

45508.

**2-ALKİL-1,3-İNDANDİONLARIN ALKİLLENME  
KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

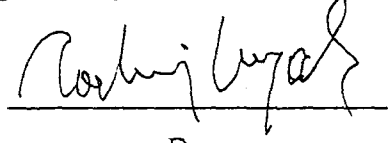
**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(ORGANİK KİMYA)**

**Vehbi Aytekin SANALAN**

**Haziran 1995**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Danışman

Prof. Dr. Tahsin UYAR

Sınav Jürisi

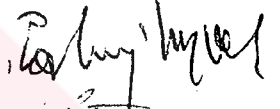
Başkan :

Prof.Dr. Atilla ÖKTEMER



Üye :

Prof.Dr. Tahsin UYAR



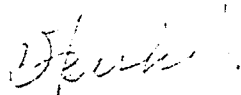
Üye :

Doç.Dr. Beytiye ÖZGÜN



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURUMU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Bu Tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Esaslarına uygundur.



# 2-ALKİL-1,3-İNDANDİONLARIN ALKİLLENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Vehbi Aytekin SANALAN  
GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 1995

## ÖZ

Bu çalışmada, 2-metil-1,3-indandion (MeID) ve 2-etil-1,3-indandionun (EtID); sırasıyla metil, etil iyodür ve n-propil, n-bütül bromür ile sodyum alkoksit varlığında yerdeğiştirme tepkimesinin kinetik ve termodinamik parametreleri, sodyum enolatın ışık soğurmasının zamanla azalması ölçülerek bulundu. Alkillenme hızlarında alkil grubu büyümesiyle bir düşme gözlemlendi. Tepkime şartlarının  $S_N2$  mekanizmasına göre ayarlanmasına rağmen aktivasyon enerjisi  $S_N2$  mekanizması ile  $S_N1$  mekanizmasının yarıştığını gösterdi.

Bilim kodu : 405.02.01

Anahtar kelimeler : Alkillenme kinetiği, 2-alkil-1,3-indandionlar.

Sayfa adedi : 37

Tez yöneticisi : Prof. Dr. Tahsin UYAR

# KINETICS OF ALKYLATION REACTIONS OF 2-ALKYL-1,3- INDANDIONES

M. Sc. Thesis

Vehbi Aytekin SANALAN  
GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
June 1995

## ABSTRACT

In this study, kinetics of alkylation reactions of 2-Methyl-1,3-indandione and 2-Ethyl-1,3-indandione with methyl iodide, ethyl iodide, n-propyl bromide and n-butyl bromide were investigated in the presence of sodium alkoxide. The reactions were carried out at constant temperature and the decreasing of sodium enolate concentrations were measured spectroscopically. It was observed that the rate of alkylation is decreased by the increasing chain of the alkyl groups. Although the reaction conditions were setup to  $S_N2$  mechanisms, the activation energy values suggest that  $S_N2$  mechanism and  $S_N1$  mechanism is competing in those conditions.

Science code : 405.02.01  
Key words : Alkylation kinetics, 2-alkyl-1,3-indandiones.  
Page number : 37  
Advisor : Prof. Dr. Tahsin UYAR

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma boyunca her tŸrlŸ yardımı ve engin sabrından yararlandığım Prof. Dr.Tahsin UYAR'a, Kimya BŸlŸmŸ BaŐkanı Prof.Dr.GŸler SOMER'e ve Kimya BŸlŸmŸnŸn tŸm elemanlarına teŐekkŸrŸ bir borç bilirim.



## TABLULAR LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1. Bazı bileşiklerin asitlik sabitleri .....	4
Tablo 2. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve metil iyodür tepkimesinin hız sabiti değeri .....	18
Tablo 3. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve etil iyodür tepkimesi hız sabiti değeri .....	19
Tablo 4. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve n-propil bromür tepkimesi hız sabiti değeri .....	19
Tablo 5. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve n-butil bromür tepkimesi hız sabiti değeri .....	20
Tablo 6. 45 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve metil iyodür tepkimesi hız sabiti değeri .....	21
Tablo 7. 50 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve etil iyodür tepkimesi için hız sabiti değeri .....	21
Tablo 8. 45 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve n-propil bromür tepkimesi hız sabiti değeri .....	22
Tablo 9. 50 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve n-butil bromür tepkimesi hız sabiti değeri .....	22

Tablo 10. Tüm tepkimelerin, çalışılan bütün sıcaklıklardaki hız sabiti değerlerinin toplu görünümü.....	23
Tablo 11. 2-Metil-1,3-indandion ve metil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	23
Tablo 12. 2-Metil-1,3-indandion ve etil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	23
Tablo 13. 2-Metil-1,3-indandion ve n-propil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	24
Tablo 14. 2-Metil-1,3-indandion ve n-butil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	24
Tablo 15. 2-Etil-1,3-indandion ve metil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	24
Tablo 16. 2-Etil-1,3-indandion ve etil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	24
Tablo 17. 2-Etil-1,3-indandion ve n-propil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	25
Tablo 18. 2-Etil-1,3-indandion ve n-butil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.....	25
Tablo 19. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi sonuçları.....	25
Tablo 20. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Eyring eşitliğine göre aktivasyon entalpisi sonuçları.....	25
Tablo 21. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Eyring eşitliğine göre aktivasyon entropisi sonuçları.....	26

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1 Metil iyodürün çeşitli sıcaklıklarda MeID ve EtID ile tepkimesinin hız sabiti-sıcaklık grafiği .....	27
Şekil 2. 2-Metil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle tepkimesinin sonuçlarının grafik halinde gösterimi. ....	28
Şekil 3. 2-Etil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle tepkimelerinin $\ln(A_0/A) - t$ (zaman) grafiği. ....	29
Şekil 4. 2-Metil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle verdiği tepkime sonuçlarının Arrhenius eşitliğine göre grafiğe geçirilmiş gösterimi. ....	30
Şekil 5. . 2-Etil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle verdiği tepkime sonuçlarının Arrhenius eşitliğine göre grafiğe geçirilmiş gösterimi. ....	31
Şekil 6. MeID ve EtID için Arrhenius eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon enerjilerinin grafik halinde gösterimi. ....	32
Şekil 7. MeID ve EtID için Eyring eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon entalpisinin grafik halinde gösterimi .....	33
Şekil 8. MeID ve EtID için Eyring eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon entropisinin grafik halinde gösterimi. ....	34

## İÇİNDEKİLER

ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
TABLolar LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 1 .....	3
KURAMSAL BİLGİLER .....	3
1.1. Karbonil Grubu Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi .....	3
1.2. Karbonil Grubu .....	3
1.3. Aktif Metilen Bileşikleri .....	4
1.3.1. Aktif Metilen Bileşiklerinin Alkilenmesi .....	5
1.4. İndandionlar .....	7
BÖLÜM 2 .....	
KİMYASAL KİNETİK .....	9
2.1. Veri Analiz Yöntemi .....	9
2.1.1. Hız Sabiti .....	10
2.1.2. Arrhenius Eşitliği .....	12
2.2. Termodinamik Parametreler .....	13
2.2.1. Eyring Eşitliği .....	13

2.2.2. Aktivasyon Entropisi .....	14
<b>BÖLÜM 3</b>	
DENEYSEL KISIM.....	16
3.1. Maddelerin Hazırlanması.....	16
3.1.1. 2-Metil-1,3-indandion'un sentezi.....	16
3.1.2. 2-Etil-1,3-indandion'un sentezi .....	16
3.2. Ölçümlerin Yapılışı .....	17
3.3. Deneysel Sonuçlar .....	18
<b>BÖLÜM 4</b>	
SONUÇ VE TARTIŞMA.....	27
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	37

## GİRİŞ

Organik kimyada tepkimelerin hız sabitleri ve aktivasyon enerjilerinin bilinmesi, diğer değişkenlerle birlikte, bu tepkimelerin uygulamada kullanımını kolaylaştırmaktadır. Teknologlar bir tepkimeyi kullanarak hayatı kolaylaştıracak bir ürün tasarlarken, bu tepkime hakkındaki bilgi birikimine ihtiyaç duymaktadırlar. Yani kuramsal bilgi üretimi, uygulamada doğal ya da sentetik kaynaklarla birleşince elle tutulabilir, mal olarak değer taşıyan bir ürün ortaya çıkmaktadır. Başlangıçta sadece rakamlarla ifade edilmesine karşın bu değerler, kullanıma hazır ürünün oluşmasında büyük pay sahibidir. Diğer bir açıdan, kuramsal bilgi üretimi, kullanım alanı oluşturması yönünden de önemini arttırmaktadır.

Bilimsel bilginin sınırında yer alan hipotezler ve kuramlar, tikel gözlemlerin mantıksal sonuçlarıdır. Bu açıdan nicel olarak geniş kapsamlı olmayan deney ve gözlemler aslında daha büyük çaptaki çıkarımlara sağlam bir dayanak oluşturmaktadır. Yöntembilimsel açıdan bunun tersi de olanaklıdır. Alelacele ortaya atılmış ya da yeterli deneysel destekten yoksun iddiaların, bu sav ile çelişen gözlemlerle ayıklanıp, yanlışlanması ve bu sayede daha az yanlış hipotezlerin oluşması sağlanabilmektedir.

