

**BAZI 5-SÜBSTİTÜE-1H TETRAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

Özlem AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

**BAZI 5-SÜBSTİTÜE-1H TETRAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

Özlem AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2006
ANKARA**

Özlem AYDIN tarafından hazırlanan BAZI 5-SÜBSTİTÜE-1H-TETRAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Tahsin UYAR

Üye : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye : Prof. Dr. Beytiye ÖZGÜN

Üye : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Üye : Prof. Dr. Lemi TÜRKER

Tarih :29/09/2006

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.

Özlem AYDIN

**BAZI 5-SÜBSTİTÜE-1H TETRAZOL
TÜREVLERİNİN SENTEZİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem AYDIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, malononitrilin bazı fenildiazenil malononitril türevleri ve beş tanesi yeni olan malononitrilin 5-sübstitüe-2H-tetrazol türevleri sentezlendi. Oluşan bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı.

**Bilim Kodu : 201.1.112
Anahtar Kelimeler : Malononitril, tetrazol
Sayfa Adedi : 61
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR**

**THE SYNTHESIS OF SOME
5-SUBSTITUE-1H-TETRAZOLE DERIVATES**

(M.Sc. Thesis)

Özlem AYDIN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2006

ABSTRACT

In this study, some of the phenyldiazenyl malononitrile derivatives and five new derivatives of the malononitrile's which are 5-substituted-2H-tetrazole derivatives have been synthesized.

Science Code	: 201.1.112
Key Words	: Malononitrile, Tetrazol
Page Number	: 61
Supervisor	: Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőması esnasında, bana destek olan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Hocam Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR' a saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında bana her zaman yardımcı olan Yrd.Doç.Dr. Ali DİŐLİ'ye, ve desteklerinden ötürü Araő Gör. Muharrem KAYA'a teşekkür ederim.

Aynı zamanda bu tezin hazırlanmasında bana yardımcı olan, Melek CANBULAT'a, Mehtap SALMAN'a, Murat Faruk US'a, Uzm. Ecz. Vahide Liman'a ve hayatımın her aőamasında benden manevi desteklerini esirgemeyen aileme özellikle annem Semra AYDIN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	17
2.3. Yöntem.....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
3.1. Mutlak Etil Alkol Eldesi.....	19
3.2. Etil Nitrit Sentezi.....	19
3.3. Sübstitüe Diazonyum Tuzlarının Hazırlanması-Genel Yöntem.....	19
3.4. Sübstitüe 2-(Fenildiazenil)malononitrilin Hazırlanması-Genel Yöntem.....	20
3.4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril sentezi.....	21

	Sayfa
3.4.2. 2-((2-Klorofenil)diazenil)malononitril.....	21
3.4.3. 2-((4-Klorofenil)diazenil)malononitril.	21
3.4.4. 2-(o-Tolildiazenil)malononitril.....	22
3.4.5. 2-(p-Tolildiazenil)malononitril.....	22
3.4.6. 2-((2-Nitrofenil)diazenil)malononitril.....	22
3.4.7. 2-((4-Nitrofenil)diazenil)malononitril.	22
3.4.8. 2-((2-Bromofenil)diazenil)malononitril	22
3.4.9. 2-((4-Bromofenil)diazenil)malononitril.....	23
3.4.10.2-((4-İyodofenil)diazenil)malononitril.....	23
3.5. Sübstitüe N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün Sentezi Genel Yöntem.....	23
3.5.1. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	24
3.5.2. N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	24
3.5.3. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	24
3.5.4. N'-o-Tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	24
3.5.5. N'-p-Tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	24
3.5.6. N'-(2-Nitrofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	25
3.5.7. N'-(4-Nitrofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	25
3.5.8. N'-(2-Bromofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	25
3.5.9. N'-(4-Bromofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	25
3.5.10. N'-(4-İyodofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür.....	26
4. SONUÇLAR.....	27
4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in FT-IR, ¹ H-NMR ve Kütle Spektrumu Verileri.....	27

	Sayfa
4.1.1. FT-IR spektrumu verileri	27
4.1.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri.	28
4.1.3. Kütle spektrumu verileri	29
4.2. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, ¹ H-NMR, ve Kütle Spektrumu Verileri.....	31
4.2.1. FT-IR spektrumu verileri	31
4.2.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri.	32
4.2.3. Kütle spektrumu verileri	33
4.3. N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, ¹ H-NMR Spektrumu Verileri.....	33
4.3.1. FT-IR spektrumu verileri	33
4.3.2. ¹ H-NMR spektrumu verileri.	35
4.4. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹ H-NMR Spektrumu Verileri	35
4.4.1. FT-IR spektrum verileri.....	36
4.4.2. ¹ H NMR verileri.....	37
4.5. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹ H-NMR Spektrumu Verileri.....	38
4.5.1. FT-IR spektrum verileri.....	38
4.5.2. ¹ H NMR verileri.....	39
4.6. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ¹ H-NMR ve Kütle Spektrumu Verileri.....	40
4.6.1. FT-IR spektrum verileri.....	40
4.6.2. ¹ H NMR verileri.....	41
4.6.3. Kütle spektrum verileri.....	42

	Sayfa
4.7. N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹ H-NMR Spektrumu Verileri.....	43
4.7.1. FT-IR spektrum verileri.....	43
4.7.2. ¹ H NMR verileri.....	44
4.8. N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, ¹ H- NMR ve Kütle Spektrumu Verileri	45
4.8.1. FT-IR spektrum verileri.....	45
4.8.2. ¹ H NMR verileri.....	46
4.8.3. Kütle spektrum verileri.....	47
4.9. N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, ¹ H- NMR Spektrumu Verileri.....	47
4.9.1. FT-IR spektrum verileri.....	48
4.9.2. ¹ H NMR verileri.....	49
4.10. N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹ H- NMR Spektrumu Verileri.....	49
4.10.1. FT-IR spektrum verileri.....	50
4.10.2. ¹ H NMR verileri.....	51
4.11. N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹ H-NMR Verileri.....	51
4.11.1. FT-IR spektrum verileri.....	52
4.11.2. ¹ H NMR verileri.....	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Süstitüe 2-(fenildiazenil) malononitrillerin FT-IR spektrum verileri.....	30

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.2. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in ¹ H-NMR spektrumu.....	28
Şekil 4.3. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in kütle spektrumu.....	29
Şekil 4.4. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.5. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in ¹ H-NMR spektrumu ...	32
Şekil 4.6. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in kütle spektrumu.....	33
Şekil 4.7. N'-(2-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 4.8. N'-(2-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.9. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.10. N'-(4-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H- NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.11. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	38
Şekil 4.12. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.13. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 4.14. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.15. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün kütle spektrumu.....	43
Şekil 4.16. N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	44

Şekil	Sayfa
Şekil 4.17. N ¹ -(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.18. N ¹ -(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.19. N ¹ -(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.20. N ¹ -(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün kütle spektrumu.....	48
Şekil 4.21. N ¹ -(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.22. N ¹ -(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.23. N ¹ -(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.24. N ¹ -(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.25. N ¹ -(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.26. N ¹ -(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

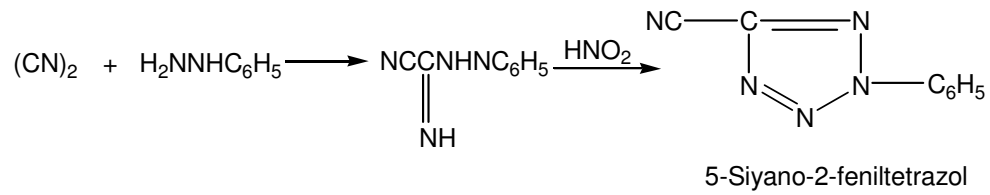
Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
δ	Kimyasal kayma
Kısaltmalar	Açıklama
$^1\text{H-NMR}$	1H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
CDCl_3	Döterokloroform
DMSO-d_6	Döterodimetilsülfoksit
DMF-d_7	Döterodimetilformamit

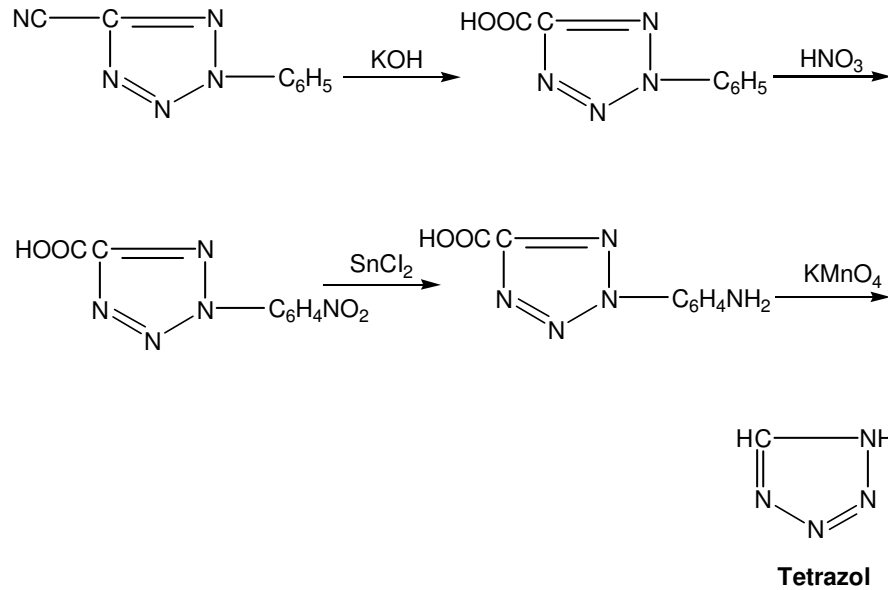
1. GİRİŞ

Tetrazoller, bir karbon atomu ve dört azot atomundan oluşmuş, iki doymamışlık içeren beşli halka yapısında, organik heterosiklik bileşiklerdir.

Tetrazol ilk olarak 1885 yılında J.A.Bladin tarafından siyanojen ve fenilhidrazinin kondensasyon ürünü olan disiyanofenilhidrazin bileşiğinin incelenmesi sırasında bulundu. Nitröz asitle disiyanofenilhidrazinin reaksiyonu sonucu oluşan bu bileşik 5-siyano-2-feniltetrazol olarak adlandırıldı [1].

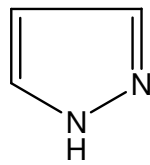


Bladin, çalışmasını 5-siyano-2-feniltetrazol bileşiğinin parçalanması ile oluşan tetrazolün varlığını kanıtlayarak destekledi [1,2].

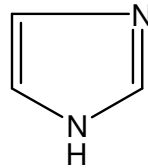


Tetrazol bileşiklerinin sistematik incelenmesi 20. yüzyılın ortalarından sonra başladı. Amerikalı ve Avrupalı bilim adamlarının bu alanda yaygın çalışmaları bilinmekteydi fakat bu bileşiklerin kimyasal özelliklerine ilişkin önemli çalışmaları Rus bilim adamları gerçekleştirmiştir.

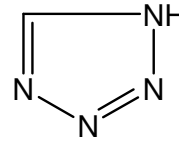
Bir karbon ve dört azot atomuna sahip tetrazol halka sistemi oldukça kararlı bir yapıya sahiptir ve bu kararlılık, 5-siyano-2-feniltetrazol'ün tetrazole parçalanması sırasında asidik, bazik, yükseltgen ve indirgen maddelere karşı direnci ile gösterilmiştir [1,2]. Tetrazol için hesaplanan rezonans enerji değeri diğer heterohalkalardan oldukça yüksektir. Tetrazol için rezonans enerjisi 230-260 kJ/mol, imidazol için 60 kJ/mol, pirazol için 122 kJ/mol'dür. Tetrazol molekülü düzlemseldir ve karbondan bir, pirol azotundan iki, piridin azotlarının her birinden gelen birer elektron olmak üzere toplam altı elektrona sahip aromatik özellikte bir bileşiktir [2]. Tetrazol halkasının π -elektron sistemi ve endosiklik azot atomu üzerinde elektron çiftinin var olması bu heteroatomların çeşitli elektrofilik maddelerin saldırısına uğramaya açık hale getirir [7].



Pirazol

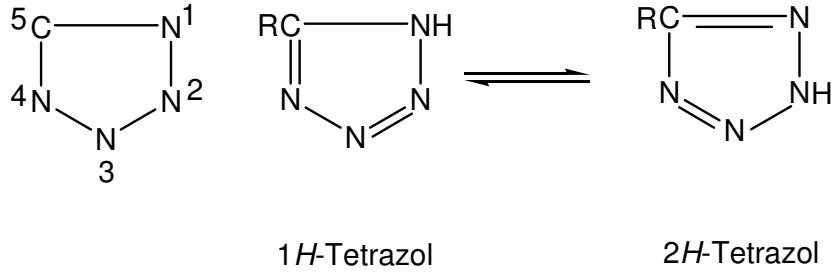


İmidazol



Tetrazol

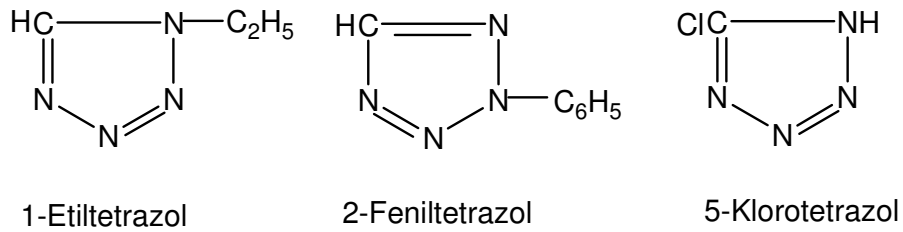
Tetrazoller başlıca 1H ve 2H-tetrazoller olarak belirtilirler ve nasıl numaralandırıldıkları aşağıda gösterilmiştir [2,3].



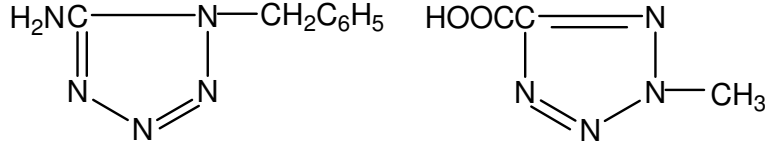
N-sübstitüe olmamış tetrazoller hem 1*H*- hem de 2*H*- tautomerini içerebilir ve bu iki hal çözelti içinde dengededir. Genel şartlarda, yüksek polariteye sahip çözücüler ve kolay elektron veren sübstitüentler 1*H*-tetrazol fraksiyonunu arttırlar. ^{15}N NMR spektroskopisiyle alınan sonuçlara göre DMSO'da çözülmüş tetrazol çözeltilisinin denge karışımında %90-99 oranında 1*H*-tetrazol tautomerini içerdiği belirlenmişken 5-siyano ve 5-triflorometiltetrazol çözeltilerinin büyük miktarda 2*H*-tautomerini içerdiği görülmüştür. X-ışınları sonuçlarına göre ise katı halde 1*H*-tautomeri görülürken sıvı halde 1*H*-ve 2*H*-arasında, sübstitüente bağlı olarak bir dengenin var olduğu saptanmıştır. Gaz fazında ise hem yüksek güçlü fotoelektron spektroskopisi sonuçları hem de teorik çalışmaların sonuçlarına göre 2*H*-tautomerinin daha fazla bulunduğu kanıtlanmıştır [5,6,7].

Tetrazolün monosübstitüe türevleri için 3 farklı yapı, disübstitüe türevleri için 2 farklı yapı vardır [1].

Monosübstitüe Tetrazoller



Disübstitüe Tetrazoller



1-Benzil-5-aminotetrazol

2-Metiltetrazol-5-karboksilikasit

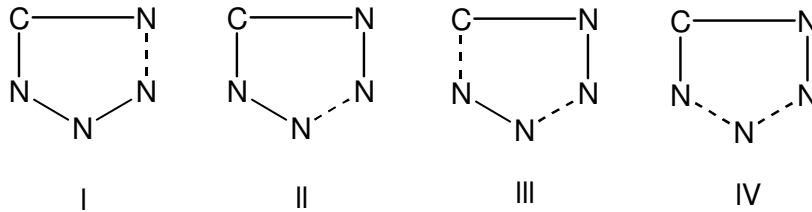
Tetrazollerin pek çoğu kristal yapıdaki katı maddelerdir. Tetrazol ailesinin en basit üyesi olan sübstitüe olmamış tetrazol, hafif karakteristik kokulu sarı renkli bir katıdır. Suda ve alkolde kolayca, eter ve benzende ise az çözüdür. Tetrazolün erime noktası 156°C'dur. 2-Monosübstitüe tetrazollerin kaynama ve erime noktaları 1-monosübstitüe türevlerine göre genellikle daha düşüktür. 5-Monosübstitüe tetrazoller ise H-bağı yaptığı için genellikle 1 veya 2-monosübstitüe izomerlerinden daha yüksek sıcaklıkta kaynarlar ve daha yüksek sıcaklıkta erirler [1,8].

Tetrazol zayıf asidik özelliktedir ve asitliği asetik asite yakındır (pKa=4,76). 5-monosübstitüe tetrazollerin asitliği 5 konumundaki sübstitüentin yapısından oldukça çok etkilenir. Tetrazolün asitliği 5 konumundaki elektron çekici grup varlığında artmakta ve elektron verici grup olduğunda ise azalmaktadır [1,9,5].

Bazı tetrazoller bazik özellik de gösterir; tetrazollerin bazlık gücünün anilinden daha zayıf olduğu belirlenmiştir [1,5].

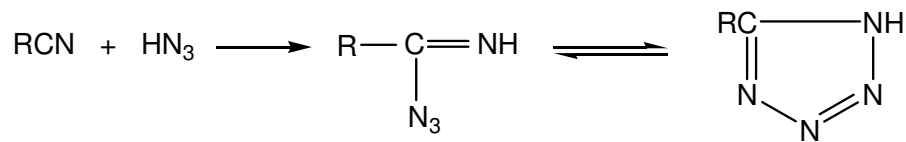
Tetrazol bileşikleri, muhtemelen tetrazol halkaları biyoaktif karboksilik asitler gibi davrandıklarından biyolojik aktivite sergilerler. Tetrazol halkası karboksilli asitlere göre daha kararlı davranmaktadır [10].

Tetrazol türevlerinin elde edilmeleri için pek çok yöntem olmasına rağmen bunları dört grupta toplayabiliriz [1,2,11,12].

