

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZİMİDAZOLLERDEN YENİ ELEKTRONCA ZENGİN
OLEFİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

ÜLKÜ YILMAZ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2008

ONUR SÖZÜ

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

Ülkü Yılmaz

ÖZET

Doktora Tezi

BENZİMİDAZOLLERDEN YENİ ELEKTRONCA ZENGİN OLEFİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ülkü YILMAZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

144 + xxi sayfa

2008

Danışman: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Benzimidazol türevi bileşikler doğal oluşan ürünlerde ve çeşitli ilaçlarda mevcut olduklarından ilginç heterosikliklerdir. Benzimidazoller elektronca zengin olefin sentezi için önemli bir kaynaktır. Son yıllarda, elektronca zengin olefinler verdikleri çeşitli tepkimeler ile önemli bir araştırma konusu olmuştur. Elektronca zengin olefinler kuvvetli nükleofil olduklarından, indirgeyici, geçiş metali karben kompleksleri kaynağı ve proton aktif bileşikleri formilleyici olarak kullanılmaktadırlar. Açiloin tipi C-C eşleşme tepkimeleri, izosiyanatların halkalıtrimerleşmesi ve halkalı esterlerin halka-açılma polimerizasyonunda katalizör olarak da kullanılmaktadırlar.

Bu nedenle bu çalışmada, tuz metodu olarak bilinen benzimidazol ya da bisbenzimidazol tuzları ve güçlü bir baz olarak NaH'ün tepkimesinden elektronca zengin olefinler sentezlendi. Sentezlenen elektronca zengin olefinlerin bazı özellikleri araştırıldı. Bu amaçla;

i) Elektronca zengin olefinler ve 16. grup elementlerinden (O₂, S₈, Se, Te) elektronca zengin olefinlerin halkalı üre türevleri sentezlendi.

ii) CS₂ ve PhNCS ile elektronca zengin olefinlerin tepkimesinden olefinlerin kararlı iç tuz yapısında türevleri elde edildi.

iii) AgBF₄ ile elektronca zengin olefinlerin tepkimelerinden dikatyonik tetrafloroborat tuzları elde edildi.

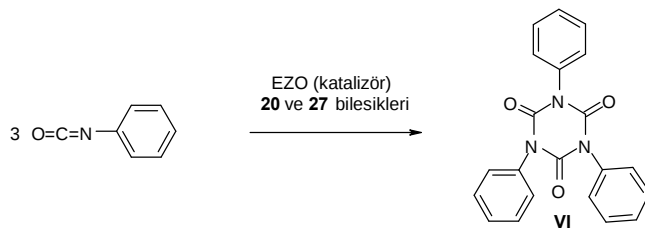
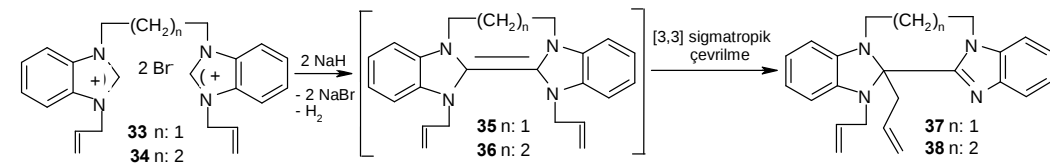
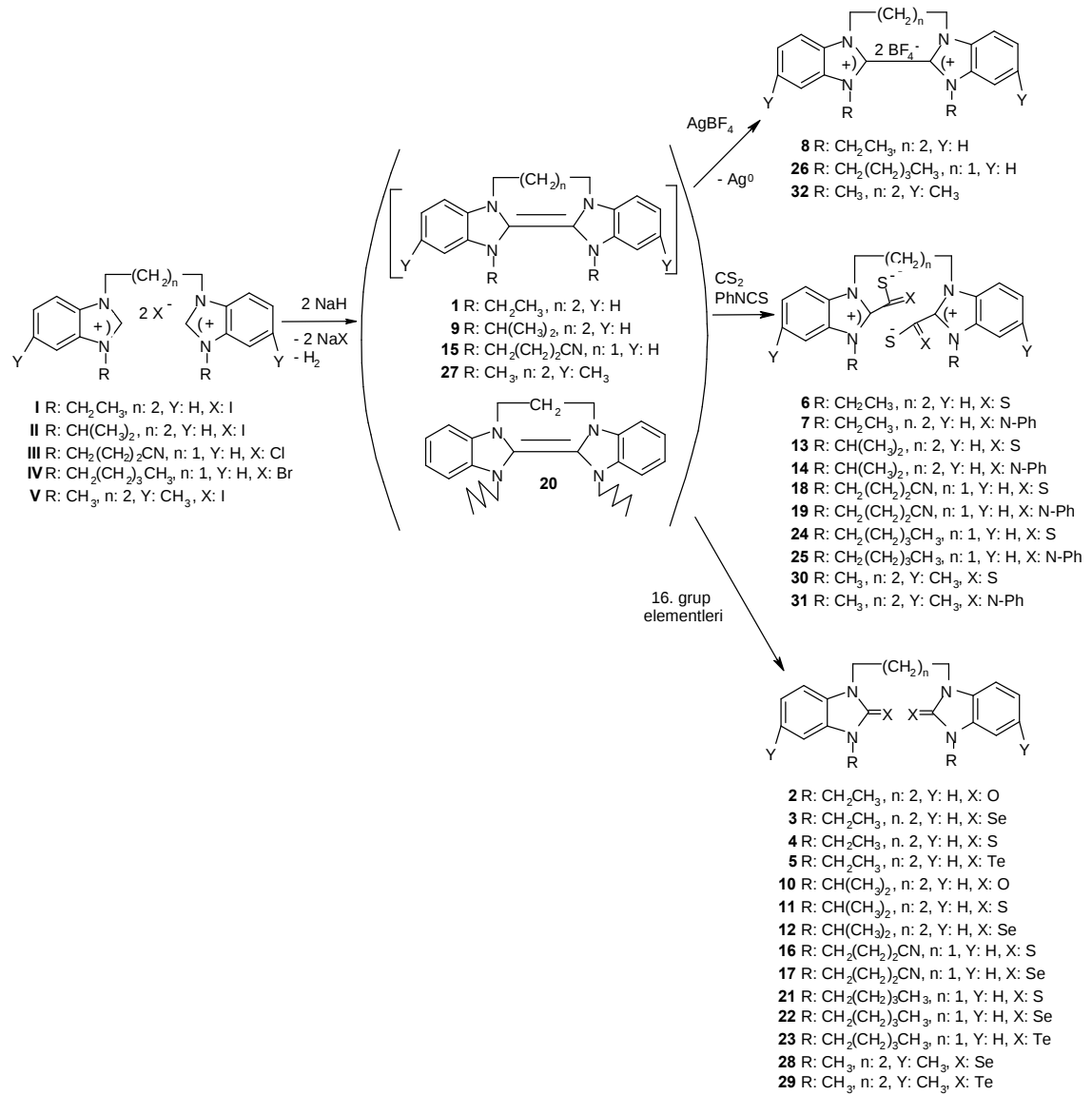
iv) Allil sübstitüentleri içeren elektronca zengin olefinlerin sigmatropik çevrilme sonucunda yeni türevleri hazırlanmıştır.

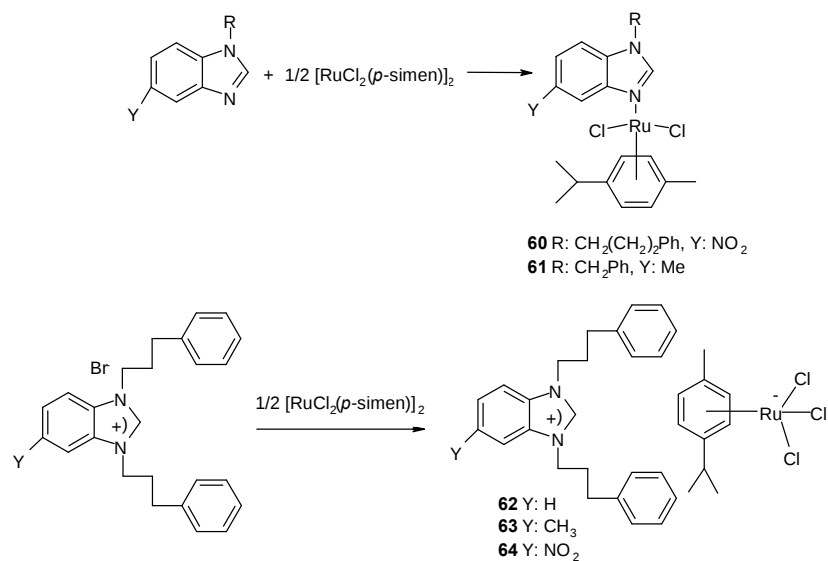
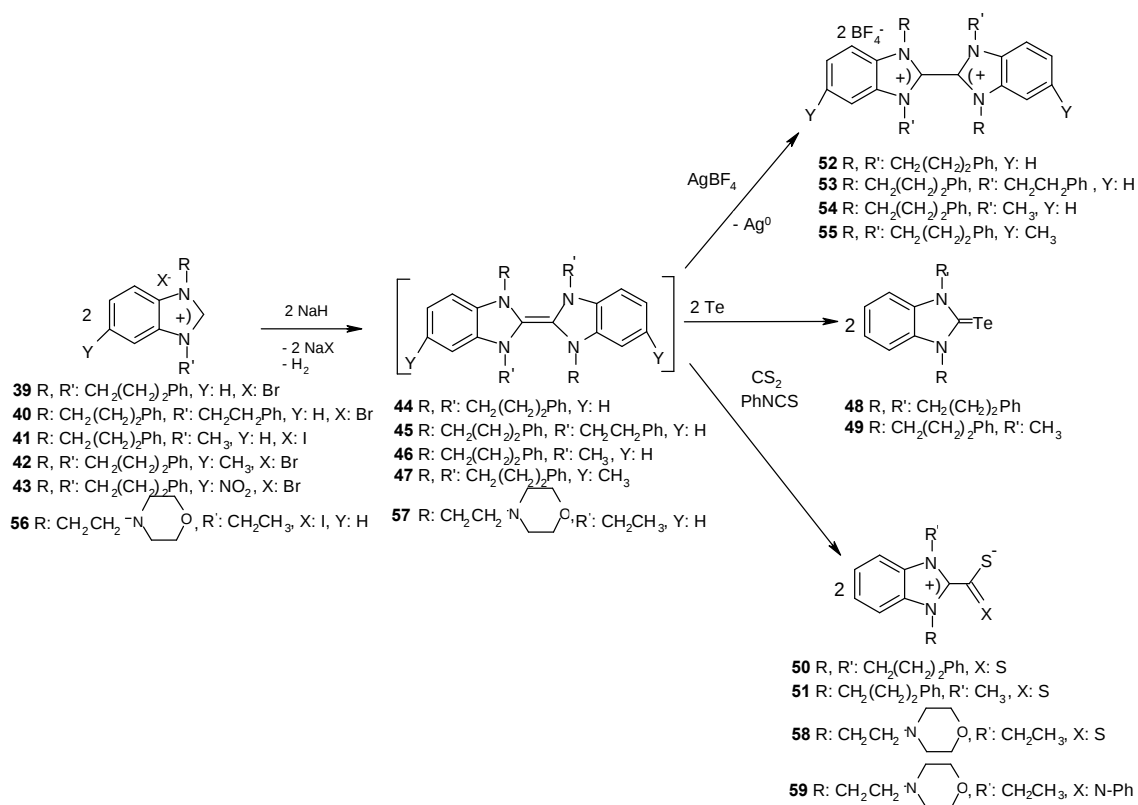
v) Sentezlenen olefinlerden bazıları PhNCO'nun halkalıtrimerleşmesinde katalitik etki göstermiştir.

vi) Bazı benzimidazol tuzları ve 1-alkilbenzimidazollerin [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile tepkimesinden yeni Ru kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bütün yeni bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve MS gibi spektroskopik teknikler ve elementel analizleri ile aydınlatılmıştır. Bazı bileşiklerin yapıları tek kristal X ışını analiziyle de yapılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aşağıda verildi.





ANAHTAR KELİMELELER: Benzimidazol, bisbenzimidazol, elektronca zengin olefinler
elektronca zengin olefin türevleri, rutenyum kompleksleri

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS OF THE NEW ELECTRON-RICH OLEFINS DERIVED BENZIMIDAZOLES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Ülkü YILMAZ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

144 + xxi pages

2008

Supervisor: Prof. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Benzimidazole derivatives are interesting heterocycles because they are present in many naturally occurring products and various drugs. Benzimidazoles are an important source for electron-rich olefin synthesis. In recent years, electron-rich olefins have been an important research subject for their versatile reactions. Because of electron-rich olefins powerful nucleophile compounds, they have been used as reducing agents, sources of carbene transition metal complexes and formylating agents for the proton active compounds. Electron-rich olefins have also been used as a catalysts for acyloin type C-C coupling reactions, cyclotrimerization of isocyanates and ring-opening polymerization of cyclic esters.

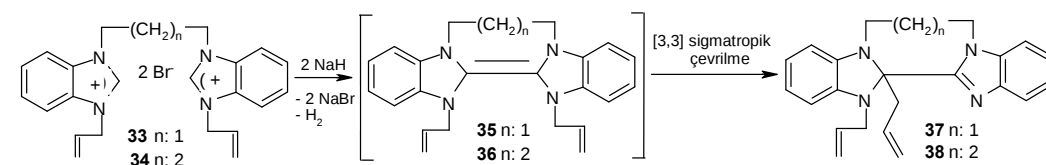
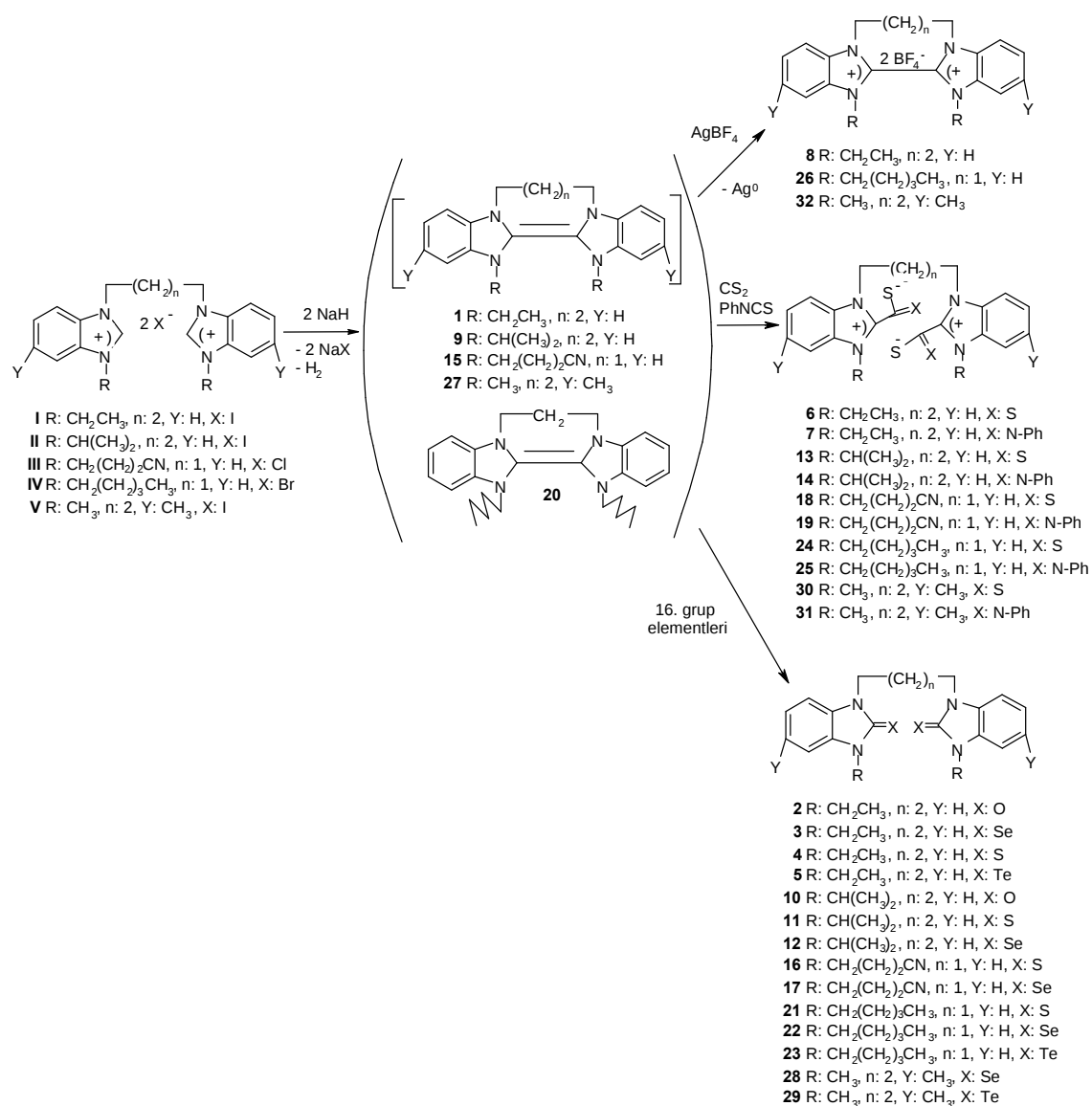
Due to these reasons, in this work, electron-rich olefins were synthesised from the reaction of benzimidazole or bisbenzimidazole salts and NaH as a strong base which is known the salt method. Some properties of the synthesised electron-rich olefins were investigated.

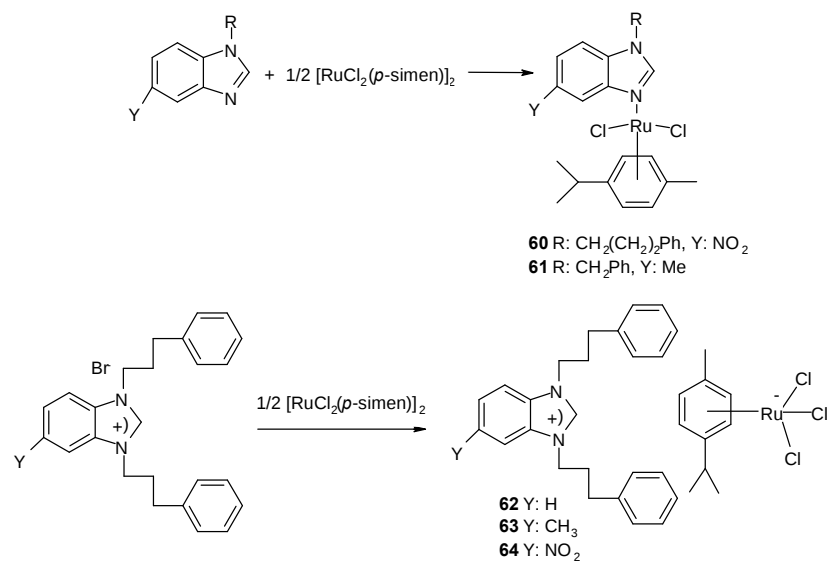
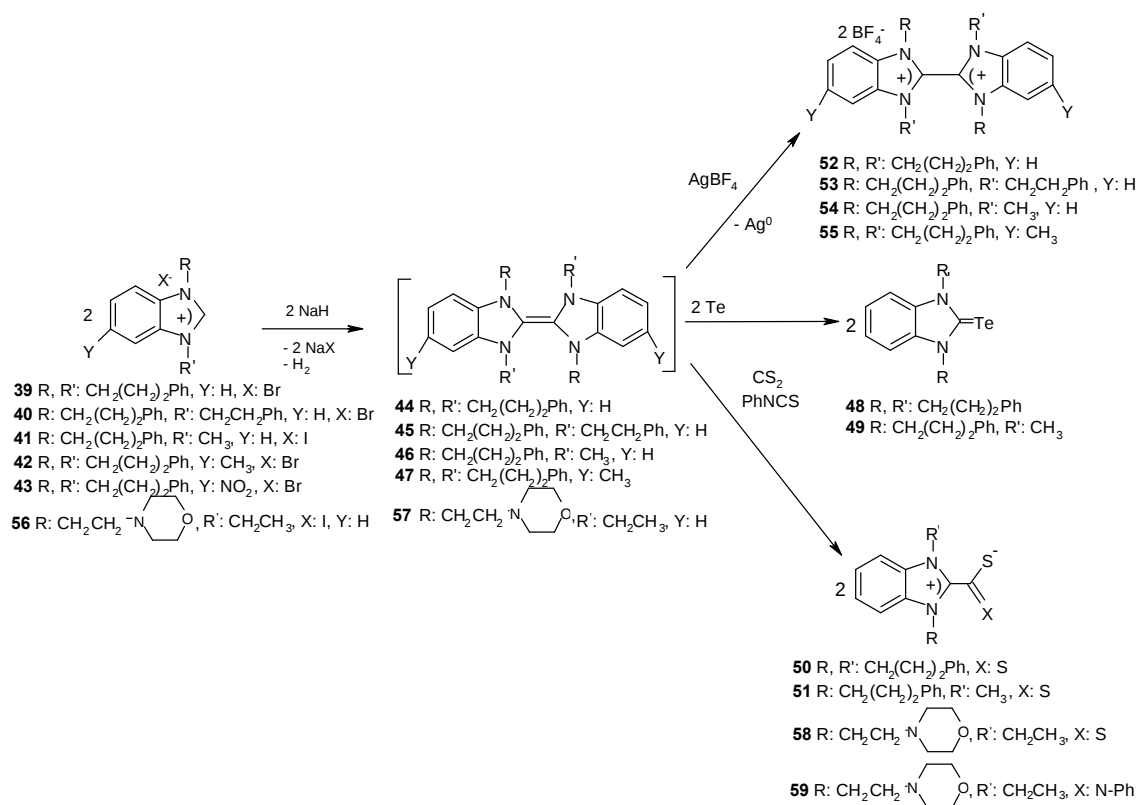
For this purposes;

- i) Cyclic urea derivatives of electron-rich olefins were synthesised from the group 16 elements (O₂, S₈, Se, Te) and electron-rich olefins.
- ii) Reaction of electron-rich olefins with CS₂ and PhNCS, stable zwitter ions derivatives of the olefins were obtained.
- iii) From the reaction of the electron-rich olefins with AgBF₄, dicationic tetraflouroborate salts were obtained.
- iv) Allyl substituted electron-rich olefins synthesised in this work were also rearranged to corresponding sigmatropic rearrangement products.
- v) Some of the synthesised electron-rich olefins have also shown catalytic activity for cyclotrimerization of PhNCO.
- vi) New rutenium complexes have also synthesised from the reaction of some benzimidazole salts and 1-alkylbenzimidazoles with [RuCl₂(*p*-cymene)]₂.

Structures of all new compounds synthesised in this work were identified by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR and MS spectroscopic techniques, and micro analysis. Structure of some compounds were also identified by single crystal X-ray analysis. The melting points of the new compounds were determined.

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





KEY WORDS: Benzimidazole, bisbenzimidazole, electron-rich olefins, electron rich olefin derivatives, ruthenium complexes

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışması kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet METE ve Doç. Dr. Hüseyin KARACA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2006/41 numaralı “Benzimidazollerden yeni elektronca zengin olefinlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi” başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma boyunca beni hep destekleyen aileme özellikle de Annem ve Babama teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Benzimidazoller.....	1
1.2. Elektronca Zengin Olefinler (Tetraaminoetilenler).....	2
1.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Sentez Yöntemleri.....	3
1.4. Karbenler.....	5
1.5. Elektronca Zengin Olefinlerin Tepkimeleri.....	7
1.5.1. Elektronca Zengin Olefinlerden Dikasyonik Tuz Yapılarının Oluşumu.....	8
1.5.2. Elektronca Zengin Olefinlerin Otooksidasyonu.....	10
1.5.3. Elektronca Zengin Olefinlerin BX ₃ , ArNCS, CS ₂ ve ArNCO Elektrofilleri ile Verdiği Tepkimeler.....	11
1.5.4. Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Verdiği Tepkimeler.....	14
1.5.5. Elektronca Zengin Olefinlerin 16. Grup Elementleri ile Verdiği Tepkimeler.....	16
1.5.6. Elektronca Zengin Olefinlerin Sigmatropik Çevrilme Tepkimeleri.....	18
1.5.7. Elektronca Zengin Olefinlerin Halkalıkatılma Tepkimeleri.....	20
1.5.8. Elektronca Zengin Olefinlerin Katalizlediği Tepkimeler.....	20
1.5.9. Elektronca Zengin Olefinlerin Karben Kompleksleri.....	23
1.6. Metalin Azot Üzerinden Bağlandığı Kompleksler.....	24
1.7. Çalışmanın Amacı.....	25
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
2.1. Materyal.....	26
2.2. Yöntem.....	26

3.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	28
3.1.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	28
3.1.1.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür (I) Sentezi.....	29
3.1.2.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (1) Sentezi.....	29
3.1.3.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-on-1-il)bütan (2) Sentezi.....	30
3.1.4.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (3) Sentezi.....	30
3.1.5.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)bütan (4) Sentezi.....	30
3.1.6.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-tellüron-1-il)bütan (5) Sentezi.....	30
3.1.7.	1,4-Bis(3-etil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (6) Sentezi.....	30
3.1.8.	1,4-Bis(3-etil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (7) Sentezi.....	31
3.1.9.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazolidin-2-iliüm-1-il)bütan Tetrafloroborat (8) Sentezi.....	31
3.2.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	31
3.2.1.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür (II) Sentezi.....	32
3.2.2.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (9) Sentezi.....	32
3.2.3.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-on-1-il)bütan (10) Sentezi.....	33
3.2.4.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)bütan (11) Sentezi.....	33
3.2.5.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (12) Sentezi.....	33
3.2.6.	1,4-Bis(3-izopropil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (13) Sentezi.....	33
3.2.7.	1,4-Bis(3-izopropil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum -1-il)bütan İç Tuz (14) Sentezi.....	33
3.3.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan Diklorür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri	34
3.3.1.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan Diklorür (III) Sentezi.....	34
3.3.2.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)propan (15) Sentezi...	35
3.3.3.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)propan (16) Sentezi.....	35
3.3.4.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazol-2-selenon-1-il)propan (17) Sentezi....	35
3.3.5.	1,3-Bis(3-siyanopropil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)propan İç	

Tuz (18) Sentezi.....	35
3.3.6. 1,3-Bis(3-siyanopropil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (19) Sentezi.....	35
3.4. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	36
3.4.1. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür (IV) Sentezi.....	36
3.4.2. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)propan (20) Sentezi.....	37
3.4.3. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)propan (21) Sentezi.....	37
3.4.4. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-selenon-1-il)propan (22) Sentezi.....	37
3.4.5. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-tellüron-1-il)propan (23) Sentezi.....	37
3.4.6. 1,3-Bis(3-pentil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (24) Sentezi.....	37
3.4.7. 1,3-Bis(3-pentil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (25) Sentezi.....	38
3.4.8. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolidin-2-ilium-1-il)propan Tetrafloroborat (26) Sentezi.....	38
3.5. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	38
3.5.1. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür (V) Sentezi.....	39
3.5.2. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (27) Sentezi.....	39
3.5.3. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (28) Sentezi.....	40
3.5.4. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazol-2-tellüron-1-il)bütan (29) Sentezi.....	40
3.5.5. 1,4-Bis(3,5-dimetil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum -1-il)bütan İç Tuz (30) Sentezi.....	40
3.5.6. 1,4-Bis(3,5-dimetil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)Bütan İç Tuz (31) Sentezi.....	40
3.5.7. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolidin-2-ilium-1-il)bütan Tetrafloroborat (32) Sentezi.....	40
3.6. 1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür ve 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür Tuzlarından Sentezlenen Sigmatropik Çevrilme Ürünleri.....	41
3.6.1. 1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür (33) Sentezi.....	41
3.6.2. 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür (34) Sentezi.....	42

3.6.3.	1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromürden Sentezlenen Göç Ürünü (37)	42
3.6.4.	1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromürden Sentezlenen Göç Ürünü (38)	42
3.7.	1 Konumunda 3-fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	42
3.7.1.	1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum Bromür (39) Sentezi.....	43
3.7.2.	1-(3-Fenilpropil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür (40) Sentezi.....	44
3.7.3.	1-(3-Fenilpropil)-3-metilbenzimidazolyum İyodür (41) Sentezi.....	44
3.7.4.	1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum Bromür (42) Sentezi.....	44
3.7.5.	1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum Bromür (43) Sentezi.....	44
3.7.6.	Bis[1,3-di(3-fenilpropil)benzimidazolidin-2-iliden] (44) Sentezi	44
3.7.7.	Bis[1-(3-fenilpropil)-3-etilbenzimidazolidin-2-iliden] (45) Sentezi.....	45
3.7.8.	Bis[1-(3-fenilpropil)-3-metilbenzimidazolidin-2-iliden] (46) Sentezi.....	45
3.7.9.	Bis[1,3-di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolidin-2-iliden] (47) Sentezi	45
3.7.10.	1,3-Di(3-fenilpropilbenzimidazol-2-tellüron (48) Sentezi.....	45
3.7.11.	1-(3-Fenilpropil)-3-metilbenzimidazol-2-tellüron (49) Sentezi.....	45
3.7.12.	1,3-Di(3-fenilpropil)-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (50) Sentezi.....	45
3.7.13.	1-(3-Fenilpropil)-3-metil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (51) Sentezi	46
3.7.14.	Bis[1,3-di(3-fenilpropil)benzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (52) Sentezi.....	46
3.7.15.	Bis[1-(3-fenilpropil)-3-etilbenzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (53) Sentezi.....	46
3.7.16.	Bis[1-(3-fenilpropil)-3-metilbenzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (54) Sentezi.....	46
3.7.17.	Bis[1,3-di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (55) Sentezi.....	46
3.8.	1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	47
3.8.1.	1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür (56) Sentezi.....	47
3.8.2.	Bis[1-(2-morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolidin-2-iliden] (57) Sentezi.....	48

3.8.3.	1-(2-Morfolinoetil)-3-etil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (58) Sentezi.....	48
3.8.4.	1-(2-Morfolinoetil)-3-etil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum İç Tuz (59) Sentezi.....	48
3.9.	20 ve 27 Bileşiklerinin Katalitik Etkisiyle PhNCO' nun Halkalitrimerleşmesi.....	49
3.10.	1-Alkilbenzimidazollerden Sentezlenen Rutenyum Kompleksleri.....	49
3.10.1.	RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] (60) Sentezi.....	50
3.10.2.	RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(1-benzil-5-metilbenzimidazol) (61) Sentezi.....	50
3.11.	Katyonu Benzimidazol Olan Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezi..	50
3.11.1.	1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum trikloro(<i>p</i> -simen)rutenyumat (II) (62) Sentezi.....	51
3.11.2.	1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum trikloro(<i>p</i> -simen) rutenyumat (II) (63) Sentezi.....	51
3.11.3.	1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum trikloro(<i>p</i> -simen) rutenyumat (II) (64) Sentezi.....	51
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	54
4.1.	1,4-Bis(3-etilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	54
4.2.	1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	65
4.3.	1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan Diklorür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	72
4.4.	1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	77
4.5.	1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri	87
4.6.	1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür ve 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür Tuzlarından Sentezlenen Sigmatropik Çevrilme Ürünleri.....	94
4.7.	1 Konumunda 3-Fenilpropil süstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	104
4.8.	1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	117

4.9.	20 ve 27 Bileşiklerinin Katalitik Etkisiyle PhNCO' nun Halkalitrimerleşmesi.....	122
4.10.	1-Alkilbenzimidazollerden Sentezlenen Rutenyum Kompleksleri	125
4.11.	Katyonu Benzimidazol Olan Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	131
4.12.	Genel Sonuç.....	135
5.	KAYNAKLAR.....	137
	ÖZGEÇMİŞ.....	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1.	I Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.2.	2 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.3.	2 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	60
Şekil 4.4.	2 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	61
Şekil 4.5.	6 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	61
Şekil 4.6.	6 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	62
Şekil 4.7.	6 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	62
Şekil 4.8.	8 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	63
Şekil 4.9.	8 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	63
Şekil 4.10.	8 Bileşiğine ait kütle Spektrumu.....	64
Şekil 4.11.	8 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	64
Şekil 4.12.	II Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	68
Şekil 4.13.	12 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	69
Şekil 4.14.	12 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	69
Şekil 4.15.	12 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	70
Şekil 4.16.	14 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	70
Şekil 4.17.	14 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	71
Şekil 4.18.	14 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	71
Şekil 4.19.	III Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	75
Şekil 4.20.	16 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	75
Şekil 4.21.	16 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	76
Şekil 4.22.	16 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	76
Şekil 4.23.	IV Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	80
Şekil 4.24.	20 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	81
Şekil 4.25.	20 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	81
Şekil 4.26.	21 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	82
Şekil 4.27.	21 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	82
Şekil 4.28.	21 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	83
Şekil 4.29.	25 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	83
Şekil 4.30.	25 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	84
Şekil 4.31.	25 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	84
Şekil 4.32.	26 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	85

Şekil 4.33. 26 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	85
Şekil 4.34. 26 Bileşiğine ait kütle Spektrumu.....	86
Şekil 4.35. 26 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	86
Şekil 4.36. V Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	90
Şekil 4.37. 28 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	91
Şekil 4.38. 28 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	91
Şekil 4.39. 28 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	92
Şekil 4.40. 32 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	92
Şekil 4.41. 32 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	93
Şekil 4.42. 32 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	93
Şekil 4.43. 32 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	94
Şekil 4.44. 33 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	97
Şekil 4.45. 33 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	97
Şekil 4.46. 37 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	98
Şekil 4.47. 37 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	98
Şekil 4.48. 37 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	99
Şekil 4.49. 37 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı ve Kristal Verileri.....	100
Şekil 4.50. 34 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	101
Şekil 4.51. 34 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	101
Şekil 4.52. 38 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	102
Şekil 4.53. 38 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	102
Şekil 4.54. 38 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	103
Şekil 4.55. 41 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	107
Şekil 4.56. 41 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	108
Şekil 4.57. 48 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	108
Şekil 4.58. 48 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	109
Şekil 4.59. 48 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	109
Şekil 4.60. 48 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı, Bazı Bağ Uzunlukları.....	110
Şekil 4.61. 51 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	111
Şekil 4.62. 51 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	111
Şekil 4.63. 51 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	112
Şekil 4.64. 52 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	112
Şekil 4.65. 52 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	113
Şekil 4.66. 52 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	113

Şekil 4.67. 52 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	114
Şekil 4.68. 55 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	114
Şekil 4.69. 55 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	115
Şekil 4.70. 55 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	115
Şekil 4.71. 55 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	116
Şekil 4.72. 59 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	119
Şekil 4.73. 59 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	119
Şekil 4.74. 59 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	120
Şekil 4.75. 59 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı, Bazı Bağ Uzunlukları ve Açıları.....	121
Şekil 4.76. VI Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	124
Şekil 4.77. VI Bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu.....	124
Şekil 4.78. VI Bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	125
Şekil 4.79. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	127
Şekil 4.80. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	127
Şekil 4.81. 60 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	128
Şekil 4.82. 60 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	128
Şekil 4.83. 60 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	129
Şekil 4.84. 61 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	129
Şekil 4.85. 61 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	130
Şekil 4.86. 61 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu.....	130
Şekil 4.87. 61 Bileşiğine ait IR Spektrumu.....	131
Şekil 4.88. 63 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu.....	133
Şekil 4.89. 63 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu.....	133
Şekil 4.90. 63 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı.....	134

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Benzimidazol Halkasında Numaralandırma.....	1
Şema 1.2.	Benzimidazollerde Tautomeri.....	1
Şema 1.3.	Elektronca Zengin Olefin Çeşitleri.....	3
Şema 1.4.	Tuz ve Asetal Yöntemleriyle Elektronca Zengin Olefin Sentezi.....	4
Şema 1.5.	Karben Türleri.....	6
Şema 1.6.	Bir Karbenin Sıcaklığa Bağlı Tepkimeleri.....	7
Şema 1.7.	Tetraaminoetilenlerde π -moleküler Orbital Diyagramı.....	8
Şema 1.8.	Elektronca Zengin Olefinin Radikallerle Verdiği π Kompleksi.....	8
Şema 1.9.	Olefinlerin İndirgenme-yükseltgenme Tepkimeleri.....	9
Şema 1.10.	Elektronca Zengin Olefinlerin Ag Tuzları ile Yükseltgenmesi.....	9
Şema 1.11.	TDAE' nin Otooksidasyonu.....	10
Şema 1.12.	Elektrofillerin Elektronca Zengin Olefinlerle etkileşim Mekanizması...	11
Şema 1.13.	BX ₃ 'ün Elektronca Zengin Olefinlerle Etkileşmesi.....	12
Şema 1.14.	Trialkilboranların Elektronca Zengin Olefinlere Katılması.....	12
Şema 1.15.	CS ₂ ve PhNCS' nin Elektronca Zengin Olefinlere Katılması.....	12
Şema 1.16.	PhNCO ile Halkalı Yapı Oluşumu.....	13
Şema 1.17.	SIPr' ın Katalitik Etkisiyle İzosiyanatlardan İzosiyanüratların Oluşumu.....	14
Şema 1.18.	2-Ariltiyokarbamoil Türlerinin Ketenlere Katılması.....	14
Şema 1.19.	Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Verdiği Ürünler.....	15
Şema 1.20.	Asidik H Taşımayan Türlerin Karbenle Etkileşimi.....	16
Şema 1.21.	Elektronca Zengin Olefinlerde Üre Oluşum Mekanizması.....	16
Şema 1.22.	16. Grup Elementlerinin Elektronca Zengin Olefinlere Katılması.....	17
Şema 1.23.	Ortoesterden Sentezlenen Selenoüre Türevleri.....	17
Şema 1.24.	Fenilseleno Radikalinin Alkinle Etkileşim Mekanizması.....	18
Şema 1.25.	Benzotiyazol İçeren Olefinde Sigmatropik Çevrilme Ürünleri.....	19
Şema 1.26.	İmidazol Halkası İçeren Olefinlerin Sigmatropik Çevrilme Ürünleri....	19
Şema 1.27.	Benzimidazol İçeren Olefinlerde Radikalik Sigmatropik Çevrilme Mekanizması.....	20
Şema 1.28.	Açiloin Kondansasyonunun Katalitik Mekanizması.....	21
Şema 1.29.	Karben Deaktivasyonu.....	22

Şema 1.30. Karben ile Katalizlenen Polimerleşme Mekanizması.....	22
Şema 1.31. Karben Öncüllerinin Kompleks Sentezinde Kullanılması.....	23
Şema 1.32. Donör Atomun Azot Olduğu Kompleksler.....	24
Şema 3.1. I Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	29
Şema 3.2. II Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	32
Şema 3.3. III Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	34
Şema 3.4. IV Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	36
Şema 3.5. V Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	39
Şema 3.6. Allil Sübstitüentli tuzlardan oluşan [3,3] sigmatropik çevrilme ürünleri..	41
Şema 3.7. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	43
Şema 3.8. 56 Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	47
Şema 3.9. PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi.....	49
Şema 3.10. 1-Alkilbenzimidazol Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	50
Şema 3.11. Benzimidazol Tuzlarından Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	51
Şema 4.1. I Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	54
Şema 4.2. 1 Olefini ile PhNCS ve CS ₂ ' ün Etkileşim Mekanizması.....	55
Şema 4.3. II Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	65
Şema 4.4. III Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	72
Şema 4.5. IV Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	77
Şema 4.6. V Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	87
Şema 4.7. Allil sübstitüentli tuzlardan oluşan [3,3] sigmatropik çevrilme ürünleri..	94
Şema 4.8. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	104
Şema 4.9. 56 Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri.....	117
Şema 4.10. PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi.....	122
Şema 4.11. PhNCO' nun Karben Etkisiyle Halkalıtrimerleşme Mekanizması.....	123
Şema 4.12. 1-Alkilbenzimidazol Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	125
Şema 4.13. Benzimidazol Tuzlarından Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi.....	131

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Değerleri.....	52
Çizelge 4.1.	I, 2-8 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	57
Çizelge 4.2.	2-8 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	58
Çizelge 4.3.	II, 10-14 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	66
Çizelge 4.4.	10-14 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	67
Çizelge 4.5.	III, 16-19 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	73
Çizelge 4.6.	16-19 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	74
Çizelge 4.7.	IV, 20-26 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	78
Çizelge 4.8.	20-26 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	79
Çizelge 4.9.	V, 28-32 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	88
Çizelge 4.10.	28-32 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	89
Çizelge 4.11.	33, 34, 37 ve 38 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.	95
Çizelge 4.12.	33, 34, 37 ve 38 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.	96
Çizelge 4.13.	39-43 ve 48-55 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri..	105
Çizelge 4.14.	39-43 ve 48-55 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.	106
Çizelge 4.15.	56, 58 ve 59 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri....	118
Çizelge 4.16.	58 ve 59 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	118
Çizelge 4.17.	VI Numaralı Bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	122
Çizelge 4.18.	60 ve 61 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	126
Çizelge 4.19.	60 ve 61 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	126
Çizelge 4.20.	62-64 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri.....	132
Çizelge 4.21.	62-64 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri.....	132

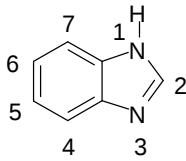
SİMGELER VE KISALTMALAR

LiHMDS	Lityum heksametildisilazit
Ph	Fenil
EZO	Elektronca zengin olefin
NHC	N-Heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	N,N,-dimetilformamit
EtOH	Etanol
Et ₂ O	Dietil eter
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet
p	Pentet
sept	Septet
m	Multiplet

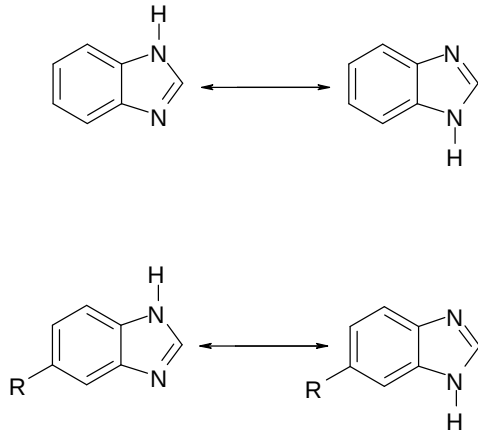
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1. Benzimidazoller

Benzimidazol bir benzen halkasının imidazol halkasıyla kaynaşmasından meydana gelmektedir. Bileşikte adlandırma imino hidrojeninden başlanarak yapılmaktadır (Şema 1.1). Benzimidazoller bir serbest imino hidrojenine sahip olduklarından tautomeri göstermektedirler. Tautomeri gösterdiklerinden dolayı 5(6)-alkilbenzimidazoller (Şema 1.2) oluşmaktadır.



Şema 1.1. Benzimidazol Halkasında Numaralandırma



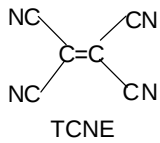
Şema 1.2. Benzimidazollerde Tautomeri

Benzimidazol ve türevleri çeşitli biyolojik aktivitelere sahip olarak bilinmektedirler. Örneğin, antibakteriyel, antifungal, antihelmintik, antiallerjik, antihistaminik, antitüberküler, antimikrobial, antioksidan ve antiviral etkiler göstermektedirler [1-8]. Bisbenzimidazoller DNA'ya bağlanarak DNA'yı bloke etme özelliği göstermektedirler. Bu nedenle kanser tedavisinde de kullanılmaktadırlar [9-11].

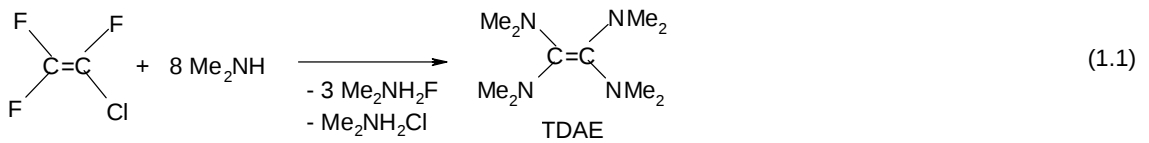
Ayrıca benzimidazol türevleri elektronca zengin olefinlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadırlar.

1.2. Elektronca Zengin Olefinler (Tetraaminoetilenler)

Olefinik çift bağın etkinliği süstitüentlere bağlı olarak etkili bir şekilde değişebilmektedir. Hoffmann [12] ve Dhar [13] tarafından bildirildiğine göre tetrasiyanoetilen (TCNE) merkezi çift bağın karbonlarına bağlı süstitüentlerin dört tane elektron çekici siyano grubu olması, merkezi çift bağın elektronlarının bu gruplar tarafından çekilerek bileşiğin kuvvetli elektrofilik özellik göstermesine yol açmaktadır.



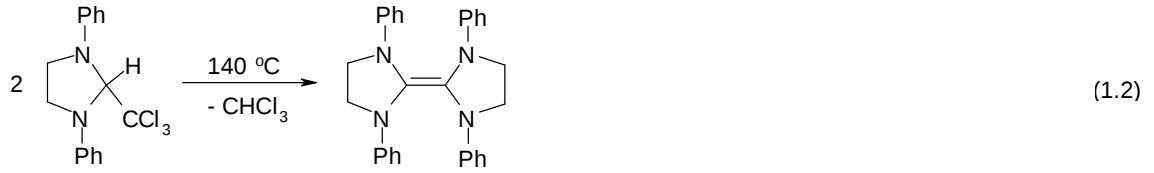
Bu tanımın tersi durumda bulunan olefinler ise “elektronca zengin olefinler” olarak adlandırılmaktadırlar. Elektronca zengin olefinlerde merkezi çift bağın karbonlarına elektron verici süstitüentler bağlanmaktadır. 1950 yılında, Pruett vd. [14] tarafından gerçekleştirilen bir tepkimede dimetilamin ve triflorokloroetilen etkileştirilerek hafif sarı renkli tetrakis(dimetilamino)etilen (TDAE) elde edilmiştir (tepkime 1.1). Bu olefin ilk tetraaminoetilen (TAE) yani elektronca zengin olefindir.



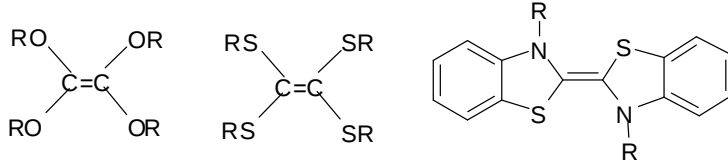
Pruett vd., deneysel çalışmaları sırasında TDAE ile ilgili olarak bir etilen türevinden beklenmeyen davranışlar gözlemlemişlerdir. TDAE hava ile temas ettiğinde güçlü luminesans özellik göstermiş ayrıca oksijen ile etkileştirildiğinde de beyaz bir katı oluşumu gözlemlenmiştir.

TAE’ler hakkında ilk sistematik çalışma 1960 yılında Wanzlic ve Schikora [15] tarafından bu bileşik türünün ikinci üyesi olan 1,1’,3,3’-tetrafenil-2,2’-biimidazolidinilidenin keşfi ile başlamıştır.

Bu elektronca zengin olefin 1,3-difenil-2-triklormetilimidazolidinin 140 °C’de ısıtılması sonucunda elde edilmiştir (tepkime 1.2).



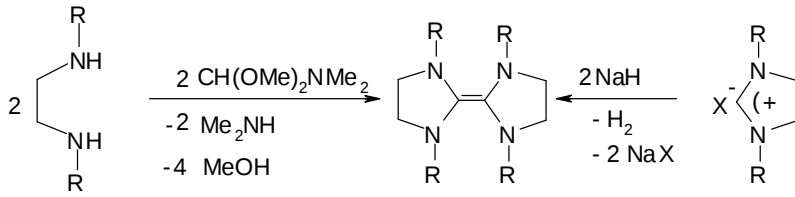
TAE lerin dışında bibenzotiyazolidinler, tetraalkiltiyoeilenler ve tetraalkiloksoetilenlerin de elektronca zengin olefin özelliği gösterebildiği fakat elektronca zengin olefinlerin nükleofilik güçlerinin $NR_2 > OR > SR$ sırasında azaldığı Wiberg [16] tarafından bildirilmiştir (Şema 1.3).



Şema 1.3. Elektronca Zengin Olefin Çeşitleri

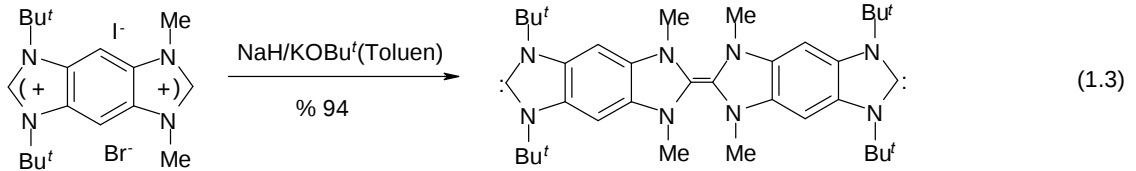
1.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Sentez Yöntemleri

Elektronca zengin olefin elde etmek için en çok iki yöntem kullanılmıştır. Bunlardan birincisi asetal yöntemidir. Bu yöntem, tetraaminoetilenlerin sentezi için Winberg vd. tarafından geliştirilmiştir ve bu yöntemle pek çok olefin hazırlanmıştır [17-19]. Yöntem, kuvvetli bir elektrofil olduğu bilinen N,N-dimetilformamit dimetil asetal ve uygun ikincil aminlerin etkileştirilmesine dayanmaktadır. Tuz yönteminde ise güçlü bir baz ile amidin tuzunun tepkimesi sonucunda elektronca zengin olefin oluşmaktadır (Şema 1.4) [19-21].

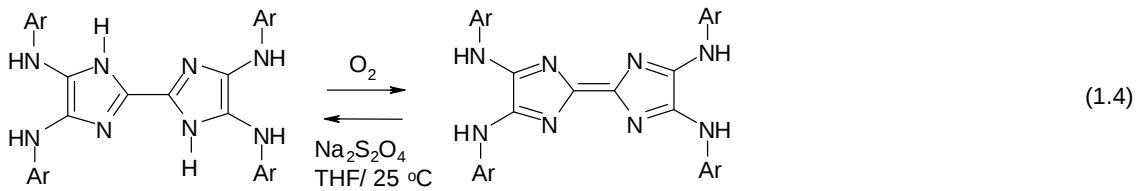


Şema 1.4. Tuz ve Asetal Yöntemleriyle Elektronca Zengin Olefin Sentezi

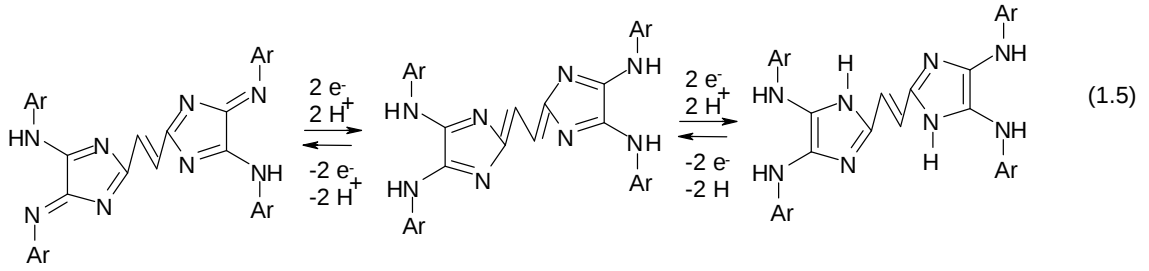
Tuz yöntemiyle daha kolay ve çeşitli olefinler hazırlanabilmektedir. Örneğin Khramov vd. [22] tarafından 1,3-dimetil ve 1,3-tertiyerbütilimidazolyum grupları içeren benzobis(imidazolyum) tuzlarından yüksek verimlerde elektronca zengin olefin sentezlenmiştir (tepkime 1.3).



Matschke vd. [23] tarafından yapılan çalışmalarda tetrakis(arilamino)-2-2'-biimidazol ile 1,4,5,8-tetraazafulvalen arasında yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerine bağlı olarak bir denge olduğu gözlemlenmiştir (tepkime 1.4).



Matschke vd. [24] tarafından yapılan başka bir çalışmada tetraazafulvadienlerin elektrofor olarak davrandıkları böylece yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları arasında değişebildikleri gösterilmiştir. Bu tepkimede birinci basamakta yüksek olasılıkla radikal anyon oluşmaktadır. İkinci elektron transfer basamağı dianyon oluşumuna yol açarak arkasından protonasyonla sonlanmaktadır (tepkime 1.5).

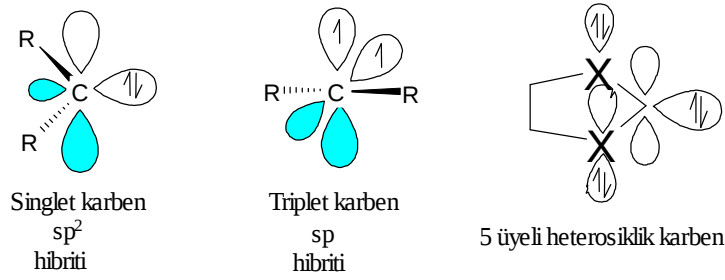


Elektronca zengin olefinler bahsedilen yöntemlerle kullanılması sonucunda oluşan karbenlerin dimerleşmesi ile meydana gelmektedirler.

1.4. Karbenler

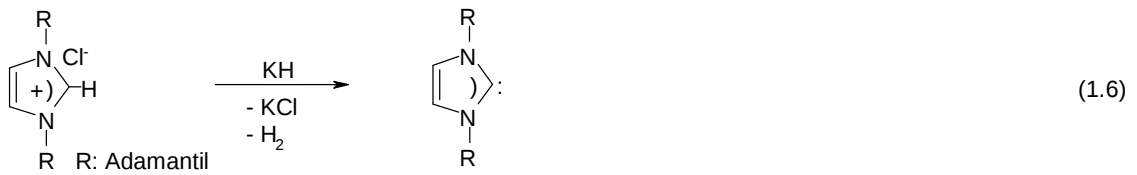
Karbenler, altı değerlik elektronuna sahip nötral ve yüksek tepkinliği olan karbon türleridir. Singlet ve triplet olmak üzere iki tür karben vardır. Singlet karbenler, sp^2 hibritleşmesi yapan ve bir elektron çiftine sahip karbenlerdir. Triplet karbenler ise sp hibritleşmesi yapan ve çiftleşmemiş iki elektrona sahip karben türleridir. Karbenlerin yapıları yaptıkları hibritleşmeye bağlı olarak değişir. Singlet karbenler açısıl, triplet karbenler doğrusal yapıya sahiptirler. Tepkimelerde singlet ve triplet karbenlerin tepkinlikleri de farklılık gösterir. Singlet karbenler genellikle elektrofiller ve nükleofiller ile katılma tepkimeleri verirken triplet karbenler diradikal olduklarından radikalik tepkimeler vermektedirler. Singlet karbenlerin çift bağlara katılımı triplet karbenlere göre daha stereospesifiktir.

Karbenler verdikleri tepkimelere göre nükleofilik, elektrofilik ve ambifilik olarak sınıflandırılabilirler. Karbenler ($R^1R^2C:$) yapılarında iki sübstitüent içerdiklerinden sübstitüentlerin sterik ve elektronik etkileri karbenlerin tepkimelerini etkilemektedir. Örneğin, sübstitüentlerin elektronegatifliği arttıkça singlet karbenlerde kararlılık artarken sübstitüentlerin elektron sağlayıcı özellikleri arttıkça σ ve p orbitalleri arasındaki enerji farkı artacağından karbenin kararsızlığı artmaktadır. Heterosiklik karbenler singlet karben türleridir ve açısıl yapıdadırlar [25-28]. Karben türleri Şema 1.5’de verilmiştir.

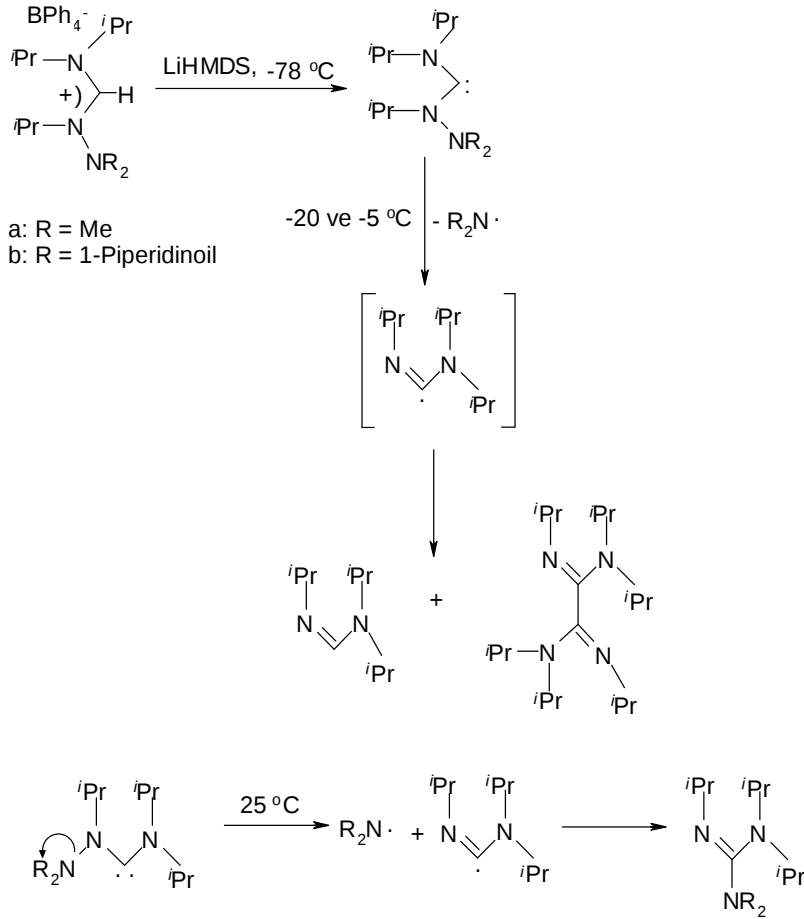


Şema 1.5. Karben Türleri

Karbenler çok aktif olduklarından dimerleşme eğilimi göstermektedirler. Ancak son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda kararlı karbenlerin varlığı kanıtlanmıştır. İlk olarak Arduengo [29] tarafından 1 ve 3 konumlarında adamantil süstituentlerine sahip olan imidazol tuzundan 1,3-diadamantilimidazol-2-iliden kararlı karbeni sentezlenmiştir (tepkime 1.6).



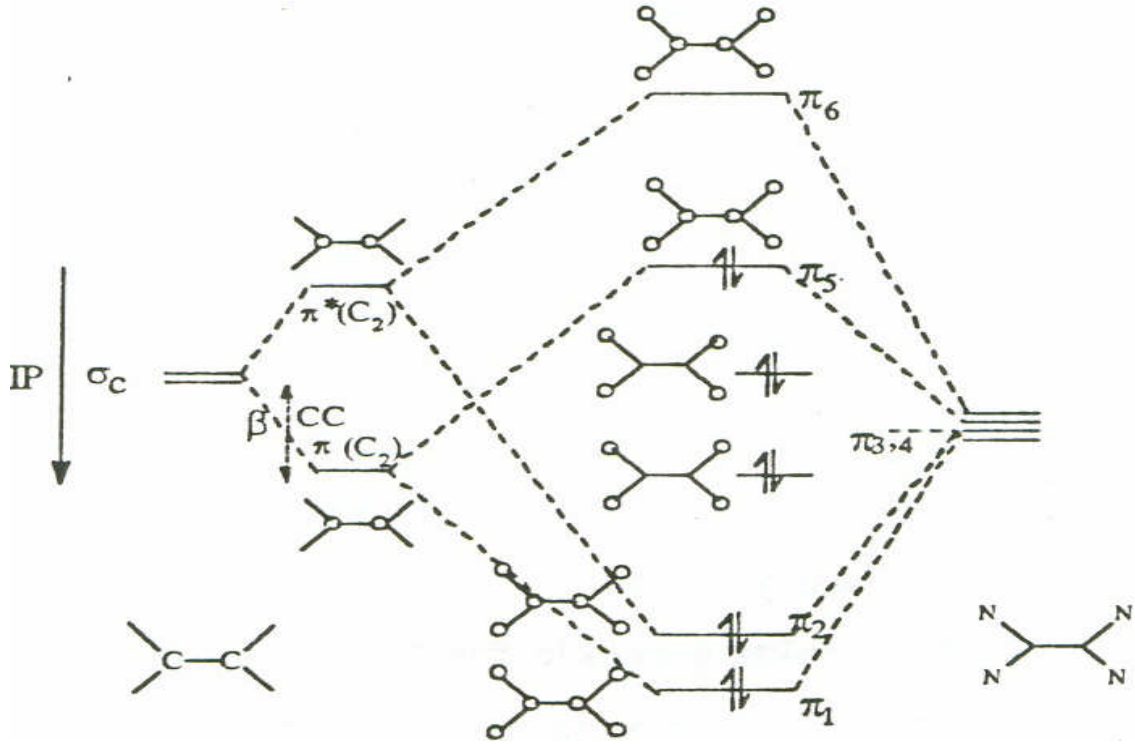
Cattoën vd. [30, 31] tarafından yapılan çalışmalarda formamidinyum tuzlarının deprotonasyonu sonucunda oluşan karben -30 °C de karakterize edilmiştir. Fakat bu karbenler daha ılıman şartlarda formamidin ve oksamidin yapılarına dönüşmektedir. Oda sıcaklığında ise zayıf N-N bağının homolitik bölünmesi sonrasında 1,2-çevrilme ürününe dönüşmektedir (Şema 1.6).



Şema 1.6. Bir Karbenin Sıcaklığa Bağlı Tepkimeleri

1.5. Elektronca Zengin Olefinlerin Tepkimeleri

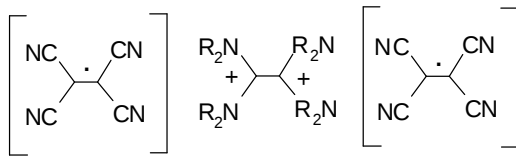
Tetraaminoetilenlerde çift bağın tepkinliği Hückel moleküler orbital yaklaşımı ile açıklanabilmektedir. Bu yaklaşıma göre sistemdeki iki elektron karşı bağlayıcı orbitalde yer aldığından uzaklaşması da kolay olur. TDAE için iyonlaşma potansiyeli 6.0 eV ve metil sübstitüentine sahip heterosiklik olefinin iyonlaşma potansiyeli 6.01 eV olarak bulunmuştur. Bu değerler etilenin (10.5 eV) iyonlaşma potansiyelinden düşüktür. Fakat sodyumun iyonlaşma potansiyeline (5.15 eV) çok yakındır. Bu değerlere bakıldığında birinci iyonlaşma potansiyeli küçük olduğundan tetraaminoetilenler indirgen olarak davranmaktadırlar [16, 18, 32]. Tetraaminoetilenlerdeki altı π -moleküler orbitalinin enerji diyagramı Şema 1.7' de verilmiştir.



Şema 1.7. Tetraaminoetilenlerde π -moleküler Orbital Diyagramı

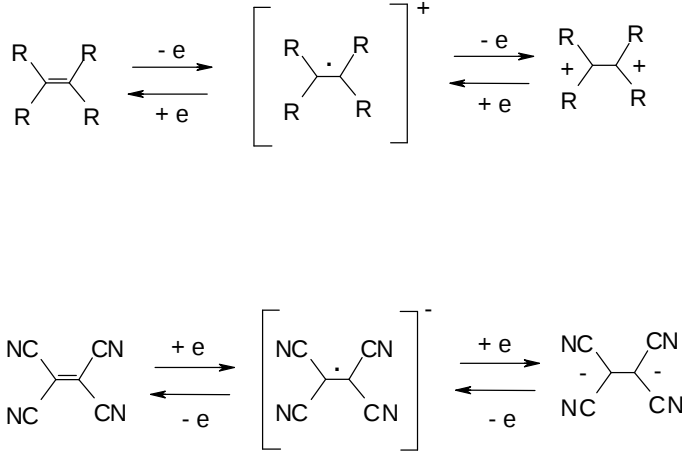
1.5.1. Elektronca Zengin Olefinlerden Dikasyonik Tuz Yapılarının Oluşumu

Tetraaminoetilenler çok güçlü π bazları olduklarından zayıf π asitleri ile π kompleksleri oluşturmaktadırlar. Bu kompleksler katı halde yüksek elektrik iletkenliği göstermektedirler. İki elektron transferi tamamlandığında kararlı radikalik 1:2 kompleksi oluşmaktadır. Bu tepkimeye örnek olarak TCNE ile TDAE in oluşturduğu kompleks verilebilir (Şema 1.8) [12].



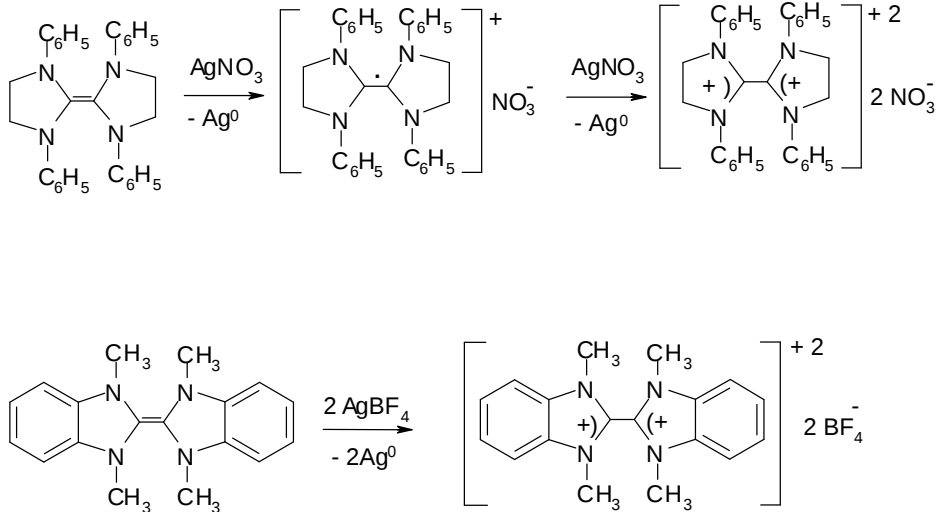
Şema 1.8. Elektronca Zengin Olefinin Radikallerle Verdiği π Kompleksi

Kompleks oluşturmak için elektronca zengin olefinden oluşan radikal katyon bir kademe daha yükseltgenerek dikatyonik yapı, elektrofil olefin ise bir kademe daha indirgenerek dianyonik bir yapı oluşturmaktadırlar (Şema 1.9).



Şema 1.9. Olefinlerin İndirgenme-yükseltgenme Tepkimeleri

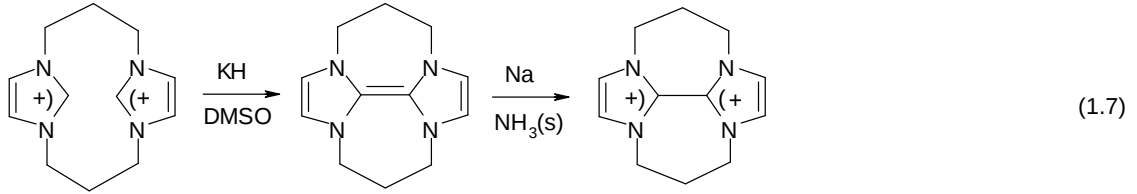
Ag tuzları kullanılarak da iki basamaklı yükseltgenme tepkimesi sonucunda dikatyonik tuz yapıların oluştuğu gözlemlenmektedir (Şema 1.10) [12, 16, 33, 34].