Bu anlamda ortaya çıkarılan her bilgi, kendinden daha kapsamlı çıkarımların altyapısını oluşturmaktadır. Böylece küçük bir deneysel bilgi yardımıyla doğanın kavranabilmesi için küçük bir adım daha atılmış olmaktadır. Çok geniş bir uygulama alanı bulmamış olan 1,3-İndandion ve türevlerinin alkillenme hızlarının incelenmesi, hem bilimin evrensel gelişimine, hem de Türkiye'nin bilimsel konumunun iyileşmesine küçük de olsa bir katkı sağlayabilecektir.

1,3-İndandion ve türevleri üzerine XIX. yy. sonlarından beri çalışılmaktadır (1). Genel olarak aktif metilen bileşiklerinin alkillenme tepkimeleri ve bu

tepkimelerin kinetiği de çalışılmıştır (2). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu türden tepkimelerin mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilecektir. Özellikle sentez çalışmalarında çok kullanılan alkilleme tepkimesinin hızının ya da oluşan ürünlerin dağılımının kontrol edilebilmesi açısından önemlidir.

Bu çalışmada 1,3-indandion'un 2-alkil türevleri ile çalışılmıştır. Birer aktif metilen bileşiği olan indandionlar, yeterince bazik bir ortamda metilen hidrojenini yitirerek oldukça güçlü çekirdekseven niteliği kazanabilirler. İyi bir alkilleme reaktifi ile de 2- konumundan alkilleme yapılabilir. İşte bu son tepkimedede alkilleme reaktifi olarak alkil halojenürler kullanıldığında; indandionun 2- konumundaki alkil grubu, yine 2- konumundaki alkillenme tepkimesinin hızını ve termodinamik değerlerini (aktifleşme entropisi ve aktifleşme entalpisi) nasıl değiştirir ? Bu çalışmada indandiondaki ve alkilleme bileşiğindeki alkil grubunun hacmi büyüdükçe yerdeğiştirme tepkimesinin termodinamik değerleri, hızı ve aktifleşme enerjisinin nasıl değişeceği araştırılmıştır. Bunun için iki indandion türevi kullanılmıştır: 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion. Alkilleme bileşiği olarak ise metil ve etil iyodür, n-propil ve n-bütil bromür kullanılmıştır. Genel olarak alkil grubunun hacmi büyüdükçe tepkime hızının azaldığı görülmüştür. Aktifleşme enerjisi de tepkime hızına koşut bir değişme göstermiştir. İndandionun 2-konumundaki alkil grubunun hacminin artması da tepkime hızını azaltmıştır. Aktifleşme entropisi için kolaylıkla yorumlanabilecek değerler elde edilememiştir. Özellikle çözeltilerde yürüyen tepkimelerin aktifleşme entropilerinin doğrusal olmadığı rapor edilmektedir. Aktifleşme entalpisi ise aktifleşme enerjisine koşut bir değişim göstermiş ve iki değer birbirini doğrular nitelikte çıkmıştır.

# BÖLÜM 1

## KURAMSAL BİLGİLER

### 1.1. Karbonil Grubu Bileşikleri Hakkında Genel Bilgi

Karbonil grubu içeren bileşikler organik kimyada oldukça önemli bir yere sahiptir. Doğal bileşiklerin birçoğunda ya doğrudan veya sentez aşamasında karbonil grubunun yeri vardır. Sentetik çalışmalarda da karbonil grubu ile sıkça karşılaşılır. Bu öneminin nedenlerinden biri, karbon-oksijen çift bağının aktif bir özellik taşımasıdır.

Karbonil grubu taşıyan bileşiklerden aldehitlerde karbonil karbonuna bir hidrojen ve bir karbon bağlıdır. Ketonlarda ise karbonil grubuna iki karbon bağlanmıştır.

### 1.2. Karbonil Grubu

Karbonil karbonu üç atoma  $\sigma$  bağı ile, oksijen atomuna ise  $\pi$  bağı ile bağlıdır. Dolayısıyla  $sp^2$  hibritine sahiptir. Yapı düzlemseldir ve  $\pi$  orbitalleri düzlemin altında ve üstünde yer alırlar. Ayrıca oldukça büyük bir dipol momente sahiptir (2.3-2.8 D). Bu dipol momentin sebebi elektronların eşit biçimde paylaşılmıyor olmasıdır. Oksijenin karbondan fazla olan elektronegatifliği, bağ elektronlarının daha çok oksijen tarafında bulunmasına, dolayısıyla bağın polarlaşmasına neden olmaktadır. Oksijenin bu elektron çekici etkisi, karbonun da  $\sigma$  bağları üzerinden komşu gruplardan elektron çekmesi sonucunu doğurur. Böylelikle karbonil karbonuna  $\sigma$  bağı ile bağlı bulunan karbon ( $\alpha$ -karbonu) üzerindeki hidrojenin asidik özelliği artar.

Aşağıdaki tabloda bazı bileşiklerin pK<sub>a</sub> değerleri verilmiştir. Bunlardan bazıları yanlarındaki bir ya da daha fazla karbonil, karboksil ya da ester grupları varlığı nedeniyle aktifleşmiştir.

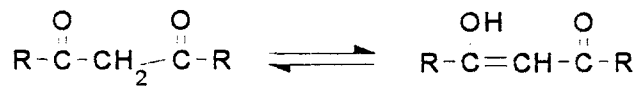
Tablo 1. Bazı bileşiklerin asitlik sabitleri (koyu renkli hidrojenin asitliği verilmiştir) (3).

Bileşik	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> COOH	5
CH <sub>2</sub> (CN)COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9
CH <sub>2</sub> (COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	11
PhCOCH <sub>3</sub>	16
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20
Ph <sub>3</sub> CH	33

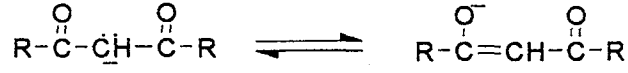
### 1.3. Aktif Metilen Bileşikleri

α-Hidrojeninin asitliğini artıran bir durum da asetil asetonda olduğu gibi α-karbonuna komşu iki karbonil grubu bulunmasıdır. Bu tip bileşiklere aktif metilen bileşikleri denir. Aktif metilen bileşiklerinde elektron çekici grup olarak sadece karbonil grubu bulunmaz. Örneğin -NO<sub>2</sub>, -COOR, -CN vb. gruplar da bulunabilir.

Bir β-diketon bileşiğinde α-hidrojenini aktif hale getiren durumlardan biri de keto-enol tautomerisidir.



Aktif metilen bileşikleri bir metal alkoksitin susuz alkollü çözeltisinde büyük oranda enolat anyonlarına dönüşebilirler (4). Enolat anyonlarının kararlılığı büyük ölçüde meydana gelen rezonanstan ileri gelir:

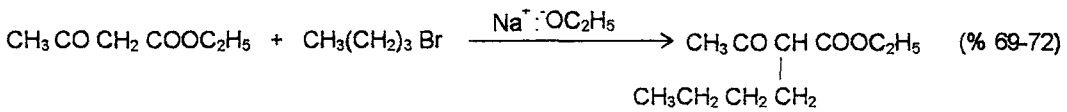
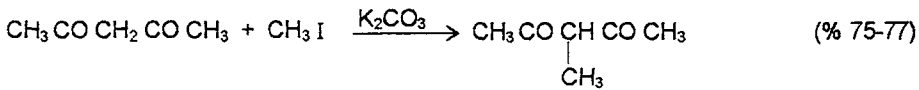


Enolat anyonlarının alkollü çözeltileri, bir alkil halojenür ya da bir alkilleme bileşiği ile reaksiyon verebilirler.  $\beta$ -Diketonlar bir alkali metal hidroksit ya da metal karbonat ile suda, susuz alkolde veya asetonunda enolatının oluşması için yeterince asidiktir.

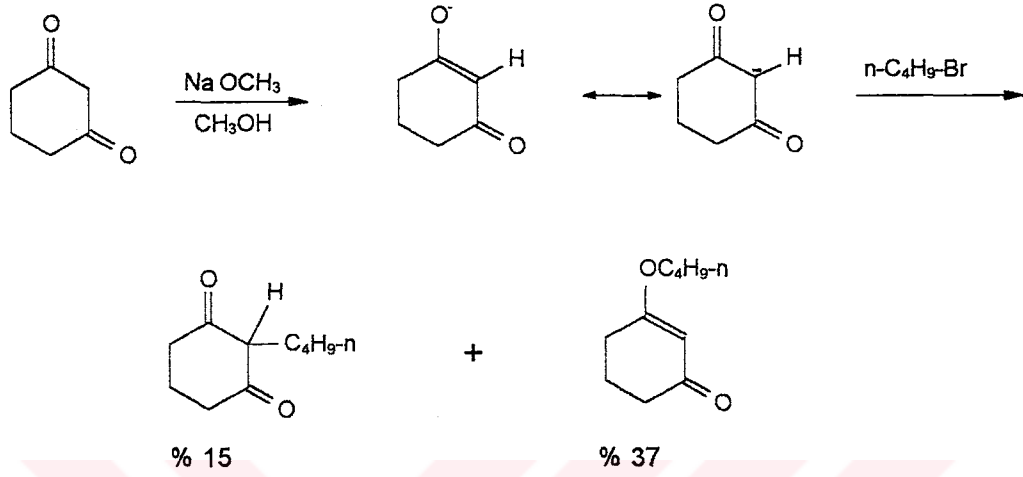
### 1.3.1. Aktif Metilen Bileşiklerinin Alkillemesi

Görece asidik maddelerin (  $\beta$ -diketonlar,  $\beta$ -keto esterler ve malonik asit esterleri gibi ) alkillenmesi, baz olarak metal alkoksitler, çözücü olarak da alkoller kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Çevresinde iki elektron çekici grup bulunan karbondan bir proton ayrılması ile enolat anyonu oluşur. Daha sonra  $S_N2$  mekanizması ile alkillenme meydana gelir. Aşağıda asidik karbon içeren bazı bileşiklerin alkillenme reaksiyonlarına örnekler verilmiştir. Uygun bir baz kullanılarak proton koparılması ile oluşan karbanyonun  $S_N2$  mekanizması üzerinden, bir elektronseven ile tepkimesinden meydana gelen bu tepkimeler birbirine benzerdir (5, 6).