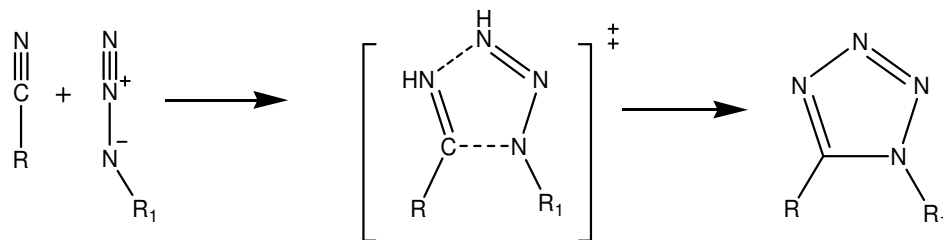


I. 1,2 bağı oluşumu (veya 1,2 ve 4,5 bağları)

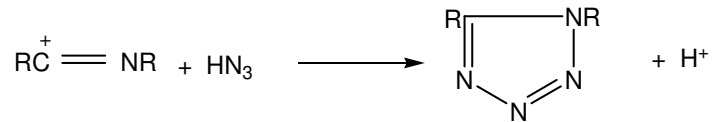
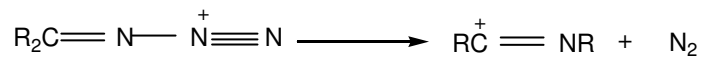
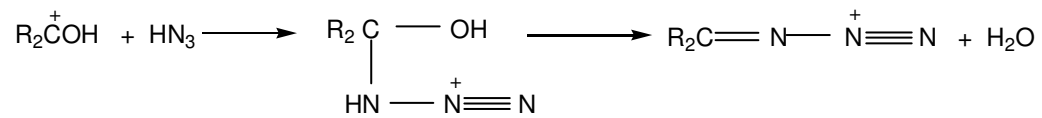
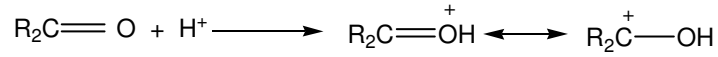
Hidrozoik asit ya da azürler karbon-azot doymamış bağı içeren bileşiklere (örneğin; siyanürler, siyanatlar, tiyosiyanatlar ve karbodiimittlere) katılır [1,13]. Tepkime araürününün imit azür yapısında olduğu düşünülmektedir. Bu yöntemle 5-alkiltetrazoller yüksek verimle elde edilmesine rağmen reaksiyonun tamamlanması için birkaç gün gerekebilir. Hidrozoik asit yerine sodyum azür ya da amonyum azür kullanılarak bu süre kısaltılabilir [1,2,7].



Organik azür bileşikleri ve RCN (nitriller) kullanıldığında, [2+3] katılması ile, alkil tetrazoller oluşur [23].

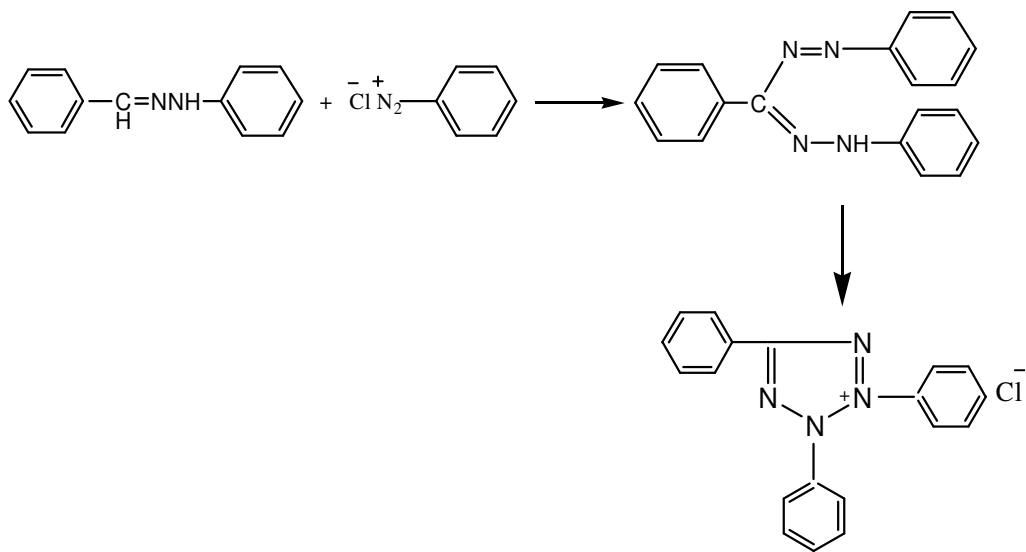


Tetrazol oluşumu için en önemli yöntemlerden biri de kuvvetli asitler varlığında ketonlarla azürler arasındaki Schmidt reaksiyonudur [1].



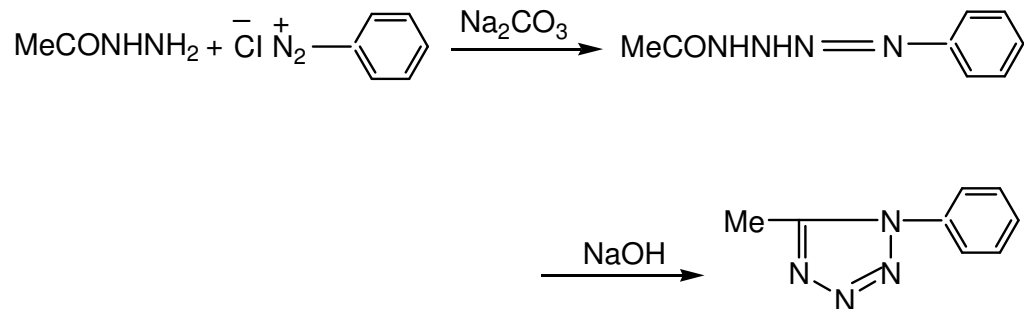
II. 2,3 bağı oluşumu

Formazanlar, diazonyum tuzları ile aldehit arilhidrazonların reaksiyonundan meydana gelir. Formazanlar oksidatif halka kapanması ile tetrazol oluşturur [1,2,11].



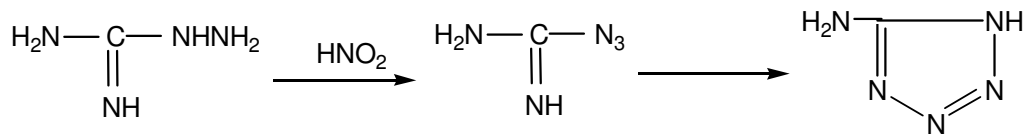
III. 2,3 ve 4,5 bağı oluşumu

2,3 ve 4,5 bağlarının ikisi de açilhidrazinlerle diazonyum bileşiklerinin bazik ortamdaki tepkimelerinde 1,5-disübstitüe tetrazol biçiminde oluşur [1,2].

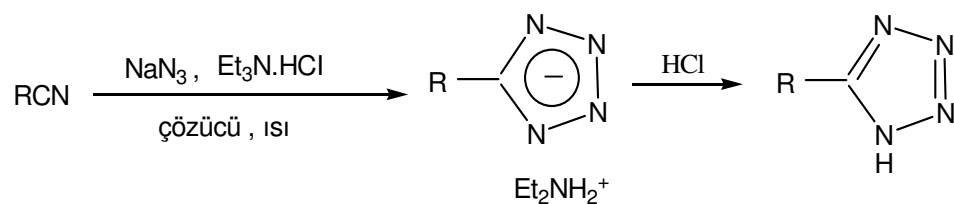


IV. 2,3 ve 3,4 bağı oluşumu

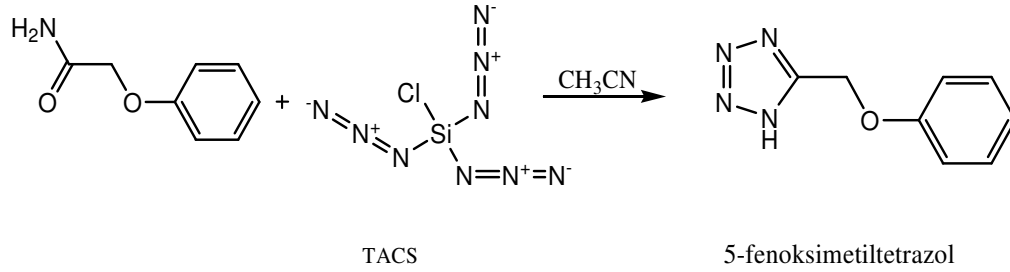
2,3 ve 3,4 bağları aminoguanidin ve nitroz asidin reaksiyonu ile oluşur [1,2,11].



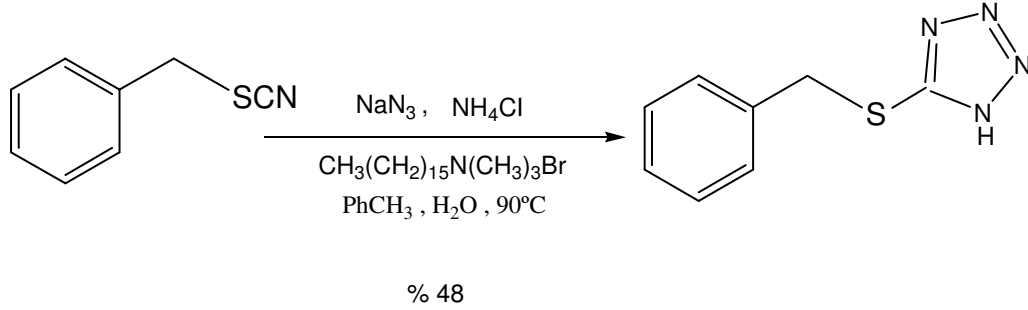
Robert Lofquist 1958 yılında amonyum klorür ve sodyum azürden hidrozoik asit oluşumu yoluyla 5-sübstitüe tetrazollerini pratik bir şekilde sentezlemişlerdir [14].



Abdel-Aziz ve Saad Elmorsy 1997 yılında triazidoklorosilan'ı (TACS) azür transfer maddesi olarak kullanarak birincil amitlerden 5-sübstitüe tetrazollerini sentezlemişlerdir.[24].

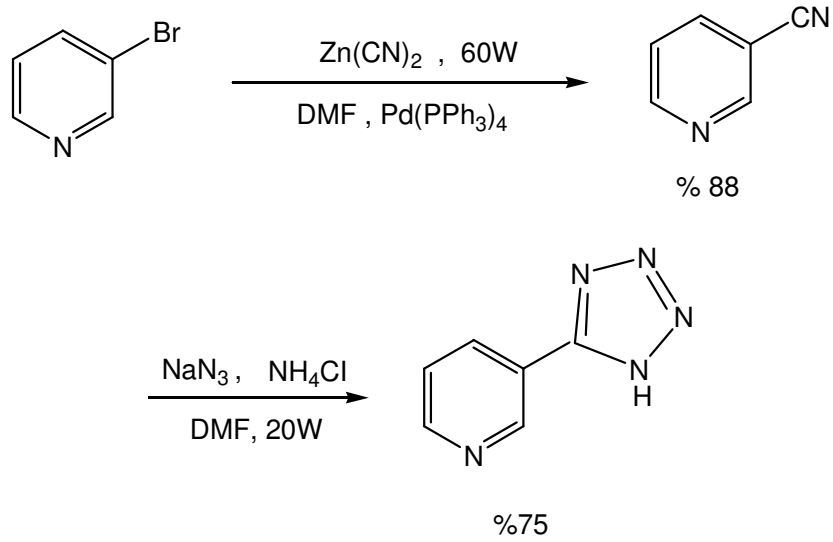


Jursic ve LeBlanc 1998 yılında yaptıkları çalışmada benziltiyosyanattan 5-benziltiyotetrazolü bir faz transfer katalizörü kullanarak %48 verimle sentezlemişlerdir [14].

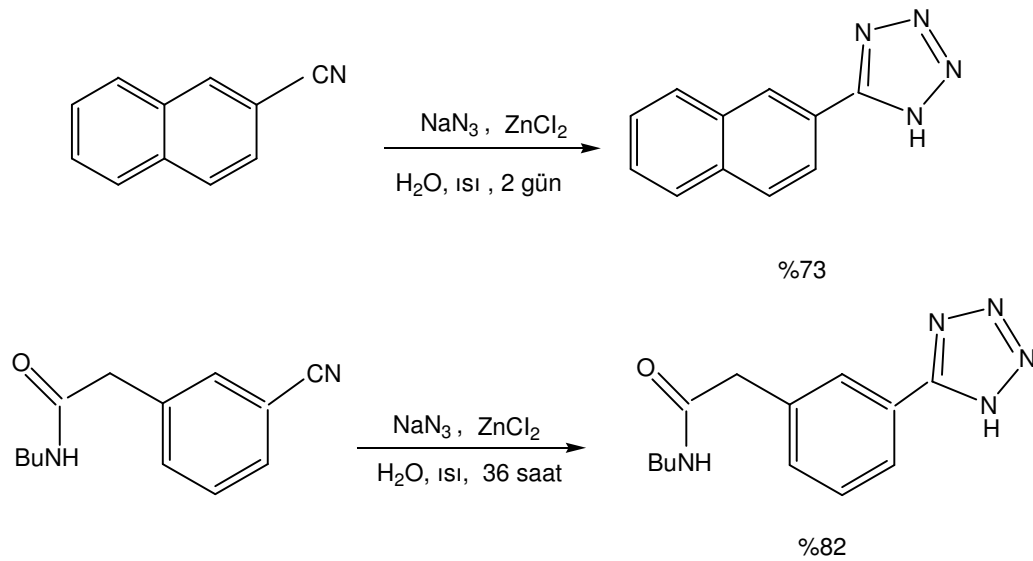


Tetrazollerin siyano gruplarından sentezi son dönemlerde oldukça dikkat çekmektedir ve yeni sentez yöntemleri peş peşe ortaya çıkmaktadır. Tetrazoller kimyasalların önemli bir sınıfını oluşturmasına rağmen tetrazollerin siyano gruplarından sentezi oldukça sınırlı ve birkaç dezavantaja sahiptir. Genellikle reaksiyonlar uzun sürmektedir ve reaksiyonların tamamlanabilmesi için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Ayrıca azür kaynaklarını ve çözücülerini seçmek de zordur çünkü kullanılacak çözücü ve reaktif çeşidi çok azdır. Bu dezavantajları gidermek için Alterman ve Hallberg 2000 yılında, aril ve vinil nitrilleri, onlara karşılık gelen bromürlerden mikrodalga ortamında ve paladyum katalizörü ile yüksek verimlerde elde etmişler ve bu nitrillerden

de aril ve vinil tetrazollerini amonyum azürler üzerinden yine aynı yöntemle sentezlemişlerdir [15,22].

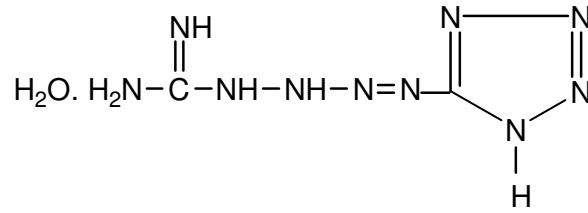


Sharpless ve Demko, 2001 yılında yaptıkları çalışmada nitrillerden tetrazol sentezlemek için çözücü olarak suyu kullanmışlardır [16].



Tetrazollerin kullanım alanları

Azot atomlarından sübstitüe olmamış tetrazoller asidik özelliğe sahip oldukları için metallerle tuz oluştururlar. Tetrazollerin gümüş ve bakır tuzları ısıtıldığında şiddetle patlar ve bu yüzden tetrazol türevleri patlayıcı maddelerde ateşleme bileşeni olarak kullanılır. Ateşleme bileşeni olarak kullanılan tetrasen yapısında tetrazol halkası bulunan bir bileşiktir [1,17].

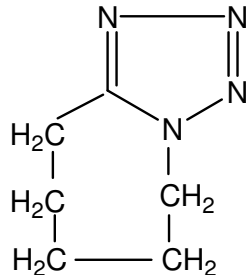


Tetrasen

4-Guanil-1-(5-tetrazolil)tetrazenhidrat

Tetrazoller, karboksilik asit gruplarından daha kararlı oldukları için yeni geliştirilen ilaçlarda karboksilli asit grupları yerine tetrazol grupları tercih edilir. Buna bağlı olarak son dönemlerde tetrazol türevleri antikanser, antimikrobiyal, antihipertansif ve antialerjik ajanların sentezlerinde tercih edilmektedirler [20].

Pentametilentetrazol (kardiazol)'ün merkezi sinir sisteminde uyarıcı özelliği vardır ve klinik olarak barbitüratların yüksek dozundan kaynaklanan zehirlenmenin etkisiz hale getirilmesinde kullanılır [1,12].



Pentametilen-1,5-tetrazol
(Kardiazol)

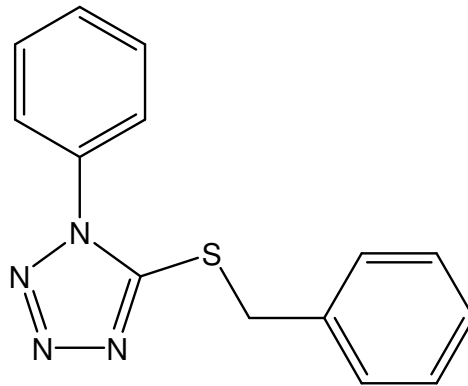
1,5-disübstitüe tetrazollerin alkil, sikloalkil, aril, amino ve amit grubu içeren türleri uyarıcı veya yatıştırıcı madde etkisi gösterirken, bazı 5-monosübstitüe tetrazoller ağrı kesici ve sakinleştirici aktiviteye sahiptir [1].

2,3-Difenil-5-undesiltetrazolyum klorür ve benzer tetrazol tuzları dezenfektan özellik göstermektedir [1].

Tetrazollerin metal tuzlarının suda ki yüksek çözünürlüğü nedeniyle yeni boyar maddelerin sentezlerinde kullanımları sıklaşmıştır [20].

5-Aminotetrazolden çıkarak sentezlenen azo boyaları tekstilde ağartıcı olarak kullanılır [1].

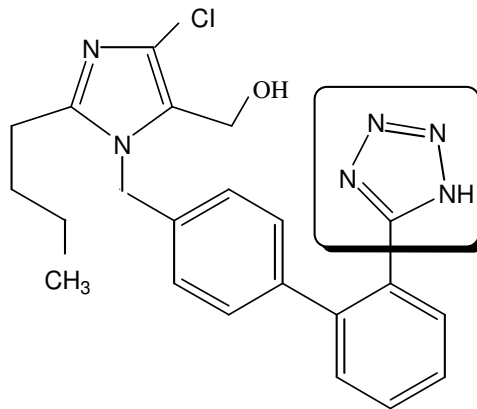
1-Aril-5-benziltiyotetrazollerin antitüberküler aktivite gösterdiği belirlenmiştir [18].



