

**ARİLSÜLFONİLF TALİMLERİN  
SENTEZİ VE BAZI NÜKLEOFİLLERLE  
REAKSİYONLARI**

**SEYHAN ÖZTÜRK**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi PYO.FEN.1904.09.007  
No'lu Proje İle Desteklenmiştir.**

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

**ARİLSÜLFONİFTALİMİTLERİN SENTEZİ VE  
BAZI NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI**

**SEYHAN ÖZTÜRK**

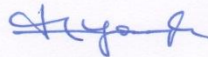
**DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**


**DANIŞMAN  
PROF. DR. HALİL KÜTÜK**

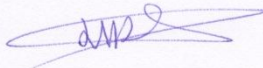
**SAMSUN-2012**


T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


Bu çalışma jürimiz tarafından 21/02/2012 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nurettin YAYLI 

Üye : Prof. Dr. İbrahim KARTAL 

Üye : Prof. Dr. Hasan KOCAOKUTGEN 

Üye : Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR 

Üye : Prof. Dr. Halil KÜTÜK 

ONAY :  
Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

/ /2012

Prof. Dr. Ümit SERDAR  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ARİLSÜLFONİLFTALİMITLERİN SENTEZİ VE BAZI NÜKLEOFİLLERLE REAKSİYONLARI

### ÖZ

Bu çalışmada, benzensülfonil klorür, p-toluensülfonil klorür, p-brombenzensülfonil klorür, p-nitrobenzensülfonil klorür ve p-metoksibenzensülfonil klorür bileşikleri asetonitril içerisinde potasyum ftalimitle reaksiyonu sonucu karşılık gelen N-(fenilsülfonil)ftalimit, N-(p-toluensülfonil)ftalimit, N-(p-brombenzensülfonil)ftalimit, N-(p-nitrobenzensülfonil)ftalimit ve N-(p-metoksibenzensülfonil)ftalimit bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile farklı sıcaklıklarda tepkimeye sokularak, tepkime hızları sıcaklık kontrollü Cintra 20 UV Spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Mekanizma tayininde kriter olarak, süstitüent etkisi, çözücü etkisi, aktivasyon entropisi ve nükleofil etkisi incelenmiştir.

Süstitüent etkisi,  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de asetonitril ve dioksan içerisinde incelenmiştir. N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitrilde yer değiştirme tepkimeleri için pozitif  $\rho$  değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç tepkimenin  $\text{S}_{\text{N}2}$  mekanizmasını takip ettiğini desteklemektedir.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içindeki reaksiyonlarında aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) değerleri negatif bulunmuştur. Bu da reaksiyonların  $\text{S}_{\text{N}2}$  veya katılma-ayırılma mekanizması üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Çözücü etkisi incelendiğinde, reaksiyonların genelde asetonitril içerisinde dioksan içerisindekinden daha hızlı olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Arilsülfonilftalimitler, mekanizma, süstitüent etkisi, aktivasyon entropisi

## THE SYNTHESIS OF ARYLSULFONYLPHTHALIMIDES AND THEIR REACTIONS WITH SOME NUCLEOPHILES

### ABSTRACT

In this study, N-(p-methoxybenzenesulfonyl)phthalimide, N-(p-toluenesulfonyl)phthalimide, N-(phenylsulfonyl)phthalimide, N-(p-bromobenzenesulfonyl)phthalimide and N-(p-nitrobenzenesulfonyl)phthalimide were prepared from the corresponding p-substituted-arylsulfonyl chlorides with potassium phthalimides in acetonitrile. The synthesized compounds were examined with respect to their substitution reactions with t-butylamine, diethylamine, cyclohexylamine and trans-1,2-diaminocyclohexane. In order to determine the mechanism, substituent effect, solvent effect, activation entropy and nucleophile effect were used as criteria.

The substituent effect was investigated at  $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  both in acetonitrile and dioxane. Positive  $\rho$  values were obtained for the substitution of N-(p-substitutedarylsulfonyl)phthalimides with t-butylamine, diethylamine, cyclohexylamine and trans-1,2-diaminocyclohexane in acetonitrile. This result is consistent with the  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanism.

The activation entropy was also studied and negative  $\Delta S^\ddagger$  values were found for the reaction of N-(p-substitutedarylsulfonyl)phthalimides in acetonitrile with t-butylamine, diethylamine, cyclohexylamine and trans-1,2-diaminocyclohexane. The negative  $\Delta S^\ddagger$  values indicate that the reaction followed the  $\text{S}_{\text{N}}2$  or an addition-elimination mechanism.

As for the solvent effect, it was detected that the reactions were much faster in acetonitrile, a polar aprotic solvent, than they were in dioxane, a nonpolar solvent.

**Keywords:** Arylsulfonyl phthalimides, mechanism, substituent effect, activation entropy

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım süresince, engin bilgi ve tecrübeleri ile bana ışık tutan, her konuda her zaman yakın ilgi, özveri ve desteğini esirgemeyen, çalışmalarım etkin ve planlı seyri için her türlü fedakârlıkta bulunan, kendisi ile çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Halil KÜTÜK'e en derin saygılarımla kalpten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yapıcı yaklaşımları, tecrübesi ve bilgisi ile tezimin her aşamasında bana destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yunus BEKDEMİR'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince engin bilgi ve yorumları ile tezime yön veren değerli hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim KARTAL'a çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince, aynı laboratuvarı paylaştığım Yrd. Doç. Dr. Aliye GEDİZ ERTÜRK'e, Dr. Özgür ÖZDAMAR'a, Araş. Gör. Hasan SARAL'a, ve Araş. Gör. Hasan YAKAN'a,

Lisans ve lisansüstü eğitimlerim süresince değerli bilgi ve tecrübeleri ile yetişmemde pay sahibi olan bütün hocalarıma,

Gösterdikleri anlayış ve hoşgörü için arkadaşlarım Araş. Gör. Başak CANER USTAOSMAN'a, Araş. Gör. Rukiye AYDIN'a ve Araş. Gör. Ceren UĞURLAR'a,

Kimya Bölümü Araştırma görevlilerine ve personelimize,

Yaşamım boyunca gösterdikleri anlayış, verdikleri maddi ve manevi destekleri ile yetişmemde en büyük katkıyı sağlayan annem Emine TURNA ve babam Durmuş Ali TURNA'ya,

Akademik çalışmalarım süresince bana güç veren, beni her konuda daima sabırla ve şefkatle destekleyen eşim Cengiz'e ve biricik oğlum Yiğit'e, teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

<b>1.</b>	<b>GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>GENEL BİLGİLER</b>	<b>3</b>
<b>2.1.</b>	Sülfonilftalimitler	<b>3</b>
<b>2.1.1.</b>	Sülfonilftalimitlerin Sentezi	<b>4</b>
<b>2.1.2.</b>	Sülfonilftalimitlerin Reaksiyonları	<b>5</b>
<b>2.1.3.</b>	Sülfonilftalimitlerin Kullanım Alanları	<b>5</b>
<b>2.2.</b>	Sülfonamidler	<b>6</b>
<b>2.2.1.</b>	Sülfonamidlerin Sentezi	<b>6</b>
<b>2.2.2.</b>	Sülfonamidlerin Kullanım Alanları	<b>8</b>
<b>2.3.</b>	Yer Değiştirme Reaksiyonları	<b>8</b>
<b>2.4.</b>	Sülfonil Transfer Reaksiyonları	<b>10</b>
<b>2.4.1.</b>	S <sub>N</sub> 1 Mekanizması	<b>12</b>
<b>2.4.2.</b>	S <sub>N</sub> 2 Mekanizması	<b>13</b>
<b>2.4.3.</b>	S <sub>N</sub> Ar Mekanizması	<b>17</b>
<b>2.5.</b>	Reaksiyon Mekanizmasını Belirlemede Kullanılan Mekanistik Kriterler	<b>22</b>
<b>2.5.1.</b>	Süstitüent Etki	<b>22</b>
<b>2.5.2.</b>	Nükleofil Etkisi (Saldıran Grup Etkisi)	<b>23</b>
<b>2.5.3.</b>	Çözücü Etkisi	<b>24</b>
<b>2.5.4.</b>	Aktivasyon Entropisi	<b>24</b>
<b>2.5.5.</b>	Konfigürasyon Değişimi	<b>26</b>
<b>2.5.5.1.</b>	S <sub>N</sub> 1 Tepkimelerinin Stereokimyası	<b>26</b>
<b>2.5.5.2.</b>	S <sub>N</sub> 2 Tepkimelerinin Stereokimyası	<b>26</b>
<b>2.6.</b>	Yer Değiştirme Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler	<b>27</b>
<b>2.6.1.</b>	Substratın Yapısı	<b>28</b>
<b>2.6.2.</b>	Nükleofilin Yapısı	<b>29</b>
<b>2.6.3.</b>	Çözücünün Etkisi	<b>29</b>
<b>2.6.4.</b>	Ayrılan Grubun Etkisi	<b>31</b>
<b>3.</b>	<b>MATERYAL ve YÖNTEM</b>	<b>32</b>
<b>3.1.</b>	Materyaller	<b>32</b>
<b>3.1.1.</b>	Kullanılan Kimyasal Maddeler	<b>32</b>
<b>3.1.2.</b>	Kullanılan Cihazlar	<b>33</b>

<b>3.2.</b>	<b>Sentez Çalışmaları</b>	<b>33</b>
<b>3.2.1.</b>	<b>N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimit Sentezi</b>	<b>34</b>
<b>3.2.2.</b>	<b>N-(p-Toluensülfonil)ftalimit Sentezi</b>	<b>36</b>
<b>3.2.3.</b>	<b>N-(Fenilsülfonil)ftalimit Sentezi</b>	<b>38</b>
<b>3.2.4.</b>	<b>N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimit Sentezi</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5.</b>	<b>N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimit Sentezi</b>	<b>42</b>
<b>3.3.</b>	<b>Kinetik Çalışmalar</b>	<b>48</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>Hız Sabitinin Hesaplanması</b>	<b>49</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Aktivasyon Entropisi ve Aktivasyon Entalpisi Değerlerinin Hesaplanması</b>	<b>54</b>
<b>4.</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>56</b>
<b>4.1.</b>	<b>Kinetik Veriler</b>	<b>56</b>
<b>4.2.</b>	<b>Reaksiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi</b>	<b>61</b>
<b>4.3.</b>	<b>Çözücü Etkisi</b>	<b>69</b>
<b>4.4.</b>	<b>Ürün Analizi</b>	<b>74</b>
<b>5.</b>	<b>TARTIŞMA</b>	<b>76</b>
<b>5.1.</b>	<b>Süstitüent Etki</b>	<b>76</b>
<b>5.2.</b>	<b>Çözücü Etkisi</b>	<b>88</b>
<b>5.3.</b>	<b>Aktivasyon Entropisi</b>	<b>90</b>
<b>5.4.</b>	<b>Nükleofil Etkisi</b>	<b>92</b>
<b>6.</b>	<b>SONUÇ ve ÖNERİLER</b>	<b>94</b>
<b>7.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	<b>99</b>
<b>8.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>106</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklaması</b>
$\rho$	Reaksiyon sabiti
$\delta$	Kimyasal kayma
$h$	Planck sabiti
$k$	Hız sabiti
$k_B$	Boltzmann Sabiti
$\alpha$	Çevirme açısı
$\sigma$	Süstitüent sabiti
$R$	İdeal gaz sabiti
$T$	Sıcaklık (K)
%T	Yüzde geçirgenlik
$\Delta H^\ddagger$	Aktivasyon Entalpisi
$\Delta S^\ddagger$	Aktivasyon Entropisi
MHz	Megahertz
<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklaması</b>
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
$A_\infty$	Sonsuz anında okunan absorbsiyon
$A_t$	t zamanında gözlenen absorbsiyon
Bkz.	Bakınız
DMF	Dimetilformamit
DMSO- $d_6$	Dötöro Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
İTK	İnce tabaka kromatografisi
Nu	Nükleofil
ppm	Milyonda bir parça
$S_{AN}$	Nükleofilik katılma-ayrılma Süstitüsüyonu
$S_N1$	Monomoleküler Süstitüsyon
$S_N2$	Bimoleküler Süstitüsyon

$S_NAr$  Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon  
v.b. ve bunun gibi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 2.1.</b>	Sülfonil transfer reaksiyonu için $S_N1$ , $S_N2$ ve $S_{AN}$ mekanizmalarının serbest-enerji reaksiyon diyagramı	<b>11</b>
<b>Şekil 3.1.</b>	N-(p-Metoksibenzensülfolil)ftalimitin IR Spektrumu	<b>34</b>
<b>Şekil 3.2.</b>	N-(p-Metoksibenzensülfolil)ftalimitin $^1H$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>35</b>
<b>Şekil 3.3.</b>	N-(p-Metoksibenzensülfolil)ftalimitin $^{13}C$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>35</b>
<b>Şekil 3.4.</b>	N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için IR spektrumu	<b>36</b>
<b>Şekil 3.5.</b>	N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için $^1H$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>37</b>
<b>Şekil 3.6.</b>	N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için $^{13}C$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>37</b>
<b>Şekil 3.7.</b>	N-(Fenilsülfolil)ftalimit için IR spektrumu	<b>38</b>
<b>Şekil 3.8.</b>	N-(Fenilsülfolil)ftalimit için $^1H$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>39</b>
<b>Şekil 3.9.</b>	N-(Fenilsülfolil)ftalimit için $^{13}C$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>39</b>
<b>Şekil 3.10.</b>	N-(p-Brombenzensülfolil)ftalimit için IR spektrumu	<b>40</b>
<b>Şekil 3.11.</b>	N-(p-Brombenzensülfolil)ftalimit için $^1H$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>41</b>
<b>Şekil 3.12.</b>	N-(p-Brombenzensülfolil)ftalimit için $^{13}C$ -NMR spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>41</b>
<b>Şekil 3.13.</b>	N-(p-Nitrobenzensülfolil)ftalimitin IR Spektrumu	<b>42</b>
<b>Şekil 3.14.</b>	N-(p-Nitrobenzensülfolil)ftalimitin $^1H$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>43</b>
<b>Şekil 3.15.</b>	N-(p-Nitrobenzensülfolil)ftalimitin $^{13}C$ -NMR Spektrumu (DMSO- $d_6$ )	<b>43</b>
<b>Şekil 3.16.</b>	N-(p-Metoksibenzensülfolil)ftalimitin (20 $\mu$ L) 25,0 $\pm$ 0,1 $^\circ$ C sıcaklıkta $1,66 \times 10^{-5}$ M t-bütülinin (10 $\mu$ L) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafiği	<b>50</b>
<b>Şekil 3.17.</b>	N-(p-Toluensülfolil)ftalimitin (20 $\mu$ L) 25,0 $\pm$ 0,1 $^\circ$ C sıcaklıkta $1,66 \times 10^{-5}$ M t-bütülinin (10 $\mu$ L) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafiği	<b>50</b>

- Şekil 3.18.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin (20µL) 25,0±0,1°C sıcaklıkta  $1,66 \times 10^{-5}$  M t-bütilamin (10µL) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafiği **51**
- Şekil 3.19.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin (20µL) 25,0±0,1°C sıcaklıkta  $5,00 \times 10^{-5}$  M t-bütilamin (30µL) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafiği **51**
- Şekil 3.20.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin (20µL) 25,0±0,1°C sıcaklıkta  $5,00 \times 10^{-5}$  M t-bütilamin (30µL) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafiği **52**
- Şekil 3.21.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin 25,0±0,1°C sıcaklıkta  $5,00 \times 10^{-5}$  M t-bütilamin ile asetonitril içindeki tepkimesinin Zamana karşı Absorpsiyon grafiği **52**
- Şekil 3.22.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin 25,0±0,1°C sıcaklıkta  $5,00 \times 10^{-5}$  M t-bütilamin ile asetonitril içindeki tepkimesinin Zamana karşı  $\ln(A_t - A_\infty)$  grafiği **54**
- Şekil 3.23.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile tepkimesi için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği **55**
- Şekil 4.1.** p-Toluen-N-t-bütilsülfonamit ve ftalimitin asetonitril içindeki UV spektrumu **75**
- Şekil 4.2.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin t-bütilamin ile asetonitril içinde, 30,0±0,1°C sıcaklıktaki yer değiştirme tepkimesi tamamlandıktan sonra alınan UV spektrumu **75**
- Şekil 5.1.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde t-bütilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği **77**
- Şekil 5.2.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde dietilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği **78**
- Şekil 5.3.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde sikloheksilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği **79**
- Şekil 5.4.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait Hammett grafiği **80**

<b>Şekil 5.5.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde t-bütülin ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>82</b>
<b>Şekil 5.6.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde dietilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>83</b>
<b>Şekil 5.7.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde sikloheksilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>84</b>
<b>Şekil 5.8.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>85</b>
<b>Şekil 5.9.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde metilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>86</b>
<b>Şekil 5.10.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde triptamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği	<b>87</b>

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge 2.1.</b>	Bazı nükleofiller için $k_{Cl}/k_F$ reaksiyon hız oranları	<b>20</b>
<b>Çizelge 2.2.</b>	1-Metil-3-tosil-imidazol klorürün etanol-su içinde aminolizine ait deneysel sonuçlar	<b>25</b>
<b>Çizelge 3.1.</b>	Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları	<b>44</b>
<b>Çizelge 3.2.</b>	Sentezlenen ( <b>1a-e</b> ) bileşiklerinin FT-IR titreşim değerleri ( $cm^{-1}$ )	<b>45</b>
<b>Çizelge 3.3.</b>	Sentezlenen ( <b>1a-e</b> ) bileşiklerinin $^1H$ -NMR kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri	<b>46</b>
<b>Çizelge 3.4.</b>	Sentezlenen ( <b>1a-e</b> ) bileşiklerinin $^{13}C$ -NMR kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri	<b>47</b>
<b>Çizelge 3.5.</b>	N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimit'in $25,0 \pm 0,1^\circ C$ sıcaklıkta $5,00 \times 10^{-5}$ M t-butilamin ile asetonitril içindeki tepkimesinin zamana karşı absorpsiyon değerleri ( $A_\infty = 1,2500$ )	<b>53</b>
<b>Çizelge 4.1.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), t-butilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>56</b>
<b>Çizelge 4.2.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), dietilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>56</b>
<b>Çizelge 4.3.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), sikloheksilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>57</b>
<b>Çizelge 4.4.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>57</b>
<b>Çizelge 4.5.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), asetonitril içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için $k_2$ değerleri	<b>58</b>
<b>Çizelge 4.6.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin ( <b>1a-e</b> ), metilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>59</b>

<b>Çizelge 4.7.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), asetonitril içinde metilamin ile yer değiştirme tepkimeleri için ortalama $k_2$ değerleri	<b>59</b>
<b>Çizelge 4.8.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), triptamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>60</b>
<b>Çizelge 4.9.</b>	N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), asetonitril içinde triptamin ile yer değiştirme tepkimeleri için ortalama $k_2$ değerleri	<b>60</b>
<b>Çizelge 4.10.</b>	N-(Fenilsülfonil)ftalimitin t-bütilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>61</b>
<b>Çizelge 4.11.</b>	N-(Fenilsülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>61</b>
<b>Çizelge 4.12.</b>	N-(Fenilsülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>62</b>
<b>Çizelge 4.13.</b>	N-(Fenilsülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>62</b>
<b>Çizelge 4.14.</b>	N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin t-bütilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>63</b>
<b>Çizelge 4.15.</b>	N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>63</b>
<b>Çizelge 4.16.</b>	N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>64</b>
<b>Çizelge 4.17.</b>	N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>64</b>
<b>Çizelge 4.18.</b>	N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin t-bütilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>65</b>
<b>Çizelge 4.19.</b>	N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>65</b>
<b>Çizelge 4.20.</b>	N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda $k_1$ ve $k_2$ değerleri	<b>66</b>

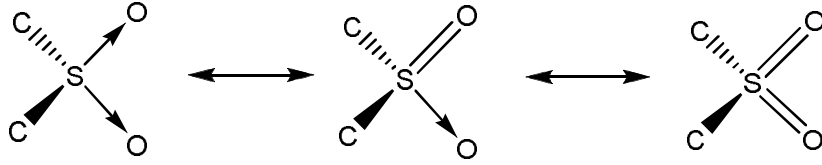
- Çizelge 4.21.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 66
- Çizelge 4.22.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin t-bütülamın ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 67
- Çizelge 4.23.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 67
- Çizelge 4.24.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin t-bütülamın ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 68
- Çizelge 4.25.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 68
- Çizelge 4.26.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), t-bütülamın ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 69
- Çizelge 4.27.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), dietilamin ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 69
- Çizelge 4.28.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), sikloheksilamin ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 70
- Çizelge 4.29.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), trans-1,2-diaminosikloheksan ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 70
- Çizelge 4.30.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), 1,4-dioksan içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için  $k_2$  değerleri 71
- Çizelge 4.31.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), t-bütülamın ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 71
- Çizelge 4.32.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), dietilamin ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 72

- Çizelge 4.33.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), sikloheksilamin ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 72
- Çizelge 4.34.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), trans-1,2-diaminosikloheksan ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri 73
- Çizelge 4.35.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), diklormetan içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için  $k_2$  değerleri 73
- Çizelge 5.1.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta t-bütüilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 77
- Çizelge 5.2.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta dietilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 78
- Çizelge 5.3.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sikloheksilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 79
- Çizelge 5.4.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 80
- Çizelge 5.5.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta t-bütüilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 82
- Çizelge 5.6.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta dietilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 83
- Çizelge 5.7.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sikloheksilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri 84

- Çizelge 5.8.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri **85**
- Çizelge 5.9.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta metilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri **86**
- Çizelge 5.10.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta triptamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri **87**
- Çizelge 5.11.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin nükleofillerle çözücüler içinde,  $30,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki tepkimeleri için hesaplanan  $k_2$  değerleri **89**
- Çizelge 5.12.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri **90**
- Çizelge 5.13.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri **90**
- Çizelge 5.14.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri **91**
- Çizelge 5.15.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri **91**
- Çizelge 5.16.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri **91**

## 1. GİRİŞ

Sülfonlar, kükürt atomunun iki karbon atomu ve iki uç oksijen ile tetrahedral düzende bulunan kolay şekil değiştirebilen bileşiklerdir (Sutter, 1944). Sülfonil aşağıda gösterilen yapıların hibritidir (Kharasch, 1961).



Sülfonlar ilaç olarak tıpta ve organik sentezlerde kullanışlı ara ürünlerdir (Simpkins, 1993; Page, 1998). Çeşitli metotlarla sentezlenebilirler (Rayner, 1995; Larock, 1999).

Sülfonların sentezi doğal ürünlerin ve farmasotik bileşiklerin yararlı yapıtaşlarını oluşturduğu için yıllarca dikkat çekmiştir. Örneğin, sülfon türevleri, bazı enzimler için güçlü inhibitör olarak bulunmuştur (Sakya ve ark., 2007). Bu yüzden sülfonlar son yıllarda önemli sentetik hedefler olarak ortaya çıkmıştır.

Son yıllarda mühendislik alanında plastik olarak kullanılan sülfon polimerleri, korozyon, yüksek sıcaklık ve yükseltgenmeye karşı dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı önem kazanmışlardır (Fink, 2008).

Farmakolojik sülfon örneklerinden dapson eskiden, cüzam ve tüberküloz tedavisinde kullanılmıştır. Dapson türevi olan promin için de tıpta benzer çalışmalar yapılmıştır (Drill ve Di Palma, 1971; Craig ve Stitzel, 2004).

Karbon merkezli nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri, teorik olduğu kadar deneysel olarakta geniş bir şekilde çalışılmıştır (Lowry, 1987). Organik kükürt bileşikleri uzun bir tarihe sahiptir ve kükürt içeren fonksiyonel gruba sahip biyolojik bileşikler oldukça önemlidir. Buna rağmen, bu bileşiklerle ilgili çalışmalar, organik kimyada yeteri kadar yer alamamıştır (Gordon ve Maskill, 1989).

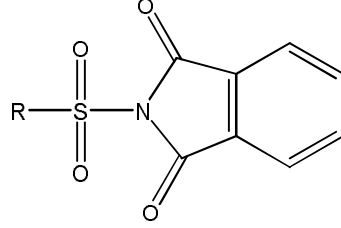
Sülfinilftalimitler etkili sülfinil transfer reaktifleridir. Sülfinil klorür gibi sülfinil türevleri ile karşılaştırıldığında çok daha kararlıdır. Nükleofillerle hızlıca tepkime verirler ve sonuç olarak ftalimit anyonu ve uygun sülfinil türevleri oluşturur (Harpp ve Back, 1973). Sülfinilftalimitlerin sentezi ve bazı nükleofillerle reaksiyonları incelenmiştir (Bozkurt, 2009).

N-(p-Süstitüearilsülfonil)ftalimitlerin asit katalizli hidrolizi laboratuvarımızda çalışılmıştır (Kutuk ve Ozturk, 2009).

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Sülfonilftalimitler

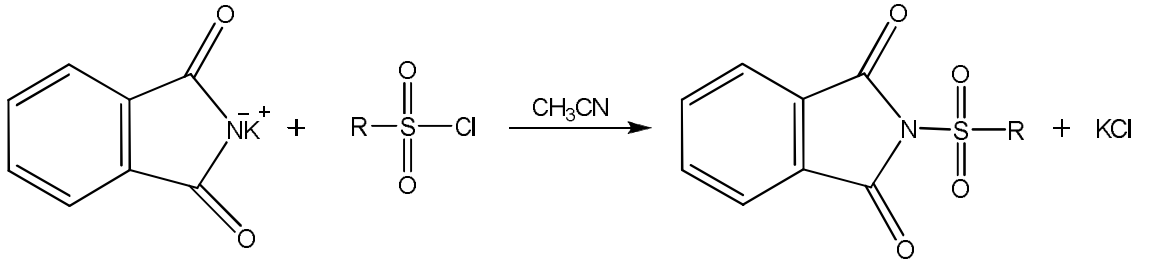
Sülfonilftalimitler,



genel formülü ile gösterilen bileşiklerdir.

Evans ve Dehn (1929), bazı N-aril türevlerini daha sonra da Scott ve Lutz (1954), bazı N-alkil türevlerini sentezlemeyi denemişler fakat başarılı olamamışlardır. Sonraki çalışmalarda potasyum ftalimit ile p-toluensülfonil klorürün 140°C de ya da DMF içerisinde 5-40°C de etkileşmesi sonucu N-(p-toluensülfonil)ftalimit sentezlenmiştir (Nefkens ve ark., 1960).

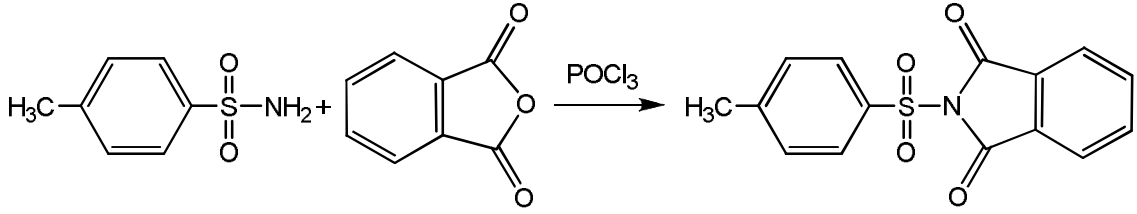
Heller (1970), potasyum ftalimiti alifatik ve aromatik sülfonil klorürlerle asetonitril içerisinde geri soğutucu altında kaynatarak karşılık gelen N-süstitüe ftalimitleri sentezlemiştir.



### 2.1.1. Sülfonilftalimitlerin Sentezi

Ftalil klorür bileşikleri, sülfonamitlerle sadece ısıtıldığında ya da toluen içerisinde kaynatıldığında kolaylıkla ftalimit türevlerini verir (Evans ve Dehn, 1929). Sonraki çalışmalarda aril sülfon türevlerinin sentezi için bazı metotlar geliştirilmiştir (Evans ve Dehn, 1930).

Ftalik anhidritin p-tolilsülfonamit veya bunun sodyum tuzu ile ısıtılması ya da p-tolilsülfonil klorürün ftalimit ile ısıtılması sonucu istenilen ürünün elde edilememesine rağmen Evans ve Dehn (1930), fosforoksiklorür varlığında ftalik anhidriti p-tolilsülfonamit ile ısıtarak ftalimit türevlerini sentezlemişlerdir.



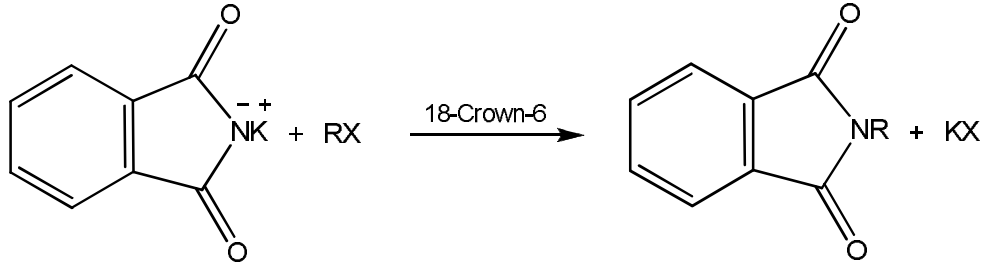
Bu metot ftalik anhidritde olduğu gibi farklı arilsülfonamitlerle de aynı sonucu vermiştir.

Aynı metot (H<sub>2</sub>CCO-NHSO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> tipindeki bileşikleri veren süksinik ve maleik anhidritlerle de denenmiş ve (R: p-tolil hariç) süksinimit türevleri elde edilmiştir.

Potasyum ftalimitlerin alkillenmesi ile N-süstitüe ftalimitlerin sentezi faz transfer katalizli olarak genellikle dipolar aprotik çözücülerde veya onyum tuzları varlığında gerçekleşir.

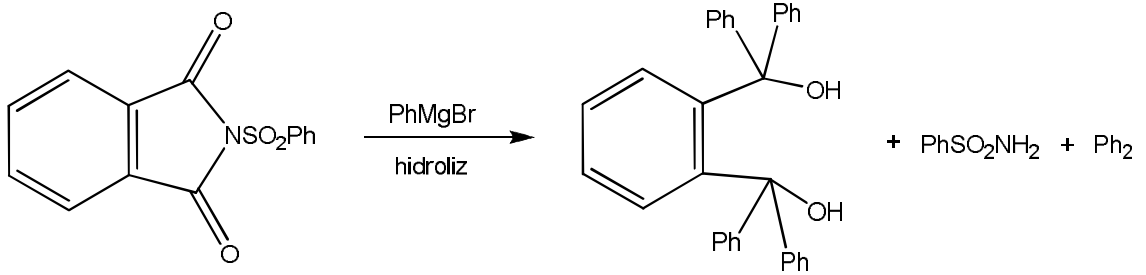
Crown eter kullanılarak N-süstitüe ftalimitlerin sentezi crown eter-potasyum ftalimit-su kompleksinin stokiyometrik miktarları ile halojenli bileşiklerin reaksiyonu sonucu yapılmıştır.

Soai ve arkadaşları (1980), 18-crown-6 (%10 mol) katalitik miktarının eklenmesi ile potasyum ftalimit ve p-toluensülfonil klorürün toluen içinde %100'e yakın verimle N-süstitüe ftalimit sentezini gerçekleştirmişlerdir.



### 2.1.2. Sülfonilftalimitlerin Reaksiyonları

Mustafa ve arkadaşları (1953), N-fenilsülfonil ftalimit üzerine fenil magnezyum bromürün etkisini araştırmıştır. Yaptıkları deneylerle hetero halkanın açılması sonucu benzensülfonamid, difenil ve o-bis(difenilhidroksimetil) ürününü elde etmişlerdir.



Diğer ftalimit türevleri ile N-süstitüe asitlendirici grupları amino grup asitlerin ftaloillenmesi için kullanılmıştır (Nefkens, 1960).

### 2.1.3. Sülfonilftalimitlerin Kullanım Alanları

Arilsülfonilftalimitler, trombosit türevi büyüme faktörü inhibitörü olarak kullanılmıştır (Clader ve ark., 1993).

## 2.2. Sülfonamidler

Sülfonik asitlerin amitleri olan sülfonamidler, 1930'lu yıllarda keşfedilen ilk antibiyotik madde olan sülfanilamidin keşfinden bu yana biyolojik ve kimyasal olarak üzerinde çok sayıda araştırma yapılmış, önemli bir bileşik grubunu oluşturmaktadır (Owa ve Nagasu, 2000).

Açık yapılı sülfonamidler azot üzerindeki grup sayısına bağlı olarak mono ve disüstitüe ya da sırasıyla sekonder ve tersiyer sülfonamidler şeklinde adlandırılmakta olup alifatik ve aromatik türevleri mevcuttur. Sülfonamidler genel olarak aşağıdaki formülle gösterilebilirler.

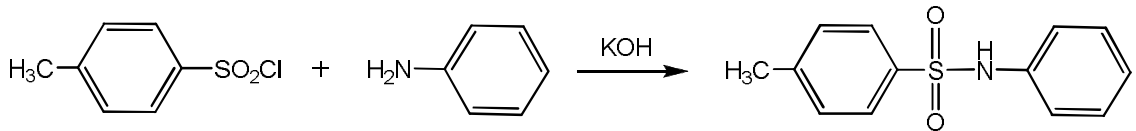


### 2.2.1. Sülfonamidlerin Sentezi

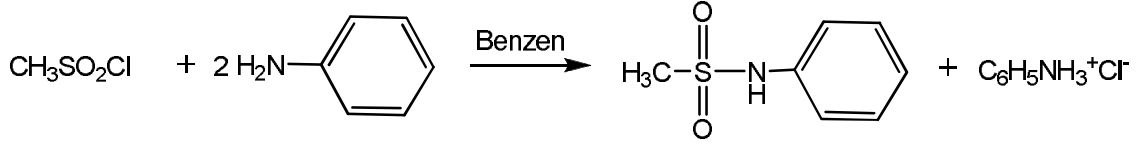
Süstitüe olmayan sülfonamidler genellikle bir sülfonil klorürün amonyak ile muamelesinden elde edilir.



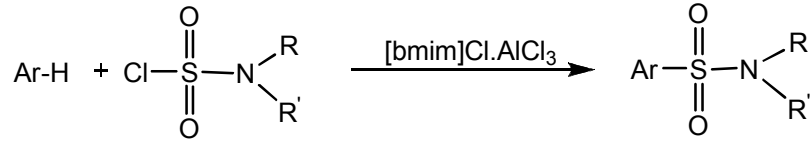
Süstitüe sülfonamidler ise yine bir sülfonil klorürün primer veya sekonder aminlerle bir baz varlığında tepkimesi sonucu oluşurlar. Sulu alkali ortamda p-toluensülfonil klorür ile anilin tepkimesi sonucu, beyaz kristal p-toluensülfonanilid oluşur (Furniss ve ark., 1989).



