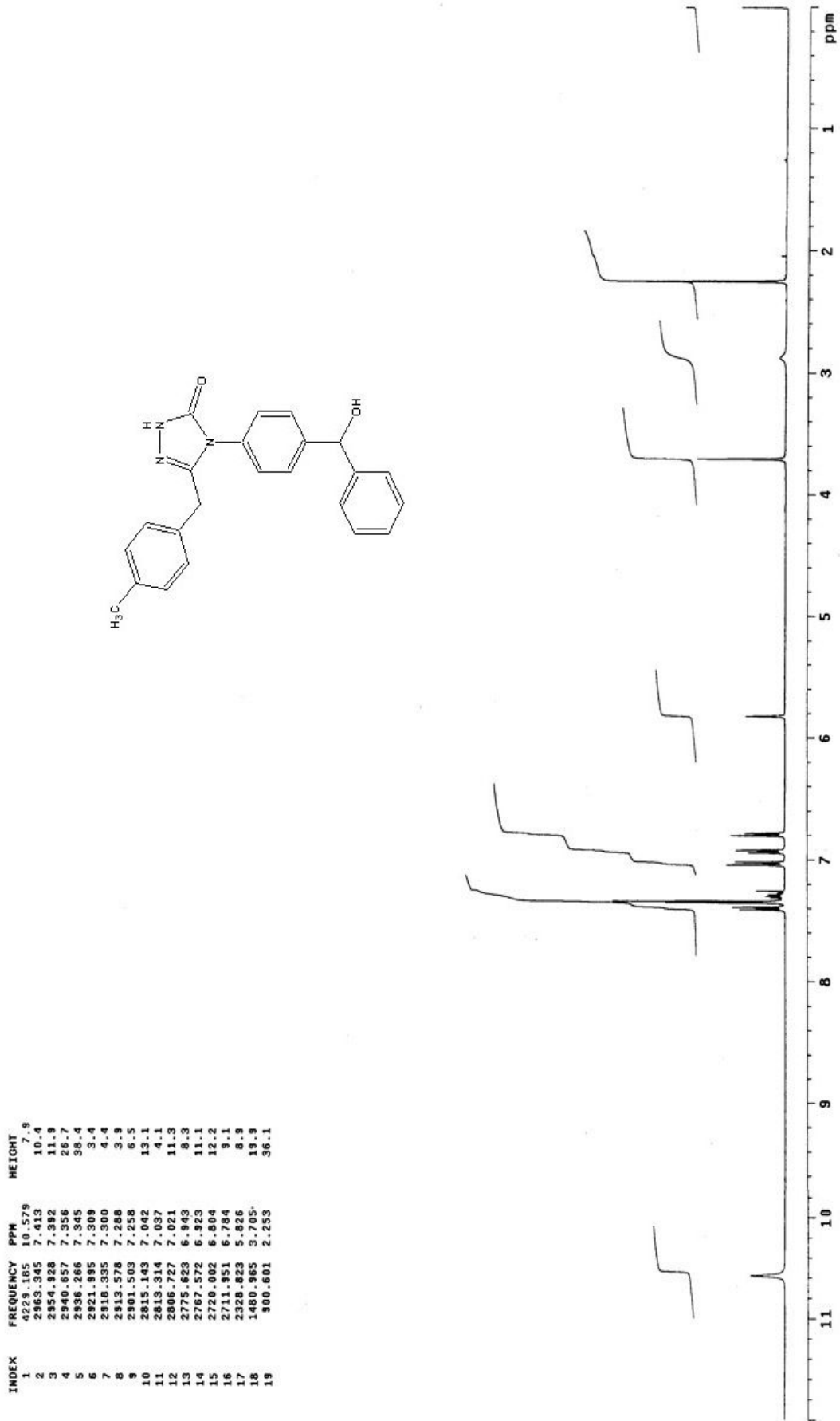
Ek Şekil 112. 57 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz.

