

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENZİMİDAZOL İSKELETLİ, Pd-NHC İÇEREN KATALİZ
SİSTEMİNİN SONOGASHIRA TEPKİMELERİNDEKİ
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

KEMAL YAVUZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2015

Tezin Başlığı: " Benzimidazol İskeletli, Pd-NHC İçeren Kataliz Sisteminin Sonogashira Tepkimelerindeki Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi "

Tezi Hazırlayan : Kemal YAVUZ

Sınav Tarihi : 15.06.2015

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN

Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Prof. Dr. Mehmet KARAKAPLAN

Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Doç. Dr. Ülkü YILMAZ

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Alaattin ESEN
Enstitü Müdürü

Onur Sözü

Doktora tezi olarak sunduğum "**Benzimidazol İskeletli, Pd-NHC İçeren Kataliz Sisteminin Sonogashira Tepkimelerindeki 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 kaynakça da yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kemal YAVUZ

ÖZET

Doktora Tezi

Benzimidazol İskeletli, Pd-NHC İçeren Kataliz Sisteminin Sonogashira Tepkimelerindeki Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi

Kemal Yavuz

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

xxii + 145 sayfa

2015

Danışman: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Fenilasetilen ve aril halojenürlerin bakır varlığında Pd kompleksleri ile katalizlenen Sonogashira eşleşme tepkimesi organik sentezlerde önemli bir araçtır ve doğal bileşik sentezleri, biyolojik aktif moleküller ve materyal bilimi gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Hammaddelerin maksimum kullanımı ve minimum atık madde oluşturulması kaygısı hem laboratuvarlarda hem de endüstride uygun katalizör ve çevre dostu sentez metodları için araştırmaları harekete geçirmiştir.

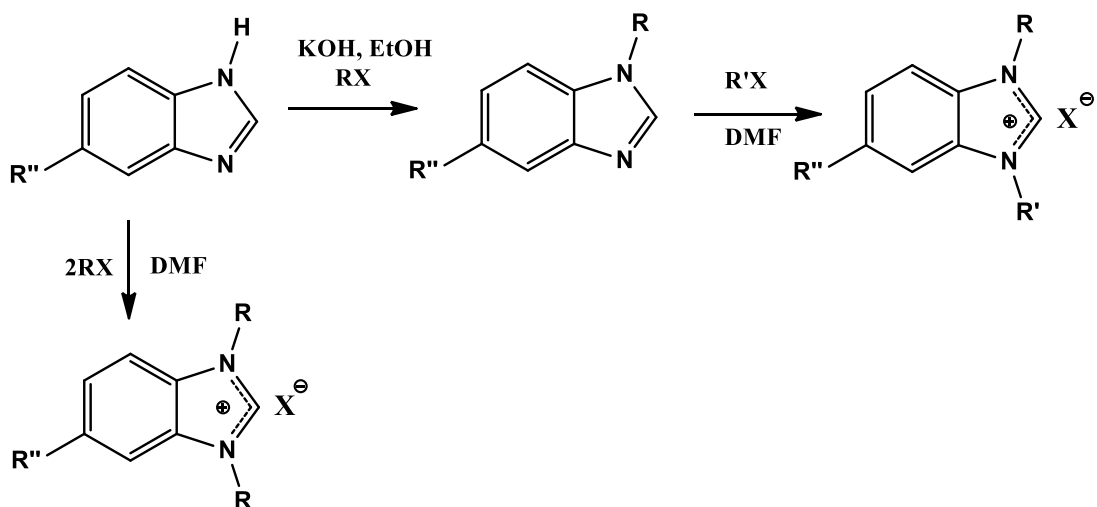
Diğer taraftan kimyasal tepkimeleri gerçekleştirmek için yeşil bir sentez metodu olarak bilinen mikrodalga ısıtma kullanımı, son zamanlarda organik sentezlerde çok yönlü bir araç olmuştur. Hızlı ısıtma, tepkime süresini azaltma ve çoğu durumlarda ürün verimini artırma, mikrodalga ısınlamayı genel kullanılan bir araç yapmıştır. Bu bağlamda, Pd-NHC katalizörlerinin mikrodalga ile birlikte kullanımı, mikrodalga şartlarında sıcaklık meyilinin aşağı yönelmesi nedeniyle katalizör ömrünün uzayabilmesi, alışılmış ısıtma sistemlerine karşı önemli bir üstünlüğe sahip olabilecektir.

Pd-NHC'lerin çeşitli C-C eşleşme tepkimeleri için etkin katalizör oldukları bilinmektedir ve bu tip katalizörler, Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki ve Buchwald-Hartwig tepkimeleri ile karşılaştırıldığında Sonogashira tepkimesinde daha az sıklıkla kullanılmaktadır.

Pd-NHC katalizörlü Sonogashira tepkimelerinin verimini artırmak amacıyla, bu tez kapsamında karben öncülü olarak yeni benzimidazol tuzları sentezlendi ve Sonogashira tepkimelerindeki katalitik özellikleri bakır nanopartikül varlığında mikrodalga ışınlama şartlarında araştırıldı. Benzimidazol tuzu, Pd(OAc)₂, bakır nano partikül, baz ve çözüğenden oluşan katalizör sisteminin katalitik etkinliği GC-MS tekniği kullanılarak seçilmiş tepkimelerde belirlendi. Katalizör sisteminin Sonogashira tepkimelerindeki optimum katalitik etkinliği mikrodalga ışınlama altında 10 dakikada elde edildi.

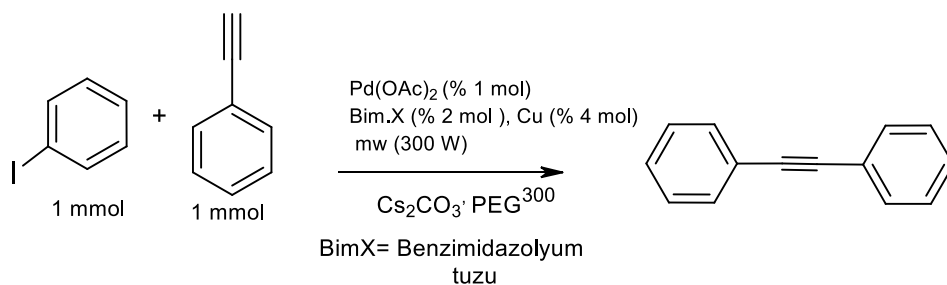
Bu çalışmada sentezlenen tüm yeni benzimidazol bileşiklerinin yapısı ¹H-NMR, {¹H}-¹³C-NMR, FT-IR spektroskopik teknikleri ve element analizi ile aydınlatıldı.

Katalizör olarak test edilen hem yeni (1-20) hem de bilinen (I-XX) bileşiklerin yapıları ve Sonogashira tepkimesi için optimum tepkime şartları aşağıda verilmiştir.



Bileşik no	R	R'	R''	X
1	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
2	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
3	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
4	CH ₂ COC ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	H	I
5	CH ₂ CN	CH ₂ CN	H	Br
6	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₃	H	I
7	CH ₂ COC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	I
8	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
9	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
10	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
12	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
13	CH ₂ CN	CH ₃	CH ₃	I
14	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	Br

15	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	H	I
16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₅	H	I
17	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₄ Br	H	Br
18	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	CH ₂ CN	H	Br
19	CH ₂ C ₆ H ₄ Br	CH ₂ CN	H	Br
20	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
I	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	H	I
II	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	NO ₂	I
III	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	Br
IV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH(CH ₃) ₂	H	I
V	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	Br
VI	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂	H	Cl
VII	CH ₂ C ₆ H ₅	2-(2-Morfolinyum-1-il)etil	H	Cl
VIII	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Piperidinyum-1-il)etil	H	Cl
IX	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Morfolinyum-1-il)etil	H	Cl
X	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	H	Cl
XI	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	2-(Piperidinyum-1-il)etil	H	Cl
XII	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XIII	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
XIV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	H	I
XV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XVI	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₃	H	I
XVII	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₂ CH ₃	H	I
XVIII	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	I
XIX	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XX	CH ₃	CH ₃	H	I



Sonogashira çapraz eşleşme tepkimeleri için optimum şartlar.

Anahtar Sözcükler

Benzimidazoller, Sonogashira tepkimesi, katalizör, mikrodalga, N-heterosiklik karben, C-C bağ oluşum tepkimesi, süstitüye alkin

ABSTRACT

Ph. D.Thesis

Investigating the catalytic properties of Pd-NHC catalyst system with benzimidazole skeleton in Sonogashira reactions.

Kemal Yavuz

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

xxii + 145 pages

2015

Supervisor: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Sonogashira coupling reaction of phenylacetylene with aryl halides catalyzed with Pd complexes in the presence of copper reagent is one of the most powerful tools in organic synthesis and has been widely applied to various areas such as natural product synthesis, biologically active molecules and material science. Concerns for maximal use of raw materials and minimal generation of waste products stimulate the search for appropriate catalyst and environmental friendly synthesis methods for the reactions both in laboratory and industry.

On the other hand the use of microwave irradiation which known as a green synthesis method for promoting chemical reactions has recently become a versatile tool in organic synthesis. Rapid heating, reduced reaction times and, in many cases, increased yields have made microwave irradiation a commonly used tool. In this context the use of Pd-NHC catalysis in conjunction with microwaves may have significant advantages over conventional heating since the inverted temperature gradient under microwave conditions may lead to increased lifetime of the catalyst.

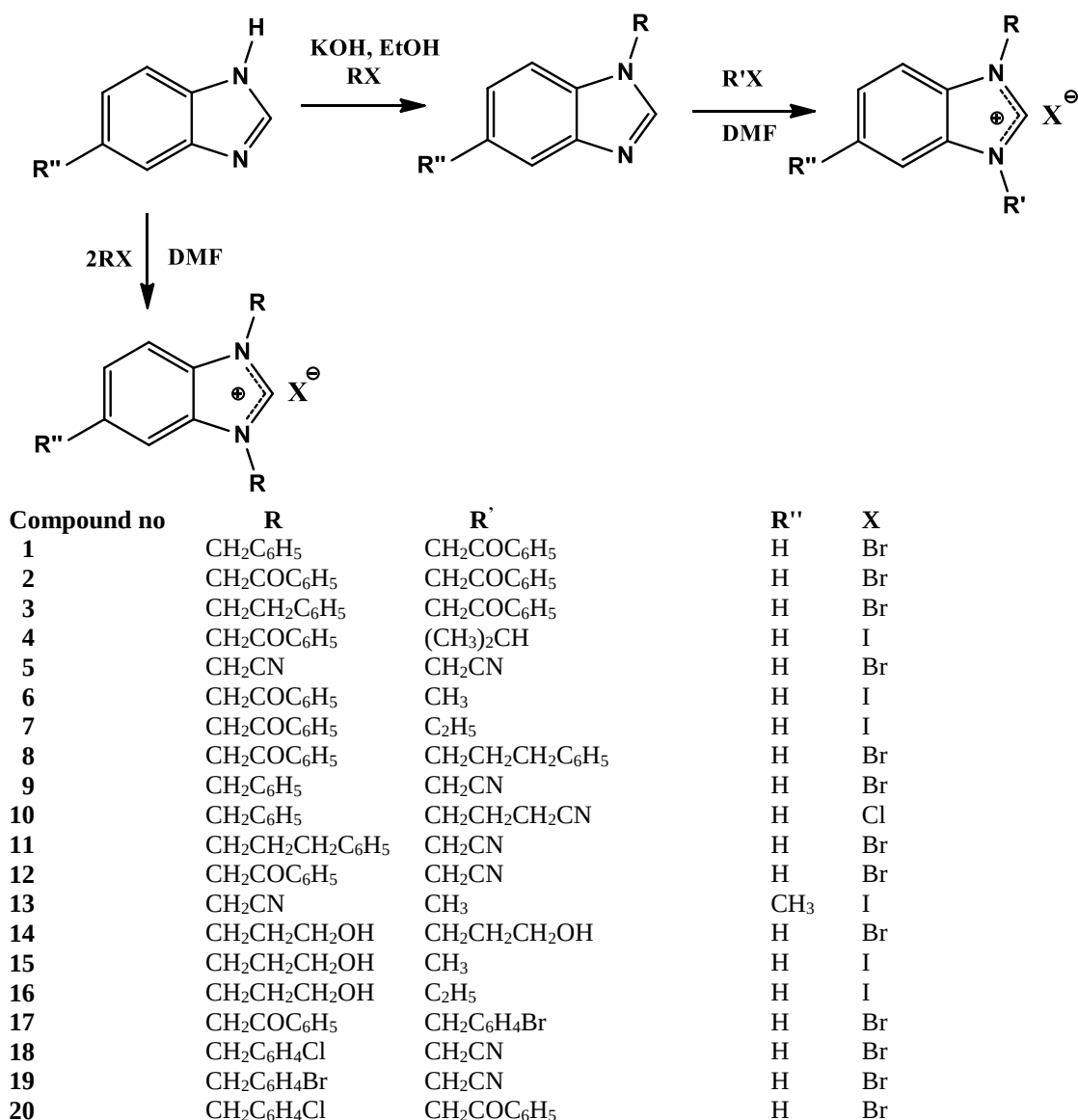
It has been known that, Pd-NHCs efficient catalyst for several C-C coupling reactions and these type catalysts have been used less often in Sonogashira reaction comparing with Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki and Buchwald-Hartwig reactions.

In order to extend Pd-NHC catalyzed Sonogashira reactions, in this thesis, new benzimidazole salts as carbene precursors were synthesized and their catalytic

properties were investigated in Sonogashira reactions presence of Copper nanoparticle co-catalyst under microwave irradiation. The catalytic activities of the catalyst system consist of benzimidazole salt, Pd(OAc)₂, copper nanoparticle, base and solvent were determined in the selected reactions using by GC-MS techniques. The optimum catalytic activity of the catalyst system in Sonagashira reactions was obtained in 10 minutes under microwave irradiation.

Structure of all new benzimidazole compounds synthesized in this work were identified by ¹H-NMR, {¹H}-¹³C-NMR, FT-IR spectroscopic techniques, and elemental analysis.

The structure of the compounds were tested as catalyst both new synthesized (1-20) and known (I-XX) and optimized reaction conditions for Sonogashira reaction are given below.



I	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	H	I
II	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	NO ₂	I
III	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	Br
IV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH(CH ₃) ₂	H	I
V	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	Br
VI	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂	H	Cl
VII	CH ₂ C ₆ H ₅	2-(2-Morpholinium-1-yl)ethyl	H	Cl
VIII	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Piperidinium-1-yl)ethyl	H	Cl
IX	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Morpholinium-1-yl)ethyl	H	Cl
X	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	H	Cl
XI	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	2-(Piperidinium-1-yl)ethyl	H	Cl
XII	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XIII	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
XIV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	H	I
XV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XVI	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₃	H	I
XVII	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₂ CH ₃	H	I
XVIII	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	I
XIX	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XX	CH ₃	CH ₃	H	I



Optimized conditions for the Sonogashira cross coupling reaction.

Key words

Benzimidazoles, Sonogashira reaction, Catalyst, Microwave, N-Heterocyclic carbene, C-C Bond forming reactions, Substituted alkynes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi değerli bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması kapsamında çalışmalarımı belirli zaman aralıklarında değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım sayın Prof. Dr. Hüseyin KARACA'ya ve Doç. Dr. Ülkü YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm yüksek kimyager Nesrin BUĞDAY'a teşekkür ederim.

Bilimsel araştırmalar merkezinde sıvı azot teminini ve element analizlerini gerçekleştiren Bülent Durmaz'a, NMR spektrumlarını zamanında alan uzm. Dr. Akın Mumcu'ya, IR sonuçlarını alan Ali Ölçekçi'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2012/193 numaralı “Benzimidazol İskeletli, Pd-NHC İçeren Kataliz Sisteminin Sonogashira Tepkimelerindeki Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca doktora çalışmalarım süresince beni sürekli yüreklendiren abim İbrahim Yavuz'a, desteklerini esirgemeyen eşim Birgül, kızlarım Doğa ile Duru'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ŞEMALAR DİZİNİ	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
TABLolar DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxii

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1. Benzimidazoller	1
1.1.1. Baziklik ve elektronik yapı	3
1.1.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri	5
1.1.2.1. o-Fenilendiaminlerin açıl türevlerinden veya o-nitroanilinlerin açıl türevlerinden benzimidazol eldesi	5
1.1.2. 2. o-Fenilendiaminler ve mono veya dibazik asitlerden benzimidazol eldesi	6
1.1.2. 3. o-Fenilendiaminler ve asit türevlerinden benzimidazol eldesi	7
1.1.2.4. Benzimidazollerin fizyolojik özellikleri	7
1.2. Karbenler	8
1.2.1. Karbenlerin sentez yöntemleri	9
1.2.1.1. Diazo bileşiklerinin fotolizi, termolizi veya metallerle reaksiyonu sonucu karbenler oluşumu	10
1.2.1.2. α -Eliminasyontepkimeleri ile karben oluşumu	10
1.2.1.3. Fragmentasyon yöntemi ile karben oluşumu	10
1.2.1.4. Diğer yöntemler ile karben oluşumu	10
1.3. Karbenlerin tepkimeleri	11
1.3.1. Karben siklokatılmatepkimeleri	11
1.3.2. Karben dimerizasyonu	11
1.3.3. Karben inzersiyonu	12
1.3.4. Karben düzenlenmesi	12
1.4. Çoklu bağlara katılmalar	12
1.4.1. Karbon-karbon çift bağlarına katılmalar	12
1.4.2. Karbenlerin üçlü bağlara katılması	13
1.4.3. Karbonil türevlerine katılma	14
1.4.4. Allenlere katılma	14
1.4.5. Karben-geçiş metali katılması	15
1.5. N-Heterosiklik karbenler (NHC)	17
1.5.1. N-Heterosiklik karbenlerin tarihsel gelişimi	17
1.5.2. Lappert metodu	20
1.5.3. Deprotonasyon	20
1.5.4. Gümüşten transmetalasyon ile karben eldesi	21
1.5.5. Tepkime ortamında deprotonasyon	21

1.5. 6.	Oksidatif katılımı	22
1.5.7.	Direkt metalasyon	22
1. 6.	Karben-Lewis asit katılmaları	22
1.6.1.	Karbenlerin protonlanması	23
1.7.	Mikrodalga	23
1.7.1.	Mikrodalga teorisi	24
1.7.2.	Mikrodalga etkisi	25
1.8.	Katalizörler	26
1.8.1.	Bir katalizörde bulunan özellikler	26
1.8.2.	Katalizör seçiciliği	26
1.8.3.	Katalizörlerin sınıflandırılması	27
1.8.4.	Homojen katalizörler	27
1.8.5.	Heterojen katalizörler	27
1.8.6.	Karışık katalizörler	28
1.8.7.	Otokatalizörler	29
1.8.8.	Biyolojik katalizörler	29
1.8.9.	Katalizör zehirleri	30
1.8.10.	Katalizör kalitesi	30
1.8.11.	Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar	30
1.9.	N-Heteosiklik karbenlerin C-C eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkisi bağ oluşum tepkimeleri	31
1.9.1.	Suzuki tepkimesi	32
1.9.2.	Stille tepkimesi	33
1.9.3.	Hiyama tepkimesi	33
1.9.4.	Negishi tepkimesi	33
1.9.5.	Kumada tepkimesi	34
1.9.6.	Heck tepkimeleri	35
1.9.7.	Sonogashira tepkimesi	35
1.10.	Asetilen kimyası	45
1.10.1.	Asetilenlerin metallenmesi	46
1.10.2.	Uç asetilenlerin monometallenmesi	46
1.10.3.	Metallenmiş asetilenlerin alkil halojenür, α -haloeterler, epoksitler ve alkil ortoformatlar ile tepkimeleri	47
1.10.4.	Epiklorhidrinle tepkime	48
1.10.5.	Sıvı amonyaktaki alkilleme tepkimeleri için gözlemci iyon seçimi	48
1.10.6.	Metallenmiş asetilenlerin α -haloeterler ile tepkimeleri	48
1.10.7.	Etoksietinin metillenmesi	49
1.10.8.	Propargil alkolün C-metilasyonu	49
1.10.9.	Karbonil bileşiklerinin etinillenmesi ve alkinillenmesi	49
1.10.10.	Karboksilasyon ve açılasyon ile ilgili tepkimeler	50
1.10.11.	Karboksilasyon	50
1.11.	Çalışmanın amacı	50
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	52
2.1.	Materyal	52
2.2.	Yöntem	52
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI	53
3.1.	Literatür yöntemlerine göre sentezlenen bileşikler	53
3.1.1.	Benzimidazol sentezi	53
3.1.2.	1-Metil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum iyodür (I) sentezi	53
3.1.3.	1-Metil-3-(trimetilsililmetil)-5(6)-nitrobenzimidazolyum iyodür	54

	(II) sentezi	
3.1.4.	1-Propil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum bromür (III) sentezi	54
3.1.5.	1-İzopropil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum iyodür (IV) sentezi	54
3.1.6.	1-Allil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum bromür (V) sentezi	54
3.1.7.	1-(Dimetilfenilsililmetil)-3-etilbenzimidazolyum iyodür (VI) sentezi	54
3.1.8.	1-Benzil-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (VII) sentezi	54
3.1.9.	1-(4-Klorbenzil)-3-[(2-(piperidinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (VIII) sentezi	55
3.1.10.	1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (IX) sentezi	55
3.2.	Bu çalışmada sentezlenerek karakterize edilen yeni bileşikler	56
3.2.1.	1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) sentezi	56
3.2.2.	1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) sentezi	57
3.2.3.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür bileşiği (3) sentezi	57
3.2.4.	1-İzopropil-3-feniletilbenzimidazolyum iyodür (4) sentezi	57
3.2.5.	1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) sentezi	57
3.2.6.	1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) sentezi	58
3.2.7.	1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) sentezi	58
3.2.8.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür(8) sentezi	58
3.2.9.	1-Benzil-3-(siyanometil)benzimidazolyum bromür (9) sentezi	58
3.2.10.	1-Benzil-3-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) sentezi	58
3.2.11.	1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) sentezi	59
3.2.12.	1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) sentezi	59
3.2.13.	1-Siyanometil-3,5-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) sentezi	59
3.2.14.	1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) sentezi	59
3.2.15.	1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) sentezi	60
3.2.16.	1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) sentezi	60
3.2.17.	1-(4-Bromobenil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) sentezi	60
3.2.18.	1-(4-Klorobenil)-3-siyonometilbenzimidazolyum bromür (18) sentezi	60
3.2.19.	1-(4-Bromobenil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) sentezi	60
3.2.20.	1-(4-Klorobenil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (20) sentezi	61
3.3.	Mikrodalga destekli katalitik tepkimeler	62
3.3.1	Sonogashira C-C eşleşme tepkimeleri için genel yöntem	62
3.3.2.	Halka kapama tepkimeleri	62
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	63

4.1.	Benzimidazol tuzlarının sentezlenmesi	63
4.1.1.	1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) sentezi	66
4.1.2.	1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) sentezi	69
4.1.3.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür (3) sentezi	71
4.1.4.	3-İzopropil-1-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (4) sentezi	73
4.1.5.	1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) sentezi	75
4.1.6.	1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) sentezi	77
4.1.7.	1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) sentezi	79
4.1.8.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) sentezi	83
4.1.9.	3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) sentezi	82
4.1.10.	1-Benzil-3-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) sentezi	85
4.1.11.	1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) sentezi	87
4.1.12.	1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) sentezi	89
4.1.13.	1-Siyanometil-3,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) sentezi	91
4.1.14.	1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) sentezi	93
4.1.15.	1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) sentezi	95
4.1.16.	1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) sentezi	97
4.1.17.	1-(4-Bromobenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) sentezi	99
4.1.18.	1-(4-Klorobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) sentezi	101
4.1.19.	1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) sentezi	103
4.1.20.	1-(4-Klorobenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (20) sentezi	105
4.2.	Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimelerdeki Aktivitelerinin İncelenmesi	107
4.2.1.	Sentezlenen karben öncülü benzimidazol tuzlarının Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi	108
4.2.2.	Fenilasetilen ile iyotbenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi	110
4.2.3.	Fenilasetilen ile brombenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi	113
4.2.4.	Fenilasetilen ile klorbenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi	115
4.2.5.	Fenilasetilen ile 4-iyottoluenin Sonogashira eşleşme tepkimesi	117
4.2.6.	Fenilasetilen ile 4-bromonitrobenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi	119
4.2.7.	Fenilasetilen ile 4-iyotanisolün Sonogashira eşleşme tepkimesi	123
4.2.8.	Fenilasetilen ile 4-bromobenzaldehitin Sonogashira eşleşme tepkimesi	125
4.2.9.	4-Bromasetofenon ile fenilasetilenin Sonogashira eşleşme	129

	tepkimesi	
4.3.	2-Iyotfenol ile fenilasetilenin halka kapama tepkimesi	133
4.4.	Genel sonuç	135
5.	KAYNAKLAR	138
	Özgeçmiş	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Singlet ve triplet karbenlerin şematik gösterimi	9
Şekil 1.2.	Karben çift bağa doğrudan yaklaşımında HOMO-LUMO etkileşimleri	13
Şekil 1.3.	Karben çift bağa yan taraftan yaklaşımında olası HOMO-LUMO etkileşimi	13
Şekil 1.4.	Karbenlerin üçlü bağlara katılması	14
Şekil 1.5.	Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerinde orbital etkileşimi ve enerji düzeyleri	16
Şekil 1.6.	NHC-komplekslerinin genel sentez yöntemi	19
Şekil 1.7.	Mikrodalga ısıtma ile geleneksel ısıtmanın şematik karşılaştırılması	25
Şekil 1.8.	Palladyum katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri için genel mekanizma	32
Şekil 4.1.	1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil 4.2.	1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) bileşiğine ait { ¹ H}- ¹³ C-NMR spektrumu.	68
Şekil 4.3.	1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) bileşiğine ait IRspektrumu	68
Şekil 4.4.	1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	69
Şekil 4.5.	1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	70
Şekil 4.6.	1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait IR spektrumu	70
Şekil 4.7.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	71
Şekil 4.8.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	72
Şekil 4.9.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait IR spektrumu	72
Şekil 4.10.	1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (4) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	73
Şekil 4.11.	1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (4) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	74
Şekil 4.12.	1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (4) bileşiğine ait IR spektrumu	74
Şekil 4.13.	1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	75
Şekil 4.14.	1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	76
Şekil 4.15.	1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait IR spektrumu	76
Şekil 4.16.	1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	77

Şekil 4.17.	1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	78
Şekil 4.18.	1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) bileşiğine ait IR spektrumu	78
Şekil 4.19.	1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	79
Şekil 4.20.	1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil 4.21.	1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait IR spektrumu	80
Şekil 4.22.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	82
Şekil 4.23.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	82
Şekil 4.24.	1-(2-Okso-2-feniletil)-3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait IR spektrumu	83
Şekil 4.25.	1-Benzil-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	84
Şekil 4.26.	1-Benzil-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	84
Şekil 4.27.	1-Benzil-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiğine ait IR spektrumu	85
Şekil 4.28.	3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	86
Şekil 4.29.	3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	86
Şekil 4.30.	3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) bileşiğine ait IR spektrumu	87
Şekil 4.31.	1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	88
Şekil 4.32.	1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	88
Şekil 4.33.	1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolum bromür (11) bileşiğine ait IR spektrumu	89
Şekil 4.34.	1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	90
Şekil 4.35.	1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	90
Şekil 4.36.	1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait IR spektrumu	91
Şekil 4.37.	1-Siyanometil-3,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	92
Şekil 4.38.	1-Siyanometil-3,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	92
Şekil 4.39.	1-Siyanometil-3,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) bileşiğine ait IR spektrumu	93
Şekil 4.40.	1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	94
Şekil 4.41.	1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	94

Şekil 4.42.	1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) bileşiğine ait IR spektrumu	95
Şekil 4.43.	1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	96
Şekil 4.44.	1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	96
Şekil 4.45.	1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait IR spektrumu	97
Şekil 4.46.	1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	98
Şekil 4.47.	1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	98
Şekil 4.48.	1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) bileşiğine ait IR spektrumu	99
Şekil 4.49.	1-(4-Bromobenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	100
Şekil 4.50.	1-(4-Bromobenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	100
Şekil 4.51.	1-(4-Bromobenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait IR spektrumu	101
Şekil 4.52.	1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	102
Şekil 4.53.	1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	102
Şekil 4.54.	1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) bileşiğine ait IR spektrumu	103
Şekil 4.55.	1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	104
Şekil 4.56.	1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolum bromür (19) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	104
Şekil 4.57.	1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) bileşiğine ait IR spektrumu	105
Şekil 4.58.	1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (20) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	106
Şekil 4.59.	1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (20) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	106
Şekil 4.60.	1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (20) bileşiğine ait IR spektrumu	107
Şekil 4.61.	Bakır nanopartiküllerin toz XRDSpektrumu	108
Şekil 4.62.	Fenilasetilen ile iyotbenzenin GC kromotogramı	111
Şekil 4.63.	Difenilasetilen bileşiğine ait GC kromotogramı	111
Şekil 4.64.	Difenilasetilen bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu	112
Şekil 4.65.	Difenilasetilen bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu	112
Şekil 4.66.	Brombenzen ve fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı	114
Şekil 4.67.	Difenilasetilen bileşiğine ait GC kromotogramı	115
Şekil 4.68.	Klorbenzen ve fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı Difenilasetilen ile 1,4-difenilbuta-1,3-diin bileşiklerine ait GC	116

Şekil 4.69.	kromatogramı	117
Şekil 4.70.	4-İyottoluen ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	118
Şekil 4.71.	1-Metil-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramı	119
Şekil 4.72.	4-Bromnitrobenzen ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	121
Şekil 4.73.	1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramı	121
Şekil 4.74.	1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	122
Şekil 4.75.	1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	122
Şekil 4.76.	4-İyotanisol ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	124
Şekil 4.77.	1-Metoksi-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromatogramı	125
Şekil 4.78.	4-Brombenzaldehit ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	127
Şekil 4.79.	4-Feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait GC kromatogramı	127
Şekil 4.80.	4-Feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	128
Şekil 4.81	4-Feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	128
Şekil 4.82.	4-Bromasetofenon ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	130
Şekil 4.83.	1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait GC kromatogramı	131
Şekil.4.84.	1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu	131
Şekil 4.85.	1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu	132
Şekil 4.86.	2-İyotfenol ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı	134
Şekil 4.87.	2-Fenilbenzofuran bileşiğine ait GC kromatogramı	134

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Benzimidazollerde tautomeri	2
Şema 1.2.	Benzimidazolde imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyon	4
Şema 1.3.	Fischer ve Schrock türü karben komplekslerinin elektrofillere ve nükleofillere karşı ilgileri	16
Şema 1.4.	N-Heterosiklik karbenlerin tarihsel gelişimi	18
Şema 1.5.	Kararlı bazı karbenlerin erime noktaları	19
Şema 1.6.	Sonogashira tepkimesi için katalitik döngü	37
Şema 1.7.	Sonogashira tepkimesi ile işlevsel gruplu difenilasetilenler sentezi	38
Şema 1.8.	Mono ve dimetilasetilenlerin hazırlanması için mevcut metotlar	46
Şema 1.9.	Sodyum asetilenür ile epiklorhidrinden <i>E</i> -pentenol eldesi	48
Şema 4.2.	Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivitesinin test edildiği tepkimeler	107

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Fischer ve Schrock karbenler $L_nM=CR_2$ karşılaştırılması	15
Çizelge 3.1.	Sentezlenen yeni bileşiklere ait elementel analiz değerleri	61
Çizelge 4.1.	Yeni sentezlenen benzimidazol tuzlarının ^1H -NMR spektrum değerleri.	64
Çizelge 4.2.	Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının $\{^1H\}$ - ^{13}C -NMR spektrum değerleri	65
Çizelge 4.3.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve iyotbenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	110
Çizelge 4.4.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve brombenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	113
Çizelge 4.5.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve klorbenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	115
Çizelge 4.6.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-iyottoluen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	117
Çizelge 4.7.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ile 4-bromnitrobenzenin Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	119
Çizelge 4.8.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-iyotanisolün Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	123
Çizelge 4.9.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-brombenzaldehitin Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	125
Çizelge 4.10.	Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-bromasetofenon ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi	129

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Farklı sıvılardaki kayıp faktör tanδ	24
Tablo 4.1.	Sonogashira tepkimesinin benzimidazol tuzları ile mikrodalga ışınlamadaki optimizasyon şartları	109
Tablo 4.2.	2-İyotfenol ile fenilasetilenin halka kapamada optimizasyon şartları	133

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	Aril
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undes-7-en
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSS	3-(Trimetilsilil)-1-propansülfonik asit sodyum tuzu
DMF	N,N-dimetilformamit
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GVL	γ -Valerolakton
NMP	N-metilpirolidin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PEG ³⁰⁰	Polietilen glikol
Ph	Fenil
TBAB	Tetrabütilamonyum bromür
THF	Tetrahidrofuran
<i>s</i>	Singlet
<i>d</i>	Dublet
<i>t</i>	Triplet
<i>m</i>	Multiplet
e.n.	Erime noktası
q	Kuartet
quint	Pentet
CuNPc	Bakır nanopartikül
BimX	Benzimidazolyum halojenür

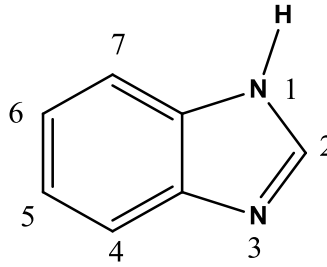
1.GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1.Benzimidazoller

Benzimidazoller, imidazol halkasının 4,5-konumunda bir benzen halkasının kaynaştığı halkalı yapıda heteroatom içeren organik bileşiklerdir [1]. Heteroatomlu organik bileşikler genetik bilgi taşımada, biyolojik süreçlerde önemli roller oynamaktadır [2].

İmidazol halkası içeren benzimidazoller ve türevleri yüzyılı aşkın bir süredir bilimsel araştırmalara konu olmakta ve bu ilgi artarak devam etmektedir [3]. Bu ilginin temelinde benzimidazollerin kimyasal açıdan dayanıklı ve fizyolojik etkileri ile tuz yapısına dönüşmeleri önemli rol oynamaktadır [4,5].

Literatürde farklı adlandırmalar bulunmasına rağmen yaygın olarak benzimidazol adı kullanılır (**I**) [6].



Benzimidazol

I

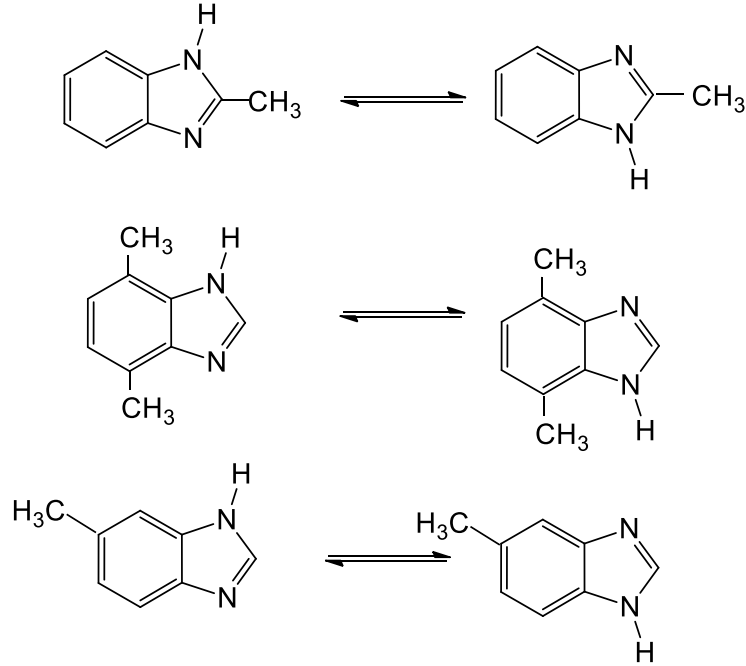
Benzimidazol adlandırılırken numaralandırma işlemine imino grubuna 1 verilerek başlanır ve halkaların kaynaşma yerleri atlanır.

Benzimidazoller kimyasal açıdan dayanıklı bileşiklerdir. Asitler ve bazlara karşı direnç gösterirler. Benzimidazoldeki imidazol halkası çoğu yükseltgene karşı da direnç gösterir. Ancak KMnO_4 gibi güçlü bir yükseltgen ile etkileştirildiğinde benzen halkası yükseltgenerek parçalanır ve 4,5-imidazolkarboksilik asit oluşur [1].

Benzimidazoldeki imidazol halkası indirgenmeye karşı da direnç gösterir. Bu durumun temel sebebi konjugasyondur. 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. Benzimidazollerin, psödoasidik karakteri metallerle tuz oluşturmasıyla ortaya çıkmaktadır. Grignard reaktifleri ile tepkime vererek N-magnezyum

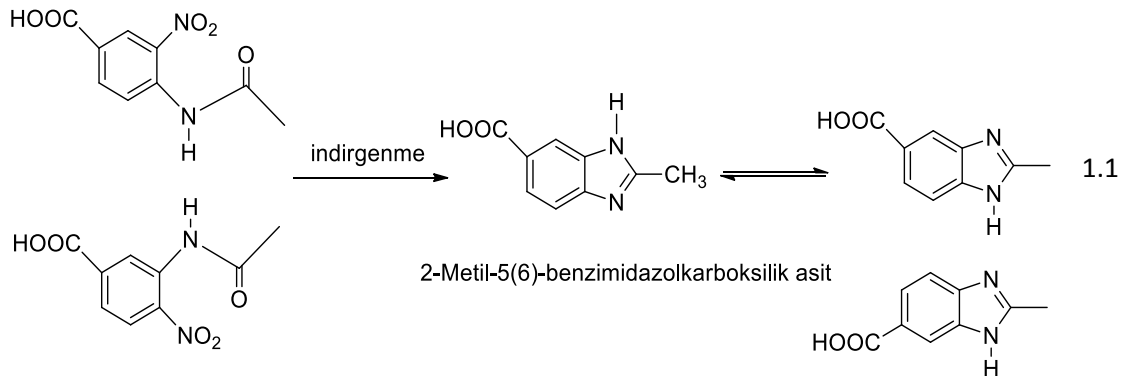
halojenürleri oluşturmaları benzimidazollerin, asidik yapısını göstermektedir. İmino hidrojeninin süstitüsüyonu ile psödoasidik karakter ortadan kalkar.

Benzimidazoller serbest bir imino hidrojenine sahip olduklarından tautomerik yapı gösterirler. Bir simetri düzlemine sahip olmayan süstitüye benzimidazoller için birden fazla yapı sözkonusudur. Benzimidazollerdeki imidazol halkasının tautomeri gösterdiği ilk kez Kaiser tarafından bildirilmiştir (Şema1.1) [7].

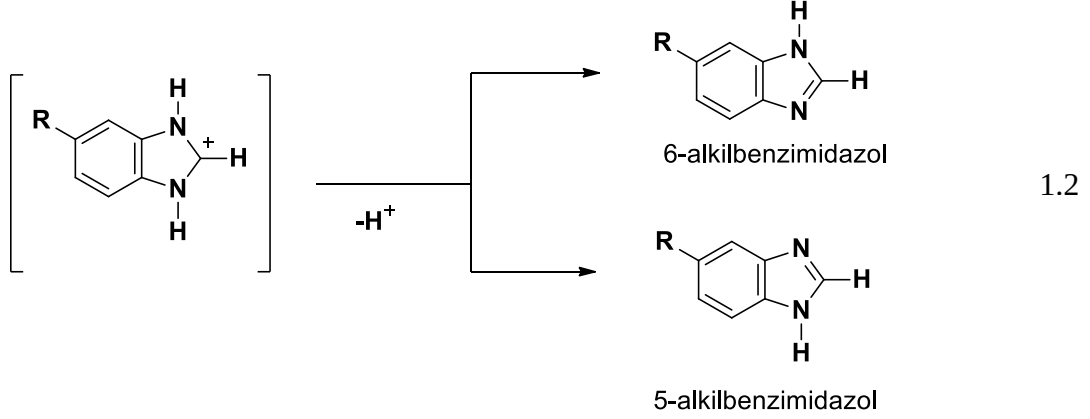


Şema 1.1. Benzimidazollerde tautomeri

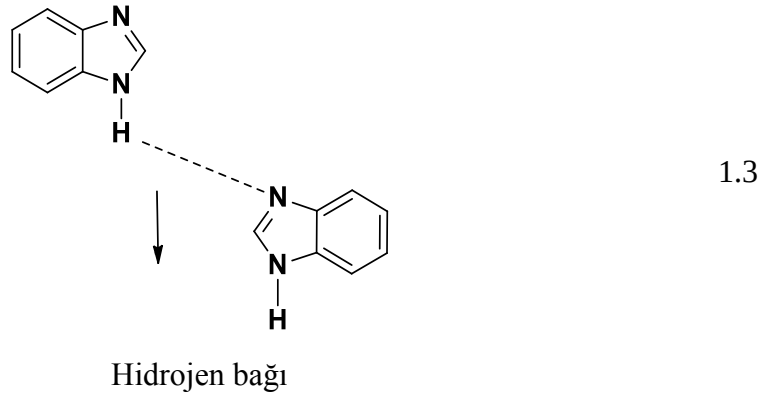
4-Asetamido-3-nitrobenzoik asit ve 3-asetamido-4-nitrobenzoik asitin ayrı ayrı indirgenmesinden tek bir ürün olan 2-metil-5(6)-benzimidazolkarboksilik asitin oluştuğu gözlemlenmiştir (Eşitlik1.1) [8].



Bir simetri düzlemine sahip olmayan sübstitüe benzimidazoller için imino hidrojeninin farklı konumlarda bulunduğu iki izomerik yapı yazmak mümkündür. Örneğin 5(6)-alkilbenzimidazolde bu iki yapı bir temel katyondan türetilir (Eşitlik 1.2).



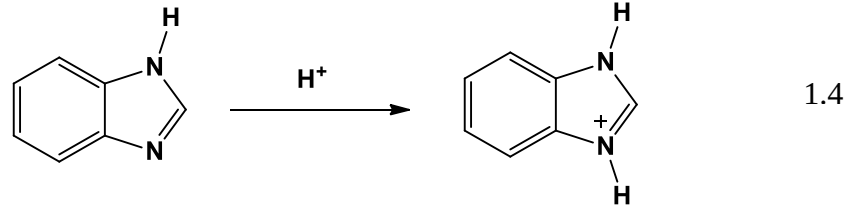
Benzimidazoller genel olarak kristal yapı, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip bileşiklerdir. Polar çözücülerde çözünürlükleri daha fazladır (Eşitlik 1.3).



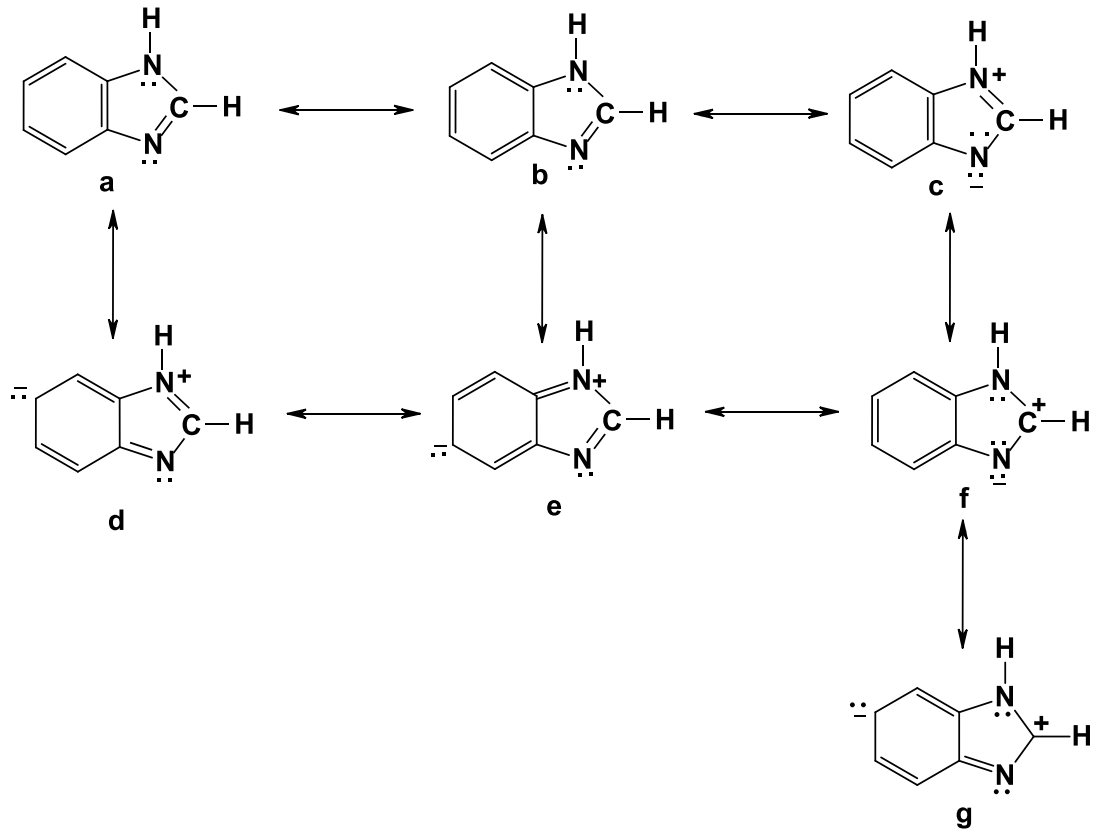
Benzimidazollerdeki asosiyasyon bir moleküldeki imino grubuyla bir başka moleküldeki tersiyer azot arasında hidrojen bağının oluşması nedeniyle gerçekleşir. İmino hidrojeninin sübstitüsyonu ile oluşan N-sübstitüe benzimidazoller hidrojen bağı içermediklerinden erime ve kaynama noktaları daha düşüktür.

1.1.1 Baziklik ve elektronik yapı

Benzimidazoller asitlerle tuz oluşturabilecek kadar bazik bileşiklerdir. Bazik özellikleri yapılarında bulunan tersiyer azottaki bir çift elektrondan kaynaklanır. Bu azotun proton bağlama yeteneği vardır (Eşitlik 1.4) [8].

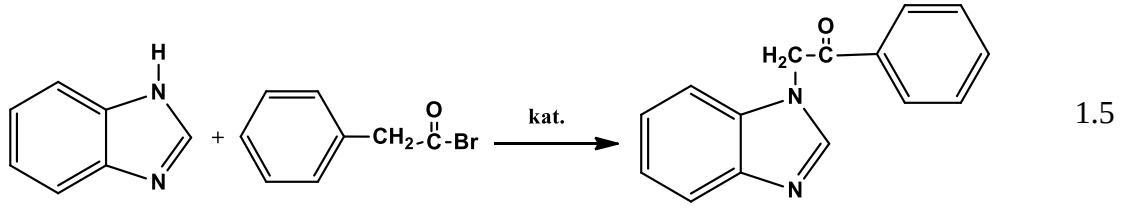


Benzimidazol ($pK_a = 5.5$) imidazolden ($pK_a = 7.0$) çok daha zayıf bir bazdır. Bunun sebebi imidazol ve benzen halkaları arasında oluşan konjugasyondur. Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyonun oluşması yapının kararlılığını arttıran bir etkidir (Şema 1. 2) [9].

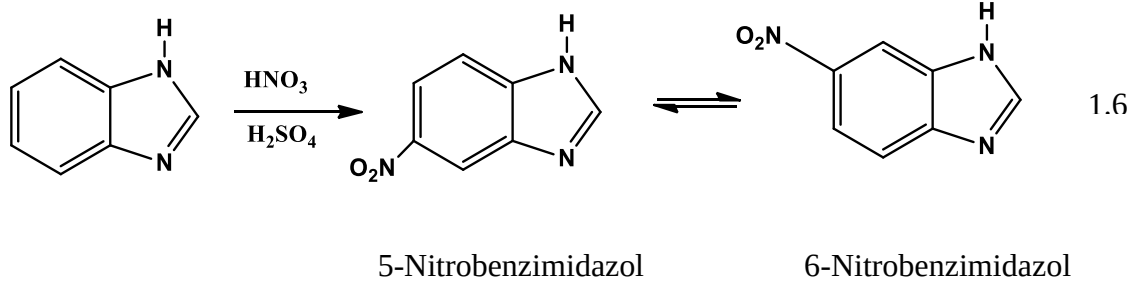


Şema 1.2. Benzimidazolda imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyon

Benzimidazolün kimyasal etkinliği, azotların tuz oluşumu, açılma ve alkillenme tepkimeleri ile benzen halkasının elektrofilik süstitüsyon tepkimesinden oluşmaktadır. 2-Benzimidazol-1-il-1-feniletanon bir baz katalizörü varlığında benzimidazol ile bromasetofenonun etkileştirilmesi ile hazırlanabilir (Eşitlik 1.5).



Benzimidazolün derişik nitrik ve sülfürik asitler ile nitrolanması 5(6)-nitrobenzimidazolü verir (Eşitlik 1.6) [9].

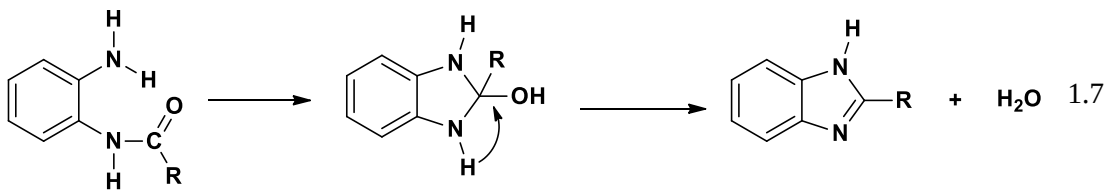


1.1.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri:

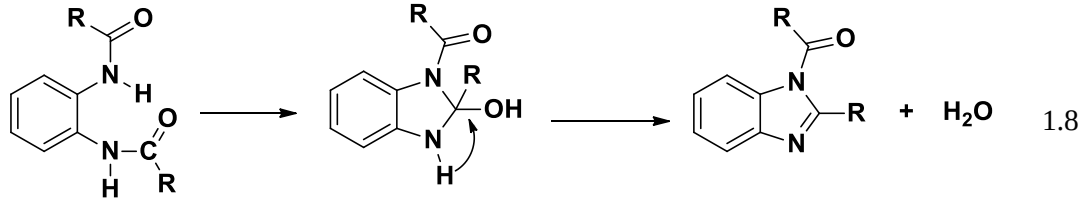
1.1.2.1. *o*-Fenilendiaminlerin açıl türevlerinden veya *o*-nitroanilinlerin açıl türevlerinden benzimidazol eldesi

Benzimidazol genel olarak *o*-fenilendiaminin formik asit veya trietilortoformat ile ısıtılmasından elde edilir.

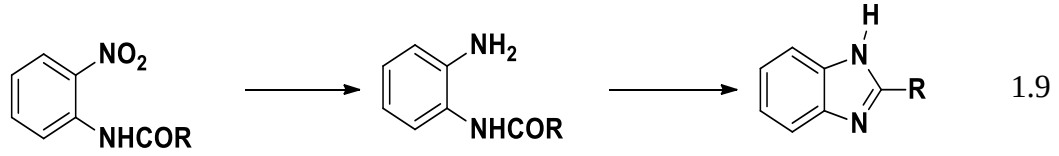
o-Fenilendiaminin monoaçıl türevlerinin tek başına ısıtılmasıyla karşılık gelen benzimidazoller elde edilir. Monoaçıl türevleri kolayca elde edildiğinden bu benzimidazollerin hazırlanması için uygun bir yöntemdir. Bu yöntemde yükseltgenmeyi önlemek için azot atmosferinde diaminin monoaçıl türevi ısıtılır ve iyi verimle ürün elde edilir (Eşitlik 1.7) [10].



o-Fenilendiaminlerin diaçıl türevleri de benzimidazollere çevrilir. Bu işlem için yüksek sıcaklıklar gerekir. Yüksek sıcaklık yan ürünlerin oluşmasına ve verimin düşmesine sebep olur (Eşitlik 1.8) [9].



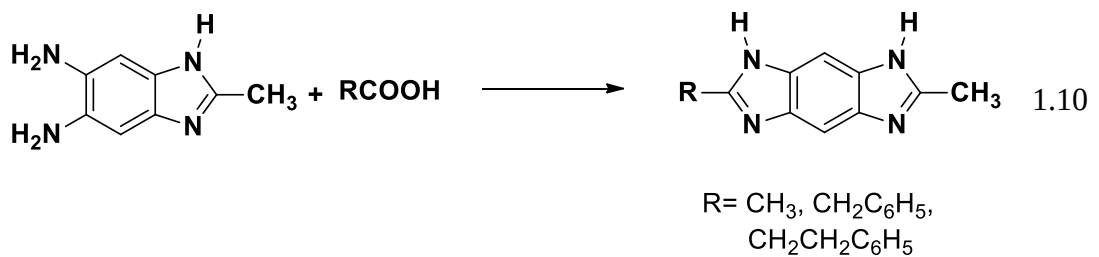
o-Diamino bileşiklerinin kolayca elde edilemediği durumlarda, karşılık gelen 1-amino-2-nitro bileşiklerinin açıl türevleri kullanılabilir. Bu türevler kalay ve çinko gibi metaller ve hidroklorik asit gibi maddelerle indirgenerek karşılık gelen benzimidazollere dönüşür. Nitro bileşikleri Pt ve Pd varlığında hidrojenlendiği zaman amin ara ürünü izole edilebilir. Amino türevi bileşikler seyreltik HCl ile ya da tek başına geri soğutucu altında kaynatıldığında karşılık gelen benzimidazollere çevrilir (Eşitlik 1.9).



1.1.2.2. *o*-Fenilendiaminler ve mono veya dibazik asitlerden benzimidazol eldesi

Bu yöntem sadece alifatik asitler için geçerlidir. Molekül kütlesi arttıkça verim düşer. Fenilasetik asit ve difenilasetik asit gibi α -hidroksi asitler de *o*-fenilendiamin ile ısıtıldığı zaman karşılık gelen benzimidazollere dönüşür. Bu yönteme Philips modifikasyonu denir [11].

Philips modifikasyonu ile 5,6-diamino-2-metilbenzimidazol bileşiği 180°C de % 15 lik HCl içinde bir eşdeğer gram monokarboksilik asit ile ısıtıldığında karşılık gelen 1,2,4,5-diimidazolobenzenler oluşmaktadır (Eşitlik 1.10).



1.1.2.3. *o*-Fenilendiaminler ve asit türevlerinden benzimidazol eldesi

Asit türevi; bir anhidrit, açıl klorür, amit, amidin veya nitril olabilir. Tepkimeler aminoliz gibi düşünülebilir. Tepkimede diamin grubu aminolizleyici ve asit türevi de karbonil bileşiği gibi davranır.

İlk adımda bir karbonil grubuna bir N-H grubunun katılımı gerçekleşir ve halka kapanması meydana gelir. *o*-Fenilendiaminler asetik anhidrit ile geri soğutucu altında kaynatıldığında 2-metilbenzimidazole dönüşürler. Benzer reaksiyonlar açıl halojenürler için de geçerlidir.

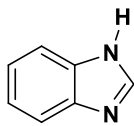
Esterler ve aminler bu tepkimeler içinde çok kapsamlı kullanılmamışlardır. Bununla beraber bazı tepkimeler diğer asit türevleri veya serbest asitler ile başaramadığı zaman bir ester veya bir amit kullanılarak benzimidazol sentezlenebilir. Örneğin *o*-fenilendiamin etilsiyanoasetat veya siyanoasetamit ile ısıtıldığı zaman 2-siyanobenzimidazol bileşikleri oluşur.

1.1.2.4. Benzimidazollerin fizyolojik özellikleri

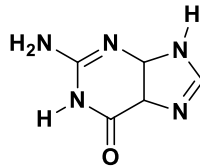
Benzimidazol ve türevleri bakteri ve maya gelişimini engellemektedir. Benzimidazoller antibakteriyel, antifungal, antihistaminik, antihelmintik, antialerjik, antineoplastik, lokal analjezik, vazodilatör, spazmolitik gibi aktivitelere sahip bileşiklerdir [12].

Benzimidazolün benzen halkasında bir amino grubunun süstitüsüyonu aktivitesini etkilemez. Fakat 2-konumundaki karbon üzerindeki bir süstitüsyon etkinliğinin azalmasına yol açar. 1(3)-Numaralı azot üzerindeki hidrojenin süstitüsüyonu sonucu bileşiğin etkinliği azalır ya da yok olur. Çünkü enzim sistemlerine bağlanmada imidazol halkasındaki N-H grubu gereklidir.

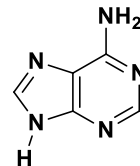
Benzimidazoller virüs oluşumunu da engellemektedir. Fakat adenin ve guanin ilavesi ile inhibitör etkisi tersine döner (Eşitlik 1.11).



Benzimidazol



Guanin



Adenin

1.11

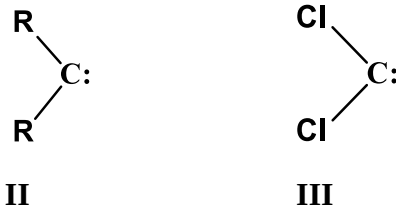
İmidazol çekirdeğinin metalik iyonların bir kısmı ile kolayca koordine olduğu bilinmektedir ve bu özellik B₁₂ vitamini ve hemoglobinde önemli rol oynamaktadır [13].

Alkil sübstitüye benzimidazoller grip hastalığına sebep olan Lee bakterisinin çoğalmasını engellemektedir [14]. Ayrıca benzimidazoller ve türevleri N-heterosiklik karben öncülü bileşikler gibi davrandığından birçok karbon-karbon, karbon azot gibi eşleşme tepkimelerinde katalitik etkinlik göstermektedir. Tüm bu özellikler benzimidazol ve türevlerine olan ilginin sürmesine neden olmaktadır.

1.2. Karbenler

Karbenler (II), merkez karbon atomuna iki atomun bağlı olduğu ve üzerinde bir okted boşluğu ile bir ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu nötral, kısa ömürlü tepkin türlerdir [15].

En basit karben CH₂ bileşiği olup metilen karben ya da metilen olarak adlandırılır. İlk karben 1855 yılında Geuther ve Hermann tarafından elde edilen iki değerli karbon ara ürünü olan diklorokarbendir (III). Karben kelimesi ilk kez 1951 yılında kimyagerler Woodward, Doering ve Winstein tarafından kullanılmıştır.



R= C, N, S, O, F, Cl, Br, I, vb

Karbenler genel olarak sübstitüentlerle beraber adlandırılır. Önce sübstituent verilir, sonuna karben kelimesi eklenir. Karbenler, singlet ve triplet olmak üzere iki farklı geometrik yapıda bulunurlar. Singlet karbenler sp² hibritleşmesi gösterirler. Singlet karbenlerde iki elektron aynı orbitale yerleşirse elektronlar zıt spinli olacağından melez orbitalin enerji seviyesi düşük olur. Hund Yasasına göre elektronlar farklı orbitallere yerleşirse paralel spinler elde edileceğinden oluşan karbenlere triplet karben olarak adlandırılır. Triplet karbenler sp melezleşmesi yaparlar. Singlet karbenler açısallı, triplet karbenler doğrusal yapıda bulunurlar (Şekil 1.1).

Singlet karbenler hem elektrofiller hem de nükleofiller ile katılma tepkimeleri verirken, triplet karbenler diradikalik olduklarından radikalik tepkimelere girerler. Triplet karbenlerin tepkimeye girme hızları daha fazladır. Bu yüzden triplet karbenlerin izolasyonları zordur. Ancak, ketonlardan bir keton oksit ara ürünü ve oksijenle tuzaklanarak elde edilebilirler [16].



Şekil 1.1. Singlet ve triplet karbenlerin şematik gösterimi

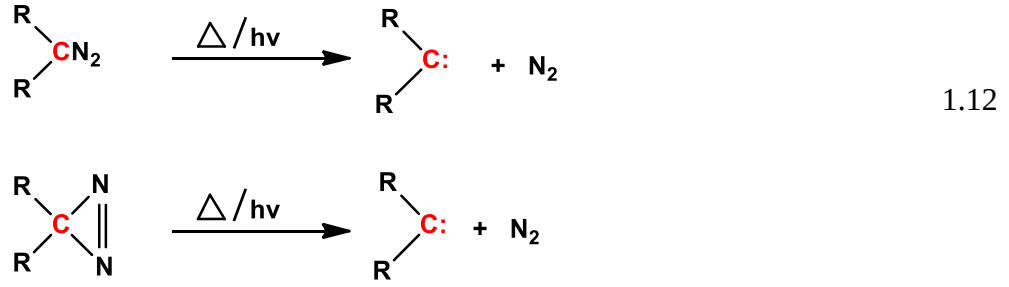
Karben karbonuna bağlı olan sübsitüentler, elektron çekici gruplar ise, karben singlet yapıyı tercih eder. σ -Elektron çekici gruplar karben karbonuna bağlı olan σ -orbitalini kararlı kılarak, σ - ile π -orbitali arasındaki enerji farkını artırır ve elektronlar σ -orbitaline yerleşerek π -orbitalini boş bırakırlar. Tam tersine, karben karbon atomuna bağlı sübsitüentler σ -bağı aracılığı ile elektron verici gruplar ise triplet yapıyı singlete tercih eder [16].

İndüktif etki, karbenin elektronik yapısını nasıl etkiliyorsa, mezomerik etki de karben yapısını önemli derecede etkiler. Karben karbonuna bağlı atomlar, bağ yapmayan serbest elektron çiftlerine sahip iseler (azot, oksijen, kükürt vb.), bu atomlar elektronlarını kolayca karben karbonuna vererek orbitallerden birini doldururlar ve karben elektronlarının tek bir orbitale yerleşmesini sağlarlar. Bu durumda karben daha kararlı duruma geçer [17].

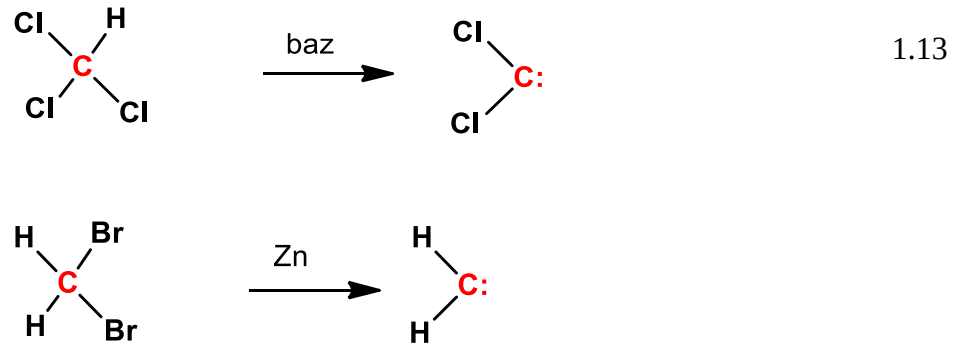
1.2.1.Karbenlerin Sentez Yöntemleri

Karbenler genel olarak eliminasyon ve fragmentasyon yöntemleri ile elde edilir. Tepkime tipine göre karben oluşturan tepkimeler dört grup altında toplanabilir [17]. Bunlar:

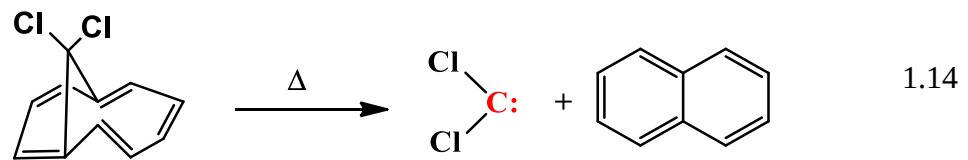
1.2.1.1. Diazo bileşiklerinin fotolizi, termolizi veya metallere tepkimesi sonucu karben oluşumu (Eşitlik 1.12).



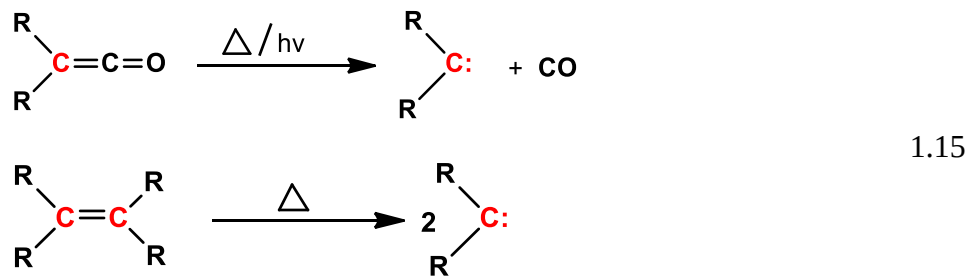
1.2.1.2. α -Eliminasyon tepkimeleri ile karben oluşumu (Eşitlik 1.13).



1.2.1.3. Fragmentasyon yöntemi ile karben oluşumu (Eşitlik 1.14).



1.2.1.4. Diğer yöntemler ile karben oluşumu (Eşitlik 1.15).

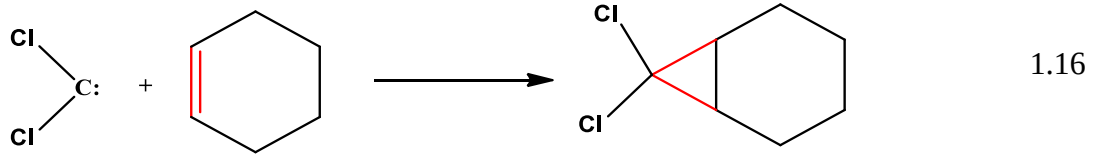


1.3. Karbenlerin Tepkimeleri

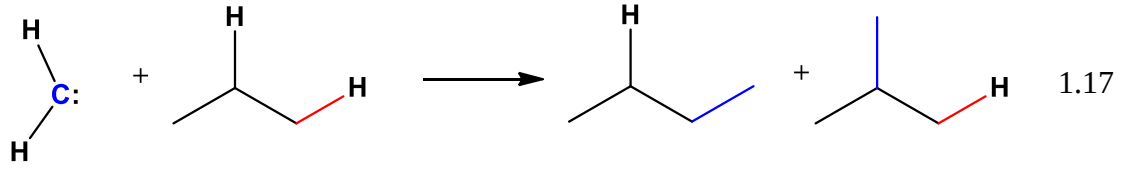
Triplet karbenler radikal özellik gösterirken, singlet karbenler hem elektrofilik hem de nükleofilik davranış gösterir. Singlet karbenler genellikle, 1,2-göç sonucu yeniden düzenlenmeler, dimerleşmeler, [1+2] siklokatılmalar ve C-H bağları arasına katılma tepkimesi verirler. Karbenler kısa ömürlüdürler ve Lewis bazları ile yilür oluştururlar [18].

