

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZİMİDAZOLİDİN ÇEKİRDEĞİ İÇEREN ELEKTRONCA ZENGİN
OLEFİNLERİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİ

ERSİN ORHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

105452

105452

MALATYA

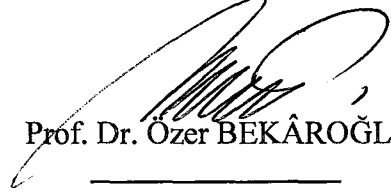
2001

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



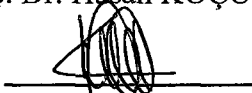
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Özer BEKÂROĞLU
(imza)

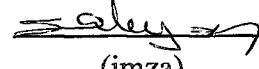
Başkan

Doç. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY


(imza)

Üye

Doç. Dr. Şadiye ŞENER



(imza)

Üye

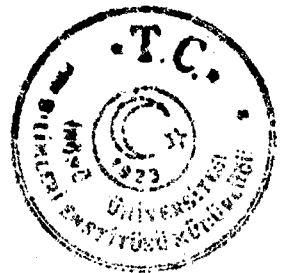
Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

27.09.201


(imza)
Prof. Dr. S. İlhan Kaya
Enstitü Müdürü


ANNEME



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENZİMİDAZOLİDİN ÇEKİRDEĞİ İÇEREN ELEKTRONCA ZENGİN OLEFİNLERİN SENTEZ VE ÖZELLİKLERİ

Ersin ORHAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

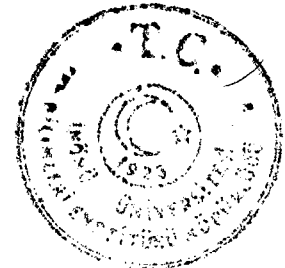
xiii + 108 sayfa

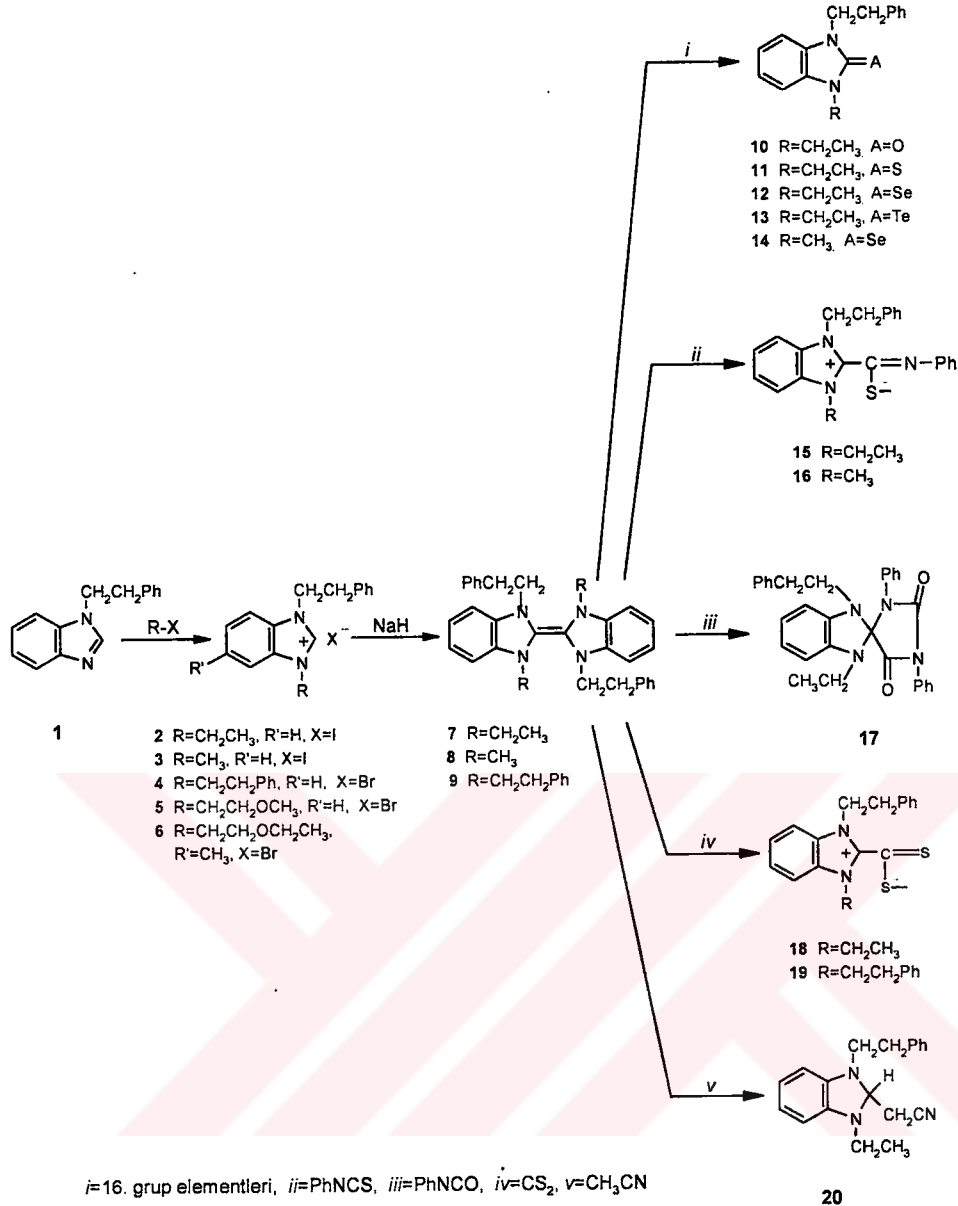
2001

Danışman : Doç. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY

Bu tez üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, elektronca zengin olefinlerle ilgili ve başkalarınınca yapılmış çalışmalar değerlendirilmiştir.

İkinci kısımda, sentezlenen yeni elektronca zengin olefinler ve bazı türevlerinin sentez metodları verilmiştir. Bu çalışmada sentezlenmiş elektronca zengin olefinler ve türevleri Şema 1'de görülmektedir.



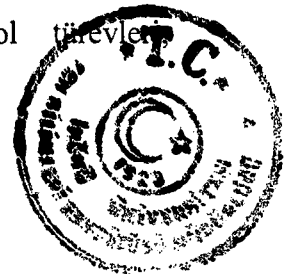


Şema 1 : Sentez edilen benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinler ve türevlerinin şematik gösterimi.

Son kısımda ise bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-{¹H}-NMR, FTIR, Mikro analiz (element analizi) erime ve kaynama noktaları verilerini içermektedir. Elde edilen bütün sonuçların tartışması bu kısımda yapılmıştır.

Yeni bileşiklerin antibakteriyal ve antifungal aktivite sonuçları da bu kısımda tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Elektronca zengin olefinler, Benzimidazol türevleri, Antimikrobiyal aktiviteler



SUMMARY

Master Thesis

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ELECTRON RICH OLEFINS CONTAINING BENZİMİDAZOLIDINE MOIETY

Ersin ORHAN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

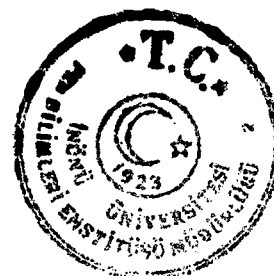
xiii + 108 pages

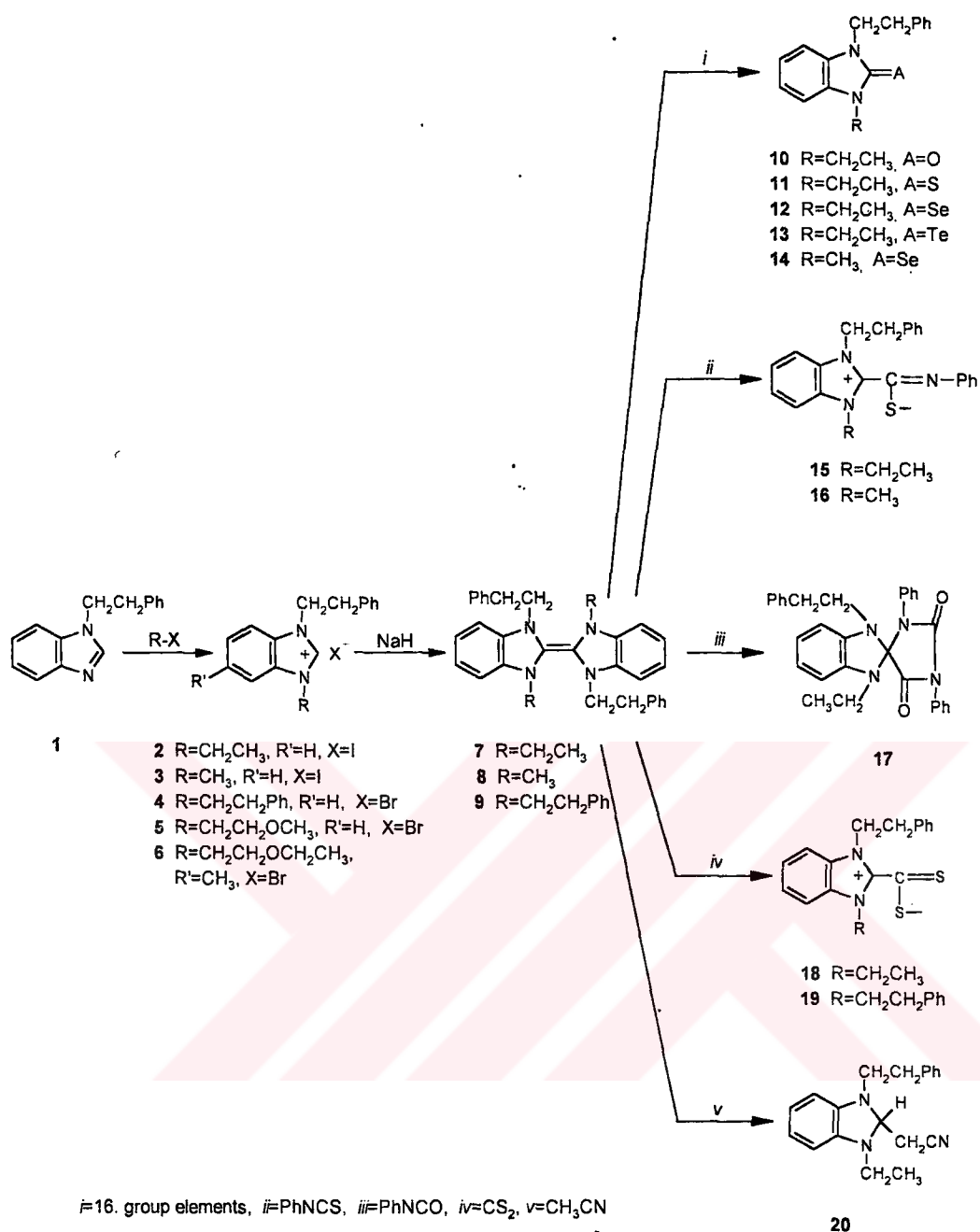
2001

Supervisor : Assoc. Prof. Hasan KÜÇÜKBAY

This thesis consists of three parts. In the first part; work with electron rich olefins done by previous researchers is considered.

In the second part, the synthesis methods of the newly synthesised electron rich olefins and their some derivatives were given. The synthesised electron rich olefins and their derivatives in this work are shown in scheme 1.



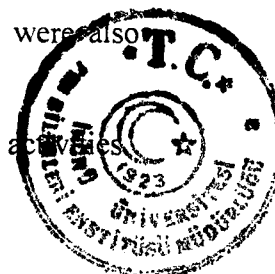


Scheme 1 : Synthesised electron rich olefins and their derivatives.

The last part contains 1H -NMR, ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR, FTIR, micro analysis(elemental analysis), melting or boiling points data of the compounds. The discussion of the all results obtained have been made in this parts.

The antibacterial and antifungal activity results of the new compounds were also discussed in this part.

Key Words : Electron rich olefins, Benzimidazole derivatives, Antimicrobial activities

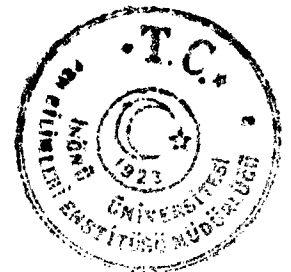


TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve yürütülmesinde her zaman yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hasan KÜÇÜKBAY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

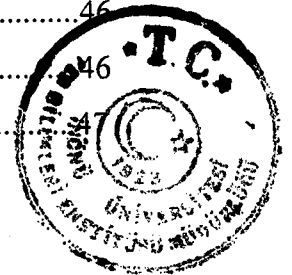
FTIR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Sayın Arő. Grv. Dr. Ahmet GÜLTEK'e; tez yazımı sırasında bana yardımcı olan Sayın Arő. Grv. Süleyman KÖYTEPE'ye ve mikrobiyolojik test analizlerinin yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Rıza DURMAZ'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi Yüksek Lisans çalıőmalarım süresince de her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan değerli ANNEME teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

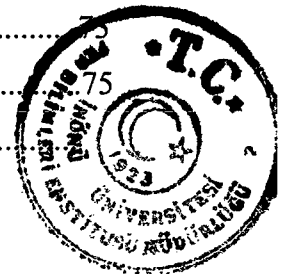


İÇİNDEKİLER

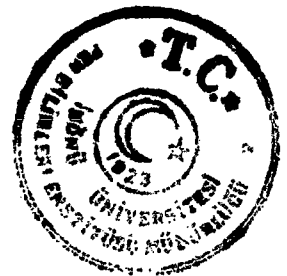
1.	GİRİŞ.....	1
1.1	Elektronca Zengin Olefinlerin Hazırlanması.....	4
1.2	Elektronca Zengin Olefinlerin Özellikleri.....	11
1.3	Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler.....	12
1.4	ELEKTRONCA ZENGİN OLEFİNLERİN TEPKİMELERİ.....	15
1.4.1	Elektronca Zengin Olefinlerin Redoks Tepkimeleri.....	15
1.4.2	Elektronca Zengin Olefinlerde [1,3] Sigmatropik Çevrilme.....	16
1.4.3	Elektronca Zengin Olefinlerin C=C Bağı Üzerinde Gerçekleşen.....	19
	π asit-baz Tepkimeleri.....	
1.4.4	Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Tepkimeleri.....	22
1.4.5	Elektronca Zengin Olefinlerin Kemilüminesans Özellikleri.....	27
1.4.6	Elektronca Zengin Olefinlerin 16. Grup Elementleri ile Tepkimeleri.....	28
1.4.7	Elektronca Zengin Olefinlerden Kararlı Dipolar Yapıların Oluşumu.....	29
1.4.8	Elektronca Zengin Olefinlerin Dissoasiyasyonu ve Serbest.....	30
	Karben Oluşumu.....	
1.4.9	Elektronca Zengin Olefinlerin Açılöin (Benzoin) Kondenzasyon.....	35
	Tepkimelerinde Katalitik Etkisi.....	
1.4.10	Elektronca Zengin Olefinlerden Hazırlanan Metal-Karben Kompleksleri...38	
1.5	Çalışmanın Amacı.....	41
2.	DENEYSEL BÖLÜM.....	42
2.1	Genel Bilgiler.....	42
2.2	Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler.....	43
	ve Türevlerinin Sentezi.....	
2.3	1-(2-Metoksietil)benzimidazol Sentezi.....	44
2.4	1-(2-Etoksietil)-5-metilbenzimidazol Sentezi.....	44
2.5	1-Metilbenzimidazol Sentezi.....	44
2.6	1-Etilbenzimidazol Sentezi.....	45
2.7	1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, Sentezi.....	45
2.8	1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür, 2, Sentezi.....	46
2.9	1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür, 3, Sentezi.....	46
2.10	1,3-Di(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür, 4, Sentezi.....	46



2.11	1-(2-Metoksietil)-3-(2-feniletil)benzimidazolyum Bromür, 5, Sentezi.....	47
2.12	1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletil)-5-metilbenzimidazolyum.....	48
	Bromür, 6, Sentezi.....	
2.13	Bis [1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Sentezi.....	48
2.14	Bis [1-metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 8, Hazırlanması..	49
2.15	Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 9, Sentezi.....	49
2.16	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden] Elektronca.....	50
	Zengin Olefininin 16. Grup Elementleri (O, S, Se, Te) ile Verdiği Türevler..	
2.17	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazol-2-selenon, 14, Sentezi.....	51
2.18	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden]'in.....	51
	Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği Türev (15 Bileşiğinin Sentezi).....	
2.19	Bis[1-metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 8, Bileşiğinin.....	52
	(e.z.o'nin) Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği Türev.....	
	(16 Bileşiğinin Sentezi).....	
2.20	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiğinin.....	53
	Fenilizosiyanat (PhNCO) İle Etkileştirilmesi ve 17 Bileşiğinin Sentezi.....	
2.21	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiğinin CS ₂	53
	Türevinin, 18, Sentezi.....	
2.22	Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 9, Bileşiğinin CS ₂	54
	Türevinin, 19, Sentezi.....	
2.23	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiğinin.....	54
	Asetonitril (CH ₃ CN) Türevinin, 20, Sentezi.....	
2.24	Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları.....	55
3.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
3.1	Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler ve.....	56
	Türevlerinin Sentezi.....	
3.2	1-(2-Feniletil)benzimidazol ,1, Sentezi.....	60
3.3	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, Sentezi.....	62
3.4	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 3, Sentezi.....	65
3.5	1,3-Di(2-feniletil)benzimidazolyum bromür ,4, Sentezi	68
3.6	1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletil)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6, Sentezi.	70
3.7	Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 9, Sentezi.....	
3.8	Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 8, tipi.....	
	Elektronca Zengin Olefinin 16. Grup Elementleri ile Verdiği.....	

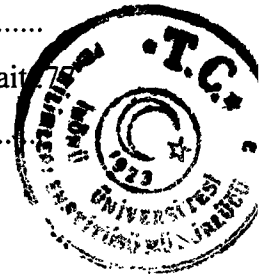


Tepkimeler (11, 12, 13 Bileşiklerinin Sentezi).....	
3.9 Bis[1-metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 8, Bileşiğinin Se.....	81
İle Verdiği Tepkime.....	
3.10 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Elektronca Zengin.....	83
Olefinin Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği Türev.....	
3.11 Bis[1-metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 8,.....	87
Bileşiğinin (E.z.o'nin) Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği.....	
Tepkime (16 Bileşiğinin Sentezi).....	
3.12 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiğinin.....	89
Fenilzosiyanat (PhNCO) ile Etkileştirilmesi (17 Bileşiğinin Sentezi).....	
3.13 Elektronca Zengin Yeni Olefinlerin (7 ve 8 Bileşiğinin) CS ₂ , ile.....	92
Etkileştirilmesi ve 18, 19 Bileşiklerinin Sentezi.....	
3.14 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiğinin.....	97
Asetonitril (CH ₃ CN) ile Etkileştirilmesi ve 20 Bileşiğinin Sentezi.....	
3.15 Sentezlenen Benzimidazolidin Türevlerine ait Mikrobiyolojik Test.....	99
Sonuçları Ve Elde Edilen Sonuçların Tartışılması.....	
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	108

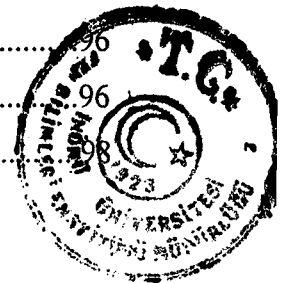


ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Sentez edilen benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca.....43 zengin olefinler ve türevlerinin şematik gösterimi.....
Şekil 3.1 (a)	1-(2-Feniletil)benzimidazol, 1, bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu...61
Şekil 3.1 (b)	1-(2-Feniletil)benzimidazol, 1, bileşiğine ait.....61 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....
Şekil 3.1 (c)	1-(2-Feniletil)benzimidazol, 1, bileşiğine ait FTIR spektrumu.....62
Şekil 3.2 (a)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine.....64 ait ^1H -NMR spektrumu.....
Şekil 3.2 (b)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine ait.....64 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....
Şekil 3.2 (c)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine.....65 ait FTIR spektrumu.....
Şekil 3.3 (a)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 3, bileşiğine.....67 ait ^1H -NMR spektrumu.....
Şekil 3.3 (b)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 3, bileşiğine.....67 ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....
Şekil 3.3 (c)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 3, bileşiğine.....68 ait FTIR spektrumu.....
Şekil 3.4 (a)	1,3-Di(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 4, bileşiğine.....69 ait ^1H -NMR spektrumu.....
Şekil 3.4 (b)	1,3-Di(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 4, bileşiğine ait.....70 FTIR spektrumu.....
Şekil 3.5 (a)	1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletil)-5-metilbenzimidazolyum.....72 bromür, 6, bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....
Şekil 3.5 (b)	1-(2-Etoksietil)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6, bileşiğinin.....72 FTIR spektrumu.....
Şekil 3.6 (a)	Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 9, bileşiğinin.....74 ^1H -NMR spektrumu.....
Şekil 3.6 (b)	Bis(1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden), 9, bileşiğine.....74 ait FTIR spektrumu.....
Şekil 3.7 (a)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 12, bileşiğine ait..... ^1H -NMR spektrumu.....



Şekil 3.7 (b)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 12, bileşiğine ait..77 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.7 (c)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 12, bileşiğine ait...78 FTIR spektrumu.....	
Şekil 3.8 (a)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-tellüron, 13, bileşiğine ait..79 ^1H -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.8 (b)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-tellüron, 13, bileşiğine ait..79 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.8 (c)	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-tellüron, 13, bileşiğine ait..80 FTIR spektrumu.....	
Şekil 3.9	1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-tiyon, 11, bileşiğine ait.....80 ^1H -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.10 (a)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşiğine....82 ait ^1H -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.10 (b)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşiğine....82 ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....	
Şekil 3.10 (c)	1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşiğine....83 ait FTIR spektrumu.....	
Şekil 3.11 (a)	15 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....85	
Şekil 3.11 (b)	15 Bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....85	
Şekil 3.11 (c):	15 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.....86	
Şekil 3.12 (a)	16 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....88	
Şekil 3.12 (b)	16 Bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....88	
Şekil 3.12 (c)	16 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.....89	
Şekil 3.13 (a)	17 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....91	
Şekil 3.13 (b)	17 Bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....91	
Şekil 3.13 (c)	17 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.....92	
Şekil 3.14 (a)	18 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....94	
Şekil 3.14 (b)	18 Bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....94	
Şekil 3.15 (a)	19 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....95	
Şekil 3.15 (b)	19 Bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.....95	
Şekil 3.14 (c)	18 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	
Şekil 3.15 (c)	19 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.....	
Şekil 3.16 (a)	20 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu.....	

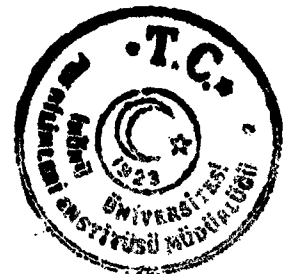


ŞEMALAR LİSTESİ

Şema 1.1	Elektronca zengin olefinlerin (e.z.o) ($R=CH_2Ph$).....7 oluşum mekanizması.....
Şema 1.2	Elektronca zengin olefinlerin genel sentez yöntemleri.....9 (a) Asetal yöntemi, (b) Tuz yöntemi.....
Şema 1.3	VI bileşiğine ilişkin sentez yöntemleri.....10
Şema 1.4	Elektronca zengin olefinlere ait π -moleküler orbital diyagramı.....12
Şema 1.5	L_2^{bimR} ($R=Bz$) tipi olefin türevleri.....14
Şema 1.6	İmidazolidin çekirdeği (halkası) içeren elektronca zengin.....26 olefinlerin ($R=Alkil$ veya aril) proton aktif bileşiklerle..... vermiş oldukları reaksiyonlar.....
Şema 1.7	Elektronca zengin olefinlerin açiloin kondenzasyonu için.....36 katalitik çevrim, (L_2^R), $E=NR$ ($R=Me, Et$) veya S

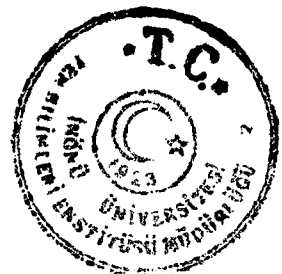
TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1	Asetal yöntemi ile elde edilen bazı.....5 tetraaminoetilenlere (e.z.o'lere) ait fiziksel değerler.....
Tablo 3.1	Yeni bileşiklere ait renk, erime noktası(E.N), % verim.....58 ve elementel analiz sonuçları.....
Tablo 3.2	Yeni bileşiklere ait ¹ H-NMR spektrum verileri.....59
Tablo 3.3	1 Bileşiğine ait ¹³ C- ¹ H-NMR spektrum verileri.....60
Tablo 3.4	3 Bileşiğine ait ¹³ C- ¹ H-NMR spektrum verileri.....66
Tablo 3.5	Sentezlenen yeni bileşiklere ait minimum antifungal aktivite.....100 derişimleri (µg/mL).....
Tablo 3.6	Sentezlenen yeni bileşiklere ait minimum.....101 antibakteriyel aktivite derişimleri (µg/mL).....



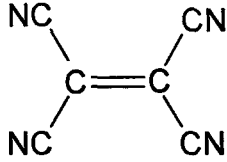
SİMGELER VE KISALTMALAR

e.z.o	: Elektronca zengin olefin
TDAE	: Tetrakis(dimetilamino)etilen
TCNE	: Tetrasiyanoetilen
DMF	: N,N-dimetilformamit
THF	: Tetrahidrofuran
TFA	: Triflorasetik asit
COD	: Siklookta-1,5-dien
Bu	: Bütil
Hek	: Hekzil
Pr	: Propil
Bz	: Benzil
Mes	: Mezitilen
Ph	: Fenil
Bim	: Benzimidazol
TMS	: Tetrametilsilan
FTIR	: Fourier Transform Infrared
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
E.N	: Erime noktası
K.N	: Kaynama noktası
Et ₂ O	: Dietil eter
Me	: Metil
Et	: Etil
EtOH	: Etanol
s	: Singlet
d	: Dublet
t	: Triplet
q	: Kuartet
m	: Multiplet

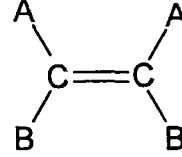


1. GİRİŞ

Olefinik çift bağın özelliği, üzerinde taşıdığı süstitüentlerle önemli ölçüde değişmektedir. Örneğin, dört tane elektron çekici siyano grubu taşıyan I olefini kuvvetli elektrofil özellik göstermektedir. Buna karşılık dört tane NR₂, OR, SR, gibi elektron salıcı grup taşıyan II tipi olefinler kuvvetli nükleofilik özellik sergiler ve bu bileşikler "elektronca zengin olefin (e.z.o)" olarak tanımlanırlar. [1,2]

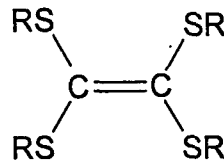


I
TCNE

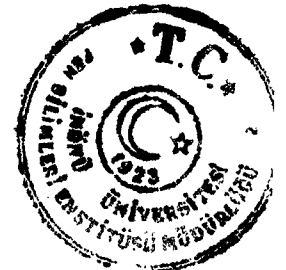


II
A,B=NR₂, OR, SR

A ve B süstitüentlerinin elektron sağlama yeteneği SR<OR<NR₂ sırasına göre artmaktadır. Elektronca zengin olefinler (tetraaminoetilenler) (II, A=B=NR₂) kuvvetli ve çok reaktif nükleofildirler. Tetramerkaptoetilenler (III) ise elektrofillerle çok zayıf olarak etkileşirler. Hückel hesaplamaları olefinik karbon atomundaki yük yoğunluğunun, kükürt atomunkinden daha az olduğunu göstermektedir. Bu nedenle elektrofiller çift bağ yerine kükürt atomuna saldırır ve tetramerkaptoetilenler (III), elektronca zengin olefinlerin kimyasal davranışlarını göstermezler. Örneğin tetramerkaptoetilenler derişik sülfirik asitte çözölüp ardından seyreltildiğinde moleköl yapısı değişmeksizin geri kazanılmaktadır. Oysa elektronca zengin olefinler(e.z.o) CH₃CN ve CH₃NO₂ gibi proton aktif bileşiklerle ekzotermik olarak tepkimeye girmektedir. [3]



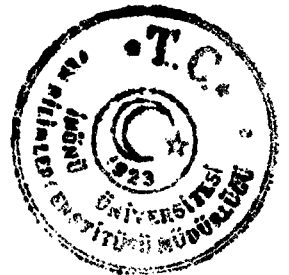
III

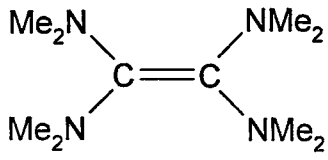


Elektronca zengin olefinler üzerindeki ilk çalışmalar 1960 yılında Wanzlick tarafından bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) L_2^{Ph} 'nin keşfedilmesi ile başladı. [4] Bugüne kadar imidazol [4,5] benzimidazol [6-22] ve pirimidin [2,23-25] çekirdeği (halkası) içeren elektronca zengin olefinler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bir benzotiyazol türevi olan L_2^{SR} (R=Alkil veya aril) yıllar önce (1963) sentezlenmesine karşın [26,27] benzimidazol çekirdeği içeren olefinler ve türevleri 1988 yılından itibaren hazırlanmaya başlanmıştır. [6-22]

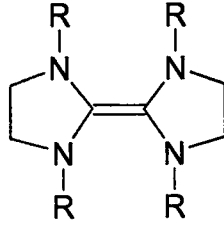
Elektronca zengin olefinler (e.z.o); proton aktif bileşikler formilleyici [3,28], benzoin kondenzasyon katalizörü [29], kuvvetli indirgen [30], kemilüminesan [31], fosfor merkezli bileşiklerde radikal oluşturucu [32], birçok geçiş metali ile karben kompleksi hazırlamada öncü madde [33,34] gibi özellikler göstermektedir.

1950'li yıllarından sonra araştırılmaya başlanan elektronca zengin olefinler, değişik yapılarda bulunmaktadır. Bugüne kadar sentezi yapılmış e.z.o'lerle ilgili örnekler ve kısaltmaları aşağıda verilmektedir.



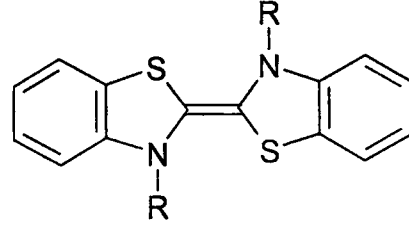


TDAE



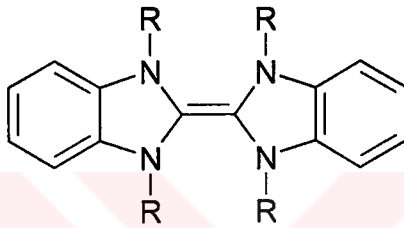
L_2^R

R=Alkil veya Aril



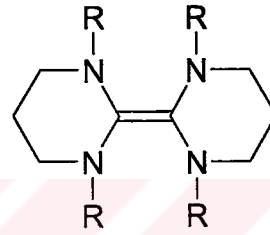
L_2^{SR}

R=Me, Et, Ph, PhCH₂, Alil



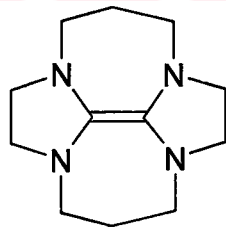
L_2^{BimR}

R=Alkil veya süstitüye alkil



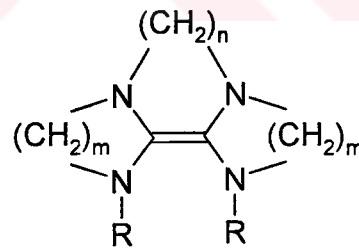
L_2^R

R=Me, Et



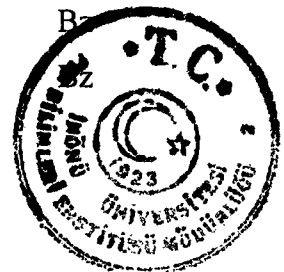
L_2^{cycm}

Endotetrasiklik



L_2^{mnR}

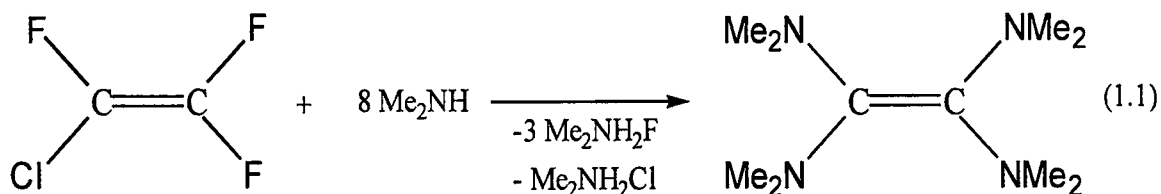
<u>m</u>	<u>n</u>	<u>Simgesi</u>	<u>R</u>
2	2	L_2^{22R}	Bz, Me
2	3	L_2^{23R}	Bz
3	2	L_2^{32R}	Bz



1.1 Elektronca Zengin Olefinlerin Hazırlanması

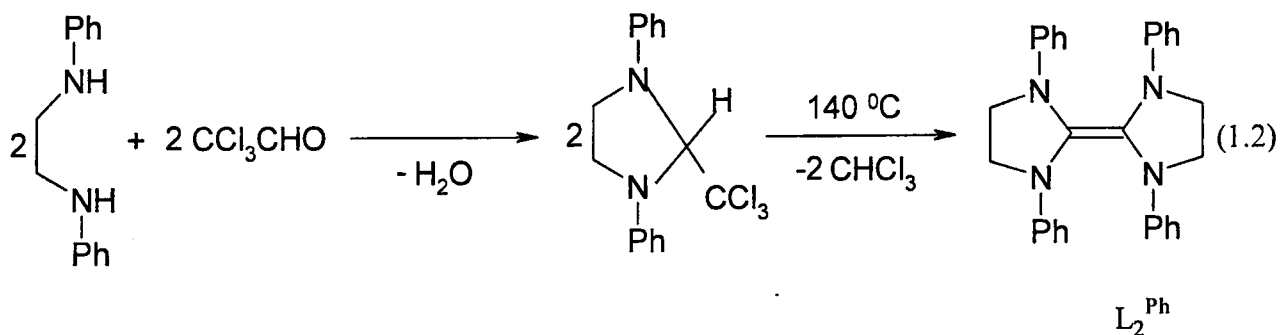
Elektronca zengin olefinler ile ilgili sistematik çalışmalar yaklaşık elli yıl önce başlamış ve günümüzde de büyük bir ilgi ile sürdürülmektedir.

1950 yılında Pruett ve arkadaşları triflorkloretilen ile dimetilamini etkileştirerek ilk elektronca zengin olefin olan tetrakis(dimetilamino)etileni (TDAE) sentez ettiler. Tepkime (1.1) [35]



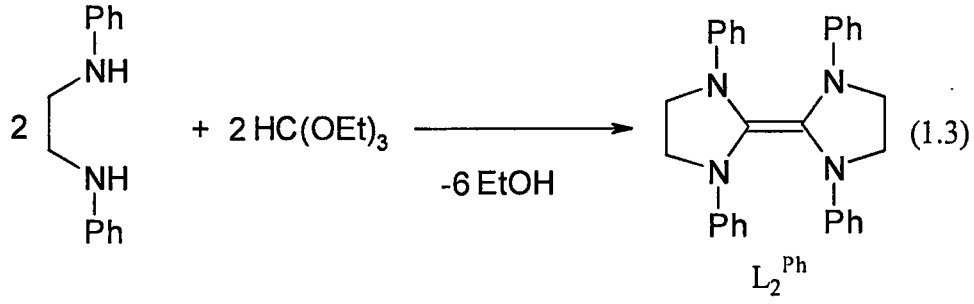
Ancak bu yöntem sadece dimetilamin ve küçük süstitüentli etilendiaminler için başarılı sonuç vermektedir.

Elektronca zengin olefinler (Tetraaminoetilen)'ler için sistematik çalışmalar 1960 yılında bu grubun başka bir üyesi olan Wanzlick olefini olarak bilinen bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden)'nin sentez edilmesi ile başlamıştır. Bu çalışmada 1,2-difeniletilendiamin, kloral ile etkileştirilerek ara basamakta aminal oluşturulmuş ve aminalın 140 °C'ye ısıtılması ile bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) (L_2^{Ph}) sentezlenmiştir. Tepkime(1.2) [4,36]

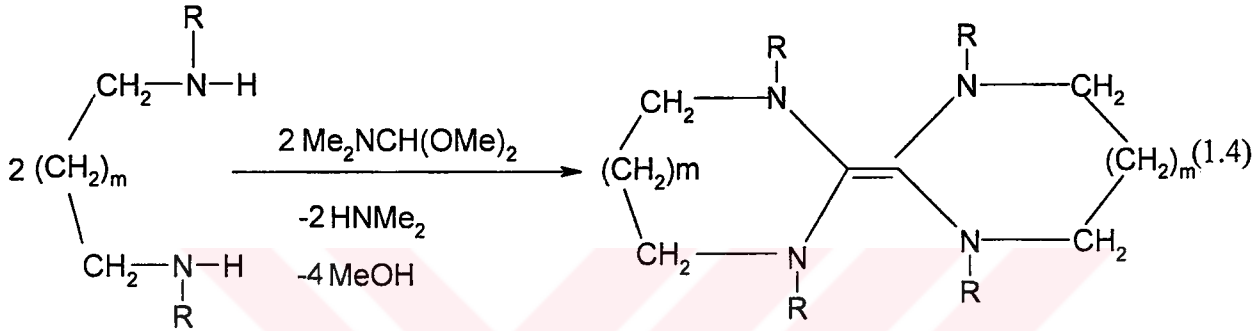


Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) bileşiği yine Wanzlick ve Schikora tarafından 1961 yılında 1,2-difeniletilendiamin ve trietil ortoformatın kondenzasyon tepkimesi ile hazırlanmıştır. Tepkime(1.3) [37]





Elektronca zengin olefinlerin sentezi için daha genel bir yöntem, Winberg ve arkadaşları tarafından 1965 yılında N,N-dimetilformamit dimetil asetal'in, uygun ikincil aminle kondenzasyonu sonucu geliştirilmiştir. Tepkime(1.4) [38] Azota bağlı alkil grubu dallanmış ise örneğin R=CHMe₂, tetraaminoetilen (e.z.o) oluşmamaktadır.

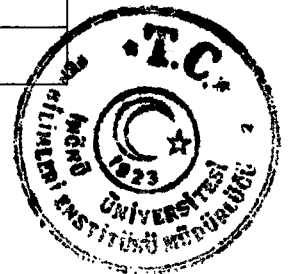


Asetal yöntemi ile elde edilen tetraaminoetilenler ve bunlara ait fiziksel veriler Tablo 1.1'de verilmektedir. [25]

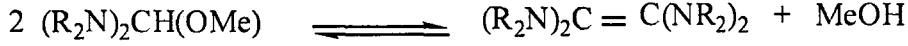
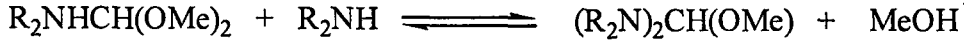
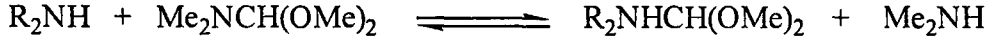
Tablo 1.1: Asetal yöntemi ile elde edilen bazı tetraaminoetilenlere(e.z.o'lere) ait fiziksel değerler.

m	R	K.N(/mmHg)	Verim(%)
0	Me	96-97(8)	83
0	Et	136-138	82
0	Me ve Et	80-82	77
0	n-Bu	125-129	73
0	n-Hek	185	77
0	n-Pr	108-110	75
0	PhCH ₂	155-156*	95
1	Me	104-105	34

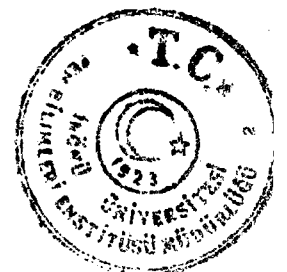
* Erime Noktası

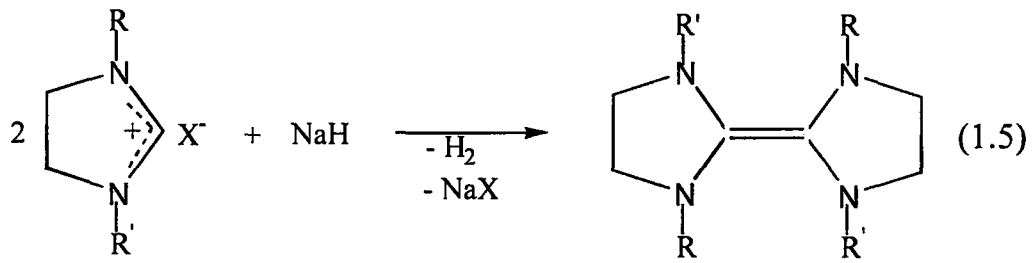


N,N-dimetilformamit dimetil asetal'in dialkilaminler ile vermiş olduğu tepkime mekanizması aşağıda gösterilmektedir.

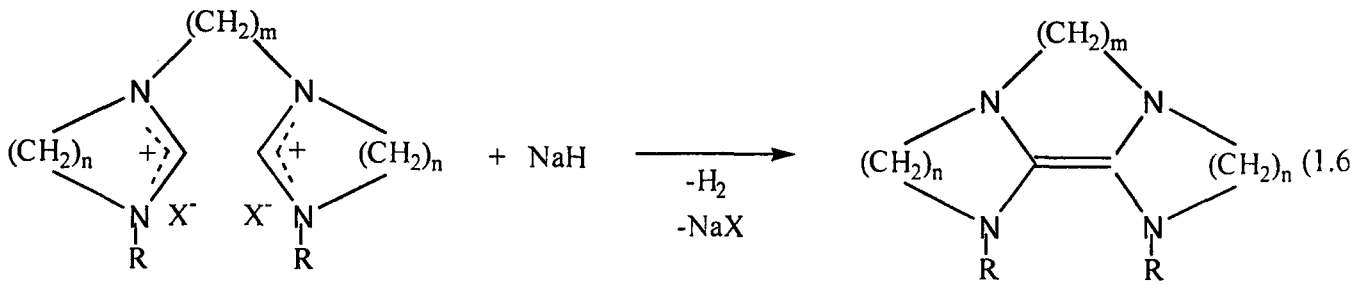


Bu mekanizma bütün tetraaminoetilenlerin (e.z.o) sentezini açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Örneğin N,N'-dibenziletilediamin, N,N-dimetilformamit dimetil asetal ile sikloheksanda ısıtıldığında, ara kademedede aminal yerine bisiklik heksaamin bileşiği I oluşmaktadır. (Şema 1.1). [39] I bileşiğinin ısıtılması ile bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) II ele geçmektedir. Ara kademedede beklenen ortoamit III bu yolla izole edilememiştir. Fakat II ile HNMe₂'nin etkileştirilmesinden ortoamit oluşmaktadır. Azota bağlı benzil yada alil grubu içeren diğer tetraaminoalkenlerin II R=CH₂Ph veya CH₂CH=CH₂ sıcaklığa duyarlı oldukları ve kolayca başka bileşiklere dönüştüğü saptanmıştır. R=alil ise beklenen olefin L₂^{alil} yerine yalnız V tipinde [1,3] sigmatropik çevrilme ürünü ele geçmektedir.[38,40]





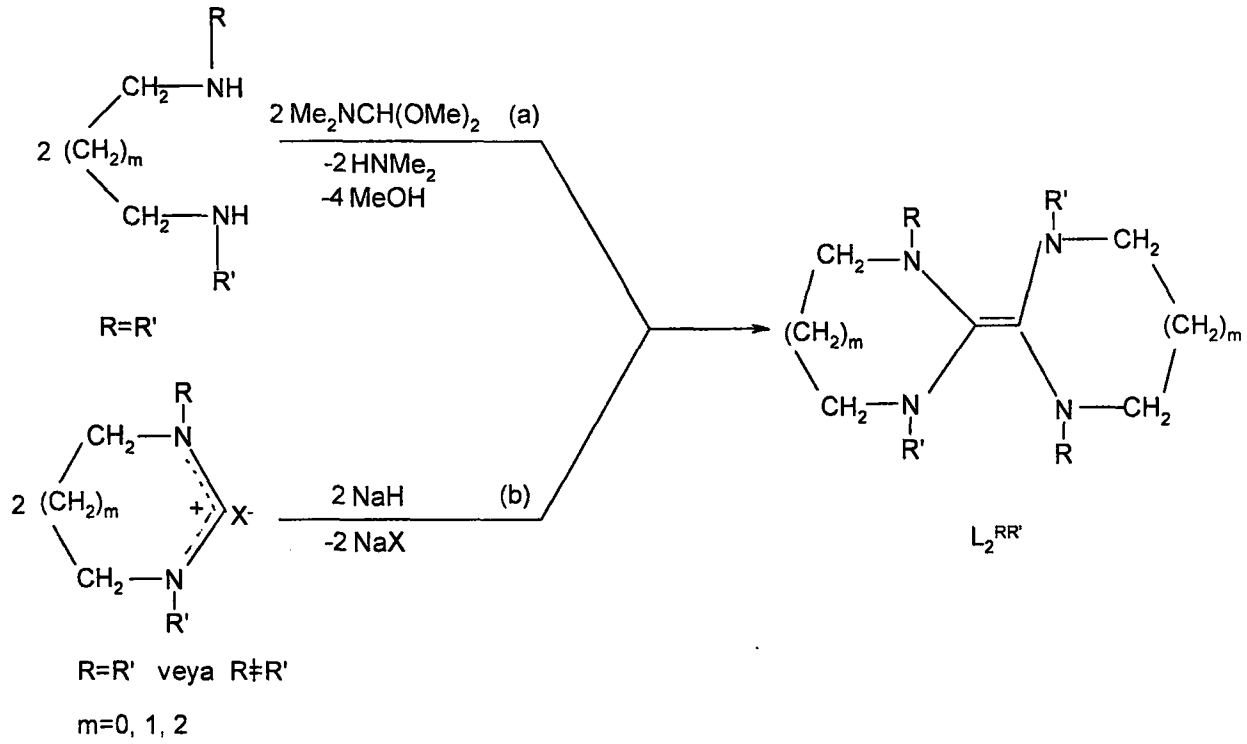
R,R'=Me, Et, Ph, CH₂Ph



<u>n</u>	<u>m</u>	<u>R</u>
2	2	Bz, Me
2	3	Bz
3	2	Bz

Elektronca zengin olefinler (e.z.o) tuz yöntemi ve asetal yöntemi olmak üzere genel olarak iki metotla sentez edilmektedir. (Şema.1.2)

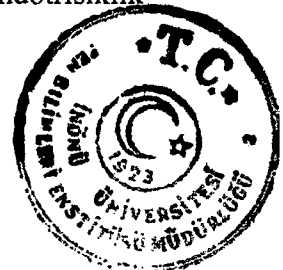


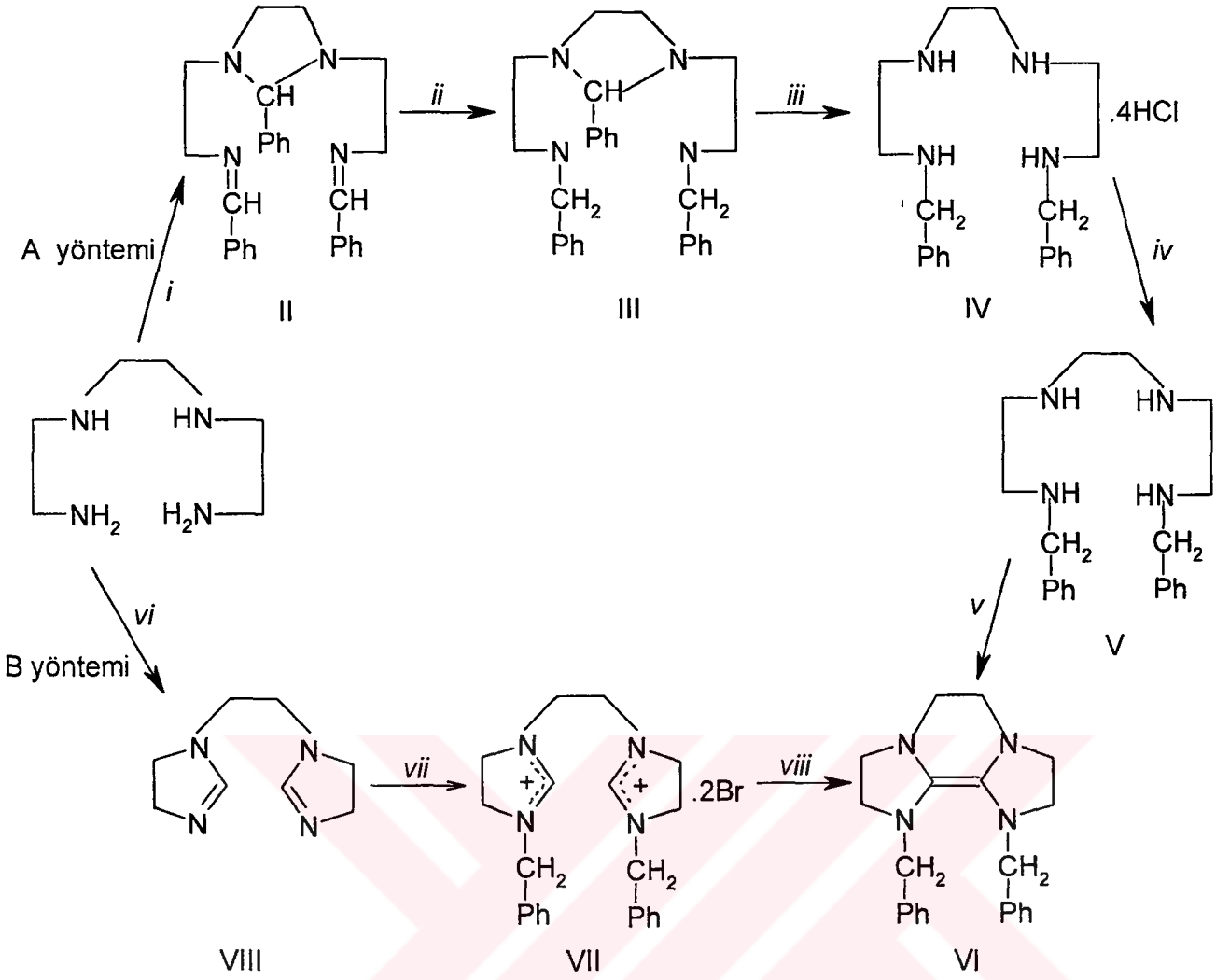


Şema 1.2: Elektronca zengin olefinlerin genel sentez yöntemleri: (a) Asetal yöntemi, (b) Tuz yöntemi

Daha sonra yapılan çalışmalarda endotrisiklik yapıya sahip elektronca zengin olefin, L_2^{22R} , iki farklı yöntemle (asetal ve tuz yöntemleri ile) ayrı ayrı sentezlenmiştir. (Şema 1.3). Şemadan görüleceği gibi yöntem A'da N,N'-di(2-aminoetil)etilendiamin, benzaldehit ile etkileştirilerek (i) Schiff bazı, **II**, elde edilmiştir. Schiff bazı Na/EtOH ile indirgenmiş (ii) ve **III** bileşiği elde edilmiştir. **III** bileşiği hidrolizlenerek (iii) köprü konumunda bulunan benzal grubu uzaklaştırılmış ve oluşan tuz baz ile etkileştirilerek serbest amin elde edilmiştir. (iv). Elde edilen **V** bileşiği vakum altında yedi gün tutularak kurutulduktan sonra N,N-dimetilformamit dimetil asetal ile etkileştirilerek endotrisiklik olefin **VI** elde edilmiştir. (v).

