

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI BENZİMİDAZOLLERİN KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SELMA DENİZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2009

Tezin Başlığı: Bazı Benzimidazol Türevlerinin Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Selma DENİZ

Sınav Tarihi: 03.07.2009

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. H. Ali DÖNDAŞ



Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY



Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR



Prof. Dr. Bülent ALICI



Doç. Dr. Yetkin GÖK



İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Enstitü Müdürü

ANNEM'E

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Bazı Benzimidazollerin Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Selma Deniz

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI BENZİMİDAZOLLERİN KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Selma DENİZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

129 + xxii sayfa

2009

Danışman: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Benzimidazoller ve türevleri doğal olarak oluşan birçok üründe ve değişik ilaçların yapısında da bulunmasından dolayı kapsamlı olarak çalışılmaktadır. Diğer taraftan, benzimidazol temelli *N*-heterohalkalı karbenler (NHC ler) bir çok katalitik tepkimede daha pahalı fosfin ligantlarına alternatif olarak kullanılmakta ve ligant olarak kendilerini değerli kılan bir çok ilginç özellikler sergilemektedirler.

Ham maddelerin maksimum kullanımı ve minimum atık madde oluşumu kaygısı hem laboratuarda hemde endüstride, tepkimeler için uygun katalizörlerin araştırılmasını özendirir.

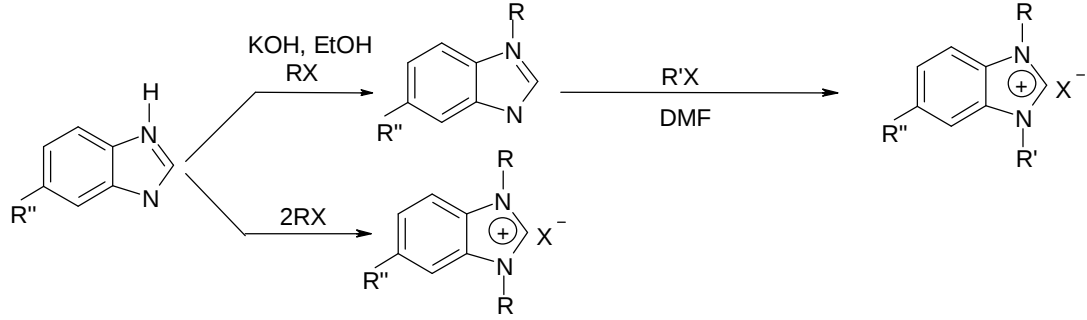
Son yıllarda mikrodalga ile yüksek hızlı sentezler önemli miktarda dikkat çekmektedir. Mikrodalga hızlı ısıtmanın tepkime sürelerini ciddi şekilde azaltması birçok avantajlarından sadece bir tanesidir.

Benzimidazol yapısı içeren bir çok organometalik bileşiğin etkin katalitik özellikler sergilediği bilinmektedir.

Bu nedenlerden dolayı, bu tezde karben öncülü benzimidazol tuzları sentezlendi ve Suzuki, Heck ve halka kapama tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri mikrodalga destekli ve mikrodalga kullanılmaksızın araştırıldı. Benzimidazol bileşiklerinin seçilen tepkimelerdeki katalitik aktiviteleri GC-MS teknikleriyle belirlendi. Benzimidazol tuzlarının Suzuki ve Heck tepkimelerindeki optimum katalitik aktiviteleri 5 dakika mikrodalga ışınlamada elde edildi.

Bu çalışmada sentezlenen bütün yeni bileşiklerin yapısı ¹H-NMR, {¹H}-¹³C-NMR, FT-IR spektroskopik teknikleri ve element analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapıları aşağıda verildi.



- I. R= CH₂C₆H₅, R'= Me, R''= H, X= I
- II. R= CH₂C₆H₅, R'= CH₂CH₂C₆H₅, R''= H, X= Br
- III. R= CH₂C₆H₅, R'= CH₂CH₂C₆H₄OMe, R''= H, X= Cl
- IV. R,R'= CH₂CH₂CH₂C₆H₅, R''= H, X= Br
- V. R,R'= CH₂C₆H₅, R''= H, X= Cl
- VI. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-(piperidin-1-il)etil, R''= H, X= Cl
- VII. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-(morfolin-4-il)etil, R''= H, X= Cl
- VIII. R,R'= CH₂CH₂C₆H₄OMe, R''= H, X= Cl
- IX. R= CH₂C₆H₅, R'= 2,4,6-trimetilbenzil, R''= H, X= Cl
1. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-tiyenilmetil, R''= H, X= Cl
2. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-tiyenilmetil, R''= Me, X= Cl
3. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-furilmetil, R''= H, X= Cl
4. R= CH₂C₆H₅, R'= 2-furilmetil, R''= Me, X= Cl
5. R,R'= 2-Tiyenilmetil, R''= H, X= Cl
6. R,R'= 2-Tiyenilmetil, R''= Me, X= Cl
7. R= *p*-Ksilil, R'= 2-tiyenilmetil, R''= H, X= Cl
8. R= Allil, R'= 2-tiyenilmetil, R''= H, X= Cl
9. R= Allil, R'= 2-furillmetil, R''= H, X= Cl
10. R= Krotıl, R'= 2-furilmetil, R''= H, X= Cl
11. R= *p*-Ksilil, R'= 2-furilmetil, R''= H, X= Cl
12. R,R'= 2-Furilmetil, R''= H, X= Cl
13. R= 2,4,6-Trimetilbenzil, R'= 2-furilmetil, R''= H, X= Cl
14. R= 2,4,6-Trimetilbenzil, R'= 2-tiyenilmetil, R''= H, X= Cl
15. R= *p*-Klorbenzil, R'= 2-furilmetil, R''= H, X= Cl
16. R= *p*-Klorbenzil, R'= 2-tiyenilmetil, R''= H, X= Cl

ANAHTAR KELİMELELER: Benzimidazol, Karben öncülleri, Suzuki eşleşme tepkimesi, Heck tepkimesi, Halka kapanması, Mikrodalga, C-C bağ oluşumu.

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF SOME BENZIMIDAZOLES

Selma DENİZ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

129 + xxii pages

2009

Supervisor: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Benzimidazoles and their derivatives have been extensively studied because they are present in many naturally occurring products and various drugs. On the other hand, benzimidazole based N-heterocyclic carbenes (NHCs) have been exhibited many interesting properties that make them valuable as ligand used as an alternative to the more expensive phosphine ligands in many catalytic reactions.

Concerns for maximal use of raw materials and minimal generation of waste products stimulate the search for appropriate catalyst for the reactions both in laboratory and industry.

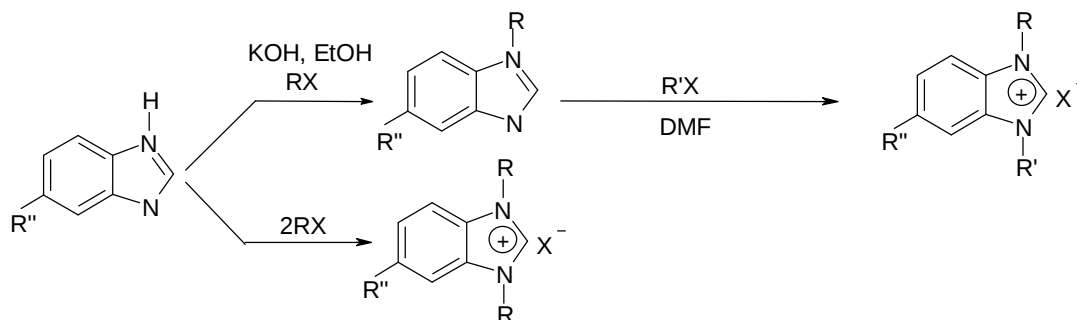
High-speed synthesis with microwaves has attracted a considerable amount of attention in recent years. The efficiency of microwave flash heating in dramatically reducing reaction times is just one of the many advantages.

It has been known that, many organometallic compound having benzimidazole moiety exhibit efficient catalytic properties.

Due to these reasons, in this thesis, carbene precursors benzimidazole salts were synthesised and their catalytic properties were investigated in Suzuki, Heck and Ring closure reactions with and without microwave. The catalytic activities of the benzimidazole compounds were determined in the selected reactions using by GC-MS techniques. The optimum catalytic activities of the benzimidazole salts in Suzuki ve Heck reactions were obtained 5 minutes microwave irradiation.

Structure of all new compounds synthesised in this work were identified by ^1H -NMR, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR, FT-IR spectroscopic techniques, and micro analysis.

The structure of the compounds synthesised in this work are given below.



- I. R = CH₂C₆H₅, R' = Me, R'' = H, X = I
- II. R = CH₂C₆H₅, R' = CH₂CH₂C₆H₅, R'' = H, X = Br
- III. R = CH₂C₆H₅, R' = CH₂CH₂C₆H₄OMe, R'' = H, X = Cl
- IV. R, R' = CH₂CH₂CH₂C₆H₅, R'' = H, X = Br
- V. R, R' = CH₂C₆H₅, R'' = H, X = Cl
- VI. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-(piperidin-1-yl)etil, R'' = H, X = Cl
- VII. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-(morfolin-4-yl)etil, R'' = H, X = Cl
- VIII. R, R' = CH₂CH₂C₆H₄OMe, R'' = H, X = Cl
- IX. R = CH₂C₆H₅, R' = 2,4,6-trimetilbenzil, R'' = H, X = Cl
1. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl
2. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = Me, X = Cl
3. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
4. R = CH₂C₆H₅, R' = 2-furilmetil, R'' = Me, X = Cl
5. R, R' = 2-Tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl
6. R, R' = 2-Tiyenilmetil, R'' = Me, X = Cl
7. R = *p*-Ksilil, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl
8. R = Allil, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl
9. R = Allil, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
10. R = Krotil, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
11. R = *p*-Ksilil, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
12. R, R' = 2-Furilmetil, R'' = H, X = Cl
13. R = 2,4,6-Trimetilbenzil, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
14. R = 2,4,6-Trimetilbenzil, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl
15. R = *p*-Klorbenzil, R' = 2-furilmetil, R'' = H, X = Cl
16. R = *p*-Klorbenzil, R' = 2-tiyenilmetil, R'' = H, X = Cl

KEY WORDS: Benzimidazole, Carbene precursors, Suzuki coupling reaction, Heck reaction, Ring closure, Microwave, C-C bond formation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, moral ve desteğini sürekli olarak sunan çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Bülent ALICI’ya teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Nihat ŞİRECİ ve İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden Arş. Grv. Dr. Ülkü YILMAZ’a teşekkür ederim.

GC-MS analizlerinin alımında çok büyük emeği geçen İnönü Üniversitesi Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Merkezi elemanlarından Uzm. Onur ÖZGÜL’e, NMR ve IR analizlerinin alımında yardımlarını esirgemeyen Uzm. Akın MUMCU’ya ve elementel analizlerin alınmasında yardımcı olan Tekniker Bülent DURMAZ’a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2007/33 numaralı “Bazı benzimidazollerin katalitik özelliklerinin incelenmesi” başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi Doktora çalışmalarım süresince de her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan çok değerli ANNEM’e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xviii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Kararlı Singlet Karbenlerin Tepkimeleri.....	1
1.1.1. 1,2-Göç Tepkimeleri.....	2
1.1.2. Karben Dimerleşmesi ve İlgili Tepkimeler.....	2
1.1.3. Çoklu Bağlara Katılmalar.....	3
1.1.3.1. Karbon-karbon çift bağlarına katılmalar.....	3
1.1.3.2. Karbonil Türevlerine Katılma.....	3
1.1.3.3. Kümülenlere katılma.....	4
1.1.4. Araya Katılma (Insertion) Tepkimeleri.....	4
1.1.5. Karben-Lewis Asit Katılmaları.....	5
1.1.5.1. Karbenlerin protonlanması.....	5
1.1.5.2. Karben-grup 13 element katılması.....	6
1.1.5.3. Karben-grup 14 element katılması.....	6
1.1.5.4. Karben-grup 15 element katılması.....	7
1.1.6. Karben-Lewis Bazı Katılması.....	7
1.1.7. Karben-Metal Katılmaları.....	8
1.1.7.1. Karben-Alkali Metal Katılması.....	8
1.1.7.2. Karben-Toprak Alkali Metal Katılması.....	8
1.1.7.3. Karben- 11. Grup Metal Katılması.....	8
1.1.7.4. Karben-12. Grup Metal Katılması.....	9
1.1.7.5. Karben-Geçiş Metali Katılması.....	9
1.2. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler (NHC)	12
1.2.1. Lappert metodu.....	13

1.2.2.	Deprotonasyon.....	13
1.2.3.	Gümüşten transmetalasyon ile.....	14
1.2.4.	Tepkime ortamında deprotonasyon ile.....	14
1.2.5.	Oksidatif katılım.....	14
1.2.6.	Direkt metalasyon.....	15
1.3.	C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri.....	15
1.3.1.	Organoboron Reaktiflerinin Sentezleri.....	15
1.3.1.1.	Organolityum ya da Magnezyum Reaktiflerinden	15
1.3.1.2.	Uç Alkinlerin Haloborasyonu.....	15
1.3.2.	N-Heterosiklik Karbenlerin C-C Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkisi.....	16
1.3.2.1.	Suzuki Tepkimeleri	16
1.3.2.2.	Stille Tepkimesi.....	17
1.3.2.3.	Hiyama Tepkimesi.....	17
1.3.2.4.	Negishi Tepkimesi.....	17
1.3.2.5.	Kumada Tepkimesi.....	18
1.3.3.	Heck Tepkimeleri.....	18
1.4.	Benzimidazoller.....	19
1.5.	Furanlar ve Sentez Yöntemleri.....	24
1.6.	Katalizörler	25
1.6.1.	Bir Katalizörde Bulunan Özellikler.....	26
1.6.2.	Katalizör Seçiciliği.....	27
1.6.3.	Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	27
1.6.4.	Katalizör Zehirleri.....	33
1.6.5.	Katalizör Kalitesi.....	33
1.6.6.	Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar.....	34
1.7.	Mikrodalga Teorisi.....	35
1.7.1.	Açı Kaybı.....	37
1.7.2.	Süper Isıtma Etkisi.....	39
1.7.3.	Mikrodalga Işınlının Kimyasal Tepkimeleri Hızlandırması.....	40
1.7.4.	Mikrodalga Destekli Geçiş Metal Katalizli C-C Bağ Oluşumları.....	40
1.7.4.1.	Suzuki Tepkimeleri.....	40
1.7.4.2.	Heck Tepkimeleri.....	41
1.7.4.3.	Sonogashira Tepkimeleri.....	42

1.7.4.4.	Stille, Negishi ve Kumada Tepkimeleri.....	42
1.7.4.5.	Buchwald-Hartwig Tepkimeleri.....	43
1.7.4.6.	Ullmann Kondenzasyon Tepkimeleri.....	44
1.8.	Çalışmanın Amacı.....	45
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
2.1.	Materyal.....	46
2.2.	Yöntem.....	46
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	47
3.1.	Literatür Yöntemlerine Göre Sentezlenen Bileşikler.....	47
3.1.1.	Benzimidazol Sentezi.....	47
3.1.2.	1-Benzil-3-metilbenzimidazolyum iyodür (I) Sentezi	47
3.1.3.	1-Benzil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür (II) Sentezi.....	47
3.1.4.	1-Benzil-3-[2-(4-metoksifenil) etil]benzimidazolyum klorür (III) Sentezi.....	48
3.1.5.	1,3-Di-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (IV) Sentezi.....	48
3.1.6.	1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür (V) Sentezi.....	48
3.1.7.	1-Benzil-3-[2-(piperidinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür (VI) Sentezi.....	48
3.1.8.	1-Benzil-3-[2-(morfolinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür (VII) Sentezi.....	48
3.1.9.	1,3-Di-[2-(4-metoksifenil)etil]benzimidazolyum klorür (VIII) Sentezi.....	49
3.1.10.	1-Benzil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (IX) Sentezi.....	49
3.2.	Bu Çalışmada Sentezlenerek Karakterize Edilen Yeni Bileşikler.....	49
3.2.1.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) Sentezi.....	49
3.2.2.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) Sentezi.....	49
3.2.3.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (3) Sentezi.....	49
3.2.4.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (4) Sentezi.....	50

3.2.5.	1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) Sentezi.....	50
3.2.6.	1,3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (6) Sentezi.....	50
3.2.7.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (7) Sentezi.....	50
3.2.8.	1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (8) Sentezi.....	50
3.2.9.	1-Allil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (9) Sentezi.....	51
3.2.10.	1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) Sentezi.....	51
3.2.11.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (11) Sentezi....	51
3.2.12.	1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (12) Sentezi.....	51
3.2.13.	1-Furil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (13) Sentezi.....	51
3.2.14.	1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14) Sentezi.....	52
3.2.15.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)- 3-furilbenzimidazolyum klorür (15) Sentezi.....	52
3.2.16.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-tiyenilbenzimidazolyum klorür (16) Sentezi.....	52
3.3.	Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimeler.....	52
3.3.1.	Suzuki Eşleşme Tepkimeleri.....	52
3.3.1.1.	3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-kloranisol, DBU ve Pd(OAc) ₂ 'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	52
3.3.1.2.	3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-bromasetofenon, DBU ve Pd(OAc) ₂ 'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	53
3.3.2.	Heck Eşleşme Tepkimeleri.....	53
3.3.3.	Halka Kapama Tepkimeleri.....	53
3.3.4.	Katalizör Kullanmaksızın Suzuki ve Heck Eşleşme Tepkimelerinde Mikrodalga'nın Etkisi.....	54
3.4.	Mikrodalga Kullanmaksızın Gerçekleştirilen Katalitik Tepkimeler.....	54
3.4.1.	Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Desteği Olmaksızın Suzuki Eşleşme Tepkimelerinde Kullanılması.....	54
3.4.2.	Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Desteği Olmaksızın Heck Eşleşme Tepkimelerinde Kullanılması.....	54

3.4.3.	RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] İle (<i>Z</i>)-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-Dimetil Furana Katalitik Dönüşümü.....	55
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	56
4.1.	Benzimidazol Tuzlarının Sentezlenmesi.....	56
4.1.1.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) Sentezi.....	59
4.1.2.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) Sentezi.....	60
4.1.3.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (3) Sentezi.....	62
4.1.4.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (4) Sentezi.....	63
4.1.5.	1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) Sentezi.....	65
4.1.6.	1,3-(2-Tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (6) Sentezi.....	66
4.1.7.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (7) Sentezi.....	68
4.1.8.	1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (8) Sentezi	69
4.1.9.	1-Allil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (9) Sentezi.....	71
4.1.10.	1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) Sentezi.....	73
4.1.11.	1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (11) Sentezi.....	74
4.1.12.	1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (12) Sentezi.....	76
4.1.13.	1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14) Sentezi.....	77
4.1.15.	1-(<i>p</i> -klorbenzil)- 3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (15) Sentezi	79
4.1.16.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (16) Sentezi.....	81
4.2.	Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimelerdeki Aktivitelerinin İncelenmesi.....	82

4.2.1.	Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	82
4.2.1.1.	Fenilboronik asit ile 4-klortoluenin Suzuki eşleşme tepkimesi.....	83
4.2.1.2.	Fenilboronik asit ve 4-klorbenzaldehitin Suzuki eşleşme tepkimesi.....	85
4.2.1.3.	Fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesi.....	87
4.2.1.4.	Fenilboronik asit ve 4-klortiyoanisölün Suzuki eşleşme tepkimesi.....	89
4.2.1.5.	Fenilboronik asit ve 4-bromasetofenonun Suzuki eşleşme tepkimesi.....	91
4.2.1.6.	Fenilboronik asit ve 4-kloranisölün Suzuki eşleşme tepkimesi.....	93
4.2.1.7.	Fenilboronik asit ve 4-kloranilin Suzuki eşleşme tepkimesi.....	95
4.2.1.8.	Fenilboronik asit ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesi.....	97
4.2.1.9.	3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-kloranisöl, DBU ve Pd(OAc) ₂ 'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	99
4.2.1.10.	3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-bromasetofenon, DBU ve Pd(OAc) ₂ 'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	100
4.2.2.	Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Heck Eşleşme Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	101
4.2.2.1.	Stiren ve 4-klortoluenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	101
4.2.2.2.	Stiren ve 4-klorbenzaldehydin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	103
4.2.2.3.	Stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	105
4.2.2.4.	Stiren ve 4-klortiyoanisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	107
4.2.2.5.	Stiren ve 4-bromasetofenonun Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	109
4.2.2.6.	Stiren ve 4-kloranisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	111

4.2.2.7.	Stiren ve 4-kloranilin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	113
4.2.2.8.	Stiren ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi.....	115
4.2.3.	Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Halka Kapama Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	118
4.3.	Katalizör Kullanmaksızın Suzuki ve Heck Eşleşme Tepkimelerinde Mikrodalga'nın Etkisi.....	118
4.4.	Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Katalitik Tepkimelerdeki Aktivitelerinin İncelenmesi.....	119
4.4.1.	Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Suzuki Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkilerinin İncelenmesi.....	119
4.4.2.	Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkilerinin İncelenmesi.....	120
4.4.3.	$\text{RuCl}_2(p\text{-simen})[1-(3\text{-fenilpropil})-5\text{-nitrobenzimidazol}]$ İle (Z)-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün Mikrodalga Yardımı Olmaksızın 2,3-Dimetil Furana Katalitik Dönüşümü.....	121
4.5.	Genel Sonuç.....	122
5.	KAYNAKLAR.....	123
	ÖZGEÇMİŞ.....	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Singlet ve triplet karbenlerin şematik gösterimi.....	1
Şekil 1.2.	Fischer ve Schrock karbenlerin şematik gösterimi.....	10
Şekil 1.3.	Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi.....	11
Şekil 1.4.	Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları için genel mekanizma.....	16
Şekil 1.5.	Heck tepkimeleri için alışılmış mekanizma.....	19
Şekil 1.6.	Furan oluşumu için katalitik döngü.....	25
Şekil 1.7.	Bir tepkimede aktivasyon enerjisinin katalizör yardımıyla değişimi.....	29
Şekil 1.8.	Salınan bir elektrik alan ile düzenlenmeye çalışan dipolar moleküller.....	36
Şekil 1.9.	Damıtık ve musluk suyunun 150 W mikrodalga radyasyonundaki sıcaklık artışları.....	36
Şekil 1.10.	Bir çözücüdeki yüklü parçacıkların uygulanan elektrik alanı takip etmesi.....	37
Şekil 1.11.	150 W mikrodalga radyasyonunda dioksan ve suyun sıcaklık artışları.....	37
Şekil 1.12.	150 W mikrodalga radyasyonunda etanol ve asetonun sıcaklık artışları.....	38
Şekil 4.1.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.2.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.3.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	60
Şekil 4.4.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H - NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.5.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.6.	1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	62

Şekil 4.7.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.8.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C - NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.9.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu	63
Şekil 4.10.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.11.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.12.	1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu	65
Şekil 4.13.	1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.14.	1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.15.	1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu	66
Şekil 4.16.	1,3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.17.	1,3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.18.	1,3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	68
Şekil 4.19.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	68
Şekil 4.20.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.21.	1-(<i>p</i> -Ksilil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	69
Şekil 4.22.	1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu	70
Şekil 4.23.	1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu.....	70

Şekil 4.24.	1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	71
Şekil 4.25.	1-Allil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H- NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.26.	1-Allil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C-NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.27.	1-Allil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	72
Şekil 4.28.	1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	73
Şekil 4.29.	1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C-NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.30.	1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	74
Şekil 4.31.	1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.32.	1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C spektrumu.....	75
Şekil 4.33.	1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	76
Şekil 4.34.	1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.35.	1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C spektrumu.....	77
Şekil 4.36.	1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	77
Şekil 4.37.	1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.38.	1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C-NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.39.	1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu	79
Şekil 4.40.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	80

Şekil 4.41.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.42.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	80
Şekil 4.43.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.44.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C spektrumu.....	81
Şekil 4.45.	1-(<i>p</i> -Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.....	82
Şekil 4.46.	(a) 4-klortoluen, (b) 4-metilbifenil bileşiklerine ait GC kromatogramları,(c) 4-metilbifenil bileşiğine ait kütle spektrumu.....	84
Şekil 4.47.	(a) ve (b) 4-Klorbenzaldehit bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-fenilbenzaldehit bileşiğine ait kütle spektrumu.....	86
Şekil 4.48.	(a) ve (b) İyotbenzen bileşiğine ait gaz kromatogramları, (c) bifenil bileşiğine ait kütle spektrumu.....	88
Şekil 4.49.	(a) ve (b) 4-Klortiyoanisol bileşiğine ait gaz kromatogramları, (c) <i>p</i> -tiyometoksibifenil bileşiğine ait kütle spektrumu.....	90
Şekil 4.50.	(a) ve (b) 4-Bromasetofenon bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4- fenilasetofenon bileşiğine ait kütle spektrumu.....	92
Şekil 4.51.	(a) ve (b) 4-Kloranisol bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-fenilanisol bileşiğine ait kütle spektrumu.....	94
Şekil 4.52.	(a) ve (b) 4-Kloranilin bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-fenilanilin bileşiğine ait kütle spektrumu.....	96
Şekil 4.53.	(a) ve (b) 2-İyodo-1,3,5-trimetilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları.....	98
Şekil 4.54.	3-(4-metoksifenil)-6-metoksibenzaldehit'e ait ¹ H-NMR spektrumu.....	99
Şekil 4.55.	4-(3-Formil-4-metoksifenil)asetofenon'a ait ¹ H-NMR spektrumu.....	100

Şekil 4.56.	(a) ve (b) 4-Klortoluen bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-metilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	102
Şekil 4.57.	(a) ve (b) 4-Klorbenzaldehit bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-formilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	104
Şekil 4.58.	(a) ve (b) İyotbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) transstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	106
Şekil 4.59.	(a) ve (b) 4-Klortiyoanisol bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) <i>p</i> -tiyometoksitransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	108
Şekil 4.60.	(a) ve (b) 4-Bromasetofenonl bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-asetiltransstilben bileşiğine ait NMR spektrumu.....	110
Şekil 4.61.	(a) ve (b) 4-Kloranisol bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-metoksitransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	112
Şekil 4.62.	(a) ve (b) 4-Kloranilin bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) 4-aminotransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	114
Şekil 4.63.	(a) ve (b) 2-İyodo-1,3,5-trimetilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) <i>trans</i> -2,4,6-trimetilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.....	116

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Karben komplekslerinin elektrofillere ve nükleofillere karşı	
	Reaktiviteleri.....	11
Şema 1.2.	Benzimidazollerde tautomeri.....	20
Şema 1.3.	Benzimidazolde imidazol ve benzen halkaları arasındaki	
	Konjugasyon.....	21

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Fischer ve Schrock karbenler $L_nM=CR_2$	10
Çizelge 1.2.	Bazı çözücüler için dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri ($\tan \delta$).....	39
Çizelge 3.1.	Sentezlenen yeni bileşiklere ait elementel analiz değerleri.....	55
Çizelge 4.1.	Sentezlenen bileşiklerin 1H -NMR spektrum değerleri.....	57
Çizelge 4.2.	Sentezlenen bileşiklerin $\{^1H\}$ - ^{13}C -NMR spektrum değerleri.....	58
Çizelge 4.3.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klortoluenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	83
Çizelge 4.4.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klorbenzaldehitin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	85
Çizelge 4.5.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	87
Çizelge 4.6.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klortiyoanisolün Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	89
Çizelge 4.7.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-bromasetofenonun Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	91
Çizelge 4.8.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-kloranisolün Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	93
Çizelge 4.9.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-kloranilinin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	95
Çizelge 4.10.	Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	97
Çizelge 4.11.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klortoluenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	101
Çizelge 4.12.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klorbenzaldehydin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	103
Çizelge 4.13.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	105
Çizelge 4.14.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klortiyoanisolün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	107

Çizelge 4.15.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-bromasetofenonun Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	109
Çizelge 4.16.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-kloranisolün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	111
Çizelge 4.17.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-kloranilin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	113
Çizelge 4.18.	Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	115
Çizelge 4.19.	Sentezlenen tuzların bazılarının halka kapama tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	118
Çizelge 4.20.	Sentezlenen bazı tuzların fenilboronik asit ve aril halojenürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (5 dakika).....	119
Çizelge 4.21.	Sentezlenen bazı tuzların fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (1 saat).....	119
Çizelge 4.22.	Sentezlenen bazı tuzların stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (5 dakika).....	120
Çizelge 4.23.	Sentezlenen bazı tuzların stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (1 saat).....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ad	Adamantil
Mes	Mezitol
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
TASF	Tris(dimetilamino)sülfonyum diflorotrimetilsilikat
NMP	N-metil-2-pirolidon
EtOH	Etanol
Me	Metil
ΔH	Entalpi değeri
ΔG	Gibbs Serbest Enerji
K	Denge sabiti
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
NHC	N-Heterosiklik karben
Tf	CF_3SO_2
d	Dublet
m	Multiplet
s	Singlet
t	Triplet

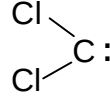
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (I), bağ yapmamış iki elektrona sahip değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran divalent yapılı nötral karbon türleridir [1].

İlk karben 1855 yılında Geuther ve Hermann tarafından kloroformun alkali hidrolizi ile elde edilen iki değerli karbon ara ürünü olan diklorokarbendir (II).



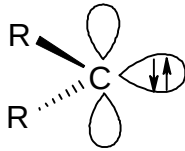
I



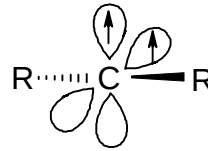
II

Karbenler, singlet ve triplet olmak üzere iki farklı geometrik düzenleme gösterirler. Singlet karbenler sp^2 , triplet karbenler ise sp melezleşmesi yaparlar. Dolayısıyla singlet karbenler açısallı, triplet karbenler doğrusal yapıda bulunurlar.

Singlet karbenler genellikle elektrofiller ve nükleofiller ile katılma tepkimeleri verirken, triplet karbenler diradikal olduklarından radikalik tepkimelere girerler ve çok tepkindirler. Bu nedenle triplet karbenlerin, izolasyonları çok zordur. Ancak triplet karbenler, ketonlardan bir keton oksit ara ürünü ve oksijenle tuzaklanabilirler [2].



Singlet karben
 sp^2 melezi



Triplet karben
 sp melezi

Şekil 1.1. Singlet ve triplet karbenlerin şematik gösterimi

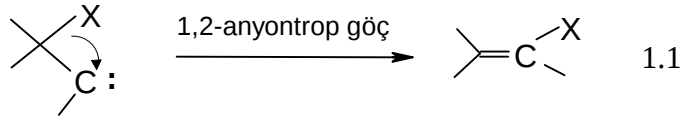
1.1. Kararlı Singlet Karbenlerin Tepkimeleri

Triplet karbenler radikal özellik gösterirken, singlet karbenler bir eşleşmiş ve bir de boş orbitali bulunması nedeniyle elektrofilik olduğu kadar nükleofilik davranış da gösterir. Kısa ömürlü singlet karbenlerin çoğu tipik tepkimeleri 1,2-göç sonucu yeniden

düzenlenmeler, dimerleşmeler, [1+2]-siklokatılmalar ve C-H bağları arasında katılmalar. Kısa ömürlü karbenlerin birçok tepkimesi, Lewis bazlarıyla ilürlerin oluşumunu kapsar [3].

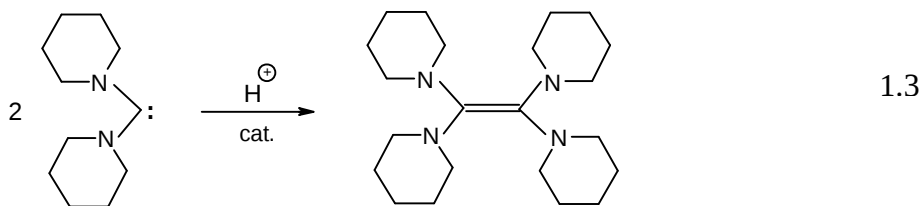
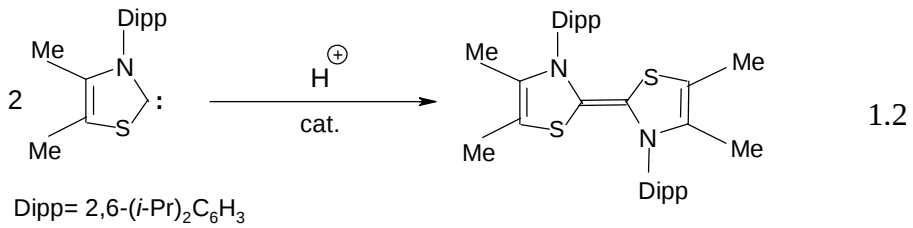
1.1.1. 1,2-Göç Tepkimeleri

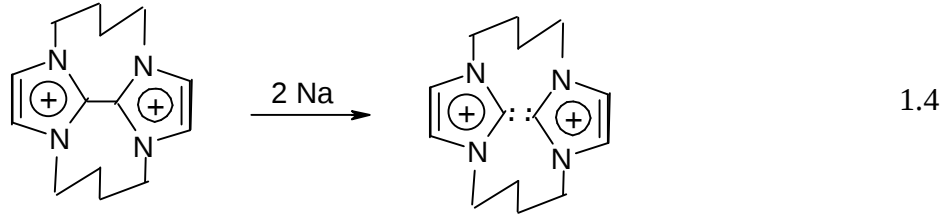
1,2-Göç tepkimeleri singlet karbenlerin temel tepkimeleridir ve genellikle anyontrop 1,2-kayması şeklinde molekül içi bir düzenlemedir (eşitlik 1.1) [4,5].



1.1.2. Karben Dimerleşmesi ve İlgili Tepkimeler

Carter ve Goddard C=C çift bağının singlet karbenlerin dimerleşmesinin sonucu olduğunu formüle etmişlerdir [6]. Daha sonra da aminokarbenlerin dimerizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Arduengo tiazol-2-iliden ve onun dimerini izole etmiştir (eşitlik 1.2) [7]. Alder ve Blake bis(*N*-piperidinil)karben ve tetrakis(*N*-piperidinil)etenin spektroskopik karakterizasyonunu yapmışlardır (eşitlik 1.2) [8]. Taton ve Chen tarafından sentezlenen bis(karben) ve tetraazafulvalen metilen köprülerinin uzunluğuna bağlıdır (eşitlik 1.3 ve 1.4) [9].



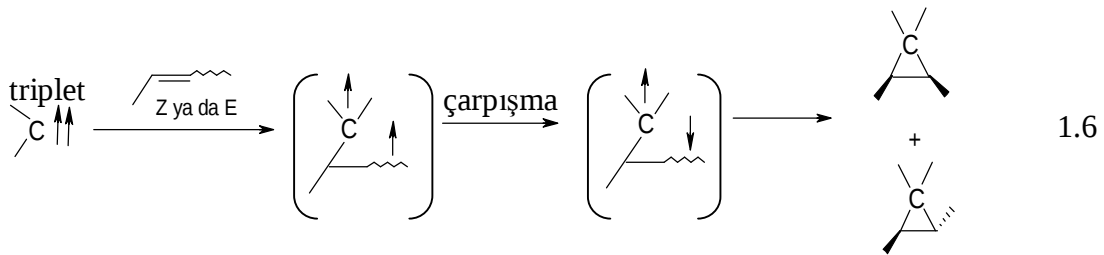
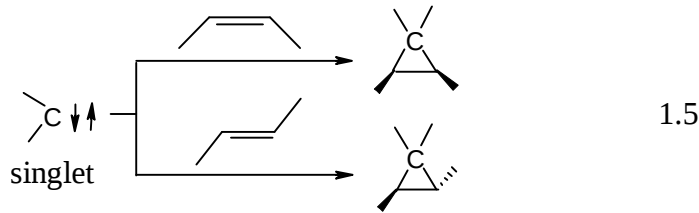


Arduengo karbeni olan tiazol-2-iliden bir Brönsted ya da Lewis asit katalizörü yokluğunda dimerleşmeye karşı kararlı olmaktadır [7]. Benzer olarak, bir asit katalizör yokluğunda 1.3 tepkimesindeki dimerleşmede oldukça yavaş gerçekleşmektedir [8].

1.1.3. Çoklu Bağlara Katılmalar

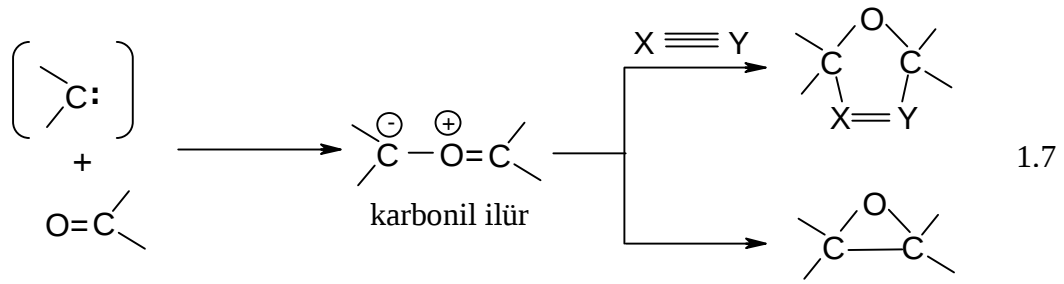
1.1.3.1. Karbon-karbon çift bağlarına katılmalar

Hem singlet hem de triplet karbenler olefinlerle tepkimeye girerek siklopropan türevlerini verirler (eşitlik 1.5 ve 1.6) [10,11].



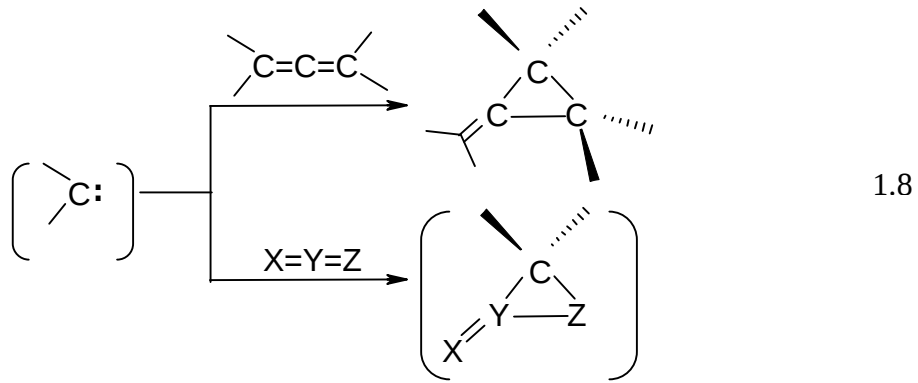
1.1.3.2. Karbonil Türevlerine Katılma

Kısa ömürlü karbenler, karbonil oksijenine elektrofil olarak etkiyerek, karbonil ilürler üzerinden karbonil türevleriyle tepkimeye girerler (eşitlik 1.7) [12,13].



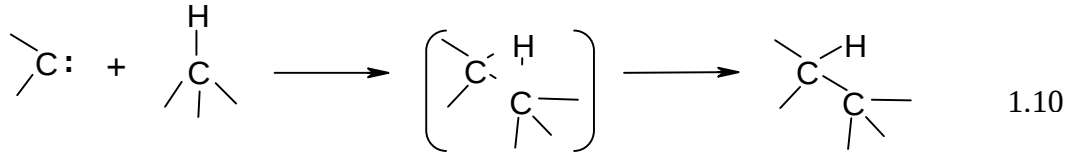
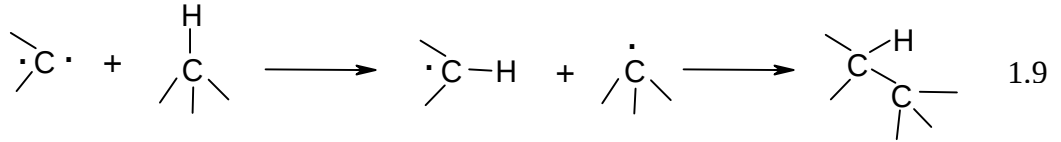
1.1.3.3. Kümülenlere katılma

Allenlerin kısa ömürlü süstitüe karbenlere ya da karbenoid sistemlere çeşitli şekilde katılmaları, alkilidensiklopropanların sentezi için yoğun olarak başvurulmuş bir yöntemdir [14]. Kısa ömürlü karbenlerin heterokümülenlerle birkaç tepkimesi vardır. Ancak bu tepkimede beklenen ürün olan üç-üyeli heterosiklik bileşikler genellikle kararlı değildir ve ard arda fragmentasyona ya da yeniden düzenlenmeye uğrarlar (eşitlik 1.8).



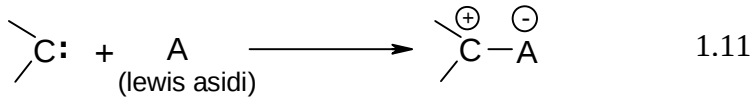
1.1.4. Araya Katılma (Insertion) Tepkimeleri

Singlet ve triplet karbenlerin C-H bağları arasına girme tepkimeleri karakteristiktir. Bununla birlikte burada spin çeşitliliğine bağlı olarak tepkime mekanizması farklıdır. Triplet karbenler ilk olarak radikalleri verirlerken (eşitlik 1.9), singlet bir karbenin araya katılma tepkimesinde ilk adımda üç-merkezli siklik bir geçiş hali meydana gelir (eşitlik 1.10) .



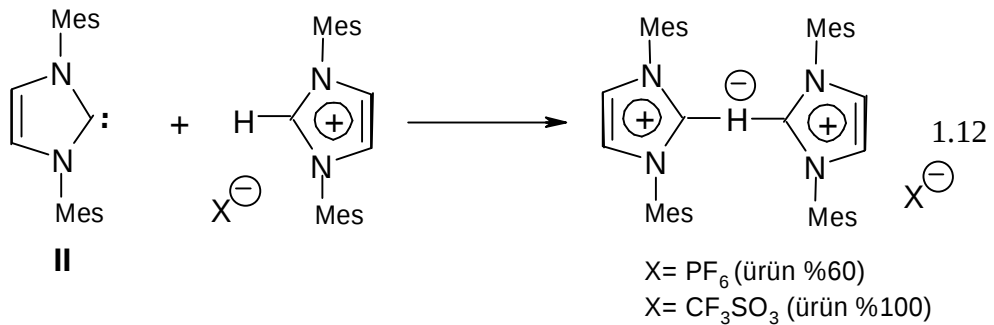
1.1.5. Karben-Lewis Asit Katılmaları

Kısa ömürlü karbenler ile Lewis asitlerin tepkimeleri hakkında çok az şey bilinirken kararlı amino- ve fosfinokarbenlerin nükleofil özellikleri nedeniyle çok sayıda karben-Lewis asit katılma örnekleri literatürde yer almıştır (eşitlik 1.11).



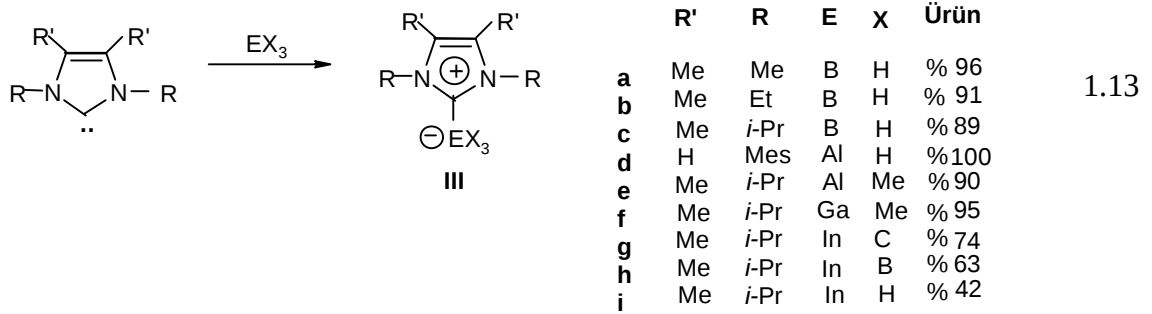
1.1.5.1. Karbenlerin protonlanması

Aminokarbenler ve özellikle imidazol-2-ilidenler **II** güçlü bazlardır. Serbest karben ve onun konjuge asiti arasındaki proton değişim oranı oda sıcaklığı ile sınırlı olmasına rağmen, Arduengo bis(karben)-proton komplekslerini izole edebilmiştir (eşitlik 1.12) [15].



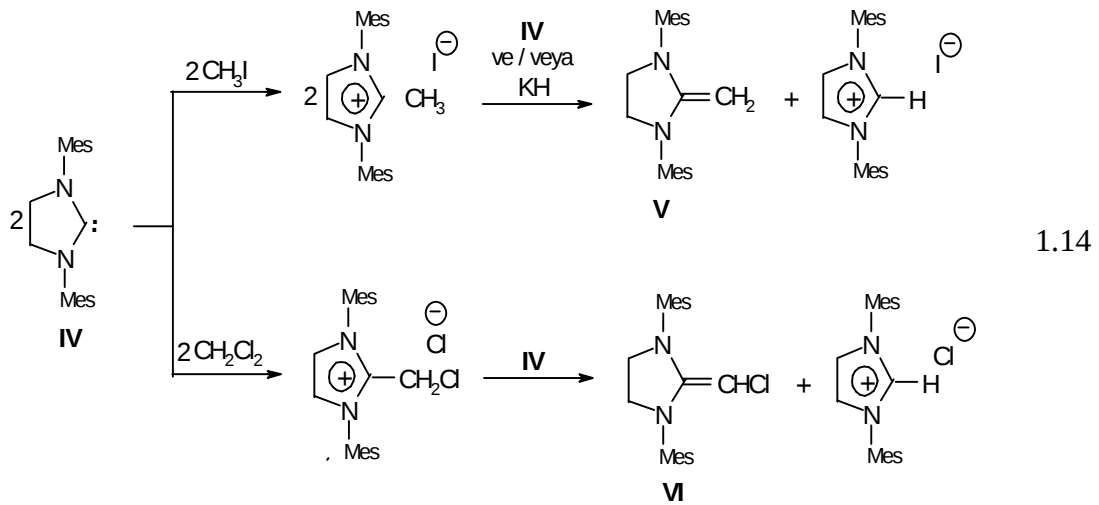
1.1.5.2. Karben-grup 13 element katılması

İmidazol-2-iliden kompleksi (**III**d) ilk 13. grup elementi-karben kompleksi olarak rapor edilmiştir. Ancak daha sonra B, Ga ve In karben kompleksleri de sentezlenmiştir (eşitlik 1.13) [16].



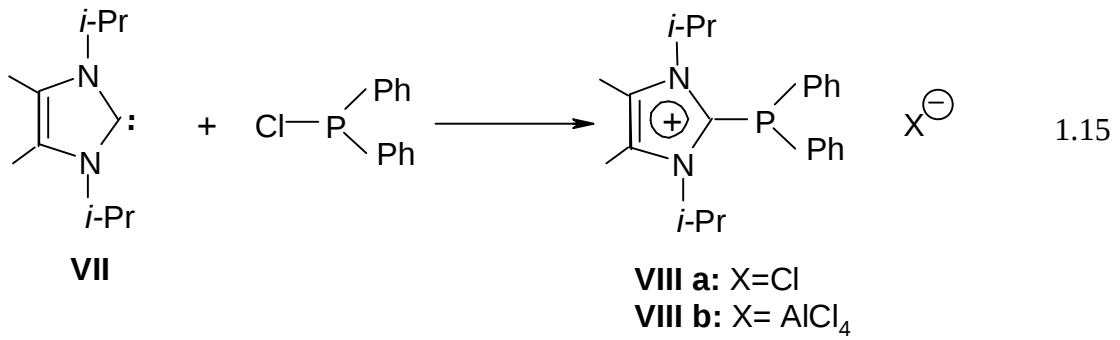
1.1.5.3. Karben-grup 14 element katılması

İmidazolidin-2-iliden (**IV**), **V** ve **VI** ile gösterilen olefinleri vermek üzere metil iyodür ve metilen klorür ile tepkime verirler (eşitlik 1.14) [17].