5-(benziltiyo)-1-fenil-1*H*-tetrazol

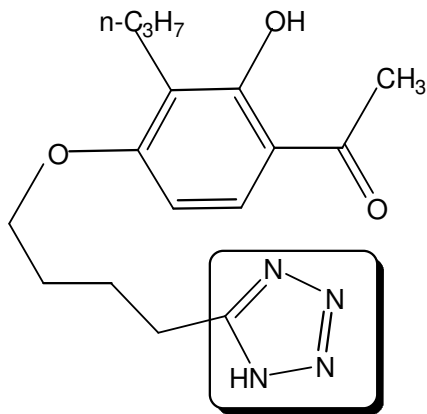
Tetrazoller farmakolojik araştırmalarda oldukça önemlidir. N-sübstitüe olmamış tetrazoller (5-sübstitüe-1*H*-tetrazoller) son yıllarda ilaç yapımında oldukça sık kullanılmaya başlandı [14]. Patent literatürlerinde yapılan kapsamlı bir araştırmaya göre tetrazol içeren ilaç maddelerinin büyük çoğunluğu aril tetrazollerdir. Bu yapıların da büyük bir kısmı bifeniltetrazol

iskeleti içerir. Örneğin; hipertansiyon tedavisi için 1994 yılında kullanılmaya başlanan Losartan bifeniltetrazol yapısı içerir [14,19].



Losartan

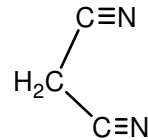
Astım tedavisi için kullanılan Tomelukast alifatik bir gruba bağlı tetrazol halkası içermektedir [14].



Tomelukast

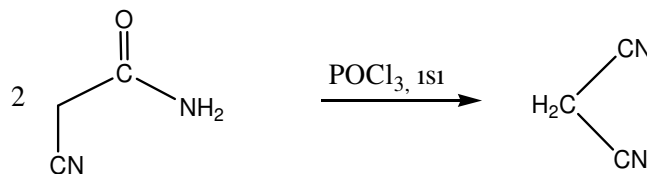
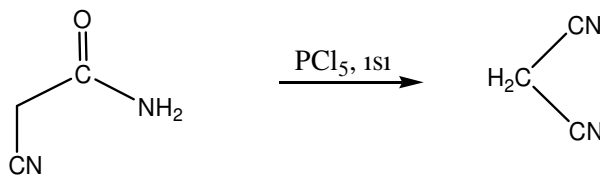
Malononitril

Malononitril, sistematik adıyla propandinitril $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ kapalı formülüyle nitril sınıfındandır. Malononitril kristal yapıda, $34\text{ }^\circ\text{C}$ eriyen katı bir maddedir [25].

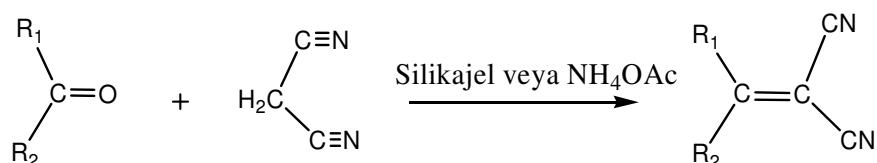


Malononitril

Malononitril %80-%96 verimle inorganik tuzların varlığında siyanoasetamid ve POCl_3 veya PCl_5 reaksiyonuyla elde edilir [25,26].



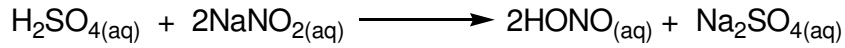
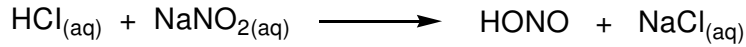
Aktif metilen protonlarının varlığına bağlı olarak malononitril C-C bağı oluşum reaksiyonlarında oldukça kullanışlıdır. Malononitril, su içindeki $\text{pK}_a = 11$ değeri ile nispeten asidiktir ve bu da malononitrilin Knoevenogel kondensasyonlarında kullanılmasını sağlar [25,27].



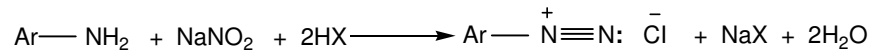
Malononitrilin bu reaksiyona girme kabiliyeti, malononitrili tıp ve kimyasal araştırmalarda, aynı zamanda endüstri ve tarım kimyasında başvuru olan önemli bir kimyasal yapar. Malononitril, ilaçların sentezinde (triamteren, adenin, ve vitamin B1 gibi...), pestisitlerde, boyar madde sentezlerinde ve sentetik fiberlerde kullanılan önemli bir yapı taşıdır [25].

Diazonyum tuzları

Diazonyum tuzları nitröz asitin birincil alifatik aminler ya da aril aminler ile tepkimesinden oluşur. Nitröz asit (HONO) zayıf ve kararsız bir asittir. Bu nedenle kullanılacağı zaman tepkime ortamında hazırlanmalıdır. Genellikle sodyum nitrit (NaNO_2) ile kuvvetli bir asidin tepkimesinden elde edilir [29].



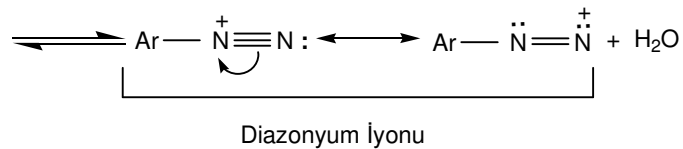
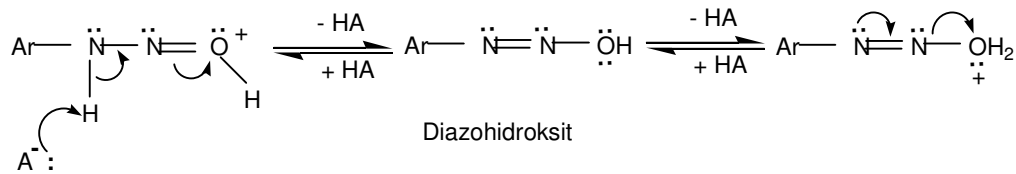
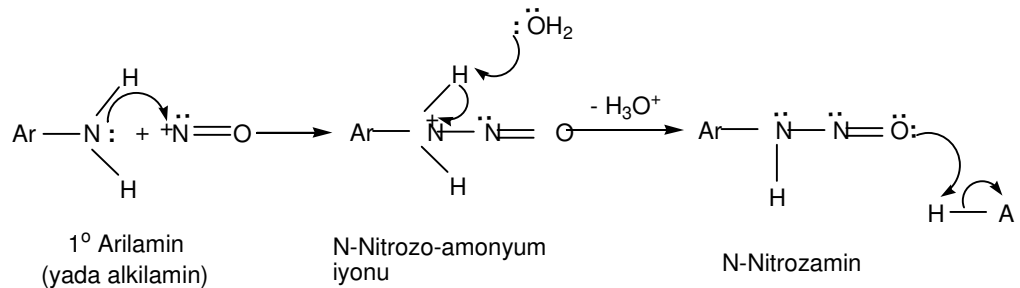
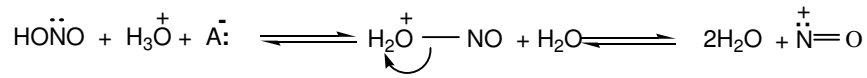
Diazonyum tuzlarını hazırlamak için en genel yöntem, bir aromatik aminin sulu mineral asitteki çözeltisini düşük sıcaklıkta NaNO_2 ile etkileştirmektir. Birincil aromatik aminin sulu NaNO_2 çözeltisi ile muamele edilmesiyle alifatik birincil aminlerdekinin aksine azot ayrılmaz, onun yerine çözünen diazonyum tuzu meydana gelir. Çok kolay gerçekleşebilen bu tepkimeye diazolama denir. Diazolama tepkimeleri ilk kez 1858 yılında Griess tarafından bulunmuştur. Diazolama tepkimesi aşağıdaki gibidir [30].



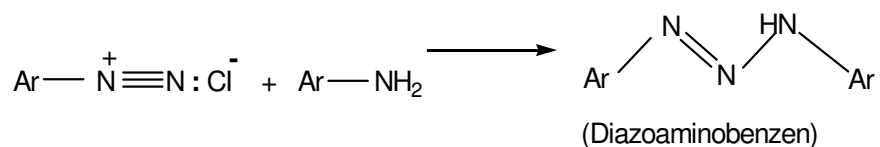
Birincil amin

Arendiazonyum tuzu

Diazolama



Aromatik diazonyum tuzunun oluşmasında kullanılacak olan asidin miktarı önemlidir ve bir eşdeğer mol amin için üç eşdeğer mol asit gerekir. Bu asidin bir eşdeğer molü aminle tuz oluştururken, bir eşdeğer molü sodyum nitritle nitroz asit vermekte; üçüncü eşdeğer molü ise meydana gelen diazonyum tuzunun kararlı olmasını sağlamaktadır. Yani diazaminobenzen oluşumunu engellemektedir.



Alifatik diazonyum tuzları çok kararsızdır. Düşük sıcaklıklarda bile bozunarak azot gazı çıkışıyla birlikte karbokasyonlar oluştururlar. Bu karbokasyonlar da proton kaybederek alkenleri, su ile tepkimeye girerek alkoller ve halojenürlerle tepkimeye girerek alkil halojenürleri oluştururlar.

Aromatik diazonyum tuzları ise daha kararludur ve 0-5 °C'da bozunmadan bekletilebilir. Aromatik diazonyum tuzları, pek çok aromatik bileşiğin sentezinde ara ürün olarak kullanılan önemli bileşiklerdir ve sulu çözeltileri kolayca hazırlanabilir. Diazonyum tuzları suda çözünür eterde ve diğer organik çözücülerde çözünmezler. Isıtıldıkları veya kuru oldukları zaman bozunurlar. Kuru diazonyum tuzları da hazırlanabilir, özellikle elektron çekici sübstitüentleri bulunan tuzlar kararludur.

Birincil arilaminlerin diazolama tepkimeleri oldukça önemlidir. Çünkü diazonyum gurubu $\text{—N}^{\oplus}\equiv\text{N}^{\bullet}$ diğer fonksiyonel gruplarla yer değiştirebilir. Aromatik diazonyum tuzlarının çoğu 5-10 °C'un üzerinde kararsızdırlar ve kurutulduklarında patlarlar. Çoğu diazonyum tuzu izole edilmeden yer değiştirme tepkimeleri verebilirler. Karışıma CuCl, CuBr, KI, vb reaktifler ilave etmek ve hafifçe ısıtmak yeterlidir. Bu arada yer değiştirme tepkimesi gerçekleşir ve azot gazı açığa çıkar [31].

2.MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

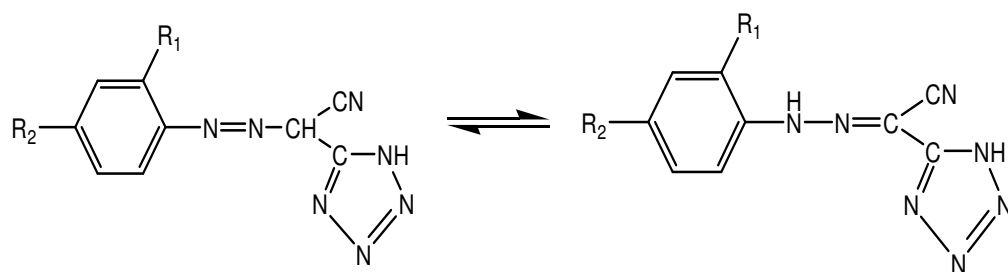
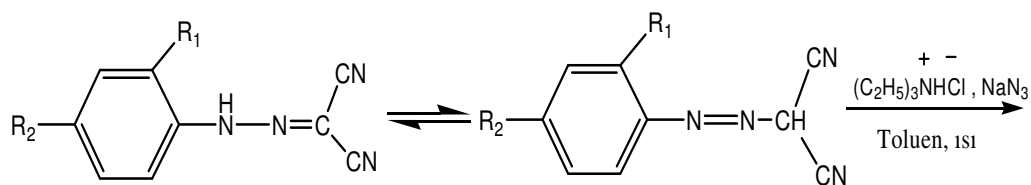
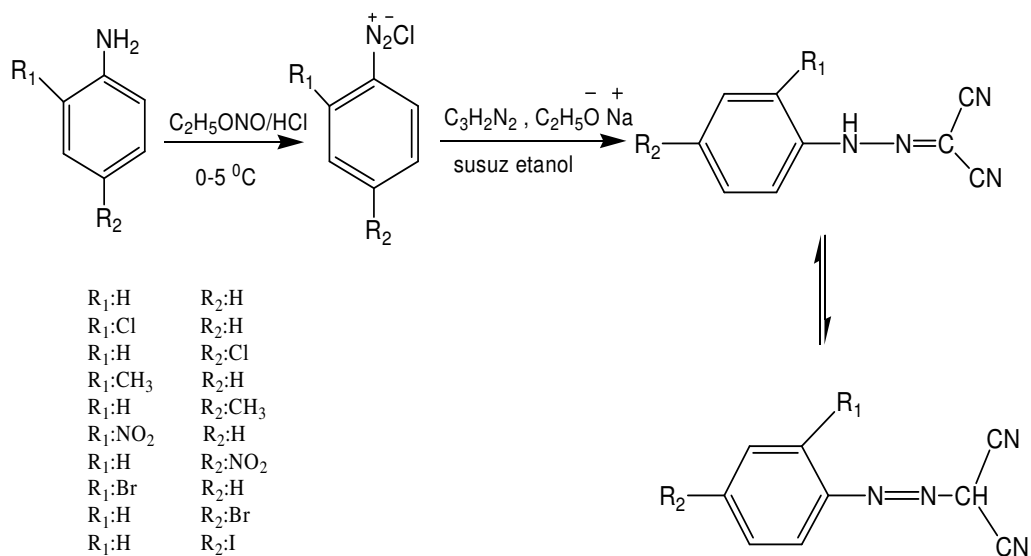
Anilin, 2-kloroanilin, 4-kloroanilin, o-toluidin, p-toluidin, 4-bromoanilin, 2-nitroanilin, 4-nitroanilin, 4-iyodoanilin, HCl (hidroklorik asit), toluen, etanol, DMSO-d₆, CDCl₃, metalik sodyum, NaN₃ (sodyum azür) Merck firmasından, C₃H₂N₂ (malononitril) Aldrich firmasından temin edildi. C₂H₅NO₂ (etil nitrit) laboratuvarında sodyum nitritten ve (C₂H₅)₃NHCl (trietilamonyum klorür) yine laboratuvarında trietilaminden sentezlendi. Kullanılan kimyasal maddeler sentezler için yeterli saflıkta olduğundan daha ileri bir saflaştırmaya gerek duyulmamıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

- ¹H-NMR spektrumları Bruker 300 MHz NMR cihazı ile alındı.
- FT-IR spektrumu MATTSON-1000 FT-IR cihazı ile alındı.
- Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallenkampf marka erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.
- Kütle spektrumları Thermo Finnigan GS/MS 4,5 versiyon cihazı ile alındı.

2.3. Yöntem

Reaksiyonlar iki ana basamakta gerçekleştirildi. Birinci aşamada malononitril türevleri, ikinci aşamada ise 5-sübstitüe-1H-tetrazoller sentezlendi. Malononitril türevlerini sentezlemek amacıyla öncelikle sübstitüe anilindiazonyum tuzları hazırlandı. Oluşan diazonyum tuzları malononitril ile etkileştirilerek 2-(fenildiazenil)malononitril türevlerine dönüştürüldü [28]. Sentezlenen bileşiklerin NaN₃ ile reaksiyonundan 5-sübstitüe-1H-tetrazol türevleri sentezlendi [21].



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Mutlak Etil Alkol Eldesi

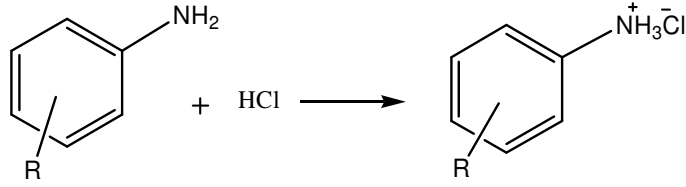
Bir miktar kalsiyum oksit (250 g) sıcaklığı 250 °C`da tutulan fırın içinde 6-8 saat süreyle bekletildi. Desikatör içine alınan kalsiyum oksit oda sıcaklığına gelene kadar bekletildi, sonra içinde 1 litre ticari etanol bulunan 2 litrelik balona ilave edildi. Karışım, balona geri soğutucu takılarak 5 saat süreyle hava banyosunda kaynatıldı. Bir gece dinlenmeye bırakılan karışım daha sonra hava banyosunda damıtıldı. Elde edilen etil alkol tekrar 2 litrelik balona alınarak içine 5 gram magnezyum şerit ve 0,5 g iyot eklendi. Karışım balona geri soğutucu takılarak 3 saat süreyle hava banyosunda kaynatıldı. Daha sonra saf etil alkol bu karışımın damıtılmasıyla elde edildi [33].

3.2 Etil Nitrit Sentezi

Bir miktar sodyum nitrit (37g) 250 mL`lik balonda su içerisinde (70 mL) çözüldü. Bu çözelti tuz-buz banyosuna yerleştirildi, üzerine etil alkol (60 mL) ilave edildi. Daha sonra yavaş yavaş 42 mL hidroklorik asit (%35 lik) ilave edildi. Balon tuz-buz banyosundan çıkartıldı ve oluşan etil nitrit damıtılarak ayrıldı. Bu işlem sırasında toplama kabı tuz-buz banyosunda tutuldu. Sentezlenen etil nitrit buz dolabında muhafaza edildi [33].

3.3: Sübstitüe Diazonyum Tuzlarının Hazırlanması-Genel Yöntem

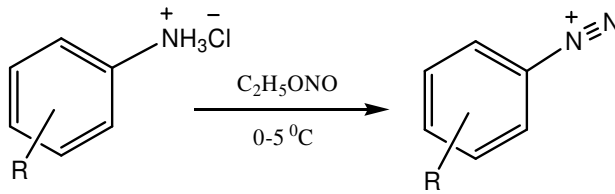
Uygun miktarda sübstitüe anilin (0,05 mol) alınıp üzerine damla damla 13,5 mL (0,1 mol) HCl ilave edilerek karıştırıldı ve tuz-buz banyosunda soğutuldu. Oluşan sübstitüe anilinyum klorür süzüldü ve etanolden kristallendirilerek kurutuldu.