1.3.1. Karben Siklokatılma Tepkimeleri

Karbenler genellikle elektrofilik özellik gösterdiklerinden olefinlerle tepkimeye girerek siklopropanları oluştururlar. Çift bağlarla katılma [1+2] siklokatılma şeklinde gerçekleşir (Eşitlik 1.16) [19].

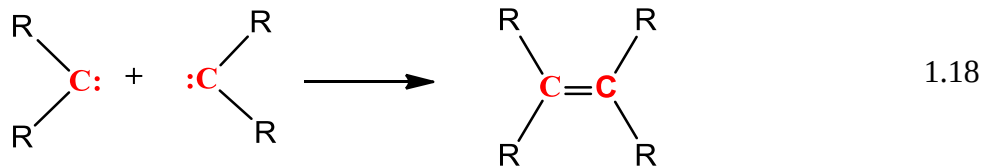


Karbenlere C-H, katılması (Eşitlik 1.17) [20].



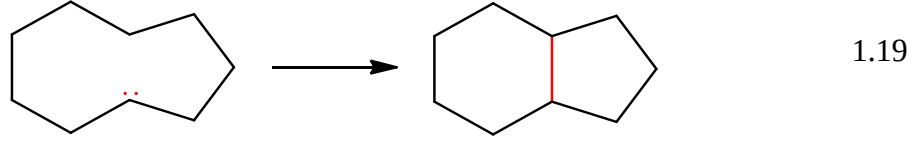
1.3.2. Karben Dimerizasyonu

Karbenler oluştuıkları ortamda tepkimeye girecek herhangi bir reaktif bulamadıkları zaman, dış yörüngelerindeki elektron boşluğunu doldurmak için dimerleşerek olefinlere dönüşürler (Eşitlik 1.18) [17].



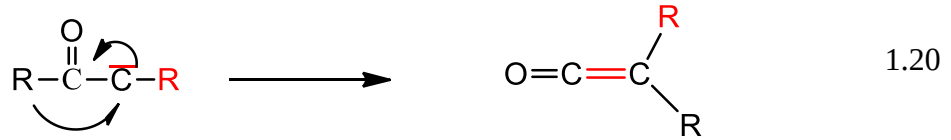
1.3.3. Karben İnzersiyonu

Karbenler kararlı yapıya geçmek için C-H veya C-C bağları arasına girer (İnzersiyon). Bu tepkimeler sonucu ilginç moleküller oluşur (Eşitlik 1.19) [17].

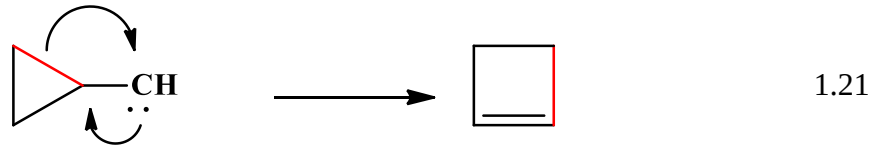


1.3.4. Karben Düzenlenmesi

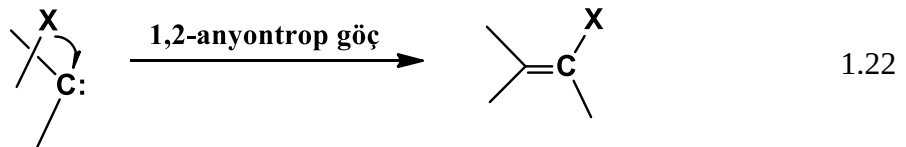
Karbenlerin kararlı yapıya ulaşmak için izlediği yollardan birisi de molekül içi düzenlemedir. Düzenlenme sonucu oluşan bu tür bileşiklerin sentetik değeri oldukça yüksektir (Eşitlik 1.20) [18,20].



Düzenlenme sonucu oluşan siklobüten molekülünün şematik gösterimi (Eşitlik 1.21).



Molekül içi düzenlenme tepkimeleri singlet karbenlerin temel tepkimeleridir. 1,2-Göç tepkimeleri genellikle anyontrop 1,2-kayması şeklinde gerçekleşen bu tepkime molekül içi bir düzenlemedir (Eşitlik 1.22) [21,22].

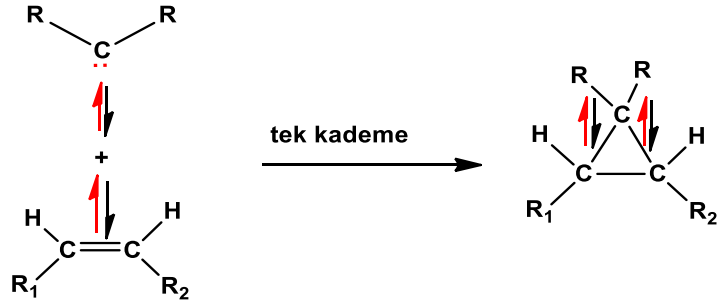


1.4. Çoklu Bağlara Katılmalar

1.4.1. Karbon-karbon çift bağlarına katılmalar

Hem singlet hem de triplet karbenler olefinlerle tepkimeye girerek siklopropan türevlerini verirler (Eşitlik 1.23) [21,22]. Katılmada elektron yoğunluğunun fazla olduğu çift bağlar tercih edilir. Singlet karbenler daha kararlı

olduklarından daha çok yer seçici özellik gösterirler. Katılma genellikle tek kademedeki gerçekleşir.



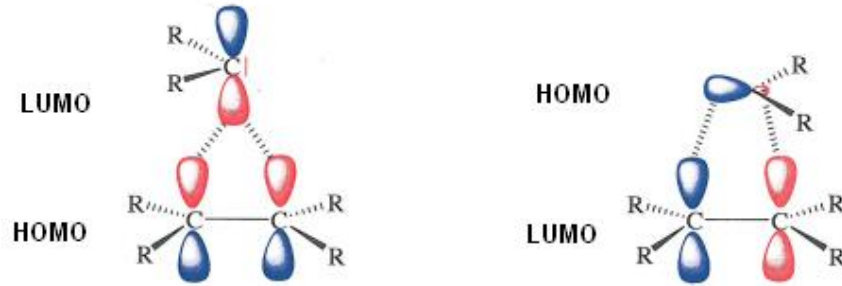
1.23

Singlet karben katılması

stereoselektif katılma



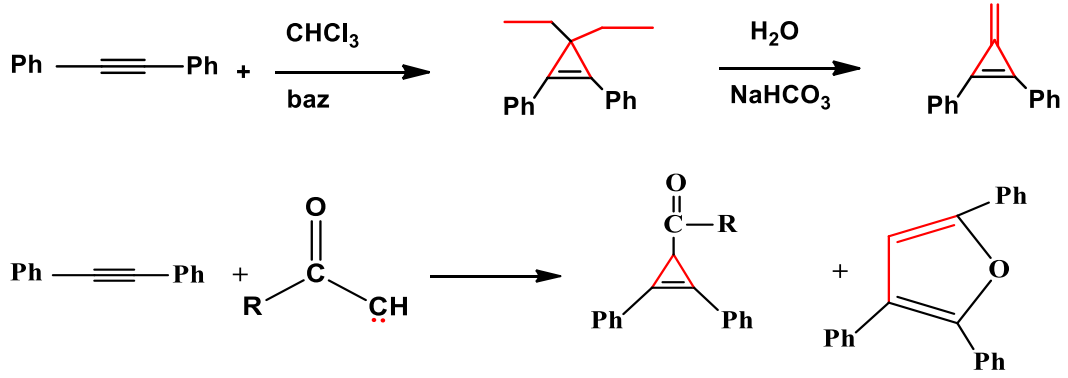
Şekil 1.2. Karbenin çift bağa doğrudan yaklaşımında HOMO-LUMO etkileşimleri



Şekil 1.3. Karbenin çift bağa yan taraftan yaklaşımında olası HOMO-LUMO etkileşimi

1.4.2. Karbenlerin üçlü bağlara katılması

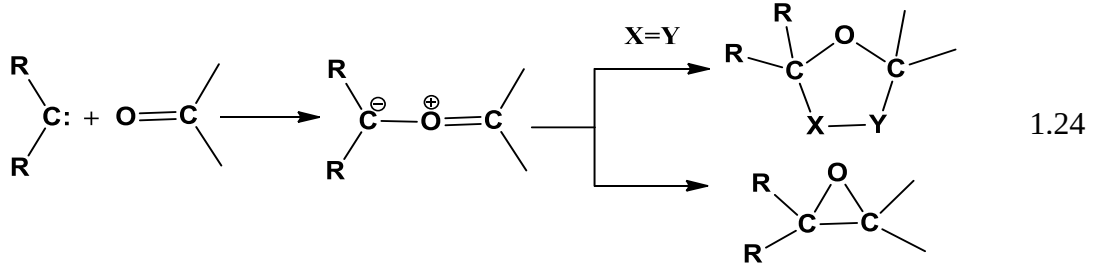
Karbenlerin üçlü bağlara katılması alkenlerdeki kadar kolay değildir (Şekil 1.4) [3].



Şekil 1.4. Karbenlerin üçlü bağlara katılması

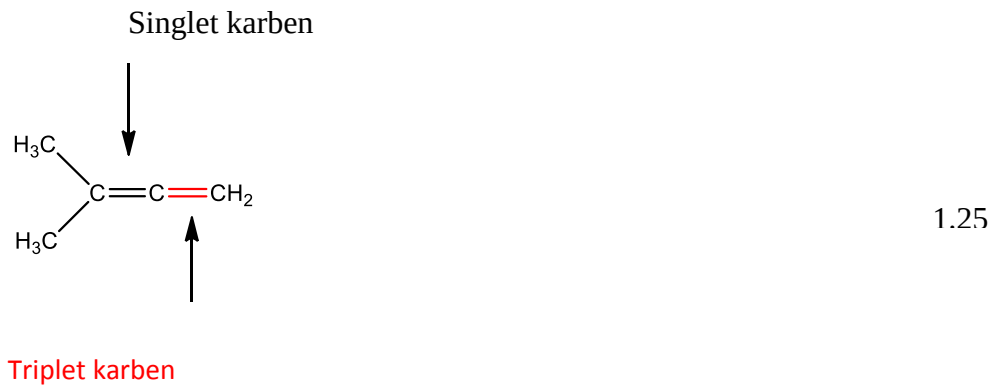
1.4.3. Karbonil Türevlerine Katılma

Karbenler, karbonil oksijenine elektrofil olarak etki ederek daha kararlı yapılara ulaşırlar (Eşitlik 1.24) [23,24].

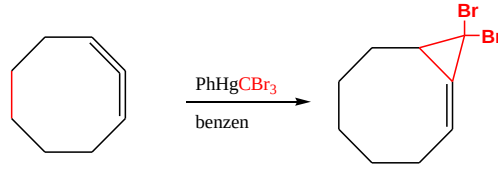


1.4.4. Allenlere Katılma

Karbenler allenlere kolayca katılarak alkilidensiklopropanları oluşturur [25]. Singlet karbenler metil gruplarının bağlı olduğu karbon karbon çift bağına katılırken, triplet karbenler tercihen diğer çift bağlara katılırlar. Kısa ömürlü karbenlerin heterokümülenlerle birkaç tepkimesi vardır. Ancak bu tepkimede beklenen ürün olan üç-üyeli heterosiklik bileşikler genellikle kararlı değildir ve ardarda fragmentasyona ya da yeniden düzenlenmeye uğrarlar (Eşitlik 1.25).



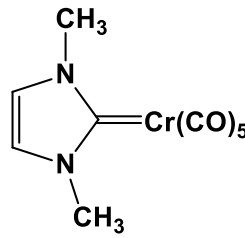
Karbenler asiklik sistemlere katıldığı gibi bazı kararlı siklik allenlere de katılarak alkilidensiklopropan bileşikleri oluşur (Eşitlik 1.26) [17].



1.26

1.4.5. Karben-Geçiş Metali Katılması

Metal-karben kompleksleri (III) metal atomu ile karbon atomu arasında çift bağ içeren bileşiklerdir.



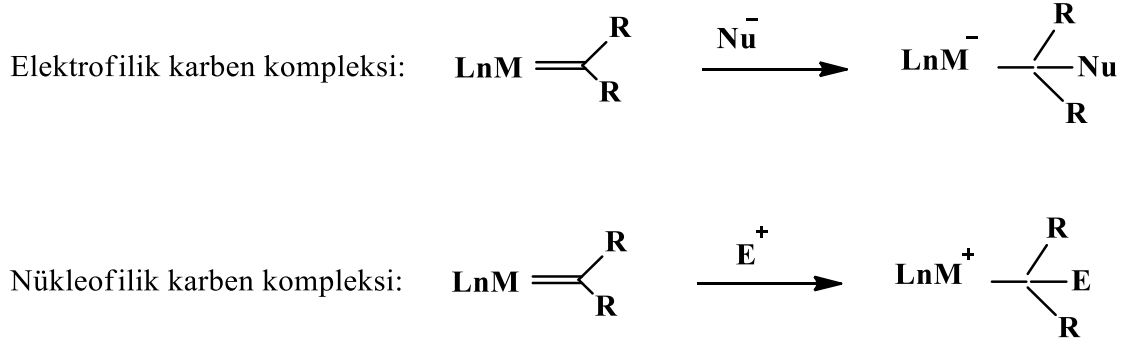
IV

Metal-karben kompleksleri iki şekilde sınıflandırılır (Şekil1.5). Bunlar Fischer ve Schrock türü karben kompleksleridir. Fischer karben komplekslerinde M düşük-yükseltgenme basamaklı son-geçiş metallerini, L π -alıcı ligantları ve R'ler karben karbonu üzerindeki π -verici sübstitüentleri gösterir. Schrock türü karben komplekslerinde M yüksek-oksidasyon basamağının ilk geçiş metallerini, L π -alıcı olmayan ligantları ve R'ler ise π -verici olmayan sübstitüentleri gösterir. Fischer ve Schrock türü karbenlerin genel özellikleri Çizelge 1.1 deki gibidir.

Çizelge1.1. Fischer ve Schrock karbenler $L_nM=CR_2$ karşılaştırılması [26].

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

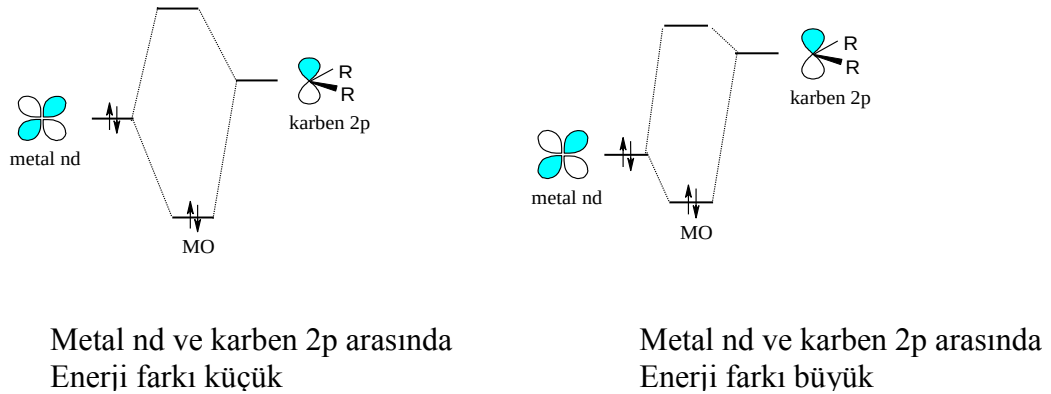
Fischer türü karbenler elektrofilik, Schrock türü karbenler ise nükleofilik özellik gösterirler (Şema 1.3).



Şema 1.3. Fischer ve Schrock türü karben komplekslerinin elektrofillere ve nükleofillere karşı ilgileri

Karben komplekslerindeki HOMO ve LUMO'nun enerji düzeyleri arasındaki fark kompleksin reaktivitesini belirler. Kompleksteki HOMO ve LUMO enerji farkını karbenin elektron içermeyen boş 2p orbitali ile LnM grubundaki metalin d orbitali belirler. Metal ile karben arasında güçlü π -etkileşimi söz konusu olan kompleksler yüksek enerjili π^* orbitaline sahiptir. Bu nedenle bu kompleksler nükleofilik katılmalar için uygun substrat özelliği göstermezler.

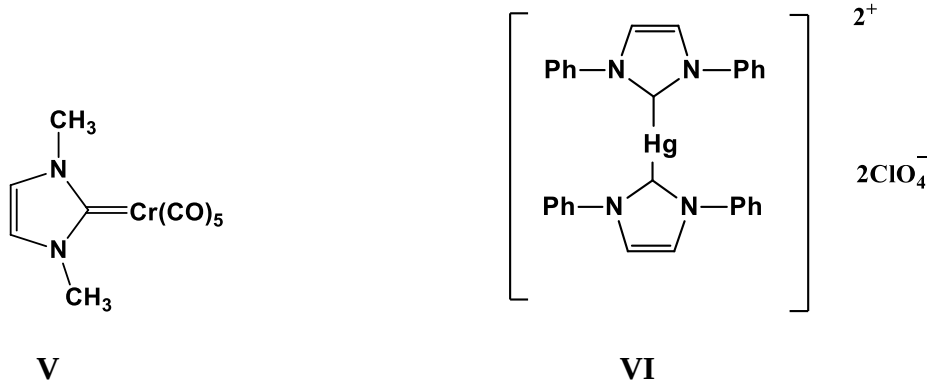
Metalin d orbitali ile karbonun 2p orbitali örtüşürse komplekste elektronlar, metalden karbona doğru transfer olur. C'da elektron yoğunluğu artınca bu atoma elektrofilik saldırı kolaylaşır. Metal ile karben arasında π -etkileşiminin zayıf olduğu komplekslerde ise düşük enerjili π^* orbitali bulunur. Bu durumda metalden C'a elektron transferi daha az gerçekleşir. Karben pozitif yüklü kalır. Bu yüzden metalin d orbitali ile karbenin 2p orbitali arasında zayıf orbital örtüşmesi gerçekleşir. Kompleks yüksek enerji aralığına sahip olduğundan nükleofillerle daha kolay tepkimeye girer (Şekil 1.5) [27].



Şekil 1.5. Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerinde orbital etkileşimi ve enerji düzeyleri

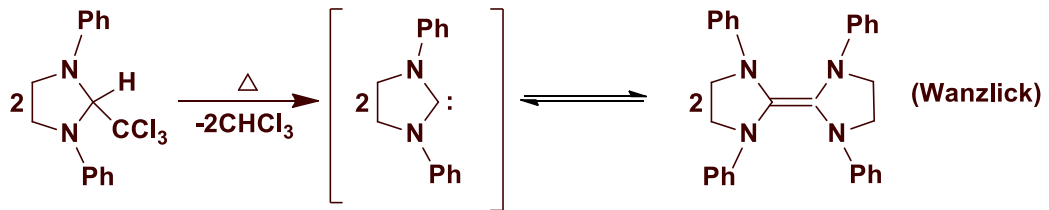
1.5. N-Heterosiklik Karbenler (NHC)

Geçiş metal komplekslerinde N-heterosiklik karbenlerin ligant olarak kullanılması Öfele ve Wanzlick tarafından **V** ve **VI** nolu bileşiklerin hazırlanmasıyla hız kazanmıştır.

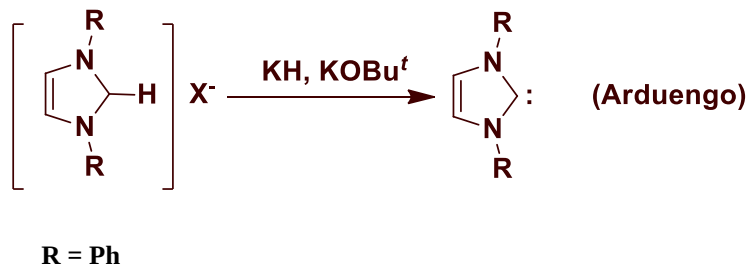


1.5.1. N-Heterosiklik karbenlerin tarihsel gelişimi (Şema 1.4)

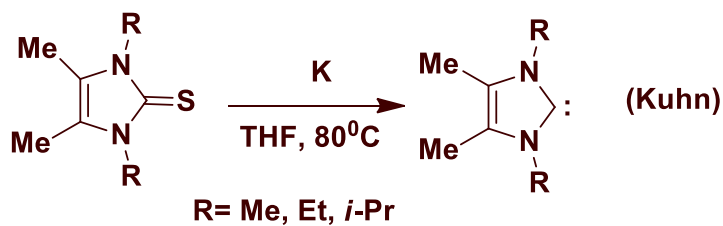
1960



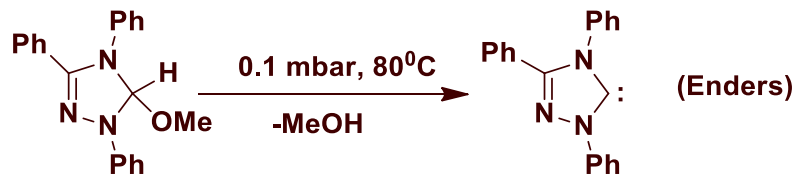
1991



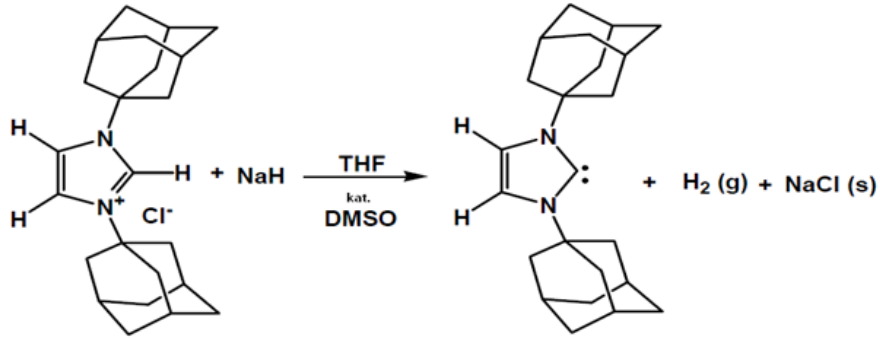
1993



1995



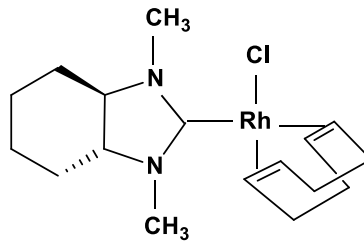
2005



(Chauvin, Grubbs, Schrock)

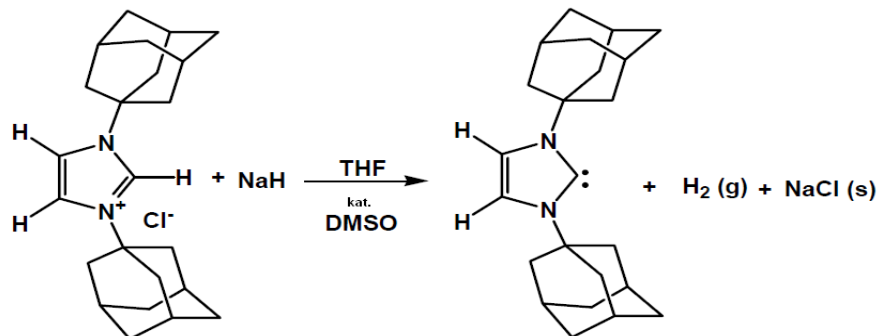
Şema 1.4. N-Heterosiklik karbenlerin tarihsel gelişimi

Lappert, geçiş metali karben kompleksleri (VII) alanında önemli çalışmalar yapmıştır [28].



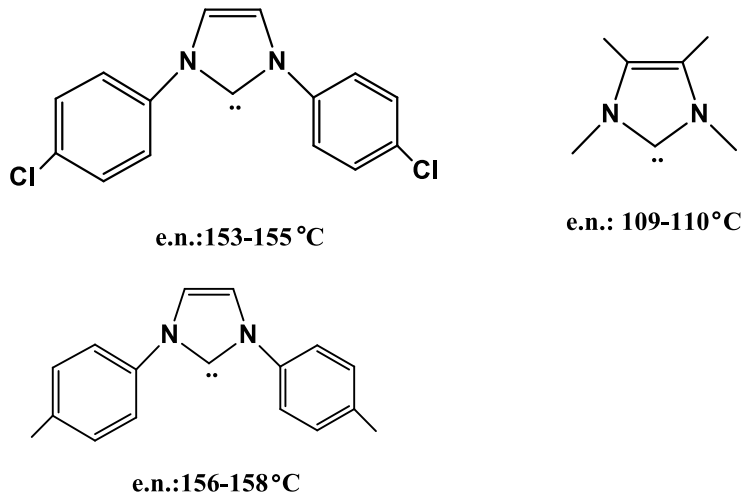
VII

İlk kristal yapıli serbest karben (VIII) Arduengo tarafından izole edilmiştir [29].



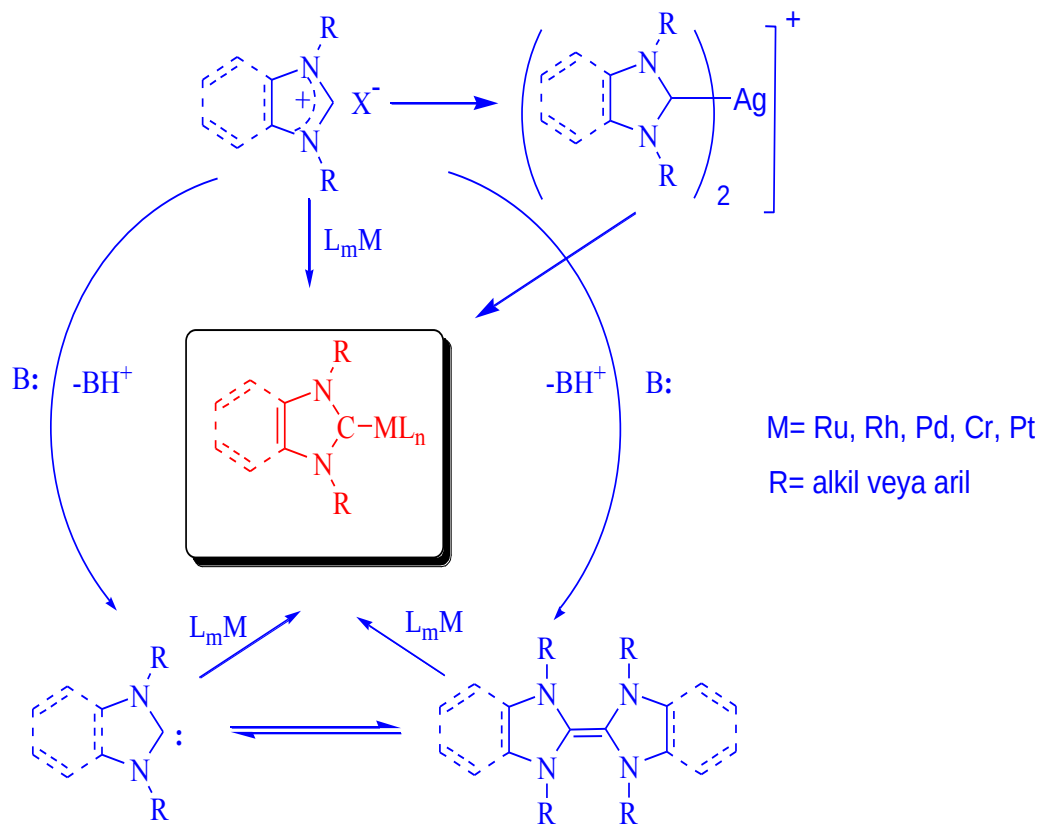
VIII

Bazı kararlı karbenler ve erime noktası değerleri (Şema 1.5) [30].



Şema 1.5. Kararlı bazı karbenlerin erime noktaları

NHC Karbenlerin genel sentez yöntemleri (Şekil 1.6) daki gibidir [31,32].



Şekil 1.6. NHC-komplekslerinin genel sentez yöntemi

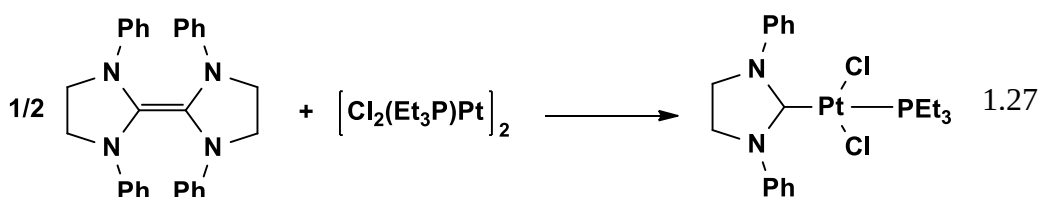
NHC'ler metallere bağlandığında reaktivitelerinde azalma görülmektedir [33,34].

N-Heterosiklik karbenler güçlü σ -verici özellik gösterirler [35,36]. NHC'ler fosforlu bileşiklerden daha avantajlıdır; çünkü bağlanma daha kuvvetli, termal kararlılık daha fazladır. NHC-metal kompleksleri yüksek verimlerle elde edilebilmektedir.

NHC-metal komplekslerinin sentezinde birden fazla yöntem bulunmaktadır, bu yöntemlerde verim üzerinde metal merkezi belirleyici rol oynamaktadır. NHC'ler imidazolyum tuzları, serbest karbenler ya da transmetalasyon yollarından birisi ile de elde edilebilirler. Genel elde edilme yöntemleri aşağıdaki gibidir.

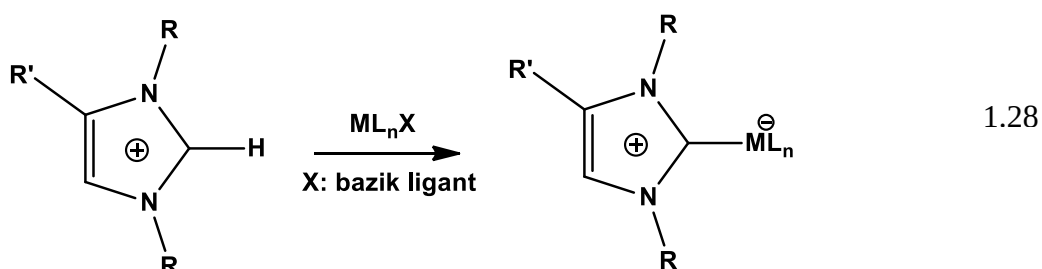
1.5.2. Lappert metodu

Lappert metodunda, elektronca zengin olefinlerde karbon karbon çift bağına bir metalin katılması ile NHC-metal kompleksi oluşur (Eşitlik 1.27) [37].



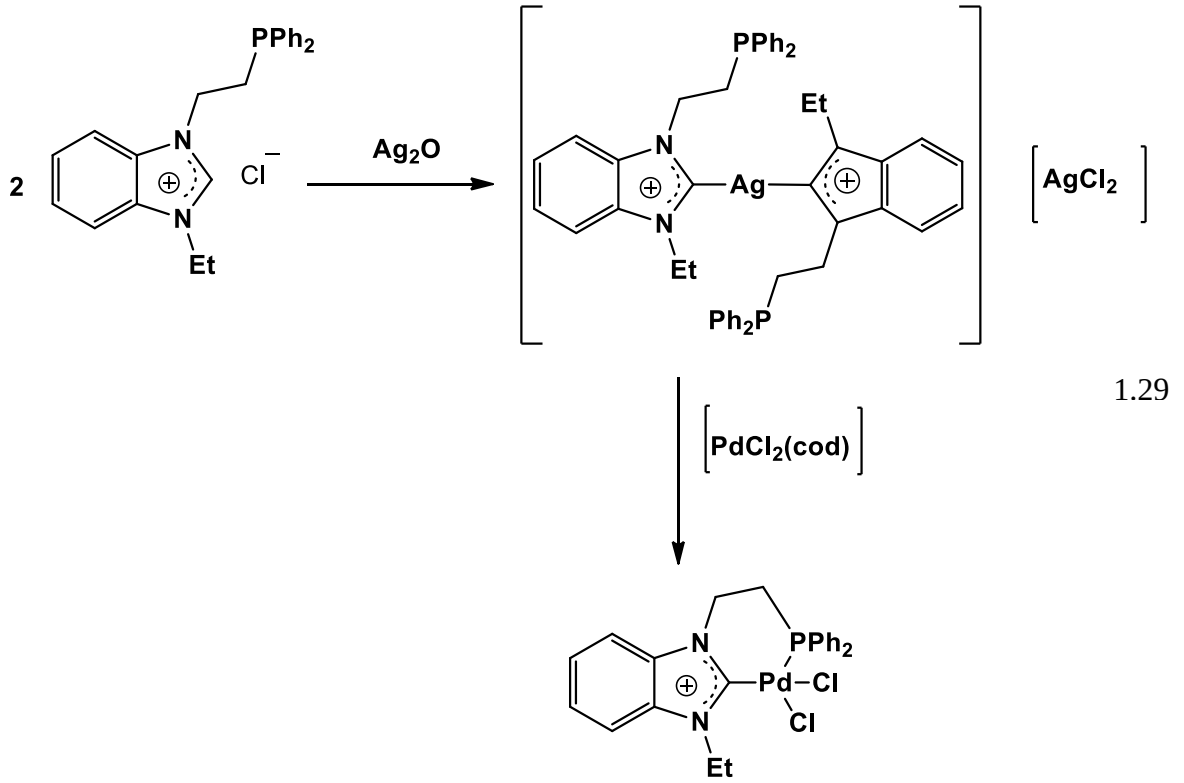
1.5.3. Deprotonasyon

İmidazolyum öncülleri güçlü bazlar varlığında (Bu^tOK , NaH , Bu^nLi) deprotonasyon ile serbest karben oluşturur (Eşitlik 1.28) [38].



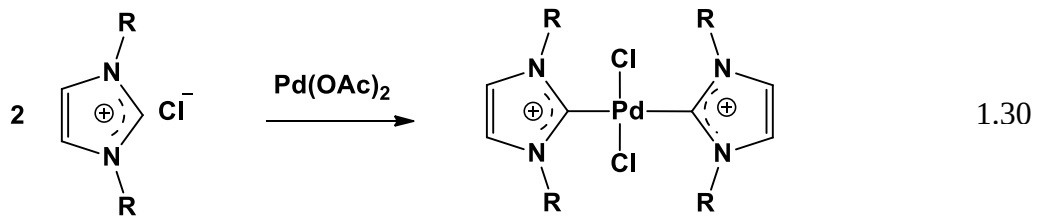
1.5.4. Gümüşten transmetalasyon ile karben eldesi

Ag_2O ve imidazolyum öncülünün direkt tepkimesi ile hazırlanan NHC kompleksi ile tepkimesi ve ardından metal değişimi ile elde edilirler (Eşitlik 1.29) [39].



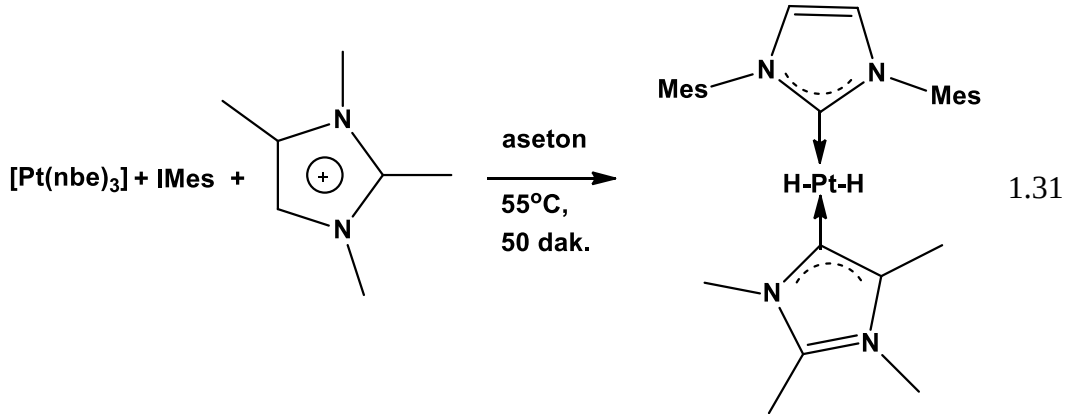
1.5.5. Tepkime ortamında deprotonasyon ile

İmidazolyum tuzlarının tepkime ortamında güçlü ya da zayıf baz varlığında etkileşimi ile elde edilir (Eşitlik 1.30) [40].



1.5. 6. Oksidatif katılımı

Metal hidrür ile C²-X (X= Me, I, H) bağının aktivasyonu ile bir imidazolyum kationunun oksidatif katılımı ile kompleksler elde edilir (Eşitlik 1.31) [41].

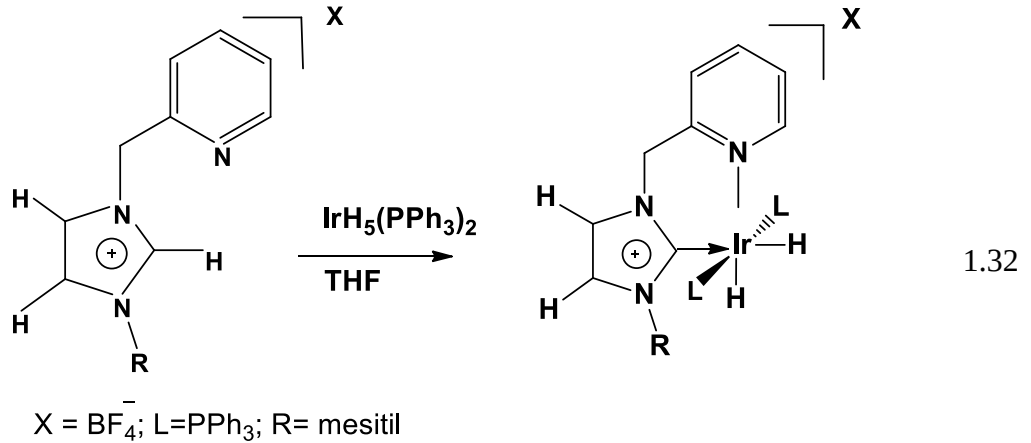


nbe: norbornen

IMes: (bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolin-2-yliden)

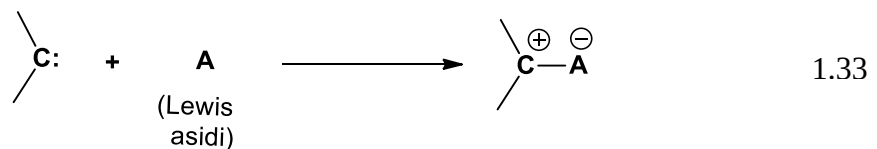
1.5.7. Direkt metalasyon

Pd(OAc)₂ ya da [Ir(COD)(OEt)]₂ gibi temel bir metal öncülü ile bir imidazolyum tuzunun metalasyonu ile elde edilir (Eşitlik 1.32) [42].



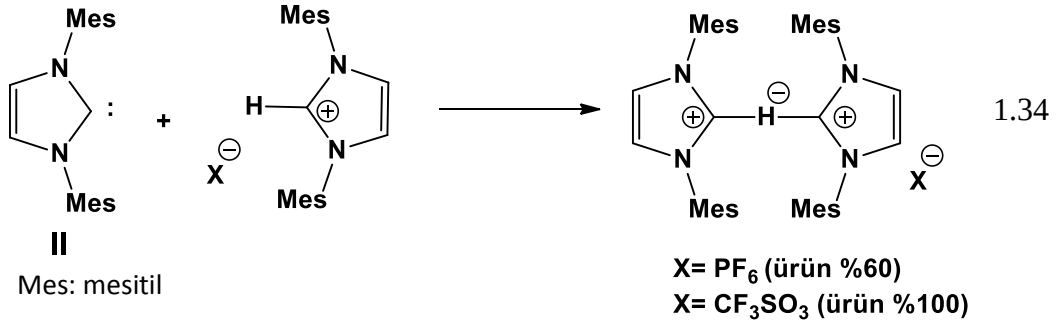
1. 6. Karben-Lewis Asit Katılımları

Kısa ömürlü karbenler ile Lewis asitlerin tepkimeleri hakkında genel bilgiler sınırlı iken kararlı aminokarben ve fosfinokarbenlerin nükleofil özellikleri nedeniyle karben-Lewis asit katılma örnekleri literatürde daha çok yer almıştır (Eşitlik1.33).



1.6.1. Karbenlerin protonlanması

Aminokarbenler ve özellikle imidazol-2-ilidenler (II) güçlü bazlardır. Karbenlerin protonlanması, Arduengo tarafından bis(karben)-proton kompleksleri izolasyonu ile açıklanabilir (Eşitlik 1.34) [43].



1.7. Mikrodalga

Mikrodalga, nükleer ve iyonize olmayan bir ışın şekli olup, TV ve FM radyo dalgaları gibi elektromanyetik dalgalar şeklinde yayılan bir enerjidir. Mikrodalgalar, ürünün içinden, ışığın renkli camdan geçtiği gibi geçerler.

Mikrodalga fırınlarının frekansları 950 Mega Hertz (MHz) ile 2450 Mega Hertz (MHz) arasındadır. Elektromanyetik spektrumun TV frekansları ile FM radyo frekansları arasında yer alır. Mikrodalga bir elektromagnetik radyasyondur. Tüm elektrikli araçlar örneğin motorlar, elektrikli ısıtıcılar mikrodalga yayarlar. Mikrodalga santimetre kare başına miliwatt olarak düşen güç yoğunluğu olarak ölçülür ve mW/cm^2 şeklinde gösterilir. Mikrodalga uygulayabilmek için bir ürünün dielektrik kaybına sahip olması gerekir. Yani değişken bir elektromanyetik alan uygulandığında, madde içinde dipolar elektrik yüklerinin oluşması gerekmektedir. Su molekülleri kolaylıkla dipolar elektrik yükleri oluşturabildiğinden, su içeren yapıdaki her ürün mikrodalga ile ısıtılmaya uygundur.

Son yıllarda mikrodalga ile [44] yüksek hızlı sentezler oldukça fazla dikkat çekmiştir. Gedye/ Giguere/ Majetich grubunun 1986'da yayınlanan mikrodalga ısının kullanılarak organik kimyasalların geri dönüşümünün hızlandırılmasıyla ilgili ilk makalelerinden sonra organik sentezde mikrodalga'nın yararları konusunda çok sayıda makale yazılmıştır [45,46]. Direkt mikrodalga ısı sadece kimyasal tepkime süresini saatten dakikaya indirmekle kalmıyor, yan etirleri azaltıyor, ürün verimini

arttırıyor ve yeniden üretimi iyileştiriyor. Bu yüzden birçok akademisyen ve endüstriyel araştırma grupları [47] yüksek verimli sentezleri için bu yöntemden yararlanmaktadır.

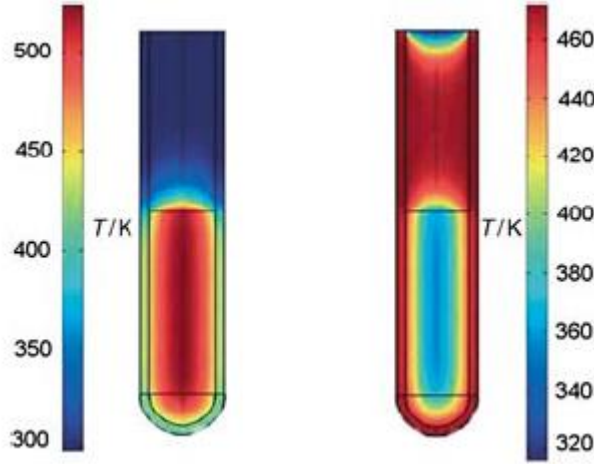
1.7.1. Mikrodalga Teorisi

Mikrodalga aydınlatma 0.3 ile 300 GHz frekansları arasında elektromanyetik aydınlatmadır. Evlerde kullanılan mutfak mikrodalga fırınları ve kimyasal sentezler için kullanılan mikrodalga reaktörleri, telekomünikasyon ve cep telefonu frekanslarını etkilememek için 2.45 GHz frekansında çalışırlar. 0,0016 eV frekans bölgesinde mikrodalga foton enerjisi kimyasal engelleri kırmak için çok azdır. Belirli maddelerin elektromanyetik enerjiyi belirli bir frekans ve sıcaklıkta ısıya çevirmesi kayıp faktör $\tan \delta$ 'ya bağlıdır. Bu kayıp faktör $\tan \delta = E''/E'$ olarak vurgulanmıştır ki E'' dielektrik kayıptır bu da elektromanyetik radyasyonun ısıya dönüşmesini verimli kılmıştır ve E' sürekli di elektriktir ve moleküllerin elektrik sahasında kutuplaşmasında rol oynamaktadır. Yeterli emilim ve dolayısıyla hızlı ısıtma için yüksek $\tan \delta$ ile ortalama bir tepkime değeri gerekmektedir. Tablo 1'de kayıp faktörler bazı organik çözeltilerle beraber özetlenmiştir. Genelde çözeltiler şu şekilde sınıflandırılır: Yüksek ($\tan \delta > 0.5$) orta ($\tan \delta = 0.1-0.5$) ve düşük mikrodalga emilim ($\tan \delta < 0.1$) [48].

Tablo 1.1. Farklı sıvılardaki kayıp faktör $\tan \delta$

Çözücü	$\tan \delta$	Çözücü	$\tan \delta$
Etilen glikol	1.350	DMF	0.161
Etanol	0.941	1,2-Dikloroetan	0.142
DMSO	0.825	Su	0.123
2-Propanol	0.799	Klorbenzen	0.101
Formik asit	0.722	Kloroform	0.091
Metanol	0.659	Asetonitril	0.062
Nitrobenzen	0.589	Etil asetat	0.059
1-Bütanol	0.571	Aseton	0.054
2-Bütanol	0.447	Tetrahidrofuran	0.047
1,2-Diklorobenzen	0.280	Diklormetan	0.042
NMP	0.275	Toluen	0.040
Asetik asit	0.174	Hekzan	0.020

Geleneksel olarak, organik sentezler iletken ısıyla birlikte dışarıdan ısı kaynakları (örneğin, yağ banyosu gibi) ile birlikte yapılır. Bu sisteme enerji transferi oldukça yavaş ve verimli olmayan bir yöntemdir. Çünkü bu termik iletkenliği olan değişik birçok materyalin birleşmesiyle oluşur ve tepkime kabının sıcaklık derecesi tepkime karışımının sıcaklık derecesinden daha yüksek olur (Şekil1.7). Buna karşın, mikrodalga ışınlamada ısı her noktada eşit olur. Kullanılan tepkime kapları; borasilikat cam kuvars ya da teflon gibi saydam mikrodalga materyalleridir.



Şekil 1.7. Mikrodalga ısıtma ile geleneksel ısıtmanın şematik karşılaştırılması

1.7.2. Mikrodalga Etkisi

Mikrodalga destekli organik sentezlerin kullanılmasının temel avantajları daha kısa tepkime süresi, yan ürünlerin azalmasıdır. Tepkime hızı Arrhenius eşitliği (Eşitlik 1.35) ile tarif edilebilir.

$$K = A \cdot e^{-\Delta G/RT} \quad 1.35$$

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, diğeri Gibbs serbest enerji olan ΔG 'dir. Mikrodalga ışınlama serbest aktivasyon enerjisinin eksponansiyel olarak değişimine neden olur. Mikrodalga ısıtma, yüksek ısı kapasitesine çok hızlı bir şekilde ulaşır. Yeni kimyasal maddeler ve dayanıklı ürünlerin oluşumunda mikrodalga tesirler bu nedenle çeşitli avantajlar sağlamaktadır.

Geçiş metal katalizli karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri genellikle uzun tepkime süreleri ve inert atmosfer şartları gerektirirken, Larhed ve araştırma gruplarının mikrodalga destekli çalışmalarından sonra inert

atmosfer kullanmaksızın birçok tepkime türü mikrodalga ısıtma ile daha kolay gerçekleştirilir hale gelmiştir [49].

1.8. Katalizörler

Tepkime hızını artıran ya da yavaşlatan maddelere katalizör denir [50]. Bir katalizör kullanarak tepkime hızının değiştirilmesi olayına kataliz; tepkime hızını artıran katalizörlere pozitif katalizör, azaltanlara da inhibitör ya da negatif katalizör denir. Birçok tepkime, sadece tepkimeye giren maddelerin etkileşimi ile çok yavaş gerçekleşebilir. Tepkime ortamına başka maddeler katılırsa, tepkime daha hızlı gerçekleşebilir. Bir katalizör kendisinin birkaç bin katı maddeyi sentezleyebilir. Katalizör, varlığı ile kimyasal bir tepkimenin hızını değiştiren maddedir. Katalizör, tepkimeden sonra kütle ve kimyasal bileşim bakımından değişmemiş olarak geriye kalır [51]. Katalizörler termodinamik olarak gerçekleşmeyen bir tepkimeyi başlatmaz, yalnızca başlamış ve yavaş yürüyen bir tepkimeyi aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandırır. Genellikle tepkime sonunda saf olarak geri kazanılma problemleri bulunur.

Bir katalizör tüm tepkimelere etki etmez. Her tepkimenin kendine özgü katalizörleri vardır. Katalizör seçiminde aktivite, tepkimeye uyumluluk, miktar, seçicilik gibi özellikler ön plana çıkar.

1.8.1. Bir Katalizörde Bulunan Özellikler

Katalizörler; katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilir. Endüstride kullanılan katalizörler genellikle katı ya da sıvı haldedir. Katalitik işlemlerde şu ortak özelliklere sahiptirler. Katalizör ekolojik olarak çevreye zararlı olmamalı, ucuz olmalı, toksik olmamalı ve yan ürün oluşumunu sınırlandırmalıdır.

1.8.2. Katalizör Seçiciliği

Katalizörler, kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi düşürerek başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açar, düşen aktivasyon enerjisi bariyerini aşan tanecik sayısı arttığından tepkime hızı yükselir. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör deneysel olarak bulunur. Çoğu katalizör, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik açıdan yürütmesi olası olan iki tepkimeden sadece birini katalizler. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesine katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma

ölçüsüne katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel yollarla belirlenir.

1.8.3. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvı ya da gaz halinde bulunabilirler. Genel sınıflandırma aşağıdaki gibidir.

Homojen katalizörler

Heterojen katalizörler

Karışık katalizörler

Otokatalizörler

Biyolojik katalizörler(enzimler)

1.8.4. Homojen Katalizörler

Katalizör tepkimeye giren maddeler ile ürünler aynı fazda ise ya da ilave edildiği sistem ile homojen bir faz oluşturursa bu katalizöre homojen katalizör, uygulanan işleme de homojen kataliz denir.

1.8.5. Heterojen Katalizörler

Tepkimeye girdiği maddelerle 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 denir. Bu tepkimelerde katalizörün ayrılması faz farkından dolayı daha kolaydır.

Heterojen tepkimede, yüzey önemli rol oynadığından belli sıcaklıktaki tepkime hızı, basınca, derişime, yüzeyin büyüklüğüne ve yüzey gerilimine bağlıdır. Katalizör maddesi çok ince toz halinde kullanılırsa tepkime daha hızlı gerçekleşebilir.

Heterojen bir işlem, bir faz sınırında, örneğin bir katı yüzeyinde ortaya çıkar. Eğer heterojen bir tepkime, homojen olarak da gerçekleşebiliyorsa, heterojen kataliz söz konusudur. Doymamış organik sıvıların hidrojenasyonunda; yüksek molekül kütleli ham petrolün damıtılmasında, kraking; fermentasyon ve fizyolojik işlemlerin enzimlerle katalizi, genellikle heterojen katalizle gerçekleşmektedir.

Heterojen katalizörlerin katıldığı sistemde, ayrı faz halinde olmasından dolayı katalizörün spesifik yüzeyinin (birim kütle için yüzey) çok büyük olması (10-100

m²/g) gereklidir. Heterojen katalizörlerin büyük çoğunluğu metaller, metal oksitleri veya asitlerdir.

Metal katalizör olarak genellikle geçiş metalleri 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 elementlerdir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörleri Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, Fe₂O₃, V₂O₅, ZnO, şeklindedir, asit katalizörleri olarak H₂SO₄ ve H₃PO₄ kullanılır.

Gerek homojen, gerekse heterojen katalizörlerin yüzey yapıları önemli niteliklerdir. Gözenekli yapılarından kaynaklanan ve reaksiyon hızını etkileyen birçok direnç söz konusudur. Temas yüzeyini artırmak için katalizörler gözenekli bir katı içerisinde dağıtılır. Bu amaçla kullanılan katıların başında silikajel (SiO₂), killer, alumina (Al₂O₃), aktif karbon, zeolitler ve kieselgur gelmektedir.

Heterojen katalizin mekanizması, katı yüzeyde meydana gelen tepkenlerin adsorplanmasından ileri gelen etkilere dayanır. Bunları şu şekilde özetlemek mümkündür:

- 1) Katı yüzeyde tepkenlerin adsorplanması neticesinde yerel konsantrasyon artışı ile 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 bağlarında zayıflama ve hatta kopma meydana gelir; böylece başka moleküllerle etkileşim daha kolay gerçekleşir.
- 4) Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu ara ürün oluşturarak tepkimeyi kolaylaştırması.

1.8.6. Karışık Katalizörler

Karışık katalizörler iki farklı tepkime tipinin aynı anda olmasını sağlarlar. Örneğin % 72 çinko kromat ve % 28 kaolen içeren bir karışımla 380 °C’da bir tek işlemde iki molekül etil alkolün hem dehidratasyonu hem de dehidrojenasyonu ile bütadiene dönüşebilir (Eşitlik 1.36).

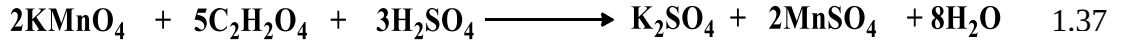


Bu yöntem, petrol türevleri sanayinde daha çok kullanılır. Bu işlem ile hidrokraking veya hidroizomerizasyon gibi yöntemlerle yüksek kaliteli yakıtlar elde edilir.

1.8.7. Otokatalizörler

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

Okzalik asidin KMnO_4 ile titrasyonu homojen otokatalize örnek olarak verilebilir (Eşitlik 1.37).



1.8.8. Biyolojik Katalizörler

Canlı organizmaların yaşamını sağlayan ve 37 °C dolayında oluşan çoğu kimyasal tepkimeler, enzim denilen biyolojik katalizörler sayesinde meydana gelebilir. Biyokimyasal katalizör olan enzimler yüksek bir seçiciliğe sahiptir. Bazı enzimler sadece bir tepkimeyi, bazıları ise birden fazla tepkimeyi katalizleyebilmektedir.

Bir enzime doğru hareket eden bir molekül, substrat olarak adlandırılır. Enzim substrata göre daha büyük bir moleküldür. Substrat, büyük protein molekülünün yüzeyine bağlanır ve tepkime meydana gelir. Sonra, tepkime ürünleri enzimin yüzeyinden ayrılır ve yeni bir substrat molekül enzime bağlanarak tepkimeler tekrarlanır. Enzim molekülünün yüzeyinde tepkimenin meydana geldiği noktalara aktif merkezler denir.

Enzimlerin etkinliği doğrudan ortamın koşullarına bağlıdır. Enzimler amfoter maddeler olduklarından, aktiviteleri ortamın pH'sına bağlıdır. Yabancı cisimler, elektrolitler ve sıcaklık enzimlerin aktivitesini doğrudan etkiler. İnhibitörler aktif merkezleri yok ettiklerinden dolayı enzimlerin tersi işleve sahiptirler. Yani aktivite azaltıcı veya tamamıyla yok edicidirler.

1.8.9. Katalizör Zehirleri

İdeal bir katalizör, teorik olarak tükenmez ancak tepkime sırasında bozunabilir ya da aktivitesini kaybetmeye maruz kalabilir. Bir katalizörün aktivitesini azaltan ve yok eden ya da seçimsel niteliğini etkileyen cisimlere katalizör zehiri denir. Katalizör zehirlerlenmesi, katalizörün hazırlanması sırasında, tepkenlerin saf olmamalarından, katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin tıkanmasından, ısı bozunmalardan kaynaklanabilir.

1.8.10. Katalizör Kalitesi

İyi bir katalizör, yüksek aktivite göstermeli, uzun bir ömür süresine sahip olmalı ve bir çok hallerde spesifik (özgül) ve selektif (seçimsel) olması gerekir. Bir katalizörün aktivitesi, belli koşullarda tekrarlanabilen bir tepkime için maksimum verim sağlamalı. Katalizörün birim miktarı daha çok maddeyi dönüştürmelidir.

Bir katalizör için üç aşama söz konusudur. İlk aşamada katalizör oluşur ve bu sırada aktivitesi sabit bir değere erişinceye kadar artma veya azalma suretiyle aktivitesi hızla değişir. İkinci aşama aktivitenin sabit kaldığı dönemdir. Bu dönem, katalizörün normal ömrüne karşılık gelir. Katalizörü asıl karakterize eden aşama budur. Son aşamada ise aktivite az ya da çok hızla azalır, buna katalizörün eskimesi denir.

Bir katalizörün seçiciliği, katalizlenen tepkimenin tipine ve reaktifin sterokimyasına bağlıdır. Çeşitli metaller (paladyum, platin, nikel, demir, bakır, v.b.) hidrojenasyon, yükseltgenme ve daha genel olarak yükseltgenme-indirgenme tepkimelerini katalizler.

1.8.11. Homojen ve Heterojen Katalizörler Arasındaki Farklar

Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farklar şunlardır:

a) Homojen katalizörlerde seçicilik daha fazladır. Asimetrik sentezler homojen katalizörler ile daha kolay; heterojen katalizörler ile daha zor gerçekleşir.

b) Heterojen katalizörler seçimli değildir; fakat büyük çaplı üretimlerde (örneğin NH_3 ve MeOH üretiminde), heterojen katalizör kullanılmaktadır. Polietilen ve polipropilen için kullanılan Ziegler-Natta katalizörleri her iki sınıfa da örnek gösterilebilir.

c) Aynı fazda gerçekleşen tepkimeler homojen katalizörlerle, faz farkı olan tepkimeler heterojen katalizörlerle olur. Asit-baz katalizli tepkimeler homojen fazda gerçekleşir.

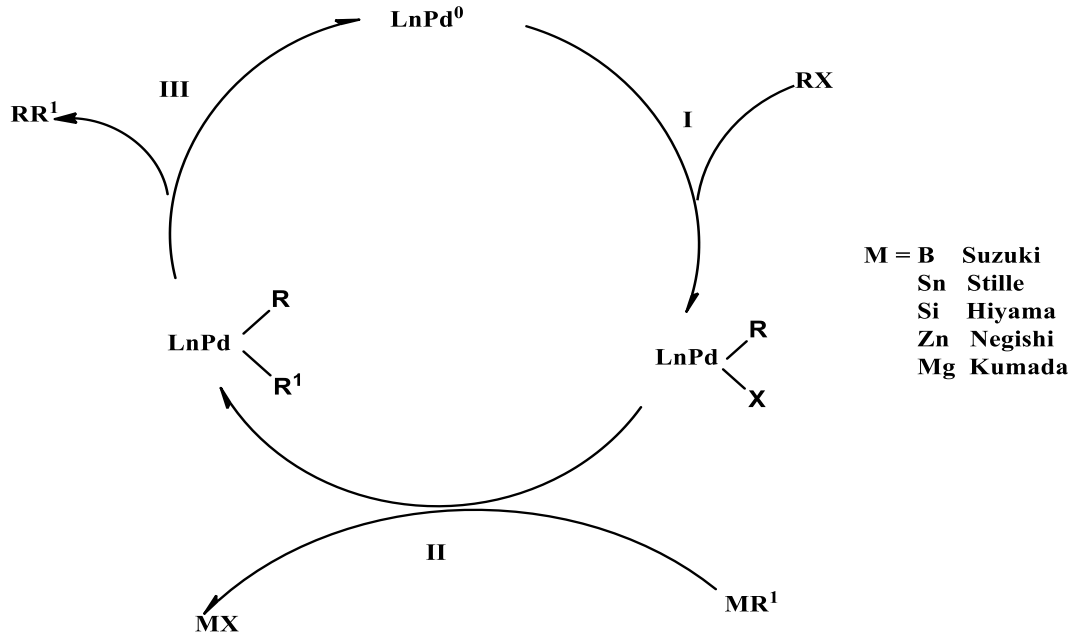
d) Heterojen katalizörler homojenkatalizörlerden ortamdaki faz farkından dolayı daha kolay ayrılabilir. Örneğin süzülerek ayrılabilir. Homojen katalizörleri geri kazanmak zordur, özel koşullar gerektirirler.

Spesifik organik sentezlerde homojen katalizörler kullanılır. Katalizörün homojen ya da heterojen olduğunu anlamak için tepkime gerçekleştirilir. Ürün elde edildikten sonra, tepkime ortamına aynı koşullarda metalik Hg eklenir, eğer ürün oluşmazsa katalizör civa ile zehirlendiğinden dolayı tepkime veremez ve katalizörün heterojen katalizör olduğu sonucuna varılır. Eğer sonuçta yine ürün elde edilirse katalizör homojen katalizördür, çünkü homojen katalizör civa ile etkilenmez [52].

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

Günümüzde, C-C eşleşme tepkimeleri, yeni bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir sentez metotudur. Yaklaşık yüz yıl önce kullanılan Ulmann tepkimesinde C-C eşleşme tepkimesi kullanılan stökiyometrik miktarlardaki bakır katalizör kullanımının olumsuzluğu, otuz kırk yıl önce paladyum katalizörlerin kullanılmasıyla giderilmeye başlanmıştır. 2010 Yılında C-C eşleşme tepkimelerinden dolayı Suzuki, Heck ve Negishi'ye Nobel ödülü verilmesiyle bu çalışmalar yaygınlaşarak standart sentez metodu olmuştur.

Palladyum-katalizli C-C bağ oluşumu için genel mekanizma şekil 1.8 deki gibidir [53].

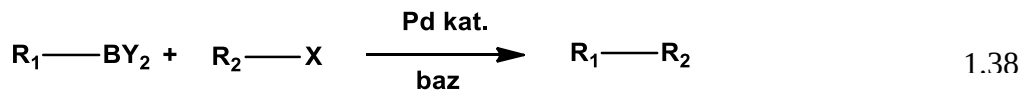


Şekil 1.8. Palladyum katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri için genel mekanizma

Şekil 1.9 da **I.** basamakta sıfır değerlikli palladyuma oksidatif katılım, **II.** basamakta transmetalasyon, **III.** basamakta redüktif eliminasyon gerçekleşir.

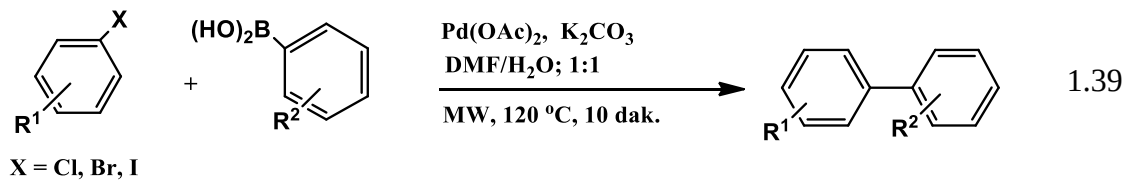
1.9.1. Suzuki Tepkimeleri

Suzuki tepkimeleri palladyum katalizli aril halojenürlerin boronik asitler ile çapraz eşleşme tepkimeleridir. Bu tepkime C-C bağ oluşum tepkimeleri için önemli bir yere sahiptir (Eşitlik 1.38) [54].



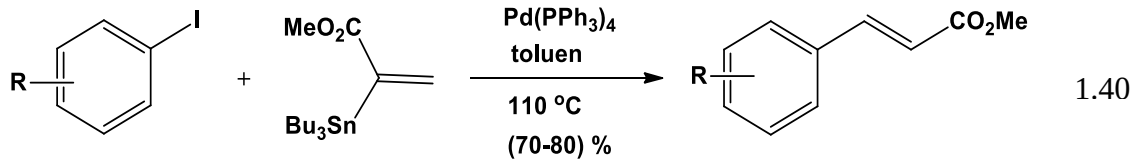
Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi, imidazol [55,56] ve benzimidazol grubu içeren karben öncülü ligantlardan hazırlanan paladyum kompleksleri ile yüksek verimlerle gerçekleşmektedir.

Günümüzde, mikrodalga destekli Suzuki çapraz eşleşme tepkimeleri kısa sürede ve yüksek verimlerle gerçekleşmektedir (Eşitlik 1.39) [57].

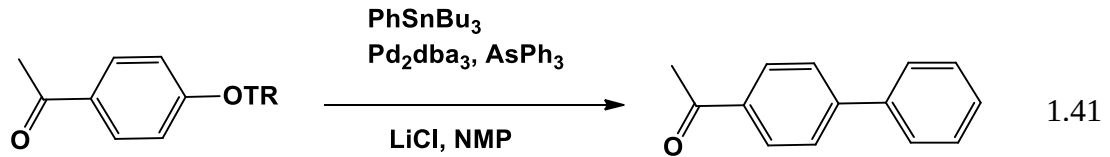


1.9.2. Stille Tepkimesi

Stille eşleşme tepkimesi, bir organokalay bileşiğinin bir organik halojenürle palladyum katalitik eşleşme tepkimesidir (Eşitlik 1.40) [58]. Literatürde kalay ile ilgili yapılan çalışma sayısı sınırlı sayıdadır.