Şema 1.10. Elektronca Zengin Olefinlerin Ag Tuzları ile Yükseltgenmesi

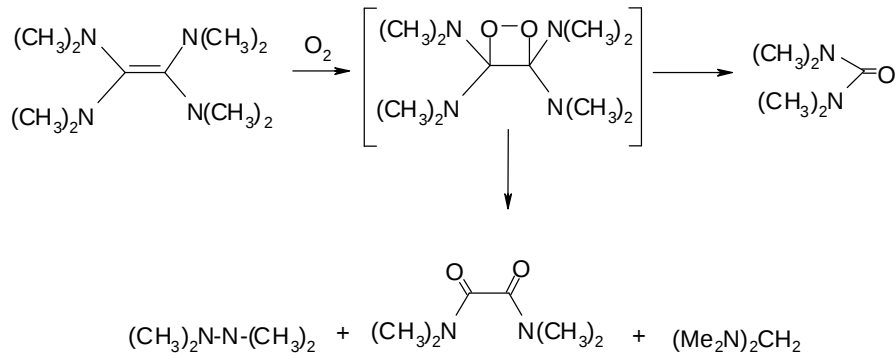
Elektronca zengin olefinlerden dikatyonik yapılara geçiş sıvı amonyak içerisinde metalik sodyum kullanılarak gerçekleştirilen tepkimede (tepkime 1.7) de

gözlenmektedir [35]. Bu tepkimede elektronca zengin olefinin sıvı amonyaklı ortamda sodyum ile etkileştiğinde yükseltgenmesi iyonlaşma enerjisinin sodyumdan daha küçük olduğunu göstermektedir.



1.5.2. Elektronca Zengin Olefinlerin Otoksidasyonu

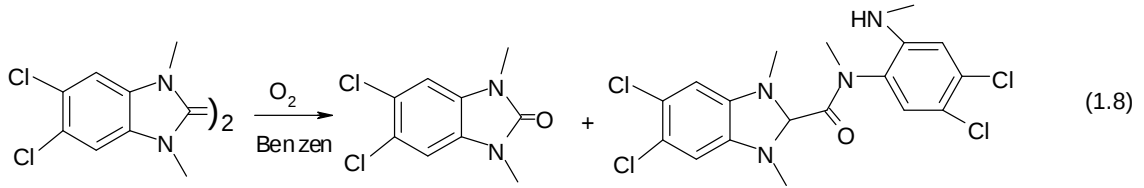
Bütün elektronca zengin olefinler kolayca yükseltgenebilmektedirler. Örneğin TDAE yeşil bir ışık yayılımı ile yükseltgenmektedir. Yükseltgenme sonucunda N,N,N',N'-tetrametiloksiamit yanı sıra düşük oranlarda da tetrametilhidrazin ve bis(dimetilamino)metan oluşmaktadır (Şema 1.11) [12, 16].



Şema 1.11. TDAE' nin Otoksidasyonu

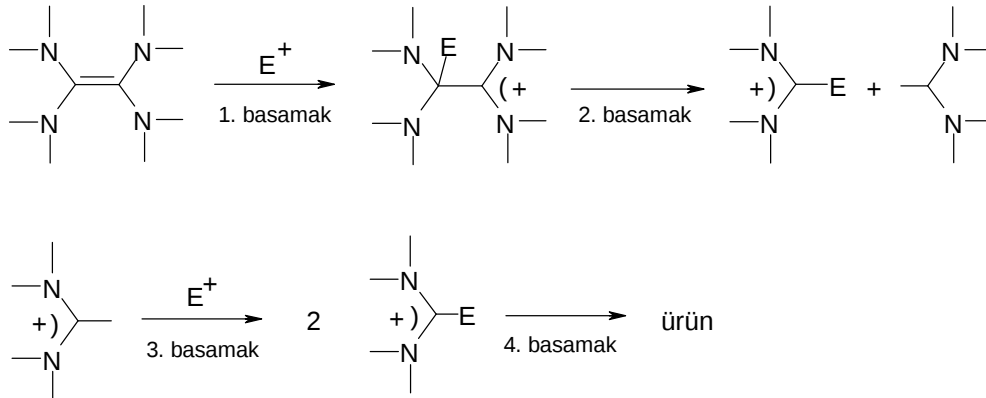
Elektronca zengin olefinlerin otoksidasyon hızları sahip oldukları elektron yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Bu hız olefinik karbon atomlarına bağlanmış olan atom tipine bağlı olarak $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ sırasında değişmektedir. Tetraaminoetenlerin hızlı bir şekilde yükseltgenerek üre türevleri verdiği bilinmektedir. Kamplain vd. [36, 37] tarafından yapılan çalışmalarda hızlı bozunan EZO' lerin aksine 5,6-diklorobenzimidazol türevi elektronca zengin olefinlerin daha yavaş yükseltgendikleri gözlemlenmiştir. Benzen içerisinde oluşan ve bilinen üre türevi yanında 24 saat bu

çözücü içerisinde bekletildiğinde % 74 oranında farklı bir hidroliz ürününe dönüşmektedir (tepkime 1.8).



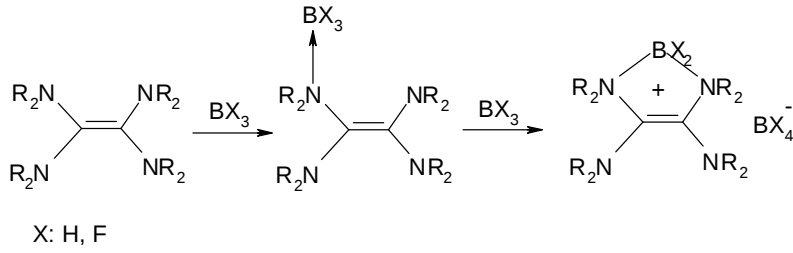
1.5.3. Elektronca Zengin Olefinlerin BX_3 , $ArNCS$, CS_2 ve $ArNCO$ Elektrofilleri ile Verdiği Tepkimeler

Elektronca zengin olefinler kuvvetli π bazlarıdır ve π bazlarının bilinen tüm tepkimeleri π elektron sistemine elektrofilik saldırı ile açıklanabilir. Elektrofiller $C=C$ bağına saldırarak çift bağın bölünmesine yol açmaktadırlar [38]. Elektronca zengin olefinlerin elektrofiller ile etkileşimleri sonucunda çift bağın bölünmesi ve reaktifin katılmasıyla kararlı ürünlerin oluşmasını gösteren ortak mekanizma Şema 1.12’de verilmiştir.



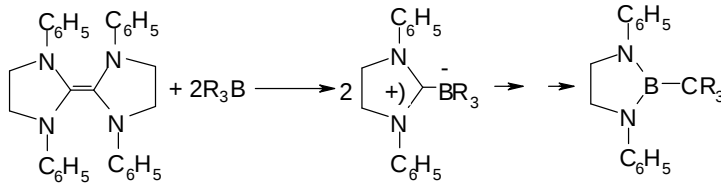
Şema 1.12. Elektrofillerin Elektronca Zengin Olefinlerle Etkileşim Mekanizması

Tetraaminoetilenler Lewis asitleri ile izole edilebilen ürünler vermektedirler. Örneğin BF_3 ve B_2H_6 ile birkaç basamaklı tepkimeler sonucunda halkalı yapıda tuzlar oluşturmaktadırlar (Şema 1.13) [12, 39].



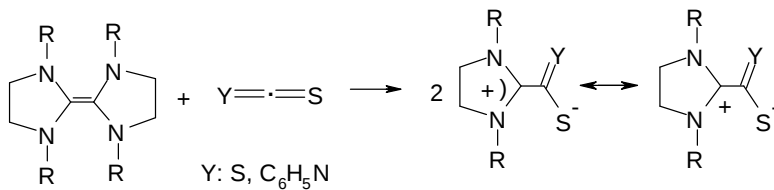
Şema 1.13. BX_3 'ün Elektronca Zengin Olefinlerle Etkileşmesi

Trialkilboranlar ile tetraaminoetilenler toluen içerisinde kaynatma sonucunda ilür yapısında bileşikler oluştururlar. Bu yapılar kendi içerisinde bir seri inversiyon geçirerek (Stevens düzenlenmesi) 1,3,2-diazoboralidinleri vermektedirler (Şema1.14) [12, 40].



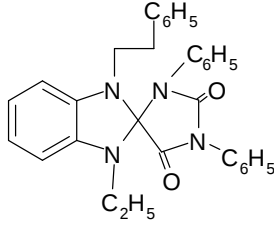
Şema 1.14. Trialkilboranların Elektronca Zengin Olefinlere Katılması

Alifatik periminoetilenler özellikle de bis(imidazolidinler) oldukça aktif güçlü π bazlarıdır. Bu bileşikler kolayca karbon disülfür ile kırmızı renkli kararlı ditiyokuaterner tuzları meydana getirmektedirler. İzotiyosiyanatlar ile kararlı san renkli merkaptto-N-arilformimidoilimidazolinyum iç tuzlarını meydana getirmektedirler (Şema 1.15) [41-43].



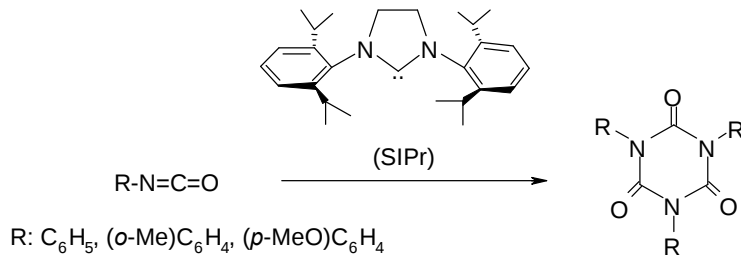
Şema 1.15. CS_2 ve $PhNCS$ ' nin Elektronca Zengin Olefinlere Katılması

Elektronca zengin olefinler aril izosiyanatlarla siklokatılma ürünleri vermektedirler. Örnek olarak fenilizosiyanatla oluşan sipiroheterohalkalı bileşikler verilebilir (Şema 1.16) [44].



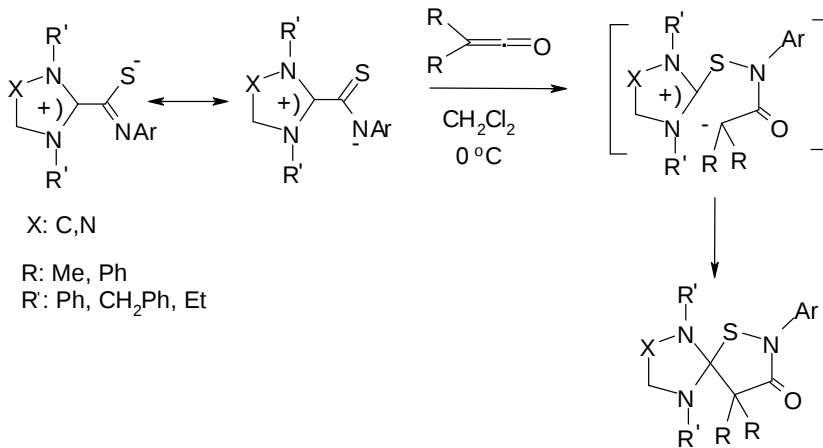
Şema 1.16. PhNCO ile Halkalı Yapı Oluşumu

Elektronca zengin olefinler kendilerini oluşturan karbenler ile denge halindedirler. Nükleofilik gücü yüksek olan N-heterosiklik karbenlerin (NHC) katalitik etkileriyle izosiyanatlar halkalıtrimerleşmeye uğrayarak izosiyanürlara dönüşmektedirler. Bu bileşikler fiziksel özelliklerinden dolayı kaplama materyalleri olarak kullanılmaktadırlar. Triaril izosiyanürlar yüksek viskoziteye sahip erimiş naylonların üretilmesinde ϵ -kaprolaktamların polimerleşmesi için aktifleştirici olarak kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bu tür tepkimelerde bazı karbenlerin oldukça yüksek katalitik etkiye sahip oldukları görülmüştür. Örneğin 1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden (SIPr) karbeni çeşitli izosiyanatların halkalıtrimerleşmesi için yüksek katalitik etki göstermiştir (Şema 1.17) [45]. Fenil izosiyanatın halkalıtrimerleşmesi sonucunda oluşan fenil izosiyanüratın kristal yapısı da aydınlatılmıştır. Kristal yapısı incelendiğinde bir moleküldeki aromatik karbona bağlı hidrojenin diğer bir moleküldeki aromatik halkanın π -elektron sistemi ile etkileşim içinde olduğu görülmüştür [46].



Şema 1.17. SIPr'in Katalitik Etkisiyle İzosiyanatlardan İzosiyanüratların Oluşumu

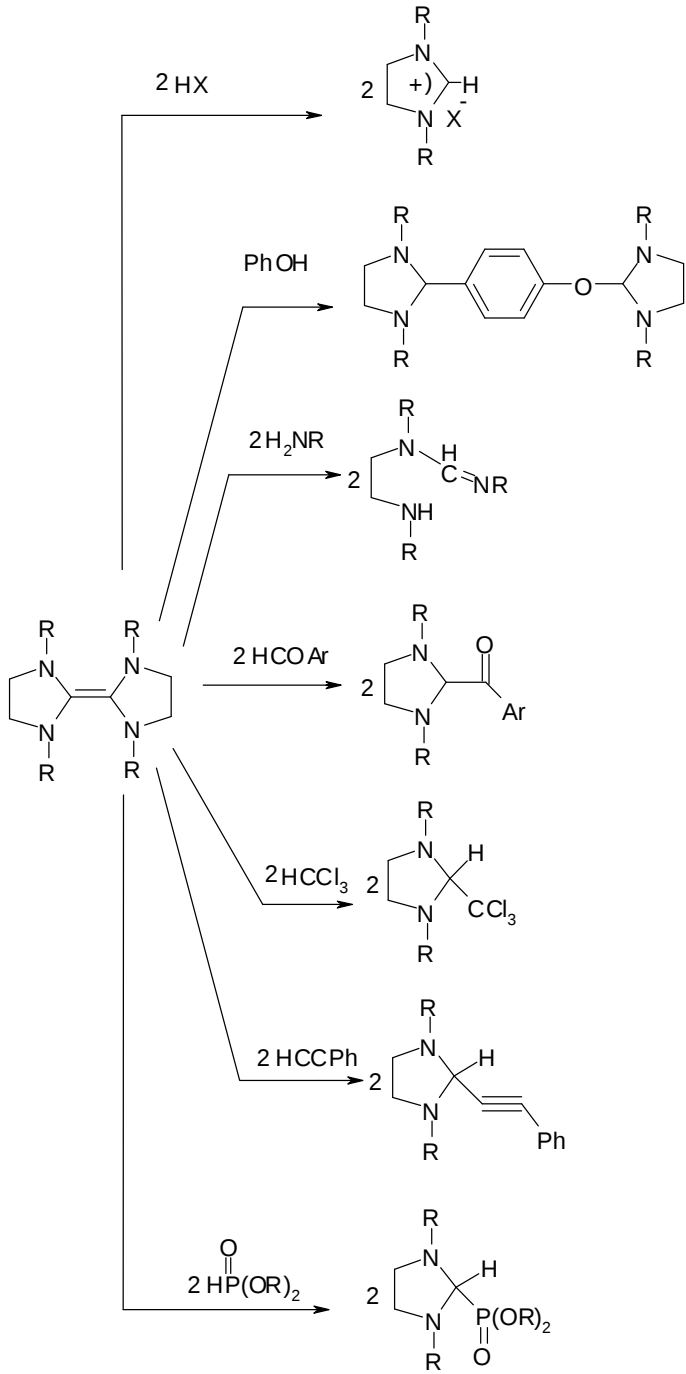
Li vd. [47] tarafından yapılan çalışmalarda elektronca zengin olefinlerden sentezlenen 2-Ariltiyokarbamoilbenzimidazolyum, -imidazolyum ve -triazolyum iç tuzları ile ketenler [3+2] siklokatılma tepkimeleri vererek yüksek seçicilikte C-C-N siklokatılma ürünü benzimidazolin-, imidazolin-, ve triazolinspiropirolidinleri meydana getirmektedirler (Şema 1.18).



Şema 1.18. 2-Ariltiyokarbamoil Türlerinin Ketenlere Katılması

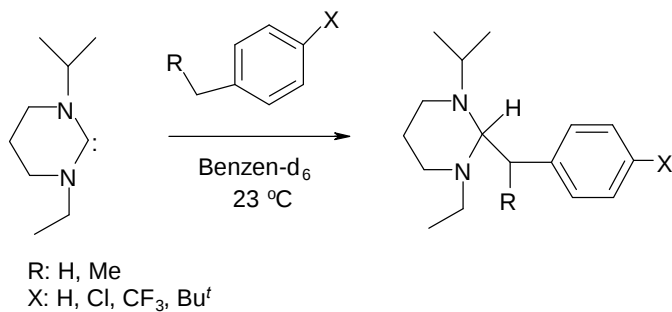
1.5.4. Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Verdiği Tepkimeler

Proton aktif bileşikler aril alkil sübstitüe elektronca zengin olefinler ile tepkimeye girdiğinde merkezi çift bağ koparak nükleofilik karbenin ilgili katılma ürünü meydana gelmektedir. Bazen oluşan ürünler β-eliminasyonu ile yeniden düzenlenebilmektedirler (Şema 1.19) [12, 16, 19, 48-51].



Şema 1.19. Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Verdiği Ürünler

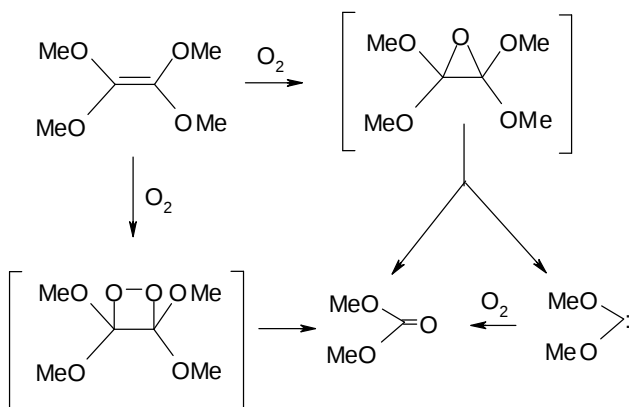
Lloyd-Jones vd. [52] tarafından yapılan çalışmalarda asidik H taşımayan bileşiklerin de karbenlerle etkileşebildiği gösterilmiştir (Şema 1.20). Reaksiyon singlet karben üzerinden yürümektedir.



Şema 1.20. Asidik H Taşımayan Türlerin Karbenle Etkileşimi

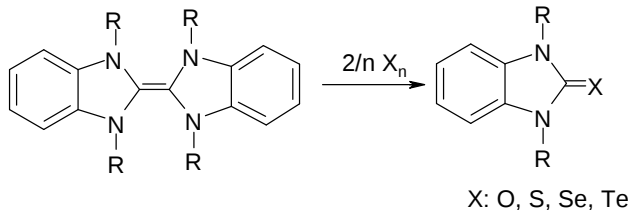
1.5.5. Elektronca Zengin Olefinlerin 16. Grup Elementleri ile Verdiği Tepkimeler

Elektronca zengin olefinlerin otooksidasyon tepkimesine benzer bir mekanizma üzerinden diğer 16. grup elementleri ve elektronca zengin olefinlerin tepkimesinden de benzer türevler oluşmaktadır. Tepkimeler diradikalik mekanizma üzerinden yürümektedir. Bu tür tepkime mekanizmalarına örnek olarak Şema 1.11 ve 1.21’ deki mekanizmalar verilebilir [12].



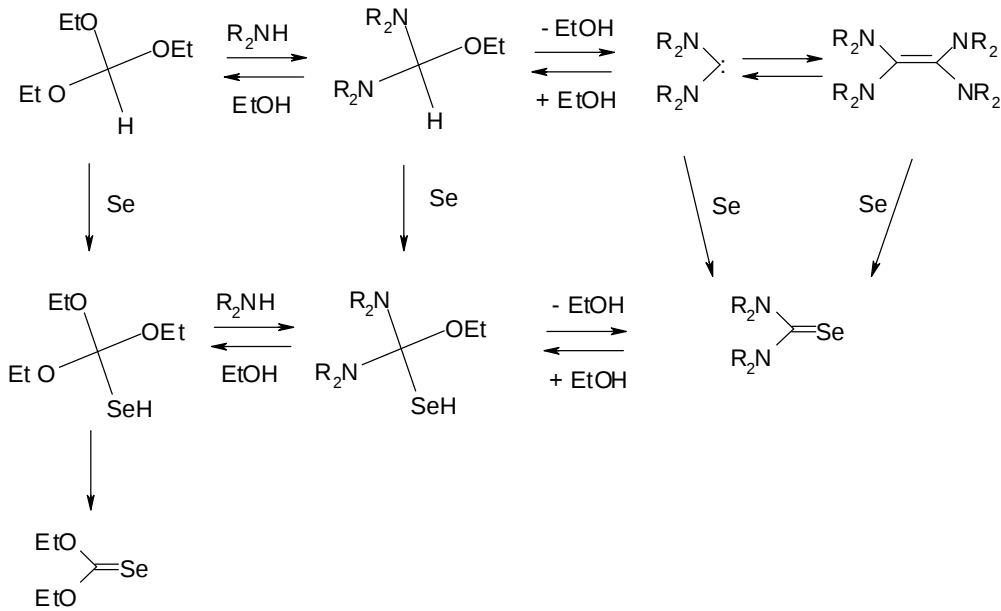
Şema 1.21. Elektronca Zengin Olefinlerde Üre Oluşum Mekanizması

Bu tür tepkimelerde elektronca zengin olefinler 16. grup elementleri ile olefinik çift bağın kopması sonucunda halkalı üre yapısında ürünler oluşturmaktadırlar (Şema 1.22) [37, 53-58].



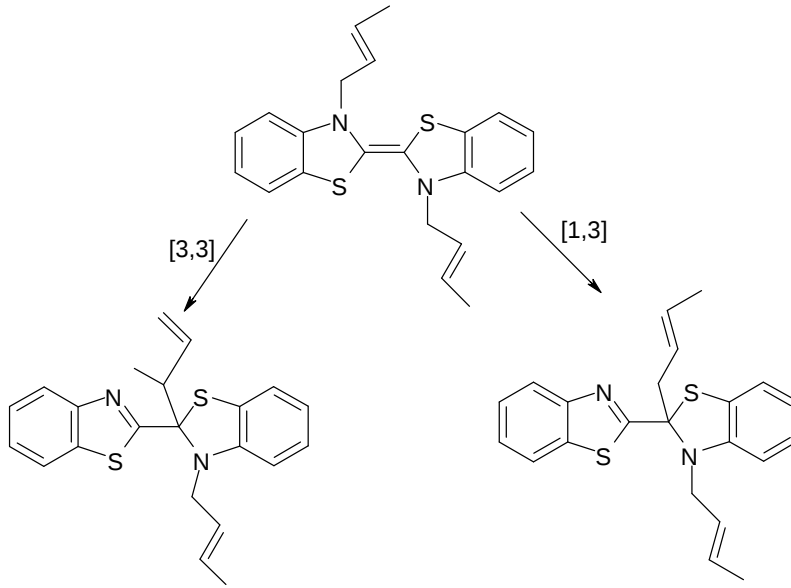
Şema 1.22. 16. Grup Elementlerinin Elektronca Zengin Olefinlere Katılması

Bunun yanı sıra diaminokarbenler, ortoamitler ve ortoesterlerden yola çıkıp elektronca zengin olefine geçilerek kükürt ve selenyum ile üre türevi bileşikler sentezlenmektedir (Şema 1.23) [59-61].



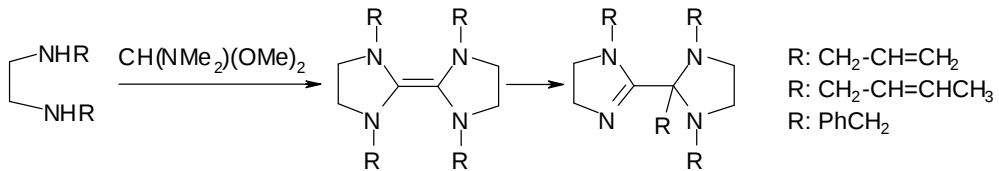
Şema 1.23. Ortoesterden Sentezlenen Selenoüre Türevleri

Byers vd. [62] tarafından yapılan bir başka çalışmada fenilseleno radikalleri katalizörlüğünde 2-etinilsiklopropan-1,1-dikarboksilatın elektronca zengin olefinlere katılımı gerçekleştirilmiştir (Şema 1.24).



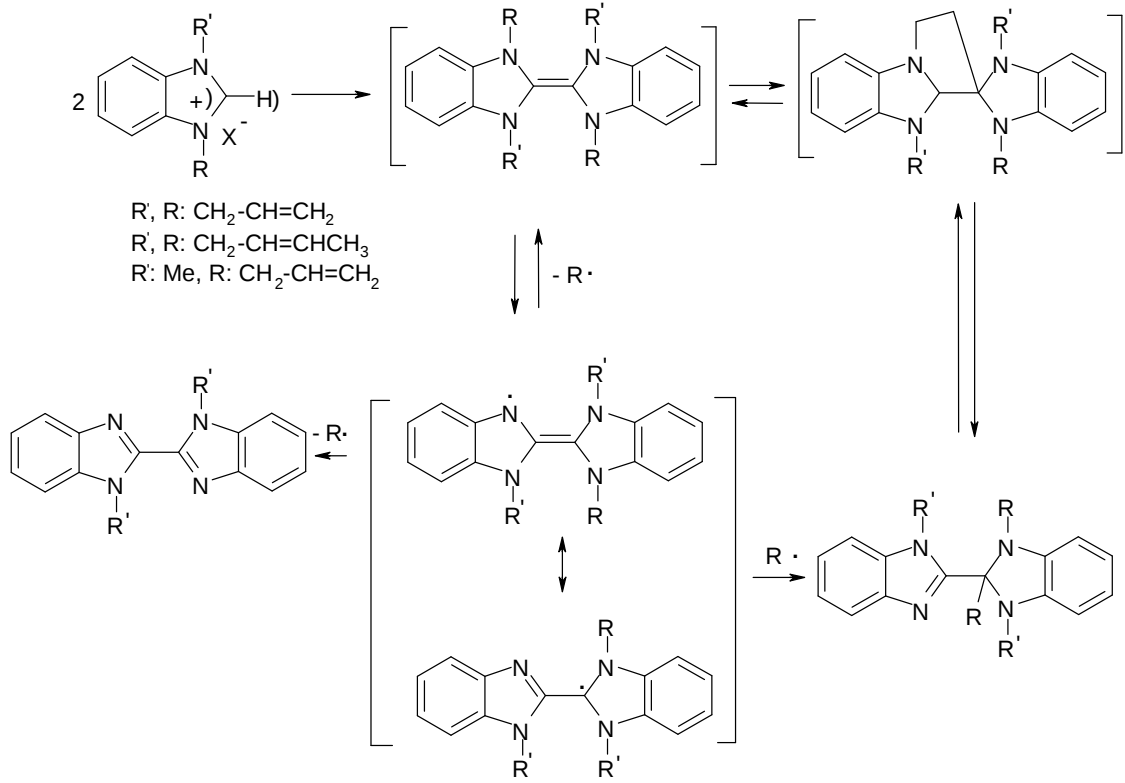
Şema 1.25. Benzotiyazol İçeren Olefinde Sigmatropik Çevrilme Ürünleri

N,N'-disübstitüe-1,2-diaminoetandan çıkılarak elde edilen tetraalkilbiimidazolidinler de sübstitüentleri alil, krotıl ve benzil olduğu zaman [1,3] sigmatropik düzenlenme ürünleri vermektedirler. Uygun sıcaklıklarda bu ürünün yanı sıra [3,3] sigmatropik düzenlenme ürünleri de oluşmaktadır [64, 65] (Şema 1.26).



Şema 1.26. İmidazol Halkası İçeren Olefinlerin Sigmatropik Çevrilme Ürünleri

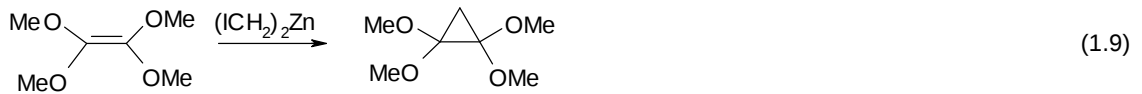
Benzimidazollerden oluşan elektronca zengin olefinler de bu tür sübstitüentler taşıyorsa [1,3] ya da [3,3] sigmatropik düzenlenme tepkimeleri vermektedirler. Bu tepkimelerin normal çevrilmenin yanı sıra homolitik (radikalik) bölünmeler sonucunda oluşabileceği de gösterilmiştir (Şema 1.27) [66].



Şema 1.27. Benzimidazol İçeren Olefinlerde Radikalik Sigmatropik Çevrilme Mekanizması

1.5.7. Elektronca Zengin Olefinlerin Halkalıkatılma Tepkimeleri

Tetrametoksietilenin $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}$ ile verdiği tepkimede (tepkime 1.9) tetrametoksisiklopropan oluşmaktadır [12].

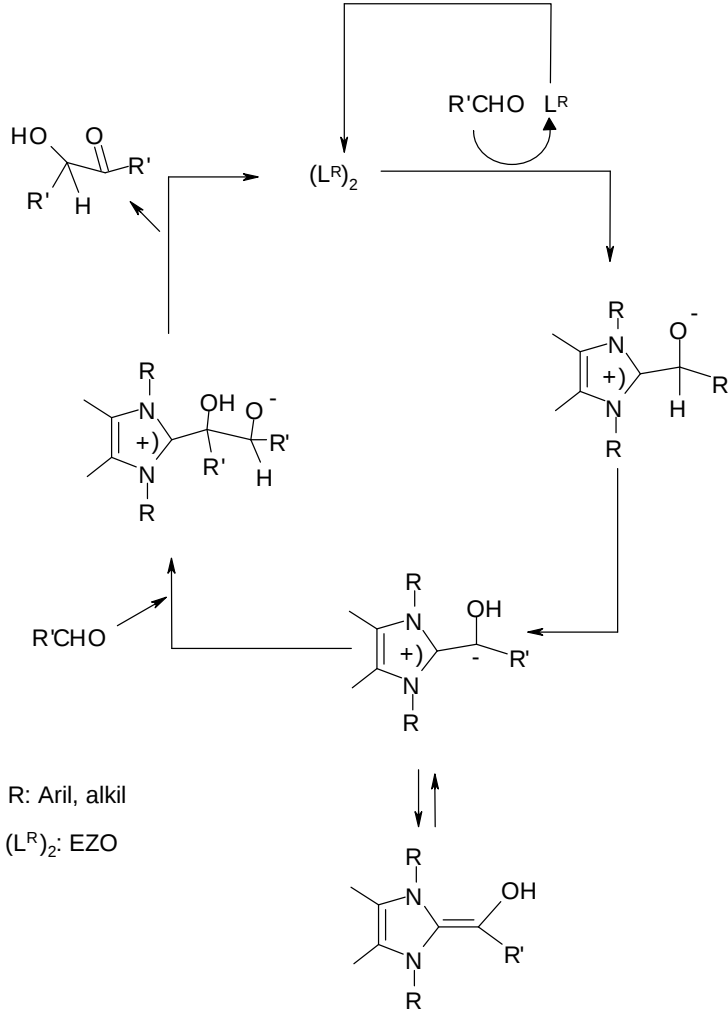


1.5.8. Elektronca Zengin Olefinlerin Katalizlediği Tepkimeler

a) Açiloin kondansasyonlarının elektronca zengin olefinler tarafından katalizlenmesi:

İlk defa Lappert ve Maskell [67] tarafından yapılan çalışmada elektronca zengin olefinlerin asetoin ve benzoin kondansasyonlarını iyi verimlerle katalizlediği görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda da farklı elektronca zengin olefinler bu tür

tepkimelerde katalizör olarak kullanılmışlardır [68]. İmidazol, benzotiyazol ve benzimidazol kaynaklı elektronca zengin olefinlerin katalizlediği bu tip tepkimelerin mekanizması Şema 1.28' de görülmektedir.

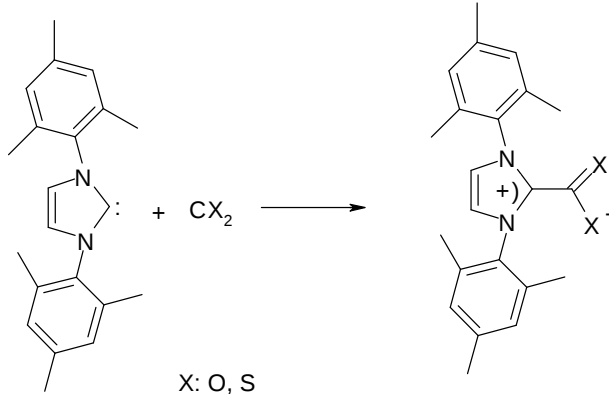


Şema 1.28. Açiloin Kondansasyonunun Katalitik Mekanizması

b) Polimerizasyon tepkimelerinin elektronca zengin olefinler tarafından katalizlenmesi:

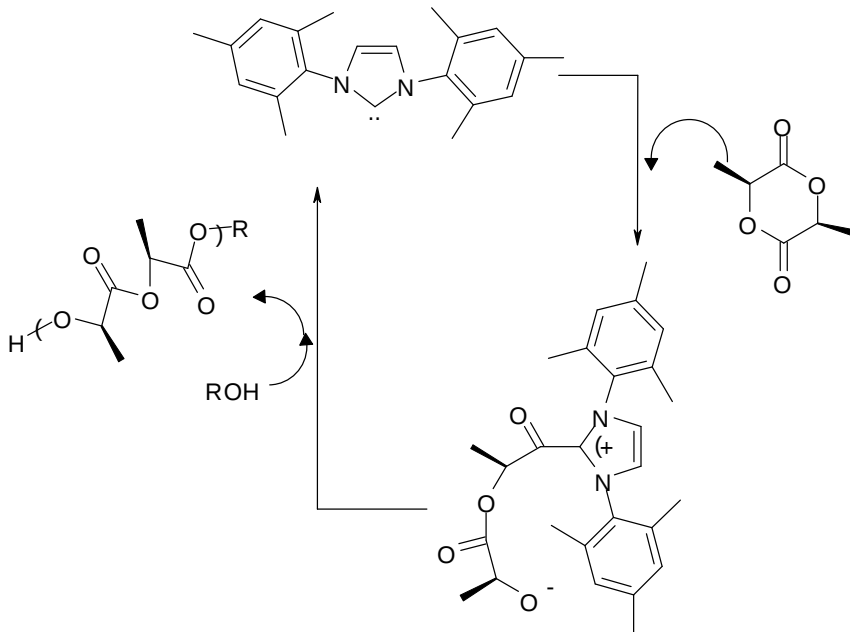
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda elektronca zengin olefinlerin polimerleşme tepkimeleri için katalizör olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Örneğin Tokuchi vd. [69] ve Dove vd. [70] yaptıkları çalışmalarda elektronca zengin olefinlerin içerdiği heterosiklik karbenlerin beklenmeyen bir şekilde halkalı esterleri içeren laktonlar ve laktitler için halka açma polimerizasyonunu katalizlediğini açıklamışlardır. Polimerizasyon sırasında kullanılan THF, diklormetan ya da toluen gibi çözücülerin

değişimi verimi pek etkilememiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip polilaktitler oda sıcaklığında 10 dakikada kolayca sentezlenmektedir. Ortama CO₂ ya da CS₂ ekleyip, katalizör deaktive edilerek polimerizasyon sonlandırılır. Bu işlem sonucunda oluşan iç tuzlar tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılmaktadır (Şema 1.29).



Şema 1.29. Karben Deaktivasyonu

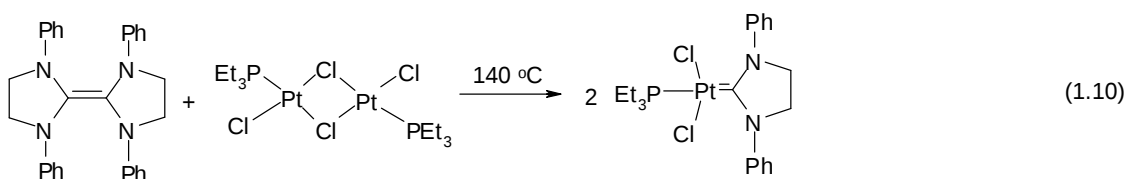
Polimerleşme sırasında monomerin karbenle aktivasyonu sonrasında açıl oksijeninin ayrılması ve alkolle esterleşme son olarak alkolün zinciri uzatmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşumu için bir mekanizma önerilmiştir (Şema 1.30).



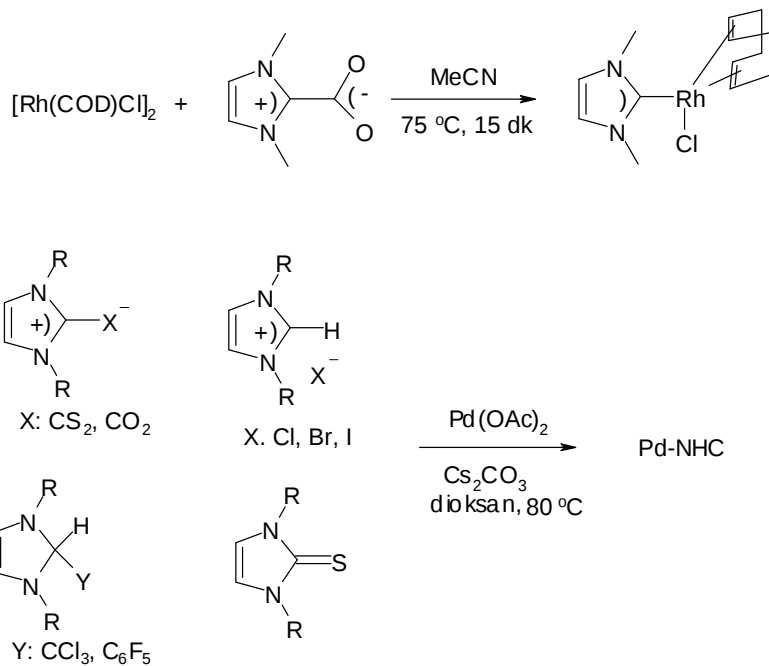
Şema 1.30. Karben ile Katalizlenen Polimerleşme Mekanizması

1.5.9. Elektronca Zengin Olefinlerin Karben Kompleksleri

Son yıllarda heterojen katalizörler yerine tepkime ortamına yayılabilen homojen katalizörler geliştirilmiştir. Homojen katalizörlerden başarılı sonuçlar veren bir türde karben kompleksleridir. İlk olarak 1971 yılında Cardin vd. [71] tarafından sentezlenmiştir (tepkime 1.10). Bu tür karben kompleksleri genellikle 2. 3. sıra geçiş metalleri ile sentezlenmektedirler [72-78]. Bu kompleksler sentezlendikten sonra kararlı kalabilen kompleks türleridir. Karben kaynağı olarak genellikle elektronca zengin olefinler kullanılmaktadır.



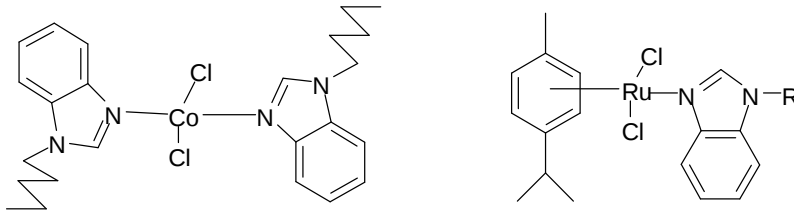
Voutchkova vd. [79] ve Tudose vd. [80] tarafından yapılan çalışmalarda doğrudan elektronca zengin olefinlerden çıkılarak sentezlenen komplekslerin yanı sıra karbenlerden oluşan bozunma ürünlerinin de kompleks öncülleri olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Şema 1.31).



Şema 1.31. Karben Öncüllerinin Kompleks Sentezinde Kullanılması

1.6. Metalin Azot Üzerinden Bağlandığı Kompleksler

Heterosiklik bileşiklerin verdikleri karben komplekslerinin yanı sıra N içeren heterosiklik bileşiklerin metallere azot atomu üzerinden bağlanmasıyla sentezlenen geçiş metal komplekslerinden özellikle Ru, Pd ve Rh içerenler homojen katalizör olarak yaygınca kullanılmaktadırlar. Ru, Pd, Rh, Ni ve Co gibi metallein 1-Alkil(aril)benzimidazoller ile etkileşerek benzimidazollerin sp^2 azotu üzerinden bağlanmasıyla değişik kompleksler sentezlenmektedir (Şema 1.32) [81-85].



Şema 1.32. Donör Atomun Azot Olduğu Benzimidazol Kompleksleri

1.7. Çalışmanın Amacı

Benzimidazol türevi olan bileşikler genellikle değişik fizyolojik özellikler sergileyen ilginç bileşiklerdir. Bu tip bileşikler antibakteriyel, antifungal, antihelmintik, antialerjik, antineoplastik, lokal analjezik, antihistaminik, vazodilatör, hipotensifik ve spazmolitik aktiviteler gibi değişik etkiler gösterirler. Benzimidazol türevleri bazı bakteri ve mayaların büyümesini engeller. 2 konumunda heterosiklik halka bulunduran benzimidazoller ve 1,3-disüstitüe-2-on türevleri antimikrobiyal etkiye sahiptir [1, 52]. Elektronca zengin olefinler (tetraaminoetilenler) kuvvetli nükleofil olduklarından proton aktif bileşikleri formilleyici, benzoin kondansasyon katalizörü, kuvvetli indirgen, kemilüminesans, fosfor merkezli bileşiklerde radikal oluşturucu ve ayrıca elektronca zengin olefinlerin karben kompleksleri sentezinde kullanılırlar [16, 42, 67, 71, 86]. Benzimidazol türevlerinin geçiş metalleri ile verdiği karben komplekslerinin etkin katalizörler olduğu da bilinmektedir [72]. Elektronca zengin olefinler 16. grup elementleriyle karşılık gelen 2-on türevlerini oluşturacak şekilde tepkimeye girmektedirler [54, 58]. Benzimidazol çekirdeği içeren ve izole edilebilen ilk elektronca zengin olefin bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) 1994 yılında rapor edilmiştir [33].

Bu tarihten sonra da benzimidazolidin çekirdeği içeren bazı elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir. Değişik süstitüe gruplar taşıyan benzimidazol ve bisbenzimidazol yapıları içeren EZO' ler ile ilgili çalışmalar tam olarak tamamlanmamıştır. Üstelik EZO' lere ait yeni yeni özellikler tespit edilebilmektedir [37].

Bu nedenle bu çalışmada;

- a) Benzimidazol ve bisbenzimidazol tuzları sentezlenerek benzimidazolidin ve bisbenzimidazolidin çekirdeği içeren yeni EZO' lerin sentezlenmesi,
- b) Sentezlenen EZO' lerin AgBF_4 , AgNO_3 , CS_2 , PhNCS , PhNCO ve 16. grup elementleri ile tepkimelerinden yeni elektronca zengin olefin türevlerinin sentezlenmesi,
- c) Alil süstitüentleri taşıyan EZO' lerin sigmatropik çevrilme ürünlerinin sentezlenmesi,
- d) Hazırlanan yeni benzimidazol tuzlarının ve bu tuzlardan sağlanan EZO' lerin $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesinden rutenyum komplekslerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerin özelliklerinin literatürde benzer bileşiklerle karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kimyasallardan; toluen, *n*-hegzan, kloroform, Na, K, AgBF₄, MeI, EtI, (CH₃)₂CHI, CS₂, S₈, Se, Te, DMSO-d₆, D₂O ve C₆D₆ Merck firmasından satın alındı. Aseton, eanol ve dietil eter Carlo Erba firmasından satın alındı. CDCl₃, NaH, AgNO₃, PhNCS, PhNCO, RuCl₃.3H₂O, α -terpinen, formik asit, 5-metil-1H-benzimidazol, 5-nitro-1H-benzimidazol, N-(2-kloretil)morfolin hidroklorür, BrCH₂CH₂CH₂Br, BrCH₂CH₂CH₂CH₂Br, ClCH₂CH₂CH₂CN ve BrCH₂CH₂Ph Acros firmasından satın alındı. BrCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, BrCH₂CH₂CH₂Ph, BrCH₂CH=CH₂, ClCH₂Ph, Benzofenon ve DMF Fluka firmasından satın alındı. DMSO ve *o*-fenilendiamin ise Aldrich firmasından satın alındı. N-sübstitüe benzimidazol bileşikleri laboratuvarında sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik ve diğer yöntemlerle aydınlatıldı.

¹H-NMR (300 MHz) ve ¹³C-NMR (75 MHz) spektrumları, Bruker DPX-300 yüksek performans dijital FT-NMR (Bruker WM 360, Bruker Instruments, Billerica USA) spektrofotometresi kullanılarak alındı. FT-IR spektrumları, 4000-650 cm⁻¹ aralığındaki alanda Perkin-Elmer IR spektrofotometresi ile alındı. Kütle spektrumları, Agilent 1100 serisi LC/MSD SL cihazı ile alındı. Elementel analizler ise LECO CHNS-932 cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Merkezi laboratuvarında yaptırıldı. X-ışını analizleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde yaptırıldı. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları (e.n.) Elektrotermal 9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

2.2. Yöntem

Benzimidazol tuzlarının sentezlendiği tepkimeler hariç tüm tepkimeler inert atmosfer düzeneğinde ve schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tekniğe göre bütün cam malzemeler tepkime başlatılmadan önce ısıtılarak vakumlandı ve içerisindeki hava boşaltıldı. İçindeki havası ve nemi vakumla boşaltılan cam malzemelerin içleri argon gazı ile dolduruldu. Kullanılan çözücüler ve reaktifler tepkimelerde kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırıldı [87].

Elektronca zengin olefinler genellikle tuz yöntemi olarak bilinen ve tetraalkil(aril)formamidinyum tuzlarının güçlü bir baz ile deprotonasyonu sonucunda oluşan karbenlerin dimerleşmesiyle hazırlanmaktadır. Tepkime tamamen inert atmosfer sisteminde ve uygun kuru bir çözücü içerisinde gerçekleştirilmektedir. Tuz yöntemi, genellikle diğer yöntemlere göre daha yüksek verimle elektronca zengin olefin sentezine imkan sağlamaktadır. Tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesi ve az basamak içermesi tuz yönteminin tercih edilmesine neden olmaktadır [21]. Bu yöntem, özellikle ekzobisiklik ve endotrisiklik elektronca zengin olefinlerin sentezi için çok kullanışlıdır.

Bu çalışmada, benzimidazol tuzları kuvvetli bir baz olan NaH ile kuru THF içerisinde etkileştirilerek elektronca zengin olefinler sentezlendi. Tepkimede benzimidazol tuzunun iki konumundaki hidrojeni deprotonasyona uğratarak disüstitüe karbenler oluşmaktadır. Heterohalkalı bu karbenlerin dimerleşmesi sonucunda EZO sentezlendi. EZO oluşumuyla birlikte H₂ gazı ve bir sodyum tuzu oluşumu gözlemlendi. Tepkime esnasında H₂ gazı oluştuğu için sistemde gaz çıkışı sürdükçe tepkimenin devam ettiği anlaşılmaktadır. Tepkime H₂ gazı çıkışının sonlanmasıyla tamamlanmaktadır.

Sentezlenen olefinlerin AgBF₄ ile verdiği indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri, CS₂ ve PhNCS ile verdiği olefinik bağa elektrofilik saldırı tepkimeleri, 16. grup elementleri ile verdiği radikalik tepkimeler sonucunda yeni bileşikler sentezlendi

Allil süstitüentlerine sahip olan olefinlerin ise sigmatropik çevrilme sonucunda yeni ürünlere dönüştüğü görülmüştür.

Bununla birlikte bazı EZO' lerin PhNCO'ya katalitik etkisi sonucunda PhNCO'nun halkalıtrimerleşmesi gerçekleşmiştir.

Ayrıca sentezlenen bazı benzimidazol tuzları ve 1-alkil benzimidazollerin [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile etkileştirilmesinden rutenyum kompleksleri hazırlandı.

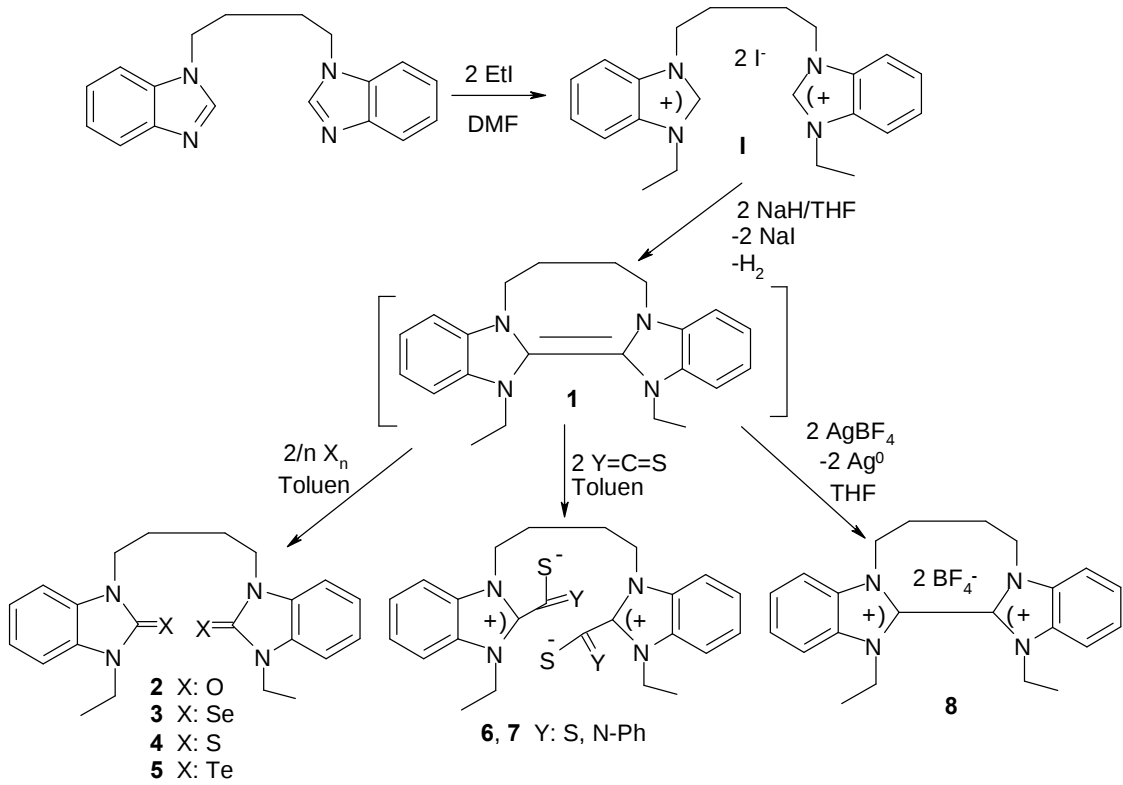
Sentezlenen yeni bileşikler ve tepkime şartları hakkında ayrıntılı bilgi Araştırma Bulguları bölümünde verildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde bileşiklerin sentezlendiği tepkimeler ve tepkime şartları yer almaktadır. Sentezlenen bileşiklerden benzimidazol tuzları hariç diğer tüm tepkimeler argon gazı sisteminde ve kuru çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin verimleri ve erime noktaları verilmiştir. Tuzlardan 5 tanesi literatüre göre diğer 8 tanesi de yeni sentezlenmiştir. Bu tuzlardan 12 tane elektronca olefin sentezlenmiştir. Sentezlenen olefinlerin çeşitli reaktifler ile etkileştirilmeleri sonucunda 39 tane elektronca zengin olefin türevi sentezlenmiştir. Ayrıca 5 tane rutenyum kompleksi sentezlenmiştir. Çizelge 3.1’ de ise sentezlenen yeni bileşiklere ait elementel analiz değerleri verilmiştir.

3.1. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Benzimidazol ve 1,4-dibromobütandan literatüre göre 1,4-bis(benzimidazol-1-il)bütan sentezlenmiştir [88, 89]. 1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütan ve EtI literatüre göre etkileştirilerek **I** tuzu sentezlenmiştir [89]. **I** tuzunun NaH ile etkileştirilmesi sonucunda **1** olefini sentezlenmiştir. **1** bileşiğinin 16. grup elementleri (O₂, S₈, Se ve Te) ile etkileştirilmesinden radikalik mekanizma üzerinden yürüyen tepkimelerle halkalı üre türevi bileşikler (**2-5**) sentezlenmiştir. **1** Bileşiğinin CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile etkileşimi elektrofilik katılma mekanizması üzerinden yürüyen tepkimelerle gerçekleşmiş böylece iç tuz yapısında yeni bileşikler sentezlenmiştir (**6, 7**). Son olarak **1** olefini ile AgBF₄ tuzunun etkileşiminden **8** numaralı bileşik sentezlenmiştir. Tepkime indirgenme-yükseltgenme mekanizması üzerinden yürümektedir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.1’ de verilmiştir.



Şema 3.1. I Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.1.1. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiodür (I) Sentezi [89]

1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütan (5.00 g, 17.24 mmol) ve EtI (2.80 mL, 34.65 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra beyaz renkli katı EtOH/Et₂O (4:1) (20 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 8.82 g, % 85; e.n.: 178-180 °C.

3.1.2. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (1) Sentezi

I Bileşiği (8.00 g, 13.29 mmol) ve NaH (0.64 g, 26.67 mmol) THF (50 mL) içerisinde oda sıcaklığında 7 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (40 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (15 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (15 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 4.00 g, % 87.

3.1.3. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-on-1-il)bütan (2) Sentezi

1 Bileşiğı (0.60 g, 1.73 mmol) hava ile temas edecek şekilde bir saat camı üzerine bırakılarak 1 gün bekletildi ve O₂ ile etkileştirildi. Katının renginin sarıdan beyaza dönüştüğü gözlemlendi. Ham ürün toluen/*n*-hekzan (2:1) (9 mL) karışımından kristallendirildi. Verim: 0.50g, % 75; e.n.: 129-130 °C.

3.1.4. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (3) Sentezi

1 Bileşiğı (0.70 g, 2.02 mmol) ve Se (0.32 g, 4.05 mmol) toluen (15 mL) içerisinde 2.5 saat kaynatıldı. Tepkime sonucu ele geçen karışım süzöldü. Çözöcö vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün toluen/*n*-hekzan (2:1) çözöcö karışımından kristallendirildi. Verim: 0.77 g, % 75; e.n.: 143-144 °C.

3.1.5. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)bütan (4) Sentezi

1 Bileşiğı (0.51 g, 1.47 mmol) ve S₈ (0.10 g, 0.39 mmol) ile 3 bileşiğıne benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.50 g, % 83, e.n.: 124-126 °C.

3.1.6. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazol-2-tellöron-1-il)bütan (5) Sentezi

1 Bileşiğı (0.64 g, 1.85 mmol) ve Te (0.48 g, 3.76 mmol) ile 3 bileşiğıne benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.52 g, % 60, e.n.: 212-214 °C.

3.1.7. 1,4-Bis(3-etil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (6) Sentezi

1 Bileşiğı (0.40 g, 1.16 mmol) ve CS₂ (0.15 mL, 2.48 mmol) toluen (10 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzölüp ayrıldıktan sonra Et₂O ile yıkanarak kurutuldu. Verim: 0.50 g, % 86; e.n.: 227-229 °C.

3.1.8. 1,4-Bis(3-etil-2-merkaptο-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (7) Sentezi

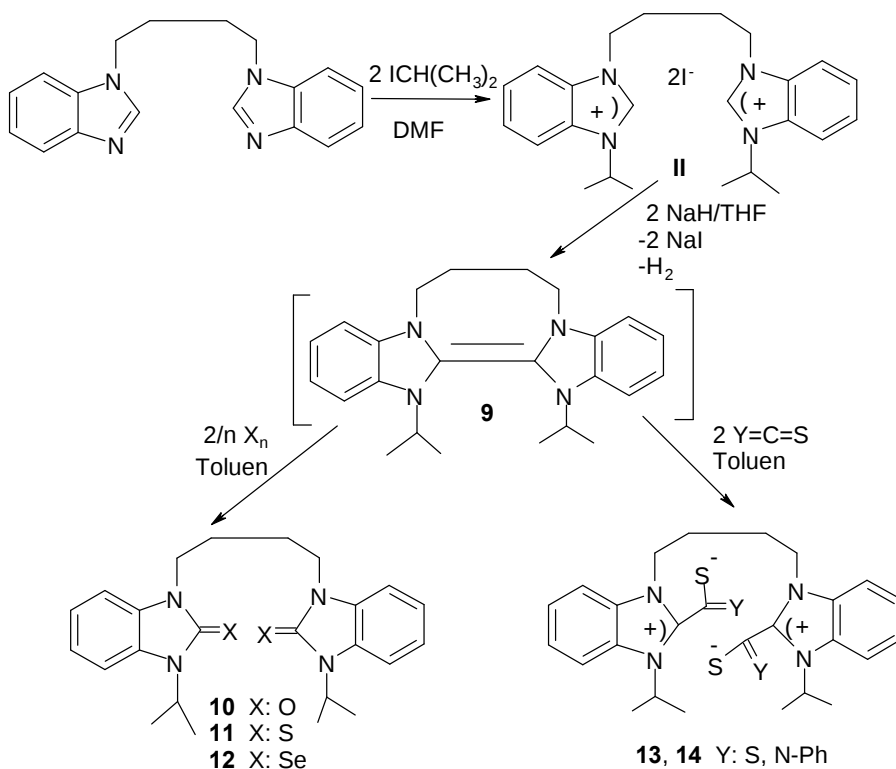
1 Bileşiğı (0.60 g, 1.73 mmol) ve PhNCS (0.45 mL, 3.77 mmol) toluen (10 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Kısa bir süre sonra sarı renkli katıların çöktüğü gözlemlendi. Tepkime sonunda çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün EtOH/DMF (3:1) (32 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.80 g, % 75; e.n.: 255-257 °C.

3.1.9. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazolidin-2-iliyum-1-il)bütan Tetrafloroborat (8) Sentezi

1 Bileşiğı (0.95 g, 2.75 mmol) ve AgBF₄ (1.08 g, 5.55 mmol) THF (20 mL) içerisinde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Çöken gri katı ile birlikte gümüş aynası oluşumu gözlemlendi. Katı, ETOH'da kristallendirildi. Verim: 1.15 g, % 80; e.n.: 139-140 °C.

3.2. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Literatüre göre 1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütan ve (CH₃)₂CHI reaktifinin etkileştirilmesi sonucunda **II** tuzu sentezlenmiştir [89]. **II** tuzunun NaH ile etkileşiminden **9** numaralı elektronca zengin olefin sentezlenmiştir. **9** Numaralı bileşiğin O₂, S₈, Se, CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile etkileştirilmesi sonucunda **10-14** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.2'de verilmiştir.



Şema 3.2. II Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.2.1. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiodür (II) Sentezi [89]

1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütan (3.00 g, 10.34 mmol) ve $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$ (2.10 mL, 21.00 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 5.02 g, % 77; e.n.: 270-271 °C.

3.2.2. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (9) Sentezi

II Bileşiği (5.00 g, 7.94 mmol) ve NaH (0.39 g, 16.25 mmol) THF (40 mL) içerisinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (20 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (10 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 2.15 g, % 72.

3.2.3. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-on-1-il)bütan (10) Sentezi

9 Bileşiğı (0.50 g, 1.34 mmol) hava ile temas edecek şekilde bir saat camı üzerine bırakılarak 1 gün bekletildi. Katının renginin sarıdan beyaza dönüştüğü gözlemlendi. Ham ürün toluen/*n*-hekzan (2:1) (15 mL) karışımından kristallendirildi. Verim: 0.39 g, % 72; e.n.: 180-181 °C.

3.2.4. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)bütan (11) Sentezi

9 Bileşiğı (0.42 g, 1.12 mmol) ve S₈ (0.08 g, 0.31 mmol) toluen (5 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Karışım süzöldü. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün EtOH/DMF/toluen (2:1:1) (20 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.35 g, % 71; e.n.: 177-178 °C.

3.2.5. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (12) Sentezi

9 Bileşiğı (0.45 g, 1.20 mmol) ve Se (0.20 g, 2.53 mmol) ile 11 bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.48 g, % 75; e.n.: 175-176 °C.

3.2.6. 1,4-Bis(3-izopropil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (13) Sentezi

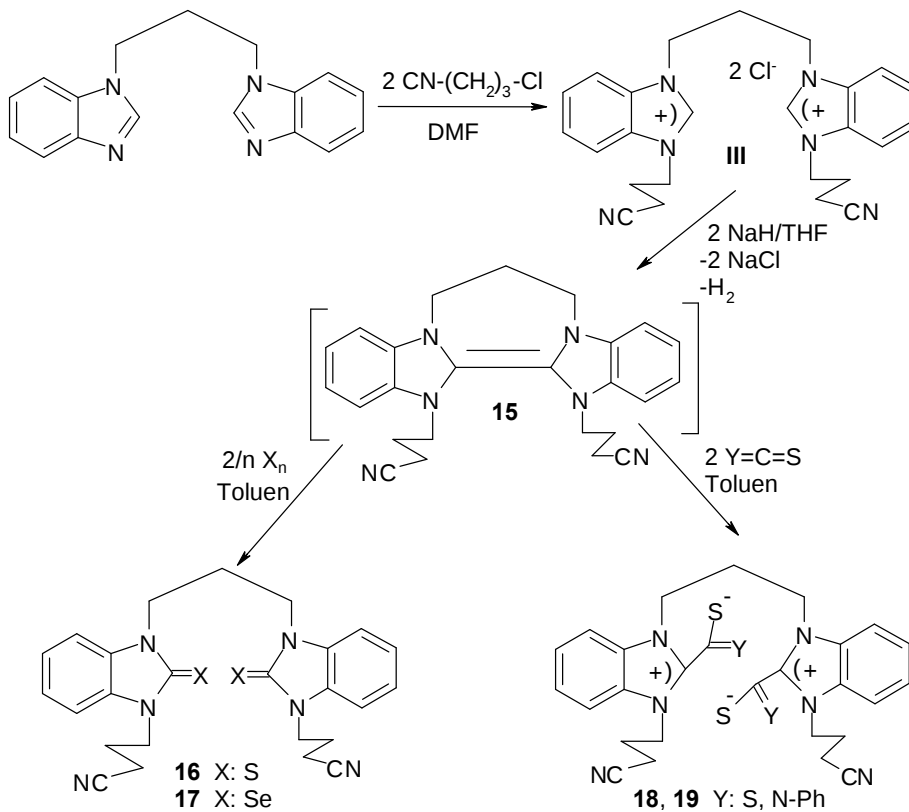
9 Bileşiğı (0.46 g, 1.23 mmol) ve CS₂ (0.15 mL, 2.48 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzölüp ayrıldıktan sonra DMF/EtOH (5:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.63 g, % 97; e.n.: 239-240 °C.

3.2.7. 1,4-Bis(3-izopropil-2-merkapt-N-fenilformimidoylbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (14) Sentezi

9 Bileşiğı (0.54 g, 1.45 mmol) ve PhNCS (0.35 g, 2.93 mmol) 13 bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.76 g, % 82; e.n.: 214-216 °C.

3.3. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan Diklorür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Literatüre göre 1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan ve $\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ reaktifinden **III** tuzu sentezlenmiştir [89]. **III** tuzunun NaH ile etkileştirilmesi sonucunda **15** numaralı elektronca zengin olefin sentezlenmiştir. **15** bileşiğinin S_8 , Se, CS_2 ve PhNCS reaktifleri ile etkileştirilmesi sonucunda **16-19** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.3' de verilmiştir.



Şema 3.3. **III** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.3.1. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan diklorür (**III**) sentezi[89]

1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan (3.00 g, 10.87 mmol) ve $\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (2.10 mL, 21.90 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 4.10 g, % 78; e.n.: 117-118 °C.

3.3.2. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)propan (15) Sentezi

III Bileşiğı (4.46 g, 9.23 mmol) ve NaH (0.45 g, 18.75 mmol) THF (40 mL) içerisinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (20 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (10 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 2.65 g, % 70.

3.3.3. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)propan (16) Sentezi

15 Bileşiğı (0.45 g, 1.10 mmol) ve S₈ (0.08 g, 0.31 mmol) toluen (5 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün EtOH/ toluen (2:1) (15 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.45 g, % 87; e.n.: 164-165 °C.

3.3.4. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazol-2-selenon-1-il)propan (17) Sentezi

15 Bileşiğı (0.42 g, 1.02 mmol) ve Se (0.17 g, 2.15 mmol) **16** bileşiğine benzer şekilde sentezlenmiştir. Verim: 0.47 g, % 80; e.n.: 196-197 °C.

3.3.5. 1,3-Bis(3-siyanopropil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (18) Sentezi

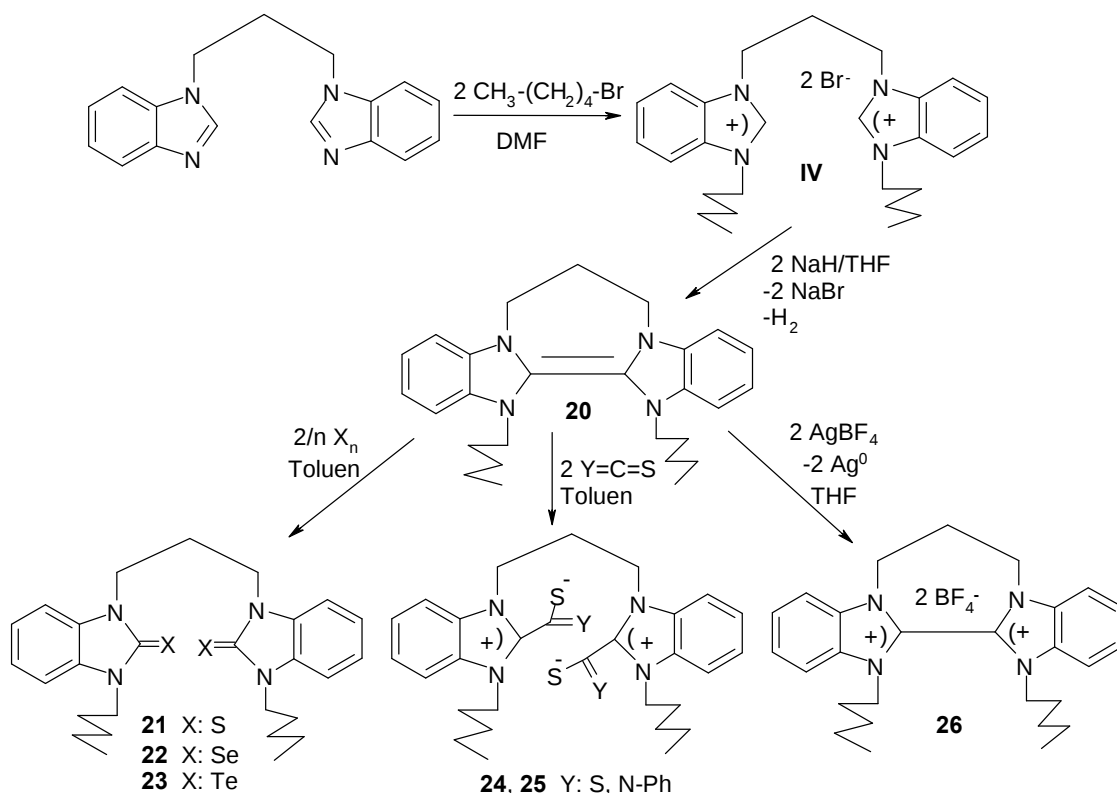
15 Bileşiğı (0.48 g, 1.17 mmol) ve CS₂ (0.15 mL, 2.48 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzülüp ayrıldıktan sonra DMF/EtOH (1:2) (15 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.61 g, % 92; e.n.: 212-213 °C.

