



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLEK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

**1,3-DİALKİL-2-ARİL BENZİMİDAZOLİYUM
TUZLARININ MİKRODALGA VE KLASİK ISITMA
YÖNTEMLERİ KULLANILARAK SENTEZ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Özge YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Bilge EREN

BİLEK, 2015

Ref.No:10096743



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLEK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**1,3-DİALKİL-2-ARİL BENZİMİDAZOLİYUM
TUZLARININ MİKRODALGA VE KLASİK ISITMA
YÖNTEMLERİ KULLANILARAK SENTEZ VE
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Özge YILMAZ
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Bilge EREN**

BİLEK, 2015



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

Graduate School of Sciences

Department of Chemistry

**THE SYNTHESIS OF 1,3-DIALKLY-2-
ARLYBENZIMIDAZOLIUM SALTS BY USING
MICROWAVE AND CLASSICAL HEATING METHODS
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

**Özge YILMAZ
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assoc. Prof. Dr. Bilge EREN**

BILECIK, 2015



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK LİSANS
JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 30/11/2015 tarih ve 47 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15.12.2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özge YILMAZ'ın "1,3-Dialkil-2-Arilbenzimidazolyum Tuzlarının Mikrodalga ve Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Bilge EREN

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Sedat TÜRE

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANI: Prof. Dr. Erdal EREN

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.../.../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TE EKKÜR

Bu alı manın her a amasında bana yol gösteren, destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlanırken göstermi oldu u ho görü ve sabırdan dolayı de erli hocam Sayın Doç. Dr. Bilge EREN'e sonsuz te ekkürlerimi sunarım.

Lisans e itimimde de oldu u gibi her zaman bilgi ve tecrübeleriyle yardımını gördü üm Sayın Prof. Dr. Erdal EREN'e ,

Bile iklerin NMR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ö retim üyelerinden Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya,

Aynı laboratuarı payla tı ım ve çalı malarım süresinde anlayı ve yardımlarından ötürü bütün arkadaş larıma,

Tüm hayatım boyunca oldu u gibi yüksek lisans çalı malarım süresince deste ini ve inancını benden esirgemeyen, her türlü maddi ve manevi deste i sa layan de erli A LEM'e te ekkür ederim.

ÖZET

Bütünüyle iyonlardan oluşmuş olan iyonik sıvılar, son yıllarda katalizör ve reaksiyon ortamı (çözücü) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Benzimidazolyum tuzları ise biyolojik olarak aktif benzimidazol halkası içerirler ve yapısal olarak iyonik sıvıların benzerleridir. Korozyon inhibe edici katkı maddesi ve özellikle karbon öncülü olarak katalitik amaçlar için kullanımları da oldukça yaygındır. Benzimidazol halkasının önemi de göz önüne alındığında yeni benzimidazolyum tuzlarının tasarlanarak sentez edilmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada mikrodalga ve klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak 1-Metil-2-arilbenzimidazollerin azot üzerinden alkillenmesi ile yeni bir seri 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzunun ((arim)X) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezler çok modlu bir mikrodalga sentez reaktöründe, ılıman koşullarda (120 W) ve çok az miktarda çözücü (DMF) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Mikrodalga ortamlarında yürütülen reaksiyonlarda klasik ısıtmaya göre daha kısa sürelerde yüksek verimlere ulaşılmıştır. Klasik ısıtma ile tekrarlanan reaksiyonlar göz önüne alındığında reaksiyon sürelerinin 3-6 saatten mikrodalga ile 5-35 dakikaya düşüldüğü belirlenmiştir. Reaksiyon hızı klasik ısıtmaya göre mikrodalga ile 5-72 kat artmaktadır. Ayrıca verim değerleri % 4-81 değerlerinden % 64-96'lara yükselmiştir.

Yöntem, basit, ılıman koşullarda (120 W'lık mikrodalga ortamı) ve az miktarda çözücü kullanılması, kolay saflaştırılması, kısa sürelerde yüksek verimlerin elde edilmesi gibi yönleriyle oldukça avantajlıdır. Bu çalışmanın sonuçları sentetik organik kimya, mikrobiyoloji, farmasötik kimya ve kimyasal kataliz alanları için oldukça önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazolyum tuzları; benzimidazol; sentez; mikrodalga; iyonik sıvı

ABSTRACT

Ionic liquids which composed entirely of ions are used as catalyst and reaction medium (solvent) commonly in recent years. Benzimidazolium salts include biologically active benzimidazole ring and are the structural analogue of ionic liquids. The irusage as corrosion inhibiting additive and especially as carbene precursor for catalytic purposes are also very common. Dueto the importance of the benzimidazole nucleus, it is important to design and synthesize novel benzimidazolium salts.

In this study, a series of new 1,3-Dialkyl-2-arylbenzimidazolium salts ((arbim)X) will synthesize by N-alkylation of 1-Methly-2-arylbenzimidazoles by using microwave or classical heating methods. The synthesis were performed in a multimode microwave reactor, under mild conditions (120 W) and by using a small amounts of solvent (DMF). Structures of the synthesized compounds were identified by using IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques.

The reactions conducted under microwave conditions were achived the higher yields in shorter times than classical heating.. Considering the reactions repeated by classical heating, it was determined that the reaction times were decreased 3-6 hours to 5-35 minutes with microwave. The reaction rates are increased by 5-72 times with microwave compared to conventional heating. Inaddition, yields have increased from 4-81 % to 64-96 % value.

The method is advantageous regarding simplicity, the usage of mild conditions (120 W microwave irradiation) and small amounts of solvent, easy purification and achieving high yields in short times. The results of this study is very important in the areas of synthetic organic chemistry, microbiology, pharmaceutical chemistry and chemical catalysis.

Keywords: Benzimidazolium salts; benzimidazole; synthesis; microwave; ionic liquids

Ç İNDEK İLER

Sayfa No

JÜR İ ONAY FORMU

TE EKÜR

ÖZET	I
ABSTRACT	II
Ç İNDEK İLER	III
Ç İZELGELER D İ Z İNİ	VI
EK İLLER D İ Z İNİ	VII
KISALTMALAR D İ Z İNİ	XII
1. G İRİ	1
2. İLTERATÜR ÖZET	3
2.1. Mikrodalga Kimyasının Temelleri	3
2.1.1. Mikrodalgaların özellikleri ve madde ile etkileşimi	3
2.1.2. Mikrodalga ısıtma mekanizmaları	5
2.1.3. Süper ısıtma etkisi	6
2.1.4. Mikrodalga fırınının iç yapısı ve modlar	9
2.1.5. Organik sentezlerde mikrodalga kullanımının sağladığı yararları ...	12
2.2. Benzimidazoller	15
2.2.1. Benzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları	15
2.2.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri	18
2.3. Benzimidazolyum Tuzları	20
2.3.1. Benzimidazolyum tuzlarının özellikleri ve kullanım alanları	20
2.3.2. Benzimidazolyum tuzlarının sentez yöntemleri	23
2.4. İmidazolyum Tuzları ve İyonik Sıvılar	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	29
3.1.1. Sentez çalışmaları için kullanılan kimyasallar	29
3.1.2. Aletler ve cihazlar	29
3.2. Sentez Çalışmaları	30
3.2.1. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bileşiminin sentezi	34

3.2.2.	1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin sentezi	36
3.2.3.	1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin sentezi	38
3.2.4.	1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin sentezi	40
3.2.5.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin sentezi	42
3.2.6.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin sentezi	44
3.2.7.	1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin sentezi	46
3.2.8.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin sentezi	48
3.2.9.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin sentezi	50
3.2.10.	1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin sentezi	52
3.2.11.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin sentezi	54
3.2.12.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin sentezi	56
3.2.13.	1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin sentezi	58
3.2.14.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin sentezi	60
3.2.15.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin sentezi	62
3.2.16.	1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin sentezi	64
3.2.17.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin sentezi	66
3.2.18.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin sentezi	68
3.2.19.	1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin sentezi	70
3.2.20.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin sentezi	72
3.2.21.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin sentezi	74
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTI MA	76
4.1.	Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi	76
4.2.	Spektroskopik Bulguların De erlendirilmesi	84
4.2.1.	Infrared spektrumların de erlendirilmesi	84
4.2.2.	NMR spektrumlarının de erlendirilmesi	87

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
5.1. Sonuçlar	97
5.2. Öneriler	99
6. KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇM	

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa No
Çizelge 2.1.	Bazı çözücülerin 650 W'lık mikrodalga ısıtma altındaki gecikme kaynama noktaları (GKN) ve ısınma hızları	7
Çizelge 2.2.	Bazı dialkilimidazolyum tuzlarının erime noktaları	26
Çizelge 3.1.	Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri	29
Çizelge 4.1.	1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arim)X) mikrodalga ısıtma ile 120 W'ta sentezlerine ait reaksiyon artları, süre ve verimleri	79
Çizelge 4.2.	1,3-dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arim)X) mikrodalga ve klasik ısıtma ile sentezlerine ait sonuçlar	80
Çizelge 4.3.	1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin IR titre im değerleri (cm ⁻¹)	86
Çizelge 4.4.	1-Metil-2-fenil-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	90
Çizelge 4.5.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	91
Çizelge 4.6.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	92
Çizelge 4.7.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri.....	93
Çizelge 4.8.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	94
Çizelge 4.9.	1-Metil-2-(4-N,N-dimetilaminofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenürlerin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	95
Çizelge 4.10.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H ve ¹³ C-NMR kimyasal kayma değerleri	96

EK LLER D Z N

	Sayfa No
ekil 2.1. Elektromanyetik spektrumda yer alan bazı ı nların madde üzerine etkileri	3
ekil 2.2. Elektrik alanda titre erek düzene girmeye çalı an dipolar molekülle	5
ekil 2.3. Bir çözelti içerisinde uygulanan elektriksel alanı takip etmekte olan yüklü parçacıklar	6
ekil 2.4. 300 W'lık mikrodalga ı nları altında dioksan içerisinde iyonik sıvı (hacimce % 2 1-bütıl-3-metil-imidazolyum hegzaflo-rofosfat) ilavesiyle olu an sıcaklık artı ı	8
ekil 2.5. Ev tipi mikrodalga fırının iç yapısı	9
ekil 2.6. Sabit duran bir dalga modelinin olu umu	10
ekil 2.7. (a) Tek modlu mikrodalga sentez reaktörü (b) Çok modlu mikrodalga sentez reaktörü (c) Basınçlı paralel sentez kapları ...	11
ekil 2.8. Temel hale (TH) göre daha polar olan bir geçi halinin (GH) mikrodalgalarla daha kararlı hale getirilmesi	13
ekil 2.9. (a) Küçük DG ¹ , erken geçi hali, polaritede az de i im, zayıf mikrodalga etki, (b) Büyük DG ¹ , geç geçi hali, polaritede çok de i im, büyük mikrodalga etki	14
ekil 3.1. Sentez çalı malarında kullanılan CEM-Mars6 model mikrodalga sentez reaktörü	30
ekil 3.2. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin ATR-IR spektrumu	34
ekil 3.3. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	35
ekil 3.4. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	35
ekil 3.5. 1-Metil-2-fenil-3-bütılbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin ATR-IR spektrumu	36
ekil 3.6. 1-Metil-2-fenil-3-bütılbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	37
ekil 3.7. 1-Metil-2-fenil-3-bütılbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	37
ekil 3.8. 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin ATR-IR spektrumu	38
ekil 3.9. 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	39

ekil 3.10.	1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	39
ekil 3.11.	1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin ATR-IR spektrumu	40
ekil 3.12.	1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	41
ekil 3.13.	1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	41
ekil 3.14.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin ATR-IR spektrumu	42
ekil 3.15.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	43
ekil 3.16.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	43
ekil 3.17.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin ATR-IR spektrumu	44
ekil 3.18.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	45
ekil 3.19.	1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	45
ekil 3.20.	1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin ATR-IR spektrumu	46
ekil 3.21.	1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	47
ekil 3.22.	1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	47
ekil 3.23.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin ATR-IR spektrumu	48
ekil 3.24.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	49
ekil 3.25.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	49
ekil 3.26.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin ATR-IR spektrumu	50
ekil 3.27.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	51
ekil 3.28.	1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	51

ekil 3.29.	1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin ATR-IR spektrumu	52
ekil 3.30.	1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	53
ekil 3.31.	1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	53
ekil 3.32.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin ATR-IR spektrumu	54
ekil 3.33.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	55
ekil 3.34.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	55
ekil 3.35.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin ATR-IR spektrumu	56
ekil 3.36.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	57
ekil 3.37.	1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	57
ekil 3.38.	1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin ATR-IR spektrumu	58
ekil 3.39.	1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	59
ekil 3.40.	1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	59
ekil 3.41.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin ATR-IR spektrumu	60
ekil 3.42.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	61
ekil 3.43.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	61
ekil 3.44.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin ATR-IR spektrumu	62
ekil 3.45.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	63
ekil 3.46.	1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	63
ekil 3.47.	1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin ATR-IR spektrumu	64

ekil 3.48.	1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	65
ekil 3.49.	1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	65
ekil 3.50.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin ATR-IR spektrumu	66
ekil 3.51.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu .	67
ekil 3.52.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	67
ekil 3.53.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin ATR-IR spektrumu	68
ekil 3.54.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu .	69
ekil 3.55.	1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	69
ekil 3.56.	1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin ATR-IR spektrumu	70
ekil 3.57.	1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	71
ekil 3.58.	1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	71
ekil 3.59.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin ATR-IR spektrumu	72
ekil 3.60.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	73
ekil 3.61.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	73
ekil 3.62.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin ATR-IR spektrumu	74
ekil 3.63.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹ H NMR spektrumu	75
ekil 3.64.	1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin DMSO-d ₆ 'daki ¹³ C NMR spektrumu	75
ekil 4.1.	N-Metil-2-arilbenzimidazollerle alkil halojenürlerin reaksiyonundan 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) sentezi	78
ekil 4.2.	1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) sentezine ait mikrodalgada elde edilen reaksiyon verim ve sürelerinin klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılması	81

ekil 4.3.	N-Metil-2-arilbenzimidazollerle alkil halojenürlerin reaksiyonundan 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) olu umu için önerilen mekanizma	82
------------------	---	----

KISALTMALAR D Z N

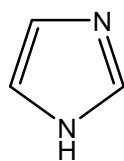
Kısaltma	Açıklama
BuI	Bütil iyodür
BzBr	Benzil bromür
DMF	N,N-dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
e.n.	Erime noktası
GH	Geçi hali
GKN	Gecikmi kaynama noktası
GSAK	Geri so utucu altında kaynatma
	Klasik ısıtma yöntemi
IR	Infrared spektroskopi
TK	nce tabaka kromatografisi
KN	Kaynama noktası
MeI	Metil iyodür
md	Mikrodalga
neat	Çözücü ile ıslatılmı
RX	Alkil halojenür
TH	Temel hal
¹³ C NMR	Karbon-13 nükleer manyetik rezonans
¹ H NMR	Proton-1 nükleer manyetik rezonans
(im)X	imidazolyum tuzları
(arim)X	Arilbenzimidazolyum tuzu
s	Singlet
d	Dublet
dd	Dubletin dubleti
t	Triplet
h	Hekstet
p	Pentet

1. G R

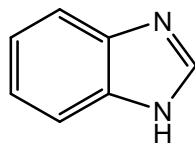
imidazol ve benzimidazol yapıları aminoasitler ve nükleik asitler gibi birçok do al bile i in yapısında bulunmaları ve sentez edilen farklı türevlerinin farklı tür biyolojik aktiviteler göstermeleri sebebiyle oldukça önemli bile iklerdir. imidazol ve benzimidazol yapılu bile iklerin antihistaminik, antiülser, antihipertansiv, antiviral, antifungal, antikanser vb. özellikler gösterdiği bilinmektedir (Kızler, 1985; Andrzejewska, vd., 2002; Ayhan-Kılıcıgil ve Altanlar, 2003). imidazoller biyolojik reaksiyon ortamlarına benzer reaksiyon denemeleri ve inorganik ara reaksiyonların farklı uygulamaları için çok önemlidirler (Sheldon, 2001).

iyonik sıvılar kısaca, tamamen iyonlardan oluşan sıvılardır. Katyon ve anyon bile iminin ayarlanabilir olması ile dizaynedilebilir çözücülerdir. Son zamanlarda polar çözücülere alternatif olarak çevre dostu ve geri dönüşümlü olmaları sebebiyle tercih edilmektedirler. iyonik sıvılar tuz olmalarına rağmen birçok organik çözücüde suya ve alkollere oranla daha iyi çözünmektedirler (Sheldon, 2001). Ayrıca buhar basınçlarının düşük olması ve dielektrik sabitlerinin yüksek olması yönüyle de mikrodalga ısıtma için oldukça elverişlidirler (Lidström, vd., 2001).

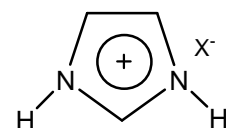
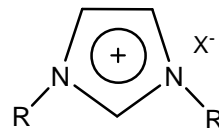
1,3-Dialkilimidazolyum halojenürler ve farklı anyonlar içeren imidazolyum türevleri ise iyonik sıvı özelliği göstermeleri sebebiyle farklı reaksiyonlarda katalizör veya çözücü olarak kullanılmaktadırlar (Sheldon, 2001; Song, vd., 2000; Howarth, 2000).



1*H*-imidazol



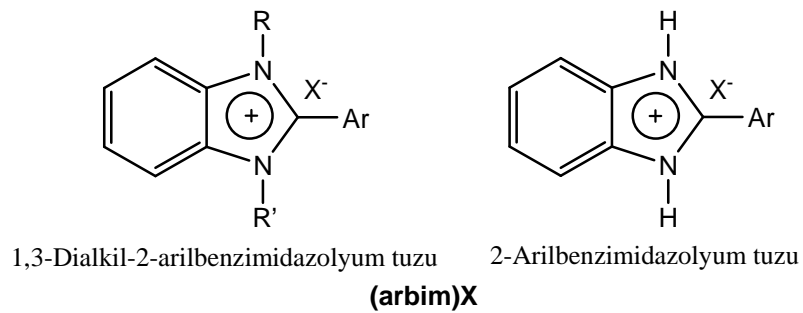
1*H*-benzimidazol



imidazolyum tuzu (im)⁺X⁻

Benzimidazollerin, bazik muamele ardından uygun alkil halojenürler ile reaksiyonundan *N*-süstitüe benzimidazoller elde edilmiştir. *N*-süstitüe benzimidazol bile ikleri de uygun alkil halojenürlerle etkileştirildiklerinde benzimidazolyum tuzları oluşur. Benzimidazollerin 2 mol alkilhalojenür ile geri soğutucu altında kaynatılması

ile de benzimidazolyum tuzlarının do rudan eldesi mümkün olmu tur (Küçükbay, vd., 1995; Deniz, 2009; Güven, 2000; Çelik, 2006). Reaksiyonlarda katalizör veya çözücü olarak imidazolyum tuzlarının ((im)X) kullanımı ara tırlımı tır (Sheldon, 2001). Fakat benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve katalitik amaçlı kullanımına dair az sayıda çalı ma kaydedilmi tir (Küçükbay, vd., 1995; Deniz, 2009; Güven, 2000; Çelik, 2006). Özellikle 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) sentezine ve kullanımına dair çalı malara rastlanmamı tır.



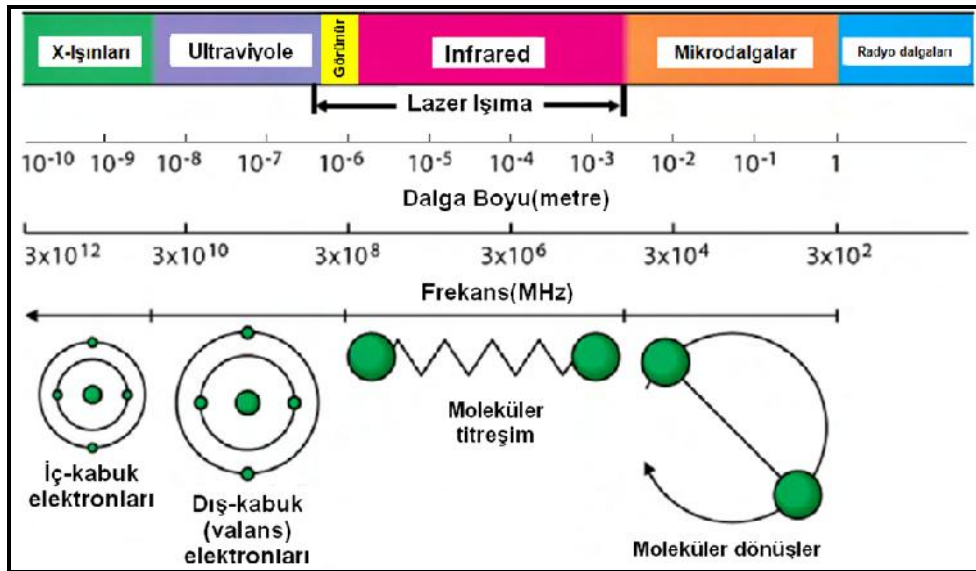
Mikrodalga ısıtmanın kimyasal reaksiyonlarda kullanımı, reaksiyon hızında ve verimlerde büyük artı lar olu turması, düzenli, seçici ve hızlı bir ısıtma sa laması ile reaksiyonların tekrarlanabilirli ini artırması, çözücü kullanımını azaltması sebebiyle çevreye zararsız ve temiz bir sentetik yol olması gibi avantajlarıyla geli ime açık ve ilgi çekici bir konu haline gelmi tir (Taylor, vd., 2005). Benzimidazol türevlerinin mikrodalgalar ve farklı katalizörler yardımı ile sentezi ve yapılarının aydınlatılması konusunda literatürde önemli çalı malarımız bulunmaktadır (Eren ve Bekdemir, 2014; Eren ve Erdo an, 2012; Eren ve Gümü , 2015). Bu tez çalı masında ise 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) klasik ve mikrodalga artlarda sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmi tir.

2. L TERATÜR ÖZET

2.1. Mikrodalga Kimyasının Temelleri

2.1.1. Mikrodalgaların özellikleri ve madde ile etkileşimi

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgaları arasında yer alır. Bu bölge 0,01–1 m dalga boyu ve 30–0,3 GHz frekans değerlerine karşılık gelmektedir. Herhangi bir çakımanın oluşması için laboratuvar çalışmalarında ısıtma amaçlı olarak kullanılan aletlerde genellikle 12,2 cm dalga boyuna karşılık gelen 2450 MHz'lik frekansların kullanımı tercih edilmektedir (Strauss ve Trainor, 1995). Mikrodalgalar sadece moleküler dönme hareketleri oluşturabilecek miktarda enerjiye sahiptirler (ekil 2.1).



ekil 2.1. Elektromanyetik spektrumda yer alan bazı frekansların madde üzerine etkileri (Collins, 2004; Eren, 2009).

Frekans 2450 MHz olan bir mikrodalga fotonuna ait enerji değeri çok düşük olup yaklaşık 0,037 kkal/mol'dür. Bir moleküler bağın kırılması için yaklaşık 20-120 kkal/mol enerji gerekir. Bu sebeple mikrodalgalar, organik bir molekülün yapısını direkt olarak etkileyemez (Taylor, vd., 2005). İyonla kırılma veya bağları kırabilme kabiliyeti yoktur (Ferguson, 2000). Fakat bu değerdeki dalgalar reaksiyonlarda kullanılan numunelerin içerisine kolayca nüfuz edebilir ve ilerleyebilir. Mikrodalgalar 10^{-9} saniyede elektromanyetik enerjiyi transfer ederler. Bu enerjiyi soğuran moleküllerin

kinetik moleküler durulması ise yakla ık 10^{-5} saniyede gerçekle ir. Enerji transferinin moleküllerin durulmasından daha hızlı gerçekle mesi dengesiz artların olu masına ve ani sıcaklık artı larına sebep olur. Bu durum ürün veriminde ve reaksiyon hızında artı olu turur (Collins, 2001; Taylor, vd., 2005).

Maddeler, mikrodalga ile etkile imlerine göre kısaca a a ıdaki gibi sınıflandırılabilir (Taylor, vd., 2005):

- **Mikrodalgaları yansıtan maddeler;** metaller gibi iletkenlerdir mikrodalgalar metallere çarparak yansır fakat metalleri ısıtmazlar.
- **Mikrodalgalara kar ı geçirgen olan maddeler;** kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâ it vb. gibi yalıtkanlardır. Mikrodalgaları geçirdikleri halde ısınmadıklarından reaksiyon kabı olarak kullanılmaktadırlar.
- **Mikrodalgaları absorbe eden maddeler;** mikrodalgaları absorbe ederek hızlıca ısınan polar çözücüler ve polar reaktiflerdir.

Mikrodalgaların maddeleri ısıtma özelli i ilk defa 1946 yılında Dr. Spencer adlı bir bilim adamı tarafından fark edilmi ve bir ısıtma metodu olarak önerilmi tir. 1947’de ilk ticari ev tipi mikrodalga fırın yapılmı ve sonraları mikrodalga cihazlar organik maddelerin kurutulması, külleme, parçalama ve ekstraksiyon gibi analitik amaçlar için kullanılmı tır (Taylor, vd., 2005).

1986’da organik sentezlerde mikrodalga ı nların kullanımı ile ilgili ilk makaleler yayınlanmı ve klasik ısıtma yöntemine kıyasla 10^3 katları a an hız artı ları elde edilmi tir (Gedye, vd., 1986). Hızlı ve seçici ısıtma sa laması, reaksiyon kapları ile enerji kayna ı arasında temas gerektirmeyi i ile mikrodalga ı nlar, organik sentezler için oldukça elverişlidir. e itli firmalar (CEM, Milestone vb.) tarafından bilgisayar kontrollü cihazların, paralel ve çok bile enli sentez ekipmanlarının geli tirilmesiyle daha önce geleneksel yöntemlerle gerçekle tirilen birçok reaksiyon artık mikrodalga ısıtma ile daha kısa sürelerde ve yüksek verimlerle yürütülebilmektedir (Lidström, vd., 2001).

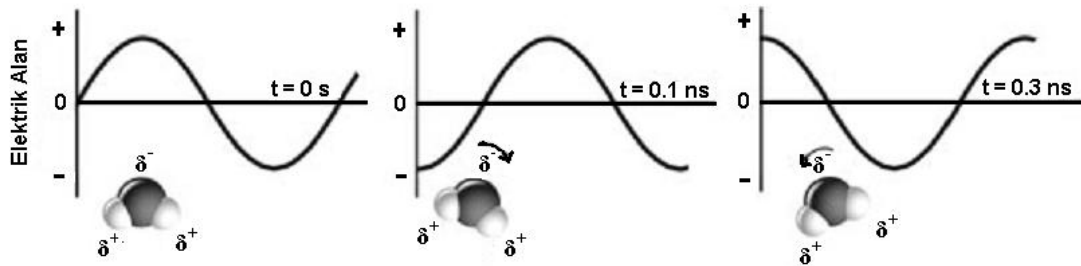
Mikrodalga özücüsüz ortamlarda gerçekle tirilen reaksiyonların hızlarında, verimlerinde ve bazen seçicilik oranlarında artı lar olu tu u gözlenmi tir. Bütün bu

avantajlar sebebiyle mikrodalga yardımı ile ısıtma çevre dostu bir yaklaşım oldu undan “ye il kimya” olarak adlandırılmaktadır (Perrux ve Loupy, 2001).

2.1.2. Mikrodalga ısıtma mekanizmaları

Mikrodalgalar, bir elektrik ve bir manyetik alan bile eninden olu an elektromanyetik dalgalarıdır. Mikrodalgardan maddeye enerji transferinin sa lanması ve dolayısıyla maddenin ısınması için dipol dönme ve iyonik iletim olmak üzere iki temel mekanizma söz konusudur (Lidström, vd., 2001).

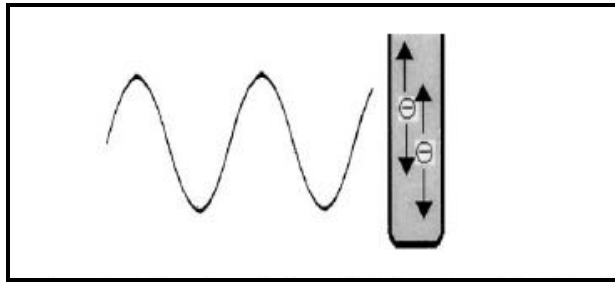
Dipol dönme, polar moleküllerin mikrodalga alanın hızlı de i en elektrik alan bile eni ile birlikte hareket etmeye çalı maları sonucu olu an etkile imdir. Alanla birlikte yönlenmeye çalı an moleküllerin hareketi enerji transferi ile sonuçlanır (Collins, 2001; Strauss ve Trainor, 1995). 2450 MHz’lik mikrodalga ı ımanın elektrik alan bile eni 1 dakikada $4,9 \times 10^9$ kez salınım yapmaktadır. Dipolar molekül elektriksel alanla aynı hizaya gelebilmek için yeniden yönlenirken alan tekrar de i ir ve alan ile dipollerin yönelimi arasında faz farkı olu ur. Bu faz farkı dipolde moleküler çarpı malar ve sürtünmeler sonucu enerji kayıplarına sebep olur ve dielektrik ısınma olu ur (Lidström, vd., 2001).



ekil 2.2. Elektrik alanda titre erek düzene girmeye çalı an dipolar moleküller (Kappe, vd., 2009).

Dielektrik sabitleri yüksek olan bile ikler (su, etanol, asetonitril gibi) mikrodalga enerji ile daha çabuk ısınırlar. Fakat net bir dipol momenti olmayan bile ikler (CO_2 , dioksan, CCl_4 gibi) ve düzenlili i yüksek kristal maddeler daha zayıf absorblayıcıdırlar (Strauss ve Trainor, 1995). Gaz molekülleri elektriksel alanı tam olarak takip edebildiklerinden, elektriksel alanla faz farkı olu maz ve mikrodalga ı ıma ile ısıtılamazlar (Lidström, vd., 2001).

Eğer bir çözelti iyonik türler içeriyorsa iyonlar elektriksel alanla etkileyerek hızlı hareket etmeye başlarlar. Sonuç olarak çarpılma hızındaki artıştan kaynaklanan enerji kaybı kinetik enerjinin ısıya dönüşmesini sağlar. Bu yolla meydana gelen ısınma **iyonik iletim** olarak adlandırılır. İletim mekanizması ısı iletme kapasitesi bakımından dipol dönmeye göre daha güçlü bir etkileşimdir (Lidström, vd., 2001; Collins, 2001).



ekil 2.3. Bir çözelti içerisinde uygulanan elektriksel alanı takip etmekte olan yüklü parçacıklar (Lidström, vd., 2001).

İyonik iletim ile oluşan ısı iyonların büyüklüğü, yükü, iletkenliği ve çözücü ile etkileşimlerine bağlıdır (Strauss ve Trainor, 1995). Saf su ve musluk suyu içeren iki örnek tek modlu bir mikrodalga fırında sabit bir güçte belli bir süre ısıtılırsa musluk suyunun ulaştığı son sıcaklık daha büyük olmaktadır (Lidström, vd., 2001).

2.1.3. Süper ısıtma etkisi

Mikrodalgalara maruz kalan organik çözücüler kaynamaya başlatan kabarcıkların oluşumunun engellenmesi nedeniyle atmosferik basınçta normal kaynama noktalarından 13-26 °C daha yüksek sıcaklıklarda kaynamaya başlamaktadırlar. Bu olaya **Süper Isıtma Etkisi** denir. Bu artlarda gözlenen yeni kaynama noktasına da **Gecikmiş Kaynama Noktası (GKN)** adı verilir.

Süper ısıtma etkisi, polar olan çözücü sistemlerinde geçerlidir. Polar çözücülerde gerçekleşen reaksiyonlar süper ısıtma etkisi nedeniyle hızlı bir şekilde ısınırlar ve böylece reaksiyon hızı artar. Polar olmayan çözücüler ise mikrodalga ısıtım altında ısınmazlar, fakat bunlara bir miktar dielektrik sabiti büyük bir polar çözücünün eklenmesiyle karışımın ısınma hızı artırılabilir. Enerji transferi mikrodalga ile etkileşen polar moleküller arasında olur ve böylece polar olmayan çözücüde ısınır.

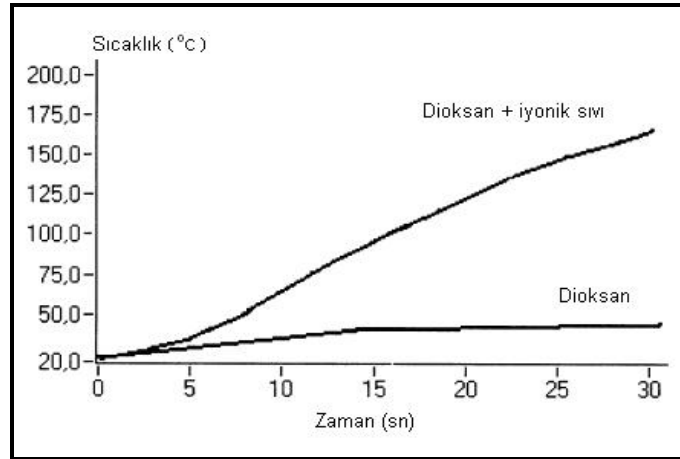
Mikrodalgayı absorbe etmeyen çözücülere tuz ve iyonik sıvıların ilavesiyle de çözücülerin ısınması sağlanabilir (Lidström, vd., 2001).

Baghurst ve Mingos (1992), floroptik sıcaklık ölçümleri ile mikrodalga ısıma etkisi altında ısıtılan bazı çözücülerin gecikmeli kaynama noktalarını belirlemiştir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Bazı çözücülerin 650 W'lık mikrodalga ısıma altındaki gecikmeli kaynama noktaları (GKN) ve ısınma hızları (Baghurst ve Mingos, 1992).

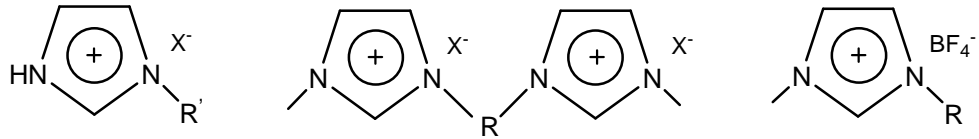
Çözücü	KN (°C)	GKN (°C)	GKN-KN (°C)	Isınma hızı (°Cs ⁻¹)
Su	100	104	4	1.01
Etanol	79	103	24	2.06
Metanol	65	84	19	2.11
Diklorometan	40	55	15	2.16
Asetonitril	81	107	26	2.36
Aseton	56	81	25	2.23
Etil asetat	78	95	17	1.78
Klorobenzen	132	150	18	2.63
DMF	153	170	17	2.18
izo-Propil eter	69	85	16	1.90

Son zamanlarda polar çözücülere alternatif olarak çevre dostu ve geri dönüşümlü olmaları sebebiyle iyonik sıvılar tercih edilmektedir. Buhar basınçlarının düşük olması ve dielektrik sabitlerinin yüksek olması yönüyle de mikrodalga ısıtma için oldukça elverişlidir. İyonik sıvılar tuz olmalarına rağmen birçok organik çözücüde suya ve alkollere oranla daha iyi çözünmektedirler. Bazı türleri apolar çözücülerde de iyi çözünebildiğinden mikrodalga absorblayıcı ajan olarak kullanılabilir. Şekil 2.4'de dioksan içerisine iyonik sıvı ilavesiyle oluşan sıcaklık artışı görülmektedir (Lidström, vd., 2001).



ekil 2.4. 300 W'lık mikrodalga ı nları altında dioksan içerisine iyonik sıvı (hacimce %2 1-bütül-3-metil-imidazolyum hegzafloforofosfat) ilavesiyle olu an sıcaklık artı ı (Lidström, vd., 2001).

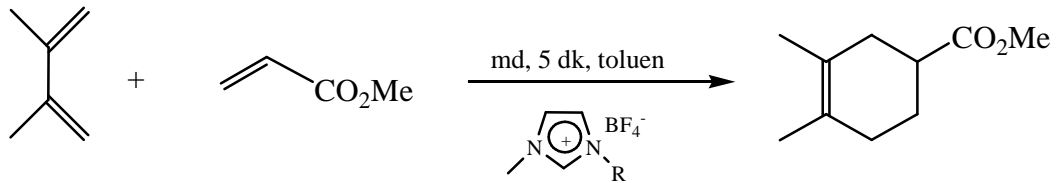
1,3-Dialkilimidazolyum halojenürler ve tetraflorborat anyonu içeren imidazolyum türevleri iyonik sıvı özelli i gösteren yapılarıdır.



X: -Cl, -Br, -I

R: n-bütül, n-hegzil, n-oktil

Leadbeater apolar bir çözücü içerisine az miktarda iyonik sıvı ilavesiyle çözeltilinin sıcaklı nda belirgin bir artı olu tu unu görmü tür. Örne in toluen 150 saniye mikrodalga ı maya maruz bırakıldı nda 109 °C'ye ula ırken, iyonik sıvı ilavesiyle aynı süre sonunda 195 °C'ye ula maktadır. Leadbeater, bu metodu Diels-Alder reaksiyonlarında hız artı ı sa lamak amacıyla kullanmı tır (Liu, 2002).

