

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ 3,3'-DİBENZOİL-1,1'-(ALKİL/ARİL)DİTİYOÜRELERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

Doğan AYKAÇ
KİMYA ANABİLİMDALI
Tezin Sunulduğu Tarih: **07.07.2009**

Tez Danışmanı:
Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DOĞAN AYKAÇ tarafından Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN yönetiminde hazırlanan “YENİ N-BENZOİL-N'-ALKİL/ARİLTİYOÜRELERİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. Ancak içeriğine bağlı olarak tezin isminin “YENİ 3,3'-DİBENZOİL-1,1'-(ALKİL/ARİL)DİTİYOÜRELERİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI” şeklinde değiştirilmesi tarafımızdan uygun görülmüştür.

Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Jüri Başkanı

Doç. Dr. Yonca YÜCEER

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 07/07/2009

Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalıőmalarım sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen hocam, Organik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN' a teőekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen baőta değerli babam Musa AYKAÇ ve değerli annem Gülcan AYKAÇ olmak üzere sevgili ablam Filiz AYKAÇ ERDOĞAN ağabeyim Őahin AYKAÇ ve kardeőlerim Kenan AYKAÇ ve Sinan AYKAÇ' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalıőmalarımın yürütölmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına Őükranlarımı sunarım.

Doğan AYKAÇ

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
d	Doublet (ikili)
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
g	Gram
m	Multiplet (çoklu)
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
δ (ppm)	Kimyasal kayma değerleri
s	Singlet (tekli)
t	Triplet (üçlü)
$\uparrow\downarrow$	Gerisoğutucu altında ısıtma (reflux)
ν (cm^{-1})	Bir santimetredeki dalga sayısı
eğ	Eğilme

ÖZET

YENİ 3,3'-DİBENZOİL-1,1'-(ALKİL/ARİL)DİTİYOÜRELERİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE AYDINLATILMASI

Doğan AYKAÇ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma AYDIN

Tarih: 07.07.2009, Sayfa Sayısı: 41

Bu çalışmada, benzoilklorürün (C_6H_5COCl) potasyumizotiyosiyanat ($KSCN$) ile aprotik çözücü ortamında tepkimesi sonucu benzoilizotiyosiyanat (C_6H_5CONCS) ürünü sentezlendi. Sentezlenen benzoilizotiyosiyanatın aprotik çözücülü ortamda simetrik diamin olan 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, piperazin, 4,4'-diaminodifenileter ve 4,4'-diaminodifenilmetan ile ayrı ayrı katılma tepkimesi sonucu yeni **3,3'-dibenzoil-1,1'-(alkil/aryl)ditiyoüreler** sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bileşikler;

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre

Bileşiklerin erime noktası, çözünürlük gibi fiziksel parametreleri belirlenerek yapıları FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ve kütle spektrum (MS) verileri yardımı ile aydınlatıldı.

Anahtar sözcükler: Ditiyoüre, benzoilizotiyosiyanat, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, piperazin, 4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminodifenilmetan.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF NEW 3,3'-DIBENZOYL-1,1'-(ALKYL/ARYL)THIOUREAS AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE BY SPECTROSCOPIC METHODS

Doğan AYKAÇ

Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Science and Engineering
Thesis of Master of Science
Chair for Chemistry

Advisor: Assist. Prof. Dr. Fatma AYDIN

Thesis Submitted to Date: 07.07.2009, Page Number: 41

In this study, benzoylthiocyanate product (C_6H_5CONCS) was synthesized from the reaction of potassiumisothiocyanate ($KSCN$) with benzoylchloride (C_6H_5COCl) in aprotic solvent. The synthesized benzoylthiocyanate reacted separately with symmetrical diamine such as 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, piperazine, 4,4'-diaminodiphenylether and 4,4'-aminodiphenylmethane and yielded new 3,3'-dibenzoyl-1,1'-(alkyl/aryl)dithioureas. Their structures were determined using spectroscopic methods. The synthesized compounds are:

3,3'-Dibenzoyl-1,1'-(propa-1,3-diyl)dithiourea

3,3'-Dibenzoyl-1,1'-(buta-1,4-diyl)dithiourea

3,3'-Dibenzoyl-1,1'-(piperazine)dithiourea

3,3'-Dibenzoyl-1,1'-(diphenylether-4,4'-diyl)dithiourea

3,3'-Dibenzoyl-1,1'-(diphenylmethan-4,4'-diyl)dithiourea

Compounds of physical parameters (melting point, solubility...etc) were examined and structure of these compounds were determined with FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR and mass(MS) spectral data.

Keywords: Dithiourea, benzoylthiocyanate, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, piperazine, 4,4'-diaminodiphenylether, 4,4'-diaminodiphenylmethane.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM 1- GİRİŞ.....	1
1.1. Sübstitüetiyoürelerin Genel Sentezi.....	2
1.1.1. N-açıl-N'-alkil/ariltiyoüre ve N-aroil-N'-alkil/ariltiyoürelerin Sentezleri.....	3
1.1.2. Simetrik Yapılı N-aroil/açıl-N'-alkil/arildisübstitüetiyoürelerin Sentezleri.....	4
1.1.2.1. Simetrik Diasitklorürlerin Kullanımı ile Yapılan Sentezler.....	4
1.1.2.2. Simetrik Diaminlerin Kullanımı ile Yapılan Sentezler.....	4
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
2.1. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	6
2.1.1. Açilklorürler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	6
2.1.2. Aroilklorürler Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	6
2.1.3. Simetrik Karboksilli Asit veya Simetrik Diamin Kullanılarak Yapılan Çalışmalar.....	10
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1. Materyal.....	12
3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	12
3.2. Yöntem.....	14

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	17
Araştırma Bulguları.....	17
4.1. Simetrik Diaminoalkil/aril İskeletli Ditiyoürelerin Sentezi.....	17
4.1.1. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A).....	17
4.1.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B).....	19
4.1.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C).....	21
4.1.4. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D).....	23
4.1.5. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E).....	25
4.2. Tartışma.....	27
4.2.1. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A).....	28
4.2.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B).....	29
4.2.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C).....	31
4.2.4. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D).....	32
4.2.5. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E).....	33
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR.....	40
Ekler.....	I
Çizelge Listesi.....	XII
Şekil Listesi.....	XIII
Özgeçmiş.....	XIV

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Organik bileşikler çeşitli fonksiyonel grupları içerecek şekilde doğada veya laboratuvarlarda sentezlenirler. Ancak bunlardan bir kısmı sadece laboratuvarında sentezlenmektedir. Bu sentezlenen moleküller yaşamımızda çeşitli amaçlar için kullanılır. Bir organik molekülde N, O, S gibi elektronegatif atomların bulunması moleküle bazı fiziksel özellikler kazandırır. Bir molekülün hibritleşme şekline de bağlı olarak yapısında görev alan N, O, S gibi atomların bağ yapmamış değerlik elektronları organik molekülün ligand özelliği göstermesine sebep olur. Oksimler, Schiff bazları, aktive edilmiş amidler, üre ve tiyoüre türevleri örnek olarak tanımlanabilir.

N-aroil/açıl-N'-alkil/ariltiyoürelerin tiyoüre kısmı ve bunlarla konjuge karbonil fonksiyonel grubu bulundurmaları nedeniyle çift dişli ligand özelliği gösterebildiği ve çeşitli metallere kompleks oluşturması üzerinde çalışmalar bulunmaktadır (Haile G. Berhe ve ark., 2006). Bunların; sentezlerinin kolaylığı ve maliyetlerinin ucuz olması, metal komplekslerin oluşum tepkime hızlarının büyüklüğü ve komplekslerin kararlılığı nedeniyle koordinasyon kimyasında N-açıl/aroil-N'-alkil/ariltiyoüreler tercih edilmektedir. Sentezlenen N,N'-süstitüetiyoüre bileşiklerinin çoğu kolaylıkla kristallenebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı molekül yapıları X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmaktadır. Molekül yapılarındaki çeşitli hidrojen bağları ($NH---O$, $NH---S$, $Ar'-CH_2-H---N,S$) açıklanarak hidrojen bağ kavramının daha genel tanımlanmasına katkıda bulunmaktadır.

Son yıllarda bu bileşiklerin ve özellikle metal komplekslerinin **antimikrobiyel**, **fungusit** ve **insektisit** etki göstermeleri nedeniyle sentezleri ve etkileri ile ilgili konuda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Xiaoyong Xu ve ark., 2003).

N-N'-süstitüetiyoüreler kimyasal yapılarına göre,

N-Açıl, Aroil vb. grupların değişmesi

N'- alkil/aryl gruplarının değişmesi

N- açıl, aroil veya N'-alkil/aryl simetrik yapıların değişmesi

olmak üzere sınıflandırılabilir.

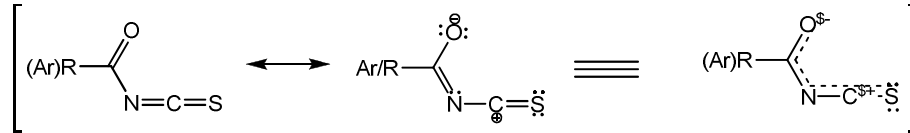
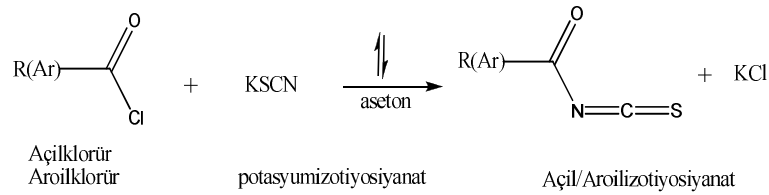
Bu konudaki ilk çalışmalar 1934'lü yıllarda Irwin B. Douglass ve F. B. Daws tarafından başlatılmıştır. Aseton içerisinde çözülmüş amonyumizotiyosyanat (NH_4SCN) üzerine benzoilklorür eklenerek benzoilizotiyosyanat oluşturulmuş ve çeşitli aminler (R_1R_2NH) kullanılarak N-benzoil-N'-alkil/ariltiyoüreler sentezlenmiştir. Daha sonra oluşturulan N-benzoil/açıl-N'-alkil/ariltiyoüreler, karbonil oksijeni ($C=O$) ve tiyokarbonil

kükürdü (C=S) üzerinden çok dişli ligand (şelat) özellik göstermesi nedeniyle kompleks kimyası ve analitik kimya dalında kullanılmaktadır (Haile G. Berhe ve ark., 2006).

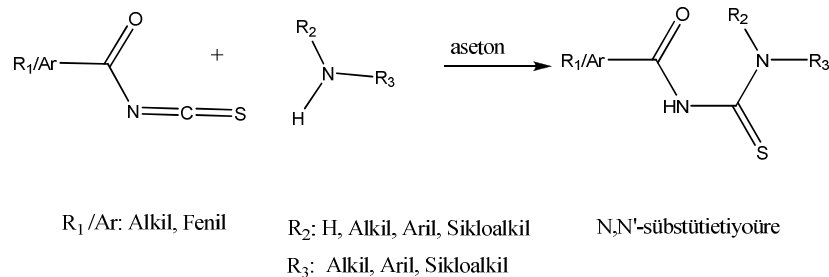
Bu çalışmada, benzoilklorür (C_6H_5COCl) ile potasyumizotiyosiyanattan (KSCN) aprotik çözücü ortamında benzoilizotiyosiyanat (C_6H_5CONCS) elde edildi. Elde edilen benzoilizotiyosiyanat süspansiyonu üzerine simetrik diaminler (*1,3-diaminopropan*, *1,4-diaminobütan*, *piperazin*, *4,4'-diaminodifenileter* ve *4,4'-diaminodifenilmetan*) ilave edilerek *3,3'-dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoüre* bileşikleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Böylece literetürlere N-benzoil-N'-(alkil/aril) simetrik yapıli ditiyoüreler kazandırıldı.

1.1. Sübstitüetiyoürelerin Genel Sentezi

Karboksilli asit halojenürler ile potasyum izotiyosiyanat aprotik çözücülü ortamda karboksilli asitin izotiyosiyatlarını oluşturur. **Açilizotiyosiyanat ($RCONCS$)** ve **aroilizotiyosiyanat ($ArCONCS$)** olarak tanımlanan bu bileşikler çok kararlı olmamaları nedeniyle çeşitli bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanılmaktadır.



Açilizotiyosiyanat (**$RCONCS$**) ve aroilizotiyosiyanat (**$ArCONCS$**) yapısındaki karbon atomunun kısmi pozitif yük özelliğine sahip olması nedeni ile ($-\text{N}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{S}}$) bu merkezden elektrofilik özellik gösterir ve reaktif ürün olarak adlandırılarak çeşitli sentezlerde kullanılır. Bu reaktif ürünler nükleofil saldırısına açıktır ve dolayısıyla çeşitli alkil/aril aminlerle tepkimesi sonucu N-açil/aroil-N'-alkil/arilitiyoüre sentezlenebilir. (Irwin B. Douglass ve F. B. Daws 1934).

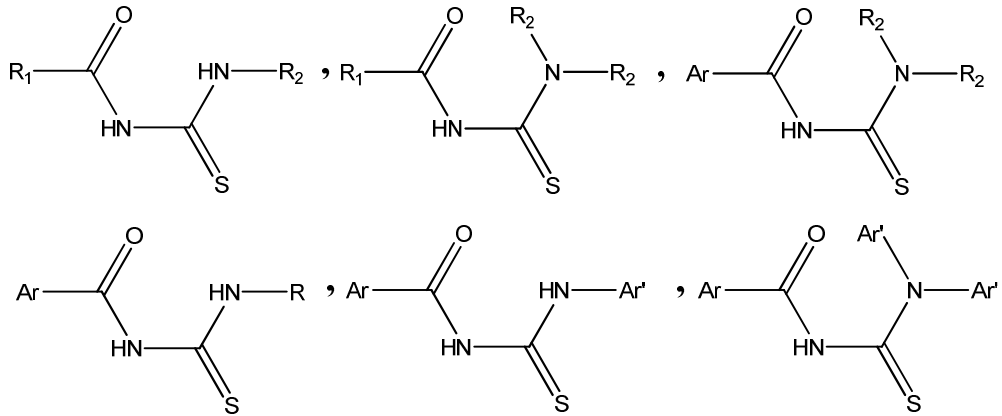
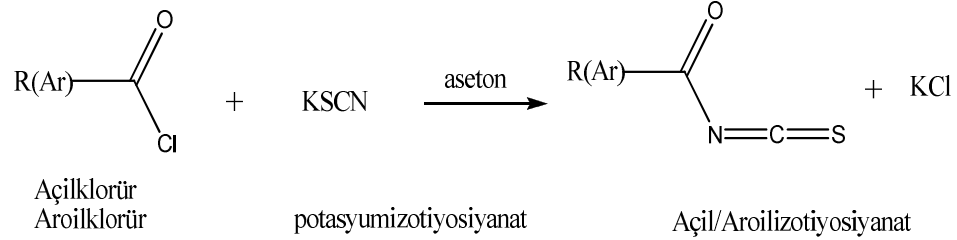


Kullanılan asit halojenürlere ve aminlere bağlı olarak N,N'-süstitüetiyoürelere dört ana grup altında incelenebilir. Bunlar;

- **Alifatik asit halojenürleri** kullanılarak sentezlenen N-açıl-N'-alkil/ariltiyoürelere,
- **Aromatik asit halojenürleri** kullanılarak sentezlenen N-aroil-N'-alkil/ariltiyoürelere
- **Sekonder amin** kullanılarak sentezlenen N-açıl/aroil- N',N'-dialkil/diariltiyoürelere,
- **Simetrik diasithalojenürleri veya simetrikdiaminler** kullanılarak sentezlenen N,N'-(terefitaloil)-N''-(alkil/aril)ditiyoürelere ve N-açıl/aroil-N',N''-alkadiiditiyoürelere olmak üzere sınıflandırılabilirler.

1.1.1. N-açıl-N'-alkil/ariltiyoüre, N-aroil-N'-alkil/ariltiyoüre ve N-açıl/aroil-N',N'-dialkiltiyoürelere Sentezleri

Aprotik çözücülü ortamda çözülmüş olan potasyumizotiyosiyanat (KSCN) ile açıl veya aroil klorürler tepkimesi sonucu oluşturulan kısmen kararsız açilizotiyosiyanat veya aroilizotiyosiyanatlar ile çeşitli alkil, aril, dialkil, diaril veya sekonder aminlerin katılma tepkimesi sonucu N,N'-süstitüetiyoürelere sentezlenmektedir.



1.1.2. Simetrik Yapılı N-aroil-N'-alkil/arilditiyoürelerin Sentezleri

Simetrik olarak N,N'-sübtitüeditiyöürelere iki farklı yapıları sentezlenmektedir.

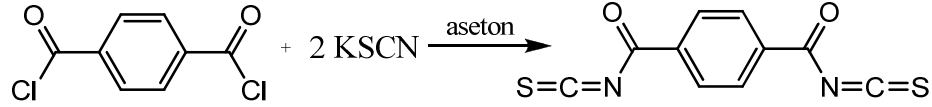
Bunun için;

- *simetrik diasitklorürler*
- *simetrik diaminler*

kullanılmıştır.

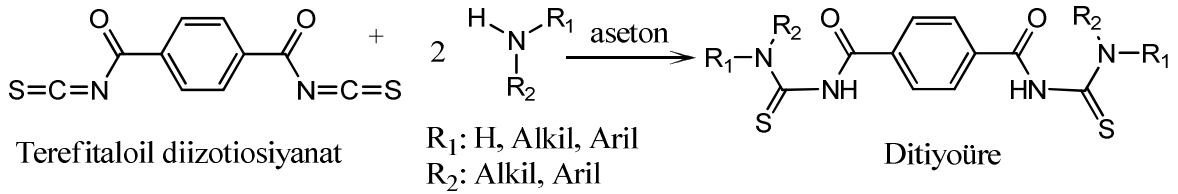
1.1.2.1. Simetrik Diasitklorürlerin Kullanımı ile Yapılan Sentezler

Bu grup bileşiklerde simetrik diasit halojenürleri kullanılarak simetrik N,N'-sübtitüeditiyöürelere sentezlenir. Aprotik çözücülü ortamda çözünmüş olan KSCN ile simetrik diasithalojenürleri tepkimeye girerek aroildiizotiyosiyanatları oluştururlar. Tepkimede potasyumizotiyosiyanatın stokiyometrik miktarı simetrik asit halojenürlerinin miktarının iki katı olarak kullanılmaktadır.



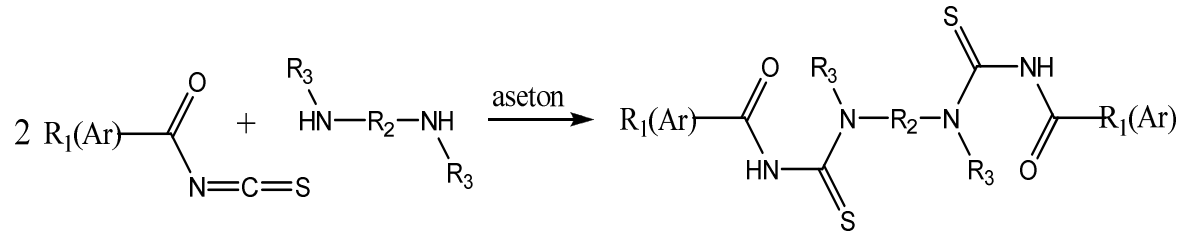
Aroildiizotiyosiyanatlar nükleofilik özellik gösteren çeşitli alkil/arilaminlerle tepkimesi sonucu bis-(N-aroil)-N',N''-dialkilditiyoüreleri oluştururlar. Bu tepkimede aminlerin stokiyometrik miktarı diizotiyosiyanatın iki katı olarak kullanılır.

Tepkimelerin verimlilikleri, reaktif ürün olan aroildiizotiyosiyanatın yanısıra amin gruplarının nükleofilik gücünün farklılığına göre de değişmektedir.



1.1.2.2. Simetrik Diaminlerin Kullanımı ile Yapılan Sentezler

Bu grup bileşiklerde aprotik çözücülü ortamda açıl/aroilizotiyosiyanatlar ile simetrik diaminler kullanılarak N-diaçil/diaroil-N',N''-alkil/aril ditiyoüreler sentezlenir. Bu bileşiklerin sentezlerinde iki mol açıl/aroilizotiyosiyanat kullanılmaktadır. Tepkimelerde simetrik yapıları ürünler elde edilmektedir.



Açıl/aroilizotiyosiyanat

Alkil/Arildiamin

N-Diaçıl/Diaroil-N'-N''-
Alkil/Arilditiyoüre

Ar: Fenil, vb.

