

**3-FENİLAZO-3-PENTEN-4-OL-2-ON VE TÜREVLERİNİN
PTAD İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Maksude OĞUZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2006
ANKARA**

Maksude OĞUZ tarafından hazırlanan 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin PTAD ile tepkimelerinin incelenmesi adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Gürol OKAY

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye : Prof. Dr. Lemi TÜRKER

Üye : Prof. Dr. Beytiye Özgün

Üye : Doç. Dr. Aliye ALTUNDAŞ

Tarih : 01 / 05 / 2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Maksude OĞUZ

**3-FENİLAZO-3-PENTEN-4-OL-2-ON VE TÜREVLERİNİN
PTAD İLE REASİYONLARININ İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Maksude OĞUZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2006**

ÖZET

Bu çalışmada 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin PTAD ile reaksiyonları incelendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. İlk aşamada, anilin ve türevlerinin diazonyum tuzları üzerinden 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevleri sentezlendi. İkinci aşamada ise sentezlenen bu maddelerin PTAD ile katılma reaksiyonları incelendi.

Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : En-katılma, PTAD, tautomerizm, aziridinyum imit,
Sayfa Adedi : 46
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

**INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF 3-PHENYLAZO-3-PENTENE-
4-OL-2-ONE AND DERIVATES WITH PTAD**

(M.Sc.Thesis)

Maksude OĞUZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2006

ABSTRACT

In this study, the reactions of 3-phenylazo-3-pentene-4-ol-2-one and derivatives with PTAD were investigated. The structures of the obtained compounds were determined by the spectroscopic methods. In the first stage, 3-phenylazo-3-pentene-4-ole-2-one and derivatives were synthesized by using diazonium salts of anilinium derivatives. In the second stage, the addition reactions of the synthesized compounds with PTAD were investigated.

Science Code	: 201.1.112
Key Words	: Ene-addition, PTAD, tautomerism, aziridium imide,
Page Number	: 46
Adviser	: Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca destek ve ilgisiyle her zaman yanımda olan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Sayın Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmalarım boyunca hiçbir yardımı esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Ali DİŞLİ ve Doç. Dr. Aliye ALTUNDAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda Araş. Gör. Naki ÇOLAK'a, Araş. Gör. Muharrem KAYA'ya, Araş. Gör. Melek Canbulat'a teşekkürlerimi sunarım. En zor dönemlerimde her türlü destekleriyle yanımda olan Kim. Mehtap SALMAN'a, Yük. Kim. Özlem ÇOLAK'a, Yük. Kim. Ayşe YAYLAOĞLU'na ve laboratuvar arkadaşlarıma sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Her türlü destek ve sevgileriyle bana her zaman güç veren aileme ve akrabalarım sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	15
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
2.2. Kullanılan Cihazlar	15
2.3. Yöntem	15
2.3.1. Kenetlenme tepkimesi	15
2.3.2. En-katılma tepkimesi	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Diazonyum Tuzlarının Hazırlanması	19
3.2. Sübstitüe Fenildiazonyum Tuzlarının Hazırlanması	19
3.3. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve Türevlerinin Sentezi	19
3.4. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve Türevlerinin PTAD ile Tepkimesi	20
3.4.1. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi	20
3.4.2. 3-(4-Klorofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi	20
3.4.3. 3-(4-Florofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi	21

Sayfa

3.4.4. 3-(4-Bromofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi	21
3.4.2. 3-(4-İyodofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi	21
4. SONUÇLAR	22
4.1. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-dion	22
4.1.1. FT-IR spektrum verileri	22
4.1.2. ¹ H-NMR spektrum verileri	23
4.1.3. Kütle spektrum verileri	23
4.1.4. Element analizi verileri	23
4.2. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin -3,5-dion	25
4.2.1. FT-IR spektrum verileri	26
4.2.2. ¹ H-NMR spektrum verileri	26
4.2.3. Kütle spektrum verileri	26
4.2.4. APT spektrum verileri	27
4.2.5. Element analiz verileri	27
4.3. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin -3,5-dion	29
4.3.1. FT-IR spektrum verileri	29
4.3.2. ¹ H-NMR spektrum verileri	30
4.3.3. Kütle spektrum verileri	30
4.3.4. APT Spektrum Verileri	30
4.4. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin -3,5-dion	33
4.4.1. FT-IR spektrum verileri	33

Sayfa

4.4.2. ¹ H-NMR spektrum verileri..	33
4.4.3. Kütle spektrum verileri	34
4.4.4. APT spektrum verileri.....	34
4.4.5. Element analiz verileri	34
4.4. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin -3,5-dion.....	37
4.4.1. FT-IR spektrum verileri	40
4.4.2. ¹ H-NMR spektrum verileri.....	40
4.4.3. Kütle spektrum verileri	41
5. YORUM.....	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	46

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin erime noktaları.....	20

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Diels-Alder ve En-katılma tepkimeleri.....	4
Şekil 1.2. Nitrozo bileşiklerinin en-katılma tepkimelerinin olası mekanizması.....	5
Şekil 1.3. Metoprenin PTAD ile Diels-Alder tepkimesi	7
Şekil 1.4. PTAD ve singlet oksijenin en-katılma tepkimesindeki geçiş halleri.....	8
Şekil 1.5. DMHD ve PTAD'nin -40°C'da CHCl ₃ ve MeOH içerisindeki en-katılma ürünleri.....	11
Şekil 1.6. Kiral allilik alkollerde hidroksi grubunun yönlendirme etkisi.....	12
Şekil 1.7. 2,4-Pentandion'un PTAD ile en-katılma tepkimesi.....	13
Şekil 1.8. Asimetrik cis alkenlerde en-katılma ürünleri.....	13
Şekil 2.1. PTAD ve 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on'un en-katılma tepkime mekanizması.....	18
Şekil 4.1. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu.....	24
Şekil 4.2. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	24
Şekil 4.3. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu.....	25
Şekil 4.4. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.5. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.6. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu.....	28

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un APT spektrumu.....	29
Şekil 4.8. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu.....	31
Şekil 4.9. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.10. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu.....	32
Şekil 4.11. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4- triazolidin-3,5-dion'un APT spektrumu.....	32
Şekil 4.12. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 4.13. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.14. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu.....	36
Şekil 4.15. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un APT Spektrumu.....	36
Şekil 4.16. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.17. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.18. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)- 4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu.....	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
^1H- NMR	^1H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Transform Infared Spektroskopisi
Aseton-d_6	Döteroaseton
Kloroform-d_6	Döterokloroform
DMF-d_7	Döterodimetilformamit
DMSO-d_6	Döterodimetilsülfoksit
PTAD	4-Fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion

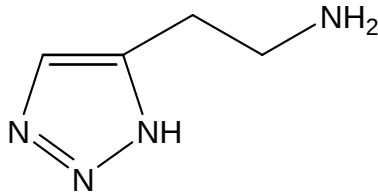
1. GİRİŞ

Hetero halkalı yapılar tıp ve eczacılık alanında önemli rol oynamaktadır. Beş karbonlu hetero halkalı bileşikler kemoterapatik ajan olarak antikarsinojenik, antitüberkülotik, antineoplastik ve antitümör aktivite gösterirler. Yapılan araştırmalar hetero halkalı yapı arilazo grubu içerdiğinde antineoplastik aktivitenin arttığını kanıtlanmıştır. Farklı biyolojik aktivitelere sahip gruplar içeren hetero halkalı sistemlerde toplam etkiler önemli ilaçların keşfine imkan sağlamaktadır [1].

Triazoller 1880'li yıllarda Bladin ve Andreocci tarafından bilim dünyasına tanıtılmış ve bu konudaki çalışmalar günümüze dek yoğun bir şekilde süregelmiştir. Literatürde triazol türevleriyle yapılan çalışmalarda antimikrobiyal, virostatik, sitostatik, antienflamatuvar, analjezik, antikonvulzan, merkezi sinir sistemi depresanı, antihistamik, hipotansif, diüretik, herbisit, antihelmintik, antifungal, pestisit, insektisit etkili bileşiklerin sentezlendiği görülmüştür [2].

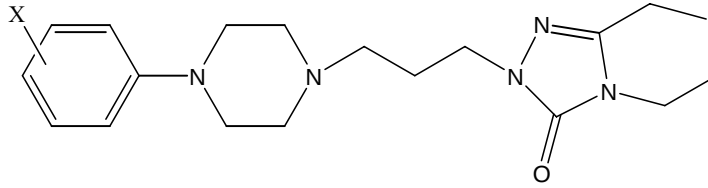
Yapılan araştırmalarda triazol yapısı içeren herhangi bir doğal bileşiğe rastlanamamıştır, ancak triazol yapısı, pek çok doğal bileşiğin yapısında yer alan ve bazı önemli fizyolojik olaylarda rol oynayan maddelerin (histamin, histidin, B₁₂ vitamini) yapısında bulunan imidazolün bir izosteri sayılabilir.

Buna en çarpıcı örnek, histamindeki imidazol yerine triazolün getirilmesiyle elde edilen bileşikte de histamine benzer etkilerin elde edilebilmesidir.

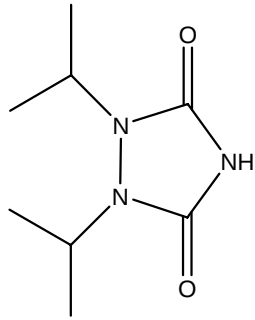


Triazol Grubu İçeren Yapıların Kullanım Alanları ve Farmakolojik Özellikleri

Yapılan araştırmalarda 1-fenilpiperazinin triazolinon içeren türevlerinin antidepresan özellik gösterdiği belirtilmiştir [3].

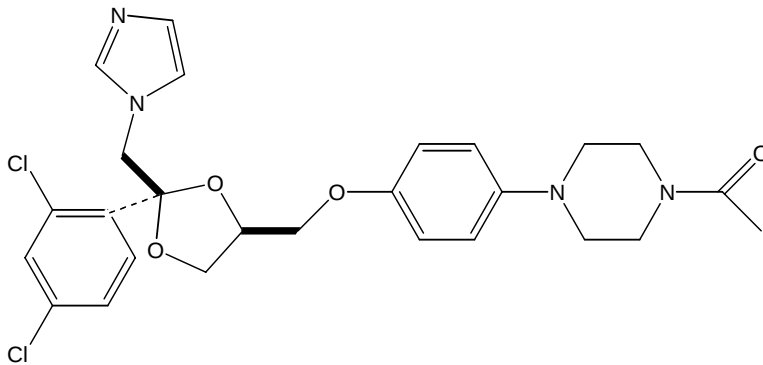


Urazol türevi olan 1,2-diizopropil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion ise depresyon tedavisinde kullanılan ilaç etken maddelerinden biridir [3].



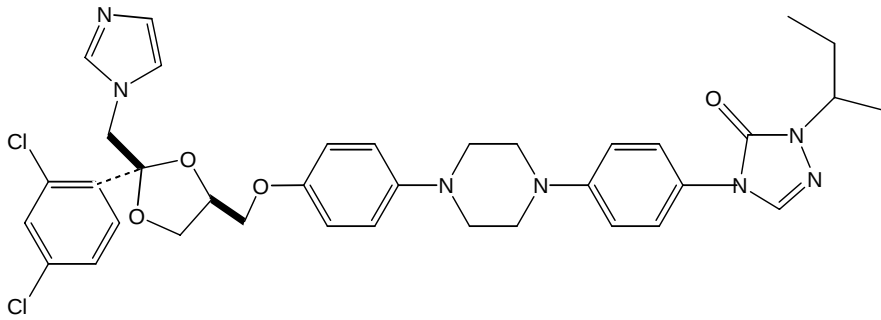
1,2-diizopropil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion

Son 25 yılda yapılan çalışmalarda imidazol ve triazol türevlerinin antifungal özellik gösterdikleri kanıtlanmıştır. Ketokonazol ise oral yolla alınan ilk antifungal azoldur [4].



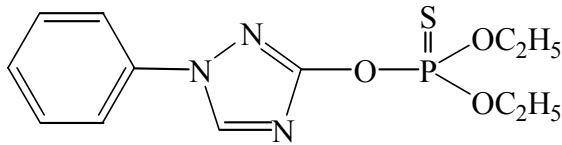
Ketokonazol

İtrakonazol ketokonazolun triazol benzeridir. Daha az toksiktir, etkisi daha fazladır ve suda daha az çözünür. Aynı zamanda tırnak ve saç enfeksiyonlarının tedavisinde de oldukça etkindir.



İtrakonazol

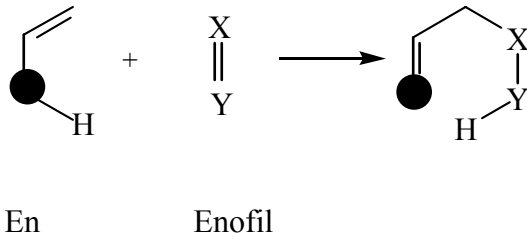
Triazofos ise kuvvetli insektisidal aktivite gösteren triazol bileşiklerine bir örnektir [5].



Triazofos

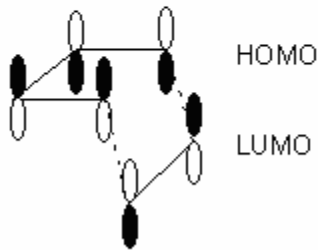
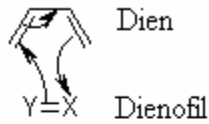
En-Katılma Tepkimeleri

En-Katılma tepkimesi, allilik C-H bağının etkinleşmesi ile oluşan perisiklik bir tepkimedir. Bu tepkime, allilik hidrojeni olan bir alken (en) ile elektronca fakir çoklu bağlı bir bileşik (enofil) arasında gerçekleşir. Bu yeni düzenlenmenin sonucunda, π bağı çevrilir ve 2 σ bağı oluşur. En-katılma tepkimeleri Diels-Alder tepkimelerine benzer (Şekil 1.1.) fakat Diels-Alder tepkimelerinden farklı olarak halkalı ürünler oluşmaz [6,7].

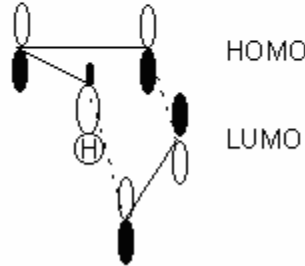
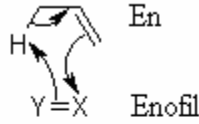


En-katılma tepkimelerinin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu çeşitlilik çoğunlukla tepkimede kullanılan enofilden (alkenler, singlet oksijen, azo bileşikleri, karbonil bileşikleri ve nitrozo grupları) kaynaklanır. Enofilin etkinliği elektronik özellikleri ile yakından ilgilidir ve HOMO-LUMO enerji farkına bağlıdır.