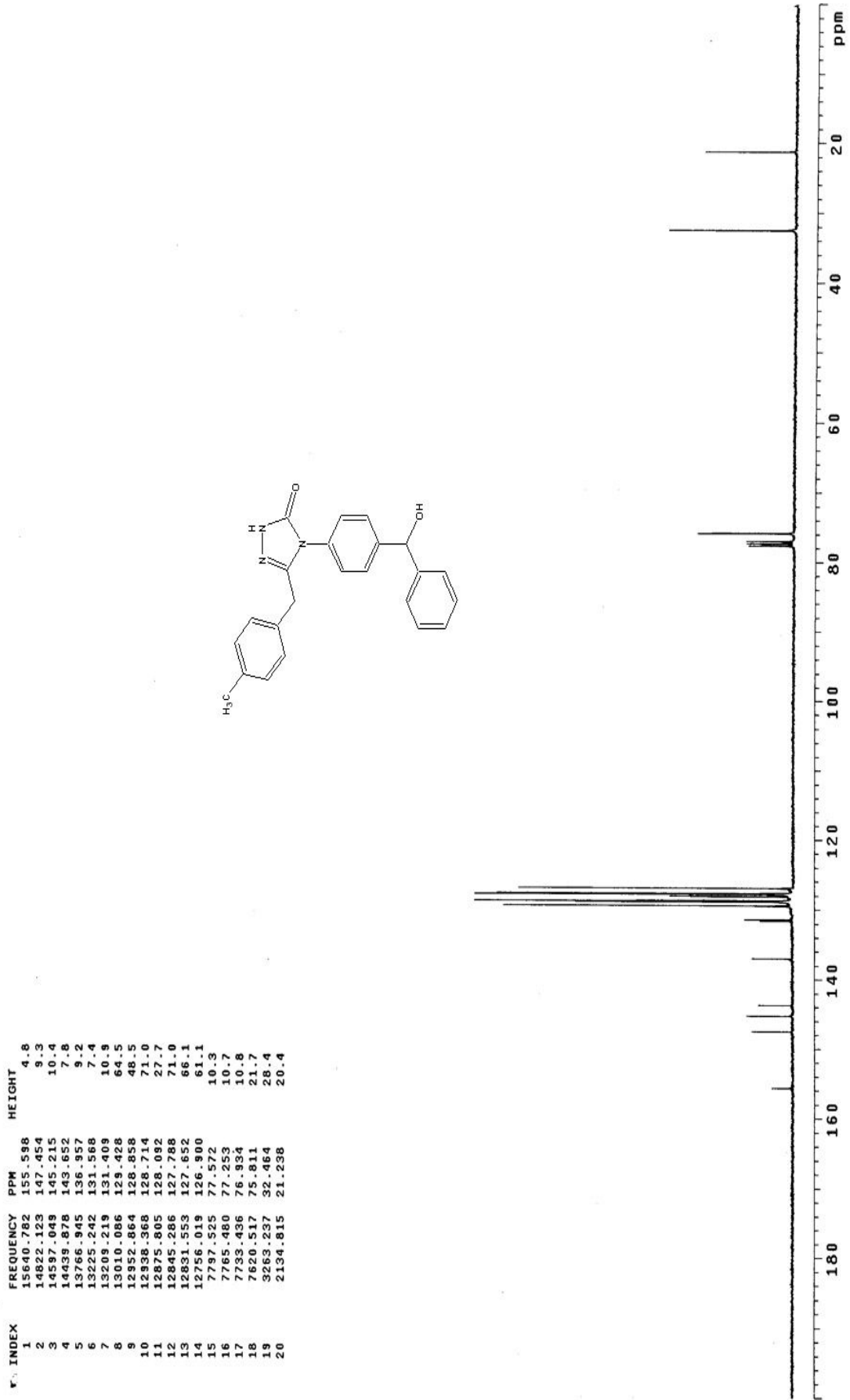


Ek Şekil 113. 57 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO- d_6), 400 MHz

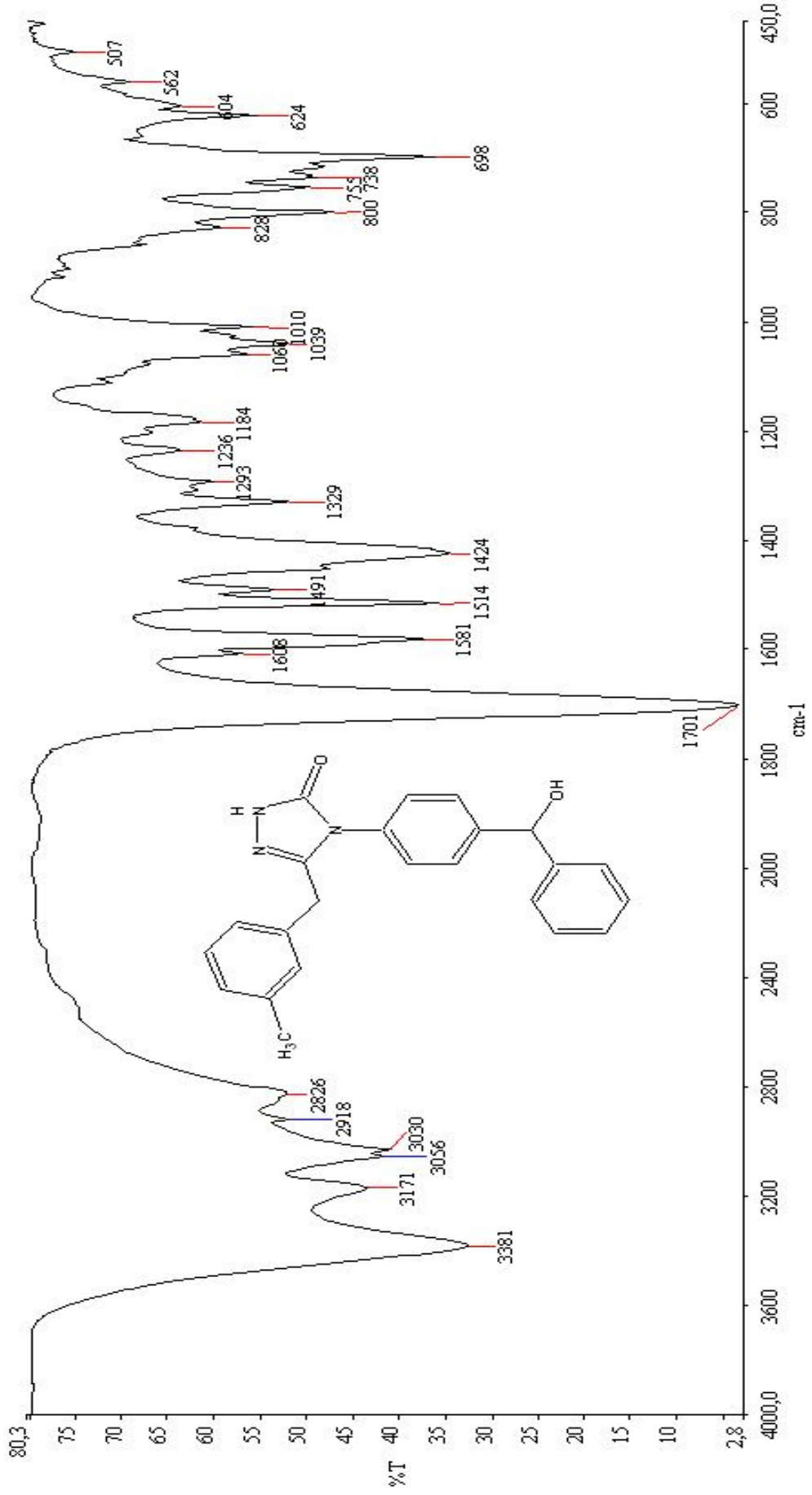


Ek Şekil 114. 58 nolu bileşiğin IR spektrumu