R₁: Alkil

R₂: Alkil, Aril

R₃: H, Alkil, Aril

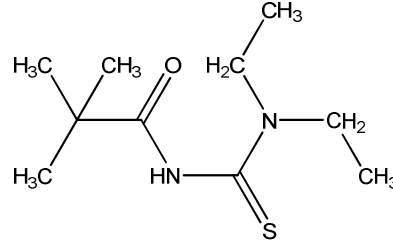
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

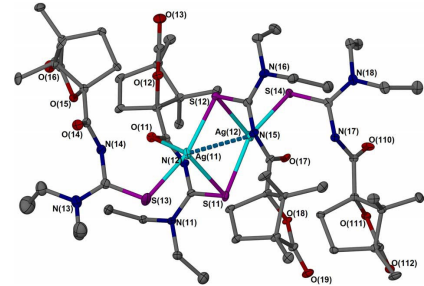
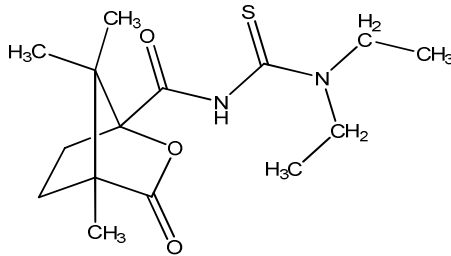
2.1. Konu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

2.1.1. Açılıklarür kullanılarak yapılan çalışmalar

Manuel A.V. Ribeiro da Silva ve ark., (2003), N,N-dietil-N'-pivaloiltiyöre bileşiğini ve bileşiğin Cu^{+2} ve Ni^{+2} kompleksleri sentezleyerek X-ışınları tek kristal yöntemi ile komplekslerin yapılarını aydınlatmışlardır.

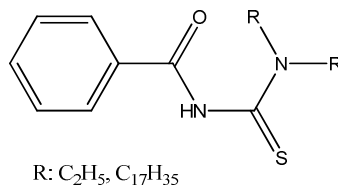


Haile G. Berhe ve ark., (2006), ise kamfanoilklorürden çıkararak N,N-dietil-N'-kamfanoiltiyöre bileşiğini sentezlemişler ve yapısını X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatmışlardır. Ayrıca molekülün Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} ve Ag^{+} gibi metal iyonları ile koordinasyonunu çalışmışlar ve bileşiğin bu iyonlardan Ag^{+1} iyonuna daha duyarlı olduğunu tespit etmişlerdir.

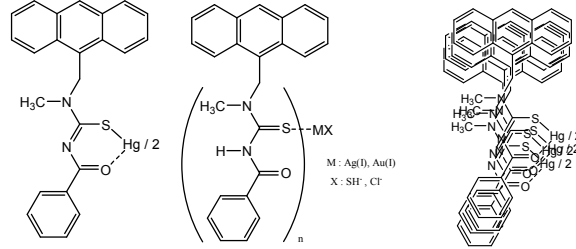


2.1.2. Aroilklorür kullanılarak yapılan çalışmalar

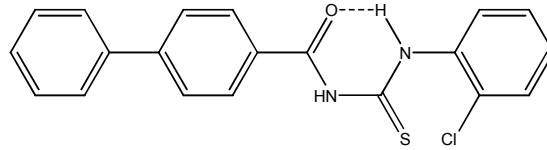
Merce' Domiguez ve ark., (2002), yaptıkları çalışmada N-benzoil-N',N'-diethyltiyöre türevlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin çeşitli metal iyonları ile ligand özellikleri incelemelerinde Au^{+3} ve Pd^{+2} iyonlarına karşı daha seçici davrandığını tespit etmişlerdir. Molekül yapılarını X-ışınları tek kristal yöntemi, NMR, FT-IR ve Kütle spektroskopisi verileri yardımı ile aydınlatmışlardır.



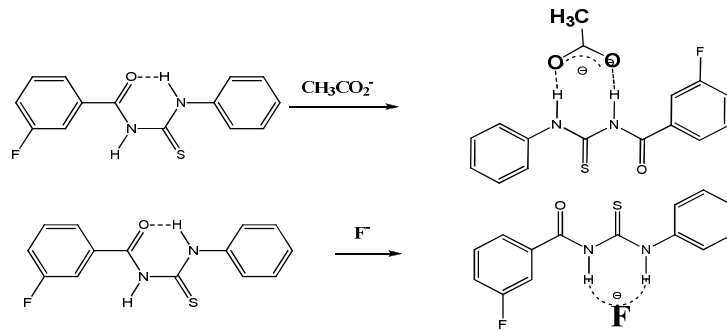
Mario S.İ. Andor ve ark., (1999), yaptıkları çalışmada yeni bir yapı olan N-9-antrilmetil-N-metil-N'-benzoiltiyöre bileşiğini sentezlemişlerdir. Bu bileşiğin analitik çalışmasında bazı metal iyonları ile komplekslerini sentezlemişler ve Hg^{+2} , Cu^{+1} ve Ag^{+1} iyonları ile etkileşen yapının çok güçlü floresan özellik gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca molekülün yapısını X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatmışlardır.



M. Asyikin ve ark., (2007), tarafından N-(Bifenil-4-karbonil)-N'-(2-klorofenil)tiyöre bileşiği sentezlenmiştir. Molekül yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen bileşiğin molekül içi (N-H---O) ve moleküller arası (N-H---S) hidrojen bağlarının varlığı belirlenmiştir.

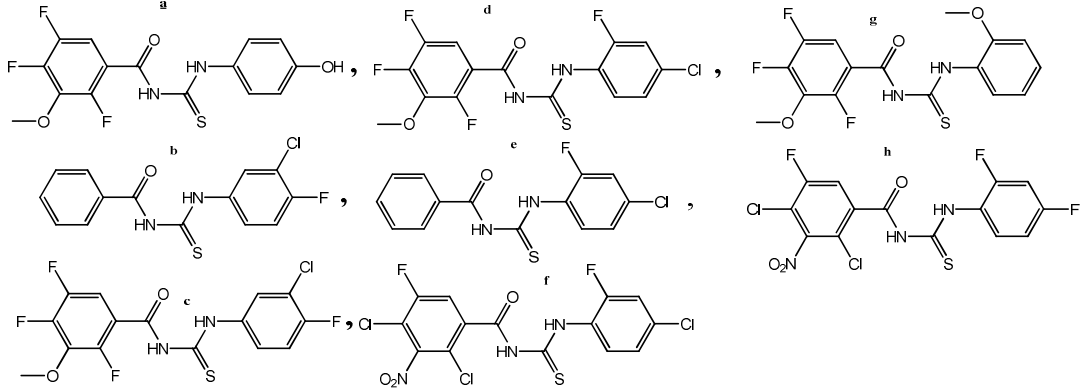


Youming Zhang ve ark., (2006), tarafından yapılan çalışmalarda ise N-(3-florobenzoil)-N'-feniltiyöre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin yapısındaki tiyöre hidrojenlerinin tetrabutylamonyum florür ve asetat tuzlarının dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltilerindeki F^- ve AcO^- iyonları ile etkileşimleri araştırılmıştır. Molekül yapısındaki tiyöre hidrojenlerinin F^- ve AcO^- anyonları ile etkileşimleri 1H -NMR spektroskopik yöntemden elde edilen spektrumdaki veri değişimleri ile incelenmiştir. Ayrıca UV-Vis spektrofotometrik yöntemle soğurum değerlerindeki değişim incelenmiş ve anyon-hidrojen bağlanma özellikleri açıklanmıştır.

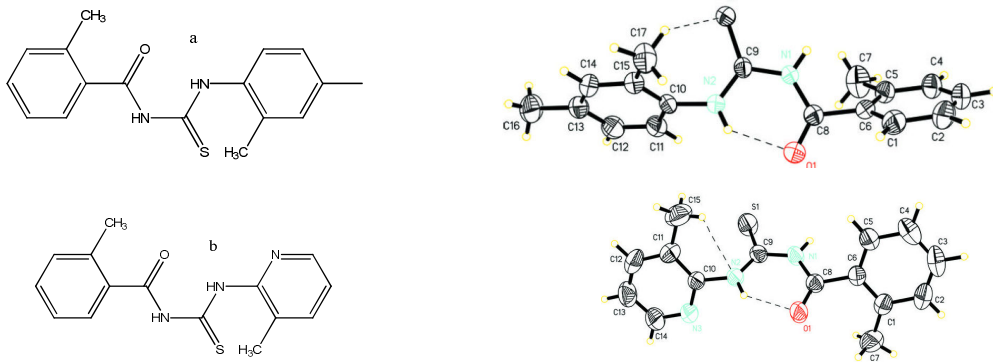


Xiaoyong Xu ve ark., (2003), yaptıkları çalışmada ise sekiz yeni N,N'-disübstitüetiyöre sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerde aromatik halkaya bağlı flor

ve klor sübtitüenlere göre böcek öldürücü (insektisit) özelliğini incelemişler ve **a** ve **b** indisli bileşiklerinin böcek öldürücü etkilerini saptamışlardır.

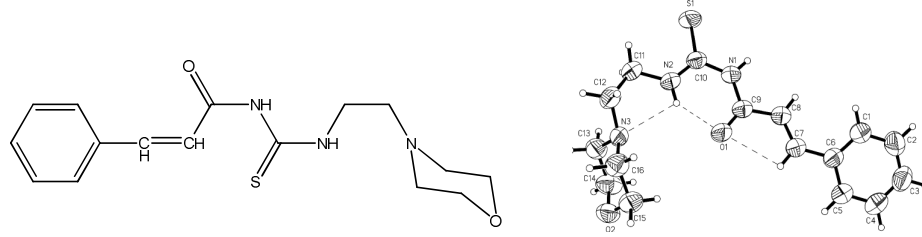


B. M. Yamin ve ark., (2008), ise *o*-metil benzoiklorürden çıkararak oluşturdukları *o*-metilbenzoilizotiyosiyanat ile orto ve para substitute metil bağlı aromatik primer aminler ile sübtitüetiyoürelere sentezlemişlerdir. Çalışmada *N*-[(2,4-Dimetilfenil)karbamotiyoil]-2-metilbenzamid (**a**) ve 2-Metil-*N*-[(3-metil-2-piridil)-karbamotiyoil]benzamid (**b**) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin yapılarını X-ışınları tek kristal yöntemi kullanarak aydınlatmışlardır. Elde edilen verilere göre metil grubunun hidrojeninin sp^3 hibritli karbona ait olmasına rağmen karbonil oksijeni ile hidrojen bağı yaptığı amin kısmından gelen diğer yapıdaki metil hidrojeninin ise tiyokarbonil kükürtü ile hidrojen bağı yapmadığı gözlenmiştir. Dolayısı ile klasik olarak tanımlanan hidrojen bağı kavramına bir katkıda bulunarak bu kavramı genişletmişlerdir.

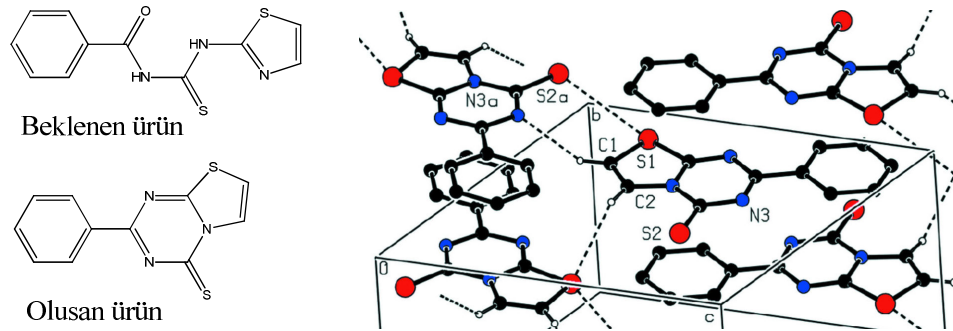


Bohari M ve ark., (2004), tarafından 1-(2-Morfolinoetil)-3-(3-fenilakriloil)tiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Molekül yapısına bağlı olarak çeşitli hidrojen bağının varlığı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşikte morfolin grubunun konformasyon etkisini incelemişlerdir. Tiyoüre hidrojeninin (N-H) hem morfolin yapısındaki azot ile hem

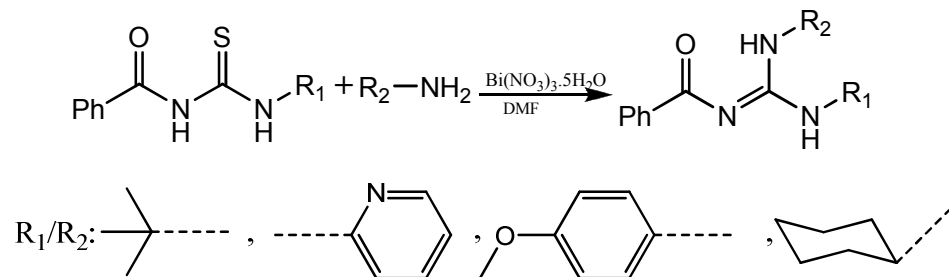
de üre oksijeni (C=O) ve de vinilik hidrojenin karbonil oksijeni ile hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır.



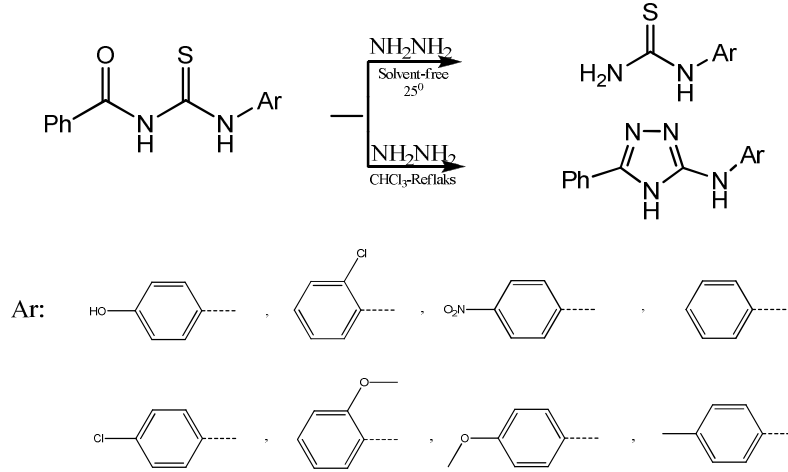
Uzma Yunus ve ark., (2007), yapmış oldukları çalışmalarında tiyazol bileşiğinden çıkarak N-(tiyazol-2-ilkarbamotiyoil)benzamid oluşmasını beklerken, elde ettikleri bileşiğin yapısının aydınlatılması ile amin yapısındaki diğer aktif merkezlerin halkalaşma tepkimesi verebileceğini göstermişlerdir. Sentezlenen 2-fenil-4*H*-tiyazol[3,2-*a*][1,3,5]-triazin-4-tiyon bileşiğin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmış ve 2-fenil-4*H*-tiyazol[3,2-*a*][1,3,5]-triazin-4-tiyon bileşiğinin sentezlendiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bu yeni bileşikte molekül içi ve moleküller arası atomların etkileşimlerini incelemişlerdir. Molekülde S---S etkileşimleri, moleküller arasında ise farklı C-H---N ve C-H---S hidrojen bağları belirlemişlerdir.



Silvio Cunha ve ark., (2002), yaptıkları çalışmalarda ise disübtütütyoüre bileşiklerinin ikinci bir amin varlığında $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oksidantı ile tiyo üre kısmının guanidin yapısına dönüştüğünü belirlemişlerdir. Bu dönüşüm ile benzoiltiyoüre türevlerinden guanidin türevlerinin sentezi için yeni bir yöntem olarak önermişlerdir.

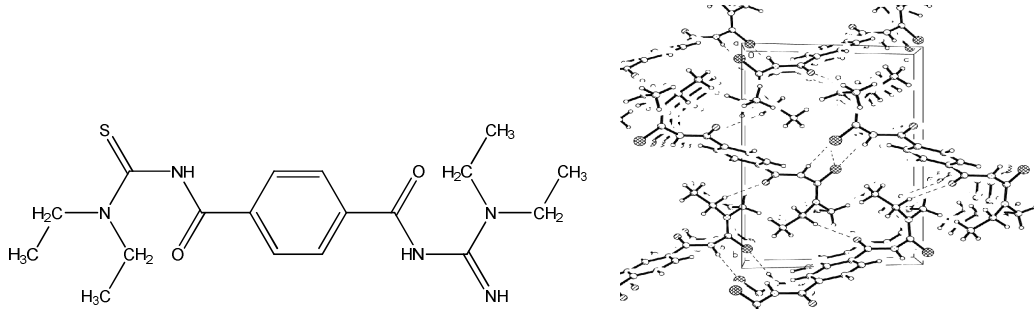


Mitsuo Kodomari ve ark., (2005), sentezledikleri N,N'-süstitüetiyoüereler ile hidrazin kullanılarak mikrodalga varlığında veya gerisoğutuculu ısıtılmalı ortamda farklı tepkimeler verdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca N,N'-süstitüetiyoüereler ile sıcaklık ve çözücü şartlarına bağlı olarak iki tip tepkime gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

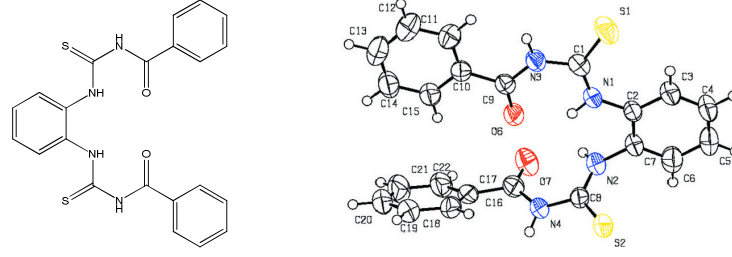


2.1.3. Simetrik karboksilliasit veya simetrik diamin kullanılarak yapılan çalışmalar

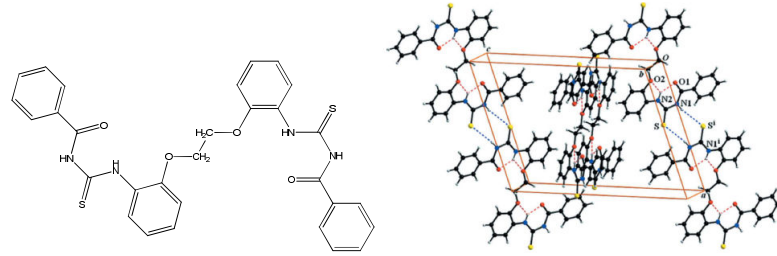
Derya Uğur ve ark., (2003), simetrik yapıda olan diasithalojenürlerden tereftaloilklorür kullanılarak simetrik yapılı 3-[4-(3,3-Dietiltiyöüreidokarbonoil)-benzoil]-1,1-dietiltiyöüre bileşiği sentezlemişlerdir. Bileşiğin yapısını X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatmışlar ve bileşikte molekül içi ve moleküller arası çeşitli (C-H---O, N-H---O ve N-H---S,) hidrojen bağları belirlenmiştir.



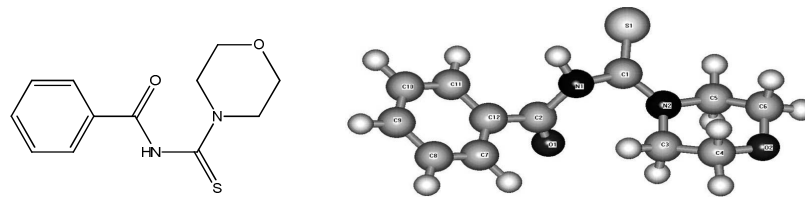
Elhadj Ibrahima Thiam ve ark., (2008), yaptıkları çalışmada aromatik yapılı simetrik diamin olan 1,2-diaminobenzenden çıkararak 1,2-Bis(N'-benzoiltiyöüreido)benzen bileşiğini sentezlemişlerdir. Bileşiğin yapısı ise X-ışınları tek kristal yöntemi ve ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR spektrumları ile aydınlatmışlardır. Ayrıca molekül yapısındaki hidrojen bağları incelenmiştir.



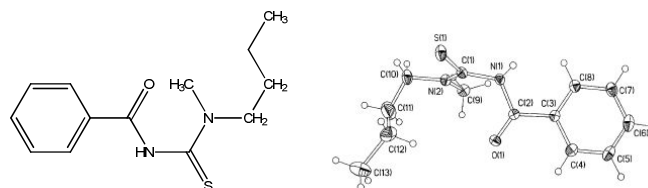
Cheng Cao ve ark., (2007), ise simetrik diamin olan 1,2-diaminobenzenden çıkarak N-Benzoil-N'-(2-{2-[2-(N-benzoiltiyüreido)fenoksi]etoksi} fenil)tiyoüre bileşiğini sentezlemişlerdir. Bileşiğin yapısı X-ışınları tek kristal yöntemi ile aydınlatılmış ve bileşikte hidrojen bağlarını incelemişlerdir.



Zhou Weiqun ve ark., (2005), sentezledikleri N-benzoil-N'-morfolintiyüre bileşiğinin Co^{+3} kompleksini sentezlemişler ve fungal aktivitelerini incelemişlerdir. Bileşiğin yapısını FT-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, X-Ray ve elemetel analiz yöntemleri ile aydınlatmışlardır.



Rafael del Campo ve ark., (2004), yaptıkları çalışmada 3-benzoil-1-bütül-1-metil-tiyüre bileşiğini sentezleyerek Co^{+3} , Ni^{+2} , Pt^{+2} komplekslerini sentezlemişler ve bu komplekslerin fungal aktivitelerini incelemişlerdir. Bileşiğin yapısını FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, X-Ray ve Kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatmışlardır.



**BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar****Kullanılan Kimyasal Maddeler:**

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar ve kullanım amaçları;

- Benzoilklorür (Merck): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır.
- Potasyumizotiyosiyanat (Merck): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır.
- 1,3'-Diaminopropan (Merck): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinden ditiyoüre sentezinde kullanılmıştır.
- 1,4'-Diaminobütan (Merck): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinden ditiyoüre sentezinde kullanılmıştır.
- Piperazin (Merck): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinden ditiyoüre sentezinde kullanılmıştır.
- 4,4'-Diaminodifenileter (Fluka): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinden ditiyoüre sentezinde kullanılmıştır.
- 4,4'-Diaminodifenilmetan (Fluka): Benzoilizotiyosiyanat bileşiğinden ditiyoüre sentezinde kullanılmıştır.
- Aseton (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Etanol (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- Metanol (Merck): Çözücü olarak kullanılmıştır.
- İnce Tabaka Kromatografisi (TLC. Merck, 0,2 mm silika jel) 60 F254 Analitik Alüminyum Plaka: Tepkimenin ilerleyişinin ve ürün saflık derecesinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar:

Bu çalışmada kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları verilmiştir.

- Erime noktası tayin cihazı (Elektrotermal IA 9100): Sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının belirlenmesinde kullanılmıştır.
- FT-IR (Perkin Elmer BX II KBr disk: 4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} aralıkta 0,5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama) spektrometresi: Sentezlenen bileşiklerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için kullanılmış ve kimya bölümü araştırma laboratuvarında var olan cihaz ile yapılmıştır.
- ^1H -NMR (Bruker DPX 400MHz): Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır ve TÜBİTAK (ATAL) da analizler yaptırılmıştır.
- ^{13}C -NMR (Bruker DPX 400MHz): Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır ve TÜBİTAK (ATAL) da analizler yaptırılmıştır.
- Kütle spektrometresi (Agilent 7700 MSD marka LC-MS), sentezlenen bileşiklerin molekül ağırlığının belirlenmesi için kullanılmış ve TÜBİTAK (ATAL) da analizler yaptırılmıştır.
- Manyetik karıştırıcı (Velp Scientifica): Tepkime balonunu ısıtmayı ve karıştırmayı sağlamak için kullanılmıştır.

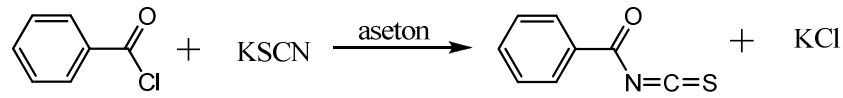
3.2. Yöntem

Deneysel Çalışmalar

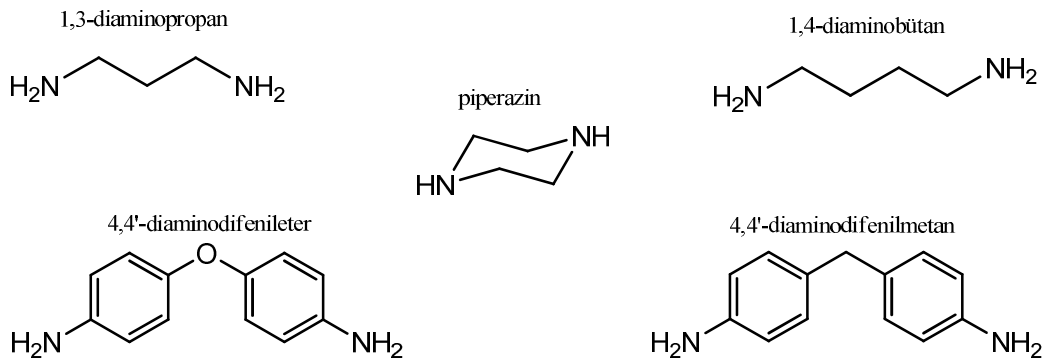
3.2.1 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoürelerin Genel Sentezi:

Ditiyoürelerin sentezi iki farklı tepkime ile gerçekleşmektedir. Tepkimelerden birincisi karbonil grubun üzerine klorür ve izotiyosiyanat ürününün nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi olan benzoilizosiyanat bileşiğinin sentezlenmesidir.

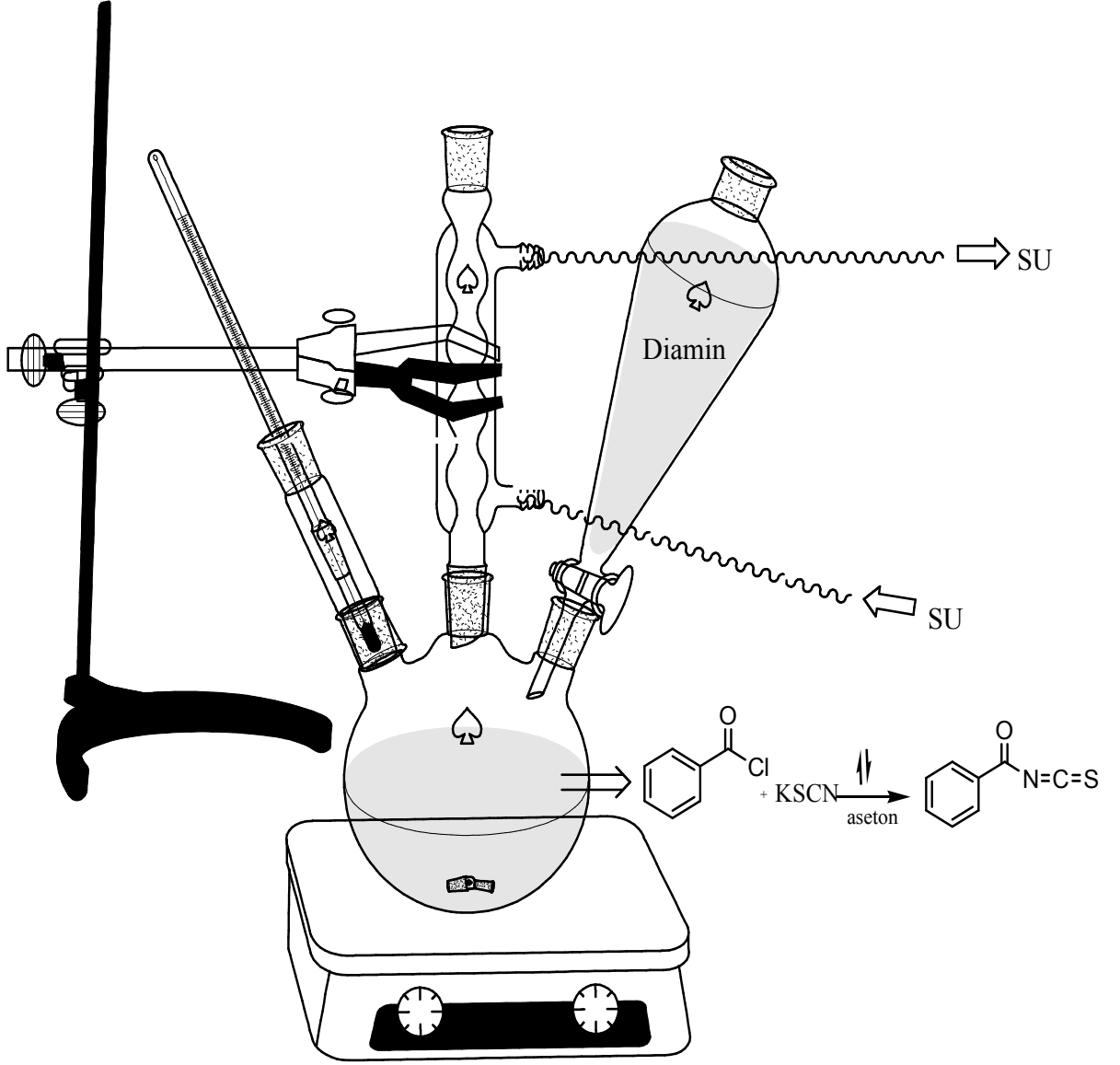
İki boyunlu tepkime kabında, aseton içinde stokiyometrik oranda çözülmüş potasyumizotiyosiyanat (KSCN) stokiyometrik oranda benzoilklorür üzerine damla damla ilave edilir. Yaklaşık bir saat tepkime süresi sonucu benzoilizotiyosiyanat elde edilir.



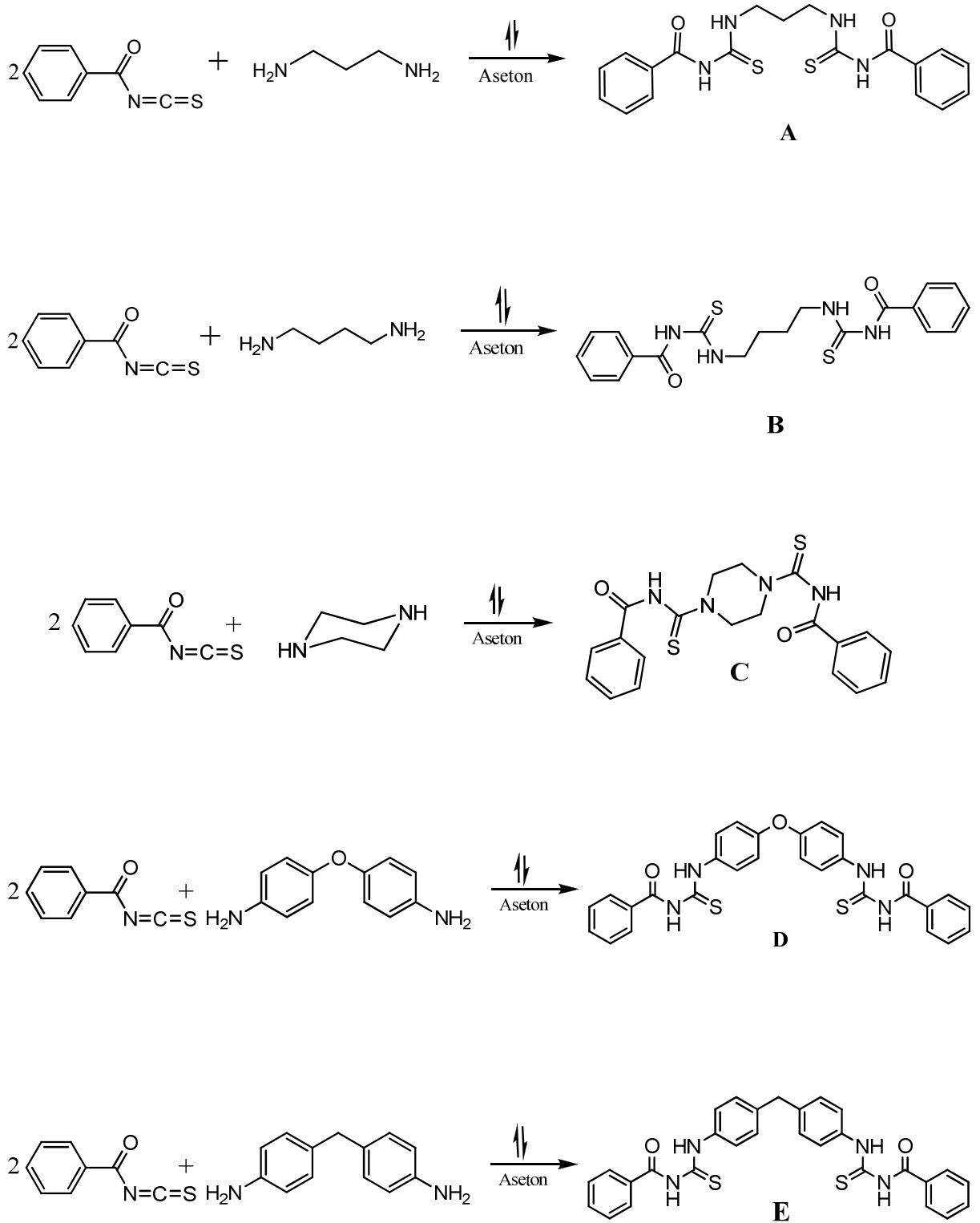
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoürelerin sentezindeki ikinci basamakta ise, simetrik diaminlerin benzoilizotiyosiyanat ürünündeki (Ar-CON=C^{δ+}=S) ikili bağın katılma tepkimesidir. Tepkime kabında oluşturulan benzoilizotiyosiyanat bileşiğine oda sıcaklığında aseton içerisinde stokiyometrik oranda çözülmüş 10 mmol simetrik diamin çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım gerisoğutucu altında ısıtılır. Tepkimenin ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilir. Diaminlere bağlı olarak her bir ürün için farklı tepkime süresi belirlenir. Tepkime tamamlandıktan sonra tepkime karışımı 200 mL soğuk suya dökülerek tepkime sonucu oluşan ve karışım içinde bulunan potasyumklorür (KCl) tuzunun suda çözünmesi nedeniyle katı ham organik ürün süzülerek ayrılır. Desikatörde kurutulmuş katı ham organik ürün yapılarına bağlı olarak, uygun çözücüler kullanılarak kristallendirme ile saflaştırılır.



Şekil 3.1 Simetrik yapıli ditiyoürelerin sentezinde kullanılan diaminler.



Şekil 3.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyöurelerin Sentez Deney Düzenegi.



Şekil 3.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoürelerin genel sentezi (A, B, C, D, E).

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****Araştırma Bulguları****4.1. Simetrik Alkil/Aril Birimli Ditiyoörelere Sentezi****4.1.1. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoöre (A)**

250 mL lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,94 g (20 mmol) potasyomizotiyosiyanat (KSCN) alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 2,32 mL (20 mmol) benzoilchlorür eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Benzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat ve potasyumchlorür karışımı (KCl) ayrılmaksızın üzerine damla damla 0,83 mL (10 mmol) 1,3-diaminopropanın aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC ile izlendi. Tepkime yaklaşık 3,5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 200 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl tuzu suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün ise gooch krozesi yardımı ile süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli katı ham ürün tetrahidrofuran (THF) : etanol (C₂H₅OH) (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı örnek alındı.

Renksiz kristaller elde edildi. e.n: 159-160 °C ve verim 0,34 g (%85) olarak belirlendi. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoöre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı (Ek-1.1., 1.2., 1.3., 1.4.). Ek-1.'e göre spektroskopik veriler değerlendirildi (Çizelge 1.1 A, 1.2 A, 1.3 A, 1.4 A).

Çizelge 1.1. A Bileşiğinin çözünürlük testi

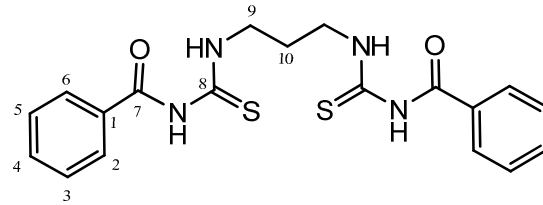
Çözünürlük (A) (0,1g/100mL)	DCM	Etanol	Aseton	Asetonitril	THF
Soğuk	Çok az	Az	Orta	Orta	İyi
Sıcak	Az	Orta	İyi	İyi	Çok iyi

Çizelge 1.2. A Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek.1.1.)

A	N-H	Ar-H	C-H	C=O	C=S	C-C	N-CO SC-N	C=O(eğ) C=S(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3405,9 3218,4	3060,0	2929,2	1670,5	1250,2	1434,8	1514,2 1317,5	1180,0 724,0

Çizelge 1.3. A Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri (Ek.1.2.)

A	C ₇ -NH	C ₈ -NH	Ar-H	N-CH ₂	CH ₂
δ_{ppm}	11,08 (d)	10,45 (s)	7,89 (d) 7,55 (t) 7,44 (t)	3,85 (q)	2,17 (m)

Çizelge 1.4. A Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri (Ek.1.3.)

A δ_{ppm}	C ₁ = 131,77	C ₂ = 128,08	C ₃ = 127,81	C ₄ = 132,57	C ₅ = 127,81
A δ_{ppm}	C ₆ = 128,08	C ₇ = 167,33	C ₈ = 180,41	C ₉ = 42,62	C ₁₀ = 26,51

4.1.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B)

250 mL lik iki boyunlu bir tepkime kabına 1,94 g (20 mmol) potasyomizotiyosiyanat (KSCN) alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 2,32 mL (20 mmol) benzoilklorür eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Benzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat ve potasyumklorür karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 0,88 mL (10 mmol) 1,4-diaminobütanın aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC ile izlendi. Tepkime yaklaşık 4,5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 200 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl tuzu suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün ise gooch krozesi yardımı ile süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran (THF) : etanol (C₂H₅OH) (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı örnek alındı.

Renksiz kristaller elde edildi. e.n: 204-205 °C ve verim 0,332 g (%80) olarak belirlendi. Elde edilen 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı (Ek-2.1., 2.2., 2.3., 2.4.). Ek-2.'e göre spektroskopik veriler değerlendirildi (Çizelge 1.1 B, 1.2 B, 1.3 B, 1.4 B, 1.5 B).

Çizelge 2.1. B Bileşiğinin çözünürlük testi

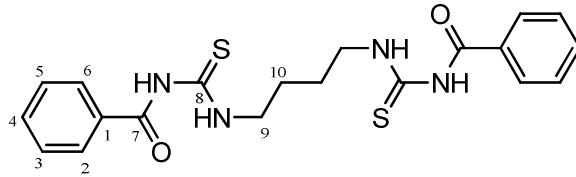
Çözünürlük (B) (0,1g/100mL)	DCM	Etanol	Aseton	Asetonitril	THF
Soğuk	Çok az	Çok az	Az	Az	Orta
Sıcak	Çok az	Az	Orta	Orta	İyi

Çizelge 2.2. B Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek.2.1.)

B	N-H	Ar-H	C-H	C=O	C=S	C-C	N-OC SC-N	C=O _(eğ) C=S _(eğ)
<i>v(cm⁻¹)</i>	3413,3 3221,1	3060	2944,8 2855,5	1670,9	1250,8	1430,3	1514,3 1326,9	1142,3 733,7

Çizelge 2.3. B Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek.2.2.)

B	C ₇ -NH	C ₈ -NH	Ar-H	N-CH ₂	CH ₂
δ_{ppm}	11,26 (s)	10,85 (t)	7,85 (d) 7,57 (t) 7,42 (t)	3,62 (t)	1,60 (m)

Çizelge 2.4. B Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek.2.3.)

B δ_{ppm}	C ₁ = 133,35	C ₂ = 128,97	C ₃ = 128,82	C ₄ = 132,73	C ₅ = 128,82
B δ_{ppm}	C ₆ = 128,97	C ₇ = 164,42	C ₈ = 180,57	C ₉ = 44,80	C ₁₀ = 25,56

Çizelge 2.5. B Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri (Ek.2.4.)

B	M ⁺	M ₁ ⁺	M ₂ ⁺	M ₃ ⁺
55 eV(m/z)	413,1(%100), 414(%24)	307,1(%28), 308,1(%15)	292,0(%10),	218,1(%18), 219,1(%7)

4.1.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C)

250 mL lik iki boyunlu bir tepkime kabında 1,94 g (20 mmol) potasyomizotiyosiyanat (KSCN) alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 2,32 mL (20 mmol) benzoilklorür eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Benzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat ve potasyumklorür karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 0,86 g (10 mmol) piperazinin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC ile izlendi. Tepkime yaklaşık 2,5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 200 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl tuzu suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün ise gooch krozesi yardımı ile süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran (THF) : etanol (C₂H₅OH) (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı örnek alındı.

Renksiz kristaller elde edildi. e.n: 191-192 °C ve verim 0,37 g (%90) olarak belirlendi. Elde edilen 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı (Ek-3.1., 3.2., 3.3., 3.4.).

Çizelge 3.1 C Bileşiğinin çözünürlük testi

Çözücü (C) (0,1g/100mL)	DCM	Etanol	Aseton	Asetonitril	THF
Soğuk	Çok az	Çok az	Az	Az	Orta
Sıcak	Çok az	Az	Orta	Orta	İyi

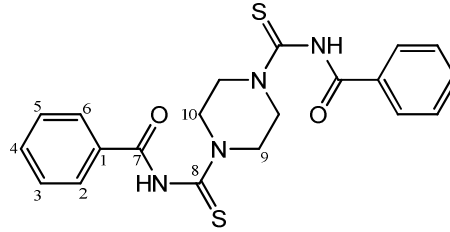
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre bileşiğinin yapısal analizlerinin belirlenmesi amacı ile Ek-3.'e göre spektroskopik veriler değerlendirildi (Çizelge 3.1 C, 3.2 C, 3.3 C, 3.4 C).

Çizelge 3.2. C Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek.3.1.)

C	N-H	Ar-H	C-H	C=O	C=S	C-C	N-CO SC-N	C=O _(eğ) C=S _(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3305,0	3061,8	2919,1	1679,6	1272,1	1456,0 1423,1	1526,4 1368,5	1192,3 710,7

Çizelge 3.3. C Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek.3.2.)

C	C ₇ -NH	C ₈ -NH	Ar-H	N-CH ₂	CH ₂
δ_{ppm}	10,97 (s)	-	7,96 (d) 7,61 (t) 7,52 (t)	4,27 (s) 4,12 (s) 3,90 (s) 3,77 (s)	-

Çizelge 3.4. C Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek.3.3.)