R; -H, -Cl, -Br, -NO₂, -CH₃, -I

Oluşan sübstitüe anilinyum klorürden uygun miktarda (0,03 mol) alınıp 25 mL susuz etanolde çözüldü ve tuz-buz banyosunda soğutularak üzerine damla damla 5 mL (0,03 mol) etil nitrit ilave edildi. Diazonyum tuzları 5 °C un üzerinde bozunduğu için karışımın sıcaklığının 0-(-5) °C arasında kalmasına özen gösterildi.

Diazonyum tuzları aşağıdaki tepkimeye göre hazırlandı.

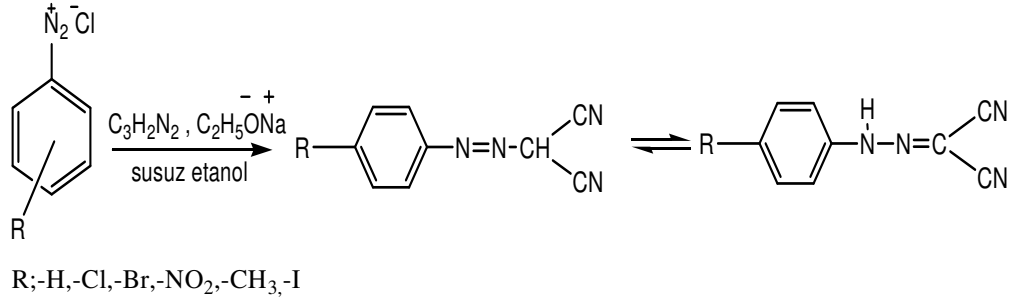


R; -H, -Cl, -Br, -NO₂, -CH₃, -I

3.4. Sübstitüe 2-(fenildiazenil)malononitrilin Hazırlanması-Genel Yöntem

Malononitrilden 1,98 g (0,03 mol) alındı ve 10 mL mutlak alkolle çözüldü. Ayrı bir kaptaki 0,7 g Na metali (0,03 mol) 25 mL mutlak etanolde çözüldü. Oluşan sodyum etoksit malononitril çözeltisi üzerine yavaş yavaş ilave edildi. 50 dakika karıştırıldı. Bu karışım daha önce hazırlanmış olan sübstitüe diazonyum tuzu karışımının üzerine damla damla ilave edildi. Sarı-kahverengi çökeleğin oluştuğu görüldü. 30 dakika karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan katı süzülerek ayrıldı. Süzüntüye su ilave edildiğinde sarı renkli bir çökelek oluştuğu görüldü. Çökme tamamlanana kadar su ilave edildi ve daha sonra oluşan bu sarı renkli çökelek süzülerek ayrıldı. Etanol-su çift

çözücüsünden kristallendirildi [28]. Kristaller süzülerek kurutuldu. İnce tabaka kromatografisi ile saflığı kontrol edildi ve bir sonraki basamakta kullanıldı.



3.4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril sentezi

Anilin'den 4,65 g (0,05 eşdeğer mol) çıkılarak Bölüm 3.3 ve 3.4 de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,372 g, verim % 85, e.n.= 130 – 132 °C. (Literatürdeki e.n.=134-136 °C) [28].

3.4.2. 2-((2-Klorofenil)diazenil)malononitril

2-Kloroanilin'den 5,6 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,688 g, verim %80, e.n.= .96-98 °C.

3.4.3. 2-((4-Klorofenil)diazenil)malononitril

4-Kloroanilin'den 5,6 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4 de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,04 g, verim %76, e.n.= 180 °C. (Literatürdeki e.n.=185 °C) [28].

3.4.4. 2-(o-Tolildiazenil)malononitril

o-Tolidin'den 4,6 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,29 g, verim %83, e.n.= 110 °C.

3.4.5. 2-(p-Tolildiazenil)malononitril

p-Tolidin'den 4,6 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,07 g, verim %75, e.n.= 143-145 °C.

3.4.6. 2-((2-Nitrofenil)diazenil)malononitril

2-Nitroanilin'den 6,15 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,69 g, verim %73, e.n.= 140-142 °C.

3.4.7. 2-((4-Nitrofenil)diazenil)malononitril

2-Nitroanilin'den 6,15 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 2,55 g, verim %69, e.n.= 145 °C. (Literatürdeki e.n.= 140-142 °C) [28].

3.4.8. 2-((2-Bromofenil)diazenil)malononitril

2-Bromanilin'den 4,71 g (0,03 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 3,49 g, verim %74, e.n.= 115-117 °C.

3.4.9. 2-((4-Bromofenil)diazenil)malononitril

4-Bromanilin'den 4,71 g (0,03 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 3,11 g, verim %66, e.n.= 146-147 °C.

3.4.10. 2-((4-İyodofenil)diazenil)malononitril

4-İyodoanilin'den 10,2 g (0,05 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.3. ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 3,06 g, verim %50, e.n.= 187-190 °C.

3.5. Sübstitüe N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil Siyanür'ün Sentezi-Genel Yöntem

Trietil amonyum klorürden 0,69 g (0,005 mol) alınıp 50 mL toluende süspansiyon haline getirildi ve iki boyunlu reaksiyon balonuna konularak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Karışan çözeltiliye yavaş yavaş 0,66 g (0,01 mol) NaN_3 katısı eklendi. Daha sonra Bölüm 3.3.ve 3.4. de belirtildiği gibi sentezlenen sübstitüe 2-(fenildiazenil)malononitril'den (0,005 mol) alınıp 50 mL toluende çözülerek damlatma hunisiyle çözeltiliye eklendi. Karışım geri soğutucu altında su banyosunda 8 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra su ile ekstrakte edildi ve sulu faz ayrıldı. Toluene fazı 2 kez daha su ile ekstrakte edildi. Sulu fazlar birleştirildi, elde edilen sulu faz pH=3-4 olana kadar seyreltik HCl ile asitlendirildi. Manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırıldı. Oluşan sarı renkli katı süzüldü, kurutuldu. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi.

3.5.1. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-(Fenildiazenil)malononitril'den 0,85 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,64 g, verim %75, e.n.= 210 °C (bozundu).

3.5.2. N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((2-Klorofenil)diazenil)malononitril'den 1,027 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,698 g, verim %68, e.n.= 164 °C (bozundu).

3.5.3. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((4-Klorofenil)diazenil)malononitril'den 1,027 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,64g, verim %62, e.n.= 198-200 °C (bozundu).

3.5.4. N'-o-Tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-(o-Tolildiazenil)malononitril'den 0,925 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,79 g, verim %85, e.n.= 195-196 °C (bozundu).

3.5.5. N'-p-Tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-(p-Tolildiazenil)malononitril'den 0,925 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,74 g, verim %80, e.n.= 206-208 °C (bozundu). (Literatürdeki e.n.= 207-209 °C) [21].

3.5.6. N'-(2-Nitrofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((2-Nitrofenil)diazenil)malononitril'den 1,08 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,63 g, verim %58, e.n.= 207-210 °C (bozundu).

3.5.7. N'-(4-Nitrofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((4-Nitrofenil)diazenil)malononitril'den 1,08 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,48 g, verim %44, e.n.= 176-178 °C (bozundu).

3.5.8. N'-(2-Bromofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((2-Bromofenil)diazenil)malononitril'den 1,25 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,78 g, verim %62, e.n.= 181 °C (bozundu).

3.5.9. N'-(4-Bromofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

2-((4-Bromofenil)diazenil)malononitril'den 1,25 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de belirtildiği gibi sentezlendi. Etanol-su çift çözücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,71 g, verim %57, e.n.= 198-200 °C (bozundu).

3.5.10. N'-(4-İyodofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür

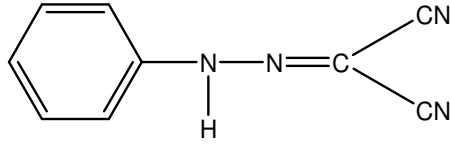
2-((4-İyodofenil)diazenil)malononitril'den 1,485 g (0,005 eşdeğer mol) kullanılarak Bölüm 3.5. de anlatıldığı gibi sentezlendi. Etanol-su çift

özücüsünden kristallendirildi. Ürün 0,74 g, verim %50, e.n.= 215-218 °C (bozundu).

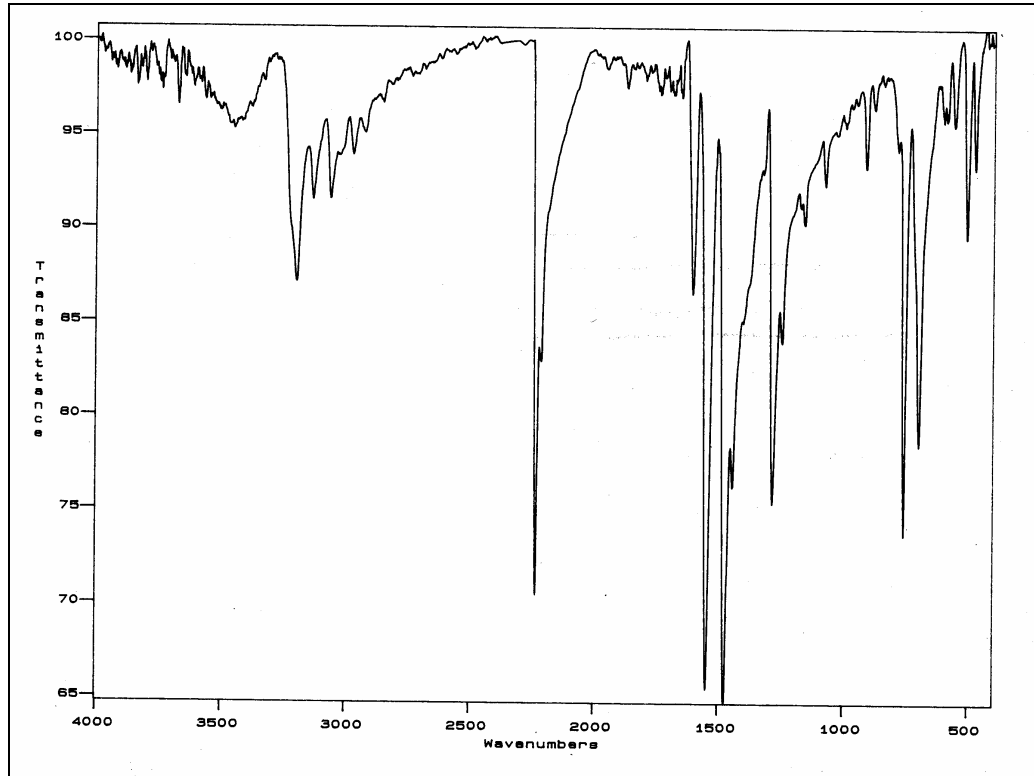
4. SONUÇLAR

4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektrumu Verileri

4.1.1. FT-IR spektrumu verileri



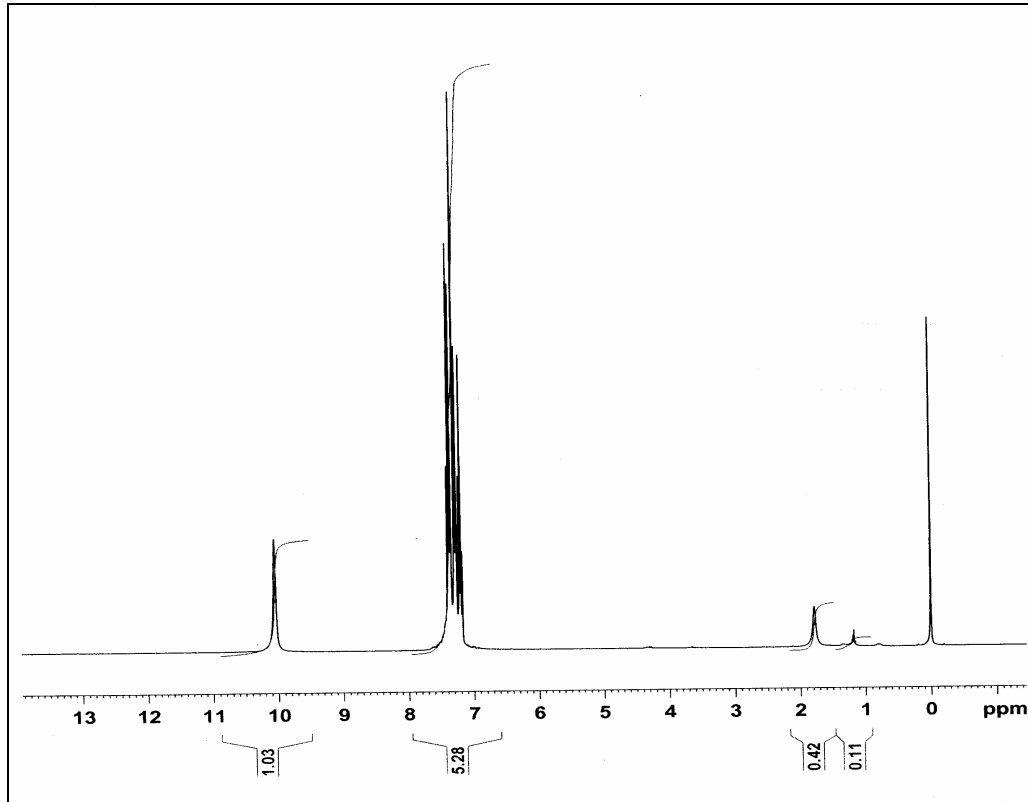
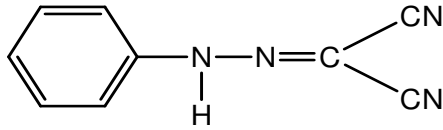
2-(Fenildiazenil)malononitril'in FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
3290 cm ⁻¹	N-H bağına ait gerilme bandı
3050 cm ⁻¹	aromatik C=C-H bağına ait gerilme bandı
2280 cm ⁻¹	-C-CN bağına ait gerilme bandı
1650 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme bantları

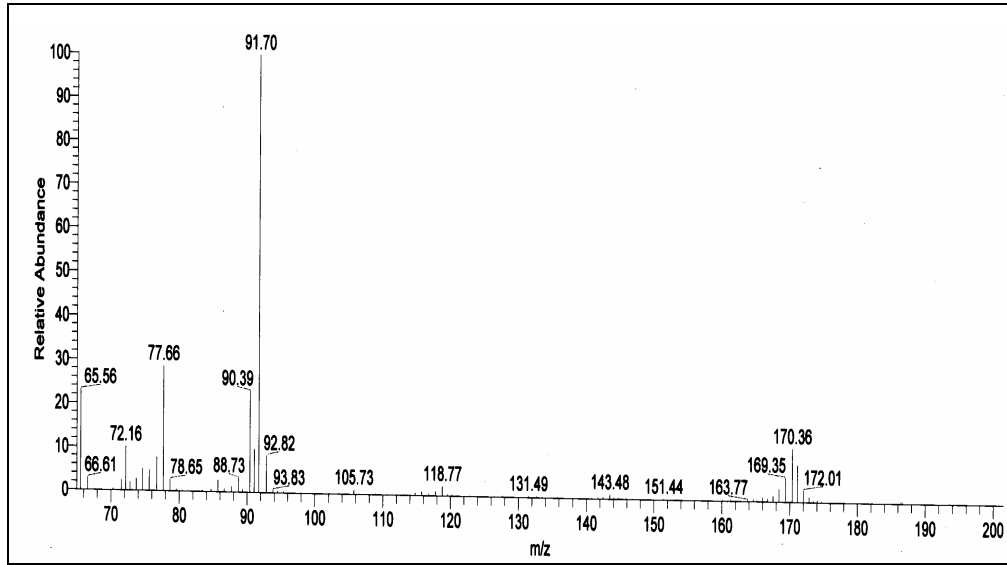
4.1.2. ¹H-NMR spektrumu verileri



Şekil 4.2. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in ¹H-NMR spektrumu

2-(Fenildiazenil)malononitril'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu CDCl_3 içerisinde alındı (Şekil 4.2.). δ 7,0-7,8 ppm de çıkan çoklu pikler (5H) aromatik halkadaki hidrojenlere ait piklerdir. δ 10,1 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna aittir.

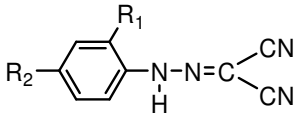
4.1.3. Kütle spektrumu verileri



Şekil 4.3. 2-(Fenildiazenil)malononitril'in kütle spektrumu

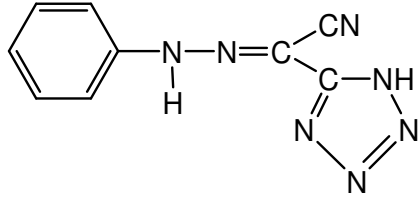
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 170 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.2.) $(\text{M})^+$ piki 170,36 da, yapıdan bir CN grubunun ayrılmasıyla oluşan katyona ait pik 143,48'de, ikinci CN grubunun ayrılmasıyla oluşan katyona ait pik ise 118,77 de görülmektedir. Ayrıca 92'de görülen pik azepinyum katyonuna aittir [32].

Çizelge 4.1. Sübstitüe 2-(fenildiazenil) malononitrillerin FT-IR spektrum verileri.