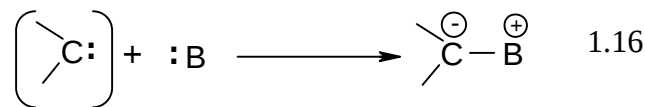
1.1.5.4. Karben-grup 15 element katılması

Karben-fosfiniden katılmalarından başka yalnız iki tane karben-grup 15 element katılması rapor edilmiştir. İmidazol-2-iliden (**VII**) ile klorodifenilfosfinin tepkimesi fosfinimidazolyum (**VIII a**) tuzunun oluşmasını sağlamıştır, daha sonra alüminyum tetraklorürlü yapı (**VIII b**) karakterize edilmiştir (eşitlik 1.15) [18].

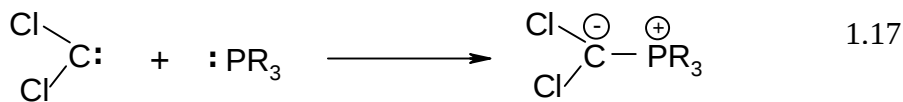


1.1.6. Karben-Lewis Bazı Katılması

Kısa ömürlü elektrofilik karbenler Lewis bazlarıyla normal ilürleri verirler (eşitlik 1.16).



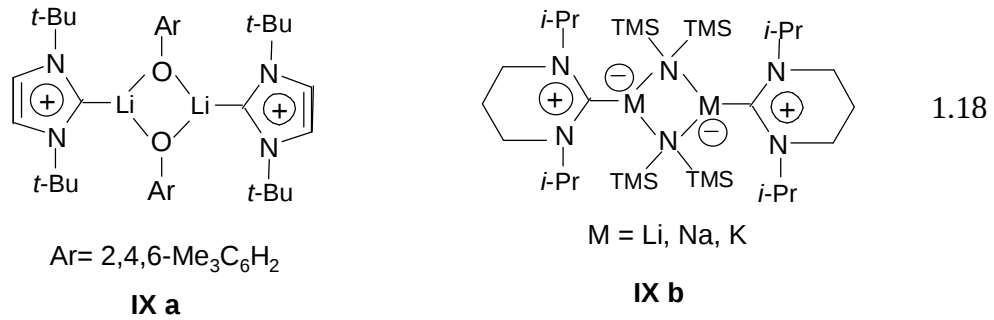
Örneğin, karben-piridin katılmaları spektroskopik olarak karakterize edilmiş ve karbenlerin oluşumu için kanıt olarak kullanılmıştır [19]. Fosfinler ile kısa ömürlü dihalojenkarbenlerin tepkimesi C-dihalojeno fosfor ilürlerin sentezi için uygun bir metottur (eşitlik 1.17) [20].



1.1.7. Karben-Metal Katılmaları

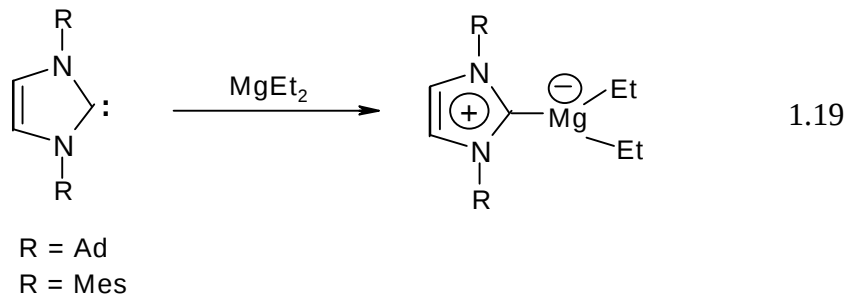
1.1.7.1. Karben-Alkali Metal Katılması

İmidazol-2-iliden ve tetrahidropirimidin-2-iliden dimerik karben-alkali katılmaları (**IXa** ve **IXb**) vermek üzere alkali (2,4,6-trimetil)fenolat ve bis(trimetilsilil)amit ile tepkimeye girerler (eşitlik 1.18) [21].



1.1.7.2. Karben-Toprak Alkali Metal Katılması

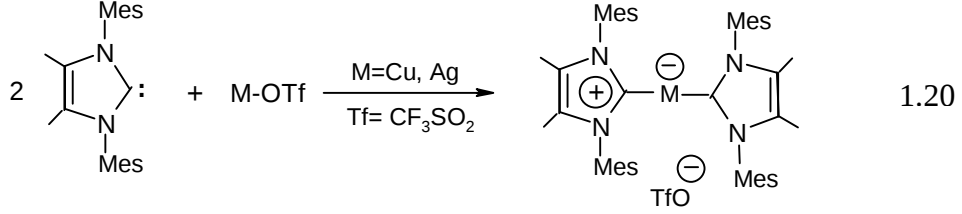
İmidazol-2-ilidenler dietilmagnezyum ile iyi verimle 1:1 katılma tepkimesi verirler (1.19) [22].



1.1.7.3. Karben- 11. Grup Metal Katılması

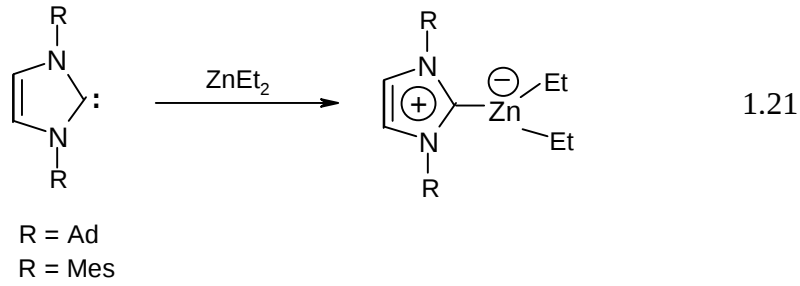
Karben-altın kompleksleri 1970'den beri bilinmesine karşılık, 1993'te ilk izole edilebilen kompleksler grup 11 elementlerinden bakır ve gümüş ile hazırlanan

komplekslerdir. İki eşdeğer imidazol-2-iliden ile bakır(I) ve gümüş(I) triflatın tepkimesi ile yüksek verimlerle kompleksler elde edilmektedir (eşitlik 1.20) [23].



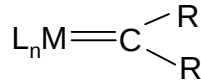
1.1.7.4. Karben-12. Grup Metal Katılması

İmidazol-2-ilidenler dietil çinko ile kantitatif ürünler verirler (eşitlik 1.21) [22].



1.1.7.5. Karben-Geçiş Metali Katılması

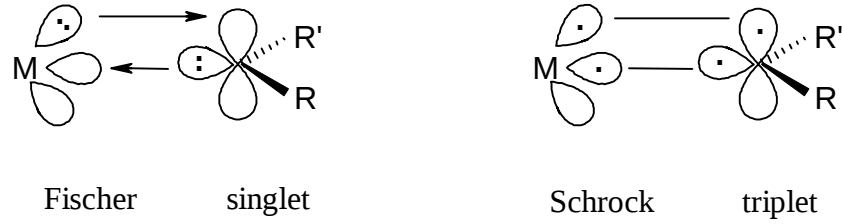
Metal-karben kompleksleri (**III**) M=C çift bağı içeren bileşiklerdir .



III

Metal-karben kompleksleri Fischer (Ernst Otto Fischer) türü ve Schrock (Richard R. Schrock) türü karben kompleksleri olarak iki şekilde sınıflandırılır

(şekil 1.2). Fischer türü karben komplekslerinde M düşük-oksidasyon basamaklı son-geçiş metallerini, L π -alıcı ligantları ve R'ler karben karbonu üzerindeki $-\text{OMe}$ $-\text{NMe}_2$ gibi π -verici sübstitüentleri gösterir. Schrock türü karben komplekslerinde ise M yüksek-oksidasyon basamaklı ilk geçiş metallerini, L π -alıcı olmayan ligantları ve R'ler ise π -verici olmayan sübstitüentleri gösterir [24].



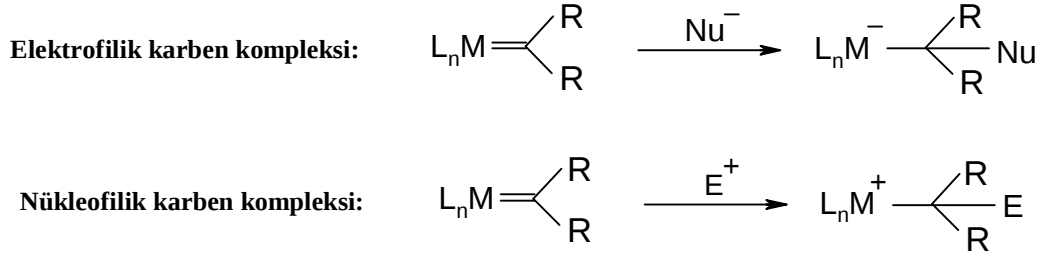
Şekil 1.2. Fischer ve Schrock karbenlerin şematik gösterimi

Fischer ve Schrock karbenlerin özelliklerinin karşılaştırılması çizelge 1.1’de görülmektedir

Çizelge 1.1. Fischer ve Schrock karbenler $L_nM=CR_2$

Özellik	Fischer	Schrock
Karben Karbonunun Doğası	Elektrofilik	Nükleofilik
Tipik R Grupları	π -Donör ($-\text{OR}$ gibi)	Alkil, H
Tipik Metal	Mo(0), Fe(0)	Ta(V), W(VI)
Tipik Ligantlar	İyi π -verici (CO gibi)	Cl, Cp, Alkil
Elektron sayısı [kovalent model]	2e	2e
Elektron sayısı [iyonik model]	2e	4e
L_nM 'ye CR_2 katılmasıyla oksidasyon basamağındaki değişme	0	+2

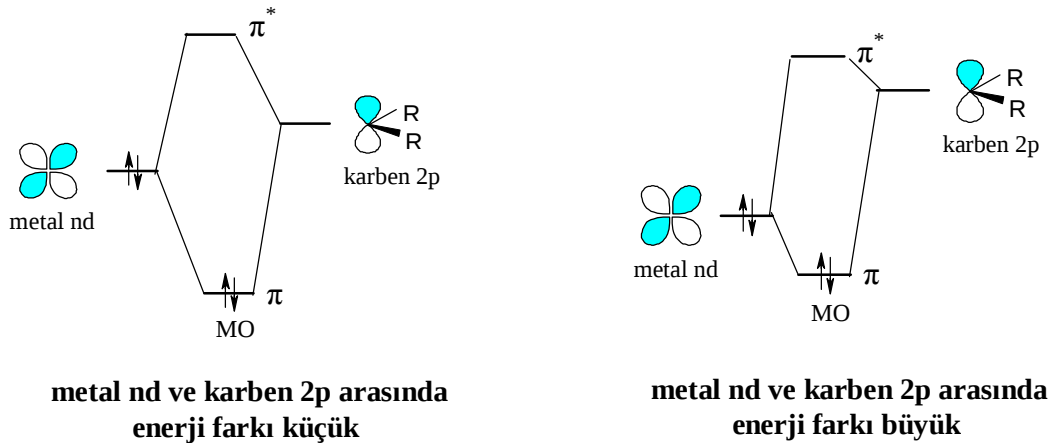
Fischer türü karbenler elektrofilik, Schrock türü karbenler ise nükleofilik özellik gösterirler (Şema 1.1).



Şema 1.1. Karben komplekslerinin elektrofillere ve nükleofillere karşı reaktiviteleri

Karben komplekslerindeki HOMO ve LUMO'nun enerjisi kompleksin reaktivitesi açısından önemlidir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını karbenin boş 2p orbitali ile L_nM grubundaki metalin d orbitali belirler. Metal ve karben arasında güçlü π -etkileşimi olan kompleksler yüksek enerjili π^* orbitaline sahiptir. Bu nedenle nükleofilik katılmalar için uygun substrat değildir.

Metalin d ve karbonun 2p orbitalinin örtüştüğü komplekslerde elektronlar, metalden elektron eksikliği olan (daha elektronegatif) C'a transfer olacaktır. Kısmen negatif yükten dolayı C'da elektron yoğunluğu artacak ve bu atoma elektrofilik saldırı kolaylaşacaktır. Diğer taraftan metal ve karben arasında zayıf π -etkileşiminin olduğu komplekslerde düşük enerjili π^* orbitali vardır. Buna ilaveten metalden C'a elektron transferi daha azdır. Böylece karben daha pozitif yüklü olacaktır. Bundan dolayı metalin d orbitali ile karbenin 2p orbitali arasındaki zayıf orbital örtüşmesi ve yüksek enerji aralığına sahip karben kompleksleri nükleofillerle tepkimeye girme eğilimindedir (Şekil 1.3) [25].



Şekil 1.3. Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi

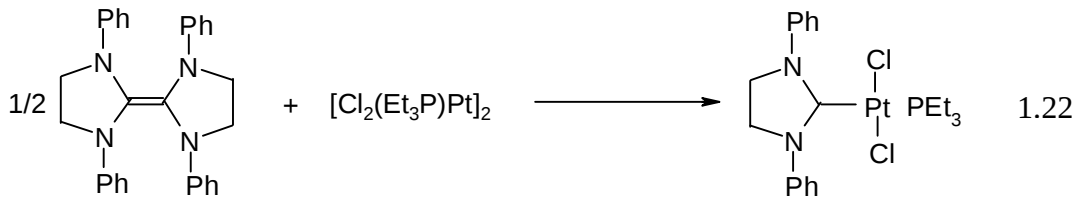
NHC'ler metallere bağlandığında karben ligantlarının iki önemli sınıfı olan Schrock karbenler ve Fischer karbenlerden daha az reaktif olmaktadır. NHC'lerin seyirci ligantlar olduğu düşünülebilir [28,29].

N-Heterosiklik karbenler genellikle tersiyer fosfinler gibi davranışlar göstermelerine karşın, güçlü σ -verici özellik sergilerler [30,31]. NHC'lerin fosforlu benzerlerinin yerine kullanılmalarında birkaç avantaj vardır; bunlardaki bağlanma daha kuvvetlidir, daha büyük termal kararlılığa sahiptir ve bazikliği artmıştır. Bunlara ilaveten, NHC-metal kompleksleri tepkime ortamında yüksek verimlerle elde edilebilir.

NHC-metal komplekslerinin sentezi için birçok strateji uygulanmaktadır, bu da metal merkezinin ilgisine bağlıdır. NHC'ler imidazolyum tuzları, serbest karbenler ya da transmetalasyon yollarından biriyle elde edilebilirler. Tipik metotlar aşağıda verilmiştir .

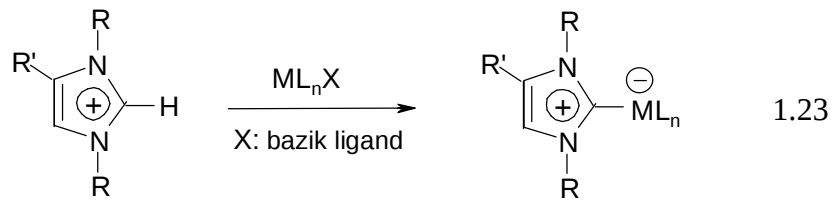
1.2.1. Lappert metodu

Elektronca zengin olefinlerde C=C çift bağına bir metalin katılması ile NHC-metal kompleksi elde edilir (eşitlik 1.22). Metal bis(karben) katılmaları için bu yöntem başarılıdır [32]. Lappert metotundan yararlanılarak İnönü Üniversitesi Kimya bölümünde de önemli çalışmalar yapılmıştır ve bu alanda çok sayıda lisansüstü tez tamamlanmıştır [33-46].



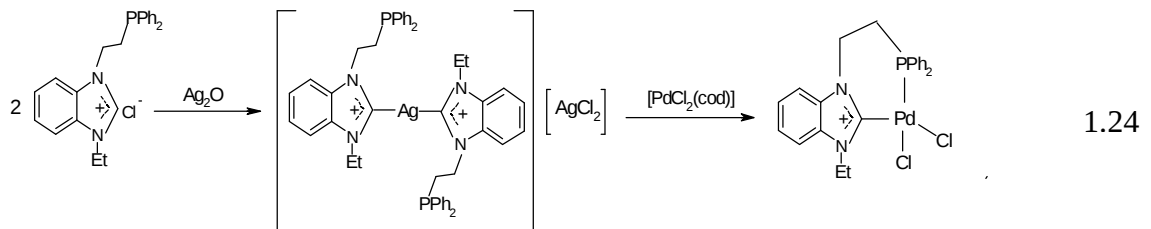
1.2.2. Deprotonasyon

Güçlü bir baz (NaH, Bu^tOK, BuⁿLi gibi) ile bir imidazolyum öncülünün deprotonasyonu ile serbest bir karben oluşmasıyla elde edilir (eşitlik 1.23) [47].



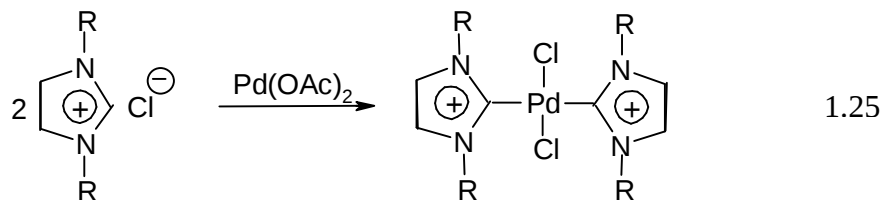
1.2.3. Gümüşten transmetalasyon ile

Ag_2O ve imidazolyum öncülünün direkt tepkimesi ile hazırlanan bir gümüş-NHC kompleksi ile metal değişimi başlamasıyla elde edilir (eşitlik 1.24) [48].



1.2.4. Tepkime ortamında deprotonasyon ile

Güçlü ya da zayıf bir baz (KH , $\text{Li}(\text{HMDS})$, KOBU^t ya da NEt_3 , NaOAc , Cs_2CO_3 gibi) ile bir imidazolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonuyla elde edilir (eşitlik 1.25) [49].



5. Oksidatif katılım

Metal hidrür ile $\text{C}^2\text{-X}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{I}, \text{H}$) bağının aktivasyonu ile bir imidazolyum katyonunun oksidatif katılımı suretiyle kompleksler elde edilir [31].

6. Direkt metalasyon

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ya da $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OEt})_2]$ gibi temel bir metal öncülü ile bir imidazolyum tuzunun metalasyonu ile elde edilir [50].

1.3. C-C Bağ Oluşum Tepkimeleri

Çok çeşitli organometalik reaktifler yaygın sentetik metotla çapraz eşleşme tepkimesi verirler (eşitlik 1.26).

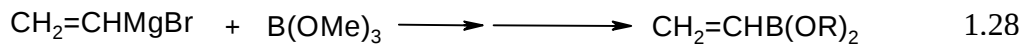
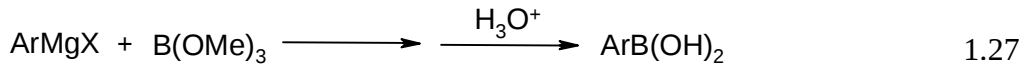


Organoboron bileşikleri oldukça elektrofiliktir fakat borona bağlı organik gruplar zayıf nükleofiliktir. Böylece iyonik tepkimeler için organoboron reaktiflerinin kullanımı sınırlıdır [51].

1.3.1. Organoboron Reaktiflerinin Sentezleri

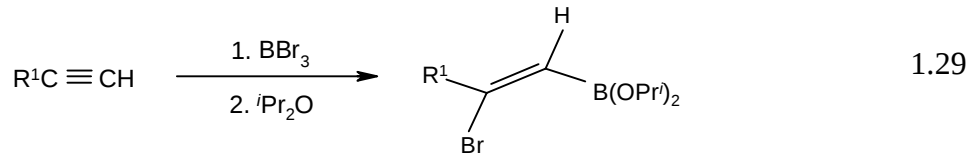
1.3.1.1. Organolityum ya da Magnezyum Reaktiflerinden

Grignard reaktifleri, lityum reaktifleri ve trialkil boratlardan aril- ve 1-alkenilboronik asitler ya da esterlerin klasik sentezi için etkili metotlar eşitlik 1.27 ve 1.28'de gösterilmiştir [52].



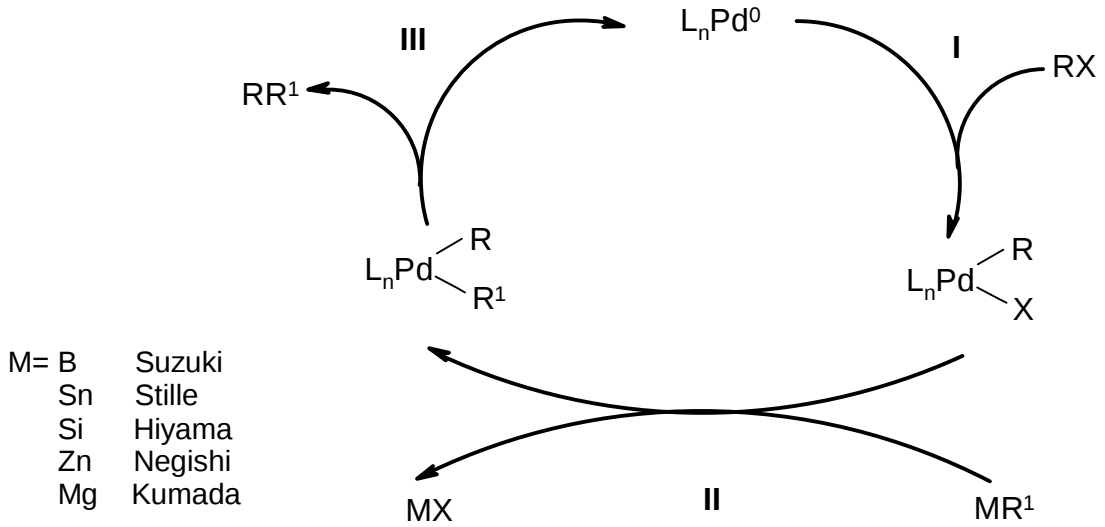
1.3.1.2. Uç Alkinlerin Haloborasyonu

Bir uç alkinin bromoborasyonu ile uç 2,2-diorgano-1-alkenilboronatlar elde edilir (eşitlik 1.29) [53].



1.3.2. N-Heterosiklik Karbenlerin C-C Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkisi

Palladyum-katalizli C-C bağ oluşumu için genel mekanizma Şekil 1.4'deki gibidir [54].



Şekil 1.4. Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları için genel mekanizma

Şekil 1.4'te **I** ile gösterilen basamak sıfır değerlikli palladyuma oksidatif katılımı gösterir. **II** ile gösterilen basamak transmetalasyon basamağıdır. **III** ile gösterilen basamak Pd(0) türünün olduğu redüktif eliminasyon basamağıdır.

1.3.2.1. Suzuki Tepkimeleri

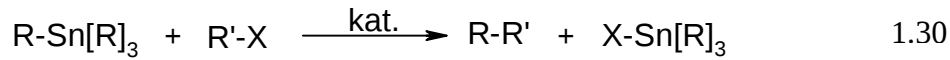
C-C bağ oluşturmak için en başarılı yöntem aril halojenürler ile organoboron reaktiflerinin tepkimesi olarak bilinen Suzuki-Miyaura tepkimesidir.

Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde kullanılan imidazol-2-ilidenler havaya karşı oldukça dayanıksızdırlar. Bu nedenle karbenlerin tepkime ortamında imidazolyum tuzlarından oluşturulabileceği bir yöntem geliştirilmiştir [55].

Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri kullanılarak imidazol [56,57], benzimidazol [58,59], perimidin [60] ve pirimidin [61] grubu içeren karben öncülü/Pd(OAc)₂ katalitik sistemi ile biaril bileşikleri iyi verimlerle elde edilmiştir.

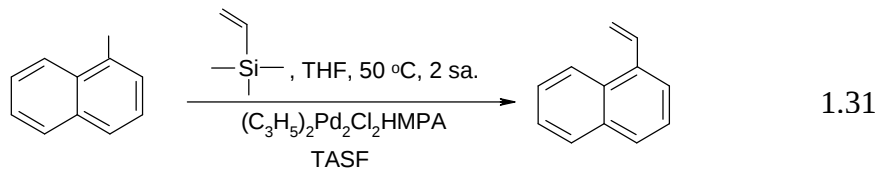
1.3.2.2. Stille Tepkimesi

Stille eşleşme tepkimesi bir organokalay bileşiğinin sp² melezleşmiş bir organik halojenürle palladyum katalitik eşleşme tepkimesidir (eşitlik 1.30). Stille tepkimesi 1977’de Stille tarafından keşfedilmiştir [62].



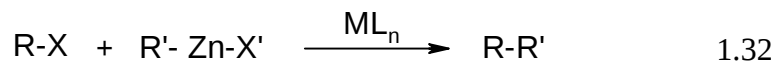
1.3.2.3. Hiyama Tepkimesi

Hiyama eşleşme tepkimesi, organosilanların organik halojenürler veya triflatların palladyum veya nikel katalizli çapraz eşleşme tepkimesidir (eşitlik 1.31). Hiyama eşleşmesi ilk kez 1988 yılında Hiyama ve Hatanaka tarafından rapor edilmiştir [63].



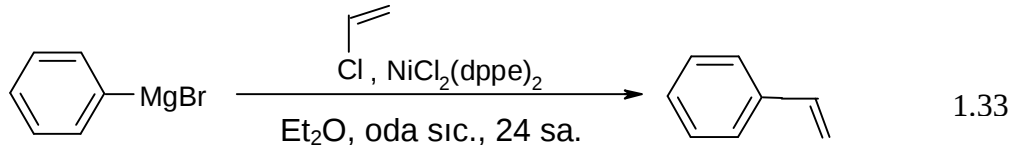
1.3.2.4. Negishi Tepkimesi

Negishi eşleşme tepkimesi, bir organoçinko bileşiği, bir organik halojenür ve bir nikel veya paladyum katalizli yeni bir karbon-karbon kovalent bağı oluşturan bir çapraz eşleşme tepkimesidir (eşitlik 1.32) [64].



1.3.2.5. Kumada Tepkimesi

Kumada eşleşme tepkimesi bir alkil veya aril Grignard reaktifi ve bir aril veya vinil halokarbon arasında nikel veya palladyumla katalizlenen bir çapraz eşleşme tepkimesidir (eşitlik 1.33) [65].



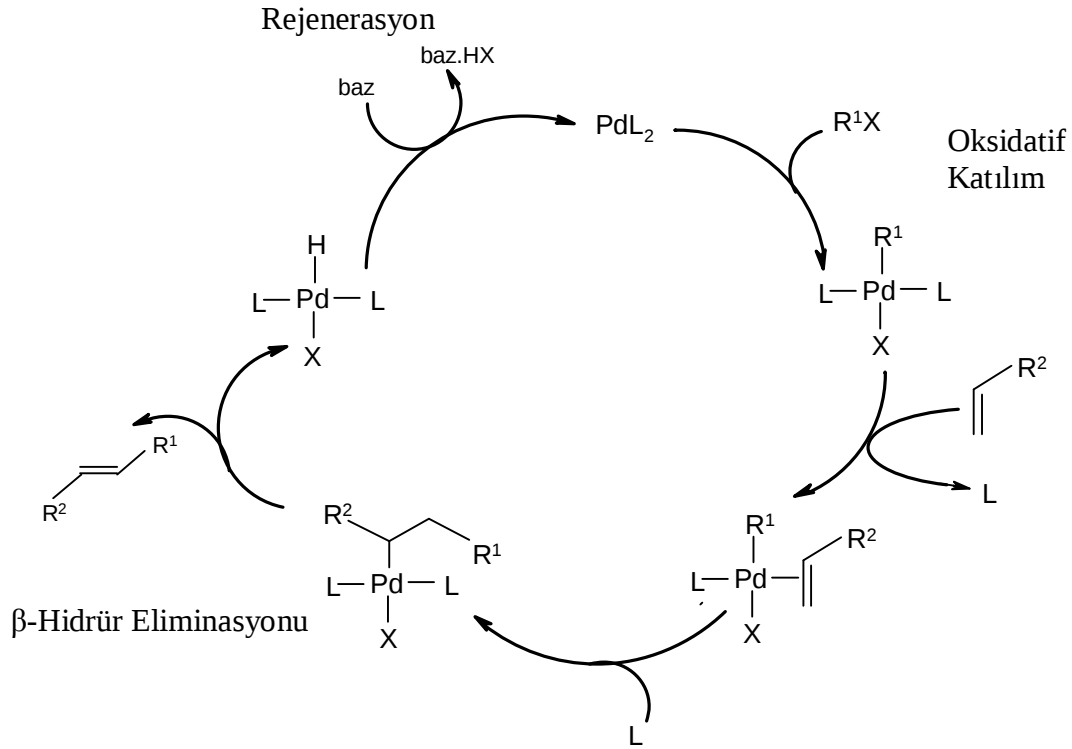
1.3.3. Heck Tepkimeleri

Organik sentezlerde karbon-karbon bağ oluşumu için en önemli ve genel tepkimelerden biri Heck tepkimesi olarak bilinen aril ya da vinil halojenürler ile olefinlerin palladyum katalizli eşleşmesidir [66,67]. Heck tepkimesi biyoaktif bileşikler [68], doğal ürünler [69], ilaçlar ve yüksek performanslı maddeleri [70] içeren çok fonksiyonlu türevlerin sentezi için kullanılabilir.

Başlangıçta Heck tepkimeleri için aril iyodür ve triarilfosfin palladyum kompleksleri kullanılmakta ve çalışmalar havadaki oksijenin etkisini minimize etmek için inert atmosferde yapılmaktaydı. Ancak, etkin Heck katalizörlerinin hazırlanmasıyla bu olumsuz özellikler de giderildi. Sterik olarak büyük tri-*t*-bütilfosfin ve fosfin içeren palladasiklikler ve onların analogları gibi modifiye fosfin ligantları çeşitli substratlar için yüksek eşleşme aktivitesi göstermişlerdir [71-74]. Fosfinli ligantlardan başka, heterosiklik karben, imin ve amin palladasiklikler gibi fosfinsiz ligantların yeni tipleri palladyum katalizli Heck tepkimeleri için bir alternatif olmaktadır [75-77]. Son zamanlarda nükleofilik *N*-heterosiklik karbenler [78] büyük tersiyer fosfinlerden [79] daha güçlü σ -sunucu özelliğe sahip yeni bir ligant ailesini oluşturmaktadır.

Metal fosfin ligantlarının aksine metal-NHC kompleksleri ısıya, havaya ve metal-karbon bağının yüksek ayrışma enerjisine karşı oldukça karardır [80]. Kimyasal tepkimeler için çözücü olarak suyun kullanılması hem ekonomik hem de çevresel avantajlara sahiptir. Su pahalı değildir, bol bulunur, zehirli değildir, patlayıcı değildir ve organik bileşiklerden kolaylıkla ayrılabilir [81].

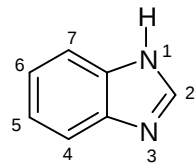
Heck tepkimesine ait genel mekanizma şekil 1.5'deki gibidir [82].



Şekil 1.5. Heck tepkimeleri için alışılmış mekanizma

1.4. Benzimidazoller

İmidazol halkasına 4,5-konumunda bir benzen halkasının kaynaşmış olduğu halka sistemi benzimidazol olarak bilinir. Aynı zamanda halkalı yapı için 1,3-benzodiazol de kullanılırsa da, bileşiğin en yaygın adı benzimidazoldür (VIII) [83].

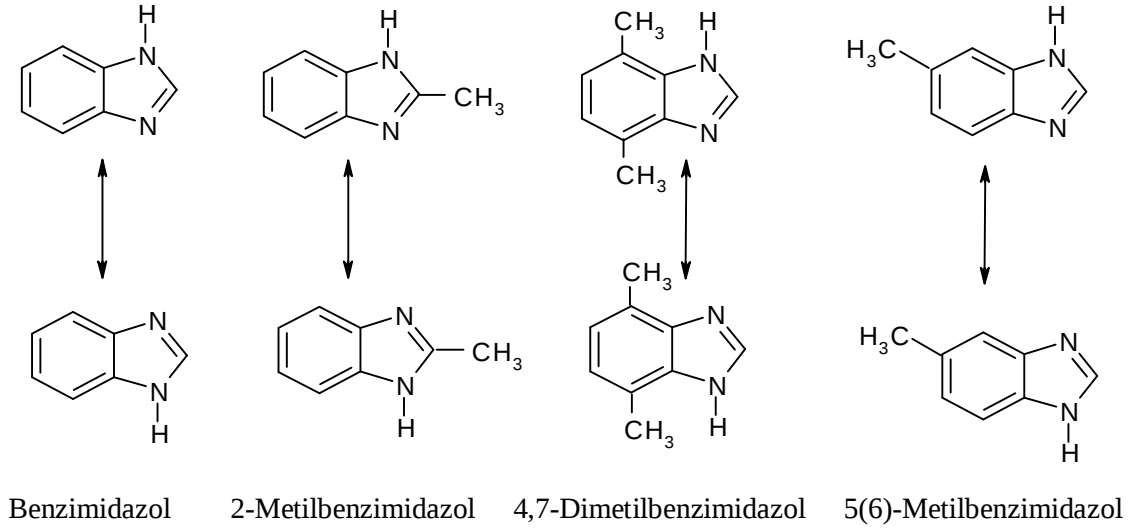


Benzimidazol

VIII

Benzimidazol halkasında numaralama imino grubuna 1 verilerek yapılır ve halkaların kaynaşma yerleri atlanır.

Benzimidazoller bir serbest imino hidrojeni bulunduran tautomerik sistemlerdir. Aşağıdaki yapılarda görüldüğü gibi tautomeri gösterirler (Şema 1.2).



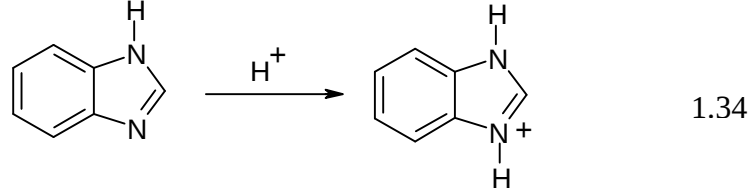
Şema 1.2. Benzimidazollerde tautomeri

Benzimidazoller genel olarak kristal yapılı, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katılardır. Polar çözücülerde çözünürlerken apolar çözücülerdeki çözünürlükleri çok azdır.

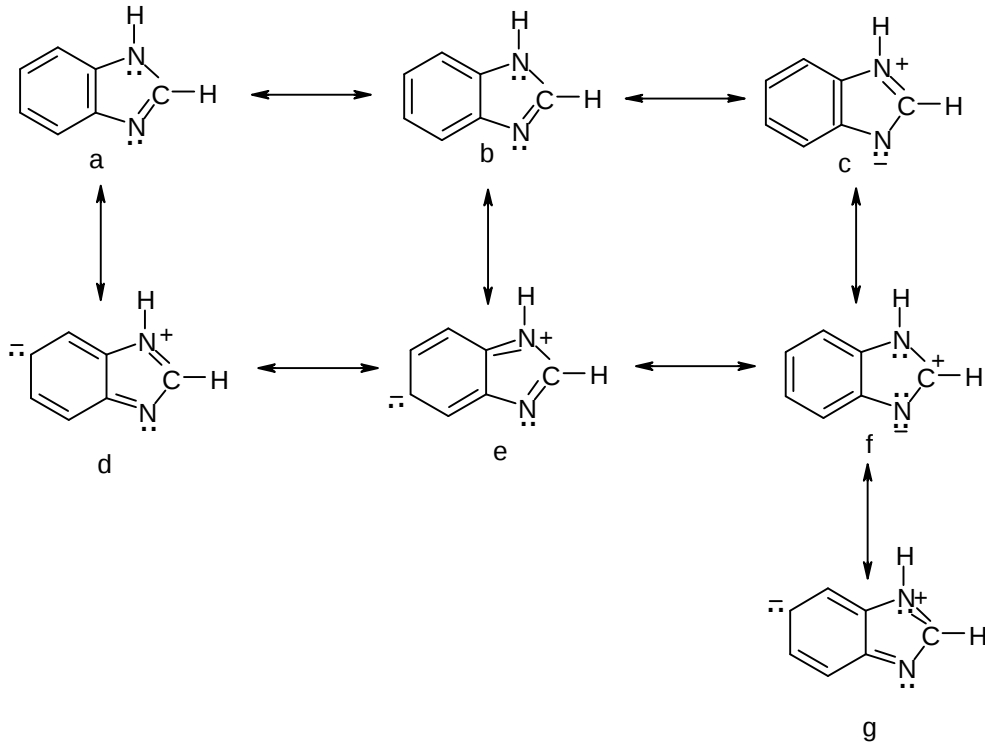
Benzimidazoller bir serbest imino hidrojeni taşırlar. Benzimidazollerdeki asosiyasyon bir moleküldeki imino grubuyla bir başka moleküldeki tersiyer azot arasında hidrojen bağlarının oluşması nedeniyle olduğundan imino hidrojeninin süstitüsü ile oluşan N-süstitüye benzimidazoller asosiyasyon yapamazlar ve bu nedenle erime ve kaynama noktalarının düşük olduğu görülür.

Benzimidazollerin, psödoasidik karakteri metallerle tuz oluşturmasıyla ortaya çıkmaktadır. Bunlardan en önemlisi benzimidazollerin kaynar sudaki çözeltisine gümüş nitrat çözeltisi katıldığında az çözünen gümüş tuzlarının oluşmasıdır. Benzer şekilde bakır, kobalt, kadmiyum ve çinko iyonlarının amonyaklı çözeltileri ile de az çözünen çökelekler elde edilir. Grignard reaktifleri ile tepkime vererek N-magnezyum halojenürleri oluşturmaları benzimidazollerin, asidik yapısını göstermektedir. İmino hidrojeninin süstitüsü ile psödoasidik karakter ortadan kalkar.

Benzimidazoller asitlerle tuz oluşturabilecek kadar bazik bileşiklerdir. Bazik özellik tersiyer azottaki bir çift elektrondan ileri gelir ve bu azot proton bağlayabilir (eşitlik 1.34).



Benzimidazol ($pK_a = 5.5$) imidazolden ($pK_a = 7.0$) çok daha zayıf bir bazdır. Bunun sebebi imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyondur. Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyonun olması yapının kararlılığını arttıran bir etkidir (Şema 1.3).

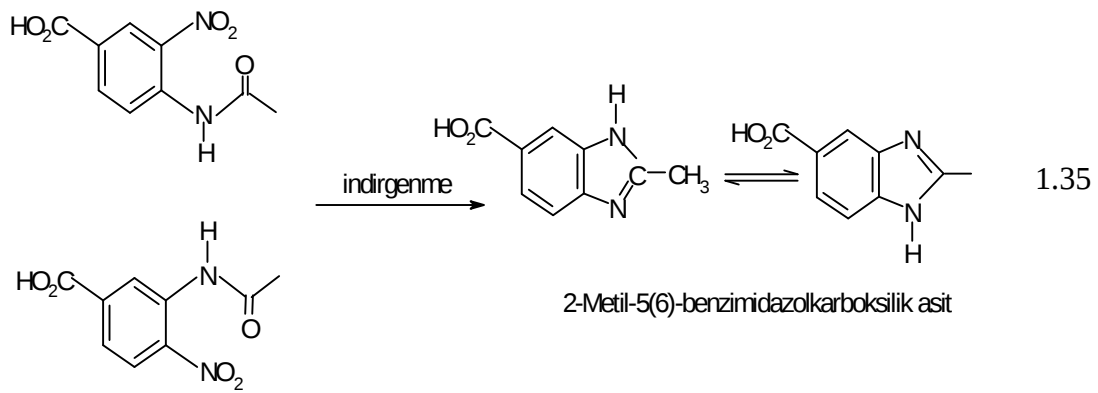


Şema 1.3. Benzimidazolde imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyon

e, f, g yapıları imidazol ve benzen kısımları arasındaki konjugasyonu göstermektedir. Bu yapılara bakılarak imidazol ve benzimidazolün baziklikleri arasındaki fark kolayca anlaşılabilir.

Bir simetri düzlemine sahip olmayan süstitüe benzimidazoller için tek bir yapı formülü verilemez.

Benzimidazollerdeki imidazol halkasının tautomeri gösterdiği ilk kez Kaiser tarafından bildirilmiştir. 3-Nitro-4-asetamidobenzoik asit ve 4-nitro-3-asetamidobenzoik asidin ayrı ayrı indirgenmesinden tek bir ürünün 2-metil-5(6)-benzimidazolkarboksilik asidin oluştuğunu gözlemiştir. Aynı gözlem Gallinek tarafından da yapılmıştır (eşitlik 1.35).



Benzimidazollerin en belirgin özelliklerinden biri kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla en etkin şekilde etkileştirilmelere bile direnç gösterirler. İmidazol halkası çoğu yükseltgenlere karşı dirençlidir. Benzimidazol KMnO₄ ile etkileştirildiğinde benzen halkası yükseltgenerek parçalanır ve 4,5-imidazolkarboksilik asit oluşur.

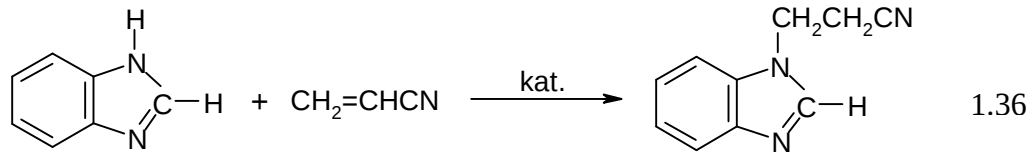
Benzimidazoldeki imidazol halkası indirgenmeye karşı da çok dirençlidir. Hatta benzen halkası bile indirgenmeye karşı direnç gösterir. Benzimidazoller Ni ve hidrojenle indirgenemezken, 2-metil, 2-etil ve 1,2-dimetilbenzimidazol buzlu asetik asit içinde platin oksit üzerinde hidrojenlendiği zaman karşılık gelen tetrahidro türevlerine dönüşür. 2-Fenilbenzimidazol bu koşullarda 2-sikloheksil-4,5,6,7-tetrahidrobenzimidazol verir.

Benzimidazolün kimyasal etkinliği, azotların tuz oluşumu, açılma ve alkillenme tepkimeleri ile benzen halkasının elektrofilik süstitüsyon tepkimesinden oluşmaktadır.

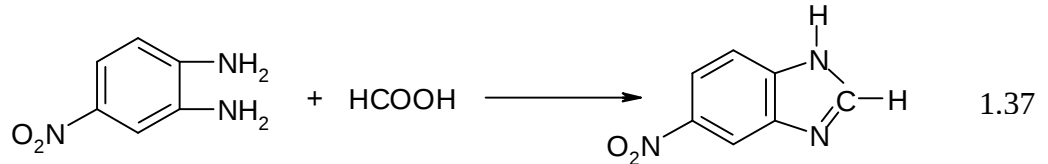
1-Konumundaki alkilasyon metil sülfat ve alkil iyodür ile oldukça hızlı olmaktadır. Metil sülfat ile 5(6)-brombenzimidazol ve 5(6)-nitrobenzimidazolün metilasyonu ile ilgili bir çalışma benzen halkasındaki elektron çekici sübstitüentlerin varlığından dolayı 1,6-izomerlerinin oluşumunun kolaylaştığını göstermiştir.

Alkilleyici ayıraçların aşırısında benzimidazolün kuaterner tuzlarının oluşumu görülmektedir. Buna göre metanol çözeltisi içinde benzimidazol etil iyodür ile ısıtıldığında (150-160 °C) erime noktası 225-227 °C olan 1,3-dietilbenzimidazolyum iyodür oluşur.

1-(2-Siyanoetil)benzimidazol, bir baz katalizörü varlığında benzimidazol ile asetonitrilin etkileştirilmesi ile hazırlanabilir (eşitlik 1.36).



Benzimidazolün derişik nitrik ve sülfürik asitler ile nitrolanması 5(6)-nitrobenzimidazolü verir. Van der Want, formik asit ve 4-nitro-o-fenilendiaminden aynı nitrobenzimidazolü elde ederek nitro grubunun konumunu belirtmiştir (eşitlik 1.37).



Benzimidazol ve türevleri çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olarak bilinmektedirler. Örneğin, antibakteriyel, antifungal, antihelmintik, antialerjik, antihistaminik, antitüberküler, antimikrobial, antioksidan ve antiviral etkiler göstermektedirler.

1.5. Furanlar ve Sentez Yöntemleri

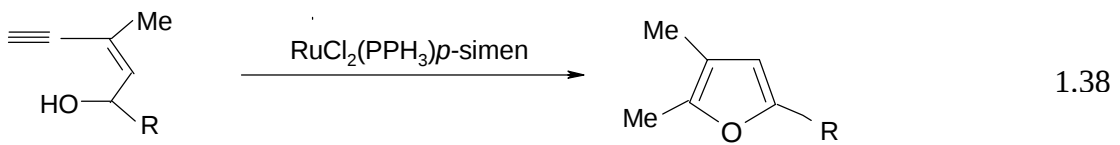
Furan, k.n. 32° olan uçucu ve hoş kokulu bir sıvıdır, suda az çözünür, organik çözücülerde çok çözünür. Furan türevleri hayvansal organizmada bulunmaz, bitkilerde

ise çok az rastlanır [84]. Furan türevleri, tatlandırıcı, hoş koku verici ve farmasötik özelliklere sahip faydalı nötral bileşiklerdir [85].

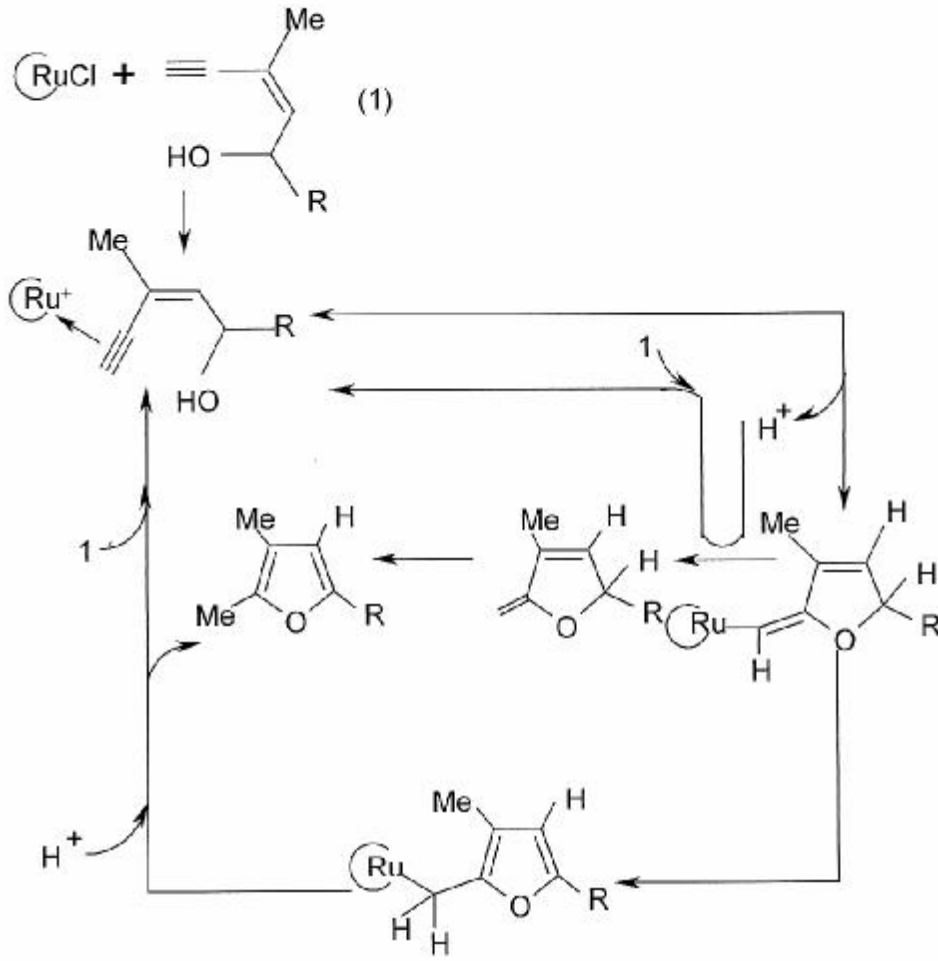
Furanların sentezi için değişik metodlar bulunmaktadır. 1,4-Dikarbonil bileşiklerinin asidik dehidratasyonu, hidroksieninlerin kuvvetli baz katalizörlüğünde molekül içi C-O bağ oluşumu bunlara örnek olarak verilebilir. Son yıllarda, hidroksieninlerin rutenyum katalizörlü molekül içi C-O bağ oluşumu mekanizmasıyla da furan sentezleri başarılmıştır [86].