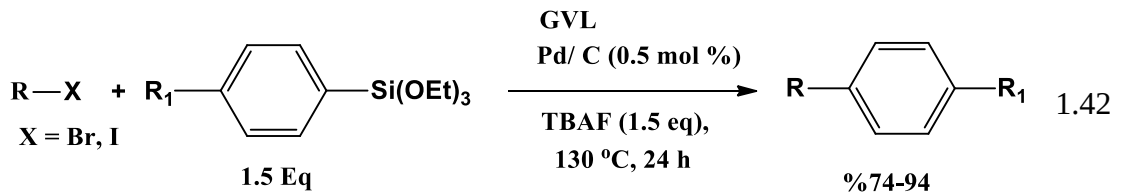


Mikrodalga ile yapılan Stille tepkimesi 2002’de yayımlanmıştır (Eşitlik 1.41) [59].



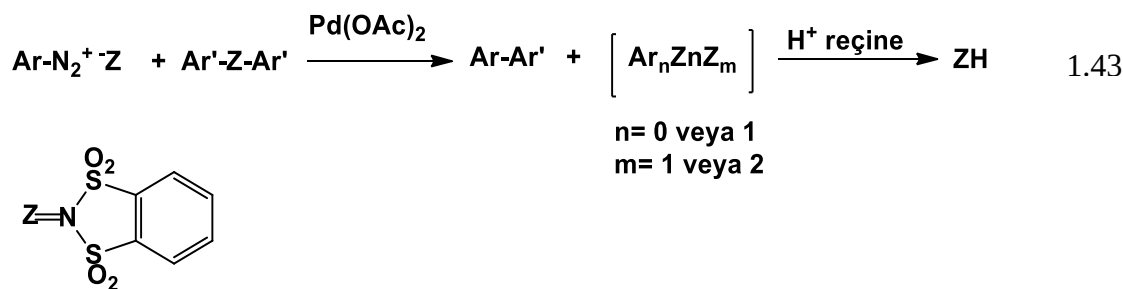
1.9.3. Hiyama Tepkimesi

Organosilanların organik halojenürler veya triflatların palladyum veya nikel katalizli çapraz eşleşme tepkimesidir (Eşitlik 1.42). Hiyama eşleşme tepkimesi 1988 yılında Hiyama ve Hatanaka tarafından rapor edilmiştir. γ -Valerolakton (GVL) ile yapılan çalışmalarda seçici ve verimi yüksek ürünler elde edilmiştir [60].

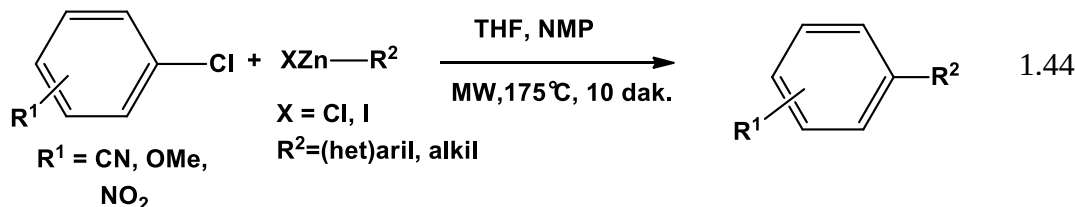


1.9.4. Negishi Tepkimesi

Negishi eşleşme tepkimesi, bir organoçinko bileşiği ile organik halojenürün nikel veya paladyum katalizli karbon-karbon çapraz eşleşme tepkimesidir. Arendiazonyum *o*-benzendisülfonimit ile diarilçinko türevleri arasındaki çapraz eşleşme tepkimesidir (Eşitlik 1.43) [61].

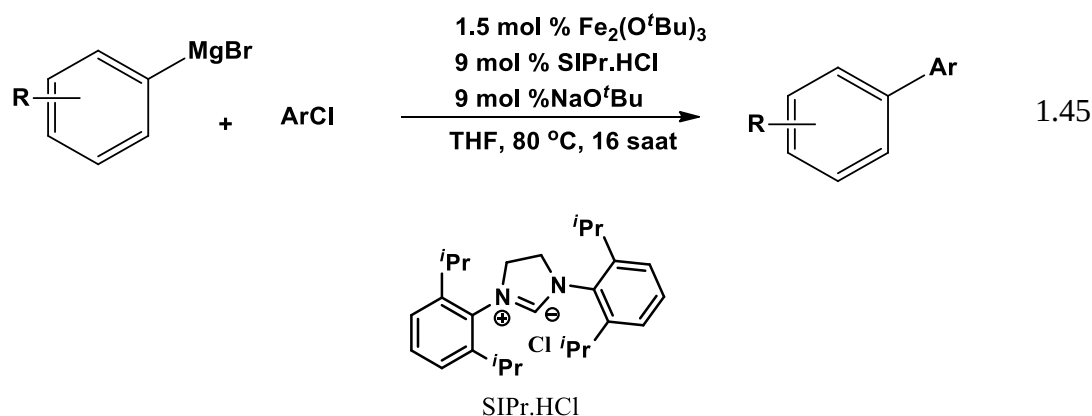


Literatürde mikrodalga ısıtma ile yapılan Negishi çapraz eşleşme tepkimeleri oldukça sınırlıdır. Negishi eşleşme tepkimelerinin mikrodalgadaki genel prosedürü (Eşitlik 1.44) de belirtilmiştir. Bu prosedürlerde 0,015-2.5 mol % Pd $\text{Pd}(\text{dba})_3$ palladyum kaynağı olarak, havada kararlı (^tBu) $_3\text{PHBF}_4$ fosfin Zn ligand öncü olarak kullanılmıştır. Bu prosedür hem organokalay hem de iyodürler için başarı ile uygulanmıştır [62].

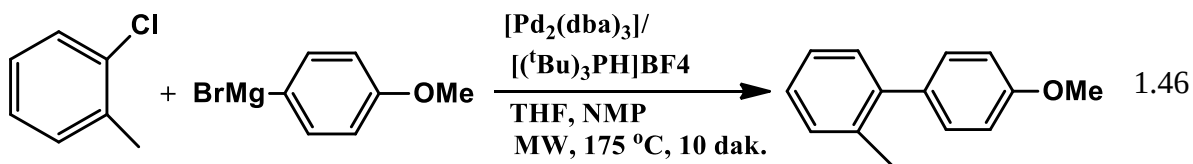


1.9.5. Kumada Tepkimesi

Kumada eşleşme tepkimesi bir aril Grignard reaktifi ve bir aril veya vinil halojenür arasında nikel veya paladyumla katalizlenen bir çapraz eşleşme tepkimesidir. Bu yöntemle demir katalizörlü aril Grignard reaktiflerinden yüksek verimli biaril türevleri sentezlenmiştir (Eşitlik 1.45) [63].

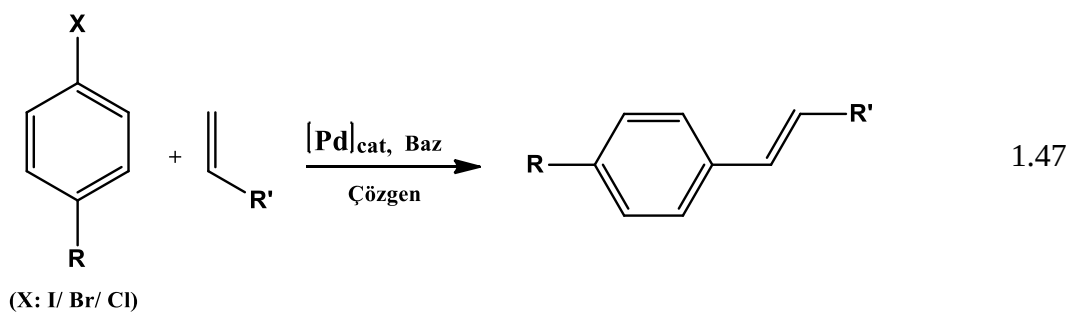


Mikrodalga destekli yapılan Kumada eşleşme tepkimelerinin genel prosedürü (Eşitlik 1.46) de belirtilmiştir [62].



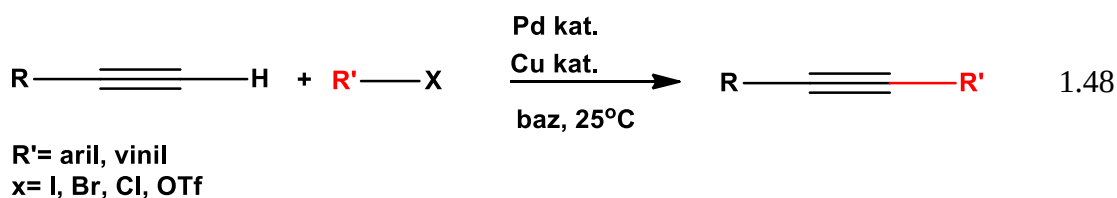
1.9.6. Heck Tepkimeleri

Heck tepkimesi aril ya da vinil halojenürler ile olefinlerin palladyum katalizli çapraz eşleşme tepkimesidir (Eşitlik 1.47) [64]. Organik sentezlerde karbon-karbon bağ oluşumu için genel bir prosüdür. Heck tepkimesi ile biyoaktif moleküller [65], doğal ürünler [66], ilaçlar ve dayanıklı kimyasal maddeler [67] içeren çok çeşitli bileşiklerin sentezi için kullanılır.



1.9.7. Sonogashira Tepkimesi

Sonogashira kenetlenme tepkimesi, simetrik olmayan alkinlerin hazırlanmasında kullanılan genel bir metottur. Tepkime paladyum (bakır-katalizli) uç asetilenlerin aril ve vinil halojenlerle eşleşme tepkimesidir (Eşitlik 1.48) [68].



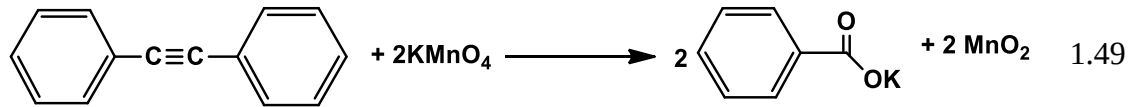
Aril alkinler ve konjuge eninlerin en kolay hazırlanışı aril ve alkenil halojenürlerin paladyum katalizli uç alkinlerle tepkimesinden gerçekleşir. (Eşitlik 1.48) [69].

Sonogashira tepkimesi organik sentezlerde [70], sıvı kristal materyallerin hazırlanışında ve polimerlerin [71] yapımında yoğun olarak kullanılır. Buna ek olarak iç alkinler, katalitik indirgemeyeyle termodinamik olarak *cis*-alkenlerin eldesi için de kullanılır [72].

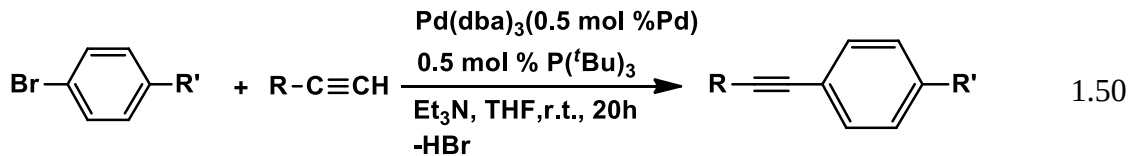
Sonogashira tepkime şartlarını basitleştirmek için yapılabilecek çalışmalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- (i) 4-Bromanisol gibi daha az reaktif aril halojenürler yüksek verimler ile ürüne dönüştürülmelidir [73].
- (ii) Paladyum katalizörleri ve ligandın miktarları % 2-5 molden daha az ve bu oranlar 1:1 oranında seçilmelidir [74].
- (iii) Sadece paladyum katalizör ile tepkimenin gerçekleşmesi sağlanmalıdır [75].
- (iv) Tepkime daha ılıman koşullarda (oda şartlarında) gerçekleştirilmelidir.
- (iv) Yükseltgen maddelerin tepkime ortamında bulunması homokapling ürünlere sebep olur. Bu durumda inaktif paladyum oluşumu gerçekleşir, tepkime verimi düşer ve simetrik diinler oluşur [76]. Bundan dolayı tepkime verimini düşürmeyen kimyasal reaktifler özenle seçilmelidir.

Diarilalkinler KMnO_4 gibi yükseltgenlerle yükseltgenebilir. Sonogashira ürünlerin yükseltgenmesi renk değişimi ile izlenebilir (Eşitlik 1.49).

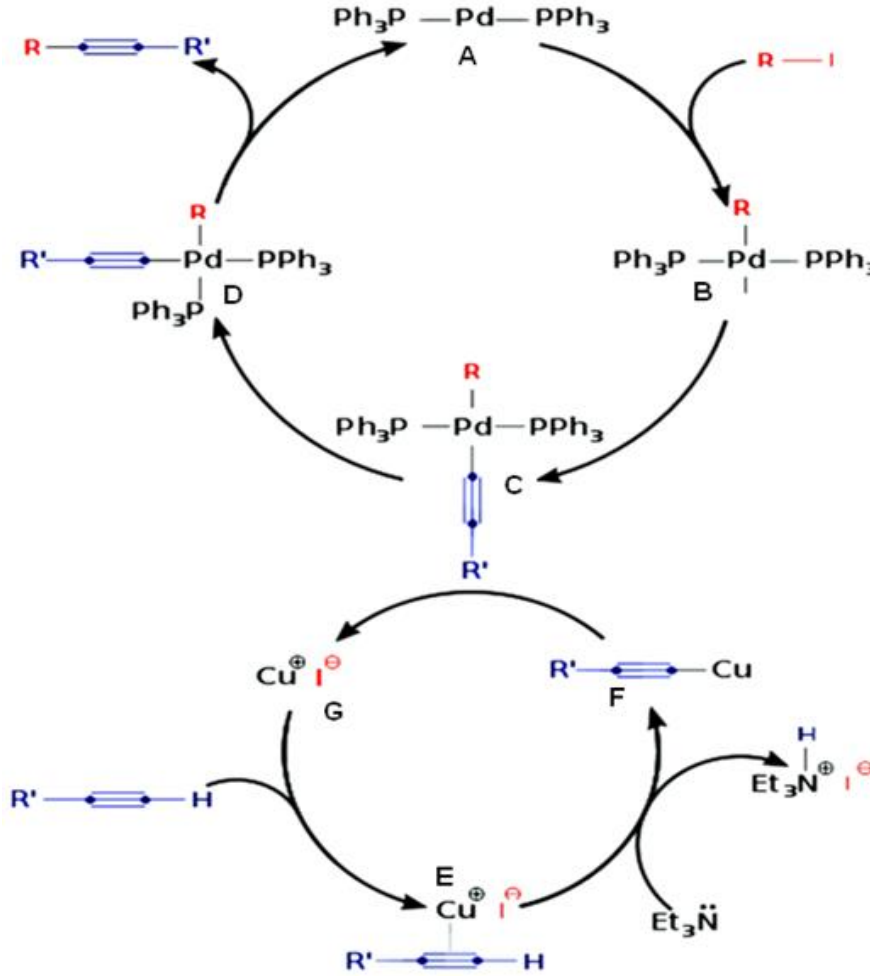


Eşitlik 1.50 de görülen tepkimede yan ürün oluşumunun engellenmesi amacıyla fenilasetilen tepkime ortamına azar azar eklenmektedir [77].



Son yıllarda farklı kataliz sistemleri kullanılarak Sonogashira tepkimeleri gerçekleştirilmektedir. Özellikle Cu tuzları ve komplekslerinin bulunduğu katalitik sistemler ile aril halojenürler ve uç alkinlerden iç alkinler yüksek verimlerle elde edilmektedir. Sulu ortamdaki Sonogashira kenetlenme tepkimelerinde istenen yüksek verimler elde edilememiştir. Pd içermeyen çalışmalar ise çok sınırlı sayıda kalmıştır.

Sonogashira tepkimesi için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir (Şema 1.6) [78].



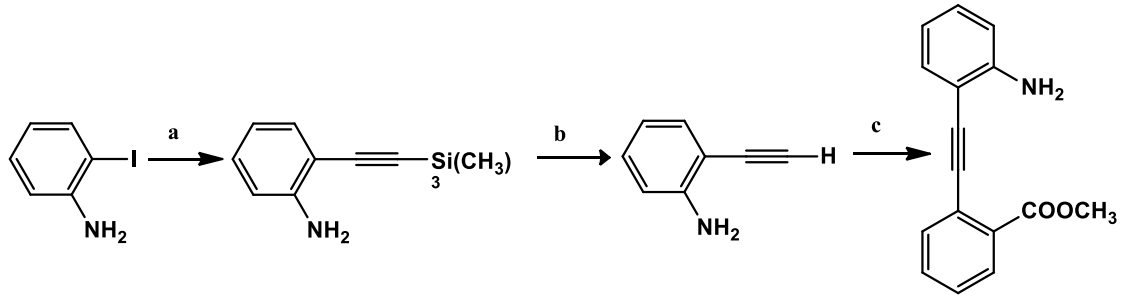
Şema 1.6. Sonogashira tepkimesi için katalitik döngü

Paladyum döngüsü

- ❖ Aktif paladyum katalizörü, aril halojenür veya triflatla yükseltgen katılmayla Pd(II) kompleksi (B) veren 14 elektronlu $\text{Pd(0)}\text{L}_2$ (A) dır.

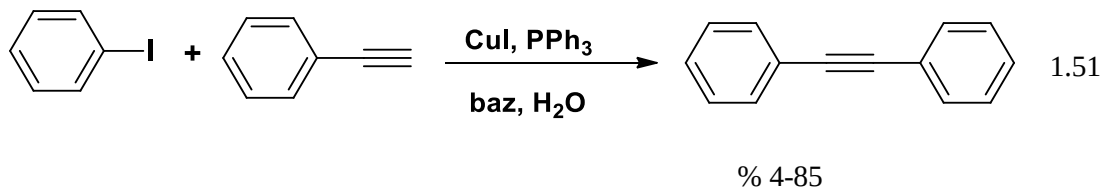
- ❖ Bu kompleks bakır döngüsünde üretilen bakır asetilenür ile bir hız tayin basamağı olan transmetalasyon basamağında tepkiyerek C kompleksini vererek CuX (G)'in uzaklaştırılmasını sağlar.
- ❖ Her iki ligant *trans* yönlenmiştir ve bir *trans-cis* izomerizasyonla *cis* kompleks D ye çevrilir.
- ❖ Son basamakta Pd(0) rejenerasyonu ile bir indirgen ayrılmayla ürün serbest kalır.

Mikrodalga destekli Sonogashira tepkimesi 2002 yılında Erdelyi ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile tepkime süreleri saatten dakikalara inmiştir. Bu yöntem ile işlevsel gruplu difenilasetilenler sentezlenmiştir (Şema 1.7) [79].

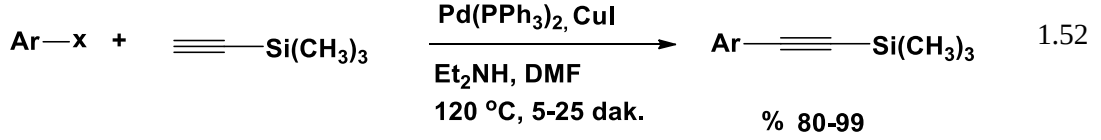


Şema 1.7.: (a) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_2NH , $120\text{ }^\circ\text{C}$, 5 dak., % 98; (b) $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOH , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 7 saat, % 97; (c) Metil-2-iyotbenzoat, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Et_2NH , $120\text{ }^\circ\text{C}$, 5 dak., % 78.

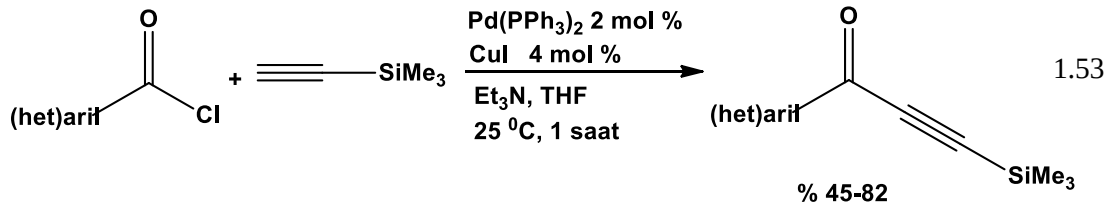
Son zamanlarda, Chen ve çalışma arkadaşları, mikrodalga ısıtma şartlarında ve sulu ortamda, paladyum ile ortak katalizör olarak bakır ve stokiyometrik oranlarda TBAB kullanarak Sonogashira tepkimeleri ile kısa sürelerde değişik verimlerde iç alkin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Eşitlik 1.51) [80].



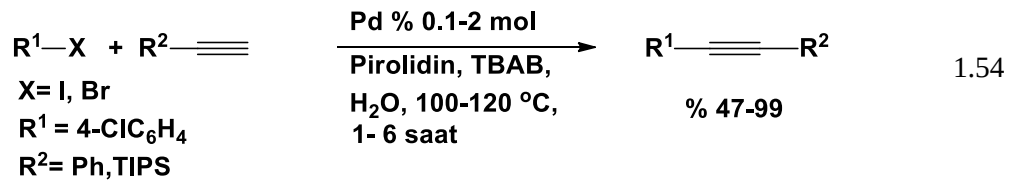
Erdelyi ve Gogoll'un yaptığı bir çalışmada mikrodalga destekli homojen fazlı Sonogashira kenetlenme tepkimesiyle çeşitli aril halojenürlerin ve trimetilsililasetilenin eşleşme tepkimesinden çok iyi verimlerle ariltrimetilsililasetilenler elde edilmiştir (Eşitlik 1.52) [81].



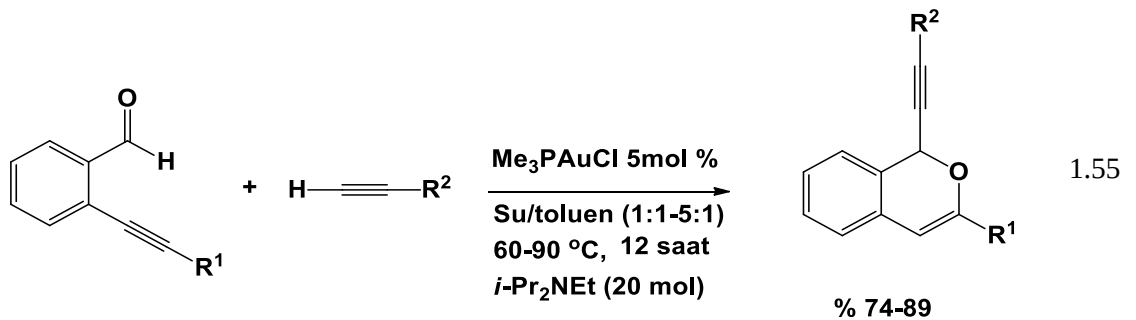
Karpov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada % 2'lik Pd(PPh₃)₂ ve % 4 lük CuI katalitik sistemiyle asit klorürlerin trimetilsililasetilen ile Sonogashira kenetlenme tepkimesinden etinil ketonlar iyi verimlerle elde edilmiştir (Eşitlik 1.53) [82].



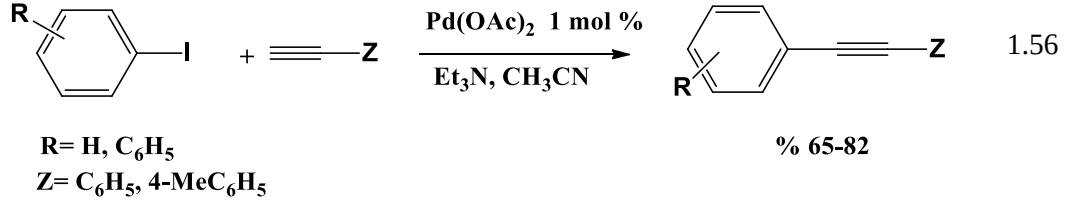
Gil-Molto ve çalışma grubu polimer destekli paladyum kompleksi ile Sonogashira tepkimesinden iyi verimlerle iç alkinleri sentezlemişlerdir (Eşitlik 1.54).[83].



Yao ve çalışma ekibi sulu ortamda altın kompleksleri ile uzun deneysel süreler sonunda (12 saat) uç alkinler ile halka kapama tepkimeleri gerçekleştirmişlerdir (Eşitlik 1.55) [84].

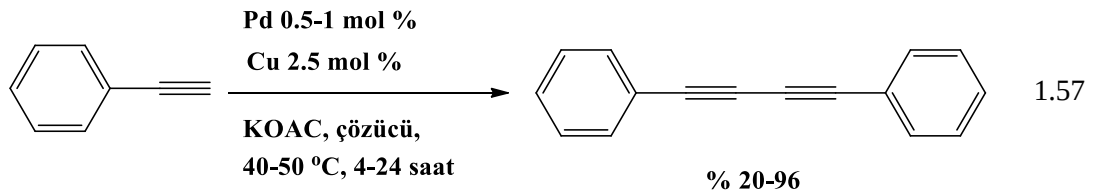


Polshettiwar ve araştırma grubu bakır ve çözücüsüz nano silika destekli paladyum içeren katalizörler kullanarak iç alkinleri oda koşullarında Sonogashira tepkimesi ile sentezlemişlerdir (Eşitlik 1.56) [85].

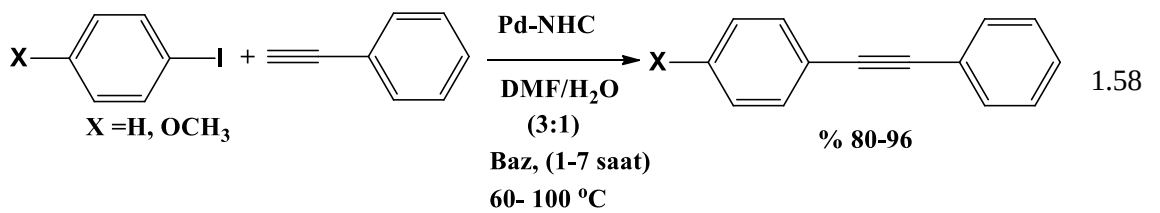


Terminal alkinlerin paladyum katalizli Sonogashira tepkimesinde homoeleşme ürünlerine de rastlanmaktadır.

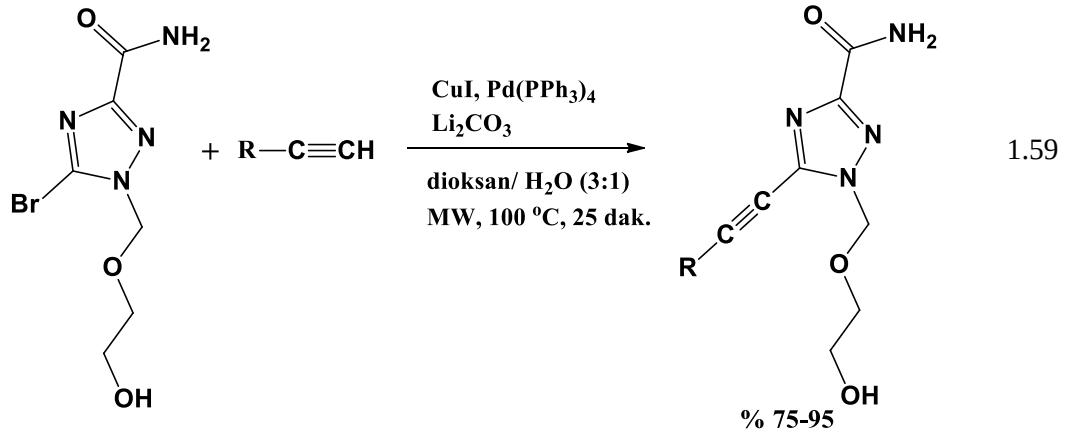
Yang ve çalışma grubu çeşitli paladyum kompleksleri ile fenilasetilenin Sonogashira eşleşme tepkimeleri ile ılıman şartlarda (25-50 °C) ve uzun tepkime sürelerinde (4-45 saat) homoeleşme ürünlerini % 20-96 verimlerle elde etmişlerdir (Eşitlik 1.57) [86].



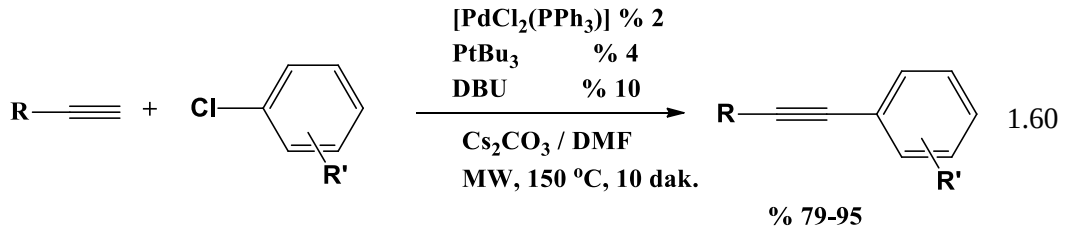
Kim ve çalışma arkadaşları bakır içermeyen polimer destekli Sonogashira eşleşme tepkimelerini N-heterosiklik paladyum kompleksleri ile göreceli olarak uzun sürelerde başarılı şekilde gerçekleştirmişlerdir (Eşitlik 1.58) [87].



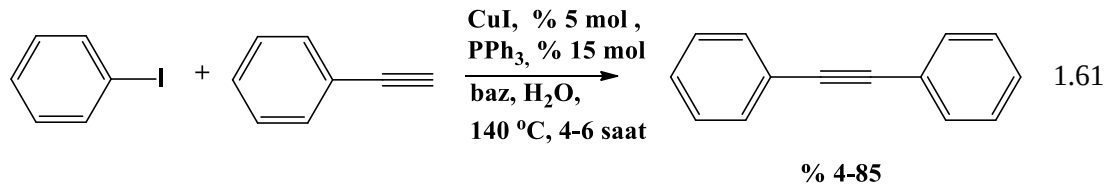
Zhu ve çalışma arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada tek adımda gerçekleşen Sonogashira tepkimesi ile elde edilen *p*-floroetilnitriazol bileşiğinin seçici bir şekilde HCV (Hepatit C virüsü) replikasyonunu inhibe ettiği bildirilmiştir (Eşitlik 1.59) [88].



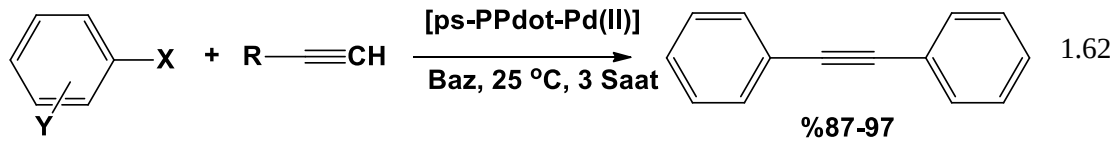
Huang ve ekibinin yaptığı çalışmada, mikrodalga destekli Sonogashira tepkimesi ile aril klorürlerin asetenler ile tepkimesinden yüksek verimlerle iç alkinler sentezlenmiştir. Bu çalışmada bakır tuzları yerine platin kompleksi kullanılmış ve sıcaklıkta göreceli olarak yüksek tutulmuştur (Eşitlik 1.60) [89].



Literatürde katalizör olarak paladyumun kullanılmadığı çalışmalar da bulunmaktadır. Ancak bu durumda Sonogashira eşleşme tepkimeleri yüksek sıcaklık ve basınç altındaki tepkime şartlarında (4-6 saat), 140 °C ve basınçlı tüp içinde) % 47-95 verimlerle gerçekleşmiştir (Eşitlik 1.61) [90].

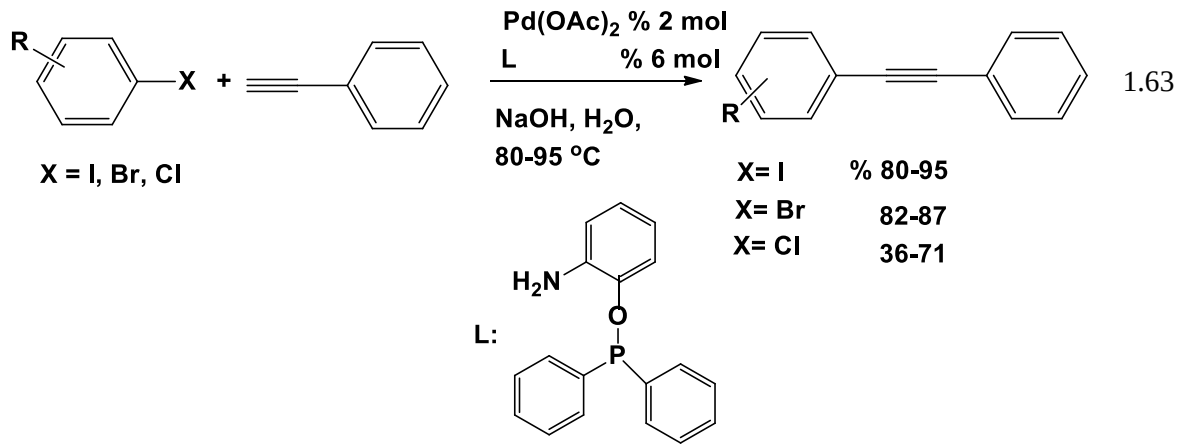


Backherad ve çalışma arkadaşları bakır tuzu ve çözücü içermeyen katalizör olarak polistiren destekli Pd(II) kompleksinin kullanıldığı Sonogashira tepkimesi ile fenilasetilen ve aril halojenürlerden aerobik şartlarda yüksek verimlerle iç alkinleri sentezlemişlerdir (Eşitlik 1.62) [91].

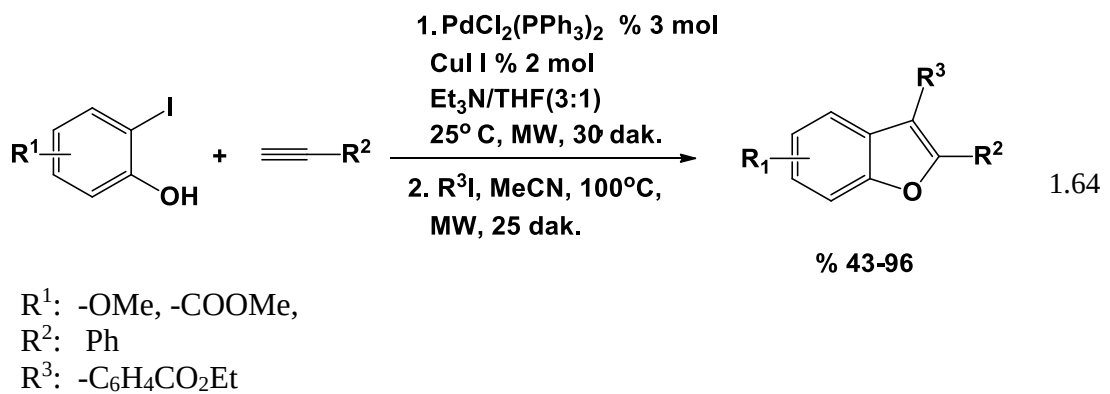


ps-PPdot-Pd(II): Polistiren-supported paladium (II) -1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxine thisemi-carbazone

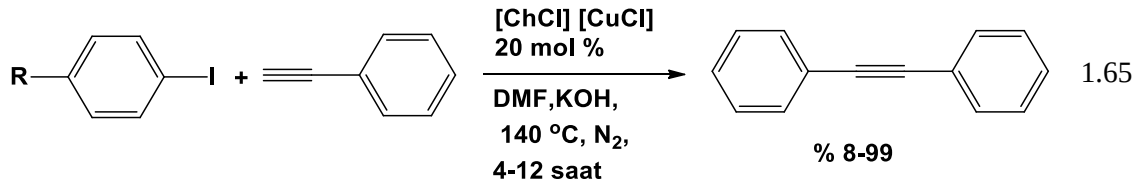
Firouzabadi ve çalışma grubu aril halojenür ve fenilasetilenden sulu ortamda bakır içermeyen paladyum katalizör ile uzun tepkime sürelerinde (1-30 saat) karşılık gelen iç asetilenleri sentezlemişlerdir (Eşitlik) [92].



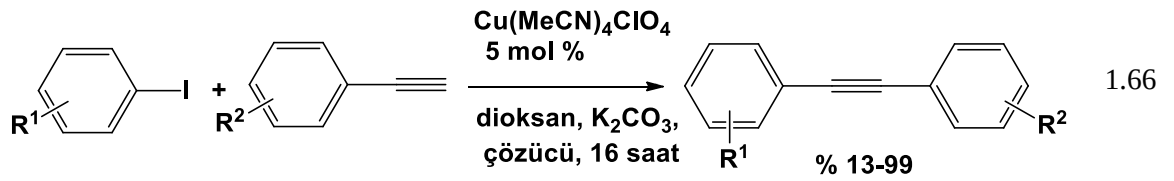
Markina ve çalışma grubu, mikrodalga destekli Sonogashira tepkimesi ile fenilasetilenden çıkarak iki kademedede halka kapama tepkimeleri gerçekleştirmişlerdir (Eşitlik 1.64) [93].



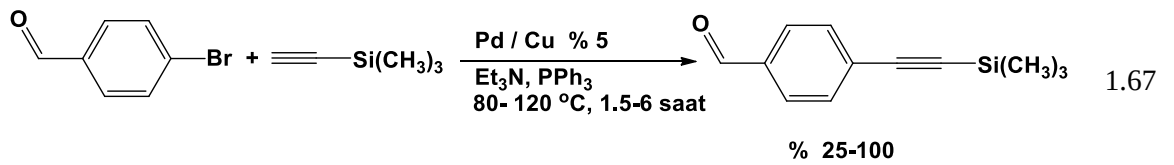
Hajipour ve çalışma grubu paladyum içermeyen Sonogashira tepkimesini kolin klorür katalizörlüğünde etkin tepkime şartlarında (140 °C, 4-12 saat) yüksek verimlerle gerçekleştirmişlerdir (Eşitlik 1.65) [94].



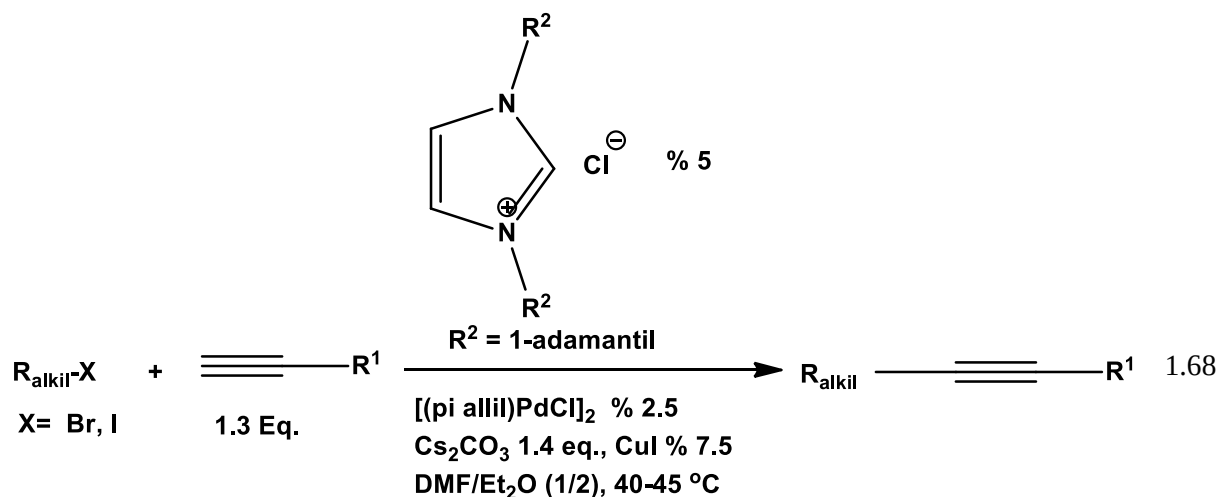
Lin ve çalışma arkadaşları paladyum içermeyen Sonogashira tepkime ürünlerini bakır kompleksleri varlığında dioksanın kaynama noktası sıcaklığında geri soğutucu altında uzun sürelerde (16 saat) iyi verimlerle iç alkinler elde etmişlerdir (Eşitlik 1.66) [95].



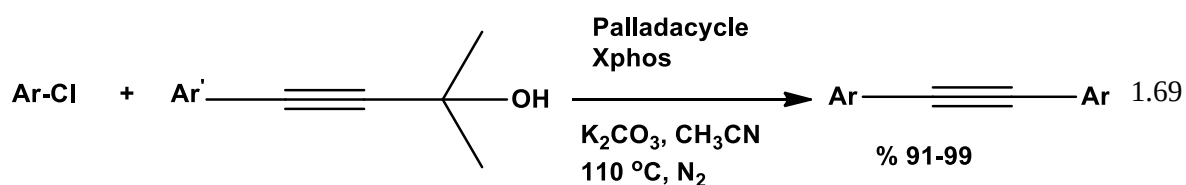
Korzec ve arkadaşları bakır destekli nano paladyum kullanılarak trimetilsilil sübstitüe asetilenler aril halojenürlerle Sonogashira tepkimelerini çalışmışlardır. Çalışmada en yüksek verime % 5 paladyum/Cu katalizör eşliğinde, 2.5-6 saat sürelerde, 80-120 °C sıcaklıklarda ulaşılmıştır (Eşitlik 1.67) [96].



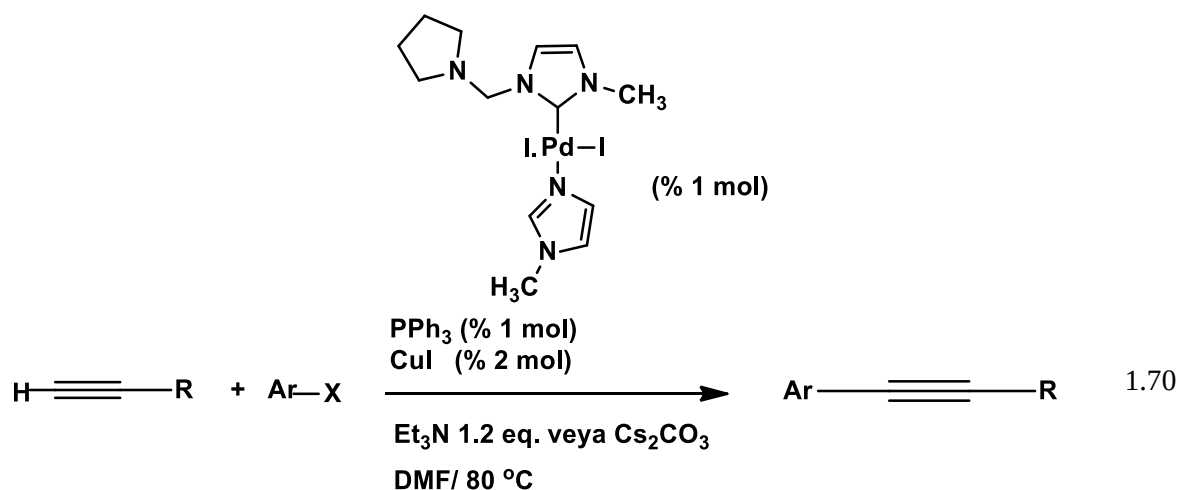
Eckhardt ve Fu tarafından yapılan bir çalışmada aktive edilmemiş olan β -hidrojenine sahip olan alkil bromür ve iyodürlerin Sonogashira eşleşme tepkimelerinde ilk defa fosfin yerine imidazol tuzlarının ön katalizör olduğu Pd/NHC katalizli sistemlerinde başarılı şekilde uygulandığı görülmüştür (Eşitlik 1.68) [97].



Hu ve çalışma ekibinin yaptığı çalışmada aril propargil alkol ve aril klorürlerin eşleşme tepkimeleri olan deasetonativ Sonogashira kenetlenme tepkimeleri için yeni bir metot geliştirilmiştir. Katalitik olarak kullanılan palado halkalı fosfin komplekslerinin kullanılmasıyla diaril asetilenler iyi verimlerle elde edilmiştir (Eşitlik 1.69) [98].



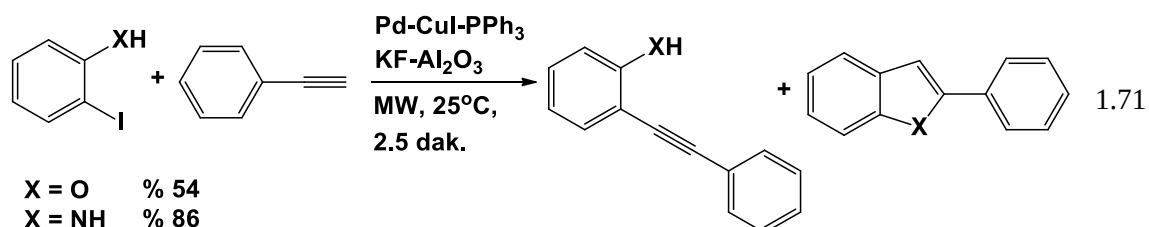
Batey ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada N-karbamoil-süstitüye heterohalkalı karbenlerin palladyum kompleksleri ilk defa başarılı bir şekilde Sonogashira tepkimelerinde uygulanmıştır (Eşitlik 1.70) [99].



Mino ve çalışma arkadaşları hidrazon destekli aril bromürler ile [100], Mi ve çalışma arkadaşları bakır ve ligand içermeyen Sonogashira eşleşme tepkilerini [101] çalışmalarında iyi verimlerle bildirmişlerdir.

Sonogashira tepkimesi ile literatürde halka kapama tepkimelerine de rastlanmaktadır.

Kabalka ve çalışma arkadaşları Sonogashira tepkimesi ile 2-iyotfenol ve fenilasetilen kullanarak iki adımda benzofuran ve türevlerini sentezlemişlerdir (Eşitlik 1.71) [102].

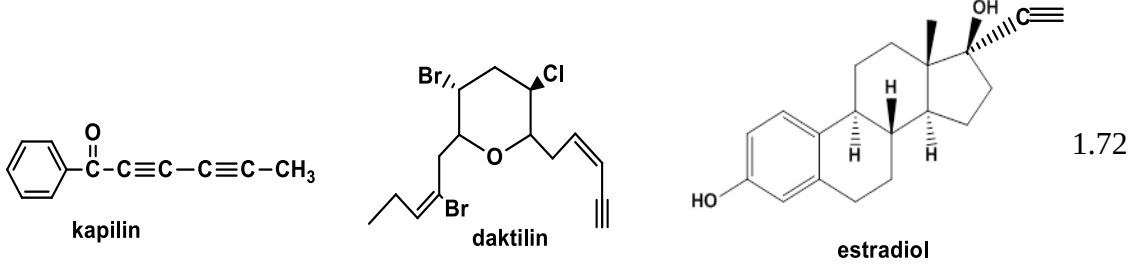


1.10. Asetilen Kimyası

Alkinlerin en basit üyesi iki karbonlu etindir (asetilen olarak da adlandırılır). İlk kez Friedrich Wöhler tarafından kalsiyum karbürün su ile tepkimesiyle 1862 yılında sentezlenmiştir. Bu yöntemle elde edilen etin, madencilerin kask lambalarında ve karpit lambalarında yakıt olarak kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıkta yandığı için kaynak alevinde kullanılır.

Alkinler kimyasal ve biyolojik açıdan kullanışlı bileşiklerdir. Yeni kimyasal maddelerin sentezinde iyi bir başlangıç bileşiğidir. Biyosentez kökenli binlerce bileşik arasında iki alkin örneği, bir antifungal (mantarlara karşı etkili) bileşik olan

kapilin ve pentobarbital metabolizmasının inhibitörü olan bir doğal deniz ürünü olan daktilindir. Sentetik bir alkin olan etinil estradiol gebelik önleyici bir bileşiktir (Eşitlik 1.72).



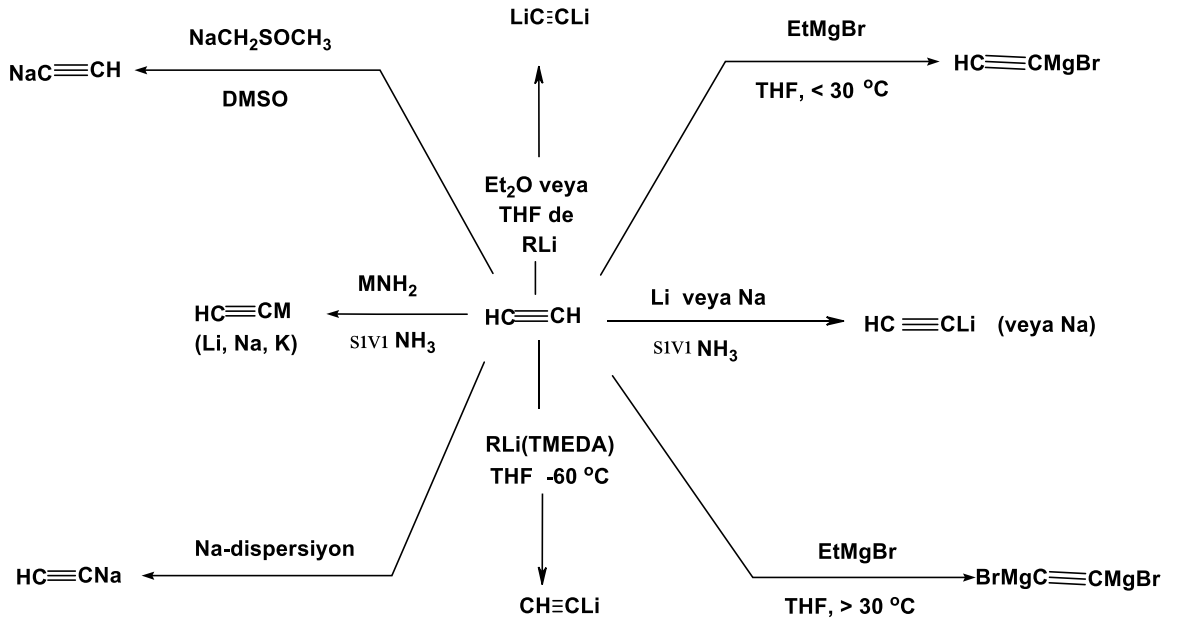
1.10.1. Asetilenlerin metallenmesi

1.10.2. Uç asetilenlerin monometallenmesi

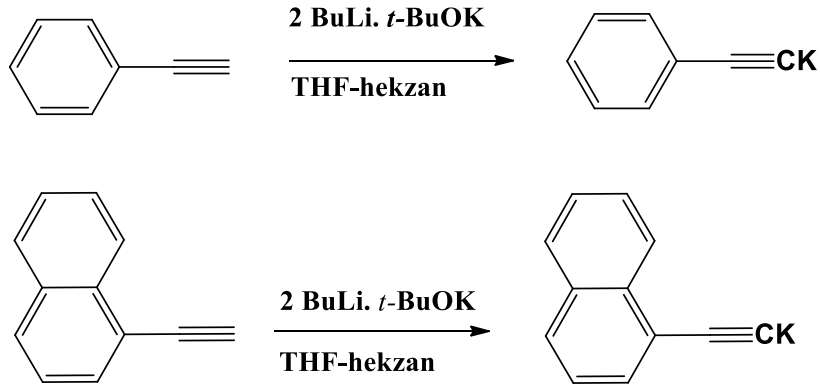
Çoğu asetilen türevlerin hazırlanması, metallenmiş asetilenler, $RC\equiv CM$ ($M = Li, Na, K, MgX$) yoluyla yapılır. Bunlar $RC\equiv CH$ daki etinil protonunun genellikle Grignard bileşiği C_2H_5MgBr veya kuvvetli bazik bir reaktif ile alınmasıyla oluşturulur. Çok sık kullanılan bazlar sıvı amonyaktaki alkali amitler veya Et_2O ya da THF'deki alkillityumdur [103].

Mono ve dimetilli asetilenlerin hazırlanması için mevcut metotlar tablo 1.2'de özetlenmiştir [103].

Şema 1.8. Mono ve dimetilasetilenlerin hazırlanması için mevcut metotlar.



Fenilasetilen, 1-naftilasetilen ve izopropilasetilenin metallenmesi sentetik kullanışlı örneklerdir (Eşitlik 1.73) [103].



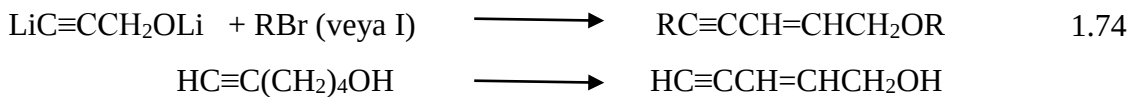
1.73

1.10.3. Metallenmiş asetilenlerin alkil halojenür, α -haloeterler, epoksitler ve alkil ortaformatlar ile tepkimeleri

Alkil Halojenürler ile Alkilleme (Kullanım yerleri ve sınırlamalar)

Diğer birçok sentetik ara ürünlerle karşılaştırıldığında, asetilenürler, $\text{RC}\equiv\text{CM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) alkil halojenürlere karşı alışılmış organik çözücüler olan sıvı amonyak, Et_2O ve THF içerisinde orta derecede tepkinlik gösterirler. Bu bakımdan asetilenürler $\text{C}=\text{COM}$ enolatlara benzerler. Dipolar aprotik çözücülerin varlığında (DMSO veya HMPT), lityum alkinürler, $\text{RC}\equiv\text{CLi}$ çoğu alkil halojenürler ile Et_2O ya da THF içerisinde yavaş tepkime verirler (Eşitlik 1.74). Alkali asetilenürlerin sıvı amonyakta içerisindeki alkillenmesi düşük karbonlu (C-5'luya kadar) alkil bromürler veya iyodürler ile yeterli bir hızda ilerler.

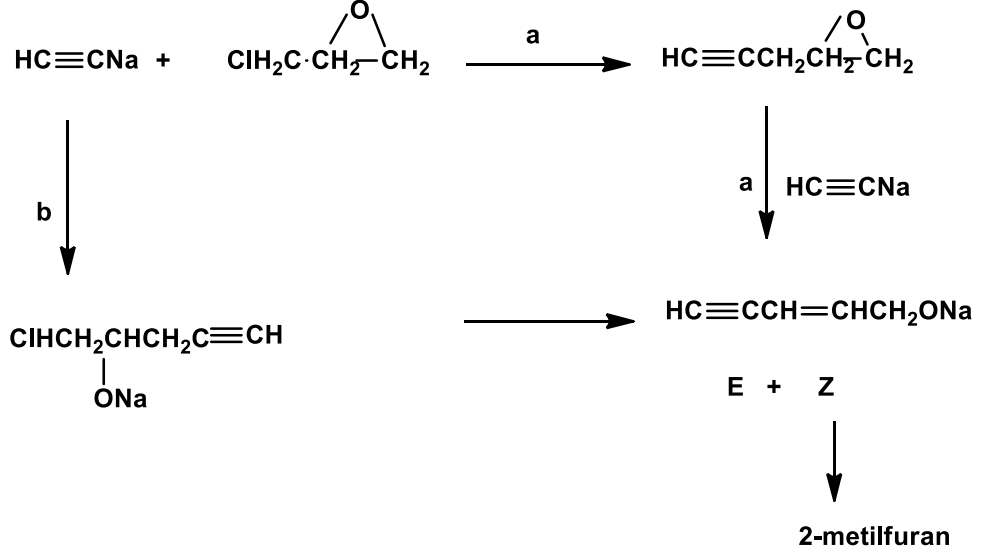
Belli bir miktar DMSO'nun tepkime karışımına ilave edilmesi ile uzun karbon zincirli halojenürlerin çözünürlüğü artar. Bu ortak çözücünün katılmasının ikinci bir etkisi tepkime karışımının sıcaklığı fazla amonyak buharlaşmasıyla dereceli olarak yükselmesidir. Bu şekilde, tepkime sıcaklığı -33°C den oda sıcaklığına kadar dereceli olarak yükselerek ilerleyebilir. Eşdeğer miktarda bir alkil halojenür sıvı amonyaktaki dilyumlanmış propargil alkole eklenirse asetilenik karbondaki spesifik alkilleme meydana gelir.



1.74

1.10.4. Epiklorhidrinle tepkime

E-penteninol $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ iyi bir verimle sıvı amonyak içinde sodyum asetilenür ve epiklorhidrinden elde edilebilir (Şema 1.9). Alkol oluşumu aşağıdaki bir veya her iki yolla meydana gelebilir.



Şema 1.9. Sodyum asetilenür ile epiklorhidrinden E-penteninol eldesi

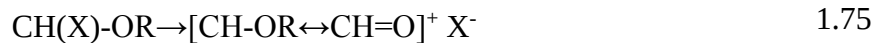
1.10.5. Sıvı amonyaktaki alkilleme tepkimeleri için gözlemci iyon seçimi

Genellikle, lityum alkinürlerin çözünürlüğünün iyi olması nedeniyle sıvı amonyaktaki alkinürlerin birçok alkilleme tepkimeleri için Na^+ ve K^+ yerine Li^+ gözlemci iyon olarak tercih edilmektedir.

Ayrıca, başlıca yan tepkime olan, alkil halojenürün dehidrohalojenlenmesi lityum bileşikleri ile daha az olmaktadır [103].

1.10.6. Metallenmiş asetilenlerin α -haloeterler ile tepkimeleri

Polar organometalik ve Grignard reaktiflerinin α -haloeterler ile tepkimeleri genellikle alkil halojenürlerin $\text{S}_{\text{N}}2$ yerdeğiştirme tepkimelerinden çok daha kolay ilerler. Bu, iyonlaşma yoluyla $\text{S}_{\text{N}}1$ karakterinin artmasıyla açıklanabilir (Eşitlik 1.75).



α -Haloeterlerin tepkimeleri, gözlemci iyonun tabiyatı ve çözücünün polarlığına çok bağlı değildir. Alkali asetilenürler, Et_2O içinde bile asetilenik Grignard bileşikleri kadar muntazam tepkime verir. Amonyak ve dipolar aprotik

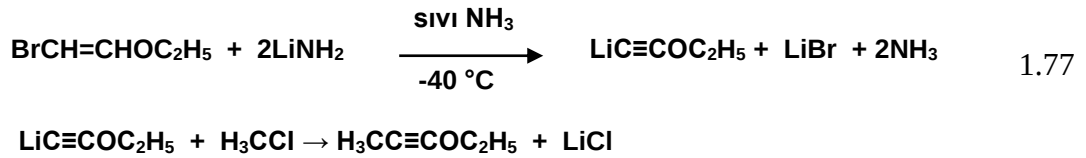
çözücüler, amonoliz veya dehidrohalojenasyon için ciddi yan tepkimelere neden olduğundan uygun bir ortam olarak görülmemektedir [98].

Örneğin, α,β -dihaloeter, $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{OC}_2\text{H}_5$ Grignard bileşiği ile tepkimeye girerse, α -halojen atomu spesifik olarak yer değiştirmektedir (Eşitlik 1.76).



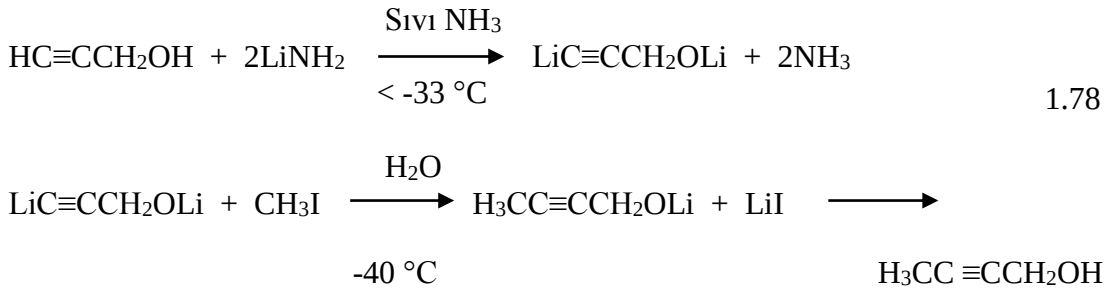
1.10.7. Etoksietinin metillenmesi

Etoksietinin sıvı amonyak içinde metillenmesi aşağıdaki gibidir (Eşitlik 1.77).



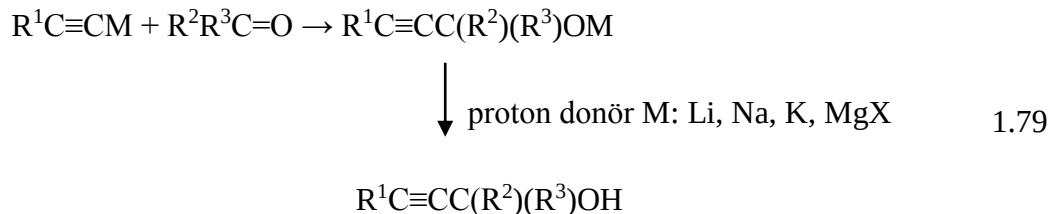
1.10.8. Propargil alkolün C-metilasyonu

Propargilalkolün metillenmesi eşitlik 1.78'deki gibidir.



1.10.9. Karbonil bileşiklerinin etinillenmesi ve alkinillenmesi

α -Hidroksi asetilenler, $\text{R}^1\text{C} \equiv \text{CC}(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{OH}$ çok önemli ara ürünlerdir. Genelde karbonil bileşikleri, $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{O}$ ve asetilenin $\text{R}^1\text{C} \equiv \text{CH}$, birleşmesi ile hazırlanırlar (Eşitlik 1.79) [103].



1.10.10. Karboksilasyon, açılasyon ve ilgili tepkimeler

Bir $\text{C}=\text{O}$ grubu ile konjuge üçlü bağlı asetilenik türevler, özellikle siklokatalıma tepkimelerinde çok yönlü ara ürünlerdir. Bu sistemlerin çoğu diğer fonksiyonel grupların değişimiyle hazırlanmaktadır. Örneğin asetilenik aldehit $\text{RC}\equiv\text{CCH}=\text{O}$, asetilenin Grignard reaktifi $\text{RC}\equiv\text{CMgBr}$ ve etil ortoformattan $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ hazırlanabilen asetilenik asetalın, $\text{RC}\equiv\text{CCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ asit hidroliziyle elde edilebilir. Asetilenik ketonlar $\text{RC}\equiv\text{CCOR}'$, $\text{RC}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{R}'$ karbinollerin kromik asitle yükseltgenmesiyle oluşurlar. Bu işlemler genellikle THF ve Et_2O gibi bir organik çözücü kullanılırsa da, DMSO ve HMPT gibi kuvvetli polar çözücülerin kullanımı özel bir avantaj sağlamaz. Açılma ve karboksileme tepkimeleri THF veya Et_2O da uygun bir hızda ilerler. Sıvı amonyak genellikle fonksiyonelleştirici reaktif veya ürünün amonyağa hassasiyeti nedeniyle uygun değildir. Li^+ asetilenürün çoğu türevleştirmelerde gözlemci iyon olarak Na^+ , K^+ ve XMg^+ ya tercih edilmesi asetilenürün iyi çözünürlüğü nedeniyle. Lityum bileşikler Grignard bileşiklerinden genellikle daha reaktiftir.

1.10.11. Karboksilasyon

Metallenmiş asetilenlerin CO_2 ile tepkimesinde, asetilenik karboksilata asetilenürün saldırı tehlikesi bulunmamaktadır ve bu nedenle bir söndürme (hidroliz) işlemi gereksizdir. Susuz şartlar çok kolaylıkla sağlanabildiğinden gaz CO_2 girişi bir avantajdır.

Genellikle, asetilenik karboksilik asitlerin hazırlanması için, THF'in iyi bir çözücü ve Li^+ asetilenik anyonun iyi bir gözlemci iyonu olduğu söylenebilir (Eşitlik 1.80). Verimler çoğunlukla mükemmel ve kantitatifdir.



1.11. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, değişik benzimidazol bileşiklerini hazırlayarak, bunlardan oluşacak Pd-NHC komplekslerini, değişik substrat ve reaktifler kullanarak Sonogashira tepkimelerinde; baz, bakır (ya da bakırsız) ve çözücü içeren katalitik sistemde mikrodalga desteğinde incelemek ve sonuçlarını klasik ısıtma sistemleri ile kıyaslamak ve en uygun katalitik sistemi ve şartları belirlemektir.

Dünya nüfusundaki artışa karşılık yeryüzünde kullanılabilir alanlar ve hammadde kaynakları sınırlıdır. Bu yüzden bu hammaddelerin ılıman şartlarda, yüksek verimlerle ve çevre dostu yöntemlerle ürünlere dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir. Bu nedenlerden dolayı etkin katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Benzimidazol türevi bileşikler, karben öncülleri gibi davrandıklarından birçok tepkimede etkin katalizör olarak rol oynarlar. Bu özelliklerinden hareketle katalitik etkili olabileceği düşünülen benzimidazol tuzlarının in situ Pd-NHC kompleksleri hazırlanarak, mikrodalga destekli katalitik özelliklerinin bir dizi tepkimede incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, Sonogashira tepkimelerinde C-C bağ oluşum tepkimeleri ile halka kapama tepkimelerinde, benzimidazol tuzu içeren katalitik sistemin etkinliğinin mikrodalga varlığında araştırılması planlanmıştır. Ayrıca mikrodalga ısıtmanın Sonogashira tepkimesine etkisini incelemek amacıyla mikrodalga olmaksızın bazı tepkimelerin denenmesi de planlanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada;

- a)** Yeni benzimidazol tuzlarının sentezlenmesi,
- b)** Sentezlenen benzimidazol bileşiklerinin katalitik özelliklerinin mikrodalga koşullarında ve klasik ısıtma yöntemleriyle karşılaştırılması,
- c)** Belirlenen model tepkimelerde benzimidazol türevi kullanmaksızın, mikrodalga etkisinin ürün oluşumu üzerindeki etkisinin araştırılması,
- d)** Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının yapılarının $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, 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 kıyaslanması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasallardan; 4-iyotanol, 4-kloranol, 4-klortoluen, sezyum karbonat, paladyum asetat, DMF, K₂CO₃, KOH, DMSO-d₆ ve silikajel Merck firmasından satın alındı. 4-Brombenzil bromür, 4-brombenzil klorür, 2-bromasetofenon, 2-iyotbenzoikasit, 2-bromanilin, 2-bromasetonitril, 3-brom-1-propanol, iyotmetan, iyotetan, benzil klorür Acros firmasından satın alındı. 4-Bromasetofenon, 4-klorbenzaldehit, iyotbenzen, Fluka firmasından satın alındı. 4-Kloroanilin, 4-kloroanol Alfa Aesar firmasından satın alındı. Etil asetat Riedel-de Haën firmasından, *n*-hekzan Carlo Erba firmasından satın alındı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik 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 aktiviteler Agilent Technologies 6890 N Network GC System ve Agilent Technologies 5973 İnert Mass Selective Detector GC/MS cihazı kullanılarak belirlendi. Kütle spektrumları Agilent 1100 serisi LC/MSD SL cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi laboratuvarında yaptırıldı. Literatür yöntemine göre hazırlanan bakır nanopartiküllerin tanecik boyutları İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Rigaku RadB Dmax X-ışınları kırınımı cihazı ile belirlendi.