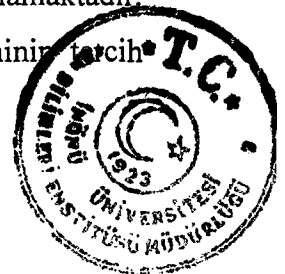
B yönteminde ise N,N'-bis(2-aminoetil)etilendiamin'den elde edilen N,N'-bis(imidazolinil)etan, **VIII**, (vii) benzil bromür ile etkileştirilerek (vii), **VII**, tuzu ele geçmiştir. **VII** bileşiği NaH gibi kuvvetli bir baz ile etkileştirilerek (viii) endotrisiklik olefin, **VI**, bileşiği elde edilmiştir. [40]



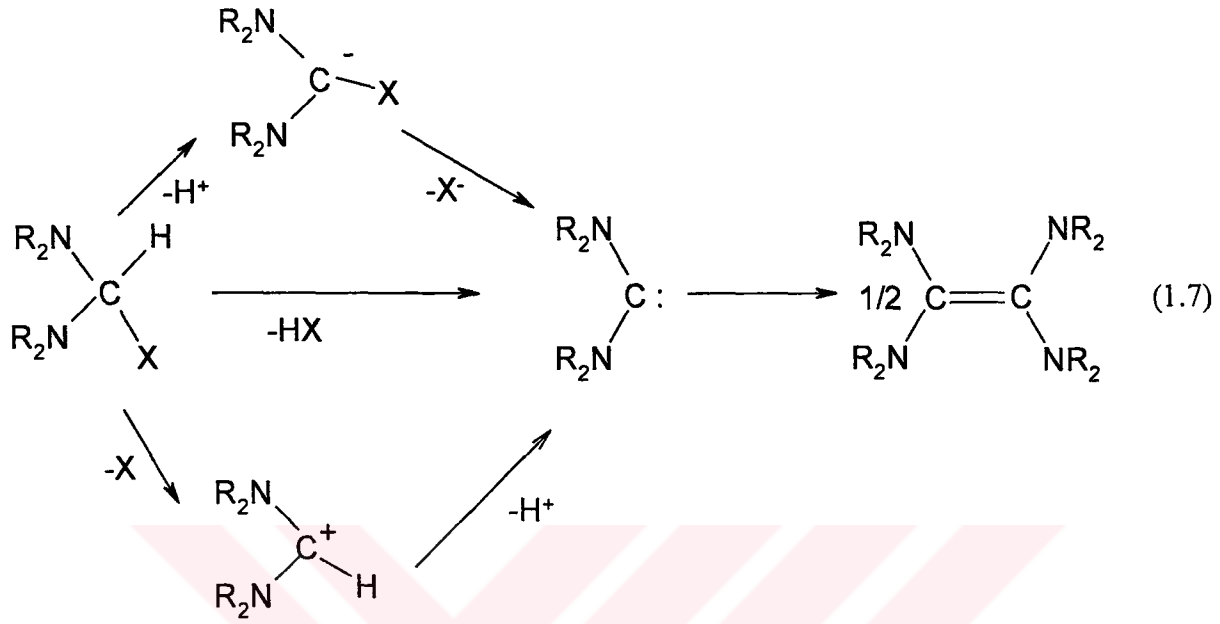


Şema 1.3: VI bileşiğine ilişkin sentez yöntemleri. Yöntem A *i-v* basamaklarını; yöntem B *vi-viii* basamaklarını içermektedir. Basamaklara göre reaktifler ise: *i*, 3PhCHO, 20°C ; *ii*, Na, EtOH, 20°C ; *iii*, HCl, EtOH; *iv*, KOH, H_2O ; *v*, P_2O_5 ; *vi*, $\text{Me}_2\text{NCH(OMe)}_2$, 100°C ; *vii*, PhCH_2Br , EtOH; *viii*, NaH, THF, 20°C

Asetal yöntemi ile sübstitüe aminlerden elektronca zengin olefin sentezi çok basamak içermekte ve saflaştırma sorunları ortaya çıkmaktadır. Tuz yöntemi ise genellikle yüksek verimle elektronca zengin olefin sentezine imkan sağlamaktadır. Tepkimenin daha kısa süreli olması ve az basamak içermesi tuz yönteminin tercih edilmesini sağlamaktadır.



Kısaca belirtilecek olursa sekonder aminler uygun reaktiflerle etkileştirilerek ara basamakta aminaller oluşturulmaktadır ve bu aminallerden HX gruplarının uzaklaştırılması ile elektronca zengin olefinler sentezlenebilmektedir. Tepkime(1.7) [42, 43]



X = OEt, OMe, NMe₂, CCl₃, Cl⁻, ClO₄⁻

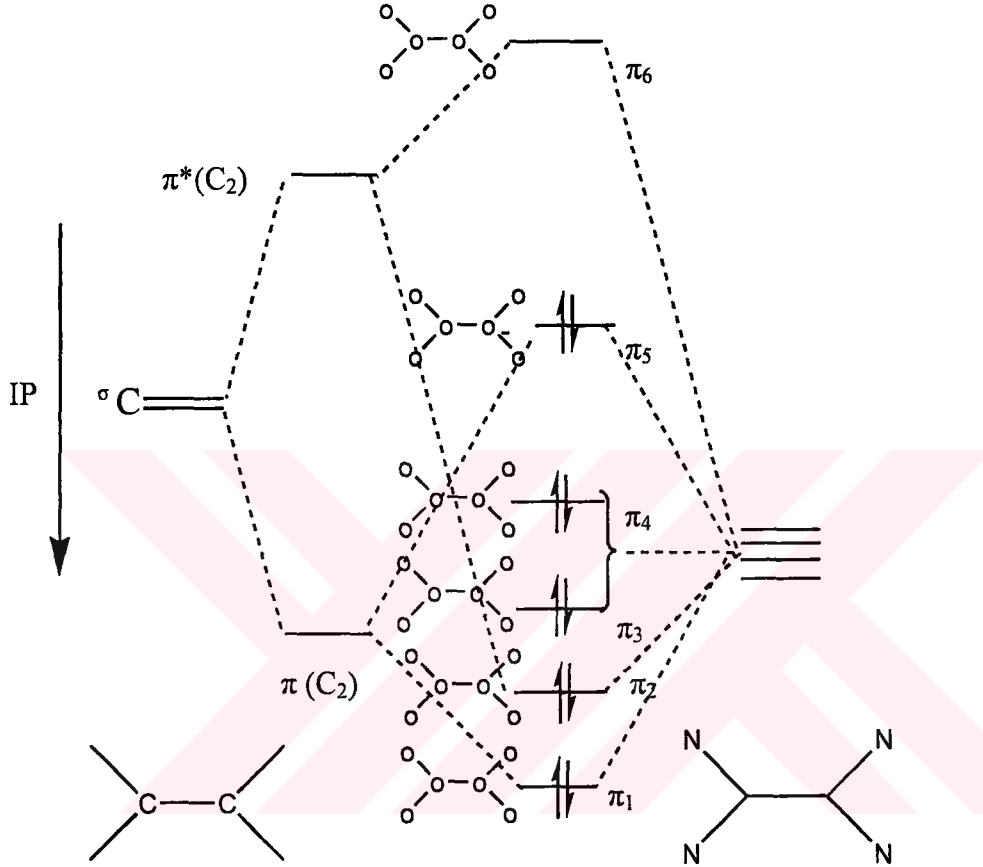
1.2 Elektronca Zengin Olefinlerin Özellikleri

Elektronca zengin olefin sınıfına giren tetraaminoetilenlerdeki karbon-karbon çift bağının tepkinliği Hückel moleküler orbital yaklaşımı ile açıklanabilir. TDAE veya L₂^R sistemindeki π-moleküler orbitalinin enerji diyagramı şema 1.4'de görülmektedir. [44]

Buna göre iki elektron yüksek enerjili karşı bağlayıcı orbitalde (π₅) bulunmaktadır. Bu elektronlar kolayca molekülden uzaklaşabilirler. Gerçekten fotoelektron spektroskopisi [He (I) fotoelektron spektroskopisi] ile yapılan çalışmalarda birinci iyonlaşma potansiyeli (İ.P) TDAE için 6.0 eV, bis(1,3-dimetilimidazolidin-2-iliden) (L₂^{Me}), için 6.1 eV olarak bulunmuştur. [44] bu değerler etilenin iyonlaşma potansiyelinden (10.5 eV) küçüktür ve sodyumun iyonlaşma potansiyeli (5.15 eV) ile karşılaştırılabilecek büyüklüktedir.



Bu nedenle elektronca zengin olefinler çok tepkin bileşiklerdir. Elektronca zengin olefinlerin tepkimelerini genel olarak 3 grupta incelemek mümkündür. Bunlar; redoks tepkimeleri, çevrilme tepkimeleri ve C=C bağı üzerinde gerçekleşen π asit-baz tepkimeleridir.

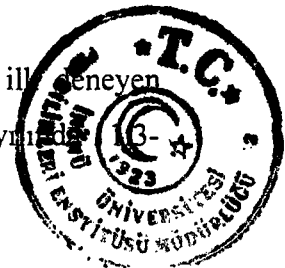


Şema 1.4: Elektronca zengin olefinlere ait π -moleküler orbital diyagramı

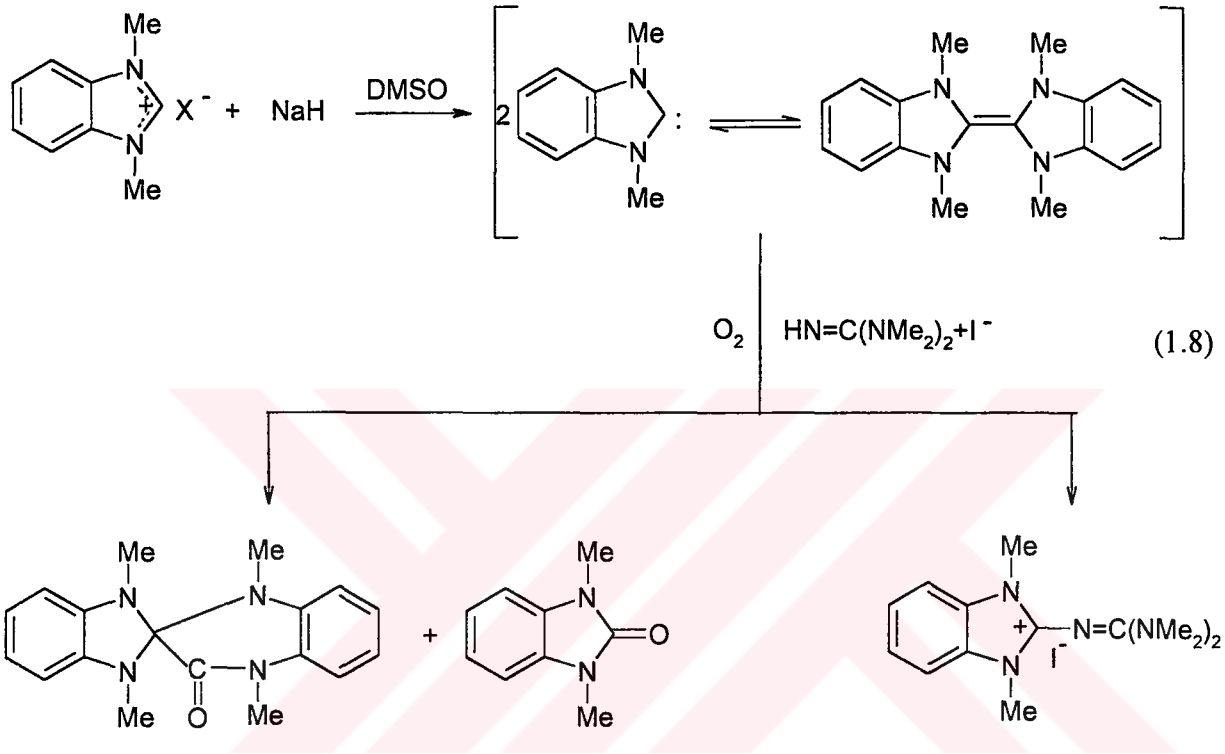
1.3 Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler

İmidazolidin, benzotiyazolidin ve pirimidin çekirdeği içeren birçok elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir. Oysa benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefin sayısı azdır.

Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefin sentezini ilk deneyen araştırmacı Fransız Kimyacı J. Bourson'dur. Araştırmacı 1971 yılında



dimetilbenzimidazolyum ve 1,3-difenilbenzimidazolyum [45] tuzlarını kullanarak tepkime(1.8)'e göre bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) elektronca zengin olefinlerini sentez etmeye çalışmış fakat başaramamıştır. Ancak bazı bozunma ürünlerini elde etmiştir. Örneğin R=Me için tepkimeye görülen ürünlere bakarak elektronca zengin olefinin ara basamakta olduğu kanısına varmıştır. [46]

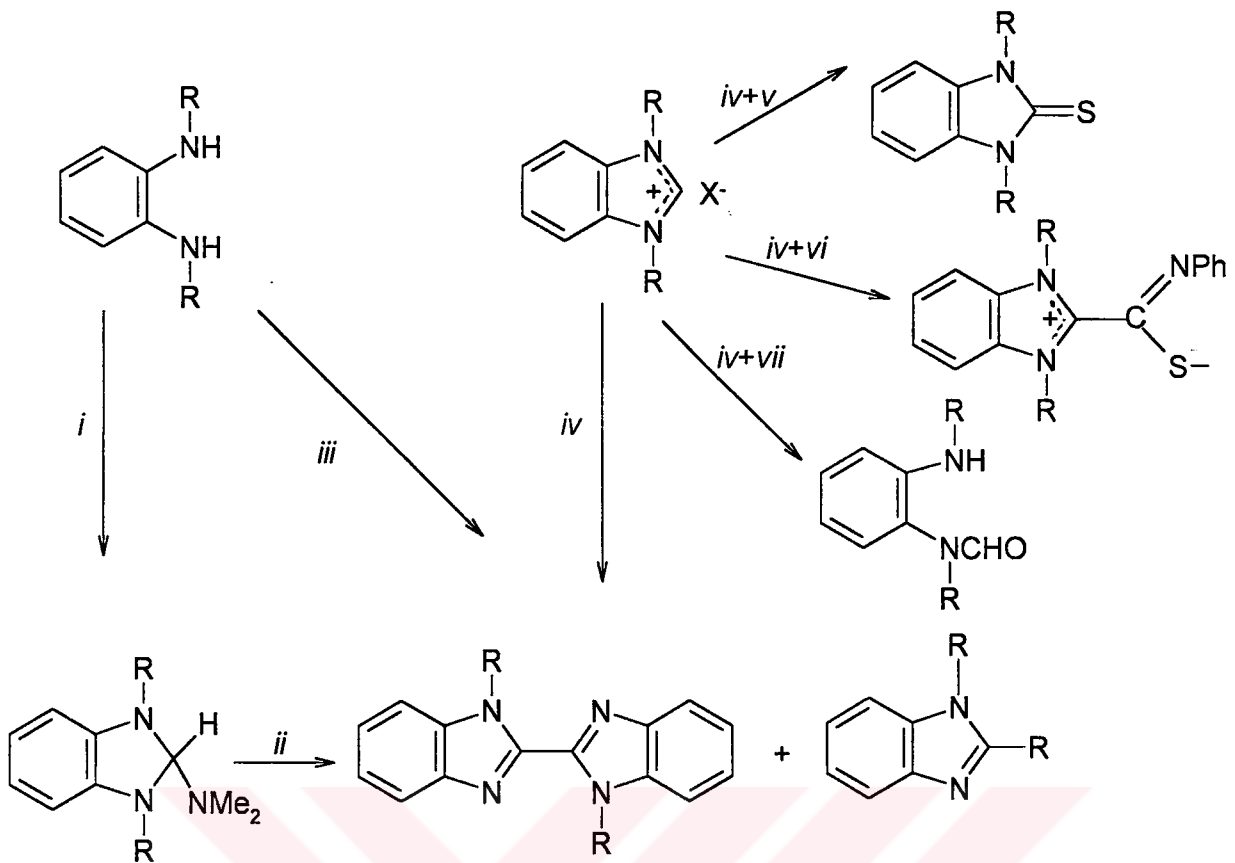


Benzimidazolidin çekirdeği içeren ve izole edilebilen ilk elektronca zengin olefin; bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) hem asetal yöntemi (1988) hemde tuz yöntemi ile (1993) Küçükbay tarafından yüksek lisans ve doktora çalışmaları sırasında sentezlenmiş, dikatyonu ve kendisinin X-ışınları ile yapısı aydınlatılmıştır. [20,21]

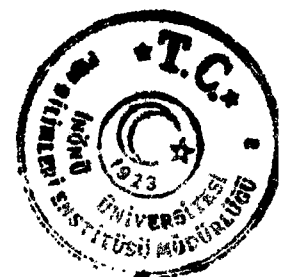
Daha sonra R,R'=Et; Me, Et; Bz; CH₂CH₂OMe, Me; CH₂CH₂OEt; -CHMe₂. Me gibi farklı sübstitüentler içeren benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinler de sentezlenmiştir. [22]

R,R'=Bz grubu olduğunda elektronca zengin olefin izole edilemezken onun değişik türevleri elde edilmiştir. (Şema 1.5) [13]





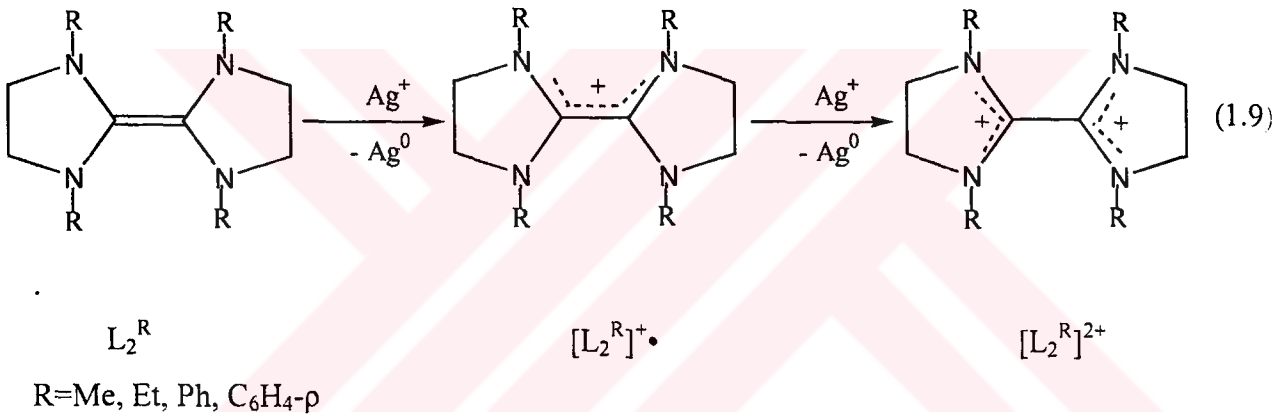
Şema 1.5 : L_2^{bimR} ($R=Bz$) tipi olefin türevleri: *i*, $CH(NMe_2)_2(OBu')$, $75^\circ C$; *ii*, PhMe, $110^\circ C$; *iii*, $CH(NMe_2)(OMe)_2$, PhMe, $110^\circ C$; *iv*, NaH, THF, $20^\circ C$; *v*, S_8 ; *vi*, PhNCS; *vii*, KOH, $H_2O-EtOH$; *viii*, $Me_2C_6H_4$, $140^\circ C$.



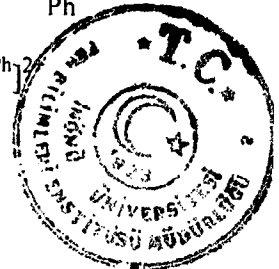
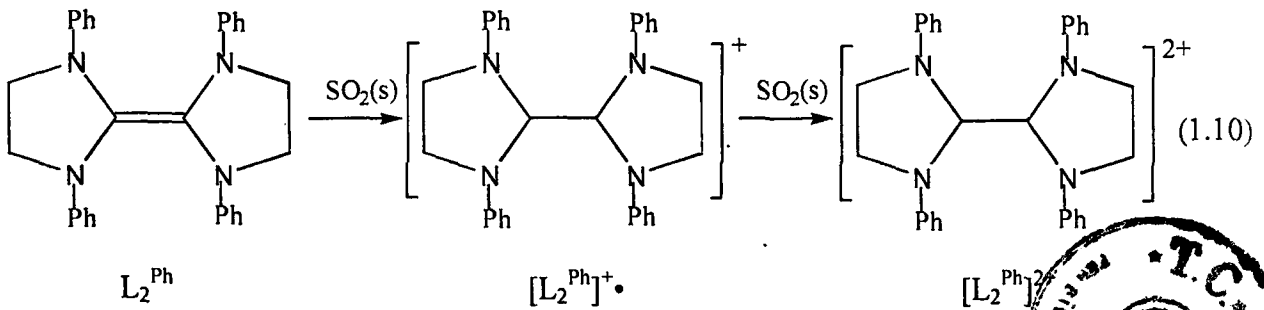
1.4 ELEKTRONCA ZENGİN OLEFİNLERİN TEPKİMELERİ

1.4.1 Elektronca Zengin Olefinlerin Redoks Tepkimeleri

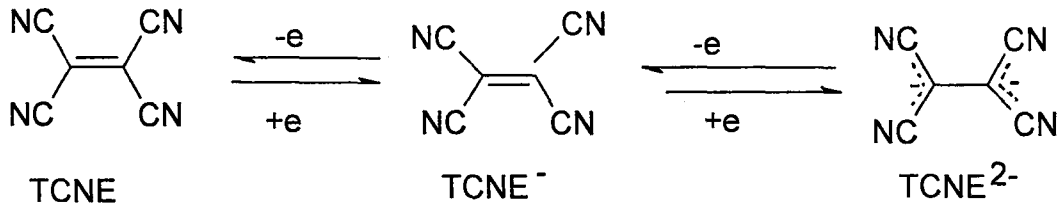
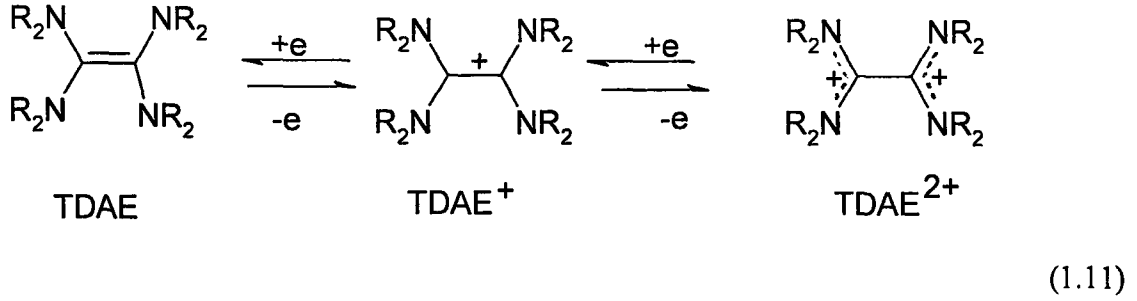
Birinci iyonlaşma potansiyeli küçük olduğundan tetraaminoalkenler (e.z.o) kolayca diradikal yada dikasyon oluştururlar. Örneğin elektronca zengin olefinler gümüş iyonu veya elementel iyoda karşı indirgen olarak davranmaktadır. Gümüş iyonu yada iyot gibi yükseltgenler elektron çekerek e.z.o'lerin iskeletinin bozunmadan kalmasına neden olmaktadır. Bu tür tepkimenin ilk aşamasında molekülün yarısını etkileyip bir elektron alarak radikal kation $[L_2^R]^+$, molekülün diğer yarısından tekrar bir elektron alarak dikasyon oluştururlar. $[L_2^R]^{2+}$ bu arada metalik gümüş açığa çıkar. [1,30] Bu özellik elektronca zengin olefinlerin nitel olarak belirlenmesinde kullanılabilir. Tepkime(1.9)



Elektronca zengin olefinler ılımlı bir yükseltgen olarak davranan sıvı SO₂ ile redoks tepkimesi vererek dikasyon oluştururlar. Tepkime(1.10). [47]

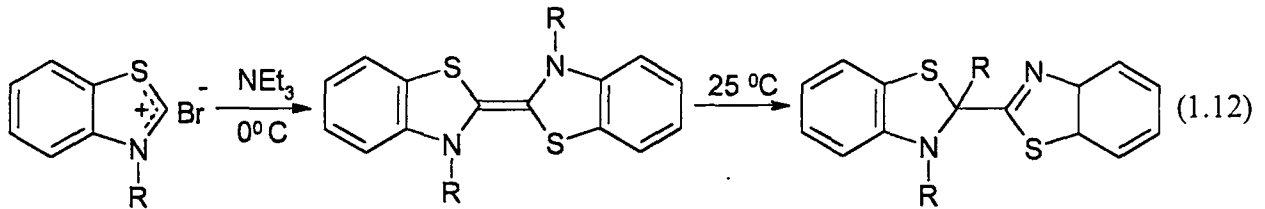


Elektronca zengin olefinler özellikle TDAE ile TCNE tepkimeye girerek (TDAE)²⁺ (TCNE)²⁻ tuzunu oluşturmaları karakteristiktir. Tepkime(1.11) [1,2]

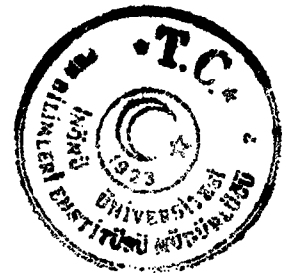


1.4.2 Elektronca Zengin Olefinlerde [1,3] Sigmatropik Çevrilme

Elektronca zengin olefinler taşıdıkları aril yada alkil grubuna bağlı olarak ısı veya $h\nu$ etkisi ile sigmatropik çevrilmeye uğrarlar. Literatürde rastlanılan ilk sigmatropik çevrilme tepkimesi (1.12)'de görülmektedir ve e.z.o sadece 0 °C'ta izole edilebilmektedir. 25 °C'de ise çevrilme ürünü oluşmaktadır. [48]

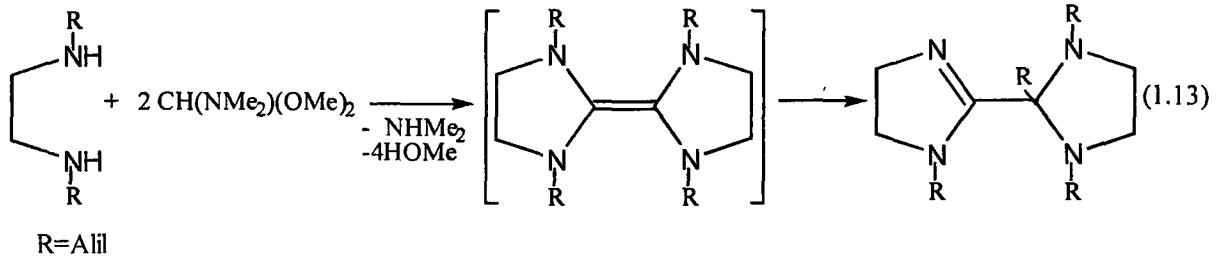


R=Alil, n-Bu, Bz

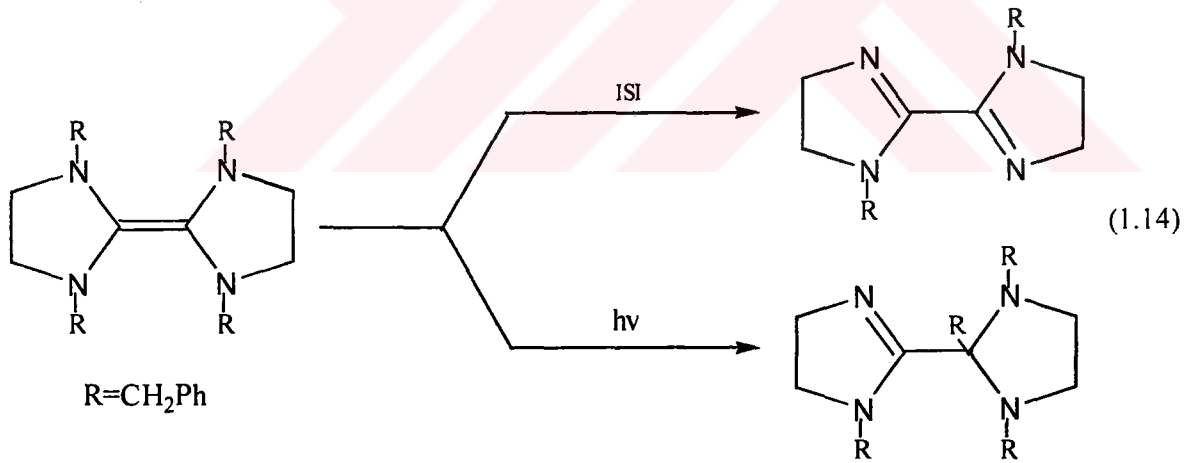


Buna karşın benzotiyazol analogu benzimidazol çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerde ise durum daha karmaşıktır.

Azot atomuna bağlı gruplar alil yada sübstitüye alil ($R=CH_2CH=CHMe$ veya $CH(Me)CH=CH_2$) olduğunda beklenen olefin yerine sigmatropik çevrilme ürünü ele geçmektedir. Tepkime(1.13) [49]



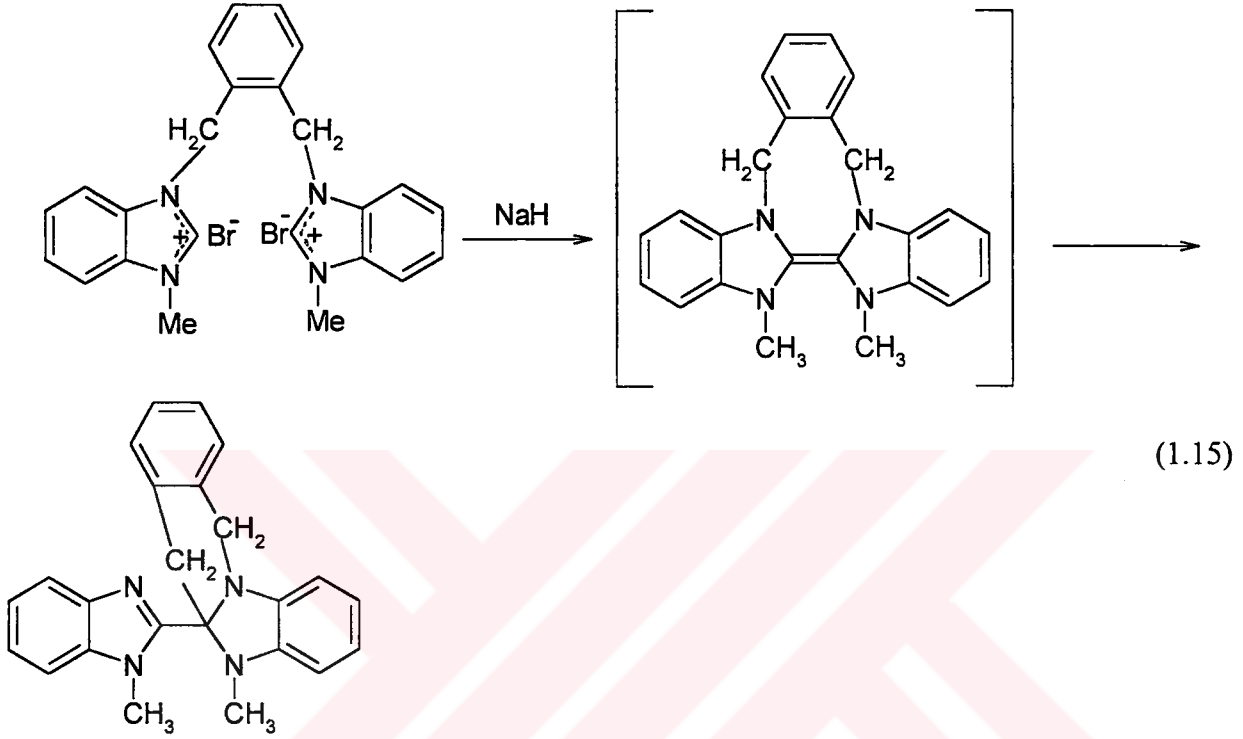
Yapılan çalışmalarda imidazol halkası içeren bis(1,3-dibenzimidazolidin-2-iliden), L_2^R , ($R=Bz$) tipi elektronca zengin olefinler ısıtmakla debenzilasyona uğrarken ancak ışık ($h\nu$) etkisiyle sigmatropik çevrilmeye uğradığı görülmüştür. Tepkime(1.14) [39]



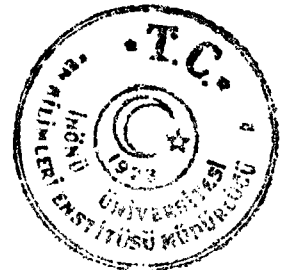
L_2^{bimR} ($R=Bz$) olefinini sentezleme çalışması sırasında imidazol analogunda farklı olarak, elektronca zengin olefin yerine çevrilme ürünlerinin ele geçtiği tespit edilmiştir. [13]

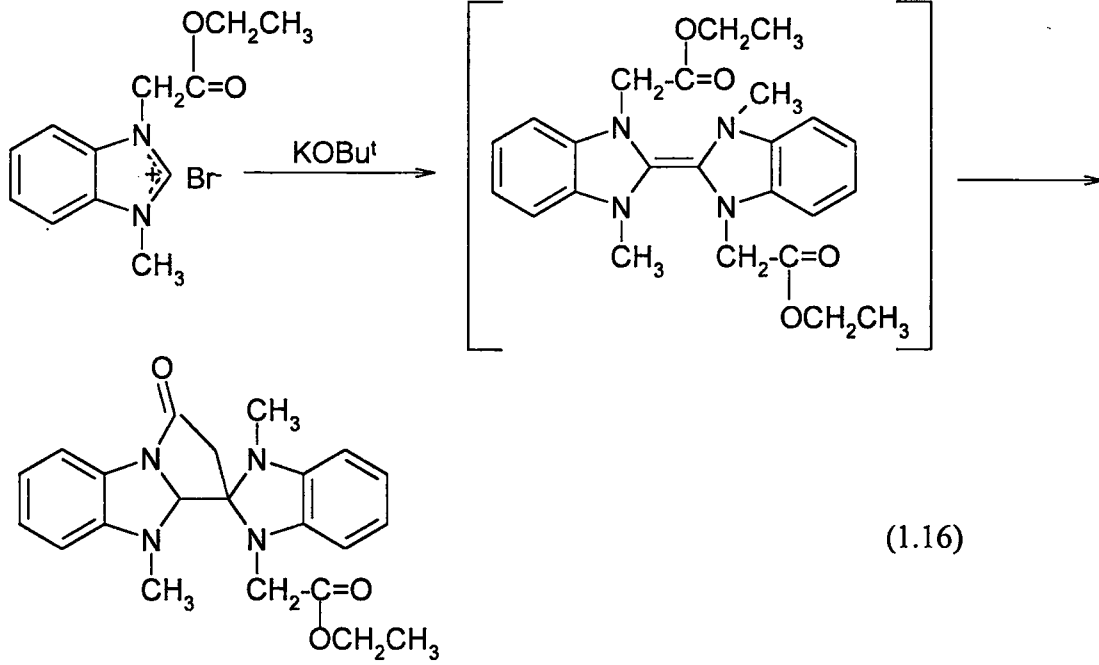


Ksilen köprülü benzimidazolidinyum ve imidazolidinyum tuzları bazlara karşı farklı davranmaktadır. İmidazolidinyum tuzları ile NaH etkileşimleri olefin verirken, benzimidazolidinyum tuzları çevrilme ürününe dönüşmektedir. Tepkime(1.15) [22]



1-Etoksikarbonilmetilen-3-metilbenzimidazolyum bromür, KOBu¹ ile etkileştirildiğinde çevrilme ile birlikte ester grubunun eliminasyonu ve laktam oluşumu gerçekleşmektedir. Tepkime (1.16) [22]





Azota bağlı benzil ve alil grupları sigmatropik çevrilmeye uğramaktadır. Sigmatropik çevrilme, benzimidazol ve benzotiyazol halkalarında imidazol halkasına göre daha kolay gerçekleşmektedir.

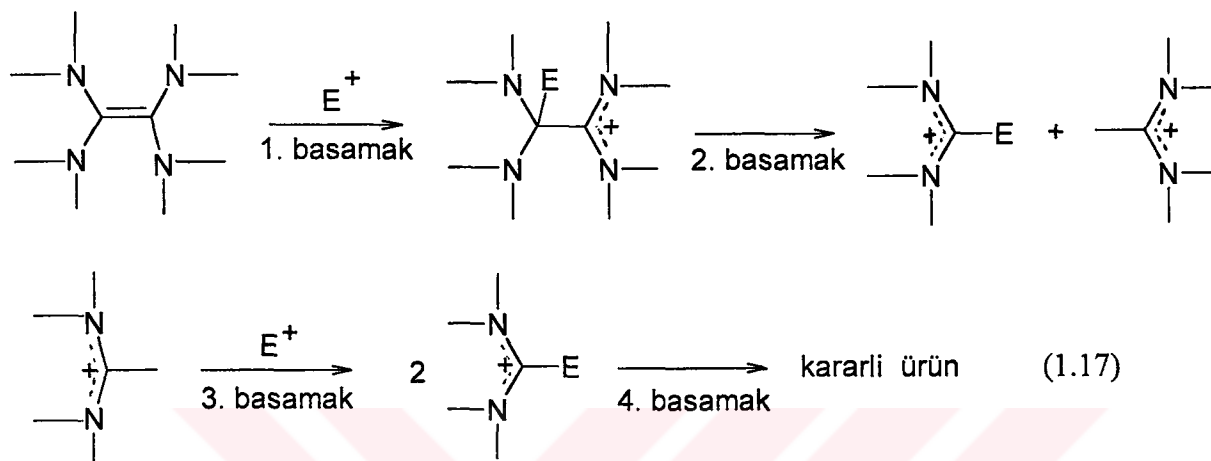
Benzil ve alil sübstitüentlerine ilaveten 2-alkoksikarbonil gruplarının da elektronca zengin olefin yerine, 1-3-sigmatropik çevrilme ürünü verdikleri ispatlanmıştır. Buda tetraaminoalken(e.z.o) sentezinde sübstitüentlerin 2-konumundaki karbon atomlarının π -bağı içermemesi gerektiğini göstermektedir. [22]

1.4.3 Elektronca Zengin Olefinlerin C=C Bağı Üzerinde Gerçekleşen π asit-baz Tepkimeleri

Tetraaminoalkenlerde (elektronca zengin olefinler) C=C bağı çok tepkin olduğu için bir elektrofil özelliği gösteren (taşıyan) bileşiklerle kolayca tepkime vermektedir.



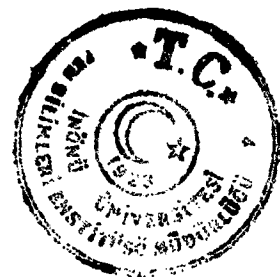
tepkimler ilk kez 1961'de Wanzlick ve Schikora tarafından incelenmeye başlanmıştır. [36] Kuvvetli π bazlarının bilinen tüm tepkimeleri π elektron sistemine elektrofilik saldırı ile açıklanabilmektedir. Elektrofiller C=C bağının bölünmesine yol açar. Bölünmeye yol açan bu tepkimeler için aşağıdaki mekanizma ileri sürülmüştür. Tepkime(1.17) [30]

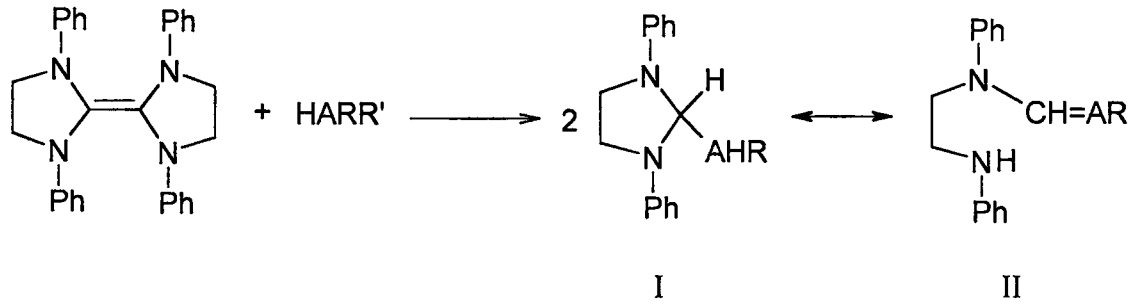


Burada E^+ , yüklü veya nötral bir elektrofil göstermektedir. Böylesi tepkimelere örnek, elektronca zengin olefinlerin mineral asitlerle ($E^+=H^+$) formamidinyum tuzuna dönüşmesi verilebilir. Bu mekanizma hidroksilik bileşiklere, aldehitlere, ketonlara ve nitro bileşiklerine de uygundur.

Tetraaminoalkenlerdeki (e.z.o) C=C çift bağının kopması ile elde edilen bileşiklerde C-H bağının yanında C-C, C-N yada C-O bağları oluşur ve bu ürünlere *birincil ürünler* adı verilir. Birincil ürünlerin, I, bazen ısı ile eliminasyon sonucu sekonder ürünlere, II, dönüştüğü görülmüştür. Tepkime(1.18) [50,51,52]

Bu tepkimeler sentetik açıdan önem taşıdığı bilinmektedir. Çünkü proton aktif bileşiklerin e.z.o'ler ile verdiği primer veya sekonder ürünlerin hidrolizi sonucu aktif hidrojen yerine formil grubunun bağlanması gerçekleşmektedir. [50,51,53]



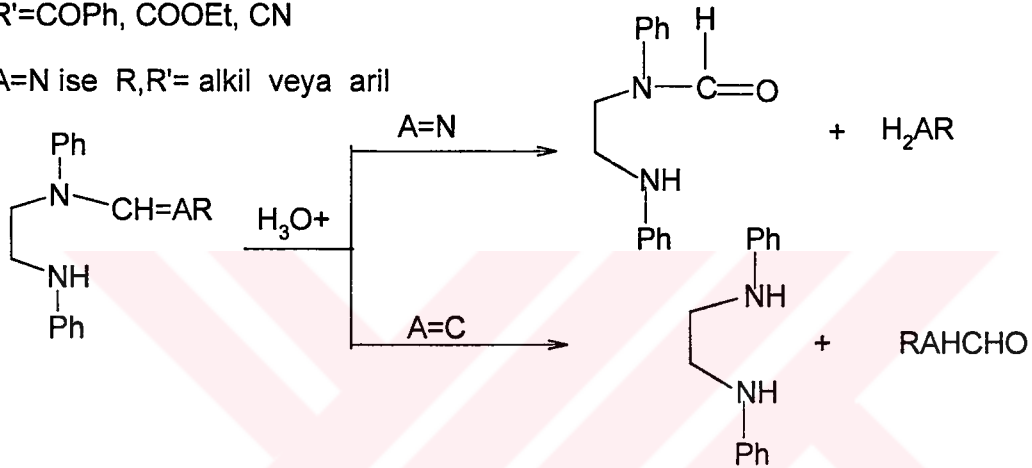


A=C ise R=Ph, CN, H,CO₂Et

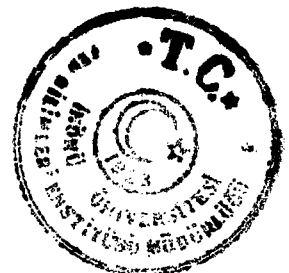
(1.18)

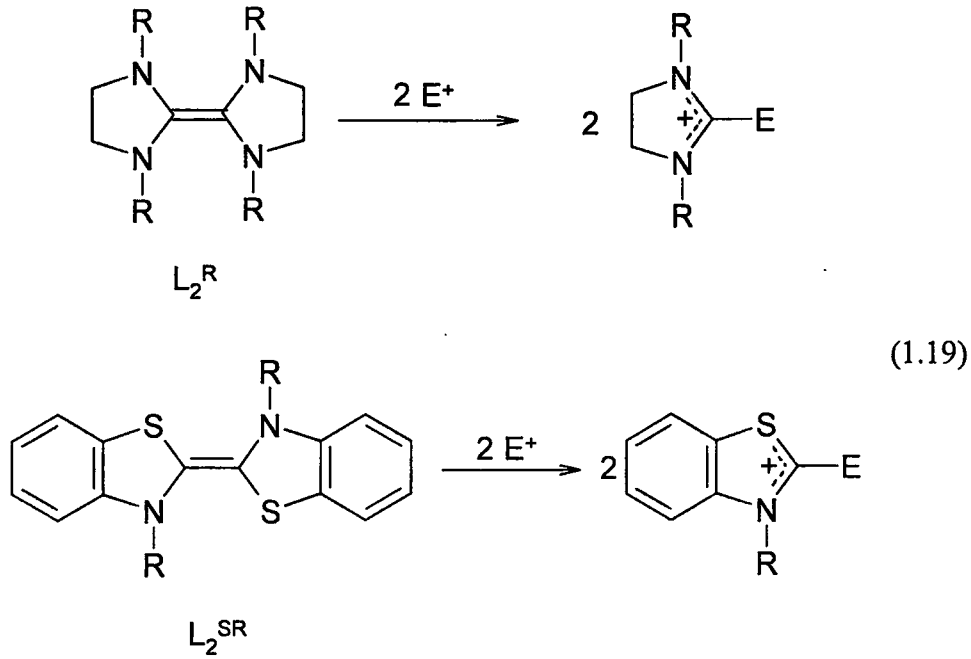
R'=COPh, COOEt, CN

A=N ise R,R'= alkil veya aril



Karbon-Karbon (C=C) çift bağının kopması ile sonuçlanan tepkimeler elektronca zengin olefinlerin en önemli özelliğidir. Halkalı olefinler (L_2^R), elektrofillerle (E^+) etkileştiğinde, genellikle çift bağ kopar ve tepkime (1.19)'daki örneklerde görüldüğü gibi (E^+) halkanın C²-konumuna bağlanır.



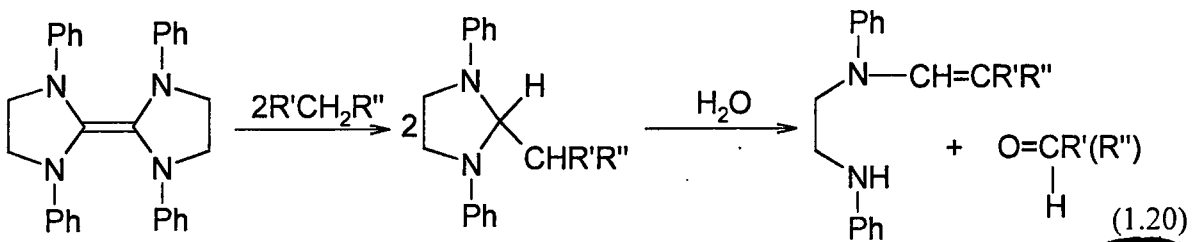


1.4.4 Elektronca Zengin Olefinlerin Proton Aktif Bileşiklerle Tepkimeleri

E.z.o'ler aktif proton içeren heterosiklik bileşikler, primer ve sekonder aminler, hidrazin, karboksiamit bileşikleri, dialkil fosfit, sülfonamit, laktam, imit, aldehit, fenol gibi pekçok bileşiklerle tepkime vermektedir.