C δ_{ppm}	C ₁ = 133,03	C ₂ = 128,94	C ₃ = 128,85	C ₄ = 133,03	C ₅ = 128,85
C δ_{ppm}	C ₆ = 128,94	C ₇ = 164,67	C ₈ = 180,77	C ₉ = 49,07	C ₁₀ = 49,07

4.1.4. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D)

250 mL lik iki boyunlu bir tepkime kabında 1,94 g (20 mmol) potasyomizotiyosiyanat (KSCN) alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 2,32 mL (20 mmol) benzoilklorür eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Benzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat ve potasyumklorür karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 2,00 g (10 mmol) 4,4'-diaminodifenileterin aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC ile izlendi. Tepkime yaklaşık 3,5 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 200 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl tuzu suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün ise gooch krozesi yardımı ile süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran (THF) : etanol (C₂H₅OH) (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı örnek alındı.

Renksiz kristaller elde edildi. e.n: 221-222 °C ve verim 0,37 g (%83) olarak belirlendi. Elde edilen 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre bileşiğinin çözünürlüğü belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı (Ek-4.1., 4.2., 4.3., 4.4.).

Çizelge 4.1 D Bileşiğinin çözünürlük testi

Çözücü (D) (0,1g/100mL)	DCM	Etanol	Aseton	Asetonitril	THF
Soğuk	Çok az	Çok az	Az	Az	Orta
Sıcak	Çok az	Az	Orta	Orta	İyi

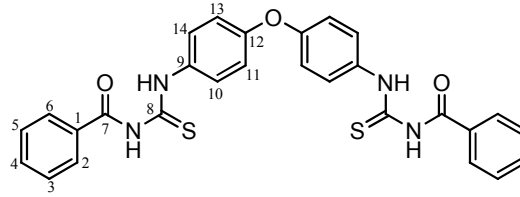
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre bileşiğinin yapısal analizlerinin belirlenmesi amacı ile Ek-4.'e göre spektroskopik veriler değerlendirildi (Çizelge 4.1 D, 4.2 D, 4.3 D, 4.4 D, 4.5 D).

Çizelge 4.2. D Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek.4.1.)

D	N-H	Ar-H	C-H	C=O	C=S	C-O-C	N-CO SC-N	C=O _(eğ) C=S _(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3400,0 3138,4	3023,0	-	1661,8	12571,1	1151,6	1523,4 1332,0	1151,6 715,8

Çizelge 4.3. D Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek.4.2.)

D	C ₇ -NH	C ₈ -NH	O=C-Ar-H	N-Ar-H	CH ₂
δ_{ppm}	12,45 (s)	11,46 (s)	8,12 (d)7,87 (t) 7,61 (t)	7,57 (d) 7,25 (d)	-

Çizelge 4.4. D Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek.4.3.)

D δ_{ppm}	C ₁ =133,60	C ₂ =128,92	C ₃ =119,16	C ₄ =126,80	C ₅ =119,16
D δ_{ppm}	C ₆ =128,92	C ₇ =168,73	C ₈ =179,72	C ₉ =134,05	C ₁₀ =129,15
D δ_{ppm}	C ₁₁ =132,63	C ₁₂ =154,99	C ₁₃ =132,63	C ₁₄ =129,15	-

Çizelge 4.5. D Bileşiğinin kütle spektrumu (MS) verileri (Ek.4.4.)

D	M ⁺	M ₁ ⁺	M ₂ ⁺	M ₃ ⁺
70 eV(m/z)	525(%100), 526,1(%35)	491,1(%44), 492(%16)	404(%26),	339,2(%81), 340(%25)

4.1.5. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E)

250 mL lik iki boyunlu bir tepkime kabında 1,94 g (20 mmol) potasyomizotiyosiyanat (KSCN) alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 2,32 mL (20 mmol) benzoilklorür eklenerek oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Benzoilizotiyosiyanat oluşumu TLC ile kontrol edildi. Tepkime sonucu oluşan benzoilizotiyosiyanat ve potasyumklorür karışımı ayrılmaksızın üzerine damla damla 1,98 g (10 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetanın aseton içerisindeki çözeltisi eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Tepkimenin ilerleyişi TLC ile izlendi. Tepkime yaklaşık 3 saat sonra tamamlandı. Karışım, içerisinde 200 mL soğuk su bulunan bir behere döküldü. Tepkime sonucu oluşan KCl tuzu suda çözüldü. Oluşan katı ham organik ürün ise gooch krozesi yardımı ile süzüldü ve desikatörde kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli katı ham ürün tetrahidrofuran (THF) : etanol (C₂H₅OH) (3:1) çözücü karışımında kristallendirilerek saf katı örnek alındı.

Renksiz kristaller elde edildi. e.n: 204-205 °C ve verim 0,46 g (%87) olarak belirlendi. Elde edilen 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre bileşiğinin çözünebilirliği belirlenerek yapısının aydınlatılması için spektroskopik verilerden yararlanıldı (Ek-5.1., 5.2., 5.3., 5.4.).

Çizelge 5.1 E bileşiğinin çözünebilirlik testi

Çözücü (E) (0,1g/100mL)	DCM	Etanol	Aseton	Asetonitril	THF
Soğuk	Çok az	Çok az	Az	Az	İyi
Sıcak	Çok az	Az	Orta	Orta	Çok iyi

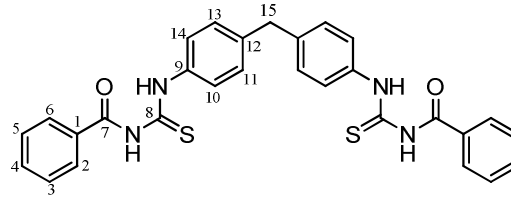
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)-bistiyoüre bileşiğinin yapısal analizlerinin belirlenmesi amacı ile Ek-5.'e göre spektroskopik veriler değerlendirildi (Çizelge 5.1 E, 5.2 E, 5.3 E, 5.4 E).

Çizelge 5.2. E Bileşiğinin FT-IR spektrum verileri (Ek.5.1.)

E	N-H	Ar-H	C-H	C=O	C=S	Ar-C	N-CO SC-N	C=O _(eğ) C=S _(eğ)
$\nu(\text{cm}^{-1})$	3413,9 3219,9	3060,0	2945,6	1670,6	1252,5	1431,2	1513,8 1327,7	1144,8 737,4

Çizelge 5.3. E Bileşiğinin ¹H-NMR spektrum verileri (Ek.5.2.)

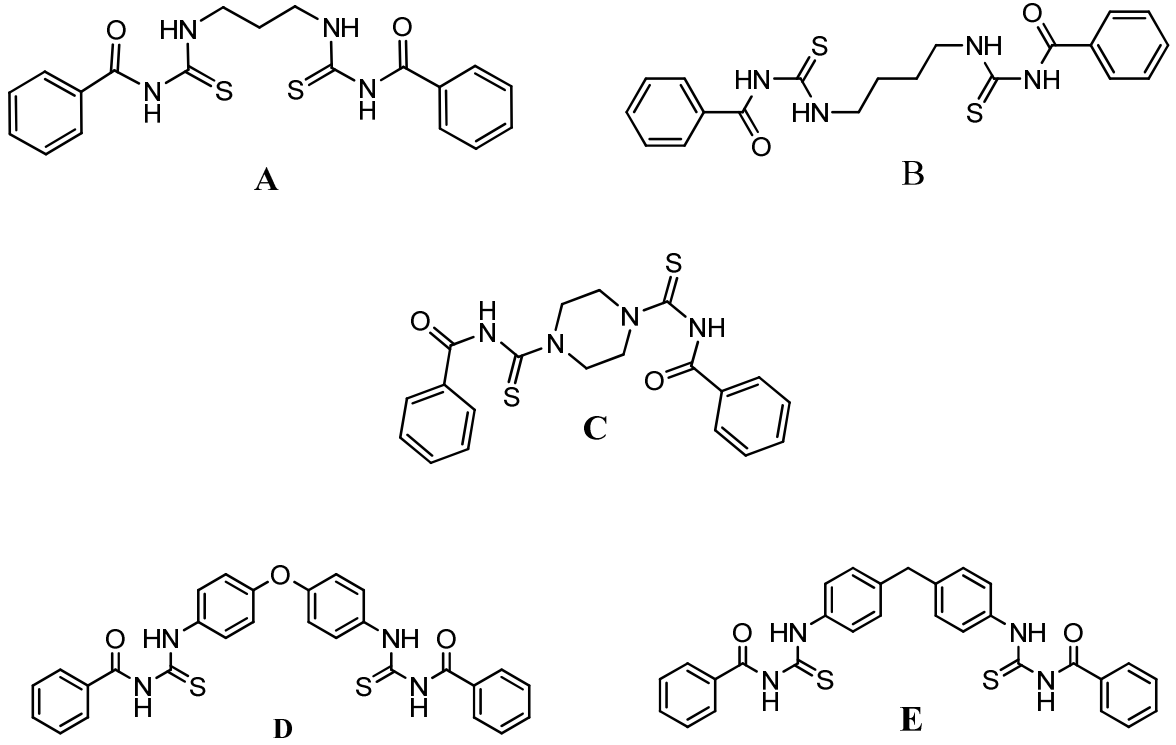
E	C ₇ -NH	C ₈ -NH	O=C-Ar-H	N-Ar-H	Ar-CH ₂
δ_{ppm}	12,57 (s)	11,55 (s)	7,99 (d) 7,64 (t) 7,55 (t)	7,69 (d) 7,33 (d)	3,99 (s)

Çizelge 5.4. E Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrum verileri (Ek.5.3.)

E δ_{ppm}	C ₁ =136,52	C ₂ =132,64	C ₃ =128,91	C ₄ =129,37	C ₅ =128,91
E δ_{ppm}	C ₆ =132,64	C ₇ =168,75	C ₈ =179,44	C ₉ =139,76	C ₁₀ =133,59
E δ_{ppm}	C ₁₁ =124,90	C ₁₂ =124,90	C ₁₃ =124,90	C ₁₄ =133,59	C ₁₅ =40,91

4.2. Tartışma

Benzoïklorür ve potasyumizotiyosiyanatın aprotik çözücü olan aseton içerisindeki tepkimesi sonucu benzoïlizotiyosiyanat ve potasyumklorür oluşur. Oluşan bu karışım tepkime kabında beyaz renkte süspansen bir karışımdır. Oluşan ürünler tepkime ortamından ayrılmadan diğer tepkimeye devam edilmiştir. Benzoïlizotiyosiyanat reaktif bir üründür ve ortama ilave edilen nükleofillerle izotiyosiyanat karbonu tepkimeye girebilir. Bu amaçla simetrik diaminlerden olan 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, piperazin, 4,4'-diaminodifenileter ve 4,4'-diaminodifenilmetan bileşikleri ile benzoïlizotiyosiyanatın tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonucu 3,3'-Dibenzoïl-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A), 3,3'-Dibenzoïl-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B), 3,3'-Dibenzoïl-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C), 3,3'-Dibenzoïl-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D), 3,3'-Dibenzoïl-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E) oluşması beklenmektedir.



Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özelliklerinden erime noktaları ve çeşitli çözücülerdeki çözünürlükleri belirlenmiştir. Ayrıca her bir bileşiğin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektrum (MS) verilerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla veriler ayrı ayrı değerlendirilerek bileşiklerin yapısal çözümü sağlanmıştır.

4.2.1. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

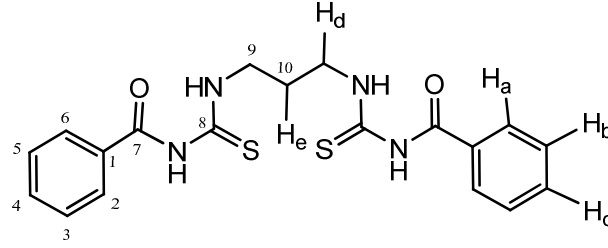
Sentezlenen A bileşiğinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmıştır (Çizelge 1.2.).

Tepkime sonucu beklenen yapıda karbonil (C=O) ve tiyokarbonil (C=S) fonksiyonel grupları ve bunlara bağlı iki farklı tip N-H yapısı bulunmaktadır. Bu kapsamda elde edilen verilere göre FT-IR spektrumunda gözlenen 3405,93 ve 3218,44 cm^{-1} pikleri N-H gruplarını tanımlamaktadır. 1670,58 ve 1250,25 cm^{-1} karbonil ve tiyokarbonil fonksiyonel gruplarını doğrulamakta 724,00 cm^{-1} de gözlenen pik ise tiyokarbonil fonksiyonel grubunun eğilme pikini tanımlamaktadır. 3060 cm^{-1} deki pik bileşikteki benzoil fonksiyonel grubunu oluşturan aromatik C-H tanımlamaktadır. 1514,23 cm^{-1} deki esneme piki karbonil karbonuna bağlı azot bağı (N-CO) tanımlamaktadır. Yine 1434,87 cm^{-1} deki alifatik (C-C) esneme piki ve 2929,29 cm^{-1} de gözlenen pik bileşikteki alifatik yapıları (C-H) doğrulamaktadır. Ayrıca 1317,51 cm^{-1} deki pik tiyoüre yapısını tanımlayan SC-N fonksiyonel grubunu doğrulamaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının da değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunun için $^1\text{H-NMR}$ spektrum verisi CDCl_3 , DMSO-d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir (Ek-1.2., 1.3.).

Çizelge 1.2.'e göre molekülde tiyoüre yapısını tanımlayan iki tip N-H, benzoil kısmı tanımlayan aromatik C-H, alifatik kısmı tanımlayan $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri vardır. Spektral verilere göre 11,08 ppm'de 1,00 alan birimli (d) pik ($J=2,33$ Hz) benzoil grubuna bağlı tiyoüre azot hidrojenini (N-H) tanımlamakta ve ikili pik oluşu alifatik kısımdaki karbona bağlı hidrojenlerle (H_d) çapraz konformasyonda olmasından kaynaklanmaktadır. 10,45 ppm'de gözlenen tekli (s) pik ise 1,01 alan birimli olup diğer tiyoüre hidrojenlerini (N-H) doğrulamaktadır. Spektrumda $\text{H}_a=7,89$ ppm'de ($J=3,73$ Hz) ikili (d), $\text{H}_c=7,55$ ppm'de ($J=7,72$ Hz) üçlü (t) ve $\text{H}_b=7,44$ ppm'de ($J=7,64$ Hz) üçlü (t) yarımaları gözlenen pikler benzoil grubu aromatik hidrojenleri (H_b) tanımlamaktadır.

Bileşiğin sentezinde 1,3-diaminopropan kullanılmıştır. Dolayısıyla alifatik yapıya ait $-\text{CH}_2-$ birimleri olmalıdır. 3,85 ppm de gözlenen iki pik alanına karşılık gelen dördü (q) pik ($J=6,28$ Hz) tiyoüre azotuna bağlı karbonların hidrojenlerini (H_d) tanımlamaktadır. Yine 2,17 ppm'de gözlenen bir pik alanına karşılık gelen çoklu (m) pik ($J=6,57$ Hz) ise bileşiğin simetri merkezini oluşturan alifatik karbon hidrojenlerini (H_e) tanımlamaktadır.



Bileşiğin yapısal olarak aydınlatılması için ^{13}C -NMR spektrumunun da değerlendirilmesi gerekmektedir. Bileşikte karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}$) tiyokarbonil karbonu ($\text{C}=\text{S}$), aromatik (fenil) karbonları ve 1,3-propadiil birimi içeren alifatik karbonları vardır. Çizelge-1.3'e göre 180,41 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunu (C_8 , $\text{C}=\text{S}$), 167,33 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunu (C_7 , $\text{C}=\text{O}$) tanımlamaktadır. Bileşiğin aromatik karbonlarının pikleri spektrumdan 132,57 ppm ve 127,82 ppm arasında gözlenmektedir. Alifatik kısım için ise; 42,62 ppm'de (C_9) ve 26,51 ppm (C_{10})'deki pikler görülmektedir.

4.2.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B) Bileşiğinin Spektral Verilerinin Değerlendirilmesi

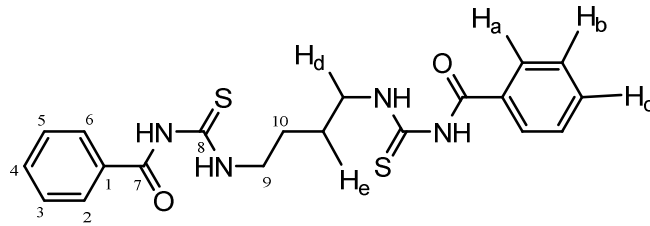
B bileşiğinin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden faydalanıldı (Çizelge 2.2.).

Sentezlenen bileşiğin yapısında karbonil ($\text{C}=\text{O}$) ve tiyo karbonil ($\text{C}=\text{S}$) fonksiyonel grupları ve bunlara bağlı iki farklı tip N-H bulunmaktadır. Spektrumda yapının belirlenmesi için FT-IR spektrumu değerlendirilmesi ile elde edilen verilere göre 3413,32 cm^{-1} ve 3221,19 cm^{-1} 'deki pikleri iki farklı N-H gruplarını tanımlamaktadır. 1670,90 ve 1250,86 cm^{-1} de karbonil ve tiyokarbonil fonksiyonel gruplarını doğrulamakta, 1142,32 cm^{-1} ve 733,76 cm^{-1} 'de gözlenen pikler ise karbonil ve tiyokarbonil fonksiyonel grubunun eğilme pikini tanımlamaktadır. Bileşikteki aromatik yapıya ait hidrojenlerin esneme piklerinin varlığını ise 3060 cm^{-1} 'deki pik ile tanımlanmaktadır. Yapıdaki alifatik karbonlara ait esneme pikleri 2949,86 ve 2855,37 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. 1514,12 cm^{-1} 'de gözlenen esneme piki, karbonil karbonuna bağlı azot bağının (N-CO), yine 1326,91 cm^{-1} 'deki pik tiyokarbonil grubuna bağlı azot bağının (SC-N) esneme piki olarak tanımlanabilmektedir. Spektrumdaki 2929,29 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise alifatik yapıya ait karbon-hidrojen esneme ve 1430,30 cm^{-1} 'de gözlenen pik alifatik karbonların esneme piklerini tanımlar.

B bileşiğinin yapısında bulunan hidrojen ve karbon atomlarının kimyasal çevrelerinin daha ayrıntılı belirlenmesi için ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumlarının da değerlendirilmesi

gerekmektedir. Bunun için $^1\text{H-NMR}$ spektrum verisi CDCl_3 , DMSO-d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir (Ek-2.2., 2.3.).

Çizelge 2.2.'deki verilere göre molekülde tiyoüre yapısını tanımlayan iki tip N-H, aromatik kısmı tanımlayan C-H, alifatik kısmı tanımlayan $-\text{CH}_2-$ hidrojenleri bulunmaktadır. Spektral verilere göre 11,26 ppm'de gözlenen 1,00 alan birimli tekli (s) pik benzoil gruplarına bağlı tiyoüre biriminin azot hidrojenini (N-H) tanımlamaktadır. 10,85 ppm'de gözlenen 1,00 alan birimli pik alifatik karbon karbon hidrojenleri ile syn yapı etkileşimi sonucu üçlü (t) yarımla gösteren ($J=5,44$ Hz) tiyoüre kısmının diğer azot hidrojenlerini doğrulamaktadır. Spektrumda $H_a=7,85$ ppm'de ($J=4,42$ Hz) ikili yarımla (d) , $H_c=7,57$ ppm'de ($J=7,41$ Hz) üçlü yarımla (t) ve $H_b=7,42$ ppm'de ($J=7,72$ Hz) üçlü yarımla (t) gözlenen pikler aromatik hidrojenleri tanımlamaktadır. Alifatik yapının verileri ise 2,04 pik alanda ($J=2,75$ Hz) $H_d=3,62$ ppm'de ikili(d) olması 1,4-bütadiil yapısındaki azot hidrojeni ile etkileştiğini ve 2,08 pik alanında ($J=6,93$ Hz) $H_e=1,60$ ppm'deki (s) pik alifatik hidrojenlerin birbirleriyle etkileşmediğini ve syn yapıda olduklarını spektrum verilerinden söyleyebiliriz.



3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu değerlendirildiğinde; bileşikte karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}$), tiyokarbonil karbonu ($\text{C}=\text{S}$), aromatik (fenil) karbonları ve 1,4-bütadiil birimi içeren alifatik karbonlar bulunmaktadır. Çizelge-1.3'e göre 180,57 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunu (C_8 , $\text{C}=\text{S}$), 164,42 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunu (C_7 , $\text{C}=\text{O}$) tanımlamaktadır. Yapıdaki aromatik yapıya ait karbon atomlarını ise 133,35 ppm (C_1), 128,97 ppm (C_2), 128,82 ppm (C_3) ve 132,73 ppm (C_4)'deki pikler tanımlamaktadır. Alifatik yapıya ait veriler ise 44,80 ppm (C_9) ve 25,56 ppm (C_{10}) iki özdeş pik olarak görülmektedir.