1,3-dikarbonil bileşiklerinin alkillenmesinde sık sık çıkan bir zorluk C-alkilleme yanında O-alkillemenin de oluşumudur. Enolat anyonu üzerindeki yük dağılımına bakıldığında bu durum daha kolay anlaşılır (3).

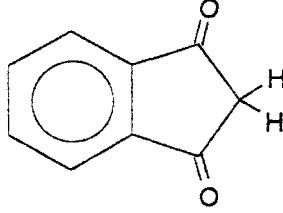


Genellikle, dengede enol halinin derişimi görece yüksek olan aktif metilen bileşiklerinde O-alkilleme ile C-alkilleme yarışma halindedir. Alkillemenin meydana geldiği anyonun daha elektronegatif atomu (enolat anyonu için karbondan ziyade oksijen) çok aktif bir alkilleme maddesi kullanıldığında sıklıkla yeğlenir. Hidroksil taşıyan polar çözücülerde O-alkillenme yeğlenir. Bununla birlikte reaksiyon koşullarının seçimiyle, O-alkilleme ve C-alkilleme oranı belirlenebilir. Nazarov ve arkadaşları, 2-metil-1,3-indandionun metil alkol içinde metil iyodür ile tepkimesinin % 67 2,2-dimetil1,3-indandion verdiğini rapor etmiştir (7).

Alkilleme reaktifi çekirdekseven yerdeğştirme tepkimesini kolay verebilmelidir. Birincil alkil halojenürler ve sülfonatlar, özellikle allilik ve benzilik olanlar oldukça kolay tepkiyen alkilleme reaktifidirler. İkincil sistemler çok yavaş tepkirler ve yarışma hali bulunduğundan, sıklıkla ayrılma tepkimesi de meydana gelir. Üçüncül halojenürler sadece ayrılma ürünü verirler (8, 9).

#### 1.4. İndandionlar

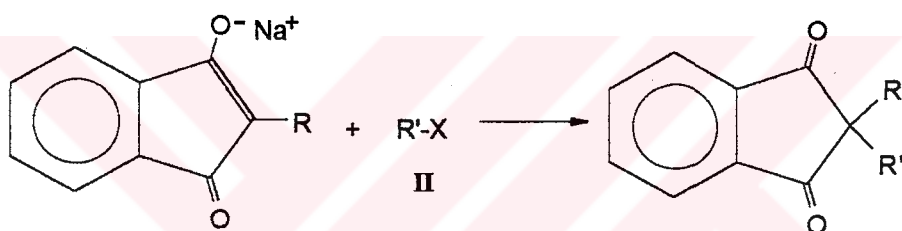
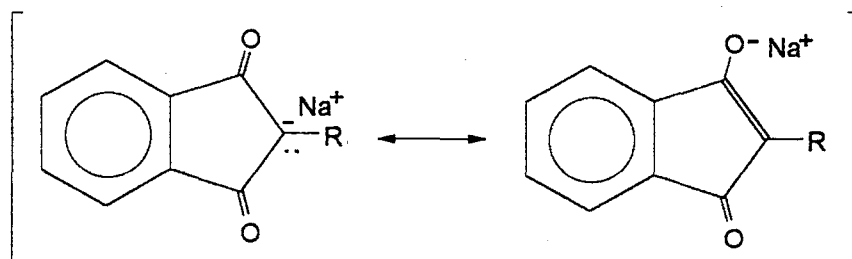
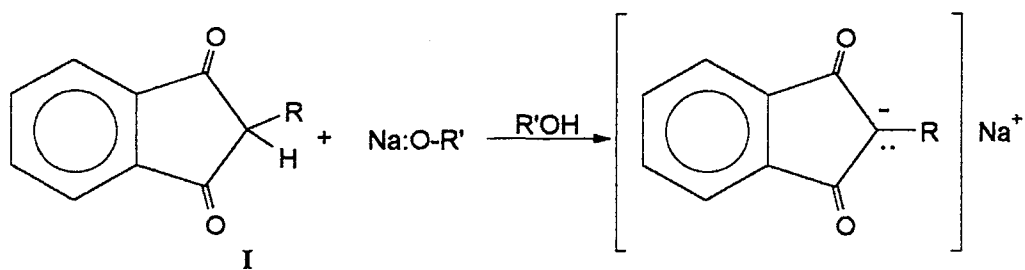
1,3-İndandion ( 1H-Inden-1,3(2H)-dion ) benzen halkası ile kondense olmuş bir halkalı diketon bileşiğidir. Keton grupları arada bir alifatik karbon kalacak şekilde konumlandığından, aynı zamanda bir aktif metilen bileşiğidir.



Perkin'in 1877'de ilk olarak uyguladığı kondensasyon metodunu, Michael ve Gabriel'in ftalik asit anhidridinde gerçekleştirmesi sonucu yan ürünler yanında 1,3-indandion oluşmuştur. Daha sonra 1888'de Wislicenus, dimetil ftalatı, sodyum varlığında etil asetat ile kondensasyon tepkimesine sokarak indandionun enolatını elde etmiştir (1). Oluşan ketoester enolatının asitli ortamda ısıtılması ile karbon dioksit çıkışı sonucunda 1,3-indandion elde edilmiştir.

İndandion, boyar madde olarak kullanılan bileşiklerin (bindon, izo-bindon vb.) sentezinde kullanılır (10). 2-Alkil indandionların elde edilişi için iki önemli yöntemden biri uygun ester ile kondensasyon tepkimesi yapmak, diğeri yerdeğiştirme tepkimesi gerçekleştirmektir. Bu çalışmada her iki yöntemden de yararlanılmıştır.

İndandionun alkillenme tepkimesi aşağıdaki mekanizmaya göre olmaktadır:



Ia R=Me ;  
Ib R=Et ;

IIa R'=Me  
IIb R'=Et  
IIc R'=n-Pr  
IId R'=n-Bu

X=I  
X=I  
X=Br  
X=Br

## BÖLÜM 2

### KİMYASAL KİNETİK

Bilimsel çalışmaların en önemli bölümlerinden biri deney sonuçlarının işlenmesi ve değerlendirilmesidir. Bu çalışmada da kinetik yasaları kullanılarak, veriler düzenlenmiş ve değerlendirme yapılabilecek hale getirilmiştir. Bu amaçla bilgisayara elle aktarılan veriler, Microsoft Excel v.5.0 kullanılarak grafiklere dökülmüş ve sabitler yine bu program yardımı ile bulunmuştur. Sabitlerin bulunmasında doğrusal regresyon analizinden yararlanılmıştır.

#### 2.1. Veri Analiz Yöntemi

Yöntembilimsel bir bakışla, bilimsel bir çalışmada yanlıştırabilirlik ve yorumlanabilirlik ilkelerini sağlayabilmek, belli bir andaki bağımsız değişken sayısını bire indirmekle mümkün olmaktadır. Bu da verilerin matematiksel olarak bağımsız değişkene göre birinci dereceden bir fonksiyonla tanımlanması zorunluluğunu ortaya çıkarır. Bu çalışmada üzerinde durulan tepkime dizisi ikinci dereceden, yani hız sabitinin iki maddenin derişiminden etkilendiği türden bir tepkimedir. Bu durum gerek sonuçların elde edilmesi, gerekse yorumlanması açısından büyük zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle, hız sabitinin etkilendiği iki derişimden biri diğerinden büyük oranda aşırı alınmıştır. Bu sayede aşırı alınan tepkenin derişimindeki değişme ihmal edilebilecek duruma gelmiştir. Diğer bir deyişle tepkime yalancı-birinci derece haline gelmiştir.

### 2.1.1. Hız Sabiti

Hız sabiti belirlemek için geniş çapta kullanılan yöntem integre edilmiş hız yasalarının grafiksel ya da regresyon analizi ile çözülmesidir. Örneğin birinci dereceden tek yönlü basit bir tepkimeyi ele alalım:



$$\text{Reaksiyon Hızı} = k \cdot C_a$$

$$-\frac{dC_a}{dt} = k \cdot C_a$$

Bu eşitliğin integrasyonu;

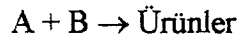
$$-\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC_a}{C_a} = k \int_{t_1}^{t_2} dt$$

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = k \cdot (t_2 - t_1)$$

$t_1$  zaman değeri, tüm hesaplamalar için tepkimenin başlangıcı ve sıfır olarak alınırsa başlangıç derişimi  $C_0$  olur.