3.3.6. 1,3-Bis(3-siyanopropil-2-merkpto-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (19) Sentezi

15 Bileşiğı (0.61 g, 1.46 mmol) ve PhNCS (0.4 g, 3.35 mmol) **18** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.83 g, % 83; e.n.: 150-151 °C.

3.4. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Literatüre göre 1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan ve $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ reaktifinin etkileştirilmesinden **IV** numaralı tuz sentezlenmiştir [89]. **IV** tuzunun NaH ile tepkimesinden **20** numaralı olefin sentezlenmiştir. Bu olefinin S_8 , Se, Te, CS_2 , PhNCS ve AgBF_4 reaktifleri ile etkileştirilmesinden **21-26** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.4’de verilmiştir.



Şema 3.4. **IV** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.4.1. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür (**IV**) Sentezi [89]

1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan (3.00 g, 10.87 mmol) ve $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ (2.80 mL, 22.58 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 5.34 g, % 85; e.n.: 166-167 °C.

3.4.2. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)propan (20) Sentezi

IV Bileşiği (5.00 g, 8.65 mmol) ve NaH (0.43 g, 17.92 mmol) THF (40 mL) içerisinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (20 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (10 ml) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 2.63 g, % 73; e.n.: 101-102 °C.

3.4.3. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-tiyon-1-il)propan (21) Sentezi

20 Bileşiği (0.70 g, 1.68 mmol) ve S₈ (0.11 g, 0.43 mmol) toluen (5 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün EtOH/ toluen (2:1) (15 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.61 g, % 75; e.n.: 119-120 °C.

3.4.4. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-selenon-1-il)propan (22) Sentezi

20 Bileşiği (0.64 g, 1.54 mmol) ve Se (0.25 g, 3.16 mmol) ile **21** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.71 g, % 80; e.n.: 124-125 °C.

3.4.5. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazol-2-tellüron-1-il)propan (23) Sentezi

20 Bileşiği (0.68 g, 1.64 mmol) ve Te (0.43 g, 3.37 mmol) ile **21** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Ürün kuru toluende (10 mL) kristallendirildi. Verim: 0.69 g, % 63; e.n.: 127-128 °C.

3.4.6. 1,3-Bis(3-pentil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum -1-il)propan İç Tuz (24) Sentezi

20 Bileşiği (0.55 g, 1.32 mmol) ve CS₂ (0.17 mL, 2.81 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzülüp ayrıldıktan sonra DMF/EtOH (1:2) (15) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 0.68 g, % 90; e.n.: 149-150 °C.

3.4.7. 1,3-Bis(3-pentil-2-merkpto-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il)propan İç Tuz (25) Sentezi

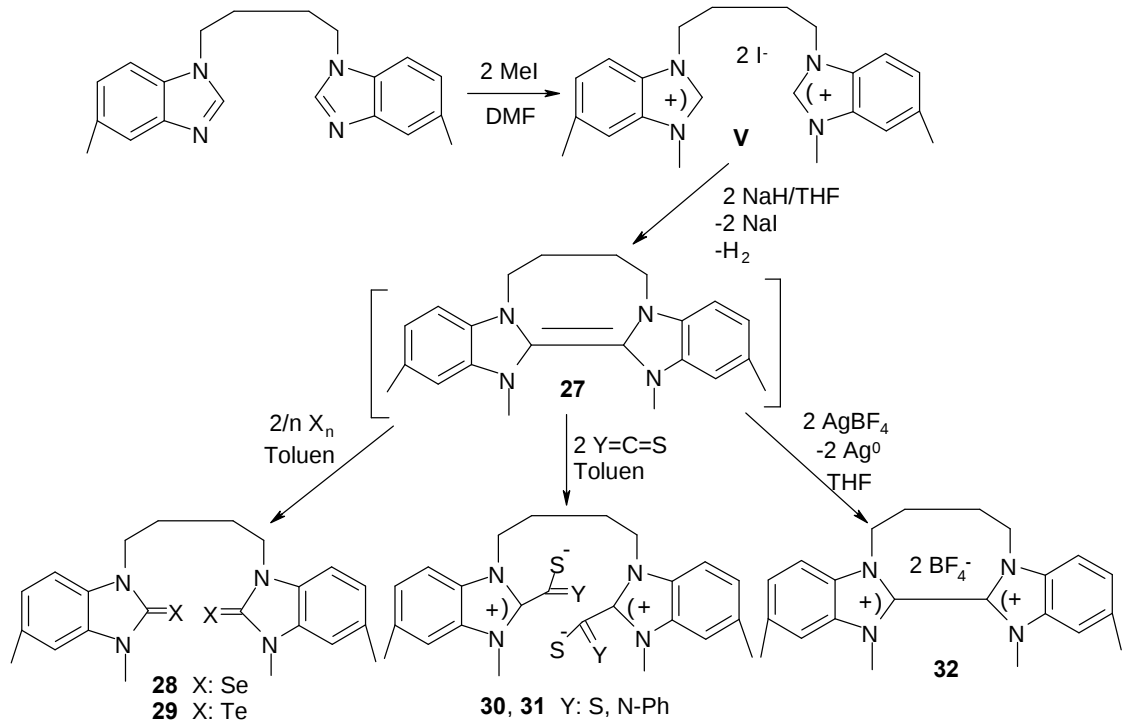
20 Bileşiği (0.61 g, 1.47 mmol) ve PhNCS (0.36 mL, 3.02 mmol) **24** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.82 g, % 81; e.n.: 137-139 °C.

3.4.8. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolidin-2-iliun-1-il)propan Tetrafloroborat (26) Sentezi

20 Bileşiği (1.00 g, 2.40 mmol) ve AgBF₄ (0.95 g, 4.88 mmol) THF (20 mL) içerisinde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Çöken gri katı ile gümüş aynası oluşumu gözlemlendi. Ürün ETOH'da (20 mL) kristallendirildi. Verim: 1.08 g, % 76; e.n.: 172-173 °C.

3.5. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Literatüre göre 1,4-Bis(5-metilbenzimidazol-1-il)bütan ve MeI reaktifinin etkileştirilmesinden **V** numaralı tuz sentezlenmiştir. Sentezlenen **V** tuzu ile NaH' ün tepkimesinden **27** elektronca zengin olefini sentezlenmiştir. Bu olefinin Se, Te, CS₂, PhNCS ve AgBF₄ reaktifleri ile tepkimesinden **28-32** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.5' de verilmiştir.



Şema 3.5. V Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.5.1. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diyodür (V) Sentezi [89]

1,4-Bis(5-metilbenzimidazol-1-il)bütan (3.00 g, 9.43 mmol) ve MeI (1.20 mL, 19.28 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 4.55 g, % 80; e.n.: 210-211 °C.

3.5.2. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden-1-il)bütan (27) Sentezi

V Bileşiği (5.00 g, 8.31 mmol) ve NaH (0.40 g, 16.67 mmol) THF (40 mL) içerisinde oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (20 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (10 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 2.16 g, % 75.

3.5.3. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazol-2-selenon-1-il)bütan (28) Sentezi

27 Bileşiğı (0.52 g, 1.50 mmol) ve Se (0.24 g, 3.04 mmol) toluen (5 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Karışım süzöldü. Çözöcö vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün EtOH/ toluen (2:1) çözöcö karışımında kristallendirildi. Verim: 0.59 g, % 78; e.n.: 166-167 °C.

3.5.4. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazol-2-tellüron-1-il)bütan (29) Sentezi

27 Bileşiğı (0.60 g, 1.73 mmol) ve Te (0.45 g, 3.53 mmol) ile **28** bileşiğıne benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.68 g, % 65; e.n.: 168-169 °C.

3.5.5. 1,4-Bis(3,5-dimetil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum-1-il)bütan İç Tuz (30) Sentezi

27 Bileşiğı (0.43 g, 1.24 mmol) ve CS₂ (0.15 mL, 2.48 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlendi. Katı süzölüp ayrıldıktan sonra eterle yıkandı ve ETOH'da (10 mL) kristallendirildi. Verim: 0.54 g, % 88; e.n.: 236-237 °C.

3.5.6. 1,4-Bis(3,5-dimetil-2-merkpto-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum-1-il) bütan İç Tuz (31) Sentezi

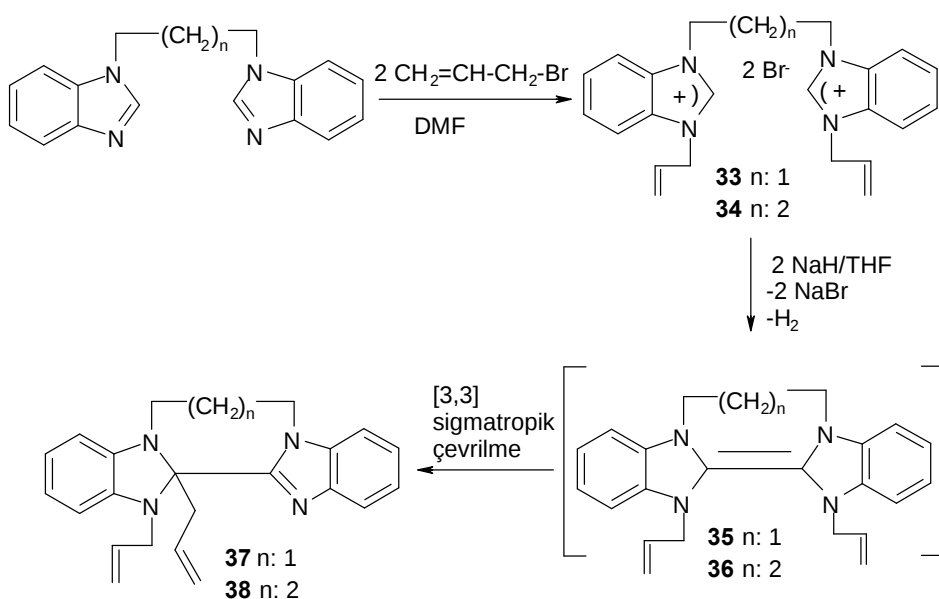
27 Bileşiğı (0.58 g, 1.68 mmol) ve PhNCS (0.40 mL, 3.35 mmol) **30** bileşiğıne benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.88 g, % 85; e.n.: 146-147 °C.

3.5.7. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolidin-2-iliüm-1-il)bütan Tetrafloroborat (32) Sentezi

27 Bileşiğı (0.73 g, 2.11 mmol) ve AgBF₄ (0.85 g, 4.37 mmol) THF (20 mL) içerisinde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Çöken gri katı ile birlikte gümüş aynası oluşumu gözlendi. Ürün EtOH'da (50 mL) kristallendirildi. Verim: 0.77 g, % 70; e.n.: 178-179 °C.

3.6. 1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür ve 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür Tuzlarından Sentezlenen Sigmatropik Çevrilme Ürünleri

1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan ve 1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütanın $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ile etkileştirilmelerinden **33** ve **34** numaralı benzimidazol tuzları sentezlenmiştir. Bu tuzların NaH ile tepkimesinden oluşan **35** ve **36** numaralı olefinlerin sigmatropik çevrilme tepkimeleri sonucunda **37** ve **38** numaralı çevrilme ürünleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşikler Şema 3.6' da verilmiştir.



Şema 3.6. Allil Süstitüentli Tuzlardan Oluşan [3,3] Sigmatropik Çevrilme Ürünleri

3.6.1. 1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür (33) Sentezi

1,3-Bis(benzimidazol-1-il)propan (3.80 g, 13.77 mmol) ve $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (2.40 mL, 28.37 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 5.56 g, % 78; e.n.: 201-202 °C.

3.6.2. 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür (34) Sentezi

1,4-Bis(benzimidazol-1-il)bütan (3.10 g, 10.67 mmol) ve $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (1.9 mL, 22.46 mmol) ile **33** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 4.40 g, % 80; e.n.: 228-230 °C.

3.6.3. 1,3-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromürden Sentezlenen Çevrilme Ürünü (37)

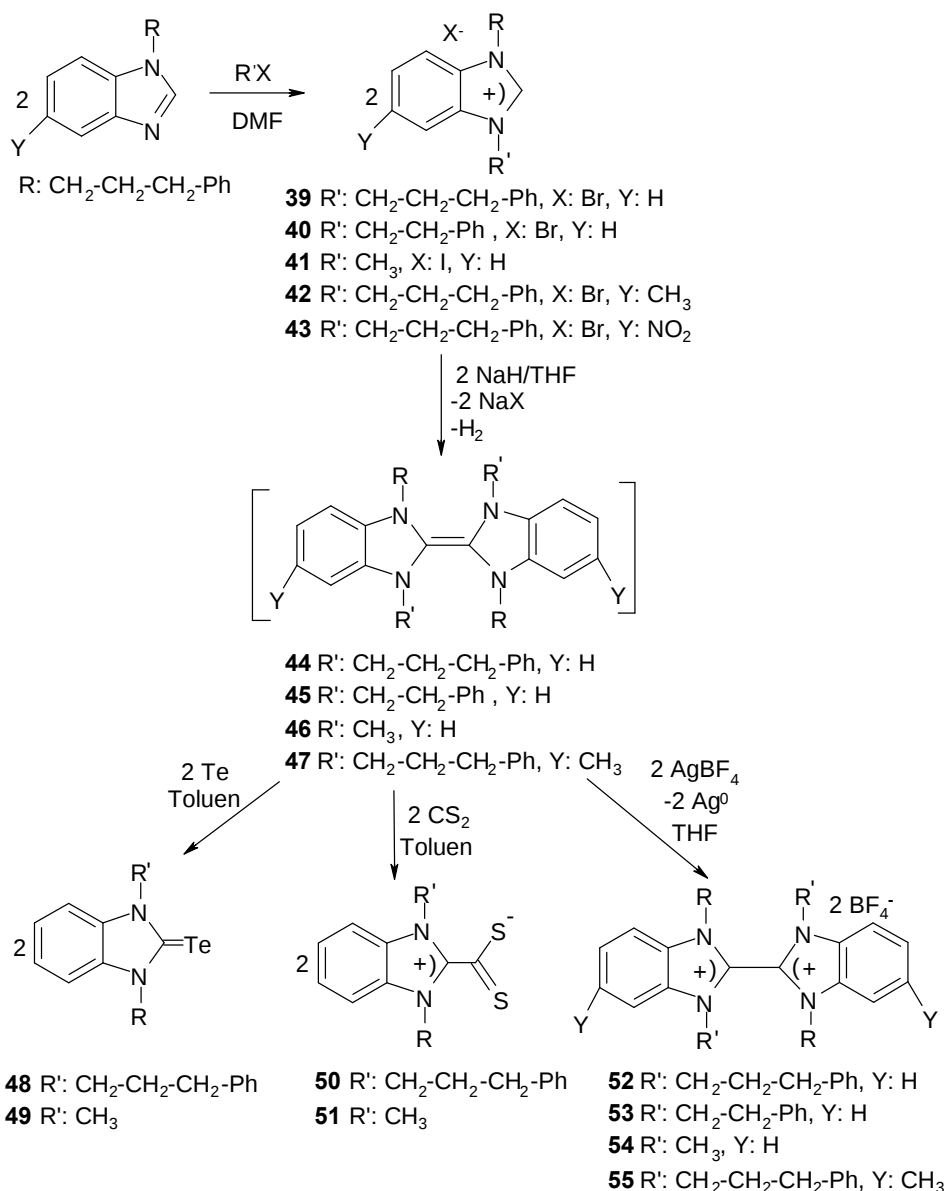
33 Bileşiği (5.09 g, 9.70 mmol) ve NaH (0.50 g, 21.00 mmol) THF (50 mL) içerisinde oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra karışım toluen (20 mL) ile ekstrakte edildi. Süzüntü üzerine *n*-heksan (10 mL) eklenerek soğukta kristallendirildi. Verim: 2.00 g, % 53; e.n.: 135-136 °C.

3.6.4. 1,4-Bis(3-allilbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromürden Sentezlenen Çevrilme Ürünü (38)

34 Bileşiği (4.00 g, 7.52 mmol) ve NaH (0.37 g, 15.42 mmol) ile **37** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 2.06 g, % 73; e.n.: 97-98 °C.

3.7. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri

1-(3-Fenilpropil)benzimidazol, 1-(3-fenilpropil)5-metilbenzimidazol ve 1-(3-fenilpropil)5-nitrobenzimidazol ile $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$, CH_3I reaktiflerinin etkileştirilmeleri sonucunda **39-43** numaralı tuzlar sentezlendi. Bu tuzların NaH ile tepkimelerinden **44-47** numaralı olefinler ve bu olefinlerin Te, CS_2 ve AgBF_4 reaktifleri ile etkileştirilmeleri sonucunda **48-55** numaralı bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.7' de verilmiştir.



Şema 3.7. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.7.1. 1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum Bromür (39) Sentezi

1-(3-Fenilpropil)benzimidazol (4.20 g, 17.80 mmol) ve Ph(CH₂)₃Br (2.70 mL, 17.85 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 4 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (1:5) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 6.50 g, % 84; e.n.: 103-104 °C.

3.7.2. 1-(3-Fenilpropil)-3-(2-feniletil)benzimidazolyum İyodür (40) Sentezi

1-(3-Fenilpropil)benzimidazol (3.00 g, 12.71 mmol) ve $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ (1.75 mL, 12.81 mmol) ile **39** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 3.75 g, % 70; e.n.: 110-111 °C.

3.7.3. 1-(3-Fenilpropil)-3-metilbenzimidazolyum İyodür (41) Sentezi

1-(3-Fenilpropil)benzimidazol (3.20 g, 13.56 mmol) ve MeI (0.90 mL, 14.46 mmol) ile **39** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 4.46 g, % 87; e.n.: 117-119 °C.

3.7.4. 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum Bromür (42) Sentezi

1-(3-Fenilpropil)-5-metilbenzimidazol (2.00 g, 8.00 mmol) ve $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (1.40 mL, 9.25 mmol) ile **39** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 3.13 g, % 74; e.n.: 100-101 °C.

3.7.5. 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum Bromür (43) Sentezi

1-(3-Fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol (2.50 g, 8.90 mmol) ve $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (1.50 mL, 9.92 mmol) ile **39** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 3.33 g, % 78; e.n.: 107-108 °C.

3.7.6. Bis[1,3-di(3-fenilpropil)benzimidazolidin-2-iliden] (44) Sentezi

39 Bileşiği (4.00 g, 9.20 mmol) ve NaH (0.23 g, 9.58 mmol) THF (30 mL) içerisinde oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (15 mL) ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (5 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C' de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 2.60 g, % 80.

3.7.7. Bis[1-(3-fenilpropil)-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden] (45) Sentezi

40 Bileşiğı (2.32 g, 5.50 mmol) ve NaH (0.14 g, 5.83 mmol) ile **44** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 1.27 g, % 68.

3.7.8. Bis[1-(3-fenilpropil)-3-metilbenzimidazolidin-2-iliden] (46) Sentezi

41 Bileşiğı (4.13 g, 10.93 mmol) ve NaH (0.28 g, 11.67 mmol) ile **44** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 2.10 g, % 77.

3.7.9. Bis[1,3-di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolidin-2-iliden] (47) Sentezi

42 Bileşiğı (2.50 g, 5.57 mmol) ve NaH (0.15 g, 6.25 mmol) ile **44** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 1.36 g, % 65.

3.7.10. 1,3-Di(3-fenilpropilbenzimidazol-2-tellüron (48) Sentezi

44 Bileşiğı (0.55 g, 0.78 mmol) ve Te (0.22 g, 1.72 mmol) toluen (10 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Karışım süzöldükten sonra ürün kristallendirildi. Verim: 0.54 g, % 72; e.n.: 117-118 °C.

3.7.11. 1-(3-Fenilpropil)-3-metilbenzimidazol-2-tellüron (49) Sentezi

46 Bileşiğı (0.63 g, 1.26 mmol) ve Te (0.33 g, 2.59 mmol) ile **48** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.71 g, % 75; e.n.: 115-116 °C.

3.7.12. 1,3-Di(3-fenilpropil)-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (50) Sentezi

44 Bileşiğı (0.55 g, 0.78 mmol) ve CS₂ (0.10 mL, 1.66 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzölüp ayrıldıktan sonra eterle yıkandı ve EtOH da kristallendirildi. Verim: 0.60 g, % 90; e.n.: 110-111 °C.

3.7.13. 1-(3-Fenilpropil)-3-metil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (51) Sentezi

46 Bileşiği (0.42 g, 0.84 mmol) ve CS₂ (0.11 mL, 1.82 mmol) ile **50** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.45 g, % 82; e.n.: 200-201 °C.

3.7.14. Bis[1,3-di(3-fenilpropil)benzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (52) Sentezi

44 Bileşiği (0.87 g, 1.23 mmol) ve AgBF₄ (0.49 g, 2.52 mmol) THF (10 mL) içerisinde oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Çöken gri katı ile birlikte gümüş aynası oluşumu gözlemlendi. Ürün ETOH'da (30 mL) kristallendirildi. Verim: 0.80 g, % 74; e.n.: 232-234 °C.

3.7.15. Bis[1-(3-fenilpropil)-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliüm] tetrafloroborat (53) Sentezi

45 Bileşiği (0.92 g, 1.35 mmol) ve AgBF₄ (0.55 g, 2.83 mmol) ile **52** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 1.00 g, % 87; e.n.: 94-95 °C.

3.7.16. Bis[1-(3-fenilpropil)-3-metilbenzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (54) Sentezi

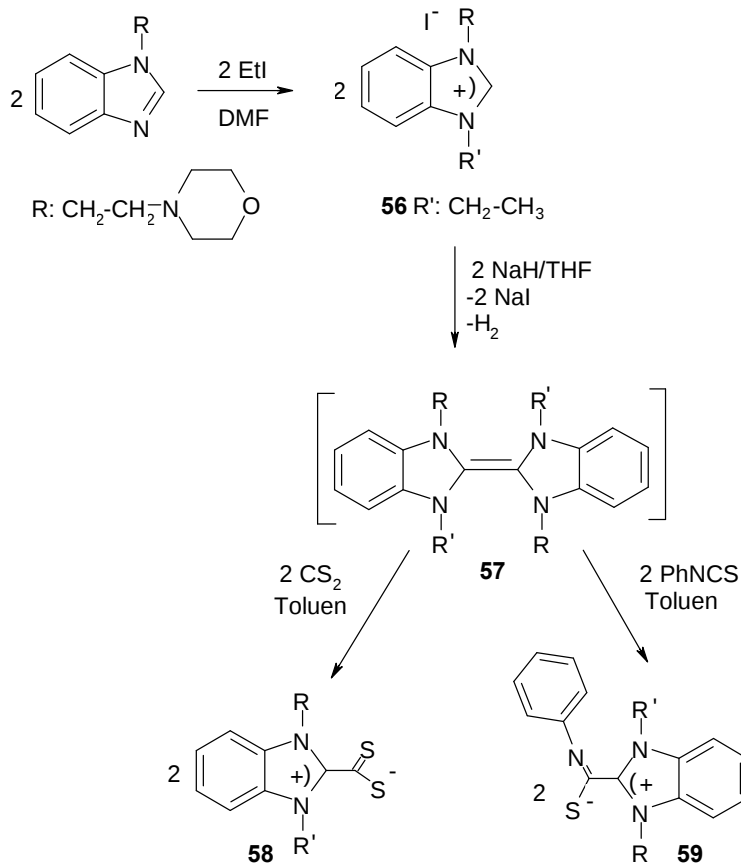
46 Bileşiği (0.80 g, 1.60 mmol) ve AgBF₄ (0.67 g, 3.44 mmol) ile **52** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.84 g, % 78; e.n.: 98-99 °C.

3.7.17. Bis[1,3-di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolidin-2-iliüm] Tetrafloroborat (55) Sentezi

47 Bileşiği (0.55 g, 0.75 mmol) ve AgBF₄ (0.31 g, 1.59 mmol) ile **52** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.46 g, % 67; e.n.: 241-242 °C.

3.8. 1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

1-(2-Morfolinoetil)benzimidazol ve EtI reaktifinin etkileştirilmesi onucunda **56** tuzu ve bu tuzun NaH ile tepkimesinden **57** olefini sentezlendi. **57** bileşiğinin CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile tepkimelerinden **58** ve **59** bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.8' de verilmiştir.



Şema 3.8. **56** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

3.8.1. 1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür (**56**) Sentezi

1-(2-Morfolinoetil)benzimidazol (2.10 g, 9.10 mmol) ve EtI (0.8 0mL, 9.90 mmol) DMF (5 mL) içerisinde 2 saat kaynatıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı EtOH/Et₂O (2:1) (30 mL) çözücü karışımından kristallendirildi. Verim: 2.53 g, % 72; e.n.: 181-182 °C.

3.8.2. Bis[1-(2-morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolidin-2-iliden] (57) Sentezi

56 Bileşiği (2.00 g, 5.17 mmol) ve NaH (0.13 g, 5.42 mmol) THF (20 mL) içerisinde oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Çözücü vakumla uzaklaştırıldıktan sonra katı sıcak toluen (15 mL) ile ekstrakte edildi. Sarı renkli karışım (5 mL) deriştirildi ve üzerine *n*-hekzan (10 mL) eklendi. Karışım -20 °C de bekletildi ve sarı renkli katı elde edildi. Verim: 0.83 g, % 62.

3.8.3. 1-(2-Morfolinoetil)-3-etil-2-ditiyokarboksilatbenzimidazolyum İç Tuz (58) Sentezi

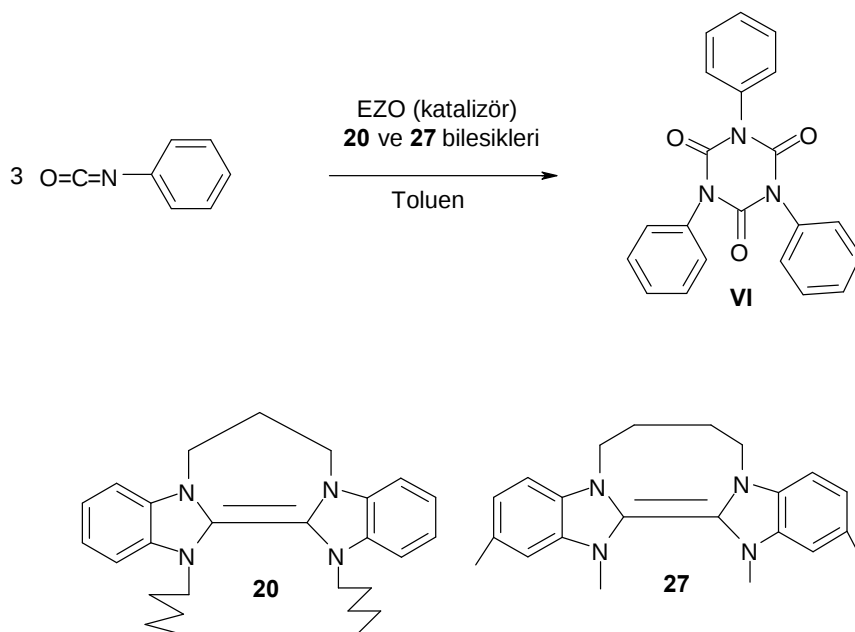
57 Bileşiği (0.35 g, 0.68 mmol) ve CS₂ (0.10 mL, 1.66 mmol) toluen (5 mL) içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden kırmızı bir katının çöktüğü gözlemlendi. Katı süzülüp ayrıldıktan sonra eterle yıkandı ve ETOH/DMF (2:1) (15 mL) çözücü karışımından (15 mL) kristallendirildi. Verim: 0.44 g, % 96; e.n.: 153-154 °C.

3.8.4. 1-(2-Morfolinoetil)-3-etil-2-merkapt-N-fenilformimidoilbenzimidazolyum İç Tuz (59) Sentezi

57 Bileşiği (0.50 g, 0.97 mmol) ve PhNCS (0.3 mL, 2.51 mmol) ile **58** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.62 g, % 82; e.n.: 110-111 °C

3.9. 20 ve 27 Bileşiklerinin Katalitik Etkisiyle PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi

Literatüre göre **20** ve **27** numaralı elektronca zengin olefinlerin PhNCO reaktifi ile etkileştirilmesi iç tuz oluşum mekanizması üzerinden yürümektedir. Elektrofilik katılma ve halkalıtrimerizasyon tepkimelerine göre üç mol PhNCO'dan **VI** numaralı halkalı trimer yapı oluşmaktadır [41, 45, 46]. Sentezlenen bileşikler Şema 3.9' da verilmiştir.

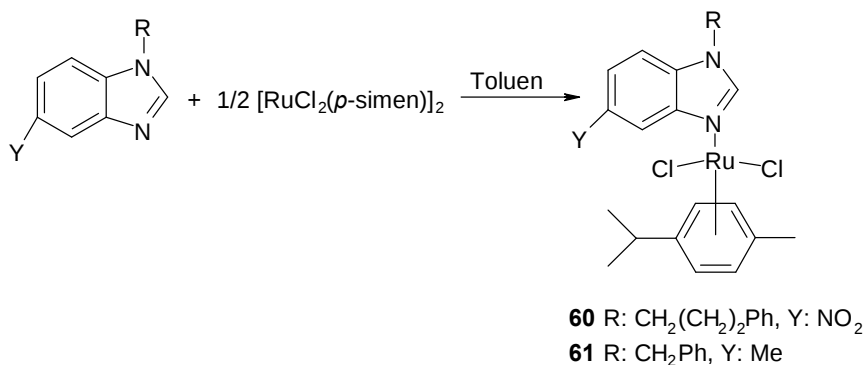


Şema 3.9. PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi

20 ve **27** bileşikleri (0.19 g ve 0.16 g, 0.46 mmol) ve PhNCO (5 mL, 45.75 mmol) kuru toluen içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Aniden beyaz renkli trimer bileşik kristal olarak ayrıldı. **20** bileşiği için, Verim: 4.96 g, % 91; **27** bileşiği için, Verim: 5.29 g, % 97; e.n.: 279-280 °C

3.10. 1-Alkilbenzimidazollerden Sentezlenen Rutenyum Kompleksleri

Literatür yöntemine göre RuCl₃.3H₂O ile α -Terpinenin etkileştirilmesinden [RuCl₂(*p*-simen)]₂ sentezlenmiştir [90]. [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile 1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol ve 1-benzil-5-metilbenzimidazolün etkileştirilmesinden **60** ve **61** numaralı kompleksler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.10' da verilmiştir.



Şema 3.10. 1-Alkilbenzimidazol Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi

3.10.1. RuCl₂(*p*-simen)[1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol] (60) Sentezi

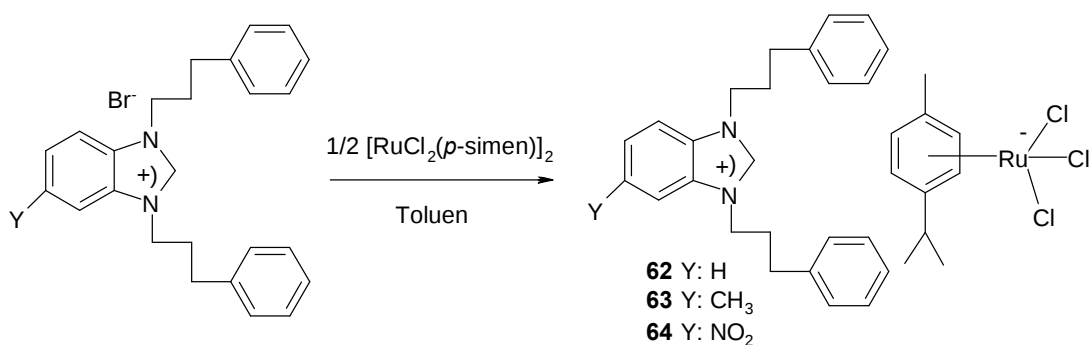
[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.24 g, 0.39 mmol) ve 1-(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazol (0.22 g, 0.78 mmol) kuru toluen (20 mL) içerisinde 6 saat kaynatıldı. Karışım süzöldükten sonra katı EtOH da (15 mL) kristallendirildi. Kristaller kloroform (20 mL) ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 0.34 g, % 73; e.n.: 254-255 °C

3.10.2. RuCl₂(*p*-simen)(1-benzil-5-metilbenzimidazol) (61) Sentezi

[RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.28 g, 0.45 mmol) ve 1-benzil-5-metilbenzimidazol (0.20 g, 0.90 mmol) kuru toluen (20 mL) içerisinde 6 saat kaynatıldı. Karışım süzöldükten sonra katı ETOH da (20 mL) kristallendirildi. Verim: 0.37 g, % 77; e.n.: 233-234 °C

3.11. Katyonu Benzimidazol Olan Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür, 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum ve 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum bromür tuzlarının [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile etkileştirilmelerinden **62-64** numaralı yeni tuz tipi rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşikler Şema 3.11’de verilmiştir.



Şema 3.11. Benzimidazol Tuzlarından Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi

3.11.1. 1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum trikloro(*p*-simen)rutenyumat (II) (62) Sentezi

1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür tuzu (0.2 g, 0.46 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.14 g, 0.23 mmol) toluen (30 mL) içinde 6 saat kaynatıldı. Karışım süzüldü ve ele geçen ham ürün DMF (20 mL) de kristallendirildi. Verim: 0.24 g, % 75; e.n.: 209-219 °C

3.11.2. 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum trikloro(*p*-simen)rutenyumat (II) (63) Sentezi

1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum bromür tuzu (0.20 g, 0.45 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.14 g, 0.23 mmol) ile **62** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.24 g, % 73; e.n.: 217-219 °C

3.11.3. 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum trikloro(*p*-simen)rutenyumat (II) (64) Sentezi

1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum bromür tuzu (0.2 g, 0.42 mmol) ve $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.13 g, 0.21 mmol) ile **62** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: 0.25 g, % 80; e.n.: 162-163 °C

Çizelge 3.1. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Değerleri

Bileşik	Formül	Beklenen (Bulunan) element yüzdeleri			
		C	H	N	S
2	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₂	69.84(68.81)	6.88(6.46)	14.82(13.54)	-
3	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ Se ₂	52.38(52.36)	5.16(5.13)	11.11(11.09)	-
4	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ S ₂	64.36(63.36)	6.34(6.61)	13.65(13.18)	15.65(16.85)
5	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ Te ₂	43.91(43.29)	4.33(4.27)	9.32(8.70)	-
6	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ S ₄	57.79(56.99)	5.22(5.95)	11.24(12.39)	25.76(24.67)
7	C ₃₆ H ₃₆ N ₆ S ₂	70.11(69.85)	5.84(5.60)	13.63(13.82)	10.42(11.00)
8	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ B ₂ F ₈	50.81(50.53)	5.00(5.07)	10.78(10.61)	-
10	C ₂₄ H ₃₀ N ₄ O ₂	70.94(70.29)	7.39(7.50)	13.79(13.43)	-
11	C ₂₄ H ₃₀ N ₄ S ₂	65.72(64.13)	6.85(6.21)	12.78(11.98)	14.61(14.92)
12	C ₂₄ H ₃₀ N ₄ Se ₂	54.14(54.13)	5.64(5.70)	10.53(10.47)	-
13	C ₂₆ H ₃₀ N ₄ S ₄	59.27(58.91)	5.70(5.55)	10.65(10.45)	24.33(23.92)
14	C ₃₈ H ₄₀ N ₆ S ₂	70.79(69.78)	6.21(6.18)	13.04(12.95)	9.94(9.78)
16	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ S ₂	63.27(63.18)	5.48(5.40)	17.71(17.00)	13.54(14.08)
17	C ₂₅ H ₂₆ N ₆ Se ₂	52.82(52.57)	4.58(4.73)	14.79(14.55)	-
18	C ₂₇ H ₂₆ N ₆ S ₄	57.61(56.15)	4.62(4.82)	14.94(14.30)	22.83(22.31)
19	C ₃₉ H ₃₆ N ₈ S ₂	68.80(68.51)	5.29(5.36)	16.47(15.43)	9.44(9.84)
21	C ₂₇ H ₃₆ N ₄ S ₂	67.47(67.45)	7.50(7.10)	11.66(10.98)	13.37(13.93)
22	C ₂₇ H ₃₆ N ₄ Se ₂	56.45(56.40)	6.27(6.01)	9.76(10.07)	-
23	C ₂₇ H ₃₆ N ₄ Te ₂	48.27(47.93)	5.36(5.04)	8.34(8.60)	-
24	C ₂₉ H ₃₆ N ₄ S ₄	61.23(61.15)	6.34(6.30)	9.85(9.78)	22.53(22.51)
25	C ₄₁ H ₄₆ N ₆ S ₂	71.72(71.52)	6.71(6.53)	12.24(12.10)	9.33(9.95)
26	C ₂₇ H ₃₆ N ₄ B ₂ F ₈	54.95(54.82)	6.11(6.09)	9.50(9.44)	-
28	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ Se ₂	52.38(52.93)	5.16(5.19)	11.11(11.17)	-
29	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ Te ₂	43.91(43.82)	4.33(4.30)	9.32(9.35)	-
30	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ S ₄	57.79(57.13)	5.22(5.11)	11.24(10.95)	25.76(26.29)
31	C ₃₆ H ₃₆ N ₆ S ₂	70.11(69.70)	5.84(5.89)	13.64(13.29)	10.42(10.33)
32	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ B ₂ F ₈	50.81(50.65)	5.00(4.95)	10.78(10.74)	-
33	C ₂₃ H ₂₆ N ₄ Br ₂	53.28(53.05)	5.02(4.90)	10.81(10.57)	-
34	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ Br ₂	54.14(54.00)	5.26(5.49)	10.53(10.32)	-
37	C ₂₃ H ₂₄ N ₄	77.53(76.62)	6.74(6.98)	15.73(16.40)	-
38	C ₂₄ H ₂₆ N ₄	77.84(77.43)	7.03(7.07)	15.14(15.03)	-
39	C ₂₅ H ₂₇ N ₂ Br	68.97(68.75)	6.21(6.35)	6.44(6.38)	-
40	C ₂₄ H ₂₅ N ₂ Br	68.41(68.10)	5.94(5.96)	6.65(6.41)	-
41	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ I	53.97(53.54)	5.03(4.93)	7.41(7.58)	-
42	C ₂₆ H ₂₉ N ₂ Br	69.49(69.40)	6.46(6.13)	6.24(6.10)	-
43	C ₂₅ H ₂₆ N ₃ OBr	62.50(62.46)	5.42(5.42)	8.75(8.90)	-
48	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ Te	62.29(62.52)	5.40(5.50)	5.82(5.82)	-
49	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ Te	54.03(53.92)	4.77(4.65)	7.42(7.13)	-
50	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ S ₂	72.52(72.42)	6.04(6.07)	6.51(6.70)	14.92(14.78)
51	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ S ₂	66.22(65.68)	5.52(5.50)	8.58(8.69)	19.63(19.57)
52	C ₅₀ H ₅₂ N ₄ B ₂ F ₈	68.06(67.96)	5.90(5.80)	6.12(6.32)	-
53	C ₄₈ H ₄₈ N ₄ B ₂ F ₈	67.48(67.72)	5.62(5.50)	6.56(6.28)	-
54	C ₃₄ H ₃₆ N ₄ B ₂ F ₈	60.57(60.13)	5.34(5.25)	8.31(8.40)	-
55	C ₅₂ H ₅₆ N ₄ B ₂ F ₈	68.60(68.41)	6.16(6.12)	6.16(6.17)	-

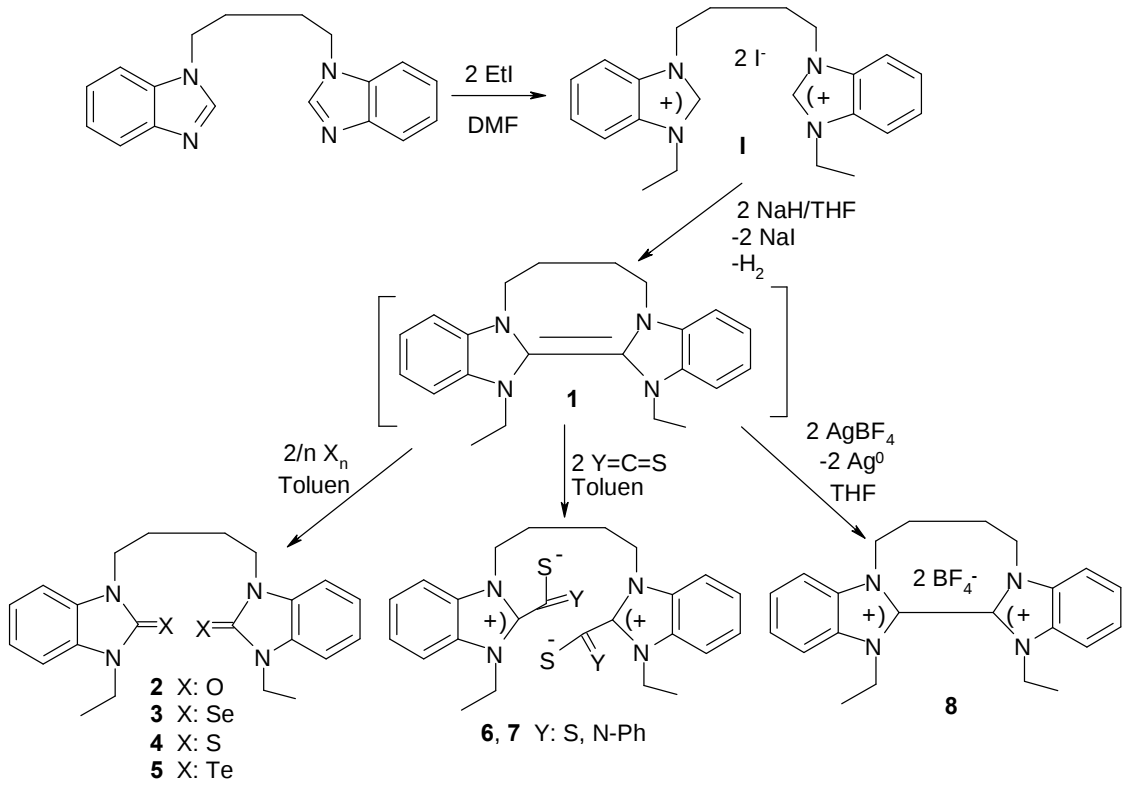
Çizelge 3.1. (Devamı)

Bileşik	Formül	Beklenen (Bulunan) element yüzdeleri			
		C	H	N	S
56	$C_{15}H_{22}N_3OI$	46.51(46.60)	5.69(5.52)	10.85(10.97)	-
58	$C_{16}H_{21}N_3OS_2$	57.28(58.01)	6.27(5.97)	12.53(13.00)	19.15(19.00)
59	$C_{22}H_{26}N_4OS$	66.99(66.80)	6.60(6.57)	14.21(13.87)	8.15(8.37)
VI	$C_{21}H_{15}N_3O_3$	70.59(70.13)	4.20(4.36)	11.77(11.83)	-
60	$C_{26}H_{29}N_3O_2RuCl_2$	53.14(53.28)	4.94(5.10)	7.15(7.00)	-
61	$C_{25}H_{28}N_2RuCl_2$	56.83(56.30)	5.30(5.21)	5.30(5.35)	-
62	$C_{35}H_{41}N_2RuCl_3$	60.29(59.70)	5.89(5.56)	4.02(3.80)	-
63	$C_{36}H_{43}N_2RuCl_3$	60.79(59.55)	6.05(5.98)	3.94(3.75)	-
64	$C_{35}H_{40}N_3ORuCl_3$	56.88(56.80)	5.51(5.48)	5.79(5.73)	-

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sentezlenen bileşiklere ait tepkime şartları ve sentez yöntemlerinden diğer bölümde bahsedildiği için bu bölümde tekrar bahsedilmemiştir. Bu bölümde sentezlenen bileşiklere ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR ve kütle spektrumu değerleri belirlenerek yorumlanmıştır.

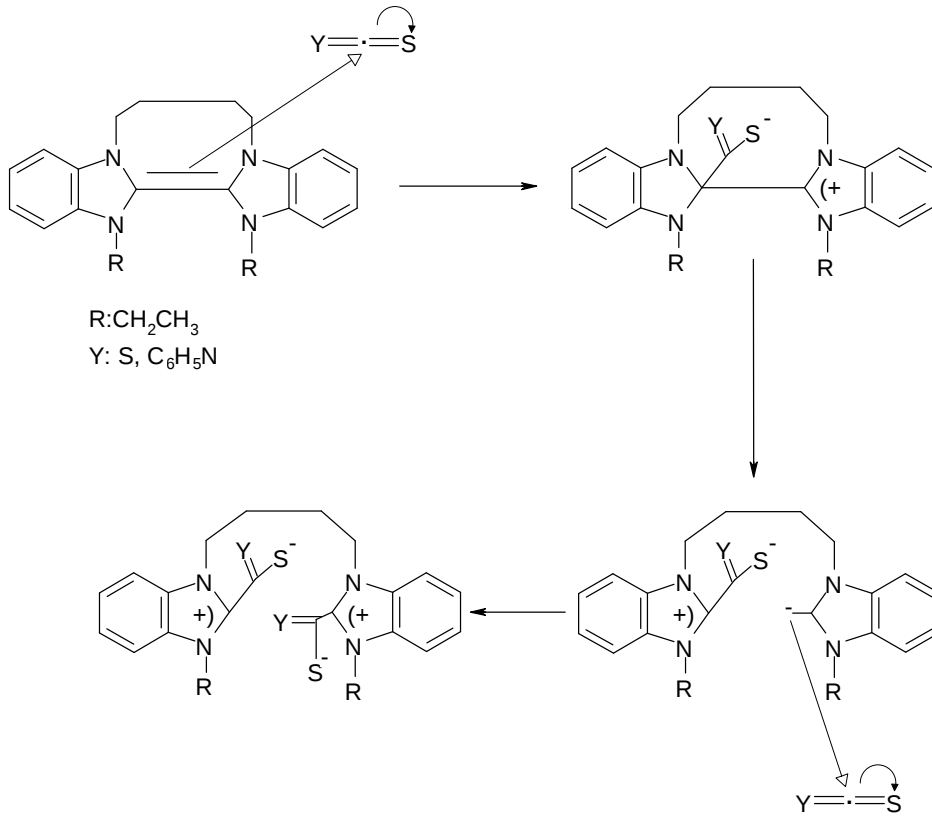
4.1. 1,4-Bis(3-etilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.1. **I** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.1' e bakıldığında **I** tuzunun NaH bazı ile deprotonasyonu sonucunda **1** numaralı olefinin sentezlendiği görülmektedir. **1** numaralı elektronca zengin olefin ile üç farklı tür tepkime sonucunda yeni bileşikler sentezlendi. **1** bileşiği 16. grup elementleri ile radikalik bir mekanizma üzerinden etkileştirilerek halkalı üre türevi yeni bileşikler (**2-5**) hazırlandı. Bu tepkimeler ile ilgili mekanizma birinci bölümde Şema 1.11 ve 1.21' de verildi. **1** bileşiği CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile elektrofilik katılma mekanizması

üzerinden etkileştirilerek iç tuz yapısında kararlı bileşikler (6, 7) sentezlenmiştir. Bu tepkimelere ait bir mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizma Şema 4.2’ de verildi.



Şema 4.2. 1 Olefini ile PhNCS ve CS₂'ün Etkileşim Mekanizması

Bu mekanizmaya göre CS₂ ve PhNCS elektrofilleri elektronca zengin olefinin C=C bağına saldırarak çift bağın açılmasını sağlamaktadır. Arkasından ikinci elektrofilin saldırısı ile sigma bağı kopar ve yeni bileşik oluşur. AgBF₄ tuzu ise 1 olefini ile indirgenme-yükseltgenme mekanizması üzerinden tepkime vermektedir. Bu tepkime sonucunda 8 numaralı bileşik sentezlendi. Bu tür tepkimelere ait mekanizma birinci bölümde Şema 1.10’ da verildi. Bu mekanizmaya göre elektronca zengin olefin düşük iyonlaşma enerjisinden dolayı bir elektron kaybederek radikal katyona dönüşmektedir. Radikal katyon ise bir kademe daha yükseltgenerek dikatyonik yapı haline gelmektedir. Bu arada elektronca zengin olefinin kaybettiği elektronlar gümüş tuzundaki Ag⁺ katyonu tarafından tutulup indirgenerek metalik gümüş halinde ayrılmaktadır.

Şema 4.1' deki tepkimelere göre **I** tuzundan hazırlanan **1** olefininin bahsedilen reaktifler ile oluşturduğu bileşiklerin (**2-8**) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.1' de **2-8** numaralı bileşiklerin ^1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde metil gruplarına ait triplet piklerin kimyasal kayma değerlerinin δ : 1.22-1.59 ppm aralığında ve etkileşme sabitlerinin $J = 7.2$ Hz olduğu görüldü. Bu değerler literatürle karşılaştırıldığında benzimidazol kaynaklı etil sübstitüenti içeren üre türevlerinin $\text{C}=\text{X}$ (X : O, S, Se, Te) ^1H -NMR spektrumlarında etil gruplarına ait piklerin sırasıyla 1.18, 1.38, 1.41 ve 1.02 ppm de oldukları gözlenmektedir [54]. Bulunan değerler literatür ile uyumludur. Köprü konumunda bulunan metilen gruplarına ait singlet piklerin δ : 1.75-2.21 ppm arasında değiştiği ve bu değerlerin literatüre uygun olduğu görülmektedir [89]. 1 ve 3 konumlarındaki azotlara bağlı metilen gruplarına ait multiplet piklerin δ : 3.80-4.59, aromatik gruplara ait multiplet piklerin δ : 6.85-8.44 ppm arasında değiştiği görülmektedir. **I** Tuzunun 2 konumundaki asidik protonlara ait singlet pikin kayma değerinin ise δ : 9.85 ppm olduğu görülmektedir. Bu pik değerleri karşılaştırıldığında görülüyor ki **6-8** numaralı bileşiklerin iç tuz yapısında olmaları bu bileşiklere ait piklerin daha düşük alana kaymasına neden olmaktadır. **I** Tuzuna ait spektrumda δ : 2.51 ve 3.37 ppm görülen pikler çözücünden kaynaklanmaktadır. Çözücü DMSO- d_6 olduğundan δ : 2.50 ppm civarında pik vermiştir. δ : 3.37 ppm de görülen pik ise çözücünden gelen bir safsızlıktır ve muhtemelen sudan kaynaklanmaktadır. **1** Olefininin AgBF_4 ile etkileşmesinden sentezlenen **8** numaralı bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda diğer bileşiklerden farklı olarak köprü konumundaki iki metilen grubunun da ayrı ayrı 2H' lık pentet pikler verdiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi metilen gruplarının yönelim farklılıkları olabilir. Bu yüzden kimyasal çevreleri farklı olacağından her iki metilen grubu da farklı yerlerde pik verebilirler. Ayrıca bu bileşiğin spektrumunda gözlenen δ : 2.50 ve 3.35 ppm deki pikler DMSO- d_6 çözücüsünden kaynaklanmaktadır. **I**, **2**, **6** ve **8** bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları da Şekil 4.1, 4.2, 4.5 ve 4.8' de verildi.

Çizelge 4.1. I, 2-8 Numaralı Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
I	DMSO-d ₆	δ: 1.55 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 2.05 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.49-4.59 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 7.67-8.17 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 9.85 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
2	CDCl ₃	δ: 1.24 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 1.75 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 3.80-3.88 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 6.88-7.17 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
3	CDCl ₃	δ: 1.32 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 1.97 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.38-4.47 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 7.15-7.30 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
4	CDCl ₃	δ: 1.30 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 1.90 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.26-4.33 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 6.99-7.03 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
5	CDCl ₃	δ: 1.22 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 2.01 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.76-4.47 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 6.85-7.24 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
6	CDCl ₃	δ: 1.58 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 2.13 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.33-4.43 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 7.52-7.57 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
7	CDCl ₃	δ: 1.59 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 2.21 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.47-4.55 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 7.02-7.53 (<i>m</i> , Ar-H, 18H)
8	DMSO-d ₆	δ: 1.50 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H; J = 7.2 Hz), 1.98 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.25 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 4.46-5.15 (<i>m</i> , CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü, 8H), 7.97-8.44 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)

Sentezlenen **2-8** numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarının alkil ve aril grupların karbon türlerine göre piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.2’ de verildi. Bu çizelgeye bakıldığında bileşiklerin metil gruplarının δ: 13.0-15.1, köprü konumundaki metilen gruplarının δ: 25.2-26.3, azota bağlı metilen gruplarının δ: 35.9-45.1, köprü konumundaki azota bağlı metilen gruplarının δ: 40.7-49.3 ve aromatik grupların δ: 107.5-134.1 ppm arasında pik verdikleri gözlenmiştir. C=X (X: O, S, Se, Te) gruplarının pikleri sırasıyla δ: 154.0, 168.7, 165.1, ve 143.5 ppm de görülmüştür. Bu tür bileşikler için kimyasal kayma değerleri literatürde δ: 162.1, 168.3, 164.6 ve 145.7 ppm civarlarında görülmektedir ve elde edilen sonuçlar literatüre uygundur [54]. Piklerin kimyasal kayma değerlerine bakıldığında Te < Se < S şeklinde elektronegatiflik farklarının kimyasal kaymada etkili olduğu görülmektedir. C=Te için gözlenen pikin daha yüksek alanda olması literatürde Te ve C arasındaki çift bağın aslında tek ve çift bağ karakteri arasında değiştiğinin gösterilmesiyle açıklanabilir [53]. **6** bileşiğine ait 2 konumundaki karbonun piki 152.5 ve S-C=S karbonunun piki ise 224.1 ppm de

görülmektedir. Literatüre göre bu tür bileşiklerde 2 konumundaki karbonun piki yaklaşık 150 ppm civarında ve S-C=S karbonunun piki ise 224 ppm civarında görülmektedir. Bu durum literatüre uygundur [44]. **7** bileşiğine ait 2 konumundaki karbon pik 151.4 ve S-C=N karbonuna ait pik ise 166.2 ppm de görülmektedir. Bu gruplara ait pikler literatürde de 151 ve 166 ppm civarında görülmektedir ve değerler literatüre çok yakındır. **8** bileşiğine ait 2 konumundaki karbon (C-2) piki δ : 133.5 ppm de görülmektedir. Literatürde bu tür bileşiklerde 2 konumundaki karbon piki δ : 134.2 ppm de görülmektedir ve sonuç literatüre uygundur [34]. **2**, **6** ve **8** bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.3, 4.6 ve 4.9' da verildi.

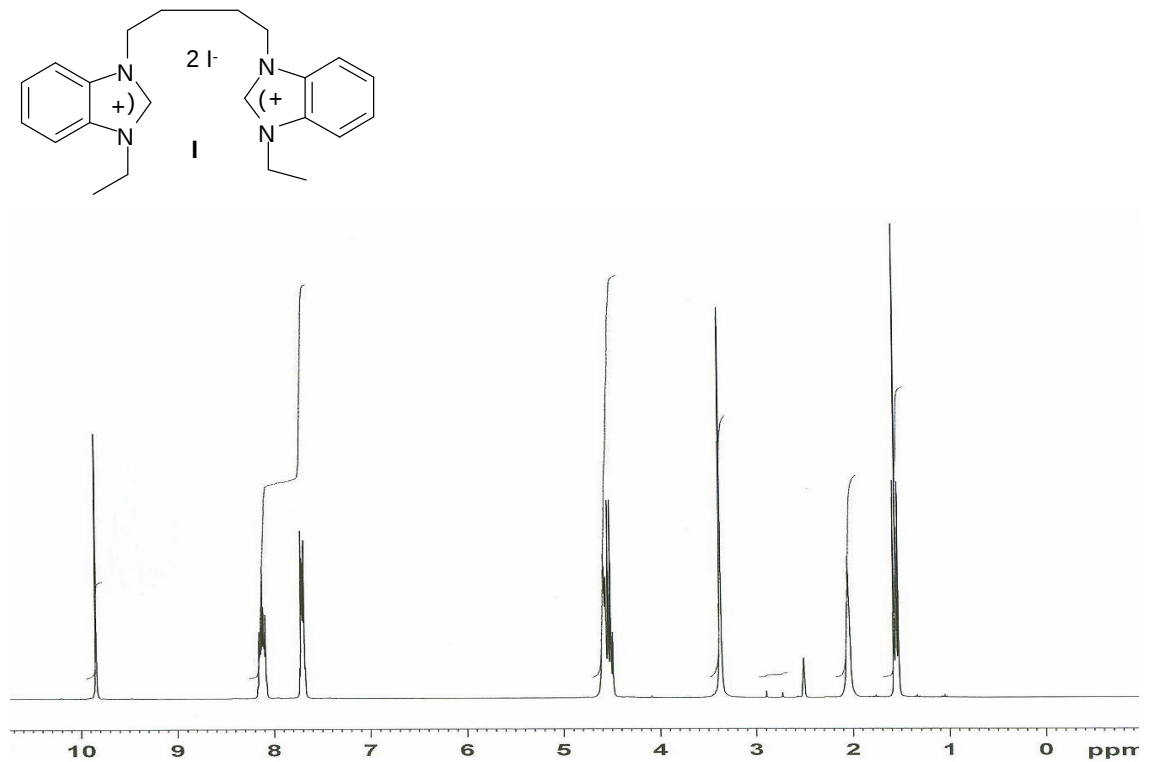
Çizelge 4.2. 2-8 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
2	δ : 13.7 (CH ₃), 25.6 (CH ₂), 35.9 (CH ₂ -N), 40.5 (CH ₂ -N köprü); 107.5, 107.7, 121.0, 129.0, 129.3 (Ar-C)	154.0 (C=O)
3	δ : 13.3 (CH ₃), 25.3 (CH ₂), 41.6 (CH ₂ -N), 46.1 (CH ₂ -N köprü); 109.5, 109.9, 123.3, 123.4, 132.5, 133.0 (Ar-C)	165.1 (C=Se)
4	δ : 13.0 (CH ₃), 25.2 (CH ₂), 39.7 (CH ₂ -N), 44.3 (CH ₂ -N köprü); 108.9, 109.3, 122.9, 131.6, 132.0 (Ar-C)	168.7 (C=S)
5	δ : 13.7 (CH ₃), 25.8 (CH ₂), 45.1 (CH ₂ -N), 49.3 (CH ₂ -N köprü); 110.3, 110.7, 123.8, 133.6, 134.1 (Ar-C)	143.5 (C=Te)
6	δ : 14.4 (CH ₃), 26.2 (CH ₂), 41.1 (CH ₂ -N), 45.1 (CH ₂ -N köprü); 112.3, 112.7, 126.3, 126.4, 129.6, 130.1 (Ar-C); 224.1 (S-C=S)	152.5
7	δ : 14.7 (CH ₃), 26.3 (CH ₂), 41.4 (CH ₂ -N), 45.4 (CH ₂ -N köprü); 112.3, 113.0, 122.4, 124.2, 126.3, 126.6, 128.7, 129.0, 129.9, 130.4, 149.5 (Ar-C); 166.2 (S-C=N)	151.4
8	δ : 15.1 (CH ₃), 26.2 (CH ₂), 44.2 (CH ₂ -N), 46.3 (CH ₂ -N köprü); 114.9, 115.8, 129.3, 130.6 (Ar-C)	133.5

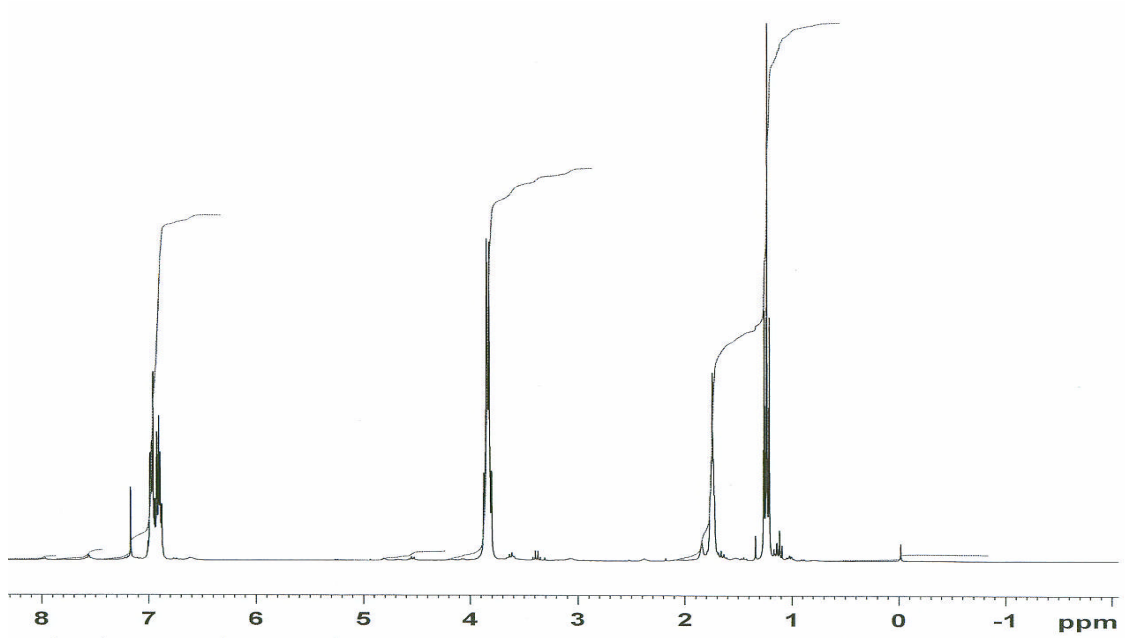
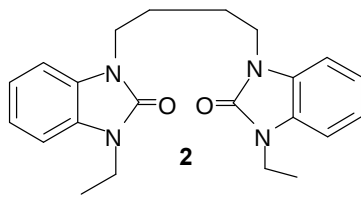
Sentezlenen **2-8** numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde C=X (X: O, S, Se, Te) gruplarının titreşim frekans değerlerinin **2** bileşiği için $\nu(\text{C=O})$: 1697.86, **4** bileşiği için $\nu(\text{C=S})$: 1484.25, **3** bileşiği için $\nu(\text{C=Se})$: 1480.69, **5** bileşiği için $\nu(\text{C=Te})$: 1392.93, **6** bileşiği için $\nu(\text{C=S})$: 1496.20, **7** bileşiği için $\nu(\text{C=N})$: 1588.3 ve **8** bileşiği için $\nu(\text{C-C})$: 1030.90 cm^{-1} olduğu görüldü. $\nu(\text{C=O})$ değerinin benzerlerinden yüksek olması bağın daha kısa ve polar olduğunu göstermektedir. Literatürde $\nu(\text{C=O})$: 1690, $\nu(\text{C=S})$: 1450, $\nu(\text{C=Se})$: 1485 ve $\nu(\text{C=Te})$: 1440 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir. **5** numaralı bileşikte C=Te bağının titreşim frekansının literatür verilerine göre daha düşük değerde

olması bu bağın uzunluğunun ya da bu bağ üzerindeki elektron yoğunluğunun daha fazla olduğunu göstermektedir. Çünkü bağ uzunluğu artıkça titreşim frekansının değeri düşmektedir. Aynı zamanda sübstitüentlerin elektron sağlama özelliğinin fazla olması da frekans değerinin düşmesine neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatüre uygundur [44]. **2**, **6** ve **8** bileşiklerine ait IR spektrumları Şekil 4.4, 4.7 ve 4.11’ de verildi.

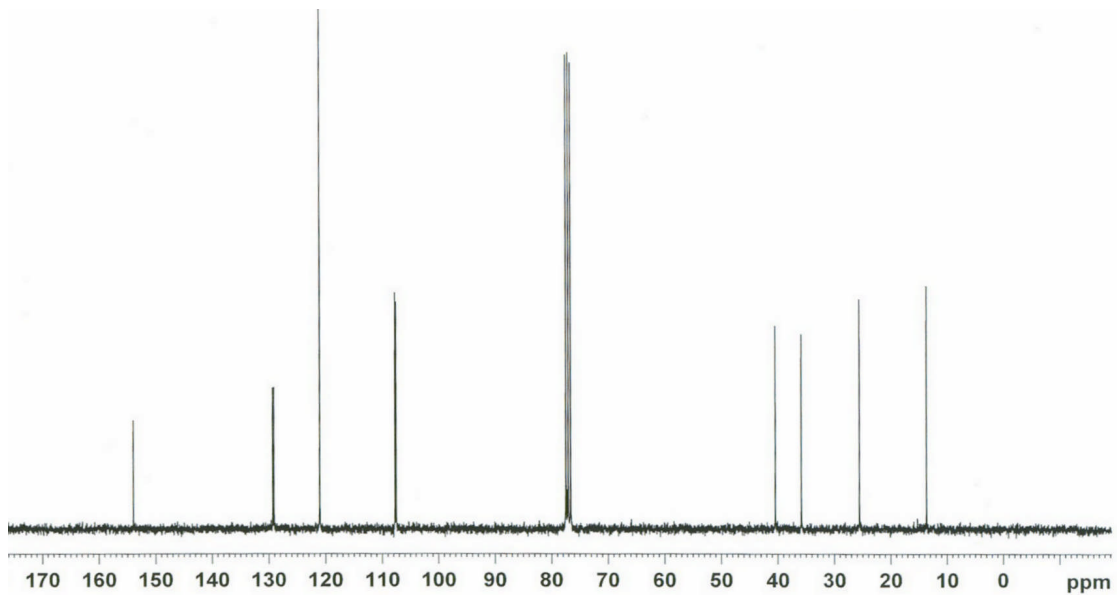
8 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde molekülden bir BF_4^- grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonun piki $[\text{M}^{+2}]\text{BF}_4^-$ 433.1 ve moleküldeki iki BF_4^- grubunun ayrılmasıyla oluşan dikatyonik yapının yarısına karşılık gelen iyonun piki $[\text{M}^{+}/2]$ 173.1 m/z de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.10’ da verildi.