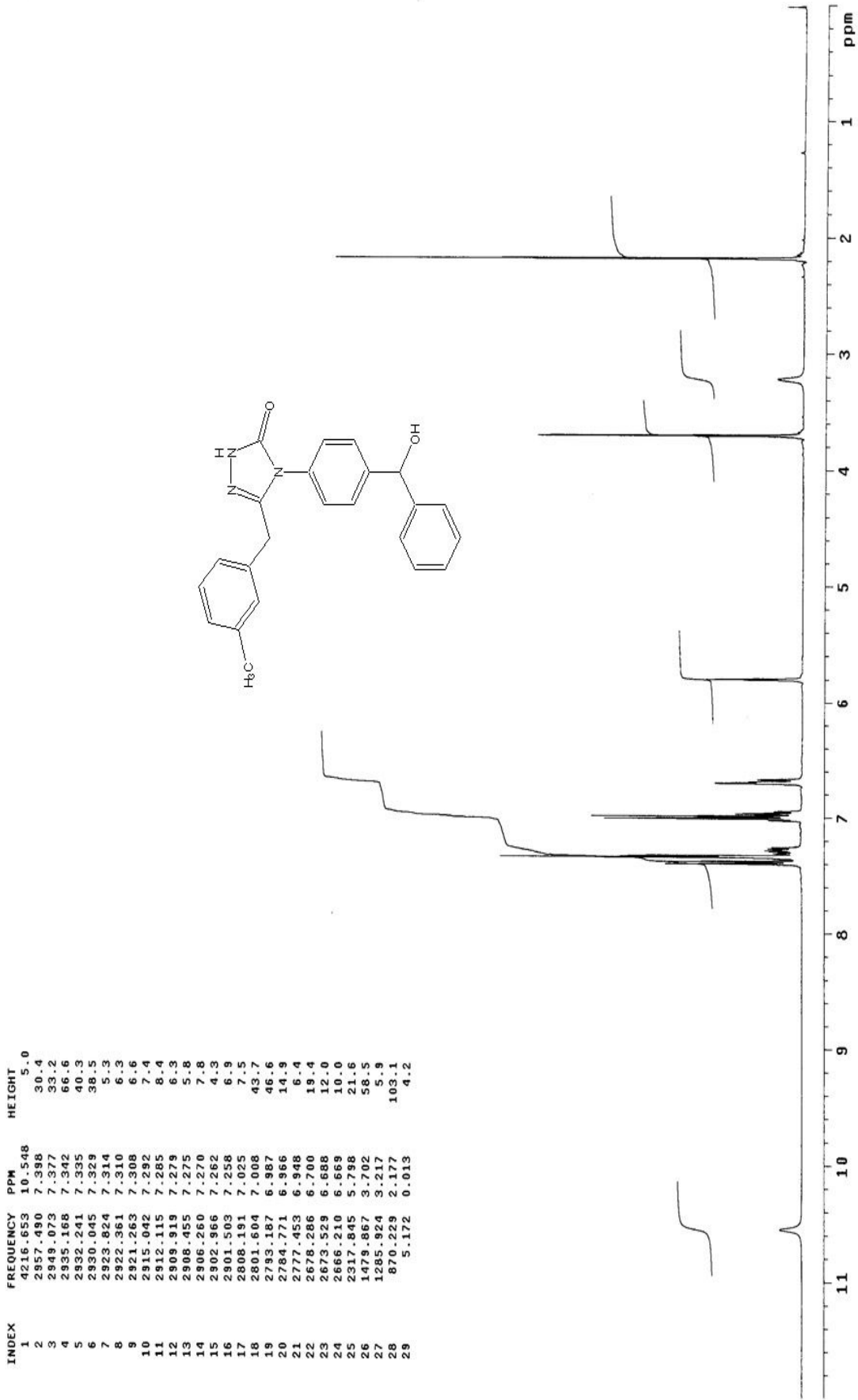
Ek Şekil 115. 58 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

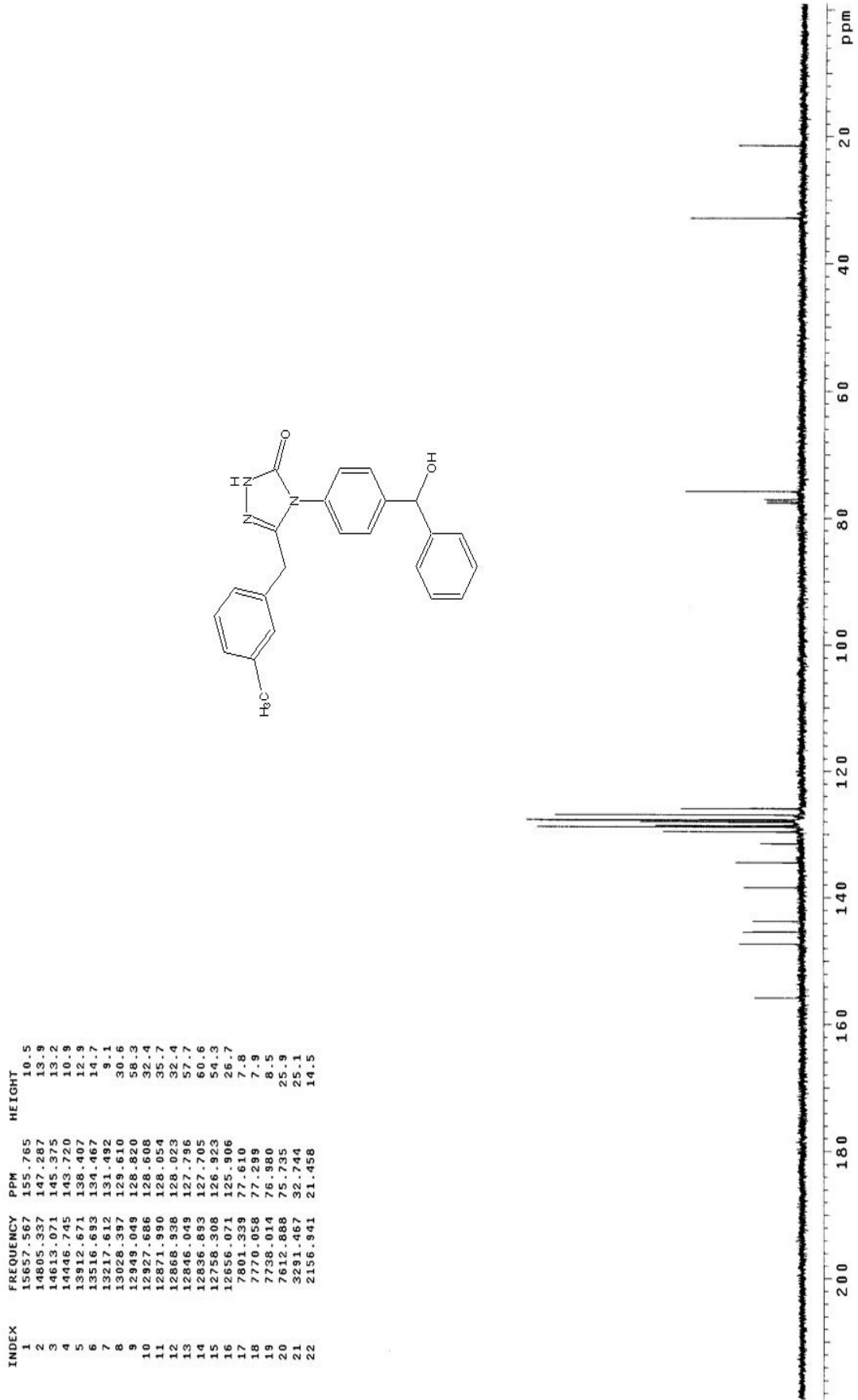


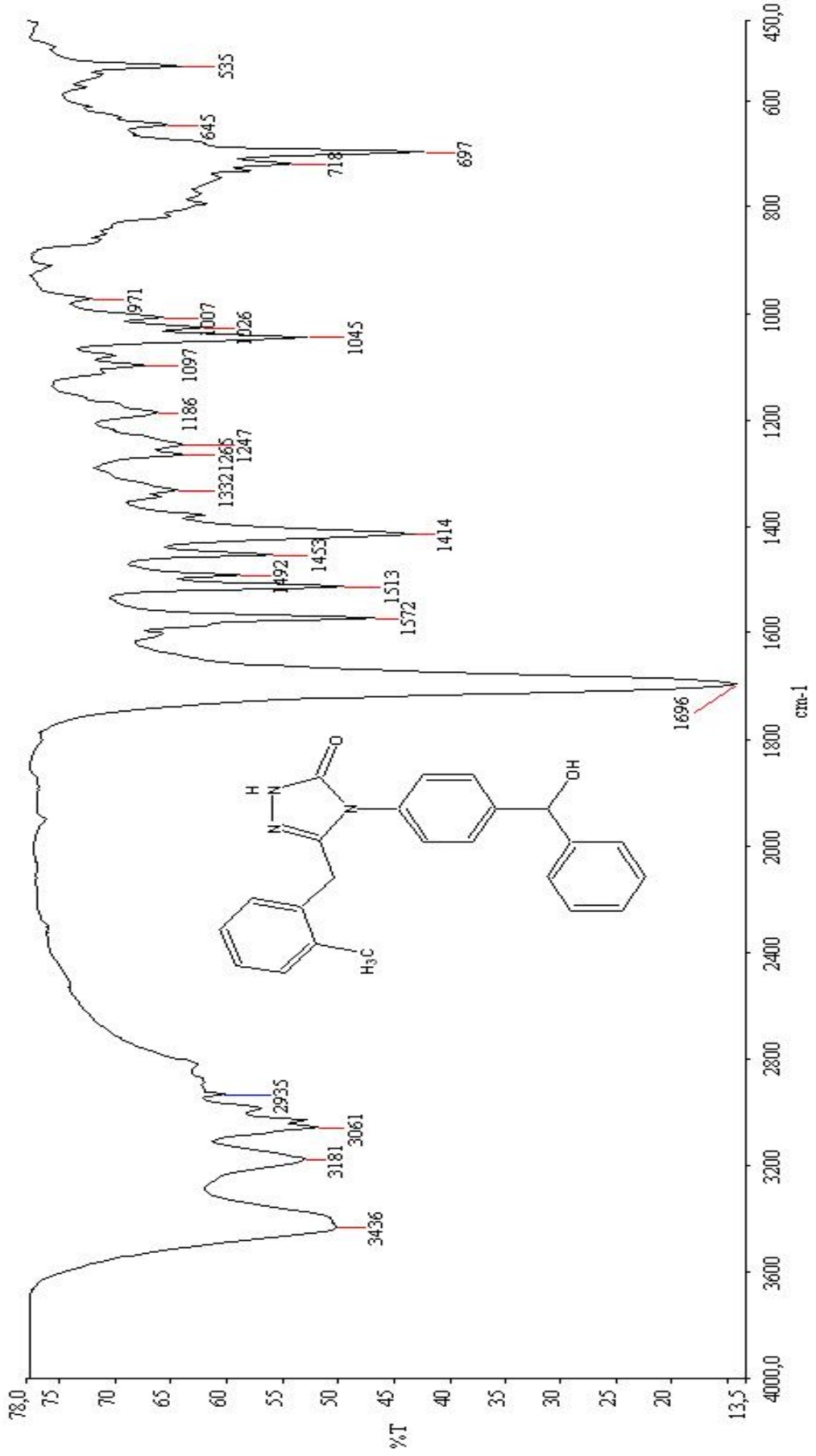