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$$

Eğer tepkime ikinci dereceden bir tepkime ise:



Şeklinde bir tepkimenin hız denklemi :

$$-\frac{dC_a}{dt} = k \cdot C_a \cdot C_b$$

Buna göre örneğin  $C_b$  aşırı alındığında yani  $C_b \gg C_a$  olduğunda  $C_b$ 'deki değişim,  $C_a$ 'daki değişim yanında ihmal edilebilir. Buna göre  $C_b$  değeri sabit olarak düşünülebilir:

$$k' = k \cdot C_b$$

Bu şekilde yeni hız denklemi:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k' \cdot C_a$$

Bu hız denklemi birinci derece bir hız denklemidir. Denklemin integre edilmiş hali ise:

$$\ln \frac{C_0}{C_a} = k \cdot t$$

DeneySEL olarak sıklıkla kullanılan analitik yöntem, derişim azalmasının spektroskopik yöntemle belirlenmesidir (11). Çözeltinin soğurduğu ışık, ışınım yoğunluğu ve geçirgenlik ölçümleri buna örnektir. Bu yöntem, reaktif ürüne dönüşürken derişimindeki azalmanın deneySEL olarak belirlenebilmesini gerektirmektedir. Örnek olarak, derişim ve soğurma arasındaki fonksiyonel ilişki Beer kanunu ile verilir.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Farklı zamanlardaki soğurmalar  $A_0$  ( $t = 0$ ) ve  $A$  ( $t = t$ ) olarak alınırsa

$$A_0 = \varepsilon \cdot b \cdot C_0$$

elde edilir. Derişimler yerine eşitleri konulduğunda ve her ölçüm için aynı ışık yolu ve aynı madde kullanıldığında soğurmaya bağlı denklem elde edilir.

$$\ln \frac{A_0}{A} = k \cdot t$$

Bu eşitliğe göre  $(\ln \frac{A_0}{A})$  değeri zamana karşı grafiğe geçirilirse doğrunun eğimi tepkimenin hız sabitini verir. Yalnız burada analitik dalgaboyunun seçimi büyük önem taşımaktadır. Aslında A ve B gibi iki reaktif bulunduğundan, dalgaboyu yalnızca miktarı aşırı alınmamış olan reaktife duyarlı dalgaboyu olmalıdır.

### 2.1.2. Arrhenius Eşitliği

Bazı tepkimelerin hızı sıcaklığa duyarlı bir biçimde bağlıdır. Tepkimenin hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki deneysel olarak bulunabilir. Bunun için Arrhenius eşitliği kullanılır. Kimyasal kinetiğin önemli bir kısmını oluşturan bu eşitlik, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Arrhenius eşitliği, basit tepkimenin hız sabiti  $k$  ile mutlak sıcaklık  $T$  arasında ilişki kurar.  $R$  gaz sabitidir.  $E_a$  terimi aktifleşme enerjisini gösterir ve birimi mol başına enerjidir.  $A$  terimi, hız sabitinin birimine bağlı bir sabittir. Eğer  $k$  birinci derece bir tepkimenin hız sabiti ise  $A$ 'nın birimi de  $s^{-1}$  olur.  $A$  sabitine frekans faktörü de denir.

Arrhenius eşitliği kinetik veriler için en iyi deneysel ilişkiyi sağlar. Eşitliğin daha çok kullanılan şekli doğrusallaştırılmış halidir.

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3RT}$$

Bu eşitlikte  $\log k$   $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden aktifleşme enerjisi bulunabilir (12).

## 2.2. Termodinamik Parametreler

Bir tepkimenin enerji açısından irdelenmesi, termodinamik parametrelerinin bilinmesi ile mümkündür. Bir tepkimenin önemli termodinamik değerleri de başta  $\Delta G$  olmak üzere  $\Delta H$  ve  $\Delta S$ 'tir. Özellikle aktifleşmiş kompleksin  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerinin bilinmesi tepkimenin hangi geometri kullanılarak gerçekleştiğini verebilir.

### 2.2.1. Eyring Eşitliği

Geçiş hali kuramına göre; tepkime hızı, geçiş halini oluşturan türlerin derişimi ve geçiş haline dönüşme oranına bağlıdır. Bu da formülde  $K^\ddagger$  terimi, yani geçiş hali oluşumu dengesinin denge sabiti olarak kullanılmıştır.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger$$

Bu eşitlikteki  $K^\ddagger$  teriminin aktifleşme serbest enerjisiyle bağlantısı düşünülürse aşağıdaki biçimde ifade edilebilir.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Aktifleşme serbest enerjisi de aktifleşme entalpisi ve entropisi cinsinden ifade edilebilir.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$\Delta G^\ddagger$  yerine eşiti yazıldığında aşağıdaki eşitlik ortaya çıkar.

$$k_r = \frac{k_B \cdot T}{h} \left( e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \right) \left( e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılması ile de aşağıdaki eşitlik elde edilir.

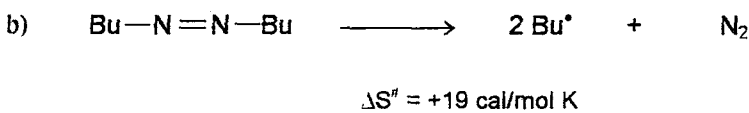
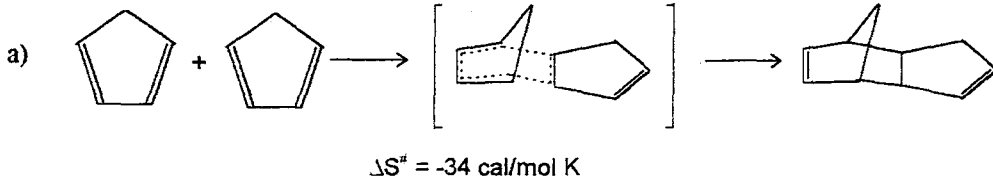
$$\ln \frac{k_r}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Burada  $k_r$ ;  $T$  sıcaklığındaki hız sabitini,  $k_B$ ; Boltzman sabitini,  $h$ ; Planck sabitini,  $R$ ; gaz sabitini,  $\Delta S^\ddagger$ ; aktivasyon entropisini,  $\Delta H^\ddagger$ ; aktivasyon entalpisini göstermektedir. Verilerden  $\ln(k_r/T)$  değerleri  $1/T$  ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğim  $-\Delta H^\ddagger/R$  değerini verir. Kesim noktasından ise aktivasyon entropisi bulunabilir (13).

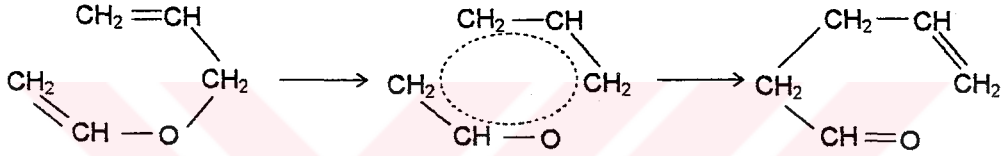
### 2.2.2. Aktivasyon Entropisi

Aktivasyon entropisi aktifleşmiş kompleksin oluşumunda ürünün enerji seviyesinin bir ölçüsüdür. Eğer geçiş hali oluşurken öteleme, titreşim ya da dönme hareketlerinin serbestlik derecesi düşüyorsa sistemin toplam entropisi azalmış olacaktır. Aksine, serbestlik derecesinde bir artma, aktivasyon entropisinin pozitif olması ile sonuçlanır.

Aşağıdaki iki tepkimede gösterildiği gibi, farklı tepkimelerde aktivasyon entropisi ve entalpisinde büyük değişimler mümkündür.



b de  $\Delta S^\ddagger$  daha fazladır, zira çevrimin serbestlik derecesi, geçiş halinde moleküler parçaların ayrılmasıyla artar (14, 24). Siklopentadien' in dimerleşmesinde, dönme veya çevrilme serbestlik derecesinin azalması sebebiyle oldukça negatif bir aktivasyon entropisi değeri görülür. Burada iki reaktif molekül, geçiş haline yaklaşıırken bağ etkileşmelerinin izin verdiği özel bir geometriye ulaşır. Halkalı geçiş hali üzerinden yürüyen tepkimeler, negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri için tipiktir. Nedeni yüksek enerjili geçiş hali ile dönme serbestlik derecesinin azalmasıdır. Örneğin termal izomerleşme ile alil vinil eter' in 4-pentenal' a dönüşmesi tepkimesi için  $\Delta S^\ddagger = -8 \text{ cal / mol K}$  dir (15).



