

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YAPISINDA AMİNO GRUBU BULUNDURAN ORGANİK
BİLEŞİKLERDEN RADİKALİK METOTLA AMİNO GRUBUNUN
ÇIKARILMASI REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

121 550

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Hazırlayan : Özgür ÖZAY
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

ÇANAKKALE-2002

Bu Çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No:2001 b/7).

121550

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR	III
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Serbest Radikal Başlatıcı ve Durdurucuları.....	2
1.2. Radikal Oluşturma Yöntemleri.....	3
1.2.1. Isıyla Radikal Oluşumu	3
1.2.2. Işıkla Radikal Oluşumu	3
1.2.3. Kimyasal Yolla Radikal Oluşumu	4
1.2.4. Diğer Radikal Oluşturma Yöntemleri	5
1.2.4.1. Kalay Hidrür Metodu	5
1.2.4.2. Civa Hidrür Metodu	7
1.2.4.3. Parçalanma Metodu	7
1.2.4.4. Atom Transfer Metodu	8
1.3. Radikal Reaksiyonları	9
1.3.1. Dimerleşme	9
1.3.2. İntermoleküler Radikal Transferi	9
1.3.2.1. Hidrojen veya halojen çıkarılması	9
1.3.2.2. Diğer Atomların Çıkarılması	10
1.3.3. Çoklu Bağlara Katılma	10
1.3.4. β - Bölünmesi	11
1.3.5. Yarıлма	11
1.3.6. Polimerleşme	11
1.4. Radikalik Zincir Reaksiyonu	12
1.5. Diğer Fonsiyonel Grup veya Atomların Radikalik Metotla Çıkarılması... 14	
1.5.1. Dehalojenasyon	14
1.5.2. Deoksijenasyon	15
1.5.3. Dekarboksilasyon	15
1.5.4. Desülfürasyon ve Deselenasyon	16
1.5.5. Nitro Grubu Çıkarılması	16

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
2.1.Radikalik Yolla Deaminasyon	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1.Genel Bilgiler	25
3.2.Deneylerde Takip Edilen Yöntemler ve Deneylerin Yapılışı	26
3.2.1. 4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzilin Hazırlanması	26
3.2.2. 4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzilin Bu ₃ SnH ve AIBN ile Reaksiyonu.....	27
3.2.3. 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileterin Hazırlanması	27
3.2.4. 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileterin Bu ₃ SnH ve AIBN ile Reaksiyonu.....	28
3.2.5. 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın Hazırlanması.....	29
3.2.6 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın Bu ₃ SnH ve AIBN ile Reaksiyonu.....	30
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	32
3.1. 4,4'-Diaminobibenzilden Amino Grubu Çıkarılması.....	32
3.2. 4,4'-Diaminodifenileterden Amino Grubu Çıkarılması.....	34
4.3. 2-Amino-6-metilheptandan Amino Grubu Çıkarılması	35
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
5. ÖZET	42
6. SUMMARY.....	43
7. KAYNAKLAR.....	44

TEŞEKKÜR

ÖZGEÇMİŞ

EKLER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu araştırma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Gülşah Toprak

Üye : Doç. Dr. Mehmet Ay

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN

Kod No: 64

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ali ÖZPINAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü
Enstitü Müdürü

Ali ÖZPINAR

ÖZ

Amino grubunun çıkarılması serbest radikalik metot ile aromatik ve alifatik aminlere uygulandı.

Bu amaçla 4,4'-diaminodifenileter, 4,4'-diaminobibenzil ve 2-amino-6-metilheptan başlangıç maddeleri olarak seçildi. Aminler önce DCC ve CS₂ ile izotiyosiyanatlarına dönüştürüldü. Daha sonra her bir izotiyosiyanata AIBN ((2,2'-Azobis-(*iso*-bütironitril)) ve Bu₃SnH ile 80 °C' de radikalik deaminasyon reaksiyonu uygulandı. Elde edilen bazı ürünlerin FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektroskopisi analizleri yapıldı.

Anahtar kelimeler : Serbest radikal, deaminasyon, izotiyosiyanat, AIBN ve Bu₃SnH.

ABSTRACT

Deamination reactions were applied to aromatic and aliphatic amines with free radical method.

4,4'-Diaminobibenzyl, 4,4'-diaminodiphenylether and 2-amino-6-methylheptane were chosen as starting materials. Amines were converted to isothiocyanates with DCC and CS₂. The radical reaction was then applied to isothiocyanates with Bu₃SnH and AIBN (2,2'-Azobis-(*iso*-bütironitril)) in benzene at 80 °C. Some products were identified by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectrum.

Keywords: Free radical, deamination, isothiocyanate, AIBN and Bu₃SnH.



SİMGELER ve KISALTMALAR

Ac	: Asetil
AIBN	: 2,2'-Azobis-(<i>iso</i> -bütironitril)
Bu	: Bütil
Bu ₃ SnH	: Tribütilkalayhidrür
DCC	: <i>N,N'</i> -Disikloheksilkarbodiimit
En	: Erime noktası
d	: Dublet (ikili)
Et	: Etil
EtOAc	: Etilasetat
Et ₂ O	: Dietileter
g	: Güçlü
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
Me	: Metil
m	: Multiplet (çoklu)
<i>n</i>	: Normal
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
<i>o</i>	: orto
<i>p</i>	: Para
PE	: Petroleter (40-60 °C)
Ph	: Fenil
R	: Alkil
s	: Singlet
ş	: Şiddetli
t	: Triplet
<i>t</i>	: Tersiyer
UV	: Ultraviyole
z	: Zayıf
Δ	: Isı

GİRİŞ

Organik kimyanın gelişmeye başlaması 20. yüzyılın başlarına dayanır. 1970'li yıllara kadar organik reaksiyonlarda radikallerin kullanılması yeteri kadar yaygınlaşmamıştır. Bu tarihten sonra özellikle de D.H.R Barton ve grubunun yapmış olduğu çalışmalarla gelişmeye başlamıştır. Bu çalışmalar günümüzde radikallerin organik kimyada etkin olarak kullanılmalarının öncülüğünü yapmaktadır (Ramaiah, 1987).

Radikallerin organik reaksiyonlarda kullanılması ilk olarak 1900 yılında Gomberg'in yaptığı dimerleşme reaksiyonu ile başlamıştır. Gomberg deneyinde hegzafeniletan elde etmek için, trifenilmetilklorürün azot atmosferi altında gümüş tozu ile tepkimesinden elde ettiği sarı renkli çözeltinin oksijensiz ortamda çözücüsünü uzaklaştırarak renksiz kristal yapılı bir dimer elde etmiş ve bu maddeyi de hegzafeniletan olarak tanımlamıştır. Organik kimyada spektroskopi tekniklerinin gelişmesiyle bu dimerin UV ve ¹H NMR spektroskopileri incelenmiş ve elde edilen maddenin hegzafeniletan değil de 1-difenilmetilen-4-trifenilmetilsikloheksadien olduğu kanıtlanmıştır (Corey ve ark., 1983). Yine organik kimyada radikallerin kullanımına ilişkin diğer bir deneyde 1929 yılında Paneth tarafından yapılmıştır. Paneth tetrametil kurşunu dar bir bölgesi ısıtılan cam borudan geçirmiş ve boruda kurşun lekesinin oluştuğunu gözlemiştir. Bu işlem sonrasında, açığa çıkan gaz karışımının sıvı azotla soğutulması sonucu yoğunlaşan karışımın, etan içerdiğini saptamış ve ısıtılan bölge öne kaydırıldığında ise oluşan lekelerin yok olduğunu gözlemiştir. Deney sonucunda yoğunlaşan bileşiğin tetrametil kurşun olduğu görülmüştür. Paneth tarafından yapılan bu deney sonraları dialkil civa, dialkil çinko ve dialkil kadmiyum ile yapıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Davies ve Parrot, 1978).

Serbest radikallerdeki bütün bu gelişmelerle birlikte, günümüzde serbest radikaller ve bunlar üzerinden yürüyen tepkimeler organik kimya içerisinde oldukça önemli bir yere sahiptir.

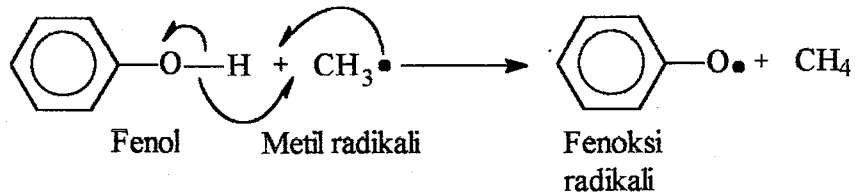
Bu araştırmada, aromatik ve alifatik aminlerin yapısında bulunan amino grubunun izotiyosiyanat türevine dönüştürülüp ardından radikalik metot ile çıkarılması incelenmiştir.

1.1. Serbest Radikal Başlatıcı ve Durdurucuları

Radikalik bir tepkimenin başlayabilmesi için bir serbest radikal başlatıcısına ihtiyaç duyulmakta ve bu tür maddeler radikalik başlatıcılar olarak adlandırılmaktadır. Radikalik reaksiyonların başlayabilmesi için tepkime karışımına eklenen bu bileşikler ısı veya ışık yardımı ile radikalleri verir. Bu bileşikleri, serbest radikal katalizörleri olarak adlandırmak yanlıştır. Çünkü bu bileşikler, tepkime sırasında çoğu kez harcadıklarından gerçek birer katalizör değillerdir (Baldwin ve Lusch, 1982).

Isı veya ışık etkisiyle kolaylıkla radikallere ayrılabilen herhangi bir bileşik başlatıcı olarak kullanılabilir. Bu amaçla en çok kullanılan bileşikler peroksitlerdir (ROOR) (Chatgialoglu ve ark.,1989). Başlatıcılar, ısı veya ışık yardımı ile radikal oluşturacağı için bağ ayrışma enerjilerinin düşük olması gereklidir. Peroksitlerin bağ ayrışma enerjisi 35 kkal/mol civarında olup pek çok bileşiğin bağ ayrışma enerjisinden daha düşük ve kolaylıkla radikal oluşturulabilmektedir. Bu amaçla en çok kullanılan peroksitler; benzoil peroksit ve peroksi benzoik asittir. Peroksitlerden başka azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcı olarak kullanılır (Barton ve Kretschmar, 1983).

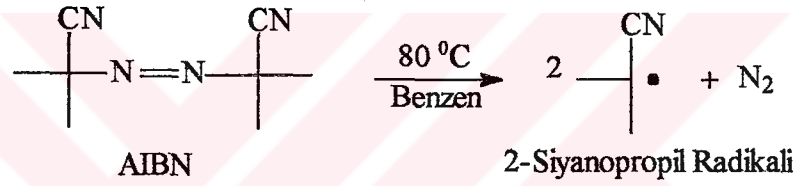
Serbest radikal durdurucusu ise adından da anlaşılacağı gibi tepkimeyi sonlandırır. Bir durdurucu bazen serbest radikal tuzacı olarak da tanımlanır. Durdurucuların çalışma prensibi, ortamdaki etkin radikallerle reaksiyona girerek kararlı ve etkin olmayan radikalleri oluşturmaktır. Sonuçta elde edilen radikaller ortamdaki herhangi bir madde ile reaksiyona giremeyeceği için tepkime kendiliğinden sonlanır. Serbest radikal durdurucusu olarak en sık kullanılan maddeler aromatik halkaya bağlı -OH grubu içeren fenollerdir. Çünkü bu bileşiklerden oluşan radikaller rezonans kararlılığına sahiptir ve diğer radikallere göre etkin olmayan radikallerdir (Neumann, 1987).



1.2. Radikal Oluşturma Yöntemleri

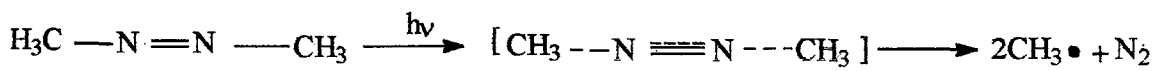
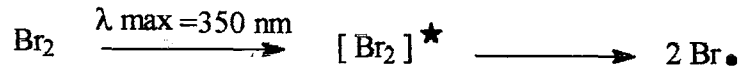
1.2.1 Isıyla Radikal Oluşumu

Bu yöntemle radikal oluşturmak için bileşiği bağ enerjisinden daha çok enerji sağlayacak bir sıcaklığa kadar ısıtmak gerekir. Bileşik ısıtıldığında bağ homolitik olarak bölüneceğinden radikal oluşur (Giese ve Bartmann, 1985). Verilecek sıcaklığın düşük olması ve serbest radikal reaksiyonlarını başlatacak olan geçit radikallerinin üretilmesi için bağ enerjisi 40 kkal/mol civarında olan bileşikler seçilmelidir. Alkil ve açıl peroksitler ile bazı azo bileşikleri bu koşulu sağlarlar. Bileşikler ile bağ ayrışma enerjilerine örnek verilecek olursa, di-*t*-bütilperoksit (O-O bağ enerjisi 35 kkal/mol) 80-120 °C de; benzoil peroksit (O-O bağ enerjisi 35 kkal/mol) 60-100 °C de; AIBN (C-N bağ enerjisi 34 kkal/mol) 60-80 °C de radikal oluşturur (Tüzün, 1999).



1.2.2. Işıkla Radikal Oluşumu

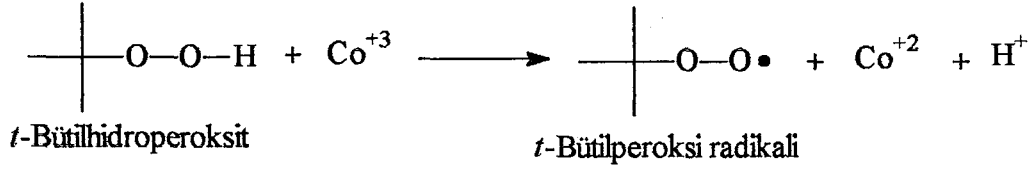
Işık ile radikal oluşturmak için gün ışığı ya da UV kullanılır. Bu metotla halojenler, azoalkanlar ve dialkilperoksitlerden başlangıç radikalleri oluşturulur. Bu bileşikler 300 nm'nin üzerindeki ışığı absorblamak suretiyle önce uyarılırlar sonra da geçit radikallerini oluştururlar (Schell ve Cook, 1989).



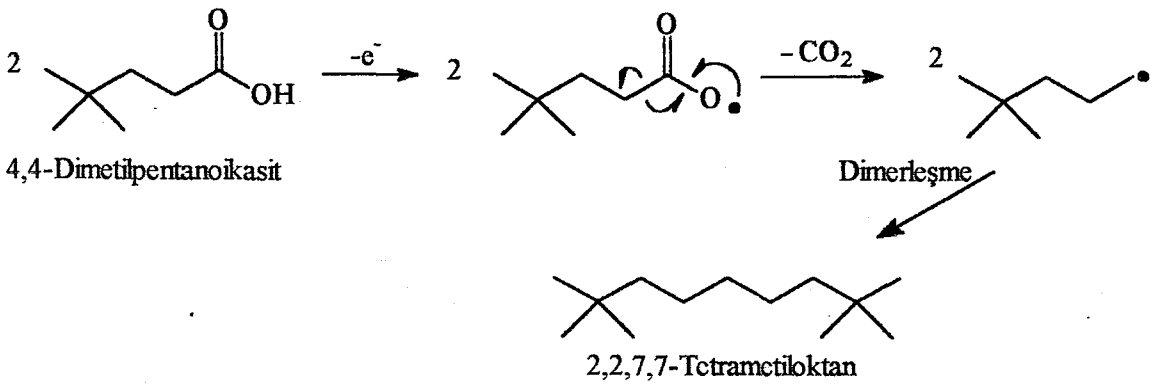
Azometan

1.2.3. Kimyasal Yolla Radikal Oluşumu

Bu metotla radikal oluşturmak için bir elektron alabilen ya da bir elektron verebilen katyonlardan yararlanır. Kullanılan bu katyonlardan Fe^{+2} indirgen, Co^{+3} yükseltgendir. Bu iki katyonun peroksitler ile reaksiyonları sonucu aşağıda gösterildiği gibi radikaller oluşur.



Radikal oluşturmak için diğer bir yöntemde elektrolizdir. Elektrolizde elektrotlar substrata tek elektron vererek ya da tek elektron alarak reaksiyon verirler. Elektroliz yöntemi serbest radikal reaksiyonların da başlatıcı üretmek için değil, Kolbe sentezi ile dimerleşme aracılığıyla bazı bileşiklerin sentezinde kullanılır (Barton, 1992).



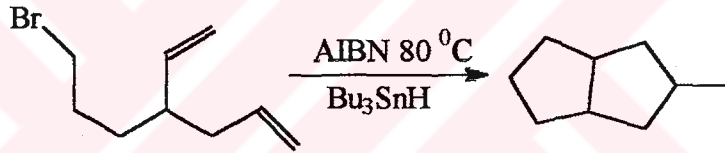
1.2.4. Diğer Radikal Oluşturma Yöntemleri

1.2.4.1. Kalayhidrür Metodu

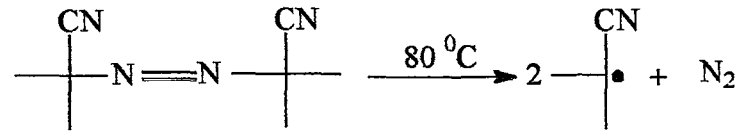
Bu metod halojen, nitro, kükürt ve selenyum gibi atomların radikalik yoldan çıkarılması esasına dayanır. Bu tip atomların çıkarılabilmesi pek çok yeni bileşiğin sentezlenmesi için önemlidir. AIBN ve Bu_3SnH reaktifleri ile gerçekleştirilen metod ksantat esterleri aracılığıyla Barton-McCombie reaksiyonuyla alkollerden oksijen çıkarılması ve nitro grubu çıkarılması için kullanılır (Crandall ve Michaelly, 1984).

AIBN ısı ile 2-siyanopropil radikalini oluşturur. Oluşan bu radikal Bu_3SnH 'ün hidrojenini alarak $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ radikalini verir. $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ radikali de başlangıç bileşiğinden bromu alarak radikalik 5-*exo* halkalaşma reaksiyonunu başlatır (Stork ve Mook, 1983).

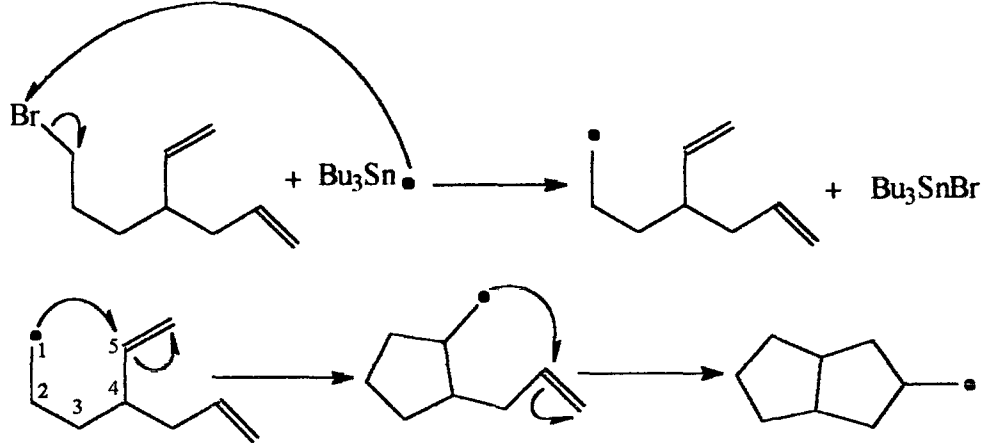
Genel Reaksiyon:



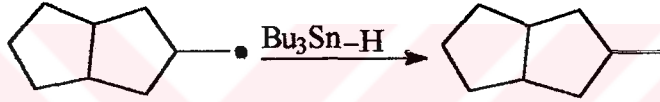
Başlama:



Büyüme:



Sonlanma:

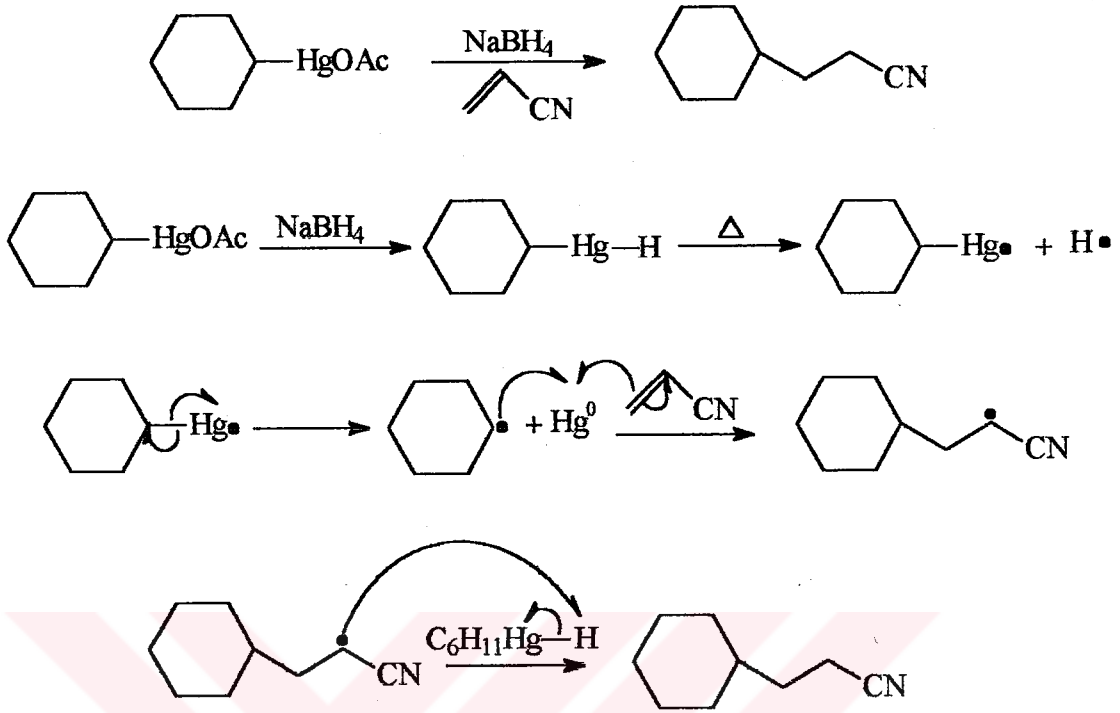


Sonlanma basamağında ise diğer radikalik tepkimelerde gerçekleştiği gibi reaksiyon ortamında oluşmuş serbest radikaller ya dimerleşerek ya da birbirlerine bağlanarak reaksiyonu sona erdirirler.

1.2.4.2. Civa Hidrür Metodu

Civa tuzlarının Bu_3SnH veya NaBH_4 ile indirgenmesinden alkil civa hidrürleri oluşur. Alkil civa hidrürleri de ısı ya da UV altında parçalanarak alkil radikallerini verir. Bu metodun en önemli avantajı başlangıç radikallerini oluşturmak için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmamasıdır (Snider ve Kulkarni, 1985).

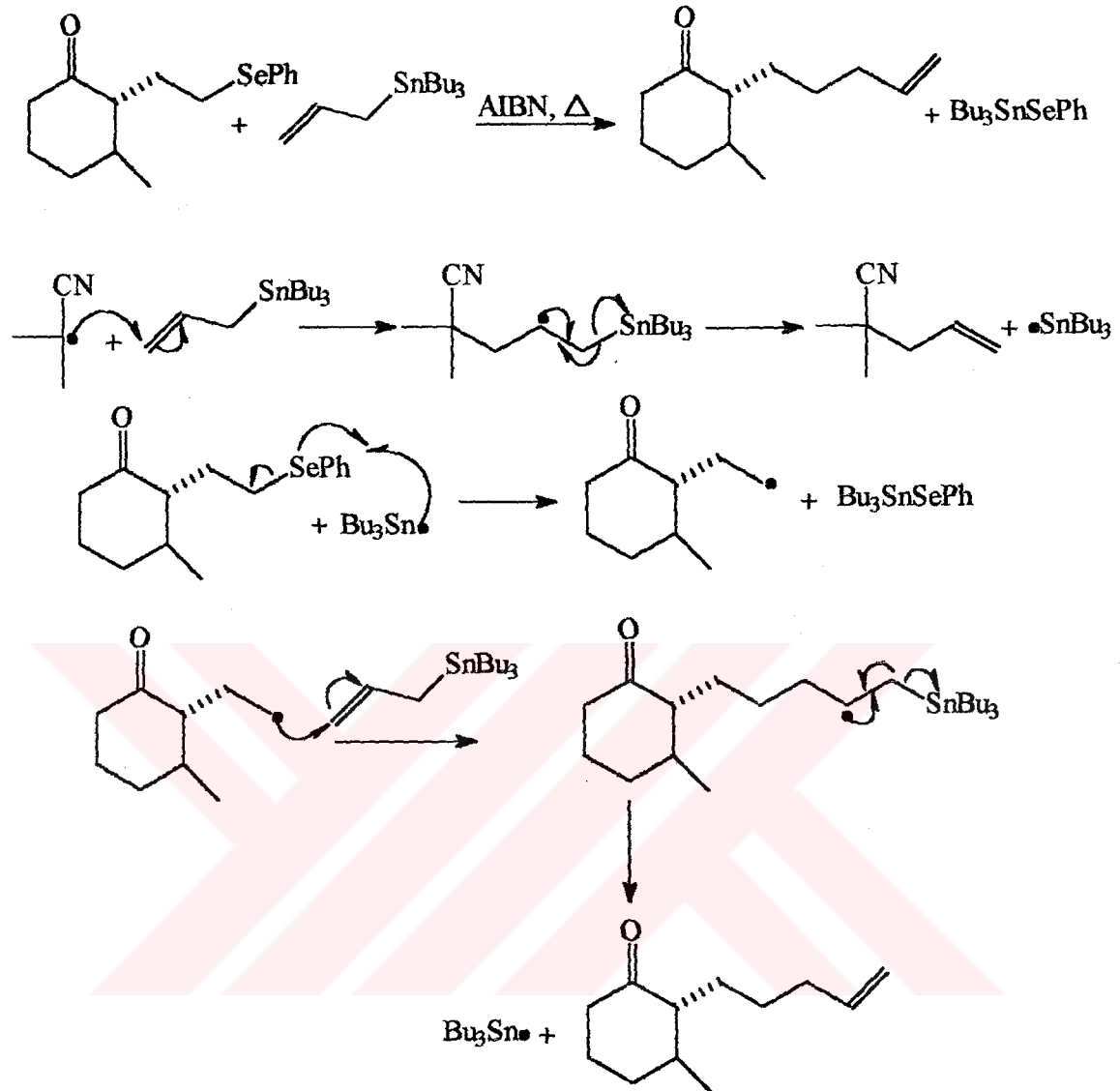
Genel Reaksiyon:



1.2.4.3. Parçalanma Metodu

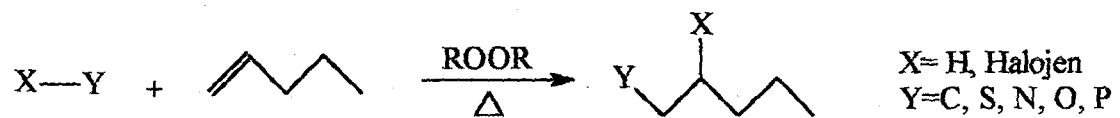
Bu metot parçalanma reaksiyonu aracılığıyla tri-*n*-bütil kalay içeren bileşiklerden Bu₃Sn• radikalinin oluşumunu içerir. Reaksiyon ortamındaki molekülden çıkarılan Bu₃Sn• radikali aynı reaksiyonda başlatıcı radikal olarak kullanılır (Baldwin ve ark, 1989).

Genel Reaksiyon:



1.2.4.4. Atom Transfer Metodu

Benzoil peroksit gibi bir radikalik başlatıcı aracılığıyla yapısında hidrojen ya da halojen bulunduran bir bileşiğin, yine yapısında doymamışlık bulunduran bir bileşiğe katılması ile gerçekleşir (Corey ve Gross, 1984).

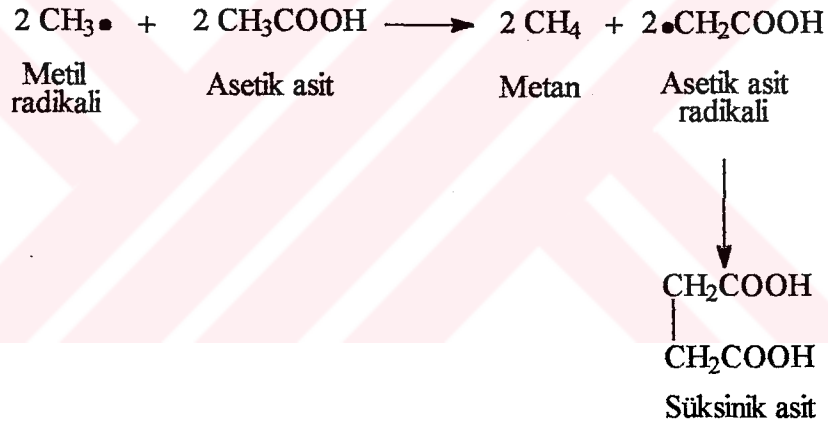


Tepkimedeki başlatıcı olarak kullanılan radikal bileşikten hidrojen veya halojeni alarak Y• radikalini oluşturur. Y• radikali doymamış C-C bağına katılır. Bağ üzerindeki yeni oluşan radikal ise X-Y bileşiminden X'i alarak reaksiyonu tamamlar (Chatgilialoglu, 1992).

1.3. Radikal Reaksiyonları

1.3.1. Dimerleşme

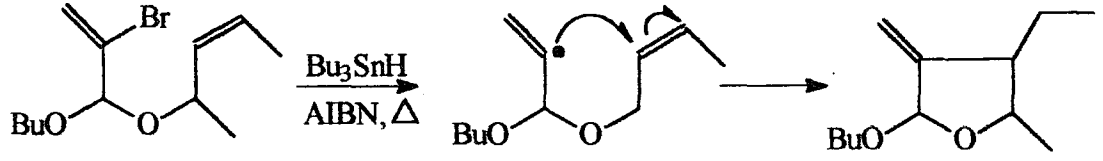
Isı ya da UV ile elde edilen radikaller bir substrattan hidrojen alarak yeni radikaller oluştururlar. Oluşan yeni radikaller kendi aralarında bağ yaparak dimerleşirler. Dimerleşme reaksiyonu aynı zamanda radikalik zincir reaksiyonlarının sonlanma basamağında da kullanılır (Bunse ve ark., 1992).



1.3.2. İntermoleküler Radikal Transferi

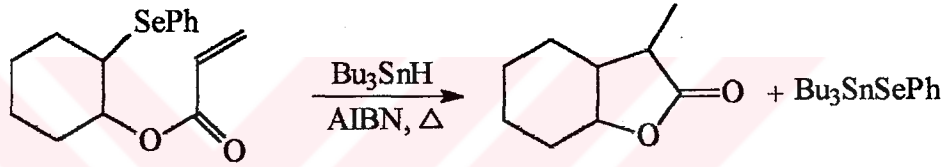
1.3.2.1. Hidrojen veya Halojen Çıkarılması

Başlatıcı radikal yapısında hidrojen veya halojen bulunan bileşiklerden hidrojen veya halojeni alarak yeni bir radikalın oluşumunu sağlar. Oluşan yeni radikal yine aynı reaksiyon ortamında başka bir molekülün sentezlenmesinde kullanılabilir. Aşağıda gerçekleştirilen sentezde Bu₃Sn• radikali vinilik bromür molekülünden Br'u kopararak vinilik radikalın oluşumunu sağlamış, oluşan bu radikal de 5-*exo* radikalik halkalaşmasıyla ürünü oluşturmuştur (Beckwith, 1981).



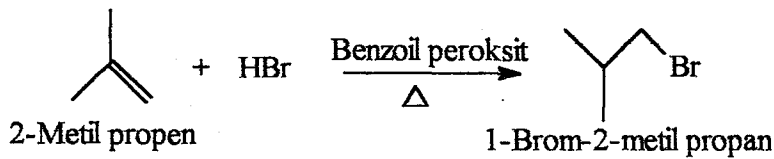
1.3.2.2. Diğer Atomların Çıkarılması

Yapısında $-\text{NO}_2$, $-\text{SPh}$, $-\text{SePh}$ gibi kolaylıkla çıkabilen gruplar bulunduran organik bileşiklerden bu gruplar $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ radikali ile çıkarılırlar. Elde edilen radikal yine 5-*exo* radikalik halkalaşmasında kullanılabileceği gibi diğer radikalik reaksiyonlarda da kullanılabilir (Clive ve Beaulieu, 1983).



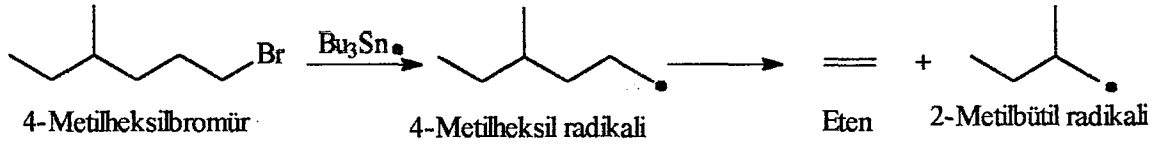
1.3.3. Çoklu Bağlara Katılma

π Bağı içeren bileşiklere $\text{Ph}\cdot$, $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$ gibi başlatıcı radikaller katılabilir. Bu durumda oluşacak ürünün primer, sekonder ya da tersiyer olması gibi olasılıklar ortaya çıkar. Fakat katılma sonucunda tek bir ürün meydana gelir. Bunun sebebi oluşan tersiyer radikalın, oluşması muhtemel primer radikalden daha kararlı olmasıdır. Bu katılma ile oluşan ürünler, Markovnikof yönlendirmesinin zıttıdır. Buna anti-Markovnikof yönlendirmesi de denilir. Burada primer halojenürler meydana geldiğinden Markovnikof katılmasıyla elde edilemeyen primer halojenürler diğer sentezler için de oldukça önemlidir (Nair ve Richardson, 1980).