Diels-Alder Tepkimesi



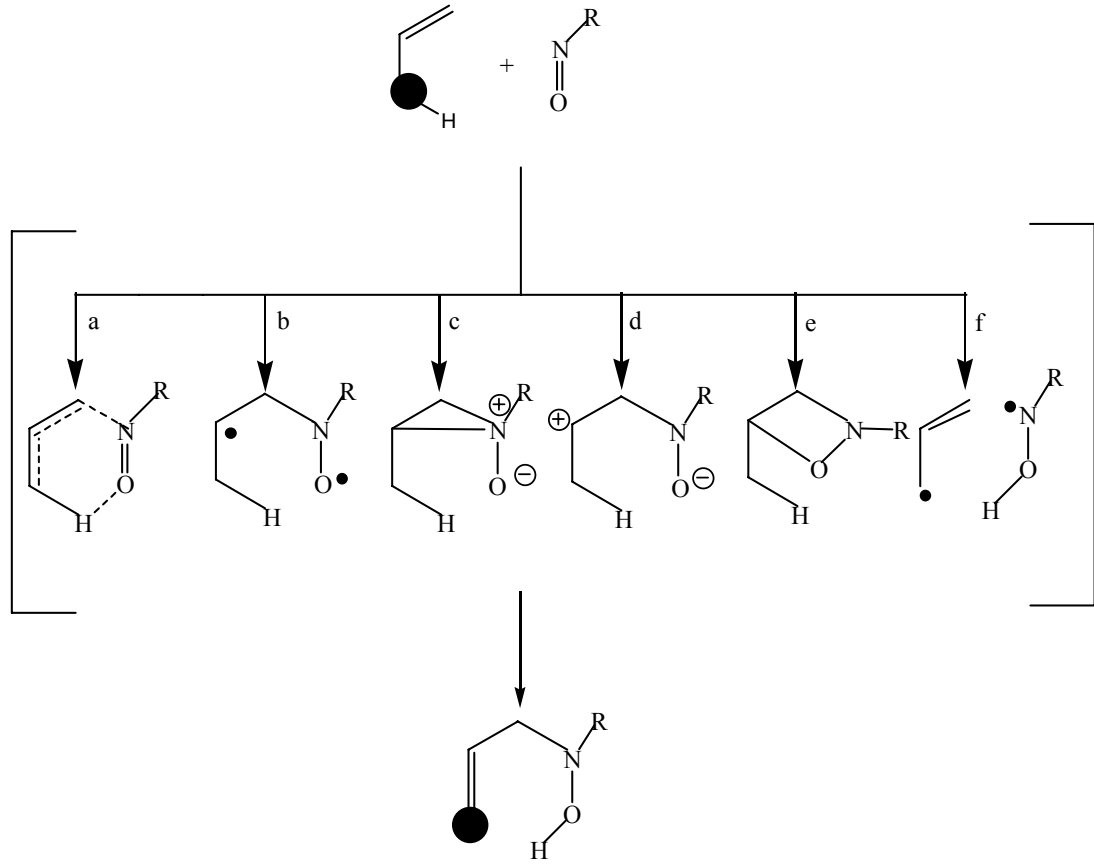
En-Katılma Tepkimesi



Şekil 1.1. Diels-Alder ve En-katılma tepkimeleri

Nitrozo bileşiklerinin en önemli ayırt edici özelliği oldukça düşük HOMO-LUMO enerji farkından kaynaklanan etkinliğidir. Nitrozo bileşiklerinin en-katılma tepkimeleri verme yetenekleri ilk kez 1910 yılında Alesandri ve 1965 yılında Banks tarafından keşfedildi fakat daha sistematik çalışmalar Knight tarafından gerçekleştirildi [8].

Yapılan bu çalışmalara rağmen nitrozo en-katılma tepkimesinin mekanizması üzerine deneysel çalışmalar sınırlıdır. Aşağıda gösterilen bazı mekanizmalar önerilmiştir.

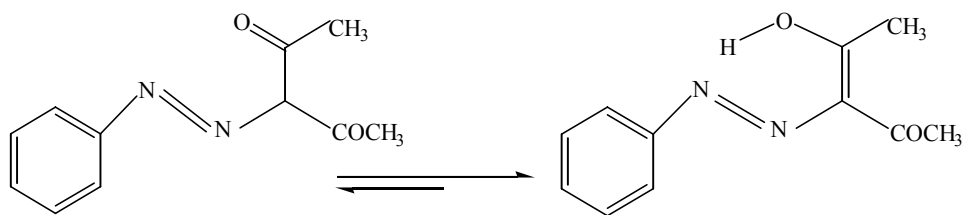


Şekil 1.2. Nitrozo bileşiklerinin en-katılma tepkimelerinin olası mekanizması

Tepkime (a) geçiş hali üzerinden Woodward-Hoffman seçim kurallarına göre ilerleyebilir. Diğer olası geçiş halleri, ara ürün diradikaller (b), aziridin N-oksitler (c) veya dipolar iyonlar (d) içerir. (e) ve (f) geçiş halleri çok kararsız oksazetidin ve diradikal yapıları içerdiğinden tepkimenin bu mekanizmayı izleme olasılığı oldukça azdır.

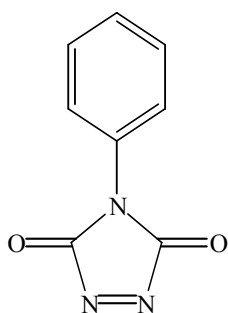
3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on'un Yapısal Özellikleri

Aktif metilen grubu içeren bileşiklerin büyük bir çoğunluğu diazo kenetlenme tepkimesi verirler. 2004 yılında yayınladıkları makalede Dişli, Kaya, Gülce ve Yıldırım azo- β -dikarbonil bileşiklerinin enol formunun keto formundan çok daha kararlı olduğunu belirtmişlerdir [9].



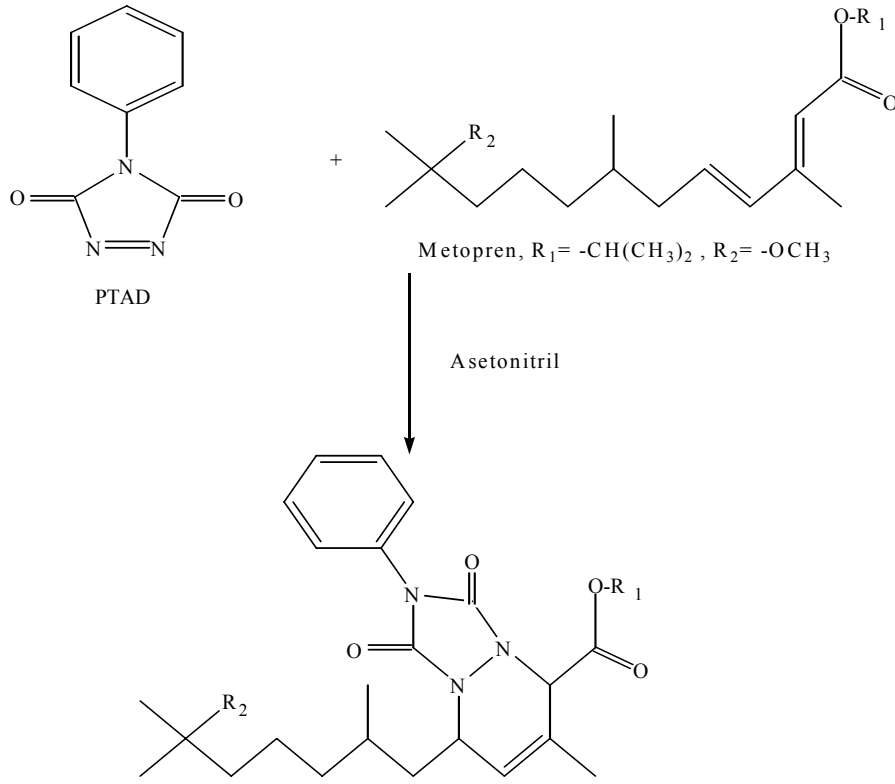
4-Fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion'un (PTAD) Yapısal Özellikleri

Kinetik araştırmalar 4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion'un (PTAD) çok kuvvetli bir elektrofil olduğunu göstermiştir. Tetrahiyanoetilenden 10^3 kez ve maleik anhidritten 2×10^3 kez daha kuvvetli reaktiftir. PTAD'un oda sıcaklığında reaksiyon verebilme yeteneğinin bir sonucu olarak zayıf reaktifler ve kararsız halkalı substratlar için mükemmel bir dienofildir [10].



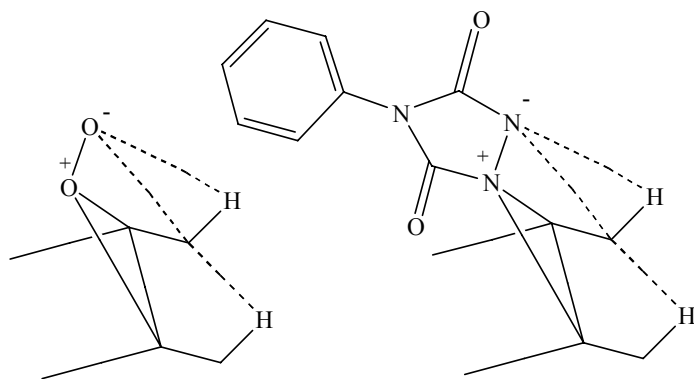
PTAD

2005 yılında yaptıkları bir çalışmada Aronov ve grubu, ABD’de sivrisinekten hızla yayılan bir virüsün engellenmesi için kullanılan metopren (insektisit) ve iki türevinin (kinopren, hidropren) doğadaki tayini ve denetlenmesi için analitik bir metot geliştirmişlerdir. Yapının etkinliğini arttırmak üzere PTAD ile türev hazırlamışlar ve hazırlanan bu türev tayin limitini 100 kat artırmıştır. Metopren, yapısından dolayı bir dien gibi davranarak bir dienofille oda sıcaklığında [4+2] Diels-Alder siklokatılma reaksiyonu verir [11].



Şekil 1.3. Metoprenin PTAD ile Diels-Alder tepkimesi

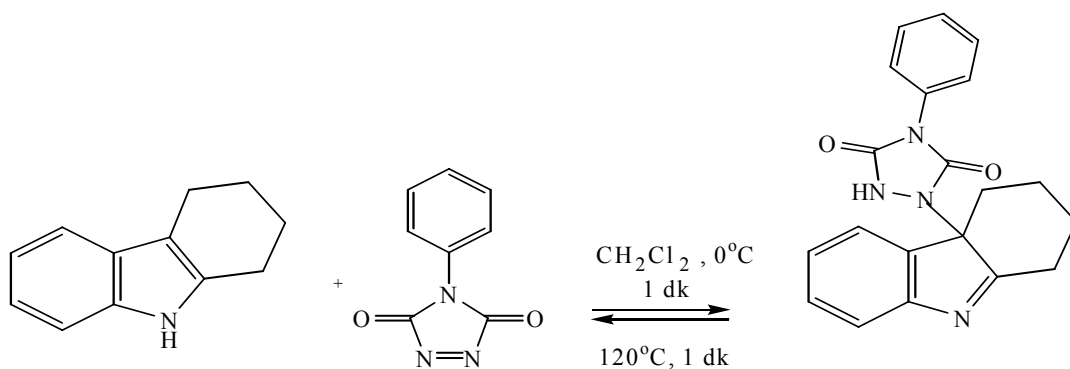
PTAD singlet oksijene benzer tipte reaksiyonlar vermektedir. Konjüge dienlerle Diels-Alder ürünü ve olefinlerle en-katılma veya [2+2] siklokatılma ürünü vermek üzere hızla tepkimeye girer [12].



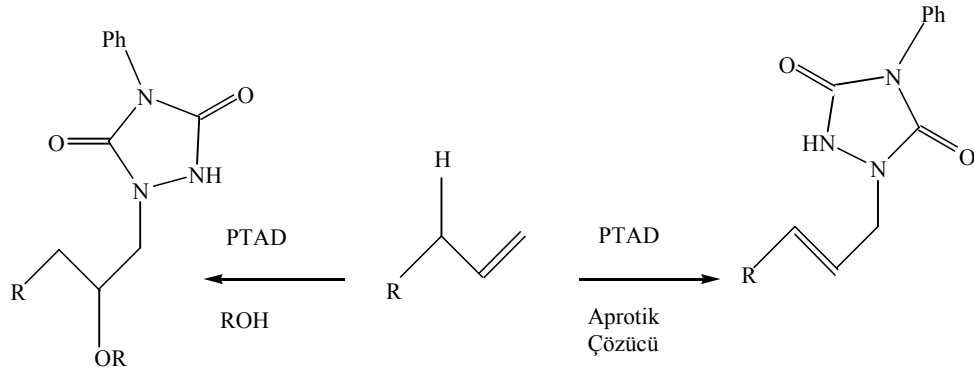
Şekil 1.4. PTAD ve singlet oksijenin en-katılma tepkimesindeki geçiş halleri

Her iki reaktifin stereoseçimliliği üründe belirgin farklılıklar oluşturur. Örneğin. Adam ve grubu allilsilanlarla PTAD ve singlet oksijenin tepkimelerini kıyaslamışlar ve sonuçlar göstermiştir ki singlet oksijen *trans* en-katılma ürünlerini tercih ederken, PTAD *cis* ürünlere zorlamaktadır.

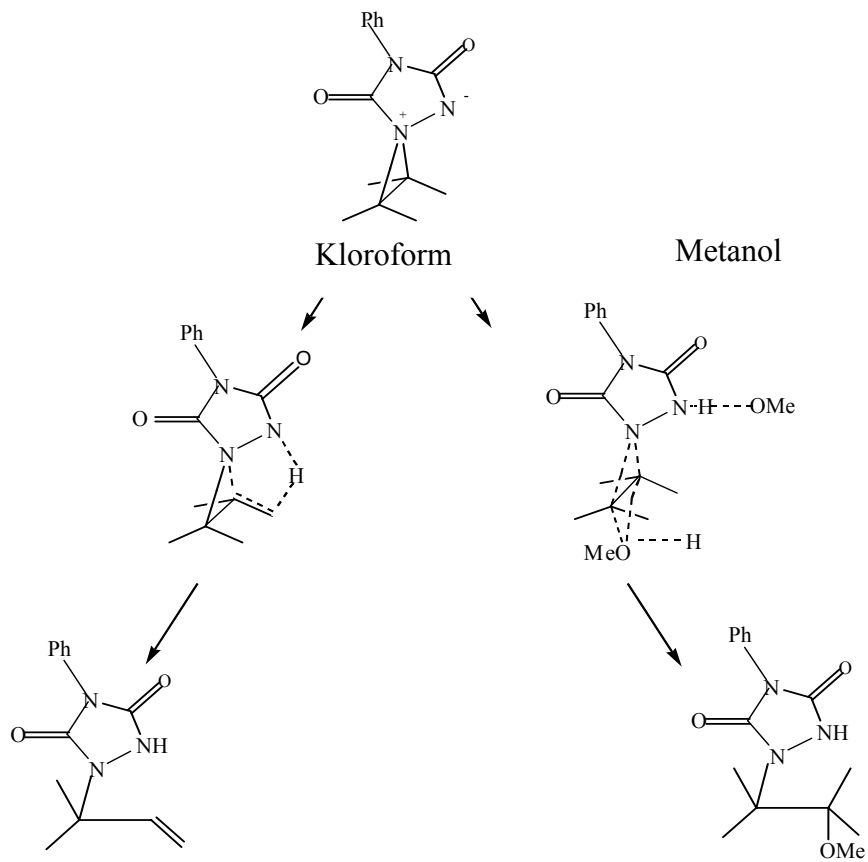
Triazolindionların en-katılma tipi reaksiyon verdikleri ilk kez 1967’de Pirkle ve Stickler tarafından belirtilmiştir. Fakat bu tür reaksiyonlar sentezlerde nadiren kullanılmıştır. Son yıllarda bu tür reaksiyonlarla ilgili çalışmalar artmıştır. 2003 yılında indollerin 2,3- π bağının korunması ile ilgili ilk çalışma yapılmıştır [13].