Genel olarak aktivasyon entalpisi ve entropisinin, aktifleşmiş kompleksin oluşmasına karşı reaktif sistemin tepkisini yansıttığı unutulmamalıdır. Sonuç olarak bu parametrelerin çözültide yürüyen tepkimeler için yorumlanması gaz fazı tepkimelerinden daha karışıktır. Bu karmaşıklık bilhassa yüklü bir taneciğin oluşma ya da parçalanmasını içeren işlemler için geçerlidir. Örneğin t-Bütil klorürün % 80 lik susuz etanol içerisindeki solvolizinde hız belirleyici basamak ünimoleküler iyonlaşma ile C-Cl bağının kopması ve  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{t-Bu}^+$  oluşmasıdır. Bu iyonlaşmada iki partikül oluşması sebebiyle  $\Delta S^\ddagger$  in pozitif olması beklenir. Gerçekte,  $\Delta S^\ddagger = -6,6 \text{ cal / mol K}$  dir. Polar karakteriyle geçiş hali, çözücü moleküllerinin enerjisinin polar olmayan reaktiften daha büyük olmasını gerektirir. Yüklü türler oluşturan reaksiyonların çözültideki  $\Delta S^\ddagger$  lerinin negatif olduğu ortaya çıkar. Nötral geçiş hali oluşturan yüklü reaktiflerin bulunduğu tepkimeler için ise bunun tersi doğrudur.

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Maddelerin Hazırlanması

Sentezlerde ve ölçümlerde kullanılan bütün maddeler Merck'ten sağlandı. İndandionların sentezi için kullanılan maddeler yeterli saflığa sahipti. Sentezlerden sonra yapı aydınlatılması 2-Etil-1,3-indandion için NMR spektrumu alınarak, 2-Metil-1,3-indandion için erime noktası tayini yardımıyla yapıldı.

##### 3.1.1. 2-Metil-1,3-indandion'un sentezi

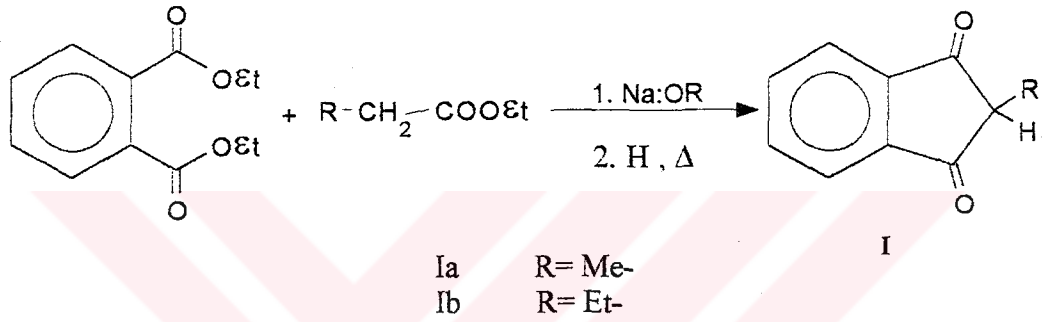
10 gr Na (0,435 mol) 200 ml ksilen (toluen) içerisinde, geri soğutucu altında ısıtıldı. Kaynamaya başlayınca çalkalanarak sodyum kumu elde edildi. Toluen aktarılarak ayrıldı. Sodyum kumu üzerine 2 ml etanol, 50 ml dietil ftalat (0,252 mol) ve 50 ml etil propiyonat (0,436 mol) eklendi. Geri soğutucu altında 4 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine 50 ml etanol ve 100 ml su eklendi. Üç kez 50 ml eterle çekildi. Sulu çözelti HCl ile asitlendirildi. Tekrar eterle çekildi. Suyu alınan eter fazından eter uçuruldu. Kalan ham ürün düşük basınçta damıtıldı (140-160 °C / 18 mmHg). Daha sonra alkolden kristallendirildi. E.N.:81° C (16).

##### 3.1.2. 2-Etil-1,3-indandion'un sentezi

10 gr Na (0,435 mol) 200 ml ksilen (toluen) içerisinde, geri soğutucu altında ısıtıldı. Kaynamaya başlayınca çalkalanarak sodyum kumu elde edildi. Toluen aktarılarak ayrıldı. Sodyum kumu üzerine 2 ml etanol, 50 ml dietil ftalat (0,252

mol) ve 50 ml etil butirat (0,379 mol ) eklendi. Geri soğutucu altında 4 saat ısıtıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Üzerine 50 ml etanol ve 100 ml su eklendi. Üç kez 50 ml eterle çekildi. Sulu çözelti HCl ile asitlendirildi. Tekrar eterle çekildi. Kurutulan eter fazından eter uçuruldu. Kalan ham ürün düşük basınçta damıtıldı (140-160 °C / 18 mmHg). Daha sonra alkolden kristallendirildi. E.N.:55° C (17).

Her iki indandionun sentezi aşağıdaki tepkimeye göre yapılmıştır.



### 3.2. Ölçümlerin Yapılışı

Ölçümler için gerekli stok çözelti, indandionların hassas terazide tartılması ve 50 ml alkolde çözülmesiyle  $10^{-2}$  M olacak şekilde hazırlandı. Bütün ölçümler için gerekli çözücüler ve alkil halojenürler Merck'ten sağlandı. Ayrıca 0,2 M lık sodyum alkoksit çözeltisi de 0,229 g sodyumun, karşılık gelen 50 ml alkolde çözülmesiyle hazırlandı.

Ölçümler Bausch & Lomb Spectronic 2000 spektrofotometresiyle yapıldı. Bunun için stok çözeltiden alınan 1 ml, balon jodede 5 ml sodyum alkoksit ile karıştırıldı, üzerine 43 ml alkol eklendi ve su banyosunda ölçümün yapılacağı sıcaklığa gelmesi için bekletildi. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra analitik dalgaboyu araştırıldı. Alet analitik dalgaboyuna kilitlendi. Balon jodedeki çözeltiliye 1

ml alkil halojenür eklendi ve ilk absorpsiyon ölçümü alınıp, süre not edildi. Bundan sonra periyodik zaman aralıklarıyla ölçüm alınmaya devam edildi.

Sonuçlar bilgisayar ile değerlendirildi. Önce  $(\ln A/A_0)$  değeri dk. cinsinden zamana karşı grafiğe geçirildi. Eğimden hız sabiti bulundu. Her bir sıcaklık için bulunan hız sabitleri Arrhenius eşitliği gereğince K cinsinden sıcaklığın tersi ile grafiğe alındı. Doğrunun eğiminden  $E_a$  hesaplandı. Gaz sabiti olarak 8,314 değeri alındı ve sonuç J/mol olarak bulundu. Aynı şekilde  $\ln(k/T)$ ,  $1/T$  ye karşı grafiğe alındı ve eğimden  $\Delta H^\ddagger$ , kesim noktasından da  $\Delta S^\ddagger$  hesaplandı.

### 3.3. Deneysel Sonuçlar

Deneysel alanan bütün sonuçları vermek mümkün olmadığından belli sıcaklıklardaki tepkimelerin, absorpsiyonun logaritmasına dayalı sonuçları verilecektir.

Aşağıdaki tablolar, 45 ° C de 2-Metil-1,3-indandion'un sırasıyla metil iyodür, etil iyodür, n-propil bromür ve n-butil bromür ile tepkimesi için elde edilen deney sonuçlarıdır. 2-Metil-1,3-indandion için analitik dalga boyu 443 nm'dir.

Tablo 2. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve metil iyodür tepkimesinin hız sabiti değeri

t (dak)	$\ln(A_0/A)$	k (dak <sup>-1</sup> )
2	0,055	2,52.10 <sup>-2</sup>
4	0,109	
6	0,152	
8	0,189	
10	0,240	
12	0,289	
14	0,358	
16	0,418	

Tablo 3. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve etil iyodür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
2	0,028	1,39.10 <sup>-2</sup>
4	0,052	
6	0,082	
8	0,108	
10	0,134	
12	0,164	
14	0,197	
16	0,228	

Tablo 4. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve n-propil bromür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
2	0,003	7,11.10 <sup>-4</sup>
4	0,004	
8	0,007	
12	0,009	
22	0,017	
32	0,023	
42	0,030	
52	0,038	
62	0,043	
72	0,049	

Tablo 5. 45 Derecede 2-Metil-1,3-indandion ve n-butil bromür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
2	0,004	1,86.10 <sup>-4</sup>
4	0,007	
6	0,011	
8	0,015	
10	0,019	
12	0,022	
14	0,026	
16	0,029	
18	0,033	
20	0,037	
22	0,041	
24	0,044	
26	0,049	
28	0,053	
30	0,057	

Aşağıdaki tablolar, 45 ve 50° C de 2-Etil-1,3-indandion'un sırasıyla metil iyodür, etil iyodür, n-propil bromür ve n-butil bromür ile tepkimesi için elde edilen deney sonuçlarıdır. 2-Etil-1,3-indandion için analitik dalga boyu 446 nm'dir.