1.3.4. β - Bölünmesi

$\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ Radikalinin molekülden kolaylıkla çıkabilen bir atomu koparması sonucu oluşan yeni radikalın molekül içerisinde komşu C-C bağına etkisi sonucu molekülden bölünme meydana gelir. β -Bölünmesi sonucunda pi bağı içeren yeni bir bileşik oluşur (Barton ve ark., 1988).



1.3.5. Yarımla

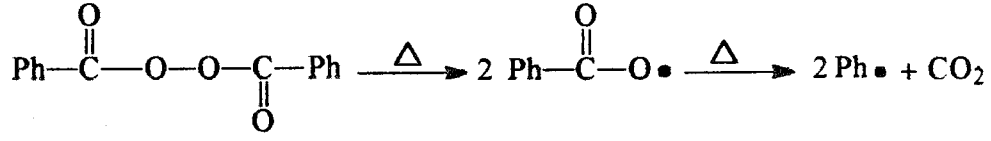
Yapısında radikal bulunduran iki molekülden birinin diğerinden hidrojen transfer etmesi sonucu doymuş ve doymamış ürünler oluşmasıdır. Bu reaksiyon aynı zamanda serbest radikal katılma polimerlerinde polimerleşme reaksiyonlarının sonlanma basamağını da oluşturur (Petasis ve Patane, 1992).



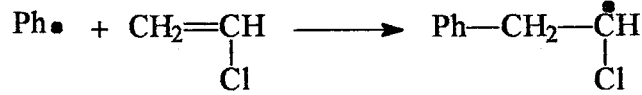
1.3.6. Polimerleşme

Polimerler çok büyük molekül ağırlıklı makromoleküllerdir. İpek, enzimler, selüloz, nişasta, polisakkaritler ve nükleik asitler doğal olarak bulunabilen polimerler olmakla birlikte sentetik polimerler de doğal polimerler kadar çeşitlidir. Sentetik polimerlerin pek çoğu radikalik tepkimeler sonucu elde edilir. Radikalik polimerleşme tepkimesi de başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşur. Başlama basamağı O_2 ya da peroksitlerin radikal oluşturması ile gerçekleşir. Başlatıcı radikal C=C bağına π elektronlarına etkir. Oluşan yeni radikal de büyüyen zincire yeni bir monomer katmak üzere başka bir C-C çift bağına etkir. Sonlanma basamağında ise ya yarımla (disproporsiyon) ya da birleşme reaksiyonu gerçekleşir (Keck ve ark., 1984).

Başlama:



Büyüme:

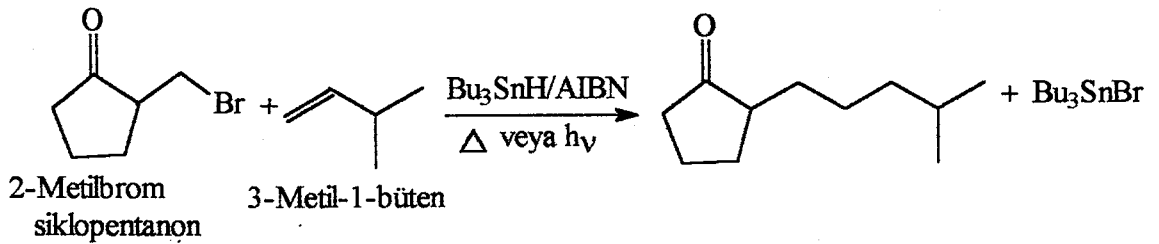


Sonlanma:

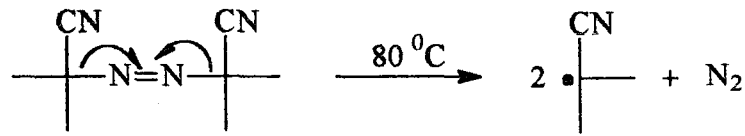


1.4. Radikalik Zincir Reaksiyonu

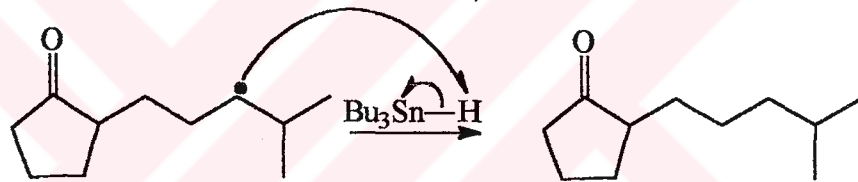
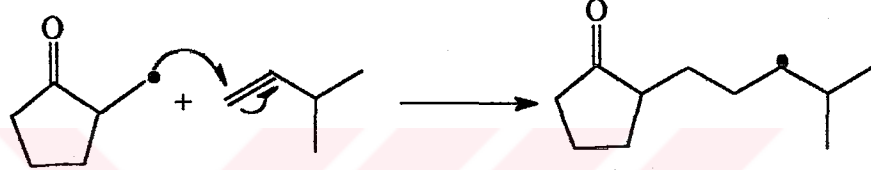
Bir radikalik zincir reaksiyonu başlama, yayılma ve sonlanma basamaklarından meydana gelir. Başlama basamağında radikalik başlatıcı ısı veya ışık ile geçit radikallerini oluşturur. Oluşan bu radikal organik molekülden halojeni koparır. Halojenin kopması sonucu oluşan yeni radikal 3-metil-1-büten' e aşağıda gösterildiği gibi bağlanır. Yine bu bağlanma sonucu oluşan sekonder radikal de Bu_3SnH ' den H alarak büyüme basamağını tamamlar (Leonard ve Livinghouse, 1985).



Başlama:

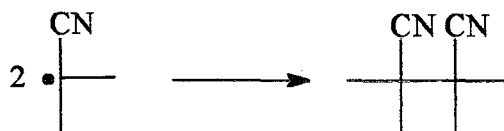
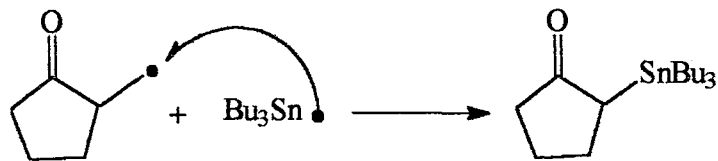
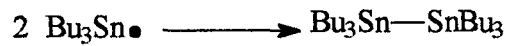


Büyüme:



Sonlanma:

Başlama ve yayılma basamağında oluşan radikaller kendi aralarında birleşerek ya da dimerleşerek sonlanma basamağını oluştururlar.

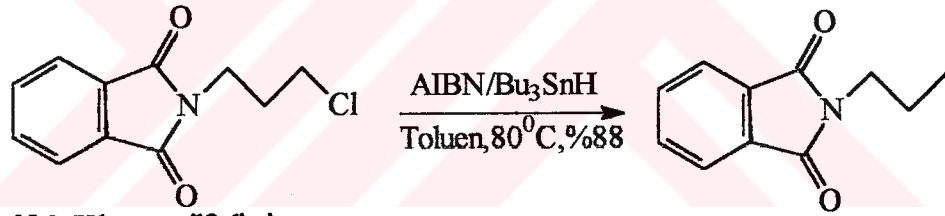


1.5. Diğer Fonksiyonel Grup veya Atomların Radikalik Metotla Çıkarılması

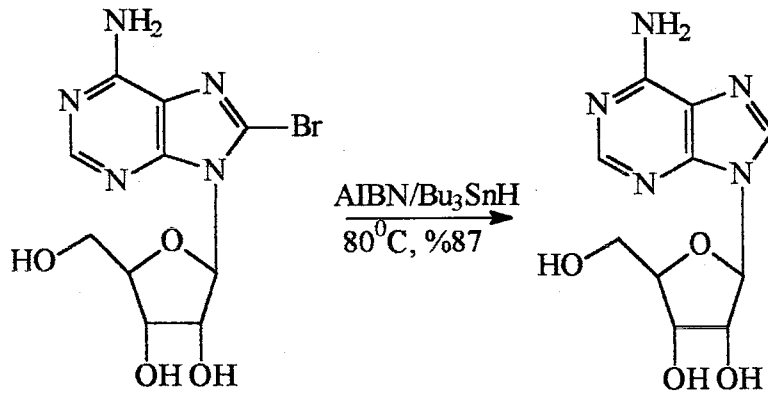
Organik maddeler yapılarında $-NH_2$ grubunun yanında halojen, $-COOH$, $-OH$, $-NO_2$, S ve Se gibi çeşitli grup veya atomlar bulundurabilirler. Bu tip grup veya atomlar radikalik metot ile diğer yöntemlere oranla daha kısa zamanda ve yüksek verimlerle molekülden uzaklaştırılabilirler (Hartwing, 1983).

1.5.1. Dehalojenasyon

Yapılarında halojen bulunduran organik maddelerden halojenler AIBN ve Bu_3SnH yardımı ile çıkarılır. Bunun için, reaksiyon ortamında başlangıç radikalinin oluşturulması yeterlidir. Oluşan başlangıç radikali dehalojenasyon uygulanacak molekülden halojeni koparır ve halojenin kopması ile molekül üzerinde oluşan radikal de Bu_3SnH 'den hidrojeni alarak reaksiyonu sonlandırır (Giese, 1984).



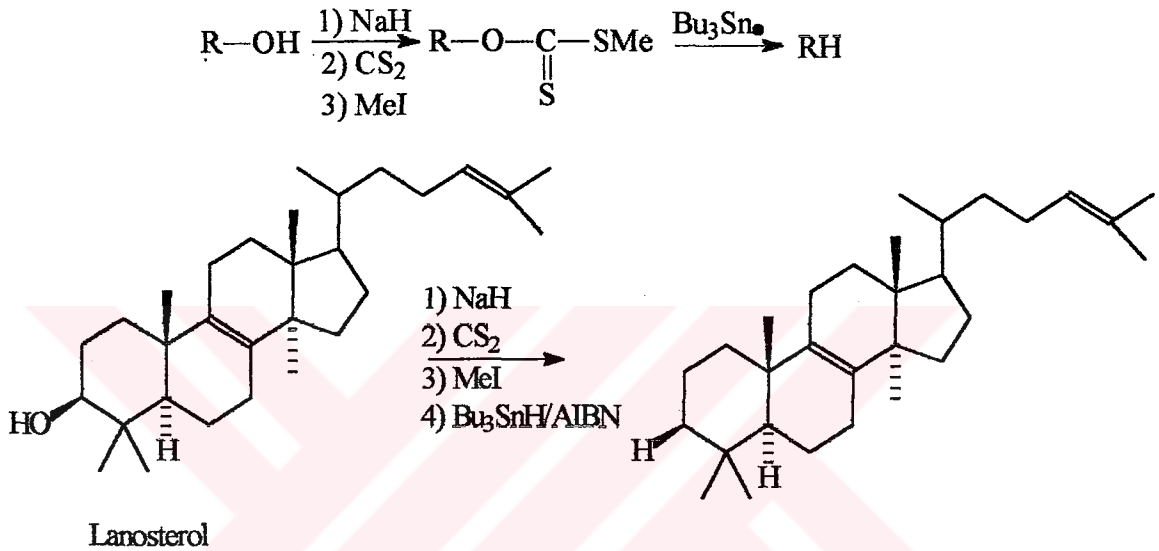
N-3-Klorpropilftalimit



8-Bromadenozin

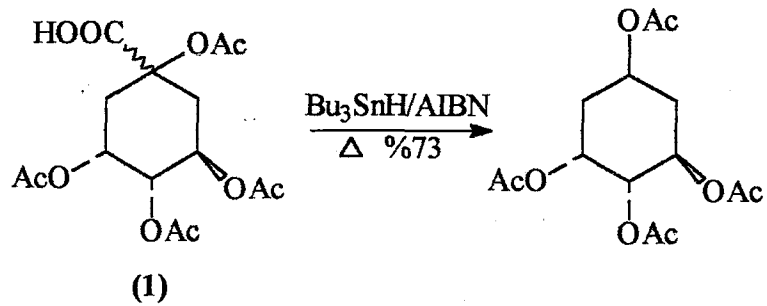
1.5.2. Deoksijenasyon

Barton – McCombie reaksiyonu kullanılarak alkollerden ksantat esterleri elde edilir. AIBN kullanımı ile elde edilen $Bu_3Sn\bullet$ radikali ksantat esterlerinden $R\bullet$ radikalini koparır. $R\bullet$ Radikali Bu_3SnH den hidrojen transfer ederek yüksek bir verimle hidrokarbonları verir (Barton ve ark., 1982).



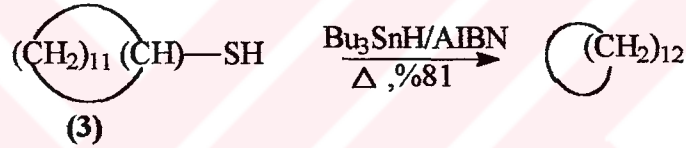
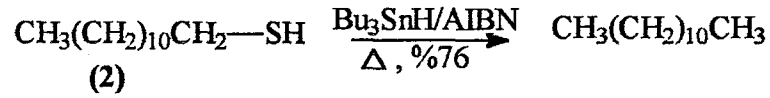
1.5.3. Dekarboksilasyon

Karboksilli asitlerin dekarboksilasyonu için öncelikle asit, asit klorürüne dönüştürülür. Asit klorürünün esterleşme tepkimesinden sonra AIBN ve Bu_3SnH ile 80 °C'de radikalik dekarboksilasyon gerçekleşir. Örnekteki tetra asetat grubu taşıyan karboksilli asitten (1) elde edilen asit klorürünün esterleştirilmesinden sonra %73 verimle dekarboksilasyon gerçekleşir (Barton ve Ramesh, 1990).



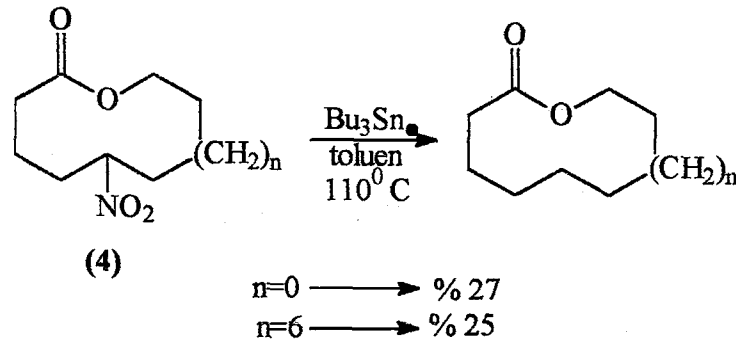
1.5.4. Desülfürasyon ve Deselenasyon

Yapılarında halojenler gibi kolaylıkla çıkarılabilen S ve Se gibi atomlar bulunduran organik moleküllerden bu gruplar radikalik metot kullanılarak oldukça yüksek verimlerle çıkarılır. Desülfürasyon ve deselenasyonda da başlatıcı radikal kaynağı olarak AIBN, hidrojen kaynağı olarak da Bu₃SnH kullanılır. Williams ve Moore tarafından yapılan desülfürasyon çalışmasında primer merkaptanlardan (2) alkan, sekonder merkaptanlardan (3) ise sikloalkan sentezi gerçekleştirilmiştir (Williams ve Moore, 1983).



1.5.5. Nitro Grubu Çıkarılması

Dehalojenasyonda olduğu gibi yapısında –NO₂ grubu bulunan organik bileşikler AIBN ve Bu₃SnH ile indirgenirler. Ono ve arkadaşlarının 6-nitro-9-nonanolid (4) den –NO₂ grubunun çıkarılmasına ait çalışma aşağıda gösterilmiştir (Ono ve ark., 1984).

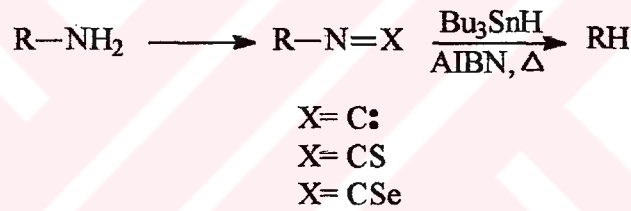


2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Radikalik Yolla Deaminasyon

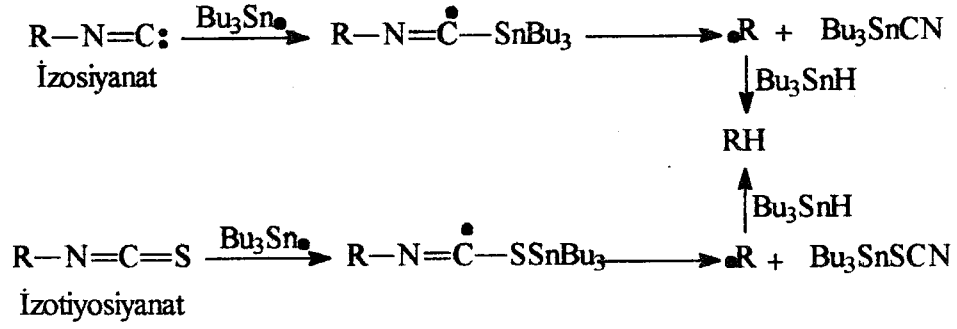
Organik bileşiklerin pek çoğu yapılarında amino, karboksil ve hidroksil grubu bulundurur. Bazen farklı yapıdaki molekülleri elde etmek için bu tip gruplardan biri veya bir kaçının uzaklaştırılması gerekir. Fonksiyonel grup dönüşümü, dehalojenasyon, deoksijenasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon organik kimya içinde önemli bir yere sahiptir. Çünkü böylece pek çok yeni bileşik elde edilebilir (Barton ve ark.,1985).

Amino grubunun hidrojen atomu ile seçimli değiştirilmesi bazı doğal ürünlerin farklılaştırılması için çok önemlidir. Bu farklılaştırmalardan biri olan amin grubunun çıkarılmasında amin öncelikle izosiyanat, izotiyosiyanat veya izoselenosiyanat türevlerine dönüştürülür. Daha sonra radikalik yolla amin grubu çıkarılması gerçekleştirilir (Ramaiah, 1987).

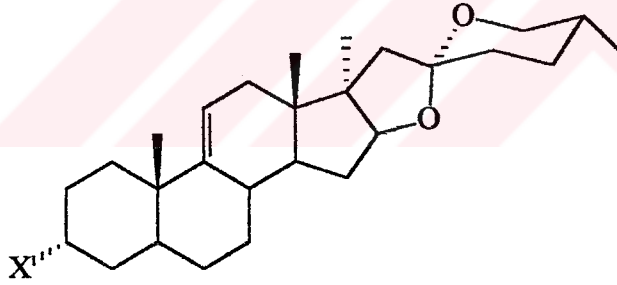


Deaminasyon reaksiyonu için başlangıç maddesi olarak seçilen amin, dönüştürüleceği türevi için farklı reaksiyonlara tabi tutulur. Deaminasyon eğer izosiyanat üzerinden gerçekleştirilecekse formil asetik anhidrit ve *p*-toluen sülfonil klorür reaktifleriyle amin izosiyanata, eğer izotiyosiyanat üzerinden gerçekleştirilecekse karbondisülfür ve disikloheksilkarbodiimit reaktifleriyle izotiyosiyanatına (Barton ve ark., 1980) ve yine izoselenosiyanat üzerinden gerçekleştirilecekse amin elementel selenyum ile izoselenosiyanata dönüştürülür (Mikolajczyk ve Kielbasinski, 1981).

Deaminasyon reaksiyonu, tri-*n*-bütilkalayhidrür ile izosiyanat, izotiyosiyanat ve izoselenosiyanatların azot atmosferi altında radikalik yoldan çıkarılması esasına dayanır. Radikalik metodun tercih edilmesinin başlıca nedeni verimlerin oldukça yüksek çıkmasıdır. Ayrıca primer aminlerin izosiyanat, izotiyosiyanat ve izoselenosiyanata kolayca dönüşmesi de radikalik metodun tercih edilebilirliğinde önemli bir rol oynar (Nishimiya ve ark.,1993).

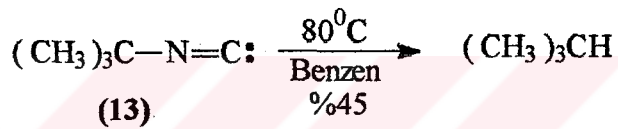
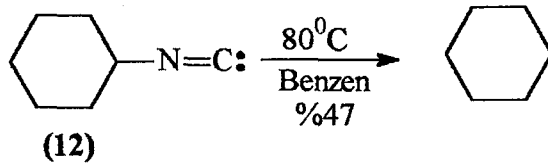
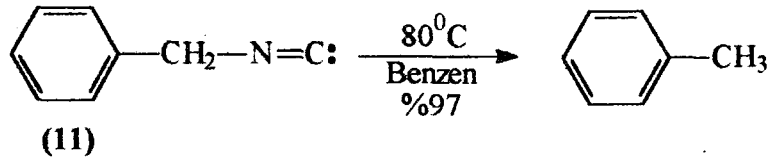
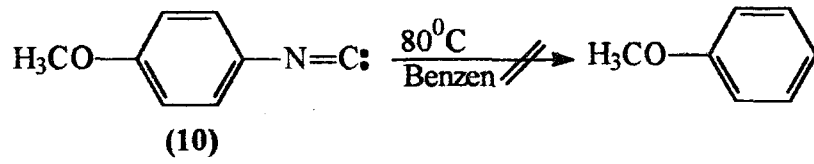


Radikalik metotla deaminasyon üzerine Barton, Ono, Ramaiah, Nishimiya, Motherwill, Saegusa ve Tatsuta tarafından 1970 yılından beri pek çok çalışma yapılmıştır. 1979 Yılında Barton ve arkadaşları tarafından yapılmış deaminasyon reaksiyonlarında steroidal amin (5) başlangıç maddesi olarak seçilmiştir. Amin öncelikle azot atmosferi altında izosiyanat (6), izoselenosiyanat (7) ve izotiyosiyanatına (8) dönüştürüldükten sonra Bu₃SnH ve AIBN ile spirostan (9) elde edilmiştir (Barton ve ark.,1979; Barton ve ark., 1980).

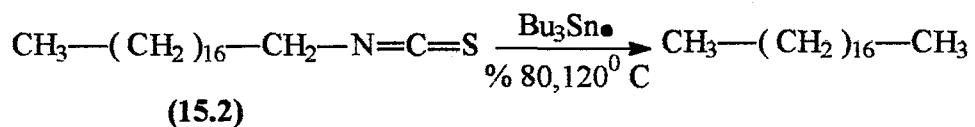
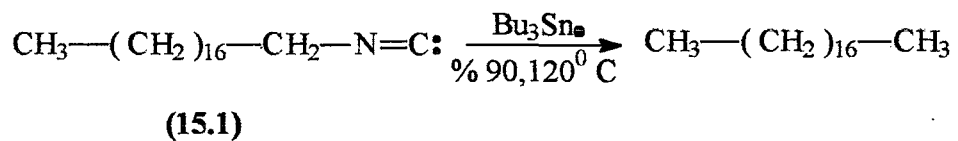
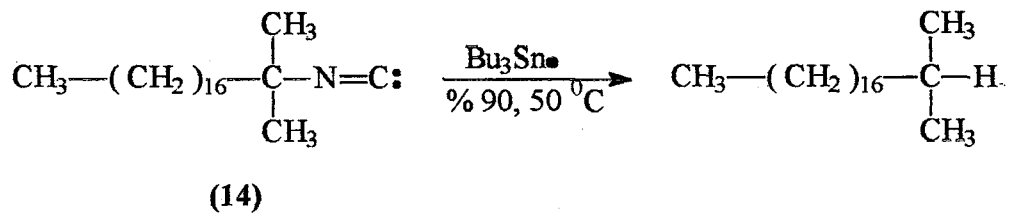


- (5) X=NH₂
- (6) X=N=C:
- (7) X=N=C=S
- (8) X=N=C=Se
- (9) X=H

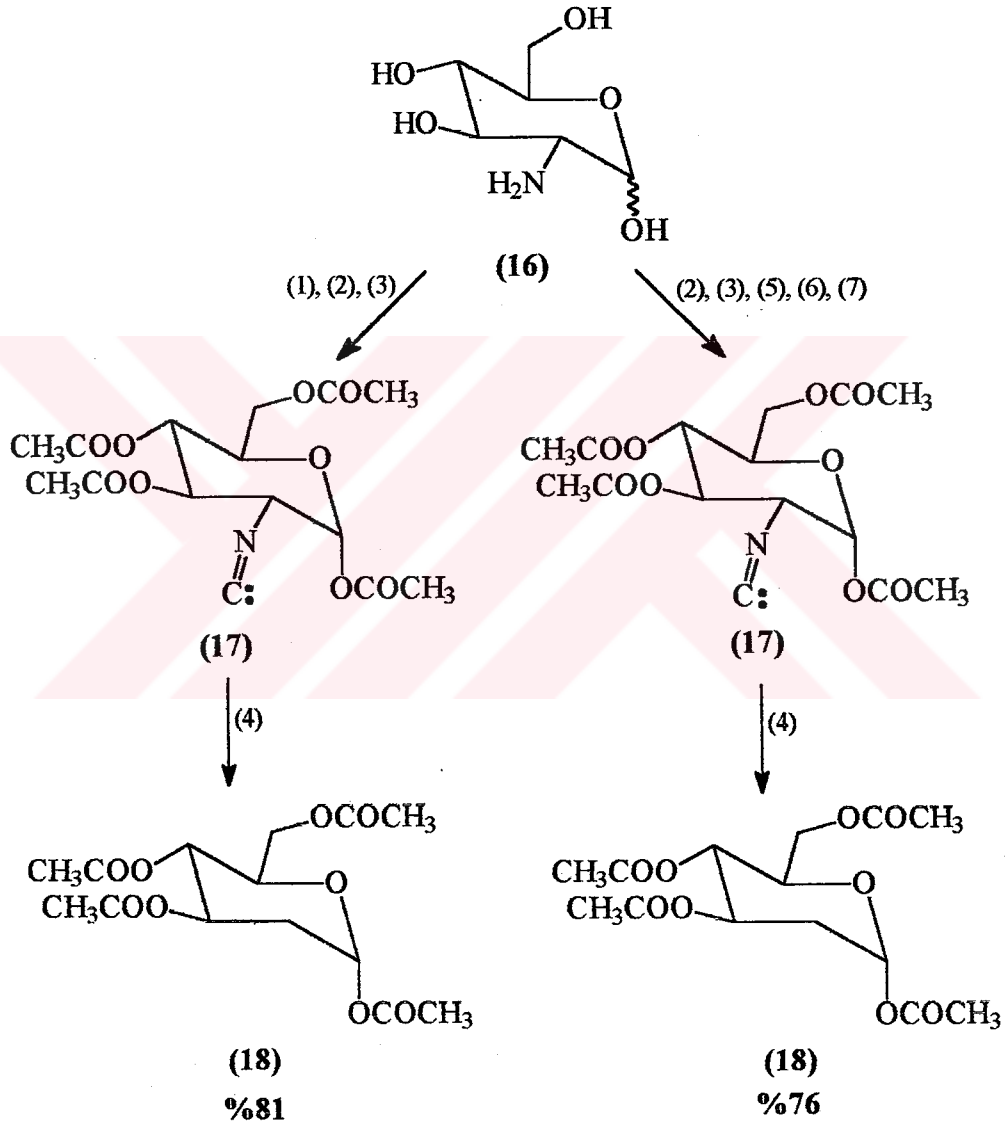
1968 yılında Saegusa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar da ise primer aminlerin izosiyanat türevleri incelenmiştir. İzosiyanat türevlerinin radikalik metotla deaminasyon çalışmalarında aromatik izosiyanatlardan hidrokarbon eldesinin gerçekleşmediği, *p*-metosisyanobenzenin (10) deaminasyon reaksiyonunda görülmüştür. Buna karşılık benzilamin (11), sikloheksilamin (12) ve *t*-bütilamin (13)'in izosiyanat türevlerinin benzende deaminasyonları sonucu hidrokarbonlar elde edilebilmiştir (Saegusa ve ark.,1968)



Barton ve Motherwill tarafından primer aminlerin izosiyanat türevleri gibi izotiyosiyanat türevleri de kullanılarak (14 ve 15) farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deaminasyon reaksiyonlarıyla hidrokarbonlar yüksek verimlerle elde edilmiştir (Barton ve Motherwell, 1981).

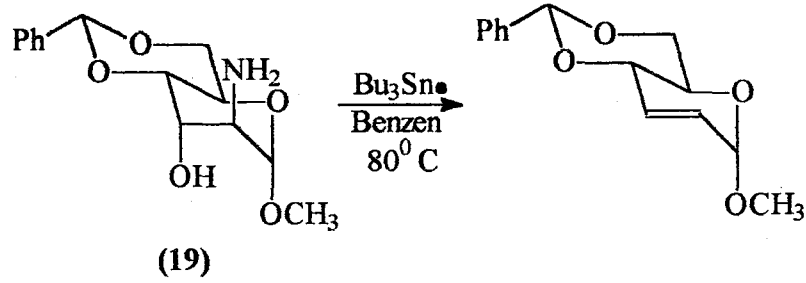


1985 Yılında yapılmış diğer bir deaminasyon çalışmasında ise aminoglikozit antibiyotikleri kullanılmıştır. Bunun için glukozdan elde edilen 2-amino-2-deoksi-D-glukozdan (16) aşağıda belirtilen reaktifler kullanılarak iki farklı şekilde 1,3,4,6-tetra-O-asetil-2-deoksi-D-glukoz elde edilmiş (17). Daha sonra Bu_3SnH ve AIBN ile azot atmosferi altında deaminasyona uğratılmıştır (18) (Barton ve ark., 1985).

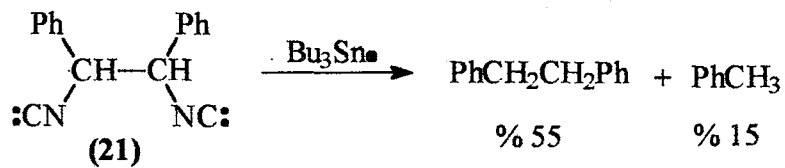
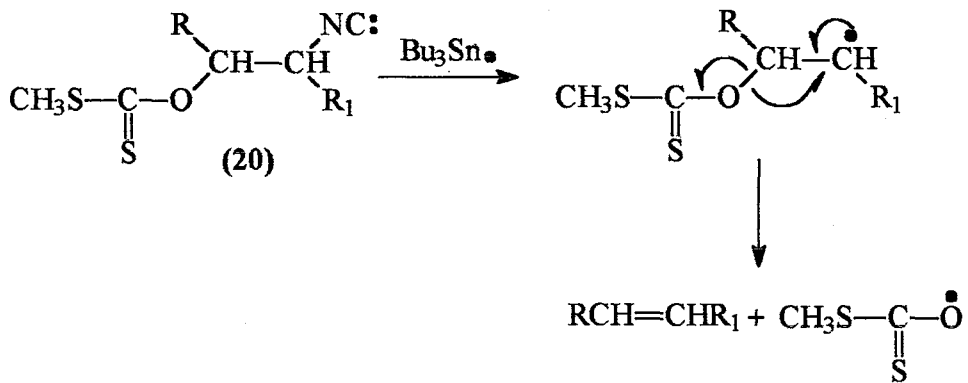


Reaktifler: (1) *p*-Nitrofenilformat (2) Ac_2O -piridin (3) $POCl_3-Et_3N$
 (4) Bu_3SnH (5) *p*-Metoksibenzaldehit (6) HCl, Hidroliz
 (7) Asetikformikanhidrit

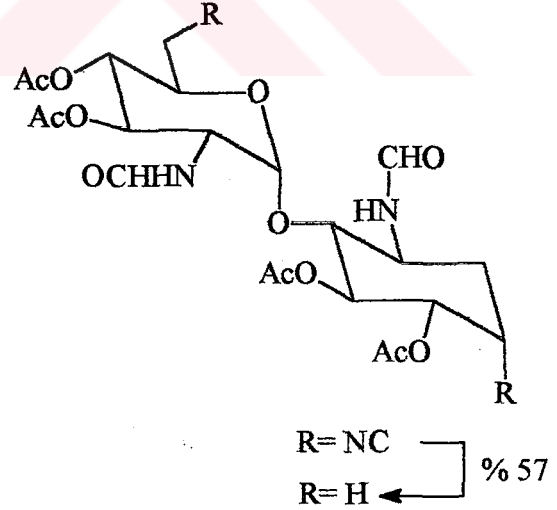
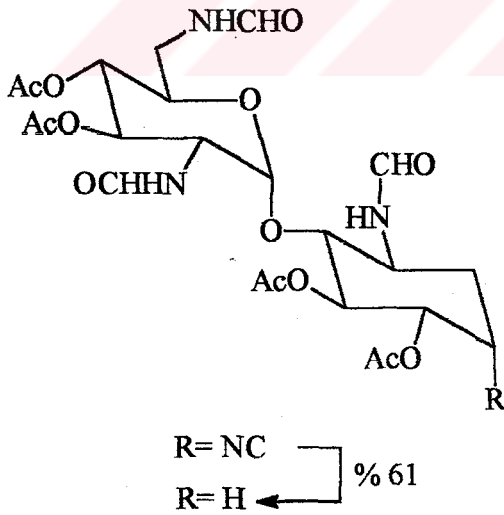
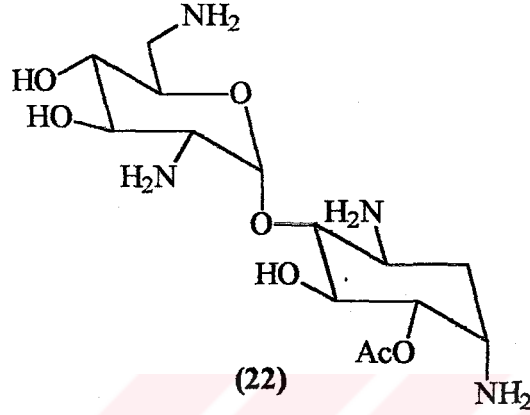
Yine aynı çalışmada aşağıda gösterilen moleküle (19) aynı zamanda hem deaminasyon hemde deoksijenasyon uygulanarak π bağı içeren yeni bir bileşik sentezlenmiştir.