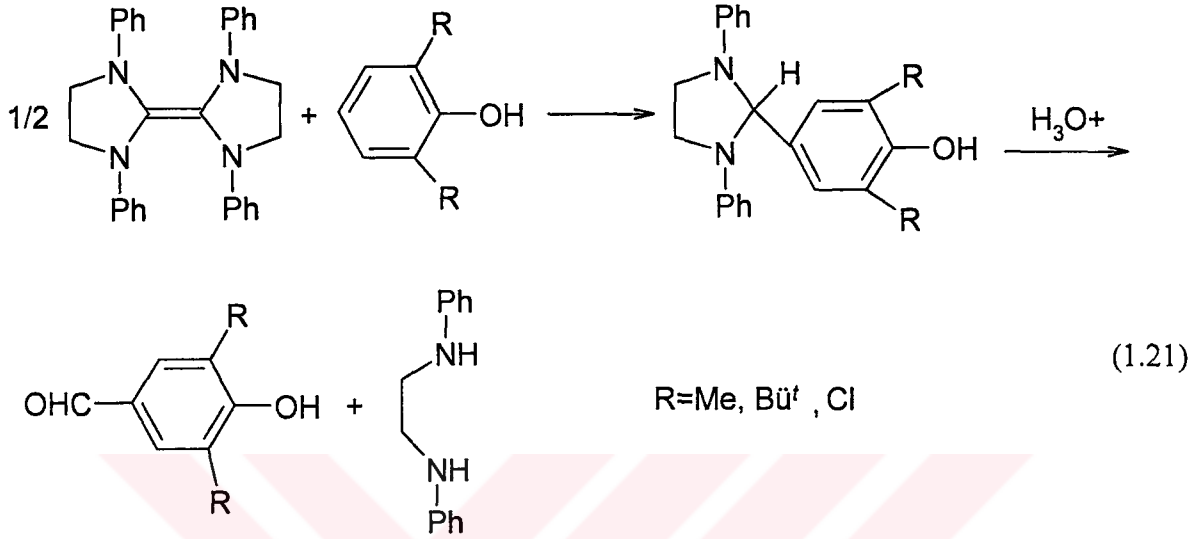
"Proton-aktif maddeler" baz gibi davranan e.z.o'lerle etkileşerek C=C çift bağı koparılır. Oluşan bileşikler nükleofilik karbenlerin katılma ürünü gibi düşünülebilir. Bu tür tepkimelerin ilki, 1961 yılında Wanzlick ve Schikora tarafından başlatılmıştır. [36,54]

Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden), L_2^{Ph} , ve aktif metilen bileşiği arasında oluşan birincil ürün, bazen β -eliminasyonu ile ikincil ürüne dönüşebilir. Tepkime(1.20)

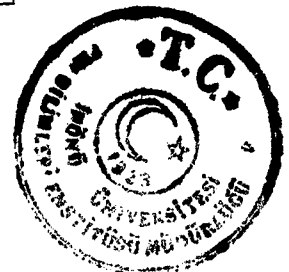
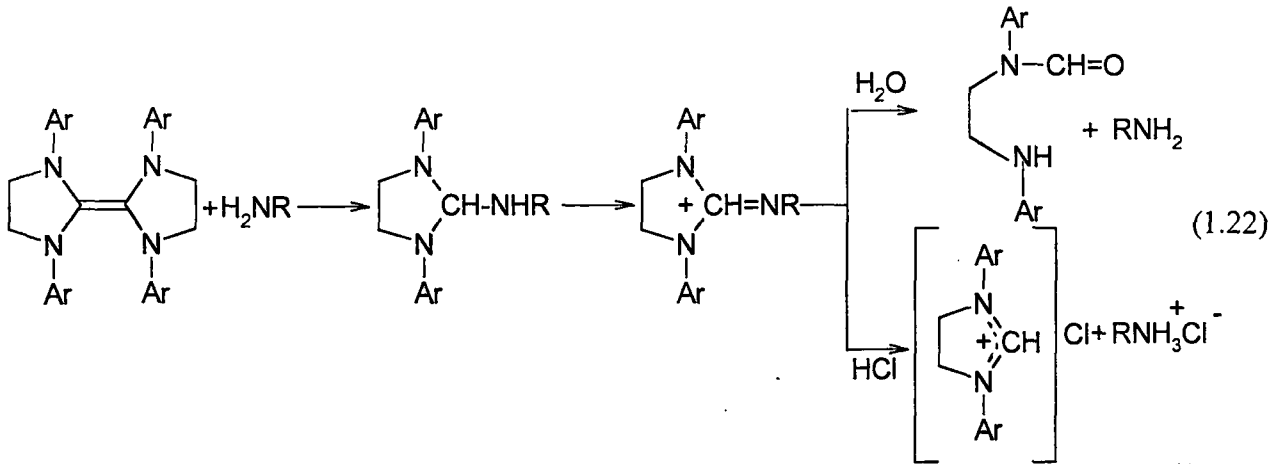


Elektronca zengin olefinlerdeki C=C çift bağının kopması ile oluşan bileşiklerde C-H bağının yanında C-C, C-N, yada C-O bağlarında oluşmaktadır.

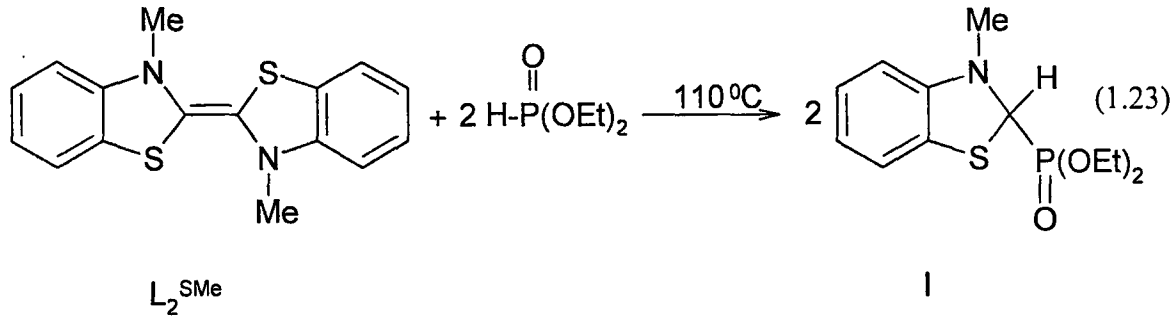
Bu tepkimelere elektronca zengin olefin'lerin fenollerle olan tepkimeleri örnek verilebilir. Fenoller elektronca zengin olefinlere (e.z.o) ilk aşamada katılma, ikinci aşamada ise hidrolizle aromatik halkaya karbonil grubunun bağlanması şeklinde etkileşirler. Tepkime(1.21) [55]



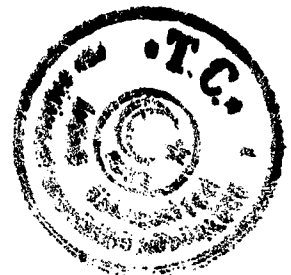
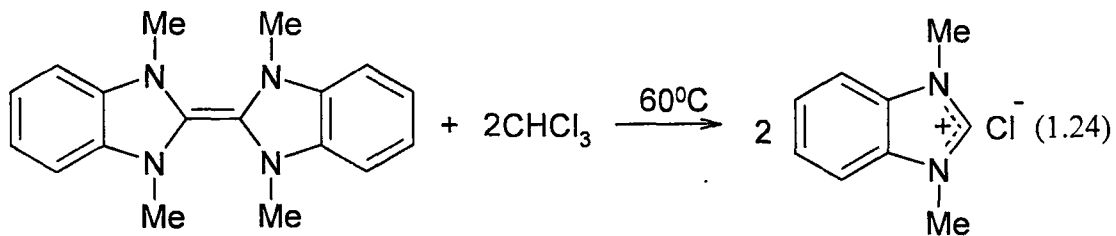
Benzer özellik gösteren başka bir tepkime örnek olarak verilecek olunursa e.z.o'nin (L_2^{Ar}) bir amin ile tepkimesi sonucunda N-H bağına katılma ürünü verilebilir. Bu ürün ortamın pH'sına bağlı olarak farklı bileşiklere dönüşebilmektedir. Tepkime(1.22) [51]



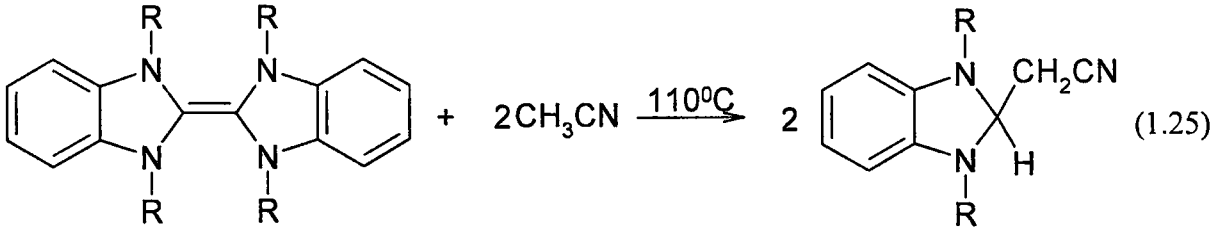
Elektronca zengin olefinler, pekçok proton aktif bileşiklerle tepkimeye girmektedir. Benzotiyazolidin ve benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinler proton aktif bileşiklerle, imidazolidin türü e.z.o'lere benzer şekilde tepkime vermektedir. Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden), L_2^{SMc} , ve dietil fosfitin etkileşmesi ile oluşan ürün I bu tip tepkimeye örnek olarak verilebilmektedir. Tepkime(1.23) [14,21]



Elektronca zengin olefinler ile CHCl_3 'ün etkileştirilmesi sonucu kararlı 2-triklormetil-1,3-dialkil(veya aril) imidazolidin bileşikleri oluşmaktadır. Bu bilgilerden hareketle bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), L_2^{Mc} , bileşiği ile CHCl_3 etkileştirilerek 2-triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin sentez edilmeye çalışılmıştır. Ancak beklenenin aksine havaya çok hassas bir katı elde edilmiştir. Elde edilen 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür bileşiğine benzediği tesbit edilmiştir. Tepkime(1.24) [21]

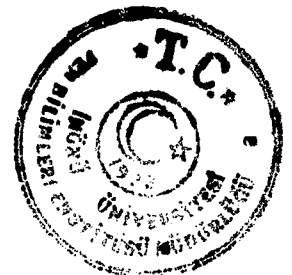


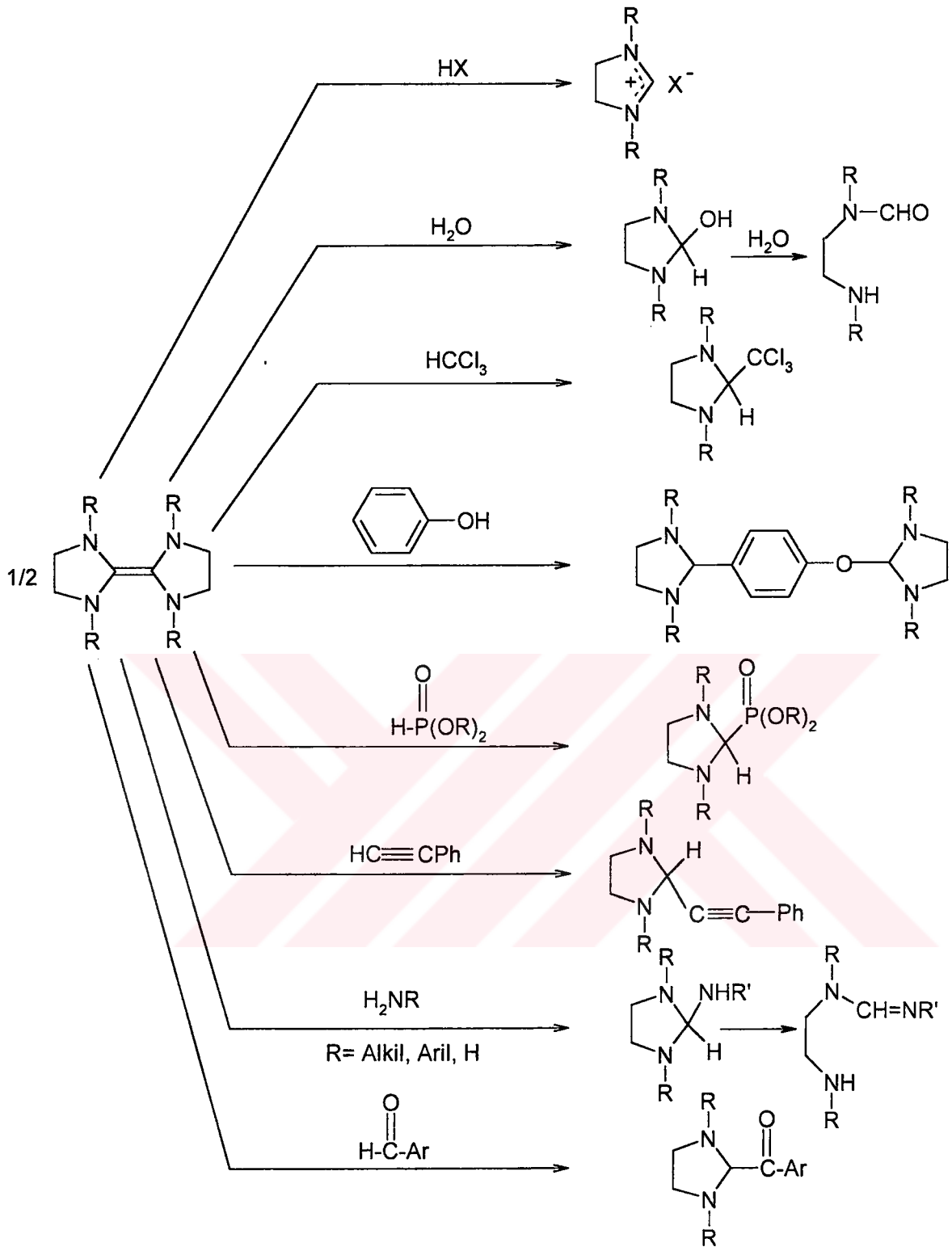
Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), ve bis(1,3-dietilbenzimidazolidin-2-iliden), bileşiklerinin asetonitril ile etkileştirilmeleri sonucu bu olefinlerin 2-siyanometil-1,3-dialkilbenzimidazolidin türevleri elde edilmiştir. Tepkime(1.25) [21]



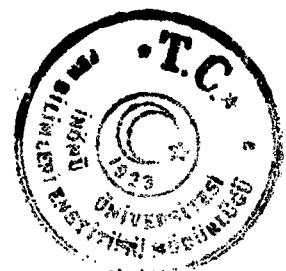
R=Me, Et

Yapısında imidazolidin çekirdeği bulunduran L_2^R (R=alkil, aril) tipi e.z.o'lerin (Şema 1.6)'da bazı proton aktif bileşiklerle verdiği ürünler görülmektedir. [52,56]





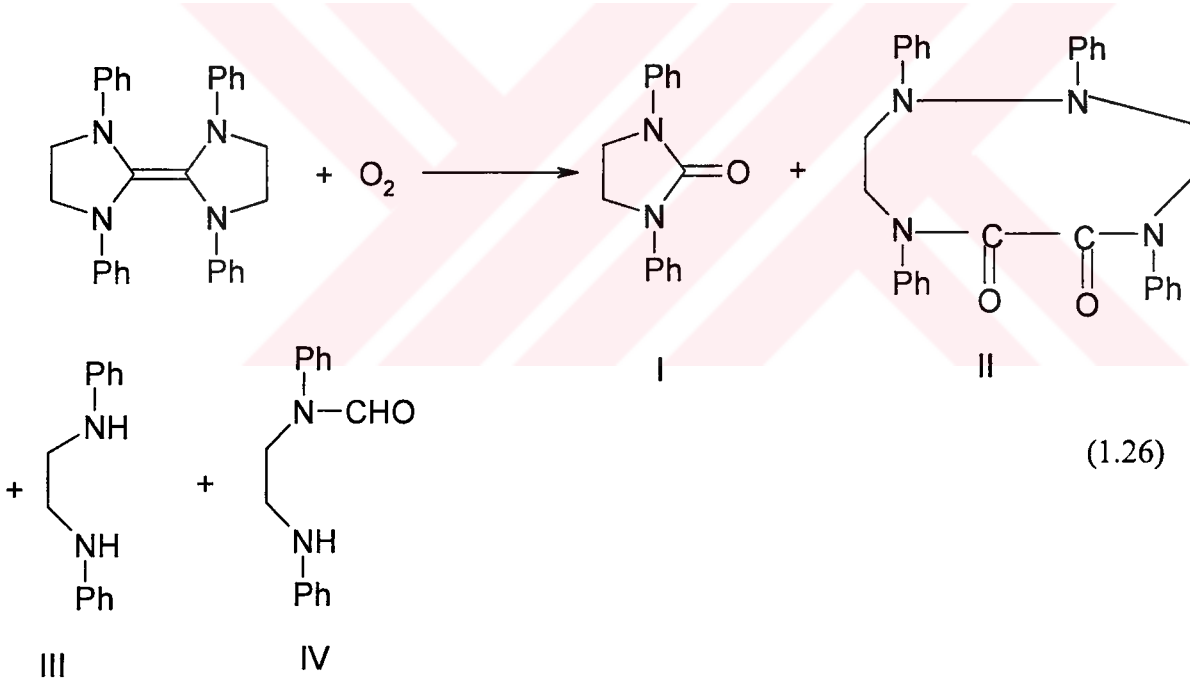
Şema 1.6: İmidazolidin çekirdeği (halkası) içeren elektronca zengin olefinlerin (R=Alkil veya aril) proton aktif bileşiklerle vermiş olduğu bazı tepkimeler.



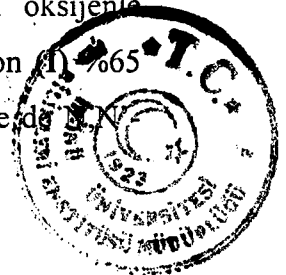
1.4.5 Elektronca Zengin Olefinlerin Kemilüminesans Özellikleri

Elektronca zengin olefinler kemilüminesans özellik göstererek oksijen ile üre türevi oluşturmaktadır. Tepkime (1.26) Küçük sübstitüentli (L_2^R , $R=Me, Et$) tetraminoalkenlerde (e.z.o) gözle görülebilir bu ışık saçılımı floresan spektrofotometrisi ile tespit edilmiştir. Büyük molekülü elektronca zengin olefinlerde ise oksijen ile tepkime yavaş olmakta ve bu nedenle görünür bir ışık saçılımı olmamaktadır. Hatta N,N' -bis(*o*-sübstitüyefenilimidazolidin-2-iliden) kemilüminesans özellik göstermediği bilinmektedir. [31,38]

E.z.o'lerin oksidasyonu sırasında radikalik tepkime olduğu ESR spetrokopisi ile tespit edilmiştir. Oluşan bu radikal kationun yaşama ömrü ESR ve UV çalışmaları ile tespit edilmiştir. L_2^{Ph} için 37 dakika sonra radikalik kationun derişimi maksimum; bu sürenin sonundaki lüminesans şiddetinin, maksimum değerin %10 değerine indiği bulunmuştur. [25,31]



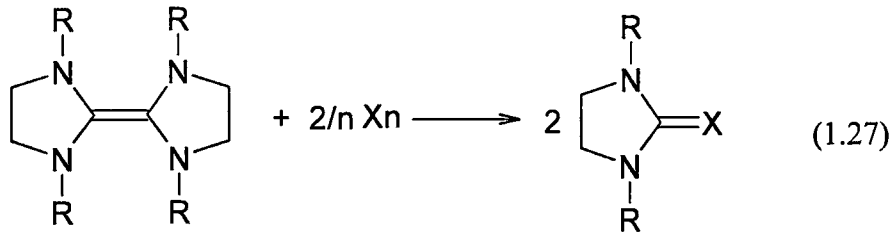
Elektronca zengin olefinlerin oksijenle olan tepkime mekanizmasının yapısı halen tam olarak aydınlatılmış değildir. Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden)'in oksijenle etkileşmesinden tepkime (1.26), ana ürün olarak 1,3-difenilimidazolidin-2-on (I) verimle; oksiamit (II) %15 verimle sentez edilmiştir. GC-MS çalışmaları ile de



difeniletilediamin (III) ve N-formil-N,N'-difeniletilediamin (IV) %1 kadar verimle ele geçtiği anlaşılmıştır. [31]

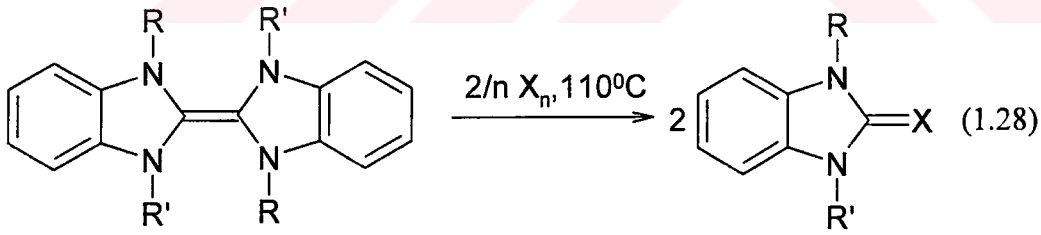
1.4.6 Elektronca Zengin Olefinlerin 16. Grup Elementleri ile Tepkimeleri

E.z.o'ler 16. Grup elementleri ile karşılık gelen 2-on (halkalı üre) türevleri oluşturarak tepkimeye girmektedir. Bu tepkimeler C=C çift bağının kopmasına neden olmaktadır. Aşağıda hem imidazolidin hem de benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o'lerin 16. grup elementleri ile verdiği tepkimelere birer örnek verilmiştir. Tepkime(1.27 ve 1.28) [12,21,22,39,57]



R= Alkil, Aril

X= O, S, Se, Te



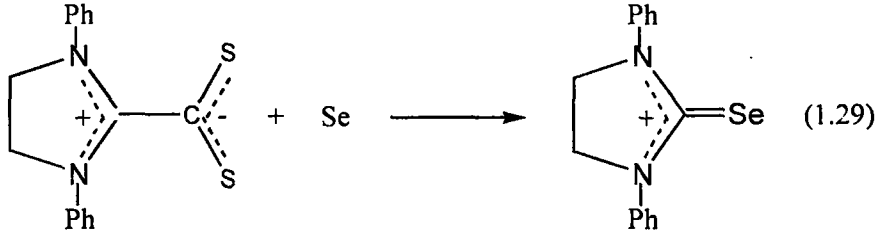
R,R'=Alkil, sübstitüyealkil

X=O, S, Se, Te

Elektronca zengin olefinler 16. grup elementleri ile olan tepkime mekanizması halen tam olarak anlaşılamamıştır. Üre türevleri oksijene ve neme karşı kararlı olmasına karşın tellür üre türevleri havaya ve ışığa karşı kısmen duyarlıdır.



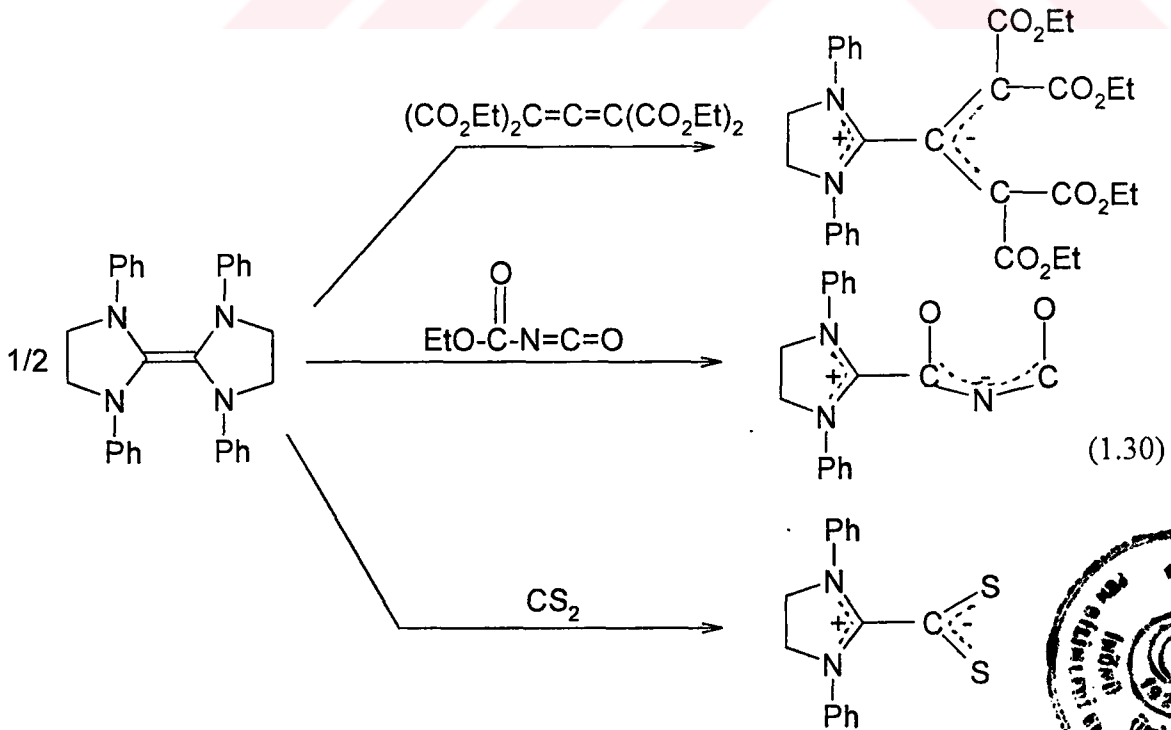
Selenoüre türevleri elektronca zengin olefinlerden çıkılarak sentezlendiği gibi CS₂'den türetilmiş kararlı dipolar bileşiklerden de hazırlanmaktadır. Tepkime(1.29) [22,57]



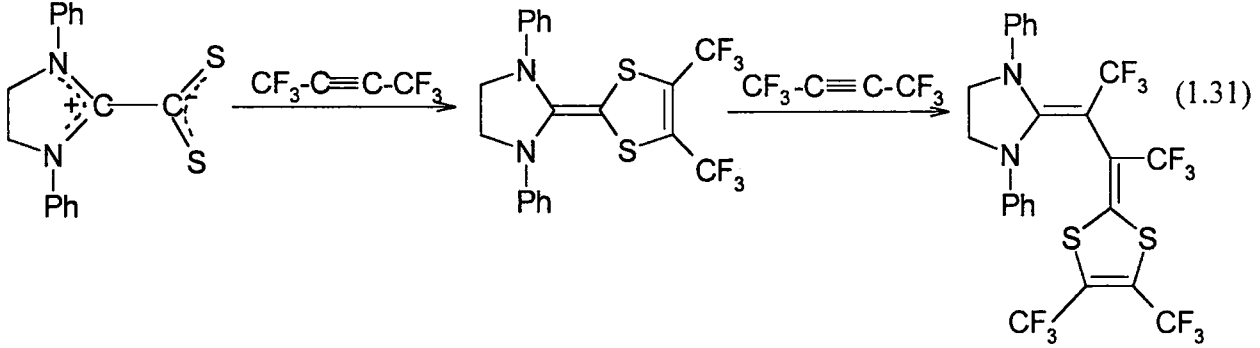
Selenoüre bileşikleri pekçok farklı organik tepkimeler sergilemektedir. [57] Örneğin selenoüre; bakır ile elektronca zengin olefin verirken lityum alüminyum hidrürle 1,3-difenilimidazolidini ve fenilizosiyanat ile spiro bileşimini verir. Ayrıca selenoüre ve tellüüre türevlerinin koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılabilceği de anlaşılmıştır. [22,58,59]

1.4.7 Elektronca Zengin Olefinlerden Kararlı Dipolar Yapıların Oluşumu

E.z.o'ler açıl izo(tiyosiyanat, karbonsulfür ve allenkarboksilat gibi bileşikler ile etkileştirildiğinde dipolar yapıda kararlı ürünler oluştururlar. Tepkime(1.30) [60]

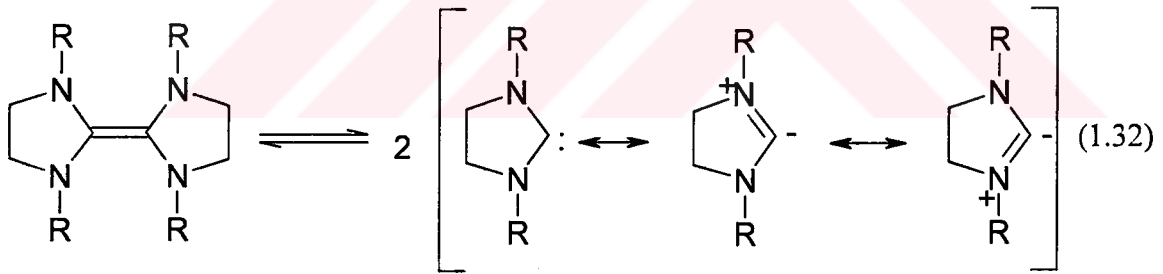


Tepkin elektronca zengin olefinler (e.z.o'ler) ile tepkime ekzotermik olarak gerçekleşirken, daha az tepkin olefinlerin tepkimesi için daha etkin koşullara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu kararlı dipolar bileşikler diğer organik bileşiklerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Örneğin, elektronca zengin olefinlerin (e.z.o'lerin) CS₂ türevleri 2 mol elektronca fakir asetilenler ile siklo katılma tepkimesi vermektedir. Tepkime(1.31) [22,60]



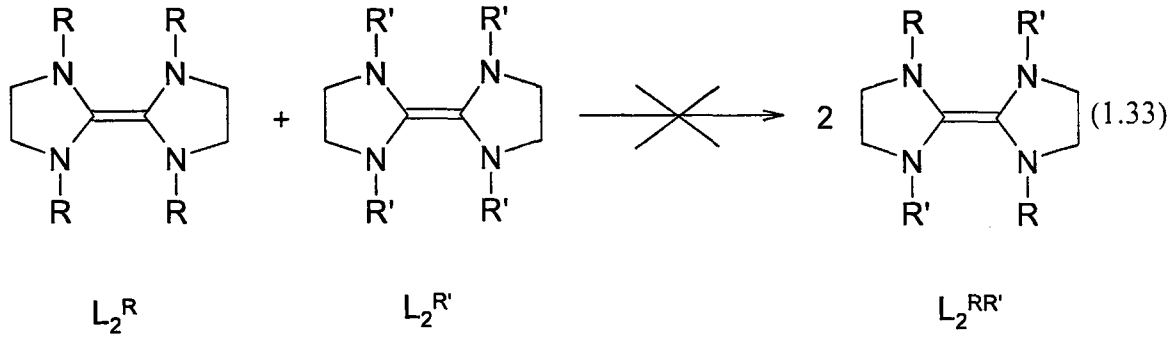
1.4.8 Elektronca Zengin Olefinlerin Dissoasiasyonu ve Serbest Karben Oluşumu

Elektronca zengin olefinlerin π asit-baz tepkime mekanizmaları yorumlanırken dissosiyasyona girdiği kabul edilmiştir. Tepkime(1.32) [30]



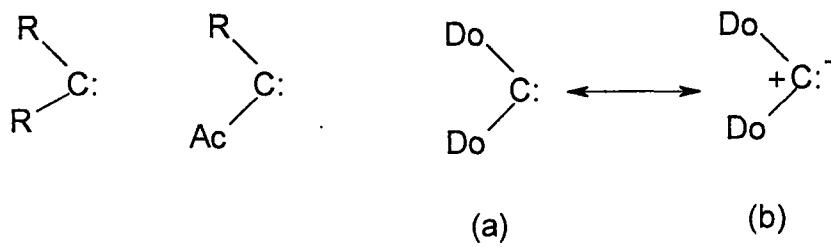
Tepkime(1.32)'de olduğu gibi, elektronca zengin olefin karben ile dengede ise, simetrik süstitüye iki olefinin (L_2^R ve $L_2^{R'}$) etkileşmesi sonucu asimetrik süstitüye olefinin ($L_2^{RR'}$) ele geçmesi beklenmektedir. Ancak yapılan çaprazlama deneyleri bu ihtimalin olmadığını ortaya koymuştur. Tepkime(1.33) [30]





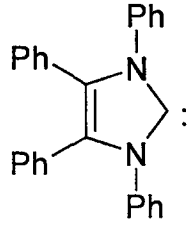
Olefin dismutasyonunda iki olefinin π ve σ bağları bölünerek tetrametilen-metal kompleksi oluşmaktadır. Böylece simetrik olmayan alkenler, simetrik alkenlere dönüştürülür veya karşıtı gerçekleştirilir. Dismutasyon tepkimesi ilginç olduğu kadar endüstriyel açıdan da önemlidir. Çünkü bu yolla hazırlanan dallanmış alkenler yüksek oktanlı yakıtların üretiminde kullanılır. Dolayısıyla tepkime mekanizmasının karben komplekseleri ve metalosiklobütan üzerinde gerçekleştiği kanıtlanmıştır. [61,62]

1960'lı yıllarda Wanzlick ile nükleofilik karben kimyası gelişmeye başlamıştır. Karbenler taşıdıkları R sübstitüentlerinin elektron çekici veya elektron sağlayıcı oluşuna göre elektrofilik veya nükleofilik (a ve b) özellik taşımaktadır. Karbon atomuna bağlı olan her iki sübstitüent elektron sağlayıcı (Do=donör) özellik taşıyorsa bu karbenler nükleofilik özelliktedir. Son yıllarda bunların kararlı karben olarak izole edilebileceği tespit edilmiştir. [63]

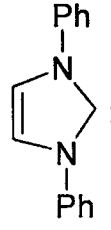


1970'de Wanzlick ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda 1,3-disübstitüeyimidazolyum tuzlarının potasyum *t*-bütoksit ile deprotonlandığını göstermişlerdir. Ancak serbest karbenlerin (Ia ve Ib) tuzaklama ile oluştuğu kanıtlanmıştır. [64,65]



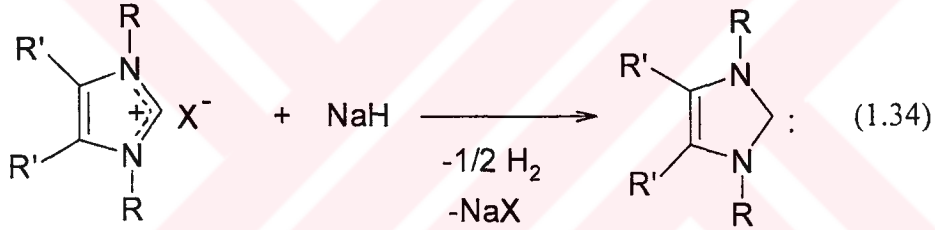


1a



1b

Sterik etkilere ek olarak elektronik faktörlerinde nükleofilik karbenlerin kararlılığına etkisi olduğunu, Arduengo ve arkadaşları elektronik yönden kararlı hale getirilmiş nükleofilik karbenleri izole ederek göstermişlerdir. Bu tür karbenlerin yapıları X-ışınları ile aydınlatılmış ve geçiş metalleri ile (Ni, Pt, Au, Ag, Cu) karben kompleksleri ve Magnezyum, Çinko ve Germanyuma katılma ürünleri sentezlenerek özellikleri araştırılmıştır. Tepkime(1.34) [22,66,77]



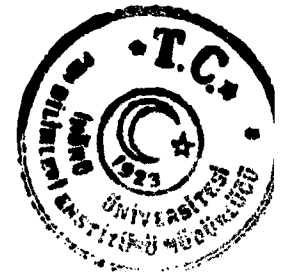
R=Me, p-tolil, mesitil, adamantil

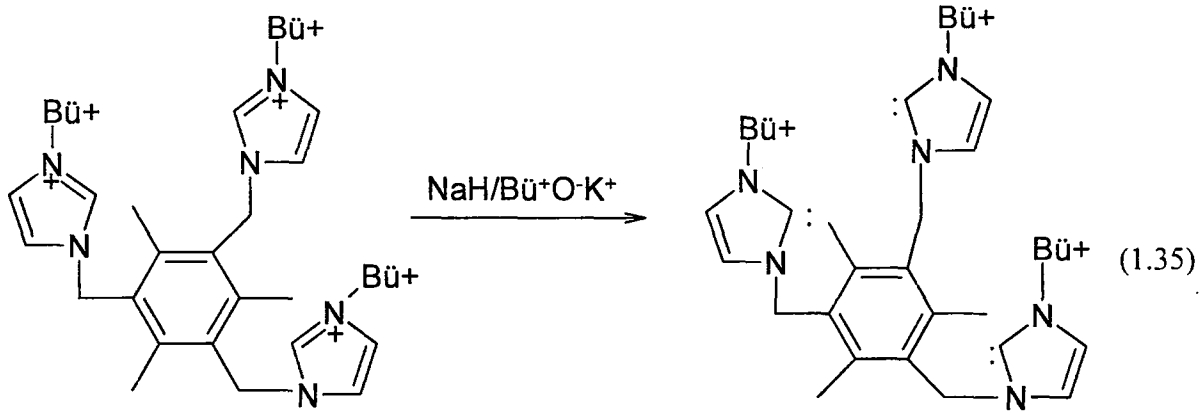
R'=H, Me

Fakat bu tür nükleofilik karbenlerin dimerleşerek elektronca zengin olefinlere dönüşmeme nedeni açıklanamamıştır.

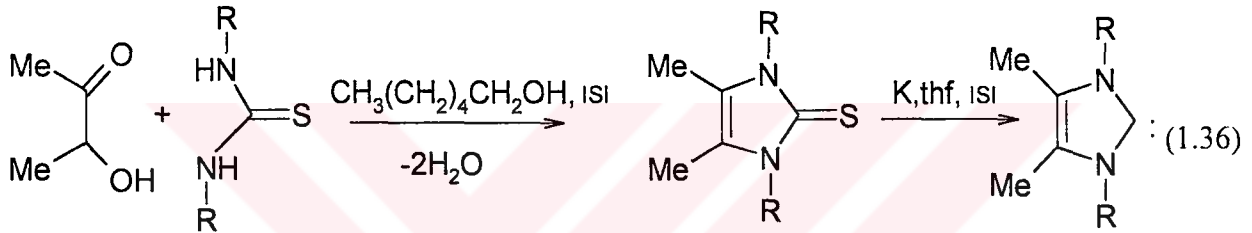
Benzen halkasına imidazolidin birimlerinin bağlanması ile oluşan triskarbenlerin sentezlenmesi kararlı karben kimyasında ilginç gelişmelerden biridir. Tepkime(1.35).

[68]



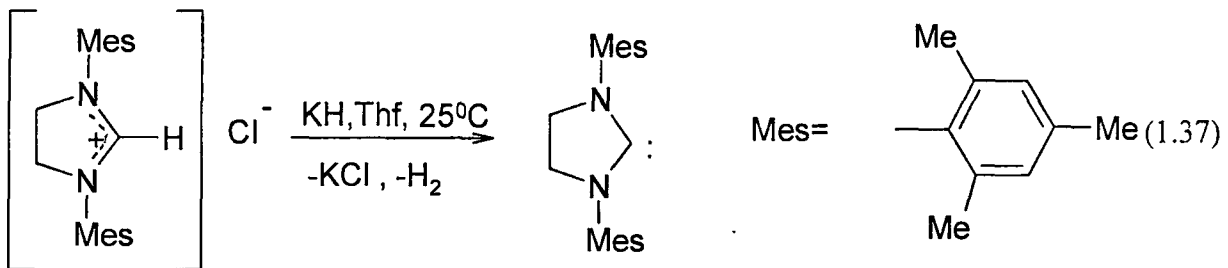


Kuhn ve arkadaşları 1993'de imidazol çekirdeği içeren karbenleri farklı bir metotla sentezlemişlerdir. Bu çalışmada tiyüöre türevlerinin tetrahidrofuranda metalik potasyumla indirgenmesi sonucu serbest karben izole edilmiştir. Tepkime(1.36) [22,69]



R=Me, Et, *i*-Pr

Serbest karbenler üzerinde yapılan çalışmalarda ilk olarak Wanzlick tarafından söz edilen imidazolidin-2-iliden türü olefinler daha sonra Arduengo ve arkadaşları tarafından izole edilebilmiştir. Tepkime(1.37) [22,70]

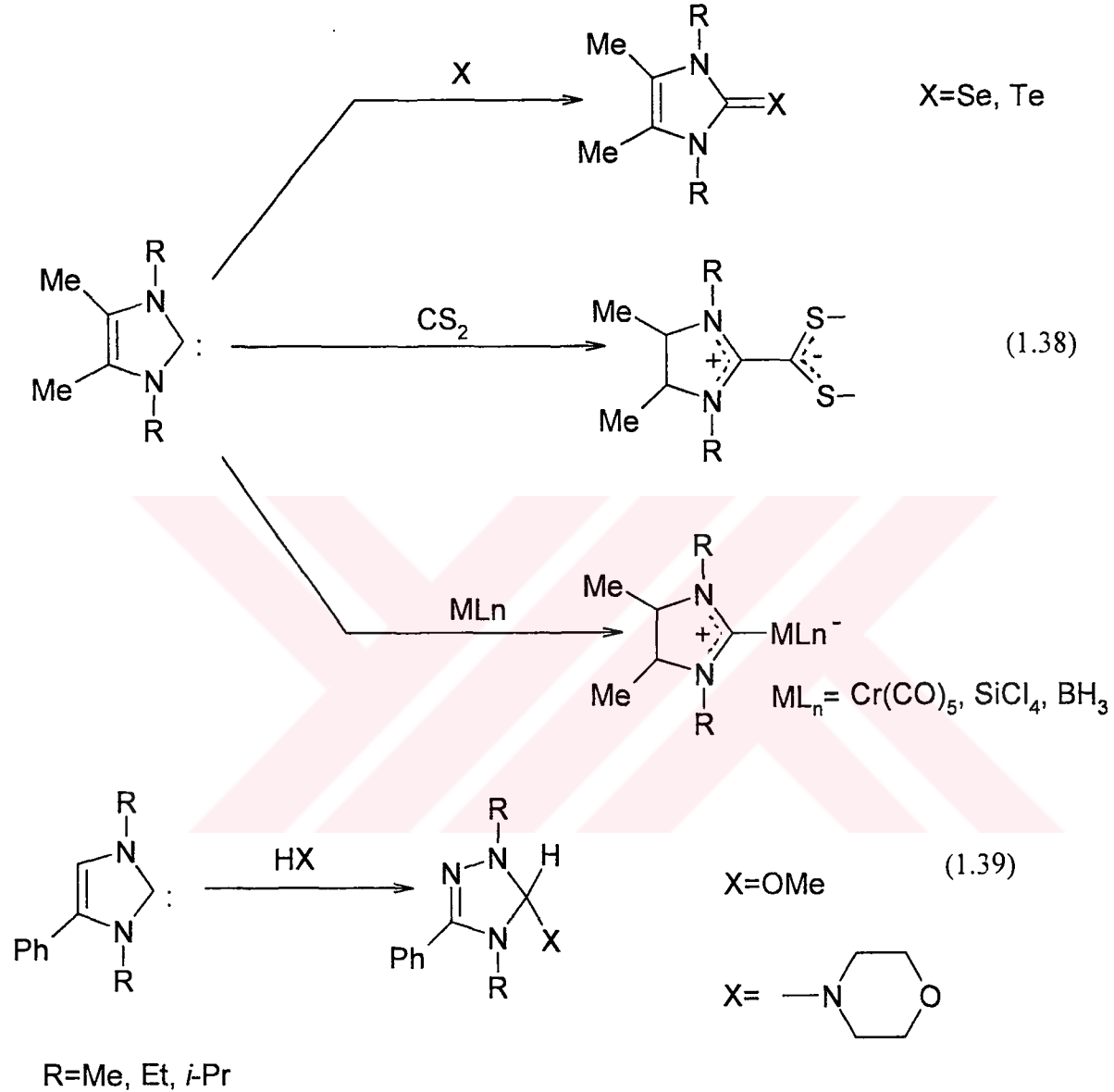


Serbest karbenlerin yapıları X-ışını ve ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Bir karbenin kristal yapısı incelendiğinde, karben merkezindeki N-C-N bağ açısının ($\sim 102^\circ$)'ye karşılık geldikleri imidazolyum tuzlarındaki N-C-N

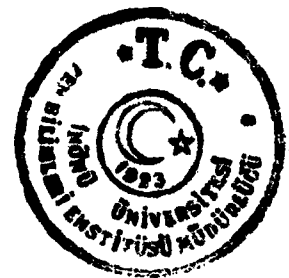


açısından (108.5-109.7⁰) daha küçüktür. Nükleofilik karbenlerin ¹³C-¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, karben karbonuna ait pikin düşük alanda gelmesi karakteristiktir. [66]

Nükleofilik karbenler elektronca zengin olefinlere benzer tepkimeler vermektedir. Tepkime(1.38 ve 1.39) [22,71,72]



Son zamanlarda serbest karbenlerden hazırlanan karben komplekslerinin homojen katalizör özelliği gösterdiği belirlenmiştir. [73]

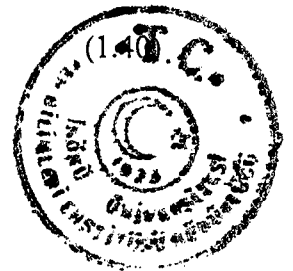
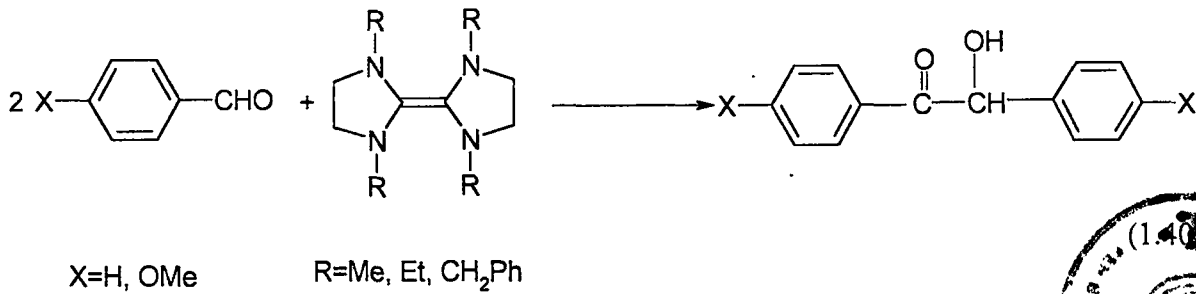


1.4.9 Elektronca Zengin Olefinlerin Açiloin (Benzoin) Kondenzasyon Tepkimelerinde Katalitik Etkisi

Wöhler ve Liebig (1832'de) badem yağı (benzaldehit ve HCN karışımı) ile KOH etkileşiminde benzaldehit'in, benzoin'e dönüştüğünü keşfetmişlerdir. [74] Siyanür katalizli benzoin kondenzasyonu sınırlı kalmıştır. Çünkü kuvvetli elektron verici veya çekici sübstitüentleri taşıyan aromatik aldehitler bu tür kondenzasyon tepkimesini vermezler.

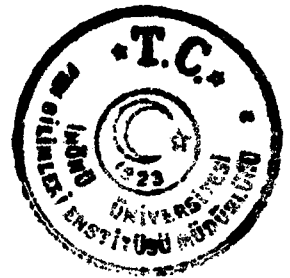
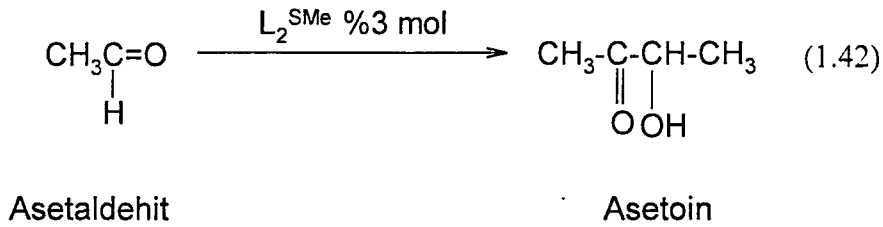
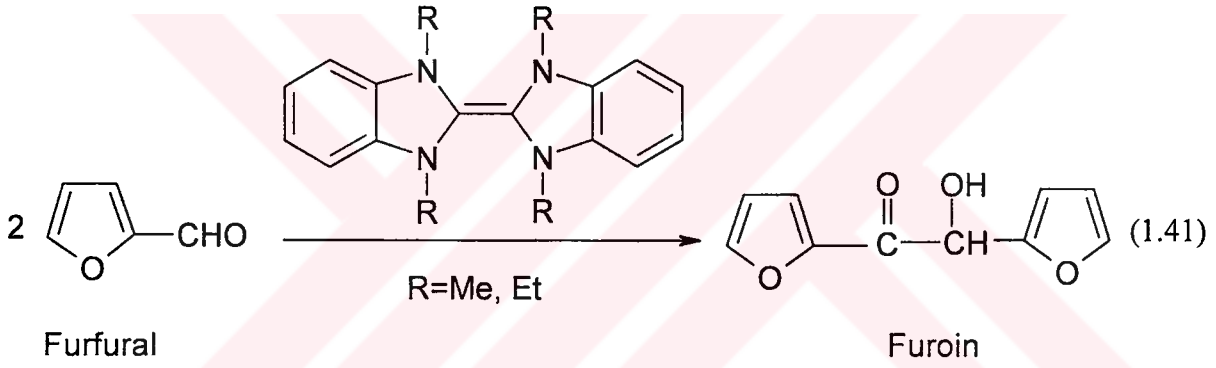
Stetter ve arkadaşları, siyanürle kondenzasyona girmeyen alifatik aldehitlerin benzoin tipi kondenzasyonu için 3-alkiltiazolyum tuzlarının uygun katalizörler olabileceğini belirtmişlerdir. Daha sonraki çalışmalarda imidazolyum, benzimidazolyum, tiyazolyum ve benzotiyazolyum tuzlarının asetoin kondenzasyonda etkin katalizör olduğu saptanmıştır. [75,76]

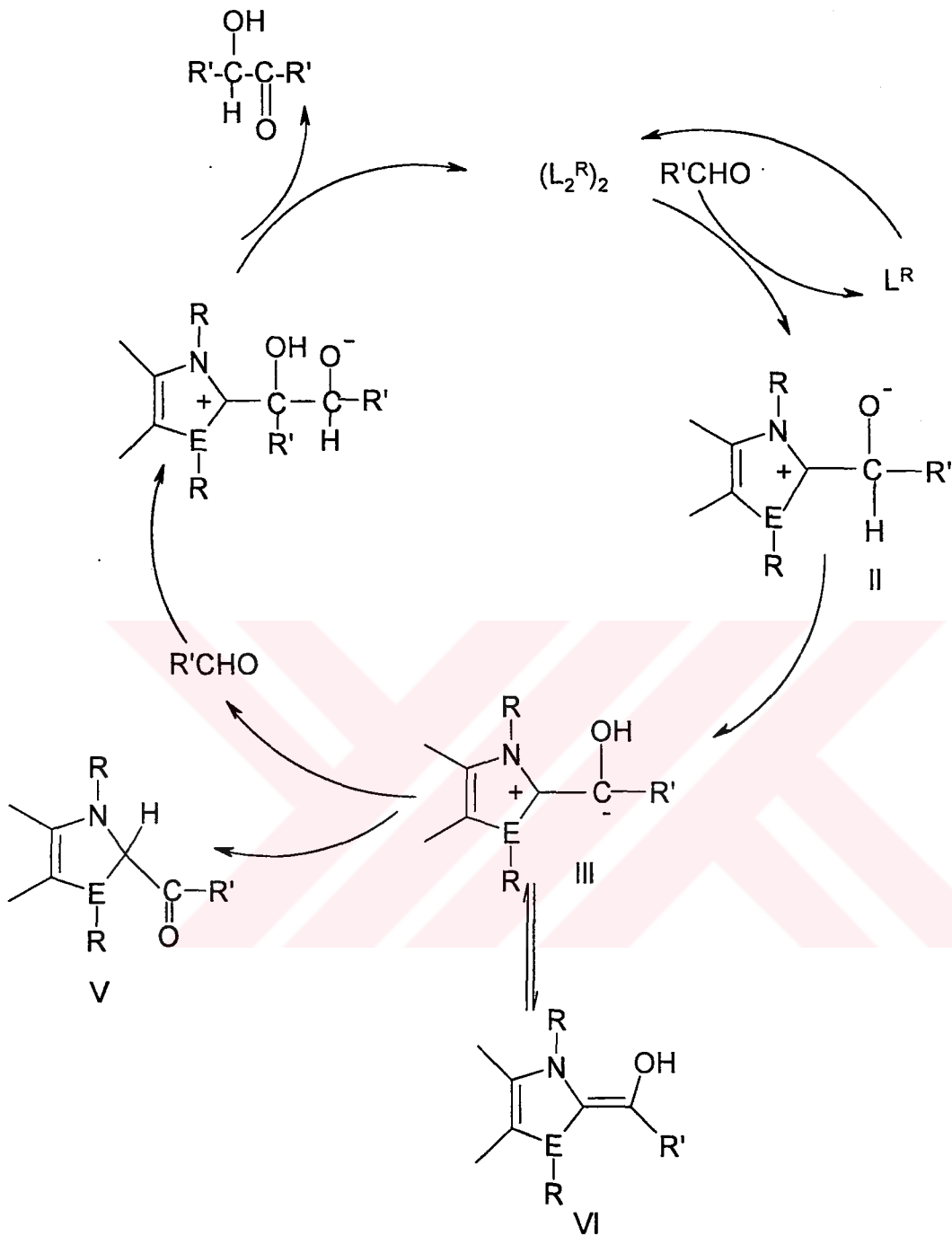
1982 yılında Lappert ve Maskell %1 mol imidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinin, susuz ortamda aromatik aldehitleri benzoin tipi ürünlere dönüştürdüğünü tespit etmişlerdir. Tepkime (1.40) Elektronca zengin olefin üzerindeki R gruplarının elektron verici gruplarının artmasıyla benzoin ürünlerinin arttığıda Lappert ve Maskell tarafından rapor edilmiştir. [29] Benzoin veriminin $\text{Me} \sim \text{Et} > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 > p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe} > \text{C}_6\text{H}_5$ sırasına göre arttığı bulunmuştur. Aynı makalede bu olefinlerin alifatik aldehitler üzerinde etkili olmadığı belirtilmiştir. Buna karşın, 1994 yılında Çetinkaya ve Küçükbay tarafından yapılan çalışmalarda benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerinde (R,R'=Me, Et) etkin açiloin katalizörü oldukları tespit edilmiştir. Tetraaminoalkenlerden (e.z.o'lerden) farklı olarak benzotiyazolidin çekirdeği içeren bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden) elektronca zengin olefinin asetaldehiti iyi bir verimle asetoine çevirmektedir.[6]



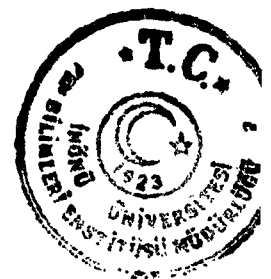
Benzotiyazolidin çekirdeği içeren ile benzimidazolidin çekirdeği içeren olefinleri kıyaslayacak olursak; benzimidazolidin çekirdeği içerenlerin benzotiyazolidin iskeleti içerenlere göre mükemmel bir benzoin katalizörü olduğu söylenebilir. Tepkime(1.41 ve 1.42) Elektronca zengin olefinlerin asetoin tepkimesindeki katalitik rollerinin olup olmadığını ilk kez M.F Lappert ve R.K Maskell, imidazolidin çekirdeği(halkası) içeren elektronca zengin olefinler kullanarak denemişler ancak sonuç alamamışlardır.

Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinler ile imidazolidin çekirdeği(halkası) içerenler arasında çok büyük bir fark olmamakla birlikte benzimidazolidin çekirdeği içerenlerin daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimle benzaldehit ve türevlerini benzoin türü ürünlere dönüştürdüğü belirlenmiştir. Bu tepkimelerdeki katalitik çevrim şema(1.7)'de görülmektedir.





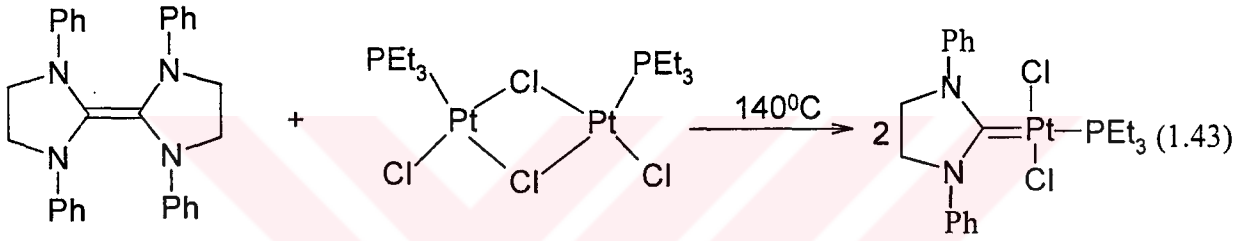
Şema 1.7: Elektronca zengin olefinlerin açılın kondenzasyonu için katalitik çevrim, (L_2^R) , $E=NR$ ($R=Me, Et$) veya S



1.4.10 Elektronca Zengin Olefinlerden Hazırlanan Metal-Karben Kompleksleri

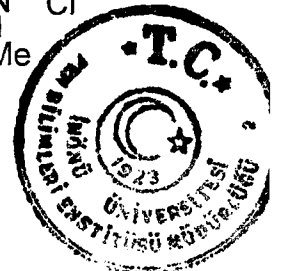
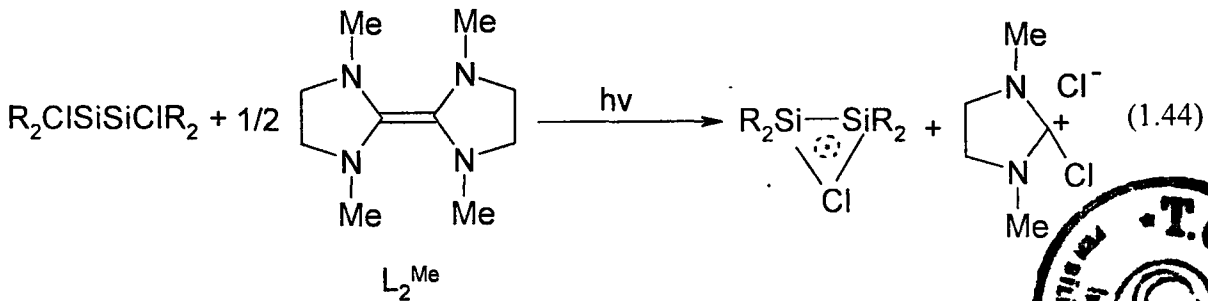
Karben komplekslerinin, koordinasyon kimyasında geniş bir yeri vardır. Bu kompleksler birçok organik tepkimelerde katalizör rolündedir. Olefin dismutasyonu [77], Fischer-Tropsch sentezi [78], Olefin siklopropanasyonu [79], Hidrosilasyon [34] ve Furanizasyon [80] bunlara örnek verilebilir.

Elektronca zengin olefinlerde; olefinik bağın zayıf oluşu, elektrofilik nitelikteki geçiş metali bileşikleriyle verdiği metal-karben (M=C) bağı içeren L_2^R tipi (R=Me, Et, CH_2Ph , Ph) tetraaminoalkenlerin (e.z.o) karben oluşturabilen önemli bir ligant kaynağı olduğu belirlenmiştir. Bu tür tepkimeler ilk kez 1971 yılında aşağıdaki tepkime (1.43)'e göre hazırlanmıştır. [73]

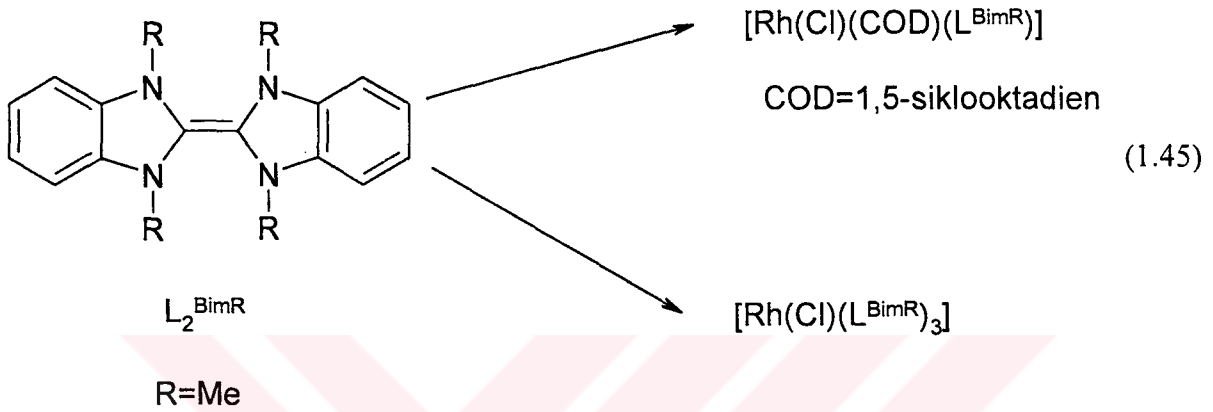


Metal kompleksleri ve halojenürler üzerinde yapılan daha sonraki çalışmalar, elektronca zengin olefinlerin karben kaynağı ve kuvvetli indirgen olarak kimyada geniş ölçüde kullanılabilceğini ortaya koymuştur.

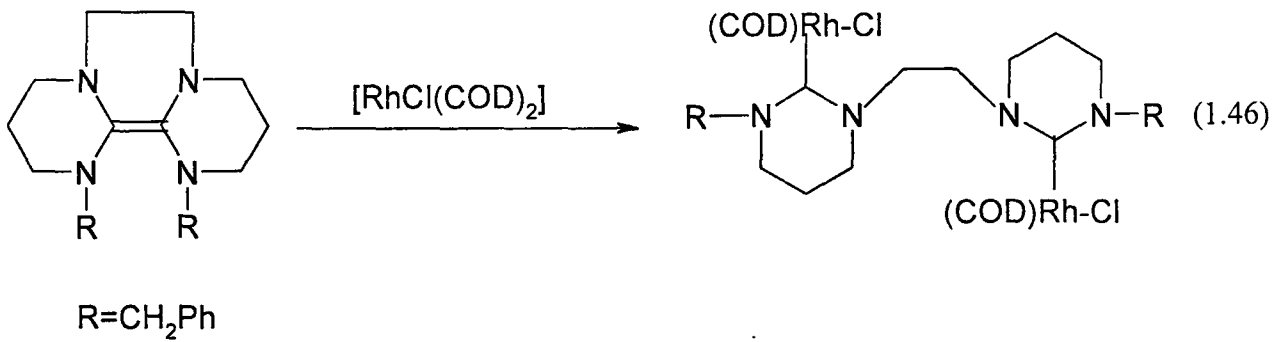
Fosfor ve silisyum merkezli radikallerin hazırlanmasında L_2^{Me} 'nin özel bir yeri vardır. [32,82] Tepkime (1.44)'de bu özelliklere ilişkin bir örnek görülmektedir. Bu nedenle elektronca zengin olefinler karben oluşturarak bölündüğünden tetraaminoalkenler (e.z.o) için ligant anlamına gelen L_2^R simgesi kullanılmıştır.



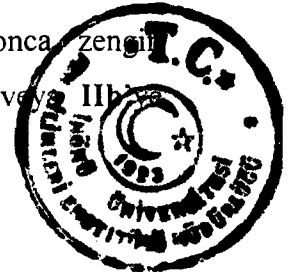
Daha sonra yapılan çalışmalarda pek çok metal-karbon kompleksleri sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir. [83,84] Sadece imidazolidin çekirdeği içeren değil aynı zamanda benzimidazol [7,8,10,11] Tepkime(1.45), pirimidin [8,85,86,87] ve benzotiyazol [88,89], çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin de karbon kompleksleri hazırlanmıştır.

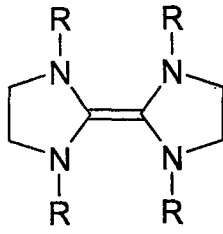


Kelat özelliğe sahip köprülü elektronca zengin olefinler sentez edilerek bunların da dinükleer karbon kompleksleri sentezlenmiştir. Tepkime (1.46) [87]

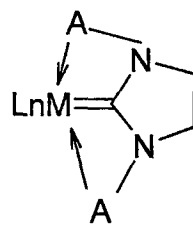


Azot atomu üzerinde işlevsel grup taşıyan elektronca zengin olefin türevlerinin metal karbon kompleksleri de sentezlenmiştir. [82,83] Bu şekilde elektronca zengin olefinlerden türeyen geçiş metali komplekslerinin bilinen yapısı IIa veya IIb'ye uymaktadır. [82]

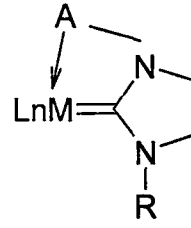




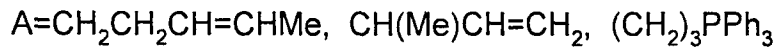
II



IIa

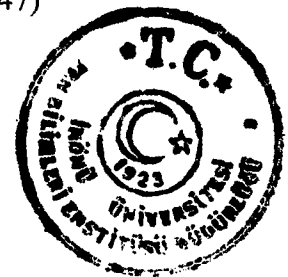
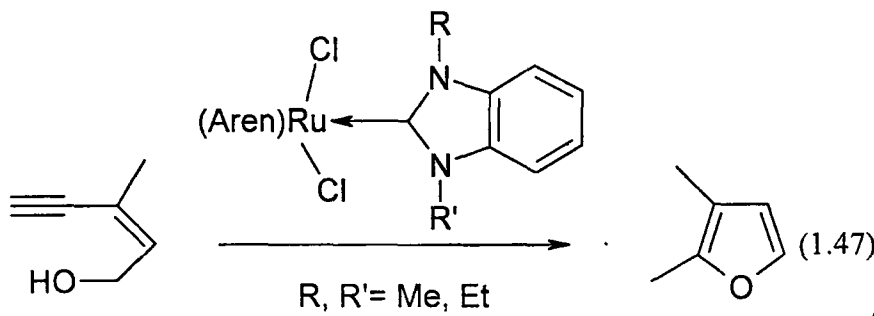


IIb



[(Aren)RuCl₂(C(NR)CH₂CH₂NR)] benzimidazol çekirdeği taşıyan ve ilk nötral aren-rutenyum kompleksleri, (Z)-3-metilpent-2-en-4-in-1-ol'ün 2,3-dimetilfurana katalitik dönüşümü için kullanılmıştır. Tepkime(1.47) [80]

Daha sonra yapılan çalışmalarda imidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerden yararlanarak nötral aren-rutenyum bileşikleri de sentezlenerek katalitik özellikleri incelenmiştir. [85] Ayrıca yapısında imidazol halkası bulunduran e.z.o'lerin [Rh(L)Cl(PPh₃)₂], [Rh(L)(COD)] ve [Rh(L)Cl₂(aren)] kompleksleride hazırlanmıştır. [84] Bu yeni Rutenyum (II) veya Rodyum (I) karbenlerinin stirenle diazoalkan türevlerinin siklopropanasyon tepkimeleri için etkili bir katalizör olduğu ispat edilmiştir. [92,93,94]



1.5 Çalışmanın Amacı

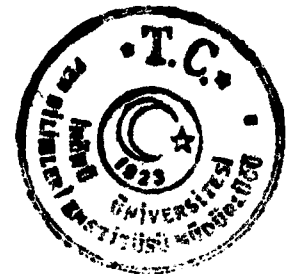
1960 yılından itibaren sistematik olarak çalışılmaya başlanan elektronca zengin olefinler çok tepkin bileşiklerdir.

Bu bileşiklerin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıyla hem organik hemde organometalik bileşikler sentezlenebilmektedir.

Literatür incelendiğinde, imidazol, benzotiyazol ve pirimidin içeren birçok elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir. Oysa benzimidazolidin çekirdeği içeren ilk elektronca zengin olefin 1994 yılında literatüre kazandırılmıştır.

Bu tarihten itibaren bu tip elektronca zengin olefinler ile ilgili birkaç çalışma yapılsa da henüz yeterli değildir.

Diğer taraftan benzimidazol türevleri genellikle, değişik fizyolojik aktiviteler sergileyen ilginç heterosiklik bileşiklerdir. [7,9,10,12,16,19,95-100] Özellikle adrenalın yapısına benzerliği olan N-CH₂CH₂Ph grubu içeren, benzimidazolidin çekirdeği taşıyan elektronca zengin olefinler ve türevlerini hazırlayıp, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanında antimikrobiyal özelliklerini de araştırmak çalışmanın amacını oluşturmaktadır.



2. DENEYSEL BÖLÜM

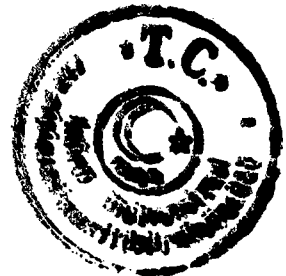
2.1 Genel Bilgiler

Elektronca zengin olefinler, havanın nemi ve oksijenine karşı duyarlı olmaları nedeniyle çalışmaların büyük bir kısmı inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan cam kaplar, deneye başlamadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırılmış ve kurutulmuştur. [101]

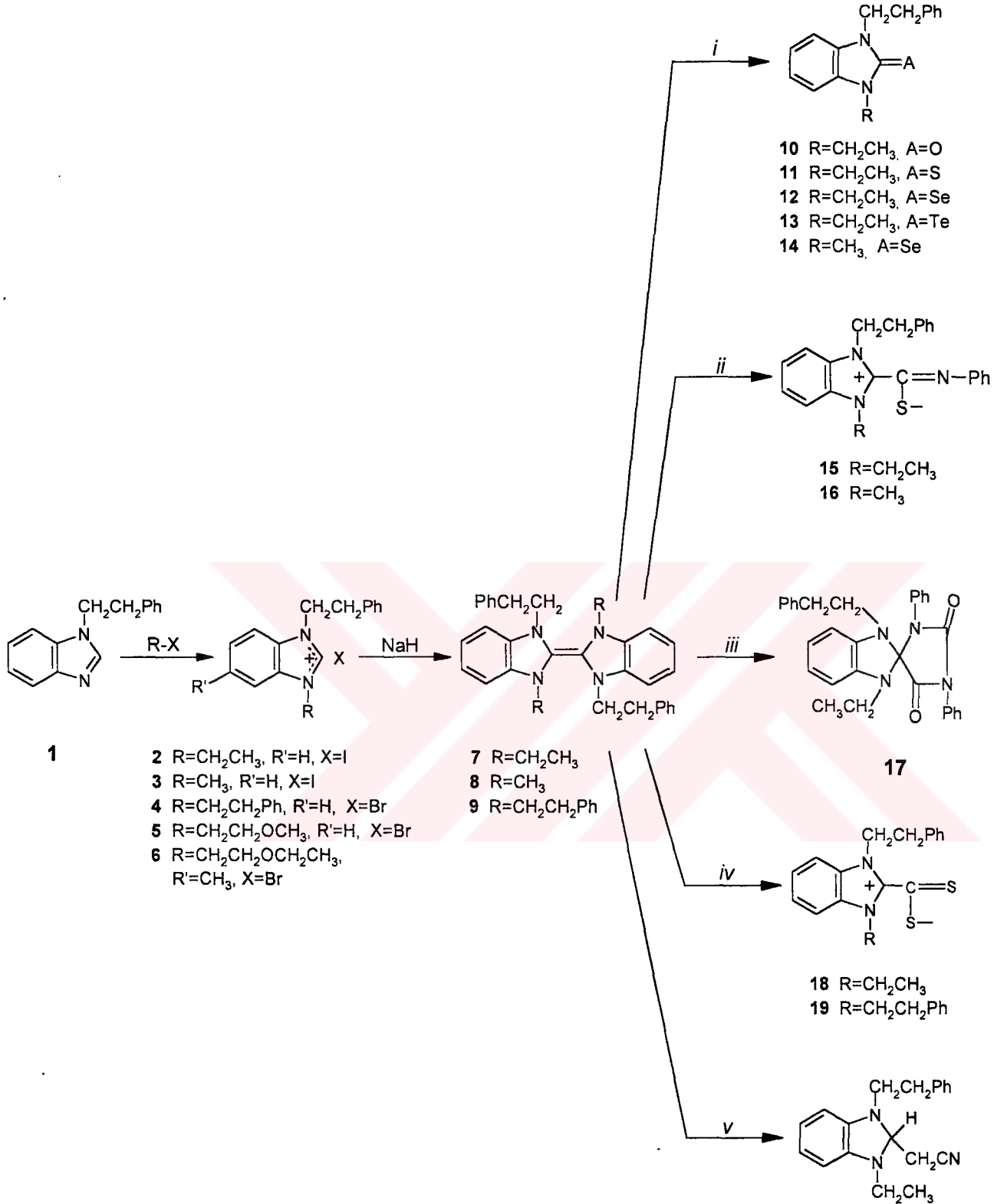
Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları EM 360 L 60 MHz NMR spektrometresinde alınmıştır. Çözücü olarak; Karbon tetraklorür, trifloroasetik asit, CDCl_3 ve iç standart olarak TMS(tetrametilsilan) kullanılmıştır. Örneklerin FTIR spektrumları, Mattson 1000 cihazında alınmıştır. Örneklerin spektrumları KBr ile disk haline getirilerek alınmıştır. Bileşiklerin ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları ve element analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarında yaptırılmıştır. Bileşiklerin "Erime Noktaları", Elektrotermal 9200 elektrikli Erime Noktası cihazında alınmış ve düzeltilmemiştir.

Bu çalışmada gerekli olan başlangıç maddelerinin bir kısmı literatür yöntemlerine göre laboratuvarında sentez edildi. Benzimidazol [102] ve 1-etilbenzimidazol [103] literatür yöntemlerine göre sentez edildi. Safılıkları IR ve NMR teknikleriyle kontrol edildikten sonra kullanıldı. Kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmında Merc ve Aldrich Co'dan temin edildi.

Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan bileşiklere ait bütün veriler deneysel bölümde, araştırma konusunu oluşturan bileşiklere ilişkin veriler ise "Sonuç ve Tartışma" bölümünde verilmiştir.



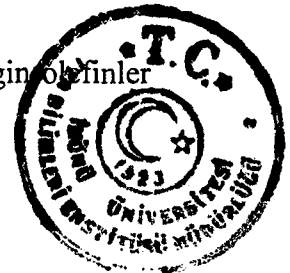
2.2 Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler ve Türevlerinin Sentezi



i=16. grup elementleri, ii=PhNCS, iii=PhNCO, iv=CS₂, v=CH₃CN

20

Şekil 2.1: Sentez edilen benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinler ve türevlerinin şematik gösterimi.



2.3 1-(2-Metoksietil)benzimidazol Sentezi

Benzimidazol (5 g ; 42.37 mmol), KOH (7.5 g ; 63.55 mmol) ve 2-kloretilmetil eter (7.76 mL ; 84.74 mmol) EtOH (15 mL) içinde çözüldükten sonra oluşan çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına gelen karışımdan ayrılmış olan katılar, süzülerek uzaklaştırıldı. Uçucular vakumda çekildikten sonra kalan yağimsı kısım CHCl_3 (15 mL) ile ekstrakte edildi. Daha sonra üzerine 0.1 M NaOH (10 mL) çözeltisi ilave edildi ve olası KCl'nin uzaklaştırılması sağlandı. Kloroform ekstraktı ayrıldı ve Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra indirgenmiş basınçta damıtılarak saf ürün elde edildi. [19]

Verim : 5.74 g % 78 **K.N :** 132 °C / 1.2 mmHg

2.4 1-(2-Etoksietil)-5-metilbenzimidazol Sentezi

5-Metilbenzimidazol (7.00 g ; 52.96 mmol), KOH (4.45 g ; 79.44 mmol) ve 2-kloretil etil eter (11.5 mL ; 105.92 mmol), EtOH (15 mL) içinde çözüldü. Daha sonra oluşan çözelti 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığına getirilmiş karışımdan ayrılmış olan katılar, süzülerek uzaklaştırıldı. Uçucular vakumda çekildikten sonra kalan yağimsı kısım CHCl_3 (20 mL) ile ekstrakte edildi. Sonra 0.1 M NaOH (10 mL) çözeltisi ilave edilerek olası KCl'nin uzaklaştırılması sağlandı. Kloroform ekstraktı ayrıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutuldu ve indirgenmiş basınçta damıtılarak saf ürün elde edildi. [19]

Verim : 8.70 g % 80 **K.N :** 140 °C / 1.2 mmHg

2.5 1-Metilbenzimidazol Sentezi

KOH (14 g ; 254.25 mmol) ve benzimidazol (20 g ; 169.5 mmol) etil alkol (50 mL) içinde çözüldükten sonra, çözelti buz banyosu ile soğutularak MeI (18 mL ; 286.0 mmol) ilave edildi. MeI ilavesinden sonra çözelti 2 saat karıştırıldı, KI süzülerek uzaklaştırıldı ve süzüntüden ürün damıtılarak ayrıldı. [21]

Verim : 15.6 g % 70 **K.N :** 126-127 °C / 0.2 mmHg

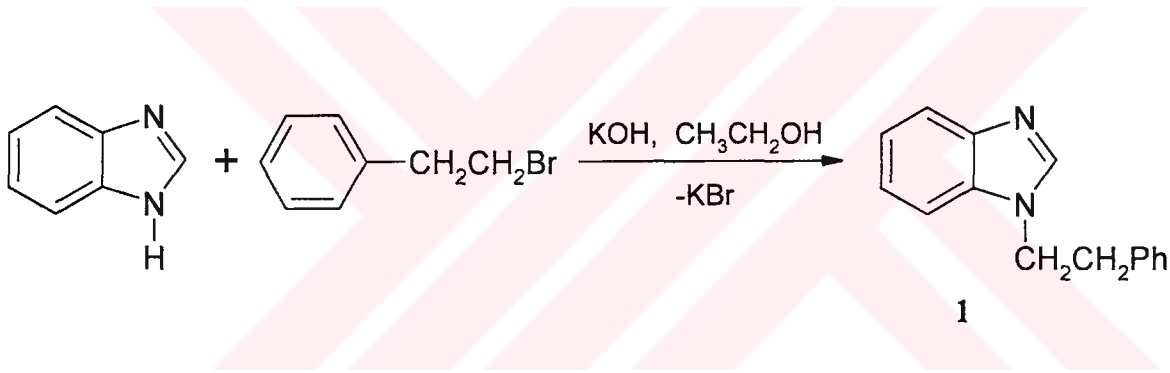


2.6 1-Etilbenzimidazol Sentezi

Benzimidazol (10 g ; 84.74 mmol) ve KOH (7.12 g ;127.12 mmol) üzerine etil alkol (35 mL) eklenerek çözüldü. EtI (13.69 mL ; 169.48 mmol) ilave edildi. Karışım 2.5 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Sonra soğutulan karışımdan KI tuzu süzüldü. Süzüntüden vakum yardımıyla çözücü uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan yağimsı madde, CHCl₃ ile ekstakte edildi. Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra indirgenmiş basınçta damıtılarak saf ürün elde edildi. [103]

Verim : 9.77 g % 79 K.N: 102 °C/ 0.2 mmHg

2.7 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, Sentezi,

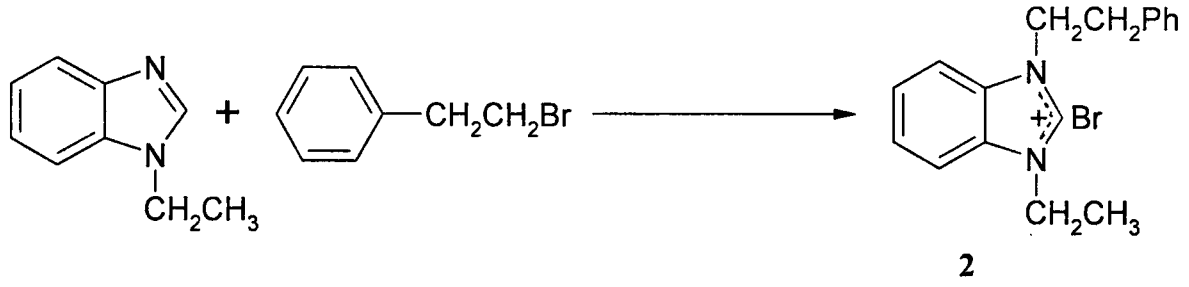


Benzimidazol (2 g ; 16.95 mmol), 2-brometilbenzen (2.31mL ; 16.95 mmol) ve KOH (1.43 g ; 25.43mmol) etil alkol (20 mL) içinde çözüldü. Geri soğutucu altında 3.5 saat kaynatıldı. Çöken KBr tuzu süzüldü. Uçucu bileşenler vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kalan yağimsı madde kloroform (15 mL) ile ekstrakte edildi. Üzerine 0.1 M NaOH (5 mL) çözeltisi ilave edildi ve muhtemel KBr tuzunun uzaklaştırılması sağlandı. Kloroform ekstraktı ayrıldı. Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra toluen / hekzan (2:1)'da kristallendirildi.

Verim : 2.89 g % 77 E.N : 78-79 °C



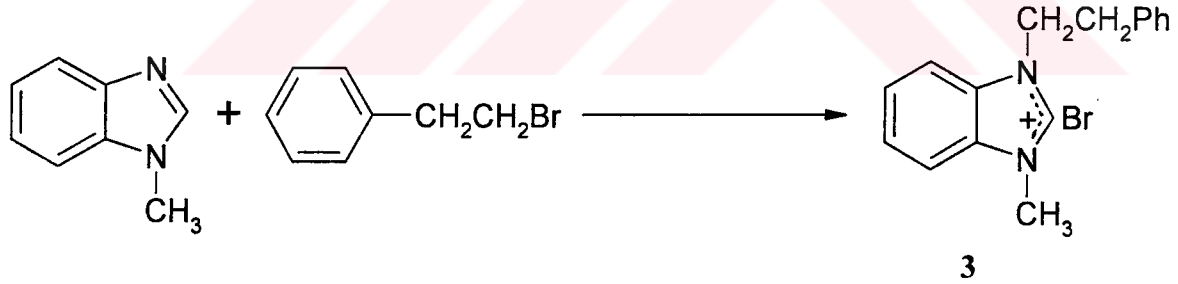
2.8 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür, 2, Sentezi



1-Etilbenzimidazol (4 mL ; 33.89 mmol) ile 2-brometilbenzen (4.64 mL ; 34.01 mmol) geri soğutucu altında su banyosunda 2 saat ısıtıldı. Isıtma süresince katılaşma gözlemlendi. Daha sonra katılaşmış madde, EtOH / Et₂O (2:1)'de kristallendirildi.

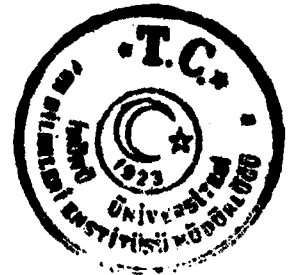
Verim : 8.89 g % 98 E.N : 108-109 °C

2.9 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür, 3, Sentezi

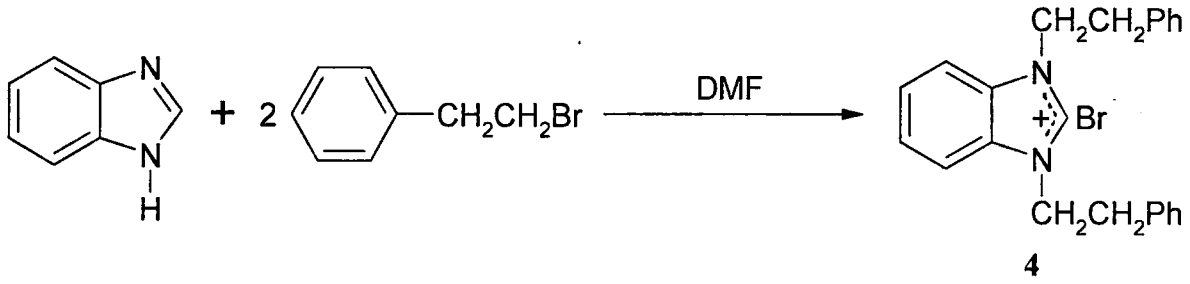


1-Metilbenzimidazol (1 mL ; 7.57 mmol) üzerine 2-brometilbenzen (1.03 mL ; 7.60 mmol) ilave edilerek geri soğutucu altında su banyosunda 3 saat ısıtıldı. Isıtma sırasında katılaşma gözlemlendi. Daha sonra soğutulan katılaşmış madde, EtOH / Et₂O (2:1)'de kristallendirildi.

Verim : 2.02 g % 84 E.N : 104-105 °C



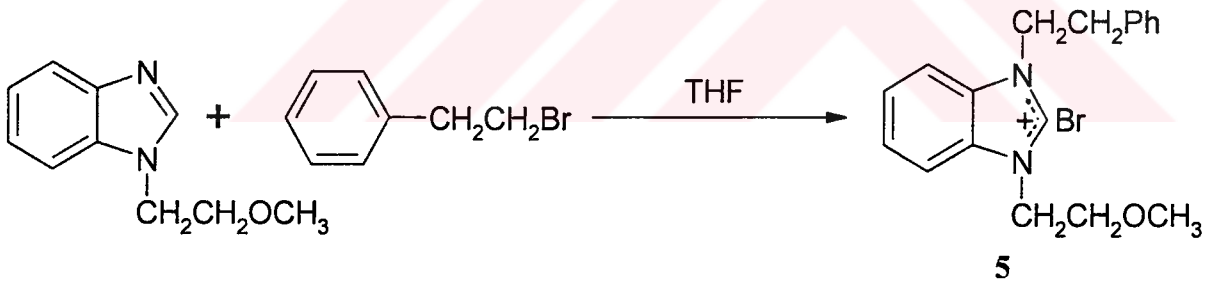
2.10 1,3-Di(2-feniletil)benzimidazolyum Bromür, 4, Sentezi



Benzimidazol (4 g ; 33.89 mmol), 2-brometilbenzen (9.26 mL ; 67.79 mmol) üzerine (DMF) N,N-dimetilformamit (3 mL) ilave edildi. 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Isıtma sırasında katı ayrılmaya başladı. Oda sıcaklığına soğutulan katı ürün EtOH / Et₂O (2:1)'de kristallendirildi.

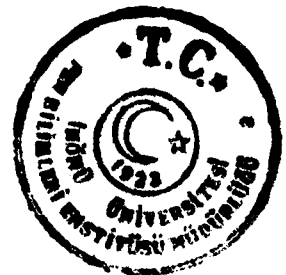
Verim : 9.38 g % 68 E.N : 100-101 °C

2.11 1-(2-Metoksietil)-3-(2-feniletil)benzimidazolyum Bromür, 5, Sentezi

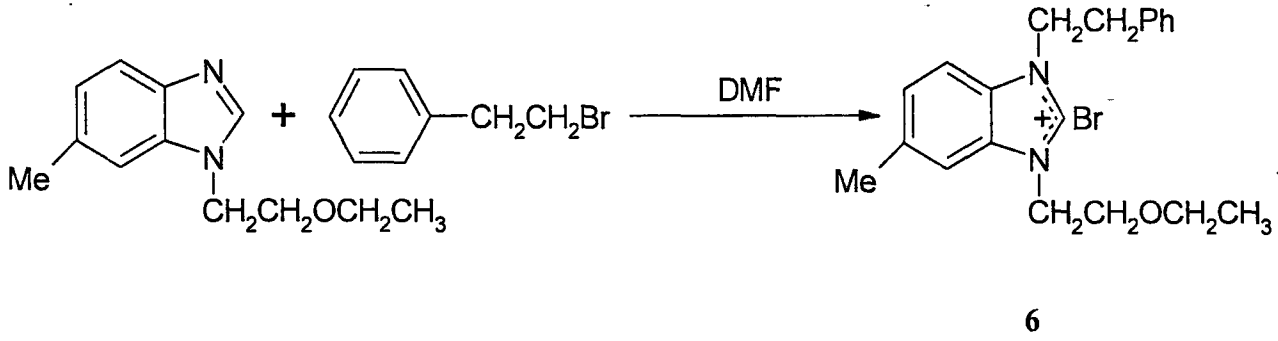


1-(2-Metoksietil)benzimidazol (0.5 mL ; 2.84 mmol) ve 2-brometilbenzen (0.4 mL ; 2.90 mmol) üzerine THF (5 mL) ilave edildi. 4 saat su banyosunda daha sonra su banyosu alınarak geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığında ele geçen ham katı ürün EtOH / Et₂O (2:1)'de kristallendirildi.

Verim : 0.81 g % 79 E.N : 94-95 °C



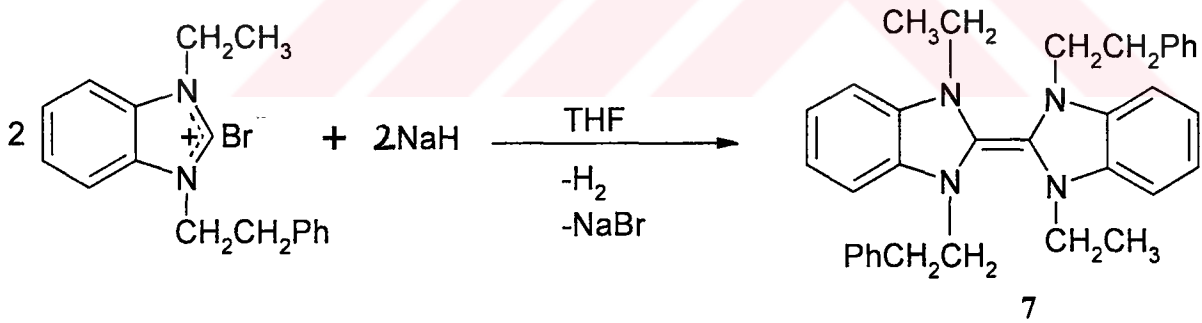
2.12 1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletıl)-5-metilbenzimidazolyum Bromür, 6, Sentezi



1-(2-Etoksietil)-5-metilbenzimidazol (0.5 mL ; 2.45 mmol) ve 2-brometilbenzen (0.34 mL ; 2.50 mmol) 4 saat su banyosunda daha sonra su banyosu olmaksızın geri soğutucu altında 1 saat ısıtıldı. Ele geçen ham ürün EtOH / Et₂O'de (2:1) kristallendirildi.

Verim : 0.92 g % 97 E.N : 152-153 °C

2.13 Bis [1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Sentezi

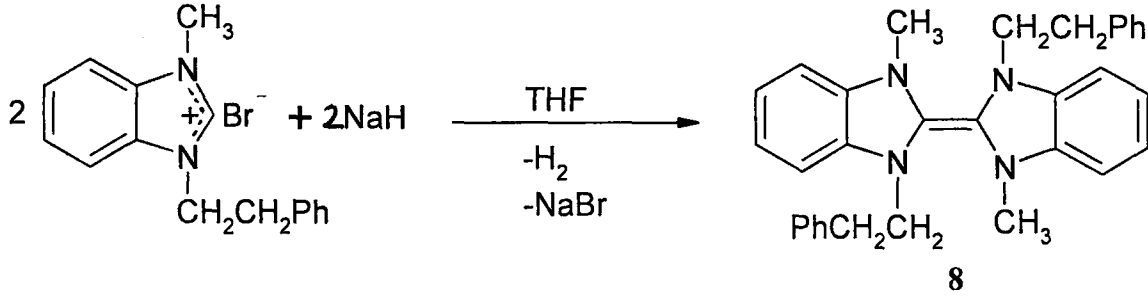


1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum Bromür (5 g ; 18.13 mmol) ve NaH (0.23 g ; 9.51 mmol) kuru THF (50 mL) içinde 4 saat oda sıcaklığında, daha sonra da 1 saat 50 °C'de su banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra toluen (30 mL) ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak halde vakum ortamında süzüldü. Süzüntü yarı hacmine kadar deriştirildi ve hekzan (15 mL) ilave edildikten sonra buzdolabında kristallendirilmeye bırakıldı. Ancak elektronca zengin



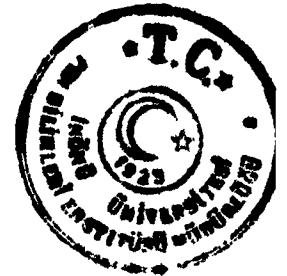
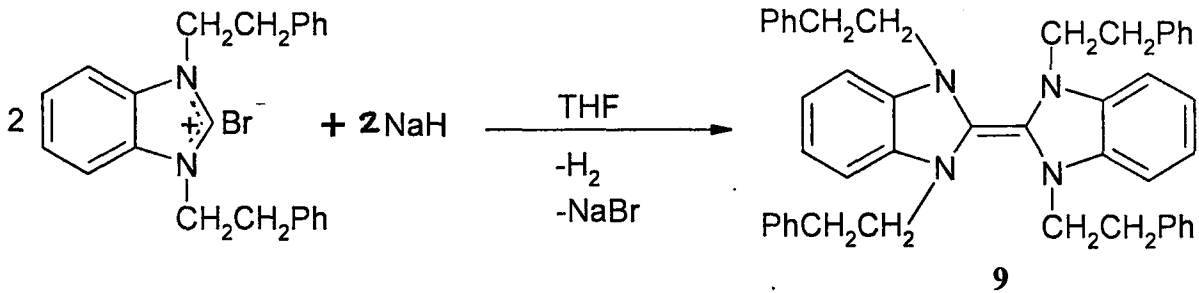
kristallendirilmesi başarısız oldu. Fakat bu elektronca zengin olefinin birçok türevleri sentezlenerek izole edildi.

2.14 Bis [1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 8, Hazırlanması



1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür (5 g ; 15.77 mmol) ve NaH (0.2 g ; 8.33 mmol) kuru THF (50 mL) içinde vakum ortamında 3 saat oda sıcaklığında, daha sonra 1 saat 50 °C'de su banyosunda ısıtılarak karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra toluen (30 mL) ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak halde inert atmosfer altında süzöldü. Süzöntü yarı hacmine kadar deriştirildi ve hekzan (15 mL) ilave edildikten sonra buzdolabında kristallendirilmeye bırakıldı. Ancak sentezlenmiş olan bu elektronca zengin olefini de kristallendirmek mümkün olmadı. Fakat bu elektronca zengin olefinin birkaç türevi sentezlenerek izole edildi.

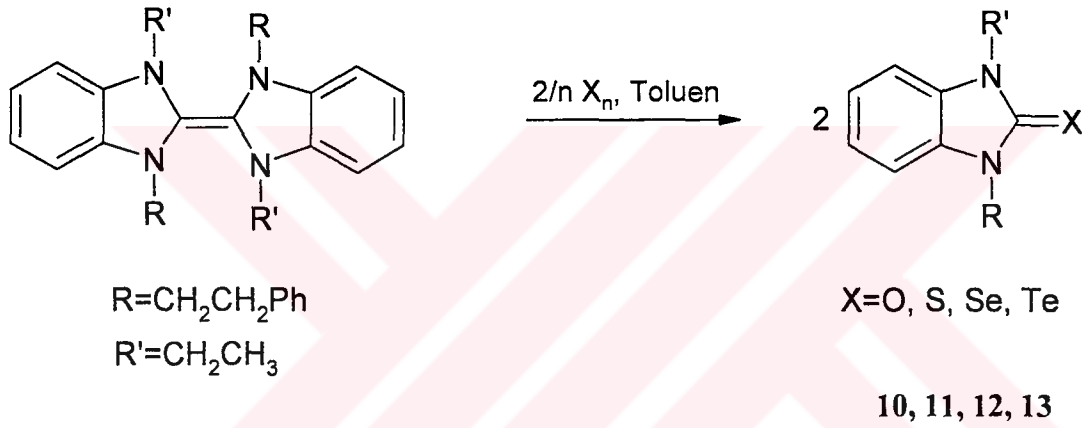
2.15 Bis[1,3-di(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 9, Sentezi



1,3-di(2-feniletil)benzimidazolyum Bromür (5 g ; 12.28 mmol) ve NaH (0.17 g ; 7.0 mmol) kuru tetrahidrofuran, THF, (50 mL) içinde 3 saat oda sıcaklığında, daha sonra 1 saat 50 °C'de ısıtılarak karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra toluen (30 mL) ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak halde vakum altında süzülde. Süzüntü yarı hacmine kadar deriştirildi ve hekzan (15 mL) ilave edildikten sonra buzdolabına bırakılarak kristallendirildi.

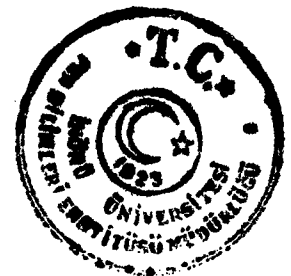
Verim : 3.20 g % 80 E.N : 156-157 °C

2.16 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden] Elektronca Zengin Olefininin 16. Grup Elementleri (O, S, Se, Te) ile Verdiği Türevler



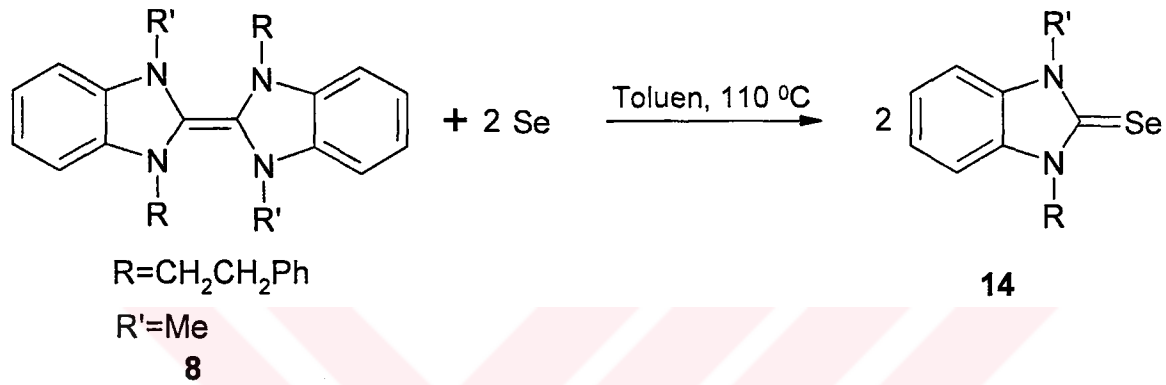
Sentezlenen yeni elektronca zengin olefinlerin 16. grup elementleri ile verdiği ürünleri hazırlamak amacıyla; elektronca zengin olefinlerin toluendeki çözeltilerine iki eşdeğer gram 16. grup elementleri (S, Se, Te) eklenerek toluen içinde 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Ardından çözeltili süzülerek deriştirildi ve toluen / hekzan (2:1) karışımında kristallendirildi.

Oksijen türevi ise elektronca zengin olefinin THF çözeltilisi içerisinde 30 dakika süre ile O₂ (oksijen) gazı geçirilerek elde edildi.



Bileşik No	10	11	12	13
16. Grup	O	S	Se	Te
Elementleri				
Verim(%)	71	65	83	78
E.N(°C)	126-127	88-89	111-112	127-128

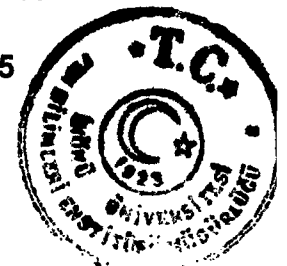
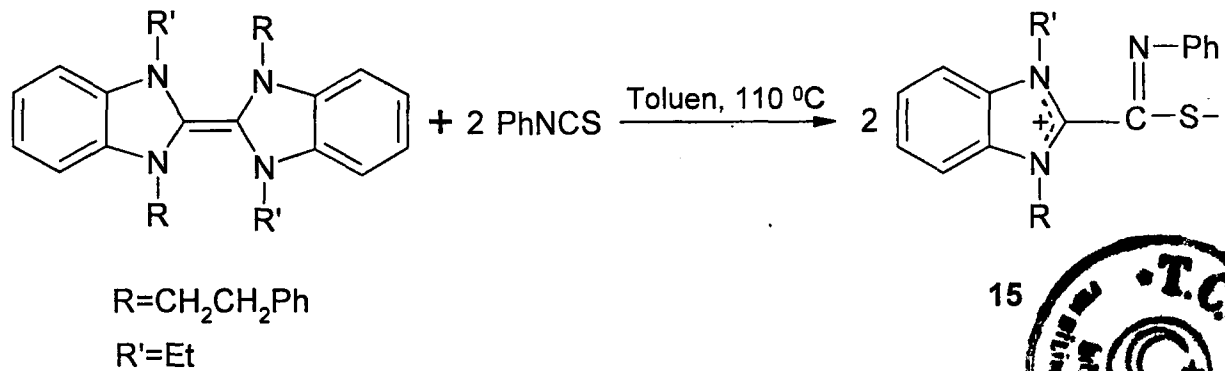
2.17 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazol-2-selenon, 14, Sentezi



Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], bileşiminin toluendeki çözeltisine iki eşdeğer gram miktarda 16. grup elementi olan metalik Se eklenerek toluen içine kaynatıldı. Ardından çözelti süzülerek deriştirildi ve toluen / hekzan (2:1) karışımında kristallendirildi.

Verim : % 81 E.N : 103-104 °C

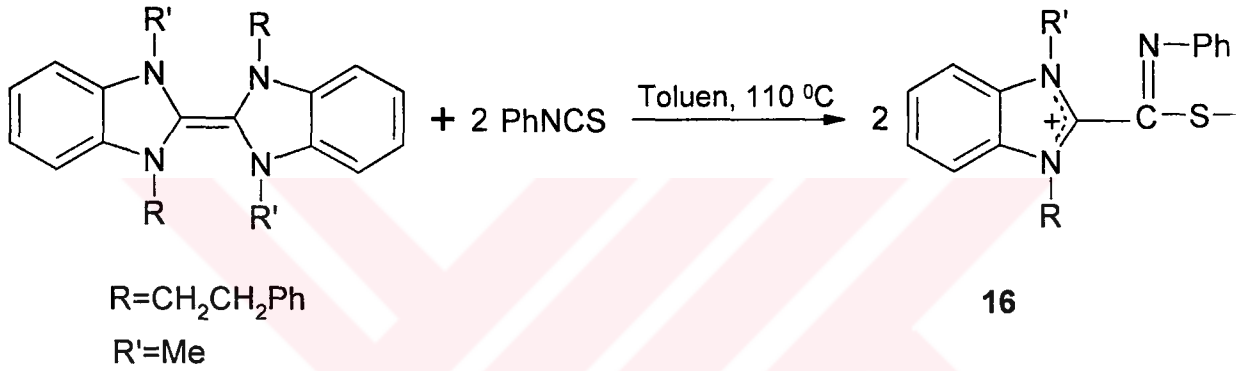
2.18 Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden]'in Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiğı Türev (15 Bileşiminin Sentezi)



Bis(1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolıdın-2-ilıden, 7, bileşğının toluendeki çözeltilerine iki eşdeğır gram PhNCS (fenilzotıyosıyanat) katıldı. PhNCS'nin eklenmesi ile ekzotermik bir tepkime oldu. 20 dakika daha karıştırıldıktan sonra bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan ham ürün toluen / hekzan (2:1) karışımında kristallendirildi.