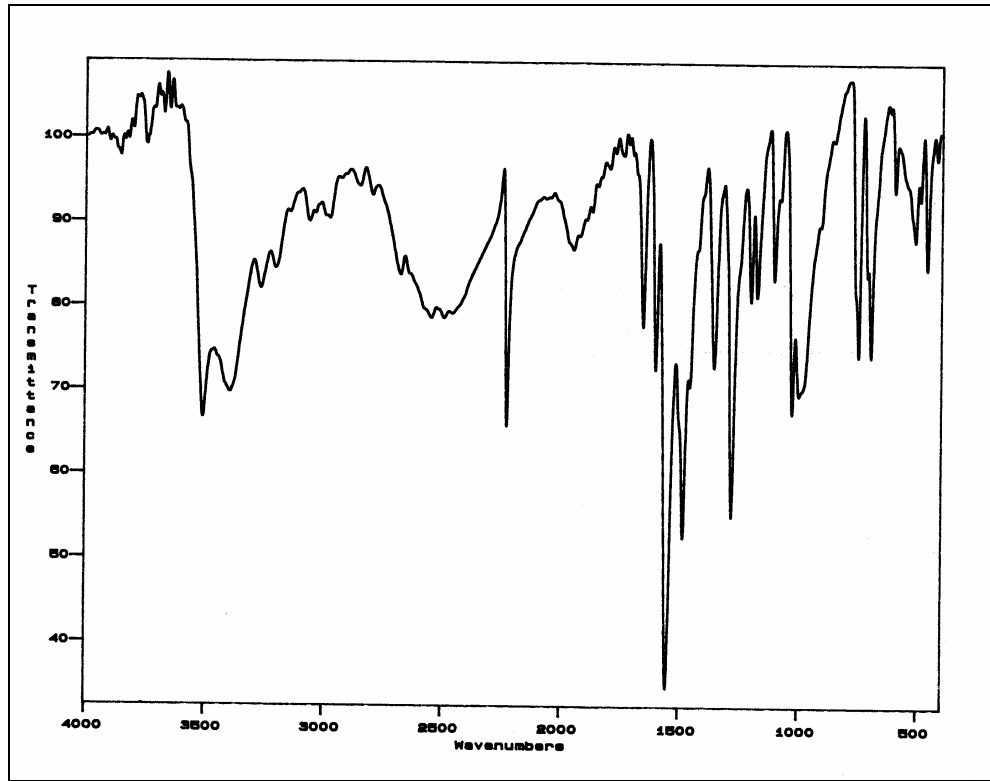
	N-H bağına ait gerilme bandı	Aromatik -C=C-H bağına ait gerilme bandı	-C-CN bağına ait gerilme bandı
R ₁ : -H R ₂ : -H	3236	3070	2228
R ₁ : -Cl R ₂ : -H	3330	3080	2220
R ₁ : -H R ₂ : -Cl	3350	3090	2225
R ₁ : -CH ₃ R ₂ : -H	3240	3050	2250
R ₁ : -H R ₂ : -CH ₃	3300	3100	2247
R ₁ : -NO ₂ R ₂ : -H	3255	3110	2245
R ₁ : - H R ₂ : - NO ₂	3250	3090	2260
R ₁ : -Br R ₂ : -H	3300	3060	2230
R ₁ : -H R ₂ : - Br	3240	3070	2250
R ₁ : -H R ₂ : - I	3250	3100	2250

4.2. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, ¹H-NMR ve Kütle Spektrumu Verileri

4.2.1. FT-IR spektrumu verileri



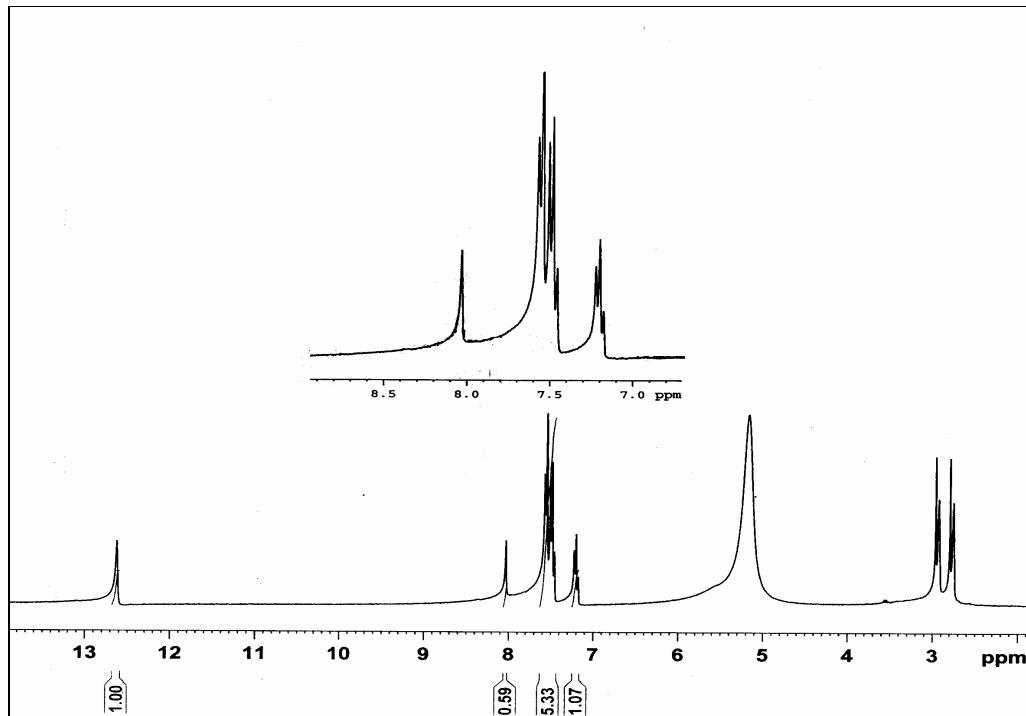
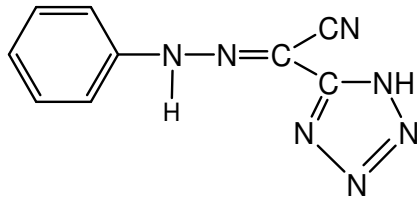
N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1680 cm^{-1}	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm^{-1}	aromatik C=C bağlarına ait gerilme bantları
2250 cm^{-1}	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3080 cm^{-1}	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
3390 cm^{-1}	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm^{-1}	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

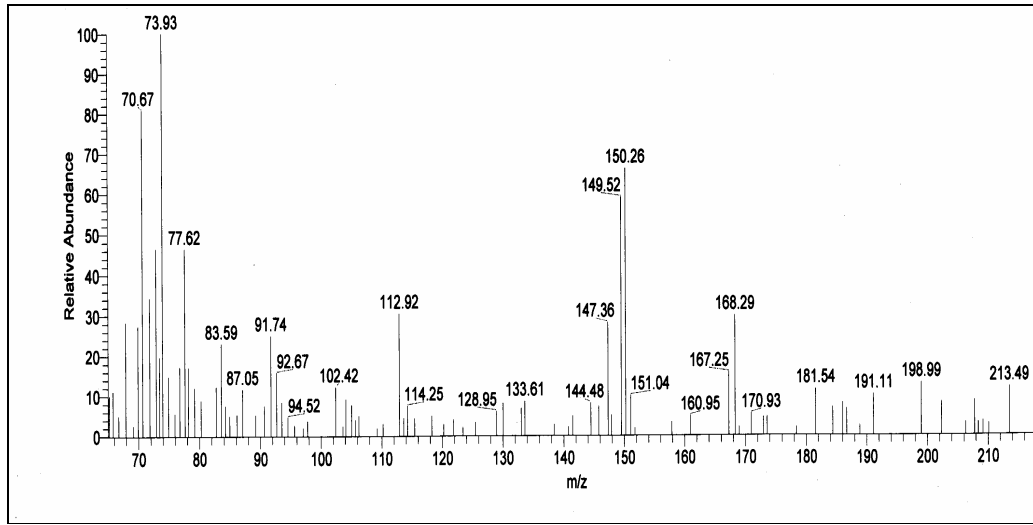
4.2.2. ^1H -NMR spektrumu verileri



Şekil 4.5. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in ^1H -NMR spektrumu

N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMF- d_7 içerisinde alındı δ 7,2-8,1 ppm de çıkan çoklu pikler ($\sim 6\text{H}$) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. 12,6 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna aittir (Şekil 4.5.).

4.2.3. Kütle spektrumu verileri

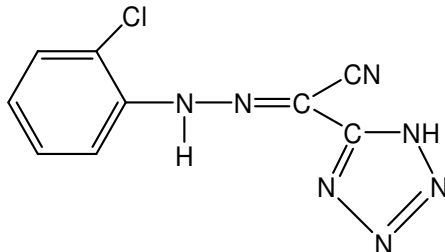


Şekil 4.6. N'-fenil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil'in kütle spektrumu

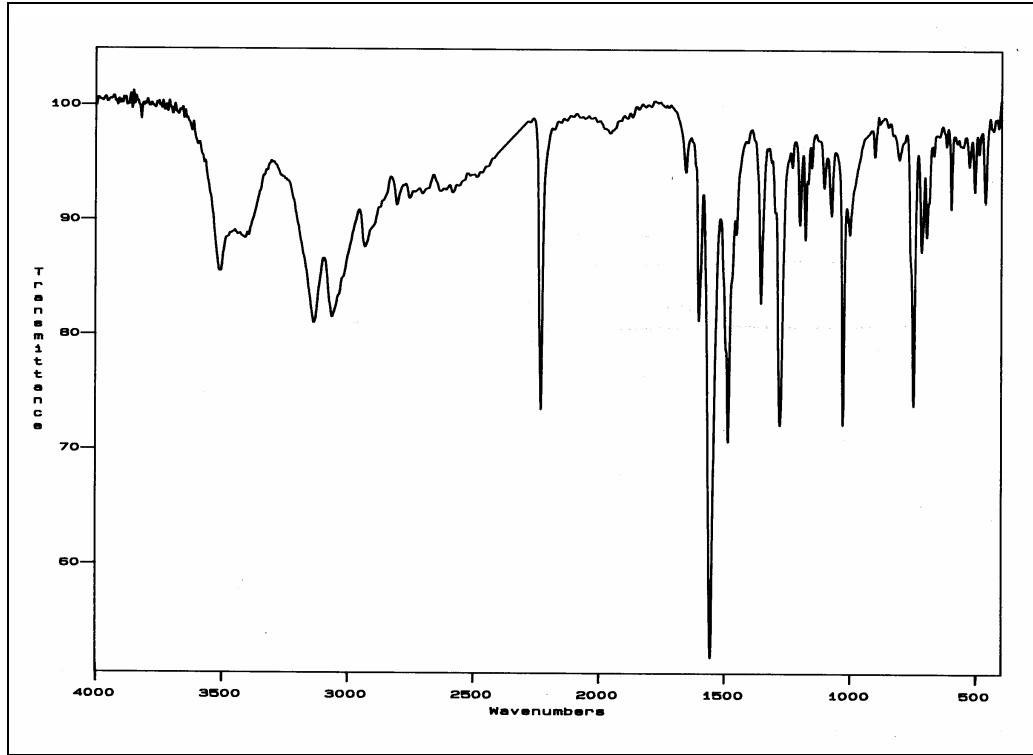
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 213 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.6.) M^+ piki 213' de görülmektedir.

4.3. N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Verileri

4.3.1. FT-IR spektrumu verileri



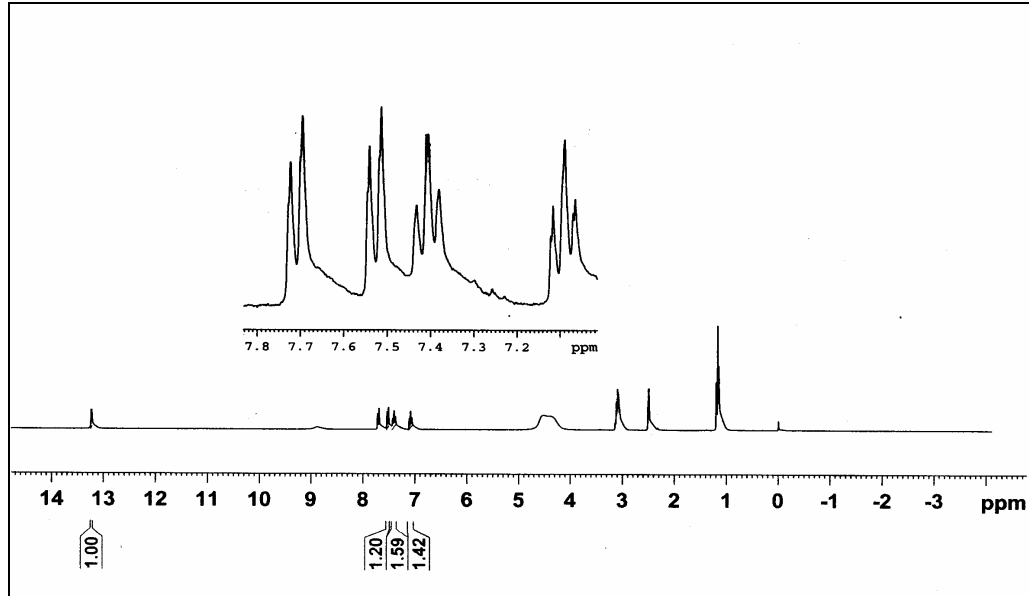
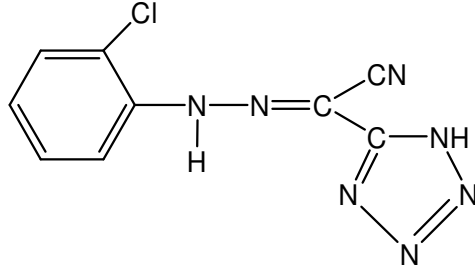
N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. N'-(2-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1650 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2230 cm ⁻¹	-C≡N bağına ait gerilme bandı
3100 cm ⁻¹	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
3400 cm ⁻¹	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.3.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri

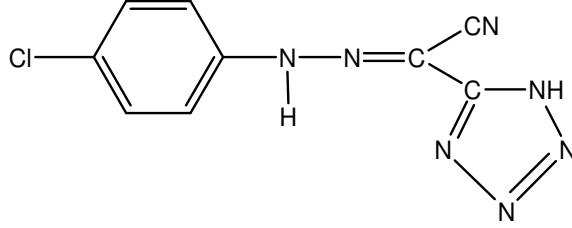


Şekil 4.8. N'-(2-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

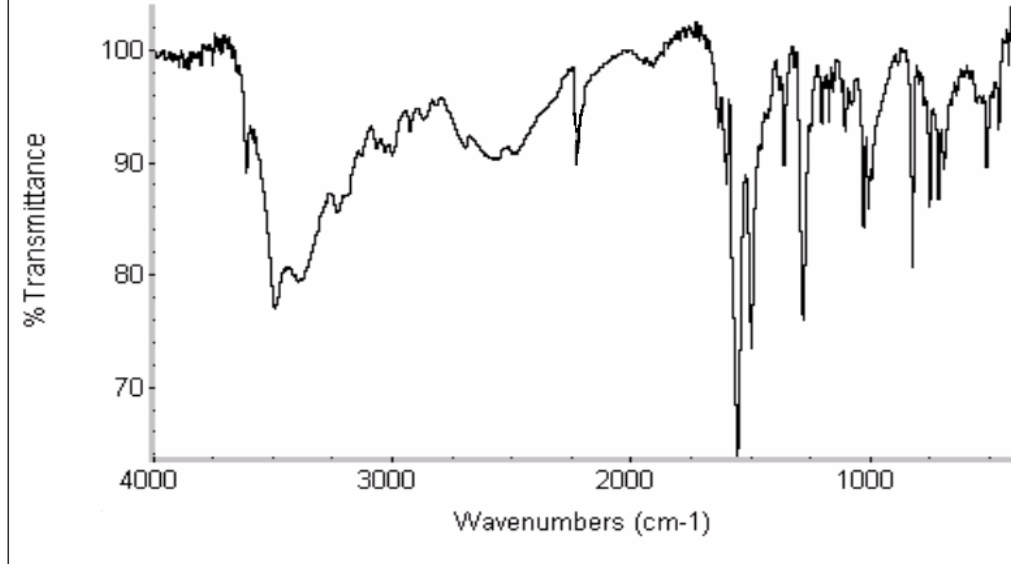
N'-(2-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO-d_6 içerisinde alındı. δ 7,0-7,8 ppm de çıkan çoklu pikler ($\sim 5\text{H}$) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 13,1 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna aittir. (Şekil 4.8.).

4.4. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu Verileri

4.4.1. FT-IR spektrumu verileri



N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.9.).



Şekil 4.9. N'-(4-Klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

Frekans

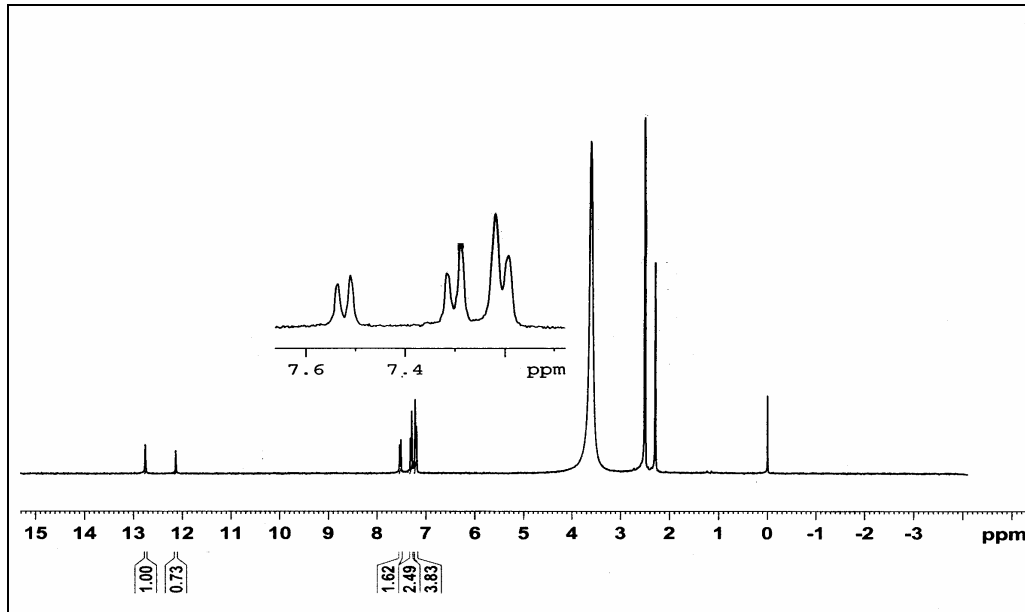
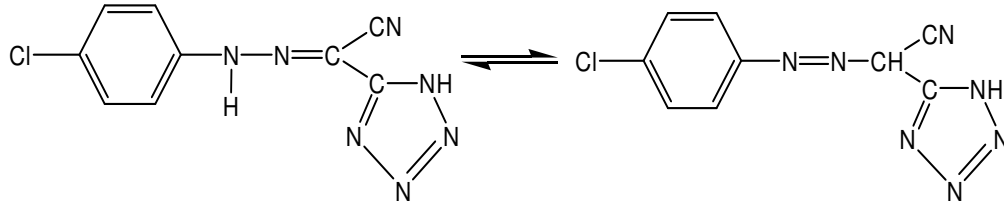
Yorum

1410 cm⁻¹

N=N bağına ait gerilme bandı

1580 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2230 cm ⁻¹	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3098 cm ⁻¹	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
3500 cm ⁻¹	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.4.2. ¹H-NMR spektrumu verileri



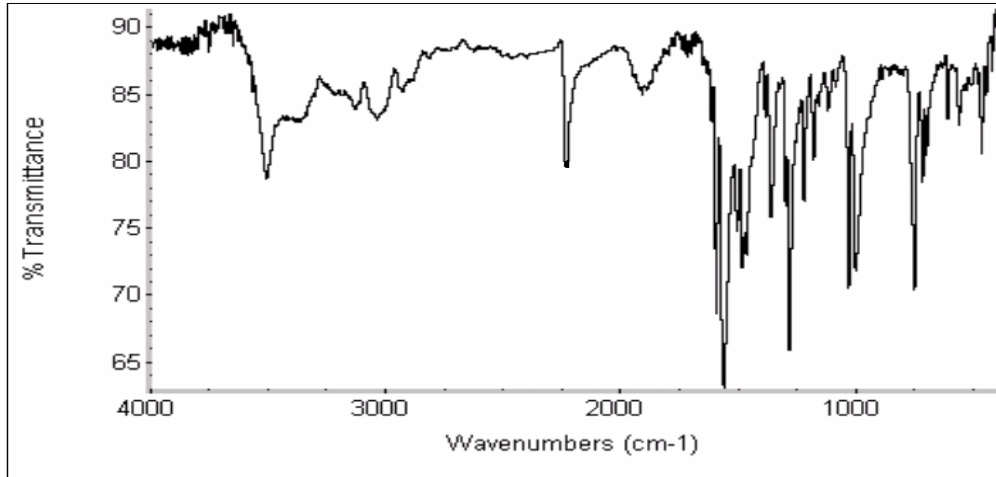
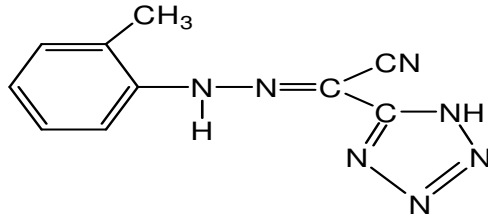
Şekil 4.10. N'-(4-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu

N'-(4-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu DMSO-d₆ içerisinde alındı. δ 7,1-7,7 ppm de çıkan çoklu pikler

(~5H) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 12,8 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı –NH protonuna ve δ 12,1 ppm de çıkan birli pik (~1H) azo tautomerisinde görülen tetrazol halkasına bağlı olan –CH protonuna aittir (Şekil 4.10.).