Ek Şekil 116. 58 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



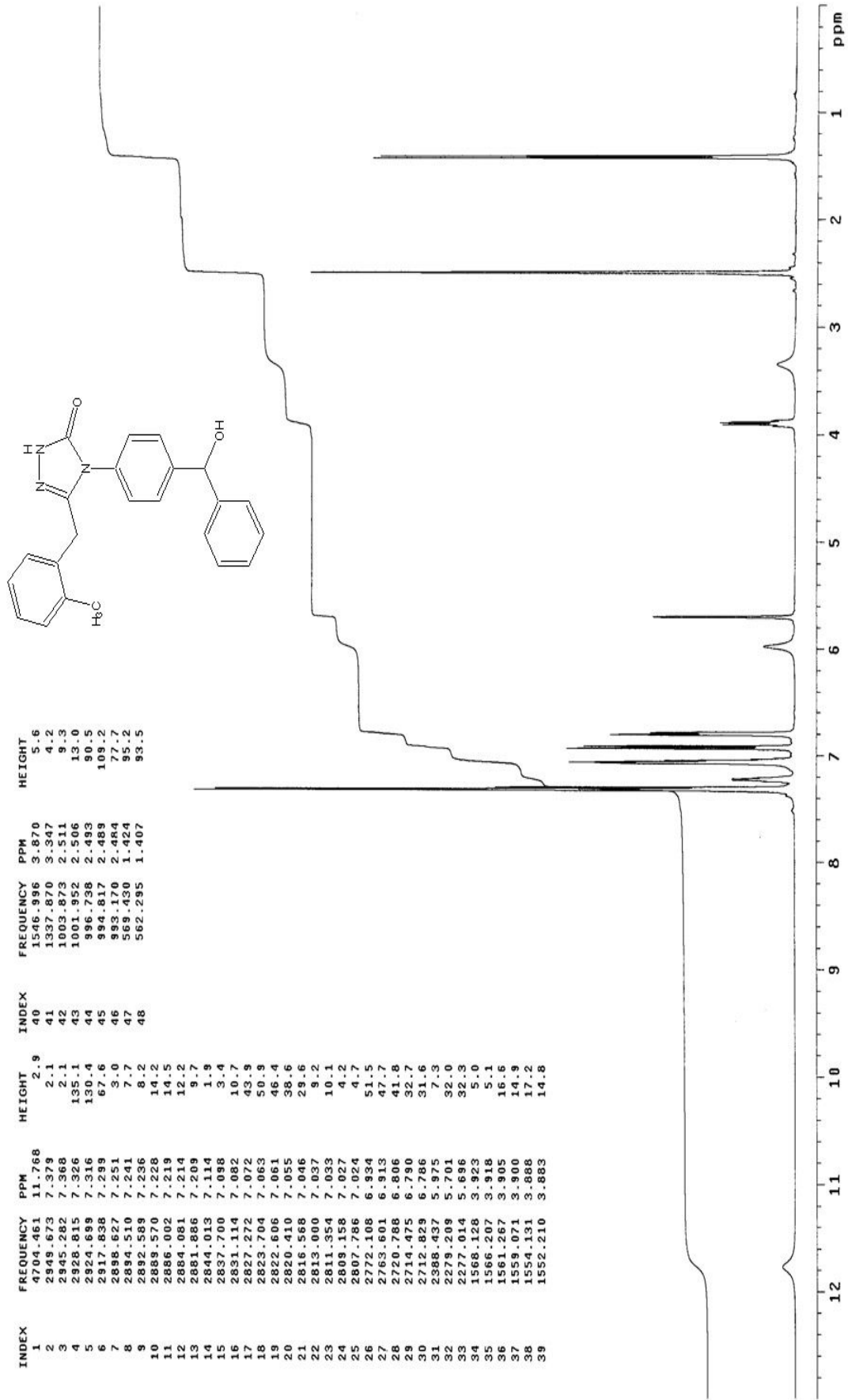
Ek Şekil 117.59 nolu bileşiğin IR spektrumu

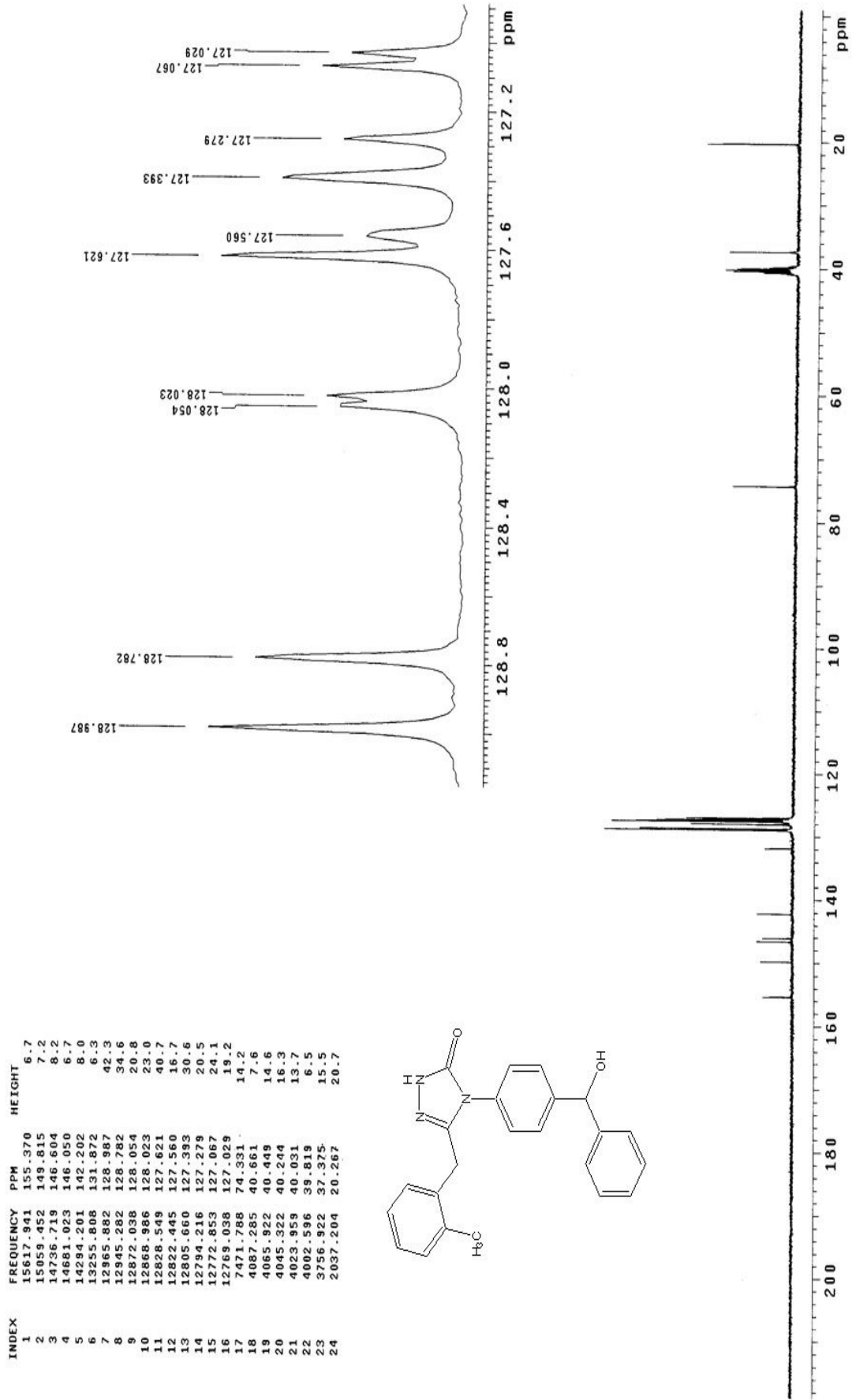
Ek Şekil 118. 59 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃), 400 MHz

Ek Şekil 119. 59 nolu bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3), 400 MHz



Ek Şekil 120. 60 nolu bileşiğin IR spektrumu

Ek Şekil 121. 60 nolu bileşğin ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz



Ek Şekil 122. 60 nolu bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu (DMSO-d₆), 400 MHz

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimi Erzurum'da tamamladı. 2003 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2.lık derecesi ile mezun oldu. Aynı yıl Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya bölümü Yüksek lisans programını kazandı. 2005 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora başlandı. 2005 yılından itibaren KTÜ Rize Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen Rize Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.