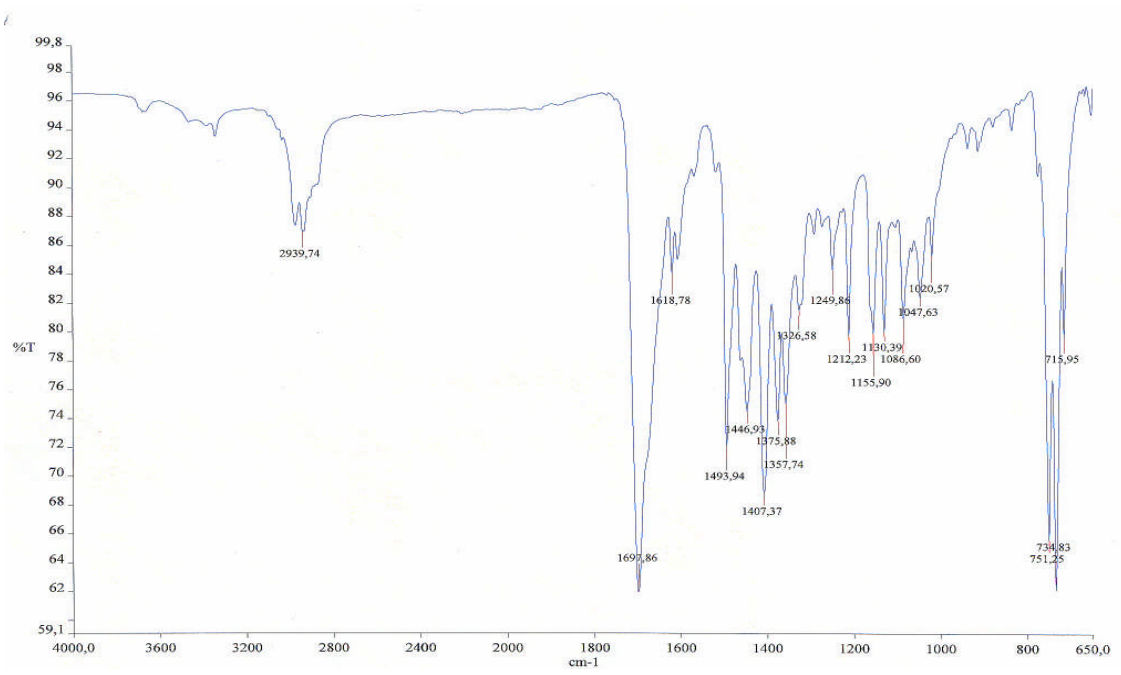
Şekil 4.1. **I** Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



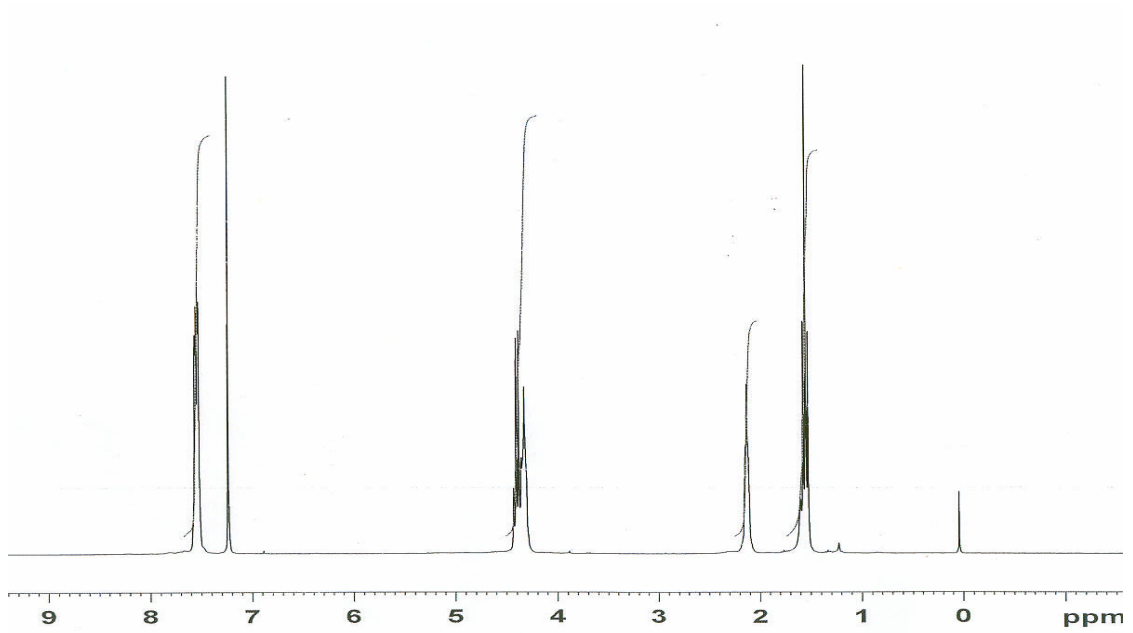
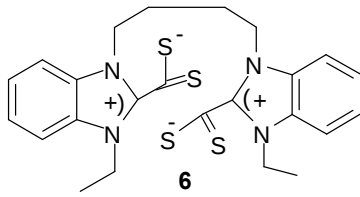
Şekil 4.2. 2 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



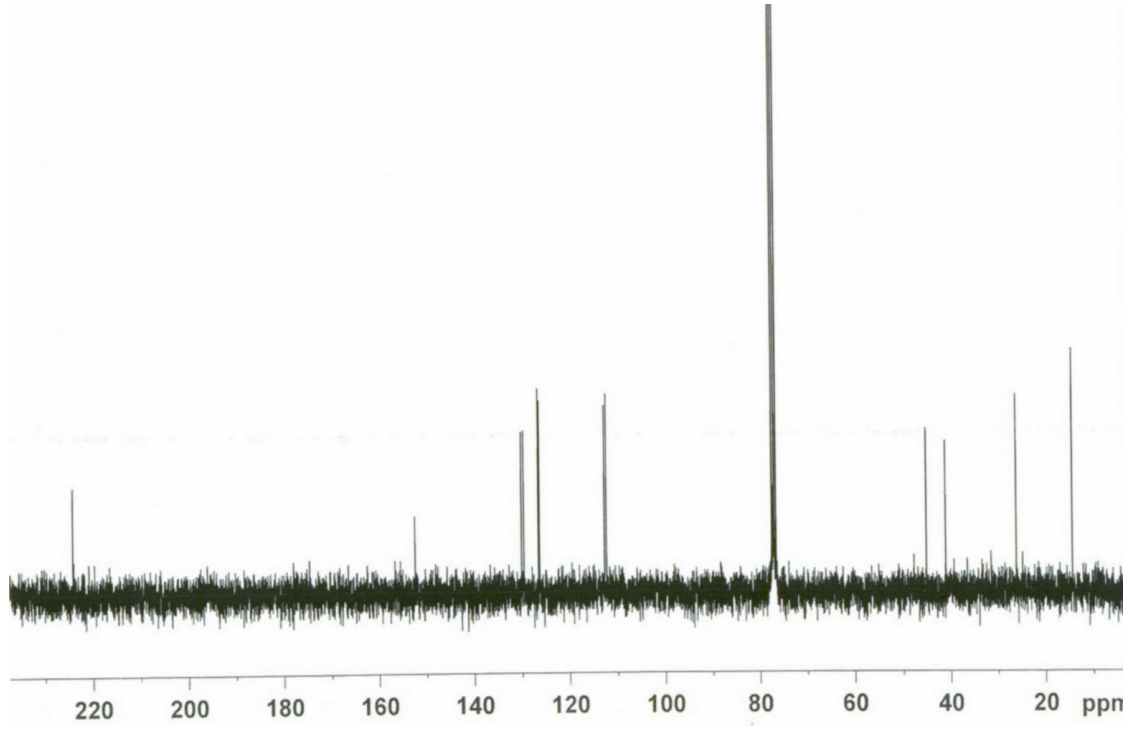
Şekil 4.3. 2 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



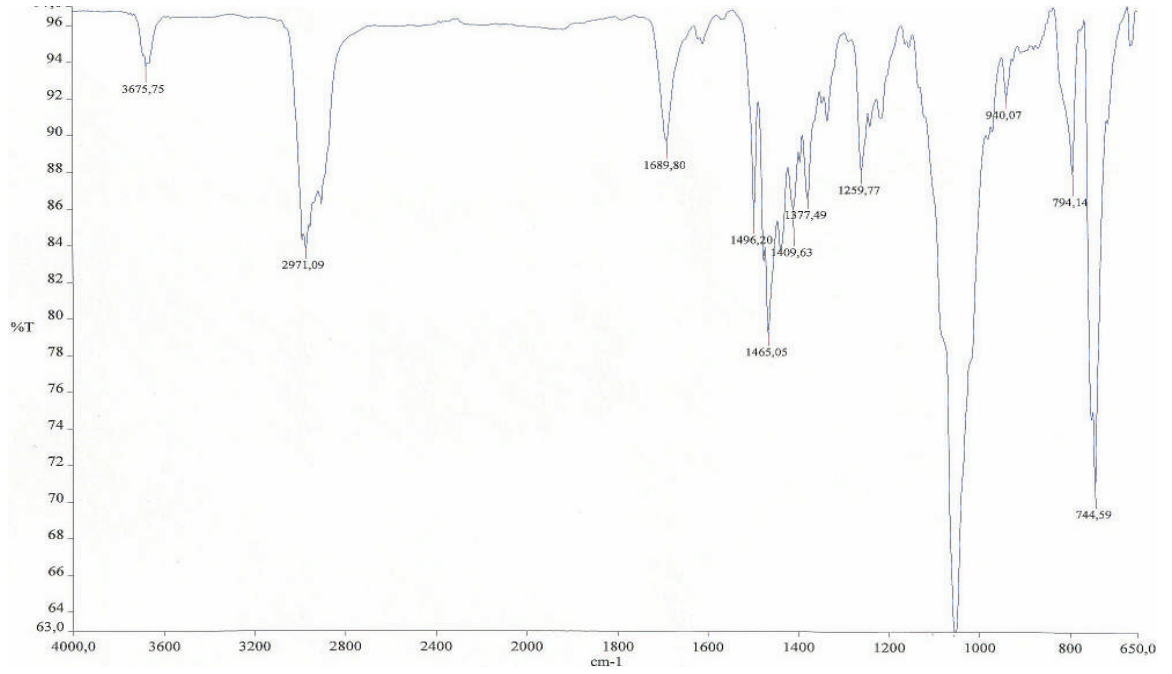
Şekil 4.4. 2 Bileşiğine ait IR Spektrumu



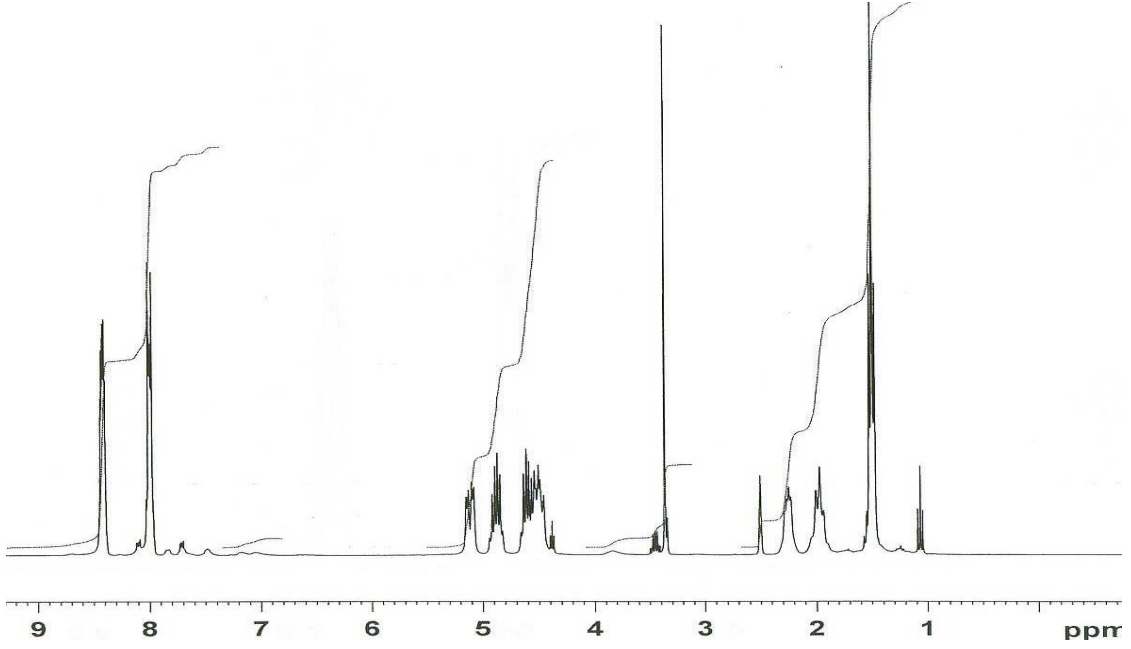
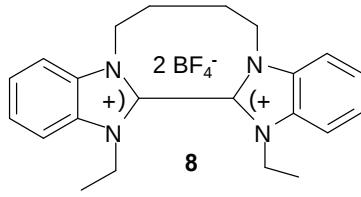
Şekil 4.5. 6 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



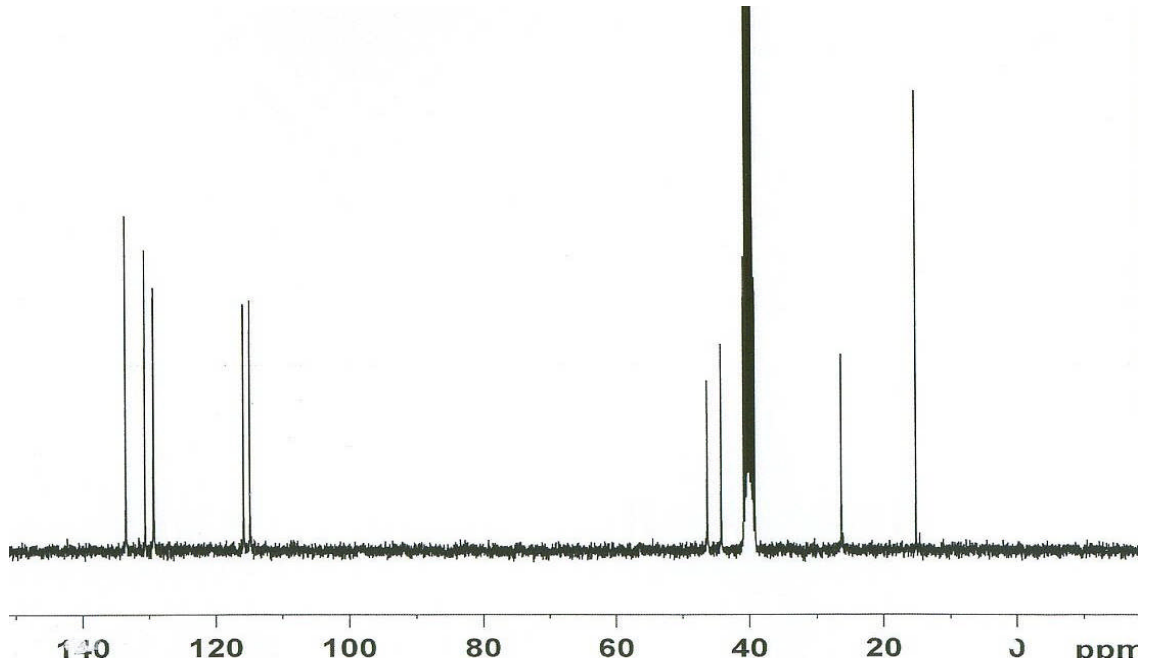
Şekil 4.6. 6 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



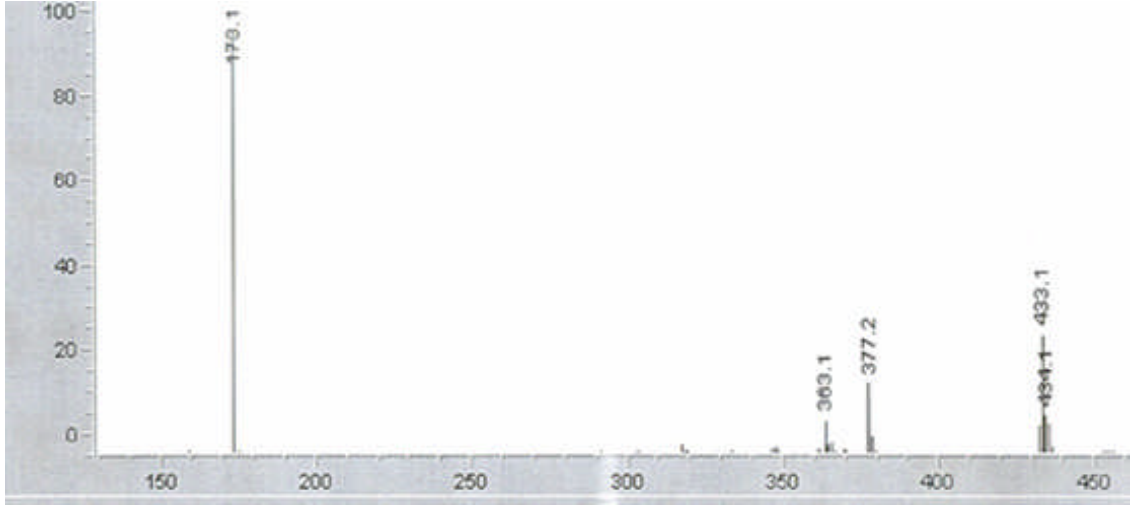
Şekil 4.7. 6 Bileşiğine ait IR Spektrumu



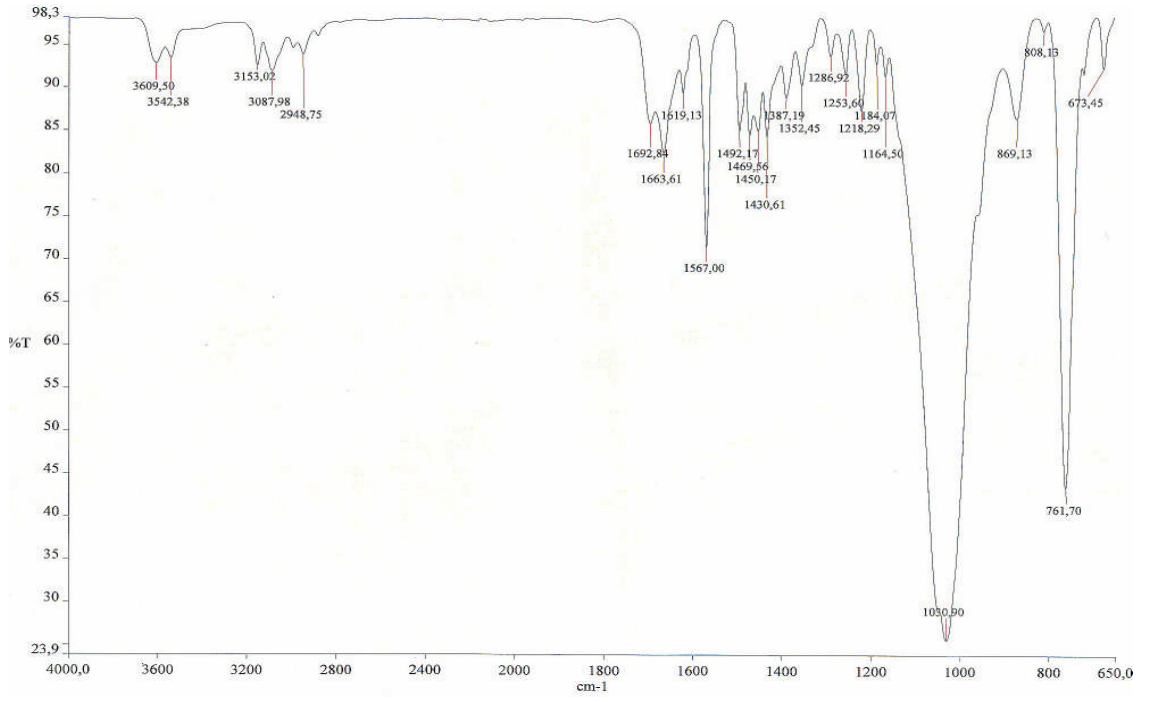
Şekil 4.8. 8 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.9. 8 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

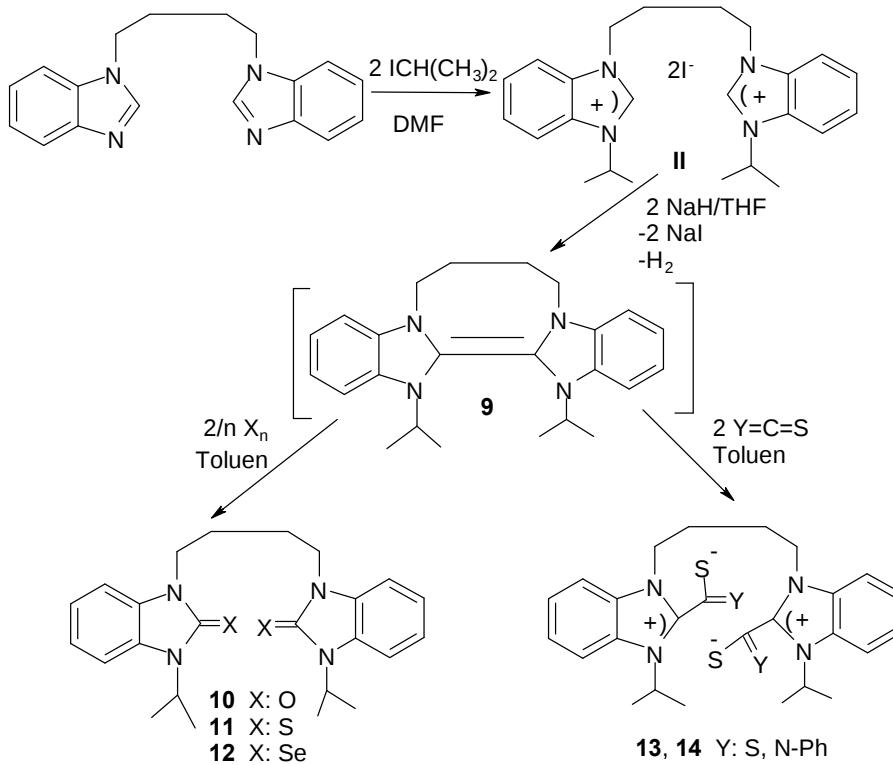


Şekil 4.10. 8 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



Şekil 4.11. 8 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.2. 1,4-Bis(3-izopropilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.3. **II** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.3' e bakıldığında **II** tuzundan sentezlenen **9** numaralı elektronca zengin olefin ile iki farklı tür tepkime sonucunda yeni bileşikler sentezlendi. **9** bileşiği 16. grup elementleri ile radikalik mekanizma üzerinden tepkime vererek halkalı üre türevi bileşikler (**10-12**) sentezlendi. **13** ve **14** numaralı bileşikler ise CS_2 ve PhNCS ' nin **9** numaralı bileşiğe elektrofilik olarak katılması sonucunda sentezlendi. İlgili mekanizmalar benzer bileşiklerin sentezi sırasında verildi.

Şema 4.3.' de görüldüğü gibi **II** tuzundan sentezlenen **9** olefininin 16. grup elementleri, CS_2 ve PhNCS reaktifleriyle oluşturduğu bileşiklerin (**10-14**) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.3.' de **II**, **10-14** numaralı bileşiklerin ^1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde metil gruplarına ait dublet piklerin kimyasal kayma değerlerinin δ : 1.45-1.75 ppm arasında ve etkileşme sabitlerinin $J = 6.9$ Hz olduğu görüldü. Köprü konumundaki metilen gruplarına ait singlet piklerin δ : 1.76-2.07, köprü konumundaki azota bağlı metilen

gruplarına ait singlet piklerin δ : 3.85-4.60 ppm arasında ve literatüre uygun olduğu görülmektedir [89]. İzopropildeki metin gruplarına ait septet piklerin δ : 4.76-5.70 ppm arasında ve etkileşme sabitlerinin $J = 6.9$ Hz olduğu görülmektedir. Aromatik gruplara ait multipler piklerin kimyasal kayma değerlerinin δ : 6.87-8.18 ppm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Değerler birbirleri ile karşılaştırıldığında da **13** ve **14** numaralı bileşiklerin iç tuz yapılarından dolayı verdikleri piklerin daha düşük alana kaydığı görülmektedir. **II** bileşiğinde 2 konumundaki asidik protonlara ait singlet pikin kimyasal kayma değeri ise δ : 9.94 ppm de görülmektedir. Bu değer **I** tuzu ile karşılaştırıldığında da daha yüksek alanda olduğu görülmektedir. Bu da Et grubunun izopropil grubuna göre daha fazla elektron sunduğunu göstermektedir. Se içeren **12** numaralı bileşiğin piklerinin genellikle daha yüksek alana kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi selenyumun diğer reaktiflere göre bileşiğe daha fazla elektron sunduğunu göstermektedir. **II**, **12** ve **14** bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.12, 4.13 ve 4.16’ da verildi. **II** bileşiğinde δ : 2.50 ve 3.45 ve **14** bileşiğinde 2.41 ve 3.35 ppm de ki pikler çözücünden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3. II, 10-14 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
II	DMSO- d_6	δ : 1.65 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 2.07 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 4.60 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 5.09 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 7.58-8.18 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 9.94 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
10	CDCl_3	δ : 1.55 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 1.85 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 3.95 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 4.76 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 7.02-7.17 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
11	CDCl_3	δ : 1.56 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 1.97 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 4.39 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 5.70 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 7.14-7.41 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
12	CDCl_3	δ : 1.45 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 1.76 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 3.85 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 4.66 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 6.92-7.11 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
13	DMSO- d_6	δ : 1.56 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 1.92 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 4.27 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 4.85 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 7.50-8.10 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
14	DMSO- d_6	δ : 1.75 (<i>d</i> , CH_3 , 12H; $J = 6.9$ Hz), 2.03 (<i>s</i> , CH_2 köprü, 4H), 4.44 (<i>s</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 4H), 5.08 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H; $J = 6.9$ Hz), 6.87-8.04 (<i>m</i> , Ar-H, 18H)

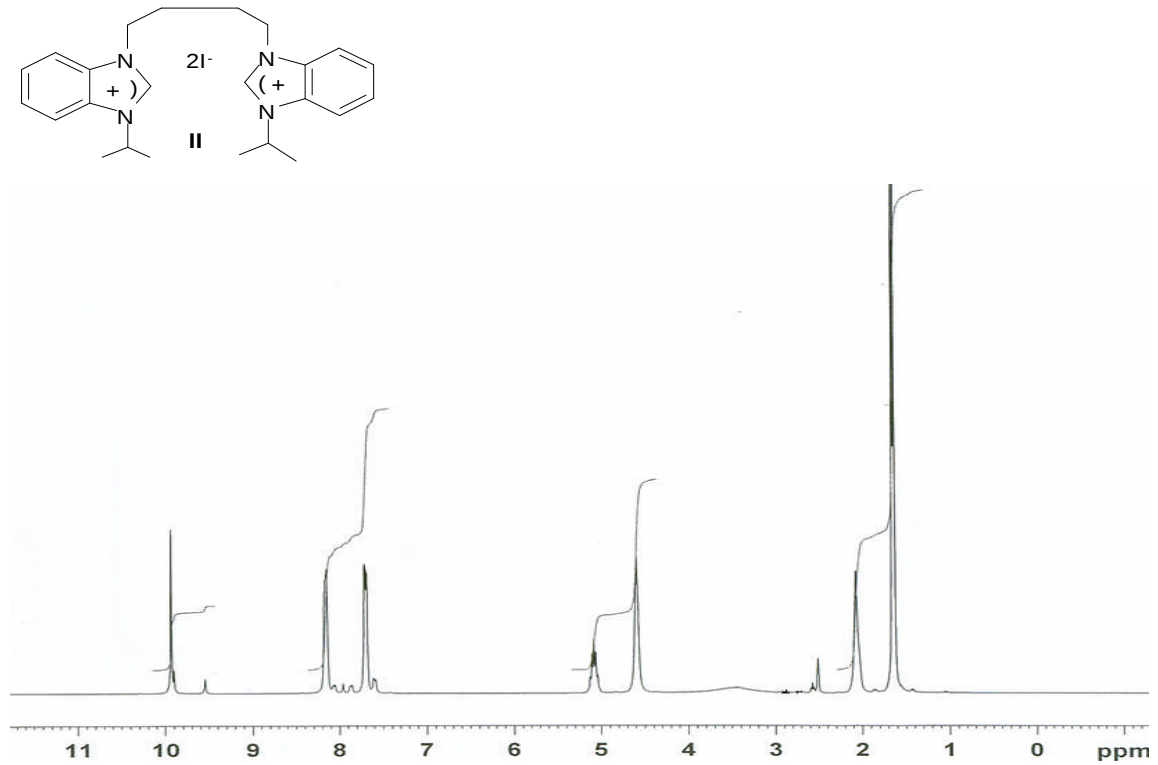
Sentezlenen **10-14** numaralı bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.4’ de verildi. Bu çizelgeye bakıldığında bileşiklerin

metil gruplarının δ : 19.8-20.3, köprü konumundaki metilen gruplarının δ : 25.1-26.1, azota bağlı metilen gruplarının δ : 39.9-44.8, izopropildeki metin gruplarının δ : 44.5-51.4 ve aromatik grupların δ : 107.3-148.8 ppm arasında pik verdikleri gözlenmiştir. **10**, **11** ve **12** bileşiklerinde C=X (O, S, Se) gruplarına ait pikler sırasıyla δ : 153.7, 168.6 ve 153.2 ppm de görülmektedir pik değerleri literatür ile uyumludur [54-57]. Ancak C=Se karbonuna ait pikin değeri diğer C=Se grubuna ait pik değerleri ile kıyaslandığında çok daha yüksek alana kaydığı görülmektedir. Benzer bileşiklerde C=Se gruplarına ait karbon pikleri yaklaşık 165 ppm civarında görülmektedir. Bu bileşikteki C=Se grubuna ait pikin yüksek alana kayma sebebi izopropil sübstituentlerinden kaynaklanan sterik etki olabilir. Böylece bağ uzunluğu artarak pik yüksek alana kaymaktadır. Benzimidazol kaynaklı üre türevleri imidazol kaynaklı üre türevleri ile karşılaştırıldığında C=X gruplarına ait pikler daha yüksek alanda görülmektedir. İmidazolde C=X (S, Se) gruplarına ait karbon pikleri 180 ppm civarında görülürken benzimidazolde bu değer 160-170 ppm civarlarında görülmektedir. Bu durum benzimidazolde benzen halkasının imidazol halkasına elektron yoğunluğu kazandırdığını açıklamaktadır [58, 61]. **13** bileşiğine ait 2 konumundaki karbonun piki δ : 151.7, S-C=S grubunun piki δ : 225.2; **14** bileşiğine ait 2 konumundaki karbonun piki δ : 150.8, S-C=N- karbonunun piki ise 166.3 ppm de görülmektedir. Bu değerler literatür değerleri ile uyumludur [42, 44]. **12** ve **14** bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.14 ve 4.17' de verildi.

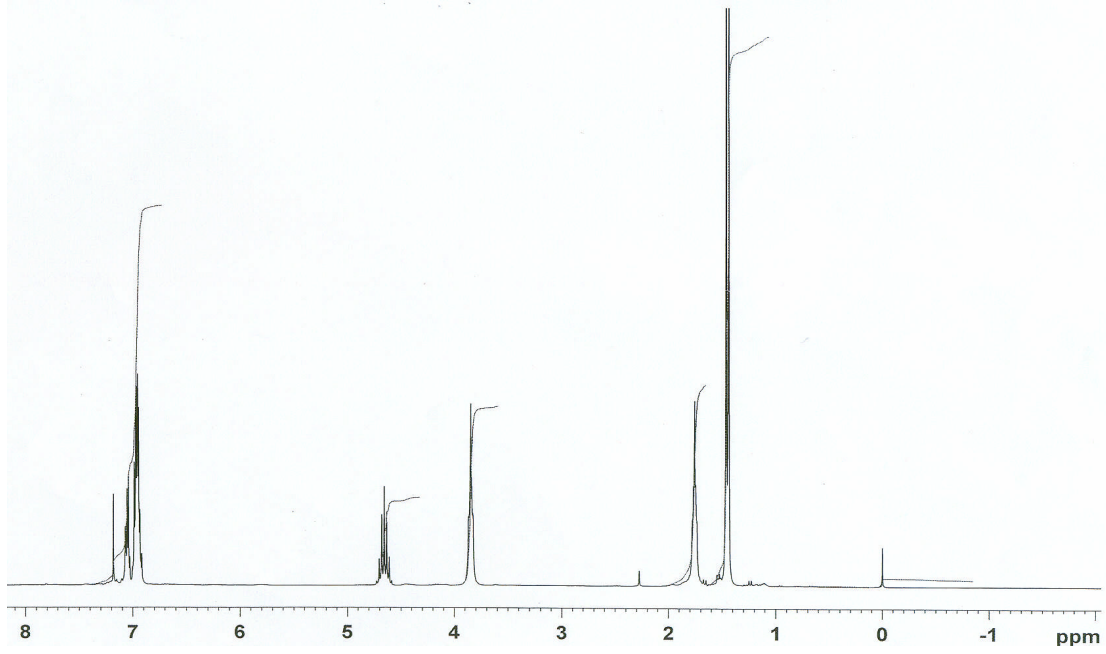
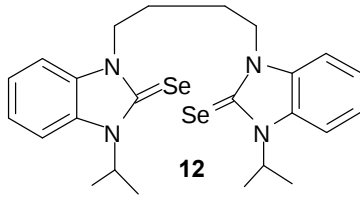
Çizelge 4.4. 10-14 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
10	δ : 20.3 (CH ₃), 25.6 (CH ₂ köprü), 40.4 (CH ₂ -N), 45.0 (CH(CH ₃) ₂); 107.6, 109.0, 120.7, 120.8, 128.2, 129.5 (Ar-C)	153.7 (C=O)
11	δ : 20.0 (CH ₃), 25.2 (CH ₂ köprü), 44.6 (CH ₂ -N), 49.1 (CH(CH ₃) ₂); 109.5, 110.8, 122.4, 122.6, 130.4, 132.4 (Ar-C)	168.6 (C=S)
12	δ : 19.8 (CH ₃), 25.1 (CH ₂ köprü), 39.9 (CH ₂ -N), 44.5 (CH(CH ₃) ₂); 107.3, 108.5, 120.2, 120.3, 127.7, 129.0 (Ar-C)	153.2 (C=Se)
13	δ : 20.2 (CH ₃), 26.1 (CH ₂ köprü), 44.8 (CH ₂ -N), 51.4 (CH(CH ₃) ₂); 114.1, 115.4, 126.3, 126.4, 128.0, 130.9, (Ar-C); 225.2 (S-C=S)	151.7
14	δ : 20.1 (CH ₃), 25.9 (CH ₂ köprü), 44.6 (CH ₂ -N), 51.2 (CH(CH ₃) ₂); 113.8, 114.9, 122.4, 122.7, 125.8, 125.9, 127.9, 128.1, 130.4, 148.8 (Ar-C); 166.3 (S-C=N).	150.8

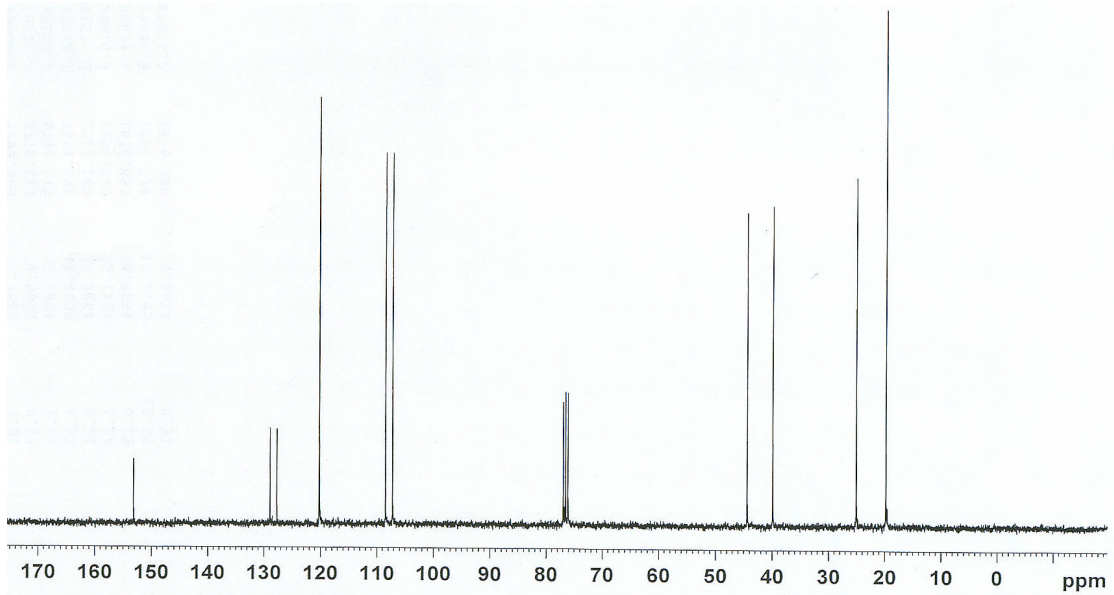
Sentezlenen **10-14** numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelenerek titreşim frekanslarının **10** bileşiği için $\nu(\text{C=O})$: 1690.19, **11** bileşiği için $\nu(\text{C=S})$: 1481.12, **12** bileşiği için $\nu(\text{C=Se})$: 1463.99, **13** bileşiği için $\nu(\text{C=S})$: 1496.86, **14** bileşiği için $\nu(\text{C=N})$: 1591.95 cm^{-1} olduğu gözlemlendi. C=O grubuna ait frekans değerinin C=S ve C=Se gruplarına ait değerlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olması oksijenin çapının daha küçük ve elektronegatifliğinin daha büyük olmasıyla açıklanmaktadır. S ve Se atomlarının çapı daha büyük olduğundan C=S ve C=Se çift bağlarının C=O bağına kıyasla daha uzun olmasına dolayısıyla frekans değerinin de düşmesine sebep olmaktadır. Sonuçlar sentezlenen diğer bileşiklerin pik değerlerine yakındır. **12** ve **14** bileşiklerine ait IR spektrumları Şekil 4.15 ve 4.18' de verildi.



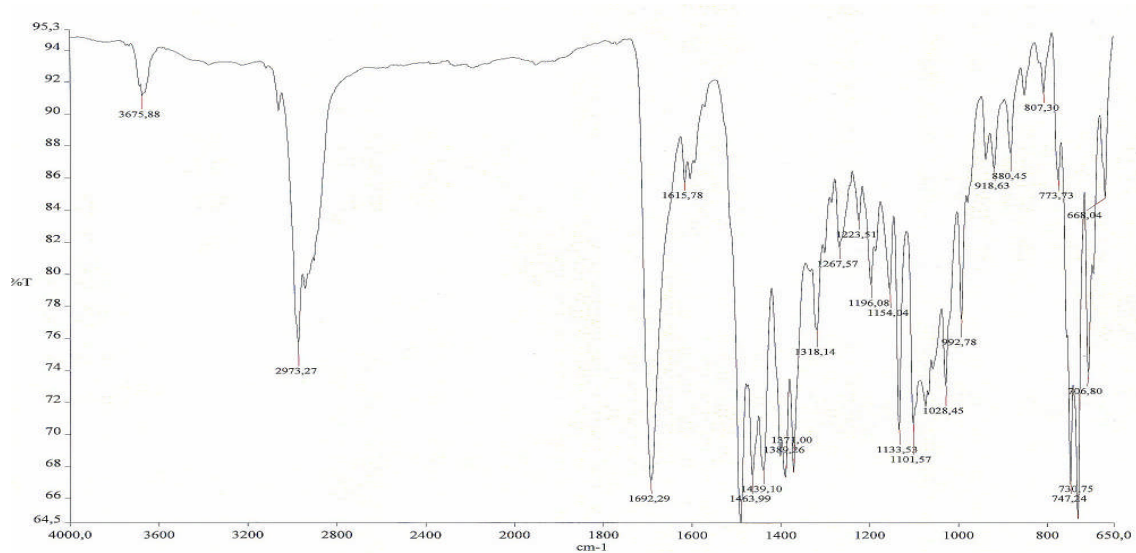
Şekil 4.12. **II** Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



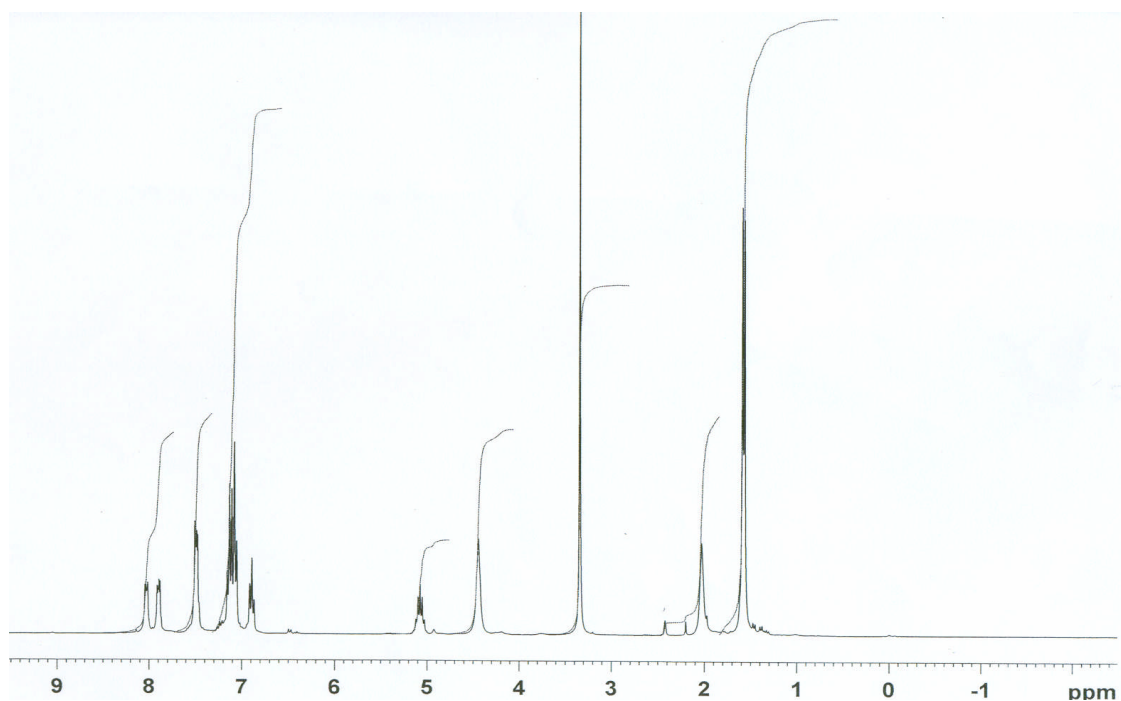
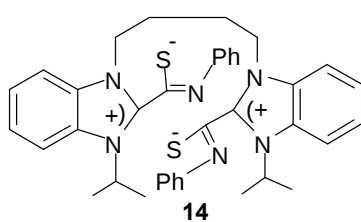
Şekil 4.13. 12 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



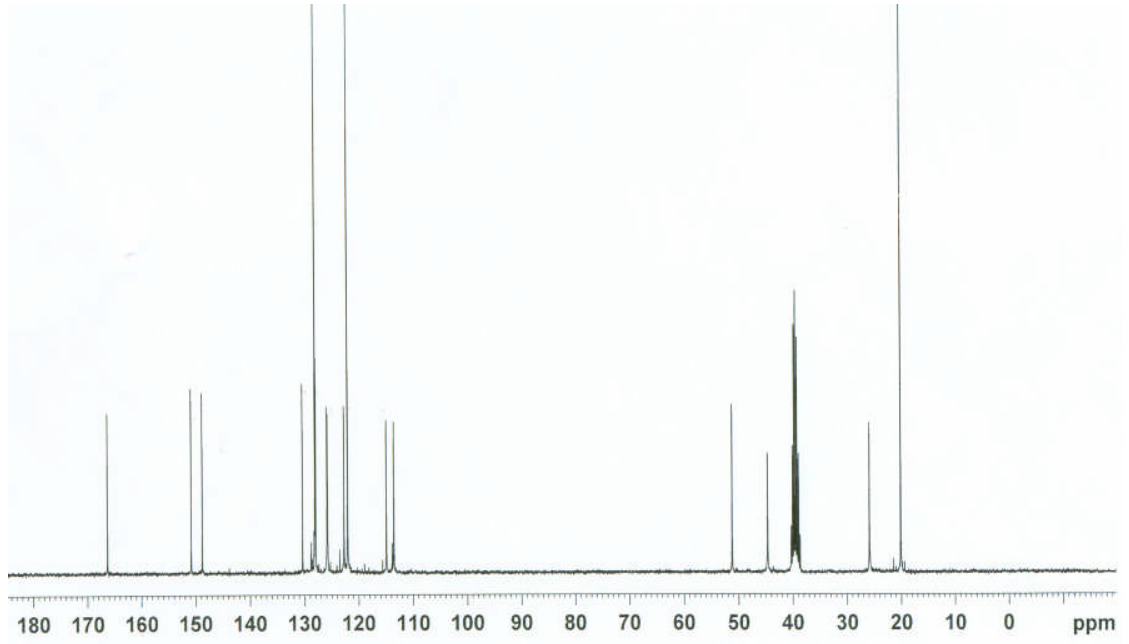
Şekil 4.14. 12 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



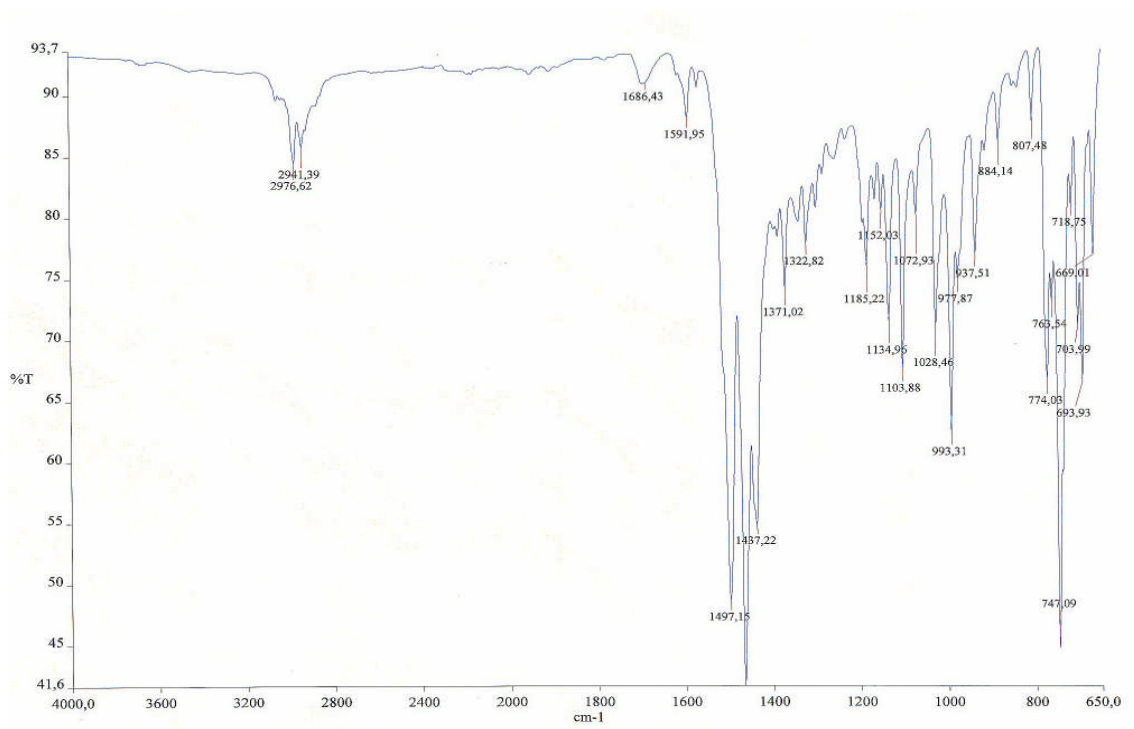
Şekil 4.15. 12 Bileşiğine ait IR Spektrumu



Şekil 4.16. 14 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

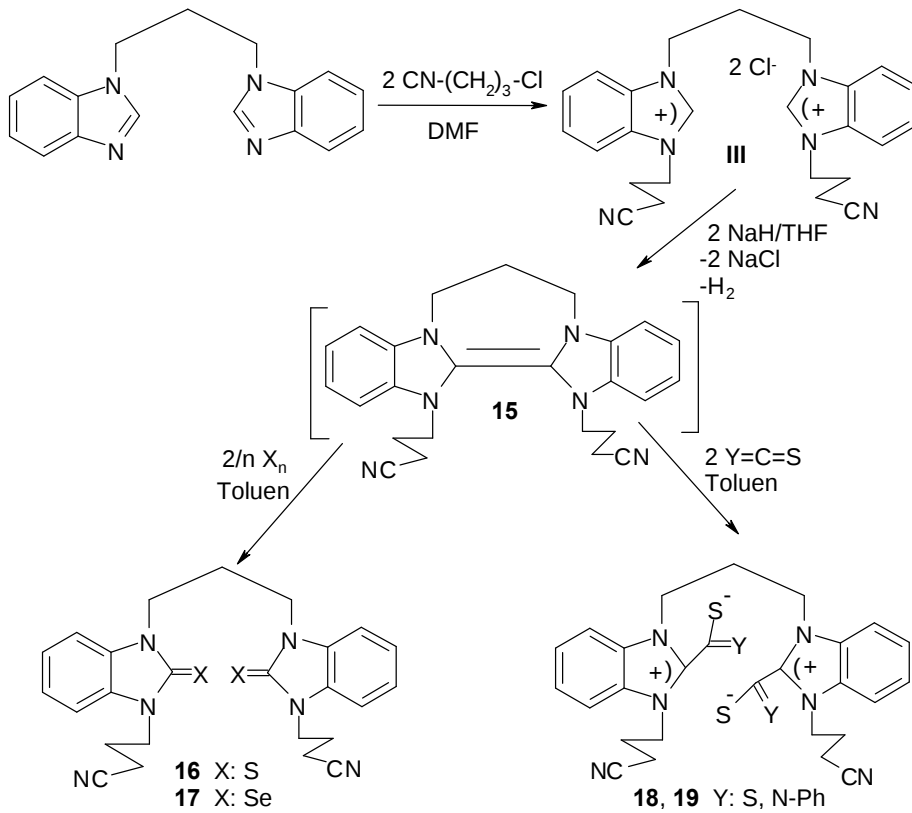


Şekil 4.17. 14 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.18. 14 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.3. 1,3-Bis(3-siyanopropilbenzimidazolyum-1-il)propan Diklorür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.4. III Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.4' de verilen ve **III** tuzundan sentezlenen **15** olefininin S, Se, CS_2 ve PhNCS reaktifleriyle oluşturduğu bileşiklerin (**16-19**) ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının pik değerleri Çizelge 4.5 ve 4.6' da verildi. Çizelge 4.5' de **III**, **16-19** numaralı bileşiklerin ^1H -NMR spektrum değerleri incelendiğinde **III**, **16**, **17** ve **18** numaralı bileşiklerin siyanopropil süstituentinde metilen gruplarına ait pentet piklerin kimyasal kayma değerlerinin δ : 2.25-2.35 ppm arasında olduğu görülmektedir. Ancak **19** bileşiğinin spektrumunda metilen grubu ile $\text{CH}_2\text{-CN}$ grubuna ait protonlar δ : 2.38-2.55 ppm de multipliket pik vermektedirler. **III**, **16** ve **17** bileşiklerinin $\text{CH}_2\text{-CN}$ ve köprü konumundaki metilen gruplarına ait multipliket pikler δ : 2.37-2.81 ppm arasında görülmektedir. **18** ve **19** bileşiklerinin köprü konumundaki metilen gruplarının pentet pikleri sırasıyla δ : 2.53 ve 3.02 ppm de görülmektedir. **III**, **18** ve **19** bileşiklerinde 3 konumundaki azota bağlı metilen gruplarının tripliket pikleri δ : 4.41-4.67, 1 (köprü) konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait tripliket pikler ise δ : 4.53-4.81 ppm

arasında görülmektedir. **16** ve **17** bileşiklerinde ise 1 ve 3 konumlarındaki azotlara bağlı metilen gruplarının multipler pikleri δ : 4.45-4.66 ppm arasında görülmektedir. Bileşiklere ait aromatik grupların multipler pikleri δ : 7.03-8.28 ppm arasında gözlenmektedir. Bileşiklerin pikleri incelendiğinde **19** numaralı bileşiğin pik değerlerinin aromatik grupların pik aralığı hariç diğer tüm gruplar için daha düşük alana kaydığı görülmektedir. Bu durum bileşiğin tuz yapısında olmasından ve elektron yoğunluğunun az olmasından kaynaklanmaktadır. **III** bileşiğinde 2 konumundaki asidik protonlara ait singlet pik ise δ : 10.53 ppm de gözlenmektedir. Gözlenen değerler literatüre uygundur [89]. **16** bileşiğine ait spektrumlarda δ : 1.85 ppm de görülen pik çözücünden kaynaklanmaktadır. **III**, **16** bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.19 ve 4.20' de verildi.

Çizelge 4.5. III, 16-19 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
III	DMSO- d_6	δ : 2.35 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.66-2.81 (<i>m</i> , CH ₂ -CN, CH ₂ köprü, 6H), 4.66 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.81 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.66-8.28 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 10.53 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
16	CDCl ₃	δ : 2.27 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.37-2.59 (<i>m</i> , CH ₂ -CN, CH ₂ köprü, 6H), 4.45-4.52 (<i>m</i> , CH ₂ -N, CH ₂ -N köprü, 8H), 7.17-7.30 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
17	CDCl ₃	δ : 2.32 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.43-2.55 (<i>m</i> , CH ₂ -CN, CH ₂ köprü, 6H), 4.57-4.66 (<i>m</i> , CH ₂ -N, CH ₂ -N köprü, 8H), 7.29-7.43 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
18	DMSO- d_6	δ : 2.25 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.53 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 2.66 (<i>t</i> , CH ₂ -CN, 4H), 4.41 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.53 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.64-8.10 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
19	CDCl ₃	δ : 2.38-2.55 (<i>m</i> , CH ₂ -CN, CH ₂ , 8H), 3.02 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.67 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.73 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.03-7.95 (<i>m</i> , Ar-H, 18H)

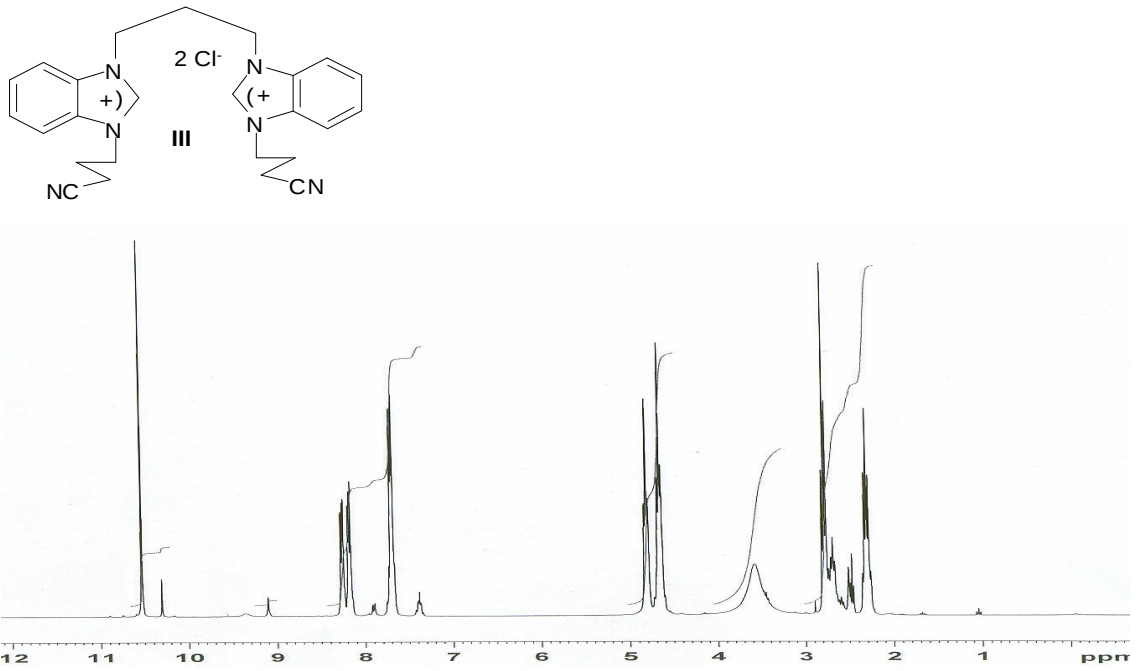
Sentezlenen **16-19** numaralı bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek gözlenen piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.6' da verildi. Bu çizelgeye bakıldığında bileşiklerin metilen gruplarının δ : 13.8-15.0, siyano grubuna bağlı metilen gruplarının ve köprü konumundaki metilen gruplarının δ : 18.5-24.9 ppm de pik verdiği yalnız **21** bileşiğinde bu grupların ayrı ayrı δ : 18.5 ve 24.3 ppm de pik verdikleri görülmektedir. CN grubuna ait pikler δ : 26.7-36.3, 3 konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait pikler δ : 42.3-44.0, 3 konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait pikler δ : 43.0-44.7 ve aromatik gruplara ait pikler δ : 108.7-132.8 ppm aralığında gözlemlenmiştir. **16** ve **19**

bileşiklerinde C=S ve C=Se gruplarına ait pikler δ : 169.5 ve 166.3 ppm de görülmektedir ve selenyuma bağlı karbon pikinin daha yüksek alana kayması selenyumun elektonegatifliğinin kükürtten daha düşük olmasıyla açıklanabilir. **18** ve **19** bileşiklerine ait 2 konumundaki karbonun pikleri sırasıyla δ : 151.5 ve 149.5, S-C=S ve S-C=N gruplarına ait pikler ise δ : 226.0 ve 165.1 ppm de görülmektedir ve değerler literatüre uygundur [44]. **16** bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu ise Şekil 4.21' de verildi.

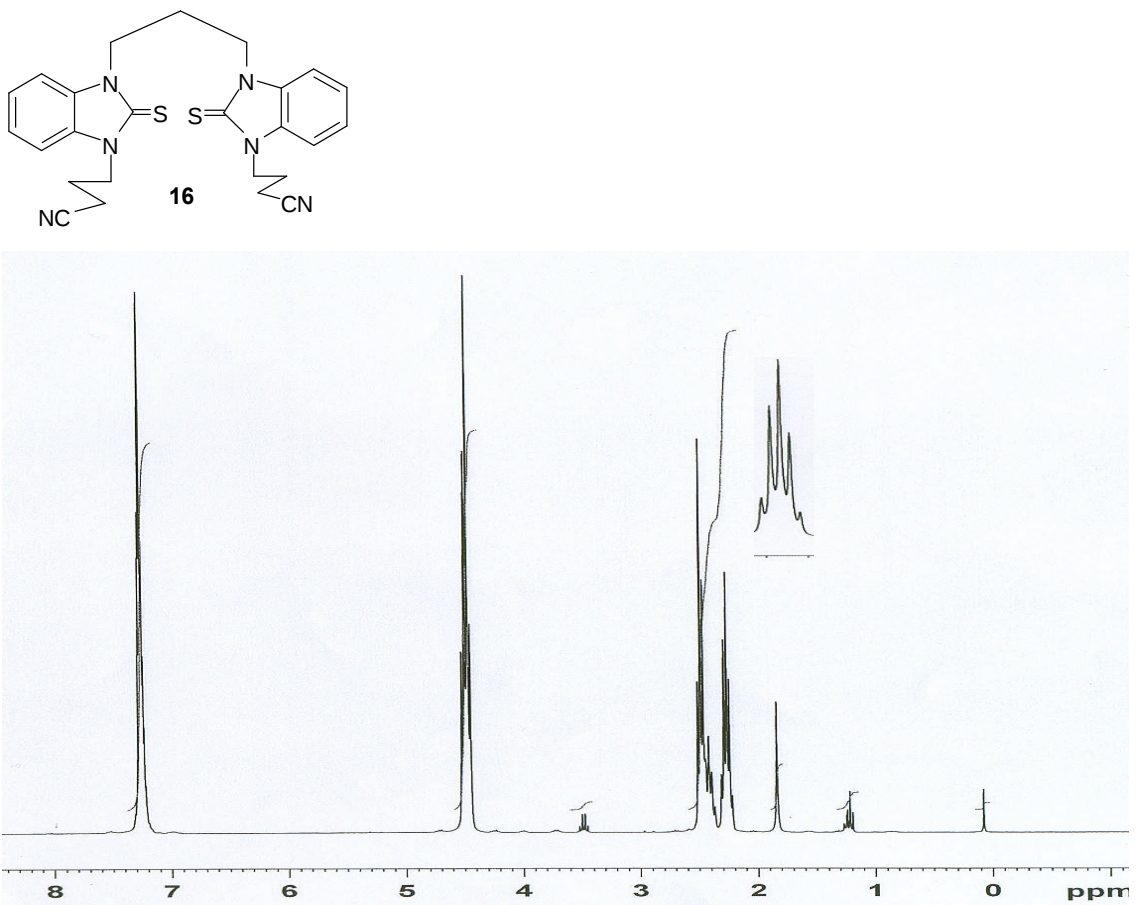
Çizelge 4.6. 16-19 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
16	δ : 15.0 (CH_2), 24.1 (CH_2 , CH_2 köprü), 26.3 (CN), 42.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 43.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü); 108.7, 109.3, 119.0, 123.4, 123.5, 131.7 (Ar-C)	169.5 (C=S)
17	δ : 15.0 (CH_2), 24.3 (CH_2 , CH_2 köprü), 26.7 (CN), 44.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 44.7 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü); 109.3, 110.0, 118.9, 123.9, 124.0, 132.8 (Ar-C)	166.3 (C=Se)
18	δ : 13.8 (CH_2), 18.5 (CH_2 köprü), 24.3 (CH_2), 27.6 (CN), 42.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 43.8 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü); 113.3, 119.7, 126.3, 126.4, 129.2, 129.5 (Ar-C); 226.0 (S-C=S).	151.5
19	δ : 15.0 (CH_2), 24.9 (CH_2 , CH_2 köprü), 27.7 (CN), 43.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 44.2 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü); 112.2, 113.1, 118.6, 122.5, 124.4, 124.9, 125.8, 127.0, 127.3, 128.8, 129.6, 130.0, 149.5 (Ar-C); 165.1 (S-C=N).	149.9

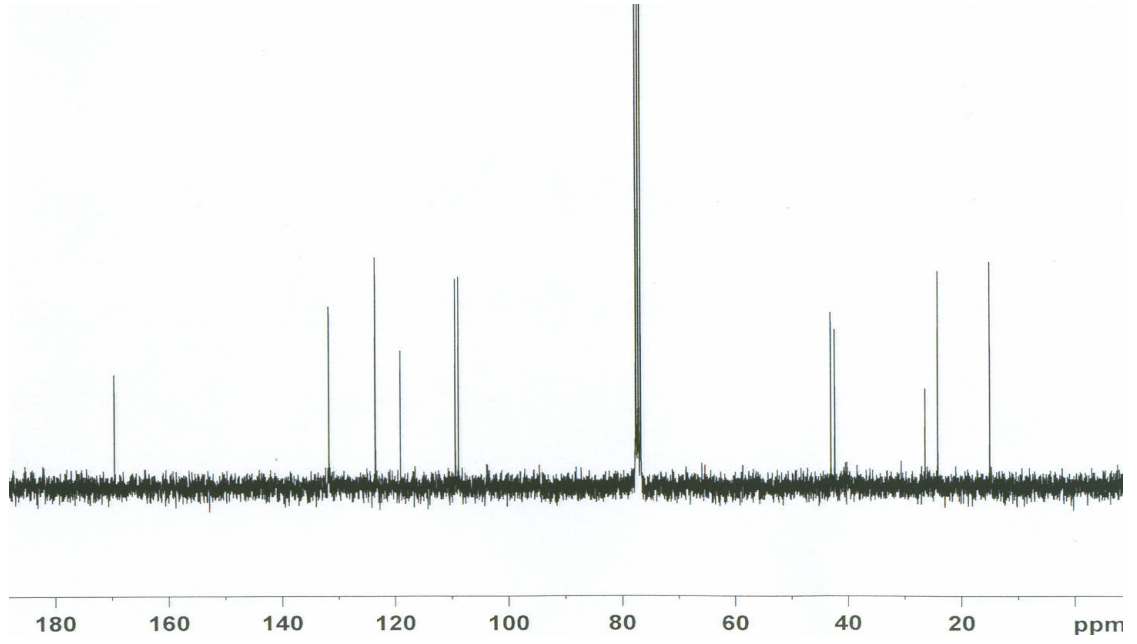
Sentezlenen **16-19** numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde C=X (X: N, S, Se) gruplarının titreşim frekansları **16** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{S})$: 1483.11, **17** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{Se})$: 1444.68, **18** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{S})$: 1497.67 ve **19** bileşiği için ve $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1590.61 cm^{-1} olarak gözlendi. **16** ve **17** bileşiklerinin frekans değerleri beklendiği gibi $\nu(\text{C}=\text{S}) > \nu(\text{C}=\text{Se})$ şeklindedir. Bu durum benzer bileşiklerde olduğu gibi C=Se bağının selenyumun çapından dolayı C=S bağından daha uzun olmasıyla açıklanabilir. Bir çift bağ uzadıkça daha düşük titreşim frekansı vermektedir. **16** bileşiğine ait IR spektrumu ise Şekil 4.22' de verildi.