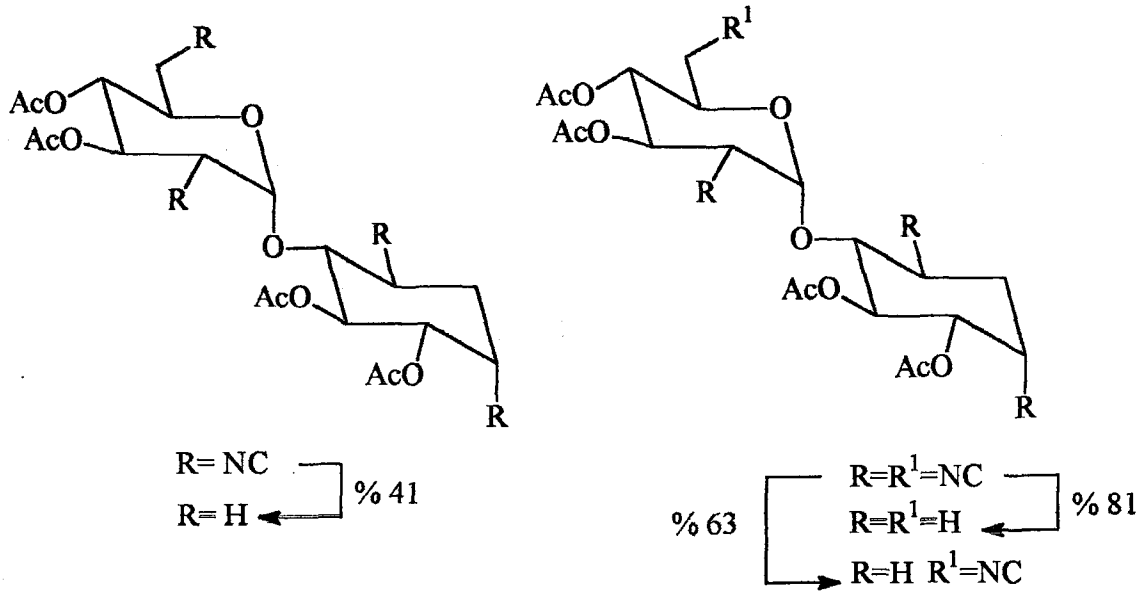


Deaminasyon reaksiyonu sırasında amin grubuna komşu OH, OAc grupları reaksiyonun verimi açısından çok fazla etkili değildir. Bu fonksiyonlu gruplarda deaminasyon reaksiyonu sırasında kullanılan reaktifler ve reaksiyon şartlarından dolayı bir değişiklik gözlenmez. Bunlara karşılık α -ksantat fonksiyonlu grubu olefinlerin veriminde çok önemlidir. Yapısında hem $-OH$ hemde $-NH_2$ bulunduran bileşiğin bu fonksiyonlu grupları ksantat ve izosiyanata dönüştürüldükten sonra elde edilen bileşiğin (20) $Bu_3Sn\cdot$ radikali ile deaminasyonu sonucu alkenler elde edilebilir. Bununla beraber mezo-1,2-diizonitrilbibenzil' in (21) deaminasyonu sonucu elde edilen toluen başlangıç maddesinden radikalik parçalanma sonucu oluşmuştur (Barton ve ark., 1991).

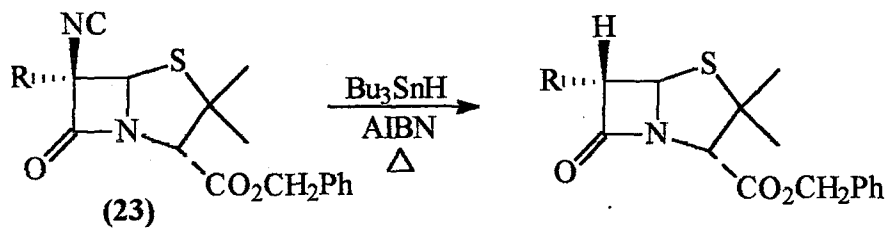


Radikalik yöntemle deaminasyon reaksiyonları daha büyük moleküller üzerinde de çalışılmıştır. Bu amaçla yapısında tetra amin grubu içeren bileşik (22)' nin her bir fonksiyonlu amin grubu için ayrı ayrı izosiyanatları hazırlanmıştır. Daha sonra yine $Bu_3Sn\cdot$ aracılığıyla amin grubu çıkarılması gerçekleştirilmiştir (Barton ve Jaszberenyi, 1989; Barton ve ark., 1993)





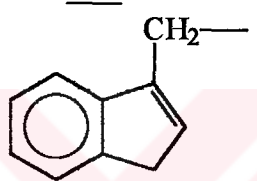
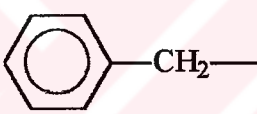
Pek çok amin türevinde gerçekleştirilebildiği gibi β -laktam kimyasında da deaminasyon reaksiyonları kullanılmıştır. Bu amaçla 1991 yılında Barton ve arkadaşları 6α -alkil 6β -izosiyanopenisilanatlardan (23), 6-alkilpenisilanatların deaminasyonlarını azot atmosferi altında, benzende AIBN ve Bu_3SnH ile gerçekleştirmişlerdir (Barton ve ark., 1991; Barton 1992)



	Verim
(23.1) $R= PhCH_2$	%77
(23.2) $R=MeOOCCH_2$	%61
(23.3) $R=MeOOCCH_2CH_2$	%75
(23.4) $R=MeS$	%33
(23.5) $R=Me$	%47

Aminoasit ve peptidlere de deaminasyon reaksiyonları uygulanabilir. Fakat aminoasitlerin izosiyanatları genelde kararsız olduğu için POCl_3 kullanımıyla hazırlanır (Curran, 1989). Aşağıda genel reaksiyonu gösterilen aminoasitlerin izosiyanat türevlerinin deaminasyonu, Barton ve arkadaşları tarafından AIBN ve Bu_3SnH ile toluende yapılmıştır (Barton ve ark., 1988)



<u>R</u>	<u>Verim(%)</u>
	52
	60
H	81

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Genel Bilgiler

Deneysel işlemlerde kullanılan (dietileter, benzen, toluen, 1,4-dioksan, etil asetat ve petrol eteri) Merck, Fluka ve Lab-Scan firmalarından sağlandı. Herbir çözücü kullanılmadan önce 4Å'lık moleküler elekte bir gün bekletildi. Saflaştırma işlemlerinde ve ince tabaka kromatografisinde yürütücü faz olarak kullanılan petrol eter, dietileter ve etil asetata saflaştırma işlemi uygulanmadı. Kullanılan petrol eteri, kaynama noktası 40-60 °C olan petrol eteridir. Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal malzemeler Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.

Kolon kromatografisi 60(0,063-0,200 mm) silika jel (Merck) ile uygulanmıştır. İnce Tabaka Kromatografisi üzeri alüminyum kaplı silika plakalar ile (SIL G/UV₂₅₄, Merck) yapılmıştır. Kromatografik bileşikler önce UV ışığı (254 nm) altında daha sonra da bazik potasyum permanganat ve iyot ile renklendirilerek kontrol edilmiştir.

Tüm deneylerdeki karıştırma ve ısıtma işlemleri İka markalı manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı ile yapılmıştır. Deney düzenekleri ve cam malzemelerin bir kısmı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarından bir kısmı ise 2000/03 nolu ÇOMÜ Araştırma Fonu projesinden alınan malzemelerden sağlanmıştır. Tartımlar için Shimadzu Libror EB 330-HV markalı elektronik terazi kullanılmıştır.

İnce tabaka kromatografisinde kullanılan UV lambası Camag, erime noktası tayinlerinde kullanılan cihaz ise Elektrothermal markadır.

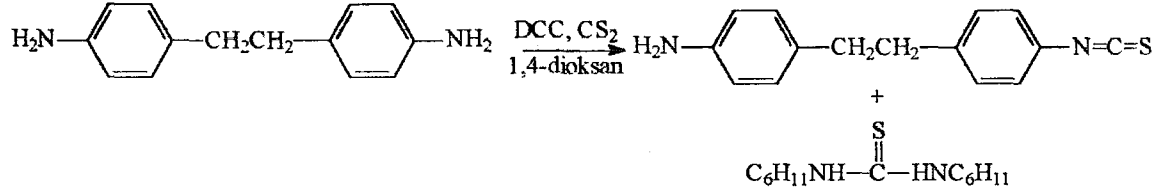
Kimyasal analizlerin tamamı TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yapılmıştır.

NMR spektrumları Bruker DPX-400 Marka NMR cihazı ve kütle spektrumları Finigan dotalı VG 7070 spektrometre ile kayıt edilmiştir. Örnekler deuterokloroform (CDCl₃), deuterokloroform/metanol içinde tetrametilsilan (TMS) referans alınarak analizleri yapılmıştır.

İnfrared Spektrumu Jasco ST IR 420 Marka FT-IR aleti ile nujol halinde alınmıştır. ¹H NMR, proton NMR' na, ¹³C NMR' da karbon NMR' na karşılık gelir.

3.2. Deneyleerde Takip Edilen Yöntemler ve Deneyleerin Yapılışı

3.2.1. 4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzilin Hazırlanması (Barton ve ark., 1980; Barton ve ark., 1985)



N,N'-Disikloheksilkarbodiimitin (633 mg, 3 mmol) 1,4-dioksan (10 mL) içindeki çözeltilisine oda sıcaklığında CS₂ (1,15 mL, 19 mmol) ilave edildi. CaCl₂ tüpü altında 20 dakika karıştırıldı. Daha sonra 1,4-dioksan (5 mL) içinde çözülmüş 4,4'-diaminobibenzil (500 mg, 2,35 mmol) ilave edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (%20 Et₂O/ PE) ile kontrol edildi. 15 Saat sonra reaksiyon tamamlandı (İTK, R_f = 0,4, UV aktif, KMnO₄ ve I₂). Reaksiyon karışımı süzülerek beyaz renkli *N,N'*-disikloheksiltiyüre (310 mg, %43, en.182 °C) çözeltiden ayrıldı ve Et₂O ile (2 x 20 mL) yıkandı. Süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sarı renkli katı madde flash kolon kromatografisi (% 20 Et₂O/ PE) ile saflaştırıldı (Ay, 1998) ve sarı renkli katı (315 mg, % 53, en:171 °C) 4-izotiyosiyano-4'-aminobibenzil elde edildi.

Reaksiyon aynı şartlar altında dietileter ile de denendi. Fakat başlangıç maddesi tam olarak çözünmediğinden reaksiyon verimi 1,4-dioksana oranla daha az oldu (%27).

4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzil:

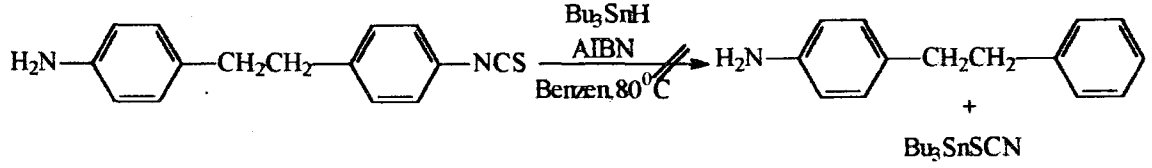
IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (Nujol): 3310-3280 (geniş) (NH), 2927 (CH), 2350, 2320 (NCS, fermi dublet), 1629 (Aromatik C=C), 1555 (s) (CS), 540 (NH).

N,N'-Disikloheksiltiyüre:

IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (Nujol): 3300-3290 (geniş) (NH), 1554 (C=S), 1228 (CN), 983 (CH), 520 (NH); ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃) δ : 5,75 (2H, s), 3,90 (2H, s), 2,08-1,97 (4H, m), 1,80-1,70 (4H, m), 1,70-1,60 (2H, m), 1,46-1,33 (4H, m), 1,26-1,15 (6H, m).

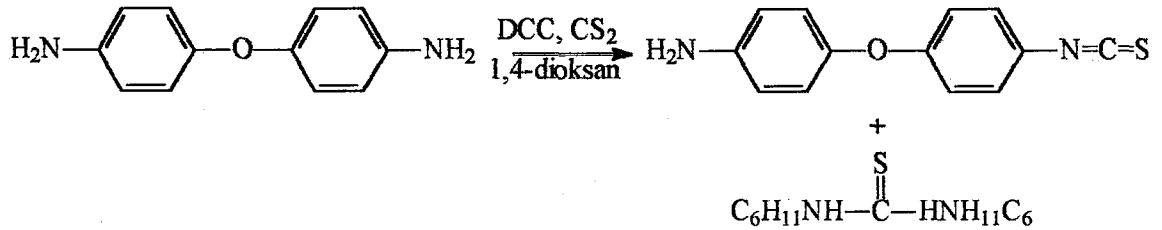
Kütle Spektrumu: 240 (M+1), 239 (M-1), 156 (M-C₆H₁₁), 141 (M-C₆H₁₁NH), 55 (C₄H₇)

3.2.2. 4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzilin Bu_3SnH ve AIBN ile Reaksiyonu



4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzil (200 mg, 0,78 mmol) üzerine oda sıcaklığında benzen (10 mL) ilave edildi. Reaksiyon karışımı CaCl_2 ' lü kurutma borusu içeren geri soğutucu altında 80 °C' de ısıtmaya başlandı. Reaksiyon karışımı üzerine Bu_3SnH (1 mL, 3,76 mmol), AIBN (23 mg, 0,12 mmol) ve benzen (5 mL) karışımı şırıngayla bir saat süresince damla damla ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında, 80 °C' de ısıtmaya devam edildi. Reaksiyonun ilerlemesi İTK (%30 Et₂O/PE) ile kontrol edildi. Bir gün boyunca geri soğutucu altında 80 °C' de ısıtılmasına rağmen yeni bir ürüne rastlanamadı (İTK).

3.2.3. 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenilelerin Hazırlanması (Barton ve ark., 1980; Barton ve ark., 1985)



N,N'-Disikloheksilkarbodiimitin (670 mg, 3,25 mmol) 1,4-dioksandaki (10 mL) çözeltilisine oda sıcaklığında CS₂ (1,2 mL, 20 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında CaCl_2 tüpü altında 20 dakika karıştırıldı. Ardından 1,4-dioksan (5 mL) içinde çözülmüş 4,4'-diaminodifenileter (500 mg, 2,5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon İTK (%20 Et₂O/PE) ile kontrol edildi. 17 Saat sonra reaksiyon tamamlandı (İTK, $R_f = 0,35$, UV aktif, KMnO_4 ve I₂) Reaksiyon karışımı süzülerek *N,N'*-disikloheksiltiyüöre (325 mg, %52 , en:182 °C) çözeltiden ayrıldı ve Et₂O ile (2 x 20mL) yıkandı. Süzüntüden çözücü indirgenmiş

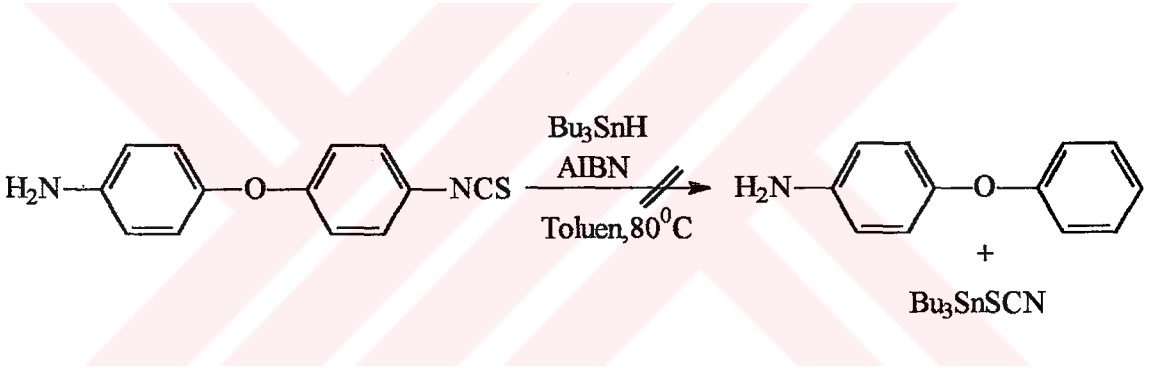
basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen beyaz renkli katı madde flash kolon kromatografisi (%20 Et₂O/PE) ile saflaştırıldı. Beyaz renkli katı (260 mg, %43, en. 175 °C) 4-izotiyosiyano-4'-aminodifenileter bir sonraki aşamada kullanılmak üzere ayrıldı.

Bu reaksiyon da aynı şartlar altında dietileter ile denendi. Fakat başlangıç maddesi tam olarak çözünmediğinden reaksiyon verimi 1,4-dioksana oranla daha az oldu (%20).

4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileter:

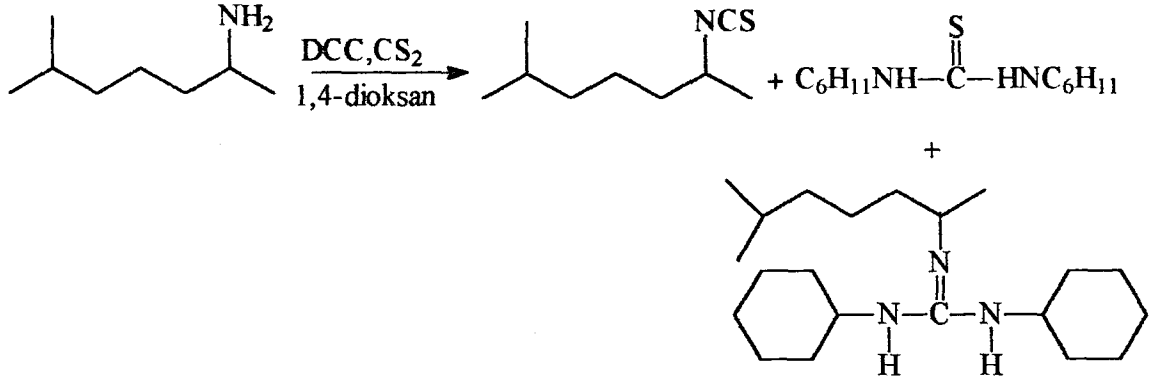
IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (Nujol): 3300-3270 (geniş) (NH), 2110, 2080 (NCS, fermi dublet), 1555 (ş) (Aromatik C=C), 1504 (ş) (CS), 1228 (CN), 982 (CN), 520 (NH).

3.2.4. 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileterin Bu₃SnH ve AIBN ile Reaksiyonu



4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileterin (140 mg, 0,57 mmol) üzerine oda sıcaklığında toluen (10 mL) eklendi. Karışım CaCl₂ kurutma borusu ile geri soğutucu altında 80 °C' de ısıtmaya başlandı. Reaksiyon ortamına Bu₃SnH (0,75 mL, 2,76 mmol), AIBN (17 mg, 0,08 mmol) ve toluen (5 mL) karışımı şırınga ile bir saat süresince el ile damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında, 80 °C de ısıtmaya devam edildi. Reaksiyonun ilerlemesi ise ince tabaka kromatografisi (%30 Et₂O/PE) ile kontrol edildi. Bir gün sonunda yapılan ince tabaka kromatografisinde yeni bir ürüne rastlanmadı.

3.2.5. 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın Hazırlanması (Barton ve ark., 1980; Barton ve ark., 1985)



1,4-Dioksan (10 mL) içinde çözülmüş *N,N'*-disikloheksilkarbodiimit (2,41 g, 11,6 mmol) çözeltisine oda sıcaklığında CS₂ (4 mL, 65,3 mmol) ilave edildi ve CaCl₂ tüpü altında 20 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 1,4-dioksanda (5 mL) çözülmüş 2-amino-6-metilheptan (1.5 mL, 9 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (%25 Et₂O/PE) ile izlendi. 10 Saat sonunda reaksiyon tamamlandı (İTK, R_f= 0,28, UV aktif, KMnO₄ ve I₂). Ve reaksiyon sonucu oluşan diğer bir ürün için (R_f= 0,45, UV aktif, KMnO₄ ve I₂). Reaksiyon karışımı süzülerek *N,N'*-disikloheksiltiyöre (1 g, %46, en: 182 °C) çözeltiden ayrıldıktan sonra Et₂O ile (2 x 20 mL) yıkandı. Süzüntü kısmının çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sarı renkli katı-sıvı karışımı madde, flash kolon kromatografisi (% 25 Et₂O/ PE) ile saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonucu sarı renkli katı 2-izotiyosiyano-6-metilheptan (695 mg, % 44, en:150,5 °C) ve sarı sıvı madde (180 mg, %6) ayrıldı.

2-İzotiyosiyano-6-metilheptan:

IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (Nujol): 2954 (CH), 2100-2040 (NCS), 1465 (CS);

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃) δ : 3,65 (1H, m), 1,60-1,30 (5H, m), 1,25 (3H, d, *J*=6,6 Hz), 1,25-1,05 (2H, m), 0,78 (6H, d, *J*=6,6 Hz); **¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃) δ :** 179 (SCN), 54 (CH₂), 33 (CH₂), 25 (CH₃), 23 (CH₃).

Guanidin Türevi:

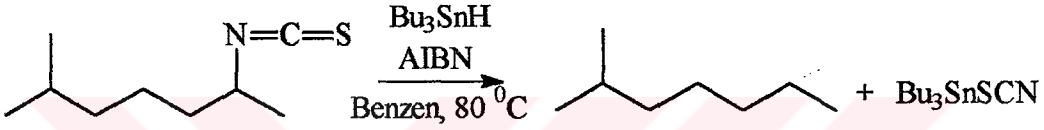
IR: v_{\max}/cm^{-1} (Nujol): 3330-2990 (NH) (geniş), 2927 (CH), 1628 (C=N), 525 (NH).

^1H NMR (400 MHz; CDCl_3) δ : 5,45 (2 H, s), 3,92 (1 H, m), 3,74 (2 H, m), 2,00-1,90 (6 H, m), 1,85-1,7 (4 H, m), 1,60-1,45 (10 H, m), 1,42-1,20 (6 H, m), 1,16-1,00 (8 H, m)

^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3) δ : 133 ($\text{N}_2\text{C}=\text{N}$), 54 (CH), 38 (CH_2), 37 (CH_2), 28 (CH_2), 24 (CH_2), 23,5 (CH_2), 23 (CH_3), 21,5 (CH_3).

Kütle Spektrumu: 339 (M+4), 253 (M- C_6H_{11}), 166 (M- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$), 56 (C_4H_8), 43 (C_3H_7).

3.2.6. 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın Bu_3SnH ve AIBN ile Reaksiyonu



2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın (300 mg, 1,75 mmol) benzendeki (15 mL) çözeltisi CaCl_2 çıkış borulu geri soğutucu altında 80°C 'de ısıtıldı. Reaksiyon karışımına Bu_3SnH (2,3 mL, 8,8 mmol), AIBN (51 mg, 0,27 mmol) ve benzen (5 mL) şırıngayla bir saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80°C 'de ısıtıldı. 4 Saat sonra yeni iki ürün oluşmaya başladı (İTK %10 EtOAc/PE, $R_f=0,5$ UV aktif, KMnO_4 ve I_2) ve reaksiyon balonunda oluşan beyaz katı bir madde gözlemlendi. 35 Saat sonra hala reaksiyon tamamlanmamıştı (İTK). Reaksiyon karışımı süzülerek beyaz renkli katı tri-*n*-bütilkalaytiyosiyanat (340 mg, %58, 225°C de bozuldu) ayrıldı ve Et_2O ile (2 x 20 mL) yıkandı. Süzüntünün çözücüsü indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra flash kolon kromatografisi ile (%10 EtOAc/PE) saflaştırıldı. Saflaştırma işlemi sonucu sarı viskoz sıvı hegzabütildikalay (525 mg), ve 2-izotiyosiyano-6-metilheptan (125 mg) başlangıç maddesi geri kazanıldı.

Tri-*n*-bütilkalaytiyosiyanat:

IR: v_{\max}/cm^{-1} (Nujol): 3335-3320 (geniş) (NH), 2930 (ş) (CH), 2480-2460 (g) (SCN),

1606 (ş) (CH_2), 1570 (z) (CH_3); **^1H NMR (400 MHz; CDCl_3) δ :** 1,95-1,80 (6H, m),

1,75-1,45 (6H,m), 1,50-1,30 (6H, m), 1,20-0,95 (9H, m); **^{13}C NMR (100 MHz; CDCl_3)**

δ : 154 (SCN), 30 (CH_2), 23 (CH_2), 21 (CH_3), 11 (CH_2).

Hegzabütildikalay:

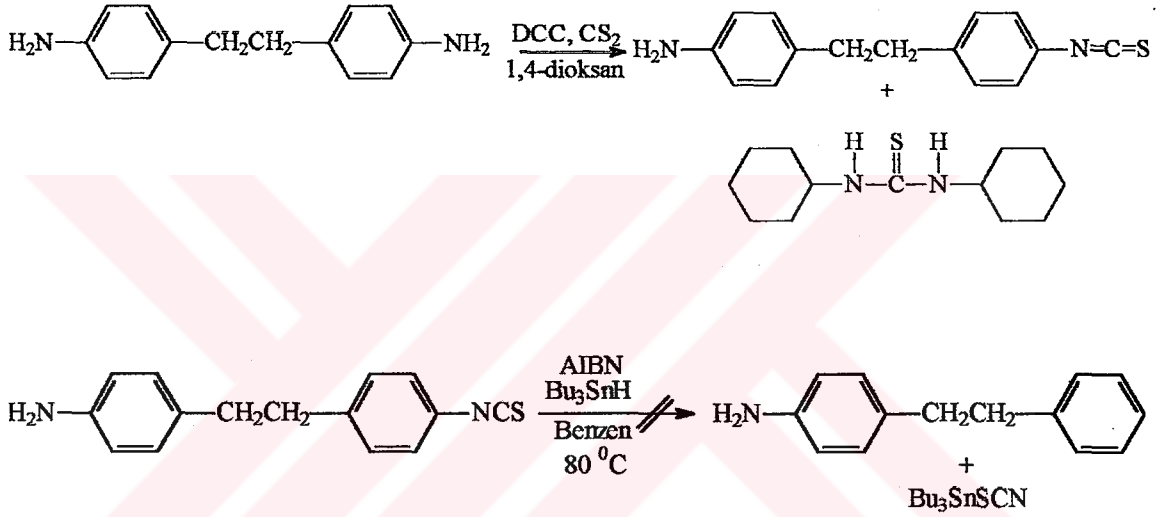
IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (Nujol): 2923 (CH) (s), 1647, (CH); **^1H NMR** (400 MHz; CDCl_3) δ : 1,45-1,36 (8H, m), 1,25-1,17 (12H, m), 0,95-0,90 (12H, m), 0,85 (18H, t, $J= 6,5$ Hz); **^{13}C NMR** (100 MHz; CDCl_3) δ : 31 (CH_2), 28 (CH_2), 14 (CH_3), 10 (CH_2).



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

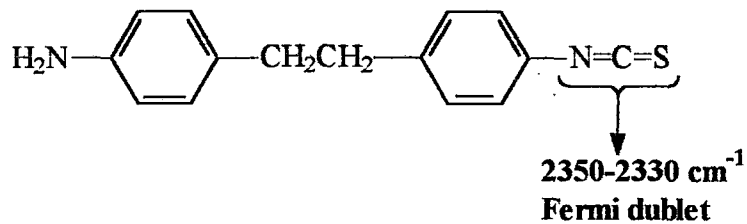
4.1. 4,4'-Diaminobibenzilden Amino Grubu Çıkarılması

Aromatik aminler üzerindeki ilk deaminasyon çalışması 4,4'-diaminobibenzile uygulandı. Bu amaçla, 4,4'-diaminobibenzilin, 1,4-dioksanda DCC ve CS₂ ile reaksiyonundan 4-izotiyosiyano-4'-aminobibenzil %53 verimle elde edildi. Bu reaksiyonda yan ürün olarak %43' lük verimle *N,N'*-disikloheksiltiyöüre elde edildi. Ardından Bu₃SnH ve AIBN ile benzen içerisinde bir gün boyunca 80 °C' de geri soğutucu altında ısıtılmasıyla yeni bir ürüne rastlanmadı.

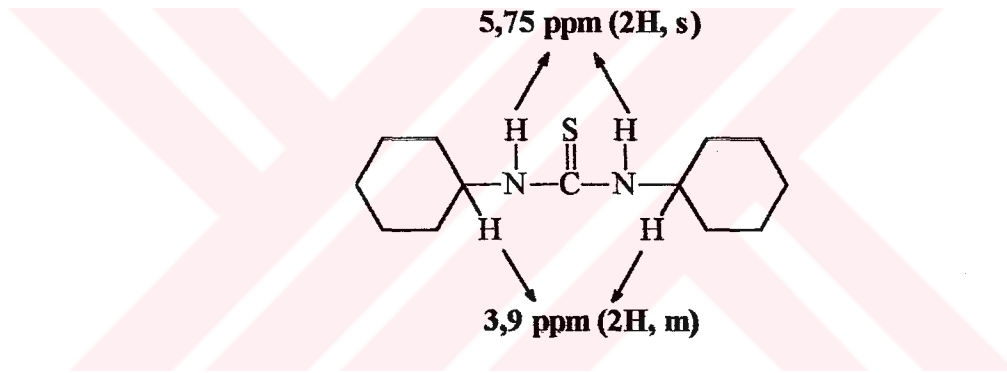


Elde edilen bu iki üründen 4-izotiyosiyano-4'-aminobibenzilin FT-IR spektrumu ile tiyöürenin FT-IR, ¹H NMR ve kütle spektrumları alındı (Ek 1, Ek 2, Ek 3, Ek 4).

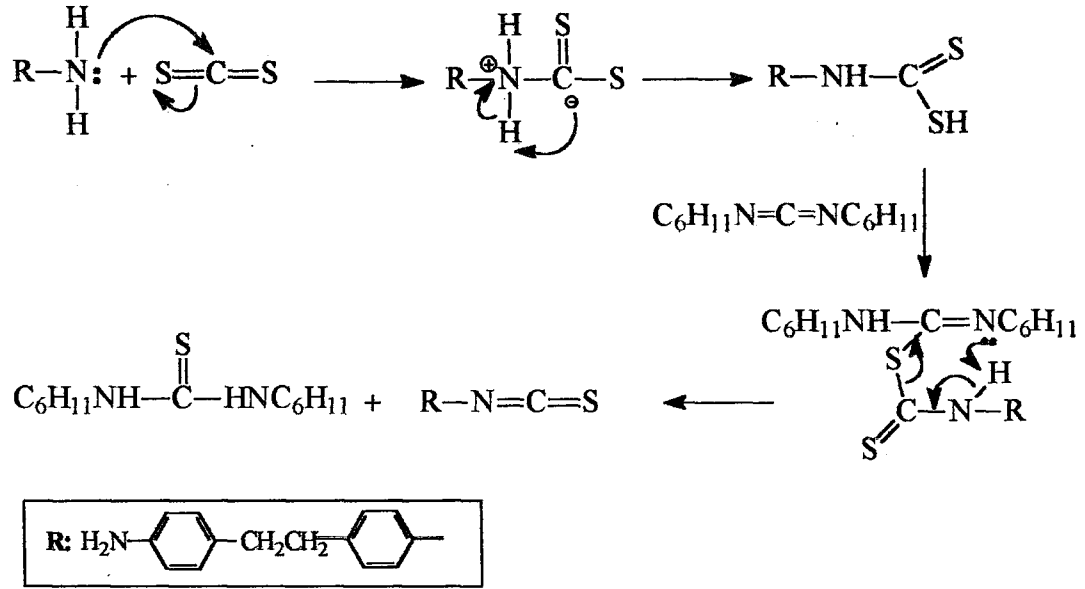
Spektrumların üzerinde yapılan çalışmada her iki ürününde oluştuğu anlaşıldı. İzotiyosiyanat için bu sonucun çıkarılmasını, N=C=S grubuna ait 2350 ve 2330 cm⁻¹ de görülen fermi dublet ve 1555 cm⁻¹ deki CS gerilmesi yardımcı oldu.



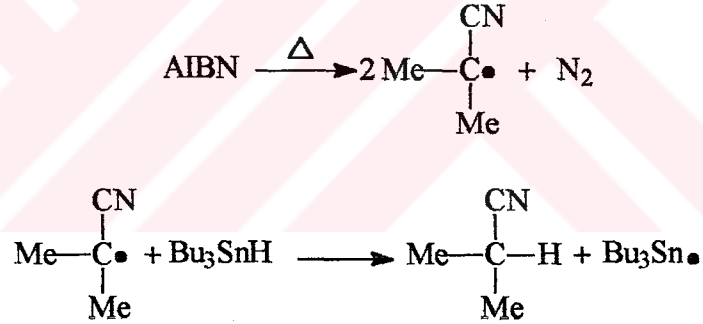
Reaksiyon sonucu *N,N'*-disikloheksiltiyürenin oluştuğuna ise FT-IR ve ¹H NMR spektrumlarının incelenmesi ile karar verildi. Buna göre 3,9 ppm' deki sikloheksan halkasına ait CH piki ve 5,75 ppm' deki singlet NH pikleri ve bu pikleri destekleyen 3300-3290 cm⁻¹ deki NH, 1554 cm⁻¹ deki CS ve 1228 cm⁻¹ deki CN gerilmelerine aittir. Bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde 241 de gözlenen pikin (M+1) piki olduğu söylenebilir. Bileşiğin kütle sinin 240 olduğu dikkate alındığında 239 da görülen pik (M-1) olup moleküldeki azota bağlı hidrojenin ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Yine moleküle ait spektrumdaki 55 deki pikin sikloheksan halkasına ait temel pik olduğu sonucuna varılabilir. 156 daki pikin molekülden sikloheksan halkasının ayrılması sonucu oluştuğu düşünülebilir. Tüm bu spektroskopik çalışmaların sonucu dikkate alındığında molekülün *N,N'*-disikloheksiltiyüre olduğu görülmektedir.



4-İzotiyosiyano-4'-aminobenzilin elde edilmesi sırasında öncelikle başlangıç maddesi CS₂ ile etkileştikten sonra, oda sıcaklığında DCC ile tepkime vererek amin türevini oluşturdu.