Bu^tOK gibi güçlü bazlar ile katalizlenen alkinollerden oluşan molekül içi C-O bağı, propinilik türevler, konjuge eninleri içeren alkoller ya da alkinilepoksitlerden başlanarak elde edildiği kaydedilmiştir. Ancak, bu stratejiler baz duyarlı substratlardan furan sentezi için uygun değildir. Birkaç tane seçici metal türevleri kullanılarak uygun şartlarda, asetilenik alkollerden furana dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Burada genellikle halkalaşma civa(II) tuzları, dehidratasyon ya da bir grup ayrılması ile palladyum katalizörleri varlığındaki düzenlemeler ile sağlanmaktadır. Furanların oluşumu palladyum kompleksleri varlığında enolize olan ketonik alkinlerin halkalaşması ile de mümkündür.

Katalizör öncü maddesi olarak RuCl₂(PPh₃)(*p*-simen) varlığında (Z)-pent-2-en-4-in-1-ol'lerin seçici halkalaşması ile nötral şartlar altında furanlar elde edilmektedir (eşitlik 1.38).



Furan oluşumu için katalitik döngü şekil 1.6'da görülmektedir:



Şekil 1.6. Furan oluşumu için katalitik döngü

1.6. Katalizörler

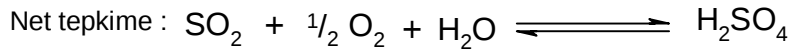
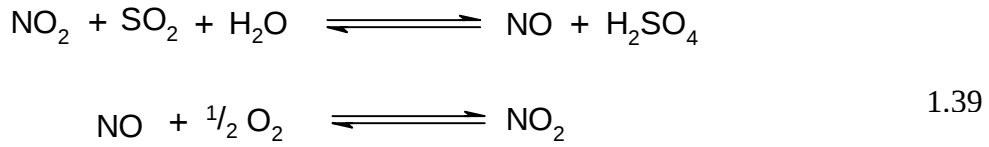
Bir çok tepkime, sadece tepkimeye giren maddelerin bir araya getirilmeleriyle çok yavaş olarak meydana gelir. Ama karışıma başka maddeler katılırsa, tepkime daha hızlı olarak gerçekleşir. Tepkime hızını artıran (ya da yavaşlatan) maddelere katalizör denir [87]. Katalizör varlığı ile kimyasal bir tepkimenin hızını değiştiren maddedir. Katalizör, tepkimeden sonra kütle ve kimyasal bileşim bakımından değişmemiş olarak geriye alınabilir [88].

Bir katalizör kullanarak tepkime hızının değiştirilmesi olayına kataliz; tepkime hızını artıran katalizörlere pozitif katalizör, azaltanlara da inhibitör ya da negatif katalizör denir.

1.6.1. Bir Katalizörde Bulunan Özellikler

Katalizörler; katı, sıvı ya da gaz halinde bulunabilirler. Katalitik işlemlerde şu ortak özelliklere sahiptirler:

1) Katalizör kimyasal tepkimede değişmeden kalır. Bir katalizör, tepkimenin herhangi bir basamağında yer alabilir, ancak tepkimenin sonunda yine değişmeden kalır. Örneğin sülfat asidinin kurşun odalar yönteminde katalizör görevini yapan azot dioksit,



tepkimesinde görüldüğü gibi tepkimenin bir adımında yer almakta, fakat sonunda aynen kalmaktadır (eşitlik 1.39). Katalizörün tepkime sonunda fiziksel hali ve görünüşü değişebilir. Örneğin katı halde iken toz haline gelebilir.

2) Katalizörün az miktarı fazla miktarda maddenin değişmesine sebep olur. Tepkime hızındaki değişiklik katalizörün kütlesi ile orantılıdır.

3) İki yönlü bir tepkimede katalizör tepkimenin dengesini değiştirmez, fakat dengeye gelmeyi hızlandırır ya da yavaşlatır. Katalizör iki yönlü bir tepkimenin her iki yönünü de aynı miktarda hızlandırır.

4) Katalizör ilavesi ile kimyasal tepkimenin serbest enerji değişimi olmaz. Çünkü tepkimede katalizörün kimyasal yapısı değişmediğinden, katalizör sisteme termodinamik bakımdan hiçbir kimyasal enerji sağlamaz. Yani katalizör, hızlandırdığı tepkimenin ΔH , ΔG ve denge sabiti (K) değerlerini değiştiremez.

5) Katalizör, tepkimeyi başlatmaz fakat başlamış olan bir tepkimeyi hızlandırır. Örneğin hidrojen, oksijen gazları karışımına kızdırılmış bir platin tel sokulacak olursa aniden bir patlama olur ve su meydana gelir. Burada platin tepkimeyi başlatmamış, fakat çok yavaş olan tepkimeyi hızlandırmıştır.

1.6.2. Katalizör Seçiciliği

Katalizörler, kimyasal tepkimelerin, aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açarak tepkime hızının yükselmesine neden olurlar. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Çoğu katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik olarak yürütmesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizlemektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir.

1.6.3. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler genel olarak şu türlere ayrılırlar:

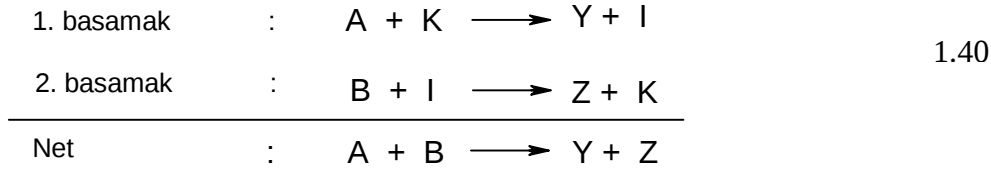
- A) Homojen katalizörler
- B) Heterojen katalizörler
- C) Karışık katalizörler
- D) Otokatalizörler
- E) Biyolojik katalizörler

A) Homojen Katalizörler

Katalizör tepkimeye giren maddelerle aynı fazda ise ya da ilave edildiği sistemle homojen bir faz oluşturursa yani tepkime ortamında çözünürse bu katalizöre homojen katalizör, uygulanan işleme de homojen kataliz denir.

Gaz fazında ve çözültide yürüten çoğu tepkimelerde homojen katalizör kullanılmaktadır. Homojen katalizör ara basamaklarda yer alırken toplam tepkimede yer almaz. Miktarı tepkimeye giren maddelere göre çok az olan bir homojen katalizör K, bir

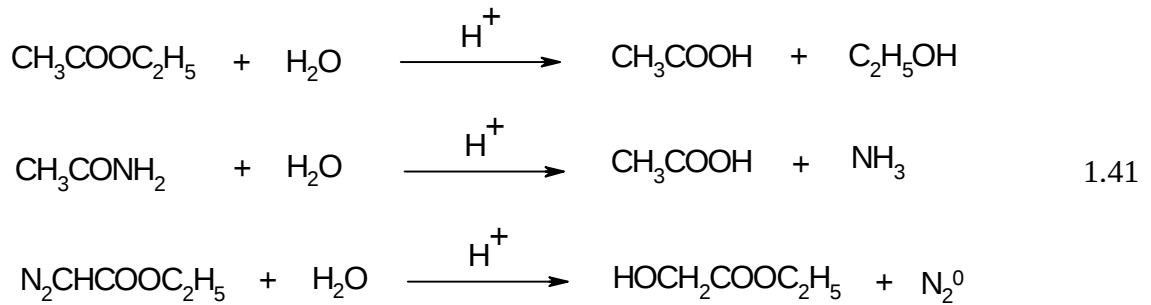
ara ürün I ile gösterildiğinde iki basamaklı bir tepkime için basamak tepkimeleri ve toplam tepkime sırasıyla;



şeklinde yazılabilir. Birinci basamakta harcanan homojen katalizör ikinci basamakta yeniden ortaya çıkmaktadır (eşitlik 1.40).

Etil asetatın hidroksit iyonları ile sabunlaşması gibi bazı tepkimeler hidroksit iyonları ile katalizlenirler. Bu şekilde proton vermek ya da proton almak özelliğini gösteren maddelerin katalizine asit-baz katalizi denir.

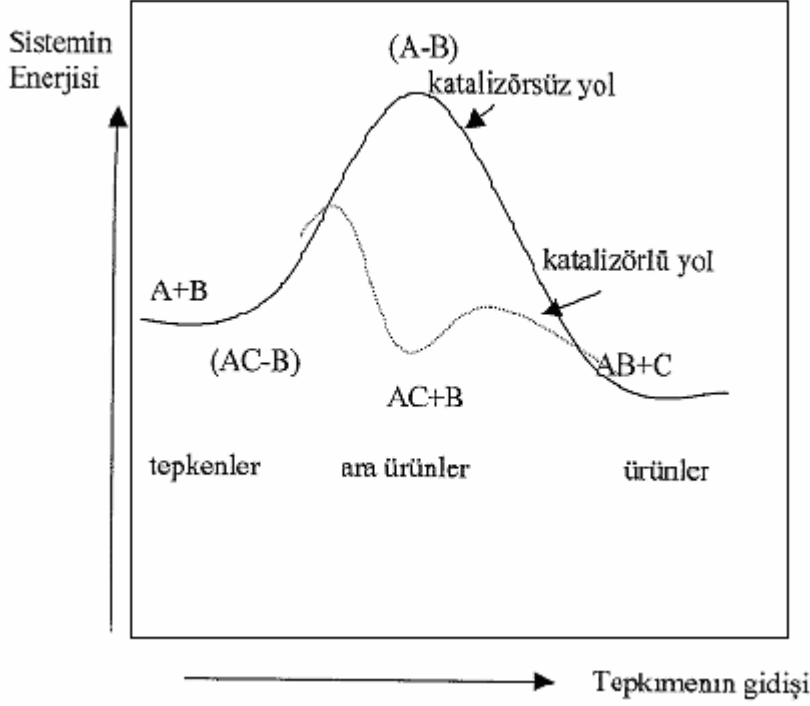
Homojen katalizörlere asitlerin ve bazların katalizörlüğü ile esterlerin, amitlerin ve diazoasetik esterin hidrolizleri verilebilir (eşitlik 1.41).



Tepkime hızı, aktivasyon enerjisi engelini yüksekliğine ve moleküllerin yönetim biçimine bağlıdır. O halde iyi bir katalizörün bu iki faktörden hiç olmazsa birini etkilemesi gereklidir, bazen her ikisini de etkiler. Birçok hallerde katalizör, aktivasyon engeli daha düşük yeni bir tepkime mekanizması sağlar ve böylece verilen bir sıcaklıkta tepkimenin daha hızlı olarak meydana gelmesine yardım eder.

Homojen sistemlerde pozitif katalizörlerin kimyasal rolü, daha düşük aktivasyon enerjili bir ara bileşik oluşturmaktadır. Bu ara bileşik tepkimeye devam eder ve katalizörle birlikte tepkime ürünlerini verir. Örneğin yüksek bir aktivasyon enerjisine gerek olan ve dolayısıyla yavaş olan $A + B \longrightarrow D$ tepkimesini düşünelim. Bu sisteme bir C katalizörü katıldığı zaman, katalizör A ile düşük aktivasyon enerjisine gerek gösteren ve hızlı olan $A + C \longrightarrow AC$ tepkimesi ile AC ürününü verir, bu ara ürün

yine düşük aktivasyon enerjisine gerek gösteren ve hızlı olan $AC + B \longrightarrow D + C$ tepkimesine göre asıl tepkimeyi verir ve sonunda tepkime hızlandırılmış ve katalizör de aynen bulunmuş olur. Böylece, katalizör bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini azaltır, mertebesini düşürür ve tepkime hızını artırır.



Şekil 1.7. Bir tepkimede aktivasyon enerjisinin katalizör yardımıyla değişimi

Şekil 1.7’de görüldüğü gibi tepkime yolu boyunca katalizör varken bileşimin oluşum hızı katalizörsüz halden daha büyüktür. Eğer ara ürün AC çok kararsız ise C, çok kararlı olanlara oranla katalizör etkisi göstermeyecektir. Bu nedenle AC ara ürününün katalizör etkisi yapabilmesi için yeterli derecede kararlı olması gereklidir.

B) Heterojen Katalizörler

Katalizör tepkimeye giren maddelerle aynı fazda değilse ya da ilave edildiği sistemle heterojen bir faz oluşturursa bu katalizöre heterojen katalizör, yapılan işleme de heterojen kataliz denir. Katalizör tepkimeye giren maddelerle ayrı fazda olduğunda tepkime iki fazın sınır yüzeyinde gerçekleştiğinden, böyle bir tepkimeye yüzey tepkimesi de denilmektedir.

Heterojen tepkimede, yüzey önemli rol oynadığı için, belli sıcaklıktaki tepkime hızı, tepkenlerin basıncına, derişimine, yüzeyin büyüklüğüne ve yüzeyin durumuna bağlıdır. Bu tür tepkimelerdeki katı haldeki katalizör maddesi çok ince toz halinde kullanılır ve yüzeyin büyük olması sağlanır.

Heterojen bir işlem, bir faz sınırında, örneğin bir katı yüzeyinde ortaya çıkar. Eğer aynı tepkime, homojen olarak da gerçekleşebiliyorsa, bu heterojen işlemde heterojen kataliz söz konusudur. İnce bölünmüş nikel katalizör yüzeyleri üzerinde, doymamış organik sıvıların hidrojenasyonu; yüksek molekül ağırlıklı ham petrolü, içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanmak üzere düşük molekül ağırlıklı, uçucu hidrokarbonlara dönüştüren katalitik kraking; fermentasyon ve fizyolojik işlemlerin enzimlerle katalizi, hep heterojen katalizle gerçekleşmektedir.

Heterojen katalizörlerin katıldığı sistemde ayrı faz halinde olmasından dolayı katalizörün spesifik yüzeyinin (birim kütle için yüzey) çok büyük olması ($10-100 \text{ m}^2/\text{g}$) gereklidir. Bunlar, aktif kömür, alümin, silis jeli, doğal silikatlar veya toz halinde bulunan yahut amyant ya da gözenekli yüzeyler üzerinde tanecikli olarak hazırlanmış metal veya metal oksitlerdir. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir.

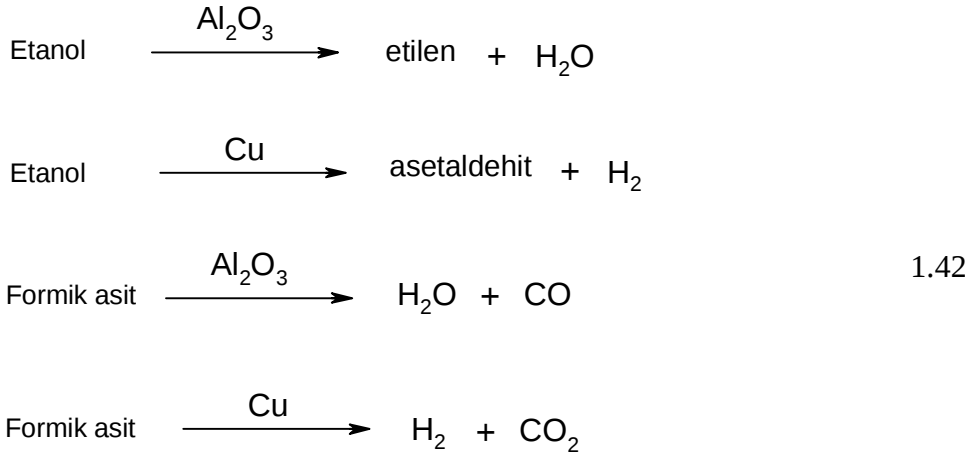
Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörlerinden bazılarını Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , NiO ve Fe_2O_3 şeklinde, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklinde sıralayabiliriz.

Temas yüzeyini artırmak için çoğu katalizörler gözenekli bir katı içerisinde dağıtılır. Katalizör desteği ya da katalizör taşıyıcısı adı verilen bu gözenekli katıların başında killer, silikajel (SiO_2), alumina (Al_2O_3), aktif karbon, zeolitler ve kiselgur gelmektedir. Destek katısı inert olabildiği gibi katalitik etkinliğe katkıda da bulunabilir.

Heterojen katalizin mekanizması, katı yüzeyde tepkenlerin adsorplanmasından ileri gelen bazı etkilere dayanır. Bunları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür:

- 1) Katı yüzeyde tepkenlerin adsorplanması ile yerel bir konsantrasyon artışının olması ve bunun da tepkime hızını artırması,
- 2) Tepken moleküllerinin katı yüzeyinde adsorplanmaları sırasında tepkimenin oluşumuna elverişli biçimde yönelmelerinin sağlanması ve bunun da tepkimeyi kolaylaştırması,
- 3) Adsorpsiyon sonucunda, tepkimeye giren moleküllerin bağlarının zayıflaması ve hatta kopması ve böylece başka moleküllerle tepkimeye girmesinin kolaylaşması,
- 4) Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu bir ara ürün vererek tepkimeyi kolaylaştırması.

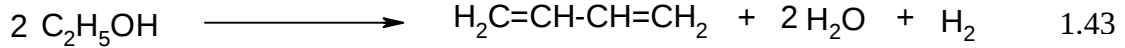
Katalizörler her tepkimeyi katalizleyemediği gibi katalizörler aynı tepkenlerden değişik ürünler oluşmasını da sağlayabilir. Örneğin aşağıda bazı heterojen kataliz tepkimeleri ve katalizöre göre oluşan değişik ürünler gösterilmektedir (eşitlik 1.42):



Katı yüzeyinin kimyasal tepkimeleri katalize etmesi olayı ile ilgilenen ve açıklayan Langmuir olmuştur. Bu açıklamaya göre, adsorbe olan moleküller, katı katalizörün yüzeyinde kimyasal bağlarla tutulurlar. Bu olaya (kimyasal adsorpsiyon) kemisorpsiyon denir. Bir de fiziksel adsorpsiyon vardır ki, burada moleküller yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdırlar. Bu tür adsorpsiyona fizisorpsiyon denir.

C) Karışık Katalizörler

Karışık katalizörler iki farklı tepkime tipinin aynı zamanda olmasını sağlarlar. Örnek olarak 380° da % 72 çinko kromat ve % 28 kaolen içeren bir karışımla bir tek işlemde iki molekül etil alkolün hem dehidratasyonu hem de dehidrojenasyonu ile bütadiene dönüşmesi sağlanabilir (eşitlik 1.43).



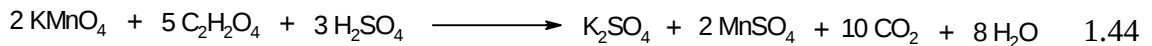
Petrol türevleri sanayinde karışık katalizörler kullanılır. Silika, aluminat veya alumin destekleri üzerine bir metal (platin, nikel,..) yerleştirmek sureti ile elde edilen karışık katalizörlerle hidrokraking veya hidroizomerizasyonla yüksek kaliteli yakıtlar elde edilir.

D) Otokatalizörler

Bir tepkimenin verdiği ürünlerle kendi kendini katalizlemesine otokataliz denir. Bu katalitik etki, katalizörün oluşumu ile gittikçe artar.

Bir tepkimenin kendi ürünü tarafından katalizlenmesi ile meydana gelen otokataliz işleminde, katalizörsüz olarak başlayan tepkime az ölçüde de olsa oluşan ürün tarafından katalizlendiğinden ürünün molaritesi yükseldikçe tepkimenin hızı da yükselmektedir. Eğer tepkimeden oluşacak üründen az bir miktar başlangıçta eklenirse tepkime daha hızlı başlar.

Homojen otokatalize örnek olarak okzalik asidin KMnO_4 ile titrasyonu verilebilir (eşitlik 1.44):



E) Biyolojik Katalizörler

Canlı organizmaların varlığını sağlayan ve 37 °C dolayında oluşan çoğu kimyasal tepkimeler, sayıları pek fazla olan ve enzim veya diastaz ya da çözünen maya

denilen biyolojik katalizörler sayesinde meydana gelebilir. Birer biyokimyasal katalizör olan enzimlerin seçiciliği yüksektir. Bazı enzimler yalnızca bir tepkimeyi, bazıları ise esterlerin hidrolizi gibi yalnızca bir grup tepkimeyi katalizlemektedir. Canlı organizmada yürüyen çok sayıdaki biyokimyasal tepkimeden her biri genellikle değişik enzimler tarafından katalizlenmektedir.

Bir enzime doğru hareket eden bir moleküle substrat denir. Substrat enzime göre çok daha küçük moleküldür. Bu küçük molekül, büyük protein molekülünün yüzeyine bağlanır ve tepkime meydana gelir. Sonra tepkime ürünleri enzimin yüzeyinden ayrılır ve yeni bir molekül enzime bağlanarak tepkimeler tekrarlanır. Enzim molekülünün yüzeyinde tepkimenin meydana geldiği sadece bir veya birkaç nokta vardır. Bu noktalara aktif merkezler denir.

Enzimlerin etkinliği ortamın koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Enzimler amfoter cisimler olduklarından ortamın pH 'sına bağlıdırlar. Yabancı cisimler, elektrolitler ve sıcaklığın enzimlerin aktivitesi üzerine etkisi vardır. İnhibitörler aktif merkezleri yok ettiklerinden dolayı enzim aktivitesini azaltır veya tamamıyla yok ederler.

1.6.4. Katalizör Zehirleri

Bir katalizörün aktivitesini azaltan ve yok eden ya da seçimsel niteliğini etkileyen cisimlere katalizör zehiri denir. Katalizör zehirleri, katalizörün hazırlanması sırasında, tepkenlerin saf olmamalarından, katalizlenen tepkimeye eşlik eden parazit tepkimelerden gelebilir, bu kendi kendine zehirlenme halidir. Kendi kendini zehirleme hali, katalizör yüzeyinin karbon ya da bir katran tabakasıyla kaplandığında rastlanabilir.

1.6.5. Katalizör Kalitesi

İyi bir katalizörün, aktivitesinin yüksek olması, aktivitesinin sabit kaldığı uzun bir ömür süresine sahip olması ve bir çok hallerde spesifik (özgül) ve selektif (seçimsel) olması gerekir. Bir katalizörün aktivitesi, tekrarlanabilen belli koşullarda belli bir tepkime için sağladığı maksimum verimle ölçülür. Katalizörün işi, birim zamanda dönüşen madde miktarının katalizörün hacmine oranıdır.

Bir katalizörün ömründe üç dönem vardır. Birinci dönemde katalizör oluşur ve bu sırada aktivitesi sabit bir değere erişinceye kadar artma veya azalma suretiyle aktivitesi hızla değişir. İkinci dönem aktivitenin sabit kaldığı dönemdir ve bu dönem katalizörün normal ömrüne karşındır. Üçüncü dönemde ise aktivite az ya da çok hızla azalır, buna katalizörün eskimesi denir. Aktivitenin sabit kaldığı dönem katalizörü karakterize eden evredir.

Bir katalizörün spesifikliğı, katalizlenen tepkimelerin tipine ya da reaktifin sterokimyasına bağlıdır. Çeşitli metaller (platin, paladyum, nikel, demir, bakır, v.b.) hidrojenasyon, yükseltgenme ve daha genel olarak yükseltgenme-indirgenme tepkimelerini katalizler. Bir diğer spesifik özellik diyastazlarda gözlenir ve her bir diyastazın kendisine özgü katalizleme biçimi vardır.

Bir katalizörün selektifliğı, bir kimyasal sistemin her biri serbest entalpinin serbest azalmasına karşın değişim biçimleri söz konusu olduğunda kendini gösterir. Bu çeşitli tepkimeler birlikte meydana gelebilirler, bir katalizör bütün bu olasılıkla tepkimelerden birinin oluşumunu sağlarsa, o katalizöre selektif katalizör denir.

1.6.6. Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar

Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar şu şekilde sıralanabilir:

a) Homojen katalizörlerde koşullar sağlanırsa seçicilik artar. Özellikle asimetrik sentezlerde homojen katalizörler önemlidir. Heterojen katalizörlerle asimetrik sentez çok zordur.

b) Heterojen katalizörler seçimli (selektif) değildir ve genellikle karışım verirler. Bununla birlikte büyük çaplı üretimlerde (örneğin NH_3 ve MeOH üretiminde), heterojen katalizör kullanılmaktadır. Polietilen ve polipropilen için kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri her iki sınıftan sayılabilir.

c) Aynı fazda gerçekleşen tepkime homojen katalizörlerle olur. Asit-baz katalizli tepkimeler de homojen fazda gerçekleşir.

d) Heterojen katalizörler ortamdan kolayca ayrılabilir. Örneğin süzülerek ayrılabilir. Homojen katalizörleri ise geri kazanmak zordur, özel koşullar gerektirir.

Spesifik organik sentezlerde homojen katalizörler kullanılır. Katalizörün homojen ya da heterojen olduğunu anlamak için tepkime gerçekleştirilir, ürün elde edilir, tekrar aynı koşullarda ortama metalik Hg eklenir, eğer ürün oluşmazsa katalizör civa ile zehirlendiğinden dolayı tepkime veremez ve katalizörün heterojen katalizör olduğu belirlenir. Eğer sonuçta yine ürün elde edilirse katalizör homojen katalizördür, çünkü homojen katalizör civa ile etkilenmez.

1.7. Mikrodalga Teorisi

Elektromagnetik spektrumda, mikrodalga ışıma infrared ışıma ve radyo dalgaları arasında yer alır. Mikrodalgaların dalga boyu 1mm-1m arasındadır ve bu da 0.3 ve 300 GHz frekansa karşılık gelir.

Uzun zamandır mikrodalgalar maddeleri ısıtmak için kullanılmaktadır. Aslında gıdaların ısıtılması için mikrodalgaların kullanılması 50 yıldan fazlaya dayanır. Kısa tepkime süresi ve tepkime aralığının genişlemesi mikrodalga destekli organik sentezlerin kullanımını artırmıştır.

Elektromagnetik ışınlar mikrodalga ışınlarını elektrik ve magnetik alan bileşenleri olmak üzere ikiye ayırır. Dielektrik ısıtma olayından ilk bileşen sorumludur ve bunu iki önemli mekanizma üzerinden gerçekleştirir [89].

1. Dipolar Polarizasyon Mekanizması

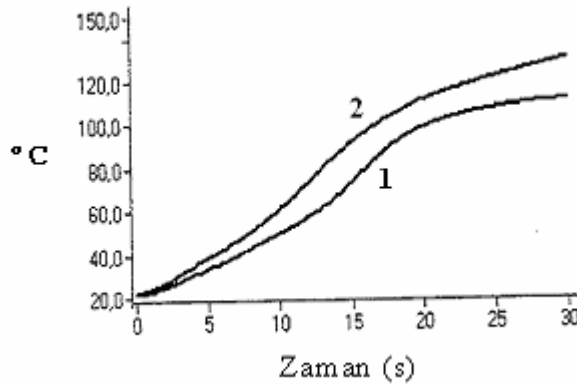
Matriksle, elektrik alan elemanlarının etkileşmelerinden biri, dipolar polarizasyon olarak adlandırılır. Mikrodalga ışınları verilen bir maddenin ısınması için su molekülünün sahip olduğu gibi bir dipol momente sahip olması gerekir. Bir dipol dış elektrik alanlara duyarlıdır ve dönme hareketi yaparak alanla kendi kendini düzenlemeye yeltenir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Salınan bir elektrik alan ile düzenlenmeye çalışan dipolar moleküller.

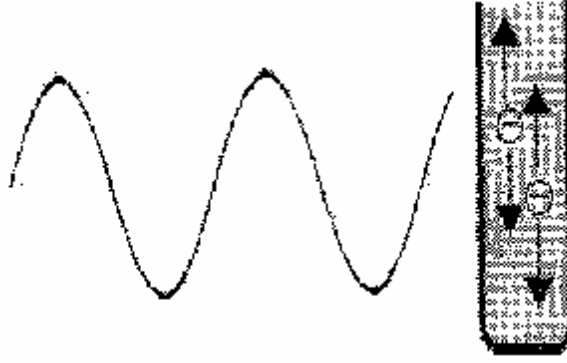
2. İletme Mekanizması

Eğer damıtık su ve musluk suyu içeren iki örnek sabit bir güç ve sabit bir zamanda mikrodalga ısıtılmasına maruz bırakılırsa, musluk suyu bulunan örnekte son sıcaklığın daha yüksek olduğu görülür (Şekil 1.9). Bu olay, örnekle elektrik alan bileşiminin ikinci büyük etkileşimiyle oluşan iletme mekanizmasıdır. İyon veya bir hidrojen bağlı gruplu izole bir iyon içeren bir çözeltideki iyonlar bir elektrik alanın etkisi altında çözelti içerisine hareket edecektir ve çarpışmanın artmasıyla harcanan enerji, kinetik enerjinin ısıya dönüşmesini sağlayacaktır.



Şekil 1.9. Damıtık ve musluk suyunun 150 W mikrodalga radyasyonundaki sıcaklık artışları (1= Damıtık su, 2= Muskuk suyu).

Bu olay elektrik alanla örneğin birbirini etkilemesinde ikinci önemli mekanizma olan iletme mekanizmasıdır. Bir çözücü iyonlar ya da hidrojen bağları oluşturmuş tek izole bir iyon içeriyorsa bu iyonlar elektrik alanın etkisiyle çözücü içerisinde hareket edecektir ve sonuçta çarpışma oranı artacağından enerji harcanacak ve kinetik enerji ısıya dönüşecektir (Şekil 1.10).



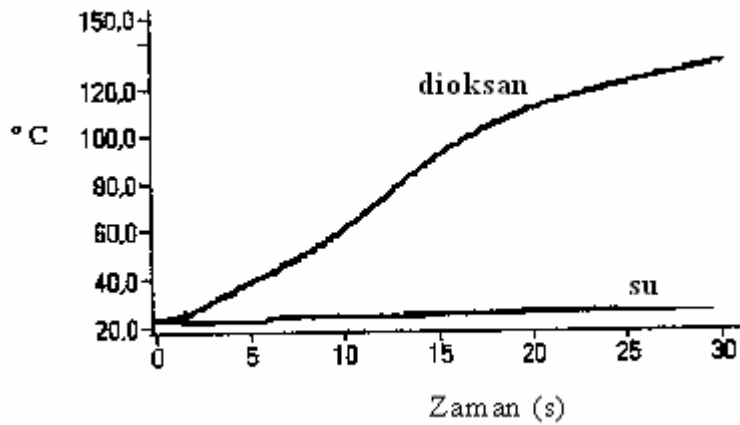
Şekil 1.10. Bir çözücüdeki yüklü parçacıkların uygulanan elektrik alanı takip etmesi.

İletme mekanizması dipolar mekanizmasından çok daha güçlü mekanizmadır.

1.7.1. Açı Kaybı

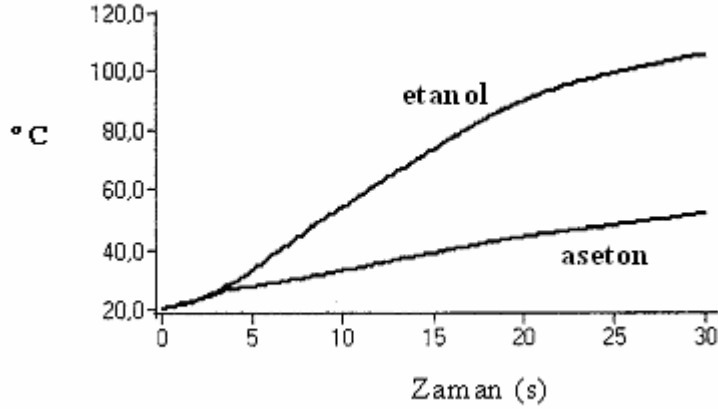
Mikrodalga ısıtması için polar çözücüler ya da iyonlara ihtiyaç duyulur. Farklı çözücüler için mikrodalga ısıtma etkisi farklı olmaktadır.

Dielektrik polarizasyonu başlıca dipollerin uygulanan bir elektrik alanda yeniden yönlenimine bağlıdır. Daha polar bir çözücü mikrodalga ışınını daha kolaylıkla absorbe eder ve daha yüksek sıcaklık meydana gelir. Bu olay dioksana karşı suyun durumunda gözlenmiştir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. 150 W mikrodalga radyasyonunda dioksan ve suyun sıcaklık artışları.

Eğer aseton ($\epsilon' = 21$) ve etanol ($\epsilon' = 24$) gibi dielektrik sabitleri karşılaştırılabilir iki çözücü, ϵ' , (Çizelge 1.2) aynı ısınlama gücü ve aynı sürede ısıtılırsa, dielektrik sabiti büyük olan etanolün son sıcaklığının asetonunkinden çok daha yüksek olacaktır. (Şekil 1.12)



Şekil 1.12. 150 W mikrodalga radyasyonunda etanol ve asetonun sıcaklık artışları.

Farklı çözücülerin mikrodalga ışınlarını ısıya dönüştürme kabiliyetlerinin karşılaştırılmalarında, onların mikrodalga enerjisini absorbe edebilme ve absorbe ettikleri enerjiyi ısıya dönüştürebilme yetenekleri dikkate alınmalıdır. Bu faktörler kayıp açının (δ) tanjantıyla ifade edilir (eşitlik 1.45).

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad 1.45$$

Burada, ϵ'' elektromagnetik ışının ısıya dönüştürülme etkinliğini gösteren dielektrik kayıpları, ϵ' ise elektrik alanda moleküllerin polarizlenebilme yeteneğini belirten dielektrik sabitidir. Yüksek kayıp faktörlü malzemeler mikrodalga enerjisiyle kolaylıkla ısıtılabilir. Bazı çözücülerin dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri çizelge 1.2’de görülmektedir.

Çizelge 1.2. Bazı çözücüler için dielektrik sabitleri ve kayıp faktörleri ($\tan \delta$).

Çözücü	ϵ'	$\tan \delta$ (2.45 GHz)
diklormetan	9.1	0.042
tetrahidrofuran	7.6	0.047
aseton	21	0.054
etil asetat	6.0	0.059
asetonitril	38	0.062
kloroform	4.8	0.091
su	80	0.12
dimetilformamit	37	0.16
asetik asit	6.1	0.17
metanol	33	0.66
dimetil sülfoksit	47	0.82
etanol	24	0.94
etilen glikol	38	1.17

Bu çizelgeden de görüldüğü gibi etanol mikrodalga ışınını daha iyi absorbe eder ve sonuç olarak daha hızlı bir sıcaklık artışı meydana gelir.

1.7.2. Süper Isıtma Etkisi

Durulma zamanı (τ), elektrik alan kapatıldığında bir molekülün % 36.8'nin orijinal konuma gelmesi için geçen süre olarak tanımlanır. Durulma zamanı sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık arttıkça azalır. Hem ϵ' ve hem de ϵ'' τ 'ya bağlı olduğu için bir çözücünün mikrodalga enerjisini ısıya dönüştürebilmesi yalnızca frekansa değil aynı zamanda sıcaklığa bağlıdır.

Bir organik çözücünün durulma zamanı >65 ps ve 2.45 GHz frekansında ışınlı etkileşmişse sıcaklıkla artan bir kayıp tanjanta sahip olacaktır. Bu çözücülerin ısıtma oranı mikrodalga dielektrik ısıtması esnasında artacaktır. Bu olay süper ısıtma olarak tanımlanır ve çözücülerin kaynama noktaları alışılmış değerlerden 26°C daha yükseğe çıkar. Saf bir çözücünde mikrodalga ışını uygulandığı sürece yüksek kaynama noktası sürdürür.

1.7.3. Mikrodalga Işınlarnının Kimyasal Tepkimeleri Hızlandırması

Mikrodalga destekli organik sentezlerin kullanılmasının temel avantajı daha kısa tepkime süresidir. Tepkime hızı Arrhenius eşitliği (eşitlik 1.46) ile tarif edilebilir.

$$K = A \cdot e^{-\Delta G/RT} \quad 1.46$$

Eşitlik gözönüne alındığında kimyasal bir tepkime hızının artması için temelde iki yol vardır. İlki, tepkime yüzeyinde moleküllerin titreşim frekansları ve moleküler hareketliliğine bağlı olan A (Arrhenius frekans faktörü) faktörü, diğeri Gibbs serbest enerji olan ΔG 'dir. Mikrodalga ışınlama serbest aktivasyon enerjisini eksponansiyel olarak değişimine neden olur. Mikrodalga ısıtma, diğeri ısıtma teknikleriyle kolayca ulaşılamayacak ısı profiline çok hızlı bir şekilde ulaşır.

1.7.4. Mikrodalga Destekli Geçiş Metal Katalizli C-C Bağ Oluşumları

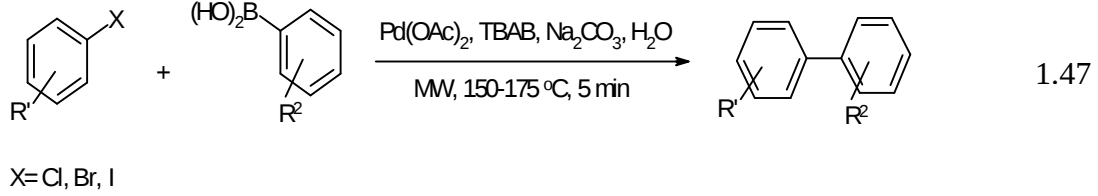
Homojen geçiş metal katalizli tepkimeler mikrodalga destekli organik sentezlerde en önemli ve en iyi çalışılan tepkime tiplerinden biridir.

Geçiş metal katalizli karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri genellikle geri soğutucu altında kaynatma ve inert atmosfer gerektiren koşullarda alışılmış ısıtma ile saatler ve günlere ihtiyaç vardır. Hallberg, Larhed'in araştırma grupları ve diğeri geçen birkaç yıldan fazladır çoğu inert atmosfersiz durumlarda mikrodalga ısıtması ile gerçekleşen birçok tepkime göstermişlerdir [90].

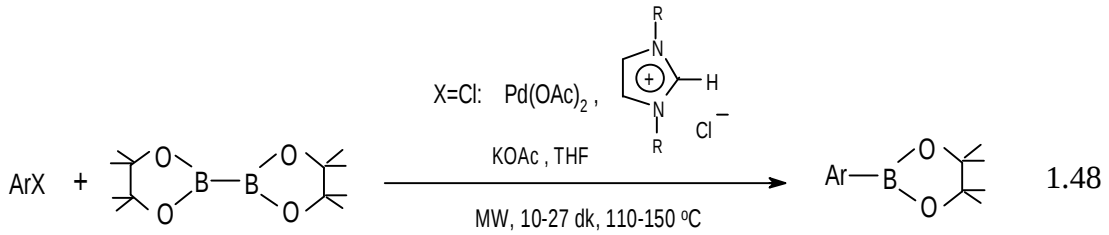
1.7.4.1. Suzuki Tepkimeleri

Suzuki kimyasındaki önemli bir gelişme Suzuki eşleşmelerinde mikrodalga ısıtması ile bağlanmada çözücü olarak su kullanılmasıdır [91-95]. Su ucuz, kolay elde edilebilir, zehirli ve patlayıcı olmayan özellikleriyle organik sentezlerde kullanım için bir çözücünün sahip olduğu avantajlara sahiptir. Su yüksek kayıp faktöre ($\tan \delta = 0.123$) sahiptir ve mikrodalga sentezleri için ulaşılabilir yüksek sıcaklık alanlarında çok yararlı bir çözücüdür.

Leadbeater ve Marco, aril halojenürler ile aril boronik asitlerin ligantsız palladyum katalizli sulu ortamdaki Suzuki eşleşmesinin çok hızlı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir (eşitlik 1.47) [91].



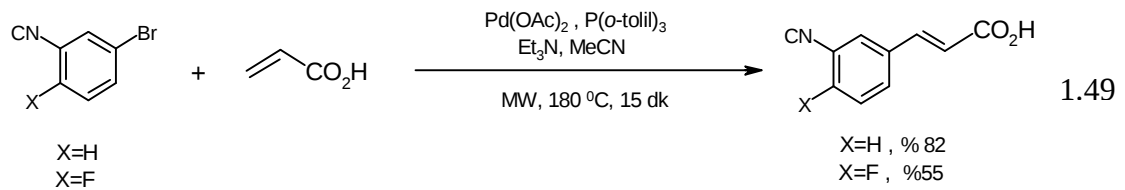
2002’de Fürstner ve Seidel aril klorürler ve bis(pinakol)borandan pinakol aril boronatların sentezinde Pd(OAc)₂ ve imidazolyum klorürden tepkime ortamında oluşturulan Pd katalizörü kullanmışlardır (eşitlik 1.48) [96].



1.7.4.2. Heck Tepkimeleri

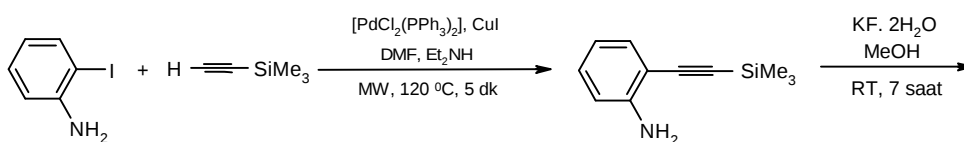
1996 yılında mikrodalga destekli organik sentezlerle Heck tepkimeleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve alışılmış geri soğutucu altında ısıtma şartlarında birkaç saat süren tepkime süreleri beş dakikalara kadar düşürülmüştür [97].

Mikrodalga destekli Heck tepkimelerinin ilk örnekleri Larhed tarafından verilmiştir [98]. Standart bir Heck tepkime örneği eşitlik 1.49’da görülmektedir. Burada aril bromürlerle akrilik asitten sinamik asidin oluşma tepkimesi görülmektedir [99].

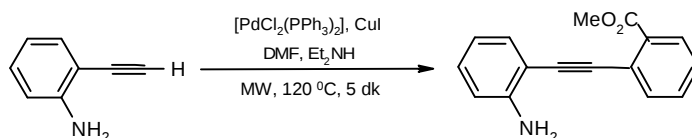


1.7.4.3. Sonogashira Tepkimeleri

Aril ve vinil halojenürler ile uç asetilenlerin palladyum/bakır katalizli eşleşme tepkimesi olan Sonogashira tepkimesi asimetrik alkinlerin hazırlanması için genel ve güvenilir bir metot olarak çok popülerdir [100]. Kontrollü şartlar altında mikrodalga destekli Sonogashira tepkimeleri için genel protokol ilk olarak 2001’de Erdélyi ve Gogoll tarafından rapor edilmiştir [101]. Aril iyodürler, bromürler, klorürler ve triflatların eşleşmesi için tipik tepkime koşulları çözücü olarak DMF, baz olarak dietilamin ve CuI ilavesiyle katalizör olarak $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ şeklindedir. Gogoll ve arkadaşları daha sonra amino ester sentezi için hızlı birbiri ardınca gelen Sonogashira tepkimelerinde bu protokolleri kullanmışlardır (eşitlik 1.50) [102].

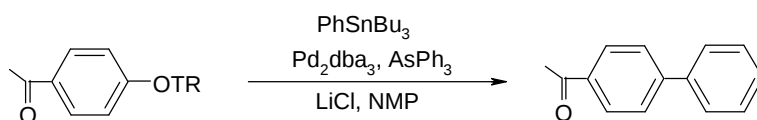


1.50



1.7.4.4. Stille, Negishi ve Kumada Tepkimeleri

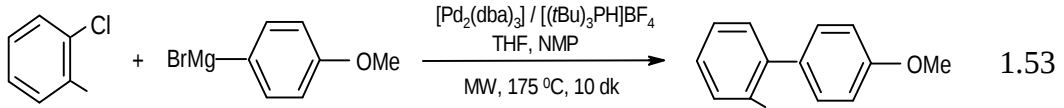
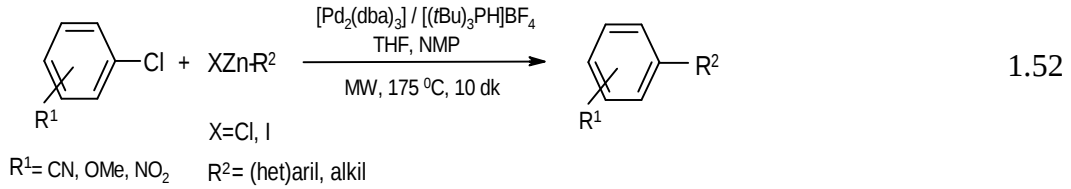
Stille tepkimesi, Suzuki çapraz eşleşme tepkimelerine benzer ancak bu tepkimede boronik asit yerine alkilkalay reaktifleri eşleşme partneri olarak kullanılır (eşitlik 1.51). Organokalay içeren mikrodalga destekli Stille tepkimeleri ile ilgili 2002 yılında bir derleme yapılmıştır [98].



1.51

Mikrodalga şartları altındaki Negishi (organoçinko reaktifleri) ve Kumada (organomagnezyum reaktifleri) çapraz-eşleşme tepkimeleri ile ilgili bilgiler sınırlıdır.

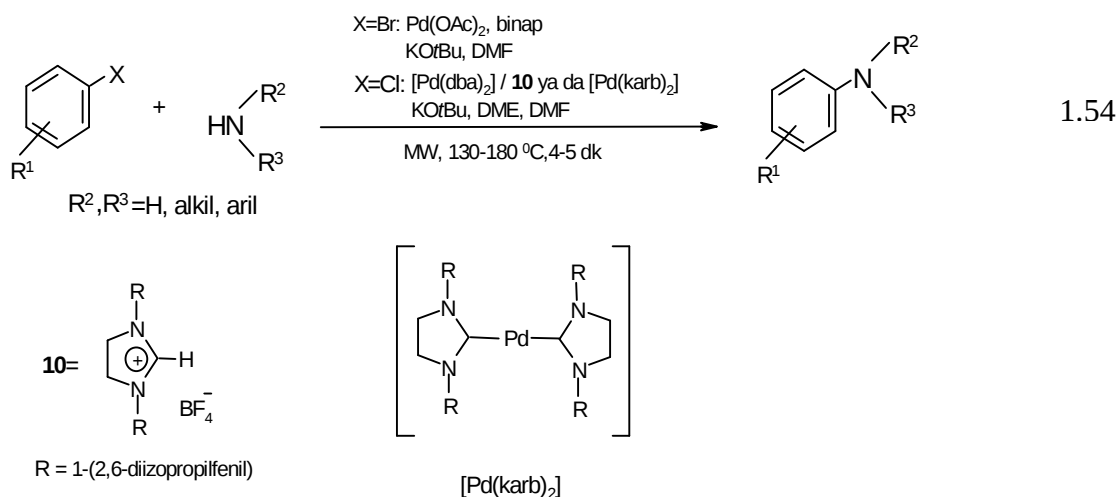
Aktive edilmemiş aril klorürlerin yüksek hızda mikrodalga destekli Negishi ve Kumada eşleşme tepkimeleri son zamanlarda rapor edilmiştir (eşitlik 1.52 ve 1.53) [103]. Hem aril organoçinko klorürler ve hem de iyodürlerle başarılı Negishi ve Kumada eşleşmeleri gözlenmiştir.