Tablo 6. 45 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve metil iyodür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
2,5	0,044	1,12 · 10 <sup>-2</sup>
5	0,067	
10	0,122	
15	0,193	
20	0,257	
25	0,315	
30	0,365	
35	0,423	
40	0,478	
45	0,526	
50	0,580	
55	0,632	
60	0,683	

Tablo 7. 50 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve etil iyodür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
5	0,009	1,11 · 10 <sup>-3</sup>
10	0,020	
15	0,025	
20	0,035	
25	0,042	
30	0,046	
40	0,059	
50	0,065	
55	0,072	
60	0,075	
70	0,088	
75	0,094	
85	0,100	

Tablo 8. 45 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve n-propil bromür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
5	0,007	1,18·10 <sup>-3</sup>
10	0,014	
15	0,024	
20	0,029	
25	0,036	
30	0,043	
35	0,049	
40	0,055	
45	0,059	
50	0,065	
55	0,070	
60	0,073	
65	0,080	
70	0,086	

Tablo 9. 50 Derecede 2-Etil-1,3-indandion ve n-butil bromür tepkimesi hız sabiti değeri

t (dak)	ln(A <sub>0</sub> /A)	k (dak <sup>-1</sup> )
5	0,003	3,51·10 <sup>-4</sup>
10	0,005	
20	0,006	
30	0,011	
40	0,015	
50	0,018	
60	0,021	
70	0,024	

Tablo 10. Tüm tepkimelerin, çalışılan bütün sıcaklıklardaki hız sabiti değerlerinin toplu görünümü..

		Hız Sabitleri x 10 <sup>3</sup>							
		30 <sup>0</sup> C	35 <sup>0</sup> C	40 <sup>0</sup> C	45 <sup>0</sup> C	50 <sup>0</sup> C	55 <sup>0</sup> C	60 <sup>0</sup> C	65 <sup>0</sup> C
<b>MeID</b>	Metil iyodür	7,29	14,01	20,48	25,17				
	Etil iyodür	3,73	4,36	8,71	13,88				
	n-Propil bromür				0,71	1,34	2,88	4,63	
	n-Butil bromür				0,19	0,22	0,30	0,34	
<b>EtID</b>	Metil iyodür	2,50	3,95	7,50	11,21				
	Etil iyodür					1,11	1,76	3,16	5,37
	n-Propil bromür				0,44	0,52	1,04	1,18	
	n-Butil bromür					0,35	0,50	0,56	0,60

Çalışılan dört sıcaklıkta elde edilen hız sabiti değerlerinden yola çıkılarak Arrhenius ve Eyring eşitlikleri yardımıyla  $E_a$ ,  $\Delta S^\ddagger$  ve  $\Delta H^\ddagger$  hesaplandı. Veriler ve hesaplanan değerler Tablo 11-18'de verilmiştir.

Tablo 11. 2-Metil-1,3-indandion ve metil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

1/Tx10 <sup>3</sup>	ln k	ln (k /T)	Ea(J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
3,30	-4,92	-10,63	65819	63238	-76,3
3,25	-4,27	-10,00			
3,19	-3,89	-9,63			
3,14	-3,68	-9,44			

Tablo 12. 2-Metil-1,3-indandion ve etil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

1/Tx10 <sup>3</sup>	ln(k)	ln(k/T)	Ea(J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
3,30	-5,59	-11,31	74111	71793	-55,6
3,25	-5,43	-11,16			
3,19	-4,74	-10,49			
3,14	-4,28	-10,04			

Tablo 13. 2-Metil-1,3-indandion ve n-propil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln(k)$	$\ln(k/T)$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
3,14	-7,25	-13,01	110126	120486	7,6
3,10	-6,61	-12,39			
3,05	-5,85	-11,64			
3,00	-5,37	-11,18			

Tablo 14. 2-Metil-1,3-indandion ve n-butil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln(k)$	$\ln(k/T)$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
3,14	-8,59	-14,35	38027	35322	-205,8
3,10	-8,42	-14,19			
3,05	-8,10	-13,89			
3,00	-7,97	-13,78			

Tablo 15. 2-Etil-1,3-indandion ve metil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln k$	$\ln k/T$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)
3,30	-5,99	-11,70	82390	79810	-31,6
3,25	-5,54	-11,27			
3,19	-4,89	-10,64			
3,14	-4,49	-10,25			

Tablo 16. 2-Etil-1,3-indandion ve etil iyodür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln k$	$\ln (k/T)$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)
3,10	-6,81	-12,58	96535	93788	-12,1
3,05	-6,34	-12,13			
3,00	-5,76	-11,57			
2,96	-5,23	-11,05			

Tablo 17. 2-Etil-1,3-indandion ve n-propil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln(k)$	$\ln k/T$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)
3,14	-7,72	-13,48	63633	60928	-118,4
3,10	-7,55	-13,33			
3,05	-6,87	-12,66			
3,00	-6,75	-12,55			

Tablo 18. 2-Etil-1,3-indandion ve n-butil bromür arasındaki tepkimenin Arrhenius ve Eyring eşitliklerine göre sonuçları.

$1/T \times 10^3$	$\ln k$	$\ln(k/t)$	$E_a$ (J/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (J/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol)
3,10	-7,95	-13,73	31217	28471	-264,9
3,05	-7,61	-13,40			
3,00	-7,49	-13,30			
2,96	-7,42	-13,25			

Tablo 19. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi sonuçları.

<i>Aktivasyon Enerjileri (kJ/mol)</i>		
Reaktif	MeID	EtID
Me-I	65,82	82,39
Et-I	74,11	96,54
n-Pr-Br	110,13	63,63
n-Bu-Br	38,03	31,22

Tablo 20. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Eyring eşitliğine göre aktivasyon entalpisi sonuçları.

<i>Aktivasyon Entalpileri (kJ/mol)</i>		
Reaktif	MeID	EtID
Me-I	65,82	79,81
Et-I	71,79	93,79
n-Pr-Br	120,49	60,93
n-Bu-Br	35,32	28,47

Tablo 21. 2-Metil-1,3-indandion ve 2-Etil-1,3-indandion un alkil grupları ile tepkimelerinin Eyring eşitliğine göre aktivasyon entropisi sonuçları.

<i>Aktivasyon Entropileri (kJ/mol K)</i>		
<b>Reaktif</b>	<b>MeID</b>	<b>EtID</b>
Me-I	-76,35	-31,59
Et-I	-55,62	-12,07
n-Pr-Br	7,63	-118,45
n-Bu-Br	-205,84	-264,91

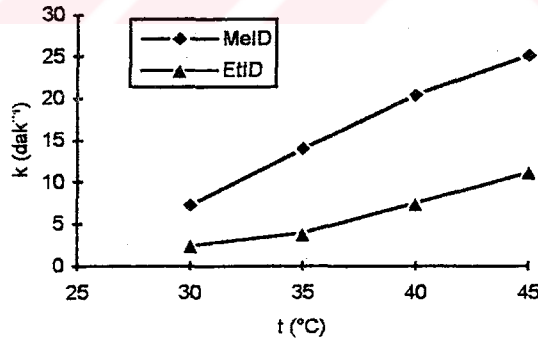
## BÖLÜM 4

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Aktif metilen bileşiklerinin alkillenme tepkimeleri organik sentezlerde sıklıkla başvurulan bir tepkime çeşididir. Bu tür tepkimelerin koşulları ve mekanizmaları üzerinde çok sayıda çalışma mevcuttur. Özellikle açık zincirli aktif metilen bileşiklerinin alkillenme tepkimeleri geniş oranda çalışılmıştır (18, 19, 20).

Aktif metilen bileşiklerinden halkalı alifatik  $\beta$ -diketonların alkillenme tepkimeleri genellikle halka açılması ile sonuçlanmaktadır (21). Ancak aromatik halka ile kondense halkalı  $\beta$ -diketonlar alkillenme tepkimelerinde bozunmaya uğramazlar (22).

Çalışmada toplam sekiz tepkimeden oluşan seride değiştirilen ölçüt sayısı toplam üçtür. Bunlar, MeID-EtID, alkil halojenürler ve sıcaklıktır.

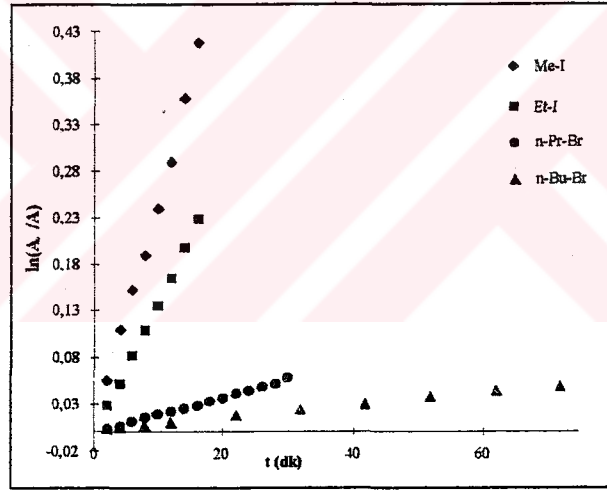


Şekil 1 Metil iyodürün çeşitli sıcaklıklarda MeID ve EtID ile tepkimesinin hız sabiti-sıcaklık grafiği

1,3-indandionlarda iki yandaki elektron çekici grupların varlığıyla asitliği artan metilen grubu hidrojeni, bir baz yardımıyla koparılabilir ve kolayca enolat oluşabilir. Daha sonra bir alkil halojenür ile etkileşme sonucu  $S_N2$  mekanizması

üzerinden alkillenme meydana gelir. Ama  $S_N2$  bir sınır durumudur. Mekanizma,  $S_N1$  türünden ürünler de oluşacak şekilde olabilir (23).