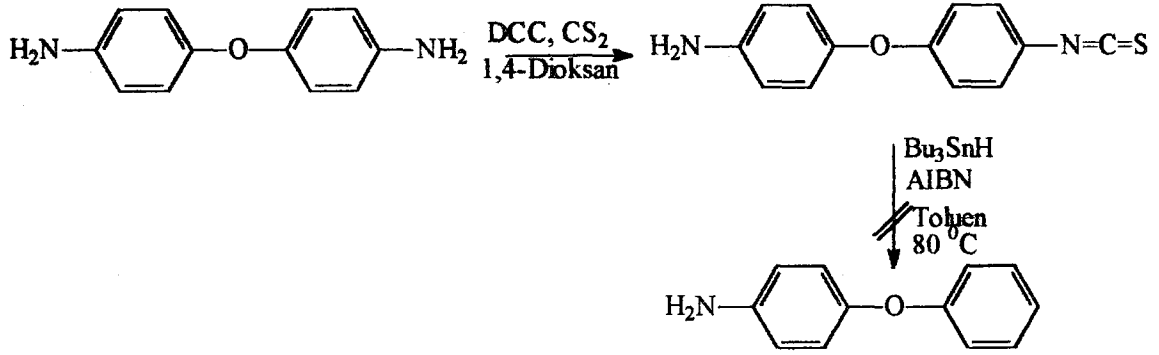
İkinci adımda ise reaksiyona ilave edilen AIBN 80 °C' de bozunarak 2-siyanopropil radikalini, 2-siyanopropil radikalide Bu₃SnH' den hidrojen kopararak Bu₃Sn• radikalini oluşturur.



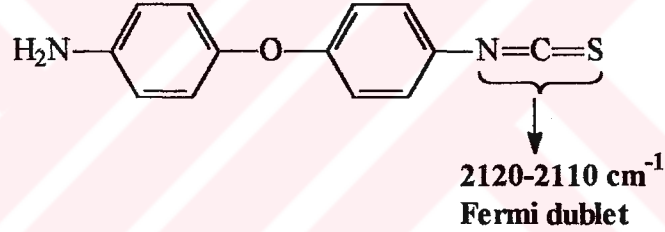
Ancak, malesef bu reaksiyonun radikalik basamağı ise gerçekleşmedi. Reaksiyonun başlangıç basamağında oluşan Bu₃Sn• radikali reaksiyon ortamında dimerleşerek Bu₃SnH' ün harcanmasını sağladığı düşünülmüştür (İTK).

4.2. 4,4'-Diaminodifenilelerden Amino Grubu Çıkarılması

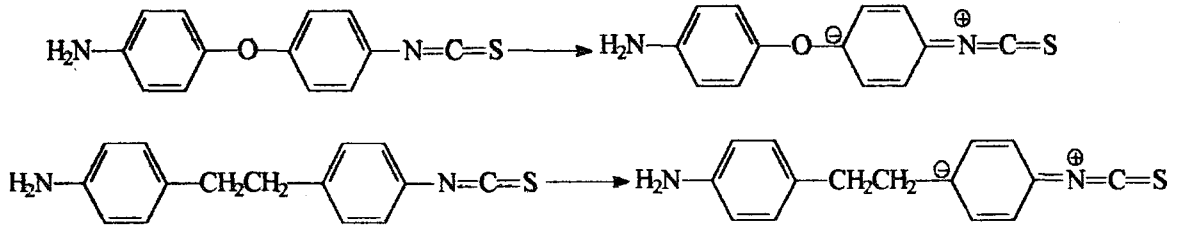
Aromatik aminler üzerine yapılan diğer bir çalışmada da başlangıç maddesi olarak 4,4'-diaminodifenileter seçildi. Bunu için 4,4'-diaminodifenileter DCC ve CS₂ ile türevine %43' lük bir verimle dönüştürüldü. İzotiyosiyanatın yanında tiyoüre %52 lik bir verimle elde edildi. Bu reaksiyonların ardından Bu₃SnH ve AIBN ile toluen içerisinde 80 °C' de bir gün boyunca geri soğutucu altında ısıtıldı.



Elde edilen izotiyosiyanat flash kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (Ay, 1998) ve FT-IR ve spektrumu alındı (Ek 5). Bu spektrum üzerinde yapılan inceleme bir önceki izotiyosiyanat ile benzer sonuçlar verdi (Pavia ve ark., 1996; Erdik, 1993). Alınan FT-IR spektrumuna göre N=C=S grubuna ait 2120 ve 2110 cm^{-1} deki fermi dublet ve 1504 cm^{-1} deki CS gerilmesi 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenilelerin oluştuğunu gösterdi.

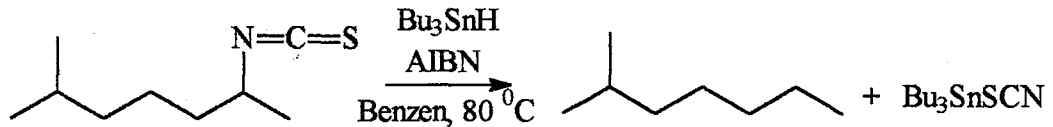
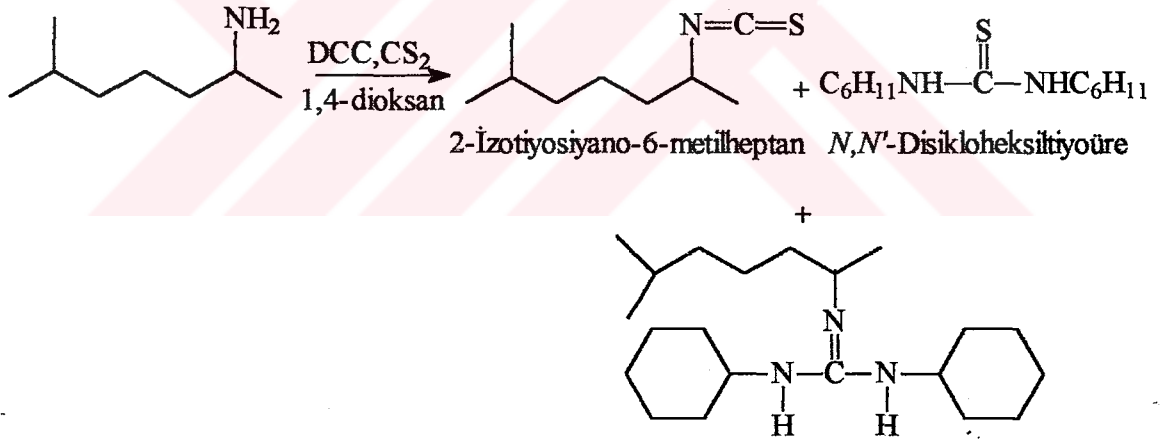


Reaksiyonun radikalik aşamasında ise yine, ortamda oluşan 2-siyanopropil radikali aracılığıyla oluşan $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$ radikali, deaminasyonu gerçekleştirilmeden daha başlangıç basamağında dimerleşti (İTK). Yapılan her iki deneyde de, literatürde de yapılan *p*-metoksisiyanobenzenin deaminasyon çalışması ile paralel sonuçlar elde edildi. Buna göre aromatik halkaya doğrudan bağlı $-\text{NH}_2$ grupları izotiyosiyanat türevlerine dönüştürülebilir. Radikalik basamağın gerçekleşmeme sebebi ise benzen halkasının rezonans kararlılığına sahip olması ve elektron çeken grupların *o*- ya da *p*-konumunda olması sonucunda yapıya ek bir kararlılık sağlamış olması olmalıdır. Yapının kazandığı bu ek kararlılıktan dolayı radikalik metotla deaminasyon gerçekleşmemiştir.



4.3. 2-Amino-6-metilheptandan Amino Grubu Çıkarılması

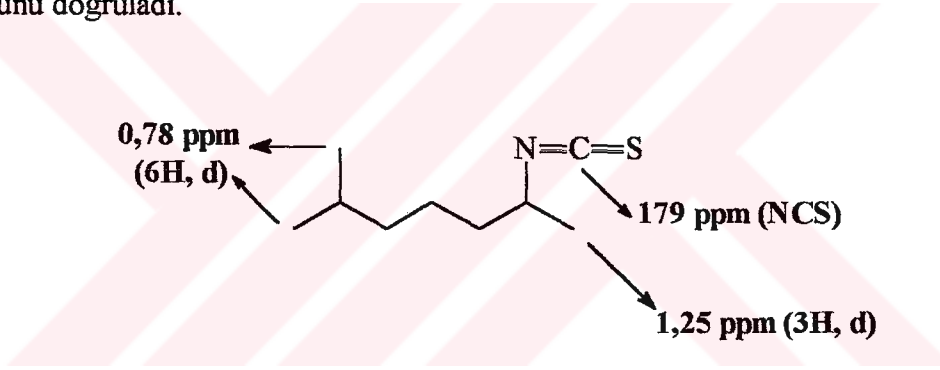
Alifatik aminler üzerinde yapılan bu çalışmada ise başlangıç maddesi olarak seçilen 2-amino-6-metilheptan ilk olarak 1,4-dioksanda DCC ve CS₂ ile oda sıcaklığında ve %44 verimle 2-izotiyosiyano-6-metilheptana dönüştürüldü. Ardından Bu₃SnH ve AIBN ile yine benzen içerisinde 35 saat süresince 80 °C'de geri soğutucu altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Ancak reaksiyonun bu aşamasında daha önce yapılmış deaminasyon çalışmalarında rastlanmayan başka bir ürün de elde edildi. Bu iki ürünün saflaştırılması flash kolon kromatografisi ile yapıldı (Ay, 1998; Harwood ve Moddy, 1989). Elde edilen 2-izotiyosiyano-6-metilheptanın FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile elde edilen yan ürünün FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve kütle spektrumları alındı (Ek 6, Ek 7, Ek 8, Ek 9, Ek 10, Ek 11 ve Ek 12).

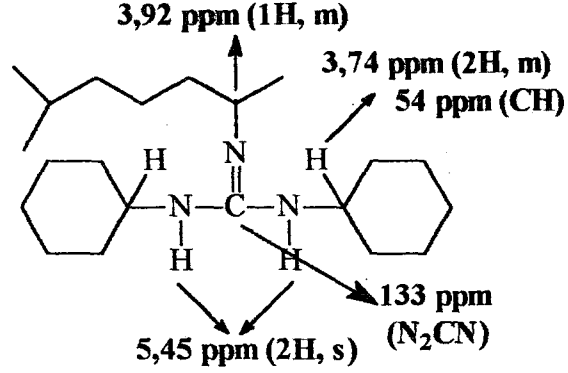
Alınan spektrumlar üzerinde yapılan çalışmada izotiyosiyanatın oluştuğu belirlendi. Yan ürününde, ortamda meydana gelebilecek reaksiyonlar göz önünde bulundurularak yapısı aydınlatılmaya çalışıldı.

2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ^{13}C NMR spektrumundaki 179 ppm deki NCS grubuna ait pikini IR spektrumundaki 2100-2040 cm^{-1} deki NCS gerilmesi destekledi. Bununla beraber ^1H NMR spektrumunda gözlenen 3.65 ppm deki 1 H' lık multiplet CH piki ve 1,25 ppm' e kayan 3 H' lık dublet pik maddenin 2-izotiyosiyano-6-metilheptan olduğunu doğruladı.

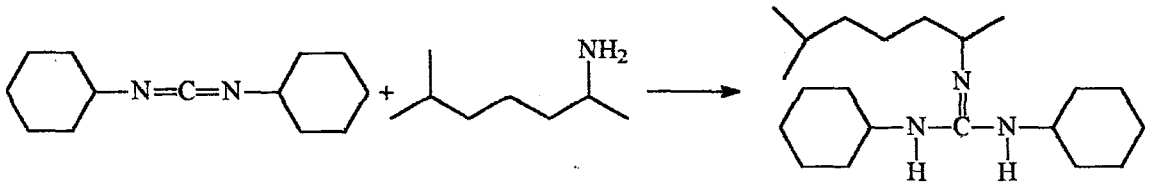


Bununla beraber reaksiyon sırasında oluşan yan ürünün FT-IR spektrumunun incelenmesi sonucu 3330-2990 cm^{-1} de NH gerilmesi ve 1628 cm^{-1} de CN gerilmeleri belirlendi. Bunun yanında ^1H NMR spektrumundan da 5,45 ppm deki NH piki, 3,92 ppm' deki CH piki ve 3,74 ppm' deki sikloheksan halkasına ait CH piklerini ^{13}C NMR spektrumunda görülen 133 ppm' deki NCN grubuna ait pik destekledi. Bu pikin yanında ^{13}C NMR spektrumunda görülen diğer CH_2 ve CH_3 ' lere ait piklerle beraber bileşiğin kütle spektrumunun incelenmesi ile 339 daki pikin (M+4) piki olduğu ve bu pik ile beraber 56 daki pikin sikloheksan halkasına ait temel pik olduğu görüldü. Yine molekülden kopan izopropil grubunun varlığını ise 43 deki pik desteklemektedir. Molekülden sikloheksan halkasının koptuğu düşünülürse 253 deki pikin kalan gruba ait olması gerekmektedir. Yine yapıdaki her iki sikloheksan halkasının azotlara bağlı

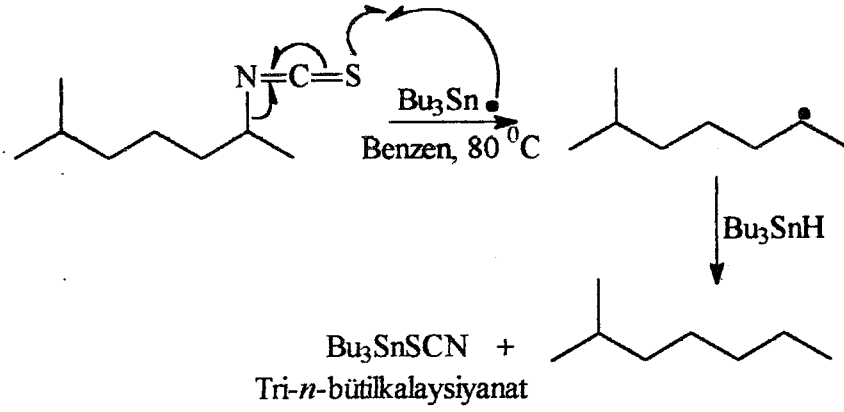
hidrojenlerle beraber ayrılması durumunda oluşan 166 daki pik ışığında bileşiğin guanidin türevi olduğu sonucuna varıldı.



Reaksiyonda yan ürün olarak elde edilen guanidin türevi reaksiyon ortamındaki 2-amino-6-metilheptan ile DCC' nin reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Aynı zamanda reaksiyonun veriminin düşmesinin sebebi olarak da bu yan ürün gösterilebilir. Bunun yanında literatürdeki (Barton ve ark., 1980; Barton ve ark., 1988; Barton ve ark., 1993) çalışmalarda ve 4,4'-diaminobenzil, 4,4'-diaminodifenileter ile yapılan çalışmalarda bu ürünün elde edilmemesi, 2-amino-6-metilheptanın şimdiye kadar literatürde çalışılan bütün moleküllerden daha küçük olmasıdır. Molekül küçüklüğünden dolayı -NH₂ grubuna ait azot DCC' ye sterik engel oluşturmadan kolayca bağlanabilmektedir.



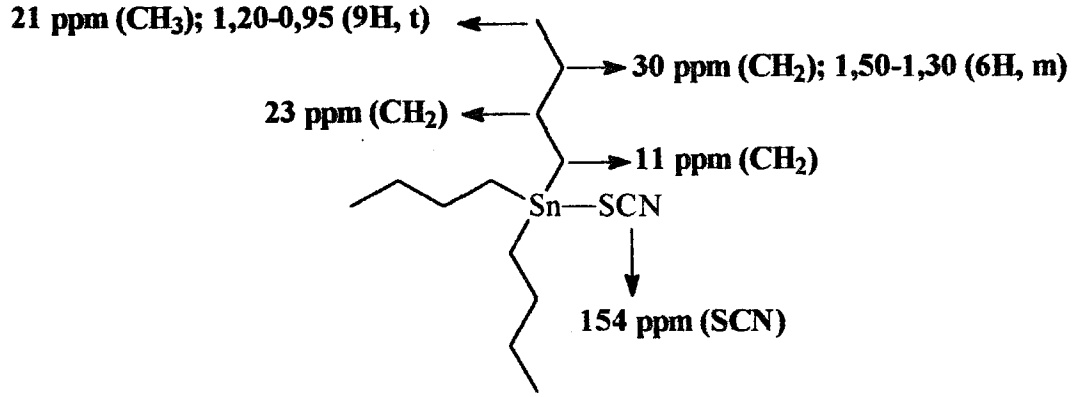
Gerekleştirilen reaksiyonun radikalik kısmında ise diğer çalışmalarda gerçekleştiği gibi reaksiyona ilave edilen AIBN 80 °C' de bozunmuş ve 2-siyanopropil radikalini oluşturmuştur. 2-Siyanopropil radikali de Bu₃SnH' den hidrojen kopararak Bu₃Sn• radikalini verir. Başlama basamağından sonraki gerçekleşen deaminasyon reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



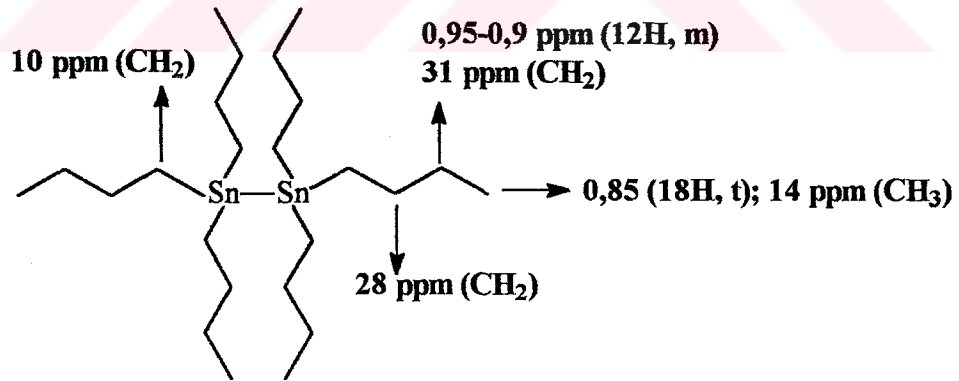
Deaminasyon reaksiyonundan sonra ortamda artan $\text{Bu}_3\text{Sn}\bullet$ radikalleri dimerleşerek sonlanma basamağını oluşturdu.

2-Amino-6-metilheptandan deaminasyon sonucu elde edilmesi gereken 2-metilheptan, UV aktif olmadığı ve reaksiyon benzende gerçekleştirildiği için kolon da ayrılamadı. Bununla beraber reaksiyon ortamında oluşan ve benzende çözünmeyen tri-*n*-bütkalaysiyanat ve kolon da ayrılan heksabütildikalay bize reaksiyonun gerçekleştiğini gösterdi.

Radikalik basamak sonucu elde edilen bu iki üründen tri-*n*-bütkalaysiyanat için FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları ile heksabütildikalay için FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları alındı (Ek 13, Ek 14, Ek 15, Ek 16, Ek 17 ve Ek 18). Tri-*n*-bütkalaysiyanat için ^{13}C NMR spektrumunda görülen ve SCN grubuna ait olduğu düşünülen 154 ppm deki piki IR spektrumundaki $2480\text{-}2460 \text{ cm}^{-1}$ deki SCN gerilmesi destekledi. Bunların yanında 1,0-2,0 ppm aralığındaki CH_3 ve CH_2 ' lere ait multipler pik çoklukları tri-*n*-bütkalaysiyanatın varlığını düşündürür. 1,20-0,95 ppm' deki 9H' lık triplet pik yapıdaki üç metil grubunu gösterir. Bunların yanında ^{13}C NMR spektrumundaki 30 ppm, 23 ppm ve 21 ppm ve 11 ppm' deki CH_3 ve CH_2 ' lere ait karbon pikleri bileşiğin tri-*n*-bütkalaysiyanat olduğunu doğruladı (Erdik, 1993; Pavia ve ark, 1996)



Reaksiyonun sonlanma basamağında elde edilen heksabütildikalay için alınan ¹³C NMR spektrumundaki birbiriyle çakışmış 4 karbon piki yapıdaki simetriklığe işaret eder. Yine bu maddenin IR spektrumundaki 2923 cm⁻¹ deki CH gerilmesine ait pikin çok geniş ve şiddetli olması yapıdaki CH' ların sayısının fazlalığını gösterir. Bunların yanında ¹H NMR spektrumu da incelendiğinde 0,85 ppm' deki triplet CH₃ piki ve 1,50-0,85 ppm aralığındaki çeşitli CH₃ ve CH₂ pikleri maddenin heksabütildikalay olduğunu destekler.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapısında $-NH_2$ grubu bulunduran aromatik ve alifatik aminlerden serbest radikalik yöntemle $-NH_2$ grubunun çıkarılması denendi. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatılmaya çalışıldı. Yapılan deaminasyon çalışmaları için başlangıç maddeleri olarak 4,4'-diaminobibenzil, 4,4'-diaminodifenileter ve 2-amino-6-metilheptan seçildi.

Bu amaçla, başlangıç maddelerinin her biri oda sıcaklığında, 1,4-dioksanda DCC ve CS_2 ile reaksiyonundan izotiyosiyanat türevleri hazırlandı. Reaksiyonun bu aşamasında her üç başlangıç maddesinin de vermiş olduğu reaksiyonlar sonucu *N,N'*-disikloheksiltiyöüre elde edildi. Ancak gerçekleşen reaksiyonlar esnasında sadece 2-amino-6-metilheptanın türevine dönüştürülmesi sırasında guanidin türevi de tiyöüenin yanında bir yan ürün olarak elde edildi. Bunun sebebi 2-amino-6-metilheptanın diğer başlangıç maddelerine oranla molekül yapısının daha küçük olması şeklinde açıklanabilir.

Gerçekleştirilmeye çalışılan reaksiyonların radikalik aşamasın da ise, elde edilen izotiyosiyanatlar Bu_3SnH ve AIBN ile benzen ($80\text{ }^\circ C$) ve toluen ($110\text{ }^\circ C$) içerisinde deaminasyona tabi tutuldu. Çalışma sırasında bütün reaksiyonlar İTK ile kontrol edildi. Deaminasyon çalışmalarında aromatik izotiyosiyanatların deaminasyonlarının gerçekleşmediği buna karşın alifatik izotiyosiyanatın deaminasyonunun gerçekleştiği görüldü. Çalışma sırasında elde edilen bütün ürünler flash kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

Elde edilen ürünlerin verimlerinin düşük olmasının sebebi ise reaksiyonların azot atmosferinde yapılmamaları olarak gösterilebilir. Sonuçta elde edilen ürünler spektroskopik analizler yardımıyla aydınlatıldı.

ÖZET

Bu araştırmada, aromatik halkaya ve alifatik zincire bağlı amino grubu içeren organik bileşiklerin serbest radikalik yöntemle deaminasyon reaksiyonları incelendi. 4,4'-diaminobibenzil, 4,4'-diaminodifenileter ve 2-amino-6-metilheptan DCC ve CS₂ ile izotiyosiyanat türevlerine dönüştürüldü. Elde edilen izotiyosiyanatlar AIBN ve Bu₃SnH ile benzen (80  C) ve toluen (110  C) içerisinde deaminasyon reaksiyonuna tabi tutuldu. 2-Amino-6-metilheptanın reaksiyonu sonucu Bu₃SnSCN ve Bu₃SnSnBu₃ elde edildi. Elde edilen yeni bileşiklerin FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektroskopisi analizleri yapıldı.

SUMMARY

In this research, deamination reactions of aromatic and aliphatic amines were investigated with free radical method. 4,4'-Diaminobibenzyl, 4,4'-diaminodiphenylether, 2-amino-6-methylheptane were converted to isothiocyanate with DCC and ve CS₂ in %53, %43, %44, respectively. Deamination reaction was carried out by treatment of isothiocyanates with AIBN and Bu₃SnH in benzene (80 °C) or toluol (110 °C). Deamination of 2-amino-6-methylheptane gave Bu₃SnSCN and Bu₃SnSnBu₃. None of the deamination products were observed from aromatic amines. The structure of new products determined by using FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spektrum.

KAYNAKLAR

1. Ay, M., 1998, *Organik Kimyada Araştırma Teknikleri*, A. Ü. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
2. Baldwin, J.E. and Lusch, M.J., 1982, New and Selective and Reagents In Carbohydrate Chemistry, *Tetrahedron*, 38, 2939.
3. Barton, D.H.R., 1992, The Invention of Radical Reaction *Tetrahedron*, 32, 2148.
4. Barton, D.H.R., Blundell, P., Dorchak, J., Jong, D.O., Jaszberenyi, J.C., 1991, A Convenient and High Yielding Procedure for the Preparations of Isoselenocyanates *Tetrahedron*, 47, 8968.
5. Barton, D.H.R., Bringmann, G., Motherwell, W.B., Motherwell, R.S.H., 1979, Some Recent Progress in Natural Product Chemistry, *Tetrahedron Lett.*, 24, 2291-2294.
6. Barton, D.H.R., Bringmann, G., Motherwell, W.B., Motherwell, R.S.H. and Porter, A.E.A., 1980, Radical Deaminations Reactions of Relevance to Aminoglycoside Chemistry, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 2657.
7. Barton, D.H.R., Crich, D., Herve, Y., Potier, P. and Thierry, J., 1985, Modern Methods for Radical Deoxygenations of Alcohols, *Tetrahedron*, 43, 4297.
8. Barton, D.H.R., Hartwing, W., Motherwell, R.S.H., Motherwell, W.B. and Stange, A., 1982, Primary Reaction in Irradiated Deuterio-Amino Acids Studied by Pulse Radiolysis and ESR Spectroscopy, *Tetrahedron Lett.*, 2019.
9. Barton, D.H.R., Herve, Y., Potier, P. and Thierry, J., 1988, Hypophosphorous Acid and its Salts: New Reagents for Radical Chain Deoxygenation, Dehalogenation, and Deamination, *Tetrahedron*, 44 (17), 5479-5486.
10. Barton, D.H.R., Jaszberenyi, J.C., Theodorakis, E.A., 1991, Reactions of Relevance to the Chemistry of Aminoglycoside Antibiotics. Part 15. The Selective Modification of Nenamines by Radical Deamination, *Tetrahedron Lett.*, 32, 3321.
11. Barton, D.H.R., Jaszberenyi, J.C., 1989, Radical Induced Reductive Deamination of Amino Acid Esters, *Tetrahedron Lett.*, 30, 2619.
12. Barton, D.H.R., Jong, D.O. and Jaszberenyi, J.C., 1993, The Invention of Radical Reactions. Part 19, *Tetrahedron*, 49 (33), 7193-7214.
13. Barton, D.H.R., Motherwell, W.B., 1981, The Invention of Chemical Reactions: the Last Five Years, *Pure and Appl. Chem*, 53, 15-31.

14. Barton, D.H.R., Ozbalik, N., Vocher, B., 1988, The Addition of Sodium Hydrogen Telluride to Unactivated Carbon-Carbon Double Bonds, *Tetrahedron*, 44, 7385.
15. Barton, D.H.R. and Ramesh, M., 1990, On the Gif Oxidation of Alicyclic Tertiary Amines, *Tetrahedron Lett.*, 31, 949.
16. Barton, D.H.R., Togo, H. and Zard, S.Z., 1985, Recent Developments in the Carbodiimide Chemistry, *Tetrahedron*, 41, 5507.
17. Beckwith, A.J.L., 1981, Solid State Deamination-Anion Kinetics, *Tetrahedron*, 37, 3073.
18. Bunse, M., Jodicke, D. and Kirmse, W., 1992, Radical Reactions Based on the Amine Function, *J. Chem. Soc.*, 842.
19. Chatgililoglu, C., 1992, Radical Reaction of Isocyanide with Orgonatin Hydrite, *Acc. Chem. Res.*, 25, 188-194.
20. Chatgililoglu, C., Griller, D., Lesage, M., 1989, Organosilanes as Radical Based Reducing Agents in Synthesis, *J. Org. Chem.*, 54, 2492.
21. Clive, D.L.J. and Bealieu, P.L., 1983, Radical Chemistry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 307.
22. Corey, E.J., Schimidt, G. and Shimoji K., 1983, Reactions of 4-Choloroazetidiones with Tributyl Tin Hydride, *Tetrahedron Lett.*, 3169.
23. Corey, E.J. and Gross, Free Radicals in Organic Chemistry, A.W., 1984, *Tetrahedron Lett.*, 25, 491.
24. Crandall, J.K., and Michaely, W.J., 1984, Direct Conversion of Saturated Hydrocarbons into Phenylseleno Derivatives, *J. Org. Chem.*, 49, 4244.
25. Curran, D.P., 1989, Synthesis of Novel Aminoacids Derivatives Using Radical Chemistry, *Synthesis*, 417, 489.
26. Davies, D.I. and Parrot, M.J., 1982, Free Radicals in Organic Synthesis, *Tetrahedron Lett.* 38, 2939.
27. Erdik, E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi Tic. Ltd. Şti.
28. Giese, B. and Heuck, K., 1980, Dimerization of Radicals, *Tetrahedron Lett.*, 1829.
29. Giese, B. and Bartmann, D., 1985, Stereoselective Radical Reactions with Enolones, *Tetrahedron Lett.*, 1197.
30. Harwood, M.L. and Moddy J.C., 1989, *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications.

31. Hartwing, W., 1983, Free Radical Mediated Ring Expansion and Related Annulations, *Tetrahedron*, 39, 2009.
32. Keck, G.E., Kachensky, D.F. and Enholm, E.J., A Polymer Supported Organotin Hydride and Its Multipurpose Application in Radical Organic Synthesis, 1984, *J. Org. Chem.*, 49, 1462.
33. Leonard, W.R. and Livinghouse, T., 1985, Acyl Derivatives of Hydroxamic Acids as a Source of Carbon Radicals, *Tetrahedron Lett.*, 26, 6431.
34. Mikolajczyk, M. and Kielbasinski, P., 1981, Photoionization of Aromatic Amino Acids in Aqueous Solutions, *Tetrahedron*, 37, 233-284.
35. Nair, V. and Richardson, S.G., 1980, Deaminations of Primary Amines with Benzyl Nitrile, *J. Org. Chem.*, 45, 20.
36. Neumann, W.P., 1987, Free Radical Pathway in the Nitrous Acid Deamination of Aminonitriles, *Synthesis*, 665.
37. Nishimiya, K., Oba, M., Oshimi, M., Sugevara, T., Ueno, R., 1993, Functionalization of Saturated Hydrocarbon, *Tetrahedron Lett.*, 34, 3745.
38. Ono, N., Miyake, H. and Kaji, A., Manipulation of the Carboxyl of Groups Amino Acid and Peptides Using Radical Chemistry, 1984, *J. Org. Chem.*, 49, 4997.
39. Pavia, L.D., Lampman, M.G., Kriz, S.G., 1996, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Golden Sunburst Series.
40. Petasis, A.N., Patane, M.A., 1992, The Synthesis of Carbocyclic Eight-Membered Rings, *Tetrahedron*, 48, 28, 5757-5821.
41. Ramaiah, M., 1987, Radical Reaction in Organic Synthesis, *Tetrahedron*, 43, 3541-3676.
42. Saegusa, T., Kobayashi, S., Ito, Y. and Yasuda, N., 1968, Reductive Deamination of Primary Amines, *Am. Chem. Soc.*, 90, 4182.
43. Schell, F.M. and Cokk, P.M., 1989, Free Radical Cyclisation Reactions for Organic Synthesis, *J. Org. Chem.*, 54, 4165.
44. Snider, B.B. and Kulkarni, Y.S., 1985, Sulfone of the Antibiotic, Nebularine and Conversion to Novel Analogues of Nebularine, *Tetrahedron Lett.*, 5675
45. Stork, G. and Mook, R., 1983, Carbonyl-Isocyanate- Isothiocyanate, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 3720.
46. Tüzün, C., 1999, *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, Palme Yayıncılık.

47. Williams, D.R. and Moore, J.L., 1983, Micellar Effects in the Nitrous Acid Deamination Reaction of 1-Octanamine, *Tetrahedron Lett.*, 339.



TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmayı hazırlamamda, yoğun iŐ temposuna rağmen beni yönlendiren ve yardımcı olan, bana danıŐmanlık yapan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr Şirin GÜLTEN' e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu araŐtırmayı maddi olarak destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ayrıca teşekkür ederim.