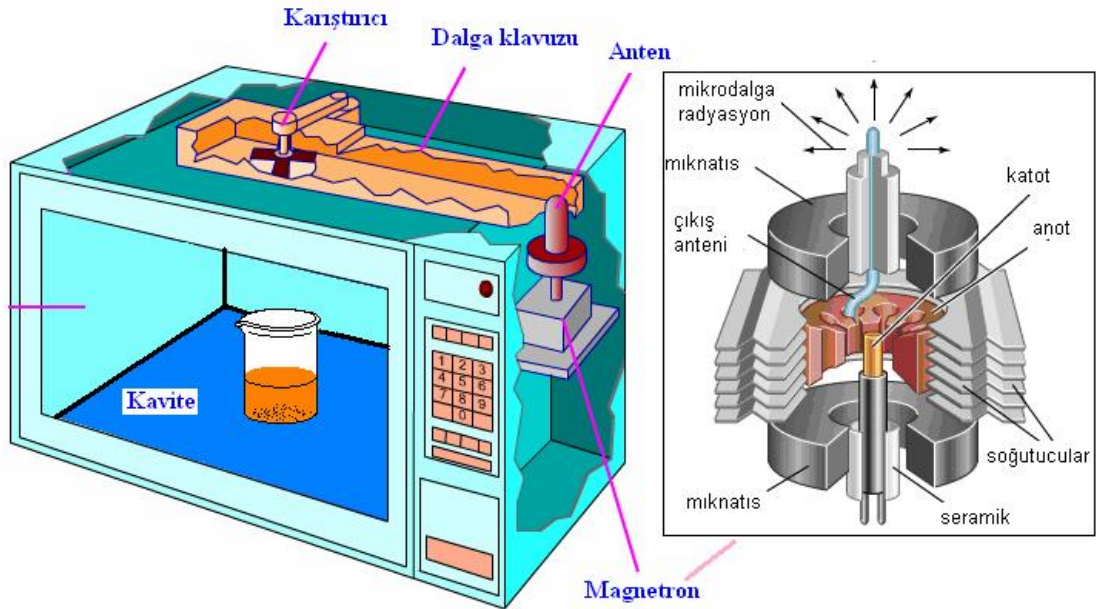


Δ : 18- 24 sa, verim % 73

md: 5 dk, verim % 80

2.1.4. Mikrodalga fırının iç yapısı ve modlar

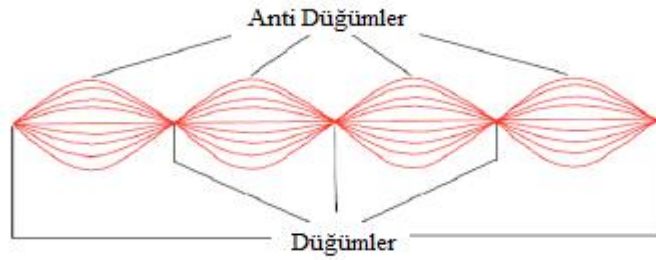
Ev tipi bir mikrodalga fırın ekil 2.5'te görüldü ü gibi kavite, magnetron, anten, dalga kılavuzu ve mod karı tırcı adı verilen bölümlerden oluşur. Mikrodalga fırın içerisinde elektromanyetik mikrodalga ı nlarının üretildi i bölüm **magnetron** olarak adlandırılır. ekil 2.5'te bir magnetronun iç yapısı da görülmektedir. Magnetron, bir anoda ve do rudan ısıtılan bir katoda sahip termiyonik bir diyottur (vakum tüpü). Katot ısıtıldı nda elektronlar serbest kalır ve anoda do ru çekilir. Katottan anoda do ru hareket eden elektronların do rultuların mıknaatısların manyetik etkisi ile bir miktar saptırılır (Mingos ve Baghurst, 1991). Dı manyetik alanın etkisi ile oyukların içinde dönmeye zorlanan elektronlar bo lu un do al frekansında titre im yapan bir enerji olu turmu tur. Bu titre im, elektromanyetik dalga ı ıması olarak **anten** vasıtasıyla magnetrondan dı arı çıkar (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/waves/magnetron.html, 04.11.2015). Dikdörtgen ekilli metal bir kanal olan **dalga kılavuzu** yansıtıcı duvarları ile olu an mikrodalgaları **fırın bo lu una (kavite)** iletir. Fırın içerisinde e it bir enerji da ılımının sa lanması için **mod karı tırcısı** adı verilen, dönen bir pervane sistemi bulunmaktadır (Mingos ve Baghurst, 1991).



ekil 2.5. Ev tipi bir mikrodalga fırının iç yapısı. (mainland.cett.org/istf2008/generators.asp, 04.11.2015); (http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/waves/magnetron.html, 04.11.2015).

Mikrodalgalar fırın bo lu una girdi inde duvarlar tarafından yansıtılır. Yansıyan ı nlar bo luk içinde üç boyutlu sabit duran bir dalga modeli olu turur. Buna **mod** adı verilir. Sentezler için özel olarak geli tirilmi cihazlar **tek modlu** ve **çok modlu** olmak üzere iki farklı tipte dizayn edilmi tir (Lidström, vd., 2001).

Tek modlu sistemler, fırın bo lu unda aynı iddette fakat farklı titre im yönlerindeki alanların giri imi ile sabit duran bir dalga modeli olu turan cihazlardır. Bu dalga modelinde mikrodalga enerji iddetinin maksimum oldu u noktalar anti dü üm ve sıfır oldu u bölgeler ise dü üm noktalarına kar ılık gelir. ekil 2.6'da sabit duran bir dalga modelinin olu umu görölmektedir. Bu tür fırınların dizaynında numunenin pozisyonunun ve magnetrona olan uzaklı ının iyi ayarlanması önemlidir. Bu uzaklık numuneyi elektromanyetik dalga modelinin anti dü üm noktalarına denk getirecek ekilde ayarlanır (Taylor, vd., 2005).



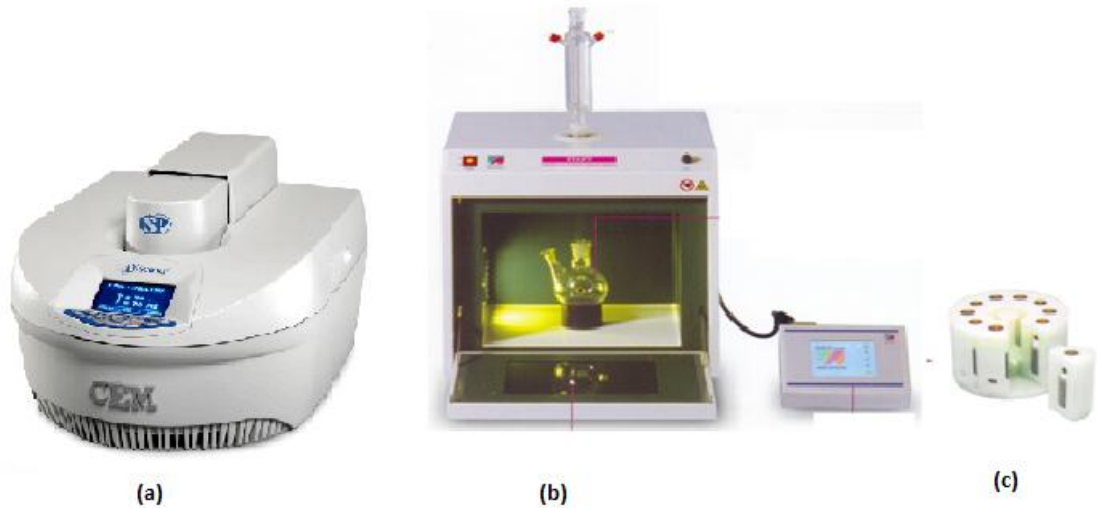
ekil 2.6. Sabit duran bir dalga modelinin olu umu (Taylor, vd., 2005).

Tek modlu bir ısıtıcı numunenin çok modlu bir fırında elde edilenden daha yüksek miktarda elektriksel alan iddetine sahip bir bölgeye yerle tirilebilmesine imkân verir. Bu sebeple numunenin yüksek sıcaklıklara kontrollü bir ekilde ısıtılması sa lanır (Mingos ve Baghurst, 1991). yi dizaynedilmi tek modlu bir kavitede sıcak ve so uk noktaların olu umu önlenece inden tek düze bir ısınma modeli elde edilir. Bu durum sonuçlarda yüksek tekrarlanabilirlik ve tahmin edilebilirlik olu turdu undan küçük miktarda numunelerle sentetik amaçlı çalı ırken tek modlu fırınlar tercih edilmelidir (Lidström, vd., 2001). Tek modlu sistemin dezavantajlarından biri her seferinde yalnızca tek bir reaksiyon kabının ısıtılabilmesidir (Taylor, vd., 2005).

Çok Modlu Sistemler, içerik olarak ev tipi mikrodalga fırınlara benzerdir. Mod karı tırcılardan yararlanılarak fırın içerisine giren mikrodalgalar duvarlar tarafından

yansıtılır. Numunenin yerle tirilebilmesi için geni bir kavite bulunmaktadır (Kappe, 2004). Fırın bo lu unda düzgün bir dalga modelinin olu umu engellenmi tir. Amaç fırın içerisinde ı nlarla mümkün oldu unca kaos olu turmak ve ısınmı bölge miktarını artırmaktır (Taylor, vd., 2005). Fırın içerisinde tüm bölgelerde e it artların olu umu zordur. Sıcak ve so uk bölgelerin olu umu engellenemeyebilir. Dü ük miktardaki numunelerin ısıtılması için uygun de ildir. Çünkü numunenin fırın içerisindeki pozisyonunun de i imi ile ısıtma verimlili i belirgin ekilde dü ecek ve tekrarlanabilirlik azalacaktır (Lidström, vd., 2001). Birden fazla numune aynı anda ısıtılabilir (paralel sentez) ve birkaç litreye kadar büyük miktarlarla açık veya kapalı artlarda çalı ılabilir. Dezavantajı ise tek modlu sisteme göre ısıtma etkisinin daha dü ük olmasıdır (Taylor, vd., 2005).

Kimyasal sentezler için son yıllarda genellikle özel olarak tasarlanmı cihazlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar, karı tırıcı sistemler içermeleri, fiber optik veya IR sensörleri ve bilgisayar sistemleri ile reaksiyon karı mının sıcaklı ının anlık olarak takip edilebilmesi, sıcaklık ve basınç kontrolü sa lamaları yönüyle oldukça kullanı lıdır (ekil 2.7) (Kappe, 2004).



ekil 2.7. (a) Tek modlu mikrodalga sentez reaktörü (www.cem.com) (b) Çok modlu mikrodalga sentez reaktörü (atmosferik basınçta sıcaklık kontrollü geri so utucu altında ısıtma sistemi) (c) Basınçlı paralel sentez kapları (10x100 ml), $T_{max}=240^{\circ}C$ / $P_{max}=55$ bar (www.milestonesci.com).

2.1.5. Organik sentezlerde mikrodalga kullanımının sağladığı yararlar

* **Homojen ısıtma;** Klasik ısıtmada önce reaksiyon kabı ısınır. Isı transferi dışarıdan içe doğru iletim yolu ile, molekülün termal iletkenliğine bağlı olarak yavaşça transfer edilir. Reaksiyon kabı çeperlerinde duvar etkisi olarak da adlandırılan aırı ısınmalar olabilir. Buna karşılık mikrodalga ısıtmada ısınma polar moleküllerin veya iyonik türlerin elektrik alanla etkileşimi sonucu olur. Enerji transferi iç bölgelerden dışarıya doğrudur. Önce reaktifler sonra reaksiyon kabı ısınır. Sıcaklık artışı reaksiyon hızının her bölgesinde aynı oranda (homojen) gerçekleşir.

* **Enerji tasarrufu;** Reaksiyon kaplarının değil reaktiflerin oldukça hızlı şekilde ısınmalarına imkân sağladığından önemli miktarda enerji tasarrufu sağlar.

* **Reaksiyon hızında ve veriminde artışı ;** Mikrodalga ısıtma, klasik ısıtmaya göre 10-1000 kat arasında hız artışına neden olur. Mikrodalgaların, Arrhenius denklemindeki sıcaklığı içeren parametreyi etkilediği düşünülmüştür. Sıcaklıktaki artış moleküllerin hareketini ve buna bağlı olarak çarpma sayısını artıracaktır (Taylor, vd., 2005).

$$k=A \cdot e^{-E_a/RT}$$

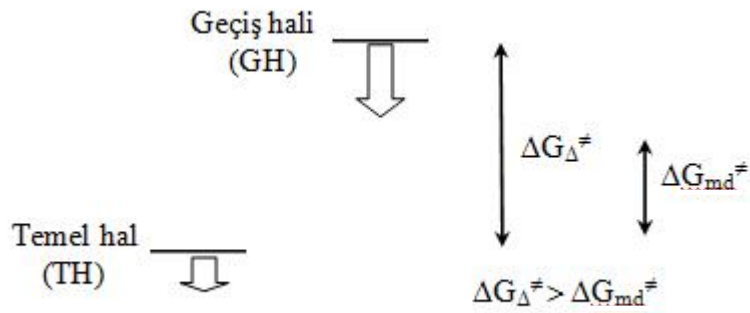
A: Reaksiyon için gerekli uygun geometrideki çarpma moların frekansı,

$e^{-E_a/RT}$: Reaksiyon için gerekli minimum enerjili moleküllerin kesri (Collins, 2004).

Sıcaklıkla bağlı etkilerin dışında, yalnızca mikrodalga dielektrik ısıtma mekanizmalarından kaynaklanan değişimlere “**özel mikrodalga etkiler**” adı verilir. Klasik ısıtma ile gerçekleştirilen bir reaksiyon aynı şartlarda mikrodalga ile tekrarlandığında reaksiyon hızı, verimi ve ürün bileşimi oranları açısından farklı sonuçlar elde ediliyorsa, bu durumunun özel mikrodalga etkilerden kaynaklandığı düşünülmüştür (Kappe, 2004).

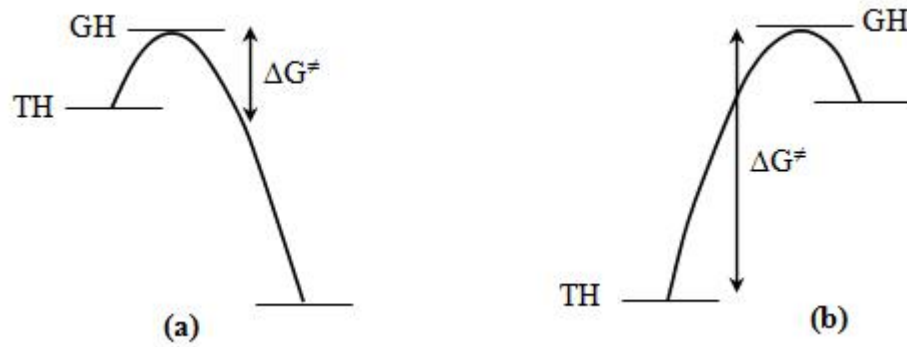
Literatürde yapılan bazı çalışmalarda, gözlenen özel mikrodalga etkiler Arrhenius denkleminde bulunan A ve E_a (DG^1) büyüklüklerindeki değişimlere bağlı olarak açıklanmıştır. Arrhenius denklemindeki A'nın sayısal büyüklüğü reaksiyon ortamındaki atomların titreşim frekanslarına bağlıdır. Mikrodalgaların, polar moleküllerin karıklı yönelmesini belirgin şekilde etkileyerek bu faktörü artırması beklenmektedir.

Reaktivite ve kinetiğin prensipleri doğrultusunda, özel mikrodalga etki reaksiyon mekanizmasına ve özellikle reaksiyon mekanizması boyunca polaritedeki değişime göre açıklanmalıdır. Özel mikrodalga etki, temel halden geçişi haline doğru gidildikçe polaritenin artışı gösterdiği durumlarda beklenebilir. Çünkü polar yapılar dipolar polarizasyon yolu ile mikrodalga enerjisini daha etkili bir şekilde soğurabilirler. Reaksiyon ortamına ve mekanizmaya bağlı olarak, geçişi hali (GH) temel hale (TH) göre daha etkili bir şekilde kararlı hale getirilebiliyorsa, bu durum aktivasyon enerjisinde azalma ve reaktivitede artışla sonuçlanır (ekil 2.8) (Perreux ve Loupy, 2001).



ekil 2.8. Temel hale (TH) göre daha polar olan bir geçişi halinin (GH) mikrodalgalarla daha kararlı hale getirilmesi.

Hammond varsayımına göre geçişi halinin reaksiyon koordinatı boyunca aldığı durum da dikkate alınmalıdır. Eğer bir reaksiyon küçük bir aktivasyon enerjisine (ΔG^{\ddagger}) gerektiriyorsa geçişi hali (GH), temel hal (TH) benzeri olur. Bu durum reaktif benzeri geçişi hali olarak adlandırılır. Sonuçta temel halden geçişi haline gidişte polaritede çok az değişim olacağından çok zayıf bir mikrodalga etki gözlemlenebilir. Aksine aktivasyon enerjisi büyük olan bir reaksiyonda temel halden geçişi haline doğru gidildikçe geçişi hali daha geç olur (ekil 2.9) (Perreux ve Loupy, 2001).



ekil 2.9. (a) Küçük ΔG^\ddagger , erken geçi hali, polaritede az de i im, zayıf mikrodalga etki, **(b)** Büyük ΔG^\ddagger , geç geçi hali, polaritede çok de i im, büyük mikrodalga etki.

* **Seçici ısıtma;** Mikrodalga ko ullarda daha polar geçi haline sahip reaksiyon daha istemlidir. Bu sebeple yarı malı reaksiyonlar söz konusu ise daha polar geçi haline sahip reaksiyonun geçi hali daha fazla kararlı kılınaca ından seçicilikte belirgin artı lar ortaya çıkabilmektedir. Ürünlerin safılı ında artı ve yan ürün olu umunda azalma gözlenmi tir (Perreux ve Loupy, 2001).

* **Çevre dostu kimya;** Mikrodalga destekli sentezlerde çözücü kullanma zorunlulu u bulunmayı ı çevre açısından daha zararsız sentezlerin yapılmasına imkân verir (Hoz, vd., 2000; Varma, 2001; Varma, 2002). Çözücüsüz artlarda mikrodalgalar kullanılarak gerçekleştirilen organik sentezlerde farklı yöntemler uygulanmaktadır. Reaktifleri mikrodalga ı ıma ile do rudan etkile tirmek, az miktarda çözücü ile ısıtarak(neat) mikrodalga ı ımaya maruz bırakmak, reaksiyonu katı destek maddeleri üzerinde veya faz transfer katalizörleri yardımıyla olu turmak bunlar arasında sayılabilir (Kidwai, 2001).

Çözücüsüz reaksiyonlarda katı destekler kullanılarak oldukça yüksek verimler elde edilebilmi tir. Katı destek olarak kullanılan maddeler, örne in mineral oksitler ısıyı çok zayıf olarak iletirler bu nedenle mikrodalga ı ını çok verimli olarak absorblarlar. Killer, alüminyum oksitler (Alümina), silika ve zeolitler asidik veya bazik destek maddeleri olarak geni bir kullanıma sahiptir (Taylor, vd., 2005; Lidström, vd., 2001; Hoz, vd., 2000; Varma, 2001; Varma, 2002).

Çözücünün olmadığı ortamlarda radyasyon reaktifler tarafından doğrudan absorblanır. Bu nedenle mikrodalga ışınlarının etkisi diğer metotlara göre daha baskındır. Yüksek kaynama noktalı çözücülerden kaynaklanan ve istenmeyen basınç artışlarıyla sonuçlanan durumlar engellenmiştir.

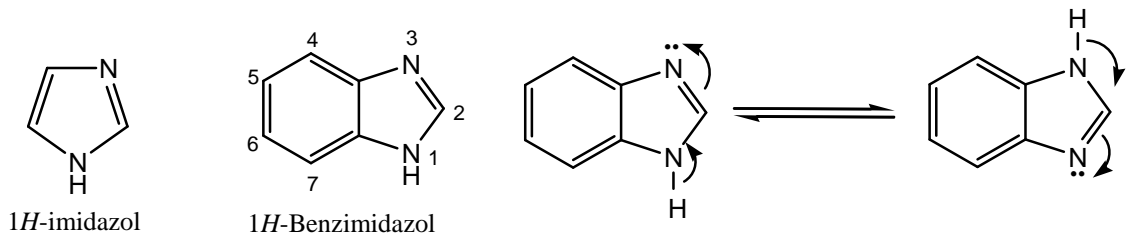
Büyük hacimlerde çözücülerin kullanımının engellenmiş olduğu çözücü eliminasyonu ve destilasyon problemlerini ortadan kaldırmıştır. Çalışılması kolay bir şekilde basitleştirir. Mineral asitler ve yükseltgeyiciler yerine kullanılan katı destek maddeleri geri dönüşümlüdür ve tekrar kullanılabilir. Çözücünün olmadığı ortamda miktar arttırımı kolaylaşır (Hoz, vd., 2000).

* **Çok bileşenli (kombinatoryal) sentez;** Mikrodalga kullanımı ile önemli bir ivme kazanan bu yaklaşımda tek basamakta birden çok ürün elde edilmesi ve reaksiyon bileşiminin değiştirilerek ürün çeşitliliğinin artırılabilmesi sebebiyle özellikle sentetik ilaçların geliştirilmesinde oldukça büyük faydalar elde edilebilmektedir (Varma, 2001; Kappe, 2002).

2.2. Benzimidazoller

2.2.1. Benzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları

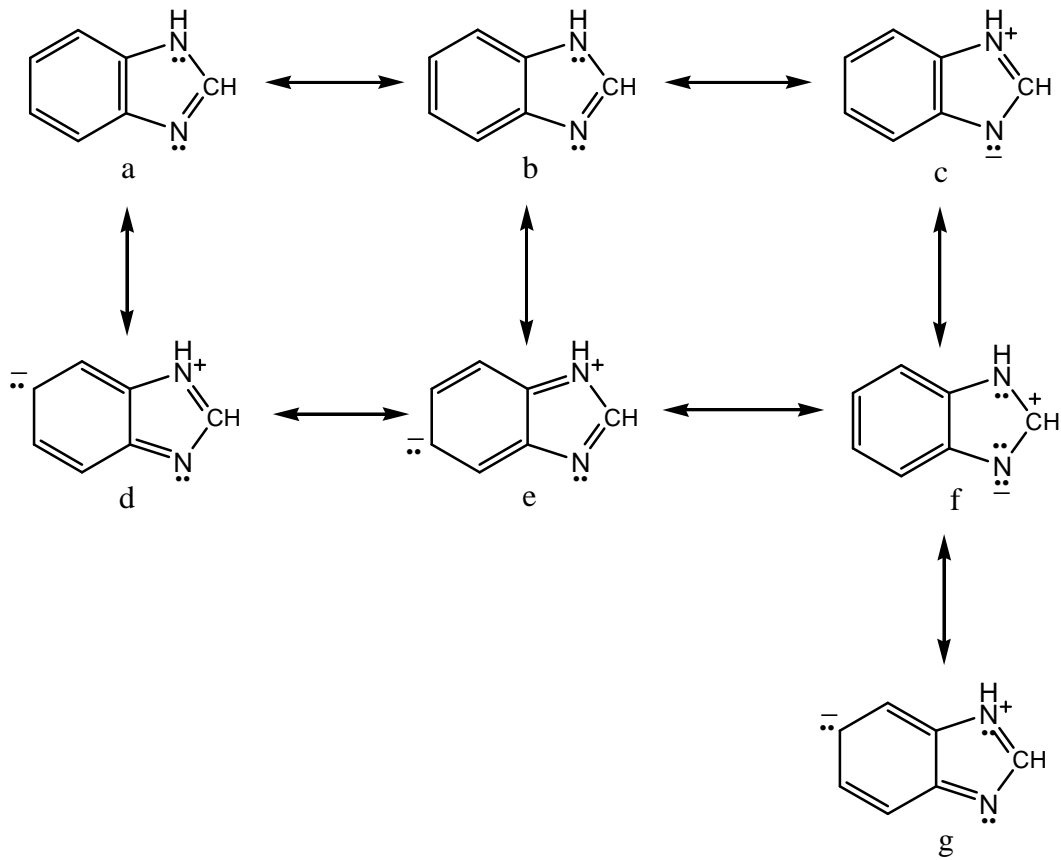
1*H*-Benzimidazol yapısında görüldüğü gibi benzimidazoller, imidazol halkasına 4- ve 5- konumlarında bir fenil halkasının kaynaşması ile oluşurlar. 1*H*-Benzimidazol yapısı benzo[*d*]imidazol yapısında düzlemsel ve aromatik bir moleküldür. 1-Konumunda N atomuna bağlı bir hidrojen atomu içeren benzimidazoller tautomerizasyona uğurlar.



Benzimidazoller genel olarak kristal yapılı, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katılardır. Polar çözücülerde çözünürler fakat apolar çözücülerde çözünürlükleri

azdır. En büyük özelliklerinden biri de kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla etkilemelere bile direnç gösterirler.

imidazol halkası bazik karakter göstermesine rağmen, benzimidazol halkası tamı olumlu benzen halkasından dolayı, imidazole göre daha zayıf bazik özelliktedir (*1H*-benzimidazol ($pK_a=5,5$), imidazole ($pK_a=7,0$)). Bunun nedeni imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyondur. Benzimidazol halkası içerisindeki konjugasyon yapının kararlılığını arttıran bir etkidir. Benzen halkası üzerindeki süstitüye gruplarda bazik gücü etkilemektedir (Wright, 1951).

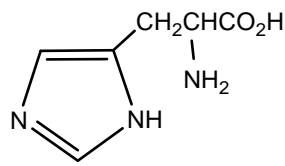


e, f, g yapıları imidazol ve benzen halkaları arasındaki konjugasyonu göstermektedir. Bu yapılar bakılarak imidazol ve benzimidazolün bazik güçleri arasındaki fark kolaylıkla anlaşılabilir (Deniz, 2009). Elektron çekici gruplar bazik gücü azaltırken, elektron verici gruplar bazik gücü arttırmaktadır. Amfoterik yapıya sahip olduklarından aynı zamanda yeterince asidiktirler ve sulu alkali ortamda N-metal yapılarına dönüşürler. Asidik özellikleri benzimidazolium iyonunun rezonansla kararlı hale gelebilmesinden kaynaklanmaktadır (Wright, 1951).

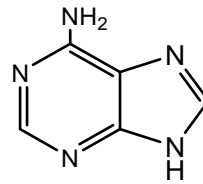
Benzimidazollerin UV spektrumlarında benzen kromoforuna ait * geçi lerinden kaynaklanan B ve E bantları gözlenmektedir. Katı fazda alınan IR spektrumlarında 2400–3200 cm⁻¹ aralı nda, N-H...N türü H-ba larından kaynaklanan bir seri bant gözlenir ve benzimidazoller için karakteristiktir. İlaveten 3400 cm⁻¹ civarında N-H gerilme ve 1650-1500 cm⁻¹ bölgesinde ise C=N ve C=C gerilmelerine ait pikler gözlenir (Güne , 1993).

Benzimidazollerin ¹H-NMR spektrumlarında benzen halkası süstitüe olmamı sa 1,2-disüstitüebenzen için beklenen A₂B₂ yarılmaları gözlenecektir. Fakat 1-konumundaki N-H ile tersiyer azot arasında olu an 1,3-tautomerizasyonu sebebiyle moleküldeki protonların hızlı bir de i im göstermeleri beklenir. Ayrıca bu durum sebebiyle simetrik yapıya sahip süstitüe olmamı bile iklerde benzen halkasının hidrojenlerine ait sinyaller spektrumdaki di er sinyallere göre farklı bir ekilde geni tirlenir ve integrasyonları daha azdır (Sridharan, 2005; Güne , 1993; Alpan, vd., 2007).

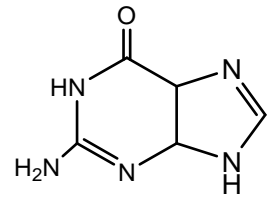
Birçok do al bile i in yapısına imidazol ve benzimidazol çekirdeklerine rastlanmaktadır. 1*H*-imidazol çekirde i, bir çok enzim tepkimesinde önemli rol oynayan histidin amino asidinde bulunurken, pürinler olarak adlandırılan nükleik asit bazlarından adenin ve guanin, benzimidazol yapısındadır (Kizler, 1985).



Histidin



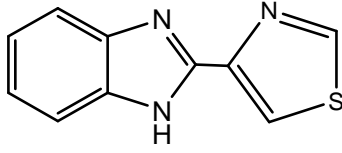
Adenin



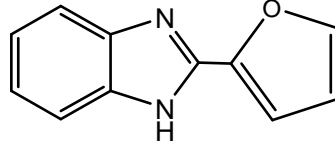
Guanin

Benzimidazol türevleri farmakolojik aktivite spektrumlarının oldukça geni olması sebebi ile ilaç kimyasında çok önemli yapılardır. Benzimidazol yapısı içeren birçok bile ik antibakteriyel, antimikrobiyal (Ayhan-Kılıcıgil ve Altanlar, 2003), antiparazitik, antitümör, antikanser (Andrzejewska, vd., 2002) antihistaminik (Terzio lu, vd., 2004), antifungal (Küçükbay, vd., 2003; Agh-Atabay, vd., 2003), antihelmintik (Roderick, vd., 1972), antiviral ve enzim inhibe edici özellikler göstermektedir.

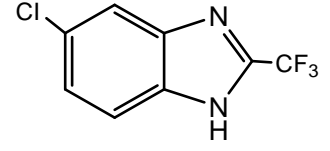
Tiyabendazol, antihelmintik; cambendazol ve mebendazol, veteriner antihelmintik; clemizole, antihistaminik ve bakteri öldürücü; fuberidazol, fungusit; nortran, herbisit etki gösteren benzimidazol türevleridir (Preston, 1974).



Tiyabendazol



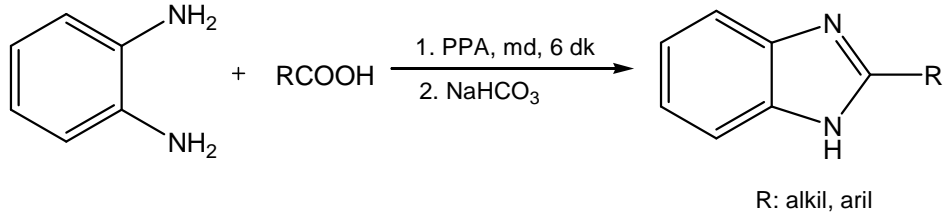
Fuberidazol



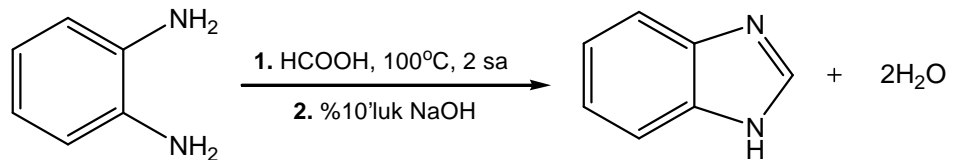
Nortran

2.2.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri

Literatüre bakıldığında her ne kadar farklı bazı yöntemler bulunsa da benzimidazollerin hazırlanması temelde iki yönteme dayanır. Bunlardan birinci yöntem o-fenilendiaminlerle karboksilik asitler veya türevlerinin (nitriller, orto esterler vb.) kondenzasyonudur. Bu yöntem genellikle konsantre asidik ortamlar ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirir (Phillips, 1928; Preston, 1974; Grimmet, 1997).

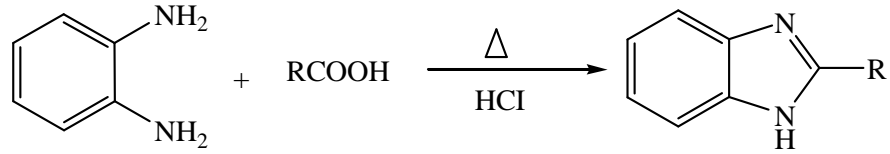


o-Fenilendiamin türevlerinin karboksilik asitlerle etkileştirilmesi benzimidazollerin sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. o-Fenilendiamin ile formik asidin oda ortamlarında 5 gün karıştırılması sonucu % 80 verimle benzimidazol elde edilmiştir.

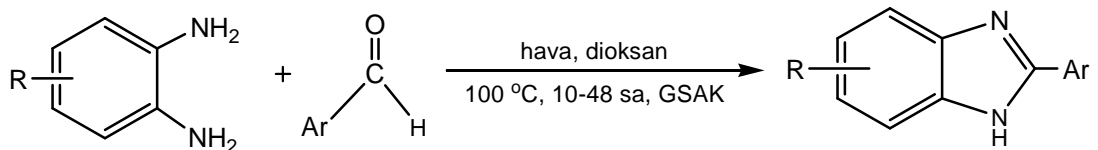
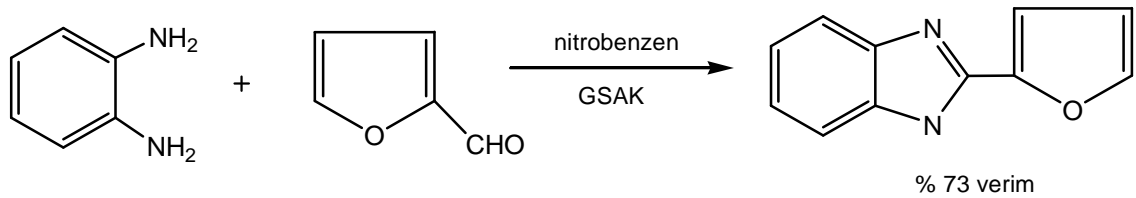
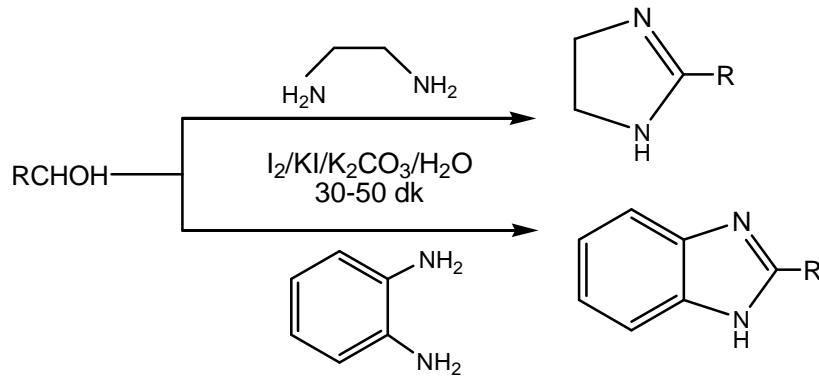
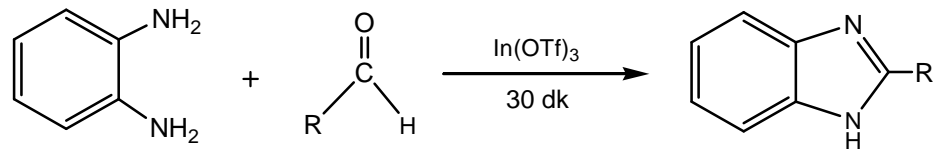


o-Fenilendiaminlerin karboksilik asitlerle etkileştirilmesi yönteminde en geniş kullanıma sahip reaksiyon ortamları reaktiflerin genellikle 4 M HCl içerisinde geri

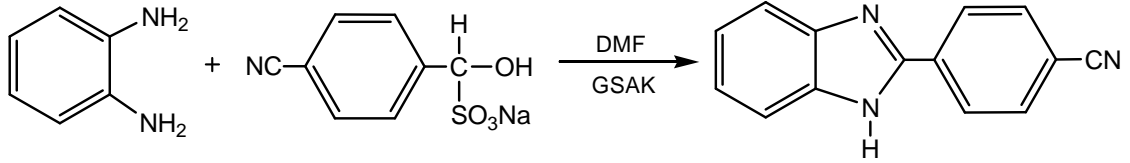
so utucu altında kaynatılması ekinde olup Phillips metodu olarak bilinir (Phillips, 1928).



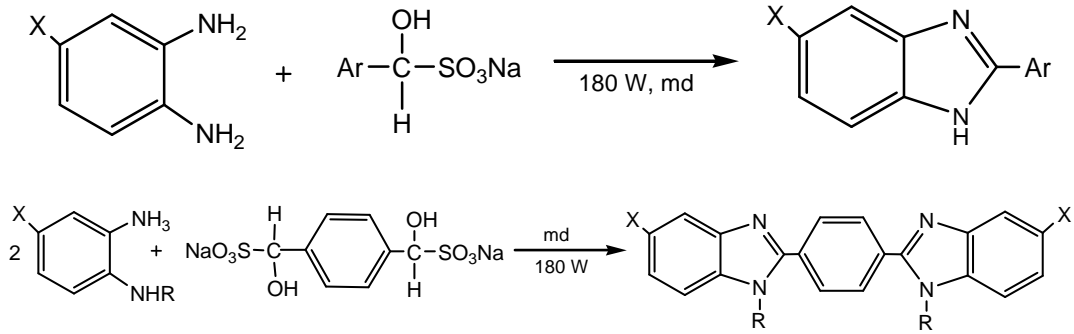
kinci yöntem ise o-fenilendiaminlerin indiyum triflat ($\text{In}(\text{OTf})_3$) (Triverdi, vd., 2006), I_2/KI (Gogoi ve Konwar, 2006), nitrobenzen (Grimmet, 1997), benzokinon, sodyum metabisülfid (Göker, vd., 2002; Özden, vd., 2005) ve hava (Lin ve Yang, 2005) gibi yükseltgeyici maddeler yardımıyla aldehitlerle kondenzasyonu ekindeedir.



Aldehitlerin NaHSO₃ ile reaksiyonları sonucu oluşan aldehit-bisülfid katılma ürünlerinin o-fenilendiaminlerle DMF içerisinde reaksiyona sokulması ile 2-fenilbenzimidazoller elde edilmektedir (Ridley, vd., 1965).



Bu yöntem, geniş bir seri aldehit ve o-fenilendiamin türevi için uygulanmış ve mikrodalga fırında çözücüye ihtiyaç duyulmadan ılıman koşullarda, klasik ısıtmaya göre çok daha kısa sürelerde (2-40 dk.) yüksek verimlere (% 64-95) ulaşılmıştır (Eren, 2009).