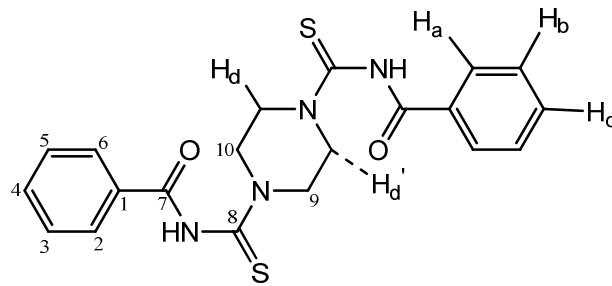
Oluşturulan benzoilizotiyosiyanat ile simetrik diaminlerden olan 1,4-diaminopropanın stokiyometrik oranlarına da bağlı olarak simetrik ditiyoürelerin sentezi beklenmektedir. Sentezlenen bileşiğin hedef ditiyoüre oluşumunda kuramsal molekül ağırlıklarının kütle spektrum verilerindeki molekül iyon piki değerlerinin örtüşümü ile doğrulanabilir. Bu kapsamda, sentezlenen ditiyoüre molekülünün kütle spektrumu alınarak moleküller iyon piki ve parça iyon piki değerleri incelenmiş ve görülmüştür ki, M^+ piki değeri olan 414

akb. verisi, 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır (EK-2.4.).

4.2.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C):

Yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır. Elde edilen verilere göre; 3305.03 cm^{-1} 'deki pik (N-H) grubunu, 3061.80 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H, 2919.11 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H, 1679.63 cm^{-1} 'deki pik C=O, 1272.10 cm^{-1} 'deki pik C=S grubunu, 1456.07 ve 1423.78 cm^{-1} 'deki pik alifatik C-C, 1368.50 cm^{-1} 'deki pik SC-N molekül yapısındaki fonksiyonel grupları tanımlamaktadır (Ek-3.1).

$^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmektedir. Çizelge 3.2.'deki molekülün spektrum verileri incelendiğinde yapıdaki N-H hidrojeni (C_7) 10.97 ppm'de tekli (s) pik gözlenmektedir. $H_a = 7,96$ ppm, $H_c = 7,61$ ppm ve $H_b = 7,52$ ppm'de aromatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır. Molekülün amin kısmında sekiz adet hidrojen bulunmaktadır. Yapı, altılı halka olması nedeniyle koltuk konformasyonunu tercih etmekte ve dolayısıyla dört adet ekvatorial, dört adet de aksiyel konumlu hidrojenler bulunmaktadır. Yapıdaki aksiyel konumdaki hidrojenlerin (H_d , H_d') konumları gereği vicinal etkileşimlerinden dolayı $^1\text{H-NMR}$ spekturumlarında dört farklı pik gözlenmiştir. Ek 3.2'de gözlenen 1,07 pik alanında 4,27 ppm'de 1,08 pik alanında 4,12 ppm, 1,09 pik alanında 3,90 ppm ve 1,04 pik alanında 3,77 ppm'lerde gözlenen pikler piperazin iskeletini oluşturan alifatik yapıdaki hidrojenleri tanımlamaktadır.



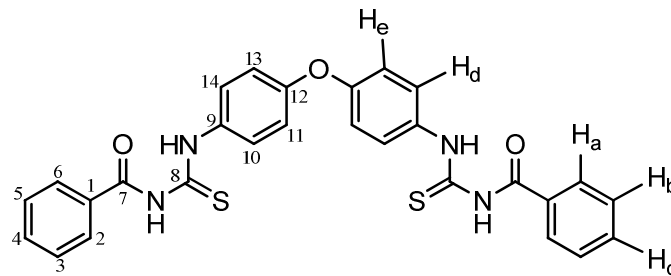
Bileşiğın (C) DMSO- d_6 çözücüsünde elde edilen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrum verileri yapıda bulunan çeşitli hibritli karbonları ve simetrik karbon yapılarını tanımlar. Verilere göre 180.77 ppm'deki pikin tiyoüre olarak adlandırılan kükürde bağılı (C_8 , C=S) sp^2 hibritli karbona ait olduğu gözlenmektedir. 164.67 ppm'de gözlenen pik ise benzoil yapısına bağılı sp^2 hibritli karbonil (C_7 , C=O) fonksiyonel grubunun karbonunu tanımlamaktadır. 133,03 ppm'de gözlenen pik, aromatik yapıdaki karbonil grubunun bağılı olduğu karbonu (C_1) tanımlamaktadır. 128.94 ppm'de gözlenen pik para konumdaki aromatik (C_4) karbonu

tanımlanmaktadır. 128.85 ppm'de gözlenen pik orto konumdaki aromatik (C_2 , C_6) karbonları tanımlamakta ve 128,82 ppm'de gözlenen pik ise meta konumdaki aromatik (C_3, C_5) karbonları tanımlamaktadır. Yapıdaki simetri merkez kısmını oluşturan alifatik karbonları tanımlayan pik ise 49.07 ppm'de (C_9, C_{10}) gözlenmektedir (Ek-3.3).

4.2.4. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D):

Sentezlenen bileşiğin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılmaktadır. Spektrumdan elde edilen verilere göre; 3400 ve 3138,47 cm^{-1} 'deki pikler N-H fonksiyonel gruplarını belirlemekte, aromatik kısma ait pik ise 3023,08 cm^{-1} 'de gözükmemektedir. Bileşikteki karbonil ($C=O$) esneme piki 1661,84 cm^{-1} ve 1271,10 cm^{-1} 'de gözlenen pik tiyokarbonil ($C=S$) fonksiyonel grubunu tanımlamakta, 1523,4 cm^{-1} 'deki pik ise karbonil karbonuna bağlı azotu (CO-N), yine 1332,02 cm^{-1} 'deki pik ise tiyokarbonil karbonuna bağlı azotun (SC-N) esneme piklerini tanımlamaktadır. Moleküldeki fenil grubunun bağlı olduğu eter piki (Ar-O) 1223 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Ek 4.1).

1H -NMR spektrum verileri $CDCl_3$ -DMSO- d_6 çözücüsünde kaydedilmiştir. Moleküldeki tiyoüre N-H hidrojenleri tanımlarken bunlardan karbonil karbonuna (C_7) bağlı azot hidrojeni 12.45 ppm değerinde ve tiyokarbonil karbonuna bağlı (C_8) azot hidrojeni 11.46 ppm değerinde iki farklı tekli (s) pik olarak gözlenmektedir. Benzoil yapısına bağlı fenil hidrojenleri $H_a=8,12$ ($J=3,69$) ppm (d), $H_c=7,87$ ($J=12,40$) ppm (t) ve $H_b=7,73$ ($J=7,67$) ppm (t)'de gözlenmekte, yapıdaki ikinci aromatik kısmın simetrik özellik gösteren hidrojenleri ise $H_d=7,57$ ($J=5,37$) ppm (d) ve $H_e=7,25$ ($J=4,38$) ppm (d)'de gözlenmektedir (Ek-4.2).



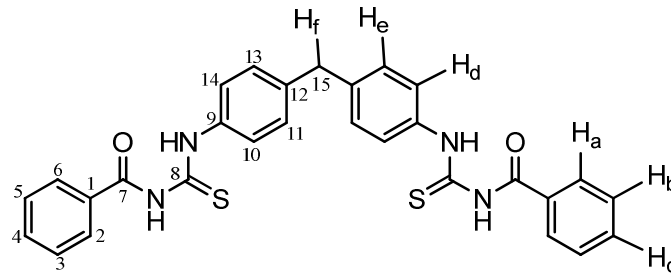
Bileşiğin (D) $CDCl_3$ -DMSO- d_6 çözücü karışımında elde edilen ^{13}C -NMR spektrum verileri yapıya ait daha detaylı bilgi ve çeşitli hibritteki karbon atomları belirlemede kullanılmaktadır. Verilere göre 179,72 ppm'de gözlenen pik tiyoüre ($C_8, C=S$) karbonunu tanımlamaktadır. 168,73 ppm'de gözlenen pik ise benzoil yapısındaki karbonil ($C_7, C=O$) fonksiyonel grubunun karbonunu göstermektedir. 154,99 ppm'deki pik (C_{12}) eterik

yapıdaki oksijen atomuna bağlı karbonu tanımlamaktadır. 134,05 ppm'de gözlenen pik aromatik yapıdaki grubun bağlı olduğu karbonu (C₉) tanımlamakta, 133,60 ppm'de gözlenen pik benzoil grubunun bağlı olduğu aromatik karbonu (C₁) gözlenmektedir. 132,63 ppm'de gözlenen pik eter grubunun orto konumdaki (C₁₁, C₁₃) karbonları tanımlarken, 129,15 ppm'de gözlenen pik eter grubunun meta konumdaki karbonlara (C₁₀, C₁₄) ait olduğunu göstermektedir. 128,92 ppm'deki pik benzoil grubunun orto konumundaki karbonları (C₂, C₆) tanımlamakta, 126,80 ppm'de gözlenen pik benzoil grubunun para konumundaki karbonu (C₄) ve yine 119,16 ppm'de gözlenen pik meta konumdaki karbonları (C₃, C₅) tanımlamaktadır (Ek-4.3).

4.2.5. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)diyoüre (E):

Bileşikteki fonksiyonel gruplar FT-IR spektroskopik verilerinden yararlanılarak belirlenmektedir. Elde edilen verilere göre; 3413,99 ve 3219,99 cm⁻¹'deki pikler tiyore N-H fonksiyonel gruplarını, 3060 cm⁻¹ esneme piki aromatik hidrojenleri (C-H) esneme piklerini göstermektedir. Bileşiğin alifatik kısımdaki C-H 2945,63 cm⁻¹ gözlenir. Karbonil (C=O) için 1670,62 cm⁻¹ ve tiyokarbonil (C=S) için 1252,51 cm⁻¹'de pikler gözlenmektedir. 1431,28 cm⁻¹'deki pik alifatik (Ar-C) yapıyı, 1513,8 ve 1327,78 cm⁻¹'deki pikler tiyoüre fonksiyonel grubuna bağlı azot atomlarının (OC-N, SC-N) esneme piklerini tanımlamaktadır (Ek-5.1).

¹H-NMR spektrum verileri DMSO-d₆ çözücüsünde kaydedilmiştir. Moleküldeki tiyoüre kısmını oluşturan N-H hidrojenleri, karbonil karbonuna bağlı (C₇) olanı 12,57 ppm'de ve tiyokarbonil karbonuna (C₈) bağlı olanı ise 11,55 ppm'de iki farklı tekli (s) pik olarak gözlenmektedir. Bileşikte iki farklı aromatik yapı bulunmaktadır. Karbonil karbonuna bağlı aromatik hidrojenler H_a=7,99 ppm'de 2,11 alan birimli (d), H_c=7,64 ppm ve H_b=7,55 ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki diğer aromatik yapıya ait hidrojenler için ise H_d=7,69 ppm ve H_e=7,33 ppm'deki pikler gözlenmektedir. Yapıdaki alifatik hidrojenlere ait H_f=3,99 ppm'de tekli pik (s) gözlenmektedir (Ek-5.2).



3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre DMSO-d₆ çözücüsünden elde edilen ¹³C-NMR spektrum verileri, yapıda bulunan çeşitli hibritli karbon atomlarını tanımlamaktadır. Verilere göre 179,44 ppm'de gözlenen pik tiyore karbonunu (C₈, C=S) ve 168,75 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunu (C₇, C=O) tanımlamaktadır. Bileşikte iki farklı grupta aromatik karbonlar bulunmaktadır. Birinci kısımdaki karbonil fonksiyonel grubuna bağlı aromatik karbonlar: 136,52 ppm'de karbonil grubuna bağlı karbon (C₁), orto konumundaki karbonlar (C₂, C₆) 132,64 ppm'de, meta konumdaki karbonlar (C₃, C₅) 128,91 ppm'de ve para konumdaki karbon (C₄) 129,37 ppm'de gözlenmektedir. Moleküldeki diğer aromatik karbonlar ise tiyokarbonil azotuna bağlı karbon (C₉) için 139,76 ppm'de, orto konumundaki karbonlar (C₁₀, C₁₄) için 133,59 ppm'de, meta konumundaki karbonlar (C₁₁, C₁₃) için ise 124,90 ppm'de ve para konumundaki (C₁₂) karbon için ise yine 124,90 ppm'de gözlenen pik değerleri yapıyı tanımlamaktadır. Ayrıca alifatik kısma ait karbon için ise 40,91 ppm'de gözlenen pik benzilik karbon atomunu desteklemektedir. (Ek-5.3).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Benzoilklorür ve potasyumizotiyosiyanat bileşiklerinden oluşturulan benzoilizotiyosiyanat reaktif ara ürünü ile simetrik yapıları olan 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, piperazin, 4,4'-diaminodifenileter ve 4,4'-diaminodifenilmetanın katılma tepkimeleri sonucu:

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A)

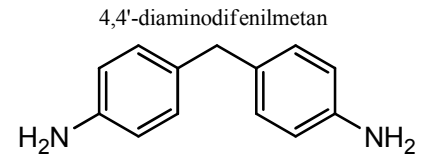
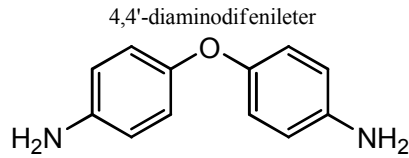
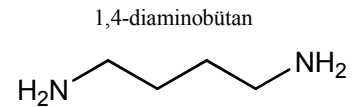
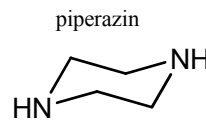
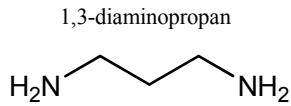
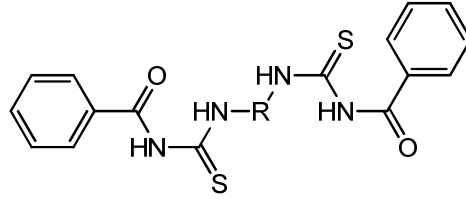
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B)

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C)

3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D)

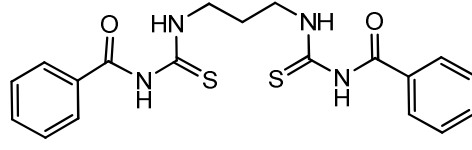
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E)

bileşikleri elde edildi.

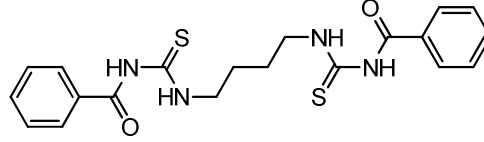


Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerden FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum verileri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerden B ve D'nin Kütle spektrumunda incelenmiştir. Spektroskopik verilere göre bileşiklerin yapısal formülleri aşağıdaki şekilde önerildi.

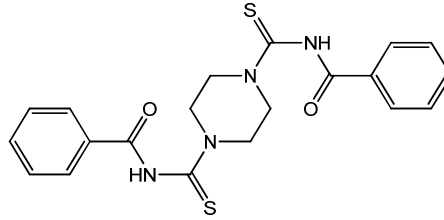
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A)



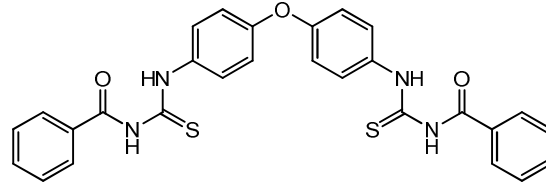
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B)



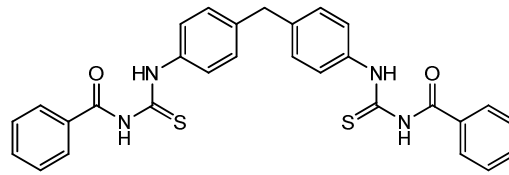
3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C)



3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D)



3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenilmetandiil)ditiyoüre (E)



Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında spektroskopik verilerin incelenmesi ve yorumlanması yapılabilir.

I-) 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,3-propadiil)ditiyoüre (A)

İki mol benzoilizotiyosiyanat ile bir mol 1,3-diaminopropanın tepkimesi sonucu 3,3'-dibenzoil-1,1'-(propadiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik verilerinden yararlanılmıştır. FT-IR spektroskopik verilerine göre 3405,93 cm⁻¹ ve 3218,14 cm⁻¹'de gözlenen keskin pikler bileşikteki tiyoüre birimlerini doğrulamaktadır. ¹H-NMR spektroskopik verilerine göre ise 11,08 (J=2,33 Hz) ppm (d) ve 10,45 ppm (s) pikler tiyoüre N-H yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Sentezlenen bu bileşikteki farklı hibritli karbon atomu yapıları ¹³C-NMR spektrumu ile yorumlanmıştır. 180,41 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunun (C=S) ve 160,33 ppm'de gözlenen pik ise karbonil karbonunun (C=O) varlığını desteklemektedir. 132,57 ppm, 131,77 ppm, 128,18 ppm ve 127,87 ppm değerlerinde gözlenen pikler aromatik yapıyı oluşturan karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle bileşikteki benzoil yapısı doğrulanmaktadır. Yine 42,60 ppm ve 26,51 ppm'de gözlenen pikler alifatik karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle (1,3-propadiil) birimini doğrulamaktadır. Sonuç olarak 3,3'-dibenzoil-1,1'-(propadiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir.

II-) 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre (B)

Stokiyometrik olarak iki mol benzoilizotiyosiyanat ile bir mol 1,4-diaminobütanın tepkimesi sonucu 3,3'-dibenzoil-1,1'-(bütadiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenerek, bu bileşiğin yapısının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve kütle spektroskopik verilerinden yararlanılmıştır. FT-IR spektroskopik verilerine göre 3413,32 cm⁻¹ ve 3221,19 cm⁻¹'de gözlenen keskin pikler tiyoüre birimlerini doğrulamaktadır. ¹H-NMR spektroskopik verilerine göre ise 11,26 ppm (s) ve 10,85 (J=5,44 Hz) ppm (t) pikler tiyoüre N-H yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Sentezlenen bu bileşikteki farklı hibritli karbon atomu yapıları ¹³C-NMR spektrumu ile yorumlanmıştır. 180,57 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunun (C=S) ve 164,42 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunun (C=O) varlığını desteklemektedir. 133,35 ppm, 132,73 ppm, 128,97 ppm ve 128,82 ppm değerlerinde gözlenen pikler aromatik yapıyı oluşturan karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle bileşiğin benzoil yapısı doğrulanmaktadır. Yine 44,80 ppm ve 25,56 ppm'de gözlenen pikler alifatik karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle (1,4-bütadiil) birimini doğrulamaktadır.

Bu bileşiğin kuramsal molekül kütlelerinin değeri kütle spektrumunda gözlenen molekül iyon piki değeri ile uyuşumu ($M^+=414$ akb) yapısının simetrik bir ditiyoüre oluşumunu desteklemektedir. Sonuç olarak 3,3'-dibenzoil-1,1'-(1,4-bütadiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir.

III-) 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre (C)

Piperazin kullanılarak sentezlenen 3,3'-dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre yapısının (C bileşiğinin) aydınlatılması için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik verilerden yararlanılmıştır. FT-IR spektroskopik verilere göre $3305,03\text{ cm}^{-1}$ gözlenen keskin pik bileşikteki tiyoüre birimini doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik verilerine göre ise $10,97\text{ ppm}$ (s) pik tiyoüre N-H yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

C bileşiğindeki farklı hibritli karbon atomları $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile belirlenmiştir. $180,77\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik tiyoüre karbonunun ($\text{C}=\text{S}$) ve $164,67\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik karbonil karbonunun ($\text{C}=\text{O}$) varlığını desteklemektedir. $133,03\text{ ppm}$, $128,94\text{ ppm}$ ve $128,85\text{ ppm}$ değerlerinde gözlenen pikler aromatik yapıyı oluşturan karbon atomlarını tanımlamakta ve bileşiğin aromatik kısmı doğrulanmaktadır. Yine $49,07\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik piperazin yapısındaki dört eşdeğer alifatik karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle (piperazin) birimini doğrulamaktadır. Sonuç olarak 3,3'-dibenzoil-1,1'-(piperazin)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir.

IV-) 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difenileterdiil)ditiyoüre (D)

3,3'-dibenzoil-1,1'-(4,4'-diaminodifenileterdiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiş; FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve kütle spektroskopik verilerinden yararlanılarak elde edilen bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır. FT-IR spektroskopik verilerine göre $3400,00\text{ cm}^{-1}$ ve $3138,47\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pikler bileşikteki tiyoüre birimlerini doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik verilerine göre ise $12,45\text{ ppm}$ (s) ve $11,46\text{ ppm}$ (s) pikler tiyoüre N-H yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Bileşikteki karbon atomlarının kimyasal çevreleri $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile yorumlanmıştır. $179,72\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik tiyoüre karbonunun ($\text{C}=\text{S}$) ve $168,73\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik karbonil karbonunun ($\text{C}=\text{O}$) varlığını desteklemektedir. $133,60\text{ ppm}$, $128,92\text{ ppm}$, $126,80\text{ ppm}$ ve $119,16\text{ ppm}$ değerlerinde gözlenen pikler aromatik yapıyı oluşturan karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle benzoil yapısı doğrulanmaktadır. Yine bileşikteki eter yapısına bağlı diğer aromatik kısma ait veriler $154,99\text{ ppm}$ 'de gözlenen

pik oksijene bağlı karbon atomunu doğrular ve 134,05 ppm, 132,63 ppm ve 129,15 ppm'de gözlenen pikler aromatik karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle (4,4'-difeniletandiil) birimini doğrulamaktadır.