Benim bu seviyeye gelmemde katkıları olduğuna inandığım Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına ve Aileme teşekkür ederim.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Ad ve Soyad: Özgür ÖZAY

Doğum Yeri ve Yılı: ÇANAKKALE, 1977

Adres: İsmet Paşa Mah. Tuğsavul Cad. Mutlu Apt. B Blok No: 5 ÇANAKKALE

Eğitim Durumu:

1983-1988: Ş. Fatma Çamoğlu İlköğretim Okulu

1988-1991: Merkez Orta Okulu

1991-1994: Çanakkale Lisesi

1995-1999: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Bölümü, Lisans

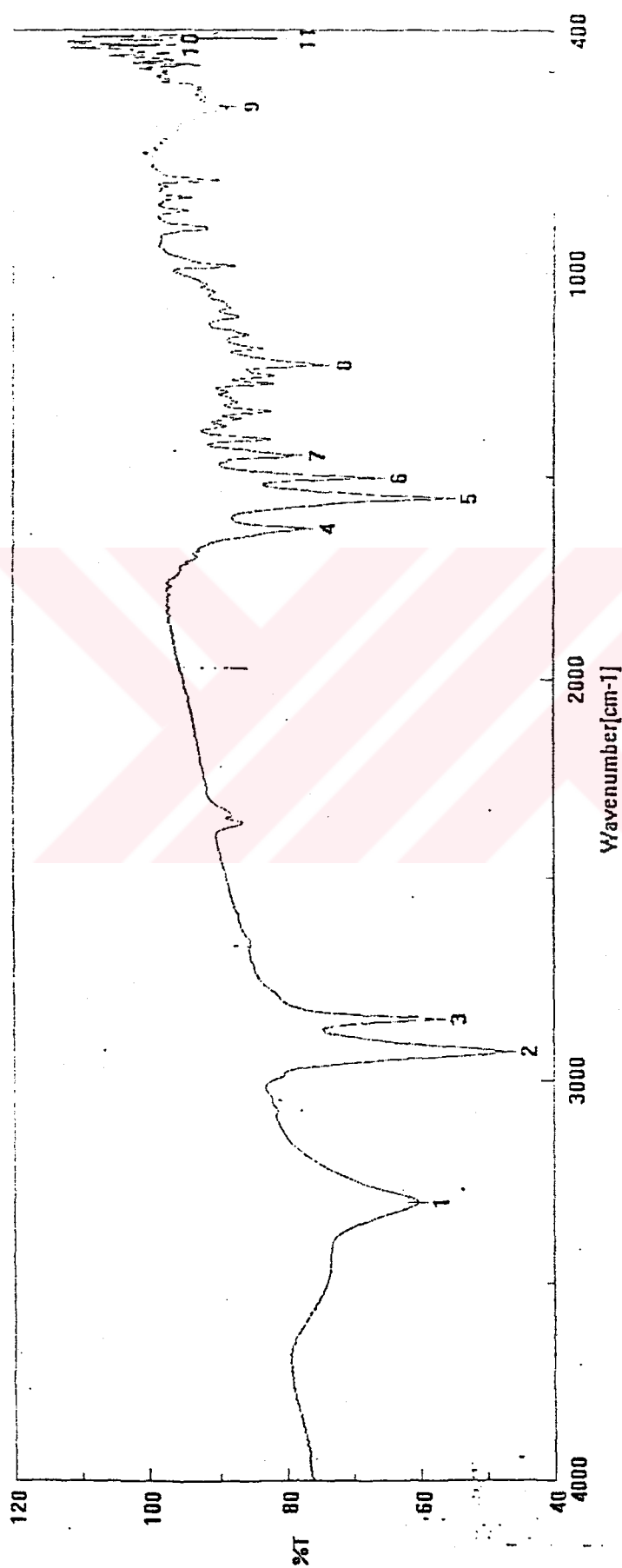
1999- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana
Bilim Dalı, Yüksek Lisans



EKLER

EK-1

Spektrum 1: 4-İzotiyosiyano-4'-aminobibenzilin IR Spektrumu



Accumulation 16
Zero Filling ON
Gain 2
Operator
File Name Its4.jws
Sample Name
Comment

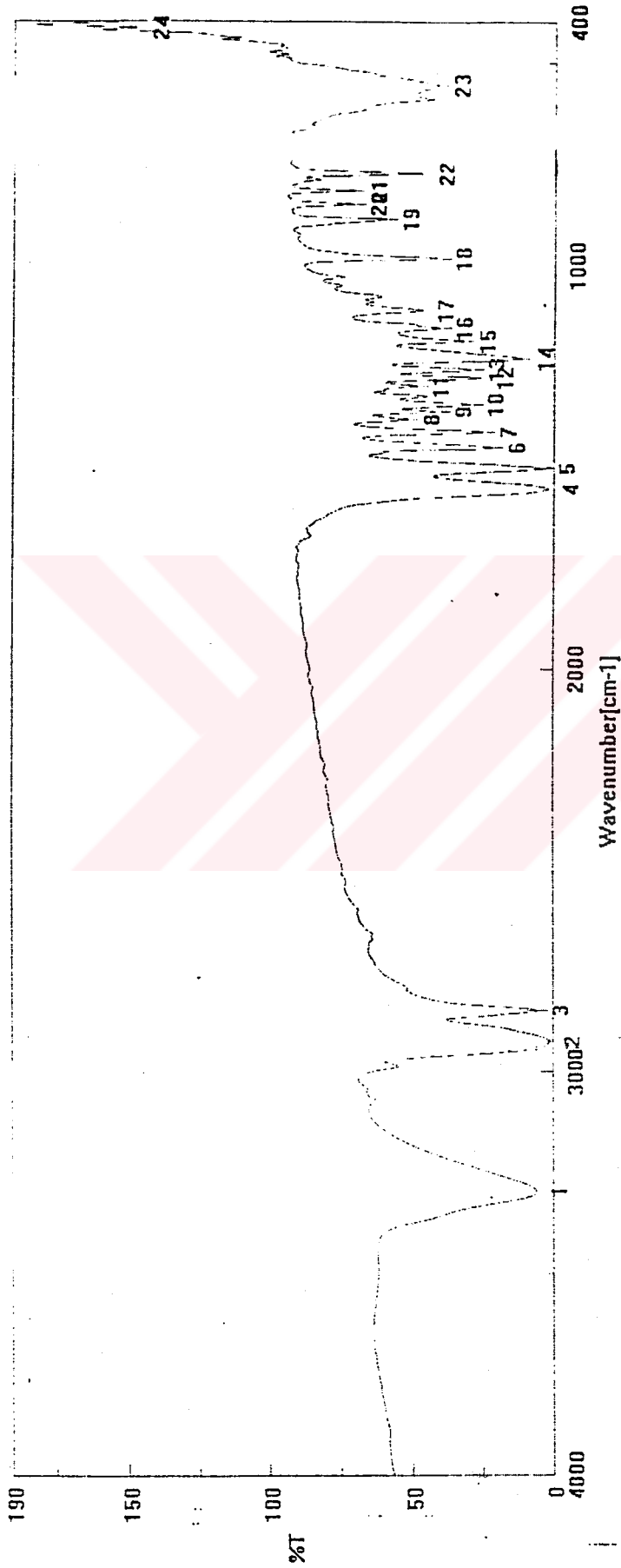
Resolution 4 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Tin



- 1: 3299.61, 60.2233
- 2: 2927.41, 47.0530
- 3: 2851.24, 57.5753
- 4: 1629.55, 77.1352
- 5: 1555.31, 55.9090
- 6: 1504.20, 66.3050
- 7: 1449.24, 78.6726
- 8: 1228.43, 74.4510
- 9: 88.18, 88.5464
- 10: 437.76, 97.7002
- 11: 421.37, 80.2625

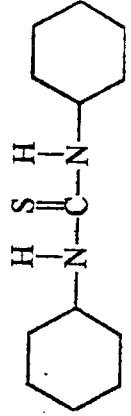
EK-2
 Spektrum 2: *N,N*-Disikloheksiltiyürenin IR Spektrumu



Accumulation 16
 Zero Filling ON
 Gain 2
 Operator titbnum.JWS
 File Name TÜ-1
 Sample Name
 Comment

Resolution 4 cm-1
 Apodization Cosine
 Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Tin



- | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1: 3296.71, 6.1136 | 2: 2928.38, 1.4674 | 3: 2852.20, 5.4914 | 4: 1554.34, 2.2639 |
| 5: 1503.24, 3.6114 | 6: 1450.21, 21.0418 | 7: 1409.71, 24.0068 | 8: 1378.85, 51.3144 |
| 9: 1360.53, 40.0615 | 10: 1342.21, 28.5977 | 11: 1295.93, 48.1702 | 12: 1275.68, 25.1748 |
| 13: 1255.43, 28.3121 | 14: 1228.43, 11.2813 | 15: 1186.01, 31.4341 | 16: 1155.15, 39.6651 |
| 17: 1110.80, 46.4339 | 18: 983.52, 40.0626 | 19: 886.13, 58.8598 | 20: 848.53, 70.3154 |

EK-3 Spektrum 3: *N,N*-Disikloheksiltiyofirenin ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 20may02
 EXPNO 15
 PROCNO 1

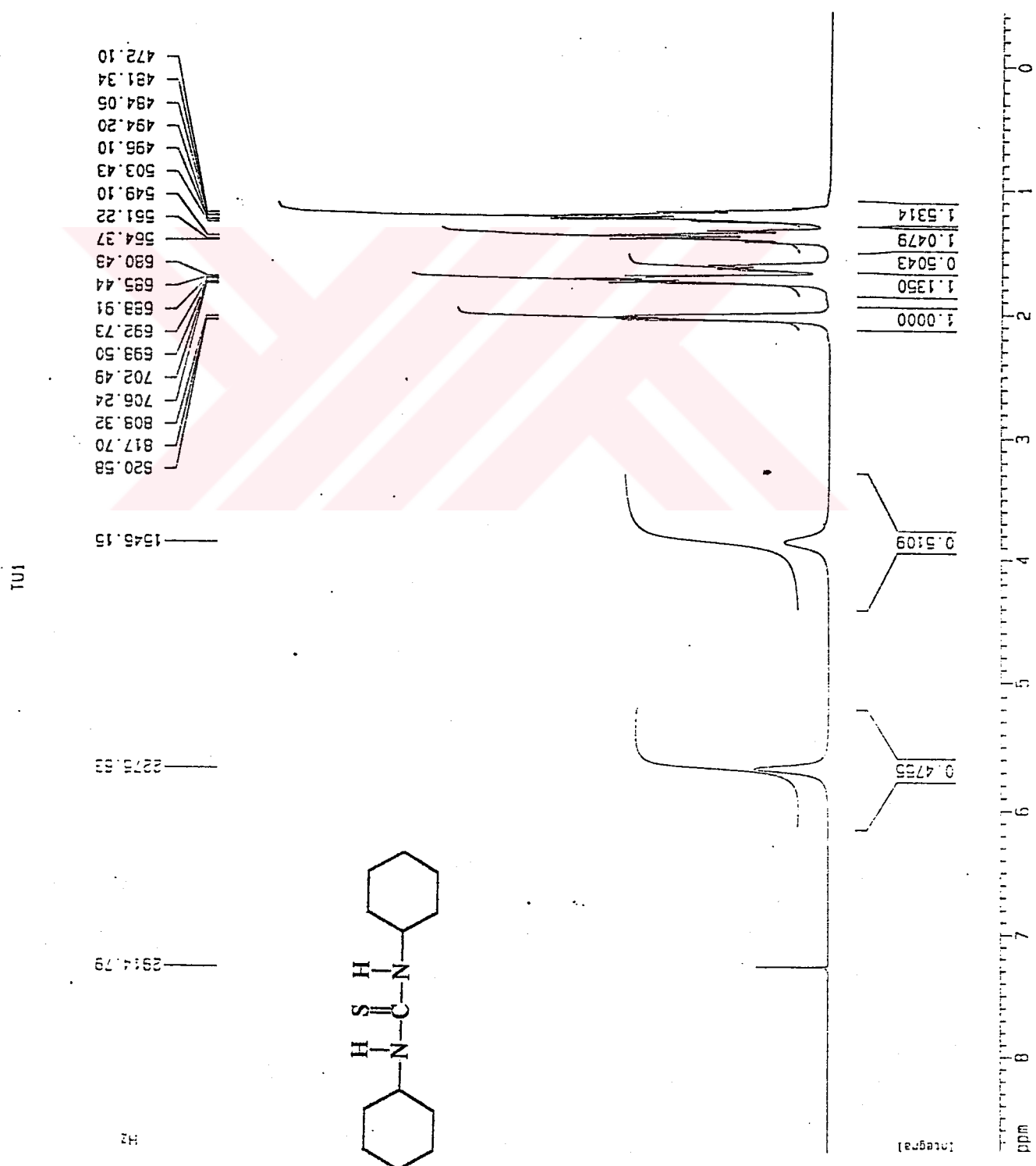
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020530
 Time 9.25
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 24
 DS 2
 SWH 7022.472 Hz
 FIDRES 0.107154 Hz
 AQ 4.6662130 sec
 RG 256
 DW 71.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

..... CHANNEL f1

NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1326109 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300000 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

10 NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 0.707 ppm
 F1 3515.85 Hz
 F2P -0.441 ppm
 F2 -176.38 Hz
 PPMCH 0.46138 ppm/cm
 HZCH 104.61137 Hz/cm



TU1

EK-3/a:

Spektrum 3/a: N,N'-disikloheksiltiyürenin ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
NAME: 29may02
EXPNO: 15
PROCNO: 1

F2 Acquisition Parameters
Date: 20020530
Time: 9.25
INSTRUM: spect
PROBHD: 5 mm QNP 1H
PULPROG: zg30
TD: 65536
SOLVENT: CDCl₃
NS: 24
DS: 2
SWH: 7022.472 Hz
FIDRES: 0.107154 Hz
AQ: 4.6662130 sec
RG: 256
DM: 71.200 usec
DE: 19.50 usec
TE: 300.0 K
D1: 1.00000000 sec

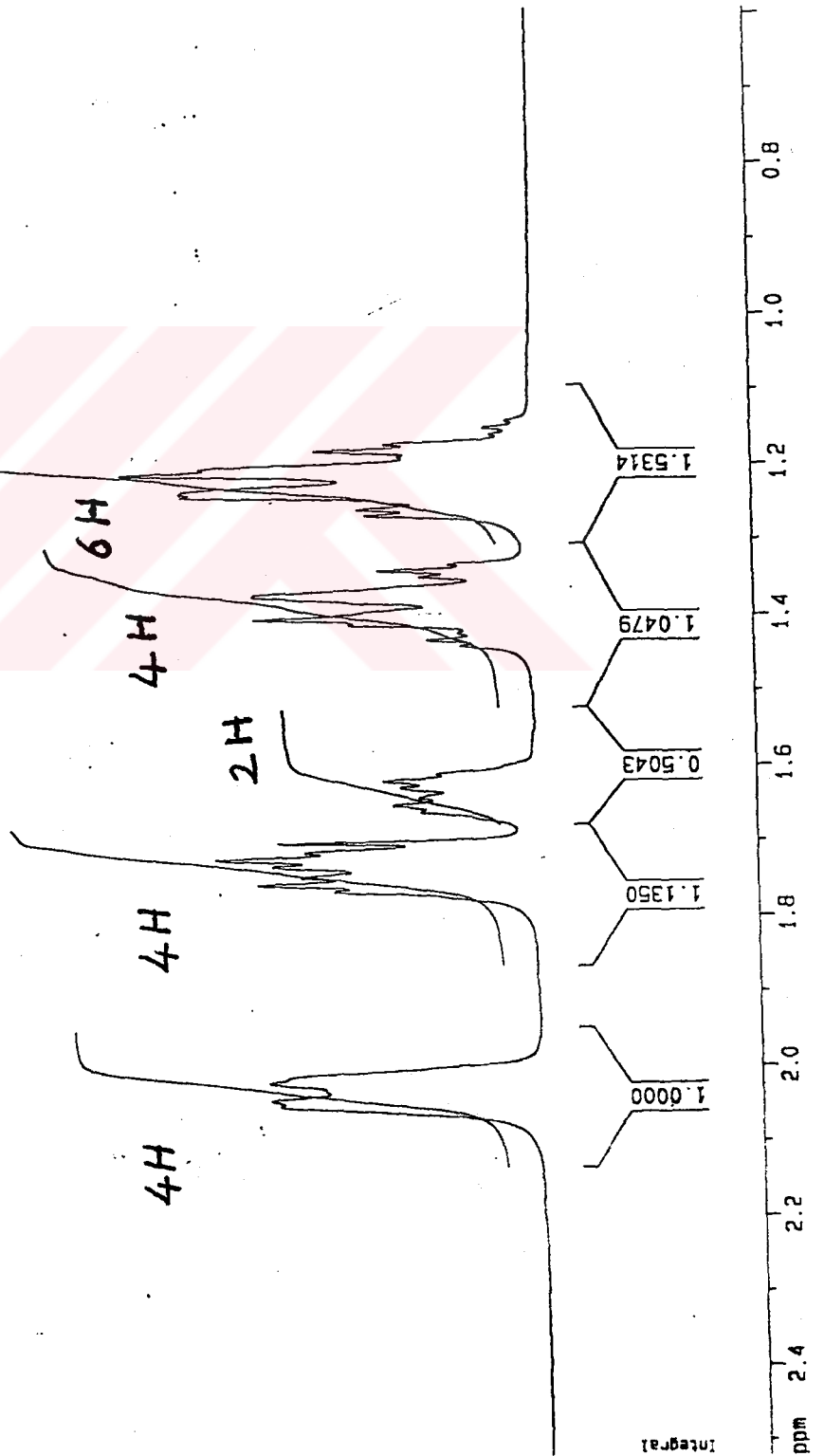
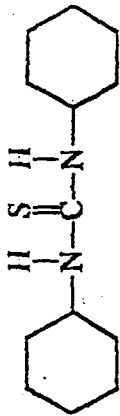
CHANNEL f1
NUC1: 1H
P1: 10.00 usec
PL1: -6.00 dB
SFO1: 400.1326109 MHz

F2 - Processing parameters
SI: 32768
SF: 400.1300000 MHz
WDW: EM
SSB: 0
LB: 0.30 Hz
GB: 0
PC: 1.00

10 NMR pilot parameters
CX: 20.00 cm
F1P: 2.522 ppm
F1: 1009.05 Hz
F2P: 0.582 ppm
F2: 236.89 Hz
PPMCM: 0.09649 ppm/cm
HZCM: 38.60798 Hz/cm

TU1

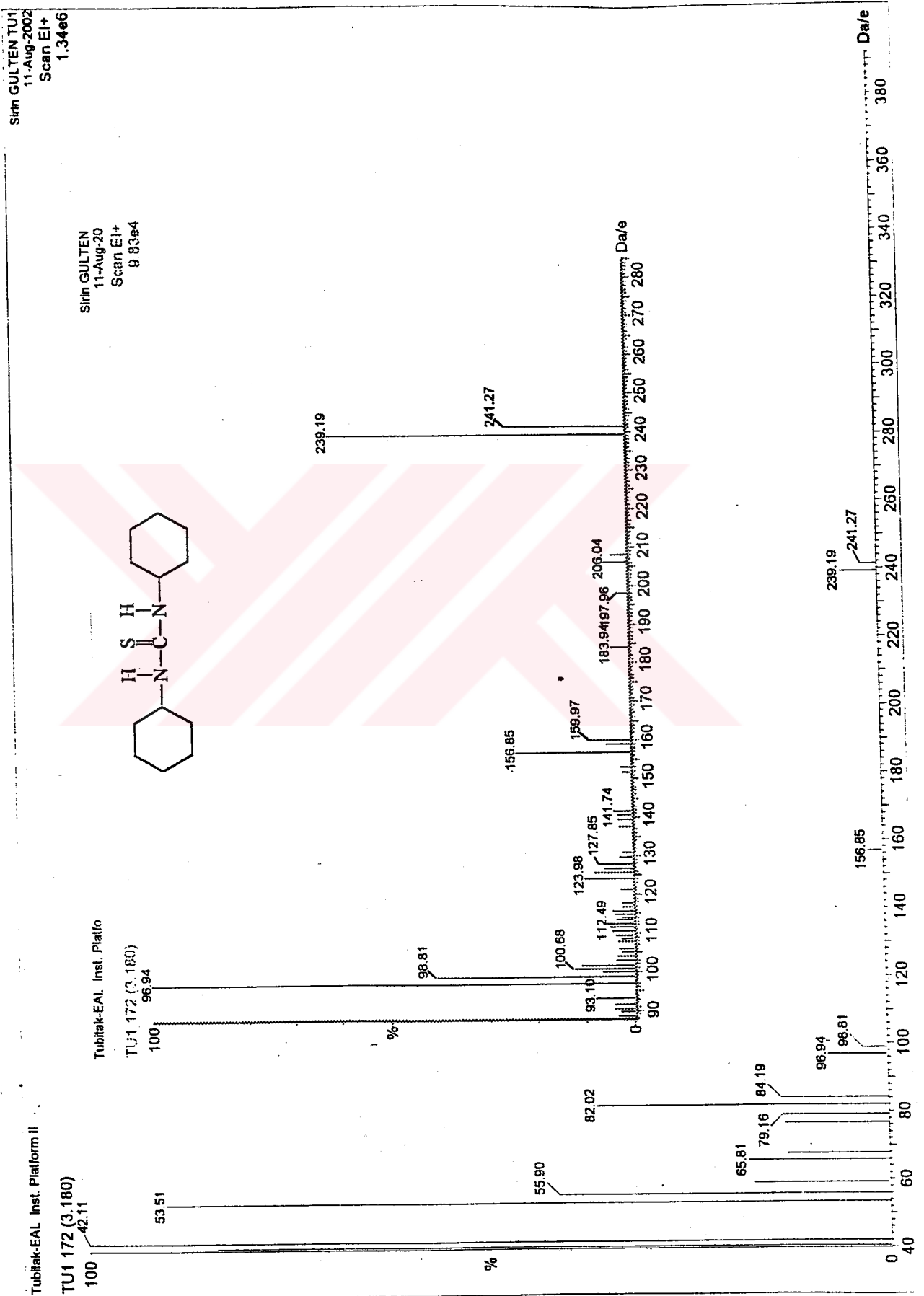
820.577
817.702
808.321
706.243
702.494
698.500
692.730
688.907
685.436
680.476
664.288
660.712
656.718
651.581
647.731
644.114
572.959
569.434
564.373
561.217
549.096
539.270
536.053
532.864
506.782
503.432
496.103
494.201
484.056
481.337
475.704
472.105
468.800



HZ

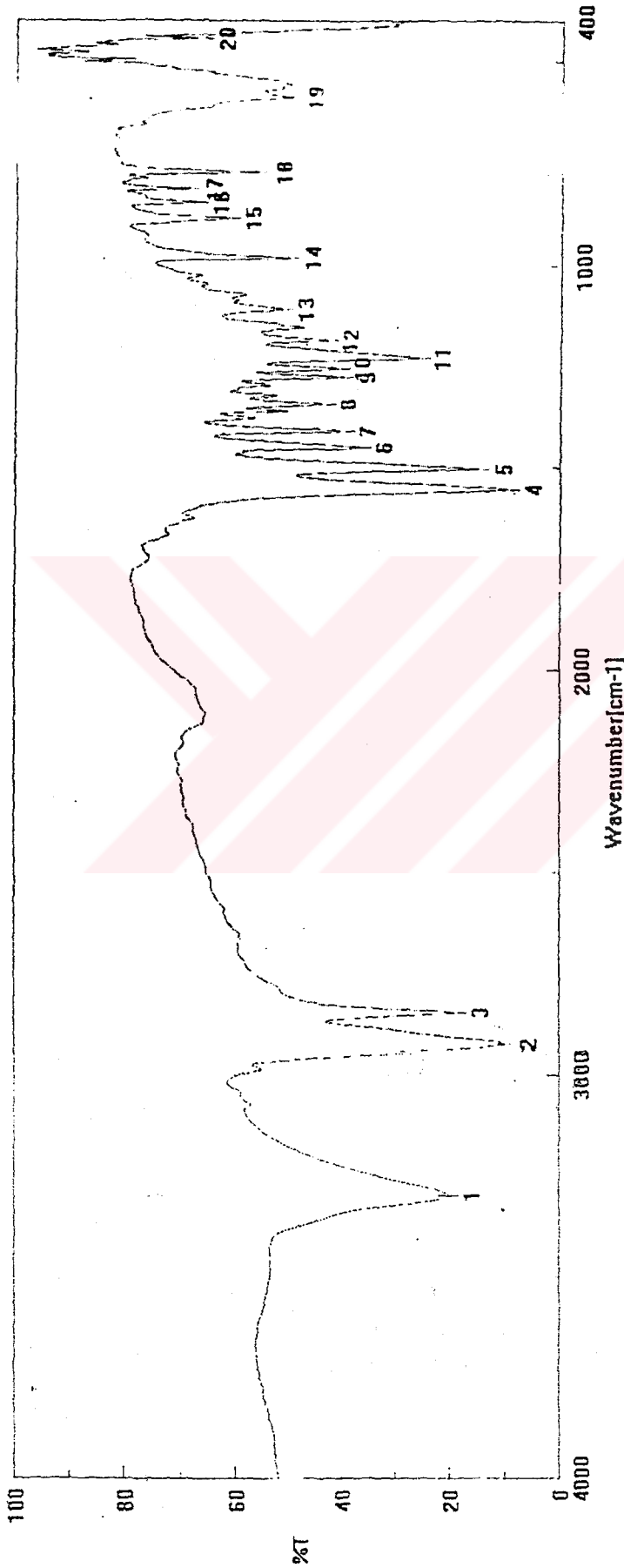
EK-4:

Spektrum 4: *N,N'*-disikloheksiltiyürenin Kütle Spektrumu

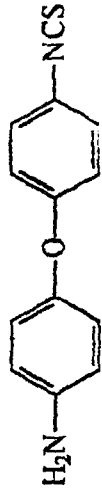


EK-5:

Spektrum 5: 4-İzotiyosiyano-4'-aminodifenileterin FT-IR Spektrumu



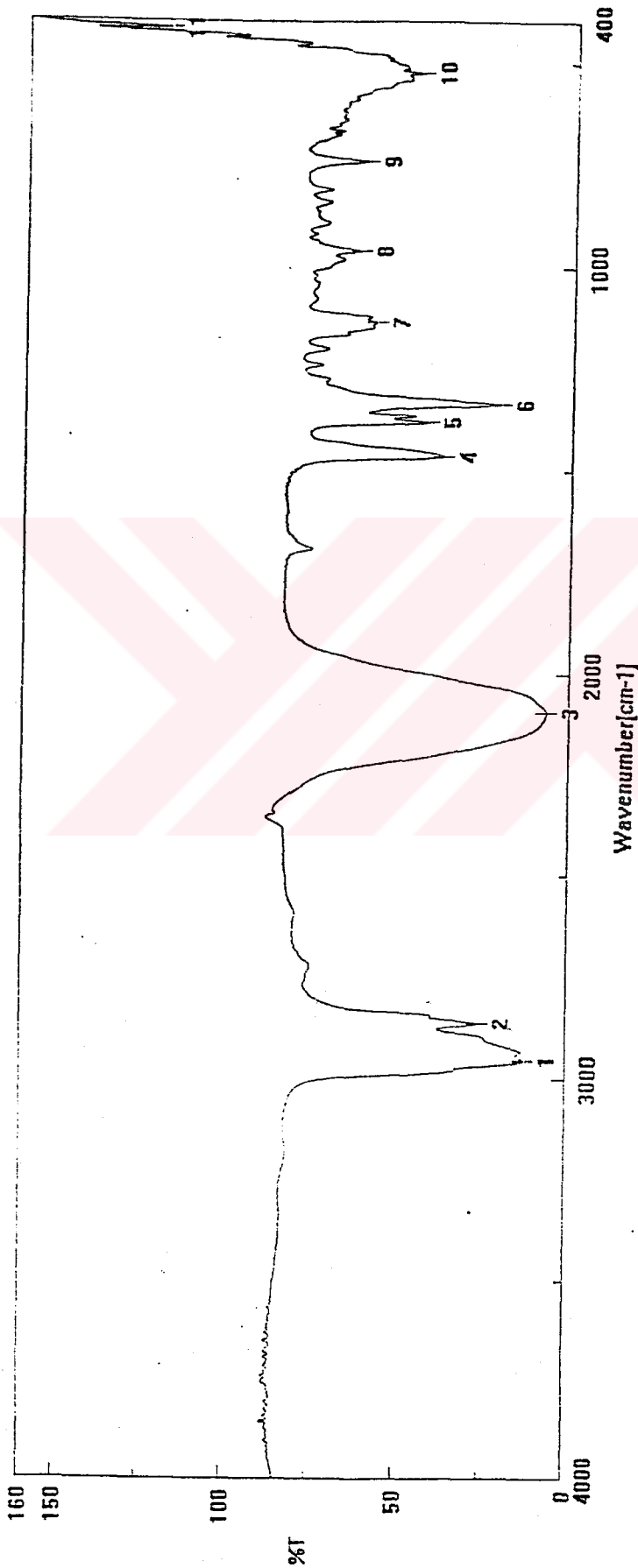
Accumulation	16	Resolution	4 cm-1	Date/Time
Zero Filling	ON	Apodization	Cosine	
Gain	2	Scanning Speed	2 mm/sec	
Operator				
File Name	l1s3.jws			
Sample Name				
Comment				



- | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1: 3297.68, 19.8605 | 2: 2928.38, 9.8949 | 3: 2852.20, 18.3841 | 4: 1555.31, 9.1964 |
| 5: 1504.20, 14.3658 | 6: 1450.21, 36.3133 | 7: 1409.71, 39.2976 | 8: 1342.21, 43.0730 |
| 9: 1275.68, 39.4177 | 10: 1255.43, 40.3552 | 11: 1228.43, 25.6039 | 12: 1186.01, 42.7436 |
| 13: 1110.80, 51.3271 | 14: 982.55, 50.0102 | 15: 886.13, 61.3446 | 16: 848.53, 67.3230 |
| 17: 814.78, 68.5819 | 18: 772.35, 55.5212 | 19: 589.15, 49.6159 | 20: 445.48, 66.3606 |

EK-6:

Spektrum 6: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın FT-IR Spekrumu



Accumulation 16
Zero Filling ON
Gain 2
Operator
File Name ils2.JWS
Sample Name
Comment

Resolution 4 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Tir



- | | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 1: 2954.41, 12.2139 | 2: 2868.59, 25.5603 | 3: 2095.28, 6.4311 | 4: 1465.63, 37.2411 |
| 5: 1381.75, 41.7944 | 6: 1336.43, 20.7945 | 7: 1138.76, 57.2936 | 8: 960.38, 62.1687 |
| 9: 739.57, 60.3774 | 10: 524.54, 44.4425 | 11: 415.58, 118.2421 | |

EK-7:

Spektrum 7: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
NAME 15may02
EXPHO 1
PROCNO 1

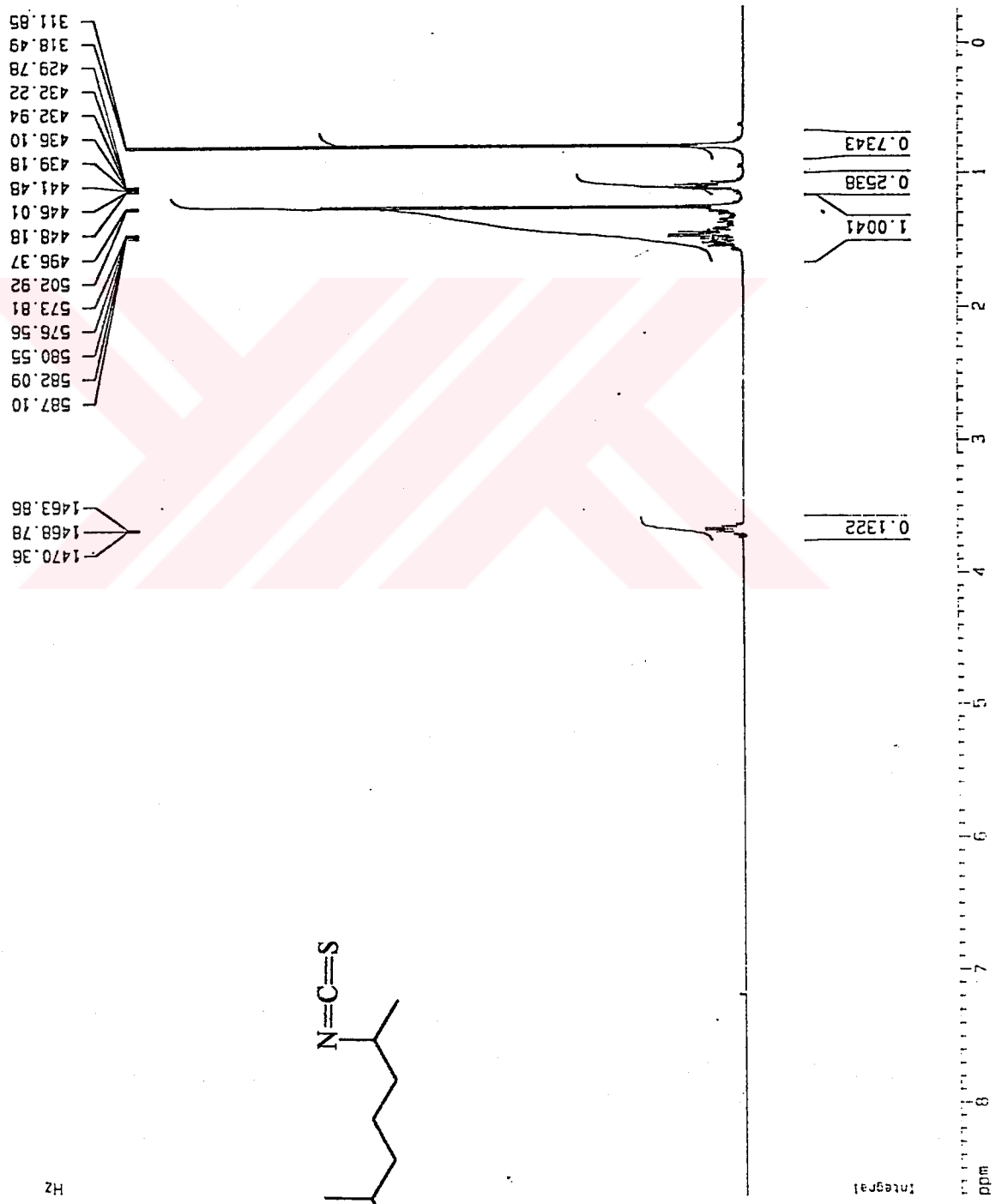
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20020515
Time 10.29
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zg30
TO 65536
SOLVENT CDCl3
NS 24
DS 2
SWH 6648.936 Hz
FIDRES 0.101455 Hz
AQ 4.9283571 sec
RG 64
DW 75.200 usec
DE 19.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -6.00 dB
SF01 400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300383 MHz
WDW FM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters
TX 20.00 cm
F1P 8.715 ppm
F1 3487.05 Hz
F2P -0.285 ppm
F2 -114.09 Hz
PPMCM 0.45000 ppm/cm
HZCM 180.05707 Hz/cm

ITS 2



H₂

EK-7/a:
Spektrum 7/a: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 1
 PROCNO 1