Deneysel sonuçlardan da görüldüğü gibi, EtID ile MeID karşılaştırıldığında aynı sıcaklıklarda MeID daha hızlı tepkime vermektedir (Şekil 1). Örneğin  $45^\circ\text{C}$  de MeID ile metil iyodür tepkimesi için hız sabiti 25,17, EtID için ise 11,21 ( $\times 10^3 \text{ dak}^{-1}$ ) dir (Tablo 10). Bu durum çekirdekseven olarak davranan karbon atomunun çevresi ile ilgilidir. Bağlı alkil grupları, tepkimenin gerçekleşebilmesi için gerekli yaklaşmayı zorlaştırırlar. Alkil grubunun hacmi arttıkça engelleme etkisi; bir başka deyişle sterik etkisi artar. Doğal olarak, etil grubu metil grubuna göre daha hacimli olduğundan tepkime hızını azaltır.

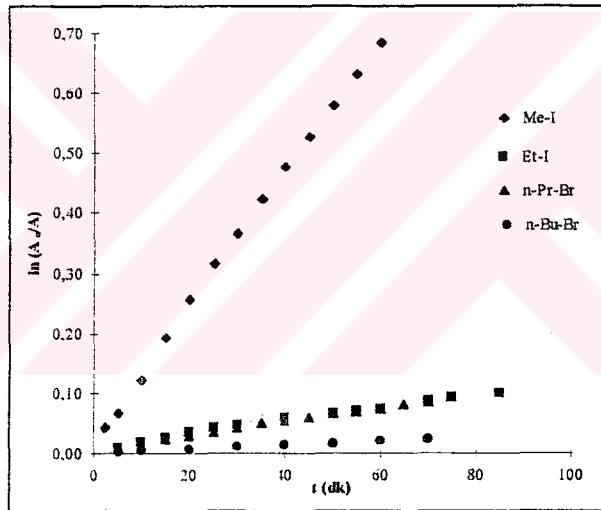


Şekil 2. 2-Metil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle tepkimesinin sonuçlarının grafik halinde gösterimi.

Tablo 10 incelendiğinde aynı sterik etkinin başka tepkimeler için de geçerli olduğu görülür. MeID tepkimelerinde reaktifin taşıdığı alkil grubu büyüdükçe hız düşmektedir (Şekil 2 ve Şekil 3). Bunun nedenlerinden biri, alkil grubunun hacmi büyüdükçe, çekirdeksevenin tepkime merkezine yaklaşmasının zorlaşmasıdır. Büyük oranda  $S_N2$  mekanizmasına göre yürüyen tepkimenin gerçekleşebilmesi için beş koordinasyonlu bir geçiş hali oluşmalıdır. İşte sterik engel, geçiş halinin

enerjisini, dolayısıyla aktivasyon enerjisini yükseltir ve tepkimenin, daha az sterik engel oluşturan bir başka moleküle göre daha yavaş olmasına sebep olur.

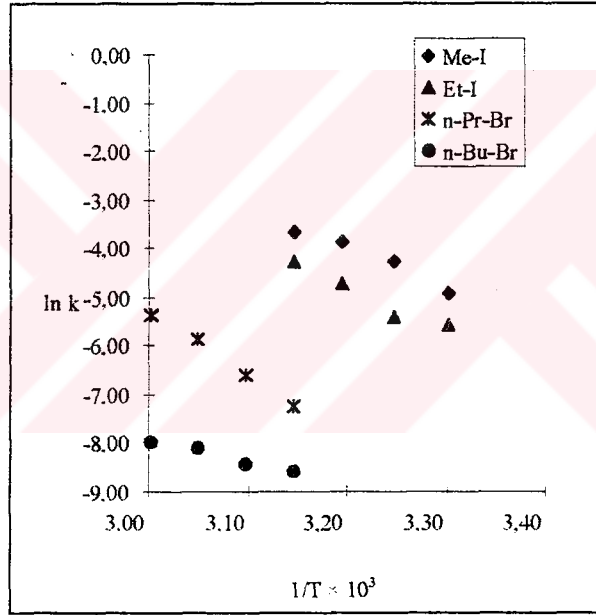
Diğer yandan, aynı sıcaklıkta MeID ile etil iyodür tepkimesinin hız sabiti  $3,73 \times 10^{-3}$ , ve EtID ile metil iyodür tepkimesi için hız sabitinin  $2,50 \times 10^{-3} \text{ dak}^{-1}$  olduğu bulunmuştur. Bu iki tepkimeden MeID'in daha hızlı olmasının sebebi, hem anyon kararlılığıyla, hem de sterik etki ile açıklanabilir. Metil grubu, etil grubuna göre daha az elektron verici bir gruptur. Bu nedenle etil grubunun bağlı olması indandion anyonunun kararlılığını azaltmaktadır. Aynı zamanda etil grubu, metil grubuna göre daha büyük hacmi ile geçiş hali enerjisini yükseltmektedir.



Şekil 3. 2-Etil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle tepkimelerinin  $\ln(A_0/A) - t$  (zaman) grafiği.

Aynı sıcaklıklardaki tepkimelerde ayrılan grubu taşıyan atoma bağlı alkil grubunun büyüklüğü arttıkça hız düşmektedir. Örneğin Şekil 1.'de yüksek sıcaklıklarda hız farkının daha da belirgin hale geldiği görülmektedir. Bu durum ayrılan grubun niteliği ile ilerde açıklanacaktır.

Gerçekten de Tablo 10, bütün tepkimelerin sıcaklıkla hızlarının yükseldiğini göstermektedir. Bu artış, her tepkime için aynı oranda olmamıştır. Sıcaklığın artmasıyla bazı tepkimeler az, bazıları ise çok hızlanmıştır. Bu, aktivasyon enerjilerinin farklı olmasından kaynaklanıyor olmalıdır. Şekil 4'deki grafik bunu en açık şekilde göstermektedir. Bu grafikte her tepken için eğim farklıdır. Bu da, aktivasyon enerjilerinin farklı olması anlamını taşımaktadır. Şekil 4'de göze çarpan, metil ve etil iyodürün eğimleri birbirine yakın olduğu halde n-propil ve n-butil bromürün hem birbirlerinden, hem de diğer ikisinden farklı olmasıdır. Bu durum, düzgün artmayan bir aktivasyon enerjileri serisine işaret eder.

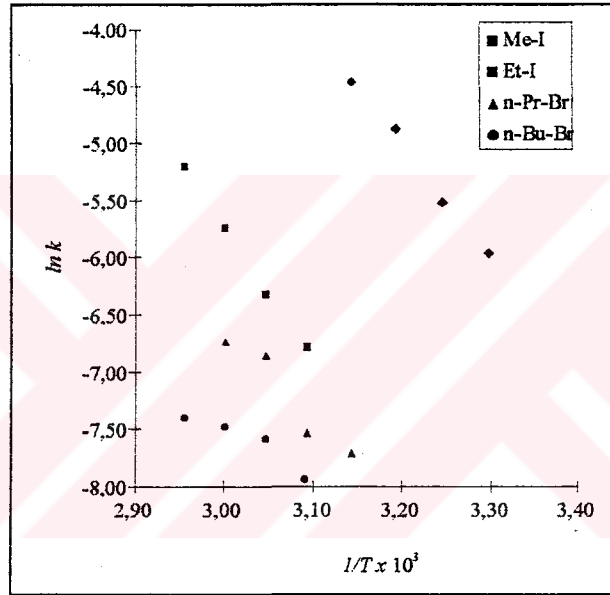


Şekil 4. 2-Metil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle verdiği tepkime sonuçlarının Arrhenius eşitliğine göre grafiğe geçirilmiş gösterimi.

Gerçekten de Şekil 6, düzgün artmayan bir grafik verir. Genellikle Arrhenius eşitliği ile koşut sonuçlar vermiş olan Eyring eşitliği yardımıyla oluşturulan grafikte de (Şekil 7) aynı düzensizlik görülmektedir. Metil ve etil iyodür için düzgün bir artıştan sonra bir düşme görülmektedir. Bu düşmenin özellikle n-propil bromür ile başlaması ve n-butil bromürde de devam etmesi ilgi çekicidir. Bu şekilde değişen

aktivasyon enerjisi, tepkime mekanizmasının değişmekte olduğunu düşündürmektedir.

Bu şartlar altında  $S_N2$  mekanizması yanında olabilecek mekanizma  $S_N1$  mekanizmasıdır (24). Metil ve etil grupları söz konusu iken  $S_N1$  mekanizmasının dikkat çekecek kadar fazla etkili olması karbokasyon kararlılığı yönünden mümkün değildir. Buna karşın n-propil bromür ve n-butil bromür için 1,2-hidrür kayması ile daha kararlı karbokasyon oluşumu mümkün olmaktadır.

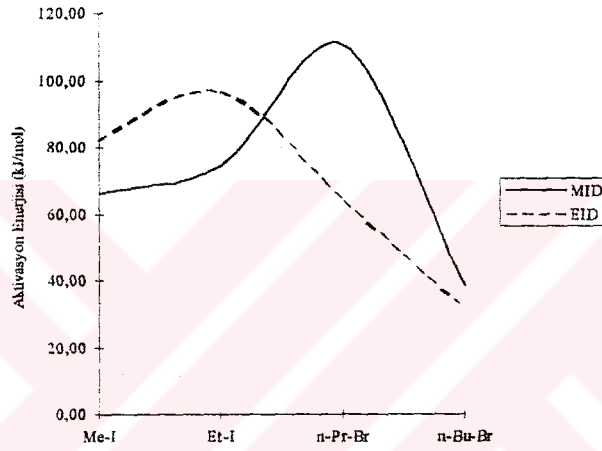


Şekil 5. . 2-Etil-1,3-indandion'un alkil halojenürlerle verdiği tepkime sonuçlarının Arrhenius eşitliğine göre grafiğe geçirilmiş gösterimi.