2.2. Yöntem

Benzimidazoller, KOH, etil alkol ve uygun alkil halojenürler kullanılarak *N*-süstitüye benzimidazoller sentezlendi. *N*-süstitüye benzimidazol bileşikleri uygun alkil halojenürler ile etkileştirilerek yeni benzimidazolyum tuzları elde edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde literatür yöntemlerine göre sentezlenen bileşikler ile yeni sentezlenen bileşiklere ait katalitik tepkime şartları yer almaktadır. Sentezlenen benzimidazol tuzlarından 20 tanesi literatür yöntemlerine göre; diğer 20 tanesi bu çalışmada ilk kez sentezlenerek katalitik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, sentezlenen bu tuzlar, Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında katalizör öncülü olarak kullanılmışlardır. Bu tuzların katalitik sistemdeki aktiviteleri, Sonogashira tepkimeleri ile halka kapama tepkimelerinde incelenerek belirlenmiştir.

3.1. Literatür Yöntemlerine Göre Sentezlenen Bileşikler

Literatür yöntemlerine göre sentezlenen benzimidazol bileşikleri Romen rakamı ile yeni sentezlenen bileşikler ise normal rakamlarla koyu punto ile gösterilmiştir.

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 ısıtıldı. Soğutulan karışım seyreltik NaOH çözeltisi ile nötralleştirildi. Elde edilen ham benzimidazol 25 mL soğuk su ile yıkanarak; 400 mL kaynar su içinde çözüldü ve üzerine 2 g aktif kömür eklenerek 15 dakika ısıtılarak karıştırıldı. Aktif kömür tromp yardımıyla süzüldü. Süzüntüden benzimidazol kristallendirildi [104]. Verim: 25 g % 88 e.n.: 171-172 °C.

3.1.2. 1-Metil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum iyodür (I) sentezi

Benzimidazol (1.18 g, 10 mmol) ve KOH (0.56 g, 10 mmol) 10 mL etanol içerisinde karıştırıldı ve çözeltiye klormetiltrimetilsilan (1.22 g, 10 mmol) ilave edildi. Çözelti mikrodalgada 100 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle etkileştirildi. Çözelti soğutuldu ve çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen 1-trimetilsililbenzimidazol (2.0 g, 9.8 mmol) ve metil iyodür (0.44 mL, 7 mmol) 4 mL DMF içerisinde mikrodalgada 100 °C sıcaklıkta, 10 dakika süreyle etkileştirildi. Karışım soğutulup çözücü uzaklaştırıldı ve alkol/eter karışımında kristallendirildi [105]. E.n.: 235-237 °C. Verim: 2.1 g, % 86.

3.1.3. 1-Metil-3-trimetilsililmetil-5(6)-nitrobenzimidazolyum iyodür (II) sentezi

1-Metil-3-trimetilsililmetil-5(6)-nitrobenzimidazolyum iyodür bileşiği 1-(trimetilsilil)metil-6-nitrobenzimidazol (1.1 g, 4.41 mmol) ve metil iyodür (0.3 mL, 4.80 mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [105]. E.n.: 206-207 °C. Verim: 1.50 g, % 80.

3.1.4. 1-Propil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür (III) sentezi

3-Propil-1-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür bileşiği 1-trimetilsililmetilbenzimidazol (1.8 g, 8.8 mmol) ve 1-brompropan(1.2 g, 9.7 mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [105]. E.n.: 86-88 °C. Verim: 2 g, % 66.

3.1.5. 1-İzopropil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum iyodür (IV) sentezi

1-İzopropil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum iyodür bileşiği 1-trimetilsililmetilbenzimidazol (1.8 g, 8.8 mmol) ve izopropil iyodür (2.0 g, 11mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [105]. E.n.: 96-98 °C. Verim: 1.7 g, % 83.

3.1.6. 1-Allil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür (V) sentezi

1-Allil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür bileşiği 1-trimetilsililmetilbenzimidazol (1.8 g, 8.8 mmol) ve 3-brompropen (2 g, 11 mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [106]. E.n.: 107-108 °C. Verim: 2.2 g, % 89.

3.1.7. 1-(Dimetilfenilsililmetil)-3-etilbenzimidazolyum iyodür (VI) sentezi

1-(Dimetilfenilsililmetil)-3-etilbenzimidazolyum iyodür bileşiği 1-dimetilfenilsililmetilbenzimidazol (1.5 g, 6 mmol) ve iyot etan (1.4 g, 9 mmol) alınarak I bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [105]. E.n.: 112-113 °C. Verim:1.6 g, % 78.

3.1.8. 1-Benzil-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (VII) sentezi

1-Benzil-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür bileşiği 1-benzilbenzimidazol bileşiği (2.0 g, 9.6 mmol) ve 4-(2-kloretil)morfolin (1.7 g, 12

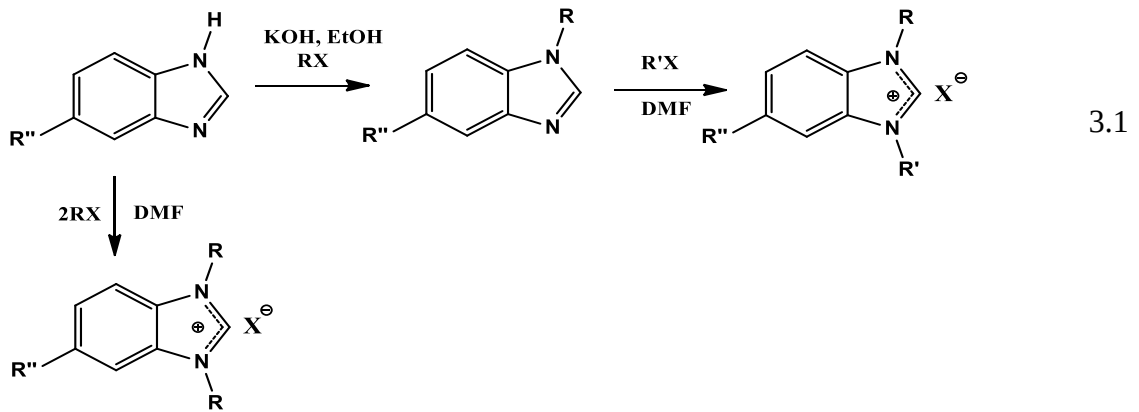
mmol) alınarak **I** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [107]. E.n.: 209-210 °C. Verim: 1.7 g, % 43.

3.1.9. 1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(piperidin-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (VIII) sentezi

1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(piperidinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür bileşiği 1-(4-klorbenzil)benzimidazol (2 g, 8.2 mmol) ve 1-(2-kloretil)piperidin (1.7 g, 11.5 mmol) alınarak **I** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir [107]. E.n.: 261-262 °C. Verim: 2.0 g, % 51.

3.1.10. 1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür (IX) sentezi

I bileşiğine benzer şekilde [107], **X** bileşiği [108], **XI** bileşiği [107], **XII** bileşiği [108], **XIII-XVIII** bileşikler [109], **XIX** bileşiği [108], **XX** bileşiği literatür yöntemlerine göre [110] sentezlendi (Eşitlik 3.1). Katalitik özellikleri Sonogashira tepkimelerinde incelendi.



Bileşik no	R	R'	R''	X
I	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	H	I
II	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃	NO ₂	I
III	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	Br
IV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH(CH ₃) ₂	H	I
V	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	Br
VI	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ SiCH ₂	CH ₃ CH ₂	H	Cl
VII	CH ₂ C ₆ H ₅	2-(2-morfolinyum-1-il)etil	H	Cl
VIII	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Piperidin-1-il)etil	H	Cl
IX	CH ₂ C ₆ H ₄ Cl	2-(Morfolinyum-1-il)etil	H	Cl
X	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂	H	Cl
XI	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	2-(Piperidinyum-1-il)etil	H	Cl
XII	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
XIII	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
XIV	(CH ₃) ₃ SiCH ₂	CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	H	I

XV	$(CH_3)_3SiCH_2$	$CH_2CH_2C_6H_5$	H	Br
XVI	$(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$	CH_3	H	I
XVII	$(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$	CH_2CH_3	H	I
XVIII	$(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$	$CH_2CH=CH_2$	H	I
XIX	$CH_2C_6H_5$	$CH_2CH_2C_6H_5$	H	Br
XX	CH_3	CH_3	H	I

- I.** 1-Metil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum iyodür
- II.** 1-Metil-3-trimetilsililmetil-5(6)-nitrobenzimidazolyum iyodür
- III.** 1-Propil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür
- IV.** 1-İzopropil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum iyodür
- V.** 1-Allil-3-trimetilsililmetilbenzimidazolyum bromür
- VI.** 1-Dimetilfenilsililmetil-3-etilbenzimidazolyum klorür
- VII.** 1-Benzil-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür
- VIII.** 1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(piperidinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür
- IX.** 1-(4-Klorbenzil)-3-[2-(morfolinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür
- X.** 1-(4-Nitrobenzil)-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum klorür
- XI.** 1-(4-Metilbenzil)-3-[2-(piperidinyum-1-il)etil]benzimidazolyum diklorür
- XII.** 1-Benzil-3-(2-fenetil)benzimidazolyum bromür
- XIII.** 1-(3-Siyanopropil)-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum klorür
- XIV.** 1-*p*-Ksilil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum bromür
- XV.** 1-Feniletil-3-(trimetilsililmetil)benzimidazolyum bromür
- XVI.** 1-(Dimetilfenilsililmetil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür
- XVII.** 1-(Dimetilfenilsililmetil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür
- XVIII.** 1-Allil-3-(dimetilfenilsililmetil)benzimidazolyum iyodür
- XIX.** 1-Benzil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür
- XX.** 1,3-Dietilbenzimidazolyum iyodür

3.2. Bu Çalışmada Sentezlenerek Karakterize Edilen Yeni Bileşikler

3.2.1. 1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) sentezi

1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür bileşiği; 1-(1-benzil)benzimidazol (1.0 g; 48 mmol) ile 2-bromoasetofenon (0.98 g; 49 mmol) bileşiği geri soğutucu şartlarında 3 mL DMF çözgeninde 3 saat süre ile 100 °C ısıtıldı. DMF kuru buz soğutuculu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde 30 mL EtOH / Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.78 g, % 90, e.n.: 169-171°C.

Aynı deney mikrodalga ısınlama altında (300 Watt) 100 °C 'de 10 dakika süreyle tekrarlandı. Verim artışında önemli bir değişiklik olmadığı gözlemlendi. Kısa tepkime sürelerinden dolayı mikrodalga ısıtma tekniği tercih edildi.

3.2.2. 1,3-Bis(2-okso-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) sentezi

Benzimidazol (1 g, 8,4 mmol) ile 2-bromoasetofenon (3.37 g, 16 mmol) ve potasyum hidroksit (0.5 g, 9 mmol) mikrodalga ışınlama şartlarında (300 Watt) 100 °C 'de 20 dakika süreyle etkileştirildi. Ardından çözgenler uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 2.9 g, % 61.5, e.n.: 219-220 °C.

3.2.3. 1-(2-Okso-2-feniletil)-3-feniletilbenzimidazolyum bromür bileşiği (3) sentezi

1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil) benzimidazolyum bromür bileşiği; 1-feniletilbenzimidazol (0.5 g, 2.2 mmol) ile 2-bromoasetofenon (0.45 g, 2 mmol) mikrodalgada 2 bileşiğine benzer şekilde mikrodalga cihazında (300 Watt) 120 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.8 g, % 84.2, e.n.: 156-158 °C.

3.2.4. 3-İzopropil-1-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (4) sentezi

1-(2-Oksofeniletil)benzimidazol (0.55 g, 2.3 mmol) ile 2-iyotpropan (0.36 g, 3 mmol) mikrodalga cihazında (300 Watt) 100 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.7 g, % 76.9, e.n.: 180-183 °C.

Aynı tepkime, geri soğutucu altında 3 saat süreyle yapıldığında % 64'lük bir verime ulaşıldığından bu tepkimenin tekrarlanmasında mikrodalga ısıtmadan yararlanıldı.

3.2.5. 1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) sentezi

Benzimidazol (1 g, 8.4 mmol) ile bromasetonitril (2.03 g, 17 mmol) ve KOH (0.5 g, 9 mmol) mikrodalga cihazında (300 Watt) 100 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.54 g, % 66, e.n.: 174-176 °C.

3.2.6. 1-Metil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (6) sentezi

1-(2-Okso-2-feniletil)benzimidazol bileşiğı (0.5 g, 2.3 mmol) ile metil iyodür (0.35 g, 2.4 mmol) mikrodalga cihazında (300 Watt) 100 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.53g, % 66, e.n.: 164-166 °C.

3.2.7. 1-Etil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum iyodür (7) sentezi

1-(2-Okso-2-feniletil)benzimidazol bileşiğı (0.5 g, 2.1 mmol) ile etil iyodür (0.33 g, 2 mmol) mikrodalga cihazında (300 Watt) 100°C sıcaklıkta 20 dakika süreyle 3mL DMF içerisinde. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.51 g, % 52, e.n.: 94-95 °C.

3.2.8. 1-(3-Fenilpropil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür; (8) sentezi

1-(2-Okso-2-feniletil)benzimidazol bileşiğı (0.5 g, 2.1 mmol) ile 3-brompropilbenzen (0.45 g, 2.2 mmol) mikrodalga cihazında (300 Watt) 120°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.56 g, % 54.5, e.n.: 154-157 °C.

3.2.9. 1-Benzil-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) sentezi

1-Benzilbenzimidazol bileşiğı (1 g, 4.8 mmol) ile bromasetonitril (0.57 g, 4.7 mmol) bileşiğı mikrodalga cihazında (300 Watt) 120°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında kristallendirildi. Verim: 1.41 g, % 95, e.n.: 222-223 °C.

3.2.10. 1-Benzil-3-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) sentezi

1-Benzilbenzimidazol (1.4 g, 6.7 mmol) ile 4-klorasetonitril (0.69 g, 6.6 mmol) bileşiğı mikrodalga cihazında (300 Watt) 120°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle 3 mL DMF içerisinde etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla

uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.5 g, % 38, e.n.: 166-167 °C.

3.2.11. 1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) sentezi

1-(3-Fenilpropil)benzimidazol bileşiği (0.69 g, 3 mmol) ile bromasetonitril (0.4 g, 3.3 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında 3 mL DMF içerisinde 120 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.9 g, % 90, e.n.:160-161 °C.

3.2.12. 1-Siyanometil-3-(3-feniletil)benzimidazolyum bromür (12) sentezi

1-(2-Okso-2-feniletil)benzimidazol bileşiği (0.75 g, 3 mmol) ile bromasetonitril (0.42 g, 3.5 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 120 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.75 g, % 71, e.n.: 199-200 °C.

3.2.13. 1-Siyanometil-3,5-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) sentezi

1-(Siyanometil)-5-metilbenzimidazol bileşiği (0.5 g, 2.9 mmol) ile metil iyodür (0.41 g, 2.8 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.6 g, % 66.6, e.n.:190-193 °C.

3.2.14. 1,3-Bis-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) sentezi

1-(3-Hidroksipropil)benzimidazol bileşiği (1 g, 5.6 mmol) ile 3-brompropan-1-ol (1.17 g, 8.4 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.5 g, % 69, e.n.: 111-113 °C.

3.2.15. 1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) sentezi

1-(3-Hidroksipropil)benzimidazol bileşiği (0.5 g, 2.8 mmol) ile metil iyodür (0.4 g, 2.8 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.85 g, % 94, e.n.: 157-16 °C.

Aynı deney geri soğutucu şartlarında DMF çözgeninde 5 saat süreyle yapıldı. Ürün verimi % 51 olarak gerçekleşti.

3.2.16. 1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) sentezi

1-(3-Hidroksipropil)benzimidazol bileşiği (0.5 g, 2.8 mmol) ile etil iyodür (0.44 g, 2.5 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100°C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 0.84 g, % 90, e.n.: 129-131 °C.

3.2.17. 1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (17) sentezi

1-(2-Okso-2-feniletıl)benzimidazol bileşiği (1 g, 4.2 mmol) ile 4-brombenzil bromür (0.7 g, 2.8 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3mL DMF içerisinde 120 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.5 g % 88.2, e.n.: 245-246 °C.

3.2.18. 1-(4-Klorbenzil)-3-siyonometılbenzimidazolyum bromür (18) sentezi

1-(4-Klorbenzil)benzimidazol bileşiği (1 g, 4.1 mmol) ile bromasetonitrıl (0.49 g, 4 mmol) bileşiği mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.3 g % 87.2, e.n.: 215-217 °C.

3.2.19. 1-(4-Brombenzil)-3-siyanometılbenzimidazolyum bromür (19) sentezi

1-(4-Brombenzil)benzimidazol bileşiği (1 g, 3.4 mmol) ile bromasetonitrıl (0.41 g, 3.4 mmol) bileşiği mikrodalgada cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde

100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim:1.21 g, % 85.8, e.n.: 224-226 °C.

3.2.20. 1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (20) sentezi

1-(4-Klorbenzil)benzimidazol bileşiğı (1 g, 4.1 mmol) ile 2-bromasetofenon (0.82 g, 4.1 mmol) bileşiğı mikrodalga cihazında (300 Watt) 3 mL DMF içerisinde 100 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle etkileştirildi. Uçucular döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı madde EtOH/Et₂O karışımında (2:1) kristallendirildi. Verim: 1.25 g, % 68.6, e.n.: 232-233 °C.

Çizelge 3.1. Sentezlenen yeni bileşiklere ait elementel analiz değeri.

Bileşik	Formül	Hesaplanan (Bulunan) element yüzdeleri		
		C	H	N
1	C ₂₂ H ₁₉ BrN ₂ O.[H ₂ O]	64.87 (64.88)	4.70(5.01)	6.88 (7.06)
2	C ₂₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₂	63.46 (63.34)	4.40 (4.46)	6.44 (6.69)
3	C ₂₃ H ₂₁ BrN ₂ O.2[H ₂ O]	65.57 (65.75)	5.02 (5.03)	6.63 (6.86)
4	C ₁₈ H ₁₉ IN ₂ O	53.22 (53.49)	4.71 (4.82)	6.90 (6.99)
5	C ₁₁ H ₉ BrN ₄	47.68 (47.58)	3.27 (3.18)	20.22 (19.49)
6	C ₁₆ H ₁₅ IN ₂ O	50.81 (51.39)	4.00 (3.84)	7.41 (7.66)
7	C ₁₇ H ₁₇ IN ₂ O	52.06 (51.80)	4.37 (4.17)	7.14 (6.90)
8	C ₂₄ H ₂₃ BrN ₂ O.[H ₂ O]	66.21 (66.56)	5.32 (5.27)	6.43 (6.87)
9	C ₁₆ H ₁₄ BrN ₃ . [H ₂ O]	58.55 (58,01)	4.30 (4.23)	12,80 (13.03)
10	C ₁₉ H ₁₈ IN ₃	60.68 (60.90)	5.09 (5.05)	11.79 (12.59)
11	C ₁₈ H ₁₈ BrN ₃	60,68 (59.97)	5,09 (4.73)	11,79 (11.86)
12	C ₁₇ H ₁₄ BrN ₃ O.[H ₂ O]	57.32 (56.18)	3.96 (4.12)	11.80 (11.92)
13	C ₁₁ H ₁₂ IN ₃ .2[H ₂ O]	42.19 (42.58)	3.86 (4.36)	13.42 (13.52)
14	C ₁₃ H ₁₉ BrN ₂ O ₂	49.54 (49.84)	6.08 (6.06)	8.89 (9.09)
15	C ₁₁ H ₁₅ IN ₂ O.[H ₂ O]	41.53 (41.19)	4.75 (4.70)	8.80 (8.92)
16	2C ₁₂ H ₁₇ IN ₂ O.[H ₂ O]	43.39 (43.07)	5.16 (5.10)	8.43 (8.59)

17	$C_{22}H_{18}Br_2N_2O$	54.35 (54.90)	3.73 (3.83)	5.76 (6.10)
18	$2C_{16}H_{13}BrClN_3 \cdot [H_2O]$	52.99 (53.20)	3.61 (3.81)	11.59 (11.86)
19	$C_{16}H_{13}Br_2N_3$	47.20 (47.15)	3.22 (3.40)	10.32 (10.61)
20	$2C_{22}H_{18}BrClN_2O$	59.82 (59.30)	4.11 (4.17)	6.34 (6.63)

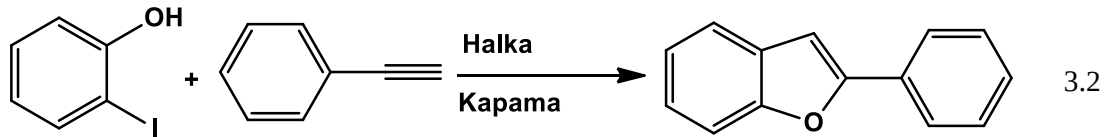
3.3. Mikrodalga Destekli Katalitik Tepkimeler

3.3.1. Sonogashira C-C Eşleşme Tepkimeleri İçin Genel Yöntem

$Pd(OAc)_2$ (%1 mmol), Bim.HX (% 1-5 mmol), aril halojenür (1 mmol), fenilasetilen (1.2 mmol), CS_2CO_3 2 eşmolar, CuNPs (% 4 mmol), PEG³⁰⁰ (6 mL) mikrodalga cihazında (300 Watt) 100 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle etkileştirildi. Elde edilen ürün etil asetat/hekzan (5/1) karışımı ile silikajelden geçirildi. Ürün verimi ¹H NMR ve GC-MS cihazı ile kontrol edildi.

3.3.2. Halka Kapama Tepkimeleri

Sonogashira tepkimesi ile halka kapama tepkimeleri (Eşitlik 3.2) literatür yöntemlerine uygun koşullarda gerçekleştirildi.



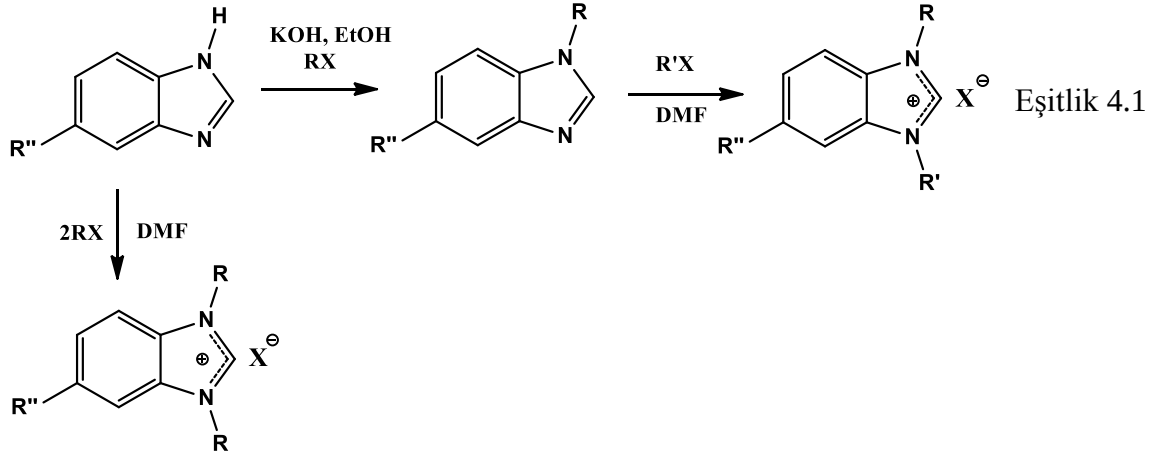
2-İyotfenol (0.22 g, 1 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.03 g; 0.14 mmol), CuNPs (0.023 g, 0.0013 mmol), benzimidazol tuzu (0.056 g; 0.14 mmol), CS_2CO_3 (0.32 g, 1 mmol) ve 3 mL PEG³⁰⁰ çözgeninde mikrodalga cihazında (300 Watt) 20 dakika süre ile 60 °C sıcaklıkta etkileştirildi. Üzerine 5 mL asetonitril ve iyotbenzen (0.204 g, 1 mmol) eklenerek mikrodalga ışınlamaya 20 dakika süre ile 100 °C sıcaklıkta devam edildi. Oluşan halka kapama ürününe ait % verimler GC-MS ile belirlendi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bundan önceki bölümde sentezlenen 40 adet (20 si yeni 20 si literatür yöntemlerine göre) bileşikler ile katalitik tepkimelere ait tepkime şartları verilmiştir. Bu bölümde ise sentezlenen bileşiklere ait ^1H -NMR, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR, IR ve kütle spektrum değerleri ve GC-MS kromatogramları yorumlanarak tartışılmıştır. Benzimidazol türevlerinin Sonogashira C-C bağ oluşum tepkimeleri ile halka kapama tepkimelerine ait katalitik etkinlikler bu bölümde yorumlanarak tartışılmıştır.

4.1. Benzimidazol Tuzlarının Sentezlenmesi

1-Sübsitüye benzimidazoller, KOH, EtOH ve uygun alkil halojenürler kullanılarak Pozharski ve Simanov metoduna göre hazırlanmıştır [111]. 1-Sübsitüye benzimidazol bileşikleri de uygun alkil halojenürlerle etkileştirilerek benzimidazolyum tuzları hazırlanmıştır (Eşitlik 4.1). Simetrik 1,3-disübsitüye benzimidazoller ise benzimidazol ile uygun alkil halojenürün (1:2) DMF li ortamda geri soğutucu veya mikrodalga şartlarında ısıtılmasıyla hazırlanmışlardır.



Bileşik no	R	R'	R''	X
1	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
2	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
3	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
4	CH ₂ COC ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	H	I
5	CH ₂ CN	CH ₂ CN	H	Br
6	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₃	H	I
7	CH ₂ COC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	I
8	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
9	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
10	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
12	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
13	CH ₂ CN	CH ₃	CH ₃	I
14	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	Br
15	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	H	I
16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₅	H	I

17	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅ Br	H	Br
18	CH ₂ C ₆ H ₅ Cl	CH ₂ CN	H	Br
19	CH ₂ C ₆ H ₅ Br	CH ₂ CN	H	Br
20	CH ₂ C ₆ H ₅ Cl	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br

Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının ¹H-NMR ve {¹H}-¹³C-NMR spektrumları incelenerek kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de toplu olarak verilmiştir. Sentezlenen benzimidazol tuzlarından bazıları bir ya da iki kristal suyu ile birlikte kristallenmiştir. Literatürde mevcut olan [112,113] bu durum element analizi ve IR verilerinden yararlanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının¹H-NMR kimyasal kayma değerleri.

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
1	DMSO-d ₆	δ: 5.92 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.45 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.40-8.15 (m, 14H, Ar-H), 9.86 (s, 1H, NCHN).
2	DMSO-d ₆	δ: 6.60 (s, 4H, CH ₂ COPh), 7.68-7.72 (m, 6H, Ar-H), 7.80-7.82 (m, 2H, Ar-H), 8.15-8.18 (m, 6H, Ar-H), 9.76 (s, 1H, NCHN).
3	DMSO-d ₆	δ: 3.29 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ Ph, J= 7.2Hz), 4.90 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ Ph, J=7.2 Hz), 6.43 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.23-7.30 (m, 4H, Ar-H), 7.65-7.83 (6H, Ar-H), 8.05-8.15 (4H, Ar-H), 9.72 (s, 1H, NCHN).
4	DMSO-d ₆	δ: 6.67 (d, 6H, CH(CH ₃) ₂ , J= 6.62 Hz), 5.16 (m, 1H, CH(CH ₃) ₂ , J= 6.60 Hz), 6.35 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.66-7.81 (m, 6H, Ar-H), 8.05-8.21 (m, 4H, Ar-H), 9.77 (s, 1H, NCHN).
5	DMSO-d ₆	δ: 6.12 (s, 4H, CH ₂ CN), 7.84-7.87 (m, 2H, Ar-H), 9.19-8.22 (m, 2H, Ar-H), 10.07 (s, 1H, NCHN).
6	DMSO-d ₆	δ: 4.22 (s, 3H, CH ₃), 6.48 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.66-8.17 (m, 9H, Ar-H), 9.71 (s, 1H, NCHN).
7	DMSO-d ₆	δ: 1.59 (t, 3H, CH ₃), 4.66 (q, 4H, CH ₂ CH ₃), 6.43 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.68-7.75 (Ar-H, 4H), 7.80 (Ar-H, 1H), 8.09-8.18 (Ar-H, 4H), 9.77 (s, 1H, NCHN).
8	DMSO-d ₆	δ: 2.89 (quint, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph, J= 6.9 Hz), 6.43 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.20-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.67-7.81 (m, 5H, Ar-H), 8.09-8.17 (m, 4H, Ar-H), 9.81 (s, 1H, NCHN).
9	DMSO-d ₆	δ: 5.88 (s, 2H, CH ₂ Ph), 6.14 (s, 2H, CH ₂ CN), 7.31-8.16 (m, 10H, Ar-H), 10.12 (s, 1H, NCHN).
10	DMSO-d ₆	δ: 2.3 (quint, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN, J= 7.2 Hz), 2.75 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN, J= 7.2 Hz), 4.64 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN, J= 6.9Hz), 5.82 (s, 2H, CH ₂ Ph), 7.42-7.69 (m, 7H, Ar-H), 7.95-8.18 (m, 2H, Ar-H), 10.31 (s, 1H, NCHN).
11	DMSO-d ₆	δ: 2.25 (quint, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph, J= 7.5Hz), 2.74 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph, J=7.8Hz), 4.60 (t, 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph, J=7.2Hz), 5.96 (s, 2H, CH ₂ CN), 7.19-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.74-7.82 (m, 2H, Ar-H), 8.11-8.18 (m, 2H, Ar-H), 9.96 (s, 1H, NCHN).
12	DMSO-d ₆	δ: 6.11 (s, 2H, CH ₂ CN), 6.55 (s, 2H, CH ₂ COPh), 7.67-7.84 (m, 5H, Ar-H), 8.15-8.22 (m, 4H, Ar-H), 9.93 (s, 1H, NCHN).
13	DMSO-d ₆	δ: 2.52 ve 2.54 (s, 3H, Ar-CH ₃), 4.09 ve (s, 3H, N-CH ₃), 5.23 ve 5.24 (s, 2H, CH ₂ CN), 7.51-7.93 (m, 3H, Ar-H), 9.61 (s, 1H, NCHN).

14	DMSO-d ₆	δ : 2.07 (<i>quint</i> , 4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.6 Hz), 3.48 (<i>t</i> , 4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.0 Hz), 4.58 (<i>t</i> , 4H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 7.2 Hz), 7.68-7.71 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 8.08-8.11 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 9.91 (<i>s</i> , 1H, NCHN).
15	DMSO-d ₆	δ : 2.06 (<i>quint</i> , 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.6 Hz), 3.49 (<i>t</i> , 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.0 Hz), 4.09 (<i>s</i> , 3H, CH ₃), 4.56 (<i>t</i> , 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.9 Hz), 4.74 (<i>s</i> , 1H, OH), 7.69-7.72 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 8.02-8.09 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 9.73 (<i>s</i> , 1H, NCHN).
16	DMSO-d ₆	δ : 1.55 (<i>t</i> , 3H, CH ₂ CH ₃ , <i>J</i> = 7.2 Hz), 2.08 (<i>quint</i> , 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.6 Hz), 3.50 (<i>t</i> , 2H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, <i>J</i> = 6.6 Hz), 7.68-7.73 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 8.07-8.12 (<i>m</i> , 2H, Ar-H), 9.82 (<i>s</i> , 1H, NCHN).
17	DMSO-d ₆	δ : 5.91 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Br), 6.44 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ COC ₆ H ₅), 7.51-7.83 (<i>m</i> , 9H, Ar-H), 8.04-8.15 (<i>m</i> , 4H, Ar-H), 9.84 (<i>s</i> , 1H, NCHN).
18	DMSO-d ₆	δ : 5.88 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ CN), 6.03 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Cl), 7.51 (<i>d</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Cl, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.63 (<i>d</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Cl, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.72 (<i>t</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 7.5 Hz), 7.78 (<i>t</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 7.8 Hz), 8.01 (<i>d</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 8.4 Hz), 8.15 (<i>d</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 8.4 Hz), 10.07 (<i>s</i> , 1H, NCHN).
19	DMSO-d ₆	δ : 5.92 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ CN), 6.12 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Br), 7.60 (<i>s</i> , 4H, CH ₂ C ₆ H ₄ Br), 7.66-7.78 (<i>m</i> , 2H, C ₆ H ₄ benzimidazol), 8.03 (<i>d</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 8.1 Hz), 8.17 (<i>d</i> , 1H, C ₆ H ₄ benzimidazol, <i>J</i> = 8.4 Hz), 10.19 (NCHN).
20	DMSO-d ₆	δ : 6.11 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ C ₆ H ₄ Cl), 6.72 (<i>s</i> , 2H, CH ₂ COC ₆ H ₅), 7.46-7.76 (<i>m</i> , 9H, CH ₂ C ₆ H ₄ Cl ve CH ₂ COC ₆ H ₅), 8.17-8.23 (<i>m</i> , 4H, C ₆ H ₄ benzimidazol), 10.29 (NCHN).

Çizelge 4.2. Yeni sentezlenen benzimidazol tuzlarının ¹H}- ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
1	DMSO-d ₆	δ : 50.45 (CH ₂ Ph) 53.8 (CH ₂ COPh), 114.4, 114.6, 127.3, 127.4, 128.8, 128.9, 129.3, 129.5, 129.6, 131.0, 132.6, 134.2, 134.3, 134.4, 135.1 (Ar-C), 144.0 (NCHN), 191.7 (CH ₂ COPh).
2	DMSO-d ₆	δ : 54.1 (CH ₂ COPh), 114.5, 127.3, 128.9, 129.5, 132.1, 134.3, 135.0, 144.9 (Ar-C), 191.7 (CH ₂ COPh).
3	DMSO-d ₆	δ : 35.2 (CH ₂ CH ₂ Ph), 48.4 (CH ₂ CH ₂ Ph), 53.7 (CH ₂ COPh), 114.3, 114.4, 127.0, 127.2, 127.4, 128.9, 129.0, 129.4, 129.5, 131.2, 135.1, 132.3, 134.2, 135.1, 137.3 (Ar-C), 143.7 (NCHN), 191.6 (CH ₂ COPh).
4	DMSO-d ₆	δ : 22.0 CH(CH ₃) ₂ , 51.3 CH(CH ₃) ₂ , 53.5 CH ₂ COPh, 114.4, 114.5, 127.0, 127.3, 128.9, 129.6, 130.6, 132.7, 134.2, 135.28 (Ar-C), 142.3 (NCHN), 191.7 (CH ₂ COPh).
5	DMSO-d ₆	δ : 35.8 (CH ₂ CN), 114.3, 114.5, 130.7 (Ar-C), 128.2 (CH ₂ CN), 145.2, (NCHN).
6	DMSO-d ₆	δ : 34.2 (CH ₃), 53.80 (CH ₂ COPh), 114.2, 114.3, 127.0, 127.2, 129.0, 129.6, 132.0, 132.3, 134.2, 135.1 (Ar-C), 144.1 (NCHN), 191.8 (CH ₂ COPh).
7	DMSO-d ₆	δ : 14.74 (CH ₃), 40.45 (CH ₂), 53.72 (CH ₂ COPh), 114.2 (CH ₂ COPh), 127.04, 127.2, 129.0, 129.6, 131.0, 132.5, 134.2, 135.1 (Ar-C), 191.7 (NCHN).
8	DMSO-d ₆	δ : 30.6 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 32.2 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 47.1 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 53.6 (CH ₂ COPh), 114.2, 114.5, 126.6, 127.1, 127.3, 128.7, 128.8, 128.9, 129.6, 131.2, 132.5, 134.2, 135.1, 140.9

		(Ar-C), 143.9 (NCHN), 191.8 (CH ₂ COPh).
9	DMSO-d ₆	δ: 35.8 (CH ₂ Ph), 50.7 (CH ₂ CN), 113.9 (CH ₂ CN), 114.7, 114.8, 127.6, 127.8, 129.0, 129.3, 129.4, 131.0, 131.2, 133.9 (Ar-C), 144.1 (NCHN).
10	DMSO-d ₆	δ: 14.2 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN), 24.9 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN), 50.3 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN), 114.3, 114.4, 120.3, 127.1, 128.8, 129.1, 129.4, 131.3, 131.8, 134.4 (Ar-C), 143.5 (NCHN).
11	DMSO-d ₆	δ: 30.4 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 32.3 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 35.5 (CH ₂ CN), 47.3 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ Ph), 113.8 (CH ₂ CN), 114.6, 114.7, 126.5, 127.5, 127.7, 128.7, 128.8, 130.9, 131.5, 141.0 (Ar-C), 143.9 (NCHN).
12	DMSO-d ₆	δ: 35.9 (CH ₂ CN), 54.2 (CH ₂ COPh), 113.9 (CH ₂ CN), 114.8, 115.0, 127.8, 129.0, 129.5, 130.5, 132.3, 134.2, 135.1, 144.8 (Ar-C), 144.9 (NCHN), 191.5 (CH ₂ COPh).
13	DMSO-d ₆	δ: 21.6 ve 21.7 (Ar-CH ₃), 33.7 ve 33.8 (N-CH ₃), 48.6 ve 48.7 (CH ₂ CN), 113.2 ve 113.4 (CH ₂ CN), 113.5, 115.7, 128.4, 128.6, 130.1, 130.2, 132.2, 133.3, 137.1, 137.4 (Ar-C), 143.7 (NCHN).
14	DMSO-d ₆	δ: 31.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 44.6 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 57.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 114.1, 126.9, 131.6 (Ar-C), 143.0 (NCHN).
15	DMSO-d ₆	δ: 31.9 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 33.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 44.5 (CH ₃), 57.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 113.9 114.4, 126.8, 126.9, 131.5, 132.3 (Ar-C), 143.3 (NCHN).
16	DMSO-d ₆	δ: 14.6 (CH ₂ CH ₃), 31.8 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 42.6 (CH ₂ CH ₃), 44.7 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 57.9 (CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH), 114.1, 126.9, 127.0, 131.4, 131.7 (Ar-C), 142.5 (NCHN).
17	DMSO-d ₆	δ: 49.3 (CH ₂ C ₆ H ₄ Br), 53.3 (CH ₂ COC ₆ H ₅), 113.8, 114.1, 122.2, 126.8, 126.9, 128.4, 129.0, 130.4, 130.6, 132.0, 132.1, 133.2, 133.7, 134.5 (Ar-C), 143.6 (NCHN), 191.2 (CH ₂ COC ₆ H ₅).
18	DMSO-d ₆	δ: 35.8 (CH ₂ CN), 49.9 (CH ₂ C ₆ H ₄ Cl), 113.9, 114.7, 127.7, 127.9, 129.4, 131.1, 132.9, 134.1 (Ar-C), 114.8 (CH ₂ CN), 144.3 (NCHN).
19	DMSO-d ₆	δ: 35.0 (CH ₂ CN), 50.0 (CH ₂ C ₆ H ₄ Br), 114.0, 114.7, 122.7, 127.6, 127.8, 131.0, 131.4, 132.3, 133.4, 144.1 (Ar-C), 114.8 (CH ₂ CN), 144.2 (NCHN).
20	DMSO-d ₆	δ: 49.7 (CH ₂ C ₆ H ₄ Cl), 54.3 (CH ₂ COC ₆ H ₅), 114.5, 114.8, 127.2, 127.3, 129.0, 129.5, 131.0, 132.6, 133.4, 134.0, 134.2, 135.0, 144.0 (Ar-C), 144.1 (NCHN), 191.8 (CH ₂ COC ₆ H ₅).

4.1.1. 1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) sentezi

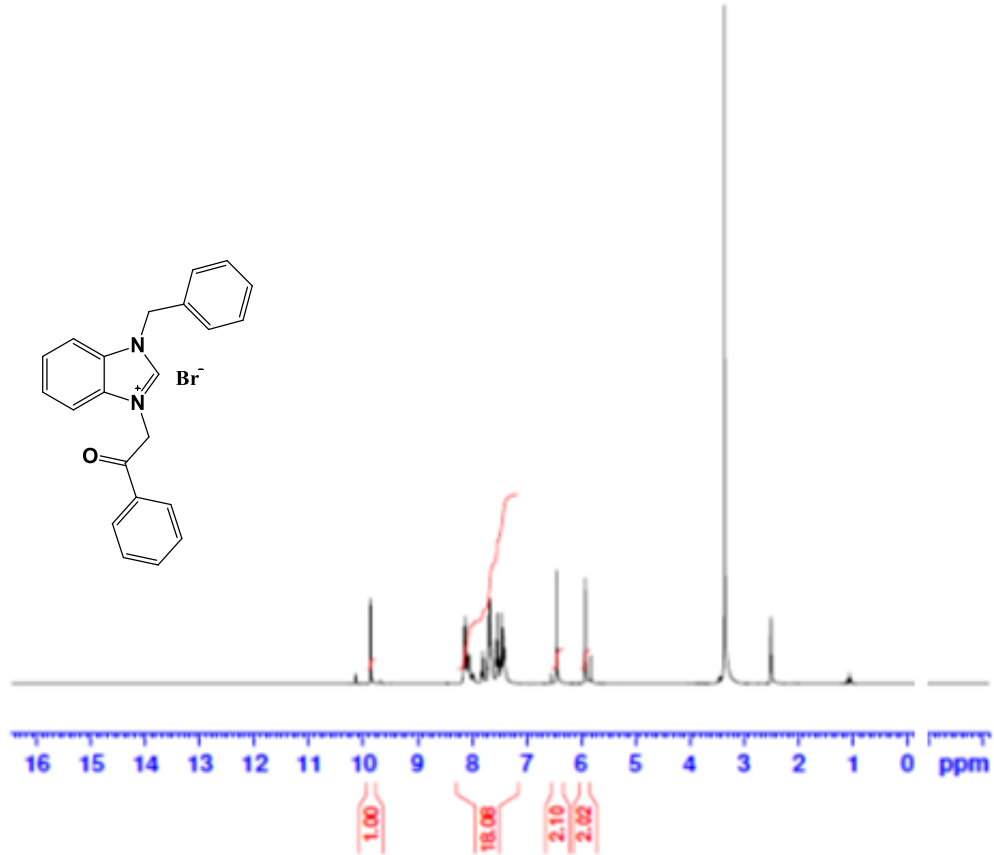
1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (1) bileşiği, 1-benzilbenzimidazol bileşiği ile 2-bromasetofenon bileşiğinin DMF içerisinde geri soğutucu altında ısıtılması sonucu elde edildi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.1'de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, benzil grubuna ait metilen protonları δ: 5.92 ppm'de, karbonil grubuna bağlı metilen protonları ise δ: 6.45 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

Benzil grubuna ait aromatik pikler δ: 7.40-7.80 ppm aralığında gözlenirken, fenil halkasına ait pikler δ: 8.0-8.15 ppm aralığında, multipler olarak görülmektedir.

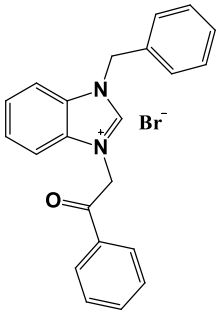
Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağılı protona ait pik δ : 9.86 ppm'de singlet olarak görölmektedir. Bu pikin düşük alanda çıkması imidazol halkasındaki tuz yapısından kaynaklanmakta ve 2 nolu protonun çevresini elektronca fakirleştiren asidik bölgeye kaymasına neden olmaktadır. δ : 2.5 ile 3.5 ppm'lerde görölen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır. Bu durum daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir [110].

Şekil 4.2'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 50.45 ve 53.8 ppm'de görölürken aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.4, 114.6, 127.3, 127.4, 128.8, 128.9, 129.3, 129.5, 129.6, 131.0, 132.6, 134.2, 134.3, 134.4, 135.1 ppm de görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 144.0 ppm'de görölmektedir. Karbonil karbonuna ait pik ise 191.7 ppm'de görölmektedir

Şekil 4.3'deki IR spektrumu incelendiğinde benzimidazolde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimi 1587 cm^{-1} de görölürken, tuz yapısındaki benzimidazol bileşiğinde (**I**), $\text{C}=\text{N}$ bağının zayıflaması sebebiyle bu titreşim $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1562 cm^{-1} de görölmektedir. Karbonil grubuna ait bağ titreşimi ise $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1695 cm^{-1} de görölmektedir.



Şekil 4.1. 1-Benzil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (**1**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



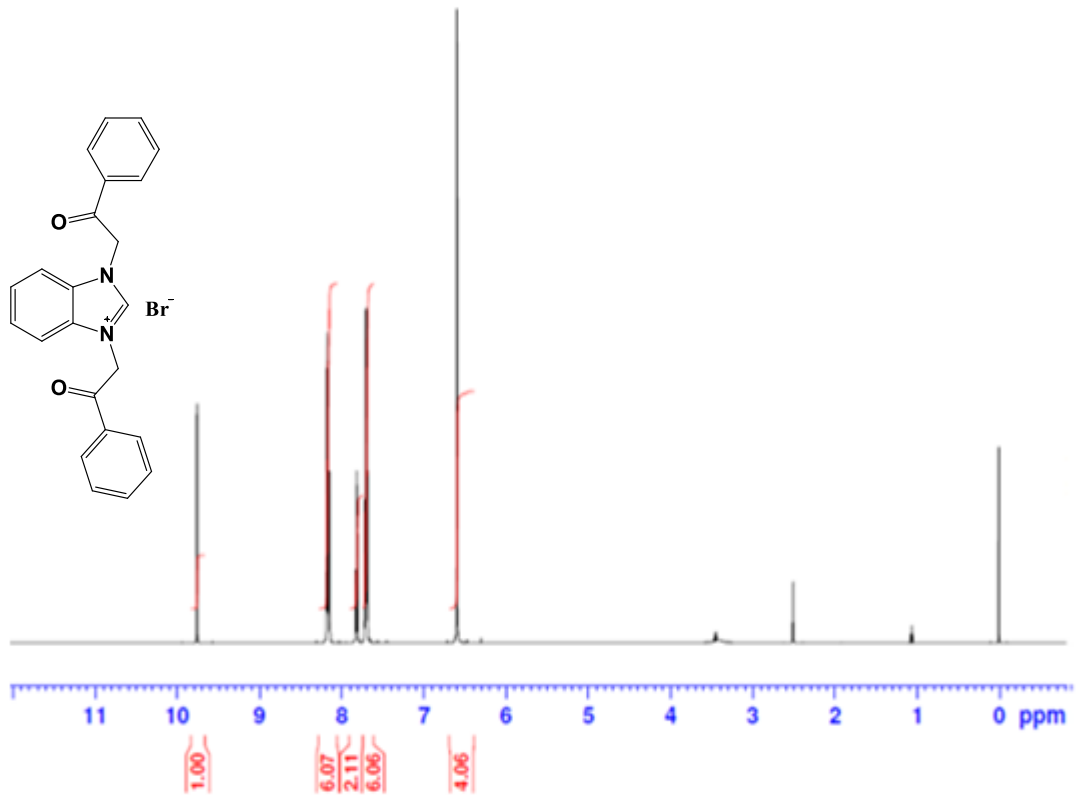
68

4.1.2. 1,3-Bis(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (2) sentezi

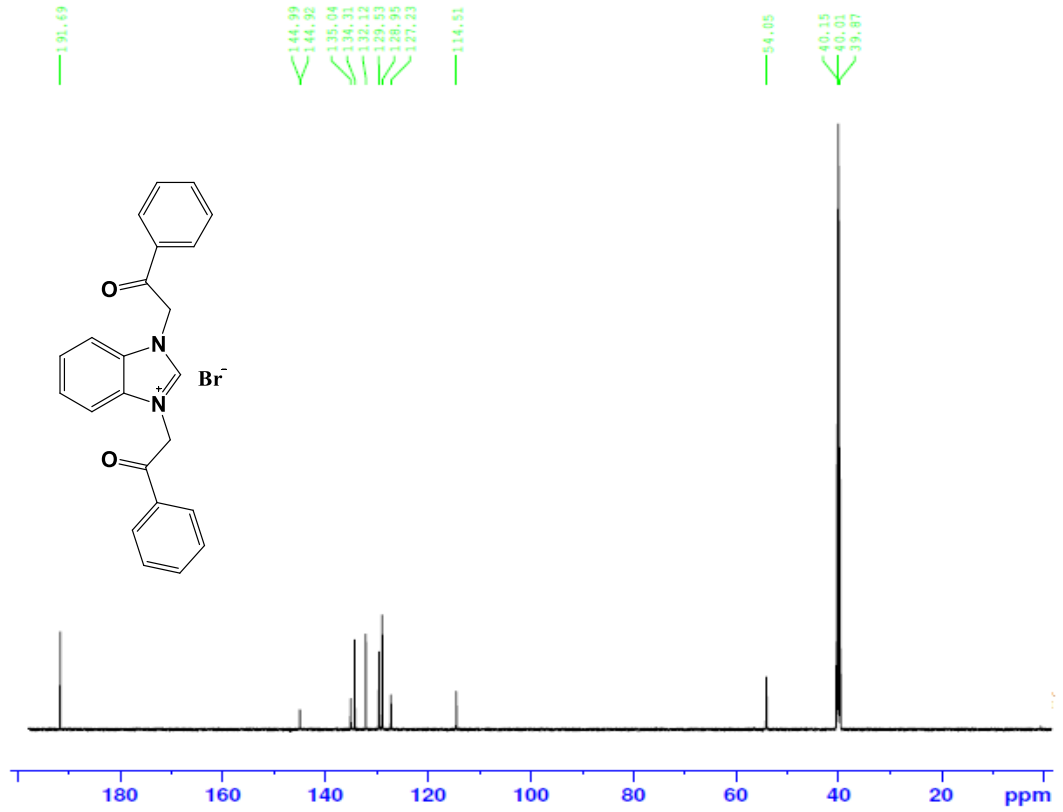
1,3-Bis(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (2) bileşiği, 2-benzimidazol-1-feniletanon bileşiğinin DMF içerisinde mikrodalga cihazında ısıtılması ile sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.4’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, karbonil grubuna bağlı metilen protonları δ : 6.60 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir

Aromatik pikler δ : 7.62-7.72 ve 7.80-7.82 ile 8.15-8.18 ppm aralığında multiplet olarak görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.76 ppm’de singlet olarak görölmektedir. Şekil 4.5’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde karbonil grubuna bağlı metilen karbonları 54.1 ppm’de görölürken aromatik karbonlara ait pikler 114.5, 127.3, 128.9, 129.5, 132.1, 134.3, 135.0, 144.9 ppm bölgede görölmektedir. Karbonil karbonuna ait pik ise 191.7 ppm’de görölmektedir

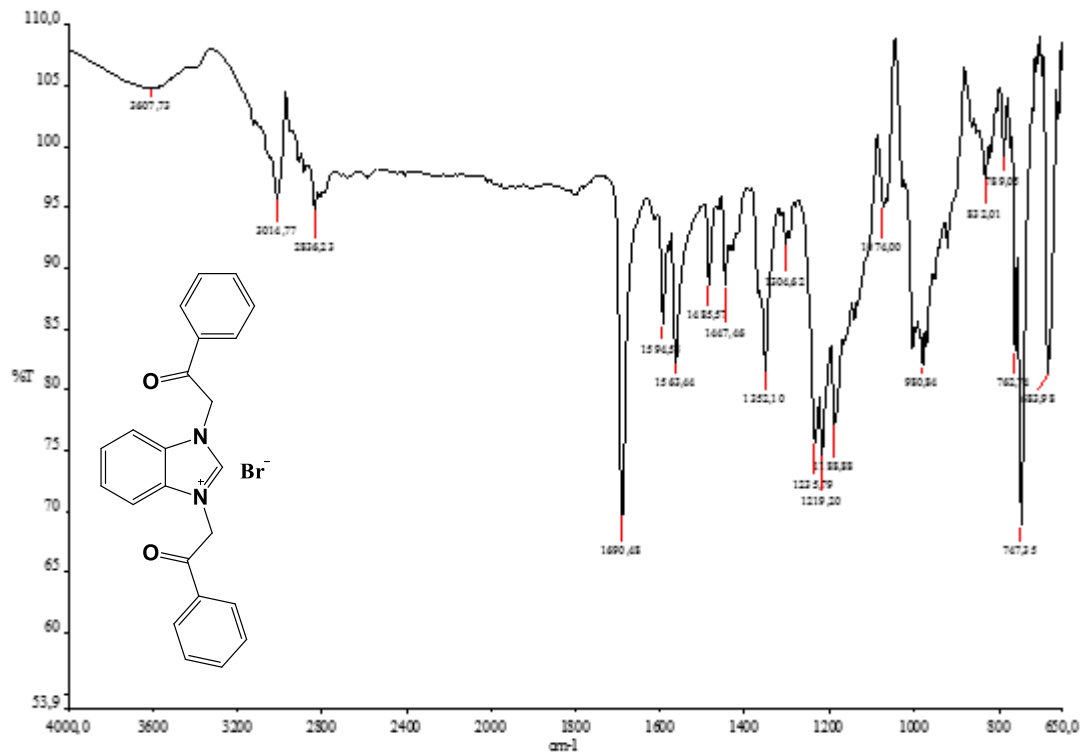
Şekil 4.6’deki IR spektrumu incelendiğinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimi 1563 cm^{-1} de, karbonil grubuna ait bağ titreşimi ise $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1690 cm^{-1} de görölmektedir.



Şekil 4.4. 1,3-Bis(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.5. 1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



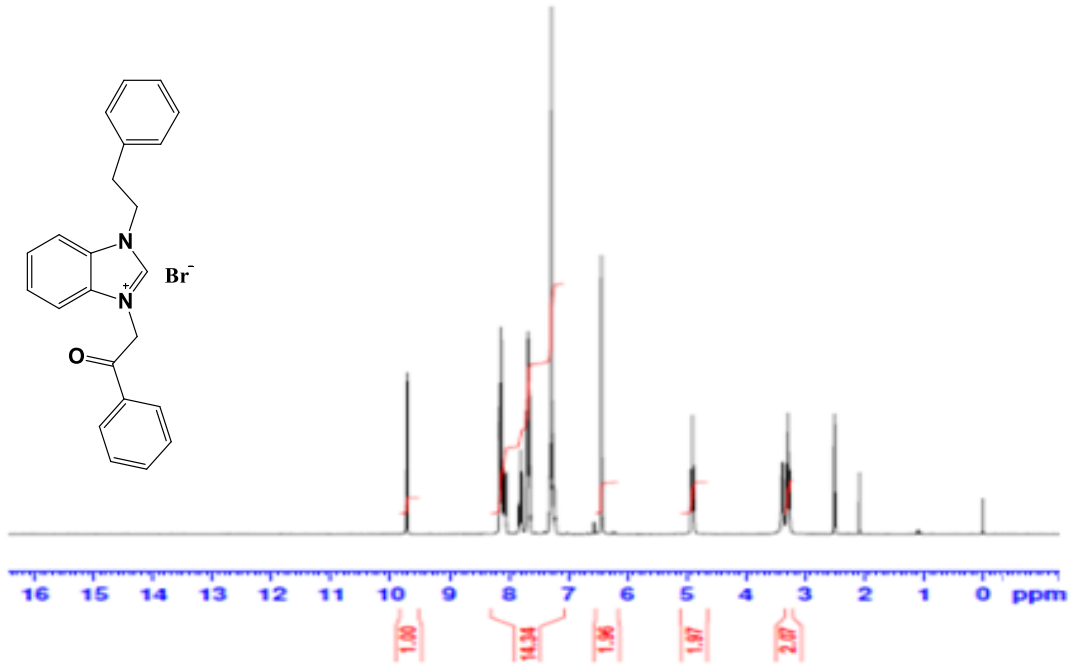
Şekil 4.6. 1,3-Bis(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (2) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.3. 1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (3) sentezi

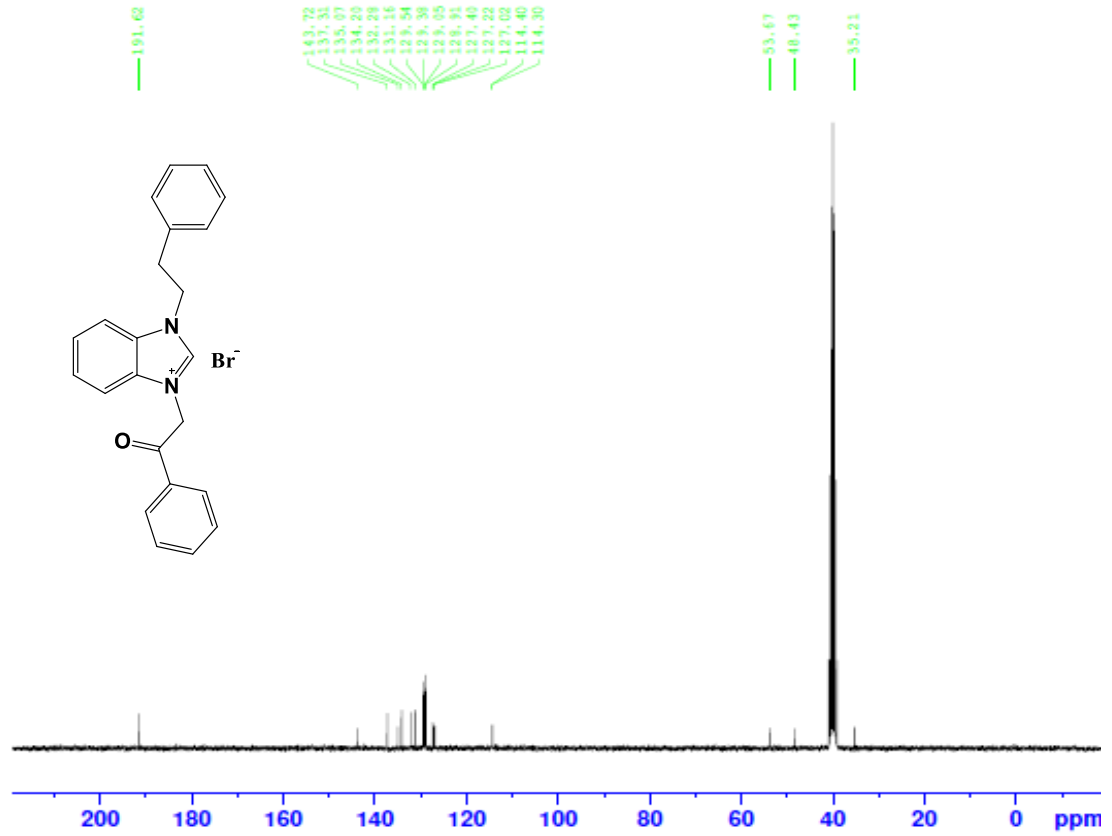
1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (3) bileşiği, 1-feniletilbenzimidazol bileşiği ile 2-bromasetofenon bileşiğinin DMF çözgeninde mikrodalga ışınlama altında ısıtılmasıyla sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.7' de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, benzimidazolün 1 konumuna bağlı metilen protonlarına ait pikler δ : 3.29 ve 4.90 ppm'de triplet olarak görülmektedir. Karbonil grubuna komşu metilen protonları δ : 6.43 ppm'de görülmektedir. Aromatik pikler δ : 7.23-7.30 ppm ve 8.05-8.15 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.72 ppm de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ppm'de görülen pik çözücü DMSO'a aittir.

Şekil 4.8 deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazolün 1-konumuna bağlı metilen karbonları 35.2 ve 48.4 ppm'de görülmektedir. Karbonil grubuna bağlı metilen karbonuna ait pik 53.7 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.3, 114.4, 127.0, 127.2, 127.4, 128.9, 129.0, 129.4, 129.5, 131.2, 135.1, 132.3, 134.2, 135.1, 137.3 ppm 'de görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 143.7 ppm'de, karbonil karbonuna ait pik 191.6 ppm'de görülmektedir.

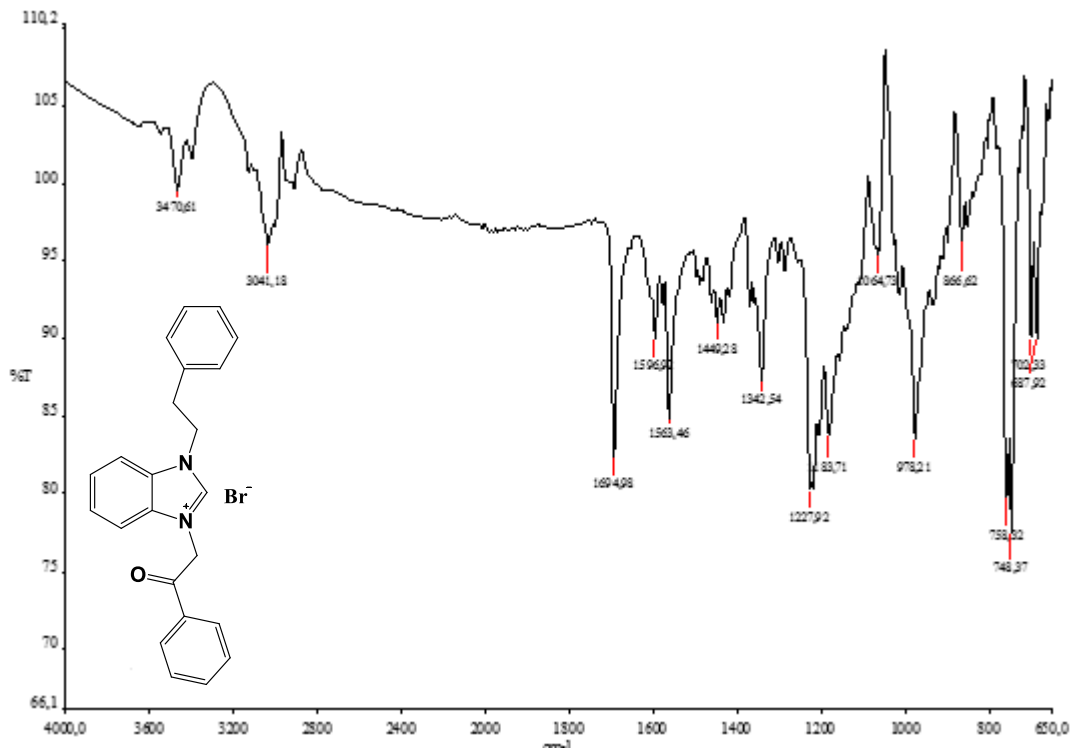
Şekil 4.9daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1563 cm^{-1} , karbonil bağ titreşimi $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1695 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.7. 1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.8. 1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



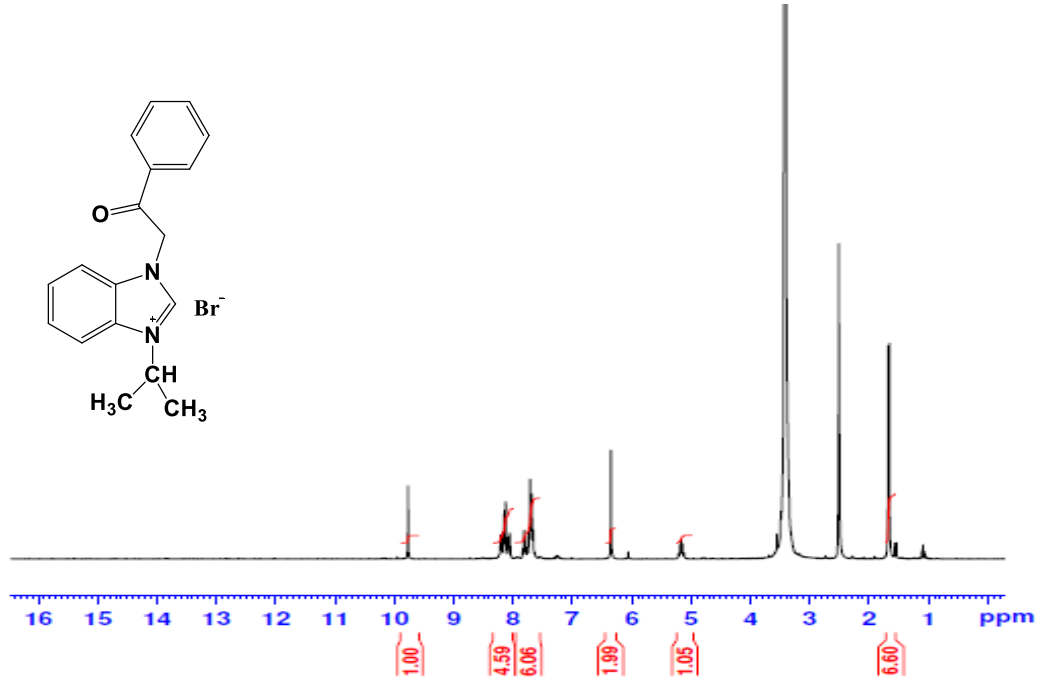
Şekil 4.9. 1-Feniletil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (3) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.4. 1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (4) sentezi

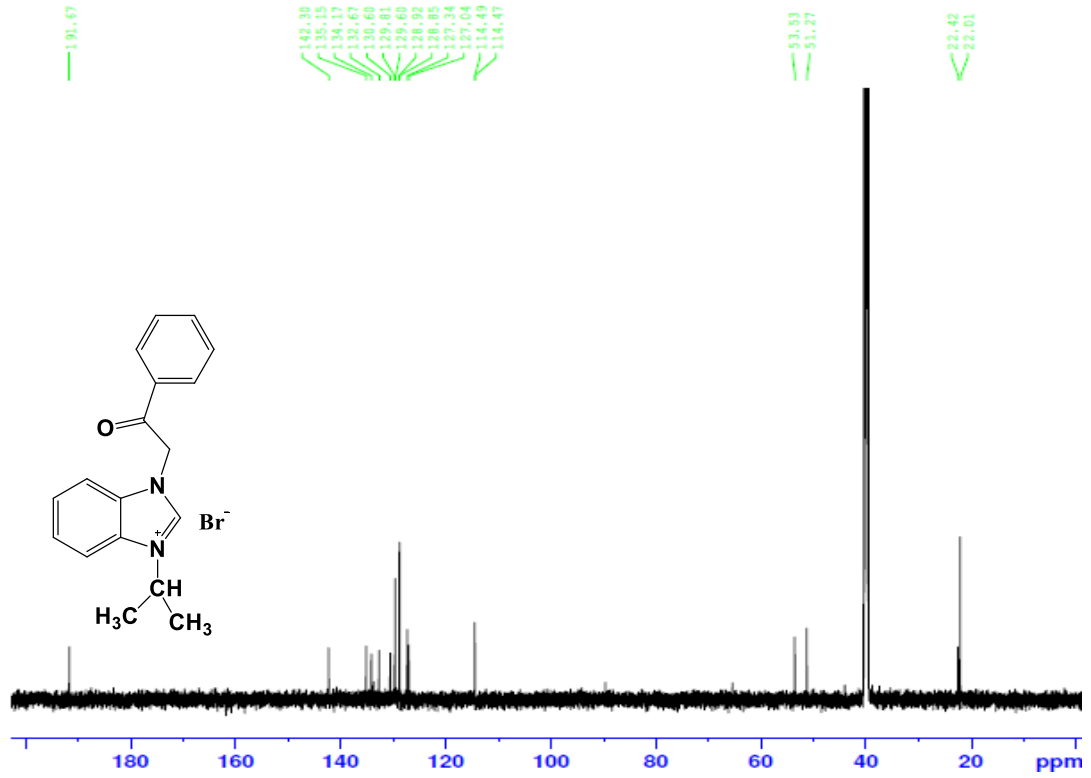
1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (4) bileşığı 2-benzimidazol-1-feniletanon bileşığı ile 2-iyotpropan bileşığı DMF içerisinde mikrodalga ışınlama ile ısıtılarak sentezlendi. Elde edilen bileşığın Şekil 4.10'da verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde izopropil grubuna ait metil protonları δ : 1.67 ppm de dublet, izopropilin metin grubu protonları ise δ : 5.16 ppm de quintet olarak gözlenmektedir. 3-Feniletanon grubuna ait metilen piki 6.35 ppm'de singlet olarak görölmektedir. 3-Feniletanon grubuna ait aromatik pikler δ : 7.66-7.81 ve 8.05-8.21 ppm aralığında multipler olarak görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağılı protona ait pik δ : 9.77 ppm de singlet olarak görölmektedir.