1.7.4.5. Buchwald-Hartwig Tepkimeleri

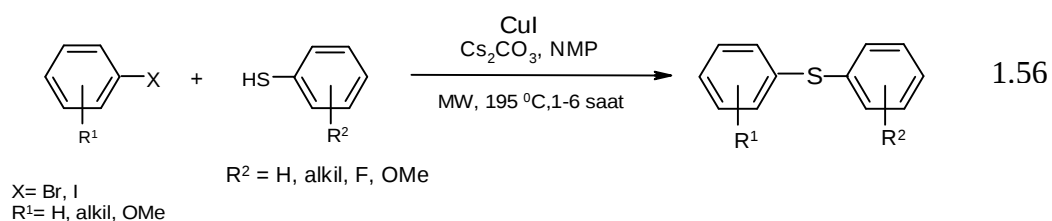
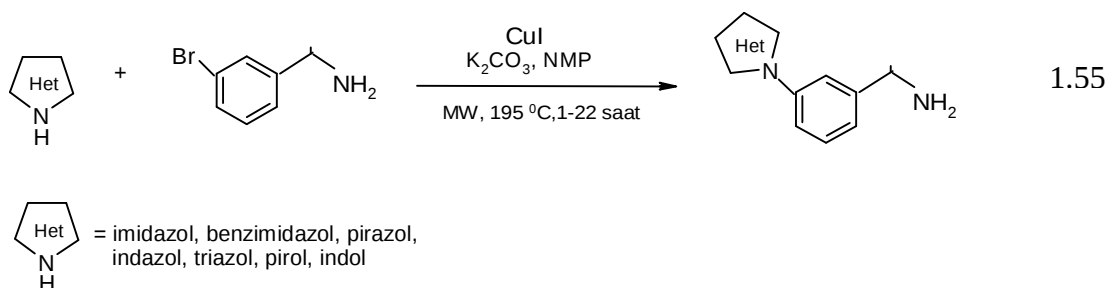
Buchwald [104] ve Hartwig'in [105] araştırma grupları C-O ve C-N bağ oluşumu için palladyum merkezli yararlı metotlar geliştirdiler. Bu arilasyonlar son yıllarda çok popülerdir.

2002'de Alterman ve arkadaşları ilk kez yüksek hızda mikrodalga ısıtma kontrollü Buchwald-Hartwig aminasyonlarını tarif ettiler (eşitlik 1.54). En iyi sonuçlar ligand olarak 2,2'-bis(difenilfosfanil)-1,1'-binaftil (binap) ve katalizör öncülü olarak % 5 mol Pd(OAc)₂ kullanılarak DMF içerisinde inert atmosfer kullanılmaksızın alınmıştır. Bu yöntem hem elektronca zengin hem de elektronca fakir aril bromürler için yüksek verimler elde etmede kullanılmıştır. Caddick ve arkadaşları elektronca zengin aril klorürlerin aminasyonu için Pd-N-heterosiklik karben (NHC) komplekslerini ya da tepkime ortamında oluşturulan palladyum/imidazolyum tuz komplekslerini kullanmışlardır [106].



1.7.4.6. Ullmann Kondenzasyon Tepkimeleri

Ullmann ve ilgili kondenzasyon tepkimeleri ile ilgili literatür incelendiğinde bakır merkezli C-N, C-O ve C-S bağ oluşum şekillerinin önemi ve popüleritesi artmaktadır [107]. Eşitlik 1.55 ve 1.56'da mikrodalga destekli Ullmann tipi kondenzasyonlara ait iki örnek görülmektedir.



1.8. Çalışmanın Amacı

Artan dünya nüfusuna karşılık yeryüzündeki kullanılabilir alanlar ve hammadde kaynakları değişmemektedir. Bu nedenle hammaddelerin ılıman şartlarda, yüksek verimlerle ve çevre dostu yöntemlerle ürünlere dönüştürülmesi son derece önemli olmaktadır. Bunun için etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Benzimidazol türevleri içeren organometalik bileşiklerin birçok tepkimede etkin katalizör oldukları bilinmektedir. Buradan hareketle katalitik etkili olabileceği düşünülen benzimidazol tuzlarının in situ Pd kompleksleri hazırlanarak, mikrodalga destekli katalitik özelliklerinin bir seri tepkimede incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, Suzuki ve Heck tipi C-C bağ oluşum tepkimeleri ile halka kapama tepkimelerinde benzimidazol tuzu içeren katalitik sistemin etkinliğinin mikrodalga varlığında araştırılması planlanmıştır. Ayrıca mikrodalga'nın bu katalitik tepkimelere etkisini ortaya çıkarmak amacıyla mikrodalga olmaksızın bazı tepkimelerin denenmesi de planlanmıştır. Benzimidazol türevinin metal bileşiği olmaksızın yani sadece ligant olarak mikrodalga yardımıyla katalitik etki gösterip göstermediğinin ortaya çıkarılması da amaçlar arasındadır.

Bu nedenle bu çalışmada;

- a) Benzimidazollerin sentezlenmesi,
- b) Sentezlenen benzimidazollerden oluşan katalitik sistemin, değişik tepkimelerdeki katalitik özelliklerinin mikrodalga varlığında ve mikrodalga olmaksızın belirlenmesi,
- c) Seçilen tepkimelerde benzimidazol türevi kullanmaksızın mikrodalga etkisinin araştırılması,
- d) Sentezlenen benzimidazol tuzlarının yapılarının ^1H -NMR, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR, FT-IR spektroskopi yöntemleri ve elementel analiz, e.n. vb. gibi yöntemlerden yararlanılarak aydınlatılması,
- e) GC, GC-MS tekniklerinden yararlanılarak elde edilen katalitik verilerin literatür bilgileri ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasallardan; fenilboronik asit, 4-iyotanol, 4-kloranol, 4-klortoluen, sezyum karbonat, paladyum asetat, DMF, K₂CO₃, KOH, DMSO-d₆ ve silikajel Merck firmasından satın alındı. 1-(2-Kloretil)-4-metoksibenzen, N-(2-kloretil)morfolin hidroklorür, 1-(2-kloretil)piperidin hidroklorür ve benzil klorür Acros firmasından satın alındı. 4-Bromasetofenon, 4-klorbenzaldehit, iyotbenzen, alil bromür ve stiren Fluka firmasından satın alındı. 3-Formil-4-metoksifenilboronik asit, 2-feniletil bromür ve krotil bromür Aldrich firmasından satın alındı. 4-Kloranilin, 4-kloranol ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzen Alfa Aesar firmasından satın alındı. Etil asetat Riedel-de Haën firmasından, *n*-hekzan Carlo Erba firmasından satın alındı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik ve diğer yöntemlerle aydınlatıldı.

¹H-NMR (300 MHz) ve {¹H}-¹³C-NMR (75 MHz) spektrumları, Bruker DPX-300 yüksek performans dijital FT-NMR (Bruker WM 360, Bruker Instruments, Billerica USA) spektrofotometresi kullanılarak alındı. Elementel analizler ise LECO CHNS-932 cihazı ile alındı. Katalitik aktivite belirlemeleri Agilent Technologies 6890 N Network GC System ve Agilent Technologies 5973 İnert Mass Selective Detector GC/MS cihazı ile yapıldı. Kütle spektrumları Agilent 1100 serisi LC/MSD SL cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında yaptırıldı.

2.2. Yöntem

Benzimidazoller, KOH, alkol ve uygun alkil halojenürler kullanılarak *N*-süstitüye benzimidazoller elde edilmiştir. *N*-süstitüye benzimidazol bileşiklerini de uygun alkil halojenürlerle etkileştirilerek benzimidazolyum tuzları hazırlanmıştır

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde sentezlenen bileşiklere ait tepkimeler ile katalitik tepkime şartları yer almaktadır. Sentezlenen benzimidazol tuzlarından 9 tanesi literatür yöntemlerine göre diğer 16 tanesi bu çalışmada ilk kez sentezlenerek katalitik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, sentezlenen bu tuzlar Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında katalizör öncülü olarak kullanılmıştır. Bu tuzların katalitik sistemdeki aktiviteleri, Suzuki, Heck ve halka kapama tepkimelerinde incelenerek belirlenmiştir.

3.1. Literatür Yöntemlerine Göre Sentezlenen Bileşikler

Literatür yöntemlerine göre sentezlenen bileşikler Romen rakamı ile sentezlenen yeni bileşikler ise normal rakamlarla koyu punto ile verilmiştir.

3.1.1. Benzimidazol Sentezi

o-Fenilendiamin (27 g ; 25 mmol) 250 mL'lik balona konuldu. Üzerine % 90'lık formik asit (16 mL; 34 mmol) eklendi. 100° C'de 2 saat tutuldu. Karışım soğutulduktan sonra % 10' luk NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi. Ham benzimidazol 25 mL soğuk su ile yıkanarak 400 mL kaynar su içinde çözündü ve üzerine 2 g aktif kömür eklenerek 15 dk ısıtılarak karıştırıldı. Aktif kömür tromp yardımıyla süzülde ve süzüntüden benzimidazol kristallendirildi. Ayrılan kristaller süzölerek alındı ve 25 mL soğuk su ile yıkanarak kurutuldu [108]. Verim: 25 g % 88 e.n: 171-172 °C

3.1.2. 1-Benzil-3-metilbenzimidazolyum iyodür (I) Sentezi

Benzimidazol (1.18 g, 10 mmol) ve KOH (0.56 g, 10 mmol) 10 mL etanol içerisinde karıştırıldı ve çözeltiye benzil klorür (1.14 mL, 10 mmol) ilave edildi. Çözelti geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldı. Sonra çözelti soğutuldu ve çözölde uzaklaştırıldı. Elde edilen 1-benzilbenzimidazol (1.5 g, 7 mmol) ve metil iyodür (0.44 mL, 7 mmol) 4 mL DMF içerisinde 2 saat ısıtıldı. Karışım soğutulup, çözölde uzaklaştırıldı ve alkol/DMF karışımından kristallendirildi [109]. Verim: 1.74 g, % 69

3.1.3. 1-Benzil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (II) Sentezi

1-Benzil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür bileşığı 1-benzilbenzimidazol (1.6 g, 8 mmol) ve 1-brom-2-feniletan (1.09 mL, 8 mmol) alınarak I bileşığıne benzer şekilde sentezlenmiştir [110]. Verim: 2.17 g, % 72

3.1.4. 1-Benzil-3-[2-(4-metoksifenil)etil]benzimidazolyum klorür (III) Sentezi

1-Benzil-3-[2-(4-metoksifenil)etil]benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.59 g, 8 mmol) ve 1-(2-kloretil)-4-metoksibenzen (1.2 mL, 8 mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.96 g, % 68

3.1.5. 1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (IV) Sentezi

1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür bileşiği 1-(3-fenilpropil)benzimidazol (1.7 g , 7 mmol) ve 1-brom-3-fenilpropan (3.04 mL 7 mmol) DMF içerisinde 4 saat kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (1:5) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi [111]. Verim: 3.31 g, % 76

3.1.6. 1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür (V) Sentezi

1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür bileşiği benzimidazol (1.18 g , 10 mmol) ve benzil klorür (2.3 mL, 20 mmol) 100 mL'lik bir balon içerisinde konularak geri soğutucu altında 170-175 °C civarında 2 saat ısıtıldı. Isıtılan bu karışım soğutulduğunda beyaz renkli katı ayrıldı. Ayrılan bu katı gerisoğutucu altında eter (40 mL) de ısıtılıp çözüldü ve soğutularak kristallendirildi [112]. Verim: 2.5 g, % 76

3.1.7. 1-Benzil-3-[2-(piperidinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür (VI) Sentezi

1-Benzil-3-[2-(piperidinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.61 g, 8 mmol) ve 1-(2-kloretil)piperidinyum hidroklorür alınarak(1.47 g, 8 mmol) I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [113]. Verim: 1.76 g, % 64

3.1.8. 1-Benzil-3-[2-(morfolinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür (VII) Sentezi

1-Benzil-3-[2-(morfolinyum klorür)etil]benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.53 g, 7 mmol) ve 1-(2-kloretil)piperidinyum hidroklorür (1.3 g, 7

mmol) alınarak **I** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.87 g, % 71

3.1.9. 1,3-Di[2-(4-metoksifenil)etil]benzimidazolyum klorür (VIII) Sentezi

1,3-Di-[2-(4-metoksifenil)etil]benzimidazolyum klorür bileşiği benzimidazol (1.18 g, 10 mmol) ve 1-(2-kloretil)-4-metoksibenzen (3.03 mL, 20 mmol) alınarak **V** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.57 g, % 61

3.1.10. 1-Benzil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (IX) Sentezi

1-Benzil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.6 g, 8 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.3 g, 8 mmol) alınarak **I** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.96 g, % 68

3.2. Bu Çalışmada Sentezlenerek Karakterize Edilen Yeni Bileşikler

3.2.1. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) Sentezi

1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.6 g, 8 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (1.06 g, 8 mmol) alınarak 4 mL DMF içerisinde 2 saat ısıtıldı. Karışım soğutulup, çözücü uzaklaştırıldı ve alkol/DMF karışımından kristallendirildi. Verim: 1.70 g, % 65; e.n.: 209-210 °C

3.2.2. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) Sentezi

1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiği 5-metil-1-benzil benzimidazol (1.5 g, 7 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (0.9 g, 7 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.62 g, % 68; e.n.: 178-179 °C

3.2.3. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (3) Sentezi

1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol (1.5 g, 7 mmol) ve 2-klormetilfuran (1.0 g, 8 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.68 g, % 72; e.n.: 211-212 °C

3.2.4. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (4) Sentezi

1-Benzil-3-(2-furilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğı 5(6)-metil-1-benzil benzimidazol (1.7 g, 8 mmol) ve 2-klormetilfuran (0.9 g, 8 mmol) alınarak **1** bileşiğıne benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.84 g, % 71

3.2.5. 1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) Sentezi

1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğı benzimidazol (1.18 g , 10 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (2.65 g, 20 mmol) alınarak 4 mL DMF içerisinde 2 saat ısıtıldı. Karışım soğutulup, çözücü uzaklaştırıldı ve alkol/DMF karışımından kristallendirildi. Verim: 2.7 g, % 78; e.n.: 209-210 °C

3.2.6. 5(6)-Metil- 1,3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (6) Sentezi

5(6)-Metil-1,3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğı 5(6)-metilbenzimidazol (1.32 g, 10 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (2.65 g, 20 mmol) alınarak **5** bileşiğıne benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.5 g, % 69; e.n.: 181-182 °C

3.2.7. 3-(2-Tiyenilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür (7) Sentezi

3-(2-Tiyenilmetil)1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür bileşiğı 1-(*p*-ksilil)benzimidazol (1.7 g , 8 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (1.06 g, 8 mmol) alınarak **1** bileşiğıne benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.84 g, % 68; e.n.: 196-197 °C

3.2.8. 1-Alil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (8) Sentezi

1-Alil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğı (1.6 g, 10 mmol) 1-alilbenzimidazol (1.6 g, 10 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (1.3 g, 10 mmol) alınarak **1** bileşiğıne benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.23 g, % 76; e.n.: 197-198 °C

3.2.9. 1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (9) Sentezi

1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-alilbenzimidazol (1.5 g, 9 mmol) ve 2-klormetilfuran (1.04 g, 9 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.95 g, % 75; e.n.: 183-184 °C

3.2.10. 1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) Sentezi

1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-krotilbenzimidazol (1.6 g, 9 mmol) ve 2-klormetilfuran (1.1 g, 9 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.95 g, % 73; e.n.: 203-204 °C

3.2.11. 3-(2-Furilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür (11) Sentezi

3-(2-Furilmetil)-1-(*p*-ksilil)-benzimidazolyum klorür bileşiği 1-(*p*-ksilil)benzimidazol (1.6 g, 7 mmol) ve 2-klormetilfuran (0.9 g, 7 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.96 g, % 81; e.n.: 187-188 °C

3.2.12. 1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (12) Sentezi

1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği benzimidazol (1.18 g, 10 mmol) ve 2-klormetilfuran (2.3 g, 20 mmol) alınarak **5** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.5 g, % 69; e.n.: 215-216 °C

3.2.13. 1-(2-Furilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (13) Sentezi

1-(2-Furilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (1.8 g, 7 mmol) ve 2-klormetilfuran (0.9 g, 7 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.7 g, % 65

3.2.14. 1-(2-Tiyenilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14)

Sentezi

1-(2-Tiyenilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (2.0 g, 8 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (1.19 g, 8 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.08 g, % 68

3.2.15. 1-(*p*-Klorbenzil)- 3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (15) Sentezi

1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği *p*-klorbenzilbenzimidazol (1.8 g, 7 mmol) ve 2-klormetilfuran (0.9 g, 7 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 2.02 g, % 76; e.n.: 194-195 °C

3.2.16. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (16) Sentezi

1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiği *p*-klorbenzilbenzimidazol (1.9 g, 8 mmol) ve 2-klormetiltiyofen (1.19 g, 8 mmol) alınarak **1** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir . Verim: 1.8 g, % 61; e.n.: 184-185 °C

3.3. Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimeler

3.3.1. Suzuki Eşleşme Tepkimeleri

Sentezlenen tuzların Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Tepkime % 1.5 mmol Pd(OAc)₂, % 3 mmol benzimidazol tuzu, 1 mmol aril klorür, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga cihazında (145 °C, 400 W, 5 dk) gerçekleştirildi. Tepkime sonunda oluşan ürün, etil asetat/hekzan karışımında silikajel kolondan süzülerek saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3.3.1.1. 3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-kloranisol, DBU ve Pd(OAc)₂'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi

Bu çalışmada 1 mmol 3-formil-4-metoksifenilboronik asit, 1 mmol 4-kloranisol, baz olarak 1 mmol DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en), 1 mg Pd(OAc)₂ H₂O/EtOH (1/1) çözücü karışımı içerisinde mikrodalga cihazında (150 °C, 400 W, 10

dk) tepkimeye sokuldu. Tepkime sonucunda oluşan katı ürün NMR ile karakterize edildi. Verim: % 75.

3.3.1.2. 3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-bromasetofenon, DBU ve Pd(OAc)₂'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi

Bu çalışmada da 1 mmol 3-formil-4-metoksifenilboronik asit, 1 mmol 4-bromasetofenon, baz olarak 1 mmol DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en), 1 mg Pd(OAc)₂ H₂O/EtOH (1/1) çözücü karışımı içerisinde mikrodalga cihazında (150 °C, 400 W, 10 dk) etkileştirilmiştir. Tepkime sonucunda oluşan katı ürün NMR ile karakterize edildi. Verim: % 88.

3.3.2. Heck Eşleşme Tepkimeleri

Sentezlenen tuzların Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Tepkime % 1.5 mmol Pd(OAc)₂, % 3 mmol benzimidazol tuzu, 1 mmol aril klorür, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga cihazında (145 °C, 400 W, 5 dk) gerçekleştirildi. Tepkime sonunda oluşan ürün, etil asetat/hekzan karışımında silikajel kolondan süzülerek saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3.3.3. Halka Kapama Tepkimeleri

(Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol (4.80 mmol; 0.5 mL), benzimidazol tuzu (0.14 mmol; 0.056 g), Pd(OAc)₂ (0.14 mmol; 0.03 g), K₂CO₃ (0.01 g) alınarak MeCN (3 mL) içerisinde mikrodalga cihazında (120 °C, 400 W, 30 dk) etkileştirilmiştir. Tepkime sonunda oluşan ürün etil asetat/hekzan karışımında silikajel kolondan süzülerek saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3.3.4. Katalizör Kullanmaksızın Suzuki ve Heck Eşleşme Tepkimelerinde Mikrodalğanın Etkisi

Suzuki tepkimesi, 1 mmol aril bromür, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ alınarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga cihazında (145 °C, 400 W,

5 dk) tepkimeye sokuldu. Tepkime sonunda oluřtuđu dűřűnűlen űrűn etil asetat/hekzan karıřımında silikajel kolondan sűzűlűp saflařtırılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

Heck tepkimesi de 1 mmol aril broműr, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol K₂CO₃ alınarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga cihazında (145  C, 400 W, 5 dk) tepkimeye sokuldu. Tepkime sonunda oluřtuđu dűřűnűlen űrűn etil asetat/hekzan karıřımında silikajel kolondan sűzűlűp saflařtırılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3.4. Mikrodalga Kullanmaksızın Gerçekleştirilen Katalitik Tepkimeler

3.4.1. Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Desteği Olmaksızın Suzuki Eşleşme Tepkimelerinde Kullanılması

Tepkime % 1.5 mmol Pd(OAc)₂, % 3 mmol benzimidazol tuzu, 1 mmol aril iyodűr, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga olmaksızın geri sođutucu altında 100  C‘de 5 dk ve 1 saat ısıtılmak suretiyle gerçekleřtirildi. Tepkime sonunda oluřan űrűnler silikajel kolondan sűzűlűrek saflařtırılıp GC-MS ile izlendi.

3.4.2. Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Desteği Olmaksızın Heck Eşleşme Tepkimelerinde Kullanılması

Tepkime % 1.5 mmol Pd(OAc)₂, % 3 mmol benzimidazol tuzu, 1 mmol aril iyodűr, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3 mL/3 mL) içerisinde, mikrodalga olmaksızın geri sođutucu altında 100  C ‘de 5 dk ve 1 saat ısıtılmak suretiyle gerçekleřtirildi. Tepkime sonunda oluřan űrűnler silikajel kolondan sűzűlűrek saflařtırılıp GC-MS ile izlendi.

3.4.3. RuCl₂(*p*-simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] İle (*Z*)-metilpent-2-en-4-in-1-ol‘űn 2,3-Dimetil Furana Katalitik Dűnűřűmű

(*Z*)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol (0.3 mL, 2.88 mmol) ve RuCl₂(*p*-simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] (0.03 g, 0.057 mmol) alınarak űzűcűsűz olarak inert

atmosferde 90 °C da ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan ürün silikajel kolondan süzülerek saflaştırılıp GC-MS ile izlendi.



Sentezlenen benzimidazol tuzlarına ait elementel analiz değerleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen yeni bileşiklere ait elementel analiz değerleri.

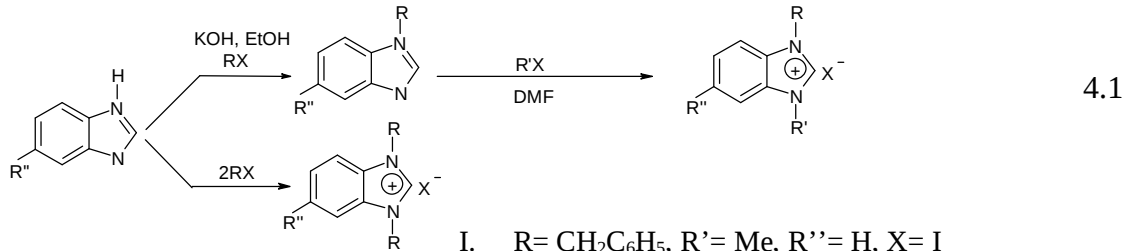
Bileşik	Formül	Beklenen (Bulunan) element yüzdeleri			
		C	H	N	S
1	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ SCl	63.59(63.05)	5.29(5.17)	7.81(8.05)	8.92(8.24)
2	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ SCl	64.42(63.10)	5.63(5.60)	7.51(7.41)	8.59(8.07)
3	C ₁₉ H ₁₇ N ₂ OCl	66.56(65.82)	5.54(5.49)	8.17(8.15)	-
4	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ OCl	67.32(67.15)	5.89(5.78)	7.85(8.44)	-
5	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ S ₂ Cl	58.87(57.37)	4.23(4.14)	8.08(7.92)	18.47(17.55)
6	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ S ₂ Cl	54.40(53.16)	4.53(4.19)	7.05(6.84)	16.12(15.13)
7	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ SCl	54.40(53.16)	5.63(5.53)	7.51(7.47)	8.59(8.13)
8	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ SCl	61.96(60.35)	4.83(4.71)	9.67(9.78)	11.05(10.20)
9	C ₁₅ H ₁₅ N ₂ OCl	61.53(59.99)	5.81(5.50)	9.57(9.41)	-
10	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ OCl	62.64(62.44)	6.19(5.75)	9.13(8.94)	-
11	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ OCl	67.32(66.86)	5.89(5.80)	7.85(7.71)	-
12	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₂ Cl	64.86(64.37)	4.76(4.15)	8.90(8.72)	-
13	C ₂₂ H ₂₃ N ₂ OCl	68.66(67.44)	6.50(5.98)	7.28(9.21)	-
14	C ₂₂ H ₂₃ N ₂ SCl	65.91(65.82)	6.24(6.22)	6.99(6.01)	7.99(7.84)
15	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ OCl ₂	60.47(59.86)	4.77(4.70)	7.42(7.40)	-
16	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ SCl ₂	58.01(57.61)	4.58(4.54)	7.12(7.06)	8.14(7.43)

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bundan önceki bölümde sentezlenen bileşikler ile katalitik tepkimelere ait tepkime şartları tartışılmıştır. Bu bölümde ise sentezlenen bileşiklere ait ^1H -NMR, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR ve kütle spektrum değerleri yorumlanarak tartışılmıştır. Katalitik özellikleri araştırılan bileşiklere ait, sonuçlar GC-MS ile takip edilerek elde edilen GC-MS sonuçları da bu bölümde yorumlanarak tartışılmıştır.

4.1. Benzimidazol Tuzlarının Sentezlenmesi

Benzimidazoller, KOH, alkol ve uygun alkil halojenürler kullanılarak Pozharski ve Simanov metoduna göre *N*-süstitüye benzimidazoller elde edilmiştir. *N*-süstitüye benzimidazol bileşikler de uygun alkil halojenürlerle etkileştirilerek benzimidazolyum tuzları hazırlanmıştır (Eşitlik 4.1). Simetrik 1,3-disüstitüye benzimidazoller ise benzimidazol ile uygun alkil halojenürün (1:2) DMF li ortamda geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanmışlardır.



- I. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{I}$
- II. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$
- III. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
- IV. $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$
- V. $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
- VI. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-(piperidin-1-il)etil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
- VII. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-(morfolin-4-il)etil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
- VIII. $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
- IX. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2,4,6\text{-trimetilbenzil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
1. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
2. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$
3. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$
5. $\text{R}, \text{R}' = 2\text{-Tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
6. $\text{R}, \text{R}' = 2\text{-Tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$
7. $\text{R} = p\text{-Ksilil}$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
8. $\text{R} = \text{Alil}$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
9. $\text{R} = \text{Alil}$, $\text{R}' = 2\text{-furillmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
10. $\text{R} = \text{Krotıl}$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
11. $\text{R} = p\text{-Ksilil}$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
12. $\text{R}, \text{R}' = 2\text{-Furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
13. $\text{R} = 2,4,6\text{-Trimetilbenzil}$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
14. $\text{R} = 2,4,6\text{-Trimetilbenzil}$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
15. $\text{R} = p\text{-Klorbenzil}$, $\text{R}' = 2\text{-furilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$
16. $\text{R} = p\text{-Klorbenzil}$, $\text{R}' = 2\text{-tiyenilmetil}$, $\text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$

Sentezlenen benzimidazol tuzlarının ^1H -NMR ve $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelge 4.1 ve çizelge 4.2’de verildi.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrum değerleri.

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
1	DMSO- d_6	δ : 5.84 (s, CH_2 ,2H), 6.09 (s, CH_2 ,2H), 7.08 (d, Ar-H,1H), 7.90 (t, Ar-H,1H), 8.10 (d, Ar-H,1H; J = 0.012 Hz), 7.39-7.66 (m, Ar-H, 10H), 10.38 (s,1H).
2	DMSO- d_6	δ : 2.50 (s, CH_3 ,3H), 5.81 (s, CH_2 ,2H), 6.05 (s, CH_2 ,2H), 7.05-8.03 (m, Ar-H, 12H), 10.32 (s,1H).
3	DMSO- d_6	δ : 5.86 (s, CH_2 ,2H), 5.95 (s, CH_2 ,2H), 6.50 (d, Ar-H,1H; J = 0.006 Hz), 6.85 (t, Ar-H,1H; J = 0.001 Hz), 7.38-8.14 (m, Ar-H, 9H), 10.42 (s,1H).
4	DMSO- d_6	δ : 2.49 (s, CH_3 ,3H), 5.78 (s, CH_2 ,2H), 5.85 (s, CH_2 ,2H), 6.52 (d, Ar-H,1H; J = 0.004 Hz), 6.82 (d, Ar-H,1H; J = 0.005 Hz), 7.38-7.99 (m, Ar-H, 10H), 10.11 (s,1H).
5	DMSO- d_6	δ : 6.10 (s, CH_2 ,4H), 7.05-8.17 (m, Ar-H, 10H), 10.32 (s,1H).
6	DMSO- d_6	δ : 2.50 (s, CH_3 ,3H), 6.10 (s, CH_2 ,4H), 6.13 (s, CH_2 ,4H), 7.02-8.06 (m, Ar-H, 10H), 10.48 (s,1H).
7	DMSO- d_6	δ : 2.28 (s, CH_3 ,3H), 5.78 (s, CH_2 ,2H), 6.08 (s, CH_2 ,2H), 7.06-8.15 (m, Ar-H, 11H), 10.31 (s,1H).
8	DMSO- d_6	δ : 5.27 (d, CH_2 ,2H; J = 0.02 Hz), 5.39 (m, CH,1H), 6.14 (s,d, CH_2 ,4H), 7.03-8.19 (m, Ar-H, 7H), 10.11 (s,1H).
9	DMSO- d_6	δ : 5.26 (d, CH_2 ,2H; J = 0.019 Hz), 5.40 (m, CH,1H), 6.12 (s,d, CH_2 ,4H; J = 0.002 Hz), 7.65-8.16 (m, Ar-H, 7H), 10.22 (s,1H).
10	DMSO- d_6	δ : 1.71 (d, CH_3 ,3H; J = 0.004 Hz), 5.12 (d, CH_2 ,2H; J = 0.022 Hz), 5.76 (m, CH,1H), 5.90 (s, CH_2 ,2H), 5.98 (m, CH,1H), 7.66-8.14 (m, Ar-H, 7H), 10.08 (s,1H).
11	DMSO- d_6	δ : 2.26 (s, CH_3 ,3H), 5.81 (d, CH_2 ,2H; J = 0.01 Hz), 5.96 (s, CH_2 ,2H), 6.49-8.00 (m, Ar-H, 11H), 10.44 (s,1H).
12	DMSO- d_6	δ : 5.91 (s, CH_2 ,4H), 6.51-6.53 (m, Ar-H, 2H), 6.82 (d,Ar-H,2H; J = 0.011 Hz), 7.69-8.13 (m,Ar-H,6H), 10.11 (s,1H).
13	DMSO- d_6	δ : 3.46 (s, CH_3 ,9H), 6.11 (s, CH_2 ,4H), 7.04-8.19 (m, Ar-H, 9H), 10.37 (s,1H).
14	DMSO- d_6	δ : 3.46 (s, CH_3 ,9H), 6.11 (s, CH_2 ,4H), 7.04-8.19 (m, Ar-H, 9H), 10.37 (s,1H).
15	DMSO- d_6	δ : 5.84 (d, CH_2 ,2H; J = 0.013 Hz), 5.92 (s, CH_2 ,2H), 6.50 (d, Ar-H,1H; J = 0.006 Hz), 6.84-8.14 (m, Ar-H, 11H), 10.31 (s,1H).
16	DMSO- d_6	δ : 5.86 (s, CH_2 ,2H), 6.09 (s, CH_2 ,2H), 7.06-8.17 (m, Ar-H, 11H), 10.41 (s,1H).

Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrum değerleri.

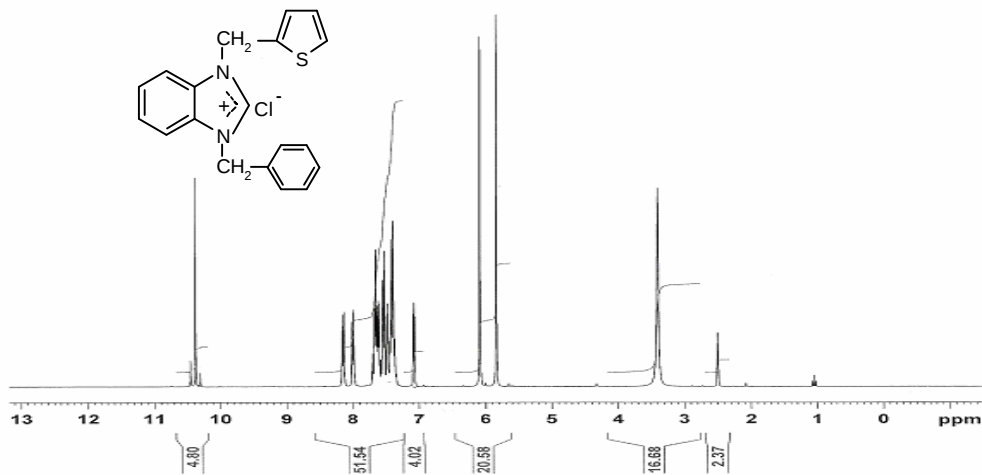
Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
1	DMSO- d_6	δ : 44.67, 49.91, 114.03, 114.08, 126.80, 127.41, 128.06, 128.26, 128.31, 128.70, 128.97, 129.54, 130.79, 130.91, 131.00, 134.01, 135.59, 142.5
2	DMSO- d_6	δ : 45.17, 50.38, 113.78, 114.11, 114.17, 127.87, 127.92, 128.48, 128.79, 129.16, 129.44, 129.47, 129.56, 129.93, 131.57, 131.72, 134.59, 136.19, 136.21, 137.63, 137.67, 142.5
3	DMSO- d_6	δ : 43.07, 49.88, 110.99, 112.33, 114.00, 114.06, 126.80, 128.32, 128.70, 129.95, 130.83, 130.92, 134.00, 142.66, 144.34, 146.87
4	DMSO- d_6	δ : 44.99, 45.15, 50.18, 50.36, 113.81, 114.14, 114.19, 127.85, 127.90, 128.44, 128.70, 128.76, 129.14, 129.42, 129.45, 129.53, 129.94, 131.46, 131.55, 131.69, 134.64, 136.26, 136.28, 137.60, 137.64, 137.70, 142.58
5	DMSO- d_6	δ : 44.66, 114.07, 126.89, 127.39, 128.09, 129.54, 130.69, 135.57, 142.11
6	DMSO- d_6	δ : 44.48, 44.65, 113.33, 113.67, 127.34, 127.39, 127.99, 128.34, 128.83, 129.43, 130.96, 135.71, 135.72, 137.20, 141.65
7	DMSO- d_6	δ : 44.64, 49.76, 113.99, 114.12, 126.79, 127.40, 128.04, 128.35, 129.51, 130.78, 130.88, 130.92, 135.61, 138.18, 142.33
8	DMSO- d_6	δ : 44.56, 44.67, 48.94, 113.95, 114.08, 120.44, 126.73, 126.88, 127.38, 127.99, 128.08, 129.54, 130.69, 131.06, 135.57, 135.60, 142.10, 142.37
9	DMSO- d_6	δ : 48.06, 48.95, 110.97, 111.29, 111.40, 113.92, 114.04, 120.56, 126.70, 126.76, 126.91, 130.79, 130.85, 131.02, 142.40, 142.51, 144.31, 144.36, 146.80, 146.91
10	DMSO- d_6	δ : 43.42, 44.22, 48.82, 48.98, 111.46, 111.75, 111.89, 114.36, 114.57, 122.68, 123.93, 124.07, 127.15, 127.24, 127.42, 131.40, 131.46, 132.18, 133.16, 133.45, 142.66, 144.78, 144.87, 147.28, 147.44
11	DMSO- d_6	δ : 43.05, 49.72, 110.98, 111.32, 113.98, 114.10, 126.63, 126.75, 126.78, 128.39, 128.41, 129.47, 130.79, 130.92, 130.96, 131.06, 138.11, 138.15, 142.53, 142.67, 144.32, 146.90
12	DMSO- d_6	δ : 43.05, 111.00, 111.39, 113.99, 126.93, 130.79, 142.37, 144.38, 146.77
13	DMSO- d_6	δ : 19.60, 21.15, 43.49, 45.74, 111.42, 111.45, 111.50, 111.69, 114.47, 126.27, 127.30, 127.41, 130.05, 131.31, 131.50, 132.08, 138.84, 139.28, 141.92, 144.65, 144.88, 147.28, 147.62
14	DMSO- d_6	δ : 45.18, 114.58, 127.40, 127.90, 128.57, 130.04, 131.19, 136.07, 142.61
15	DMSO- d_6	δ : 43.09, 49.14, 111.00, 111.35, 114.00, 126.86, 128.95, 130.40, 130.81, 130.94, 132.91, 133.47, 142.73, 144.35, 146.80
16	DMSO- d_6	δ : 44.68, 49.15, 114.05, 126.82, 127.40, 128.04, 128.94, 129.56, 130.38, 130.79, 130.85, 130.95, 132.96, 133.45, 135.53, 142.62

4.1.1. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) Sentezi

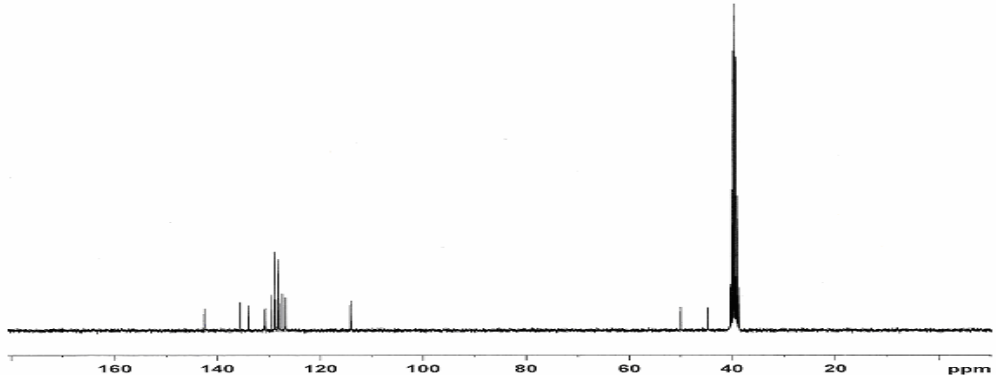
1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür 1-benzilbenzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.1’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.84 ppm’de, tiyenil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 6.09 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Tiyenil grubuna ait aromatik pikler δ : 7.08, 7.90 ve 8.10 ppm’lerde gözlenirken, fenil halkasına ait pikler δ : 7.39-7.66 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.38 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Bu pikin düşük alanda çıkması imidazol halkasındaki tuz yapısından kaynaklanmakta ve 2 nolu protonun çevresini elektronca fakirleştirerek asidik bölgeye kaymasına neden olmaktadır. δ : 2.5 ile 3.5 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır. Normalde δ : 2.62 ppm’de çıkması gereken DMSO piki 2.5 ppm’e kaymıştır.. Bu durum daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [114].

Şekil 4.2’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 44.67 ve 49.91 ppm’de görülürken aromatik karbonlara ait pikler 114.03-135.58 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.5 ppm’de görülmektedir.

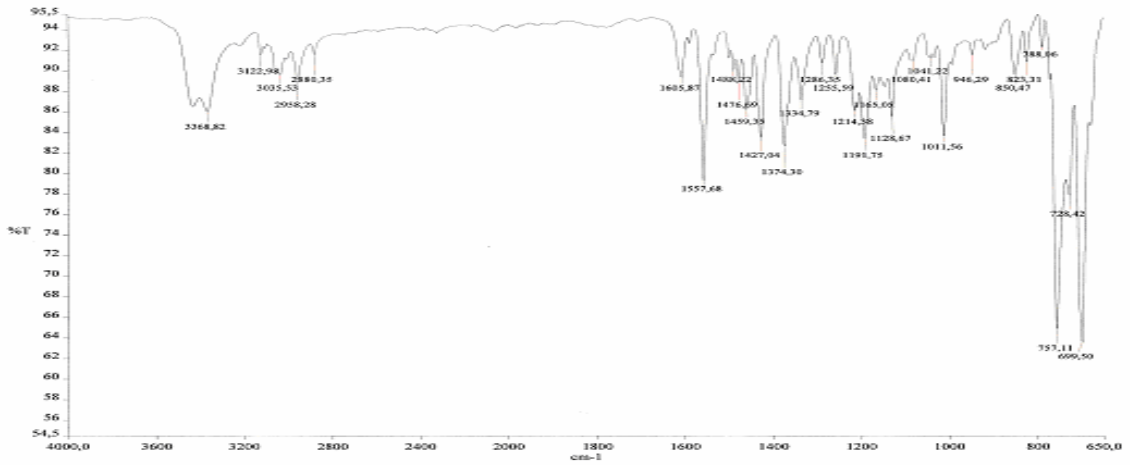
Şekil 4.3’deki IR spektrumu incelendiğinde benzimidazolde $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ titreşimi 1587 cm^{-1} de görülürken, tuz yapısındaki benzimidazol bileşiğinde(1), C=N bağının zayıflaması sebebiyle bu titreşim $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1557 cm^{-1} ’de görülmektedir.



Şekil 4.1. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.2. 1-Benzil-3-(2-tienilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine (1) ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.3. 1-Benzil-3-(2-tienilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine (1) ait IR Spektrumu.

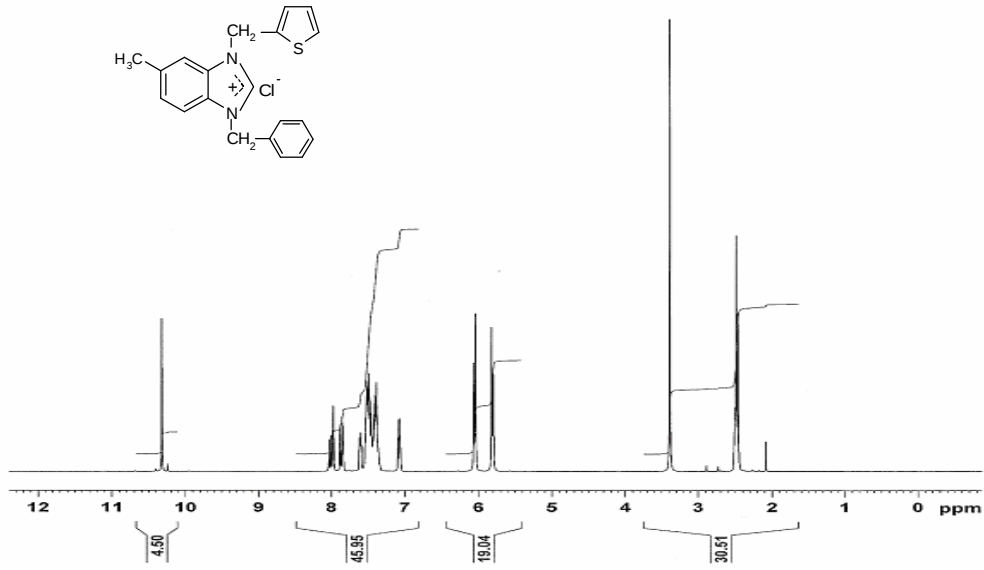
4.1.2. 1-Benzil-3-(2-tienilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) Sentezi

1-Benzil-3-(2-tienilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür 5(6)-metil-1-benzilbenzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.4’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde , benzimidazol halkasının 5(6)-konumuna bağlı metil protonlarına ait pik δ : 2.50 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.81 ppm’de, tienil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 6.05 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 7.05-8.03 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.32 ppm’de singlet

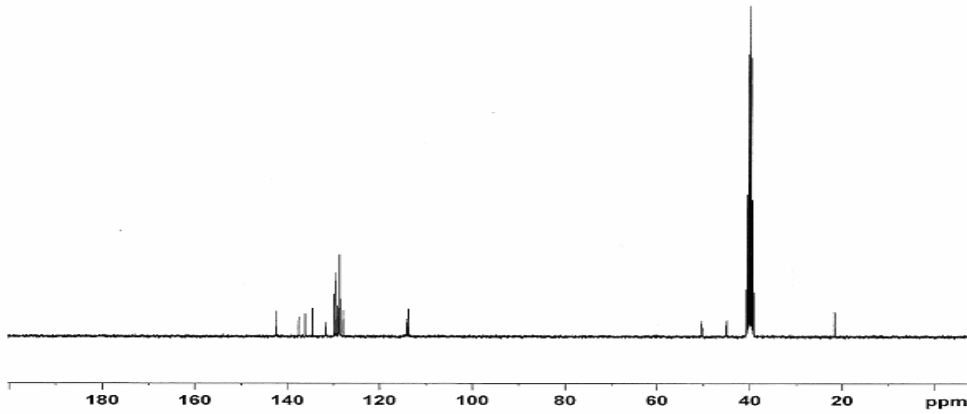
olarak görülmektedir. δ : 2.5 ppm'de görülen çözücü DMSO piki 5(6)-konumdaki metil piki ile beraber görülmektedir..

Şekil 4.5'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metil karbonu 21.65 ppm'de gözlenirken, metilen karbonları 45.17 ve 50.38 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 113.78-135.67 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.5 ppm'de görülmektedir.

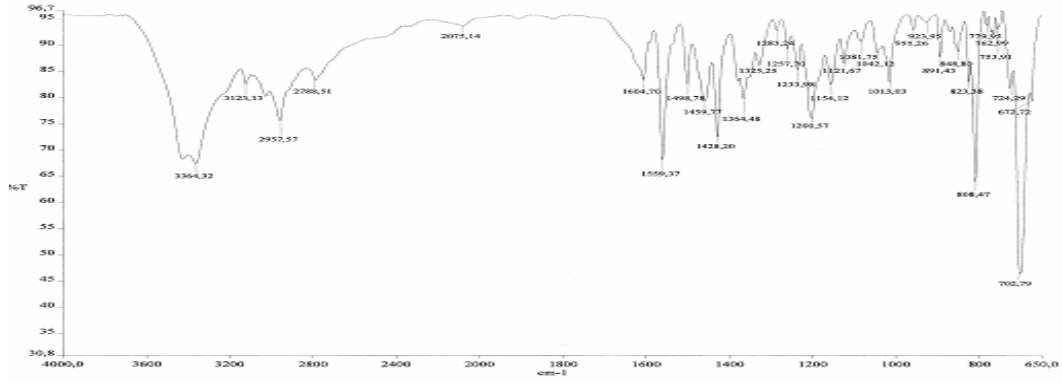
Şekil 4.6'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1559 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.4. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H - NMR spektrumu



Şekil 4.5. 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



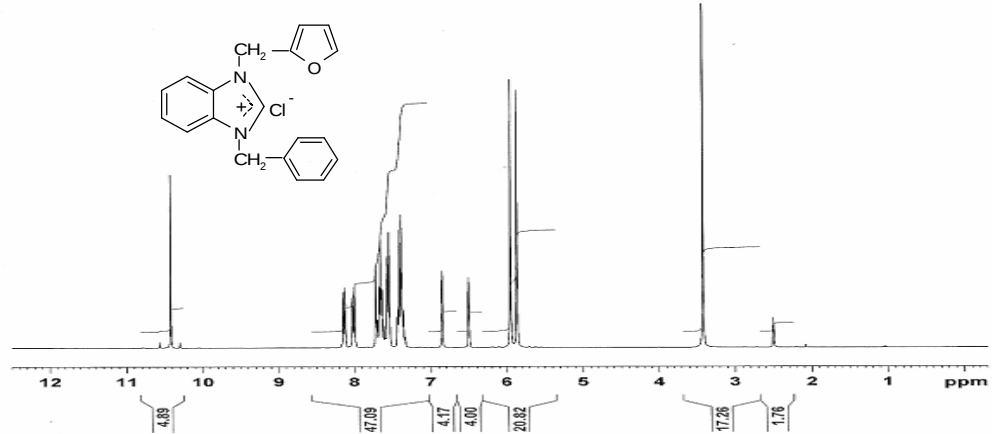
Şekil 4.6. 1-Benzil-3-(2-tienilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu.