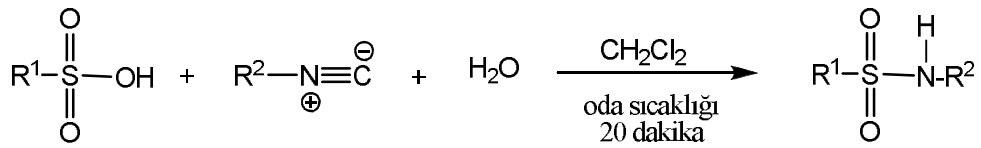
Aynı tepkimeler benzen gibi inert bir çözücü içerisinde, baz olarak aminin kendisi kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Alifatik aminlerin eldesinde genellikle bu yol tercih edilir (Marvel ve ark., 1929).



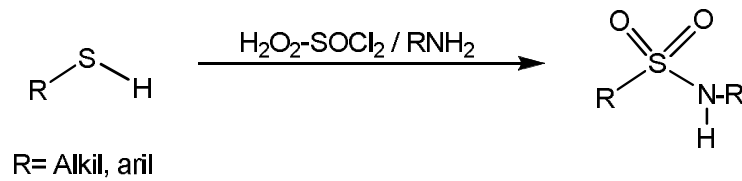
1-Bütül-3-metilimidazolyumkloralüminat, [bmim]Cl.AlCl<sub>3</sub>, kullanılarak aromatik bileşiklerin elektrofilik süstitüsüyonu ile aromatik sülfonamitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler oda sıcaklığında, 5-30 dakikada yüksek verimle gerçekleşmiştir (Naik ve ark., 2004).



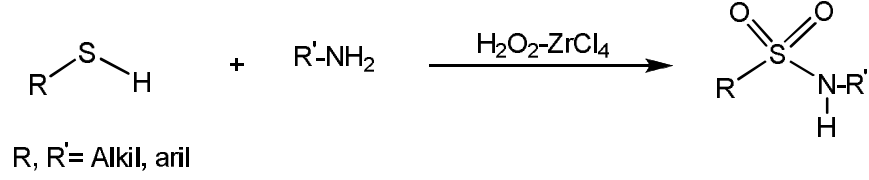
Alkil ve arilsülfonamitlerin sentezi, sülfonik asit, izosiyanat ve suyun diklormetanda oda sıcaklığında tepkimesi sonucu yüksek verimle gerçekleştirilmiştir (Shaabani ve ark., 2007).



Tiyollerin sülfonil klorürlere direkt dönüşümü ve sülfonamitlerin sentezi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SOCl<sub>2</sub> reaktif sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Bahrami ve ark., 2009).



Daha sonraki çalışmalarda Bahrami ve ark. (2010), tiyollerin ve disülfitlerin sülfonamitlere dönüşümü için etkili ve yeni bir reaktif sistem olan  $H_2O_2-ZrCl_4$ 'ü kullanmışlardır.



### 2.2.2. Sülfonamitlerin Kullanım Alanları

İlk olarak antibakteriyel özellik göstermelerinin bulunmasından bugüne kadar birçok çalışma yapılarak farklı türevleri incelenmiş ve çok farklı farmokolojik özellikler gösterdikleri anlaşılmıştır. Bu özellikler;

- Antibakteriyel sülfonamitler (Sülfa ilaçları) ([www.chm.bris.ac.uk/motm/sulfanilamide](http://www.chm.bris.ac.uk/motm/sulfanilamide)),
- Antiseptik maddeler (Patai, 1991),
- İnsülin açığa çıkarıcı (hipoglisemik) ilaçlar,
- Karbonik anhidraz inhibitörleri (Boriack-Sjodin ve ark., 1998),
- Antitümör ajanlar (Supuran ve ark., 2000),
- Antihipertansif ilaçlar,
- Diüretik ilaçlar (Kleemann ve ark., 1999), şeklinde sıralanabilir.

### 2.3. Yer Değiştirme Reaksiyonları

Bir yer değiştirme reaksiyonu, belli bir kimyasal bağdaki fonksiyonel grubun diğer bir fonksiyonel grupla yer değiştirmesini içerir. Organik kimyada, elektrofilik ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları büyük öneme sahiptir. Uygun alkil halojenür ile diğer pek çok organik bileşik yer değiştirme reaksiyonları ile kolaylıkla elde edilebilir. Yer değiştirme reaksiyonları bitki ve hayvan hücrelerinde de önemlidir. Çünkü hücreler çoğunlukla sulu ortamda bulunurlar ve alkil halojenürler suda çözünmez. Biyolojik sistemlerde bulunan bileşikler, halojenden daha polar bir grup ile yer değiştirerek suda çözünür hale gelir (Bruice, 2000).

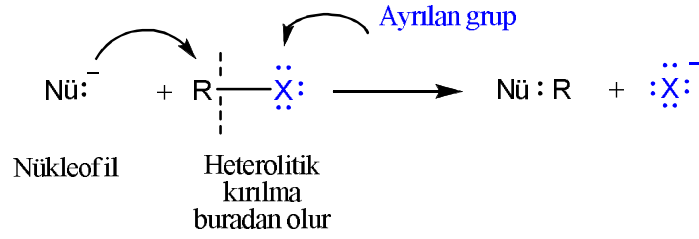
Yer değiştirme reaksiyonları, yer değiştirmeye sebep olan reaktifin bir nükleofil veya bir elektrofil olup olmadığına, reaksiyondaki ara ürünün bir karbokatyon, bir karbanyon veya bir serbest radikal olup olmadığına, substratın alifatik veya aromatik olup olmadığına bağlı olarak birkaç şekilde sınıflandırılır. Bir reaksiyonun hangi yer değiştirme mekanizması üzerinden yürüdüğünü bilmek, reaksiyondaki son ürünü tahmin etmekte yardımcı olur. Ayrıca çözücü tercihi ve sıcaklık gibi reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesinde de kolaylık sağlar (Tüzün, 1999).

Alifatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları genel olarak şu şekilde gösterilebilir.



Bu tip tepkimede, ortaklaşmamış elektron çiftine sahip olan nükleofil, bir alkil halojenür (substrat) ile veya bir halojen sübstitüentiyle yer değiştirmek üzere tepkimeye girer. Böylece bir yer değiştirme tepkimesi meydana gelir ve ayrılan grup olarak adlandırılan halojen sübstitüenti, halojenür iyonu olarak çıkar. Bir yer değiştirme tepkimesi, bir nükleofil tarafından başlatıldığı için, nükleofilik yer değiştirme tepkimesi olarak adlandırılır (Tüzün, 1999).

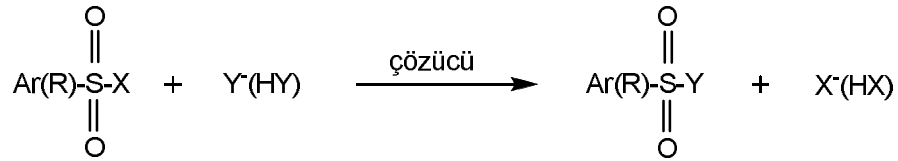
Nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinde, substratın karbon-halojen bağı heterolitik olarak kırılır ve nükleofilin ortaklaşmamış elektron çifti, karbon atomuna bağlı yeni bir bağ oluşturmak üzere kullanılır (Tüzün, 1999).



İki temel alifatik nükleofilik yer değiştirme mekanizması bulunmaktadır. Bu mekanizmalar sırası ile  $S_N1$  ve  $S_N2$  simgeleri ile gösterilirler. Simgelerin  $S_N$  kısmı “yer değiştirme, nükleofilik” anlamında kullanılır (Hart ve ark., 1998).

#### 2.4. Sülfonil Transfer Reaksiyonları

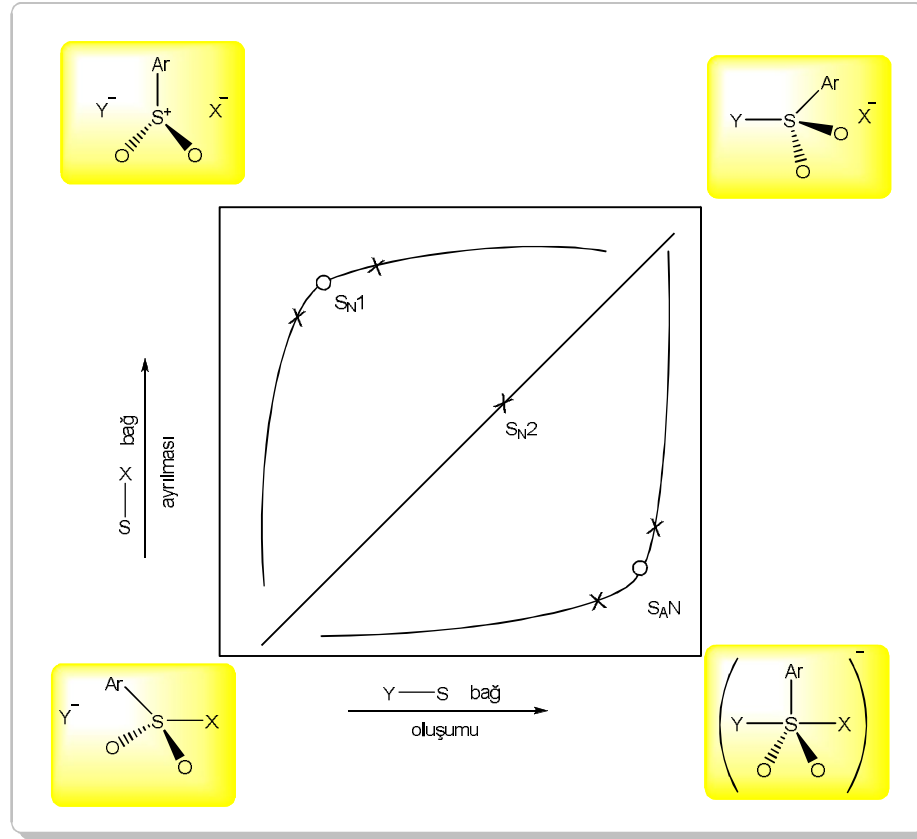
Sülfonil transfer reaksiyonları genel olarak:



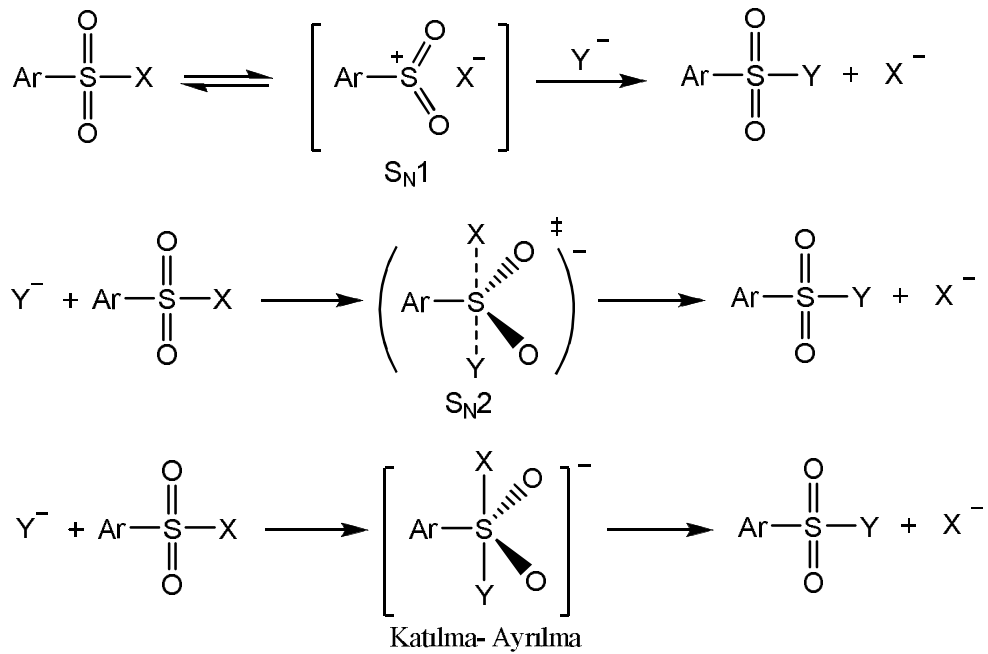
şeklinde gösterilir. Bu reaksiyon bir Lewis asidinin ( $\text{ArSO}_2^+$  ya da  $\text{RSO}_2^+$ ) bir Lewis bazından ( $\text{X}^-$ ) diğer bir Lewis bazına ( $\text{Y}^-$ ) transferidir (Gordon ve Maskill, 1989).

Biyolojik sistemlerle ilgili yapılan kimyasal araştırmalarda bu transfer reaksiyonunun aynı zamanda enzim modifikasyonunda da kullanılan bir metot olduğu bulunmuştur (Shaw, 1970). Sülfonil grubu enzimlerde bulunan nükleofilik fonksiyonel gruplara transfer olur.

Yukarıdaki eşitlikte verilen sülfonil transfer reaksiyonu için şekil 2.1’de görüldüğü gibi üç farklı yol vardır.

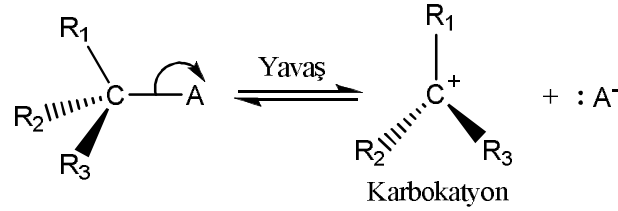


**Şekil 2.1.** Sülfonil transfer reaksiyonu için  $S_N1$ ,  $S_N2$  ve  $S_{AN}$  mekanizmalarının serbest-enerji reaksiyon diyagramı

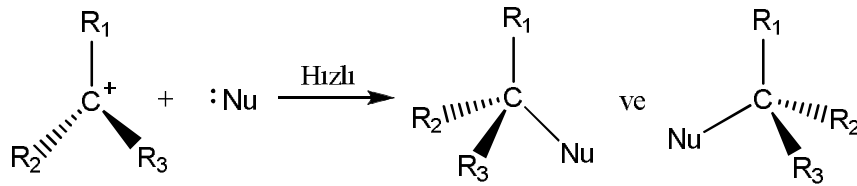


### 2.4.1. S<sub>N</sub>1 Mekanizması

S<sub>N</sub>1 mekanizması iki basamaklı bir süreçtir ve substratın yapısına bağlıdır. Birinci basamakta (yavaş basamak) karbon ile ayrılan grup arasındaki bağ kırılır ve alkil halojenür iyonlarına ayrılır.



C-A bağının elektronları ayrılan grupla birlikte gider ve karbokasyon oluşur. İkinci basamakta (hızlı) karbokasyon, nükleofille birleşerek ürünleri verir.

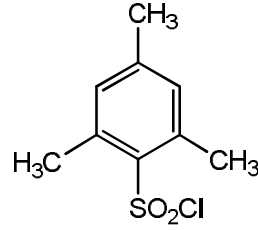


Yavaş basamak, yani hız belirleyen basamak bir tek bileşen içerdiğinden, bu mekanizma için 1 rakamı kullanılır. Nükleofil bu basamakta yer almaz.

Literatürde N,N-dimetilsülfonil klorürün hidrolizi için S<sub>N</sub>1 mekanizması önerilmiştir (Hall, 1956). Nükleofil eklenmesiyle nükleofilik kataliz olmadan ve ürün oluşumu temel alınarak bu sonuca varılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda bu sonucun hatalı olduğu ve S<sub>N</sub>2 mekanizması ile yürüdüğü önerilmiştir.



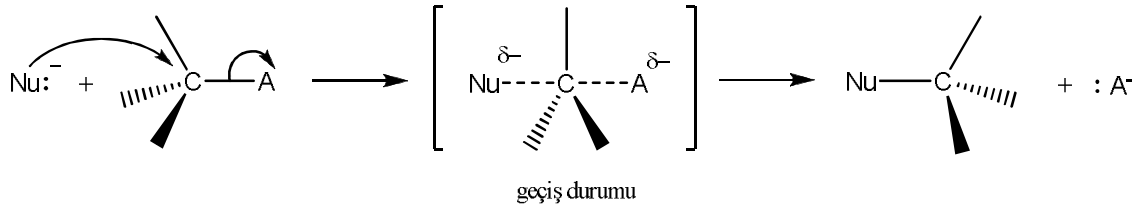
Arilsülfonil halojenürlerin benzen halkasında metil grupları gibi elektron verici gruplar bulunduğu ve daha iyi iyonlaşma ortamında S<sub>N</sub>1 mekanizması üzerinden yürüdüğü görülmüştür.



Forbes ve Maskill (1991), 2,4-dimetoksibenzensülfonil klorürün sodyum hidroksit ilavesi ile ikinci dereceden tepkime kinetiği ile büyük negatif  $\Delta S^\ddagger$  ( $-82 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) değeri bulmuştur ve bu tepkime için  $S_N2$  mekanizması önermiştir.

#### 2.4.2. $S_N2$ Mekanizması

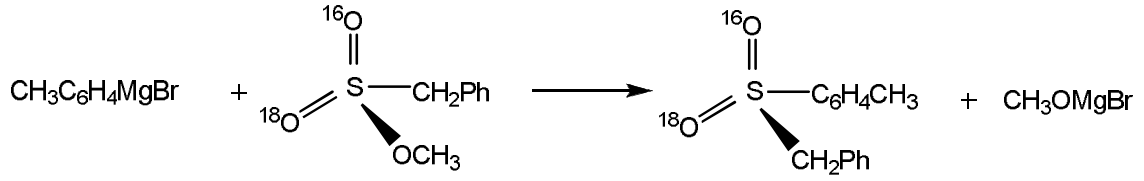
$S_N2$  mekanizması tek basamaklı bir süreç olup substratın yapısına bağlıdır ve aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.



Nükleofil C-A bağının arka tarafından saldırır. Nükleofil ve ayrılan grubun her ikisinin de karbon atomuna kısmen bağlı olduğu bir durum (geçiş durumu) vardır. Ayrılan grup elektron çifti ile birlikte uzaklaşırken, nükleofil kendi elektron çifti ile karbon atomuna bağlanır.

2 Rakamı tepkimenin mekanizmasını açıklamak için kullanılır ve tepkimenin bimoleküler (iki moleküllü) olduğunu belirtir. Bu iki molekül (nükleofil ve alkil halojenür), tepkimenin hız belirleyen basamağında (tek basamak) rol almışlardır.

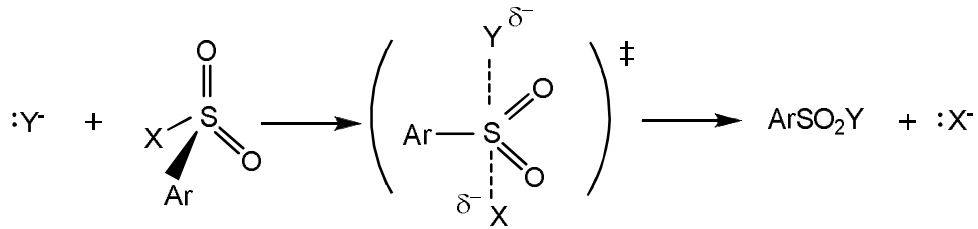
Yapılan izotop çalışmaları ile kiral sülfonatin p-tolil magnezyum bromür ile reaksiyonunda konfigürasyon devrilmesi gerçekleşerek kiral sülfon elde edilmiştir (Sabol ve Andersen, 1969).



Stereokimyasal deliller reaksiyonun  $\text{S}_{\text{N}}2$  olduğunu göstermektedir.

1960-1969 yılları arasında Hambly ve arkadaşları Avusturalya’da bu konu ile ilgili önemli bir seri makale yayınladılar. Alkan- ve aren-sülfonil halojenürlerin çeşitli polarlıktaki çözücülerdeki solvoliz hızlarını araştırdılar. Substratın yapısına ve çözücü polarlığına bağlı olarak elektron veren sübstitüentler kükürt üzerindeki pozitif yükü stabilize etmesi sonucu Hammett  $\rho$  değeri negatif bulunmuştur (Tonnet ve Hambly, 1971).

Bimoleküler yerdeğiştirme aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Nükleofil saldırısı ile trigonal geçiş durumu meydana gelir.

Sübstitüe benzensülfonil klorürün sulu dioksan içindeki hidrolizinde, daha iyi iyonlaşma koşullarında S-Cl bağ gerilimi S-O bağ oluşumundan daha etkilidir. Elektron veren sübstitüentler bulunduğu kükürt üzerindeki pozitif yükü stabilize ederler ve Hammett  $\rho$  değeri negatif olur. Daha az iyonlaşma ortamında S-O bağ oluşumu S-Cl bağ oluşumundan daha etkilidir. Elektron çekici gruplar geçiş durumunda kükürt üzerinde artan elektron yoğunluğunu stabilize ettiklerinden  $\rho$  değeri pozitif olur.

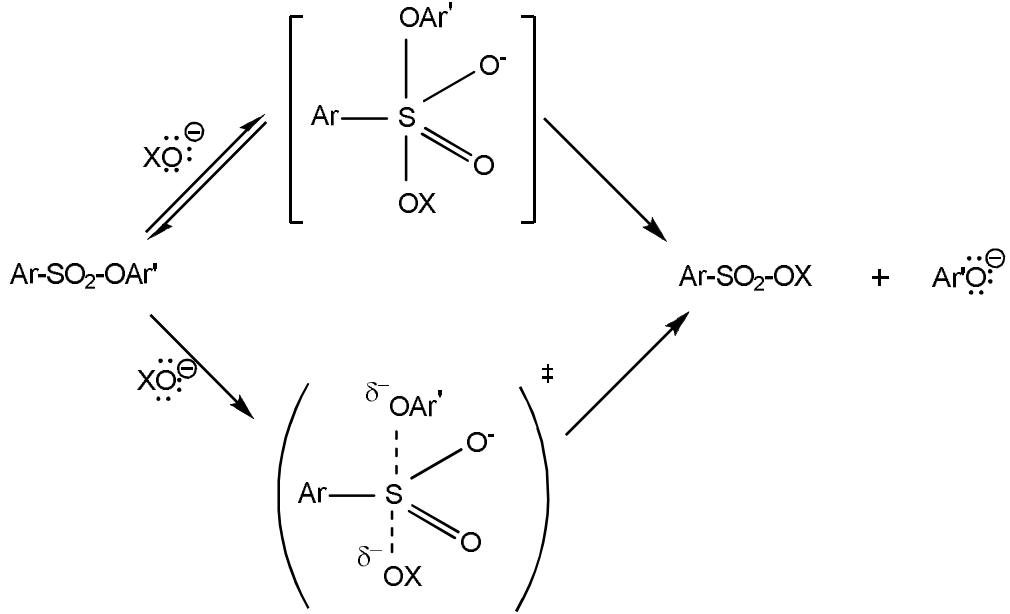
Rogne (1968), benzensülfonil klorürün nötral ve bazik koşullarda hidrolizini incelemiş ve anilin, azit, tiyosülfat ve florür ile nükleofilik sübstitüsyonlarının kararlı ürünler verdiğini bulmuştur. Tiyosiyanat, bromür ve iyodür gibi nükleofillerle reaksiyon vermediğini belirtmiştir. Sübstitüebenzensülfonil klorürün, sübstitüe piridinlerle katalitik hidroliz reaksiyonunda başlangıçta hız belirleyen basamak kararsız sülfonil piridinyum ara ürününün oluşumudur ve hız piridindeki elektron verici sübstitüentlerle ve benzen halkasındaki elektron çeken sübstitüentlerle artar (Rogne, 1970).

Rogne (1973), protik ve aprotik ortamda sübstitübenzen-sülfonil klorür ile imidazolün reaksiyonunda aktivasyon parametreleri ve reaksiyon hızlarını karşılaştırdığında sülfonil kükürtteki sübstitüsyon ile ilişkili olduğunu görmüştür. Hem entalpi hem de aktivasyon entropisi protik ortamdan (metanol) aprotik ortama (asetonitril) gittikçe azalmıştır. Fakat  $\rho$  (ve bu yüzden reaksiyon merkezinin elektronik karakteristiği) değişmemiştir. İmidazolün benzoil klorür ile reaksiyonunda aktifleşmiş kompleks için transferin entalpi protik ortamdan aprotik ortama doğru endotermik ya da daha az ekzotermiktir. Bu reaksiyonun polar tetrahedral ara ürün ile yürüdüğü bilinmektedir.

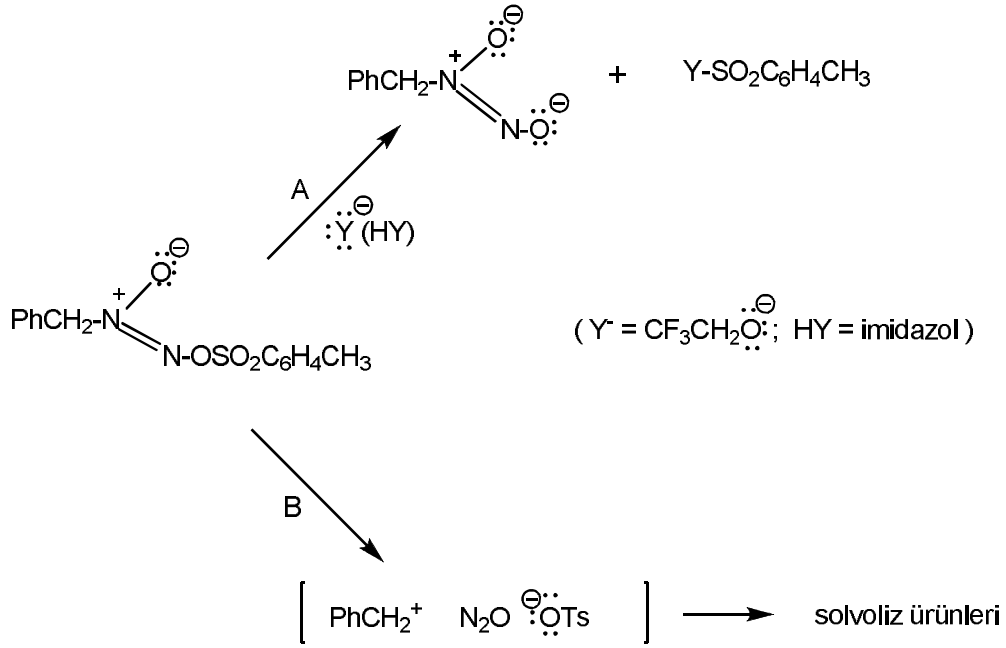
Lee ve Koo (1983), benzen-sülfonil klorürün sübstitü anilinlerle metanol-asetonitril karışımının değişik kompozisyonlarında reaksiyonunu araştırmışlardır. Benzen-sülfonil klorürün bir seri sübstitü anilin ile reaksiyonu eğimi büyük negatif değerler alan lineer Hammett doğruları vermiştir. Anilinlerin sübstitübenzen-sülfonil klorürlerle reaksiyonları sayısal değeri küçük olan pozitif Hammett parametreleri vermiştir. Daha sonraki araştırmacılar bunu, daha negatif yük aktifleşmiş kompleksin oluşumunda kükürt üzerinde geliştiğinden nükleofilden transfer edilir ve bu nedenle, aktifleşmiş kompleksten ayrılmaya başlayan atom veya grubun üzerine elektron yoğunluğunun kısmi transferi olmalıdır şeklinde yorumlamışlardır.

Benzer çalışmalar, benzen-sülfonil klorür ile oksijen nükleofillerinin serisi kullanılarak Banjoko ve Okwviwe (1980) tarafından yapılmıştır. Sübstitü benzoat anyonları ile olan tepkimelerin hızları anilinlerle olanlardan daha yavaştır. Fakat diğer ilişkilerde sonuçlar kükürtde bimoleküler sübstitüsyon reaksiyonu ile uyumludur.

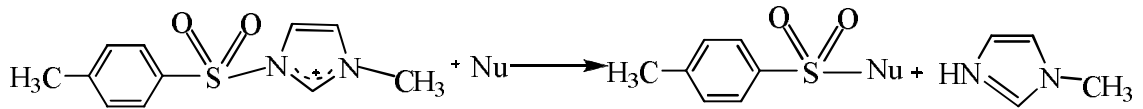
D'Rozario ve arkadaşları (1984), tarafından aril arensülfonat esterlerinin oksijen anyonlarla aşağıda gösterilen reaksiyon çalışmaları ile intermoleküler sülfonil transferi kanıtlanmıştır.



Maskill (1986) tarafından yapılan bir çalışmada N-benzilazoksi anyonu sübstitüsyon reaksiyonu ile kükürtden ayrılır. Sulu trifloroetanol içindeki reaksiyon sadece daha kuvvetli nükleofillerle; örneğin, çözücünün konjuge bazı ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ) ve imidazol ile yerdeğiştirme gerçekleşir (A). Daha zayıf nükleofillerle (tiyosiyanat gibi) çözücü ile yarışan alternatif reaksiyonla oluşan elektrofilik ara ürünü yakalar (B).

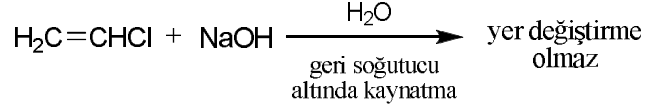
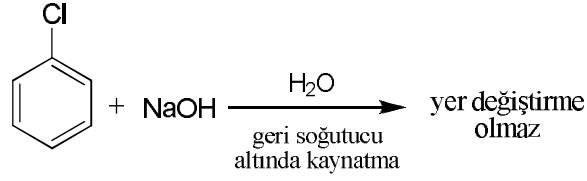


Monjoint ve Ruasse (1984) tarafından p-toluensulfonil imidazol ve karşılık gelen imidazolyum katyonu için benzer sonuçlar gözlenmiştir.

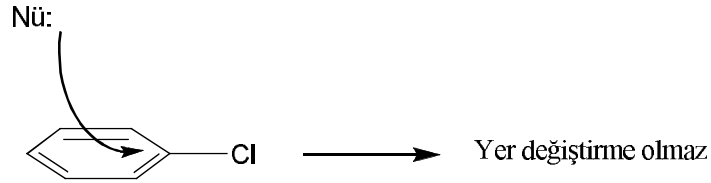


### 2.4.3. S<sub>N</sub>Ar Mekanizması

Basit aril halojenürler, alkil halojenürlerin kolayca nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verdiği koşullarda, bu tür yer değişmelere karşı nispeten etkin olmayan vinilik halojenürlere benzerler. Mesela, klorbenzen sodyum hidroksitle günlerce kaynatılsa bile, tespit edilebilecek kadar fenol (ya da fenoksit iyonu) meydana gelmez. Benzer olarak, vinil klorür de sodyum hidroksit ile yer değiştirme vermez (Solomons ve Fryhle, 2002).



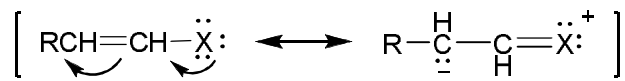
Etkinlikteki bu azalmayı, birkaç sebebe dayandırarak açıklayabiliriz. Bir aril halojenürün benzen halkası  $\pi$  elektron bulutundan dolayı bir  $\text{S}_{\text{N}}2$  tepkimesinde arka taraftan meydana gelecek saldırıyı önler.

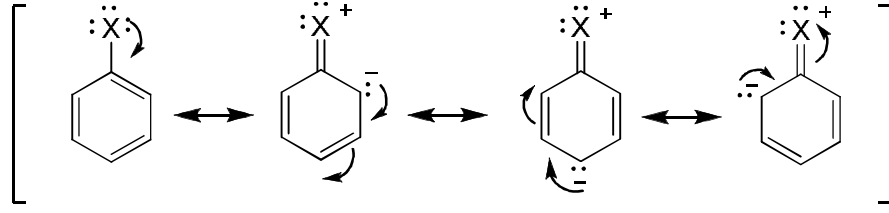


Fenil katyonu çok kararsızdır, bu yüzden  $\text{S}_{\text{N}}1$  tepkimeleri meydana gelmez. Aril (ve vinilik) halojenürlerin karbon-halojen bağları, alkil, allilik ve benzilik halojenürlerin bağlarından daha kısa ve daha kuvvetlidir. Karbon-halojen bağlarının kuvvetli olması, bunların  $\text{S}_{\text{N}}2$  ya da  $\text{S}_{\text{N}}1$  mekanizması ile kırılması için daha çok enerji gerektiği anlamına gelir.

Aril ve vinilik halojenürlerin karbon-halojen bağlarının kısa ve kuvvetli olmasının iki nedeni vardır.

- Her iki halojenür tipinde de karbon atomu  $\text{sp}^2$  melezleşmiştir. Bundan dolayı, karbon orbitalindeki elektronlar,  $\text{sp}^3$  melezleşmiş karbondakine göre, çekirdeğe daha yakındır.
- Aşağıda görülen tipteki rezonans, ikili bağ karakteri kazandırarak, karbon-halojen bağını kuvvetlendirir (Solomons ve Fryhle, 2002).

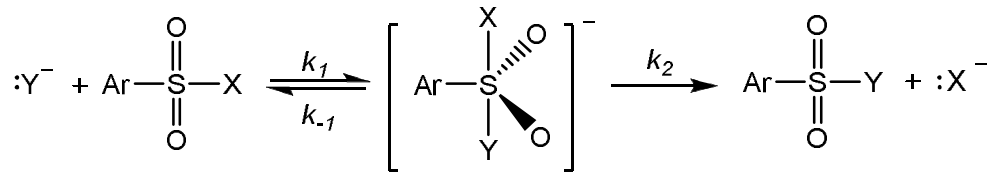




Reaksiyonun simgesi “  $S_NAr$  ” dir. Ayrılan grup genellikle halojendir; daha az olmakla birlikte sülfonat grubu, nitro grubu da ayrılabilir. Sülfonat grubu sülfat, nitro grubu nitrit halinde ayrılır. Bu tür reaksiyonların, kinetik incelemesi ve ürün dağılımlarının analiziyle üç değişik mekanizma saptanmıştır (Tüzün, 1999).