4.5. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu Verileri

4.5.1. FT-IR spektrumu verileri

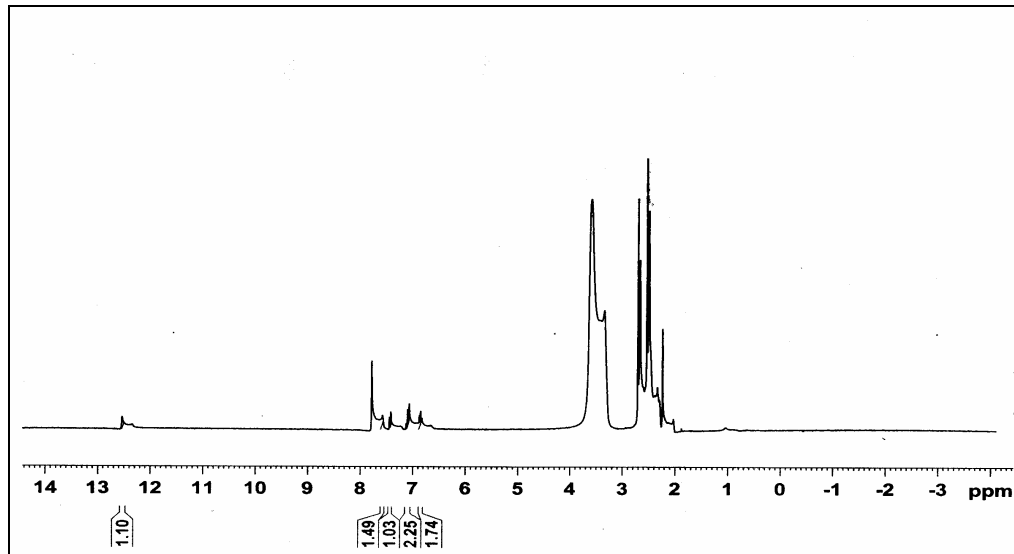
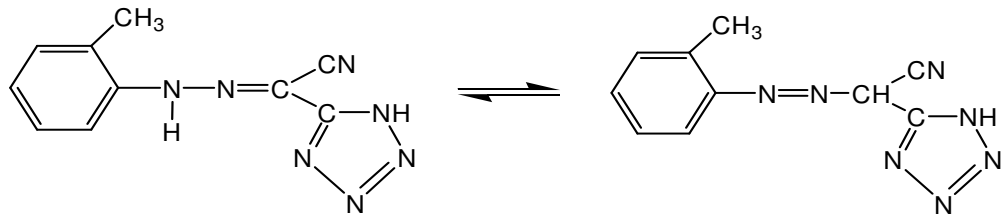


Şekil 4.11. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.11.).

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1400 cm ⁻¹	N=N bağına ait gerilme bandı
1660 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2248 cm ⁻¹	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3290 cm ⁻¹	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.5.2. ¹H-NMR spektrumu verileri

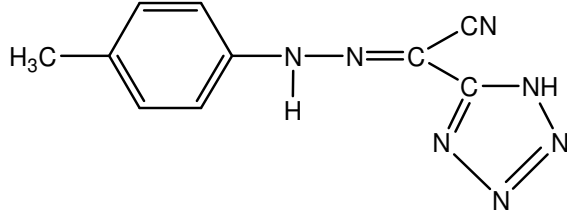


Şekil 4.12. N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu

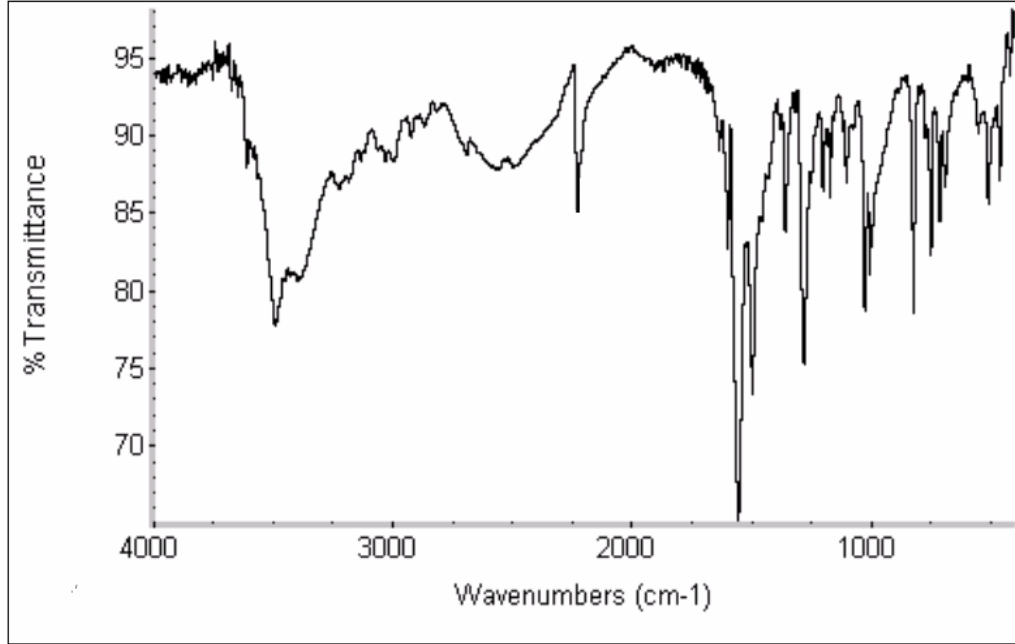
N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO içerisinde alındı. δ 6,7-7,9 ppm de çıkan çoklu pikler (~5H) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 12,5 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna, δ 12,3 ppm de çıkan pik azo tautomerisinde görülen tetrazol halkasına bağlı $-\text{CH}$ protonuna ve δ 2,3 ppm de çıkan birli pik ise CH_3 protonuna aittir (Şekil 4.12.).

4.6. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve Kütle Spektrumu Verileri

4.6.1. FT-IR spektrumu verileri



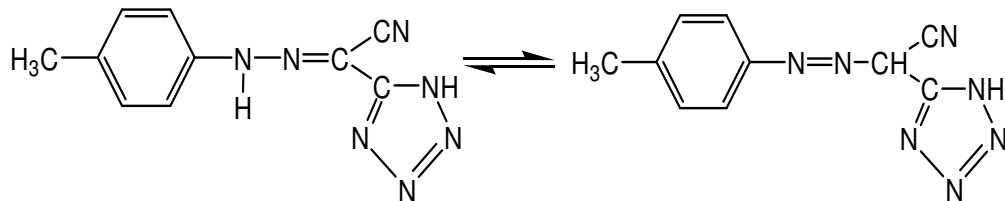
N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.13.).

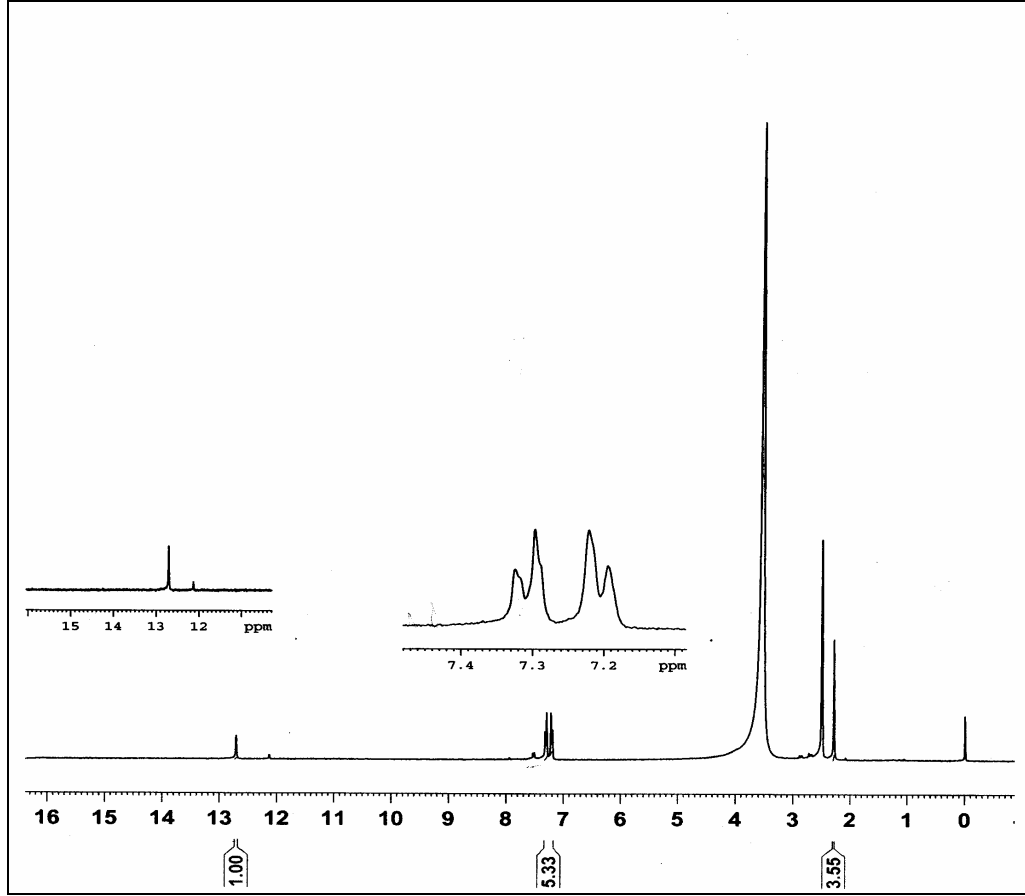


Şekil 4.13. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1390 cm^{-1}	N=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm^{-1}	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2249 cm^{-1}	-C≡N bağına ait gerilme bandı
3050 cm^{-1}	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
3500 cm^{-1}	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm^{-1}	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.6.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri

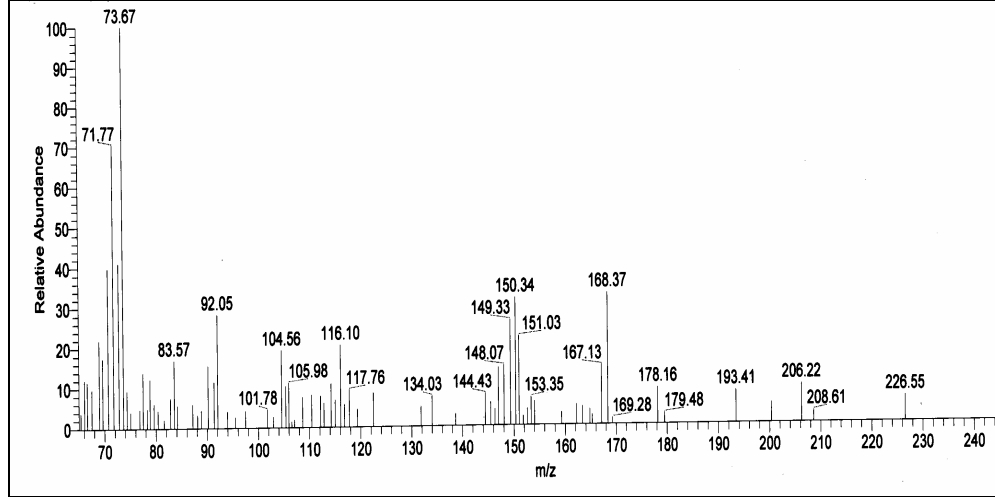




Şekil 4.14. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu

N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu DMSO-d₆ içerisinde alındı. δ 7,2-7,6 ppm de çıkan çoklu pikler (~5H) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 12,7 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı -NH protonuna, δ 12,1 ppm de çıkan birli pik azo tautomerisinde görülen tetrazol halkasına bağlı olan -CH protonuna ve δ 2,3 ppm de çıkan birli pik (3H) ise CH₃ protonuna aittir (Şekil 4.14.).

4.6.3. Kütle spektrumu verileri

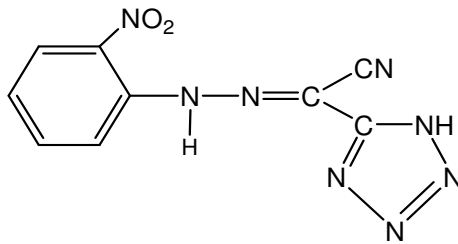


Şekil 4.15. N'-p-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün kütle spektrumu

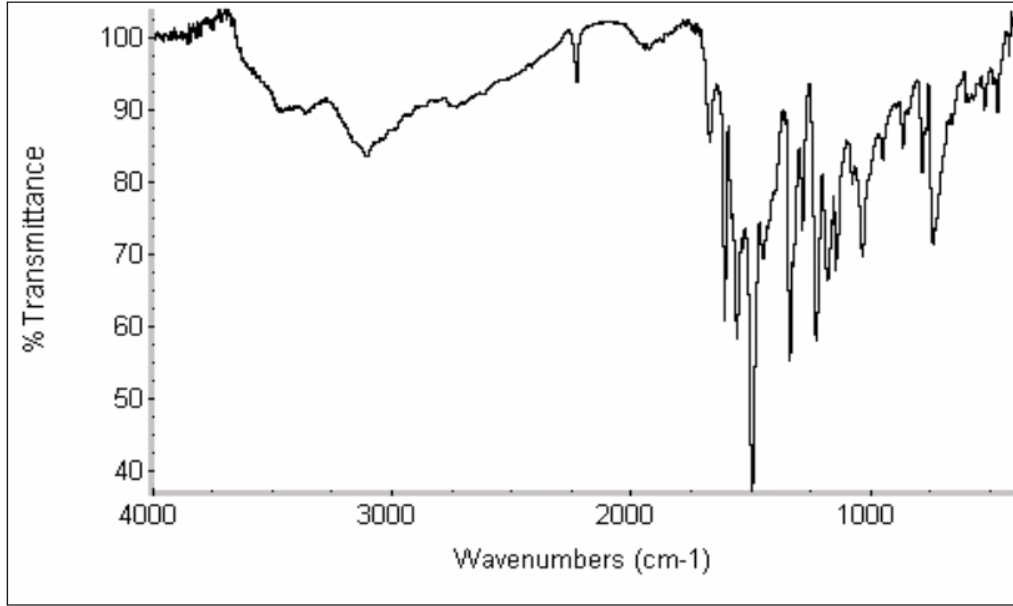
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 227 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.15.) (M)⁺ piki 226,55' de görülmektedir.

4.7. N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu Verileri

4.7.1. FT-IR spektrumu verileri



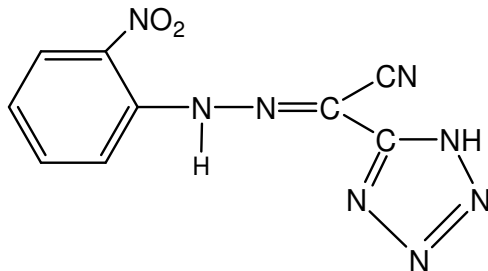
N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.16.).