2.3. Benzimidazolyum Tuzları

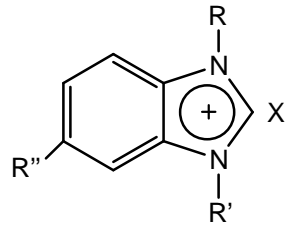
2.3.1. Benzimidazolyum tuzlarının özellikleri ve kullanım alanları

Benzimidazolyum tuzlarının kimyası, özellikle katalitik sentezler, biyolojik prosesler, eczacılık ve tarım gibi alanlarda oldukça ilgi çekici bir konudur (Kamilla, vd., 2006). Bu bileşikler metal iyonlarına (Rh ve Pd katalizörleri) güçlü bir şekilde koordine olabilen karben türlerinin oluşturulmasında öncül bileşik olarak geniş bir kullanıma sahiptir (Weskamp, vd., 2000; Enders ve Gielen, 2001; Perry ve Burgess, 2003). Benzimidazolyum tuzları geniş bir sıcaklık aralığında (-100 °C'den 100 °C'ye) kullanılabilen polar çözücüler olan iyonik sıvılar olarak da kullanım alanı bulmaktadır (Zhao ve Malhotra, 2002; Bonhote, vd., 1996). Ayrıca, endüstride antistatik ve korozyon önleyici ajan olarak kullanılmaktadırlar (Akstiant, 1977). Fakat öncelikle birçok fungusit ve antiseptik ajan biyolojik aktivitesi sebebiyle temelde bu hetero

halkalı yapıya dayanmaktadır. Örneğin, alifatik, aril ve hetero halkalı gruplar içeren bazı benzimidazolyum katyonu türevleri oldukça düşük konsantrasyonlarda dahi mantar hastalığı gelişimini inhibe edebilmektedir (Kamilla, vd., 2006).

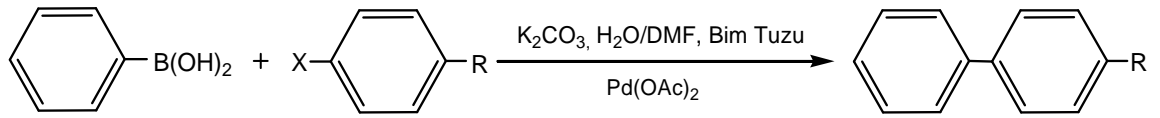
Benzimidazol yapısı içeren birçok organometalik bileşimin etkin katalitik özellikler sergilediği bilinmektedir. Benzimidazol tuzu temelli *N*-heterohalkalı karbenler (NHC ler) birçok katalitik tepkimede daha pahalı fosfin ligantlarına alternatif olarak kullanılmakta ve ligant olarak kendilerini değerli kılan birçok ilginç özellikler sergilemektedirler. Karbenler ortaklanmamış bir elektron çifti içeren iki değerli karbon bileşikleridir. Organometalik karben kompleksleri, alken düzenlenmeleri, Heck ve Suzuki eylemleri, alken ve alkin polimerizasyonları ve siklopropan oluşumları gibi bazı reaksiyonların homojen katalizi için ara ürünler olarak oldukça önemlidirler. Son yıllarda N içeren hetero halkalı karbenler organometalik katalizörler için ligand olarak daha avantajlı olduklarından daha fazla ilgi çekmektedirler. Havaya ve nemle karşı daha dayanıklıdırlar ve karlılık gelen fosfin komplekslerine göre daha etkilidirler (Starikova, vd., 2003).

Bir çalıışmada karben öncülü benzimidazol tuzları sentezlenmiş ve Suzuki, Heck ve halka kapama tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri mikrodalga destekli ve mikrodalga kullanılmaksızın GC-MS teknikleriyle araştırılmıştır. Katalizör kullanılmaksızın yapılan mikrodalga destekli Suzuki ve Heck eylemlerinde beklenen ürünlere ulaşılamazken katalizörle reaksiyonun 145 °C, 400 W, 5 dk da yüksek verimlerle sonuçlandırılmıştır (Deniz, 2009).

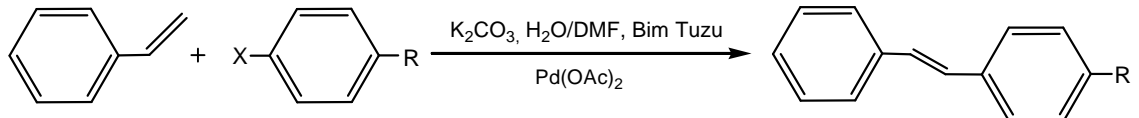


R, R', R'' = alkil, X= I, Cl, Br
Bim Tuzu

Suzuki E le mesi :



Heck E le mesi :

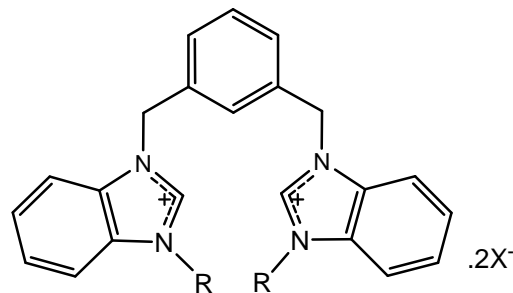


Bir ba ka çalı mada sentez edilen bir seri benzimidazolyum türevi bile i in (R'' =metil, nitro, H R' =CH₂CH₂OMe R=alkil X=Cl, Br) belirgin antimikrobiyal (*S. aureus* ve *S. faecalis* 12,5-200 Mg/ml) ve antifungal (*C. albicans* ve *C. tarpicalis* 50-6,25 Mg/ml) özellikler gösterdi i belirlenmi tir (Güven, 2009). Özdemir vd., bir seri N-hetero halkalı karben ligantlı gümü komplekslerinin bazı bakteri ve mantar türlerine kar ı belirgin aktivite gösterdiklerini belirlemi tir (Özdemir, vd., 2010).

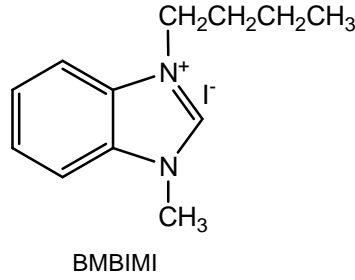


R'' = metil, nitro, H R' = CH₂CH₂OMe
R= alkil X= Cl, Br

Bir ba ka çalı mada sentez edilen ksilil ba lı bisbenzimidazolyum tuzlarının insan kolon kanserine kar ı potansiyel antikanser etkili oldukları belirlenmi tir (Haque, vd., 2012).

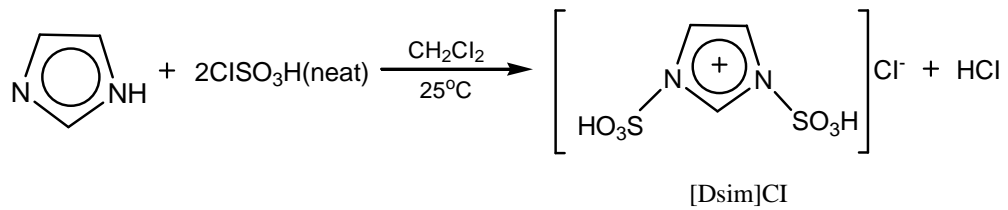
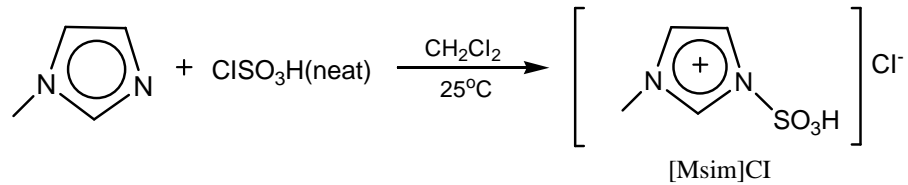


Benzimidazolyum tuzlarının korozyon inhibe edici katkı maddesi olarak kullanımları da bilinmektedir. 1-Bütül-3-metil-1H-benzimidazolyum iyodür(BMBIMI), molekülünün çelik yüzeyine adsorbe olarak 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki korozyonu etkili bir şekilde inhibe ettiğini belirlenmiştir (Zheng, vd., 2014).



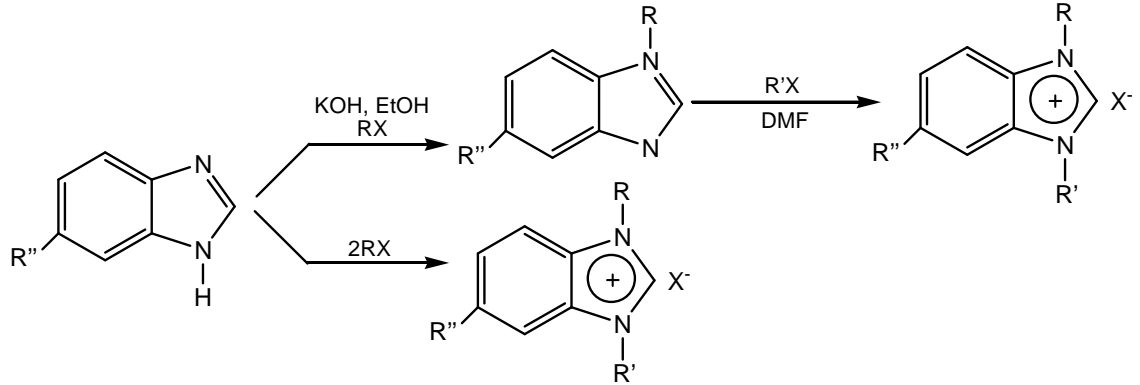
2.3.2. Benzimidazolyum tuzlarının sentez yöntemleri

imidazol ile 2 e de er klorosülfonik asitin diklorometan içerisinde oda sıcaklığında reaksiyonu sonucu disülfoimidazolyum klorür tuzu ([Dsim]Cl) elde edilmiştir. Benzer şekilde N-alkilimidazolün bir e de er klorosülfonik asitle muamelesi sonucu ise karşılık gelen monosülfoimidazolyum klorür tuzu ([Msim]Cl) ele geçmektedir (Khazaeia, vd., 2011).

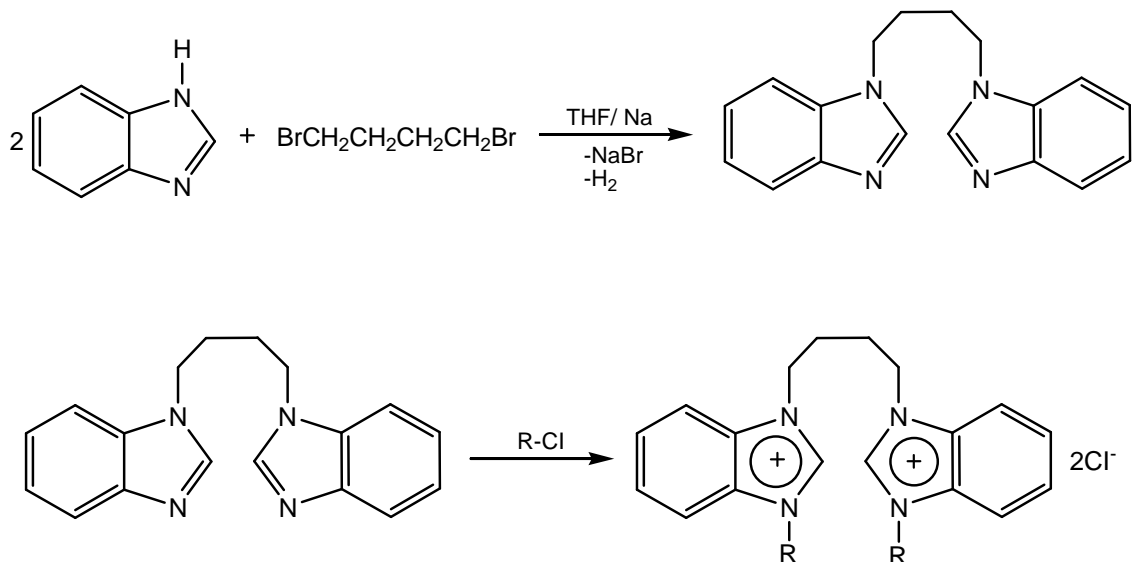


Benzimidazollerin, KOH, alkol ve uygun alkil halojenürler ile 2 saat reaksiyonundan N-süstitüe benzimidazoller elde edilmiştir. N-süstitüe benzimidazol bileşikleri de uygun alkil halojenürlerle DMF içerisinde 4 saat süreyle etkileştirildiklerinde benzimidazolyum tuzları elde edilir (~verim % 60-80). Benzimidazollerin 2 mol alkilhalojenür ile geri soğutucu altında kaynatılması ile de

benzimidazolyum tuzlarının direk eldesi mümkün olmu tur (Deniz, 2009; Güven, 2000).



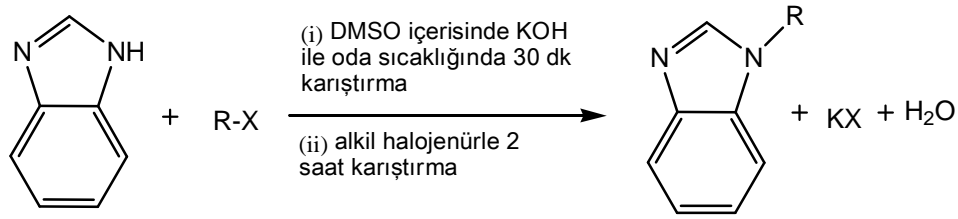
THF/Na veya NaH/toluen sistemleri de benzimidazollerin N-alkilasyonlarında kullanılmı di er reaktiflerdir. THF içerisinde çözülen benzimidazol üzerine inert atmosferde metalik Na ilave edilerek 5-6 saat karı tırılıp, ardından alkilhalojenürlerle 2 saat oda sıcaklı nda muamele edildi inde kar ılık gelen N-alkilbenzimidazoller olu maktadır (~verim % 70-90). Elde edilen N-alkilbenzimidazollerin alkilhalojenürlerle DMF içerisinde geri so utucu altında 2-3 saat kaynatılması sonucu 1,3-dialkilbenzimidazolyum halojenürler olu ur (~verim % 50-90) (Çelik, 2006; Hamamcı, 2011; Küçükbay, vd., 1995).



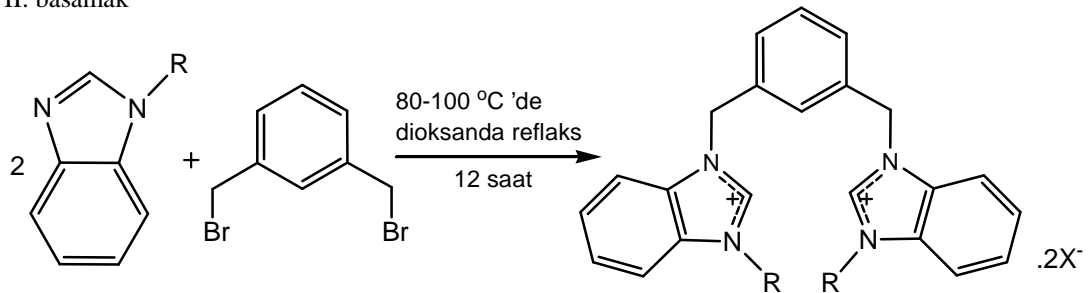
Literatürde 2-arilbenzimidazollerden benzimidazolyum tuzu eldesine dair çalımalara çok rastlanmamakta olup, yalnızca bir çalımada 2-(4-metilfenil)benzimidazol molekülünün 2. etil metiliodürle metanol içerisinde basınç altında 140 °C'de 4 saat otoklavlanması sonucu 1,3-dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür tuzunun elde edildiği belirtilmiştir (Cernatescu ve Comanita, 2004).

Benzimidazolün KOH yardımıyla DMSO içerisinde alkil halojenürlerle iki saat ardından metaksilil dibromür ile 80-100 °C'de dioksan içerisinde 12 saat muamelesinden metaksilil bazlı bisbenzimidazolyum tuzlarını elde etmiştir (Rosenani, vd., 2012).

I. basamak



II. basamak

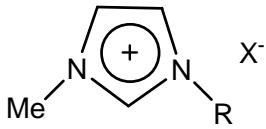
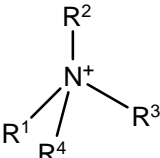
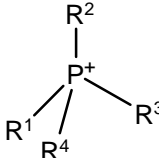
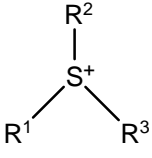
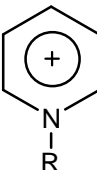
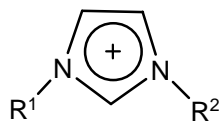


2.4. midazolyum Tuzları ve yonik Sıvılar

yonik sıvılar kısaca, tamamen iyonlardan oluşan sıvılardır. Örneğin ergimiş NaCl bir çözümlü iyonik sıvıdır. Fakat NaCl'ün sudaki çözeltisi iyonik çözeltidir. Ergimiş tuz terimi oldukça yüksek sıcaklıklı viskoz ve çok korozif bir ortamı ifade eder. yonik sıvılar ise tersine, ortam sıcaklığında akışkan veya akışkana yakın özellikte, düşük

viskoziteli, kolay kullanılabilirler ki, bu özellikler bir çözücü için çok önemlidir. Oda sıcaklığında iyonik sıvı özelliğindeki maddeler genellikle organik; tetraalkilamonyum, tetraalkilfosfonyum, N-alkilpiridinyum, 1,3-dialkilimidazolyum ve tetraalkilsülfoyum katyonlarını içeren tuzlardır. Oda artlarında sıvı olmaları için asimetrik olmaları tercih edilir. Örneğin dialkilimidazolyum katyonundaki R¹ ve R² grupları birbirinden farklı olmalıdır. Erime noktaları aynı zamanda anyonun yapısından da etkilenir (Çizelge 2.2) (Sheldon, 2001).

Çizelge 2.2. Bazı dialkil imidazolyum tuzlarının erime noktaları.

					
R	X	e.n./°C	katyon:		
Me	Cl	125			
Et	Cl	87			
n-Bu	Cl	65			
Et	NO ₃	38			
Et	BF ₄	6	anyon:	BF ₄ ⁻ , PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ , (CF ₃ SO ₃) ₂ N ⁻ , ArSO ₃ ⁻ , CF ₃ CO ₂ ⁻ , Al ₂ Cl ₇ ⁻	
Et	CF ₃ SO ₃	-9			
Et	(CF ₃ SO ₃) ₂ N	-3			
Bu	CF ₃ SO ₃	16			

Bundan hareketle CF₃SO₃⁻, [CF₃SO₂]₂N⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, PhSO₃⁻ gibi farklı çeşitli anyonları içeren de i ik 1,3-dialkilimidazolyum tuzları sentez edilmiştir (Bonhote, vd., 1996; Koch, vd., 1995; Macfarlane, vd., 2001).

iyonik sıvılar içerisinde gerçekleştirilen katalitik reaksiyonlar 2000'li yıllardan sonra ortaya çıkmıştır, endüstriyel uygulamalar için oldukça önem arz eden, çok ilgi çekici

ve yeni bir ara tırma alanıdır. İyonik sıvıların reaksiyon ortamı (çözücü) olarak veya bazı durumlarda katalizör olarak kullanımı, aktivite ve seçicilikte belirgin etkiler göstermektedir. Üstelik, katyon ve anyon bileşiminin ayarlanması ile reaksiyonların hassaslığı sağlanabildiğinden bu çözücüler aynı zamanda dizayn edilebilir çözücülerdir. Birçok durumda katalizör içeren iyonik sıvılar geri kazanılabilirlerdir. Ayrıca minimum atık oluşumu içeren çevre dostu reaksiyonlar için ortam sağlarlar. İyonik sıvılar kelimesinin tam anlamıyla sentetik organik kimya metodolojisinde bir devrim sayılabilirler.

Oda sıcaklığında iyonik sıvı özelliğindeki bu maddeleri homojen kataliz için çekici bir ortam haline getiren birçok avantaj bulunmaktadır;

- Buhar basınçları yoktur, buharla mazlar ve muhafazaları kolaydır.
- Belirgin ölçüde termal kararlılığa sahiptirler. Başka bir deyişle, birçok iyonik sıvı 300 °C ye kadar sıvı halde kalabilir.
- Geniş bir skalada yer alan organik, inorganik ve organometalik bileşikleri çözebilme özellikleri vardır.
- Genellikle BF_4^- ve PF_6^- gibi zayıf koordine olabilen anyonlardan oluştuklarından yüksek polaritede fakat zayıf koordine olma çözelti olma potansiyeline sahiptirler. Bu nedenle katyonik ara ürünlerin oluştuğu reaksiyonlar için belirgin bir hız artırıcı etkiye sahiptirler.
- Bazı organik çözücülerle (örneğin alkanlar) karışım sistemlerinden iki fazlı sistemler de kullanılabilirler.
- Polarite ve hidrofilik/lipofilik özellikler katyon/anyon seçiminin uygun şekilde yapılması ile ayarlanabilir olduğundan iyonik sıvılar “dizaynedilebilir çözücüler” dir (Sheldon, 2001).

İyonik sıvıların katalitik oksidasyon reaksiyonlarında kullanımına rastlanmaktadır. Örneğin aromatik aldehytlerin bmimPF_6 içerisinde $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ ile ilgili karboksilik asite oksijenli katalizi tanımlanmıştır (Howarth, 2000).

Song ve arkadaşları hidrofobik bmimPF_6 ve bmimSbF_6 gibi imidazolyum katyonu içeren iyonik sıvılar içerisinde aromatik bileşiklerin olefinlerle $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ katalizörlü ünde Friedel-Crafts alkilasyonunu gerçekleştirebilirlerdir. bmimBF_4 ve

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Sentez çalışmaları için kullanılan kimyasallar

Benzimidazollerin sentez yönteminde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Benzimidazollerin sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan maddeler ve kısa özellikleri Çizelge 3.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 3.1. Sentez çalışmaları için kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.

Madde Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/ml)
N,N-Dimetilformamid (% 99; Lab-Scan)	C ₃ H ₇ NO	73,09	-60	153	0,949
Etanol (% 99,8; Aldrich)	C ₂ H ₆ O	46,07	-114	78	0,789
Metanol (% 99,7; Aldrich)	CH ₄ O	32,04	-98	64,7	0,791
Kloroform (Aldrich)	CHCl ₃	119,38		60-62	1,479- 1,489
Dietil eter (% 99,5; Emprove)	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12		34	0,714- 0,716
Amonyak (% 25; Carlo Erba)	NH ₄ OH	35,046			0,904
1- yodobütan (% 99; Aldrich)	C ₄ H ₉ I	184,02	-104	127-133	1,617
Benzil Bromür (%98; Aldrich)	C ₇ H ₇ Br	171,03	(-3)-(-1)	198-199	
yodometan	CH ₃ I	141,94	-67	41-43	2.28

3.1.2. Aletler ve cihazlar

Mikrodalga ile ısıtma ve yakma işlemleri CEM-Mars6 240/50 model cihazda elde edildi.

Reaksiyonların izlenmesi için TLC Silica-gel 60 F₂₅₄(Merck) ince tabaka kartları kullanıldı.

nce tabaka kartları üzerindeki noktalar Spectroline marka ENF-240C/FE UV lamba tutularak görünür hale getirildi.

Maddelerin erime noktalarını tespit etmek için Stuart dijital göstergeli erime noktası tayini cihazı kullanıldı.

Infrared spektumları $4000-450\text{ cm}^{-1}$ aralı ında Perkin Elmer Frontier FTIR Spectrum-100 spektrometre ile kaydedildi.

$^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları OXFORD NMR 300 spektrometresiyle kaydedildi.

3.2. Sentez Çalı maları

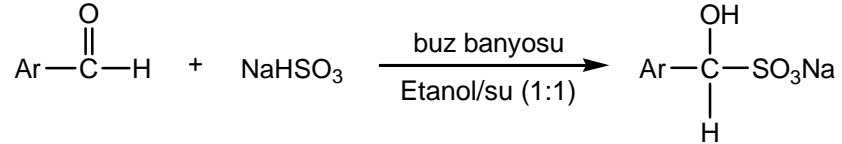
Bu çalı mada mikrodalga sentez reaktörü kullanılarak bazı süstitüe 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazol türevleri sentez edilmi tir. Reaksiyonların ilerleyi i ince tabaka kromatografisi (TK) ile izlenerek reaksiyon süreleri belirlenmi , bazı reaksiyonlar klasik ısıtma ile tekrarlanarak mikrodalga ile kar ıla tırılmı tir. Çalı malar CEM-Mars6 model çok modlu bir mikrodalga sentez reaktöründe gerçekte tirilmı tir (ekil 3.1.). Genel sentez yöntemi iki basamakta gerçekte tirilmı olup a a ıda detaylı olarak açıklanmı tir.



ekil 3.1. Sentez çalı malarında kullanılan CEM-Mars6 model mikrodalga sentez reaktörü.

a. 1-Metil-2-arilbenzimidazol türevlerinin (I-VII) sentezi

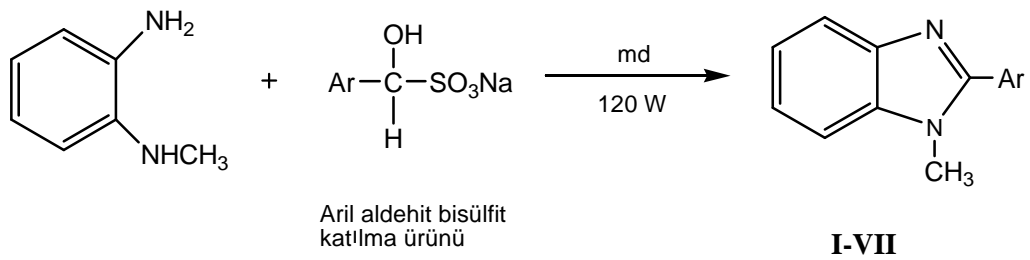
İlk a amada aril aldehitlerin alkol çözeltileri üzerine NaHSO_3 'ün sulu çözeltisi damlalar halinde ilave edilerek, buz banyosunda karıştırma sonucu karırlık gelen aldehit-bisülfid tuzları elde edilmiştir.



Ar: Fenil, 2-tiyofenil, 4-klorofenil, 4-metilfenil, 4-metoksifenil, 4-N,N-dimetilaminofenil, 4-nitrofenil

Benzaldehit bisülfid katılma ürünü % 71 verimle, tiyofen-2-karboksialdehit bisülfid katılma ürünü % 63 verimle, 4-klorobenzaldehit bisülfid katılma ürünü % 82 verimle, 4-metilbenzaldehit bisülfid katılma ürünü % 95 verimle, 4-metoksibenzaldehit bisülfid katılma ürünü % 86 verimle, 4-N,N-dimetilaminobenzaldehit bisülfid katılma ürünü % 68 verimle, 4-nitrobenzaldehit bisülfid katılma ürünü % 98 verimle elde edilmiştir.

Bir sonraki a amada N-metil-o-fenilendiamin ile karırlık gelen aldehit-bisülfid tuzunun mikrodalgada etkiletilmesi sonucu 1-metil-2-arilbenzimidazol türevleri (I-VII) elde edilmiştir olup genel sentez yöntemi aşağıda belirtilmiştir.



Ar: Fenil, 2-tiyofenil, 4-klorofenil, 4-metilfenil, 4-metoksifenil, 4-N,N-dimetilaminofenil, 4-nitrofenil

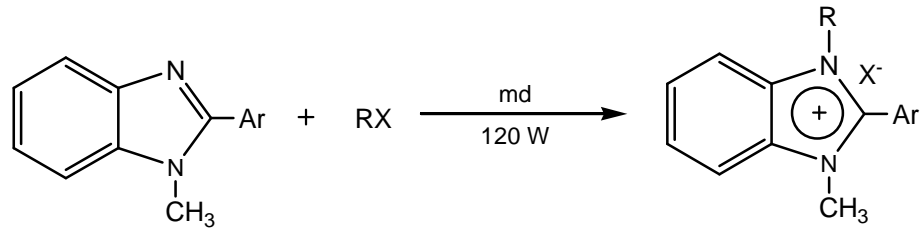
50 ml'lik deney balonuna yerleştirilen 2 mmol N-metil-o-fenilendiamin üzerine karırlık gelen 2,5 mmol arilaldehit-bisülfid katılma ürünlerinden ilave edildi. Balon üzerine bir kolon ve geri soğutucu eklenerek CEM-Mars6 model mikrodalgasentez reaktörü içerisine yerleştirildi. Elde edilen sistem DMF ile ısıtılarak belirli sürelerde

120 W'lık mikrodalga ısıtımına maruz bırakıldı. Reaksiyon ilerleyişi düzenli aralıklarla TK ile takip edilerek reaksiyon süreleri belirlendi. Yürütücü faz olarak kloroform/metanol (9:1) çözücü sistemi kullanılmıştır. Dönüşümün tamamlanmasından sonra reaksiyon karışımları soğutulularak buzlu su içerisine döküldü. Çökmenin tamamlanması için soğutma yapılarak yarım saat karıştırıldı ve elde edilen katılar kurutuldu. Kristallendirmeler metanolde aktif karbon muamelesi ardından metanol/su karışımında gerçekleştirildi.

kişilerde elde edilen bileşikler literatürde var olan maddeler olup erime noktaları literatürle uyumludur, bu nedenle spektroskopik karakterizasyona gerek duyulmamıştır (Eren, 2009). 1-metil-2-fenilbenzimidazol (I) 28 dakikada % 68 verimle (e.n. 91–92 °C), 1-metil-2-(2-tiyofenil) benzimidazol (II) 19 dakikada % 84 verimle (e.n. 70–72 °C), 1-metil-2-(4-klorofenil) benzimidazol (III) 30 dakikada % 77 verimle (e.n. 104–106 °C), 1-metil-2-(4-metilfenil) benzimidazol (IV) 40 dakikada % 80 verimle (e.n. 129–131 °C), 1-metil-2-(4 metoksifenil) benzimidazol (V) 22 dakikada % 86 verimle (e.n. 110–112 °C), 1 metil-2-(4-N,N-dimetilaminofenil) benzimidazol (VI) 25 dakikada % 82 verimle (e.n. 155–156 °C), 1-metil-2-(4-nitrofenil) benzimidazol (VII) 28 dakikada % 74 verimle (e.n. 204-205 °C) elde edilmiştir.

b. 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının (VIII-XXVIII) sentezi

Mikrodalga ısıtma: Bölüm 3.2.a. da elde edilen 1-metil-2-arilbenzimidazol türevleri (I-VII)'nin farklı alkil halojenürlerle (RX) mikrodalgada etkileştirilmesi sonucu karışık gelen 1,3-dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının (VIII-XXVIII) bileşiklerini elde edilmiş olup genel sentez yöntemleri aşağıda belirtilmiştir.



VIII-XXVIII

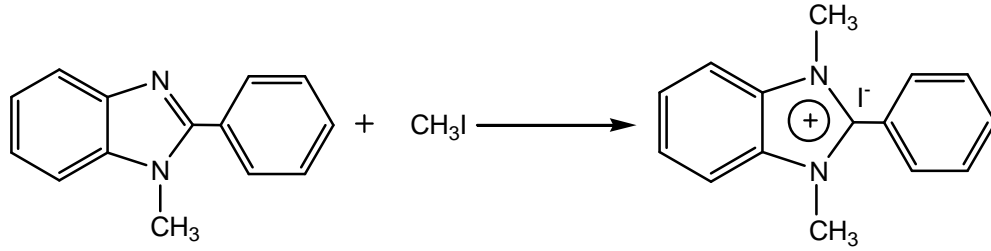
Ar: Fenil, 2-tiyofenil, 4-klorofenil, 4-metilfenil,
4-metoksifenil, 4-N,N-dimetilaminofenil, 4-nitrofenil

RX: Mel, Bul, BzBr

Tek boyunlu bir deney balonu içerisine 2 mmol 1-metil-2-arilbenzimidazol konularak bir miktar DMF’de (2-3 ml) çözüldü. Balon içerisindeki çözelti karı makta iken üzerine damla damla 1,5 e de er miktarda 3 mmol alkil halojenür ilave edildi. Balon üzerine bir kolon ve geri so utucu ilave edilerek mikrodalga sentez reaktörü içerisine yerle tirildi. Elde edilen sistem belirli sürelerde 120 W’lık mikrodalga ı mına maruz bırakıldı. Bu sırada heterojen bir karı ım olu tu u gözlendi. TLC ile (yürütücü faz; metanol/kloroform1:9) reaksiyonun tamamlandı ı görüldü ünde sistem so utuldu. Elde edilen reaksiyon karı ımı 30 mL dietileter içerisine dökülerek çözünmeyen katılar süzülerek ayrıldı. DMF’yi uzakla tırmak amacıyla yapılan dietileterde yıkama i lemi benzer ekilde birkaç kez tekrarlandı. Elde edilen katılar suda kristallendirilerek 50°C’de etüvde kurutuldu.

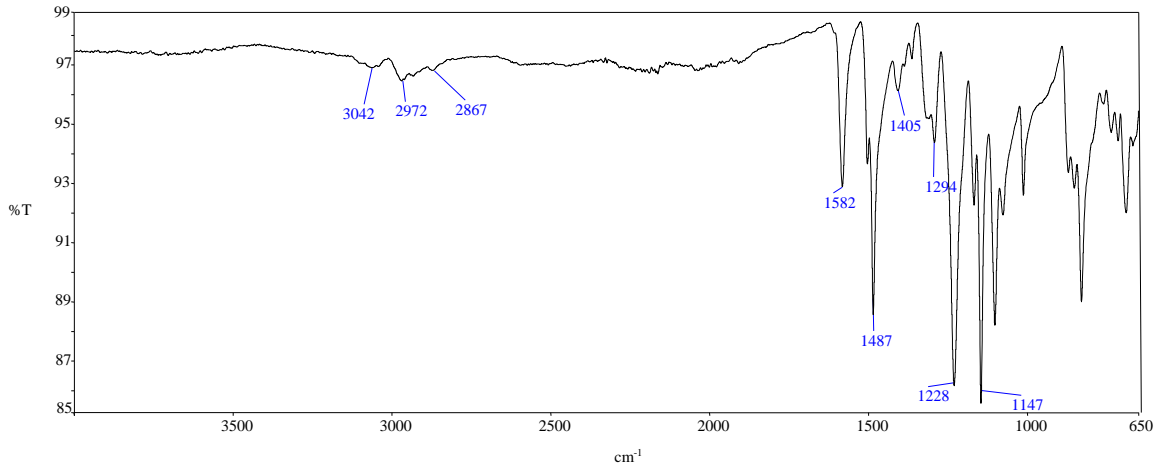
Klasik ısıtma; Tek boyunlu bir deney balonu içerisine 2 mmol 1-metil-2-arilbenzimidazol konularak bir miktar DMF’de (2-3 ml) çözüldü. Balon içerisindeki çözelti karı makta iken üzerine damla damla 1,5 e de er miktarda 3 mmol alkil halojenür ilave edildi. Elde edilen reaksiyon karı ımı belirli sürelerde geri so urucu altında kaynatıldı (GSAK). Bu sırada heterojen bir karı ım olu tu u gözlendi. TLC ile (yürütücü faz; metanol/kloroform1:9) reaksiyonun tamamlandı ı görüldü ünden sistem so utuldu. Reaksiyon karı ımı içerisine bir miktar dietileter ilave edildi, çözünmeyen krem rengi katılar süzülerek ayrıldı ve 50 °C’de etüvde kurutuldu.

3.2.1. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin sentezi

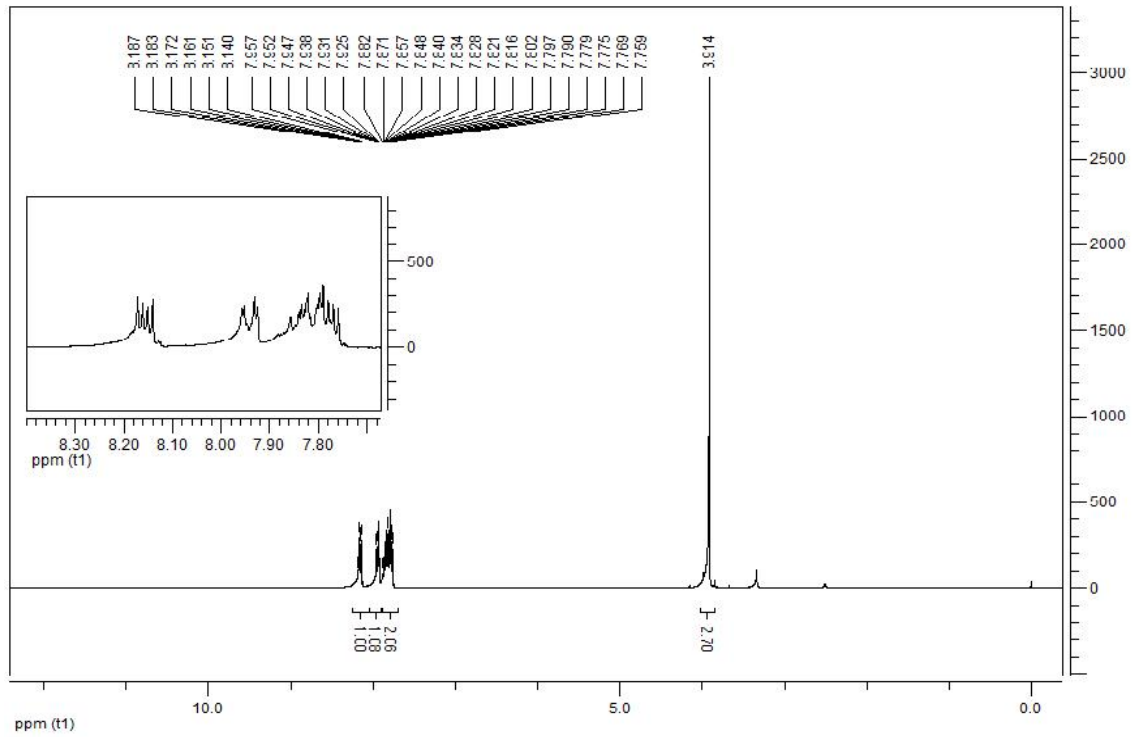


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 5 dakikada % 95 verimle elde edilmiştir (e.n. 272-275 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 6 saatte % 81 verimle elde edilmiştir.