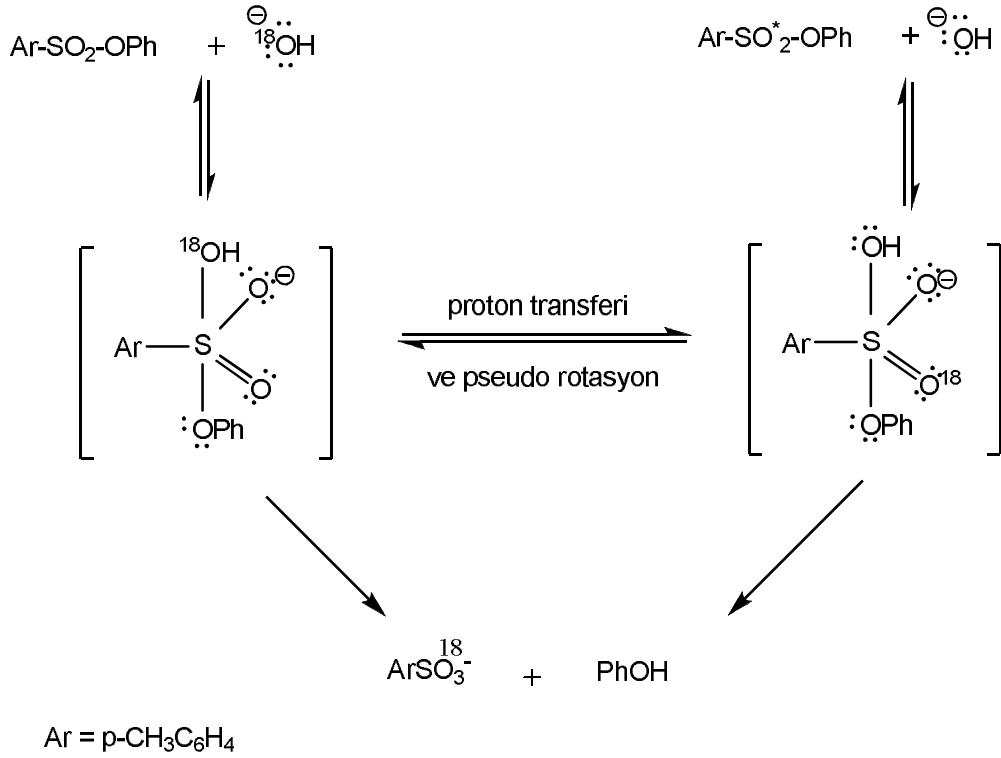
- Katılma-ayrılma mekanizması (Meisenheimer)
- Ayrılma-katılma mekanizması (Benzin (Benzyn) mekanizması, Roberts)
- $S_N1$  türü mekanizma ( $S_N1Ar$  mekanizması; arendiazonyum katyonunun azot kaybetmesiyle meydana gelen yer değiştirme reaksiyonlarıdır)

Sülfonil transfer reaksiyonları için aşağıdaki mekanizmada trigonal bipiramit yapıda ara ürün oluştuğu ve oluşan bu ürünün kararlı benzerleri olduğu bilinmektedir (Perozzi ve ark., 1974).



Bu mekanizmanın sınırlayıcı bir durumu bazı durumlarda ara ürünün oluşumu hız belirleyicidir ( $k_2 \gg k_{-1}$ ), bazı durumlarda da hız belirleyen basamak ara ürünün bozunduğu basamaktır ( $k_{-1} \gg k_2$ ).

Yapılan kinetik izotop etki çalışmaları fenil tosilatın hidrolizinde başlangıç maddesi ve sulu çözelti arasında yer değiştirme olmadığını göstermiştir. Tersinir bir reaksiyonla tetrahedral ara ürün meydana gelir. Ara üründe aksiyal pozisyonda nükleofil ve ayrılan grup bulunur. Yine tersinir bir şekilde pseudo-rotasyon gerçekleşerek aksiyal ve ekvatoryal ligantlar yer değiştirir (Bunton ve Frei, 1951; Oae ve ark., 1963).

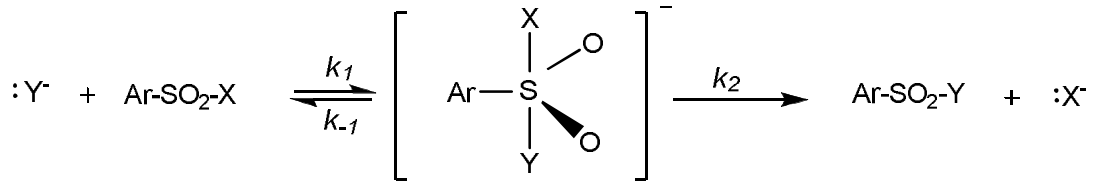


Sulu asetonitril içinde benzensülfonil halojenürün üç nükleofil ile (anilin, n-bütülamın ve hidroksit) reaksiyon hızları çalışmalarında klorür, bromür ve iyodür atomları için bağlı hızları hemen hemen aynı bulunmuştur. Fakat florür için durum farklıdır.

**Çizelge 2.1.** Bazı Nükleofiller İçin  $k_{\text{Cl}}/k_{\text{F}}$  Reaksiyon Hız Oranları

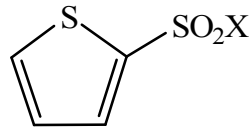
Nükleofiller	$k_{\text{Cl}}/k_{\text{F}}$
$\ominus \text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$	4,6
n-Bütülamın	$4,2 \times 10^3$
Anilin	$1,65 \times 10^5$

Oranlar incelendiğinde klorürün ayrıldığı reaksiyonların daha hızlı olduğu görülmektedir. Klorür florürden daha zayıf baz olduğundan daha kolay ayrılır (Ciuffarin ve ark., 1972).



X= Cl, Br ve I olduğunda nükleofil saldırısı  $k_1$ , hız belirleyen basamaktır ( $k_2 \gg k_{-1}$ ) ve S-Halojenür bağ kuvveti hızı çok etki etmez. Ayrılan grup F olduğunda mekanizmada değişiklik gözlenir.  $k_2$ , yani ara ürünün bozunması hız belirleyen basamak olur ( $k_{-1} \gg k_2$ ). p-Süstitüe benzensülfonil florürün sulu dioksan içinde alkali hidrolizi için pozitif Hammett parametreleri ( $\rho=2,79$ ) Ciuffarin ve Senatore (1974) tarafından bu mekanizmaya kanıt olarak sunulmuştur.

Maccarone ve arkadaşları (1974) tarafından metanol içinde tiyofen-2-sülfonil halojenürün reaksiyonu çalışmasında  $S_{\text{A}}\text{N}$  mekanizması önerilmiştir.



X= F, Cl, Br

Bu üç bileşiğin reaksiyonunun kinetik çalışmaları protik, aprotik ve dötöro çözücülerde yapılmıştır. Çözücülerin dielektrik sabitleri kullanılarak protik çözücülerde pozitif eğim ve aprotik çözücülerde negatif eğim bulunarak çözücü etkisini tanımlamışlardır. Buna göre protik çözücülerde hız belirleyen basamak bağ oluşumu ( $k_1$ ), aprotik çözücülerde ise bağ kırılmasıdır ( $k_2$ ). Protik çözücülerde  $Y^-$  çözücü hidrojen bağı yapabilir. Bu da nükleofilin gücünü azaltır. Aprotik çözücü ise oluşan  $X^-$  iyonunu kararlı hale zor getirir.

Bununla beraber daha sonraki çalışmalarda tiyofen-2-sülfonil halojenür bileşiğinin süstitüe türevlerinin su ve metanol-asetonitril içinde nükleofillerle ve alkan-, alken-, aren- ve heteroaren-sülfonilhalojenürlerin hidroliz, metanoliziz, etanoliziz kinetikleri  $S_{\text{N}}2$  mekanizması olarak yorumlanmıştır. Bu mekanizmalar nükleofil yapısına, halkadaki süstitüente, ayrılan gruba ve çözücüye göre  $S_{\text{N}}1$  veya  $S_{\text{A}}\text{N}$  olabilir.

## 2.5. Reaksiyon Mekanizmasını Belirlemede Kullanılan Mekanistik Kriterler

Kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon ilerlerken oluşan ara ürünler, geçiş halleri, aktif kompleksler v.b., yüksek enerjili türlerdir ve çok kararsızdırlar. Bu nedenle çoğu zaman izole edilemezler ve spektroskopik olarak da gözlenmeleri güçtür. Geçiş halleri ise sadece kuramsaldır. Bütün bunlar göz önünde tutularak, kinetik ve stereokimyasal bulgular değerlendirilmek sureti ile reaksiyonun geçtiği basamaklar uygun bir şekilde önerilebilir. Reaksiyon mekanizması bu önerilerdir ve yeni bulgularla daha uygunu önerilinceye kadar geçerlidir (Tüzün, 1999).

Mekanizmayı belirlemede kullanılan kriterlerden başlıcaları; sübstitüent etki, nükleofil etkisi, çözücü etkisi, aktivasyon entropisi ve konfigürasyon değişimidir. Bu kriterlerin birbirini desteklemesi mekanizma hakkında oldukça önemli fikir verir.

### 2.5.1. Sübstitüent Etki

Hammett *m*- ve *p*- sübstitüe grupların benzen türevlerinde reaksiyon hızına etkisini incelemiştir. Sterik etki nedeniyle *o*- sübstitüenti hariç tutmuştur (Shorter, 1972). Hammett çalışmaları sonucu aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Hammett, 1937).

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

$\sigma$ : Sübstitüent sabiti

$\rho$ : Reaksiyon sabiti

$k_0$ : Sübstitüent bulunmayan benzen türevlerinin hız sabiti veya denge sabiti

$k$ : *p*- veya *m*- sübstitüe benzen türevlerinin hız sabiti veya denge sabiti

Hammett, su içinde 25°C'de benzoik asitin iyonlaşmasını izlemiş ve bu reaksiyonda reaksiyon sabitini,  $\rho=1$  kabul etmiştir. Reaksiyon sabiti ortama bağlı bir sabittir. Sübstitüent sabiti, sübstitüentin etkilerini belirtir ve reaksiyon ortamından bağımsızdır (Jones, 1984).

Reaksiyon sabitinin değeri reaksiyon hakkında bilgi verir.  $\log (k/k_0)$ 'a karşı  $\sigma$  değerleri grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimi reaksiyon sabitini verir.

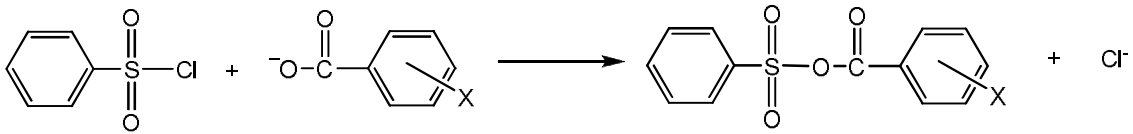
Eğer  $\rho > 1$  ise reaksiyon hızı elektronik etkilere benzoik asitin iyonlaşmasından daha çok duyarlıdır.

Eğer  $0 < \rho < 1$  ise elektron çekici gruplar reaksiyon hızını artırır. Fakat reaksiyon, süstitüent etkilere benzoik asidin iyonlaşmasından daha az duyarlıdır.

Negatif  $\rho$  değeri, elektron verici süstitüentlerin reaksiyon hızını arttırdığını gösterir. Küçük  $\rho$  değeri, genellikle mekanizmada radikal ara ürünler olduğunu veya küçük yüklerin ayrılması ile bazı başka mekanizmalar olduğunu gösterir (Brown ve Okamoto, 1958).

Sülfonimidik esterlerin alkali hidrolizi ile ilgili yapılan bir çalışmada pozitif  $\rho$  değeri bulunmuştur. Reaksiyon mekanizması için katılma-ayrılma ya da  $S_N2$  olabileceği önerilmiştir (Kutuk, 1994).

Banjoko ve Okwviwe (1980), benzensülfonil klorürün süstitüe benzoat iyonları ile tepkimesini metanolde incelemişler ve reaksiyon sabitini,  $\rho = -0,35$  bulmuşlardır.



### 2.5.2. Nükleofil Etkisi (Saldıran Grup Etkisi)

Nükleofil, en azından bir ortaklaşmamış elektron çifti içeren negatif yüklü bir iyon veya nötr bir moleküldür (Solomons ve Fryhle, 2002). Kimi nükleofillerle yapılan  $S_N2$  reaksiyonlarının diğerlerine göre daha hızlı yürüdüğü bilinmektedir. Burada her nükleofil için değişen nükleofilik gücün önemi vardır. Nükleofilik güç daha çok  $S_N2$  reaksiyonlarında etkindir.  $S_N1$  reaksiyonlarında hız belirleyen basamakta (1. basamak) nükleofil bulunmadığından, nükleofilik güç söz konusu değildir. Ancak çok hızlı olan 2. basamakta nükleofil bulunduğundan, az da olsa nükleofilik güç etkinliği ortaya çıkar (Tüzün, 1999).

### 2.5.3. Çözücü Etkisi

$S_N1$  tepkimelerinde yük ayrımı meydana geldiğinden dielektrik sabiti fazla olan bir çözücü bu yükleri kararlı kılar.  $S_N2$  tepkimelerinde geçiş kompleksinde polarlık reaktantlara göre daha da azalacaktır. Polar çözücüler reaktantları daha fazla kararlı yaparlar. Polar çözücülerde tepkime mekanizması daha çok  $S_N1$ , polaritesi düşük çözücülerde ise  $S_N2$  şeklinde bir genelleme yapılabilir. Ancak bu genelleme her zaman için geçerli değildir. Bu, reaktantların yüküne bağlıdır. Nükleofil (eksi) yüklü olabildiği gibi nötral de olabilir. Bu gibi durumlarda tepkime mekanizması  $S_N2$  ise, polar bir çözücü tepkime hızını daha da arttıracaktır. Bu nedenle çözücü etkisinin belirlenmesinde, reaktant, geçiş kompleksi ve ürünlerdeki yük dağılımı belirlenmelidir.

### 2.5.4. Aktivasyon Entropisi

Aktivasyon entropisi tepkime mekanizması belirlemede kullanılan bir kriterdir. Geçiş durumunun düzensizliği mekanizma hakkında bilgi verir. Bimoleküler tepkimelerde iki molekül geçiş durumunda tek bir molekül haline gelir. Bu da düzensizliğin azalması demektir ve  $\Delta S^\ddagger$  negatif değer alır. Monomoleküler tepkimelerde ise tek bir molekül yüksek enerjili bir geçiş durumuna gelir ve  $\Delta S^\ddagger$  pozitif veya sıfır değerini alır.

Arrhenius Eşitliği kullanılarak aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) ve aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) hesaplanabilir.

$$k = \frac{k_B.T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R.T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (2.1)$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B.T}{h} + \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (2.2)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \ln \frac{k_B.T}{h} \quad (2.3)$$

$\ln(k)$ ' nin  $1/T$ ' ye karşı grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi  $-\Delta H^\ddagger/R$  değerine, kayma ise  $\ln(k_B T/h) + \Delta S^\ddagger/R$  değerine eşit olur. Sabit değerler yerine yazıldığında  $\Delta S^\ddagger$  ve  $\Delta H^\ddagger$  değerleri bulunur.

$k_B$ : Boltzman sabiti

$h$ : Planck sabiti

$R$ : İdeal gaz sabiti

$T$ : Sıcaklık (K)

$\Delta H^\ddagger$ : Aktivasyon entalpisi

$\Delta S^\ddagger$ : Aktivasyon entropisi

Monjoint ve Ruasse (1984), 1-metil-3-tosil-imidazol klorürün çeşitli aminlerle sülfonil transfer reaksiyonu için aktivasyon entropisini incelemişlerdir. Çizelge 2.2'de aktivasyon entropisinin hacimli aminlerle olan tepkimelerde daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da tepkimenin sterik etkiye olan duyarlılığını gösterir.

**Çizelge 2.2.** 1-Metil-3-tosil-imidazol klorürün etanol-su içinde aminolizine ait deneysel sonuçlar

Nükleofil	$k_n$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\ddagger$ (cal/molK)
Trifloroetilamin	1,35	3,6	46
Glisin etil ester	12,2	11,9	14
Morfolin	484	7,5	21
Etanolamin	157	6,2	28
Glisin	325	8,7	18
n-Bütilamin	400	5,2	29
di-izo-Propilamin	2,5	12,7	14
Piperidin	2196	7,9	17
izo-Propilamin	26,5	13,1	8
ter-Bütilamin	5,9	7,9	29

2-Tiyofensülfonil halojenürün anilin ve p-anisidin ile metanolde aktivasyon parametreleri incelendiğinde negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri bulunmuştur (Maccarone ve ark., 1974).

### 2.5.5. Konfigürasyon Değişimi

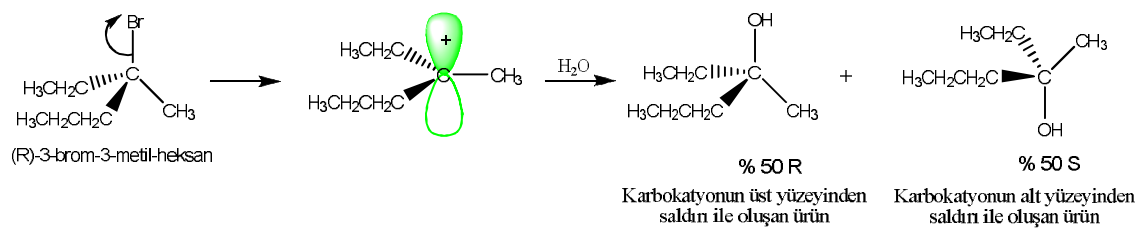
Stereokimyasal deneyler, substrat olarak optikçe aktif bileşiklerle yapılır ve tepkime asimetrik karbon atomu üzerinde meydana gelmelidir. Bu tepkimelerde üç sonuç beklenebilir (Tüzün, 1999).

1. Rasemleşme (Karışım): (R)R-A veya (S)R-A  $\rightarrow$  (R)R-Nu + (S)R-Nu
2. İnversiyon (Dönüşüm): (R)R-A  $\rightarrow$  (S)R-Nu veya (S)R-A  $\rightarrow$  (R)R-Nu
3. Retensiyon (Korunma): (R)R-A  $\rightarrow$  (R)R-Nu veya (S)R-A  $\rightarrow$  (S)R-Nu

#### 2.5.5.1. S<sub>N</sub>1 Tepkimelerinin Stereokimyası

S<sub>N</sub>1 tepkimelerinde tepkime hızını kontrol eden kademe, çıkan grubun molekülden ayrılmasıdır. Ara ürün olarak karbokasyon meydana gelir. Karbokasyon iyonunda merkez karbon atomunun hibritleşmesi sp<sup>2</sup>'dir. Karbokasyon karbon atomuna bağlı olan grupların üçü de bir düzlem üzerinde bulunur ve boş olan p orbitali bu düzleme diktir. Dolayısıyla oluşan ara ürün karbokasyon, simetrik bir yapıya sahiptir.

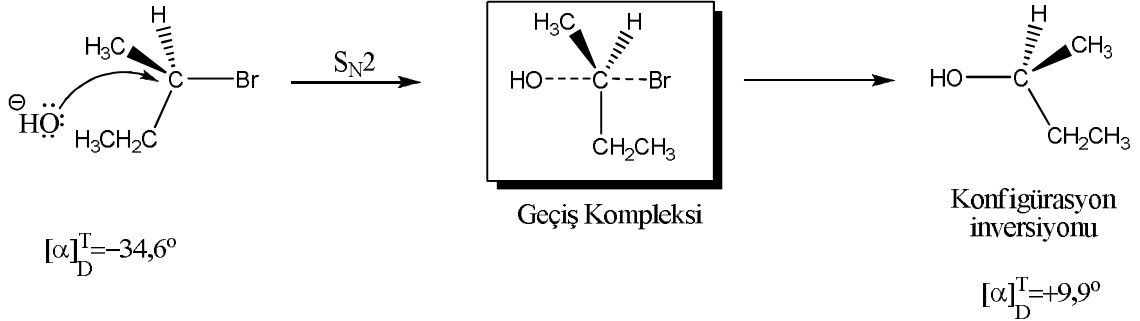
Ayrılan grubu taşıyan karbon, kiral ve bileşik optikçe aktif ise, tepkime sonunda oluşan ürün polarize ışığı çevirmez, yani rasemleşir. Nükleofil karbonun her iki yüzünden de tepkimeye girebilir ve her iki enantiyomerin yüzde 50:50 karışımı olan rasemik karışım oluşur. Örneğin, (R)-3-brom-3-metilheksanın su ile tepkimesi rasemik bir alkol verir.



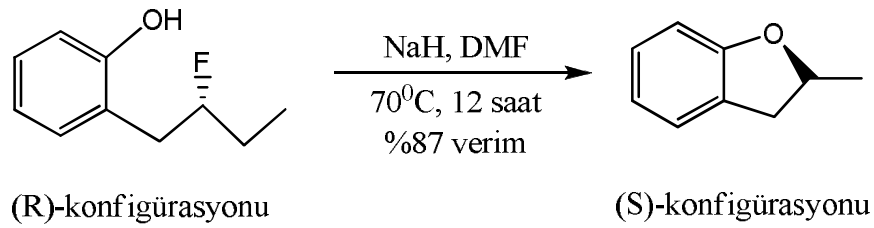
#### 2.5.5.2. S<sub>N</sub>2 Tepkimelerinin Stereokimyası

S<sub>N</sub>2 tepkimelerinde nükleofil karbon atomuna arkadan saldırır. Geçiş kompleksinde çıkan grup ile karbon arasındaki bağ zayıflar, nükleofil ile karbon arasındaki bağ da kısmen oluşur ve karbon atomuna bağlı diğer süstitüentler bir düzlem üzerinde bulunurlar. Bu arada molekülün konfigürasyonu değişir. Karbon atomu konfigürasyon izomerizasyonuna uğrar. S<sub>N</sub>2 tepkimelerinde konfigürasyonun çevrilmesi

(şemsiyenin ters çevrilmesi gibi) ilk kez Paul Walden tarafından keşfedildiğinden dolayı, kendisine atfen bu çevrilmeye *Walden Çevrilmesi* de denir (Balcı, 2008).



Alkil florürlerin O- ve N- nükleofilleri ile molekül içi nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri incelenmiş ve stereokimyasal deliller konfigürasyon devrilmesi olduğunu göstermektedir (Zhang ve ark., 2009).



## 2.6. Yer Değiştirme Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler

$S_N1$  ve  $S_N2$  tepkimelerinin bağlı hızlarını etkileyen faktörler şunlardır:

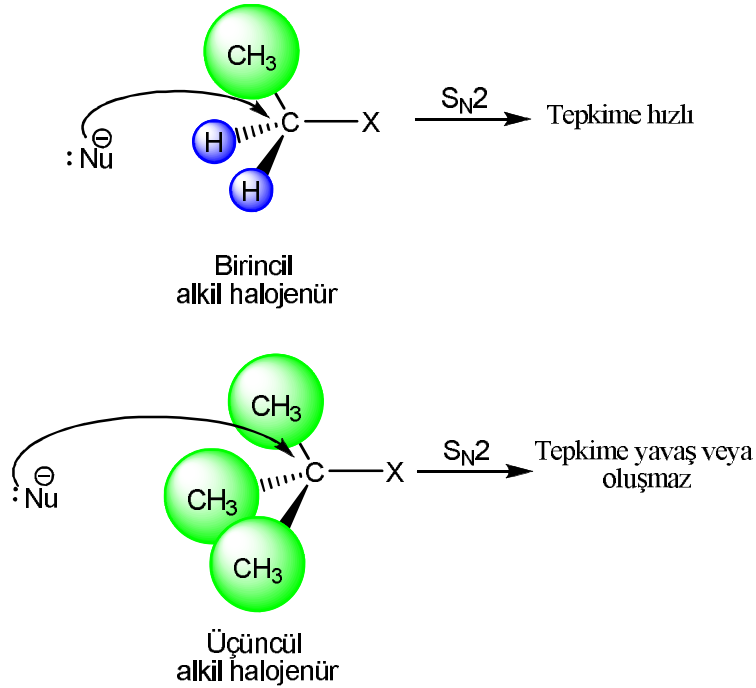
- Substratın yapısı
- Nükleofilin yapısı
- Çözücünün etkisi
- Ayrılan grubun etkisi

### 2.6.1. Substratın Yapısı

$S_N1$  reaksiyon mekanizmasında aranan en önemli şartlardan biri, meydana gelecek olan katyonun kararlı olmasıdır. Alkil grupları indüktif olarak elektron verici gruplar olduklarından karbokatyonu kararlı kılar. Basit alkil halojenürler  $S_N1$  tepkimelerinde,  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  genel etkinlik sırasını gösterirler. Karbokatyon oluşumu ne kadar kolay ise tepkime hızı o kadar büyük olur. Bu sebeple karbokatyonun kararlılığı arttıkça  $S_N1$  tepkime hızı da artar.

$S_N1$  tepkimelerinde karbokatyon iyonu oluşuktan sonra karbona üç grup bağlıdır.  $S_N2$  tepkimelerinde geçiş kompleksinde beş grup birden bağlıdır ve bir grup birikimi meydana gelmektedir. Geçiş kompleksinde meydana gelen bu grup birikimi tepkimenin hızını da önemli derecede etkiler. Bağlı grupların sterik engeli ne kadar artarsa nükleofilin saldırısı o kadar zorlaşır ve dolayısıyla tepkime yavaşlar.

Tepkime, alkil halojenür metil ya da birincil olduğunda en hızlı ve üçüncül olduğunda ise en yavaştır. İkincil alkil halojenürler orta hızla tepkime verirler.  $S_N2$  mekanizmasını göz önüne aldığımızda, bu hız sıralaması oldukça açıktır. Yer değiştirmenin meydana geldiği karbona daha çok metil grubu bağlanmış ise tepkime hızı düşer.



### 2.6.2. Nükleofilin Yapısı

Nükleofil,  $S_N1$  tepkimesinin hız belirleyici basamağına katılmadığından tepkime hızı nükleofilin derişiminden ve niteliğinden etkilenmez. Bu sebeple tepkime hızı karbokasyon oluşum hızına bağlıdır; nükleofilin ara ürüne bağlanma hızına bağlı değildir.

$S_N2$  tepkimelerinde ise nükleofil saldırısı hız belirleyen basamak olduğundan, nükleofilin kuvveti (nükleofilik güç) arttıkça tepkime hızlanır.

Nükleofilin solvasyon enerjisi fazla ise temel haldeki enerjisi geçiş haline göre daha düşük olacaktır. Çünkü geçiş halinde yük daha fazla dağılmıştır. Bu sebeple tepkimenin hızı yüksek solvasyon enerjisine sahip nükleofillerde daha az olacaktır.

Nükleofilin karbon ile yapmış olduğu bağ kuvvetli olursa geçiş kompleksinin enerjisi daha düşük olacağından tepkime hızı artacaktır.

Nükleofilin hacimce büyük olması tepkime hızını azaltacaktır. Geçiş kompleksinde fazla grup birikimi meydana gelecektir.

Elektronegatifliği fazla olan bir nükleofil, elektronları kendi bünyesine daha fazla çekeceğinden geçiş kompleksinin oluşumu güçleşecektir. Geçiş kompleksinde karbon ile nükleofil arasında meydana gelen bağ elektronları nükleofil tarafından verileceği için elektronegatif bir nükleofilde daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacaktır.

Bir atomun yörüngesi kolay polarize edilebilirse geçiş kompleksinin meydana gelmesi o oranda kolaylaşır. Nükleofilik atomun elektron bulutu elektrofilik karbon tarafından çekilir. Elektron bulutu ne kadar kolay çekilirse, geçiş kompleksi için aktivasyon enerjisi o kadar az olur (Balcı, 1983).

### 2.6.3. Çözücünün Etkisi

$S_N1$  tepkimelerinde, karbokasyonun oluştuğu iyonlaşma basamağı hız belirleyici basamak olduğundan su, alkol gibi polar-protik çözücüler substratın iyonlaşmasına katkıda bulunurlar ve tepkimenin serbest etkinleşme enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırırlar. Çözücülerin polariteleri dielektrik sabiti değerleri ile ilişkilendirilebilir. Dielektrik sabiti, çözücünün zıt yükleri ayırma özelliğinin bir ölçüsüdür ve bu değeri

daha büyük olan çözücü daha polardır. Örneğin suyun dielektrik sabiti 80 iken alkolünki 24'tür. Bu suyun alkolden daha polar olduğu ve  $S_N1$  tepkimelerinde alkolden daha etkin olduğu anlamına gelir.

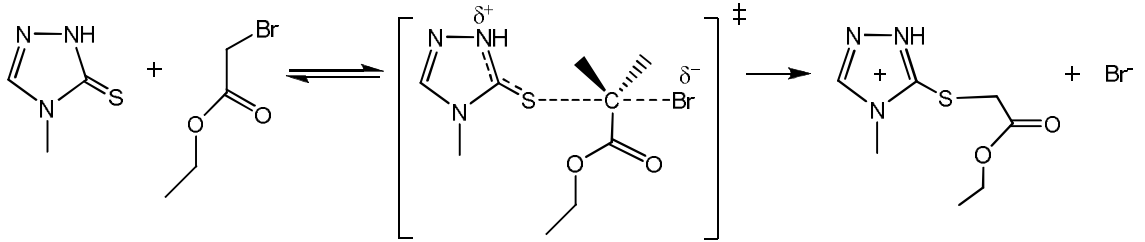
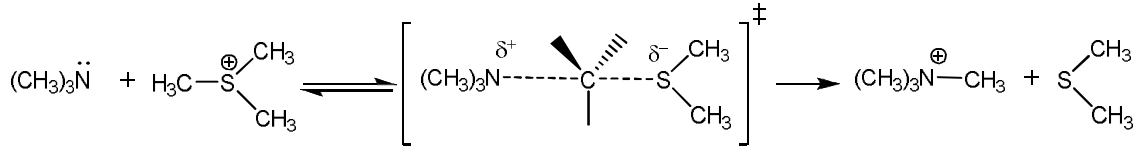
$S_N2$  tepkimelerinin en yaygın olanları substratın yüksüz, nükleofilin yüklü olduğu tepkimelerdir. Böyle tepkimelerde polar-aprotik çözücüler nükleofilin gücünü ve tepkime hızını arttırmaları. Polar-aprotik çözücüler katyonları sıkıca sarmalarına karşın anyonik yapıdaki nükleofilleri sarmazlar. Bu da nükleofillerin substrata daha hızlı ve daha kolay yaklaşabilmelerini sağlar.

Çözücünün polarlık artışının  $S_N2$  tepkimelerinin hızı üzerine etkisi  $S_N1$  tepkimelerine oranla çok daha azdır. Bu tür  $S_N2$  tepkimelerinde oluşan geçiş halinde pozitif yük oluşmadığından polar-aprotik çözücü moleküllerinin bu geçiş halini sararak kararlı kılmaları zordur. Oluşacak eksi yükü sarabilecek polar-protik çözücüler ise nükleofili daha sıkı sararak nükleofilik gücü azaltırlar ve  $S_N2$  tepkimelerini yavaşlatırlar.

Substratın ve nükleofilin yüksüz olduğu  $S_N2$  tepkimelerinde oluşacak geçiş halinde yük ayırımının olması (kısmen de olsa artı ve eksi yüklerin oluşması), polar çözücü moleküllerinin bu geçiş halini, yüksüz reaktantlar ve ürünlere göre çok daha fazla sararak kararlı kılmalarına neden olur. Çözücü molekülleri ile geçiş hali arasındaki etkileşim bu geçiş halinin etkinleşme enerjisini düşürür. Bu da tepkime hızının artmasına yol açar. Böyle tepkimelerde çözücü polaritesindeki artış tepkime hızını artırır.

Substratın ve nükleofilin her ikisinin de yüklü olduğu  $S_N2$  tepkimelerinde ise durum farklıdır. Substratta ve nükleofilde net yükler (negatif ve pozitif) varken geçiş halinde bu yükler dağılmış ve kısmen pozitif ve negatif yüklere dönüşmüştür. Polar çözücü molekülleri hem bu dağılmış yüklü geçiş halini hem de yüklü reaktantları sarabilir. Ancak çözücü molekülleri ile reaktantlar arasındaki etkileşim daha büyük olacağından (reaktantların ve geçiş halinin enerjileri azalmasına karşın) tepkimenin etkinleşme enerjisi bağıl olarak artmıştır. Bu da tepkime hızının çözücünün polaritesinde artışla azalmasına yol açar (Yıldırım, 2011).

Trimetilsülfonyum katyonu ile trietilamin ve 4-metil-1,2,4-triazol-3-tiyonun etilbrom asetat ile tepkimeleri kan serumunda ve sulu çözeltilerde incelenmiş ve  $S_N2$  mekanizması önerilmiştir (Wujec ve ark., 2008).



#### 2.6.4. Ayrılan Grubun Etkisi

Ayrılan grubun etkinliğinde bazlık gücü, hacmi ve tepkime mekanizması etkin olabilir (Tüzün, 1999).

En iyi ayrılan gruplar, ayrıldıktan sonra en kararlı olanlardır. Ayrılan grupların çoğu eksi yüklü bir iyon olarak çıktıklarından, en iyi ayrılan gruplar eksi yüklü bir grubu etkin bir şekilde kararlı kılan iyonlardır. Bunu en iyi şekilde zayıf bazlar yaptıklarından, en iyi ayrılan gruplar zayıf bazlardır (Solomons ve Fryhle, 2002).

Büyük hacimli gruplar küçük hacimli gruplardan daha kolay ayrılır. Büyük hacimli grubun oluşturduğu C-A bağının uzunluğu küçük hacimlilerin oluşturduğundan daha uzundur, dolayısıyla daha gevşek olur. Sonuç olarak daha kolay ayrılır.

Doğrudan ayrılamayacak grupları ayırabilmek için, bağ gevşetme yöntemi uygulanır. Ayrılan gruba proton veya başka pozitif grup bağlayarak bazlığını azaltarak, ya da ayrılan grubun hacmini büyüterek bağ gevşetilir. Hacim büyütüldüğünde sterik gerginlik C-A bağını gevşetir (Tüzün, 1999).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Arilsülfonilftalimitlerin ve N-t-bütil-p-toluensülfonamit bileşiklerinin sentezinde ve saflaştırılmasında; p-toluensülfonil klorür (Aldrich, %98), benzensülfonil klorür (Merck, >%98), p-nitrobenzensülfonil klorür (Alfa Easer, %98), p-metoksibenzensülfonil klorür (Alfa Easer, %98), p-brombenzensülfonil klorür (Acros Organics, %98), toluen (Riedel-deHaen, %99,5), ksilen (Sigma-Aldrich, %99,5), potasyum ftalimit (Aldrich, %98), ftalimit (Carlo Erba, %99), bakır-II-oksit (Merck, %99), kloroform (Merck, %99,8), susuz sodyum sülfat (Merck,  $\geq 99$ ), etil asetat (Sigma-Aldrich, %99,5) kullanıldı.

Nükleofil olarak t-bütilamin (Fluka, > %97), sikloheksilamin (Carlo Erba, %98), dietilamin (Riedel-deHaen, %99), trans-1,2-diaminosikloheksan (ABCR, %99), metilamin (Acros Organics, 2M THF içerisinde), triptamin (Fluka, %98) kullanıldı.

Kinetik çalışmalarda çözücü olarak asetonitril (Merck, %99,9), dioksan (Merck,  $\geq 99,9$ ), diklormetan (Merck,  $\geq 99,8$ ) kullanıldı.