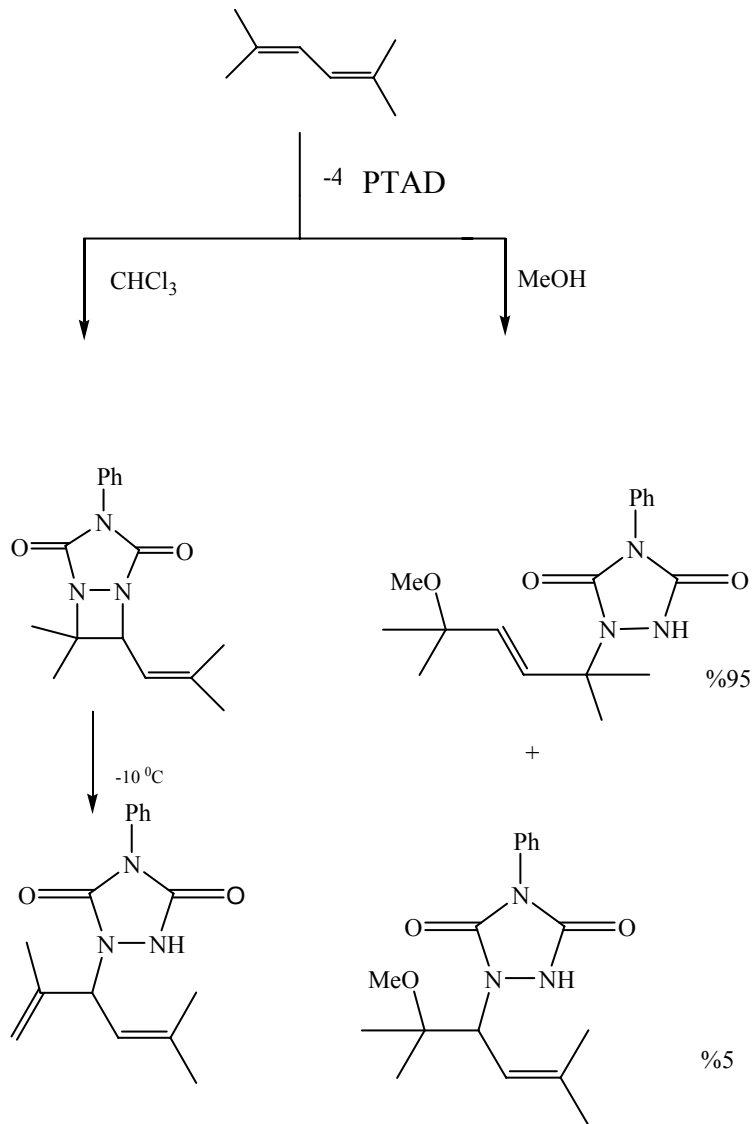
PTAD olefinlerle, aprotik çözeltilerde en-katılma ürünü verirken düşük sıcaklıkta, alkol içerisinde PTAD-alkoksi katılma ürünü meydana gelir [14].



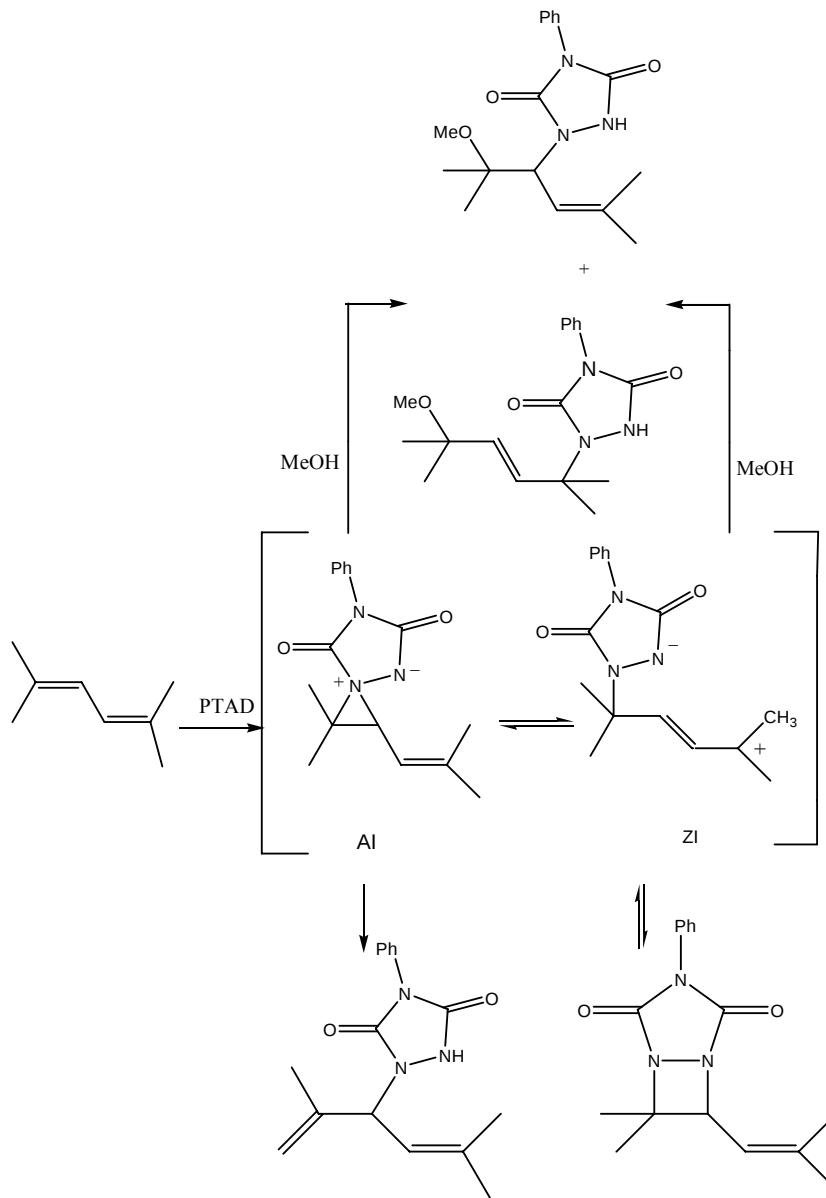
Tetrametiletilenin metanol içerisinde farklı sıcaklıklarda PTAD ile reaksiyonları incelenmiştir. -78°C’da metanol katılma ürünü tek üründür. Sıcaklık artışıyla birlikte en-katılma ürünü oranı da artmaktadır. 25°C’da en-katılma ürünü ve metanol katılma ürünü eşit oranda bulunmaktadır [14].



1996 yılında Orfanopoulos ve grubu 2,5-dimetil-2,4-heksadien (DMHD) ve PTAD'nin reaksiyonunu incelemişler ve sterik etki yüzünden Diels-Alder siklokatılma ürününün oluşmadığını belirtmişlerdir [15].

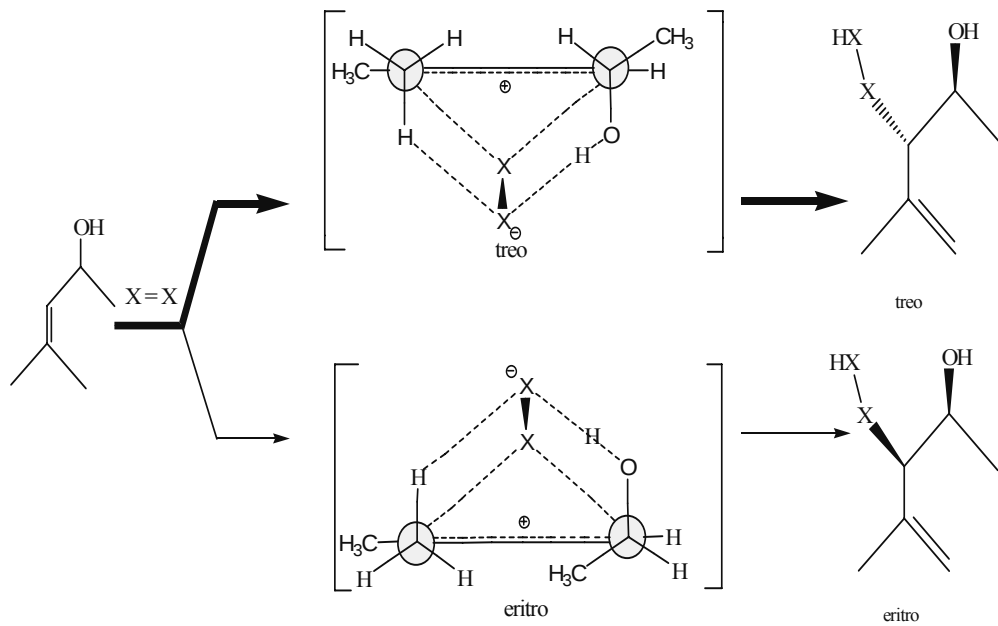


-40°C 'da 1,2-diazetidin tek ürün olarak oluşur. Ürün ısıtıldığında diazetidin tamamen (bazı tanımlanamayan diğer ürünlerle birlikte) en-katılma ürününe dönüşür. Çözücü metanol olduğunda -40°C 'da 1,2-katılma (%5) ve 1,4-katılma (%95) ürünleri oluşur. Reaksiyon (Şekil 1.5) aziridinyum imit üzerinden zwitteriyonik (dipolar iyon) ara ürüne doğru ilerler [16].



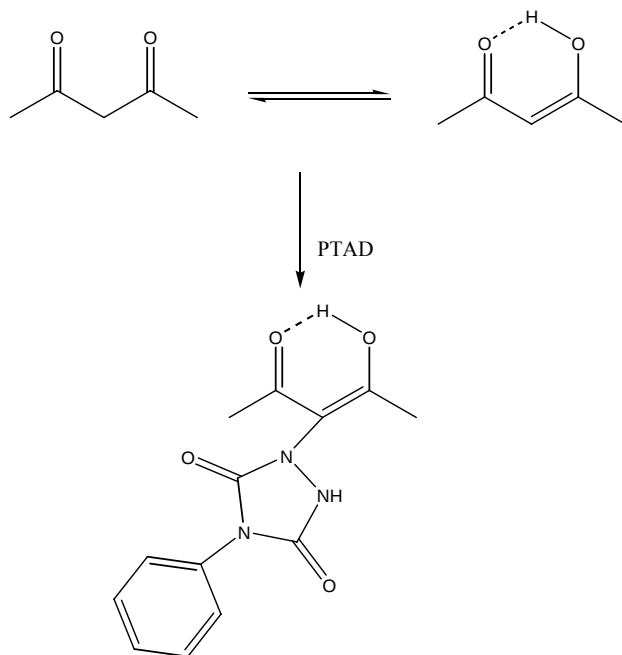
Şekil 1.5. DMHD ve PTAD'nin -40°C 'da CHCl_3 ve MeOH içerisindeki en-katılma ürünleri

1998 yılında yaptıkları çalışmada Adam ve grubu 4-metil-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTAD) ve kiral allilik alkollerin hidroksi yönlendirmeli stereoseçimli en-katılma ürünlerini incelemişler ve kiral allilik alkollerin büyük oranda treo-stereoseçimli reaksiyon verdiklerini kanıtlamışlardır. Hidroksi grubunun yönlendirme etkisini, en ve enofil arasındaki kuvvetli hidrojen bağı ve treo geçiş halinin kuvvetli polarize olmasıyla açıklanmışlardır [17,18].



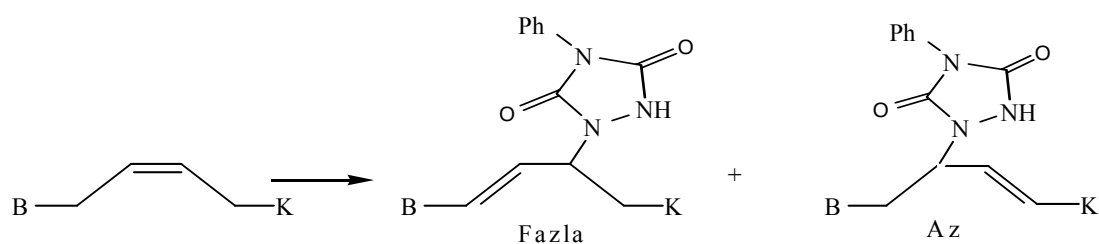
Şekil 1.6. Kiral allilik alkollerde hidroksi grubunun yönlendirme etkisi

1977 yılında yaptıkları çalışmada Williams ve Butler 2,4-pentandion ile PTAD'nin reaksiyon mekanizmasını incelemişler ve β -dikarbonil enol tautomerin (Şekil 1.7) yüksek kararlılığa sahip olduğunu belirtmişlerdir [10].

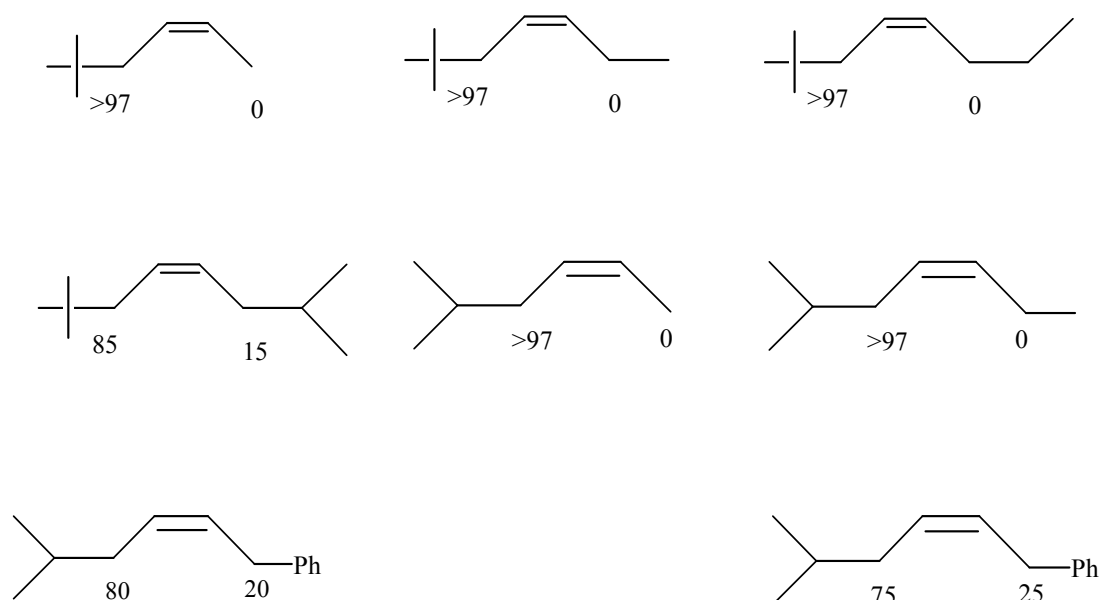


Şekil 1.7. 2,4-Pentandion'un PTAD ile en-katılma tepkimesi

1989 yılında Stratakis ve grubu, asimetrik *cis*-alkenlerin PTAD ile *en-katılma* reaksiyonlarının yerseçimli (Çizelge 1.1) özellik gösterdiğini ve hidrojenin ikili bağın büyük grup içeren tarafından ayrıldığını belirtmişlerdir [12].