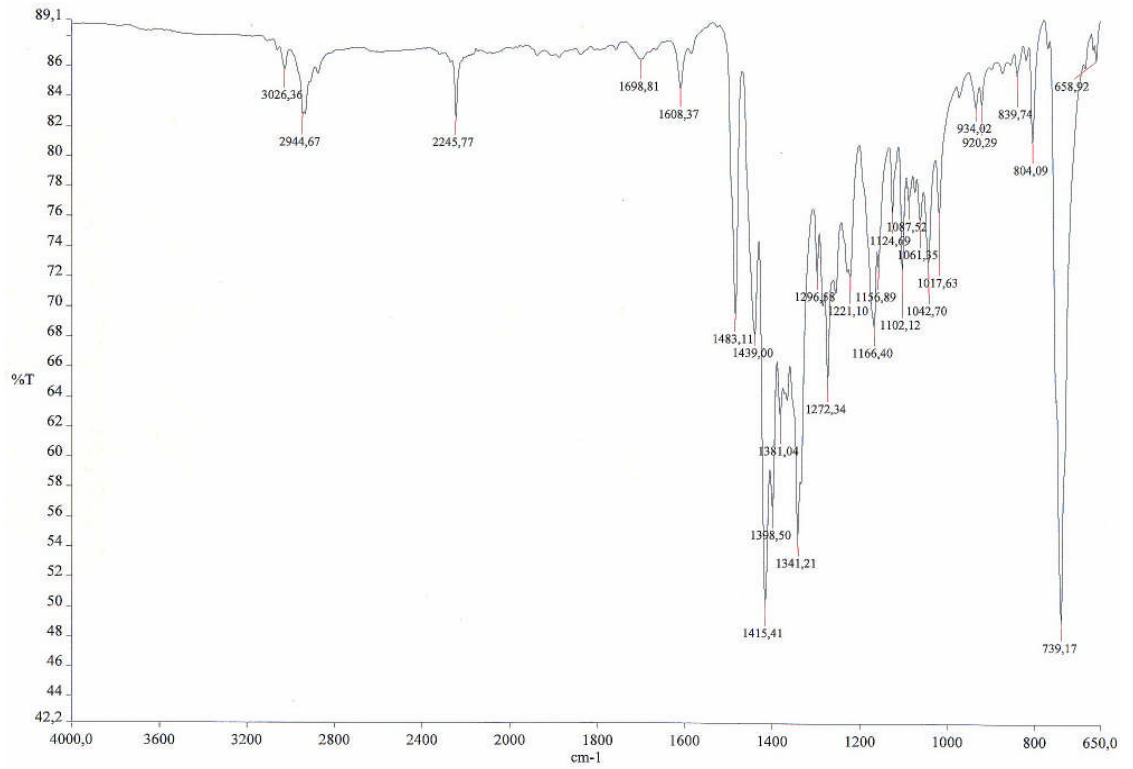
Şekil 4.19. III Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.20. 16 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu

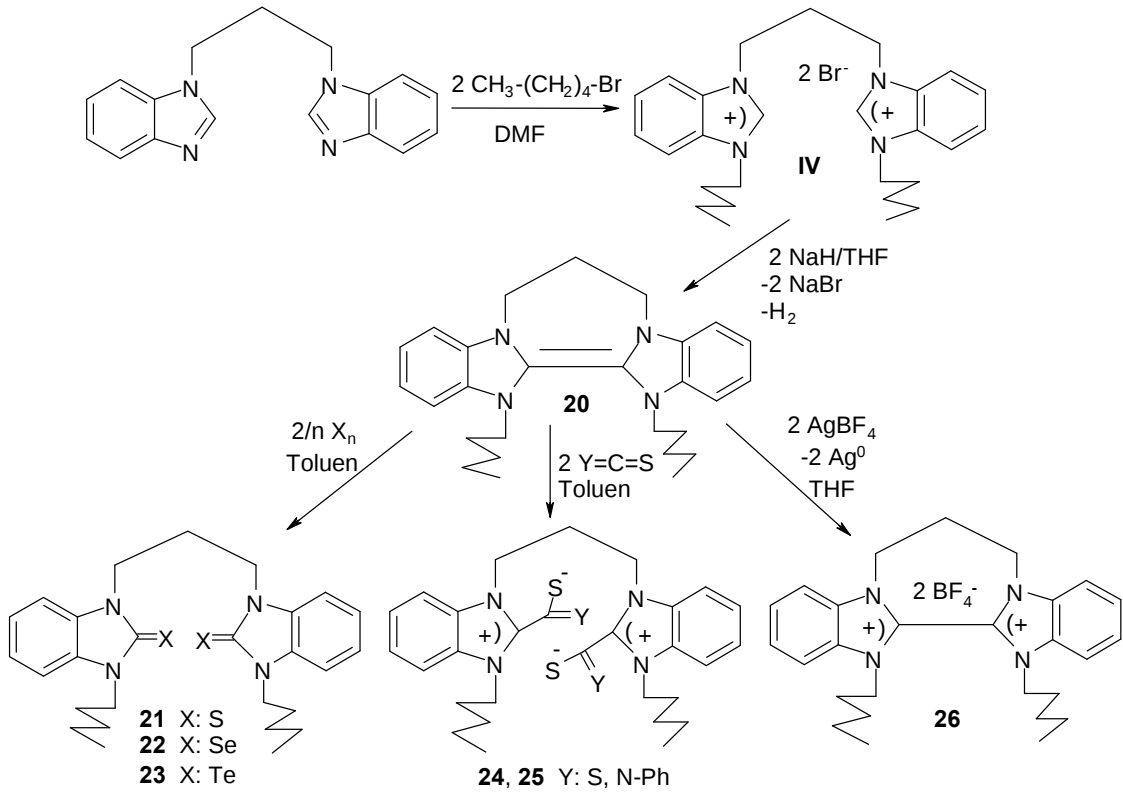


Şekil 4.21. 16 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.22. 16 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.4. 1,3-Bis(3-pentilbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.5. IV Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.5' de verilen ve **IV** tuzundan sentezlenen **20** olefininin S₈, Se, Te, CS₂, PhNCS ve AgBF₄ reaktifleriyle oluşturduğu bileşiklerin (**21-26**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.7' de **IV**, **20-26** numaralı bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde metil gruplarına ait triplet piklerin kimyasal kayma değerleri δ : 0.73-0.93, metil grubuna komşu iki metilen grubuna ait multipler pikler δ : 0.99-1.50, diğer metilen grubuna ait pentet pikler δ : 1.39-2.08, köprü konumundaki metilen gruplarına ait pentet pikler δ : 1.85-3.08, 3 konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait triplet pikler δ : 3.37-4.52, 1 konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait triplet pikler 3.48-4.81, aromatik gruplara ait multipler pikler δ : 6.77-8.27 ppm arasında gözlenmektedir. Ancak **20** bileşiğine ait spektrumda 3 konumundaki metilen gruplarının ayrı ayrı 2H' lık pikleri δ : 2.90 ve 3.15 ppm de görülmektedir. Bu durum **20** bileşiğinde 3 konumundaki azota bağlı metilen gruplarının çift bağ oluşumundan dolayı birbirlerine yaklaşıarak

birbirlerinden etkilendiklerini göstermektedir. **IV** bileşiğine ait 2 konumundaki asidik protonların singlet piki ise δ : 10.21 ppm de görülmektedir. Bu değer **III** tuzu ile karşılaştırılırsa daha yüksek alana kaydığı görülmektedir. Böylece pentil grubunun siyanopropil grubuna göre daha çok elektron sağlayıcı bir alkil grubu olduğu anlaşılmaktadır. Beklendiği gibi **20** bileşiğine ait pikler olefinik bağın elektron yoğunluğundan dolayı daha yüksek alanda görülmektedir bu durum literatür ile uyumludur [42, 50]. **IV**, **20**, **21**, **25** ve **26** bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları ise Şekil 4.23, 4.24, 4.26, 4.29 ve 4.32’ de verildi.

Çizelge 4.7. IV, 20-26 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
IV	DMSO- d_6	δ : 0.86 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.32-1.34 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.93 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.69 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.52 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.81 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.60-8.27 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 10.21 (<i>s</i> , 2-CH, 2H).
20	C ₆ D ₆	δ : 0.73 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 0.99-1.13 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.39 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 1.85 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 2.90 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 3.15 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 3.51 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 6.77-7.44 (<i>m</i> , Ar-H, 8H).
21	DMSO- d_6	δ : 0.83 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.23-1.32 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.71 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.17 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.27 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.42 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.24-7.50 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
22	CDCl ₃	δ : 0.93 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.35-1.45 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.88 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.50 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.43 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.63 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.20-7.37 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
23	CDCl ₃	δ : 0.81 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.10-1.24 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.42 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.52 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 3.37 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 3.48 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.13-7.42 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
24	CDCl ₃	δ : 0.91 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.38-1.39 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 2.01 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.85 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.34 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.47 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.52-7.68 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
25	CDCl ₃	δ : 0.91 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.34-1.50 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 2.08 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 3.08 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.52 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.69 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.15-7.74 (<i>m</i> , Ar-H, 18H)
26	DMSO- d_6	δ : 0.89 (<i>t</i> , CH ₃ , 6H), 1.33-1.38 (<i>m</i> , CH ₂ , 8H), 1.93 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.65 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.49 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.68 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 7.71-8.16 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)

Sentezlenen **20-26** arası bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.8’ de verildi. Bu çizelgeye bakıldığında **20** bileşiğine ait C=C piki 151.9 ppm de görülmektedir. Bu olefinden çıkılarak sentezlenen bileşiklerin 2 konumundaki karbon pikleriyle karşılaştırıldığında literatürde olması

gerektiği gibi daha yüksek alanda gözlenmektedir [44, 54, 58]. C=X (X: S, Se, Te) karbonlarına ait pikler sırasıyla 168.8, 166.9 ve 165.9 ppm de görülmektedir. Bu değerler **21**, **22** ve **23** bileşiklerindeki S, Se ve Te atomlarının elektronegatiflikleri ile uyum içindedir. Literatürde bu gruplara ait pikler C=S 168-169, C=Se 165-166 ve C=Te 143-145 ppm aralıklarında görülmektedir. Bu değerlerden C=Te literatürden ve sentezlenen benzer bileşiklerdeki C=Te gruplarına ait değerlerden daha düşük alanda pik vermektedir. Bu durum bileşiğin yapısından dolayı C=Te bağının sıkıştırılarak daha çok çift bağ karakteri kazanması ile açıklanabilir. **24** bileşiğine ait S-C=S piki 224.0 ppm de gözlenmektedir ve bu değer sentezlenen diğer CS₂ bileşiklerinin pik değerleriyle uyumludur. Yine **26** bileşiğine ait spektrumda 2 numaralı karbonun piki (C-2) 142.6 ppm de görülmekte ve bu sonuç **8** bileşiğine ait değere yakındır. **20**, **21**, **25** ve **26** bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.25, 4.27, 4.30 ve 4.33' de verildi.

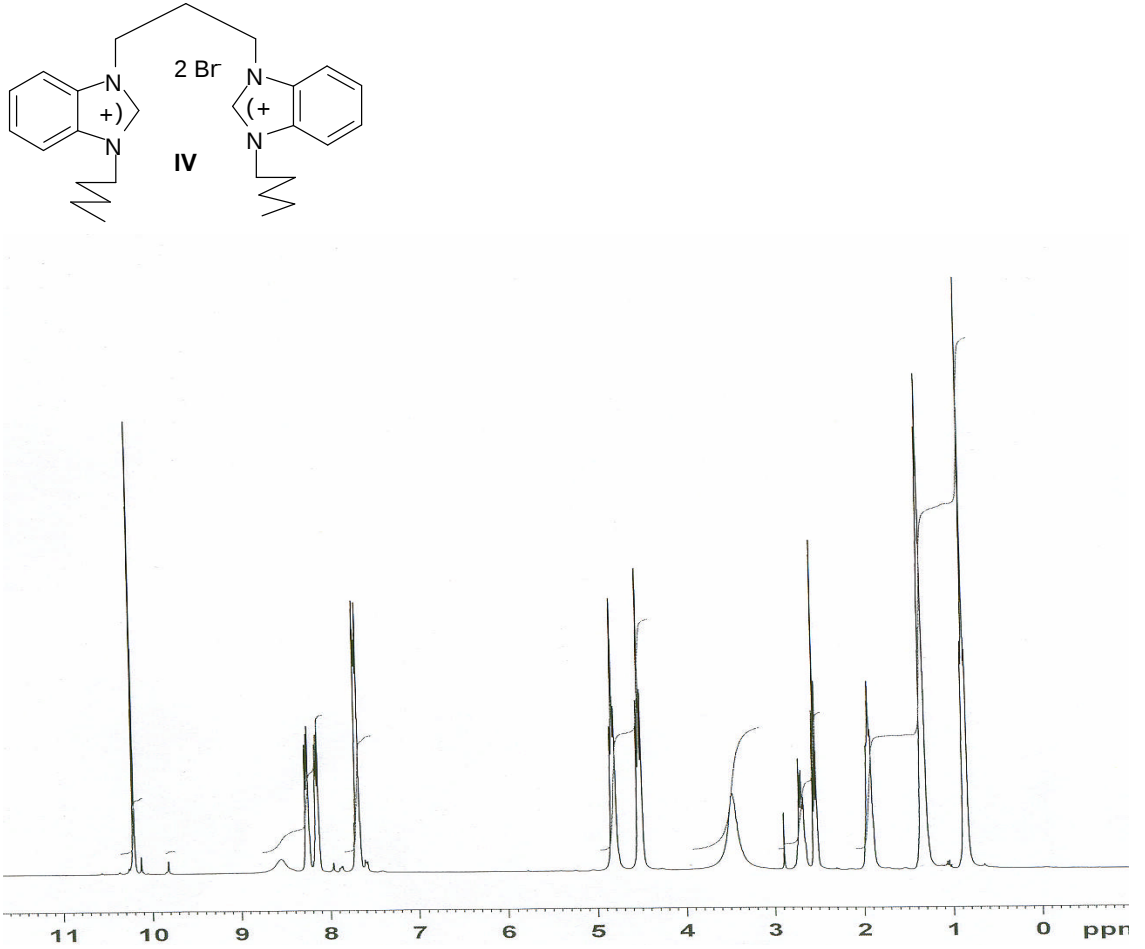
Çizelge 4.8. 20-26 Numaralı Bileşiklerin ¹³C-NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
20	δ: 14.5 (CH ₃), 23.1 (CH ₂), 28.2 (CH ₂), 28.6 (CH ₂), 29.6 (CH ₂ köprü), 49.4 (CH ₂ -N), 51.6 (CH ₂ -N köprü); 122.3, 126.9, 132.2, 139.7 (Ar-C)	151.9 (C=C)
21	δ: 14.3 (CH ₃), 22.3 (CH ₂), 27.5 (CH ₂), 28.7 (CH ₂ köprü), 42.0 (CH ₂ -N), 44.3 (CH ₂ -N köprü); 109.8, 110.1, 123.2, 123.3, 131.7, 132.0 (Ar-C)	168.8 (C=S)
22	δ: 14.0 (CH ₃), 22.4 (CH ₂), 26.7 (CH ₂), 27.8 (CH ₂), 29.0 (CH ₂ köprü), 44.0 (CH ₂ -N), 46.7 (CH ₂ -N köprü); 109.7, 123.5, 132.7, 133.0 (Ar-C)	166.9 (C=Se)
23	δ: 14.0 (CH ₃), 22.5 (CH ₂), 27.4 (CH ₂), 28.3 (CH ₂), 29.0 (CH ₂ köprü), 49.0 (CH ₂ -N), 51.2 (CH ₂ -N köprü); 121.9, 126.4, 128.8, 130.7, 138.3, 150.9 (Ar-C)	165.9 (C=Te).
24	δ: 13.8 (CH ₃), 22.4 (CH ₂), 28.2 (CH ₂), 28.7 (CH ₂), 28.9 (CH ₂ köprü), 42.7 (CH ₂ -N), 46.1 (CH ₂ -N köprü); 112.5, 112.7, 126.5, 126.8, 129.7, 130.0 (Ar-C); 224.0 (S-C=S)	150.23
25	δ: 13.9 (CH ₃), 22.2 (CH ₂), 27.8 (CH ₂), 28.9 (CH ₂), 29.0 (CH ₂ köprü), 43.2 (CH ₂ -N), 46.3 (CH ₂ -N köprü); 112.3, 113.1, 122.4, 124.1, 126.4, 126.7, 128.8, 130.1, 130.2, 149.5 (Ar-C); 165.7 (S-C=N)	150.3
26	δ: 14.2 (CH ₃), 22.1 (CH ₂), 28.5 (CH ₂), 44.4 (CH ₂ köprü), 47.2 (CH ₂ -N ve CH ₂ -N köprü); 114.1, 127.1, 131.6 (Ar-C)	142.6

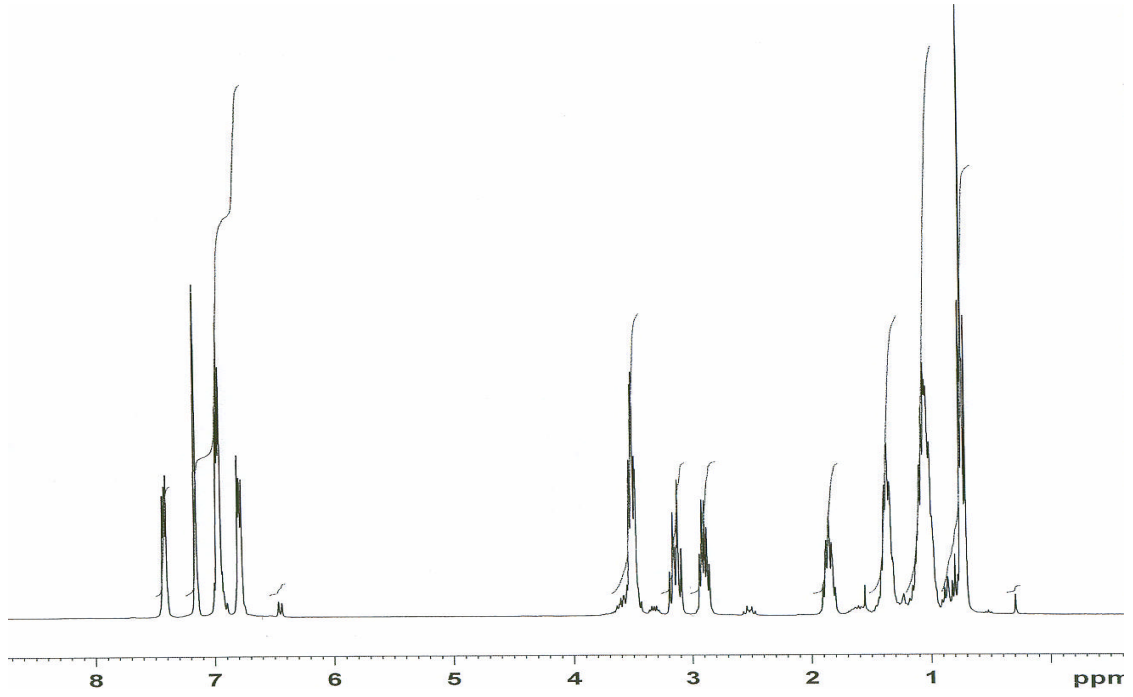
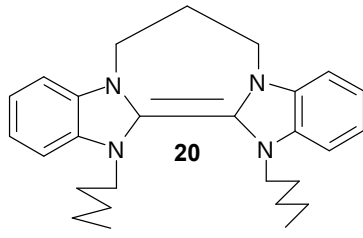
Sentezlenen **21-26** numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde C=X (X: N, S, Se, Te) gruplarının titreşim frekans değerlerinin **21** bileşiği için ν(C=S): 1478.82, **22**

bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{Se})$: 1440.30, **23** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{Te})$: 1405.92, **24** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{S})$: 1461.67, **25** bileşiği için $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1590.98 ve **26** bileşiği için $\nu(\text{C}-\text{C})$: 1031.63 cm^{-1} olduğu gözlemlendi. Bu değerler beklendiği gibi $\text{C}=\text{S} > \text{C}=\text{Se} > \text{C}=\text{Te} >$ sıralamasında gözlenmektedir. **21**, **25** ve **26** bileşiklerine ait IR spektrumları Şekil 4.28, 4.31 ve 4.35’ de verildi.

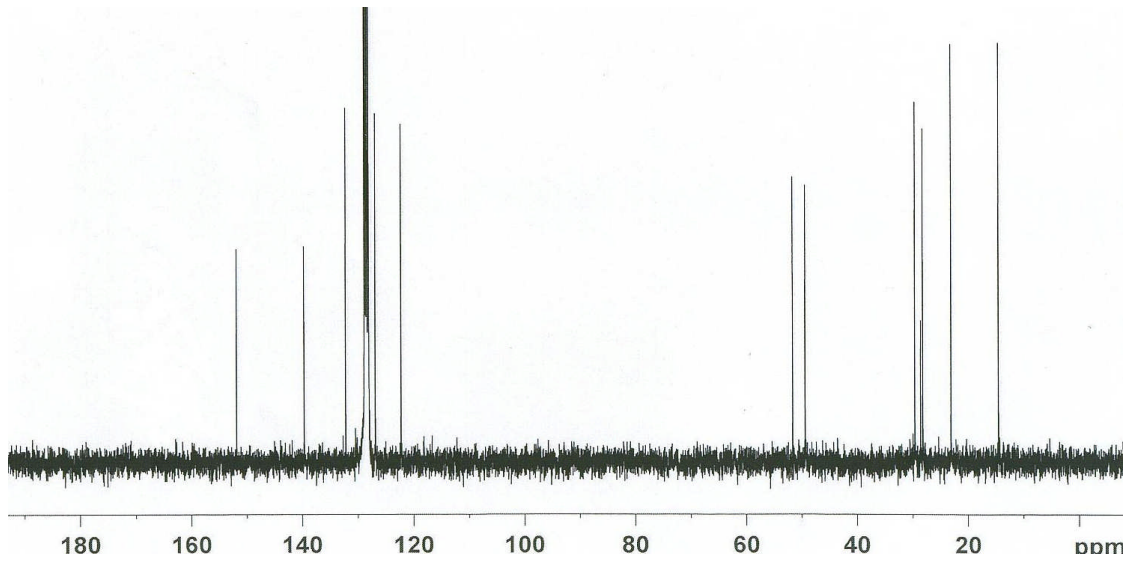
26 bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde dikatyonik yapıya karşılık gelen iyonun piki $[\text{M}^+]$ 417.3 m/z de görölmektedir. Bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.34’ de verildi.



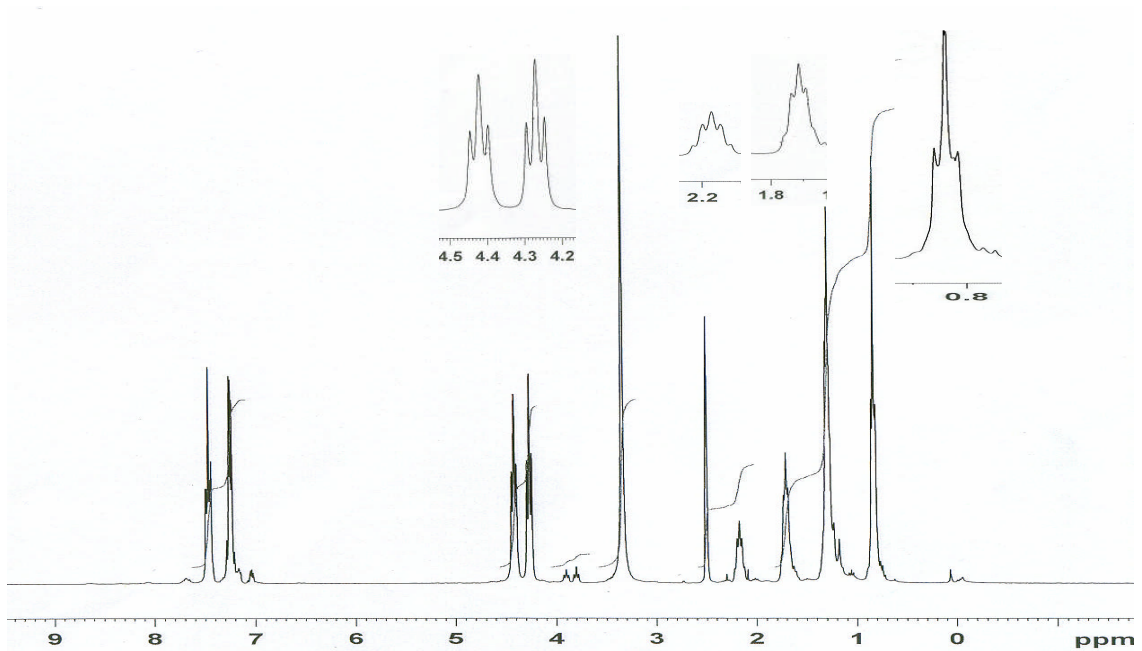
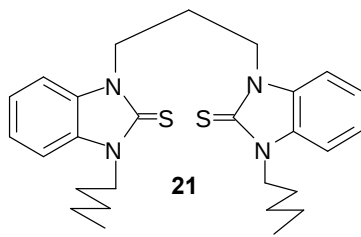
Şekil 4.23. IV Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



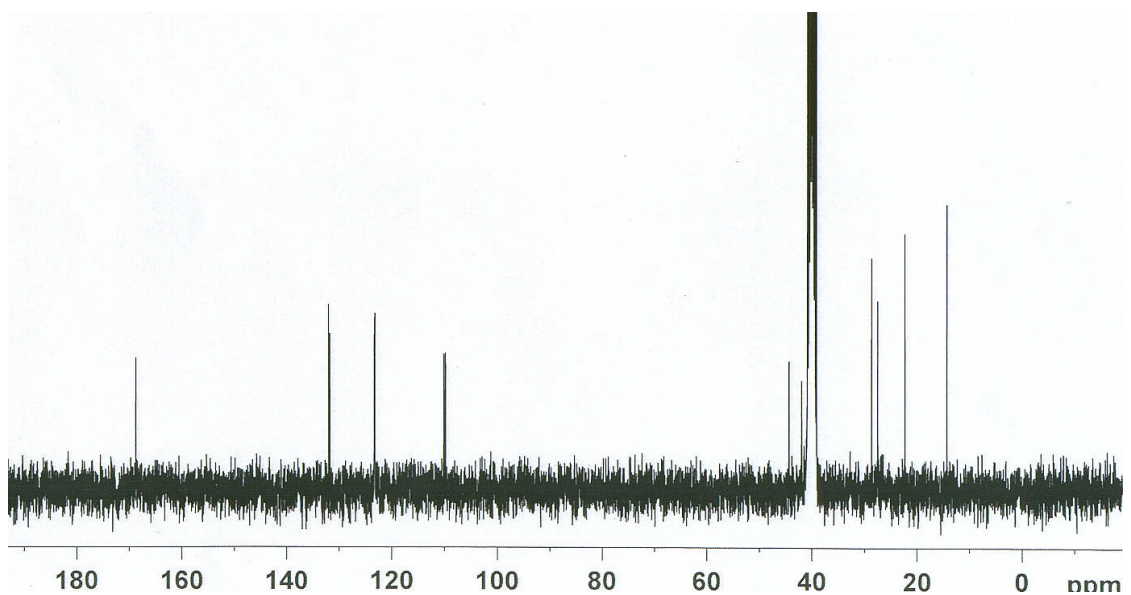
Şekil 4.24. 20 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



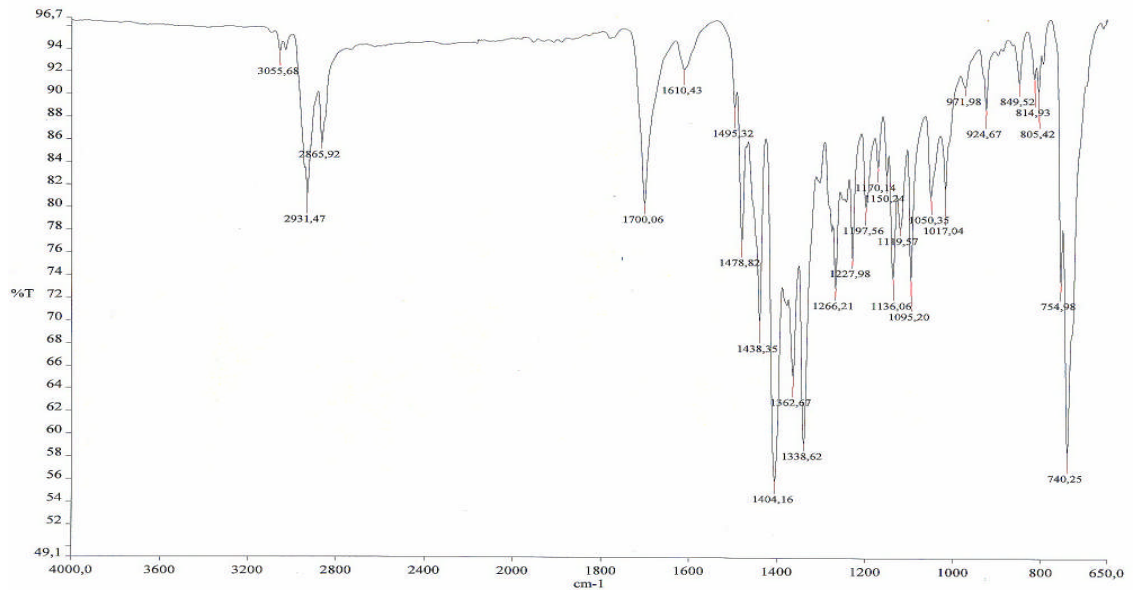
Şekil 4.25. 20 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



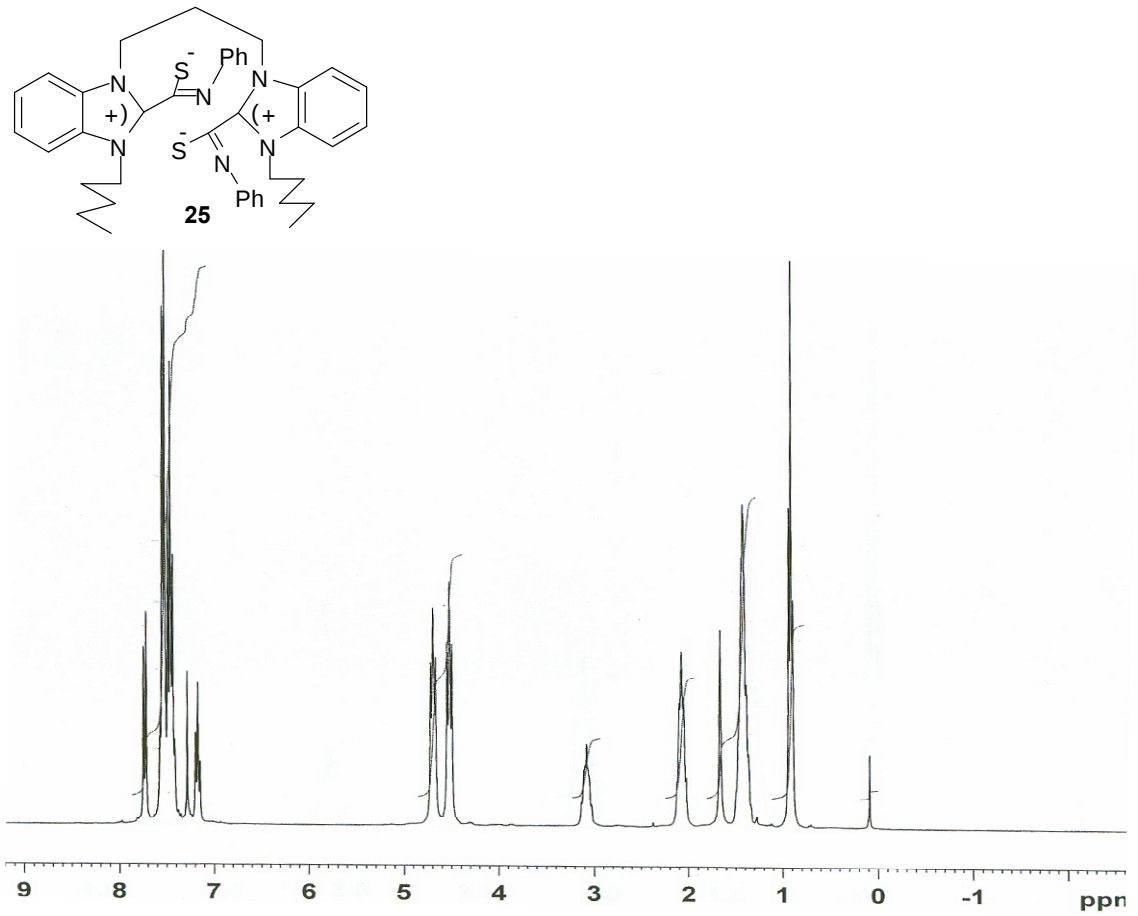
Şekil 4.26. 21 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



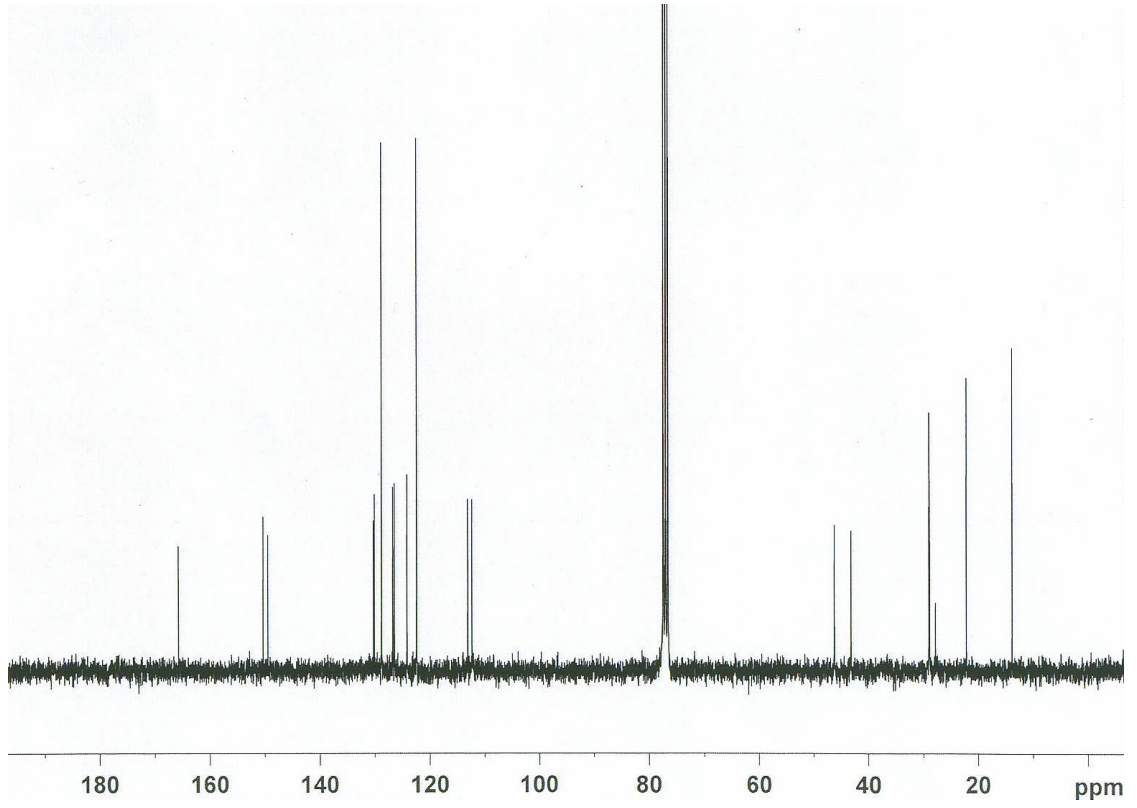
Şekil 4.27. 21 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



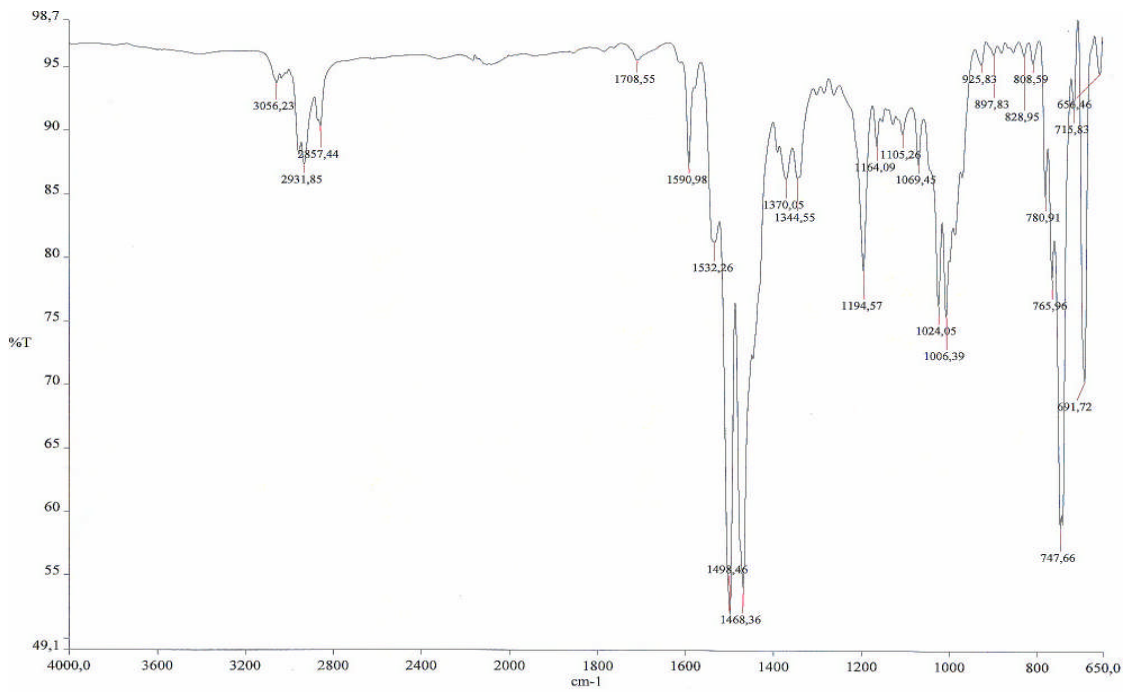
Şekil 4.28. 21 Bileşiğine ait IR Spektrumu



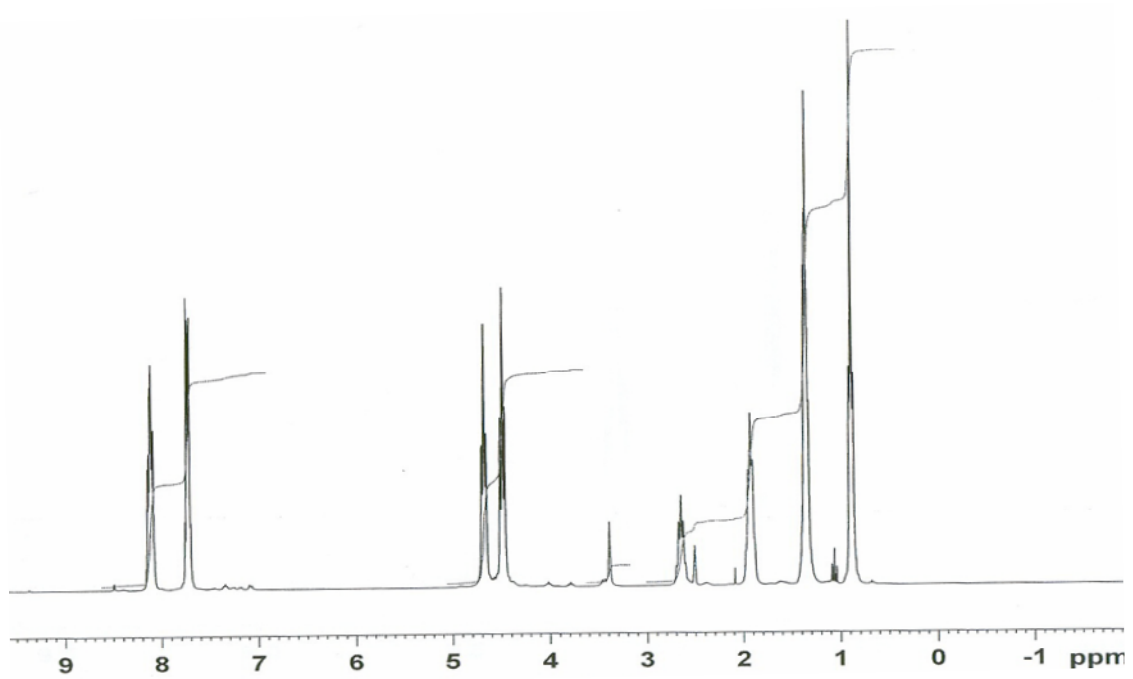
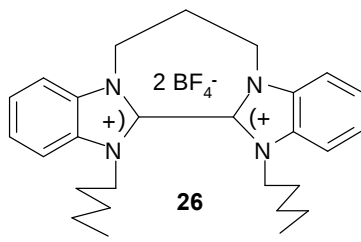
Şekil 4.29. 25 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



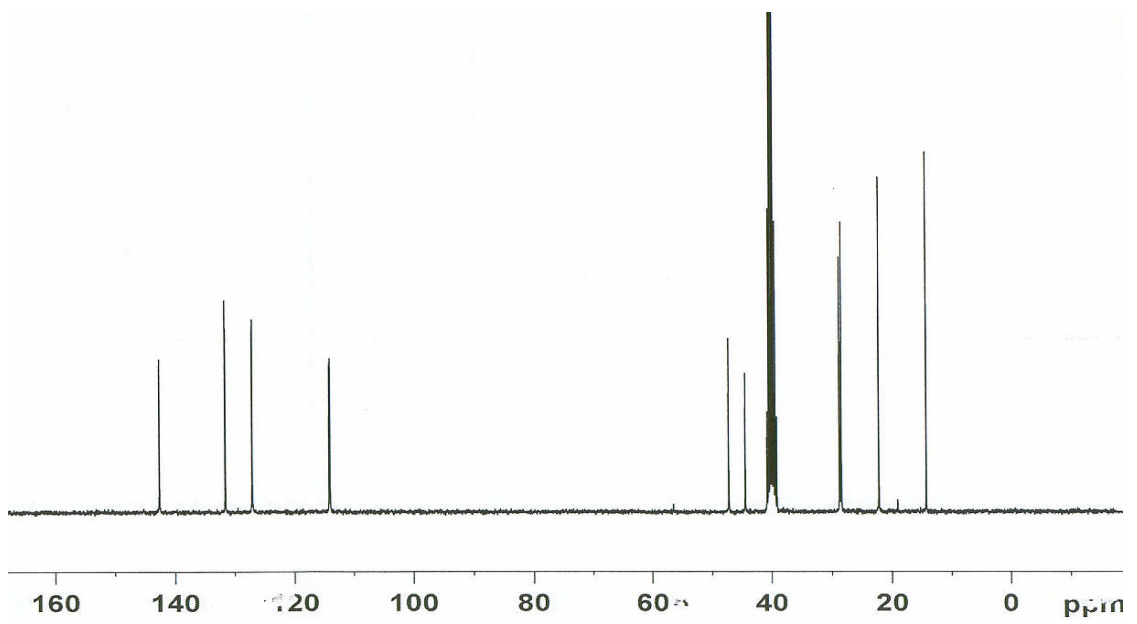
Şekil 4.30. 25 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



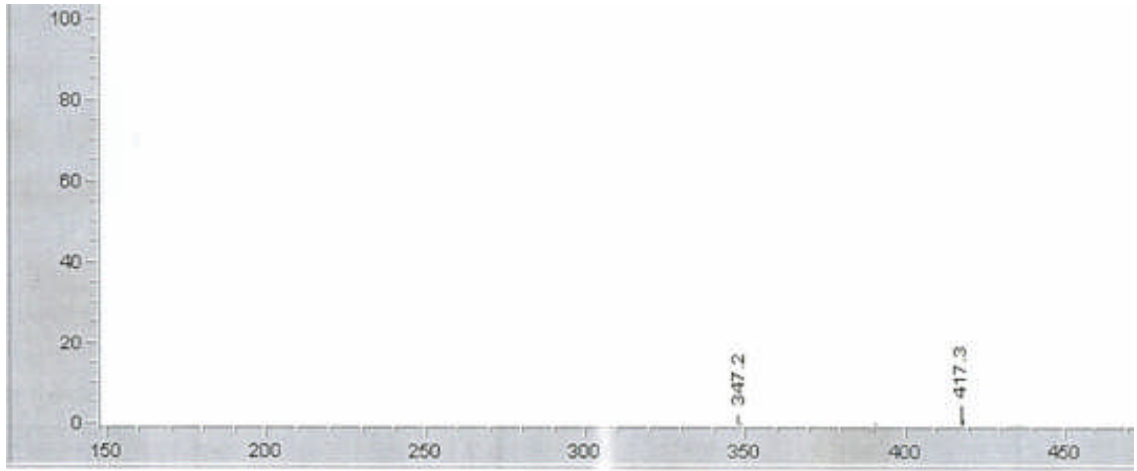
Şekil 4.31. 25 Bileşiğine ait IR Spektrumu



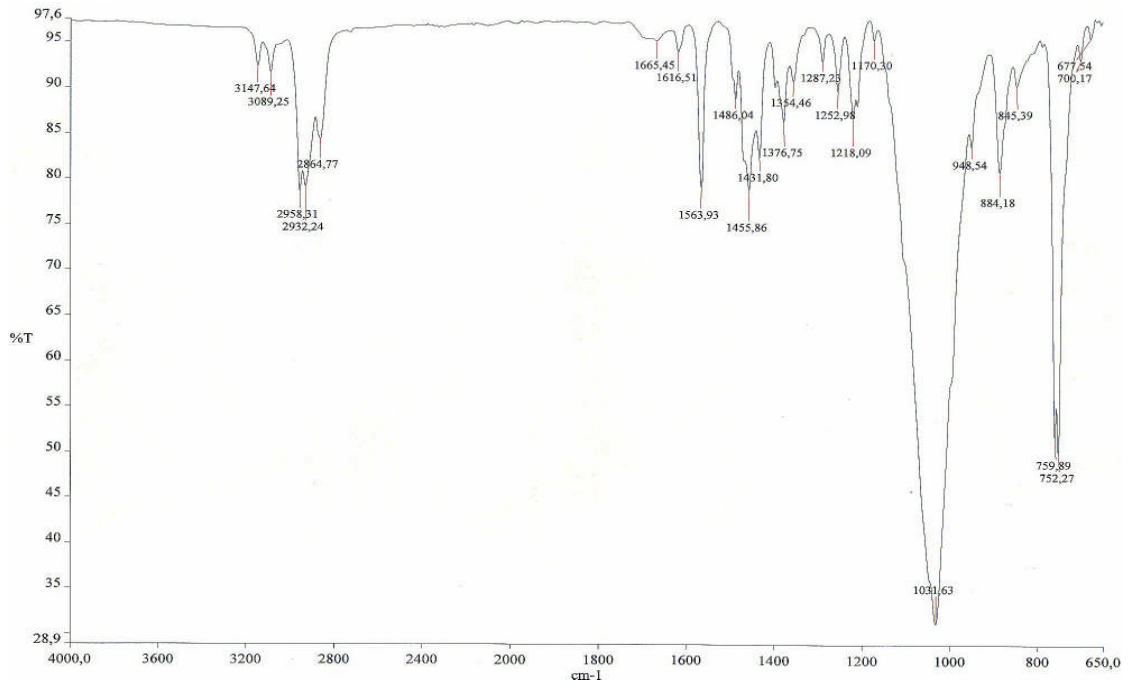
Şekil 4.32. 26 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.33. 26 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

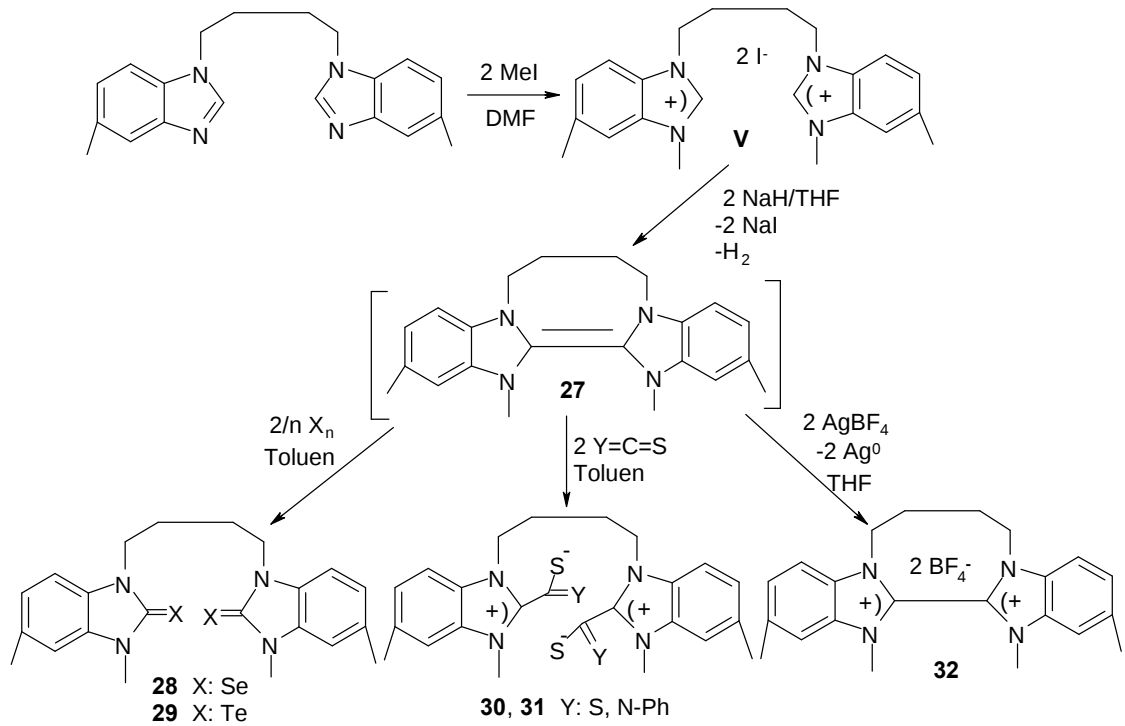


Şekil 4.34. 26 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



Şekil 4.35. 26 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.5. 1,4-Bis(3,5-dimetilbenzimidazolyum-1-il)bütan Diiyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.6. V Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.6' de görülen tepkimelerde **V** tuzundan sentezlenen **27** olefininin Se, Te, CS₂ ve PhNCS reaktifleriyle oluşturduğu bileşiklerin (**28-32**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.9' da **V**, **28-32** numaralı bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde **32** bileşiği hariç tüm bileşiklerin spektrumlarında köprü konumundaki metilen, aromatik halkaya bağlı metil, 3 konumundaki azota bağlı metil, 1 konumundaki azota bağlı metilen ve aromatik gruplara ait olmak üzere farklı pik türleri görülmektedir. Literatüre uygun olarak köprü konumundaki metilen grupları singlet pik vermektedir [3]. **32** bileşiğinin spektrumunda ise diğerlerinden farklı olarak köprü konumundaki iki metilen grubu δ: 1.91 ve 2.10 ppm de ayrı ayrı 2H' lık pentet pikler, 1 konumundaki azota bağlı metilen grupları da δ: 4.43 ve 5.04 ppm de 2H' lık triplet pikler vermektedirler. Bu durum yine bir BF₄ tuzu olan **8** bileşiği ile karşılaştırılırsa pik türlerinin benzer olduğu görülmektedir. **V**, **28** ve **32** bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.36, 4.37 ve 4.40' da verildi.

Çizelge 4.9. V, 28-32 Numaralı Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
V	DMSO-d ₆	δ: 2.02 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 2.53 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 4.04 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.55 (<i>s</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.49-8.02 (<i>m</i> , Ar-H, 6H), 9.70 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
28	CDCl ₃	δ: 2.03 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 2.47 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 3.86 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.48 (<i>s</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.05-7.26 (<i>m</i> , Ar-H, 6H)
29	CDCl ₃	δ: 2.09 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 2.50 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 3.96 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.57 (<i>s</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.09-7.34 (<i>m</i> , Ar-H, 6H)
30	DMSO-d ₆	δ: 1.96 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 2.51 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 3.79 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.31 (<i>s</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.39-7.76 (<i>m</i> , Ar-H, 6H)
31	CDCl ₃	δ: 2.26 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 2.55 (<i>d</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 4.04 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.54 (<i>s</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.11-7.51 (<i>m</i> , Ar-H, 16H)
32	DMSO-d ₆	δ: 1.91 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 2H), 2.10 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 2.67 (<i>p</i> , CH ₃ -Ar, 6H), 4.25 (<i>d</i> , CH ₃ -N, 6H), 4.43 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 5.04 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.82-8.33 (<i>m</i> , Ar-H, 6H)

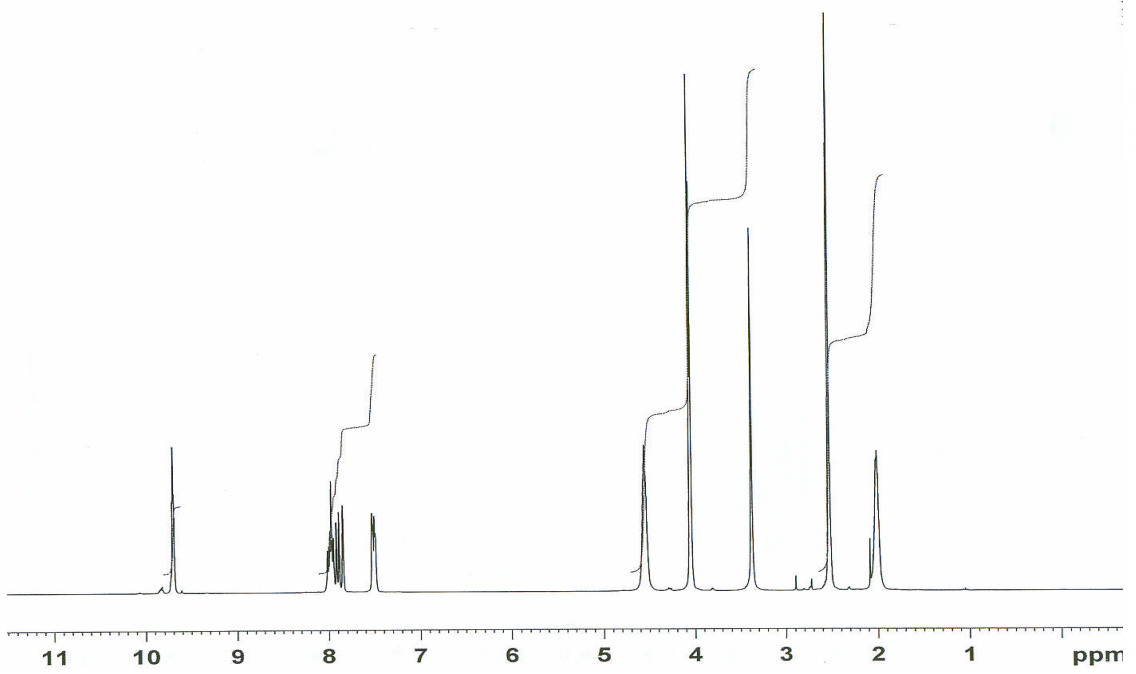
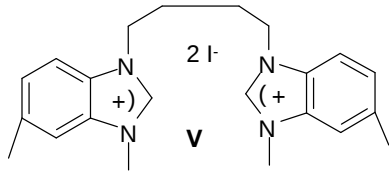
Sentezlenen **28-32** numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları incelenerek piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.10' da verildi. Bu çizelgeye bakıldığında bileşiklerin köprü konumundaki metilen, 5 konumundaki metil, 3 konumundaki metil ve 1 konumundaki azota bağlı metilen gruplarına ait 4 farklı noktada pik verdikleri gözlenmektedir. Bileşiklerde ki C=X (X: Se, Te) karbonlarına ait pikler içerisinde daha yüksek alandaki pik C=Te grubuna ait olup δ: 144.0 ppm de görülmektedir. C=Se grubuna ait olan pik ise 165.5 ppm de görülmektedir. Bu pik değerleri sentezlenen benzer bileşiklerin pik değerleri ile uyum içerisinde. **30** bileşiğine ait C-2 piki 152.3 ve S-C=S grubunun piki 224.3 ppm de görülmektedir. **31** bileşiğine ait C-2 piki 152.4 ve S-C=N grubundaki karbon piki 167.3 ppm de görülmektedir. **30** ve **31** numaralı bileşiklerin S-C=S ve S-C=N gruplarındaki karbon pikleri kıyaslandığında değerlerin çok farklı olduğu ve S-C=S grubunun karbon pikinin çok düşük alana kaydığı görülmektedir ve benzer bileşiklerde de buna benzer sonuçlar alınmaktadır. Bu durum azota bağlı fenil grubunun eksi yükü kendi üzerine çekerek karbonun elektropozitifliğini azaltmasıyla açıklanabilmektedir. **32** bileşiğine ait C-2 grubunun karbon piki ise δ: 140.2 ppm de görülmektedir. Bu değerler BF₄ tuzu olan **8** ve **26** bileşiklerine ait pik değerleriyle uyumludur. **28** ve **32** bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.38 ve 4.41' de verildi.

Çizelge 4.10. 28-32 Numaralı Bileşiklerin ¹³C-NMR Spektrum Değerleri

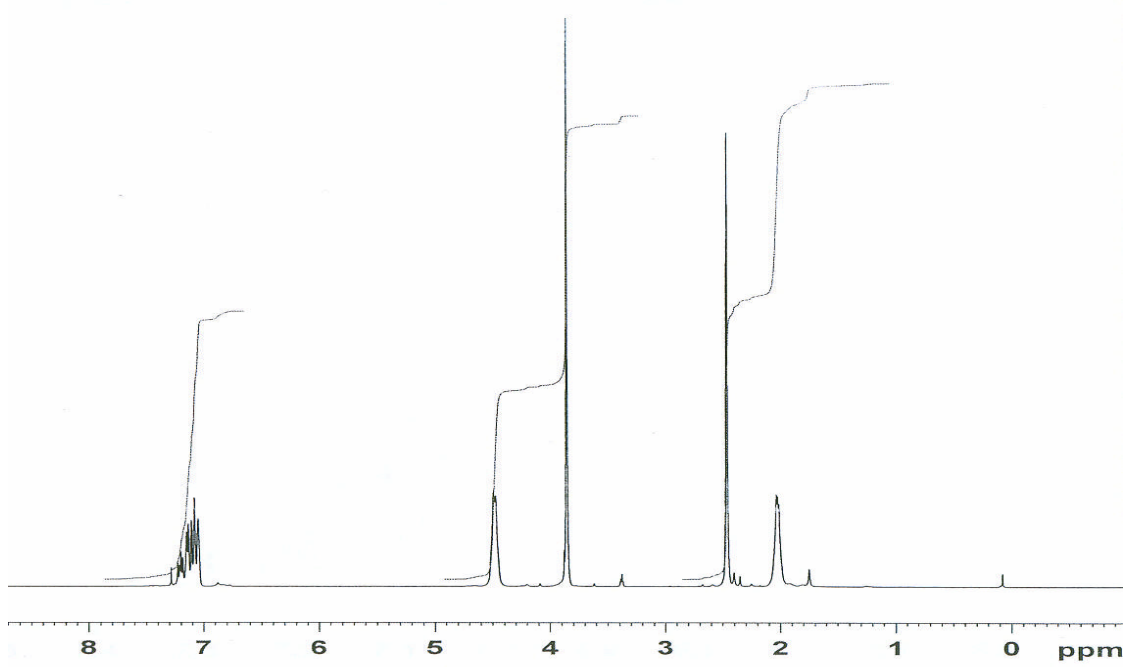
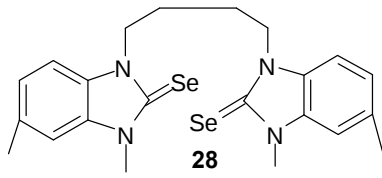
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
28	δ: 21.5 (CH ₂ köprü), 25.2 (CH ₃ -Ar), 33.2 (CH ₃ -N), 46.1 (CH ₂ -N); 109.1, 109.5, 109.8, 110.1, 124.4, 125.3, 128.2, 129.0, 130.8, 131.6, 132.8, 133.7 (Ar-C)	165.5 (C=Se)
29	δ: 21.5 (CH ₂ köprü), 25.6 (CH ₃ -Ar), 36.9 (CH ₃ -N), 49.3 (CH ₂ -N); 109.9, 110.29, 110.49, 110.7, 125.0, 128.2, 129.0, 131.9, 132.8, 133.9, 134.3, 134.8 (Ar-C)	144.0 (C=Te)
30	δ: 21.8 (CH ₂ köprü), 25.9 (CH ₃ -Ar), 31.3 (CH ₃ -N), 45.1 (CH ₂ -N); 111.8, 112.3, 126.0, 127.8, 128.0, 128.2, 128.6, 129.0, 129.9, 130.8, 137.1, 137.4 (Ar-C); 224.3 (S-C=S)	152.3
31	δ: 21.8 (CH ₂ köprü), 26.2 (CH ₃ -Ar), 31.7 (CH ₃ -N), 45.4 (CH ₂ -N); 112.5, 112.5, 122.4, 124.2, 128.1, 128.7, 129.0, 129.4, 130.4, 131.1, 137.1, 137.46 (Ar-C); 167.3 (S-C=N)	152.4
32	δ: 21.9 (CH ₂ köprü), 26.4 (CH ₃ -Ar), 34.7 (CH ₃ -N), 46.7 (CH ₂ -N); 113.5, 114.1, 114.2, 114.8, 131.2, 132.8, 133.2, 134.7 (Ar-C)	140.2

Sentezlenen **28-32** numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde C=X (X: N, S, Se, Te) gruplarının titreşim frekans değerlerinin **28** bileşiği için $\nu(\text{C=Se})$: 1438.98, **29** bileşiği için $\nu(\text{C=Te})$: 1388.35, **30** bileşiği için $\nu(\text{C=S})$: 1482.45, **31** bileşiği için $\nu(\text{C=N})$: 1591.05, **32** bileşiği için $\nu(\text{C-C})$: 1027.86 cm⁻¹ olduğu gözlemlendi. Bu pik olefinik bağın açılmasıyla oluşan ve gergin sigma bağına ait olduğu için oldukça şiddetlidir. Benzer bileşiklerde de C-C piki şiddetlidir. **28** ve **32** bileşiklerine ait IR spektrumları Şekil 4.39 ve 4.43' de verildi.

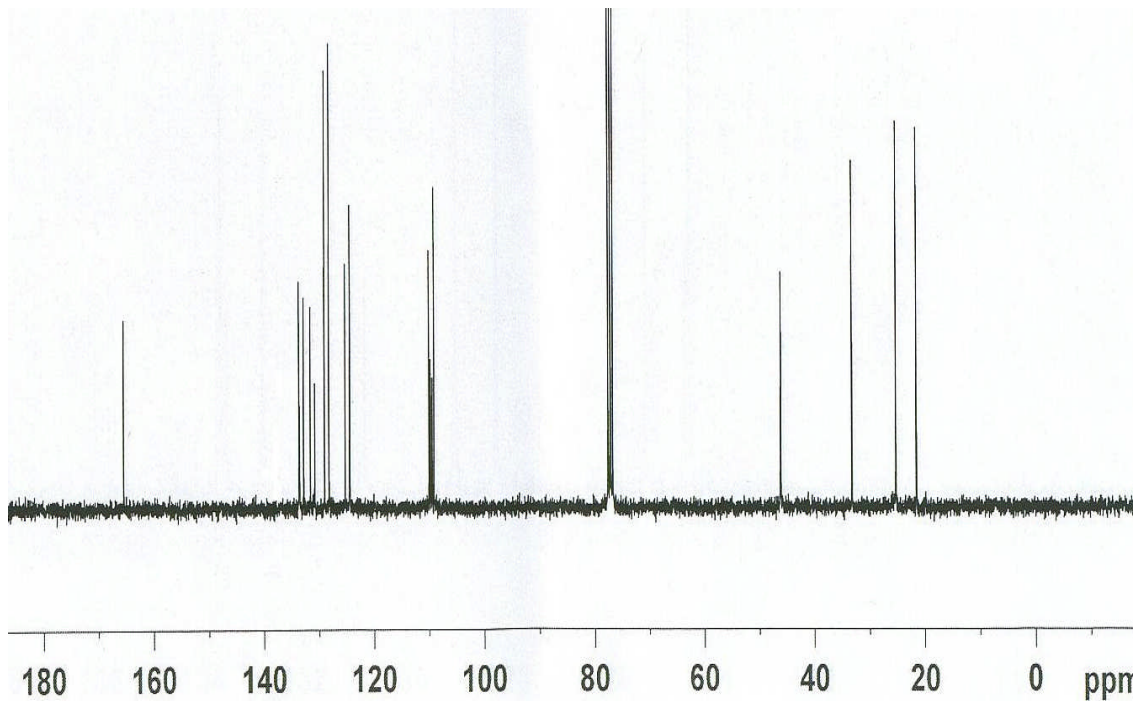
32 bileşiğine ait kütle spektrumu incelendiğinde dikatyonik yapıya bir BF₄⁻ eklenmesine karşılık gelen iyonun piki [M⁺²]BF₄⁻ 433.2 ve dikatyonik yapının yarısına karşılık gelen iyon piki [M⁺/2] 173.2 m/z de görülmektedir. Bu pik değerleri **32** bileşiği ile aynı molekül ağırlığına sahip olan **8** bileşiğinde de gözlenmiştir. Bileşiğin kütle spektrumu Şekil 4.42' de verilmiştir.