Bu bileşiğin kuramsal molekül kütlesinin değerinin kütle spektrumunda gözlenen molekül iyon piki değeri ile uyuşumu ($M^+=526$ akb.) yapısının simetrik bir ditiyoüre oluşumunu desteklemektedir. Sonuç olarak 3,3'-dibenzoil-1,1'-(4,4'-difeniletandiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir.

V-) 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(4,4'-difeniletandiil)ditiyoüre (E)

4,4'-diaminodifenilmetanın stokiometrik olarak benzoilzotiyosiyanatın iki molü ile katılma tepkimesi sonucu 3,3'-dibenzoil-1,1'-(4,4'-difeniletandiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiğin yapısının aydınlatılması için FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik verilerinden yararlanılmıştır. FT-IR spektroskopik verilerine göre $3413,99\text{ cm}^{-1}$ ve $3219,99\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pikler bileşikteki tiyoüre birimlerini doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik verilerine göre ise 12,57 ppm (s) ve 11,55 ppm (s) pikler tiyoüre N-H yapısının doğruluğunu desteklemektedir.

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu alınarak farklı hibritli karbon atomları ve elektronik çevreleri yorumlanmıştır. Elde edilen spektrum verilerine göre, 179,44 ppm'de gözlenen pik tiyoüre karbonunun ($\text{C}=\text{S}$) ve 168,75 ppm'de gözlenen pik karbonil karbonunun ($\text{C}=\text{O}$) varlığını desteklemektedir. Bileşikte iki farklı aromatik yapı bulunmaktadır. Karbonil yapısına bağlı aromatik kısım, 136,52 ppm, 132,64 ppm, 129,37 ppm ve 128,91 ppm değerlerinden oluşmakta ve gözlenen pikler aromatik yapıyı oluşturan karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle benzoil yapısı doğrulanmaktadır. Yine bileşikteki metilen ($-\text{CH}_2-$) yapısına bağlı diğer aromatik kısma ait veriler; 40,91 ppm'de gözlenen pik aromatik yapıya bağlı alifatik karbon atomunu doğrular ve 139,76 ppm, 133,59 ppm ve 124,90 ppm'de gözlenen pikler diğer aromatik karbon atomlarını tanımlaması nedeniyle (4,4'-difeniletandiil) birimini doğrulamaktadır. Sonuç olarak 3,3'-dibenzoil-1,1'-(4,4'-difeniletandiil)ditiyoüre bileşiği sentezlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Arif M. A. M. ve Yamin B. M., 2007. N-(Biphenyl-4-carbonyl)-N'-(2-chlorophenyl)thiourea. *Acta Cryst., Organic compounds., E63: 03594p.*
- Berha H. G., Bourne S. A., Bredekamp M. W., Esterhuysen C., Habtu M. M., Koch K. R. ve Luckay R. C., 2006. High and selective Ag (I) bulk liquid membrane transport with N,N-diethyl-N'-camphanil thiourea and structure of complex. *Inorganic Chemistry Communications., 9: 99-102.*
- Cao C., Xiao T., Wei T. ve Zhang Y., 2007. N-Benzoyl-N'-(2-{2-[2-(N-benzoylthio-reido)-phenoxy]ethoxy}phenyl)thiourea. *Acta Cryst., Organic compounds., E6: 02699-02701.*
- Cunha S., de Lima B. R. ve de Souza A. R., 2002. Bismuht nitrate pentahydrate: a new and enviromentali bening reagent for guanidilation of N-benzoylthioureas. *Tetrahedron Letters., 43: 49-52.*
- Del Campo R., Criado J. J., Gheorghe R., Gonzalez F. J., Hermosa M. R., Sanz F., Manzano J. L., Monte E. ve Rodriguez-Fernandez E., 2004. N-benzoyl-N'-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II) – crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thiourea: activity against fungi and yeast. *Journal of Inorganic Biochemistry., 98: 1307–1314.*
- Dominguez M., Antico E., Bayer L., Aguirre A., Granda S. G., ve Slavado V., 2002. Liquid-liquid extraction of palladium (II) and gold(III) with N-benzoyl-N',N'-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoylthiourea complex. *Polyhedron., 21: 1429-1437.*
- Douglas B. I. ve Daws F. B., 1934. Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds. *Contribution from the chemistry laboratoroyf the University of Gnsas., 719p.*
- Kodomari M., Suzuki M., Tanigawa K. ve Aoyama T., 2005. Aconvenient and efficient methot for the synthesis of mono and N,N-disubstituend thioureas. *Tetrahedron Letters., 46: 5841-5843.*
- Riberio da Silva M. A. V., Riberio da Silva M. D. M. C., da Silva L. C. M., Gomes J. R. B., Damas A. M., Dietze F. ve Hoyer E., 2003. Thermochemical and structural studies of Cu(II) and Ni(II) complexes with N,N-diethyl-N'-pivaloythiourea. *Inorganica Chimica Acta., 356: 95-102.*

- Sandor M., Geistmann F., Schuster M., 1999. An anthracene-substituted benzoylthiourea for the selective determination of Hg(II) in micellar media. *Analytica Chimica Acta.*, 388: 19-26.
- Thiam E. I., Diop M., Gaye M., Salla A. S. ve Barryb A. H., 2008. 1,2-Bis(N'-benzoylthioureido)benzene. *Acta Cryst., Organic compounds.*, E64: 0776p.
- Ugur D., Floerke U., Külçü N. ve Arslan H., 2003. 3-[4-(3,3-Diethylthioureidocarbonyl)-benzoyl]-1,1-diethylthiourea. *Acta Cryst., Organic papers.*, E59: 01345-01346.
- Yamin B. M., Yousuf S., Yusof M. S. M. ve Jusoh R. H., 2008. N-[(2,4-dimethylphenyl)carbamothioy]-2-methylbenzamide. *Acta Cryst., Organic compounds.*, E64: 0832p.
- Yamin B. M., Yousuf S., Yusof M. S. M. ve Jusoh R. H., 2008. 2-Methyl-N-[(3-methyl-2-pyridyl)-carbamothioy]benzamide. *Acta Cryst., Organic Compounds.*, E64: 0833p.
- Yamin. B. M. ve Hassan. I. N., 2004. 1-(2-Morpholinoethyl)-3-(3-phenylacryloyl)thiourea. *Acta Cryst. Organic papers.*, E60: 02513-02514.
- Yunus U., Tahir M. K., Bhatti M. H., Alib S. ve Helliwelle M., 2007. 2-Phenyl-4H-thiazolo[3,2-a][1,3,5]-triazine-4-thione. *Acta Cryst., Organic compounds.*, E6: 03690p.
- Zhang Y., Qin J., Lin Q. ve Wei T., 2006. Convenient synthesis and anion recognition properties of N-fluorobenzoyl-N'-phenylthioureas in water-containing media. *Journal of Fluorine Chemistry.*, 127: 1222–1227.
- Weiqun Z., Wen Y., Liqun X. ve Xianchen C., 2005. N-Benzoyl-N'-dialkylthiourea derivatives and their Co(III) complexes: Structure, and antifungal. *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 9: 1314–1319.
- Xu X., Qian X. ve Li Z., 2003. Qingchun Huang, Gang Chen., Synthesis and insecticidal activity of new substituted. N-aryl-N'-benzoylthiourea compounds. *Journal of Fluorine Chemistry.*, 121: 51–54.

EKLER

Ekin Adı

Sayfa No

Ek-1. Bileşik **a'** nın Spektrumları

Ek-1.1. Bileşik **A'** nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-1.2. Bileşik **A'** nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-1.3. Bileşik **A'** nın FT-IR Spektrumu

Ek-2. Bileşik **B'** nın Spektrumları

Ek-2.1. Bileşik **B'** nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-2.2. Bileşik **B'** nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-2.3. Bileşik **B'** nın FT-IR Spektrumu

Ek-2.4. Bileşik **B'** nın Kütle Spektrumu (MS)

Ek-3. Bileşik **C'** nın Spektrumları

Ek-3.1. Bileşik **C'** nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-3.2. Bileşik **C'** nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-3.3. Bileşik **C'** nın FT-IR Spektrumu

Ek-4. Bileşik **D'** nın Spektrumları

Ek-4.1. Bileşik **D'** nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-4.2. Bileşik **D'** nın ^{13}C -NMR Spektrumu

Ek-4.3. Bileşik **D'** nın FT-IR Spektrumu

Ek-4.4. Bileşik **D'** nın Kütle Spektrumu (MS)

Ek-5. Bileşik **E'** nın Spektrumları

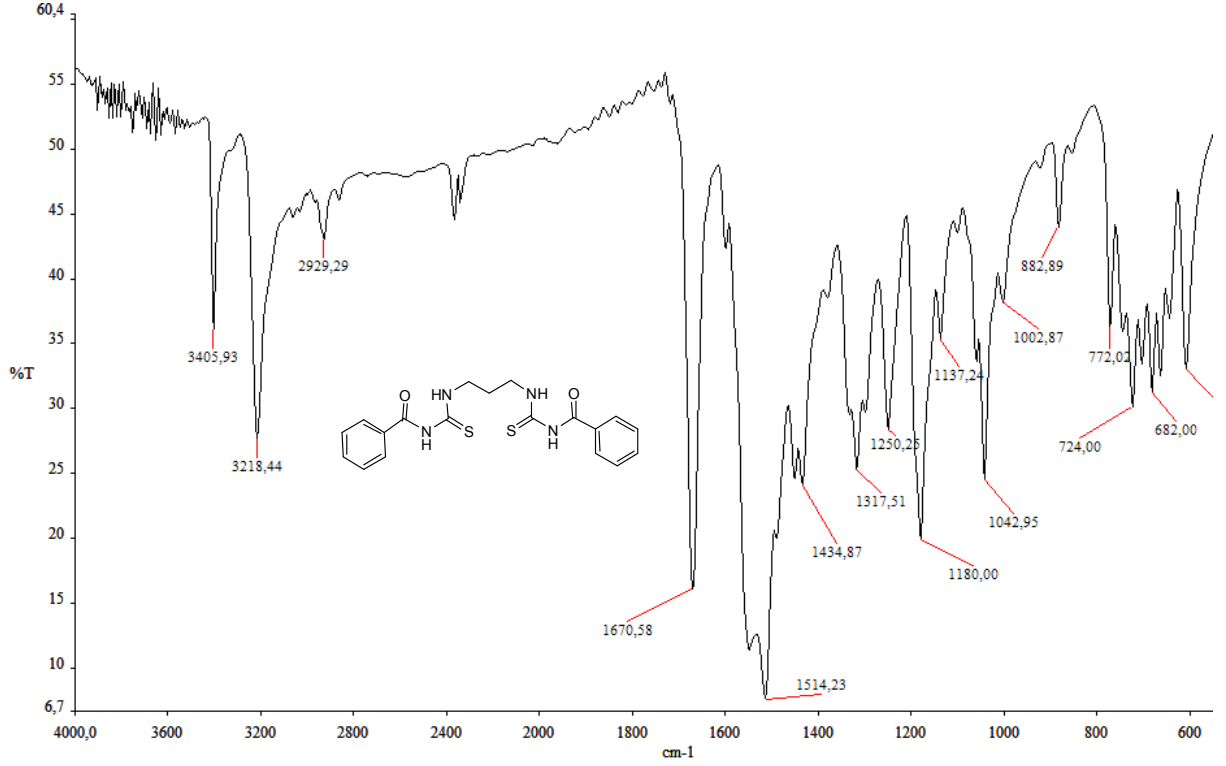
Ek-5.1. Bileşik **E'** nın ^1H -NMR Spektrumu

Ek-5.2. Bileşik **E'** nın ^{13}C -NMR Spektrumu

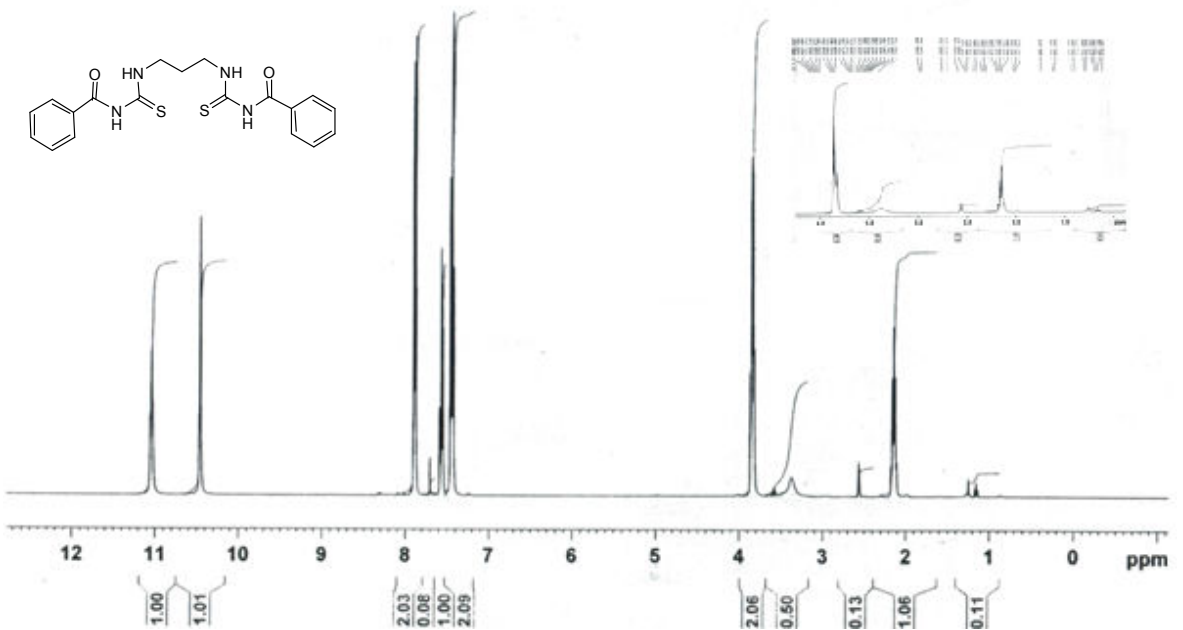
Ek-5.3. Bileşik **E'** nın FT-IR Spektrumu