Şekil 1.8. Asimetrik *cis* alkenlerde *en-katılma* ürünleri



PTAD ve *cis* alkenlerin yer seçimli reaksiyonu

Bu tez çalışmasında 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin 4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) ile katılma reaksiyonları incelendi. İlk basamakta anilin ve türevlerinin diazolama ile diazonyum tuzları hazırlandı ve bu diazonyum tuzları asetilasetonun enolatı ile etkileştirilerek 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevleri hazırlandı. İkinci basamakta ise hazırlanan 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin PTAD ile katılma reaksiyonları incelendi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin (Merck), 4-kloroanilin (Merck), 4-bromoanilin (Merck), 4-floroanilin (Merck), 4-iyodoanilin (Merck), metalik sodyum, mutlak etil alkol (Merck), etil alkol (teknik), 4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dion (Fluka), kloroform (Merck), etilasetat (Merck), heksan (Merck).

2.2. Kullanılan Cihazlar

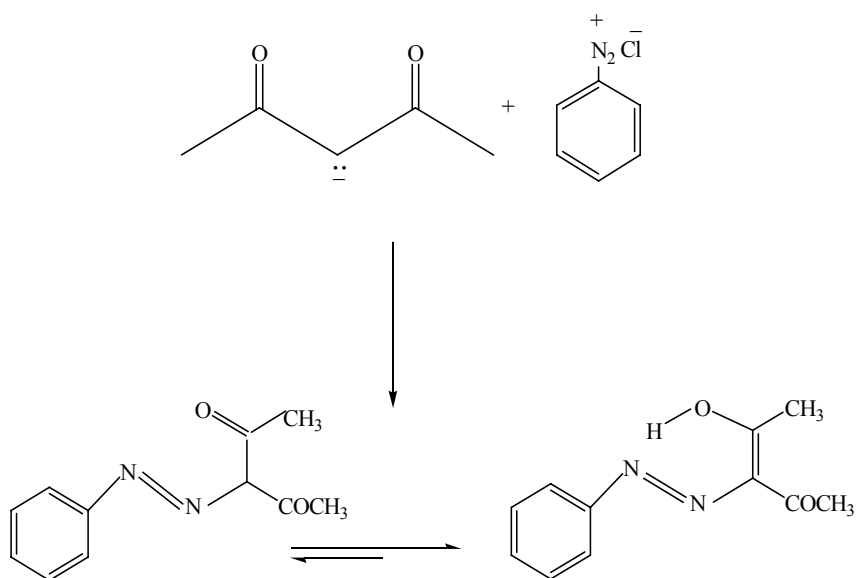
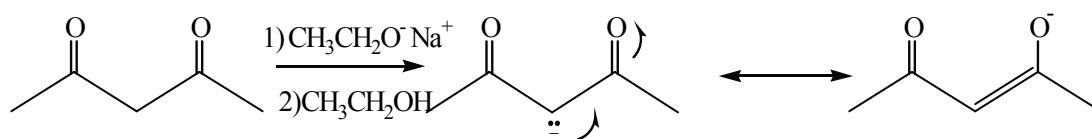
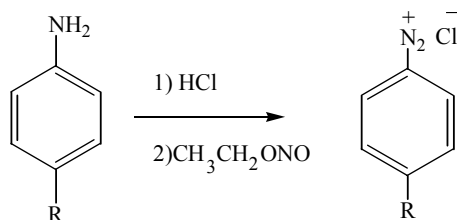
- a) ^1H -NMR ve APT Spektrumları Bruker 300 MHz NMR cihazı ile alındı.
- b) FT-IR Spektrumları MATTSON-1000 FTIR cihazı ile alındı.
- c) Kütle Spektrumları Thermo Finnigan GC/MS 4,5 cihazı ile alındı.
- d) Element analizi LECO CHNS 932 cihazında yapıldı.
- e) Erime noktası tayini Gallenkamph cihazı ile yapıldı.

2.3. Yöntem

2.3.1. Kenetlenme tepkimesi

3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerini sentezlemek amacıyla süstitüe fenil diazonyum klorür tuzları hazırlandı ve asetilasetonun enolatı ile etkileştirildi.

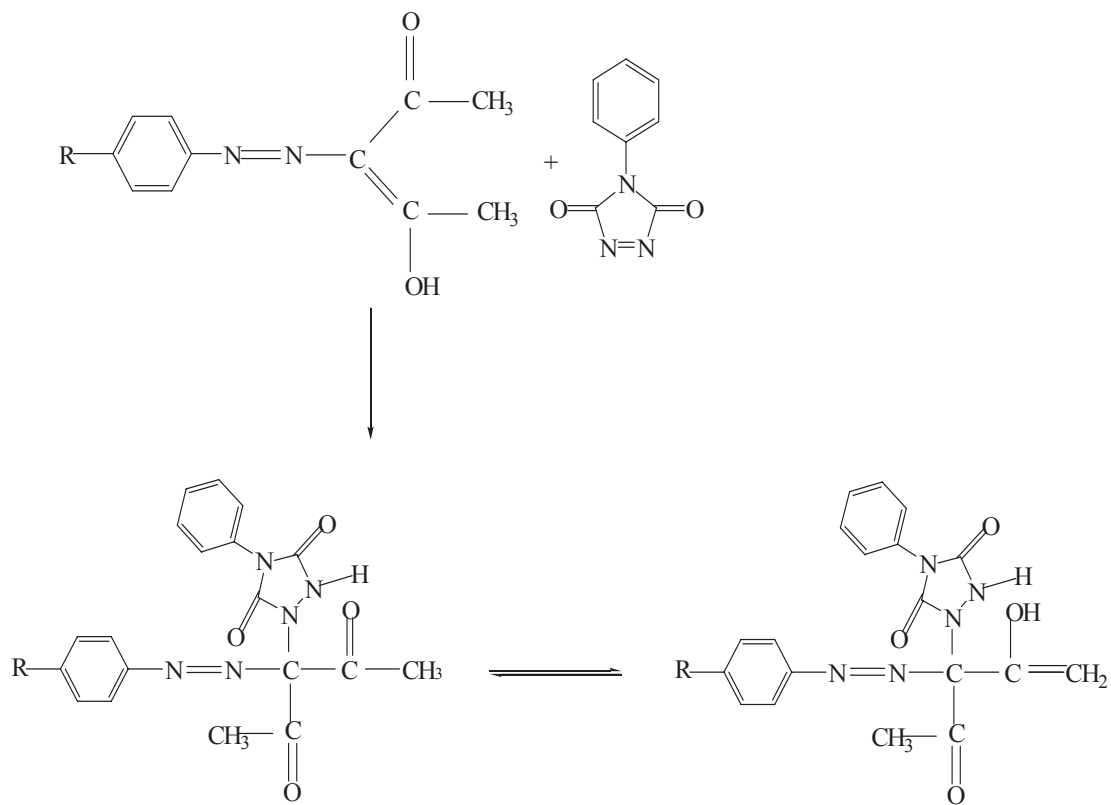
Birinci Basamak Tepkimeleri



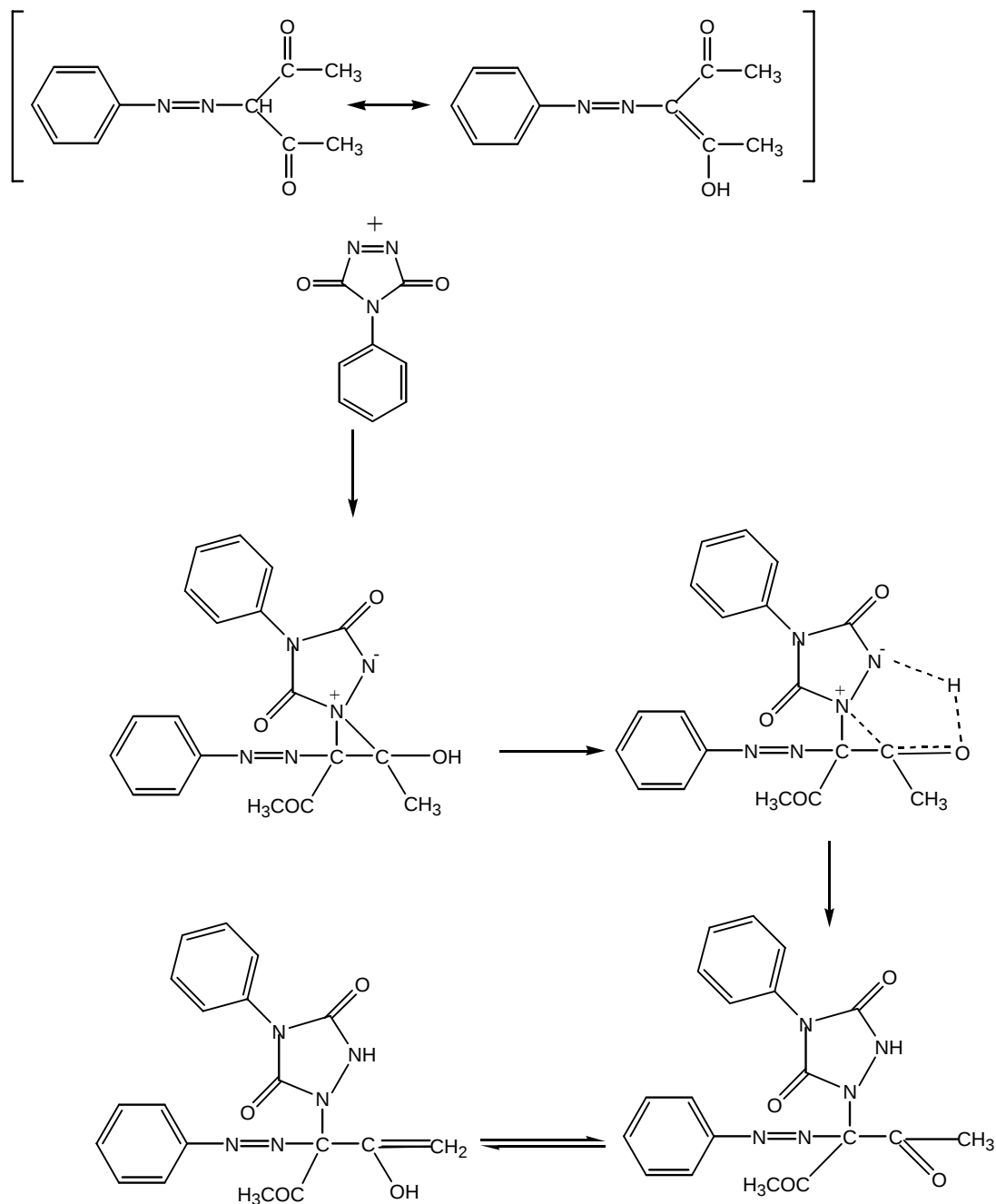
2.3.2. En-katılma tepkimesi

İkinci basamakta ise sentezlenen 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevleri PTAD ile tepkimeye sokularak en-katılma ürünleri elde edildi.

İkinci Basamak Tepkimeleri



Tepkime Mekanizması



Şekil 2.1. PTAD ve 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on'un en-katılma tepkime mekanizması [12,14]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Diazonyum Tuzlarının Hazırlanması

Diazonyum tuzları susuz ortamda hazırlanarak kullanıldı.

3.2. Sübstitüe Fenildiazonyum Tuzlarının Hazırlanması

İlk olarak, kullanılan etil nitrit hazırlandı. 37 g (0,05 mol) sodyum nitrit 70 mL suda çözüldü, üzerine 60 mL etil alkol ilave edildi. Çift boyunlu balona alınıp balon tuz-buz banyosuna yerleştirildi. Geri soğutucu altında yavaş yavaş 42 mL (0,05 mol) HCl ilave edildi. Oluşan ürün damıtılarak alındı.

4,56 mL (0,05 mol) anilin bir behere alındı ve üzerine 13 mL (0,15 mol) derişik HCl eklendi. Oluşan anilinyum klorür tuzu kurutulduktan sonra etil alkolden kristallendirildi.

0,885 g (0,03 mol) anilinyum klorür 20 mL mutlak etanolde çözüldü. Karışım tuz-buz banyosuna alındı ve sıcaklık 0°C'nin altına düştüğünde yavaş yavaş 2,25 mL (0,03 mol) etil nitrit ilave edildi.

3.3. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve Türevlerinin Sentezi

0,69 g (0,03 mol) metalik sodyum 25 mL mutlak alkol ile etkileştirildi ve geri soğutucu altında karışan 3,1 mL (0,03 mol) asetilaseton üzerine ilave edilerek enolat anyonu oluşturuldu. Karışım geri soğutucu altında 40 dakika süreyle kaynatıldı. Ardından balonun diğer ucundan yavaş yavaş diazonyum tuzu ilave edildi. Karışım yarım saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Balondaki karışım soğutuldu ve süzüldü. Çözelti üzerine su ilave edilip çökme sağlandı. Çöken madde, alkol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. 3-(4-Klorofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on, 3-(4-florofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on, 3-(4-bromofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on, 3-(4-

iyodofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on türevleri de aynı yöntemle sentezlendi ve saflaştırıldı [9].

Çizelge 3.1. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve türevlerinin erime noktaları [9]

Madde Adı	Literatürdeki Erime Noktası (°C)	Deneyisel Erime Noktası (°C)
3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on	85-86	88-89
3-(4-Klorofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on	128-130	132-133,5
3-(4-Florofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on	-	110-111
3-(4-Bromofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on	136-138	134-136
3-(4-İyodofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on	106-108	105-107

3.4. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ve Türevlerinin PTAD ile Tepkimesi

3.4.1. 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi

0,612 g (0,003 mol) 3-Fenilazo-3-penten-4-ol-2-on 50 mL kloroformda çözüldü (renk sarı). Oda sıcaklığında karıştırılarak yavaş yavaş 0,63 g PTAD (0,0036 mol) ilave edildi. İlaveyle birlikte reaksiyon karışımı PTAD'nin kırmızı rengini aldı ve katılma gerçekleştikçe renk yeniden sarıya döndü. Reaksiyonun ilerlemesi İTK yöntemiyle kontrol edildi (etil asetat-heksan 1:1). Tepkime 4 saatte tamamlandı.

Oluşan ürün İTK yöntemi ile ayrıldı ve etil asetat-heksan çift çözücüsünden kristallendirilerek saflaştırıldı. Sarı renkli katı elde edildi (verim % 42, erime noktası:175-177°C).

3.4.2. 3-(4-Klorofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi

7,185 g (0,003 mol) 3-(4-Klorofenilazo)-3-penten-4-ol-2-on ve 0,63 g (0,0036 mol) PTAD Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde tepkimeye sokuldu ve madde İTK

yöntemiyle ayrılıp etilasetat-heksan çift çözücüsünden kristallendirilerek saflaştırıldı (verim % 55, erime noktası:176-178°C).

3.4.3. 3-(4-Florofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi

0,666 g (0,003 mol) 3-(4-Florofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on 0,63 g (0,0036 mol) PTAD Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde tepkime sokuldu ve madde İTK yöntemiyle ayrılıp etilasetat-heksan çift çözücüsünden kristallendirilerek saflaştırıldı (verim % 48, erime noktası:165-167°C).