Verim : % 76 **E.N :** 114-115 °C

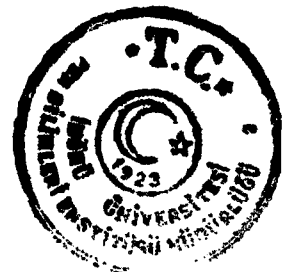
2.19 Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolıdın-2-ilıden], 8, Bileşğınin (E.z.o'nin) Fenilzotıyosıyanat (PhNCS) İle Verdiği Türev (16 Bileşğınin Sentezi)



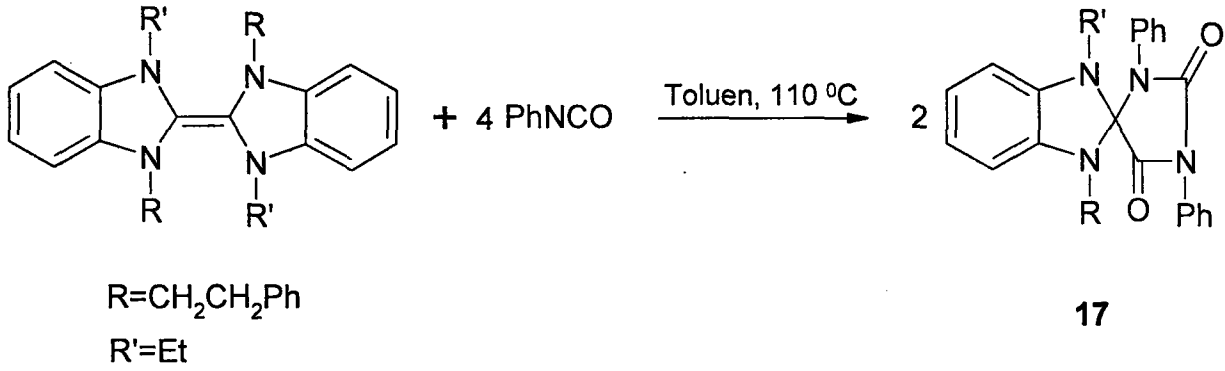
Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolıdın-2-ilıden], 8, bileşğınin toluendeki çözeltilisine iki eşdeğır gram fenilzotıyosıyanat (PhNCS) eklenmesi ile birlikte ekzotermik bir tepkime meydana geldi. Ardından 20 dakika oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan ham ürün toluen / hekzan (2:1) karışımında kristallendirildi.

Verim : % 89 **E.N :** 133-134 °C

F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ



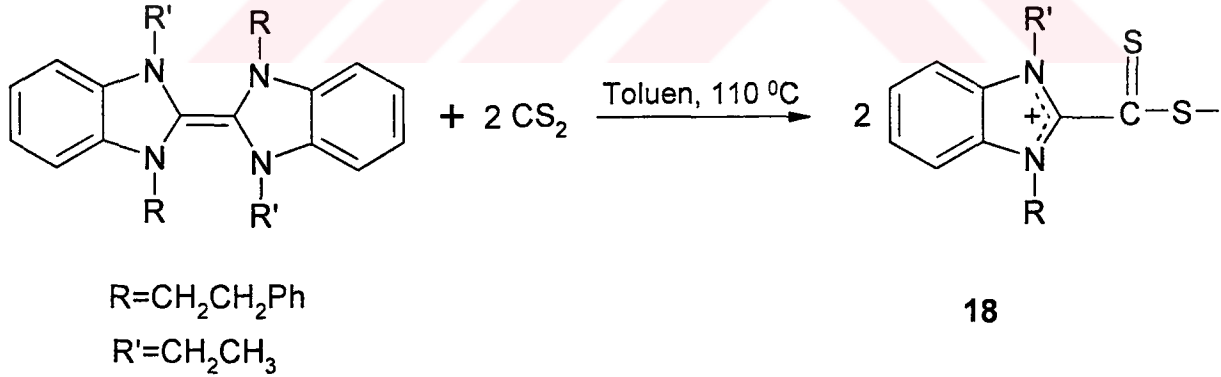
2.20 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiminin Fenilizosiyanat (PhNCO) İle Etkileştirilmesi ve 17 Bileşiminin Sentezi



Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiminin toluendeki çözeltilisine dört eşdeğer gram fenilizosiyanat (PhNCO) eklenerek inert atmosferde geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Ardından bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan katı CHCl₃ / Et₂O karışımında kristallendirildi.

Verim : % 69 E.N : 167-168 °C

2.21 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiminin CS₂ Türevinin, 18, Sentezi

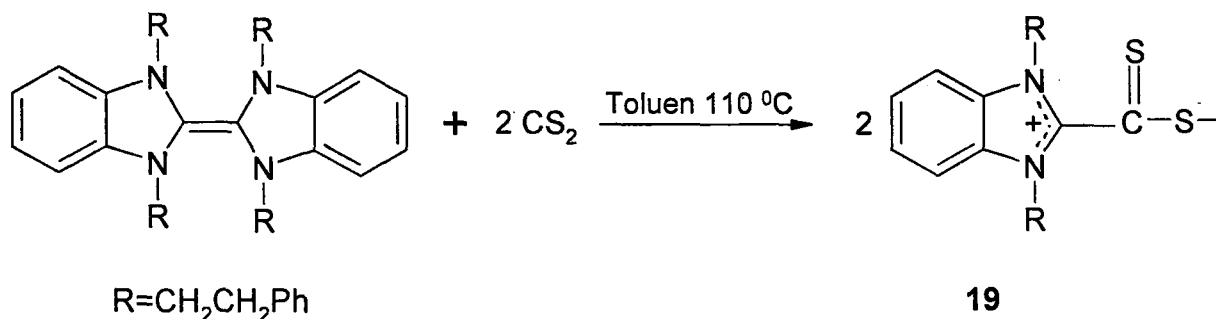


Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiminin toluendeki çözeltilisine, oda sıcaklığında üzerine CS₂ (0.3 mL ; 4,93 mmol) ilave edildi. CS₂'nin eklenmesi ile beraber 7 olefinin dipolar yapıdaki türevi oluştu. Oluşan ürün Et₂O ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

Verim : % 82 E.N : 201-202 °C



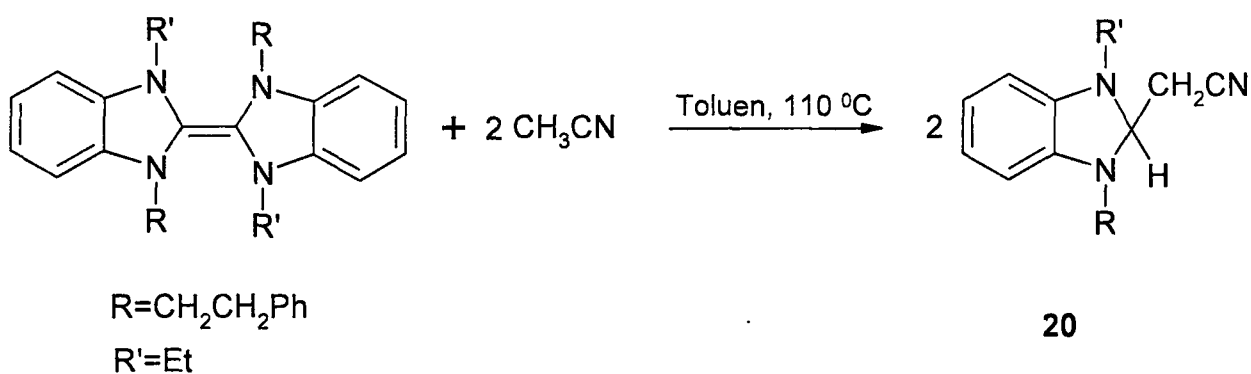
2.22 Bis[1,3-di(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 9 , Bileşğinin CS₂ Türevinin, 19, Sentezi



Bis[1,3-di(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 9, (0.5 g ; 0.77 mmol) kuru toluen (10mL) içinde çözüldü ve üzerine CS₂ (0.12 mL ; 1.85 mmol) ilave edildi. CS₂'nin katılması ile birlikte, 9, olefininin kırmızı renkli, kararlı, dipolar yapıdaki türevi, 19, oluştu. Oluşan ürün Et₂O ile yıkanarak vakum altında kurutuldu.

Verim : 0.22 g % 73 **E.N :** 191-192 °C

2.23 Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşğinin Asetonitril (CH₃CN) Türevinin, 20, Sentezi



Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden]'nin, 7, toluendeki çözeltisi üzerine asetonitril (0.4 mL ; 6.33 mmol) eklenerek 2 saat kaynatıldı. Bütün aşamalar

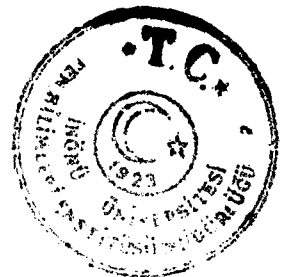


vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün toluen / hekzan (2:1) karışımında kristallendirildi.

Verim : % 83 E.N : 82-83 °C

2.24 Antimikrobiyal Aktivite Çalışmaları

Sentez edilen yeni benzimidazol türevlerinin antimikrobiyal aktivite çalışmaları İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Anabilim Dalı tarafından gerçekleştirildi. Bileşiklerin gram pozitif bakteriler *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213). gram negatif bakteriler, *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), maya tipi *Candida albicans* ve *Candida tropicalis* suşlarına karşı minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC) "National Committee for Clinical Laboratory Standards" ın önerdiği agar dilüsyon yöntemi kullanılarak saptandı. [104] Stok çözeltiler dimetil sülfoksit içerisinde hazırlandı. Bütün seyreltmeler distile su kullanılarak yapıldı. Bileşiklerin 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 µg/ml'lik derişimleri test edildi. Deney koşullarının standardizasyonunu kontrol etmek amacıyla bakteriler için ampisilin, mantarlar için ise flukanazol kullanıldı. [104]



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

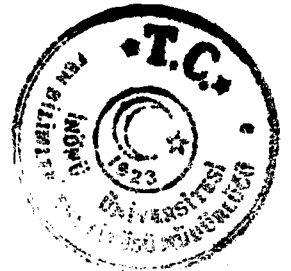
Elektronca zengin olefinler(tetraaminoalkenler) ile ilgili sistematik çalışmalar (L_2^R , L_2^{R} , L_2^{bimR} , L_2^{mnR} , L_2^{cycm} tipi tetraaminoalkenler) yaklaşık 40 yıl önce başlamış ve bu konudaki çalışmalar halen günümüzde de devam etmektedir.

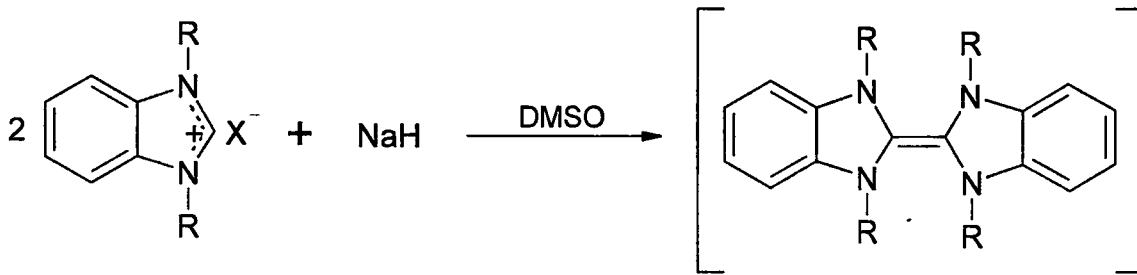
Bugüne kadar elektronca zengin olefinlerin birçok özellikleri incelenmiştir. çalışmalar sürdürüldükçe elektronca zengin olefinlere ait yeni özelliklerde ortaya çıkmaktadır. Elektronca zengin olefinler (e.z.o) çok tepkin bileşiklerdir. Çok tepkin oluşları araştırmalarda dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle daha kararlı yapıya sahip elektronca zengin olefinlerin sentez edilerek özelliklerinin incelenmesi önemli olmaktadır. Diğer taraftan fizyolojik özellikler sergileyen benzimidazoller, benzimidazol halkası içeren elektronca zengin olefinlerin sentezi için uygun bir yöntem geliştirmeyi zorunlu kılmıştır. Elektronca zengin olefinlerin sentezi için genel olarak asetal yöntemi ve tuz yöntemi olmak üzere farklı iki yol mevcuttur. Bu çalışmada tuz yöntemi tercih edilmiştir. Sentezlenen elektronca zengin olefinlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında bazı fizyolojik özellikleri de incelenmiştir.

3.1 Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinler ve Türevlerinin Sentezi

Bu çalışmada yapısında benzimidazol çekirdeği bulunan yeni bileşikler sentezlenerek fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri tesbit edilmiştir. Bu yeni bileşiklere ait fiziksel veriler ile 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FTIR verileri ve mikrobiyolojik analiz sonuçları tartışılmıştır.

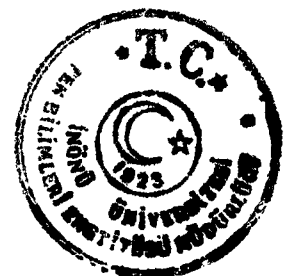
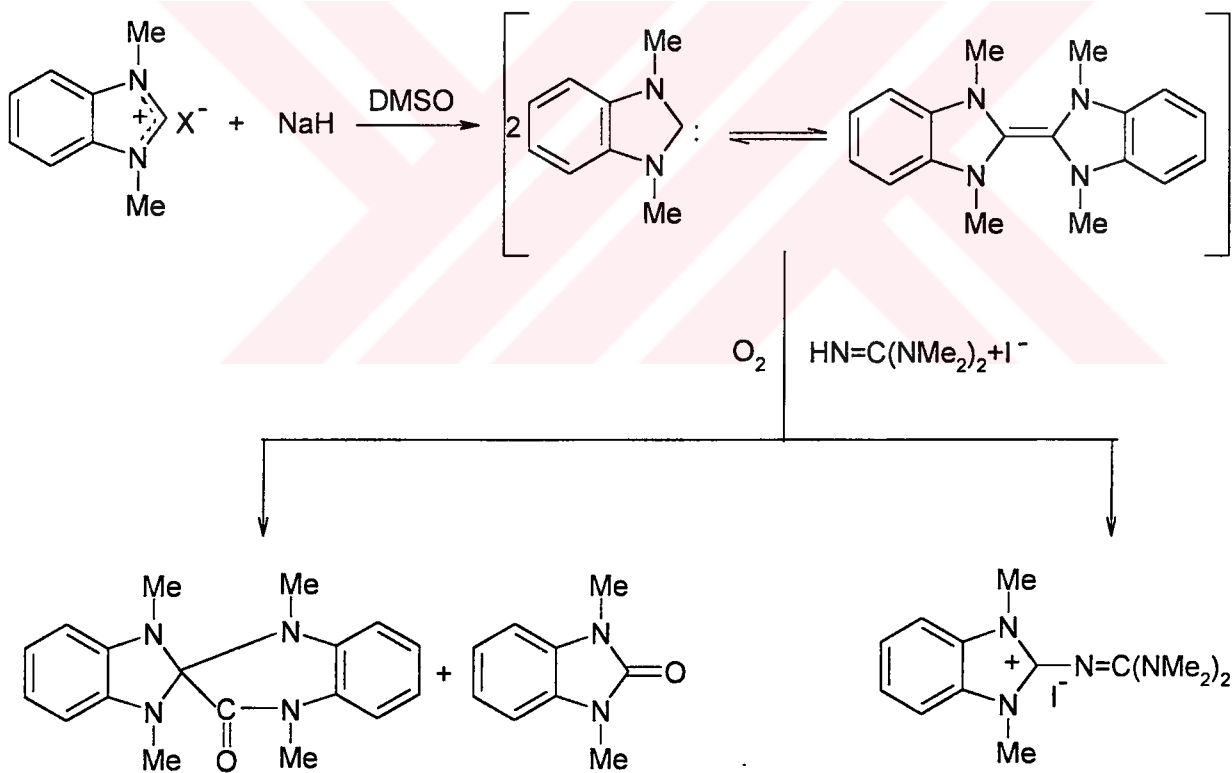
Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefin (e.z.o) sentezini deneyen ilk araştırmacı Fransız kimyacı J. Bourson'dur.





Araştırmacı 1971 yılında 1,3-dimetilbenzimidazolyum [105] ve 1,3-difenilbenzimidazolyum [106] tuzlarını kullanarak aşağıdaki tepkimeye göre bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) ve bis(1,3-difenilbenzimidazolidin-2-iliden) elektronca zengin olefinlerini sentez etmeye çalışmış fakat başaramamıştır. Ancak bazı bozunma ürünlerini elde etmiştir. Örneğin R=Me için aşağıdaki tepkimelerde görülen ürünlere bakarak elektronca zengin olefinin ara basamakta olduğu kanısına varmıştır.

[44]



Tablo 3.1: Yeni bileşiklere ait renk, erime noktası(E.N), % verim ve elementel analiz sonuçları

Bileşik No	Renk	E.N(⁰ C)	% Verim	Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
1	Sarı	78-79	77	80.91(81.08)	6.18(6.31)	12.87(12.61)
2	Beyaz	108-109	98			
3	Krem	104-105	84			
4	Beyaz	100-101	68	68.45(67.81)	5.78(5.65)	7.96(6.88)
5	Beyaz	94-95	79			
6	Krem	152-153	97			
9	Sarı	156-157	80			
10	Beyaz	126-127	71			
11	Sarı	88-89	65			
12	Krem	111-112	83	62.42(62.01)	5.20(5.47)	8.53(8.51)
13	Krem	127-128	78	54.09(54.02)	4.56(4.77)	7.57(7.42)
14	Krem	103-104	81	61.46(60.95)	4.72(5.08)	9.01(8.85)
15	Sarı	114-115	76	74.61(74.81)	6.08(5.97)	10.84(10.91)
16	Sarı	133-134	89	74.77(74.39)	5.88(5.66)	10.88(11.32)
17	Sarı	167-168	69	60.79(60.57)	5.72(5.36)	8.43(8.83)
18	Kırmızı	201-202	82	66.43(66.26)	6.80(6.75)	8.06(8.59)
19	Kırmızı	191-192	73	71.48(71.64)	5.13(5.47)	6.89(6.96)
20	Krem	82-83	83	78.36(78.35)	7.25(7.22)	14.46(14.43)

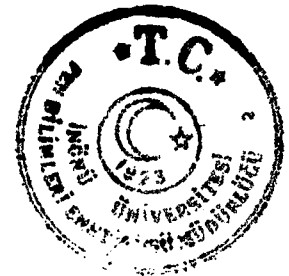


Tablo 3.2: Yeni bileşiklere ait ¹H-NMR spektrum verileri

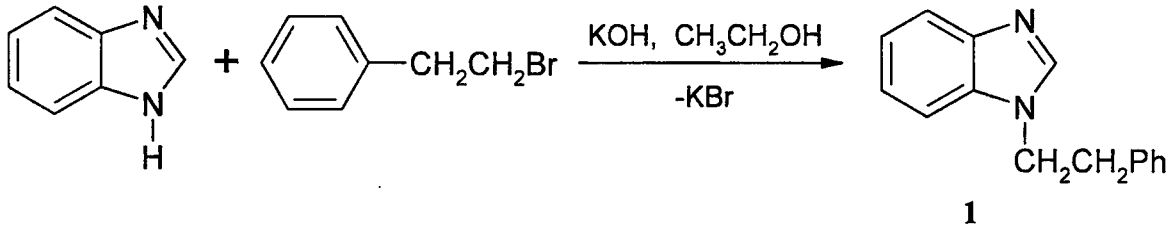
Bileşik No	-CH ₃	CH ₂ Ph	N-CH ₂	CH ₂ CH ₃	Ar-H	2-CH
1	-	2.2(t), 2H	3.9(t), 2H	-	6.0-6.9(m)	7.3(s), 1H
2	1.5(t), 3H	3.2(t), 2H	4.4(t), 2H	4.5(q), 2H	6.9-7.8(m)	8.4(s), 1H
3	2.9(s), 3H	2.2(t), 2H	3.7(t), 2H	-	6.0-6.6(m)	7.4(s), 1H
4	-	2.7(t), 2H	4.2(t), 2H	-	6.5-7.1,(m)	7.7(s), 1H
5	3.2(s),3H	3.8(m), 2H	4.5(m), 2H	-	6.7-7.6(m)	9.3(s), 1H
6	1.2(t)2.6(s)	3.2(m), 2H	3.6(m), 2H	-	6.9-7.8(m)	8.8(s), 1H
9	-	2.3(t), 2H	3.0(t), 2H	-	6.1-6.7(m)	-
10	0.9(t), 3H	2.6(t), 2H	4.0(t), 2H	4.1(q), 2H	6.5-6.9(m)	-
11	1.5(t), 3H	3.3(t), 2H	4.6(t), 2H	4.8(q), 2H	6.7-7.8(m)	-
12	0.4(t), 3H	2.0(t), 2H	3.3(t), 2H	3.6(q), 2H	5.5-6.7(m)	-
13	1.0(t), 3H	2.7(t), 2H	3.9(t), 2H	4.0(q), 2H	6.4-6.8(m)	-
14	4.0(s), 3H	3.2(t), 2H	4.6(t), 2H	-	7.1-7.4(m)	-
15	1.7(t), 3H	3.4(t), 2H	4.8(m), 2H	4.8(q), 2H	7.2-7.7(m)	-
16	4.1(s), 3H	3.3(t), 2H	4.8(t), 2H	-	7.1-7.5(m)	-
17	1.1(t), 3H	2.4(t), 2H	2.7(t), 2H	3.1(q), 2H	6.2-7.4(m)	-
18	1.6(t), 3H	3.3(t), 2H	4.5(t), 2H	4.5(q), 2H	7.0-7.6(m)	-
19	-	2.9(t), 2H	4.2(t), 2H	-	6.9(s)	-
20	1.2(t), 3H	3.1(t), 2H	3.1(m), 2H	3.3(q), 2H 2.6(d),2H (CH ₂ CN)	6.7-7.2(m)	5.0(t), 1H

¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak verilmiştir.

İç standart olarak TMS, çözücü olarak ise CCl₄, TFA ve CDCl₃ kullanılmıştır.



3.2 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, Sentezi



1-(2-Feniletıl)benzimidazol, **1**, bileşigi, benzimidazol'ün 2-brometilbenzen ile alkol içinde KOH varlığında geri soğutucu altında kaynatılması ile sentez edilmiştir. Bileşik erime noktası 78-79 °C olan, sarı bir katıdır.

1 Bileşiginin şekil 3.1 (a)'daki ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde fenil grubuna komşu metilen piki δ=2.2 ppm'de triplet olarak görülürken δ=3.9 ppm'de ise N-atomuna komşu olan metilen grubuna ait pik triplet olarak görülmektedir. C²-hidrojenine ait pik de δ=7.3 ppm'de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik protonlar ise δ=6.0-7.9 ppm aralığında multipler olarak görünmektedir.

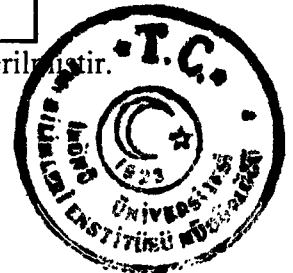
Şekil 3.1 (b)'deki 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, **1**, bileşigine ait ¹³C-NMR spektrum verileri incelendiğinde fenil grubuna komşu metilen karbonuna ait pik δ=36.59 ppm'de görülürken N-atomuna bağlı metilen karbonu ise δ=47.05 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol'ün 2 nolu karbonuna ait pik ise δ=143.42 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik karbon pikleri ise δ=110.06 ppm, δ=120.76 ppm, δ=122.58 ppm, δ=123.36 ppm, δ=127.47 ppm, δ=129.05, δ=129.25 ppm, δ=133.94 ppm ve δ=137.94 ppm de ortaya çıkmaktadır. Tablo 3.3'de bu bileşiğe ait ¹³C-NMR değerleri toplu halde verilmiştir.

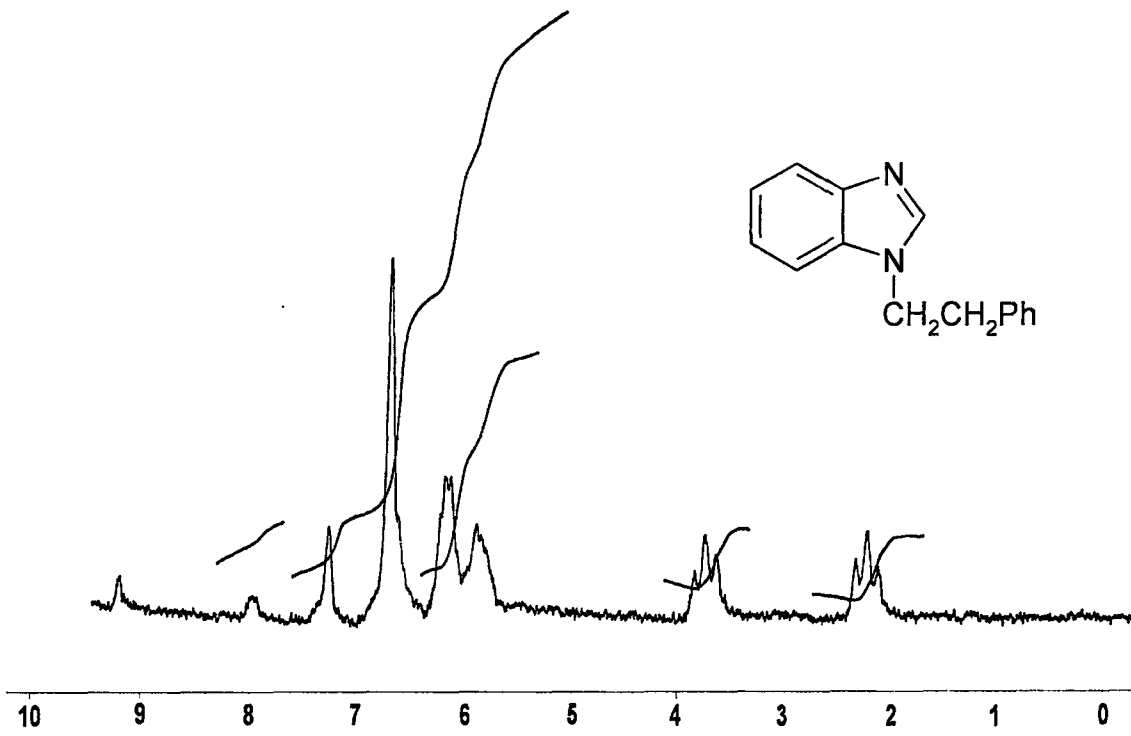
Tablo 3.3: **1** Bileşigine ait ¹³C-¹H} NMR spektrum verileri

Bileşik No	CH ₂ Ph	N-CH ₂	Aromatikler	2-CH
1	36.59	47.05	110.06, 120.76 122.58, 123.36 127.47, 129.05 129.25, 133.94 137.94	143.42

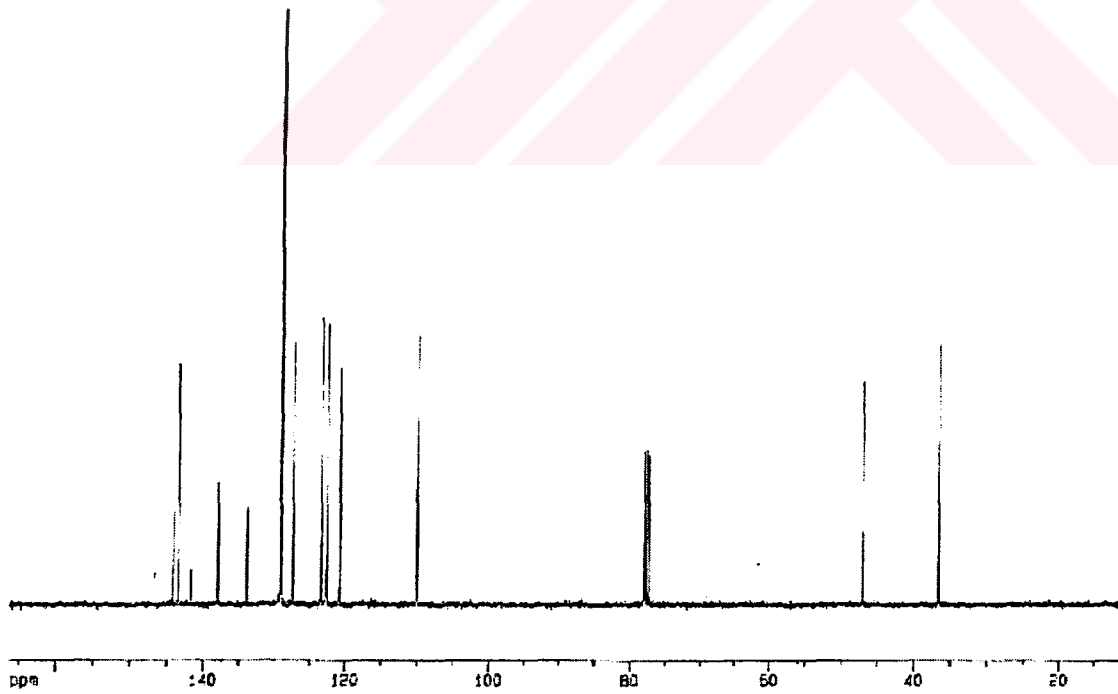
¹³C-¹H} NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak verilmiştir.

Çözücü olarak CDCl₃ kullanılmıştır.

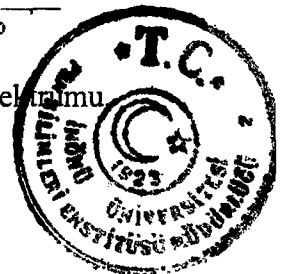


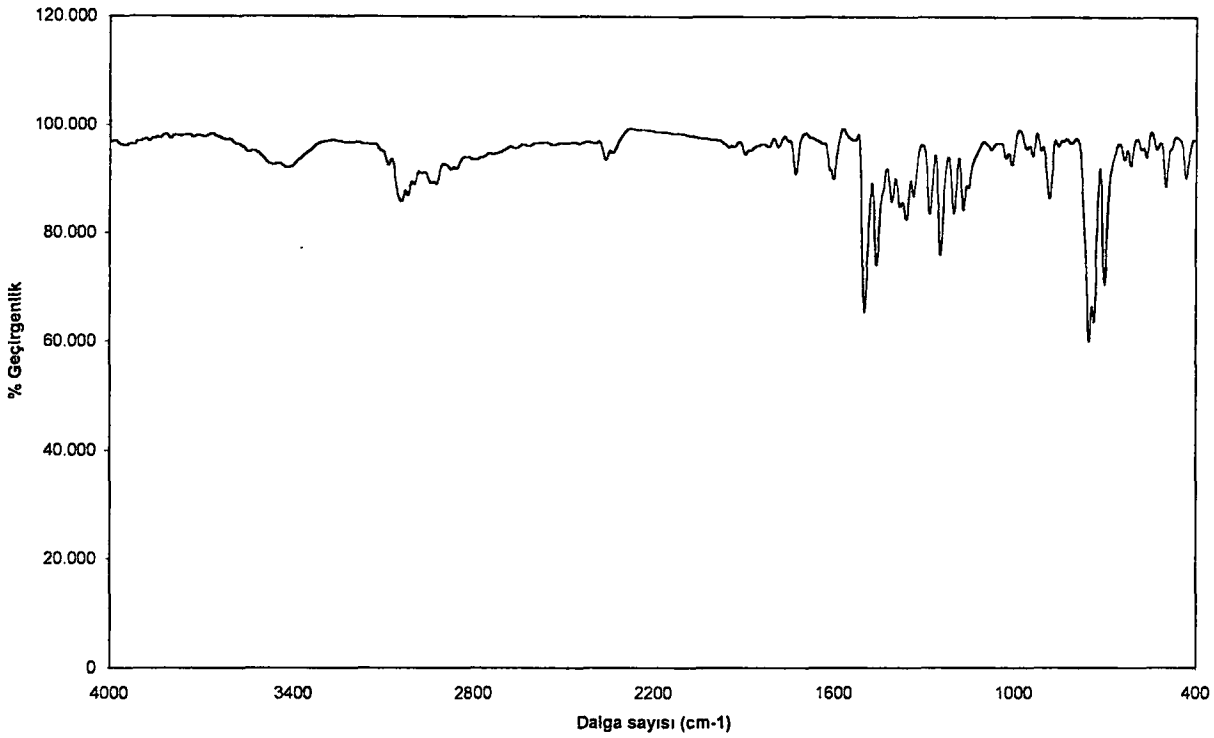


Şekil 3.1 (a): 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, bileşğine ait ^1H -NMR spektrumu.
(Çözücü: TFA)



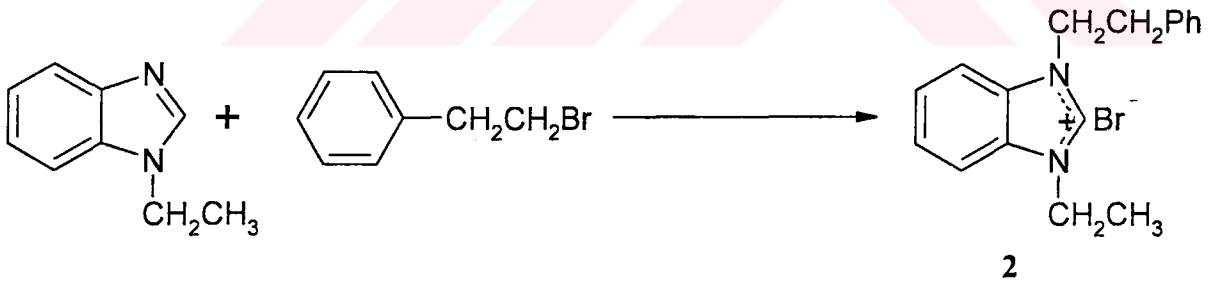
Şekil 3.1 (b): 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, bileşğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu.
(Çözücü: CDCl_3)





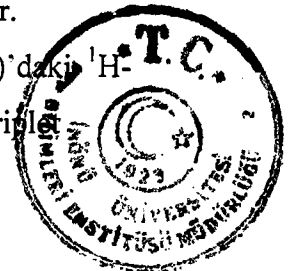
Şekil 3.1 (c): 1-(2-Feniletıl)benzimidazol, 1, bileşğine ait FTIR spektrumu

3.3 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 2, Sentezi



1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 2, bileşğı, 1-etilbenzimidazol'ün 2-brometilbenzen ile su banyosunda geri soğutucu altında ısıtılmasıyla sentez edildi. Oluşan ürün, 108-109 °C erime noktalı beyaz renkli bir katıdır. Ürün tuz yapısında olması nedeniyle piklerin genel olarak daha düşük alana kaydığı görülmektedir.

1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 2, bileşğinin şekil 3.2 (a)'daki ¹H-NMR spektrumu incelendiği zaman δ=1.5 ppm'de etil grubuna ait metil piki triplete

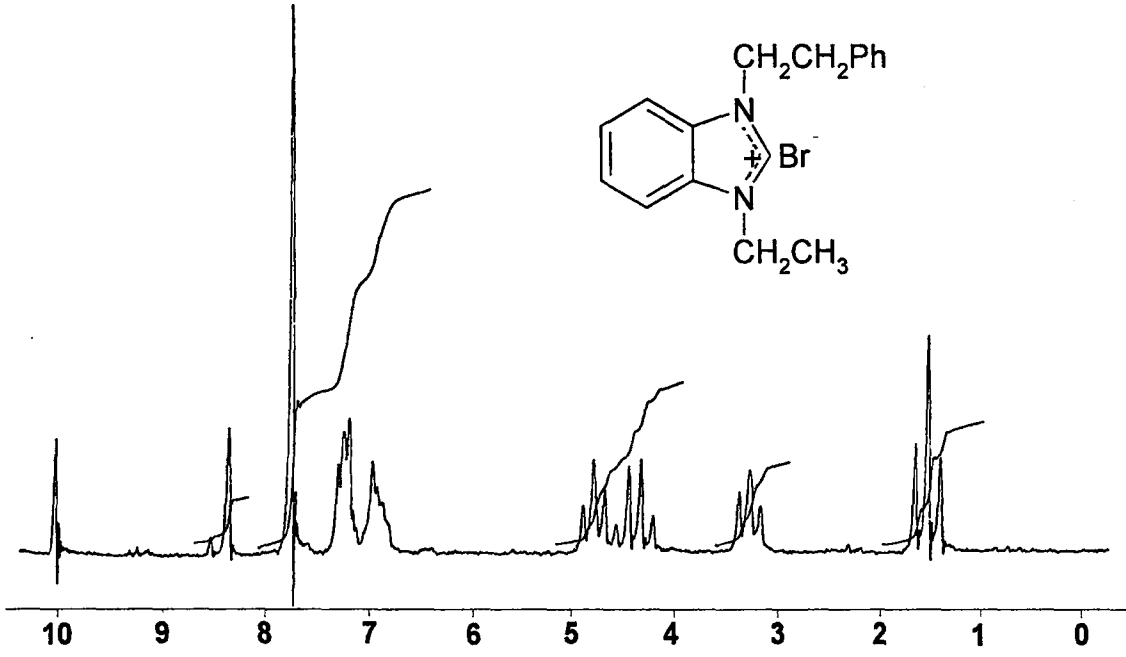


olarak görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen piki $\delta=3.2$ ppm'de triplet olarak ve azot atomuna bağlı metilen piki ise $\delta=4.8$ ppm'de yine triplet olarak ortaya çıkmaktadır. Etil grubuna ait metilen pikleride $\delta=4.4$ ppm'de kuartet olarak görülmektedir. C²-Hidrojenleri $\delta=8.4$ ppm'de singlet şeklinde ortaya çıkarken aromatik hidrojenlerde $\delta=6.9-7.8$ ppm'de multipler şeklinde görülmektedir.

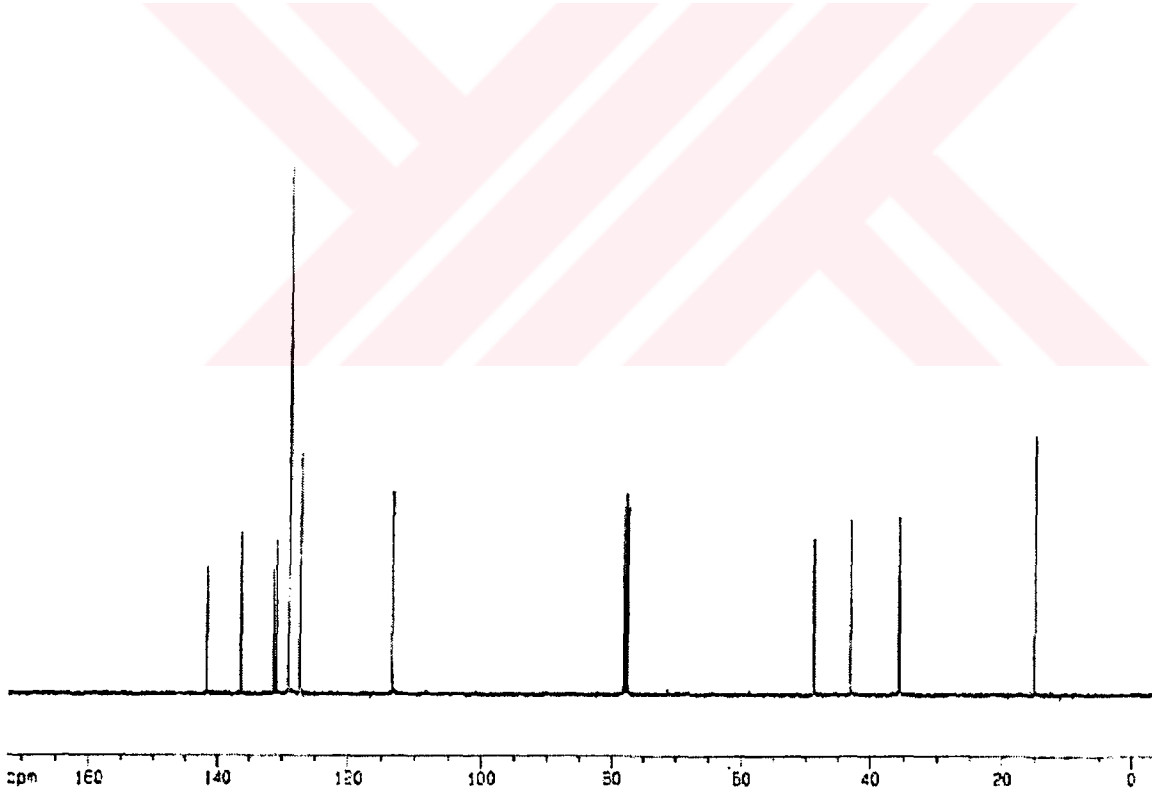
2 Bileşiğine ait şekil 3.2 (a)'daki ¹³C-NMR spektrum verileri incelendiğinde etil grubuna ait karbon pikleri $\delta=15.14$ ppm ve $\delta=42.16$ ppm'de görülmektedir. Fenil grubuna komşu metilen karbonuna ait pik $\delta=35.78$ ppm'de görülürken N-atomuna bağlı metilene ait karbon piki ise $\delta=48.95$ ppm'dir. 2 nolu benzimidazol karbonun piki ise $\delta=141.82$ ppm'de görülmektedir. Aromatik karbon pikleri de $\delta=113.52$ ppm, $\delta=113.55$ ppm, $\delta=127.38$ ppm, $\delta=127.42$ ppm, $\delta=127.45$ ppm, $\delta=129.10$ ppm, $\delta=129.14$ ppm, $\delta=131.02$ ppm, $\delta=131.43$ ppm ve $\delta=136.47$ ppm olarak gözlenmektedir.

2 Bileşiğine ait şekil 3.2 (c)'deki FTIR spektrumu incelendiğinde amin tuzuna ait pik $\nu=2720$ cm⁻¹ civarlarında görülmektedir.

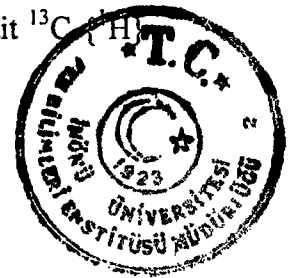


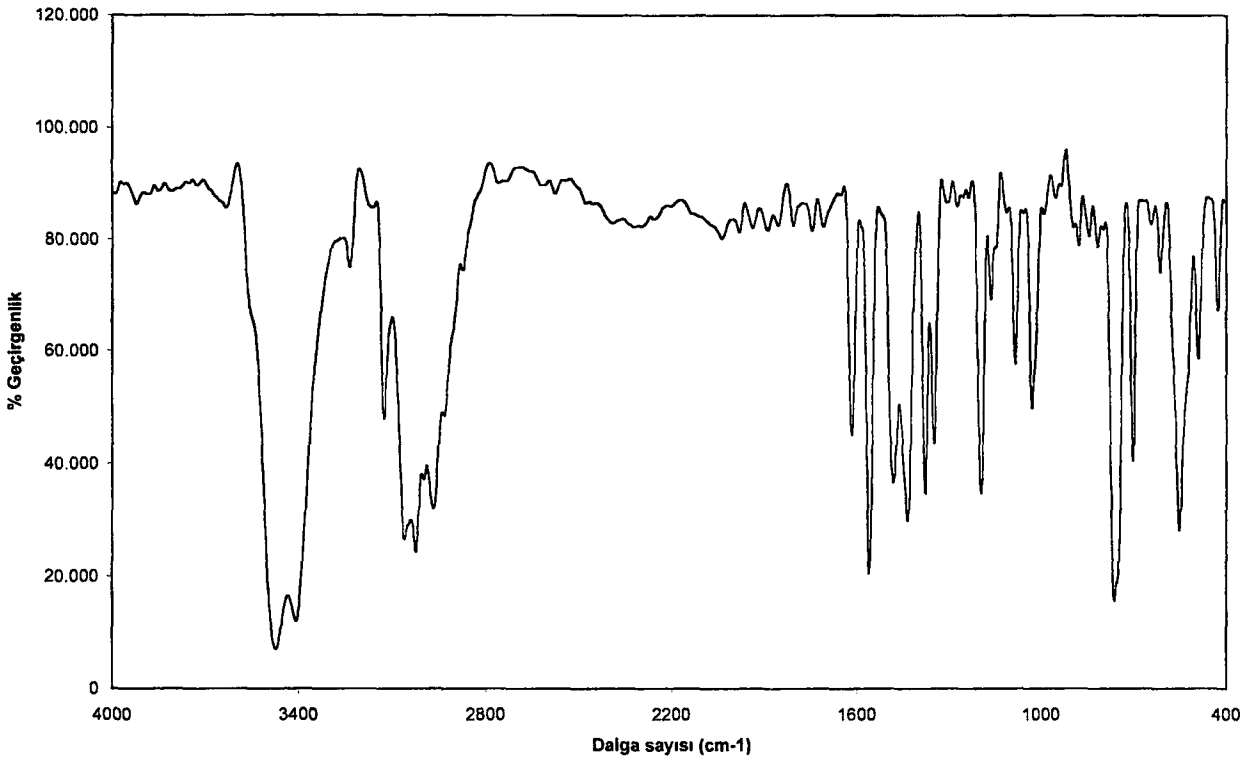


Şekil 3.2 (a): 1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: TFA)



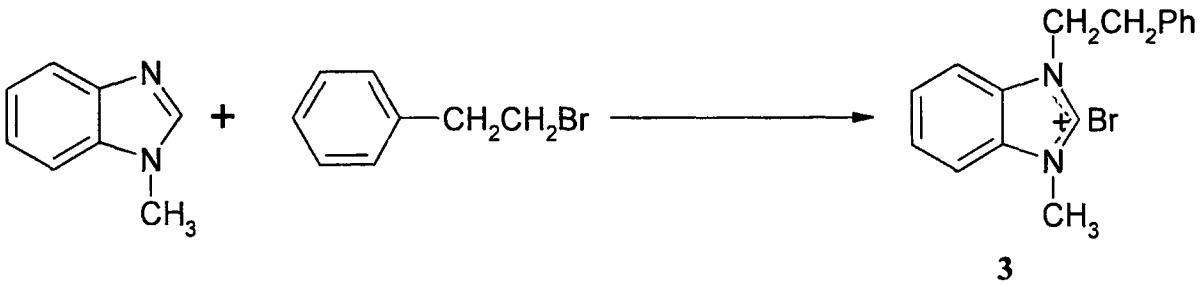
Şekil 3.2 (b): 1-Etil-3-(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine ait ^{13}C (^1H) NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)





Şekil 3.2 (c): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 2, bileşiğine ait FTIR spektrumu.

3.4 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 3, Sentezi



1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 3, bileşiği 1-metilbenzimidazol'ün 2-brometilbenzen ile su banyosunda geri soğutucu altında çözücüsüz ısıtılmasıyla sentez edilmiştir. Başlangıç bileşiği olan 1-metilbenzimidazol'ün kaynama noktası 126-127 °C/0.2 mmHg olan bir sıvı iken oluşan ürün, erime noktası 104-105 °C olan krem renkli



bir katıdır. Bileşiğin şekil 3.3 (a)'daki ^1H -NMR spektrumu incelendiği zaman ürünün tuz yapısında olması nedeniyle piklerin düşük alanda ortaya çıktığı görülmektedir.

^1H -NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=2.9$ ppm'de N-atomuna bağlı metil piki singlet olarak kendini gösterirken fenil grubuna bağlı metilen piki $\delta=2.2$ ppm'de triplet olarak ortaya çıkmaktadır. Azot atomuna bağlı metilen piki $\delta=3.7$ ppm'de triplet olarak görülmektedir. C^2 -hidrojeni ise $\delta=7.4$ ppm'de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. $\delta=6.0$ - 6.6 ppm'de ise aromatik protonlara ait pikler multipler şeklinde görülmektedir.

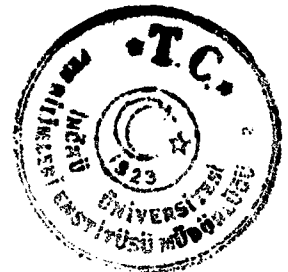
3 Bileşiğinin şekil 3.3 (b)'deki ^{13}C -NMR spektrum verileri incelendiğinde metil karbonuna ait pik $\delta=35.88$ ppm'de, fenil grubuna komşu metilen karbonuna ait pik $\delta=34.35$ ppm'de ve N-atomuna bağlı metilene ait karbon piki ise $\delta=49.00$ ppm'de görülmektedir. 2 nolu benzimidazol karbonun piki ise $\delta=142.53$ ppm'de görülmektedir. Aromatik karbon pikleri de $\delta=113.30$ ppm, $\delta=113.46$ ppm, $\delta=127.33$ ppm, $\delta=127.44$ ppm, $\delta=129.09$ ppm, $\delta=129.17$ ppm, $\delta=131.26$ ppm, $\delta=131.90$ ppm ve $\delta=136.56$ ppm olarak ortaya çıkmaktadır. Tablo 3.4'de ^{13}C -NMR değerleri toplu halde görülmektedir.