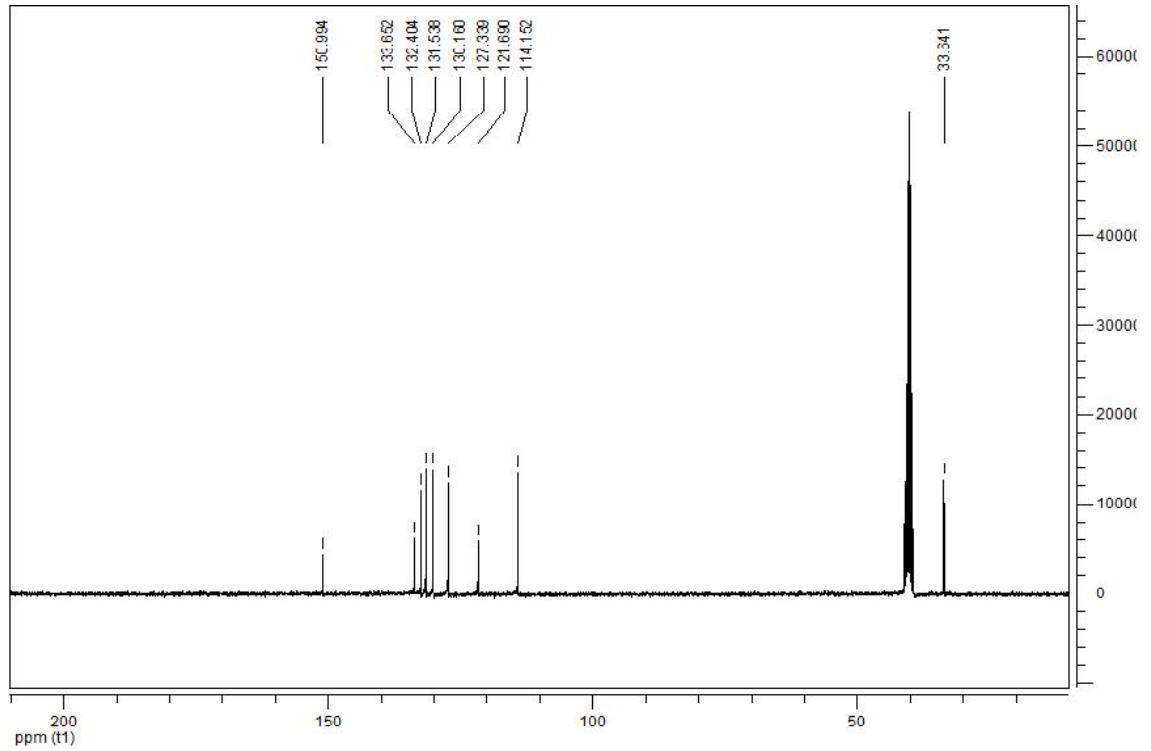
1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.2, ekil 3.3 ve ekil 3.4'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.2. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin ATR-IR spektrumu.

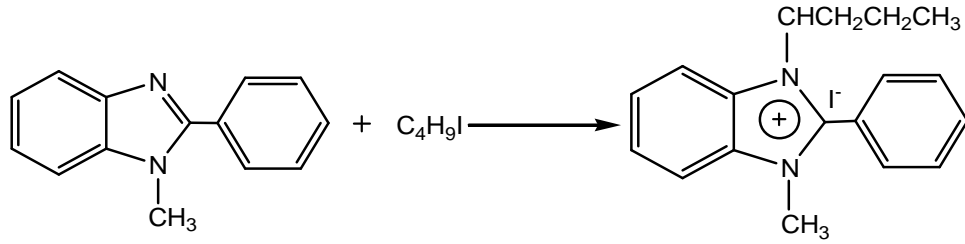


ekil 3.3. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



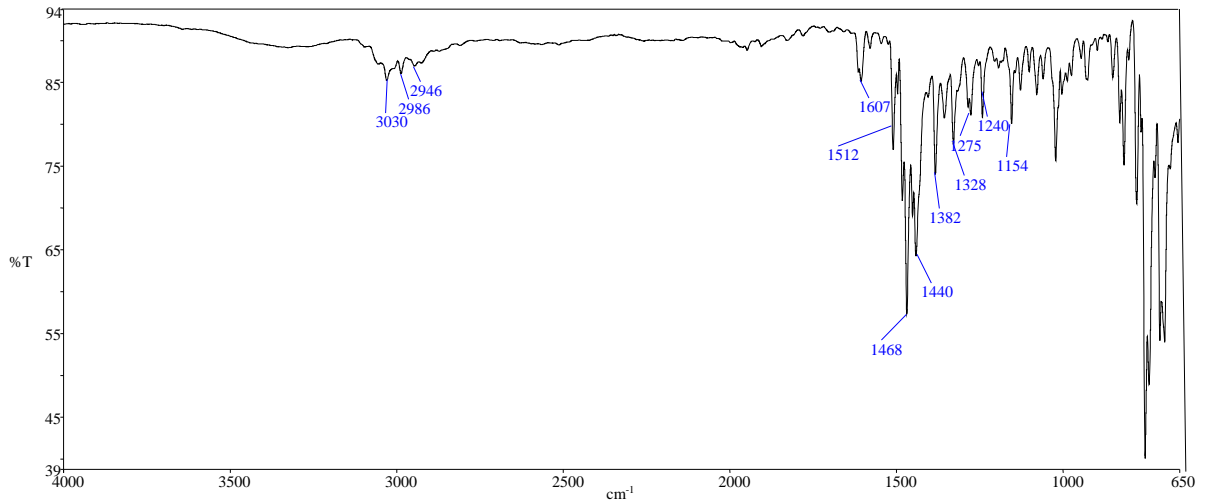
ekil 3.4. 1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.2. 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin sentezi

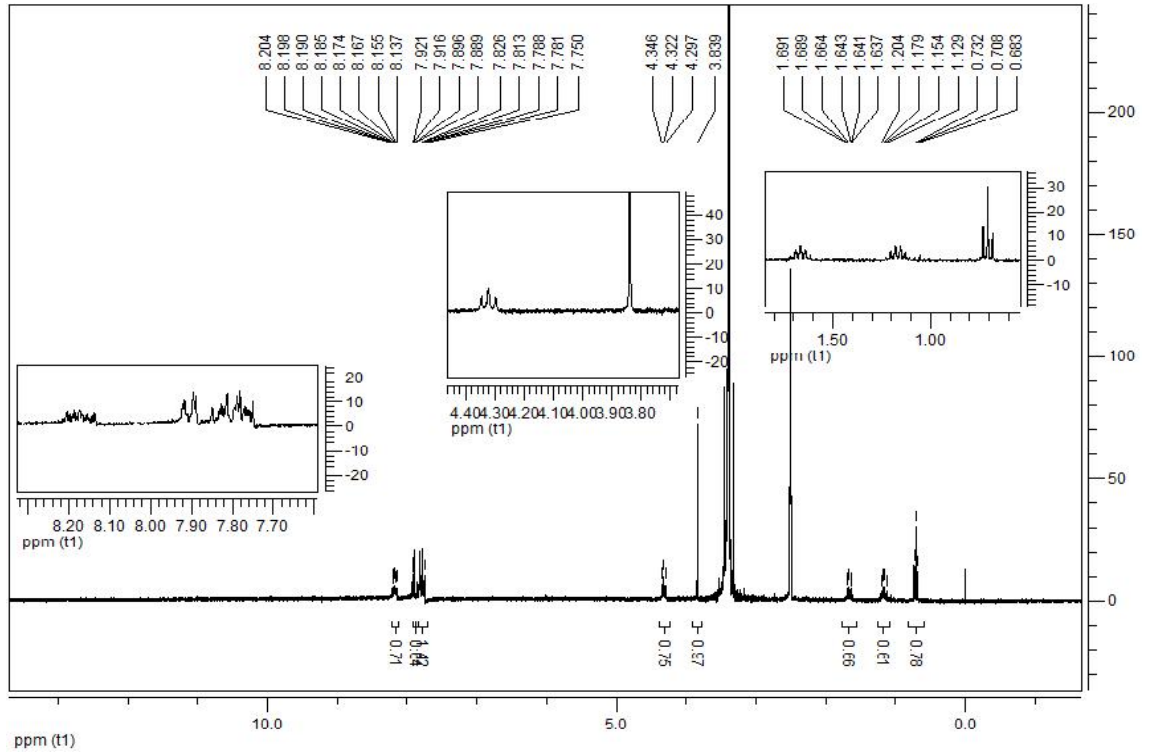


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 20 dakikada % 96 verimle elde edilmiştir (e.n.217-220 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 3 saatte % 57 verimle elde edilmiştir.

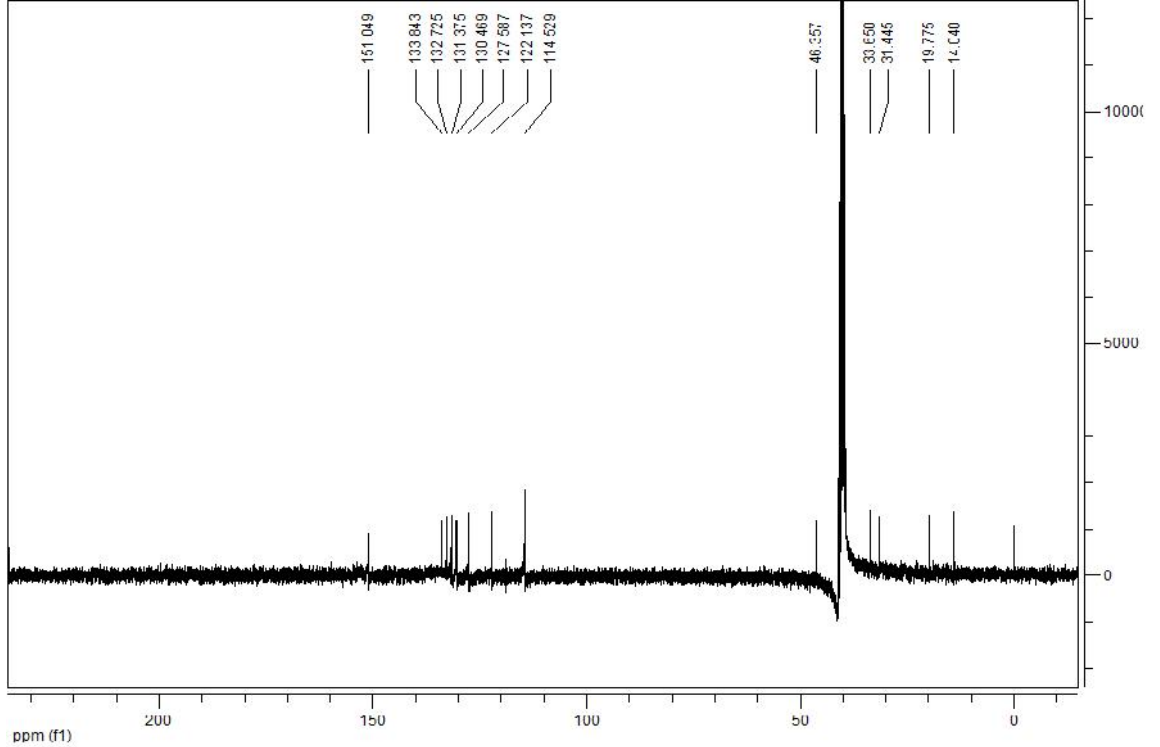
1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.5, ekil 3.6 ve ekil 3.7’de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.5. 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin ATR-IR spektrumu.

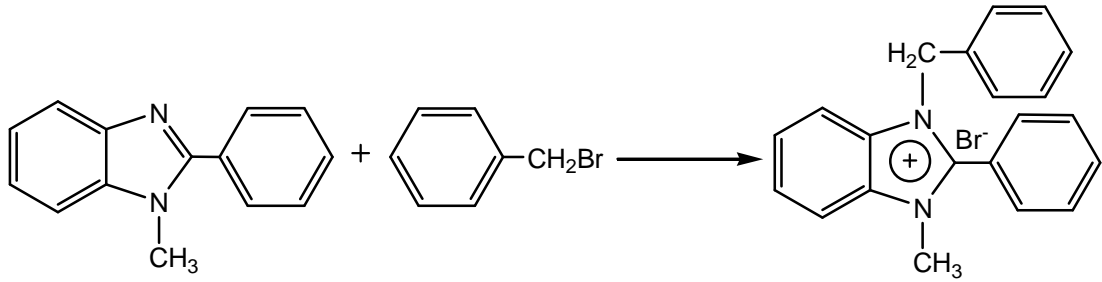


ekil 3.6. 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



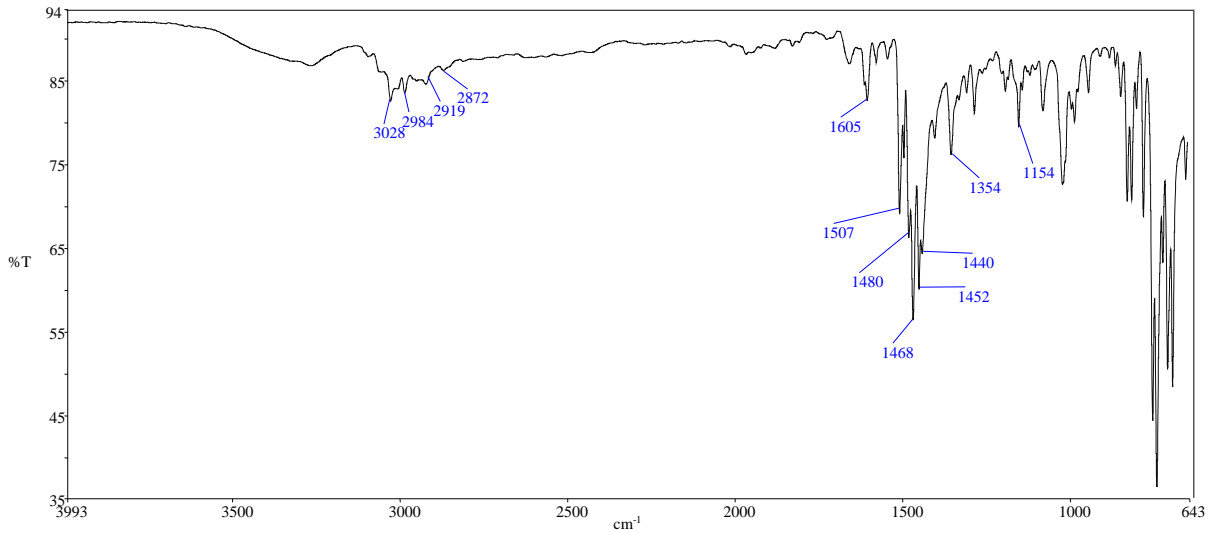
ekil 3.7. 1-Metil-2-fenil-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (IX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.3. 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin sentezi



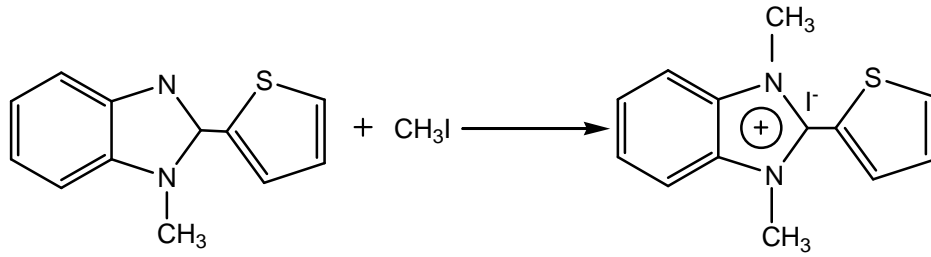
Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 10 dakikada % 93 verimle elde edilmiştir (e.n. 237-239 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı ında 3 saatte % 62 verimle elde edilmiştir.

1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.8, ekil 3.9 ve ekil 3.10'da verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



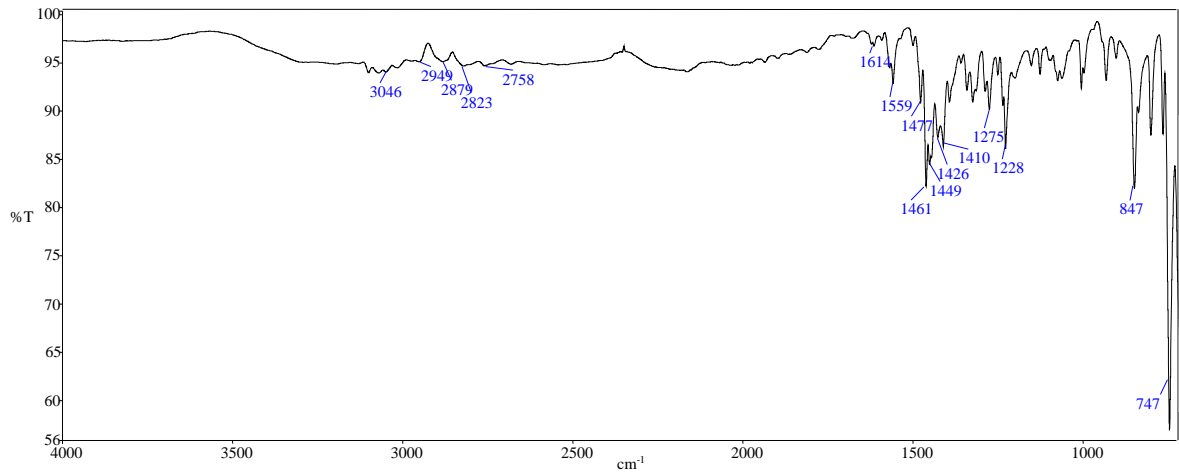
ekil 3.8. 1-Metil-2-fenil-3-benzilbenzimidazolyum bromür (X) bile i inin ATR-IR spektrumu.

3.2.4. 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin sentezi

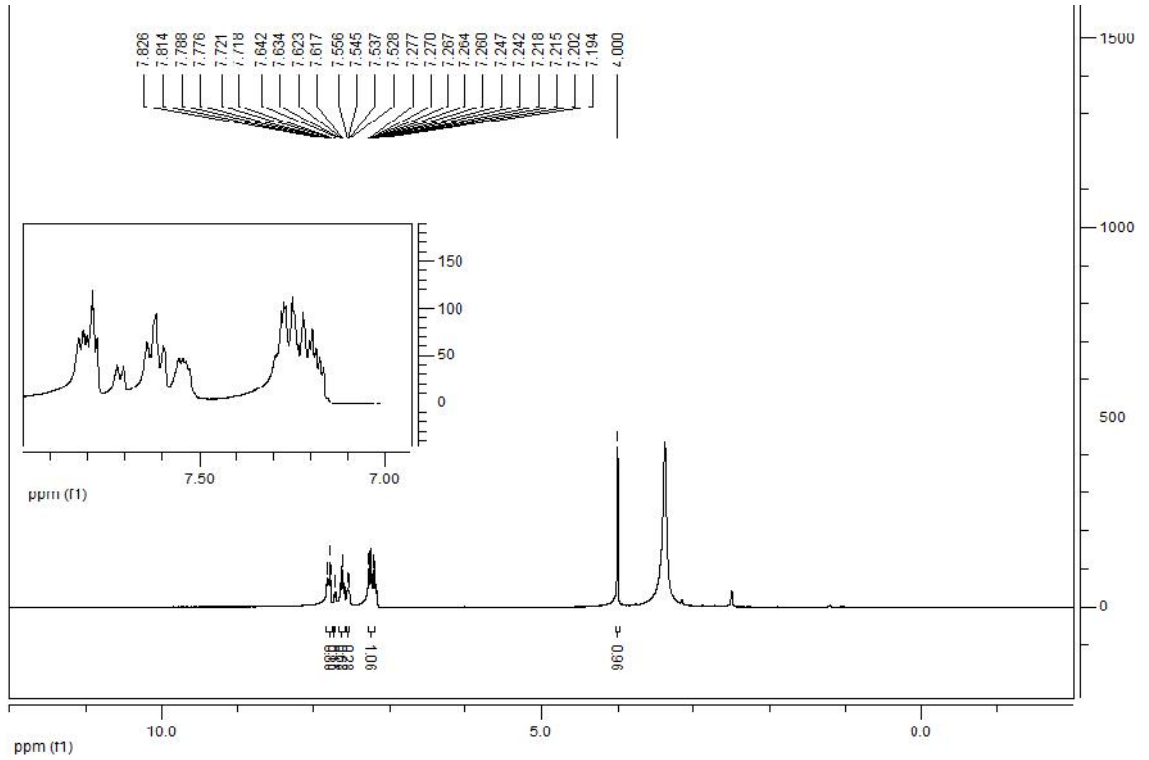


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil) benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 35 dakikada % 64 verimle elde edilmiştir (e.n. 88-90 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 3 saatte % 12 verimle elde edilmiştir.

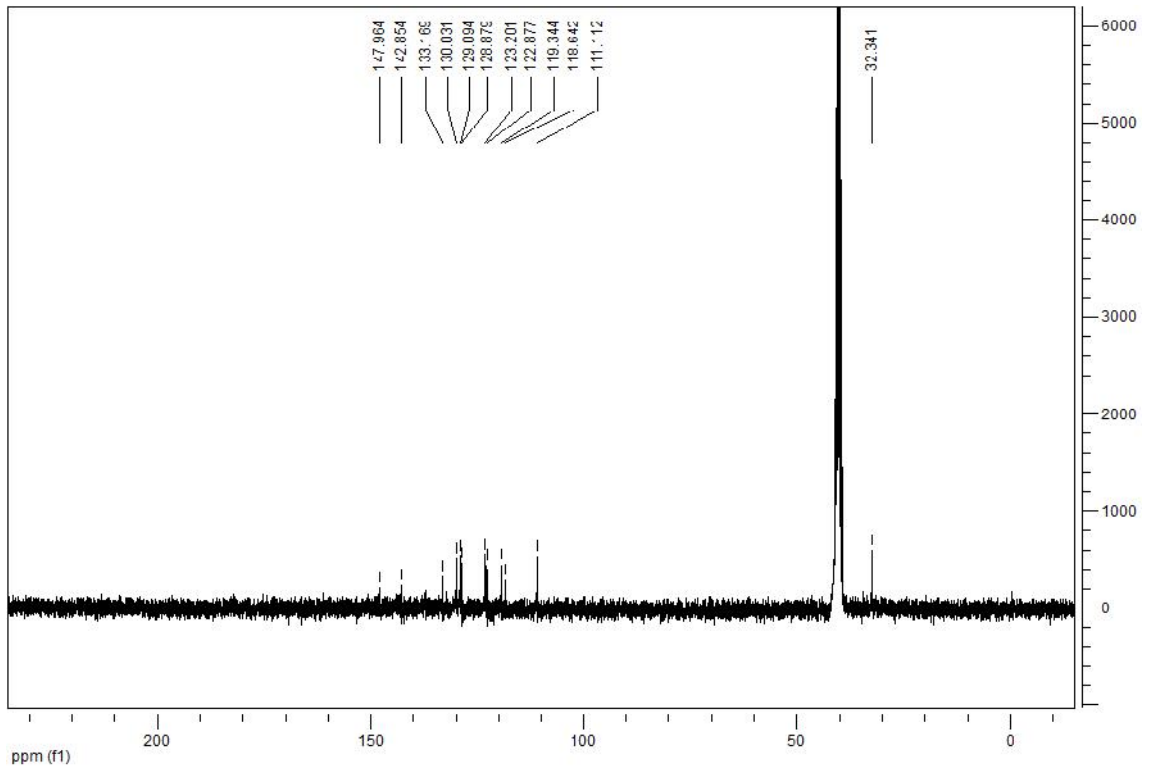
1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.11, ekil 3.12 ve ekil 3.13'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.11. 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin ATR-IR spektrumu.

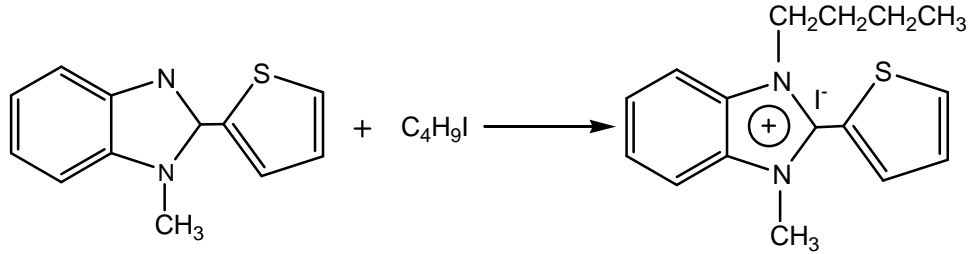


ekil 3.12. 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



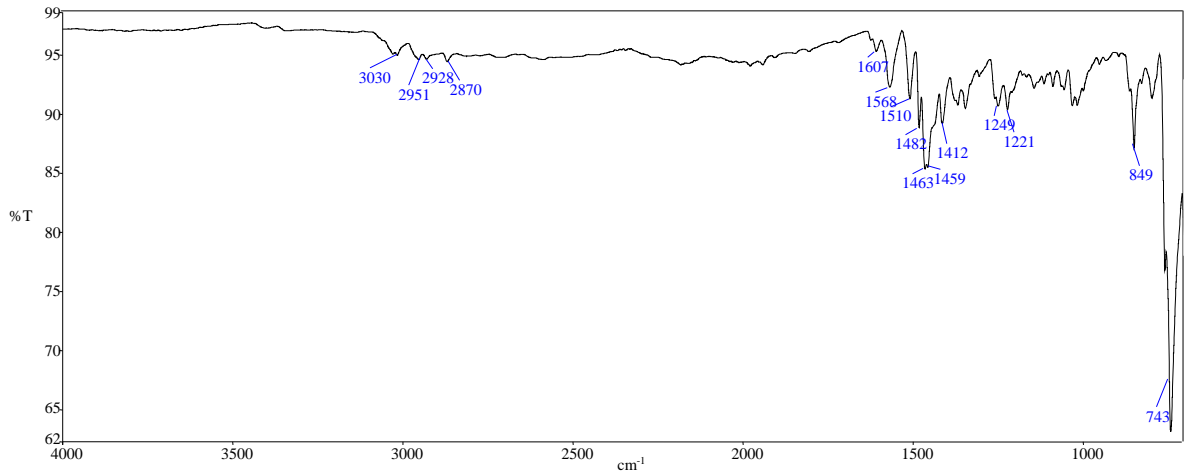
ekil 3.13. 1,3-Dimetil-2-(2-tiyofenil)benzimidazolyum iyodür (XI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu

3.2.5. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin sentezi

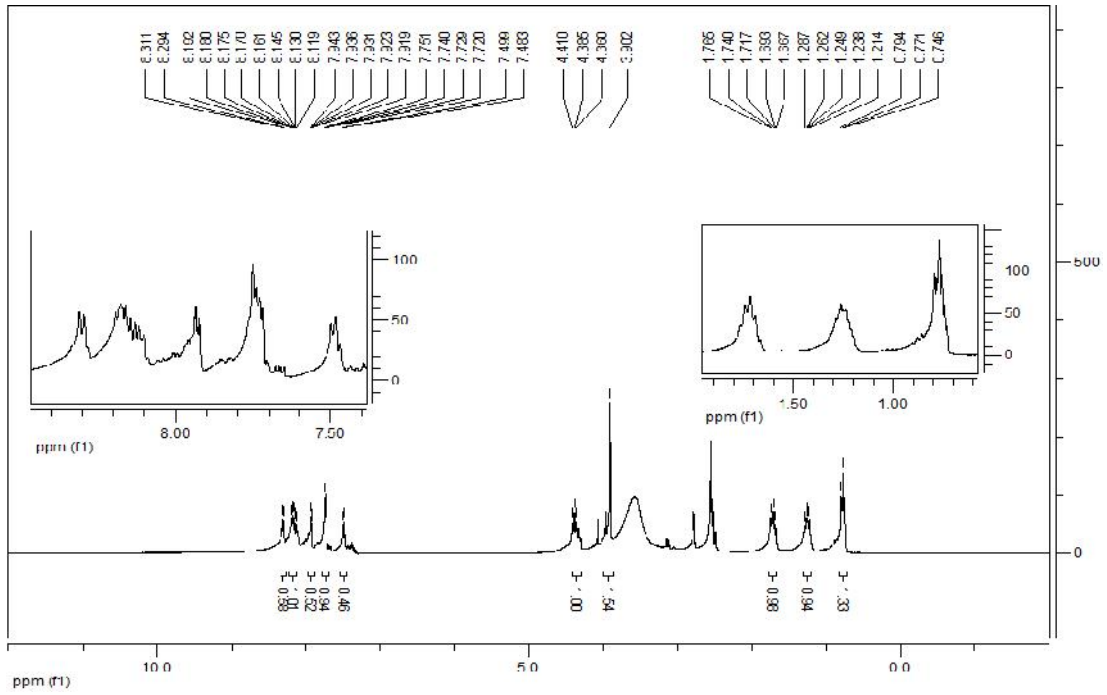


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 25 dakikada % 86 verimle elde edilmiştir (e.n.167-170 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 4 saatte % 18 verimle elde edilmiştir.

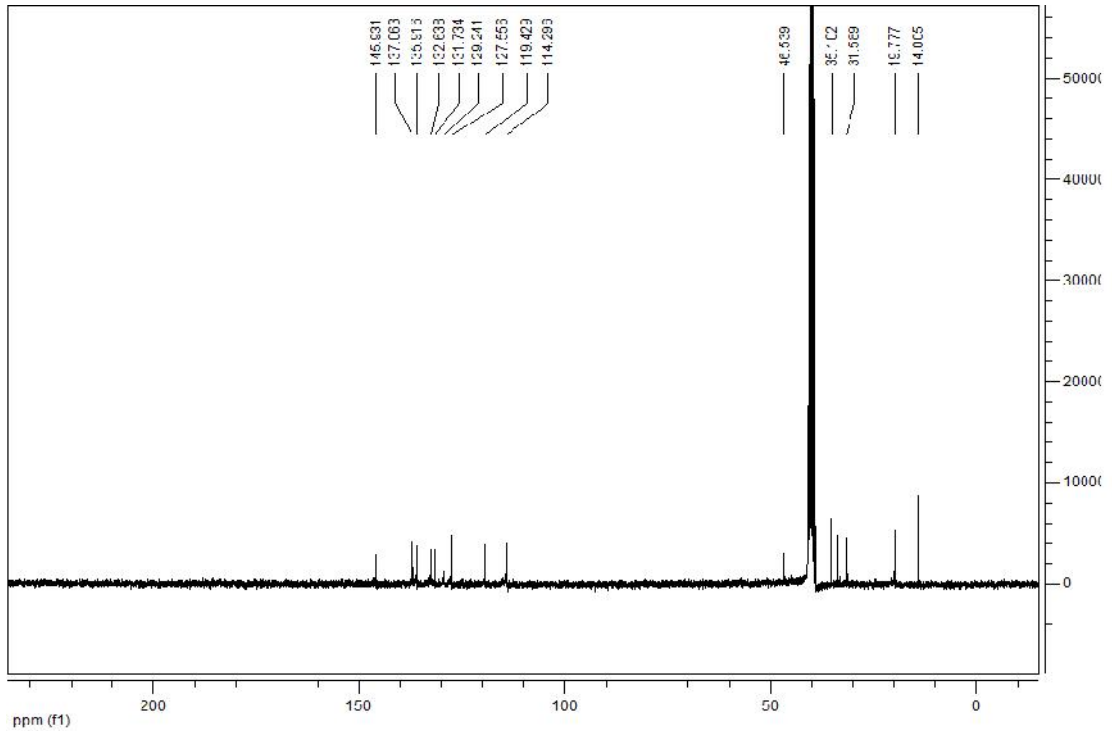
1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.14, ekil 3.15 ve ekil 3.16'da verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i inin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.14. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin ATR-IR spektrumu.

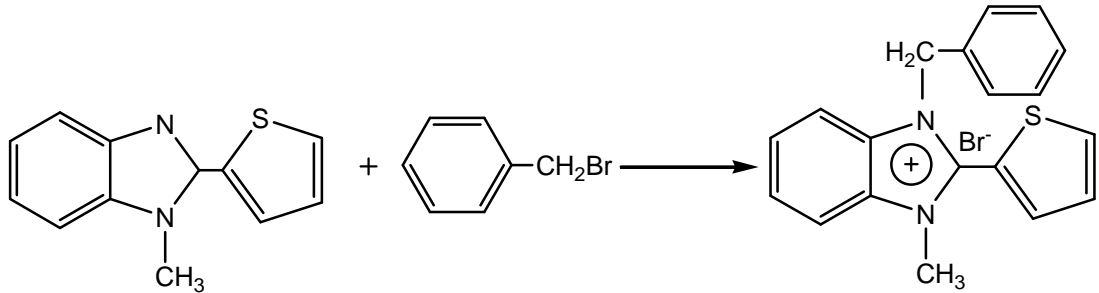


ekil 3.15. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



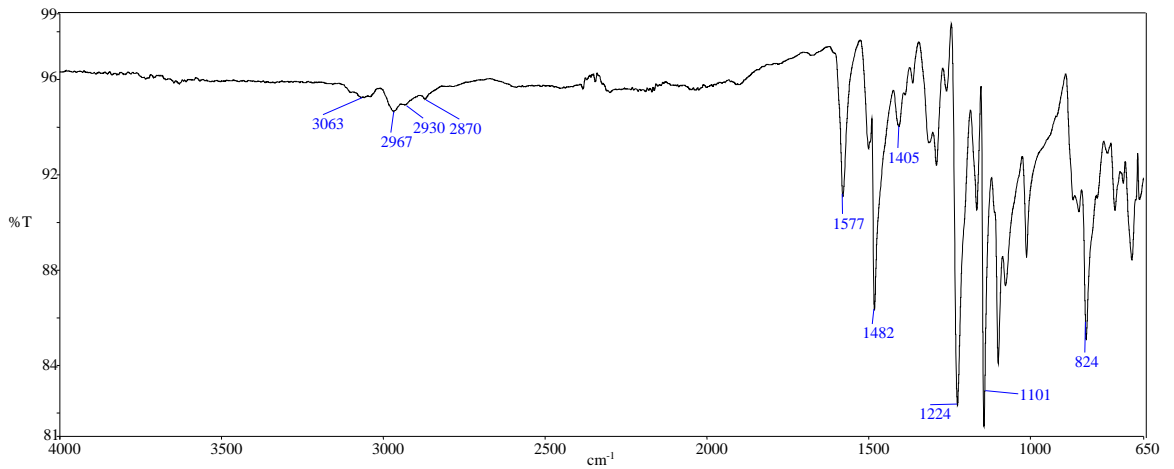
ekil 3.16. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.6. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin sentezi

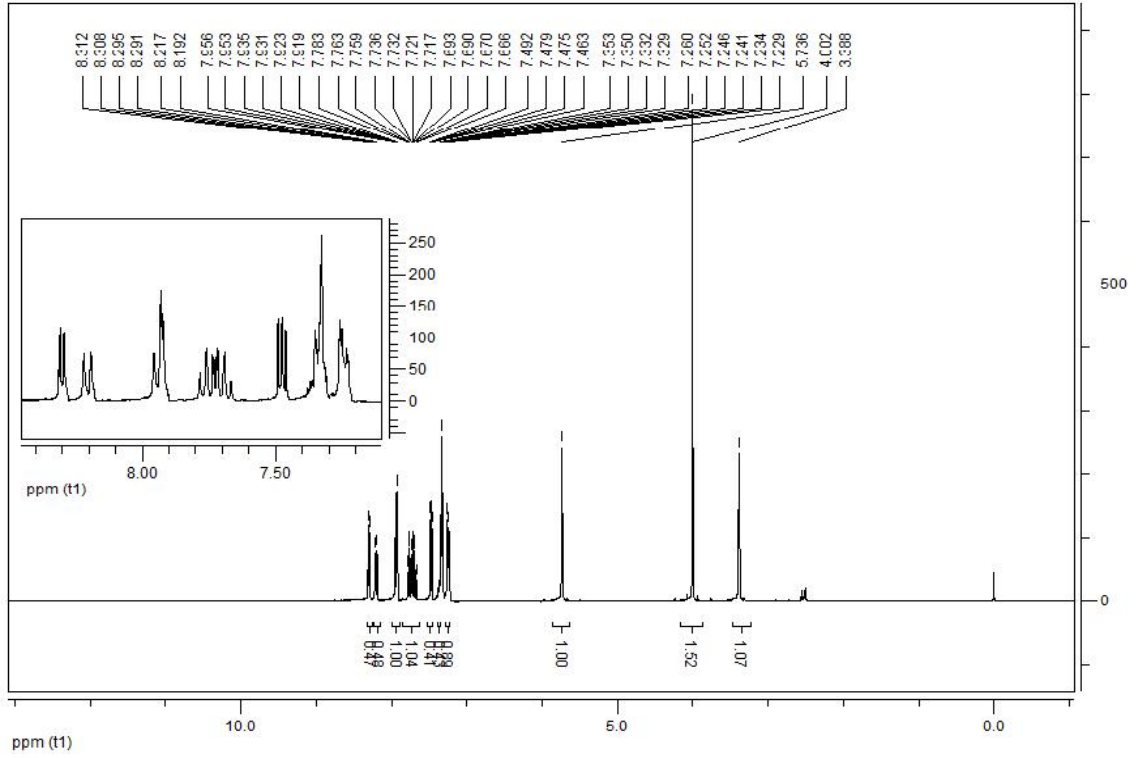


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 40 dakikada % 55 verimle elde edilmiştir (e.n. 208-210 °C).