3.4.4. 3-(4-Bromofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi

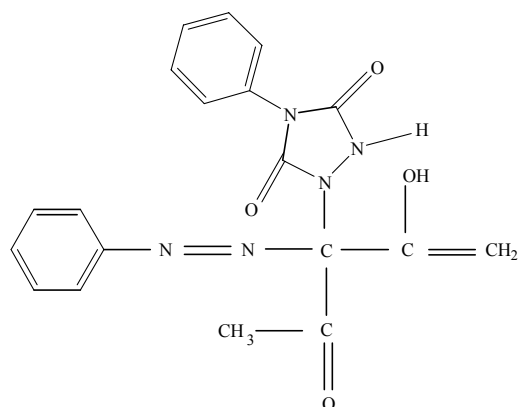
0,849 g (0,003 mol) 3-(4-Bromofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ve 0,63 g (0,0036 mol) PTAD Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde tepkime sokuldu, tepkime sonunda balonda katı çöktü. Bu katı süzülerek ayrıldı ve etilasetat-heksan çift çözücüsünden kristallendirilerek saflaştırıldı (verim % 43, erime noktası:180-181°C).

3.4.5. 3-(4-İyodofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ile PTAD'nin tepkimesi

0,99 g (0,003 mol) 3-(4-İyodofenilazo)-3-penten -4-ol-2-on ve 0,525 g (0,003 mol) PTAD Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde tepkime sokuldu ve madde İTK yöntemi ile ayrılıp etilasetat-heksan çift çözücüsünden kristallendirilerek saflaştırıldı (verim % 35, erime noktası:147-148°C).

4. SONUÇLAR

4.1. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion



4.1.1. FT-IR spektrum verileri

Maddenin FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Şekil 4.1). Gözlenen bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir.

Frekans	Yorum
3428 cm ⁻¹	Enolün -O-H bağına ait gerilme bandı
3262 cm ⁻¹	-N-H bağına ait gerilme bandı
3083 cm ⁻¹	-C=C-H bağına ait gerilme bandı
2928 cm ⁻¹	Alifatik C-H bağına ait gerilme bandı
1760 cm ⁻¹ ve 1721 cm ⁻¹	-N(CO)N ve -R(CO)R gruplarına ait gerilme bandı
1670 cm ⁻¹	-N(CO)NH grubuna ait gerilme bandı
1605 cm ⁻¹	-C=C gerilme bandı

4.1.2. ^1H -NMR verileri

Madde aseton- d_6 içerisinde çözülerek ^1H -NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.2) da görülmektedir.

δ 2,50 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenlere aittir (3H). δ 6,80 ppm de çıkan birli pik $-\text{C}=\text{CH}_2$ protonlarına aittir (2H). δ 7,20-7,50 ppm de çıkan pikler aromatik halkalara bağlı hidrojenlere aittir (10H). δ 9,25-9,50 ppm de çıkan birli yayvan pik $-\text{NH}$ protonuna aittir (1H). δ 10,7 ppm de çıkan birli pik $-\text{OH}$ protonuna aittir (1H).

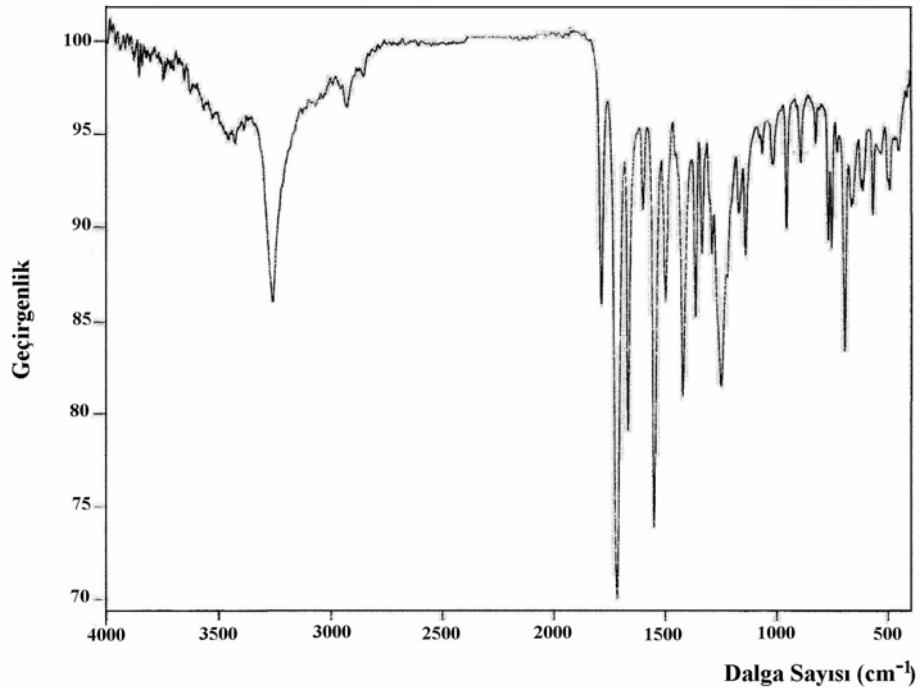
4.1.3. Kütle spektrum verileri

Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 379 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.3) $\text{M}^{+}-1$ piki (m/z) 378,1'de görülmektedir.

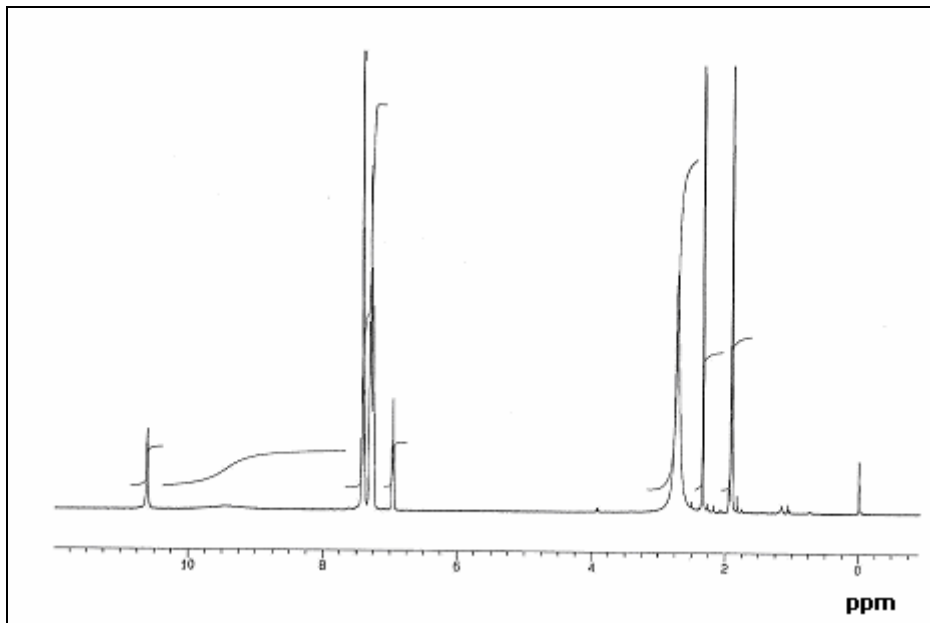
4.1.4. Element analizi verileri

Sentezlenen maddenin element analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

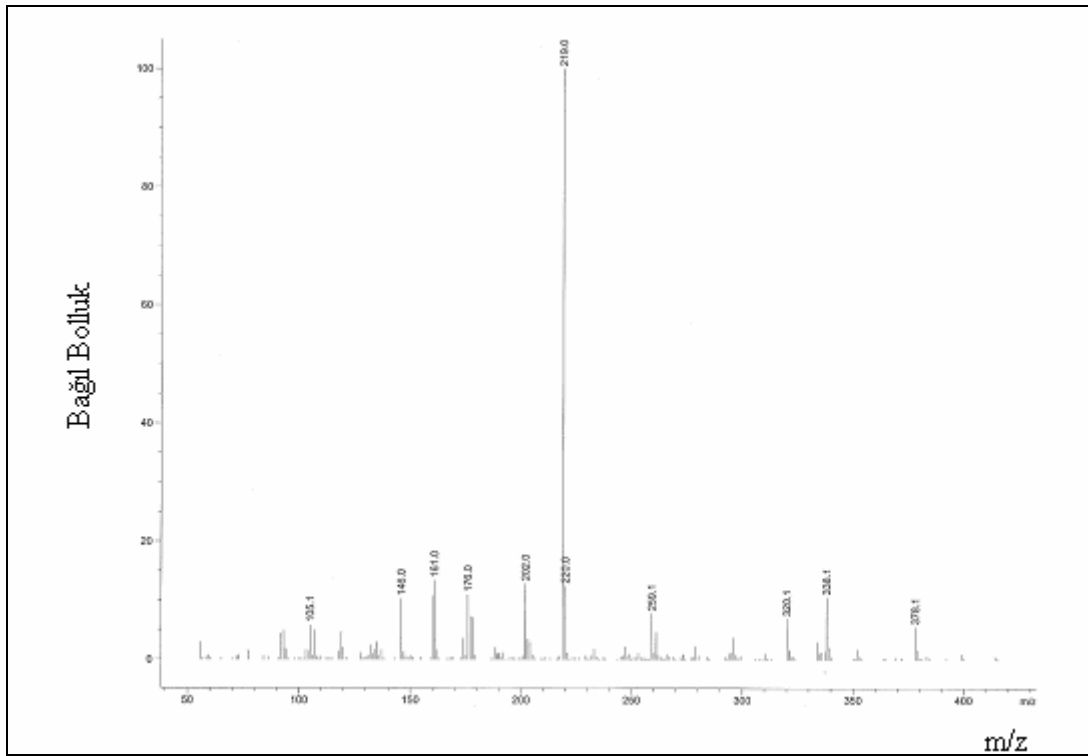
	<i>Teorik %</i>	<i>DeneySEL %</i>
C	60,30	60,11
H	4,48	4,22
N	18,46	19,06



Şekil 4.1. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu

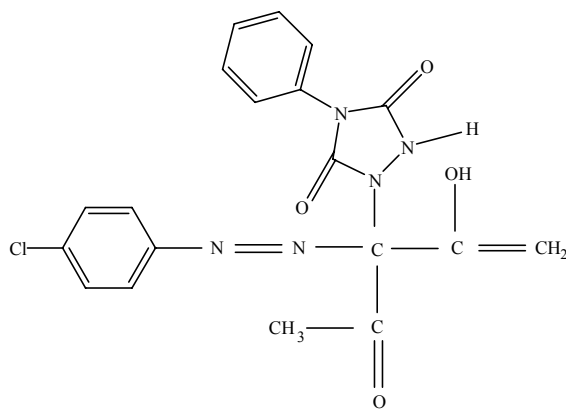


Şekil 4.2. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.3. 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu

4.2. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion



4.2.1. FT-IR spektrum verileri

Maddenin FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. (Şekil 4.4). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

<i>Frekans</i>	<i>Yorum</i>
3454 cm ⁻¹	Enolün -O-H bağına ait gerilme bandı
3268 cm ⁻¹	-N-H bağına ait gerilme bandı
3089 cm ⁻¹	-C=C-H bağına ait gerilme bandı
2928 cm ⁻¹	Alifatik -C-H bağına ait gerilme bandı
1762 cm ⁻¹ ve 1720 cm ⁻¹	-N(CO)N ve -R(CO)R gruplarına ait gerilme bandı
1672 cm ⁻¹	-R(CO)NH grubuna ait gerilme bandı
1600 cm ⁻¹	-C=C gerilme bandı

4.2.2. ¹H-NMR verileri

Madde DMSO-d₆ içerisinde çözülerek ¹H-NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.5) de görülmektedir.

δ 2,6 ppm deki birli pik -CH₃ grubundaki hidrojene aittir (3H). δ 7,4-7,6 ppm deki pikler aromatik halkalardaki hidrojenlere ve -C=CH₂ hidrojenlerine aittir (11H). δ 11,7 ppm deki birli pik O-H protonuna aittir. Spektrumda N-H protonuna ait pik görülmemektedir.

4.2.3. Kütle spektrum verileri

Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 413 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.6) moleküler iyon piki 413'de görülmemektedir. Ancak yapıdan PTAD grubunun ayrılması ile oluşan katyona ait pik (m/z) 236,93'de

görülmektedir. Bu yapıdan diğer grupların ayrılması ile oluşan 4-klorofenildiazonyum katyonuna ait pik (m/z) 139,67'de ve bu katyondan da N₂ ayrılması sonucu geriye kalan 4-klorofenil katyonuna ait pik (m/z) 111,47'de görülmektedir. Bu pikler incelendiğinde, klor izotoplarına ait 3:1 oranlarındaki pikler görülmektedir.

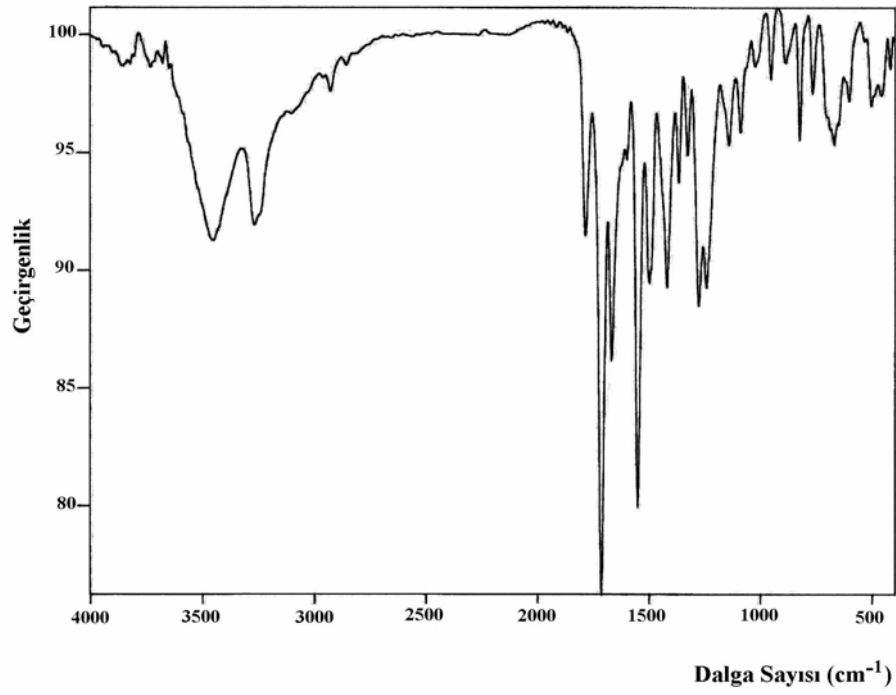
4.2.4. APT verileri

Madde DMSO-d₆ içerisinde çözülerek APT spektrumu alındı. Bileşiğin APT spektrumu (Şekil 4.7) de görülmektedir. δ 25 ppm'deki negatif genlikli pik bileşikteki CH₃ karbonlarına, δ 110-130 ppm arasındaki 5 adet negatif genlikli pik aromatik CH karbonlarına, δ 125-140 ppm arasındaki 4 adet pozitif genlikli pik C (kuaterner) karbonlara, δ 150-190 ppm arasındaki 3 adet pozitif genlikli pik karbonil karbonlarına aittir.