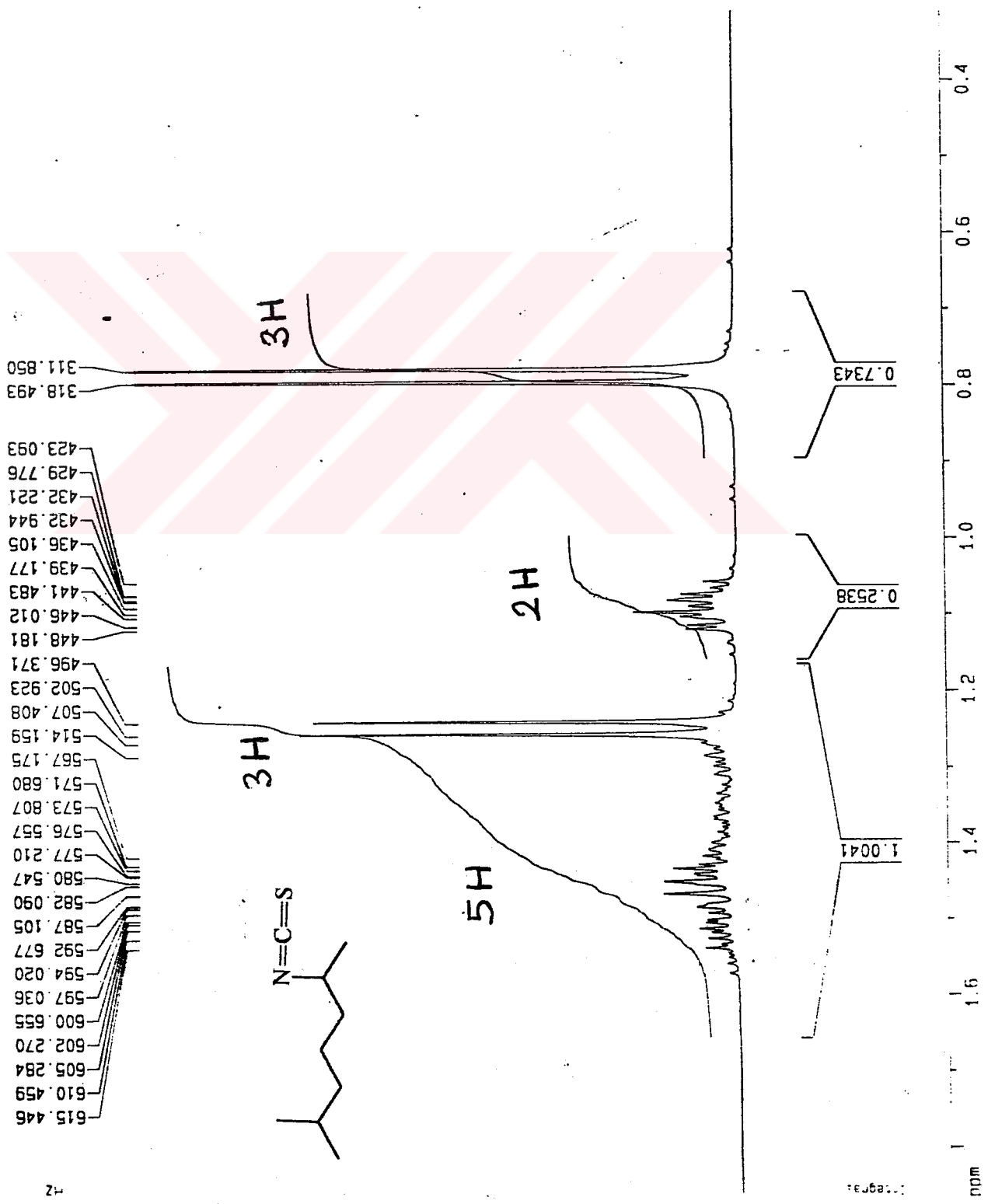
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 10.29
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 24
 DS 2
 SWH 6648.936 Hz
 FIDRES 0.101455 Hz
 AQ 4.9283571 sec
 RG 64
 DM 75.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1326788 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300383 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 1.867 ppm
 F1 746.95 Hz
 F2P 0.309 ppm
 F2 123.76 Hz
 PPMCM 0.07787 ppm/cm
 HZCM 31.15915 Hz/cm

ITS 2



EK-7/b:

Spektrum 7/b: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
NAME 15may02
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20020515
Time 10:29
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm QNP 1H
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT CDC13
NS 24
DS 2
SWH 6648.936 Hz
FIDRES 0.101455 Hz
AQ 4.9283571 sec
RG 64
DM 75 200 usec
DE 19.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.00000000 sec

CHANNEL f1
NUC1 1H
P1 10.00 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 400.1300383 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

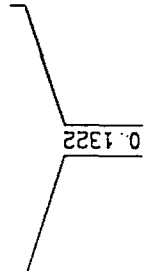
10 NMR plot parameters
CX 20.00 cm
F1P 4 105 ppm
F1 1642.56 Hz
F2P 3 051 ppm
F2 1220.97 Hz
PPHCM 0.05268 ppm/cm
HZCM 21.07985 Hz/cm

ITS 2

1483.42
1478.60
1476.88
1475.30
1472.15
1470.36
1468.78
1465.62
1463.86
1462.26
1459.03
1457.34
1455.78
1450.81



1H



HZ

Integral

ppm

EK-8:
Spektrum 8: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹³C NMR Spektumu

```

Current Data Parameters
NAME      P9may02
EXPNO    16
PROCNO   1

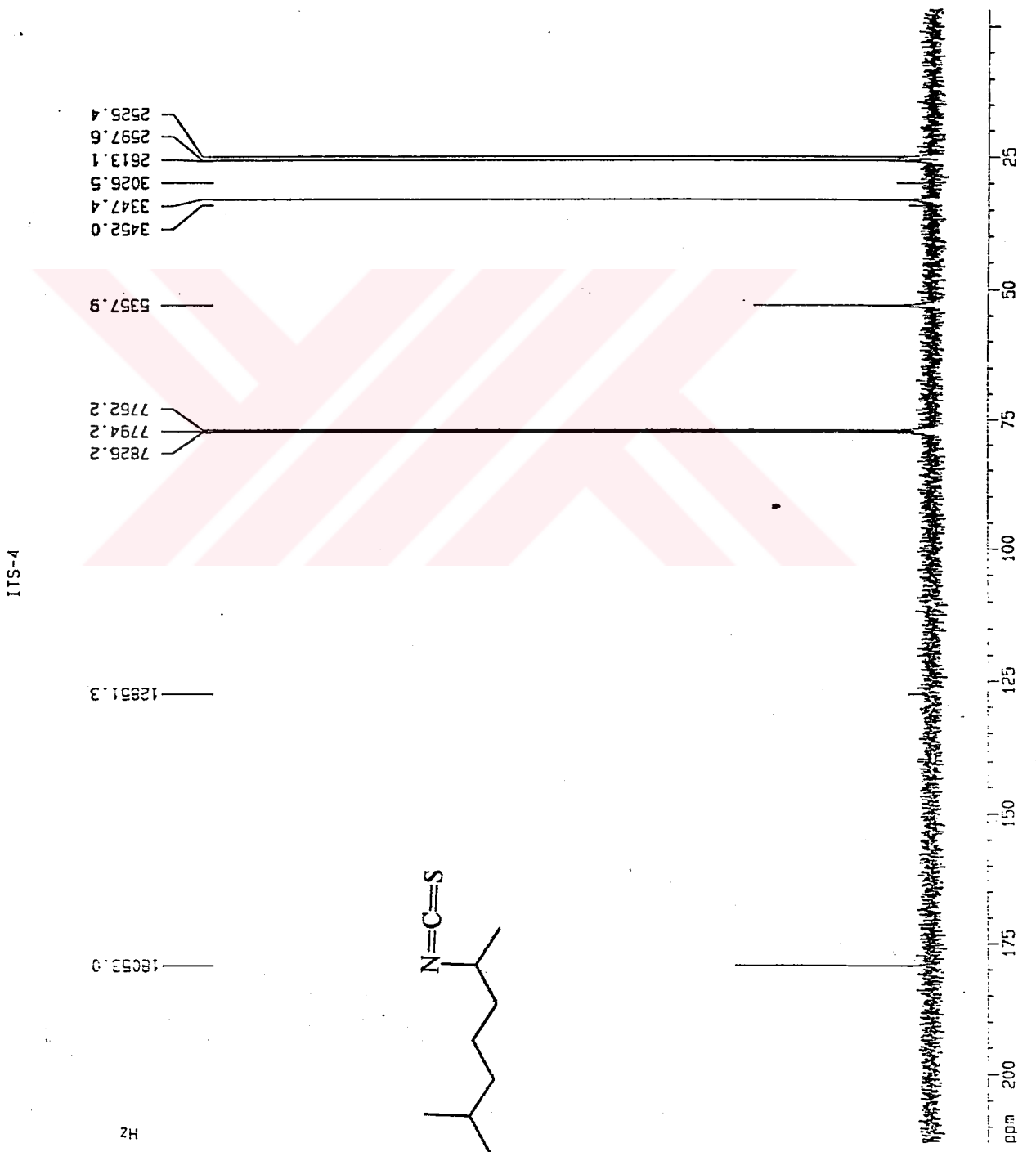
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20020530
Time     10 30
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       600
DS       2
SWH      25125.629 Hz
FIDRES   0.381387 Hz
AQ       1.3042184 sec
RG       4096
DM       19.900 usec
DE       19.50 usec
TE       300.0 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.03000000 sec
D12      0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1     13C
P1       7.30 usec
PL1      -6.00 dB
SF01     100.6237959 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPOPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    105.00 usec
PL2      -6.00 dB
PL12     17.00 dB
PL13     19.00 dB
SF02     400.1318005 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       100.6127290 MHz
NMW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

1D NMR plot parameters
CX       20.00 cm
F1P      213.159 ppm
F1       21.446 50 Hz
F2P      -3.467 ppm
F2       368.78 Hz
P0MCH    10.83127 ppm/cm
H2CN     1089.76392 Hz/cm
    
```



EK-8/a:
Spektrum 8/a: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹³C NMR Spektumu

Current Data Parameters
 NAME 2umay02
 EXPNO 16
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020530
 Time 10 50
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg30
 ID 45516
 SOLVENT (DMS)
 NS 800
 DS 2
 SWH 25125.629 Hz
 FIDRES 0.38387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00002000 sec

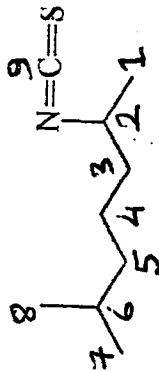
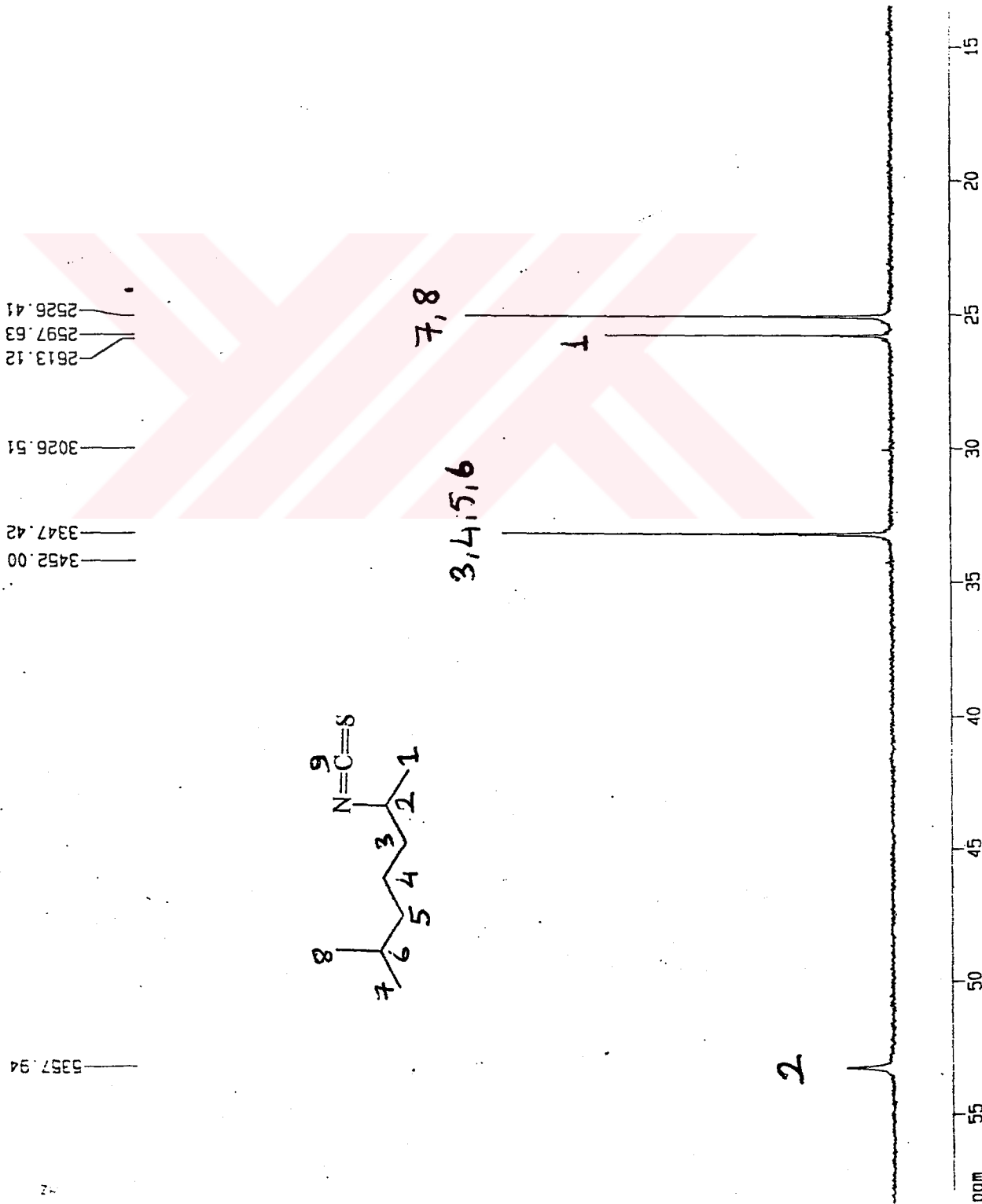
***** CHANNEL 1 *****
 NUC1 ¹³C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237559 MHz

***** CHANNEL 2 *****
 CPOPRG2 waltz16
 NUC2 ¹H
 PGM02 105.00 usec
 PL2 6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

10 NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 58.321 ppm
 F1 5867.87 Hz
 F2P 13.452 ppm
 F2 133.39 Hz
 PPMCK 224349 ppm/cm
 HZCM 22572360 Hz/cm

ITS-4



5357.94

EK-8/b:
Spektrum 8/b: 2-İzotiyosiyano-6-metilheptanın ¹³C NMR Spektumu

```

Current Data Parameters
NAME      20may02
EXPNO    16
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20020530
Time     10 50
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H
PULPROG  zgpg30
TD       65536
SOLVENT  CDCl3
NS       400
DS       2
SWH      25125.629 MHz
FIDRES   0.381387 Hz
AQ       1.3042164 sec
RG        4096
DM       19.900 USEC
DE       19.50 USEC
TE       300.0 K
D1       2.00000000 sec
D11      0.04000000 sec
D12      0.00000000 sec

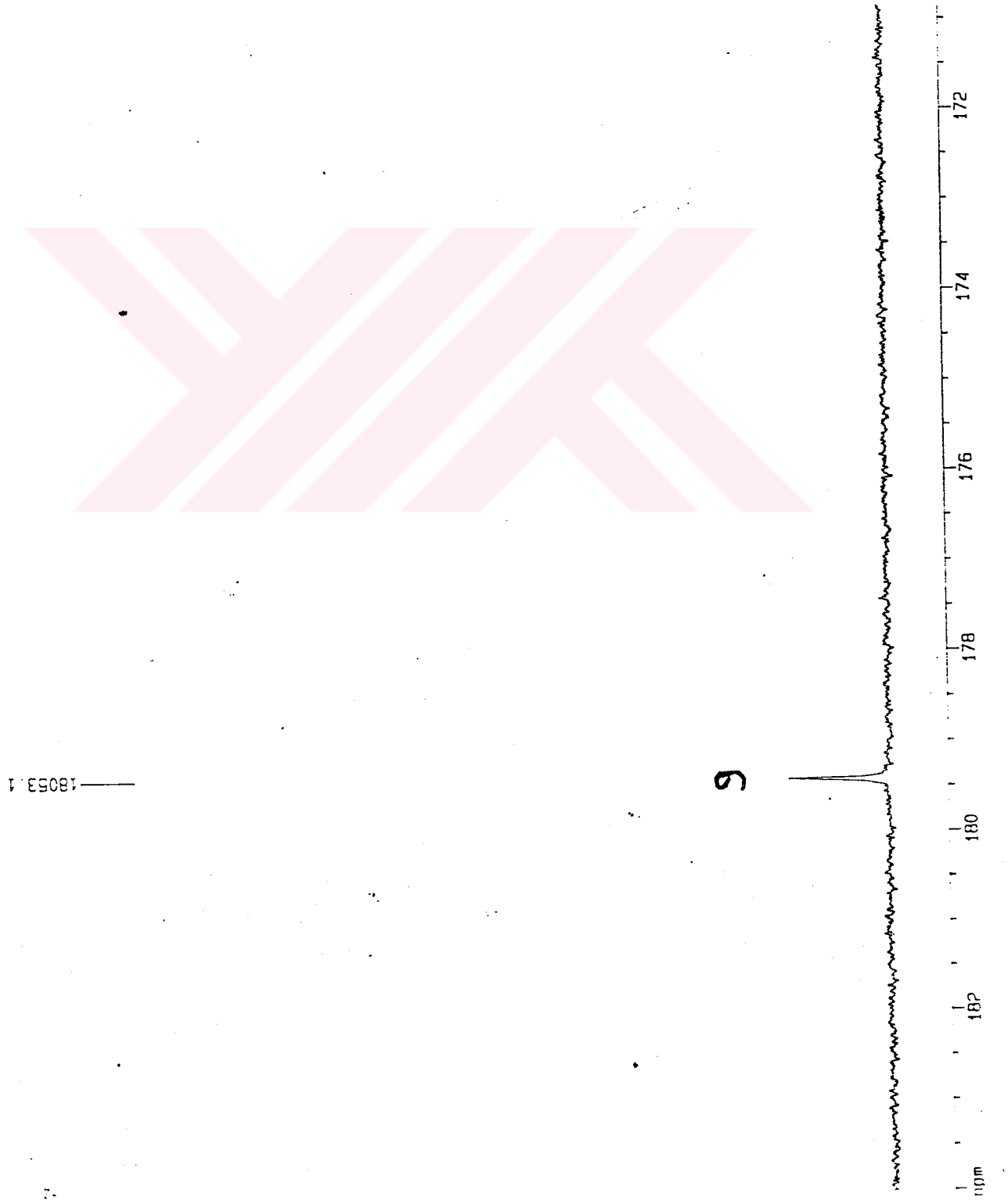
===== (NAME) F1 =====
NUC1     13C
P1       7.40 USEC
PL1      6.00 dB
SF01     100.6219959 MHz

===== (NAME) F2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     1H
PCPD2    105.00 USEC
PL2      6.00 dB
PL12     17.00 dB
PL13     19.00 dB
SF02     400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       100.6127290 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40

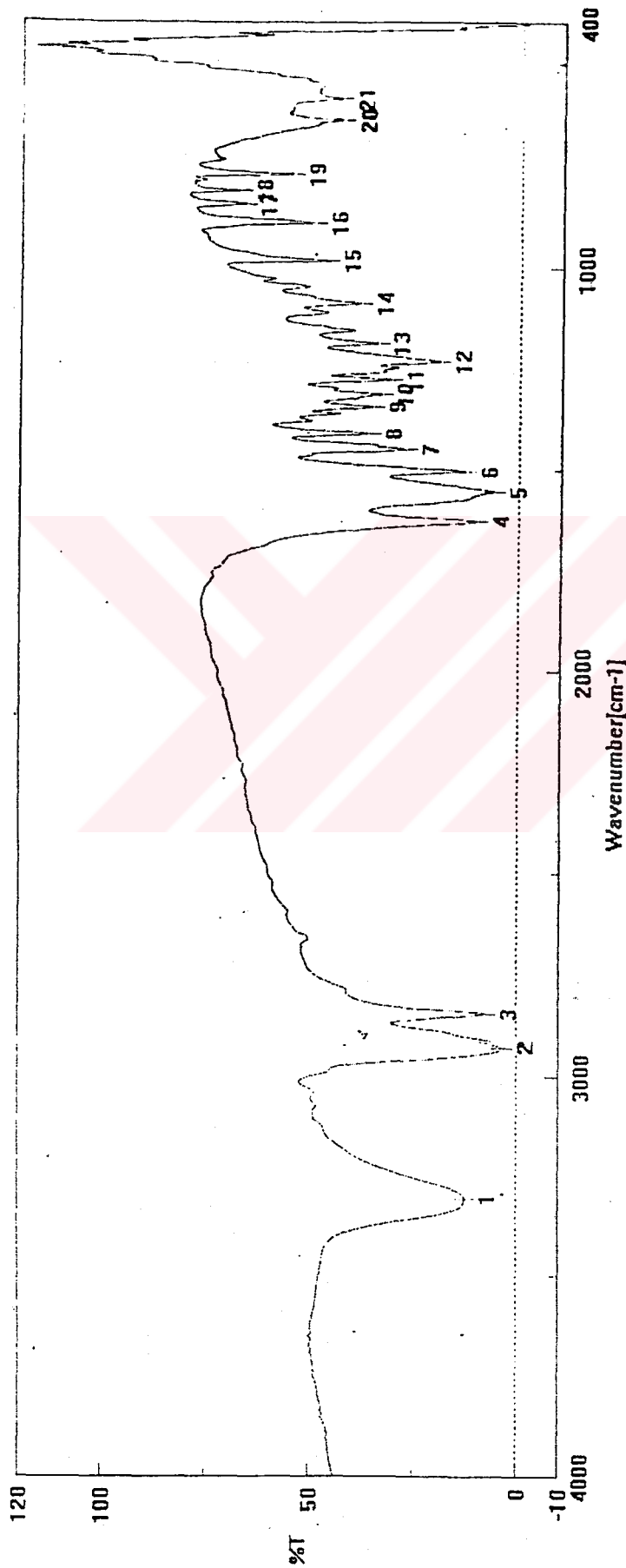
1D NMR pint parameters
CX       20.00 cm
FIP      184.104 ppm
F1       180.2319 Hz
F2P      170.864 ppm
F2       17191.05 Hz
PPHMC    0 Hz/201.000/cm
H/CM     44.60496 Hz/cm
    
```

ITS-4



EK-9:

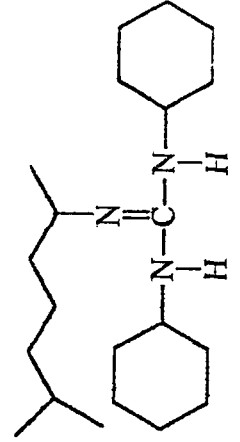
Spektrum 9: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün FT-IR Spektrumu (Guanidin türevi)



Accumulation 16
Zero Filling ON
Gain 4
Operator
File Name lls1.jws
Sample Name
Comment

Resolution 4 cm-1
Apodization Cosine
Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Time



- | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1: 3304.43, 12.4329 | 2: 2927.41, 3.3118 | 3: 2851.24, 7.3061 | 4: 1628.59, 9.8332 |
| 5: 1555.31, 5.6467 | 6: 1504.20, 12.6092 | 7: 1448.28, 26.8106 | 8: 1409.71, 35.7227 |
| 9: 1342.21, 35.0462 | 10: 1311.36, 33.0398 | 11: 1274.72, 30.7660 | 12: 1228.43, 19.1684 |
| 13: 1186.01, 34.1114 | 14: 1087.66, 38.1147 | 15: 982.55, 46.0808 | 16: 890.95, 49.1670 |
| 17: 847.56, 66.5665 | 18: 813.81, 67.4306 | 19: 772.35, 54.5782 | 20: 640.25, 42.4120 |

EK-10:
Spektrum 10: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün¹H
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Date Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 2
 PROCNO 1

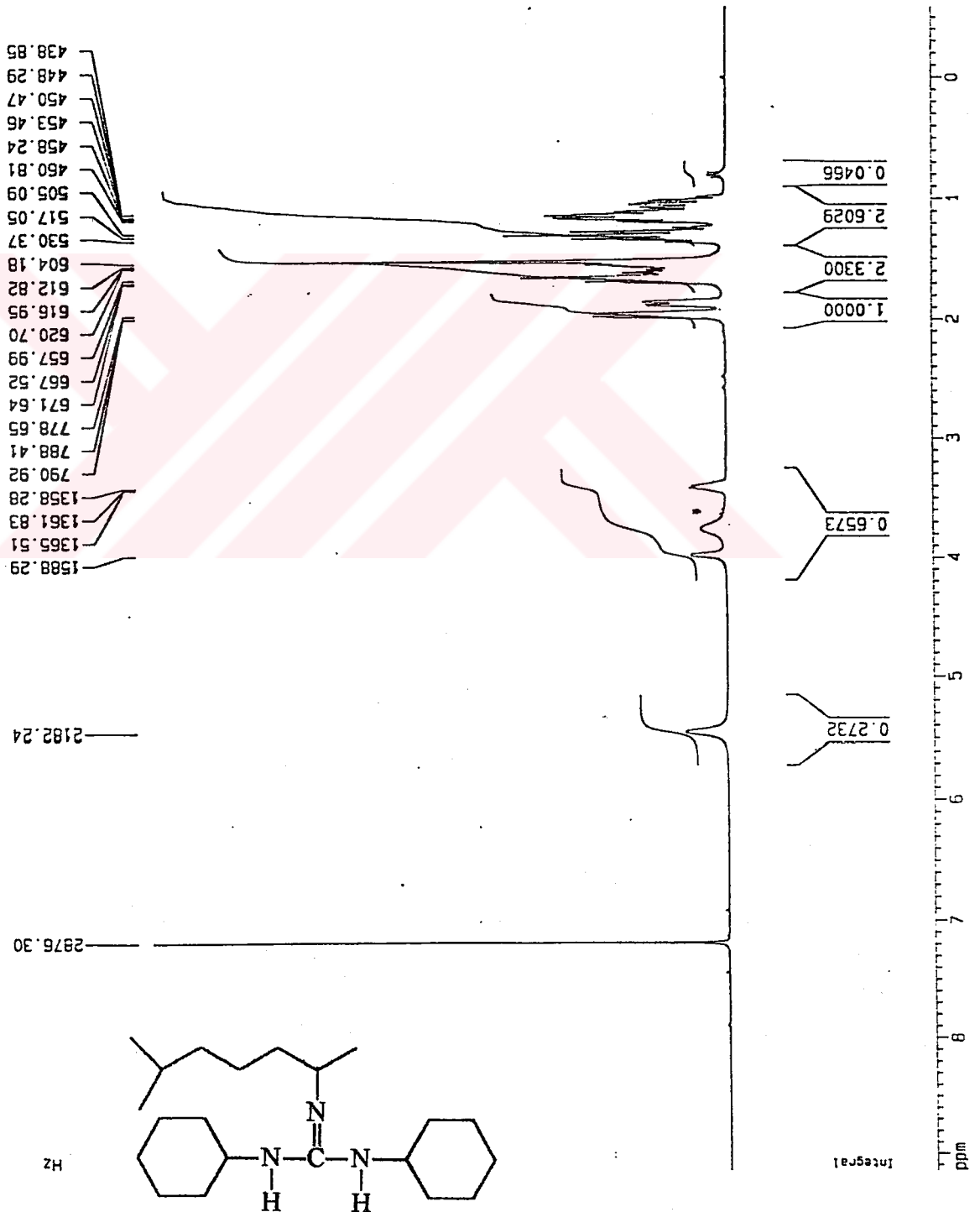
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 10 52
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 100
 DS 2
 SWH 6648.936 Hz
 FIDRES 0.101455 Hz
 AQ 4.9283571 sec
 RG 1149.4
 DM 75.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300383 MHz
 MDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

ID NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 9.154 ppm
 F1 3662.72 Hz
 F2 -0.592 ppm
 F2 237.06 Hz
 PPMCH 0.48731 ppm/cm
 HZCM 194.98862 Hz/cm

ITS 1



EK-10/a:
Spektrum 10/a: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün¹H
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 2
 PROCNO 1

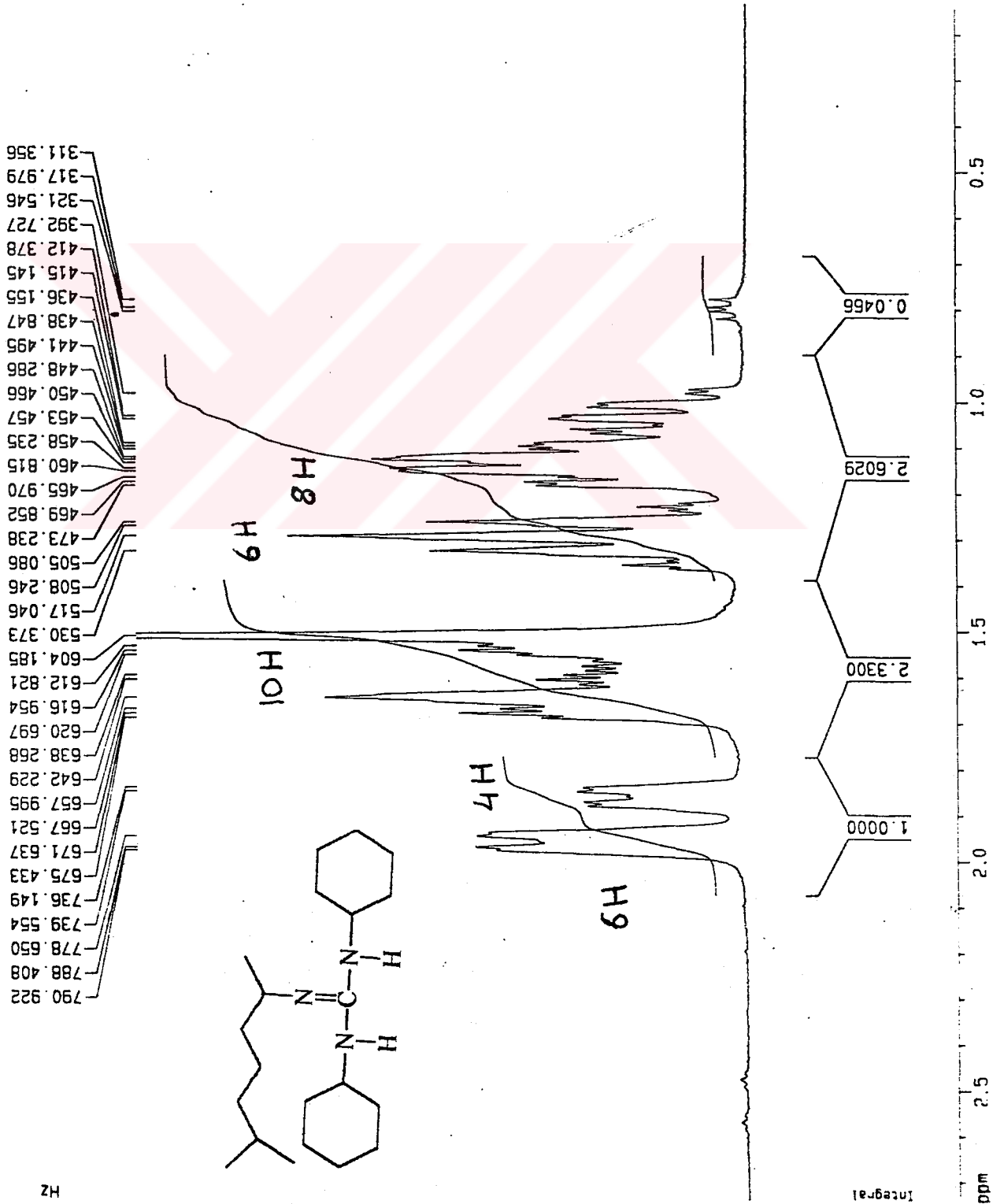
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 10 52
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 100
 DS 2
 SWH 6648.936 Hz
 FIDRES 0.101455 Hz
 AQ 4.9283571 sec
 RG 1149.4
 DM 75.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300383 MHz
 NDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 2.744 ppm
 F1 1098.00 Hz
 F2P 0.132 ppm
 F2 52.79 Hz
 PPHCM 0.13061 ppm/cm
 HZCM 52.26046 Hz/cm

IIS 1



HZ

EK-10/b:
Spektrum 10/b: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün ¹H
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 2
 PROCNO 1

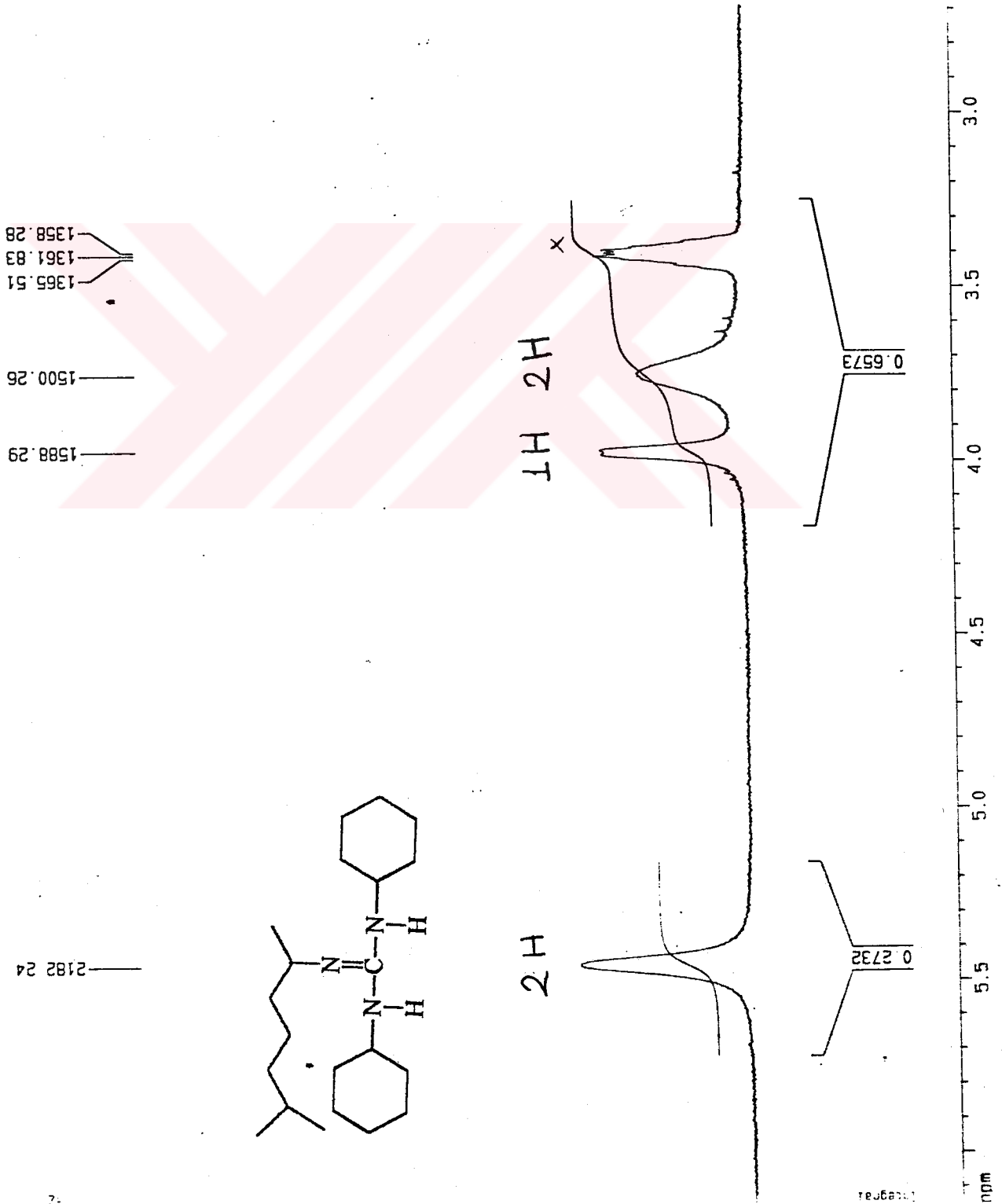
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 10.52
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 100
 DS 2
 SHH 6648.936 Hz
 FIDRES 0.101455 Hz
 AQ 4.9283571 sec
 RG 1149.4
 BW 75.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1326798 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300383 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 6.154 ppm
 F1 2462.39 Hz
 F2P 2.691 ppm
 F2 1076.60 Hz
 PPMCM 0.17317 ppm/cm
 HZCM 69.28922 Hz/cm