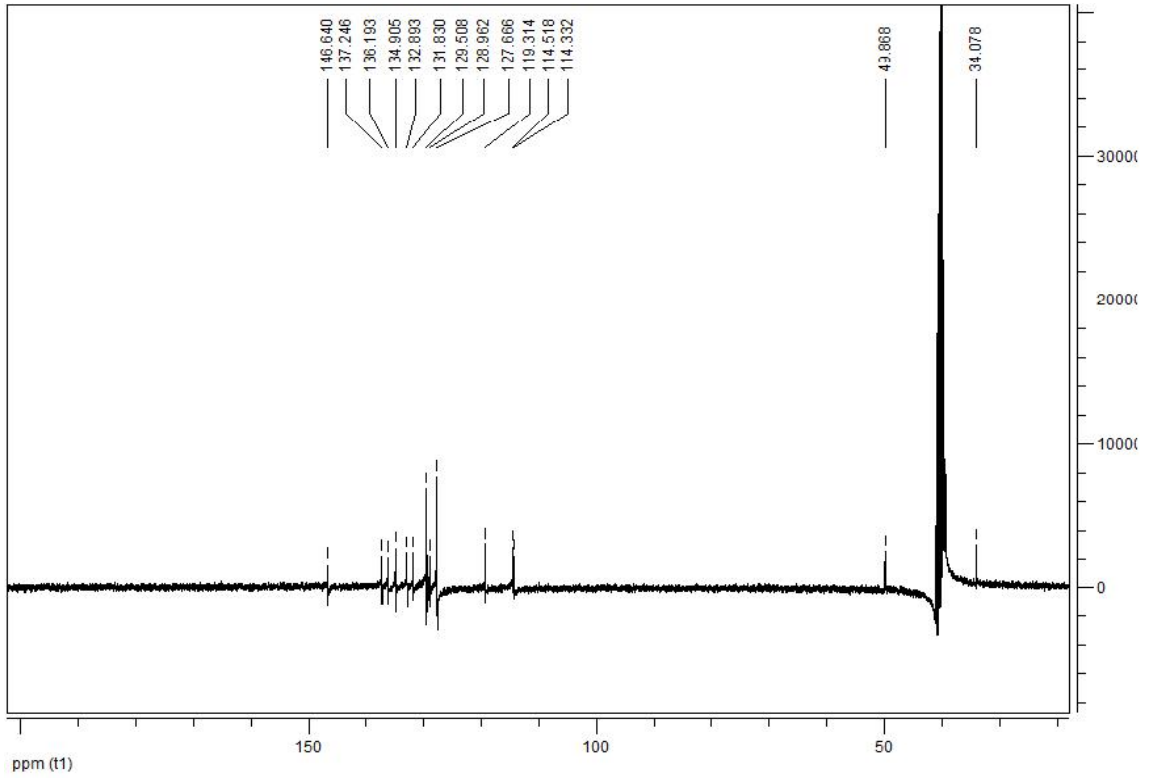
1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.17, ekil 3.18 ve ekil 3.19’da verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.17. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin ATR-IR spektrumu.

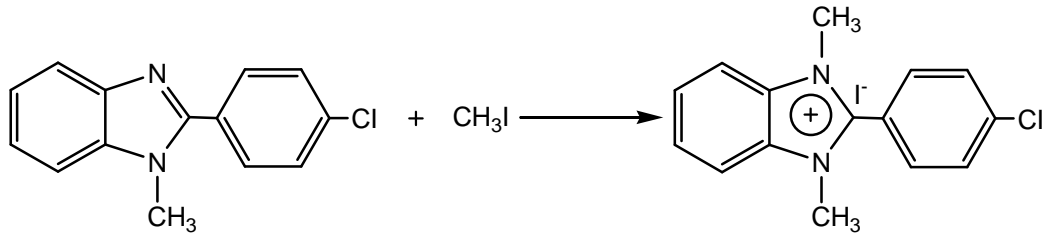


ekil 3.18. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



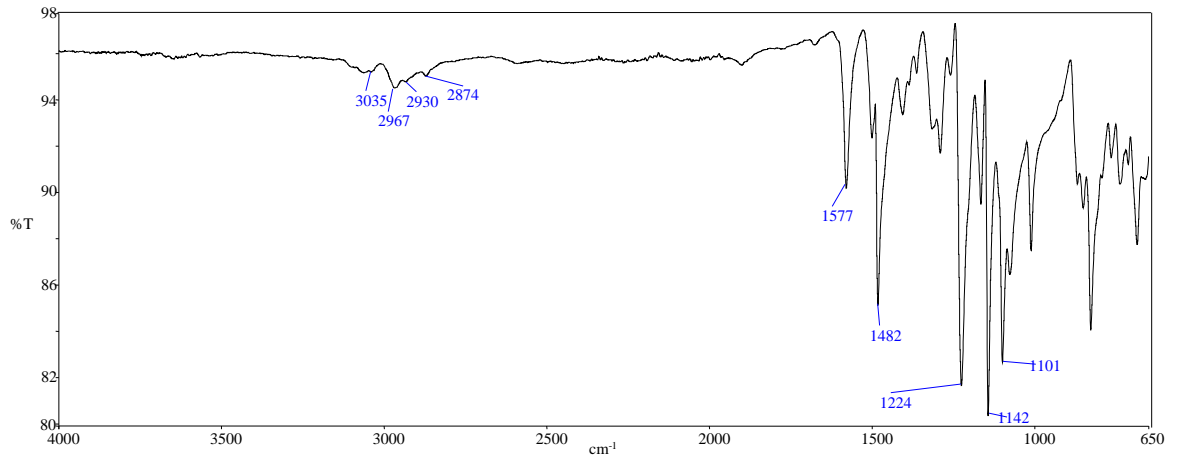
ekil 3.19. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.7. 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin sentezi

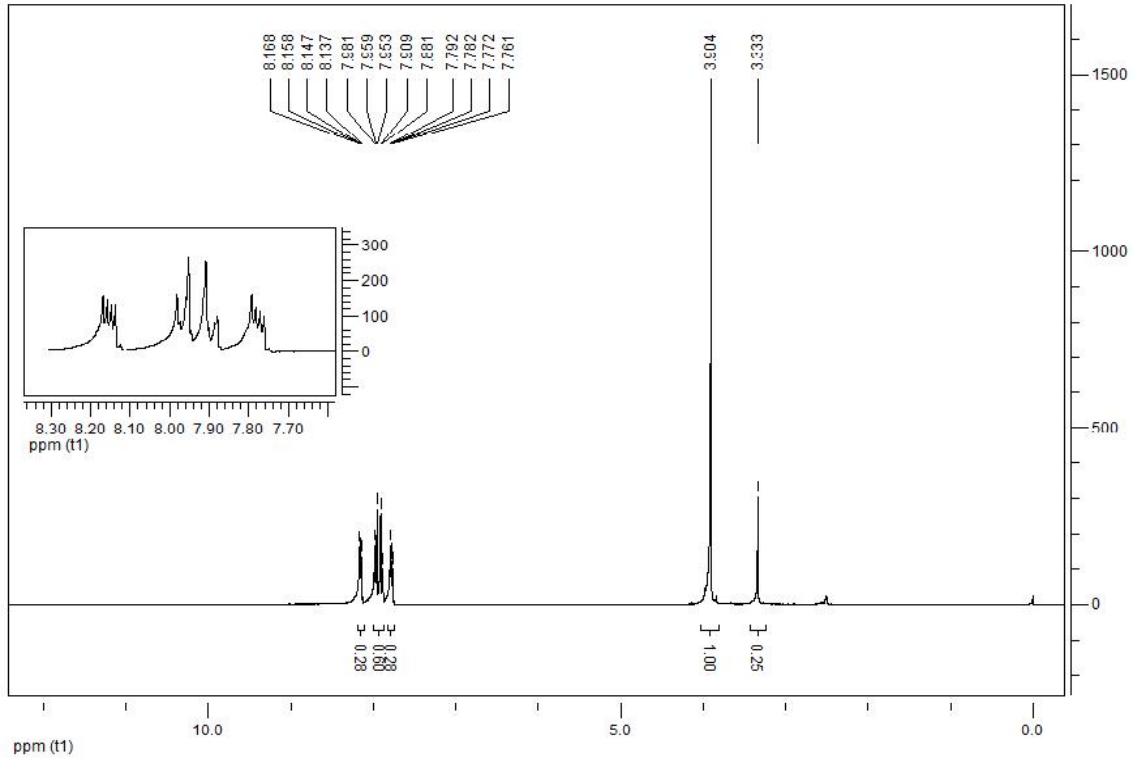


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)-benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 15 dakikada % 86 verimle elde edilmiştir (e.n. 274-276 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 4 saatte % 71 verimle elde edilmiştir.

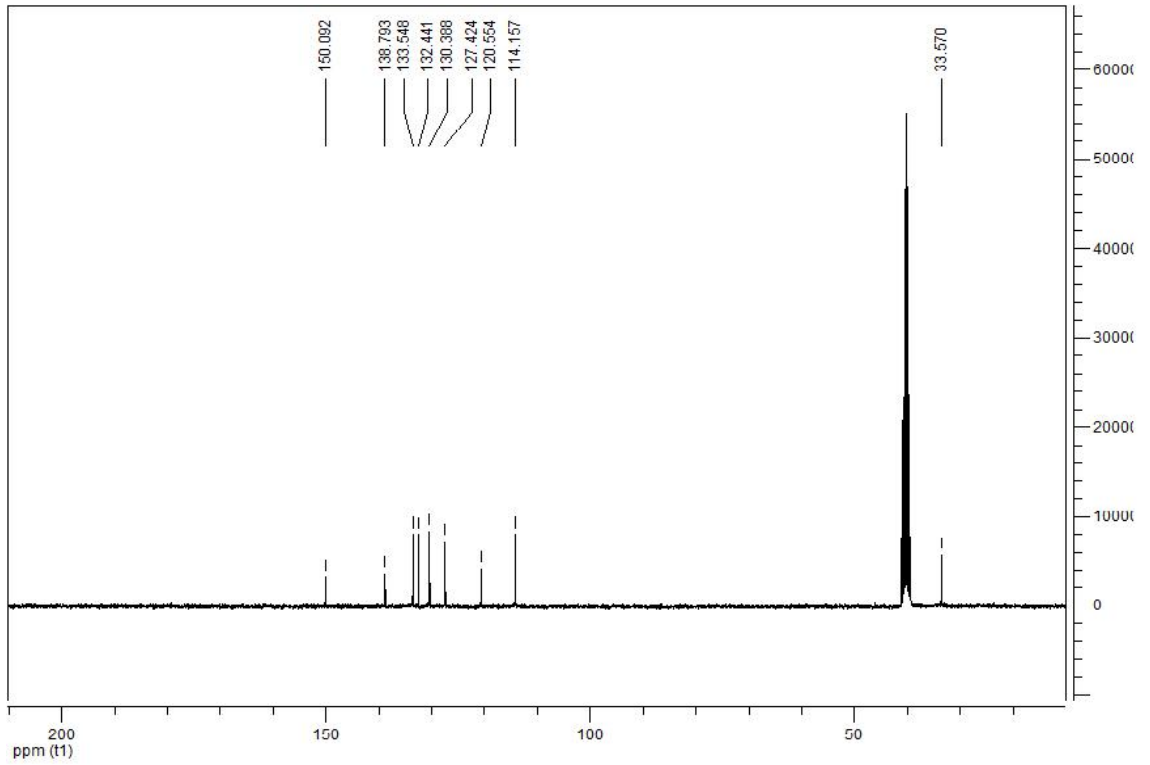
1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.20, ekil 3.21 ve ekil 3.22'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i inin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.20. 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin ATR-IR spektrumu.

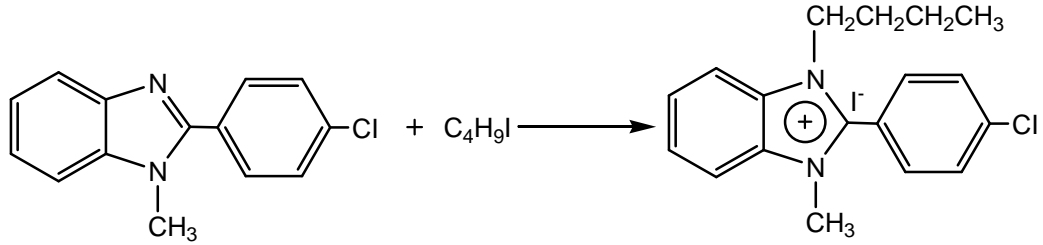


ekil 3.21. 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



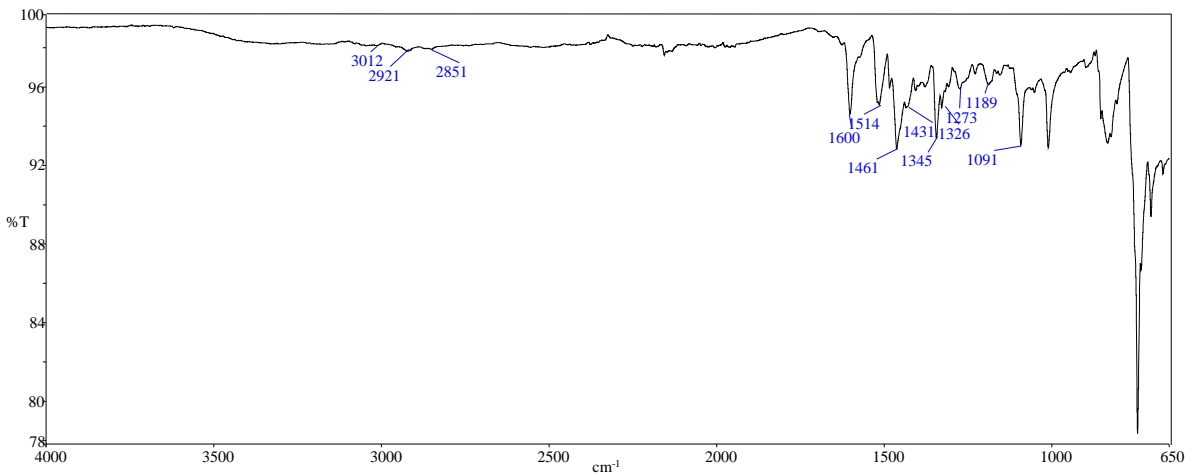
ekil 3.22. 1,3-Dimetil-2-(4-klorofenil)benzimidazolyum iyodür (XIV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.8. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin sentezi

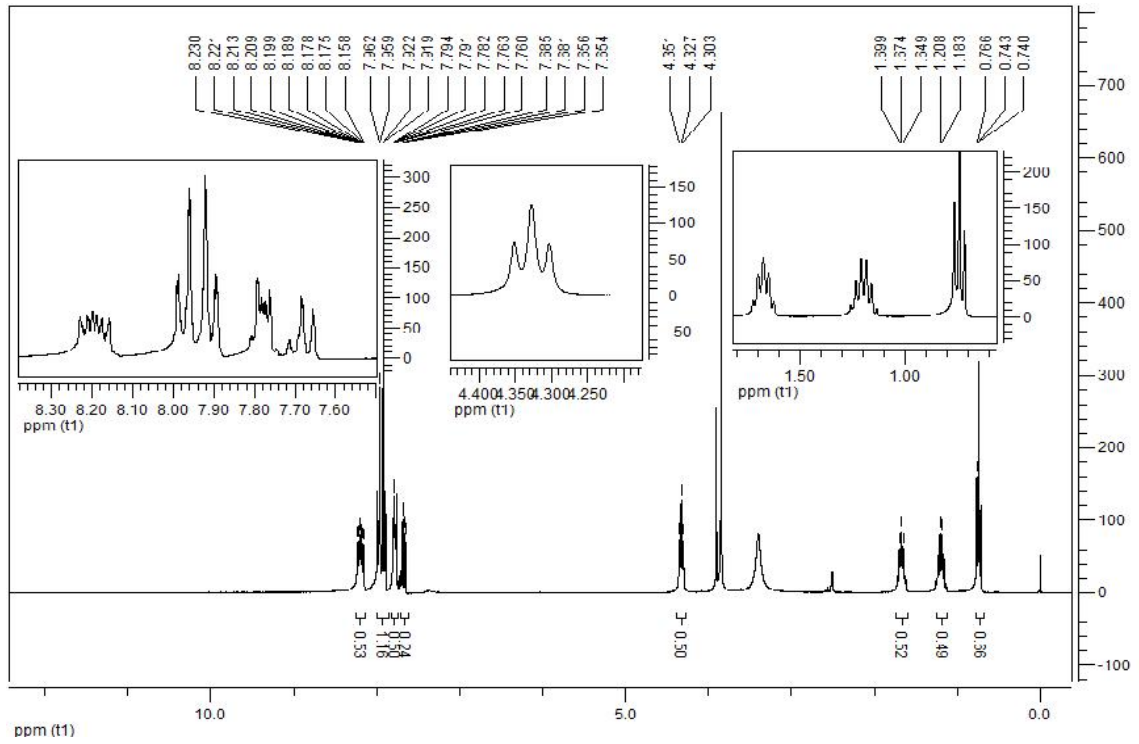


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 25 dakikada % 92 verimle elde edilmiştir (e.n. 193-196 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 5 saatte % 65 verimle elde edilmiştir.

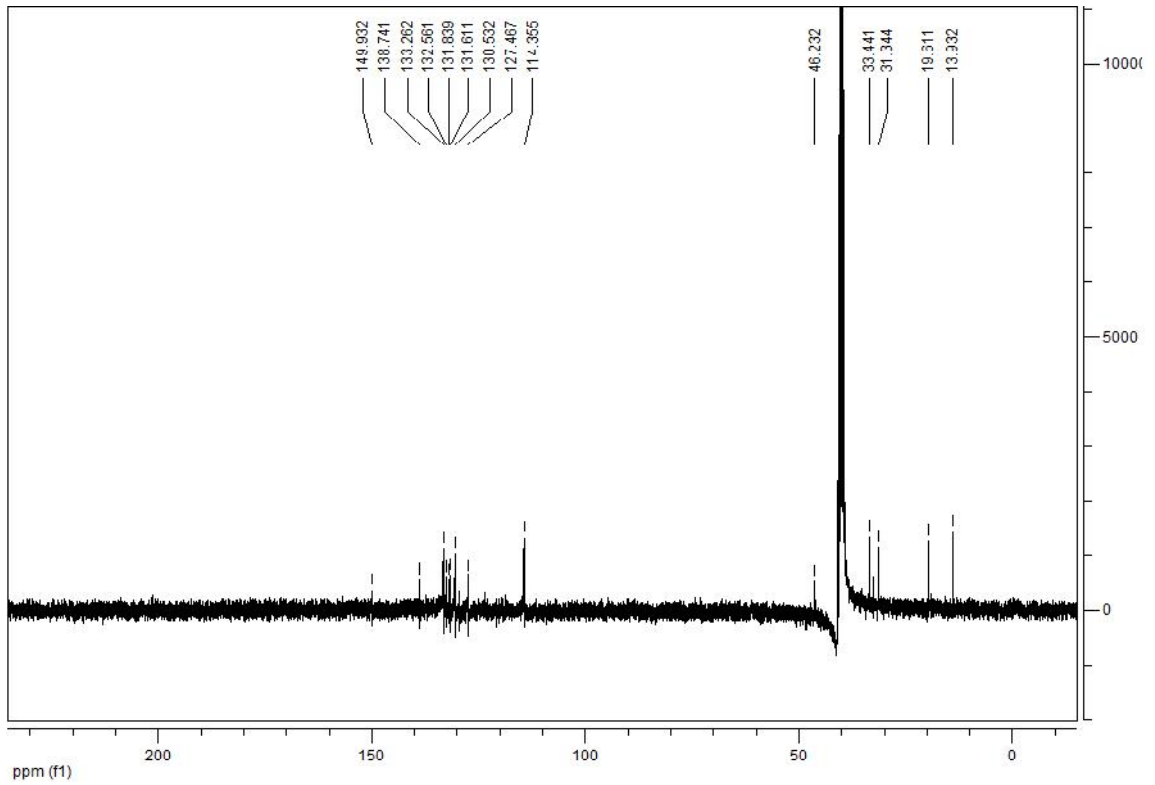
1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.23, ekil 3.24 ve ekil 3.25'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.23. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin ATR-IR spektrumu.

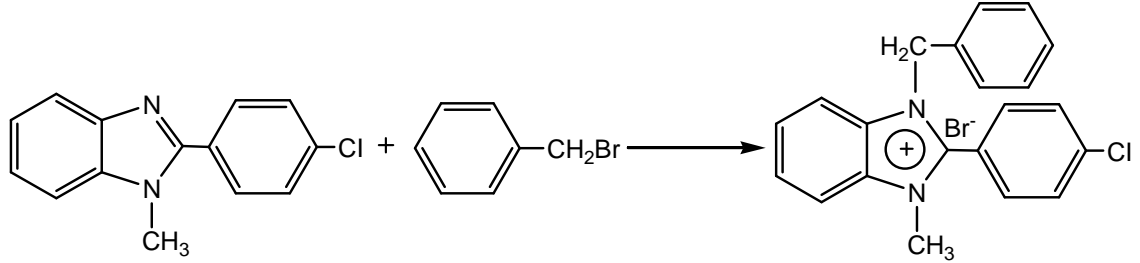


ekil 3.24. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



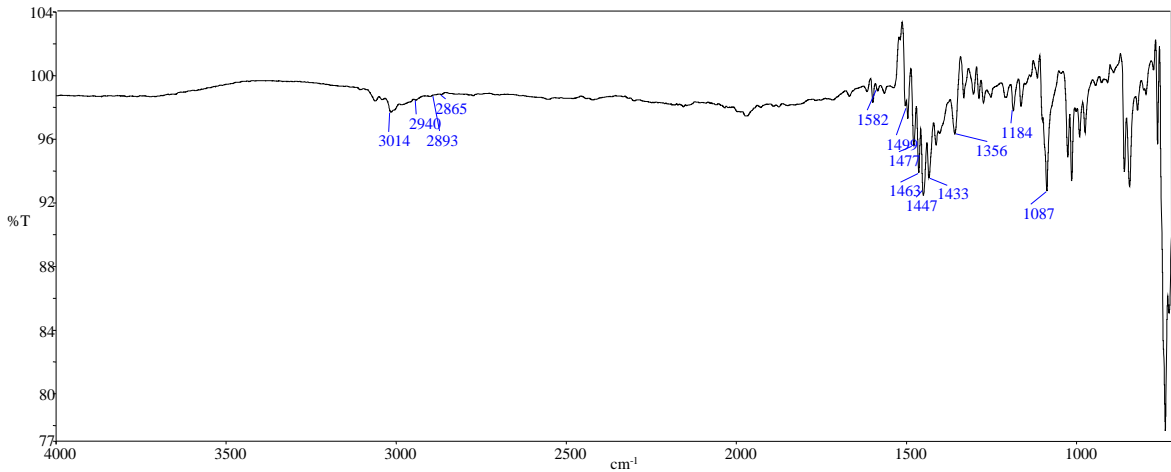
ekil 3.25. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.9. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin sentezi

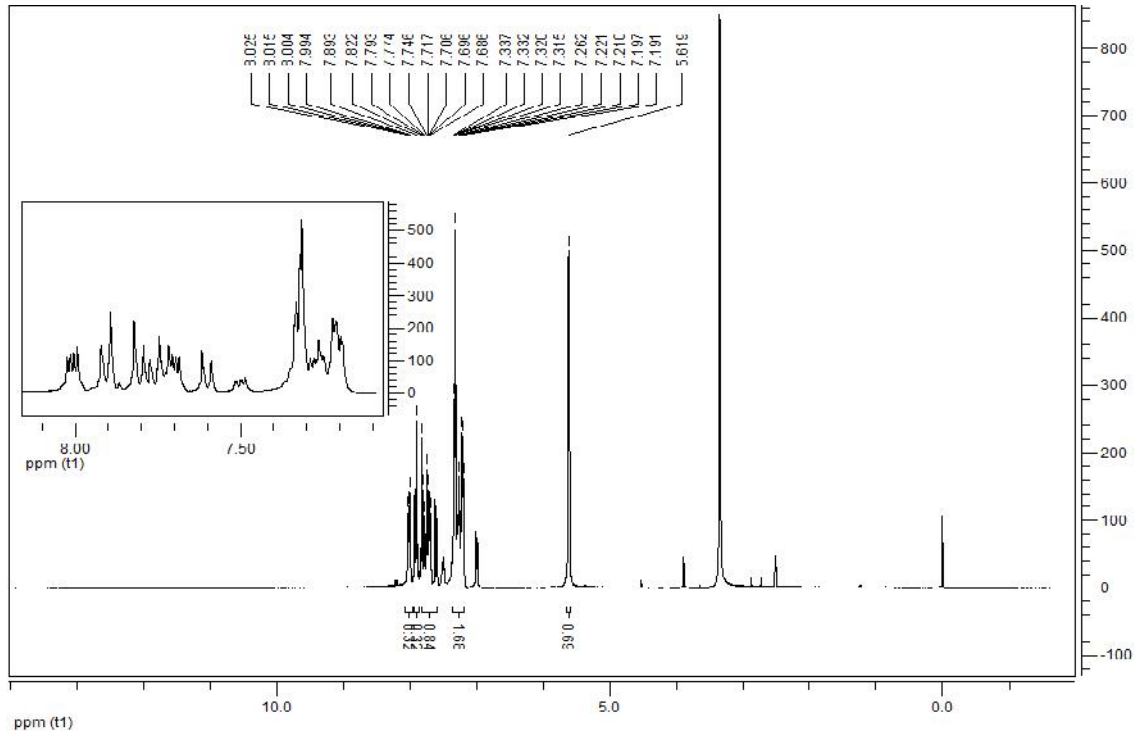


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 35 dakikada % 71 verimle elde edilmiştir (e.n. 197-200 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 3 saatte % 4 verimle elde edilmiştir.

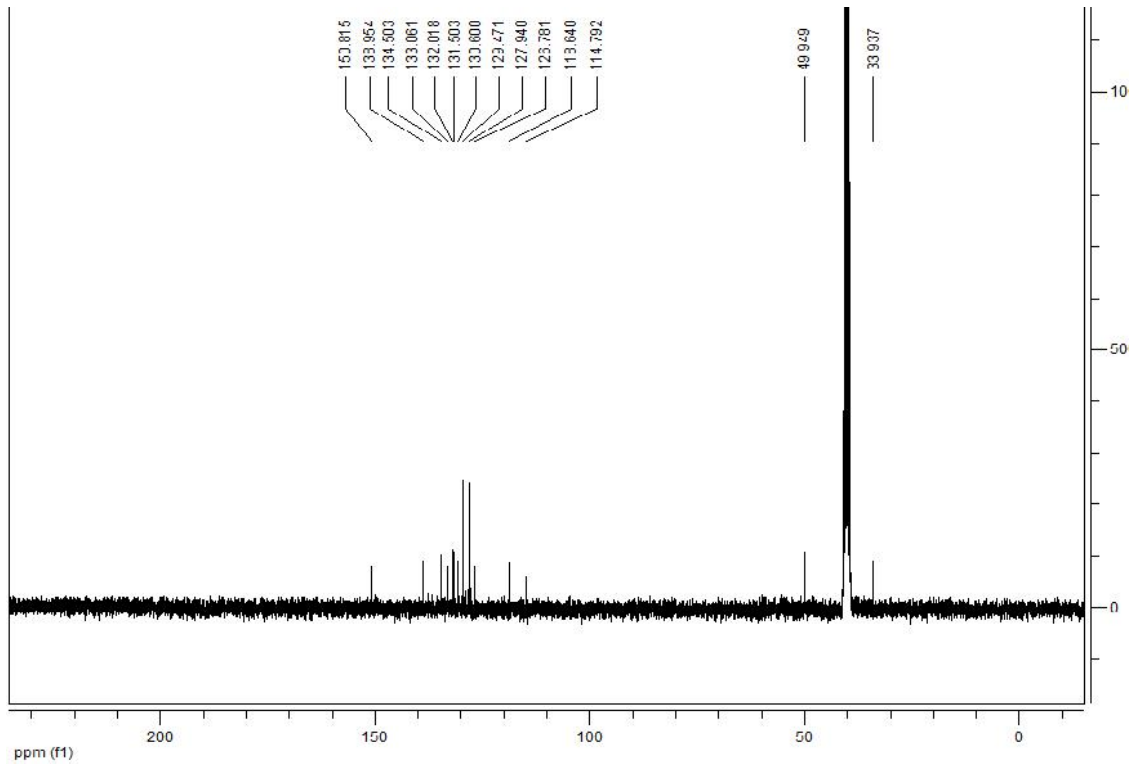
1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.26, ekil 3.27 ve ekil 3.28'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.26. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin ATR-IR spektrumu.

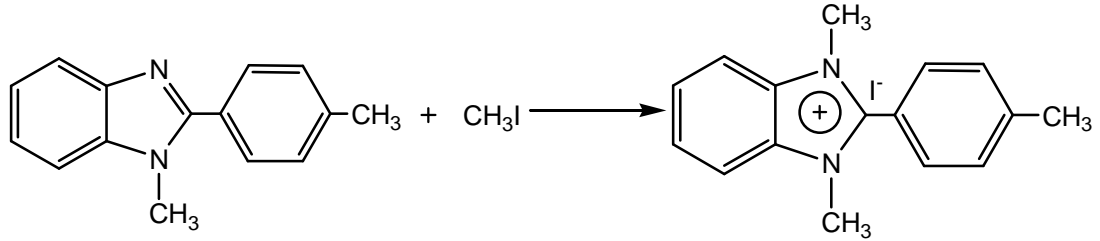


ekil 3.27. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



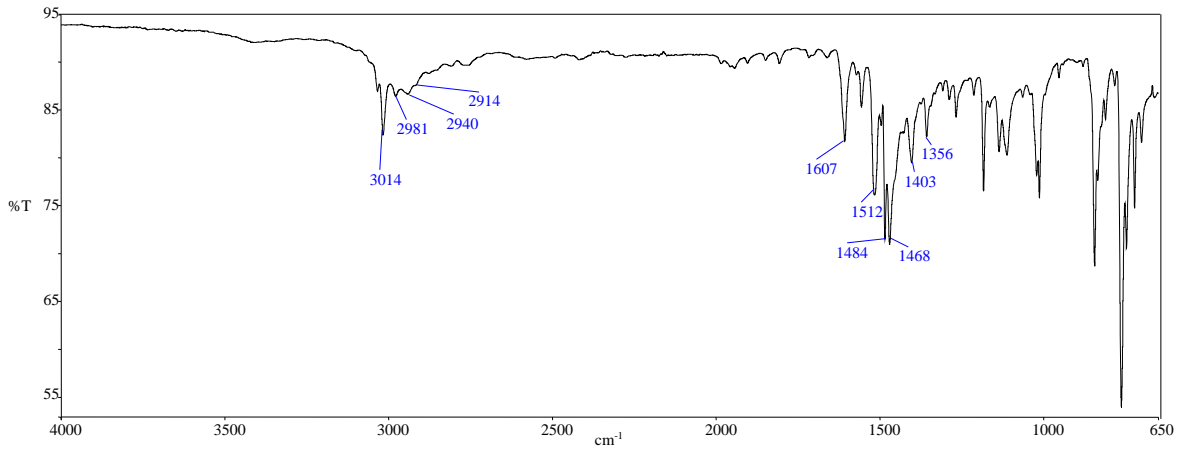
ekil 3.28. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XVI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.10. 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin sentezi

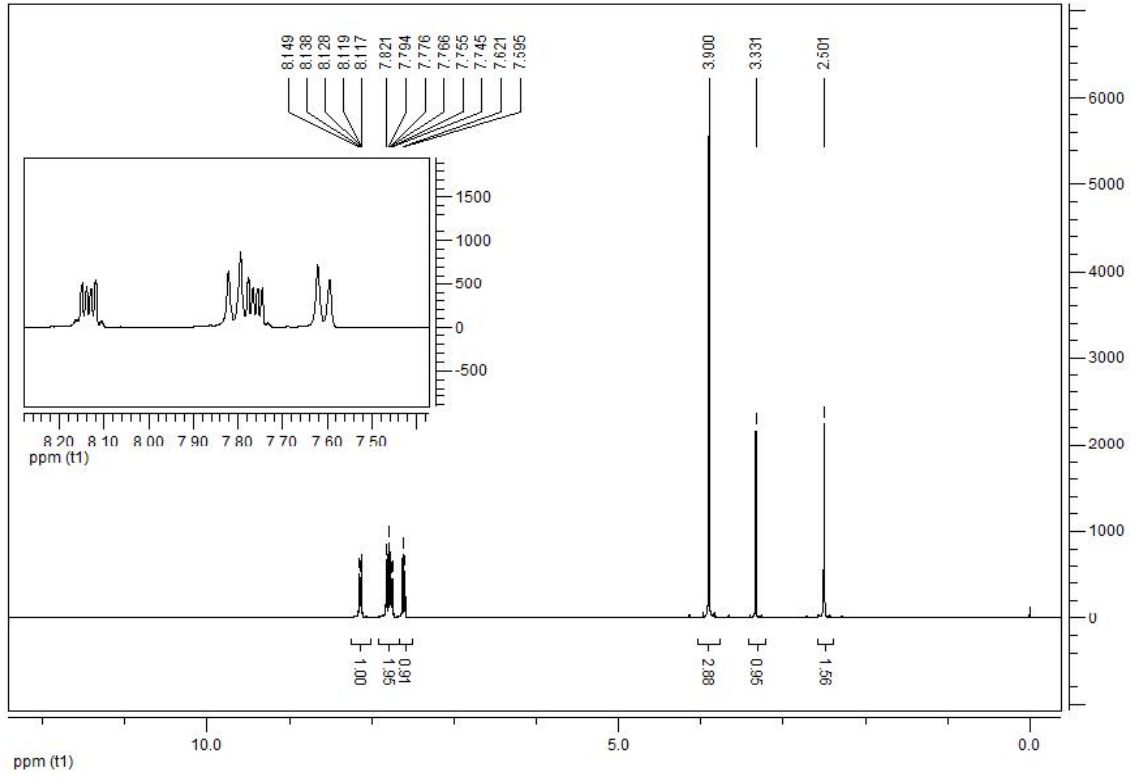


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 15 dakikada % 89 verimle elde edilmiştir (e.n. 260-263 °C). Karşılaştırma yapmak amacıyla 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandığında 3 saatte % 55 verimle elde edilmiştir.

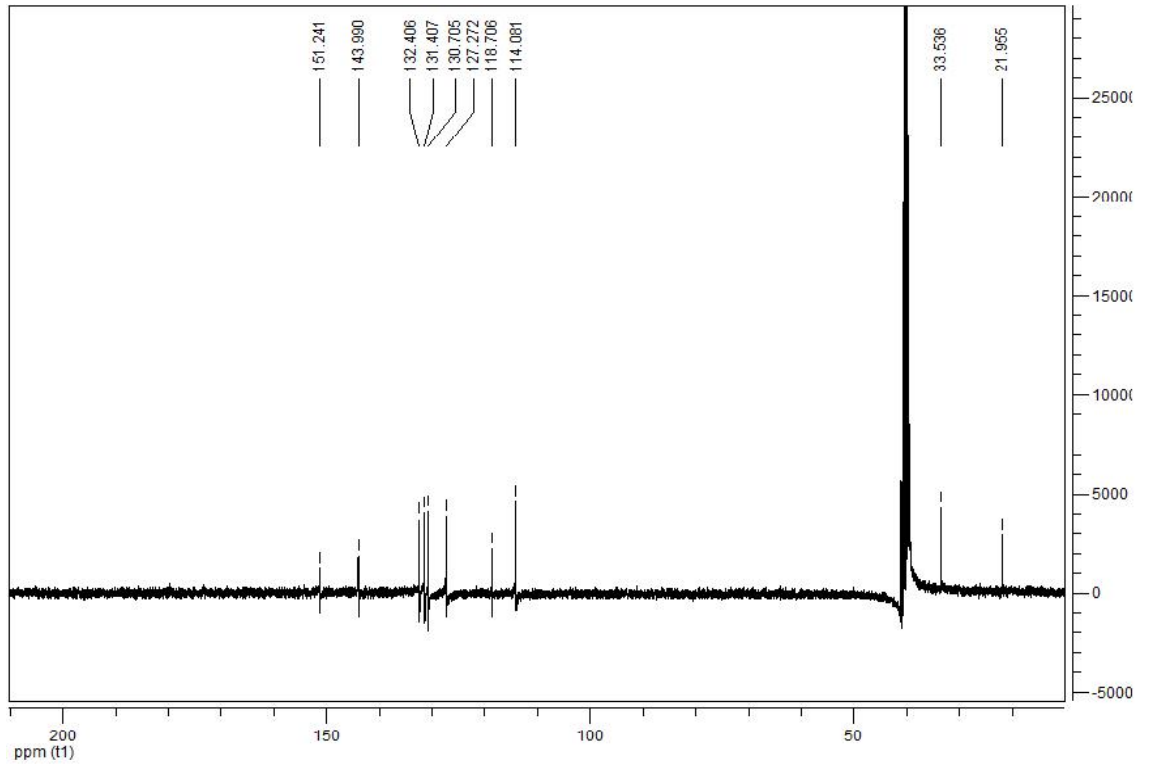
1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.29, ekil 3.30 ve ekil 3.31'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i inin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.29. 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin ATR-IR spektrumu.

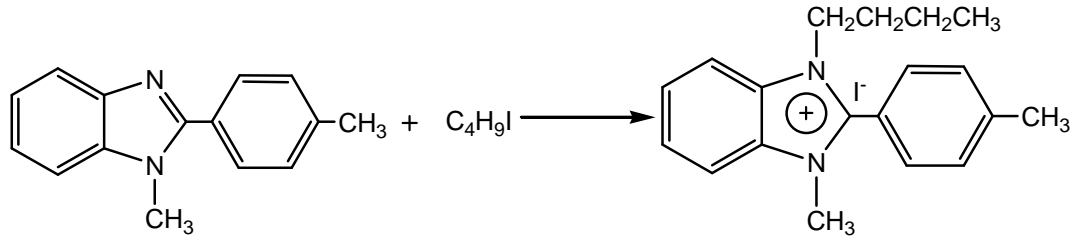


ekil 3.30. 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin DMSO- d_6 'daki ^1H NMR spektrumu.