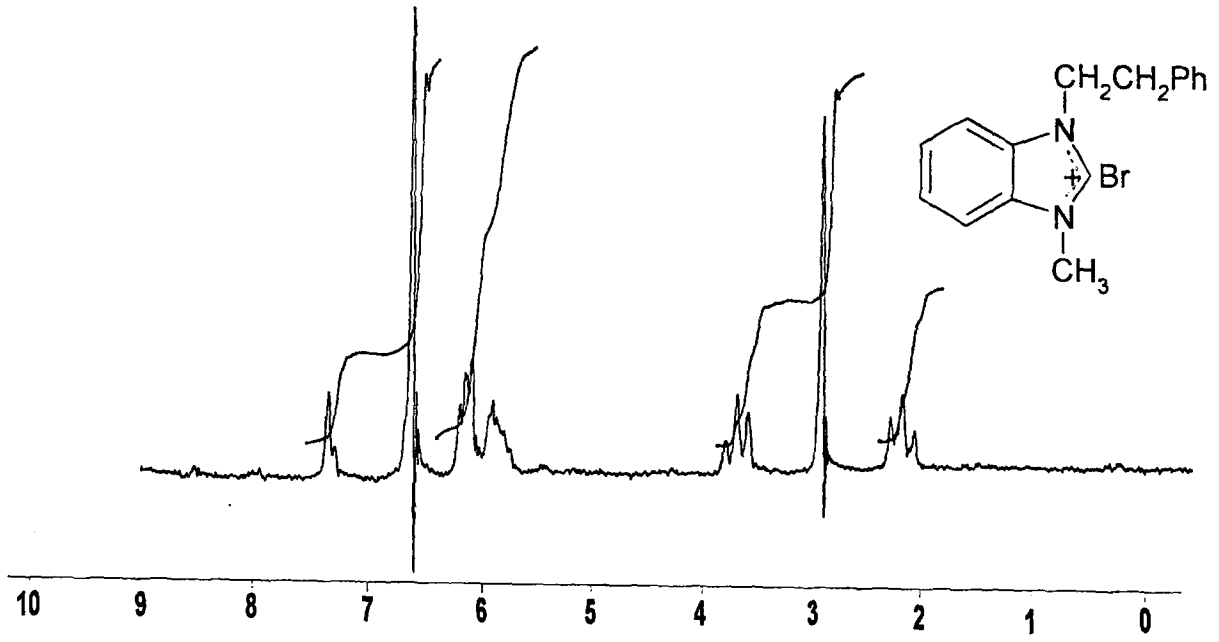
Tablo 3.4: 3 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrum verileri

Bileşik No	$-\text{CH}_3$	CH_2Ph	$\text{N}-\text{CH}_2$	Aromatikler	2-CH
3	35.88	34.35	49.00	113.30 113.46 127.33 127.44 129.09 129.17 131.26 131.90 136.56	142.53

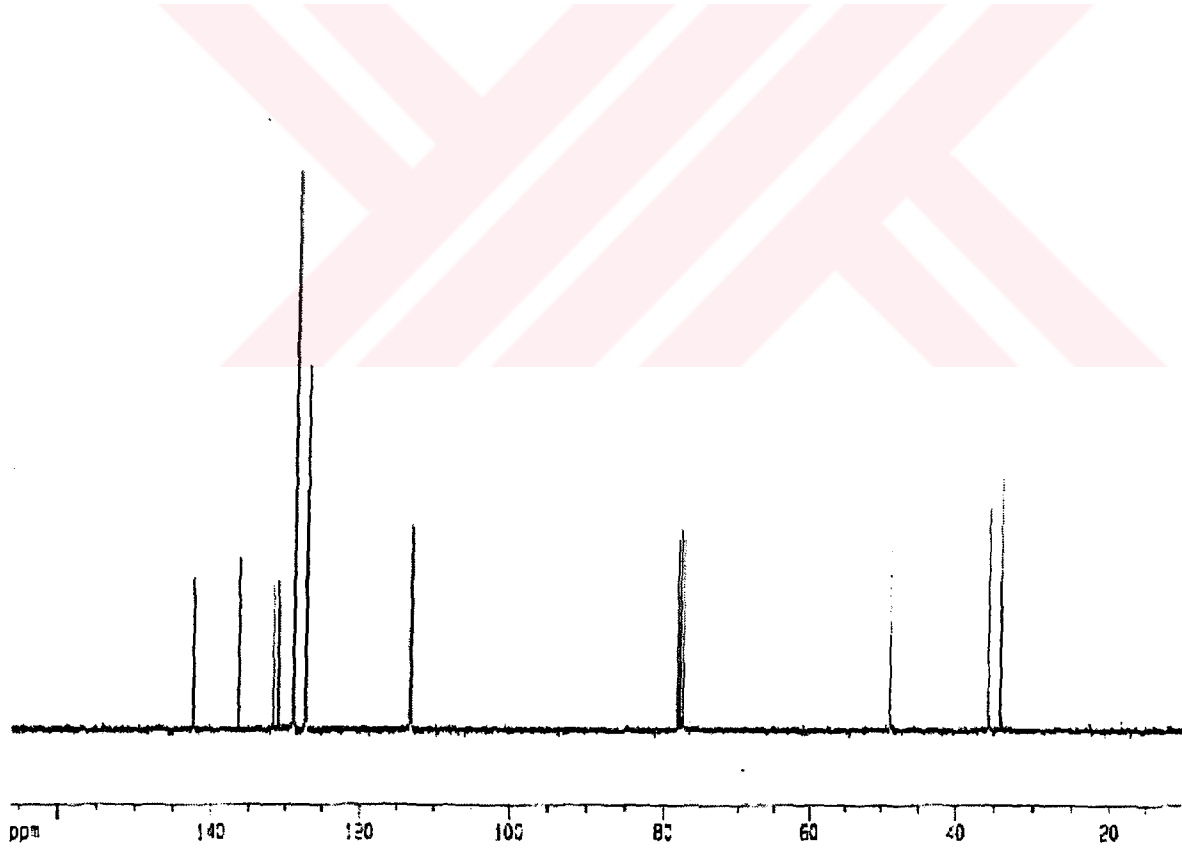
^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (δ) ppm olarak verilmiştir.

Çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır.



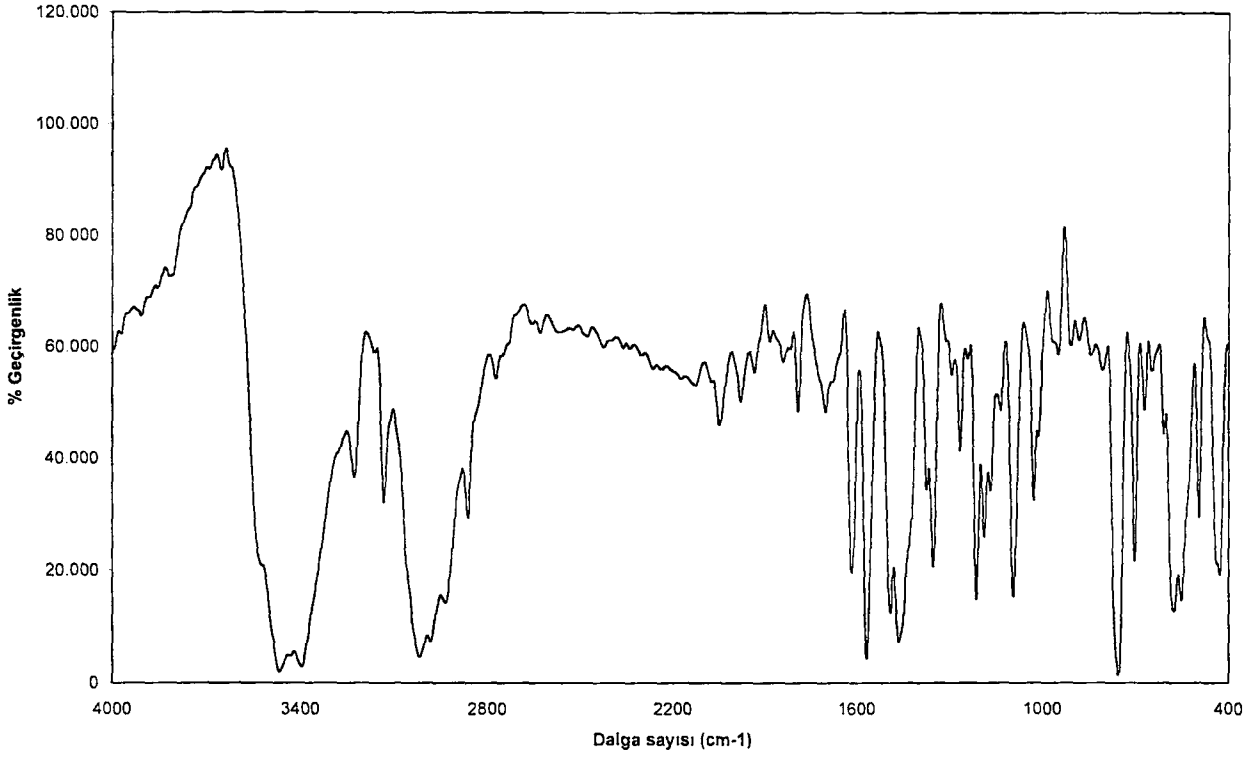


Şekil 3.3 (a): 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 3, bileşigine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: TFA)



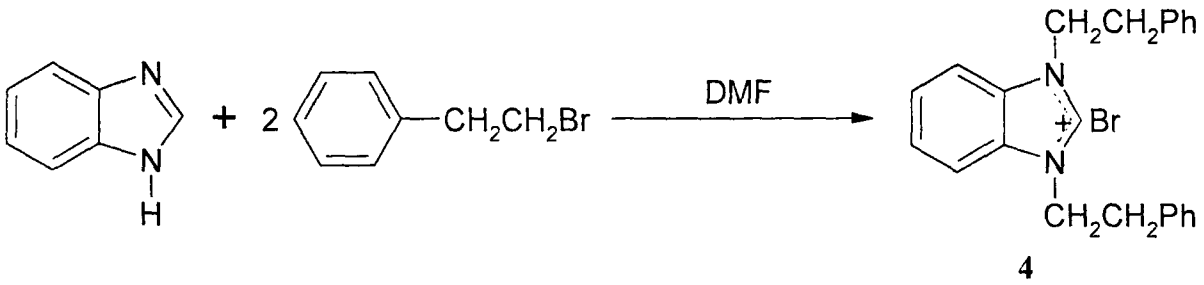
Şekil 3.3 (b): 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 3, bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)





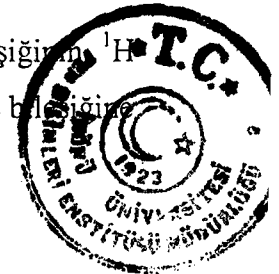
Şekil 3.3 (c): 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 3, bileşiğine ait FTIR spektrumu.

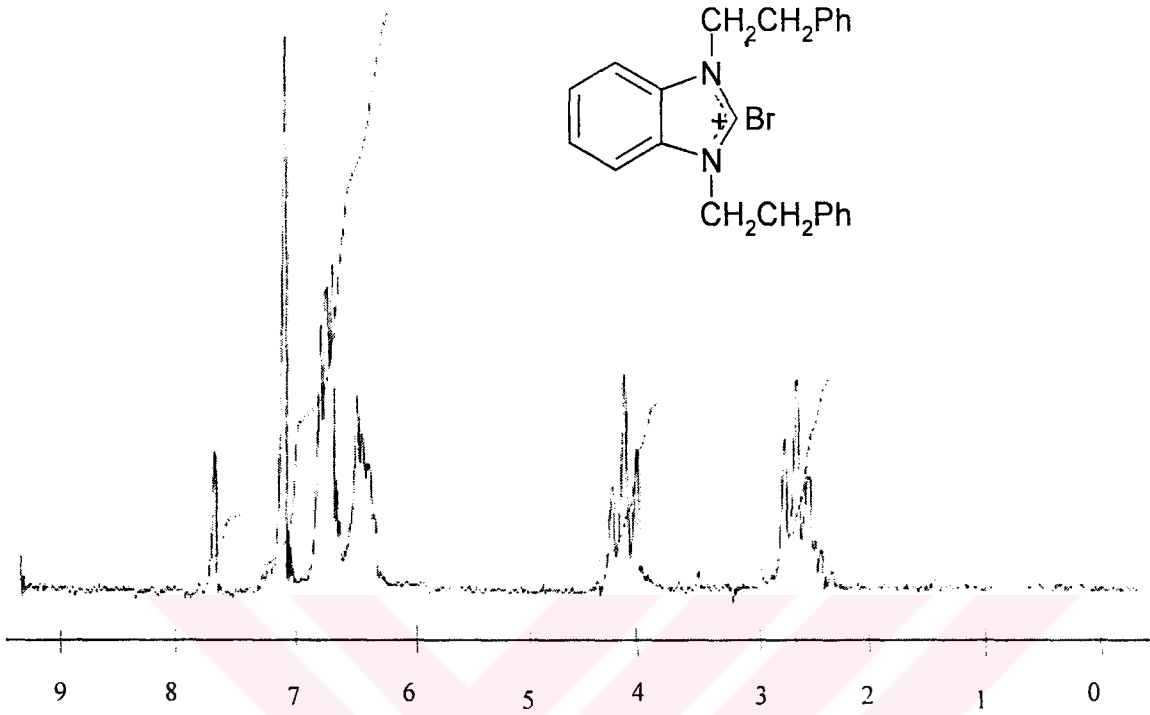
3.5 1,3-Di(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 4, Sentezi



4 Bileşiği, benzimidazol ile 2-brometilbenzenin N,N-dimetilformamit (DMF) içinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla sentez edildi. Bileşiğin erime noktası 100-101 °C olan beyaz bir katıdır.

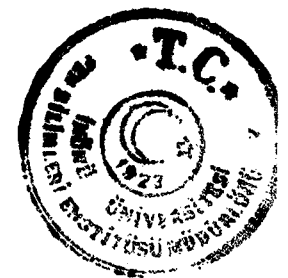
Şekil 3.4 (a)'daki 1,3-di(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 4, bileşiğinin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde bileşiğin tuz yapısına dönüştüğü başlangıç bileşiğine

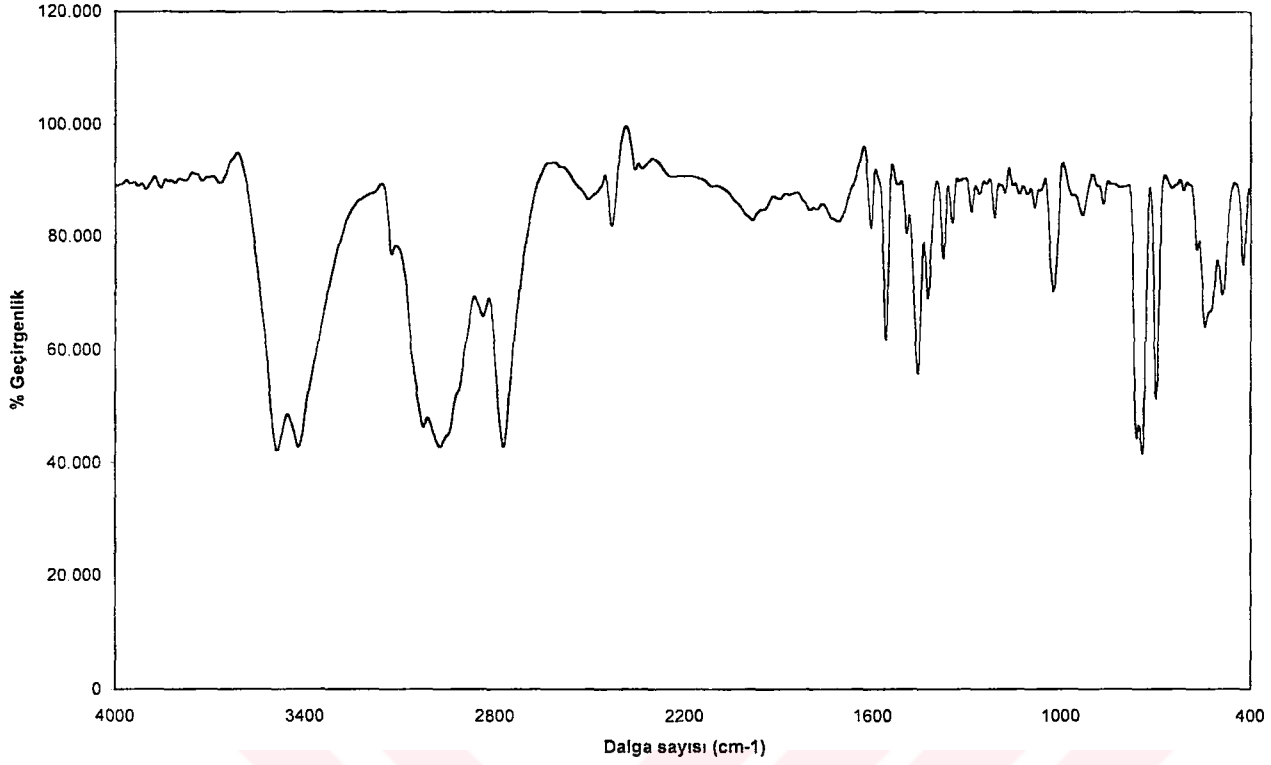




Şekil 3.4 (a): 1,3-Di(2-feniletil)benzimidazolyum bromür, 4, bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu.

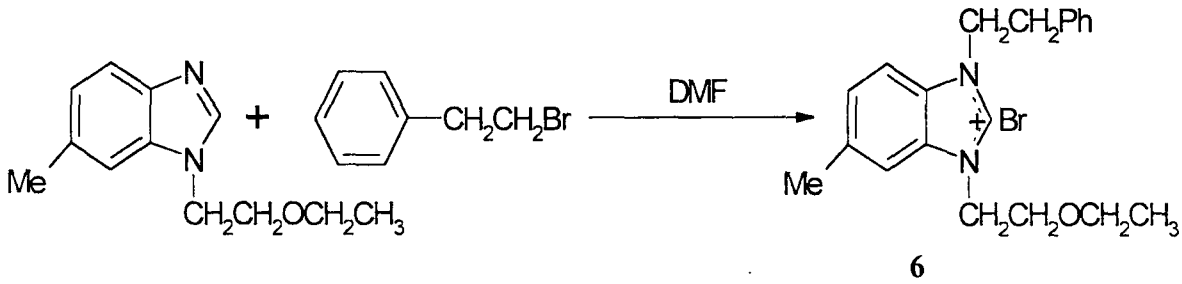
göre piklerin düşük alana kaymasıyla anlaşılmaktadır. 2 Nolu karbona ait hidrojen piki $\delta=7.7$ ppm'de singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Fenil grubuna ve azot atomuna komşu metilen protonlarına ait pikler ise sırasıyla $\delta=2.7$ ppm ve $\delta=4.2$ ppm'de triplet olarak görülmektedir. Aromatik protonlarda $\delta=6.5-7.1$ ppm aralığında multipler şeklinde ortaya çıkmaktadır.





Şekil 3.4 (b): 1,3-Di(2-feniletıl)benzimidazolyum bromür, 4. bileşiğine ait FTIR spektrumu.

3.6 1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletıl)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6, Sentezi



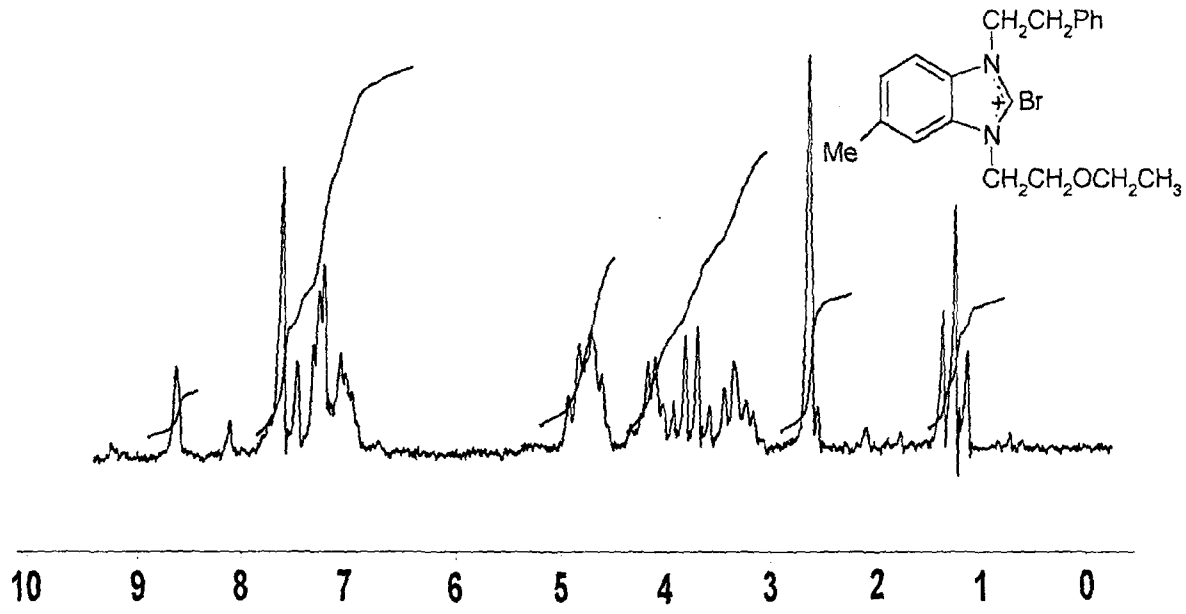
1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletıl)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6, bileşiği 1-(2-etoksietil)-5-metilbenzimidazol ile 2-brometilbenzenin geri soğutucu altında DMF varlığında kaynatılması ile sentez edilmiştir. Başlangıç bileşiği olan 1-(2-etoksietil)-



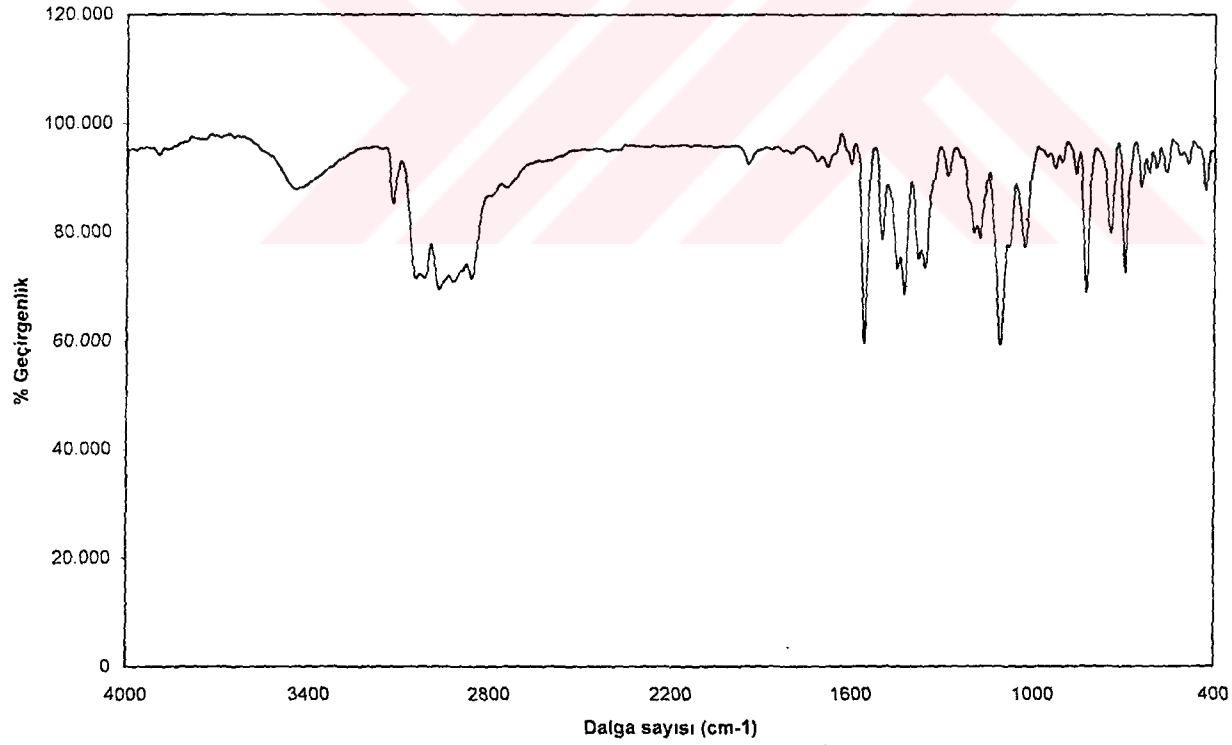
metilbenzimidazol kaynama noktası 140 °C/1.2 mmHg olan sarı renkli bir sıvıdır. Oluşan ürün ise erime noktası 152-153 °C olan krem renkli bir katıdır.

Başlangıç bileşiği ve ürünün ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde bileşiğin tuz yapısına dönüştüğü piklerin genel olarak düşük alana kaymasıyla anlaşılmaktadır. Özellikle ürünün C² Hidrojeninin asidik karakterinin artmasıyla düşük alana kayma çok çarpıcıdır. C²-Hidrojeni δ=8.8 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Aromatik protonlar δ=6.9-7.8 ppm aralığında görülürken 5 konumundaki metil grubuna ait pik δ=2.7 ppm'de singlet olarak görülmektedir. Fenil grubuna komşu metilen piki δ=3.2 ppm'de görülürken N-atomlarına komşu metilen pikleri δ=4.8 ppm'de görülmektedir. Oksijen atomuna komşu metilene ait pik ise δ=4.2 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Oksijene bağlı etil grubuna ait metil ve metilen pikleri ise sırası ile δ=1.2 ppm'de triplet ve δ=3.8 ppm'de kuartet olarak görülmektedir.





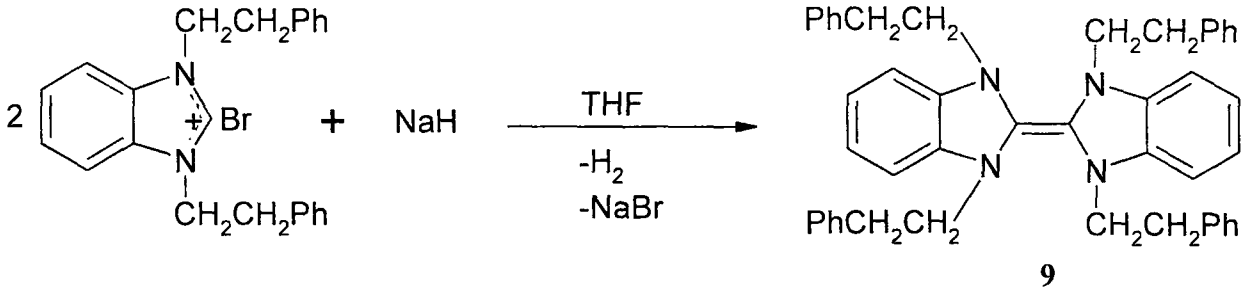
Şekil 3.5 (a): 1-(2-Etoksietil)-3-(2-feniletıl)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6, bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. (Çözücü: TFA)



Şekil 3.5 (b): 1-(2-Etoksietil)-5-metilbenzimidazolyum bromür, 6. bileşğinin FTIR spektrumu.



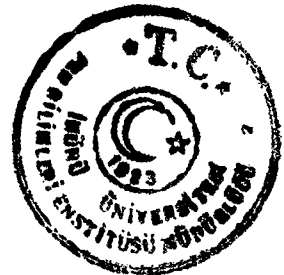
3.7 Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden]'in, 9, Sentezi

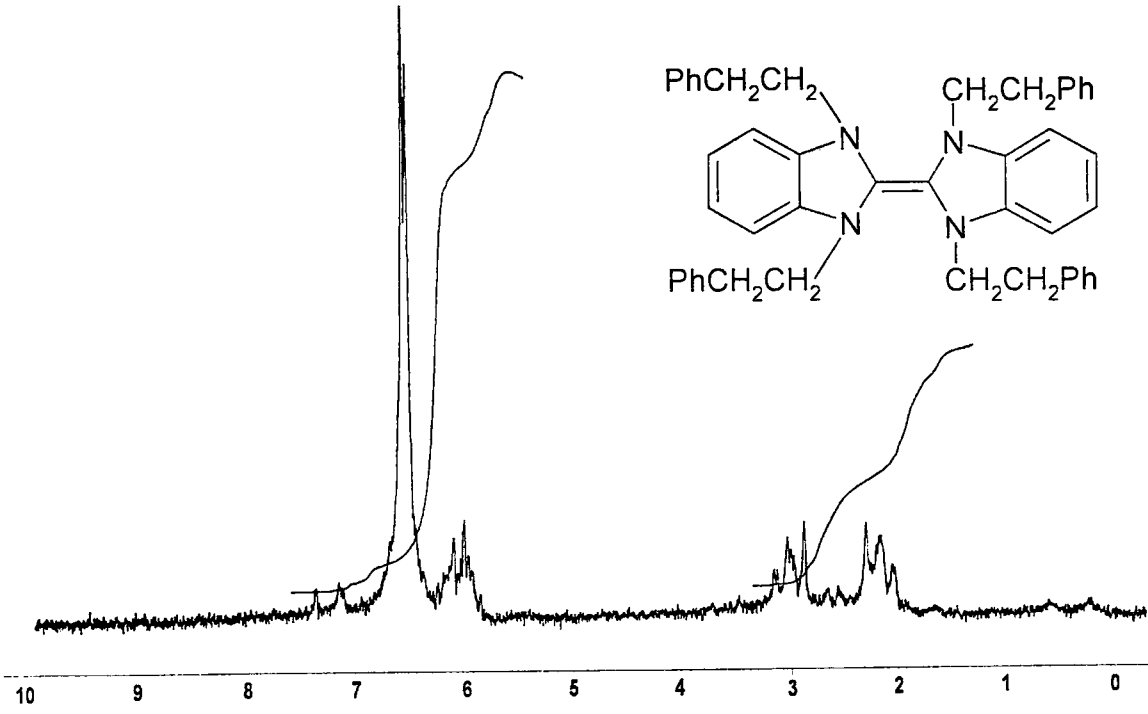


Bis[1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], **9**, elektronca zengin olefini tuz yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu amaçla 1,3-di(2-feniletil)benzimidazolyum bromür tuzu inert ortamda NaH ile etkileştirildi.

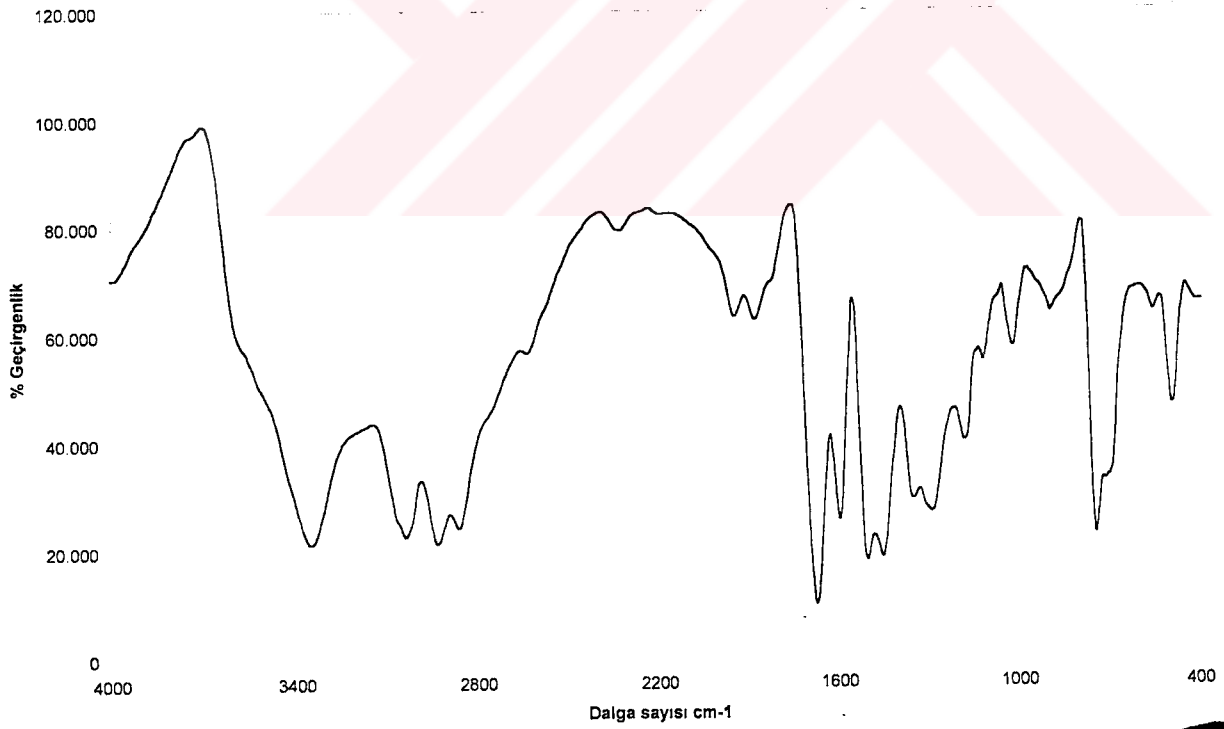
9 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu, başlangıç maddesi olan 1,3-di(2-feniletil)benzimidazolyum bromürün ¹H-NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında **9** bileşiğinin spektrumunda piklerin 1-1.5 ppm arasında yüksek alana kaydığı görülmektedir. Örneğin 2-feniletil grubunda bulunan azota bağlı metilen piki başlangıç maddesinde $\delta=4.2$ ppm'de görülürken **9** bileşiğinde $\delta=3.0$ ppm'e kaymıştır. Buda başlangıç bileşiğinin Başlangıç maddesinde $\delta=7.7$ ppm'de görülen C²-H piki **9** bileşiğinde bulunmamaktadır.

9 bileşiğine ait FTIR spektrumlarında olefinik bağa ait pik $\nu_{(C=C)}=1741$ cm⁻¹ civarında görülmektedir. Bis(1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden)'lerde $\nu_{(C=C)}$ pikleri alkil=n-Bu için $\nu_{(C=C)}=1780$ cm⁻¹ [107], alkil=PPh₂(CH₂)₃ için $\nu_{(C=C)}=1770$ cm⁻¹ [107] ve alkil=PhCH₂ için $\nu_{(C=C)}=1690$ cm⁻¹'de [39] ortaya çıktığı görülmektedir. Normal alkenler için $\nu_{(C=C)}$ piki ise $\nu_{(C=C)}=1600-1700$ cm⁻¹ arasında verilmektedir. [108]





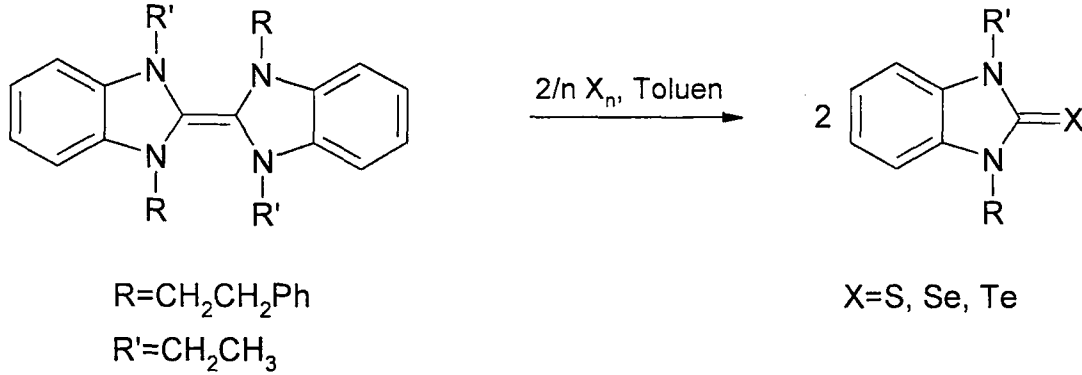
Şekil 3.6 (a): Bis[1.3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], **9**, bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl₃)



Şekil 3.6 (b): Bis(1,3-di(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden), **9**, bileşiğine ait FTIR spektrumu.



3.8 Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolıdın-2-ılden], 8, tıpi Elektronca Zengin Olefının 16. Grup Elementleri ile Verdığı Tepkımeler (11, 12, 13 Bıleşıklerının Sentezi)

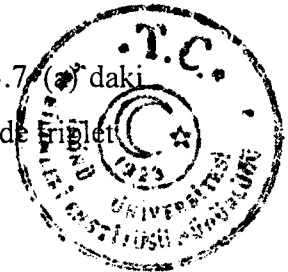


Elektronca zengin olefinin 16. grup elementleri ile verdiği tırevleri sentez etmek amacıyla olefinin toluendeki çözeltilerine 16. grup elementleri ilave edilerek kaynatıldı. Oluşan ham ürünler toluen/hekzan karışımında kristallendirildi. Olefinlerin bu tip üre tırevleri genellikle kolayca ve yüksek verimle sentezlendi. Bunlardan tellüre tırevi havada zamanla siyahlaşarak tellür açığa çıkarmaktadır. Buna karşın diğerleri tamamen havada kararlı bileşiklerdir. Tellür tırevlerinin havada Te açığa çıkararak bozunmaları imidazolidin içeren elektronca zengin olefinlerin Te tırevlerinde de gözlenmiş ve 1980 yılında M. F. Lappert ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir makalede belirtilmiştir.[111]

Bu bakımdan hem imidazolidin hemde benzimidazolidin halkası içeren elektronca zengin olefinler benzer davranışları göstermektedir. Yeni elektronca zengin olefinlerin üre tırevleri genellikle birbirine benzemektedir. Şekil 3.7 (a), şekil 3.7 (b) ve şekil 3.7 (c)'de 7 olefininin selenyum tırevine ait 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FTIR spektrumları verilmiştir.

Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-ılden], 7, bileşığının şekil 3.9'daki S tırevine ait 1H -NMR spektrumu incelendiğinde etil protonlarına ait pik değerleri $\delta=1.5$ ppm'de triplet ve $\delta=4.8$ ppm'de kuartet olarak görölmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen piki $\delta=3.3$ ppm'de triplet ve N-atomuna komşu metilen piki ise $\delta=4.6$ ppm değerinde yine triplet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka proton pikleri ise $\delta=6.7-7.8$ ppm değerleri aralığında multipler olduğu görölmektedir.

Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-ılden], 7, bileşığının şekil 3.7(d)deki Se tırevine ait 1H -NMR spektrumu incelendiğinde etil protonları $\delta=0.4$ ppm'de triplet



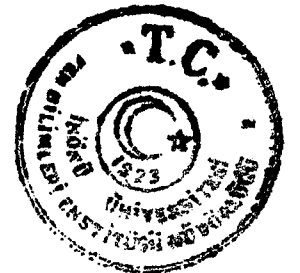
ve $\delta=3.4$ ppm'de kuartet olarak görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen piki $\delta=2.0$ ppm'de triplet ve N-atomuna komşu metilen piki ise $\delta=3.6$ ppm'de yine triplet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik protonlar ise $\delta=5.5-6.7$ ppm aralığında görülmektedir.

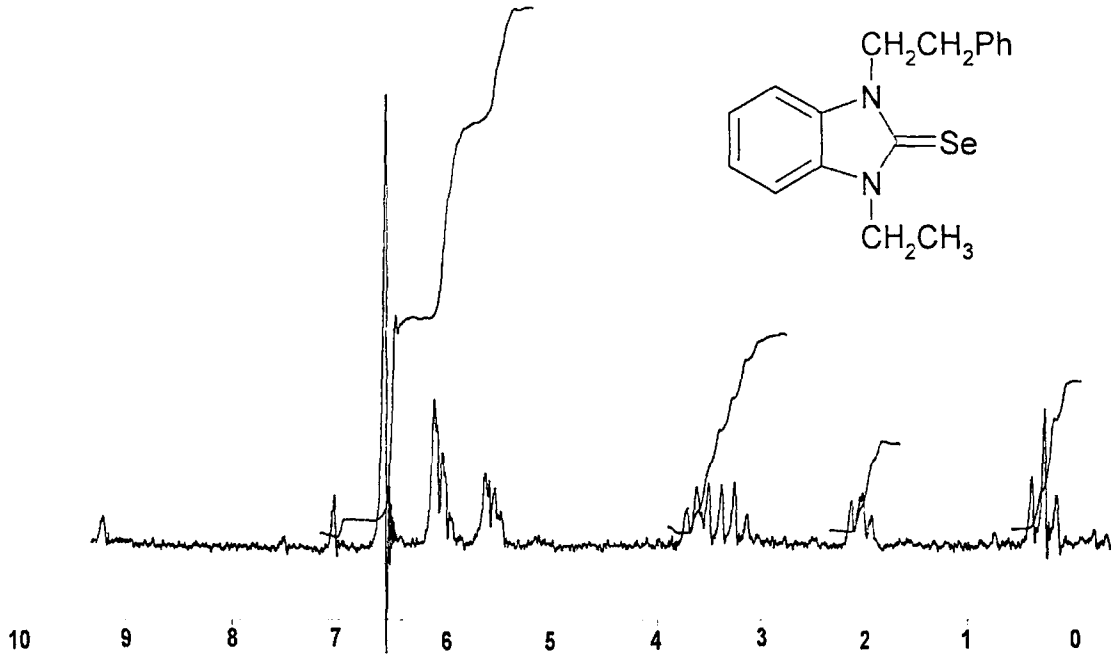
1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon, **12**, bileşigine ait Şekil 3.7 (b)'deki ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde etil karbonları $\delta=13.72$ ppm ve $\delta=43.05$ ppm'de görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonuna ait pik $\delta=34.70$ ppm'de iken N-atomuna bağlı metilen karbonu $\delta=41.96$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=109.90$ ppm, $\delta=110.00$ ppm, $\delta=123.62$ ppm, $\delta=123.63$ ppm, $\delta=127.20$ ppm, $\delta=129.10$ ppm, $\delta=129.42$ ppm, $\delta=132.80$ ppm, $\delta=133.46$ ppm ve $\delta=138.39$ ppm'de görülürken seleniyuma bağlı karbona ait pik ise $\delta=165.31$ ppm'de gözlenmektedir.

Şekil 3.7 (c)'deki **12** bileşigine ait FTIR spektrumundan C=Se bandının $\nu_{(\text{C}=\text{Se})}=1487$ cm^{-1} olduğu görülmektedir.

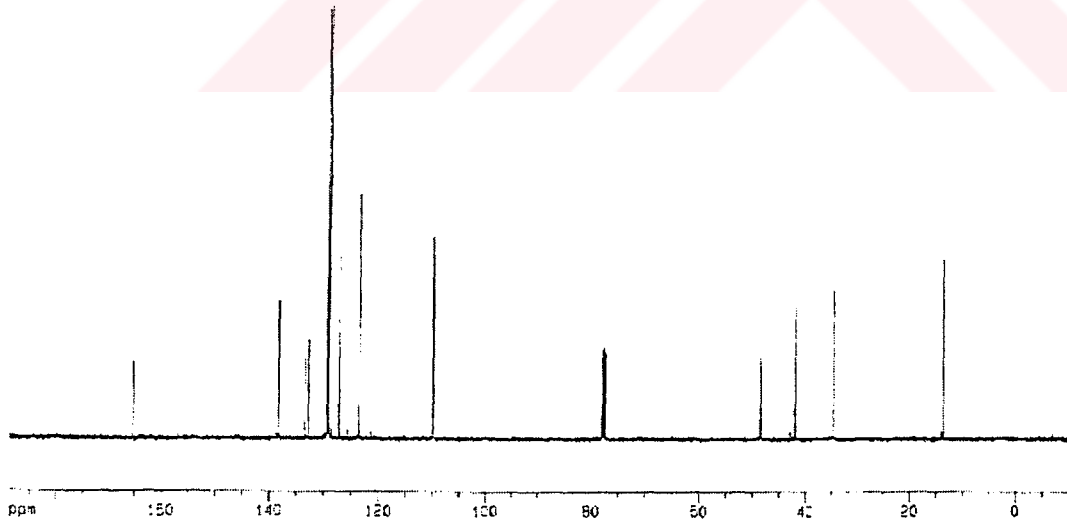
Şekil 3.8 (b)'deki 1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-tellüroüre, **13**, bileşigine ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde etil karbonlarının $\delta=14.22$ ppm ve $\delta=51.59$ ppm'de görüldüğü gözlenmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonuna ait pik $\delta=35.22$ ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı metilen karbonu $\delta=45.42$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=110.73$ ppm, $\delta=110.78$ ppm, $\delta=124.10$ ppm, $\delta=124.12$ ppm, $\delta=127.31$ ppm, $\delta=129.14$ ppm, $\delta=129.47$ ppm, $\delta=133.84$ ppm, $\delta=134.57$ ppm, ve $\delta=138.12$ ppm'de görülürken tellüre bağlı karbona ait pik ise $\delta=143.47$ ppm'de gözlenmektedir.

Şekil 3.8 (c)'deki **13** bileşigine ait FTIR spektrumundan C=Te bandının $\nu_{(\text{C}=\text{Te})}=1468$ cm^{-1} olduğu görülmektedir.

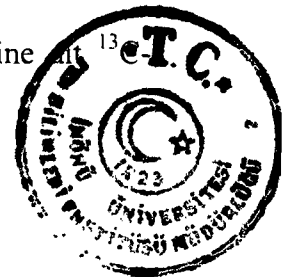


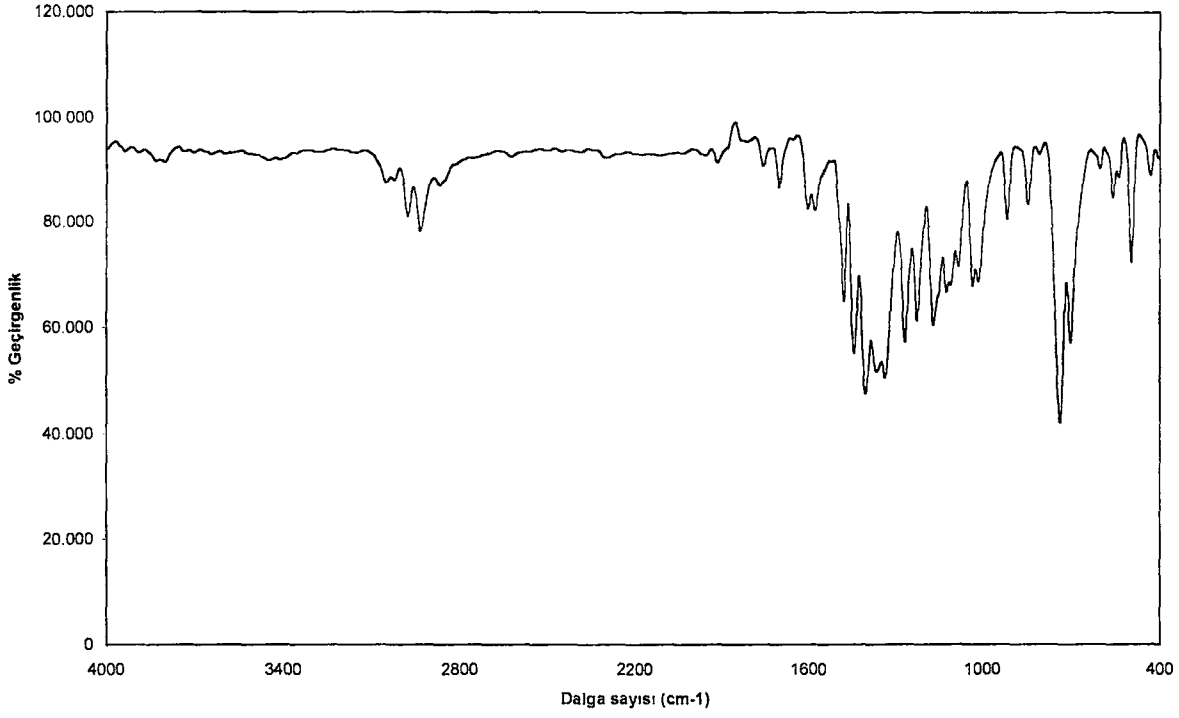


Şekil 3.7 (a): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon. 12, bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: TFA)

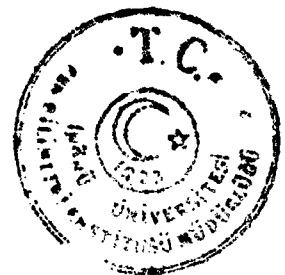


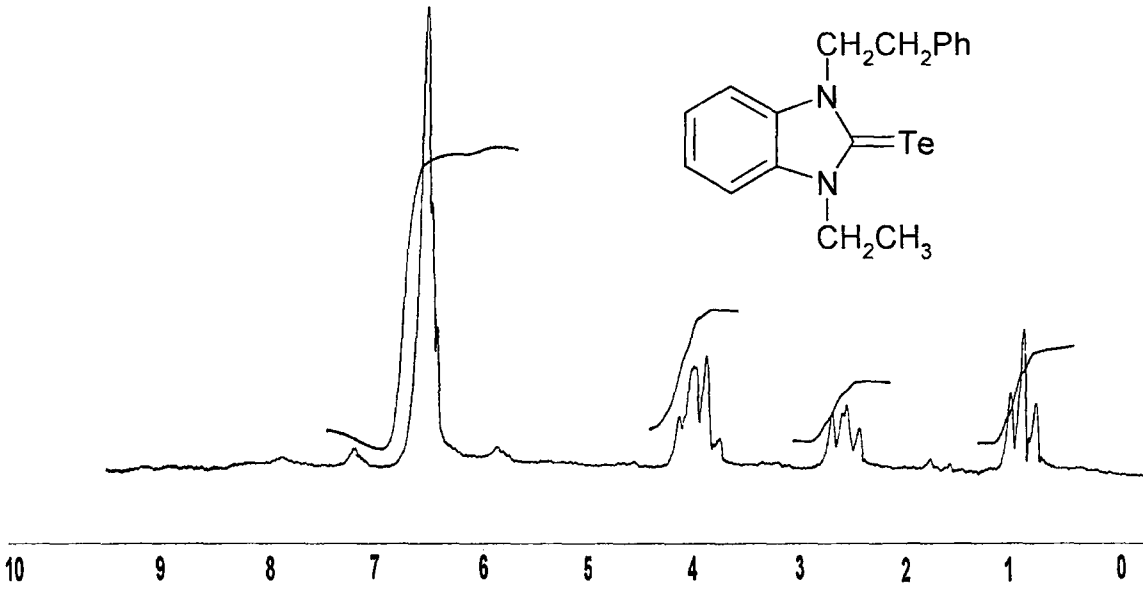
Şekil 3.7 (b): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon. 12, bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



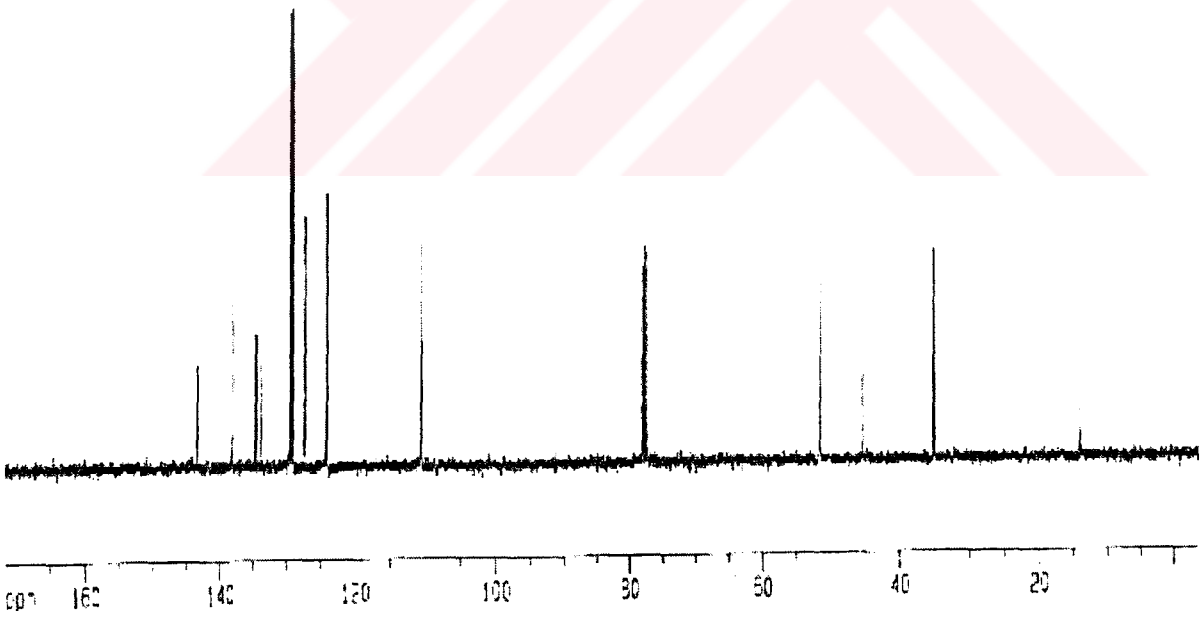


Şekil 3.7 (c): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon, **12.** bileşiğine ait FTIR spektrumu.