Çözücülerin kurutulmasında Molecular Sieves Type 4A (Fluka) kullanıldı.

Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumlarının alınmasında dötero dimetilsülfoksit (Merck, %99,96) kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

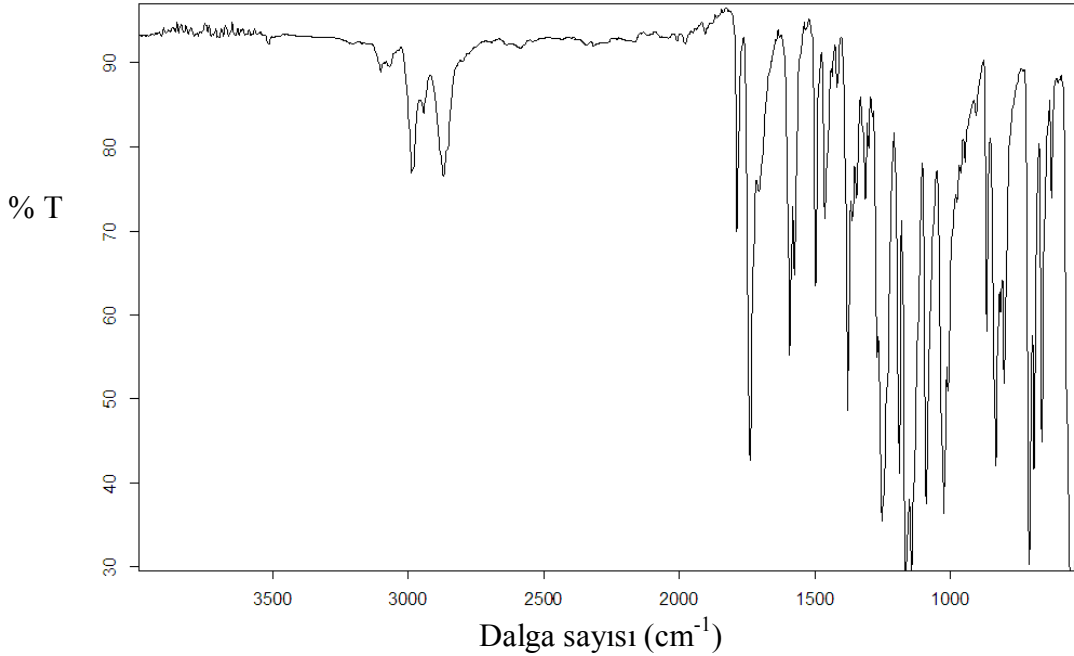
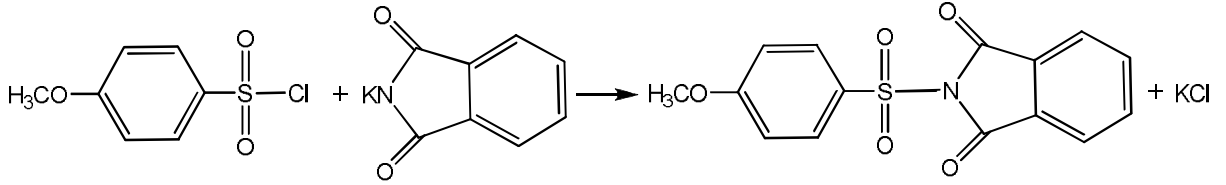
- Saflaştırılan maddelerin erime noktasını belirlemek için Stuart SMP30 markalı dijital göstergeli erime noktası tayin cihazı kullanıldı.
- Bileşiklerin infrared (IR) spektrumları Bruker Vertex 80v FT-IR spektrometresi ile kaydedildi.
- $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları 200 MHz'lik Bruker AC 200NMR spektrometresi ile kaydedildi.
- Kinetik çalışmalar peltier kontrollü hücre tutucuya sahip GBC CINTRA 20 UV-Vis. Spektrofotometresi ile yapıldı.
- Çalışılan sıcaklıklara ulaşmak için,  $-20^\circ\text{C}$  ile  $100^\circ\text{C}$  arası çalışan Grant LTD 6G markalı cihaz kullanıldı.
- Elementel analizler ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında yapıldı.

### 3.2. Sentez Çalışmaları

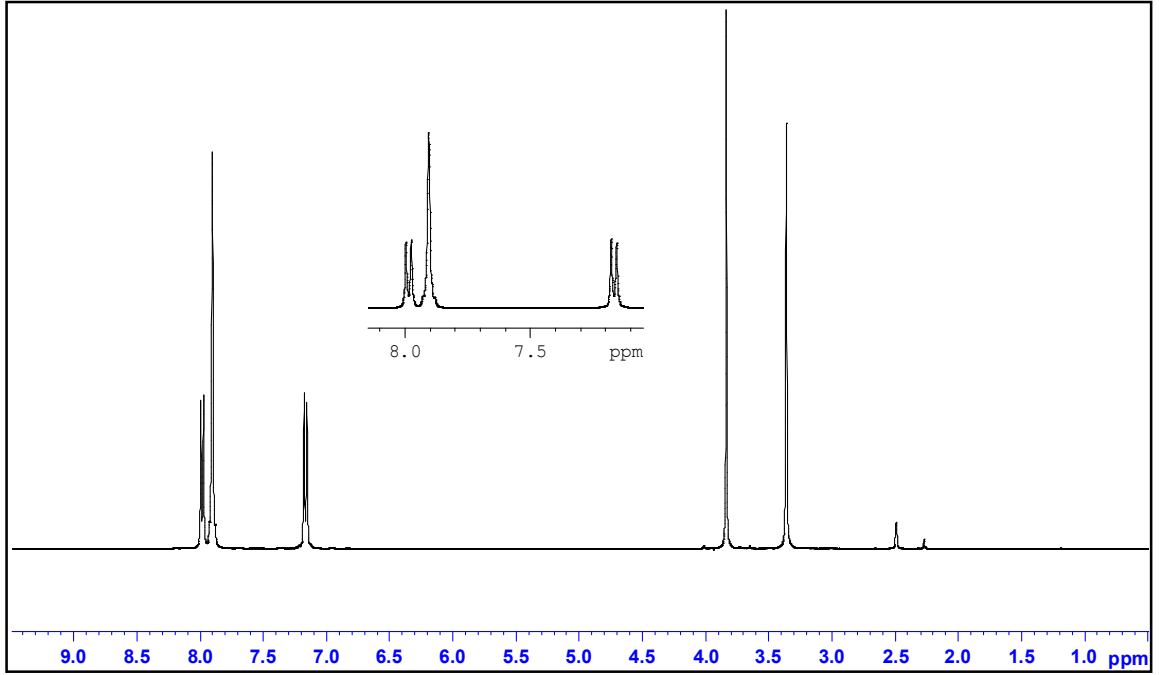
Bu çalışmada sülfonil klorürler potasyum ftalimit ile reaksiyona sokularak sülfonil ftalimitler sentezlenmiştir.

### 3.2.1. N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimit Sentezi (1a)

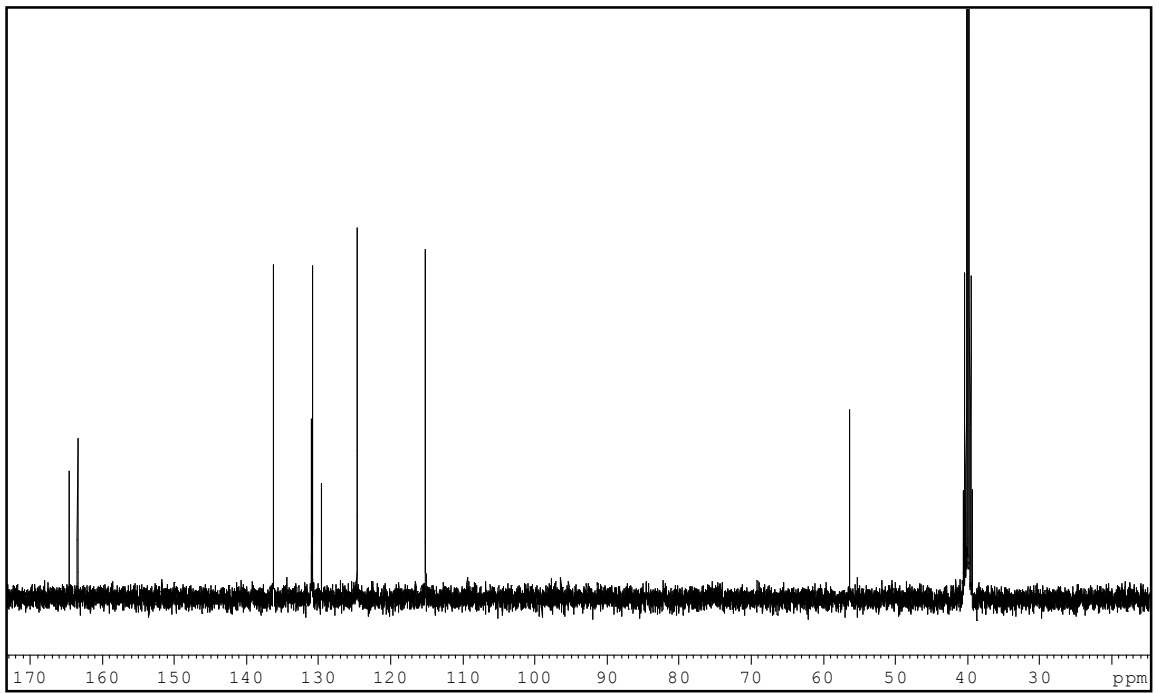
100 mL'lik balona 1,03 g (5,00 mmol) p-metoksibenzensülfonil klorür ve 1,02 g (5,50 mmol) potasyum ftalimit alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. Karışım manyetik ısıtıcı üzerinde 1 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL soğuk suya döküldü. Hızlı bir şekilde trompta süzüldü. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan beyaz katı madde soğuk su ile yıkandı. Katı madde 60°C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra toluende kristallendirilerek saflaştırıldı. 0,99 g ürün elde edildi. Verim % 63 ve erime noktası 218-219°C'dir (Çizelge 3.1.). Elde edilen maddenin yapısı IR (Şekil 3.1., Çizelge 3.2.), <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 3.2., Çizelge 3.3.) ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 3.3., Çizelge 3.4.) ile aydınlatıldı.



Şekil 3.1. N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin IR Spektrumu



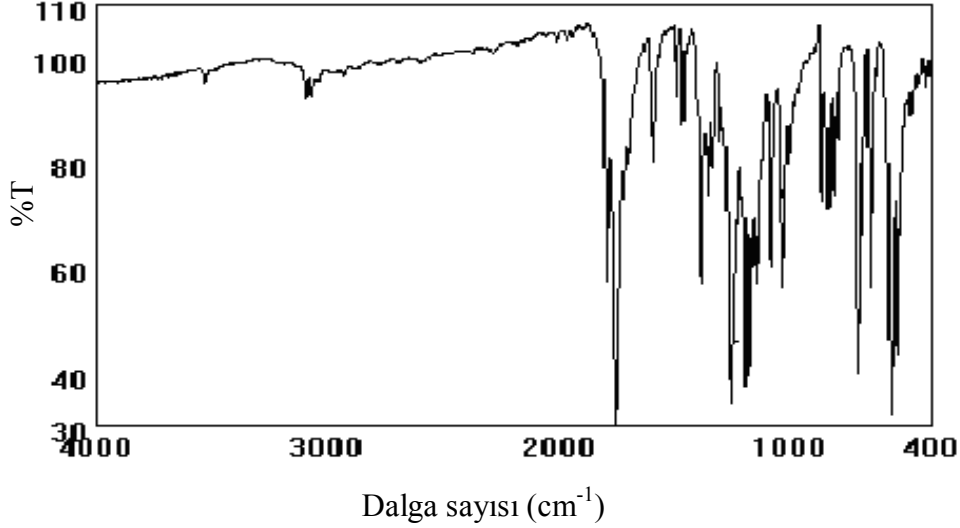
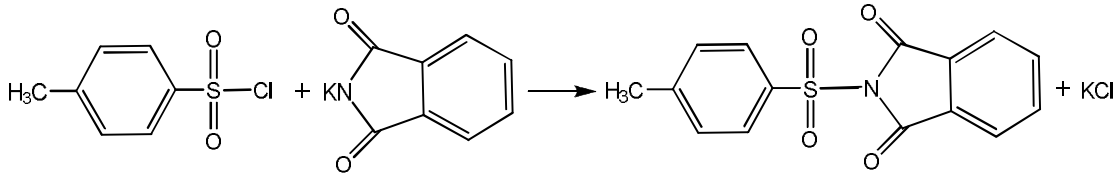
Şekil 3.2. N-(p-Metoksibenzensulfonil)ftalimitin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )



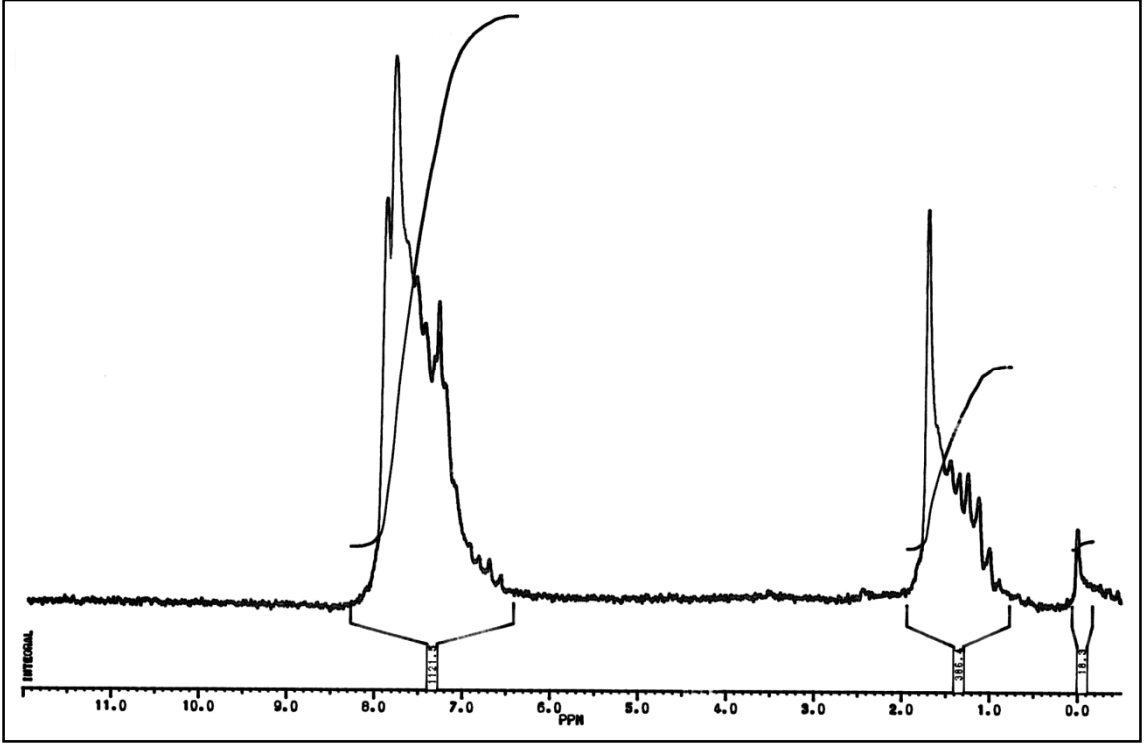
Şekil 3.3. N-(p-Metoksibenzensulfonil)ftalimitin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )

### 3.2.2. N-(p-Toluensülfolil)ftalimit Sentezi (1b)

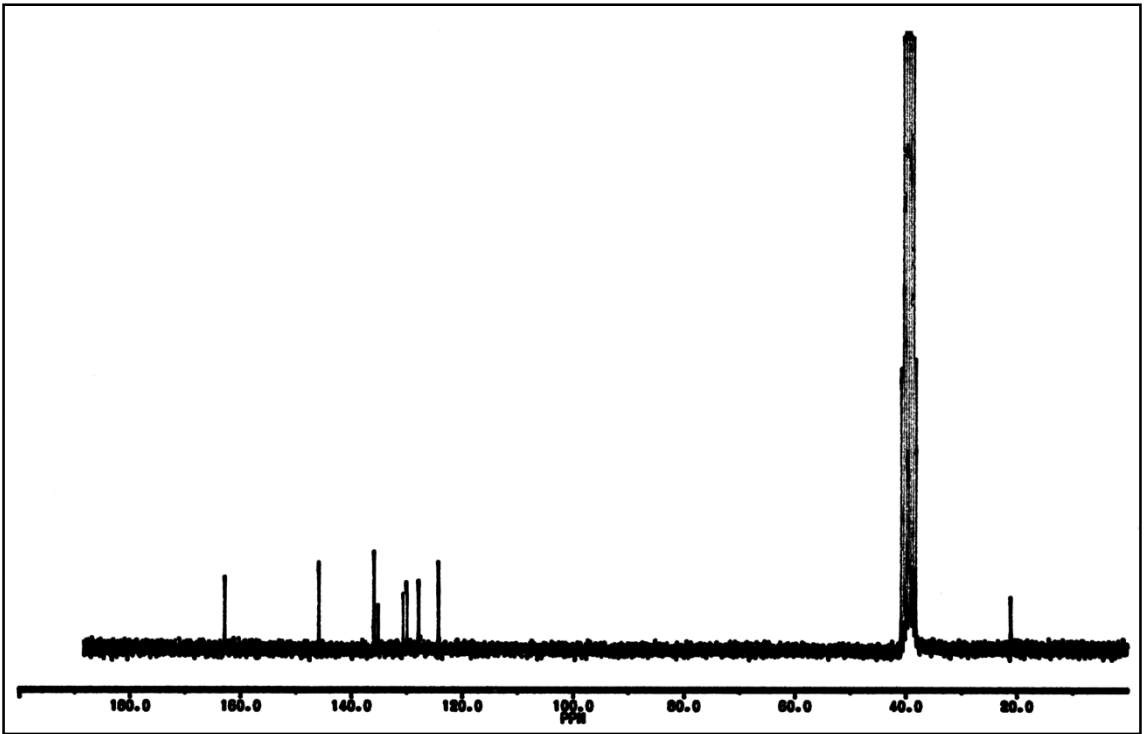
100 mL'lik balona 0,95 g (5,00 mmol) p-toluensülfolil klorür ve 1,02 g (5,50 mmol) potastum ftalimit alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. Karışım manyetik ısıtıcı üzerinde 1 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL soğuk suya döküldü. Hızlı bir şekilde trompta süzüldü. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan beyaz katı madde soğuk su ile yıkandı. Katı madde 70°C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra ksilende kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,07 g ürün elde edildi. Verim % 71 ve erime noktası 240-241°C'dir (Çizelge 3.1.). Elde edilen maddenin yapısı IR (Şekil 3.4., Çizelge 3.2.), <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 3.5., Çizelge 3.3.) ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 3.6., Çizelge 3.4.) ile aydınlatıldı.



Şekil 3.4. N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için IR spektrumu



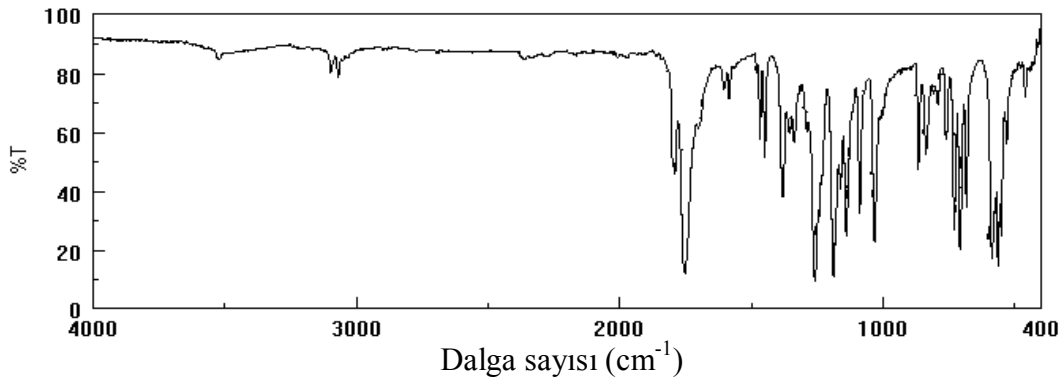
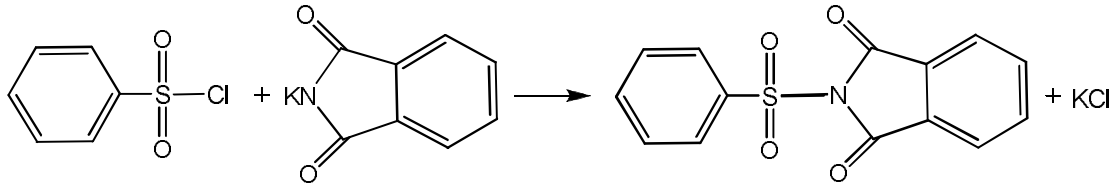
Şekil 3.5. N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (DMSO- $d_6$ )



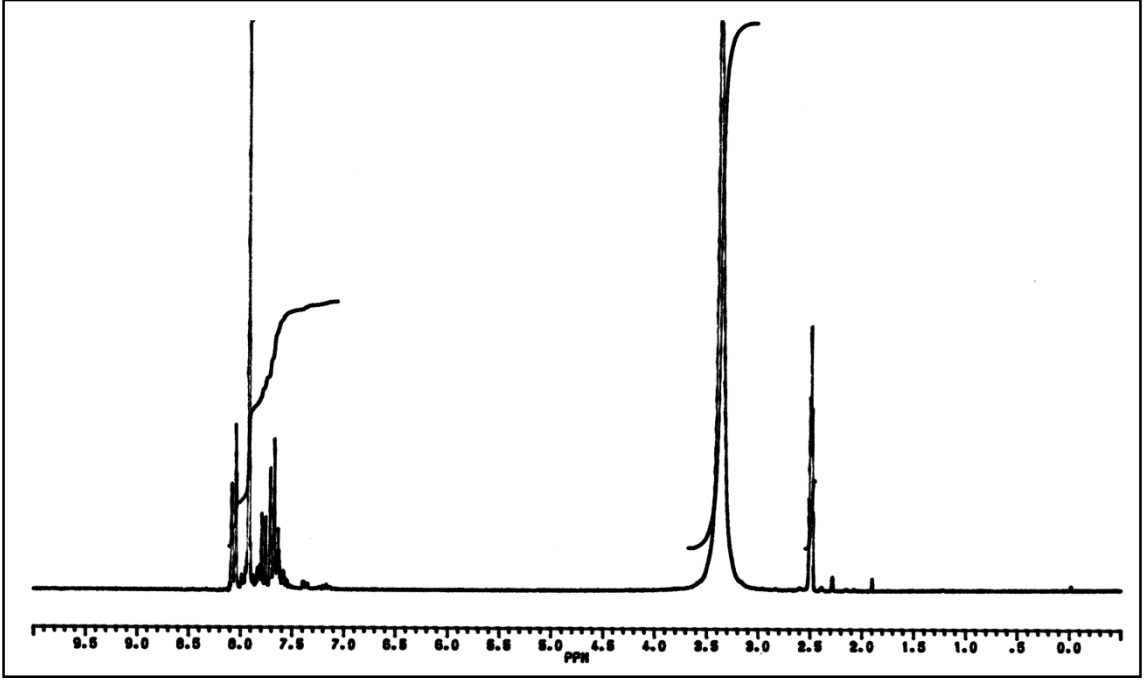
Şekil 3.6. N-(p-Toluensülfolil)ftalimit için  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (DMSO- $d_6$ )

### 3.2.3. N-(Fenilsülfonil)ftalimit Sentezi (1c)

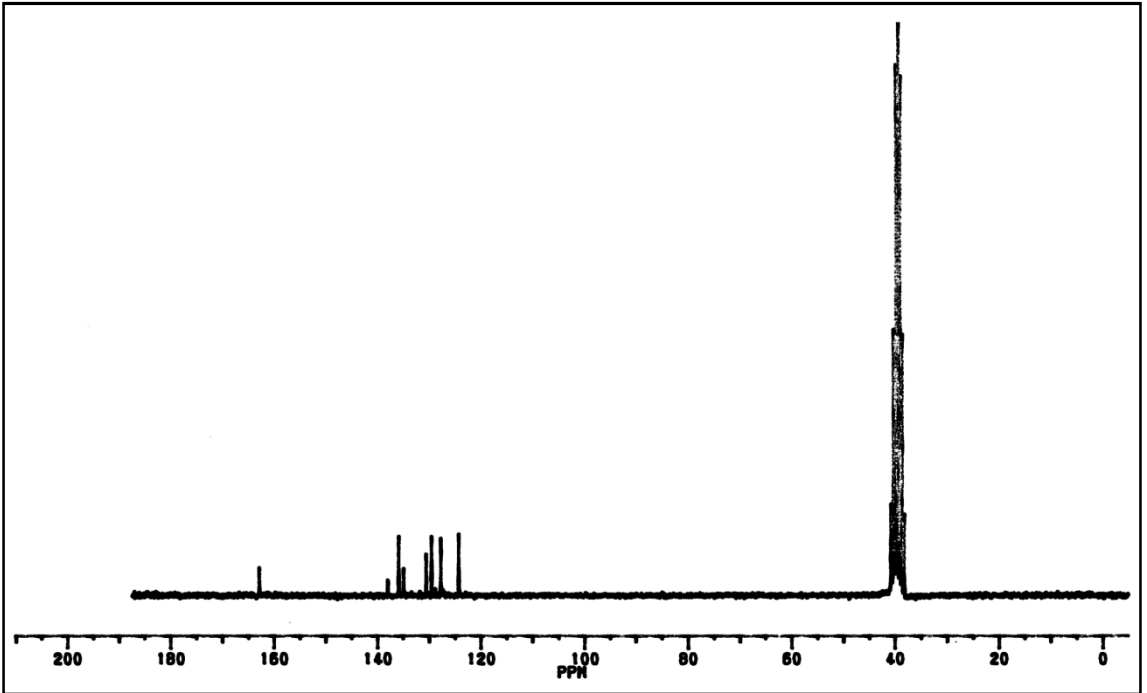
100 mL'lik balona 0,88 g (5,00 mmol) benzensülfonil klorür ve 1,02 g (5,50 mmol) potasyum ftalimit alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. Karışım manyetik ısıtıcı üzerinde 1 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL soğuk suya döküldü. Hızlı bir şekilde trompta süzüldü. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan beyaz katı madde soğuk su ile yıkandı. Katı madde 60°C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra toluende kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,02 g ürün elde edildi. Verim %71 ve erime noktası 202-203°C'dir (Çizelge 3.1.). Elde edilen maddenin yapısı IR (Şekil 3.7., Çizelge 3.2.), <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 3.8., Çizelge 3.3.) ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 3.9., Çizelge 3.4.) ile aydınlatıldı.



Şekil 3.7. N-(Fenilsülfonil)ftalimit için IR spektrumu



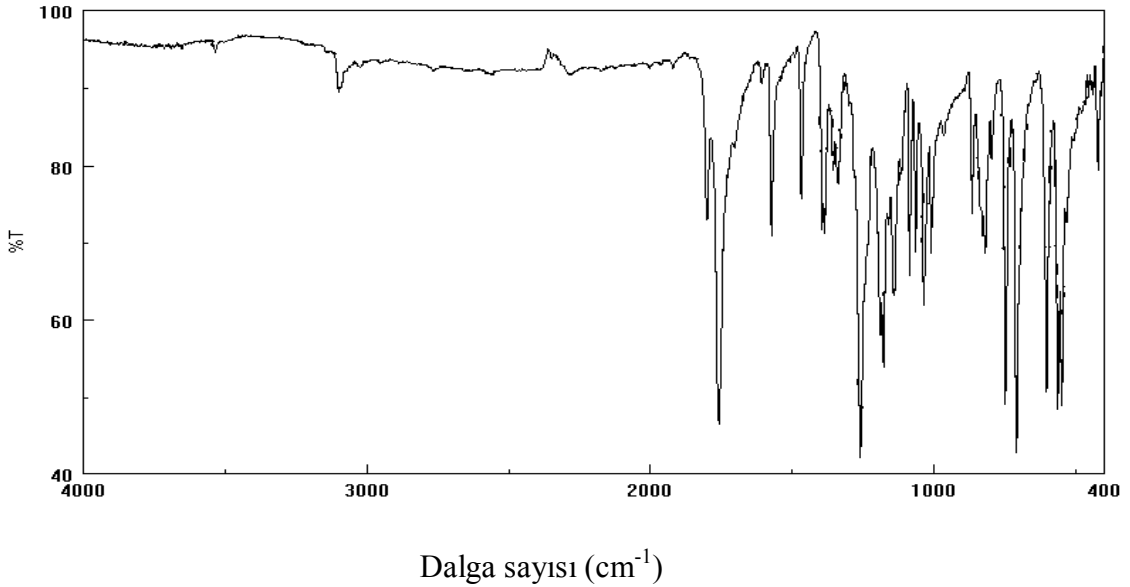
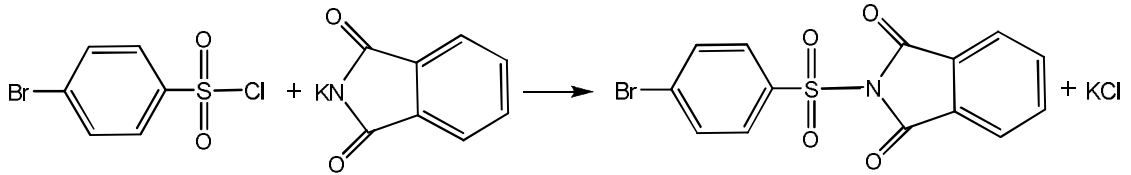
Şekil 3.8. N-(Fenilsülfonil)ftalimit için <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)



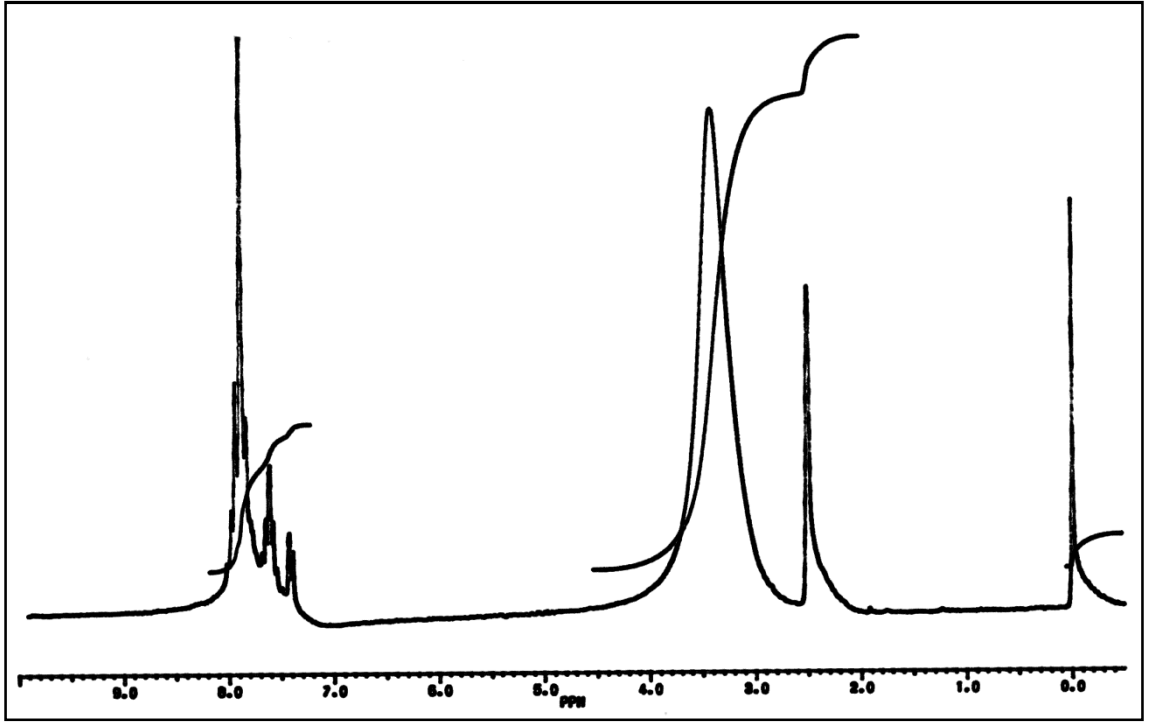
Şekil 3.9. N-(Fenilsülfonil)ftalimit için <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (DMSO-d<sub>6</sub>)

### 3.2.4. N-(p-Brombensülfonil)ftalimit Sentezi (1d)

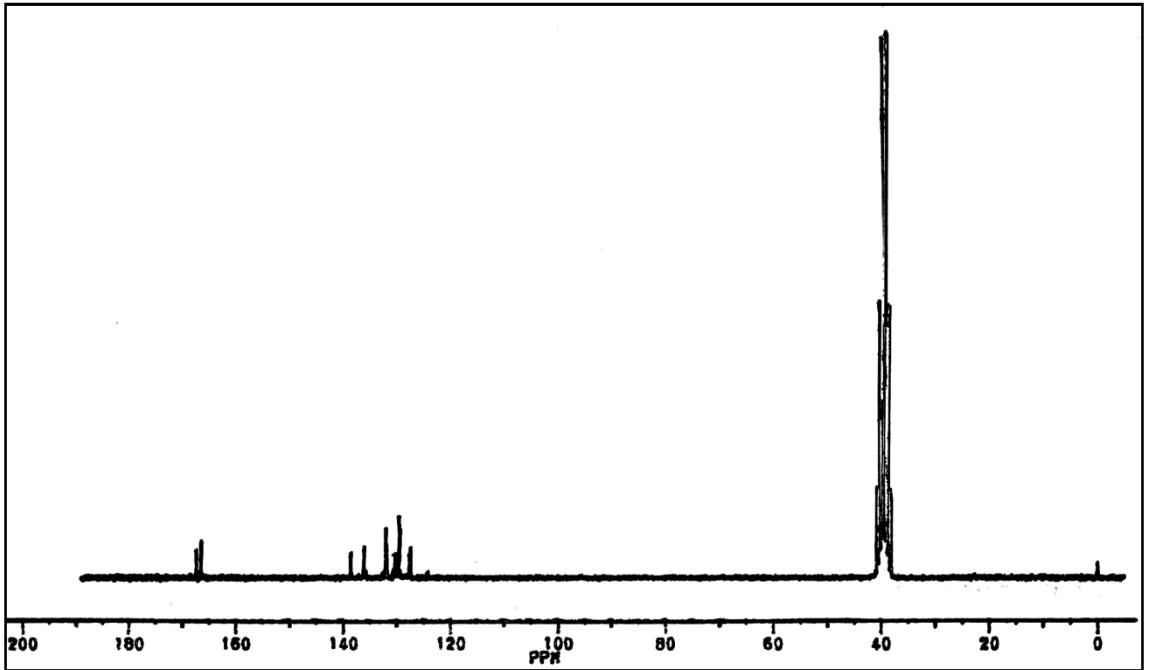
100 mL'lik balona 1,28 g (5,00 mmol) p-brombensülfonil klorür ve 1,02 g (5,50 mmol) potastum ftalimit alınarak, 20 mL asetonitrilde çözüldü. Karışım manyetik ısıtıcı üzerinde 1 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL soğuk suya döküldü. Hızlı bir şekilde trompta süzüldü. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan beyaz katı madde soğuk su ile yıkandı. Katı madde 70°C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra ksilende kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,48 g ürün elde edildi. Verim % 80 ve erime noktası 249-250°C'dir (Çizelge 3.1.). Elde edilen maddenin yapısı IR (Şekil 3.10., Çizelge 3.2.), <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 3.11., Çizelge 3.3.) ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 3.12., Çizelge 3.4.) ile aydınlatıldı.