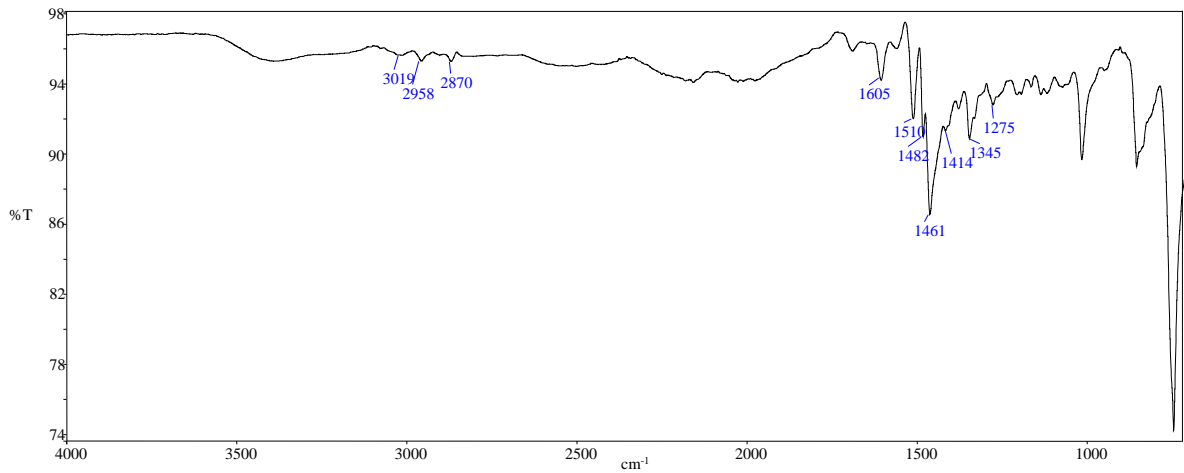
ekil 3.31. 1,3-Dimetil-2-(4-metilfenil)benzimidazolyum iyodür (XVII) bile i inin DMSO- d_6 'daki ^{13}C NMR spektrumu.

3.2.11. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin sentezi

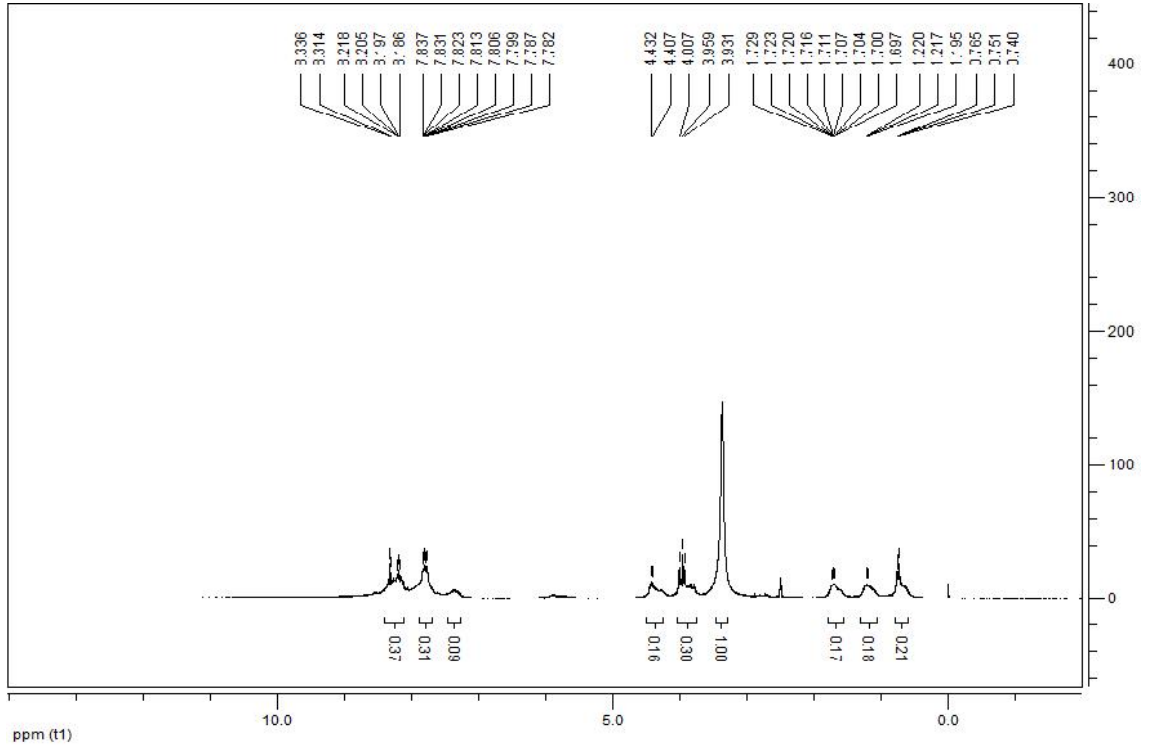


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 25 dakikada % 67 verimle elde edilmiştir (e.n. 157-160 °C).

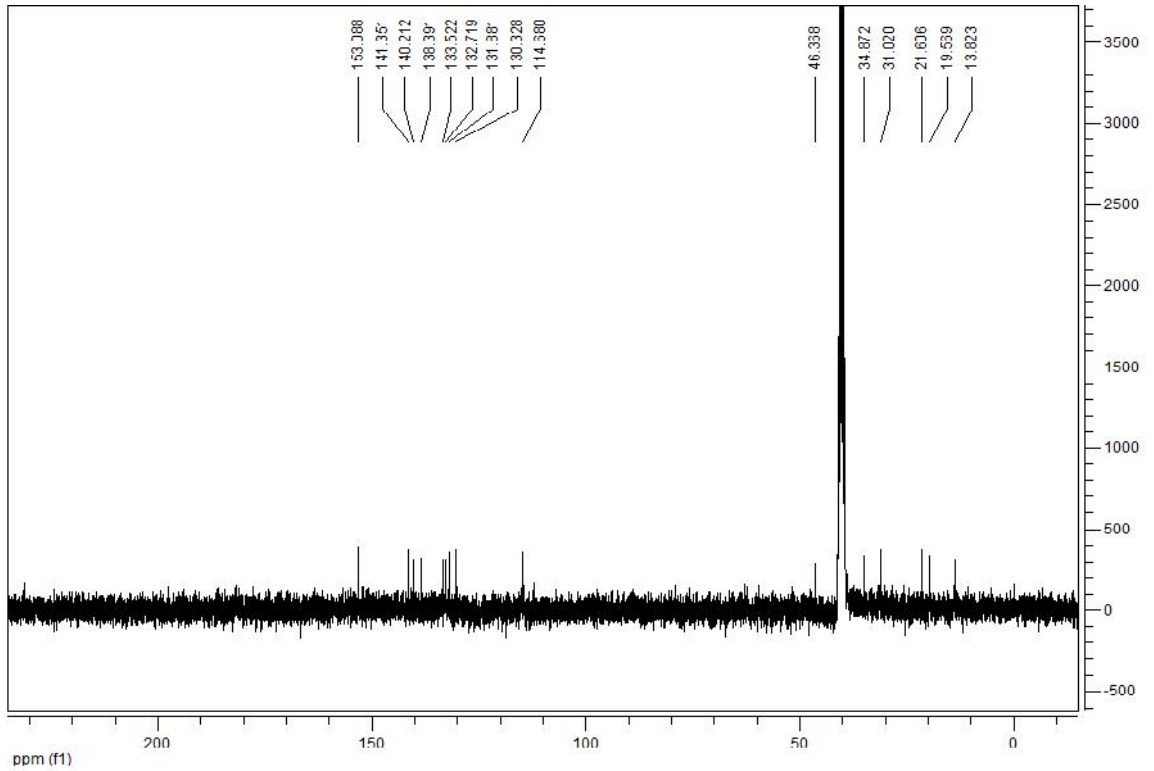
1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.32, ekil 3.33 ve ekil 3.34'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.32. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin ATR-IR spektrumu.

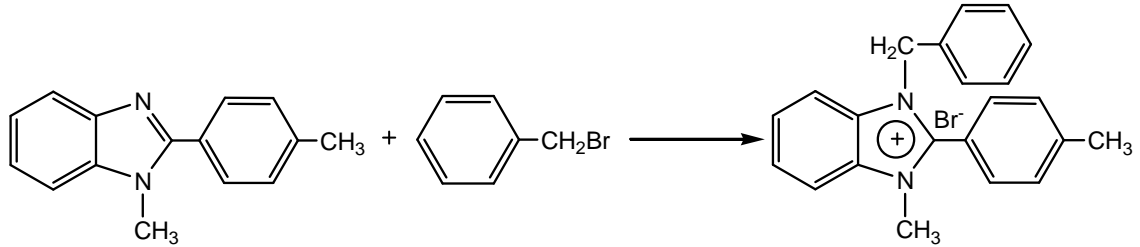


ekil 3.33. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



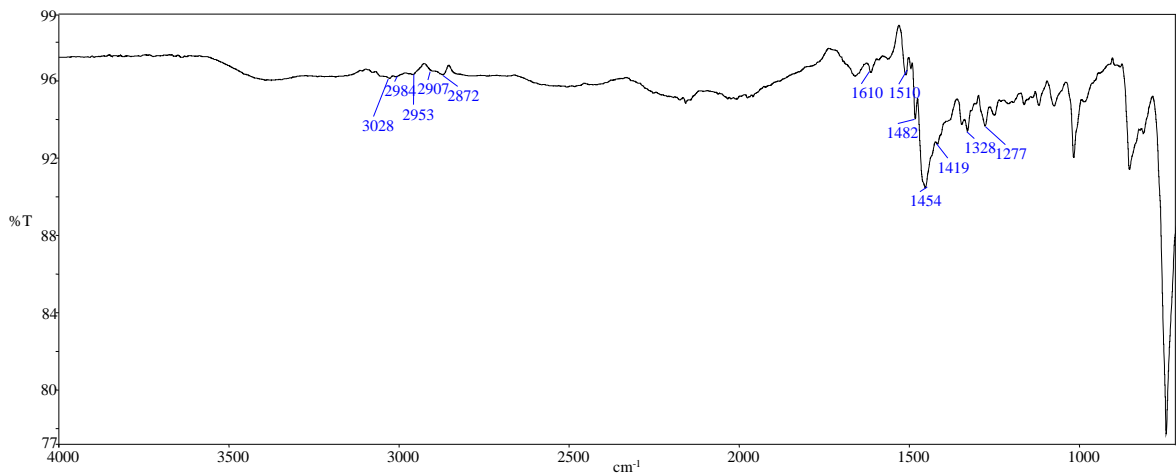
ekil 3.34. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XVIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.12. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin sentezi

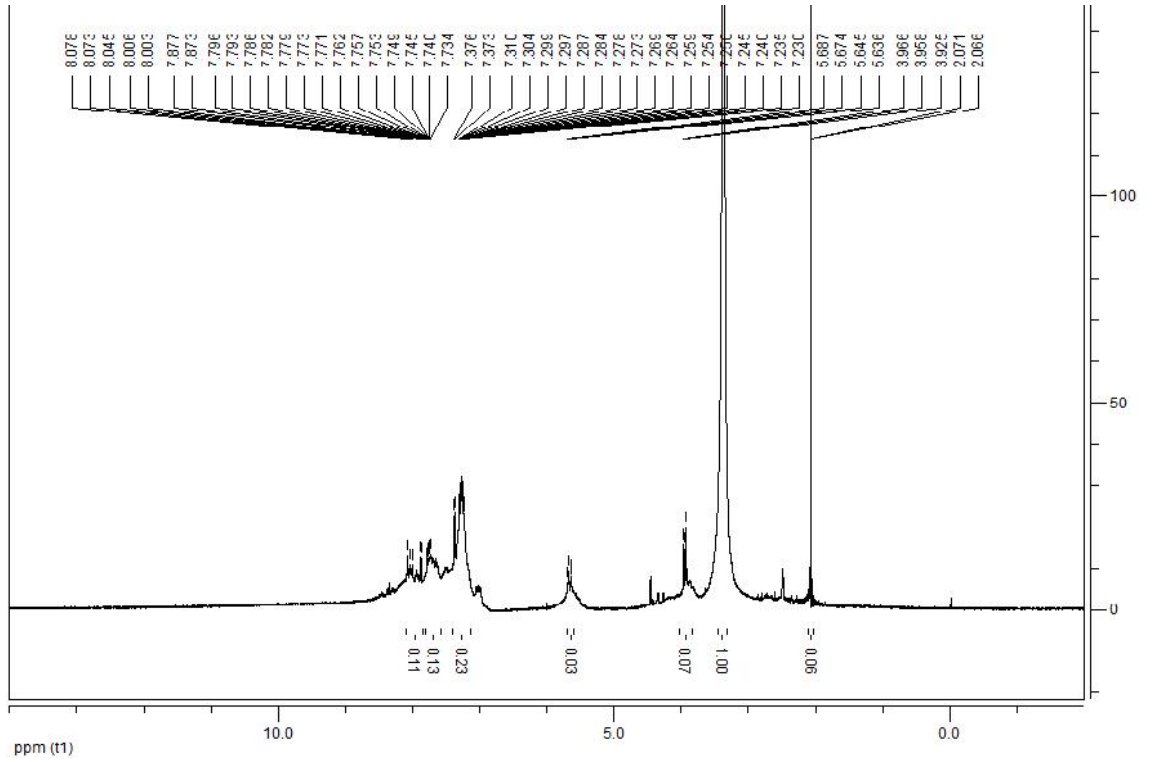


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 50 dakikada % 78 verimle elde edilmiştir (e.n. 125-128 °C).

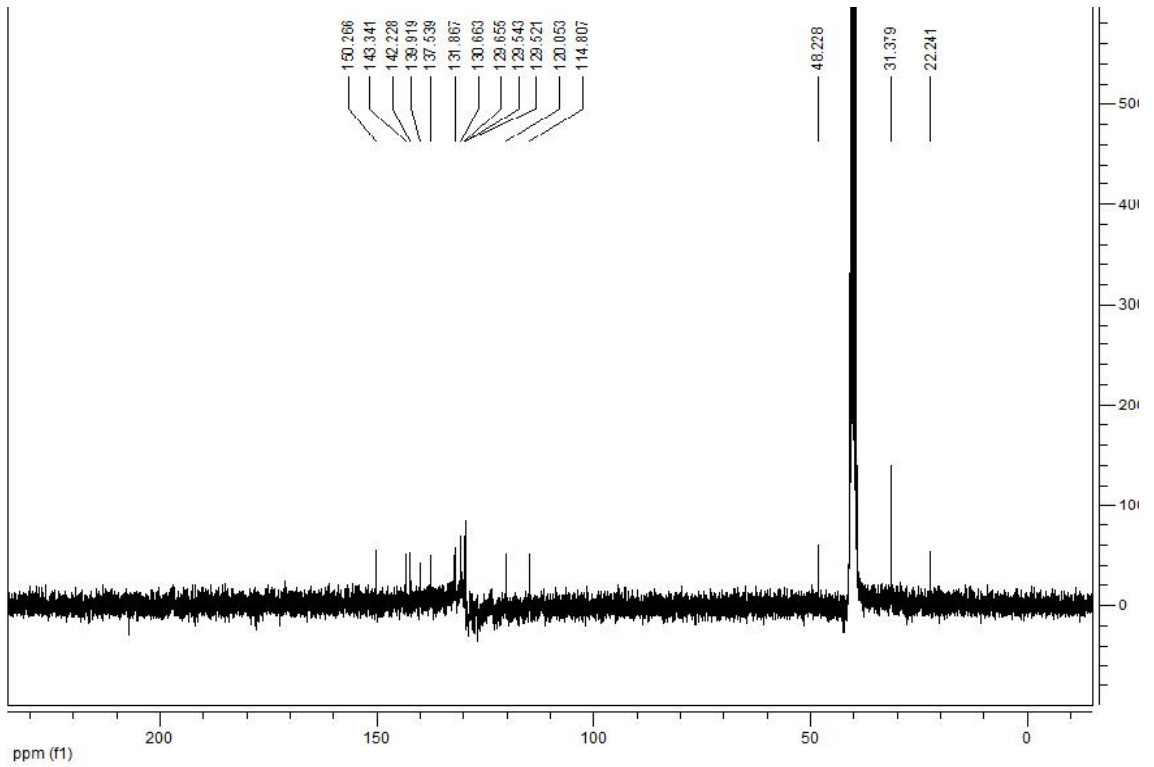
1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.35, ekil 3.36 ve ekil 3.37’de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.35. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin ATR-IR spektrumu.

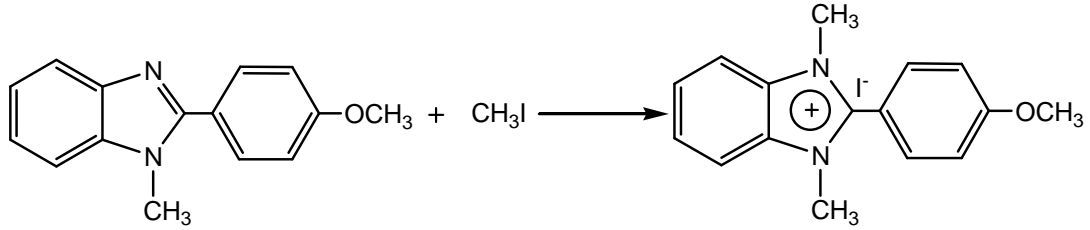


ekil 3.36. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



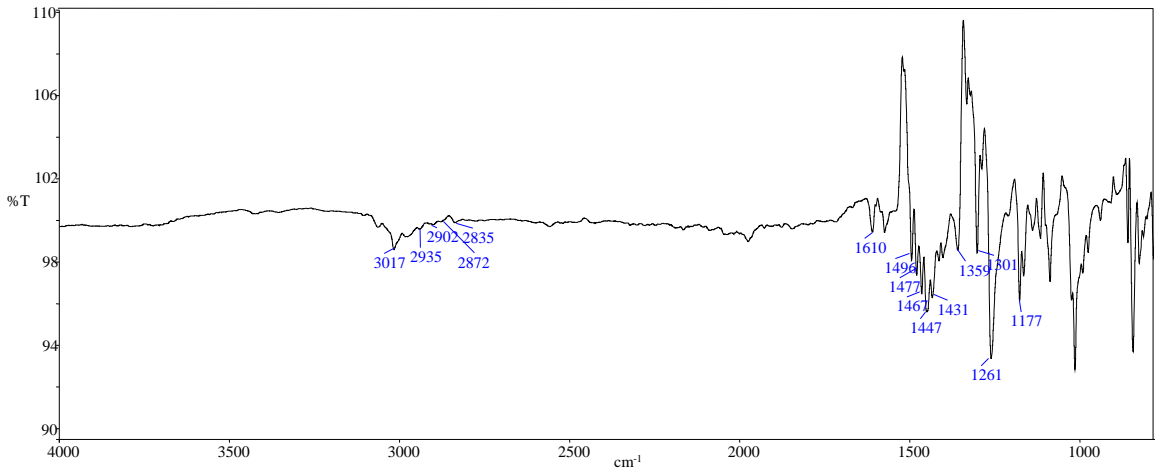
ekil 3.37. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XIX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.13. 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin sentezi

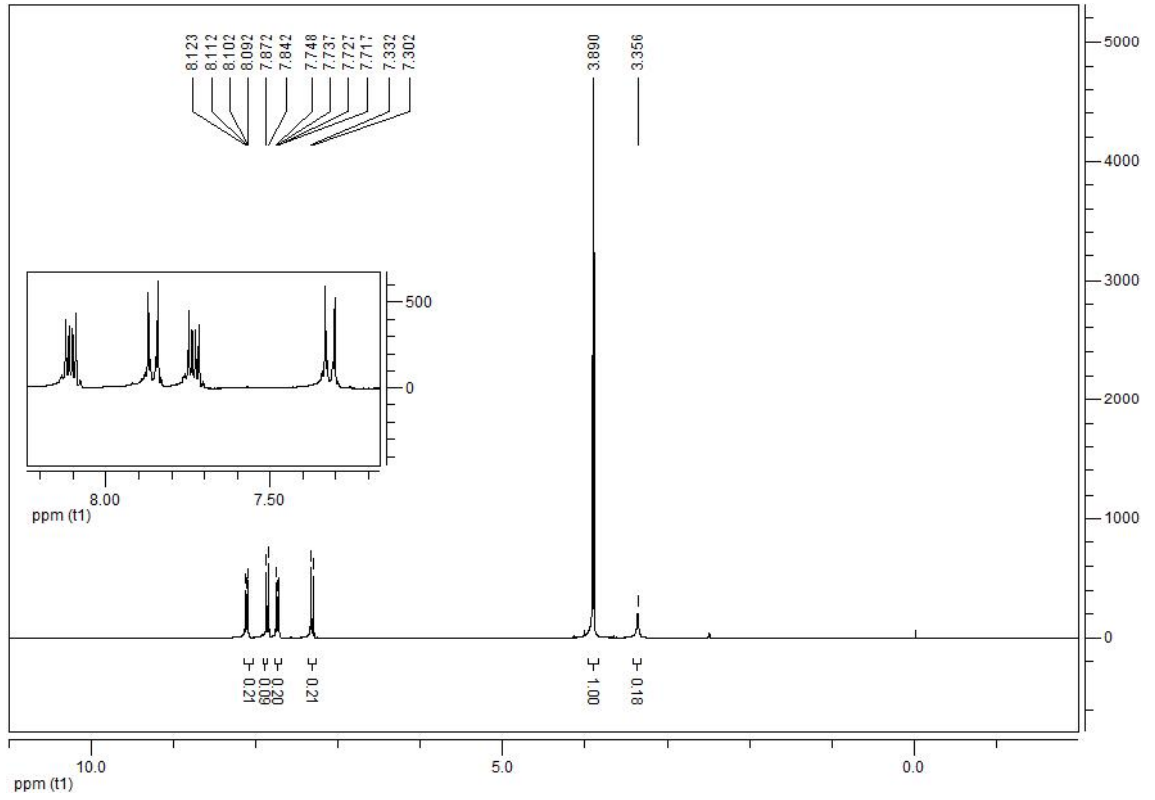


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 5 dakikada % 93 verimle elde edilmiştir (e.n. 214-217 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 5 saatte % 49 verimle elde edilmiştir.

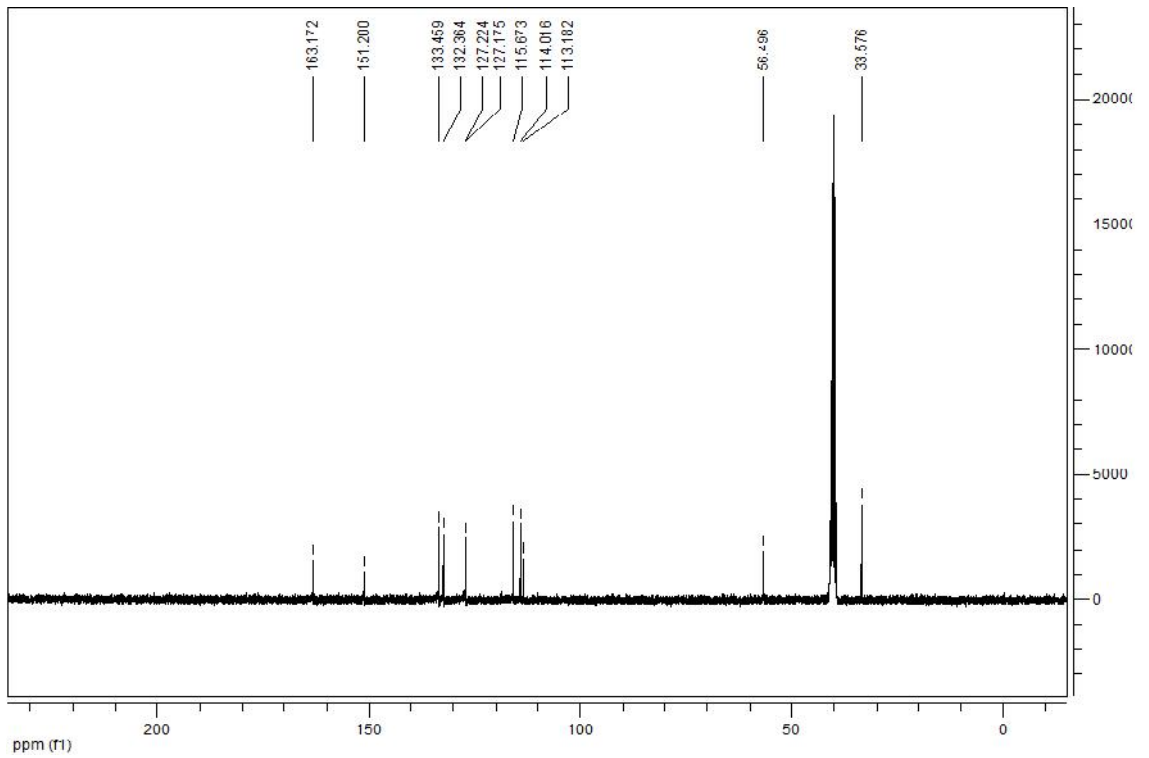
1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.38, ekil 3.39 ve ekil 3.40'ta verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i inin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.38. 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin ATR-IR spektrumu.

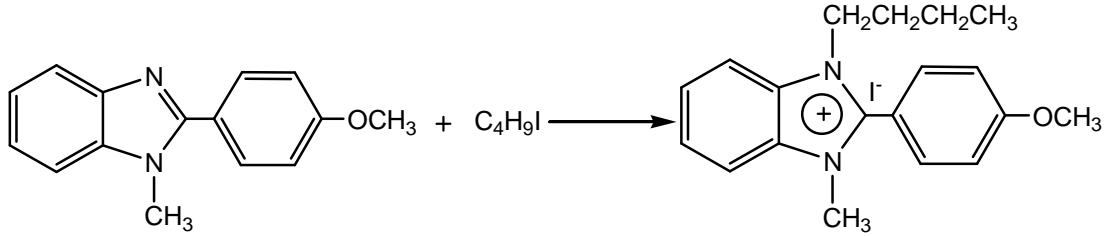


ekil 3.39. 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



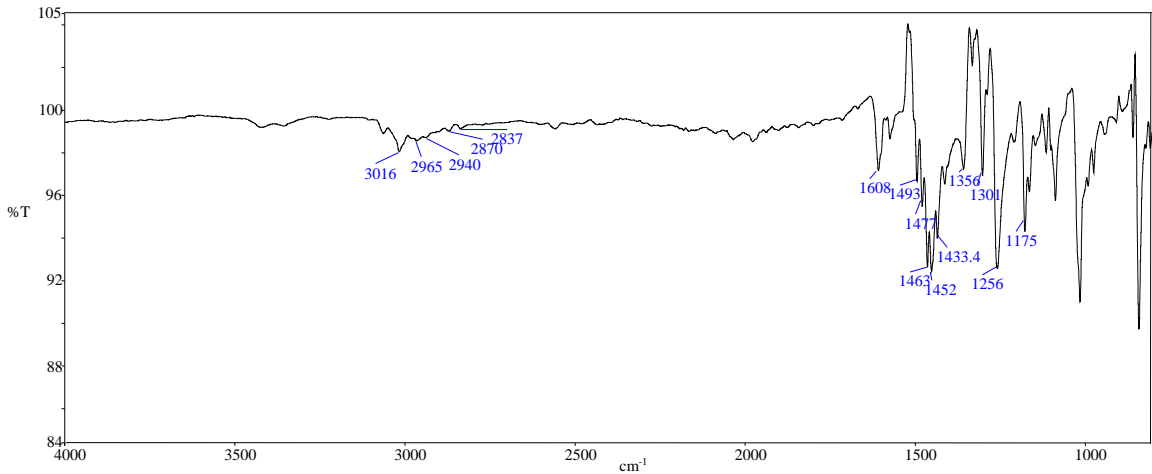
ekil 3.40. 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.14. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin sentezi

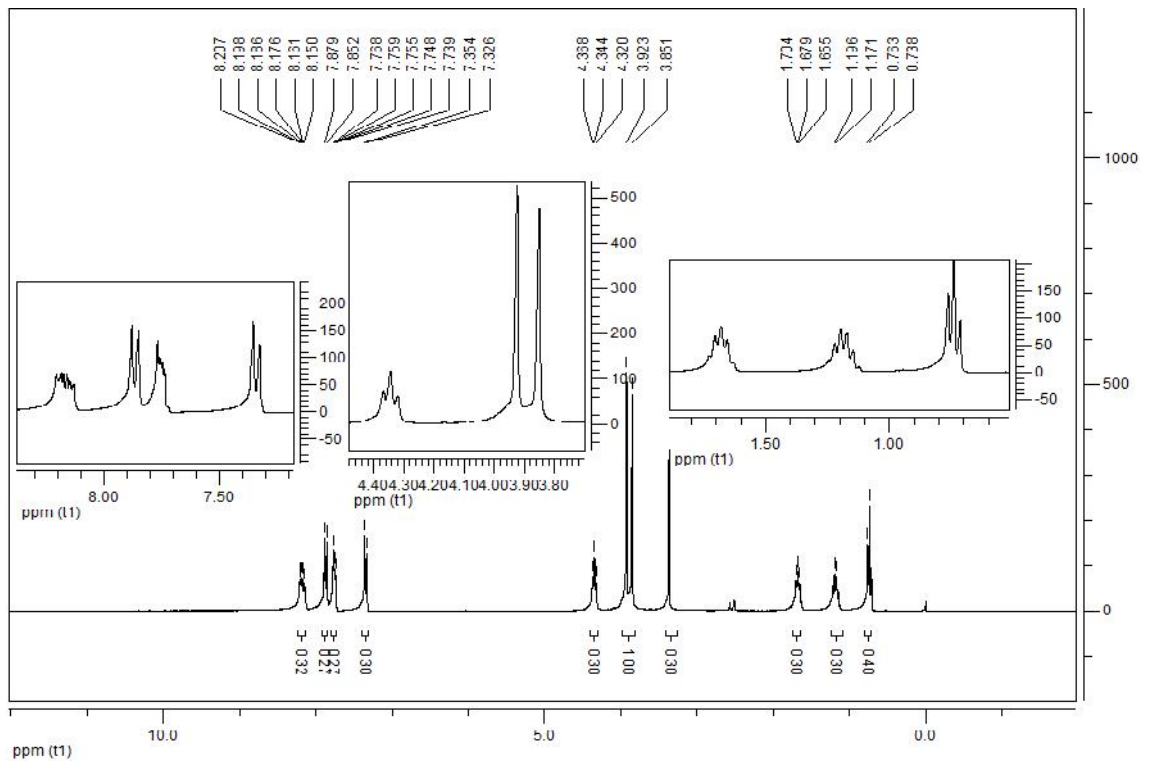


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 5 dakikada % 90 verimle elde edilmiştir (e.n. 195-196 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 5 saatte % 18 verimle elde edilmiştir.

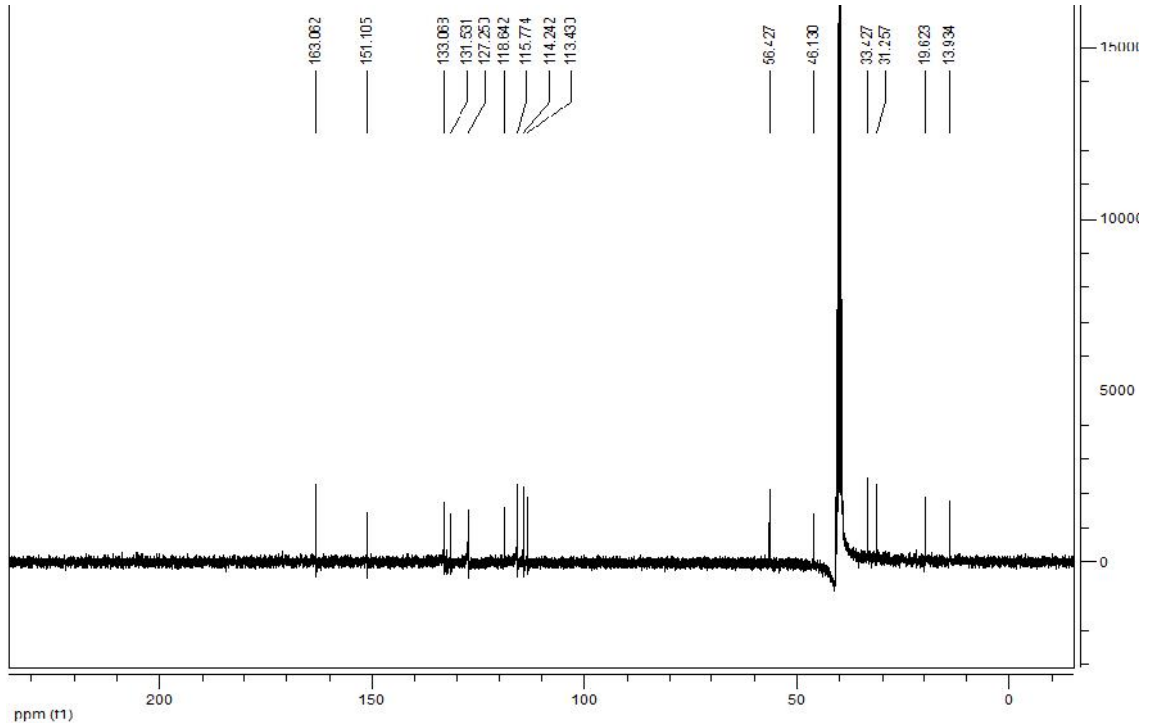
1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.41, ekil 3.42 ve ekil 3.43'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.41. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin ATR-IR spektrumu.



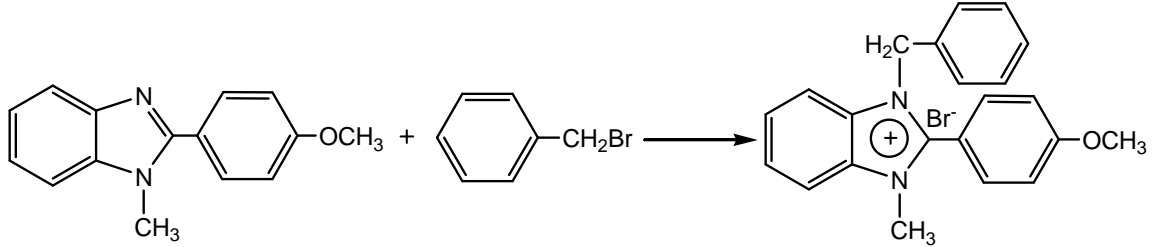
ekil 3.42. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



ekil 3.43. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

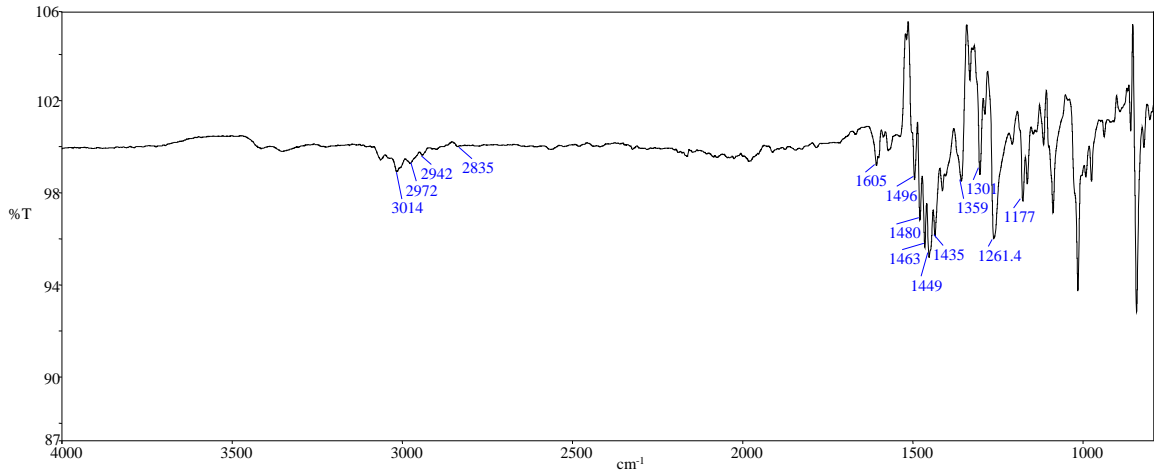
3.2.15. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII)

bile i inin sentezi

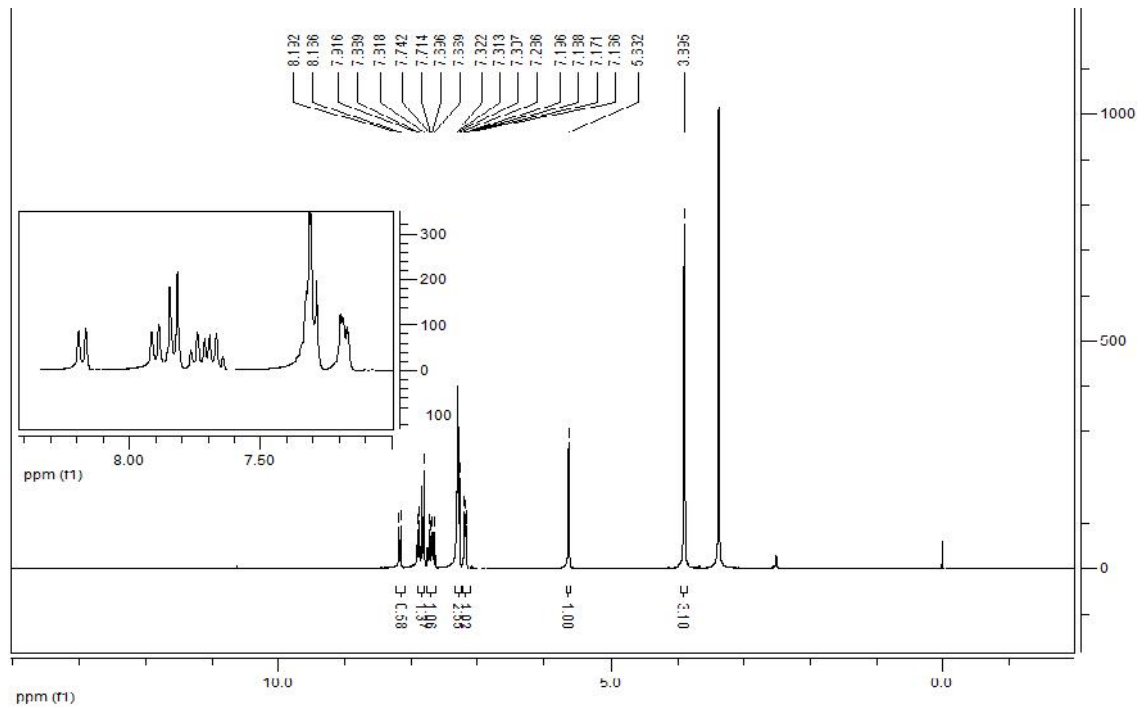


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 15 dakikada % 82 verimle elde edilmiştir (e.n. 100-103 °C). Kar ıla tırma yapmak amacıyla 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin sentezi klasik ısıtma yöntemi ile tekrarlandı nda 6 saatte % 51 verimle elde edilmiştir.