4.1.3. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (3) Sentezi

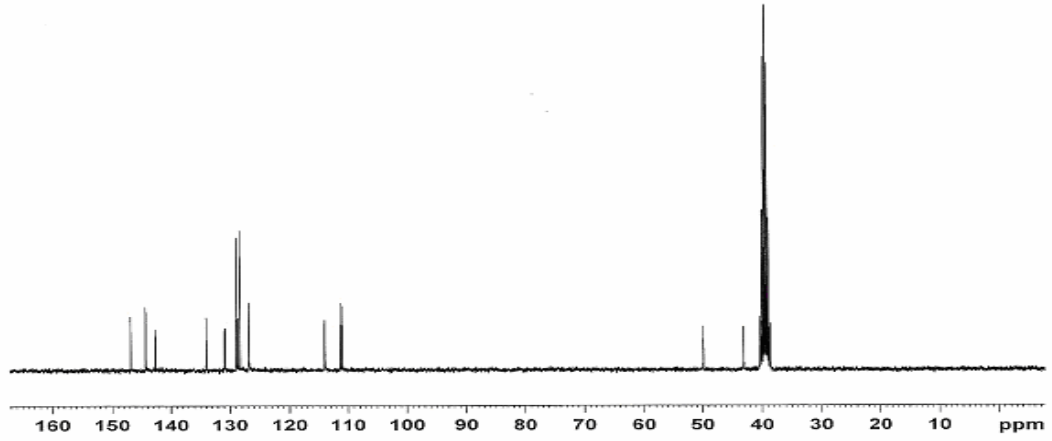
1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür 1-benzilbenzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.7’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.86 ppm’de, tienil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 5.95 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Furil grubuna ait aromatik pikler δ : 6.50, ve 6.85 ppm’lerde gözlenirken, fenil halkasına ait pikler δ : 7.38-8.14 ppm bölgede, multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.42 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.4 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.8’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 43.07 ve 49.88 ppm’de görülürken aromatik karbonlara ait pikler 110.99-144.34 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 146.8 ppm’de görülmektedir.

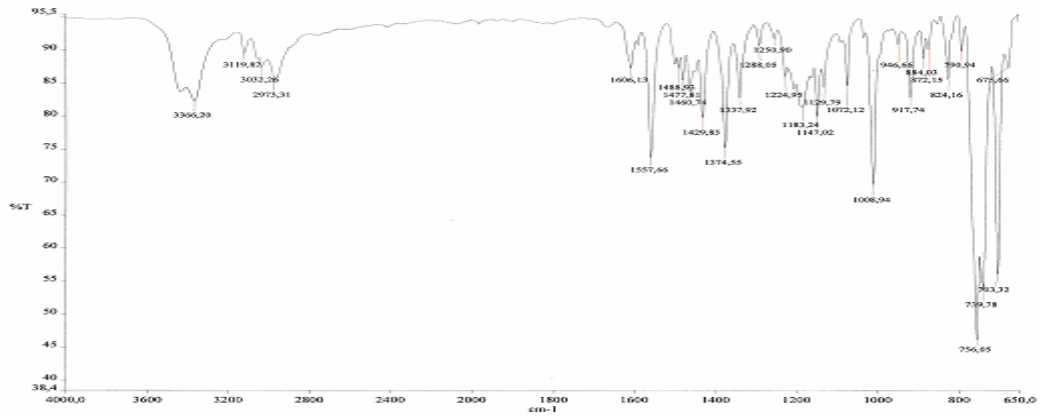
Şekil 4.9’daki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1557 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.7. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.8. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.9. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

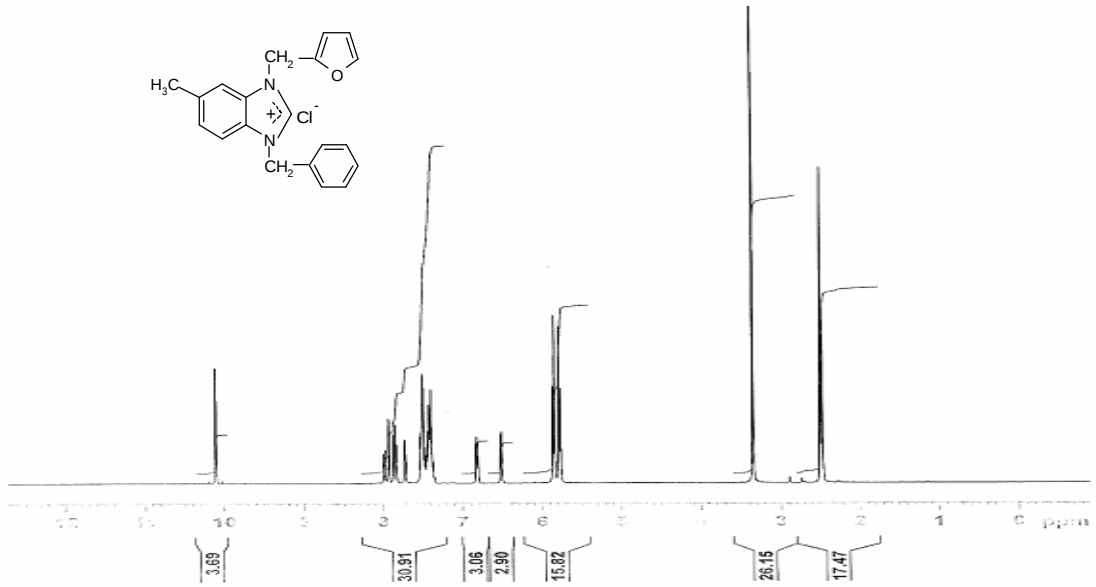
4.1.4. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (4) Sentezi

1-Benzil-3-(2-furilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür 5(6)-metil-1-benzilbenzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.10'da verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzimidazol halkasının 5(6)-konumuna bağlı metil protonlarına ait pik δ : 2.49 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.78 ppm'de, furil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 5.85 ppm'de görülmektedir. Furil grubuna ait aromatik pikler δ : 6.52 ve 6.82 ppm'lerde gözlenirken, fenil halkasına ait pikler δ : 7.38-7.99 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.11 ppm'de singlet olarak

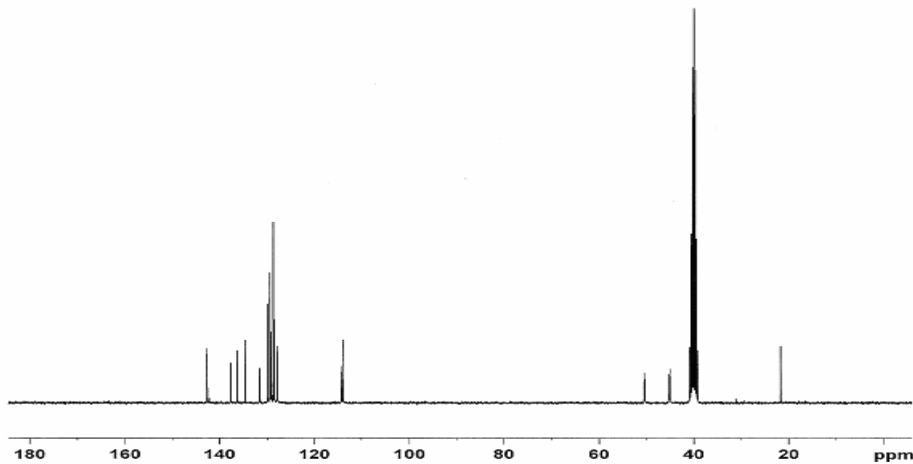
görülmektedir. δ : 2.62 ile 3.51 ppm'lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.11'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metil karbonu 21.67 ppm'de gözlenirken, metilen karbonları 45.15 ve 50.36 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 113.81-142.18 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.5 ppm'de görülmektedir.

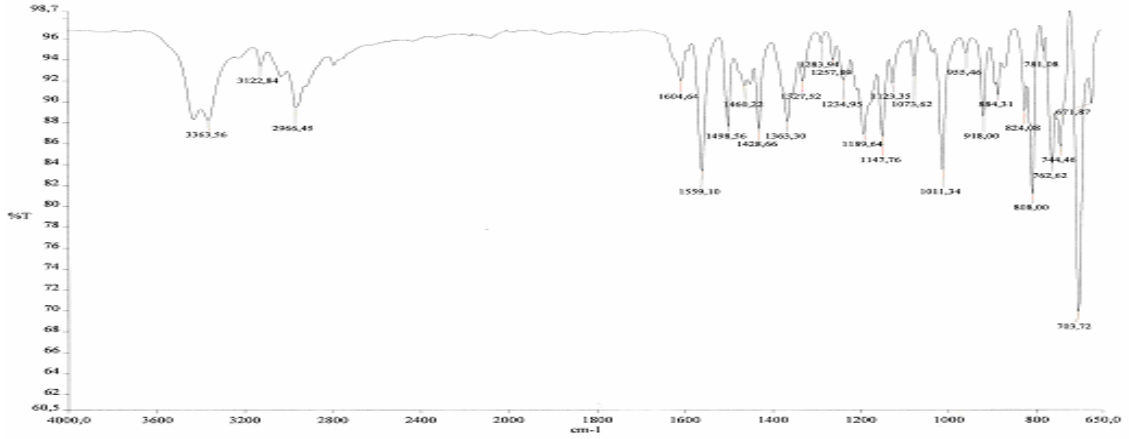
Şekil 4.12'deki IR spektrumunda $\nu_{\text{C=N}}$: 1559 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.10. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.11. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



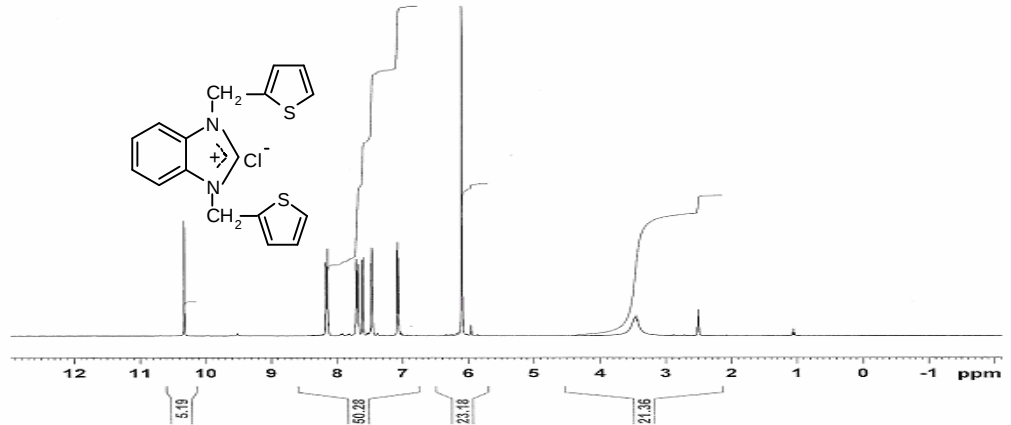
Şekil 4.12. 1-Benzil-3-(2-furilmetil)- 5(6)-metilbenzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.5. 1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) Sentezi

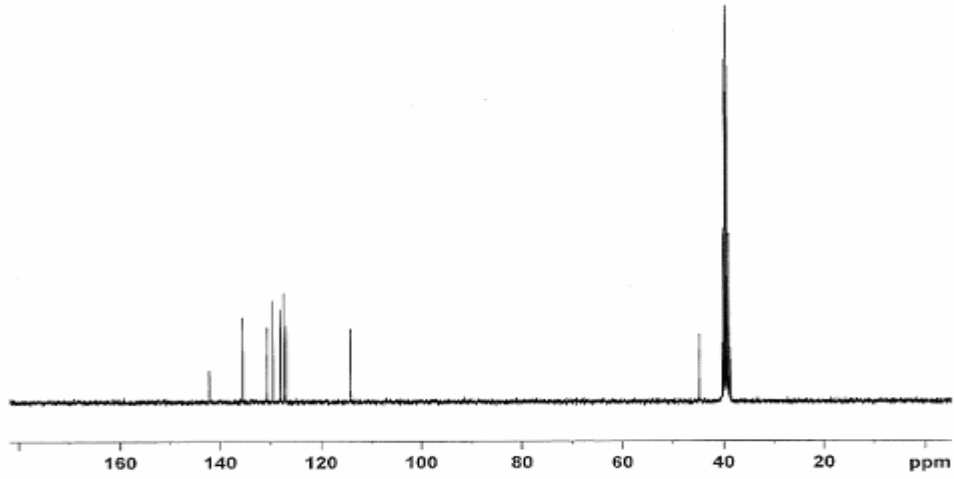
1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür benzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.13’de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, tiyenil grubuna bağlı metilen protonları δ: 6.10 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik pikler δ: 7.05-8.17 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ: 10.32 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ: 2.5 ve 3.5 ppm’lerdeki pikler DMSO ve içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.14’deki {¹H}-¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 44.66 ppm’de görülürken, aromatik karbonlara ait pikler 114.07-135.57 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.11 ppm’de görülmektedir.

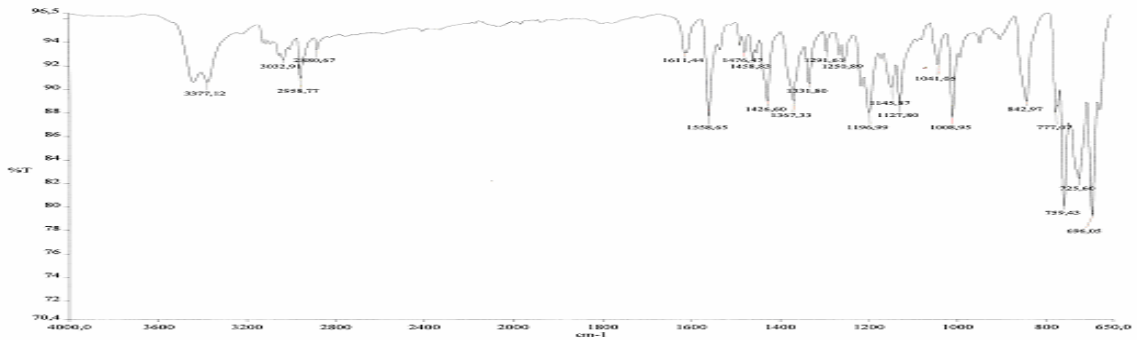
Şekil 4.15’deki IR spektrumunda $\nu_{(C=N)}$: 1558 cm⁻¹ olarak görülmektedir



Şekil 4.13. 1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.14. 1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.15. 1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

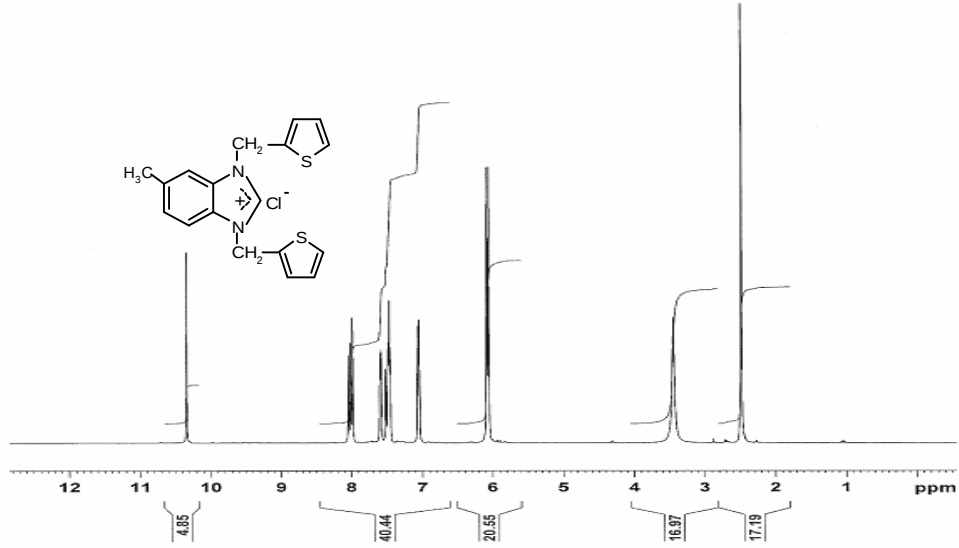
1.4.6. 5(6)-Metil- 1,3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (6) Sentezi

5(6)-Metil-1,3-(2-Tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür 5(6)-metilbenzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.16'da verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzimidazol halkasının 5(6)-konumuna bağlı metil protonlarına ait pik δ : 2.47 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Tiyenil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 6.10 ppm'de görülmektedir. Tiyenil grubuna ait aromatik pikler δ : 6.13 ppm'de gözlenirken, fenil halkasına ait pikler δ : 7.02-8.06 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.48 ppm'de singlet olarak

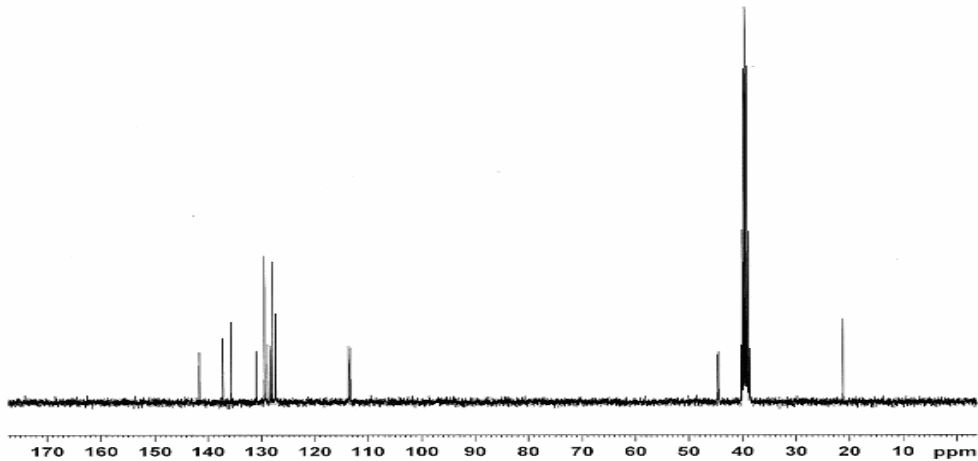
görülmektedir. δ : 3.50 ppm'de görülen DMSO'ya ait pik 2.47'de 5(6)-metil piki ile birlikte görülmektedir.

Şekil 4.17'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metil karbonu 21.19 ppm'de gözlenirken, metilen karbonları 44.48 ve 44.65 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 113.33-137.20 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 141.6 ppm'de görülmektedir.

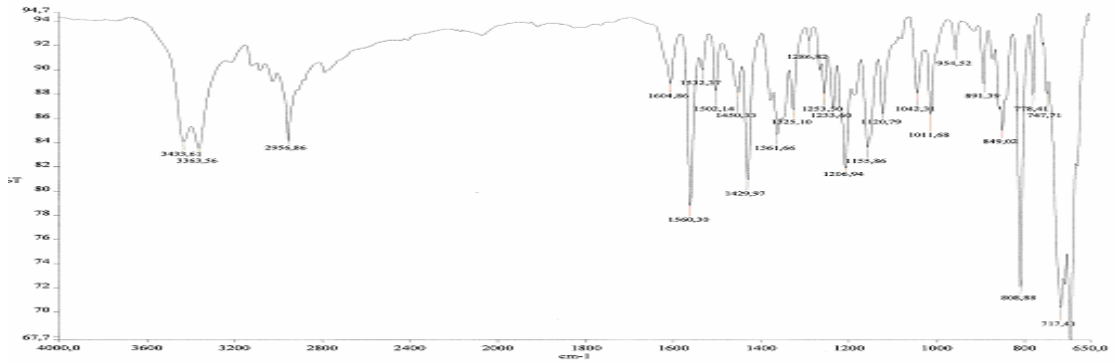
Şekil 4.18'deki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1560 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.16. 5(6)-Metil-1,3-(2-Tiye nilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.17. 5(6)-Metil-1,3-(2-Tiye nilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



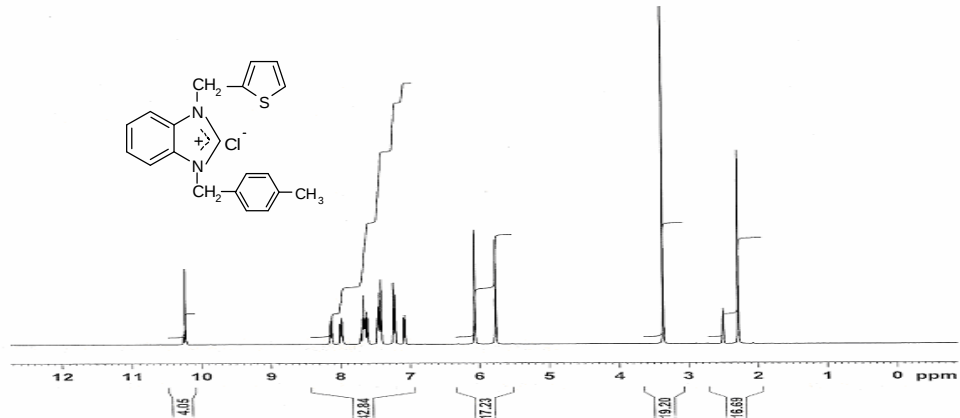
Şekil 4.18. 5(6)-Metil-1,3-(2-Tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.7. 3-(2-Tiyenilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür (7) Sentezi

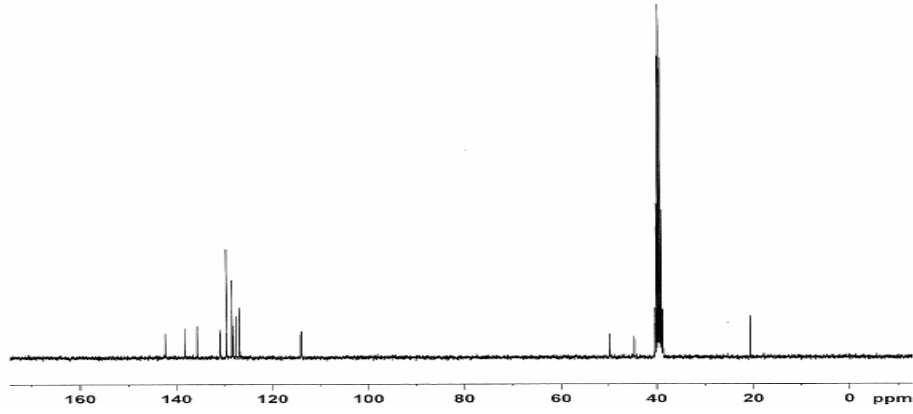
3-(2-Tiyenilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür 1-(*p*-ksilil)benzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.19’da verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, benzil halkasına 4-konumunda bağlı olan metil protonlarına ait pik δ: 2.28 ppm’de görülürken, benzil grubuna ait metilen protonları δ: 5.78 ppm’de, tiyenil grubuna bağlı metilen protonları ise δ: 6.08 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ: 7.06-8.15 ppm bölgede, multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ: 10.31 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ: 2.62 ile 3.51 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.20’deki {¹H}-¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde benzil halkasına 4-konumunda bağlı olan metil karbonlarına ait pik 20.69 ppm’de görülürken, metilen karbonları 44.64 ve 49.76 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 113.99-138.18 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.33 ppm’de görülmektedir.

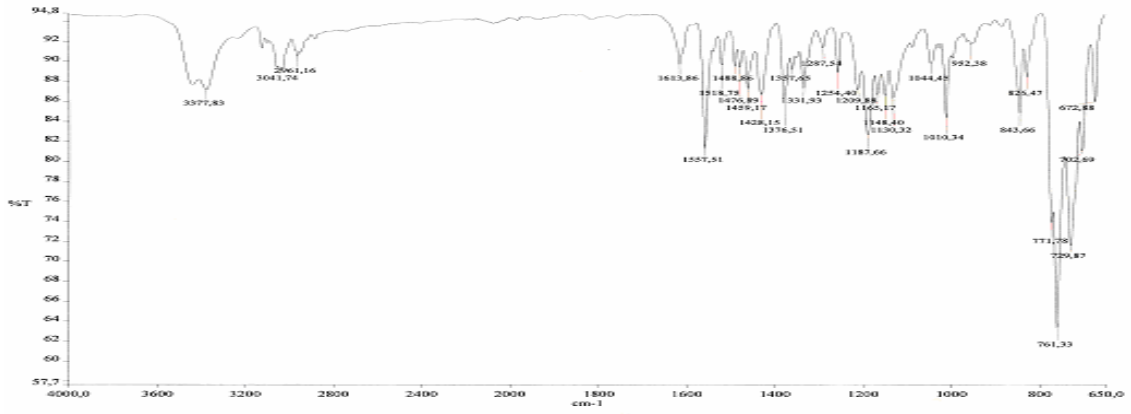
Şekil 4.21’deki IR spektrumunda $\nu_{(C=N)}$: 1557 cm⁻¹ olarak görülmektedir



Şekil 4.19. 3-(2-Tiyenilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.20. 3-(2-Tienilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



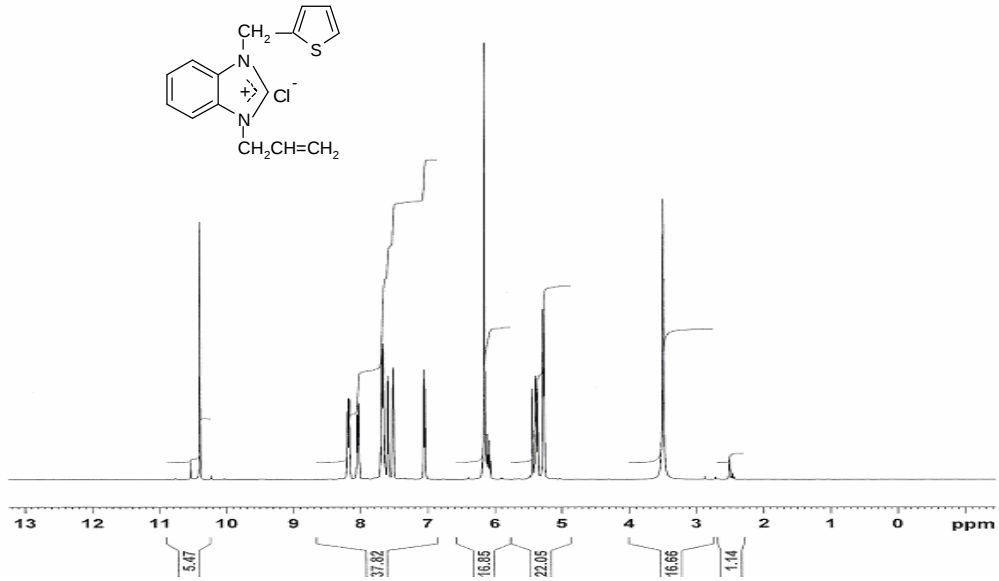
Şekil 4.21. 3-(2-Tienilmetil)-1-(*p*-ksilil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.8. 1-Alil-3-(2-tienilmetil)benzimidazolyum klorür (8) Sentezi

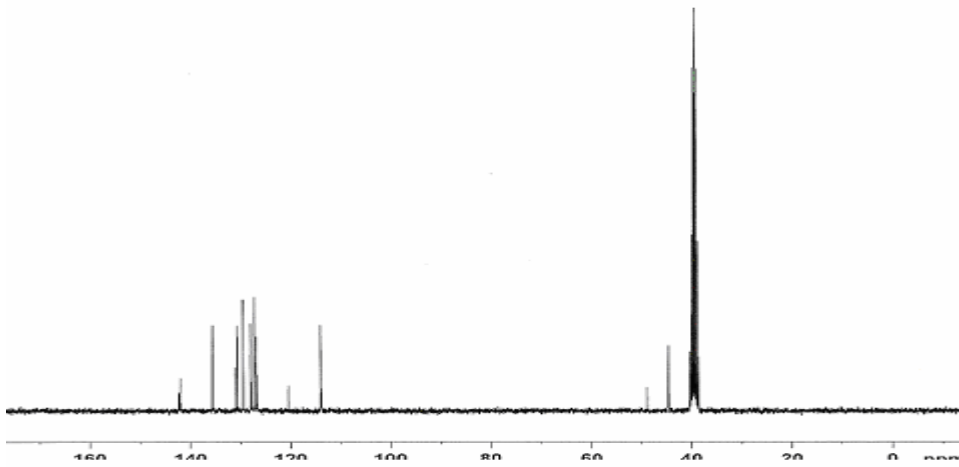
1-Alil-3-(2-tienilmetil)benzimidazolyum klorür 1-alilbenzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.22’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, alil grubundaki metilen protonlarına ait pik δ : 5.27 ppm’de dublet , çift bağa komşu metin protonlarına ait pik ise δ : 5.39 ppm’de multiyet olarak görülmektedir. Alil grubundaki diğer metilen grubuna ait pik ile tienil grubuna bağlı metilen protonlarına ait pik δ : 6.14 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 7.03-8.19 ppm bölgede, multiyet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.11 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.5 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.23'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde alil grubundaki çift bağa komşu karbonlara ait pikler 44.56 ve 44.67 ppm'de , alil grubundaki diğer metilen karbonuna ait pik 48.94 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 113.95-142.10 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.37 ppm'de görülmektedir.

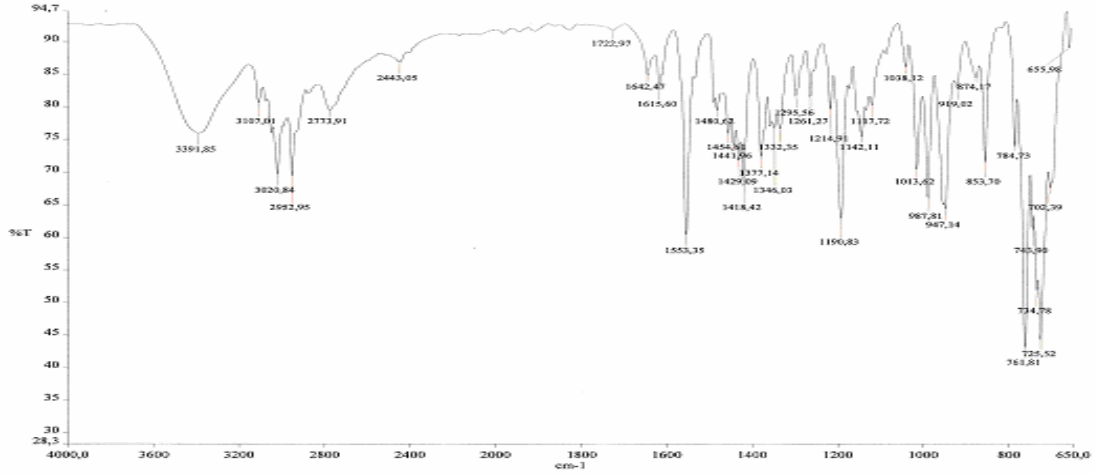
Şekil 4.24'deki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1553 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.22. 1-Alil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.23. 1-Alil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



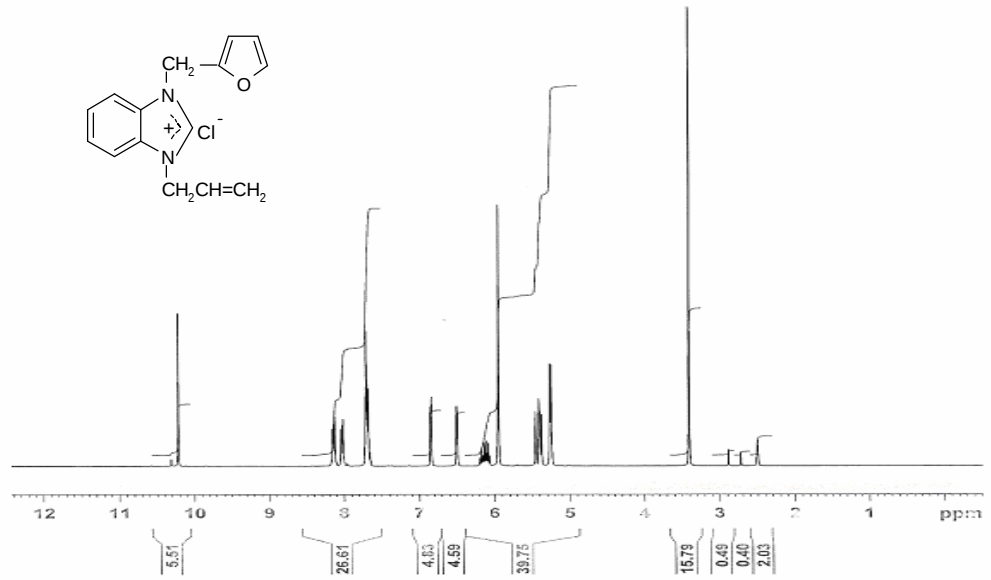
Şekil 4.24. 1-Alil-3-(2-tienilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.9. 1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (9) Sentezi

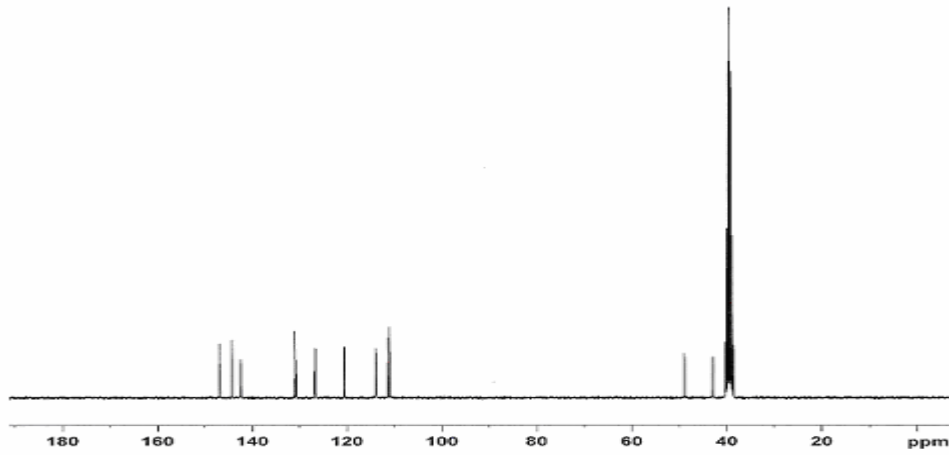
1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür 1-alilbenzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.25’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, alil grubundaki metilen protonlarına ait pik δ : 5.26 ppm’de dublet , çift bağa komşu metin protonlarına ait pik ise δ : 5.40 ppm’de multipler olarak görülmektedir. Alil grubundaki diğer metilen grubuna ait pik ile furil grubuna bağlı metilen protonlarına ait pik δ : 6.12 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 7.65-8.16 ppm bölgede, multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.22 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.4 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.26’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde alil grubundaki çift bağa komşu karbonlara ait pikler 42.96 ve 43.06 ppm’de , alil grubundaki diğer metilen karbonuna ait pik 48.95 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 110.97-146.80 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 146.91 ppm’de görülmektedir.

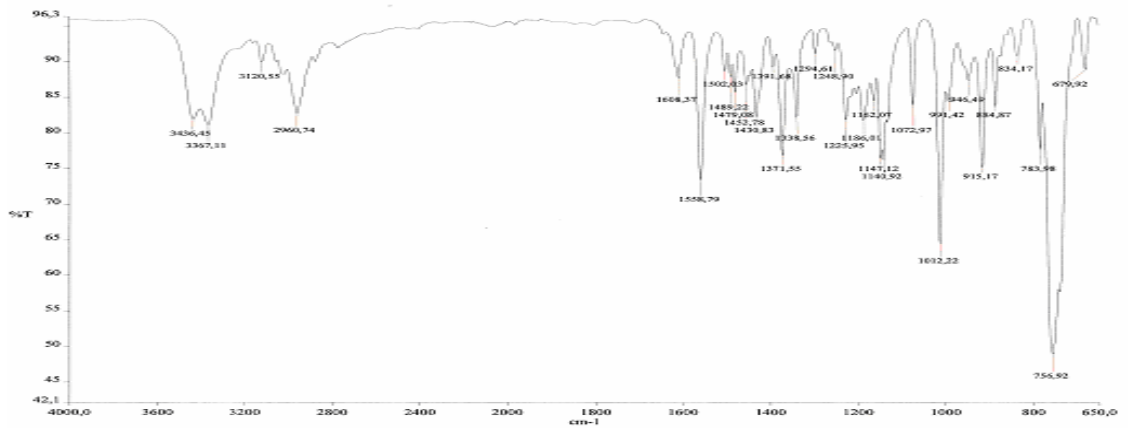
Şekil 4.27’deki IR spektrumunda $\nu_{\text{C=N}}$: 1558 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.25. 1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.26. 1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait {¹H}-¹³C-NMR spektrumu



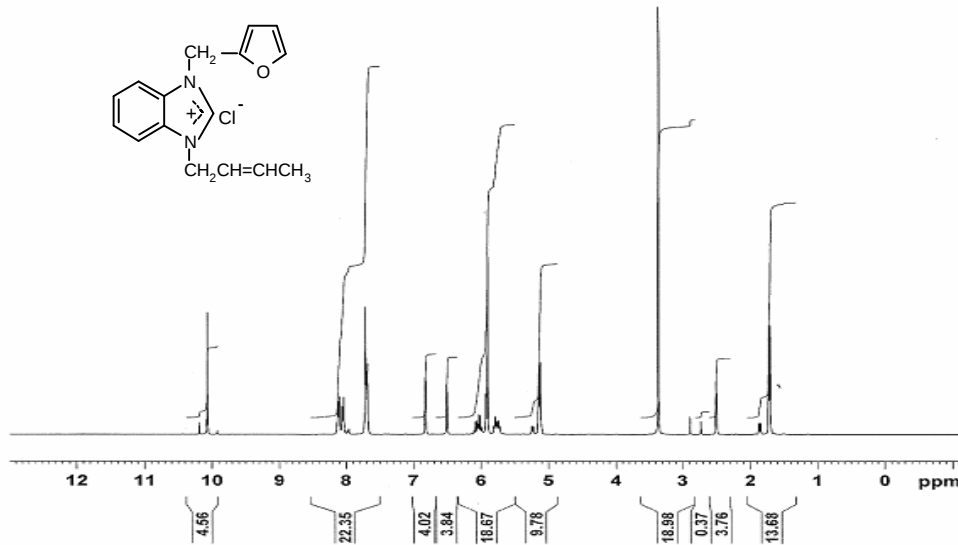
Şekil 4.27. 1-Alil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.10. 1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) Sentezi

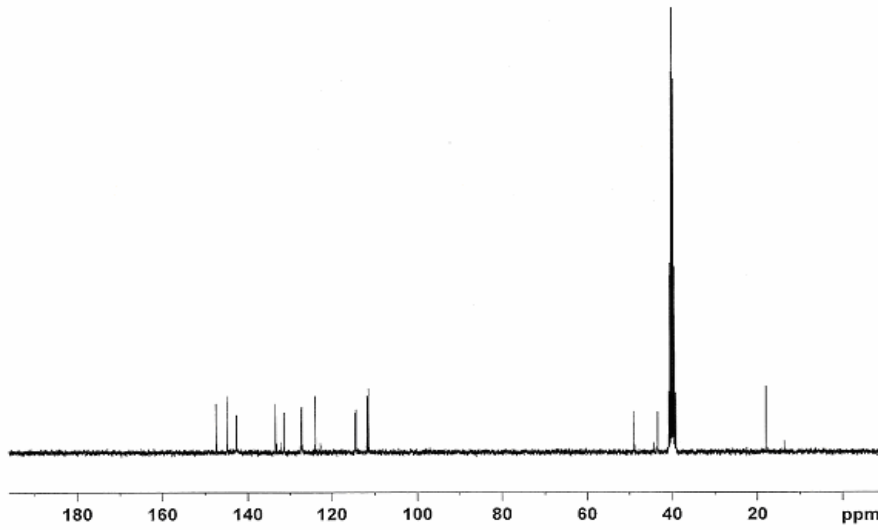
1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür 1-krotilbenzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.28’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, krotil grubundaki metil protonlarına ait pik δ : 1.71 ppm’de, krotil grubuna ait metilen protonlarına ait pik ise δ : 5.12’de görülmektedir. Krotil grubundaki metin protonlarına ait pikler δ : 5.76 ve 5.98 ppm’lerde multipler olarak, furil grubuna ait metilen protonlarına ait pik ise δ : 5.90 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.08 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.7 ile 3.3 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.29’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR krotil grubundaki metil karbonuna ait pik 13.67 ppm’de, -CH karbonlarına ait pikler 18.01 ppm’de görülmektedir. Metilen karbonlarına ait pikler 43.42 ve 48.82 ppm’de, aromatik karbonlara ait pikler 111.46-147.28 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 147.44 ppm’de görülmektedir.

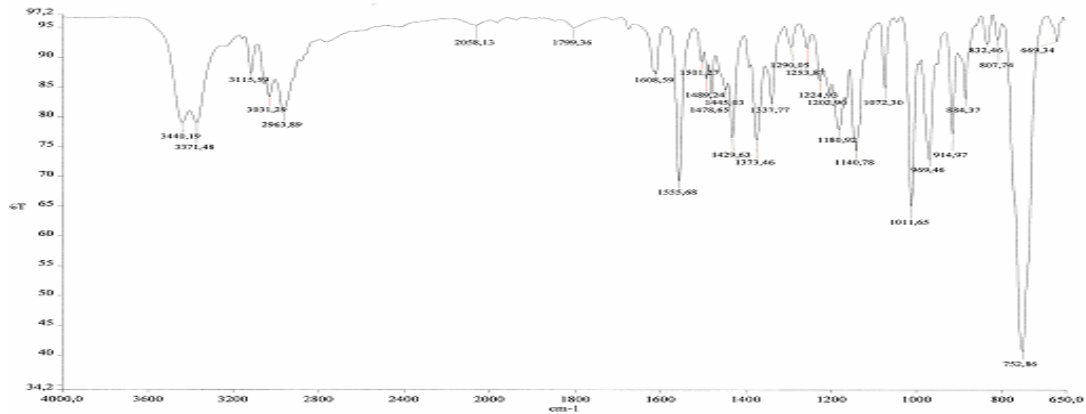
Şekil 4.30’daki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1555 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.28. 1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.29. 1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.30. 1-Krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

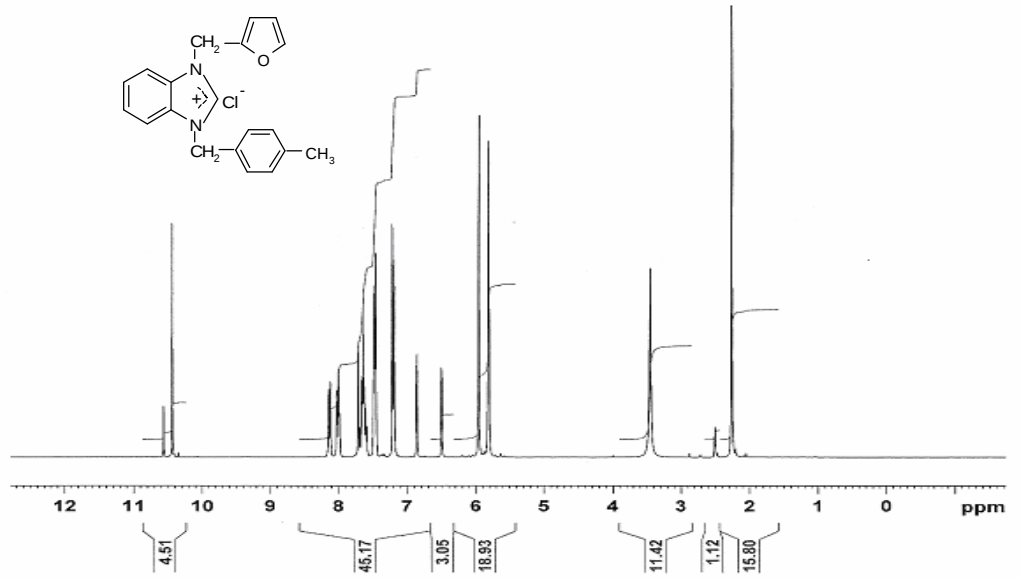
4.1.11. 1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (11) Sentezi

1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür 1-ksililbenzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.31’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzil halkasına 4-konumunda bağlı olan metil protonlarına ait pik δ : 2.26 ppm’de görülürken, benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.81 ppm’de, tiyenil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 5.96 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 6.49-8.00 ppm bölgede,

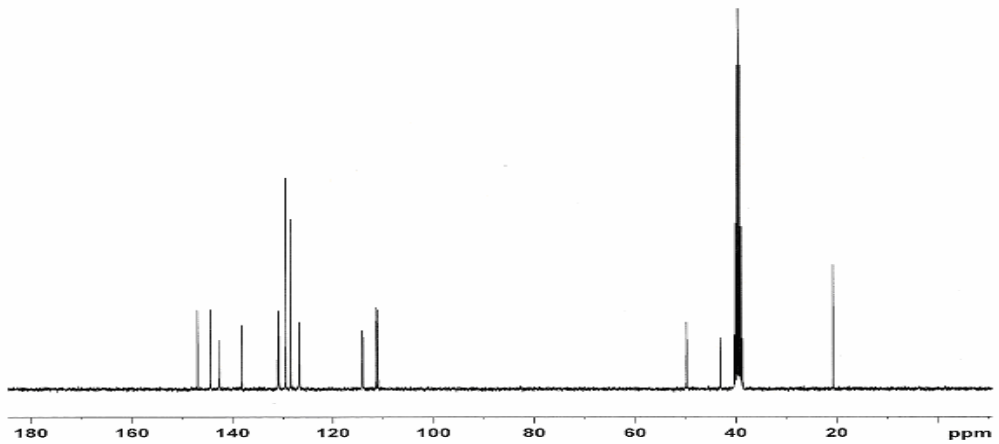
multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.44 ppm'de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.50 ile 3.50 ppm'lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.32'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzil halkasına 4-konumunda bağlı olan metil karbonlarına ait pik 20.68 ppm'de görülürken, metilen karbonları 43.05 ve 49.72 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 110.98-144.32 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 146.90 ppm'de görülmektedir.