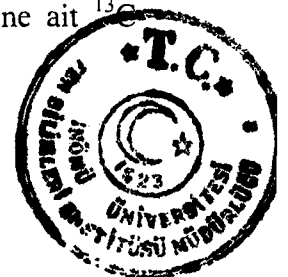


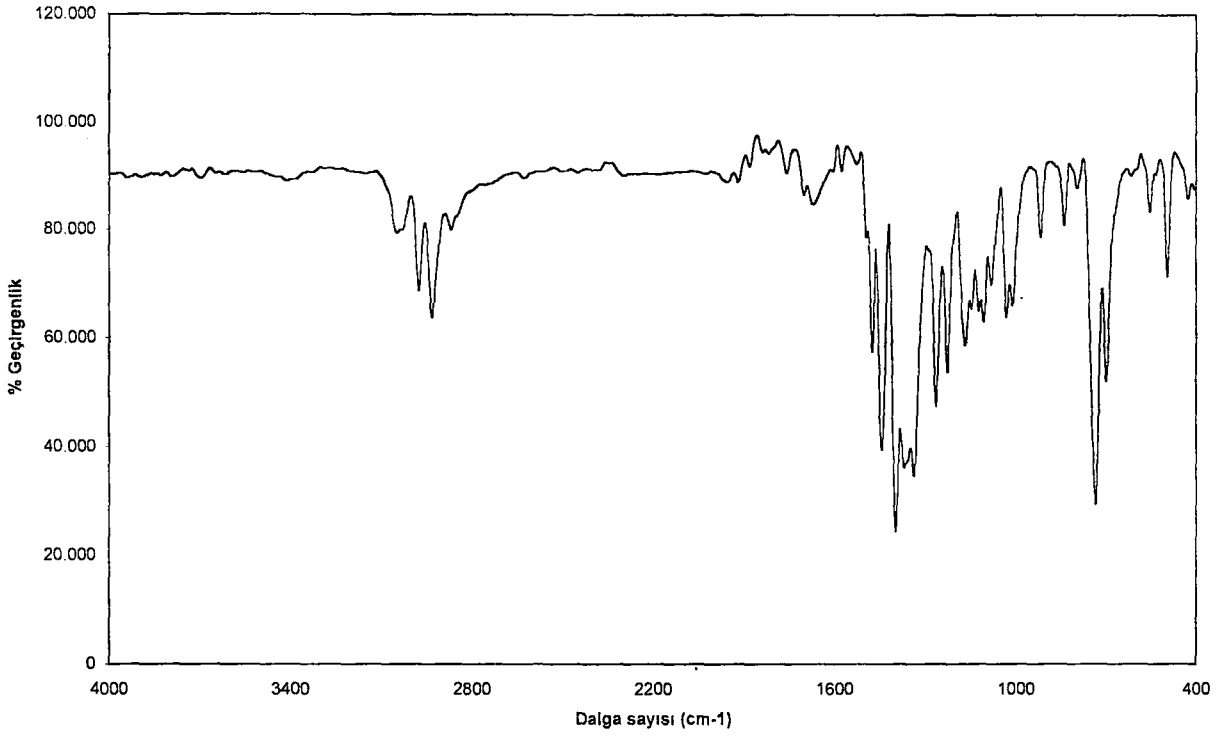


Şekil 3.8 (a): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-tellüron, 13, bileşğine ait ¹H-NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl₃)

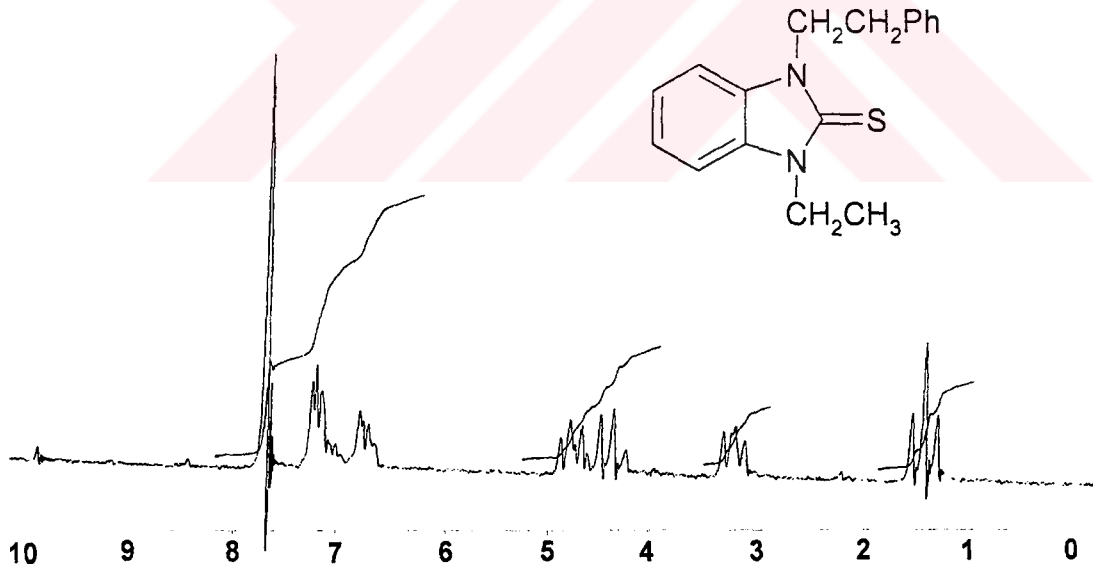


Şekil 3.8 (b): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-tellüron, 13, bileşğine ait ¹³C-NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl₃)





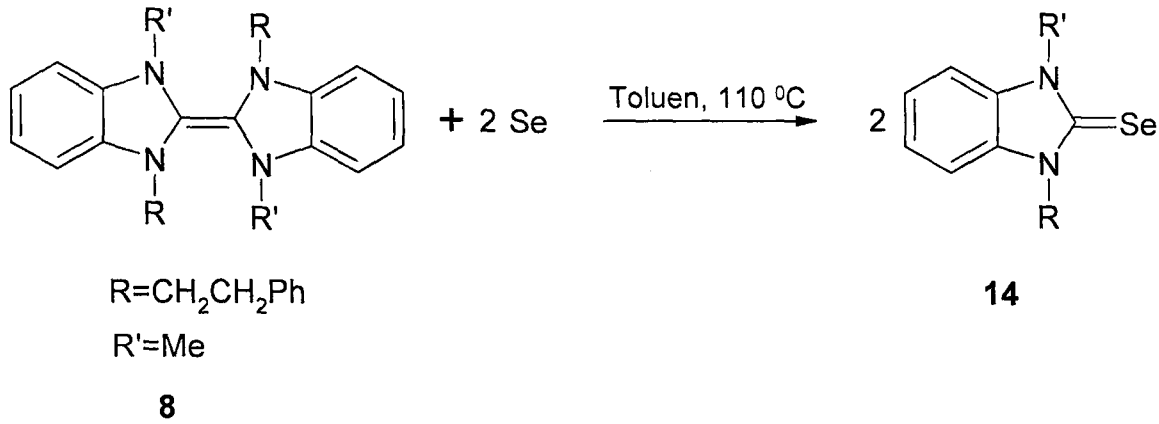
Şekil 3.8 (c): 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-tellüron, **13**, bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil 3.9 : 1-Etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-tiyon, **11**, bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu. (Çözücü: TFA)



3.9 Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 8, Bileşğinin Se İle Verdiği Tepkime

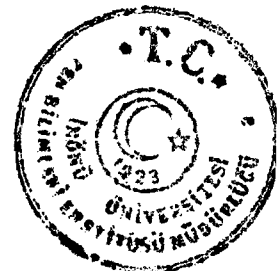


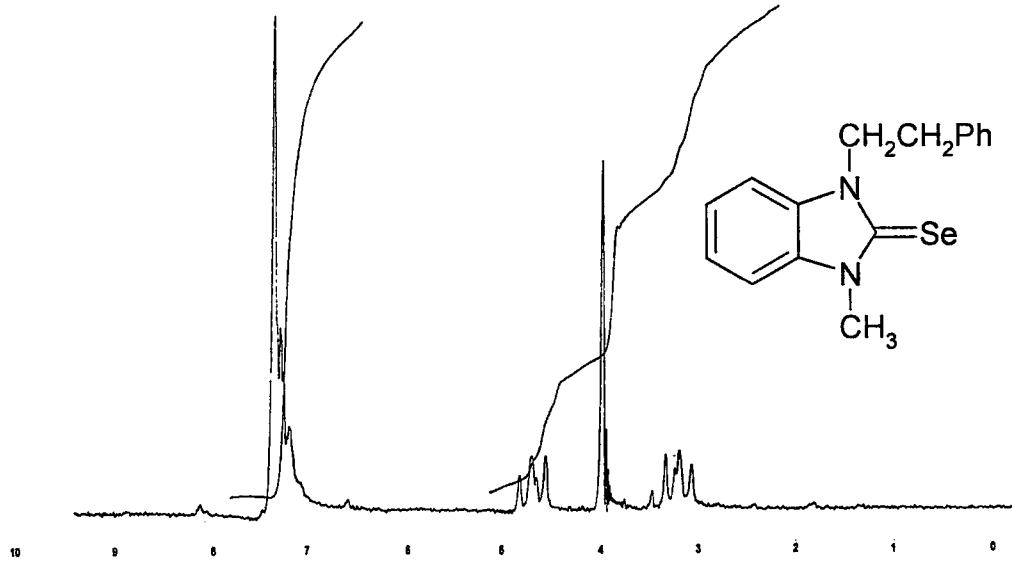
Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], **8**, bileşğinin Se ile verdiği türevi sentez etmek amacıyla olefinin toluendeki çözeltisine Se ilave edilerek kaynatıldı. Oluşan ham ürün toluen/hekzan karışımından kristallendirildi.

Şekil 3.10 (a)'daki **8** bileşğinin Se türevine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde metil protonu δ=4.0 ppm değerinde singlet, fenil grubuna komşu metilen protonlarına ait pik δ=3.2 ppm'de triplet olduğu gözlenirken N-atomuna bağlı metilen protonları ise δ=4.6 ppm'de yine triplet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka protonlarına ait pikler ise δ=7.1-7.4 ppm değerleri arasında multipler olarak gözlenmektedir.

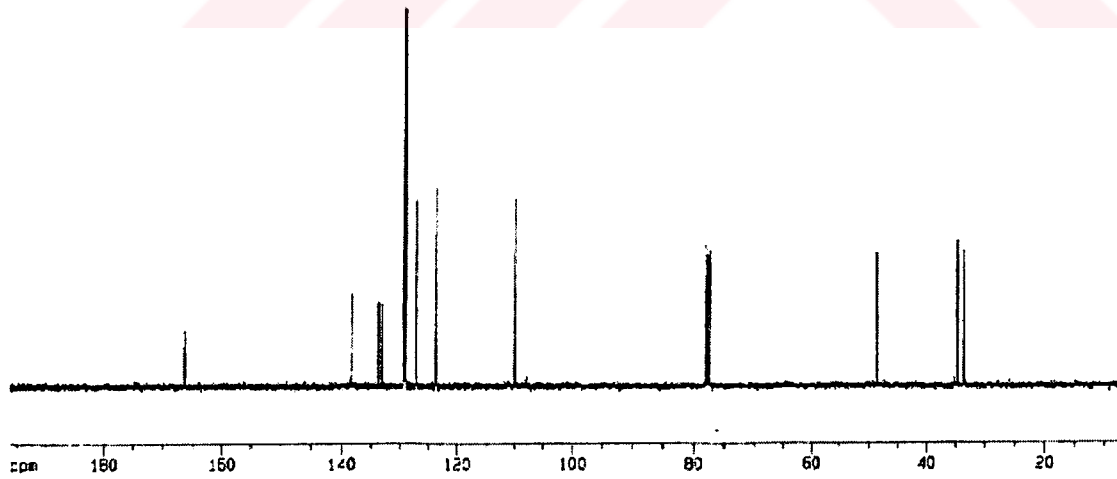
Şekil 3.10 (c)'deki 1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon, **14**, bileşğine ait ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde metil karbonu δ=33.59 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Fenil grubuna komşu metilen karbonuna ait pik δ=34.70 ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı metilen karbonu δ=48.70 ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları δ=109.87 ppm, δ=109.91 ppm, δ=123.67 ppm, δ=123.71 ppm, δ=127.21 ppm, δ=129.10 ppm, δ=129.41 ppm, δ=133.21 ppm, δ=133.80 ppm ve δ=138.37 ppm'de görülürken selenyuma bağlı karbona ait pik ise δ=166.38 ppm'de gözlenmektedir.

Şekil 3.10 (c)'deki **14** bileşğine ait FTIR spektrumundan C=Se bandının ν_(C=Se)=1485 cm⁻¹ olduğu görülmektedir.



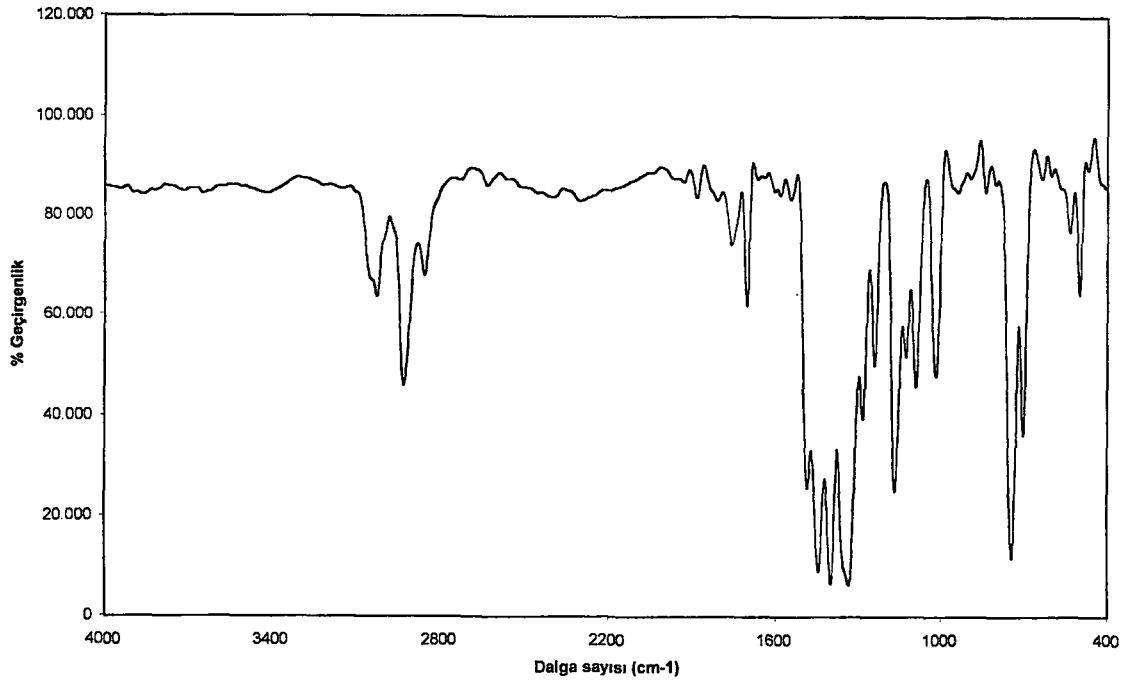


Şekil 3.10 (a): 1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşiğine ait ¹H-NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl₃)



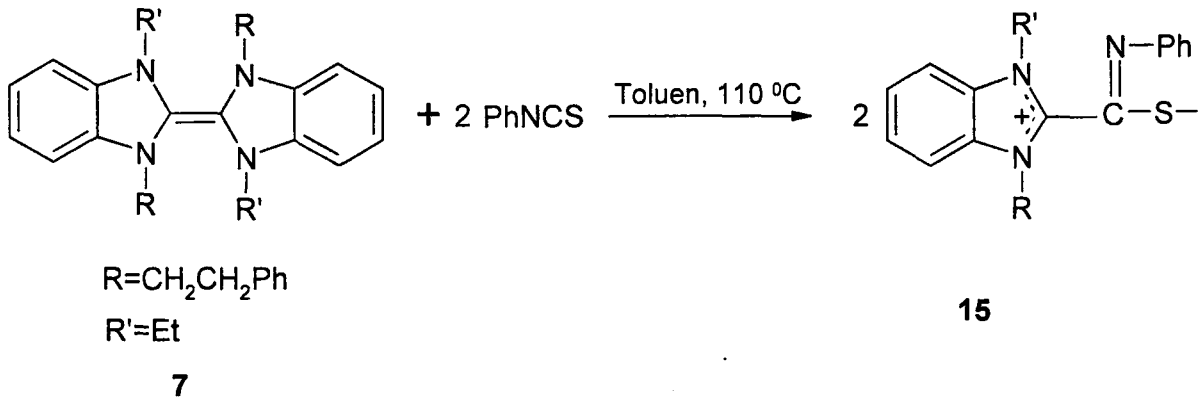
Şekil 3.10 (b): 1-Metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl₃)





Şekil 3.10 (c): 1-Metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-selenon, 14, bileşimine ait FTIR spektrumu.

3.10 Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Elektronca Zengin Olefinin Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği Türev (15 Bileşiminin Sentezi)



Sentezlenen elektronca zengin olefinin toluendeki çözeltisine iki eşdeğer gram fenilizotiyosiyanat (PhNCS) katılarak kararlı, dipolar yapıda elektronca zengin olefin



türevleri ele geçti. Elektronca zengin olefin ile PhNCS'in tepkimesi ekzotermik olarak gerçekleşti.

İmidazol halkası içeren elektronca zengin olefinlerin toluendeki çözeltilerine 4 eşdeğer gram PhNCS katılarak parabanik asit türevleri sentezlenebilmektedir. [109,110] Ancak benzimidazol halkası içeren elektronca zengin olefinler PhNCS ile etkileştirildiğinde yalnızca dipolar yapıdaki türevler ele geçmektedir. Genellikle benzer özellikler gösteren benzimidazol ve imidazol halkası içeren elektronca zengin olefinler, bu tepkimede farklı davranmaktadırlar. Yeni elektronca zengin olefinlerin fenilizotiyosiyanatla(PhNCS) verdiği türeve ait spektroskopik veriler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR spektrumları şekil 3.11 (a), şekil 3.11 (b) ve şekil 3.11 (c)'de verilmiştir.

7 Bileşiğinin PhNCS türevine ait $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik değerleri incelendiğinde PhNCS'e ait aromatik protonlar daha düşük alanda ve singlet olarak görünürken 7 bileşiğinin aromatik protonları ise yarılmış olarak daha yüksek alanda çıkması beklenmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre PhNCS türevine ait değerler aşağıdaki gibidir. Etil grubunda bulunan metil ve metilene ait proton pikleri sırasıyla $\delta=1.7$ ppm'de triplet ve $\delta=4.8$ ppm değerinde kuartet olarak gözlenmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen protonu $\delta=3.4$ ppm'de triplet olarak gözlenirken N-atomuna bağlı metilen protonu ise $\delta=4.8$ ppm değerinde multiyet olarak ortaya çıkmaktadır.

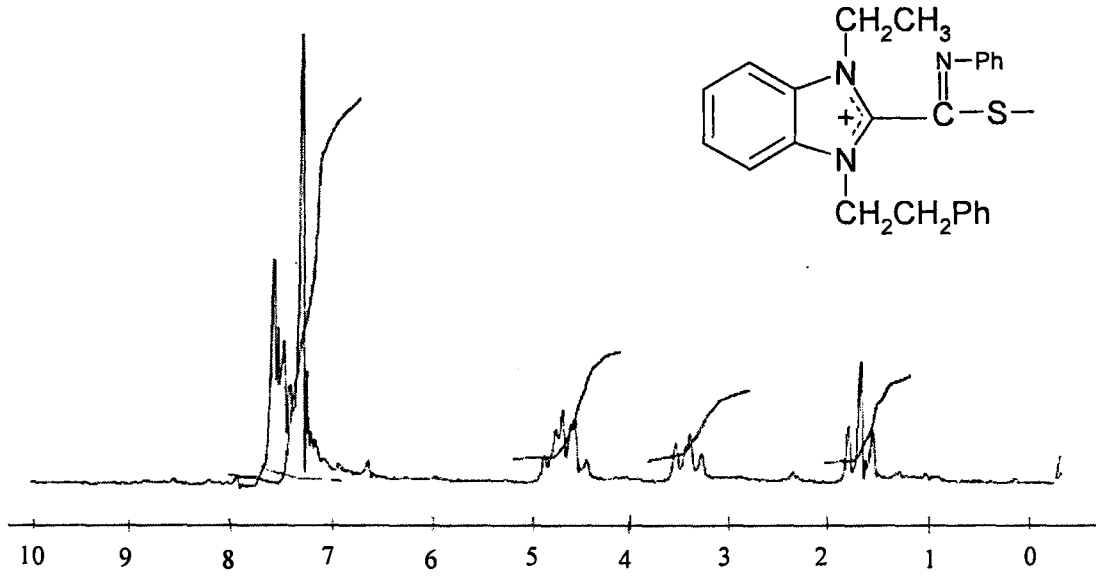
Aromatik halka protonlarına ait piklerde $\delta=7.2-7.7$ ppm değerleri arasında olduğu görülmektedir.

15 Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde etil karbonlarına ait pikler $\delta=15.03$ ppm ve $\delta=47.82$ ppm'de görüldüğü gözlenmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonu $\delta=35.95$ ppm'de gözlenirken N-atomuna bağlı metilen karbonu da $\delta=47.82$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=112.80$ ppm, $\delta=112.90$ ppm, $\delta=122.86$ ppm, $\delta=124.25$ ppm, $\delta=126.55$ ppm, $\delta=127.56$ ppm, $\delta=129.13$ ppm, $\delta=129.28$ ppm, $\delta=129.39$ ppm, $\delta=130.05$ ppm, $\delta=130.81$ ppm, ve $\delta=137.48$ ppm, görülmektedir. Benzimidazolidinin 2 nolu karbonu $\delta=151.17$ ppm'de ve kükürde bağlı karbon ise $\delta=166.63$ ppm'de görülmektedir.

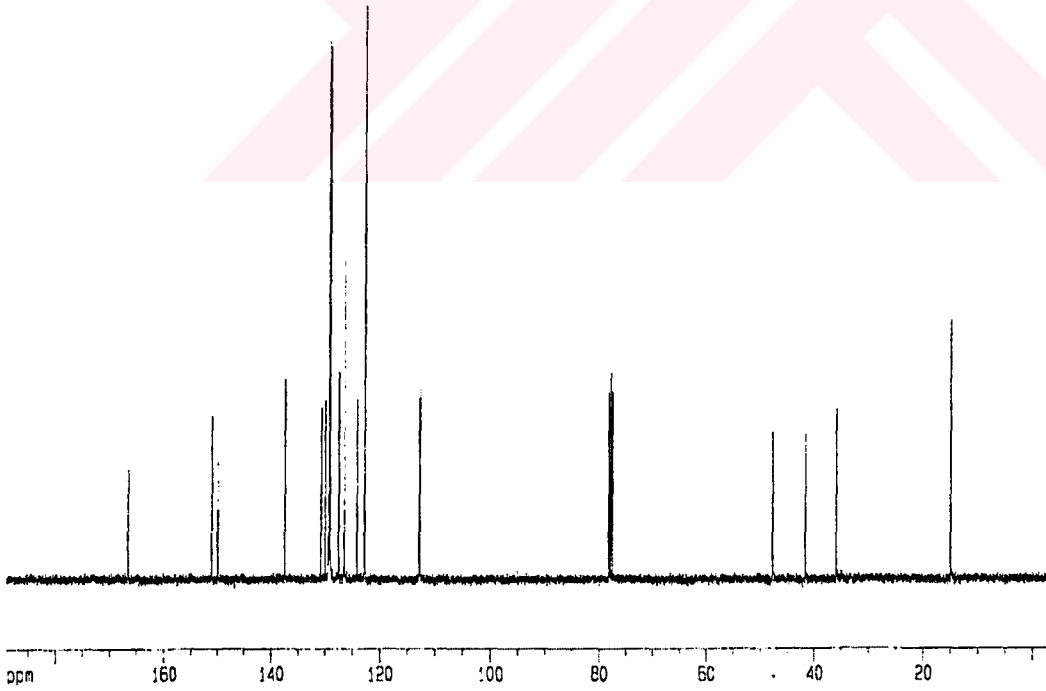
Elde edilen bu sonuçlar daha önce yapılmış benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin PhNCS türevlerinin değerlerine benzemektedir. Benzimidazolidinin 2 nolu karbonu $\delta=150.13$ ppm'de ve kükürde bağlı karbon ise $\delta=165.56$ ppm'de pik vermektedir. [21]

15 Bileşiğine ait FTIR spektrumundada C=N bandı $\nu_{(\text{C=N})}=2580$ cm^{-1} 'de olduğu gözlenmektedir.

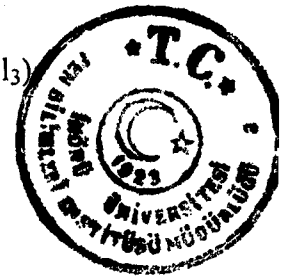


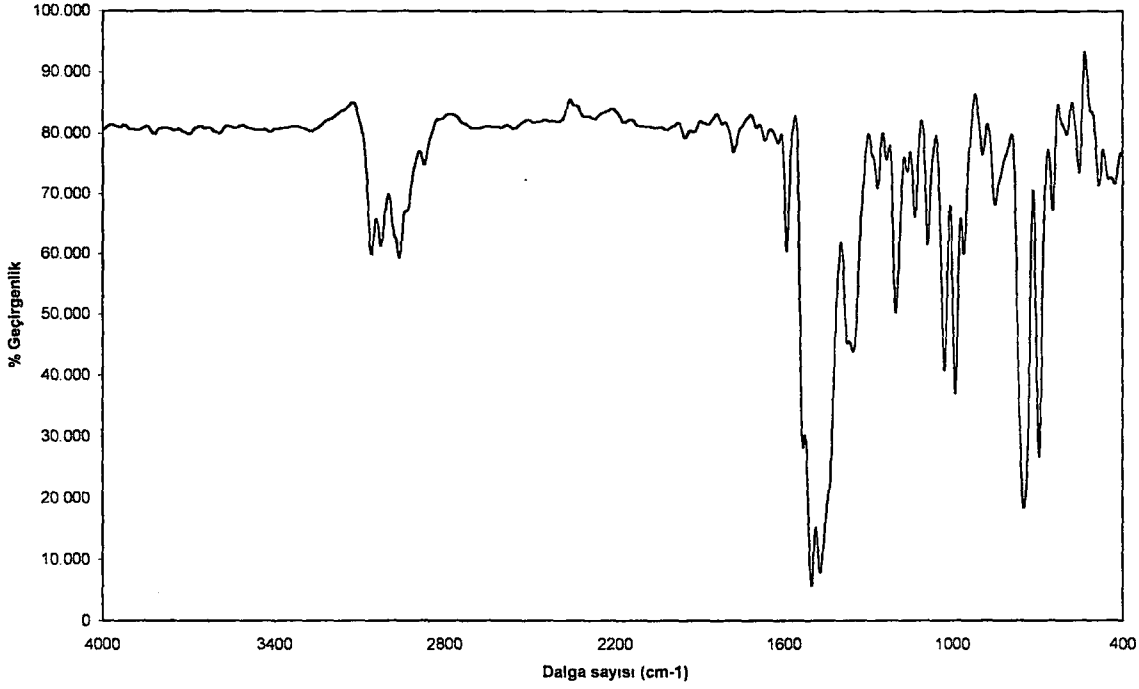


Şekil 3.11 (a): 15 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



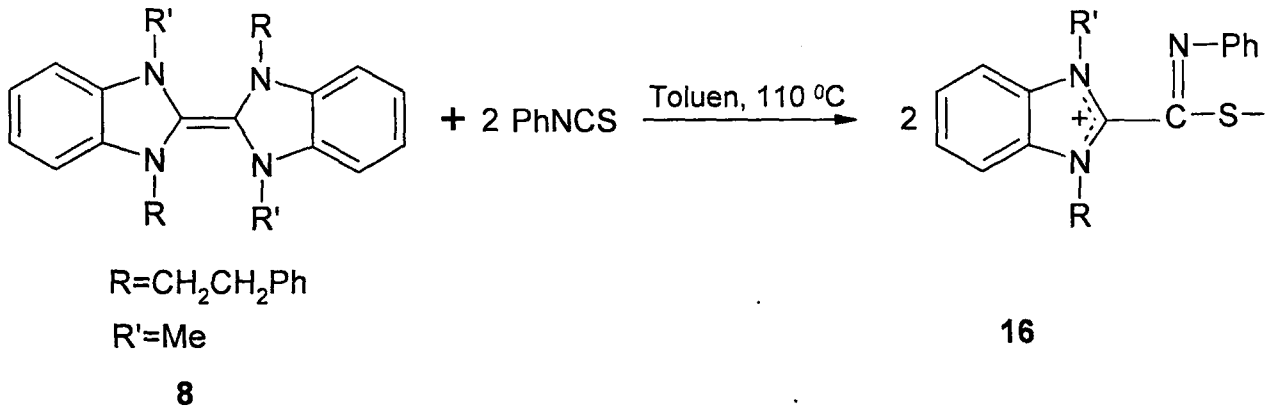
Şekil 3.11 (b): 15 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)





Şekil 3.11 (c): 15 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.

3.11 Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 8, Bileşiğinin (e.z.o'nin) Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) İle Verdiği Tepkime (16 Bileşiğinin Sentezi)



Bis[1-metil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 8, Bileşiğinin PhNCS ile toluen içindeki etkileşmesi 15 bileşiğine benzer şekilde gerçekleşti. Bu tepkimenin



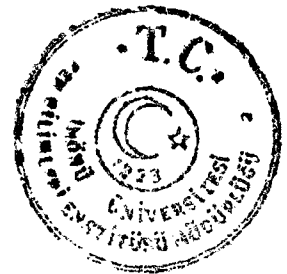
ekzotermik olduğu gözlemlendi. 16 Bileşiğine ait spektroskopik veriler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR spektrumları şekil 3.12 (a), şekil 3.12 (b) ve şekil 3.12 (c)'de görülmektedir.

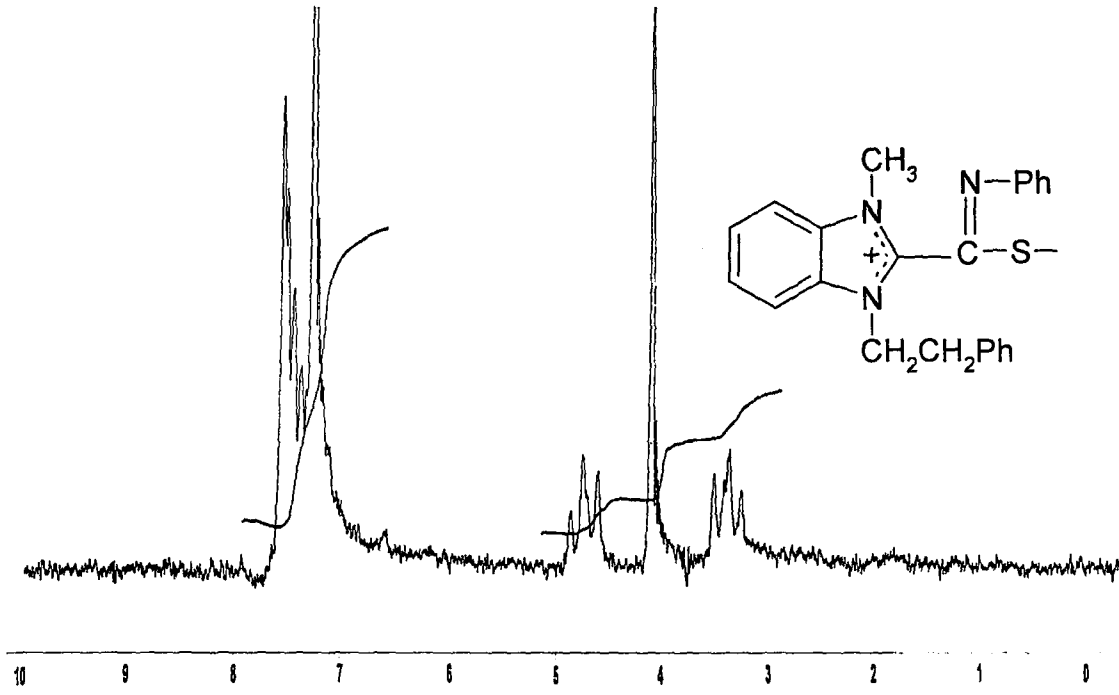
Bis[1-metil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 8, bileşiğinin PhNCS türevine ait $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik değerler incelendiğinde PhNCS'e ait aromatik protonlar daha düşük alana kaydığı burada da gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre PhNCS türevine ait değerler aşağıdaki gibidir.

Metil protonlarına ait pikler $\delta=4.1$ ppm'de singlet, fenil grubuna bağılı metilen protonu $\delta=3.3$ ppm'de triplet olarak görülürken, N-atomuna bağılı metilen protonu ise $\delta=4.8$ ppm değerinde triplet olduğu ortaya çıkmaktadır. Aromatik protonlarına ait pikler ise $\delta=7.1-7.5$ ppm değerleri arasında multipler olduğu görülmektedir.

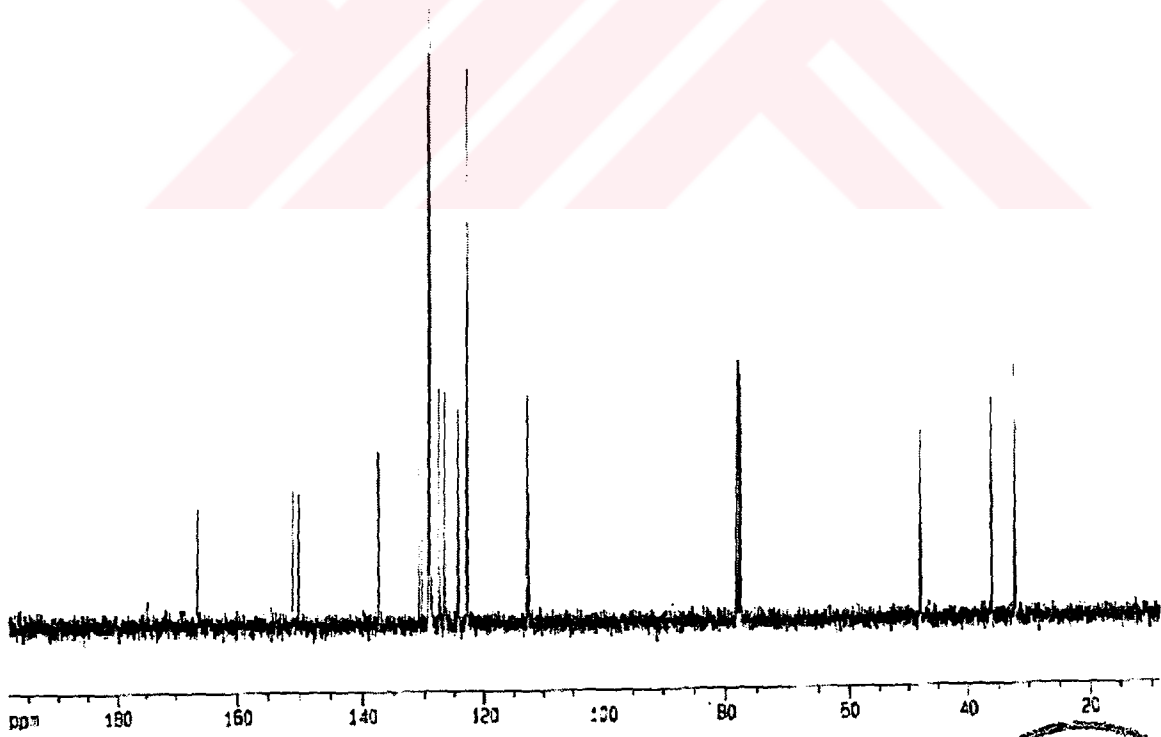
16 Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde metil karbonuna ait pik $\delta=36.03$ ppm'de görülmektedir. Fenil grubuna bağılı metilen karbonuna ait pik $\delta=32.24$ ppm'de gözlenirken N-atomuna bağılı metilen karbonuna ait pik ise $\delta=47.99$ ppm'de ortaya çıkmaktadır. Aromatik halka karbonları $\delta=112.67$ ppm, $\delta=112.76$ ppm, $\delta=122.87$ ppm, $\delta=124.38$ ppm, $\delta=126.63$ ppm, $\delta=126.69$ ppm, $\delta=127.60$ ppm, $\delta=129.17$ ppm, $\delta=129.31$ ppm, $\delta=129.41$ ppm, $\delta=130.54$ ppm, $\delta=131.04$ ppm ve $\delta=137.43$ ppm'de görülürken benzimidazolidinin 2 nolu karbonu $\delta=150.11$ ppm'de ve kükürde bağılı karbon piki ise $\delta=166.47$ ppm'de görülmektedir.

16 Bileşiğine ait FTIR spektrumunda da C=N bandı $\nu_{(\text{C=N})}=2550$ cm^{-1} civarında olduğu gözlenmektedir.

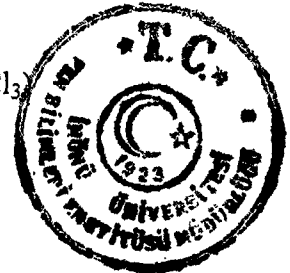


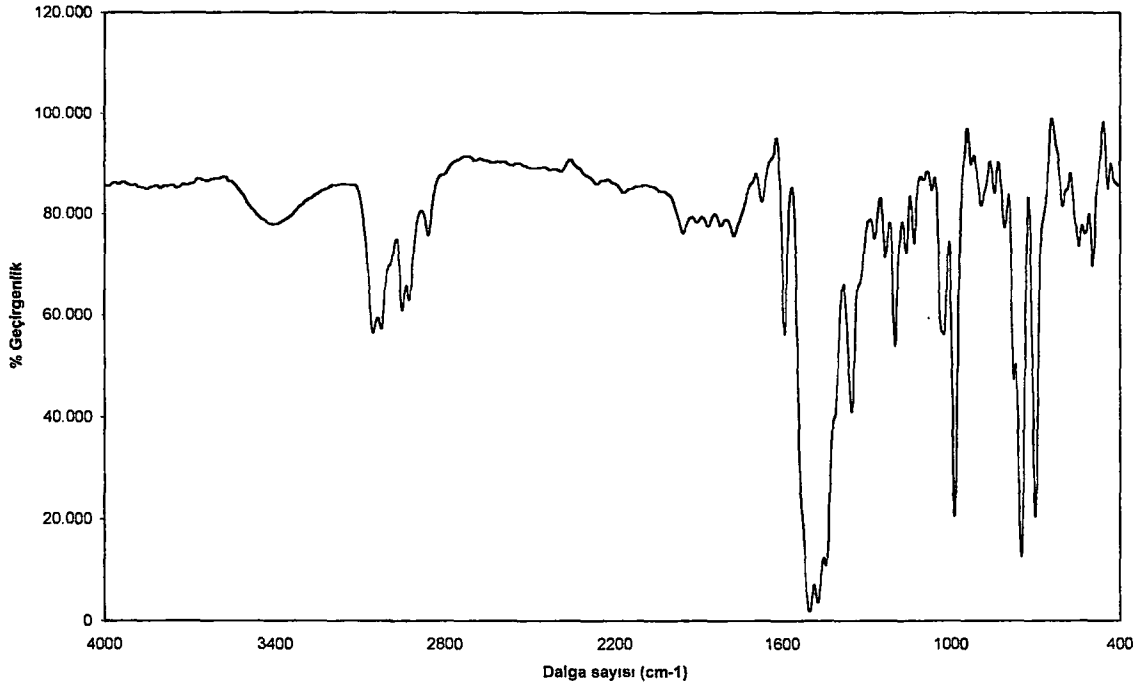


Şekil 3.12 (a): 16 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



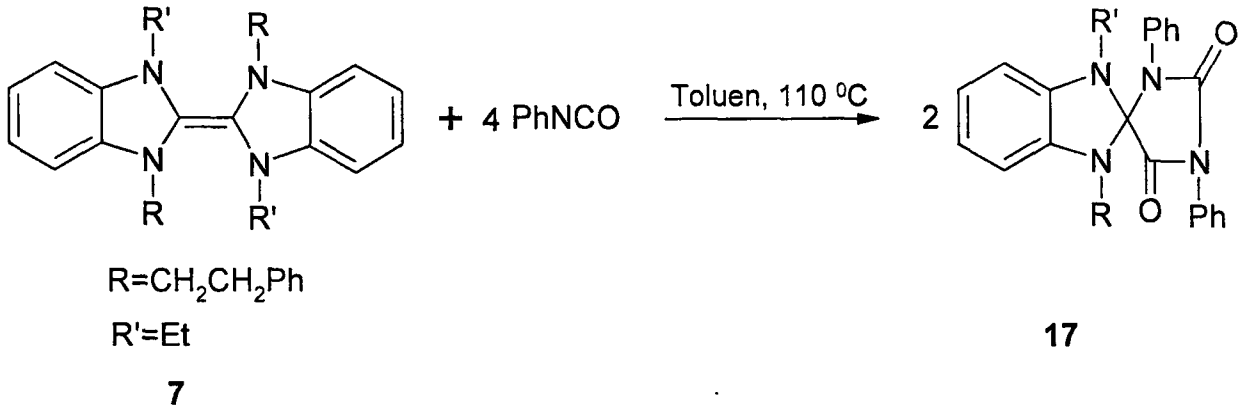
Şekil 3.12 (b): 16 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



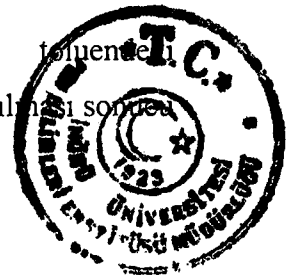


Şekil 3.12 (c): 16 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.

3.12 Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiğinin Fenilizosiyanat (PhNCO) ile Etkileştirilmesi (17 Bileşiğinin Sentezi)



Bis[1-etil-3-(2-feniletil)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiğinin toluende çözeltisine 4 eşdeğer gram fenilizosiyanat(PhNCO) eklenip bir saat kaynatıldı.

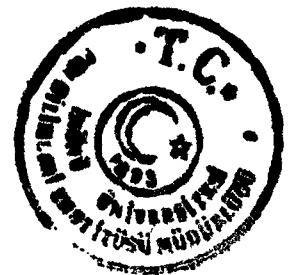


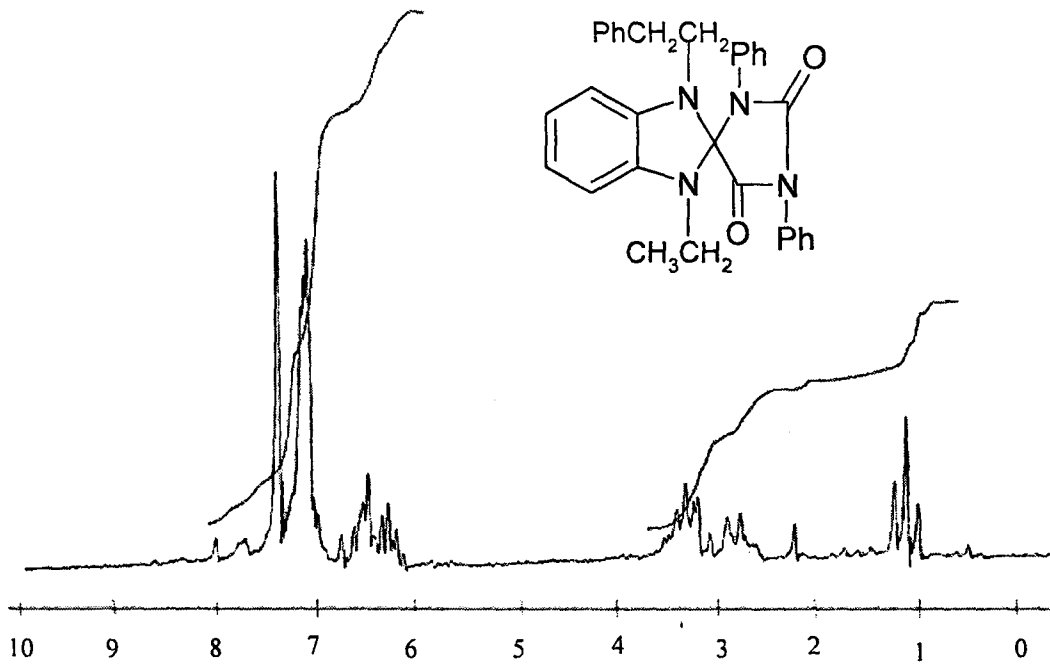
ele geçen bileşik, PhNCS ile yapılan tepkimeden farklı olarak parabanik asit türevi ele geçti. Elektronca zengin olefinlerin PhNCS ile etkileştirilmeleri ekzotermik bir tepkime iken, burada tepkimenin yürüyebilmesi için bir saat ısıtmaya gerek duyuldu. Şekil 3.13 (a), şekil 3.13 (b) ve şekil 3.13(c)'de 17 bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR spektrumlarına ait spektroskopik veriler görülmektedir.

17 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik değerleri incelendiğinde molekülün sağ tarafındaki simetrisinin bozulması nedeniyle $\delta=2.7$ ppm'de N-CH₂-'ye ait pik beklenenden daha fazla yarılarak multipler halini almıştır. $\delta=6.2-7.4$ ppm aralığında elektronca zengin olefine ait aromatik protonlar ile PhNCO'ya ait aromatik proton pikleri görülmektedir. Etil grubunda bulunan metil ve metilen proton pikleri ise sırasıyla $\delta=1.1$ ppm'de ve $\delta=3.4$ ppm'de gözlenebilmektedir.

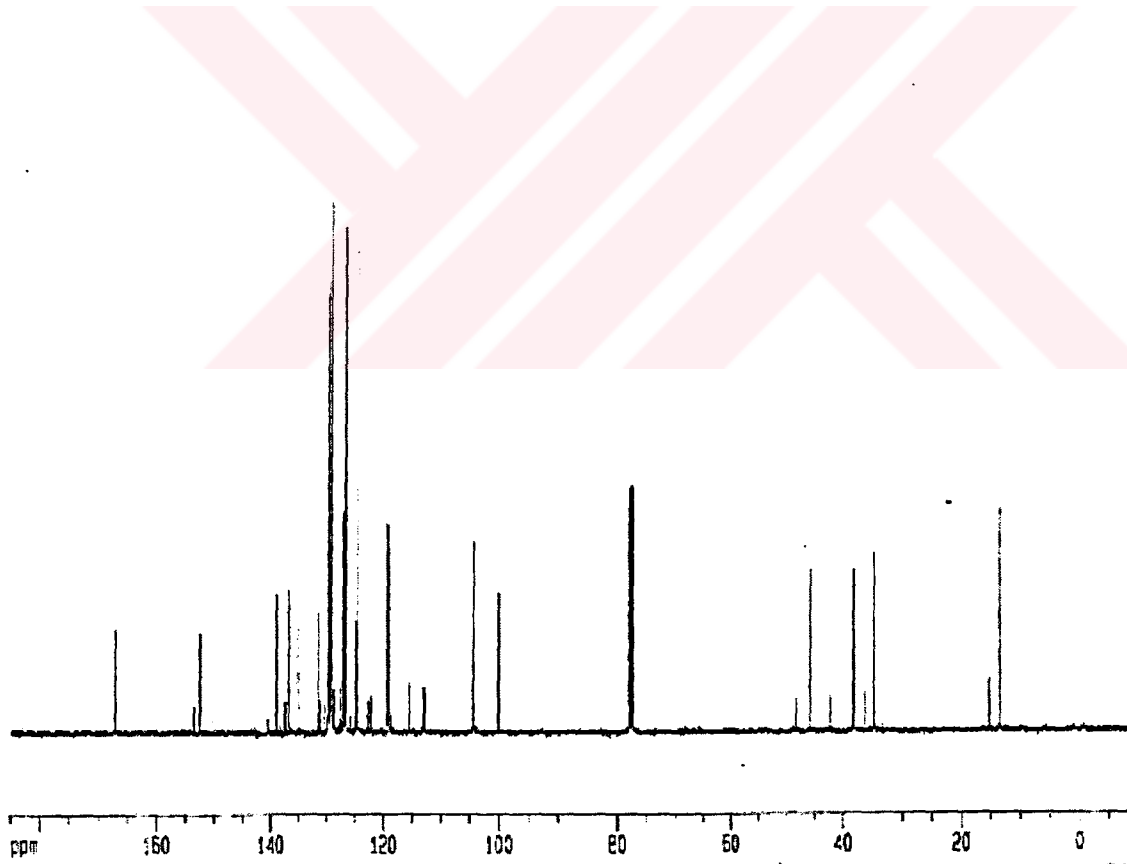
17 bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ verileri incelendiğinde moleküle ait aromatik bölgede beklendiği gibi çok sayıda pik görülmektedir. 17 bileşiğinin karbonil karbonuna ait pik $\delta=167.24$ ppm'de çıkmaktadır. Etil karbonlarına ait pikler $\delta=13.65$ ppm ve $\delta=45.93$ ppm'de görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonu $\delta=38.30$ ppm'de gözlenirken azot atomuna bağlı metilen piki ise $\delta=34.92$ ppm'de görülmektedir.