Şekil 3.10. N-(p-Brombensülfonil)ftalimit için IR spektrumu



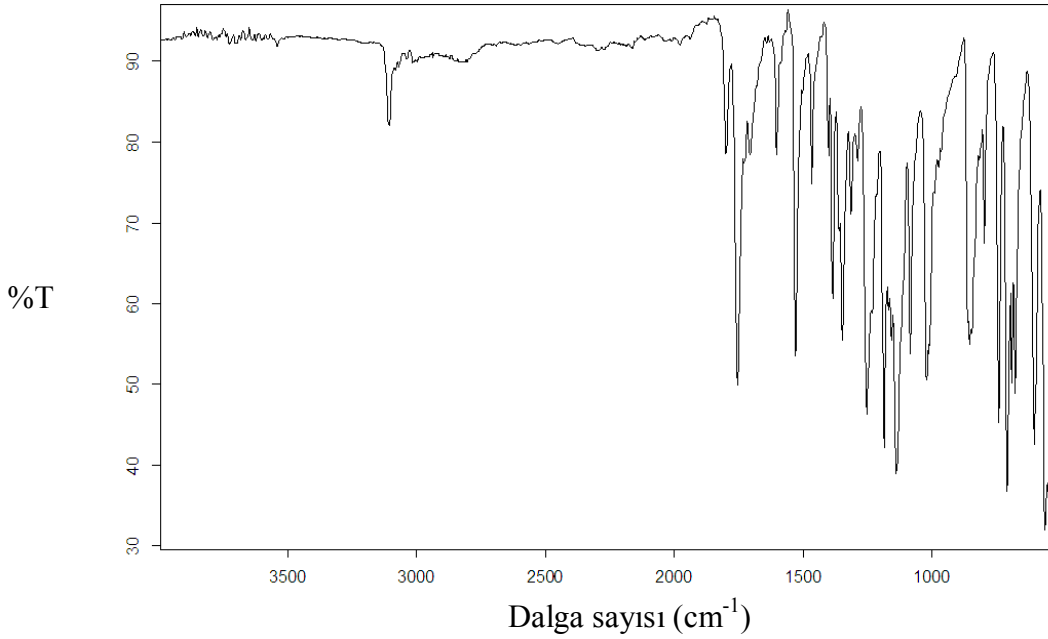
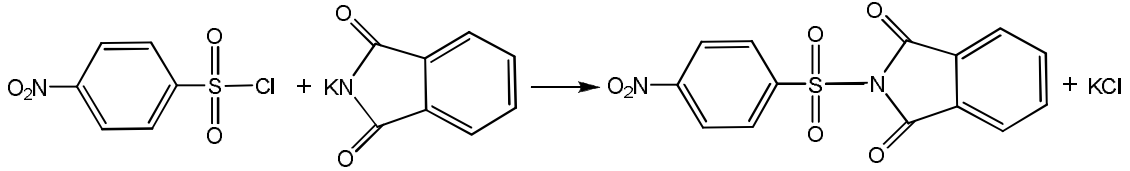
Şekil 3.11. N-(p-Brombenzensulfonil)ftalimit için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ )



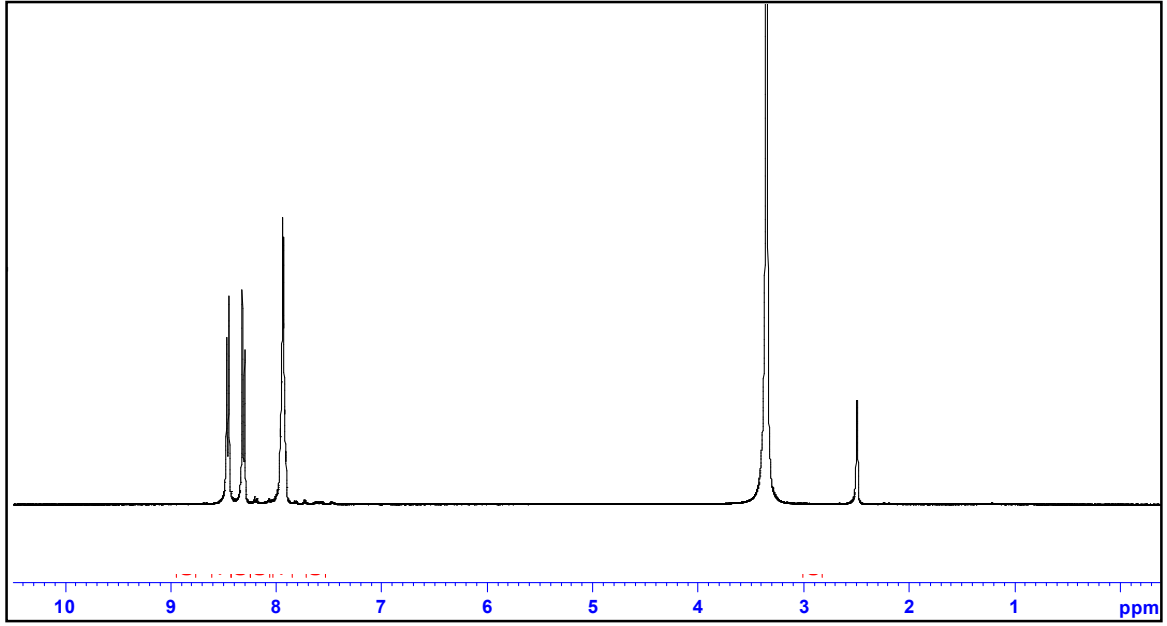
Şekil 3.12. N-(p-Brombenzensulfonil)ftalimit için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (DMSO- $\text{d}_6$ )

### 3.2.5. N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimit Sentezi (1e)

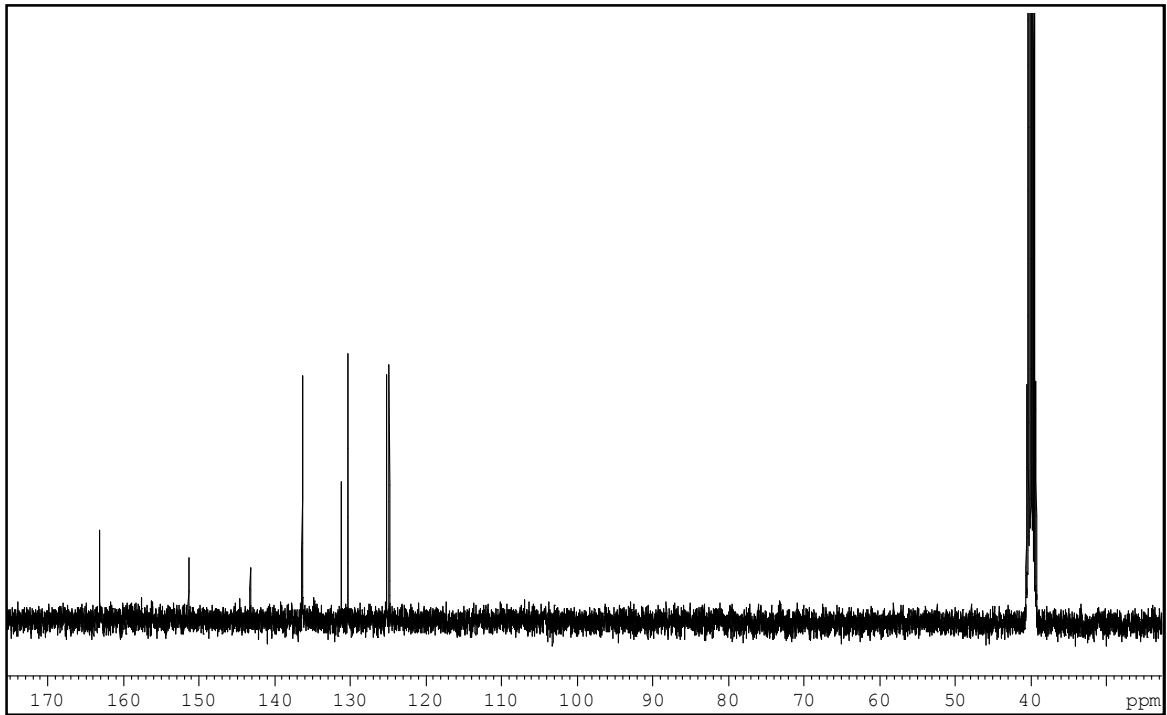
100 mL'lik balona 1,11 g (5,00 mmol) p-nitrobenzensülfonil klorür ve 1,02 g (5,50 mmol) potasyum ftalimit alınarak, 20 mL asetonyitrilde çözüldü. Karışım manyetik ısıtıcı üzerinde 1 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 100 mL soğuk suya döküldü. Hızlı bir şekilde trompta süzüldü. Süzme işlemi yapıldıktan sonra oluşan beyaz katı madde soğuk su ile yıkandı. Katı madde 60°C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra ksilende kristallendirilerek saflaştırıldı. 1,25 g ürün elde edildi. Verim % 75 ve erime noktası 238-240°C'dir (Çizelge 3.1.). Elde edilen maddenin yapısı IR (Şekil 3.13., Çizelge 3.2.), <sup>1</sup>H-NMR (Şekil 3.14., Çizelge 3.3.) ve <sup>13</sup>C-NMR (Şekil 3.15., Çizelge 3.4.) ile aydınlatıldı.



Şekil 3.13. N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin IR Spektrumu

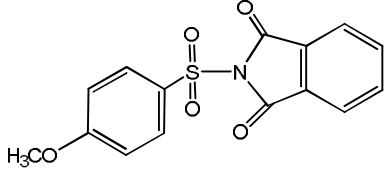
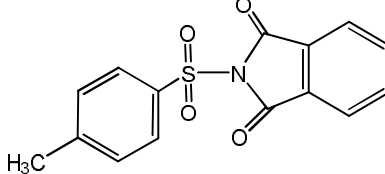
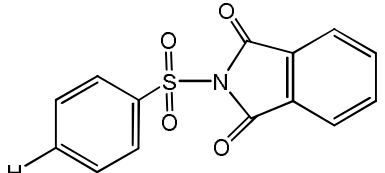
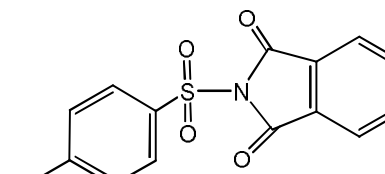
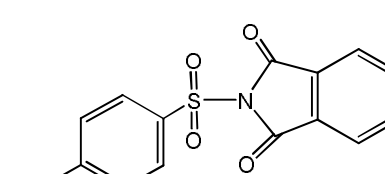


Şekil 3.14. N-(p-Nitrobenzenesülfonil)ftalimitin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )

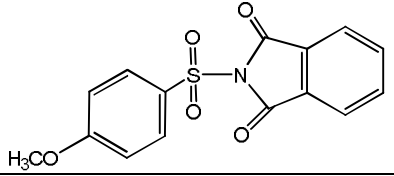
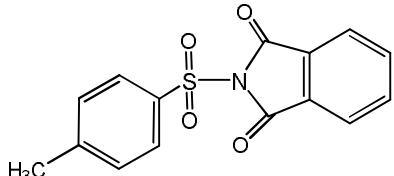
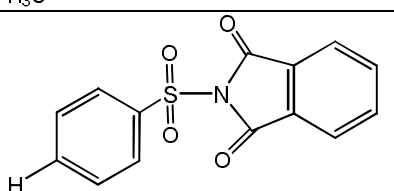
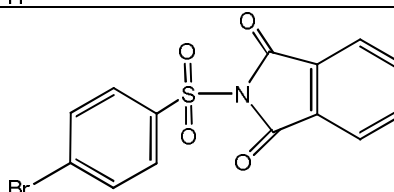
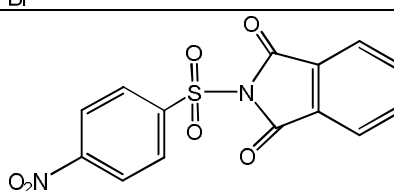


Şekil 3.15. N-(p-Nitrobenzenesülfonil)ftalimitin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu (DMSO- $d_6$ )

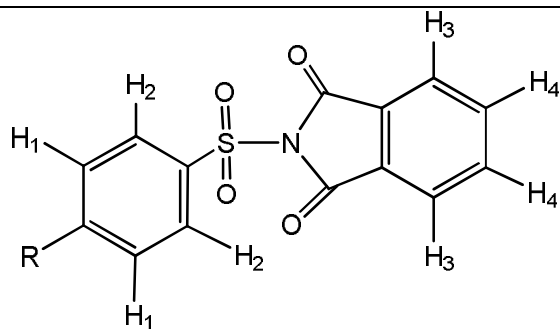
Çizelge 3.1. Sentezlenen (1a-e) bileşiklerinin erime noktaları

Bileşik	Erime noktası (°C)	Literatürdeki Erime noktası (°C)
<b>1a</b> 	218-219	218-219 (Clader ve ark., 1993)
<b>1b</b> 	240-241	239-240 (Heller, 1970)
<b>1c</b> 	202-203	202,5-203,5 (Heller, 1970)
<b>1d</b> 	249-250	247-248 (Heller, 1970)
<b>1e</b> 	239-240	238-240 (Bojinov ve Aneta, 1992)

**Çizelge 3.2.** Sentezlenen (**1a-e**) bileşiklerinin FT-IR titreşim değerleri (cm<sup>-1</sup>)

Bileşik	IR Titreşim Değerleri (cm <sup>-1</sup> )							Spesifik titreşimler	ν <sub>CH</sub> (Aromatik) Düzlem dışı eğilmeler
	ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>CH</sub> (Aromatik)	ν <sub>C=C</sub> (Aromatik) Düzlem içi eğilmeler	ν <sub>CH</sub> (Aromatik) Düzlem içi eğilmeler	ν <sub>C-N</sub>	ν <sub>S-O</sub>	ν <sub>C-S</sub>		
<b>1a</b> 	1739	3067	1593-1417	1252-975	1143	1089	663	-OCH <sub>3</sub> 1165	866-663
<b>1b</b> 	1747	3066	1593-1466	1256-965	1178	1088	657	Alifatik C-H 2988	865-632
<b>1c</b> 	1748	3069	1604-1448	1255-999	1138	1087	682	-	864-682
<b>1d</b> 	1752	3101	1608-1466	1258-969	1140	1086	600	C-Br 707	864-669
<b>1e</b> 	1754	3107	1602-1466	1252-964	1138	1084	602	C-NO <sub>2</sub> 1528	854-690

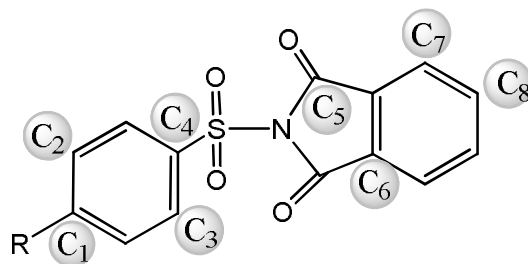
**Çizelge 3.3.** Sentezlenen (**1a-e**) bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)



<sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma (δ) değerleri (ppm)

Bileşik	R	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	R
<b>1a</b>	-OCH <sub>3</sub>	7,18,d	8,01,d	7,8,s	7,8,s	3,8,s
<b>1b</b>	-CH <sub>3</sub>	7,1-8,3,m	7,1-8,3,m	7,1-8,3,m	7,1-8,3,m	1,7,s
<b>1c</b>	-H	8,1,d	7,7,m	7,4-7,8,m	7,4-7,8,m	7,4-7,8,m
<b>1d</b>	-Br	7,3-8,2,m	7,3-8,2,m	7,3-8,2,m	7,3-8,2,m	-
<b>1e</b>	-NO <sub>2</sub>	8,6,d	8,4,d	7,8,s	7,8,s	-

**Çizelge 3.4.** Sentezlenen (**1a-e**) bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri (ppm)



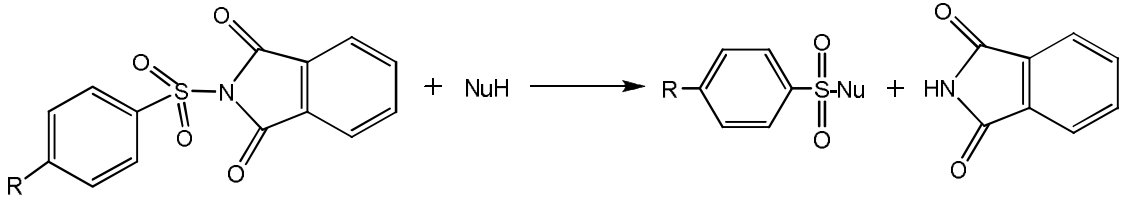
Bileşik	R	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	R
<b>1a</b>	-OCH <sub>3</sub>	164,61	115,19	130,92	163,43	163,43	131,04	124,70	136,37	56,40
<b>1b</b>	-CH <sub>3</sub>	146,04	129,92	128,44	130,97	163,40	134,29	123,59	135,43	21,30
<b>1c</b>	-H	137,94	129,53	127,75	130,54	162,60	134,90	124,28	135,82	-
<b>1d</b>	-Br	131,84	130,59	129,43	131,96	167,34/ 167,60	135,97	127,40	135,97	-
<b>1e</b>	-NO <sub>2</sub>	151,41	125,19	130,34	143,23	163,13	131,24	124,85	136,35	-

### 3.3. Kinetik Çalışmalar

Tepkime kinetiğinin incelenmesinde yaygın olarak spektrofotometrik, titrimetrik ve konduktometrik yöntemler uygulanmaktadır (Atalay, 2005). Bu çalışmamızda tepkime kinetiği spektrofotometrik olarak incelenmiştir.

Spektrofotometrik yöntem kullanılarak reaksiyon hızını belirlemenin temeli absorpsiyonun zamanla değişimine dayanır.

Kinetik çalışmalarda UV-Vis. spektrofotometresi kullanılmıştır. Kullanılan stok çözeltiler, asetonitril içinde N-(p-metoksibenzensülfonil)ftalimit, N-(p-toluensülfonil)ftalimit, N-(fenilsülfonil)ftalimit, N-(p-brombenzensülfonil)ftalimit, N-(p-nitrobenzensülfonil)ftalimit için  $5 \times 10^{-3}$  M, t-bütilamin, dietilamin için 0,5 M, sikloheksilamin için  $1 \times 10^{-2}$  M, trans-1,2-diaminosikloheksan, metilamin ve triptamin için  $5 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonda hazırlanmıştır. Spektrumlar  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 200 ve 300 nm arasında tarama yapılarak ölçümler alınmıştır.



Yapılan deneylerde tepkime hızının, nükleofil derişimi arttıkça orantılı olarak arttığı görülmüş ve pseudo ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Pseudo ikinci dereceden hız sabitleri bulunurken, her nükleofil için farklı derişimlerde pseudo birinci dereceden hız sabitleri hesaplanmıştır. Nükleofil derişimlerine karşı  $k_1$  değerleri grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimi  $k_2$  değerini verir.

N-(p-Süstitüesülfonil)ftalimitlerin, t-bütilamin, metilamin, etilamin, sodyum azit, sodyum etoksit, sodyum metoksit, dietilamin, n-bütilamin, fenol, trietilamin, 4-metoksi fenol, 4-nitro fenol, sikloheksilamin, anilin, toluidin, anisidin, t-bütil alkol, tiyofenol,  $\alpha$ -naftilamin, benzil alkol, trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile tepkimeleri spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Bunlardan t-bütilamin, dietilamin, sikloheksilamin, trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile olan tepkimelerde düzenli absorpsiyon derişimleri gözlenmiştir. Metilamin ve triptamin ile asetonitril

içerisinde sübstitüent etkisi incelenmiştir. Diğer nükleofillerde çözünürlük ya da bozunma problemleri nedeniyle absorpsiyonda düzgün değişimler gözlenememiştir.

Kinetik çalışmalarda incelenen bileşikler için hız sabitlerinin hesaplandığı dalga boyu 223 nm'dir.

### 3.3.1. Hız Sabitinin Hesaplanması

Reaksiyonların hız sabitleri substrat, ürünlere dönüştükçe azalan absorpsiyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$A_t$  = t zamanında gözlenen absorpsiyon

$A_\infty$  = Sonsuz anında okunan absorpsiyon

olmak üzere, zamana (t) karşı  $\ln(A_t - A_\infty)$  grafiği çizilerek hız sabiti bu grafikten hesaplanır.

Pseudo birinci derece bir reaksiyon için,

$$Hız = \frac{d[A]}{[A_0]} = k_1 dt \quad (3.1)$$

$$\int_{A_\infty}^A \frac{d[A]}{[A]} = - \int_t^\infty k_1 dt \quad (3.2)$$

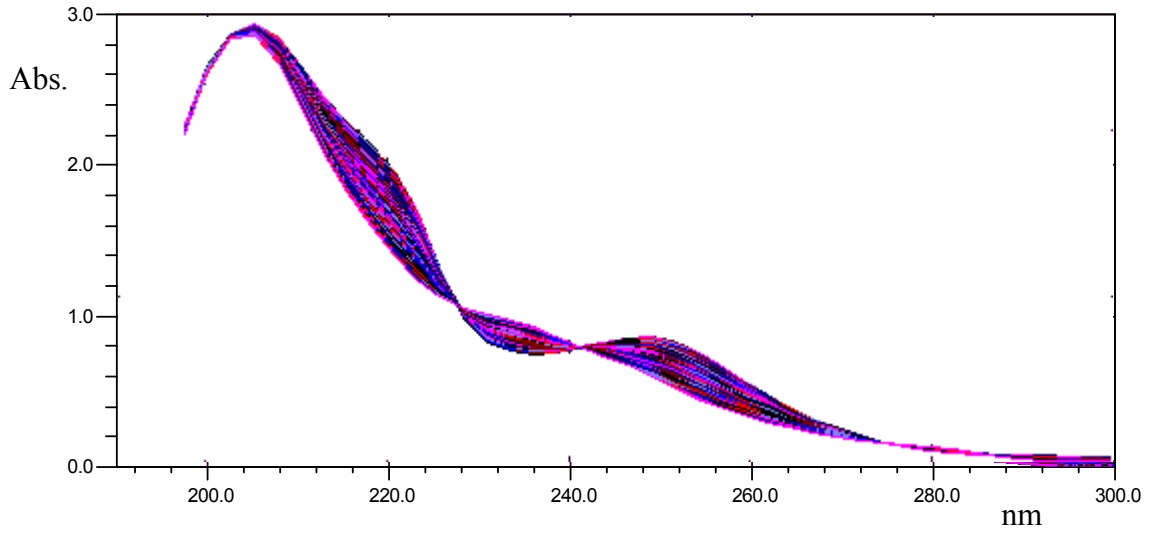
$$\ln[A] - \ln[A_0] = -k_1 t \quad (3.3)$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - k_1 t \quad (3.4)$$

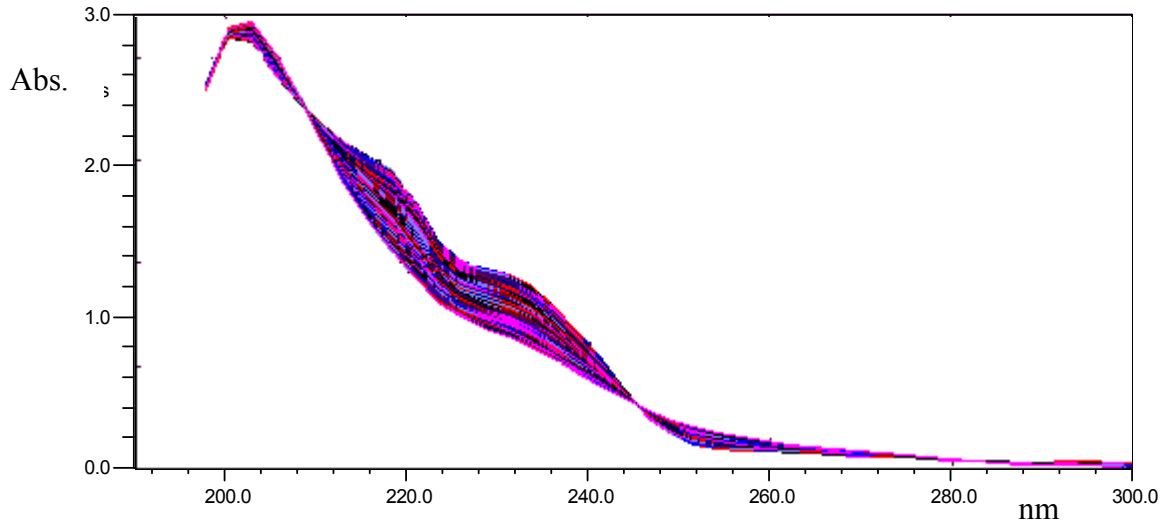
$$\ln[A] = -k_1 t + \text{sabit} \quad (3.5)$$

Zamana karşı  $\ln[A]$  grafiğinin eğimi hız sabiti  $k_1$ 'i verir.

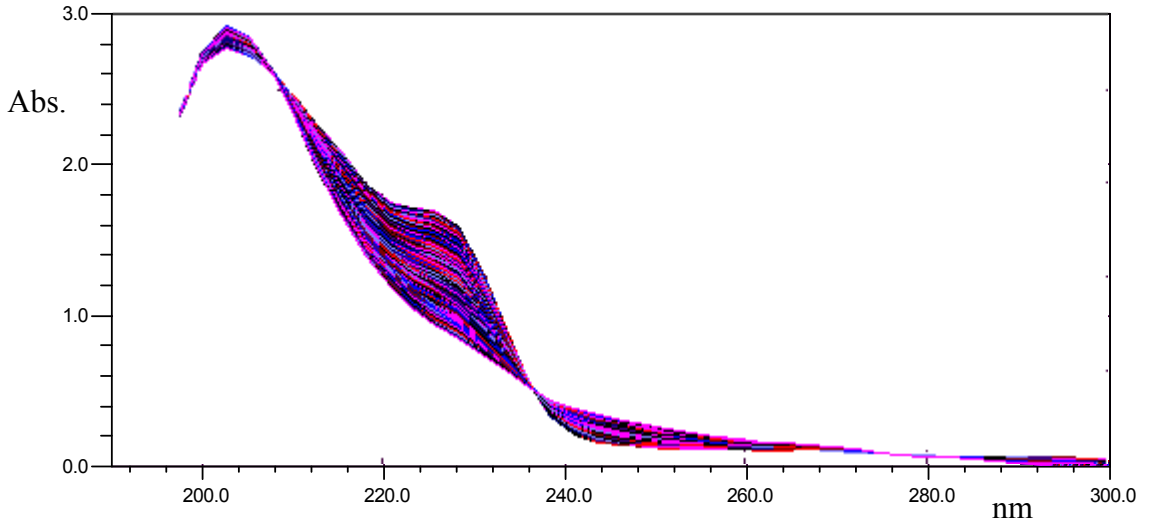
Şekil 3.16-3.20'de N-(p-sübstitübenzensülfonil)ftalimitlerin t-butilamin ile asetonytril içindeki tepkimelerinin Dalga boyuna karşı Absorpsiyon grafikleri verilmiştir.



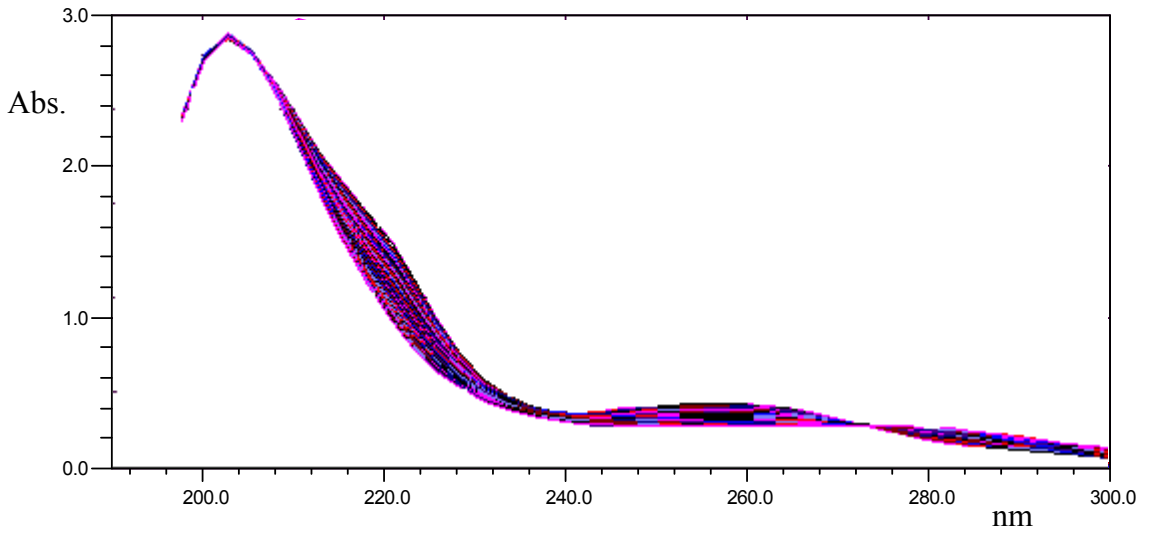
**Şekil 3.16.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin (20 $\mu$ L) 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}$ C sıcaklıkta 1,66 $\times 10^{-5}$  M t-bütülinin (10 $\mu$ L) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga Boyuna karşı Absorpsiyon grafiği



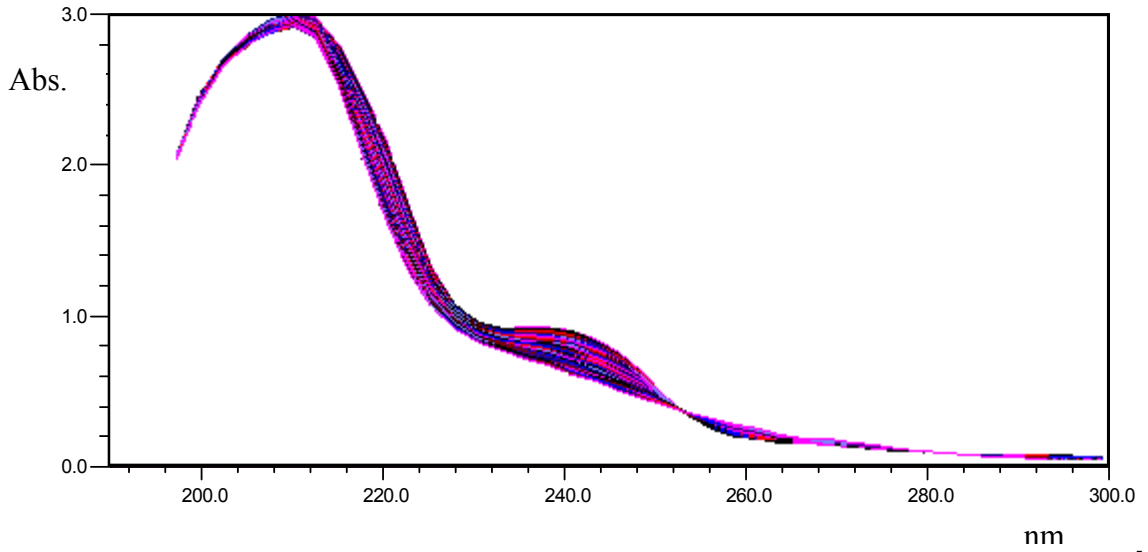
**Şekil 3.17.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin (20 $\mu$ L) 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}$ C sıcaklıkta 1,66 $\times 10^{-5}$  M t-bütülinin (10 $\mu$ L) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga Boyuna karşı Absorpsiyon grafiği



**Şekil 3.18.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin ( $20\mu\text{L}$ )  $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $1,66\times 10^{-5}$  M t-bütülamın ( $10\mu\text{L}$ ) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga Boyuna karşı Absorpsiyon grafiği

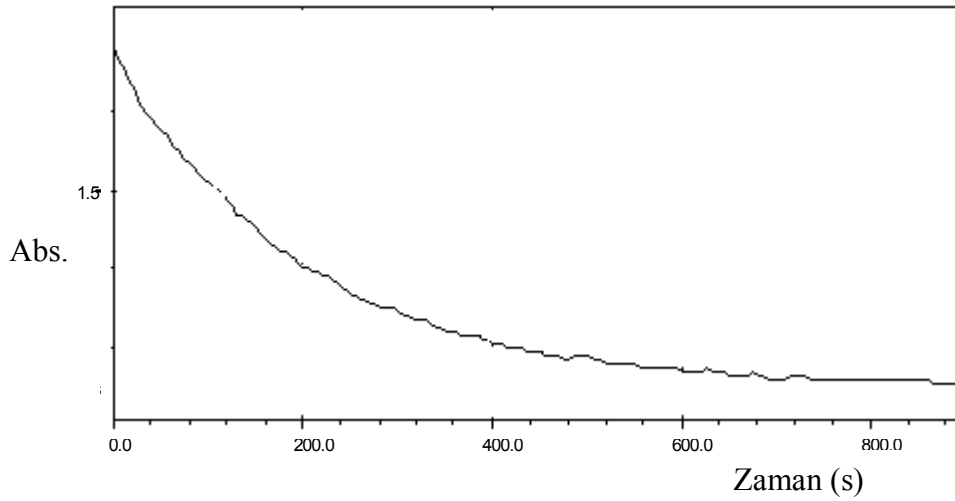


**Şekil 3.19.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin ( $20\mu\text{L}$ )  $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $5,00\times 10^{-5}$  M t-bütülamın ( $30\mu\text{L}$ ) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga Boyuna karşı Absorpsiyon grafiği



**Şekil 3.20.** N-(p-Brombenzenesulfonyl)ftalimitin(20 $\mu$ L) 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}$ C sıcaklıkta 5,00 $\times$ 10 $^{-5}$  M t-bütülinin (30 $\mu$ L) ile asetonitril içindeki tepkimesinin Dalga Boyuna karşı Absorpsiyon grafiği

Şekil 3.21’de N-(p-Brombenzenesulfonyl)ftalimitin 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}$ C sıcaklıkta 5,00 $\times$ 10 $^{-5}$  M t-bütülinin ile asetonitril içindeki tepkimesinin 223 nm’de Zaman’a karşı Absorpsiyon grafiği verilmiştir.