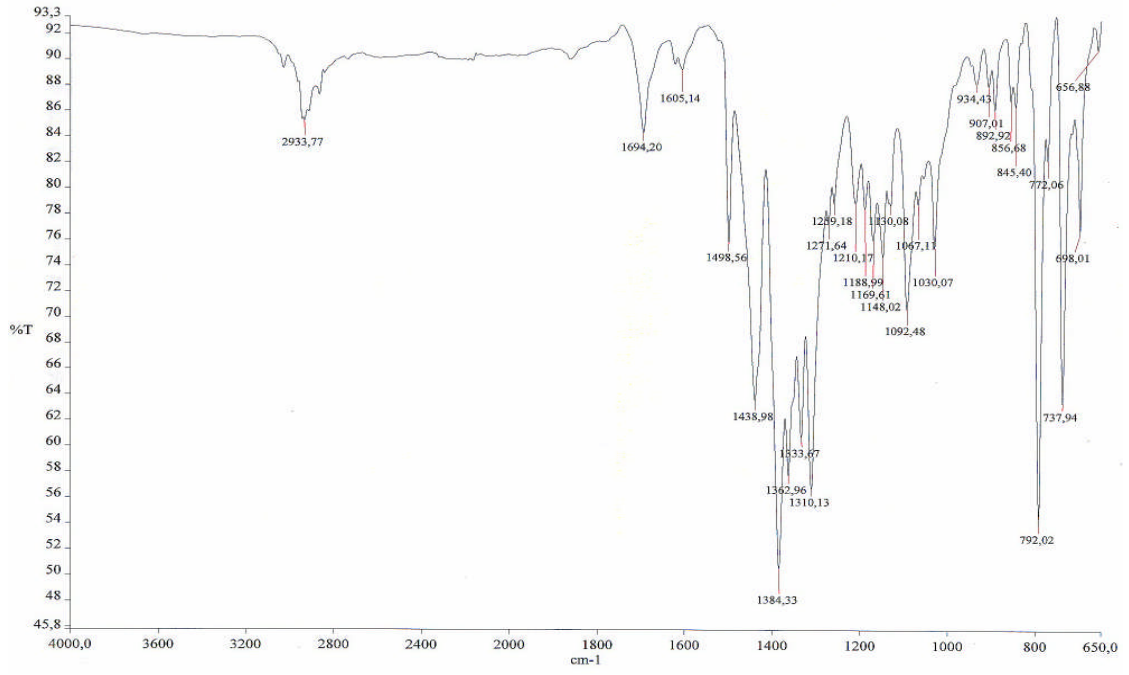
Şekil 4.36. V Bileşiğine ait 1H -NMR Spektrumu



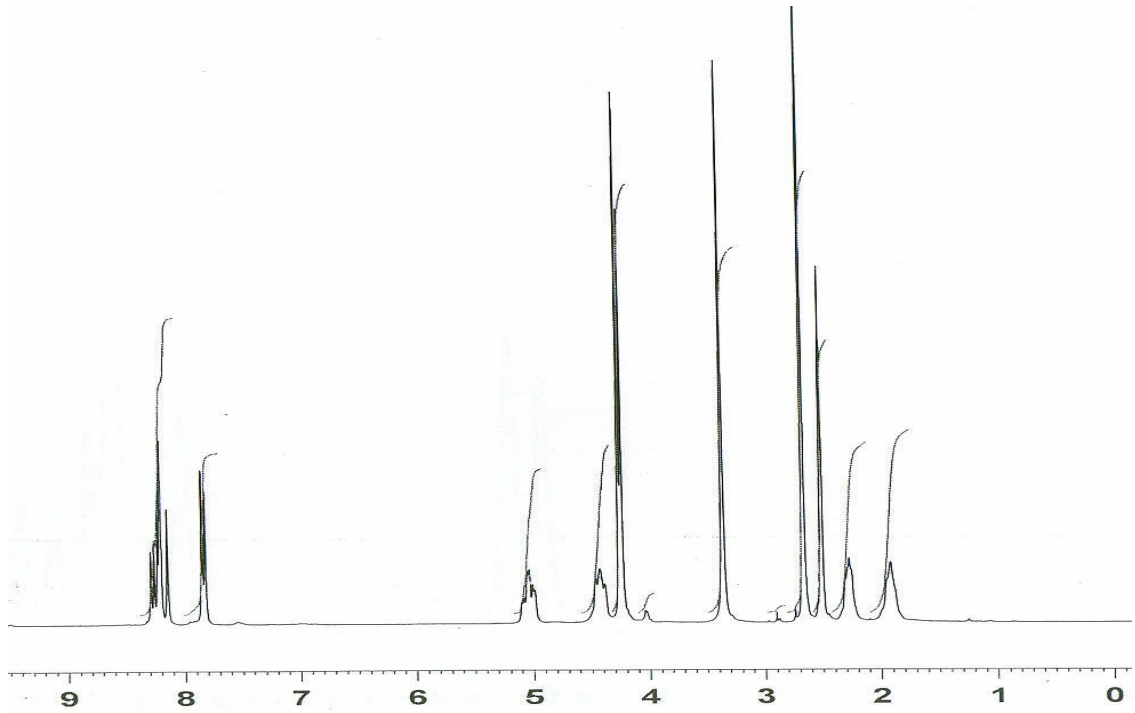
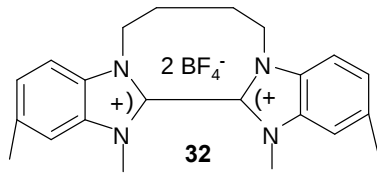
Şekil 4.37. 28 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



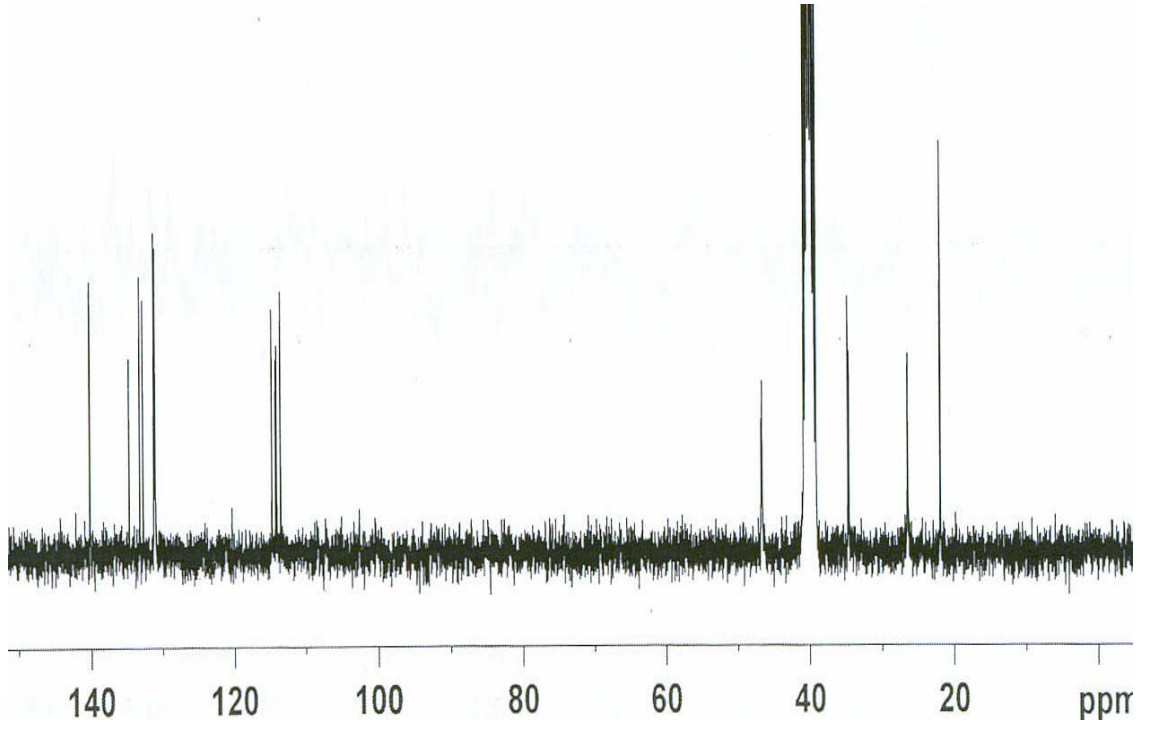
Şekil 4.38. 28 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



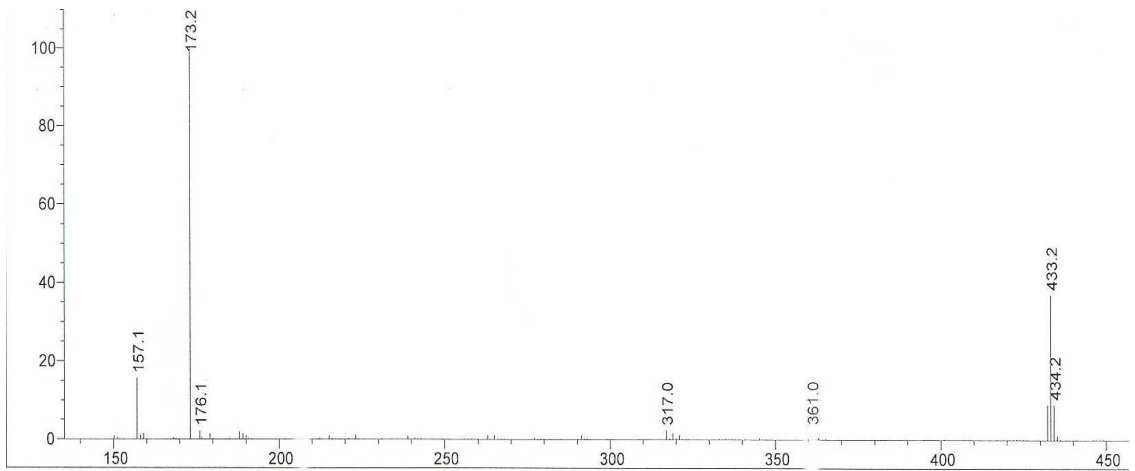
Şekil 4.39. 28 Bileşiğine ait IR Spektrumu



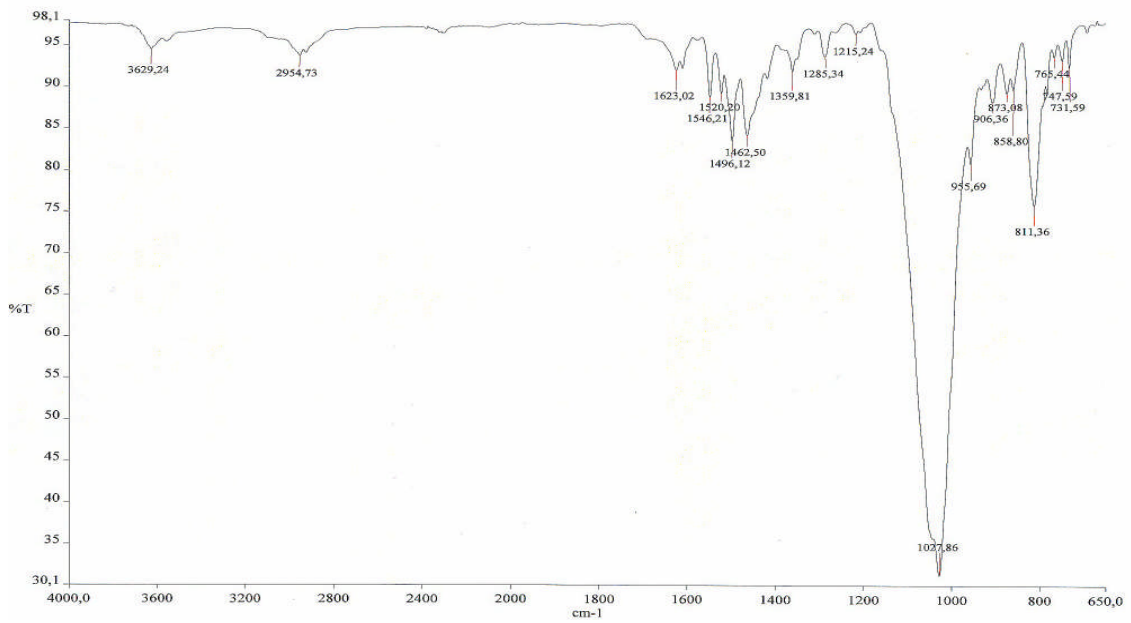
Şekil 4.40. 32 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.41. 32 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

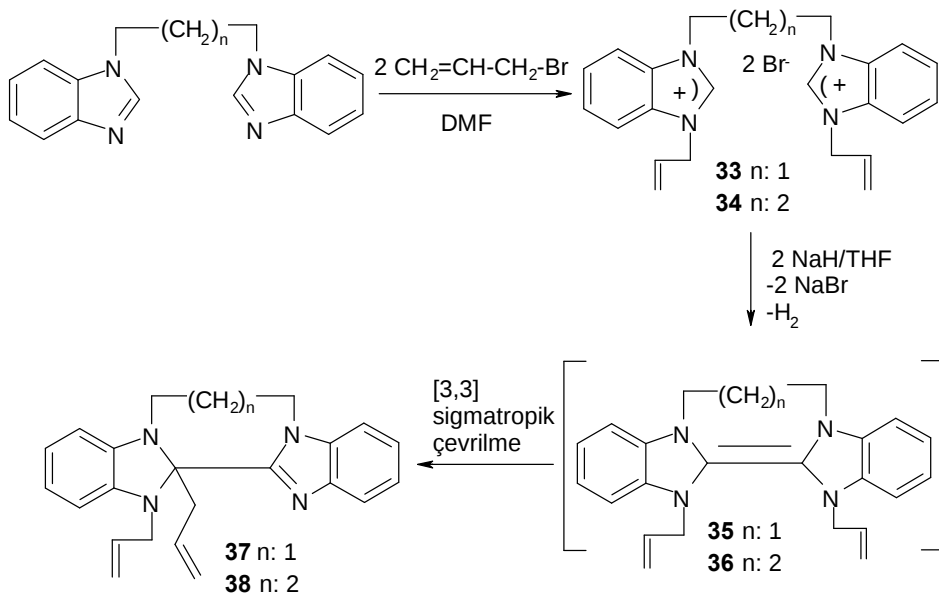


Şekil 4.42. 32 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



Şekil 4.43. 32 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.6. 1,3-Bis(3-allylbenzimidazolyum-1-il)propan Dibromür ve 1,4-Bis(3-allylbenzimidazolyum-1-il)bütan Dibromür Tuzlarından Sentezlenen Sigmatropik Çevrilme Ürünleri



Şema 4.7. Allil Süstitüentli Tuzlardan Oluşan [3,3] Sigmatropik Çevrilme Ürünleri

Şema 4.7' deki tepkimelere göre **33** ve **34** tuzlarından sentezlenen **35** ve **36** olefinleri 3 konumundaki azota bağlı allil gruplarının diğer benzimidazolün 2 konumundaki karbona göçmesi sonucunda **37** ve **38** bileşikler oluşmaktadır. Bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.11' de **33**, **34**, **37** ve **38** numaralı bileşiklerin ^1H -NMR spektrum değerleri verilmektedir. **33** ve **34** tuzlarının spektrumları **37** ve **38** bileşiklerinin spektrumları ile karşılaştırıldığında tuzların spektrumlarında allil gruplarına ait pikler tek noktada görülürken **37** ve **38** ürünlerinde allil gruplarına ait pikler farklı iki yerde görülmektedir. Allil sübstituentlerinde tek protonluk $-\text{CH}=\text{}$ grubuna ait multiplet pikler **33** bileşiğinde δ : 5.79-5.80, **34** bileşiğinde δ : 6.08-6.15, **37** bileşiğinde δ : 5.39-5.52 ve 5.91-6.04, **38** bileşiğinde δ : 5.40-5.53 ve 5.78-5.92 ppm aralıklarında da görülmektedirler. Bu sonuçlar allil sübstitüenti içeren bisimidazol tuzundan sentezlenen sigmatropik çevrilme ürününün $-\text{CH}=\text{}$ grubuna ait pik değerleri 5.85-5.92 ve 5.98-6.05 ppm aralıklarında görülmektedir ve sentezlenen bileşiklerin pik değerleri literatüre uygundur [58]. **33**, **37**, **34** ve **38** bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.44, 4.46, 4.50 ve 4.52' de verildi.

Çizelge 4.11. **33**, **34**, **37** ve **38** Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

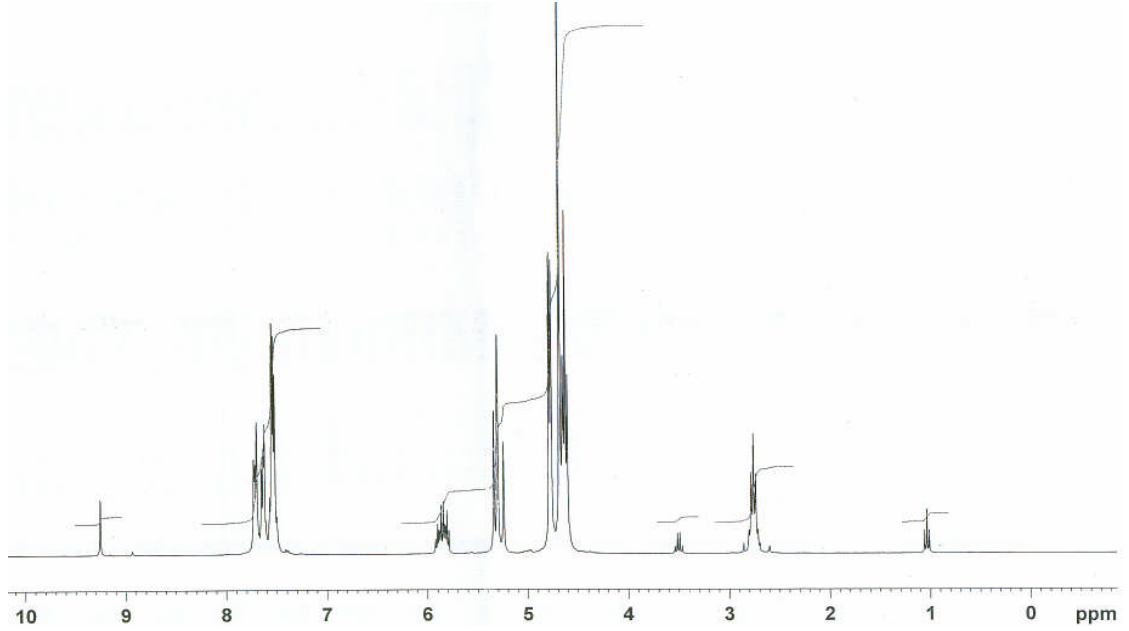
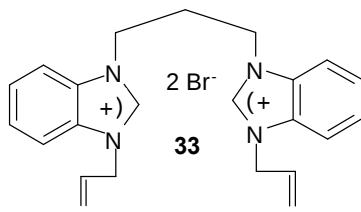
Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
33	D ₂ O	δ : 2.76 (<i>p</i> , CH ₂ köprü, 2H), 4.63 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 4.78 (<i>d</i> , CH ₂ -N, 4H), 5.25-5.34 (<i>m</i> , CH ₂ =, 4H), 5.79-5.90 (<i>m</i> , -CH=, 2H), 7.50-7.73 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 9.25 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
34	DMSO-d ₆	δ : 2.28 (<i>s</i> , CH ₂ köprü, 4H), 4.65 (<i>t</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 5.23 (<i>d</i> , CH ₂ -N, 4H; <i>J</i> = 6 Hz), 5.38-5.48 (<i>m</i> , CH ₂ =, 4H), 6.08-6.15 (<i>m</i> , -CH=, 2H), 7.84-8.49 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 10.06 (<i>s</i> , 2-CH, 2H)
37	CDCl ₃	δ : 1.79-1.89 (<i>m</i> , CH ₂ köprü, H), 2.45-2.50 (<i>m</i> , CH ₂ köprü, H), 3.01-3.13 (<i>m</i> , CH ₂ , 2H), 3.44 (<i>dd</i> , CH ₂ , H; <i>J</i> = 8.1 Hz), 3.80-3.97 (<i>m</i> , CH ₂ -N köprü, 4H), 4.18 (<i>dd</i> , CH ₂ , H), 4.88 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.00 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 12.6 Hz), 5.11 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.25 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 12.6 Hz), 5.39-5.52 (<i>m</i> , -CH=, H), 5.91-6.04 (<i>m</i> , -CH=, H), 6.22-7.87 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)
38	CDCl ₃	δ : 1.18-1.30 ve 1.73-1.96 (<i>m</i> , CH ₂ köprü, 4H), 3.12 (<i>dd</i> , CH ₂ , H; <i>J</i> = 8.7 Hz), 3.29-3.37 (<i>m</i> , CH ₂ , H), 3.63-4.00 (<i>m</i> , CH ₂ -N, 4H), 4.23-4.34 (<i>m</i> , CH ₂ , H), 4.55-4.65 (<i>m</i> , CH ₂ , H), 4.87 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 7.2 Hz), 5.02 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 15 Hz), 5.07 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 7.2 Hz), 5.23 (<i>dd</i> , CH ₂ =, H; <i>J</i> = 15 Hz), 5.40-5.53 (<i>m</i> , -CH=, H), 5.78-5.92 (<i>m</i> , -CH=, H), 6.22-7.87 (<i>m</i> , Ar-H, 8H)

Sentezlenen **33**, **34**, **37** ve **38** bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelenerek kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.12’ de verildi. Bu çizelgeye bakıldığında **37** ve **38** bileşiklerinde bütün karbonların çevresel olarak birbirinden farklı oldukları görülmektedir. Çünkü bileşikler allil gruplarının göçünden sonra simetrik yapılarını kaybetmektedirler. **37** bileşiğinde 23 tane, **38** bileşiğinde ise 24 tane farklı karbona karşılık pikler görülmektedir. Literatürde de benzer bileşiğin tüm karbonlarının farklı yerde pik verdiği görülmektedir [58]. **37** ve **38** numaralı bileşiklerde C-2 karbonlarına ait pikler farklı iki yerde görülmektedir. Allil gruplarının bağlı olduğu karbonların pikleri sırasıyla 142.1 ve 142.2 ppm de görülmektedir ve diğer C-2 karbonlarına göre daha yüksek alanda görülmektedirler. Bu durum diğer C-2 karbonlarının sp^2 hibritleşmesi yapmasıyla açıklanabilir. **33**, **37**, **34** ve **38** bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.45, 4.47, 4.51 ve 4.53’ de verildi.

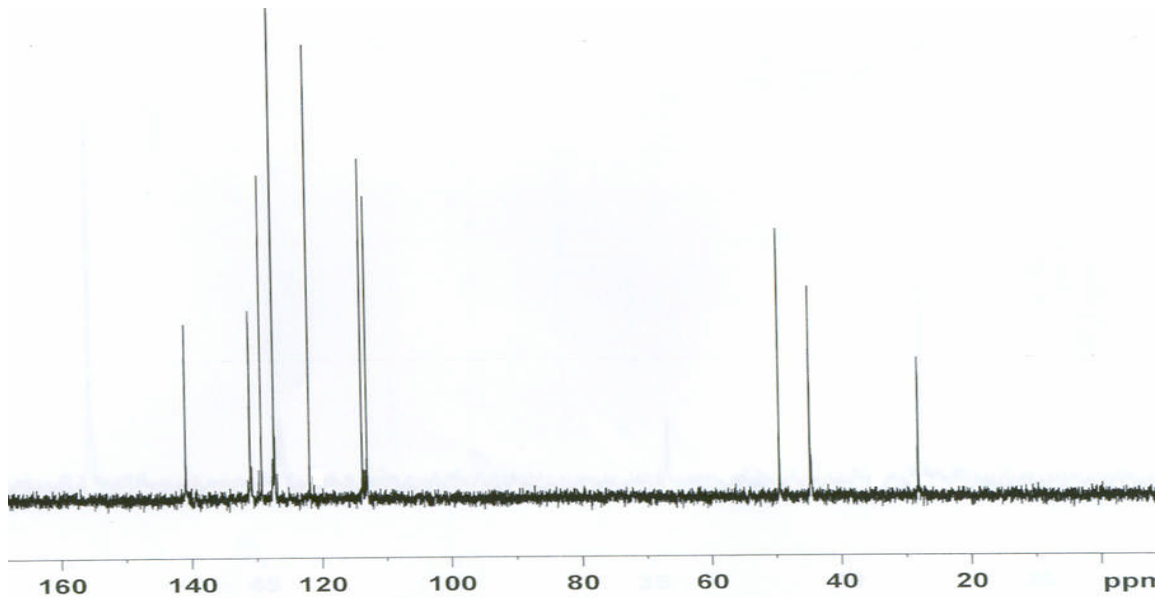
Çizelge 4.12. **33**, **34**, **37** ve **38** Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
33	δ : 28.1 (CH_2 köprü), 44.7 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 49.4 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 113.0 ($\text{CH}_2=$), 121.8 ($-\text{CH}=$); 127.4, 129.2, 130.9 (Ar-C)	140.8
34	δ : 25.9 (CH_2 köprü), 46.6 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 49.4 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 114.4 ($\text{CH}_2=$), 121.0 ($-\text{CH}=$); 127.1, 131.3, 131.6 (Ar-C)	142.9
37	δ : 23.9 (CH_2 köprü), 39.7 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 39.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 42.6 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 45.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 87.2 ($\text{CH}_2=$), 103.4 ($\text{CH}_2=$), 105.5 ($-\text{CH}=$), 109.1 ($-\text{CH}=$); 116.4, 117.3, 118.8, 119.2, 120.4, 122.1, 123.3, 132.5, 133.7, 135.1, 138.3, 140.7 (Ar-C)	142.1, 152.1
38	δ : 21.6 (CH_2 köprü), 27.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 39.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 41.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$ köprü), 42.7 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 44.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 86.2 ($\text{CH}_2=$), 102.2 ($\text{CH}_2=$), 103.0 ($-\text{CH}=$), 109.5 ($-\text{CH}=$); 116.0, 117.4, 117.5, 119.2, 120.2, 122.3, 123.1, 132.3, 134.0, 135.6, 138.3, 139.6 (Ar-C)	142.2, 152.7

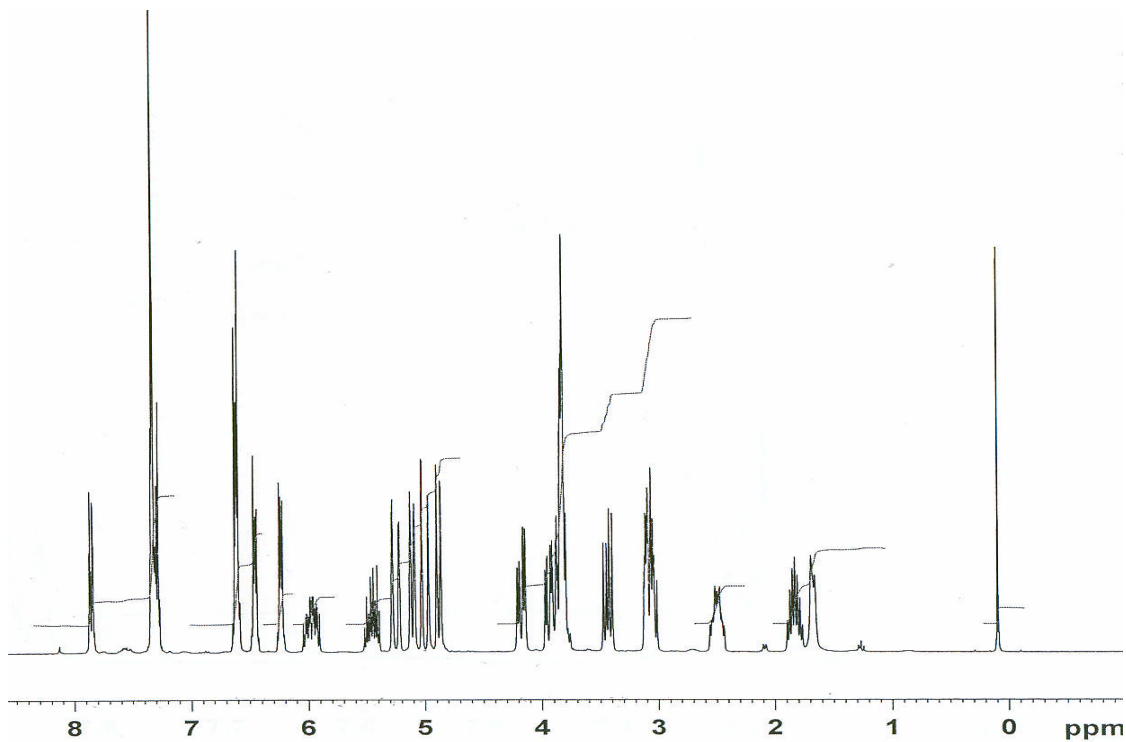
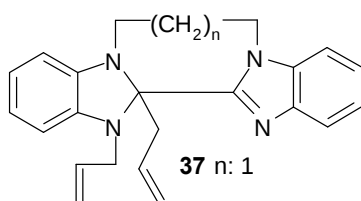
37 ve **38** bileşiklerine ait IR spektrumlarında $\nu(\text{C=N})$: 1596.35, 1597.30 cm^{-1} olduğu görülmektedir. Şekil 4.48 ve 4.54’ de **37** ve **38** bileşiklerine ait IR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.49’ da ise ortorombik olarak kristallenen **37** bileşiğine ait X-ışını kırınım yapısı ve kristal verileri görülmektedir [91].



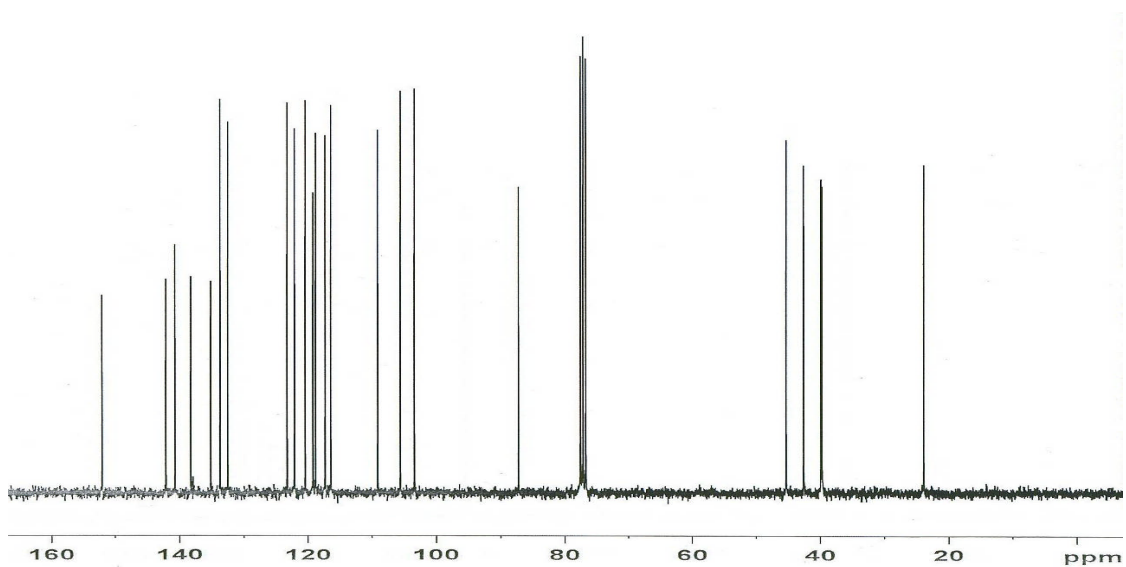
Şekil 4.44. 33 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



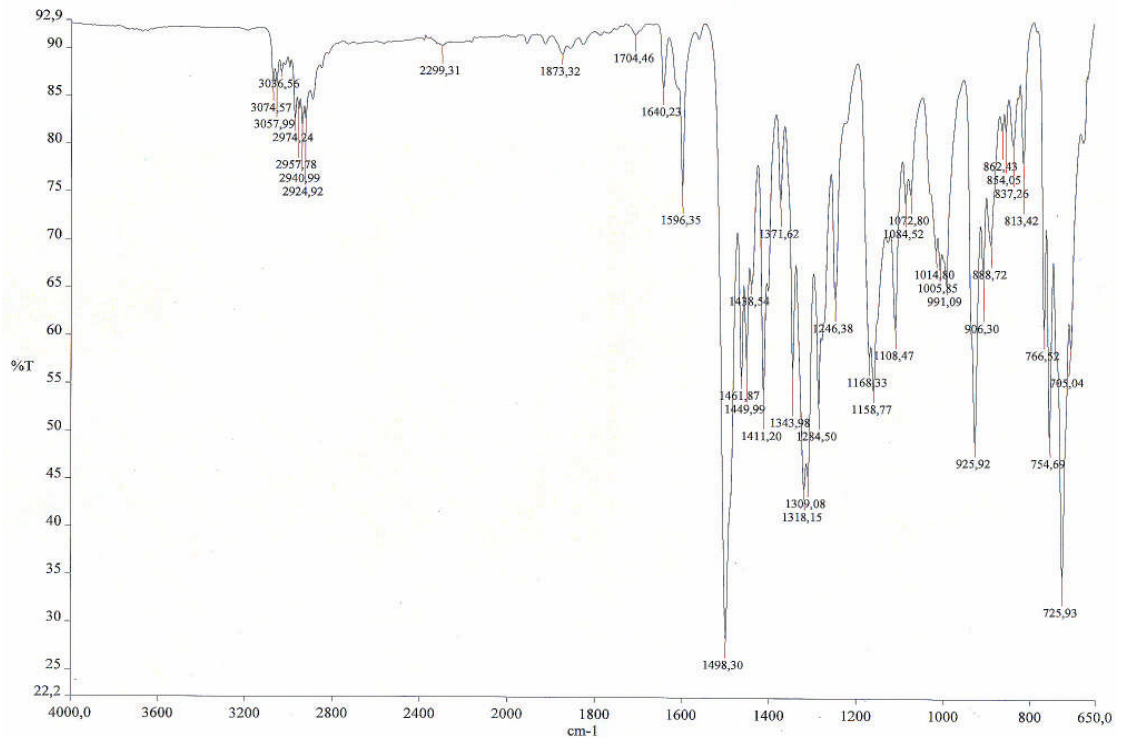
Şekil 4.45. 33 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



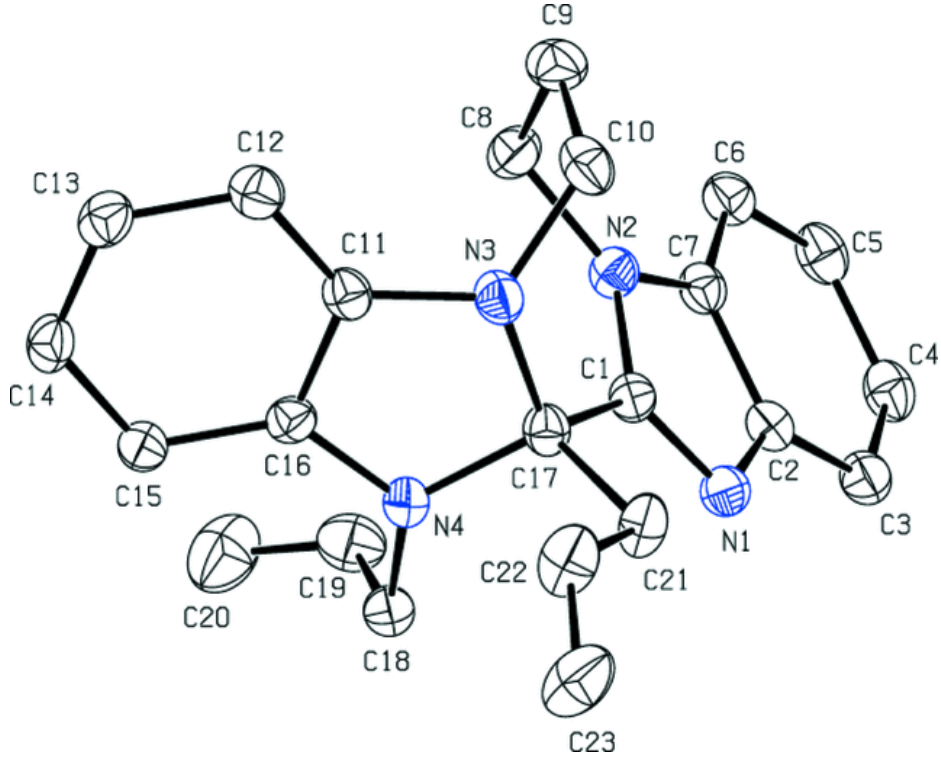
Şekil 4.46. 37 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.47. 37 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



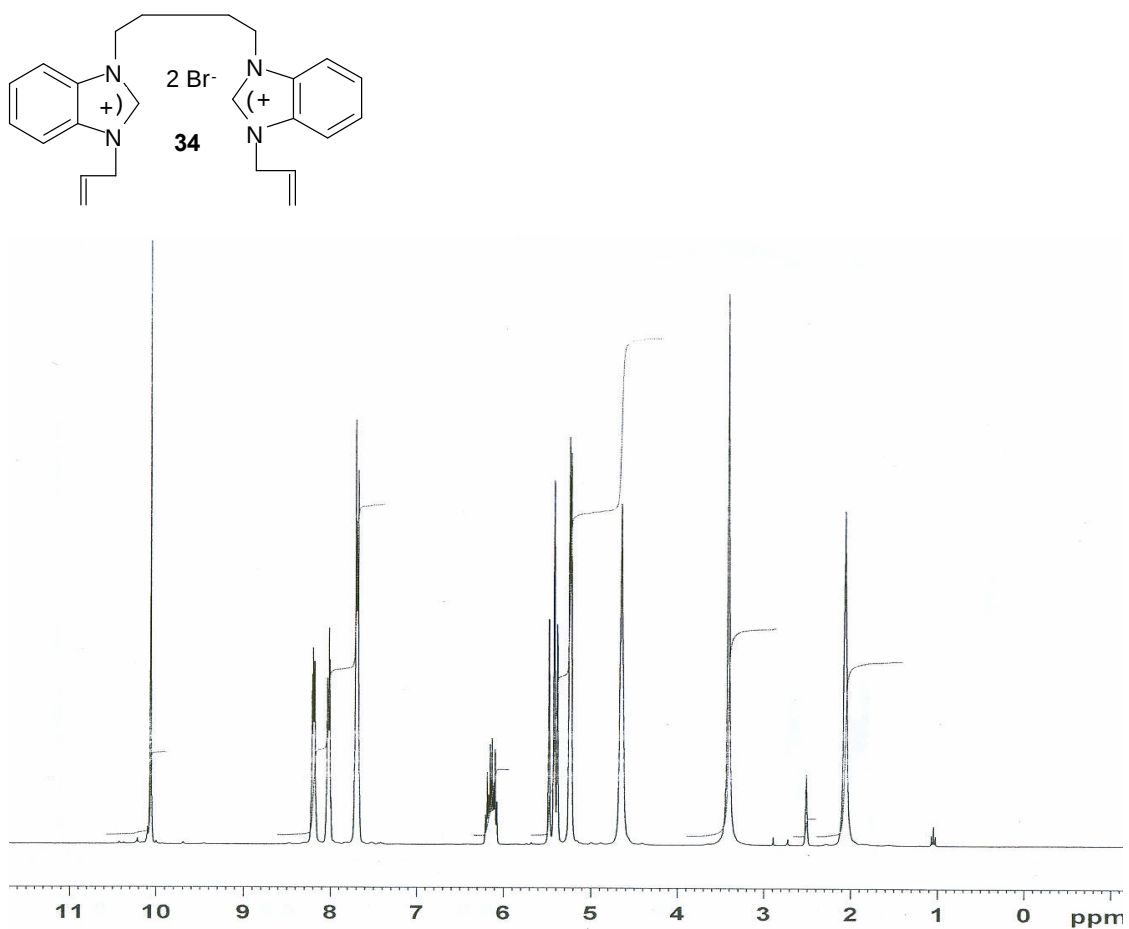
Şekil 4.48. 37 Bileşiğine ait IR Spektrumu



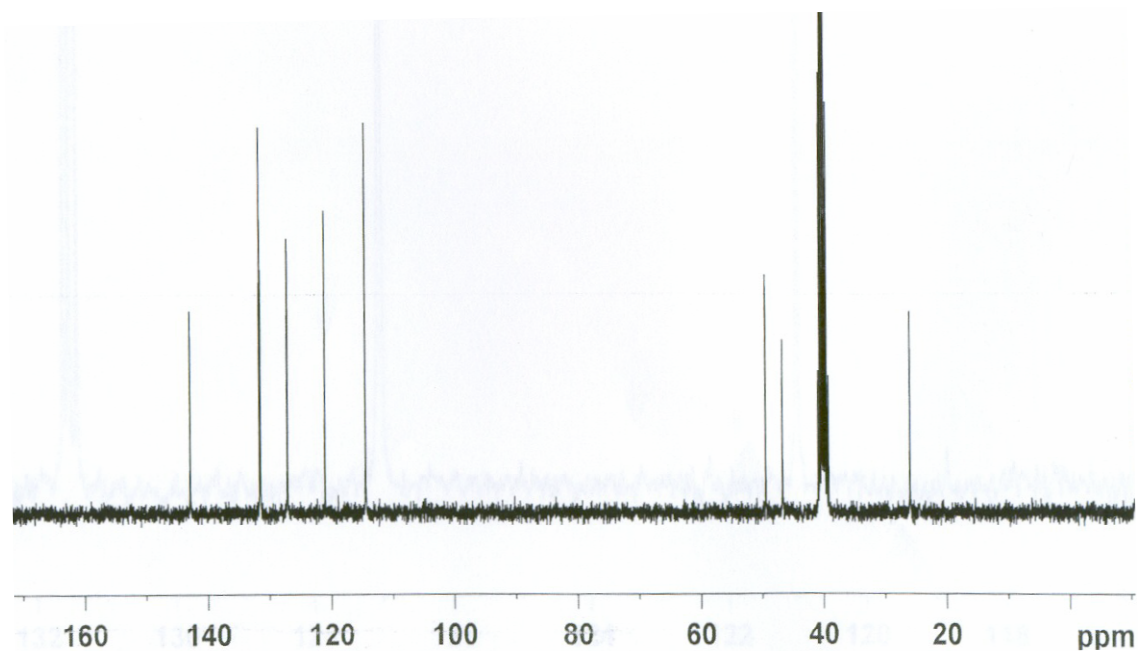
Kristal verileri

- $C_{23}H_{24}N_4$
- $M_r = 356.46$
- Ortorombik, $P c a 2_1$
- $a = 25.1810 (13) \text{ \AA}$
- $b = 8.304 (5) \text{ \AA}$
- $c = 8.878 (8) \text{ \AA}$
- $V = 1856 (2) \text{ \AA}^3$
- $Z = 4$
- $D_x = 1.276 \text{ Mg m}^{-3}$
- Mo K_{α} radyasyon
- $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$
- $T = 150 (2) \text{ K}$
- Düzensiz, renksiz
- $0.44 \times 0.43 \times 0.39 \text{ mm}$

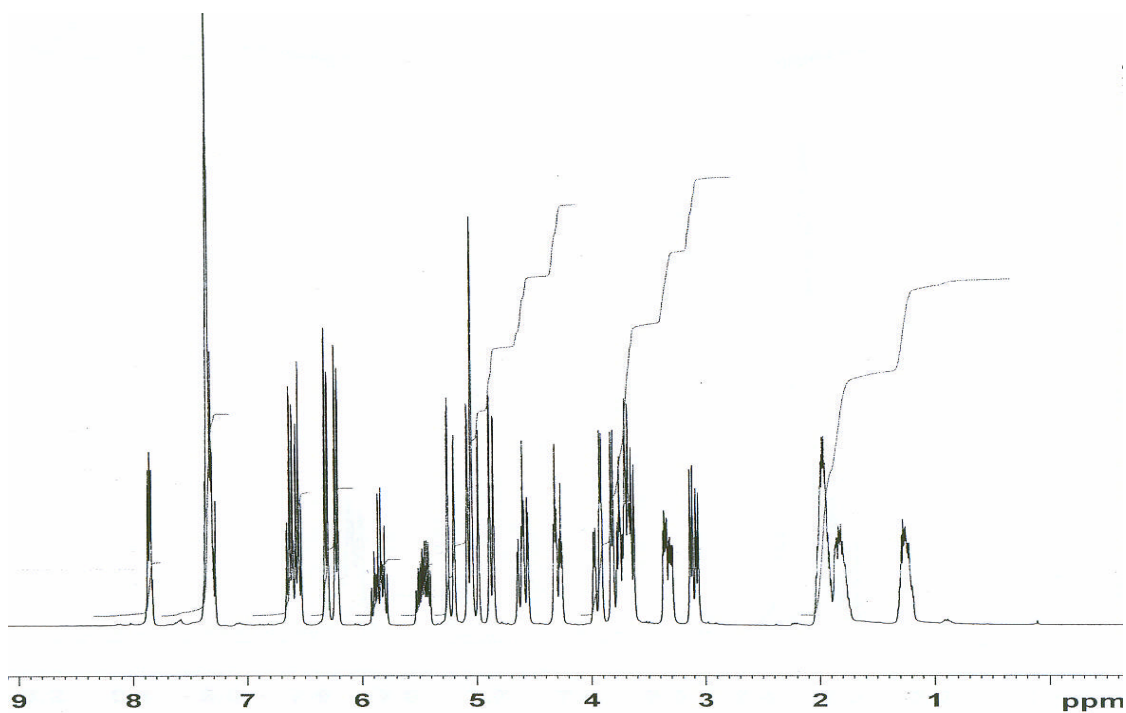
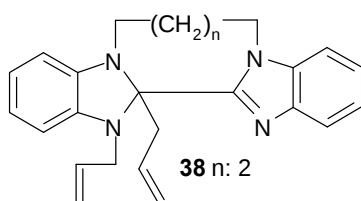
Şekil 4.49. 37 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı ve Kristal Verileri



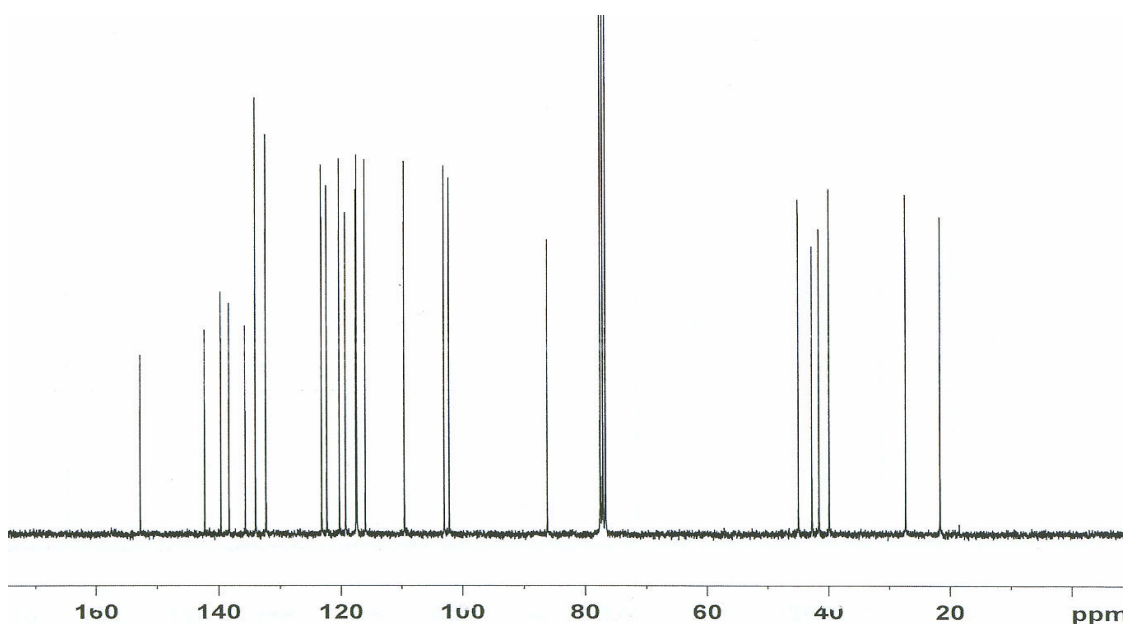
Şekil 4.50. **34** Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



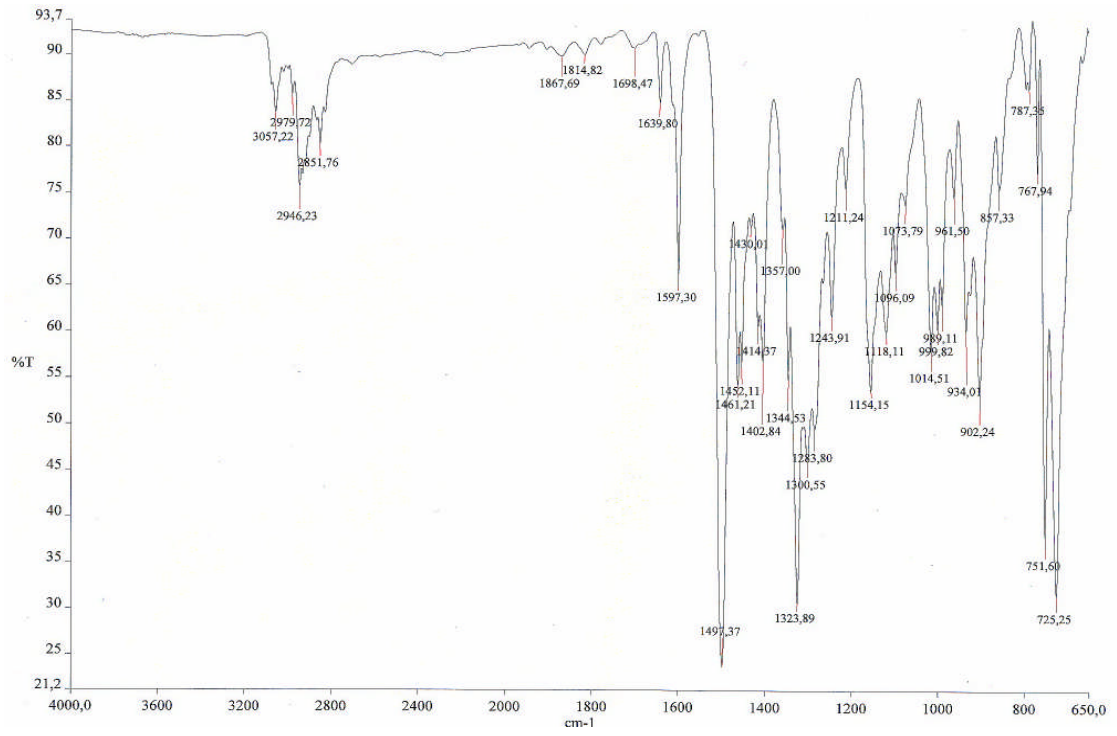
Şekil 4.51. **34** Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.52. 38 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu

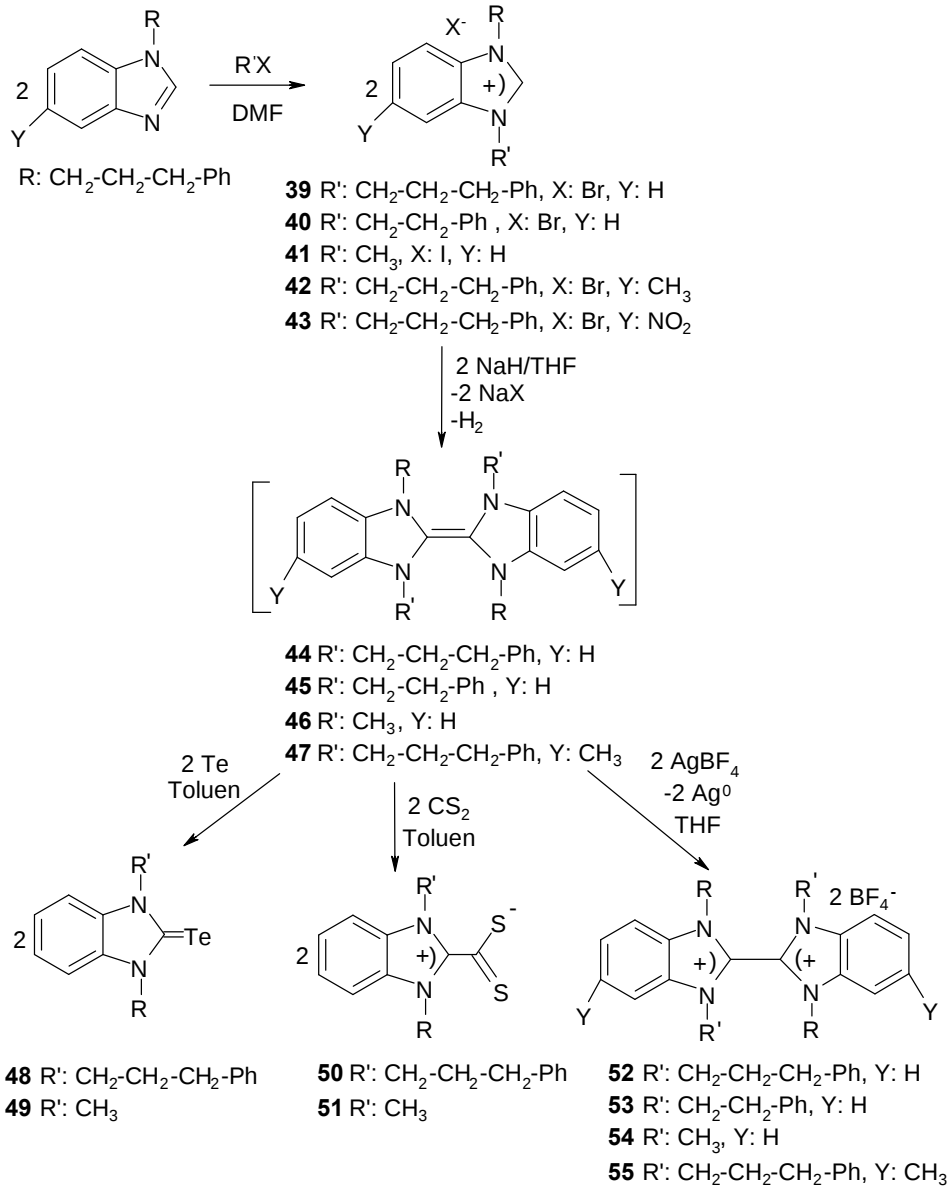


Şekil 4.53. 38 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.54. 38 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.7. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.8. 1 Konumunda 3-Fenilpropil Sübstitüenti İçeren Benzimidazol Tuzlarından Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.8' deki tepkimelere göre **39-43** tuzlarından sentezlenen **44-47** olefinlerinin Te, CS₂ ve AgBF₄ reaktifleriyle oluşturduğu bileşiklerin (**48-55**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.13' de **39-43** ve **48-55** arası bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde bütün bileşiklerdeki 3-fenilpropil sübstitüentlerine ait 3 metil grubundan ilk olarak 2. metilen grubu pentet, diğer iki metilen grubundan aromatik halkaya bağlı olan daha yüksek alanda ve 1

konumundaki azota bağı olan metilen grupları ise daha düşük alanda triplet pikler vermektedirler. **39-43** numaralı bileşiklerin pik değerleri karşılaştırıldığında **43** bileşiğine ait 2 konumundaki asidik protonun daha çok düşük alana kaydığı gözlenmektedir. Bu durum bileşikte 5 konumundaki elektron çekici NO₂ grubuyla ilgilidir. **41, 48, 51, 52** ve **55** bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.55, 4.57, 4.61, 4.64 ve 4.68’ de verildi.

Çizelge 4.13. 39-43 ve 48-55 Numaralı Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
39	DMSO-d ₆	δ: 2.26 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.72 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.55 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.14-8.13 (<i>m</i> , Ar-H, 14H), 9.99 (<i>s</i> , 2-CH, H)
40	DMSO-d ₆	δ: 2.19 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.62 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 3.28 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 4.54 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 4.80 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.23-8.12 (<i>m</i> , Ar-H, 14H), 9.95 (<i>s</i> , 2-CH, H)
41	CDCl ₃	δ: 2.39 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.79 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 4.14 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 3H), 4.58 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.04-7.71 (<i>m</i> , Ar-H, 9H), 10.62 (<i>s</i> , 2-CH, H)
42	DMSO-d ₆	δ: 2.49 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.77 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 3H), 2.96 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.77 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.38-8.25 (<i>m</i> , Ar-H, 13H), 10.23 (<i>s</i> , 2-CH, H)
43	DMSO-d ₆	δ: 2.44 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.83 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 4.69 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.15-8.43 (<i>m</i> , Ar-H, 13H), 11.51 (<i>s</i> , 2-CH, H)
48	CDCl ₃	δ: 2.25 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.83 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.53 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.14-7.38 (<i>m</i> , Ar-H, 14H)
49	CDCl ₃	δ: 2.25 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.83 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 4.01 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 3H), 4.54 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.17-7.41 (<i>m</i> , Ar-H, 9H)
50	CDCl ₃	δ: 2.36 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.76 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.36 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.20-7.51 (<i>m</i> , Ar-H, 14H)
51	CDCl ₃	δ: 2.36 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.75 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 3.93 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 3H), 4.37 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.19-7.57 (<i>m</i> , Ar-H, 9H)
52	DMSO-d ₆	δ: 2.15 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.68 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.60 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.10-8.40 (<i>m</i> , Ar-H, 14H)
53	CDCl ₃	δ: 2.23 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.62 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 3.26 (<i>t</i> , CH ₂ -Ar, 2H), 4.41 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 4.70 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.16-7.59 (<i>m</i> , Ar-H, 14H)
54	CDCl ₃	δ: 2.37 (<i>p</i> , CH ₂ , 2H), 2.78 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 2H), 4.08 (<i>s</i> , CH ₃ -N, 3H), 4.49 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.13-7.67 (<i>m</i> , Ar-H, 9H)
55	CDCl ₃	δ: 2.36 (<i>p</i> , CH ₂ , 4H), 2.55 (<i>s</i> , CH ₃ -Ar, 3H), 2.80 (<i>t</i> , CH ₂ -Ph, 4H), 4.43 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 4H), 7.15-7.47 (<i>m</i> , Ar-H, 13H)

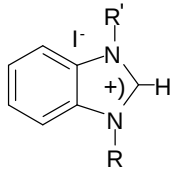
Sentezlenen **39-43, 48-55** numaralı bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları incelenerek karbon türlerine göre piklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.14’ de verildi. Bu

çizelgeye bakıldığında bileşiklerdeki 3-fenilpropil sübstitüentine ait 3 metilen grubu 3 farklı noktada karbon piki vermektedirler. Te içeren **48** ve **49** bileşiklerinin C=Te gruplarına ait karbonlar literatüre uygun olarak sırasıyla 144.2 ve 145.0 ppm olmak üzere birbirine ve literatüre yakın değerlerde pik vermektedirler [44]. **50** ve **51** bileşiklerinin S-C=S grupları literatüre uygun olarak 224.0 ve 223.9 ppm de yakın değerlerde pik vermektedir [42]. AgBF₄ tuzu ile sentezlenen **57**, **58**, **59** ve **60** bileşiklerinin 2 konumundaki karbon pikleri sırasıyla 140.8, 141.6, 142.2, 141.0 ppm de görülmektedir. Bu değerler sentezlenen diğer BF₄ tuzlarının değerleriyle uyumludur. **41**, **48**, **51**, **52** ve **55** bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.56, 4.58, 4.62, 4.65 ve 4.69' da verildi.

Çizelge 4.14. 39-43, 48-55 Numaralı Bileşiklerin ¹³C-NMR Spektrum Değerleri

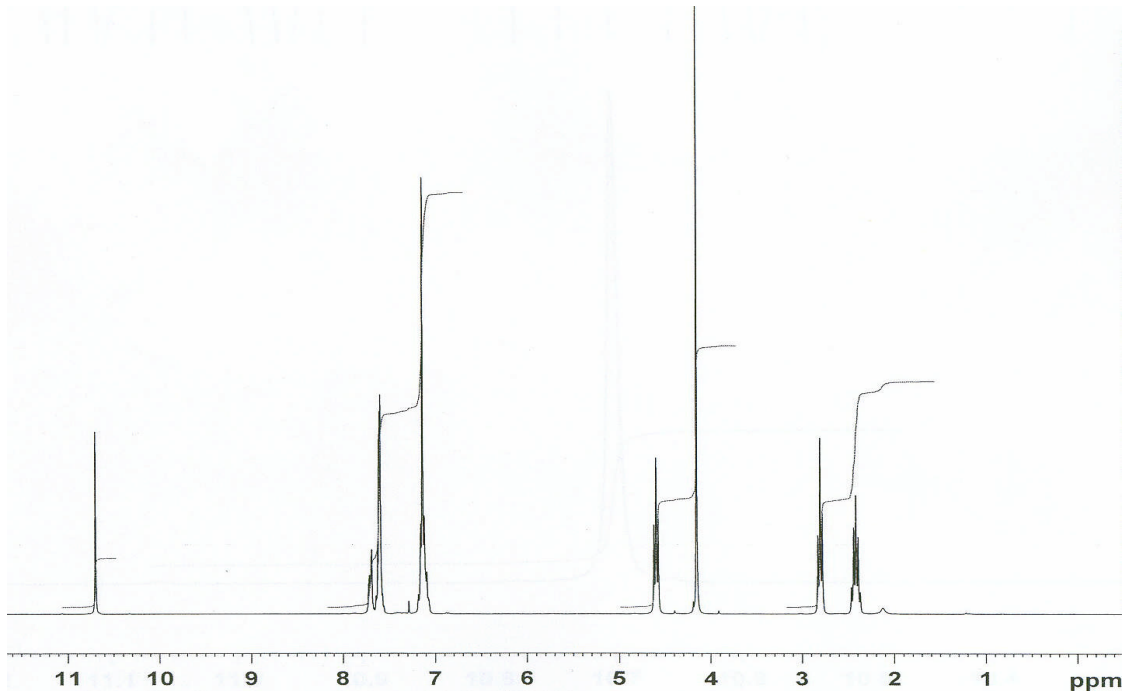
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
39	δ: 30.5 (CH ₂), 32.4 (CH ₂ -Ph), 47.0 (CH ₂ -N); 114.2, 126.5, 126.9, 128.7, 131.6, 141.4 (Ar-C)	142.7
40	δ: 30.6 (CH ₂), 32.2 (CH ₂ -Ph), 34.9 (CH ₂ -Ph), 46.9 (CH ₂ -N), 48.2 (CH ₂ -N); 114.2, 126.5, 127.0, 127.3, 128.7, 128.8, 129.0, 129.3, 131.4, 137.4, 141.0 (Ar-C)	142.7
41	δ: 30.1 (CH ₂), 32.5 (CH ₂ -Ph), 34.2 (CH ₃ -N), 47.1 (CH ₂ -N); 113.1, 126.3, 127.3, 128.4, 130.9, 131.9, 139.6 (Ar-C)	141.9
42	δ: 21.7 (CH ₂), 30.5 (CH ₃ -Ar), 32.4 (CH ₂ -Ph), 46.8 (CH ₂ -N); 113.6, 126.5, 128.4, 128.7, 129.8, 131.8, 137.2, 141.4 (Ar-C)	142.2
43	δ: 30.5 (CH ₂), 32.3 (CH ₂ -Ph), 47.6 (CH ₂ -N); 111.4, 115.5, 122.0, 126.5, 128.8, 131.5, 135.3, 141.1, 146.1 (Ar-C)	147.0
48	δ: 29.7 (CH ₂), 33.0 (CH ₂ -Ph), 49.3 (CH ₂ -N); 110.3, 123.6, 126.2, 128.4, 134.0, 140.8 (Ar-C)	144.2 (C=Te)
49	δ: 29.7 (CH ₂), 33.0 (CH ₂ -Ph), 36.9 (CH ₃ -N), 49.3 (CH ₂ -N); 110.3, 123.8, 126.2, 128.4, 133.8, 134.7, 140.7 (Ar-C)	145.0 (C=Te)
50	δ: 30.3 (CH ₂), 32.9 (CH ₂ -Ph), 45.2 (CH ₂ -N); 112.4, 126.1, 126.5, 128.4, 128.7, 130.0, 140.1 (Ar-C); 224.0 (S-C=S)	152.7
51	δ: 30.3 (CH ₂), 31.3 (CH ₂ -Ph), 32.9 (CH ₃ -N), 45.2 (CH ₂ -N); 112.2, 112.3, 126.3, 126.5, 127.3, 128.4, 128.7, 129.8, 130.7, 140.0 (Ar-C); 223.9 (S-C=S)	152.7
52	δ: 31.3 (CH ₂), 31.9 (CH ₂ -Ph), 47.6 (CH ₂ -N); 116.0, 126.6, 128.5, 128.9, 129.6, 133.7 (Ar-C)	140.8
53	δ: 30.2 (CH ₂), 32.3 (CH ₂ -Ph), 35.3 (CH ₂ -Ph), 46.9 (CH ₂ -N), 48.7 (CH ₂ -N); 113.0, 113.1, 126.4, 127.1, 127.2, 127.6, 128.3, 128.6, 128.7, 129.0, 131.02, 131.2, 136.0, 139.7 (Ar-C)	141.6
54	δ: 30.0 (CH ₂), 32.5 (CH-Ph), 33.4 (CH ₃ -N), 47.1 (CH ₂ -N); 112.9, 126.3, 127.1, 128.4, 131.1, 132.1, 139.8 (Ar-C)	142.2
55	δ: 21.8 (CH ₂), 30.1 (CH ₃ -Ar), 32.5 (CH ₂ -Ph), 47.0 (CH ₂ -N); 112.6, 126.4, 128.3, 128.4, 128.6, 128.8, 129.4, 131.5, 138.1, 139.8 (Ar-C)	141.0

48-55 numaralı bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde **48** ve **49** bileşikleri için $\nu(\text{C}=\text{Te})$: 1398.64 ve 1402.07, **50** ve **51** bileşikleri için $\nu(\text{C}=\text{S})$: 1480.35 ve 1471.55, **52-55** numaralı bileşiklere ait $\nu(\text{C}-\text{C})$: 1032.41, 1048.58, 1023.98, 1028.03 cm^{-1} de görülmüştür. AgBF_4 tuzu ile sentezlenen **52**, **53**, **54** ve **55** bileşiklerine ait kütle spektrumları incelendiğinde **52** bileşiğinin $[\text{M}^{+2}]$: 708.4 ve $[\text{M}^{+}/2]$: 354.3, **53** bileşiğinin $[\text{M}^{+2}]\text{BF}_4$: 767.4 ve $[\text{M}^{+}/2]$: 341.2, **54** bileşiğinin $[\text{M}^{+}/2]$: 251.1 ve **55** bileşiğinin $[\text{M}^{+2}]$: 736.3 ve $[\text{M}^{+}/2]$: 368.8 ve m/z de pik verdikleri gözlemlenmiştir. Şekil 5.60' da **48** bileşiğine ait X-ışını kırınım yapısı ve bazı bağ değerleri görülmektedir. X ışıını yapısının $\text{C}=\text{Te}$ bağ uzunluğunun 2.058 Å olduğu görülmüyor [92]. Bu değer çift ve tek bağ arasında bir değerdir. **48**, **51**, **52** ve **55** bileşiklerinin IR spektrumları Şekil 4.59, 4.63, 4.67 ve 4.71' de verilmiştir. **52** ve **55** bileşiklerine ait kütle spektrumları ise Şekil 4.66 ve 4.70' de verildi.