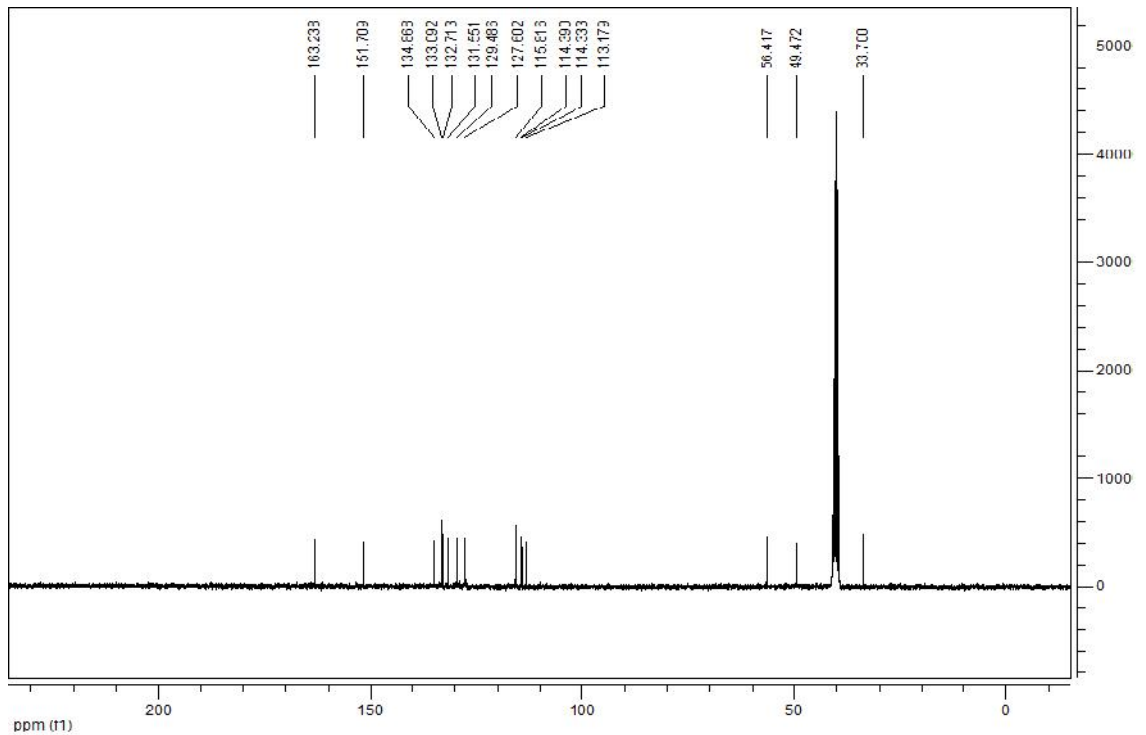
1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.44, ekil 3.45 ve ekil 3.46'da verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile iklerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.44. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin ATR-IR spektrumu.



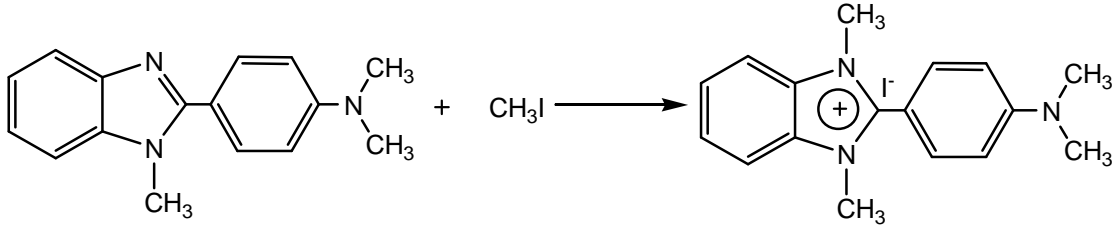
ekil 3.45. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin DMSO- d_6 'daki 1H NMR spektrumu.



ekil 3.46. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXII) bile i inin DMSO- d_6 'daki ^{13}C NMR spektrumu.

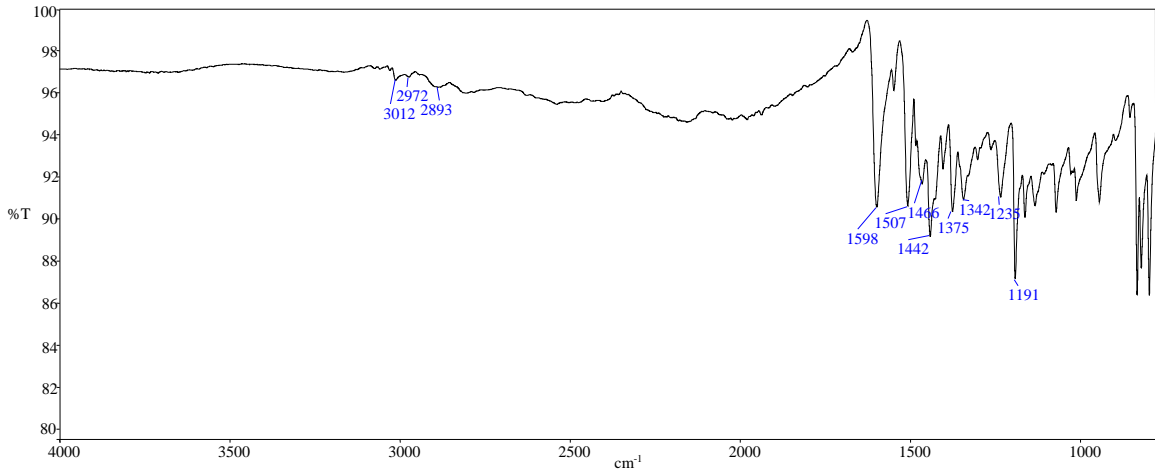
3.2.16. 1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII)

bile i inin sentezi

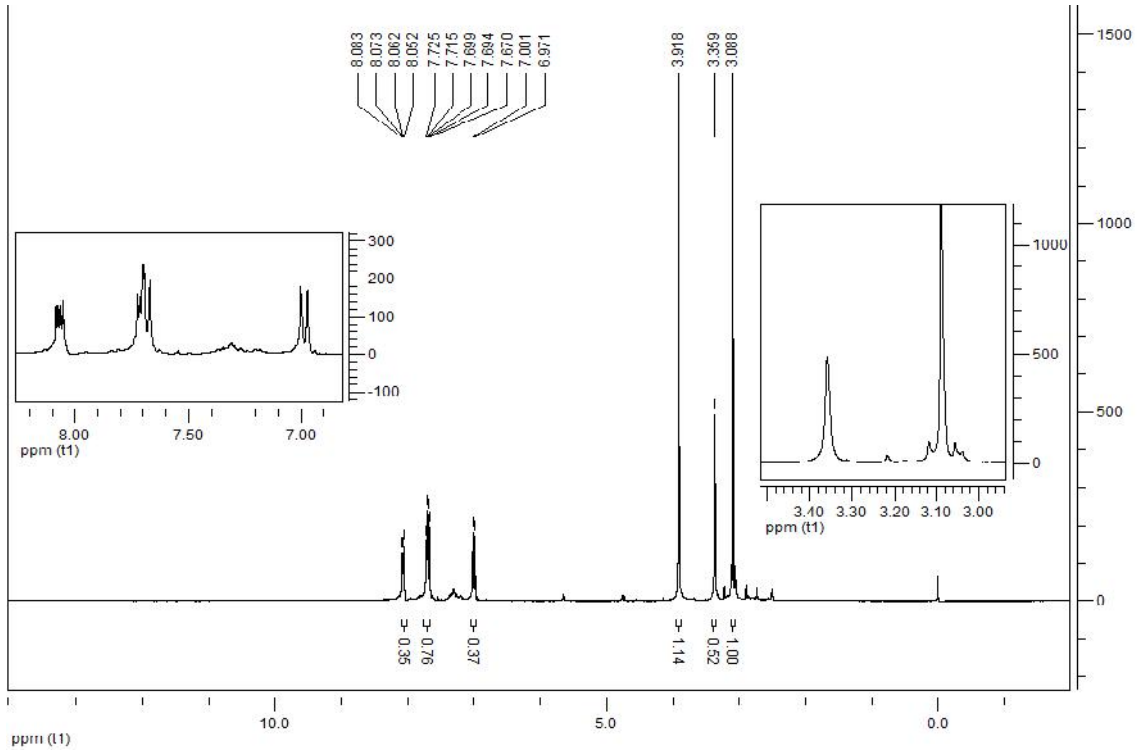


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 50 dakikada % 83 verimle elde edilmiştir (e.n. 271-274 °C).

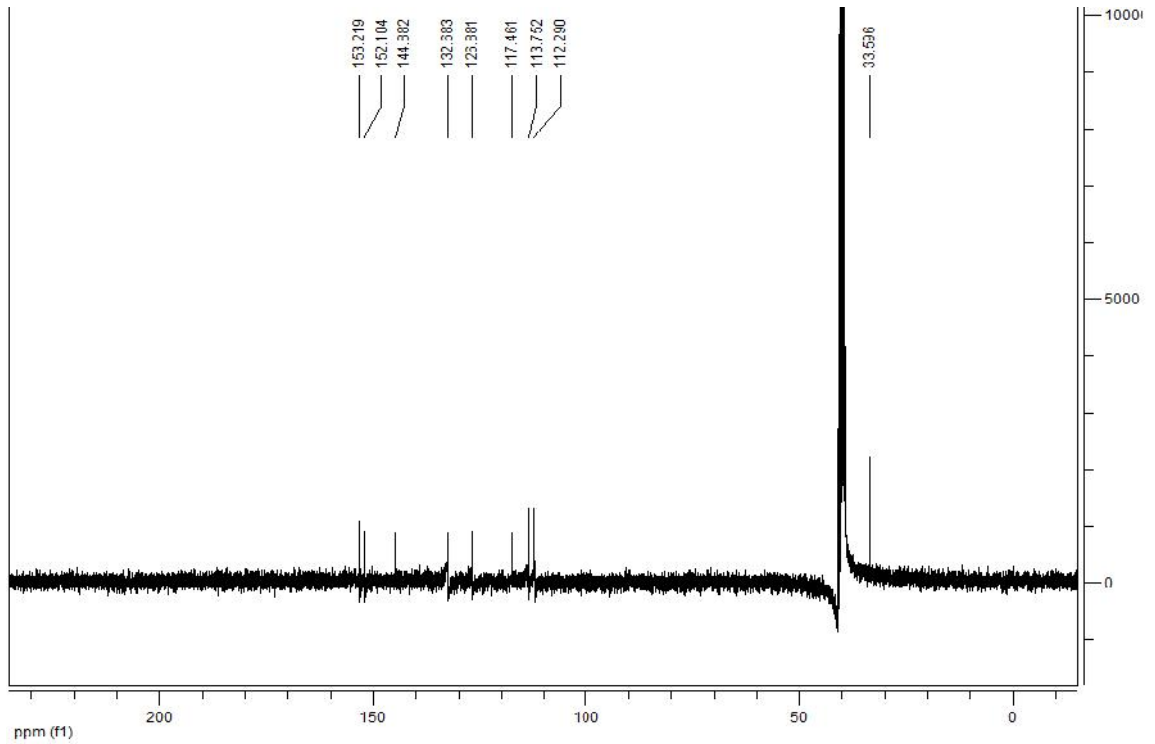
1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.47, ekil 3.48 ve ekil 3.49’da verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.47. 1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin ATR-IR spektrumu.



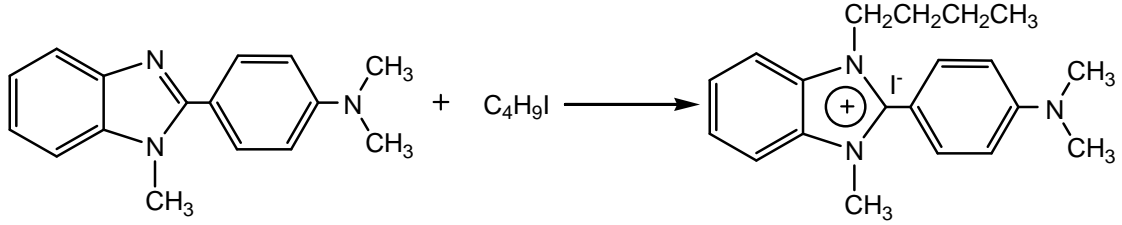
ekil 3.48. 1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



ekil 3.49. 1,3-Dimetil-2-(4-dimetilaminofenil)benzimidazolyum iyodür (XXIII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

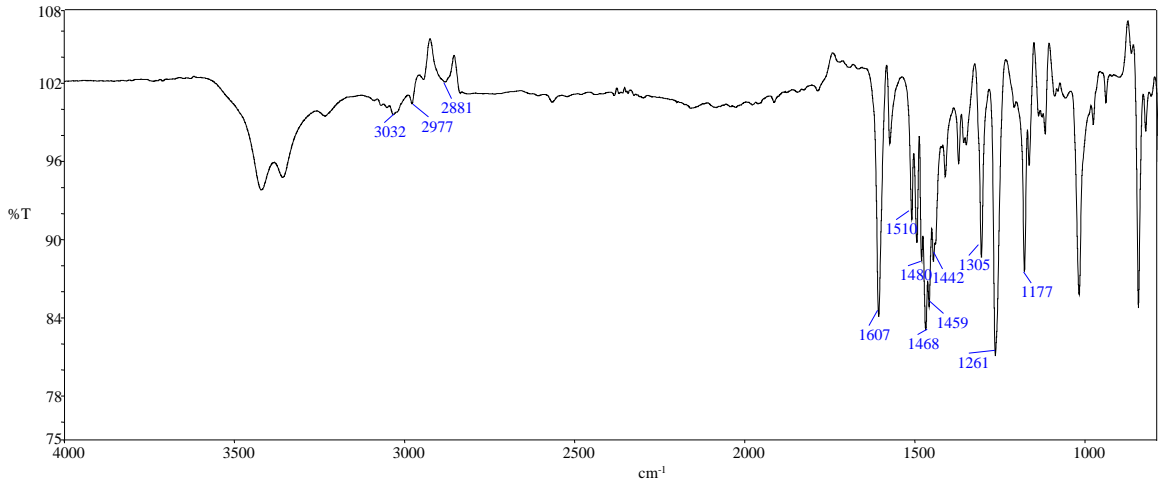
3.2.17. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXIV)

bile i inin sentezi

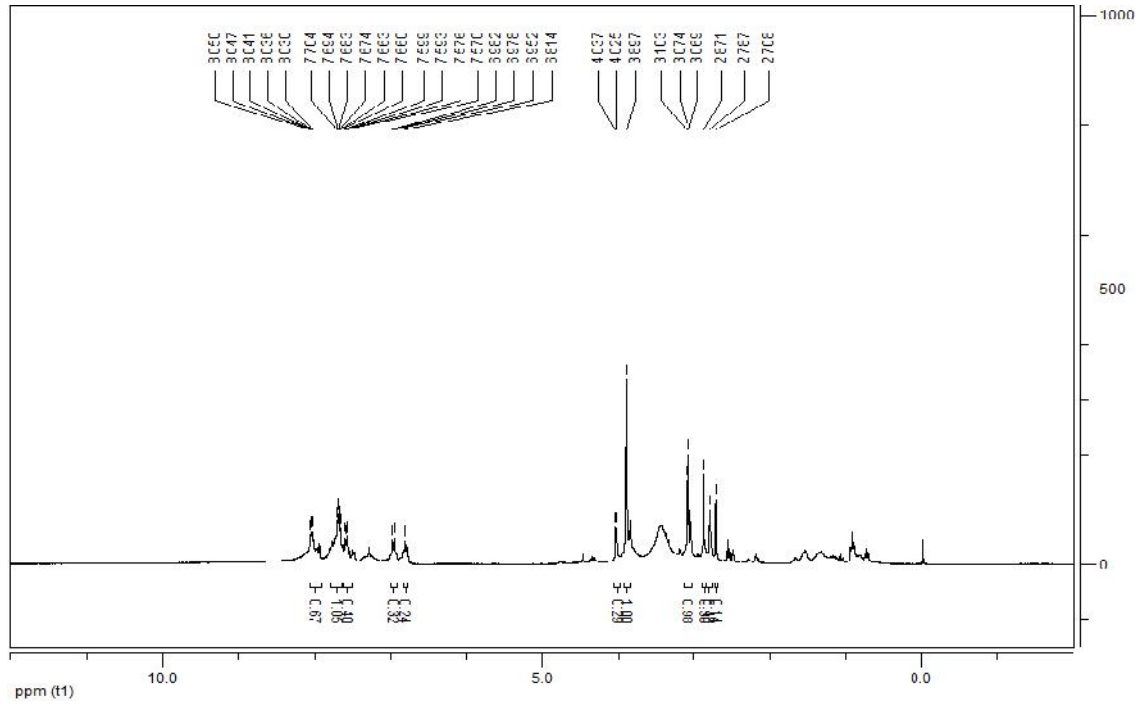


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 40 dakikada % 82 verimle elde edilmiştir (e.n. 120-124 °C).

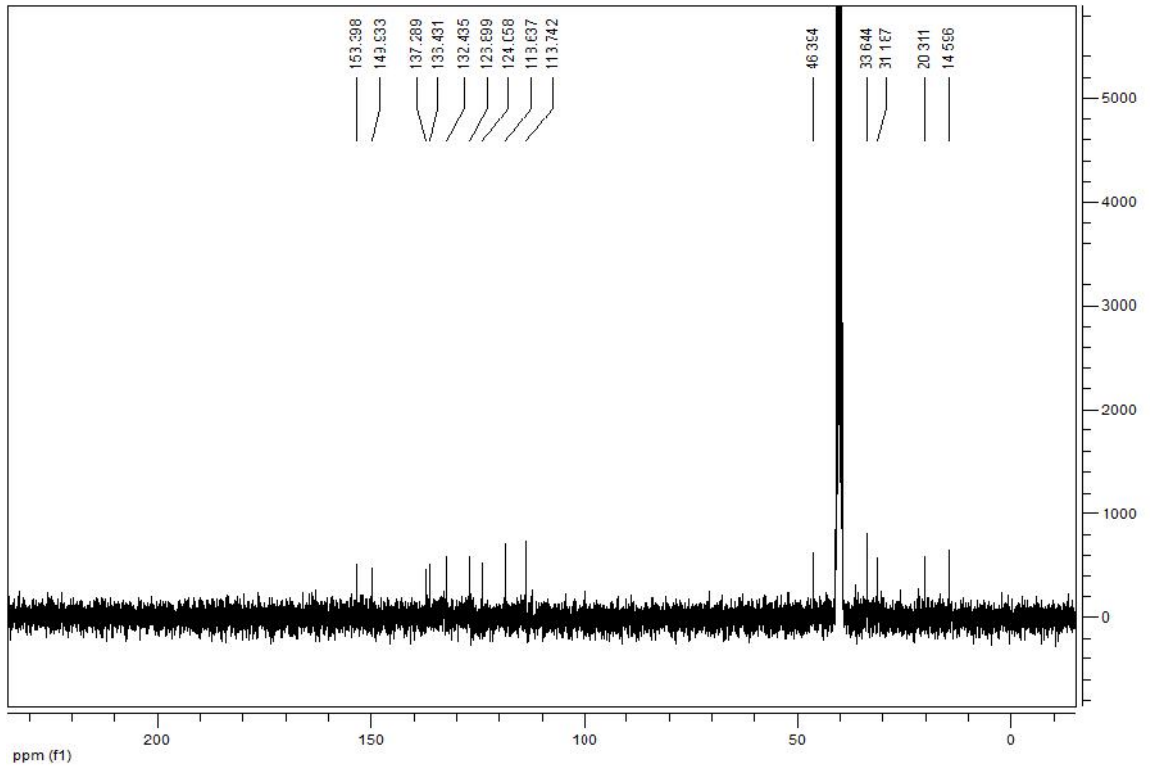
1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXIV) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.50, ekil 3.51 ve ekil 3.52'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.50. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin ATR-IR spektrumu.



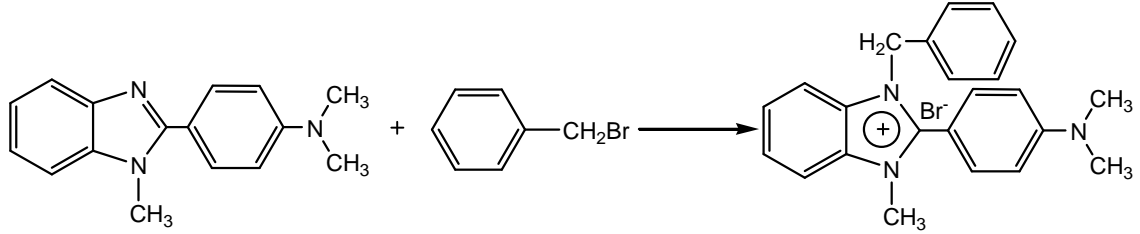
ekil 3.51. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



ekil 3.52. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXIV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

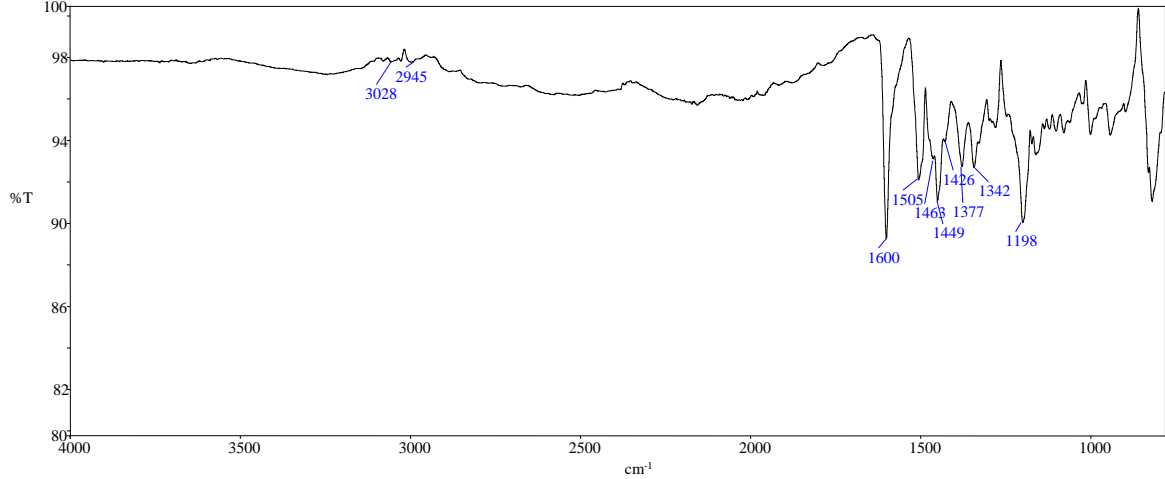
3.2.18. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV)

bile i inin sentezi

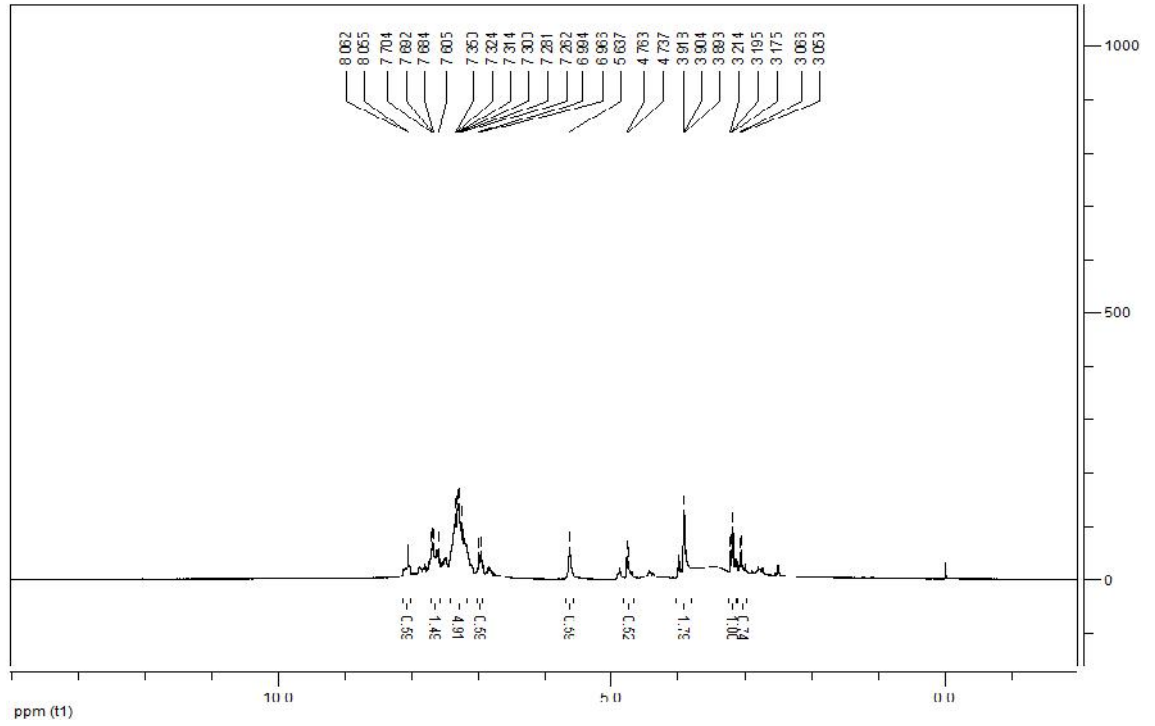


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 30 dakikada % 75 verimle elde edilmiştir (e.n. 137-140 °C).

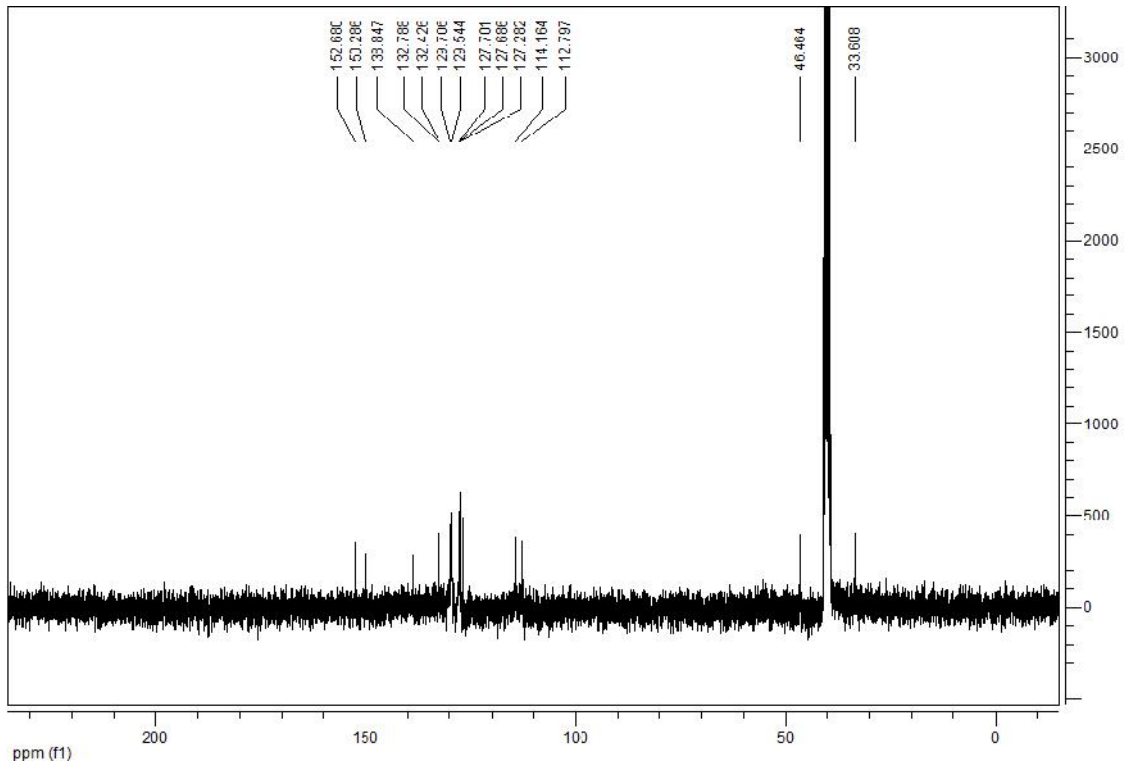
1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.53, ekil 3.54 ve ekil 3.55'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.53. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin ATR-IR spektrumu.

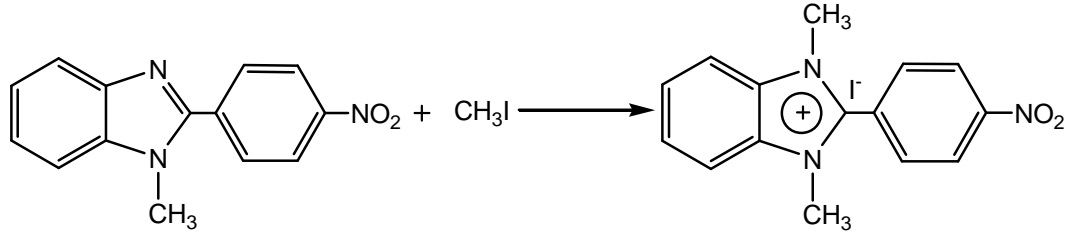


ekil 3.54. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



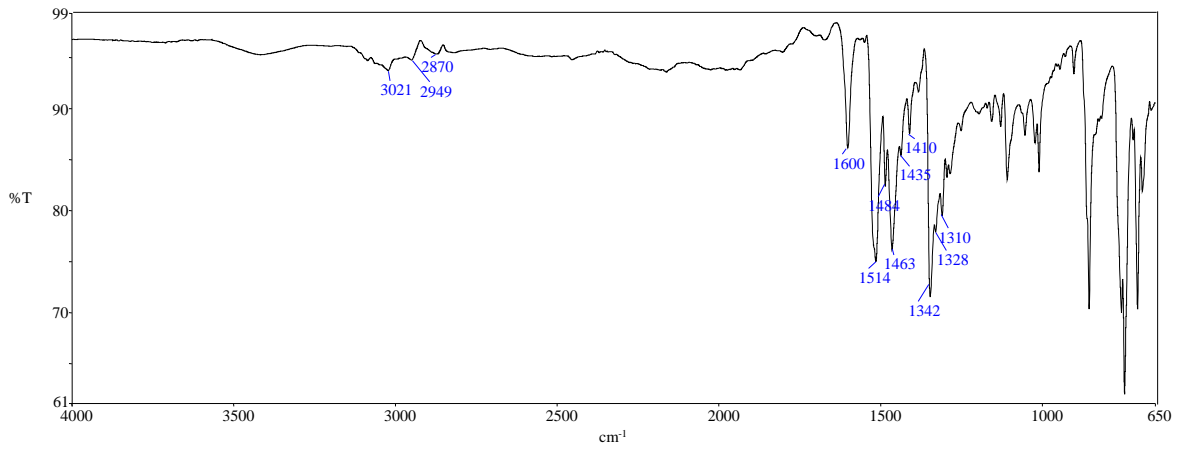
ekil 3.55. 1-Metil-2-(4-dimetilaminofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXV) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.19. 1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin sentezi

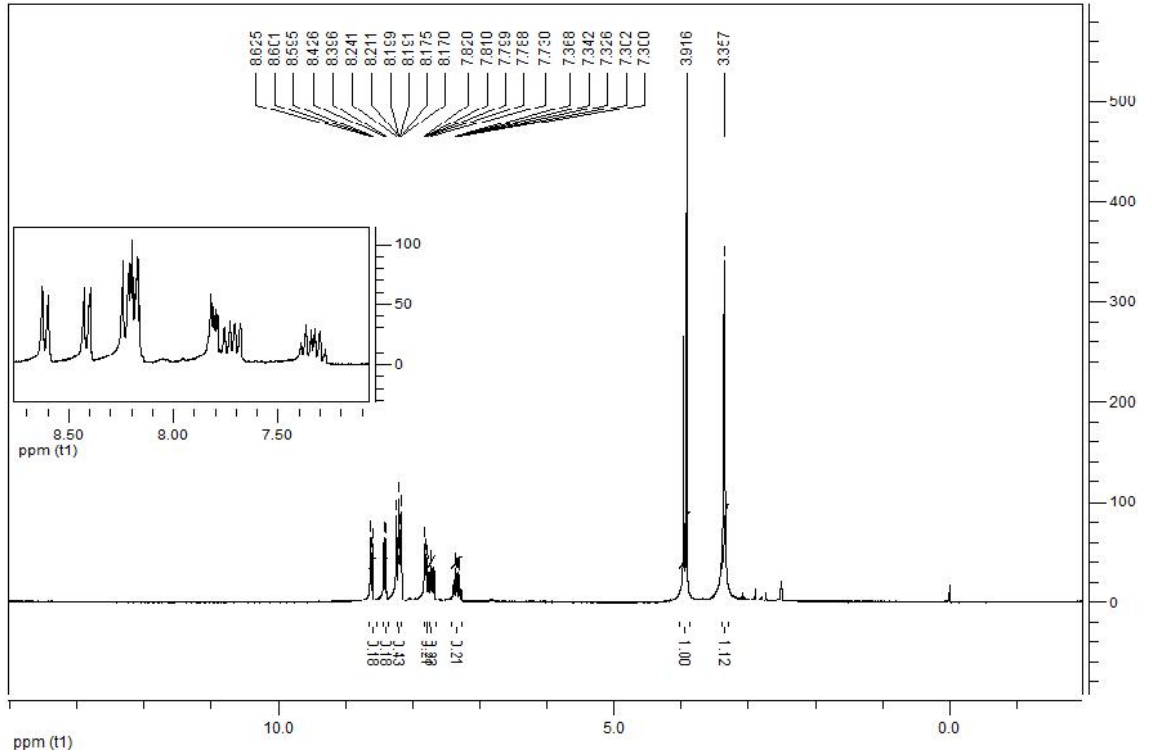


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 10 dakikada % 68 verimle elde edilmiştir (e.n. 197-199 °C).

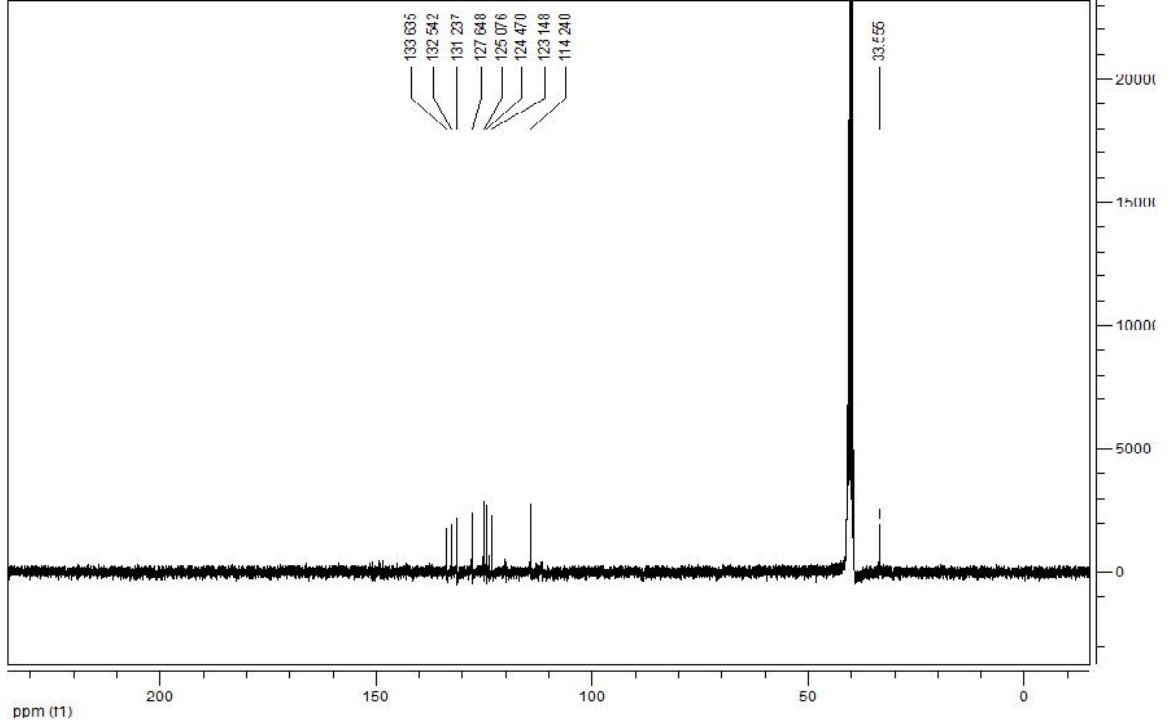
1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.56, ekil 3.57 ve ekil 3.58'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i inin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.56. 1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin ATR-IR spektrumu.