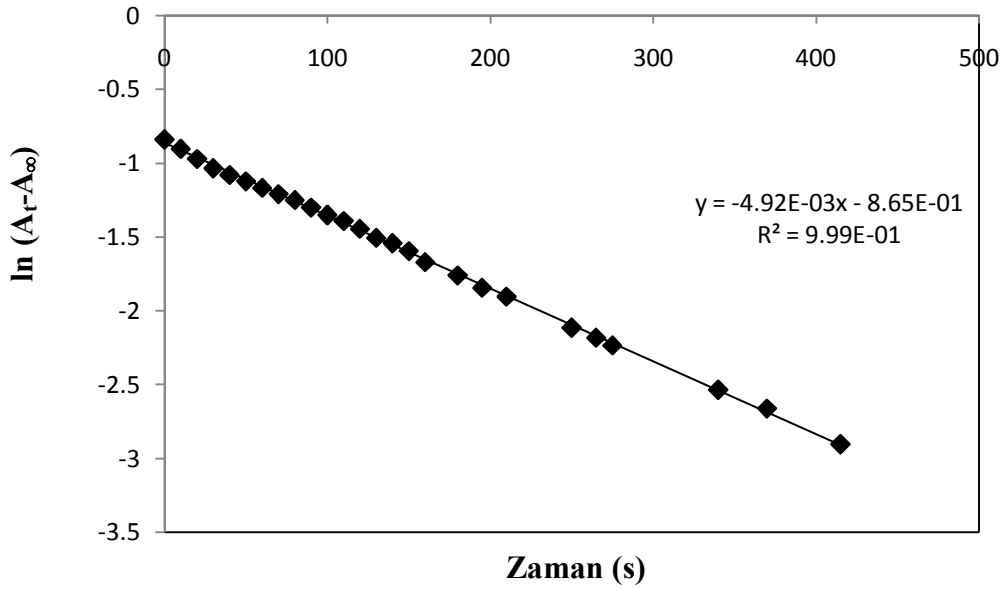
**Şekil 3.21.** N-(p-Brombenzenesulfonyl)ftalimitin 25,0 $\pm$ 0,1 $^{\circ}$ C sıcaklıkta 5,00 $\times$ 10 $^{-5}$  M t-bütülinin ile asetonitril içindeki tepkimesinin Zaman’a karşı Absorpsiyon grafiği

Çizelge 3.5’de N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin  $25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta  $5,00\times 10^{-5}$  M t-butilamin ile asetonitril içindeki tepkimesi için zamana karşı absorpsiyon değerleri verilmiştir. Şekil 3.22’de ise Zaman’a karşı  $\ln(A_t - A_{\infty})$  değerleri grafiğe geçirilerek hız sabiti  $k$  hesaplanmıştır.

Pseudo ikinci dereceden hız sabiti bulunurken  $k_2 = \frac{k_1}{c}$  bağıntısı kullanılır.

**Çizelge 3.5.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin  $25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta  $5,00\times 10^{-5}$  M t-butilamin ile asetonitril içindeki tepkimesinin zamana karşı absorpsiyon değerleri ( $A_{\infty}=1,2500$ )

Zaman(s)	Absorpsiyon	$(A_t - A_{\infty})$	$\ln(A_t - A_{\infty})$
0	1,6824	0,4324	-0,8384
10	1,6558	0,4058	-0,9019
20	1,6294	0,3794	-0,9692
30	1,6059	0,3559	-1,0331
40	1,5900	0,3400	-1,0788
50	1,5759	0,3259	-1,1212
60	1,5616	0,3116	-1,1660
70	1,5489	0,2989	-1,2076
80	1,5370	0,2870	-1,2483
90	1,5227	0,2727	-1,2994
100	1,5094	0,2594	-1,3494
110	1,4990	0,2490	-1,3903
120	1,4860	0,2360	-1,4439
130	1,4722	0,2222	-1,5042
140	1,4641	0,2141	-1,5413
150	1,4532	0,2032	-1,5936
160	1,4382	0,1882	-1,6702
180	1,4223	0,1723	-1,7585
195	1,4083	0,1583	-1,8433
210	1,3991	0,1491	-1,9031
250	1,3708	0,1208	-2,1136
265	1,3629	0,1129	-2,1812
275	1,3572	0,1072	-2,2331
340	1,3293	0,0793	-2,5345
370	1,3199	0,0699	-2,6607
415	1,3049	0,0549	-2,9023



**Şekil 3.22.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $5,00 \times 10^{-5}$  M t-bütülamın ile asetonitril içindeki tepkimesinin Zaman'a karşı  $\ln(A_t - A_\infty)$  grafiği

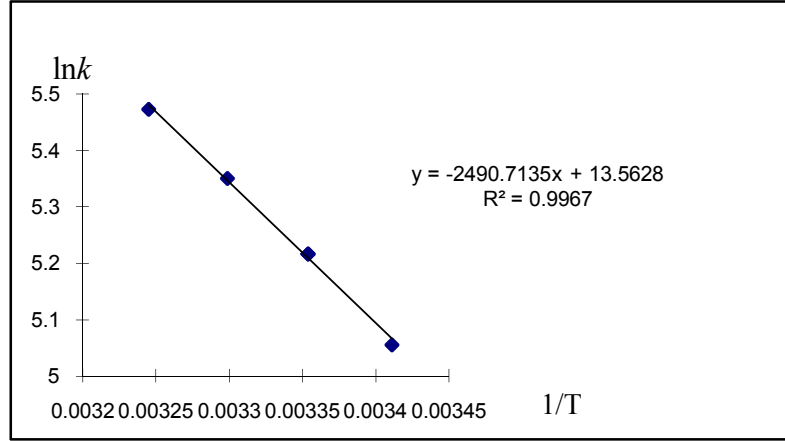
### 3.3.2. Aktivasyon Entropisi ve Aktivasyon Entalpisi Değerlerinin Hesaplanması

Arrhenius Eşitliği kullanılarak aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) ve aktivasyon entalpisi ( $\Delta H^\ddagger$ ) hesaplanabilir.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (2.1)$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B \cdot T}{h} + \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (2.2)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \ln \frac{k_B \cdot T}{h} \quad (2.3)$$



**Şekil 3.23.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile tepkimesi için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği

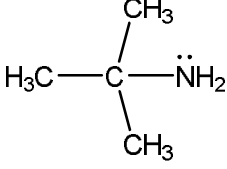
Şekil 3.23'de N-(Fenilsülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile reaksiyonu için  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği verilmiştir. Grafiğin eğimi  $-\Delta H^\ddagger/R$  değerine, kayma ise  $\ln(k_B T/h) + \Delta S^\ddagger/R$  değerine eşit olur. Bu şekilde eğimden  $\Delta H^\ddagger$ , y ekseninin kesim noktasından da  $\Delta S^\ddagger$  hesaplanır.

## 4. BULGULAR

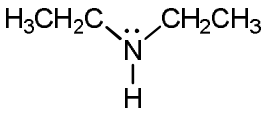
### 4.1. Kinetik Veriler

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.1-4.5’de verilmiştir.


**Çizelge 4.1.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütülin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ ( $s^{-1}$ )	$k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
 <p><b>t-Bütülin</b></p>	<b>1a</b>	1,66	0,77	0,46
		3,33	1,58	0,47
		5,00	2,39	0,48
	<b>1b</b>	1,66	1,17	0,71
		3,33	2,26	0,68
		5,00	3,24	0,65
	<b>1c</b>	1,66	1,42	0,86
		3,33	2,91	0,87
		5,00	4,37	0,87
	<b>1d</b>	1,66	1,97	1,19
		3,33	4,23	1,27
		5,00	7,01	1,40
	<b>1e</b>	1,66	6,57	3,96
		3,33	13,00	3,90
		5,00	19,30	3,86

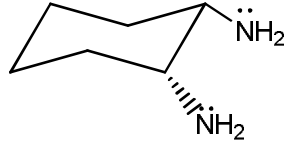
**Çizelge 4.2.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), dietilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ ( $s^{-1}$ )	$k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
 <p><b>Dietilamin</b></p>	<b>1a</b>	1,66	2,34	1,41
		3,33	4,39	1,32
		5,00	7,50	1,50
	<b>1b</b>	1,66	3,22	1,94
		3,33	6,22	1,87
		5,00	9,59	1,92
	<b>1c</b>	1,66	4,56	2,75
		3,33	8,06	2,45
		5,00	13,50	2,70
	<b>1d</b>	1,66	1,00	6,02
		3,33	2,02	6,07
		5,00	3,04	6,08
	<b>1e</b>	1,66	17,90	10,78
		3,33	35,20	10,57
		5,00	50,90	10,18

**Çizelge 4.3.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), sikloheksilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p>Sikloheksilamin</p>	<b>1a</b>	3,33	3,66	109,90
		6,66	7,26	109,00
		10,00	10,70	107,00
	<b>1b</b>	3,33	4,90	147,15
		6,66	9,87	148,20
		10,00	14,80	148,00
	<b>1c</b>	3,33	7,00	210,21
		6,66	14,10	211,71
		10,00	21,00	210,00
	<b>1d</b>	3,33	1,21	363,36
		6,66	2,43	364,86
		10,00	3,63	363,00
	<b>1e</b>	3,33	3,65	1096,10
		6,66	7,29	1094,59
		10,00	10,90	1090,00

**Çizelge 4.4.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

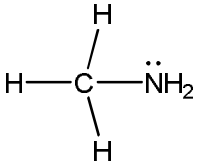
Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p>trans-1,2-Diaminosikloheksan</p>	<b>1a</b>	1,66	1,70	102,40
		3,33	3,37	101,20
		5,00	5,13	102,60
	<b>1b</b>	1,66	2,03	122,29
		3,33	4,08	122,52
		5,00	6,27	125,40
	<b>1c</b>	1,66	3,40	204,82
		3,33	6,85	205,70
		5,00	10,20	204,00
	<b>1d</b>	1,66	4,59	276,51
		3,33	9,26	278,08
		5,00	13,80	276,00
	<b>1e</b>	1,66	14,20	855,42
		3,33	28,60	858,86
		5,00	42,80	854,00

**Çizelge 4.5.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (1a-e), asetonitril içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Süstitüent	$k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
t-Bütilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,47
	-CH <sub>3</sub>	0,68
	-H	0,87
	-Br	1,29
	-NO <sub>2</sub>	3,91
Dietilamin	-OCH <sub>3</sub>	1,41
	-CH <sub>3</sub>	1,91
	-H	2,63
	-Br	6,06
	-NO <sub>2</sub>	10,51
Sikloheksilamin	-OCH <sub>3</sub>	108,63
	-CH <sub>3</sub>	147,78
	-H	210,64
	-Br	363,74
	-NO <sub>2</sub>	1093,56
trans-1,2-Diaminosikloheksan	-OCH <sub>3</sub>	102,07
	-CH <sub>3</sub>	123,40
	-H	204,84
	-Br	276,86
	-NO <sub>2</sub>	856,09

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), metilamin ile asetonitril içinde  $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.6-4.7’de verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin metilamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

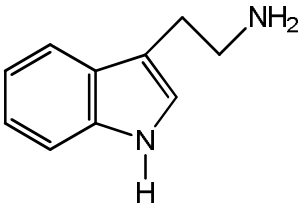
Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
 <p>Metilamin</p>	<b>1a</b>	1,66	8,23	495,56
		3,33	16,48	495,07
		5,00	24,77	495,36
	<b>1b</b>	1,66	6,39	384,93
		3,33	12,70	381,38
		5,00	19,70	394,00
	<b>1c</b>	1,66	3,31	199,39
		3,33	6,73	202,10
		5,00	10,90	218,00
	<b>1d</b>	1,66	1,44	86,74
		3,33	2,77	83,18
		5,00	4,11	82,20
	<b>1e</b>	1,66	3,51	21,16
		3,33	7,03	21,10

**Çizelge 4.7.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), asetonitril içinde metilamin ile yer değiştirme tepkimeleri için ortalama  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
Metilamin	-OCH <sub>3</sub>	495,33
	-CH <sub>3</sub>	386,77
	-H	206,49
	-Br	84,04
	-NO <sub>2</sub>	21,10

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), triptamin ile asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.8-4.9.'da verilmiştir.

**Çizelge 4.8.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), triptamin ile asetonitril içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
 <p style="text-align: center;"><b>Triptamin</b></p>	<b>1a</b>	1,66	2,59	156,02
		3,33	5,20	156,16
		5,00	7,92	158,40
	<b>1b</b>	1,66	2,07	124,70
		3,33	4,17	125,22
		5,00	6,24	124,80
	<b>1c</b>	1,66	1,77	106,63
		3,33	3,53	106,01
		5,00	5,36	107,20
	<b>1d</b>	1,66	1,38	83,13
		3,33	2,85	85,58
		5,00	4,27	85,40
	<b>1e</b>	1,66	0,74	44,60
		3,33	1,47	44,10
		5,00	2,23	44,60

**Çizelge 4.9.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), asetonitril içinde triptamin ile yer değiştirme tepkimeleri için ortalama  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
Triptamin	-OCH <sub>3</sub>	156,86
	-CH <sub>3</sub>	124,91
	-H	106,61
	-Br	84,70
	-NO <sub>2</sub>	44,40

## 4.2. Reaksiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi

N-(Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin (**1a-e**), t-bütüilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içindeki tepkimeleri için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.10-4.25’da verilmiştir.

**Çizelge 4.10.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin t-bütüilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	0,96	0,58	0,56
	3,33	1,87	0,56	
	5,00	2,77	0,55	
25	1,66	1,11	0,67	0,67
	3,33	2,28	0,68	
	5,00	3,30	0,66	
30	1,66	1,42	0,85	0,87
	3,33	2,91	0,87	
	5,00	4,37	0,87	
35	1,66	1,73	1,04	1,01
	3,33	3,28	0,98	
	5,00	5,02	1,00	

**Çizelge 4.11.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	2,54	1,53	1,56
	3,33	5,22	1,57	
	5,00	7,95	1,59	
25	1,66	3,70	2,23	2,28
	3,33	7,45	2,24	
	5,00	11,80	2,36	
30	1,66	4,56	2,75	2,63
	3,33	8,06	2,45	
	5,00	13,50	2,70	
35	1,66	5,67	3,42	3,57
	3,33	11,90	3,57	
	5,00	18,60	3,72	

**Çizelge 4.12.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	3,33	5,22	156,76	156,81
	6,66	10,50	157,66	
	10,00	15,60	156,00	
25	3,33	6,16	184,98	184,32
	6,66	12,20	183,98	
	10,00	18,40	184,00	
30	3,33	7,00	210,21	210,64
	6,66	14,10	211,71	
	10,00	21,00	210,00	
35	3,33	0,79	238,74	237,99
	6,66	1,58	237,24	
	10,00	2,38	238,00	

**Çizelge 4.13.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,86	112,05	112,65
	3,33	3,74	112,31	
	5,00	5,68	113,60	
25	1,66	2,63	158,43	158,42
	3,33	5,27	158,26	
	5,00	7,83	158,60	
30	1,66	3,40	204,82	204,84
	3,33	6,85	205,70	
	5,00	10,20	204,00	
35	1,66	4,75	286,14	286,21
	3,33	9,54	286,49	
	5,00	14,30	286,00	

**Çizelge 4.14.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin t-bütülinin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	0,62	0,37	0,39
	3,33	1,31	0,39	
	5,00	2,08	0,42	
25	1,66	0,86	0,52	0,53
	3,33	1,81	0,54	
	5,00	2,61	0,52	
30	1,66	1,17	0,70	0,68
	3,33	2,26	0,68	
	5,00	3,24	0,65	
35	1,66	1,25	0,75	0,77
	3,33	2,65	0,80	
	5,00	3,78	0,76	

**Çizelge 4.15.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,95	1,17	1,16
	3,33	3,79	1,14	
	5,00	5,92	1,18	
25	1,66	2,70	1,63	1,57
	3,33	5,47	1,64	
	5,00	7,24	1,45	
30	1,66	3,22	1,94	1,91
	3,33	6,22	1,87	
	5,00	9,59	1,92	
35	1,66	4,48	2,70	2,70
	3,33	9,02	2,71	
	5,00	13,50	2,70	

**Çizelge 4.16.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	3,33	3,57	107,21	107,99
	6,66	7,31	109,76	
	10,00	10,70	107,00	
25	3,33	4,04	121,32	121,41
	6,66	8,12	121,92	
	10,00	12,10	121,00	
30	3,33	4,90	147,15	147,78
	6,66	9,87	148,20	
	10,00	14,80	148,00	
35	3,33	5,73	172,07	173,08
	6,66	11,60	174,17	
	10,00	17,30	173,00	

**Çizelge 4.17.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,28	77,11	78,03
	3,33	2,61	78,38	
	5,00	3,93	78,60	
25	1,66	1,73	104,22	105,01
	3,33	3,51	105,40	
	5,00	5,27	105,40	
30	1,66	2,03	122,29	123,40
	3,33	4,08	122,52	
	5,00	6,27	125,40	
35	1,66	2,20	132,53	132,65
	3,33	4,43	133,03	
	5,00	6,62	132,40	

**Çizelge 4.18.** N-(p-Brombensülfonil)ftalimitin t-bütülinin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,36	0,82	0,81
	3,33	2,70	0,81	
	5,00	4,31	0,81	
25	1,66	1,65	0,99	0,98
	3,33	3,28	0,98	
	5,00	4,92	0,98	
30	1,66	1,97	1,19	1,29
	3,33	4,23	1,27	
	5,00	7,01	1,40	
35	1,66	2,98	1,79	1,69
	3,33	5,43	1,63	
	5,00	8,21	1,64	

**Çizelge 4.19.** N-(p-Brombensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	3,89	2,34	2,51
	3,33	8,83	2,56	
	5,00	13,10	2,62	
25	1,66	9,91	5,97	5,94
	3,33	19,70	5,92	
	5,00	29,60	5,92	
30	1,66	10,00	6,02	6,06
	3,33	20,20	6,07	
	5,00	30,40	6,08	
35	1,66	11,00	6,63	6,68
	3,33	21,90	6,58	
	5,00	34,20	6,84	

**Çizelge 4.20.** N-(p-Brombensülfonil)ftalimitin sikloheksilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^2 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	3,33	0,98	294,43	295,07
	6,66	1,97	295,79	
	10,00	2,95	295,00	
25	3,33	1,04	312,31	313,04
	6,66	2,09	313,81	
	10,00	3,13	313,00	
30	3,33	1,21	363,36	363,74
	6,66	2,43	364,86	
	10,00	3,63	363,00	
35	3,33	1,30	390,39	390,76
	6,66	2,61	391,89	
	10,00	3,90	390,00	

**Çizelge 4.21.** N-(p-Brombensülfonil)ftalimitin trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	2,13	128,31	128,48
	3,33	4,30	129,13	
	5,00	6,40	128,00	
25	1,66	2,92	175,90	175,46
	3,33	5,85	175,67	
	5,00	8,74	174,80	
30	1,66	4,59	276,51	276,86
	3,33	9,26	278,08	
	5,00	13,80	276,00	
35	1,66	5,83	351,20	351,52
	3,33	11,70	351,35	
	5,00	17,60	352,00	

**Çizelge 4.22.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin t-bütülamın ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	0,49	0,29	0,29
	3,33	0,99	0,30	
	5,00	1,45	0,29	
25	1,66	0,58	0,35	0,34
	3,33	1,05	0,31	
	5,00	1,78	0,36	
30	1,66	0,77	0,46	0,47
	3,33	1,58	0,47	
	5,00	2,39	0,48	
35	1,66	1,02	0,61	0,62
	3,33	2,07	0,62	
	5,00	3,15	0,63	

**Çizelge 4.23.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,61	0,97	1,00
	3,33	3,28	0,98	
	5,00	5,25	1,05	
25	1,66	1,80	1,08	1,12
	3,33	3,71	1,11	
	5,00	5,84	1,17	
30	1,66	2,34	1,41	1,41
	3,33	4,39	1,32	
	5,00	7,50	1,50	
35	1,66	3,26	1,96	1,95
	3,33	6,52	1,96	
	5,00	9,69	1,94	

**Çizelge 4.24.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin t-bütülinin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	3,75	2,26	2,18
	3,33	6,88	2,07	
	5,00	11,00	2,20	
25	1,66	4,92	2,96	2,97
	3,33	9,93	2,98	
	5,00	14,80	2,96	
30	1,66	6,57	3,96	3,91
	3,33	13,00	3,90	
	5,00	19,30	3,86	
35	1,66	7,01	4,22	4,46
	3,33	14,50	4,35	
	5,00	24,10	4,82	

**Çizelge 4.25.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin dietilamin ile asetonitril içinde tepkimesi için farklı sıcaklıklarda  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

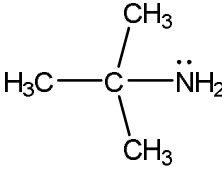
T (°C)	$10^3 \times C$ (M)	$10^2 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{2(ort)}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
20	1,66	1,28	7,71	7,60
	3,33	2,46	7,39	
	5,00	3,85	7,70	
25	1,66	1,44	8,67	8,54
	3,33	2,83	8,49	
	5,00	4,23	8,46	
30	1,66	1,79	10,78	10,51
	3,33	3,52	10,57	
	5,00	5,09	10,18	
35	1,66	2,09	12,59	12,42
	3,33	4,10	12,31	
	5,00	6,18	12,36	

### 4.3. Çözücü Etkisi

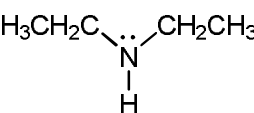
Çözücü etkisini incelemek amacı ile asetonitrilden daha az polar olan 1,4-dioksan ve diklormetanda denemeler yapılmıştır.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütülinin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile 1,4-dioksan içinde, 30,0±0,1°C sıcaklıkta yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.26-4.30'de verilmiştir.


**Çizelge 4.26.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütülinin ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^4 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p><b>t-Bütülinin</b></p>	<b>1a</b>	1,66	1,47	0,088
		3,33	2,90	0,088
		5,00	4,49	0,089
	<b>1b</b>	1,66	1,70	0,102
		3,33	3,39	0,102
		5,00	5,47	0,109
	<b>1c</b>	1,66	3,05	0,184
		3,33	6,04	0,181
		5,00	9,06	0,181
	<b>1d</b>	1,66	3,95	0,238
		3,33	7,64	0,229
		5,00	11,90	0,238
	<b>1e</b>	1,66	16,90	1,018
		3,33	33,80	1,015
		5,00	50,80	1,016

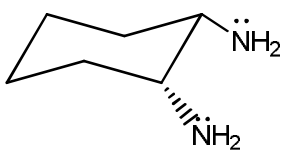
**Çizelge 4.27.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), dietilamin ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^4 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p><b>Dietilamin</b></p>	<b>1a</b>	1,66	1,17	0,069
		3,33	2,43	0,073
		5,00	3,65	0,073
	<b>1b</b>	1,66	1,81	0,109
		3,33	3,75	0,113
		5,00	5,26	0,105
	<b>1c</b>	1,66	3,79	0,228
		3,33	7,44	0,223
		5,00	10,70	0,214
	<b>1d</b>	1,66	12,90	0,777
		3,33	25,10	0,753
		5,00	38,10	0,762
	<b>1e</b>	1,66	35,10	2,114
		3,33	71,50	2,147
		5,00	105,00	2,100

**Çizelge 4.28.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), sikloheksilamin ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 Sikloheksilamin	<b>1a</b>	3,33	0,98	29,43
		6,66	1,95	29,28
		10,00	2,96	29,60
	<b>1b</b>	3,33	1,36	40,84
		6,66	2,72	40,84
		10,00	3,95	39,50
	<b>1c</b>	3,33	1,71	51,35
		6,66	3,45	51,80
		10,00	5,08	50,80
	<b>1d</b>	3,33	2,27	68,17
		6,66	4,52	67,87
		10,00	6,82	68,20
	<b>1e</b>	3,33	6,90	206,31
		6,66	13,60	204,20
		10,00	20,60	206,00

**Çizelge 4.29.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), trans-1,2-diaminosikloheksan ile 1,4-dioksan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

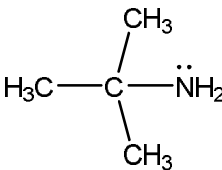
Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^3 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 trans-1,2- Diaminosikloheksan	<b>1a</b>	1,66	0,60	36,20
		3,33	1,23	36,94
		5,00	1,83	36,60
	<b>1b</b>	1,66	0,86	51,81
		3,33	1,70	51,05
		5,00	2,62	52,40
	<b>1c</b>	1,66	1,33	80,12
		3,33	2,70	81,08
		5,00	4,05	81,00
	<b>1d</b>	1,66	3,10	186,75
		3,33	6,17	185,28
		5,00	9,27	185,40
	<b>1e</b>	1,66	13,20	795,18
		3,33	26,60	798,80
		5,00	39,90	798,00

**Çizelge 4.30.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), 1,4-dioksan içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için  $k_2$  değerleri

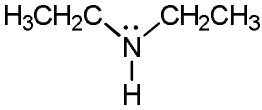
Nükleofil	Süstitüent	$k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
t-Bütilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,088
	-CH <sub>3</sub>	0,104
	-H	0,182
	-Br	0,235
	-NO <sub>2</sub>	1,016
Dietilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,072
	-CH <sub>3</sub>	0,109
	-H	0,222
	-Br	0,764
	-NO <sub>2</sub>	2,120
Sikloheksilamin	-OCH <sub>3</sub>	29,44
	-CH <sub>3</sub>	40,39
	-H	51,32
	-Br	68,08
	-NO <sub>2</sub>	205,50
trans-1,2-Diaminosikloheksan	-OCH <sub>3</sub>	36,58
	-CH <sub>3</sub>	51,75
	-H	80,73
	-Br	185,81
	-NO <sub>2</sub>	797,33

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile diklormetan içinde, 30,0±0,1°C sıcaklıkta yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri Çizelge 4.31-4.35'da verilmiştir.


**Çizelge 4.31.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), t-bütilamin ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^5 \times k_1$ ( $s^{-1}$ )	$k_2$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )
 <p>t-Bütilamin</p>	<b>1a</b>	1,66	2,78	0,017
		3,33	4,96	0,015
		5,00	8,87	0,018
	<b>1b</b>	1,66	5,34	0,032
		3,33	10,60	0,032
		5,00	17,40	0,035
	<b>1c</b>	1,66	6,98	0,042
		3,33	14,10	0,042
		5,00	21,20	0,042
	<b>1d</b>	1,66	10,70	0,064
		3,33	21,80	0,065
		5,00	31,20	0,062
	<b>1e</b>	1,66	26,40	0,159
		3,33	52,70	0,158
		5,00	79,70	0,159

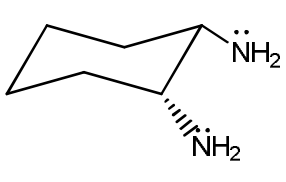
**Çizelge 4.32.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), dietilamin ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^3 \times C$ (M)	$10^4 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p>Dietilamin</p>	<b>1a</b>	1,66	1,12	0,067
		3,33	2,26	0,068
		5,00	3,39	0,068
	<b>1b</b>	1,66	2,09	0,126
		3,33	4,17	0,125
		5,00	6,31	0,126
	<b>1c</b>	1,66	3,33	0,201
		3,33	6,72	0,202
		5,00	10,10	0,202
	<b>1d</b>	1,66	6,32	0,381
		3,33	12,80	0,384
		5,00	19,00	0,380
	<b>1e</b>	1,66	13,10	0,789
		3,33	26,30	0,790
		5,00	39,40	0,788

**Çizelge 4.33.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), sikloheksilamin ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^4 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p>Sikloheksilamin</p>	<b>1a</b>	3,33	0,62	1,862
		6,66	1,25	1,877
		10,00	1,87	1,870
	<b>1b</b>	3,33	0,94	2,81
		6,66	1,92	2,88
		10,00	2,88	2,88
	<b>1c</b>	3,33	1,43	4,29
		6,66	2,86	4,29
		10,00	4,29	4,29
	<b>1d</b>	3,33	5,12	15,37
		6,66	10,30	15,46
		10,00	15,40	15,40
	<b>1e</b>	3,33	19,70	59,16
		6,66	39,60	59,46
		10,00	59,90	59,90

**Çizelge 4.34.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), trans-1,2-diaminosikloheksan ile diklormetan içinde yer değiştirme tepkimeleri için  $k_1$  ve  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Bileşik	$10^5 \times C$ (M)	$10^4 \times k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
 <p>trans-1,2- Diaminosikloheksan</p>	<b>1a</b>	3,33	2,71	8,14
		6,66	5,41	8,12
		10,00	8,11	8,11
	<b>1b</b>	3,33	4,76	14,29
		6,66	9,53	14,31
		10,00	14,50	14,50
	<b>1c</b>	3,33	6,76	20,30
		6,66	13,50	20,27
		10,00	20,40	20,40
	<b>1d</b>	3,33	9,42	28,29
		6,66	18,65	28,00
		10,00	28,10	28,10
	<b>1e</b>	3,33	28,20	84,68
		6,66	56,50	84,83
		10,00	84,60	84,60

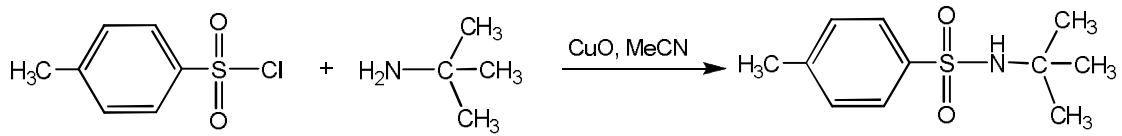
**Çizelge 4.35.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin (**1a-e**), diklormetan içinde nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri için  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Süstitüent	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
t-Bütilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,017
	-CH <sub>3</sub>	0,033
	-H	0,042
	-Br	0,064
	-NO <sub>2</sub>	0,159
Dietilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,068
	-CH <sub>3</sub>	0,126
	-H	0,202
	-Br	0,382
	-NO <sub>2</sub>	0,789
Sikloheksilamin	-OCH <sub>3</sub>	1,87
	-CH <sub>3</sub>	2,86
	-H	4,29
	-Br	15,41
	-NO <sub>2</sub>	59,51
trans-1,2- Diaminosikloheksan	-OCH <sub>3</sub>	8,12
	-CH <sub>3</sub>	14,37
	-H	20,32
	-Br	28,13
	-NO <sub>2</sub>	84,70

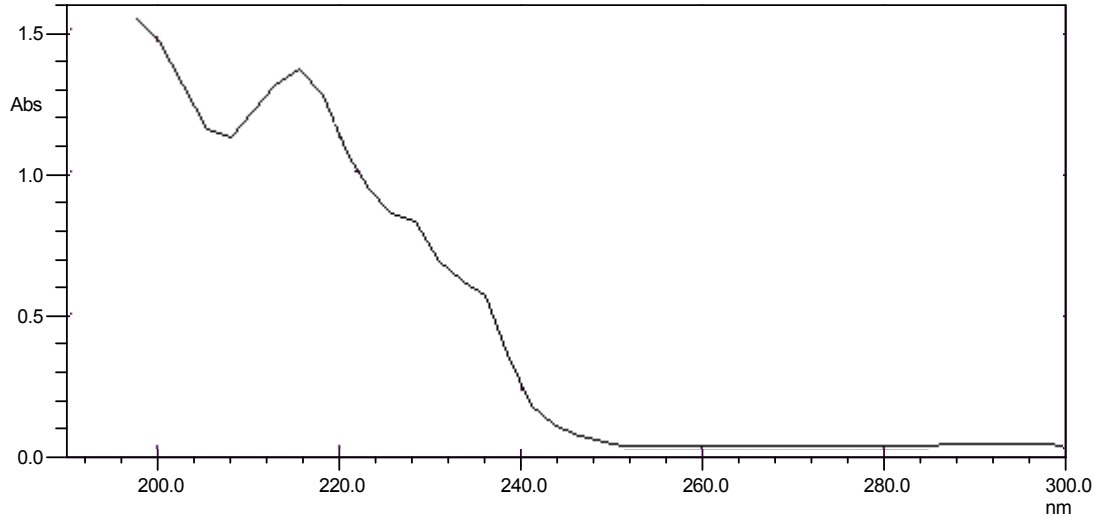
#### 4.4. Ürün Analizi

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin t-bütüilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile yer değiştirme tepkimeleri sonucu oluşan ürünlerin p-süstitüe sülfonamit türevleri ve ftalimit olduğu düşünölmüştür. Ürünleri belirlemek için p-toluen-N-t-bütüilsülfonamit sentezlenmiştir (Mersham ve Patil, 2009).

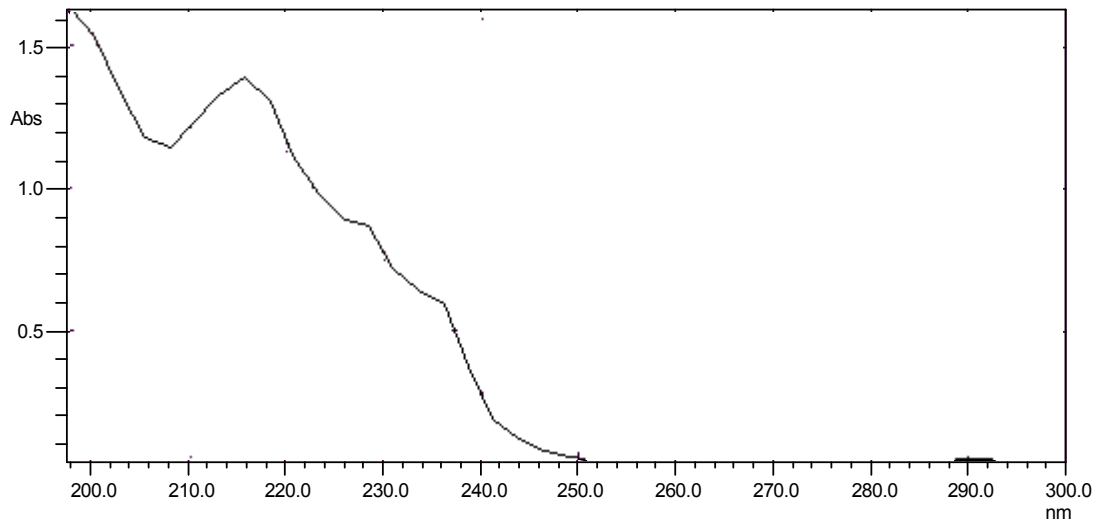
100 mL'lik cam balona 0,38 g p-toluensülfonil klorür (2,0 mmol), 0,22 mL t-bütüilamin (2,0 mmol), 8 mg bakır-II-oksit (0,1 mmol) alınarak 5 mL asetonitrilde çözüldü. Karışım oda sıcaklığında beş saat karıştırıldı. Tepkime, İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Tepkime karışımına 30 mL su eklenerek üç kez 30'ar mL kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etil asetatla kristallendirildi. Erime noktası:112-113°C'dir (DeChristophe ve ark., 1974, Erime noktası:112-113°C).