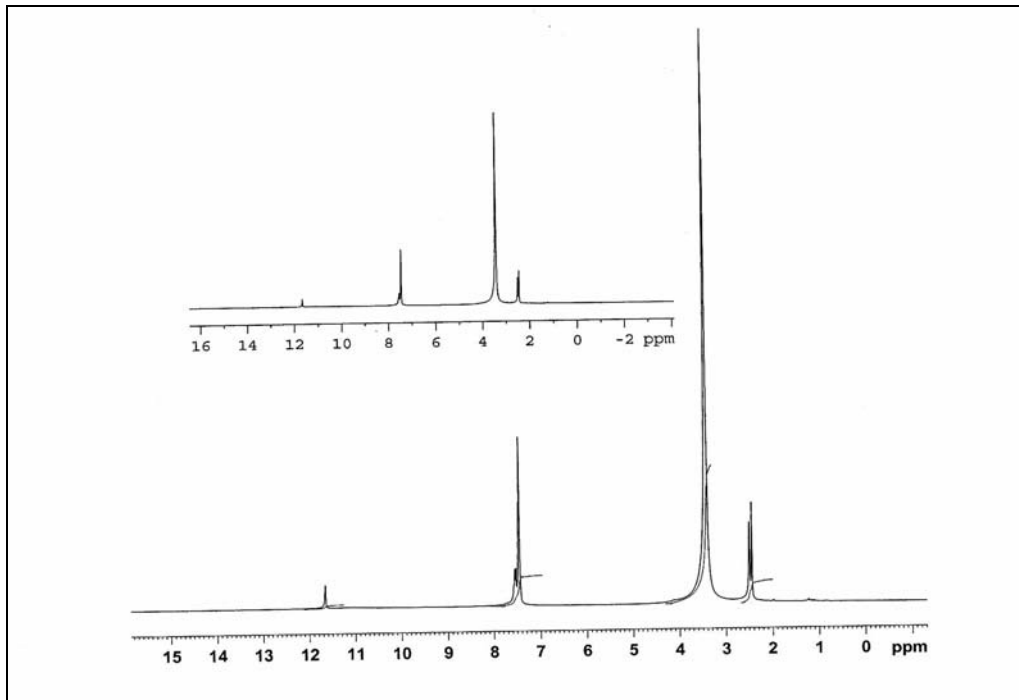
4.2.5. Element analiz verileri

Sentezlenen maddenin element analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

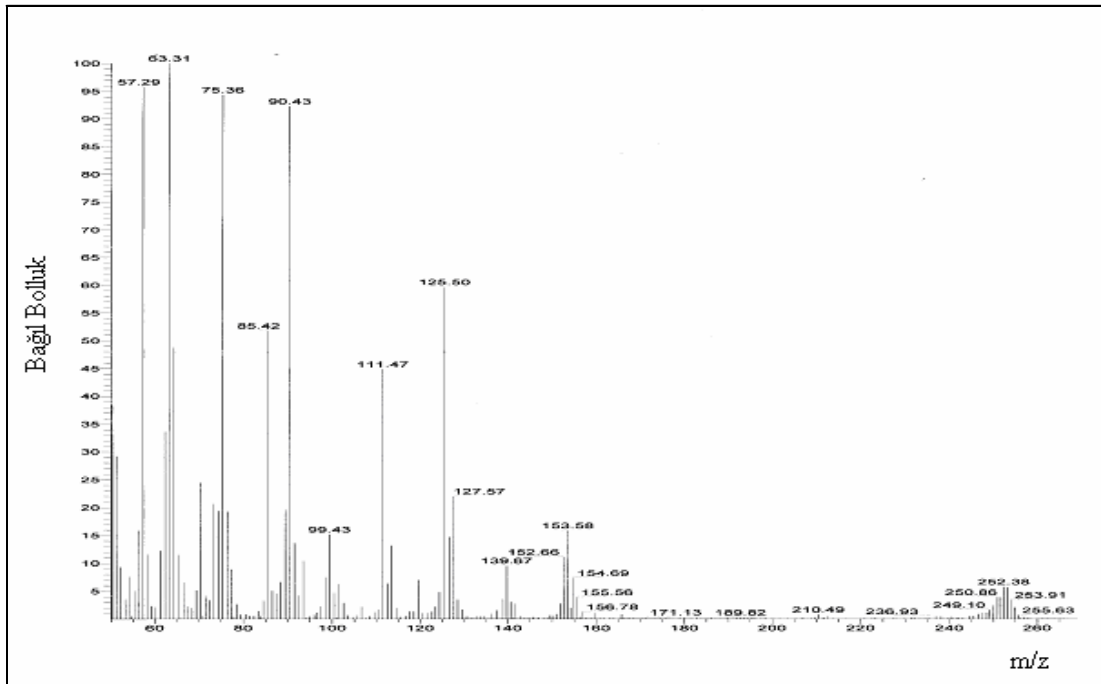
	<i>Teorik %</i>	<i>DeneySEL %</i>
C	55,00	55,28
H	3,86	3,54
N	17,13	17,24



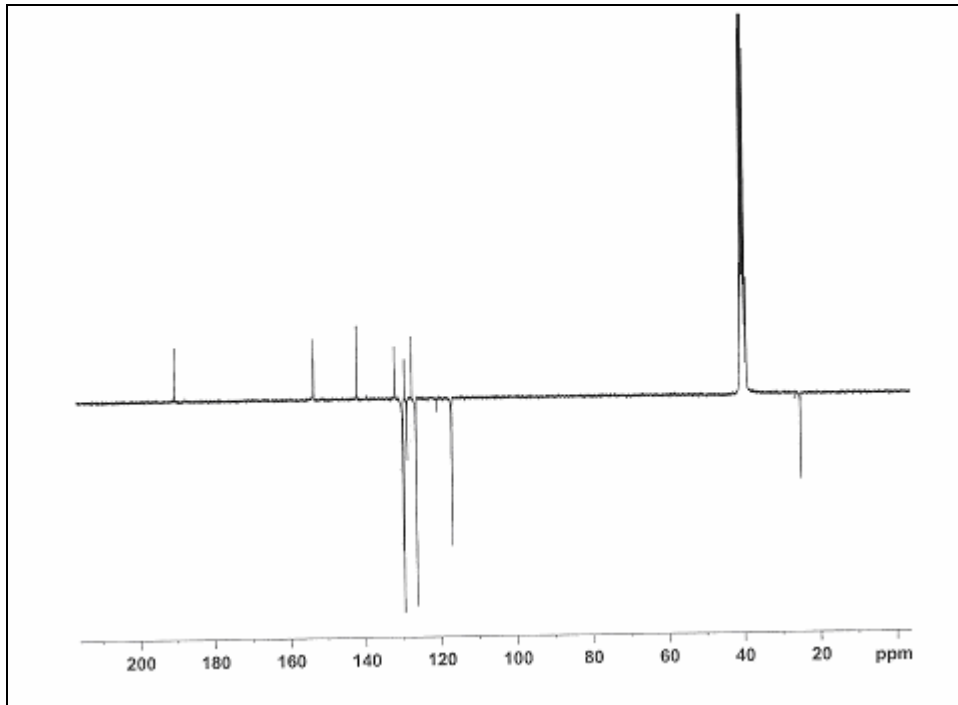
Şekil 4.4. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 4.5. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ^1H -NMR spektrumu

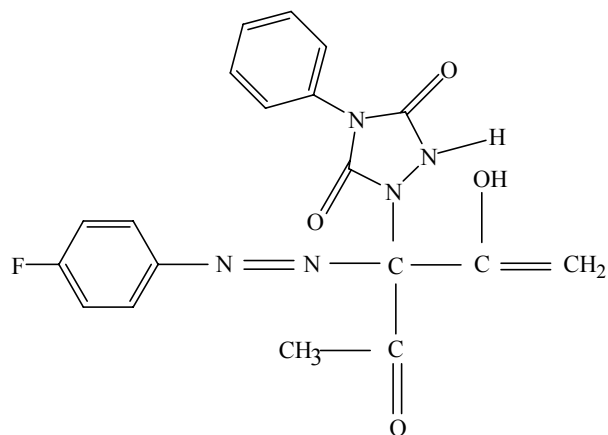


Şekil 4.6. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu



Şekil 4.7. 1-(3-(4-Klorofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un APT spektrumu

4.3. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion



4.3.1. FT-IR spektrum verileri

Maddenin FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. (Şekil 4.8). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

Frekans	Yorum
3474 cm ⁻¹	Enolün -O-H bağına ait gerilme bandı
3242 cm ⁻¹	-N-H bağına ait gerilme bandı
3012 cm ⁻¹	-C=C-H bağına ait gerilme bandı
2928 cm ⁻¹	Alifatik -C-H bağına ait gerilme bandı
1701 cm ⁻¹ , 1762 cm ⁻¹	-R(CO)R ve -N(CO)N gruplarına ait gerilme bandı
1672 cm ⁻¹	-N(CO)NH grubuna ait gerilme bandı
1604 cm ⁻¹	-C=C gerilme bandı

4.3.2. ^1H -NMR verileri

Madde DMF- d_7 içerisinde çözülerek ^1H -NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.9) de görülmektedir.

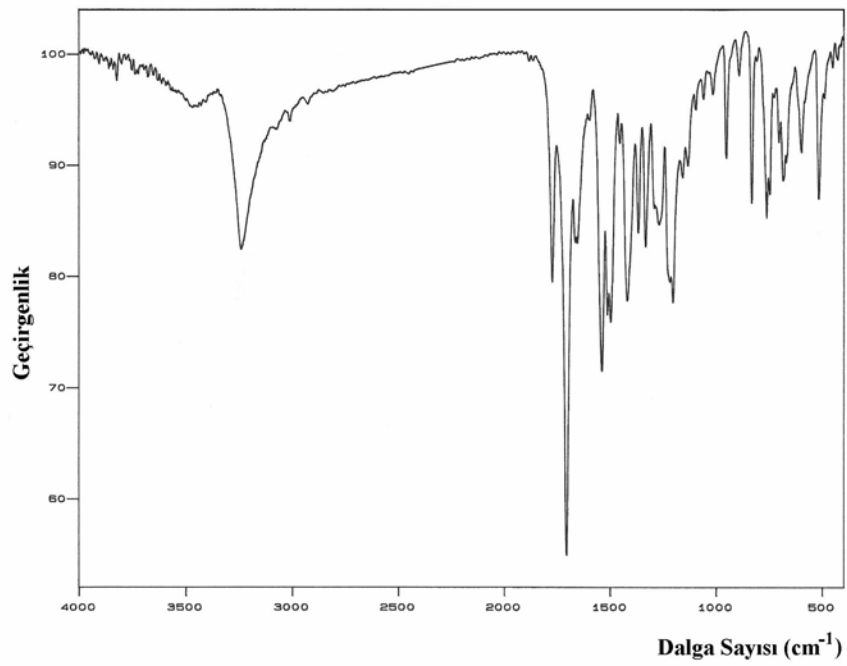
δ 2,5 ppm deki birli pik $-\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenlere aittir (3H). δ 7.2-7,7 ppm deki pikler aromatik hidrojenlere ve $-\text{C}=\text{CH}_2$ hidrojenlerine aittir (11H). δ 11 ppm deki birli pik $-\text{OH}$ protonuna aittir (1H). Spektrumda $-\text{NH}$ protonuna ait pik görülememiştir.

4.3.3. Kütle spektrum verileri

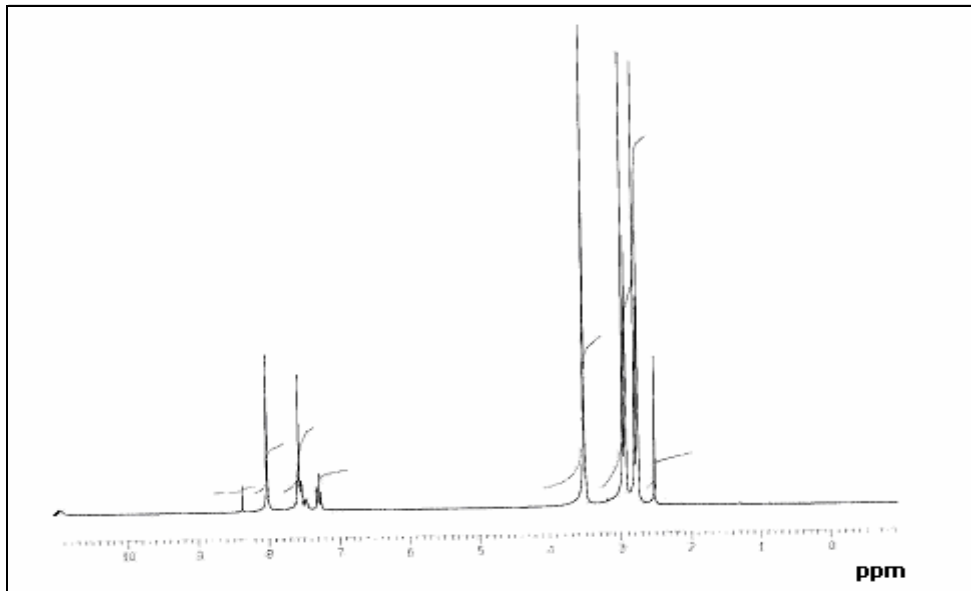
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 397 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.10) M^+-1 piki (m/z) 396,02'de görülmektedir. Aynı zamanda yapıdan flor ayrılmasıyla oluşan katyona ait pik (m/z) 378,93'de görülmektedir.

4.3.4. APT verileri

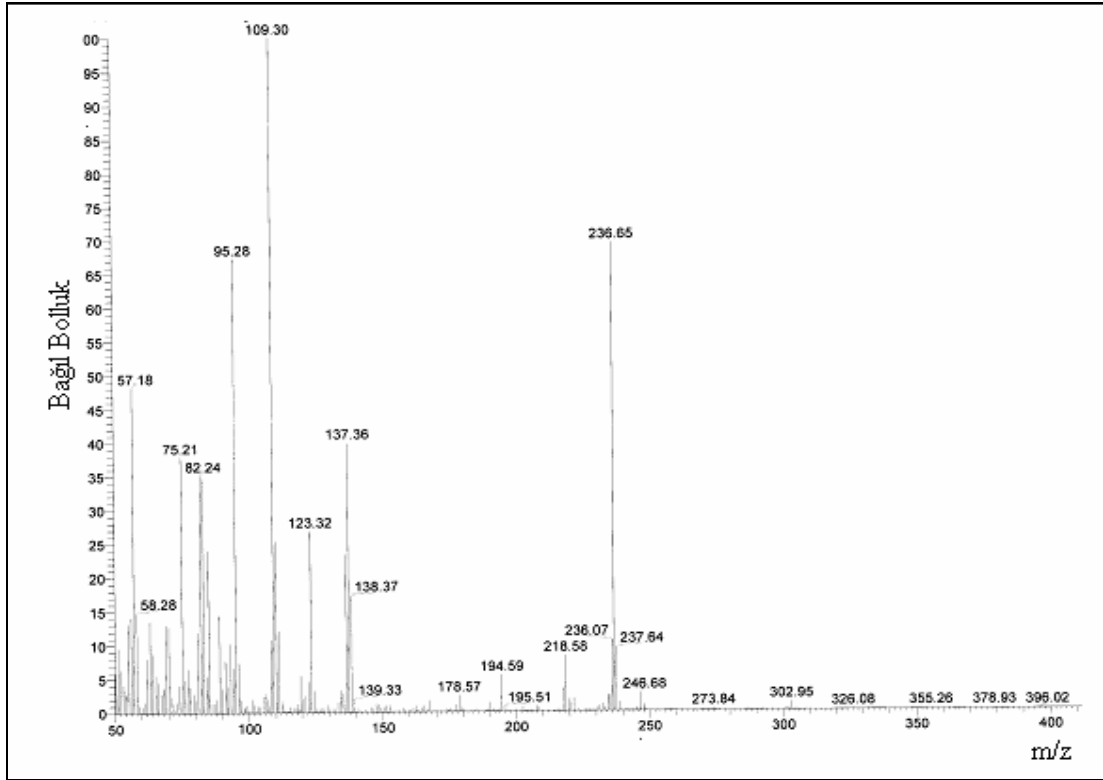
Madde MeOH- d_4 içerisinde çözülerek APT spektrumu alındı. Bileşiğin APT spektrumu (Şekil 4.11) de görülmektedir. δ 23 ppm deki negatif genlikli pik bileşikteki CH_3 karbonuna, δ 110-130 ppm arasındaki 5 adet negatif genlikli pik aromatik CH karbonlarına, δ 125-150 ppm arasındaki 4 adet pozitif genlikli pik C (kuaterner) karbonlara, δ 155-190 ppm arasındaki 3 adet pozitif genlikli pik karbonil karbonlarına aittir.