Ek-1. Bileşik A' nın Spektrumları

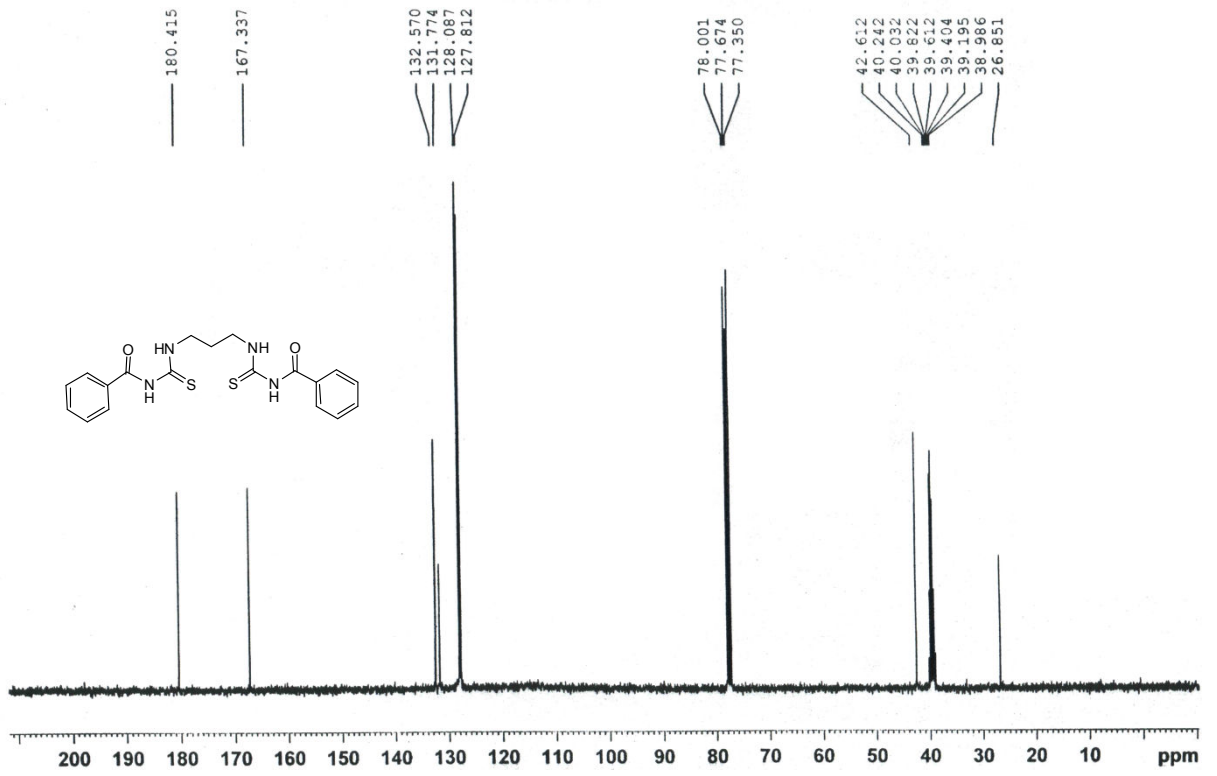
Ek-1.1. Bileşik A' nın FT-IR Spektrumu



Ek-1.2. Bileşik A' nın ¹H-NMR Spektrumu

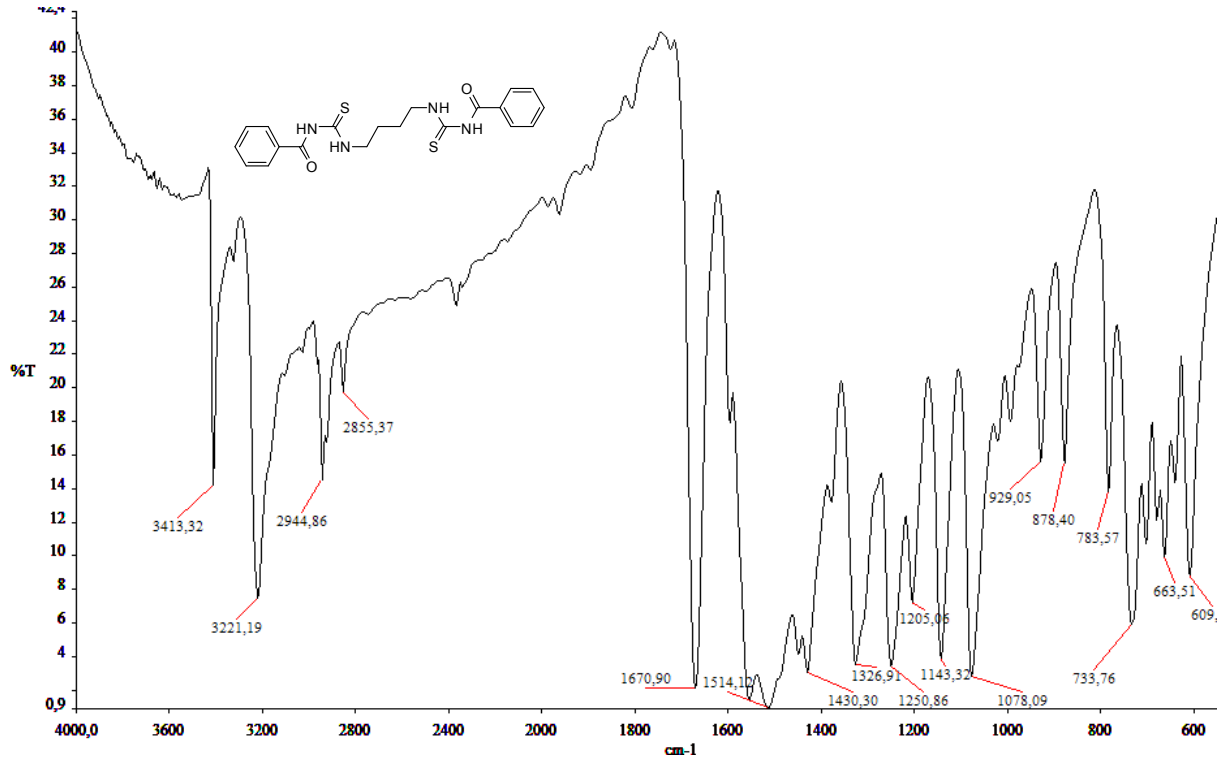


Ek-1.3. Bileşik A' nın ^{13}C -NMR Spektrumu

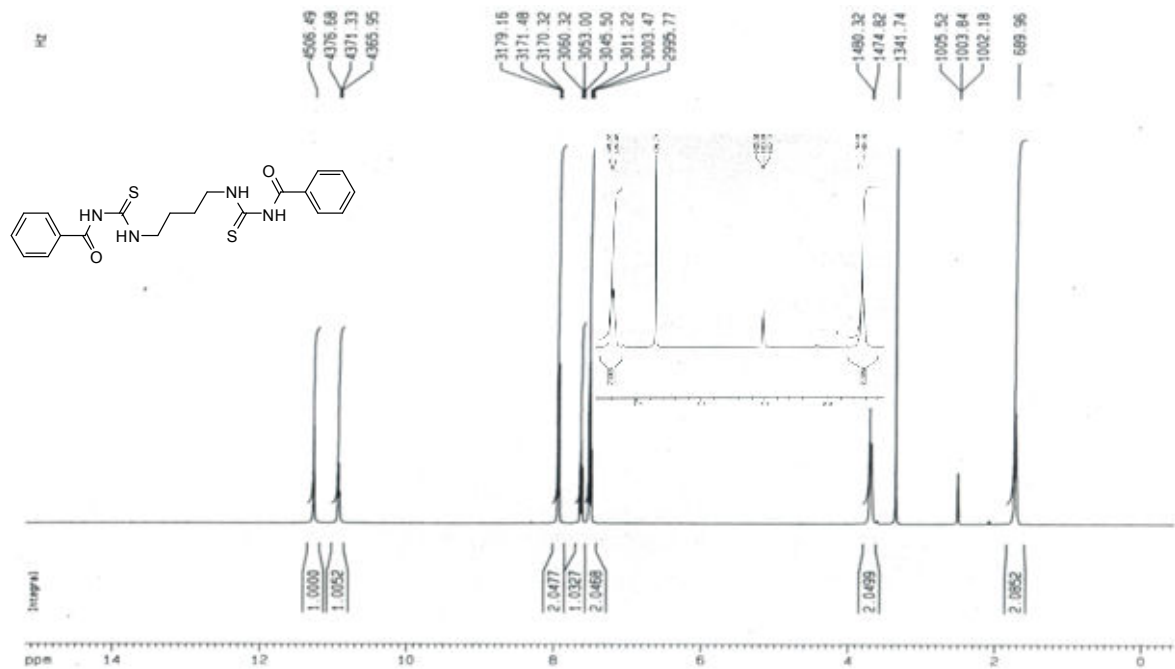


Ek-2. Bileşik B' nin Spektrumları

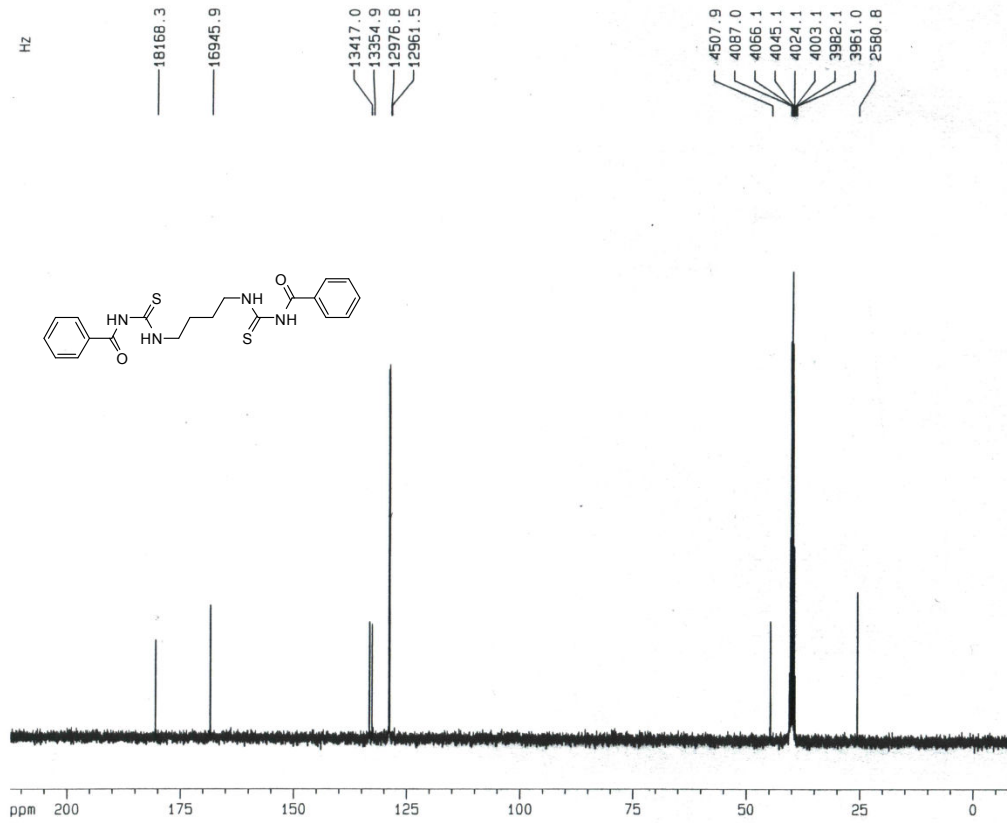
Ek-2.1. Bileşik B' nin FT-IR Spektrumu



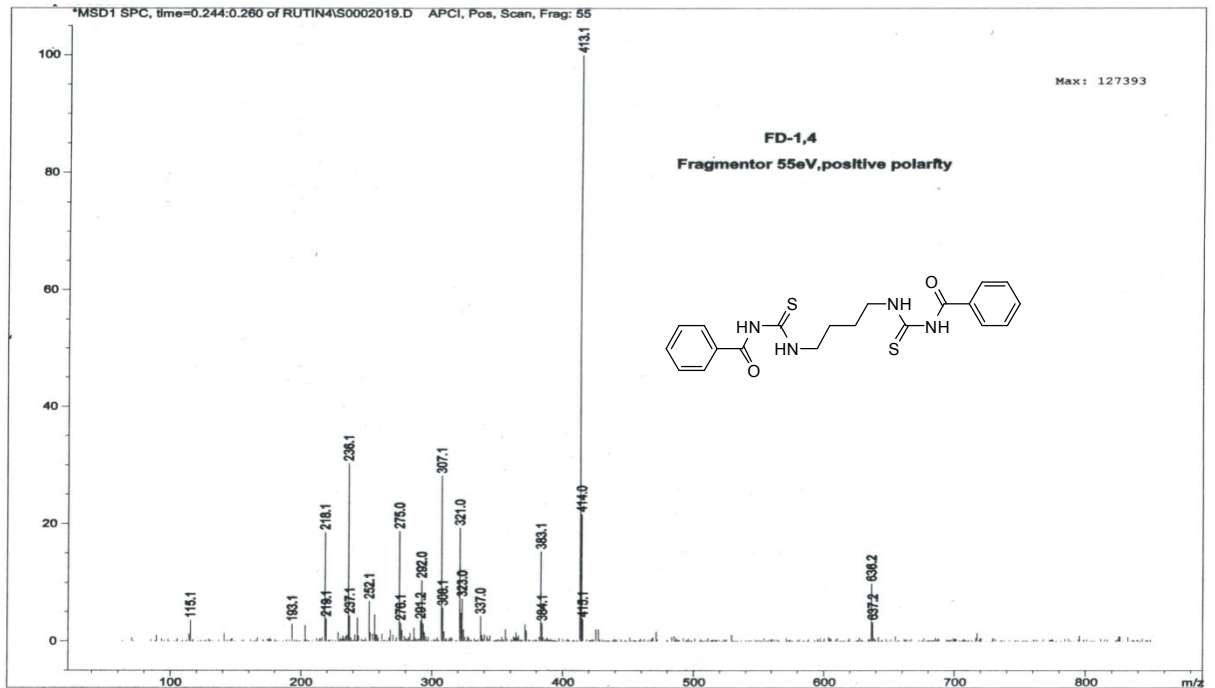
Ek-2.2. Bileşik B' nin ¹H-NMR Spektrumu



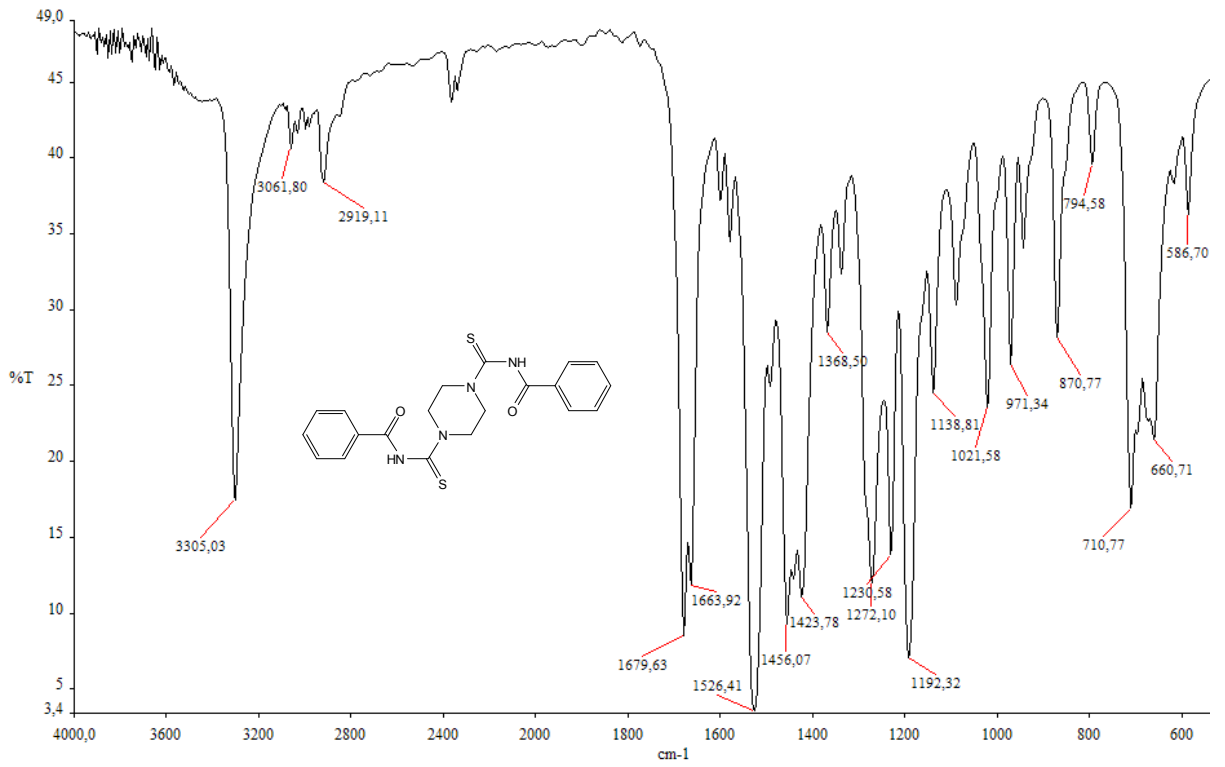
Ek-2.3. Bileşik B' nin ^{13}C -NMR Spektrumu



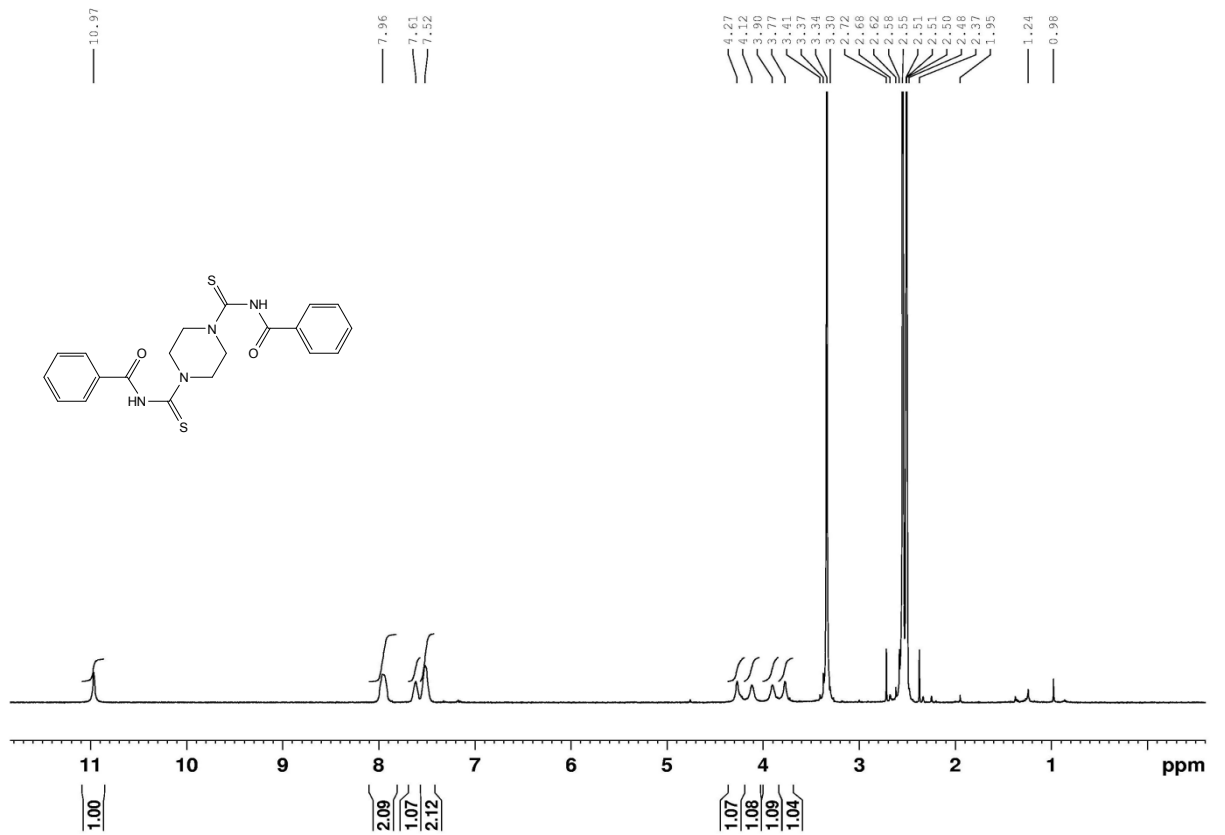
Ek-2.4. Bileşik B Kütle Spektrumu (MS)