Ftalimit ve sentezlenen p-toluen-N-t-bütüilsülfonamitin asetonitrilde her biri için ayrı ayrı  $5 \times 10^{-3}$  M stok çözeltisi hazırlandı. Bu iki çözeltiden 20'şer  $\mu\text{L}$  alınarak  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta asetonitril çözeltisine enjekte edildi ve UV spektrumu alındı (şekil 4.1). Elde edilen bu spektrum ile N-(p-toluensülfonil)ftalimitin  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki t-bütüilamin ile yer değiştirme tepkimesi tamamlandıktan sonra elde edilen UV spektrumu karşılaştırıldığında her iki spektrumun aynı olduğu göröldü (şekil 4.2). Bu da N-(p-toluensülfonil)ftalimitin t-bütüilamin ile yer değiştirme tepkimesi sonucu oluşan ürünlerin p-toluen-N-t-bütüilsülfonamit ve ftalimit olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.1.** p-Toluen-N-t-bütilsülfonamit ve ftalimitin asetonitril içindeki UV spektrumu



**Şekil 4.2.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin t-bütilamin ile asetonitril içinde,  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki yer değiştirme tepkimesi tamamlandıktan sonra alınan UV spektrumu

## 5. TARTIŞMA

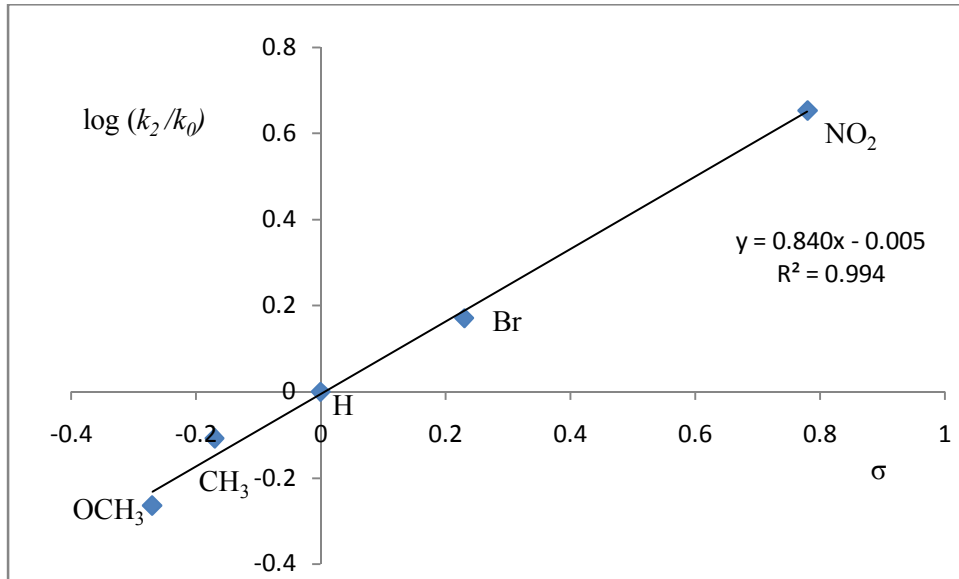
### 5.1. Sübstitüent Etki

$S_N2$  tepkimelerinde elektron çekici gruplar geçiş durumunun pozitifliğini arttırdığından nükleofilin saldırısı kolaylaşır ve tepkime hızlanır. Hammett grafiğinde pozitif  $\rho$  değeri elde edilir.  $S_N1$  tepkimelerinde ise elektron verici gruplar ayrılan grup ayrıldıktan sonra kalan pozitif yüklü substratın kararlılığını artırır. Çünkü yük taşıyan bir sistemin, yük dağıldığında veya delokalize olduğunda kararlılığı artar. Bu sebeple  $S_N1$  tepkimelerinde negatif  $\rho$  değeri elde edilir.

N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimit, N-(p-toluensülfonil)ftalimit, N-(fenilsülfonil)ftalimit, N-(p-brombenzensülfonil)ftalimit ve N-(p-nitrobenzensülfonil)ftalimit bileşiklerinin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimelerine ait hız sabitleri ve sübstitüent sabitleri Çizelge 5.1-5.4'de verilmiştir. Bu tepkimelere ait Hammett grafikleri ise Şekil 5.1-5.4'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta t-bütülinin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

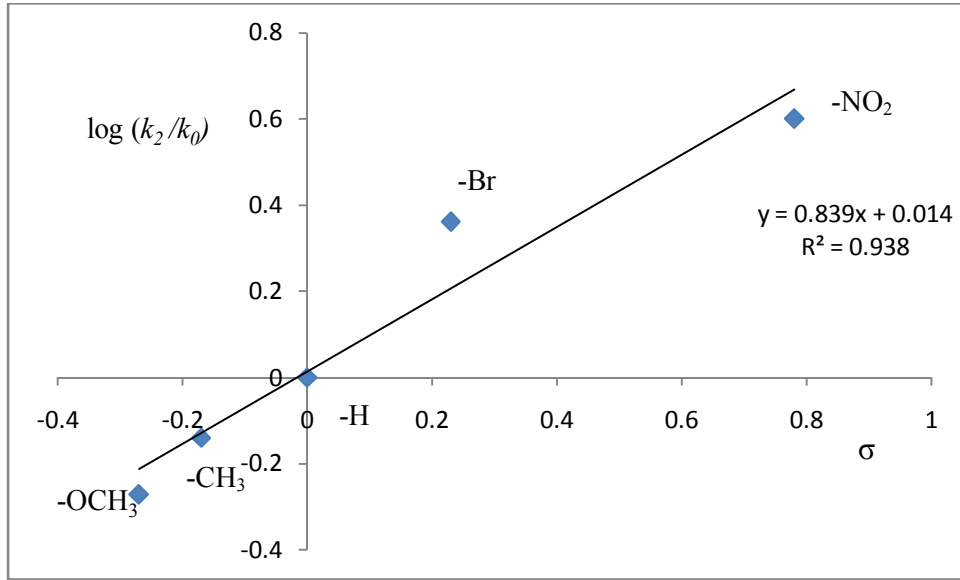
Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	0,472	-0,264	-0,270
-CH <sub>3</sub>	0,677	-0,108	-0,170
-H	0,868	0,000	0,000
-Br	1,286	0,171	0,230
-NO <sub>2</sub>	3,907	0,653	0,780



**Şekil 5.1.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde t-bütülinin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.2.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta dietilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

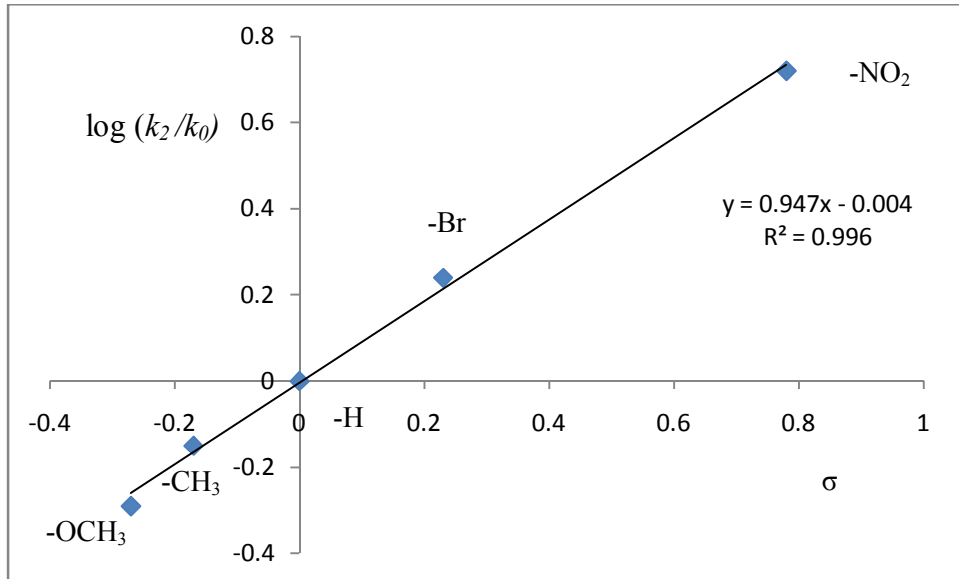
Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	1,409	-0,271	-0,270
-CH <sub>3</sub>	1,908	-0,140	-0,170
-H	2,632	0,000	0,000
-Br	6,057	0,362	0,230
-NO <sub>2</sub>	10,511	0,601	0,780



**Şekil 5.2.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde dietilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.3.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sikloheksilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

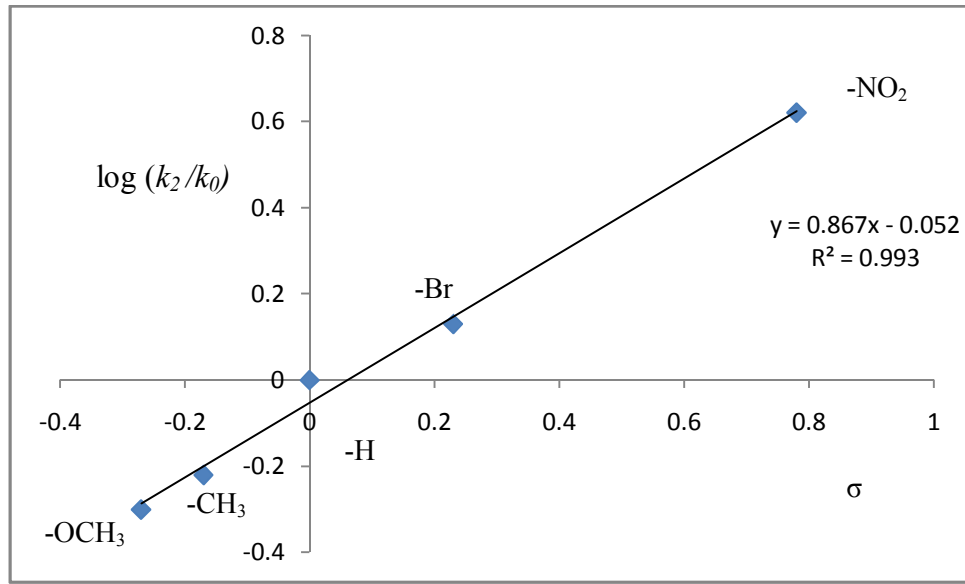
Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	108,63	-0,29	-0,27
-CH <sub>3</sub>	147,78	-0,15	-0,17
-H	210,64	0,00	0,00
-Br	363,74	0,24	0,23
-NO <sub>2</sub>	1093,56	0,72	0,78



**Şekil 5.3.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde sikloheksilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.4.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	102,07	-0,30	-0,27
-CH <sub>3</sub>	123,40	-0,22	-0,17
-H	204,84	0,00	0,00
-Br	276,86	0,13	0,23
-NO <sub>2</sub>	856,09	0,62	0,78



**Şekil 5.4.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait Hammett grafiği

t-Bütilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile asetonitril içindeki tepkimelerde, pozitif  $\rho$  değeri elde edilmiştir. Bu elektron çekici grupların kükürt üzerindeki pozitif yükü arttırarak nükleofilin saldırısını kolaylaştırdığını ve tepkimenin hızlandığını göstermektedir. Elektron çekici süstitüent kükürt üzerindeki pozitif yük yoğunluğunu arttırdığından, nükleofilin saldırısında elektronik etki sterik etkinin önüne geçmiştir. Elde edilen bu sonuç nükleofiller ile asetonitril içindeki tepkimelerin  $S_N2$  tepkimesi veya katılma-ayrılma tepkimesi olabileceğini göstermektedir.

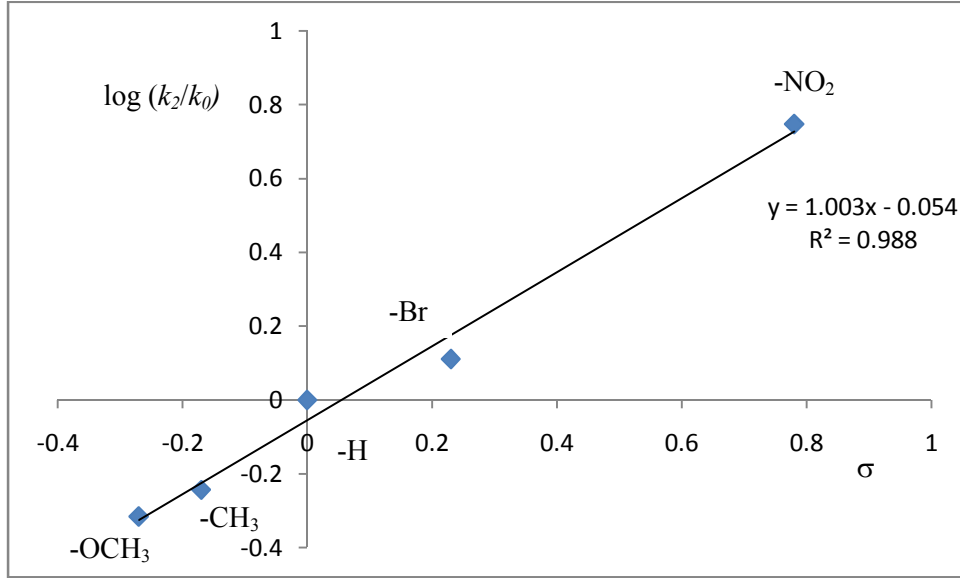
Monjoint ve Ruasse (1984) tarafından p-toluensulfonil imidazol ve karşılık gelen imidazolyum katyonu için benzer sonuçlar gözlenmiştir.

Sülfonimidik esterlerin alkali hidrolizi ile ilgili yapılan bir çalışmada da pozitif  $\rho$  değeri bulunmuştur ( %30 asetonitril (v/v) içinde  $\rho$  değeri 1,067 olarak bulunmuştur). Reaksiyon mekanizması için katılma-ayrılma ya da  $S_N2$  olabileceği önerilmiştir (Kutuk, 1994).

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta t-bütilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimelerine ait hız sabitleri ve süstitüent sabitleri Çizelge 5.5-5.8'de verilmiştir. Bu tepkimelere ait Hammett grafikleri ise Şekil 5.5-5.8'de verilmiştir.

**Çizelge 5.5.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta t-bütülinin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

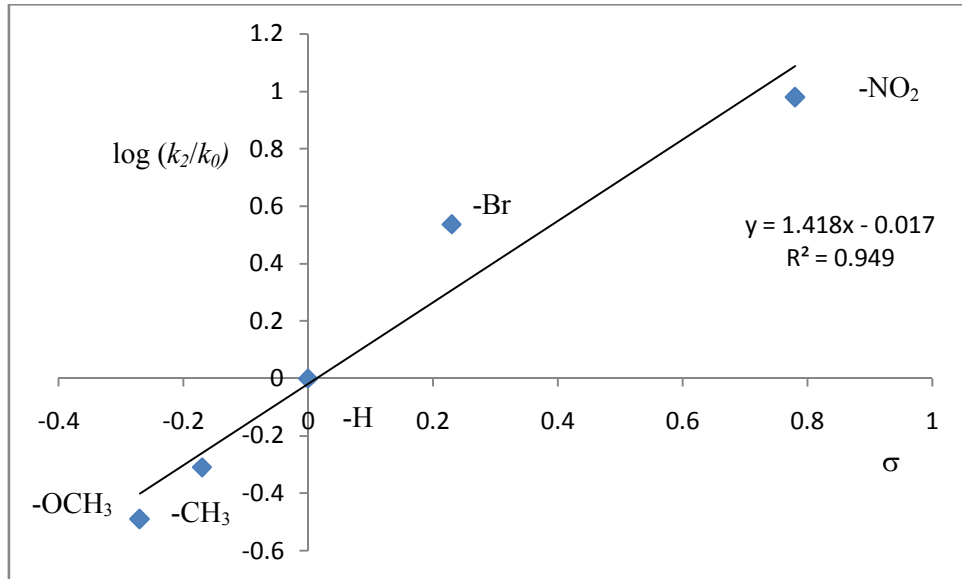
Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	0,088	-0,315	-0,270
-CH <sub>3</sub>	0,104	-0,243	-0,170
-H	0,182	0,000	0,000
-Br	0,235	0,111	0,230
-NO <sub>2</sub>	1,016	0,747	0,780



**Şekil 5.5.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde t-bütülinin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.6.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde 30,0±0,1°C sıcaklıkta dietilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

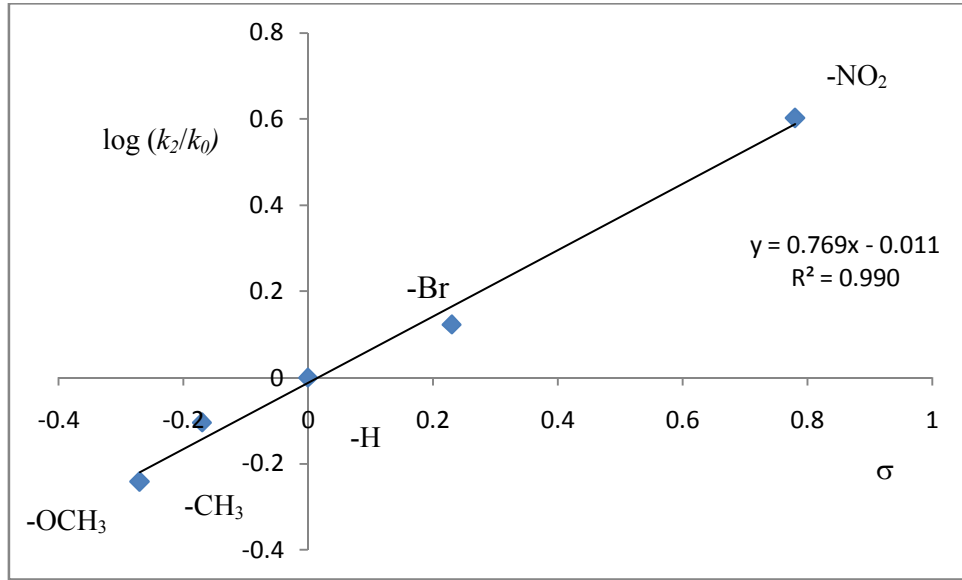
Süstitüent	$k_2$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Log( $k_2/k_0$ )	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	0,072	-0,489	-0,270
-CH <sub>3</sub>	0,109	-0,309	-0,170
-H	0,222	0,000	0,000
-Br	0,764	0,537	0,230
-NO <sub>2</sub>	2,120	0,980	0,780



**Şekil 5.6.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde dietilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.7.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sikloheksilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

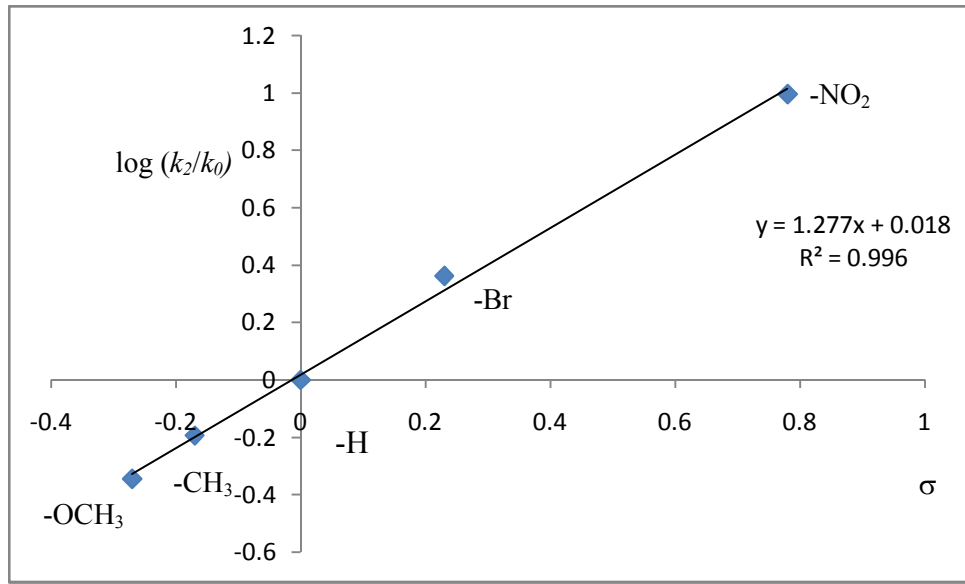
Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	29,440	-0,241	-0,270
-CH <sub>3</sub>	40,390	-0,104	-0,170
-H	51,320	0,000	0,000
-Br	68,080	0,123	0,230
-NO <sub>2</sub>	205,500	0,602	0,780



**Şekil 5.7.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde sikloheksilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

**Çizelge 5.8.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde  $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	36,580	-0,344	-0,270
-CH <sub>3</sub>	51,750	-0,193	-0,170
-H	80,730	0,000	0,000
-Br	185,810	0,362	0,230
-NO <sub>2</sub>	797,330	0,995	0,780



**Şekil 5.8.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin 1,4-dioksan içinde trans-1,2-diaminosikloheksan ile tepkimesine ait Hammett grafiği

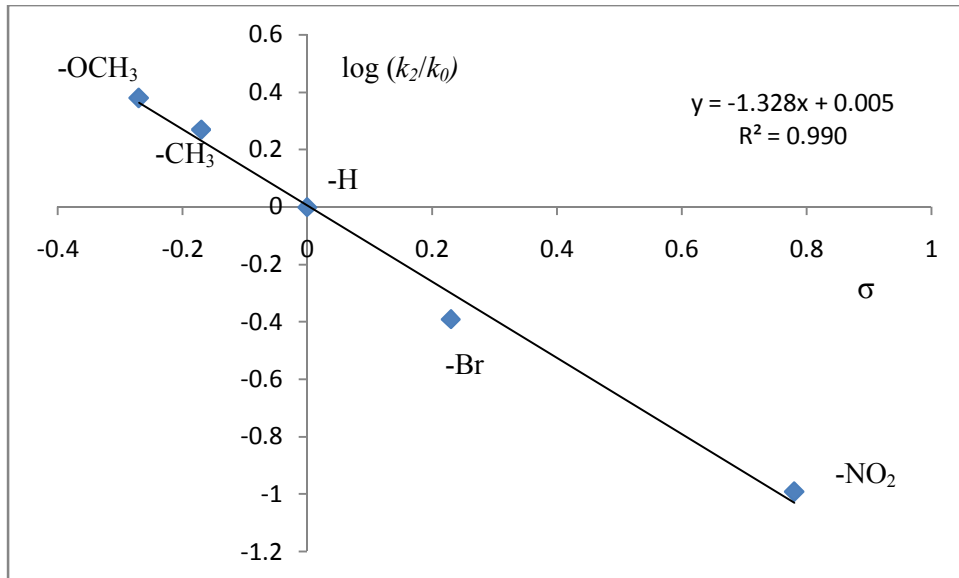
t-Bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile 1,4-dioksan içindeki reaksiyonlarda, pozitif  $\rho$  değeri elde edilmiştir. Bu elektron çekici grupların kükürt üzerindeki pozitif yükü arttırarak nükleofilin saldırısını kolaylaştırdığını ve reaksiyonun hızlandığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuç nükleofiller ile 1,4-dioksan içindeki reaksiyonların  $S_N2$  reaksiyonu veya katılma-ayırılma reaksiyonu olabileceğini göstermektedir.

N-(4-Süstitüesülfinil)ftalimitlerin t-bütilamin, metilamin, sodyum metoksit ve sodyum etoksit ile yer değiştirme tepkimeleri incelenmiş ve bu nükleofillerle 1,4-dioksan içindeki reaksiyonların  $S_N2$  reaksiyonu veya katılma-ayrılma reaksiyonu olabileceği önerilmiştir (Bozkurt, 2009).

N-(p-Süstitüebenzensülfolil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta metilamin ile tepkimelerine ait hız sabitleri ve süstitüent sabitleri Çizelge 5.9’da verilmiştir. Bu tepkimelere ait Hammett grafiği ise Şekil 5.9’da verilmiştir.

**Çizelge 5.9.** N-(p-Süstitüebenzensülfolil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta metilamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	495,33	0,38	-0,270
-CH <sub>3</sub>	386,77	0,27	-0,170
-H	206,49	0,00	0,000
-Br	84,04	-0,39	0,230
-NO <sub>2</sub>	21,13	-0,99	0,780

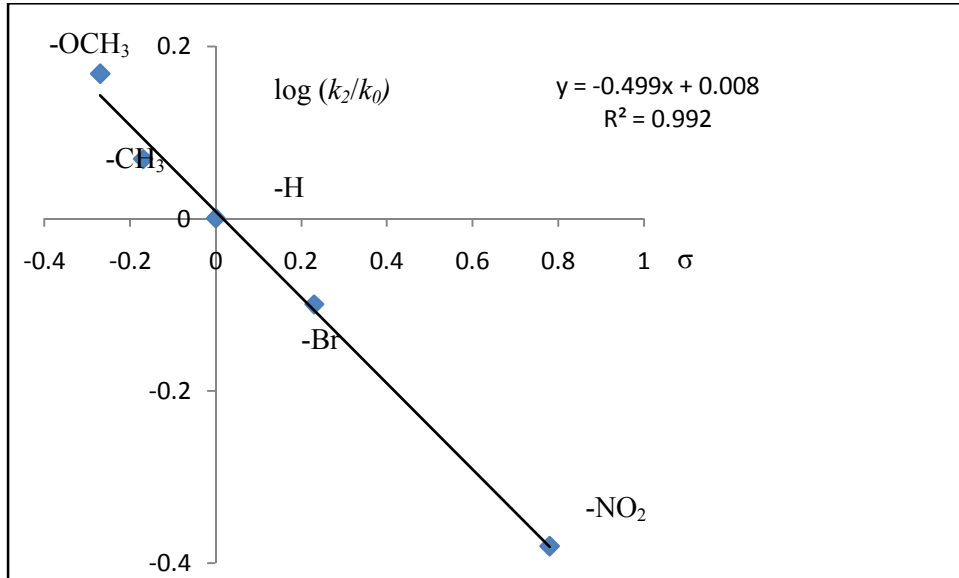


**Şekil 5.9.** N-(p-Süstitüebenzensülfolil)ftalimitlerin asetonitril içinde metilamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta triptamin ile tepkimelerine ait hız sabitleri ve süstitüent sabitleri Çizelge 5.10'da verilmiştir. Bu tepkimelere ait Hammett grafiği ise Şekil 5.10'da verilmiştir.

**Çizelge 5.10.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıkta triptamin ile tepkimesine ait  $k_2$  değerleri ve süstitüent sabitleri

Süstitüent	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\text{Log}(k_2/k_0)$	$\sigma$
-OCH <sub>3</sub>	156,86	0,167	-0,270
-CH <sub>3</sub>	124,91	0,069	-0,170
-H	106,61	0,000	0,000
-Br	84,70	-0,100	0,230
-NO <sub>2</sub>	44,40	-0,380	0,780



**Şekil 5.10.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde triptamin ile tepkimesine ait Hammett grafiği

Metilamin ve triptamin nükleofilleri ile asetonitril içindeki reaksiyonlarda, negatif  $\rho$  değeri elde edilmiştir.  $S_N1$  tepkimelerinde elektron verici gruplar ayrılan grup ayrıldıktan sonra kalan pozitif yüklü substratın kararlılığını artırır. Çünkü yük taşıyan bir sistemin, yük dağıldığında veya delokalize olduğunda kararlılığı artar. Bu yüzden metilamin ve triptamin nükleofilleri ile asetonitril içindeki reaksiyonların  $S_N1$  reaksiyonu olabileceği düşünülmektedir.

Banjoko ve Okwviwe (1980) benzensülfonil klorürün süstitüe benzoat iyonları ile tepkimesini metanolde incelemişler ve bu reaksiyon için  $S_N1$  mekanizmasını önermişlerdir ( Reaksiyon sabiti  $\rho=-0,35$  bulmuşlardır).

## 5.2. Çözücü Etkisi

Çözücü polaritesindeki artışın tepkimeleri belirgin bir şekilde hızlandırdığı görülmektedir. Asetonitril gibi polar-aprotik çözücüler iyonik bileşikler çözerler ve katyonları çok iyi bir şekilde sararlar. Bu moleküllerdeki sarılma, protik çözücülerin negatif kısımları ile katyonun etrafına yerleşmesi ve katyonların boş orbitallerine ortaklaşmamış elektron çiftlerini vermesi ile gerçekleşir. Fakat aprotik çözücülerin hidrojen bağı yapamamaları ve pozitif kısımların anyonlarla etkileşmemesinden dolayı, aprotik çözücüler önemsenecek ölçüde anyonları sarmazlar. Bu çözücülerde, anyonlar çözücü moleküllerinin bir tabakası ile sarılmaz ve kararlılık azalır. Bu anyonlar hem baz olarak hem de nükleofil olarak son derece etkindirler.  $S_N2$  tepkimelerinin hızları polar aprotik çözücüler içinde gerçekleştirildiğinde genellikle son derece artar.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin kullanılan çözücüler içinde t-bütüilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile tepkimelerinde hesaplanan  $k_2$  değerleri Çizelge 5.11'de verilmiştir. Çizelge 5.11 incelendiğinde tepkimelerin genelde asetonitrilde dioksan içerisindekinden daha hızlı olduğu görülmektedir. Diklormetanda gerçekleşen tepkime hızlarının 1,4-dioksan ve asetonitril içindeki tepkime hızlarının arasında bir değer olması beklenirken en düşük hızda gerçekleşmiştir. Diklormetanın kaynama noktası düşük olduğu için çalışılan sıcaklıklarda buharlaşabileceğinden beklenen sonuç elde edilememiştir.

**Çizelge 5.11.** N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin nükleofillerle çözücüler içinde  $30,0\pm 0,1^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki tepkimeleri için hesaplanan  $k_2$  değerleri

Nükleofil	Süstitüent	Asetonitril	1,4-Dioksan	Diklormetan
		çinde	çinde	çinde
		$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
t-Bütilamin	-OCH <sub>3</sub>	0,47	0,09	0,02
	-CH <sub>3</sub>	0,68	0,10	0,03
	-H	0,87	0,18	0,04
	-Br	1,29	0,24	0,06
	-NO <sub>2</sub>	3,91	1,02	0,16
Dietilamin	-OCH <sub>3</sub>	1,41	0,07	0,07
	-CH <sub>3</sub>	1,91	0,11	0,13
	-H	2,63	0,22	0,20
	-Br	6,06	0,76	0,38
	-NO <sub>2</sub>	10,51	2,12	0,79
Sikloheksilamin	-OCH <sub>3</sub>	108,63	29,44	1,87
	-CH <sub>3</sub>	147,78	40,39	2,86
	-H	210,64	51,32	4,29
	-Br	363,74	68,08	15,41
	-NO <sub>2</sub>	1093,56	205,50	59,51
trans-1,2-Diaminosikloheksan	-OCH <sub>3</sub>	102,07	36,58	8,12
	-CH <sub>3</sub>	123,40	51,75	14,37
	-H	204,84	80,73	20,32
	-Br	276,86	185,81	28,13
	-NO <sub>2</sub>	856,09	797,33	84,70

### 5.3. Aktivasyon Entropisi

$S_N1$  mekanizmasını izleyen tepkimelerde bir molekül yüksek enerjili bir geçiş durumuna gelir ve pozitif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri gözlenir.  $S_N2$  mekanizmasını izleyen tepkimelerde iki molekül geçiş durumunda tek bir molekül haline geldiğinden düzensizlik azalır ve negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri gözlenir. Katılma-ayırılma tepkimelerinde de düzensiz halden düzenli hale geçiş olduğundan negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri gözlenir.

N-(p-Süstitübenzen Sülfonil)ftalimitlerin t-bütülamın, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içindeki tepkimeler için  $\Delta S^\ddagger$  değerleri Çizelge 5.12-5.16'da verilmiştir.

**Çizelge 5.12.** N-(Fenilsülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri

Nükleofil	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)	$R^2$
t-Bütülamın	30,14	-147,65	0,9925
Dietilamin	39,63	-106,46	0,9817
Sikloheksilamin	20,63	-133,10	0,9979
trans-1,2-Diaminosikloheksan	46,18	-48,78	0,9978

**Çizelge 5.13.** N-(p-Toluensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri

Nükleofil	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)	$R^2$
t-Bütülamın	32,76	-141,27	0,9783
Dietilamin	41,56	-102,62	0,9904
Sikloheksilamin	24,37	-123,69	0,9922
trans-1,2-Diaminosikloheksan	25,07	-123,36	0,9352

**Çizelge 5.14.** N-(p-Brombenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri

Nükleofil	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)	$R^2$
t-Bütilamin	37,36	-120,10	0,9935
Dietilamin	41,04	-95,92	0,7238
Sikloheksilamin	14,80	-147,92	0,9771
trans-1,2-Diaminosikloheksan	51,42	-29,86	0,9903

**Çizelge 5.15.** N-(p-Metoksibenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri

Nükleofil	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)	$R^2$
t-Bütilamin	39,31	-122,13	0,9817
Dietilamin	34,89	-127,09	0,9606

**Çizelge 5.16.** N-(p-Nitrobenzensülfonil)ftalimitin nükleofillerle tepkimeleri için asetonitril içinde Aktivasyon değerleri

Nükleofil	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/molK)	$R^2$
t-Bütilamin	35,41	-118,05	0,9783
Dietilamin	25,46	-142,96	0,9906

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin t-bütilamin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içindeki reaksiyonlarında aktivasyon entropisi ( $\Delta S^\ddagger$ ) değerleri negatif bulunmuştur. Bu da reaksiyonların  $S_N2$  veya katılma-ayırılma mekanizması üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

2-Tiyofensülfonil halojenürün anilin ve p-anisidin ile metanolde aktivasyon parametreleri incelendiğinde negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri bulunmuştur (2-Tiyofensülfonil florürün anilin ile tepkimesi için  $\Delta S^\ddagger = -32$  cal/molK olarak bulunmuştur) (Maccarone ve ark., 1974).

Monjoint ve Ruasse (1984), 1-metil-3-tosil-imidazol klorürün çeşitli aminlerle sülfonil transfer reaksiyonu için aktivasyon entropisini incelemişler ve negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri bulmuşlardır (Bkz. Çizelge 2.2).