Tepkime mekanizmasının değişmesi nedeniyle hem MeID ve hem de EtID' un n-propil bromür ve n-Butil bromür ile olan tepkimesinde aktivasyon enerjisi düşme göstermiştir. n-butil bromürde değişme daha fazla olmuştur, zira olası karbokasyon kararlılığı artmıştır.

Hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri, tepkenlerden metil ve etil iyodür için, n-propil ve n-bütül bromür için olduğundan değişik sonuçlar ortaya koymuştur. Hem

MeID için hem de EtID için, özellikle Şekil 4 ve Şekil 5’de göze çarpan, iyodür ve bromür ayrılan grup iken farklı nitelikte sonuçlar olduğudur. Bu durum ayrılan grubun tepkime hızına etkisini göstermesi bakımından ilginçtir. 45 °C’de MeID tepkimelerinde (Tablo 10) ayrılan grup I<sup>-</sup> iken hız sabiti daha büyüktür. I<sup>-</sup> iyonu, Br<sup>-</sup> iyonuna göre daha iyi bir ayrılan gruptur. Bu nedenle, n-Pr-Br ve n-Bu-Br de gözlenen hız azalmaları yalnızca alkil grubunun sterik ve elektronik etkilerinden değil, ayrılan gruptan da ileri gelebilmektedir.

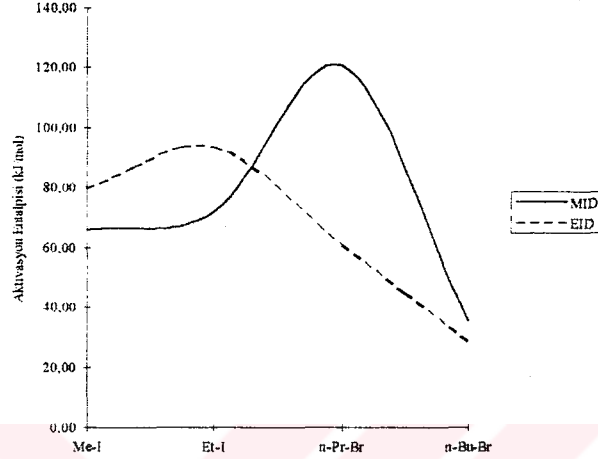


Şekil 6. MeID ve EtID için Arrhenius eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon enerjilerinin grafik halinde gösterimi.

Şekil 6’da gözlenen, MeID ve EtID’nin tepkimelerde farklı aktivasyon enerjileri göstermelerinden başka, alkil halojenürün tepkimenin aktivasyon enerjisini nasıl etkileyebileceğidir. Öncelikle MeID için metil iyodür ve etil iyodür ile tepkimelerinde aktivasyon enerjisinin giderek artmakta olduğu görülmektedir.

Bunun anlamı, MeID’ın metil iyodürle tepkimesinin etil iyodürle tepkimesinden hızlı olduğudur. Nedeni ise etil grubunun MeID anyonunu metil grubundan daha fazla engellemesidir. Aynı durum EtID için de geçerlidir.

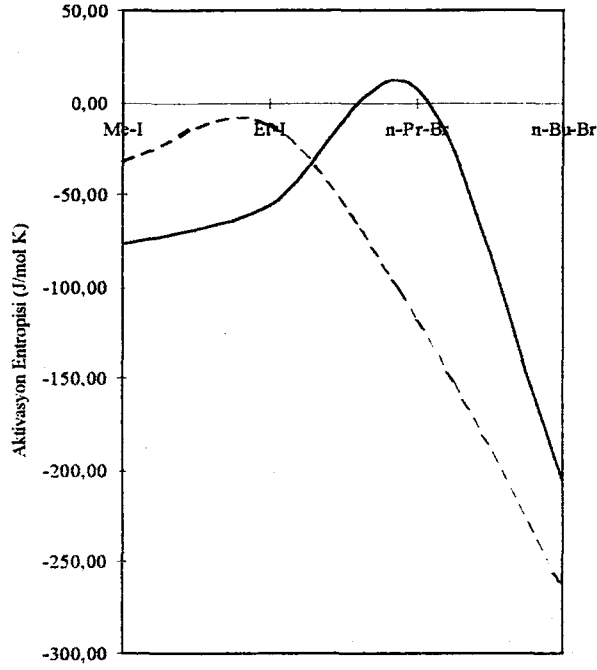
Farklı olan, etil iyodürden n-propil bromüre geçerken ortaya çıkan durumdur. MeID'de geçişte bir yükselme, EtID'de bir düşme gözlenmektedir. Her durum için grafikte önce yükselme, sonra düşme olmuştur.



Şekil 7. MeID ve EtID için Eyring eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon entalpisinin grafik halinde gösterimi.

Fakat burada unutulmaması gereken, ayrılan grubun farklılaşmasıdır. İlk iki tepkende ayrılan grup iyot, ikinci iki tepkende ise bromdur. Ayrıca alkil halojenürdeki alkil grubunun zincirinin uzaması metilden ve etilden farklı olarak karbokatyon oluşumunu gündeme getirmektedir.

Şekil 8'de aktivasyon entropisi grafiği görülmektedir. Bu grafiğe göre aktivasyon entropisindeki değişim oldukça düzensizdir. Bu durum grafiğin yorumlanmasını güçleştirmektedir. Bu konudaki kaynaklar, aktivasyon entropisinin çözeltideki tepkimelerde, geçiş halinde bağ oluşması ve kopmasının eşzamanlı olmadığı durumlarda kolaylıkla yorumlanamayacağına işaret etmektedir (23).



Şekil 8. MeID ve EtID için Eyring eşitliğine göre hesaplanan aktivasyon entropisinin grafik halinde gösterimi (Düz çizgi MeID'yi, kesikli çizgi EtID'i göstermektedir).

Yine de aktivasyon entropisinin genellikle negatif değerler almış olmasının geçiş halinde ve sonrasında yüklü tanecikler oluşmasının sonucu olabileceği söylenebilir.

## KAYNAKLAR

- 1- Wislicenus, W., *Chem. Ber.* **20**, 589(1887)
- 2- Arnett, E. M., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2091.
- 3- House, H. O., "Modern Synthetic Reactions", W.A. Benjamin Inc., New York, 1965.
- 4- Cope, A.C., Holmes, H. L., and House, H. O., *Org. Reactions* **9**, 107 (1957)
- 5- Johnson, Markham, and Price, *Org. Synth.* **42**, 75(1962).
- 6- Marvel, C. S., and Hager, F. D., *Org Synth. I*, 248(1941)
- 7- Nazarov, I. N., *Chem. Abs.* **50**, 13762d, (1956).
- 8- Knipe, A. C., and Stirling, C. J., *J. Chem. Soc. B*, 67(1968).
- 9- Janjatovic, J., and Majerski, Z., *J. Org. Chem.* **45**, 4892(1980).
- 10- Gabriel, S., und Leupold, E., *Ber.* **21**, 1159(1888).
- 11- Connors, K.A., "Chemical Kinetics", VCH Publishers, New York, 1990.
- 12- Connors, K.A., "Chemical Kinetics", VCH Publishers, New York, Ch.5, 187 p., 1990.
- 13- Connors, K.A., "Chemical Kinetics", VCH Publishers, New York, Ch.6, 246 p., 1990.
- 14- Blackham, A.U., and Eatough, N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2922 (1962).
- 15- Schuler, F. W., and Murphy, G. W., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3155 (1950).
- 16- Wislicenus, W., and Kotzle, D., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **252**, 72(1889).
- 17- Koelsch, C. F., and Byers, D. J., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 560(1940).

- 18-Dolbier, W.R., Matsui, K., and McCullagh, L., et al. *J. Org. Chem.* **44**, 2842(1979).
- 19- Adams, R., and Kamm, R. M., *Org. Syn., Coll. Vol. 1*, 250(1944).
- 20- Bernady, K. F., Poletto, J. F., Nocera, J., et al., *J. Org. Chem.* **45**, 4702(1980).
- 21-Stetter,H., and Dierichs,W., *Chem. Ber.* **85**, 1061(1952).
- 22- Aebi,A., Gyurech-Vago,E., Hofstetter,E., et. al., *Pharm. Acta Helv.* **38**(7-8), 407-17(1963); Shieh,H.M., and Prestwich,G.D., *J. Org. Chem.* **46**, 4319(1981).
- 23- Carey,F.A., Sundberg,R.J., "Advanced Organic Chemistry", Part B, Plenum Press, New York and London, 1990.
- 24- Ingold,C.K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Second Edition, Cornell Universty Press, Ithaca, New York, 1969.

## ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Erzincan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzincan'da tamamladı. 1985 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 1990 yılında bitirdi. 1991 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Yüksek Lisans programına başladı. Halen 1994 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Erzincan Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