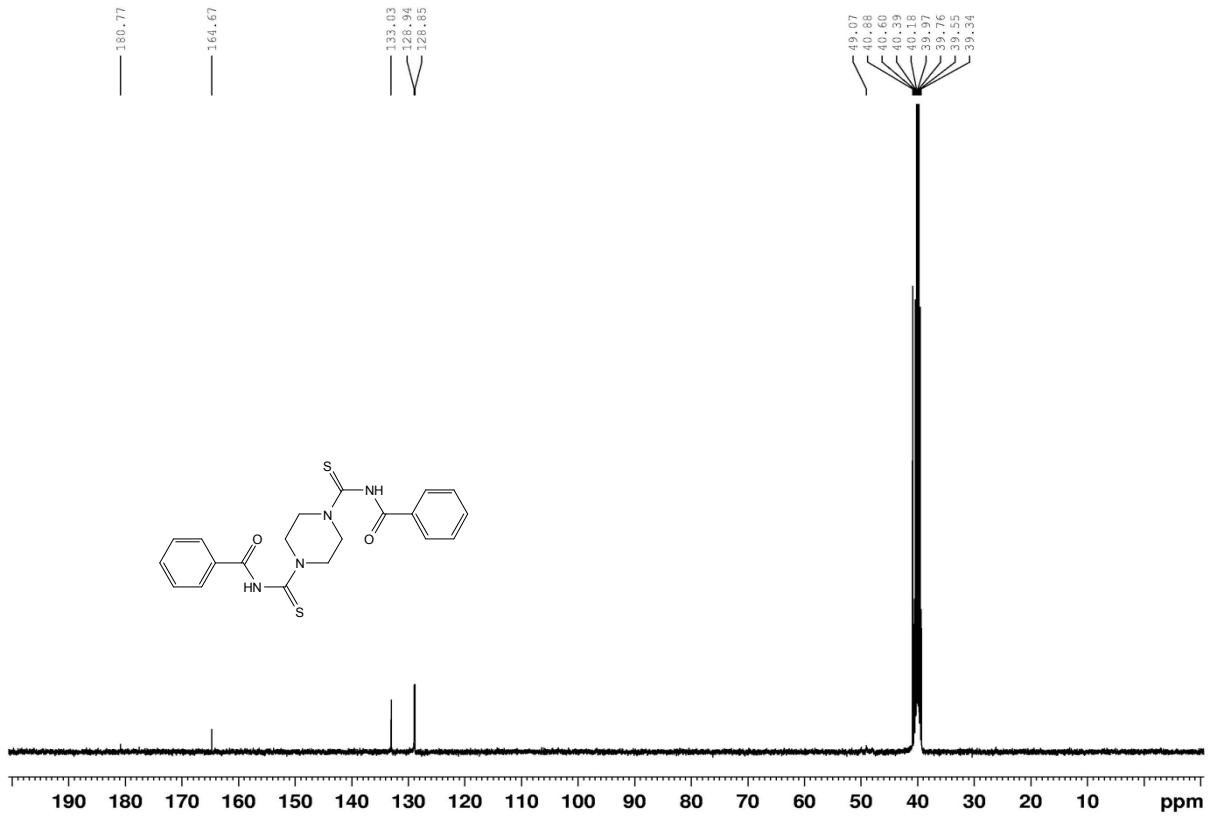
Ek-3.1. Bileşik C' nin FT-IR Spektrumu



Ek-3.2. Bileşik C' nin ¹H-NMR Spektrumu

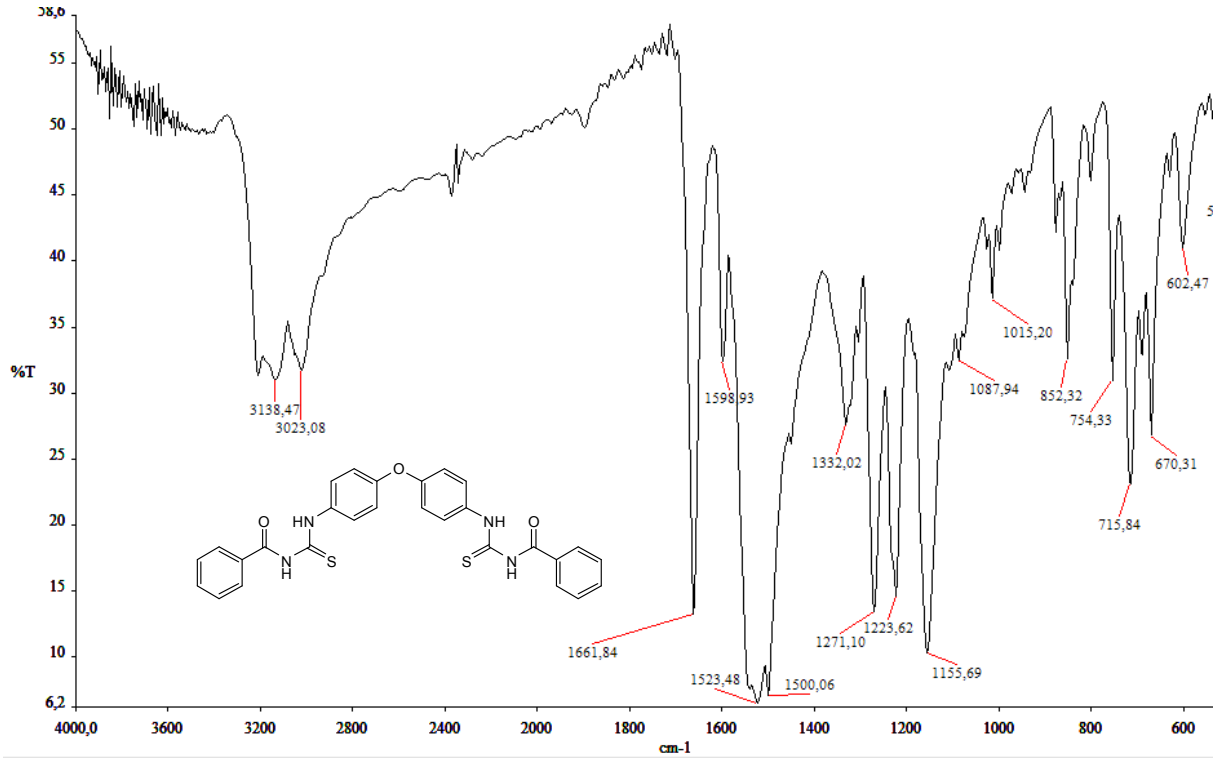


Ek-3.3. Bileşik C' nin ^{13}C -NMR Spektrumu

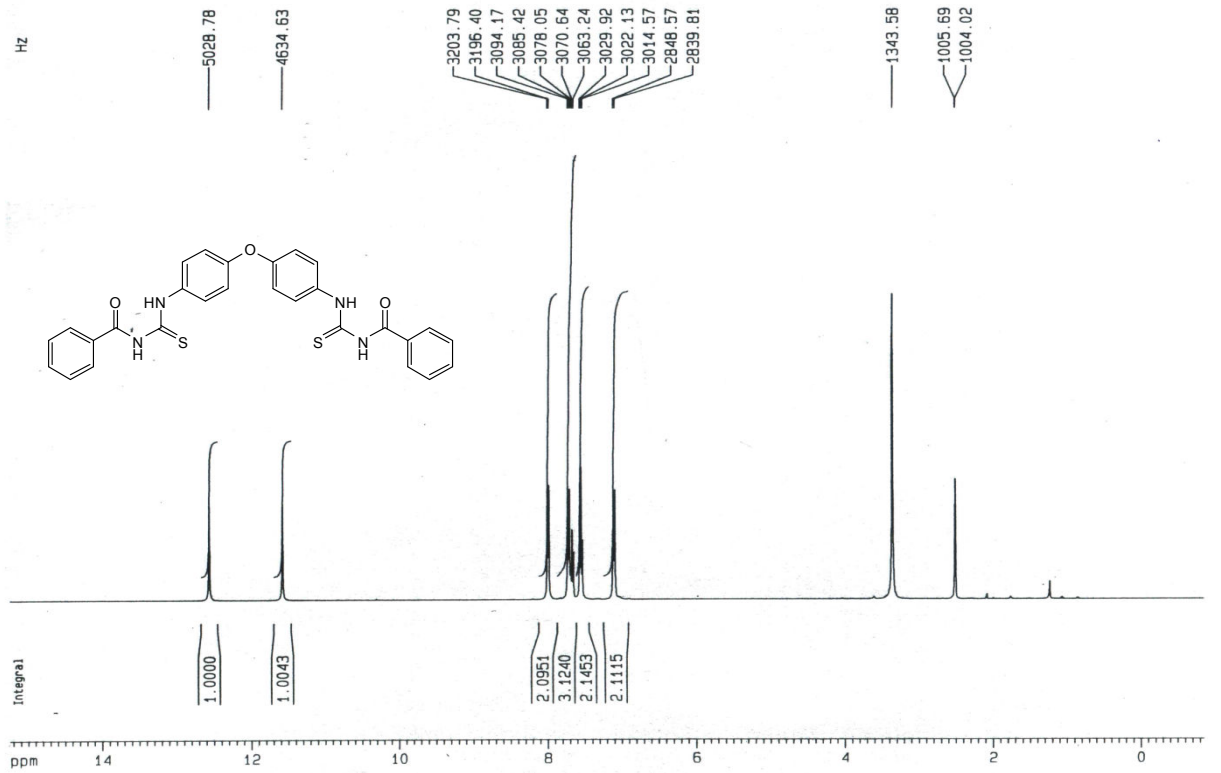


Ek-4. Bileşik D' nin Spektrumları

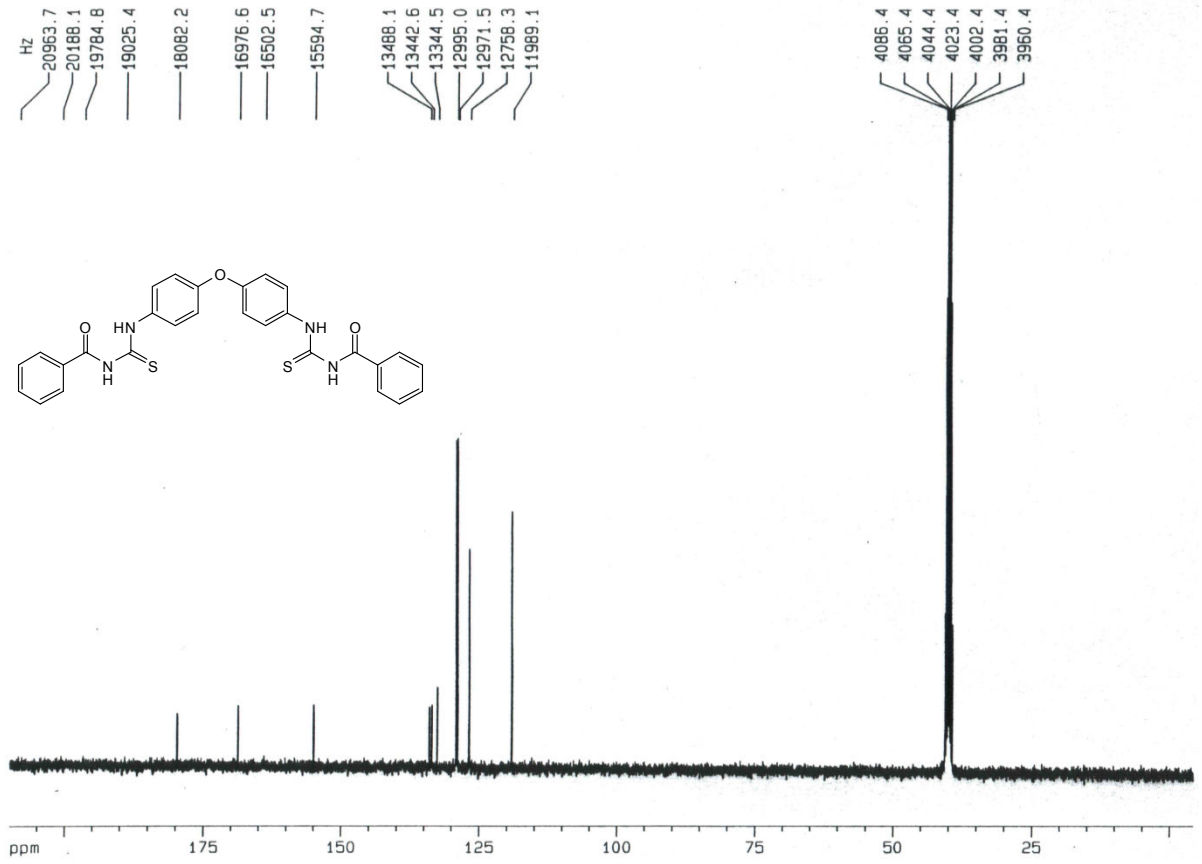
Ek-4.1. Bileşik D' nin FT-IR Spektrumu



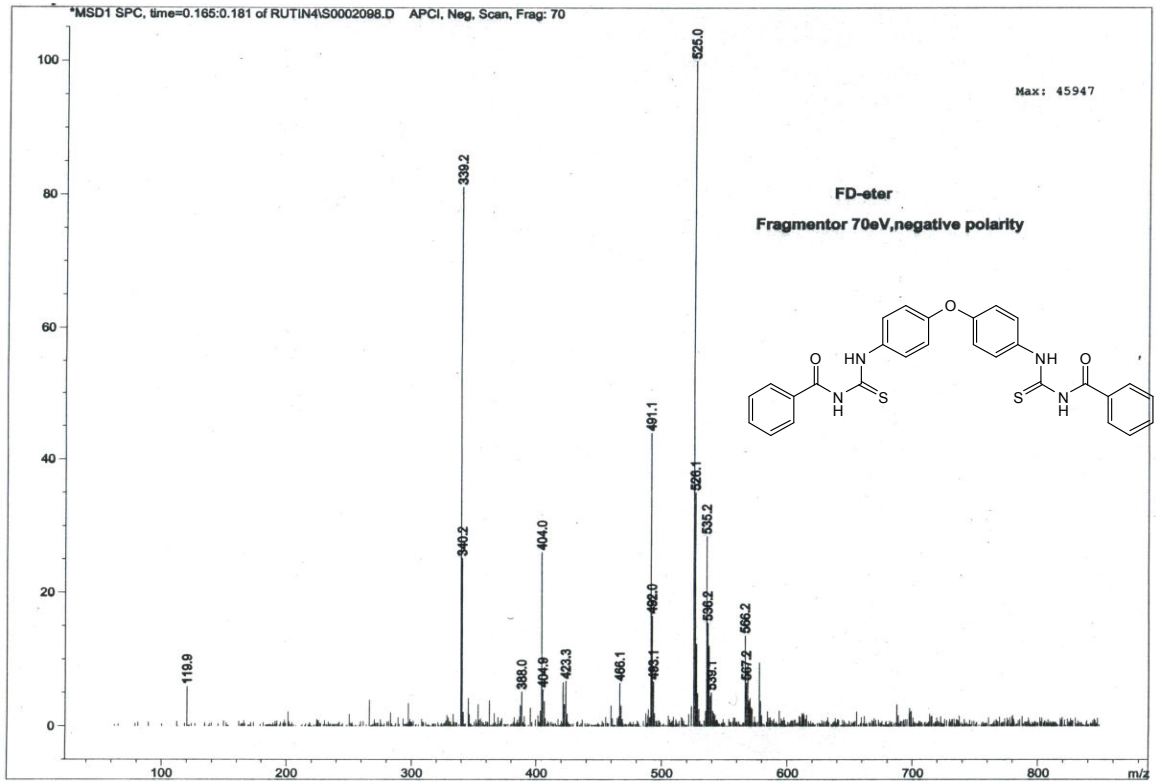
Ek-4.2. Bileşik D' nin ¹H-NMR Spektrumu



Ek-4.3. Bileşik D' nin ¹³C-NMR Spektrumu

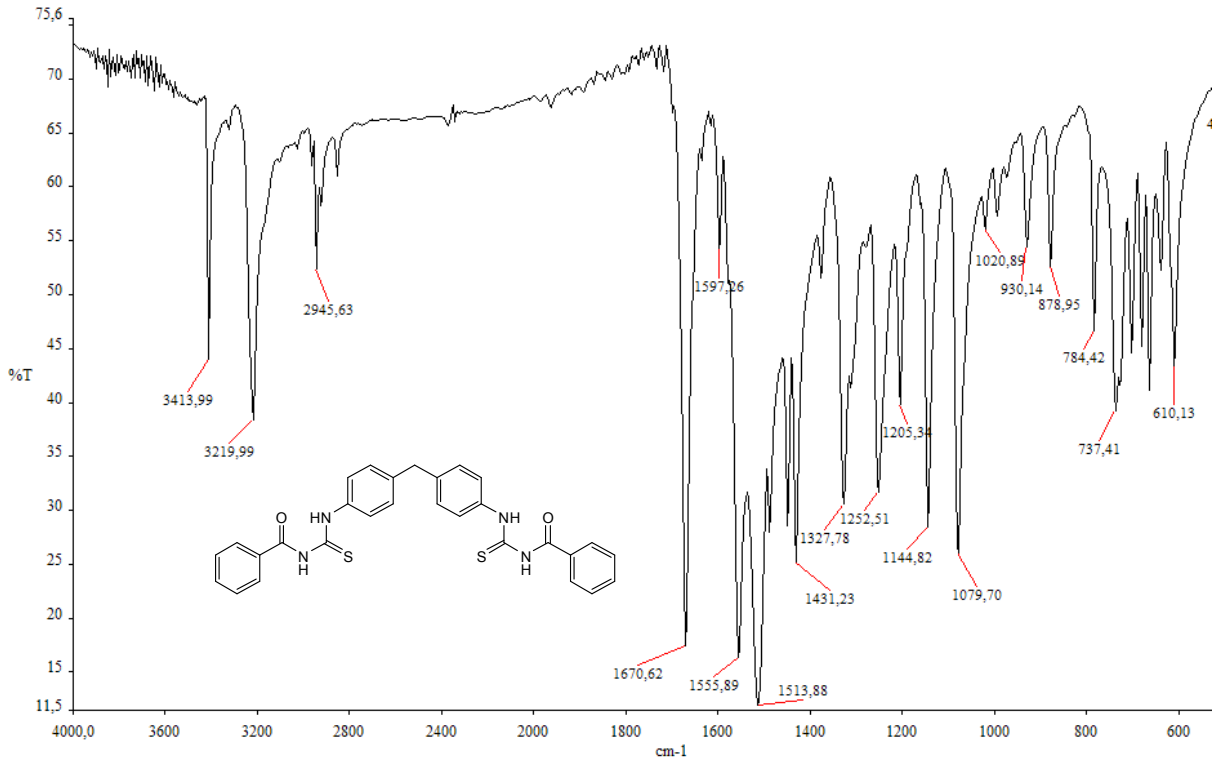


Ek-4.4. Bileşik D Kütle Spektrumu (MS)

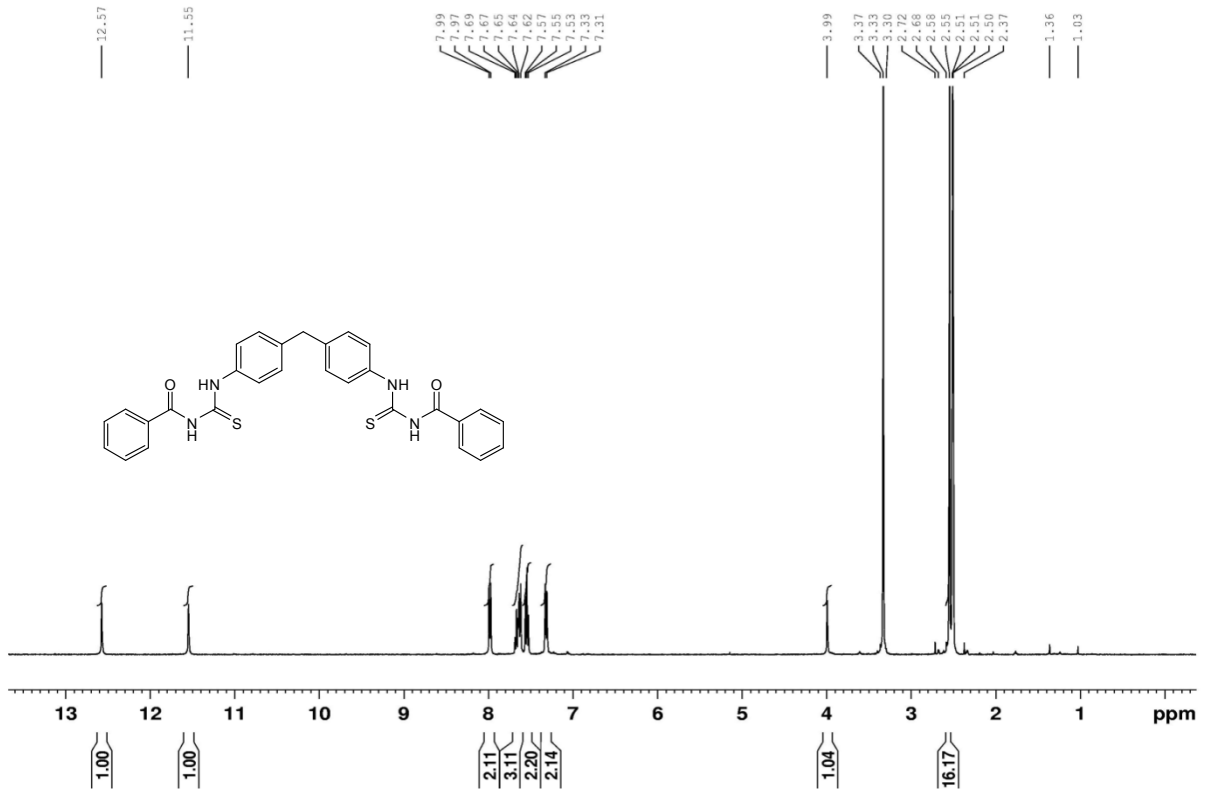


Ek-5. Bileşik E' nin Spektrumları

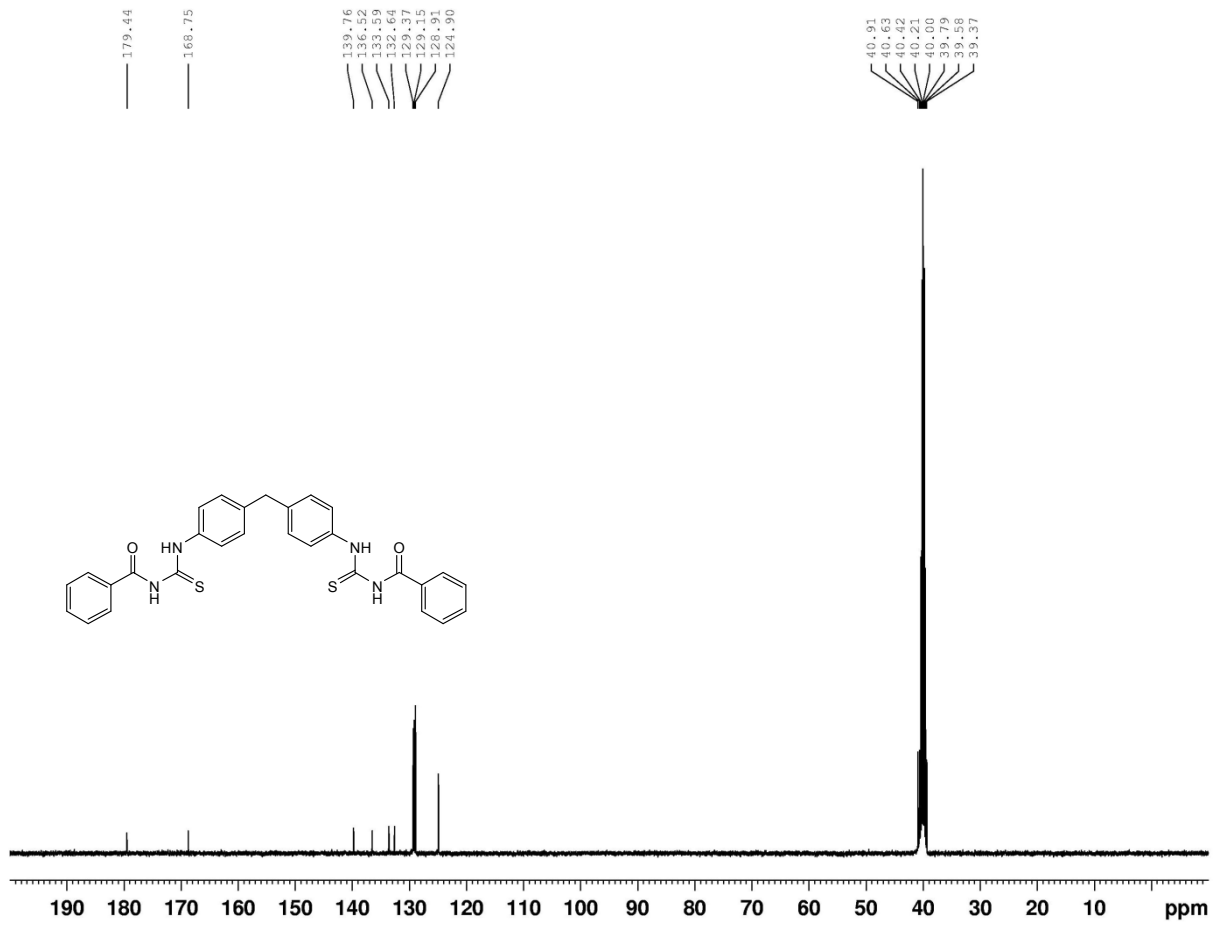
Ek-5.1. Bileşik E' nin FT-IR Spektrumu



Ek-5.2. Bileşik E' nin ¹H-NMR Spektrumu



Ek-5.3. Bileşik E' nin ^{13}C -NMR Spektrumu



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No	Sayfa No
Çizelge 1.1. A bileşiğinin çözünürlük testi.....	20
Çizelge 1.2. A Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	21
Çizelge 1.3. A Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	21
Çizelge 1.4. A Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	21
Çizelge 2.1. B bileşiğinin çözünürlük testi.....	22
Çizelge 2.2. B Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	23
Çizelge 2.3. B Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	23
Çizelge 2.4. B Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	23
Çizelge 2.5. B bileşiğinin kütle spektrum (MS) verileri.....	23
Çizelge 3.1. C bileşiğinin çözünürlük testi.....	24
Çizelge 3.2. C Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	25
Çizelge 3.3. C Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	25
Çizelge 3.4. C Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	25
Çizelge 4.1. D bileşiğinin çözünürlük testi.....	26
Çizelge 4.2. D Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	27
Çizelge 4.3. D Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	27
Çizelge 4.4. D Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	27
Çizelge 4.5. D Bileşiğinin kütle spektrum (MS) verileri.....	27
Çizelge 5.1. E bileşiğinin çözünürlük testi.....	28
Çizelge 5.2. E Bileşiği için FT-IR spektrum verileri.....	29
Çizelge 5.3. E Bileşiği için ¹ H-NMR spektrum verileri.....	29
Çizelge 5.4. E Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	29

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Simetrik yapılı ditiyoürelerin sentezinde kullanılan diaminler.....	16
Şekil 3.2. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoürelerin Sentez Deney Düzeneği.....	16
Şekil 3.3. 3,3'-Dibenzoil-1,1'-(alkil/aril)ditiyoürelerin genel sentezi (A, B, C, D, E).....	17

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Doğan AYKAÇ

Doğum Yeri : Alaca – ÇORUM

Doğum Tarihi : 14.01.1981

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : 2000-2006 Mersin Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : 2007 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (devam ediyor)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar –
- b) Bildiriler : 1- Fatma Aydın, Nazan Tunoğlu, **Doğan Aykaç**, “Yeni N-Aroil-N’-Ariitioörelerin Sentezi Fluorür ve Siyanür İyonları ile Hidrojen Bağlama Etkileşimlerinin İncelenmesi”, 23. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi,16-20 Haziran-**2009**, SİVAS, (OP-016)
- 2- Fatma Aydın, **Doğan Aykaç**, Erdoğan Dağcı, “Yeni N-Benzoil-S-Alkil/Aril Ditiyokarbamat Sentezi ve Spektroskopik Olarak Yapılarının Aydınlatılması”, 23. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi,16-20 Haziran-2009, SİVAS, (OP-017)
- 3- Özgür ÖZAY, **Doğan AYKAÇ**, Fatma AYDIN, Sema Ekici, Yakup BARAN, Vijay T. JOHN ve Nurettin ŞAHİNER, “Utilization of Hydrogel Networks for Catalysis”, 22. *Ulusal Kimya Kongresi*, Mağusa Üniversitesi, K.K.T.C., Ekim, **2008**, (poster).
- c) Katıldığı Projeler -

İŞ DENEYİMİ

İLETİŞİM

E-posta Adresi : dogan_aykac@hotmail.com