#### 5.4. Nükleofil Etkisi

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin nükleofiller ile reaksiyon hızları incelenmiştir. Bütün nükleofiller için asetonitril içerisinde gerçekleşen tepkime hızları 1,4-dioksan içerisinde gerçekleşen tepkime hızlarından daha büyük olduğu belirlenmiştir.

Asetonitril içerisinde nükleofillerin hızı karşılaştırıldığında;

t-bütilamin < dietilamin < trans-1,2-diaminosikloheksan < sikloheksilamin

1,4-Dioksan içerisinde nükleofillerin hızı karşılaştırıldığında;

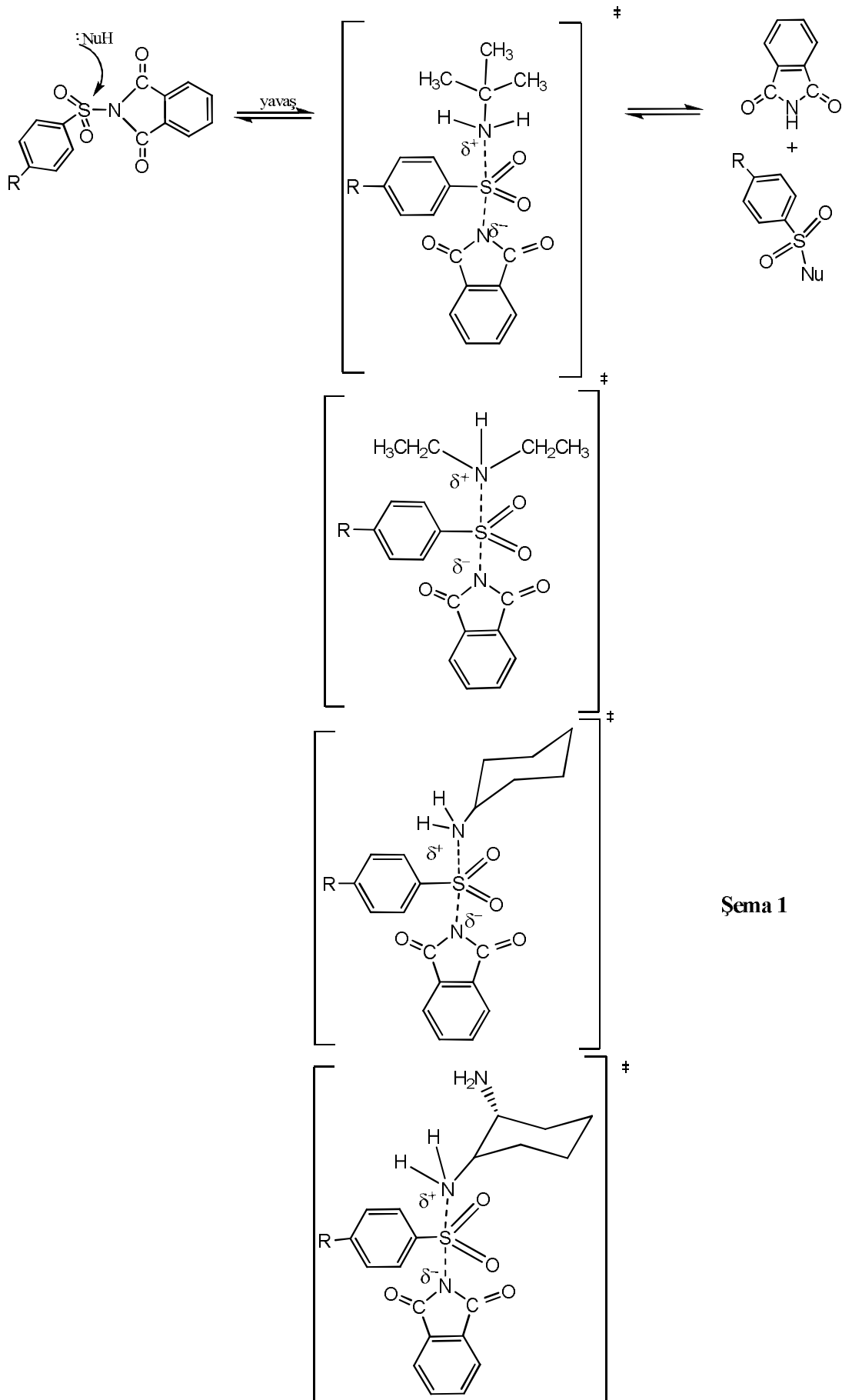
t-bütilamin < dietilamin < sikloheksilamin < trans-1,2-diaminosikloheksan

şeklinde sıralama olduğu belirlenmiştir.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin nükleofiller ile reaksiyonları için Şema 1'de belirtilen geçiş durumları incelendiğinde t-bütilamin ile olan yer değiştirme tepkimesi sterik engel sebebi ile daha yavaş olduğu belirlenmiştir.

trans-1,2-Diaminosikloheksan ve sikloheksilamin nükleofillerinin hız sıralamasında yerlerinin değişme nedeninin çözücüden kaynaklandığı düşünülmektedir. Asetonitril 1,4-dioksana göre daha polar olduğu için trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofili solvatasyona uğrayarak süstitüente saldırısı kısmen engellenmiş durumdadır. Böylece tepkimenin hızı sikloheksilamin nükleofili ile olan tepkime hızından düşük bulunmuştur.

Metilamin ve triptamin ile olan yer değiştirme tepkimeleri incelendiğinde metilaminin triptaminden daha hızlı tepkime verdiği görülmüştür.



Şema 1

## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin t-bütülamın, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan nükleofilleri ile yer değiştirme reaksiyon mekanizmasını belirlemek için mekanizma belirlemede kullanılan değişik kriterler uygulandı.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde t-bütülamın, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile reaksiyonlarında ikinci dereceden hız sabitleri hesaplandı ve süstitüent etkisi incelendi. Elektron çekici grupların reaksiyon hızını arttırdığı görüldü. Hammett grafiklerinden pozitif  $\rho$  değerleri elde edildi. N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde t-bütülamın ile reaksiyonunda  $\rho=0,84$ , dietilamin ile reaksiyonunda  $\rho=0,83$ , sikloheksilamin ile reaksiyonunda  $\rho=0,95$  ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile reaksiyonunda  $\rho=0,88$  bulunmuştur. Pozitif  $\rho$  değeri reaksiyonun  $S_N2$  veya katılma-ayrılma mekanizması ile yürüdüğünü gösterir. Asetonitril içerisinde t-bütülamın, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile yer değiştirme reaksiyonlarında  $0<\rho<1$ 'dir ve reaksiyon hızı elektronik etkilere daha az duyarlıdır.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde metilamin ve triptamin ile reaksiyonlarında ikinci dereceden hız sabitleri hesaplandı ve süstitüent etki incelendi. Elektron itici grupların reaksiyon hızını arttırdığı görüldü. Hammett grafiklerinden negatif  $\rho$  değerleri elde edildi. N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin asetonitril içinde metilamin ile reaksiyonunda  $\rho=-1,33$ , triptamin ile reaksiyonunda  $\rho=-0,50$  bulunmuştur. Negatif  $\rho$  değeri reaksiyonun  $S_N1$  mekanizması ile yürüdüğünü gösterir. Asetonitril içerisinde metilamin ve triptamin ile yer değiştirme reaksiyonlarında  $\rho<1$ 'dir.

N-(p-Süstitüebenzensülfonil)ftalimitlerin dioksan içinde t-bütülamın ile reaksiyonunda  $\rho=1,00$ , dietilamin ile reaksiyonunda  $\rho=1,42$ , sikloheksilamin ile reaksiyonunda  $\rho=0,77$  ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile reaksiyonunda  $\rho=1,28$  bulunmuştur. t-Bütülamın, dietilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile yer değiştirme reaksiyonlarında  $\rho>1$  bulunmuştur. Bu reaksiyonların süstitüent etkilere daha çok duyarlı olduğunu gösterir. Dioksan içinde sikloheksilamin ile yer değiştirme reaksiyonunda  $\rho<1$ 'dir ve reaksiyon hızı elektronik etkilere daha az duyarlıdır.

N-(p-Süstitübenzen-sülfonil)ftalimitlerin t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile dioksan ve asetonitril içinde hız sabitleri karşılaştırıldığında, polar aprotik bir çözücü olan asetonitril içinde reaksiyonların hızlandığı görülmektedir. Bu reaksiyonun  $S_N2$  veya katılma-ayırılma mekanizması ile ilerlediğini göstermektedir.

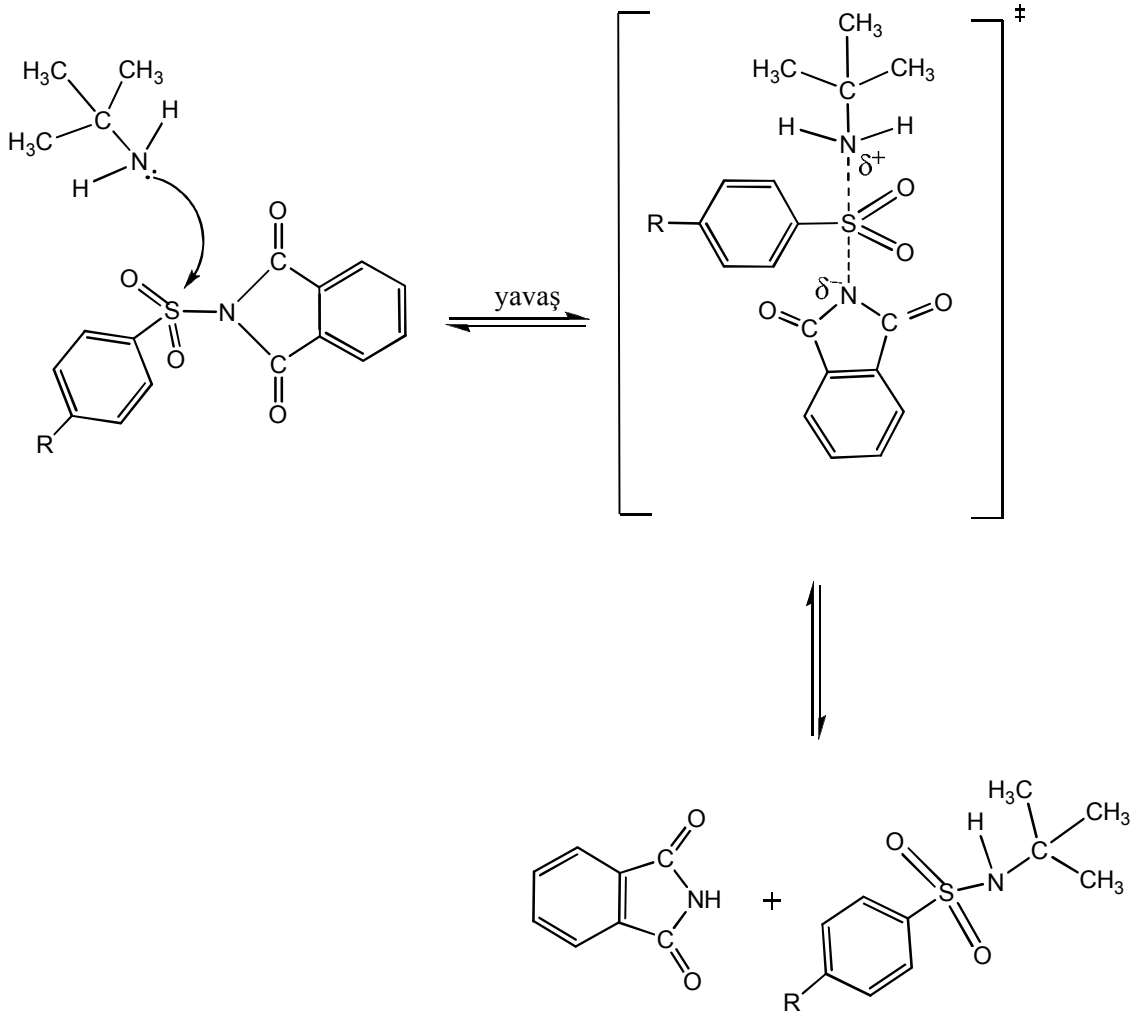
Aktivasyon entropisi incelendiğinde negatif  $\Delta S^\ddagger$  değerleri görülmektedir. N-(Fenilsülfonil)ftalimitin t-bütülin, dietilamin, sikloheksilamin ve trans-1,2-diaminosikloheksan ile asetonitril içindeki reaksiyonlarında  $\Delta S^\ddagger$  değerleri sırasıyla -147,65, -106,46, -133,10 ve -48,78 J/molK bulunmuştur. Negatif  $\Delta S^\ddagger$  değeri reaksiyonda düzensiz halden düzenli hale geçiş olduğunu gösterir. Bu da reaksiyonun  $S_N2$  veya katılma-ayırılma mekanizmasını izlediğini gösterir.

Sülfonil ftalimitler etkili sülfonil transfer reaktifleridir. Bu bileşiklerle aminoasitler gibi biyolojik merkezlere sülfonil transferi çalışmaları yapılabilir.

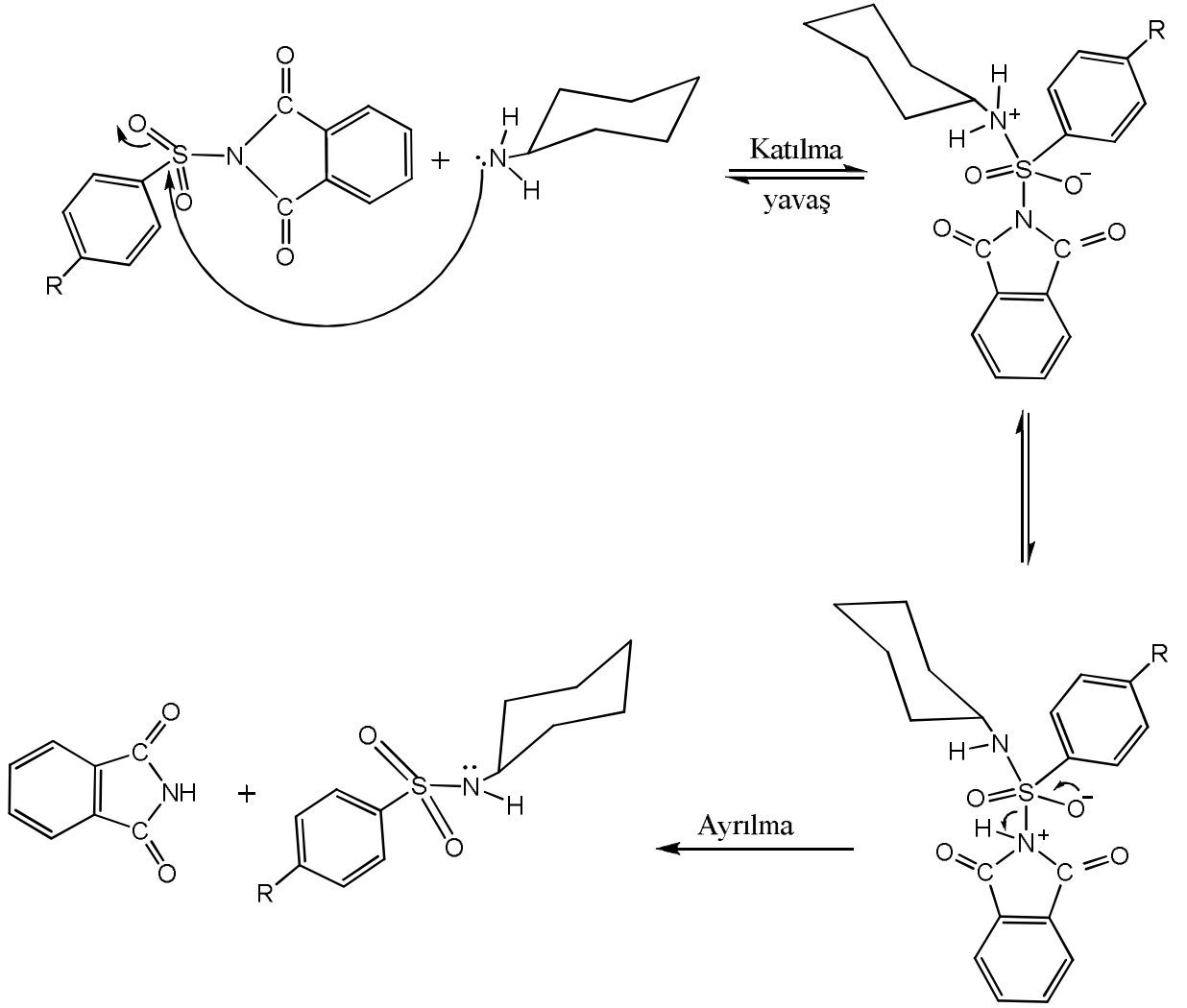
Bütülin lityum, fenil lityum gibi nükleofiller için inert bir ortam sağlanarak sülfonil ftalimitlerle yer değiştirme tepkimeleri incelenebilir.

Çözünürlük problemi ile karşılaşılan nükleofiller için uygun çözücü bulunarak sülfonil ftalimitler ile yer değiştirme tepkimeleri için düzgün absorpsiyon değişimleri incelenerek mekanizma tayini gerçekleştirilebilir.

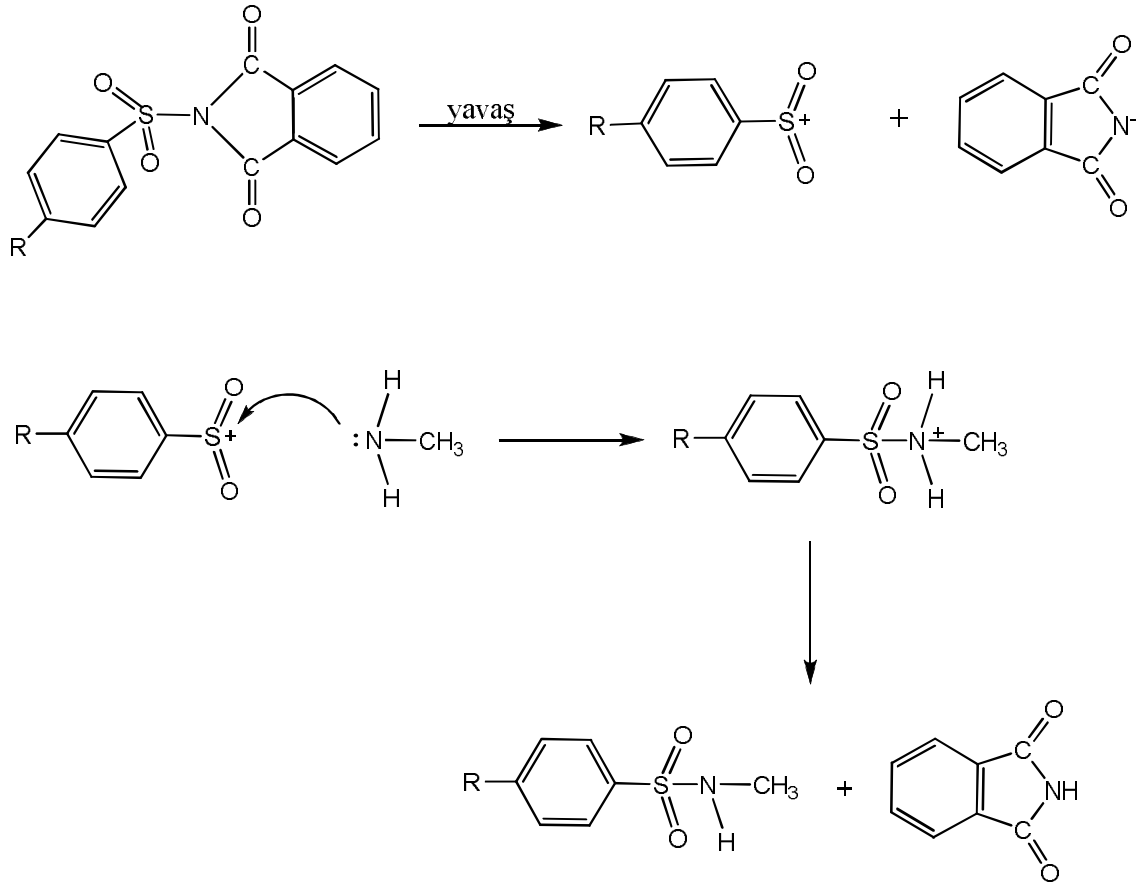
Bu veriler sonucunda önerilen mekanizmalar sırasıyla Şema 2 ( $S_N2$ ), Şema 3 (katılma-ayırılma) ve Şema 4'te ( $S_N1$ ) verilmiştir.



Şema 2 ( $S_N2$  Mekanizması)



**Şema 3 (Katılma-Ayrılma Mekanizması)**



Şema 4 ( $S_N1$  Mekanizması)

## 6. KAYNAKLAR

- Atalay, T., 2005.** Kimyasal Kinetik, Ankara, Nobel Yayın Dağıtım, 240s.
- Bahrani, K., Khodaei, M.M., and Soheilzad, M., 2009.** Direct Conversion of Thiols to Sulfonyl Chlorides and Sulfonamides, *J. Org. Chem.*, 74, 9287-9291.
- Bahrani, K., Khodaei, M.M., Soheilzad, M., 2010.** Direct Conversion of Thiols and Disulfides into Sulfonamides, *Tetrahedron Lett.*, 51, 4843-4846.
- Balci, M., 1983.** Organik Reaksiyon Mekanizmaları I, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fen Bilimleri Yayınları, Erzurum, 100s.
- Balci, M., 2008.** Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları, TÜBA Ders Kitapları, Ankara, 480s.
- Banjoko, O., and Okwuiwe, R., 1980.** Kinetics of The Reaction of Benzenesulfonyl Chloride with Substituted Benzoate Ions in Methanol, *J. Org. Chem.*, 45 (24), 4966–4968.
- Bojinov, V., Aneta, B., 1992.** Synthesis of New Flame Retardable Sulphonimides in Phase Transfer Catalysis Conditions, *Acta Chim. Hung.*, Vol. 129, 357 – 363,
- Boriack-Sjodin, P.A., Christiansan, D.W., 1998.** Structural Analysis of Inhibitors Binding to Human Carbonic Anhydrase II, *Protein Science*, 7, 2483-2489.
- Bozkurt, S.Y., 2009.** Sülfonilfitalimitlerin Sentezi ve Bazı Nükleofillerle Reaksiyonları, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 117s.
- Brown, H.C., Okamoto, Y., 1958.** Electrophilic Substituent Constants, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 18, 4979-4987.
- Bruice, P.Y., 2000.** Organic Chemistry, 4th. Ed., Pearson Prentice Hall, 1228s.
- Bunton, C.A., and Frei, Y.F., 1951.** The Hydrolysis of Aryl Sulphonates. Part I, *J. Chem. Soc.*, 1872-1873.

- Ciuffarin, E., Senatore, L., Isola, M., 1972.** Nucleophilic Substitution at Four-co-ordinate Sulphur. Mobility of The Leaving Group, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 468-471.
- Ciuffarin, E., and Senatore, L., 1974.** A Hammett Study of The Alkaline Hydrolysis of Benzenesulphonyl Fluorides, *Tetrahedron Lett.*, 15, 1635-1636.
- Clader, et al., 1993.** Inhibitors of Platelet-Derived Growth Factor, United States Patent, Patent No. 5, 238, 950.
- Craig, C.R., Stitzel, R.E., 2004.** Modern Pharmacology with Clinical Applications, Lippincott Williams & Wilkins, United States of America, 806s.
- D'Rozario, P., Smyth, R.L., and Williams, A., 1984.** Evidence for a Single Transition State in The Intermolecular Transfer of a Sulfonyl Group Between Oxyanion Donor and Acceptors, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (17), 5027–5028.
- DeChristopher, P.J., Adamek, J.P., Lyon, G.D., Klein, S.A., Baumgarten, R.J., 1974.** Simple Deaminations. V. Preparation and Some Properties of N-Alkyl-N,N-Disulfonimides, *J. Org. Chem.*, Vol. 39, 3525 – 3532.
- Drill, V.A., Di Palma, J.R., 1971.** *Drill's Pharmacology in Medicine.* McGraw-Hill, New York, 1920s.
- Evans, T.W., and Dehn, W.M., 1929.** The Reaction of Phthalyl Chloride With Amides, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 51, 3651-3652.
- Evans, T.W., and Dehn, W.M., 1930.** Aryl Sulfone Derivatives of Dibasic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 52, 2531-2533.
- Fink, J.K., 2008.** *High Performance Polymers,* William Andrew, Norwich: NY, 609s.
- Forbes, R.M., and Maskill, H., 1991.** Sulphonyl Transfer Reactions: Solvolysis of Arenesulphonyl Chlorides in Aqueous Trifluoroethanol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 854-856.
- Furniss, B.S., Hannafod, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 1989.** *Textbook of Practical Organic Chemistry,* 5<sup>th</sup>. Edition, Longman Scientific and Technical, England, 1514s.

- Gordon, I.M. and Maskill, H., 1989.** Sulphonyl Transfer Reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 18, 123-151.
- Hall, H.K., 1956.** Kinetics of Reactions of Acyl Chlorides. II. Mechanisms of Hydrolysis of Sulfonyl Chlorides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1450-1454.
- Hammett, L.P., 1937.** The Effect of Structure Upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 59(1), 96-103.
- Harpp, D.N., Back, T.G., 1973.** Synthesis and Properties of N-(Alkyl- and Arylsulfinyl)phthalimides, *J. Org. Chem.*, 38, 25, 4328-4334.
- Heller, M.S., 1970.** Synthesis of N-Alkyl- and N-Arylsulfonylphthalimides from Potassium Phthalimide and Sulfonyl Chlorides, *J. Chem. Eng. Data*, 15, No.2, 351-352.
- Jones, R.A.Y., 1984.** Physical and Mechanistic Organic Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 426s.
- Kharasch, N., (Editor). 1961.** Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, Pergamon Press, New York, 47-74.
- Kleemann, A., Engel, J., Kutscher, B., Reichert, D., 1999.** Pharmaceutical Substances, Syntheses, Patents, Applications, Eds.; Thieme: Stuttgart, 2488s.
- Kutuk, H., and Ozturk, S., 2009.** A Kinetic Study of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Some Arylsulfonyl Phthalimides, *Phosphorus, Sulfur Silicon and Relat Elem.*, 184, 332-340.
- Kutuk, H., 1994.** The Synthesis and Mechanisms of Hydrolysis of Iminosulfonate Esters, Doctora Thesis, Department of Chemistry, University of Essex, England, 219s.
- Larock, R.C., 1999.** Comprehensive Organic Transformations. A Guide to Functional Group Preparations, Wiley, New York, 2640s.
- Lee, I., Koo, I.S., 1983.** Variation of Transition State in Reactions of Benzenesulfonyl Chlorides with Anilines in MeOH-MeCN Solvents, *Tetrahedron*, 39, 1803-1807.
- Lowry, T.H., Richardson, K.S., 1987.** Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 3rd ed., Harper and Row, New York, 1090s.

- Maccarone, E., Musumarra, G., Tomaselli, G.A., 1974.** Leaving Group Effect in The Reaction of 2-Thiophenesulfonyl Halides with Anilines in Methanol, *J. Org. Chem.*, 39 (22), 3286–3288.
- Marvel, C.S., Helfrik, M.D., Belsley, J.P., 1929.** Identification of Amines. IV.Methanesulfonamides, *J. Amer. Chem.Soc.*, 51, 1272-1274.
- Maskill, H., 1986.** Concurrent Solvolytic and Non-Solvolytic Reactions of Benzyl Azoxytoluene-p-sulphonate in Aqueous Trifluoroethanol Containing Bases: An Unprecedented Mechanistic Duality, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1433-1435.
- Mersham, G.A., and Patil, V.D., 2009.** A Simple and Efficient Method For Sulfonylation of Amines, Alcohols and Phenols With Cupric Oxide Under Mild Conditions. *Tetrahedron Letters*, Vol. 50, 1117-1121.
- Monjoint, P., and Ruasse, M.F., 1984.** Nucleophilic Substituon at Sulfonyl Sulfur Atom: Aminolysis of 1-Tosyl-3-Methyl Imidazolium Chloride in Aqueous Medium, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 25, No. 30, 3183-3186.
- Mustafa, A., and Orkede, H.H., 1953.** Action of Grignard Reagents. V. Action of Grignard Reagents on N-(Phenylsulfonyl) Derivatives of 1,2-Benzisothiazolone, Phthalimide and Naphthosultam, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4647-4649.
- Naik, P.U., Harjani, J.R., Nara, S.J., Salunkhe, M.M., 2004.** Ionic Liquid Enabled Sulfamoylation of Arenes: An Ambient, Expeditious and Regioselective Protocol for Aryl Sulfonamides, *Tetrahedron Lett.*, 45, 1933-1936.
- Nefkens, G.H.L., Tesser, G.I., Nivard, R.J.F., 1960.** A Simple Preparation of Phthaloyl Amino Acids Via a Mild Phthaloylation, *Rec. Trav. Chim.*, Vol. 79, 688-698.
- Oae, S., Fukumoto, T., and Kiritani, R., 1963.** Non-oxygen Exchange Reaction of Sulfone Group of Phenyl Benzenesulfonate in Acid Hydrolysis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 346-348.
- Owa, T., Nagasu, T., 2000.** Novel Sulfonamide Derivatives for the Treatment of Cancer, *Expert Opinon on Therapeuc Patents*, 10(11): 1725-1740.

- Page, P., 1998.** Organosulfur Chemistry, Synthetic and Stereochemical Aspects, Academic Press, USA, 294s.
- Patai, S., and Rappoport, Z., 1991.** The Chemistry of sulfonic Acids, Esters and Their Derivatives, John Wiley&Sons, Chishester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1109s.
- Perrozzi, E.F., Martin, J.C., Paul, I.C., 1974.** Crystal and Molecular Structures of a Spirodiaryldialkoxysulfurane Oxide and Its Parent Sulfurane, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 21, 6735-6744.
- Rayner, C.M., 1995.** Synthesis of Thiols, Sulfides, Sulfoxides and Sulfones, *Contemp. Org. Synth.*, 2, 409-440.
- Rogne, O., 1968.** Kinetics of The Neutral and Alkaline Hydrolysis of Aromatic Sulphonyl Chlorides in Water, *J. Chem. Soc. B*, 1294-1296.
- Rogne, O., 1970.** Kinetics of The Reaction of Benzenesulphonyl Chloride with Pyridines in Aqueous Solution, *J. Chem. Soc. B*, 727-730.
- Rogne, O., 1973.** Enthalpies of Transfer from Methanol to Protic and Aprotic Solvents of The Transition State in The Reaction of Benzenesulphonyl Chloride with Imidazole, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1760-1761.
- Rogne, O., 1973.** Rates, Activation Parameters, and Enthalpies of Transfer of Transition States for The Reaction of Imidazole with Aromatic Sulphonyl Chlorides in Methanol and Acetonitrile, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 823-826.
- Sabol, M.A., and Andersen, K.K., 1968.** Nucleophilic Substitution at Tetracoordinate Hexavalent Sulfur. The Reaction of (-)-Menthyl Phenylmethanesulfonate with p-Tolylmagnesium Bromide, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3603-3605.
- Sakya, S.M., Hou, X., Minich, M.L., Rast, B., Shavnya, A., DeMello, K.M.L., Cheng, H., Li, J., Jaynes, B.H., Mann, D.W., Petras, C.F., Seibel, S.B., Haven, ML., 2007.** 5-Heteroatom Substituted Pyrazoles as Canine COX-2 Inhibitors. Part III: Molecular Modeling Studies on Binding Contribution of 1-(5-Methylsulfonyl)pyrid-2-yl and 4-nitrile, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4, 1067-1072.
- Scott, R.B.Jr., Lutz, R.E., 1954.** A Study of Aliphatic Sulfonyl Compounds, *J. Org. Chem. Vol.19*, 830-839.

- Shaabani, A., Soleimani, E., Rezayan, A.H., 2007.** A Novel Approach for The Synthesis of Alkyl and Aryl Sulfonamides, *Tetrahedron Lett.*, 48, 2185-2188.
- Shaw, E., 1970.** *The Enzymes*, 3rd. Edition, Academic Press, New York, Vol. 1, chapter 2, 868s.
- Shorter, J., and Chapman, N.B., 1972.** *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, 486s.
- Simpkins, N.S., 1993.** *Sulphones in Organic Synthesis*, (Tetrahedron Organic Series) Pergamon Press, Oxford, 381s.
- Soai, K., Ookawa, A., Kato, K., 1982.** A Facile One-pot Synthesis of N-Substituted Phthalimides Using a Catalytic Amount of Crown Ether, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55,1671-1672.
- Solomons, G., Fryhle, C., Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., 2002.** *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 1258s.
- Supuran, C.T., Briganti, F., Tilli, S., Chegwidde, W.R., Scozzafava, A., 2000.** Carbonic Anhydrase Inhibitors: Sulfonamides as Antitumor Agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 9, 703-714.
- Suter, C.M., 1944.** *The Organic Chemistry of Sulfur*, J. Wiley and Sons, Inc., 858s.
- Tonnet, M.L., and Hambly, A.N., 1971.** Solvolysis of Sulphonyl Halides. VII. Hydrolysis of Some Aromatic Sulphonyl Chlorides in Aqueous Dioxane, *Aust. J. Chem.*, 24, 703.
- Tüzün, C., 1999.** *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 462s.
- Hart, H., Hart, D.J., Craine, C.E., Çeviri Editörü: Uyar, T., 1998.** *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 570s.
- Wujec, M., Siwek, A., Dzierzawska, J., Rostkowski, M., Kaminski, R., Paneth, P., 2008.** Influence of the Solvent Description on the Predicted Mechanism of S<sub>N</sub>2 Reactions, *J. Phys. Chem.*, 112, 12414-12419.
- [www.chm.bris.ac.uk/motm/sulfanilamide](http://www.chm.bris.ac.uk/motm/sulfanilamide)
- Yıldırım, Y., 2011.** *Organik Kimya*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 999s.

**Zhang, L., Zhang, W., Liu, J., Hu, J., 2009.** C-F Bond Cleavage by Intramolecular S<sub>N</sub>2 Reaction of Alkyl Fluorides with O- and N-Nucleophiles, *J. Org. Chem.*, 74, 2850-2853.

**7. ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı** : Seyhan ÖZTÜRK

**Doğum Tarihi** : 25.06.1980

**Medeni Hali** : Evli

**Yabancı Diller** : İngilizce

**Eğitim Durumu:**

**Lise:** Namık Kemal Lisesi, SAMSUN (1994-1997)

**Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (1998-2002)

**Yüksek Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2003-2006)

**Tezsiz Yüksek Lisans:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2004-2005)

**Çalıştığı Kurum:** Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2006- )

**İletişim Bilgileri:**

E-mail: [sturna@omu.edu.tr](mailto:sturna@omu.edu.tr)

Tel: 0544 239 85 60