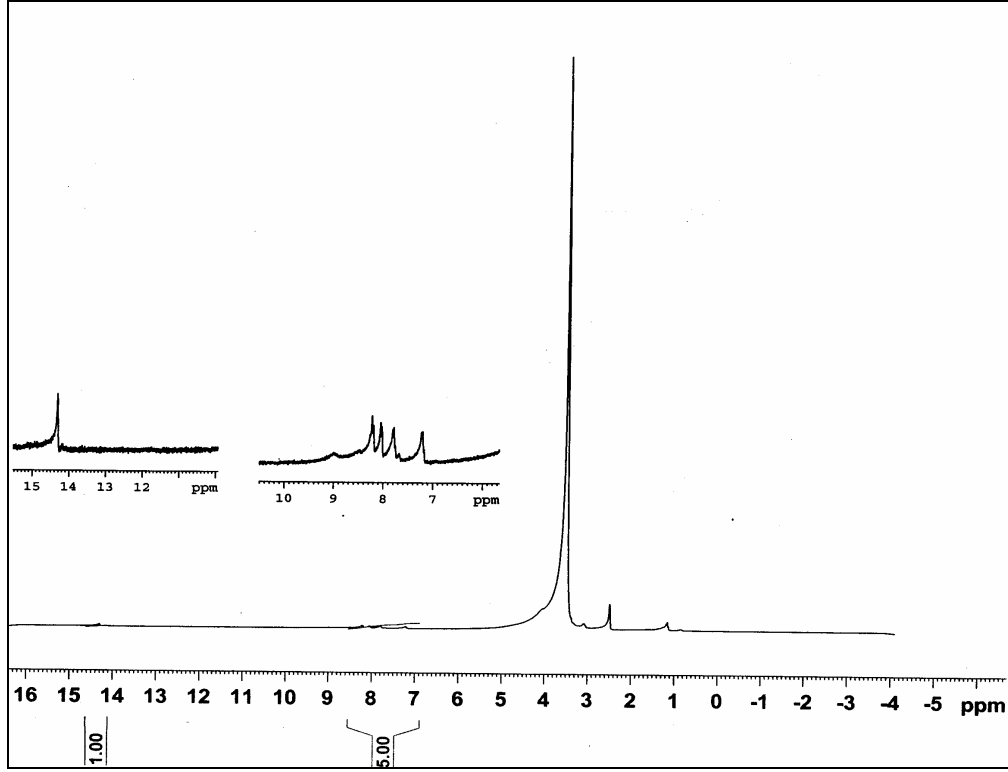


Şekil 4.16. N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1390 cm ⁻¹	N=N bağına ait gerilme bandı
1680 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2220 cm ⁻¹	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3070 cm ⁻¹	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.7.2. ¹H-NMR spektrumu verileri



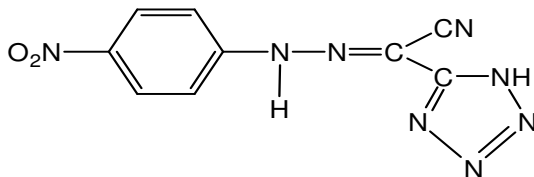


Şekil 4.17. N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

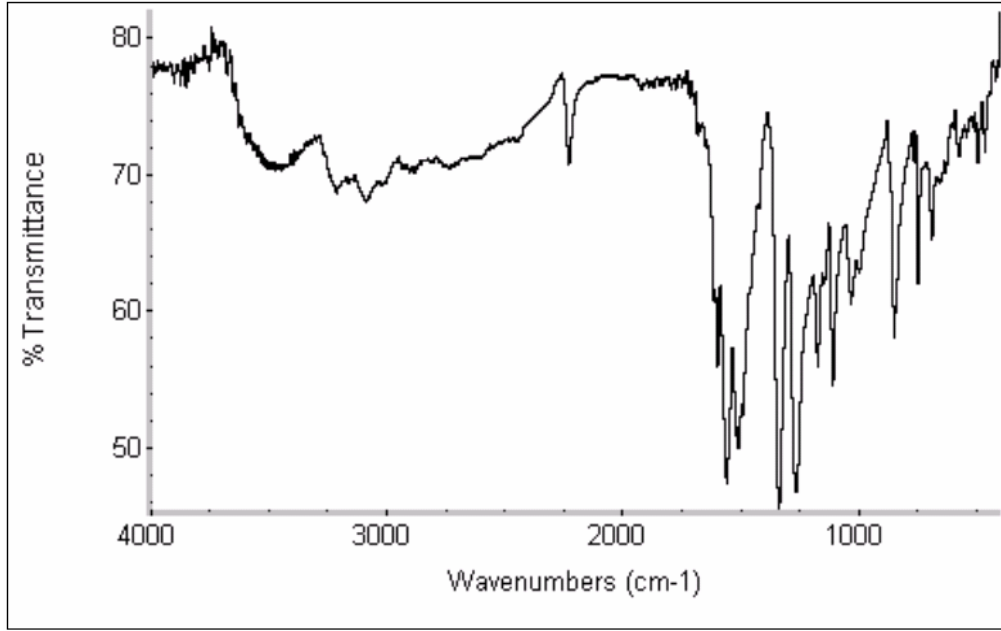
N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 içerisinde alındı. δ 7,2-8,4 ppm de çıkan çoklu pikler (5H) aromatik halkadaki hidrojenlere ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 14,5 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı –NH protonuna aittir (Şekil 4.17.).

4.8. N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve Kütle Spektrumu Verileri

4.8.1. FT-IR spektrumu verileri



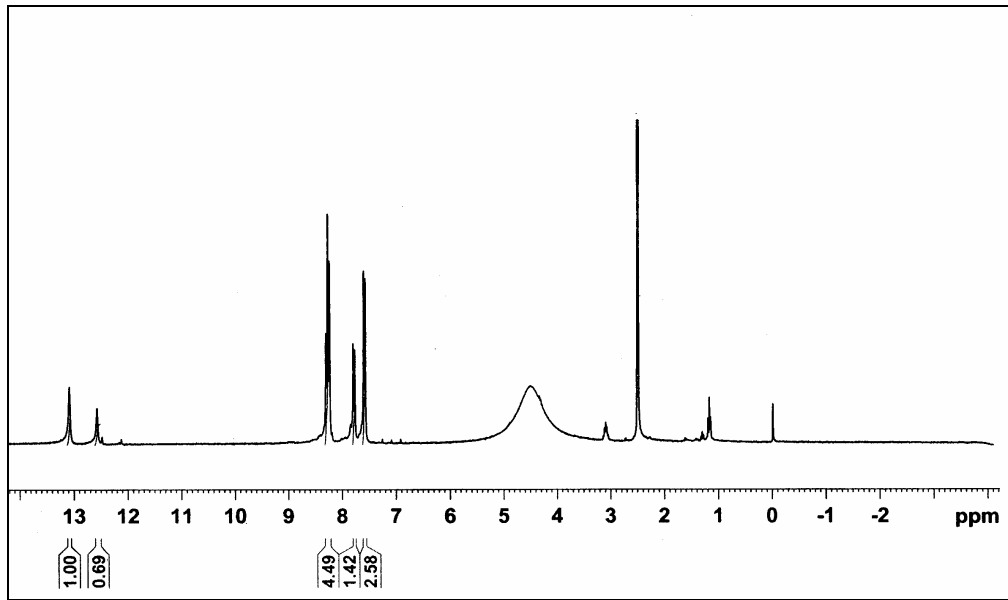
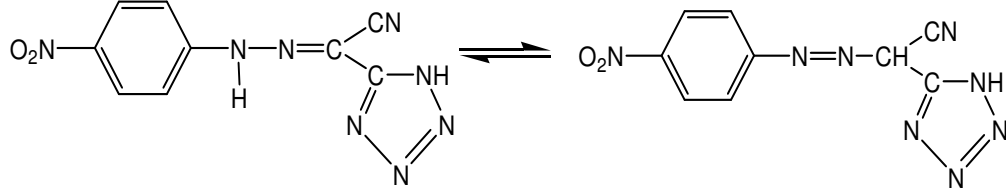
N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.18.).



Şekil 4.18. N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2230 cm ⁻¹	-C- <u>CN</u> bağına ait gerilme bandı
3040 cm ⁻¹	aromatik C= <u>C-H</u> 'a ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

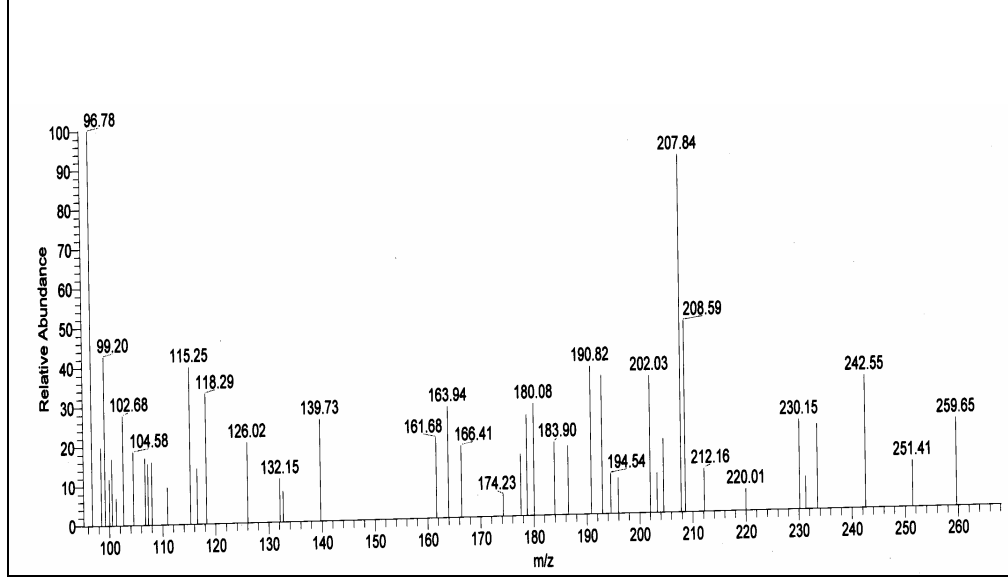
4.8.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri



Şekil 4.19. N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_7 içerisinde alındı. δ 7,2-8,4 ppm de çıkan çoklu pikler (\sim 5H) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 13,2 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna, δ 12,6 ppm de çıkan birli pik (\sim 1H) azo tautomerisinde görülen tetrazol halkasına bağlı olan $-\text{CH}$ protonuna aittir (Şekil 4.19.)

4.8.3. Kütle spektrumu verileri

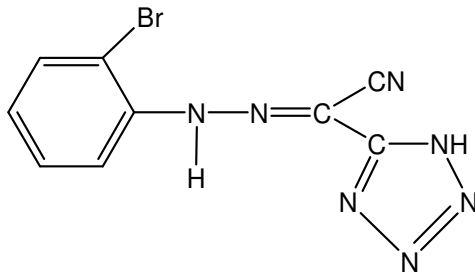


Şekil 4.20. N'-(4-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün kütle spektrumu

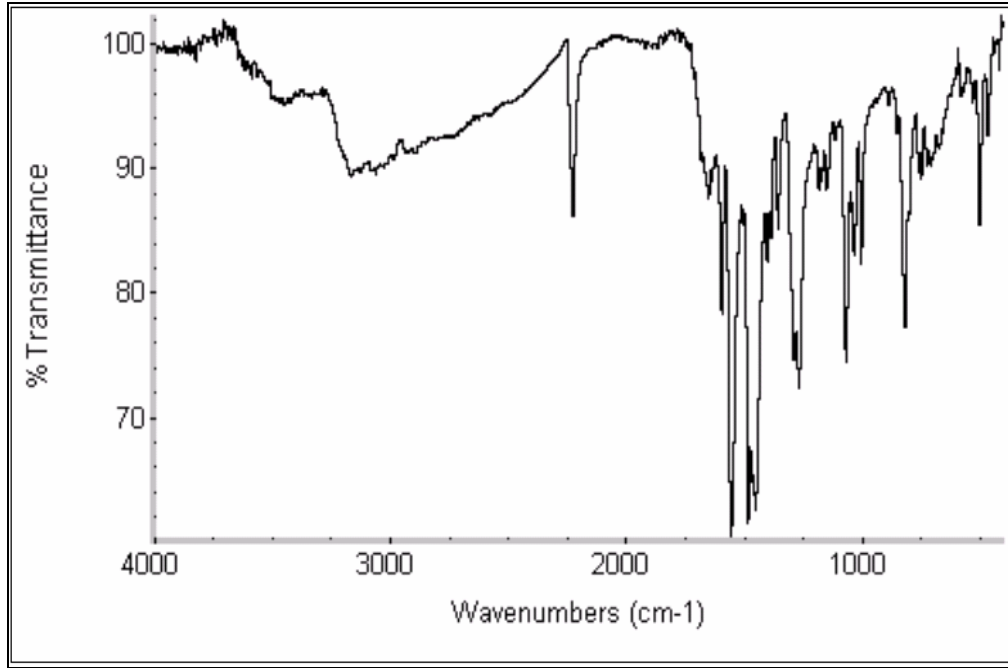
Sentezlenen maddenin molekül kütlesi 259 g/mol'dür. Bileşiğe ait kütle spektrumunda (Şekil 4.20.) (M)⁺-piki 259' da görülmektedir.

4.9. N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu Verileri

4.9.1. FT-IR spektrumu verileri



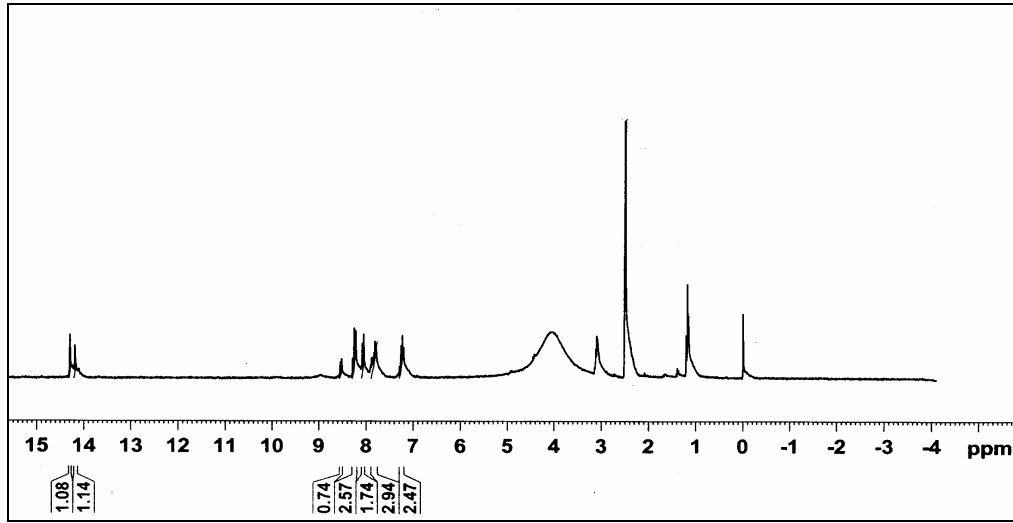
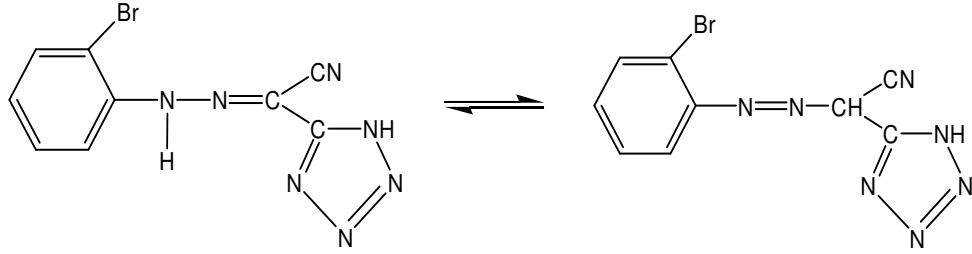
N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.21.).



Şekil 4.21. N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1400 cm^{-1}	N=N bağına ait gerilme bandı
1620 cm^{-1}	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm^{-1}	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2250 cm^{-1}	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3100 cm^{-1}	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
4000-2500 cm^{-1}	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

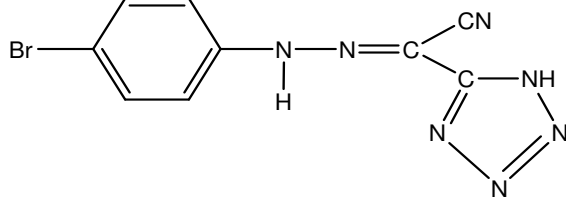
4.9.2. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri



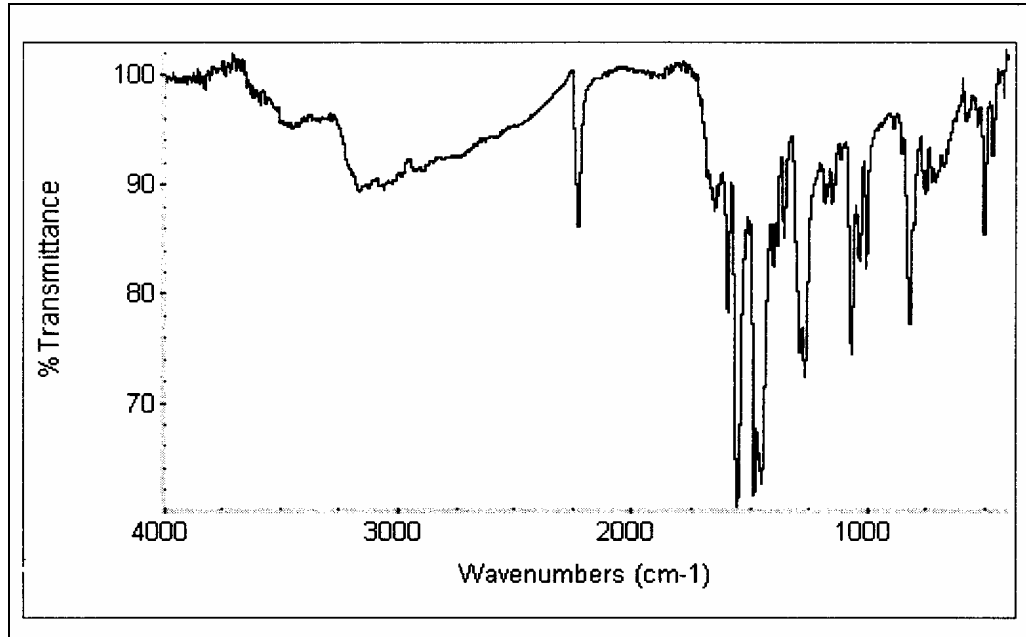
Şekil 4.22. N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 içerisinde alındı. δ 7,2-8,5 ppm de çıkan çoklu pikler (~5H) aromatik halkadaki hidrojenler ile tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 14,4 ppm de çıkan birli pik (1H) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna, δ 14,1 ppm de çıkan birli pik (1H) ise azo tautomerisinde görülen tetrazol halkasına bağlı olan $-\text{CH}$ protonuna aittir (Şekil 4.22.).