ITS 1



EK-11:
Spektrum 11: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün ¹³C
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Data Parameters
 NAME 12sp02
 EXPNO 17
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020812
 Time 19.11
 INSTRUM spect
 PROBNM 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 30
 DS 2
 SWH 25125.629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00002000 sec

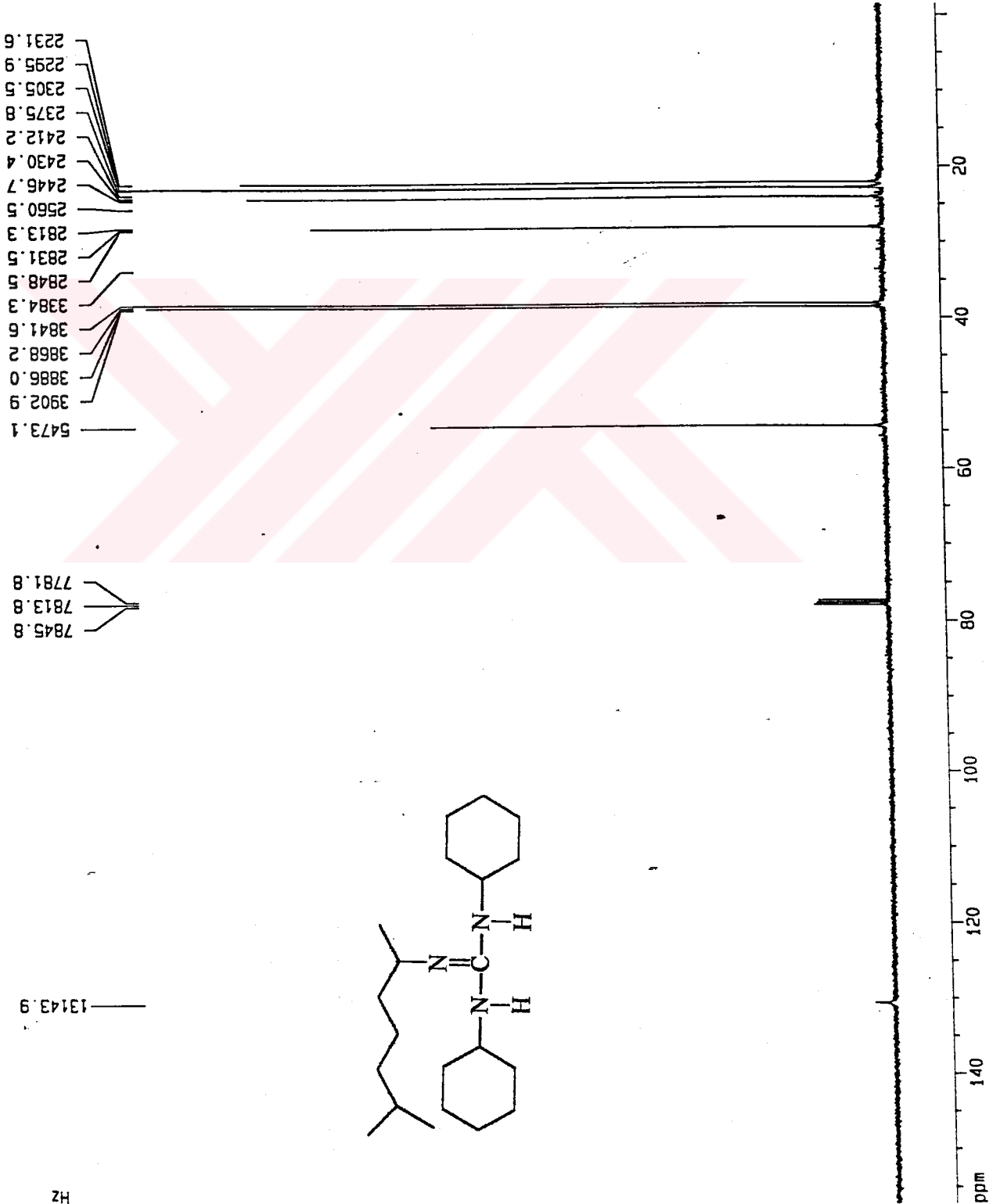
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237859 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1318005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 MDN EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

10 NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 157.218 ppm
 F1 15818.12 Hz
 F2P -143.25 Hz
 F2 -143.25 Hz
 PRMCM 7.93208 ppm/cm
 HZCM 798.06842 Hz/cm

IIS-1



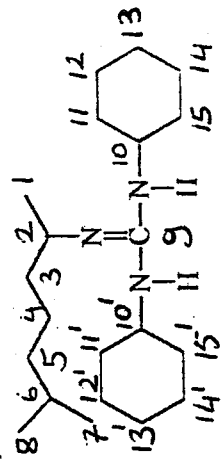
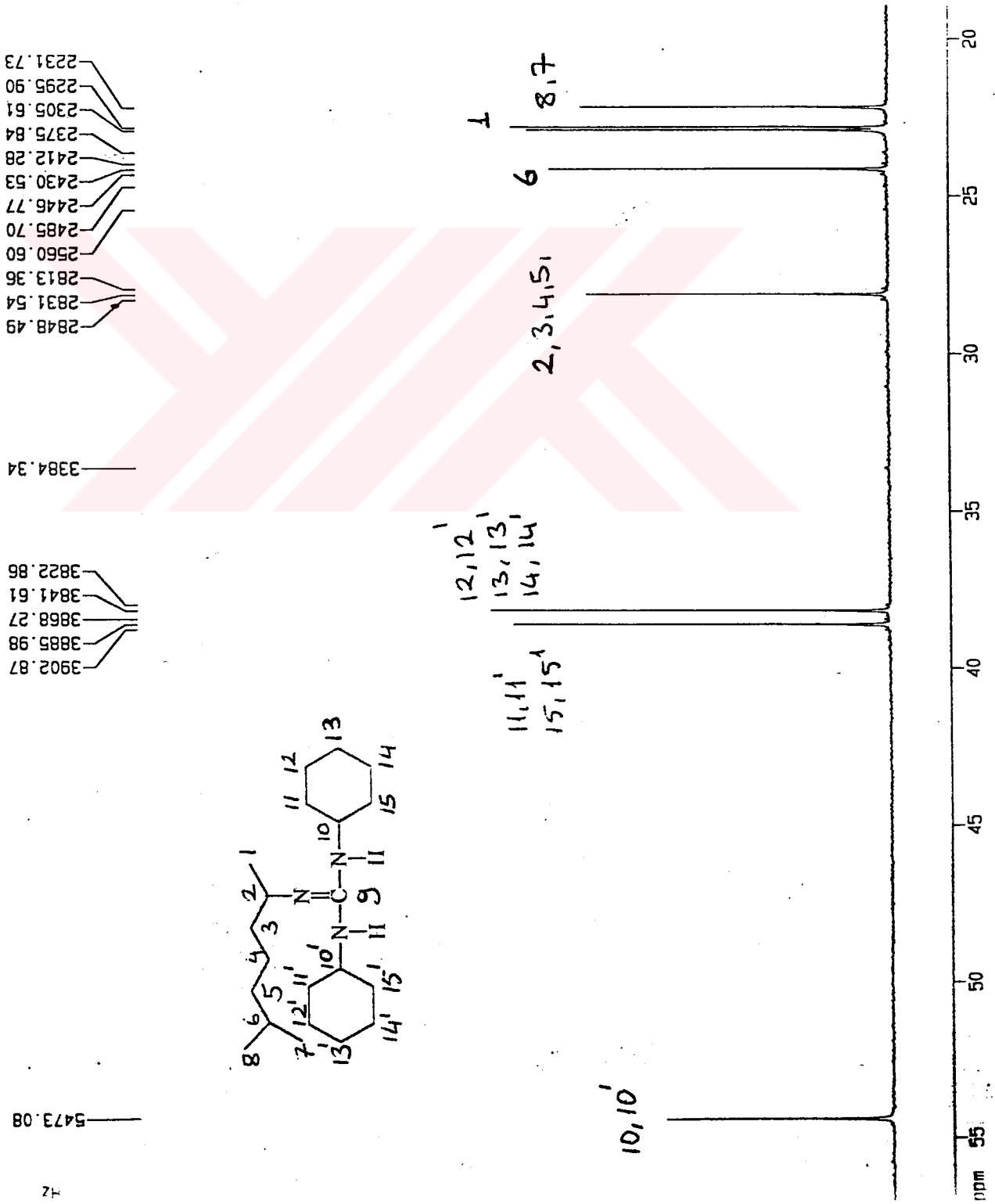
EK-11/a:
Spektrum 11/a: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün ¹³C
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Data Parameters
 NAME 12902
 EXPNO 17
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020812
 Time 15 11
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 30
 DS 2
 SWH 25125.625 MHz
 FIDRES 0.383387 MHz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237959 MHz
 ***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SFO2 400.1316005 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40
 1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 57.038 ppm
 F1 5738.77 Hz
 F2P 18.942 ppm
 F2 1905.81 Hz
 PPMCM 1.90481 ppm/cm
 HZCM 191.64783 Hz/cm

ITS-1



EK-11/b:
Spektrum 11/b: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün ¹³C
NMR Spektumu (Guanidin türevi)

Current Data Parameters
 NAME 12ap02
 EXPNO 17
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020812
 Time 15.11
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 30
 DS 2
 SWH 25125.629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.30000000 sec
 D12 0.00002000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.623959 MHz

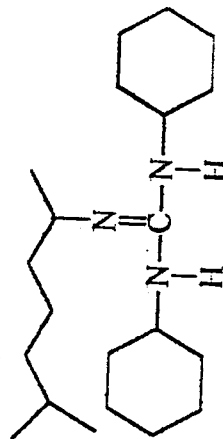
----- CHANNEL f2 -----
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127250 MHz
 MDH EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

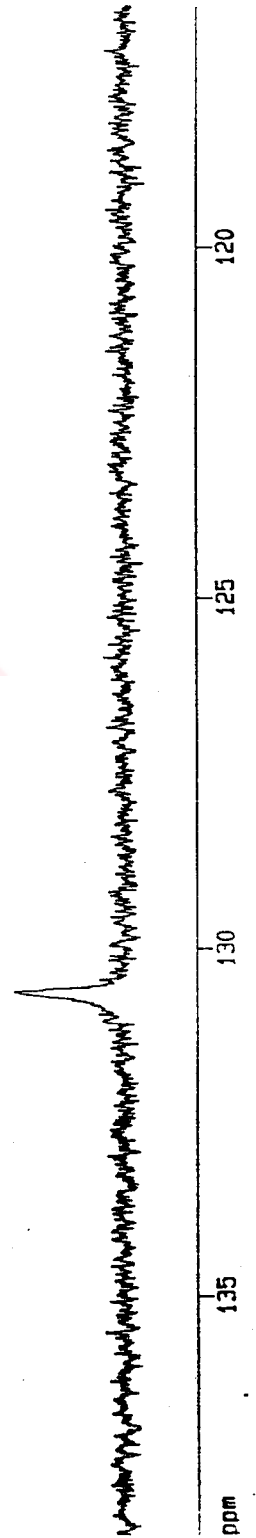
1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 FIP 138.356 ppm
 F1 13924.40 Hz
 F2P 116.545 ppm
 F2 11726.33 Hz
 PPMCM 1.09234 pps/cm
 HZCM 109.90347 Hz/cm

ITS-1

13143.9



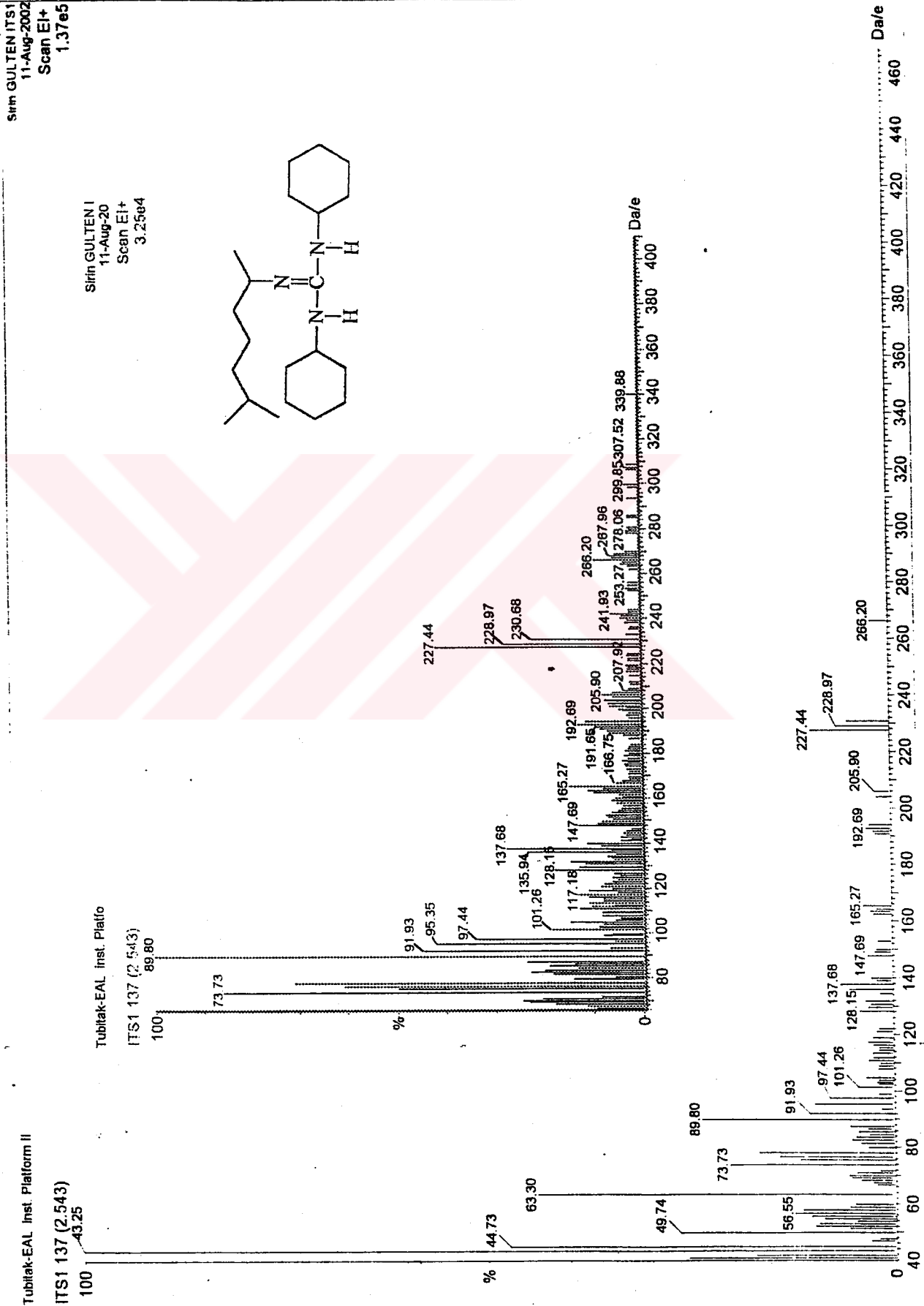
9



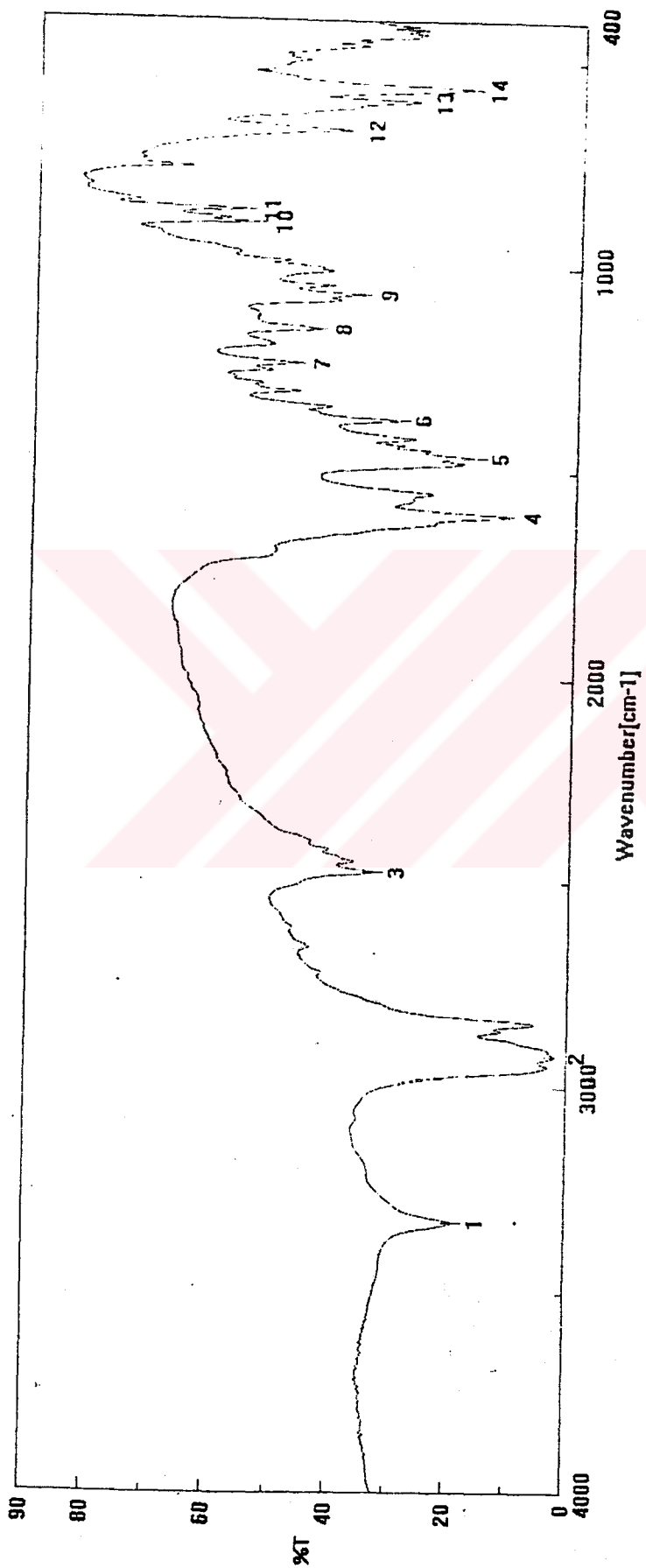
HZ

EK-12:

Spektrum 12: DCC ve Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Yan Ürünün Kütle Spektumu (Guanidin türevi)



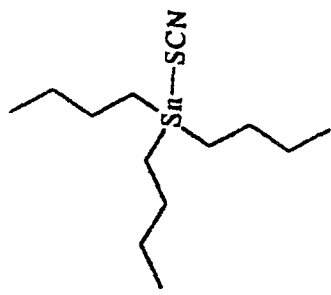
EK-13:
Spektrum 13: Tri-n-bütül kalaysiyanatın FT-IR Spektrumu



Accumulation 16
 Zero Filling ON
 Gain 4
 Operator
 File Name RI1.jws
 Sample Name
 Comment

Resolution 4 cm-1
 Apodization Cosine
 Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Time



- 1: 3329.50, 18.7473
- 2: 2930.31, 2.1745
- 3: 2478.08, 32.8915
- 4: 1606.41, 11.1449
- 5: 1465.63, 16.8099
- 6: 1375.96, 29.6826
- 7: 1240.00, 46.9923
- 8: 1155.15, 43.4815
- 9: 1068.37, 35.8526
- 10: 891.92, 53.8639
- 11: 861.06, 55.8188
- 12: 667.25, 38.5180
- 13: 594.93, 27.2541
- 14: 564.08, 18.3174

EK-14:
Spektrum 14: Tri-n-bütül kalaysiyanatın ¹H NMR Spektrumu

R
 AT1

```

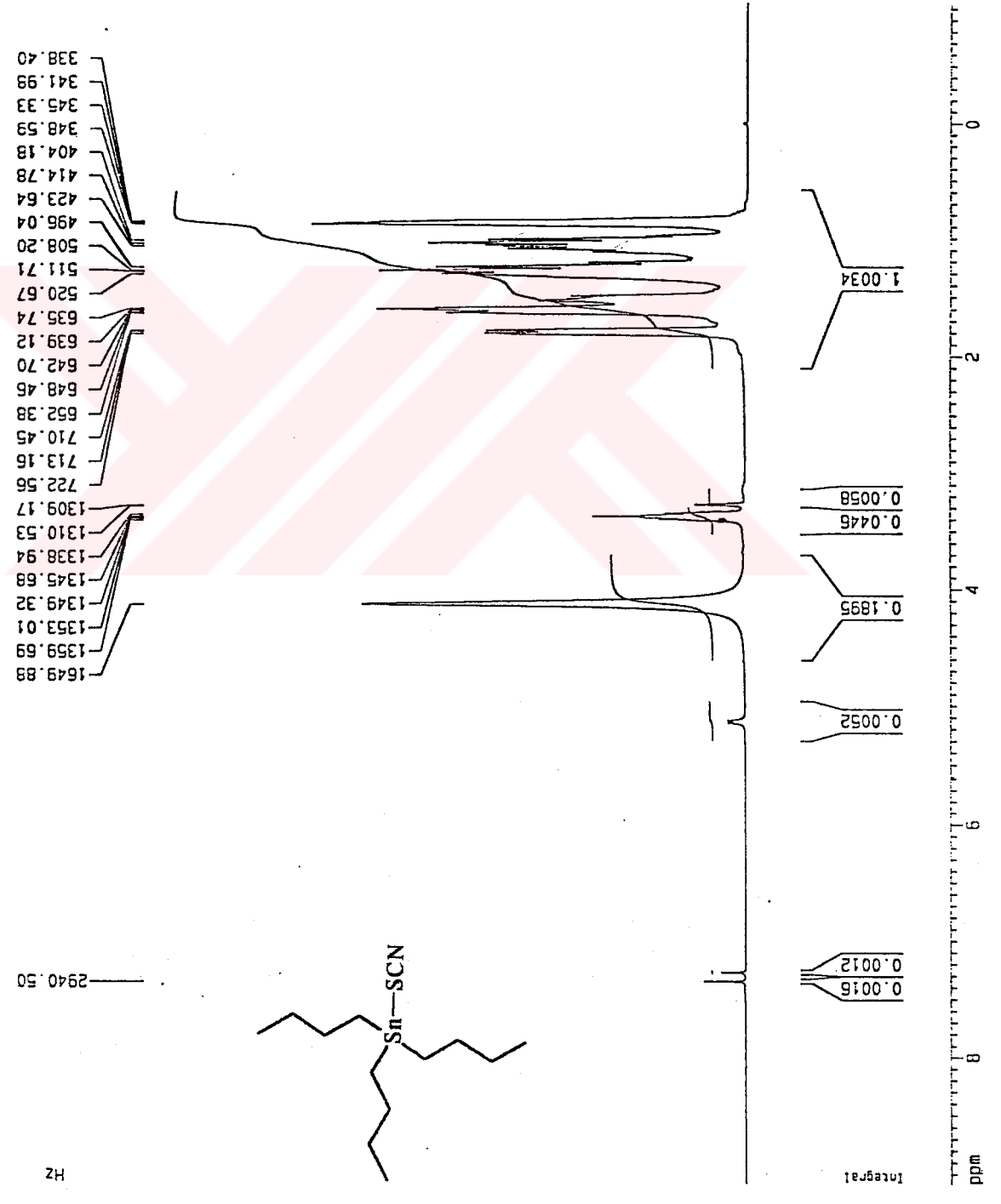
Current Data Parameters
NAME      15may02
EXPNO     6
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20020515
Time      15.40
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H
PULPROG   zg30
TO        65536
SOLVENT   MeOH
NS         100
DS         2
SWH        9128.358 Hz
FIDRES     0.142339 Hz
AQ         3.5127797 sec
RG         181
DM         53.680 usec
DE         19.50 usec
TE         300.0 K
D1         1.00000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1       1H
P1         10.00 usec
PL1        -6.00 dB
SF01       400.1312746 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         400.1283868 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
F1P        9.086 ppm
F1         3635.67 Hz
F2P        -1.046 ppm
F2         -418.53 Hz
PPHMC      0.50661 ppm/cm
HZCM       202.71002 Hz/cm
  
```



EK-14/a:
Spektrum 14/a: Tri-n-bütilkalaytiyosiyanatın ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 6
 PROCNO 1

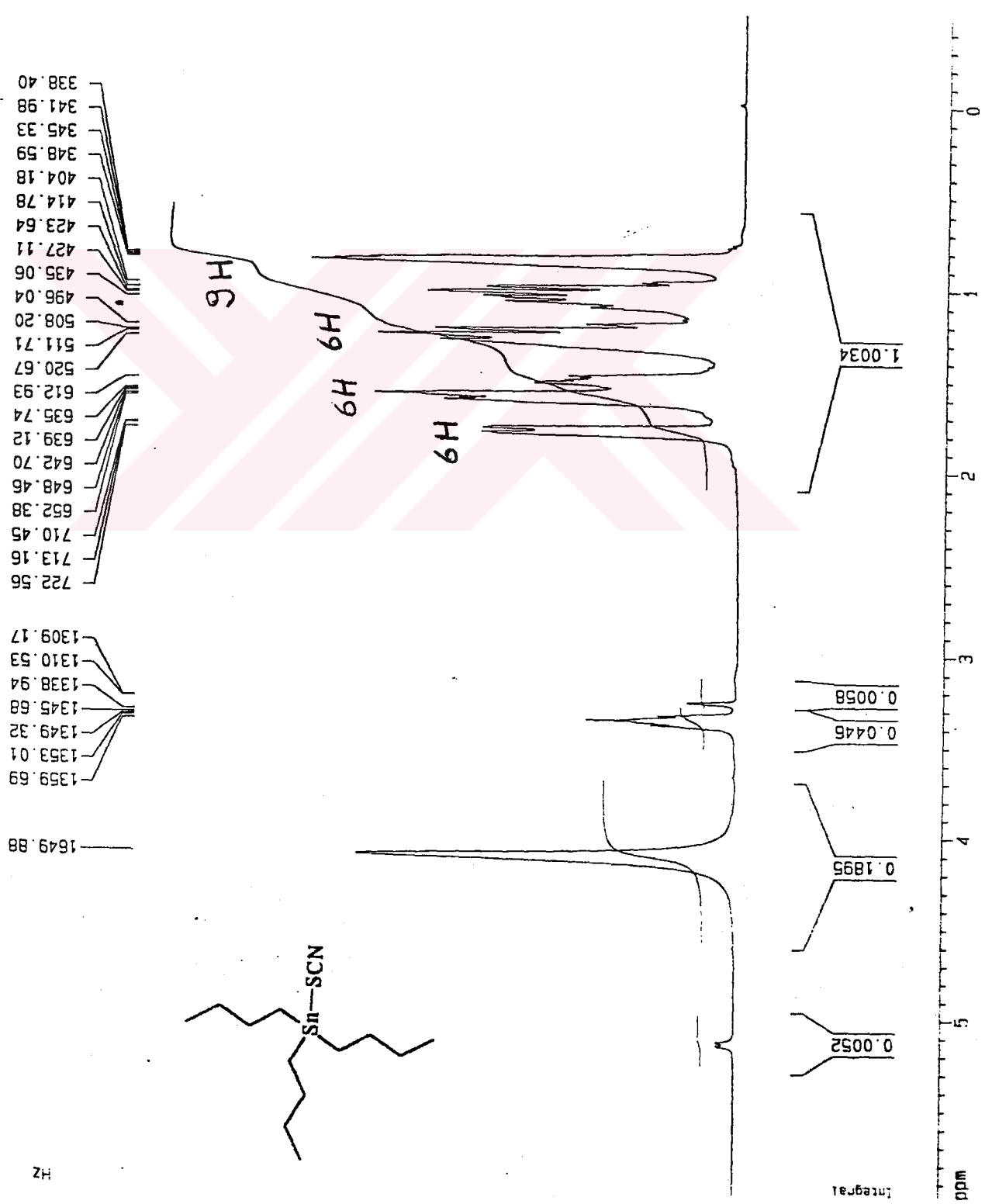
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 15.40
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT MeOH
 NS 100
 DS 2
 SWH 9328.358 Hz
 FIDRES 0.142339 Hz
 AQ 3.512797 sec
 RG 181
 DW 53.600 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1312746 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1283968 MHz
 NDM EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 5.976 ppm
 F1 2391.07 Hz
 F2P -0.482 ppm
 F2 -196.72 Hz
 PPMCM 0.32337 ppm/cm
 HZCM 179.38937 Hz/cm

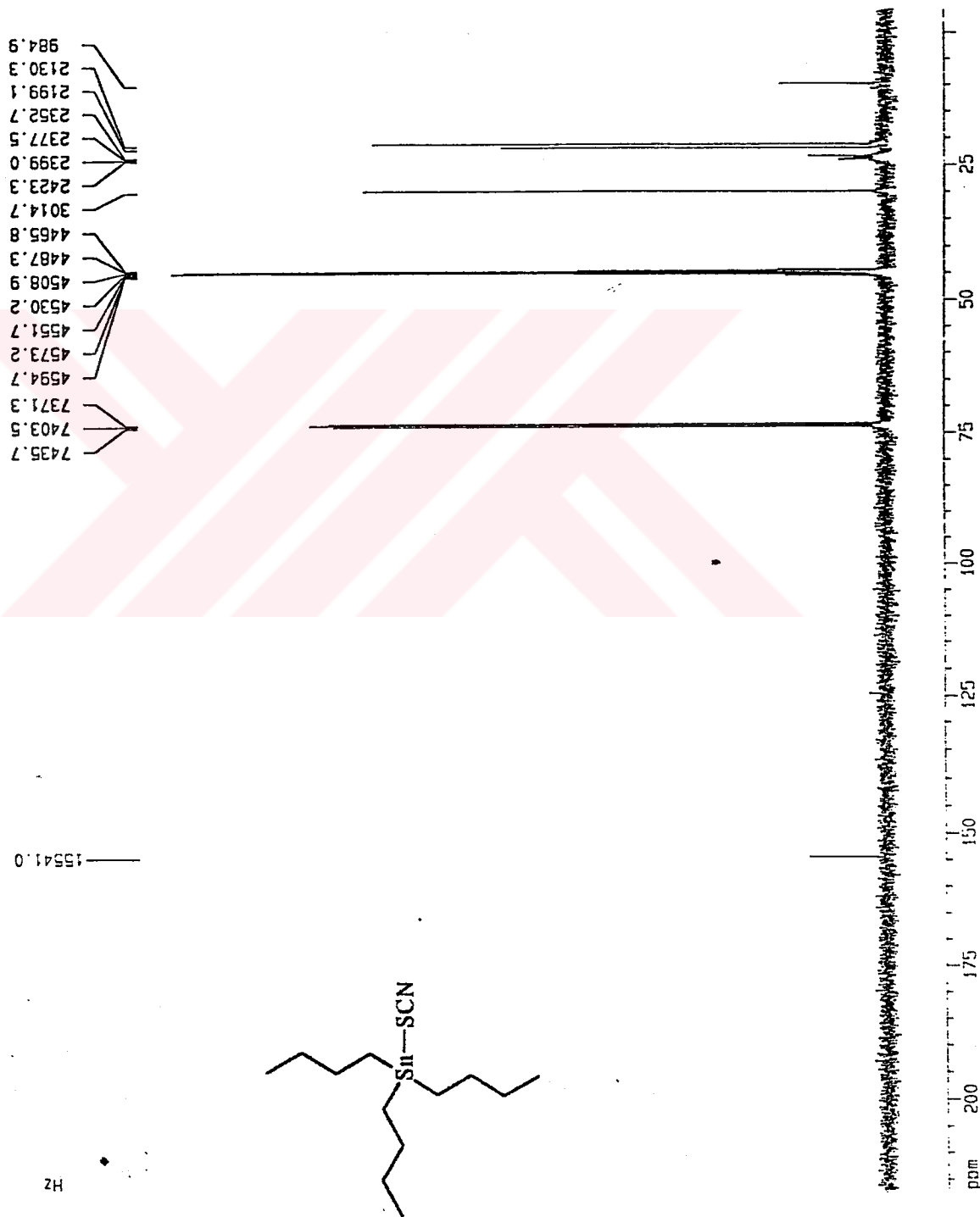
BT1



HZ

EK-15:
Spektrum 15: Tri-*n*-butil kalaysiyanatın ¹³C NMR Spektrumu

RT1
 COC13+MeOH



Current Date Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 7
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20070515
 Time 16.14
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TO 65536
 SOLVENT MeOH
 NS 716
 DS 2
 SWH 25125.629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042184 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 TC 2.00000000 sec
 O11 0.03000000 sec
 O12 0.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237959 MHz