FTIR spektrumunda C=O piki $\nu_{(\text{C}=\text{O})}=1720 \text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülmektedir.



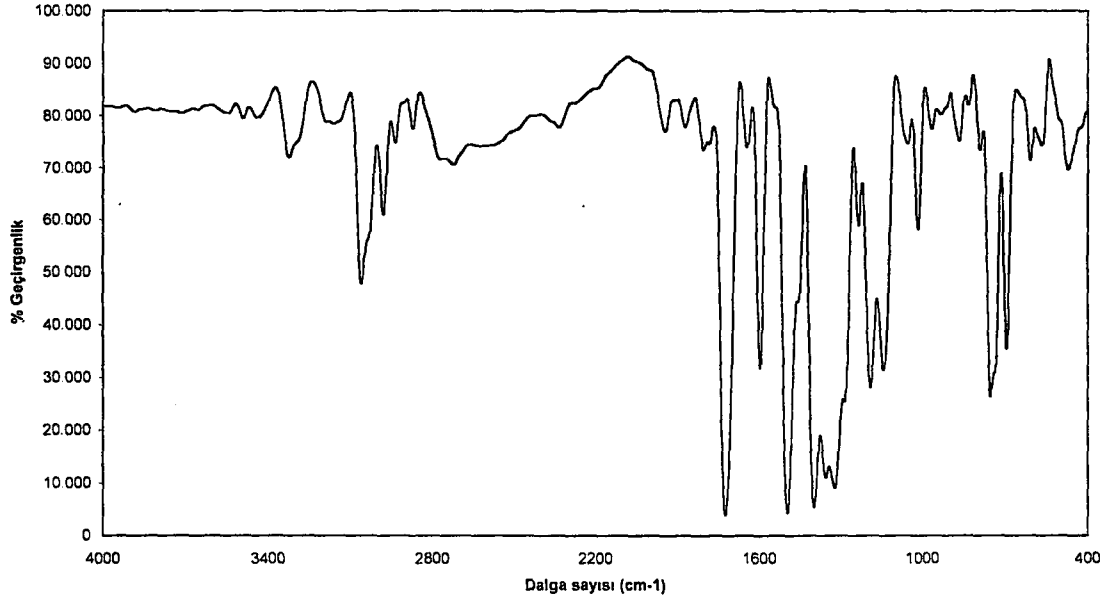


Şekil 3.13 (a): 17 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



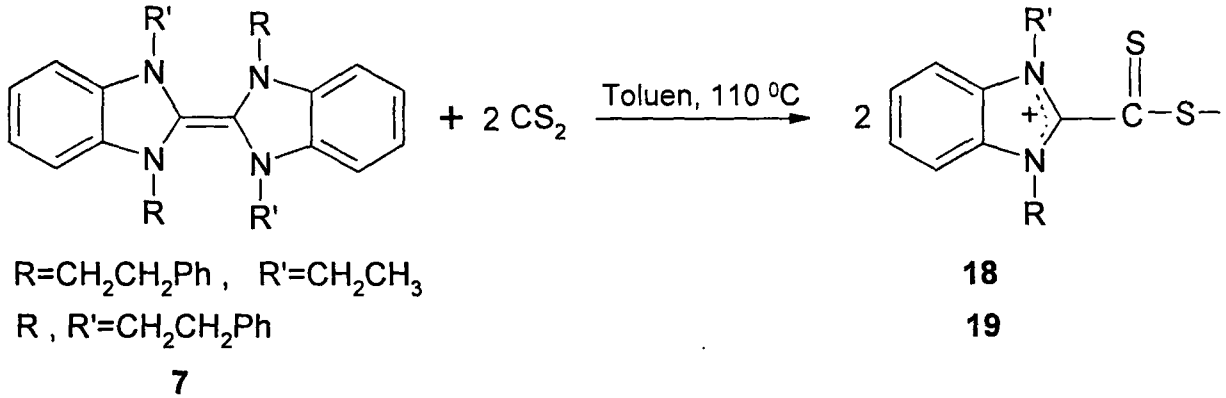
Şekil 3.13 (b): 17 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)





Şekil 3.13 (c): 17 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.

3.13 Elektronca Zengin Yeni Olefinlerin (7 ve 8 Bileşiğinin) CS₂ ile Etkileştirilmesi ve 18, 19 Bileşiklerinin Sentezi



7 ve 9 Elektronca zengin olefinlerin toluendeki çözeltilerine karbon disülfür (CS₂) katılması ile birlikte bordo renkli, havaya kararlı, dipolar yapıdaki 18 ve 19 bileşikleri ele geçti.



Tepkimenin çok hızlı ve yüksek verimle tamamlanması, kararlı ürünler vermesi nedeniyle benzimidazolidin halkası içeren elektronca zengin olefinlerin sentezinde bu tepkime bir belirteç gibi kullanılabilir. Şekil 3.14(a), şekil 3.14 (b), şekil 3.14 (c), şekil 3.15 (a), şekil 3.15 (b) ve şekil 3.15 (c)'de 18 ve 19 bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR spektrumları görülmektedir.

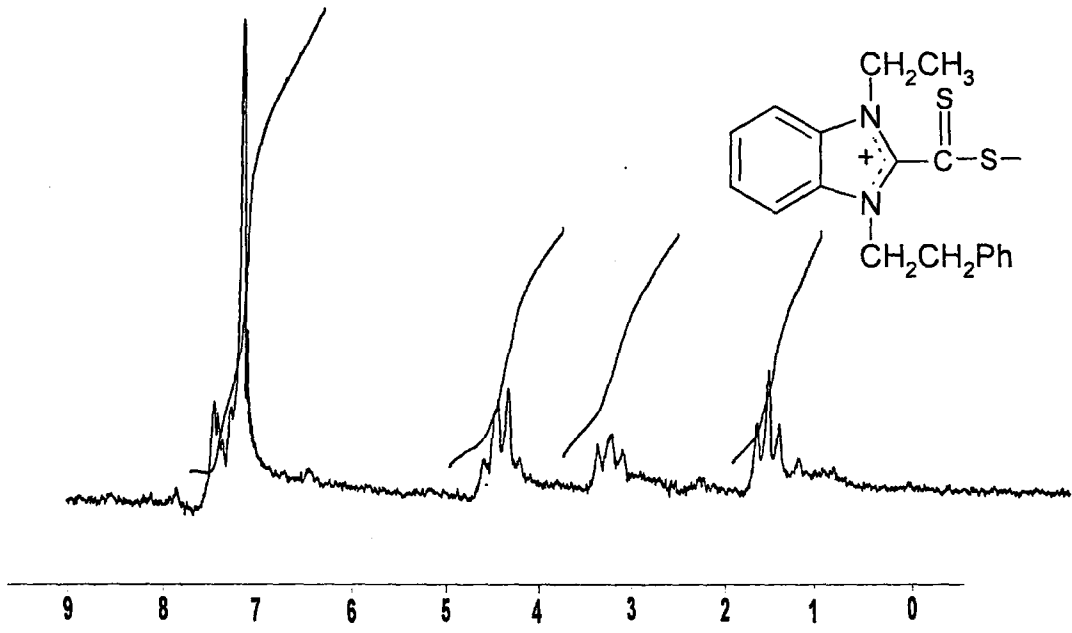
18 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik veriler incelendiğinde etil grubunda bulunan metil ve metilene ait protonlar $\delta=1.6$ ppm'de triplet ve $\delta=4.5$ ppm değerinde quartet olarak görülmektedir. Aromatik halka protonlarının $\delta=7.0-7.6$ ppm değerleri arasında multipllet olduğu görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen protonu $\delta=3.3$ ppm değerinde triplet ve N-atomuna bağlı metilen protonu ise $\delta=4.5$ ppm değerinde triplet olduğu anlaşılmaktadır. Bu değerler elektronca zengin olefin ile karşılaştırıldığında molekülün düşük alana kaydığı görülür. Yine olefinlerdeki aromatik halka protonlarında görülen yarıma simetrisinin CS_2 ile yok olduğu anlaşılmıştır.

18 Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda CS_2 'ye ait pik $\delta=224.56$ ppm'de gözlenirken CS_2 'nin bağlı olduğu karbona ait pik ise $\delta=152.88$ ppm'de görülmektedir. Etil karbonlarına ait pikler $\delta=14.81$ ppm ve $\delta=47.66$ ppm'de gözlenmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonu $\delta=35.84$ ppm'de görünürken azot atomuna bağlı metilen karbonu $\delta=41.44$ ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlar ise $\delta=112.69$ ppm, $\delta=112.86$ ppm, $\delta=126.51$ ppm, $\delta=127.61$ ppm, $\delta=129.28$ ppm, $\delta=129.34$ ppm, $\delta=129.91$ ppm, $\delta=130.68$ ppm ve $\delta=137.29$ ppm'de görülmektedir.

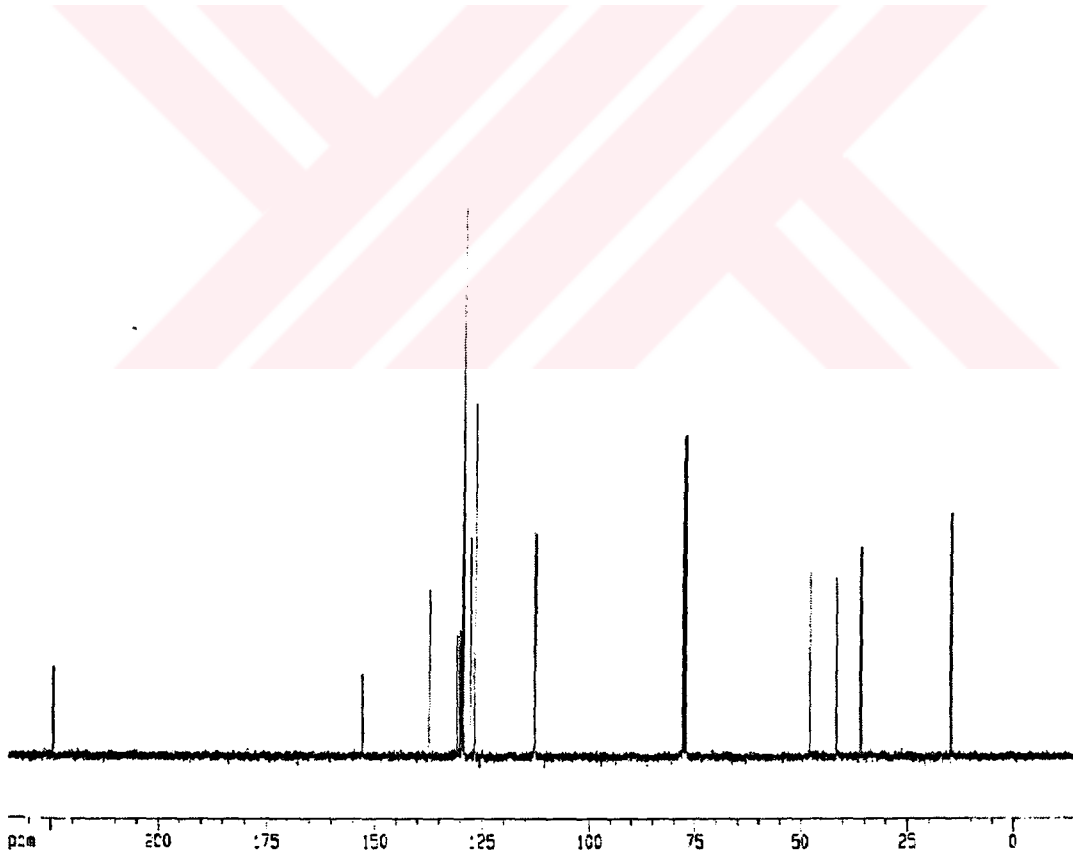
19 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki veriler incelendiğinde, fenil grubuna bağlı metilen protonları $\delta=2.9$ ppm değerinde triplet ve N-atomuna bağlı metilen protonu ise $\delta=4.2$ ppm'de triplet olarak çıkmaktadır. Aromatik halka protonlarının $\delta=6.9$ ppm değerinde singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Bu değerler elektronca zengin olefinlere göre daha alçak alana kaydığını göstermektedir.

19 Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda CS_2 'ye ait karbon piki $\delta=224.60$ ppm'de gözlenirken CS_2 'nin bağlı olduğu karbona ait pik ise $\delta=152.78$ ppm'de görülmektedir. Fenil grubuna bağlı metilen karbonları $\delta=35.83$ ppm'de görünürken azot atomuna bağlı metilen karbonları da $\delta=47.73$ ppm'de görülmektedir. Aromatik karbonlar ise $\delta=112.70$ ppm, $\delta=126.42$ ppm, $\delta=127.62$ ppm, $\delta=127.65$ ppm, $\delta=129.09$ ppm, $\delta=129.29$ ppm, $\delta=129.40$ ppm, $\delta=130.29$ ppm ve $\delta=137.29$ ppm'de görülmektedir.



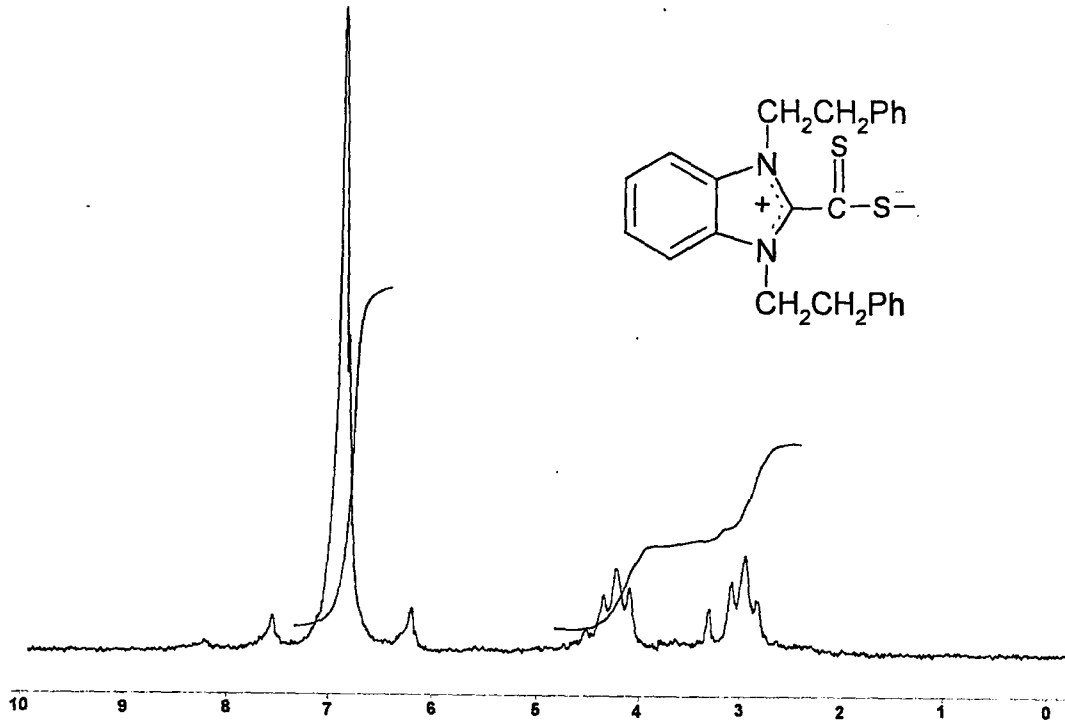


Şekil 3.14 (a): 18 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)

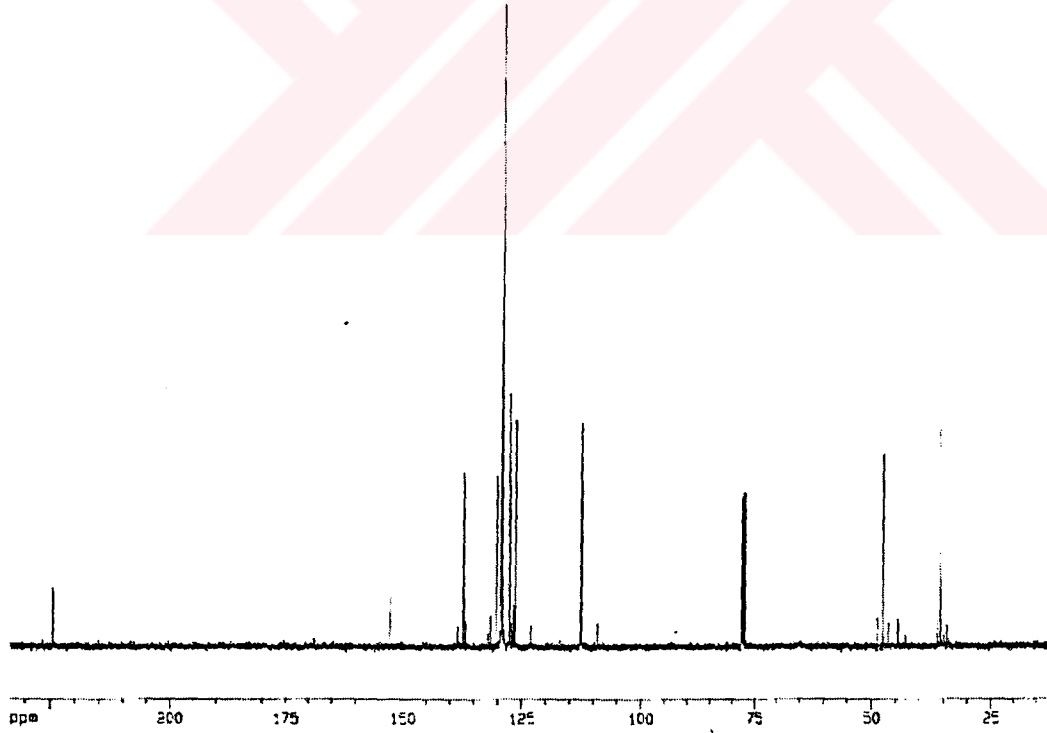


Şekil 3.14 (b): 18 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)

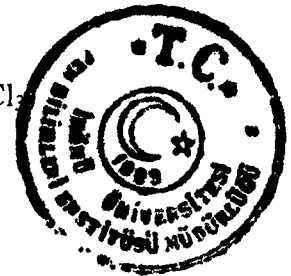


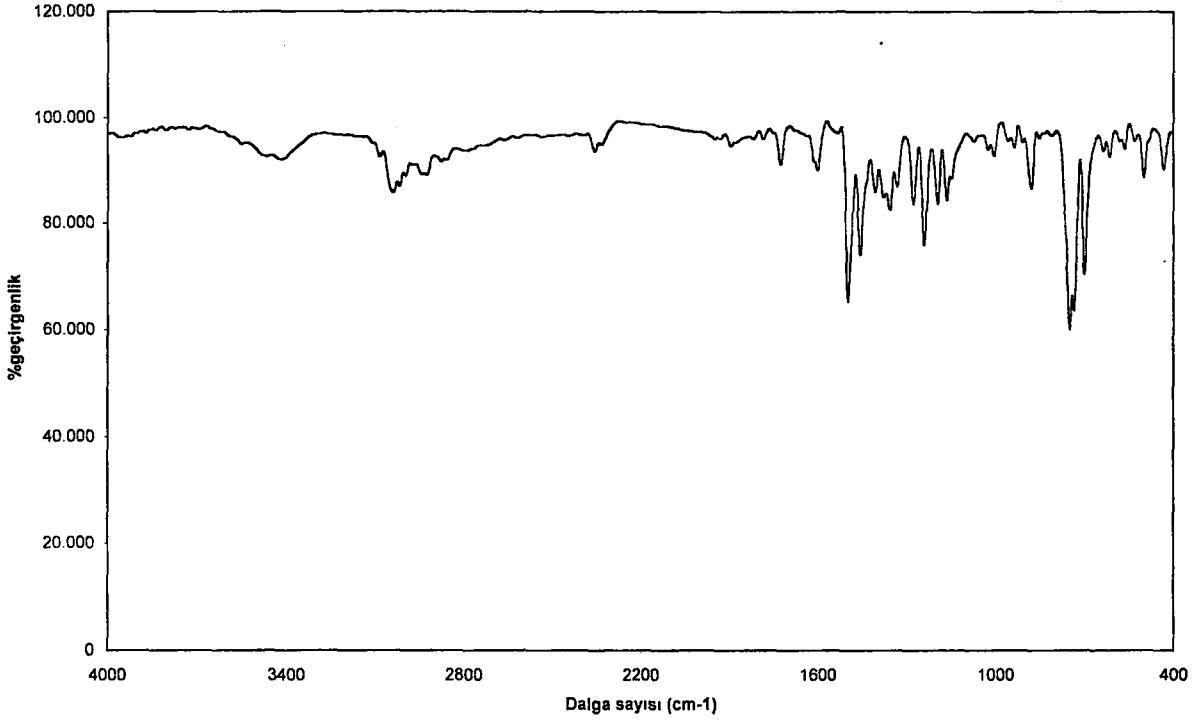


Şekil 3.15 (a): 19 Bileşiğine ait ^1H -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)

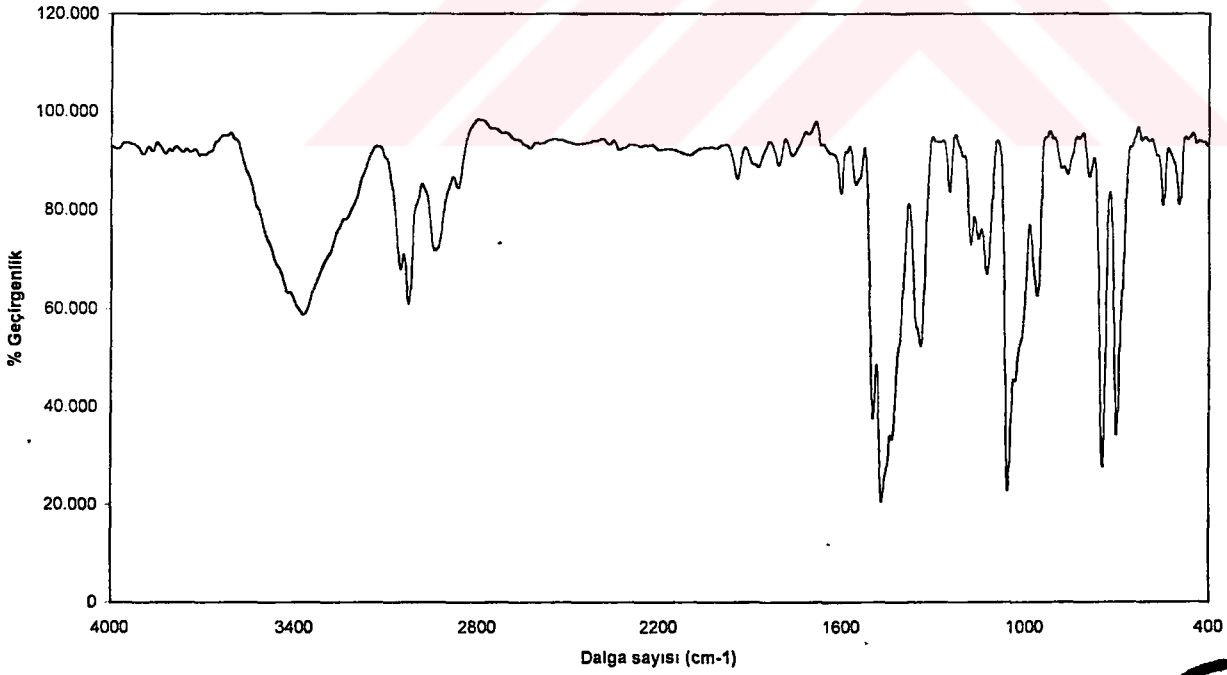


Şekil 3.15 (b): 19 Bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)

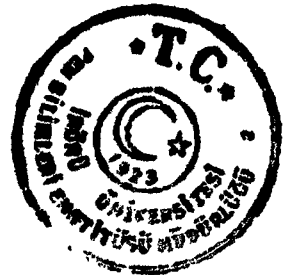




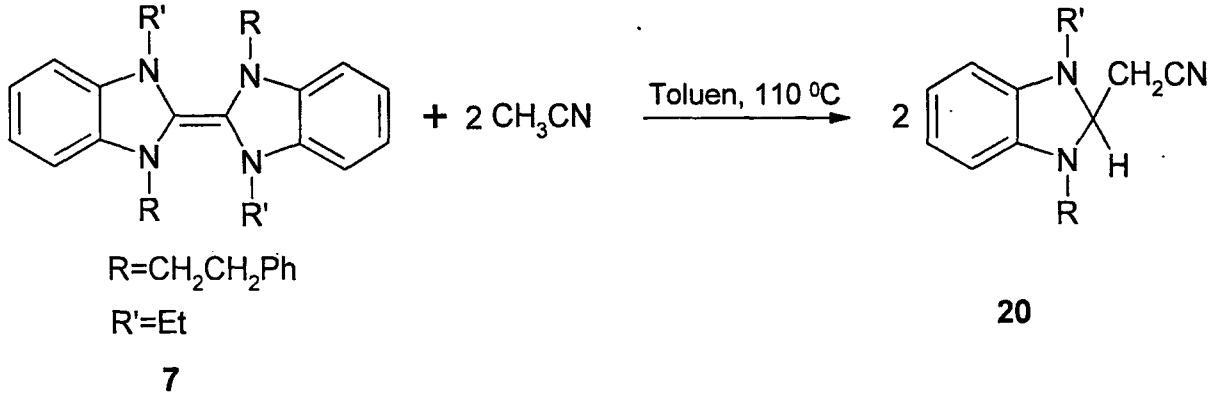
Şekil 3.14 (c): 18 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.



Şekil 3.15 (c): 19 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.



3.14 Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 7, Bileşiminin Asetonitril (CH₃CN) ile Etkileştirilmesi ve 20 Bileşiminin Sentezi



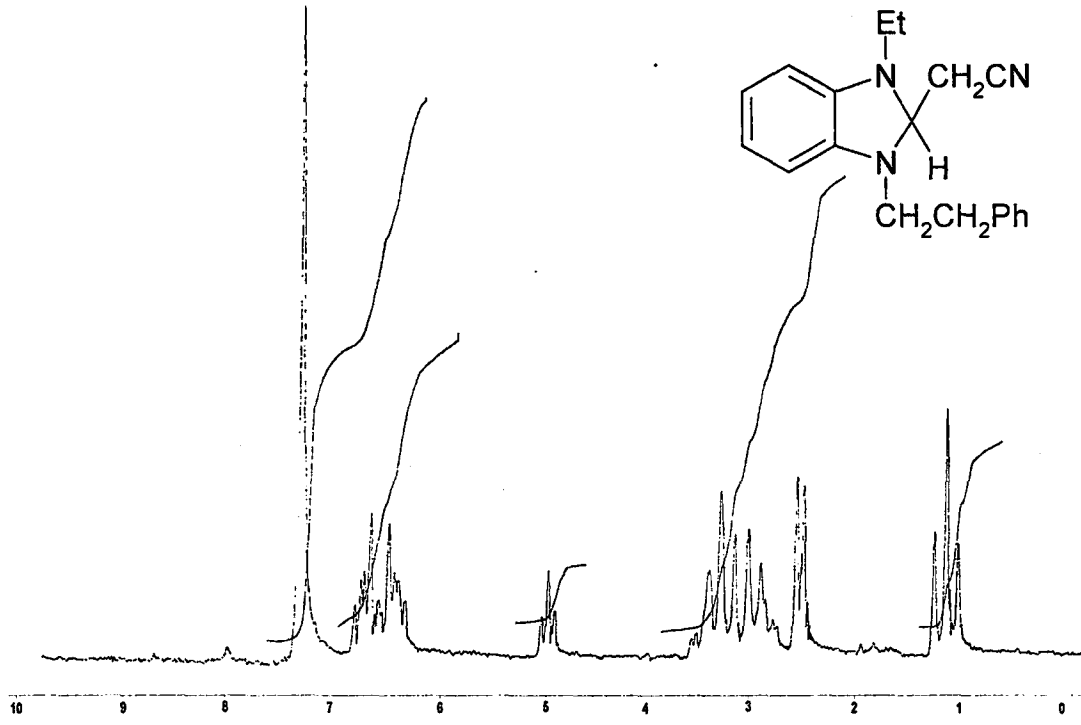
Bis[1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin-2-iliden], 7, bileşiminin asetonitril ile etkileştirilmesi sonucu bu olefinlerin 2-siyanometil-1-etil-3-(2-feniletıl)benzimidazolidin türevi ele geçti.

Bu bileşimin havanın nem ve oksijenine karşı kısmen hassas olduğu tespit edildi. Oluşan katının FTIR spektrumu alındığında $\nu_{(\text{CN})}=2210 \text{ cm}^{-1}$ civarında net olarak CN bandı görüldü. Şekil 3.16 (a) ve şekil 3.16 (b)'de 20 bileşimine ait ¹H-NMR ve FTIR spektrumları görülmektedir.

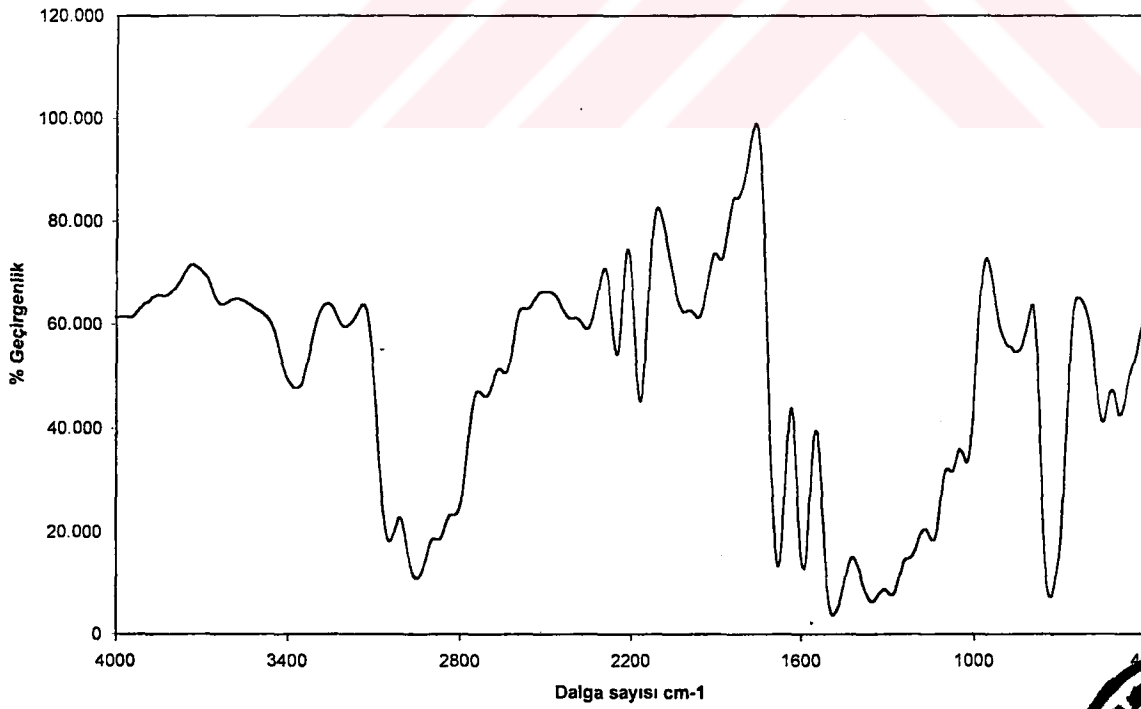
Şekil 3.16 (a)'da 20 bileşimine ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde C²-konumundaki hidrojene ait pik beklenildiği gibi triplet olarak $\delta=5.5 \text{ ppm}$ civarında, CN'e komşu metilene ait pik ise $\delta=2.6 \text{ ppm}$ 'de dublet olarak görülmektedir. Fenil grubuna komşu metilen piki $\delta=3.0 \text{ ppm}$ 'de görünürken N-atomuna komşu metilen piki $\delta=3.1 \text{ ppm}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Etil grubuna ait metilen piki $\delta=3.3 \text{ ppm}$ 'de kuartet olarak ortaya çıkmaktadır. Aromatik hidrojenler ise 6.7-7.2 ppm'de görülmektedir.

20 bileşimine ait FTIR spektrumundan CN'e ait pikin $\nu_{(\text{CN})}=2210 \text{ cm}^{-1}$ civarlarında çıktığı görülmektedir.

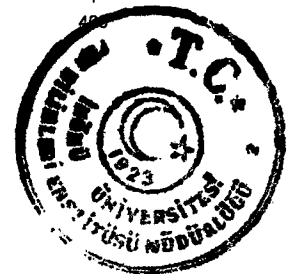




Şekil 3.16 (a): 20 Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. (Çözücü: CDCl_3)



Şekil 3.16 (b): 20 Bileşiğine ait FTIR spektrumu.

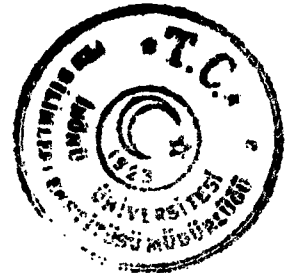


3.15 Sentezlenen Benzimidazolidin Türevlerine ait Mikrobiyolojik Test Sonuçları Ve Elde Edilen Sonuçların Tartışılması

Sentezlenen yeni benzimidazol türevlerinin antimikrobiyal özellikleri gram-pozitif [Enterococcus faecalis(ATCC 29212), Staphylococcus aureus(ATCC 29213)] ve gram-negatif bakteriler [Escherichia coli(ATCC 25922), Pseudomonas aeruginosa(ATCC 27853)] ile maya tipi mantarlarda Candida albicans ve Candida tropicalis suşlarına karşı, minimal inhibitör konsantrasyonları (MIC) “National Committee for Clinical Laboratory Standards” ın önerdiği agar dilüsyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. [102] Elde edilen bulgular Tablo 3.5 ve Tablo 3.6’da görülmektedir.

Antimikrobiyal çalışma sonucunda yeni benzimidazol türevlerinin gram-pozitif bakteriler, Enterococcus faecalis(ATCC 29212) ve Staphylococcus aureus’a (ATCC 29213) karşı 6.25-800 µg/mL aralığında değişen minimal inhibitör konsantrasyonlu (MIC) değerlerinde etkili bulundular. Bileşikler maya tipi mantar olan Candida albicans ve Candida tropicalis’e karşı da 50-800 µg/mL aralığında değişen MIC değerlerinde etkili bulunurken, gram-negatif bakteriler olan Escherichia coli(ATCC 25922) ve Pseudomonas aeruginosa(ATCC 27853) karşı çalışılan konsantrasyon aralığında (6.25-800 µg/mL) önemli bir aktivite göstermediler.

Tablo 3.5’de benzimidazol türevlerine ait antifungal aktiviteler görülmektedir. Tablo 3.5 incelendiğinde benzimidazol türevlerinin genelde Candida albicans ve Candida tropicalis’e karşı 50-800 µg/mL MIC değerlerinde etkili oldukları görülmüştür. Test edilen benzimidazol türevlerinden 1, 4, 13, 15, 17, 18, 19 ve 20 nolu bileşikler 50-800 µg/mL MIC değerlerinde aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bu benzimidazol türevlerine ait bileşiklerin yapıları incelendiğinde N-atomuna bağlı etil ve 2-feniletıl gruplarının antifungal aktivitelerde başlıca rol oynadığı düşünülmektedir.



Tablo 3.5: Sentezlenen yeni bileşiklere ait minimum antifungal aktivite derişimleri
($\mu\text{g/mL}$)

Bileşik No	<i>Candida albicans</i>	<i>Candida tropicalis</i>
Flukanozol	1.25	1.25
1	400	400
2	>800	>800
3	>800	>800
4	400	400
5	800	800
10	>800	>800
11	>800	>800
12	800	800
13	400	400
14	800	800
15	400	400
16	800	800
17	50	100
18	400	400
19	200	200
20	400	400



Tablo 3.6: Sentezlenen yeni bileşiklere ait minimum antibakteriyel aktivite derişimleri ($\mu\text{g/mL}$)

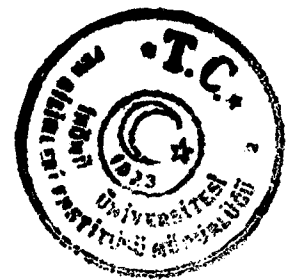
Bileşik No	Enterococcus faecalis(ATCC 29212)	Staphylococcus aureus(ATCC 29213)	Escherichia coli (ATCC 25922)	Pseudomonas aeruginosa(ATCC 27853)
Ampicilin	0.78	0.39	3.12	>75
1	400	400	800	800
2	800	400	>800	>800
3	>800	>800	>800	>800
4	400	200	>800	>800
5	800	>800	>800	>800
6	800	>800	800	>800
10	800	800	>800	>800
11	200	200	800	800
12	50	50	800	800
13	6.25	6.25	50	50
14	50	100	800	800
15	400	400	>800	>800
16	800	800	>800	>800
17	200	200	>800	>800
18	800	800	>800	>800
19	400	400	800	800
20	200	50	800	800

Tablo 3.6 incelendiği zaman testleri yapılmış olan bileşikler arasında 1, 2, 4, 11, 12, 13, 14, 17, 19 ve 20 nolu bileşikler MIC 6.25-400 $\mu\text{g/mL}$ değerleri arasında bakterilere karşı önemli aktivite göstermektedirler. Bu bileşiklerin yapıları ile aktiviteleri arasında karşılaştırma yapıldığında, bileşiklerin göstermiş oldukları aktivitelerin büyük bir kısmıyla 2-feniletıl grubundan kaynaklandığı sanılmaktadır. Özellikle 12, 13, 14 ve 20 nolu



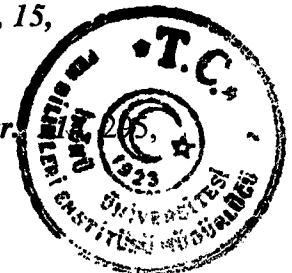
benzimidazol türevlerinde gözlenen yüksek değerdeki antibakteriyal aktiviteler, 2-feniletıl grubunun epinefrindeki -N-CH₂-CH₂-Ph yapısına benzerliğinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Tablo 3.6'ya göre 13 bileşığı gram negatif bakteriler olan *Escherichia coli* (ATCC 25922) ve *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853) karşı 50 µg/mL konsantrasyonunda etkili olduğu göröldü. Diğer bileşikler ise gram negatif bakterilere karşı önemli bir antibakteriyal aktivite göstermemiştir.



KAYNAKLAR

- [1] R. W. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 754, (1968)
- [2] N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 766, (1968)
- [3] J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 964, (1972)
- [4] H. W. Wanzlick, W. Schikora, *Angew. Chem.* **72**, 494, (1960)
- [5] H. W. Wanzlick, F. Esser, H. J. Kleiner, *Chem. Ber.* **96**, 1208, (1963)
- [6] E. Çetinkaya, H. Küçükbay, *Turk. J. Chem.*, **19**, 24, (1995)
- [7] R. Durmaz, H. Küçükbay, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Turk J. Med. Sci.* **27**, 59, (1997)
- [8] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. Küçükbay M. F. Lappert and S. Al-Juaid *J. Organomet. Chem.*, **481**, 89, (1994)
- [9] H. Küçükbay, E. Çetinkaya and R. Durmaz, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **45**, 1331, (1995)
- [10] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **46**, 821, (1996)
- [11] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *Organomet. Chem.*, **15**, 2434, (1996)
- [12] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **46**, 1154, (1996)
- [13] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, H. Küçükbay, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 2047, (1998)
- [14] H. Küçükbay, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, M. F. Lappert *Synth. Commun.*, **27**, 4059, (1997)
- [15] A. Aydın, H. Soylu, B. Güneş, M. Akkurt, F. Ercan, H. Küçükbay, E. Çetinkaya, *Z. Kristallogr.*, **213**, 473, (1998)
- [16] R. Durmaz, M. Köroğlu, H. Küçükbay, İ. Temel, M. K. Özer, M. Refig, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, S. Yoloğlu, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **48**, 1179, (1998)
- [17] Ş. K. İnceç, H. Soylu, H. Küçükbay, F. Ercan, M. Akkurt, *Anal. Sci.*, **15**, 927, (1999)
- [18] A. Aydın, H. Soylu, H. Küçükbay M. Akkurt, F. Ercan, *Z. Kristallogr.* (1999)



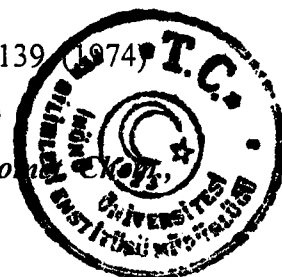
- [19] H. Küçükbay, R. Durmaz, M. Güven, S. Günel, *Arzneim./Forsch./Drug Res.*, **51**, 420, (2001)
- [20] H. Küçükbay “Elektronca Zengin Olefinler ve Tepkimeleri” *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, (1988)
- [21] H. Küçükbay “Tetraaminoalkenler (Elektronca Zengin Olefinler)” *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, (1993)
- [22] Y. Gök, “İşlevsel Tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri” *Doktora Tezi*, (1999)
- [23] A. Piskala, *Tetrahedron Lett.* **2587**, (1964)
- [24] B. Alıcı, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, *J. Chem. Res.*, **517**, (1996)
- [25] B. Alıcı, “Pirimidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri” *Doktora Tezi*, (1995)
- [26] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.*, **75**, 1204, (1963)
- [27] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lansch, *Liebigs Ann.Chem.*, **708**,155, (1967)
- [28] H. W. Wanzlick, A. Ahrens, *Chem. Ber.*, **97**, 2447, (1964)
- [29] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **580** (1982)
- [30] D. M. Lemal, A. R. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2518, (1969)
- [31] F. Roeterdink, J. W. Scheeren, W.H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2307, (1983)
- [32] B. Çetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **609**, (1982)
- [33] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **358**, 185, (1988)
- [34] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **264**, 217, (1984)
- [35] R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, L. T. Bahner, J. D. Gibson, R. H. Lafferty, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3646, (1950)
- [36] H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **94**, 2389, (1961)
- [37] H. W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **98**, 3170, (1965)
- [38] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2055, (1965)
- [39] E. Çetinkaya, “Bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden)’in Oluşumu ve Özelliklerinin İncelenmesi” *Doçentlik Tezi*, Malatya, (1983)
- [40] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim; M. F. Lappert, K. Syropoul, *Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **561**, (1992)



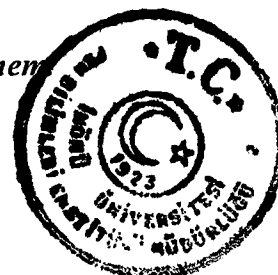
- [41] M. D. Lemal, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1761, (1969)
- [42] K. Spyropoulos "Endocyclic Electron-Rich Olefins : Their Preparation, Characterisation and Some Reactions" *Ph. D. Thesis*, University of Sussex, (1985)
- [43] B. Lachmann, H. W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **729**, 27, (1969)
- [44] B. Çetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert, et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1370**, (1971)
- [45] J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. France* **10**, 3541, (1971)
- [46] J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. France* **1**, 152, (1971)
- [47] M. Nojima, N. Nagao, M. Takagi, N. Tokura, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **486**, (1976)
- [48] J. E. Baldwin, J. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 596, (1974)
- [49] J. A. Chamizo, M. F. Lappert, *J. Org. Chem.*, **54**, 4684, (1989)
- [50] H. W. Wanzlick, A. Ahrens, *Chem. Ber.*, **97**, 2447, (1964)
- [51] J. Hocker, R. Merten, *Chem. Ber.*, **105**, 1651, (1972)
- [52] E. Çetinkaya, *Doğa Türk Kimya Dergisi* **12**, 31, (1988)
- [53] H. W. Wanzlick, H. Ahrens, *Chem. Ber.*, **99**, 1580, (1966)
- [54] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Chem. Ber.*, **96**, 3024, (1963)
- [55] J. Hocker, H. Giesecke, R. Merten, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **15**, 169, (1976)
- [56] E. Çetinkaya, *Kimya ve Sanayi*, **32**, 98, (1989)
- [57] A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.*, **116**, 2068, (1983)
- [58] M. F. Lappert, T. R. Martin, *Chem. Soc., Chem. Com.*, **635**, (1980)
- [59] F. A. Devillanova, G. Verani, R. Sillangao, *Transition. Met. Chem.*, **6**, 107, (1981)
- [60] W. Krasuski, D. Nikolaus, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.*, **742**, 1451, (1982)
- [61] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. F. Pye, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **683**, 1975
- [62] B. Çetinkaya, "Kavramlarla Anorganik Kimya", *İnönü Üniversitesi Basımevi*, (1993)
- [63] M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 725, (1996)
- [64] H. W. Wanzlick, H. J. Schönber, *Liebigs Ann. Chem.*, **731**, 176, (1970)
- [65] H. J. Schönber, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.*, **103**, 1037, (1970)
- [66] A. J. Arduengo(III), R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361, (1991)
- [67] A. J. Arduengo(III), H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **32**, 1541, (1993)
- [68] H. V. R. Dias, W. Jin, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1365, (1994)



- [69] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, **561**, 1993
- [70] A. J. Arduengo(III), J. R. Goerlich, W. J. Marsthall, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11027, (1995)
- [71] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, *J. Chem. Com.*, **1778**, (1993)
- [72] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Hertweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 177, (1993)
- [73] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Hertweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 177, (1993)
- [74] F. Wöhler, *J. Liebig. Ann. Pharm.*, **3**, 249, (1932)
- [75] H. Stetter, R. Y. Ramsch, H. Kuhlmann, *Synth.*, **733**, (1976)
- [76] J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, R. Schneider, E. Gehrer, W. Harder, S. Brode, *Helvetica Chimica Acta*, **76**, 61, (1996)
- [77] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 380, (1993)
- [78] E. L. Muetterties, J. Stain, *Chem. Rev.*, **79**, 479, (1979)
- [79] A. Demoncea, E. Saive, Y. Defroidmont, A. F. Noels, A. J. Hubert, *Tetrahedron Letters*, **33**, 2009, (1992)
- [80] H. Küçükbay, *Kimya 98*, **12. Ulusal Kimya Kongresi, Edirne**, 392. (1998).
- [81] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, J. M. Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.*, **400**, (1971)
- [82] M. Weidenbruch, K. Kramer, A. Schäfer, J. K. Blum, *Chem. Ber.*, **118**, 107, (1985)
- [83] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, S. Thomas, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1929**, (1979)
- [84] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **100**, 139, (1975)
- [85] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2355**, (1984)
- [86] M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Less Common Metals*, **54**, 191, (1977)
- [87] B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D. B. Shaw, K. Spyropoulos, N. J. W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 311, (1993)
- [88] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **514**, (1973)
- [89] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **72**, 139, (1974)
- [90] A. J. Chamizo, M. F. Lappert, *Adv. Metal Carbene Chem.*, **47**, (1989)
- [91] A. J. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, **333**, 1, (1989)



- 451, 89, (1993)
- [92] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **543**, 153, (1997)
- [93] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Mol. Catal. A*, **118**, L1, (1997)
- [94] İ. Özdemir "Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan Tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri" *Doktora Tezi*, İnönü Üniversitesi, Malatya, (1995)
- [95] E. J. Lien, W. D. Kumler, *J. Med. Chem.*, **11**, 214, (1967)
- [96] C. O. Kappe, D. Roschger, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 55, (1989)
- [97] Z. A. Hozien, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **57**, 335, (1993)
- [98] D. R. Doerge, C. J. Decker, R. S. Takazama, *Biochemistry*, **32**, 58, (1993)
- [99] J. G. P. Hutchison et al., *J. Brith. Med.*, **2**, 309, (1975)
- [100] G. L. Matevasyan, R. M. Matyushicheva and P.M. Zavlin, *Zh. Obsc. Khim.* **48**, 928, (1978)
- [101] D. D. Perrin, W. F. Armarego, D.R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals" *Second Ed. Pergamo. Press*, (1986)
- [102] Furniss B. S. et al., *Vogel's Textbook of Pratical Org. Chem.*, 4th Ed (1978)
- [103] Pozhershkii A. F., Simanov A. M. *J. Gen. Chem. USSR.*, **172**, (1963)
- [104] National Committee for Clinical Laboratory Standarts (NCCLS), Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically, Approved standard M7-A2, NCCLS Villanova, PA, USA, 1997; NCCLS, Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts. Proposed Standard. Document M27-P. NCCLS, Villanova, PA, USA, 1992
- [105] J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. France*, **1**, 152, (1971)
- [106] J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. France*, **10**, 3541, (1971)
- [107] J. A. Chamizo, "N-Functionalised Electron-Rich Olefines: Preparation, Characterisation and Some Reactions, Including Aspects Of Their Transation-Metal Chemistry" *Ph. D. Thesis, University of Sussex*, Brighton, (1986)
- [108] W. Kemp, "Organic Spectroscopy" The Macmillan Press Ltd. 1st. Ed. (1975)
- [109] H. E. Winberg, D. D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2776, (1965)
- [110] J. Hocker, R. Merten, *Liebigs Ann. Chem.*, **751**, 145, (1971)
- [111] M. F. Lappert, T. R. Martin and G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Chem Commun*, 637, (1980)



ÖZGEÇMİŞ

12/12/1975 tarihinde Malatya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya'da tamamladı. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girmeye hak kazandı. 1998 yılında "Kimyager" ünvanı ile mezun oldu. Şubat 1999 yılında aynı üniversitenin Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans yapmaya başladı. Ocak 2001 yılından beri Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Yayımları

a) Makaleler : -

b) Bildiriler :

- 1) E. Orhan, H. Küçükbay, XV. Ulusal Kimya Kongresi, OK-S40, 2001, Boğaziçi Ünv., İstanbul.
- 2) E. Orhan, H. Küçükbay, R. Durmaz, S. Günel, XV. Ulusal Kimya Kongresi, OK-P62, 2001, Boğaziçi Ünv., İstanbul.