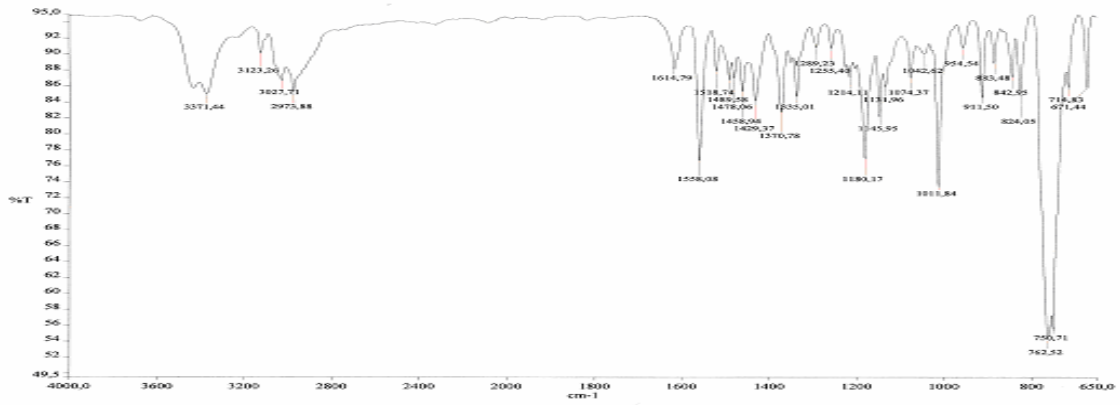
Şekil 4.33'deki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1558 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.31. 1-Ksilyl-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.32. 1-Ksilyl-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C spektrumu



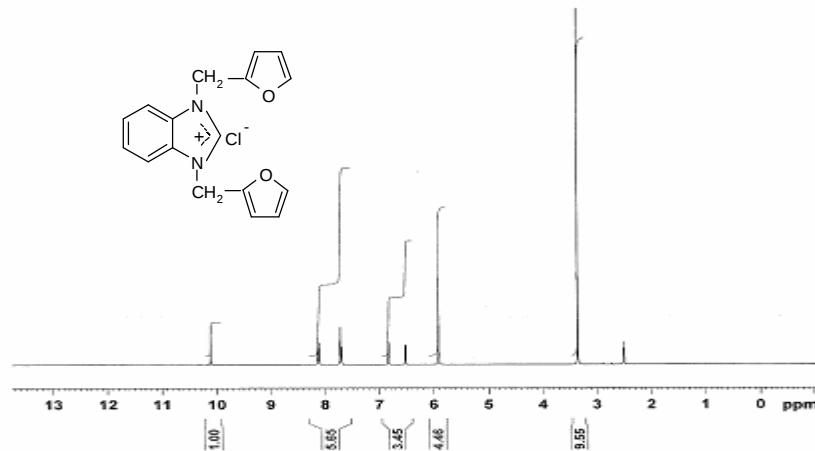
Şekil 4.33. 1-Ksilil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.12. 1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (12) Sentezi

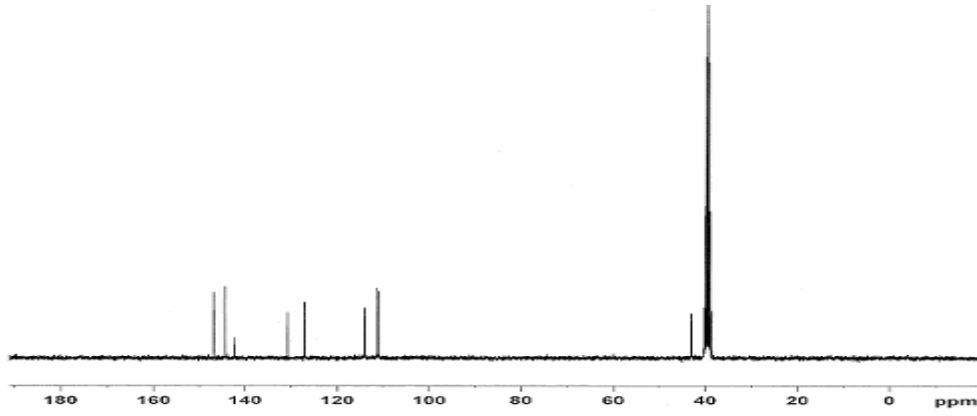
1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür benzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.34’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, furil grubuna bağlı metilen protonları δ : 5.93 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik pikler δ : 6.50-8.14 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.21 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.50 ile 3.50 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.35’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 43.05 ppm’de görülürken, aromatik karbonlara ait pikler 111.00-144.38 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 146.77 ppm’de görülmektedir.

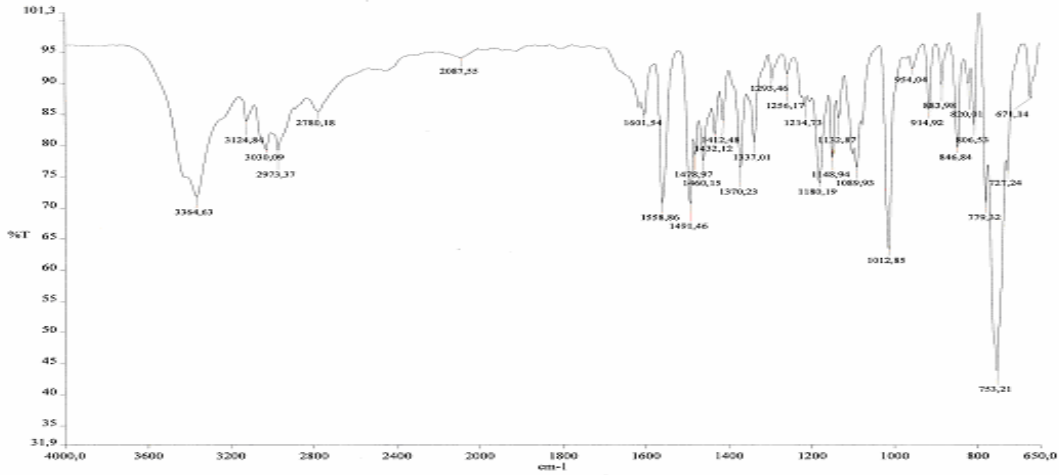
Şekil 4.36’daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1558 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.34. 1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.35. 1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C spektrumu



Şekil 4.36. 1,3-Di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

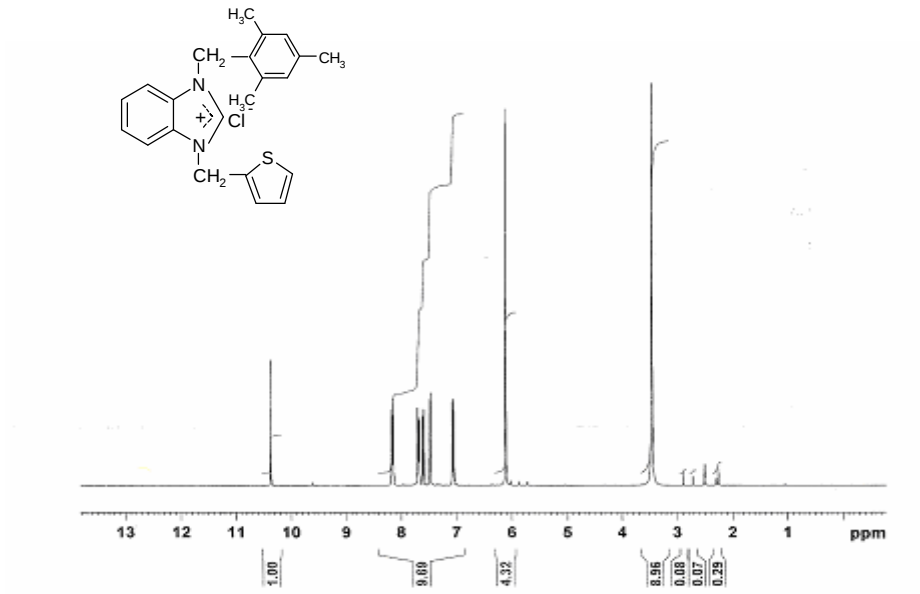
4.1.13. 1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14) Sentezi

1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiği 1-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.37’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna bağlı metil protonlarına ait pik δ : 3.46 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Benzil grubuna ve tiyenil grubuna ait metilen protonlarına ait pik 6.11’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik pikler 7.04-8.19 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.37 ppm’de singlet olarak görülmektedir.

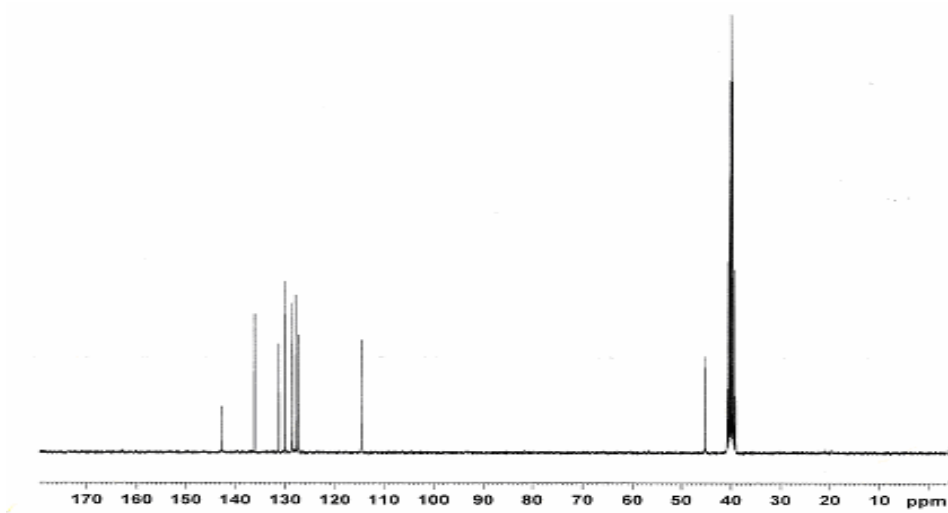
Şekil 4.38’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metil karbonları 45.18 ppm’de görülürken, aromatik karbonlara ait pikler 114.58-136.07 ppm bölgede

görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.61 ppm’de görülmektedir.

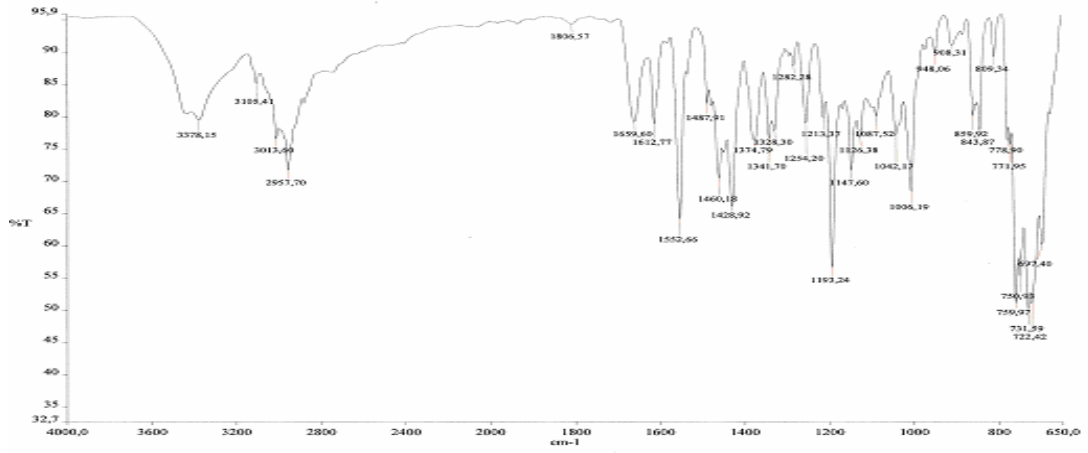
Şekil 4.39’daki IR spektrumunda $\nu_{(C=N)}$: 1552 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.37. 1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.38. 1-Tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



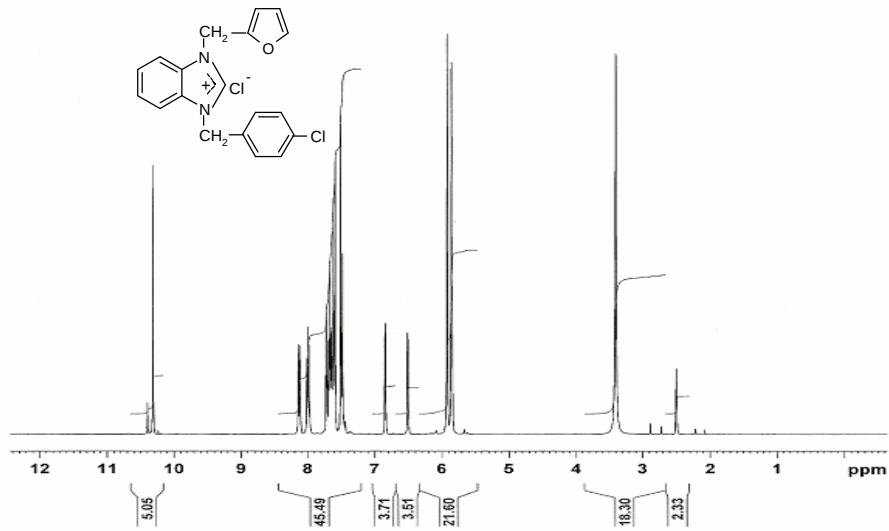
Şekil 4.39. 1-Tienil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.15. 1-(*p*-Klorbenzil)- 3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (15) Sentezi

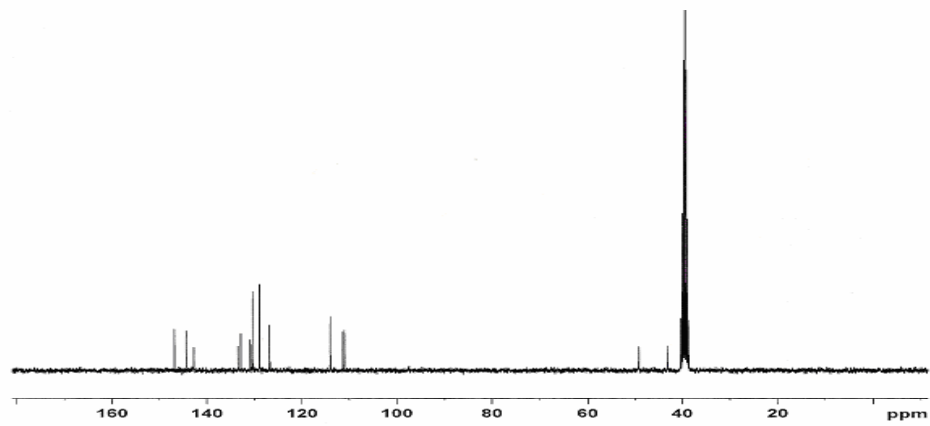
1-(*p*-Klorbenzil)- 3-furilbenzimidazolyum klorür 1-(*p*-klorbenzil)benzimidazol ile 2-klormetilfuranın DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması suretiyle sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.40'da verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna ait metilen protonları δ: 5.84 ppm'de, furil grubuna bağlı metilen protonları ise δ: 5.92 ppm'de görülmektedir. Furil grubuna ait aromatik pik δ: 6.50 ppm'de gözlenirken, diğer aromatik pikler δ: 6.84-8.14 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ: 10.31 ppm'de singlet olarak görülmektedir. δ: 2.5 ile 3.5 ppm'lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.41'deki {¹H}-¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde , metilen karbonları 43.09 ve 49.14 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 111.00-144.35 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 146.8 ppm'de görülmektedir.

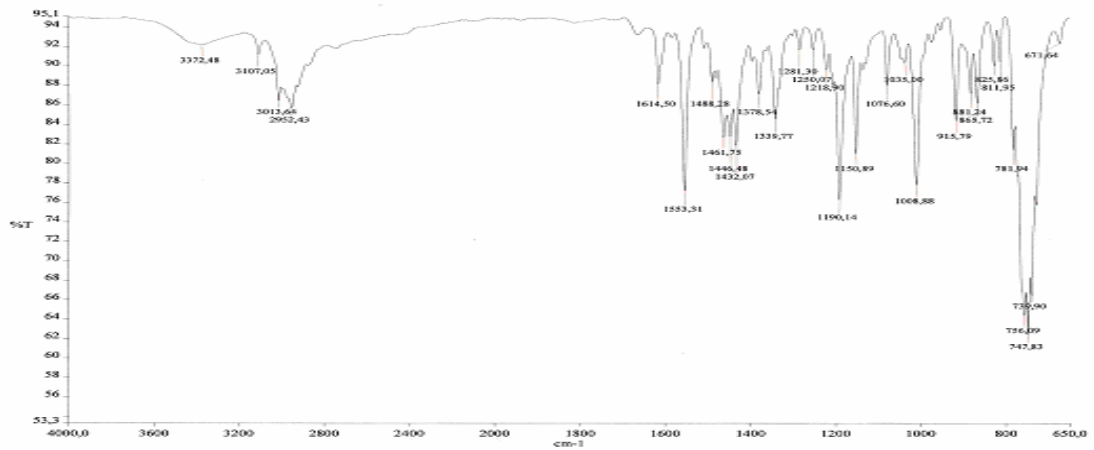
Şekil 4.42'deki IR spektrumunda ν_(C=N): 1553 cm⁻¹ olarak görülmektedir



Şekil 4.40. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.41. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu



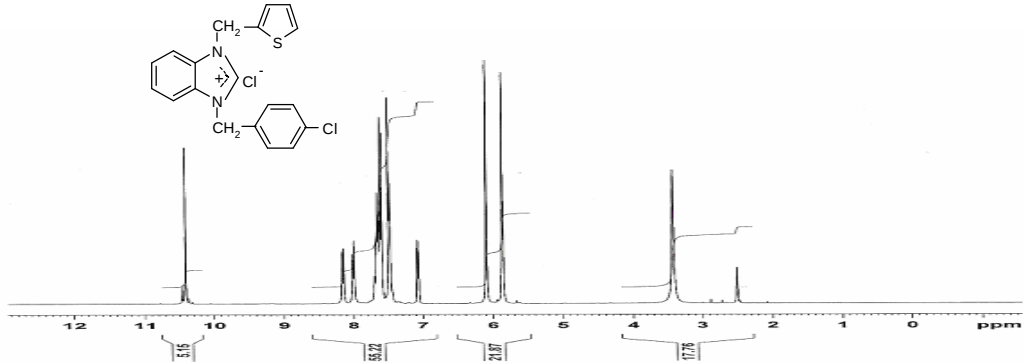
Şekil 4.42. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.16. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (16) Sentezi

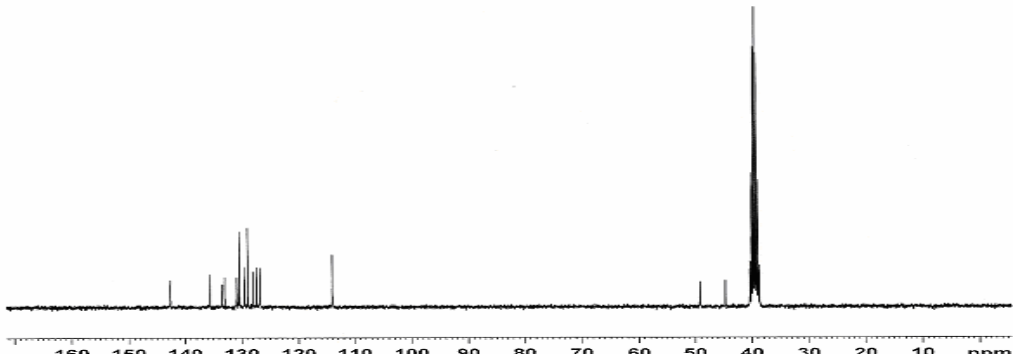
1-(*p*-Klorbenzil)-3-tiyenilbenzimidazolyum klorür 1-(*p*-klorbenzil)benzimidazol ile 2-klormetiltiyofenin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılmasıyla sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.43’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna ait metilen protonları δ : 5.86 ppm’de, tiyenil grubuna bağlı metilen protonları ise δ : 6.09 ppm’de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 7.06-8.17 ppm bölgede, multiplet olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik δ : 10.41 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.5 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.44’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde , metilen karbonları 44.68 ve 49.15 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.05-135.53 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.6 ppm’de görülmektedir

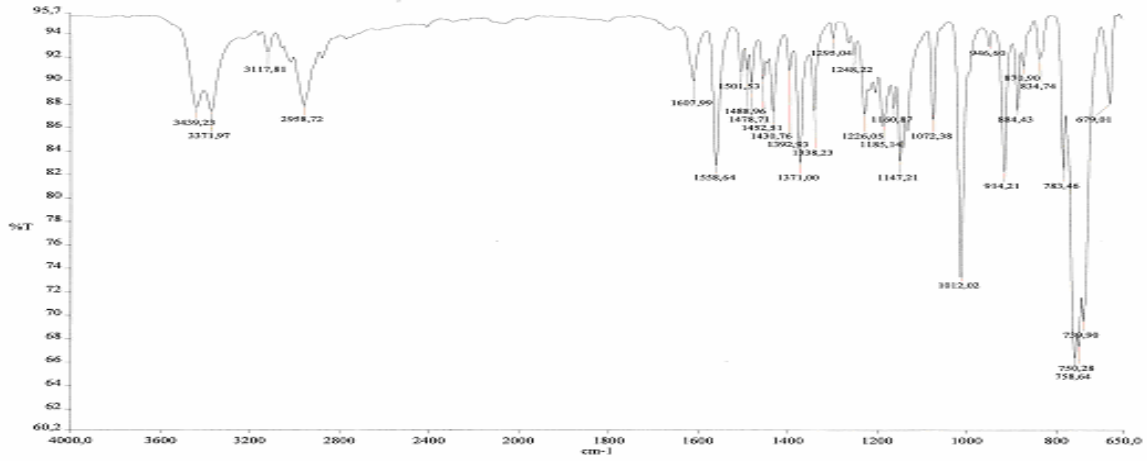
Şekil 4.45’deki IR spektrumunda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$: 1558 cm^{-1} olarak görülmektedir



Şekil 4.43. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu



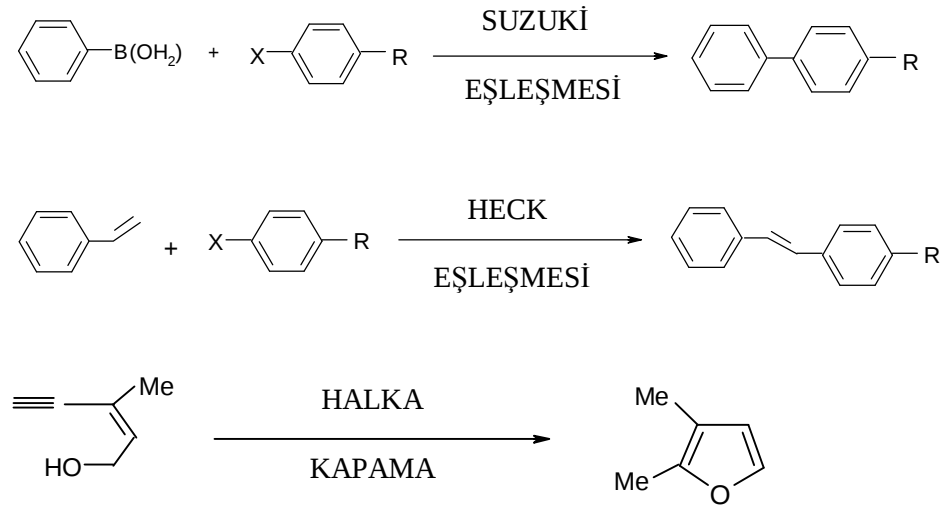
Şekil 4.44. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C spektrumu



Şekil 4.45. 1-(*p*-Klorbenzil)-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür bileşiğine ait IR spektrumu

4.2. Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimelerdeki Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezi gerçekleştirilen karben öncüllerinin C-C bağ oluşum ve halka kapama tepkimelerinde Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistemin etkinliği incelenmiştir (Şema 4.2).



Şema 4.2. Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivitesinin test edildiği tepkimeler

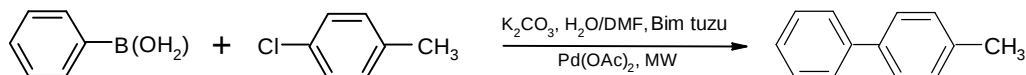
4.2.1. Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen benzimidazol tuzlarının Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik

özelliklerinin incelenmesi amacıyla, Pd(OAc)₂, benzimidazol tuzu, aril halojenür, fenilboronik asit ve K₂CO₃ kullanılarak DMF/su karışımı içerisinde, mikrodalga cihazında etkileştirildi. Ele geçen ürün etil asetat/hekzan karışımında çözülerek silikajel kolondan saflaştırıldıktan sonra GC/MS ile kontrol edildi.

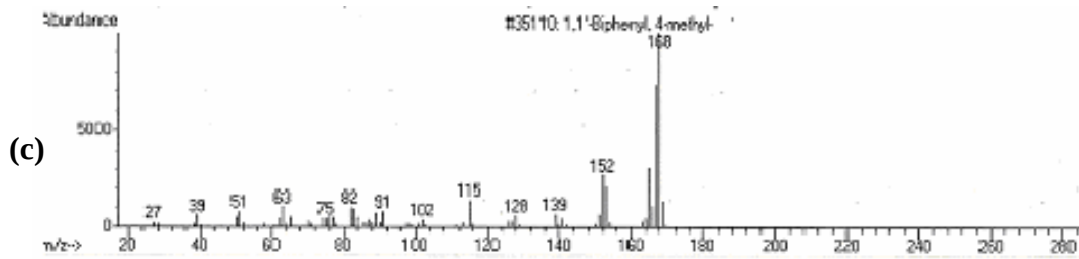
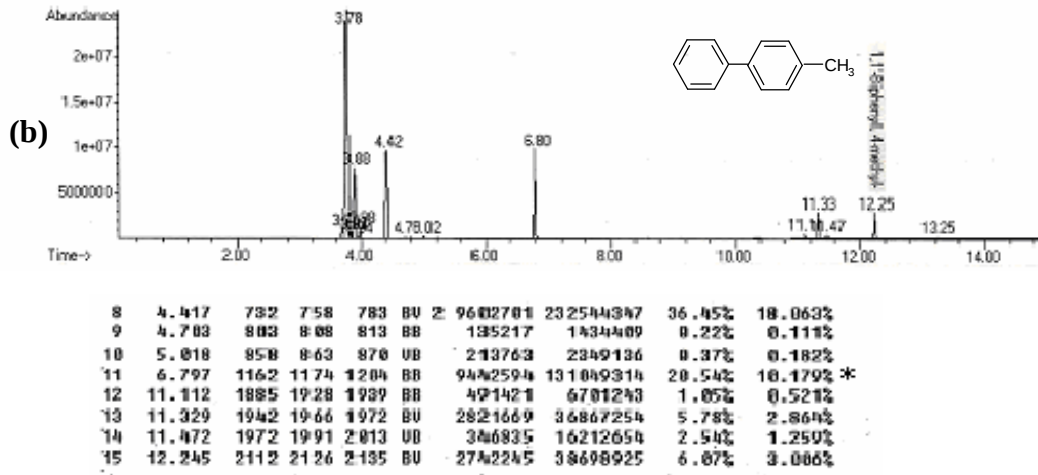
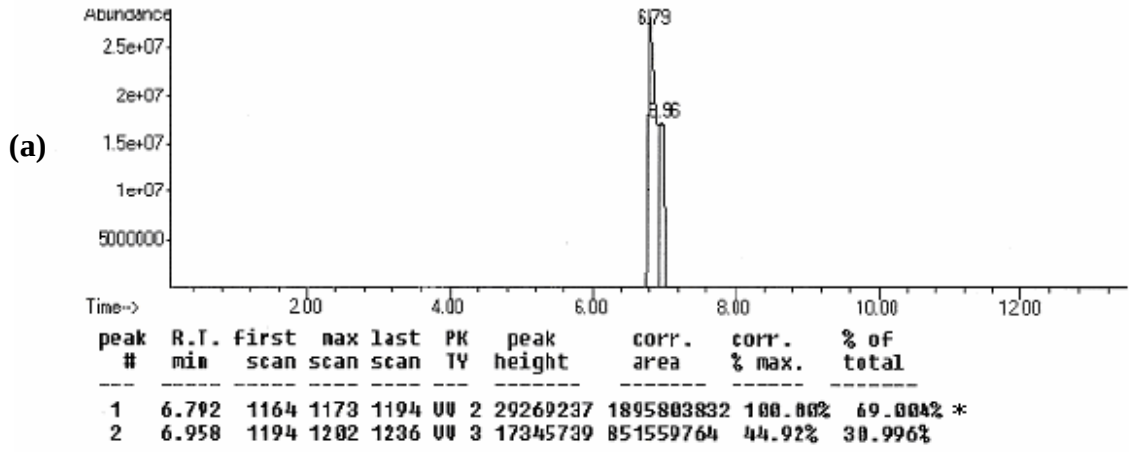
Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3-4.10 da ve Şekil 4.33-4.40 da gösterilmiştir.

4.2.1.1. Fenilboronik asit ile 4-klortoluenin Suzuki eşleşme tepkimesi



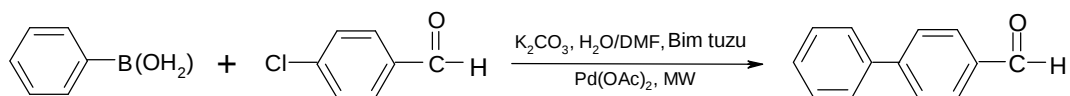
Çizelge 4.3. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klortoluenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	94.7
2	II	79.5
3	III	82.6
4	IV	86.2
5	V	88.3
6	VI	96.2
7	VII	86.3
8	VIII	85.8
9	IX	78.5
10	1	84.5
11	2	76.2
12	3	79.6
13	4	74.2
14	5	71.3
15	6	71.5
16	7	93.0
17	8	96.6
18	9	91.1
19	10	83.5
20	11	95.1
21	12	85.1
22	13	92.2
23	14	84.0
24	15	90.1
25	16	84.0



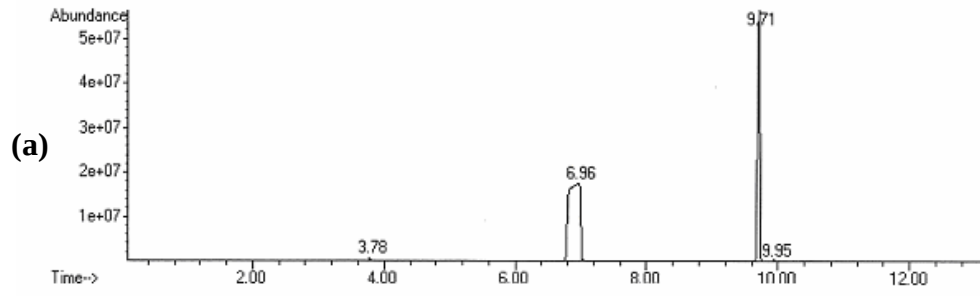
Şekil 4.46. (a) 4-klortoluen, (b) 4-metilbifenil bileşiklerine ait GC kromatogramları, (c) 4-metilbifenil bileşiğine ait kütle spektrumu

4.2.1.2. Fenilboronik asit ve 4-klorbenzaldehitin Suzuki eşleşme tepkimesi

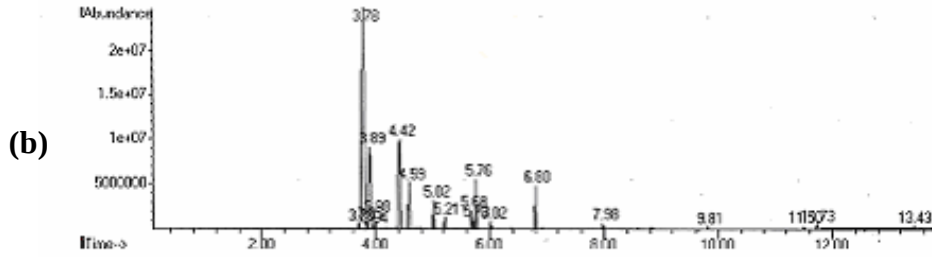


Çizelge 4.4. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klorbenzaldehitin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

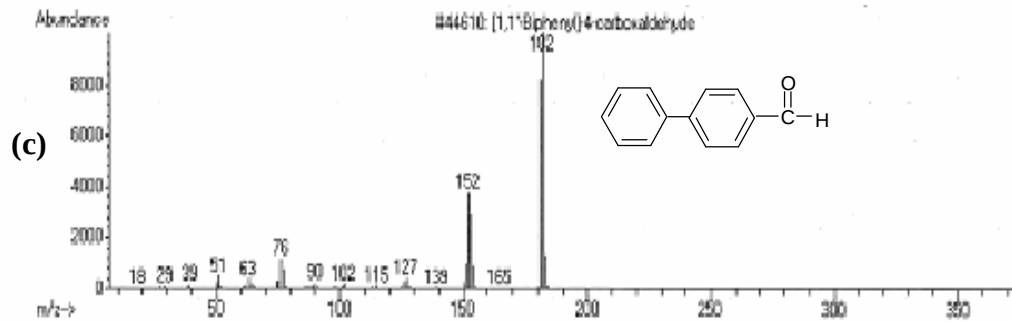
Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.7
2	II	96.6
3	III	96.8
4	IV	94.9
5	V	88.2
6	VI	96.2
7	VII	96.0
8	VIII	96.0
9	IX	78.5
10	1	85.2
11	2	92.9
12	3	92.7
13	4	90.2
14	5	86.3
15	6	87.3
16	7	94.0
17	8	78.6
18	9	88.5
19	10	92.8
20	11	94.9
21	12	82.7
22	13	91.3
23	14	63.0
24	15	82.3
25	16	84.0



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	639	647	653	BB	687312	6926317	0.32%	0.204%
2	6.963	1163	1203	1236	BU 2	17486117	2139024540	100.00%	63.026%
3	9.716	1674	1684	1714	UB 3	56610460	1245032895	58.21%	36.684%*
4	9.945	1714	1724	1733	BB	224941	2919136	0.14%	0.086%

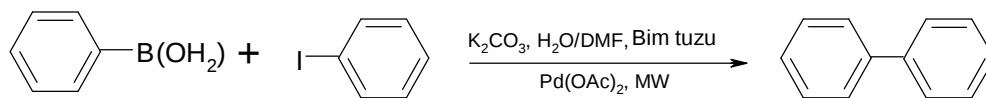


peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
16	7.982	1373	1381	1392	BB	543515	6837655	1.06%	0.519%
17	9.807	1695	1700	1710	BB	226699	3482799	0.54%	0.264%*
18	11.495	1984	1995	2004	BB	236591	3359935	0.52%	0.255%
19	11.730	2009	2036	2046	BB	439863	6191988	0.96%	0.470%
20	13.429	2321	2333	2347	BB 2	175536	5958359	0.92%	0.452%



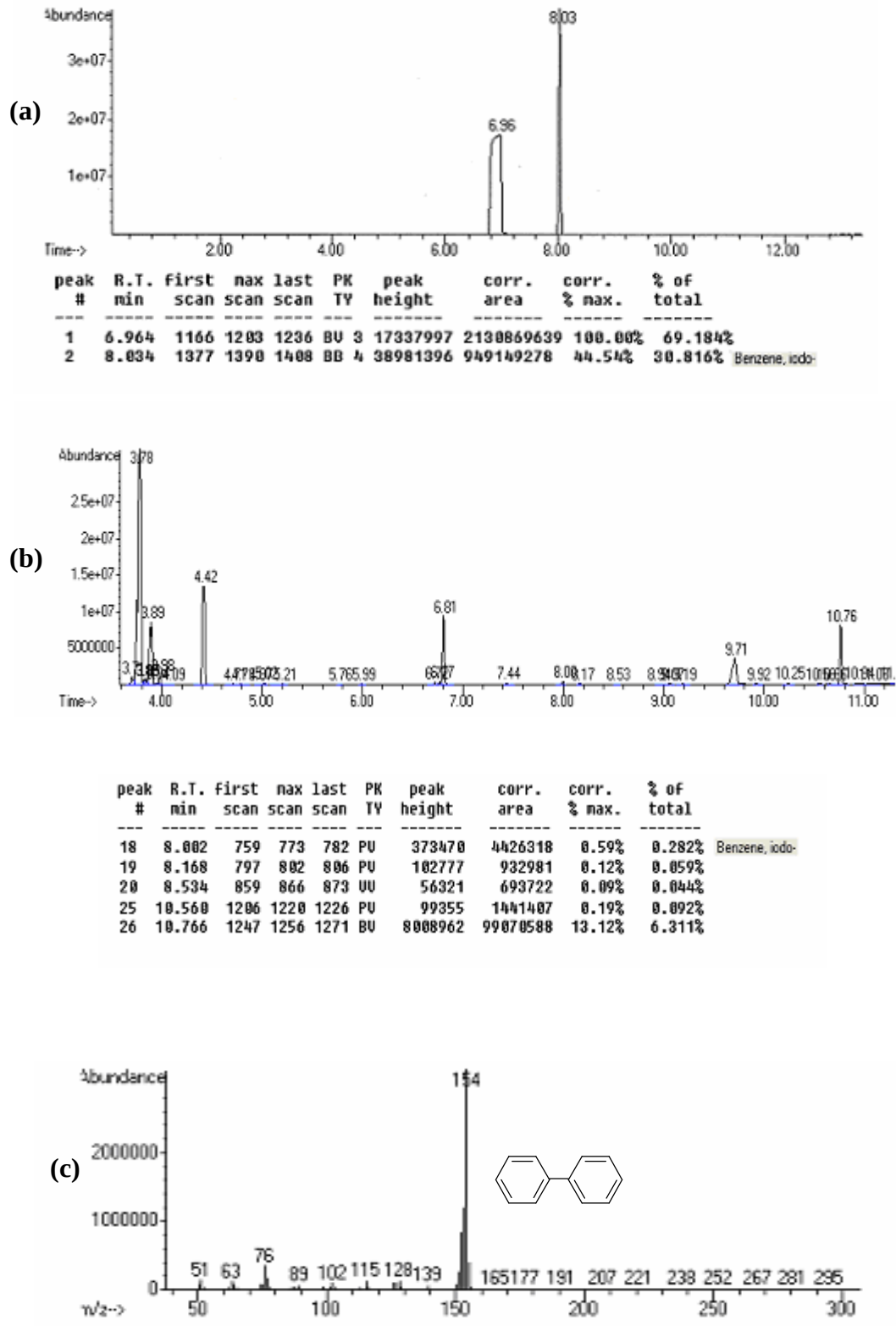
Şekil 4.47. (a) ve (b) 4-Klorbenzaldehit bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-fenilbenzaldehit bileşiğine ait kütle spektrumu

4.2.1.3. Fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesi



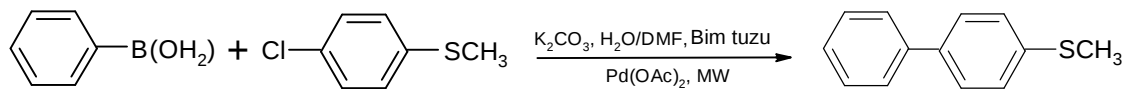
Çizelge 4.5. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.8
2	II	92.9
3	III	89.6
4	IV	96.7
5	V	96.9
6	VI	96.9
7	VII	96.8
8	VIII	96.8
9	IX	96.9
10	1	96.0
11	2	96.0
12	3	96.5
13	4	96.0
14	5	96.0
15	6	96.0
16	7	96.0
17	8	96.0
18	9	96.2
19	10	96.7
20	11	96.8
21	12	96.0
22	13	96.0
23	14	96.0
24	15	96.0
25	16	96.0



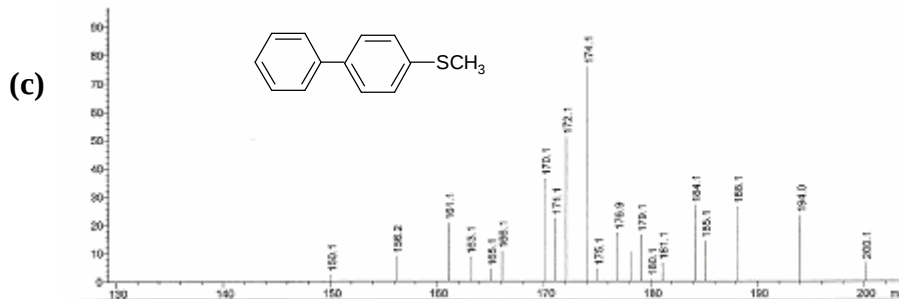
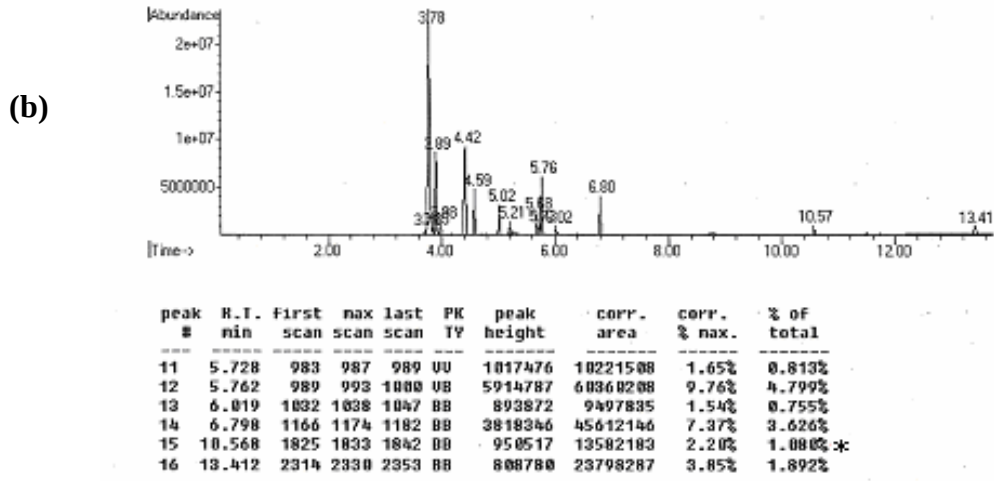
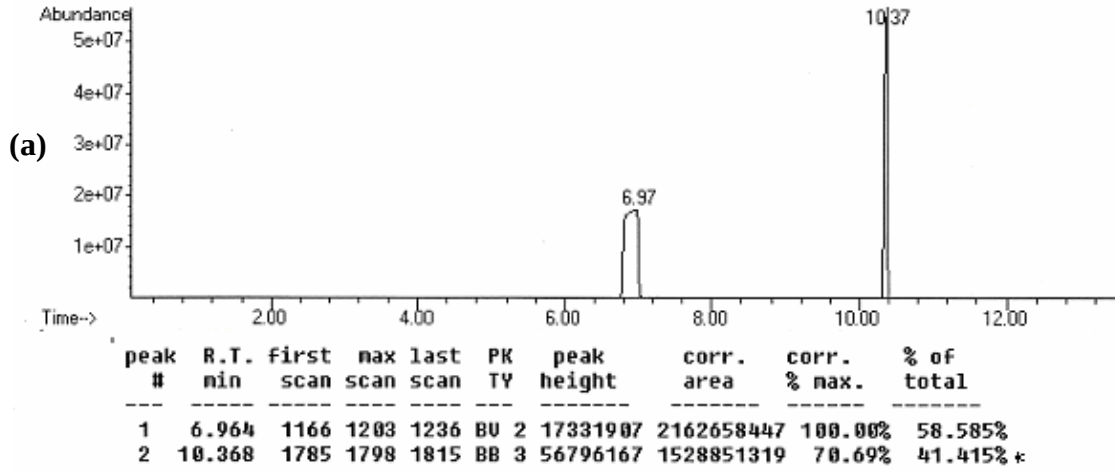
Şekil 4.48. (a) ve (b) İyotbenzen bileşiğine ait gaz kromatogramları, (c) bifenil bileşiğine ait kütle spektrumu

4.2.1.4. Fenilboronik asit ve 4-klortiyoanisölün Suzuki eşleşme tepkimesi



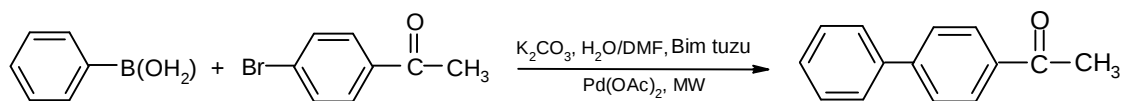
Çizelge 4.6. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-klortiyoanisölün Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	94.8
2	II	96.1
3	III	96.4
4	IV	94.7
5	V	94.3
6	VI	92.2
7	VII	91.2
8	VIII	91.2
9	IX	92.5
10	1	89.5
11	2	96.2
12	3	95.5
13	4	93.6
14	5	88.4
15	6	95.0
16	7	93.7
17	8	95.2
18	9	94.2
19	10	90.4
20	11	93.1
21	12	87.3
22	13	88.3
23	14	92.6
24	15	91.6
25	16	90.8



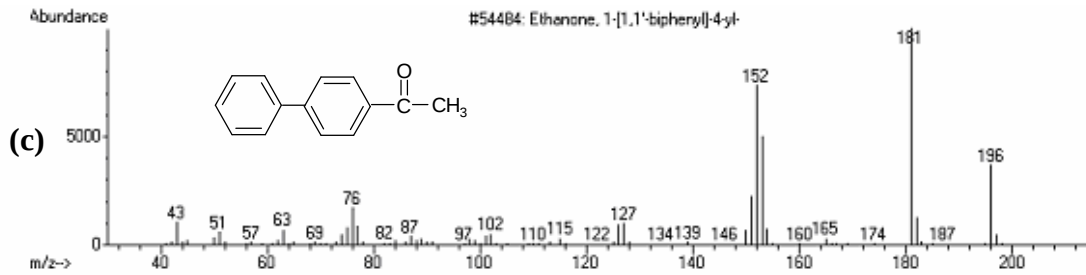
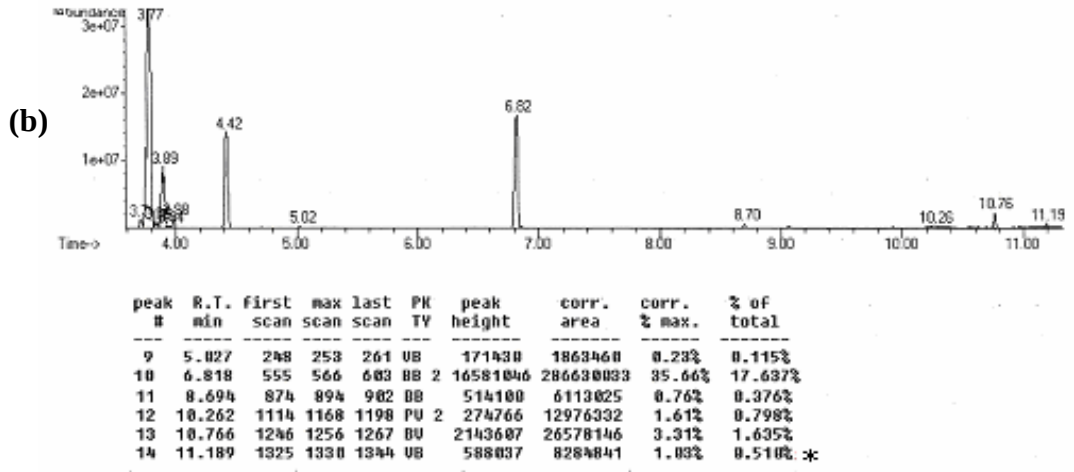
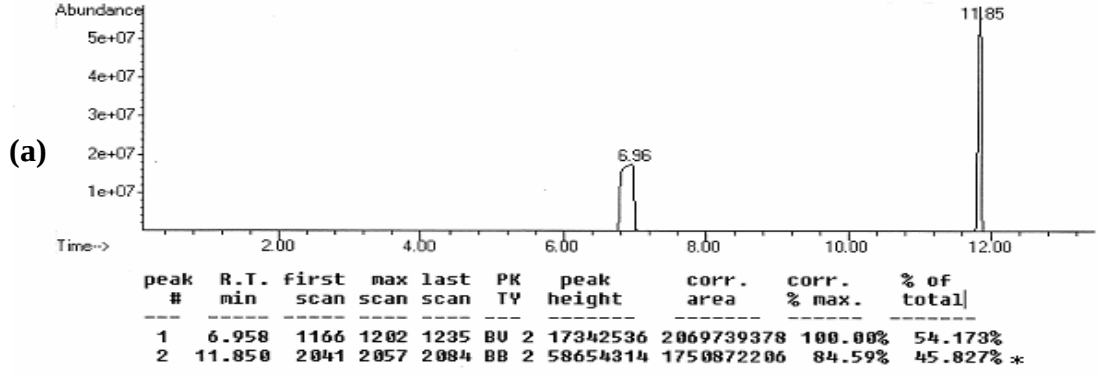
Şekil 4.49. (a) ve (b) 4-Klortiyoanisol bileşiğine ait gaz kromatogramları, (c) *p*-tiyometoksibifenil bileşiğine ait kütle spektrumu

4.2.1.5. Fenilboronik asit ve 4-bromasetofenonun Suzuki eşleşme tepkimesi



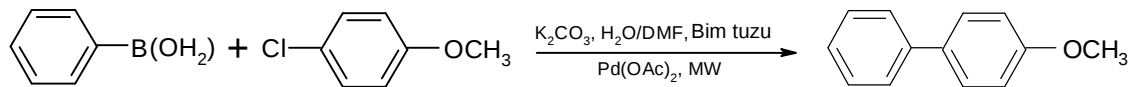
Çizelge 4.7. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-bromasetofenonun Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.0
2	II	96.3
3	III	96.5
4	IV	96.0
5	V	96.0
6	VI	96.0
7	VII	96.0
8	VIII	96.0
9	IX	96.0
10	1	95.8
11	2	96.3
12	3	96.0
13	4	96.0
14	5	96.0
15	6	96.6
16	7	96.0
17	8	96.9
18	9	96.0
19	10	95.9
20	11	96.0
21	12	96.0
22	13	96.0
23	14	96.0
24	15	96.0
25	16	96.0



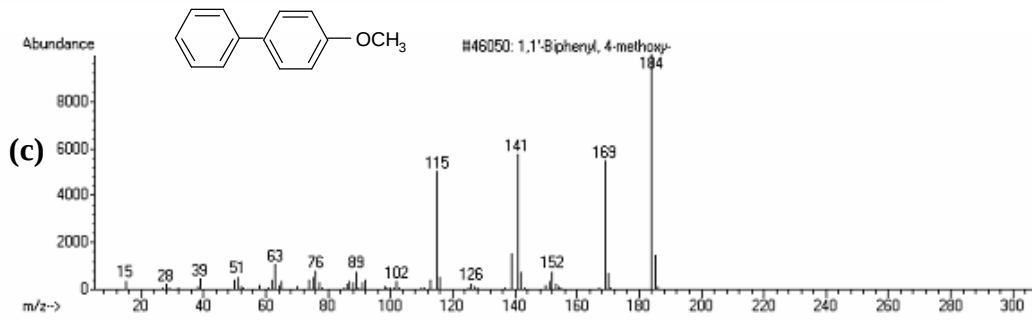
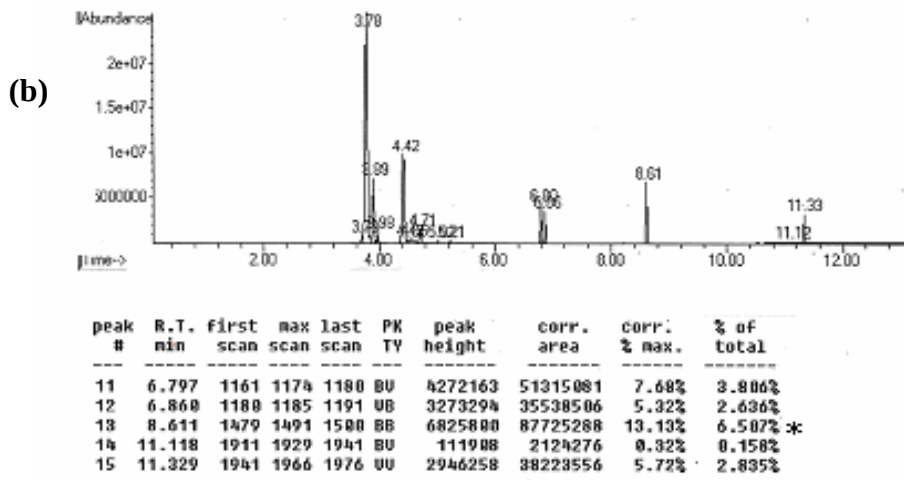
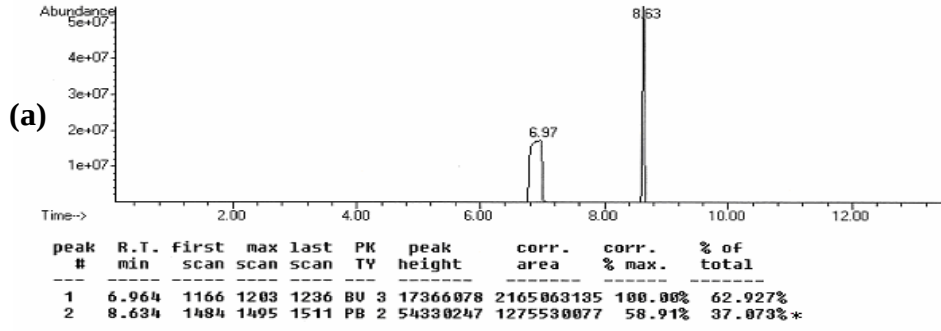
Şekil 4.50. (a) ve (b) 4-Bromasetofenon bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-fenilasetofenon bileşiğine ait kütle spektrumu,

4.2.1.6. Fenilboronik asit ve 4-kloranisolün Suzuki eşleşme tepkimesi



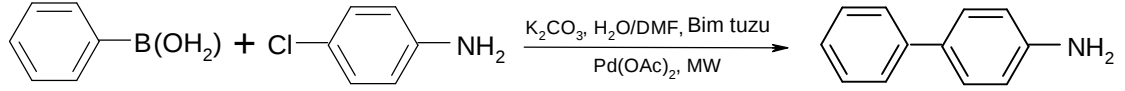
Çizelge 4.8. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-kloranisolün Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	42.0
2	II	75.3
3	III	79.9
4	IV	74.4
5	V	60.1
6	VI	61.1
7	VII	56.8
8	VIII	65.3
9	IX	49.8
10	1	40.5
11	2	28.0
12	3	59.9
13	4	41.1
14	5	40.6
15	6	24.2
16	7	29.7
17	8	30.5
18	9	48.6
19	10	55.0
20	11	35.4
21	12	42.5
22	13	44.2
23	14	29.7
24	15	44.8
25	16	26.8



Şekil 4.51. (a) ve (b) 4-Kloranisol bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-fenilanisol bileşiğine ait kütle spektrumu,

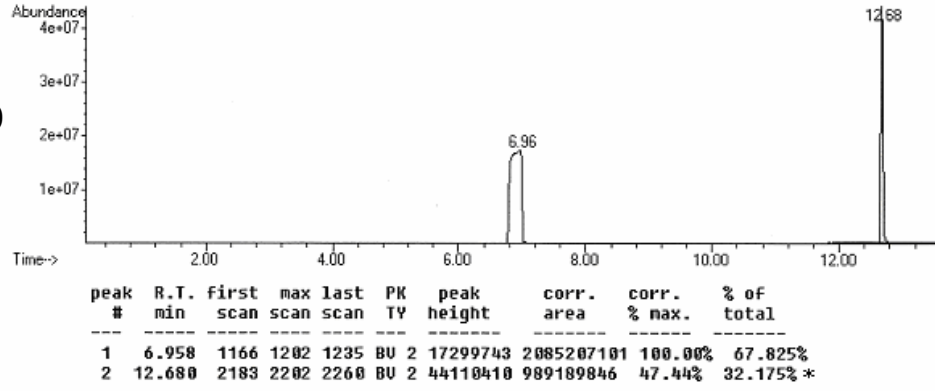
4.2.1.7. Fenilboronik asit ve 4-kloranilin Suzuki eşleşme tepkimesi



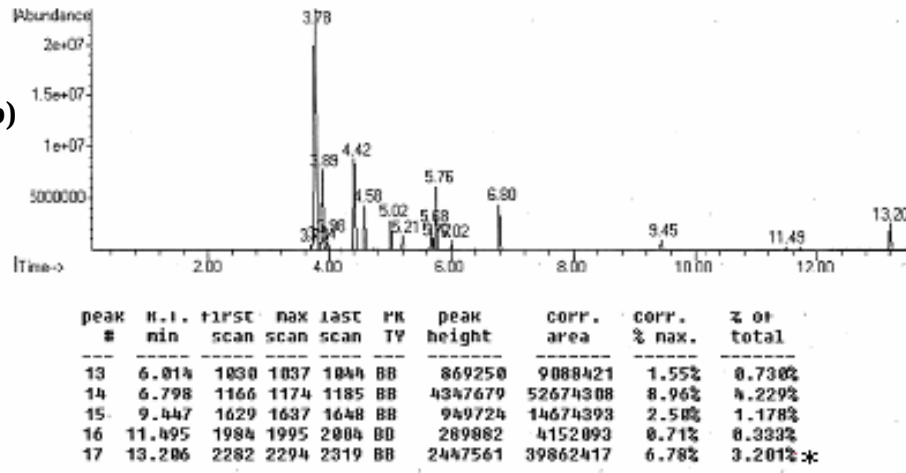
Çizelge 4.9. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 4-kloranilin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	85.6
2	II	88.4
3	III	84.5
4	IV	84.9
5	V	68.6
6	VI	82.8
7	VII	77.2
8	VIII	76.1
9	IX	78.5
10	1	68.4
11	2	74.8
12	3	92.1
13	4	96.9
14	5	83.7
15	6	81.3
16	7	60.2
17	8	56.6
18	9	75.3
19	10	92.3
20	11	95.2
21	12	53.4
22	13	82.0
23	14	49.6
24	15	80.1
25	16	45.2

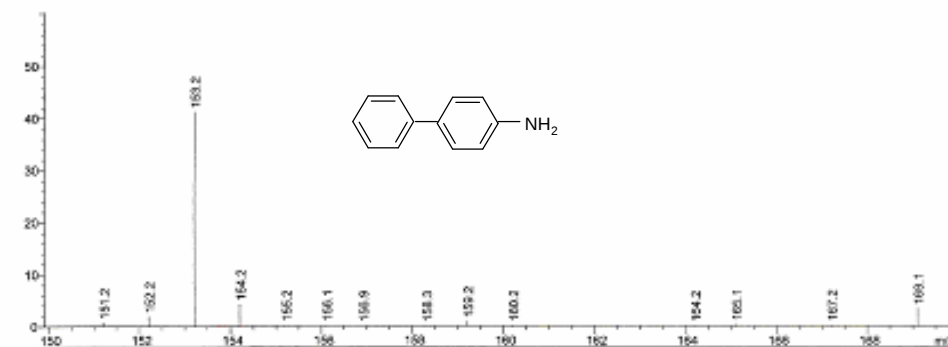
(a)



(b)

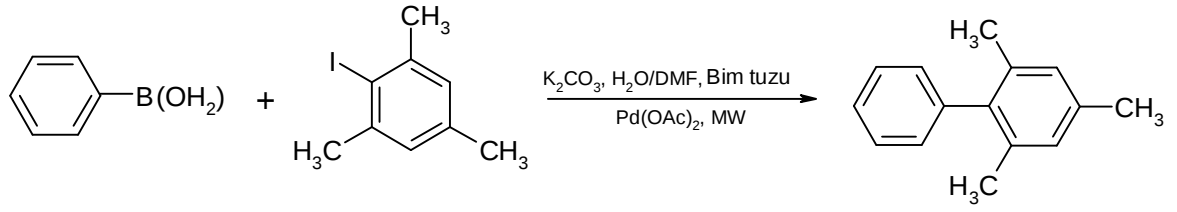


(c)



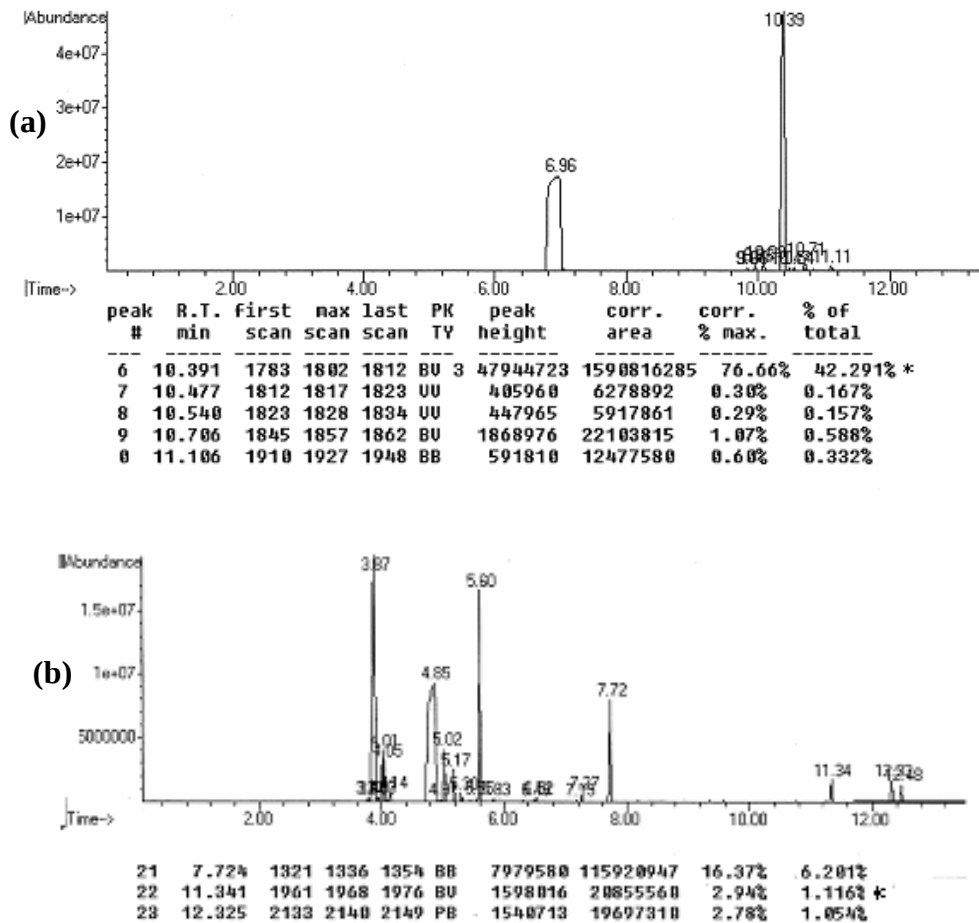
Şekil 4.52. (a) ve (b) 4-Kloranilin bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-fenilanilin bileşiğine ait kütle spektrumu,

4.2.1.8. Fenilboronik asit ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesi



Çizelge 4.10. Sentezlenen tuzların, fenilboronik asit ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.9
2	II	96.1
3	III	96.2
4	IV	96.6
5	V	95.4
6	VI	95.9
7	VII	96.2
8	VIII	95.4
9	IX	96.6
10	1	95.7
11	2	95.9
12	3	94.9
13	4	94.8
14	5	96.4
15	6	96.4
16	7	96.6
17	8	94.8
18	9	96.0
19	10	96.4
20	11	96.5
21	12	96.5
22	13	96.3
23	14	96.6
24	15	96.5
25	16	96.6



Şekil 4.53. (a) ve (b) 2-İyodo-1,3,5-trimetilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları

Suzuki eşleşme tepkimelerinde kullanılan benzimidazol tuzları ile katalitik verimler karşılaştırıldığında, (Çizelge 4.3-4.10) 1-furil-3-(2,4,6-trimetilbenzil) benzimidazolyum klorür (13) ve 1-tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14) tuzları ile yapılan Suzuki eşleşme tepkimelerinde 2-furilmetil sübstitüenti taşıyan tuzların verimlerinin genellikle daha yüksek olduğu tespit edildi.

1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (8), 1-allil-3-(2-furilmetil) benzimidazolyum klorür (9) ve 1-krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) grubu içeren bileşiklerin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendiğinde sübstitüentlerdeki alkil zinciri uzamasıyla katalitik verimin genellikle yüksek olduğu tespit edilmiştir.

1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) ve 1,3-di(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (12) bileşiklerinin katalitik etkinlikleri kıyaslandığında furfuril sübstitüenti içerenlerin tenil sübstitüenti içerenlere göre genel olarak biraz etkin olduğu tespit edildi.

1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) ve 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) bileşiklerinin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri kıyaslandığında benzimidazolün 5(6)-konumunda metil sübstitüenti olanların katalitik verimlerinin genellikle olmayanlara göre biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

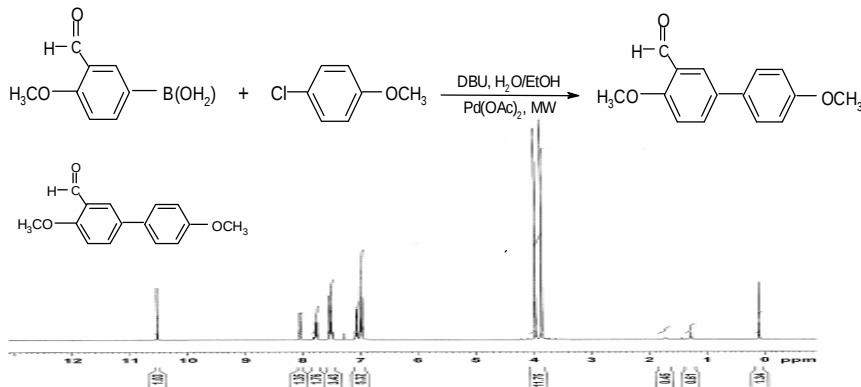
1,3-Di-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (IV) ve 1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür (V) bileşiklerinin Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri kıyaslandığında azot üzerindeki sübstitüentlerdeki alkil zinciri uzamasıyla katalik verimlerinde biraz daha artış olduğu tespit edilmiştir.

Kullanılan aril halojenürlere göre Suzuki eşleşme tepkimelerinin katalitik aktiviteleri kıyaslandığında 4-kloranisol'ün kullanıldığı tepkimelerin verimlerinin diğer aril halojenürlerin kullanıldığı tepkimelere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Suzuki tepkimeleri sonucu oluşan biaril bileşiklerine ait kütle spektrumlarında M^+ iyon pikleri görülmektedir.

4.2.1.9. 3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-kloranisol, DBU ve $Pd(OAc)_2$ 'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi

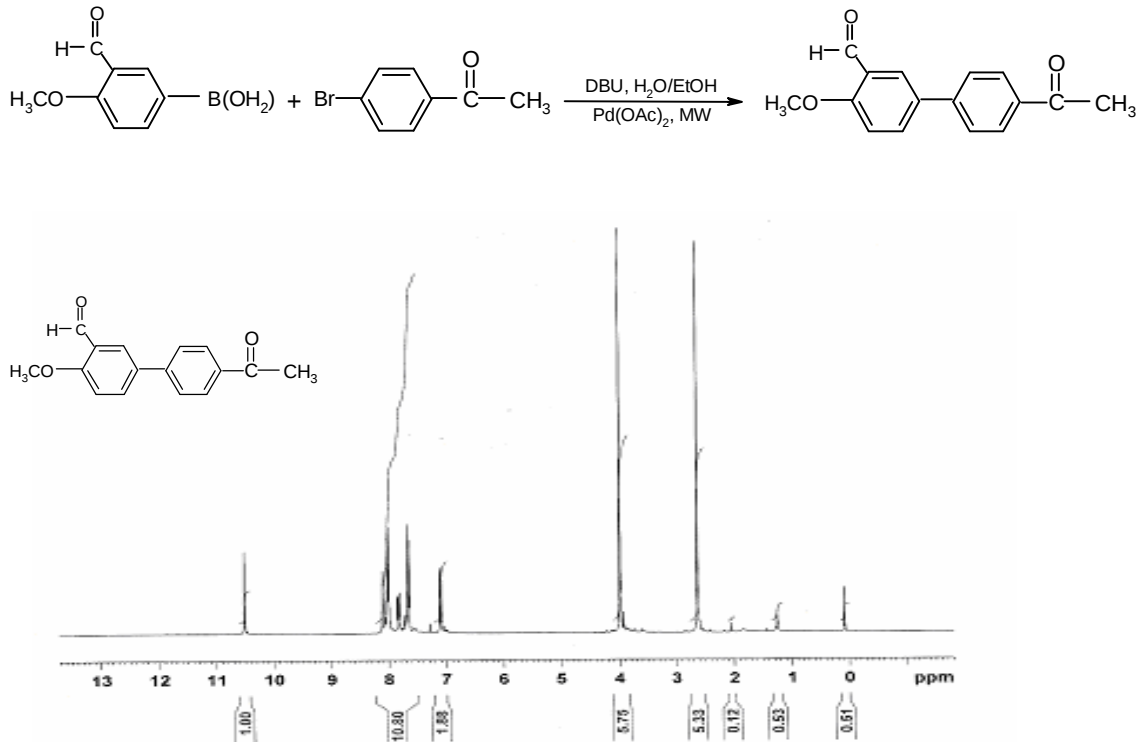
3-Formil-4-metoksifenilboronik asit, 4-kloranisol, baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en), $Pd(OAc)_2$ $H_2O/EtOH$ çözücü karışımı içerisinde mikrodalga cihazında tepkimeye sokuldu. Tepkime sonucunda oluşan katı ürün NMR analizi yapılarak karakterize edildi. Verim % 75.



Şekil 4.54. 3-(4-Metoksifenil)-6-metoksibenzaldehit'e ait 1H -NMR spektrumu

4.2.1.10. 3-Formil-4-metoksifenilboronik asit ve 4-bromasetofenon, DBU ve Pd(OAc)₂'li Ortamda Mikrodalga Destekli Suzuki Eşleşme Tepkimesi

3-Formil-4-metoksifenilboronik asit, 4-bromasetofenon, baz olarak DBU (1,8-diazabisiklo[5.4.0]-undec-7-en), Pd(OAc)₂ H₂O/EtOH çözücü karışımı içerisinde mikrodalga cihazında etkileştirildi. Tepkime sonucunda oluşan katı ürün NMR analizi yapılarak karakterize edildi. Verim: % 88.



Şekil 4.55. 4-(3-Formil-4-metoksifenil)asetofenon'a ait ¹H-NMR spektrumu

4.2.1.9 ve 4.2.1.10'da bahsedilen Suzuki eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak benzimidazol tuzu kullanmaksızın sadece Pd(OAc)₂ kullanılmıştır. Bu iki tepkime incelendiğinde aril halojenür olarak 4-bromasetofenon'un kullanıldığı tepkimenin veriminin 4-kloranisol'ün kullanıldığı tepkimeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

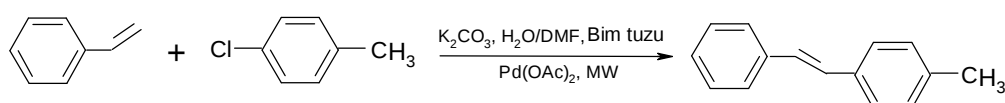
Bu tepkimeler, benzimidazol tuzu kullanılanlarla karşılaştırıldığında karşılık gelen ürün verimlerinin *p*-kloranisolde azalma, *p*-bromasetofenonda ise artma gözlemlendiği söylenebilir.

4.2.2. Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Heck Eşleşme Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen tuzların Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özelliklerinin incelenmesi amacıyla $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, benzimidazol tuzu, aril halojenür, stiren ve K_2CO_3 kullanılarak DMF/su karışımı içerisinde, mikrodalga cihazında etkileştirildi. Ele geçen ürün etil asetat/hekzan karışımında çözülerek silikajel kolondan saflaştırıldıktan sonra GC-MS ile kontrol edildi.

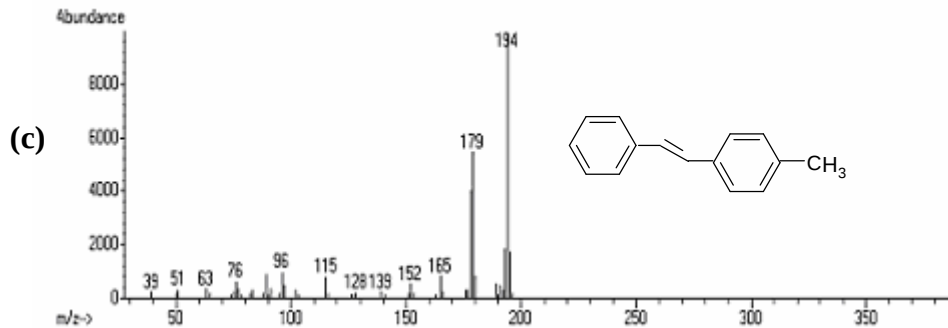
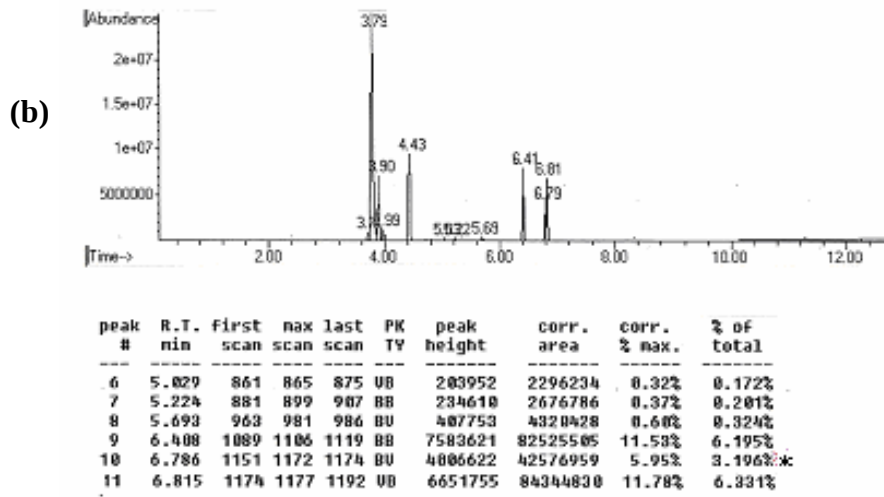
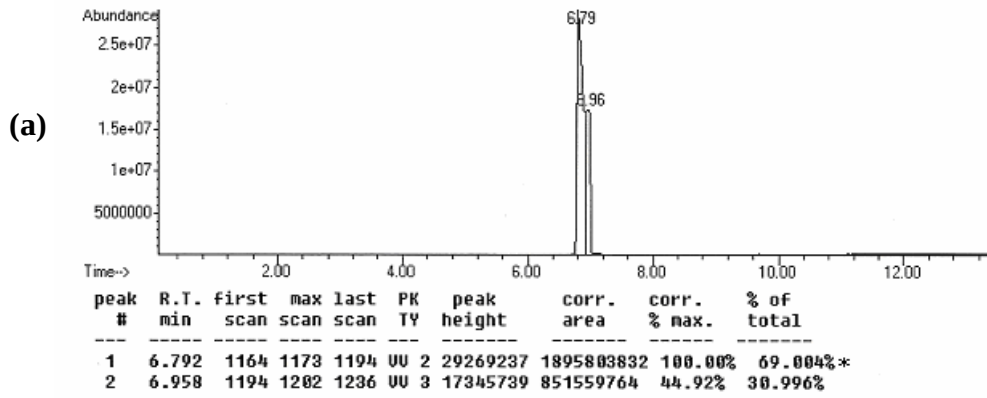
Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11-4.18 'da ve Şekil 4.43-4.50'de gösterilmiştir.

4.2.2.1. Stiren ve 4-klortoluenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



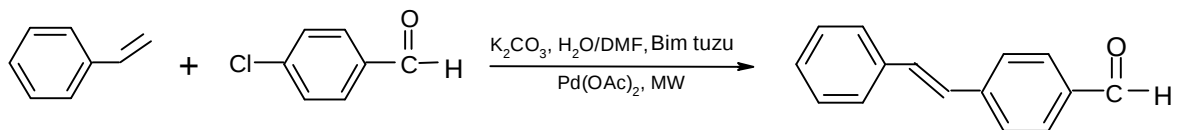
Çizelge 4.11. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klortoluenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	92.4
2	II	76.0
3	III	70.0
4	IV	77.4
5	V	95.9
6	VI	96.0
7	VII	94.5
8	VIII	95.9
9	IX	94.3
10	1	69.2
11	2	56.8
12	3	89.8
13	4	69.0
14	5	65.8
15	6	79.2
16	7	71.0
17	8	67.0
18	9	78.4
19	10	72.1
20	11	64.2
21	12	92.8
22	13	86.5
23	14	89.2
24	15	89.4
25	16	79.7



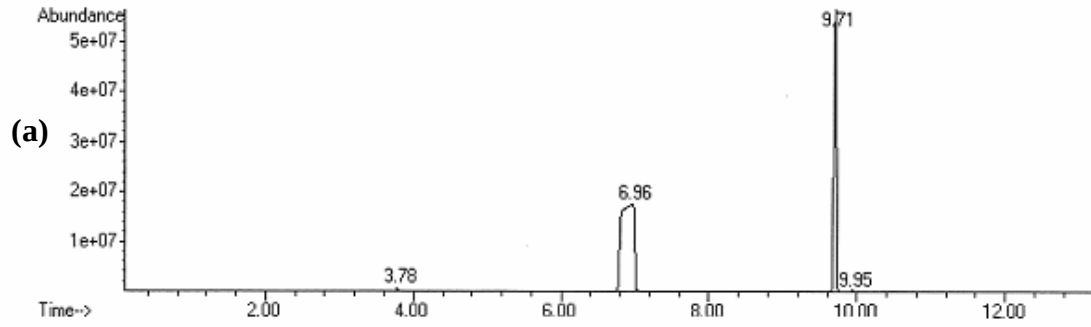
Şekil 4.56. (a) ve (b) 4-Klortoluen bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-metilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu,

4.2.2.2. Stiren ve 4-klorbenzaldehydin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi

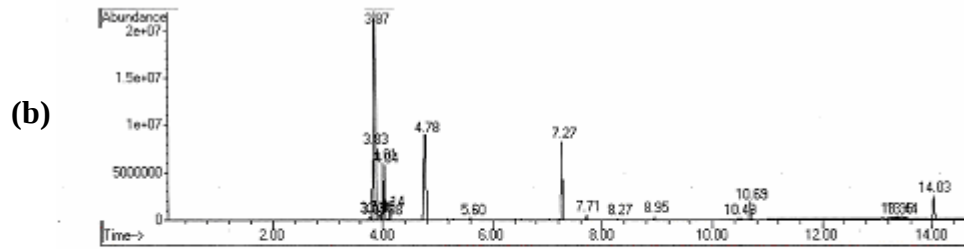


Çizelge 4.12. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klorbenzaldehydin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

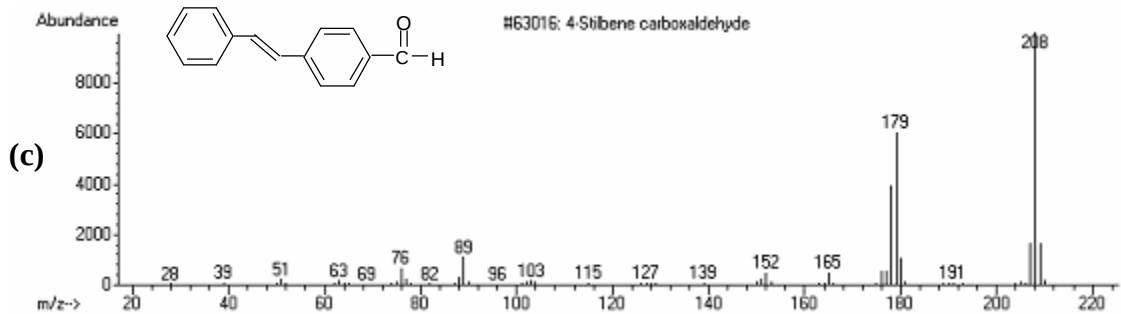
Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.4
2	II	96.4
3	III	96.4
4	IV	96.5
5	V	95.6
6	VI	87.1
7	VII	93.9
8	VIII	96.8
9	IX	95.7
10	1	92.9
11	2	78.8
12	3	96.6
13	4	96.5
14	5	96.4
15	6	96.7
16	7	96.6
17	8	96.6
18	9	96.7
19	10	96.7
20	11	96.7
21	12	96.8
22	13	93.3
23	14	81.3
24	15	96.6
25	16	69.8



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	639	647	653	BB	687312	6926317	0.32%	0.204%
2	6.963	1163	1203	1236	BU 2	17486117	2139024540	100.00%	63.026%
3	9.716	1674	1684	1714	UB 3	56610460	1245032895	58.21%	36.684%*
4	9.945	1714	1724	1733	BB	224941	2919136	0.14%	0.086%

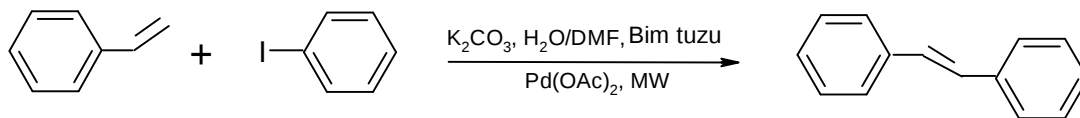


peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
16	8.949	1539	1550	1560	BB	354777	4403389	0.88%	0.372%
17	10.488	1795	1819	1841	BB 2	122116	5666220	1.13%	0.478%
18	10.688	1843	1854	1862	BU	1798238	23804666	4.74%	2.009%*
19	13.349	2300	2319	2328	UV 3	189296	14831210	2.95%	1.251%
20	13.435	2328	2334	2380	UV 5	187150	15421902	3.07%	1.301%



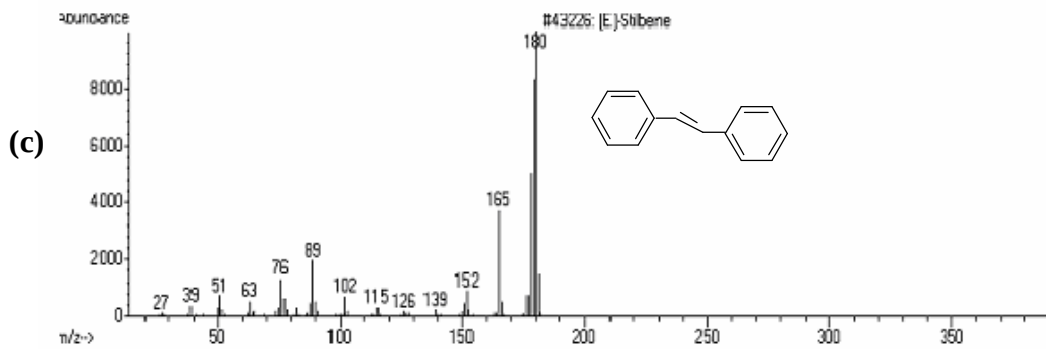
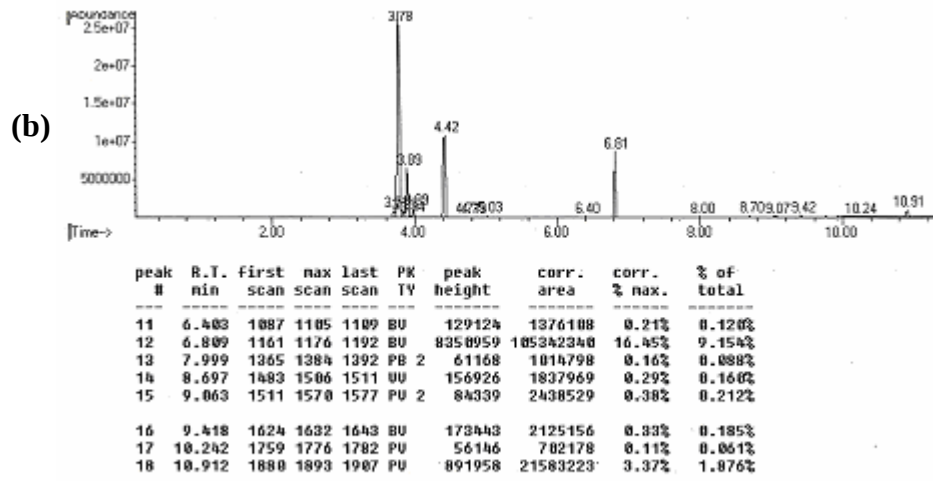
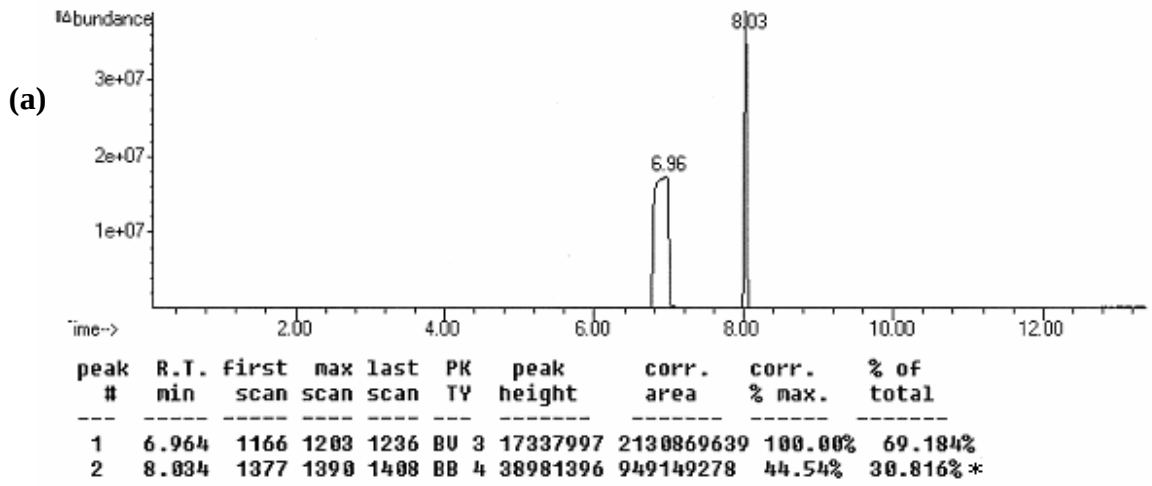
Şekil 4.57. (a) ve (b) 4-Klorbenzaldehit bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-formilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu,

4.2.2.3. Stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



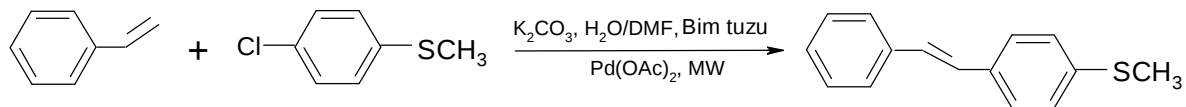
Çizelge 4.13. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	96.7
2	II	93.1
3	III	96.0
4	IV	96.0
5	V	96.0
6	VI	96.0
7	VII	96.0
8	VIII	96.0
9	IX	96.0
10	1	94.7
11	2	95.8
12	3	96.0
13	4	96.0
14	5	96.8
15	6	96.8
16	7	96.9
17	8	96.8
18	9	95.6
19	10	96.8
20	11	96.5
21	12	94.7
22	13	95.0
23	14	96.0
24	15	96.8
25	16	96.8



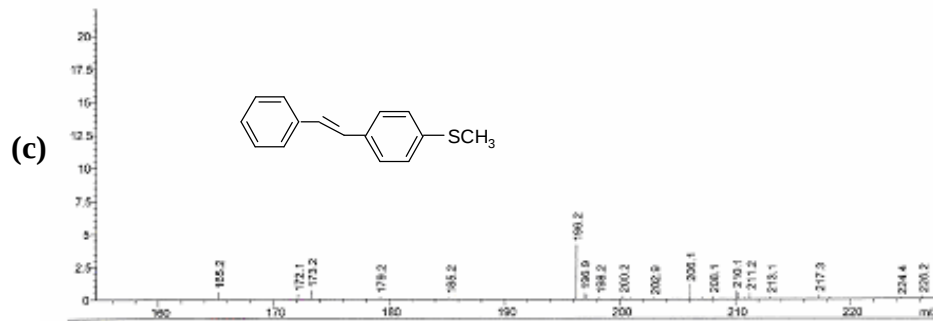
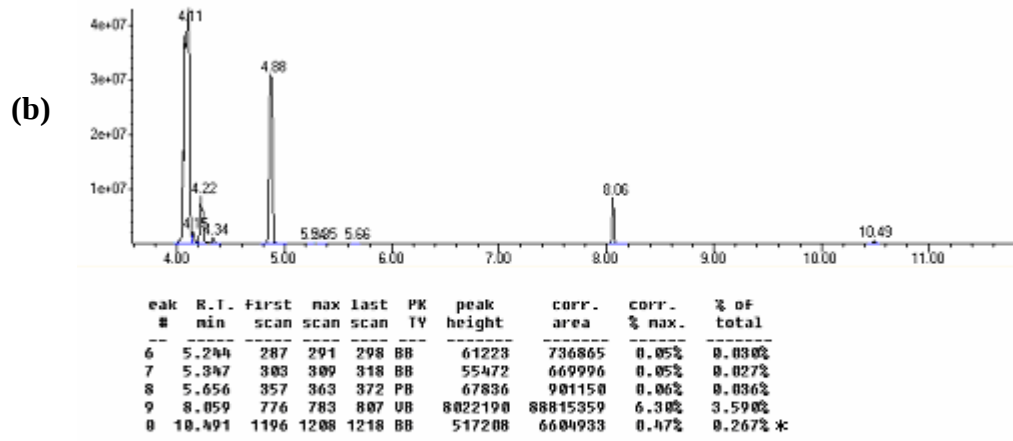
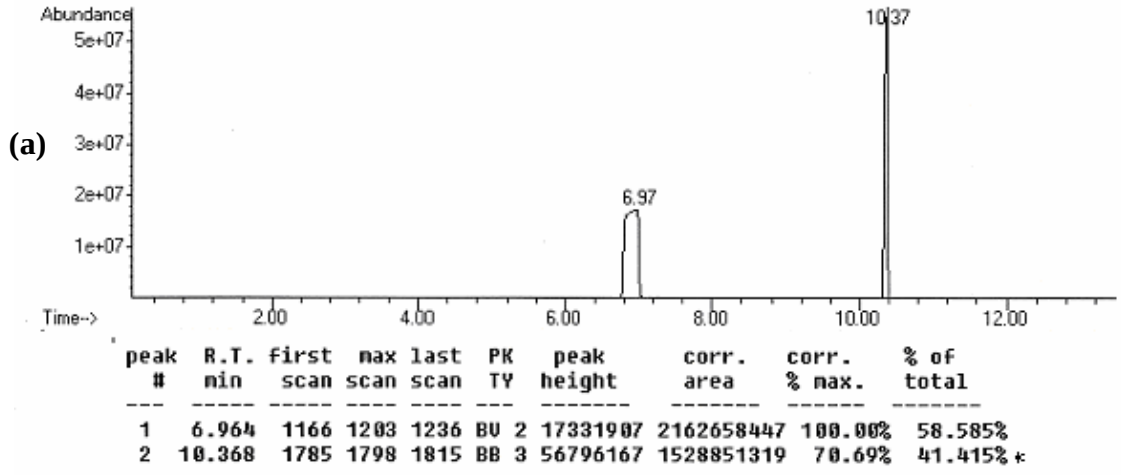
Şekil 4.58. (a) ve (b) İyotbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) transstilben bileşiğine ait kütle spektrumu,

4.2.2.4. Stiren ve 4-klortiyoanisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



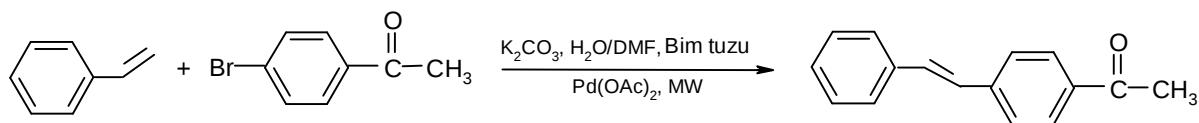
Çizelge 4.14. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-klortiyoanisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	89.5
2	II	88.5
3	III	93.8
4	IV	93.8
5	V	87.2
6	VI	87.7
7	VII	89.6
8	VIII	68.2
9	IX	72.2
10	1	90.2
11	2	86.0
12	3	77.0
13	4	72.0
14	5	82.6
15	6	89.7
16	7	82.9
17	8	94.3
18	9	85.5
19	10	92.3
20	11	96.8
21	12	83.7
22	13	90.5
23	14	87.0
24	15	88.4
25	16	85.8



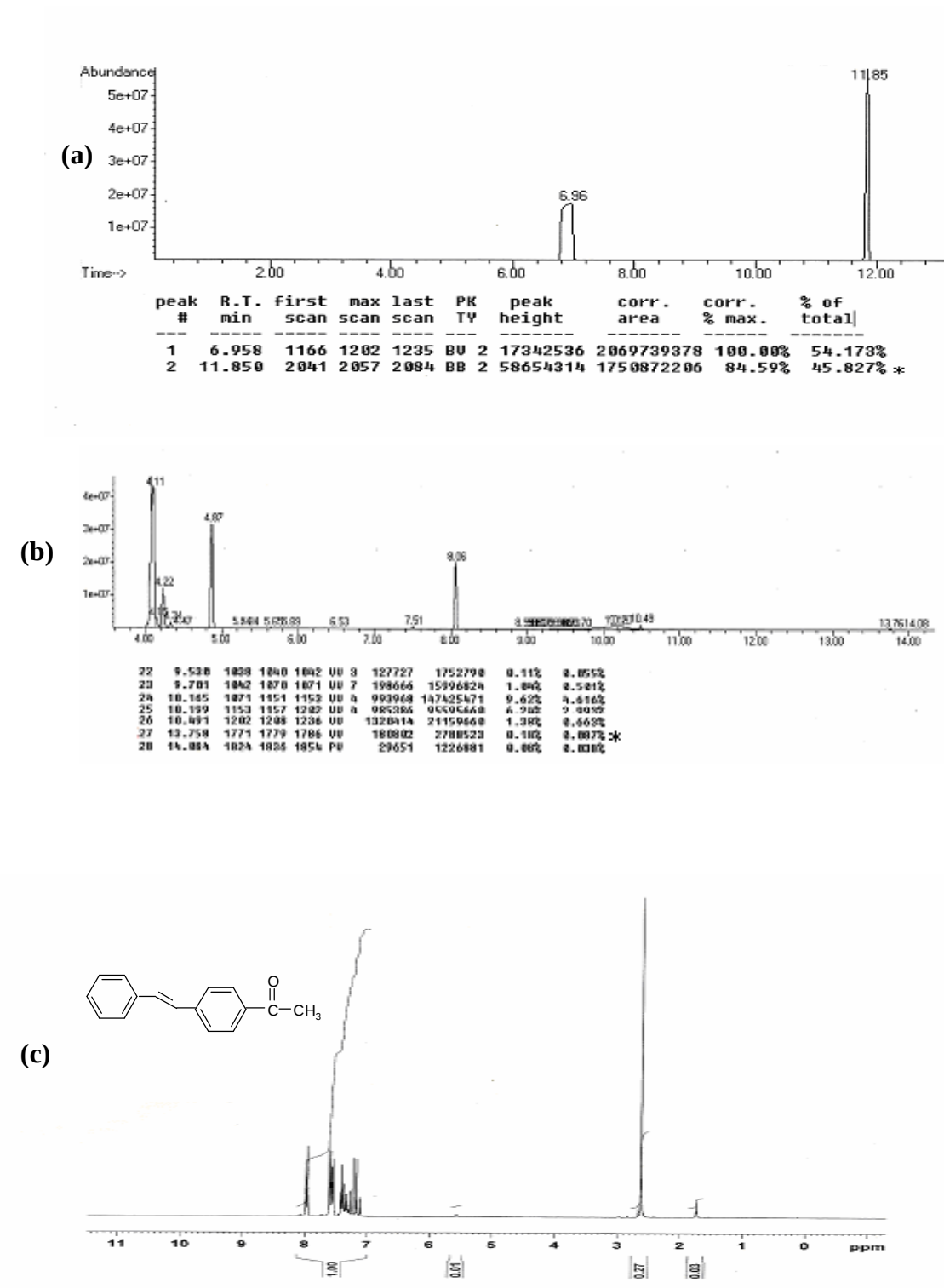
Şekil 4.59. (a) ve (b) 4-Klortiyolanisol bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) *p*-tiyometoksitransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.