----- CHANNEL f2 -----
 CPROG2 waltz16
 NUC2 1H
 P2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1318005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6127290 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

10 MHz plot parameters
 CX 20.00 cc
 F1P 217.044 ppm
 F1 21837.41 Hz
 F2P -4.312 ppm
 F2 -433.79 Hz
 PPMCM 11.08776 ppm/cm
 HZCM 1113.55984 Hz/cm

EK-15/a: Spektrum 15/a: Tri-*n*-bütilkalaytiyosiyanatın ¹³C NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 7
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20020515
 Time 16.14
 INSTRUM spect
 PROBD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT MeOH
 NS 716
 DS 2
 SWH 24125.629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DW 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.0000000 sec
 D11 0.0300000 sec
 D12 0.0000200 sec

***** CHANNEL f1 *****

NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237959 MHz

***** CHANNEL f2 *****

CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

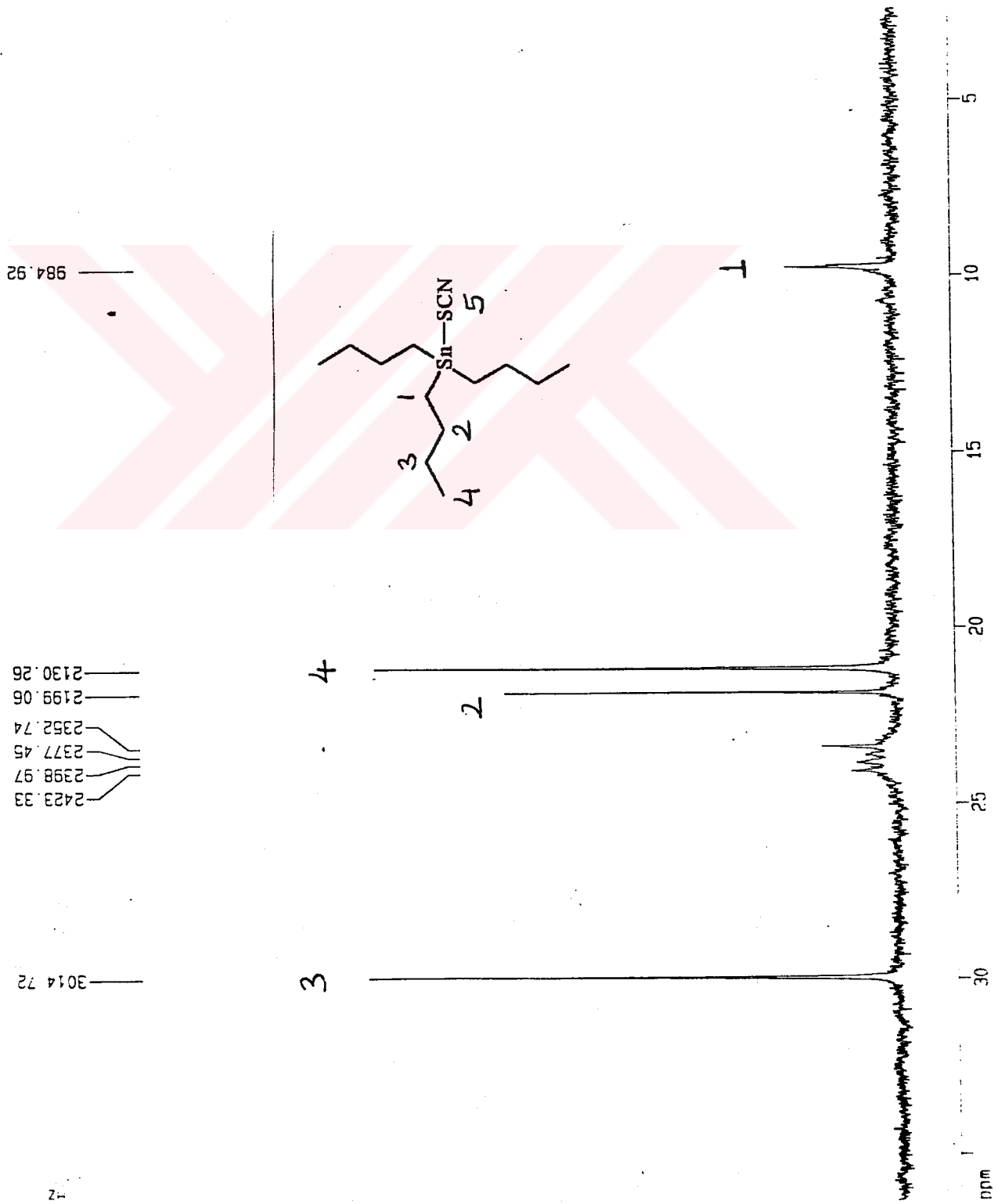
F2 - Processing parameters

SF 32768
 SF 100.6127290 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC T 40

10 NMR plot parameters

CX 20.00 cm
 F1P 36.334 ppm
 F1 3655.64 Hz
 F2P 2.414 ppm
 F2 242.88 Hz
 PPMCM 1.69549 ppm/cm
 HZ/CM 170.63800 Hz/cm

H11
 CDCl3+MeOH



EK-15/b:
Spektrum 15/b: Tri-n-bütilkalaytiosyanatın ¹³C NMR Spektrumu

H11
 CDC13+MeOH

```

Current Data Parameters
NAME          15may02
EXPNO         7
PROCNO        1

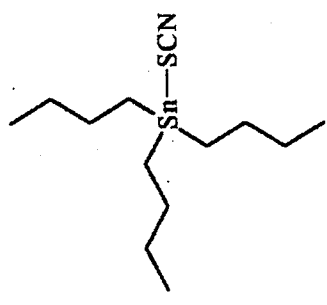
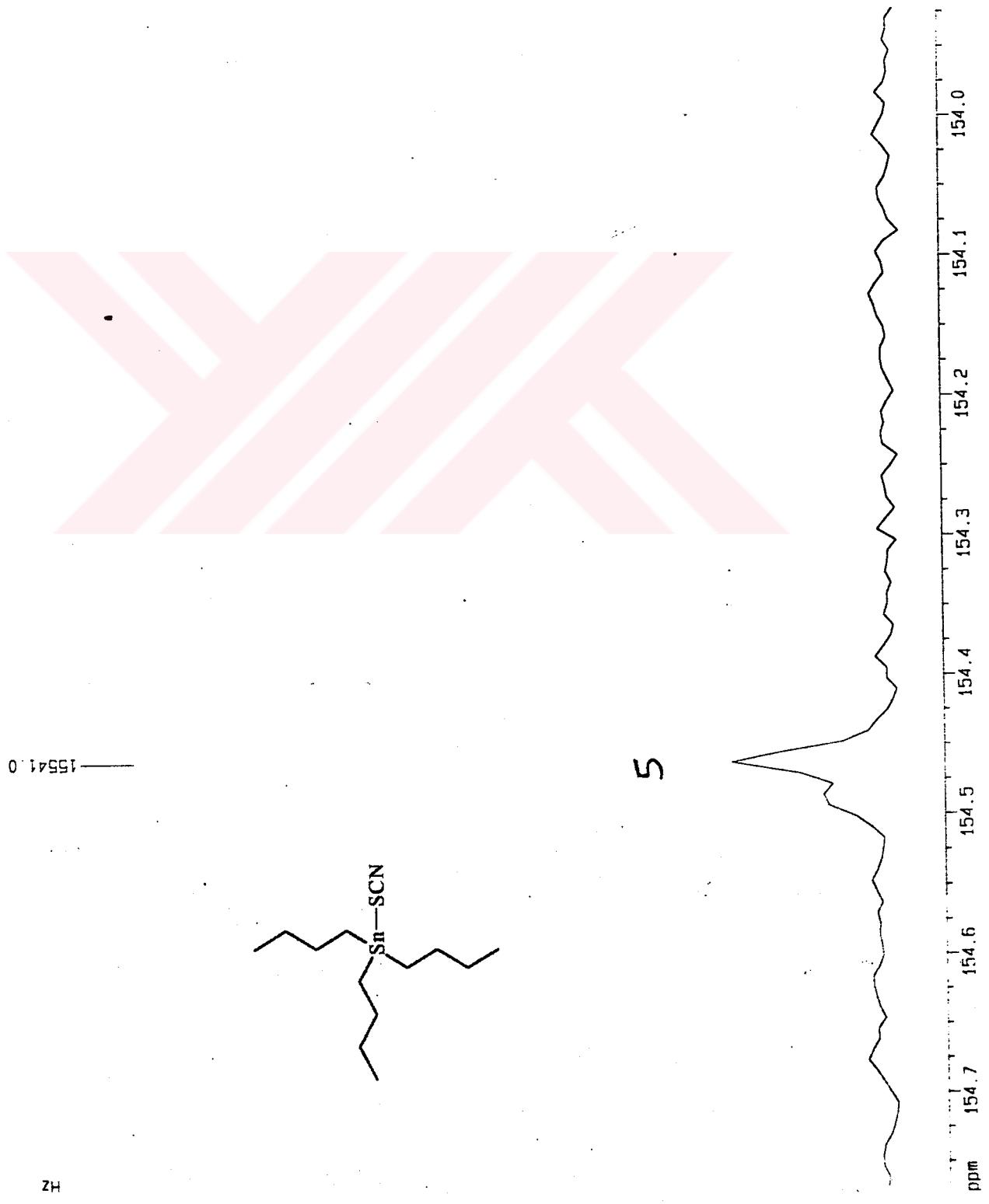
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20020515
Time          16 14
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       MeOH
NS            716
DS            2
SWH           25125.629 Hz
FIDRES        0.383387 Hz
AQ            1.3042164 sec
RG            4096
DM            19 900 usec
DE            19 50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
D12           0.00020000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1          13C
P1            7.30 usec
PL1           -6.00 dB
SF01         100 623/858 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPOPRG2       waltz16
NUC2          1H
PCPD2        105.00 usec
PL2           -6.00 dB
PL12         17.00 dB
PL13         19.00 dB
SF02         400 1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF           100 6127290 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           1.00 Hz
GB           0
PC           1.40

ID NMR pilot parameters
CX            20.00 cm
F1P          154.772 ppm
F1           155/2.06 Hz
F2P          153.922 ppm
F2           15486.56 Hz
PPHMC        0.04249 ppm/cm
H/CM         4.27492 Hz/cm
  
```

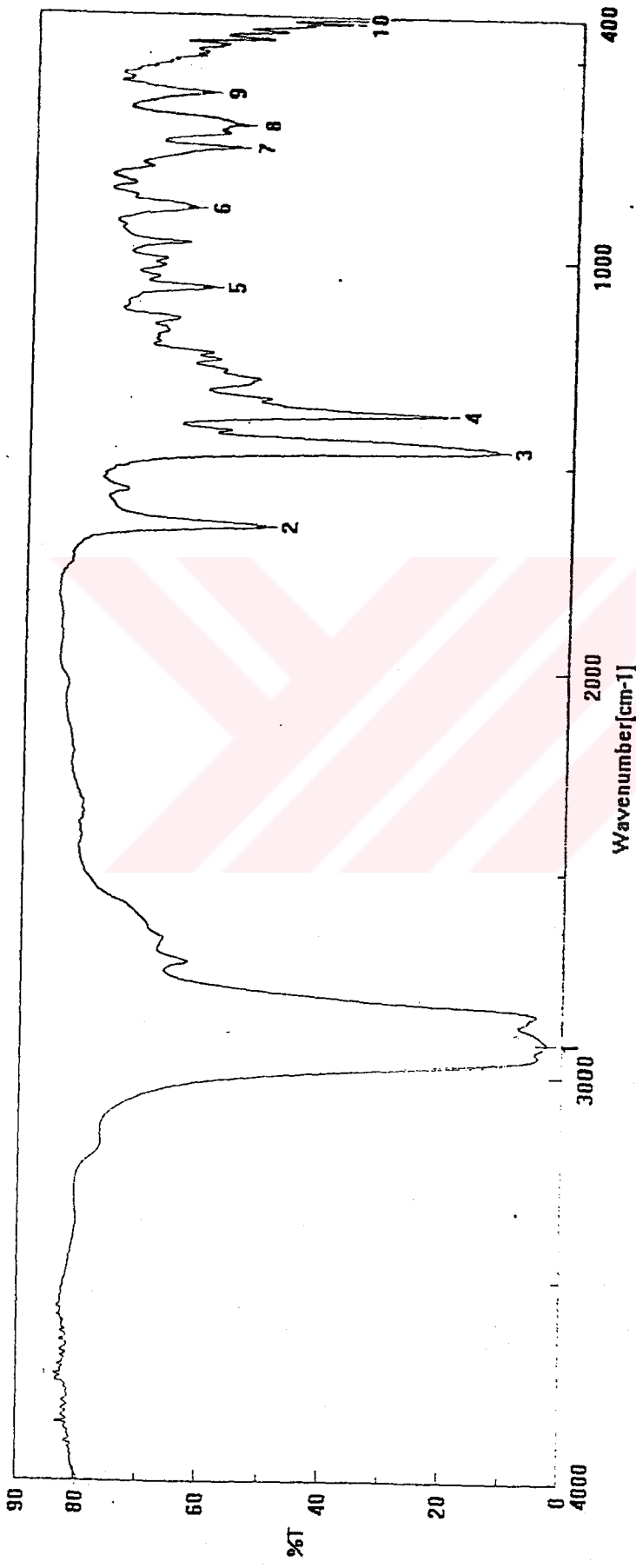


15541.0

5

HZ

EK-16:
Spektrum 16: Heksabütildikalayın FT-IR Spektrumu

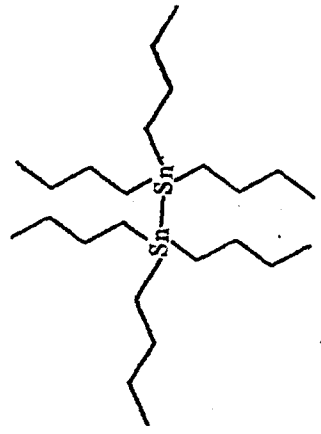


Accumulation 16
 Zero Filling ON
 Gain 2
 Operator rt2.JWS
 File Name
 Sample Name
 Comment

Resolution 4 cm-1
 Apodization Cosine
 Scanning Speed 2 mm/sec

Date/Tir

- 1: 2923.56, 2.5597
- 2: 1647.87, 50.7050
- 3: 1462.74, 12.0528
- 4: 1376.93, 20.6758
- 5: 1072.23, 60.1707
- 6: 872.63, 62.8454
- 7: 722.21, 55.9895
- 8: 666.29, 55.0490
- 9: 589.15, 60.8567
- 10: 417.51, 37.6577



EK-17:

Spektrum 17: Heksabütildikalayın ¹H NMR Spektrumu

```

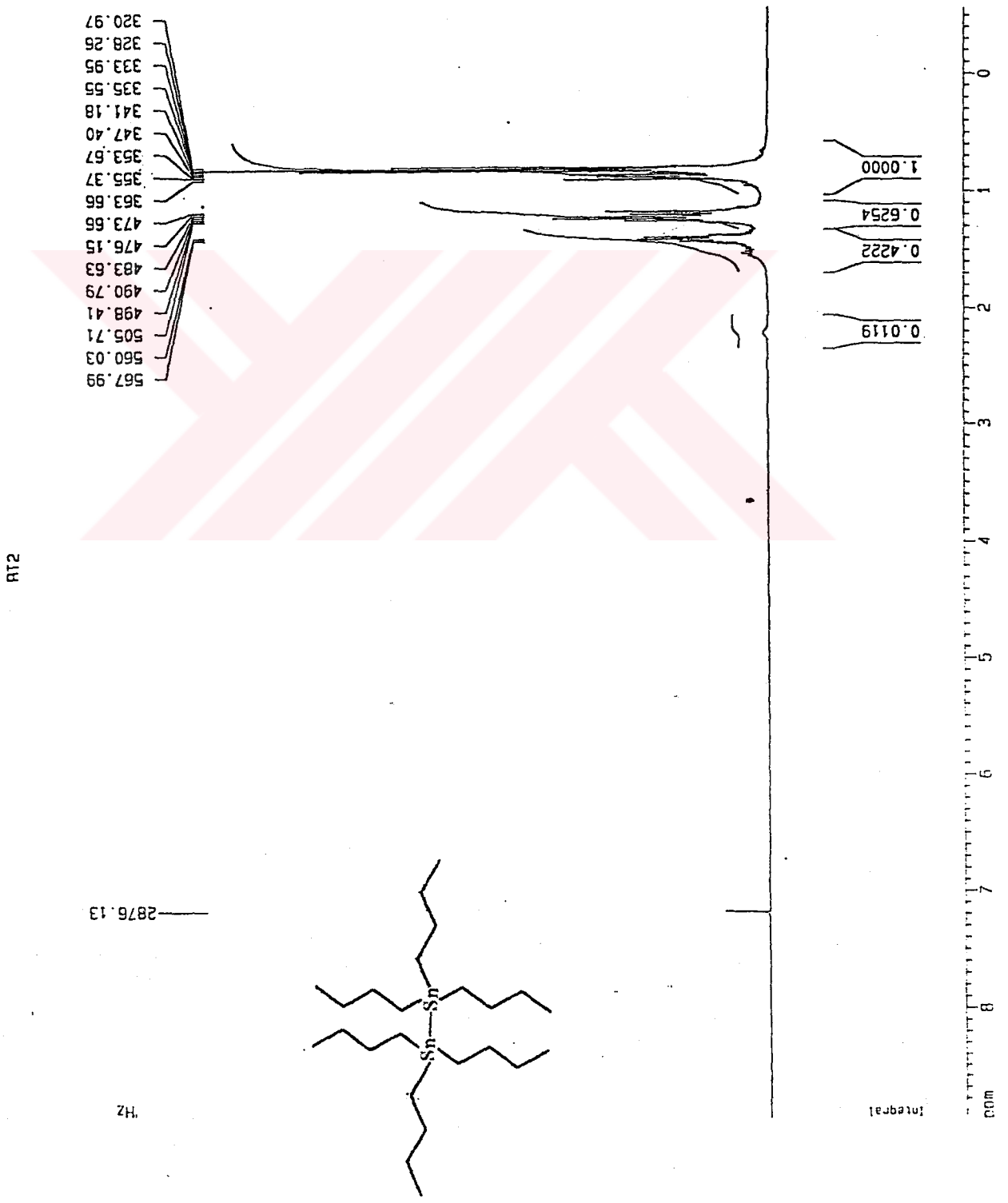
Current Data Parameters
NAME      15may02
EXPNO     4
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20020515
Time      14.15
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H
PULPROG   zg30
TO        65536
SOLVENT   COC13
NS         30
DS         2
SWH        6648.936 Hz
FIDRES     0.101455 Hz
AQ         4.9283571 sec
RG         256
DM         75 200 usec
DE         19.50 usec
TE         300.0 K
D1         1.00000000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1       1H
P1         10.00 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         400.1300383 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
F1P        8.978 ppm
F1         3592.45 Hz
F2P        -0.370 ppm
F2         -228.27 Hz
PPHOM      0.47744 ppm/cm
HZCN       191.03615 Hz/cm
    
```



RT2

EK-17/a:
Spektrum 17/a: Heksabütildikalayın ¹H NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 4
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 14.15
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TD 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 30
 DS 2
 SWH 6648.936 Hz
 FIDRES 0.101455 Hz
 AQ 4.9283571 sec
 RG 256
 DM 75.200 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec

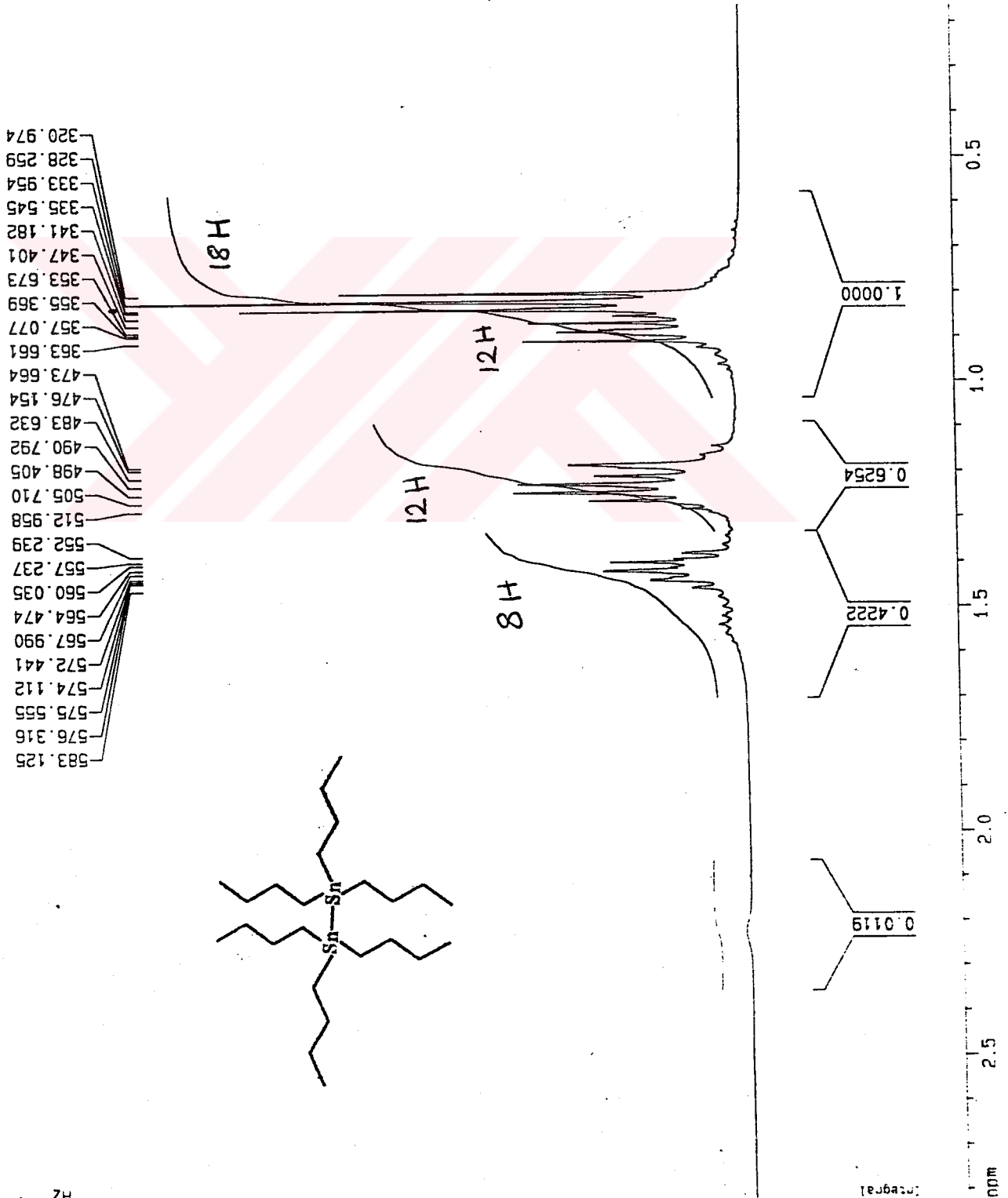
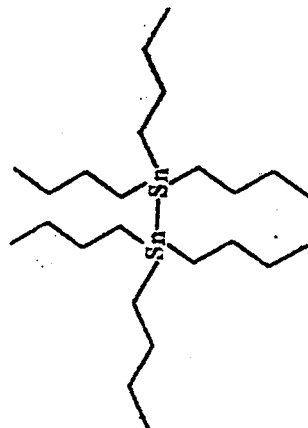
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.1328798 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.1300383 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 2.823 ppm
 F1 1129.42 Hz
 F2P 0.161 ppm
 F2 64.46 Hz
 PPMCM 0.13308 ppm/cm
 HZCM 53.24786 Hz/cm

RT2

583.125
 576.316
 575.555
 574.112
 572.441
 567.990
 564.474
 560.035
 557.237
 552.239
 512.958
 505.710
 498.405
 490.792
 483.632
 476.154
 473.664
 363.661
 357.077
 355.369
 353.673
 347.401
 341.182
 335.545
 333.954
 328.259
 320.974



HZ

Integral

ppm

EK-18:
Spektrum 18: Heksabütildikalayın ¹³C NMR Spektrumu

```

Current Date Parameters
NAME          15may02
EXPNO         3
PROCNO        1

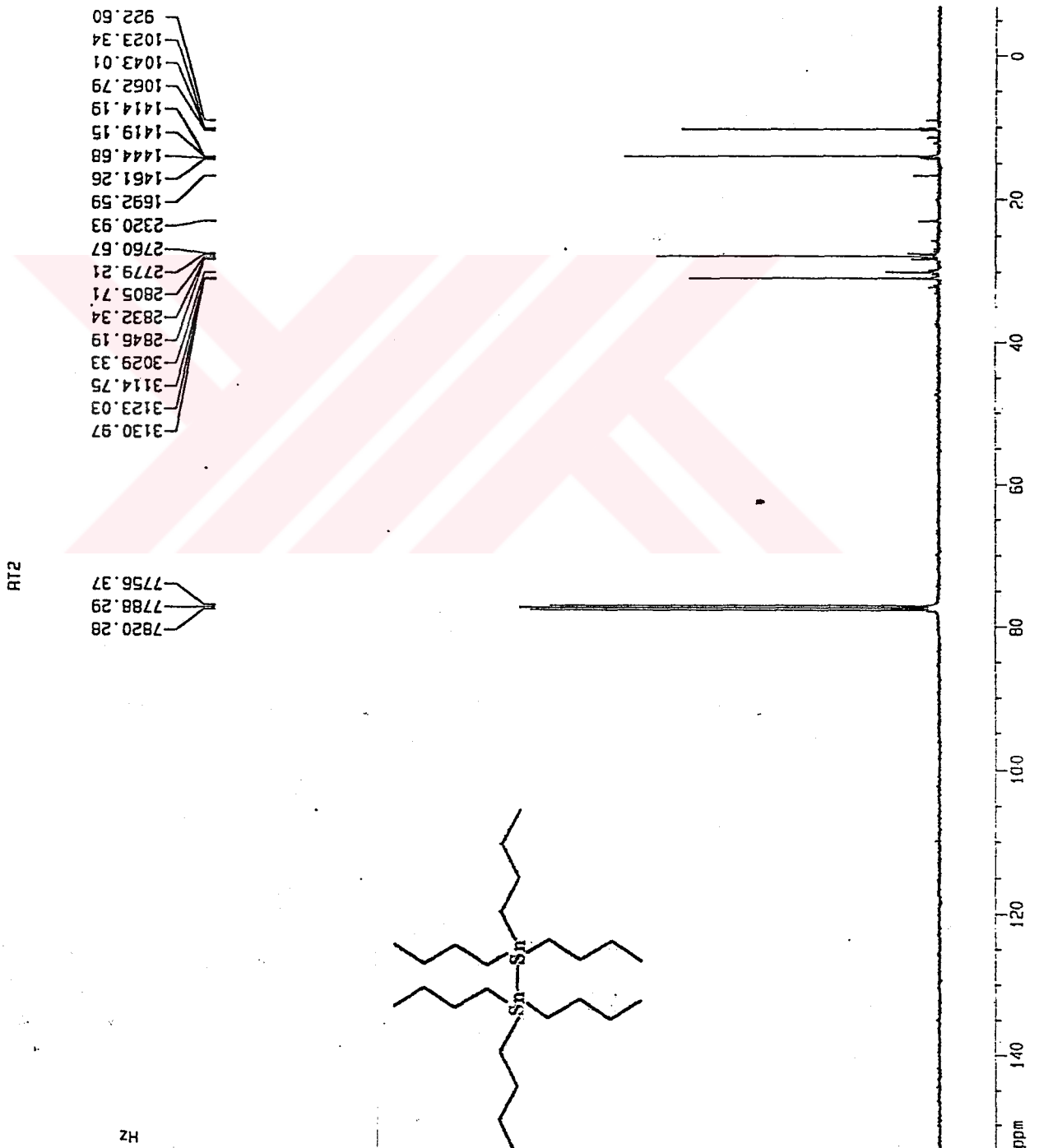
F2 - Acquisition Parameters
Date_         20020515
Time          11.31
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm QNP 1H
PULPROG       zgpg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            2071
DS            2
SWH           25125.629 MHz
FIDRES        0.381387 MHz
AQ            1.3942184 sec
RG            4096
DM            19.900 usec
DE            19.50 usec
TE            300.0 K
D1            2.00000000 sec
D11           0.03000000 sec
D12           0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****
NUC1          13C
P1            7.30 usec
PL1           -6.00 dB
SF01         100.6237958 MHz

***** CHANNEL f2 *****
CPDPRG2       waltz16
NUC2          1H
PCPD2        105.00 usec
PL2           -6.00 dB
PL12         17.00 dB
PL13         19.00 dB
SF02         400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
SI            32768
SF            100.6127290 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            1.00 Hz
GB            0
PC            1.40

1D NMR plot parameters
CX            20.00 cm
FIP           153.376 ppm
F1            15431.53 Hz
F2           -6.951 ppm
PPMCH        8.01631 ppm/cm
HZCM         906.54272 Hz/cm
    
```



RT2

HZ

EK-18/a:
 Spektrum 18/a: Heksabütildikalayın ¹³C NMR Spektrumu

Current Data Parameters
 NAME 15may02
 EXPNO 3
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20020515
 Time 11 31
 INSTAJM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zgpg30
 TO 65536
 SOLVENT CDCl3
 NS 2871
 DS 2
 SMH 25125 629 Hz
 FIDRES 0.383387 Hz
 AQ 1.3042164 sec
 RG 4096
 DM 19.900 usec
 DE 19.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 D11 0.30000000 sec
 D12 0.00002000 sec

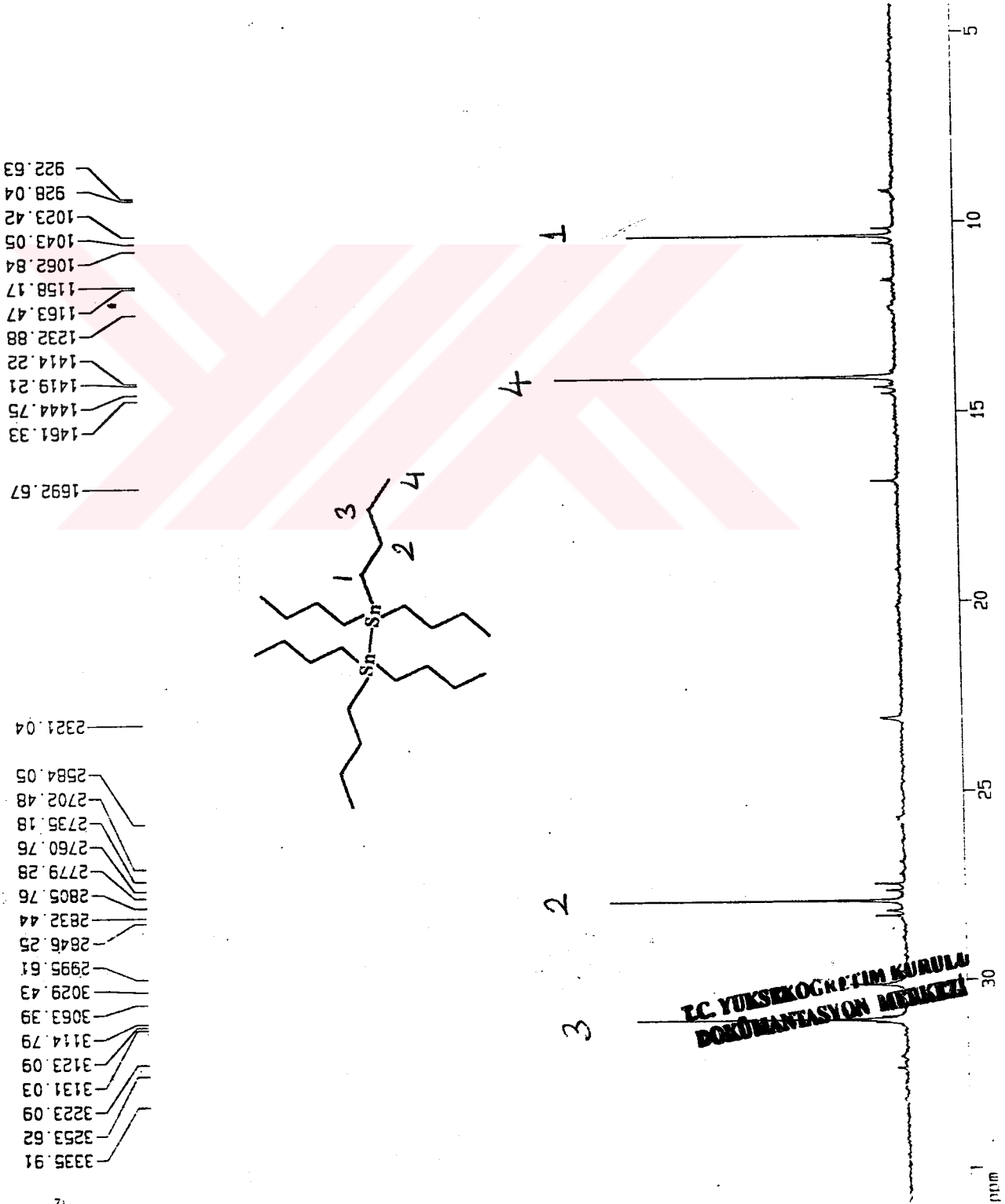
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 13C
 P1 7.30 usec
 PL1 -6.00 dB
 SF01 100.6237558 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 105.00 usec
 PL2 -6.00 dB
 PL12 17.00 dB
 PL13 19.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 160.6127290 MHz
 NDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1:40

||) NMR pinti parametere
 CX 20.00 cm
 F1P 75.975 ppm
 F1 3615.57 Hz
 F2P 4.266 ppm
 F2 429.18 Hz
 PPMCM 1.58347 ppm/cm
 HZCM 159.31708 Hz/cm

RT2



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
 DOKÜMANFASYON MERKEZİ