Şekil 4.11'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde izopropilin metil karbonları 22.0 ppm de görölürken, izopropilin metin karbonu 51.3 ppm'de görölmektedir. 3-Feniletanon grubuna ait metilen karbonu 53.5 ppm'de görölmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.4, 114.5, 127.0, 127.3, 128.9, 129.6, 130.6, 132.7, 134.2, 135.2 ppm bölgede görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 142.3 ppm'de görölmektedir. 3-Feniletanon gurubundaki karbonil karbonuna ait pik 191.7 ppm'de görölmektedir.

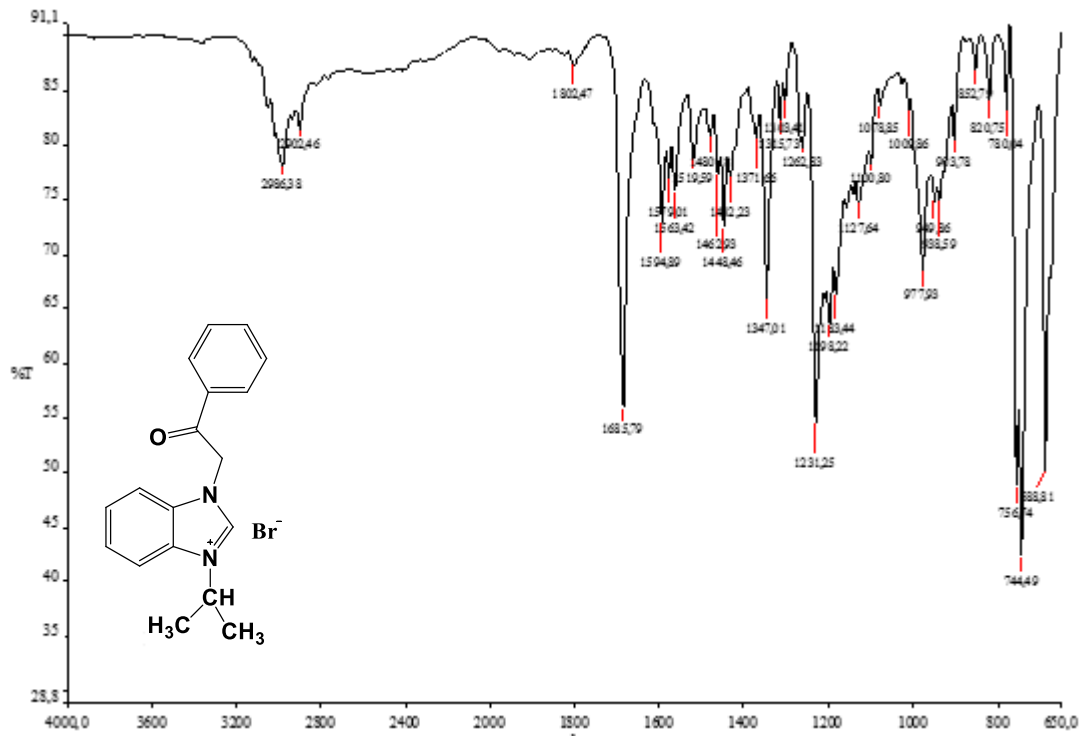
Şekil 4.12'deki IR spektrumu incelendiğinde karbonil bağı titreşimi $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1685 cm^{-1} 'de görölmektedir



Şekil 4.10. 1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (4) bileşığıne ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.11. 1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (4) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



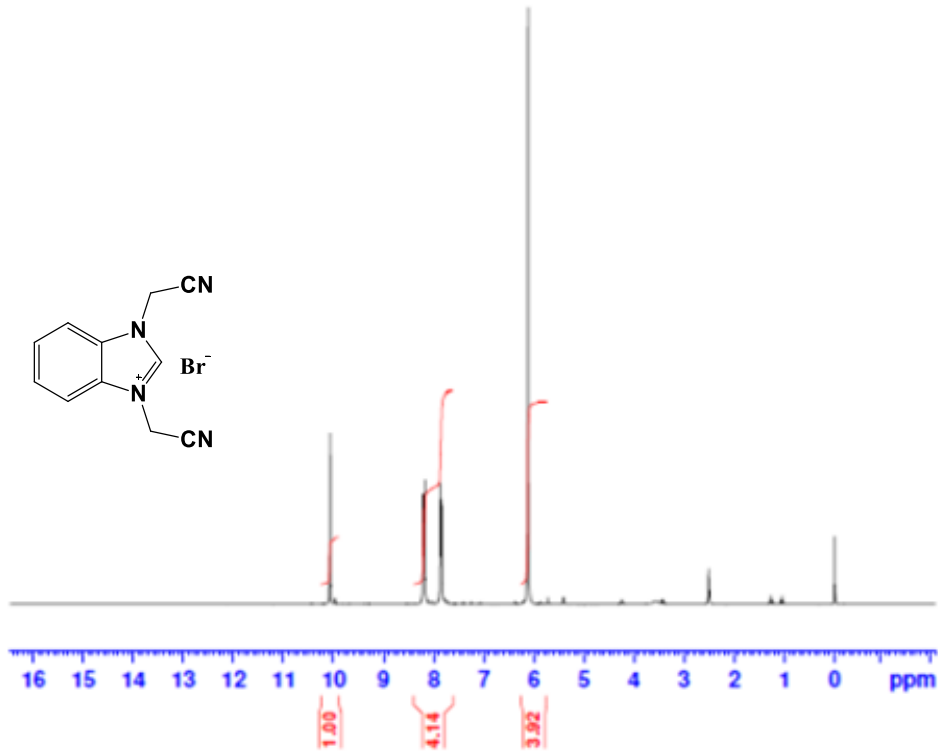
Şekil 4.12. 1-İzopropil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (4) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.5. 1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) sentezi

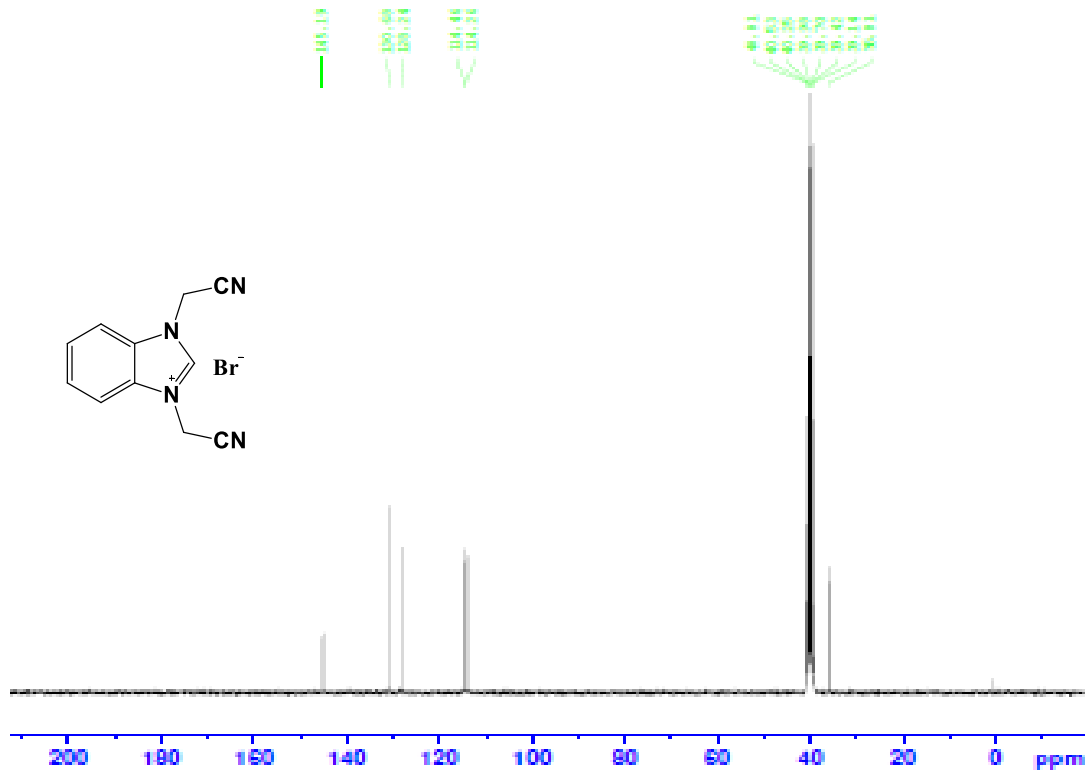
1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiği, benzimidazol-1-asetonitril bileşiği ile bromasetonitril bileşiği DMF içerisinde mikrodalga ışınlama altında ısıtılmasıyla sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.13’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, metilen protonlarına ait pikler δ : 6.12 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik pikler δ :7.84-7.87 ppm ve 8.19-8.22 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir.

Şekil 4.14’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metilen karbonları 35.8 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.3, 114.5, 130.7 ppm ‘de görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 145.2 ppm’de, siyano karbonuna ait pik 128.2 ppm’de görülmektedir.

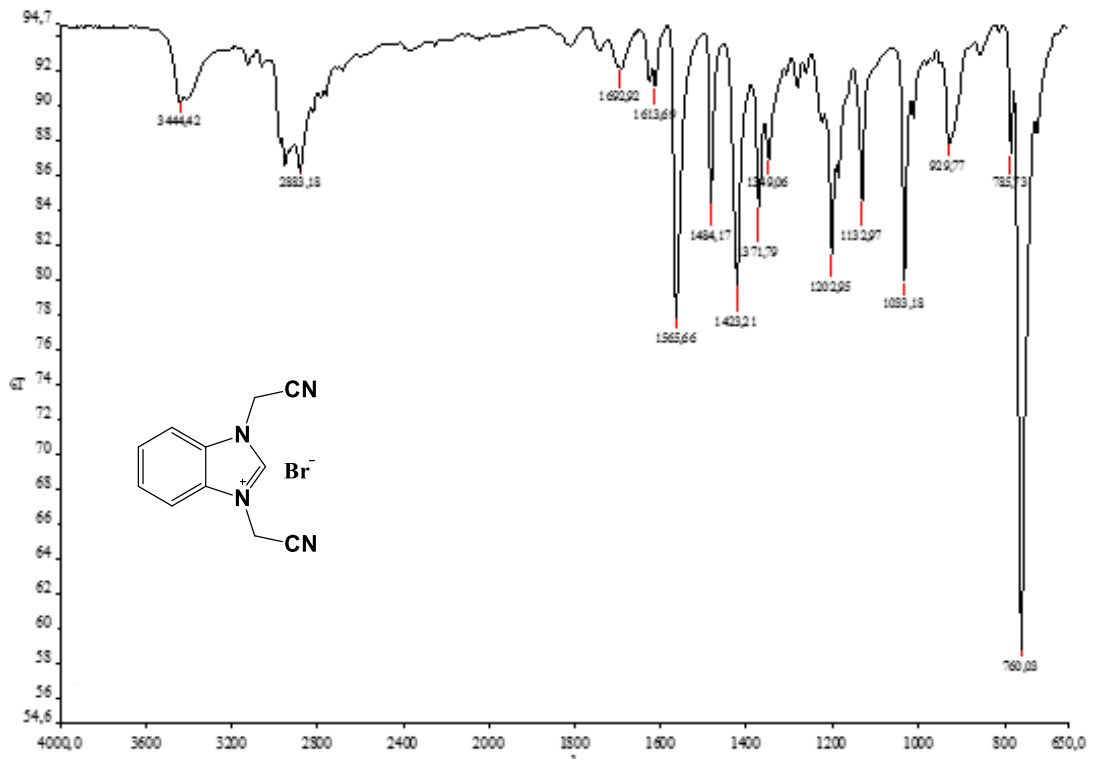
Şekil 4.15’deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$ ve $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ titreşimleri sırasıyla 1564 ve 2203 cm^{-1} de görülmektedir.



Şekil 4.13. 1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.14. 1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



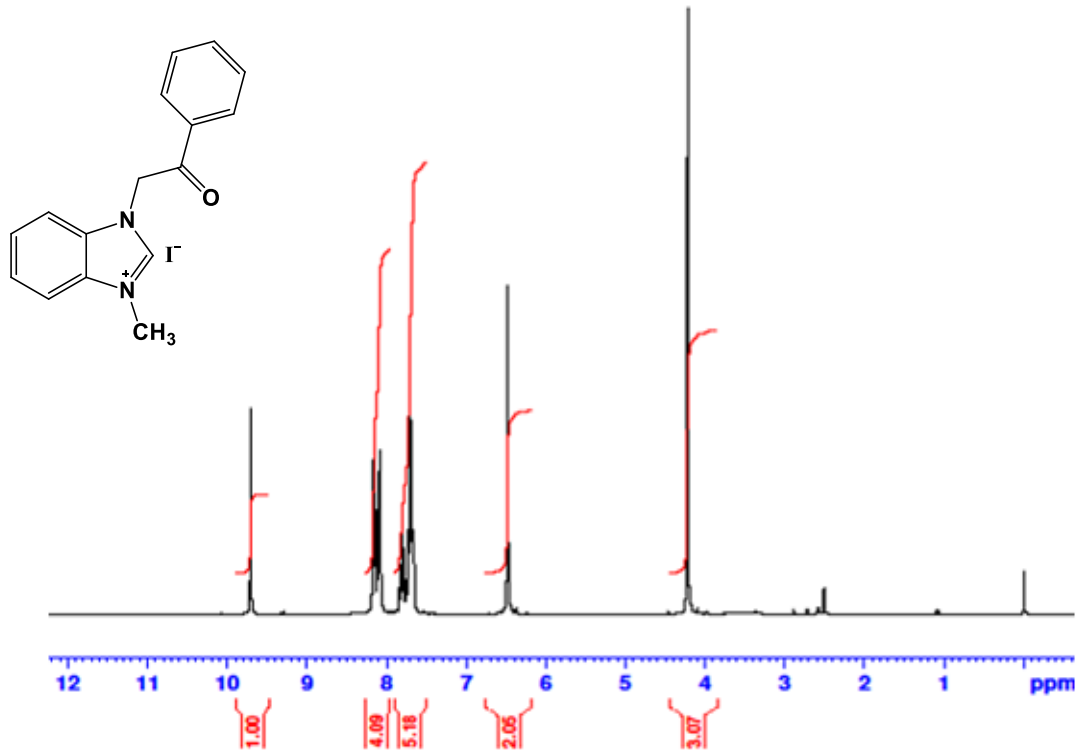
Şekil 4.15. 1,3-Bis(siyanometil)benzimidazolyum bromür (5) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.6. 1-Metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyumiyodür (6) sentezi

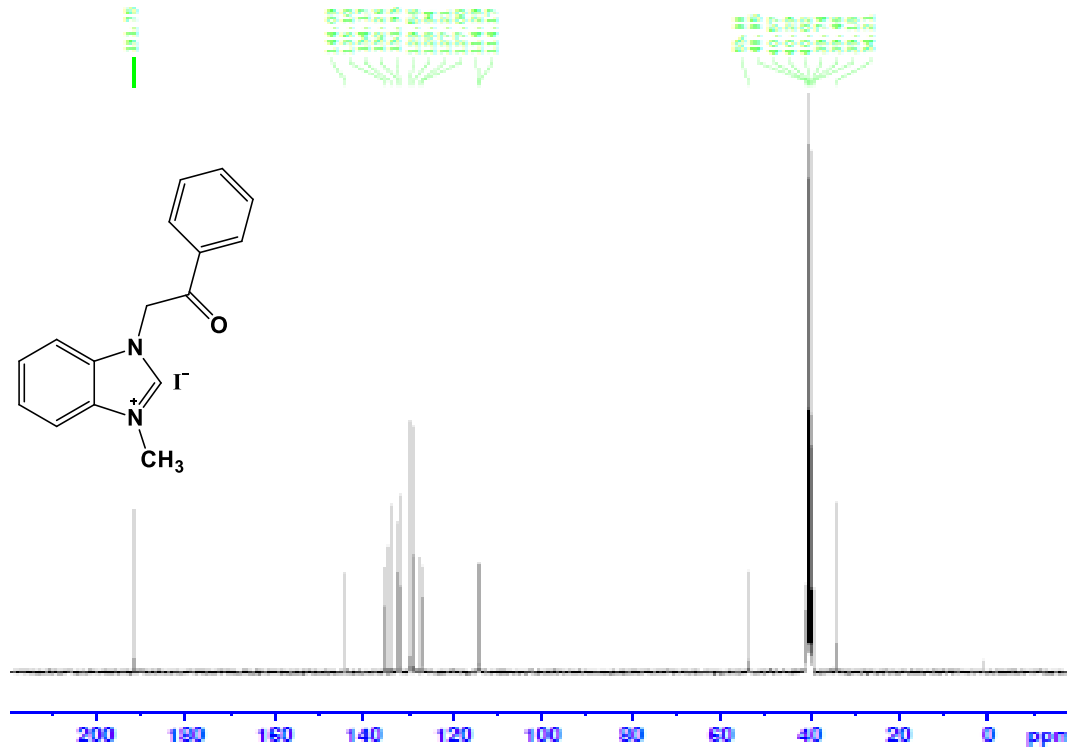
1-Metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyumiyodür (6) bileşığı, 1-metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür bileşığı, 2-benzimidazol-1-feniletanon ile iyodometan bileşığının DMF içerisinde mikrodalga ışınlama altında ısıtılmasıyla sentezlendi. Şekil 4.16'da verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, metil protonlarına ait pik δ : 4.22 ppm'de singlet olarak görölmektedir. Karbonil karbonuna bağı metilen protonları 6.48 ppm'de singlet olarak görölmektedir. Aromatik pikler δ :7.66-8.17 ppm aralığında multipler olarak görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu konumundaki protona ait pik 9.71 ppm'de singlet olarak görölmektedir.

Şekil 4.17'deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağı metil karbonu 34.2 ppm de görölmektedir. Karbonil grubuna bağı karbon ait pik 53.8 ppm de görölmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.2, 114.3, 127.0, 127.2, 129.0, 129.6, 132.0, 132.3, 134.2, 135.1 ppm'de görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 144.1 ppm de, karbonil karbonuna ait pik 191.8 ppm'de görölmektedir.

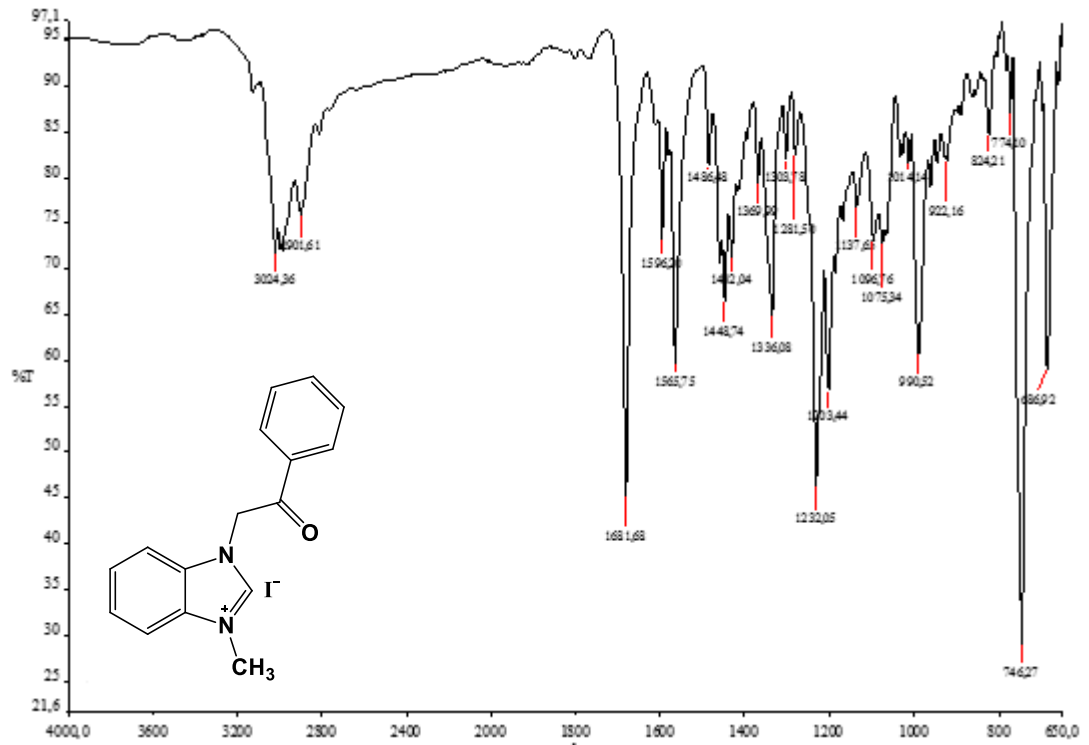
Şekil 4.18'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1566 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1682 cm^{-1} de titreşim frekansı vermektedir.



Şekil 4.16. 1-Metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (6) bileşığıne ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.17. 1-Metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (6) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



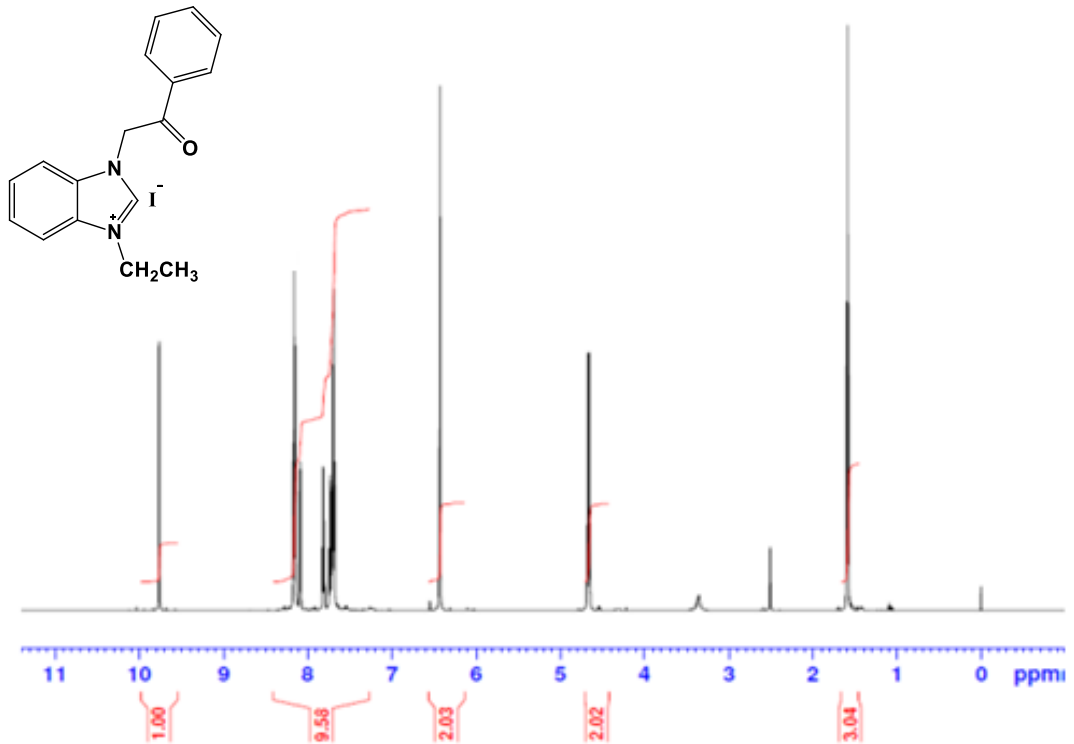
Şekil 4.18. 1-Metil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (6) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.7.1-Etil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (7) sentezi

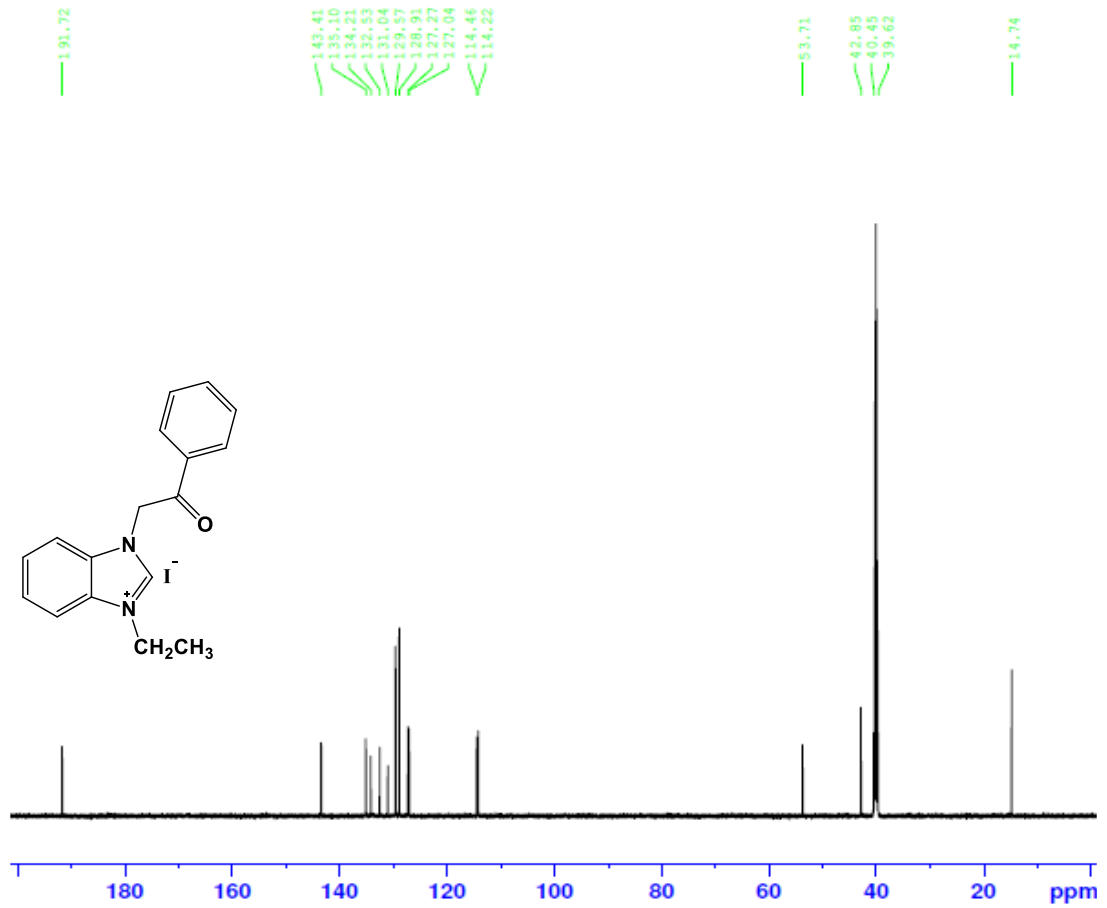
1-Etil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiği, 2-benzimidazol-1-feniletanon ile iyodoetan bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılmasıyla sentezlendi. şekil 4.19’da verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, metil protonlarına ait pik δ : 1.59 ppm’de triplet olarak görölmektedir. Metilen protonları 4.66 ppm’de quartet olarak görölmektedir. Karbonil karbonuna bağlı metilen protonları 6.43 ppm’de singlet olarak görölmektedir. Aromatik pikler δ : 7.68-7.75 ve 8.09-8.18 ppm aralığında multiplet olarak görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu konumundaki protona ait pik 9.77 ppm’de singlet olarak görölmektedir. δ : 2.5 ppm’de görölen çözücü DMSO piki görölmektedir.

şekil 4.20’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metil karbonu 14.74 ppm’de, metilen karbonu 40.45 ppm’de görölmektedir. Karbonil grubuna bağlı metilen karbonun ait pik 53.72 ppm’ de, görölmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 127.04, 127.2, 129.0, 129.6, 131.0, 132.5, 134.2, 135.1 ppm’de görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 144.1 ppm’de, karbonil karbonuna ait pik 191.7 ppm’de görölmektedir.

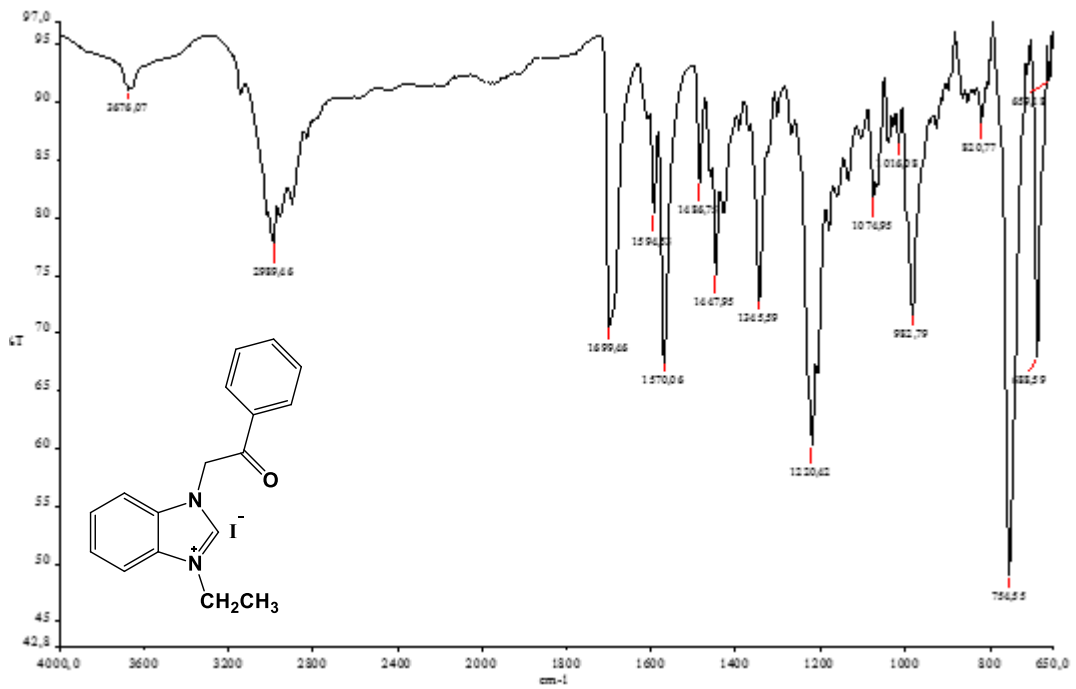
şekil 4.21’deki IR spektrumunda bağ titreşimleri $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1570 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$:1699 cm^{-1} olarak görölmektedir.



şekil 4.19. 1-Etil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.20. 1-Etil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



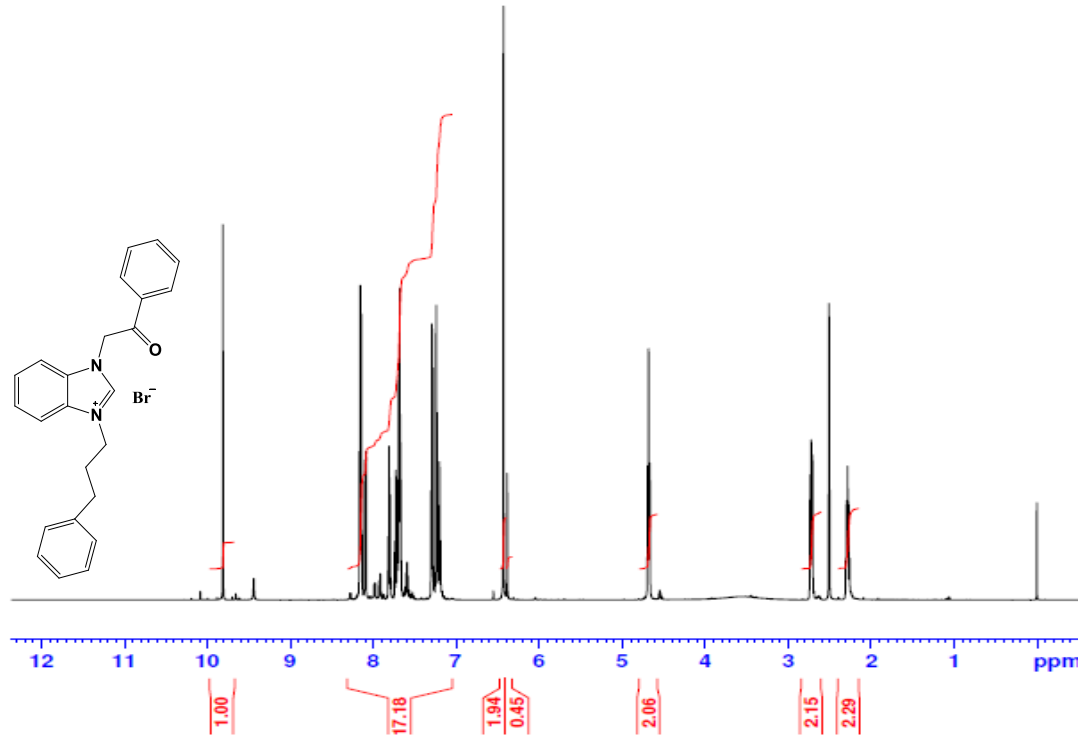
Şekil 4.21. 1-Etil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum iyodür (7) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.8. 3-(2-Okso-2-feniletıl)-1-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) sentezi

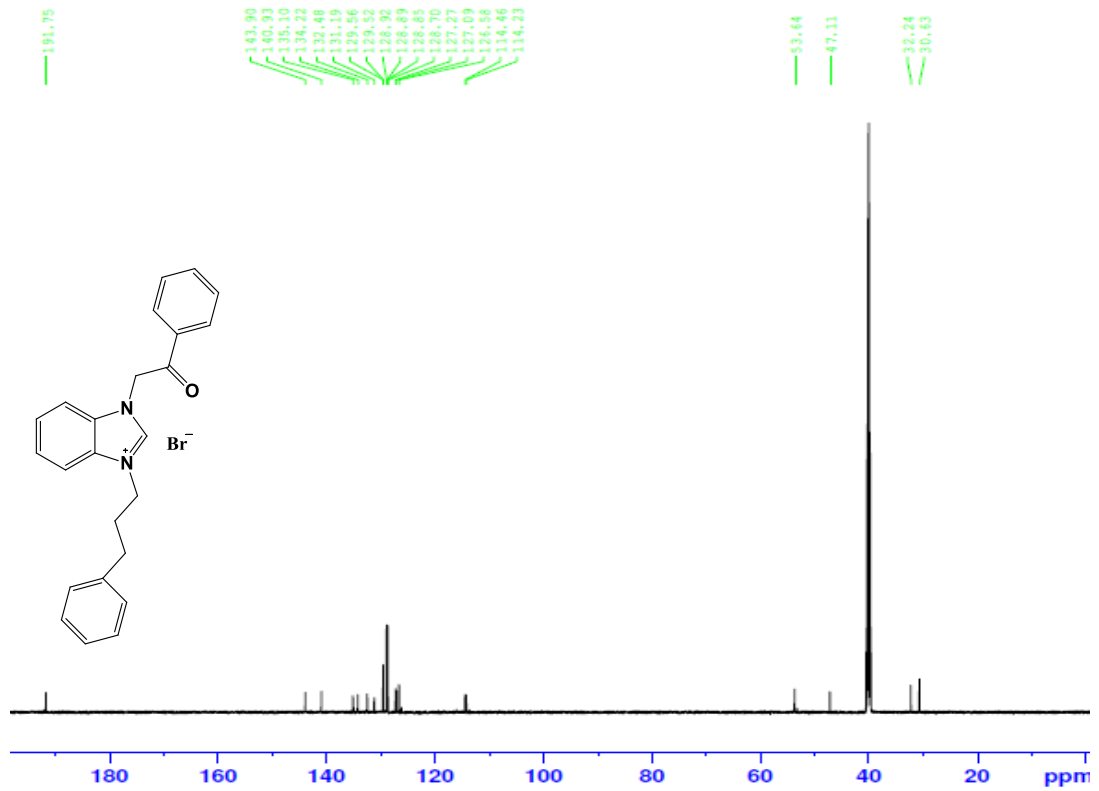
3-(2-Okso-2-feniletıl)-1-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (8) bileşiği, 2-benzimidazol-1-feniletanon ile 3-brompropilbenzen bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Şekil 4.22’de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, fenilpropile bağlı metilen protonlarına ait pikler δ : 2.36 ppm’de triplet, δ : 2.83 ppm’de quintet ve 4.66 ppm’de triplet olarak görölmektedir. Karbonil karbonuna bağlı metilen protonları 6.43 ppm’de singlet olarak görölmektedir. Aromatik pikler δ :7.68-7.75 ve 8.09-8.18 ppm aralığında multiplet olarak görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu konumundaki protona ait pik 9.77 ppm’de singlet olarak görölmektedir. δ : 2.5 ppm’de görölen çözücü DMSO piki görölmektedir.

Şekil 4.23’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasına bağlı metil karbonu 14.74 ppm’de, metilen karbonu 40.45 ppm’de görölmektedir. Karbonil karbonuna ait pik 53.72 ppm’ de, karbonil karbonuna ait pik 114.2 ppm ‘de görölmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.2, 114.5, 126.6, 127.1, 127.3, 128.7, 128.8, 128.9, 129.6, 131.2, 132.5, 134.2, 135.1, 140.9 ppm’de görölmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 143.9 ppm’de, karbonil karbonuna ait pik 191.7 ppm’de görölmektedir.

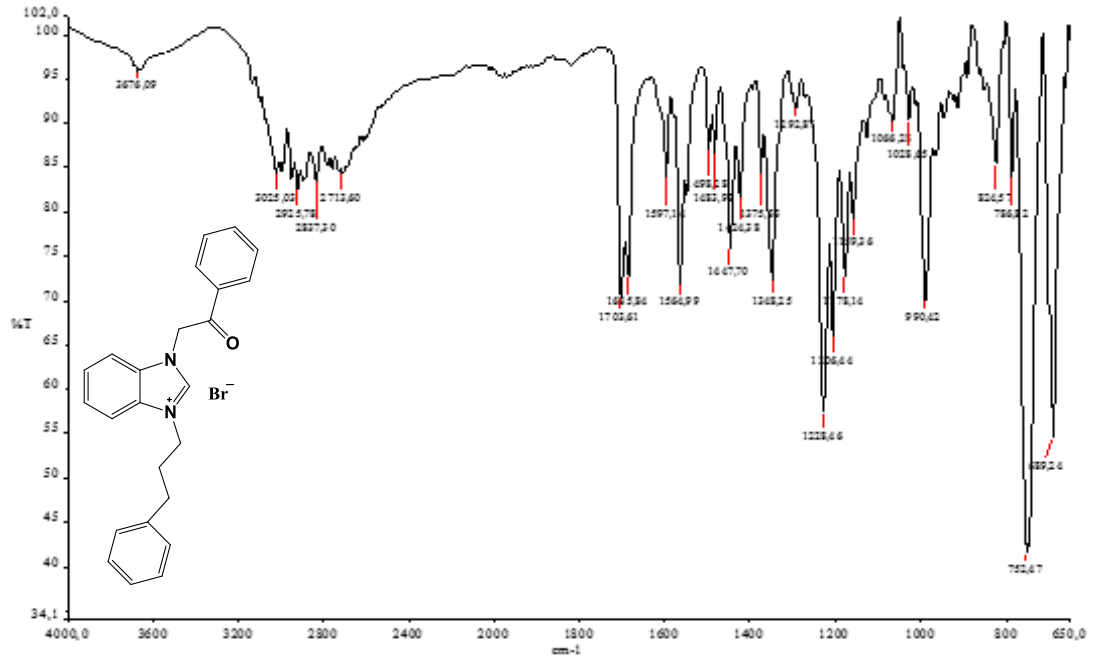
Şekil 4.24’deki IR spektrumunda bağ titreşimleri $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1564 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$:1703 cm^{-1} olarak görölmektedir.



Şekil 4.22. 3-(2-Okso-2-feniletıl)-1-(3-fenilpropıl)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.23. 3-(2-Okso-2-feniletıl)-1-(3-fenilpropıl)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



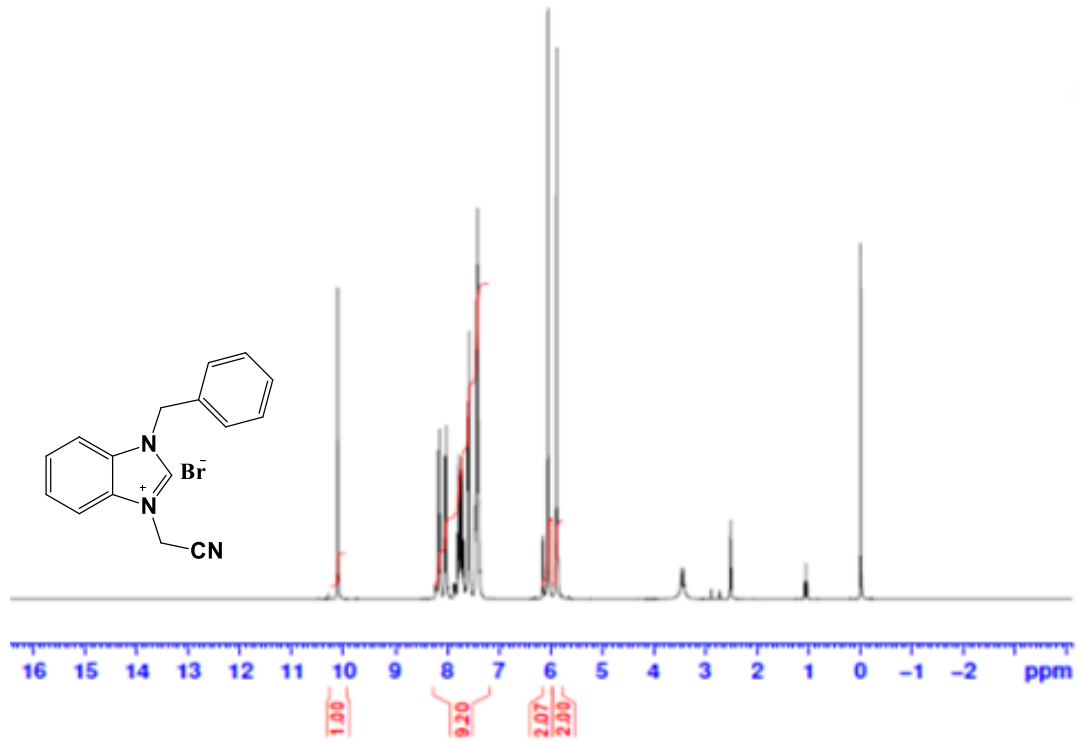
Şekil 4.24. 3-(2-Okso-2-feniletıl)-1-(3-fenilpropıl)benzimidazolyum bromür (8) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.9. 3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) sentezi

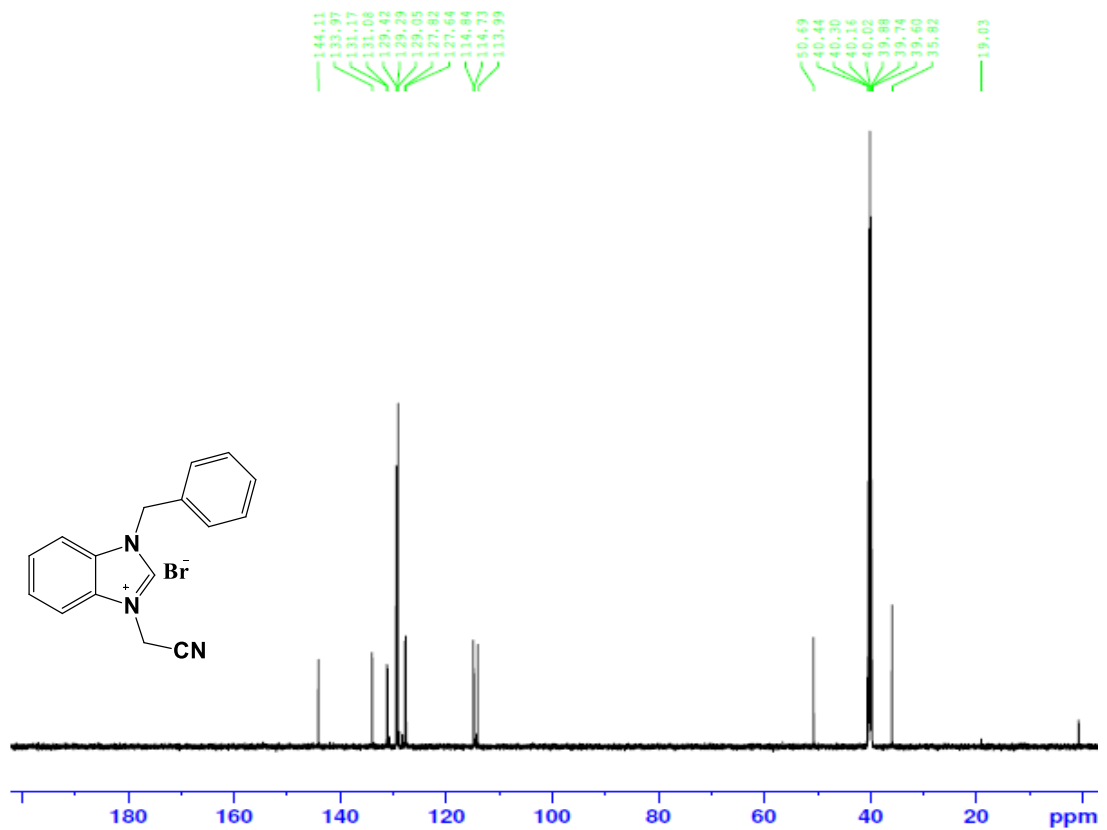
3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiği, 1-benzilbenzimidazol bileşiği ile bromasetonitril bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.25 ‘da verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzil grubuna ait metilen portonları δ : 5.88 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Nitrile bağlı metilen protonları δ : 6.14 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.31-8.16 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 10.12 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 spektumu incelendiğinde benzil karbonu 35.8 ppm’de, asetonitrile bağlı metilen karbonu 50.7 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler 114.7, 114.8, 127.6, 127.8, 129.0, 129.3, 129.4, 131.0, 131.2, 133.9 ppm’de görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik 144.1 ppm’de görülmektedir.

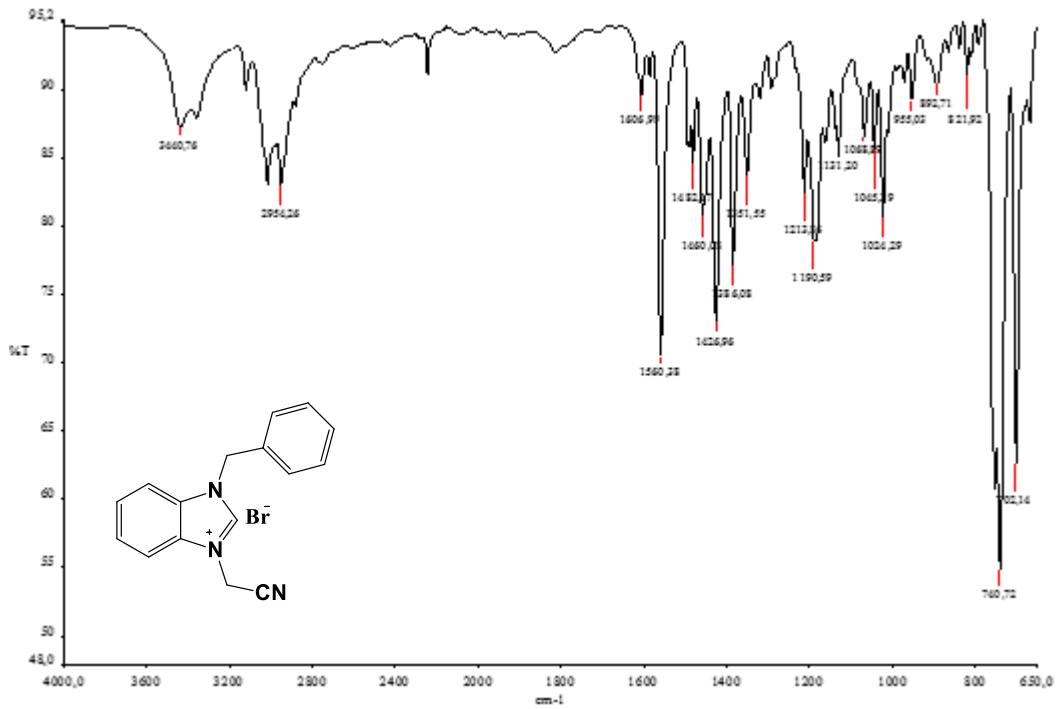
Şekil 4.27’deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1562 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2213 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.25. 3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu



Şekil 4.26. 3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (9) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu



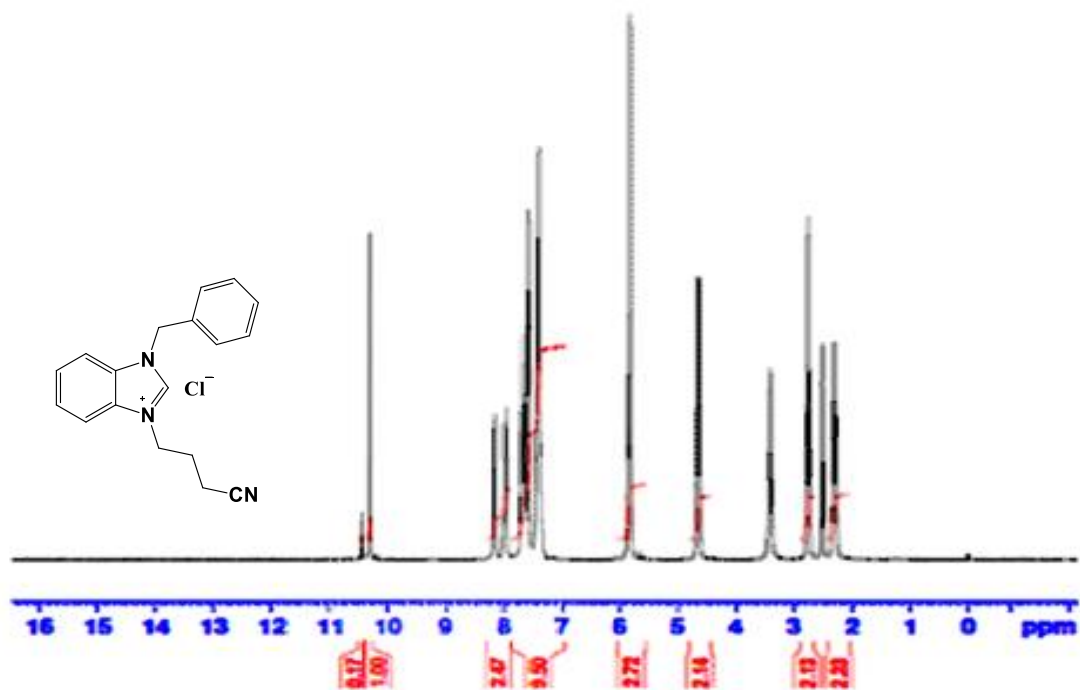
Şekil 4.27. 3-Benzil-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (**9**) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.10. 3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (**10**) sentezi

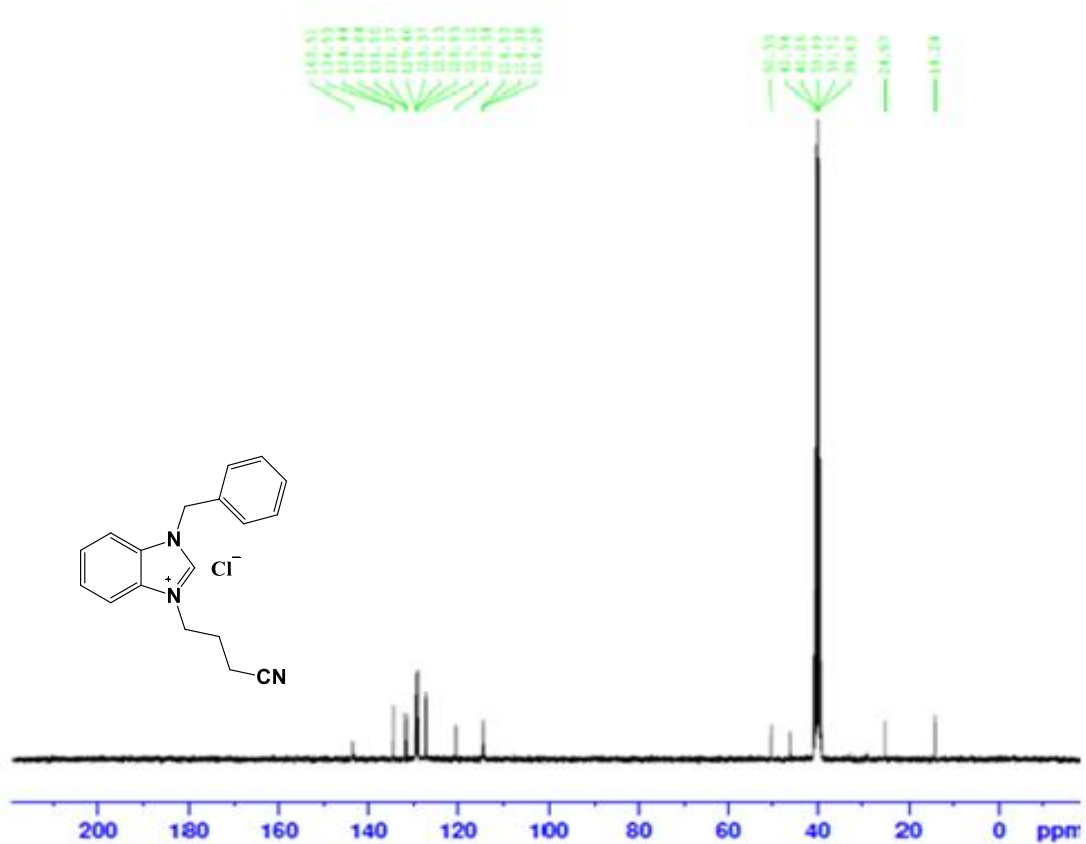
3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (**10**) bileşiği, 1-benzilbenzimidazol bileşiği ile 4-klorbütironitril bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.28’de verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzil grubuna ait metilen portonları δ : 5.82 ppm’de singlet, nitrile bağlı metilen protonları δ : 2.13 ppm’de quartet, δ : 2.75 ppm de triplet, δ : 4.64 ppm’de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.42-7.69 ve 7.95-8.18 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 10.31 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.4 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.29’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde metilen karbonları 14.2 ve 24.9 ppm’de ve nitril karbonu 50.3 ppm’de görülürken aromatik karbonlara ait pikler 114.3, 114.4, 120.3, 127.1, 128.8, 129.1, 129.4, 131.3, 131.8, 134.4 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 143.5 ppm’de görülmektedir.

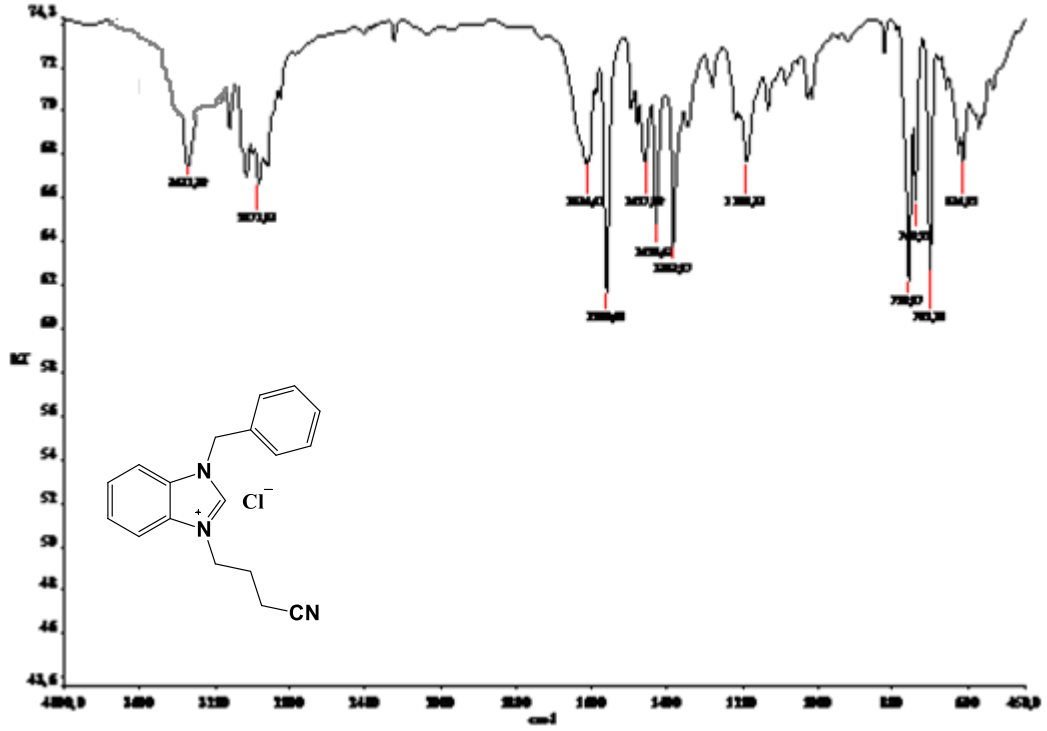
Şekil 4.30’daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1561 cm^{-1} de, nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2200 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.28. 3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.29. 3-Benzil-1-(3-siyanopropil)benzimidazolyum klorür (10) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



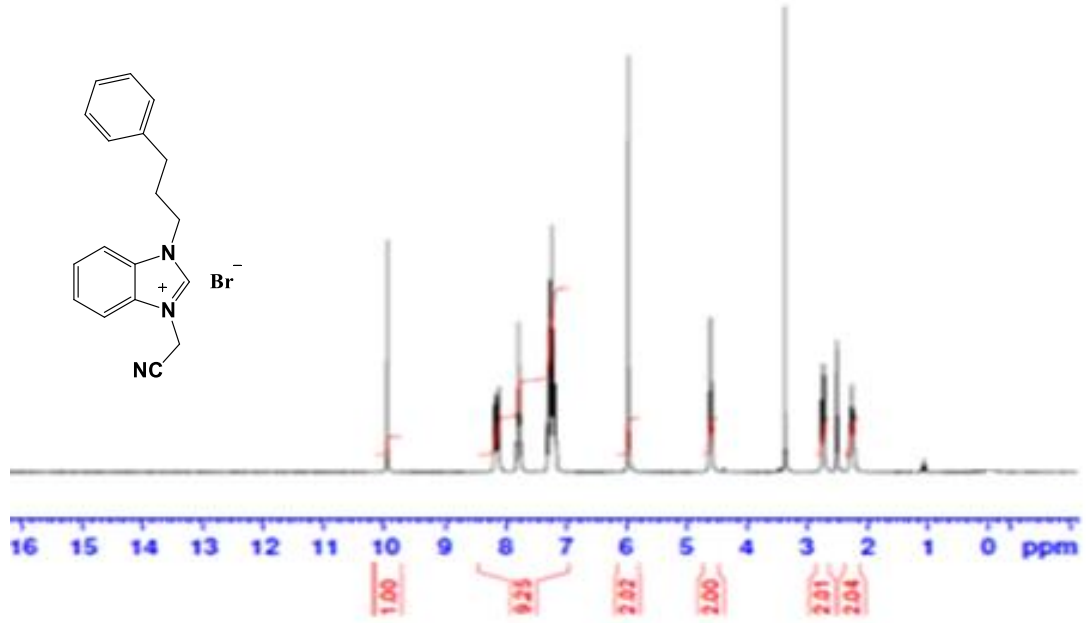
Şekil 4.30. 3-Benzil-1-(3-sianopropil)benzimidazolyum klorür (**10**) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.11. 1-Sianometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (**11**) sentezi

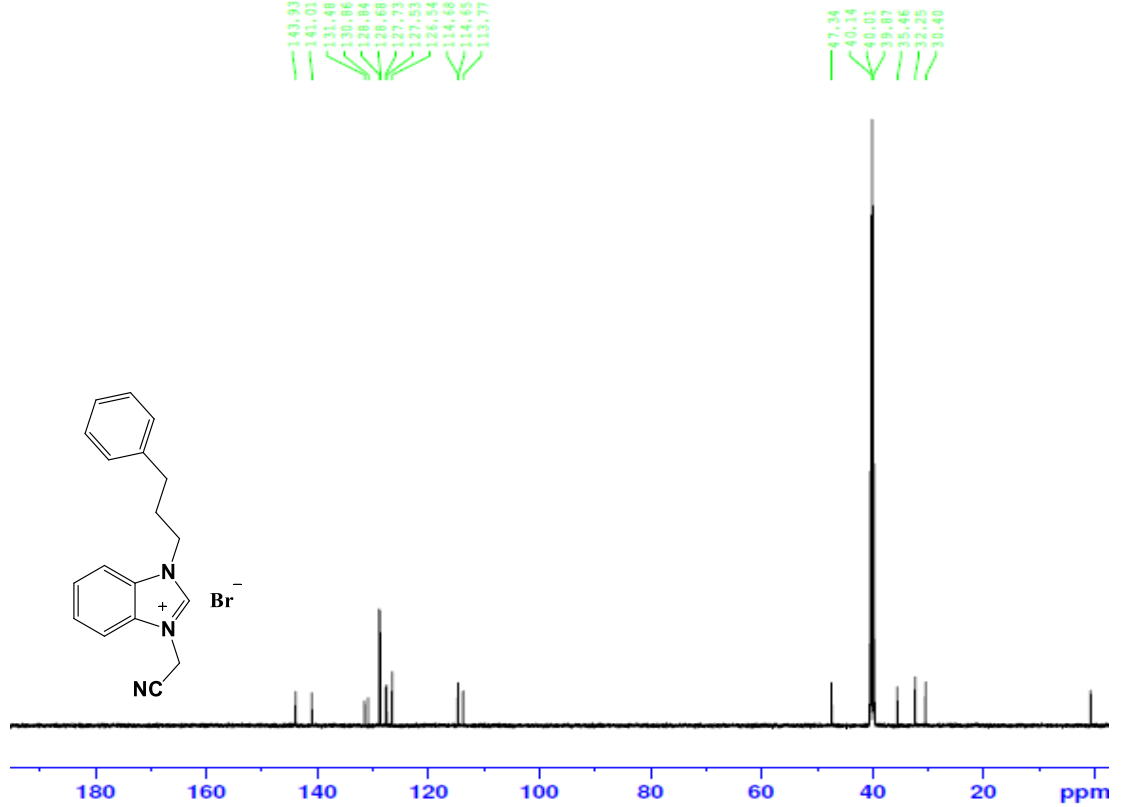
1-Sianometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (**11**) bileşiği, 1-(3-fenilpropilbenzoimidazol) bileşiği ile bromasetonitril bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.31’de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde fenil grubuna ait metilen portonları sırasıyla δ : 2.25 ppm’de quint olarak, δ : 2.74 ppm’de triplet, δ : 4.60 ppm’de triplet olarak görülmektedir. Asetonitrile bağlı metilen protonları δ : 5.96 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.19-7.31ppm ve δ : 7.74-7.82 ppm ile δ : 8.11-8.18 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.96 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.32’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde fenil grubuna bağlı metilen karbonları δ : 30.4 ve δ : 32.3 ppm’de ve δ : 47.3 ppmde, nitril karbonu δ : 35.5 ppm’de görülürken aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.6, 114.7, 126.5, 127.5, 127.7, 128.7, 128.8, 130.9, 131.5, 141.0 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise 143.9 ppm’de görülmektedir.

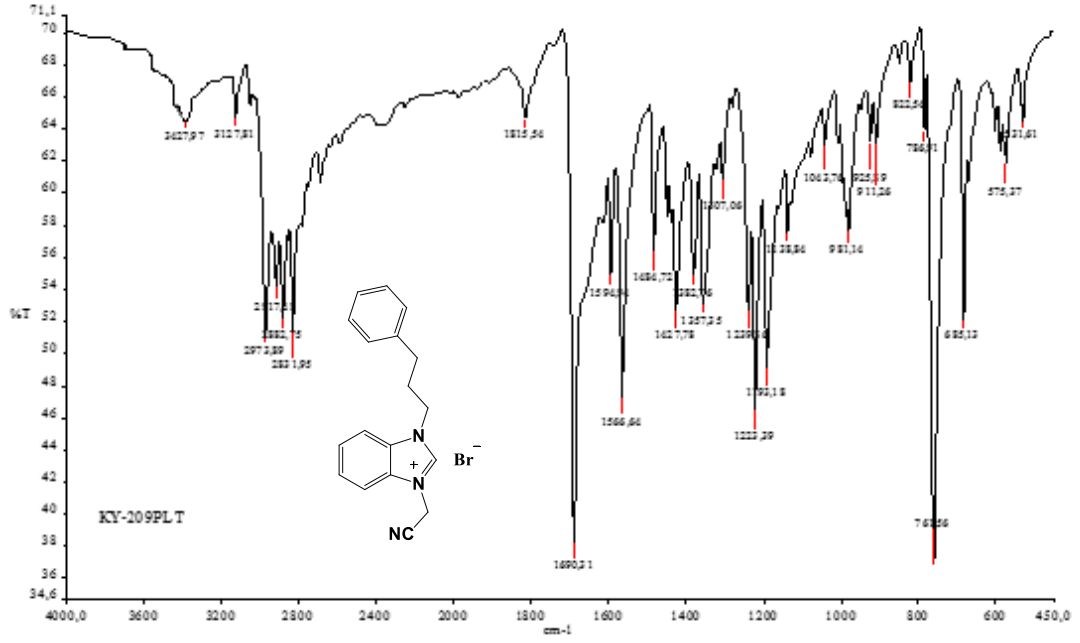
Şekil 4.33'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1499 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2200 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.31. 1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.32. 1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (11) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.33. 1-Siyanometil-3-(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür (**11**) bileşiğine ait IR spektrumu

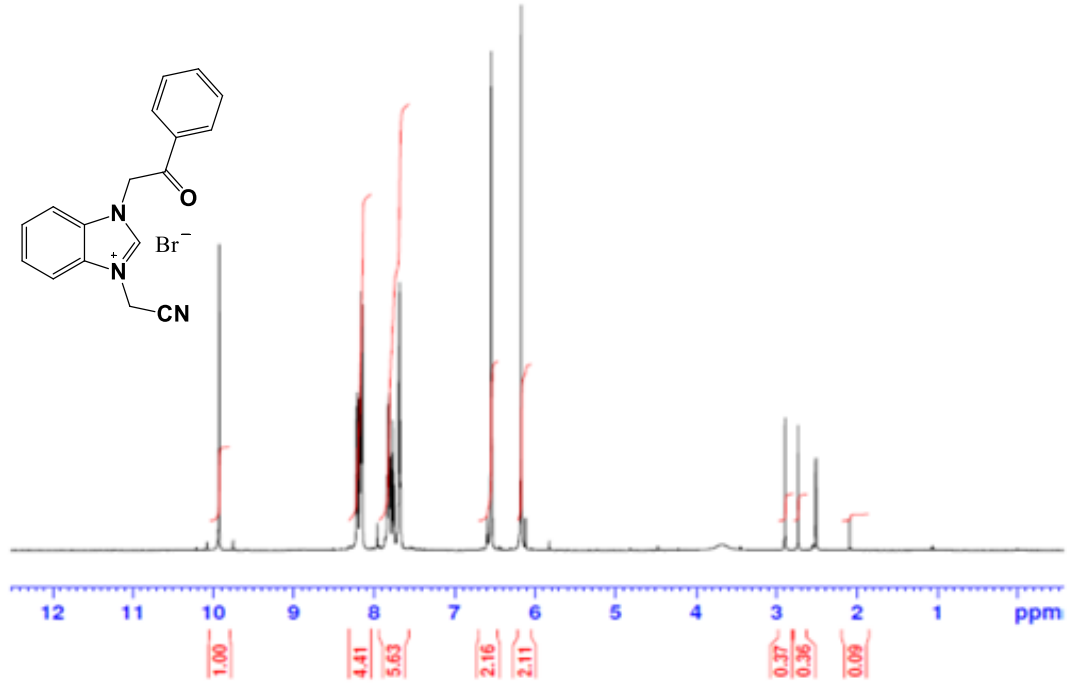
4.1.12. 1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür

(**12**) sentezi

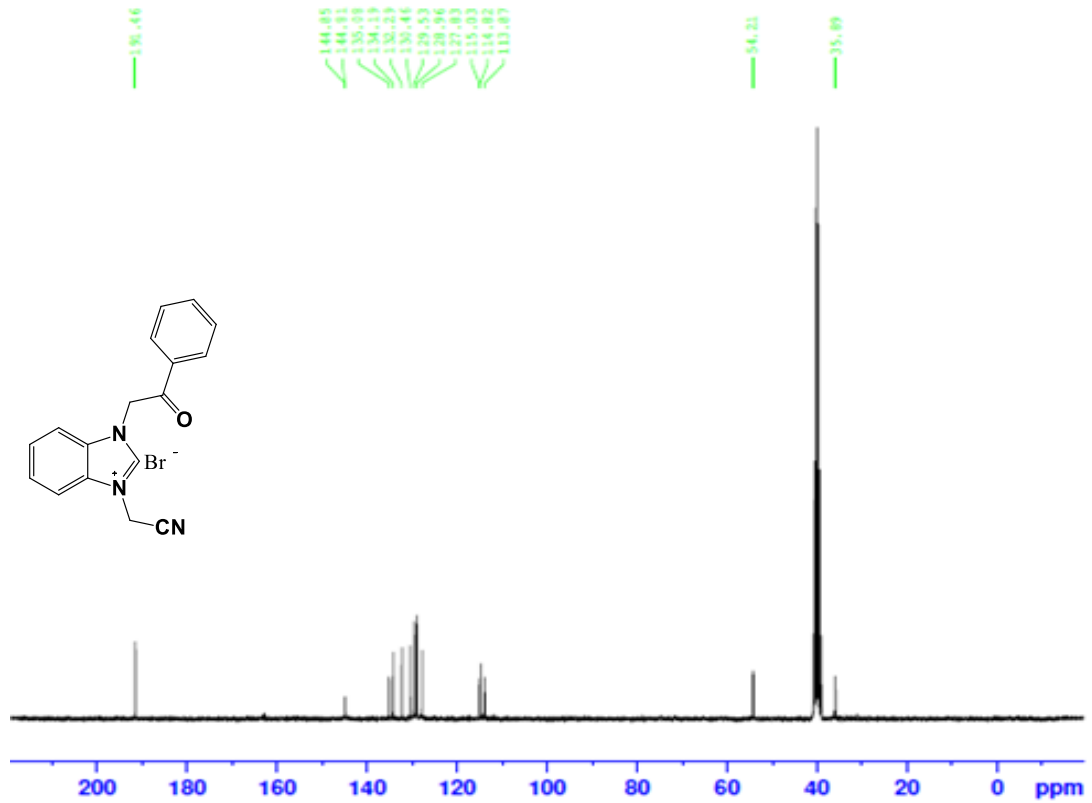
1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (**12**) bileşiği, 1-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazol ile bromasetonitril bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.34 ‘de verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde nitril grubuna ait metilen protonları sırasıyla δ : 6.11 ppm’de singlet olarak, karbonil grubuna bağlı metilen protonları δ : 6.55 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.67-7.84 ppm ve δ : 8.15-8.22 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.93 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.41 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.35’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde nitril grubuna bağlı metilen karbonu δ : 35.9 ppm’de ve karbonil grubunabbağlı metilen karbonu δ : 54.2 ppm de, nitril karbonu δ : 113.9 ppm’de görülürken aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.8, 115.0, 127.8, 129.0, 129.5, 130.5, 132.3, 134.2, 135.1, 144.8 ppm de görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 144.9 ppm’de görülmektedir. Karbonil karbonuna ait pik δ : 191.5 ppm’de görülmektedir.

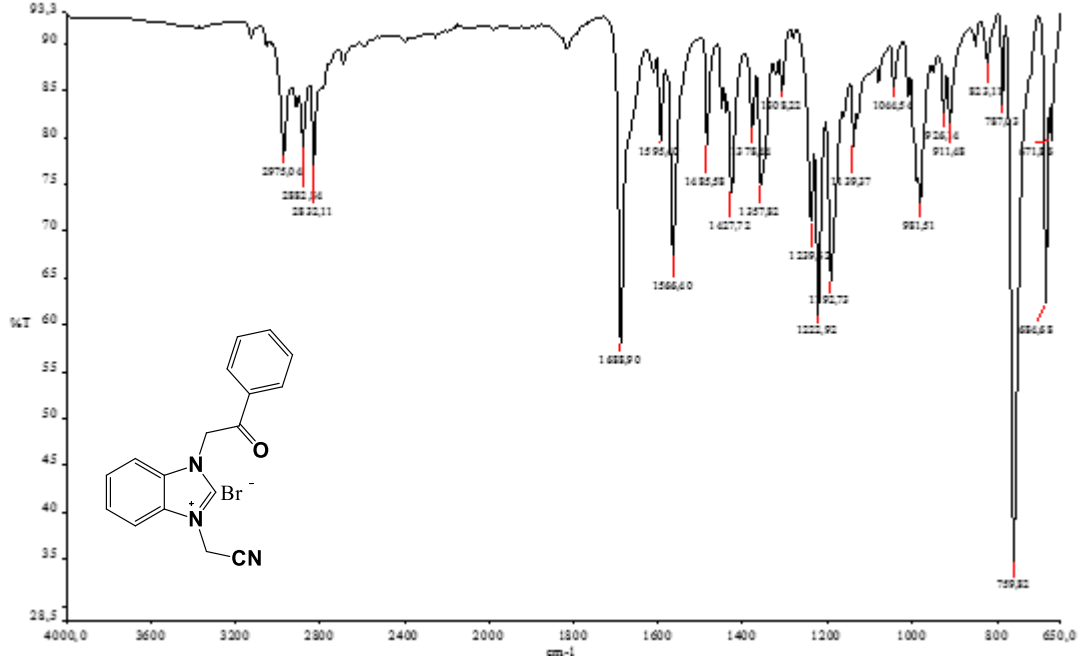
Şekil 4.36'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1566 cm^{-1} , karbonil bağ titreşimi $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1689 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2200 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.34. 1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.35. 1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzoimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



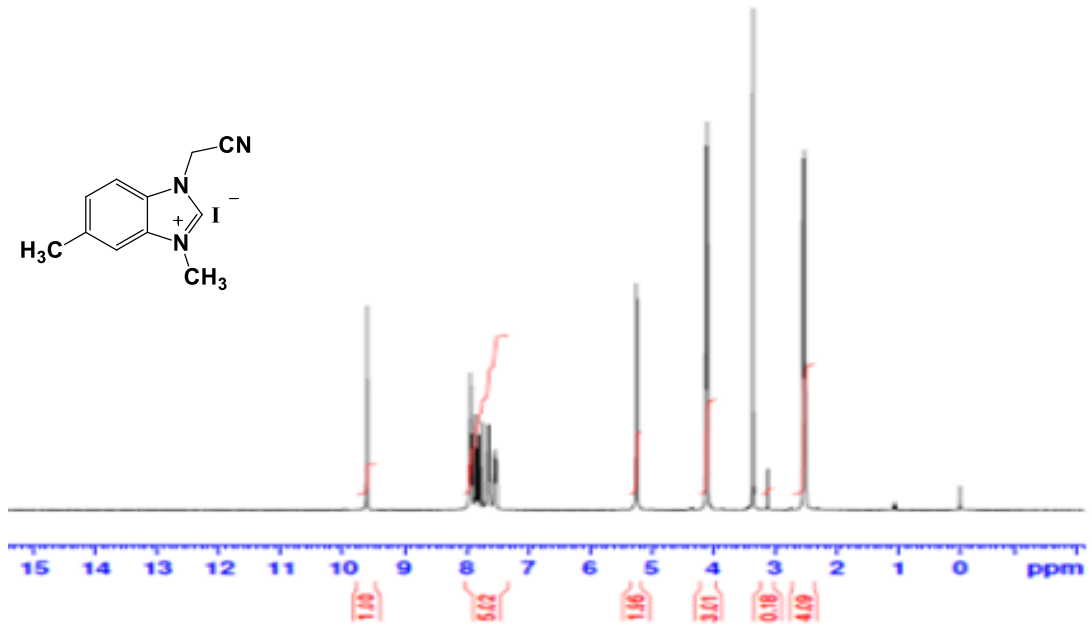
Şekil 4.36. 1-Siyanometil-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (12) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.13. 3-Siyanometil-1,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) sentezi

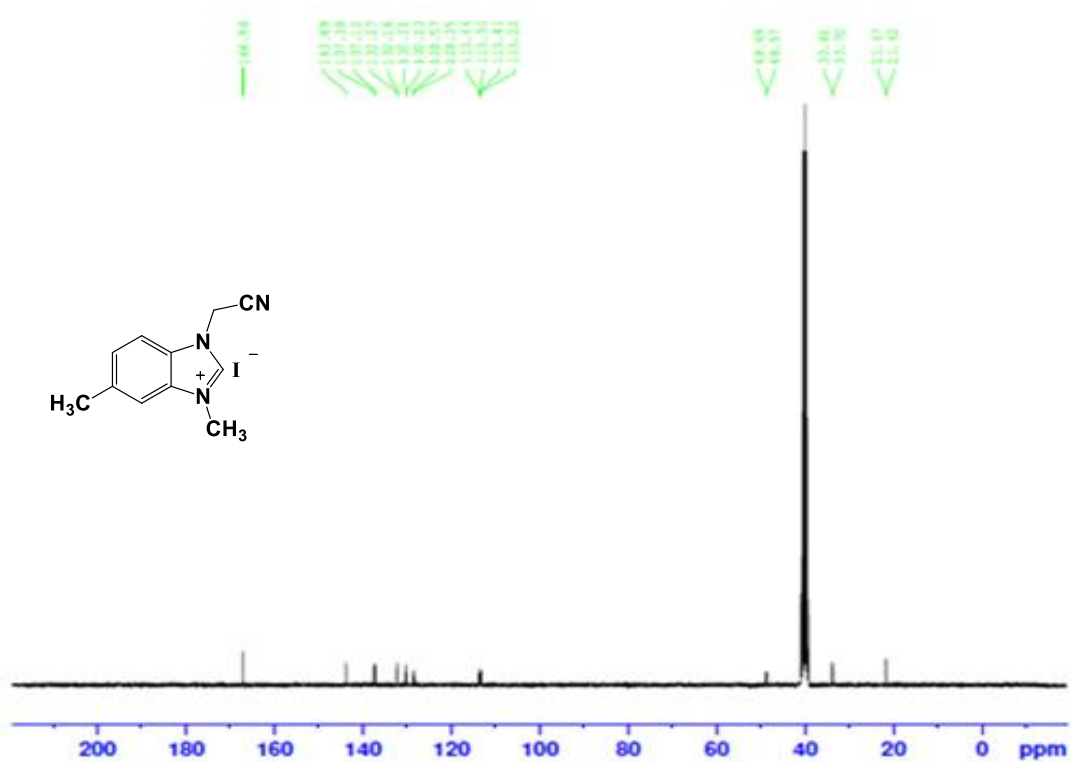
3-Siyanometil-1,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13), 1-siyanometil-5(6)-metilbenzimidazol bileşiği ile iyotmetanın mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.37 'de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolun 5 nolu karbonuna bağlı metil grubuna ait protonları sırasıyla δ : 2.52 ve 2.54 ppm'de singlet olarak, azota grubuna bağlı metil protonları δ : 4.09 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Benzimidazolun 1 konumuna bağlı metilen protonları δ : 5.23 ve 5.24 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.51-7.93 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.61 ppm'de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm'lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.38'daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolun 5 ve 6 konumuna bağlı metilen karbonları δ : 21.6 ve 21.7 ppm'de ve azota bağlı metilen karbonu δ : 33.8 ppm'de, nitrile bağlı metilen karbonu δ : 48.7 ppm'de görülürken nitril karbonu δ : 113.2 ve 113.4 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 113.5, 115.7, 128.4, 128.6, 130.1, 130.2, 132.2, 133.3, 137.1, 137.4 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 167 ppm'de görülmektedir.

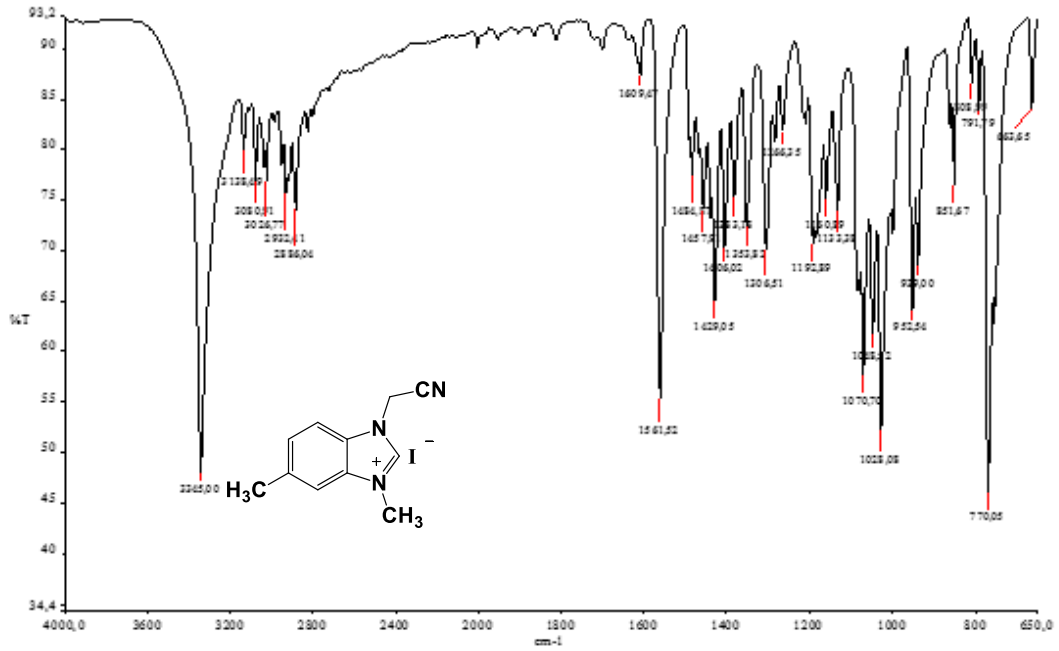
Şekil 4.39'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1558 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2201 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.37. 3-Siyanometil-1,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.38. 3-Siyanometil-1,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (13) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



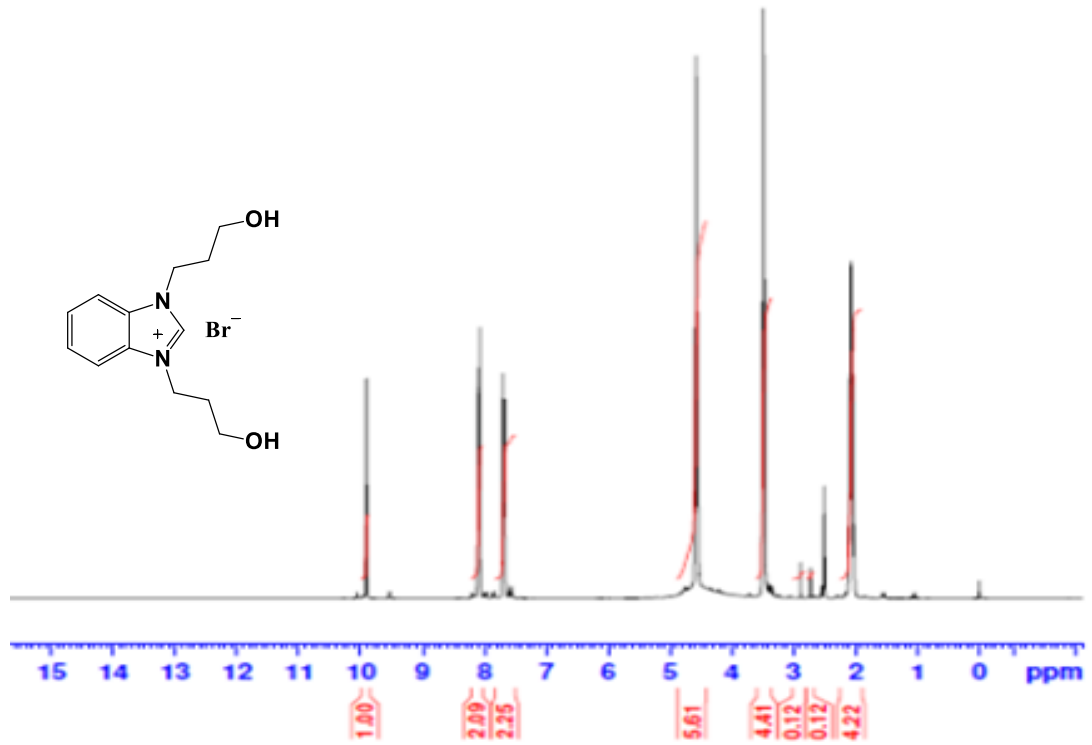
Şekil 4.39. 3-Siyanometil-1,6-dimetilbenzimidazolyum iyodür (**13**) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.14. 1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzoimidazolyum bromür (**14**) sentezi

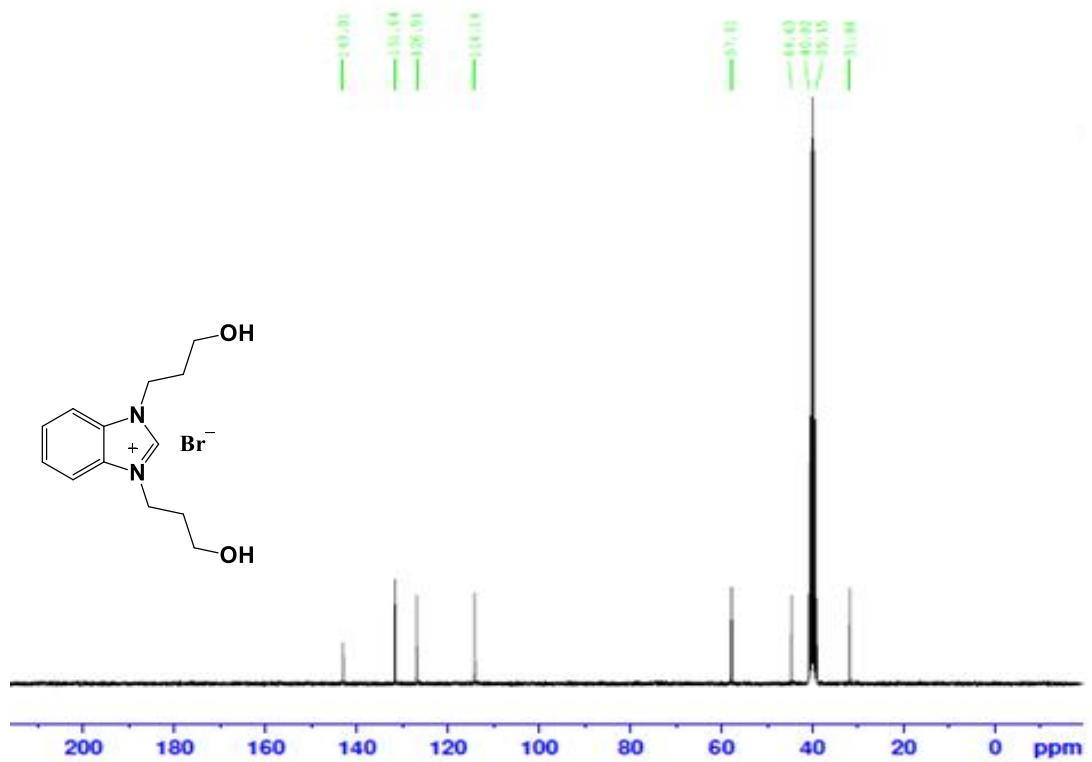
1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür bileşiği, 1-(3-hidroksipropil)benzimidazol ile 3-bromo-1-propanol bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.40’de verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazolün metilen grubuna ait protonları sırasıyla δ : 2.07 ppm’de quint olarak ve δ : 3.48 ppm’de triplet ve δ : 4.58 ppm’de triplet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.68-7.71 ppm’de ve δ : 8.08-8.11 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.91 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.4 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.41’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazolün 1 ve 3 konumuna bağlı metilen karbonları δ : 31.8 ve δ :21.7 ppm’de ve δ : 57.8 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.1, 126.9, 131.6 ppm’de görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 143 ppm’de görülmektedir.

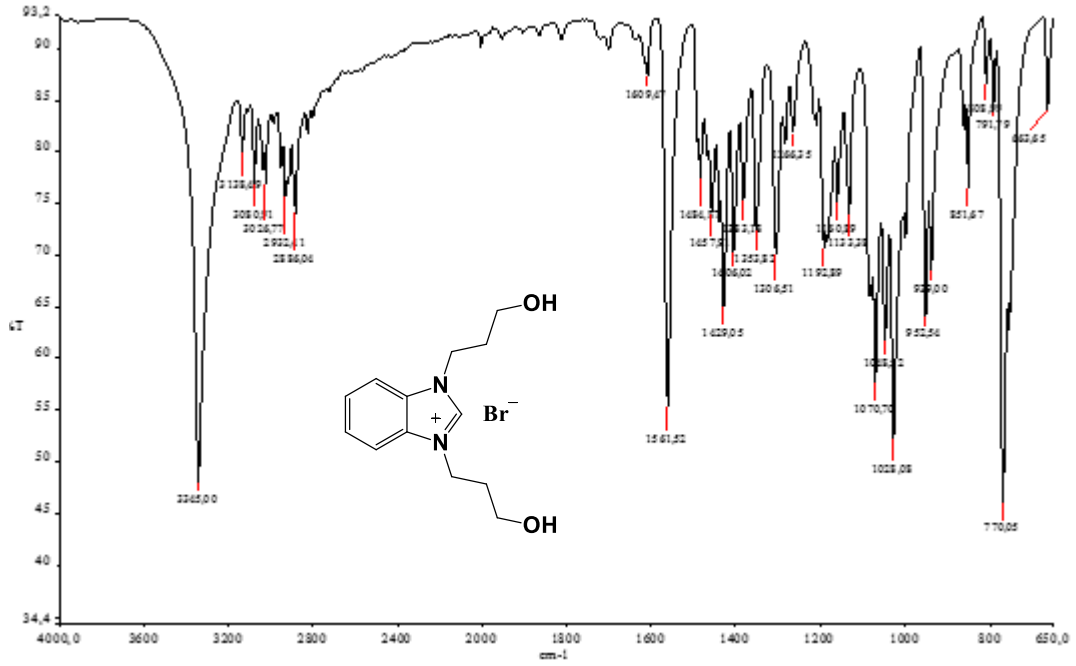
Şekil 4.42’deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1561 cm^{-1} , OH bağ titreşimi $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3345 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.40. 1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) bileşiğine ait ^1H spektrumu



Şekil 4.41. 1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (14) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



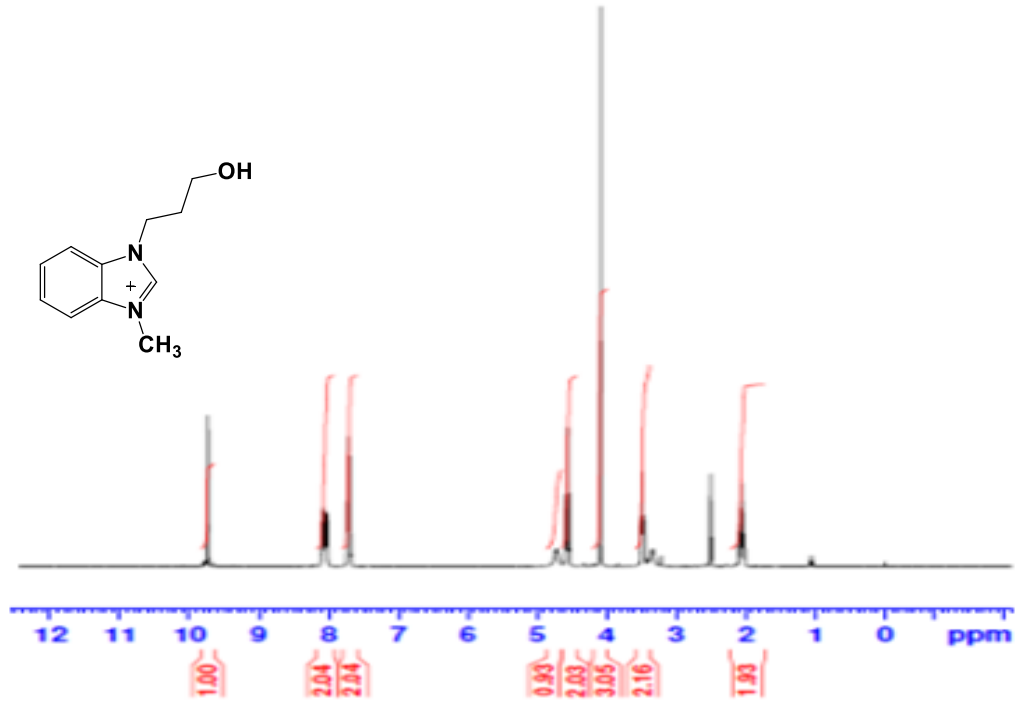
Şekil 4.42. 1,3-Bis(3-hidroksipropil)benzimidazolyum bromür (**14**) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.15. 1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (**15**) sentezi

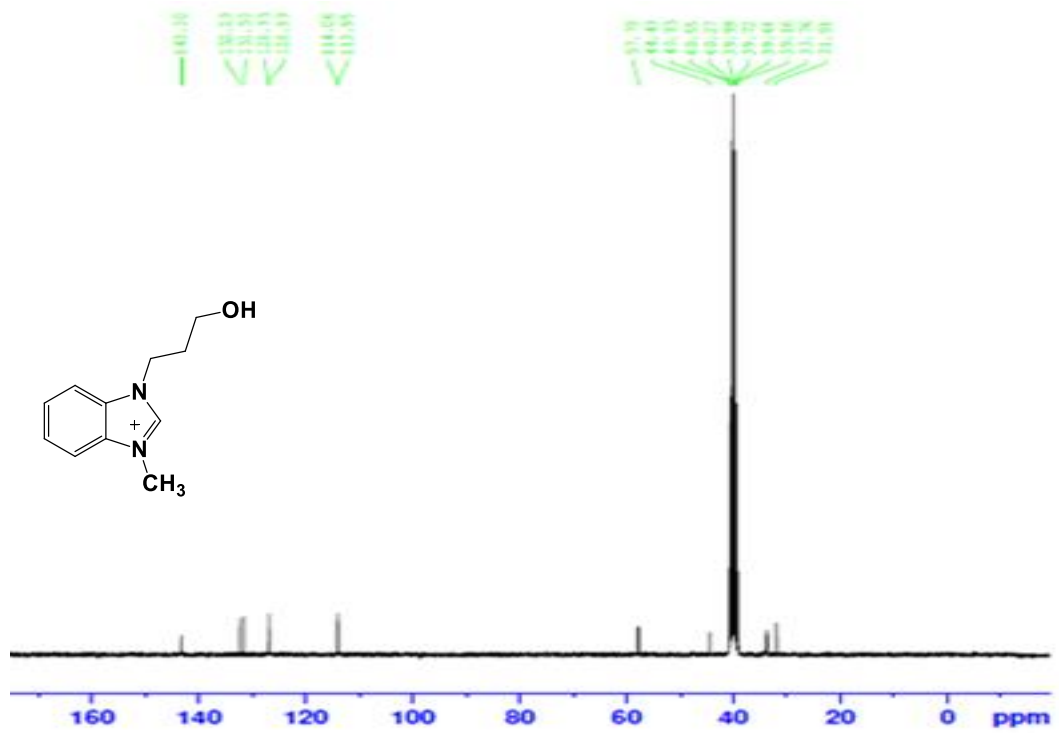
1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür bileşiği; 1-(3-hidroksipropil)benzimidazol ile iyotmetan bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.43’de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı metilen protonları sırasıyla δ : 2.06 ppm’de quintet olarak ve δ : 3.49 ppm’de triplet ve δ : 4.56 ppm’de triplet olarak görülmektedir. 3 Konumundaki metil protonları δ : 4.09 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Hidroksil grubuna ait pik δ : 4.74 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.69-7.72 ppm’de ve δ : 8.02-8.09 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlıprotona ait pik δ : 9.73 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.44’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı metilen karbonları δ : 31.9 ve δ : 33.8 ppm’de ve δ : 57.8 ppm’de görülmektedir. 3 Konumundaki metil karbonu δ : 44.5 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 113.9 114.4, 126.8, 126.9, 131.5, 132.3 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 143.3 ppm’de görülmektedir.

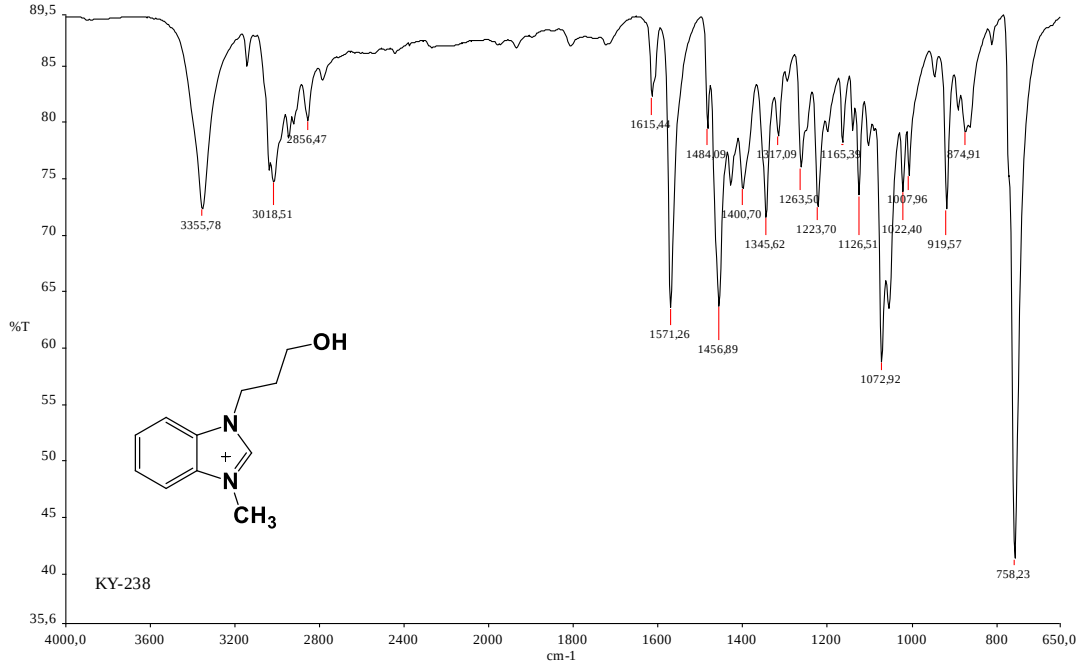
Şekil 4.45'deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1571 cm^{-1} olarak görülmektedir. OH bağ titreşimi $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3356 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.43. 1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.44. 1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzoimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



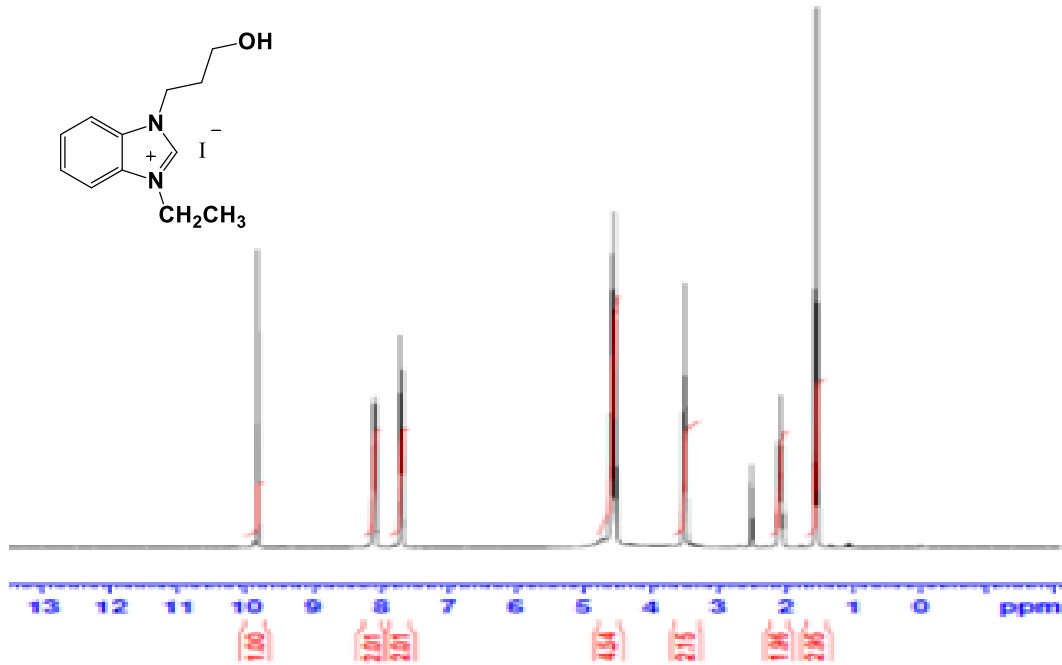
Şekil 4.45. 1-(3-Hidroksipropil)-3-metilbenzimidazolyum iyodür (15) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.16. 1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) sentezi

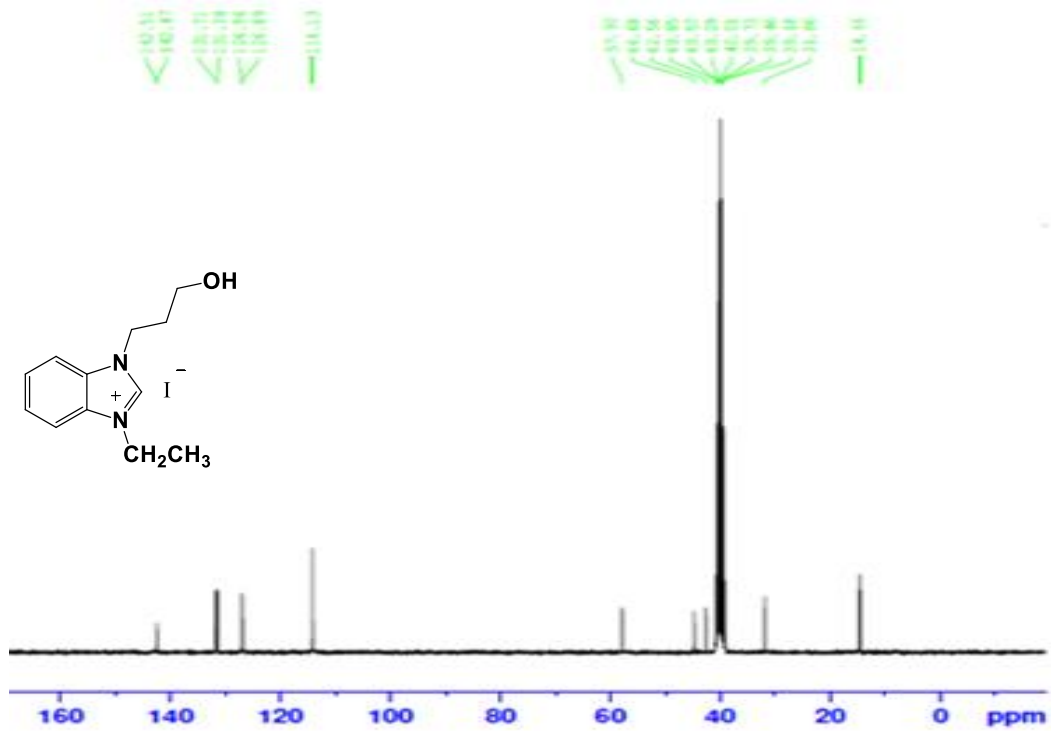
1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür bileşiği; 1-(3-hidroksipropil)benzimidazol ile iyotetan bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.46’da verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumundaki metil protonları δ : 1.55 ppm’de triplet olarak, metilen protonları δ : 2.01 ppm’de quintet olarak görülmektedir. 3 Konumundaki metilen protonları δ : 2.08 ppm’de quintet olarak ve δ : 3.50 ppm’de triplet olarak görülmektedir. Hidroksil grubuna ait pik δ : 4.74 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.68-7.73 ppm ve δ : 8.07-8.12 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.82 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.47’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı etil grubunun metil karbonu δ : 14.6 ppm’de, metilen karbonu δ : 42.6 ppm’de görülmektedir. 3 Konumundaki metilen karbonları sırasıyla δ : 31.8, 42.6 ve 57.9 ppm’lerde görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.1, 126.9, 127.0, 131.4, 131.7 ppm’lerde görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 142.5 ppm’de görülmektedir.

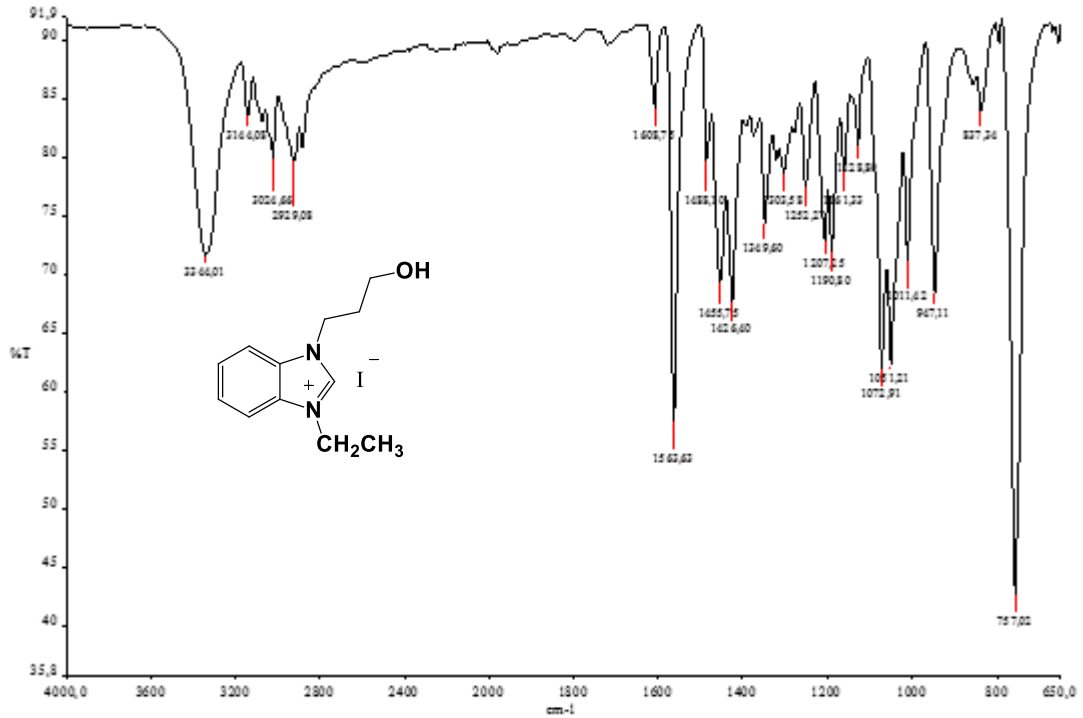
Şekil 4.48'deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1564 cm^{-1} , OH bağ titreşimi $\nu(\text{O}-\text{H})$: 3344 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.46. 1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.47. 1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (16) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



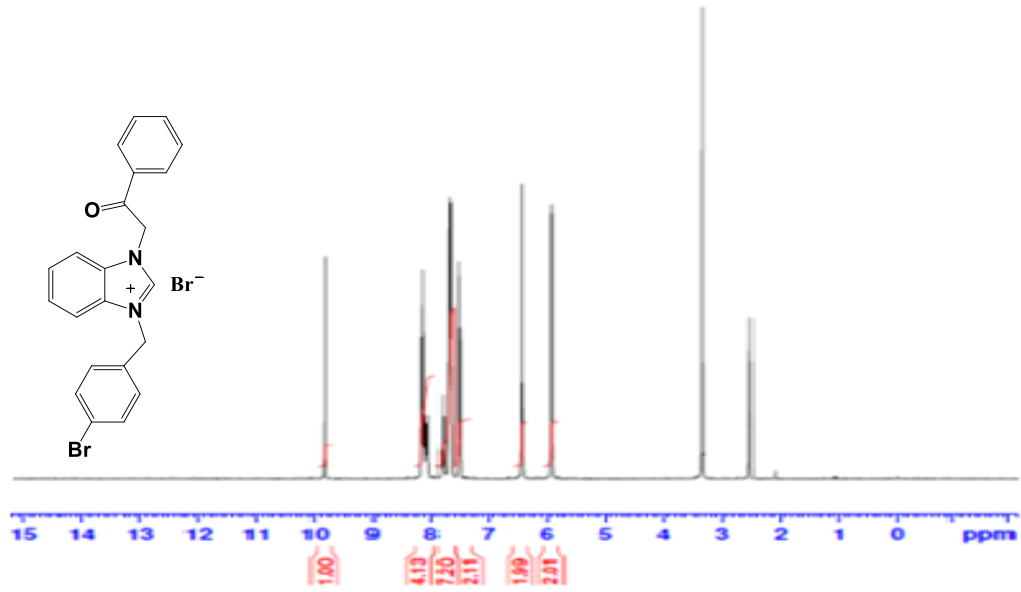
Şekil 4.48. 1-Etil-3-(3-hidroksipropil)benzimidazolyum iyodür (**16**) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.17. 1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (**17**) sentezi

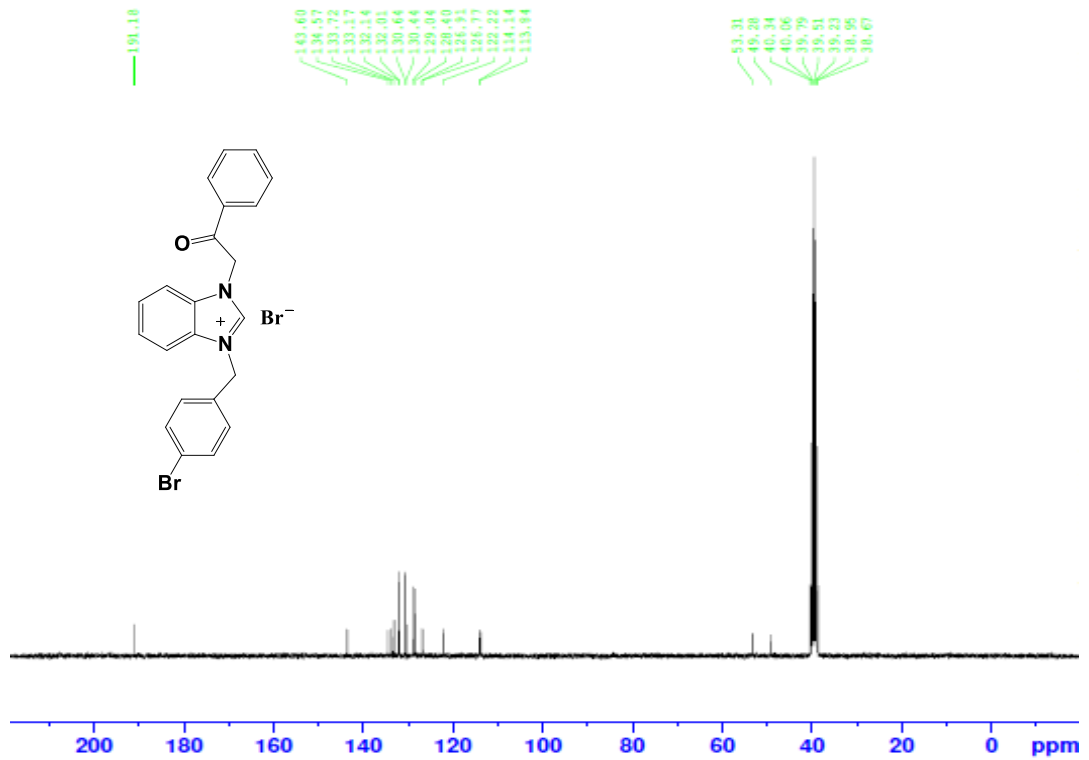
1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür bileşiği; 1-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazol ile 4-brombenzil bromür bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin şekil 4.49 'de verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı benzilprotonları δ : 5.91 ppm'de singlet olarak, karbonil grubuna bağlı metilen protonları δ : 6.44 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.51-7.83 ppm ve δ : 8.04-8.15 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 9.84 ppm'de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm'lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.50'daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı benzil karbonu δ : 49.3 ppm'de, karbonil grubuna bağlı metilen karbonu δ : 53.3 ppm'de görülmektedir. Karbonil karbonu δ : 191.2 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 113.8, 114.1, 122.2, 126.8, 126.9, 128.4, 129.0, 130.4, 130.6, 132.0, 132.1, 133.2, 133.7, 134.5 ppm bölgede görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 143.6 ppm'de görülmektedir.

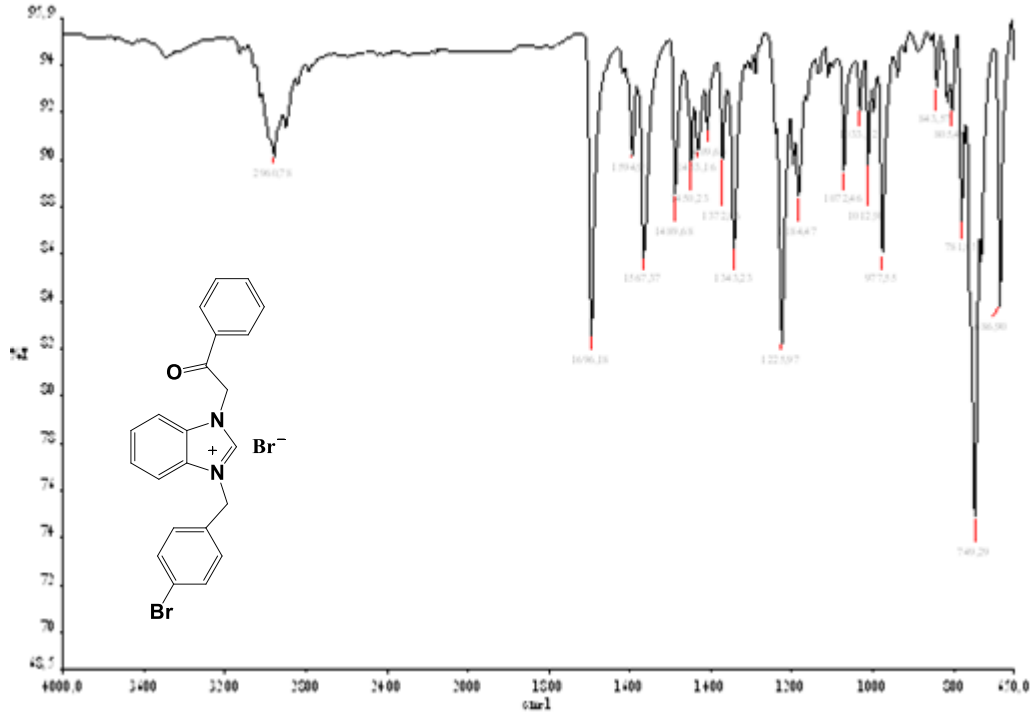
Şekil 4.51'deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1567 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1696 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.49. 1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.50. 1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



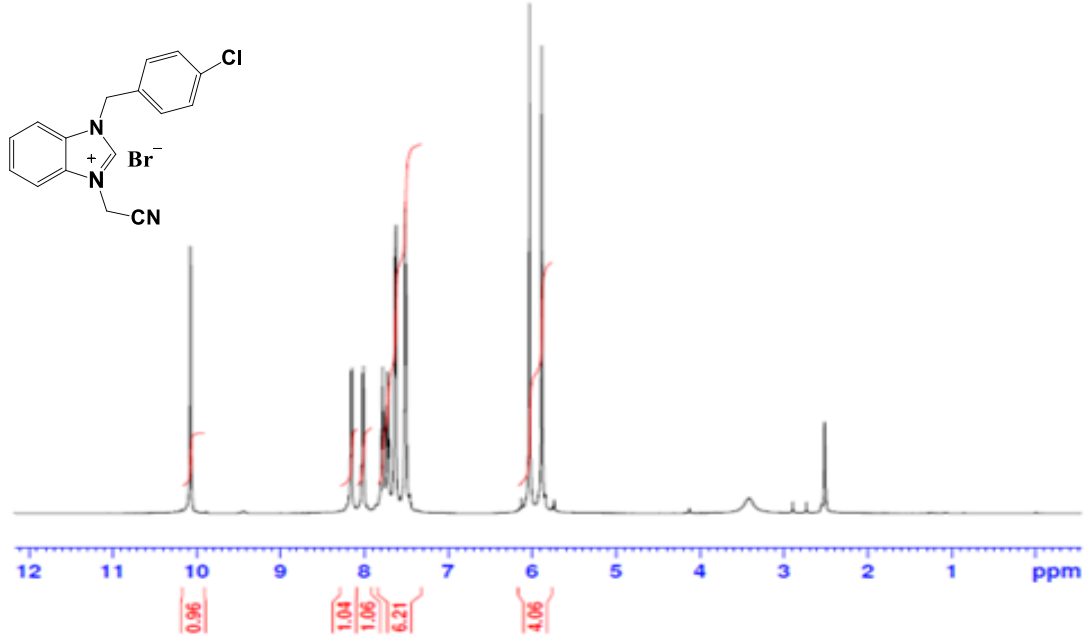
Şekil 4.51. 1-(4-Brombenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (17) bileşiğine ait IR spektrumu

4.1.18. 1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) sentezi

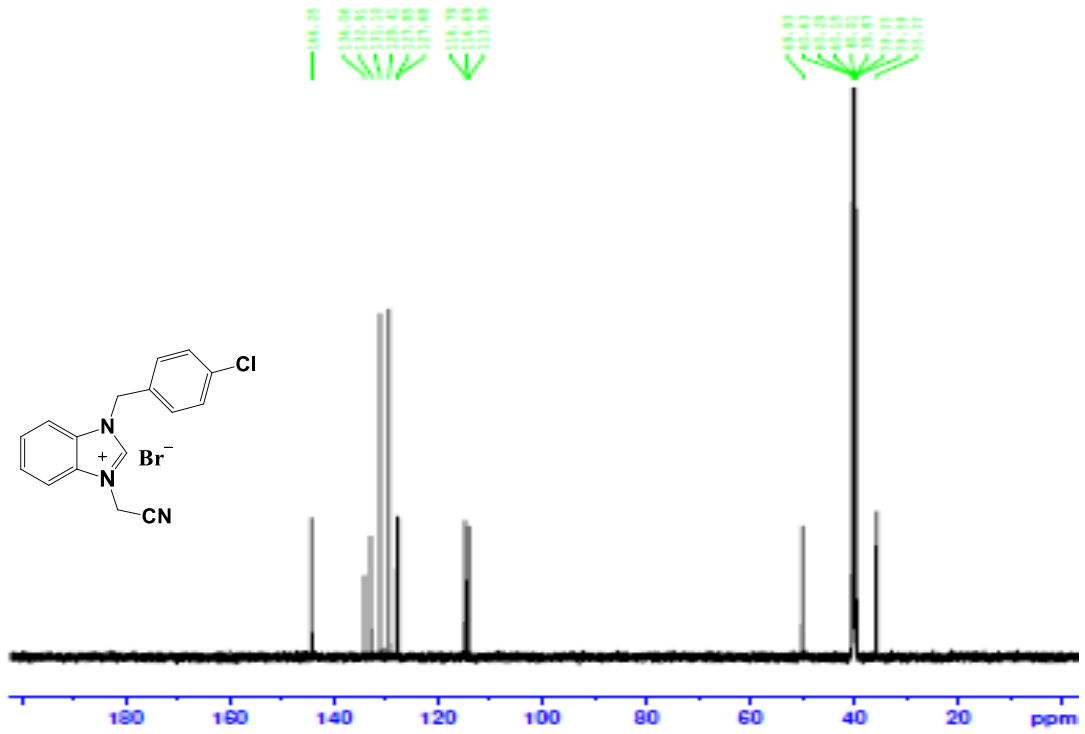
1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür bileşiği; 1-(4-klorbenzil)benzimidazol bileşiği ile bromasetonitril bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Bileşiğin Şekil 4.52’de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 3 konumuna bağlı metil protonları δ : 5.88 ppm’de singlet olarak, 1 konumuna bağlı benzil protonları δ : 6.03 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.51-7.63 ppm’de dublet ve δ : 7.72-7.78 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 10.07 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.5 ile 3.4 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.53’deki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 3 konumuna bağlı metilen karbonu δ : 35.8 ppm’de, 1 konumuna bağlı benzil karbonu δ : 49.9 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 113.9, 114.7, 127.7, 127.9, 129.4, 131.1, 132.9, 134.1 ppm’lerde görülmektedir. Nitril karbonu δ : 114.8 ppm’de, benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 144.3 ppm’de görülmektedir.

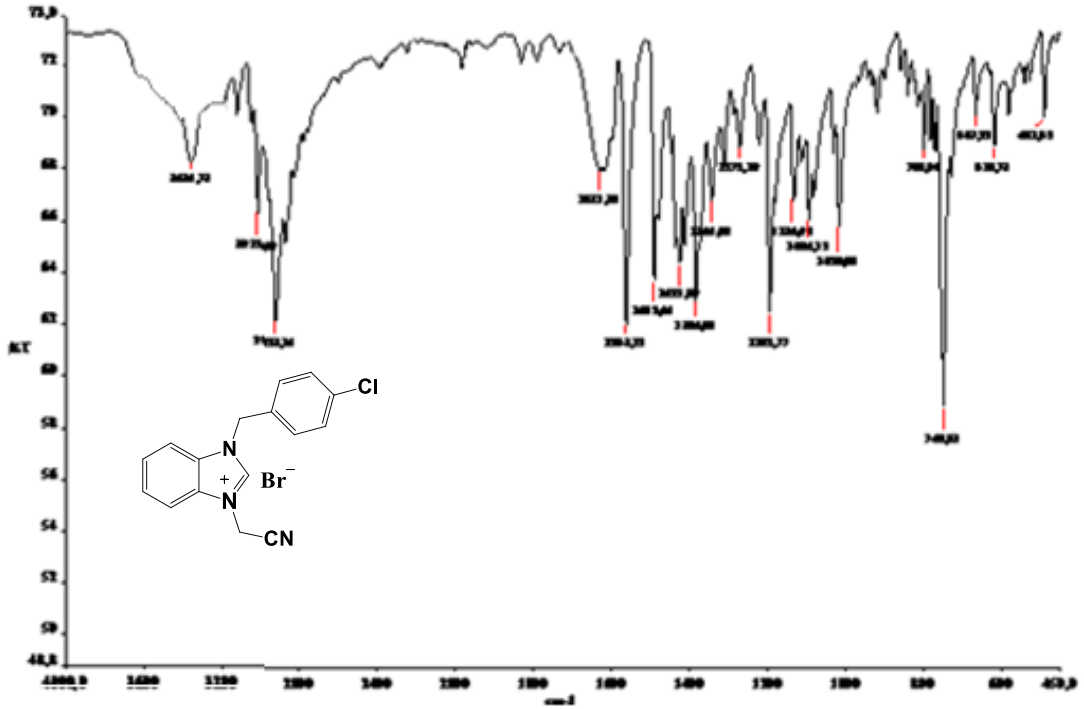
Şekil 4.54'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1562 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2260 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.52. 1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (**18**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.53. 1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (**18**) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.54. 1-(4-Klorbenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (18) bileşiğine ait IR spektrumu

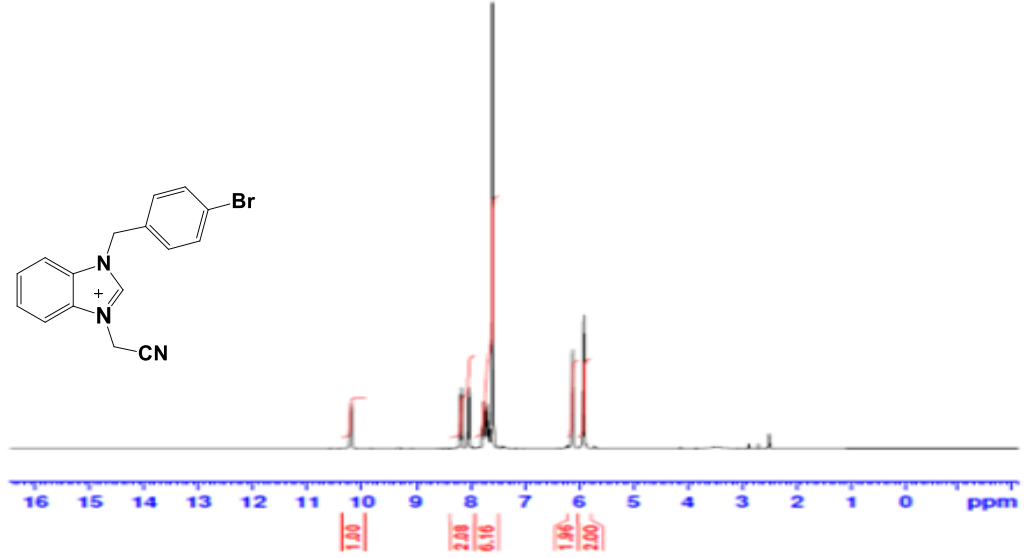
4.1.19. 1-(4-Brombenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) sentezi

1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür bileşiği; 1-(4-bromobenzil)benzimidazol bileşiği ile bromasetonitril bileşiğinin mikrodalga ışınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.55’de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 3 konumuna bağlı metilen protonları δ : 5.92 ppm’de singlet olarak, 1 konumuna bağlı benzil protonları δ : 6.12 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.60 ppm’de singlet ve δ : 7.66-7.78 ppm aralığında multiplet ve δ : 8.15 ppm’de dublet olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 10.19 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile 3.40 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

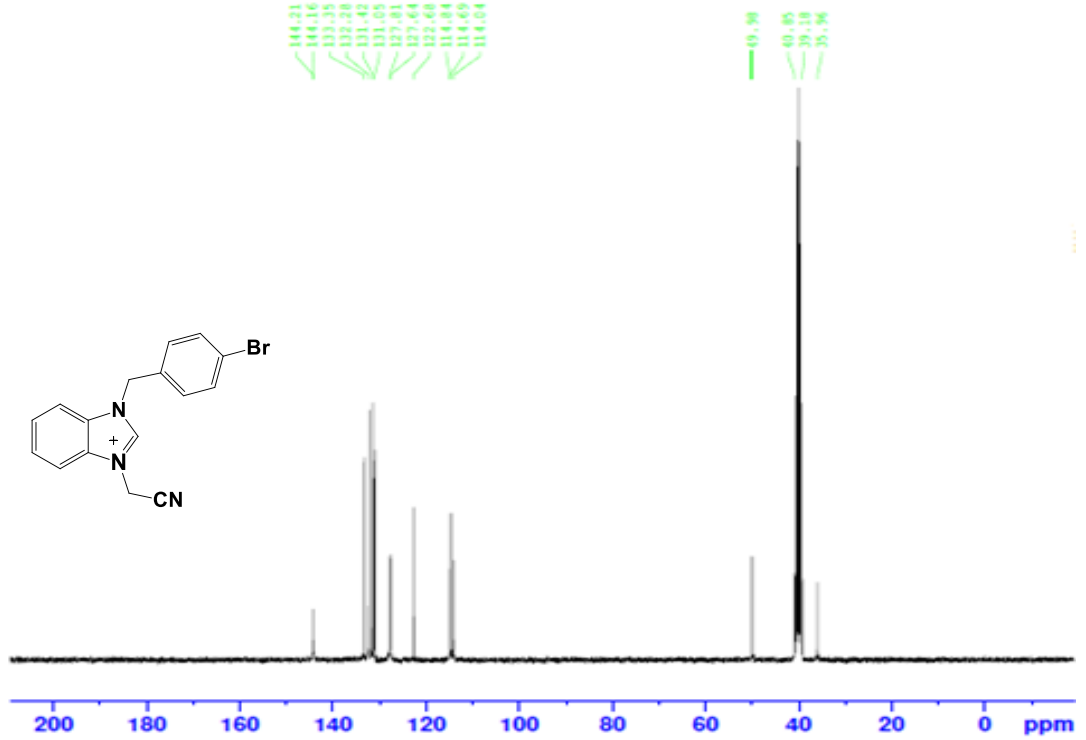
Şekil 4.56’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 3 konumuna bağlı metilen karbonu δ : 35.0 ppm de 1 konumuna bağlı benzil karbonu δ : 50.0 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.0, 114, 122.7, 127.6, 127.8, 131.0, 131.4, 132.3, 133.4, 144.1 ppm’lerde görülmektedir. Nitril karbonu

δ : 114.8 ppm de görülmektedir. Benimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 144.2 ppm de görülmektedir.

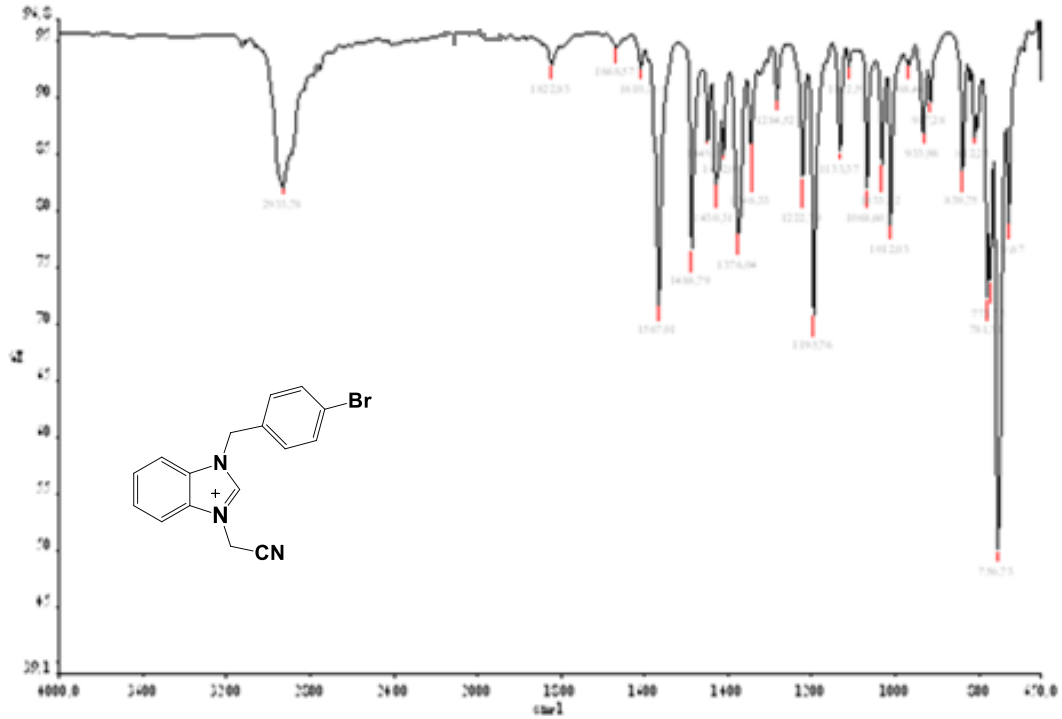
Şekil 4.57'deki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1567 cm^{-1} , nitril bağ titreşimi $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2200 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.55. 1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.56. 1-(4-Bromobenzil)-3-siyanometilbenzimidazolyum bromür (19) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.57. 3-(4-Bromobenzil)-1-siyanometilbenzimidazolyum bromür (**19**) bileşiğine ait IR spektrumu

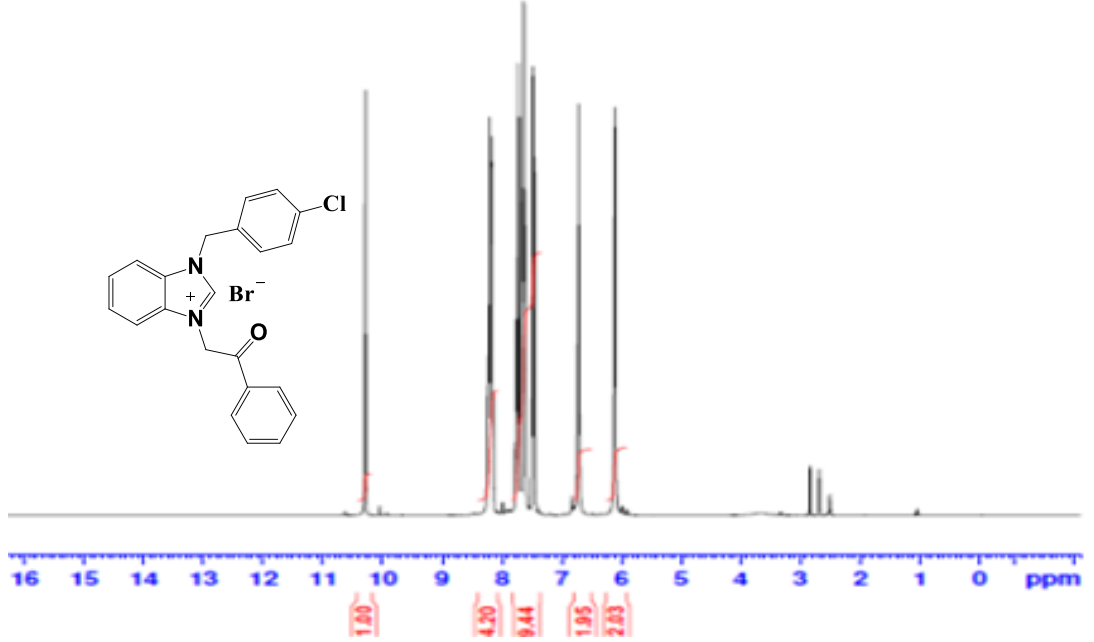
4.1.20. 1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (**20**) sentezi

1-(4-Klorbenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür bileşiği; 1-(4-klorbenzil)benzimidazol bileşiği ile 2-bromasetofenon bileşiğinin mikrodalga ısınlama altında ısıtılması sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşiğin Şekil 4.58’de verilen ^1H NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı benzil protonları δ : 6.11 ppm’de singlet olarak, karbonil grubuna bağlı metilen protonları δ : 6.72 ppm’de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ : 7.46-7.76 ppm ve δ : 8.17-8.23 ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna bağlı protona ait pik δ : 10.29 ppm’de singlet olarak görülmektedir. δ : 2.51 ile δ : 3.40 ppm’lerde görülen pikler ise çözücü DMSO ile içindeki sudan kaynaklanmaktadır.

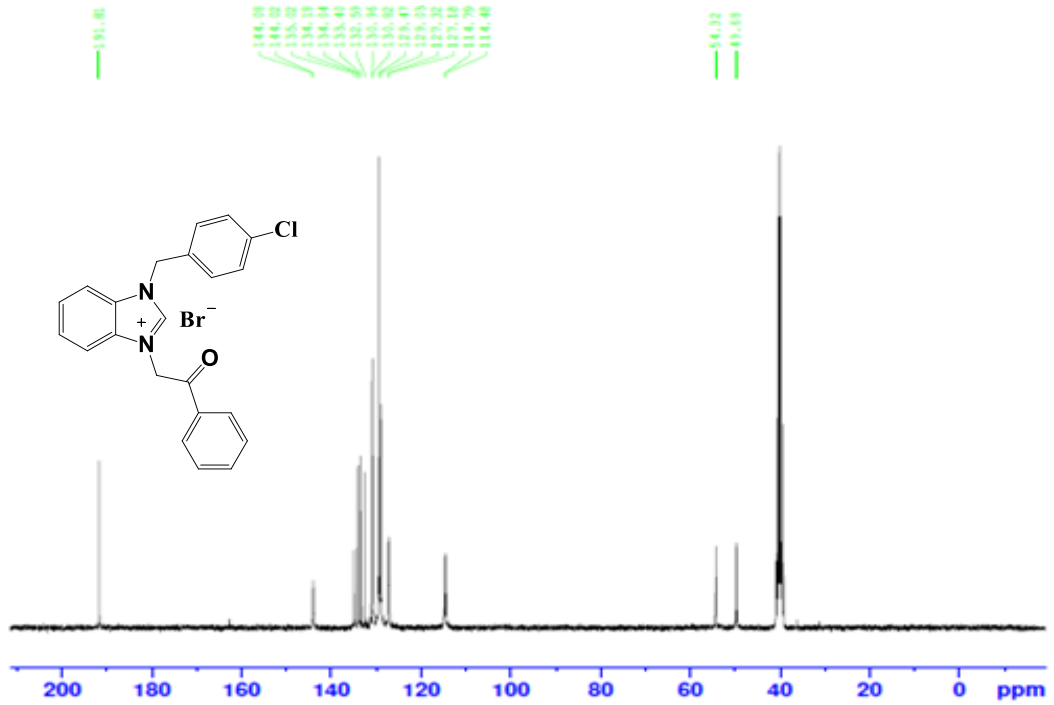
Şekil 4.59’daki $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR spektumu incelendiğinde benzimidazolün 1 konumuna bağlı benzil karbonu δ : 49.7 ppm’de, karbonil grubuna bağlı metilen karbonu δ : 54.3 ppm’de görülmektedir. Karbonil karbonu δ : 191.8 ppm’de görülmektedir. Aromatik karbonlara ait pikler δ : 114.5, 114.8, 127.2, 127.3, 129.0,

129.5, 131.0, 132.6, 133.4, 134.0, 134.2, 135.0, 144.0 ppm'lerde görülmektedir. Benzimidazolün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ : 144.1 ppm'de görülmektedir.

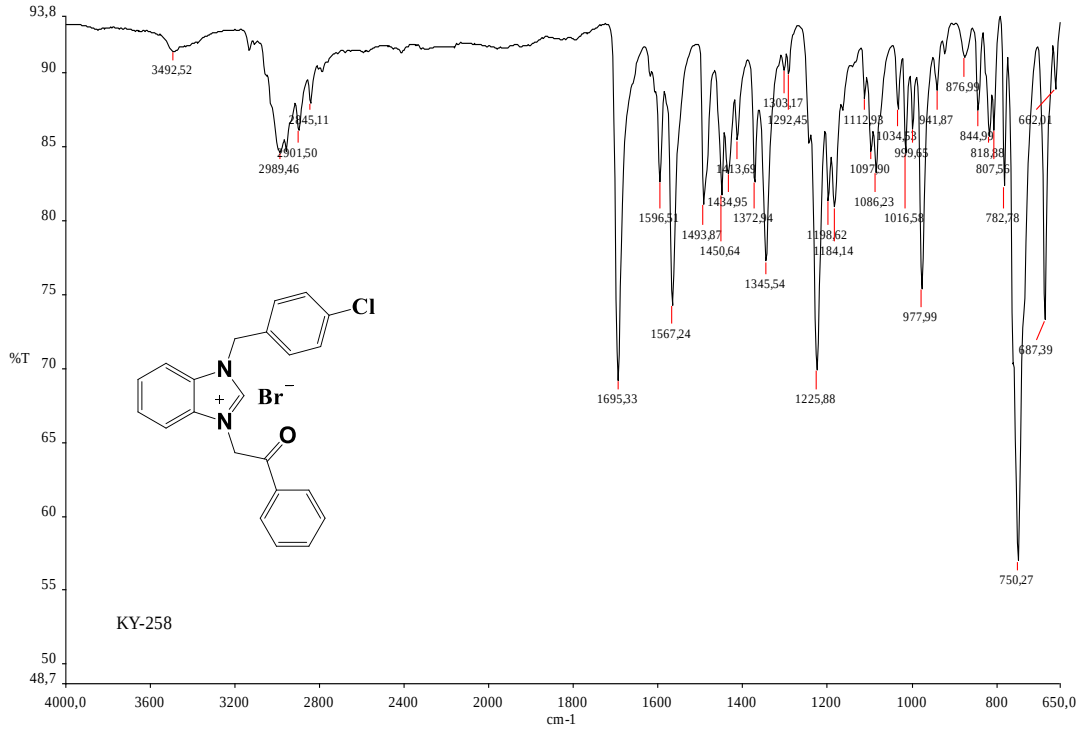
Şekil 4.60'daki IR spektrumunda $\nu(\text{C}=\text{N})$ bağ titreşimi 1567 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ bağ titreşimi 1696 cm^{-1} olarak görülmektedir.



Şekil 4.58. 1-(4-Klorobenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (20) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu



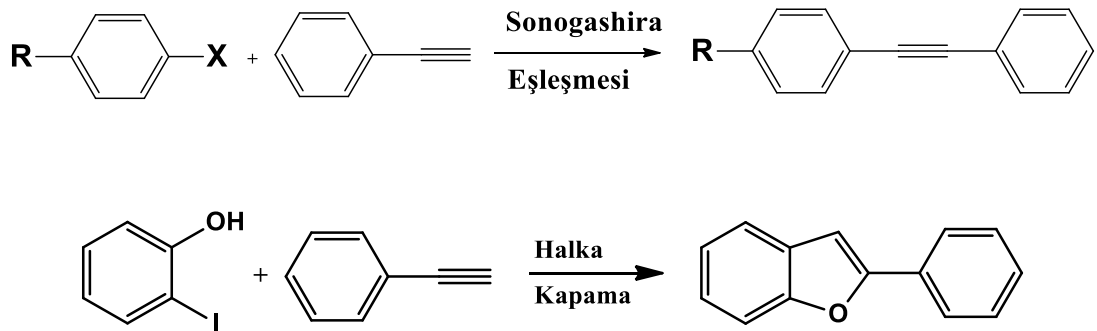
Şekil 4.59. 1-(4-Klorobenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (20) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.60. 1-(4-Klorobenzil)-3-(2-okso-2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (20) 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).

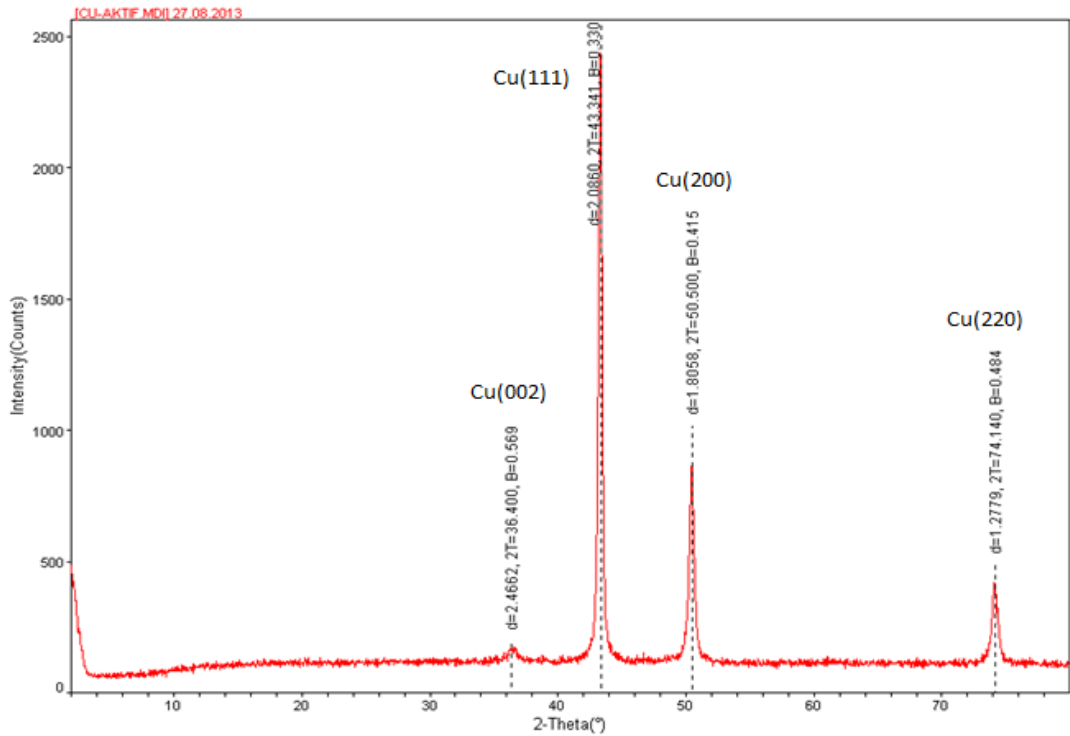


Şema 4.2. Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivitesinin test edildiği tepkimeler

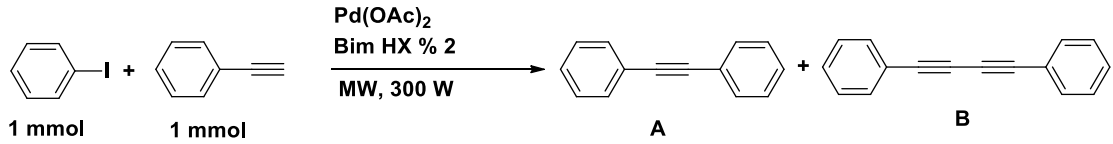
4.2.1. Sentezlenen Karben Öncülü Benzimidazol Tuzlarının Sonogashira Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen benzimidazol tuzlarının Sonogashira tepkimesindeki katalitik özelliklerinin incelenmesi amacıyla, Pd(OAc)₂ % 1 mol, benzimidazol tuzu % 2 mol, aril halojenür (1 mmol), fenilasetilen (1 mmol) ve Cs₂CO₃ (2 mmol) kullanılarak PEG³⁰⁰/DMF çözgeni içerisinde (6 mL), mikrodalga cihazında 300 Watt 100 °C’te 10 dakika süre ile etkileştirildi. Ele geçen ürün etil asetat/heksan karışımında (5:1) çözülerek silikajel kolondan saflaştırıldıktan sonra GC/MS ile kontrol edildi. Aynı çalışmalar ¹H NMR ile takip edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3-4.10 de ve Şekil 4.62-4.85 de gösterilmiştir.

Katalitik çalışmaların optimizasyon şartları sıcaklık, baz, süre ve karben öncülü benzimidazol tuzları değişkenleri ile saptandı. En iyi verimin 100 °C’de PEG³⁰⁰ çözgeninde 10 dakika süreyle 300 Watta sonuç verdiği gözlemlendi (Tablo 4.1). Bakır iyodür yerine kullanılan bakır nanopartikülün (CuNPc) verim üzerinde etkili olduğu tespit edildi. Bakır nanopartikül literatür yöntemlerine uygun olarak elde edildi [114]. Elde edilen bakır nanopartiküllerin partikül boyutları XRD cihazı ile $22,2 \pm 10$ nm olarak belirlendi (Şekil 4. 61).



Şekil 4.61. Bakır nanopartiküllerin toz XRD Spektrum



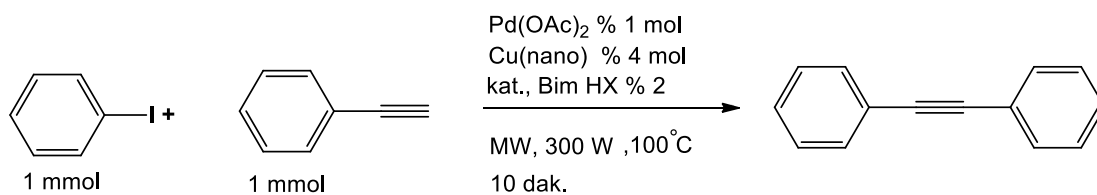
Tablo 4.1. Sonogashira tepkimesinin benzimidazol tuzları ile mikrodalga ışınlamadaki optimizasyon şartları

Dene y no	BimHX tuzu	Baz	Katalizör			Çözücü	Zama n dak.	Sıcaklık °C	Verim A	Verim B
			Pd(OAc) ₂ , % 1 mol	CuI % mol	CuNP c % mol					
1	I	KOH	0.01	0.01	-	DMF	10	120	35	5
2	I	KOH	0.01	0.01	-	DMF	10	100	25	40
3	I	KOH	0.01	0.01	-	DMF	20	100	35	26
4	I	K ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	100	10	40
5	I	K ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	20	100	17	35
6	I	K ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	120	62	-
7	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	60	26	-
8	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	80	32	-
9	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	100	56	12
10	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.01	-	DMF	10	120	68	18
11	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.05	-	DMF	10	100	37	5
12	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	0.05	-	DMF	10	120	45	6
13	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	DMF	10	100	69	1
14	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	DMF	10	120	71	-
15	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	EtOH	10	100	8	5
16	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	EtOH	10	120	19	2
17	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	DME	10	100	19	-
18	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	Gliserin	10	100	49	
19	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	PEG ³⁰⁰	10	100	87	-
20	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.04	PEG ³⁰⁰	10	100	100	-
21	I	Cs ₂ CO ₃	0.005	-	0.04	PEG ³⁰⁰	10	100	72	
22	*	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.04	PEG ³⁰⁰	10	100	66	-
23	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.04	PEG ³⁰⁰	5	100	93	-
24	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	Etilen glikol	10	100	49	-
25	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.02	Etilen glikol	10	120	71	-
26	I	Cs ₂ CO ₃	0.01	-	0.04	PEG ³⁰⁰	10	100**	-	-

* Bim.HX tuzu kullanılmadı.

** Termal ısıtma

4.2.2. Fenilasetilen ile iyotbenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi

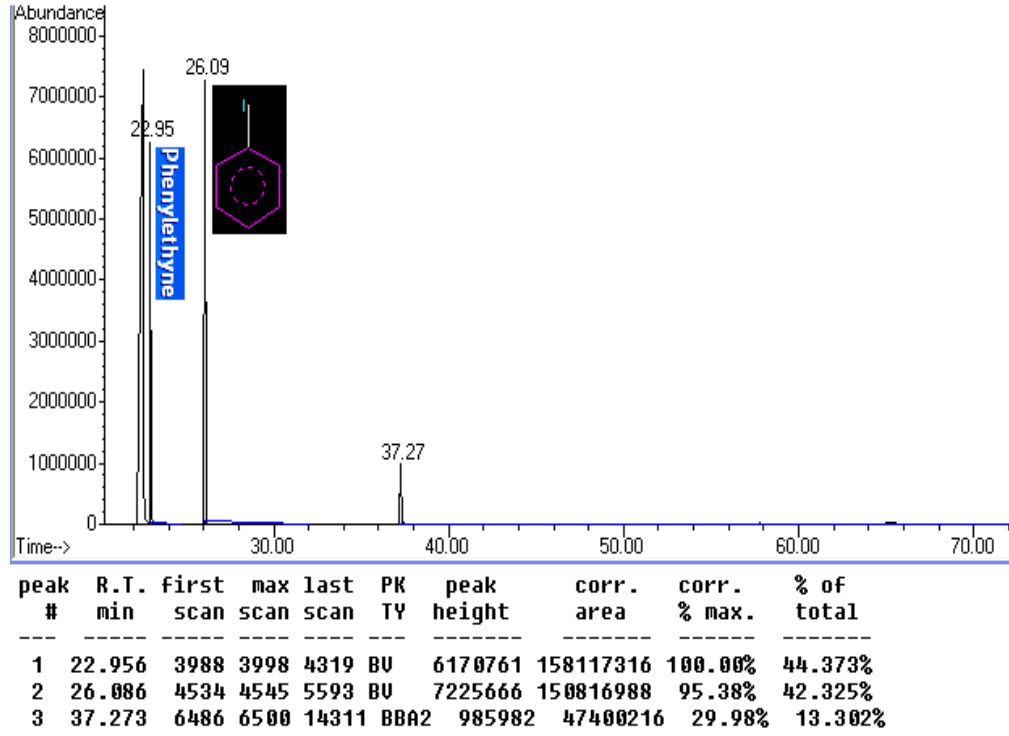


Çizelge 4.3. Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve iyotbenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

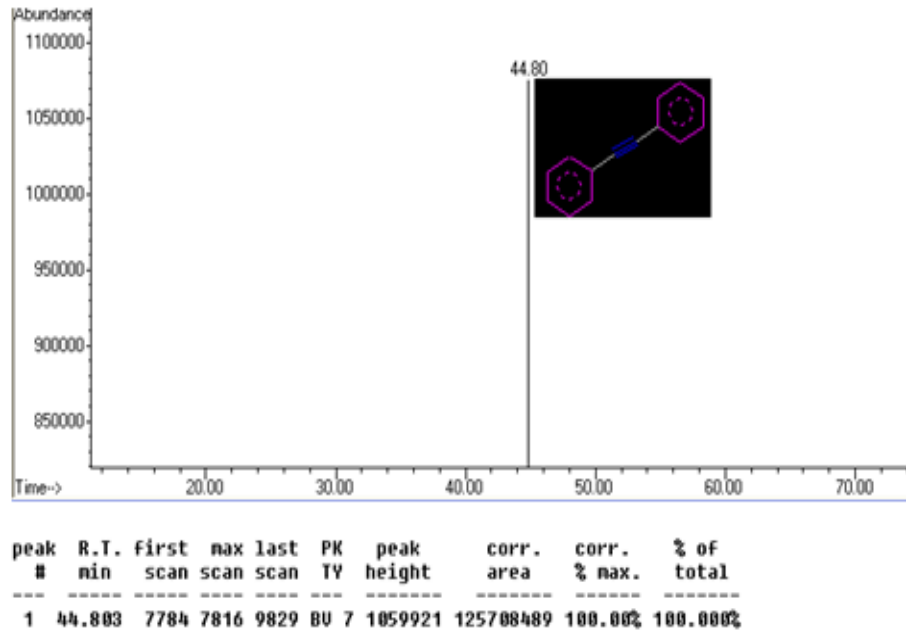
Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	92
2	II	91
3	III	95
4	IV	96
5	V	98
6	VI	90
7	VII	100 (94)*
8	VIII	100 (94)*
9	IX	100 (94)*
10	X	95
11	XI	91
12	XII	99
13	XIII	100 (94)*
14	XIV	99 (93)*
15	XV	98
16	XVI	100
17	XVII	92
18	XVIII	90
19	XIX	100 (95)*
20	XX	94
21	1	95
22	2	98 (92)*
23	3	98
24	4	97
25	5	94
26	6	90
27	7	95
28	8	96
29	9	100 (94)*
30	10	100 (94)*
31	11	96
32	12	98
33	13	99
34	14	100 (94)*
35	15	97
36	16	98
37	17	96
38	18	95
39	19	98
40	20	94

Verim* : İzole verim

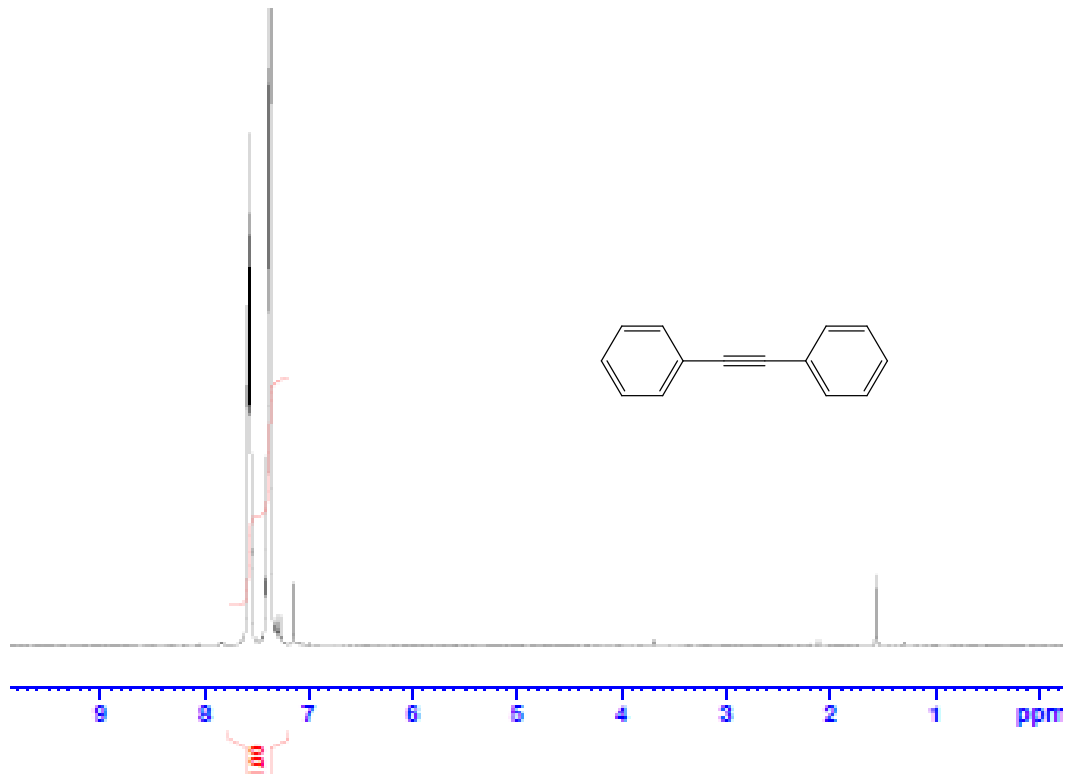
Çizelge 4.3 incelendiğinde fenilasetilen ile iyotbenzenin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan difenilasetilen bileşiğinin elektron salıcı sübstitüent taşıyan BimX tuzları **VII, VIII, IX, XII, XIV, XV, XVI, XIX, 8, 9, 10, 13** ve **14** varlığında daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür.



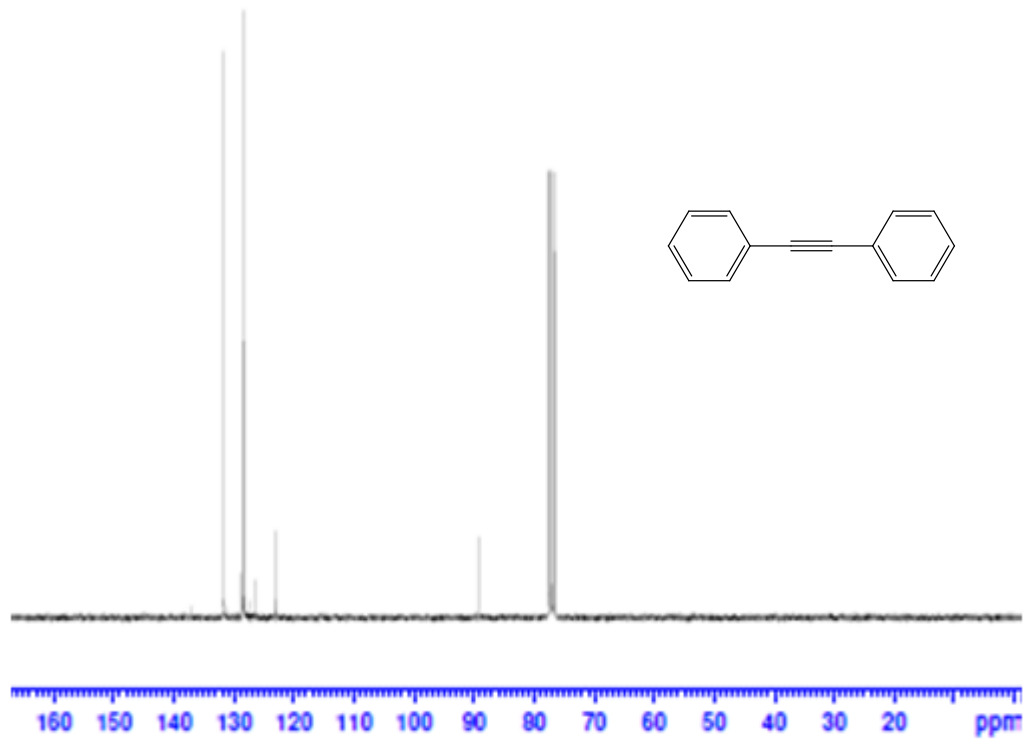
Şekil 4.62. Fenilasetilen ile iyotbenzenin GC kromotogramı



Şekil 4.63. Difenilasetilen bileşiğine ait GC kromotogramı



Şekil 4.64. Difenilasetilen bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

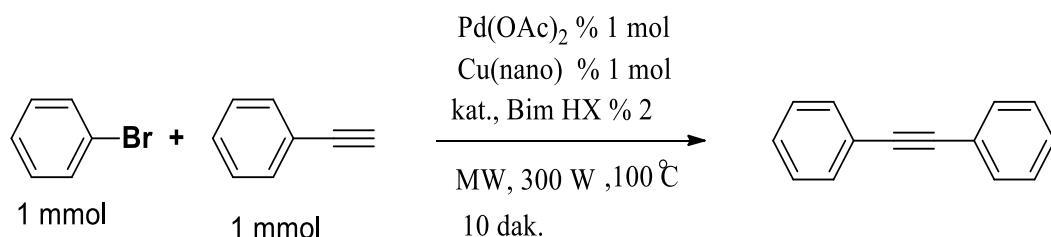


Şekil 4.65. Difenilasetilen bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 4.64 de difenilasetilen bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde δ : 7.36-7.40 ve δ : 7.54-7.59 ppm aralığında 10 protona ait multiplet iki pik görülmektedir.

Şekil 4.65 de difenilasetilen bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde δ : 123.3, 126.5, 128.3, 128.4, 128.7, 131.6 ppm de aromatik C pikleri görülmektedir. Asetilenik C lara ait pik ise 89.4 ppm de görülmektedir.

4.2.3. Fenilasetilen ile brombenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi



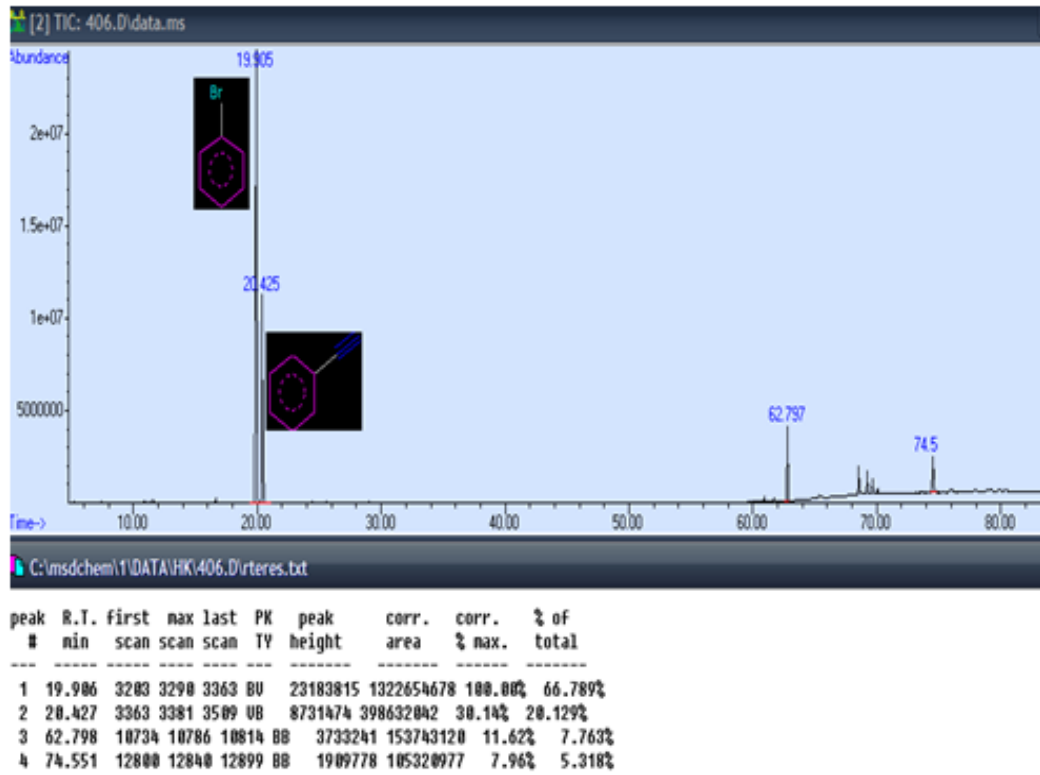
Çizelge 4.4. Yenisentezlenen benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve brombenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi

Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	82
2	II	81
3	III	84
4	IV	86
5	V	85
6	VI	88
7	VII	91 (85)*
8	VIII	92 (86)*
9	IX	90
10	X	85
11	XI	90 (85)*
12	XII	92 (87)*
13	XIII	93 (88)*
14	XIV	95 (90)*
15	XV	93 (88)*
16	XVI	94 (89)*
17	XVII	88
18	XVIII	87
19	XIX	94 (89)*
20	XX	88
21	1	83
22	2	82
23	3	84
24	4	80
25	5	79
26	6	80
27	7	80
28	8	85

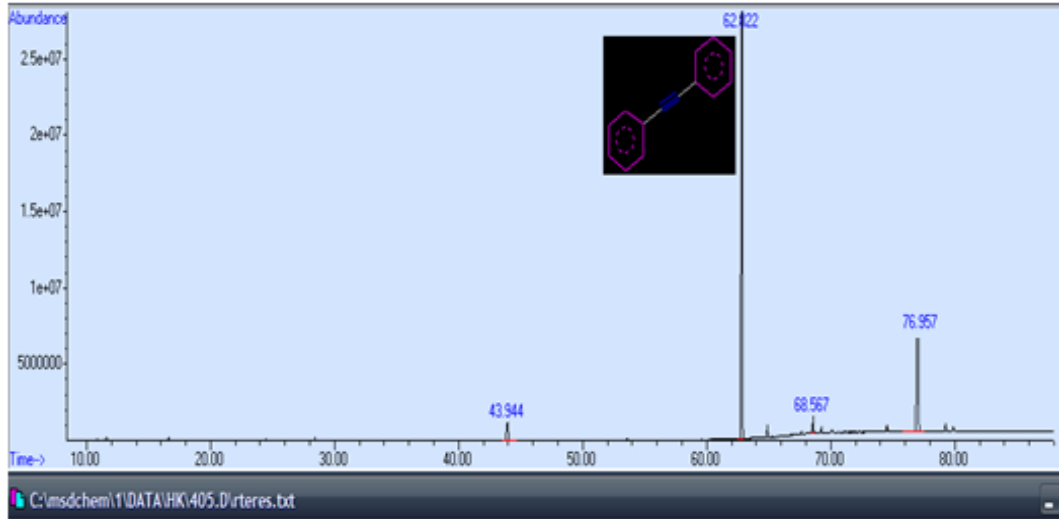
29	9	84
30	10	90 (85)*
31	11	85
32	12	86
33	13	88
34	14	95 (90)*
35	15	92
36	16	93 (88)*
37	17	83
38	18	82
39	19	84
40	20	82

Verim* : İzole verim

Çizelge 4.4 incelendiğinde fenilasetilen ile brombenzenin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan difenilasetilen bileşiğinin elektron salıcı Bim.HX tuzları **XIV, XVI, XV, XIII, 10, 14, 15, 16** varlığında ürün oluşumu daha yüksek oranda gözlenmiştir.



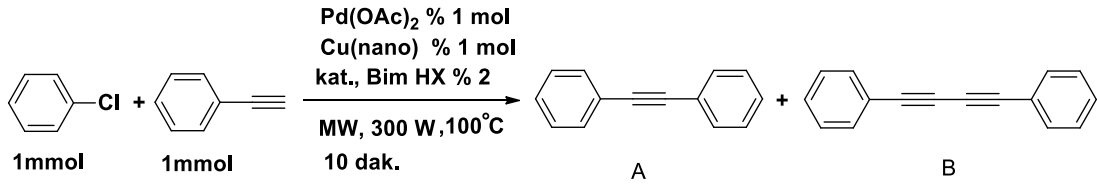
Şekil 4.66. Bromobenzen ve fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	43.944	7428	7491	7628	88	2	1180884	109463321	6.99%
2	62.821	10734	10790	10834	88	3	27794514	1565072304	100.00%
3	68.566	11767	11794	11833	80		960225	39967587	2.55%
4	76.954	13066	13260	13366	88	3	12990900	946856789	60.50%

Şekil 4.67. Difenilasetilen bileşiğine ait GC kromotogramı

4.2.4. Fenilasetilen ile klorbenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi

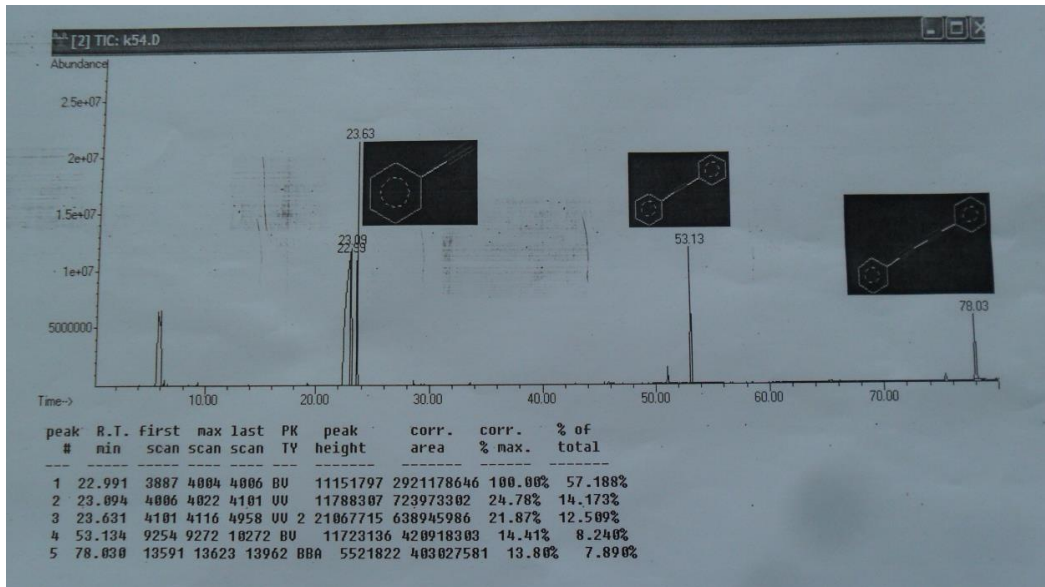


Çizelge 4.5. Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve klorbenzen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi.

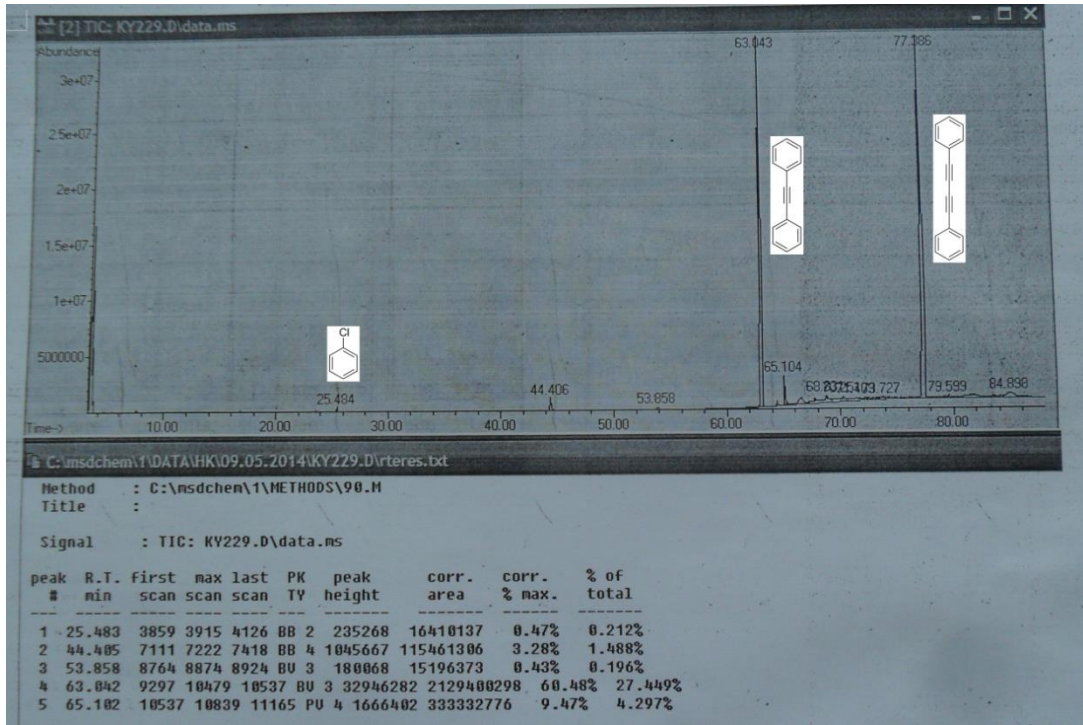
Deney no	Bim. HX	VERİM A (%)	VERİM B (%)
1	I	55	43
2	II	45	45
3	III	65	23
4	IV	48	44
5	V	50	40
6	VI	50	42
7	VII	52	45
8	VIII	55	40
9	IX	54	41
10	X	53	38
11	XI	58	40
12	XII	54	32
13	XIII	67	25
14	XIV	65	34
15	XV	63	30
16	XVI	64	35
17	XVII	65	35

18	XVIII	52	40
19	XIX	66	30
20	XX	60	35
21	1	37	49
22	2	64	35
23	3	56	44
24	4	47	43
25	5	49	41
26	6	50	42
27	7	52	40
28	8	56	26
29	9	59	36
30	10	62	28
31	11	52	43
32	12	35	45
33	13	38	55
34	14	66	25
35	15	62	35
36	16	65	30
37	17	39	45
38	18	42	42
39	19	56	40
40	20	47	50

Çizelge 4.5 incelendiğinde fenilasetilen ile klorbenzenin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan difenilasetilenin elektron salıcı Bim.HX tuzları varlığında **III, XIII, XV, XVI, XVII, XIX, XX, 2, 10, 11, 14, 15** ve **16** daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür. bileşiği ise Aril klor bağının, aril iyot ve aril brom bağına göre daha sağlam oluşu burada dikkate değer oranlarda homokapling ürünü 1,4-difenilbuta-1,3-diin oluşumuna neden olmuştur.

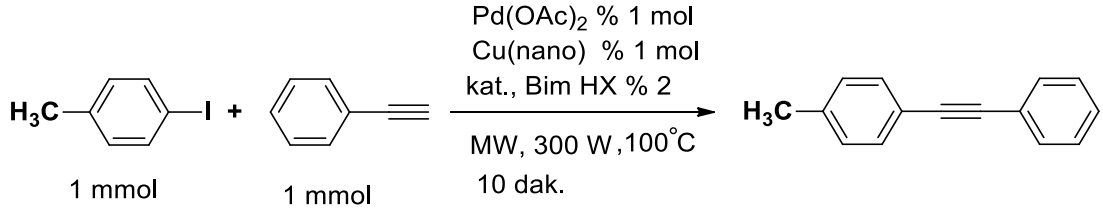


Şekil 4.68. Klorbenzen ve fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı



Şekil 4.69. Difenilasetilen ile 1,4-difenilbuta-1,3-diin bileşiklerine ait GC kromatogramı

4.2.5. Fenilasetilen ile 4-iyottoluenin Sonogashira eşleşme tepkimesi



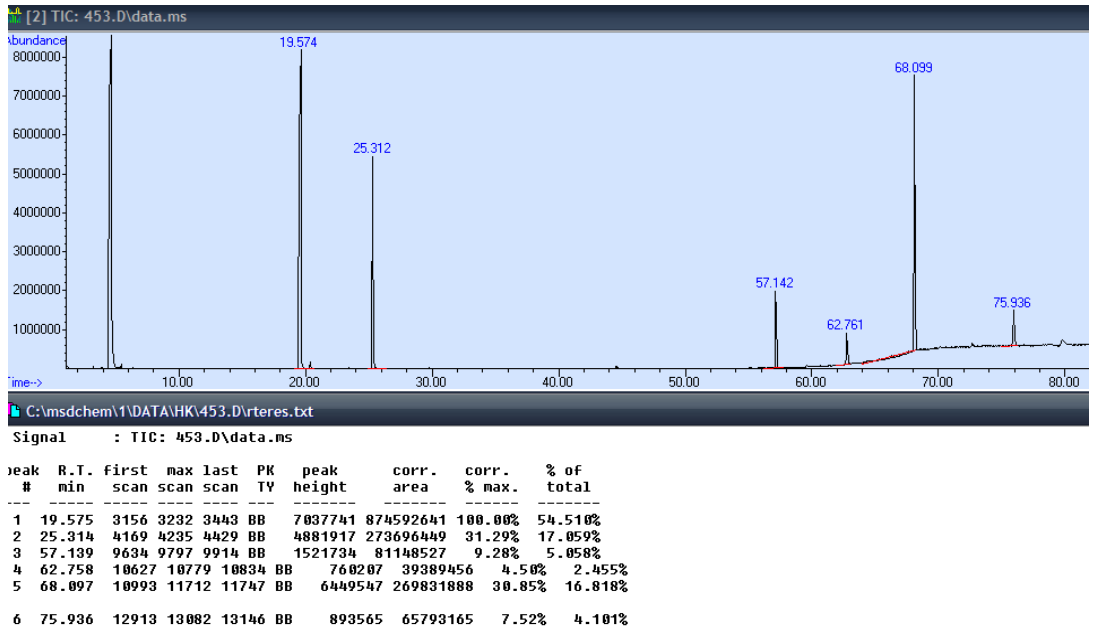
Çizelge 4.6. Sentezlenen yeni benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-iyottoluen ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi.

Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	88
2	II	86
3	III	94 (90)*
4	IV	90
5	V	84
6	VI	88
7	VII	89
8	VIII	92 (90)*
9	IX	86
10	X	88
11	XI	90
12	XII	95 (91)*
13	XIII	97 (91)*
14	XIV	98 (94)*
15	XV	93
16	XVI	88
17	XVII	86

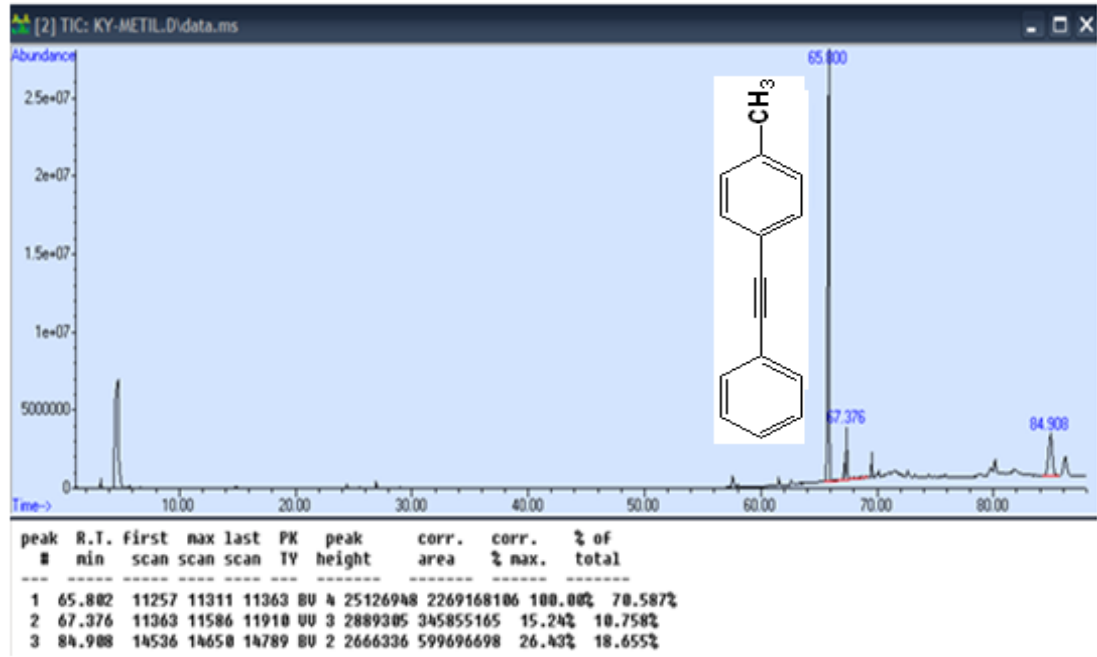
18	XVIII	94 (90)*
19	XIX	96 (90)*
20	XX	90
21	1	82
22	2	80
23	3	83
24	4	86
25	5	89
26	6	92
27	7	89
28	8	87
29	9	86
30	10	88
31	11	89
32	12	85
33	13	89
34	14	92
35	15	90
36	16	91
37	17	87
38	18	85
39	19	88
40	20	90

Verim* : İzole verim

Çizelge 4.6 incelendiğinde fenilasetilen ile 4-iyottoluenin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan 1-metil-4-feniletinilbenzen bileşiğinin elektron salıcı sübstitüent taşıyan Bim.HX tuzları **III**, **XII**, **XIII**, **XVIII**, **XIX**, **6**, **14**, **15**, **16** ve **20** varlığında daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür.

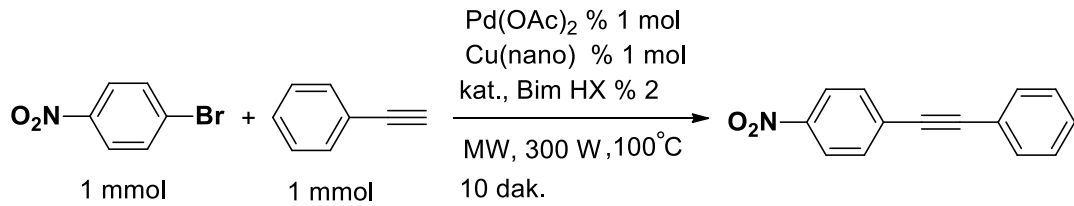


Şekil 4.70. 4-İyottoluen ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



Şekil 4.71. 1-Metil-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromotogramı

4.2.6. Fenilasetilen ile 4-Bromnitrobenzenin Sonogashira eşleşme tepkimesi



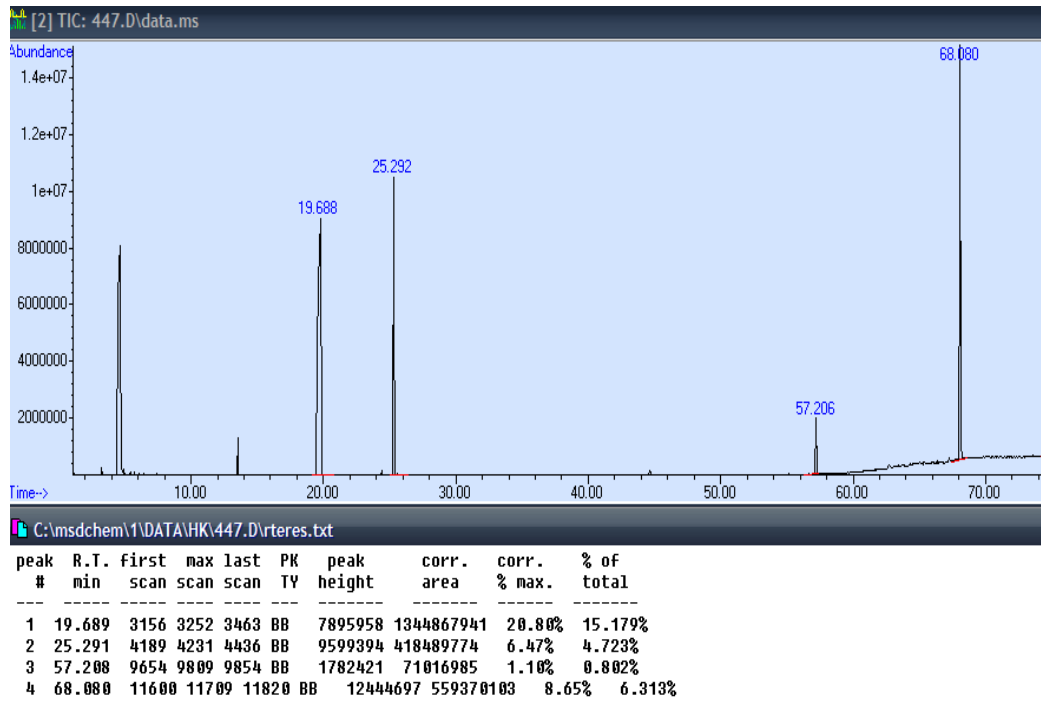
Çizelge 4.7 Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ile 4-bromnitrobenzenin Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi.

Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	94
2	II	92
3	III	98
4	IV	90
5	V	96 (91)*
6	VI	92
7	VII	95
8	VIII	98 (93)*
9	IX	96 (91)*
10	X	90
11	XI	95
12	XII	90
13	XIII	97 (92)*
14	XIV	93

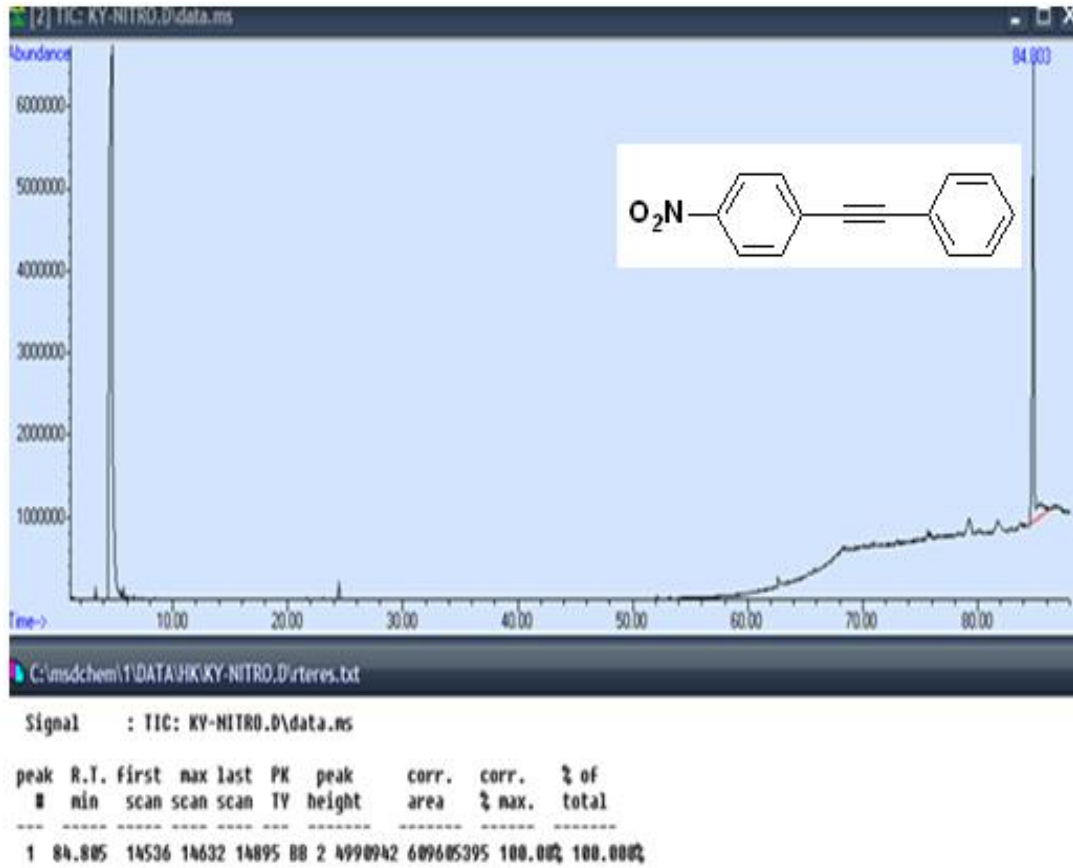
15	XV	96 (90)*
16	XVI	95
17	XVII	96 (90)*
18	XVIII	90
19	XIX	97 (92)*
20	XX	94
21	1	91
22	2	90
23	3	93
24	4	96 (91)*
25	5	97 (92)*
26	6	95 (90)*
27	7	92
28	8	90
29	9	85
30	10	91
31	11	93
32	12	92
33	13	93
34	14	98 (94)*
35	15	94
36	16	97 (92)*
37	17	90
38	18	92
39	19	93
40	20	91

Verim*: İzole verim

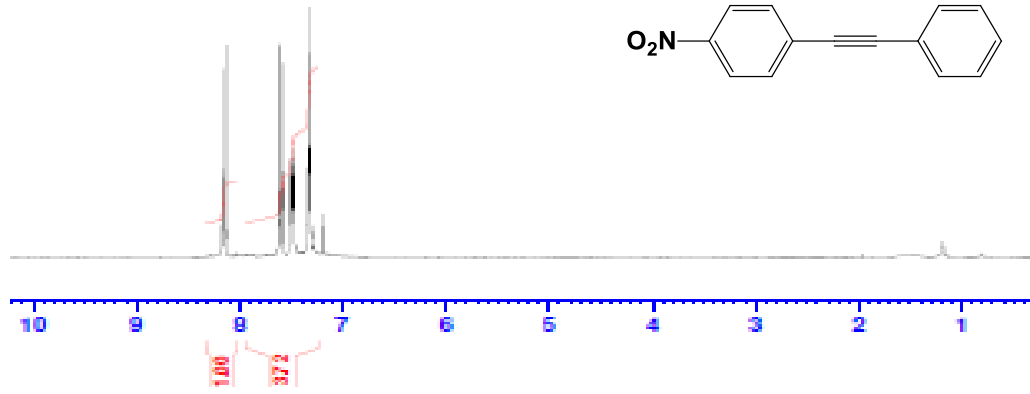
Çizelge 4.7 incelendiğinde fenilasetilen ile 4-bromnitrobenzenin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan 1-nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğinin genellikle yüksek verimlerde oluştuğu ve bu duruma aril bromürün para konumunda ki nitro grubunun neden olduğu söylenebilir.



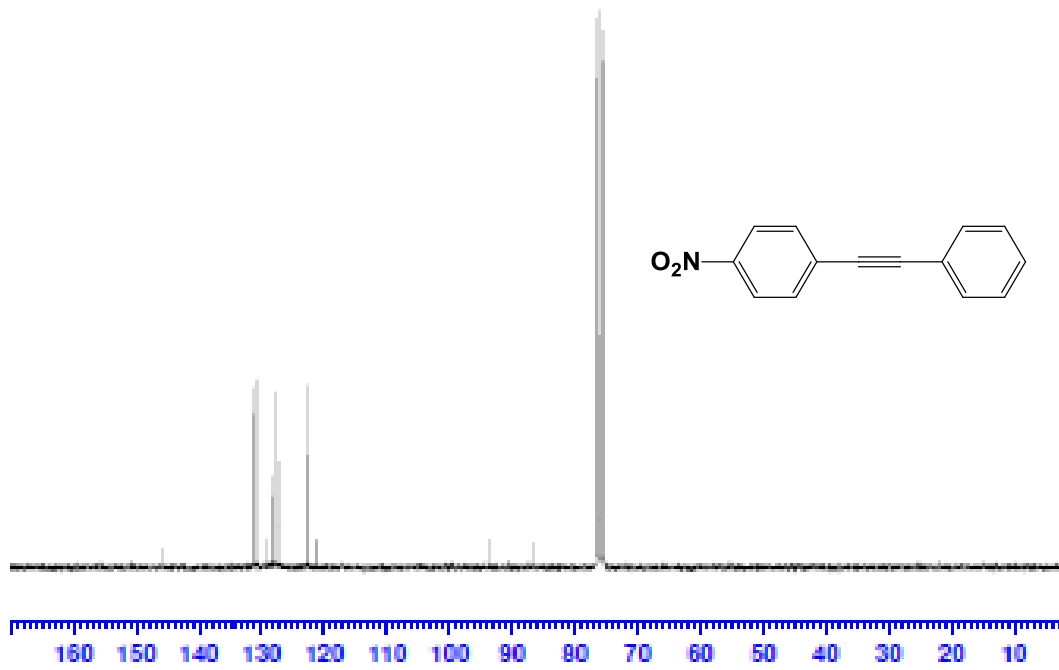
Şekil 4.72. 4-Bromnitrobenzen ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



4.73. 1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromotogramı



Şekil 4.74. 1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu

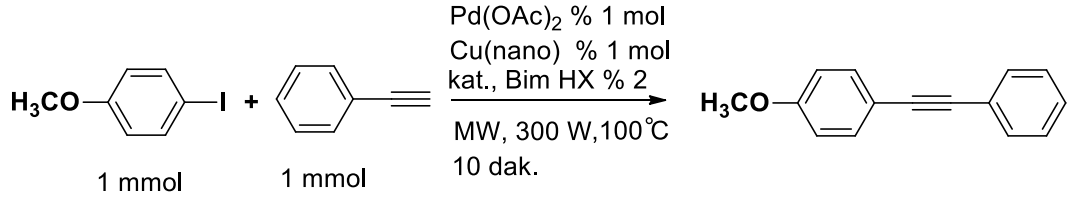


Şekil 4.75. 1-Nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

Şekil 4.44 de 1-nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde aromatik protonlar (2H) δ : 8.13-8.17 ppm aralığında ve (7H) 7.19-7.61 aralığında multiplet olarak görülmektedir.

Şekil 4.75 de 1-nitro-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde aromatik karbondan nitro süstitüyent taşıyana ait pik düşük alanda 146.0 ppm de görülmektedir. Diğer aromatik karbon pikleri 121.1, 122.6, 127.5, 128.3, 129.3, 130.8, 131.3 ppm de görülmektedir. Asetilenik C lara ait pik ise 86.5 ve 93.7 ppm de görülmektedir.

4.2.7. Fenilasetilen ile 4-iyotanisolün Sonogashira eşleşme tepkimesi

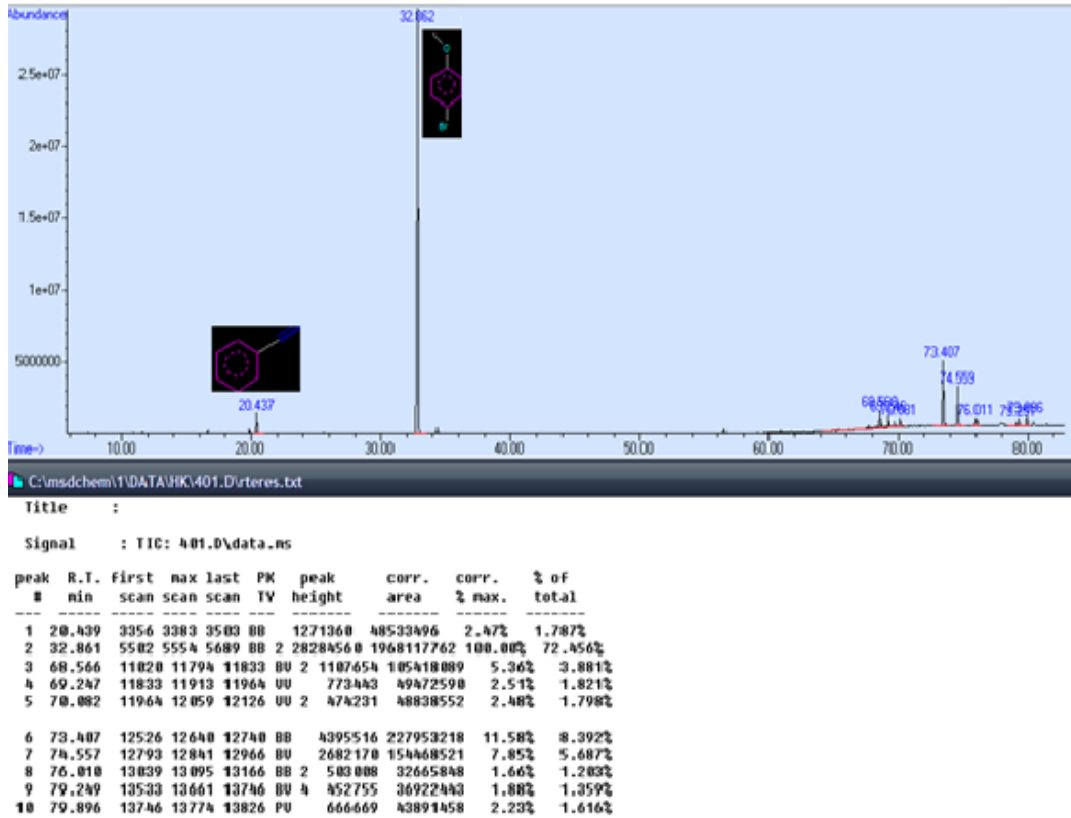


Çizelge 4.8. Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-iyotanisol ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi

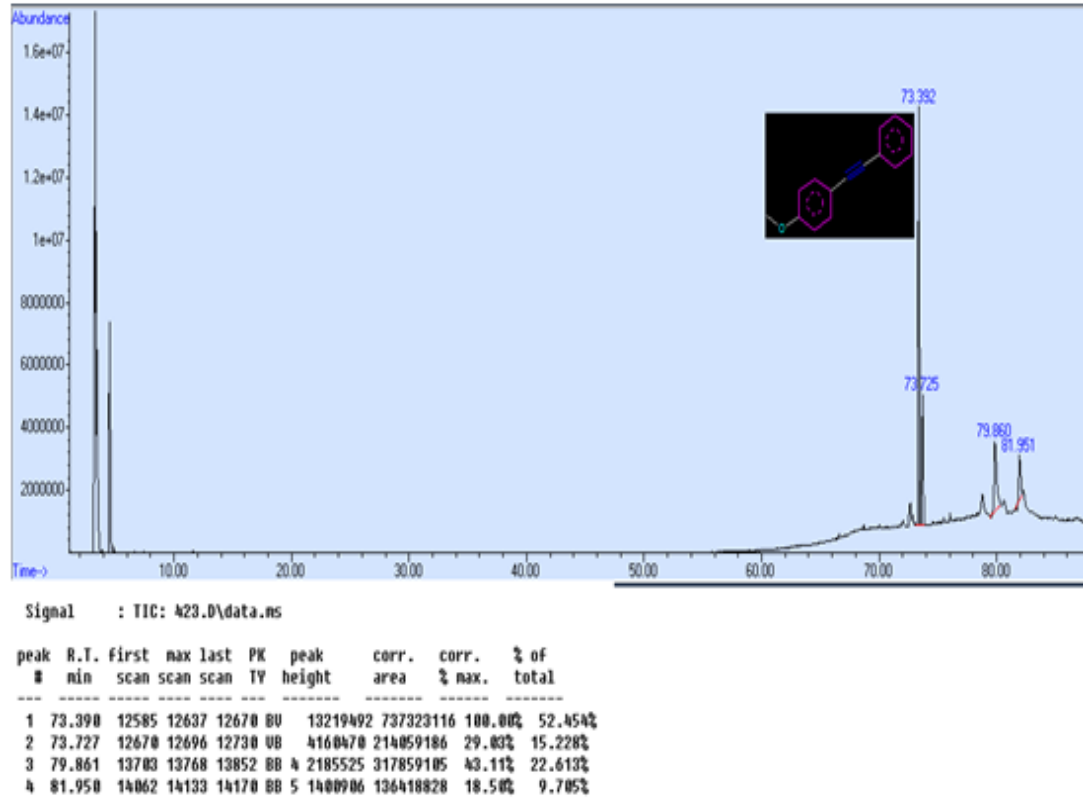
Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	89
2	II	88
3	III	91
4	IV	80
5	V	86
6	VI	82
7	VII	91
8	VIII	92
9	IX	86
10	X	89
11	XI	90
12	XII	92
13	XIII	96
14	XIV	88
15	XV	94
16	XVI	85
17	XVII	86
18	XVIII	90
19	XIX	92
20	XX	84
21	1	83
22	2	82
23	3	84
24	4	82
25	5	86
26	6	88

27	7	81
28	8	89
29	9	88
30	10	90
31	11	92
32	12	86
33	13	85
34	14	100
35	15	95
36	16	97
37	17	86
38	18	89
39	19	91
40	20	90

Çizelge 4.8 incelendiğinde fenilasetilen ile 4-iyotanisolün katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan 1-metoksi-4-feniletinilbenzen bileşiğinin Bim.HX tuzları **XIII**, **XV**, **14**, **15** ve **16** varlığında daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür.