4.10. N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumu Verileri



4.10.1. FT-IR spektrumu verileri

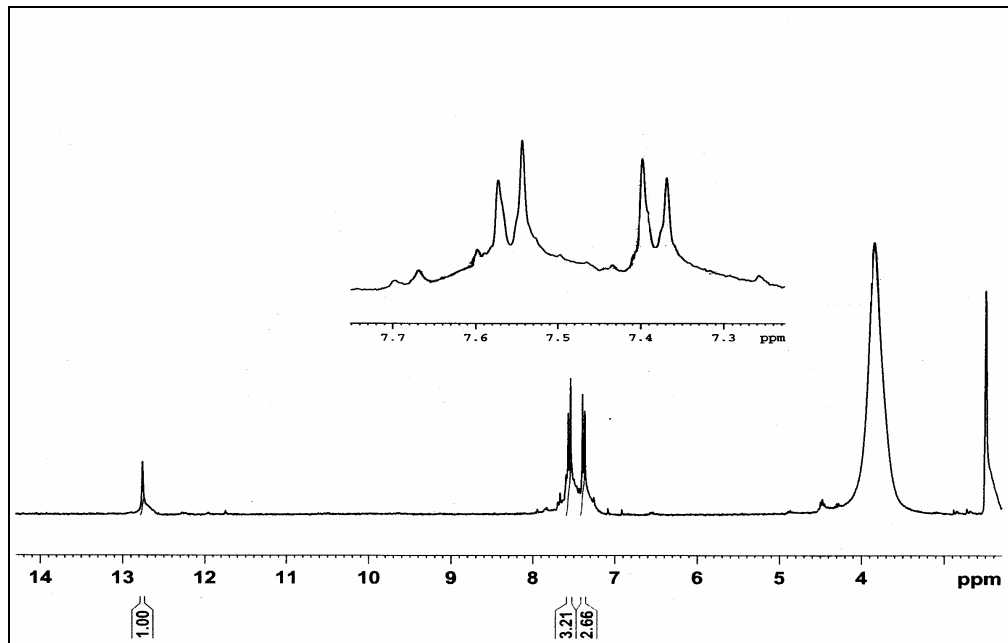
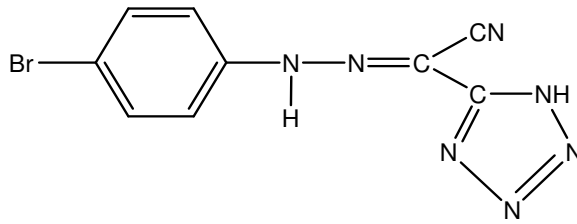


Şekil 4.23. N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.23.).

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1400 cm ⁻¹	N=N bağına ait gerilme bandı
1650 cm ⁻¹	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm ⁻¹	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2230 cm ⁻¹	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3080 cm ⁻¹	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
4000-2500 cm ⁻¹	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bandı

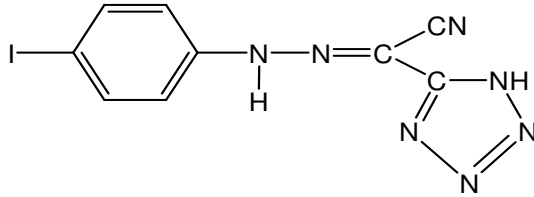
4.10.2. ¹H-NMR spektrumu verileri



Şekil 4.24. N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ¹H-NMR spektrumu

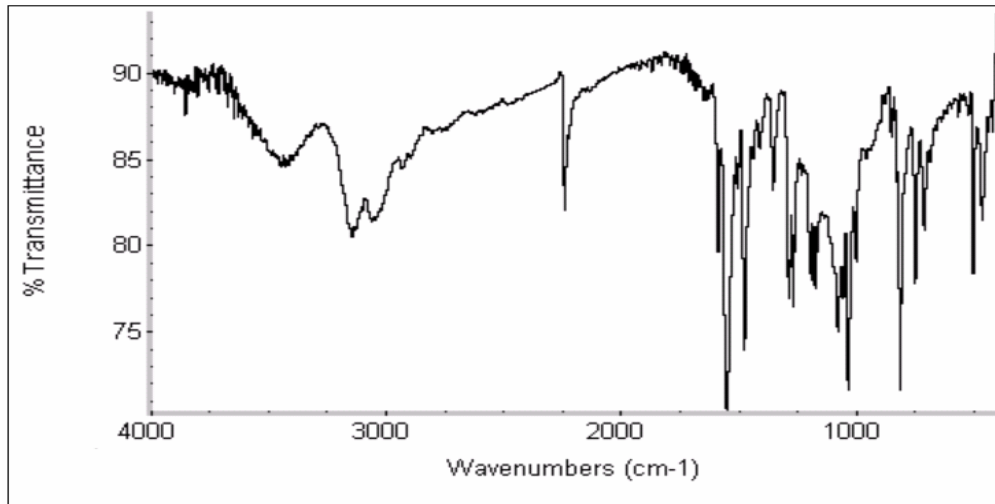
N'-(4-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 içerisinde alındı. δ 7,3-7,7 ppm de çıkan çoklu pikler ($\sim 5\text{H}$) aromatik halkadaki hidrojenler ile. tetrazol halkasına ait hidrojenlerdir. δ 12,7 ppm de çıkan birli pik ($\sim 1\text{H}$) aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ protonuna aittir (Şekil 4.24.).

4.11. N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ Verileri



4.11.1. FT-IR spektrumu verileri

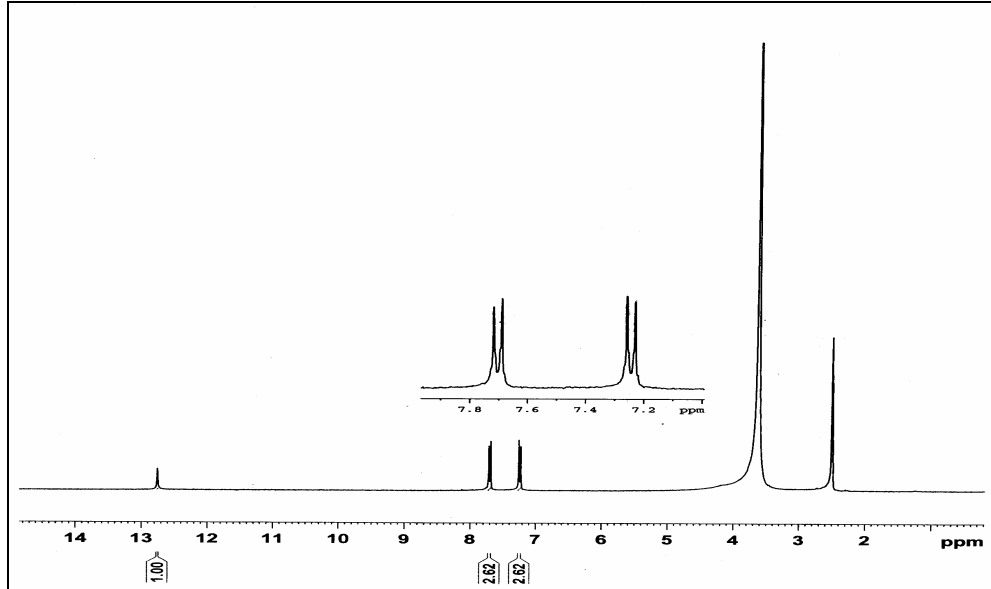
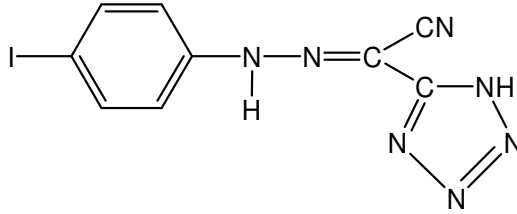
N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen bazı bandlar ve yorumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.25.).



Şekil 4.25. N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün FT-IR spektrumu

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1440 cm^{-1}	N=N bağına ait gerilme bandı
1610 cm^{-1}	C=N bağına ait gerilme bandı
1600-1450 cm^{-1}	aromatik C=C bağlarına ait gerilme.bantları
2249 cm^{-1}	-C-CN bağına ait gerilme bandı
3020 cm^{-1}	aromatik C=C-H'a ait gerilme bandı
3150 cm^{-1}	N-H bağına ait gerilme bandı
4000-2500 cm^{-1}	tetrazol halkasına ait karakteristik gerilme bantları

4.11.2. ^1H -NMR spektrumu verileri



Şekil 4.26. N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün ^1H -NMR spektrumu

N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 içerisinde alındı. δ 7,2-7,7 ppm de çıkan çoklu pikler (~5H) aromatik halkadaki hidrojenlere ait piklerdir. δ 12,8 ppm de çıkan birli pik aromatik halkaya bağlı -NH protonuna aittir (Şekil 4.26.).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1) Bu çalışma kapsamında önce sübstitüe 2-fenildiazenilmalononitril ve türevleri (2-H, 2-NO₂, 2-Cl 2-CH₃, 2-Br, 4-NO₂, 4-Cl 4-CH₃, 4-Br, 4-I) sentezlendi. Daha sonra bu bileşikler uygun reaksiyon ortamında NaN₃ ile etkileştirilerek bunların tetrazollerini hazırlandı.

2) Birinci grup reaksiyonlardaki maddeler daha önce sentezlendiği için sadece bir tanesine ait bütün spektroskopik analizler yapıldı ve doğruluğu kanıtlandı. Diğer maddelerin FT-IR spektrumları alınarak incelendi. Ayrıca bu bileşiklerin gözlenen erime noktaları literatürde verilen erime noktaları ile karşılaştırıldı. FT-IR spektrumlarında siyano grubunun gerilme bantları gözlemlendi ve bunlar çizelge 1.1'de verildi.

3) Birinci basamakta sentezlenen sübstitüe 2-fenildiazenilmalononitril türevlerinin katı halde hidrazon tautomerisi, çözelti halinde ise azo-hidrazon tautomerisi gösterdiği düşünülmektedir.

4) İkinci grup reaksiyonda elde edilen maddelerden (5-sübstitüe-1H tetrazoller) 5 tanesi [N'-(2-klorofenil)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür, N'-o-tolil-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür, N'-(2-nitro)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür, N'-(2-bromo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür, N'-(4-iyodo)-1H-tetrazol-5-karbohidrazonoil siyanür] ilk kez sentezlenen maddelerdir.

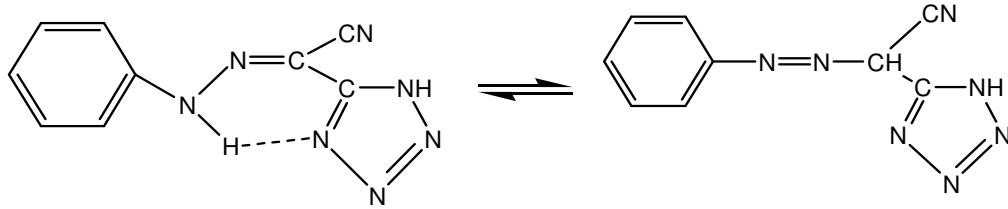
5) Bu maddelerin verimleri incelendiğinde organik kimya için kabul edilebilecek değerler (% 44-85) oldukları görülmektedir.

6) İkinci basamakta sentezlenen 5-sübstitüe-1H tetrazollerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde hepsinde aromatik hidrojenlere ve benzen halkasına bağlı N-H protonuna ait pikler görülmektedir. Ancak tetrazol

halkasının N-H protonlarına ait pikler bazen aromatik bölgede görülürken bazen görülmemiştir. Bu durum literatür ile uyum içindedir.

7) Sentezlenen 5-süstitüe-1H tetrazollerin bazılarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında aromatik bölgenin karışık olduğu görülmektedir. Bu durum moleküllerin tautomer karışımı halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır, çünkü tautomerik yapılar da aromatik protonlar farklı kimyasal kayma değerlerine sahip olmaktadır. Aynı zamanda, aromatik halkaya bağlı –NH protonunun yanı sıra diğer tautomerik yapıda bulunan, siyano grubu ile tetrazol halkası arasında yer alan –CH protonuna ait pik de δ 9-14 ppm aralığında görülmektedir.

8) Aromatik halkaya bağlı –NH grubunun tetrazol halkası ile kuvvetli molekül içi hidrojen bağı yapıyor olması da hidrazon yapısının daha baskın olmasına yol açıyor olabilir.



9) Yeni sentezlenen bileşiklerden sadece üç tanesinin kütle spektrumları alınabildi (diğerleri GC kolonda yürümediği için kütle spektrumları alınamadı). Kütle spektrumları alınan maddelerin spektrumlarında moleküler iyon piki görülmektedir.

Sonuç olarak, beş tanesi yeni bileşik olmak üzere on tane tetrazol bileşiği sentezlendi. Tetrazollerin kullanım alanları ve canlı sağlığı üzerindeki etkileri göz önüne alındığında sentezlenen bileşiklerin önemi ortaya çıkmaktadır. Bunlar, ilaç endüstrisinde kullanılabileceği gibi kimyanın diğer alanlarında da birçok reaksiyonda kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Elderfield, R. C., "Tetrazoles, tetrazines and purines and related ring systems" *Heterocyclic Compounds*, **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 8:2-105 (1981).
2. Grimmet, M. R., "Diazoles, triazoles, tetrazoles and their benzo analogues", *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **Pergamon Press**, Oxford, 4:357-410 (1979).
3. Elguero, J., Marzín, C., Linda, P., "The tautomerism of heterocycles", *advances in heterocyclic chemistry*, **Academic Press**, New York, 287-291 (1976).
4. Ostrovskii, V. A., Koren, A. O., "Alkylation and related electrophilic reaction at endocyclic nitrogen atoms in the chemistry of tetrazoles", **Heterocycles**, 53(6):1421-1423 (2000).
5. Trifonov, R. E., Alkorta I., Ostrovskii V.A., Elguero J." A theoretical study of the tautomerism and ionization of 5-substitued NH-tetrazoles", **Theo Chem**, 668, 123-132 (2004).
6. Wong, M. W., Toung, R. L., Wentrup, C., "Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts of tetrazole in the gas phase and in solution", **J. Am. Chem. Soc.**, 115: 2465-2467 (1993).
7. Palmer, M. H., "Tetrazoles", *The Tautomerism of Heterocycles* 1st ed. , **Edward Arnold Ltd**, Edinburg, 287-288 (1967).
8. Schonfield, K., Grimmett, M. R., Keene B. R. T., "The Azoles", *Heteroaromatic Nitrogen Compounds*, **Cambridge University Press**, Cambridge, 1-31 (1976).
9. Pozharskii, A.F., Soldatenkov A. T., Katritzky, A.R., "Heterocycles in Life and Society" **John Wiley & Sons**, New York, 15-20 (1978).
10. Anderson, D. W., Campbell, M. M., Malik, M., "Tetrazolyl peptides and the tetrazole analogue of 3-aminonocardicinic acid", **Tetrahedron Letters**, 31 (12): 1755-1758 (1990).
11. Palmer, M. H., "The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds" **Edward Arnold Ltd.**, London, 399-403 (1975).
12. Gilchrist, T. L., "Pyrazoles, Triazoles, and Tetrazoles", *Heterocyclic Chemistry*, **Cambridge University Press**, Cambridge, 195-204 (1976).

13. Zimmerman, D.M., Olafson, R.A., "The rapid synthesis of 1-substituted tetrazoles", **Tetrahedron Letters**, 58: 5081-5084 (1969).
14. Herr, R.J., "5-Substituted-1H-tetrazoles as carboxylic acid isosteres: Medicinal chemistry and synthetic methods", **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 10: 3379-3393 (2002).
15. Alterman, M., Hallberg, A., "Fast Microwave-Assisted Preparation of Aryl and Vinyl Nitriles and Corresponding Tetrazoles from Organo-halides", **J. Org. Chem.**, 65: 7984-7989 (2000).
16. Demko, Z. P., Sharpless, K. B., "Preparation of 5-substituted-1H-tetrazoles from nitriles in water", **J. Org. Chem.**, 66: 7945-7949, (2001).
17. İközler, A., "Hetrohalkalı Bileşikler", **Karadeniz Üniversitesi Fen-Ed. Fak Yayınları**, Trabzon, 245-246 (1985).
18. Adamec, J., Waissner, K., Kunes, J., Kaustova, J., "A note on the antitubercular activities of 1-aryl-5-benzylsulfanyltetrazoles", **Archiv der Pharmazie**, 338(8): 385-389 (2005).
19. Manfred E. Wolff, "Burger's Medicinal Chemistry", Part III, **John Wiley & Sons**, California, 300-305 (1996).
20. Dabbagh, A. H., Mansoori, Y., "New azoic dyes containing (1H)-tetrazole and azido group", **Dyes and Pigments**, 54:37-46 (2002).
21. Butler, R. N., Quinn, K. F., Welke, B., "Tetrazole macrocycles", **Chem. Com.**, 1481-1482 (1992).
22. Kamijo, S., Jin, T., "Tetrazole synthesis via the palladium-catalyzed three component coupling reaction", **Molecular Diversity**, 6: 181-192 (2003).
23. Himo, F., Demko, Z. P., Sharpless, K. B., "Mechanism of tetrazole formation by addition of azide to nitriles", **J. Am. Chem. Soc.**, 124:12210-12216 (2002).
24. Aziz, A. S., Elmorsy, S. S., "A novel approach for the synthesis of 5-substituted tetrazole derivatives from primary amides in mild one-step method", **Tetrahedron Letters**, 38(7): 1257-1260 (1997).
25. Saikia, A., "Malononitrile", **Synlett**, 12: 2247-2248 (2004).
26. Corson, B. B., Scott, R. W., Vose, C. E., "Malononitrile", **Organic Synthesis**, 2: 379 (1943).

27. Wang, G. W., Cheng, B., "Solvent-free and aqueous knoevenagel condensation of aromatic ketones with malononitrile", **Arkivoc**, 4(8): 4-8 (2004).
28. Tsai, C. P., Wang, J. I., "Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives", **Dyes and Pigments**, 64: 259-264 (2005).
29. Erdik, E., "Denel Organik Kimya", **Ankara Üniversitesi Fen Fak Yayınları**, Ankara, 567-569 (1987).
30. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., "Organik Kimya", Okay, G., Yıldırım, Y., **Literatür Yayıncılık**, Ankara, 966-970, 987(2002).
31. Fessenden, R.J., Fessenden J.S."Organik Kimya", Tahsin Uyar, **Güneş Kitabevi**, Ankara,865-870 (1990).
32. Satake, K., Kubota, Y., "Synthesis of delocalized azepinium ion and investigation of its electrophilic character", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43: 736-738 (2004).
33. Us, M.F., "Tetrazol halkası içeren bazı sülfonamidlerin sentezi", Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 25 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AYDIN, Özlem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.09.1979 Amasya
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 827 11 16-149
Faks : 0 (312) 827 16 00
e-mail : aydin_ozlem@hotmail.com.

Eğitim

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2003
Lise	Merzifon Anadolu Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005-	Drogsan İlaçları A.Ş.	Analitik Sorumlu

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Basketbol, Bilgisayar teknolojileri, Tenis