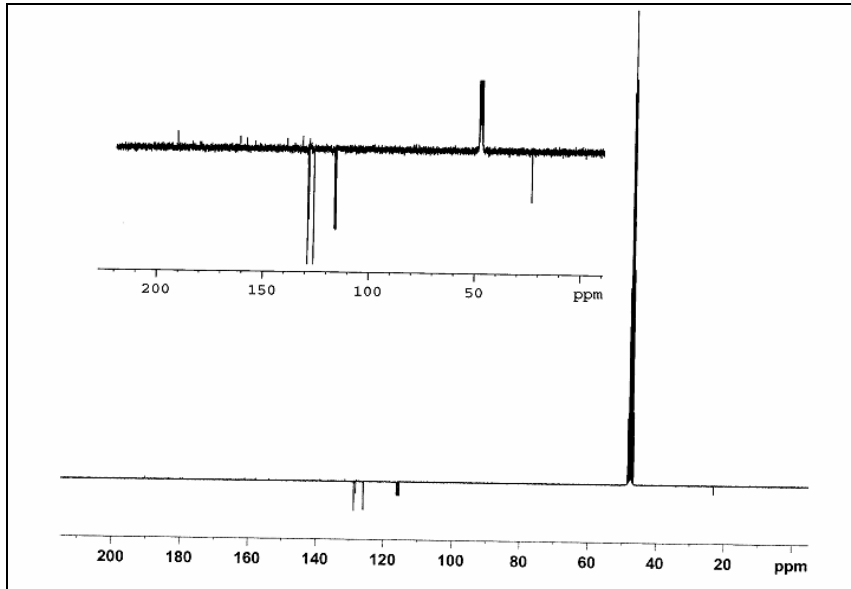
Şekil 4.8. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 4.9. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ¹H-NMR spektrumu

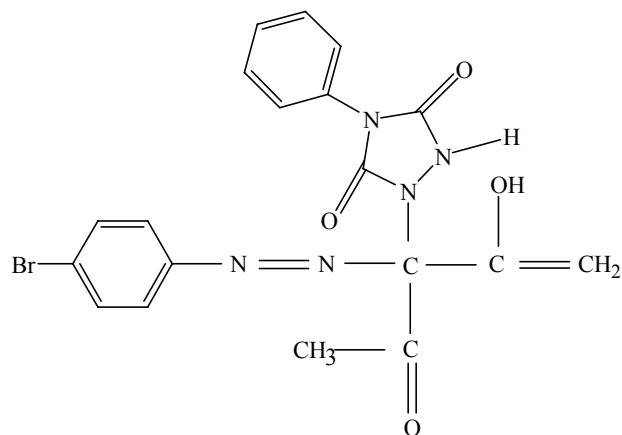


Şekil 4.10. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu



Şekil 4.11. 1-(3-(4-Florofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un APT spektrumu

4.4. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion



4.4.1. FT-IR spektrum verileri

Maddenin FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. (Şekil 4.12). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

Frekans	Yorum
3450 cm^{-1}	Enolün -O-H bağına ait gerilme bandı
3252 cm^{-1}	-N-H bağına ait gerilme bandı
3025 cm^{-1}	-C=C-H bağına ait gerilme bandı
2925 cm^{-1}	Alifatik -C-H bağına ait gerilme bandı
1715 cm^{-1} ve 1759 cm^{-1}	-R(CO)R ve -N(CO)N gruplarına ait gerilme bandı
1675 cm^{-1}	-N(CO)NH grubuna ait gerilme bandı
1605 cm^{-1}	-C=C gerilme bandı

4.4.2. ¹H-NMR verileri

Madde DMF-d₇ içerisinde çözülerek ¹H-NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu (Şekil 4.13) de görülmektedir. δ 2,5 ppm deki birli pik –CH₃ grubundaki hidrojenlere aittir (3H). δ 7.5-8 ppm deki pikler aromatik halkalardaki hidrojenlere ve –C=CH₂ hidrojenlerine aittir (11H). δ 11,8 ppm deki birli pik –OH grubunun, δ 11 ppm deki birli pik –NH grubunun protonuna aittir (1H).

4.4.3. Kütle spektrum verileri

Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 457 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.14) molekül iyon piki görülmemektedir. Ancak yapıdan brom ayrılması sonucu oluşan katyona ait pik (m/z) 378,22'de görülmektedir.

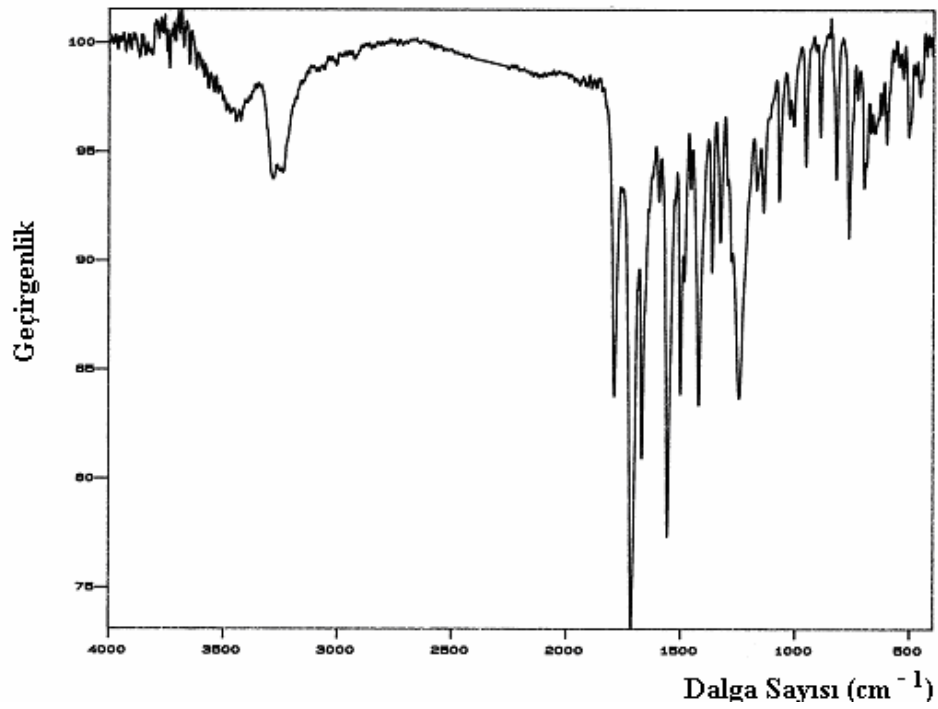
4.4.4. APT verileri

Madde DMF-d₆ içerisinde çözülerek APT spektrumu alındı. Bileşiğin APT spektrumu (Şekil 4.15) de görülmektedir. δ 24 ppm deki negatif genlikli pik bileşikteki CH₃ karbonuna, δ 110-135 ppm arasındaki 5 adet negatif genlikli pik aromatik CH karbonlarına, δ 115-150 ppm arasındaki 4 adet pozitif genlikli pik C (kuaterner) karbonlarına, δ 150-190 ppm arasındaki 3 adet pozitif genlikli pik karbonil karbonlarına aittir.

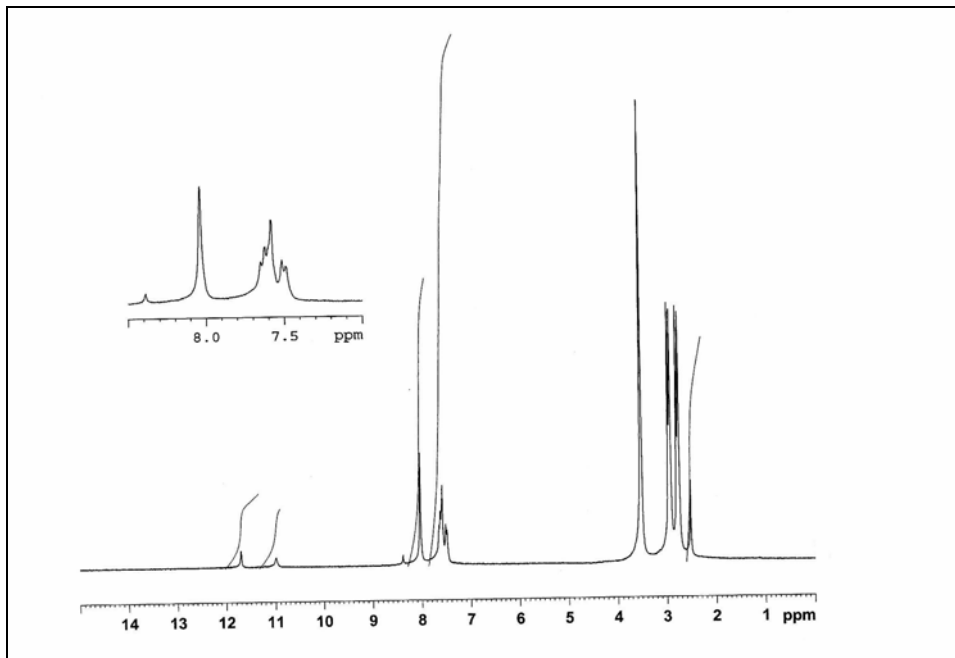
4.4.5. Element analiz verileri

Sentezlenen maddenin element analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

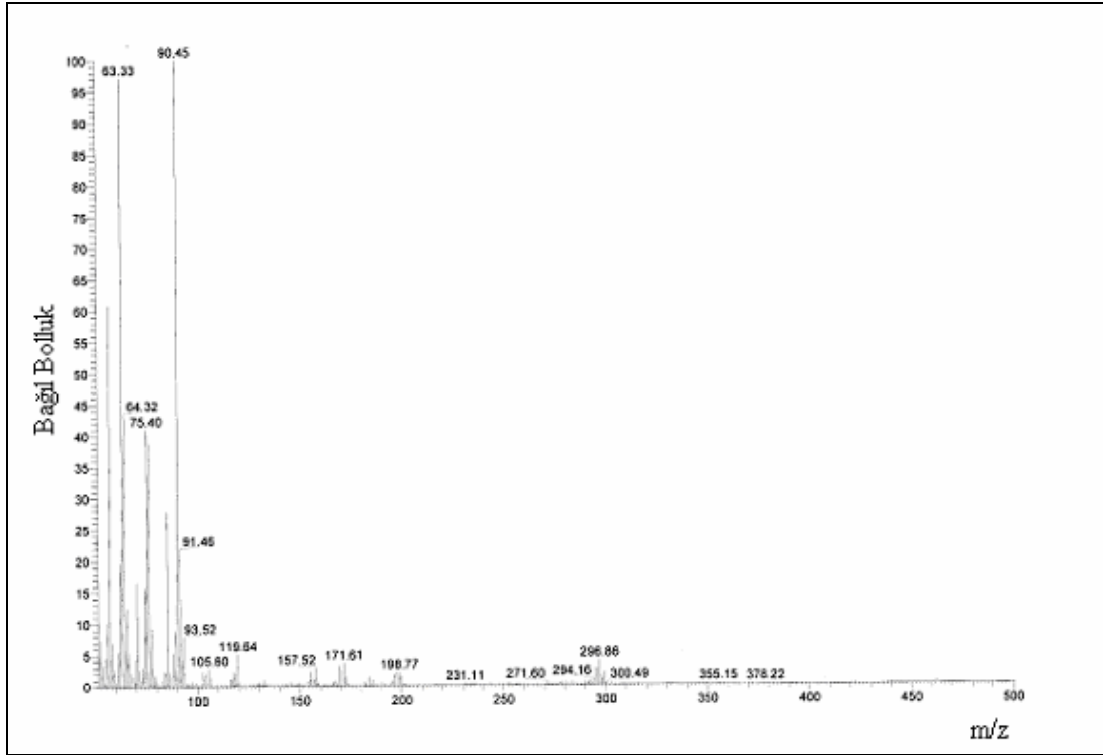
	<i>Teorik %</i>	<i>Deneyisel %</i>
C	49,78	49,60
H	3,49	3,04
N	15,28	15,36



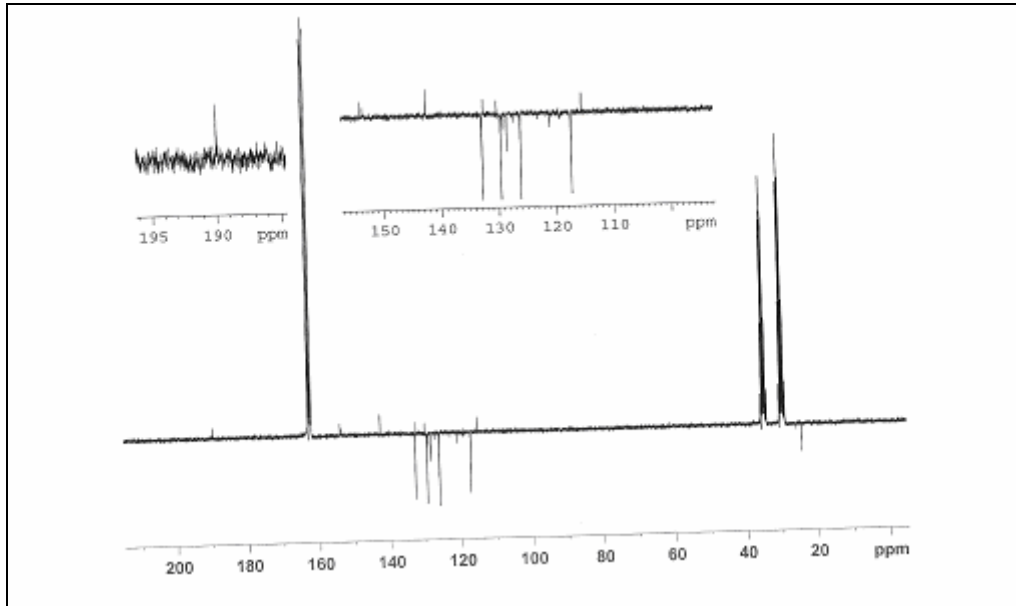
Şekil 4.12. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 4.13. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un NMR spektrumu