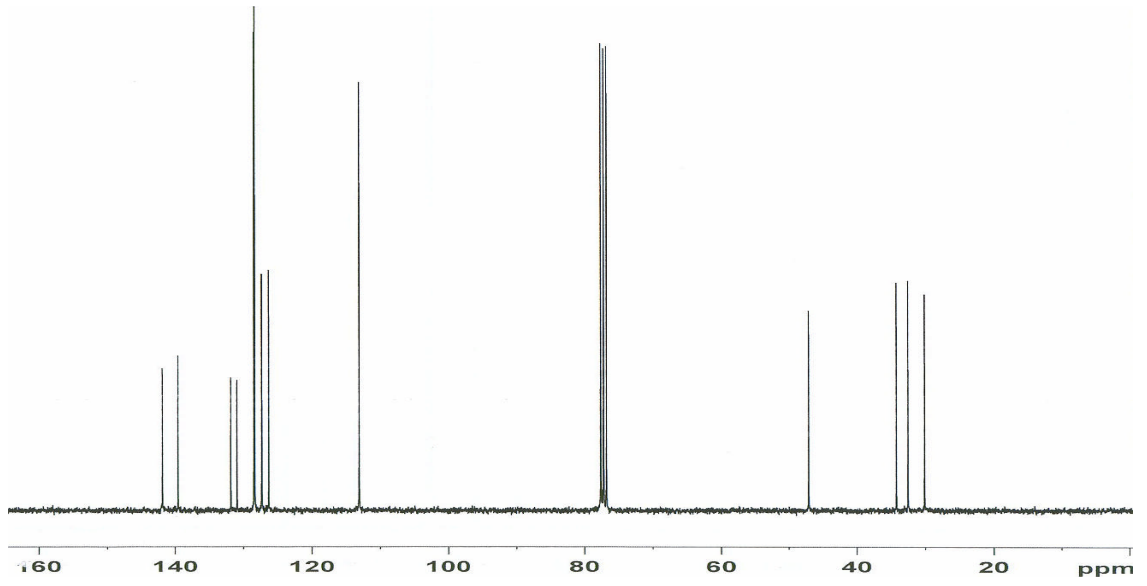


41 R': CH_3

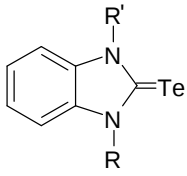
R: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$



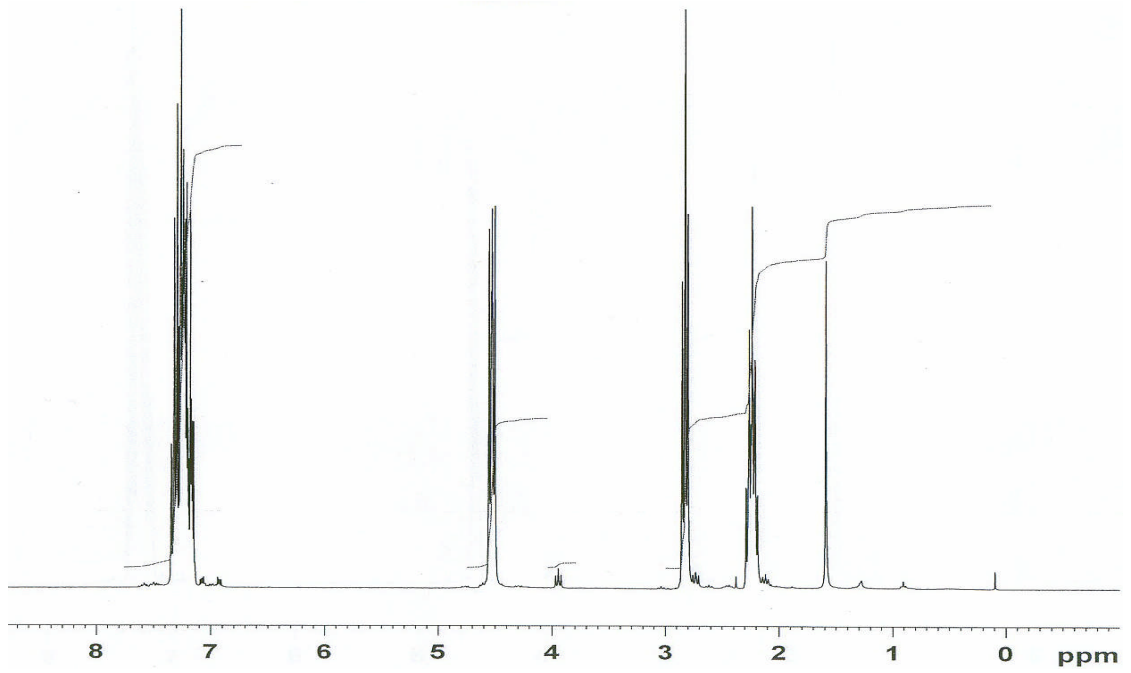
Şekil 4.55. **41** Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



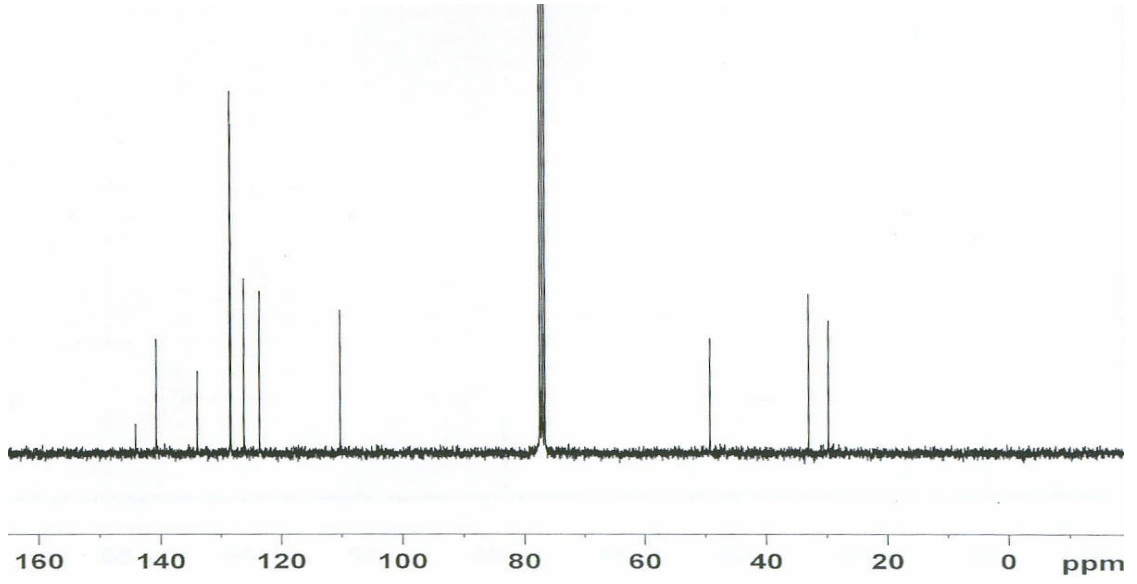
Şekil 4.56. 41 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



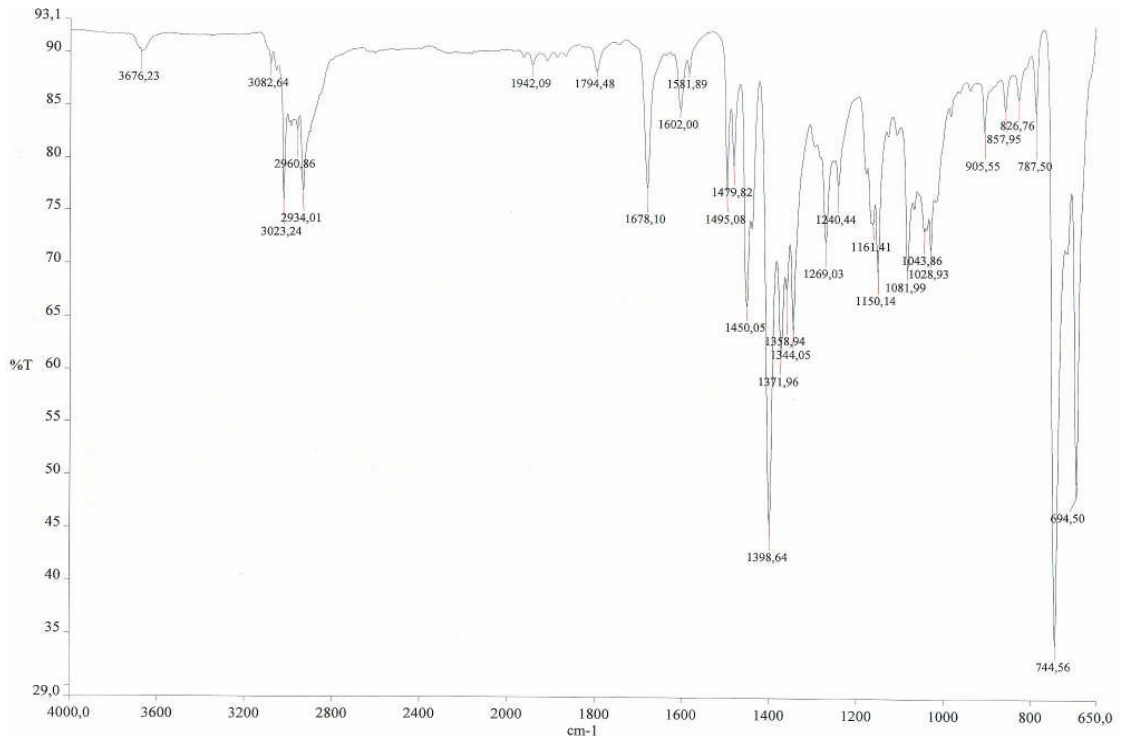
48 R': $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$
R: $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ph}$



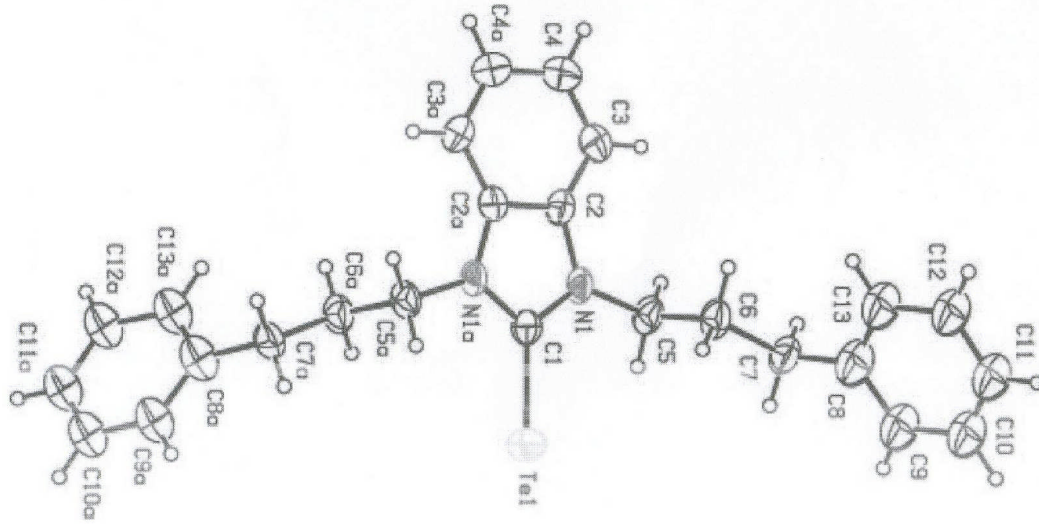
Şekil 4.57. 48 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.58. 48 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

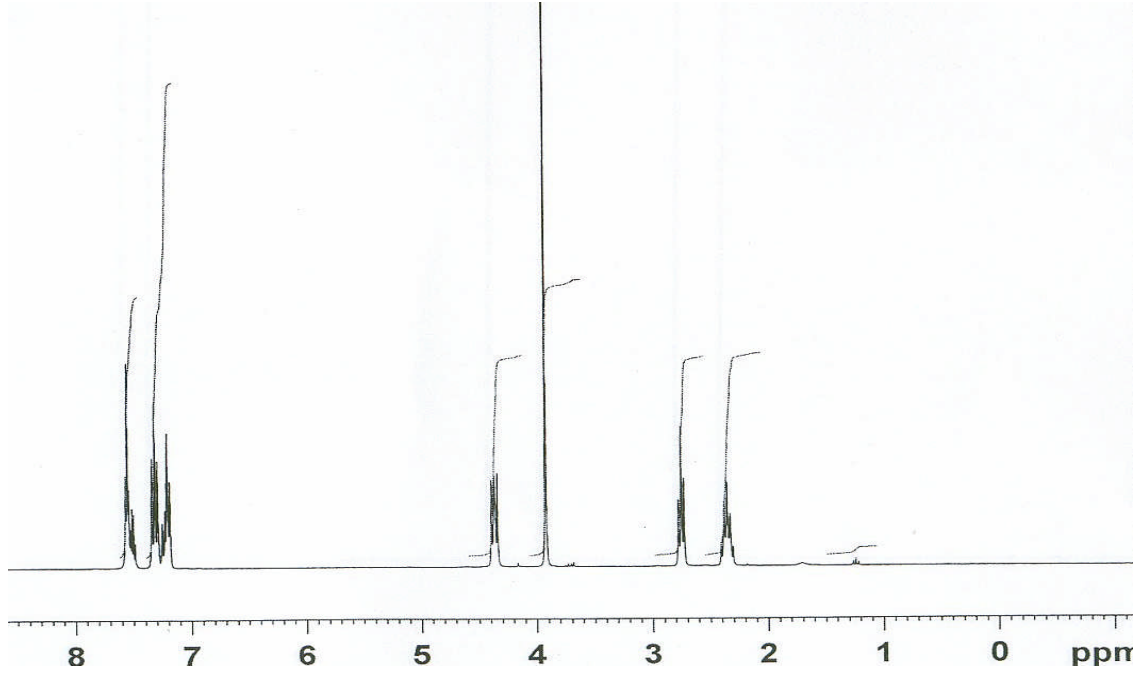
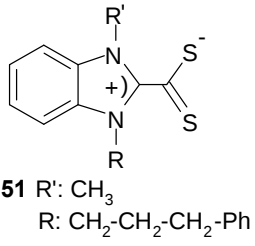


Şekil 4.59. 48 Bileşiğine ait IR Spektrumu

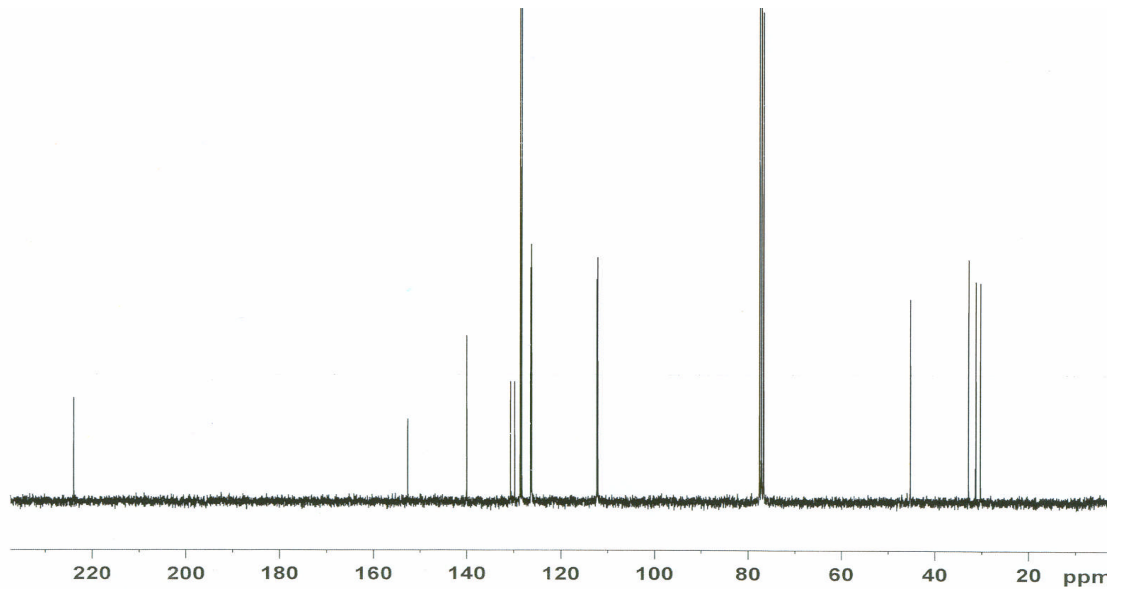


Te1—C1	2.058 (4)	C11—C12	1.339 (12)
N1—C1	1.353 (5)	C12—C13	1.417 (12)
N1—C2	1.392 (7)	C3—H3	0.9300
N1—C5	1.457 (6)	C4—H4	0.9300
C2—C3	1.382 (8)	C5—H5A	0.9700
C2—C2 ⁱ	1.378 (6)	C5—H5B	0.9700
C3—C4	1.362 (10)	C6—H6A	0.9700
C4—C4 ⁱ	1.444 (11)	C6—H6B	0.9700
C5—C6	1.508 (8)	C7—H7A	0.9700
C6—C7	1.527 (7)	C7—H7B	0.9700
C7—C8	1.492 (10)	C9—H9	0.9300
C8—C9	1.370 (12)	C10—H10	0.9300
C8—C13	1.336 (14)	C11—H11	0.9300
C9—C10	1.350 (12)	C12—H12	0.9300
C10—C11	1.337 (14)	C13—H13	0.9300

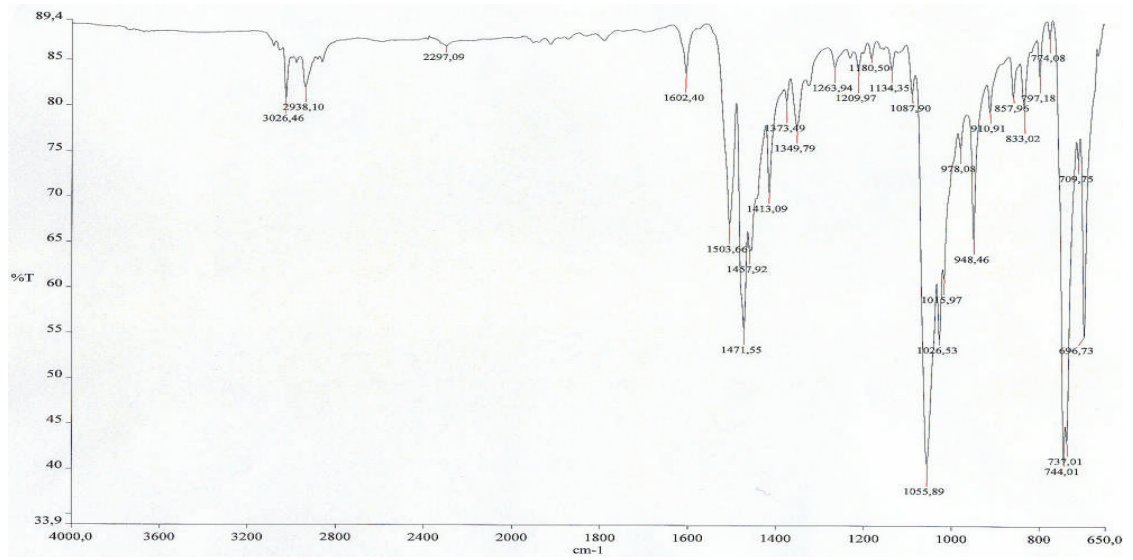
Şekil 4.60. 48 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı, Bazı Bağ Uzunlukları



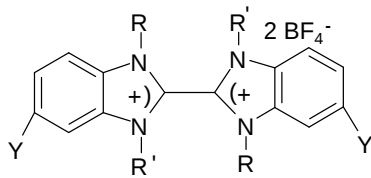
Şekil 4.61. 51 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



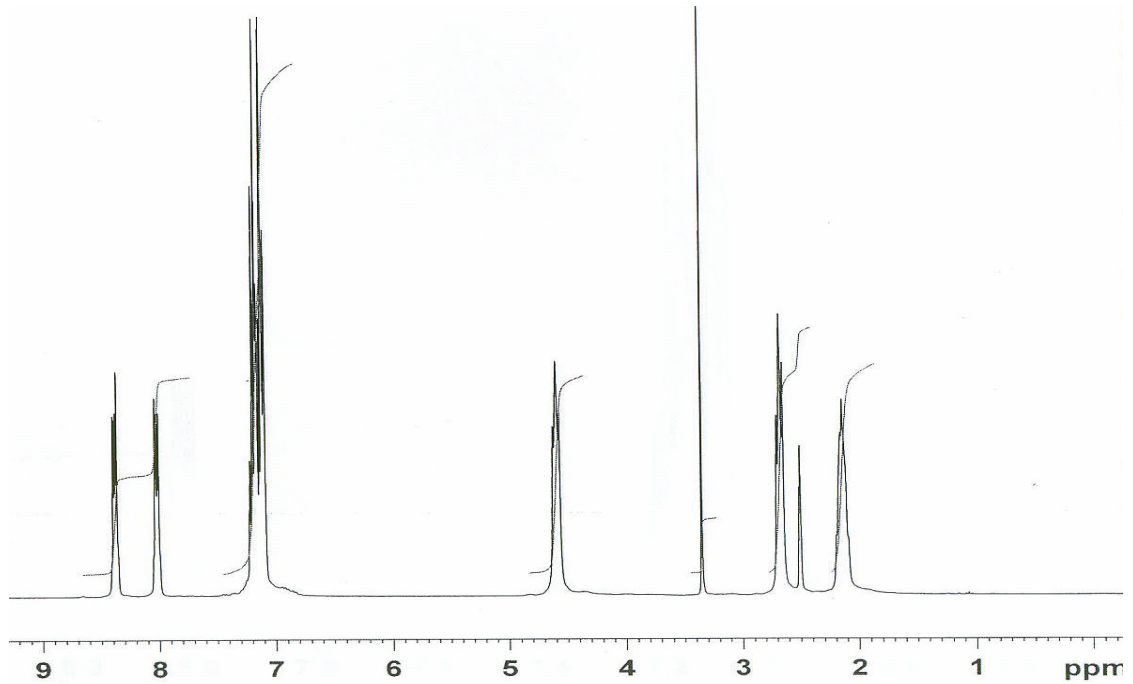
Şekil 4.62. 51 Bileşiğine ait ¹³C-NMR Spektrumu



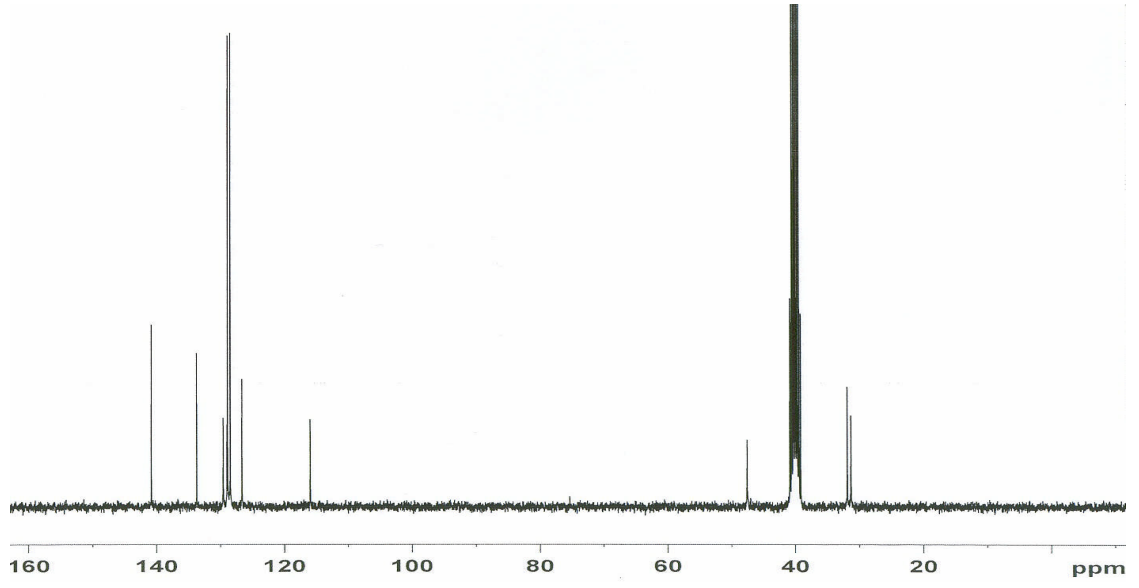
Şekil 4.63. 51 Bileşiğine ait IR Spektrumu



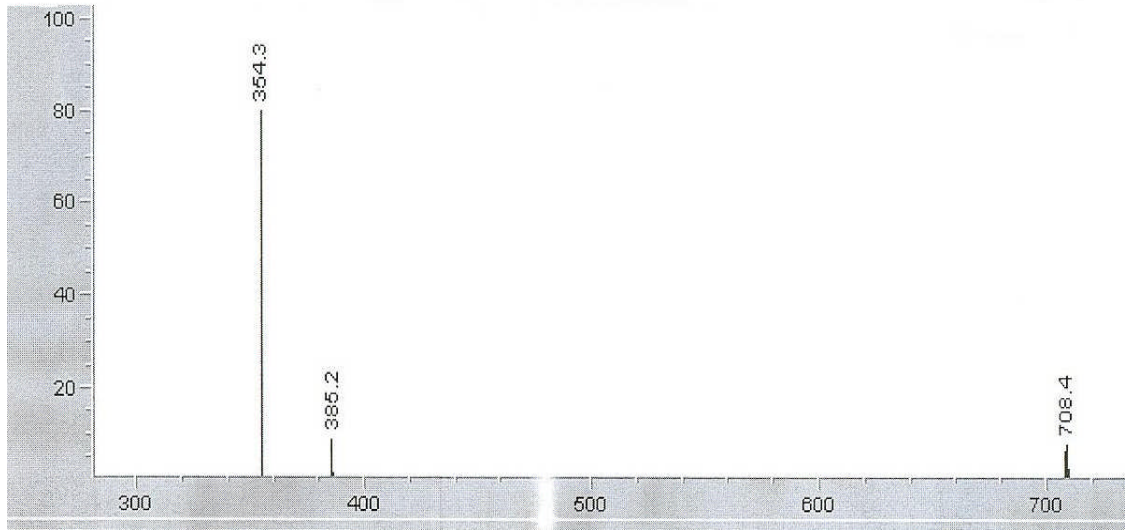
52 R': CH₂-CH₂-CH₂-Ph, Y: H
R: CH₂-CH₂-CH₂-Ph



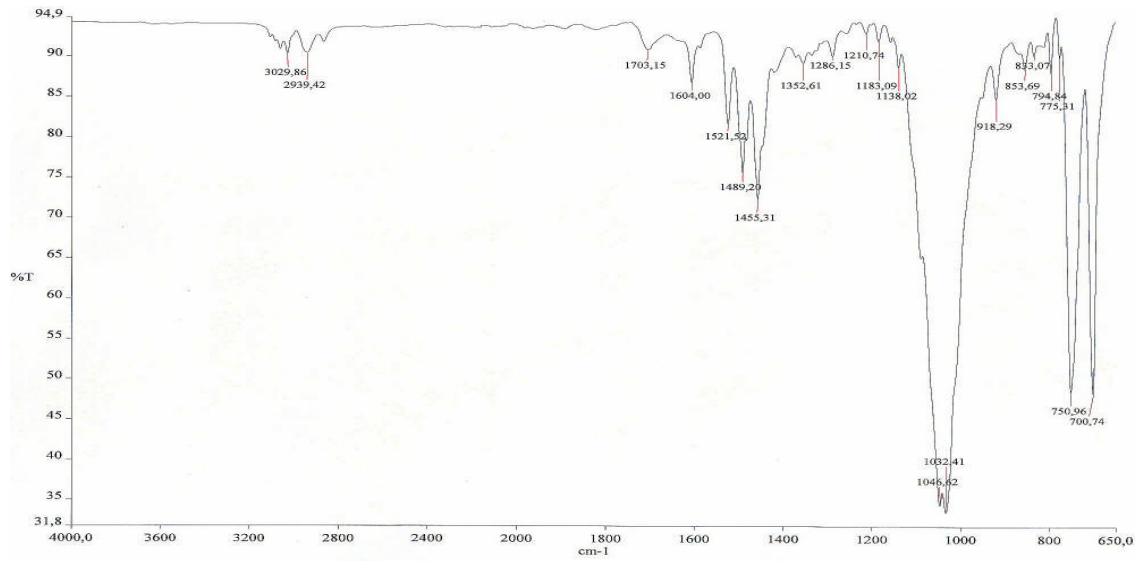
Şekil 4.64. 52 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



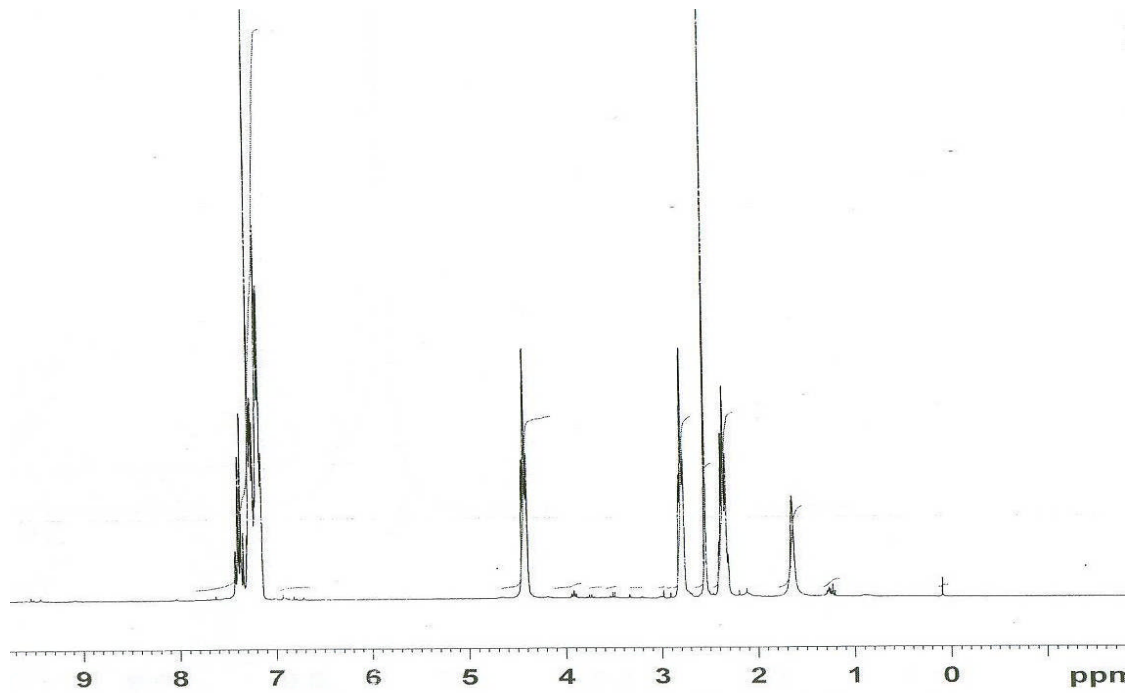
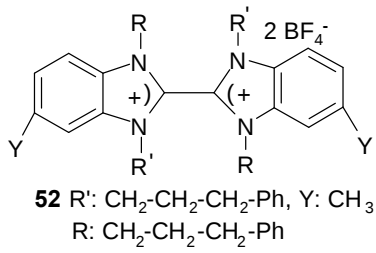
Şekil 4.65. 52 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



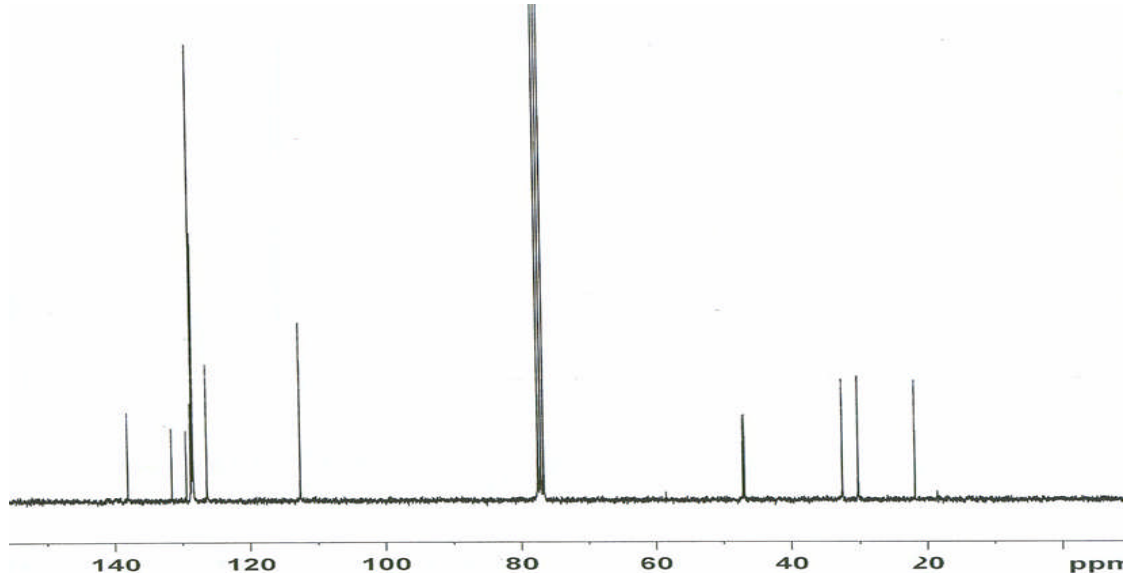
Şekil 4.66. 52 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



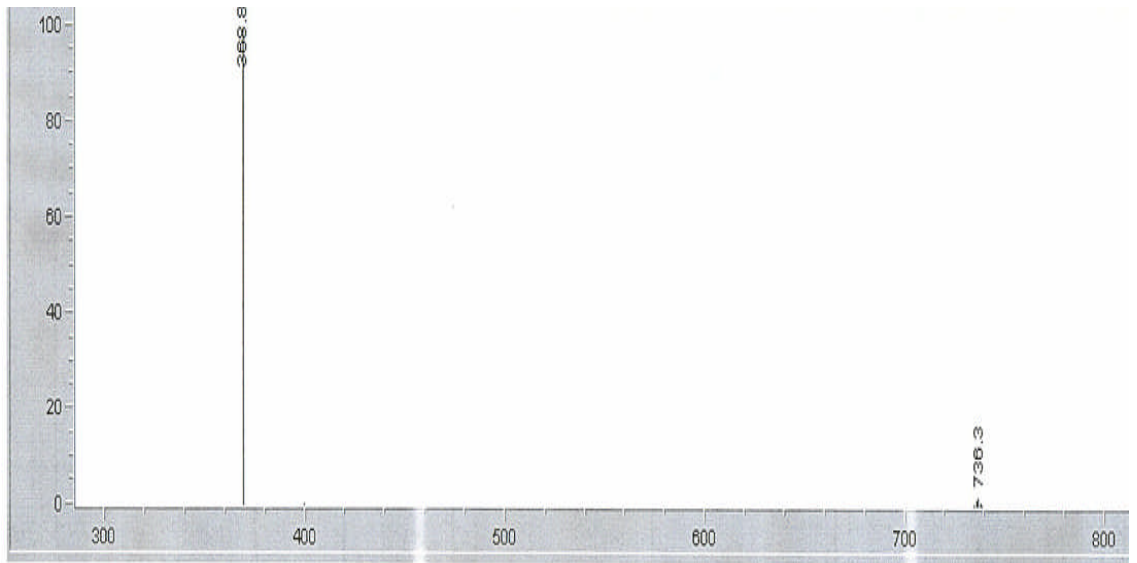
Şekil 4.67. 52 Bileşiğine ait IR Spektrumu



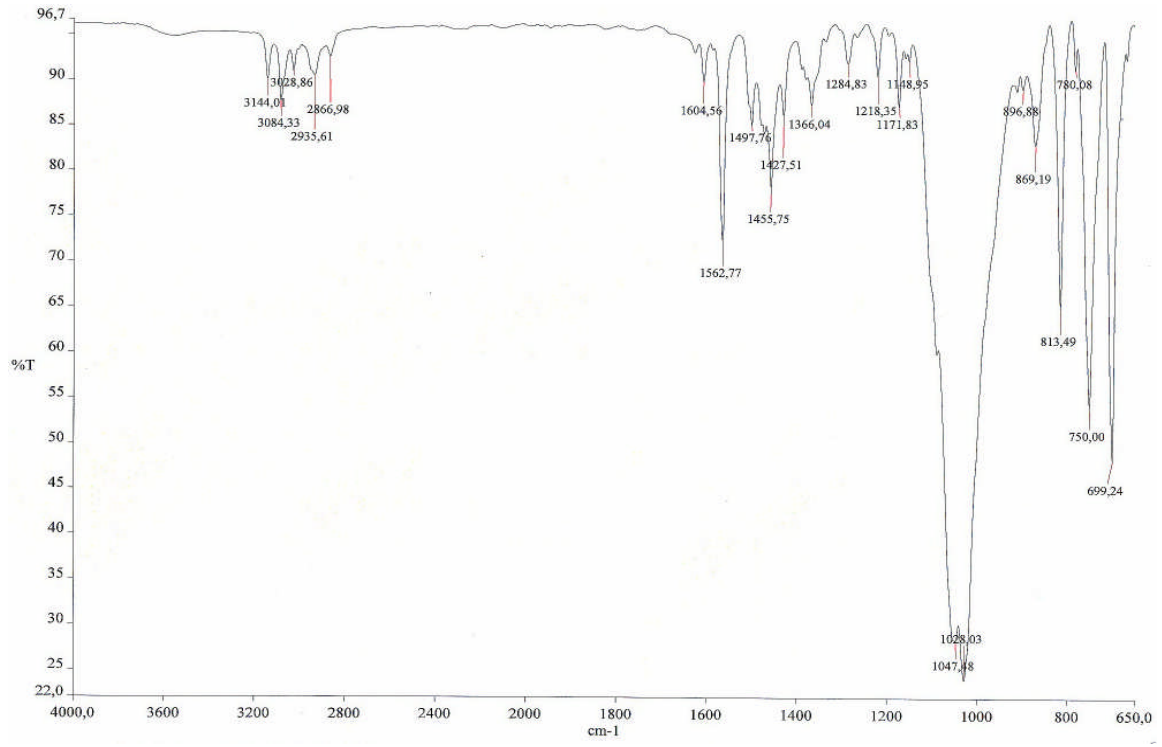
Şekil 4.68. 55 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.69. 55 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

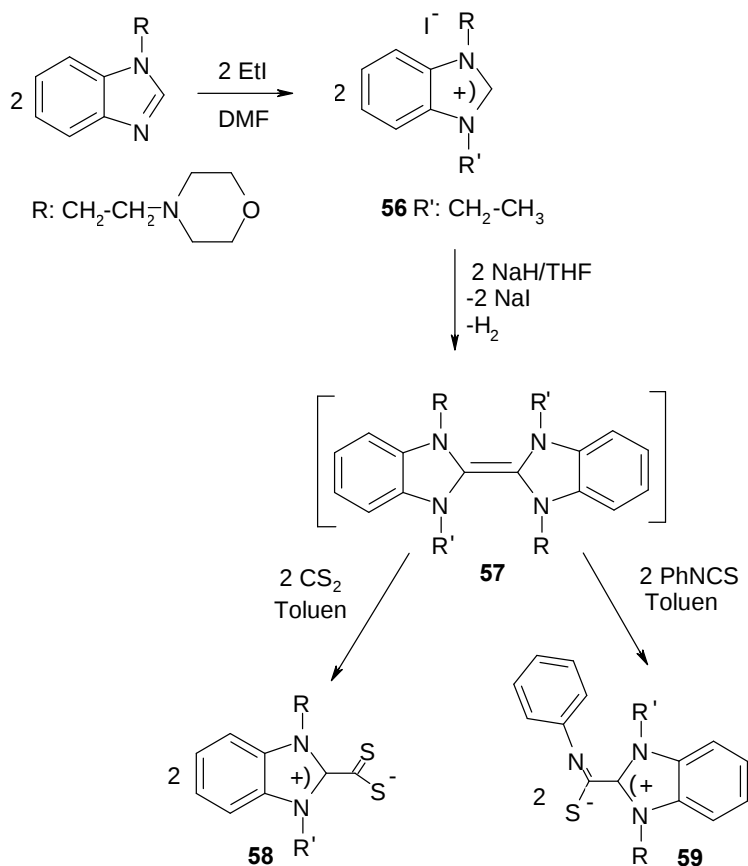


Şekil 4.70. 55 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



Şekil 4.71. 55 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.8. 1-(2-Morfolinoetil)-3-etilbenzimidazolyum İyodür Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri



Şema 4.9. **56** Tuzundan Sentezlenen Olefin ve Türevleri

Şema 4.9' daki tepkimelere göre **56** tuzundan sentezlenen **57** bileşiği CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile etkileştirilerek sentezlenen bileşiklerin (**58** ve **59**) ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları incelenerek pik değerleri çizelgelerde verildi. Çizelge 4.15' de **56**, **58** ve **59** bileşiklerinin ¹H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde bileşiklerdeki metil gruplarına ait pikler sırasıyla δ: 1.58, 1.61 ve 1.59 ppm de triplet olarak görülmektedir ve beklendiği gibi **58** bileşiğinde daha düşük alana kayma görülmektedir. Bu durum S-C=S grubunun sigma bağı üzerinden elektron çekerek bileşiğin elektron yoğunluğunu artırmasıyla açıklanabilir. **59** bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.72' de verildi.

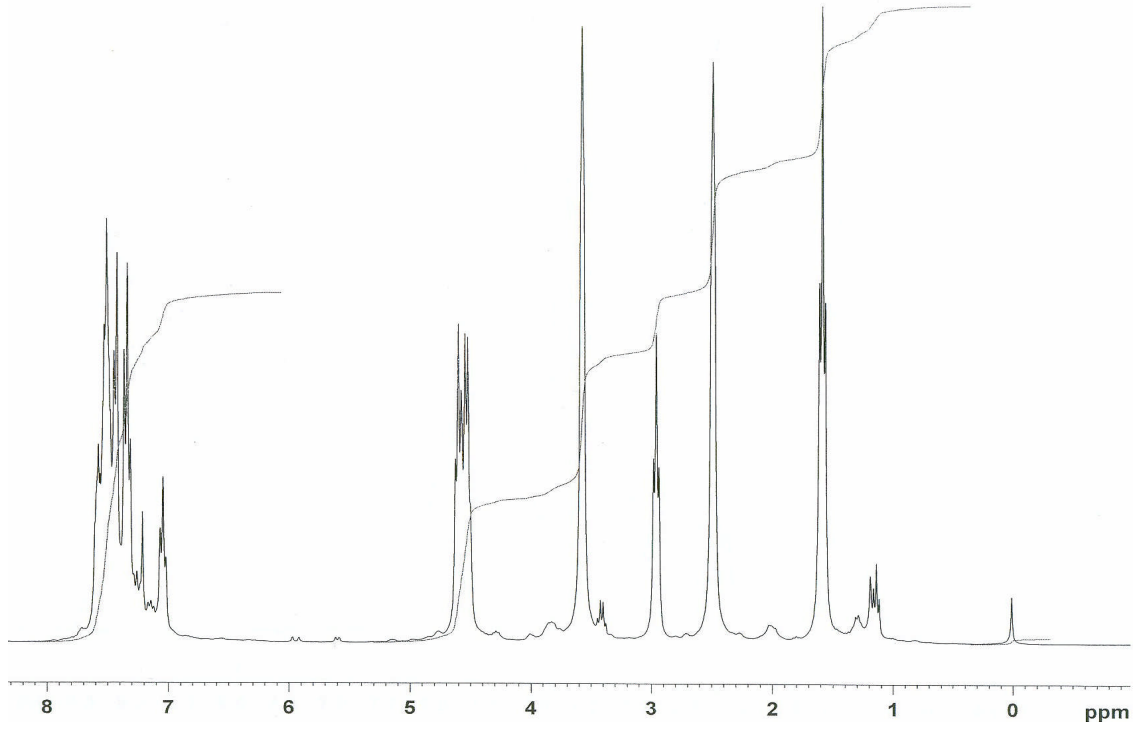
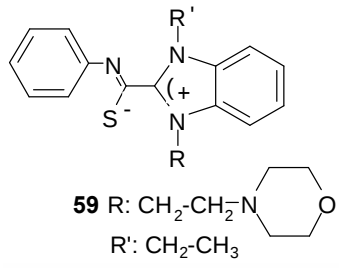
Çizelge 4.15. 56, 58 ve 59 Numaralı Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrum Değerleri

Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
56	DMSO-d ₆	δ: 1.58 (<i>t</i> , CH ₃ , 3H), 3.66 (<i>s</i> , CH ₂ -N morfolin, 4H), 3.81 (<i>s</i> , CH ₂ -O morfolin, 4H), 4.02 (<i>t</i> , CH ₂ , 2H), 4.60 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 4.97 (<i>t</i> , CH ₂ -N, 2H), 7.68-8.24 (<i>m</i> , Ar-H, 4H), 9.94 (<i>s</i> , 2-CH, H)
58	CDCl ₃	δ: 1.61 (<i>t</i> , CH ₃ , 3H), 2.55 (<i>s</i> , CH ₂ -N morfolin, 4H), 2.98 (<i>t</i> , CH ₂ , 2H), 3.67 (<i>s</i> , CH ₂ -O morfolin, 4H), 4.50 (<i>m</i> , CH ₂ , 4H), 7.56-7.80 (<i>m</i> , Ar-H, 4H)
59	CDCl ₃	δ: 1.59 (<i>t</i> , CH ₃ , 3H), 2.49 (<i>s</i> , CH ₂ -N morfolin, 4H), 2.96 (<i>t</i> , CH ₂ , 2H), 3.58 (<i>s</i> , CH ₂ -O morfolin, 4H), 4.53-4.63 (<i>m</i> , CH ₂ , 4H), 7.02-7.58 (<i>m</i> , Ar-H, 9H)

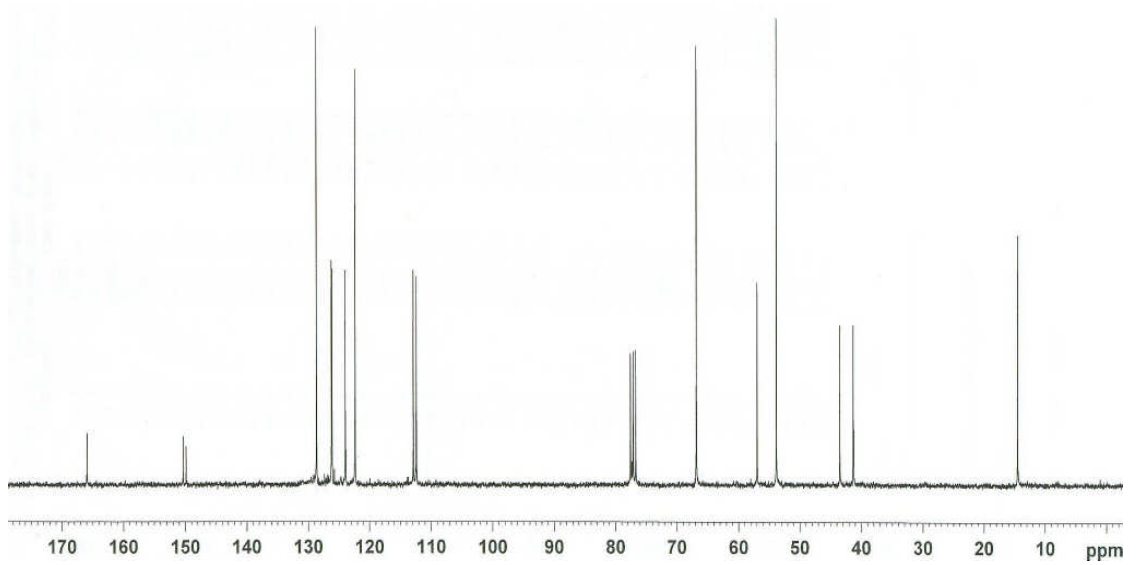
58 ve **59** bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 5.16’ da verilmiştir. **58** bileşiğinde 2 konumundaki karbonun (C-2) piki 152.8 ve S-C=S grubunun piki ise 224.0 ppm de görülmektedir. **59** bileşiğinde C-2 piki 150.3 ve S-C=N piki 165.9 ppm de görülmektedir. Bu pik değerleri benzeri bileşiklerle uyumludur. **59** bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.73’ de verildi. Bileşiklerin IR spektrumlarına bakıldığında **58** bileşiğinde ν(C=S): 1488.72, **59** bileşiğinde ν(C=N): 1589.82 cm⁻¹ de görülmektedir. **59** bileşiğine ait IR spektrumu Şekil 4.74’ de verildi. Bu bileşiğe ait X ışını kırınım yapısı, bağ uzunlukları ve açıları Şekil 4.75’ de verilmiştir [93]. Bu verilere göre N1-C9 ve N2-C9 bağlarının birbirine eşit uzunlukta olmaları beklenirken 1.303 ve 1.356 Å oldukları görülmektedir. Bu durum üzerindeki negatif yükünden dolayı S1 atomunun pozitif yüklü C9 karbonu ile etkileşim içinde olabileceğinden beklenenden uzun olduğunu göstermektedir. Ayrıca N3-C10 bağının 1.302 ve S1-C10 bağının 1.701 Å olması beklendiği gibi N3-C10 bağının çift bağ karakteri taşıdığını kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.16. 58 ve 59 Numaralı Bileşiklerin ¹³C-NMR Spektrum Değerleri

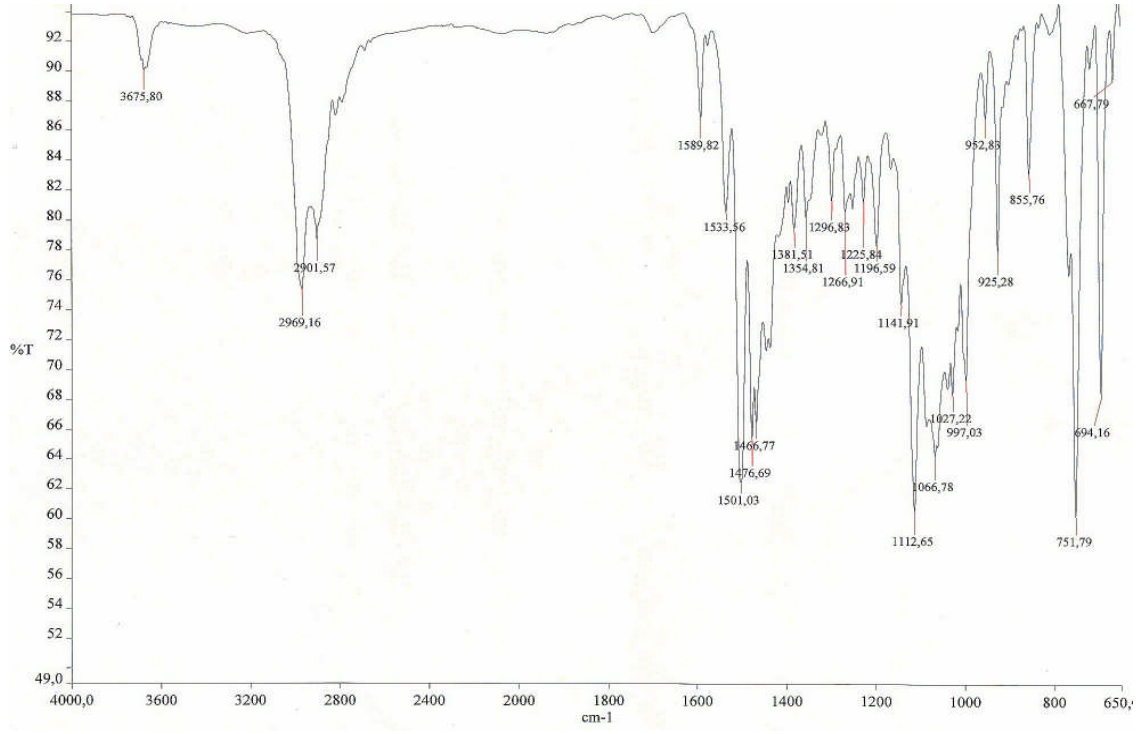
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
58	δ: 14.4 (CH ₃), 41.1 (CH ₂ -N), 43.4 (CH ₂), 53.8 (CH ₂ -O), 56.8 (CH ₂ -N), 66.9 (CH ₂ -N); 112.3, 112.9, 126.1, 126.2, 129.7, 130.7 (Ar-C); 224.0 (S-C=S)	152.8
59	δ: 14.6 (CH ₃), 41.3 (CH ₂ -N), 43.5 (CH ₂), 53.8 (CH ₂ -O), 57.0 (CH ₂ -N), 66.9 (CH ₂ -N); 112.4, 113.9, 122.4, 122.5, 123.9, 124.0, 126.1, 126.2, 128.7, 149.9 (Ar-C); 165.9 (S-C=N)	150.3



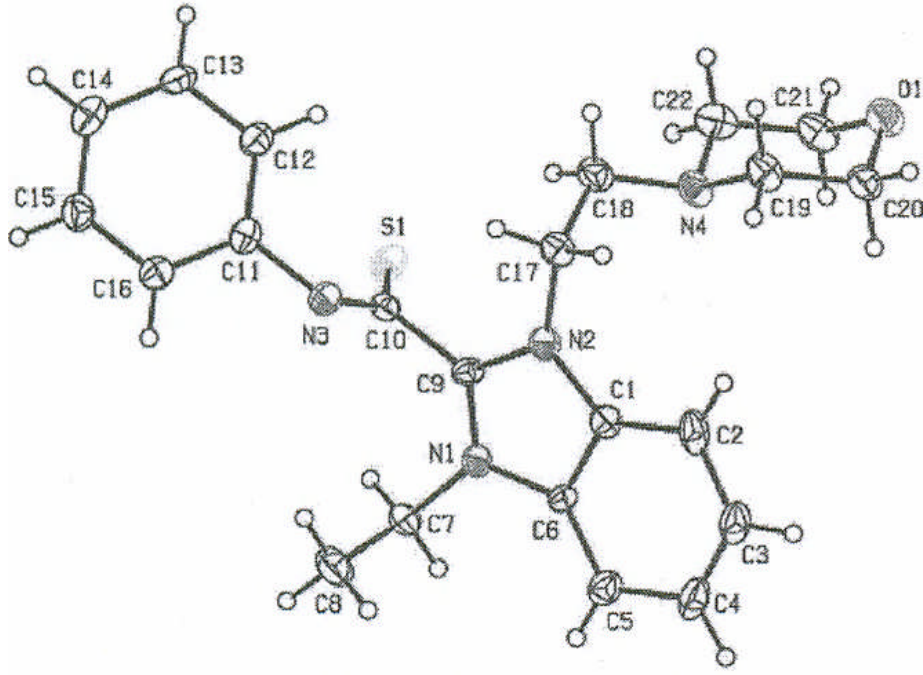
Şekil 4.72. 59 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.73. 59 Bileşiğine ait ¹³C-NMR Spektrumu



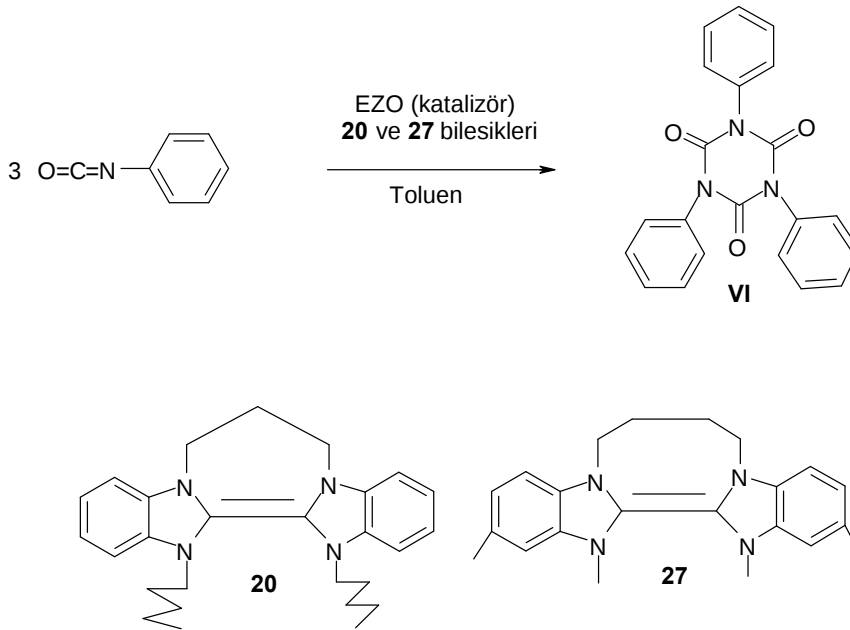
Şekil 4.74. 59 Bileşiğine ait IR Spektrumu



S1—C10	1.701 (4)	N2—C9	1.356 (5)
O1—C20	1.430 (6)	N2—C17	1.460 (6)
O1—C21	1.420 (6)	N3—C10	1.302 (6)
N1—C6	1.401 (5)	N3—C11	1.426 (6)
N1—C7	1.494 (6)	N4—C18	1.470 (7)
N1—C9	1.303 (6)	N4—C19	1.465 (6)
N2—C1	1.383 (5)	N4—C22	1.468 (7)
C20—O1—C21	108.9 (4)	N1—C7—C8	109.9 (4)
C6—N1—C7	123.5 (4)	N1—C9—N2	109.7 (3)
C6—N1—C9	110.2 (3)	N1—C9—C10	126.2 (3)
C7—N1—C9	126.2 (3)	N2—C9—C10	124.1 (4)
C1—N2—C9	107.8 (4)	S1—C10—N3	134.3 (3)
C1—N2—C17	126.9 (4)	S1—C10—C9	114.9 (3)
C9—N2—C17	125.2 (4)	N3—C10—C9	110.8 (4)
C10—N3—C11	119.8 (4)	N3—C11—C12	122.4 (4)
C18—N4—C19	111.4 (4)	N3—C11—C16	117.1 (4)
C18—N4—C22	109.3 (4)	N2—C17—C18	114.2 (4)
C19—N4—C22	108.1 (4)	N4—C18—C17	115.2 (4)
N2—C1—C2	131.6 (4)	N4—C19—C20	110.2 (4)
N2—C1—C6	107.5 (3)	O1—C20—C19	112.0 (4)
N1—C6—C1	104.7 (3)	O1—C21—C22	112.7 (4)
N1—C6—C5	132.1 (4)	N4—C22—C21	110.3 (4)

Şekil 4.75. 59 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı, Bazı Bağ Uzunlukları ve Açıları

4.9. 20 ve 27 Bileşiklerinin Katalitik Etkisiyle PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi



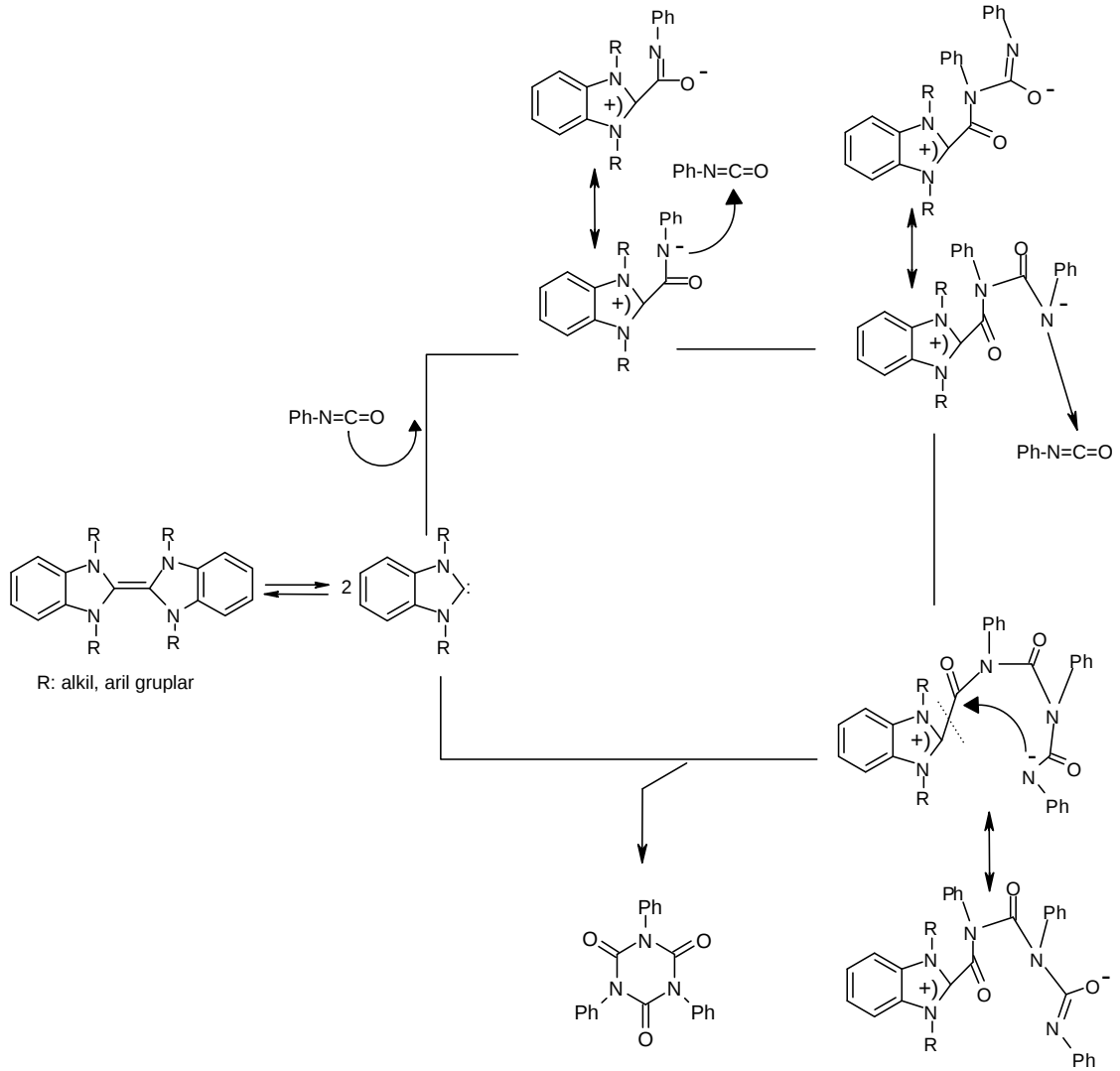
Şema 4.10. PhNCO' nun Halkalıtrimerleşmesi

Çizelge 4.17. VI Numaralı Bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

VI	^1H -NMR(CDCl_3)	δ : 7.43-7.57 (<i>m</i> , Ar-H, 15H)
	^{13}C -NMR(CDCl_3)	δ : 128.5, 129.4, 133.6, 148.7 (Ar-C)

Şema 4.10' da verilen tepkimeye göre **20** ve **27** numaralı olefinlerin katalitik etkisi sonucunda PhNCO bileşiğinden 1,3,5-trifenil-1,3,5-perhidrotriazin-2,4,6-trion (**VI**) bileşiği sentezlenmiştir. Benzer trimerleşmenin başka heterohalkalı karbenlerin etkisi ile de meydana geldiği literatürde verilmiştir [45]. Karben ile PhNCO'nun etkileşimi iç tuz oluşum mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu tür tepkimelerin gerçekleşmesi karbendeki iki süstitüentin elektron sunuma özelliklerinin yüksek olmasına bağlıdır. Bu tepkime için önerilen mekanizma Şema 4.11' de verilmiştir. Mekanizmaya göre elektronca zengin olefin kendini oluşturan karbenler ile dengededir. Elektronca zengin olefin kaynaklı karbenler PhNCO' nun elektropozitif karbonuna bağlanarak C=O bağının O üzerine açılmasını sağlamaktadır. Bu yapıdaki negatif yükün N atomu üzerine kaymasıyla oluşan rezonans yapısı daha kararlı olduğundan ikinci PhNCO molekülü bu halde etkileşir ve PhNCO' daki N atomu ikinci PhNCO molekülünün C atomuyla etkileşir. Üç mol PhNCO bu şekilde N ve C atomları arasında bağ oluşumu

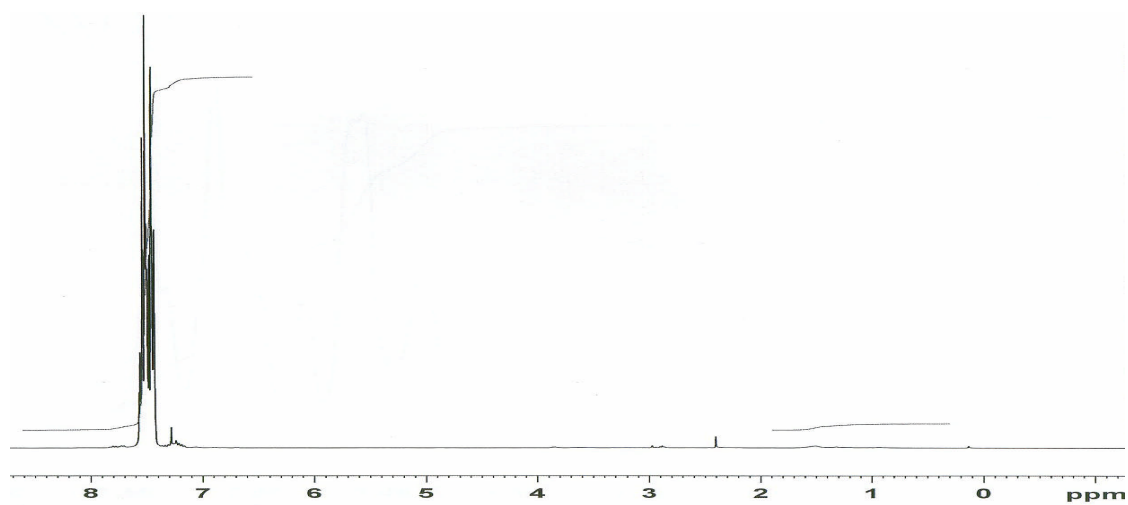
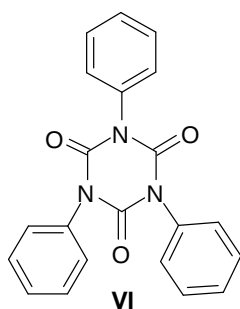
sonucunda birbirine bağlanır. Son basamakta karbene bağlı C atomu koparak uçtaki negatif yüklü N atomuna bağlanır ve halkalı yapıdaki PhNCO trimeri ayrılır. Karben de serbest kalarak başka PhNCO molekülleri ile etkileşebilecek hale gelmektedir. Literatürde 1,3,5-trifenil-1,3,5-perhidrotriazin-2,4,6-trion bileşiğinin kristal yapısının aydınlatıldığı görülmektedir [46].



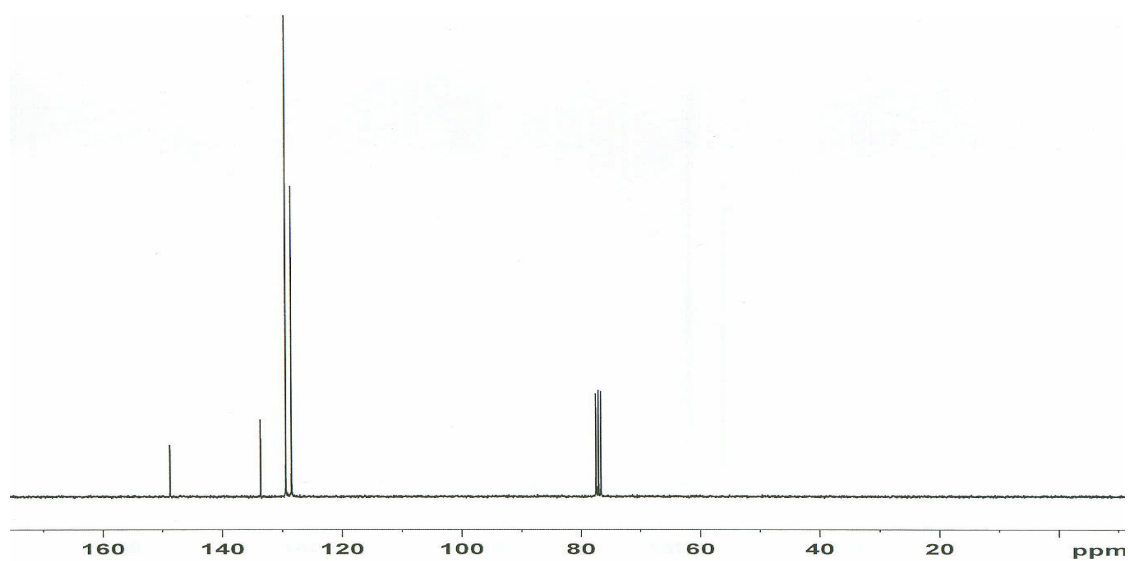
Şema 4.11. PhNCO' nun Karben Etkisiyle Halkalıtrimerleşme Mekanizması

Çizelge 4.17' de VI bileşiğine ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde 7.43-7.57 ppm arasındaki multiplet pikin bileşikteki 15H a karşılık geldiği görülmektedir. 4 farklı noktada ise aromatik karbonlara ait karbon pikleri gözlenmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon karşılık gelen pik $[\text{M}^+]$: 357.7 m/z de görülmektedir. IR spektrumunda 3 tane C=O grubuna karşılık gelen $\nu(\text{C}=\text{O})$:

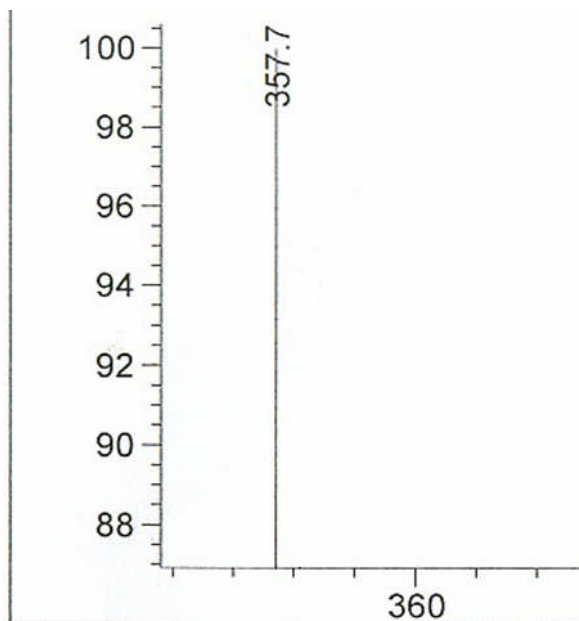
1687.79 cm^{-1} piki görülmektedir. VI bileşiğine ait spektrumlar Şekil 4.76, 4.77 ve 4.78'de verildi.