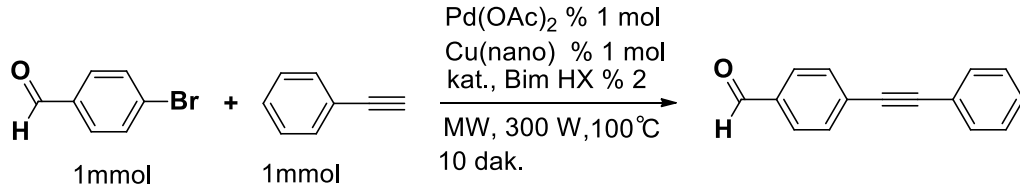


Şekil 4.76. 4-İyotanisol ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



Şekil 4.77. 1-Metoksi-4-feniletinilbenzen bileşiğine ait GC kromotogramı

4.2.8. Fenilasetilen ile 4-brombenzaldehitin Sonogashira eşleşme tepkimesi



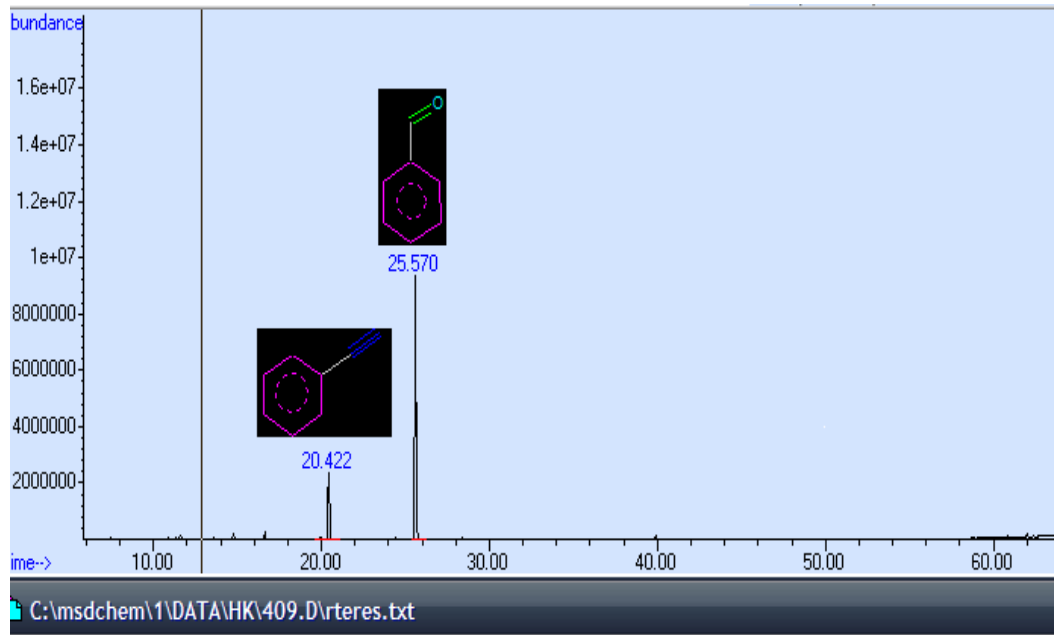
Çizelge 4.9. Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-brombenzaldehit ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi

Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	90
2	II	88
3	III	84
4	IV	96 (91)*
5	V	90
6	VI	92
7	VII	93
8	VIII	95 (90)*
9	IX	89
10	X	89
11	XI	90
12	XII	94 (89)*
13	XIII	96 (92)*
14	XIV	83

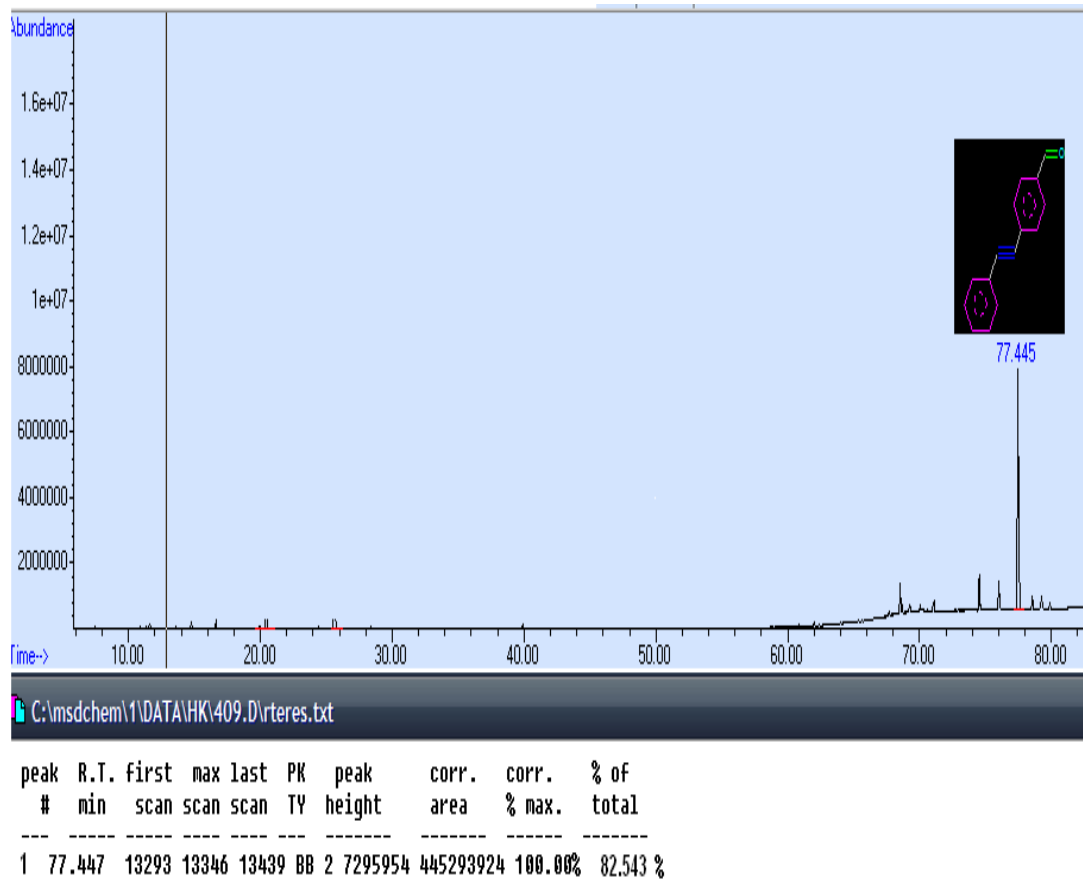
15	XV	88
16	XVI	95 (90)*
17	XVII	90
18	XVIII	91
19	XIX	95 (90)*
20	XX	94 (89)*
21	1	93
22	2	90
23	3	92
24	4	92
25	5	87
26	6	85
27	7	92
28	8	96 (92)*
29	9	91
30	10	89
31	11	95 (91)*
32	12	91
33	13	92
34	14	96 (91)*
35	15	94
36	16	95 (90)*
37	17	90
38	18	91
39	19	93
40	20	92

Verim*: İzole verim

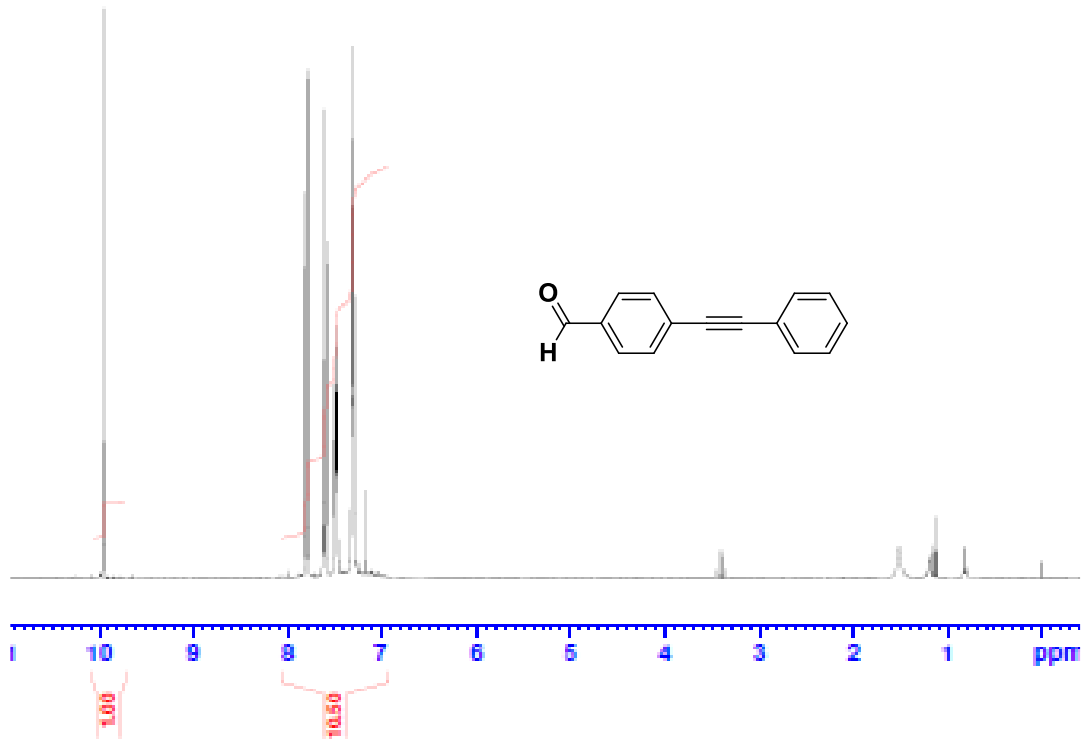
Çizelge 4.9 incelendiğinde fenilasetilen ile 4-brombenzaldehitin katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan 4-feniletinilbenzaldehit bileşiğinin elektron salıcı Bim.HX tuzları **XII**, **XIII**, **XVI**, **XVII**, **XIX**, **8**, **11**, **14** ve **16** varlığında daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür.



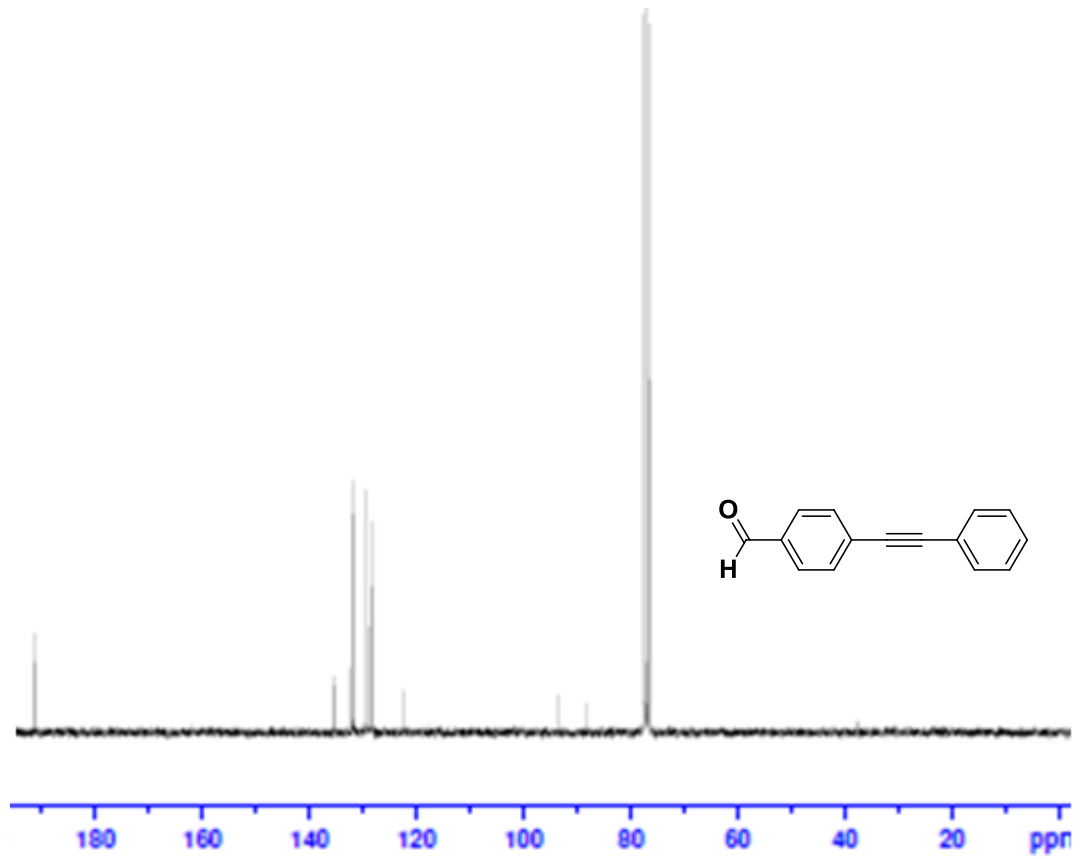
Şekil 4.78. 4-Brombenzalhit ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



Şekil 4.79. 4-Feniletinilbenzalhit bileşiğine ait GC kromotogramı



Şekil 4.80. 4-Feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

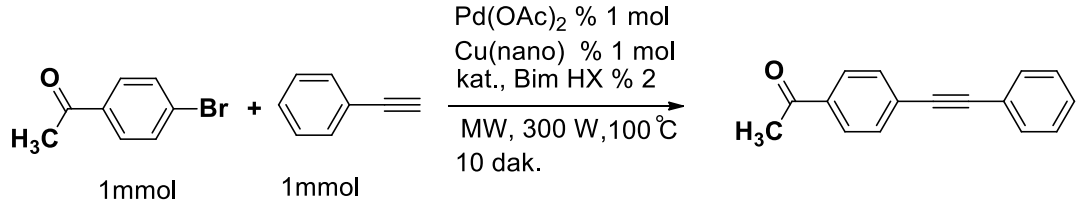


Şekil 4.81. 4-Feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

Şekil 4.80 de 4-feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu incelendiğinde formil grubuna ait proton 9.95 ppm de singlet olarak, aromatik protonlara (9H) ait pikler ise δ : 7.30-7.82 ppm aralığında multipler olarak görülmektedir.

Şekil 4.81 de 4-feniletinilbenzaldehit bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde karbonil grubuna ait C piki 191.9 ppm de, aromatik C lara ait pikler ise δ : 122.5, 128.5, 128.9, 129.6, 129.7, 131.8, 132.1, 135.4 ppm de görülmektedir. Diğer aromatik karbon pikleri 121.1, 122.6, 127.5, 128.3, 129.3, 130.8, 131.3 ppm de görülmektedir. Asetilenik C lara ait pik ise δ : 88.5 ve 93.5 ppm de görülmektedir.

4.2.9. 4-Bromasetofenon ile fenilasetilenin Sonogashira eşleşme tepkimesi



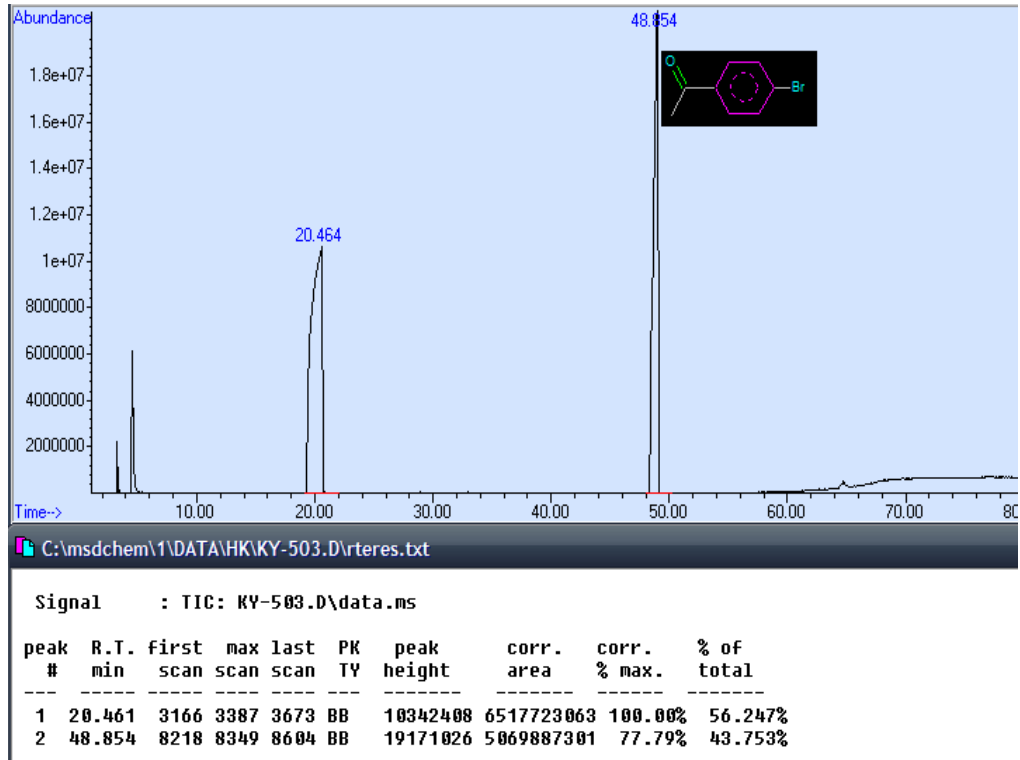
Çizelge 4.10. Benzimidazol tuzlarının, fenilasetilen ve 4-bromasetofenon ile Sonogashira tepkimesindeki katalitik aktivitesi

Deney no	Bim. HX	VERİM (%)
1	I	93
2	II	93
3	III	98 (93)*
4	IV	96 (91)*
5	V	97 (92)*
6	VI	92
7	VII	93
8	VIII	92
9	IX	90
10	X	89
11	XI	88
12	XII	95 (90)*
13	XIII	98 (93)*
14	XIV	95 (90)*
15	XV	92
16	XVI	93
17	XVII	96 (91)*
18	XVIII	90
19	XIX	98 (93)*
20	XX	94
21	1	93
22	2	92
23	3	94
24	4	91
25	5	93

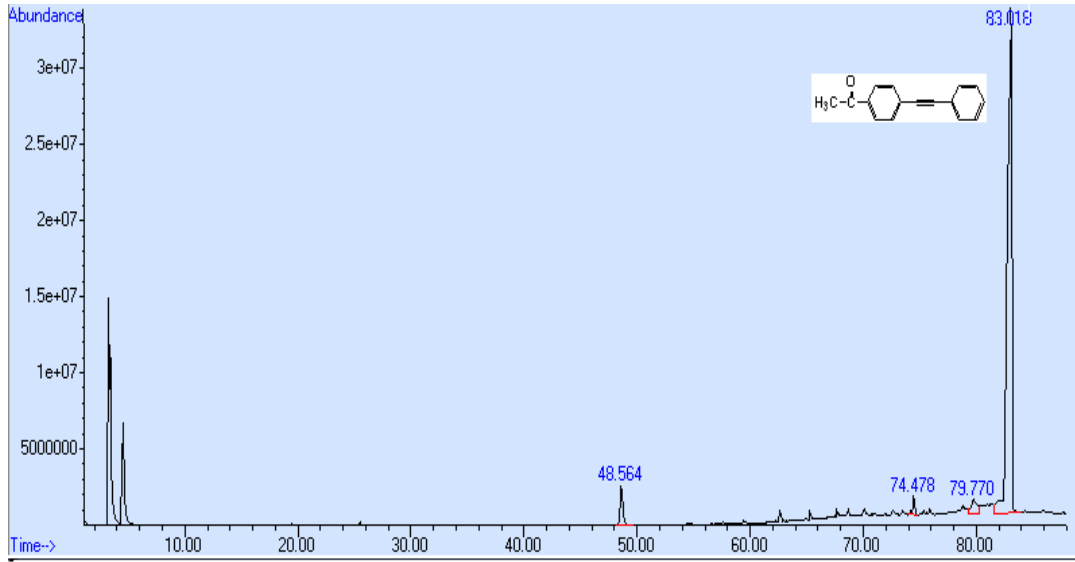
26	6	91
27	7	90
28	8	92
29	9	91
30	10	93
31	11	94
32	12	93
33	13	94
34	14	99 (94)*
35	15	95 (90)*
36	16	96 (92)*
37	17	88
38	18	90
39	19	94 (89)*
40	20	91

Verim*: İzole verim

Çizelge 4.10 incelendiğinde fenilasetilen ile 4-bromasetofenonun katalitik sistemde etkileşimi sonucu oluşan 1-(4-(feniletinil)fenil)etanon bileşiğinin elektron salıcı Bim.HX tuzlarından **III**, **IV**, **V**, **XII**, **XIII**, **XIV**, **XVII**, **XIX**, **1**, **15** ve **16** varlığında daha yüksek oranda oluştuğu görülmüştür.



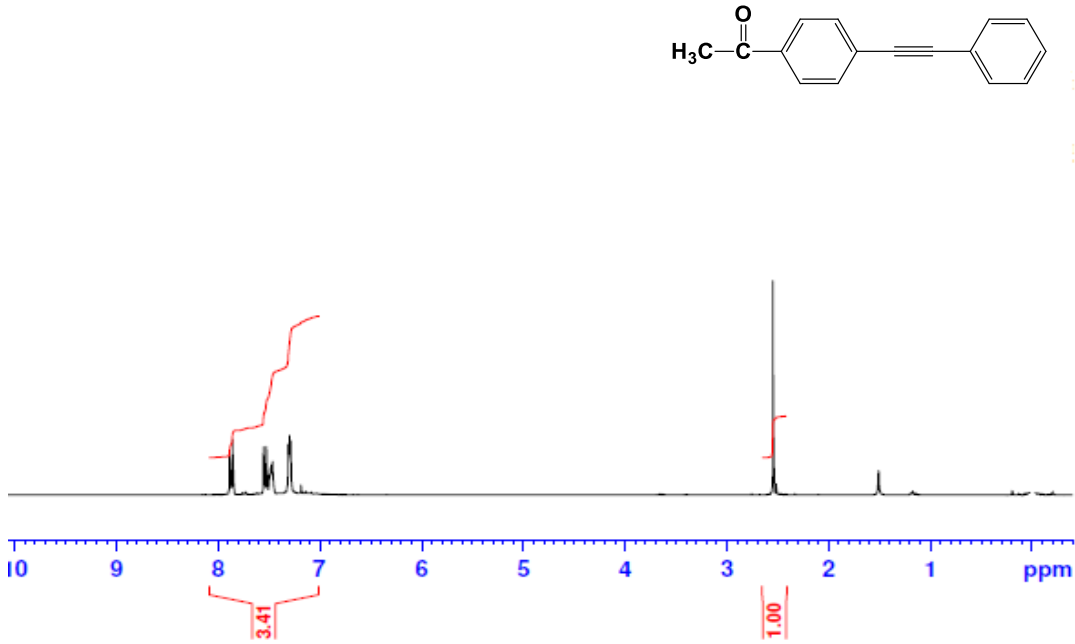
Şekil 4.82. 4-Bromasetofenon ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromotogramı



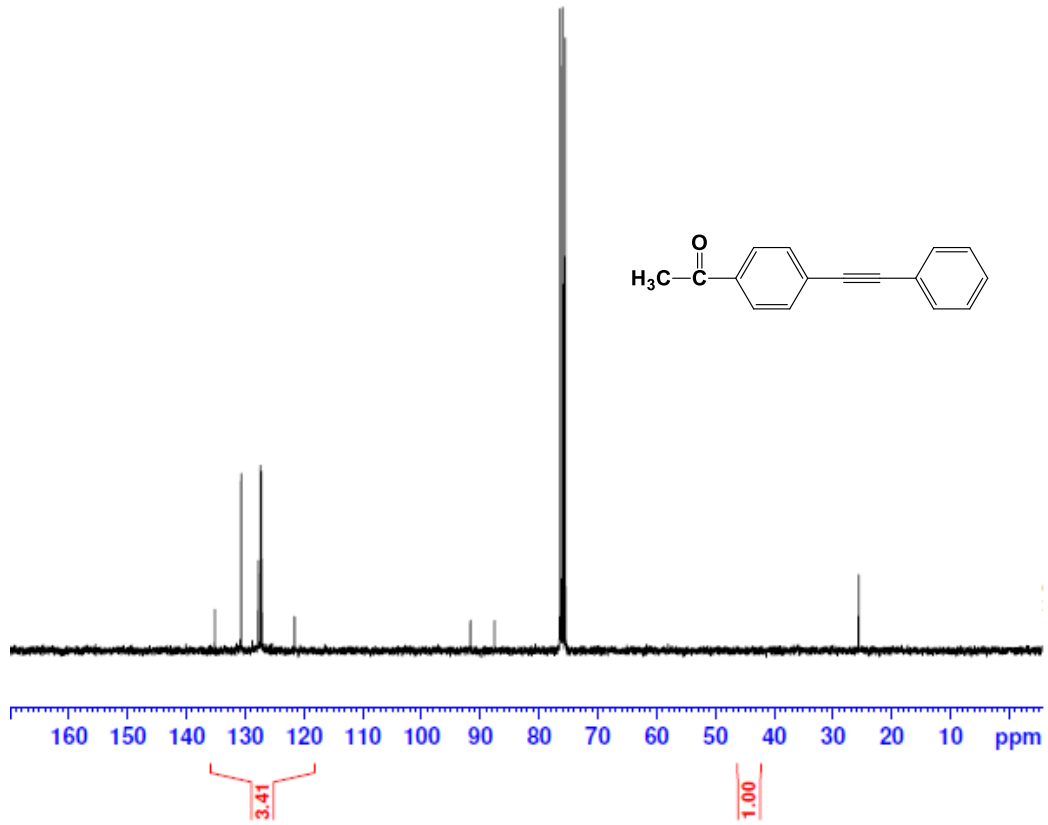
Signal : TIC: KY-504.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	48.562	8231	8298	8511	BB 3	2520537	414290046	4.57%	4.167%
2	74.477	12723	12827	12890	BU 4	1107126	126264756	1.39%	1.270%
3	79.770	13669	13752	13843	UU 4	922845	343010371	3.79%	3.450%
4	83.020	14068	14320	14496	UU 4	31098290	9059665853	100.00%	91.114%

Şekil 4.83. 1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait GC kromatogramı



Şekil 4.84. 1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu

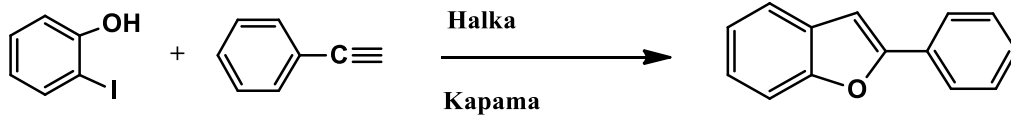


Şekil 4.85. 1-(4-(Feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu

Şekil 4.84 de 1-(4-(feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde CH₃ grubuna ait proton 2.55 ppm de singlet olarak, aromatik protonlara (9H) ait pikler ise δ: 7.29-7.89 ppm aralığında multiplet olarak görülmektedir.

Şekil 4.85 de 1-(4-(feniletinil)fenil)etanon bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde metil grubuna ait C piki 25.6 ppm de, asetilenik C lara ait pikler ise δ: 87.6 ve 91.7 ppm de görülmektedir. Diğer aromatik karbon pikleri 121.6, 127.2, 127.3, 127.4, 129.3, 127.8, 130.6, 130.7 ve 135.2 ppm de görülmektedir. Asetilenik C lara ait pik ise δ: 88.5 ve 93.5 ppm de görülmektedir.

4.3. 2-İyotfenol ile fenilasetilenin halka kapama tepkimesi

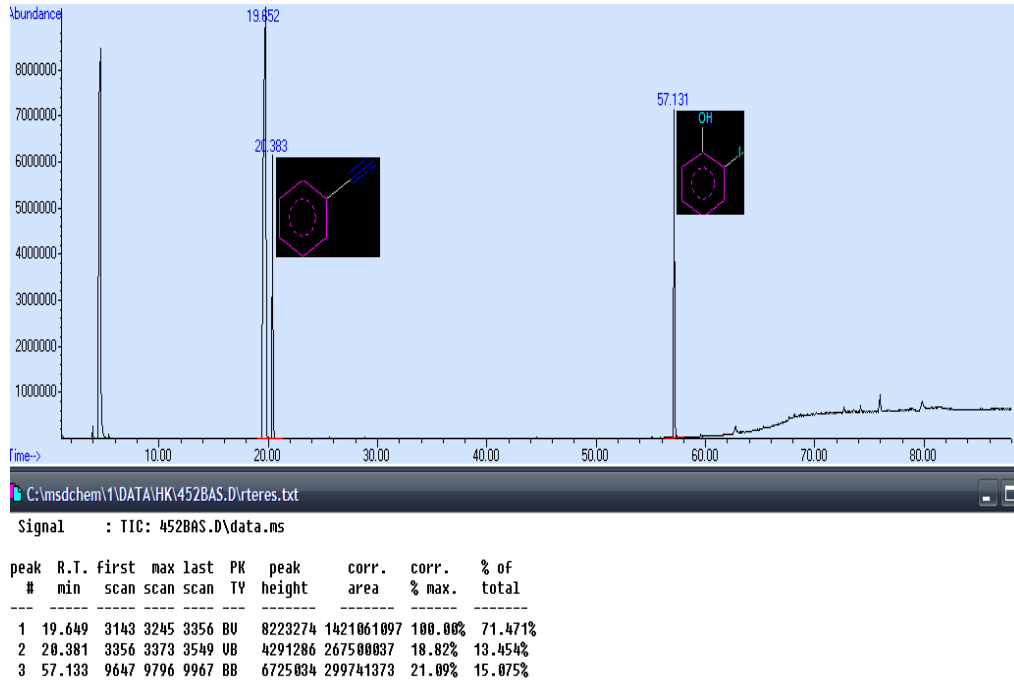


2-İyotfenol ile fenilasetilenin halkalaşma tepkimesinden hedeflenen ürün sentezlenmiştir. Bu tepkimeye ait optimizasyon şartları için, çözücü, sıcaklık, katalizör, zaman gibi çeşitli değişkenler test edilmiştir. En iyi verimin PEG³⁰⁰ çözgeninde, 100 °C sıcaklık ve 10 dakika süre ile oluştuğu gözlemlenmiştir. Yeni sentezlenen benzimidazol tuzlarının katalitik verim üzerinde etkileri ve optimizasyon şartları Tablo 4.2’deki verilmiştir.

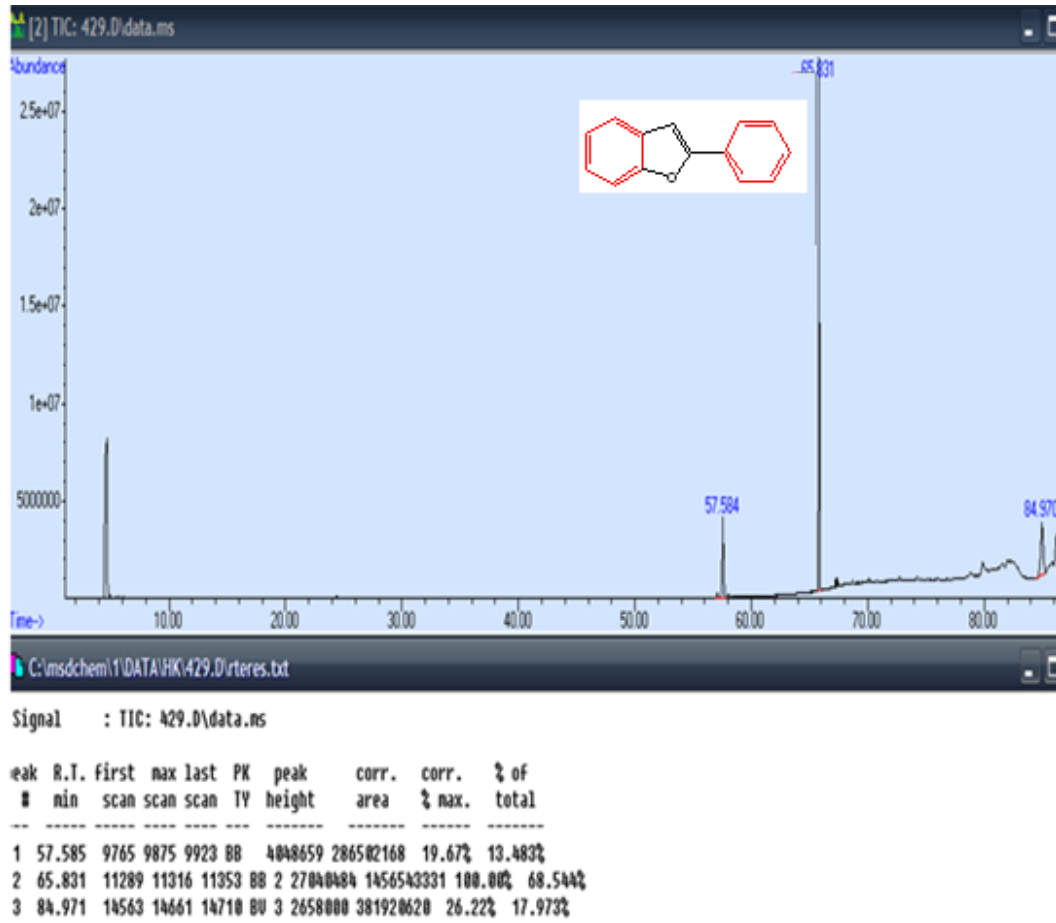
Tablo 4.2. 2-İyotfenol ile fenilasetilenin halka kapama tepkimesindeki optimizasyon şartları

Deney no	Bim HX	Çözgen	Sıcaklık °C	Süre (dak.)	Verim (%)
1	VII	DMF	40	20	4
2	1	THF/Et ₃ N	25	30	7
3	1	THF/Et ₃ N	40	20	22
4	1	DMF	100	10	45
5	1	PEG ³⁰⁰	100	10	85
6	2	PEG ³⁰⁰	100	10	68
7	3	PEG ³⁰⁰	100	10	69
8	4	PEG ³⁰⁰	100	10	72
9	5	PEG ³⁰⁰	100	10	68
10	6	PEG ³⁰⁰	100	10	72
11	-	PEG ³⁰⁰	100	10	56

Tablo 4.2 incelendiğinde halka kapama tepkimesinin PEG³⁰⁰ çözgeni varlığında 10 dakikada 300 Watt 100 °C Bim.HX tuzu varlığında ürün oluşumu ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir. Elektron salıcı benzimidazol tuzlarının verim üzerinde olumlu katalitik etki gösterdiği deneysel sonuçlardan anlaşılmaktadır. Şekil 4.87 incelendiğinde tepkimeye giren maddelerin tepkime ortamında tamamen ürüne dönüştüğü, diğer safsızlıkların ortamdaki PEG³⁰⁰ kalıntılarından kaynaklandığı saptanmıştır.



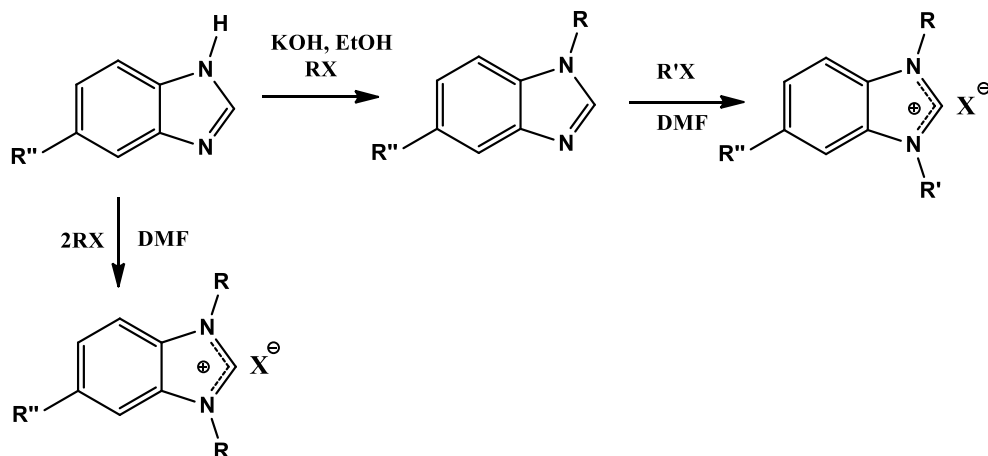
Şekil 4.86. 2-İyotfenol ile fenilasetilen bileşiklerine ait GC kromatogramı



Şekil 4.87. 2-Fenilbenzofuran bileşiğine ait GC kromatogramı

4.4. Genel Sonuç

Bu tez çalışması kapsamında, karben öncülü benzimidazol tuzlarının 20 tanesi literatür yöntemlerine göre, 20 tanesi ilk kez bu tez çalışması kapsamında yeni sentezlenerek katalitik etkinlikleri Sonogashira tepkimelerinde kapsamlı olarak incelenmiştir.



Bileşik no	R	R'	R''	X
1	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
2	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
3	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br
4	CH ₂ COC ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	H	I
5	CH ₂ CN	CH ₂ CN	H	Br
6	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₃	H	I
7	CH ₂ COC ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	I
8	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	Br
9	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
10	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN	H	Cl
11	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
12	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ CN	H	Br
13	CH ₂ CN	CH ₃	CH ₃	I
14	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	Br
15	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	H	I
16	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₂ H ₅	H	I
17	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅ Br	H	Br
18	CH ₂ C ₆ H ₅ Cl	CH ₂ CN	H	Br
19	CH ₂ C ₆ H ₅ Br	CH ₂ CN	H	Br
20	CH ₂ C ₆ H ₅ Cl	CH ₂ COC ₆ H ₅	H	Br

Bu çalışma kapsamında katalizör öncülü benzimidazol tuzlarının mikrodalga destekli Sonogashira eşleşme tepkimelerinde (100 °C'de 300 W, 10 dakika) etkin rol oynadıkları gözlemlenmiş, yüksek verimlerle iç alkin türevleri sentezlenmiştir. Tepkime süreleri uzatıldığında verimde önemli değişiklikler gözlenmemiştir.

Aril halojenürlerden iyodürler ve bromürler kullanıldığında yüksek verimle Sonogashira eşleşme tepkimesi gerçekleşirken, aril klorür kullanılması durumunda ana ürün yanında önemli miktarda homoeşleşme ürünü de meydana gelmiştir.

Aril halojenürler ve benzimidazol tuzlarındaki sübstitüentlerin elektron çekici veya salıcı olmasının da verim üzerinde farklı etkiler gösterdiği gözlenmiştir.

Aril halojenürlere nitro gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda Sonogashira eşleşme tepkimelerinde ürün verimlerinde artma gözlenmiştir.

Aril halojenürlere metil, metoksi gibi elektron sunucu gruplar bağlandığına Sonogashira eşleşme tepkimelerinde ürün verimlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir.

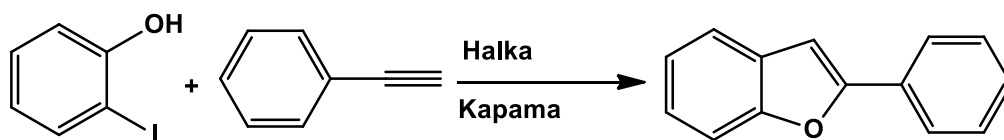
Eşleşme tepkimelerinde NHC öncülü olarak kullanılan benzimidazol tuzlarından, elektron çekici sübstitüent taşıyanların ürün verimi, elektron salıcı sübstitüenlere göre genel olarak daha düşük bulunmuştur. Çünkü karben öncülü gibi davranan benzimidazollerde elektron yoğunluğu arttığından karbenin reaktivitesinde de artma gözlenmekte, bu sonuç deneysel veriler ile de desteklenmektedir. Örneğin NHC öncülü **8**, **10** ve **14** numaralı benzimidazol tuzlarının elektron salıcı gruplarından dolayı verimleri daha yüksek bulunmuştur. Fakat elektron çekici grupların bağlı olduğu **2**, **5** ve **20** numaralı benzimidazol tuzlarında elektron çekici gruplardan dolayı ürün veriminde bir miktar azalma görülmüştür.

Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen mikrodalga destekli Sonogashira eşleşme tepkimelerinde beklenen ürünler istenilen verimlerde elde edilememiştir.

Mikrodalga kullanmaksızın yapılan Sonogashira eşleşme tepkimelerinde ürün verimlerinin düştüğü, tepkime sürelerinin uzatılması ile de verimlerde ancak göreceli olarak iyileşmelerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Mikrodalga'nın katalitik sisteme destek olduğu ve Sonogashira tepkime sürelerini önemli ölçüde kısalttığı görülmüştür.

Sentezlenen bazı yeni benzimidazol tuzlarından 1-benzil-3-(2-okso-2-feniletil)benzimidazolyum bromür bileşiği 2-iyotfenol bileşiğinde halka kapama tepkimesindeki katalitik aktivitesi 100 °C'de 300 W, 10 dakika incelenmiştir.

Sentezlenen tuzların halkalaşma tepkimelerini de katalizlediği görülmüştür. Halkalaşma tepkimesinde benzimidazol tuzu/bakır nanopartikül/Pd(OAc)₂ sisteminin bir bütünlük sağladığı deneysel olarak tespit edilmiştir.



Difenilasetilen, 1-metil-4-feniletinilbenzen, 1-nitro-4-feniletinilbenzen, 1-metoksi-4-feniletinilbenzen, 4-feniletinilbenzaldehit, 1-asetofenon-4-feniletinilbenzen bileşikleri yeni benzimidazol tuzları varlığında sentezlenerek etil asetat/hekzan karışımında (5:1) oranında silika jel kolonundan geçirilerek saflandırılıp, etil asetat/ heksan karışımında (2:1) kristallendirilmiştir. Bu bileşiklere ait % izole verimler, GC-MS verimlerine göre biraz daha düşük (yaklaşık % 5 civarında) olarak bulunmuştur.

Literatür yöntemleri ile kıyaslandığında, optimize edilen tepkime şartlarının daha ılıman, kısa süre ve daha az katalizör eklenmesi ile gerçekleştiği görülmektedir.

Çözgen olarak PEG kullanımı ve mikrodalga ısıtmanın da yeşil kimya açısından önemli olduğu söylenebilir.

Sonogashira eşleşme tepkimelerinde benzimidazol tuzlarının klasik ısıtma veya mikrodalga ısıtma şartlarında katalizör öncülü olarak ilk kez bu çalışmada kullanılması ve yüksek verimlerle ürünlere dönüşmesinin yeni çalışmalara ışık tutacağı kanısındayız.

5. KAYNAKLAR

- [1] J. B. Wright, *The chemistry of the benzimidazoles*, **Chem. Rev.**, 48:3 (1951) 397-541.
- [2] C. Öğretir, S. Yarlıgan, Ş. Demirayak, T. Arslan, *A theoretical approach to acidity-basicity behaviour of same biologically active 6-phenyl-4,5-dihydro-3(2H)-pyridazinone derivatives*, **Theochem**, 666: 667 (2003) 609-615.
- [3] R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, (1957) 298-417.
- [4] H. Küçükbay, R. Durmaz, E. Orhan, S. Günal, *Synthesis, antibacterial and antifungal activities of electron-rich olefins derived benzimidazole compounds*, **IL Farmaco**, 58 (2003) 431-437.
- [5] P. T. M. Nguyen, J. D. Baldek, J. Olsson, R. E. Margius, *Antimicrobial actions of benzimidazoles against oral streptococci*, **Oral Microbiol. Immunol.**, (2005): (2005) 93-100.
- [6] R. C. Elderfield, *Heterocyclic compound, Five-membered heterocyclic containing two hetero atoms and their benzo derivatives*. Vol. 5, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1957).
- [7] Ü. Yılmaz, "Benzimidazollerden yeni elektronca zengin olefinlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [8] Mine Güven, *Investigations properties and synthesis of benzimidazoles derivatives* " M. Sc. Thesis, İnönü University Turkey, 2000.
- [9] S. Deniz, *Bazı benzimidazollerin katalitik özelliklerinin incelenmesi"* Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [10] CF. Kelly and AR. Day, *Preparation of 2-phenylnaphth(1,2) imidazole and 2-methylnaphth (1,2)imidazole*, **J. Am. Chem. Soc.**, 67 (1945) 1074-1075.
- [11] M. A. Philips, *The formation of 2-substituted benzimidazoles*, **J. Chem. Soc.**, (1928) 2393.
- [12] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Synthesis and antimicrobial activity of electron rich olefin derived cyclic ureas*, **Arzneim., Forsch./Drug Res.** 46 (1996) 1154-1158.
- [13] SP. Ghosh, *Complex compounds of copper, nickel and cobalt-2 with benzimidazole and their magnetic properties*, **J. Indian Chem.**, 28 (1951) 710.
- [14] I. Tamm, K. Folkers, FL. Horsfall, *Inhibition of influenza virus multiplication by alkyl derivatives of benzimidazole. 1.kinetic aspects of inhibition by 2,5-dimethylbenzimidazole as measured by infectivity titrations*, **J. Exp. Med.**, 98 (1953) 219.
- [15] 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.
- [16] P. De Frémont, N. Marion and S.P.Nolan, *Carbenes: Synthesis, property and organometallic chemistry*, **Coord. Chem. Rev.**, 253 (2009) 862-892.
- [17] M. Balcı, *Reaksiyon Mekanizmaları*, ANKARA, 2009, 311-317.
- [18] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabba and G. Bertrand, *Stable Carbenes*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-92.
- [19] W. E. Doering, A. K. Hoffmann, *The Addition of Dichlorocarbene to Olefins*, **J. Am. Chem. Soc.**, 76 (1954) 6162.
- [20] W. E. Doering, E. Buttery, R. G. Laughlin, R. G. Chaudhure, *Indiscriminant Reaction of Methylene with the Carbon Hydrogen Bond*, **J. Am. Chem. Soc.**,

78 (1956) 3224

- [21] A. Nickon, *New perspectives on carbene rearrangements: migratory aptitudes, bystander assistance and geminal efficiency*, **Acc. Chem. Res.**, 26 (1993) 84-89.
- [22] 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.
- [23] P. March and R. Huisgen, *Carbonyl ylides from aldehydes and carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 104 (1982) 4952-4953.
- [24] 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.
- [25] A. Brandi and A. Goti, *Synthesis of methylene- and alkylidenecyclopropane derivatives*, **Chem. Rev.**, 98 (1998) 589-635.
- [26] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Connecticut, (1988).
- [27] F. Z. Dörwald, *Metal carbenes in organic synthesis*, Wiley-VCH, (1999).
- [28] 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.
- [29] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow and M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [30] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *Electronic stabilization of nucleophilic carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 5530.
- [31] Bertrand, G. And et al., *Stable carbene*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-41.
- [32] W. Herrmann, *N-Heterocyclic carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 41 (2002) 1290.
- [33] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton and R. G. Finke, *Principles and applications of organotransition metal chemistry*, California, (1987).
- [34] C. M. Crudden and D. P. Allen, *Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 248 (2004) 2247-2273.
- [35] 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.
- [36] P. L. Arnold and S. Pearson, *Abnormal N-heterocyclic carbenes*, **Coord. Chem. Rev.**, 251 (2007) 596-609.
- [37] 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.
- [38] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (Elektronca Zengin Olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] P. L. Arnold and S. Pearson, *Abnormal N-heterocyclic carbenes*, **Coord.**

- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] D. Adam, *Microwave chemistry: Out of the kitchen*, **Nature**, 427 (2003) 571-572.
- [45] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Badisere, L. Laberge, J. Rausell, *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis*, **Tetrahedron Lett.**, 27 (1986) 279-282.
- [46] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majestich, *Application of commercial microwave ovens to organic synthesis*, **Tetrahedron Lett.**, 27 (1986) 4945-4958.
- [47] M. Nüchter, B. Ondruscka, W. Bonrath, A. Gum, *Microwave assisted synthesis-a critical technology overview*, **Green chem.**, 6 (2004) 128-141.
- [48] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews NC, 2002.
- [49] A. Laupy, *Microwaves in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
- [50] A. R. Berkem, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul (1972).
- [51] F. H. Constable, *Kataliz Notları*, İstanbul, (1975).
- [52] N. Şenol, *Doğal gazdan hidrojen üretimi için katalizör geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2010.
- [53] A. F. Littke and G. C. Fu, *Palladium-catalyzed coupling reactions of aryl chlorides*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 41 (2002) 4176-4211.
- [54] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkynylhalides*, **Tetrahedron Lett.**, 20 (1979) 3437-3440.
- [55] N. Gürbüz, I. 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.
- [56] S. Yaşar, I. Özdemir and B. Çetinkaya, *Heck and Suzuki reactions of aryl halides catalyzed by 1,3-dialkylimidazolium/palladium*, **Chinese J. Catal.**, 29 (2008) 185-190.
- [57] C. O. Kappe, *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43 (2004) 6250-6284.
- [58] P. Yu, Z. L. Wei-Dong, *cineSubstitution and the Cu Effect in Stille Cross-Coupling Reactions: Mechanistic Perspectives and Synthetic Utility*, **Eur. J. Org. Chem.** (2010) 6703-6718.
- [59] B. U. W. Maes, K. T. J. Loones, G. L. F. Lemiere, R. A. Dommisse, *The first rapid palladium-catalyzed aminations of (azahetero)aryl chlorides under temperature-controlled microwave heating*, **Synlett**, (2003) 1822-1825.
- [60] I. Ermal, S. Giacomo, B. Elenonra, E. Eliisei, P. Oriana, G. Dmitri, V. Luigi, *γ-Valerolactone as a Renewable Dipolar Aprotic Solvent Deriving from Biomass Degradation for the Hiyama Reaction*, **ACS Sustain. Chem. Eng.** 2 (2014) 2461-2464.
- [61] B. Margherita, C. Silvano, D. Stefano, *Negishi cross-coupling*

- of arendazonium *o*-benzendisulfonimides, **Tetrahedron**, 70 (2014) 8010-8016.
- [62] P. Walla and C. O. Kappe, *Microwave-assisted Negishi and Kumada cross-coupling reactions of aryl chlorides*, **Chem. Commun.**, (2004) 564-565.
- [63] C. Y- Yi, D. A. Hung, *Selective Kumada biaryl cross-coupling reaction enabled by an iron (III) alkoxide-N-heterocyclic carbene catalyst system*, **Chem. Commun.**, 50 (2014) 8424-8427.
- [64] K. Arun, R. K. Gyandswar, K. Satyendra, S. K. Ajai, *Formation and Role of Palladium Chalcogenide and Other Species in Suzuki-Miyaura and Heck C-C Coupling Reactions Catalyzed with Palladium(II) Complexes of Organochalcogen Ligands: Realities and Speculations*, **Organometallics**, 33 (2014) 2921-2943.
- [65] S. Brase and A. Meijere, *In metal catalyzed cross coupling reactions*, Wiley, New York, (1998).
- [66] I. P. Beletskaya and A. V. Cheprakov, *The heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 3009-3066.
- [67] 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.
- [68] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, **Tetrahedron Lett.**, 16 (1975) 4467-4470.
- [69] K. Sonogashira, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon Press, Oxford, 3 (1991) 521-549.
- [70] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996, 582-586.
- [71] A. L. Rusanov, I. A. Khotina, M. M. Begretov, *The use of palladium-catalysed cross-coupling for the synthesis of polymers incorporating vinylene and ethylene groups*, **Russ. Chem. Rev.** 66 (1997) 1053-1068.
- [72] J. Howarth in *Preparation of alkenes-A practical approach* (Ed. J. M. J. Williams), Oxford University Press, Oxford, (1996), 117-136.
- [73] M. Ansorge, T. J. J. Müller, *First Sonogashira coupling reactions with the chlorobenzene Cr(CO)₂ PPh₃ complex*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (1999) 174-178.
- [74] Y. Wan, M. Alterman and A. Hallberg, *Palladium-catalyzed amination of aryl bromides using temperature-controlled microwave heating*, **Synthesis**, (2002) 1597-1600.
- [75] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *Synthesis of ethyne-linked or butadiyne-linked porphyrin arrays using mild, copper-free, Pd-mediated coupling reactions*, **J. Org. Chem.**, 60 (1995) 5266-5273.
- [76] U. Niedballa, in *Methoden der Organischen Chemie- Houben- Weyl* (Ed.: E. Müller), Vol. V/2a, Thieme, Stuttgart, (1977), 925-928.
- [77] V. P. W. Böhm, W. A. Hermann, *A Copper-free procedure for the palladium-catalyzed Sonogashira reaction of aryl bromides with terminal alkynes at room temperature*, **Eur. J. Org. Chem.** (2000) 3679-3681.
- [78] O. S. Miljanic, K. P. C. Volhardt, G. D. Whitener, *An Alkyne Metathesis-Based Route to ortho-Dehydrobenzannulenes*, **Synlett**, (2003) 29-34.
- [79] M. Erdelyi, V. Langer, A. Karlen, A. Gogol, *Insight into beta-Hairpin Stability: A Structural and Thermodynamic Study of Diastereomeric beta-Hairpin Mimetics*, **New. J. Chem.**, 3 (2002) 834-843.

- [80] D. Chen, X. H. Zhu, J. W. Cai, Y.Q. Wan, *Palladium-free copper catalyzed coupling reaction of aryl iodides and terminal acetylenes in water*, **Synth. Commun.**, 37 (2007) 1355-1361.
- [81] M. Erdelyi, A. Gogoll, *Rapid homogeneous phase Sonogashira coupling reactions using controlled microwave heating*, **J. Org. Chem.**, 66 (2001) 4165-4169.
- [82] A. S. Karpou, T. J. J. Muller, *New entry a three-component pyrimidine synthesis by TMS-Ynones via Sonogashira coupling*, **Organic Lett.**, 5 (2003) 3451-3454.
- [83] J. G. Molto, S. Karström, C. Najera, *di-(2-pyridyl)methylamine-palladium dichloride complex covalently anchored to a styrene-maleic anhydride copolymer as recoverable catalyst for C-C cross-coupling reactions in water*, **Tetrahedron Lett.**, 61 (2005) 12168-12176.
- [84] X. Yao, C. -J. Li, *Water-triggered and gold(I)-catalyzed cascade addition/cyclization of terminal alkynes with ortho-alkynylaryl aldehyde*, **Organic Lett.**, 8 (2006) 1953-1958.
- [85] V. Polshettiwar, P. Hesemann, J. J. E. Moreau, *Palladium containing nanostructured silica functionalized with pyridine sites: a versatile heterogeneous catalyst for Heck, Sonogashira and cyanation reactions*, **Tetrahedron Lett.**, 63 (2007) 6784-6790.
- [86] F. Yang, X. Cui, Y. Li, J. Zhang, G. Ren, Y. Wu, *Cyclopalladated ferrocenylmines : efficient catalysts for homocoupling and Sonogashira reaction of terminal alkynes*, **Tetrahedron Lett.**, 63 (2007) 1963-1969.
- [87] J.-H. Kim, D. -H. Lee, B. -H. Jun, Y. -S. Lee, *Copper-free Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by polymer-supported N-heterocyclic carbene palladium complex*, **Tetrahedron Lett.**, 48 (2007) 7079-7084.
- [88] R. Zhu, M. Wang, Y. Xia, F. Qu, J. Neyts, L. Deng, *arylethynyltriazole cyclonucleosides inhibit hepatitis c virus replication*, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, 18 (2008) 3321-3327.
- [89] H. Huang, H. Liu, H. Jiang, K. Chen, *Rapid and efficient Pd-catalyzed Sonogashira Coupling of aryl Chlorides*, **J. Org. Chem.**, 73 (2008) 6037-6040.
- [90] J. T. Guan, G.A. Yu, L. Chen, J.Q. Wang, J. J. Yuan, S. H. Liu, *CuI/ PPh₃ catalyzed Sonogashira coupling reaction of aryl iodides with terminal alkynes in water the absence of palladium*, **Appl. Organometal. Chem.** 23 (2009) 75-77.
- [91] M. Backherad, A. Keivanloo, B. Bahramian, S. Jajarmi, *Copper and solvent free Sonogashira coupling reactions of aryl halides with terminal alkynes catalyzed by 1-phenyl-1,2-propandione-2-oxime thiosemi-carbazone functionalized polystyrene resin supported Pd(II) complex under aerobic conditions*, **Appl. Catal.**, 390 (2010) 135-140.
- [92] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Gholinejad, *Recyclable palladium-catalyzed Sonogashira-Hagihara coupling of aryl halides using 2-aminophenyl diphenylphosphine ligand in neat water under copper-free condition*, **J. Mol. Catal. A. Chem.** 32 (2010) 110-116.
- [93] N. A. Markina, Y. Chen, R. C. Larock, *Efficient microwave-assisted one-pot three-component synthesis of 2,3-disubstituted benzofurans under Sonogashira conditions*, **Tetrahedron Lett.**, 69 (2013) 2701-2713.
- [94] A. R. Hajipour, S. H. Nazemaddeh, F. Mohamadsalah, *Choline chloride /CuCl as an effective homogeneous catalyst for palladium-free Sonogashira cross-*

- coupling reactions, **Tetrahedron Lett.**, 55 (2014) 654-656.
- [95] C. X. Lin, J. F. Zhu, Q. S. Li, L. H. Ao, Y. J. Jin, F. B. Xu, F. Z. Hu, Y. F. Yuan, *2,5-bis(diphenylphosphino)phenyl-1,3,4-oxadiazole ligands and their Cu(I) complexes for sonogashira coupling reaction*, **Appl. Organometal. Chem.**, 28 (2014) 298-303.
- [96] M. Korzec, P. Bartczak, A. Niemczyk, J. Szade, M. Kaponski, P. Zenderoska, K. Balin, J. Letatko, J. Polanski, *Bimetallic nano-Pd/PdO/Cu system as a highly effective catalyst for the Sonogashira reaction*, **J. Catal.**, 313 (2014) 1-8.
- [97] M. Eckhardt, G. C. Fu, *The First Applications of Carbene Ligands in Cross-Couplings of Alkyl Electrophiles: Sonogashira Reactions of Unactivated Alkyl Bromides and Iodides*. **J. Am. Chem. Soc.**, 2003, 125, 13642-13643.
- [98] H. Hu, F. Yang, Y. Wu, *Palladacycle-Catalyzed Deacetonative Sonogashira Coupling of Aryl Propargyl Alcohols with Aryl Chlorides*, **J. Org. Chem.**, 2013, 78, 10506-10507.
- [99] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Carbamoyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross-Coupling Reactions*, **Org. Lett.**, 2002, 1411-1414.
- [100] Mino, S. Suzuki, K. Hirai, M. Sakamoto, T. Fujita, *Hydrazone-Promoted Sonogashira Coupling Reaction with Aryl Bromides at Low Palladium Loadings*, **Synlett**, 2011, 1277-1280.
- [101] X. Mi, M. Huang, Y. Feng, Y. Wu, *Discovery of A Novel Palladium Catalyst for the Preparation of Enynes with a Copper- and Ligand-Free Sonogashira Reaction*, **Synlett**, 2012, 13, 1257-1261.
- [102] G. W. Kabalka, L. Wang, V. Namboodiri, R. M. Pagni, *Rapid microwave-enhanced, solventless Sonogashira coupling reaction on alumina*, **Tetrahedron Lett.**, 41 (2000) 5151-5154.
- [103] L. Bransma, *Preparative acetylenic chemistry*, Elsevier science publishers B.V., 1988, Netherlands.
- [104] R. A. Raphael, "Acetylenic Compounds in Organic Synthesis" Butterworths, 1955.
- [105] B. S. Furniss, et al, *Vogel's Textbook of Practical Org. Chem.*, 4th Ed., 1978.
- [106] Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, N. Şireci, M. Akkurt, S. Günel, R. Durmaz, M.N. Tahir, *Synthesis, microwave-promoted catalytic activity in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions and antimicrobial properties of novel benzimidazole salts bearing trimethylsilyl group*, **Appl. Organometal. Chem.**, 25 (2011) 366-373.
- [107] H. Küçükbay, N. Şireci, Ü. Yılmaz, S. Deniz, M. Akkurt, Z. Baktır, O. Büyükgüngör, *Synthesis, characterization, and microwave-promoted catalytic activity of novel benzimidazole salts bearing silicon-containing substituents in Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions under aerobic conditions*, **Turk. J. Chem.**, 36 (2012) 201-217.
- [108] H. Küçükbay, N. Şireci, Ü. Yılmaz, M. Akkurt, Ş.P. Yalçın, M. N. Tahir, H. Ott, *Synthesis, characterization and microwave-assisted catalytic activity of novel benzimidazole salts bearing piperidine and morpholine moieties in Heck cross-coupling reactions*, **Appl. Organometal. Chem.**, 25 (2011) 255-261.
- [109] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay, E. Orhan, O. Büyükgüngör, *Synthesis and structures of 1,3,1,3'-tetrabenzyl-2,2'-biimidazolidinylidines (electron-*

rich alkenes), their amination intermediates and their degradation products, **Acta Cryst**, E 61 (2005) 2452-2454.

- [110] N. Okuyucu, *Bazı bisbenzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [111] A. F. Pozharskii, A. M. Simanov, M. Mar'yanovskii, R. P. Zinchenko, *Benzimidazole derivatives with electron-donating substituents in the Chichibabin reaction*, **Chem. Hetero. Com.**, 1970, 6, 987-992.
- [112] M. Akkurt, S. Türktekin, H. Küçükbay, Ü. Yılmaz, O. Büyükgüngör, *1-Isopropyl-3-(2-morpholinioethyl) benzimidazolium diiodide*, **Acta Cryst**, E 60 (2004) 02135-02137.
- [113] M. Akkurt, S. Karaca, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, O. Büyükgüngör, *1,3-Bis(3-phenylpropyl) benzimidazolium bromide monohydrate*, **Acta Cryst**, E 64 (2008) 02019-02020.
- [114] Q. Yang, Y. Wang, D. Lin, M. Zhang, *N-Arylation of heterocycles catalyzed by activated-copper in pure water*, **Tetrahedron Lett.**, 54 (2013) 1994-1997.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Kemal YAVUZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya 1968

Adres: Yeşilyurt Beydağı A. Kadir Eriş Anadolu Lisesi

E-Posta: kemal.yavuz.44@gmail.com

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya

Öğretmenliği (Almanca), 1987-1993.

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(2005-2009)

Mesleki Deneyim: Fen Bilgisi Öğretmenliği/ Kimya Öğretmenliği

Bitlis Anadolu Öğretmen Lisesi (Bitlis, 1994-1996)

Hekimhan Cecimli Ortaokulu Fen Bilgisi Öğretmenliği (Malatya, 1996-1997)

Çelikhan Cumhuriyet İlköğretim Okulu Fen Bilgisi Öğretmenliği (Adıyaman, 2002-2005)

Darende Yukarı Ulupınar İlköğretim Okulu Fen Bilgisi Öğretmenliği (Malatya, 2005-2007)

Tepeköy İlköğretim Okulu Fen Bilgisi Öğretmenliği (Malatya, 2007-2008)

Beydağı Anadolu Lisesi Kimya Öğretmenliği (Malatya, 2008-)

Poster ve Bildiriler:

1. K.Yavuz, H. Küçükbay, benzimidazol iskeletli, Pd-NHC içeren kataliz sisteminin Sonogashira tepkimelerindeki katalitik özelliklerinin incelenmesi, 2.Ulusal Organik Kimya Kongresi, Bilkent Üniversitesi-2014.