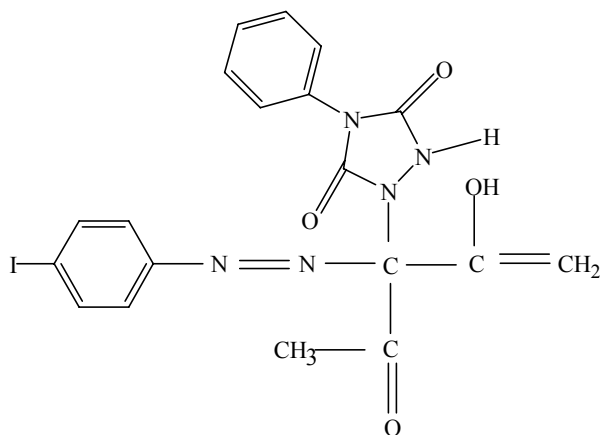


Şekil 4.14. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu



Şekil 4.15. 1-(3-(4-Bromofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un APT spektrumu

4.5. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin 3,5-dion



4.5.1. FT-IR spektrum verileri

Maddenin FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. (Şekil 4.16). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

Frekans	Yorum
3452 cm ⁻¹	Enolün -O-H bağına ait gerilme bandı
3328 cm ⁻¹	-N-H bağına ait gerilme bandı
3027 cm ⁻¹	-C=C-H bağına ait gerilme bandı
2940 cm ⁻¹	Alifatik -C-H bağına ait gerilme bandı
1740 cm ⁻¹ ve 1722 cm ⁻¹	-N(CO)N ve -R(CO)R gruplarına ait gerilme bandı
1665 cm ⁻¹	-N(CO)NH grubuna ait bandı
1610 cm ⁻¹	-C=C gerilme bandı

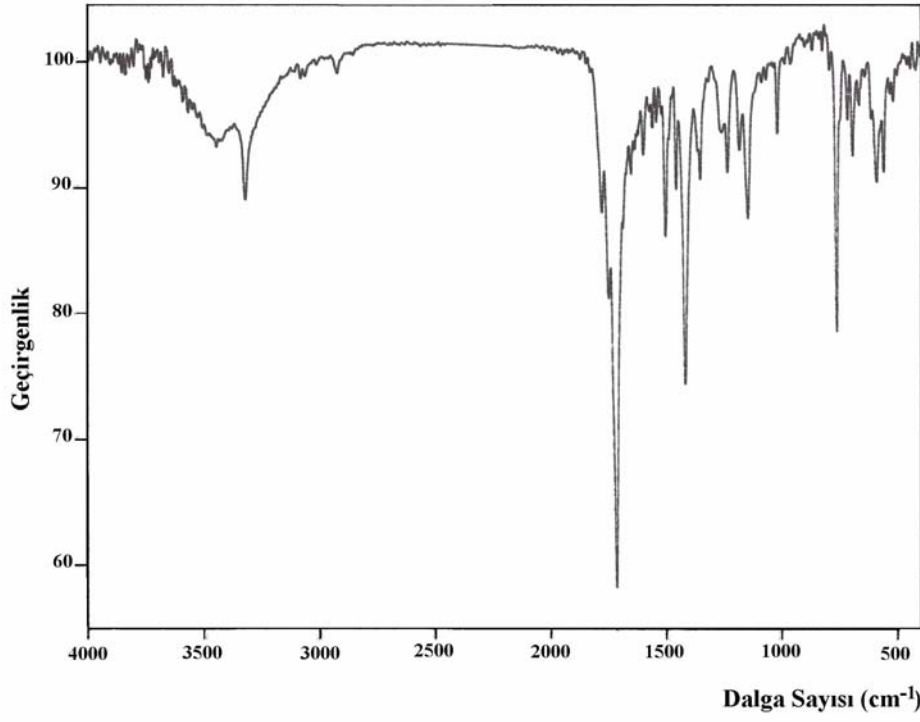
4.5.2. ^1H -NMR verileri

Madde DMF- d_7 içerisinde çözülerek ^1H -NMR spektrumu alındı. Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu (Şekil 4.17) de görülmektedir.

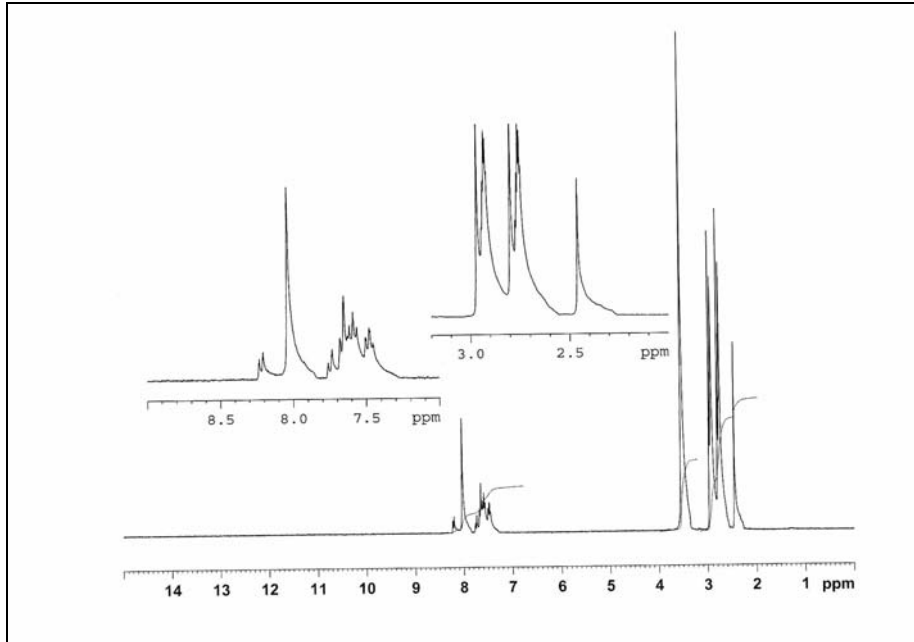
δ 2,45 ppm deki birli pik $-\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenlere aittir (3H). δ 7.20-7,70 ppm deki pikler aromatik halkadaki hidrojenlere ve $-\text{C}=\text{CH}_2$ hidrojenlerine aittir (11H). Spektrumda $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler görülememiştir.

4.5.3. Kütle spektrum verileri

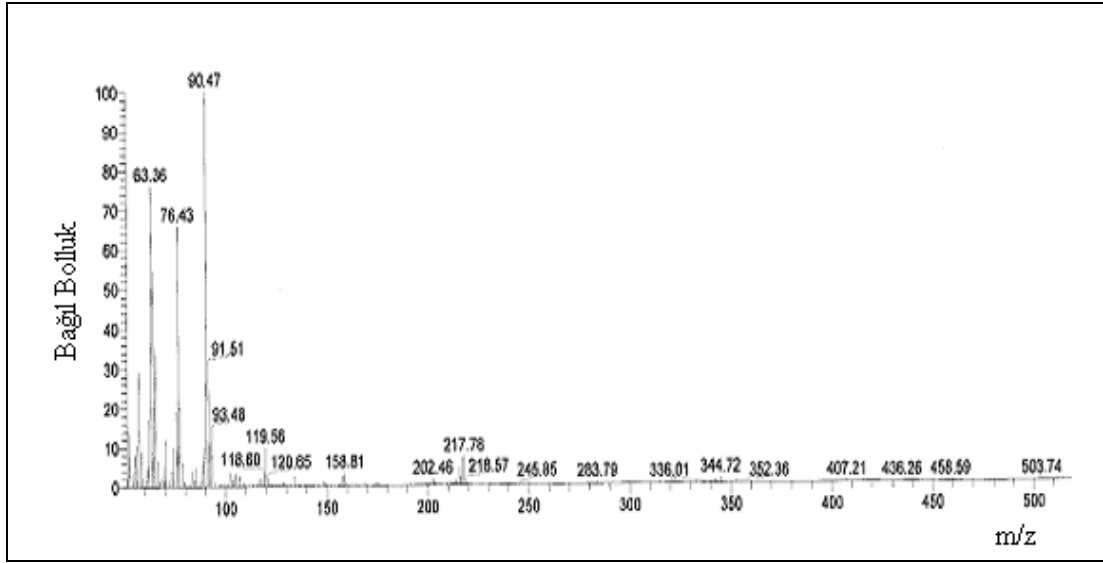
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 505 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.18) M^+-1 piki 503,74'de görülmektedir.



Şekil 4.16. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un FT-IR spektrumu



Şekil 4.17. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.18. 1-(3-(4-İyodofenildiazenil))-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un kütle spektrumu

5. YORUM

Bu tez çalışması kapsamında 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion, 1-(3-(4-florofenildiazenil)-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion, 1-(3-(4-klorofenildiazenil)-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion, 1-(3-(4-bromodofenildiazenil)-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion, 1-(3-(4-iyodofenildiazenil)-2,4-dioksopentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (verimler:%35-%55) sentezlenmiştir.

1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion'un metil, metoksi ve nitro türevleri de hazırlanmış fakat saflaştırılamadıkları için bu tez çalışmasına konulmamıştır.

Ayrıca, 3-fenilazo-3-penten-4-ol-2-on'un maleik anhidrit, etilvinil eter, dimetilasetilendikarboksilat ile tepkimeleri incelenmiş ve tepkime vermediği gözlenememiştir.

Sentezlenen 1-(2,4-diokso-3-fenildiazenilpentan-3-il)-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-dion ve türevlerinin yapılarını aydınlatmak amacı ile FT-IR spektrumları, ¹H-NMR spektrumları, bazılarının ¹³C-APT spektrumları, kütle spektrumları alınmış ve bazılarının element analizleri yaptırılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde bütün spektrumlarda NH gerilme bandları görülmektedir. Bu, en-katılmanın meydana geldiğinin bir kanıtı sayılabilir. Yine bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde δ 6,5 ppm deki pikin vinilik protonlara ait olduğu düşünülmektedir. Bu durum da, yapının enol formunda olduğunu göstermektedir. Bazı spektrumlarda ise, bu piklerin aromatik hidrojenlere ait piklere karıştığı düşünülmektedir.

Literatürde yapılan taramalarda bu bileşiklere rastlanmamıştır. Bu tür bileşiklerin antimikrobiyal, virostatik, sitostatik, antienflamatuvar, analjezik, antikonvulzan, merkezi sinir sistemi depresanı, antihistamik, hipotansif, diüretik, herbisit, antihelmintik, antifungal, pestisit, insektisit özellikler gösterdiği belirtilmiştir (2). Bu bileşiklerin, yapılarında bulunan arilazo ve triazolidin gruplarından dolayı farmasötik özellikler gösterebileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu maddelerin biyolojik aktiflikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Gupta D., Arora R., 'Synthesis and characterization of some new biologically active N¹-picolinoyl-4-(substituted-azo)pyrazoles and-pyrazolin-5-ones', *Acta Chimica Hungarica*, 118(1) : 79-83 (1985).
2. Benkli K., 'Bazı 3-arilamino-5-ariloksimetil [1,2,4] triazol türevlerinin sentezi ve antimikrobiyal etkilerinin araştırılması', Doktora tezi, *Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, 1-2 (1996).
3. Wolff E., 'Burger's Medicinal Chemistry and Drug Discovery, *Wiley-Interscience Publication*, California, 2 : 647-648 (1998).
4. Wolff E., 'Burger's Medicinal Chemistry, Part 3', *Wiley-Interscience Publication*, California, 1049-1053 (1996).
5. İnternet: Zhejiang Juhua Co., Ltd. Lanxi Agrochemical Factory <http://www.lxny.com/plc.html> (2000).
6. Schlicht C., 'Model Studies Toward Six-Membered Ring Formation with Oxi-ene Reactions', Doctorate thesis, *Natural Sciences, Swiss Federal Institute of Technology*, Zurich, 1-14 (2005).
7. Xidos J., 'A theoretical study of stereoselectivity in the Dies-Alder reactions', Doctorate thesis, *Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland*, 1-3 (1999).
8. Nesterenko V., 'Mechanism, stereoselectivity and synthetic applications of the nitroso ene reaction', *2003 Spring Seminars*, 33-40 (2003).
9. Dişli A., Kaya V., Gülce A., Yıldırım Y., 'Synthesis of 3-arylaZO-3-pentene-4-ol-2-ones', *Org. Prep. Proc.Int.*, 36(1) : 96-98 (2004).
10. Williams A., Butler B., 'Mechanistic studies of the reaction of 4-substituted 1,2,4-triazoline-3,5-diones with β -dicarbonyl compounds, *J. Org. Chem.*, 45 : 1232-1239 (1980).
11. Aronov A., Dettmer K., Christiansen A., Cornel J., Hammock D., 'Development of a HPLC/Tandem-MS method for the analysis of the larvicides methoprene, and kinoprene at trace Levels Using Diels-Alder Derivatization', *J. Of Agricultural and Food Chem.*, 53 : 3306-3312 (2005).
12. Elmes Y., Stratakis M., Orfanopoulos M., 'Reactions of triazolinediones with cis-alkenes. A highly regioselective ene reaction', *Tetrahedron Letters*, 30(49) : 6903-6906 (1989).

13. Baran S., Guerrero A., Corey J., 'The first method for protection-deprotection of the indole 2,3- π bond', *Organic Letters*, 5(11) : 1999-2001 (2003).
14. Elemes Y., Orfanopoulos M., 'Triazolinedione additions to alkenes in protic solvents. A remarkable temperature dependence of the competing reaction paths', *Tetrahedron Letters*, 32(23) : 2667-2670 (1991).
15. Vassilikogiannakis G., Stratakis M., Karabatsos J., Orfanopoulos M., 'Mechanistic studies in the reaction of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione with 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene', *J. Heterocyclic Chem.*, 33 : 993-995 (1996).
16. Vassilikogiannakis G., Stratakis M., Orfanopoulos M., 'Primary and secondary H/D isotope effects in the addition of triazolinedione to 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene. Mechanistic insights into the reaction pathways', *Arkivoc*, 13 : 9-16 (2002).
17. Adam W., Nestler B., Pastor A., Wirth T., 'Hydroxy-directed diastereoselective ene reaction of triazolinediones with chiral allylic alcohols', *Tetrahedron Letters*, 39 : 2625-2628 (1998).
18. Adam W., Bottke N., Krebs O., Lykakis I., Orfanopoulos M., Stratakis M., 'Ene reaction of singlet oxygen, triazolidione, and nitrosoarene with chiral deuterium-labeled allylic alcohols: the interdependence of diastereoselectivity and regioselectivity discloses mechanistic insights into the hydroxy-group directivity', *J. Am. Chem. Soc.*, 124 : 14403-14409 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : OĞUZ, Maksude
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 22.08.1979 Nevşehir
Medeni hali : Bekar
e-mail : m.oguz50@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2006
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Öğretmenliği	2003
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2002
Lise	Nevşehir Anadolu Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-2006	HEIM Kan Ayrım Kiti Fabrikası	Kalite Kontrol Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca