

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI SÜLFENAMİT TÜREVLERİNİN
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ
HASAN YAKAN**

Kimya Anabilim Dalı

**EYLÜL 2014
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI SÜLFENAMİT TÜREVLERİNİN
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

**Hasan YAKAN
(08210550)**

Tezin Savuma Tarihi : 30 Eylül 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Halil KÜTÜK

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi PYO.FEN.1904.10.024 nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Hasan YAKAN Tarafından Hazırlanan

**BAZI SÜLFENAMİT TÜREVLERİNİN
MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ**

başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 30/09/2014 tarihinde yapılan sınav ile

DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR

Canik Başarı Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halil KÜTÜK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Esat BOZKURT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Latif KELEBEKLİ

Ordu Üniversitesi

Doç. Dr. Erbil AĞAR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../2014

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Engin bilgi ve tecrübeleriyle, yapıcı ve öğretici eleştirileriyle, lisansüstü tez çalışmalarım süresince bana ışık tutan, akademik çalışma azim ve kararlılığı veren, kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum, büyük desteğini gördüğüm kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halil KÜTÜK'e sonsuz teşekkür ederim.

Yapıcı yaklaşımları, tezimin her aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile bana destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) incelemelerinde Camag UV Lamba Cihazı kullanılmasına izin veren Sayın Prof. Dr. Necati MENEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince gösterdiği hoşgörü ve yardımlarından dolayı, değerli ablam Uzman Dr. Nalan Türköz KARAKULLUKÇU, arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Hasan SARAL, Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZDAMAR'a,

Doktora çalışmalarım süresince, her türlü yardımını gördüğüm, sevgili arkadaşlarım Dr. Seyhan ÖZTÜRK, Okan UÇARLI ve Kürşat EFİL'e

Tüm eğitimlerim süresince değerli bilgi ve tecrübeleriyle yetişmemde pay sahibi olan bütün hocalarıma,

Bölüm arkadaşlarıma ve personelimize teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca gösterdikleri anlayış, verdikleri maddi-manevi desteklerini her zaman hissettiğim kıymetli annem Gülkaya YAKAN ve merhum babam Hasbi YAKAN olmak üzere ve kardeşlerime,

Bana güç veren, beni her konuda daima sabırla destekleyen eşim Çiğdem'e ve neşe kaynağım biricik kızım Gülnisa'ya, sonsuz teşekkürlerimi tüm kalbimle sunarım.

Eylül 2014

Hasan YAKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR	xix
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. SÜLFENAMİTLER.....	3
2.1. Sülfenamitlerin Sentezi	4
2.1.1. Sülfenil halojenürler ile.....	4
2.1.2. Arensülfenat esterleri, sülfenil tiyosiyanatlar ve tiyolsülfonatlar ile	5
2.1.3. Sülfenimit ile.....	5
2.1.4. Tiyol ile	6
2.1.5. Disülfür ile	6
2.1.6. Elektrokimyasal yöntem ile	7
2.1.7. CS ₂ (Karbon disülfür) ile.....	7
2.1.8. Katılma ile.....	7
2.1.9. Arensülfenamitler ile.....	8
2.1.10. 2-Sülfenilbenzoat ile	8
2.1.11. Tiyol ile baz ve ligant varlığında	9
2.2. Sülfenamitlerin Reaksiyonları.....	11
2.2.1. Elektrofilik katılma	11
2.2.2. Nükleofilik katılma	12
2.2.3. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları	12
2.3. Sülfenamit Bileşiklerinin Kullanım Alanları	13
2.3.1. Lastik sanayisinde kullanımı.....	14
2.3.2. Tarım sektöründe kullanımı	14
2.3.3. Farmakoloji kimyasında kullanımı	15
2.3.4. Polimer kimyasında kullanımı	16
2.3.5. Sülfenamitlerin çeşitli uygulaması	16
2.4. Mikrodalga Nedir?	17
2.5. Kimyada Mikrodalga Kullanımının Gelişimi	17
2.6. Mikrodalga Madde Etkileşimi.....	18
2.7. Mikrodalga Isıtma	19
2.8. Organik Sentezlerde Mikrodalga Kullanılmasının Yararları	21
2.9. Mikrodalga Yardımıyla Sentezler	23
2.9.1. Disülfürlerin sentezi	23
2.9.2. Sülfenamitlerin sentezi	24

3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.2. Kullanılan Aletler Ve Cihazlar.....	27
3.3. Metot	28
3.4. Sülfenimitlerin (Tiyofthalimitlerin) Sentezi.....	29
3.4.1. Çeşitli sülfenimitlerin IR, NMR, MS çalışmaları	34
3.4.2. 1-Butil tiyoalkol ile ftalimitin tepkimesi	42
3.4.3. 1-Oktil tiyoalkol ile ftalimitin tepkimesi.....	42
3.5. Model Tepkime Üzerine Yapılan Birinci Çalışmalar	43
3.5.1. Klasik ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin anilin ile tepkimesi	43
3.5.2. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin anilin ile tepkimesi.....	44
3.5.3. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin sikloheksilaminle tepkimesi	47
3.5.4. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>t</i> -bütilaminle tepkimesi	48
3.5.5. Mikrodalgada çeşitli aminler ile sülfenimitlerin tepkimesi.....	50
3.6. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	50
3.7. Model Tepkime Üzerine Yapılan İkinci Çalışmalar	56
3.7.1. Klasik ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>t</i> -bütilaminle tepkimesi	56
3.7.2. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>t</i> -bütilaminle tepkimesi	57
3.7.2.1. Çözücü varlığında (β -etoksietanol) yapılan denemeler.....	57
3.7.2.2. Katalizör ve ligant (CuI-bipiridin) varlığında yapılan denemeler.....	59
3.7.2.3. Radikal yakalayıcı ve çözücü varlığında yapılan denemeler	60
3.8. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit ile Aminlerin Mikrodalga Isıtmadaki Tepkimeleri.....	64
3.8.1. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin sikloheksilaminle tepkimesi	64
3.8.2. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)morfolinin sentezi	66
3.8.3. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin pirolidinle tepkimesi	68
3.8.4. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>n</i> -hekzilaminle tepkimesi..	70
3.8.5. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin benzilaminle tepkimesi	70
3.8.6. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>N</i> -etilaminle tepkimesi.....	71
3.8.7. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>N</i> -(metil)benzilaminle tepkimesi	71
3.8.8. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin etanolaminle tepkimesi	72
3.8.9. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin anilinle tepkimesi.....	72
3.8.10. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin dietilaminle tepkimesi.....	73
3.8.11. Mikrodalga ısıtma ile <i>N</i> -(feniltiyo)ftalimitin <i>N</i> -etilbütilaminle tepkimesi	73
3.9. Çeşitli Tiyofthalimitlerin Aminlerle Mikrodalga Isıtmadaki Tepkimeleri	75
3.9.1. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	75
3.9.2. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	81
3.9.3. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	89
3.9.4. <i>N</i> -(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	94
3.9.5. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	96
3.9.6. <i>N</i> -(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri.....	98

3.9.7. <i>N</i> -(Benziltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri	101
3.9.8. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri	103
3.9.9. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri	105
3.10. Simetrik Disülfürlerin Sentezi.....	109
3.10.1. Difenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	109
3.10.2. 4,4'-Dimetildifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	111
3.10.3. 4,4'-Dimetoksidifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	113
3.10.4. 4,4'-Dibromdifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar.....	115
3.10.5. 4,4'-Diklordifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar.....	116
3.10.6. 4,4'-Dinitrodifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	118
3.10.7. 4,4'-Diflördifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	119
3.10.8. Dibenzildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	121
3.10.9. Disikloheksildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar	122
3.10.10. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar.....	124
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	127
4.1. Sülfenamidlerin Sentezi	127
4.2. Sülfenamidlerin Spektroskopik Yöntemlere Ait Çizelgeler	129
4.3. Sülfenamidlerin Sentezinde Klasik Ve Mikrodalga Yöntemlerinin Karşılaştırılması	135
4.4. Önerilen Mekanizmalar.....	137
4.5. Disülfür Sentezi.....	140
4.6. Disülfürlerin Spektroskopik Yöntemlere Ait Çizelgeler.....	141
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	145
6. KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ.....	155

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. <i>N</i> -Süstitüe sülfenamlere ait tepkime şartları ve verimleri	8
Çizelge 2.2. Sentez edilen ürüne ait tepkime şartları ve verimleri	9
Çizelge 2.3. Sülfenamitlerin sentezine ait optimum şartlar	10
Çizelge 2.4. Çeşitli reaksiyonların klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile reaksiyon hızlarının karşılaştırılması	21
Çizelge 2.5. Çeşitli reaksiyonların klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile verimlerinin karşılaştırılması.....	21
Çizelge 2.6. Disülfür bileşiklerinin klasik ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait karşılaştırılması.....	23
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin % verimleri ve erime noktaları değerleri.....	30
Çizelge 3.2. Sentezlenen sülfenimit bileşiklerinin IR titreşim değerleri (cm ⁻¹).....	31
Çizelge 3.3. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	32
Çizelge 3.4. Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	33
Çizelge 3.5. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan deneyler	46
Çizelge 3.6. Anilin çözücü olarak kullanılarak yapılan deneyler	46
Çizelge 3.7. Model tepkimenin çözücü içerisinde yapılan deneyleri	47
Çizelge 3.8. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni deneyler.....	47
Çizelge 3.9. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin sentezine ait yapılan denemeler	48
Çizelge 3.10. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -bütil)amin sentezine ait yapılan denemeler	49
Çizelge 3.11. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni denemeler.....	55
Çizelge 3.12. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için mikrodalgada yapılan yeni denemeler.....	55
Çizelge 3.13. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan denemeler ..	57
Çizelge 3.14. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için 50 °C'de mikrodalgada yapılan denemeler	59
Çizelge 3.15. Radikal yakalayıcı varlığında yapılan denemeler (çözücü: β-ee).....	60
Çizelge 3.16. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin sentezine ait yapılan denemeler	64
Çizelge 3.17. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi.....	74
Çizelge 3.18. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi.....	80
Çizelge 3.19. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi.....	88
Çizelge 3.20. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi.....	93

Çizelge 3.21. <i>N</i> -(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	96
Çizelge 3.22. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	98
Çizelge 3.23. <i>N</i> -(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	100
Çizelge 3.24. <i>N</i> -(Benziltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	102
Çizelge 3.25. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	105
Çizelge 3.26. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi	107
Çizelge 3.27. Sentezlenen sülfenamit bileşikleri için R_f değerleri	108
Çizelge 4.1. Farklı çöçücülerde yapılan denemeler	128
Çizelge 4.2. Morfolin hariç diğer aminlerden elde edilen sülfenamitler için karakteristik IR titreşim değerleri (cm^{-1})	129
Çizelge 4.3. Morfolinden elde edilen sülfenamitler için karakteristik IR titreşim değerleri (cm^{-1})	130
Çizelge 4.4. Morfolinden elde edilen sülfenamitler için $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	131
Çizelge 4.5. Sikloheksilaminden elde edilen sülfenamitler için $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	132
Çizelge 4.6. Pirolidinden elde edilen sülfenamitler için $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	132
Çizelge 4.7. Morfolinden elde edilen sülfenamitler için $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	133
Çizelge 4.8. Sikloheksilaminden elde edilen sülfenamitler için $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	134
Çizelge 4.9. Pirolidinden elde edilen sülfenamitler için $^{13}\text{C-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)	134
Çizelge 4.10. Sentezlenen sülfenamit bileşiklerinin elementel analiz sonuçları	135
Çizelge 4.11. Sentezlenen sülfenamitlerin reaksiyon süreleri ve % verimlerinin karşılaştırılması	136
Çizelge 4.12. Elde edilen bazı disülfür bileşiklerinin elementel analiz sonuçları ...	141
Çizelge 4.13. Sentezlenen difenildisülfür bileşiklerin IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ değerleri	142
Çizelge 4.14. Sentezlenen disülfür bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yöntemlerinin karşılaştırılması ve erime noktaları	143
Çizelge 4.15. Sentezlenen bazı bileşiklerin erime noktaları değerleri	144

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Metal katalizli sülfenamidlerin sentez basamakları	11
Şekil 2.2. Mikrodalga ortamında dipol ve iyonların gösterdikleri davranışlar	20
Şekil 2.3. Bazı sülfenamidlerin mikrodalgada elde edilen reaksiyon % verimlerinin ve sürelerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması	24
Şekil 3.1. a: Sentez çalışmalarının yapıldığı mikrodalga reaktör b: Hava kompresörü	28
Şekil 3.2. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit için IR spektrumu.....	34
Şekil 3.3. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	34
Şekil 3.4. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	35
Şekil 3.5. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için IR spektrumu	35
Şekil 3.6. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için MS spektrumu	36
Şekil 3.7. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	36
Şekil 3.8. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	37
Şekil 3.9. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)ftalimit için MS spektrumu.....	37
Şekil 3.10. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)ftalimit için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	38
Şekil 3.11. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)ftalimit için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	38
Şekil 3.12. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)ftalimit için IR spektrumu	39
Şekil 3.13. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)ftalimit için MS spektrumu	39
Şekil 3.14. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)ftalimit için ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	40
Şekil 3.15. <i>N</i> -(Benziltiyo)ftalimit için MS spektrumu	41
Şekil 3.16. <i>N</i> -(Benziltiyo)ftalimit için IR spektrumu	41
Şekil 3.17. Benzensülfenilit için IR spektrumu	45
Şekil 3.18. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için IR spektrumu	48
Şekil 3.19. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin için IR spektrumu.....	49
Şekil 3.20. Benzensülfenilit olması gerekirken difenildisülfürün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	51
Şekil 3.21. Benzensülfenilit olması gerekirken difenildisülfürün ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	51
Şekil 3.22. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin olması gerekirken difenildisülfürün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	52
Şekil 3.23. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin olması gerekirken difenildisülfürün ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	52
Şekil 3.24. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin (120 °C) olması gerekirken difenildisülfürün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	53
Şekil 3.25. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -benzilamin olması gerekirken difenildisülfürün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	53
Şekil 3.26. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -benzilamin olması gerekirken difenildisülfürün ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.27. Disülfürlerin sentezi için önerilen mekanizma	54

Şekil 3.28. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile reaksiyonun takibi	56
Şekil 3.29. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin (60 °C) yapısı yerine difenildisülfürün ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	58
Şekil 3.30. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin yapısı yerine difenildisülfürün GC-MS spektrumu	58
Şekil 3.31. Ürünün kolon kromatografisi ile ayırımı aşamasında İTK' sı.....	61
Şekil 3.32. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin için IR spektrumu.....	62
Şekil 3.33. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.34. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -(<i>t</i> -butil)amin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 3.35. <i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit ile sikloheksilaminin farklı sıcaklıklarda mikrodalgadaki tepkimesi sonucunda yapılan kolon kromatografisine ait İTK' sı.....	64
Şekil 3.36. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için GC-MS spektrumu	65
Şekil 3.37. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için IR spektrumu.....	66
Şekil 3.38. <i>N</i> -(Feniltiyo)morfolin için IR spektrumu	67
Şekil 3.39. <i>N</i> -(Feniltiyo)morfolin için GC-MS spektrumu.....	67
Şekil 3.40. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	68
Şekil 3.41. <i>N</i> -(Feniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	69
Şekil 3.42. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için IR spektrumu	75
Şekil 3.43. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)sikloheksilamin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).76	
Şekil 3.44. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	76
Şekil 3.45. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için IR spektrumu	77
Şekil 3.46. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	78
Şekil 3.47. <i>N</i> -(4-Metilfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	79
Şekil 3.48. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için IR spektrumu.....	81
Şekil 3.49. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	82
Şekil 3.50. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	83
Şekil 3.51. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	84
Şekil 3.52. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	85
Şekil 3.53. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)- <i>N</i> -pirolidin için MS spektrumu.....	86
Şekil 3.54. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	87
Şekil 3.55. <i>N</i> -(4-Klorfeniltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	87
Şekil 3.56. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için IR spektrumu	89
Şekil 3.57. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için MS spektrumu.....	90
Şekil 3.58. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	91
Şekil 3.59. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)- <i>N</i> -sikloheksilamin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	91
Şekil 3.60. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)morfolin için IR spektrumu	92
Şekil 3.61. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	92
Şekil 3.62. <i>N</i> -(4-Florfeniltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	93
Şekil 3.63. <i>N</i> -(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için IR spektrumu	94
Şekil 3.64. <i>N</i> -(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	95
Şekil 3.65. <i>N</i> -(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	95
Şekil 3.66. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.67. <i>N</i> -(4-Bromfeniltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.68. <i>N</i> -(4-Nitrofeniltiyo)morfolin için MS spektrumu.....	99

Şekil 3.69. <i>N</i> -(4-Nitrofeniltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	99
Şekil 3.70. <i>N</i> -(4-Nitrofeniltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	100
Şekil 3.71. <i>N</i> -(Benziltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	101
Şekil 3.72. <i>N</i> -(Benziltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	102
Şekil 3.73. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)morfolin için MS spektrumu	103
Şekil 3.74. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	104
Şekil 3.75. <i>N</i> -(Sikloheksiltiyo)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	104
Şekil 3.76. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için MS spektrumu	106
Şekil 3.77. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	106
Şekil 3.78. <i>N</i> -(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	107
Şekil 3.79. Difenildisülfür için IR spektrumu	109
Şekil 3.80. Difenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	110
Şekil 3.81. Difenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	110
Şekil 3.82. Difenildisülfür için GC-MS spektrumu	111
Şekil 3.83. 4,4'-Dimetildifenildisülfür için IR spektrumu	111
Şekil 3.84. 4,4'-Dimetildifenildisülfür için GC-MS spektrumu	112
Şekil 3.85. 4,4'-Dimetildifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	112
Şekil 3.86. 4,4'-Dimetildifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	113
Şekil 3.87. 4,4'-Dimetoksidifenildisülfür için IR spektrumu	113
Şekil 3.88. 4,4'-Dimetoksidifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	114
Şekil 3.89. 4,4'-Dimetoksidifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	114
Şekil 3.90. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için IR spektrumu	115
Şekil 3.91. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	115
Şekil 3.92. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	116
Şekil 3.93. 4,4'-Diklordifenildisülfür için IR spektrumu	116
Şekil 3.94. 4,4'-Diklordifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	117
Şekil 3.95. 4,4'-Diklordifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	117
Şekil 3.96. 4,4'-Dinitrodifenildisülfür için IR spektrumu	118
Şekil 3.97. 4,4'-Dinitrodifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	118
Şekil 3.98. 4,4'-Dinitrodifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	119
Şekil 3.99. 4,4'-Diflördifenildisülfür için IR spektrumu	119
Şekil 3.100. 4,4'-Diflördifenildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	120
Şekil 3.101. 4,4'-Diflördifenildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	120
Şekil 3.102. Dibenzildisülfür için IR spektrumu	121
Şekil 3.103. Dibenzildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	121
Şekil 3.104. Dibenzildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	122
Şekil 3.105. Disikloheksildisülfür için IR spektrumu	122
Şekil 3.106. Disikloheksildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	123
Şekil 3.107. Disikloheksildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	123
Şekil 3.108. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfür için IR spektrumu	124
Şekil 3.109. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfür için ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	124
Şekil 3.110. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfür için ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	125
Şekil 4.1. <i>t</i> -Bütülin için önerilen radikalik mekanizma	137
Şekil 4.2. <i>t</i> -Butülin hariç diğer aminlerin sülfenamitlerle tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitlerin sentezi için önerilen mekanizma	138
Şekil 4.3. Önerilen disülfür oluşum mekanizması	139
Şekil 4.4. Suva ve diğerlerinin önerdiği mekanizma	139
Şekil 4.5. Önerilen disülfürden sülfenamit oluşumu	140

Şekil 4.6. Sülfenimitin mikrodalgada farklı ortamlardaki gözlemleri 141

KISALTMALAR

¹³C-NMR	:	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR	:	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
IR	:	Kızılötesi Spektroskopisi
MS	:	Kütle Spektroskopisi
DMSO	:	Dimetilsülfoksit
DMF	:	Dimetilformamit
THF	:	Tetrahidrofur
Hz	:	Hertz
s	:	Tekli
d	:	İkili
dd	:	İkilinin ikili
t	:	Üçlü
q	:	Dörtlü
p	:	Beşli
m	:	Çoklu
g	:	Gram
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
mmol	:	Milimol
Eşd.	:	Eşdeğer
R_f	:	Alıkonma Faktörü
İTK	:	İnce Tabaka Kromatografisi
W	:	Watt
M.D.	:	Mikrodalga
DPPH	:	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
2-Mbdz	:	2-Merkaptobenzimidazolil
β-ee	:	β -Etoksietanol
bpy	:	Bipiridin
AcOH	:	Asetik asit
TMEDA	:	Tetrametiletilendiamin
MeCN	:	Asetonitril
E.N.	:	Erime Noktası
dk.	:	Dakika
ppm	:	Milyonda bir

BAZI SÜLFENAMİT TÜREVLERİNİN MİKRODALGA YARDIMIYLA SENTEZİ

ÖZET

Sülfenamit ve türevlerinin klasik yöntem ile sentezi literatürde yer almaktadır. Fakat mikrodalga yardımıyla sentezi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada, sülfenamitler, tiyofalimitler ve türevlerinin sülfür transfer reaktifi olarak kullanılarak aminlerle mikrodalga yardımıyla tepkimesi sonucu sentezlenmiştir.

Çalışmada, ilk önce 4-süstitüe tiyofenol, ftalimit ve bromun asetonitrildeki çözeltisi ile yola çıkılarak karşılık gelen sülfenimitler sentezlendi. Daha sonra bu sentezlenen sülfenimitler (tiyofalimitler), alifatik (1° ve 2° aminler) ve aromatik aminlerle mikrodalga yardımıyla karşılık gelen sülfenamitler sentezlendi. Bunun için reaksiyonun gerçekleşeceği optimum şartlar araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun optimum güç, basınç, sıcaklık, reaksiyon zamanı, çözücü, çözücüsüz veya katı destekli yada neat (ıslatma) ortamda yapılacağı belirlendi. Sülfenamitlerin reaksiyon süreleri ve verimleri dikkate alınarak klasik ve mikrodalga ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Sentezlenen tiyofalimitler ile çeşitli aminlerin mikrodalga ışına ile tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitlerin yerine simetrik disülfürler de sentez edilmiştir.

Sentezlenen sülfenamit bileşiklerinden 9 tanesi ve tiyofalimit bileşiklerinden 2 tanesi yeni olup ilk defa elde edilmiştir.

Elde edilen tüm ürünler kromatografik olarak saflaştırılarak IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektroskopik ve elementel analiz yöntemlerle yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Tiyofalimit, Sülfenamit, Sülfür Transfer Reaktifi, Mikrodalga Işıma, Sentez.

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF SOME SULFENAMIDE DERIVATIVES

ABSTRACT

Basically sulfenamide and its derivatives' synthesis with the classical method take part in literature. But, they have not been synthesis microwave-assisted in the literature. Sulfenamides have been obtained from treating many amines with 4-substituted thiophthalimides by using as sulfur transfer reagent at microwave heating.

In this study, firstly sulfenimides [*N*-(4-Substitutedarylthio)phthalimides] have been prepared from the corresponding 4-substitutedthiophenol by reaction with phthalimide in hot acetonitrile and pyridine then solution of bromine in acetonitrile. Sulfenamides have been obtained from treating aliphatic (1° and 2° amines) and aromatic amines with 4-substituted sulfenimides by using microwave heating. For this, the optimum conditions which will be actualized reaction are researched. In the result of experiments, it is determined that the reaction will be done in the optimum power, pressure, temperature, reaction time, solvent, free solvent or in solid-supported or neat (drop) occasion. We have showed here that by comparing the microwave-assisted synthesis method with the classical method.

Symmetrical disulfides have been prepared by treating many amines with the thiophthalimides by using microwave irradiation instead of the corresponding sulfenimides.

Nine of synthesized sulfenamide derivatives and two of synthesized thiophthalimides are novel.

All the products obtained are purified as chromatographic and has been performed by the analysis method of IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spectroscopic and elemental.

Key Words: Thiophthalimide, Sulfenamide, Sulfur Transfer Reagents, Microwave Irradiation, Synthesis.

1. GİRİŞ

Sülfenamidler lastik sanayisinde katkı maddesi, tarım sektöründe böcek öldürücü, mantar öldürücü ilaçlar ve koruyucu maddeler olarak kullanılır. Bu çalışmamızda, mikrodalga ısıtma yardımıyla çözücü içinde (neat) veya radikal yakalayıcı reaktif varlığında bazı sülfenamidler sentezlenmiştir.

Sülfenamid ve türevlerinin klasik yöntem ile sentezi literatürde yer almaktadır (Harpp ve Back,1971; Craine ve Raban, 1989; Klose ve diğ., 1997). Fakat mikrodalga yardımıyla sentezi literatürde bulunmamaktadır. Sülfenamiti, tiyoftalimitler ve türevlerinin sülfür transfer reaktifi olarak kullanılarak aminlerle mikrodalga yardımıyla tepkimesi sonucu sentezlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun optimum güç, basınç, sıcaklık, reaksiyon zamanı, çözücü, çözücüsüz veya katı destekli yada neat (ıslatma) ortamda yapılacağı belirlenmiştir.

1986 yılında yapılan bir çalışmada ise mikrodalgaların ilk defa bazı reaksiyonları klasik ısıtma yöntemlerine göre oldukça hızlandırdığı görüldü. Bu tarihten itibaren mikrodalgaların kimyasal reaksiyonlarda ısıtma amacıyla kullanımı hızla arttı ve birçok molekül bu yeni çalışma şartlarında daha yüksek verimle ve kısa sürede yeniden sentez edildi (Gedye ve diğ., 1986).

Mikrodalga etkisindeki organik reaksiyonlar daha hızlı, daha güvenli ve daha çevre dostu biçimde yüksek verimlerde gerçekleşmektedir (Gedye ve diğ., 1986; Strauss ve Trainor, 1995; Collins, M. J., 2001). Çok az çözücü kullanımı ya da çözücü olarak su kullanımı mikrodalga kimyası için büyük bir avantajdır (Lidström ve diğ., 2001; Leadbeater ve Torenius, 2002; Kappe, C. O., 2004). Birçok durumda mikrodalga destekli reaksiyonlar çözücüsüz şekilde katı olarak gerçekleşmektedir. Böylece zararlı ve pahalı organik çözücülerin kullanımının önlenmesi mümkün olmaktadır. Bu tip reaksiyonlar sadece oluşan atık çözücünün miktarının azaltılmasıyla kalmamakta, ürünlerin saflaştırılmasını da kolaylaştırmaktadır (Strauss ve Trainor, 1995; Stadler ve Kappe, 2000; Perreux ve Loupy, 2001).

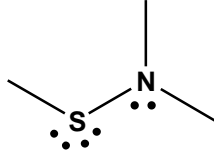
Artık mikrodalga yardımıyla sentez kısa reaksiyon süreleri ve çeşitli reaksiyon türleri endüstrideki artan talepleri karşılamak için yeterli düzeye ulaşmıştır. Özellikle

ilaç endüstrisinde çok sayıda kimyasal yapı üretmek gerektiğinden, yeni bileşiklerin sentezinde mikrodalga yöntemlerinin kullanımı etkin hale gelmiştir.

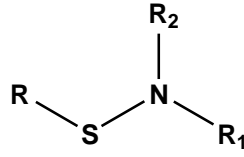
Yer değiştirme tepkimeleri organik kimyanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Yer değiştirme reaksiyonlarının gerçekteşebilmesi için uzun reaksiyon süresi ve zor reaksiyon koşullarına gerek duyulur. Yer değiştirme reaksiyonları polar bir geçiş hali üzerinden yürüdüğünden mikrodalga şartlarında reaksiyon hızı ve verimi iyileştirilebilir. Bu amaçla son yıllarda pek çok yer değiştirme reaksiyonu mikrodalga yardımıyla gerçekteştirilmektedir.

2. SÜLFENAMİTLER

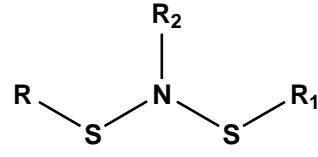
Sülfenamidler, üç değerlikli azot atomu ile iki değerlikli kükürt atomu arasındaki bağdan oluşan bileşiklerdir. Sülfenamidler sülfenik asitten ($R-S-OH$), sülfenamidler sülfenik asitten ($R-SO-OH$), sülfonamidler ise sülfonik asitten ($R-SO_2-OH$) türemişlerdir. Sülfenamidler, endüstriyel uygulamaları çok olması, sentez reaktifi olarak kullanılması ve stereokimyası özelliği nedeniyle yıllarca çalışılmaktadır (Craine ve Raban, 1989).



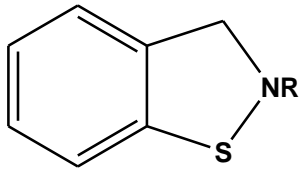
Sülfenamid ve türevlerinin çeşitli yapıları vardır.



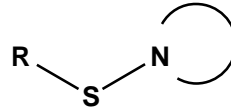
Sülfenamid



Disülfenamid
N,N-Disülfenilamid



Halkalı sülfenamid



Halkalı sülfenamid

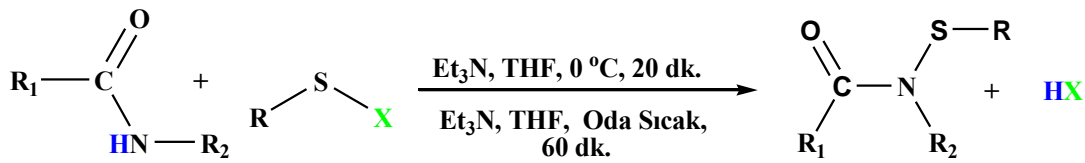
R ve R₁: H, alkil, aril, açıl, heteroatom
R₂: alkil, aril, açıl, heteroatom olabilirler.

2.1. Sülfenamidlerin Sentezi

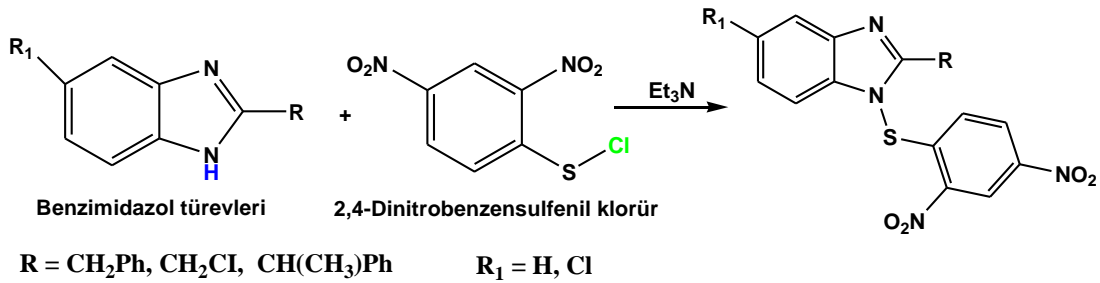
2.1.1. Sülfenil halojenürler ile

Sülfenamidler, aminler ile sülfenil halojenürlerin reaksiyonundan elde edilebilirler. Tepkime sonucunda oluşan asidi nötraleştirmek için ya aşırı amin kullanılır veya trietilamin (Et_3N), kalsiyum hidroksit [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] gibi bazik ortamlarda çalışmak gerekir (Heimer ve Field, 1970).

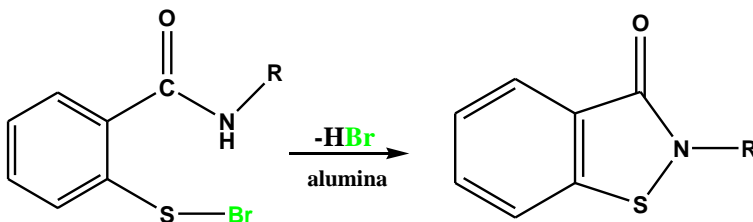
Sülfenamidler, sülfenil halojenürlerin amitler ile bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilebilirler (Guarino ve diğ., 2007).



Benzimidazollerin 2,4-dinitrobenzensülfenil klorürler ile bazik ortamdaki reaksiyonu sonucu sülfenamidler elde edilmiştir (Raban ve diğ., 1984).

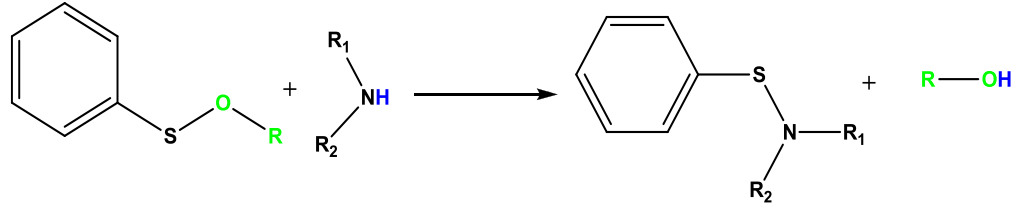


N-Substitüe 2-karbamoilbensensülfenil bromürlerin molekül içi halkalaşması ile oluşan 2-substitüe 1,2-benzisotiyazol-3(2H)-ketonlar (sülfenamid türevi) sentez edilmiştir (Kamigata ve diğ., 1983).

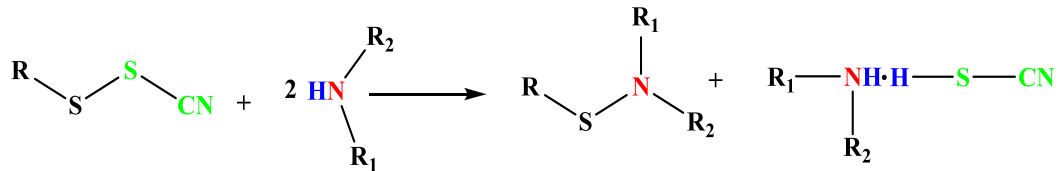


2.1.2. Arensülfenat esterleri, sülfenil tiyosiyanatlar ve tiyolsülfonatlar ile

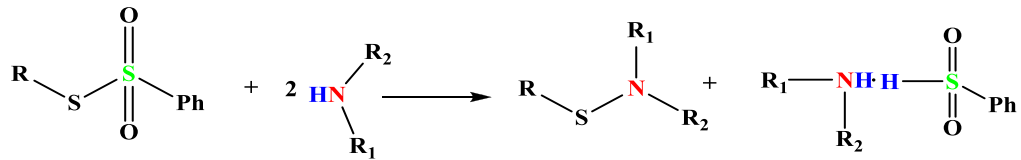
Arensülfenat esterleri ile aminlerin reaksiyonu sonucu sülfenamidler elde edilir. Fakat reaksiyonun hızı arensülfenil halojenürlerin tepkime hızından daha yavaştır. Bu reaksiyonlarda aminler aşırı miktarda kullanılırsa, diaril sülfenamidler elde edilir (Armitage ve diğ., 1971).



N,N-Dialkilalkansülfenamidler, dialkilaminlere alkansülfenil tiyosiyanatların katılması ile elde edilmiştir (Craine ve Raban, 1989).

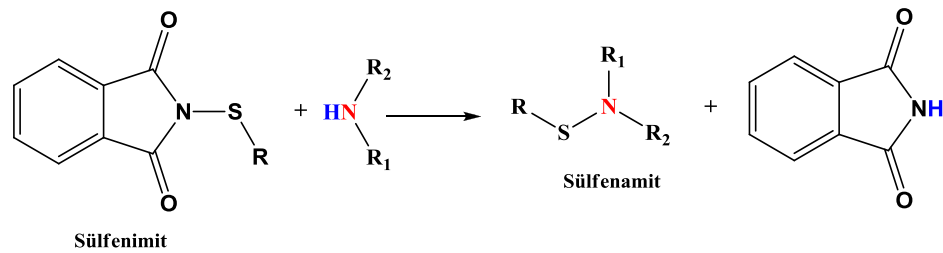


Primer ve sekonder aminler ile tiyolsülfonatların reaksiyonundan sülfenamidler elde edilir (Craine ve Raban, 1989).



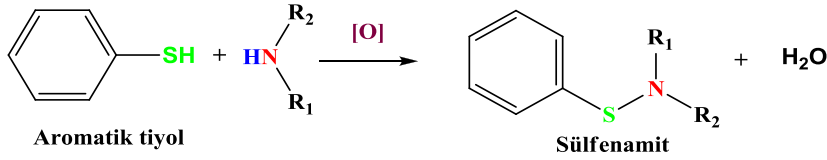
2.1.3. Sülfenimit ile

Bazı sülfenamidler, sülfenil transfer reaktifi olarak kullanılır ve sülfenimitlerden (tiyoftalimitler) elde edilebilir. Tiyoftalimitler en iyi bilinen sülfür transfer reaktifidir (Boustany ve Vander Kooi, 1970; Harpp ve Back, 1971).

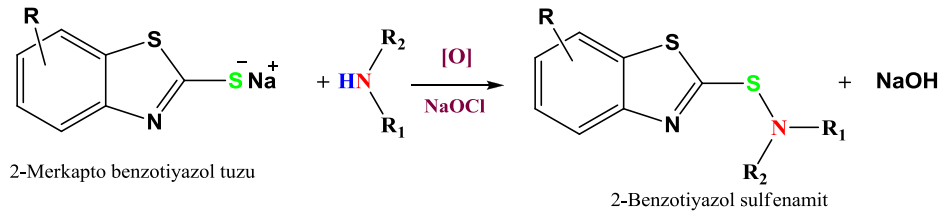


2.1.4. Tiyol ile

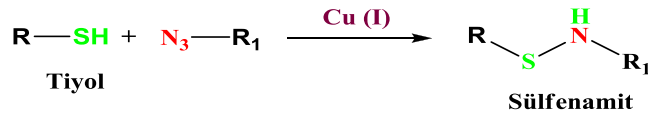
Aromatik tiyoller ile aminler oksitleyici reaktif varlığında sülfenamidleri oluşturur. Hidrojen peroksit, hipokloritler, halojenler, potasyum persülfat ve potasyum ferrosiyaniür oksidant (yükseltgeyici) olarak kullanılır (Davis ve Nadir, 1979).



Sterik engelli 2-benzotiyazolsulfenamidler, sodyumhipoklorit varlığında 2-merkaptobenzotiyazol tuzlarının (sodyum, potasyum ve kalsiyum) aminlerle reaksiyonunda elde edilir (Koenigshofen ve diğ., 1984).

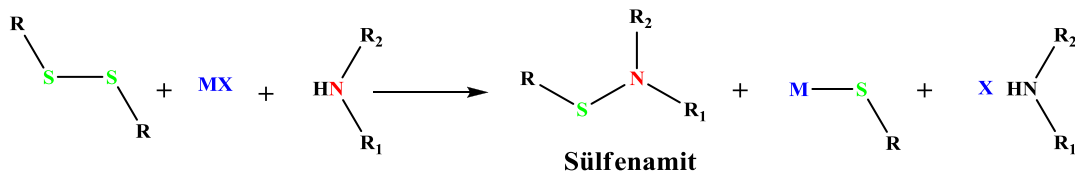


t-Butil azidoasetat veya *t*-butil azidoformun, *t*-butil and benzil merkaptanlarla (tiyoller) Cu(I) katalizör varlığında sülfenamidler elde edilir (Saegusa ve diğ., 1970).



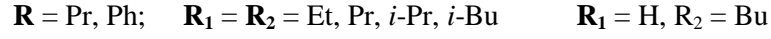
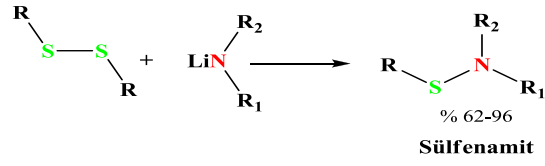
2.1.5. Disülfür ile

Davis ve diğerleri, Ag veya Hg tuzları varlığında, tek adımda disülfürler ve aminlerin reaksiyonu sonucunda sülfenamidleri sentezlemişlerdir. Bu reaksiyon aromatik disülfürler ve sterik engelli aminlerde daha yüksek verimle gerçekleşir (Davis ve diğ., 1977).



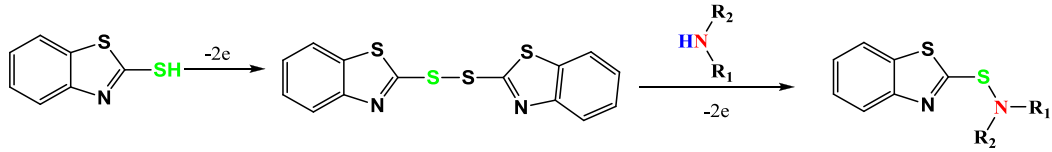
MX : AgNO₃, AgOAc, HgCl₂, CuI

Lityumamidler, disülfürlerden sülfenamid sentezinde disülfür bağının parçalanmasında başarılı olmuştur (Ikehira ve Tanimoto, 1983; Taniguchi, N, 2007).



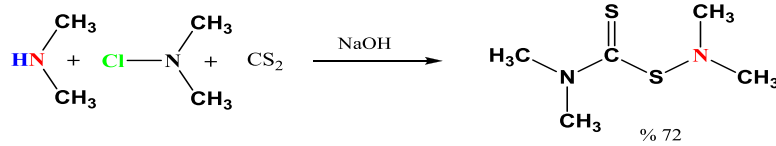
2.1.6. Elektrokimyasal yöntem ile

Sülfenamidlerin sentezi, elektrokimyasal yöntemle % 70-98 verimle Torii ve diğerleri tarafından gerçekleştirilmiştir (Torii ve diğ., 1978).



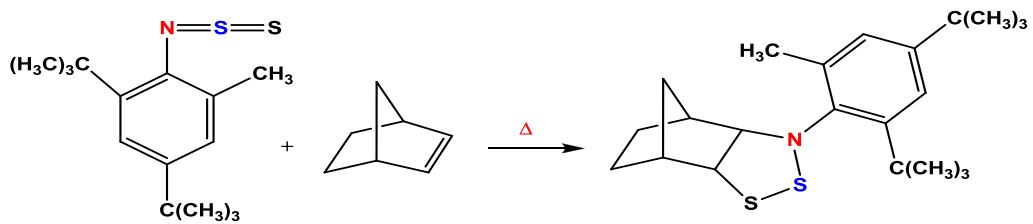
2.1.7. CS₂ (Karbon disülfür) ile

Bazık ortamda karbondisülfür, bir amin ve bir monokloraminin reaksiyonu sonucu tiyokarbamil sülfenamid sentez edilir (Taylor, 1976).



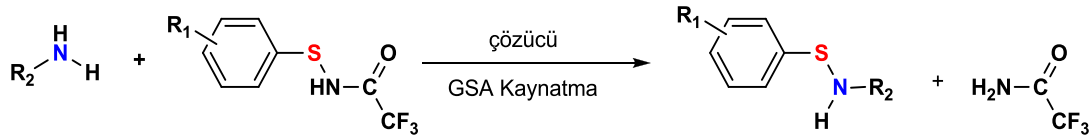
2.1.8. Katılma ile

Halkalı alkenlere, tyonitrozo S-sülfürlerin halka katılması endotermik bir reaksiyon olup, tepkime sonunda halkalı sülfenamidler (1,2,3,-ditiyazolidinler) oluşmaktadır. Eğer enaminlere halka katılması olursa alifatik sülfenamidler oluşmaktadır (Huisgen ve Peng, 1986).



2.1.9. Arensülfenamidler ile

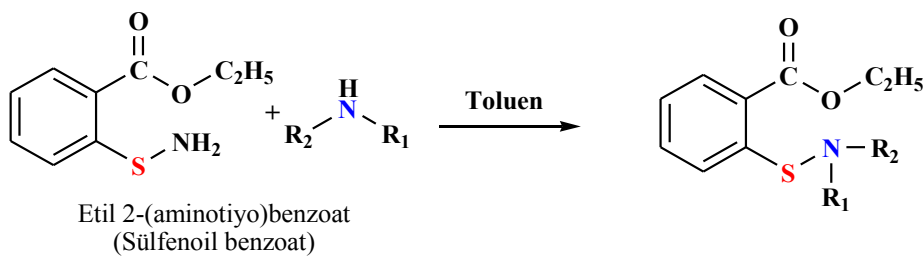
N-Trifloroasetil arensülfenamidler halojenleme işlemi uygulanmadan kolayca hazırlanır. Elde edilen bu bileşiklerin aminlerle tepkimesi sonucu karşılıklı gelen *N*-süstitüe sülfenamidler sentez edilir (Bao ve Shimizu, 2003). Sentez edilen ürüne ait tepkime şartları ve verimleri **Çizelge 2.1**'de verilmiştir.



Çizelge 2.1. *N*-Süstitüe sülfenamidlere ait tepkime şartları ve verimleri


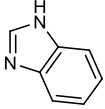
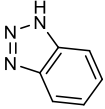
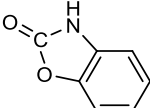
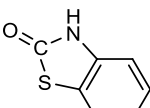
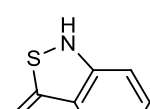
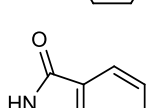
R ₁	R ₂	Çözücü	Süre, (Saat)	% Verim
2-CO ₂ Me	PhCH ₂	THF	6	99
2-CO ₂ Me	PhCH ₂	Metanol	5	61
2-CO ₂ Me	PhCH ₂	Toluene	4	74
2-CO ₂ Me	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂	THF	7	73
2-CO ₂ Me	CH ₃ (CH ₂) ₃	THF	4	89
2-CO ₂ Me	Sikloheksil	THF	4	76
4-CO ₂ Me	PhCH ₂	Toluen	2	86
4-NO ₂	PhCH ₂	Toluen	4	96
2-NO ₂	PhCH ₂	Toluen	4	61

2.1.10. 2-Sülfenoilbenzoat ile



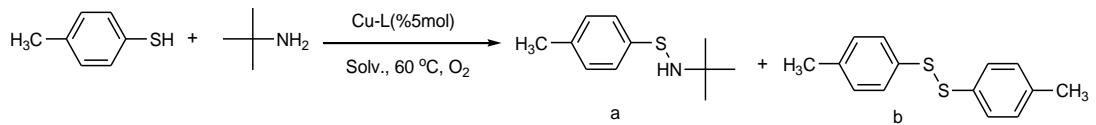
Etil-2-sülfenoilbenzoatın aminlerle toluen ortamındaki tepkimesi sonucu sülfenamidler sentez edilir (Shimizu ve diğ., 2006). Sentez edilen ürüne ait tepkime şartları ve verimleri **Çizelge 2.2**'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sentez edilen ürüne ait tepkime şartları ve verimleri

Aminler	Sıcaklık, °C	Süre, (Saat)	% Verim
	100	5	51
	100	5	92
	100	5	95
	100	8	78
	100	5	73
	100	10	77
	100	5	37

2.1.11. Tiyol ile baz ve ligant varlığında

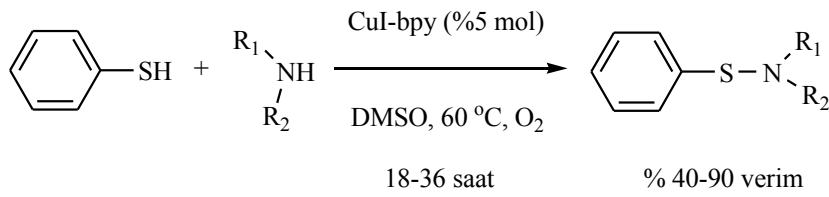
Taniguchi (2010), model reaksiyon olarak seçtiği 4-metiltiyofenol ile *t*-butilamin tepkimesinin optimum şartlarını araştırmıştır. Yaptığı denemeler sonucunda en uygun katalizör, ligant ve çözücü **Çizelge 2.3**'de verilmiştir. Deneme sonucunda CuI en uygun katalizör, bipyridin en uygun ligant, DMSO en uygun çözücüdür.



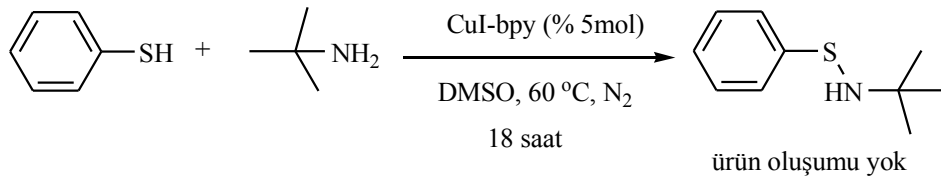
Çizelge 2.3. Sülfenamidlerin sentezine ait optimum şartlar

Cu	L	Çözücü	a/b	% a
CuI	-	DMSO	50:50	43
CuI	bpy	DMSO	100:0	90
CuI	bpy	DMF	28:72	21
CuI	bpy	Toluen	0:100	0
CuBr	bpy	DMSO	83:17	73
CuCl ₂	bpy	DMSO	83:17	78
Cu(OAc) ₂	bpy	DMSO	77:23	72

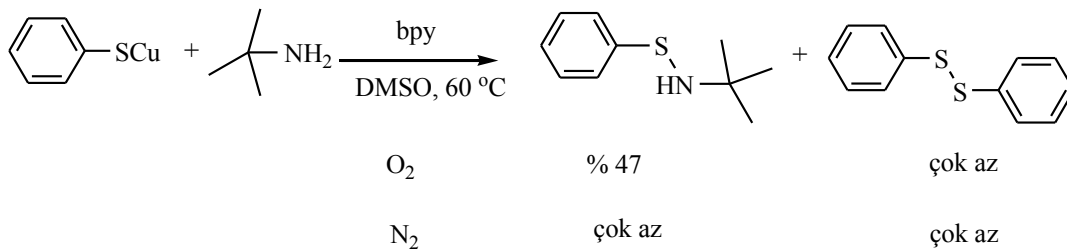
Taniguchi (2010), tiyollerle aminlerin % 5 mol CuI-bpy (bpy: 2,2'-Bipyridine) varlığında 60 °C'de DMSO içerisinde **oksijen atmosferinde** yaptığı tepkime sonucunda % 40-90 verimlerle sülfenamidleri elde etmiştir.



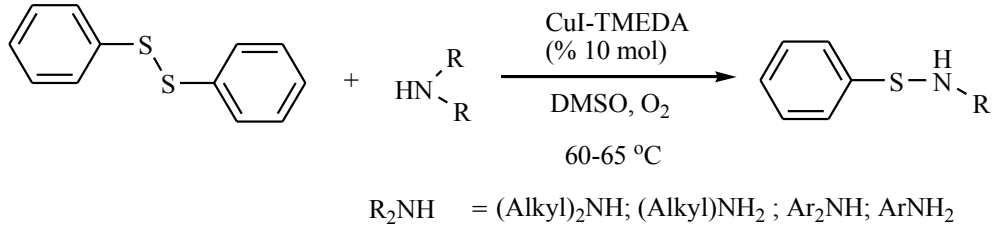
Taniguchi aynı tepkimeyi sadece **azot atmosferinde** yaptığında karşılık gelen sülfenamidleri elde edememiştir.



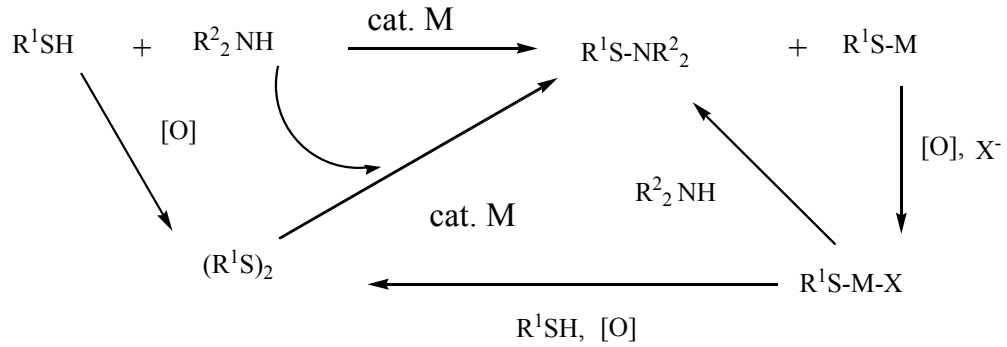
Taniguchi (2010), yaptığı denemeler sonucunda yükseltgenme oksijen varlığında olduğunu anlamıştır ve sülfenamidleri oksijen atmosferinde sentez etmiştir.



Taniguchi (2010), ayrıca disülfür ile aminlerin % 10 mol CuI-TMEDA varlığında 60-65 °C’de DMSO içerisinde oksijen atmosferinde yaptığı tepkime sonucunda sülfenamidleri elde etmiştir.



Taniguchi’nin metal katalizli sülfenamidlerin sentezine ait önerdiği tepkime basamakları **Şekil 2.1**’de gösterilmiştir. Mekanizma incelendiğinde tiyollerin yükseltgenerek disülfür oluşturması, daha sonra oluşan bu disülfürün metal katalizör varlığında aminle tepkimesi sonucu sülfenamid oluştuğu görülmektedir. Ayrıca tiyollerin direkt metal katalizör varlığında aminle tepkimesi sonucu da sülfenamid oluşur.



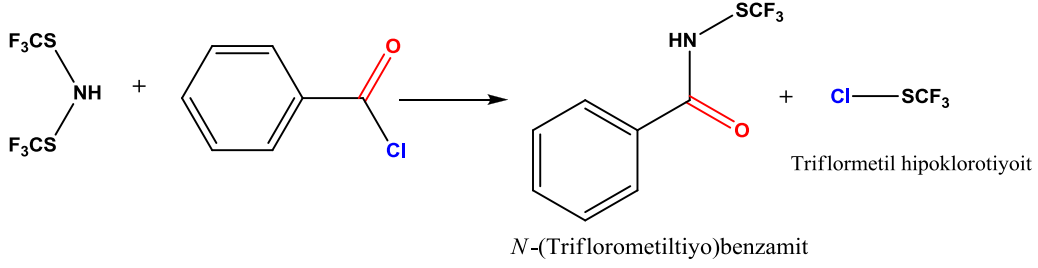
Şekil 2.1. Metal katalizli sülfenamidlerin sentez basamakları

2.2. Sülfenamidlerin Reaksiyonları

Sülfenamidlerde, S-N bağının polarlığından dolayı elektrofilik katılma azot atomuna, nükleofilik saldırı kükürt atomuna olur.

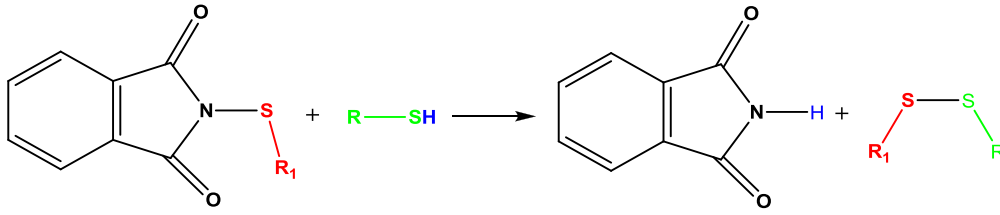
2.2.1. Elektrofilik katılma

Benzoil klorürün ikincil amin ile tepkimesi sonucu *N*-(triflormetiltiyo)benzamid yani sülfenamid elde edilmiştir (Craine ve Raban, 1989).

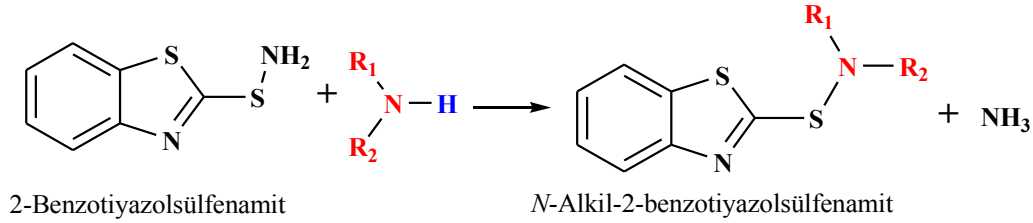


2.2.2. Nükleofilik katılma

Sülfenamitlere nükleofilik saldırı daha elektropozitif olan kükürt atomuna olur. *N*-Alkiltiyoftalimitler ile tiyollerin reaksiyonu sonucu disülfür ve ftalimit oluşur (Davis, 1973).

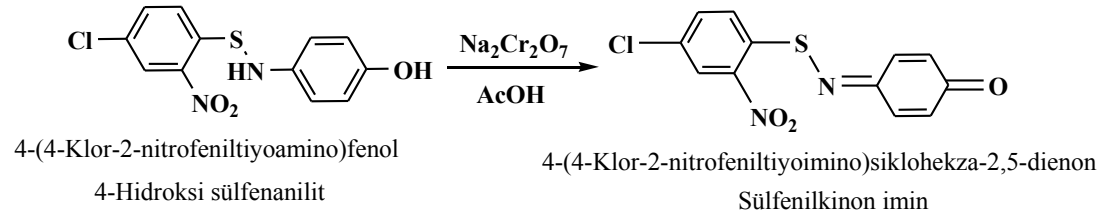


2-Benzotiyazolsülfenamite, birincil ve ikincil aminların nükleofilik saldırısı sonucu karşılık gelen sülfenamit oluşur (Ignatov ve diğ., 1981).

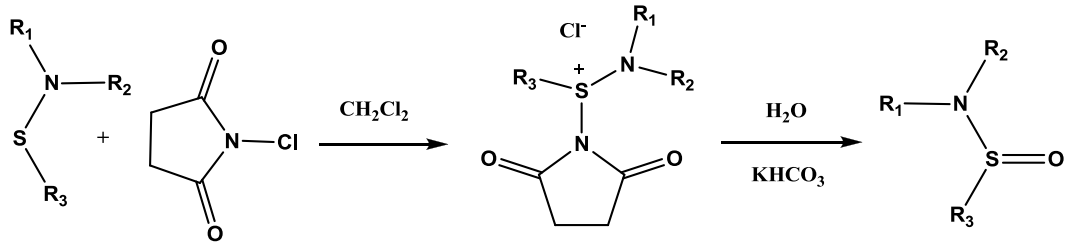


2.2.3. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları

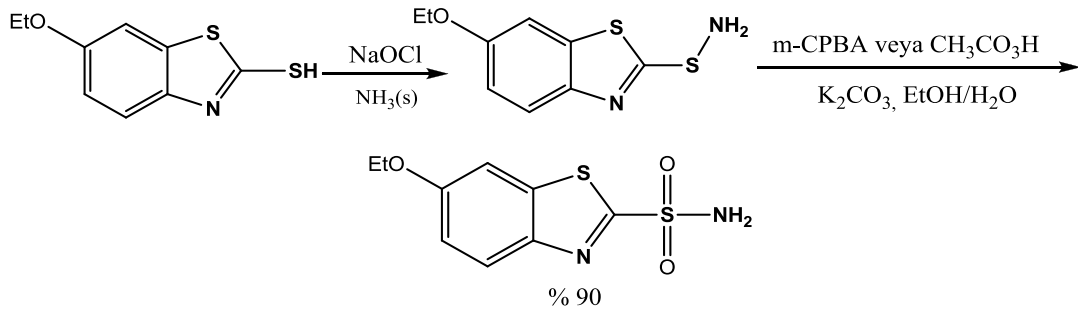
Sülfenanalit, asetik asit ve sodyumdikromat ortamında yükseltgenerek sülfenilimini oluşturur (Kuehle, 1973).



N,N-Dialkilsulfenamidler, *N*-klor Süksinimit varlığında kolayca yükseltgenerek sulfenamidler elde edilir (Haake ve diğ., 1979).



6-Etoksi-2-benzotiyazolsulfonamid, karşılık gelen sulfenamidin *m*-klorperbenzoik asit veya perasetik asitle yükseltgenmesiyle elde edilir. Bu reaksiyonda heterohalkada yükseltgenme gözlenmez. Aynı reaksiyon için hidrojen peroksit ve *t*-bütilhidroperoksit kullanıldığında sulfenamidin yükseltgenmediği görülmüştür (Larsen ve Roberts, 1986).

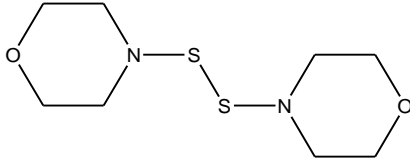


2.3. Sulfenamid Bileşiklerinin Kullanım Alanları

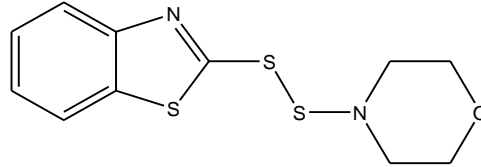
Sulfenamidler lastik sanayisinde katkı maddesi, tarım sektöründe böcek öldürücü ilaçlar, mantar öldürücü ilaçlar ve koruyucu maddeler olarak kullanılır. Son zamanlarda bitkinin düzenli olarak büyümesinde etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca sulfenamidler, peptit ve alkaloid sentezinde koruyucu gruplar olarak da kullanılır (Craine ve Raban, 1989). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda sulfenamidler, biyokimya, farmakolojik kimya, polimer kimyası alanında yaygın olarak kullanıldığı ve endüstriyel kimyada ise sentetik reaktifler olarak kullanılmaktadır (Koval, 1996; Shimizu ve diğ., 2006; Guarino ve diğ., 2007).

2.3.1. Lastik sanayisinde kullanımı

Doğal ve sentetik lastiklerin vulkanizasyonunda çapraz bağlı ajanlar olarak kullanılan elementel kükürt için kükürt kaynağı olan sülfenamidler kullanılır. Onların kullanımı ile daha güvenli ve daha çok çapraz bağlı ürünler oluşur. *N,N'*-Ditiyobismorfolin ve 2-morfolinditiyobenzo-1,3-tiazol tipik bir vulkanizasyon reaktifleridir (Davis, 1973).



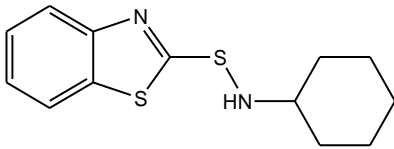
N,N'-Ditiyobis(morfolin)



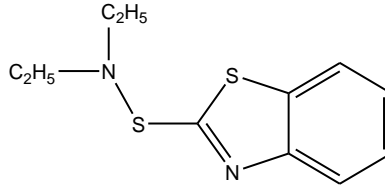
2-Morfolinditiyobenzo-1,3-tiazol

Benzo-1,3-tiyozol-2-sülfenamidler yaygın olarak vulkanizasyonu hızlandırıcı olarak kullanılır. Bu hızlandırıcılar, çalışmanın güvenliğini artırır, vulkanizasyonu hızlıca ilerlettirir ve sonunda güçlü dirençli, iyi esnekli ve dayanıklı gerilebilir ürünler oluşturur (Van Ooij ve diğ., 1981).

Tipik hızlandırıcılar;



N-(Benzo[*d*]tiazol-2-iltiyo)sikloheksilamin

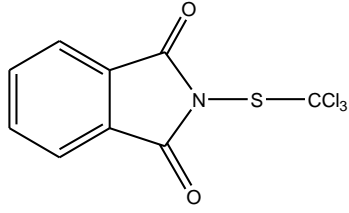


N-(Benzo[*d*]tiazol-2-iltiyo)-*N,N*-diethylamin

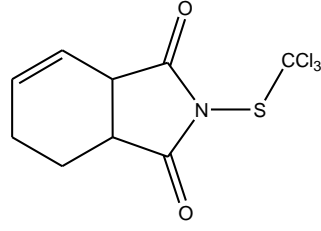
2.3.2. Tarım sektöründe kullanımı

Öncelikle, ftalimitin triklormetan sülfenamid ve tetrahidroftalimit olan mantar öldürücü iki tane türevi geliştirilmiştir. İlk olarak üzüm'de küflenmeyi önleyici ve meyve bahçelerinde yara kabuğu önleyici ve meyvelerin olgunlaşmasında yardımcı olduğu düşünülmektedir.

İkinci olarak, meyve bahçelerinde mantar öldürücü olarak genişçe kullanılır ve bir toprak tedavi edici ajandır (Davis ve Nadir, 1979).

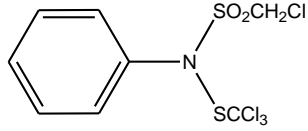


Triklormetantiyo ftalimit
Folpet (Phaltan R)

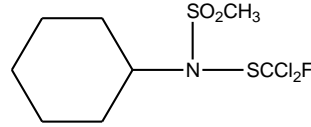


2-(Triklormetiltiyo)-4,5-dihidro-
2*H*-isoindol-1,3(3*aH*,7*aH*)-dion
Captan (Orthocid)

Alkansülfon anilitlerin triklorometan sülfenamitleri, son derece etkili mantar öldürücüdür (Craine ve Raban, 1989).

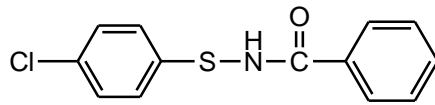


1-Klor-*N*-fenil-*N*-(triklormetiltiyo)
metan sulfonamit



N-Sikloheksil-*N*-(diklorflormetiltiyo)
metan sulfonamit

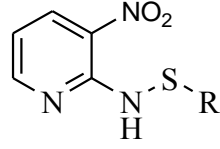
N-(4-Klorfeniltiyo)benzamid bitkinin yetiştirme düzenleyicisidirler. Ayrıca bu sülfenamid yulafa etki etmeksizin seçiçi olarak bitkinin büyümesine olanak sağlar. Diğer değişkenler çeşitli bitkilerde sapın büyümesini inhibe eder veya kökün büyümesini uyarır (Craine ve Raban, 1989).



N-(4-Klorfeniltiyo)benzamid

2.3.3. Farmakoloji kimyasında kullanımı

Bazı sülfenamitler, tedavi edici özelliğe sahiptirler. Sülfenamitlerin pirimidin türevleri antihemorajik (akyuvar, lökosit) ve antiastimatik (astım kesen) olarak kullanılır. 3-Nitropiridin-2-sülfenamid ve türevleri antitümör aktiviteye sahip özelliktedir. Hücre kültüründe kanserli hücrelerin büyümelerini engellediği bilinmektedir (Koval, 1996).

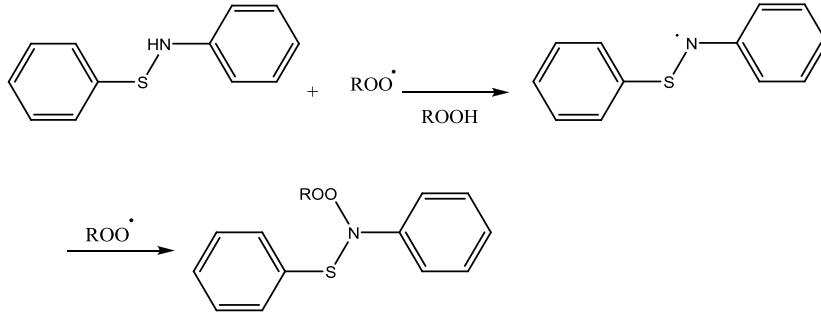


R; Ph, Prⁱ

3-Nitropiridin-2-sulfenamid ve türevleri

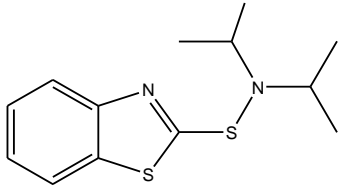
2.3.4. Polimer kimyasında kullanımı

Sulfenamidler, potansiyel polimer oksidant olarak kullanılır. *N*-Monosubstitüe sulfenamidler sahip oldukları azot atomuna bağlı hidrojeni peroksitli ortamında uzaklaştığında aminil radikalini verir. Daha sonra tekrar peroksit ile tepkimeye girerek ısıya dayanıklı sulfenamid ürünü oluşur (Koval, 1996).

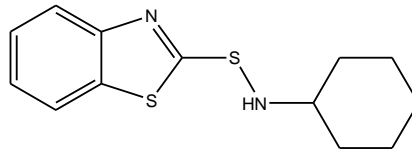


2.3.5. Sulfenamidlerin çeşitli uygulaması

Sulfenamidler, yağlama yağlarında kapasite artırıcısı, tahta koruyucusu, boyalarda mantar önleyicisi, tekstilde antimikrobiyal olarak kullanılır (Craine ve Raban, 1989).



N-(Benzo[*d*]tiazol-2-iltiyo)-*N*-izopropilpropan-2-amin



N-(Benzo[*d*]tiazol-2-iltiyo)sikloheksanamin

2.4. Mikrodalga Nedir?

Elektromagnetik spektrumunda mikrodalgalar, infrared dalgaları ile radyo dalgaları arasında bulunmaktadır. Mikrodalgalar elektrik ve manyetik alandan oluşan, magnetrondan yayılan elektromanyetik dalgalardır. Mikrodalga enerji, bir elektrik alandan ve bir manyetik alandan oluşmasına rağmen, sadece elektrik alan bir maddeyi ısıtmak için enerji transfer edebilir. Magnetik alandan kaynaklanan etkileşimler önemsizdir (Forster ve diğ., 1971). Frekans aralığı 0,3 GHz ile 30 GHz arasında değişir, bu frekans aralığındaki elektromagnetik dalgalar 1 m ile 0,01 m arasında bir dalga boyuna karşılık gelir. Bununla birlikte, laboratuarda yapılan reaksiyonlarda 2,45 GHz [dalga boyu olarak 12,2 cm] frekansı tercih edilir (Taylor ve diğ., 2005).

Mikrodalgalar çok kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. Dalga boyu olarak radyo dalgaları kilometrelerle, televizyon dalgaları metrelerle, mikrodalgalar santimetrelerle ve kızılötesi (IR) dalgalar mikronlarla ölçülmektedir.

2.5. Kimyada Mikrodalga Kullanımının Gelişimi

1946 yılında ilk olarak mikrodalga teknolojisi ortaya çıktı. *Dr. Percy Le Baron Spencer* magnetron olarak adlandırılan yeni bir vakum tüpü için laboratuvar testleri yürütürken tesadüfen mikrodalga ışımaya maruz kalan cebindeki çikolataların erimesiyle mikrodalga etkisini keşfetti. *Dr. Spencer* mikrodalga'nın bir ısıtma metodu olarak kullanılabileceğini tespit etti. Bu tarihten itibaren mikrodalgaların ısıtma amacıyla kullanımı zamanla arttı (Taylor ve diğ., 2005).

1978 yılında *Micgael J. Collina* ilk mikrodalga laboratuvar cihazını tasarladı ve üretti (nem/katı analizi). 1980'li yılların başlarında mikrodalga organik maddeleri (tarımsal ürünler, yağlar vb.) kurutma ve ısıtma metodu olarak gelişti (Taylor ve diğ., 2005).

1986 yılında iki grup; ilki Kanada Ontario'da bulunan Laurentian Üniversitesi *Robert Gedye* ve grubu, diğeri Georgia Üniversitesinden *George Majetich* ve Mercer Üniversitesinden *Raymond Giguere* kimyasal sentezde mikrodalga kullanmak için ilk girişimi yaptılar. Mikrodalga ışıma alışılmış ısıtma kaynaklarının yerine kullanıldığında reaksiyonların daha hızlı yürüdüğü görüldü. Ardından sentetik organik dönüşümler için mikrodalga ısıtmanın kullanımı üzerine bir makale yayımlandı (Gedye ve diğ., 1986). Mikrodalga ışıma altında gerçekleştirilen organik

sentezlerin klasik ısıtma tekniklerine göre belirli avantajları olduğu tespit edildi. Mikrodalga ışınım oksitler, yağlar ve farmakolojik bileşikler gibi parçalanması zor bileşiklerin parçalanmasını tamamlamaya yardımcı oldu. 1992–1996 yılları arasında CEM şirketi bir kesikli sistem reaktörü ile mikrodalga numune hazırlama sistemi (MDS 2000) geliştirdi. Bunu takiben CEM şirketi aynı zamanda bir tek-mod kavite sistemi geliştirdi ve böylece numune hazırlama reaksiyonları kontrol edilebildi (Taylor ve diğ., 2005).

Aynı dönem boyunca, araştırmacıların önceleri klasik ısıtma metotları ile yapmış oldukları reaksiyonlar mikrodalga ışınım ile gerçekleştirildi. 1992’de *Mike Mingos* ve *David Baghurst* (Oxford Üniversitesi), mikrodalga ısıtma ile çözücülerin normal kaynama noktalarının üstünde kaynadığını keşfettiler. Bu olayı süper ısıtma etkisi olarak tanımlayan araştırmacılar gözlenen kaynama noktasına da *gecikmiş kaynama noktası (GKN)* adını verdiler (Baghurst ve Mingos, 1992). Su 500 Watt’da mikrodalga ışınımına maruz kalmasıyla 100 °C yerine 119 °C’de kaynadığını keşfettiler. Bununla birlikte, sentez işlemlerinde kullanmak için mikrodalga cihazların olmayışı sebebiyle bazı araştırmacılar ilk yıllarda evlerde kullanılan mikrodalga fırınlarında bazı değişiklikler yaparak kimyasal sentez deneylerinde kullandılar (Taylor ve diğ., 2005).

Son yıllarda, sentetik ve analitik kimya ile ilgili mikrodalga ısıtmanın uygulamalarına ilişkin belirgin bir artış gözlenmektedir. Bu özellikle mikrodalga ile kimyasal sentez de belirginleşmiştir. Bu alanda çıkan yayınların sayısı 1997’de yaklaşık 500 iken 2004’de 2000’den fazladır. Bu yayınların çoğunda, ısıtma için mikrodalgalar kullanıldığında reaksiyon hızının ve veriminin daha iyi olduğu gözlenmektedir.

2.6. Mikrodalga Madde Etkileşimi

Maddelerin mikrodalga ışınım ile etkileşimi farklı olduğundan bütün maddeler mikrodalga ısıtma için uygun değildir. Mikrodalgayla etkileşimine göre maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Taylor ve diğ., 2005).

- ☆ **Mikrodalgayı yansıtan maddeler**; metaller mikrodalga enerjisiyi yansıtırlar ama ısınmazlar.
- ☆ **Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler**; kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt. Bunlar mikrodalgaları geçirirler fakat ısınmazlar.

Bunlardan teflon inert olduğundan, mikrodalga sistemleri için reaksiyonlarda en yaygın kullanılan geçirgen maddedir.

☆ **Mikrodalgayı soğuran (absorbe eden) maddeler**; polar çözücüler ve polar reaktifler.

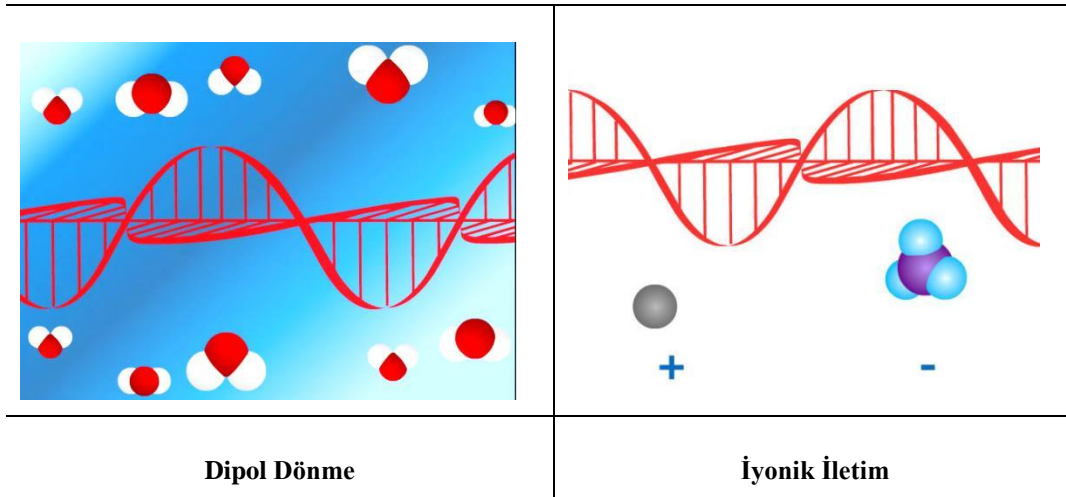
Bir kimyasal bağa ait enerji ortalama **84–335 kJ/mol**'dür. Mikrodalga fotonlarının enerjisi ise **0,123 kJ/mol** kadardır. Bu sebeple mikrodalgalar yapıyı direk etkileyemezler, iyonlaştıramazlar ve bağları kıramazlar. Dolayısıyla 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenebilir. Ancak bu frekansta dalgalar çalışılan numuneler içerisinde kolayca ilerleyebilir. Mikrodalga enerjisi soğurarak (absorbe ederek) uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artar. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gereken enerji sağlanır ve reaksiyon daha hızlı ilerler (Strauss ve Trainor, 1995). Buna göre elektromagnetik enerjinin her bir devriyle birlikte mikrodalgalar 10^{-9} saniyede enerji transfer eder. Temel hale dönmeleri 10^{-5} saniye sürer. Yani enerji, moleküllerin temel hale dönmelerinden daha hızlı transfer edilir. Bu sebeple sistemin kinetiğini etkileyen dengeye erişmemiş koşullar ve ani yüksek sıcaklıklar ortaya çıkar. Bu da verimleri olduğu kadar reaksiyon hızlarını da artırır (Collins, 2001).

2.7. Mikrodalga Isıtma

Polar veya iyonik türler içeren reaktif karışımları **dipolar polarizasyon** (veya dipol dönme) ve **iyonik iletim** mekanizması yoluyla mikrodalga ile etkileşerek ısınmaktadır (Collins, 2001). Bunun sonucunda mikrodalga ısıtma klasik ısıtma tekniklerine göre kimyasal reaksiyonların hızını 10 ile 1000 kat arasında hızlandırabilmektedir (Strauss ve Trainor, 1995; Perreux ve Loupy, 2001; Lidström ve diğ., 2001). Buna bağlı olarak mikrodalga ile yapılan sentez çalışmalarında reaksiyon veriminde önemli artışlar, yan ürün oluşumunda azalma gözlenmektedir. Mikrodalga ile çözücüsüz katı faz sentez işlemi kullanıldığında çevre dostu bir kimyasal süreç oluşmaktadır (Varma, 1999; Polshettiwar ve Varma, 2008; Kumar ve diğ., 2008). Bu sebeple mikrodalga reaktörlerde yapılan çalışmalar son yıllarda giderek önem kazanmakta ve bu yöntem kullanılarak yapılan sentezler artmaktadır.

Dipolar polarizasyon veya dipol dönme için moleküllerin dipol momente sahip olması gerekir. **Şekil 2.2'**de görüldüğü gibi mikrodalgaların hızla değişen elektrik alanına göre, moleküldeki dipoller ileri geri hareket ederler. Alan değiştikçe dipollerin de yönü değişir. Dönme sonucu dipoller, alanla aynı yönde dizilmeye çalışırlar. Uygulanan alan, dönme hareketi için gerekli enerjiyi sağlar. Hareket eden dipoller arasındaki çarpışmalar ve sürtünmeler ısınmaya yol açar (Lidström ve diğ., 2001; Whittaker, 1995).

Isıtma mekanizmasından ikincisi iyonik iletimdir. İyonik iletim dipol etkileşimlerinden çok az farklıdır. Eğer ortamda serbest iyonlar veya iyonik türler varsa, ısınma meydana gelir. İyonlar mikrodalgaların değişen elektrik alanı ile etkileşerek, elektrik alan doğrultusunda çözültide sürekli hareket ederler. Sonuçta sürtünme kayıpları ile ısı oluşur (Liu, 2002). Sürtünme kayıpları ise, kinetik enerjiyi ısıya dönüştürecek iyonların büyüklüğüne, iletkenliğine ve iyonların çözücü ile etkileşmesine bağlıdır (Ferguson, 2000).



Şekil 2.2. Mikrodalga ortamında dipol ve iyonların gösterdikleri davranışlar.

Mikrodalga da yapılan sentezlerin önemli bir özelliği de yan ürün oluşumunun çok az ya da hiç olmamasıdır. Bunun sebebi daha kısa reaksiyon süreleri olarak yorumlanabilir. Ayrıca mikrodalgalar reaksiyondaki aktif kompleksle de etkileştiğinden reaksiyonlar kısa sürede gerçekleşmektedir.

2.8. Organik Sentezlerde Mikrodalga Kullanılmasının Yararları

➤ Reaksiyon hızında artış

Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma kimyasal reaksiyonların hızını 10 ile 1000 kat arasında hızlandırabilir (Perreux ve Loupy, 2001). Örneğin, aspirin sentezi klasik ısıtma metotları ile yaklaşık 130 dakikada gerçekleştirilirken, mikrodalga ısıtma ile sadece 1 dakikada gerçekleştirilmektedir. Bazı bileşiklerin sentezi için yapılan süre çalışmaları **Çizelge 2.4**'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli reaksiyonların klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile reaksiyon hızlarının karşılaştırılması

Bileşik Sentez	Klasik Isıtma (dk)	Mikrodalga Isıtma (dk)	Referans
Difenildisülfür	2700	7	Türköz, 2009
Sülfonamidler	45	7	Ertürk Gediz, 2007
Biginelli	360	35	Stadler ve Kappe, 2000.
Aspirin	130	1	Taylor, 2005
4-Aminobifenil	1440	120	Saral, 2013.

➤ Yüksek verim

Mikrodalga ısıtma yöntemi kullanıldığında, klasik ısıtmaya göre daha yüksek verimle ürün elde edilir. Örneğin, aspirinin mikrodalga ile sentezinde reaksiyon verimi % 85'ten % 92'ye artış göstermiştir. Bazı bileşiklerin sentezi için yapılan verim çalışmaları **Çizelge 2.5**'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Çeşitli reaksiyonların klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile verimlerinin karşılaştırılması

Bileşik Sentez	Klasik Isıtma (% Verim)	Mikrodalga Isıtma (% Verim)
Difenildisülfür	23	72
Sülfonamidler	6	74
Biginelli	70	75
Aspirin	85	92
4-Aminobifenil	77	99

➤ **Hızlı Isıtma kaynağı**

Mikrodalga ile ısıtma işleminde mikrodalgalar reaksiyon kabından önce maddeyi ısıttığından dolayı ısıtma işlemi oldukça hızlı gerçekleşir ve enerji tüketimi de azdır (Lidström ve diğ., 2001).

➤ **Homojen Isıtma**

Mikrodalga ısıtma yöntemi ile ısıtmanın, klasik ısıtmadan diğer bir farkı da karışımın her tarafına homojen ısıtma sağlamasıdır (Kappe, 2004).

➤ **Seçici Isıtma**

Seçici ısıtma mikrodalga ışın ile farklı şekilde etkileşen maddeler prensibine dayanmaktadır. Bazı maddeler mikrodalgalara karşı geçirgen iken bazıları mikrodalgaları absorblar. Bu yüzden, mikrodalgalar böyle maddelerin bir karışımını ısıtmak için kullanılabilir (Loupy ve diğ., 2001). Mesela sülfür buharlarının uçuculuğu yüzünden klasik ısıtmayla haftalar gerektiren metal sülfürün oluşumunu ele aldığımızda açık bir tüpte sülfürün hızlı ısınması sülfürün pis kokulu gazlarının oluşmasıyla sonuçlanır ve bir patlama meydana gelebilir. Mikrodalga ısıtmada sülfür mikrodalgalara karşı geçirgen olduğundan reaksiyon bir patlama tehlikesi olmadan çok daha hızlı gerçekleştirilir.

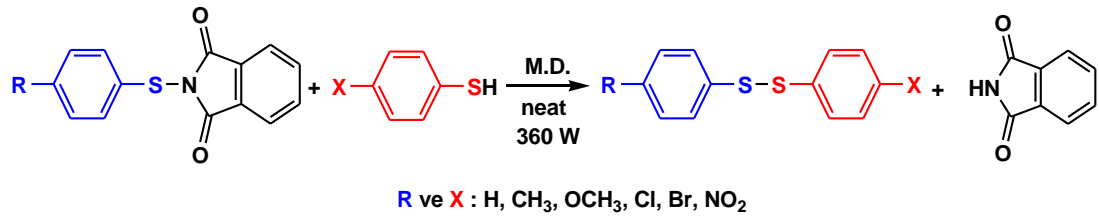
➤ **Çevre Dostu Kimya**

Mikrodalga ile gerçekleştirilen reaksiyonlar klasik ısıtma metotlarından daha çevreci ve oluşan ürünler daha saftır. Mikrodalgalar direkt olarak bileşikleri ısıtır; bu yüzden kimyasal reaksiyonlarda çözücülerin kullanımı azaltılabilir ya da hiç kullanılmayabilir. Ayrıca mikrodalgaların kullanımı toksik reaktifleri içeren kimyasal reaksiyonların son ürünleri için gerekli saflaştırma miktarının azalmasına da yol açar (Varma, 1999; Lidström ve diğ., 2001).

2.9. Mikrodalga Yardımıyla Sentezler

2.9.1. Disülfürlerin sentezi

Tiyoftalimitlerin tiyollerle reaksiyonu sonucu disülfür ve ftalimit oluşur (Türköz, 2009). Sentezlenen disülfür bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait reaksiyon % verimleri, reaksiyon süreleri ve reaksiyon şartları Çizelge 2.6'da verilmiştir.



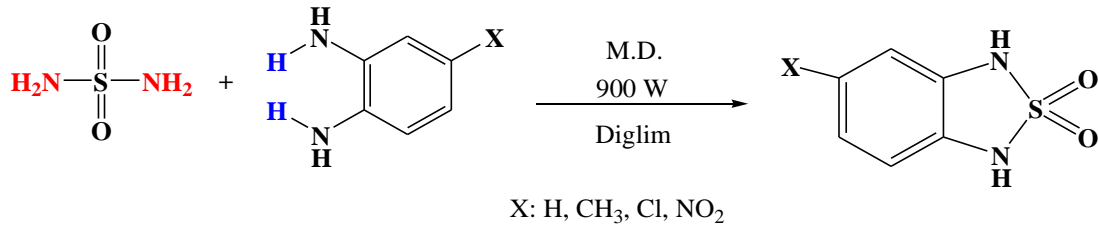
Çizelge 2.6. Disülfür bileşiklerinin klasik ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait karşılaştırılması

Bileşik	Klasik Isıtma ^a		Mikrodalga Isıtma ^b	
	Süre, dk	% Verim	Süre, dk	% Verim
	2700	23	7	72
	3600	35	12	88
	3180	40	10	98
	5760	30	15	83
	1440	40	2	77
	1920	25	3	69

^a Etil alkolde geri soğutucu altında kaynatma

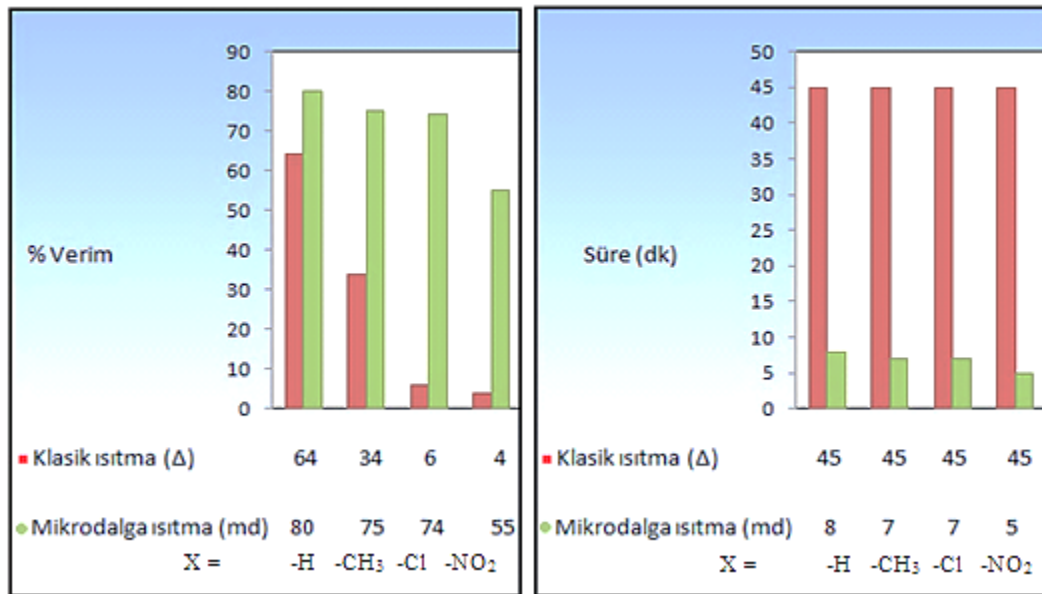
^b 360 W Güç seviyesinde kloroform ile ısıtma

2.9.2. Sülfonamitlerin sentezi



Sülfamitin süstitüe *o*-fenilendiaminlerle, süstitüe sülfonamitlerin [1H,3H-2,1,3-Benzotiyadiazolin-2,2-dioksitlerin] sentezine ait reaksiyon görölmektedir (Ertürk Gediz, 2007).

Şekil 2.3’de hem klasik ısıtma yöntemi hem de mikrodalga ısıtma yöntemi ile sentezi gerçekleştirilen bazı sülfonamitlerin mikrodalgada elde edilen reaksiyon % verimlerinin ve sürelerinin, klasik ısıtma verileriyle karşılaştırmalı grafik gösterimi verilmiştir (Ertürk Gediz, 2007).



Şekil 2.3. Bazı sülfonamitlerin mikrodalgada elde edilen reaksiyon % verimlerinin ve sürelerinin klasik ısıtma verileriyle karşılaştırılması

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

➤ Sülfenimit bileşiklerinin sentezi için;

- | | |
|--|--|
| *Tiyofenol (Merck, \geq % 98) | *4-Metiltiyofenol (Merck, > % 98) |
| *Ftalimit (Fluka, \geq % 98) | *4-Metoksitiyofenol (Aldrich, % 97) |
| *Brom (Merck, % 99) | *Benzilmerkaptan (Merck, \geq % 99) |
| *Piridin (Merck, \geq % 99) | *Sikloheksilmerkaptan (Merck, \geq % 98) |
| *Asetonitril (Carlo Erba, % 99,9) | *1-Octilmerkaptan (Merck, \geq % 98) |
| *4-Flortiyofenol (Aldrich, % 98) | *1-Bütilmerkaptan (Merck, \geq % 98) |
| *4-Nitrotiyofenol (Acrös Organics, % 95) | *2-Merkaptobenzimidazol (Merck, \geq % 98) |
| *4-Klortiyofenol (Acrös Organics, % 98) | *4-Bromtiyofenol (Sigma-Aldrich, % 95) |

➤ Sülfenimit bileşiklerinin saflaştırılmasında;

Etilalkol (Merck, % 96), Metanol (Merck, % 99,9), Aseton (Merck, % 99,9).

➤ Amin reaktifi olarak;

- | | |
|---|--|
| *Hekzilamin (Merck, \geq % 99) | *Anilin (Merck, \geq % 99) |
| *Sikloheksilamin (Merck, % 98) | *N-Etilanilin (Merck, \geq % 98) |
| *Benzilamin (Merck, \geq % 99) | *N-Metilbenzilamin(ABCR, % 97) |
| *Etanolamin (Merck, min. %99,5) | * <i>t</i> -Bütilamin (Merck, \geq % 99) |
| *Dietilamin (Riedel-deHaën, % 99) | *Pirolidin (Aldrich, % 99) |
| *N-Etilbütilamin (Aldrich, \geq % 98) | *Morfolin (Merck, \geq % 99) |

- Radikal Yakalayıcı olarak;
 - *Bütillendirilmiş hidroksianisol (Aldrich, \geq % 98,5) * Benzoil peroksit (Aldrich, % 75)
 - *Bütillendirilmiş hidroksitoluen (Aldrich, \geq % 99) * Askorbik asit (Sigma-Aldrich, \geq % 99)
 - *2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil (Aldrich)
- Reaksiyon çözücüsü olarak;
 - *Metanol (Merck, \geq % 99,9) * Diglim (Sigma-Aldrich, % 99,5)
 - *Asetonitril (Merck, \geq % 99,9) * Glim (Merck, \geq % 99)
 - * β -Etoksietanol (Merck, \geq % 99) * DMSO (Merck, \geq % 99,5)
 - *Etilenglikol (Sigma-Aldrich, % 98) * Kloroform (Aldrich, \geq % 99,8)
- Ayrıştırılma ve saflaştırılma işlemlerinde;
 - *Silikagel 60 (Merck, \geq % 99, 70-230 Mesh) **n*-Hekzan (Merck, \geq % 95; Sigma-Aldrich \geq % 95)
 - *Na₂SO₄ (Merck, > % 99) * Aseton (Sigma-Aldrich, % 99,8)
 - *Etanol (Merck, % 96) * Dietil eter (Merck, \geq % 99,7)
 - *Diklormetan (Sigma-Aldrich, \geq % 99) * Etil asetat (Sigma-Aldrich, \geq % 99,5)
- Katalizör kaynağı olarak; CuI (Sigma, % 98) tuzu kullanıldı.
- Ligant olarak; 2,2'-Bipiridin (bpy) (Merck, \geq % 99) kullanıldı.
- IR spektrumlarının alınmasında spektroskopik saflıkta KBr (Merck, > % 99,9) kullanıldı.
- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarının alınmasında; dötero kloroform (Merck > % 99,98) ve standart olarak tetrametilsilan TMS, (Sigma > % 99,9) kullanıldı.
- MS spektrumlarının alınmasında yürütücü faz çözücüsü olarak asetonitril (Merck, \geq % 99,5) kullanıldı.

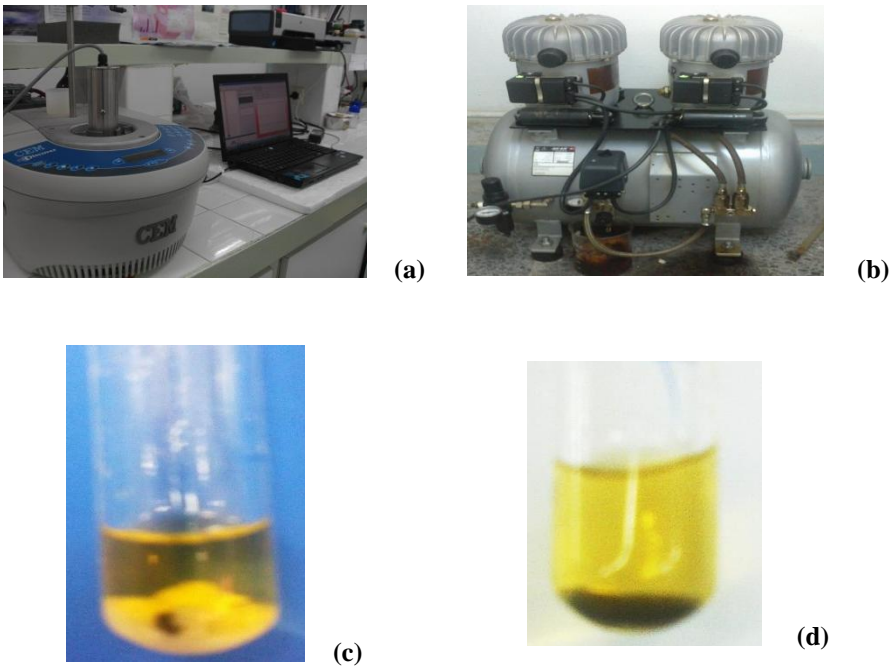
3.2. Kullanılan Aletler Ve Cihazlar

- Sentez çalışmaları CEM Discover Lab-Mate marka tekli mod mikrodalga reaktörde gerçekleştirildi.
- 10 mL'lik cam reaksiyon tüpü (yüksek basınca dayanıklı, mikrodalga reaktörü için özel olarak üretilmiş ağzı kapatılabilir vidalı cam malzeme)
- Reaksiyon şartlarının kontrolü (sıcaklık, basınç, güç, soğutma ve karıştırma) ve reaksiyon takibi cihaza bağlı bilgisayar vasıtasıyla dinamik olarak yapıldı.
- Reaksiyonların ve saflaştırma işlemlerinin izlenmesi için DC-Silikagel Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) ince tabaka kartları kullanıldı.
- Eş zamanlı soğutma işlemi için Jun-air Marka 12–40 Model Yağlı Hava Kompresörü kullanıldı.
- İnce tabaka kartları üzerindeki noktalar Camag UV Cihazı veya UV lamba kullanılarak görünür hale getirildi.
- Saflaştırılan maddelerin erime noktalarını tespit etmek için Stuart SMP 30 marka elektrotermal dijital göstergeli erime noktası tayini cihazı kullanıldı.
- IR spektrumları Bruker Vertex 80v marka infrared spektrometresinde kaydedildi.
- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, 200 MHz' lik Bruker AC 200 NMR, Varian Mercury 300 MHz NMR, Varian Mercury 400 MHz NMR marka spektrometreleriyle kaydedildi.
- GC-MS spektrumları Thermo Finnigan Trace DSQ GC Kütle Spektrometresi ile alındı.
- LS-MS/MSspektrumları Termoscientific Quantum (TSQ) Access Max Kütle Spektrometresi ile alındı.
- Bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N ve S analizi) ODTÜ ve İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında yapıldı.

3.3. Metot

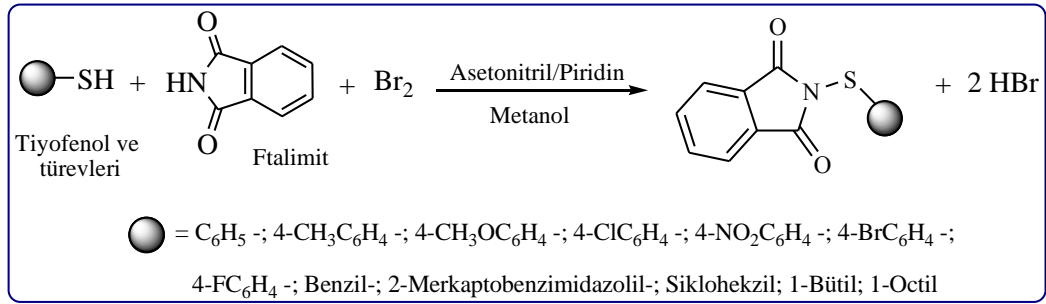
Çalışmamızda, ilk önce 4-süstitüe tiyofenol, ftalimit ve bromun asetonitrildeki çözeltisi ile yola çıkılarak karşılık gelen sülfenimitler sentezlendi. Daha sonra bu sentezlenen sülfenimitler (tiyofalimitler), alifatik (1° ve 2° aminler) ve aromatik aminlerle mikrodalga yardımıyla karşılık gelen sülfenamitler elde edildi. Bunun için reaksiyonun gerçekleştiği optimum şartlar araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun optimum güç, basınç, sıcaklık, reaksiyon zamanı, çözücü, çözücüsüz veya katı destekli yada neat(ıslatma) ortamlardan hangisinde olduğu belirlendi. Çalışmalar, CEM Discover Lab-Mate marka tekli mod mikrodalga reaktörde yapıldı (**Şekil 3.1**).

Sentezlenen bileşiklerin yapıları kromatografik olarak saflaştırıldıktan sonra IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS spektroskopik ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.



Şekil 3.1. a:Sentez çalışmalarının yapıldığı mikrodalga reaktör **b:** Hava kompresörü
c: Isıtma öncesi reaksiyon karışımı **d:** Isıtma sonrası reaksiyon karışımı

3.4. Sülfenimitlerin (Tiyofталimitlerin) Sentezi



100 mL' lik balona (5,25 mmol) tiyofenol veya türevi ve (5,25 mmol) ftalimit alınarak 10 mL asetonitril 8 mL piridin karışımında ısıtılarak çözüldü. Bu karışım oda sıcaklığına ulaşınca kadar soğutuldu. Asetonitril (10 mL) içerisinde çözünen brom (1,4 mL) oda sıcaklığına ulaşan çözeltiye 30 dk. süresince damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 30 dk. süresince karışıma 40 mL metanol ilave edildi. Oluşan katı ürün 30 dk. su-buz banyosunda bekletildikten sonra süzülde ve metanol/etanolde kristallendirildi (Klose ve diğ., 1997).

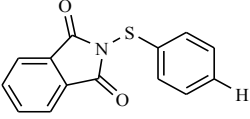
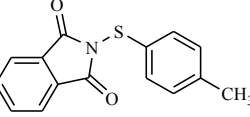
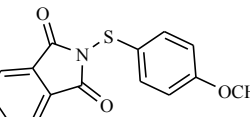
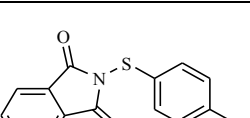
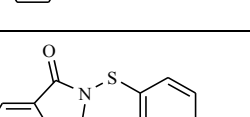
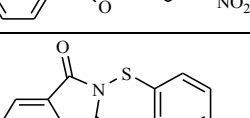
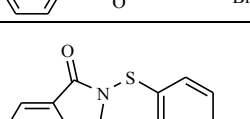
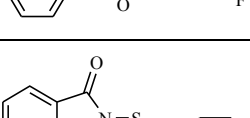
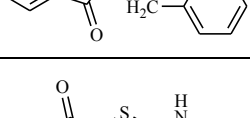
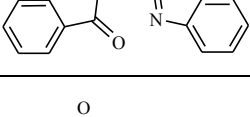
Sentezlenen bileşiklerin % verimleri, erime noktaları **Çizelge 3.1**'de; karakteristik IR titreşim değerleri **Çizelge 3.2**'de; ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri **Çizelge 3.3** ve **Çizelge 3.4**'de sırasıyla verilmiştir.

N-(Feniltiyo)ftalimit'in IR spektrumunda; aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3065–3035 cm⁻¹, C=O bağın keskin gerilme titreşim pikleri 1736–1709, C-N bağ gerilme titreşimine ait olan pik 1153cm⁻¹, S-N bağ gerilme titreşimine ait olan pik 1067 cm⁻¹, C-S bağ gerilme titreşimine ait olan pik 739 cm⁻¹ gözlemlendi (**Şekil 3.2**).

¹H-NMR Spektrumu incelendiğinde, H₁ nolu hidrojen atomlarına ait dubletin dubleti pikleri 7,28-7,30 ppm, H₂ nolu hidrojen atomlarına ait dubletin dubleti pikleri 7,53-7,58 ppm, H₃ nolu hidrojen atomlarına ait dubletin dubleti 7,85-7,90 ppm, H₄ nolu hidrojen atomlarına ait dubletin dubleti 7,71-7,74 ppm aralığında ve 7,23 ppm'de R'ye ait pik gözlemlendi (**Şekil 3.3**).

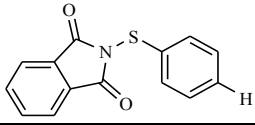
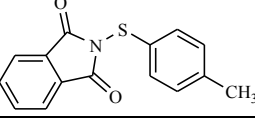
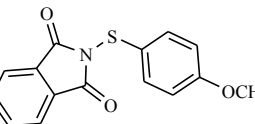
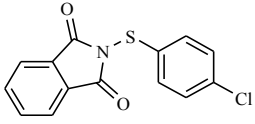
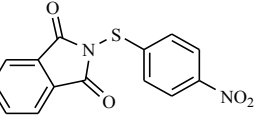
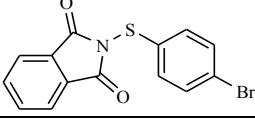
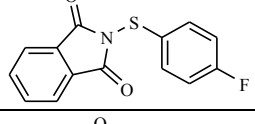
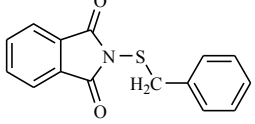
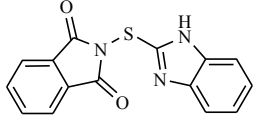
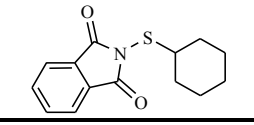
¹³C-NMR Spektrumu incelendiğinde, C₁ nolu karbona ait pik 128,3 ppm, C₂ nolu karbona ait pik 131,3 ppm, C₃ nolu karbona ait pik 125,0 ppm C₄ nolu karbona ait pik 134,6 ppm, C₅ nolu karbona ait pik 167,7 ppm, C₆ nolu karbona ait pik 134,7 ppm, C₇ nolu karbona ait pik 130,9 ppm ve C₈ nolu karbona ait pik 131,4 ppm'de gözlemlendi (**Şekil 3.4**). Tüm veriler literatür ile uyumlu olup, amaçlanan bileşiklerin sentzlendiğini göstermektedir (Williams ve Fleming, 1989; Erdik, 1998; Balcı, 2004).

Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin % verimleri ve erime noktaları değerleri

Ürün	% Verim	% Verim Lit.	E. N., °C	Lit. E. N., °C
	84	95	161-163 Beyaz katı	160-161*
	81	81	203-205 Beyaz katı	204-205'
	92	70	202-203 Beyaz katı	203-204♦
	79	87	179-181 Beyaz katı	179-181*
	89	83"	180-185 Kahverenkli katı	180-181 [◊]
	72	68"	181-184 Açık Sarı katı	187-188 [×]
	85		187-189 Beyaz katı	
	86	81	165-167 Açık Sarı katı	167-167,5*
	83		222-225 Açık Sarı katı	
	77	94	90-92 Beyaz katı	93-94*

*Behforouz ve Kerwood, 1969; Klose ve diğ., 1997. ♦ Gillis ve diğ., 2009. ' Kutuk ve Yakan, 2011. ◊ Sunthankar ve diğ., 1953. ×Buechel ve Conte, 1967. " Türköz, N., 2009.

Çizelge 3.2. Sentezlenen sülfenimit bileşiklerinin IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

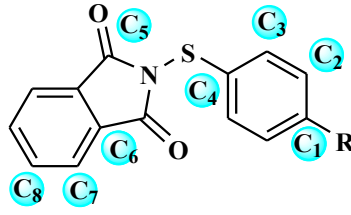
Ürün	ν_{CH} (Aromatik)	$\nu_{C=O}$	ν_{C-N}	ν_{S-N}	ν_{C-S}	Spesifik Titreşimler
	3065-3035	1736- 1709	1153	1067	739	-
	3103-3086	1746- 1720	1173	1084	721	Alifatik CH 2936-2852
	3104-3098	1783- 1768	1188	1051	798	Alifatik CH 2972-2853 ν_{C-O-C} (sim, asim.) 1182,1106
	3124-3101	1797- 1741	1188	954	747	Ar-Cl 1054
	3111-3085	1745- 1725	1081	1039	742	Ar-NO ₂ (asim, sim.) 1497-1368
	3168-3059	1775- 1730	1138	977	745	Ar-Br 644
	3208-3066	1778- 1718	1054	864	715	Ar-F 1153
	3198-3060	1776- 1734	1138	865	645	Alifatik CH 2976-2859
	3199-3058	1773- 1753	1136	908	645	N-H : 3453, 3406 C=N : 1601
	3203-3059	1781- 1741	1169	998	647	Alifatik CH 2982-2854

Çizelge 3.3. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

CDCl₃'a ait pik yaklaşık 7,25 ppm'de gözlenir.
s: singlet d: dublet
dd: dubletin dubleti m: multiplet

Bileşik	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	R	Spesifik
	7,28- 7,30 (dd)	7,53- 7,58 (dd)	7,85- 7,90 (dd)	7,71- 7,74 (dd)	7,23 (dd)	-
	7,13- 7,17 (d)	7,56- 7,60 (d)	7,84- 7,90 (dd)	7,78- 7,83 (dd)	2,36 (s)	-
	6,84- 6,89 (d)	7,39- 7,48 (d)	7,87- 7,90 (dd)	7,72- 7,76 (dd)	3,84 (s)	-
	7,34- 7,38 (d)	7,53- 7,60 (d)	7,86- 7,95 (dd)	7,78- 7,85 (dd)	-	-
	7,89- 7,96 (d)	7,39- 7,45 (d)	8,13- 8,17 (dd)	7,94- 8,03 (dd)	-	-
	7,37- 7,48 (d)	7,27- 7,37 (d)	7,91- 7,93 (dd)	7,77- 7,79 (dd)	-	-
	7,23- 7,30 (d)	7,31- 7,33 (d)	7,89- 7,91 (dd)	7,76- 7,78 (dd)	-	-
	7,14- 7,19 (m)	7,52- 7,65 (d)	7,84- 7,91 (dd)	7,75- 7,81 (dd)	-	CH ₂ : 3,42 (s)
	7, 35- 7,38 (m)	7,58- 7,62 (m)	7,73- 7,79 (m)	7,87- 7,93 (m)	-	NH: 4,74-4,82 (s) (s)
	-	-	7,85- 7,92 (m)	7,74- 7,84 (m)	-	Alif. CH: 1,23-1,39; 1,57-1,59; 1,71-1,90; 3,13-3,19

Çizelge 3.4. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)



CDCl_3 'a ait üçlü pikler yaklaşık 77 ppm'de gözlenir.

Bileşik	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	R
-H	128,3	131,3	125,0	134,6	167,7	134,7	130,9	131,4	-
-CH ₃	123,9	129,4	134,5	142,7	167,7	132,8	131,3	131,5	21,8
-OCH ₃	160,5	114,9	125,9	136,2	167,9	133,4	123,3	134,1	54,4
-Cl	133,8	129,7	124,5	135,2	167,6	134,6	131,7	132,4	-
-NO ₂	144,2	124,7	131,3	146,3	166,6	135,6	126,2	135,8	-
-Br	136,8	132,5	132,8	134,0	167,5	131,9	123,5	136,3	-
-F	148,7	118,5	128,7	144,0	170,0	130,7	126,1	133,9	-

^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

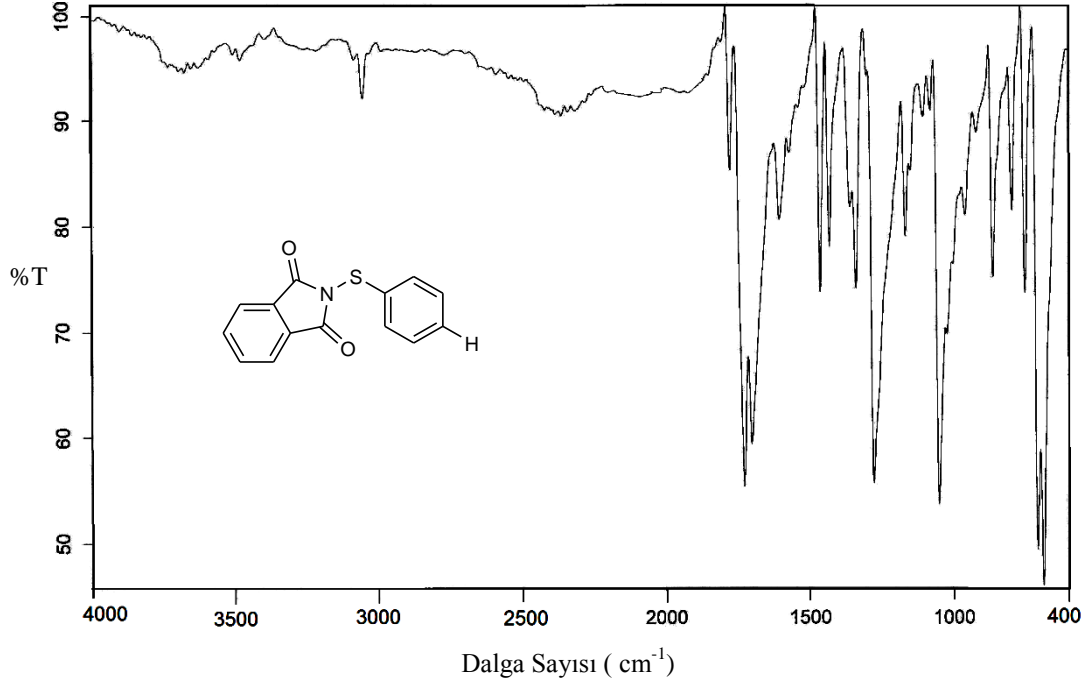
***N*-(Benziltiyo)ftalimit:** 167,7-140,3-134,5-132,6-131,9-131,3-129,9-123,9-41,2.

***N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit:** 172,8-142,8-134,8-130,2-128,1-127,8-124,4-116,6.

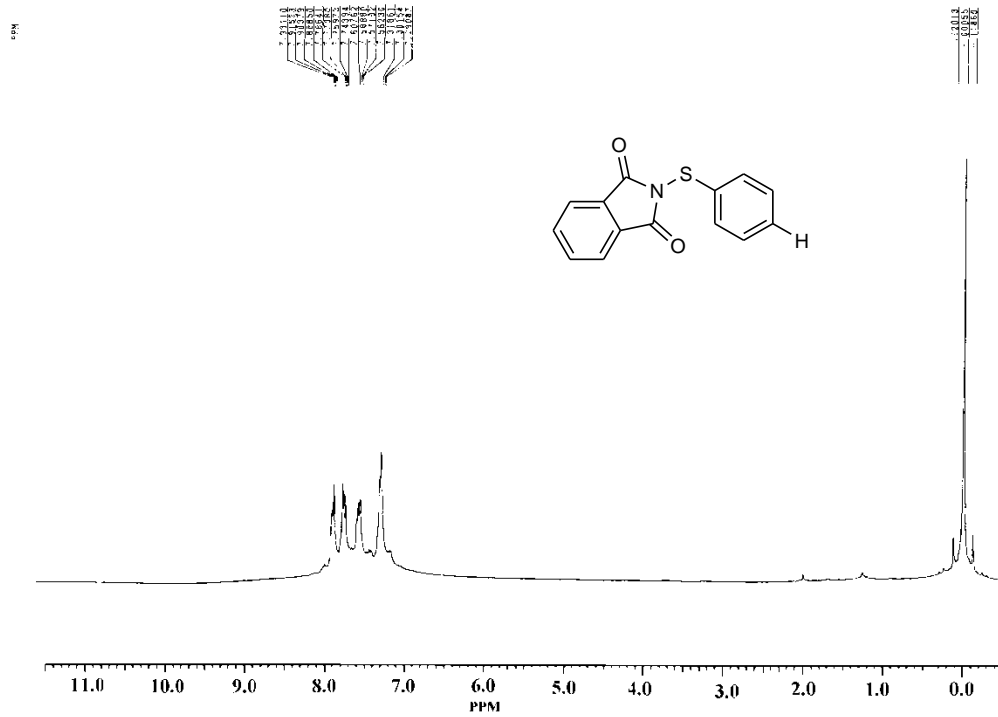
***N*-(Sikloheksiltiyo)ftalimit:** 168,0-134,5-132,6-123,5-49,4-32,8-31,1-25,5.

3.4.1. Çeşitli sülfenimitlerin IR, NMR, MS çalışmaları

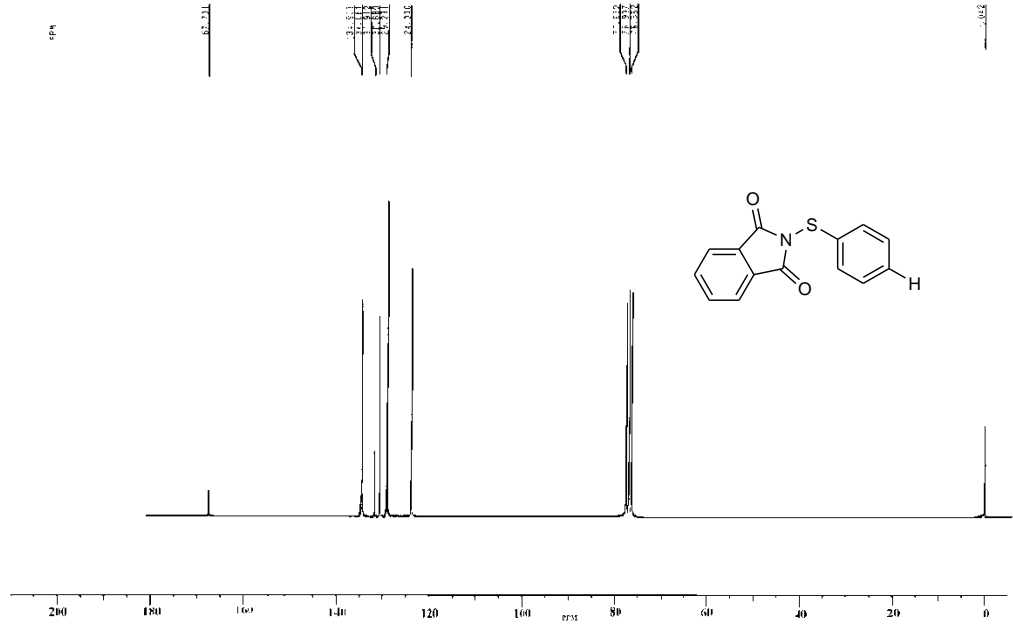
Sentezlenen bazı sülfenimitlerin spektroskopik çalışmaları Şekil 3.2-3.16'da verilmiştir.



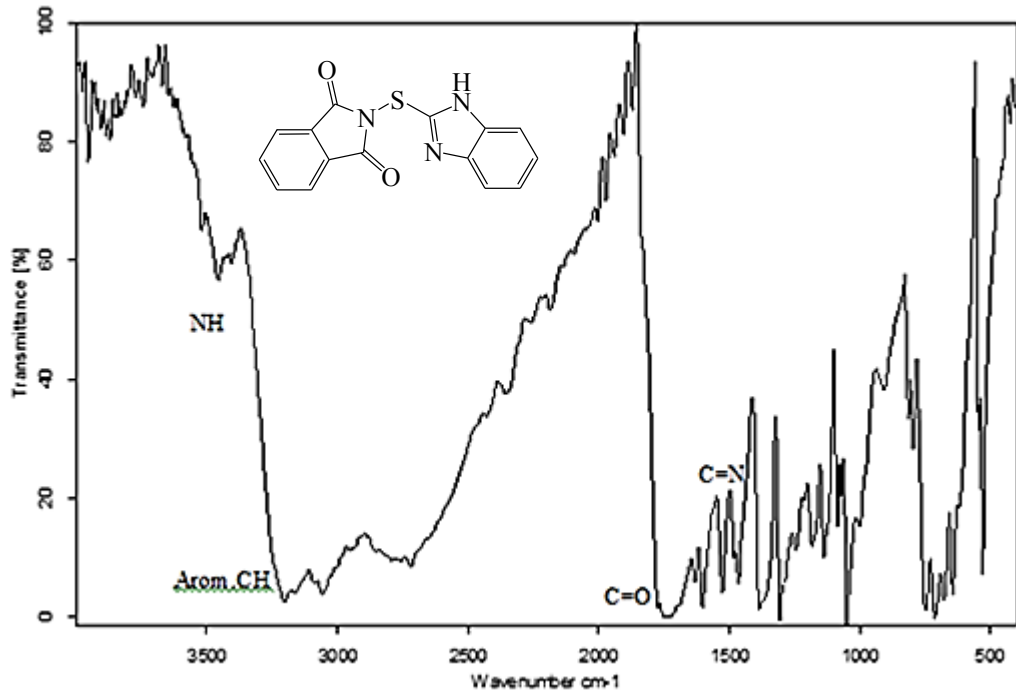
Şekil 3.2. *N*-(Feniltiyo)ftalimit için IR spektrumu



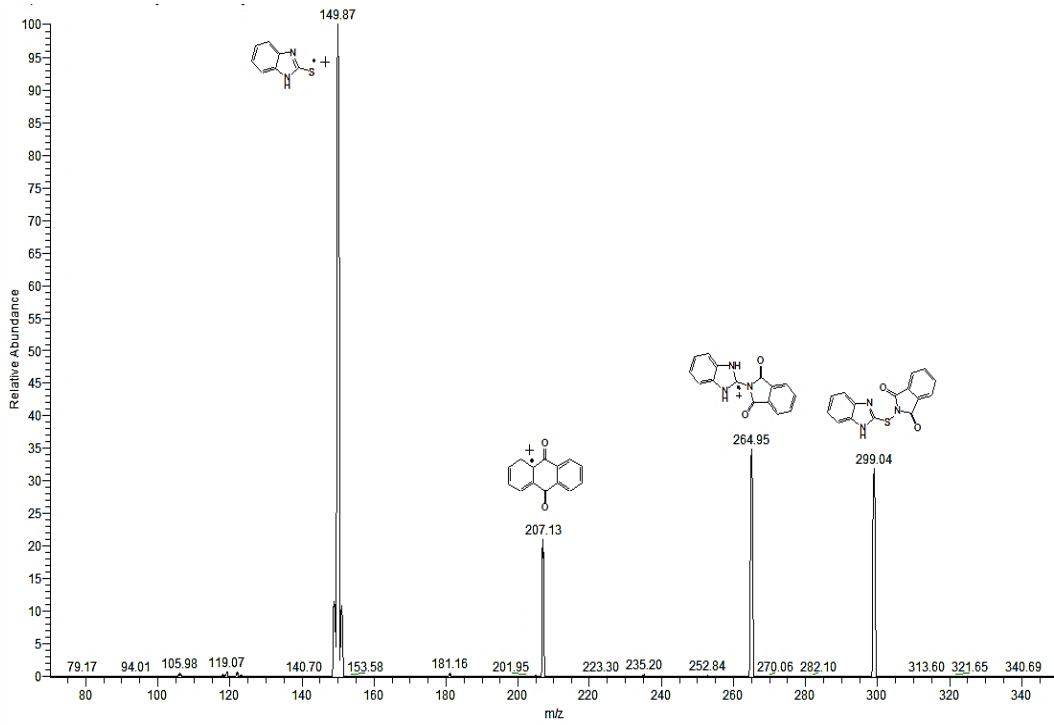
Şekil 3.3. *N*-(Feniltiyo)ftalimit için ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



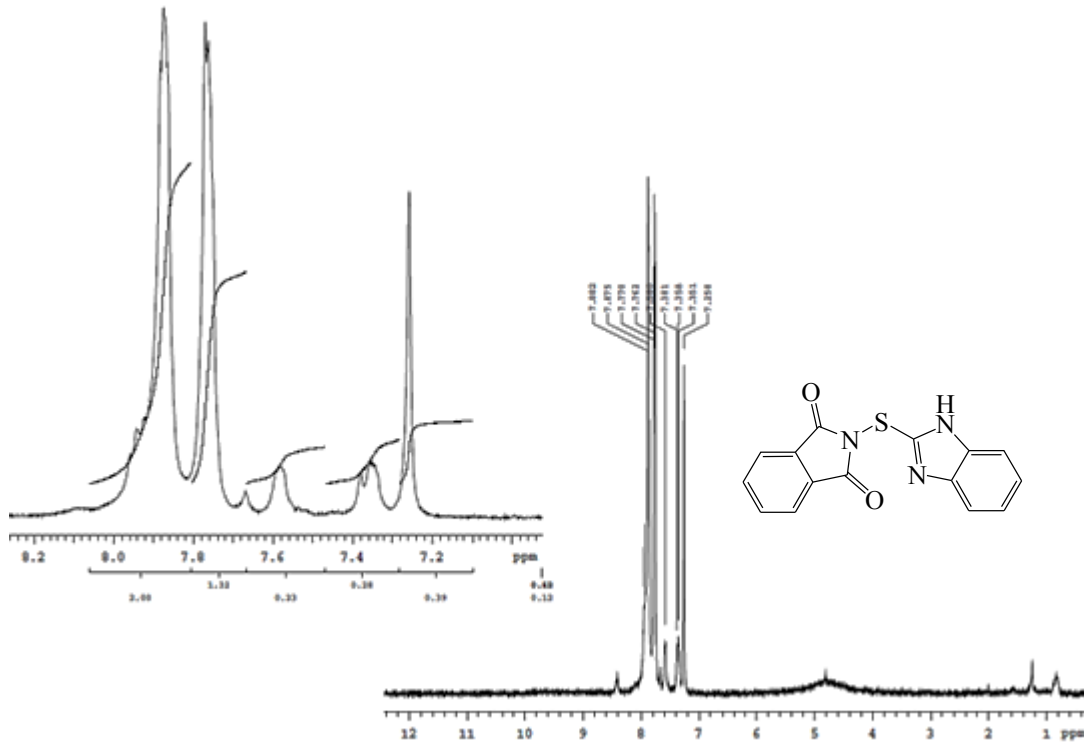
Şekil 3.4. *N*-(Feniltiyofthalimit için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



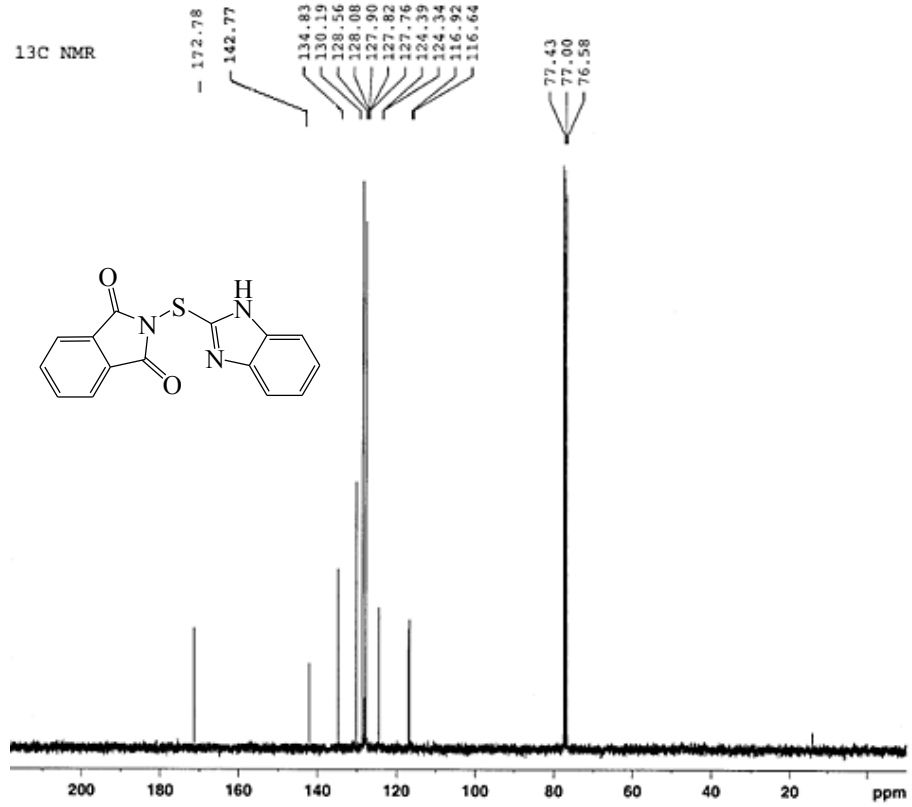
Şekil 3.5. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için IR spektrumu



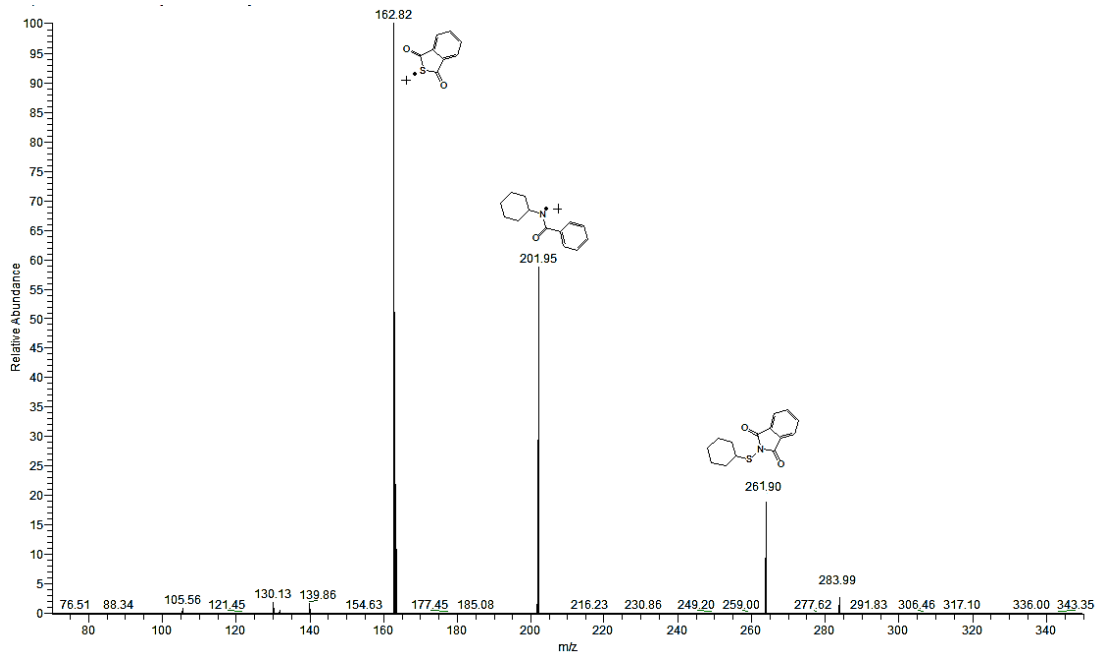
Şekil 3.6. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için MS spektrumu



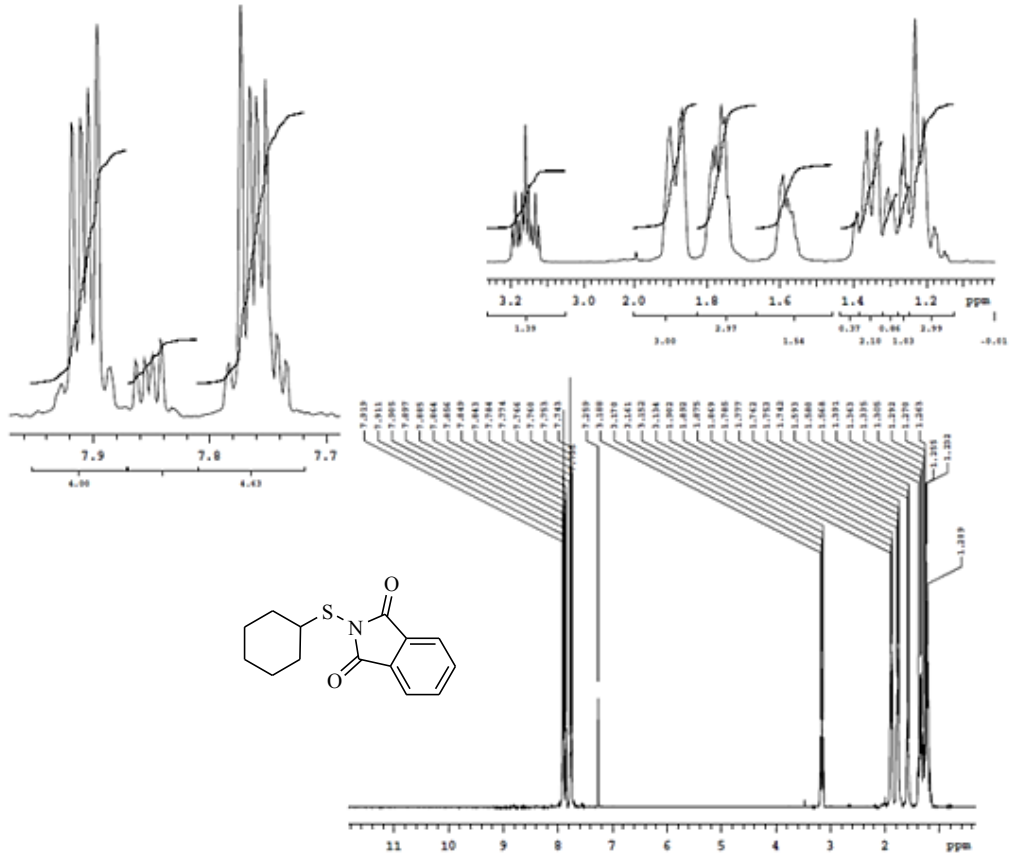
Şekil 3.7. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



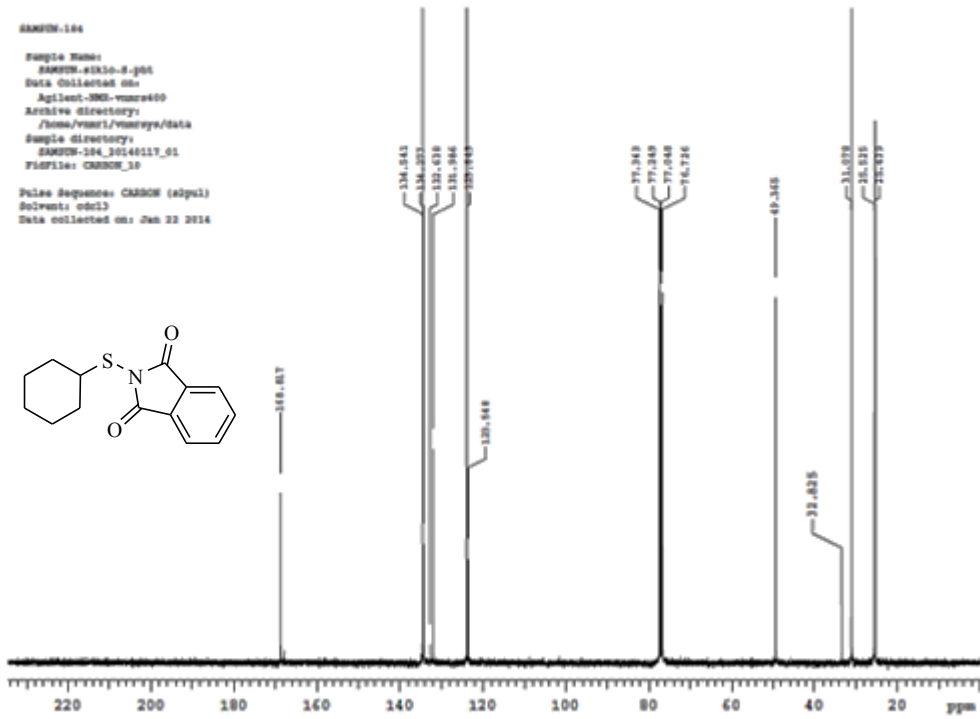
Şekil 3.8. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



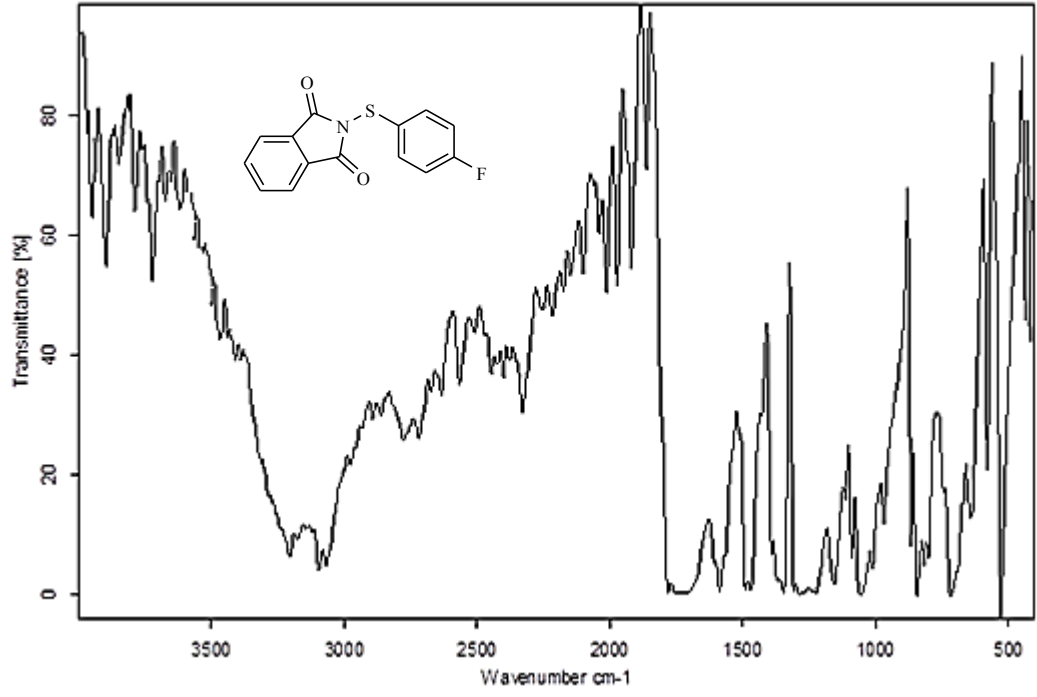
Şekil 3.9. *N*-(Sikloheksiltiyo)ftalimit için MS spektrumu



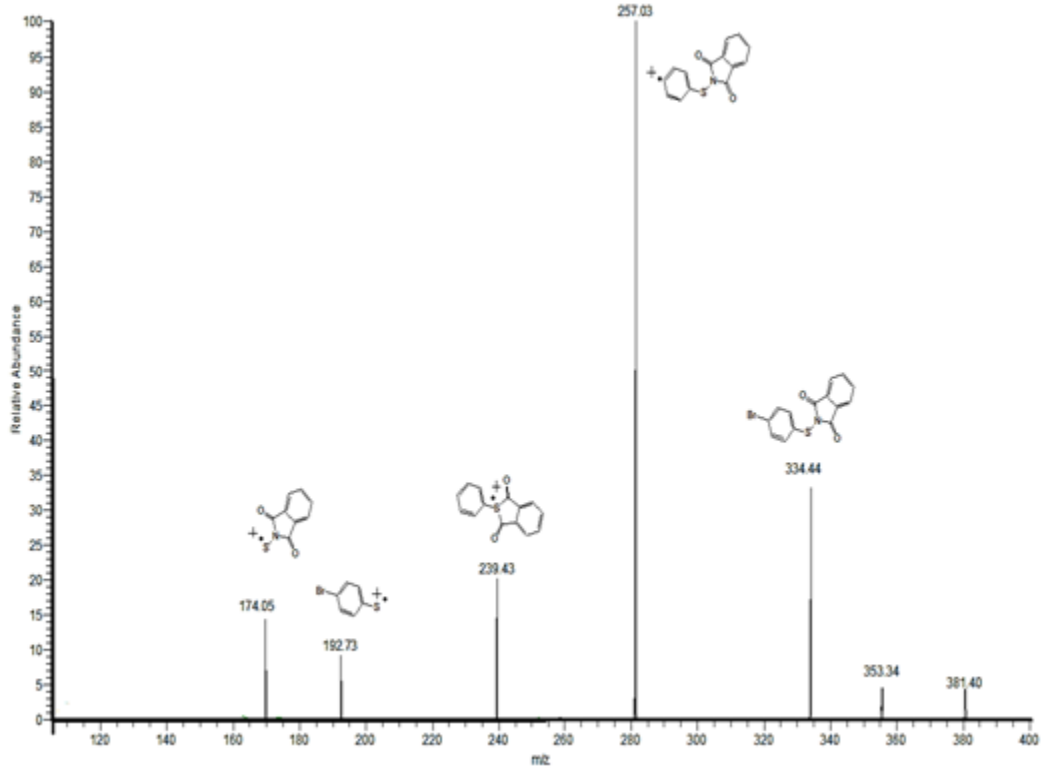
Şekil 3.10. *N*-(Sikloheksiltiyofthalimit için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



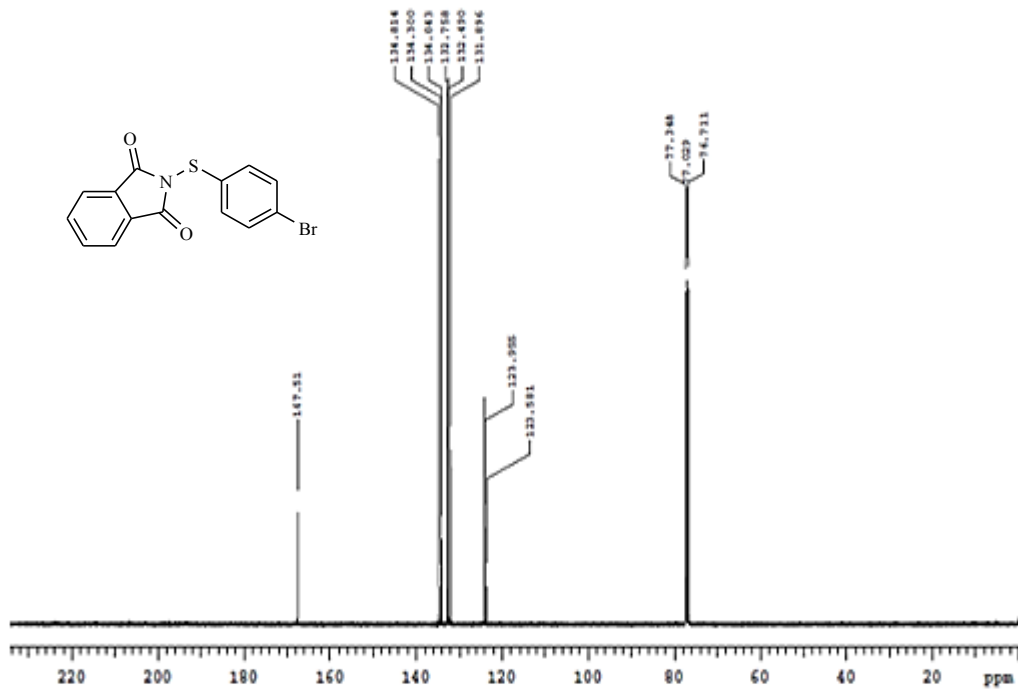
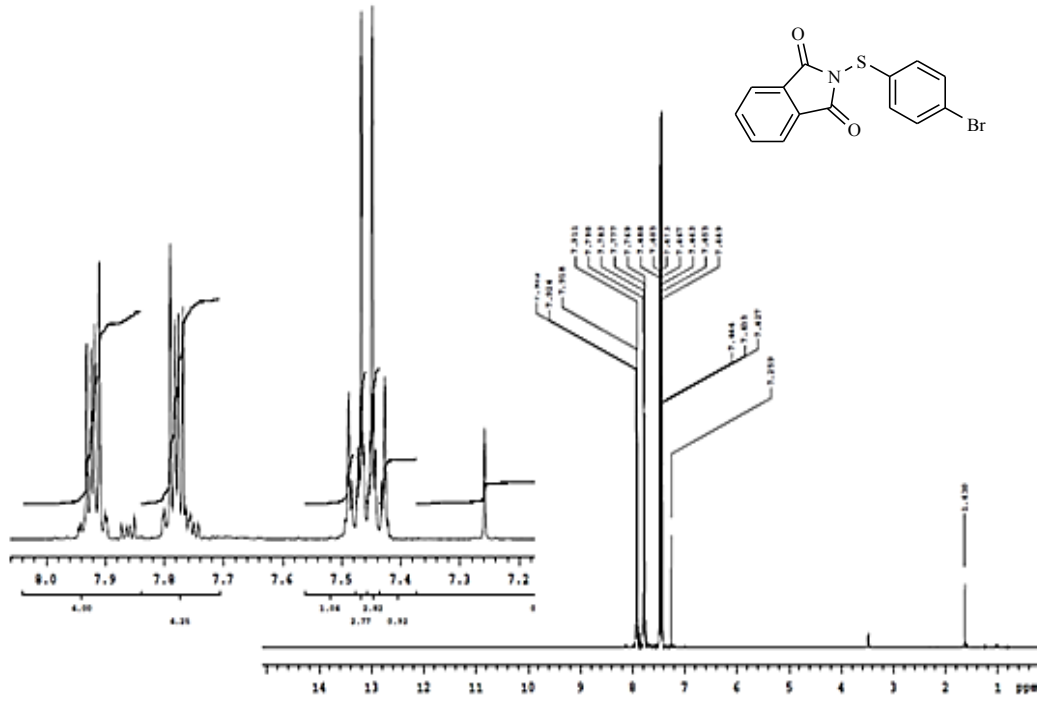
Şekil 3.11. *N*-(Sikloheksiltiyofthalimit için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



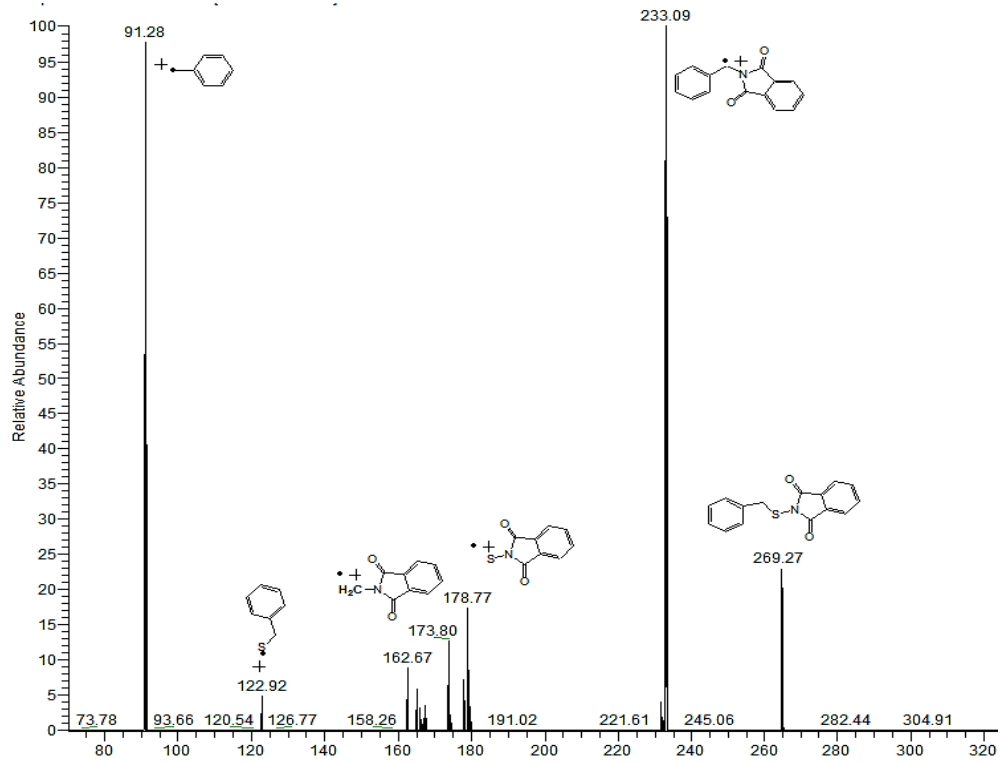
Şekil 3.12. *N*-(4-Florfeniltiyo)ftalimit için IR spektrumu



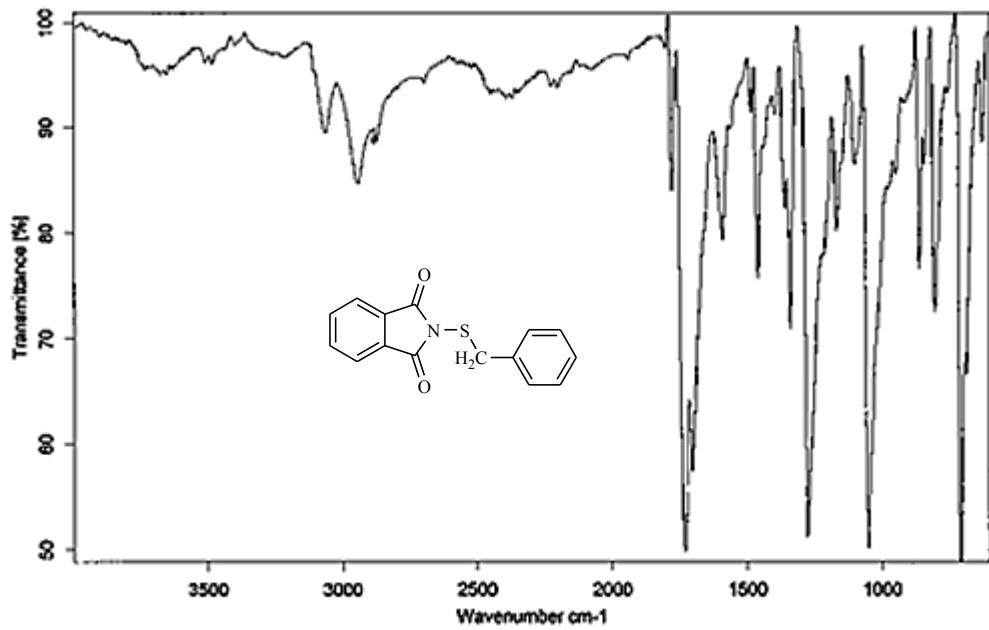
Şekil 3.13. *N*-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit için MS spektrumu



Şekil 3.14. *N*-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit için ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

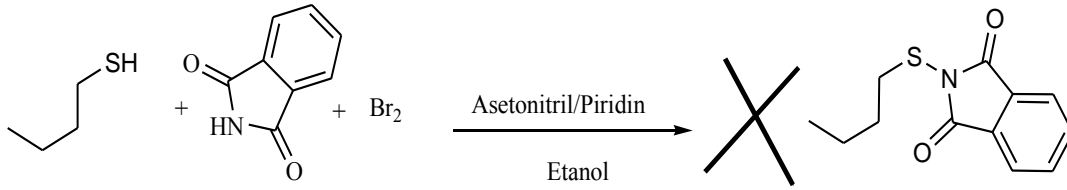


Şekil 3.15. *N*-(Benziltiyo)ftalimit için MS spektrumu



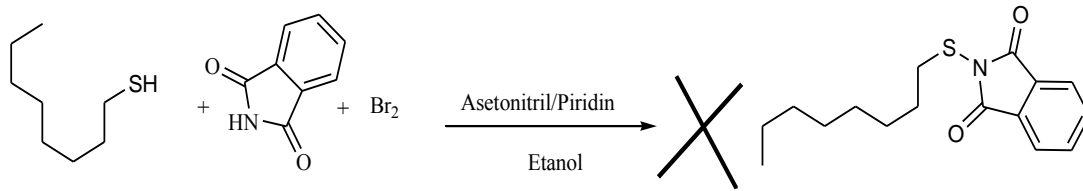
Şekil 3.16. *N*-(Benziltiyo)ftalimit için IR spektrumu

3.4.2. 1-Butil tiyoalkol ile ftalimitin tepkimesi



100 mL' lik balona (5,25 mmol) 1-bütül tiyoalkol ve (5,25 mmol) ftalimit alınarak 10 mL asetonitril 8 mL piridin karışımında ısıtılarak çözüldü. Bu karışım oda sıcaklığına ulaşıncaya kadar soğutuldu. Asetonitril (10 mL) içerisinde çözünen brom (1,4 mL) oda sıcaklığına ulaşan çözeltiye 30 dk. süresince damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 30 dk. süresince karışıma 40 mL metanol ilave edildi. Tepkime sonucunda ürün oluşmadı.

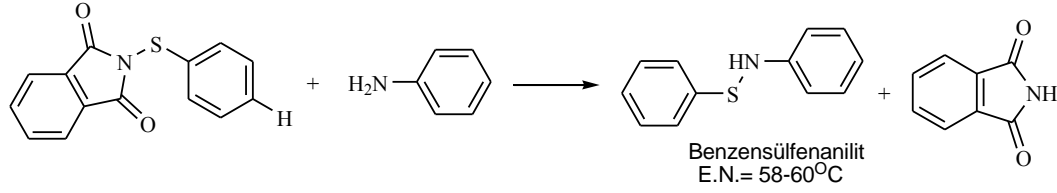
3.4.3. 1-Oktil tiyoalkol ile ftalimitin tepkimesi



100 mL' lik balona (5,25 mmol) 1-oktil tiyoalkol ve (5,25 mmol) ftalimit alınarak 10 mL asetonitril 8 mL piridin karışımında ısıtılarak çözüldü. Bu karışım oda sıcaklığına ulaşıncaya kadar soğutuldu. Asetonitril (10 mL) içerisinde çözünen brom (1,4 mL) oda sıcaklığına ulaşan çözeltiye 30 dk. süresince damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 30 dk. süresince karışıma 40 mL metanol ilave edildi. Tepkime sonucunda ürün oluşmadı (Klose ve diğ., 1997).

3.5. Model Tepkime Üzerine Yapılan Birinci Çalışmalar

3.5.1. Klasik ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin anilin ile tepkimesi



N-(Feniltiyo)ftalimit (1,27 g; 5,00 mmol), 30 mL etilalkol içerisinde ısıtılarak çözüldü, üzerine anilin (0,46 mL; 5,00 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (9:1) çözücü sistemi kullanıldı. 300 dakika sonunda reaksiyonun tamamlandığı İTK’de gözlemlendi.

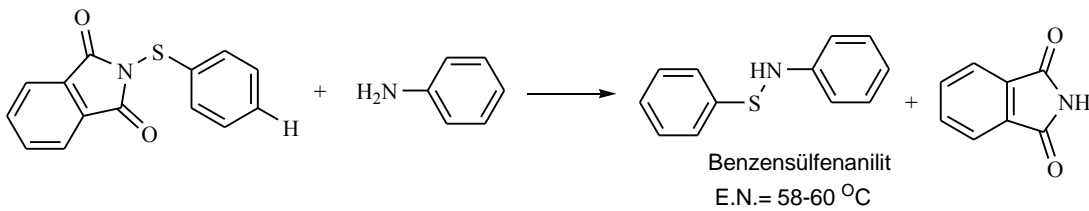
- * Eğer tepkime süresi uzatılırsa (5 saatten daha fazla) ürünün yanında yan ürünler meydana gelmektedir. Daha kısa tutulursa verimi düşük olmaktadır (Reaksiyon ilerleyişi İTK ile izlendi).
- * Yan ürün olan ftalimit sıcak alkol, eter veya saf suda çözüldüğünden dolayı karışımdan ayrılması yönteminde su ile ekstraksiyon işlemi uygulandı, karışım sıcakken süzme işlemi yapıldı. Sıcak suda çözünen ftalimit süzülen sıvı kısımda, çözünmeyen katı kısım ise süzgeç kağıdında kalarak ayırma işlemi gerçekleştirildi. Ayırma işleminin tamamlanması için süzülen katı kısımda ftalimit kalmayınca kadar saflaştırma işlemine devam edildi ve saflaştırmak için kullanılan düzenek, saflaştırma işleminden önce ve saflaştırma işlemi bittikten sonra kaynar su ile yıkandı. Ftalimiti ortamdan ayırmak için düşünülen bu yöntem ile ürün elde edilemedi.
- * Tepkime tamamlandıktan sonra karışım uygun çözücüde çözümlenerek buzdolabında 1 gece bekletildi ve ftalimitin çökmesi sağlandı. Sonra süzme işlemi yapıldı. Süzüntünün çözücüsü uçurulup süzüntüden elde edilen katı maddenin yine ftalimit olduğu anlaşıldı.
- * Sıcak petrol eteri ürünü çözerken; ftalimiti çözmez. Çözünürlük farkından yararlanarak ftalimit karışımdan ayrılmaya çalışıldı. Karışım uygun çözücüde çözümlenip bir behere alındı. Su banyosunda çözücü uçurulduktan sonra ortama

petrol eteri ilave edildi ve sürekli karıştırılarak ısıtıldı. Isınan petrol eterinde çözünen ürün süzme yoluyla alındı. Bu işlem 3 defa yapılarak beherde bulunan karışımdan ürünün alınması sağlandı. Fakat ürün elde edilemedi.

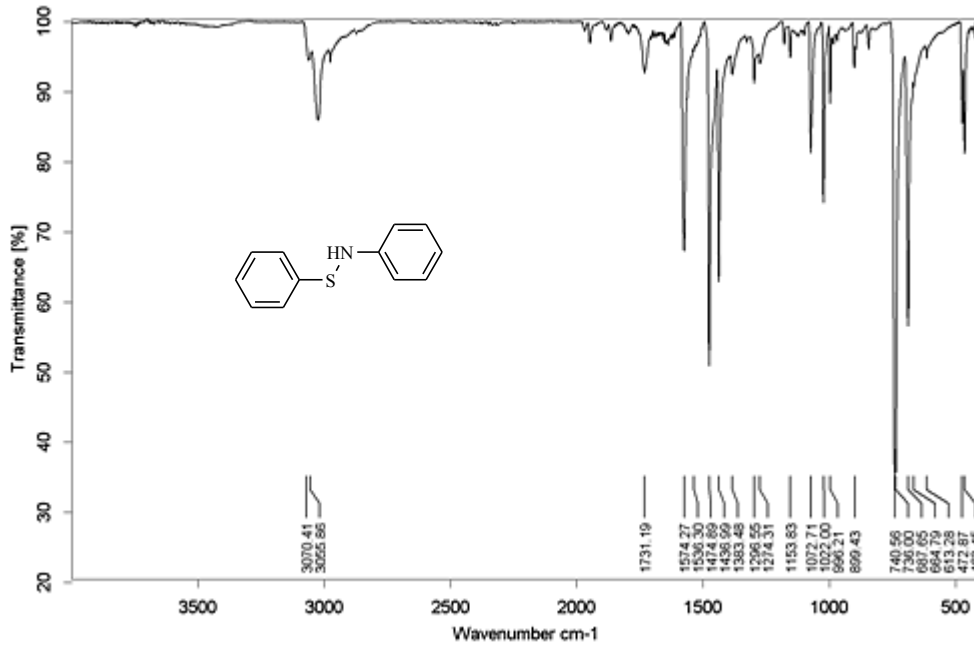
- * Bu yüzden kolon kromatografisi kullanılarak ürün karışımdan ayrıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım ısıtılarak asetonda çözüldü ve cam balona ya da behere aktarıldı. Çözücü evaporatörde ya da su banyosunda tamamen uzaklaştırılmadan önce ortama yaklaşık 1,0 g silika gel eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımı kolon kromatografisinde yürütücü faz olarak *n*-hekzan kullanılarak ürün karışımdan ayrıldı. Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün petrol eterinde kristallendirildi, oluşan kristaller süzülerek kurutuldu. Verim: % 73, E.N.: 58-60 °C; Lit E.N.: 57-59°C (Harpp ve Back, 1971).
- * İTK için; başlangıç reaktifleri ve yan ürün olan ftalimit kloroformda çözüldü. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (9:1) çözücü sistemi kullanıldı.
- * Eğer kolon yapılırken yürütücü faz olarak *n*-hekzandan daha polar bir çözücü kullanılırsa ürün yerine karışım elde edilir. Yani ortamdan ürün saf olarak elde edilememektedir.
- * Silika gel kullanım oranı, 1 g ürün için 30 g silika gel kullanılır.

3.5.2. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin anilin ile tepkimesi

Reaksiyonun gerçekleşeceği optimum şartlar araştırıldı. Model reaksiyon olarak *N*-(Feniltiyo)ftalimit'in anilin ile tepkimesi seçildi. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun optimum (güç, basınç, sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü, çözücüsüz veya katı destekli yada neat ortamda) şartları belirlendi.



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,255 g; 1,00 mmol) ve anilin (0,09 mL; 1,00 mmol)'in mikrodalgadaki tepkimesi model reaksiyon seçilerek optimum şartlar belirlenmeye çalışıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (9:1) çözücü sistemi kullanıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım ısıtılarak asetonda çözüldü ve cam balona ya da behere aktarıldı. Çözücü evaporatörde ya da su banyosunda uzaklaştırılmadan önce ortama yaklaşık 1,0 g silika gel eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımı kolon kromatografisinde yürütücü faz olarak *n*-hekzan kullanılarak ürün karışımdan ayrıldı. Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı. Elde edilen benzensülfenanihit petrol eterinde kristallendirildi, oluşan kristaller süzülerek kurutuldu. Benzensülfenanihit yapısının IR spektrumu **Şekil 3.17**'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Benzensülfenanihit için IR spektrumu

* Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan denemeler **Çizelge 3.5**'de görülmektedir.

Çizelge 3.5. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan deneyler

T, °C	Süre, dk.	% Verim	R _f
80	15	-	-
80	20	18	0,41
80	25	26	0,41
100	15	34	0,41
100	20	42	0,41
100	25	48	0,41
120	15	59	0,41
120	20	80	0,41
120	25	83	0,41
150	15	72	0,41
150	20	77	0,41

* Reaksiyonun optimum şartları; 120 °C 25 dk. olarak belirlendi. Daha sonra başlangıç reaktifi olan anilin değişik miktarda alınması düşünüldü ve bunun için yapılan deneyler **Çizelge 3.6**'da görülmektedir.

Çizelge 3.6. Anilin çözücü olarak kullanılarak yapılan deneyler

N-(Feniltiyo)ftalimit	Anilin	T, °C	Süre, dk.	% Verim	R _f
1,00 mmol	1,00 mmol	120	15	59	0,41
1,00 mmol	1,20 mmol	120	15	48	0,41
1,00 mmol	1,50 mmol	120	15	35	0,41
1,00 mmol	1,00 mmol	120	20	80	0,41
1,00 mmol	1,20 mmol	120	20	63	0,41
1,00 mmol	1,50 mmol	120	20	45	0,41
1,00 mmol	1,00 mmol	120	25	83	0,41
1,00 mmol	1,20 mmol	120	25	72	0,41
1,00 mmol	1,50 mmol	120	25	56	0,41

* Model reaksiyon çözücü içerisinde mikrodalga ısıtmaya maruz bırakıldığında tepkimenin optimum şartlarında herhangi bir değişikliğe neden olup olmadığına bakıldı. **Çizelge 3.7**'de yapılan denemeler sonucunda ürünün oluşmadığı gözlenmektedir.

Çizelge 3.7. Model tepkimenin çözücü içerisinde yapılan deneyleri

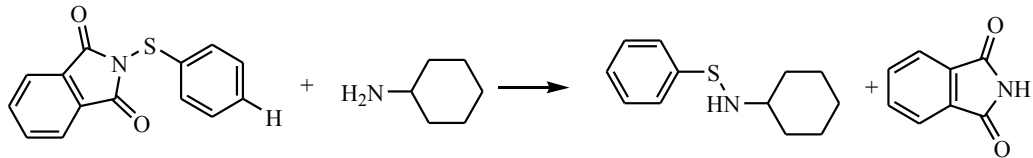
N-(Feniltiyo)ftalimit	Anilin	T, °C	Süre, dk.	Çözücü
1,00 mmol	1,00 mmol	120	25	1 mL EtOH
1,00 mmol	1,00 mmol	120	25	1 mL MeCN

* Model reaksiyonun mikrodalgadaki optimum şartları yeniden araştırıldığında tepkime için en uygun şartlar **120 °C 30 dk.** olarak belirlendi. **Çizelge 3.8'**de reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni denemeler görülmektedir. Eğer 30 dk.'dan daha fazla mikrodalga ışımına tepkime maruz bırakılırsa verimde azalma görülmektedir.

Çizelge 3.8. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni deneyler

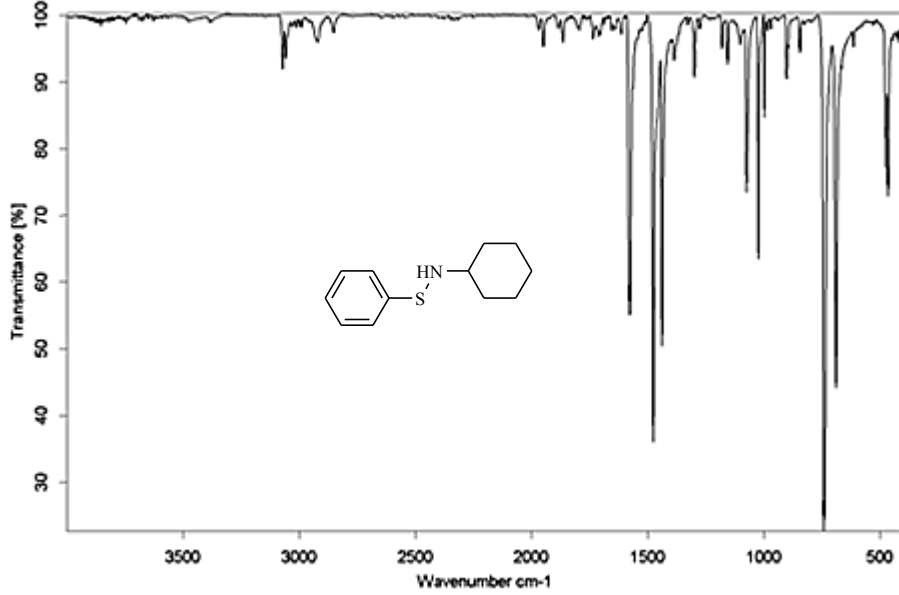
T, °C	Süre, dk.	% Verim	R_f
120	25	83	0,41
120	27	86	0,41
120	30	89	0,41
120	32	81	0,41

3.5.3. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin sikloheksilaminle tepkimesi



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,255 g; 1,00 mmol) ve sikloheksilamin (0,10 mL; 1,00 mmol)'in mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(feniltiyo)-*N*-(sikloheksil)amin sentezlendi. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (9:1) çözücü sistemi kullanıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım ısıtılarak asetonda çözüldü ve cam balona ya da behere aktarıldı. Çözücü evaporatörde ya da su banyosunda uzaklaştırılmadan önce ortama yaklaşık 1,0 g silika gel eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımı kolon kromatografisinde yürütücü faz olarak *n*-hekzan kullanılarak ürün karışımdan ayrıldı. Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam

balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün petrol eterinde kristallendirildi, oluşan kristaller süzülerek kurutuldu. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin yapısının IR spektrumu **Şekil 3.18**'de verilmiştir. **Çizelge 3.9**'da reaksiyona ait yapılan denemeler görülmektedir.

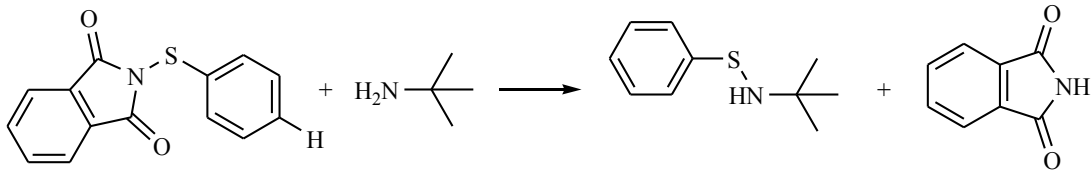


Şekil 3.18. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için IR spektrumu

Çizelge 3.9. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin sentezine ait yapılan denemeler

N-(Feniltiyo)ftalimit	Sikloheksilamin	T, °C	Süre, dk.	% Verim	R_f
1,00 mmol	1,00 mmol	120	20	80	0,39
1,00 mmol	1,00 mmol	120	25	85	0,39
1,00 mmol	1,00 mmol	120	27	87	0,39
1,00 mmol	1,00 mmol	120	30	84	0,39

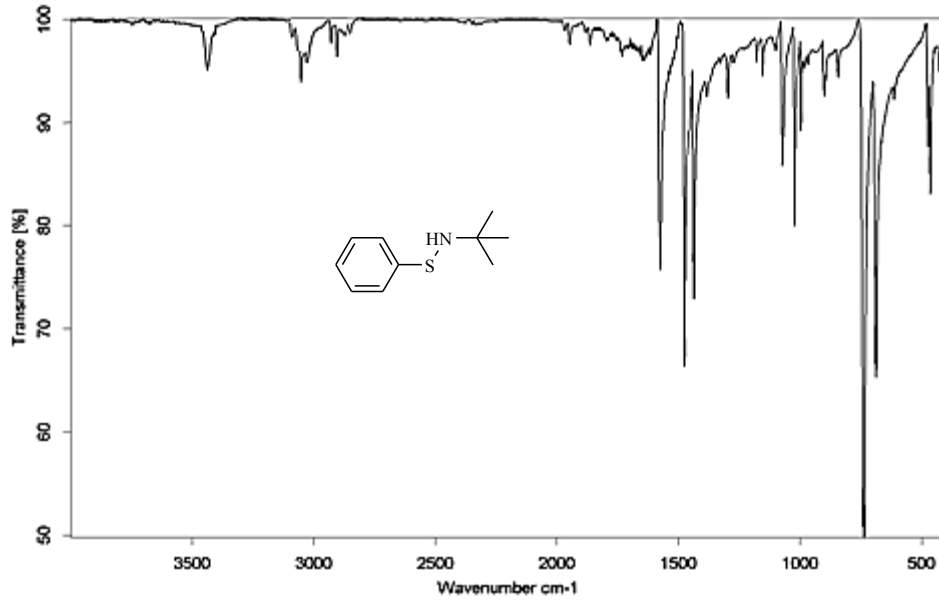
3.5.4. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *t*-bütilaminle tepkimesi



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,255 g; 1,00 mmol) ve *t*-bütilamin (0,08 mL; 1,00 mmol)'in mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin sentezlendi. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-

hekzan:etil asetat (9:1) çözücü sistemi kullanıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra karışım ısıtılarak asetonda çözüldü ve cam balona ya da behere aktarıldı. Çözücü evaporatörde ya da su banyosunda uzaklaştırılmadan önce ortama yaklaşık 1,0 g silika gel eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımı kolon kromatoğrafisinde yürütücü faz olarak *n*-hekzan kullanılarak ürün karışımdan ayrıldı. Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün petrol eterinde kristallendirildi, oluşan kristaller süzülerek kurutuldu. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)aminyapısının IR spektrumu Şekil 3.19’da verilmiştir.

Çizelge 3.10’da reaksiyona ait yapılan denemeler görülmektedir.



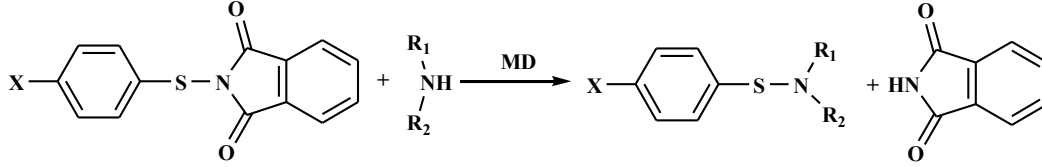
Şekil 3.19. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin için IR spektrumu

Çizelge 3.10. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin sentezine ait yapılan denemeler

<i>N</i> -(Feniltiyo) ftalimit	<i>t</i> -Bütülamın	T, °C	Süre, dk.	% Verim	R _f
1,00 mmol	1,00 mmol	120	20	58	0,46
1,00 mmol	1,00 mmol	120	25	65	0,46
1,00 mmol	1,00 mmol	120	27	70	0,46
1,00 mmol	1,00 mmol	120	30	68	0,46

3.5.5. Mikrodalgada çeşitli aminler ile sülfenimitlerin tepkimesi

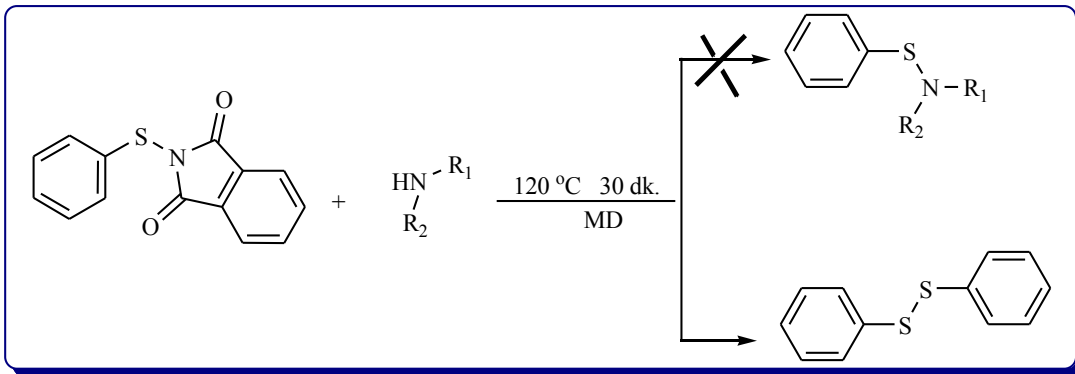
Sentezlenen sülfenimit bileşiklerin, alifatik (1° ve 2° aminler) ve aromatik aminlerle mikrodalgada optimum şart olan 120 °C, 30 dk. tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitler sentezlendiği düşünülürken spektroskopik yöntemlerle yapı aydınlatılmasında simetrik disülfürlerin elde edildiği anlaşıldı.

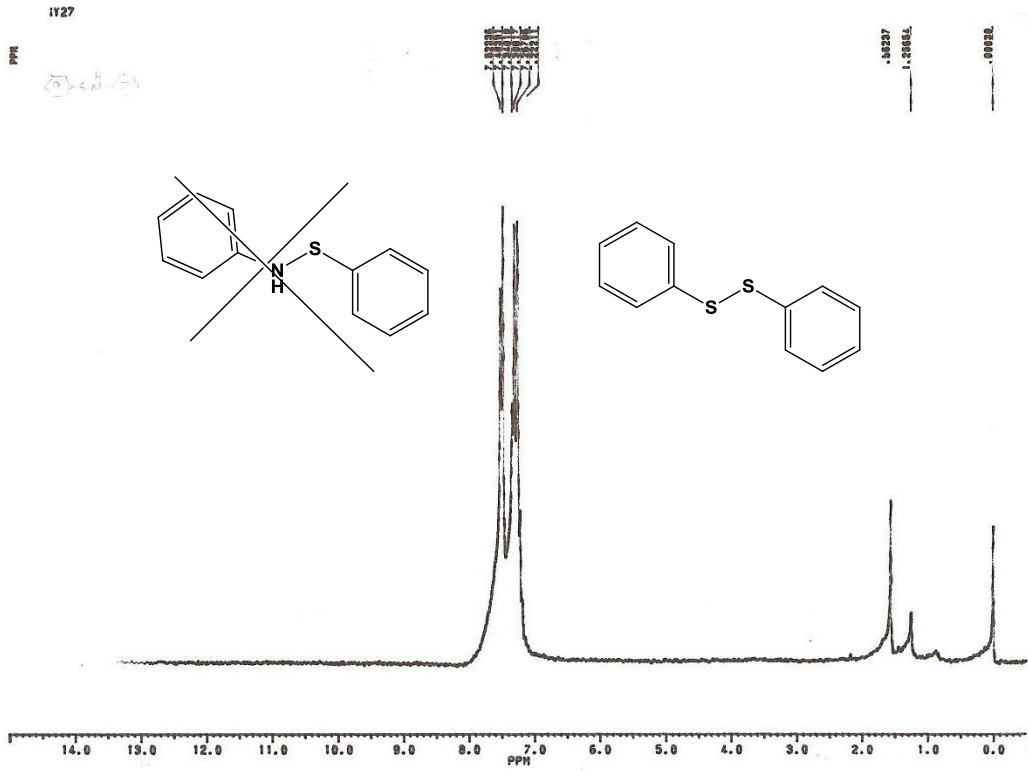


Kullanılan aminler; *n*-Hekzilamin, Anilin, Sikloheksilamin, Benzilamin, Etanolamin, Dietilamin, *N*-Etilbütilamin, *N*-Etilanilin, *N*-Metilbenzilamin, *t*-Bütilamin, Prolidin, Morfolin.

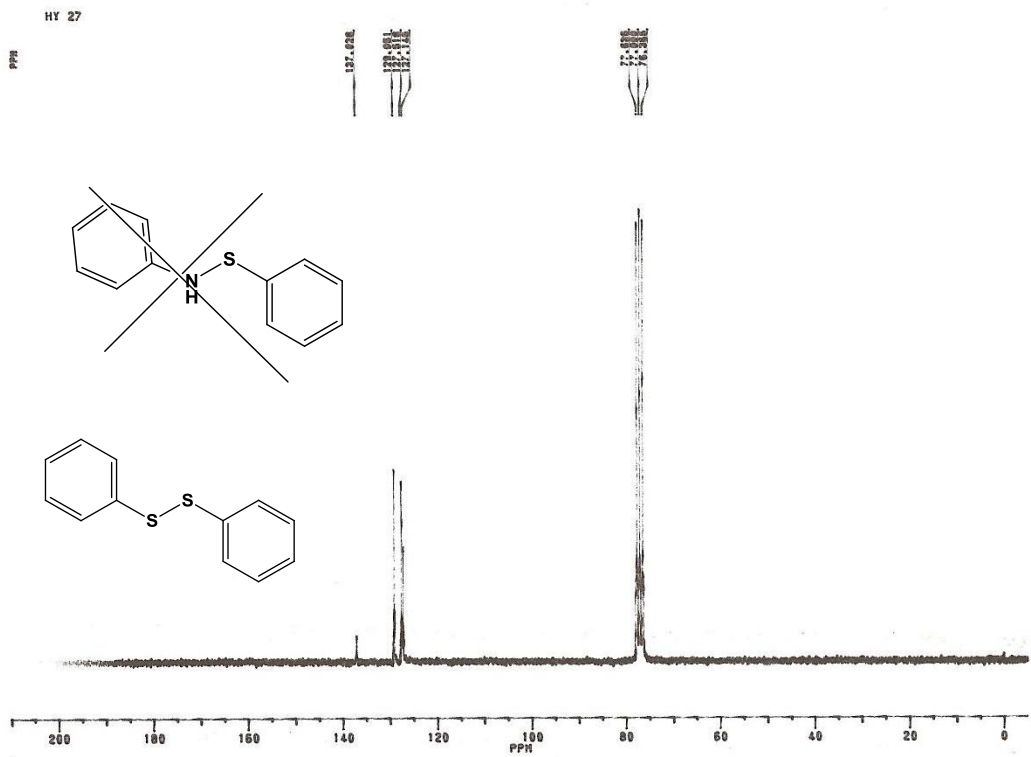
3.6. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

N-(Feniltiyo)ftalimitler ile 12 adet farklı aminlerin tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitler mikrodalga yardımıyla sentezlendi. Sentezlenen moleküllerin yapısı IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılması sonucu amaçlanan **sülfenamitlerin** yerine **disülfür** yapıları sentez edildiği anlaşıldı. Sentezlenen bileşiklerden bazılarına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla **Şekil 3.20-Şekil 3.26**'da verilmiştir. ¹H-NMR'de NH pikinin (0,5-5 ppm) spektrumda gözükmemesi ve spektrumdaki tüm piklerin aromatik halkaya ait değerlerde (6-9 ppm) ortaya çıkması yapının simetrik olan disülfür elde edildiği sonucuna varılmıştır.

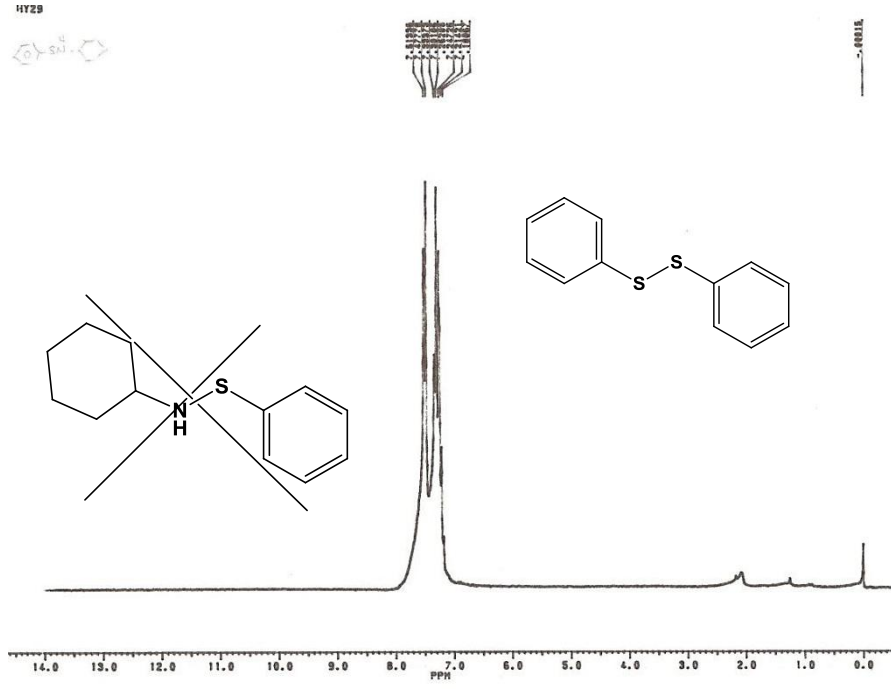




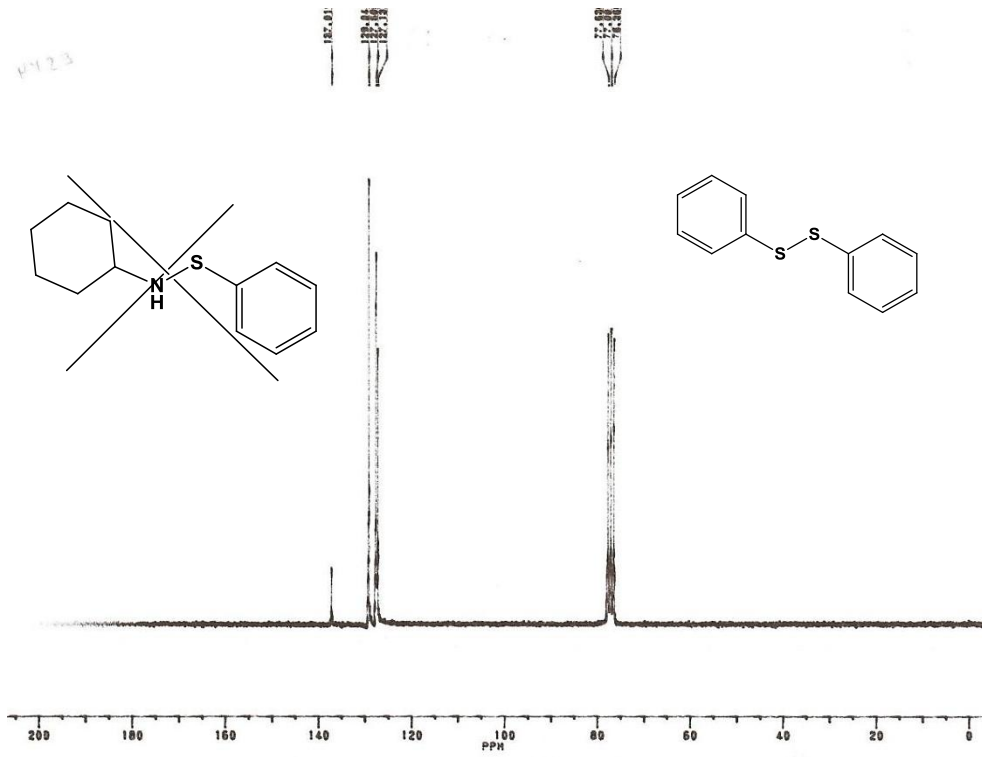
Şekil 3.20. Benzenüsulfenanit olması gerekirken difenildisülfürün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



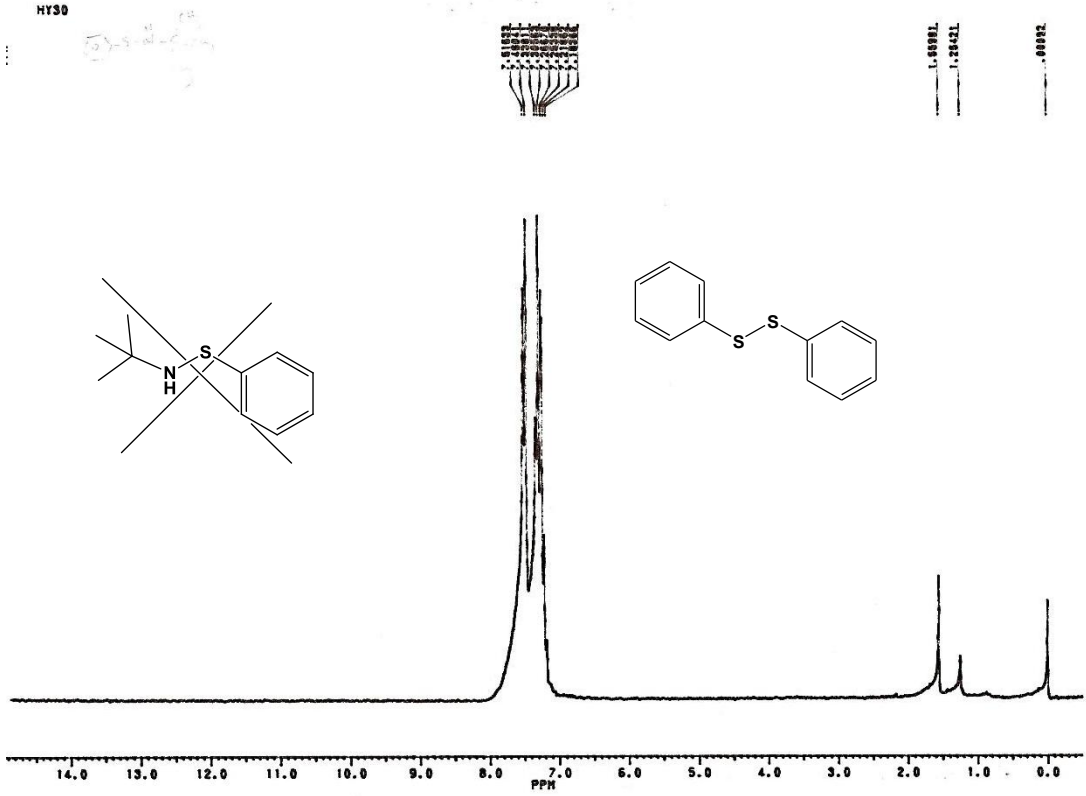
Şekil 3.21. Benzenüsulfenanit olması gerekirken difenildisülfürün ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



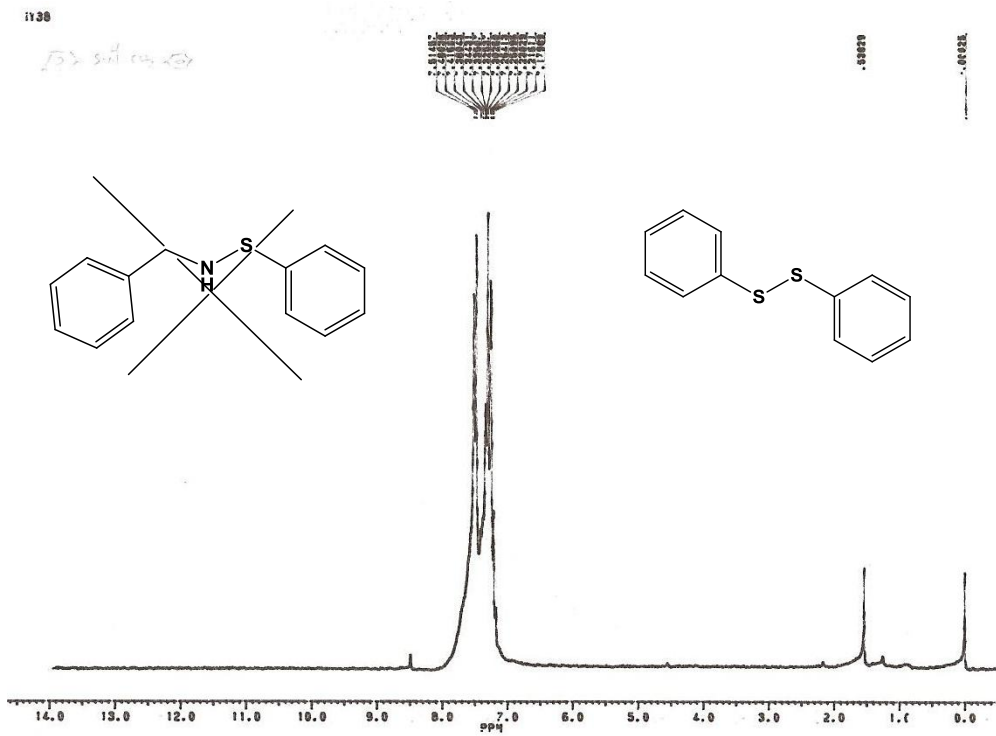
Şekil 3.22. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin olması gerekirken difenildisülfürün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



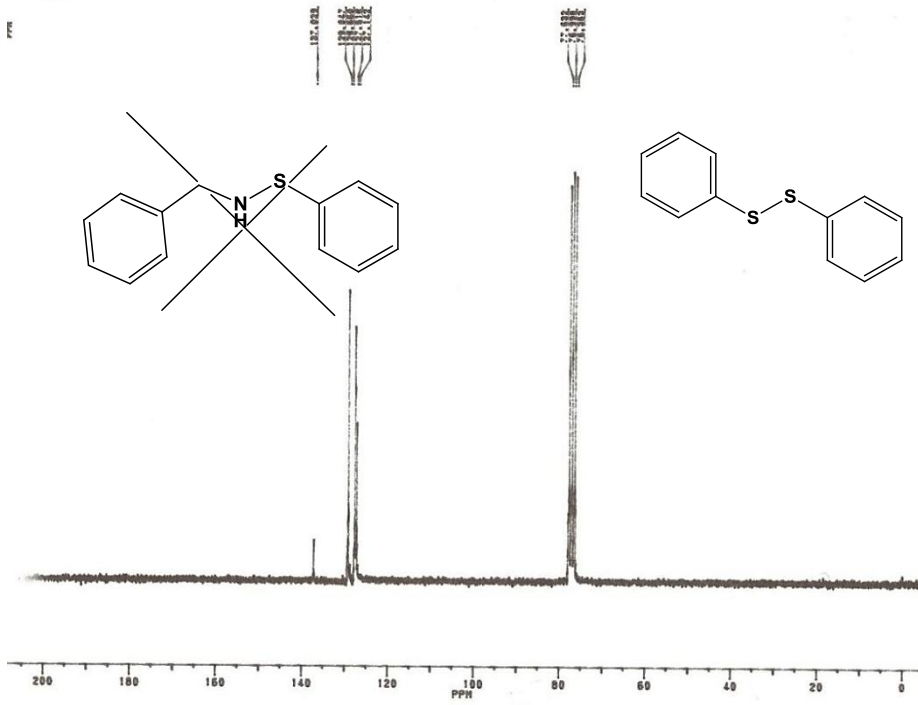
Şekil 3.23. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin olması gerekirken difenildisülfürün ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.24. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin (120 °C) olması gerekirken difenildisülfürün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

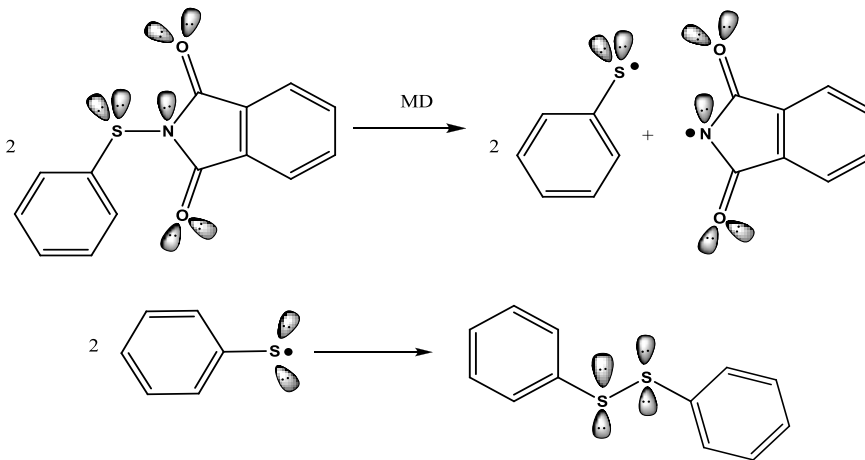


Şekil 3.25. *N*-(Feniltiyo)-*N*-benzilamin olması gerekirken difenildisülfürün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.26. *N*-(Feniltiyo)-*N*-benzilamin olması gerekirken difenildisülfürün ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

N-(Feniltiyo)ftalimit ile 12 adet farklı aminlerin tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidlerin yerine her sentez sonucunda **difenildisülfür** sentez edilmiştir. Literatüre baktığımızda difenildisülfür ile model reaksiyon olarak seçilen ürünün erime noktalarının aynı olması yanlışlığa düşmemize neden olmuştur. Bu reaksiyona ait mekanizma **Şekil 3.27**'de verilmiştir. Ayrıca bu sentezde kullanılan başlangıç reaktifi olan aminlerin tepkimede çözücü olarak davrandığı düşünülmektedir. Reaksiyonun neat (çok az miktarda çözücü ile ıslatılması) ortamında yapılmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 3.27. Disülfürlerin sentezi için önerilen mekanizma

Çalışmalar üzerine tekrar yeni denemelere başlandı. Tepkimenin termodinamik olarak kararlı olan difenildisülfür oluştuğu düşünöldü. Acaba kinetik kontrollü olarak çalışıldığında sülfenamitler elde edilebilir mi sorusuna cevap arandı. Daha sonra tepkimenin reaksiyon şartları değıştirilerek optimum şartlar yeniden araştırıldı.Çizelge 3.11’de reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni denemeler görölmektedir.

Çizelge 3.11. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan yeni denemeler

<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit	Anilin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü
1,0 mmol	1,0 mmol	5	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	10	60	2 mL CHCl ₃
1,0 mmol	1,0 mmol	15	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	20	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	25	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	30	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	60	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	90	60	-
1,0 mmol	1,0 mmol	30	30	-
1,0 mmol	1,0 mmol	45	30	-
1,0 mmol	1,0 mmol	60	30	-
1,0 mmol	1,0 mmol	90	30	-
1,0 mmol	1,0 mmol	120	30	-

Yapılan bu yeni denemeler sonucunda tekrar difenildisülfür sentez edildiği anlaşıldı. Bunun üzerine eğer ortamda *1 mol sülfenimite karşılık 2-3 mol amin* kullanırsa ilk önce difenildisülfür oluşup daha sonra kullanılan aminin bu disülfüre saldırısı sonucu sülfenimit elde edilebileceği düşünöldü (**Çizelge 3.12**).

Çizelge 3.12. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için mikrodalgada yapılan yeni denemeler

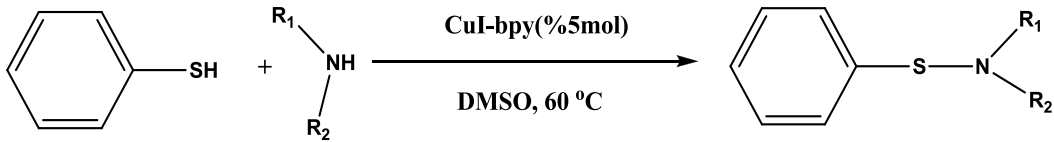
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit	Anilin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C
1,0 mmol	2,2 mmol	1	30
1,0 mmol	2,2 mmol	3	30
1,0 mmol	2,2 mmol	5	30
1,0 mmol	2,2 mmol	7	30
1,0 mmol	2,2 mmol	10	30
1,0 mmol	2,2 mmol	15	30
1,0 mmol	2,2 mmol	20	30
1,0 mmol	2,2 mmol	25	30
1,0 mmol	2,2 mmol	45	30

Yapılan bu yeni denemeler sonucunda da tekrar difenildisülür sentez edildiği anlaşıldı.

3.7. Model Tepkime Üzerine Yapılan İkinci Çalışmalar

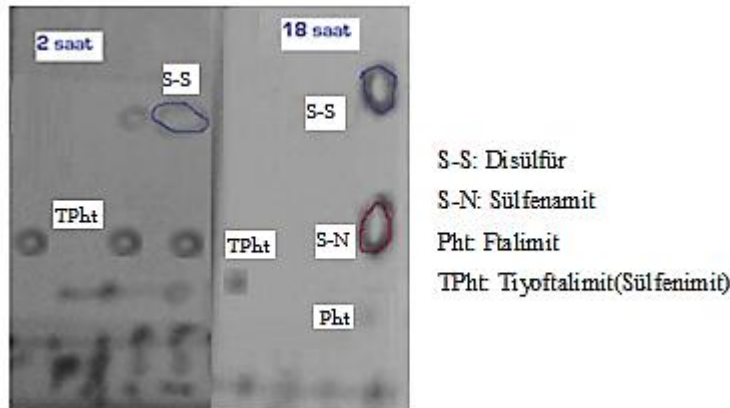
3.7.1. Klasik ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *t*-bütilaminle tepkimesi

Taniguchi (2010), tiyollerle aminlerin CuI-bpy (bpy: 2,2'-Bipiridin E.N: 70-73 °C) varlığında 60 °C de DMSO içerisinde yaptığı tepkime sonucunda sülfenamitleri elde etmiştir. Bu tepkime şartları baz alınarak yapılan klasik yöntemle sülfenamitlerin sentezlendiği ve İTK'da hangi spotun ona ait olduğu anlaşıldı.



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,15 g; 0,6 mmol), CuI (% 5 mmol), bpy (% 5 mmol) 0,6 mL DMSO içerisinde ısıtılarak çözüldü, üzerine *t*-bütilamin (0,05 mL; 0,6 mmol) ilave edilerek 60 °C'de açık havada ısıtıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı. Verim: % 63, R_f : 0,71 (S-S) R_f : 0,35 (S-N).

Şekil 3.28'de görüldüğü gibi 18 saat sonunda reaksiyonun tamamlandığı İTK'da gözlemlendi.

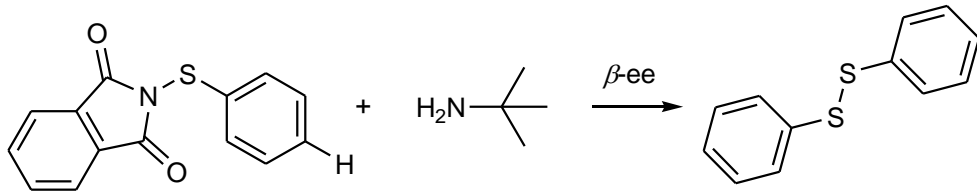


Şekil 3.28. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile reaksiyonun takibi

3.7.2. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *t*-bütilaminle tepkimesi

3.7.2.1. Çözücü varlığında (β -etoksietanol) yapılan denemeler

Polaritesi yüksek olan β -etoksietanol (β -ee; K.N:132 °C) varlığında yapılan denemelerde tepkimenin reaksiyon şartları değiştirilerek optimum şartları yeniden araştırıldı. Çizelge 3.13'de reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için mikrodalgada yapılan yeni denemeler görülmektedir. Ürüne ait ¹H-NMR ve GC-MS spektrumları sırasıyla Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'da verilmiştir.

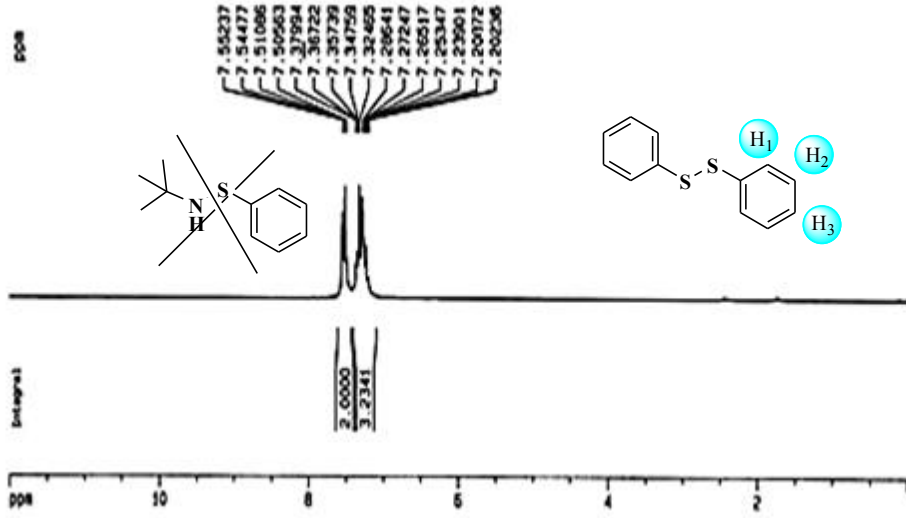


Çizelge 3.13. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için yapılan denemeler

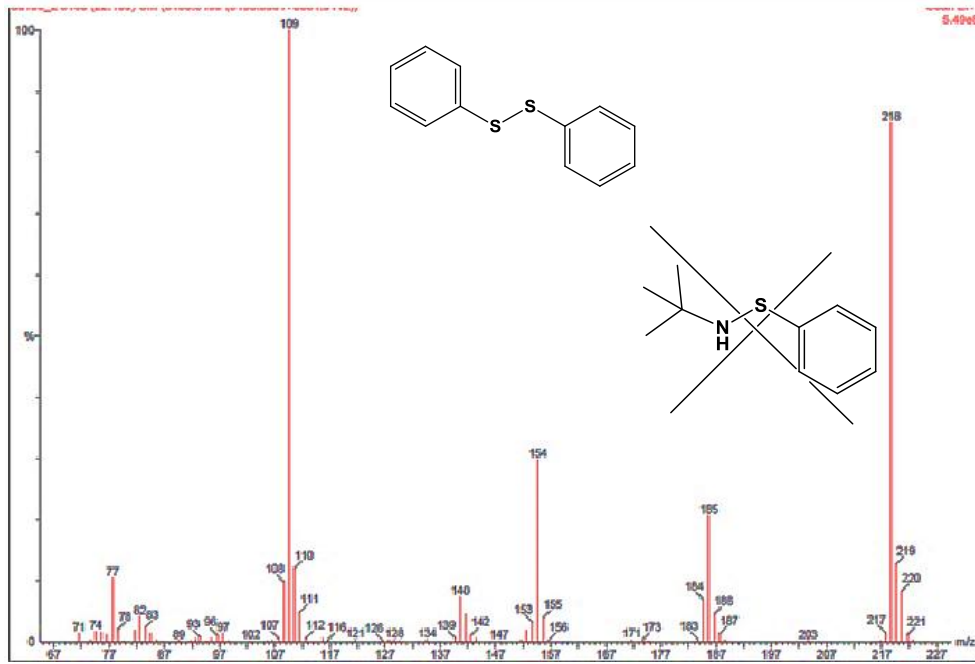
<i>N</i> -(Feniltiyo) ftalimit	<i>t</i> -Bütilamin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim ^a
1,0 mmol	2,5 mmol	3	30	-	-
1,0 mmol	1,0 mmol	30	40	β -ee*	32
1,0 mmol	1,0 mmol	60	40	β -ee*	51
1,0 mmol	2,5 mmol	30	40	β -ee*	43
1,0 mmol	2,5 mmol	60	40	β -ee*	64
1,0 mmol	2,5 mmol	90	40	β -ee*	69
1,0 mmol	2,5 mmol	30	50	β -ee*	76
1,0 mmol	2,5 mmol	60	50	β -ee*	79
1,0 mmol	2,5 mmol	90	50	β -ee*	83
1,0 mmol	2,5 mmol	30	60	β -ee*	85
1,0 mmol	2,5 mmol	60	60	β -ee*	88
1,0 mmol	2,5 mmol	90	60	β -ee*	91

* Neat ortam

^a Spektroskopik yöntemlerle yapı aydınlatılması sonucu difenildisülfüre ait verim değerleridir.



Şekil 3.29. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin (60 °C) yapısı yerine difenildisulfürün ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

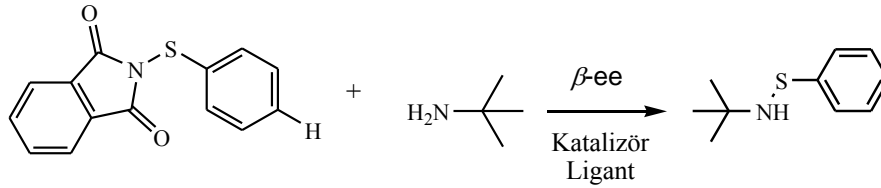


Şekil 3.30. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin yapısı yerine difenildisulfürün GC-MS spektrumu

Sentezlenen molekülün yapısı GC-MS spektrumu ile aydınlatılması sonucu amaçlanan *sülfenamitin* yerine *disülfür* yapısı sentez edildiği anlaşılmıştır. Amaçlanan *sülfenamitin* m/z oranı 181 olması gerekirken spektrum incelendiğinde bu oran 218'dir. Yani denemeler sonucunda *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin yerine difenildisulfür sentezlenmiştir.

3.7.2.2. Katalizör ve ligant (CuI-bipiridin) varlığında yapılan denemeler

Taniguchi (2010), tiyollerle aminlerin CuI-bpy varlığında 60 °C'de DMSO içerisinde yaptığı tepkime sonucunda sülfenamidleri elde etmiştir. Bu tepkime şartları baz alınarak polaritesi yüksek olan β -etoksietanol (β -ee, KN:132 °C) varlığında yapılan denemelerde tepkimenin reaksiyon şartları değiştirilerek optimum koşullar yeniden araştırıldı. **Çizelge 3.14**'de reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için mikrodalgada yapılan yeni denemeler görülmektedir.

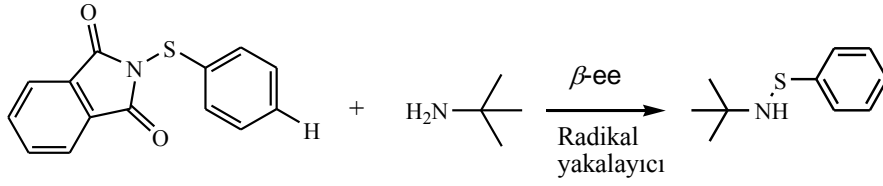


Çizelge 3.14. Reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için 50 °C'de mikrodalgada yapılan denemeler

N-(Feniltiyo) Ftalimit, mmol	t-Bütil amin, mmol	% 10 mmol Ligant	% 10 mmol Katalizör	Süre, dk	Çözücü	% Verim
1,0	1,0	-	CuI	30	β -ee	35
1,0	2,5	-	CuI	30	β -ee	48
1,0	1,0	bpy	CuI	30	β -ee	46
1,0	2,5	bpy	CuI	30	β -ee	51
1,0	1,0	-	CuI	60	β -ee	66
1,0	2,5	-	CuI	60	β -ee	79
1,0	1,0	bpy	CuI	60	β -ee	81
1,0	2,5	bpy	CuI	60	β -ee	84
1,0	2,5	-	CuI	30	DMSO	52
1,0	2,5	-	CuI	30	MeCN	41
60°C						
1,0	2,5	-	CuI	30	β -ee	82
1,0	2,5	-	CuI	60	β -ee	87

Yapılan denemeler sonucunda CuI katalizörlüğünde; ayrıca hem CuI katalizörlüğünde hem de ligant varlığında [2,2'-Bipiridin (bpy)] karşılık gelen sülfenamid elde edildi.

3.7.2.3. Radikal yakalayıcı ve çözücü varlığında yapılan denemeler



Reaksiyon mekanizmasının homolitik bölünme sonucu radikaller üzerinden ilerlediği düşünülmektedir. Bunun üzerine *radikal yakalayıcı* varlığında yapılan denemelerde tepkimenin reaksiyon şartları değiştirilerek optimum koşullar yeniden araştırıldı. **Çizelge 3.15**'de reaksiyonun optimum şartlarını belirlemek için mikrodalgada yapılan yeni denemeler görülmektedir.

- Literatürde yaygın olarak kullanılan *radikal yakalayıcı reaktifler*;

Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol (*BHA*) (Kadoma ve diğ., 2010); Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen (*BHT*) (Fujisawa ve diğ., 2004); Askorbik Asit (*C Vitamini*) (Halliwell, 1994); 2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil (*DPPH*) (Bondet ve diğ., 1997); α -phenyl-*N-t*-butylnitron (*PBN*) (Pieper ve diğ., 2005); 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (*TEMPO*) (Zanka, 2003); 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (*TEMPO-OH*) (Shiga ve diğ., 1997); α -*N*-methylmorfolin-*N*-oksit (*NMMO*) (Rosenau ve diğ., 2002).

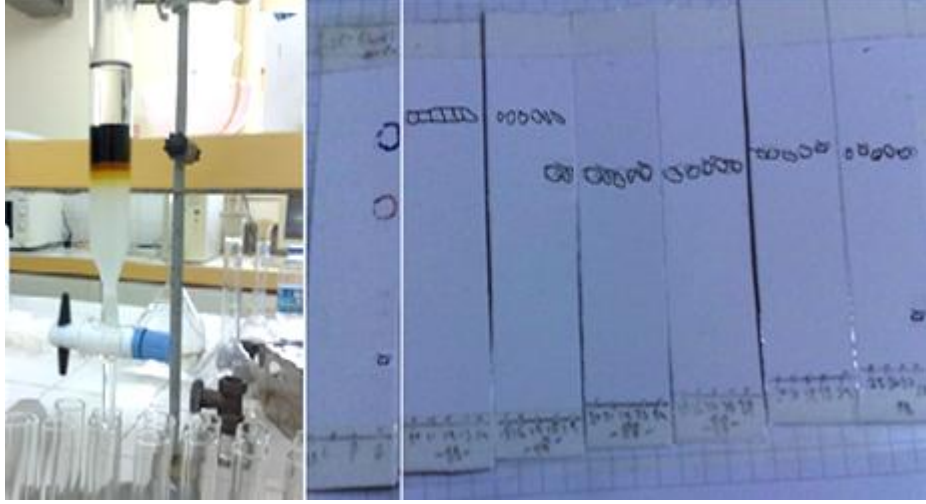
Çizelge 3.15. Radikal yakalayıcı varlığında yapılan denemeler (çözücü: β -ee)

<i>N</i> -(Feniltiyo) ftalimit mmol	<i>t</i> -Bütül amin mmol	Sıcaklık, °C	Süre, dk	Radikal Yakalayıcı, mmol	% Verim
1,0	2,5	50	60	% 10 BHA*	67
1,0	2,5	50	60	% 20 BHA	67
1,0	2,5	50	60	% 20 BHT*	66
1,0	2,5	50	60	% 30 BHT	66
1,0	2,5	50	60	% 40 BHT	67
1,0	2,5	50	60	% 50 BHT	68
1,0	4,0	50	60	% 25 B.P.*	43
1,0	5,0	30	60	% 25 B.P.	46
1,0	4,0	50	60	% 10 C Vit.*	68
1,0	4,0	50	60	% 25 C Vit.	68
1,0	4,0	50	60	% 40 C Vit.	70
1,0	4,0	50	60	% 50 C Vit.	70
1,0	4,0	50	60	% 5 DPPH*	85
1,0	4,0	50	60	% 10 DPPH	93

*BHA: Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol *BHT: Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen

*B.P.: Benzoil Peroksit *C Vit.: Askorbik Asit *DPPH.: 2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil

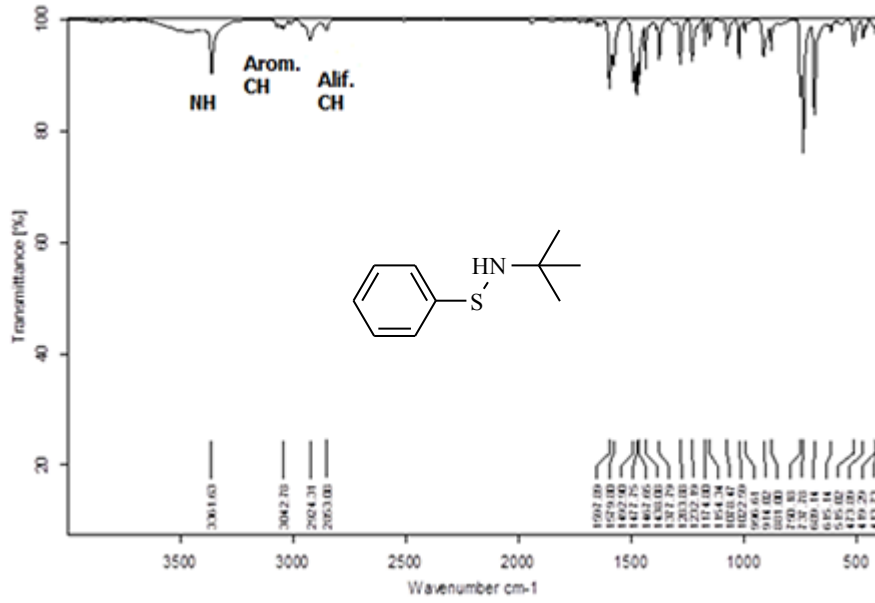
Şekil 3.31’de ürünün kolon kromatografisi ile ayırımı aşamasında İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) görülmektedir. Ürüne ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.32, Şekil 3.33 ve Şekil 3.34’de verilmiştir.



Şekil 3.31. Ürünün kolon kromatografisi ile ayırımı aşamasında İTK'si

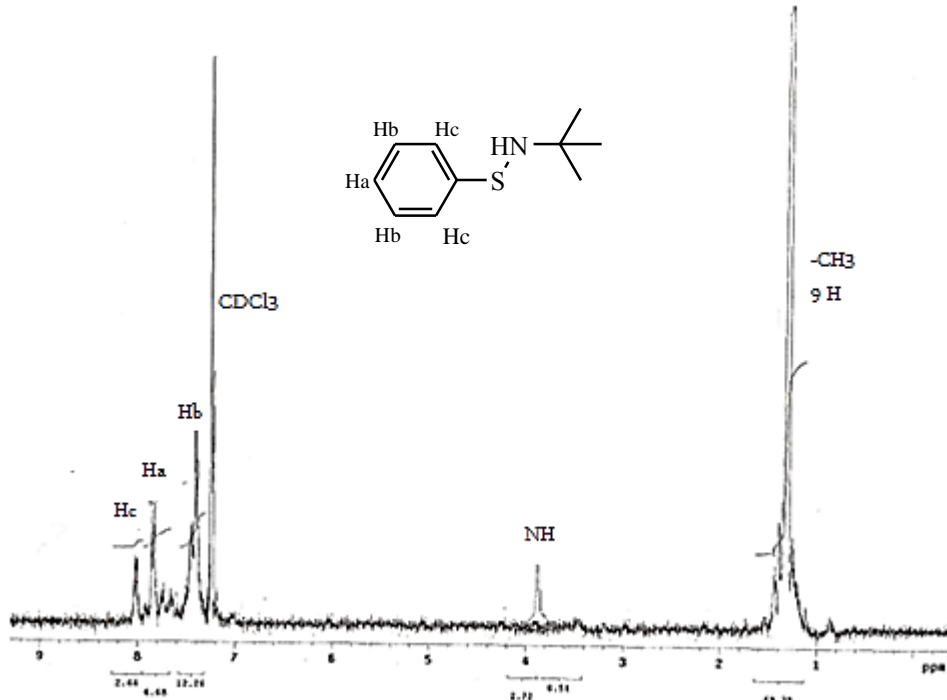
t-Bütilamin kullanıldığında uygulanan saflaştırma ve ayırma işlemi;

- * Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı.
- * Katı karışım sırasıyla su (10 mL) ve etil asetat (20 mL) ile yıkandı.
- * Karışım ayırma hunisine alınarak su ve organik faz ayrıldı.
- * Sulu fazlar ve organik fazlar ayrı ayrı biriktirildi.
- * Sulu fazlar birleştirilerek 2x10 mL etil asetat ile ekstrakte edildi.
- * Organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü.
- * Ham ürün (crude product) elde etmek için çözücü uzaklaştırıldı.
- * Çözücü evaporatörde uzaklaştırılmadan önce ortama yaklaşık 1,0 g silika gel eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandıktan sonra çözücü uzaklaştırıldı.
- * Saf ürün için (pure product) daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımı kolon kromatografisi uygulandı (Kolon çözücü sistemi: *n*-hekzan).
- * Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı.



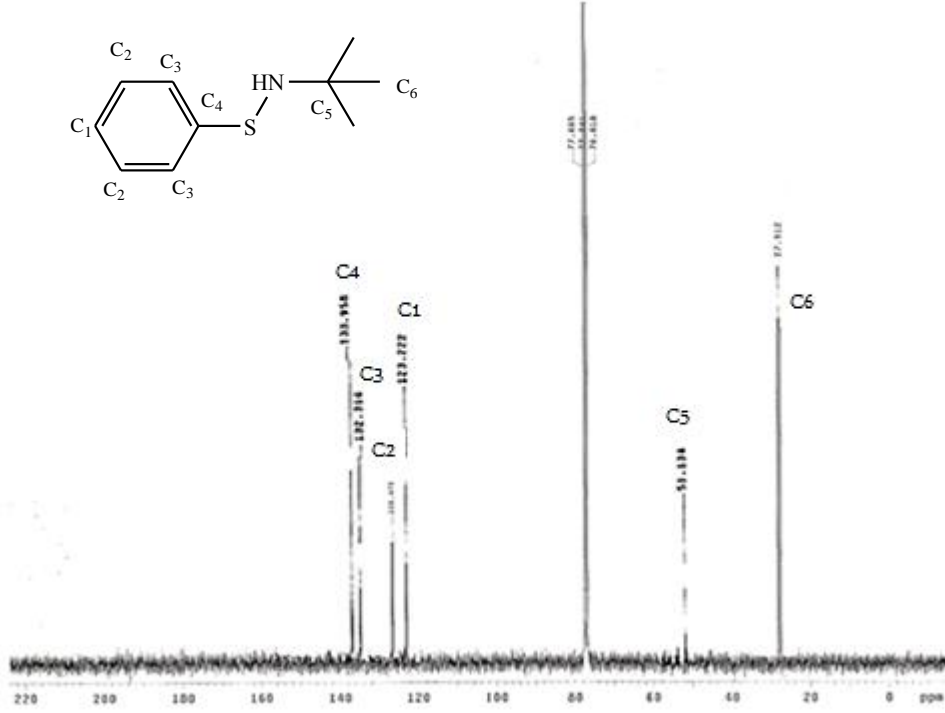
Şekil 3.32. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin için IR spektrumu

N-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin'in IR spektrumunda; N-H bağ gerilme titreşim piki 3351 cm^{-1} ; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3042 cm^{-1} ; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri $2924\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ gözlemlendi. Başlangıç reaktiflere ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme titreşim pikleri $1736\text{--}1709\text{ cm}^{-1}$ ve çift dişli NH_2 bağ gerilme titreşimlerine ait $3450\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.



Şekil 3.33. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin için ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

N-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; aromatik protonlar, alifatik protonlar ve NH protonu olmak üzere 3 farklı pik görülmesi gerekir. Aromatik protonlar 7,31–8,04 ppm’de; alifatik protonlar 1,13–1,52 ppm’de ve NH protonu 3,94 ppm’de rezonansa gelir.

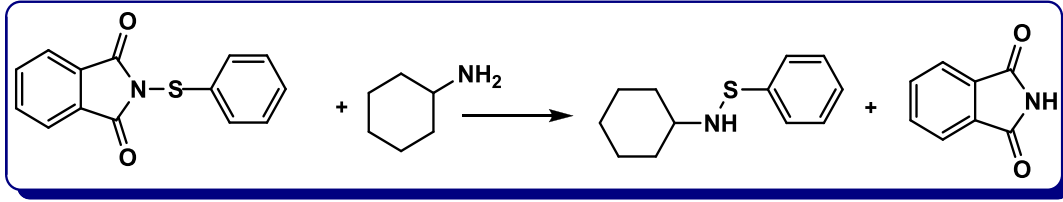


Şekil 3.34. *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

N-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik karbon (C) atomuna ait pik ve 2 tane ise alifatik C atomuna pik gözükmesi gerekir. C₄ atomu 133,96 ppm; C₃ atomu 132,92 ppm; C₂ atomu 126,48 ppm; C₁ atomu 123,72 ppm; C₅ atomu 51,74 ppm; C₆ atomu 27,91 ppm’de pik vermiştir. C₄ atomu elektronegatif atom olan kükürte yakın olduğundan dolayı en aşağı alanda (daha yüksek ppm’de) rezonansa gelir. C₅ atomu elektronegatif atom olan azota yakın olduğundan dolayı C₆ atomundan daha aşağıda alanda yer alır. Tüm bu değerler birbiri ile uyum içinde olup amaçlanan bileşiğin sentez edildiğini göstermektedir.

3.8. *N*-(Feniltiyo)ftalimit ile Aminlerin Mikrodalga Isıtmadaki Tepkimeleri

3.8.1. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin sikloheksilaminle tepkimesi



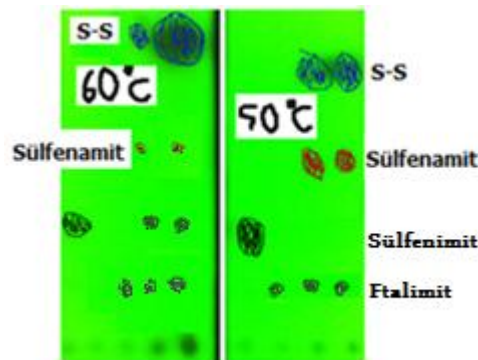
N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve sikloheksilamin (0,40 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin sentezlendi. DPPH varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde difenildisülfür elde edildi.

N-(Feniltiyo)ftalimit ile sikloheksilaminin farklı sıcaklıklarda mikrodalgadaki tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.16'da; kolon kromatografisine ait İTK Şekil 3.35'de görülmektedir.

Çizelge 3.16. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin sentezine ait yapılan denemeler

<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit	Sikloheksilamin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
1,0 mmol	4,0 mmol	30	50	β -ee*	83
1,0 mmol	4,0 mmol	60	50	β -ee*	92
1,0 mmol	4,0 mmol	30	60	β -ee*	10
1,0 mmol	4,0 mmol	60	60	β -ee*	15

* Neat ortam

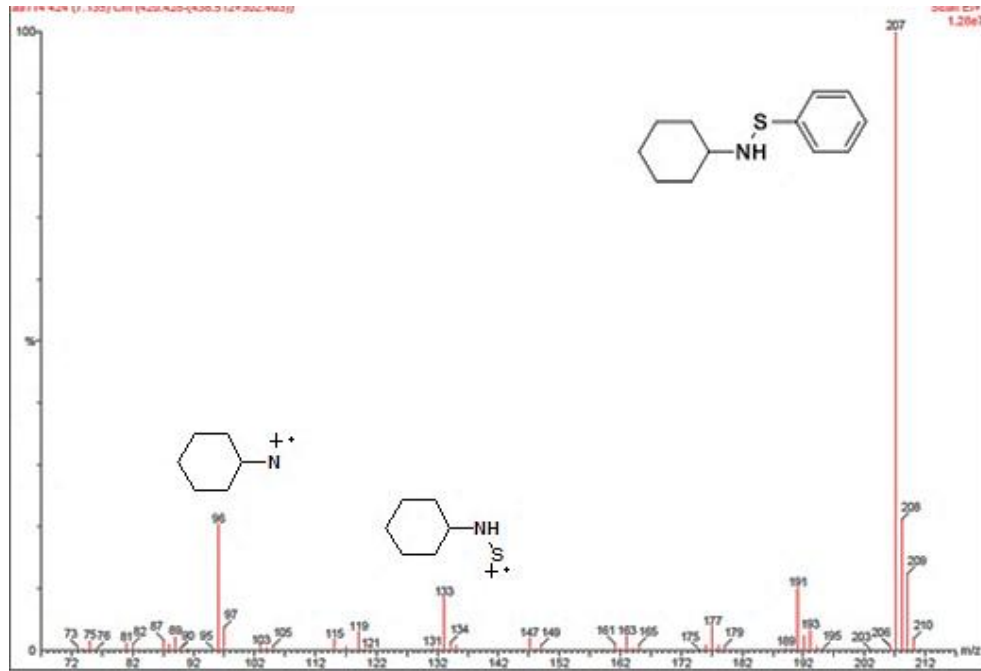


Şekil 3.35. *N*-(Feniltiyo)ftalimit ile sikloheksilaminin farklı sıcaklıklarda mikrodalgadaki tepkimesi sonucunda yapılan kolon kromatografisine ait İTK'sı

***t*-Bütülinin haricindeki kullanılan tüm aminlere ait saflaştırma ve ayırma yöntemi;**

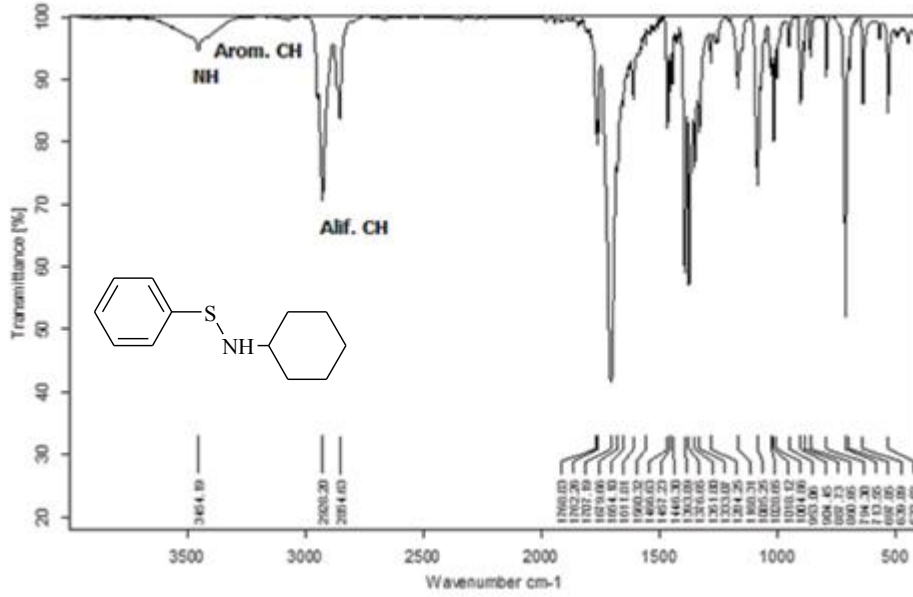
- * Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile izlendi. Yürütücü faz olarak *n*-hekzan:etil asetat (8:2) çözücü sistemi kullanıldı.
- * Tepkimede kullanılan çözücü (β -etoksietanol K.N:132 °C) evaporatörde vakum altında kademeli olarak uzaklaştırıldıktan sonra ortama yaklaşık 0,5 g silika gel ve 5 mL (aseton, diklormetan, metanol vb.) KN düşük ve kolay buharlaşabilen çözücü eklenip maddenin adsorbana tutulması sağlandı.
- * Saf ürün için (pure product) daha sonra adsorbana tutulan ürün karışımına kolon kromatografisi uygulandı (Kolon çözücü sistemi: *n*-hekzan).
- * Kolon yapılırken sürekli İTK ile tüplerde toplanan elüent takip edildi. Daha sonra bu tüpler bir cam balona aktarılıp hareketli faz olan *n*-hekzan uzaklaştırıldı.

Ürüne ait GC-MS ve IR spektrumları sırasıyla **Şekil 3.36** ve **Şekil 3.37**'de verilmiştir.



Şekil 3.36. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için GC-MS spektrumu

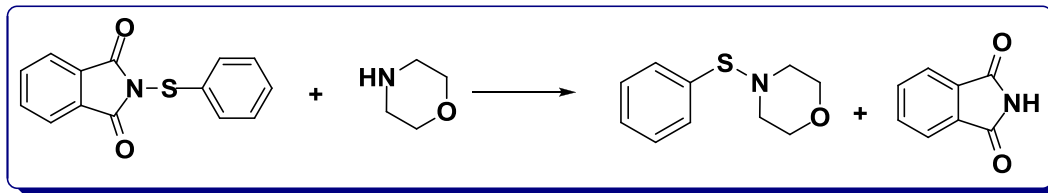
N-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin yapısının GC-MS spektrumunda; en sağdaki bağıl bolluğu % 100 olan pik temel pik olup ($M^+ = 207$) ve sentezlenen bileşiğin molekül kütesine karşılık gelen bu değeri ile ürünün yapısını doğruladığı görülmektedir.



Şekil 3.37. *N*-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için IR spektrumu

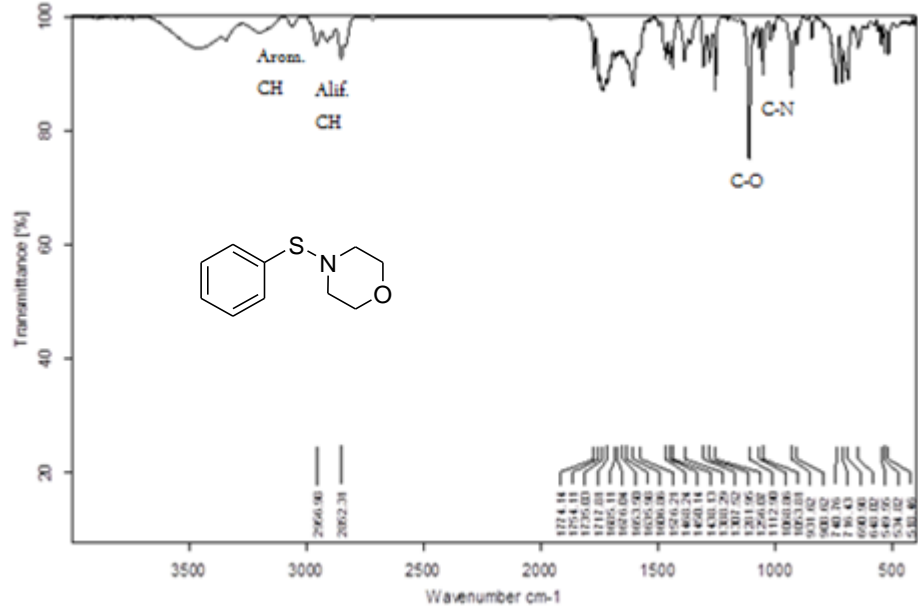
N-(Feniltiyo)-*N*-sikloheksilamin'in IR spektrumunda; N-H bağ gerilme titreşim piki 3454 cm^{-1} ; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3073 cm^{-1} ; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2928-2855 cm^{-1} gözlemlendi. Başlangıç reaktiflere ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme titreşim pikleri 1736–1709 cm^{-1} ve çift dişli NH_2 bağ gerilme titreşimlerine ait 3450–3300 cm^{-1} 'de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.

3.8.2. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)morfolinin sentezi

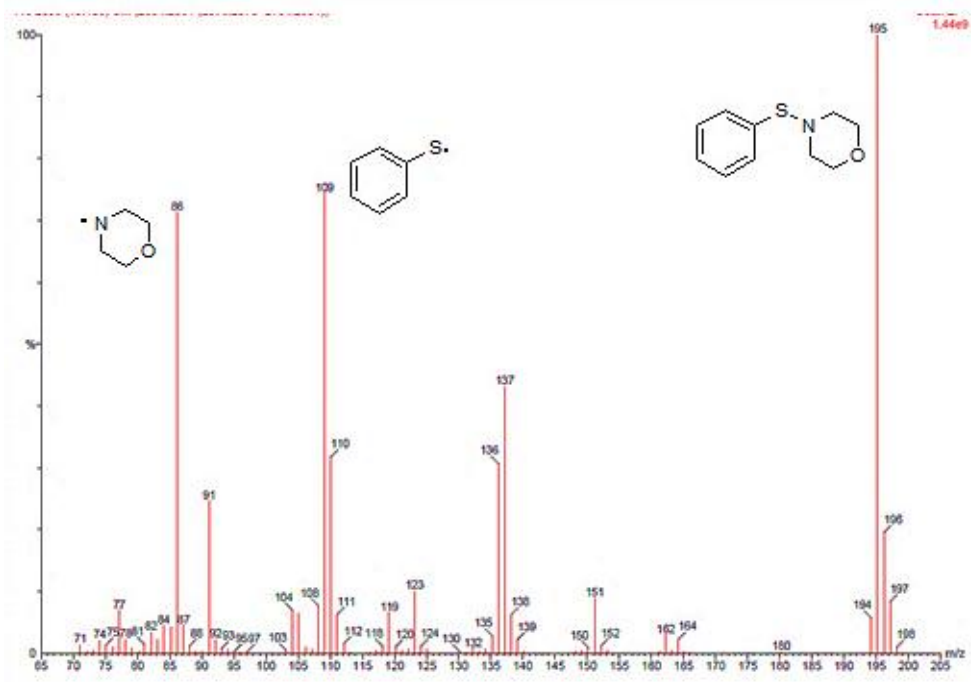


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve morfolin (3,20 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(feniltiyo)morfolin sentezlendi. Ürüne ait IR ve GC-MS spektrumları sırasıyla **Şekil 3.38** ve **Şekil 3.39**'da verilmiştir. DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	Morfolin 4,0 mmol	60	50	β -ee (neat)	95



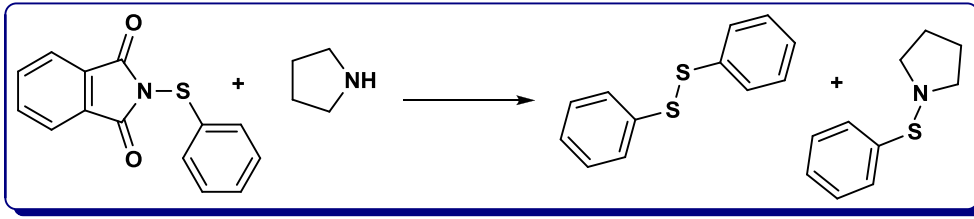
Şekil 3.38. *N*-(Feniltiyo)morfolin için IR spektrumu



Şekil 3.39. *N*-(Feniltiyo)morfolin için GC-MS spektrumu

N-(Feniltiyo)morfolin'in GC-MS spektrumu incelendiğinde; en sağdaki bağlı bolluğu % 100 olan pik temel pik olup ($M^+ = 195$) ve sentezlenen bileşiğin molekül kütlesine karşılık gelen bu değeri ile ürünün yapısını doğruladığı görülmektedir.

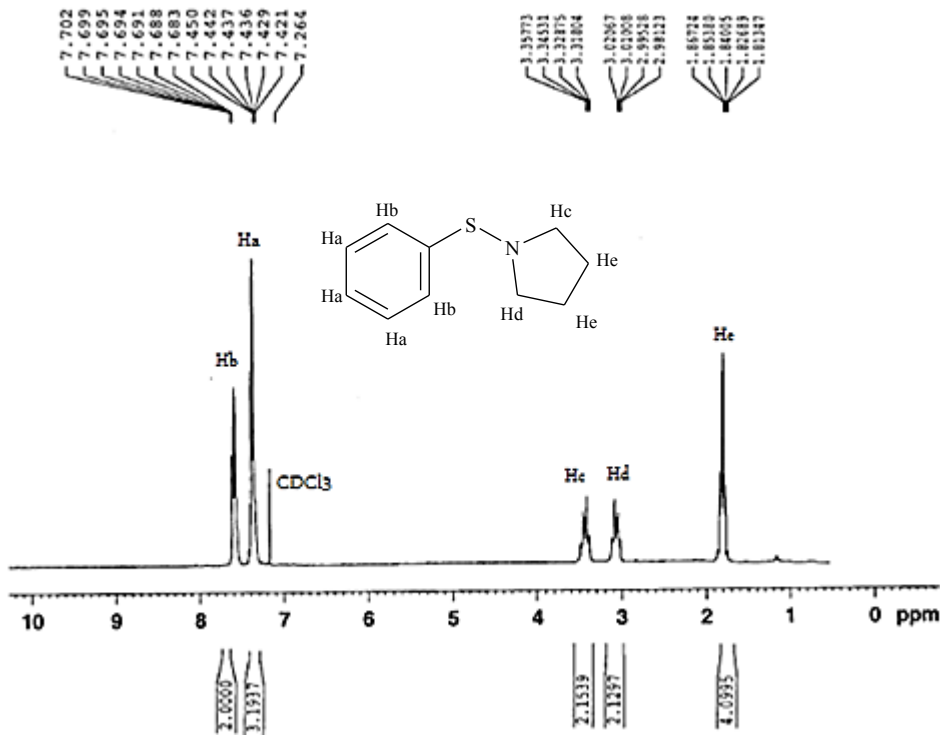
3.8.3. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin pirolidinle tepkimesi



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve pirolidin (0,33 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu *N*-(feniltiyo)-*N*-pirolidin sentezlendi. Ürüne ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de verilmiştir.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde difenil disülfür elde edildi.

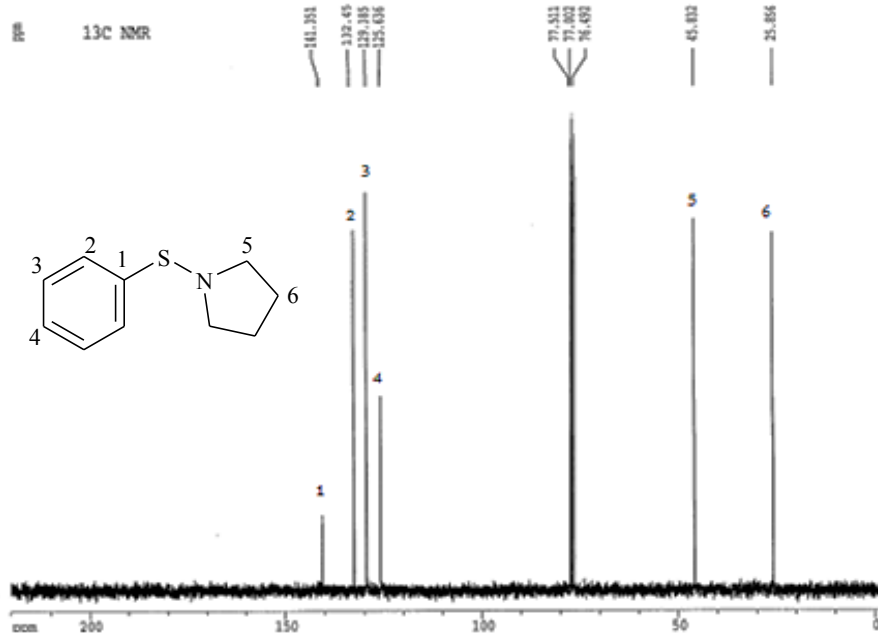
Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	Pirolidin 4,0 mmol	60-90- 120	50	β -ee (neat)	74



Şekil 3.40. *N*-(Feniltiyo)-*N*-pirolidin için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

N-(Feniltiyo)-*N*-pirolidine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; 7,26 ppm'deki tekli pik CDCl_3 aittir. 7,42-7,45 ppm'deki çoklu pik aromatik halkaya ait

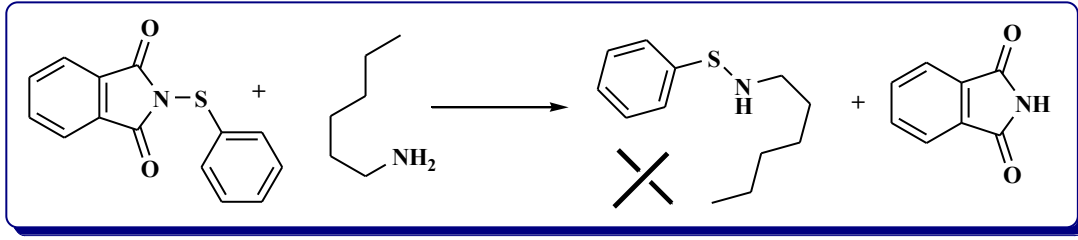
olup üç protona (Ha) sahiptir. 7,68-7,70 ppm'deki çoklu pik aromatik halkaya ait olup iki protona (Hb) sahiptir. İntegrasyon değerlerine bakıldığında Ha 3,19; Hb 2,00 olup uyum içindedir. Hb protonu elektronegatif atom olan kükürte yakın olduğundan dolayı Ha protonundan daha aşağı alanda (daha yüksek ppm'de) yer alır. Alifatik bölge incelendiğinde; Hc ile Hd protonları özdeş olup tek pik vermesi gerekirken ayrı ayrı pik vermiştir. Bunun sebebi S-N bağı radyo dalgalarına maruz kaldığında kendi eksenini etrafında dönerken Hc ile Hd protonu ayrı ayrı rezonansa gelmesinden kaynaklanmaktadır. Hc protonu 3,31-3,36 ppm'de 2,15 integrasyon değerine sahip olup, 2 hidrojene eşdeğer pik verir. Hd protonu 2,98-3,02 ppm'de 2,13 integrasyon değerine sahip olup, 2 hidrojene eşdeğer pik verir. He protonu ise 1,81-1,87 ppm'de 4,10 integrasyon değerine sahip olup 4 hidrojene eşdeğer pik rezonansa gelir.



Şekil 3.41. *N*-(Feniltiyo)-*N*-pirolidin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

N-(Feniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik C atomuna ait pik ve 2 tane ise alifatik C atomuna pik gözükmesi gerekir. C₁ atomu 141,4 ppm; C₂ atomu 132,5 ppm; C₃ atomu 129,4 ppm; C₄ atomu 125,6 ppm; C₅ atomu 45,8 ppm; C₆ atomu 25,9 ppm'de pik vermiştir. C₁ atomu elektronegatif atom olan kükürte yakın olduğundan dolayı en aşağı alanda (daha yüksek ppm'de) rezonansa gelir. C₅ atomu elektronegatif atom olan azota yakın olduğundan dolayı C₆ atomundan daha aşağıda alanda yer alır. Tüm bu değerler birbiri ile uyum içinde olup amaçlanan bileşiğin sentez edildiğini göstermektedir.

3.8.4. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *n*-hekzilaminle tepkimesi

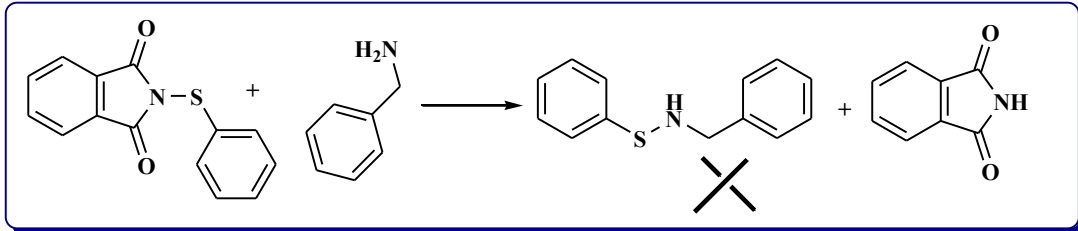


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve *n*-hekzilamin (0,53 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	<i>n</i> -Hekzilamin 4,0mmol	60-120- 240	50	β -ee (neat)	-

3.8.5. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin benzilaminle tepkimesi

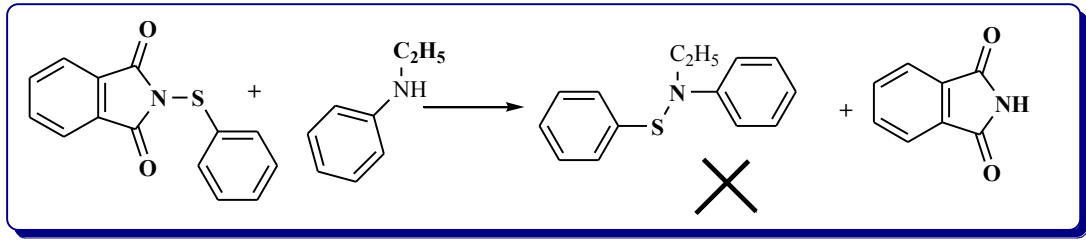


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve benzilamin (0,45 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	Benzilamin 4,0 mmol	60-120- 240	50	β -ee (neat)	-

3.8.6. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *N*-etilanilinle tepkimesi

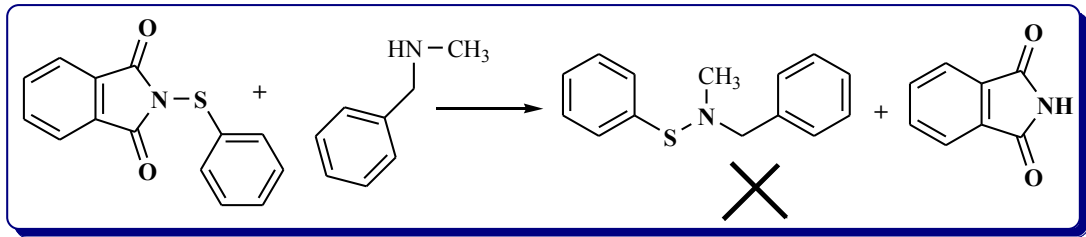


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve *N*-etilanilin (0,50 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenil disülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenildisülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	<i>N</i> -etil anilin 4,0mmol	60-120- 240	50	β -ee (neat)	-

3.8.7. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *N*-(metil)benzilaminle tepkimesi

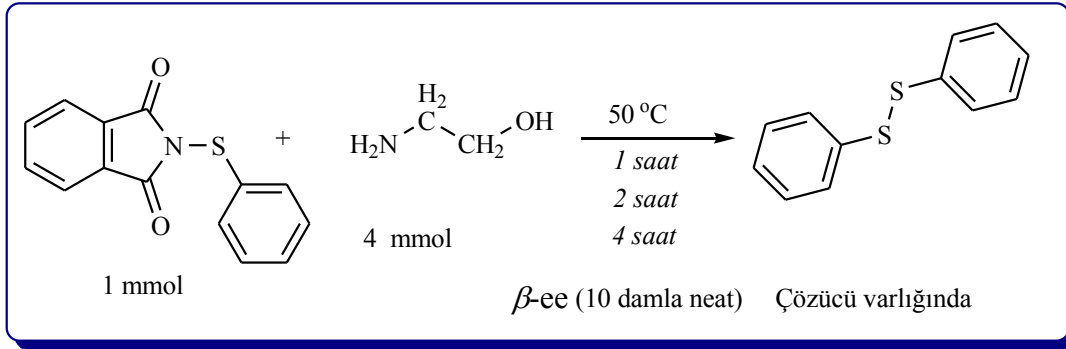


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve *N*-(metil)benzilamin (0,51 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	<i>N</i> -(Metil)benzil amin 4,0 mmol	60-90- 120	50	β -ee (neat)	-

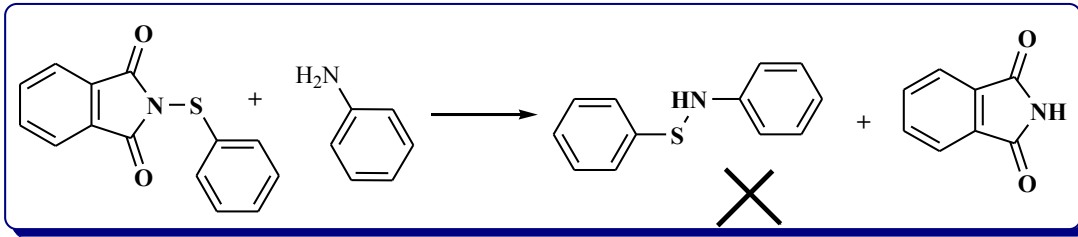
3.8.8. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin etanolaminle tepkimesi



N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve etanolamin (0,48 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

3.8.9. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin anilinle tepkimesi

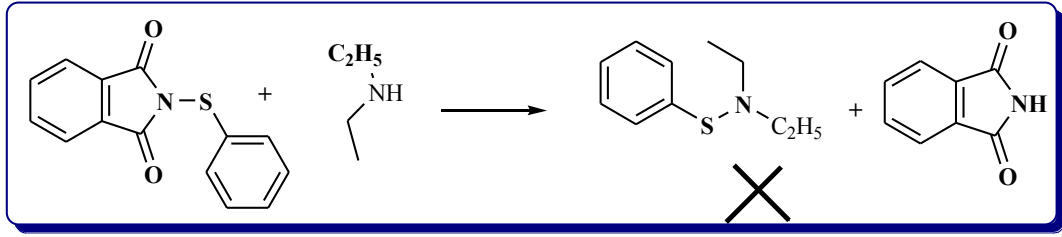


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve anilin (0,36 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -Etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenildisülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	Anilin 4,0 mmol	30-60-90- 120	50	β -ee (neat)	-

3.8.10. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin dietilaminle tepkimesi

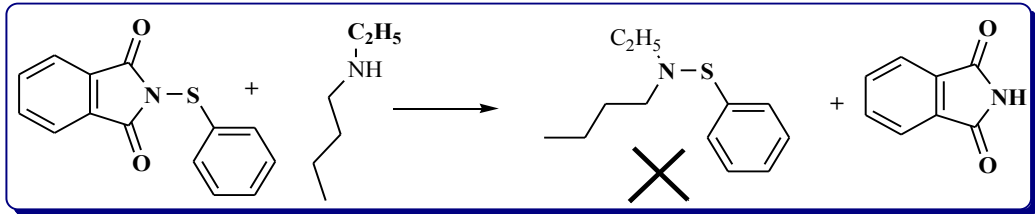


N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve dietilamin (0,40 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -Etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	Dietilamin 4,0 mmol	60-90- 120	50	β -ee (neat)	-

3.8.11. Mikrodalga ısıtma ile *N*-(feniltiyo)ftalimitin *N*-etilbütilaminle tepkimesi



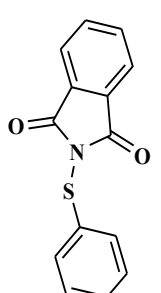
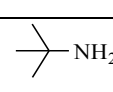
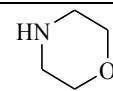
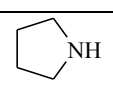
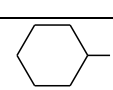
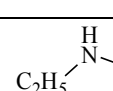
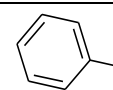
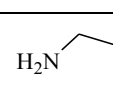
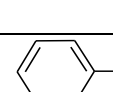

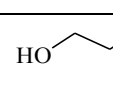
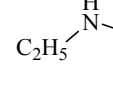
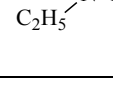
N-(Feniltiyo)ftalimit (0,26 g; 1,00 mmol) ve *N*-etilbütilamin (0,56 mL; 4,00 mmol)'in β -etoksietanol varlığında mikrodalgadaki tepkimesi sonucu amaçlanan ürün oluşumu gözlenmezken difenildisülfür elde edildi.

DPPH varlığında, DPPH + β -Etoksietanol varlığında ve çözücüsüz ortamda yapılan denemelerde de difenil disülfür elde edildi.

Sülfenimit	Amin	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
<i>N</i> -(Feniltiyo)ftalimit 1,0 mmol	<i>N</i> -Etilbütilamin 4,0 mmol	60-90- 120	50	β -ee (neat)	-

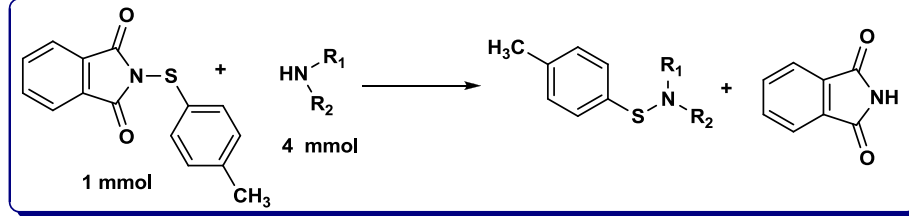
Sonuç olarak, model seçilen tepkimeden yola çıkarak ilk seride yaklaşık **150 farklı** reaksiyon şartlarında denemeler yapılmıştır ve 4 farklı sülfenamid elde edilmiştir (Çizelge 3.17).

Çizelge 3.17. *N*-(Feniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 1.5, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 93 Açık kahve yağimsı sıvı
		0.5, 1 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 95 Sarı katı
		0.5, 1 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 92 Kirlı beyaz yağimsı sıvı
		0.5, 1, 1.5, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH varlığında • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 74 Beyaz yağimsı sıvı
		1, 2, 4 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Difenildisülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Difenildisülfür
		1, 2, 4 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH varlığında • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Difenildisülfür
		1, 1.5, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH varlığında • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Difenildisülfür
		1, 2, 4 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında 	*Difenildisülfür
		1, 2, 4 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında 	*Difenildisülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında 	*Difenildisülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında 	*Difenildisülfür

3.9. Çeşitli Tiyofthalimitlerin Aminlerle Mikrodalga Isıtmadaki Tepkimeleri

3.9.1. *N*-(4-Metilfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

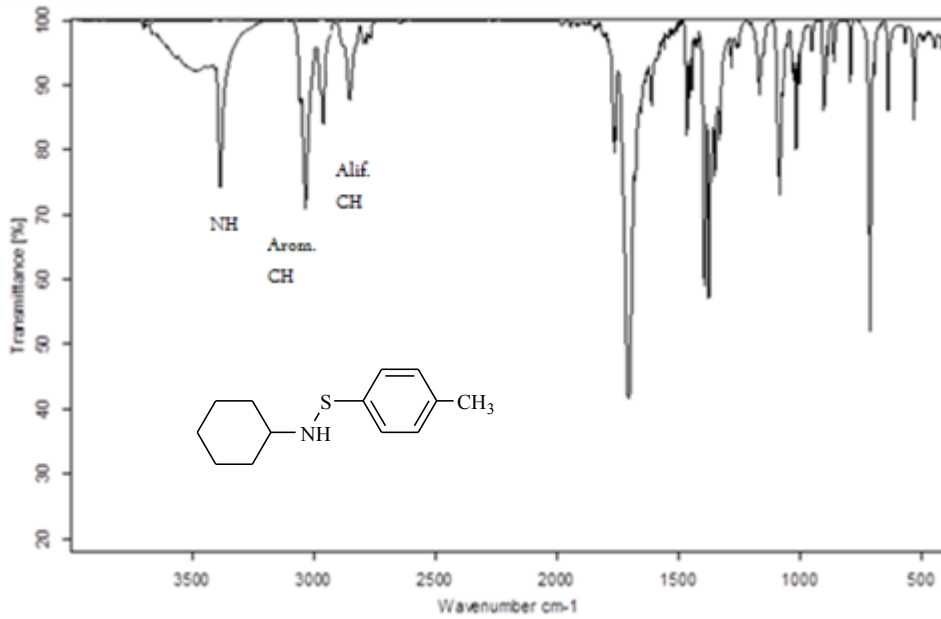


N-(4-Metilfeniltiyo)ftalimit (0,27 g; 1,00 mmol) ile 12 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.42, Şekil 3.43 ve Şekil 3.44’de verilmiştir.

N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 3.45, Şekil 3.46 ve Şekil 3.47’de verilmiştir.

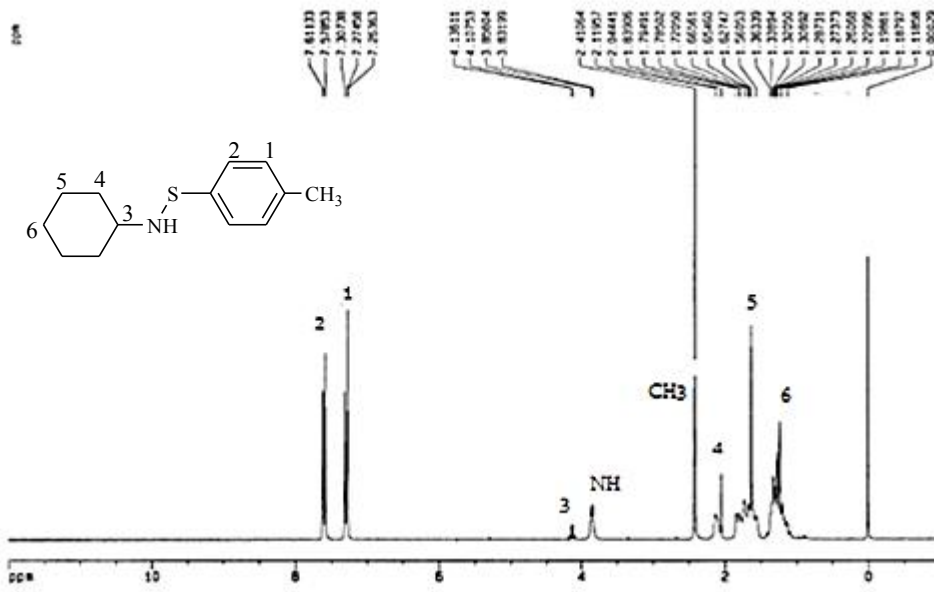
N-(4-Metilfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.18’de verilmiştir.



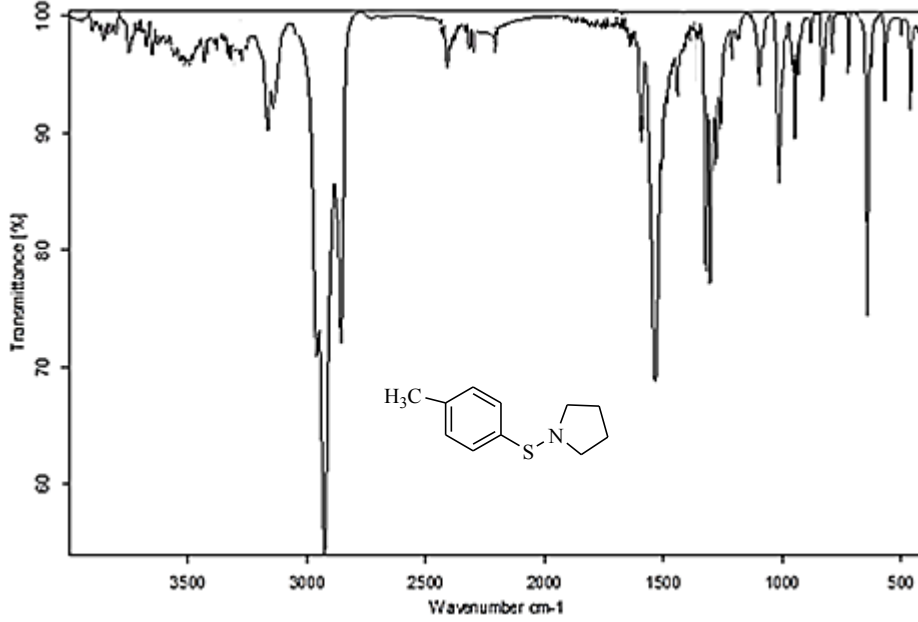
Şekil 3.42. *N*-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için IR spektrumu

N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin’in IR spektrumunda; N-H bağ gerilme titreşim piki 3372 cm^{-1} ; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3084 cm^{-1} ; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2987-2845 cm^{-1} gözlemlendi. Başlangıç reaktiflerine ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme pikleri 1746-1720 cm^{-1} ve çift dişli NH_2 bağ

gerilme titreşimlerine ait 3450-3300 cm^{-1} 'de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.

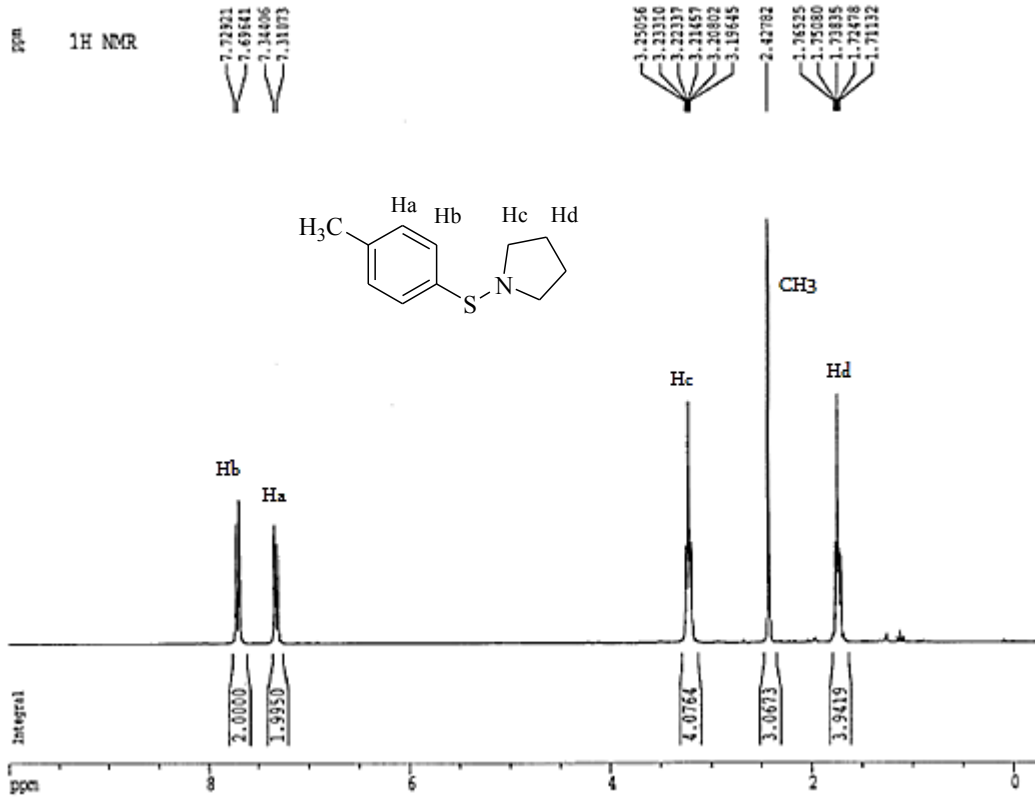


N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik bölgede 4 farklı pik, alifatik bölgede 5 farklı pik olmak üzere yapıda toplamda 9 farklı karbon atomu rezonansa gelmektedir.



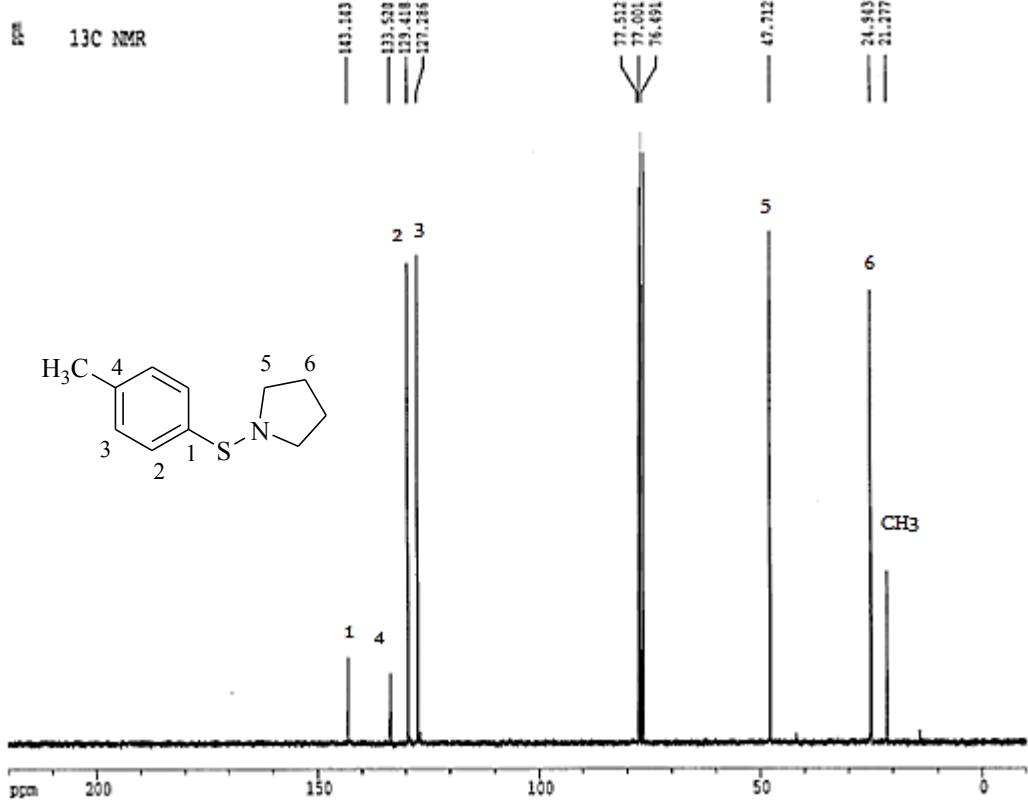
Şekil 3.45. *N*-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidin için IR spektrumu

N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidin'in IR spektrumunda; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3127-3098 cm⁻¹; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2983-2879 cm⁻¹ gözlemlendi. Başlangıç reaktiflere ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme pikleri 1746-1720cm⁻¹ ve NH bağ gerilme titreşimlerine ait 3450-3300 cm⁻¹'de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.



Şekil 3.46. *N*-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

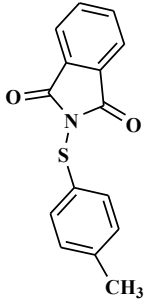
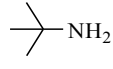
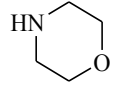

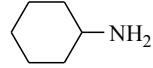
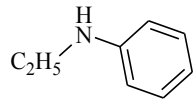
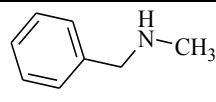
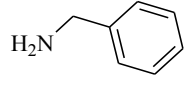
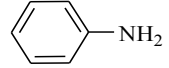
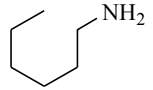
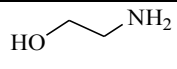
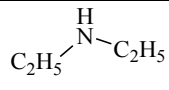
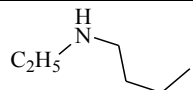
N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7,31-7,34 ppm'deki dublet pik aromatik halkaya ait olup iki protona (Ha) sahiptir. 7,70-7,73 ppm'deki dublet pik aromatik halkaya ait olup iki protona (Hb) sahiptir. İntegrasyon değerlerine bakıldığında Ha 1,95; Hb 2,00 olup uyum içindedir. Hb protonu elektronegatif atom olan kükürte yakın olduğundan dolayı Ha protonundan daha aşağıda alanda (daha yüksek ppm'de) yer alır. Alifatik bölge incelendiğinde; Hc protonu 3,20-3,25 ppm'de 4,08 integrasyon değerine sahip olup, 4 hidrojene eşdeğer pik verir. Hd prononu 1,71-1,77 ppm'de 3,94 integrasyon değerine sahip olup, 4 hidrojene eşdeğer pik verir. CH₃ protonu ise 2,43 ppm' de 3,07 integrasyon değerine olup 3 hidrojene eşdeğer pik rezonansa gelir.



Şekil 3.47. *N*-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

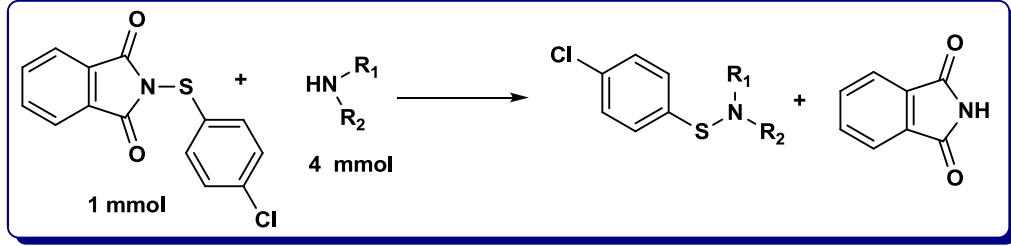
N-(4-Metilfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik C atomuna ait pik ve 3 tane ise alifatik C atomuna pik gözükmesi gerekir. C₁ atomu 143,1 ppm; C₂ atomu 133,5 ppm; C₃ atomu 129,4 ppm; C₄ atomu 127,3 ppm; C₅ atomu 47,7 ppm; C₆ atomu 24,9 ppm'de pik vermiştir. CH₃ grubunun C'nu ise 21,3 ppm'de pik rezonansa gelir. C₁ atomu elektronegatif atom olan kükürte yakın olduğundan dolayı en aşağı alanda (daha yüksek ppm'de) rezonansa gelir. C₅ atomu elektronegatif atom olan azota yakın olduğundan dolayı C₆ atomundan daha aşağıda alanda yer alır. Tüm bu değerler birbiri ile uyum içinde olup amaçlanan bileşiğin sentez edildiğini göstermektedir.

Çizelge 3.18. *N*-(4-Metilfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 1.5, 2, 3 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • % 15 DPPH varlığında • DPPH ve β-Etoksietanol • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		0.5, 1, 1.5 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 92 Açık sarı katı
		0.5, 1, 1.5, 2, 3 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 76 Beyaz yağimsı sıvı
		0.5, 1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 84 Açık kahve sıvı yağimsı
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6, 7 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür

*4,4'-Dimetildifenildisülfür

3.9.2. *N*-(4-Klorfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri



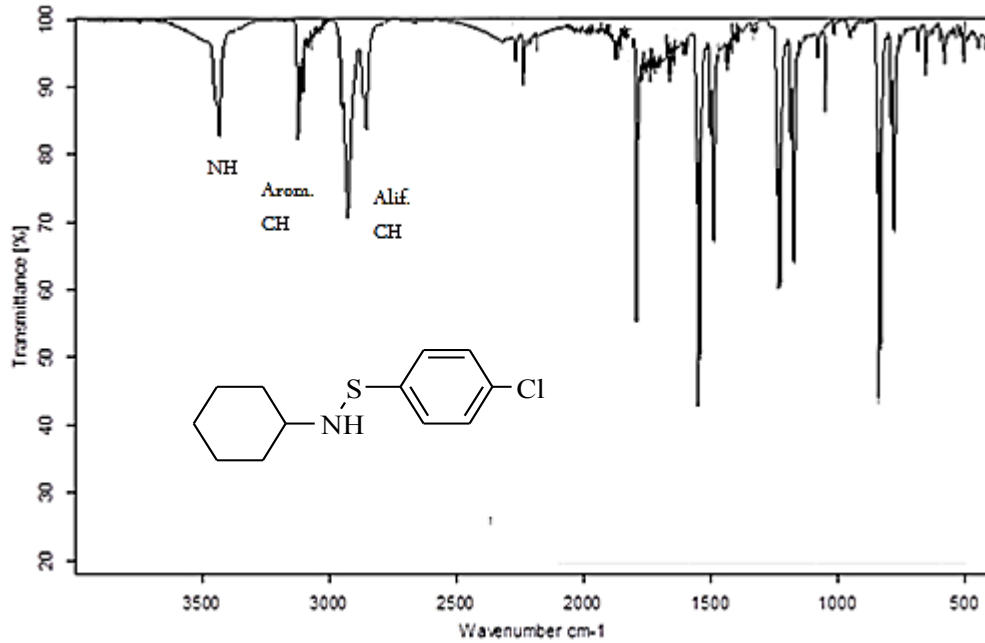
N-(4-Klorfeniltiyo)ftalimit (0,29 g; 1,00 mmol) ile 12 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamine ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.48, Şekil 3.49 ve Şekil 3.50’de verilmiştir.

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS spektrumları sırasıyla Şekil 3.51, Şekil 3.52 ve Şekil 3.53’de verilmiştir.

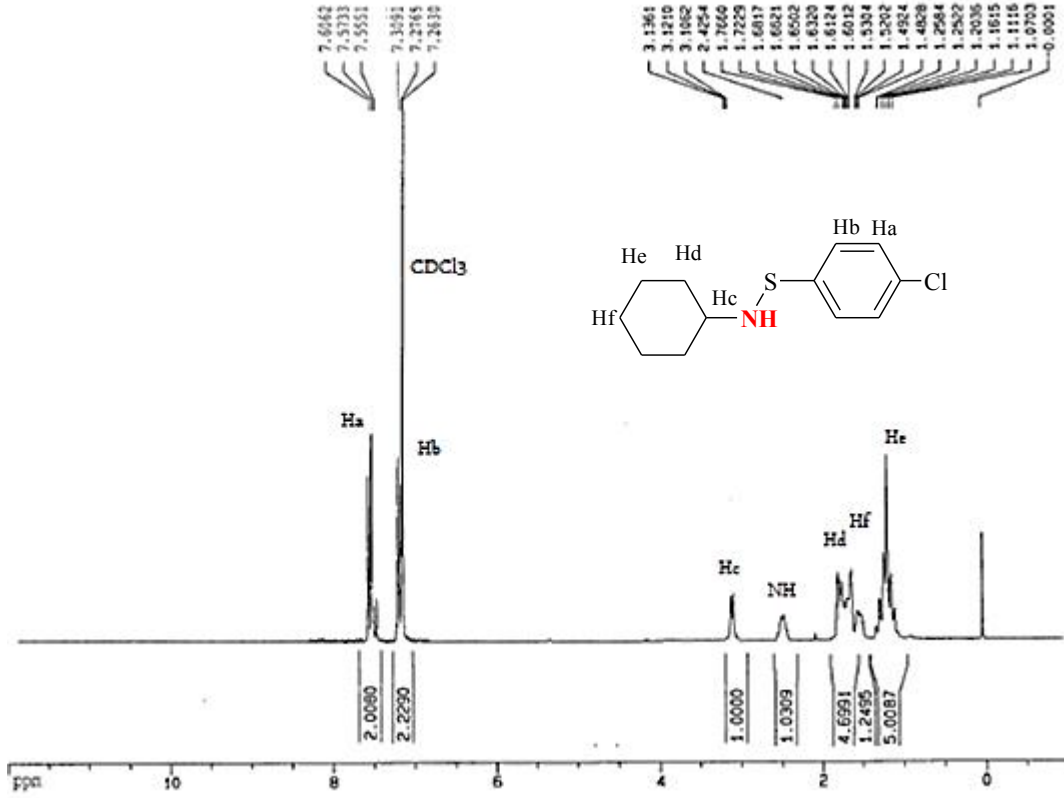
N-(4-Klorfeniltiyo)morfoline ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.54 ve Şekil 3.55’de verilmiştir.

N-(4-Klorfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.19’da verilmiştir.



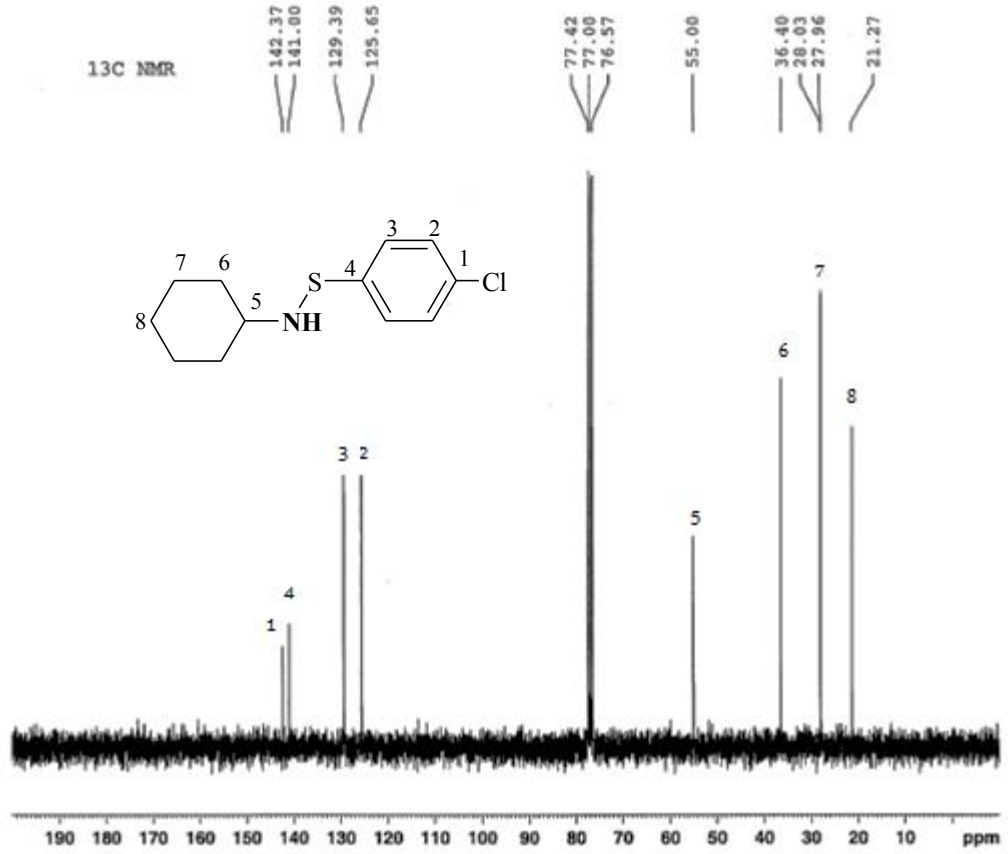
Şekil 3.48. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için IR spektrumu

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin'in IR spektrumunda; N-H bağ gerilme titreşim piki 3412 cm^{-1} ; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3128-3068 cm^{-1} ; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2978-2871 cm^{-1} gözlemlendi. Başlangıç reaktiflerine ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme pikleri 1797–1741 cm^{-1} ve çift dişli NH₂ bağ gerilme titreşimlerine ait 3450–3300 cm^{-1} 'de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.



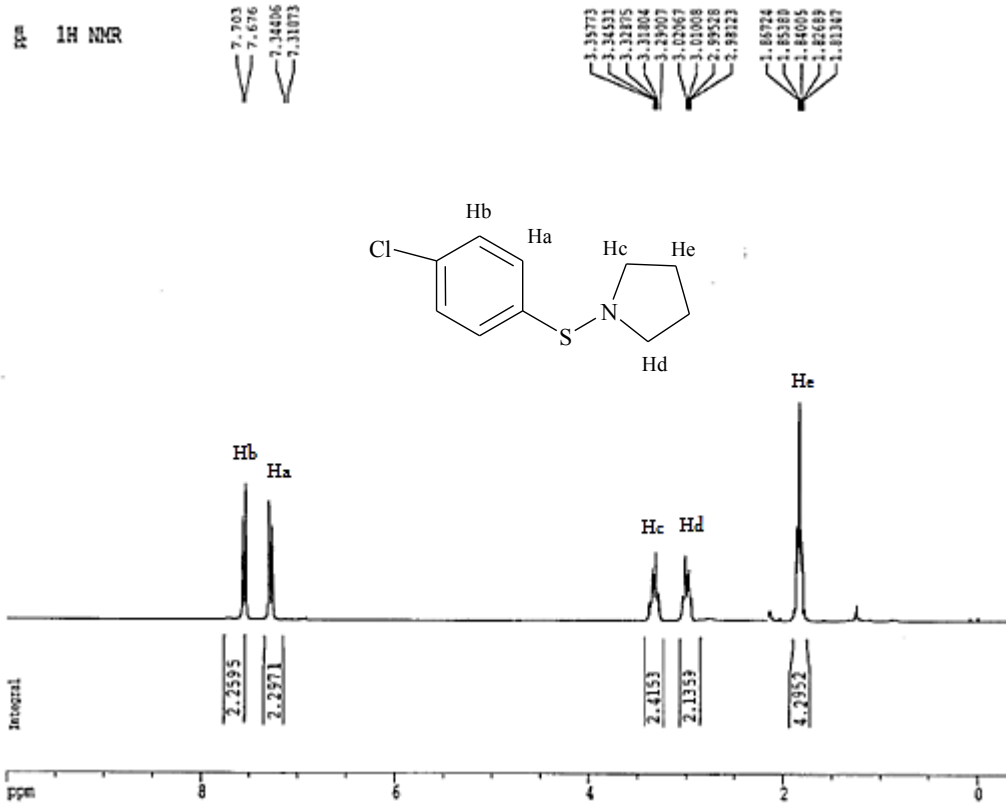
Şekil 3.49. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin'in ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik bölgede 2 farklı pik, alifatik bölgede 4 farklı pik ve NH grubuna ait proton olmak üzere yapıda toplamda 7 farklı proton rezonansa gelmektedir.



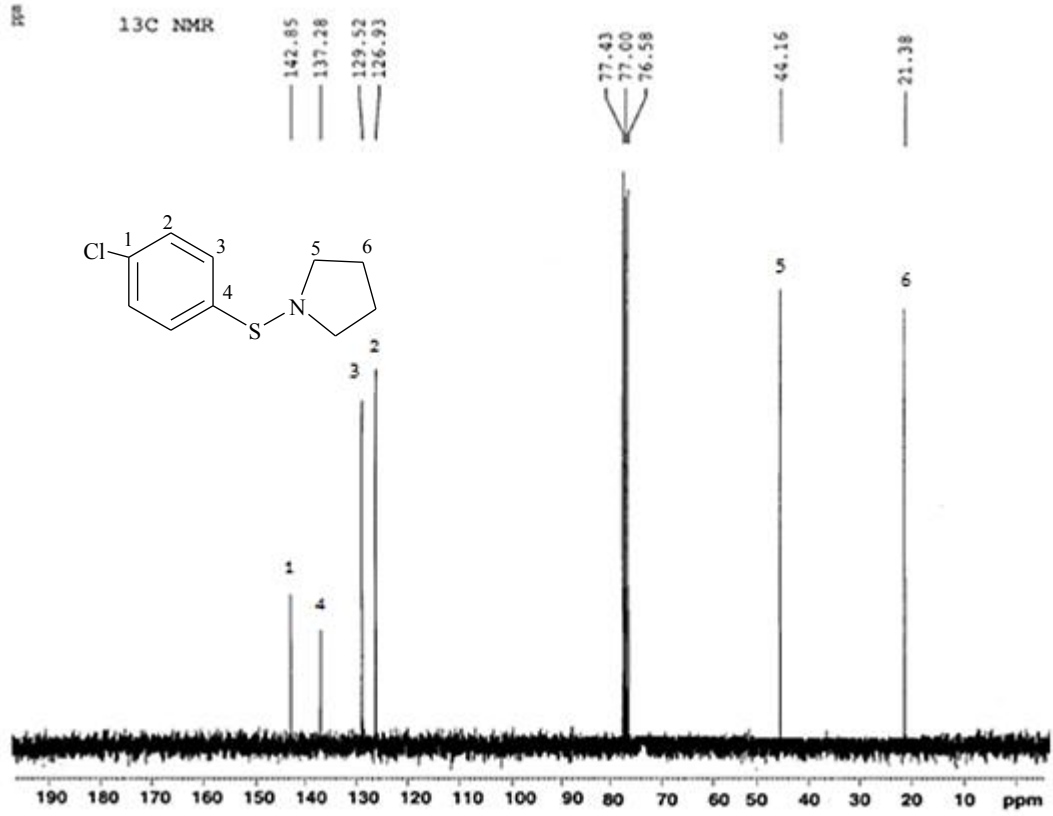
Şekil 3.50. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik C atomuna ait pik ve 4 tane ise alifatik C atomuna pik gözükmesi gerekir. C₁ atomu 142,4 ppm; C₂ atomu 129,4 ppm; C₃ atomu 125,7 ppm; C₄ atomu 141,0 ppm; C₅ atomu 55,0 ppm; C₆ atomu 36,4 ppm; C₇ atomu 28,0 ppm; C₈ atomu 21,3 ppm'de pik vermiştir. Tüm bu değerler birbiri ile uyum içinde olup amaçlanan bileşiğin sentez edildiğini göstermektedir.



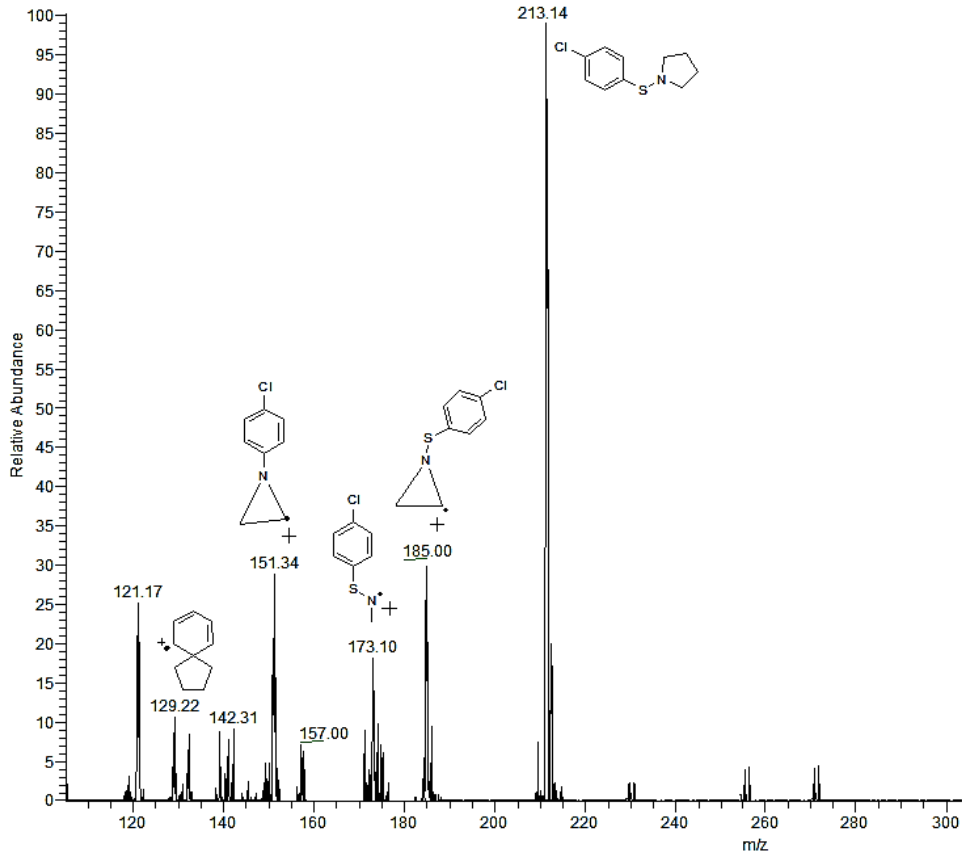
Şekil 3.51. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; 7,31-7,34 ppm'deki dublet pik aromatik halkaya ait olup iki protona (Ha) sahiptir. 7,68-7,70 ppm'deki dublet pik aromatik halkaya ait olup iki protona (Hb) sahiptir. İntegrasyon değerlerine bakıldığında Ha 2,30; Hb 2,26 olup uyum içindedir. Hb protonu elektronegatif atom olan klora yakın olduğundan dolayı Ha protonundan daha aşağı alanda (daha yüksek ppm'de) yer alır. Alifatik bölge incelendiğinde; Hc ile Hd protonları özdeş olup tek pik vermesi gerekirken ayrı ayrı pik vermiştir. Bunun sebebi S-N bağı radyo dalgalarına maruz kaldığında kendi ekseni etrafında dönerken Hc ile Hd protonu ayrı ayrı rezonansa gelmesinden kaynaklanmaktadır. Hc protonu 3,32-3,36 ppm'de 2,41 integrasyon değerine sahip olup, 2 hidrojene eşdeğer pik verir. Hd prononu 2,98-3,02 ppm'de 2,13 integrasyon değerine sahip olup, 2 hidrojene eşdeğer pik verir. He protonu ise 1,81-1,86 ppm'de 4,29 integrasyon değerine olup 4 hidrojene eşdeğer pik rezonansa gelir.



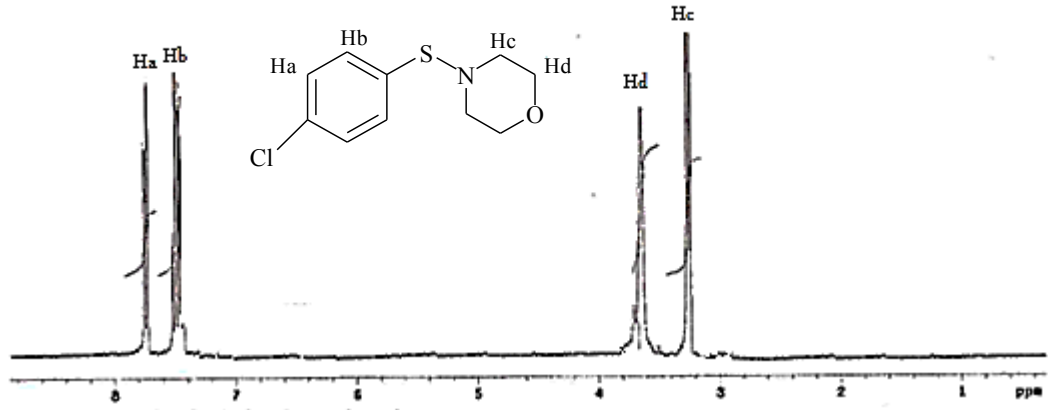
Şekil 3.52. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik C atomuna ait pik ve 2 tane ise alifatik C atomuna pik gözükmesi gerekir. C_1 atomu 142,9 ppm; C_4 atomu 137,3 ppm; C_2 atomu 129,5 ppm; C_3 atomu 126,9 ppm; C_5 atomu 44,2 ppm; C_6 atomu 21,4 ppm'de pik vermiştir. C_1 atomu elektronegatif atom olan klora yakın olduğundan dolayı en aşağı alanda (daha yüksek ppm'de) rezonansa gelir. C_5 atomu elektronegatif atom olan azota yakın olduğundan dolayı C_6 atomundan daha aşağı alanda yer alır. Tüm bu değerler birbiri ile uyum içinde olup amaçlanan bileşiğin sentez edildiğini göstermektedir.



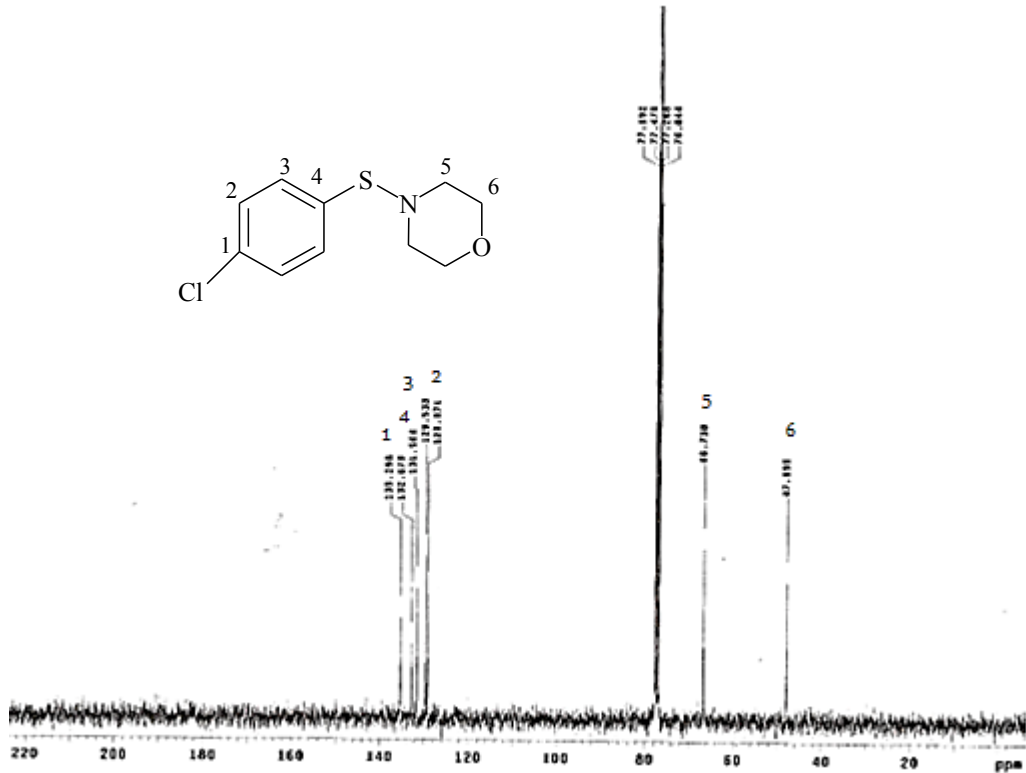
Şekil 3.53. *N*-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidin için MS spektrumu

N-(4-Klorfeniltiyo)-*N*-pirolidine ait GC-MS spektrumu incelendiğinde; en sağdaki bağıllı % 100 olan pik temel pik olup ($M^+ = 213$) ve sentezlenen bileşiğin molekül kütesine karşılık gelen bu değeri ile ürünün yapısını doğruladığı görülmektedir. Aynı bileşiğin moleküler iyonun parçalanması ile oluştuğu gözlenen, yeni katyonik radikallere ve/veya katyonlara ait pikler de bileşiğinin yapısını desteklemektedir.



Şekil 3.54. *N*-(4-Klorfeniltiyo)morfolin için ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

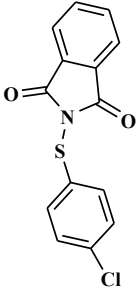
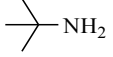
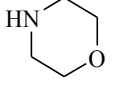

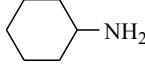
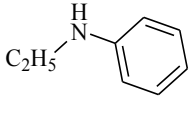
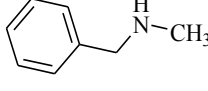
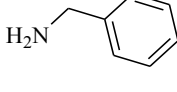
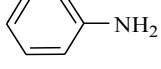
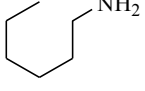
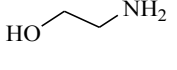
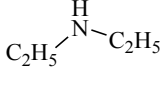
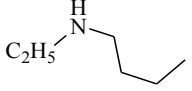
N-(4-Klorfeniltiyo)morfoline ait ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; aromatik bölgede 2 farklı pik ve alifatik bölgede 2 farklı pik olmak üzere yapıda toplamda 4 farklı proton rezonansa gelmektedir.



Şekil 3.55. *N*-(4-Klorfeniltiyo)morfolin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

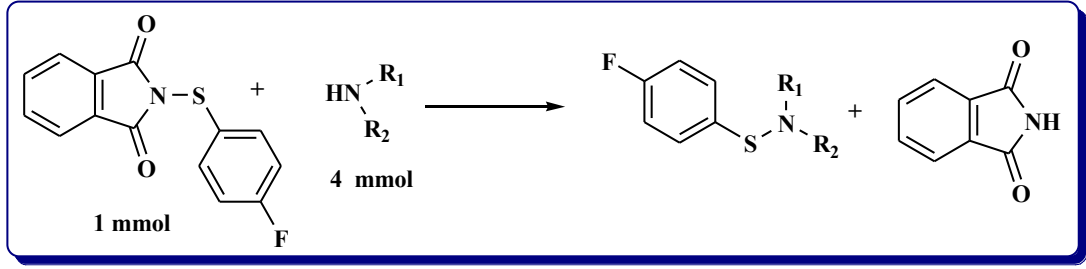
N-(4-Klorfeniltiyo)morfoline ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; 4 tane aromatik C atomuna ait pik ve 2 tane alifatik C atomuna pik olmak üzere yapıda toplamda 6 farklı karbon atomu rezonansa gelmektedir.

Çizelge 3.19. *N*-(4-Klorfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 1.5, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • % 15 DPPH varlığında • DPPH ve β-ee varlığında • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		30 dk. ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 97 Açık sarı katı
		0.5, 1, 2, 3 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 70 Sarı sıvı yağimsi
		0.5, 1, 2 , 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	Sülfenamit % 81 Beyaz sıvı yağimsi
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6, 7.5 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2, 4, 6 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür
		1, 2 saat ve 50 °C <ul style="list-style-type: none"> • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda 	*Disülfür

*4,4'-Diklordifenildisülfür

3.9.3. *N*-(4-Florfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

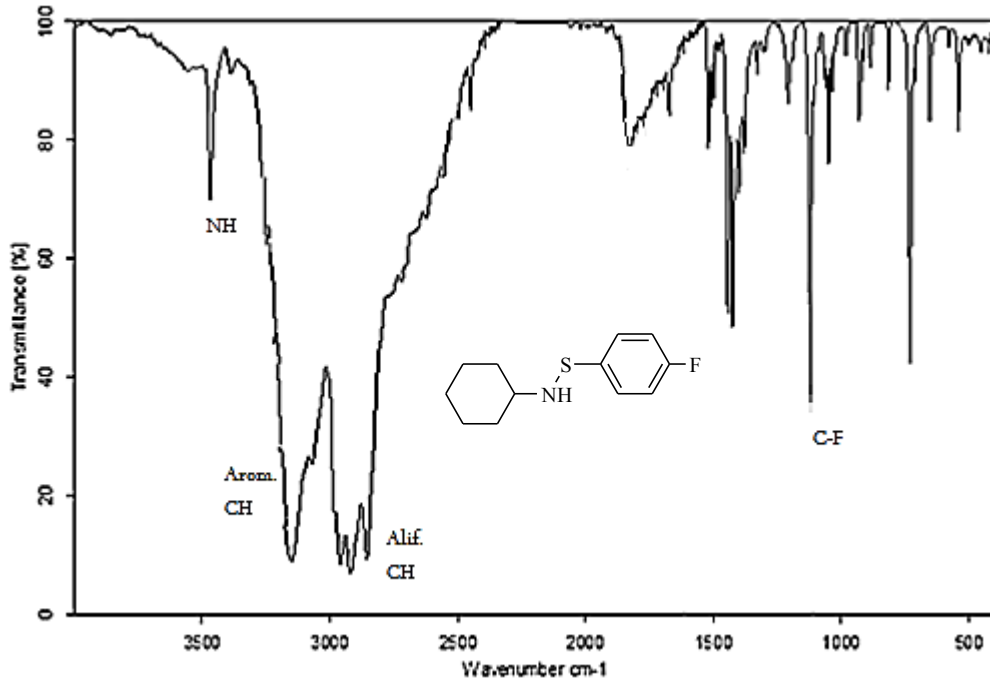


N-(4-Florfeniltiyo)ftalimit (0,27 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

N-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamine ait IR, MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.56, Şekil 3.57, Şekil 3.58 ve Şekil 3.59’da verilmiştir.

N-(4-Florfeniltiyo)morfoline ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.60, Şekil 3.61 ve Şekil 3.62’de verilmiştir.

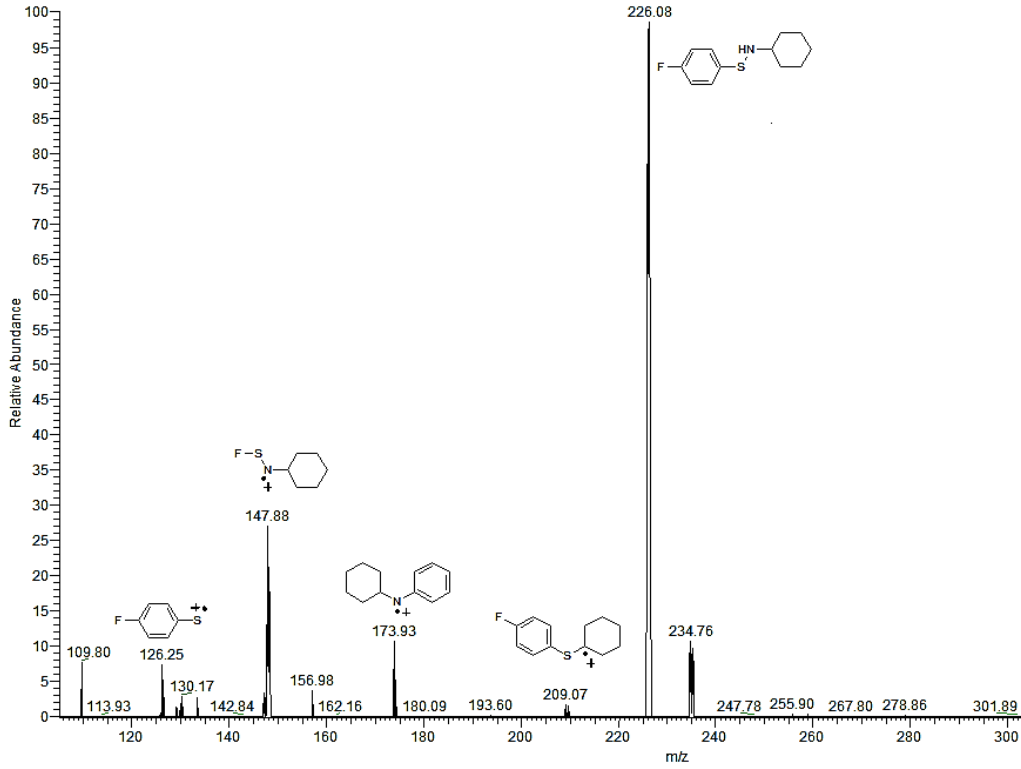
N-(4-Florfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.20’de verilmiştir.



Şekil 3.56. *N*-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için IR spektrumu

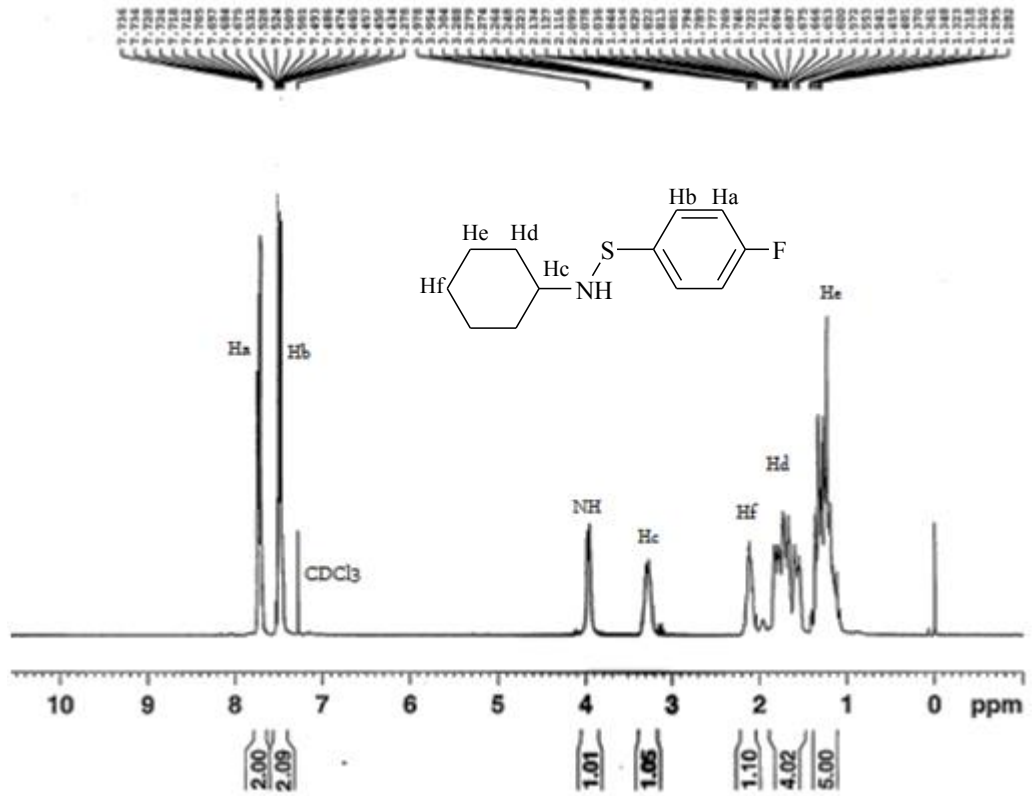
N-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin’in IR spektrumunda; N-H bağ gerilme titreşim piki 3420 cm⁻¹; aromatik C-H bağ gerilme titreşim piki 3055 cm⁻¹; alifatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 2952-2824 cm⁻¹; C-F bağ gerilme titreşim piki 1174

cm⁻¹ gözlemlendi. Başlangıç reaktiflerine ait karakteristik C=O bağın keskin gerilme pikleri 1778–1718 cm⁻¹ ve çift dişli NH₂ bağ gerilme titreşimlerine ait 3450–3300 cm⁻¹, de piklerin görülmemesi amaçlanan bileşiğin sentezlendiğinin kanıtıdır.

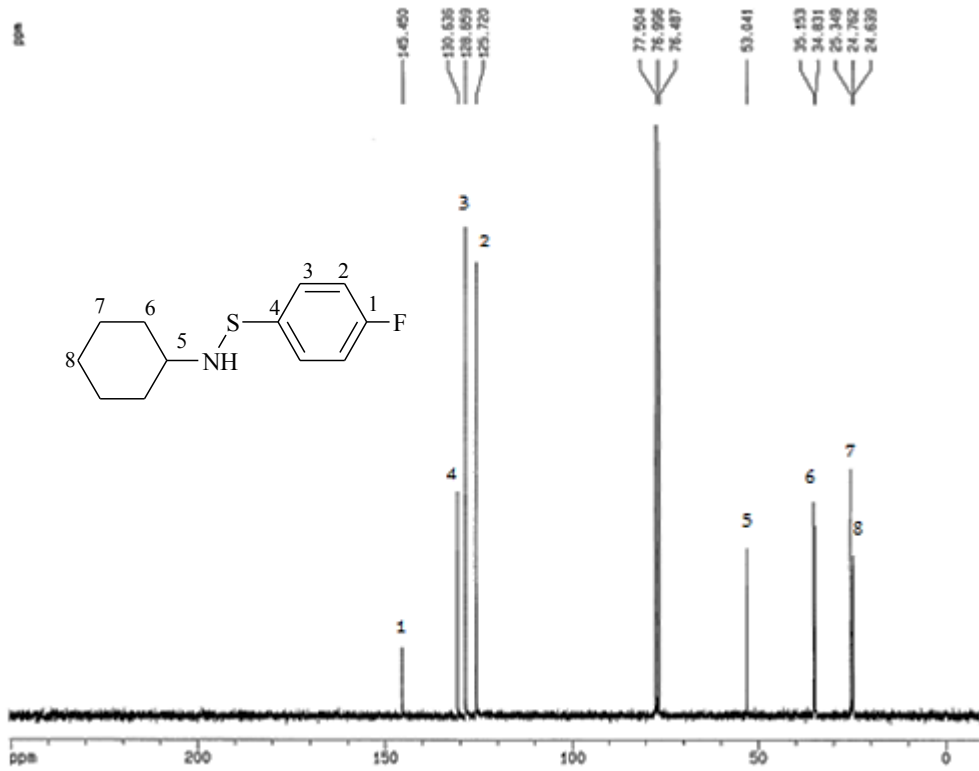


Şekil 3.57. *N*-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için MS spektrumu

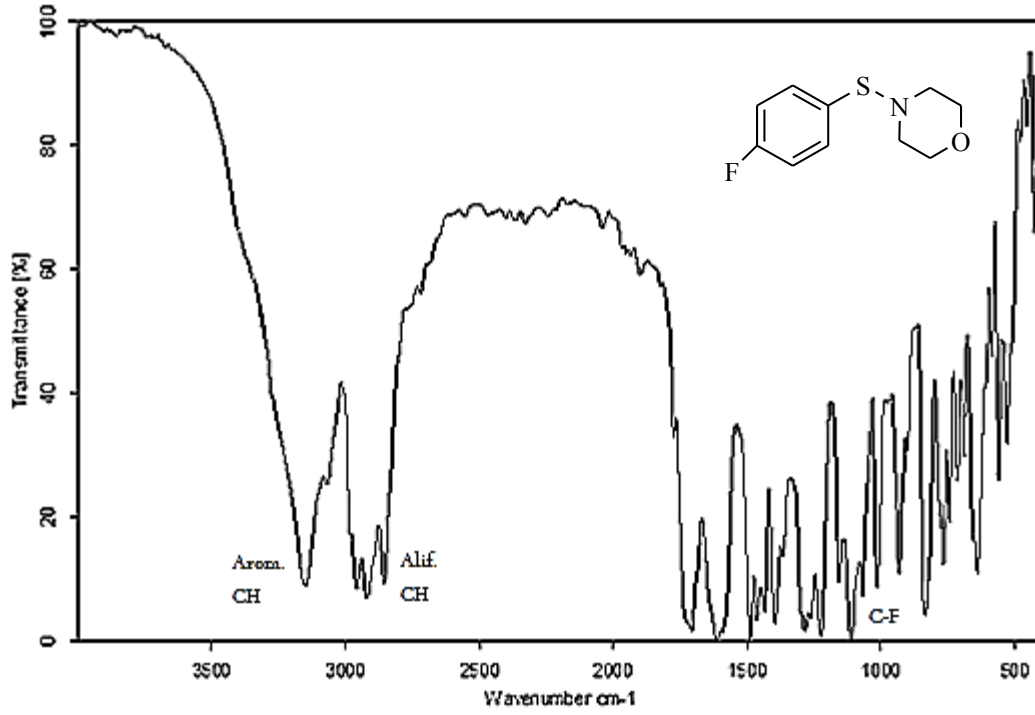
N-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamine ait MS spektrumu incelendiğinde; sağdaki bağlı bolluğu % 100 olan pik temel pik olup ($M^+ = 226$) ve sentezlenen bileşiğin molekül kütlelerine karşılık gelen bu değeri ile ürünün yapısını doğruladığı görülmektedir. Aynı bileşiğin moleküler iyonun parçalanması ile oluştuğu gözlenen, yeni katyonik radikallere ve/veya katyonlara ait pikler de bileşiğinin yapısını desteklemektedir.



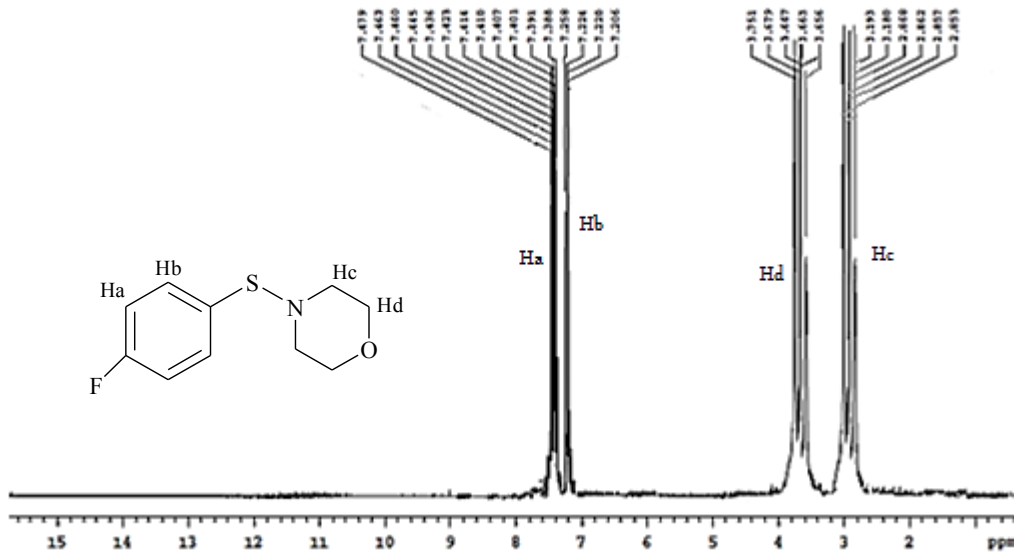
Şekil 3.58. *N*-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



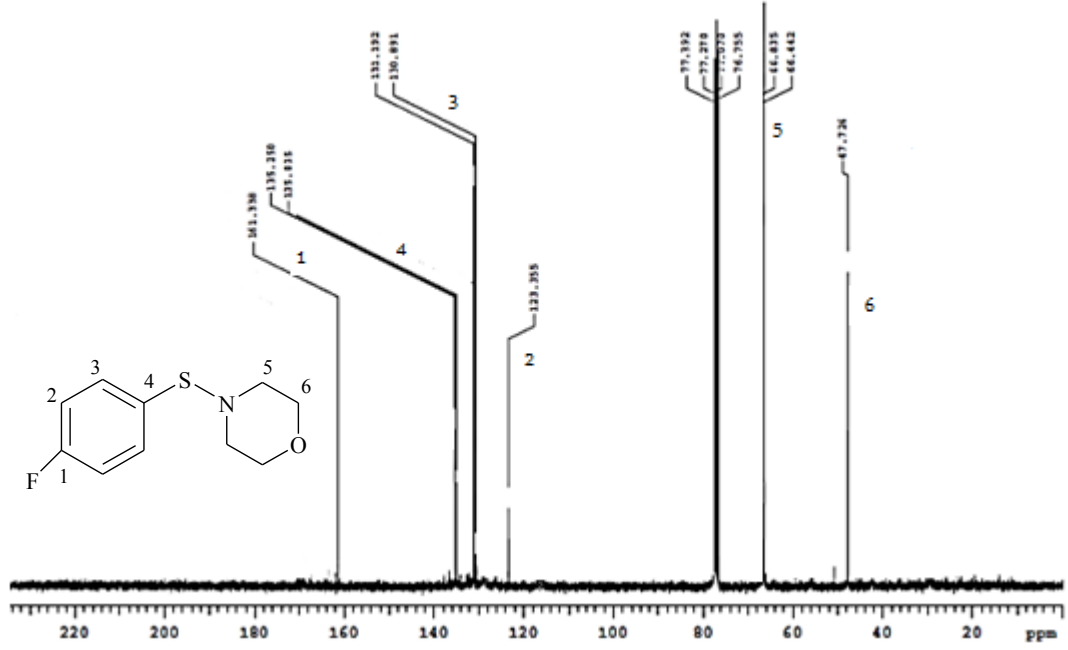
Şekil 3.59. *N*-(4-Florfeniltiyo)-*N*-sikloheksilamin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.60. *N*-(4-Florfeniltiyo)morfolin için IR spektrumu

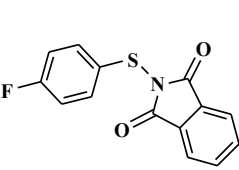
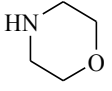
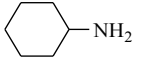
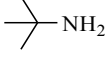



Şekil 3.61. *N*-(4-Florfeniltiyo)morfolin için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



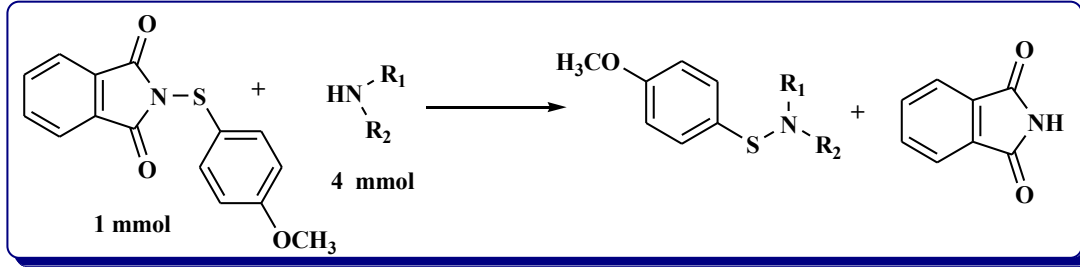
Şekil 3.62. *N*-(4-Florfeniltiyo)morfolin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Çizelge 3.20. *N*-(4-Florfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		30 dk.ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 89 Açık sarı yağimsı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 3.5 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 87 Beyaz katı E.N.: 101-103°C
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*4,4'-Diflordifenildisülfür

3.9.4. *N*-(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

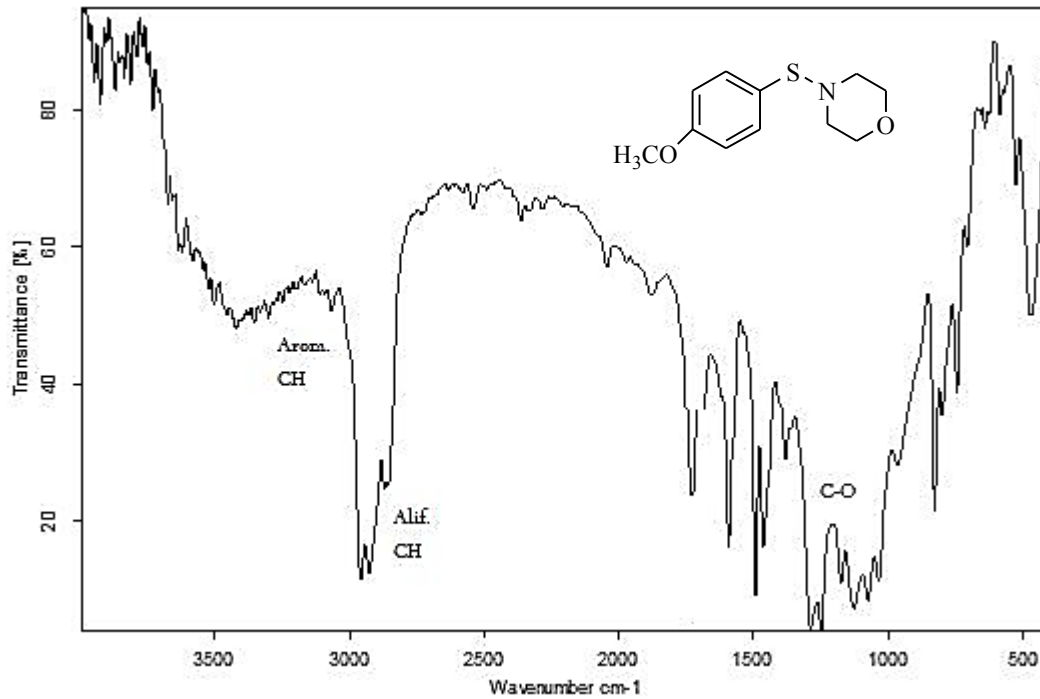


N-(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit (0,285 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

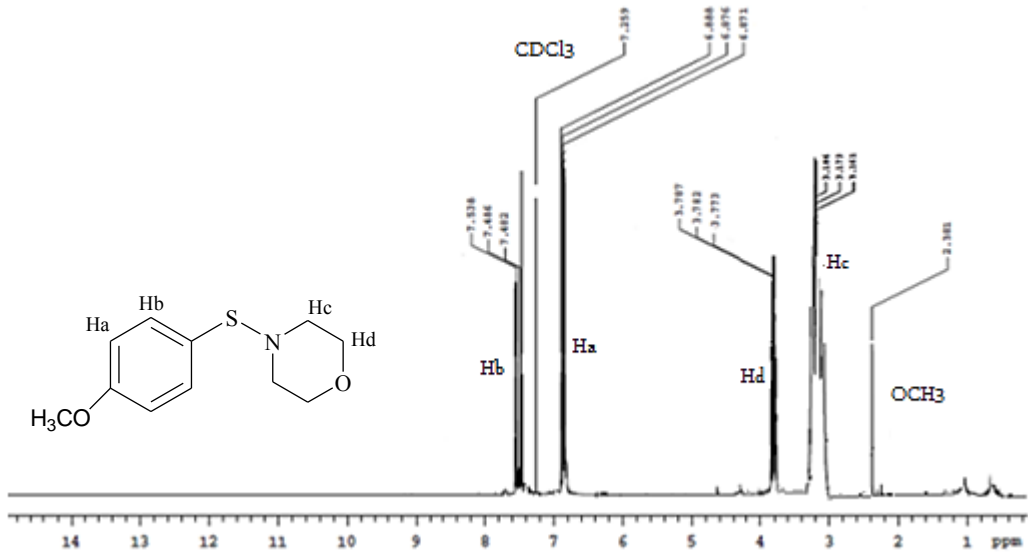
N-(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit (0,285 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C'de 2 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(4-Metoksifeniltiyo)morfolin elde edildi. Verim % 82 (0,185 g) E.N.: 116–118 °C, Açık sarı-kahverenkli katı.

N-(4-Metoksifeniltiyo)morfoline ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.63, Şekil 3.64 ve Şekil 3.65'de verilmiştir.

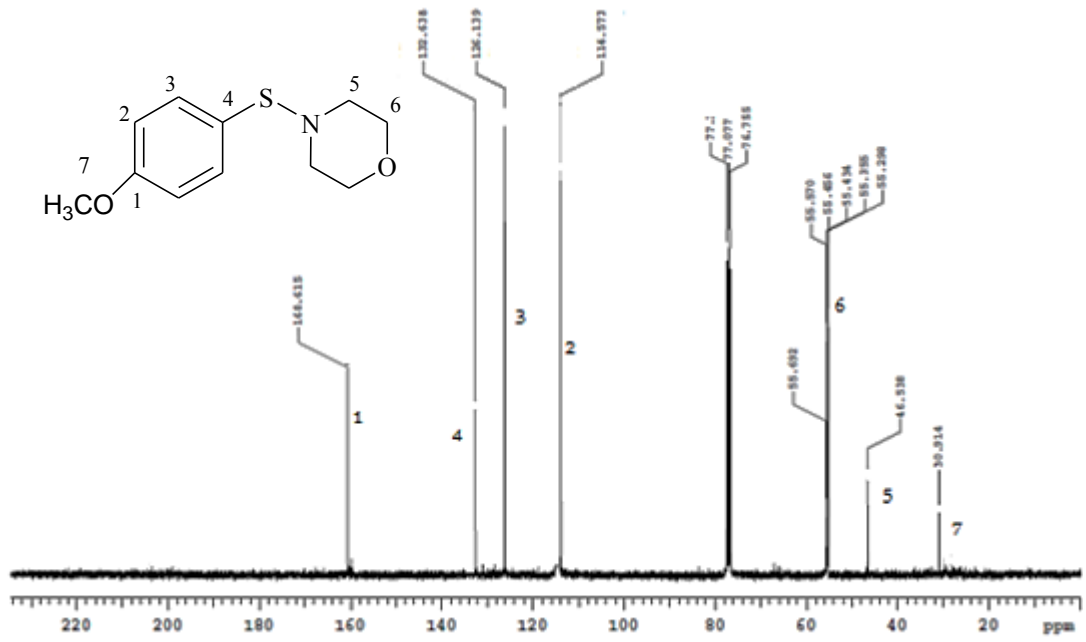
N-(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.63. *N*-(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için IR spektrumu

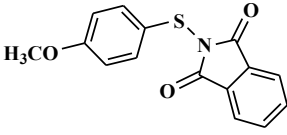
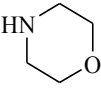
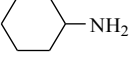
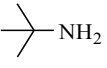



Şekil 3.64. *N*-(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



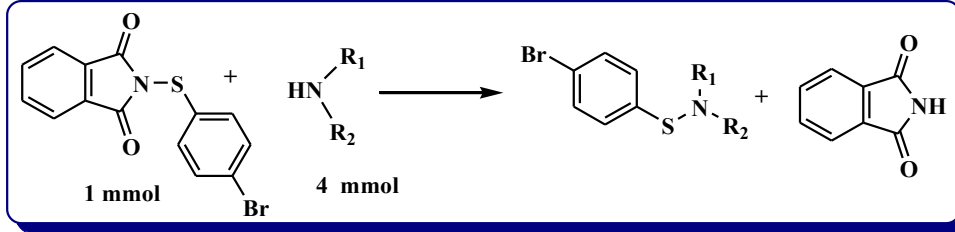
Şekil 3.65. *N*-(4-Metoksifeniltiyo)morfolin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Çizelge 3.21. *N*-(4-Metoksifeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 2 ve 3 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamid % 82 Açık sarı katı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4, saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4, saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*4,4'-Dimetoksidifenildisülfür

3.9.5. *N*-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

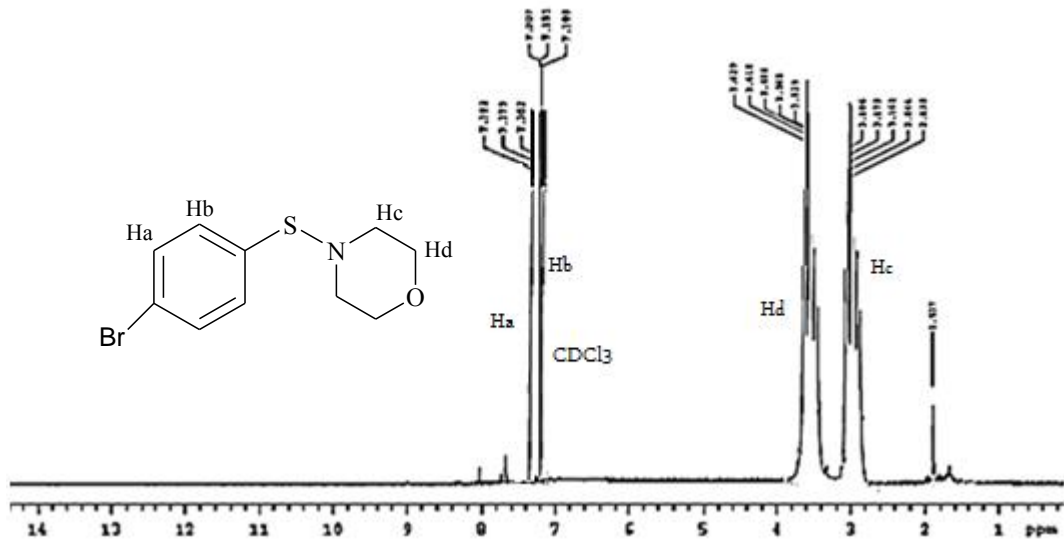


N-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit (0,330 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

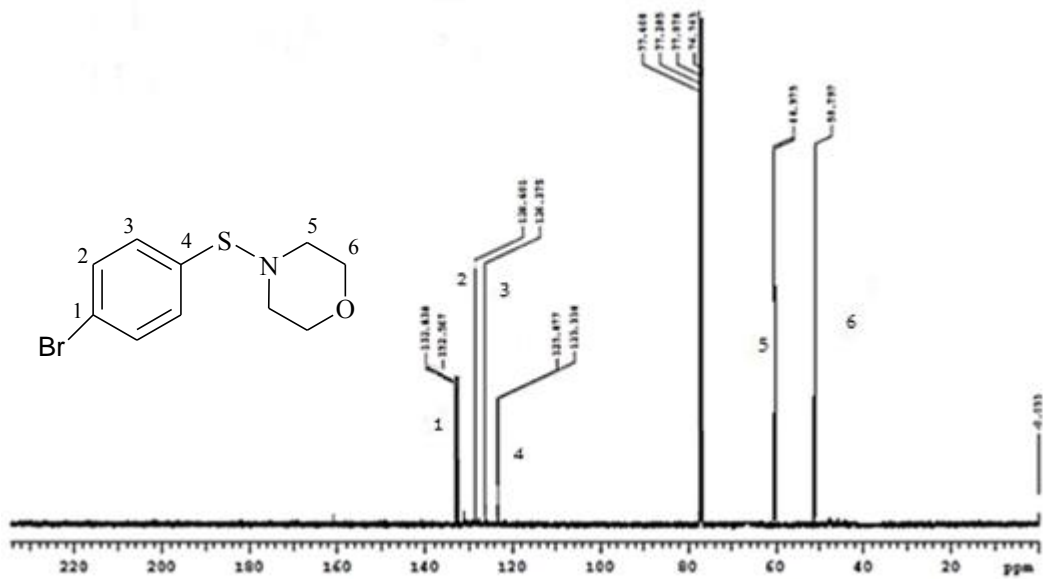
N-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit (0,330 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C'de 2 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(4-Bromfeniltiyo)morfolin elde edildi. Verim % 98 (0,268 g) E.N.: 135–138 °C, Kahve renkli katı.

N-(4-Bromfeniltiyo)morfoline ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla **Şekil 3.66** ve **Şekil 3.67**'de verilmiştir.

N-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler **Çizelge 3.22**'de verilmiştir.

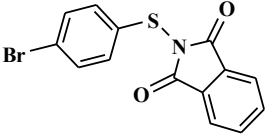
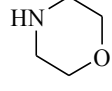
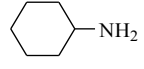
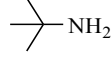



Şekil 3.66. *N*-(4-Bromfeniltiyo)morfolin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



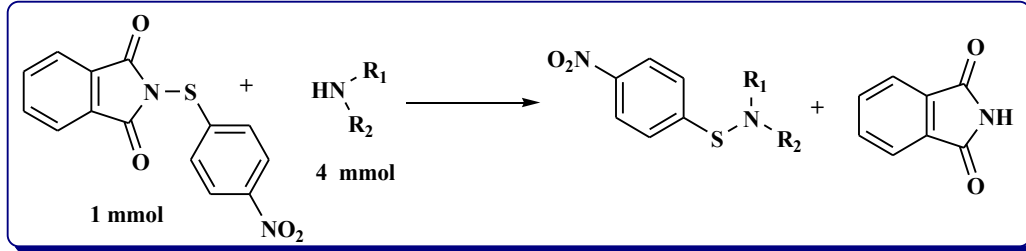
Şekil 3.67. *N*-(4-Bromfeniltiyo)morfolin için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

Çizelge 3.22. *N*-(4-Bromfeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 2, 3 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 98 Kahve renkli katı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*4,4'-Dibromdifenildisülfür

3.9.6. *N*-(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

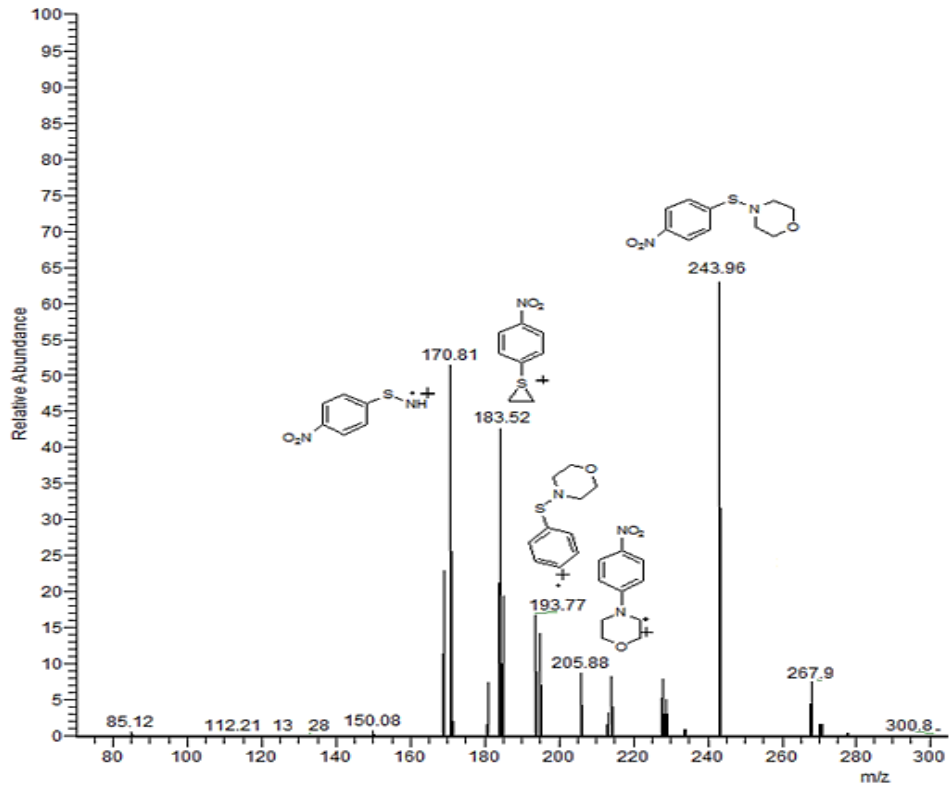


N-(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit (0,300 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

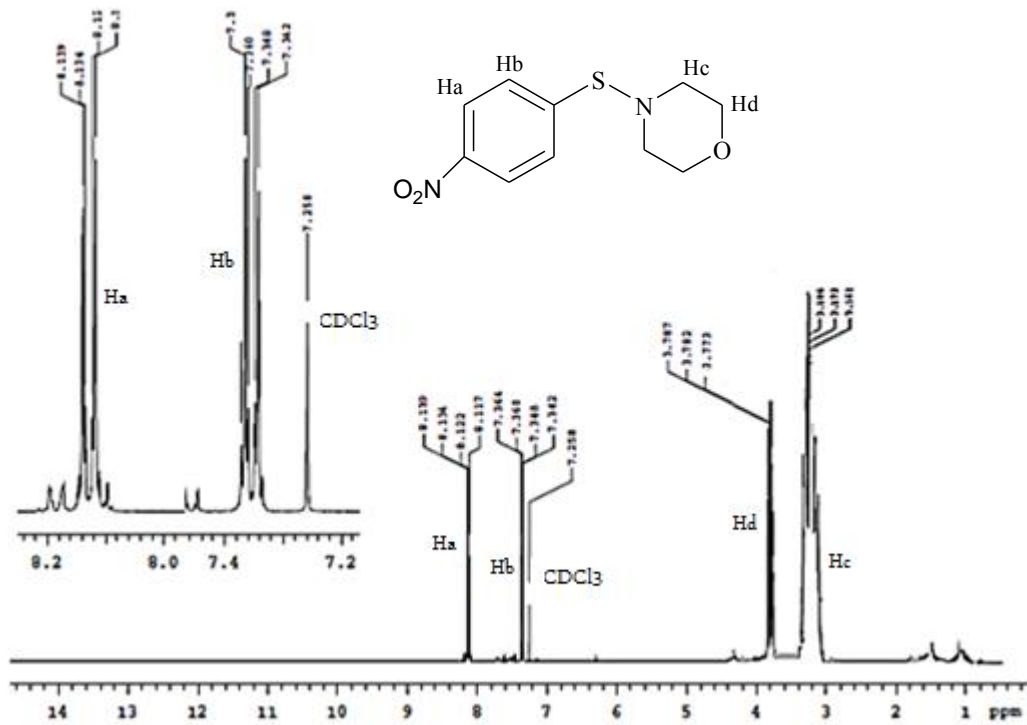
N-(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit (0,300 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C'de 2 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(4-Nitrofeniltiyo)morfolin elde edildi. Verim % 88 (0,21 g) E.N.: 48–52 °C, Sarı renkli katı.

N-(4-Nitrofeniltiyo)morfoline ait MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.68, Şekil 3.69 ve Şekil 3.70'de verilmiştir.

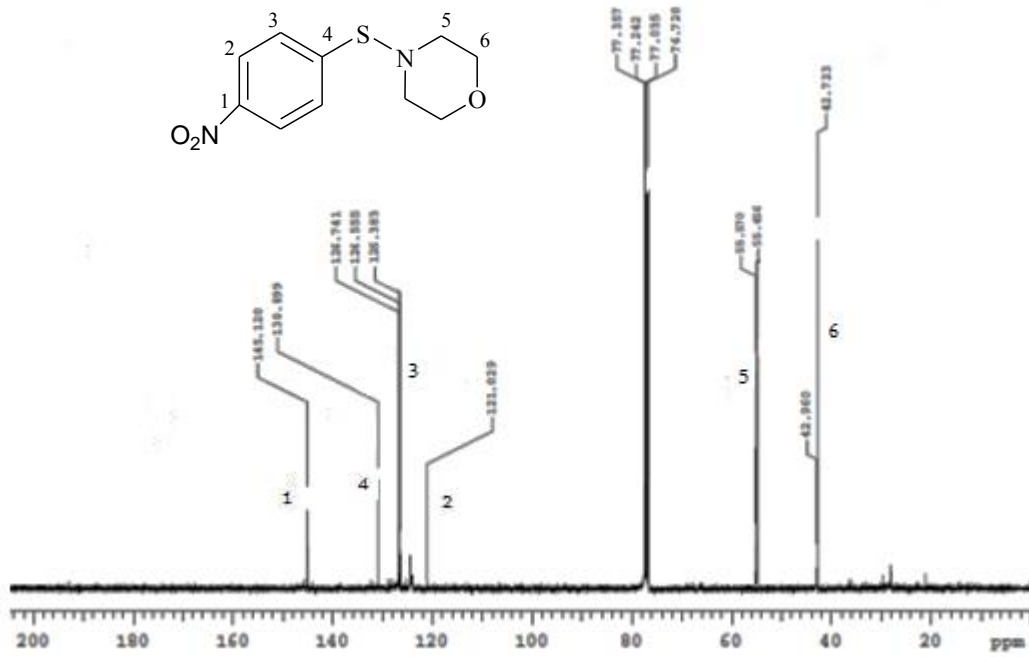
N-(4-Nitrofeniltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.68. *N*-(4-Nitrofeniltiy)morfolin için MS spektrumu

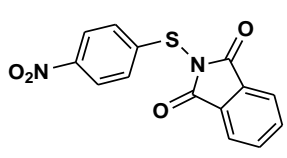
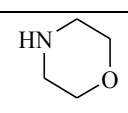
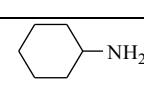
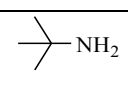
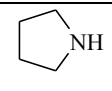


Şekil 3.69. *N*-(4-Nitrofeniltiy)morfolin için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



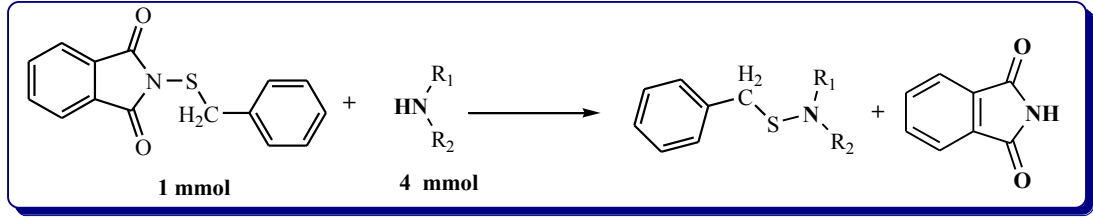
Şekil 3.70. *N*-(4-Nitrofeniltiy)morfolin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Çizelge 3.23. *N*-(4-Nitrofeniltiy)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 88 Sarı katı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*4,4'-Dinitrodifenildisülfür

3.9.7. *N*-(Benziltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

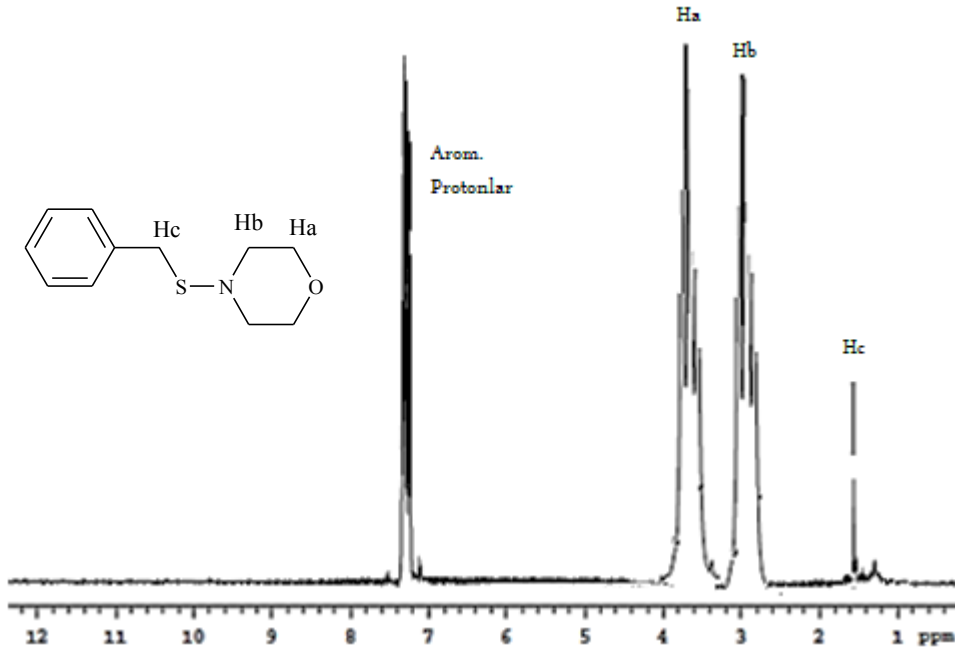


N-(Benziltiyo)ftalimit (0,269 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

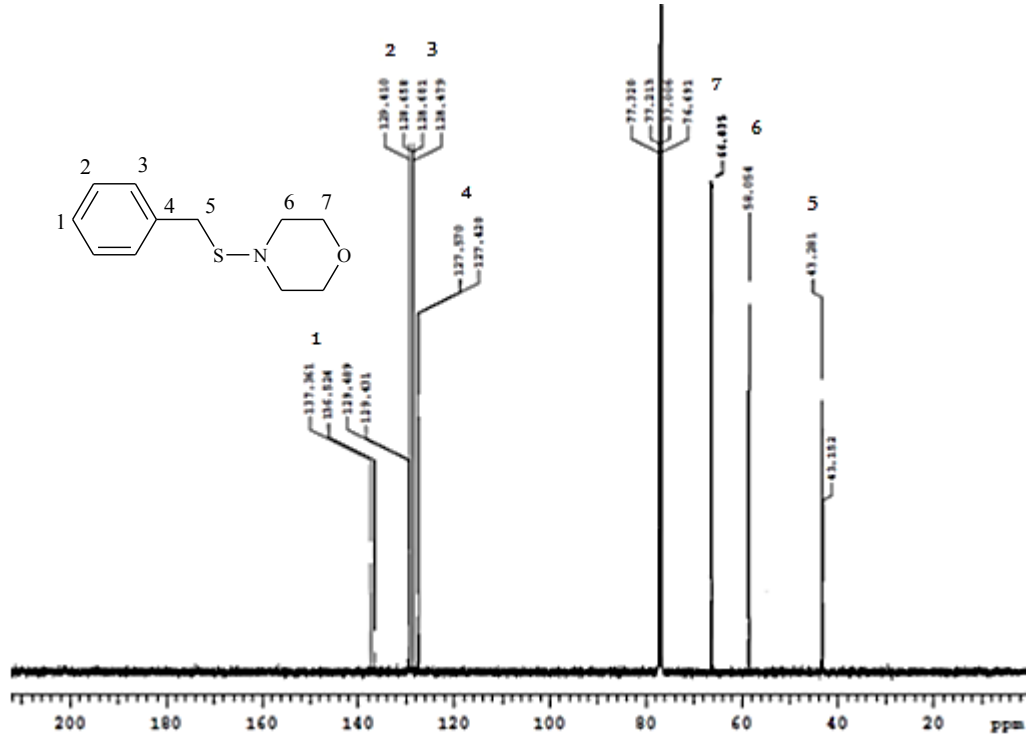
N-(Benziltiyo)ftalimit (0,269 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C'de 2 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(Benziltiyo)morfolin elde edildi. Verim % 78 (0,16 g) E.N.: 71–73 °C, Beyaz katı; Lit. % 76 verim, 19 saat, E.N.: 74–76 °C (Dunbar ve Rogers, 1966).

N-(Benziltiyo)morfoline ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.71 ve Şekil 3.72'de verilmiştir.

N-(Benziltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.24'de verilmiştir.

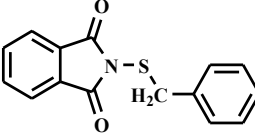
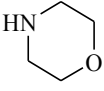
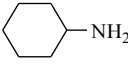
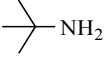



Şekil 3.71. *N*-(Benziltiyo)morfolin için ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



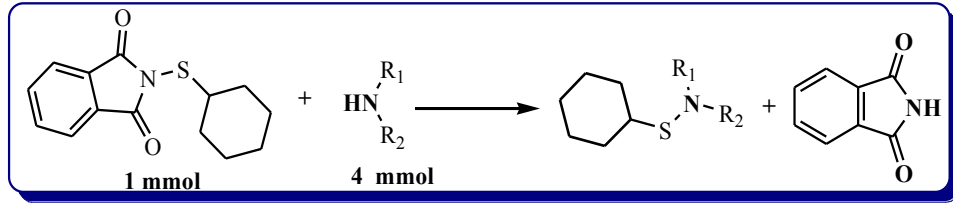
Şekil 3.72. *N*-(Benziltiyo)morfolin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

Çizelge 3.24. *N*-(Benziltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 78 Beyaz katı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*Dibenzildisülfür

3.9.8. *N*-(Siklohekziltiyo)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri

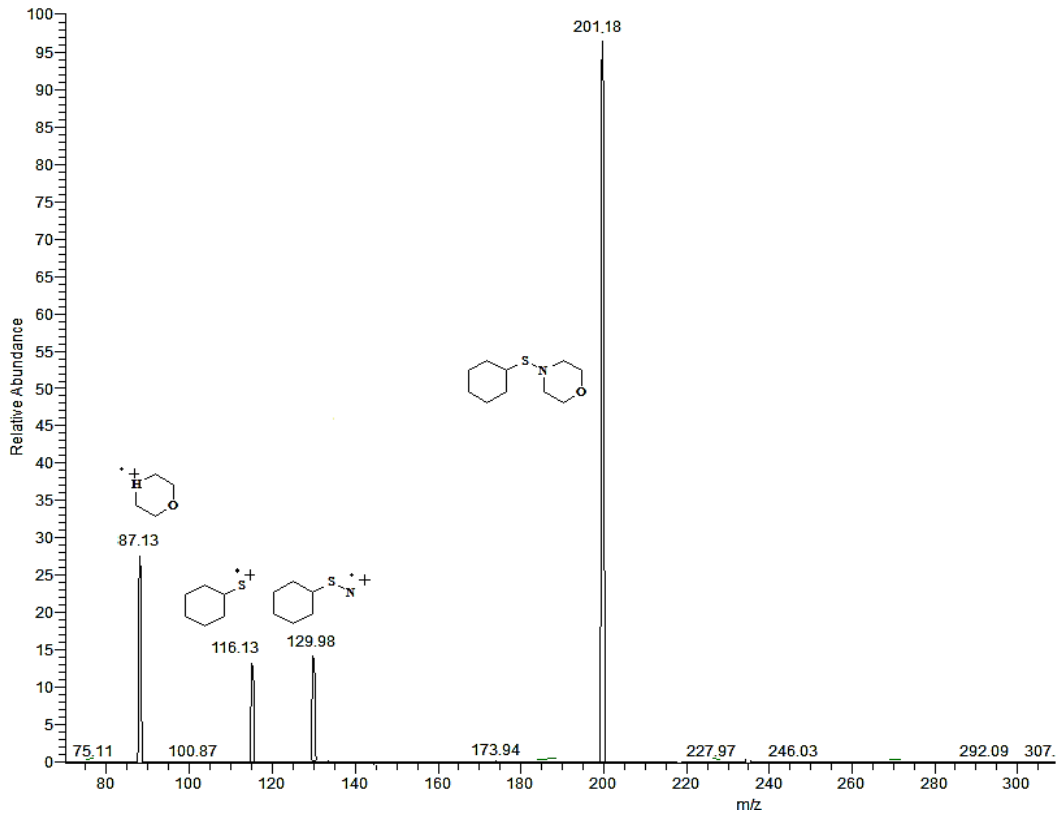


N-(Siklohekziltiyo)ftalimit (0,261 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

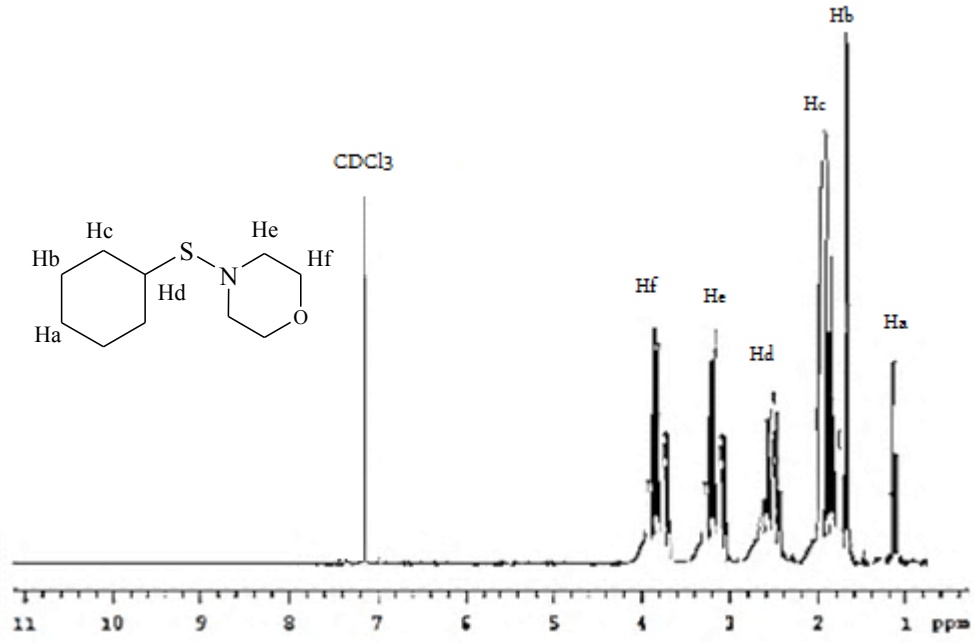
N-(Siklohekziltiyo)ftalimit (0,261 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C’de 2,5 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(Siklohekziltiyo)morfolin elde edildi. Verim % 80 (0,161 g), E.N.: 138-141 °C, Kirli beyaz katı.

N-(Siklohekziltiyo)morfoline ait MS, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 3.73, Şekil 3.74 ve Şekil 3.75’de verilmiştir.

N-(Siklohekziltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler Çizelge 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3.73. *N*-(Siklohekziltiyo)morfolin için MS spektrumu

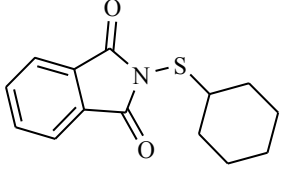
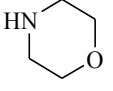
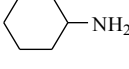
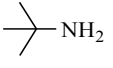



Şekil 3.74. *N*-(Siklohekziltiyo)morfolin için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



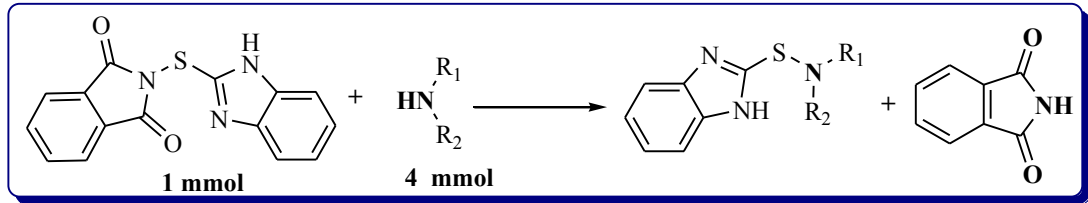
Şekil 3.75. *N*-(Siklohekziltiyo)morfolin için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

Çizelge 3.25. *N*-(Sikloheksiltiyo)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		1, 2, 2.5 , 4 saat ve 50 °C • β-Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	Sülfenamit % 80 Kirli beyaz katı
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*Disikloheksildisülfür

3.9.9. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit ile aminlerin mikrodalga ısıtmadaki tepkimeleri



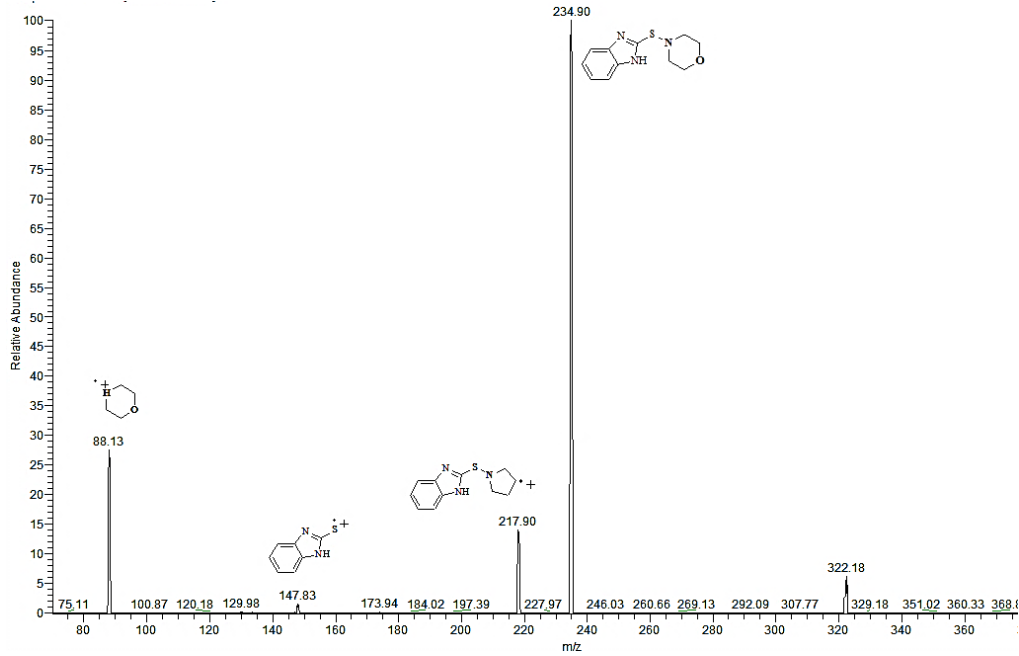
N-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit (0,295 g; 1,00 mmol) ile 4 farklı amin bileşiğinin mikrodalgadaki tepkimeleri çeşitli reaksiyon şartlarında incelendi.

N-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit (0,295 g; 1,00 mmol) ile morfolin (0,350 g; 4 mmol) bileşiğinin 50 °C'de 2,5 saat mikrodalgadaki tepkimesi sonucu karşılık gelen *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin elde edildi. Verim % 86 (0,20 g), E.N.: 122-125 °C, Beyaz katı.

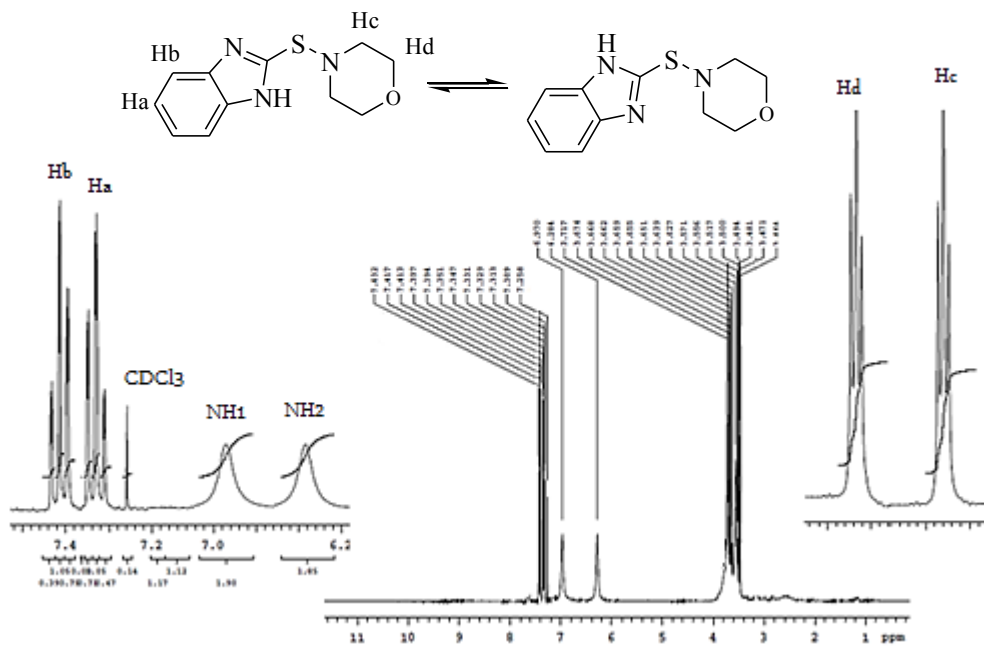
N-(2-Merkaptobenzimidazolil)morfoline ait MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla **Şekil 3.76**, **Şekil 3.77** ve **Şekil 3.78**'de verilmiştir.

N-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi sonucunda yapılan denemeler **Çizelge 3.26**'da verilmiştir.

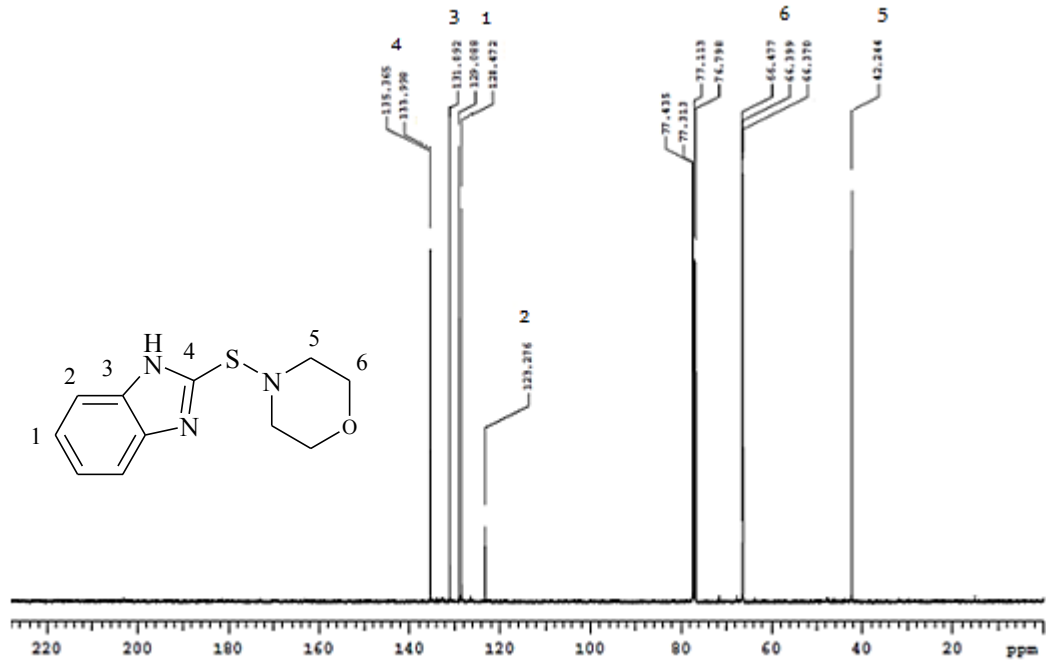
IR titreşim değerleri; ν_{NH} : 3335cm^{-1} ; ν_{CH} (Arom.) : 3141cm^{-1} ; ν_{CH} (Alif.) : $2986\text{-}2860\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=N}}$: 1574cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-O}}$: 1016cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-N}}$: 1105cm^{-1} ; $\nu_{\text{S-N}}$: 897cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-S}}$: 714cm^{-1}



Şekil 3.76. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için MS spektrumu

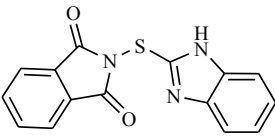
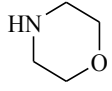
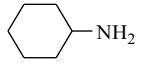
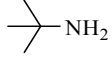



Şekil 3.77. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.78. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)morfolin için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

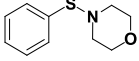
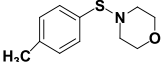
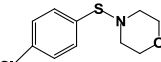
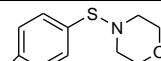
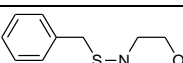
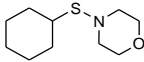
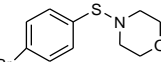
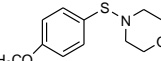
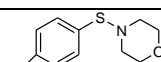
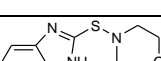
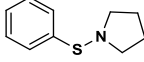
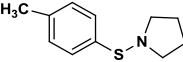
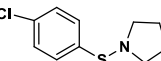
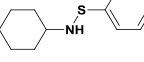
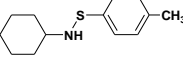
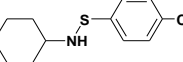
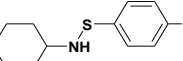
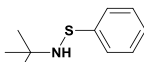
Çizelge 3.26. *N*-(2-Merkaptobenzimidazolil)ftalimit ile çeşitli aminlerin farklı reaksiyon şartlarında tepkimesi

Sülfenimit	Aminler	Reaksiyon Şartları	Sonuç
		1, 2, 2.5 , 4 saat ve 50 °C • β-Etoksietanol varlığında	Sülfenamit % 86 Beyaz katı
		• Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür
		0.5, 1, 2, 4 saat ve 50 °C • β -Etoksietanol varlığında • Çözücüsüz ortamda	*Disülfür

*2,2'-Dimerkaptobenzimidazolildisülfür

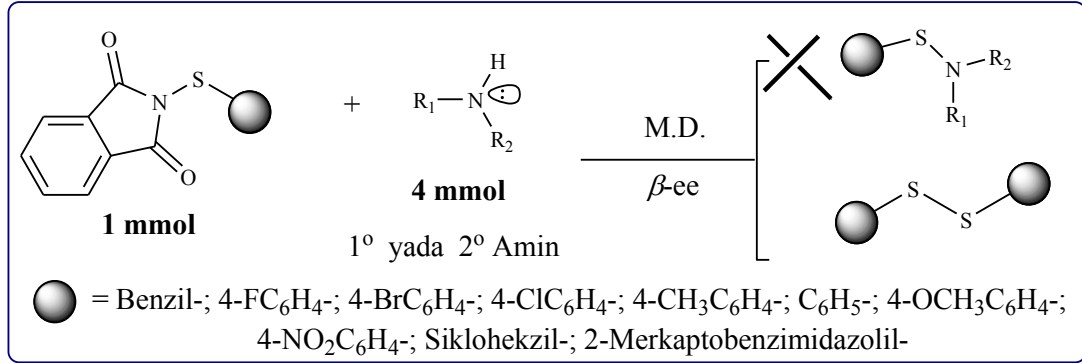
Sentezlenen sülfenamid bileşiklerine ait R_f değerleri **Çizelge 3.27**'de verilmiştir.

Çizelge 3.27. Sentezlenen sülfenamid bileşikleri için R_f değerleri

Bileşik	R_f	Kolon Çözücüsü
	0,38	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,45	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,47	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,43	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,44	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,79	% 35 Etil asetat + % 65 <i>n</i> -Hekzan
	0,61	% 10 Kloroform + % 90 Etil asetat
	0,45	% 8 Kloroform + % 95 <i>n</i> -Hekzan
	0,45	% 5 Kloroform + % 92 <i>n</i> -Hekzan
	0,68	% 12 Kloroform + % 88 Etil asetat
	0,40	% 10 Etil asetat + % 90 <i>n</i> -Hekzan
	0,37	% 8 Kloroform + % 92 <i>n</i> -Hekzan
	0,49	% 5 Kloroform + % 95 <i>n</i> -Hekzan
	0,42	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,41	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,39	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,42	% 100 <i>n</i> -Hekzan
	0,48	% 100 <i>n</i> -Hekzan

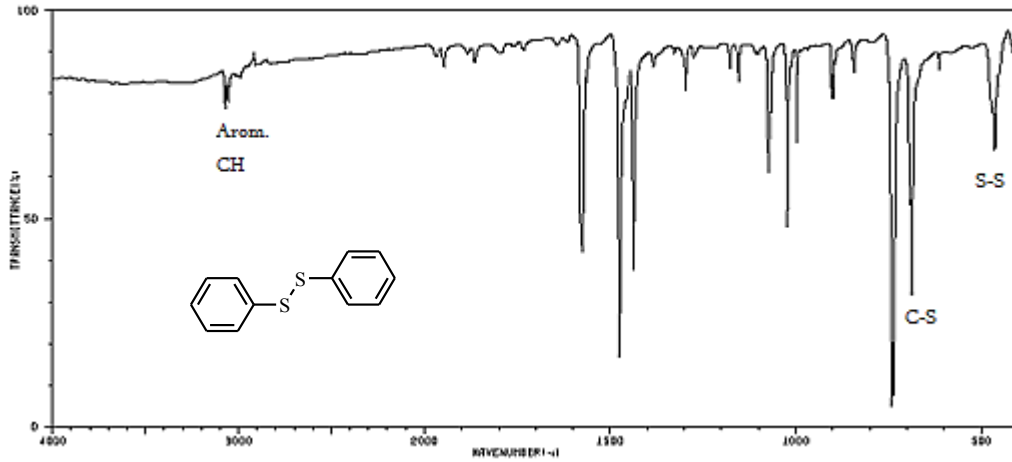
3.10. Simetrik Disülfürlerin Sentezi

Tiyofthalimitler ile çeşitli aminlerin tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidlerin yerine bazı tepkime şartlarında **disülfürler** sentez edilmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ 'de NH pikinin (0,5-5 ppm) spektrumda gözükmemesi ve bazı spektrumdaki tüm piklerin aromatik halkaya ait değerlerde (6-9 ppm) ortaya çıkması yapının simetrik olan disülfürlerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



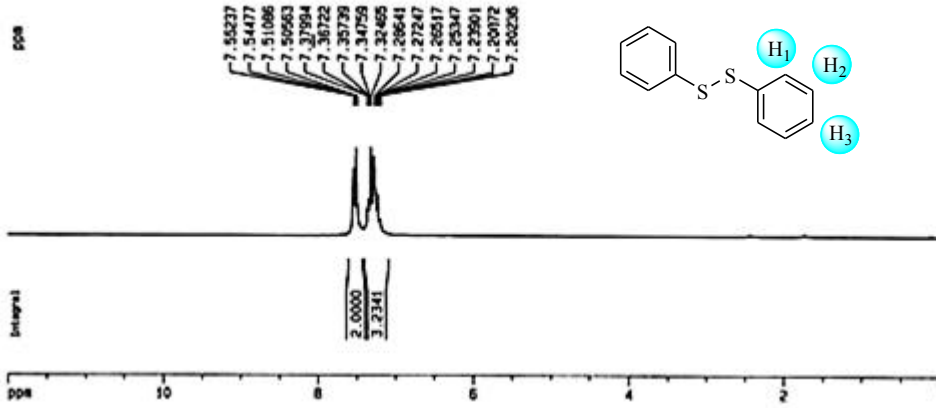
3.10.1. Difenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

Difenildisülfür'ün IR spektrumu incelendiğinde, aromatik C-H bağ gerilme titreşim pikleri 3071 cm^{-1} , Ar-S yapısı için C-S bağ gerilme titreşimine ait olan pik 693 cm^{-1} , S-S bağ gerilme titreşimine ait olan pik 464 cm^{-1} 'de gözlendi (Şekil 3.79).



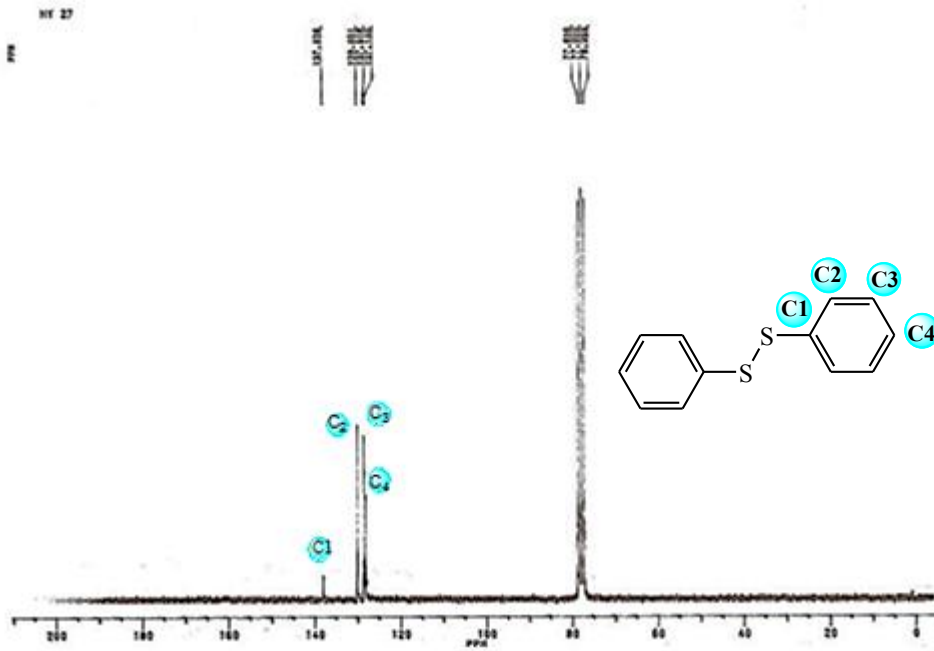
Şekil 3.79. Difenildisülfür için IR spektrumu

Şekil 3.80'de $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu incelendiğinde, H₁ nolu hidrojen atomlarına ait pikleri 7,55-7,50 ppm, H₂ nolu hidrojen atomlarına ait pikleri 7,38-7,32 ppm, H₃ nolu hidrojen atomlarına ait pikleri 7,29-7,20 ppm aralığında gözlendi.



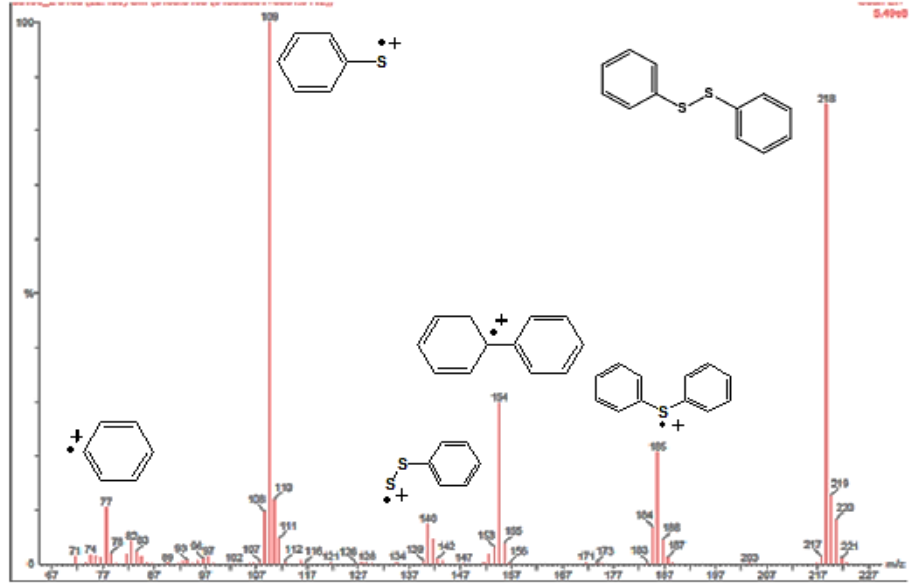
Şekil 3.80. Difenildisülfür için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

Şekil 3.81’de $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu incelendiğinde, C_1 nolu karbonlara ait pik 137,02 ppm, C_2 nolu karbonlara ait pik 129,81 ppm, C_3 nolu karbonlara ait pik 127,64 ppm ve C_4 nolu karbonlara ait pik 127,16 ppm’de gözlemlendi. 137,02–127,16 ppm arasında gözlenen karbon atomlarına ait 4 adet pik yapıdaki aromatik halkaların varlığını desteklemektedir.



Şekil 3.81. Difenildisülfür için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

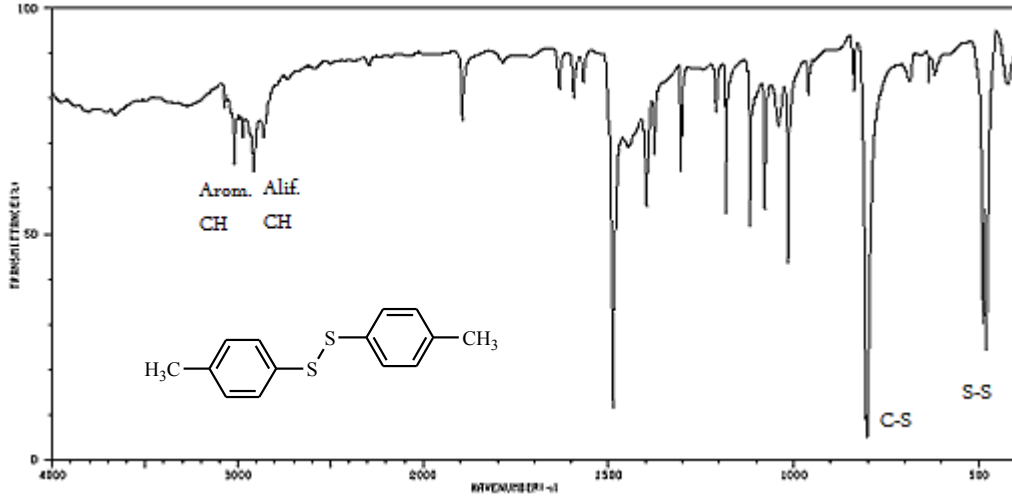
Şekil 3.82’de MS spektrumu incelendiğinde spektrumunun en sağında tanımlanan pik moleküle ait olup ($\text{M}^+ = 218$) bu moleküler iyonun parçalanması ile oluşturduğu gözlenen yeni katyonik radikallere ve/veya katyonlara ait pikler de bileşiğinin yapısını desteklemektedir.



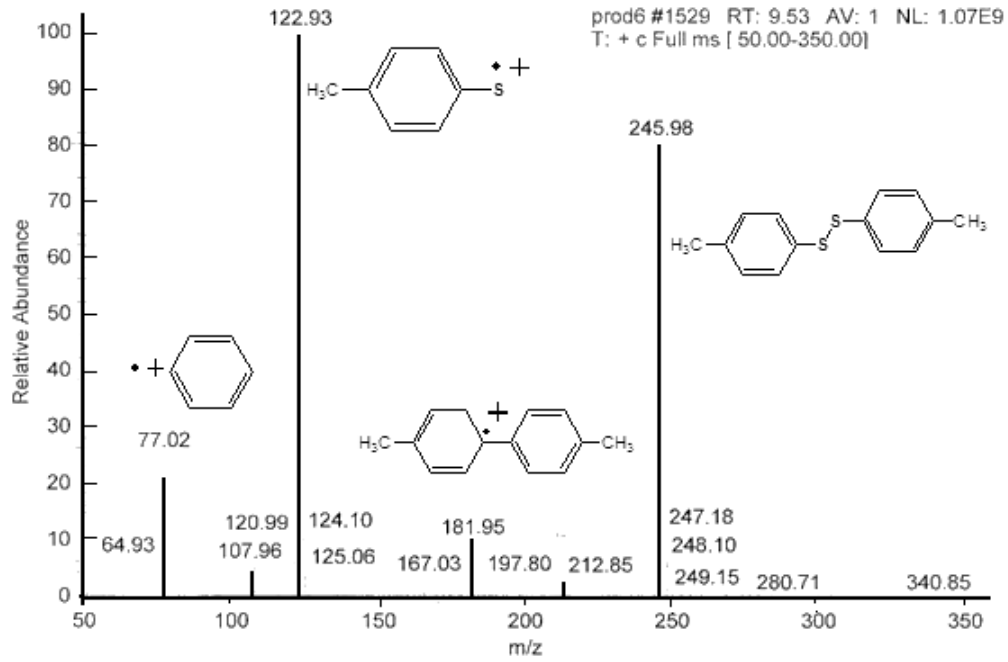
Şekil 3.82. Difenildisülfür için GC-MS spektrumu

3.10.2. 4,4'-Dimetildifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

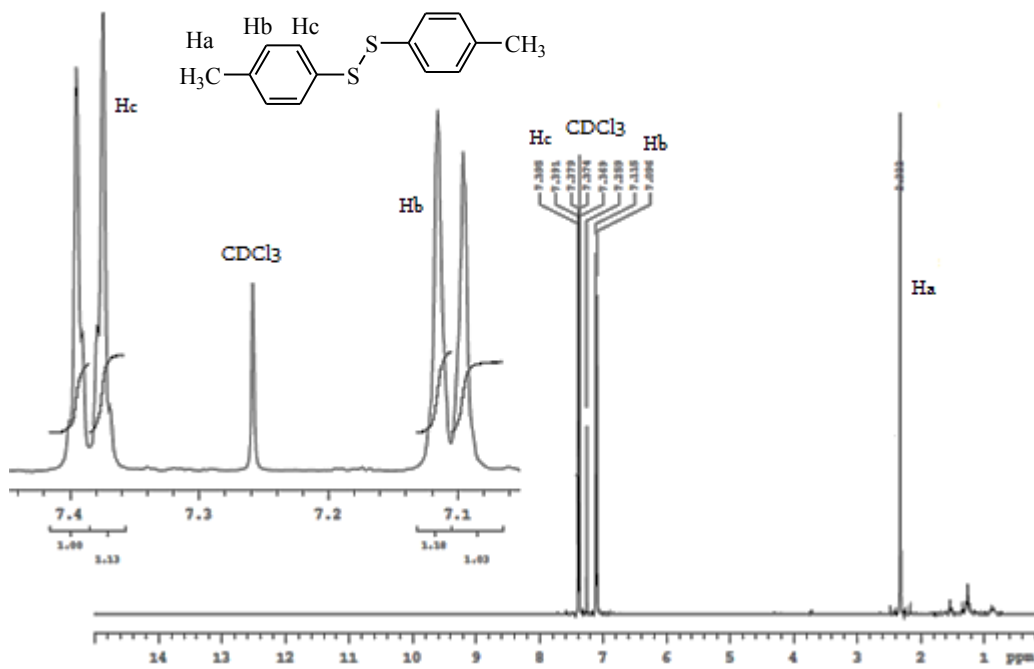
4,4'-Dimetildifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.83-Şekil 3.86'da verilmiştir.



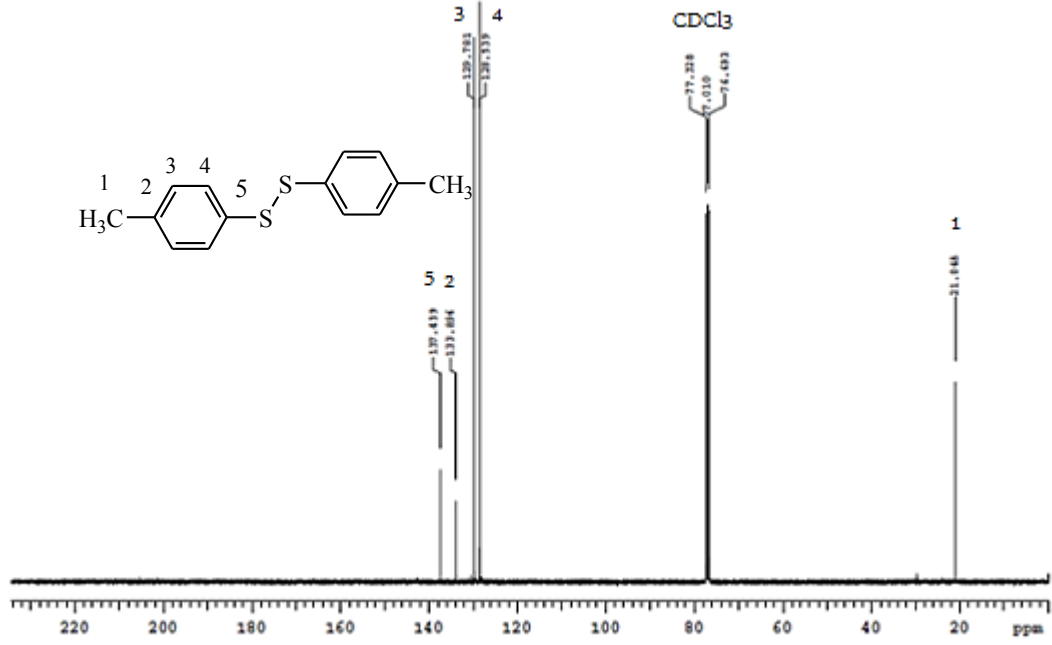
Şekil 3.83. 4,4'-Dimetildifenildisülfür için IR spektrumu



Şekil 3.84. 4,4'-Dimetildifenildisülür için GC-MS spektrumu



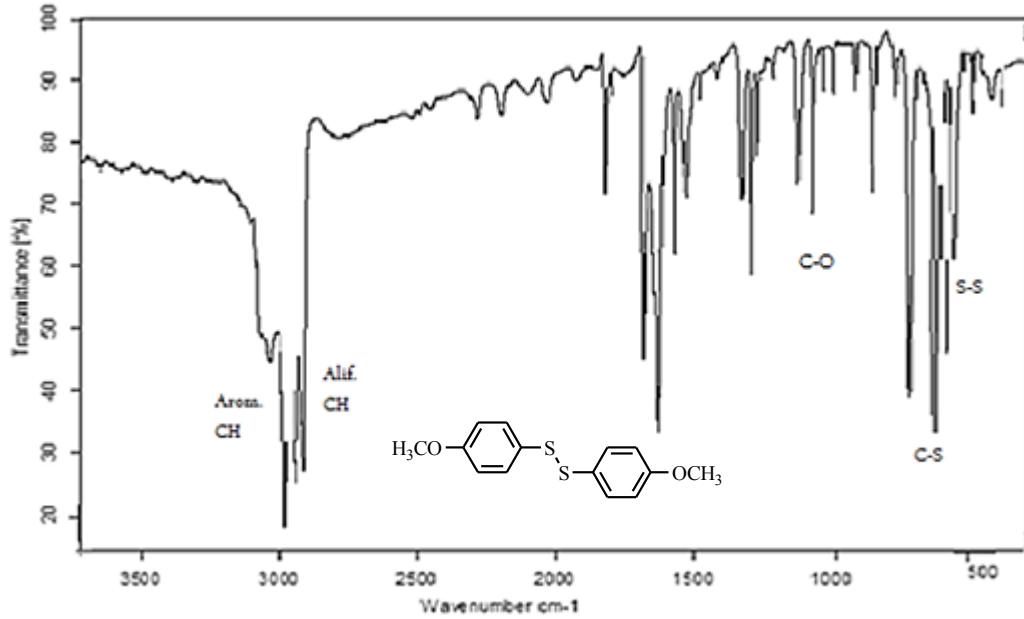
Şekil 3.85. 4,4'-Dimetildifenildisülür için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



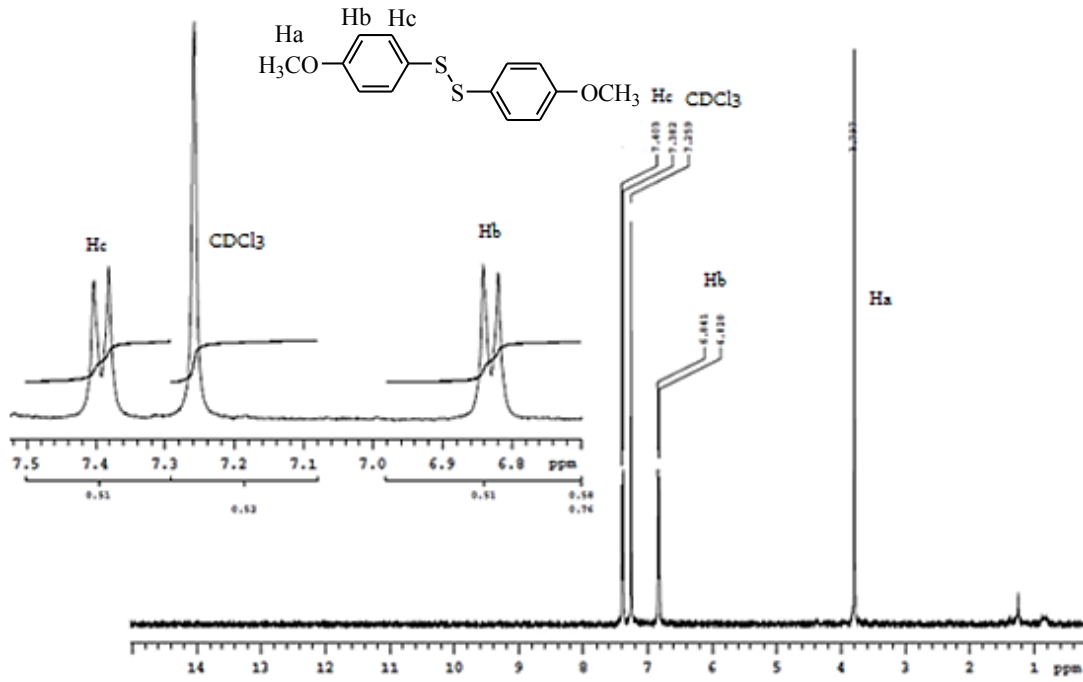
Şekil 3.86. 4,4'-Dimetildifenildisülür için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

3.10.3. 4,4'-Dimetoksidifenildisülüre ait spektroskopik çalışmalar

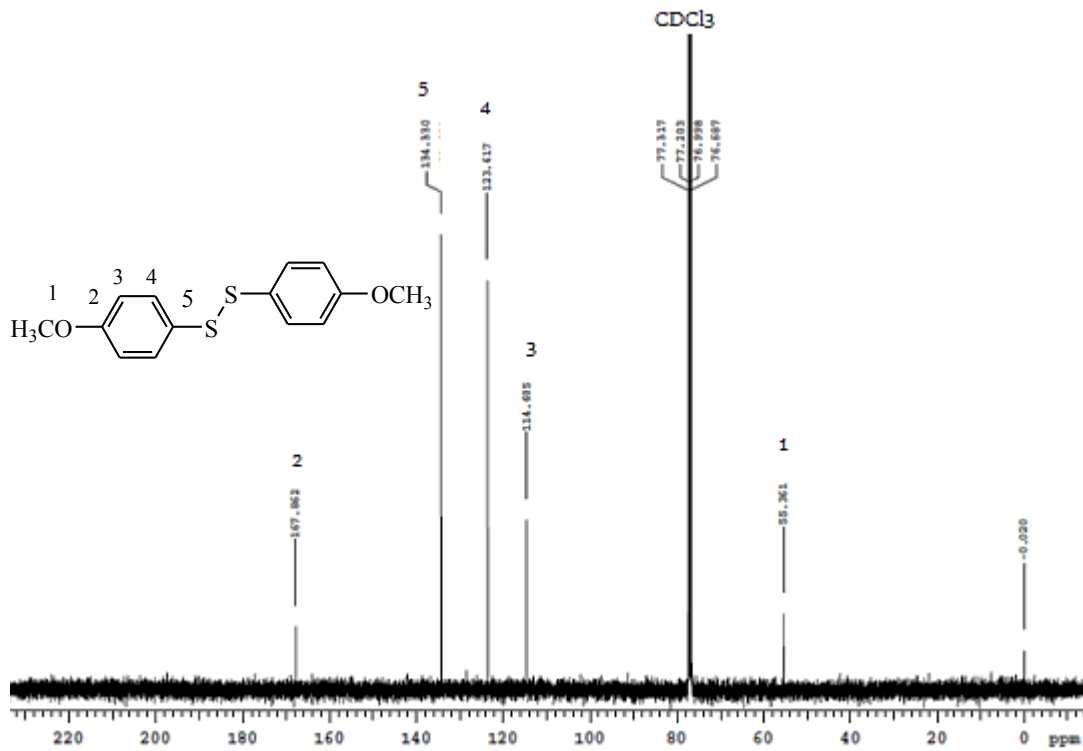
4,4'-Dimetoksidifenildisülüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.87-Şekil 3.89'da verilmiştir.



Şekil 3.87. 4,4'-Dimetoksidifenildisülür için IR spektrumu



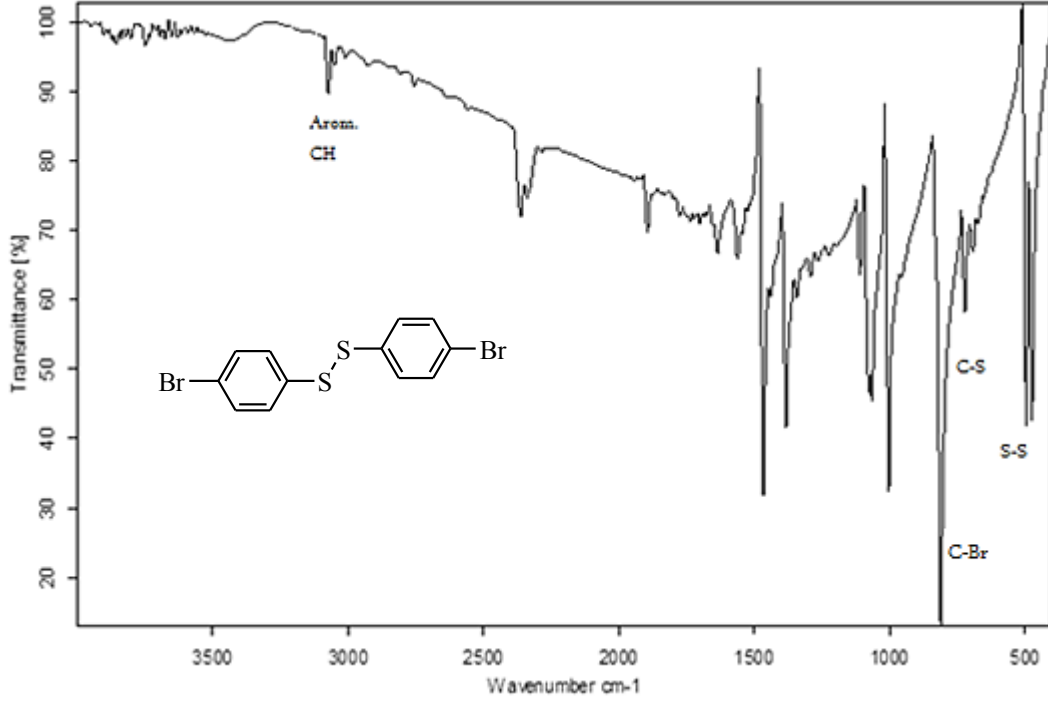
Şekil 3.88. 4,4'-Dimetoksifenildisülfür için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



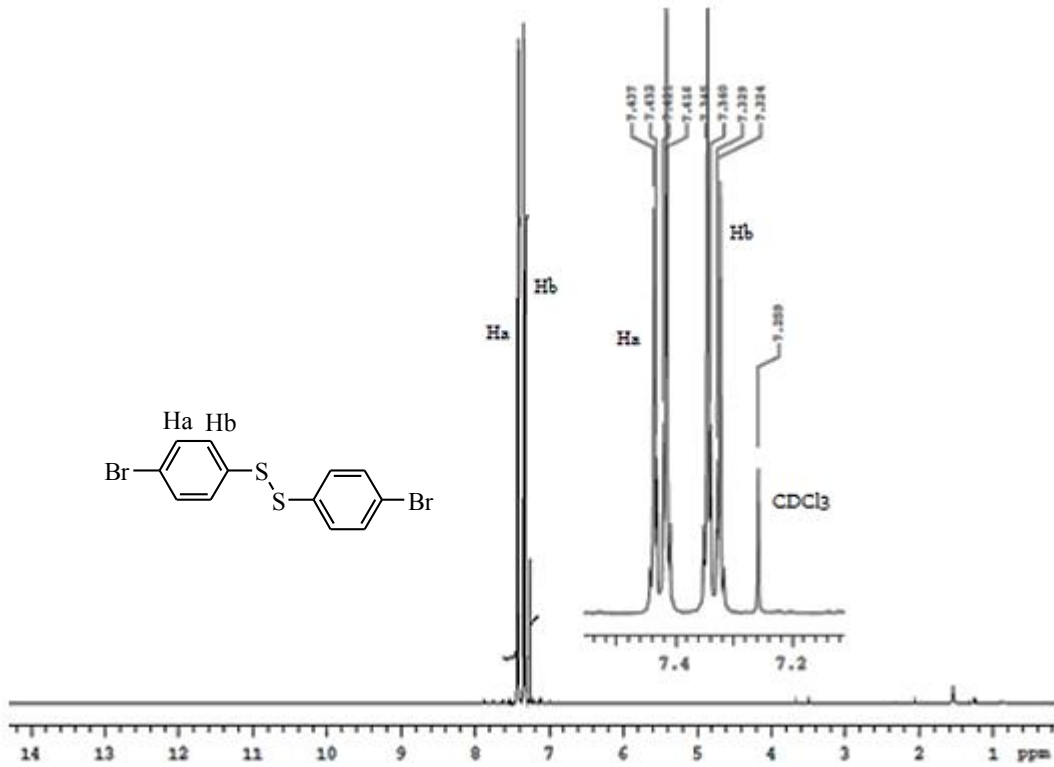
Şekil 3.89. 4,4'-Dimetoksifenildisülfür için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

3.10.4. 4,4'-Dibromdifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

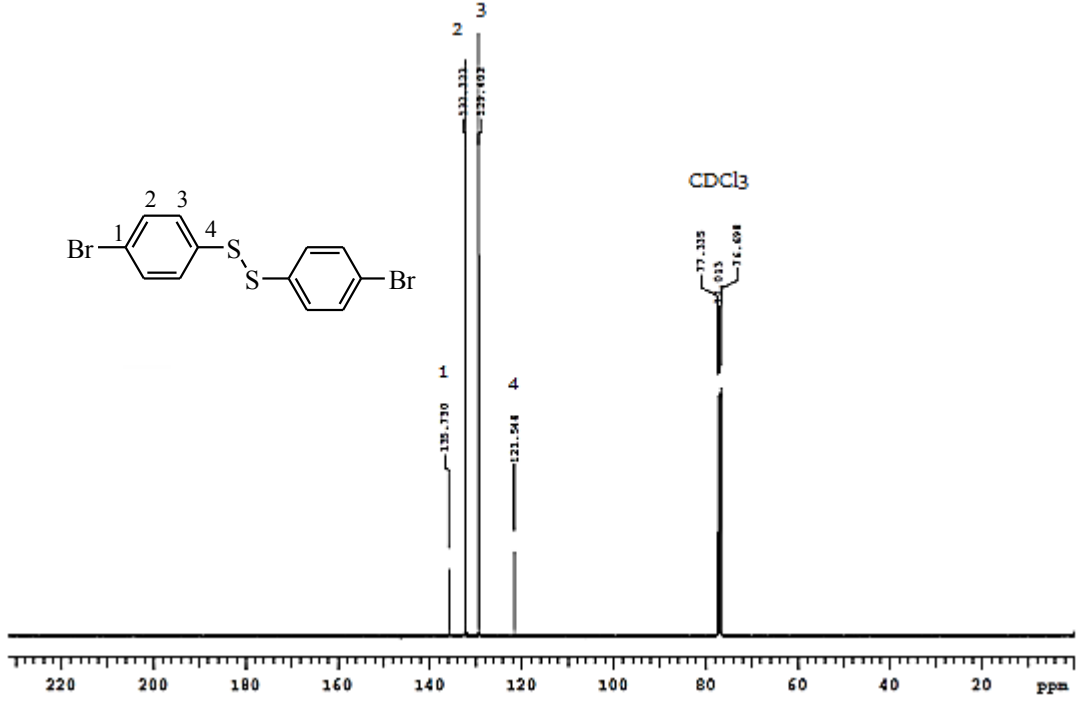
4,4'-Dibromdifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.90-Şekil 3.92'de verilmiştir.



Şekil 3.90. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için IR spektrumu



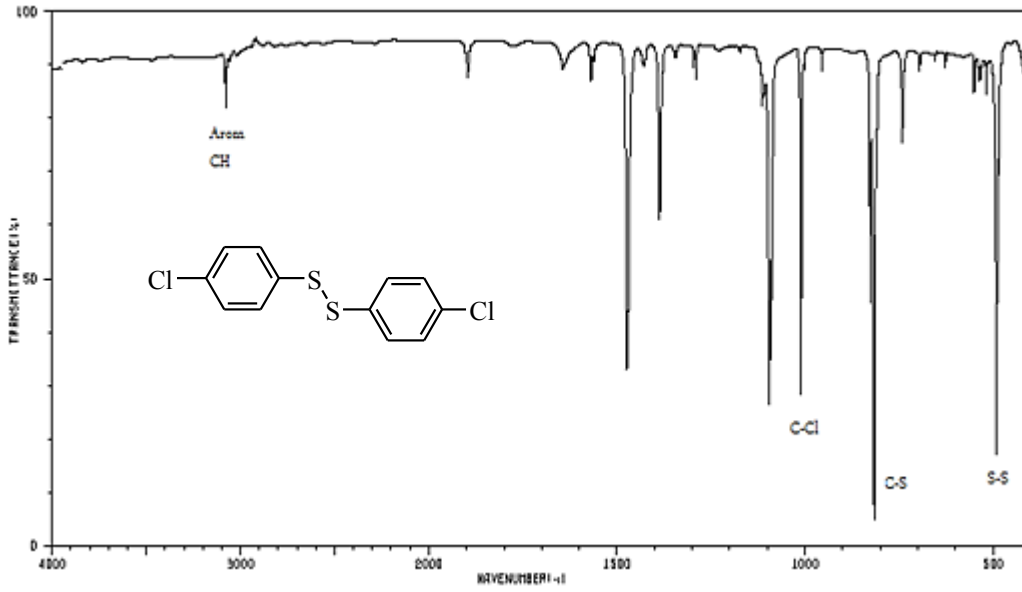
Şekil 3.91. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



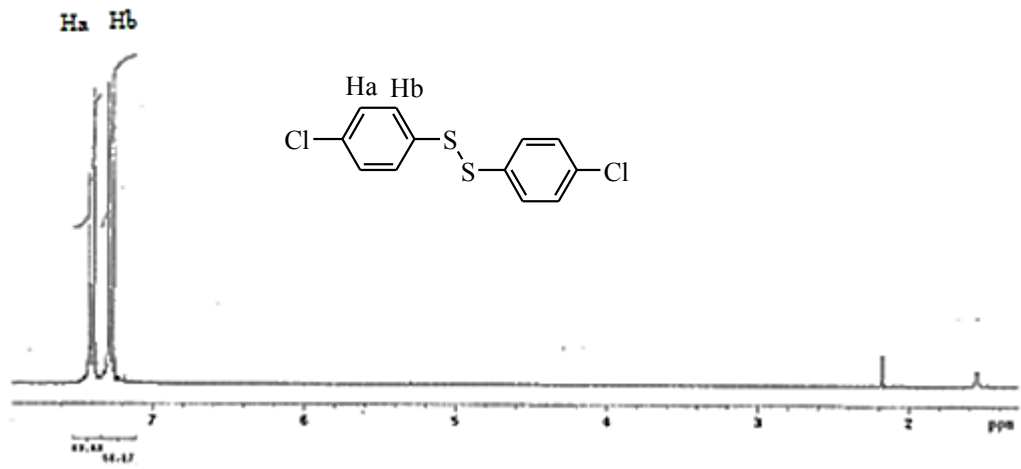
Şekil 3.92. 4,4'-Dibromdifenildisülfür için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

3.10.5. 4,4'-Diklordifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

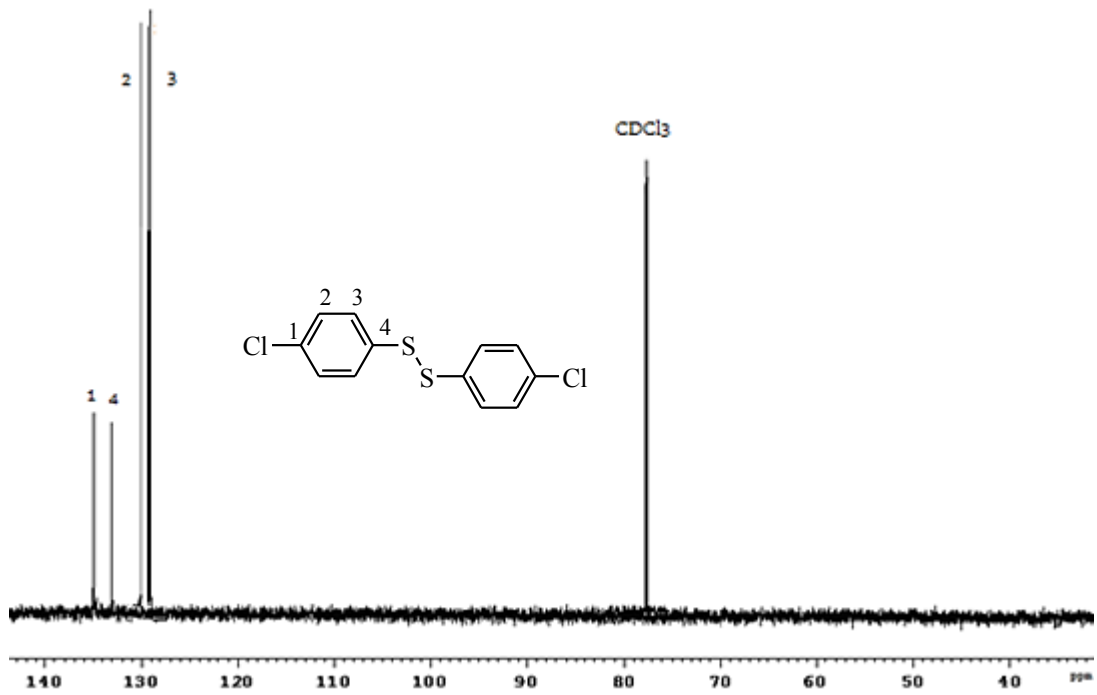
4,4'-Diklordifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.93-Şekil 3.95'de verilmiştir.



Şekil 3.93. 4,4'-Diklordifenildisülfür için IR spektrumu



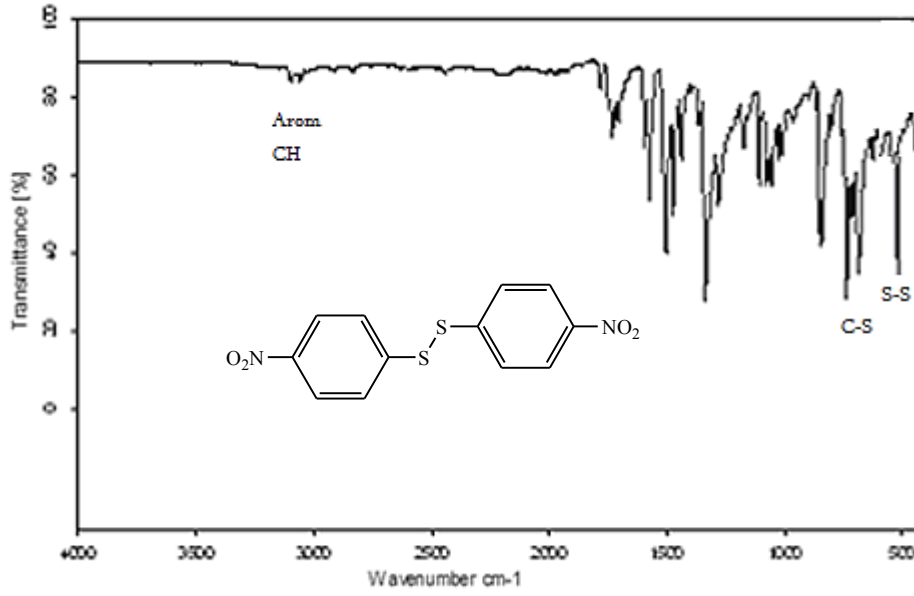
Şekil 3.94. 4,4'-Diklordifenildisülfür için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



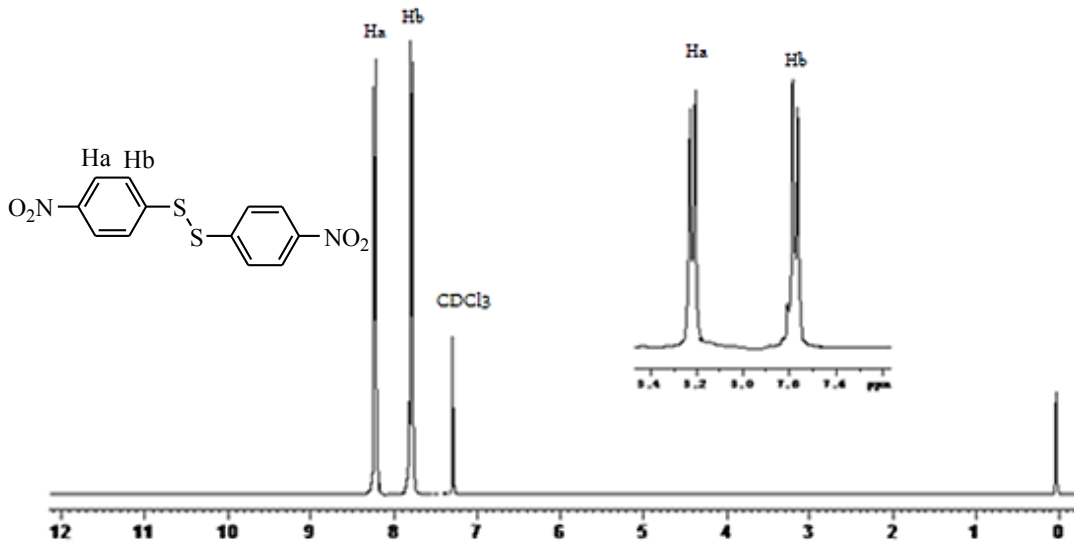
Şekil 3.95. 4,4'-Diklordifenildisülfür için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

3.10.6. 4,4'-Dinitrodifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

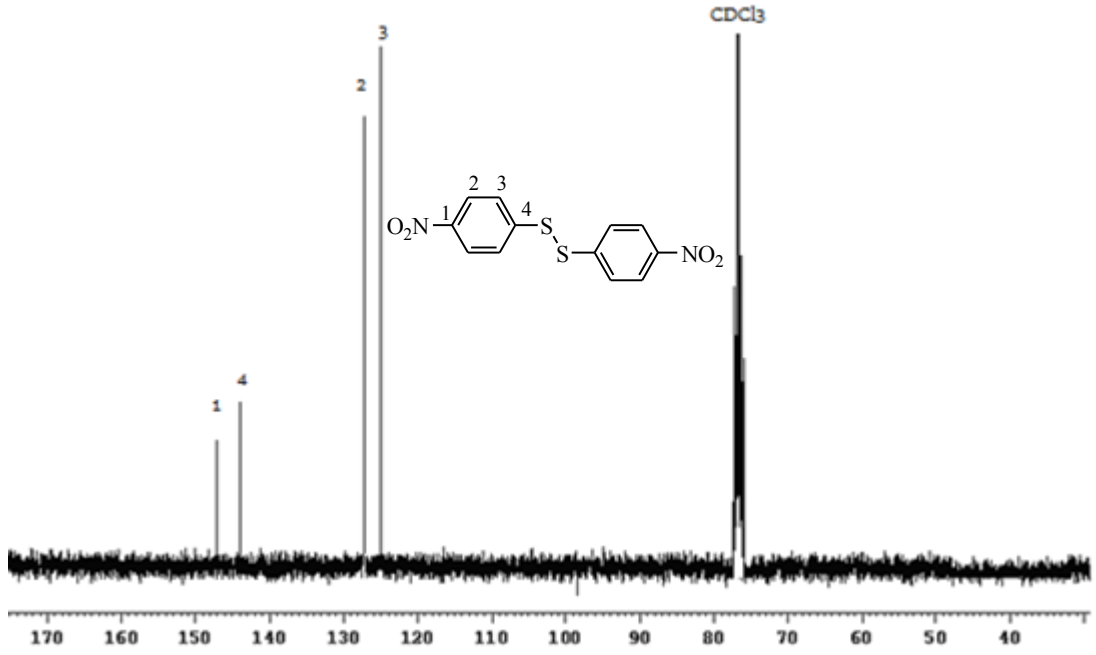
4,4'-Dinitrodifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.96-Şekil 3.98'de verilmiştir.



Şekil 3.96. 4,4'-Dinitrodifenildisülfür için IR spektrumu



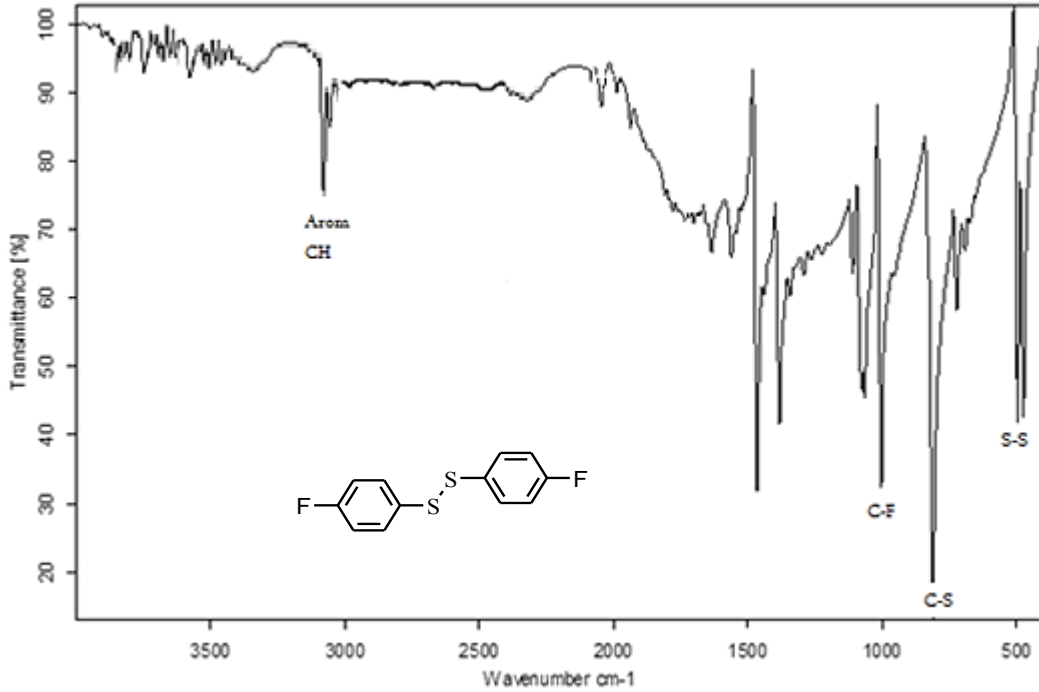
Şekil 3.97. 4,4'-Dinitrodifenildisülfür için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



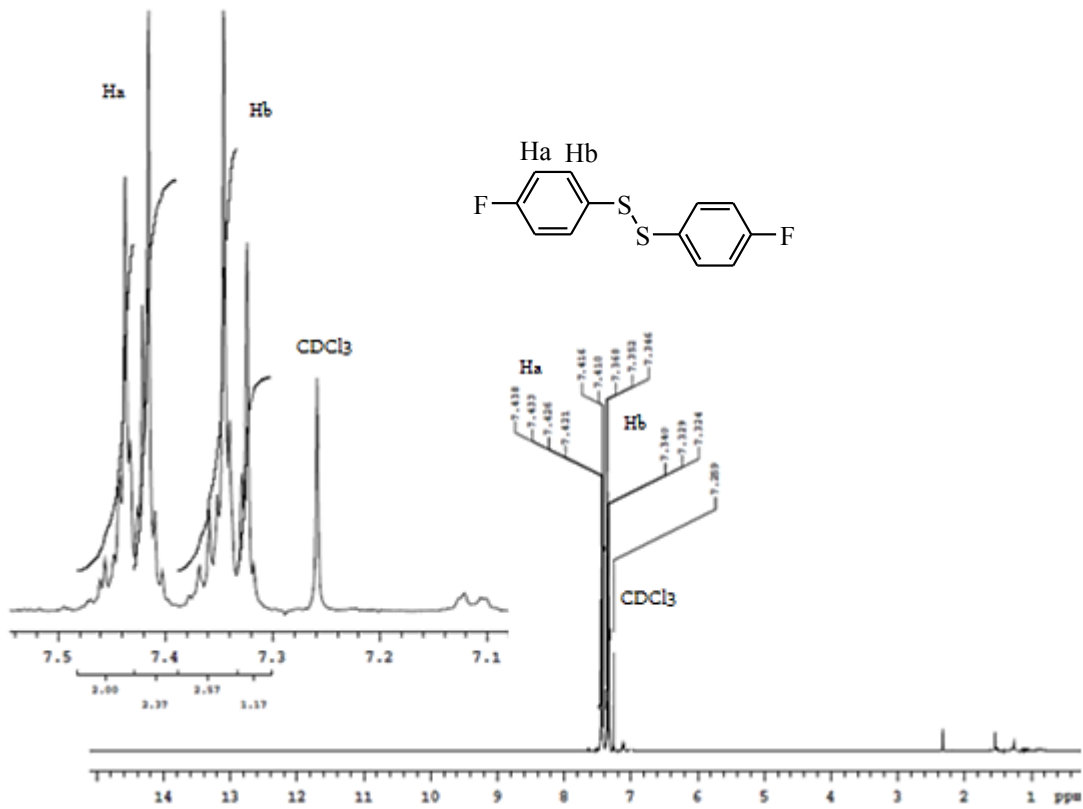
Şekil 3.98. 4,4'-Dinitrodifenildisulfür için ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

3.10.7. 4,4'-Diflördifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

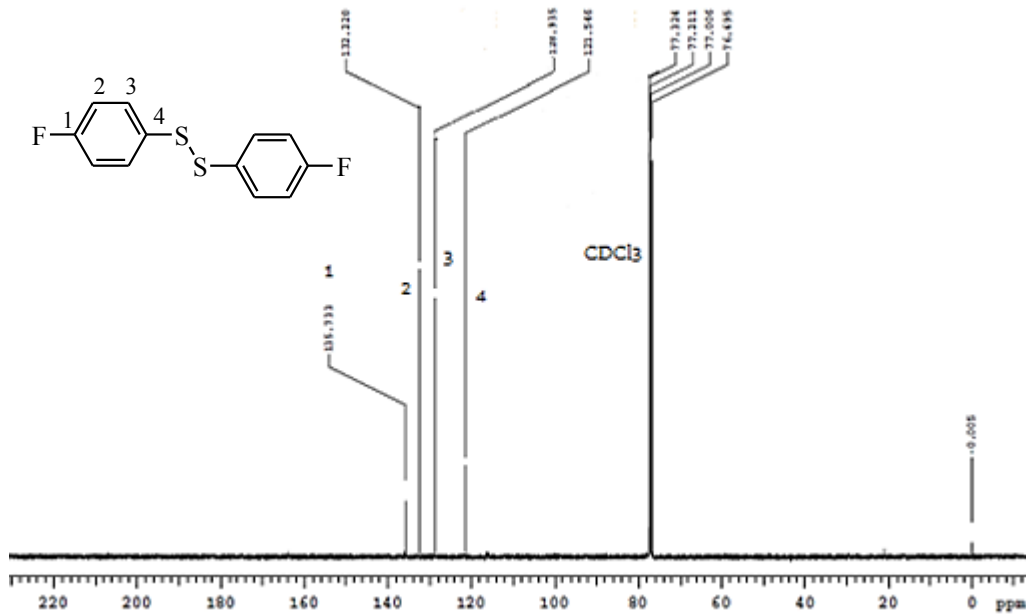
4,4'-Diflördifenildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.99-Şekil 3.101'de verilmiştir.



Şekil 3.99. 4,4'-Diflördifenildisulfür için IR spektrumu



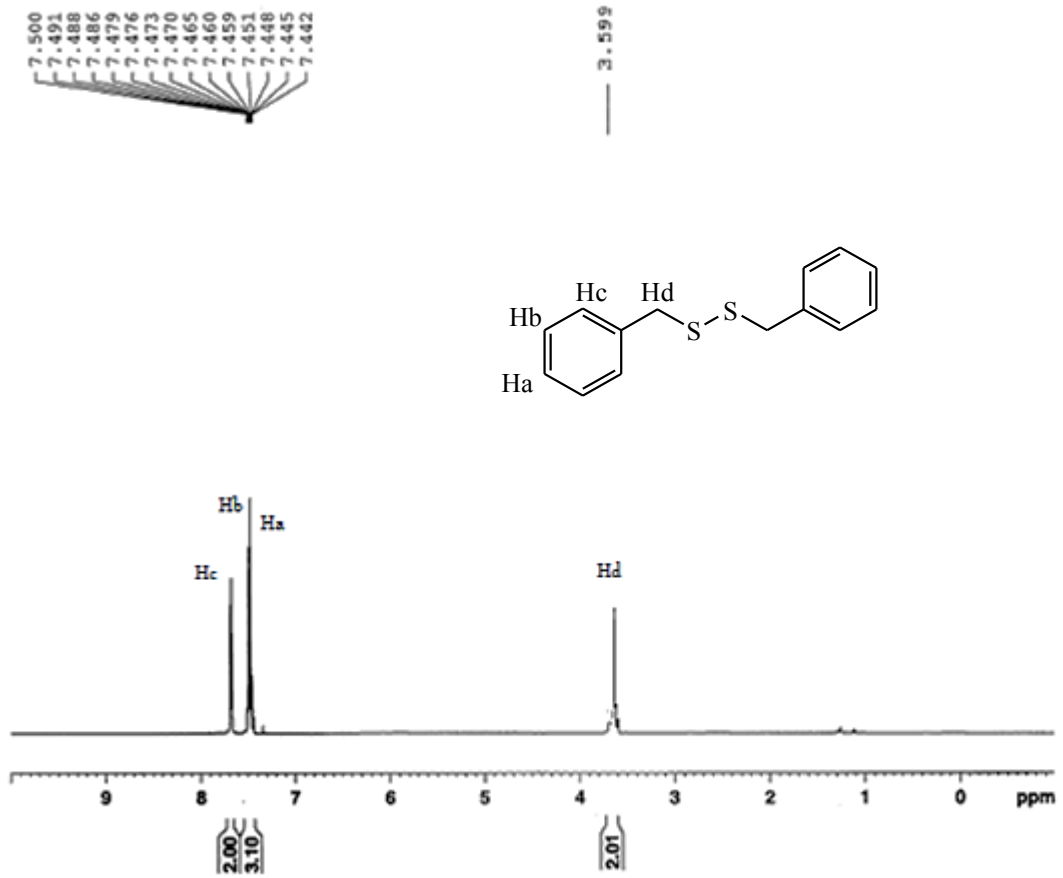
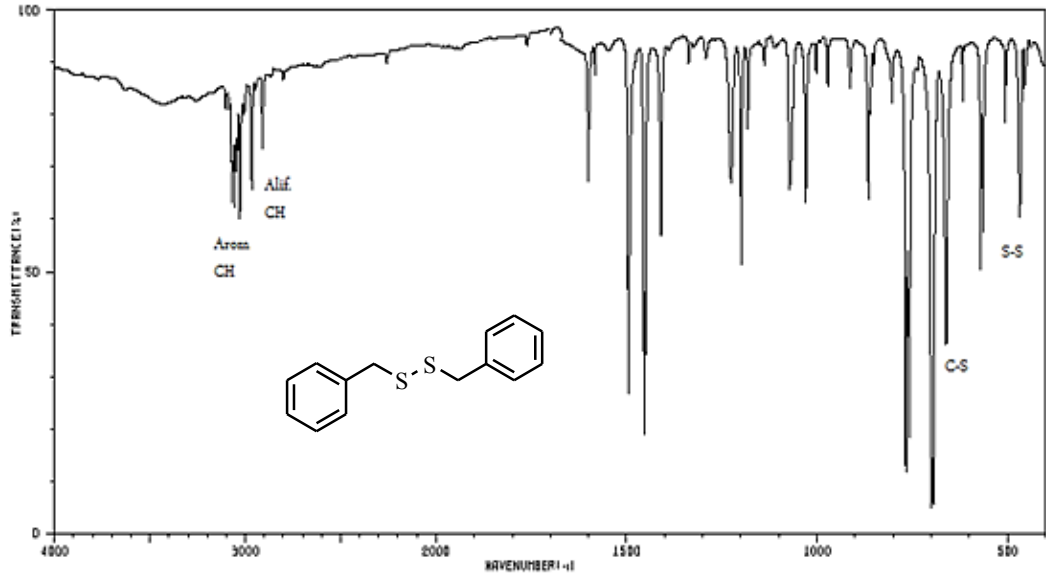
Şekil 3.100. 4,4'-Diflorodifenildisülür için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

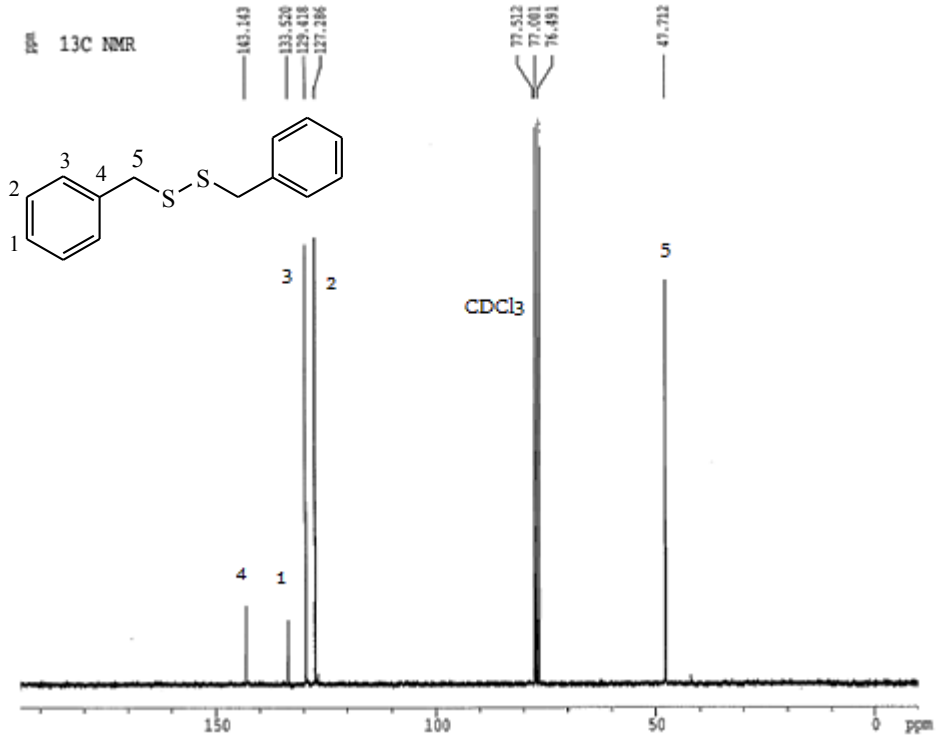


Şekil 3.101. 4,4'-Diflorodifenildisülür için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

3.10.8. Dibenzildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

Dibenzildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.102-Şekil 3.104’de verilmiştir.

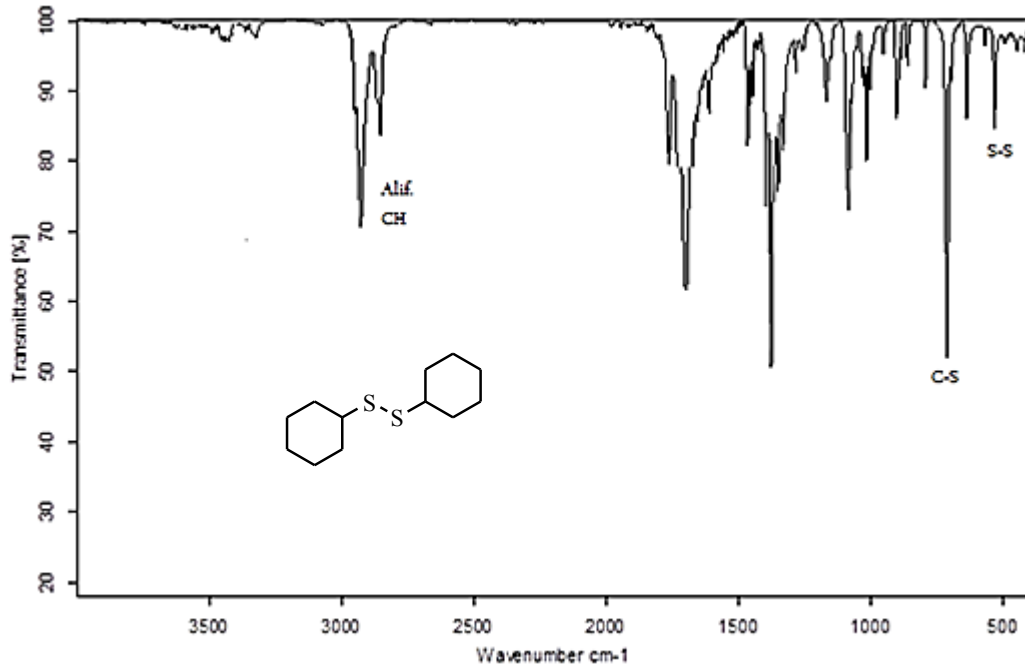




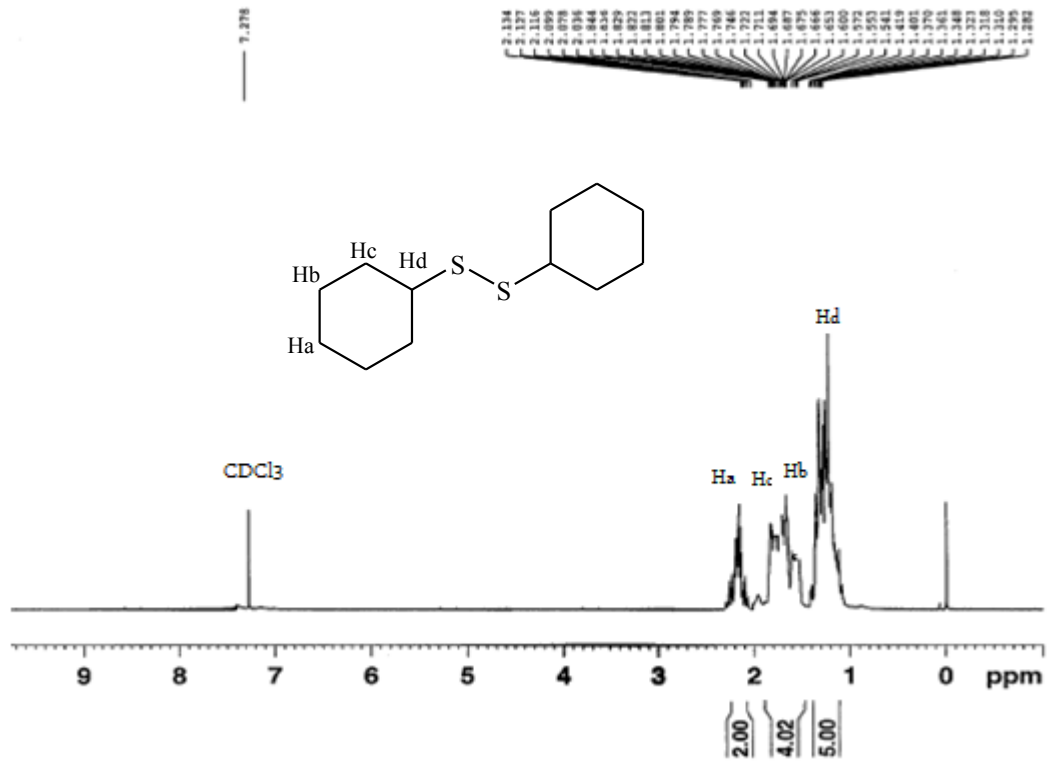
Şekil 3.104. Dibenzildisülfür için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

3.10.9. Disikloheksildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

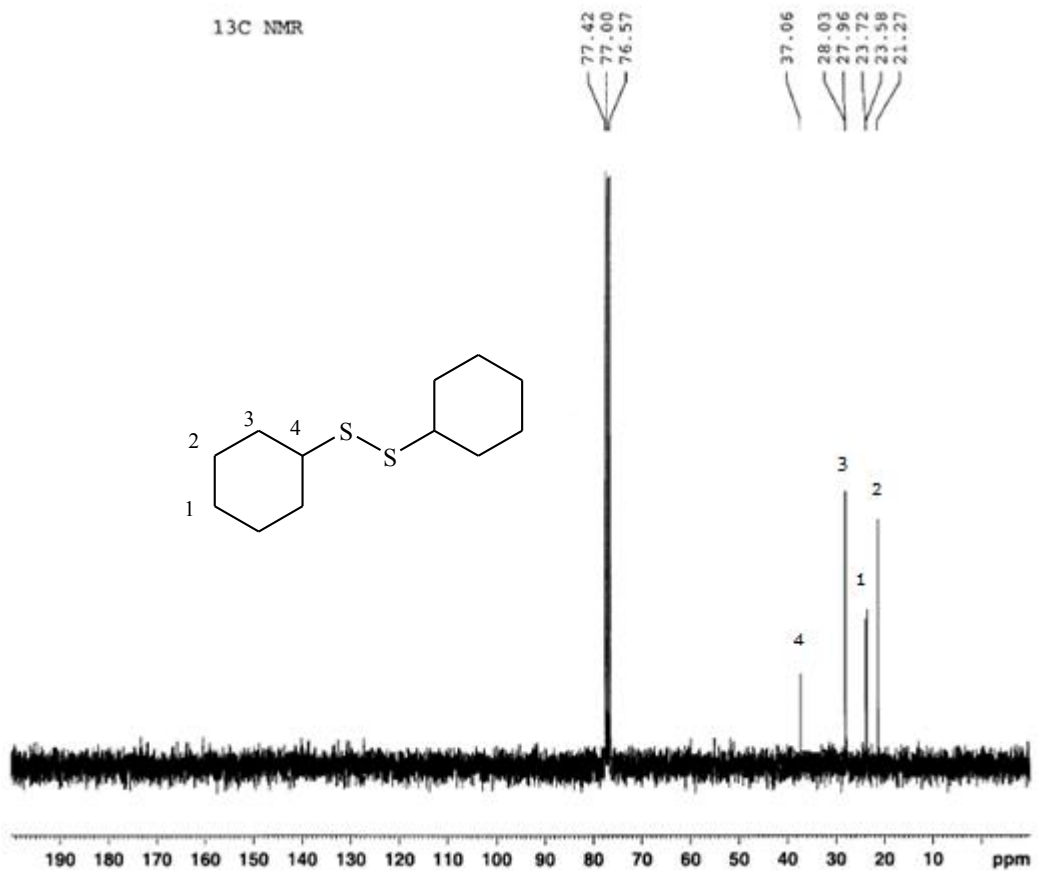
Disikloheksildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar **Şekil 3.105-Şekil 3.107**'de verilmiştir.



Şekil 3.105. Disikloheksildisülfür için IR spektrumu



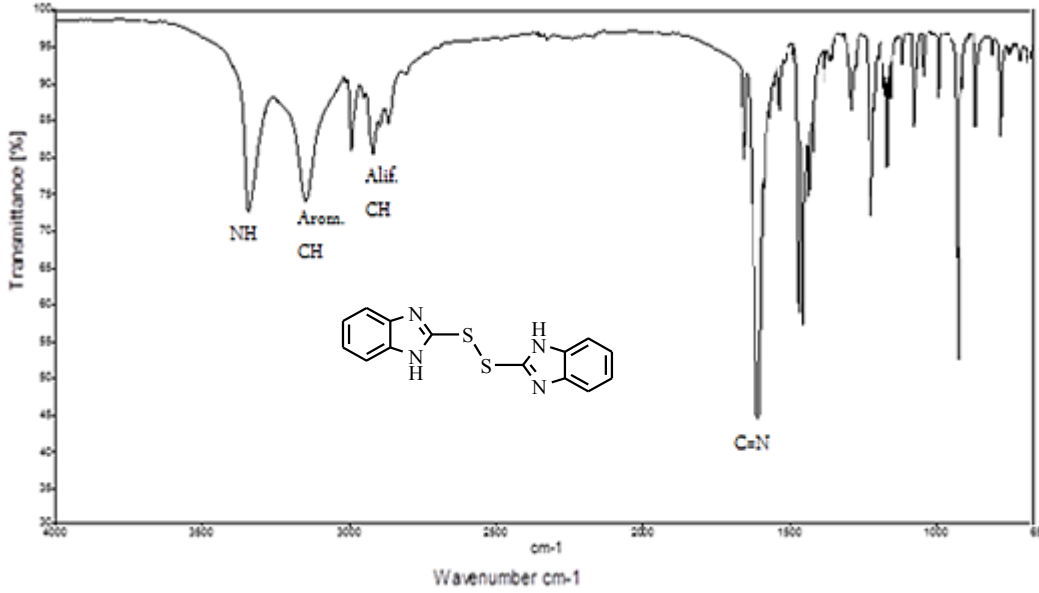
Şekil 3.106. Disikloheksildisulfür için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



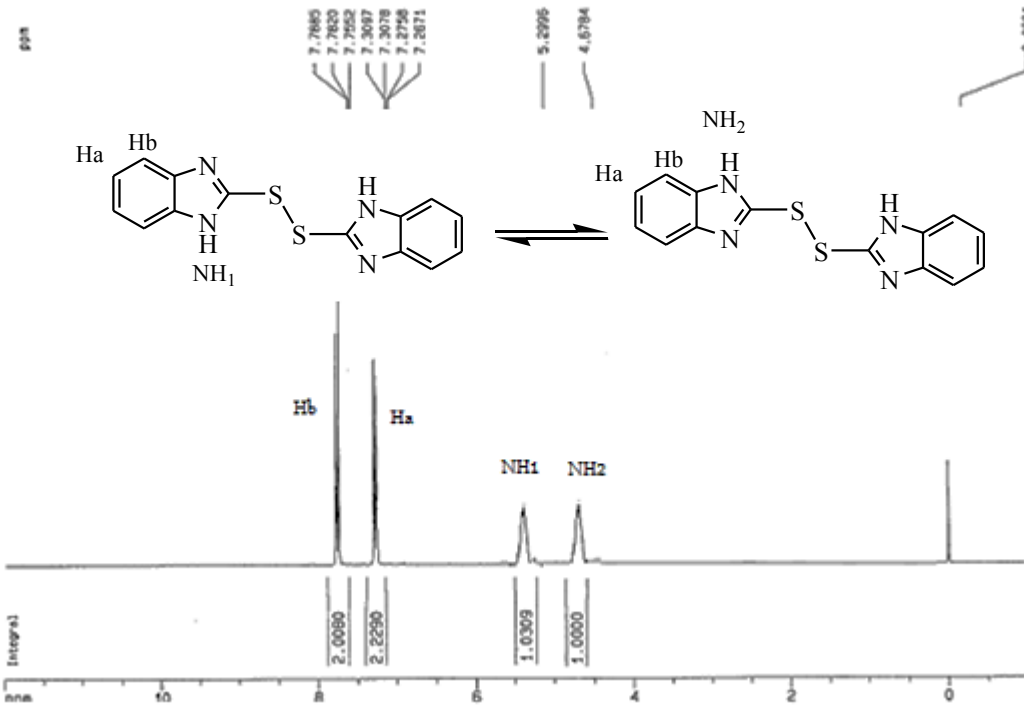
Şekil 3.107. Disikloheksildisulfür için $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)

3.10.10. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar

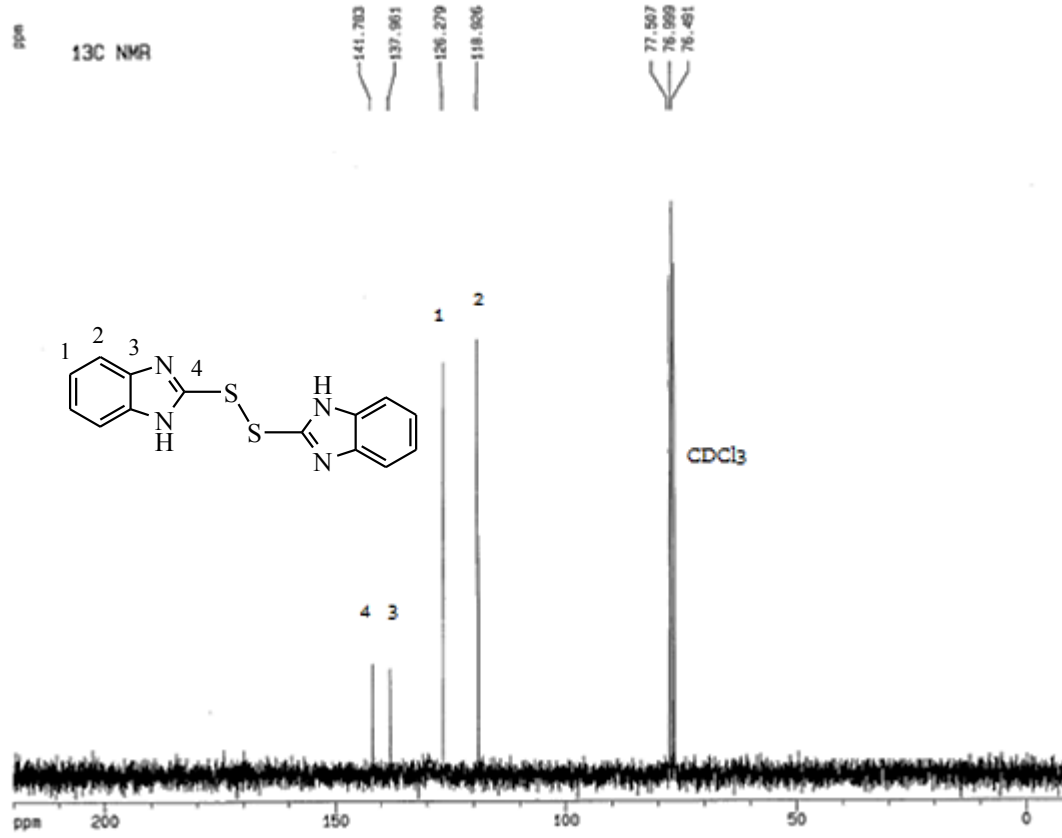
2,2'-Dibenzimidazolildisülfüre ait spektroskopik çalışmalar Şekil 3.108-Şekil 3.110'da verilmiştir.



Şekil 3.108. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfür için IR spektrumu



Şekil 3.109. 2,2'-Dibenzimidazolildisülfür için ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

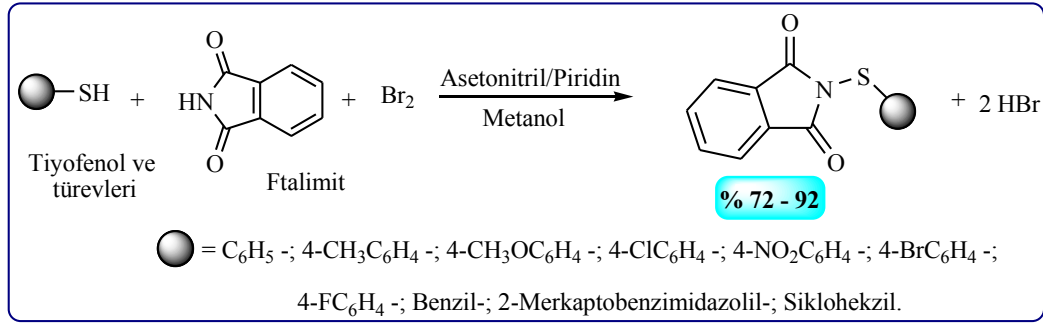


Şekil 3.110. 2,2'-Dibenzimidazolidisulfür için ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

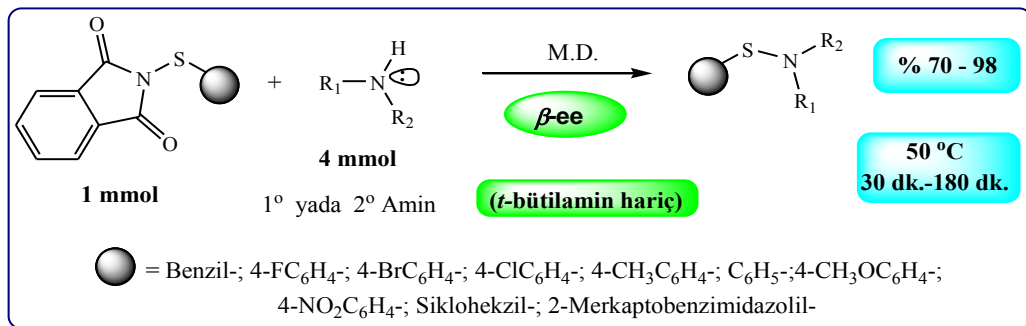
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sülfenamidlerin Sentezi

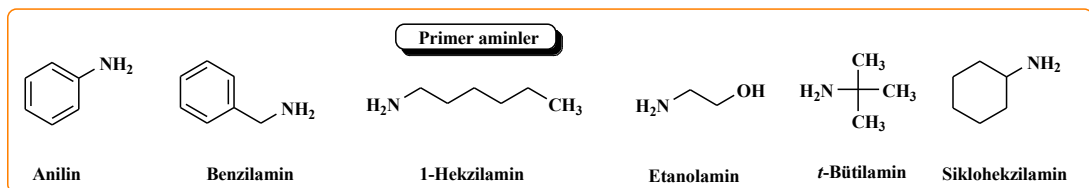
* Deneyimizin ilk basamağında 4-süstitüe tiyofenol, ftalimit ve bromun asetonitrildeki çözeltisi ile yola çıkılarak karşılık gelen 10 farklı sülfenimitler (tiyoftalimitler) % 72-92 arası verim ile sentezlendi.

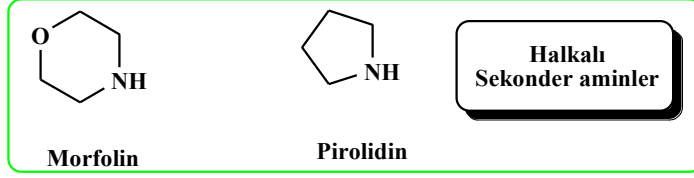
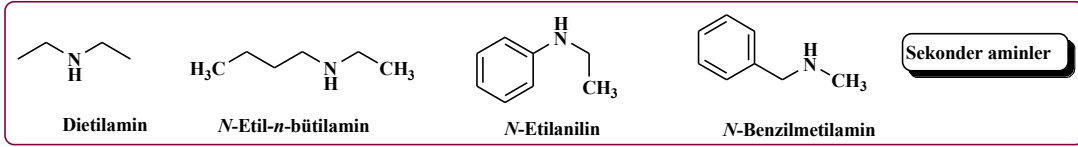


* Daha sonra sentezlenen bu sülfenimitler, alifatik (1° ve 2°) aminler, aromatik (1° ve 2°) aminler ve halkalı aminlerin *mikrodalga yardımıyla* tepkimesi sonucu karşılık gelen *sülfenamidler* 50 °C'de β -etoksietanol varlığında % 70-98 arası verim ile sentezlendi.

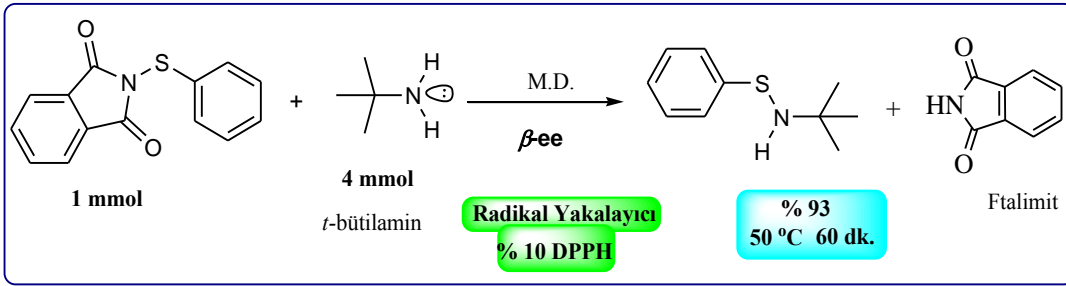


* **Kullanılan aminler;**





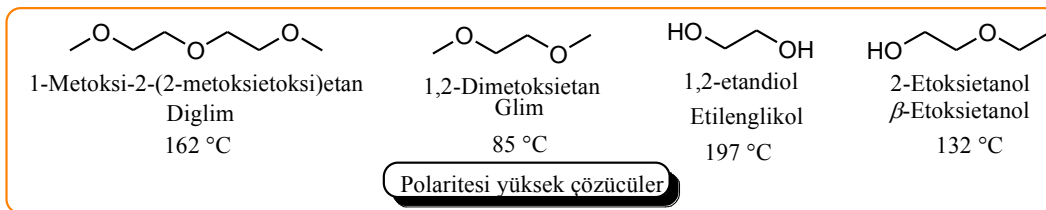
* *t*-Bütülinin 10 farklı sülfenimit ile mikrodalgadaki tepkimesi incelendiğinde; sadece *N*-(feniltiyo)ftalimitle radikal yakalayıcı olan DPPH varlığındaki tepkimesi sonucunda karşılık gelen *N*-(Feniltiyo)-*N*-(*t*-butil)amin sentez edildi.



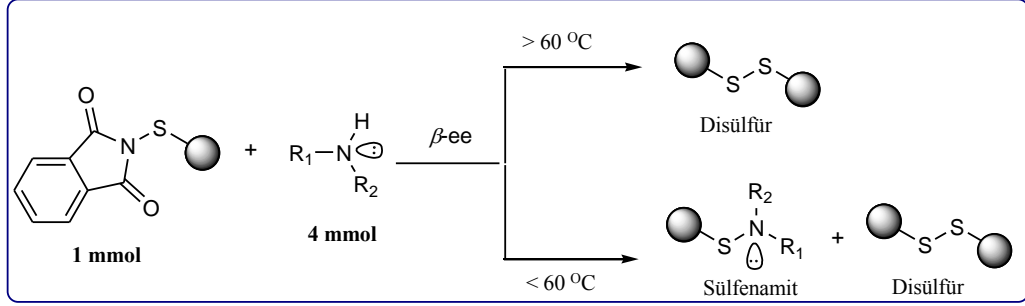
* Polaritesi yüksek olan çözücüler varlığında yapılan denemeler **Çizelge 4.1**'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı çözücülerde yapılan denemeler

<i>N</i> -(Feniltiyo) Ftalimit, mmol	Sikloheksil Amin, mmol	Süre, dk.	Sıcaklık, °C	Çözücü	% Verim
1,0	4,0	60	50	β -Etoksietanol	92
1,0	4,0	60	50	Etilenglikol	64
1,0	4,0	60	50	Diglim	71
1,0	4,0	60	50	Glim	75



* Tepkime şartlarında dikkat edilmesi gereken önemli bir husus sıcaklığın 60 °C'nin üstünde olmaması gerekir. Eğer sıcaklık 60 °C'nin üstüne çıktığında disülfür oluşmaktadır.



4.2. Sülfenamitlerin Spektroskopik Yöntemlere Ait Çizelgeler

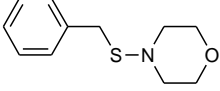
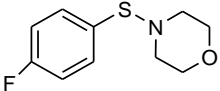
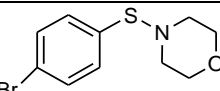
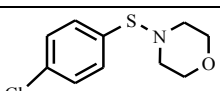
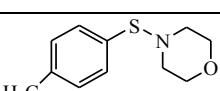
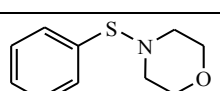
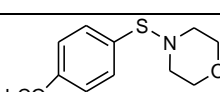
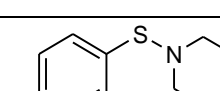
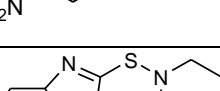
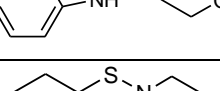
* Elde edilen tüm ürünler kromatografik olarak saflaştırılarak spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. Çizelge 4.2’de morfolin hariç diğer aminlerden elde edilen sülfenamitlere ait karakteristik IR titreşim değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Morfolin hariç diğer aminlerden elde edilen sülfenamitler için karakteristik IR titreşim değerleri (cm^{-1})

Ürün	ν_{CH} (Arom.)	ν_{CH} (Alif.)	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{S-N}}$	$\nu_{\text{C-S}}$	Spesifik Titreşimler
	3128- 3068	2978- 2871	3412	1104	828	673	$\nu_{\text{C-Cl}}$: 924
	3084	2987- 2845	3372	1113	872	686	-
	3073	2928- 2855	3454	1085	953	697	-
	3055	2952- 2824	3420	1058	965	644	$\nu_{\text{C-F}}$: 1174
	3132- 3094	2968- 2883	-	1082	983	718	$\nu_{\text{C-Cl}}$: 947
	3127- 3098	2983- 2879	-	1072	893	688	-
	3121- 3087	2952- 2872	-	1038	871	683	-
	3042	2924- 2853	3351	1078	914	689	-

Çizelge 4.3’de morfolinden elde edilen sülfenamlere ait karakteristik IR titreşim değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Morfolinden elde edilen sülfenamlar için karakteristik IR titreşim değerleri (cm⁻¹)

Ürün	ν_{CH} (Arom.)	ν_{CH} (Alif.)	ν_{C-N}	ν_{C-O}	ν_{S-N}	ν_{C-S}	Spesifik Titreşimler
	3057- 3025	2961- 2852	1197	1067	970	659	-
	3169- 3068	-	1155	1110	930	743	ν_{C-F} : 1012
	3147- 3052	2977- 2852	1160	1108	897	718	ν_{C-Br} : 638
	3124	2974- 2884	1024	1132	845	684	ν_{C-Cl} : 918
	3145- 3085	2988- 2863	1125	1084	914	723	-
	3124- 3065	2984- 2845	1105	1048	875	684	-
	3109- 3068	2964- 2876	1174	1073	962	705	ν_{C-O} : 1287
	3110- 3030	-	1186	1087	1000	683	ν_{Ar-NO_2} (asim, sim) : 1501-1363
	3141	2986- 2860	1105	1016	897	714	ν_{NH} : 3335 $\nu_{C=N}$: 1574
	-	2992- 2863	1019	1113	877	703	-

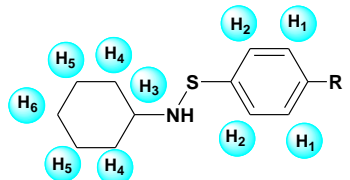
Çizelge 4.4'de morfolinden elde edilen sülfenamit bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Morfolinden elde edilen sülfenamitler için ¹H-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

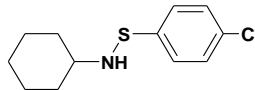
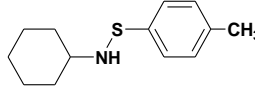
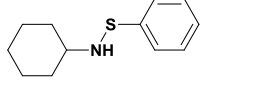
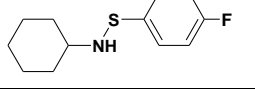
Bileşik	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	Spesifik
	3,46- 3,78 (t)	2,64- 2,96 (t)	7,34- 7,38 (dd)	7,22- 7,28 (dd)	1,54 (s, CH ₂)
	3,32- 3,57 (t)	2,84- 3,09 (t)	7,06- 7,23 (d)	7,37- 7,54 (d)	-
	3,42- 3,65 (t)	2,83- 3,14 (t)	7,19- 7,23 (d)	7,33- 7,37 (d)	-
	3,62- 3,74 (t)	3,14- 3,26 (t)	7,43- 7,58 (d)	7,72- 7,87 (d)	-
	3,41- 3,55 (t)	2,82- 2,96 (t)	7,34- 7,39 (d)	7,22- 7,27 (d)	1,86 (s)
	3,37- 3,52 (t)	2,78- 2,92 (t)	7,36- 7,41 (dd)	7,21- 7,29 (m)	-
	3,77- 3,79 (t)	3,16- 3,19 (t)	7,48- 7,54 (d)	6,82- 6,89 (d)	2,38 (s)
	3,74- 3,78 (t)	3,35- 3,39 (t)	7,34- 7,37 (d)	8,12- 8,14 (d)	-
	3,70- 3,78 (t)	3,44- 3,52 (t)	7,35- 7,42 (m)	7,29- 7,34 (m)	6,36; 6,93 (s,NH)
	3,65- 3,88 (t)	3,04- 3,28 (t)	2,42- 2,72 (m)	1,80- 2,04 (m)	1,68-1,74 (m); 1,10-1,18 (m)

Çizelge 4.5'de sikloheksilaminden elde edilen sülfenamid bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sikloheksilaminden elde edilen sülfenamidler için $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

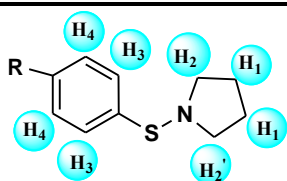


CDCl_3 'a ait pik yaklaşık 7,25 ppm'de gözlenir.
s: singlet **d:** dublet **t:** triplet
q: kuartet **p:** pentet
dd: dubletin dubleti **m:** multiplet

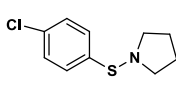
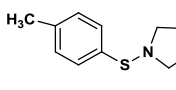
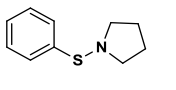
Bileşik	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	NH	R
	7,55- 7,61 (d)	7,26- 7,31 (d)	3,14- 3,12 (p)	1,60- 1,77 (m)	1,07- 1,26 (m)	1,48- 1,53 (m)	2,43 (s)	-
	7,27- 7,31 (d)	7,57- 7,61 (d)	4,08- 4,14 (p)	2,04- 2,11 (m)	1,62- 1,83 (m)	1,12- 1,36 (m)	3,04 (s)	2,41 (s)
	7,63- 7,70 (m)	7,76- 7,84 (m)	4,06- 4,18 (p)	2,12- 2,24 (m)	1,72- 1,92 (m)	1,21- 1,43 (m)	1,64 (s)	7,86- 7,88 (m)
	7,68- 7,76 (d)	7,43- 7,53 (d)	3,29 (p)	1,67- 1,84 (m)	1,28- 1,41 (m)	2,13- 2,07 (m)	3,98 (s)	-

Çizelge 4.6'da pirolidinden elde edilen sülfenamid bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.6. Pirolidinden elde edilen sülfenamidler için $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

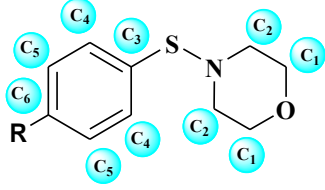
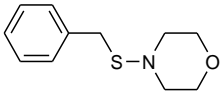
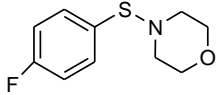
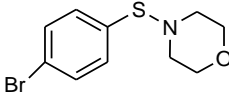
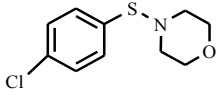
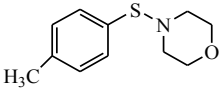
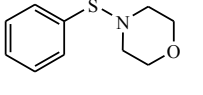
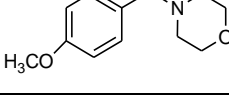
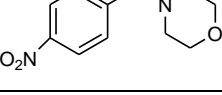
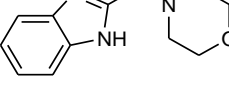
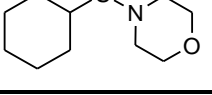


CDCl_3 'a ait pik yaklaşık 7,25 ppm'de gözlenir.
s: singlet **d:** dublet **t:** triplet **q:** kuartet **p:** pentet
dd: dubletin dubleti **m:** multiplet

Bileşik	H ₁	H ₂	H ₂	H ₃	H ₄	R
	1,81- 1,86 (t, 4H)	2,98- 3,02 (m, 2H)	3,29- 3,36 (m, 2H)	7,31- 7,34 (d, 2H)	7,68- 7,70 (d, 2H)	-
	1,71- 1,77 (t, 4H)	3,20- 3,25 (t, 4H)	-	7,70- 7,73 (d, 2H)	7,31- 7,34 (d, 2H)	2,43 (s, CH ₃)
	1,81- 1,87 (t, 4H)	2,98- 3,02 (m, 2H)	3,31- 3,36 (m, 2H)	7,68- 7,70 (d, 2H)	7,42- 7,45 (m, 3H)	

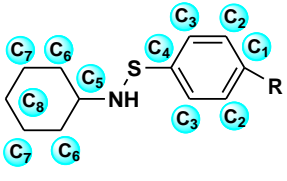
Çizelge 4.7'de morfolinden elde edilen sülfenamit bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.7. Morfolinden elde edilen sülfenamitler için ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

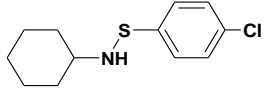
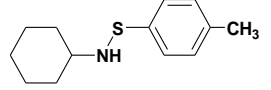
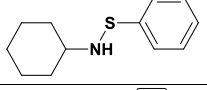
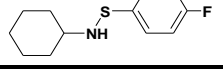
Bileşik	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	R	Spesifik
	(CDCl ₃ 'a ait üçlü pik 77,0 ppm'de gözlenir.)							
	66,8	58,1	127,4	128,7	129,4	137,4	-	43,3 -CH ₂
	66,9	47,7	135,4	130,9	123,4	161,3	-	-
	60,9	50,8	123,5	126,9	128,7	132,6	-	-
	66,7	47,7	131,6	132,5	129,5	135,3	-	-
	66,7	48,0	135,3	131,3	129,1	126,5	22,6	-
	58,2	48,9	139,4	133,3	125,1	131,3	-	-
	55,4	46,5	132,6	126,1	114,6	160,6	30,9	-
	55,7	42,7	130,1	126,6	121,0	145,1	-	-
	66,5	42,3	135,4	131,1	123,3	129,1	-	-
	71,6	61,6	46,3	42,3	32,1	25,8	-	-

Çizelge 4.8'de sikloheksilaminden elde edilen sülfenamid bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.8. Sikloheksilamindenelde edilen sülfenamidler için ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

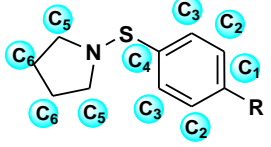


(CDCl₃'a ait üçlü pik 77,0 ppm'de gözlenir.)

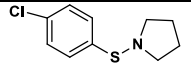
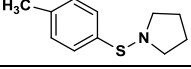
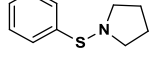
Bileşik	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	R
	142,4	125,7	129,4	141,0	55,0	36,4	28,0	21,3	-
	141,1	129,4	125,7	142,4	52,9	35,2	25,4	24,7	21,3
	133,9	123,2	132,3	148,5	51,1	30,2	26,3	25,3	-
	145,5	125,7	128,7	130,6	53,0	35,2	25,4	24,6	-

Çizelge 4.9'da pirolidinden elde edilen sülfenamid bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. Pirolidinden elde edilen sülfenamidler için ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

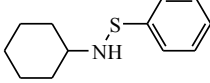
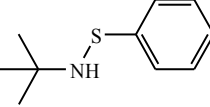
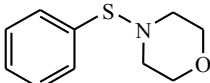
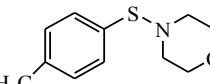
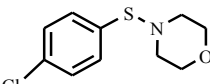


(CDCl₃'a ait üçlü pik 77,0 ppm'de gözlenir.)

Bileşik	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	R
	142,9	126,9	129,5	137,3	44,2	21,4	-
	133,5	127,3	129,4	143,1	47,7	24,9	21,3
	125,6	129,4	132,5	141,4	45,8	25,9	-

* Elde edilen bazı sülfenamid bileşiklerinin elementel analiz sonuçları **Çizelge 4.10**'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Sentezlenen sülfenamid bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül, M _A	% Sonuç Deneysel / Teorik			
		C	H	N	S
	C ₁₂ H ₁₇ NS 207	71,17 69,51	8,14 8,26	6,97 6,76	14,00 15,47
	C ₁₀ H ₁₅ NS 181	64,65 66,25	8,10 8,34	7,59 7,73	17,10 17,69
	C ₁₀ H ₁₃ NOS 195	62,00 61,50	6,64 6,71	7,43 7,17	15,96 16,42
	C ₁₁ H ₁₅ NOS 209	63,20 63,12	7,09 7,22	6,50 6,69	15,01 15,32
	C ₁₀ H ₁₂ ClNOS 229,5	52,12 52,28	5,39 5,27	5,85 6,10	13,29 13,96

4.3. Sülfenamidlerin Sentezinde Klasik Ve Mikrodalga Yöntemlerinin Karşılaştırılması

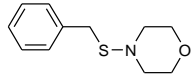
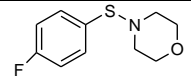
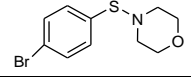
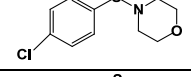
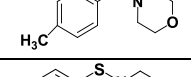
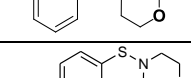
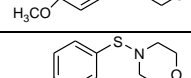
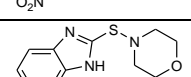
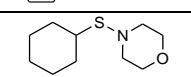
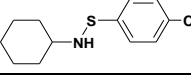
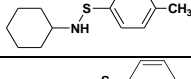
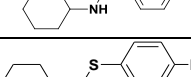
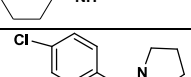
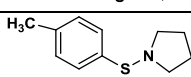
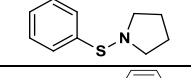
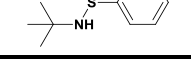


Sentezlenen sülfenamid bileşiklerinin klasik ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait tepkime süreleri ve % verimlerinin karşılaştırılması **Çizelge 4.11**'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 incelendiğinde, tiyoftalimitleri sülfür transfer reaktifi olarak kullanarak aminlerle mikrodalga ışıma altındaki tepkimesi sonucu çeşitli sülfenamidler sentez edildiği görülmektedir. Bu bileşiklerin sentezleri;

- Klasik yöntem kullanılarak gerçekleştirildiğinde % **14-92** arası verimle elde edilirken; mikrodalga ısıtma yöntemi kullanıldığında % **70-98** arası verimle elde edilir.
- Klasik yöntemle tepkime süreleri **120-1140** dakika arasında değişirken; mikrodalga ısıtma yönteminde **30-180** dakika arasında değişmektedir.

- Daha kısa sürede, daha yüksek verimle, neat (ıslatma) ortamda sülfenamidler elde edildi. Böylece daha az enerji harcıyarak, ligant ve katalizöre gerek duymadan daha az kimyasal kullanarak amaçlanan bileşikler sentez edildi.

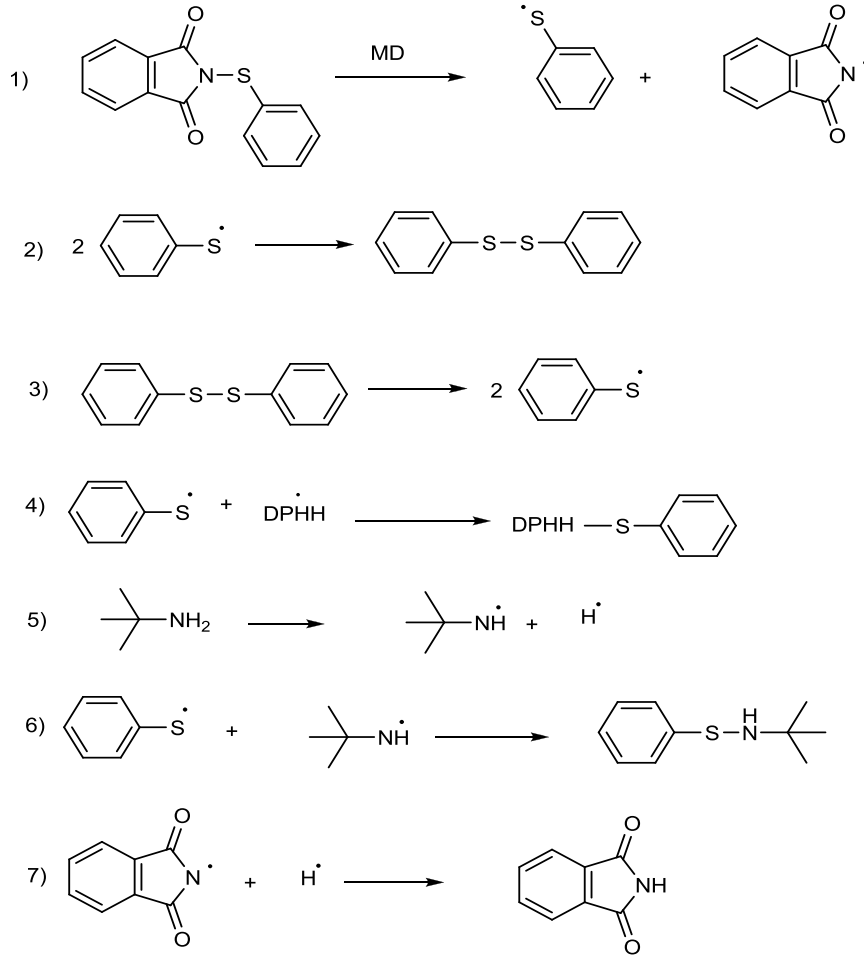
Çizelge 4.11. Sentezlenen sülfenamidlerin reaksiyon süreleri ve % verimlerinin karşılaştırılması

Bileşik	Mikrodalga		Klasik		Literatür
	Süre, dk.	% Verim	Süre, dk.	% Verim	
	120	78	1140 ^a	76 ^a	^a Dunbar ve Rogers, 1966.
	30	89	-	-	
	120	98	-	-	
	30	97	-	14 ^b	^b Clennan ve Zhang, 1995.
	90	92	-	-	
	60	95	1080 ^c	82 ^c	^c Taniguchi, 2007.
	120	82	-	-	
	120	88	-	44 ^d	^d Levchenko ve diğ., 1987.
	150	86	120 ^e	92 ^e	^e Maeda ve diğ., 1987.
	150	80	1080 ^f	92 ^f	^f Torii ve diğ., 1979.
	120	81	-	-	
	120	84	-	-	
	60	92	180 ^g	90 ^g	^g Tanaka ve diğ., 2000.
	120	87	-	-	
	180	70	-	-	
	180	76	-	-	
	120	74	1080 ^c	80 ^c	^c Taniguchi, 2007.
	60	93	1080 ^h	88 ^h	^c Taniguchi, 2010.

4.4. Önerilen Mekanizmalar

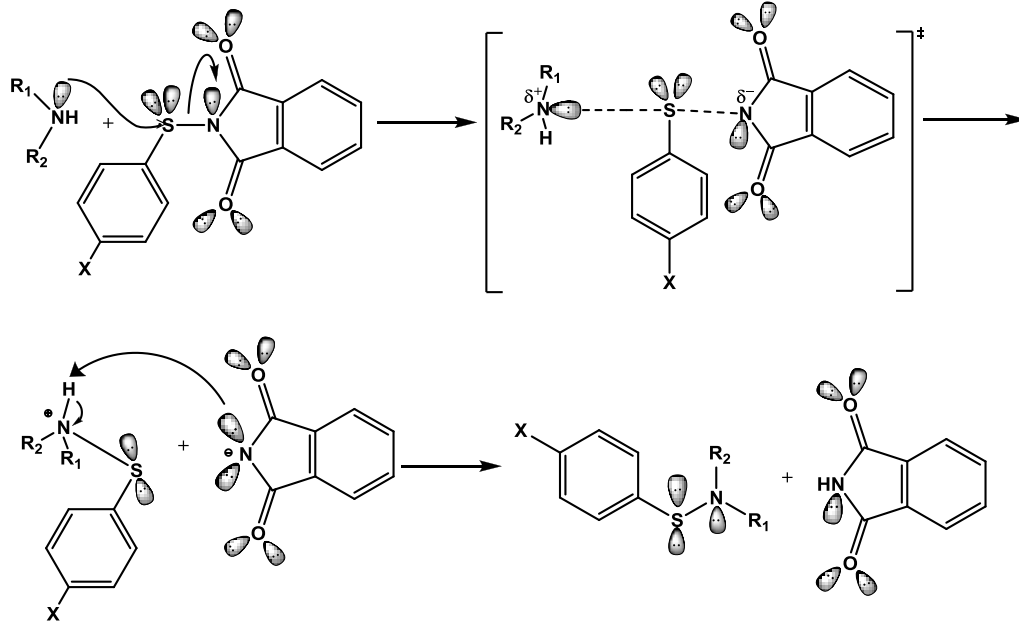
Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma ile daha kısa zamanda, daha yüksek verimlerle bazı sülfenamid bileşikleri elde edildi. Fakat *t*-bütilaminin sülfenamid ile tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidin sentezi radikal yakalayıcısı olan DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) varlığında gerçekleşirken; diğer aminler de radikal yakalayıcısı etkili olmamıştır. Bu yüzden çeşitli tepkime mekanizması önerilmiştir.

* *t*-Bütilaminin sülfenimitle tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidin sentezi radikalik tepkimeler üzerinden ilerlediği düşünülmektedir ve önerilen mekanizma Şekil 4.1’de verilmiştir.



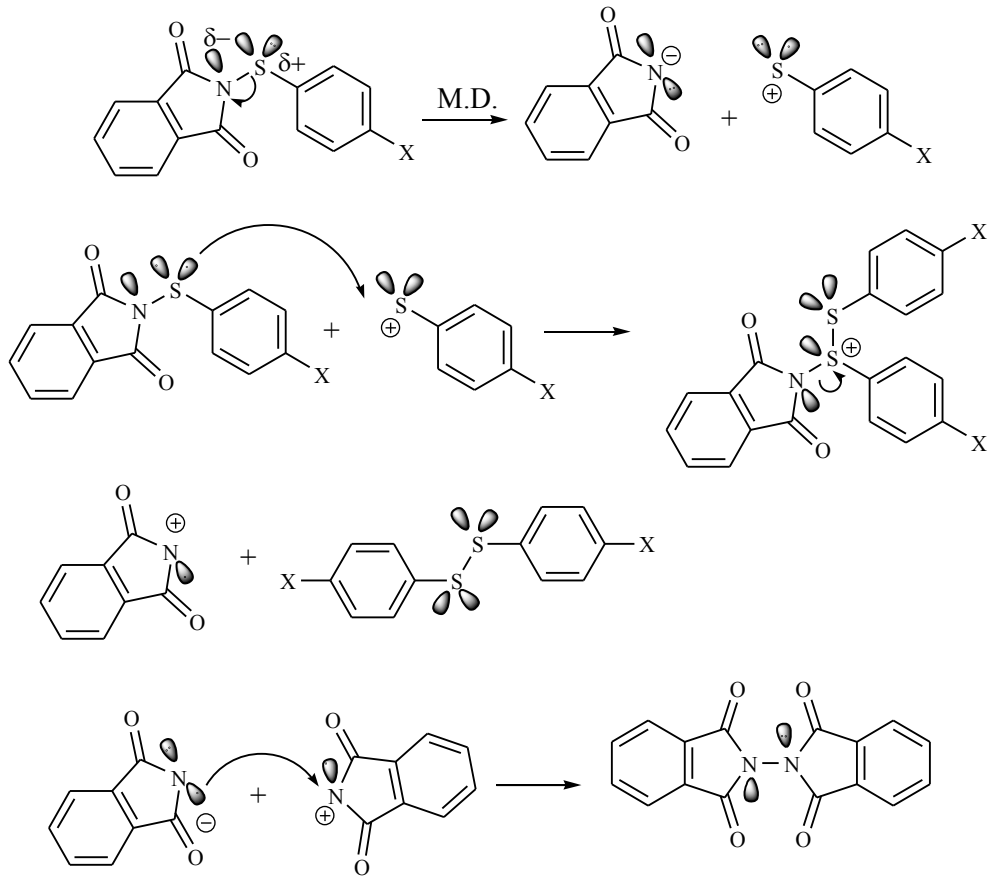
Şekil 4.1. *t*-Bütilamin için önerilen radikalik mekanizma

* *t*-Bütilamin hariç diğer aminlerin sülfenamidlerle tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidlerin sentezi nükleofilik saldırı üzerinden ilerlediği düşünülmektedir ve önerilen nükleofilik mekanizma Şekil 4.2’de verilmiştir.

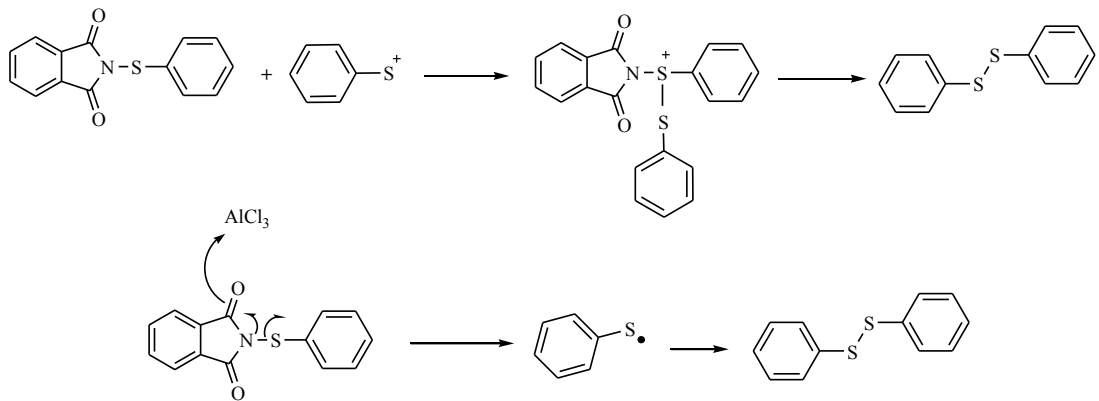


Şekil 4.2. *t*-Butilamin hariç diğer aminlerin sülfenamitlerle tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitlerin sentezi için önerilen mekanizma

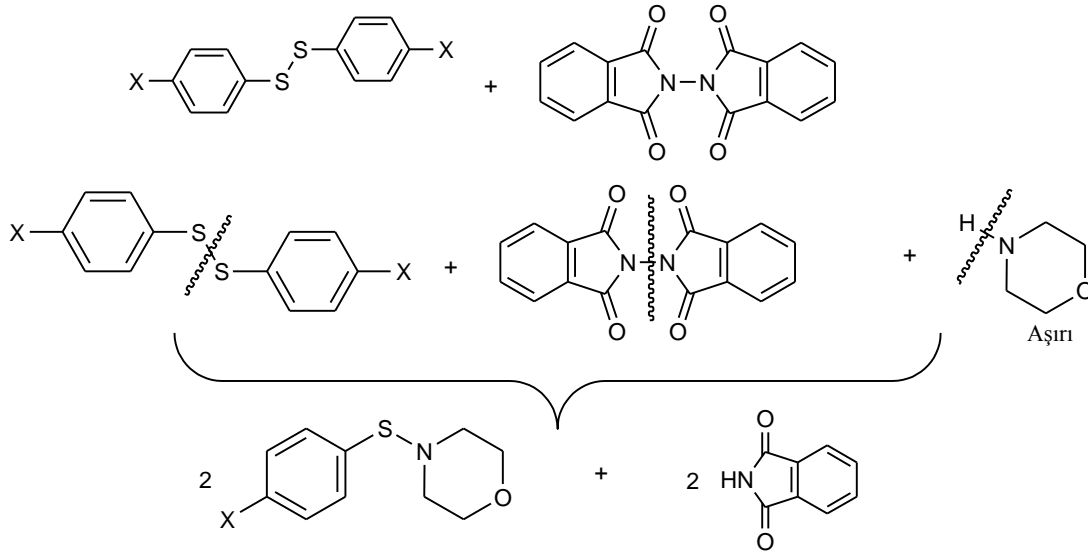
* Sentezlenen tiyofalimitler ile çeşitli aminlerin mikrodalga ışıma ile tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamitlerin yerine bazı tepkimelerde simetrik disülfürler sentez edilmiştir ve önerilen mekanizma **Şekil 4.3**'de verilmiştir. Suwa ve diğerleri (1999) sülfenimitin oluşumunu iki şekilde açıklamışlardır. Birincisi, sülfenimitin $AlCl_3$ varlığında homolitik bölünerek tiyofenoksit radikali oluştuğunu ve daha sonra bu oluşan radikal kendiliğinden dimerleşerek disülfür elde edildiğini söylemişlerdir. İkincisi, sülfenimitten $AlCl_3$ varlığında tiyofenoksit katyonu oluşumu ve oluşan bu katyonun sülfenimite iyonik katılma sonucu disülfür elde edilmiştir ve önerilen olası mekanizma **Şekil 4.4**'de verilmiştir. Yazıcı ve diğerleri (2007 a,b) yılında yaptıkları çalışmalarında sülfenimit bileşiklerinin kristal örgüsünde triklinik yapıda bulunduğunu ifade etmişlerdir. Kristal örgüsünde 3 mol sülfenimit bileşiği yer almaktadır. **Şekil 4.3** incelendiğinde 2 mol sülfenimit bileşiğinden 1 mol disülfür oluşmaktadır ve tüm bu bilgiler disülfür oluşumunu desteklemektedir. Oluşan disülfürden sülfenamitin elde edilmiş mekanizması **Şekil 4.5**'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Önerilen disülfür oluşum mekanizması

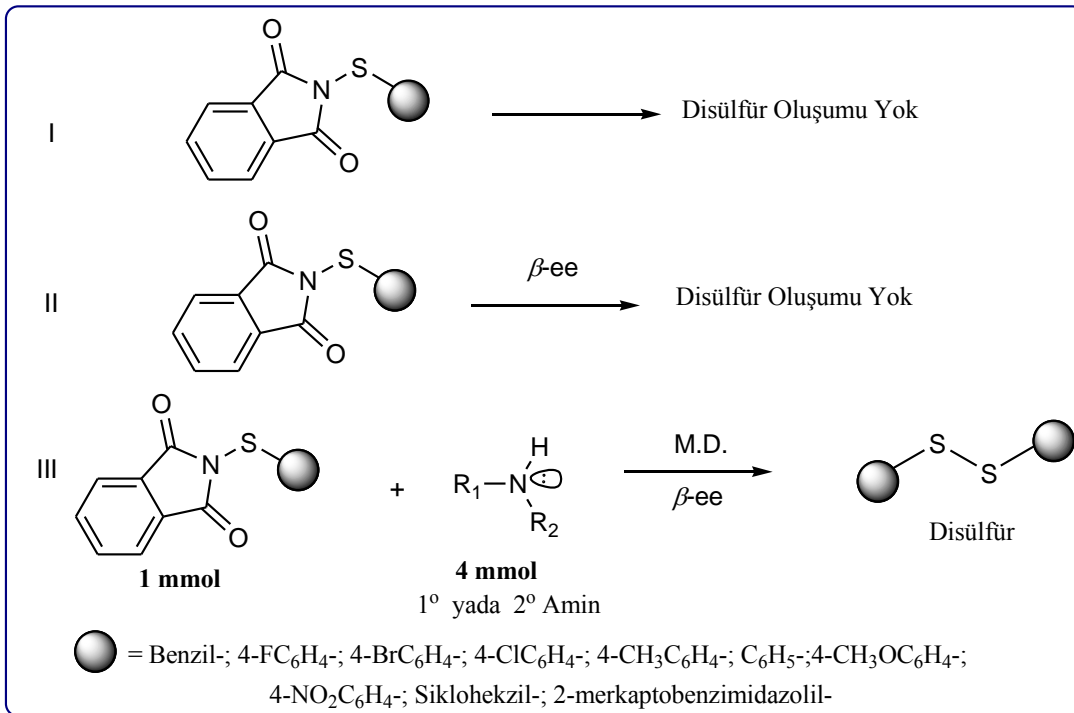


Şekil 4.4. Suwa ve diğerlerinin önerdiği mekanizma

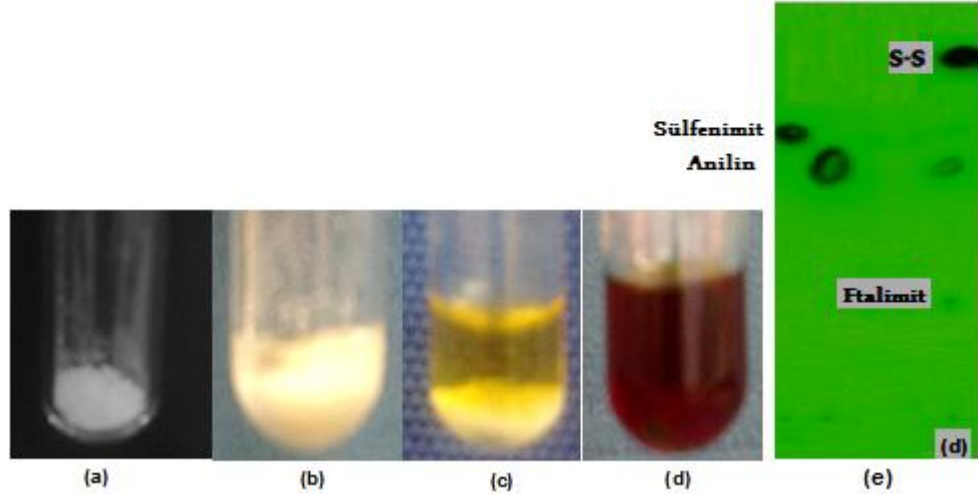


Şekil 4.5. Önerilen disülfürden sülfenamid oluşumu

4.5. Disülfür Sentezi



Disülfür oluşumu yukarıda verilen tepkimelerde görüldüğü gibi amin varlığında oluşmaktadır. **Şekil 4.6'** da sülfenimitin mikrodalga da farklı ortamlardaki tepkimeler sonucu deney tüplerine ait gözlemler ve reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığına ait İTK' sı görülmektedir.



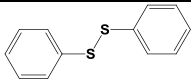
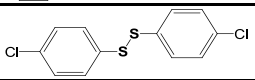
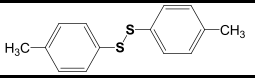
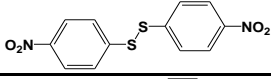
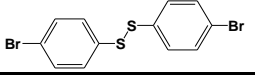
- a:** Sadece sülfenimit varlığında **b:** Sülfenimit + β -etoksietanol (neat)
c: Sülfenimit + β -etoksietanol (neat) + Anilin tepkime öncesi
d: Sülfenimit + β -etoksietanol (neat) + Anilin tepkime sonrası
e: Deneye ait İTK

Şekil 4.6. Sülfenimitin mikrodalgada farklı ortamlardaki gözlemleri

4.6. Disülfürlerin Spektroskopik Yöntemlere Ait Çizelgeler

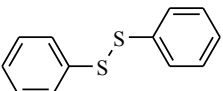
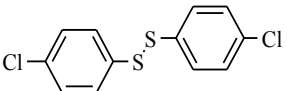
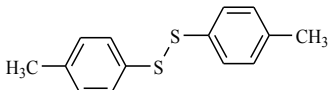
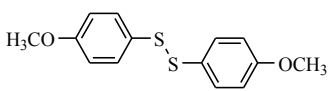
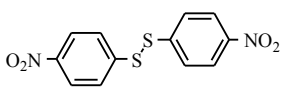
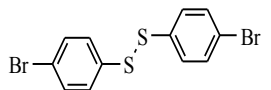
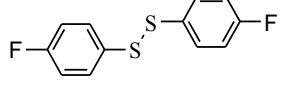
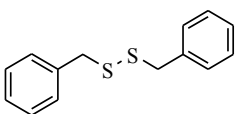
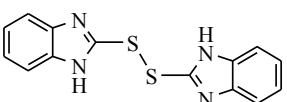
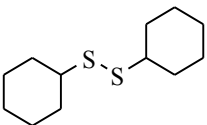
Elde edilen disülfür bileşiklerinin elementel analiz sonuçları **Çizelge 4.12'**de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Elde edilen bazı disülfür bileşiklerinin elementel analiz sonuçları

Bileşik	KapalıFormül (M_A)	% Sonuç Bulunan / (Hesaplanan)		
		C	H	S
	$C_{12}H_{10}S_2$ (218)	65,17/(66,01)	4,68/(4,62)	28,73/(29,37)
	$C_{12}H_8S_2Cl_2$ (287)	50,53/(50,17)	2,98/(2,83)	21,70/(22,29)
	$C_{14}H_{14}S_2$ (246)	68,67/(68,29)	5,76/(5,69)	25,84/(26,01)
	$C_{12}H_8N_2O_4S_2$ (308)	48,03/(46,75)	2,74/(2,59)	20,65/(20,77)
	$C_{12}H_8Br_2S_2$ (376)	35,33/(38,29)	2,30/(2,12)	17,47/(17,02)

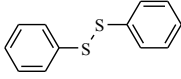
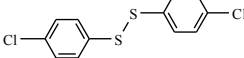
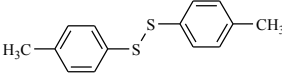
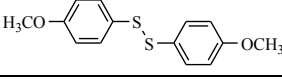
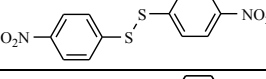
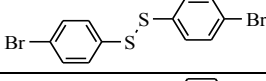
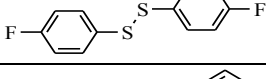
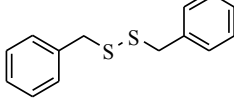
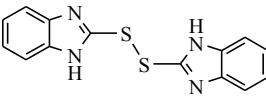
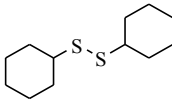
Sentezlenen difenildisülür bileşikleri için IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR değerleri Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Sentezlenen difenildisülür bileşiklerin IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR değerleri

Bileşik	IR (ν, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ, ppm)	¹³ C-NMR (δ, ppm)
	3071 (Ar.C-H); 464 (S-S)	7,55-7,50 (4H, d); 7,38-7,32 (4H, t); 7,29-7,20 (2H, m)	137,02; 129,81; 127,64; 127,16
	3108 (Ar.C-H); 1027 (C-Cl); 479 (S-S)	7,42-7,38 (4H, d); 7,31-7,26 (4H, d)	134,87; 133,23; 130,42; 129,89
	3079-3019 (Ar.C- H); 2974-2861 (Alif. C-H); 481 (S-S)	7,40-7,37 (4H, d); 7,12-7,09 (4H, d); 2,35 (6H, s, CH ₃)	137,44; 132,84; 129,70; 128,34, 21,05
	3066 (Ar.C-H); 2967-2846 (Alif C-H); 1106-1046 (C-O); 534 (S-S)	7,40-7,38 (4H, d); 6,84-6,82 (4H, d); 3,79 (6H,s,OCH ₃)	167,96; 134,33; 122,62; 114,64; 55,36
	3095 (Ar.C-H); 1540-1335 (Ar.NO ₂); 1076 (C-N); 507 (S-S)	8,27-8,21 (4H, d); 7,82-7,77 (4H, d)	147,01; 144,03; 127,20; 125,01
	3072-3049 (Ar. C-H); 689 (C-Br); 472 (S-S)	7,44-7,42 (4H, d); 7,35-7,32 (4H, d)	135,79; 132,32; 129,40; 121,54
	3107(Ar.C-H); 1158 (C-F); 479 (S-S)	7,44-7,41 (4H, d); 7,36-7,32 (4H, d)	136,73; 132,22; 128,93; 121,55
	3087-3048 (Ar.C- H); 2961-2861 (Alif.C-H); 516 (S-S)	7,50-7,48 (4H, d); 7,47-7,44 (6H, m); 3,60 (4H, s, -CH ₃)	143,14;133,20; 129,42; 127,29; 47,71
	3340 (NH); 3120 (Ar.C-H); 2981- 2875 (Alif.C-H); 1579 (C=N); 783 (C-S)	7,79-7,76 (4H, dd); 7,31-7,27 (4H, dd); 5,30 ve 4,68 (2H, s, -NH)	141,78; 137,96; 126,28; 118,93
	2985-2874 (Alif. C-H); 715 (C-S); 513 (S-S)	2,13-2,03 (4H, t); 1,84-1,60 (8H, m); 1,57-1,54 (8H, m); 1,41-1,20 (2H, m)	37,06; 27,96; 23,72; 21,27.

Sentezlenen disülfür bileşiklerinin klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yoluyla sentezlerine ait reaksiyon % verimleri, reaksiyon süreleri ve reaksiyon şartları Çizelge 4.14’de verilmiştir.


Çizelge 4.14. Sentezlenen disülfür bileşiklerinin klasik ve mikrodalga yöntemlerinin karşılaştırılması ve erime noktaları

Bileşik	Mikrodalga		Klasik		E.N. (°C)	Lit. E.N. (°C)	
	Süre (dk.)	Verim (%)	Süre (dk.)	Verim (%)			
	30	89	180*	73*	56-58	61-62 [◇]	Beyaz katı
	30	83	300*	80*	70-72	72-74 [◇]	Açık sarı katı
	30	92	240♦	99	42-44	41-43 ^x	Beyaz katı
	30	65	360*	55*	40-41	42-44 [◇]	Beyaz katı
	30	68	480'	92	173-176	177-178'	Krem renkli katı
	30	84	180♦	99	90-93	91-93 [◇]	Beyaz katı
	30	72	5 [◇]	98	49-52	49-51 [◇]	Açık sarı katı
	30	72	45"	84"	69-72	69-71"	Beyaz katı
	30	84	70"	88"	200-203	202-204"	Sarı katı
	30	77	10 [^]	97 [^]	124-126	126-128 [^]	Beyaz katı

^xKutuk ve Turkoz, 2011; * Lenarda~o ve diğ., 2007; ♦Thurow ve diğ., 2011; ' Shah, ve diğ., 2003; [◇] Bayraq ve diğ., 2013; "Karami ve diğ., 2011; [^]He ve diğ., 2012.

Sentezlenen bazı bileşiklere ait erime noktası değerleri **Çizelge 4.15**'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Sentezlenen bazı bileşiklerin erime noktaları değerleri

	Disülfür		Sülfenamit		Sülfenimit	
	E.N. °C	Lit. E.N. °C	E.N. °C	Lit. E.N. °C	E.N. °C	Lit. E.N. °C
C₆H₅CH₂-	69–72	69–71	71–73	74–76 ^a	165–167	167–167,5
4-FC₆H₄-	49–52	49–51	132–136		182–185	
4-BrC₆H₄-	90–93	91–93	135–138		181–184	187–188
4-ClC₆H₄-	70–72	72–74	127–129		179–181	179–181
4-CH₃C₆H₄-	42–44	41–43	130–132		203–205	204–205
C₆H₅-	56–58	61–62	31–34	33–36 ^b	161–163	160–161
4-CH₃OC₆H₄-	40–41	42–44	116–118		202–203	203–204
4-NO₂C₆H₄-	173–176	177–178	48–52		180–185	180–181
2-Mbdz*	200–203	202–204	122–125	98-102 ^c 206-209 ^d	222–225	
C₆H₁₁-	124–126	126–128	138–141		90–92	93–94

* 2-Mbdz: 2-Merkaptobenzimidazolil

^a Dunbar ve Rogers, 1966.

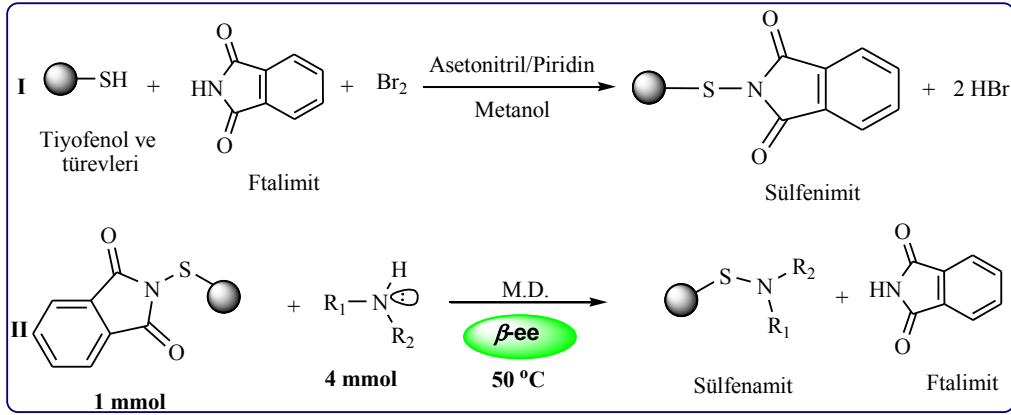
^b Taniguchi, 2007.

^c Maeda ve diğ., 1964.

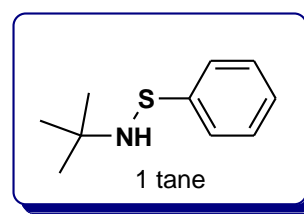
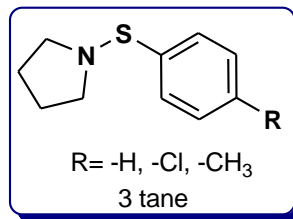
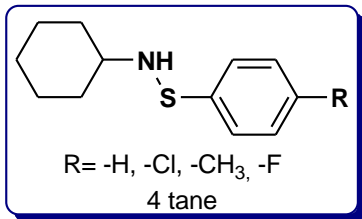
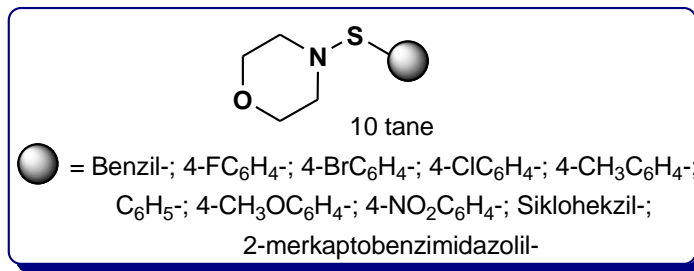
^d Lukovinkov ve Soedineniya, 1963.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Isı gereken pek çok organik reaksiyon yağ banyosu, kum banyosu veya elektrikli ısıtıcılar gibi klasik ısı transfer yöntemleri kullanılarak yürütülmektedir. Bu teknikler madde içerisinde bir sıcaklık farkı oluşturmasının yanı sıra ısıtma için oldukça yavaş bir yöntemdir. Üstelik reaksiyon kabının yüzeyindeki sıcaklık reaksiyon ilerleyişi esnasında reaktiflerin ve oluşacak ürünün bozulmasına yol açacak aşırı ısınmayla sonuçlanabilir. Buna karşın enerji kaynağı olarak mikrodalgalar kullanıldığında mikrodalga ışınma reaksiyon ortamına direkt etki eder. Son yıllarda mikrodalga yardımıyla yapılan sentezler oldukça yaygınlaşmıştır.
- Sülfenamid ve türevlerinin klasik yöntem ile sentezi literatürde yer almaktadır. Fakat mikrodalga yardımıyla sentezi literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışma mikrodalga yardımıyla bazı sülfenamidlerin sentezini başarmıştır ve bilimsel birikime katkı sağlayacaktır. Sonuçlar uluslararası dergilerde yayınlanacaktır ve böylece ilk defa mikrodalga yardımıyla sülfenamidlerin sentezi literatüre kazandırılacaktır.
- Sülfenamidler lastik sanayisinde katkı maddesi, tarım sektöründe böcek öldürücü, mantar öldürücü ilaçlar ve koruyucu maddeler olarak kullanılır.
- Deneyimizde ilk önce 4-süstitüe tiyofenol, ftalimit ve bromun asetonitrildeki çözeltisi ile yola çıkılarak karşılık gelen sülfenimitler sentezlendi. Daha sonra bu sentezlenen sülfenimitler (tiyofthalimitler), 12 farklı aminle mikrodalga yardımıyla 50 °C'de neat ortamda (β -etoksietanol) karşılık gelen sülfenamidler sentezlendi. Fakat *t*-bütilaminin sülfenimit ile tepkimesi radikal yakalayıcısı olan DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) varlığında gerçekleşti.
- Tepkimenin gerçekleşeceği optimum şartlar araştırıldı. Yapılan deneyler sonucunda reaksiyonun optimum güç, basınç, sıcaklık, reaksiyon zamanı, çözücü, çözücüsüz, katı destekli yada neat (ıslatma) ortamda yapılacağı belirlendi.



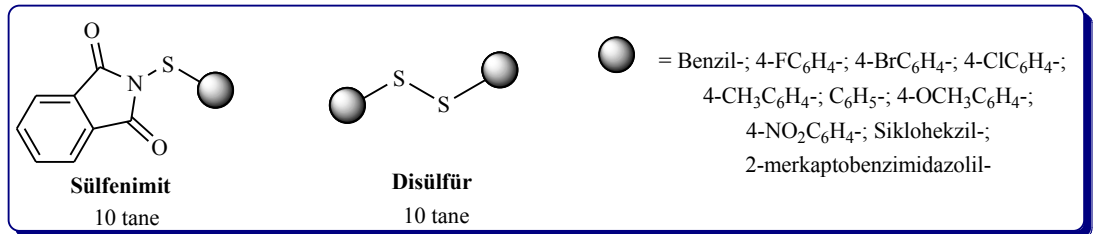
- Ftalat anyonu, kolay ayrılan, koruyucu ve aktive edici bir grup olduğundan çeşitli aril, alkil ve dialkil sülfidlerin, trisülfid ve sülfonat esterlerin, sülfenamitlerin, sülfenamitlerin ve sülfenamitlerin sentezlerinde oldukça kullanışlıdır.
- İlk basamakta kullanılan ftalimitin, sülfenamitin sentez reaksiyonunda yan ürün olarak tekrar elde edilir.
- İlk basamakta kullanılan Br₂, sülfenimiti oluşturarak kararlı bir yapı elde edilmiştir. Yani başlangıç reaktiflerin yükseltgenmesi sağlanmıştır.
- II. Basamak herhangi bir yükseltgene gerek duyulmadan yapılır. Aminlerin herhangi bir yükseltgenle karşılaşmadan, bozunmadan reaksiyonu gerçekleştirilir.
- Tiyoftalimitler sülfür transfer reaktifi olarak aminlerle mikrodalga ışınım altında tepkimesi sonucu dört farklı sınıf sülfenamitler değişik tepkime şartlarında sentezlendi.



- Sentez edilen bileşiklere bakıldığında, kullanılan primer aminlerden sadece büyük hacimli olan *t*-bütilamin ile sikloheksilamin varlığında amaçlanan bileşikler sentez edildi. Kullanılan alifatik ve aromatik sekonder aminlerden hiç biri etkili değilken; halkalı sekonder amin olan morfolin ve pirolidin varlığında sülfenamidler elde edildi.
- Elde edilen tüm ürünler kromatografik olarak saflaştırılarak IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS spektroskopik ve elementel analiz yöntemlerle yapıları aydınlatıldı.
- Klasik yöntem kullanılarak gerçekleştirildiğinde daha uzun sürede elde edilirken; mikrodalgayla ısıtma yöntemi kullanıldığında daha kısa sürede, daha yüksek verimle, neat ortamda ürünler elde edilmiştir. Böylece daha az enerji harcayarak, daha az kimyasal kullanarak hedeflenen ürünler sentez edilmiştir.
- Tiyofthalimitler ile çeşitli aminlerin tepkimesi sonucu karşılık gelen sülfenamidler sentezlendi. Fakat sülfenamidlerin yerine bazı tepkimelerde disülfürler elde edilmiştir. Bu yöntemle disülfürlerin sentezi literatürde bulunmamaktadır. Bu sonuç da tezin ilgi çekiciliğini ve önemini arttırmıştır. Ayrıca bilimsel birikime katkı sağlanacaktır ve sonuçlar uluslararası dergilerde yayınlanacaktır.
- 4 farklı tepkime mekanizması önerilmiştir. Sülfenamidin sentezine ait radikalik ve nükleofilik; disülfür oluşum ve disülfürden sülfenamid elde edilme mekanizması olmak üzere 4 çeşit mekanizma önerilmiştir.

Sonuç olarak;

- ☆ 10 adet sülfenamid
- ☆ 10 adet disülfür
- ☆ 18 adet sülfenamid sentezi gerçekleşmiştir.



- Sentezlenen sülfenamid bileşiklerinden 9 tanesi; tiyofthalimit bileşiklerinden ise 2 tanesi yeni olup literatüre kazandırılacaktır.

Elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki öneriler sunulabilir:

- * Çalışmada 0,2-0,5 gram madde ile çalışıldı. Bu bileşiklerin sentezi için daha büyük miktarların kullanıldığı denemeler yapılabilir.
- * Sülfenimitler etkili sülfür transfer reaktifleridir. Bu bileşiklerle farklı aminoasitlerle biyolojik merkezlere sülfür transfer çalışmaları yapılabilir.
- * Sentezlenen sülfenamit bileşiklerin biyolojik aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılabilir.
- * Sentezlenen disülfür bileşikleri antimikrobiyel, antibakteriyel, antitümör ve antivirütik aktivitelerine sahip olabileceğinden biyolojik aktiviteleri üzerinde çalışmalar yapılabilir.
- * Bileşiklerin polarografik çalışmaları yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Armitage D. A., Clark M. J., Kinsey A. C., 1971. The sulphur(II)–nitrogen bond. Part III. The synthesis of the sulphur-(II)-nitrogen bond from sulphenates, *J. Chem. Soc. C.*, 3867-3869.
- Baghurst D. R., Mingos, D. M. P., 1992. Superheating effects associated with microwave dielectric heating, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674–677.
- Balcı M., 2004. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Bao M., Shimizu M., 2003. *N*-Trifluoroacetyl arenesulfenamides, effective precursors for synthesis of unsymmetrical disulfides and sulfonamides, *Tetrahedron*, 59, 9655-9659.
- Bayraq S. S., Nikseresht A., Khosravi I., 2013. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as an efficient, selective, and reusable catalyst for the oxidation of thiols to disulfides using potassium bromate, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 188, 9, 1236-1243.
- Behforouz M., Kerwood J. E., 1969. Alkyl and aryl sulfenimides, *J. Org. Chem.*, 34, 1, 51-55.
- Bondet V., Brand-Williams W., Berset C., 1997. Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH[•] free radical method, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30, 609–615.
- Boustany K., Vander Kooi J. P., 1970. Chemistry of sulfur compounds-part VIII. 1. A selective and novel method for the preparation of *N*-(thio)-*N'*-diamides, *Tetrahedron Lett.*, 11, 57, 4983-4985.
- Buechel K. H., Conte A., 1967. Preparation of sulfenimides by the reaction of *N*-bromo imides with disulfides, *Chemische Berichte*, 100, 4, 1248-1251.
- Clennan E. L., Zhang H., 1995. Photooxidation of sulfenic acid derivatives. 4. Reactions of singlet oxygen with sulfenamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 15, 4218-27.
- Collins M. J., 2001. Drug discovery at the speed of light, *R&D Magazine*, 43, 12, 57–59.
- Craine L., Raban M., 1989. The chemistry of sulfenamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4, 689-712.
- Davis F. A., 1973. Chemistry of the sulfur-nitrogen bond in sulfenamides, *Int. J. Sulfur Chem.*, 8, 1, 71-81.

- Davis F. A., Friedman A. J., Kluger E. W., Skibo E. B., Fretz E. R., Milicia A. P., Lemasters W. C., 1977. Chemistry of the sulfur-nitrogen bond. 12. Metal-assisted synthesis of sulfenamide derivatives from aliphatic and aromatic disulfides, *J. Org. Chem.*, 42, 6, 967-972.
- Davis F. A., Nadir U. K., 1979. Synthesis of sulfenamide derivatives, *Org. Prep. Proc. Int.*, 11, 1, 33-51.
- Dunbar J. E., Rogers J. H., 1966. Reactions of thiolsulfonates with amines, *J. Org. Chem.*, 31, 9, 2842-2846.
- Erdik E., 1998. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Ertürk Gediz A., 2007. Bazı sülfamidlerin sentezinde mikrodalga kullanımı, Doktora Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Ferguson D., 2000. The basic of microwave heating for organic synthesis, *R&D Magazine*, 42, 10, 689-700.
- Forster D. L., Gilchrist T. L., Rees C. W., 1971. Oxidation, thermolysis and photolysis of diarylsulphamides, *J. Chem. Soc. (C)*, 993-999.
- Fujisawa S., Kadoma Y., Yokoe I., 2004. Radical-scavenging activity of butylatedhydroxytoluene (BHT) and its metabolites, *Chem. Phys. Lipids*, 130, 189-195.
- Gedye R. N., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Labarge L., Rousell J., 1986. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 27, 279-282.
- Gillis H. M., Greene L., Thompson A., 2009. Preparation of sulfenyl pyrroles, *Synlett*, 2009, 112-116.
- Guarino V. R., Karunaratne V., Stella V. J., 2007. Sulfenamides as prodrugs of NH-acidic compounds: a new prodrug option for the amide bond, *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4910-4913.
- Haake M., Gebbing H., Benack H., 1979. A simple method for the oxidation of sulfenamides to sulfinamides, *Synthesis*, 1979, 97.
- Halliwell B., 1994. Free radicals and antioxidants: a personal view, *Nutr. Rev.*, 52, 8, 253-265.
- Harpp D. N., Back T. G., 1971. A general synthesis of sulfenamides, *Tetrahedron Lett.*, 12, 52, 4953-4956.
- He Y., Hang D., Lu M., 2012. A simple and practical method for the oxidation of thiols to disulfides at mild conditions without solvents, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 187, 9, 1118-1124.
- Heimer N. E., Field L., 1970. Organic disulfides and related substances. XXIX. Sulfenamides, *J. Org. Chem.*, 35, 9, 3012-3022.
- Huisgen R., Peng X., 1986. 1,3-Cycloadditions of a thionitroso S-sulfide, *Tetrahedron Lett.*, 27, 50, 6063-6066.
- Ignatov V. A., Akchurina R. A., Pirogov P. A., Bairakova R. S., 1981. *Zh. Obshch. Khim.*, 51, 3, 609-613; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 1981, 51, 483-486.

- Ikehira H., Tanimoto S., 1983. A facile synthesis of *N,N*-dialkylpropanesulfenamides and -benzenesulfenamides, *Synthesis*, 1983, 9, 716-717.
- Kadoma Y., Murakami Y., Ogiwara T., Machino M., Yokoe I., Fujisawa S., 2010. Radical-scavenging activity and cytotoxicity of *p*-methoxyphenol and *p*-cresol dimers, *Molecules*, 15, 1103-1112.
- Kamigata N., Hashimoto S., Kobayashi M., 1983. An improved method for the preparation of 2-substituted 1,2-benzisothiazol-3 (2H)-ones. Novel cyclization of *N*-substituted 2-carbamoylbenzenesulfonyl bromides on activated basic alumina, *Org. Prep. Proc. Int.*, 15, 5, 315-319.
- Kappe C. O., 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6250-6284.
- Karami B., Farahi M., Montazerzohori M., Nasr-Esfahani M., 2011. Silica-supported ICl as a novel heterogeneous system for the rapid and selective oxidation of thiols to symmetrical disulfides, *J. Sulfur Chem.*, 32, 5, 483-488.
- Klose J., Reese C. B., Song Q., 1997. Preparation of 2-(2-Cyanoethyl)sulfanyl-1H-isoindeole-1,3-(2H)-dione and related sulfur-transfer agents, *Tetrahedron Lett.*, 53, 42, 14411-14416.
- Koenigshofen H., Nierth A., Finzenhagen M., 1984. Ger. Offen. DE 3233395 C1; *Chem. Abstr.* 1984, 100, 209801q.
- Koval I. V., 1996. Synthesis and application of the sulphonamides, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, 65, 5, 421-440.
- Kuehle E., 1973. The chemistry of the sulfenic acids, Georg Thieme: Stuttgart.
- Kumar D., Patel G., Mishra B. G., Varma R. S., 2008. Eco-friendly polyethylene glycol promoted Michael addition reactions of α,β -unsaturated carbonyl compounds, *Tetrahedron Lett.*, 49, 6974-6976.
- Kutuk H., Turkoz N., 2011. Microwave-assisted synthesis of disulfides, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 186, 7, 1515-1522.
- Kutuk H., Yakan H., 2011. The mechanisms of acid-catalyzed hydrolysis of *N*-(4-substituted arylthio) phthalimides, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 186, 7, 1460-1469.
- Larsen R. D., Roberts F. E., 1986. Improved oxidation of the sulfenamide functionality: efficient synthesis of 6-ethoxy-2-benzothiazolesulfonamide, *Synth. Commun.*, 16, 8, 899-903.
- Leadbeater N. E., Torenus H. M., 2002. A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents, *J. Org. Chem.*, 67, 3145-3148.
- Lenardaõ E. J., Lara R. G., Silva M. S., Jacob R. G., Perin G., 2007. Clean and fast oxidative transformation of thiols to disulfides under solvent-free conditions, *Tetrahedron Lett.*, 48, 7668-7670.
- Levchenko E. S., Dubinina T. N., Sereda S. V., Antipin M. Yu., Struchkov Y. T., Boldeskul I. E., 1987. Reaction of diaryl disulfides with esters of chlorobenzimidic and (chloroimino)carbonic acids, *Zh. Org. Khim.*, 23, 1, 86-93.

- Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., 2001. Microwave assisted organic synthesis, *Tetrahedron*, 57, 9225–9283.
- Liu C., 2002. Microwave assisted organic synthesis, Literature Seminar, Lloyd Hall.
- Loupy A., Perreux L., Liagre M., Burle K., Moneuse M., 2001. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms, *Pure Appl. Chem.*, 73, 1, 161-166.
- Lukovinkov A. F., Soedineniya V., 1963. Benzimidazole derivatives, V5(12), P1785-9 CAPLUS.
- Maeda S., Samukawa S., Kobayashi H., 1964. Benzimidazole derivatives, JP39015834, 2pp.
- Perreux L., Loupy A., 2001. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium and mechanistic considerations, *Tetrahedron*, 57, 9199-9223.
- Pieper G. M., Nilakantan V., Zhou X., Khanna A. K., Johnson C. P., Roza A. M., Adams M. B., Hilton G., Felix C. C., 2005. Treatment with α -phenyl-*N*-tert-butyl nitron, a free radical-trapping agent, abrogates inflammatory cytokine gene expression during alloimmune activation in rat cardiac allografts, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 312, 774-779.
- Polshettiwar V., Varma R. S., 2008. Ring-fused amins: catalyst and solvent-free microwave-assisted α -amination of nitrogen heterocycles, *Tetrahedron Lett.*, 49, 7165-7167.
- Raban M., Hu C., Craine L. H., 1984. Stereochemistry in trivalent nitrogen compounds. 40. Torsional barriers in *N*-2,4-dinitrobenzenesulfonyl benzimidazoles, *Tetrahedron Lett.*, 25, 13, 1337-1340.
- Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P., 2002. Radicals derived from *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO): Structure, trapping and recombination reactions, *Tetrahedron*, 58, 3073-3078.
- Saegusa T., Ito Y., Shimizu T., 1970. Synthetic reactions by complex catalysts. XVII. Copper-catalyzed reaction of azide with thiol, *J. Org. Chem.*, 35, 9, 2979-2981.
- Saral H., 2013. Mikrodalga yardımıyla antrasen, naftalin ve kinolinlerin brom türevlerinden primer arilaminlerin sentezi, Doktora Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Shah S. T. A., Khan K. M., Fecker M., Voelter W., 2003. A novel method for the syntheses of symmetrical disulfides using CsF-Celite as a solid base, *Tetrahedron Lett.*, 44, 6789-6791.
- Shiga M., Miyazono M. Y., Ishiyama M., Sasamoto K., Ueno K., 1997. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy free radical as a novel ascorbic acid quencher, *Anal. Commun.*, 34, 115-117.
- Shimizu M., Fukazawa H., Shimada S., Abe Y., 2006. The synthesis and reaction of *N*-sulfonyl heterocycles: Development of effective sulfonylating reagents, *Tetrahedron*, 62, 2175-2182.
- Stadler A., Kappe C. O., 2000. Microwave-mediated biginelli reactions revisited. On the nature of rate and yield enhancements, *J. Chem. Perkin Trans. 2*, 1363-1368.

- Strauss C. R., Trainor R. W., 1995. Developments in microwave-assisted organic chemistry, *Review Aust. J. Chem.*, 48, 1665-1692.
- Sunthakar A. V., Tilak B. D., Venkataraman, K., 1953. Chloramphenicol series. Part I. Nitrophenyl alkyl sulphides, sulphoxides and sulphones, *P. Indian Acad. Sci. A*, 38, 23-30.
- Suwa S., Sakamoto T., Kikugawa Y., 1999. AlCl₃-mediated aromatic phenylthiation with *n*-phenylthiophthalimide, *Chem. Pharm. Bull.*, 47, 7, 980-982.
- Tanaka T., Azuma T., Fang X., Uchida S., Iwata C., Ishida T., In Y., Maezaki N., 2000. A new sulfenylation reagent, 3-phenylsulfenyl-2-(*N*-cyanoimino)thiazolidine, and its optically active version, *Synlett*, 1, 33-36.
- Taniguchi N., 2007. Copper-catalyzed synthesis of sulfenamides utilizing diaryl disulfides with alkyl amines, *Synlett*, 12, 1917-1920.
- Taniguchi N., 2010. Copper-catalyzed formation of sulfur-nitrogen bonds by dehydrocoupling of thiols with amines, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2670-2673.
- Taylor M., Atri B. S., Minhas S., 2005. Developments in microwave chemistry, *Evalueserve*.
- Taylor R. D., 1976. US. Patent 3,985,743, 1976; *Chem. Abstr.*, 1977, 86, P30837w.
- Thurrow S., Pereira V. A., Martinez D. M., Alves D., Perin G., Jacob R. G., Lenardaõ E. J., 2011. Base-free oxidation of thiols to disulfides using selenium ionic liquid, *Tetrahedron Lett.*, 52, 640-643.
- Torii S., Tanaka H., Ukida M., 1978. Electrosynthesis of hetero-hetero atom bonds. 2. An efficient preparation of (2-benzothiazolyl)- and thiocarbamoylsulfenamides by electrolytic cross-coupling reaction of 2-mercaptobenzothiazole, bis(2-benzothiazolyl) disulfide, and/or bis(dialkylthiocarbamoyl) disulfides with various amines, *J. Org. Chem.*, 43, 16, 3223-3227.
- Torii S., Tanaka H., Ukida X., 1979. Electrosynthesis of hetero-hetero atom bonds. 3. Sodium bromide promoted electrolytic cross-coupling reaction of imides with disulfides. Convenient synthesis of *N*-(Cyclohexylthio)phthalimide, an important prevulcanization inhibitor, *J. Org. Chem.*, 44, 9, 1554-1557.
- Türköz N., 2009. Disülfürlerin mikrodalga yardımıyla sentezi, Doktora Tezi, O.M.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye.
- Van Ooij W. J., Weening W. E., Murray P. F., 1981. Rubber adhesion of brass-plated steel tire cords: Fundamental study of the effects of compound formulation variations on adhesive properties, *Rubber Chem. Technol.*, 54, 2, 227-254.
- Varma R. S., 1999. Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation, *Green Chem.*, 1, 43-55.
- Whittaker A. G., 1995. Fast and furious, *New Sci.*, 28, 34-37.
- Williams D. H., Fleming I., 1989. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, London.
- Yazıcı S., Turkoz N., Kutuk H., Senel I., Büyükgöngör O., 2007a. *N*-[(4-Methylphenyl)sulfanyl]phthalimide. *Acta Cryst.E63*, o804-805.

Yazıcı S., Turkoz N., Kutuk H., Senel I., Büyükgöngör O., 2007b. *N*-[(4-Methoxyphenyl)sulfanyl]phthalimide. *Acta Cryst.E63*, o813-814.

Zanka A., 2003. A simple and highly practical oxidation of primary alcohols to acids mediated by 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), *Chem. Pharm. Bull.*, 51(7), 888-889.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hasan YAKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: SAMSUN/1983

E-Posta: hasany@omu.edu.tr/yakankimyager@hotmail.com

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2001-2005.

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005-2008.

Doktora: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008-2014

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Arş. Gör.*, 2009-2014.
- OMÜ Fen Bilimleri Lisansüstü *Kimya Anabilim Dalı Temsilcisi*, 2011-2014.
- Karl Franzens Üniversitesi, Graz-Avusturya, *Erasmus Staj Öğrencisi* (3 ay, 2009).
- Euromaster Measurement Chemistry Science - Summer School, Polanya, 2011.
- 10.1080/10426507.2010.517584 DOI nolu makaleye OMÜ' den teşvik ödülü.

Yayın Listesi :

- Kutuk H., **Yakan H.**, 2011. "The Mechanisms of Acid-Catalyzed Hydrolysis of *N*-(4-Substituted Arylthio) Phthalimides", *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 186, (07), 1460-1469. DOI:10.1080/10426507.2010.517584.
- Turkoz Karakullukcu Nalan, **Yakan H.**, Ozturk S., and Kutuk H., 2013. "Characterization and Comparative Studies on Conventional and Microwave Synthesis of Some Disulfides", *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 188, (11), 1576-1583. DOI:10.1080/10426507.2013.769984.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Yakan H.**, Türköz Karakullukçu N., Kütük H., "Bazı Tiyofthalimit Türevlerinin Sentezi Ve Yapılarının Aydınlatılması", Uluslararası Katılımlı XII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 18-22 Mayıs 2011, Antalya.
- **Yakan H.**, Türköz Karakullukçu N., Öztürk S., Kütük H., "Mikrodalga Yardımı ile Sülfenamid Türevlerinin Sentezi", Uluslararası Katılımlı 26.Ulusal Kimya Kongresi, 01.10/06.10-2012, Muğla.
- **Yakan H.**, Öztürk S., Türköz Karakullukçu N., Kütük H., "Sülfenimitler ve Aminlerden Disülfürlerin Sentezi", Uluslararası Katılımlı 26.Ulusal Kimya Kongresi, 01.10/06.10-2012, Muğla.