4.2.2.5. Stiren ve 4-bromasetofenonun Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi

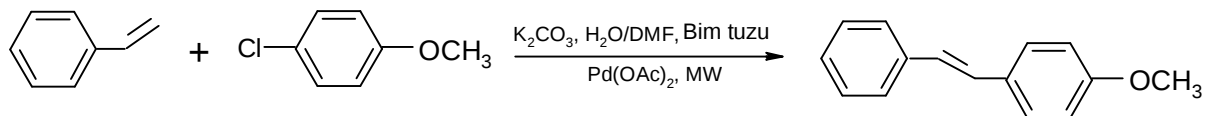


Çizelge 4.15. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-bromasetofenonun Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	94.3
2	II	96.0
3	III	96.0
4	IV	96.0
5	V	95.6
6	VI	96.8
7	VII	93.9
8	VIII	96.0
9	IX	95.7
10	1	92.9
11	2	96.0
12	3	96.0
13	4	96.5
14	5	96.4
15	6	96.7
16	7	96.0
17	8	96.0
18	9	96.7
19	10	96.7
20	11	96.7
21	12	96.8
22	13	96.0
23	14	96.0
24	15	96.6
25	16	96.0

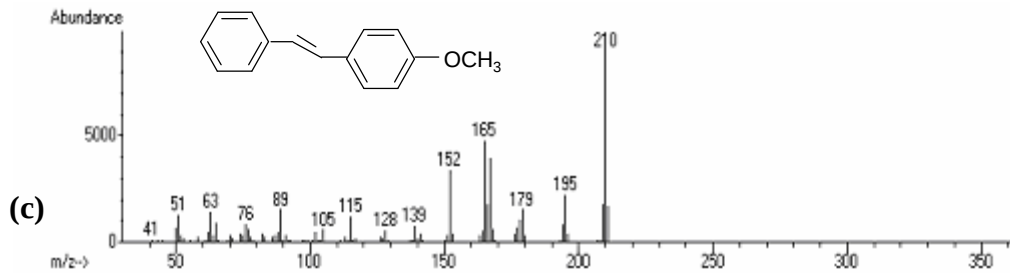
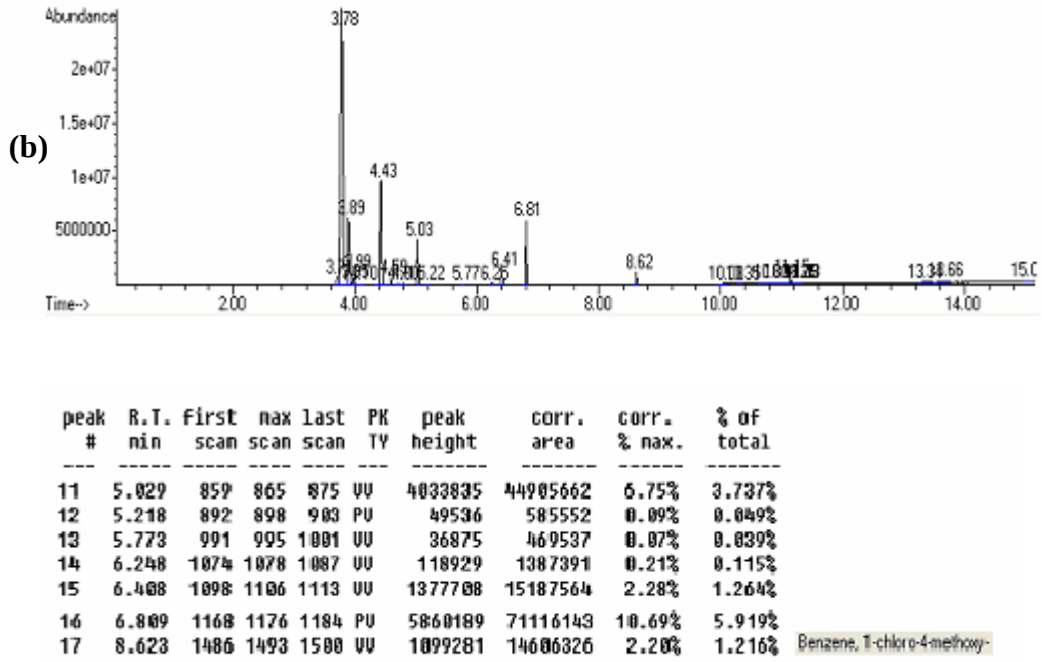
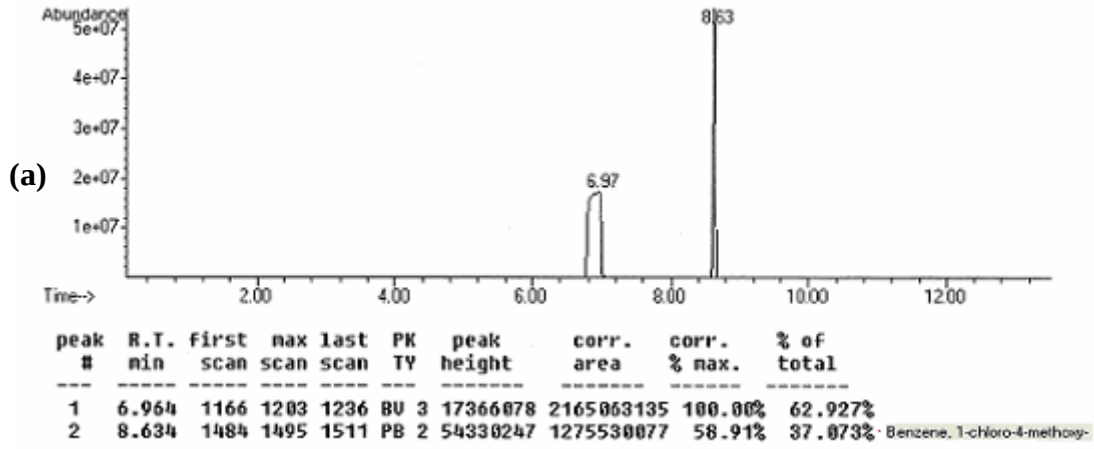


4.2.2.6. Stiren ve 4-kloranisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



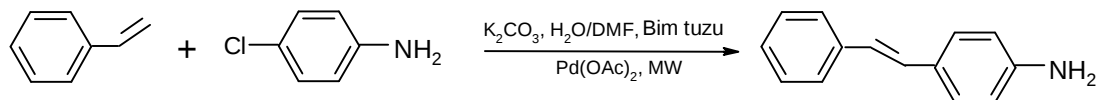
Çizelge 4.16. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-kloranisölün Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	87.9
2	II	84.0
3	III	83.2
4	IV	88.9
5	V	70.6
6	VI	68.8
7	VII	62.7
8	VIII	55.8
9	IX	68.2
10	1	93.7
11	2	92.8
12	3	95.3
13	4	90.5
14	5	91.9
15	6	88.0
16	7	82.9
17	8	89.6
18	9	84.6
19	10	62.1
20	11	92.7
21	12	66.0
22	13	73.5
23	14	68.3
24	15	60.1
25	16	68.8



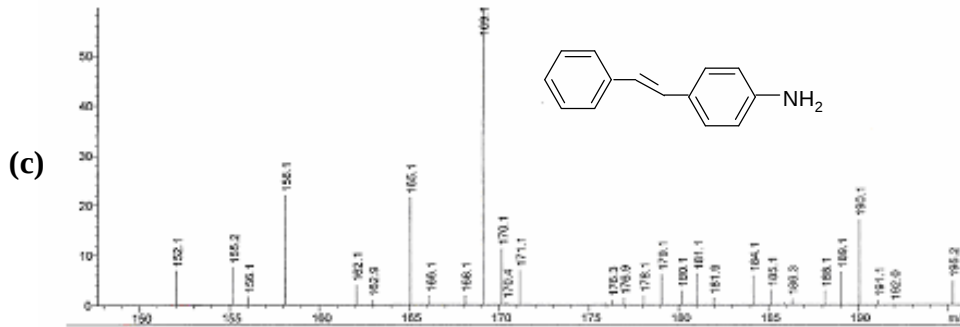
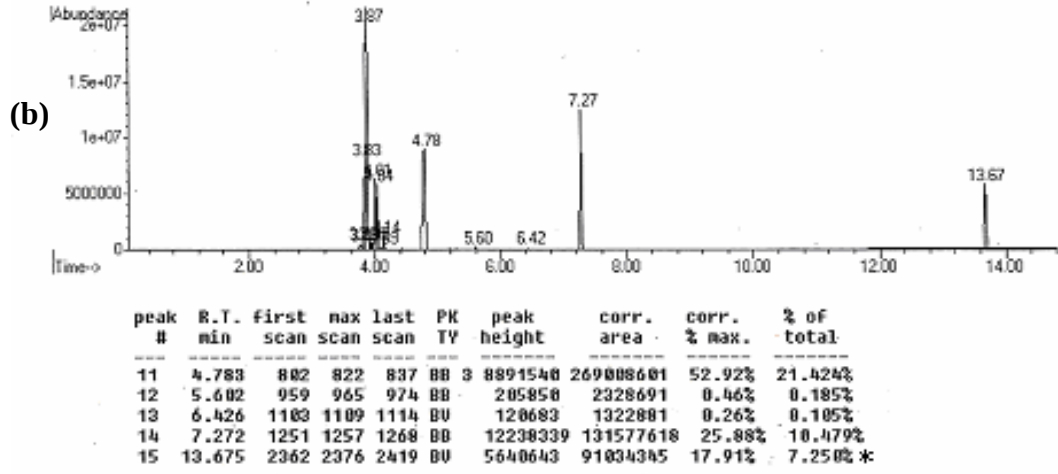
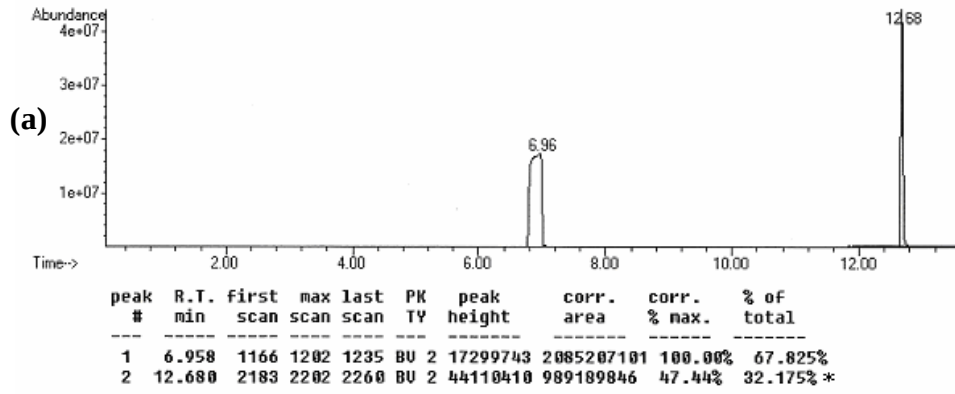
Şekil 4.61. (a) ve (b) 4-Kloranisol bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-metoksitransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.

4.2.2.7. Stiren ve 4-kloranilin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



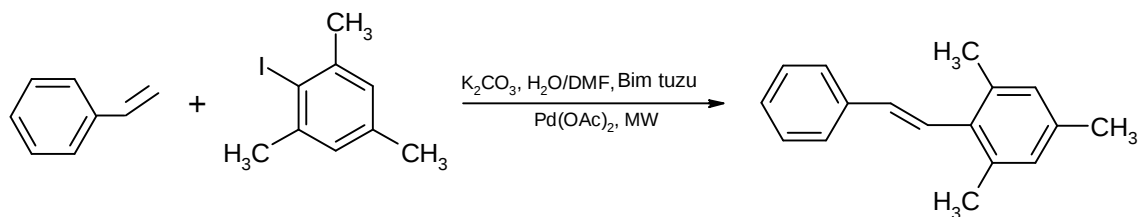
Çizelge 4.17. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 4-kloranilin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	52.2
2	II	54.6
3	III	67.4
4	IV	65.4
5	V	52.0
6	VI	79.9
7	VII	64.1
8	VIII	75.8
9	IX	48.2
10	1	61.4
11	2	62.8
12	3	83.7
13	4	63.2
14	5	69.0
15	6	69.8
16	7	66.6
17	8	55.9
18	9	62.1
19	10	63.1
20	11	67.2
21	12	72.9
22	13	62.1
23	14	73.4
24	15	71.9
25	16	61.1



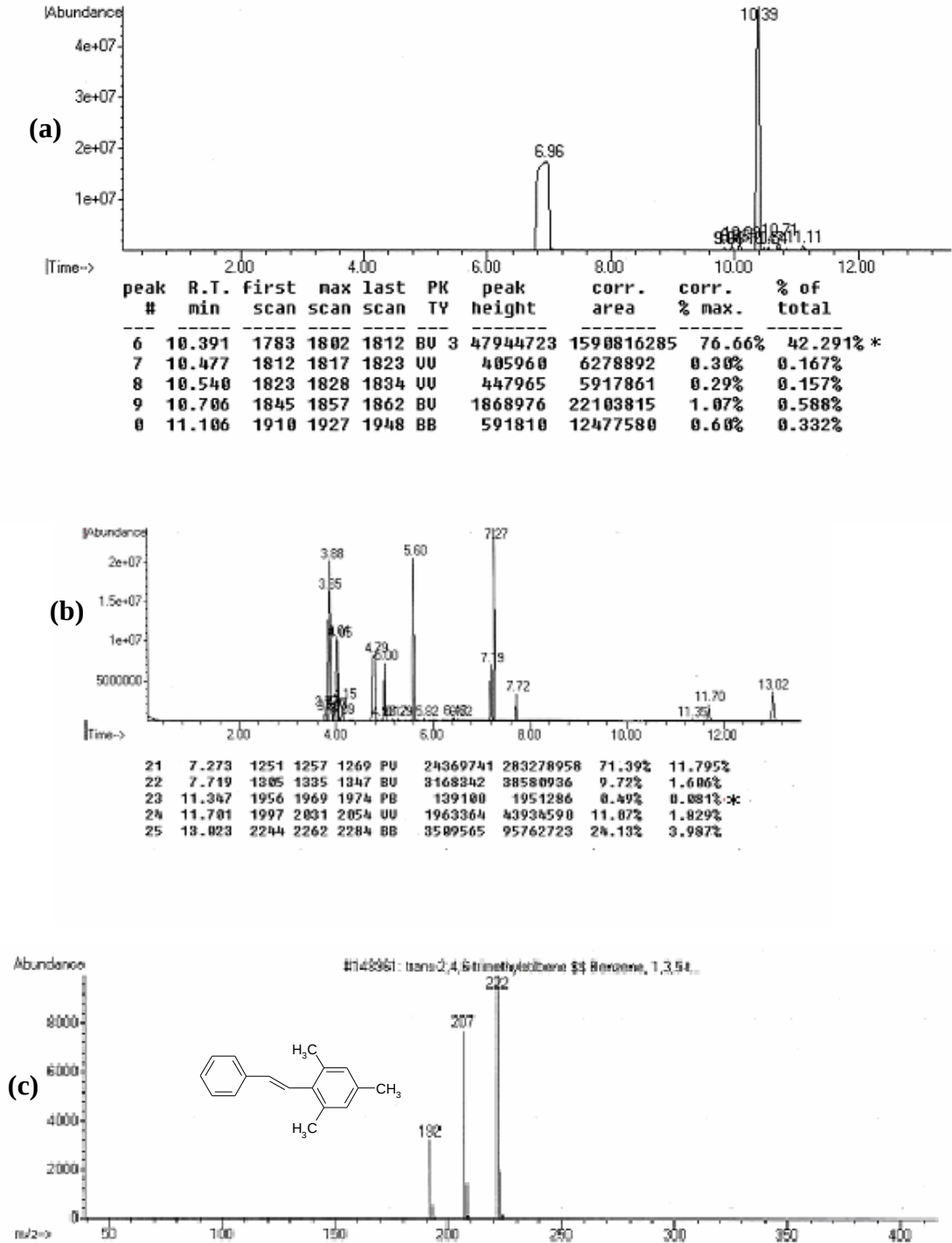
Şekil 4.62. (a) ve (b) 4-Kloranilin bileşiğine ait GC kromatogramları,
(c) 4-aminotransstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.

4.2.2.8. Stiren ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktivitesi



Çizelge 4.18. Sentezlenen benzimidazol tuzlarının, stiren ve 2-iyodo-1,3,5-trimetilbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (400 W, 5 dk, 145 °C)

Deney no	kat	Verim (%)
1	I	73.9
2	II	73.3
3	III	65.8
4	IV	70.5
5	V	96.1
6	VI	96.7
7	VII	96.9
8	VIII	96.9
9	IX	95.8
10	1	66.9
11	2	83.1
12	3	96.7
13	4	96.9
14	5	96.8
15	6	96.8
16	7	96.9
17	8	96.0
18	9	96.0
19	10	96.8
20	11	96.8
21	12	96.9
22	13	96.9
23	14	96.9
24	15	96.9
25	16	95.8



Şekil 4.63. (a) ve (b) 2-İyodo-1,3,5-trimetilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramları, (c) *trans*-2,4,6-trimetilstilben bileşiğine ait kütle spektrumu.

Heck eşleşme tepkimelerinde kullanılan benzimidazol tuzları ile katalitik verimler karşılaştırıldığında, (Çizelge 4.11-4.18) 1-furil-3-(2,4,6-trimetilbenzil) benzimidazolyum klorür (13) ve 1-tiyenil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (14) tuzları ile yapılan Heck eşleşme tepkimelerinde 2-furilmetil sübstitüenti taşıyan tuzların verimlerinin genellikle daha yüksek olduğu tespit edildi.

1-Allil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (8), 1-allil-3-(2-furilmetil) benzimidazolyum klorür (9) ve 1-krotil-3-(2-furilmetil)benzimidazolyum klorür (10) grubu içeren bileşiklerin Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendiğinde, sübstitüentlerdeki alkil zinciri uzamasıyla katalitik verimin genellikle yüksek olduğu tespit edilmiştir.

1,3-Di(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (5) ve 1,3-di(2-furilmetil) benzimidazolyum klorür (12) bileşiklerinin katalitik etkinlikleri kıyaslandığında furfuril sübstitüenti içerenin tenil sübstitüenti içerene göre genel olarak biraz etkin olduğu tespit edildi.

1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)benzimidazolyum klorür (1) ve 1-Benzil-3-(2-tiyenilmetil)-5(6)-metilbenzimidazolyum klorür (2) bileşiklerinin Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri kıyaslandığında benzimidazolün 5(6)-konumunda Me sübstitüenti olanların katalitik verimlerinin genellikle olmayanlara göre biraz daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

1,3-Di-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (IV) ve 1,3-Dibenzil benzimidazolyum klorür (V) bileşiklerinin Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri kıyaslandığında azot üzerindeki sübstitüentlerdeki alkil zinciri uzamasıyla katalik verimlerinde biraz daha artış olduğu tespit edildi.

Kullanılan aril halojenürlere göre Heck eşleşme tepkimelerinin katalitik aktiviteleri kıyaslandığında 4-kloranilin'in kullanıldığı tepkimelerin verimlerinin diğer aril halojenürlerin kullanıldığı tepkimelere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Heck tepkimeleri sonucu oluşan stilben bileşiklerine ait kütle spektrumlarında M^+ iyon pikleri görülmektedir.

4.2.3. Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Halka Kapama Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

(Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol, bazı benzimidazol tuzları, Pd(OAc)₂, K₂CO₃ alınarak MeCN içerisinde mikrodalga cihazında etkileştirildi. Ele geçen ürün etil asetat/hekzan karışımında çözülerek silikajel kolondan saflaştırıldıktan sonra GC-MS ile kontrol edildi.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19 da gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Sentezlenen tuzların bazılarının halka kapama tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney no	kat	Verim (%)
1	V	14.8
2	2	63.7
3	3	69.4
4	7	25.0
5	8	65.6
6	9	43.6
7	10	19.9
8	11	24.4

Çizelge 4.19 incelendiğinde, **3**, **2** ve **8** nolu benzimidazol tuzlarının katalitik verimleri normal seviyededir. Diğerlerinin verimleri ise oldukça düşüktür.

4.3. Katalizör Kullanmaksızın Suzuki ve Heck Eşleşme Tepkimelerinde Mikrodalga'nın Etkisi

Suzuki tepkimesi, aril bromür, fenilboronik asit ve K₂CO₃ alınarak DMF/su içerisinde, mikrodalga cihazında gerçekleştirildi. Tepkime sonunda oluştuğu düşünülen ürün etil asetat/hekzan karışımında, silikajel kolonda saflaştırılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

Heck tepkimesi de aril bromür, stiren ve K₂CO₃ alınarak DMF/su içerisinde, mikrodalga cihazında yapıldı. Tepkime sonunda oluştuğu düşünülen ürün etil asetat/hekzan karışımında, silikajel kolonda saflaştırılarak gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

Her iki tepkime sonucunda herhangi bir ürün oluşumu GC-MS ile tespit edilmedi. Böylece katalizörsüz Suzuki ve Heck tepkimelerinin gerçekleşmediği anlaşıldı.

4.4.Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Katalitik Tepkimelerdeki Aktivitelerinin İncelenmesi

4.4.1. Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Suzuki Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

Sentezlenen tuzların bazılarının, fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri mikrodalga kullanılmaksızın incelendi. Tepkime $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, benzimidazol tuzu, 1 mmol aril iyodür, fenilboronik asit ve K_2CO_3 kullanılarak DMF/su çözücü karışımı içerisinde, geri soğutucu altında 5 dk ve 1 saat ısıtılmak suretiyle gerçekleştirildi. Tepkime sonunda oluşan ürünler silikajelden süzülerek saflaştırılıp GC-MS ile kontrol edildi.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20 ve 4.21 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Sentezlenen bazı tuzların fenilboronik asit ve aril halojenürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (5 dakika)

Deney no	Ar-X	kat	Verim (%)
1	İyotbenzen	V	76.3
2	İyotbenzen	8	66.9
3	İyotbenzen	9	67.9
4	4-kloranilin	VII	46.7
5	4-kloranisol	VII	19.4

Çizelge 4.21. Sentezlenen bazı tuzların fenilboronik asit ve iyotbenzenin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (1 saat)

Deney no	kat	Verim (%)
1	V	96.9
2	VII	96.9
3	IX	96.4
4	5	96.9
5	8	96.8
6	9	84.4

Sentezlenen tuzların bazılarının mikrodalga yardımı olmaksızın Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendiğinde 5 dakikada yapılan tepkimelerin verimlerinin mikrodalga sistemi ile 5 dakikada yapılanlara göre önemli ölçüde düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak aril halojenür olarak iyotbenzen kullanılanlarda verim dikkate değer şekilde yüksek bulunmuştur. Mikrodalga kullanılmadan 1 saatte yapılan tepkimelerin verimlerinin mikrodalga ile 5 dakikada yapılan tepkimelerin verimlerine yakın değerler olduğu da çizelge 4.21 de görülmektedir.

4.4.2. Sentezlenen Tuzların Bazılarının Mikrodalga Yardımı Olmaksızın Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

Sentezlenen tuzların bazılarının stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri mikrodalga kullanmaksızın incelendi. Tepkime $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, benzimidazol tuzu, aril iyodür, stiren ve K_2CO_3 kullanılarak DMF/su çözücü karışımı içerisinde, geri soğutucu altında 5 dk ve 1 saat ısıtılmak suretiyle gerçekleştirildi.. Tepkime sonunda ele geçen ürünler silikajelden süzülerek saflaştırılıp GC-MS ile belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22 ve 4.23’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.22. Sentezlenen bazı tuzların stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (5 dakika).

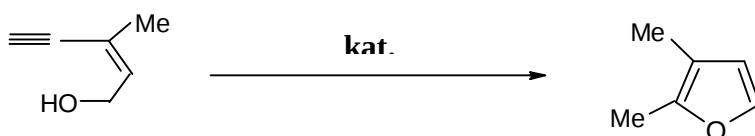
Deney no	Ar-X	kat	Verim (%)
1	İyotbenzen	VII	43.8
2	İyotbenzen	IX	55.7
3	İyotbenzen	9	46.6
4	4-kloranilin	VII	50.7
5	4-kloranisol	VII	47.6

Çizelge 4.23. Sentezlenen bazı tuzların stiren ve iyotbenzenin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri (1 saat).

Deney no	kat	Verim (%)
1	V	80.7
2	VII	70.7
3	IX	73.4
4	5	80.4
5	8	81.7
6	9	91.8

Sentezlenen bazı tuzların mikrodalga yardımı olmaksızın Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendiğinde, 5 dakikadaki verimlerin oldukça düştüğü, 1 saatte yapılan tepkimelerin verimlerinin ise mikrodalga sistemi ile 5 dakikada yapılan tepkime verimlerinden düşük olmakla beraber onlara yakın olduğu anlaşılmaktadır.

4.4.3. RuCl₂(*p*-simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] ile (Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün Mikrodalga Yardımı Olmaksızın 2,3-Dimetil Furana Katalitik Dönüşümü



RuCl₂(*p*-simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] ve (Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol bileşiği alınarak çözücüsüz olarak inert atmosferde 90 °C civarında ısıtıldı. Tepkime sonunda oluşan ürün verimi silikajel kolondan süzülerek saflaştırılıp GC-MS ile belirlendi. Verim: % 93. Daha önceki yapılan çalışmalarda [86, 115] dikkate alındığında rutenyum komplekslerinin halka kapama tepkimelerinde benzimidazol tuzu + Pd(OAc)₂ katalitik sistemlerinden daha etkin olduğu söylenebilir.

4.5. Genel Sonuç

Bu tez çalışması kapsamında, yeni karben öncülü benzimidazol tuzları sentezlenerek katalitik özellikleri Suzuki ve Heck tepkimelerinde kapsamlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda katalizör öncülü benzimidazol tuzlarının, Mikrodalga destekli, Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerinin 145 °C, 400 W, 5 dk da yüksek verimlerle sonuçlandığı anlaşılmıştır. Tepkime süresi 10 dk tutularak benzer denemeler tekrarlanmış ancak çok önemli bir verim artışı gözlenmemiştir. Zaten verimler genellikle yüksek olduğundan daha uzun sürelerle çıkılmasına gerek de duyulmamıştır.

Katalizör kullanılmaksızın yapılan mikrodalga destekli Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerinde beklenen ürünlere ulaşılamamıştır. Yani mikrodalga enerjisi, katalizöre sadece destek olmaktadır.

Sentezlenen katalizör öncülü benzimidazol tuzlarının Suzuki ve Heck tepkimelerindeki katalitik etkilerine mikrodalga enerjisinin etkisi de araştırıldı. Bu amaçla, mikrodalga enerjisi kullanılmaksızın 5 ve 60 dakikada yapılan Suzuki ve Heck tepkime ürün verimleri, mikrodalga destekli aynı tepkimelerle kıyaslandı. 5 dakikadaki katalitik tepkime verimlerinde önemli derecede azalma gözlenirken, 60 dakikadaki katalitik tepkimelerdeki verimler 5 dakikada mikrodalga destekli katalitik tepkime sonuçlarına yakın olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlardan, mikrodalga enerjisinin, Heck tepkimelerine Suzuki tepkimelerine göre daha pozitif katkı yaptığı da söylenebilir.

Sentezlenen benzimidazol tuzlarından bazılarının (Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol bileşiğinin 2,3-dimetilfurana halkalaşma tepkimesindeki katalitik etkinliği, 120 °C, 400 W' ta 30 dakikada incelendi. Sentezlenen tuzlardan bazılarının mikrodalga destekli halkalaşma tepkimesini katalizlediği tespit edildi. Ancak, substrat [(Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol] temini mümkün olamadığından bu tepkime sistematik olarak incelenemedi. Gerek daha önceki çalışmalardan gerekse bu tez kapsamında denenilen rutenyum kompleksinin halkalaşma tepkimesindeki etkinliği dikkate alındığında, (Z)-Metilpent-2-en-4-in-1-ol bileşiğinin 2,3-dimetilfurana halkalaşma tepkimelerinde rutenyum katalizörlerinin benzimidazol tuzu/Pd(OAc)₂ sisteminden daha etkili olduğu söylenebilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] A.J.Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L.Harlow and M.Kline, *Electronic stabilization of nucleophilic carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 5530-5534.
- [2] P. De Frémont, N. Marion and S.P.Nolan, *Carbenes: Synthesis, property and organometallic chemistry*, **Coordin. Chem. Rev.**, 253 (2009) 862-892.
- [3] D.Bourissou, O.Guerret, F.P.Gabba and G.Bertrand, *Stable Carbenes*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-92.
- [4] A.Nickon, *New perspectives on carbene rearrangements: migratory aptitudes, bystander assistance and geminal efficiency*, **Acc. Chem. Res.**, 26 (1993) 84-89.
- [5] J.W.Storer and K.N.Houk, *Origin of anomalous kinetic parameters in carbene 1,2-shifts by direct dynamics*, **J. Am. Chem. Soc.**, 115 (1993) 10426-10427.
- [6] E.A.Carter and W.A.Goddard III, *Relation between singlet-triplet gaps and bond energies*, **J. Phys. Chem.**, 90 (1986) 998-1001.
- [7] A.J.Arduengo III, J.R. Goerlich, W. Marshall, *A stable thiazol-2-ylidene and its dimer*, **J. Liebigs Ann**, 365 (1997).
- [8] R.W. Alder and M.E.Blake, *Bis(N-piperidyl)carbene and its slow dimerisation to tetrakis(N-piperidyl)ethene*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1997) 1513.
- [9] T.A.Taton and P. Chen, *A stable tetraazafulvalene*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 35 (1996) 1011-1013.
- [10] P.S. Skell, *The beginnings of modern carbene chemistry triplets and singlets*, **Tetrahedron**, 41 (1985) 1427-1428.
- [11] A.E. Keating, S.R. Merrigan, D.A.Singleton and K.N.Houk, *Experimental proof of the non-least-motion cycloadditions of dichlorocarbene to alkenes: kinetic isotope effects and quantum mechanical transition states*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 3933-3938.
- [12] P. March and R. Huisgen, *Carbonyl ylides from aldehydes and carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 104 (1982) 4952-4953.
- [13] A. Padwa and S.F. Hornbuckle, *Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lone pairs*, **Chem. Rev.**, 91 (1991) 263-309.
- [14] A. Brandi and A. Goti, *Synthesis of methylene- and alkylidenecyclopropane derivatives*, **Chem. Rev.**, 98 (1998) 589-635.
- [15] A.J. Arduengo III, S.F.Gamper, M.Tamm, J.C.Calabrese, F.Davidson and H.A.Craig, *A bis(carbene)-proton complex: structure of a C-H-C hydrogen bond*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 572-573.
- [16] A.J. Arduengo III, H.V.R.Dias, J.C.Calabrese and F.Davidson, *A stable carbene-alane adduct*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 9724-9725.
- [17] A.J.Arduengo III, F.Davidson, H.V.R.Dias, J.R.Goerlich, D.Khasnis, W.J.Marshall and T.K.Prakasha, *An air stable carbene and mixed carbene "dimers"*, **J. Am. Chem. Soc.**, 119 (1997) 12742-12749.
- [18] N.Kuhn, J.Fahl, R.Boese and R.Boese, *Synthese und eigenschaften von [Ph₂(Carb)P]AlCl₄ (carb= 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) ein stabiler carben-komplex des dreiwertigen phosphors [1]*, **Chem. Ber.**, 625 (1999) 729-734.
- [19] J.E.Jackson, N.Soundararajan, M.S.Platz and M.T.H.Liu, *Pyridine ylide formation by capture of phenylchlorocarbene and tert-butylchlorocarbene by laser flash photolysis*, **J. Am. Chem. Soc.**, 110 (1988) 5595-5596.
- [20] H.J.Bestmann and R.Zimmermann, *In methoden der organischen chemie*, Stuttgart, (1982), 616.
- [21] A.J.Arduengo III, *Nucleophile carbene: Gestern, heute and morgen*, (1996).

- [22] A.J.Arduengo III, H.V.R.Dias, F.Davidson and R.L.Harlow, *Carbene adducts of magnesium and zinc*, **J.Organomet. Chem.**, 462 (1993) 13-18.
- [23] A.J.Arduengo III, H.V.R.Dias, J.C.Calabrese and F.Davidson, *Homoleptic carbene-silver(I) and carbene-copper(I) complexes*, **Organometallics**, 12 (1993) 3405-3409.
- [24] R.H.Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Connecticut, (1988).
- [25] F.Z.Dörwald, *Metal carbenes in organic synthesis*, (1999).
- [26] M.J.Doyle, M.F.Lappert, P.L.Pye and P.Terreros, *Carbene complexes 18. synthetic routes to electron-rich olefin-derived monocarbenerhodium(I) neutral and cationic complexes and their chemical and physical properties*, **J. Chem. Soc.**, (1984) 2355-2362.
- [27] A.J.Arduengo III, R.L.Harlow and M.Kline, *A stable crystalline carbene*, **J.Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [28] J.P.Collman, L.S.Hegedus, J.R.Norton and R.G.Finke, *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, California, (1987).
- [29] C.M.Crudden and D.P.Allen, *Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 248 (2004) 2247-2273.
- [30] W.A.Herrmann, C.Reisinger and M.Spiegler, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions*, **J.Organomet.Chem.**, 557 (1998) 93-96.
- [31] P.L.Arnold and S.Pearson, *Abnormal N-heterocyclic carbenes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 251 (2007) 596-609.
- [32] B.J.Cardin, B.Çetinkaya, M.J. Doyle, M.F.Lappert, *The chemistry of transition-metal carbene complexes and their role as reaction intermediates*, **J. Chem. Soc. Chem. Rev.**, 55 (1973) 99-144.
- [33] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [34] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [35] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [36] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [37] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [38] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [39] B. Yiğit, *Bazik fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [40] Ü. Yılmaz, *"Benzimidazollerden yeni elektronca zengin olefinlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi"*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [41] S. Demir, *Kelat yapılı N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [42] E. Orhan, *Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentez ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [43] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [44] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.

- [45] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminokarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [46] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [47] A.J.Arduengo, M.Tamm, S.J.Mclain J.C.Calabrese, F.Davidson and W.J.Marshall, *Carbene-lanthanide complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 7927-7928.
- [48] F.E.Hahn, M.C.Jahnke, T.Pape, *Synthesis of palladium and platinum complexes with phosphine-functionalized benzimidazolin-2-yliden ligands*, **Organometallics**, 25 (2006) 5927-5936.
- [49] İ.Özdemir, S.Demir, Y.Gök, E.Çetinkaya and B.Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A.**, 222 (2004) 97-102.
- [50] T.M.Trnka, J.P.Morgan, M.S.Sanford, T.E.Wilhelm, M.Scholl, T.L.Choi, S.Ding, M.W.Day and R.H.Grubbs, *Synthesis and activity of ruthenium alkylidene complexes coordinated with phosphine and N-heterocyclic carbene ligands*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 2546-2558.
- [51] N.Miyaura and A.Suzuki, *Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds*, **Chem. Rev.**, 95 (1995) 2457-2483.
- [52] W.Gerrard, *The chemistry of boron*, Academic, New York, (1961).
- [53] A.Suzuki, *New application of organoboron compounds in organic synthesis*, **A. Pure Appl. Chem.**, 58 (1986) 629-638.
- [54] A.F.Littke and G.C.Fu, *Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 4176-4211.
- [55] G.A.Grasa, M.S.Viciu, J.Huang, C.Zhang, M.L.Trudell and S.P.Nolan, *Suzuki-miyaura cross-coupling reactions mediated by palladium/imidazolium salt systems*, **Organometallics**, 21 (2002) 2866-2873.
- [56] N.Gürbüz, İ.Özdemir, S.Demir and B.Çetinkaya, *Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands*, **J. Mol. Catal. A**, 209 (2004) 23-28.
- [57] S.Yaşar, İ.Özdemir and B.Çetinkaya, *Heck and suzuki reactions of aryl halides catalyzed by 1,3-dialkylimidazolinium/palladium*, **Chinese J. Catal.**, 29 (2008) 185-190.
- [58] İ.Özdemir, Y.Gök, N.Gürbüz, E.Çetinkaya and B.Çetinkaya, *Palladium-catalyzed suzuki reaction using 1,3-dialkylbenzimidazol-2-ylidene ligands in aqueous media*, **Heteroatom Chem.**, 15 (2004) 419-423.
- [59] İ.Özdemir, N.Şahin, Y.Gök, S.Demir and B.Çetinkaya, *In situ generated 1-alkylbenzimidazole-palladium catalyst for the Suzuki coupling of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A**, 234 (2005) 181-185.
- [60] İ.Özdemir, B.Alıcı, N.Gürbüz, E.Çetinkaya and B.Çetinkaya, *In situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidin-2-ylidene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A**, 217 (2004) 37-40.
- [61] İ.Özdemir, S.Demir and B.Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9791-9798.
- [62] J. K. Stille, *The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 25 (1986) 508-523
- [63] Y. Hatanaka and T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*, **J. Org. Chem.**, 53 (1988) 918-920.

- [64] A. O. King, N. Okukado and E. Negishi, *Highly general stereo-, regio- and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides*, **J.C.S. Chem. Commun.**, (1977) 683-684.
- [65] K. Tamao, K. Sumitani and M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 94 (1972) 4374-4376.
- [66] I.Özdemir, Y.Gök, N.Gürbüz and B.Çetinkaya, *Benzimidazolylidene carbene ligated palladium catalysis of the Heck reaction in aqueous media*, **Turk J.Chem.**, 31 (2007) 397-402.
- [67] S.Bräse and A.Meijere, *In metal catalyzed cross coupling reactions*, Wiley, New York, (1998).
- [68] I.P.Beletskaya and A.V.Cheprakov, *The heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 3009-3066.
- [69] S.J.Danishefsky, J.J.Masters, W.B.Young, J.T.Link, L.B.Snyder, T.V.Magee, D.K.Jung, R.C.A.Isaacs, W.G.Bornmann, C.A.Alaimo, C.A.Coburn and M.D.D.Grandi, *Total synthesis of baccatin III and taxol*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 2843-2859.
- [70] S.C.Stinson, *Albert carr wins perkin medal*, **Chem. Eng. News**, 77 (1999) 63-64.
- [71] A.F.Littke and G.C.Fu, *A versatile catalyst for heck reactions of aryl chlorides and aryl bromides under mild conditions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 6989-7000.
- [72] J.P.Stambuli, S.R.Stauffer, K.H.Shaughnessy and J.F.Hartwig, *Screening of homogeneous catalysts by fluorescence resonance energy transfer. Identification of catalysts for room-temperature heck reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 2677-2678.
- [73] M.R.Netherton and G.C.Fu, *Air-stable trialkylphosphonium salts: Simple, practical and versatile replacements for air-sensitive trialkylphosphines. Applications in stoichiometric and catalytic processes*, **Organic Letters**, 3 (2001) 4295-4298.
- [74] M.Ohff, A.Ohff, M.E.van der Boom and D.Milstein, *Highly active Pd(II) PCP-type catalysts for the heck reaction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 119 (1997) 11687-11688.
- [75] D.A.Albisson, R.B.Bedford and P.N.Scully, *Orthopalladated triarylphosphite complexes as highly efficient catalysts in the Heck reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 39 (1998) 9793-9796.
- [76] M.Ohff, A.Ohff and D.Milstein, *Highly active Pd-II cyclometallated imine catalysts for the heck reaction*, **J.C.S.Chem. Commun.**, (1999) 357-358.
- [77] S.Lyer and C.Ramesh, *aryl-Pd covalently bonded palladacycles, novel amino and oxime catalysts {di- μ -chlorobis(benzaldehydeoxime-6-C,N)dipalladium(II), di- μ -chlorobis(dimethylbenzylamine-6-C,N)dipalladium(II)} for the heck reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 41 (2000) 8981-8984.
- [78] W.A.Herrmann, T.Weskamp and V.P.W.Böhm, *Metal complexes of stable carbenes*, **Adv. Organomet. Chem.**, 48 (2001) 1-69.
- [79] J.Huang, H.J.Schanz, E.D.Stevens and S.P.Nolan, *Stereoelectronic effects characterizing nucleophilic carbene ligands bound to the Cp*RuCl (Cp* = -CMe) moiety: A structural and thermochemical investigation*, **Organometallics**, 18 (1999) 2370-2375.
- [80] J.Schwarz, V.P.W.Böhm, M.G.Gardiner, M.Grosche, W.A.Herrmann, W.Hieringer and G.Raudaschlsieber, *N-heterocyclic carbenes, part 25-polymer-supported carbene complexes of palladium: Well-defined, air-stable, recyclable catalysts for the heck reaction*, **Chem. Eur. J.**, 6 (2000) 1773-1780.
- [81] C.Li and T.H.Chan, *Organic reactions in aqueous media*, Wiley, New York, (1997).

- [82] N.J.Whitcombe, K.K.Hii and S.E.Gibson, *Advances in the heck chemistry of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 57 (2001) 7449-7476.
- [83] R.C.Elderfield, *Heterocyclic compound, Five-membered heterocyclic containing two hetero atoms and their benzo derivatives*. Vol. 5, Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, 1957.
- [84] C.Tüzün, *Organik Kimya*, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, (1999).
- [85] R.L.Danheiser, E.J.Stoner, H.Koyama, D.S.Yamashita and C.A.Klade, *A new synthesis of substituted furans*, **J. Am. Chem. Soc.**, 111 (1989) 4407-4413.
- [86] H.Küçükbay, B.Çetinkaya, S.Guesmi and P.H.Dixneuf, *New (carbene)ruthenium-arene complexes: Preparation and uses in catalytic synthesis of furans* **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.
- [87] A.R.Berkem, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1972).
- [88] F.H.Constable, *Kataliz Notları*, İstanbul, (1975).
- [89] P.Lidström, J.Tierney, Bernard Wathey and J.Westman, *Microwave assisted organic synthesis-a review*, **Tetrahedron**, 57 (2001) 9225-9283.
- [90] C.O.Kappe, *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43 (2004) 6250-6284.
- [91] N.E.Leadbeater and M.Marco, *Ligand-free palladium catalysis of the Suzuki reaction in water using microwave heating*, **Org. Lett.**, 4 (2002) 2973-2976.
- [92] N.E.Leadbeater and M.Marco, *Rapid and amenable Suzuki coupling reaction in water using microwave and conventional heating*, **J. Org. Chem.**, 68 (2003) 888-892.
- [93] L.Bai, J.X.Wang and Y.Zhang, *Rapid microwave-promoted Suzuki cross coupling reaction in water*, **Green Chem.**, 5 (2003) 615-617.
- [94] N.E.Leadbeater and M.Marco, *Transition-metal-free Suzuki-type coupling reactions*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42 (2003) 1407-1409.
- [95] N.E.Leadbeater and M.Marco, *Transition-metal-free Suzuki-type coupling reactions: Scope and limitations of the methodology*, **J. Org. Chem.**, 68 (2003) 5660-5667.
- [96] A.Fürstner and G.Seidel, *Microwave-assisted synthesis of pinacol boronates from aryl chlorides catalyzed by a palladium/imidazolium salt system*, **Org. Lett.**, 4 (2002) 541-543.
- [97] M.Larhed and A.Hallberg, *Microwave-promoted palladium-catalyzed coupling reactions*, **J. Org. Chem.**, 61 (1996) 9582-9584.
- [98] M.Larhed, C.Moberg and A.Hallberg, *Microwave-accelerated homogeneous catalysis in organic chemistry*, **Acc. Chem. Res.**, 35 (2002) 717-727.
- [99] A.Stadler, B.H. Yousefi, D.Dallinger, P.Walla, E.V. der Eycken, N.Kaval and C.O. Kappe, *Scalability of microwave-assisted organic synthesis. From single-mode to multimode paralel batch reactors*, **Org. Process Res. Dev.**, 7 (2003) 707-716.
- [100] K.Sonogashira, *Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides*, **J.Organomet.Chem.**, 653 (2002) 46-49.
- [101] M.Erdélyi and A.Gogoll, *Rapid homogeneous-phase Sonogashira coupling reactions using controlled microwave heating*, **J. Org. Chem.**, 66 (2001) 4165-4169.
- [102] M.Erdélyi, V.Langer, A.Karlén and A.Gogoll, *Insight into beta-hairpin stability: a steuctural and thermodynamic study of diastereomeric beta-hairpin mimetics*, **New. J. Chem.**, 26 (2002) 834-843.
- [103] P.Walla and C.O.Kappe, *Microwave-assisted Negishi and Kumada cross-coupling reactions of aryl chlorides*, **Chem. Commun.**, (2004) 564-565.
- [104] A.R.Muci and S.L.Buchwald, *Practical palladium catalysts for C-N and C-O bond formation*, **Top. Curr. Chem.**, 219 (2002) 131-209.

- [105] J.F.Hartwig, *Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: Scope and mechanism.*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 37 (1998) 2046-2067.
- [106] Y.Wan, M.Alterman and A.Hallberg, *Palladium-catalyzed amination of aryl bromides using temperature-controlled microwave heating*, **Synthesis**, (2002) 1597-1600.
- [107] A.W.Thomas and S.V.Ley, *Modern synthetic methods for copper-mediated C(aryl)-O, C(aryl)-N and C(aryl)-S bond formation*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42 (2003) 5400-5449.
- [108] B.S.Furniss, et al, Vogel's Textbook of Practical Org. Chem., 4th Ed., 1978.
- [109] H.Küçükbay, E.Çetinkaya, R.Durmaz, *Synthesis and antimicrobial activity of substituted benzimidazole, benzothiazole and imidazole derivatives*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, 45 (1995) 1331-1334.
- [110] M.Akkurt, S.Karaca, H.Küçükbay, E.Orhan, O.Büyükgüngör, *1-Benzyl-3-(2-phenethyl)benzimidazolium bromide monohydrate*, **Acta Cryst.**, E61 (2005) 2452-2454.
- [111] M.Akkurt, S.Karaca, Ü.Yılmaz, H.Küçükbay, O.Büyükgüngör, **Acta Cryst.**, E64 (2008) 2019-2020.
- [112] O.Fischer, *Über benzimidazole und deren aufspaltung*, **Chem. Ber.**, 38 (1905) 320-328.
- [113] M.Akkurt, S.Karaca, Ü.Yılmaz, H.Küçükbay, O.Büyükgüngör, **Acta Cryst.**, E61 (2005) 2128-2130.
- [114] N.Okuyucu, *Bazı bisbenzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi , İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [115] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A**, 118 (1997) L1-L4.

ÖZGEÇMİŞ

Selma Deniz, 1975 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladı. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi. 1998 yılında bu bölümden mezun oldu. Eylül 1999’da İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2002 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. Eylül 2003’de Doktora başladı.

Bildiriler:

- 1) S. Deniz, H. Küçükbaş, *Mikrodalga destekli Suzuki ve Heck C-C oluşum tepkimelerinde benzimidazol türevi Pd-karben katalizörlerinin etkinliği*, 22. Ulusal Kimya Kongresi-2008.
- 2) S. Deniz, N. Şireci, Ü. Yılmaz, H. Küçükbaş, *Furil ve tiyenil sübstitüentli bisbenzimidazol tuzları ve Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde Suzuki tepkimeleri*, 23. Ulusal Kimya Kongresi-2009.