Şekil 4.76. VI Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu

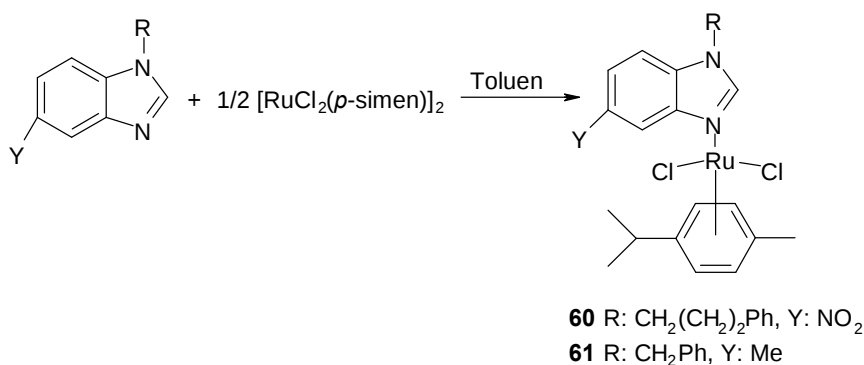


Şekil 4.77. VI Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



Şekil 4.78. VI Bileşiğine ait Kütle Spektrumu

4.10. 1-Alkilbenzimidazollerden Sentezlenen Rutenyum Kompleksleri



Şema 4.12. 1-Alkilbenzimidazol Rutenyum Komplekslerinin Sentezlenmesi

Şema 4.12’ deki tepkimelere göre 1-Alkilbenzimidazoller ve [RuCl₂(*p*-simen)]₂ bileşiği kullanılarak sentezlenen **60** ve **61** bileşiklerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.18 ve 4.19’ da verildi. **61** bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumunda 5 konumundaki metil singlet beklenirken dublet olarak görülmektedir. Bu durum 5 konumunda metil grubu içeren **31** bileşiğinde de gözlenmiştir. Bunun sebebi muhtemelen bileşiğin halâ tautomeri özelliği göstermesindendir. İki komplekste metil gruplarına ait triplet pikler sırasıyla δ: 1.20 ve 1.22 ppm de gözlenmiştir. [RuCl₂(*p*-simen)]₂ bileşiğine ait metil pikine göre daha yüksek alanda görülmektedirler. Metin

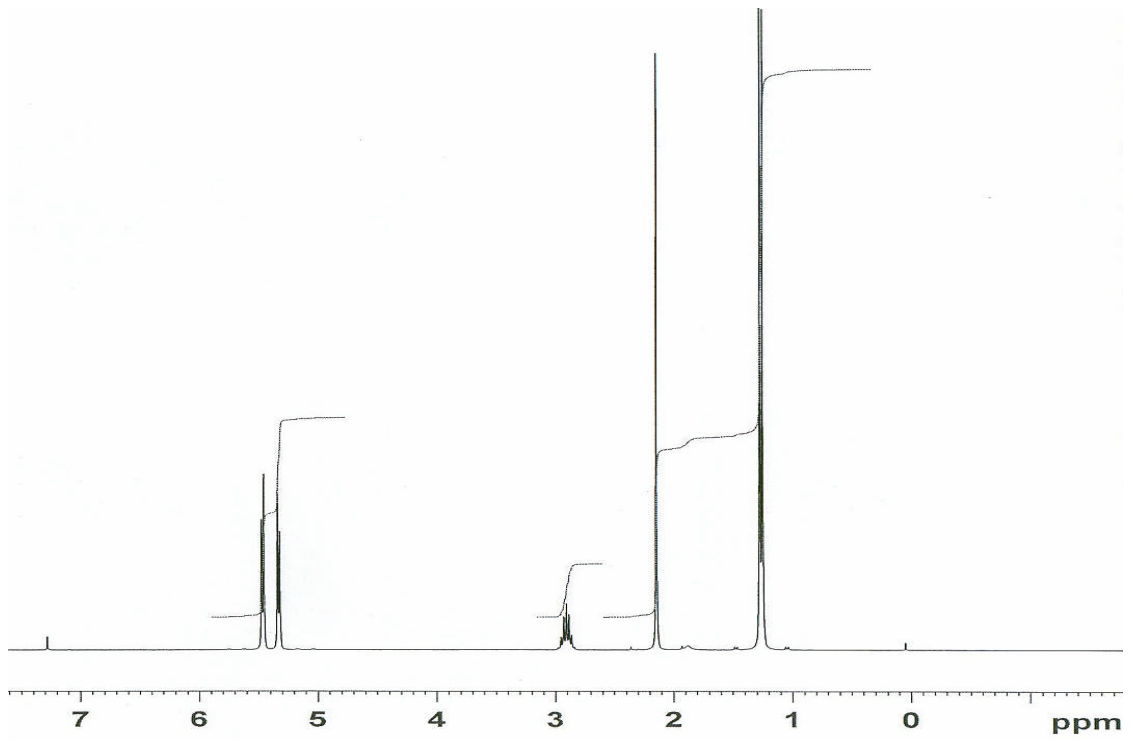
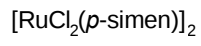
gruplarına ait septet pikler ise δ : 2.84 ve 2.77 ppm de gözlenmektedir. ^{13}C -NMR spektrumlarına bakıldığında 2 konumundaki karbona ait pikler δ : 148.7 ve 144.6 ppm de gözlenmektedir. Literatürde bu değerler 145-149 ppm aralığındadır. Değerler literatür ile uyumludur [84, 85]. **61** bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyondan 2 Cl^- iyonunun ayrılmasıyla oluşan grubun piki $[\text{M}^+-2\text{Cl}]$: 458.3 ve bu gruptan da 2 metil grubunun ayrılmasıyla oluşan grubun piki $[\text{M}^+-2\text{Cl}-2\text{CH}_3]$: 427.2 m/z de görülmektedir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$, **60** ve **61** numaralı bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.79, 4.81 ve 4.84' de; ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.80, 4.82 ve 4.85' de verildi. **61** bileşiğine ait kütle spektrumu Şekil 4.86' da **60** ve **61** bileşiklerinin IR spektrumları incelenerek $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1523.26 ve 1512.38 cm^{-1} olduğu görülmüştür. NO_2 grubunun elektronegatifliğinden dolayı **60** bileşiğine ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ değeri daha büyüktür. Bu bileşiklere ait spektrumlar ise Şekil 4.83 ve 4.87' de verilmiştir.

Çizelge 4.18. **60** ve **61** Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

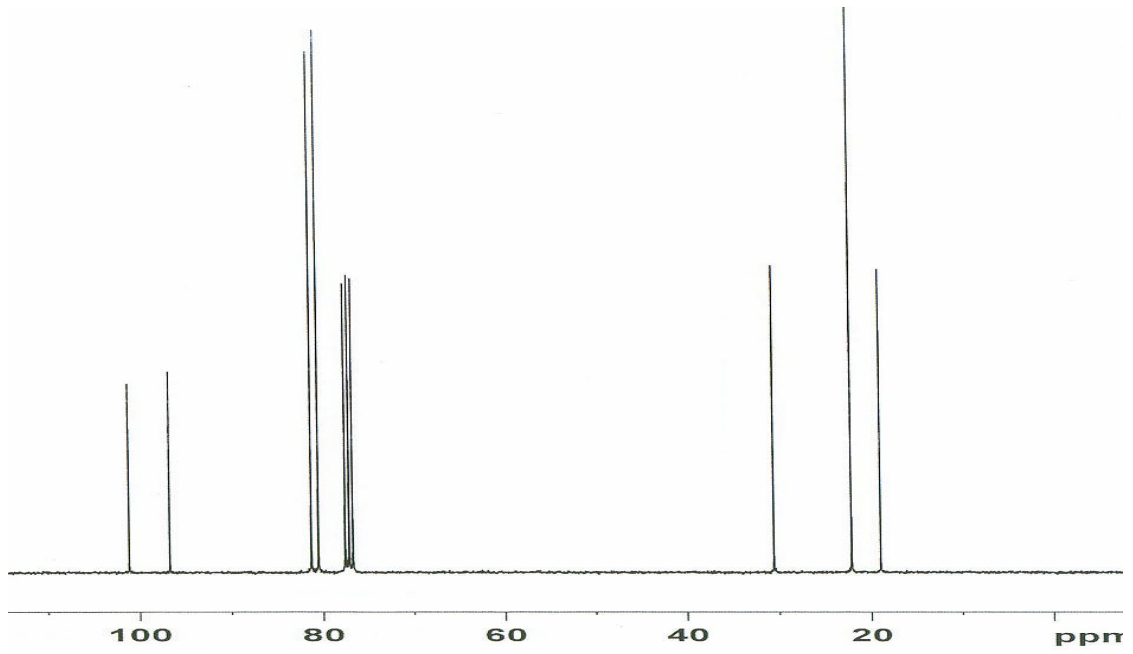
Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
60	CDCl_3	δ : 1.20 (<i>d</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H; $J = 7.2$ Hz), 2.09 (<i>s</i> , $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 3H), 2.15 (<i>p</i> , CH_2 , 2H), 2.61 (<i>t</i> , $\text{CH}_2\text{-Ph}$, 2H), 2.84 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, H; $J = 7.2$), 4.39 (<i>t</i> , $\text{CH}_2\text{-N}$, 2H), 5.79 ve 5.83 (<i>d</i> , Ar-H, 4H), 7.16- 8.57 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 8.60 (<i>s</i> , 2-CH, H)
61	CDCl_3	δ : 1.22 (<i>d</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H; $J = 6.9$ Hz), 2.12 (<i>s</i> , $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 3H), 2.48 (<i>d</i> , $\text{CH}_3\text{-Ar}$, 3H), 2.77 (<i>sept</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, H; $J = 6.9$ Hz), 5.19 (<i>s</i> , CH_2 , 2H), 5.53 ve 5.39 (<i>d</i> , Ar-H, 4H), 7.09-8.44 (<i>m</i> , Ar-H, 8H), 8.47 (<i>s</i> , 2-CH, H)

Çizelge 4.19. **60** ve **61** Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

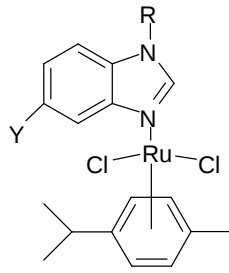
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
60	δ : 18.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.0 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.4 (CH_2), 31.4 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 32.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 44.9 (CH_2N); 86.0, 86.8, 100.5, 106.8, 111.6, 116.2, 118.4, 126.5, 128.7, 128.9, 138.8, 141.2, 143.0, 143.2 (Ar-C)	148.7
61	δ : 18.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.8 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 21.9 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 22.3 ($\text{CH}_3\text{-Ar}$), 30.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 49.4 (CH_2); 81.2, 83.0, 97.9, 102.4, 110.8, 120.1, 125.4, 125.9, 127.3, 128.5, 129.1, 131.9, 133.4, 134.0, 134.5, 134.9, 140.9, 143.0 (Ar-C)	144.6



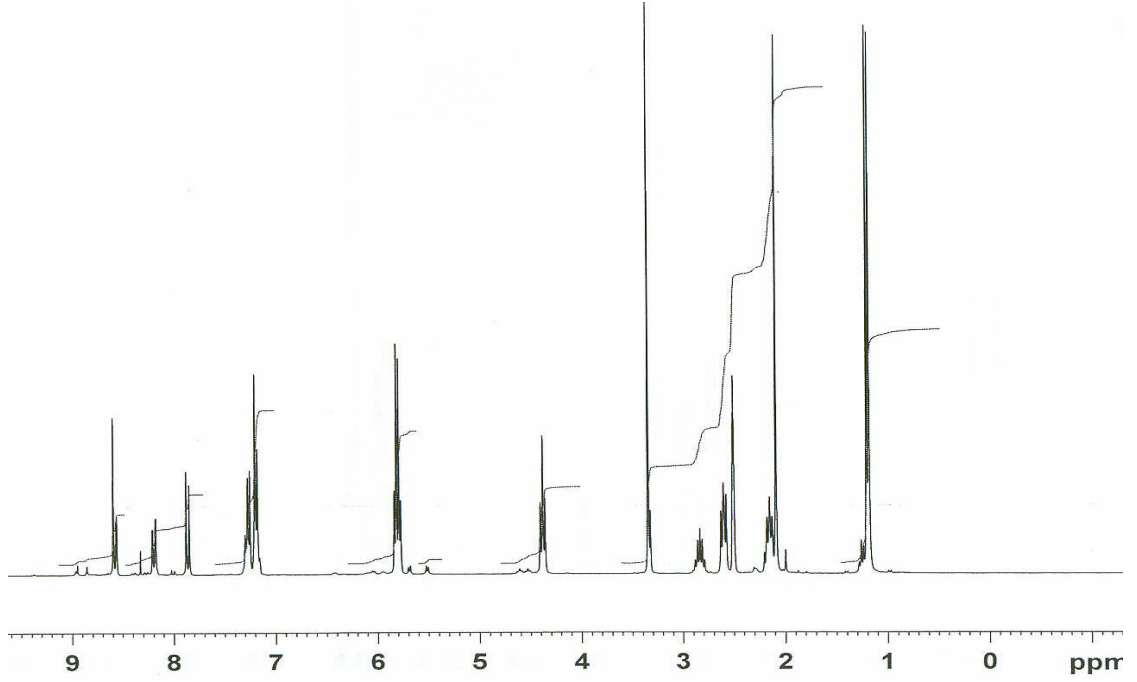
Şekil 4.79. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



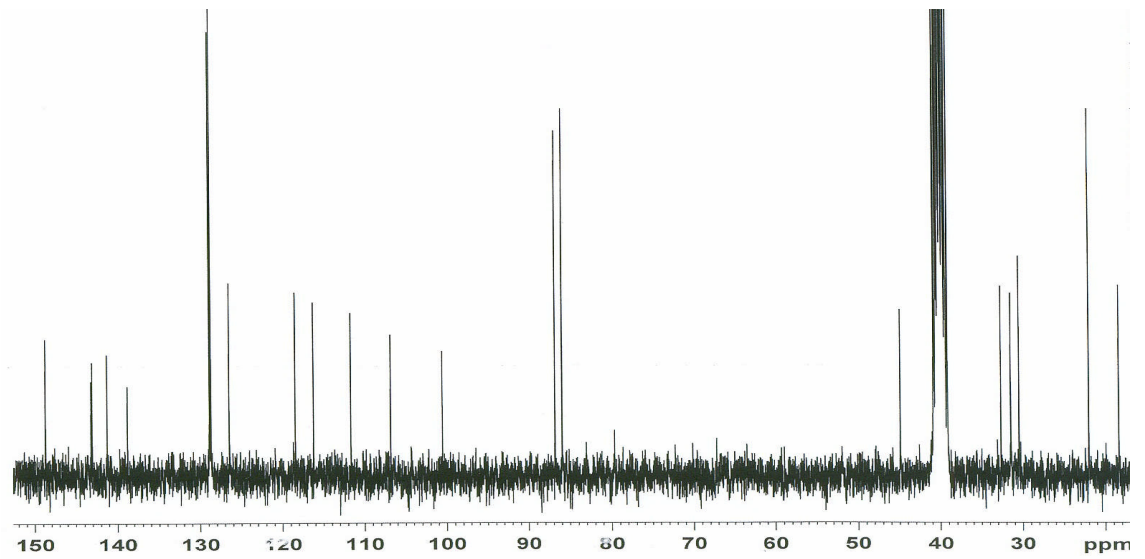
Şekil 4.80. $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



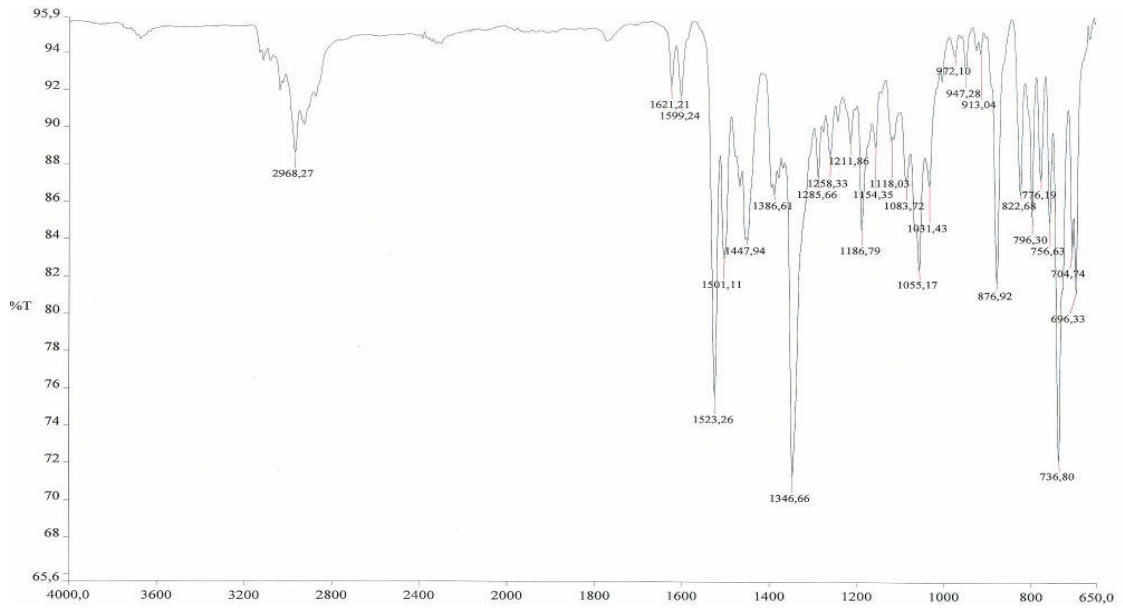
60 R: $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$, Y: NO_2



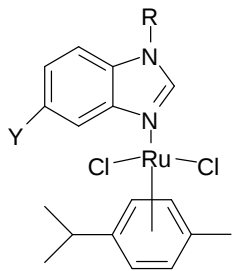
Şekil 4.81. 60 Bileşiğine ait ^1H -NMR Spektrumu



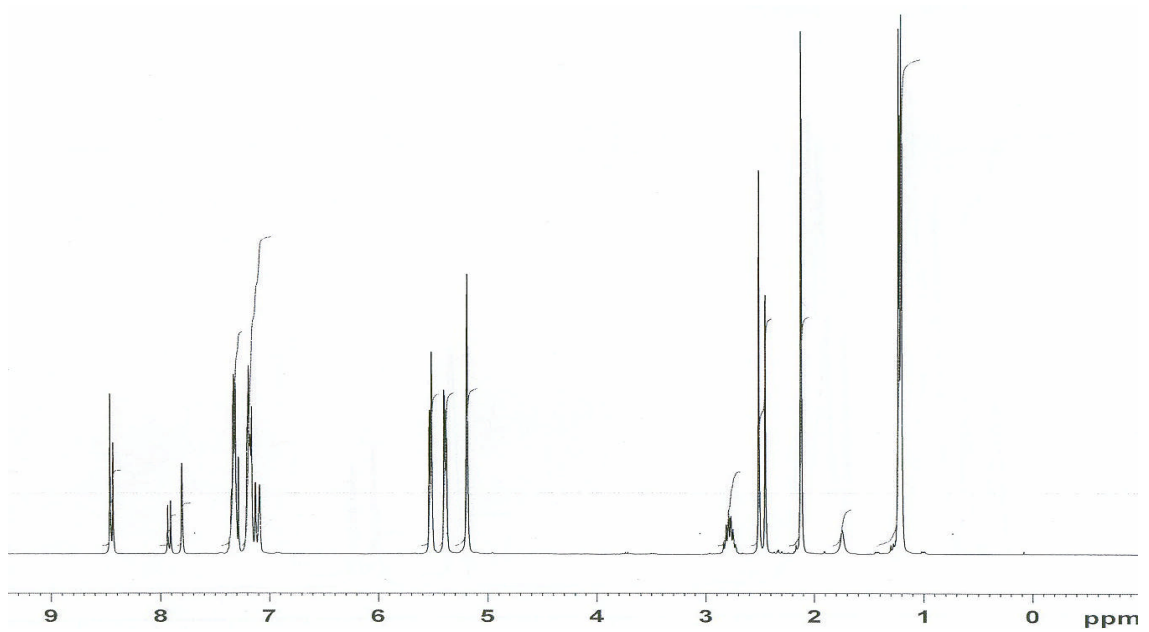
Şekil 4.82. 60 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu



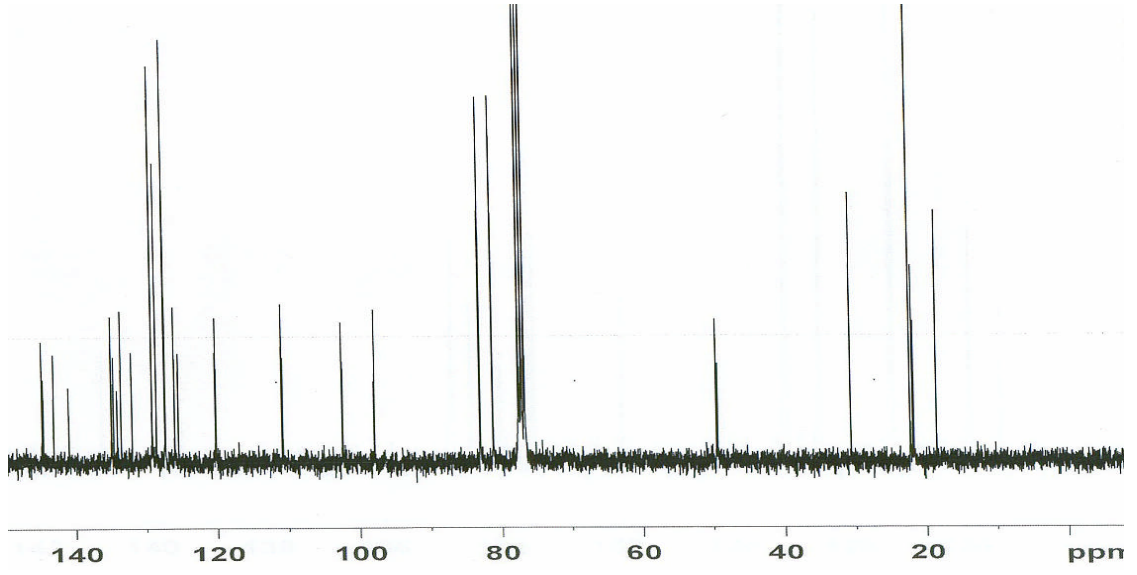
Şekil 4.83. 60 Bileşiğine ait IR Spektrumu



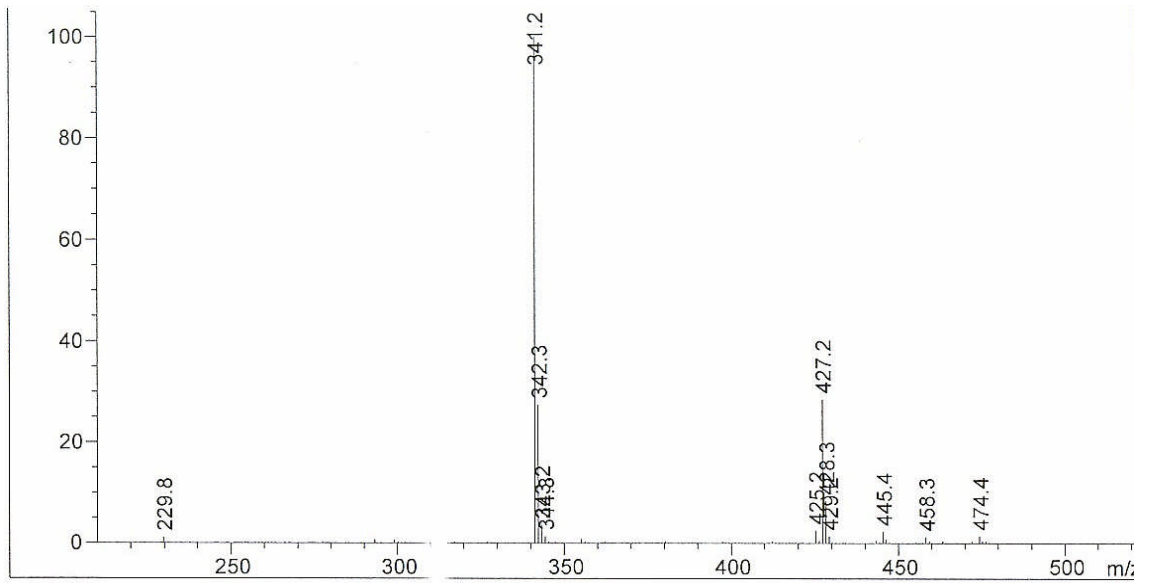
61 R: CH₂Ph, Y: Me



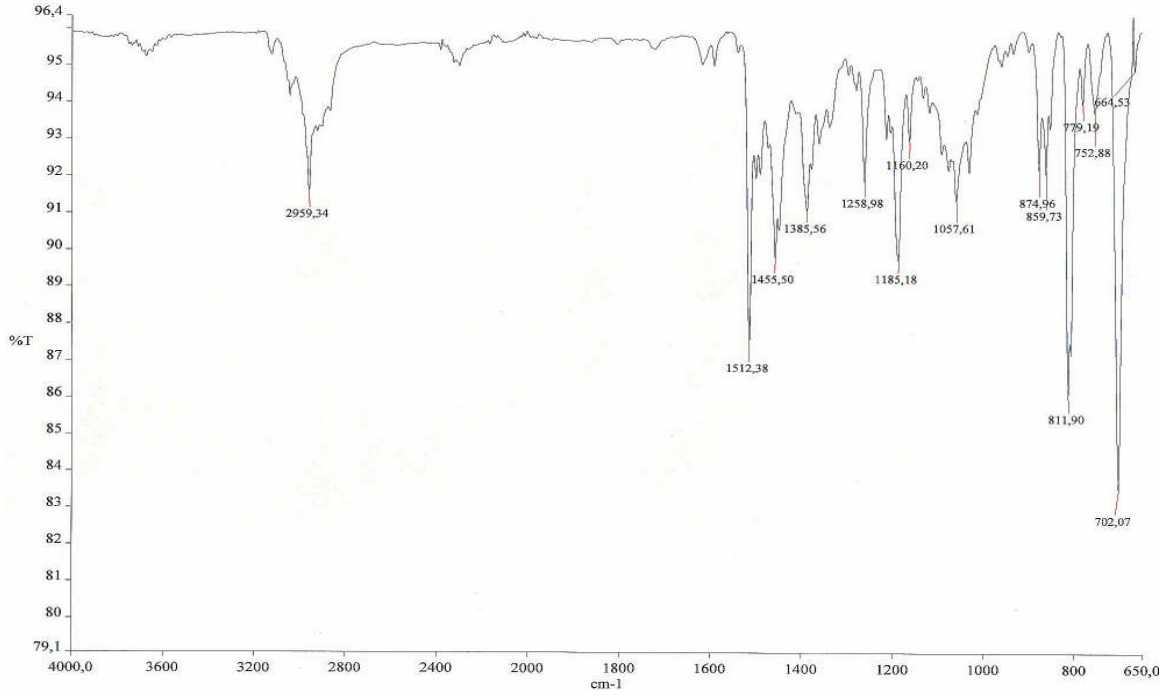
Şekil 4.84. 61 Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.85. 61 Bileşiğine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

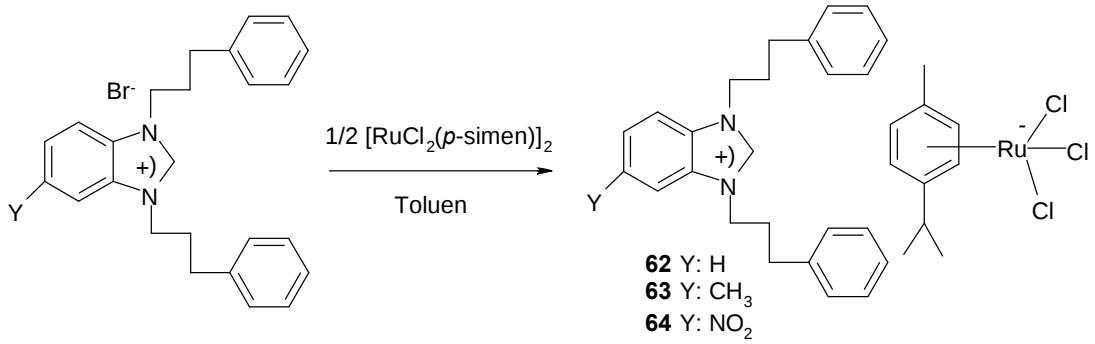


Şekil 4.86. 61 Bileşiğine ait Kütle Spektrumu



Şekil 4.87. 61 Bileşiğine ait IR Spektrumu

4.11. Katyonu Benzimidazol Olan Anyonik Rutenyum Komplekslerinin Sentezi



Şema 4.13. Benzimidazol Tuzlarından Anyonik Ru Komplekslerinin Sentezlenmesi

Şema 4.13' de verilen tepkimelere göre 1,3-Di(3-fenilpropil)benzimidazolyum bromür, 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-metilbenzimidazolyum bromür ve 1,3-Di(3-fenilpropil)-5-nitrobenzimidazolyum bromür tuzlarından sentezlenen Ru bileşikleri yeni tür bileşiklerdir. Bu tür bileşiklere literatürde rastlanmamaktadır. Bileşiklere ait ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.20'de verildi. Ru bileşiklerine ait izopropildeki metil grupları δ: 1.40 ppm civarında pik vermektedir. 60 ve 61 bileşikleri ile değerler

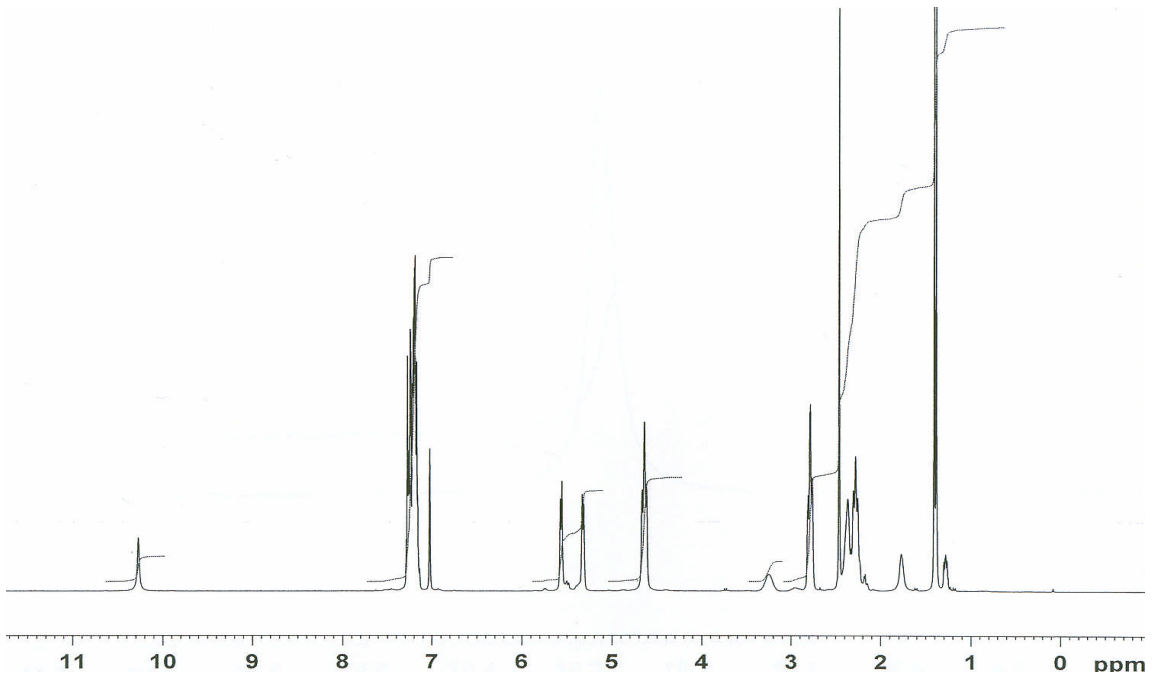
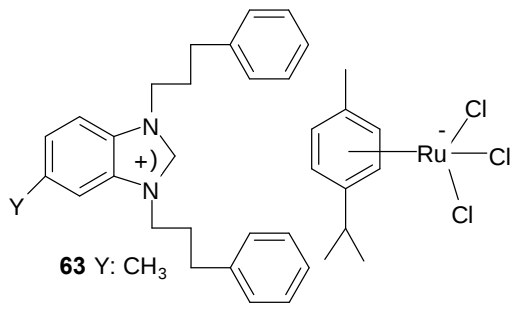
kıyaslanırsa bileşiklerin piklerinde düşük alana kayma olduğu gözlenmektedir. **64** bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumunda 1.79 ppm deki pik çözücü safsızlığından kaynaklanmaktadır. ^{13}C -NMR spektrum değerleri Çizelge 4.21’ de verildi. **62-64** numaralı bileşiklerin 2 konumundaki karbonlara ait pikler ise sırasıyla δ : 144.7, 143.5 ve 148.1 ppm de görülmektedir. **63** bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.88 ve 4.89’da verildi. **62-64** numaralı bileşiklere ait IR spektrumları incelendiğinde $\nu(\text{C}=\text{N})$: 1530.03, 1558.60, 1540.86 cm^{-1} olduğu görülmüştür. Ayrıca bu bileşiğe ait X ışını kırınım yapısı Şekil 4.90’ da verilmiştir.

Çizelge 4.20. 62-64 Numaralı Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrum Değerleri

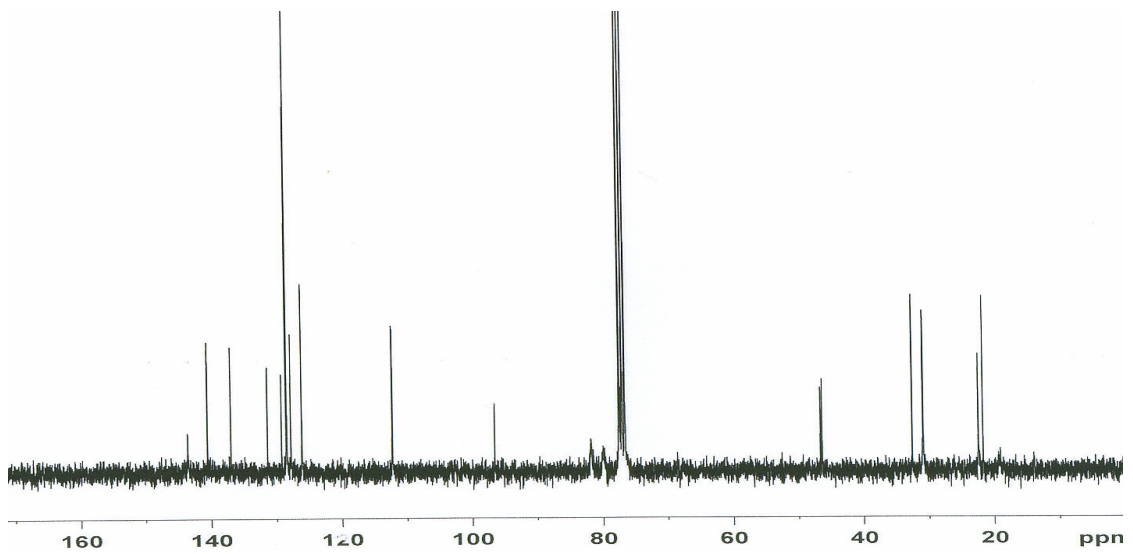
Bileşik	Çözücü	Kimyasal kayma değerleri (ppm)
62	CDCl_3	δ : 1.39 (<i>d</i> , CH_3 , 6H; $J = 6.9$ Hz), 2.25 (<i>p</i> , CH_2 , 4H), 2.34 (<i>s</i> , CH_3 -Ar, 3H), 2.78 (<i>t</i> , CH_2 -Ph, 4H), 3.21 (<i>m</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1H), 4.66 (<i>t</i> , N- CH_2 , 4H), 5.31 ve 5.55 (<i>d</i> , Ar-Ru, 4H; $J = 5.7$ Hz), 7.11-7.46 (<i>m</i> , Ar-H, 14 H), 10.30 (<i>s</i> , 2-CH, 1H)
63	CDCl_3	δ : 1.40 (<i>d</i> , CH_3 , 6H; $J = 6.9$ Hz), 2.28 (<i>p</i> , CH_2 , 4H), 2.37 (<i>s</i> , CH_3 -Ar, 3H), 2.47 (<i>s</i> , CH_3 -Ar, 3H), 2.79 (<i>t</i> , CH_2 -Ph, 4H), 3.25 (<i>m</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1H), 4.65 (<i>t</i> , N- CH_2 , 4H), 5.33 ve 5.57 (<i>d</i> , Ar-Ru, 4H; $J = 5.7$ Hz), 7.03-7.29 (<i>m</i> , Ar-H, 13 H), 10.28 (<i>s</i> , 2-CH, 1H)
64	CDCl_3	δ : 1.40 (<i>d</i> , CH_3 , 6H; $J = 6.9$ Hz), 2.28-2.35 (<i>m</i> , CH_2 ve CH_3 -Ar, 7H), 2.83 (<i>t</i> , CH_2 -Ph, 4H), 3.21 (<i>m</i> , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 1H), 4.76 (<i>t</i> , N- CH_2 , 4H), 5.33 ve 5.57 (<i>d</i> , Ar-Ru, 4H; $J = 5.7$ Hz), 7.13-8.35 (<i>m</i> , Ar-H, 13 H), 10.53 (<i>s</i> , 2-CH, 1H)

Çizelge 4.21. 62-64 Numaralı Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Değerleri

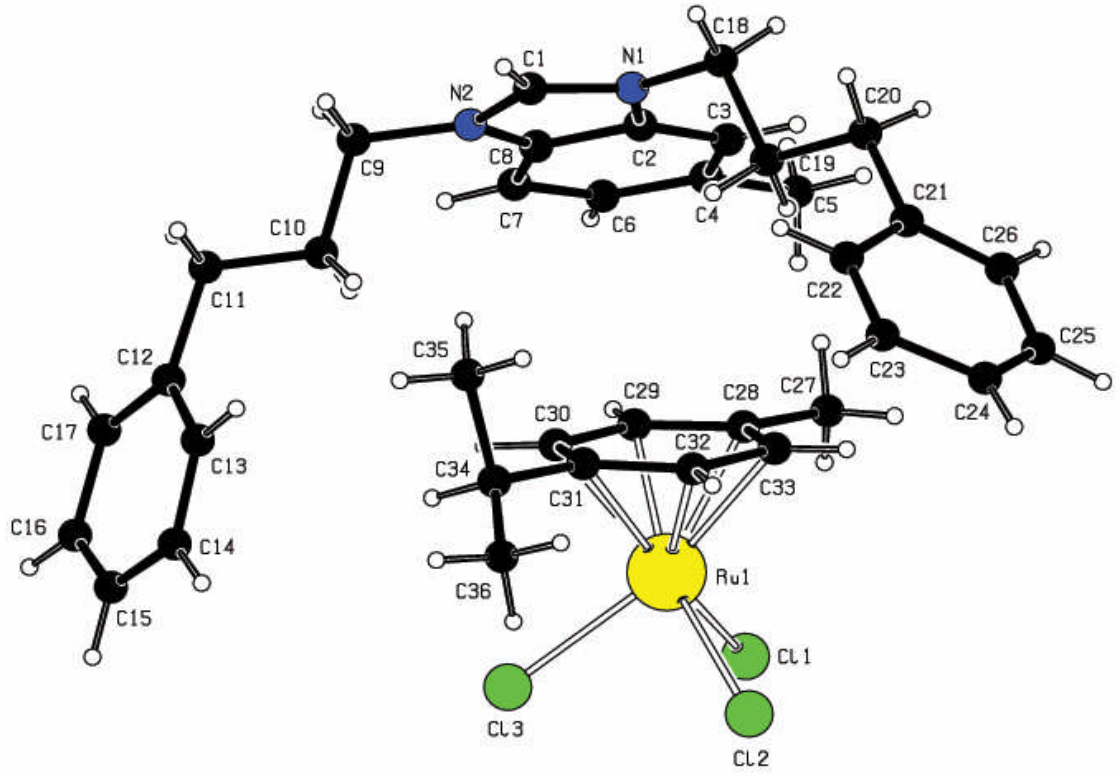
Bileşik	Kimyasal kayma değerleri (ppm)	
	Alifatik ve aromatik gruplara ait karbonlar	C-2
62	δ : 19.0 (CH_3), 21.5 (CH_2), 22.4 (CH_3 -Ar), 30.8 (CH_2 -Ph), 32.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.8 (N- CH_2); 79.7, 81.9, 96.6, 112.7, 125.3, 126.1, 126.2, 128.4, 129.0, 131.1, 140.5 (Ar-C)	144.7
63	δ : 19.0 (CH_3), 21.7 (CH_2), 22.4 (CH_3 -Ar), 30.9 (CH_3 -Ar), 30.9 (CH_2 -Ph), 46.4. ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46.6 (N- CH_2); 80.1, 81.8, 96.6, 112.3, 126.1, 127.8, 128.4, 128.5, 129.2, 131.4, 136.9, 140.5 (Ar-C)	143.5
64	δ : 19.2 (CH_3), 22.4 (CH_2), 30.6 (CH_3 -Ar), 30.9 (CH_2 -Ph), 32.4. ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 47.4 (N- CH_2); 79.9, 81.7, 96.6, 109.6, 113.6, 121.6, 126.4, 128.5, 130.8, 134.5, 139.9, 140.1, 145.8 (Ar-C)	148.1



Şekil 4.88. **63** Bileşiğine ait ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.89. **63** Bileşiğine ait ¹³C-NMR Spektrumu



Şekil 4.90. 63 Bileşiğine ait X-Işını Kırınım Yapısı

4.12. Genel Sonuç

Elektronca zengin olefinler, oldukça reaktif karben dimerleridir. Özellikle imidazol türevleri üzerinde çok sayıda çalışma mevcuttur. Benzimidazol yapısı içeren elektronca zengin olefinlere ait ilk yayın 1994 yılında yapılmıştır. Bu tarihten sonra benzimidazol yapısı içeren bazı elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir. Benzimidazol içeren olefinlerle ilgili çalışmalar henüz tamamlanmamıştır. Bu nedenle, amaçlandığı gibi farklı sübstitüentlere sahip **I-V**, **33**, **34**, **39-43** ve **56** numaralı benzimidazol ve bisbenzimidazol tuzları sentezlenerek bunlardan EZO' lere geçildi.

EZO sentezi amacıyla tuzlar NaH ile etkileştirilerek 2 konumundaki asidik protonların deprotonasyonu ile **1**, **9**, **15**, **20**, **27**, **44-47** ve **57** numaralı elektronca zengin olefinler elde edildi. Bunlardan **20** numaralı olefin kristallendirilerek karakterize edildi.

Elektronca zengin olefinlerin 16. grup elementleri ile radikalik bir mekanizma (Şema 1.11 ve 1.21) üzerinden etkileştirilmesi sonucunda **2-5**, **10-12**, **16**, **17**, **21-23**, **28**, **29**, **48** ve **49** numaralı halkalı üre türevi bileşikler sentezlendi. 16. grup elementlerinden O₂, S₈ ve Se ile olefinlerin tepkimeleri sonucunda literatüre uygun olarak yüksek verimli ürünler elde edilirken Te ile elde edilen bileşiklerin verimleri daha düşüktür. Ayrıca bu bileşikler kolayca bozunabilmektedirler. C=Te içeren bileşiklere ait ilk X ışını kırınım yapısı da literatüre kazandırılmıştır.

Olefinlerin CS₂ ve PhNCS reaktifleri ile tepkimelerinden iç tuz yapısındaki **6**, **7**, **13**, **14**, **18**, **19**, **24**, **25**, **30**, **31**, **50** ve **51** numaralı kararlı bileşikler sentezlendi. Tepkimeler elektrofilik katılma mekanizması (Şema 4.2) üzerinden yürümektedir. Bileşikler literatür verilerine uygun olarak yüksek verimlerle elde edildiler.

Olefinlerin AgNO₃ tuzu ile etkileştirilmesi sonucunda dikatyonik tuzlar ya çok düşük verimle elde edilmiş ya da hiç elde edilememiştir. Ama AgBF₄ tuzu ile olefinlerin etkileştirilmesinden **8**, **26**, **32** ve **52-55** numaralı dikatyonik tuz yapıları sentezlendi. Tepkimeler indirgenme-yükseltgenme mekanizması (Şema 1.10) üzerinden yürümektedir.

33 ve **34** numaralı tuzların NaH ile etkileştirilmesi sonucunda oluşan **35** ve **36** olefinleri hızlı bir şekilde **37** ve **38** numaralı sigmatropik çevrilme ürünlerine dönüştü.

20 ve **27** numaralı olefinler yüksek bazik karakterlerinden dolayı PhNCO' ya katalitik etkileri sonucunda üç mol PhNCO iç tuz oluşum mekanizması (Şema 4.11) üzerinden halkalıtrimerleşmeye uğrayarak **VI** bileşiğini oluşturdu.

Ayrıca sentezlenen EZO türevlerinden **37**, **48** ve **59** numaralı bileşiklerin yapıları X ışını kırınım yöntemiyle belirlenip yayınlanmıştır [91-93].

1-Alkilbenzimidazoller kullanılarak donör atomun azot olduğu **60** ve **61** numaralı $\text{RuCl}_2(p\text{-simen})$ kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin verileri literatür ile uyum içerisindedir.

Yukarıda bahsedilen bileşiklerin dışında literatürde rastlanmayan katyonu benzimidazol olan **62**, **63** ve **64** numaralı anyonik rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerden **63** numaralı bileşiğin yapısı X ışını kırınım yöntemiyle de belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] H. Küçükbay, R. Durmaz, M. Güven and S. Günel, *Synthesis of some benzimidazole derivatives and their antibacterial and antifungal activities*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, 51:1 (2001) 420-424.
- [2] H. Küçükbay, R. Durmaz, N. Okuyucu and S. Günel, *Antifungal activity of some bis-5-methyl benzimidazole compounds*, **Folia Microbiol.**, 48:5 (2003) 679-681.
- [3] H. Küçükbay, R. Durmaz, N. Okuyucu, S. Günel and C. Kazaz, *Synthesis and antibacterial activities of new bis-benzimidazoles*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, 54:1 (2004) 64-68.
- [4] G.A. Kılıçgil, C.Kuş, E.D. Özdamar, B.C. Eke and M. İşcan, *Synthesis and antioksidant capacities of some new benzimidazole derivatives*, **Arch. Pharm.Chem. Life Sci.**, 340 (2007) 607-611.
- [5] I. Tamm, K. Folkers and C.H. Shunk, *Inhibition influenza virus multiplication by alkyl derivatives of benzimidazole 3. relationship between inhibitory activity and chemical structure*, **J. Exp. Med.**, 98 (1953) 245.
- [6] I. Tamm, K. Folkers and F.L. Horsfall, *Inhibition of influenza virus multiplication by alkyl derivatives of benzimidazole 1. kinetic aspect of inhibition by 2,5-dimethylbenzimidazoles as measured by infectivity titrations*, **J. Exp. Med.**, 98 (1953) 219.
- [7] M. Mader, A. De Dios, C. Shih et al., *Imidazolyl, benzimidazoles and imidazo[4,5-b]pyridines as potent p38 alpha MAP kinase inhibitors with excellent in vivo antiinflammatory properties*, **Bioorg-Med Chem. Lett.**, 18 (2008) 179-183.
- [8] J.F. Bonfanti, C. Meyer, F. Doublet et al., *Selection of a respiratory syncytium virus fusion inhibitor clinical candidate 2. discovery of a morpholinopropylaminobenzimidazole derivative*, **J. Med. Chem.**, 51 (2008) 875-896.
- [9] A. Cazarny, D.W. Boykin, A.A. Wood, C.M. Noon, N.S. Neidle, M., *Variability in DNA minor-groove width recognised by ligand binding the crystal structure of bis-benzimidazole compound bound to the DNA duplex d. (CGCGAATTCGCG)₂*, **Nucleic Ac. Res.**, 23:18 (1995) 3678-3684.
- [10] P.R. Turner and W.A. Denny, *The mutagenic properties of DNA minor groove binding ligands*, **Mutat. Res.**, 355 (1996) 141-169.
- [11] K.J. Soderlind, B. Gorodetsky, A.K. Singh, *Bis-benzimidazole anticancer agents targeting human tumour helicases*, **Anti-Cancer Drug Des.**, 14 (1999) 19-36.
- [12] R.W. Hoffmann, *Reactions of electron-rich olefins*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 7:10 (1968) 754-765.
- [13] D.N. Dhar, *The chemistry of tetracyanoethylene*, **Chem. Rev.**, 67 (1967) 611-622.
- [14] R.L. Pruett, J.T. Barr and K.E. Rapp, *Reactions of polyfluoroolefins II. Reactions with primary and secondary amines*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 72 (1950) 3646-3650.
- [15] H.W. Wanzlic and E. Schikora, *Ein neuer zugang zur carbene chemie*, **Angew. Chem.**, 72 (1960) 494-495.
- [16] N. Wiberg, *Tetraaminoethylenes as strong electron donors*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 7:10 (1968) 766-779.
- [17] H.E. Winberg, J.E. Carnahan and D.D. Coffmann, *Tetraaminoethylenes*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 87 (1965) 2055-2056.
- [18] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler*, **Doğa Tu. Kim. D.**, 12:1 (1988) 31-43.
- [19] E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert and K. Spyropoulos, *Synthesis and characterisation of unusual tetraaminoalkenes (entetramines)*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans 1**, (1992) 561-567.

- [20] Bülent Alıcı, “Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerinsentezi ve özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [21] M.F. Lappert, *Contributions to the chemistry of carbenometal chemistry*, **J. Org. Chem.**, 690 (2005) 5467-5473.
- [22] D.M. Khranov, A.J. Boydston and C.W. Bielawski, *Synthesis and study of janus bis(carbene)s and their transition metal complexes*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 45 (2006) 6186-6189.
- [23] M. Matschke, C. Kapplinger, D. WeiB and R. Beckert, *The redox behaviour of cyclic tetraaminoethenes derived from 2,2'-biimidazole*, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 8249-8251.
- [24] M. Matschke, C. Kapplinger and R. Beckert, *Bis-4H-imidazoles-tetraazafulvalenes-2,2'-biimidazoles: three variations of redox system*, **Tetrahedron**, 62 (2006) 8586-8590.
- [25] P.S. Skell and R.C. Woodworth, *Structure of carbene CH₂*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 78 (1956) 4496-4497.
- [26] P.B. Grasse, B.E. Brauer, J.J. Zupancic, K.J. Kaufmann and G.B. Schuster, *Chemical and physical properties of fluorenylidene: Equilibrium of the singlet and triplet carbenes*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 105 (1983) 6833-6845.
- [27] A. Nemirowski and P.R. Schreiner, *Electronic stabilization of ground state triplet carbenes*, **J. Org. Chem.**, 72 (2007) 9533-9540.
- [28] F.E. Hahn and M.C. Jahnke, *Heterocyclic carbenes: Synthesis and coordination chemistry*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3122-3172.
- [29] A.J. III. Arduengo, R.L. Harlow and M.A. Kline, *Stable crystalline carbene*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [30] X. Cattoën, K. Miqueu, H. Gornitzka, D. Bourissou, G. Bertrand, *Evidence for radical fragmentation from persistent singlet carbenes*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 127 (2005) 3292-3293.
- [31] X. Cattoën, H. Gornitzka, F.S. Tham, K. Miquea, D.B. Issou and G. Bertrand, *Transient amino-hydrazino-carbenes: a radical pathway for intramolecular 1,2-migration reactions*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2007) 912-917.
- [32] B. Çetinkaya, G.H. King, S.S. Krishnamurthy, M.F. Lappert and J.P. Pedley, *Photoelectron spectra of electron-rich olefins and an isostructural boron compound; olefins of exceptionally low first ionisation potential*, **Chem. Commun.**, (1971) 1370-1371.
- [33] E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H. Küçükbay, M.F. Lappert and S. Al-Juaid, *Preparation and characterization of two entetraamine derived carbene rhodium (I) chloride complexes RhCl(L^R)₃ and [RhCl(COD)L^R]{L^R=CN(MeC(CH₂)₄CNMe-o} and the preparation and X-ray structures of entetraamine L^R₂ and its salt [L^R]₂[BF₄]₂*, **J. Organomet. Chem.**, 481 (1994) 89-95.
- [34] A. Aydın, H. Soylu, B. Güneş, M. Akkurt, F. Ercan, H. Küçükbay and E. Çetinkaya, *Preparation and X-ray structure of bis(1-methyl-3-benzimidazolidine-2-yl)tetrafluoroborate*, **Z. Kristallog.**, 213 (1998) 473-476.
- [35] J.W. Wang, Q.S. Li, F.B. Xo, H.B. Song and Z.Z. Zhang, *Synthetic and structural studies of carbene metallacrown ethers*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2006) 1310-1316.
- [36] J.W. Kamplain and C.W. Bielawski, *Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization*, **Chem. Commun.**, 16 (2006) 1727-1729.
- [37] J.W. Kamplain, V.M. Lynch and C.W. Bielawski, *Synthesis and study of differentially substituted dibenzotetraazafulvalenes*, **Org. Lett.**, 9:26 (2007) 5401-5404.
- [38] D.M. Lemal, A.R. Lovald and K.I. Kawano, *Tetraaminoethylenes the questions of dissociation*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 86 (1969) 2518-2519.

- [39] N. Kuhn and A. Al-Sheikh, *2,3-dihydroimidazol-2-ylidenes and their main group element chemistry*, **Coord. Chem. Reviews**, 249 (2005) 829-857.
- [40] A.J. Arduengo, C.J. Carmalt and J.A.C. Clyburne, *Nature of the bonding in a carbene-phosphinidene a main group analogue of a Fischer carbene complex isolation and characterisation of a bis(borane) adduct*, **Chem. Commun.**, 10: (1997) 981-982.
- [41] H.E. Winberg and D.D. Coffman, *Chemistry of peraminoethylenes*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 87:12 (1965) 2776-2777.
- [42] H. Küçükbay, E. Çetinkaya and R. Durmaz, *Synthesis and antimicrobial activity of substituted benzimidazole, benzothiazole and imidazole derivatives*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, 45:II (1995) 1331-1334.
- [43] M. Akkurt, S. Öztürk, H. Küçükbay, E. Orhan and O. Büyükgüngör, *1,3-bis(2-phenylethyl)benzimidazolium-2-dithiocarboxylate*, **Acta Cryst E**, 60 (2004) o219-0221.
- [44] H. Küçükbay, R. Durmaz, E. Orhan and S. Günel, *Synthesis, antibacterial and antifungal activities of electron-rich olefins derived benzimidazole compounds*, **II Farmaco**, 58 (2003) 431-437.
- [45] H.A. duong, M.J. Cross and J. Louie, *N-Heterocyclic carbenes as highly efficient catalysts for the cyclotrimerization of isocyanates*, **J. Org. Chem.**, 6:25 (2004) 4679-4681.
- [46] M.B. Mariyatra, K. Panchanatheswaran, J.N. Low and C. Glidewell, *Orthorhombic and monoclinic polymorphs of 1,3,5-triphenylperhydro-1,3,5-triazine-2,4,6-trione at 120 K: chains and sheets formed by C-H... π (arene) hydrogen bonds*, **Acta Cryst C**, 60 (2004) o682-o685.
- [47] J.Q. Li, R.Z. Liao, W.J. Ding and Y. Cheng, *Highly efficient and site-selective [3+2]cyclo addition of carbene-derived ambient dipoles with ketenes for a straightforward synthesis of spiro-pyrrolidones*, **J. Org. Chem.**, 72 (2007) 6266- 6269.
- [48] J. Hocker and R. Metren, *Reaction of electron rich olefins with protonactive compounds*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 11 (1972) 964-973.
- [49] J. Hocker, H. Giesecke and R. Metren, *Synthesis of phenolaldehydes with electron-rich olefins*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 15 (1976) 169-171.
- [50] Hasan Küçükbay, "Tetraaminoalkenler", Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [51] H. Küçükbay, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya and M.F. Lappert, *Reactions of electron-rich olefins with proton-active compounds*, **Synt. Commun.**, 27:23 (1997) 4059-4066.
- [52] G.C. Lloyd-Jones, R.W. Alder and G.J.J. Owen-Smith, *Intermolecular insertion of an N,N-heterocyclic carbene into a nonacidic C-H bond: kinetics, mechanism and catalysis by (K-HMDS)₂ (HMDS= hexamethyldisilazide)*, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 5361-5375.
- [53] M.F. Lappert and T.R. Martin and G.M. Mc Laughlin, *Telluoureas and derived transition metal complexes: the crystal and molecular structure of [Cr(CO)₅{Te=CN(Et)CH₂CH₂NEt}]*, **J.C.S. Chem. Commun.**, (1980) 635-637.
- [54] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay and R. Durmaz, *Synthesis and antimicrobial activity of electron-rich olefin derived cyclic ureas*, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.**, 46:11 (1996) 1154-1158.
- [55] A. Aydın, H. Soylu, H. Küçükbay, M. Akkurt and F. Ercan, *Crystal structure of 1,3-dimethylbenzimidazole-2-selenone, C₉H₁₀N₂Se*, **Z. Kristallog. NCS**, 214 (1999) 295-296.
- [56] Yetkin Gök, "İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri", Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.

- [57] M. Akkurt, S. Öztürk, H. Küçükbay, E. Orhan and O. Büyükgüngör, *1-ethyl-3-(2-phenylethyl)benzimidazole-2-selenone*, **Acta Cryst. E**, 60 (2004) o1263-o1265.
- [58] Y. Gök, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Çetinkaya and M.F. Lappert, *Synthesis and characterisation of N-functionalized entetramines and their properties*, **Acta. Chim. Slov.**, 51 (2004) 437-446.
- [59] Y. Takikawa, H. Watanabe, R. Sasaki and K. Shimada, *Conversion of amides, N,N,N',N'-tetramethylure and esters to the corresponding selenoxo compounds by treatment with bis(trimethylsilyl)selenide and BF₃·OEt₂*, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 67 (1994) 876-878.
- [60] W. Kantlehner, M. Hauber and M. Vettel, *Orthoamides reactions of orthoamide derivatives with sulfur and selenium syntheses of 1,3-thiazole and 1,3-selenazole derivatives*, **J. Prakt. Chem. Z.**, 338 (1996) 403-413.
- [61] Y. Zhou and M.K. Denk, *Synthesis and reactivity of subvalent compounds part 13: Reaction of triethyl orthoformate with amines and selenium a convenient one-step three-component synthesis for selenoureas*, **Tetrahedron Lett.**, 44 (2003) 1295-1299.
- [62] J.H. Byers, P.H. Goff, N.J. Janson, M.G. Mazotta and J.E. Swigor, *Radical addition of dimethyl-2-ethynylcyclopropane-1,1-dicarboxylate to electron-rich olefins*, **Synth. Commun.**, 37:11 (2007) 1865-1871.
- [63] J.E. Baldwin and J.A. Walker, *Competing [1,3]- and [3,3]- sigmatropic amino-claisen rearrangements of electron-rich olefins*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 96:2 (1973) 596-597.
- [64] J.A. Chamizo and M.F. Lappert, *[3,3]- and [1,3]- sigmatropic amino-claisen rearrangements of electron-rich alkenes (1,3,1',3'-tetraallyl-2,2'-biimidazolidinylidenes)*, **J. Org. Chem.**, 54 (1989) 4684-4686.
- [65] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, J.A. Chamizo, P.B. Hiyhcock, H.A. Jasim, H. Küçükbay and M.F. Lappert, *Synthesis and structures of 1,3,1',3'-tetrabenzyl-2,2'-biimidazolidinylidenes (electron-rich alkenes), their amination intermediates and their degradation products*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans 1**, (1998) 2047-2054.
- [66] C. Holtgrewe, C. Diedrich, T. Pape, S. Grime and F. E. Hahn, *Rearrangement of electro-rich N-allyldibenzotetraazafulvalens an experimental and theoretical study*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2006) 3116-3124.
- [67] M.F. Lappert and R.K. Maskell, *A new class of benzoin condensation catalyst the bi-(1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidenes)*, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 243 (1982) 580-581.
- [68] E. Çetinkaya and H. Küçükbay, *Effective acyloin condensations catalyzed by electron-rich olefins*, **Tr. J. Chem.**, 19 (1995) 24-30.
- [69] K. Tokuchi, T. Ando, M. Kamigaito and M.J. Sawamoto, *Quenching of metal catalyzed living radical polymerization with silyl enol ethers*, **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, 38 (2000) 4735-4748.
- [70] A.P. Dove, R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeijer, D.A. Culkin, E.C. Hagberg, G.W. Nyce, R.M. Waymouth, and J.L. Hedrick, *N-Heterocyclic carbenes: effective organic catalysts for living polymerization*, **Polymer**, 47 (2006) 4018-4025.
- [71] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, L.J. Manojlovic-Muir, K.W. Muir, *An electronic olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of Trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂] PEt₃*, **Chem. Commun.**, (1971) 400-401.
- [72] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi and P.H. Dixneuf, *New (carbene) ruthenium-arene complexes: preparation and uses in catalytic synthesis of furans*, **Organomet.**, 15 (1996) 2434-2439.

- [73] M. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya and B. Çetinkaya, *Novel rhodium N-heterocyclic carbene catalysed arylation of aldehydes with phenyl boronic acid*, **Trans. Met. Chem.**, 32 (2007) 536-540.
- [74] H. Türkmen and B. Çetinkaya, *1,3-diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd (II): electronic effects on cross-coupling reactions and thermal decompositions*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 3749-3759.
- [75] C.P. Newman, G.J. Clarkson and J.P. Rourke, *Silver (I) N-heterocyclic carbene halide complexes: a new bonding motif*, **J. Organomet. Chem.**, 692 (2007) 4962-4968.
- [76] D. Zhang, H. Aihara, T. Watanabe, T. Matsuo and H. Kawaguchi, *Zirconium complexes of tridentate bis(aryloxy)-N-heterocyclic-carbene ligand: Chloride and alkyl functionalized derivatives*, **J. Organomet. Chem.**, 692 (2007) 234-242.
- [77] M. Dinçer, N. Özdemir, S. Gülcemal and B. Çetinkaya, *[1,3-bis(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-benzimidazol-2-ylidene]bromido-(η^4 -cycloocta-1,5-diene)rhodium (I)*, **Acta Cryst. C**, 63 (2007) m228-m230.
- [78] M.V. Baker, D.H. Brown, V.J. Hesler, B.W. Skelton and A.H. White, *Synthesis of a bis(N-heterocyclic carbene)palladium complex via oxidative addition of a C-C bond in a biimidazolium ion*, **Organomet.**, 26 (2007) 250-252.
- [79] A.M. Voutchkova, L.N. Appelhans, A.R. Chianese and R.H. Crabtree, *Disubstituted imidazolium-2-carboxylates as efficient precursors to N-heterocyclic carbene complexes of Rh, Ru, Ir and Pd*, **J. Amer. Chem. Soc.**, 127 (2005) 17624-17625.
- [80] A. Tudose, L. Delaude, B. Andre and A. Demanceau, *Imidazol(in)ium carboxylates as N-heterocyclic carbene ligand precursors for Suzuki-Miyaura reactions*, **Tetrahedron Lett.**, 47 (2006) 8529-8533.
- [81] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay, E. Orhan and O. Büyükgüngör, *Diclorbis[1-(2-ethoxyethyl)-1H-benzimidazole- κ^3]nickel (II)*, **Acta Cryst. E**, 61 (2005) m41-m43.
- [82] M. Akkurt, Ş. Pınar, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay and E. Şahin, *Crystal structure of diclorbis[1-pentyl-1H-benzimidazole- κ^3]cobalt (II)*, **Anal. Sci. X-ray**, 23 (2007) x157-x158.
- [83] B. Çetinkaya, B. Alıcı, İ. Özdemir, C. Bruneau and P.H. Dixneuf, *2-imidazoline and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine-ruthenium (II) complexes and catalytic synthesis of furan*, **J. Organomet. Chem.**, 575 (1999) 187-192.
- [84] İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, M. Çiçek, D. Semeril, C. Bruneau and P.H. Dixneuf, *Access to 3-methyl-4-methylene-N-tosylpyrrolidine and 3,4-dimethyl-N-tosylpyrrolidine by ruthenium-catalyzed cascade cycloisomerization/isomerization reactions*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2 (2004) 418-422.
- [85] İ. Özdemir, N. Şahin and B. Çetinkaya, *Transfer hydrogenation of ketones catalyzed by 1-alkylbenzimidazole ruthenium (II) complexes*, **Monatshefte für Chemie**, 138 (2007) 205-209.
- [86] F. Roeterdink, J.W. Scheeren, W.H. Laarhoven, *Controlled chemiluminescence during the oxidation of tetraaryl-L^{2,2}-biimidazolidines by triplet oxygen in the presence of fluorophores*, **Tetrahedron Lett.**, 24 (1983) 2307-2310.
- [87] D.D. Perin, W.F.F. Armarego and D.R. Perin, *Purification of laboratory chemicals*, **Permagon Pres Ltd.**, Sec. Ed. (1980).
- [88] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay and O. Büyükgüngör, *1,1'-Butane-1,4-diylbis(1H-benzimidazole)*, **Acta Cryst. E**, 63 (2007) o1065-o1066.
- [89] Naif Okuyucu, "Bazı bisbenzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [90] M. A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Mathesa, A.G. Smith, "Inorganic syntheses", 21 (1882) 74.

- [91] S. Ö. Yıldırım, M. Akkurt, Ü. Yılmaz, H. Küçükbaş and Vickie McKee, *5,5a-Diallyl-5,5a,13,14-tetrahydro-12H-di-1,3-benzimidazolo[1,2-a;1',2'-c][1,4]diazepine*, **Acta Cryst. Sec. E**, 62 (2006) o5697-o5698.
- [92] S. P. Yalçın, M. Akkurt, Ü. Yılmaz, H. Küçükbaş and O. Büyükgüngör, *1,3-Bis(3-phenylpropyl)-1H-benzimidazole-2(3H)-tellurone*, **Acta Cryst. Sec. E**, 64 (2008) o621-o622.
- [93] M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbaş, Ü. Yılmaz and O. Büyükgüngör, *Mercapto-N-phenylformimidoyl-1-ethyl-3-(2-morpholinoethyl)benzimidazolinium inner salt*, **Acta Cryst. Sec. E**, 61 (2005) o2875-o2877.

ÖZGEÇMİŞ

Ülkü Yılmaz, 1978 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladı. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümüne girdi. 1999 yılında bu bölümden mezun oldu. Eylül 2000’ de İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2003 yılında Yüksek Lisansını tamamladı. Eylül 2003’ de Doktora başladı. Ekim 2002 tarihinden itibaren Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

Arş. Grv. Ülkü Yılmaz’ ın yayınları:

A) SCI kapsamındaki dergide bulunan yayınlar:

- 1) M. Akkurt, S. Türktekin, H. Küçükbay, Ü. Yılmaz, O. Büyükgüngör, *1-Isopropyl-3-(2-morpholinoethyl)benzimidazolium diiodide*, **Acta Cryst. Sec. E**, 60 (2004) o2135-o2137.
- 2) M. Akkurt, S. Türktekin, H. Küçükbay, Ü. Yılmaz, O. Büyükgüngör, *1-[2-(5-Nitro-1H-benzimidazol-1-yl)ethyl]morpholinium chloride*, **Acta Cryst. Sec. E**, 61 (2005) o166-o168.
- 3) M. Akkurt, S. Karaca, H. Küçükbay, Ü. Yılmaz and O. Büyükgüngör, *Mercapto-N-phenylformimidoyl-1-ethyl-3-(2-morpholinoethyl)benzimidazolium iner salt*, **Acta Cryst. Sec. E**, 61 (2005) o2875-o2877.
- 4) M. Akkurt, S.Ö. Yıldırım, H. Küçükbay, Ü. Yılmaz, O. Büyükgüngör, *3-Ethyl-1-[2-(1-ethylmorpholinium-1-yl)ethyl]benzimidazolium diiodide monohydrate*, **Acta Cryst. Sec. E**, 61 (2005) o301-o303.
- 5) S. Karaca, M. Akkurt, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, O. Büyükgüngör, *1-Benzyl-3-[1-piperidino)ethyl]benzimidazolium dichloride monohydrate*, **Acta Cryst. Sec. E**, 61 (2005) o2128-o2130.
- 6) S. Ö. Yıldırım, M. Akkurt, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay and Vickie McKee, *5,5a-Diallyl-5,5a,13,14-tetrahydro-12H-di-1,3-benzimidazolo[1,2-a;1',2'-c][1,4]diazepine*, **Acta Cryst. Sec. E**, 62 (2006) o5697-o5698.
- 7) M. Akkurt, Ş. Pınar, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, O. Büyükgüngör, *1-(4-Chlorobenzyl)-3-[2-(pyrolidinium-1-yl)ethyl]benzimidazolium dichloride monohydrate*, **Acta Cryst. Sec. E**, 63 (2007) o-379-o381.
- 8) S. P. Yalçın, M. Akkurt, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay and O. Büyükgüngör, *1,3-Bis(3-phenylpropyl)-1H-benzimidazole-2(3H)-tellurone*, **Acta Cryst. Sec. E**, 64 (2008) o621-o622.

B) Diğer yayınlar:

- 1) M. Akkurt, Ş. Pınar, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, E. Şahin, *Crystal structure of Dichlorobis[1-pentyl-1H-benzimidazole-kN³]cobalt (II)*, **Anal. Sci. X-ray**, 23 (2007) x157-x158.

C) Bildiriler:

- 1) Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, *Değişik sübstitüentli ftalosiyanınların sentezi*, 18. Ulusal Kimya Kongresi-2004.
- 2) Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, *1,4-Bis(3-etilbenzimidazolidin-2-iliden)bütanın bazı türevleri*, XX. Ulusal Kimya Kongresi-2006.
- 3) N. Şireci, Ü. Yılmaz, S. Çelik, H. Küçükbay, *Bazı bisbenzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, 20. Ulusal Kimya Kongresi-2006.
- 4) Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, *Elektronca zengin olefin türevi bazı bisbenzimidazollerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, 22. Ulusal Kimya Kongresi-2007.
- 5) N. Şireci, Ü. Yılmaz, H. Küçükbay, *Synthesis of stable derivatives of electron-rich new olefins having benzimidazole moiety*, International Conference on Organic Chemistry (ICOC)-2007.