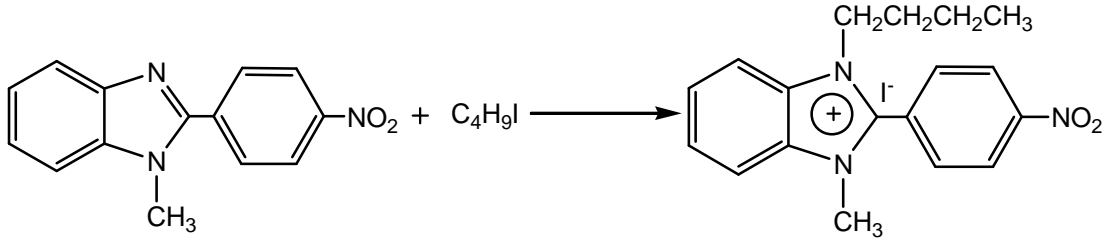


ekil 3.57. 1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



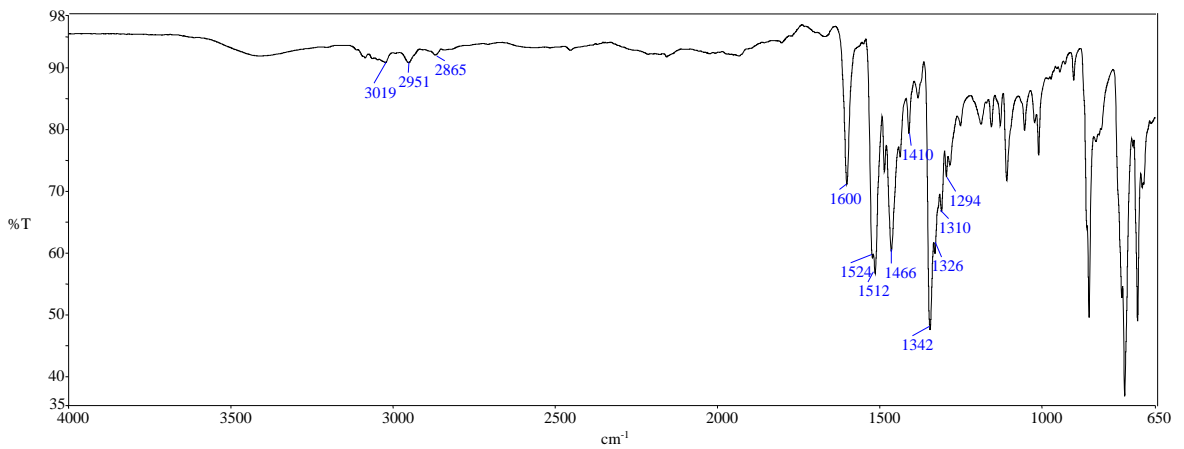
ekil 3.58. 1,3-Dimetil-2-(4-nitrofenil)benzimidazolyum iyodür (XXVI) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

3.2.20. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin sentezi

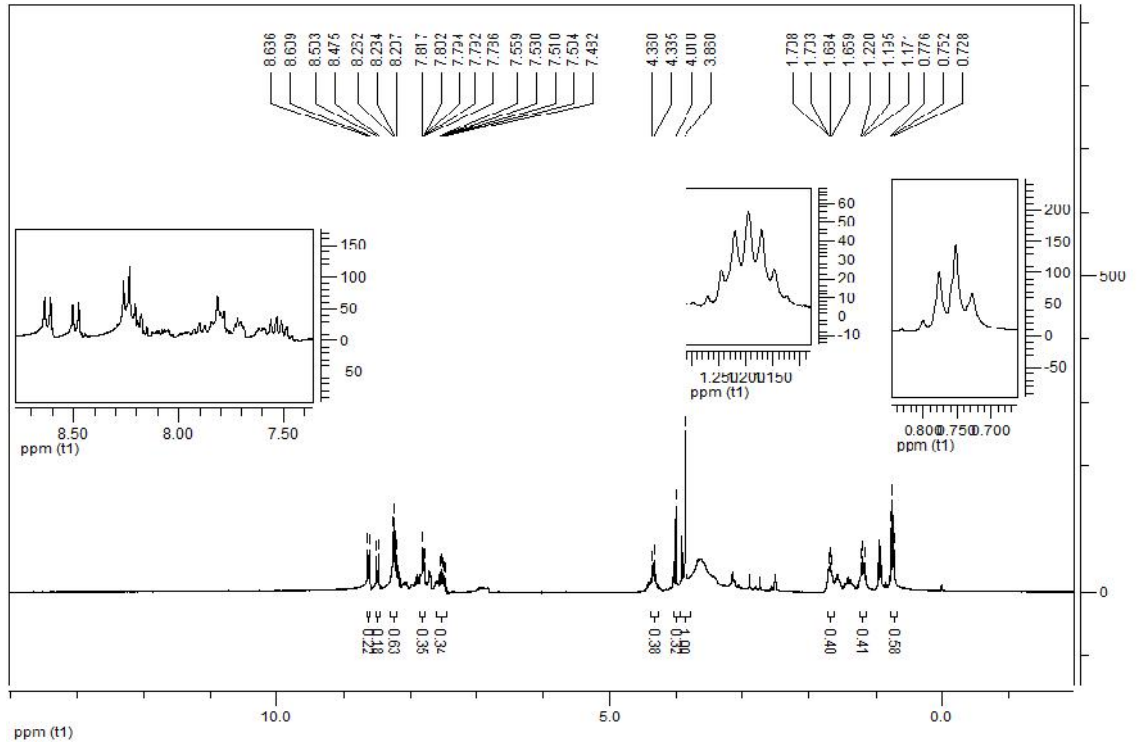


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 30 dakikada % 76 verimle elde edilmiştir (e.n. 55-57 °C).

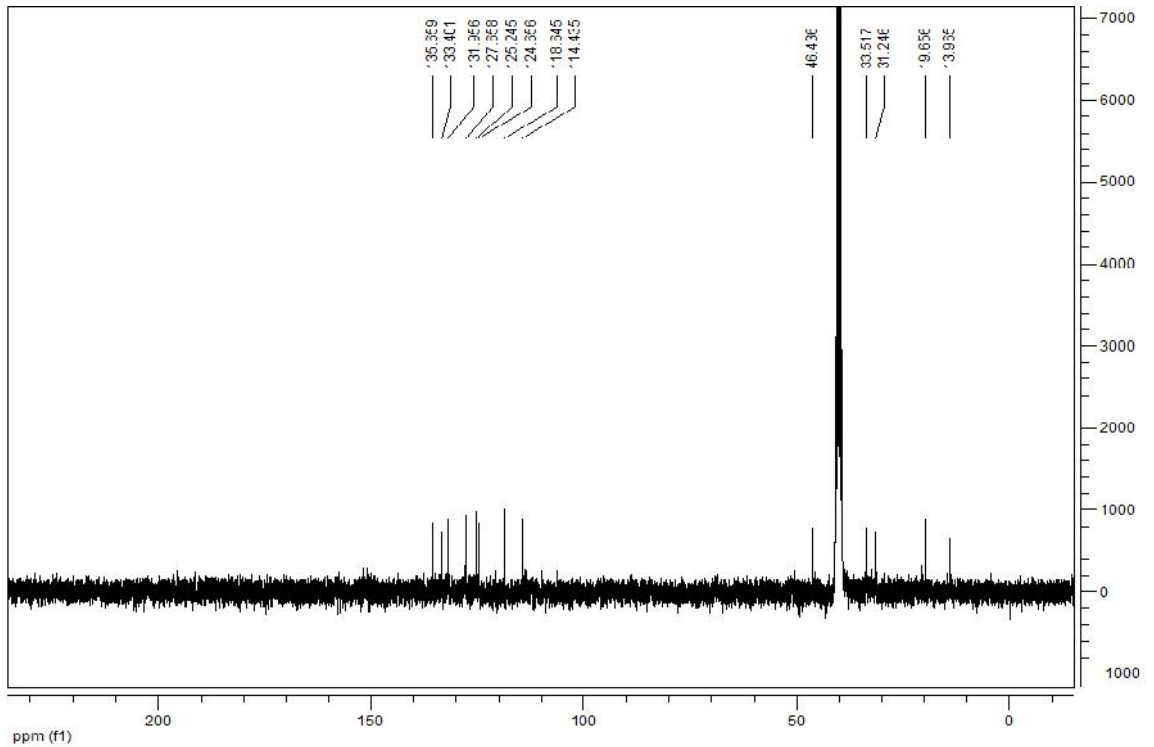
1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) ATR-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları ekil 3.59, ekil 3.60 ve ekil 3.61'de verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.59. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütilbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin ATR-IR spektrumu.



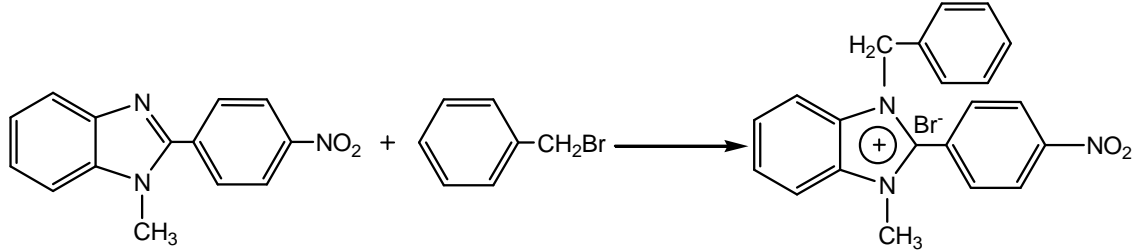
ekil 3.60. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹H NMR spektrumu.



ekil 3.61. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-bütülbenzimidazolyum iyodür (XXVII) bile i inin DMSO-d₆'daki ¹³C NMR spektrumu.

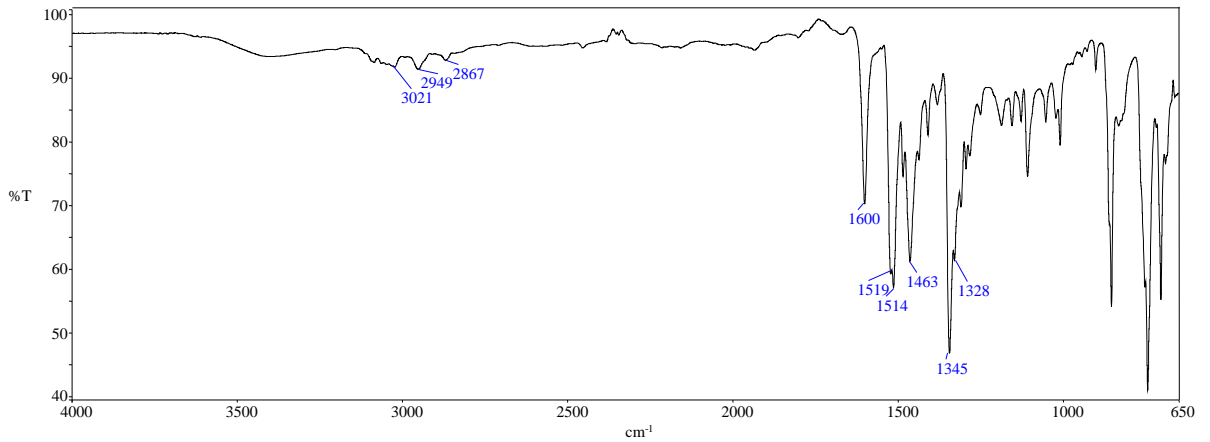
3.2.21. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII)

bile i inin sentezi

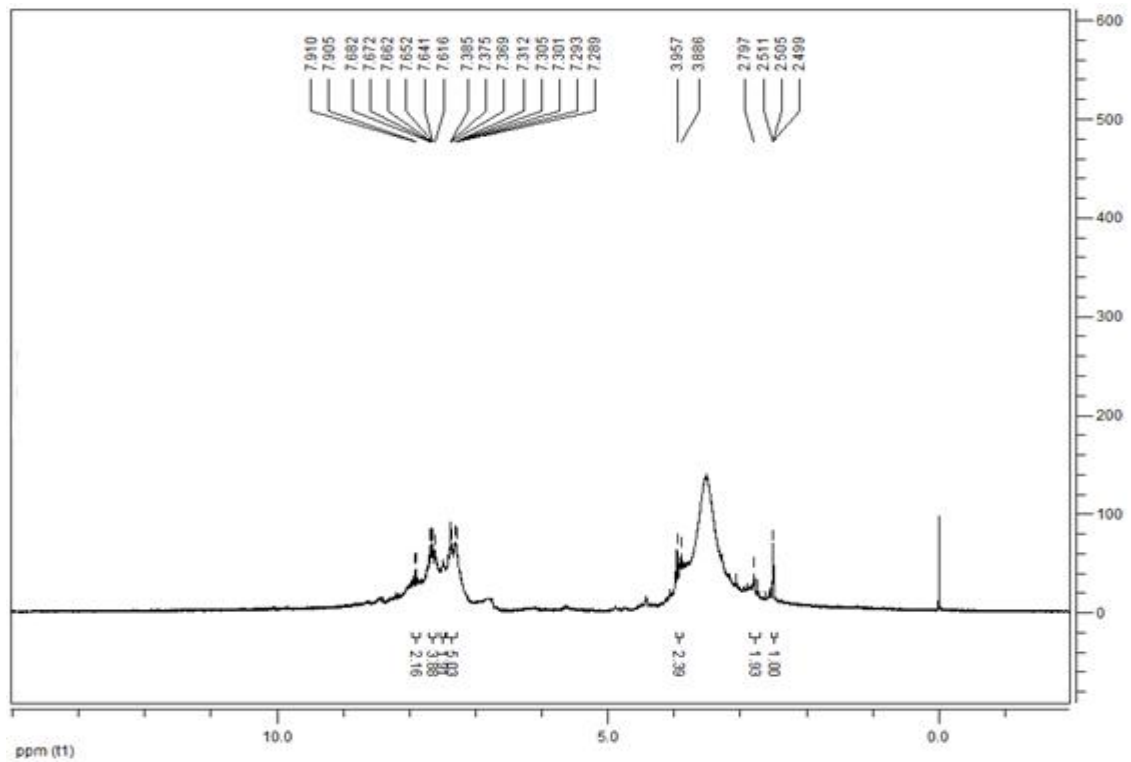


Yukarıda verilen genel sentez yöntemi kullanılarak 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin sentezi mikrodalga ısıtma yöntemiyle 40 dakikada % 82 verimle elde edilmiştir (e.n. 172-174 °C).

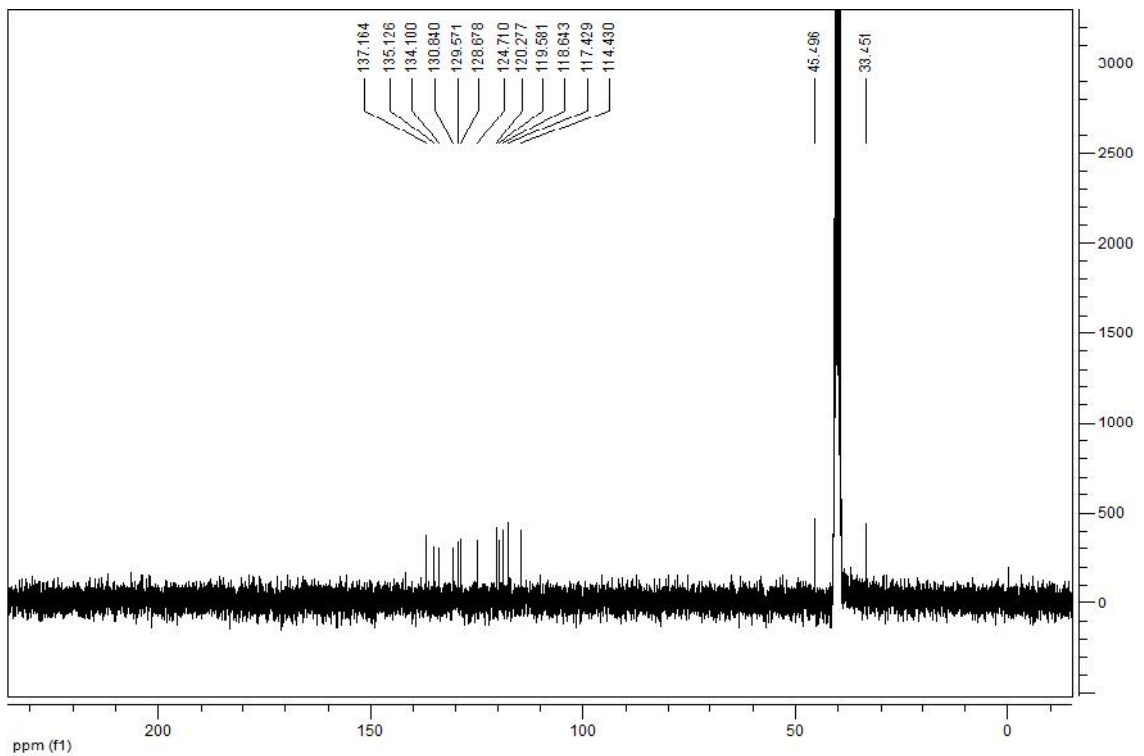
1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) ATR-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları ekil 3.62, ekil 3.63 ve ekil 3.64'te verilmiştir. Bütün spektroskopik veriler bile i klerin yapılarını desteklemektedir.



ekil 3.62. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin ATR-IR spektrumu.



ekil 3.63. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin DMSO- d_6 'daki 1H NMR spektrumu.



ekil 3.64. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-benzilbenzimidazolyum bromür (XXVIII) bile i inin DMSO- d_6 'daki ^{13}C NMR spektrumu.

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTI MA

4.1. Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

İlk kez 1946 yılında maddeleri ısıtma özelli i gösterdiklerinin bulunmasından bu yana mikrodalga ı nların kullanımı, besinlerin ısıtılması, kurutma i lemleri, vullkanizasyon, petrokimya, biyoteknoloji ve farmakoloji gibi pek çok endüstriyel alanda yaygınla mı tır (Taylor, vd., 2005; Lindström, vd., 2001). Organik reaksiyonlarda mikrodalga kullanımı; reaksiyon hızında ve verimlerde büyük artı lar olu turması, düzenli, seçici ve hızlı bir ısıtma sa laması, reaksiyonlarda tekrarlanabilirlik sa laması, çözücü kullanımını azaltması gibi avantajlarıyla çok tercih edilen bir yöntem haline gelmi tir (Taylor, vd., 2005).

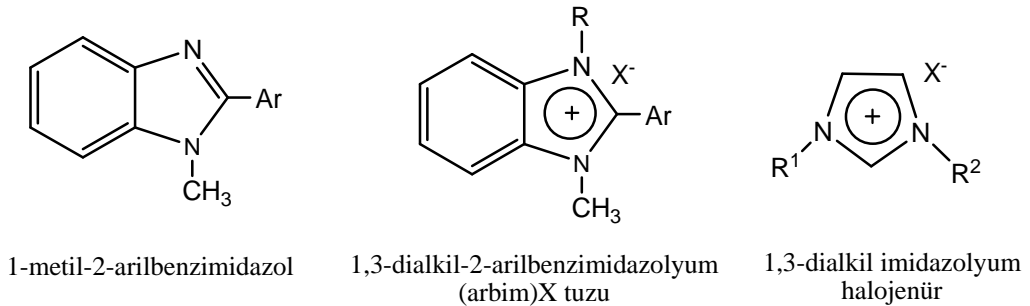
Polar moleküller (reaktifler, çözücüler) ve iyonik türler mikrodalgaları seçici olarak absorblar. Moleküller arası sürtünmeler sonucu olu an enerji ısıya dönü ür. Polar olmayan moleküller ise mikrodalgalarla etkile mezler. E er bir sistemin polaritesi temel halden geçi haline do ru gidi te artı gösteriyorsa, bu durumun madde dalga etkile imlerindeki artı sebebiyle reaksiyon hızında da artma ile sonuçlandı ı gözlenmi tir (Perreux ve Loupy, 2001).

Benzimidazol yapısı içeren bile ikler biyolojik aktiviteleri sebebiyle önem arz etmektedirler. Benzimidazolyum tuzları ise biyolojik aktiviteleri (Güven, 2009; Özdemir, vd., 2010; Haque, vd., 2012), katalitik amaçlı kullanımları (Starikova, vd., 2003; Deniz, 2009) ve yapısal olarak iyonik sıvılara benzerlikleri gibi sebeplerle öne çıkmakta olup, yapılarının aydınlatılması ve yeni türevlerinin literatüre kazandırılması oldukça önemlidir.

Benzimidazol türevlerinin mikrodalgalar ve farklı katalizörler yardımı ile sentezi ve yapılarının aydınlatılması konusunda literatürde önemli çalı malar bulunmaktadır (Eren ve Bekdemir, 2014; Eren ve Erdo an, 2012; Eren ve Gümü , 2015). 2-arilbenzimidazol türevlerinin suda çözünmedi i bilinmektedir. Bu bile iklerin biyolojik sistemlerdeki etkisini artırmak için suda çözünmeme probleminin çözüme kavu ması önemlidir. Benzimidazolyum tuzlarının iyonik karakterli olu u sebebiyle suda nispeten daha iyi çözünece i öngörülebilir. Bu sebeple ve daha önce belirtilmi olan moleküller önemleri sebebiyle bu tez çalı masında 2-arilbenzimidazollerin 1,3-Dialkil halojenür

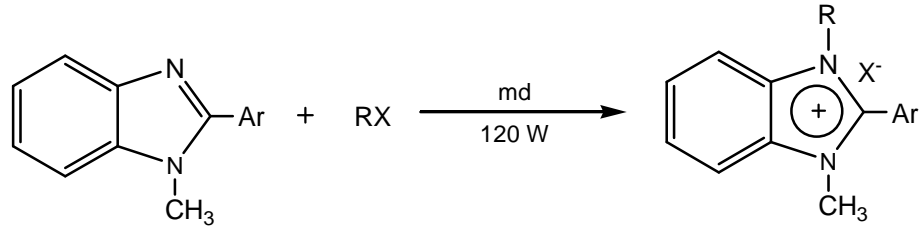
tuzlarının sentez edilmesi hedeflenmiştir. Karben öncülü olmaları sebebiyle 2 pozisyonunda sübstitüent içermeyen benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının sentezi ve katalitik amaçlı kullanımlarına dair bazı çalışmalar bulunmaktadır (Deniz, 2009; Yılmaz, vd., 2013). Fakat 2-arilbenzimidazolyum tuzlarının sentezini içeren kapsamlı bir çalışma maya rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasının öncelikli amacı bir seri yeni biyolojik aktif 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum ((arbim)X) türevinin sentez edilmesidir. Buna ilaveten hedeflenen yapıların sentezini çok az miktarlarda çözücü kullanımıyla bir mikrodalga reaktörde gerçekleştirilerek en ideal sentez koşulları belirlenmiştir. Bu sebeple ikinci bir hedef ise bu bileşiklerin sentezinde daha pratik, basit, verimli ve çevreye duyarlı bir yöntem geliştirmektir. Bu amaçla deneysel çalışmalarda ilk olarak literatürdeki metodu kullanarak 7 farklı 1-Metil-2-arilbenzimidazol türevi sentez edilmiş ve bu bileşiklerin 3 farklı alkil halojenür ile mikrodalgada alkillenmesi ile 1,3-Dialkilimidazolyum halojenür iyonik sıvılarının yapısal benzerleri olan 21 farklı 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum ((arbim)X) tuzu elde edilmiştir.



Çalışmalar CEM-Mars6 model çok modlu bir mikrodalga sentez reaktöründe gerçekleştirilmiş olup genel sentez yöntemi ekil 4.1’de verilmiştir. Reaksiyon süreleri ince tabaka kromatografisi (TK) ile takip edilerek belirlenmiştir. Mikrodalga yöntemiyle elde edilen bütün bileşiklerin klasik ısıtmaya göre daha kısa sürelerde ve yüksek verimlerle sentezleri mümkün olmuştur. Reaksiyonlar mikrodalgada oldukça ılıman koşullarda (120 W) ve çok az miktarda çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı benzimidazoller ve alkil halojenürler kullanılarak önerdiğimiz metodun kullanım alanının genişliği de belirlenmiştir. Yöntem, basit, ılıman koşulların kullanımı

(120 W), kolay safla tırılması, kısa sürelerde yüksek verimlerin elde edilmesi gibi yönleriyle oldukça avantajlıdır.



VIII-XXVIII

Ar: Fenil, 2-tiyofenil, 4-klorofenil, 4-metilfenil,
4-metoksifenil, 4-N,N-dimetilaminofenil, 4-nitrofenil

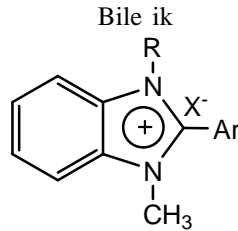
RX: MeI, BuI, BzBr

ekil 4.1. N-Metil-2-arilbenzimidazollerle alkil halojenürlerin reaksiyonundan 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) sentezi.

Bu yöntem kullanılarak mikrodalga ısıtma ile 120 W'ta sentez edilen 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) yapıları ve sentezlere ait reaksiyon artları, süre ve verimler Çizelge 4.1'de verilmi tir.

Çizelge 4.1. 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) mikrodalga ısıtma ile 120 W'ta sentezlerine ait reaksiyon şartları, süre ve verimleri.

No	Ar	RX	e.n. (°C)	Reaksiyon süresi (dk)	Verim (%)
VIII	C ₆ H ₅	MeI	272-275	5	95
IX	C ₆ H ₅	BuI	217-220	20	96
X	C ₆ H ₅	BzBr	237-239	10	93
XI	2-Tiyofen	MeI	88-90	35	64
XII	2-Tiyofen	BuI	167-170	25	86
XIII	2-Tiyofen	BzBr	208-210	40	55
XIV	4-ClC ₆ H ₄	MeI	274-276	15	86
XV	4-ClC ₆ H ₄	BuI	193-196	25	92
XVI	4-ClC ₆ H ₄	BzBr	197-200	35	71
XVII	4-MeC ₆ H ₄	MeI	260-263	15	89
XVIII	4-MeC ₆ H ₄	BuI	157-160	25	67
XIX	4-MeC ₆ H ₄	BzBr	125-128	50	78
XX	4-MeOC ₆ H ₄	MeI	214-217	5	93
XXI	4-MeOC ₆ H ₄	BuI	195-196	5	90
XXII	4-MeOC ₆ H ₄	BzBr	100-103	15	82
XXIII	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	MeI	271-274	50	83
XXIV	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	BuI	120-124	40	82
XXV	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	BzBr	137-140	30	75
XXVI	4-NO ₂ C ₆ H ₄	MeI	197-199	10	68
XXVII	4-NO ₂ C ₆ H ₄	BuI	55-57	30	76
XXVIII	4-NO ₂ C ₆ H ₄	BzBr	172-174	40	82



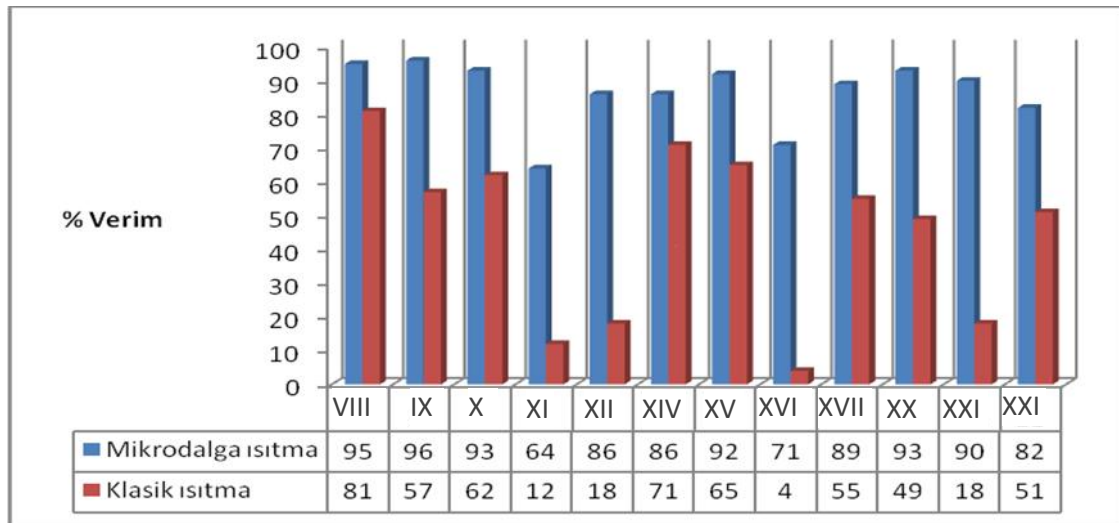
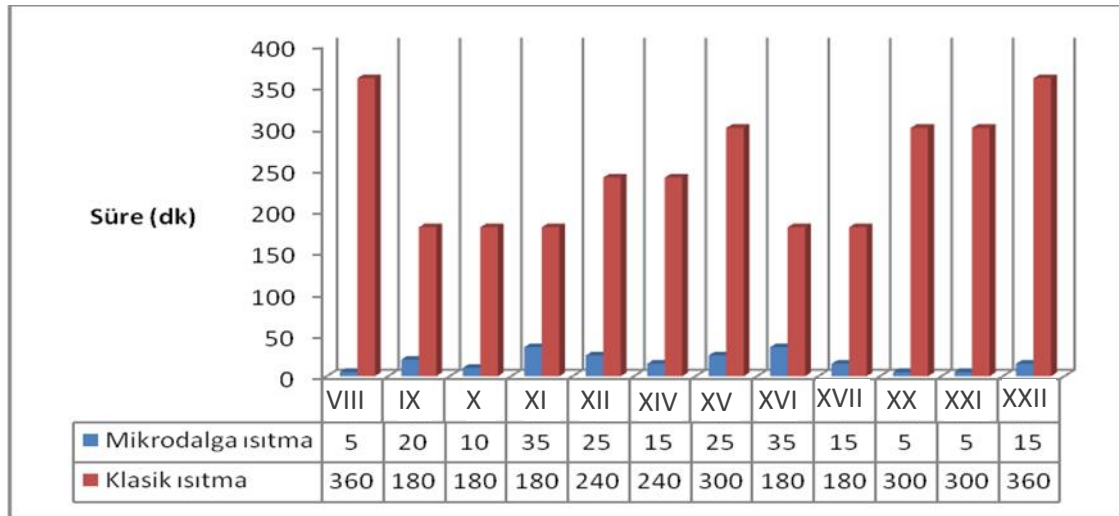
Çizelge 4.2 ve ekil 4.2’de görüldü ü gibi kar ıla tırma amacıyla bile iklerden bazılarının sentezi, klasik ısıtma artlarında da tekrarlanmı , mikrodalga artlarda reaksiyon sürelerinin belirgin ekilde kısaltıldı ı verimlerin ise yükseldi i tespit edilmi tir. Reaksiyonlar klasik ısıtma ile 3-6 saat sürmekte iken mikrodalga ile 5-35 dakikada tamamlanmaktadır. Reaksiyon hızında klasik ısıtmaya göre mikrodalgada 5-72 kat artı olu maktadır. Ayrıca verim de erleri % 4-81 de erlerinden % 64-96’lara yükselmi tir.

Çizelge 4.2. 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) mikrodalga ve klasik ısıtma ile sentezlerine ait sonuçlar.

No	Bile ik		Klasik Isıtma ^a		Mikrodalga Isıtma ^b	
	Ar	RX	Reaksiyon süresi (dk)	Verim (%)	Reaksiyon süresi (dk)	Verim (%)
VIII	C ₆ H ₅	MeI	360	81	5	95
IX	C ₆ H ₅	BuI	180	57	20	96
X	C ₆ H ₅	BzBr	180	62	10	93
XI	2-Tiyofen	MeI	180	12	35	64
XII	2-Tiyofen	BuI	240	18	25	86
XIV	4-ClC ₆ H ₄	MeI	240	71	15	86
XV	4-ClC ₆ H ₄	BuI	300	65	25	92
XVI	4-ClC ₆ H ₄	BzBr	180	4	35	71
XVII	4-MeC ₆ H ₄	MeI	180	55	15	89
XX	4-MeOC ₆ H ₄	MeI	300	49	5	93
XXI	4-MeOC ₆ H ₄	BuI	300	18	5	90
XXII	4-MeOC ₆ H ₄	BzBr	360	51	15	82

^aDMF içerisinde geri so utucu altında kaynatma ile

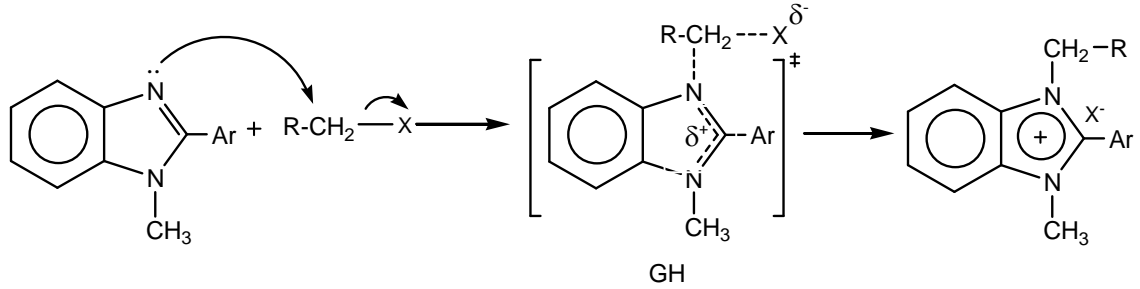
^bDMF içerisinde çok modlu bir mikrodalga sentez reaktörü kullanılarak 120 W’ta



ekil 4.2. 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum tuzlarının ((arbim)X) sentezine ait mikrodalgada elde edilen reaksiyon verim ve sürelerinin klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılması.

Reaksiyon mekanizmasının bilinmesi mikrodalga ısıtmanın reaksiyon hızına etkisini anlayabilmeyi kolaylaştırır. Literatürde bu reaksiyona ait mekanizma hakkında detaylı bir bilgi bulunmamaktadır. Fakat bilinen mekanistik kurallar doğrultusunda mekanizmanın büyük bir olasılıkla bir moleküler nükleofilik yer de i tirme SN_2 mekanizması olduğu tahmin etmek zor değildir. DMF gibi polar aprotik bir çözücünün kullanılması ve alkil halojenürler olarak metil, bütül ve benzilhalojenürlerin bulunması bu ihtimali artırmaktadır (Balcı, 2012; Solomons ve Fryhle, 2000).

Bu bilgiler 11'inde ekil 4.3'te reaksiyonun ilerleyişi için ait öngördüğü mekanizma verilmiştir.

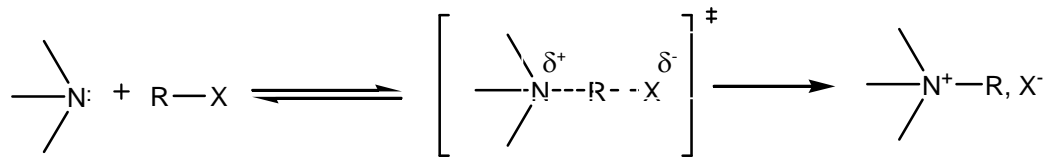


ekil 4.3. N-Metil-2-arilbenzimidazollerle alkil halojenürlerin reaksiyonundan 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolium tuzlarının ((arim)X) oluşumu için önerilen mekanizma.

Önerilen mekanizma, elde edilen sentez sonuçlarını (Çizelge 4.1) anlamlı kılmaktadır. Bimoleküler nükleofilik yer de i tirme reaksiyonları tek basamaklı reaksiyonlar olup hızları büyük ölçüde reaksiyon merkezinin ve nükleofilin sterik engelliliği azaldıkça, halojenürün ayrılma kolaylığı arttıkça ve nükleofilin gücü arttıkça artar. Reaksiyonlarda 3 farklı alkil halojenür, ve nükleofil olarak 7 farklı benzimidazol kullanılmıştır. Çizelge 4.1 genel olarak incelendiğinde metiliyodür, sterik engelsiz olduğu ve iyi ayrılan iyodür grubunu içermesi sebebiyle beklendiği gibi oldukça hızlı reaksiyon vermiş olup, reaksiyon süreleri iki reaksiyon dışında 5-15 dakika arasında değişmektedir. Verim değerleri de oldukça yüksektir (% 63-95). Reaksiyonlarda kullanılan diğer alkil halojenürler n-bütilyodür ve benzilbromürdür. Bu reaktifleri nükleofilik yer de i tirme reaksiyonlarındaki reaktivitelerini birbirine göre kıyaslamak zordur. Çünkü iyodür anyonu bromüre göre daha iyi ayrılan bir grup olup n-bütilyodürün daha hızlı reaksiyona girmesini gerektirir. Buna karşın benzilhalojenürlerin sahip oldukları konjuge sistemi ile nükleofille gelen negatif yükü dağıtarak geçiş halini daha kararlı kılar ve yer de i tirmeleri hızlandırdıkları da bilinir. Sentezlere bakıldığında genellikle her bir benzimidazol alkilasyonu grubunda benzilleme ve bütilleme hızları değişmekte bazı gruplarda benzilleme bazılarında ise bütilleme hızı yüksektir. 7 benzimidazol türevinden 5 tanesinde bütilleme reaksiyonu daha kısa sürede gerçekleşmiş olmakla birlikte reaksiyon verimleri buna paralellik arz etmemektedir. Sentezlerin sonuçları nükleofilik yer de i tirme reaksiyonlarında hızı etkileyen diğer bir faktör olan nükleofillin yapısı açısından da değerlendirilebilir. Alkillemesi gerçekleştirilen benzimidazoller birbirinden 2 konumlarına bağlı aril grupları

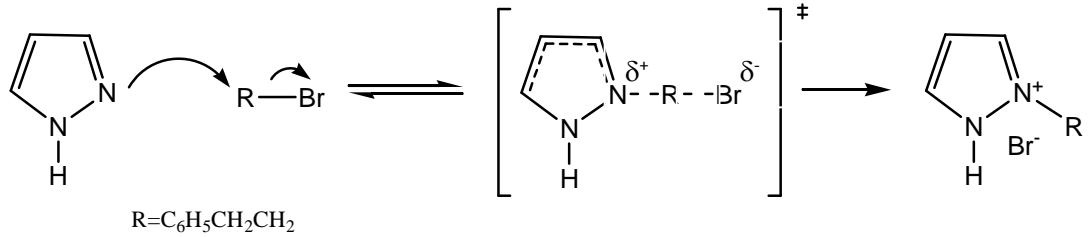
ile farklıdır. Fakat aril halkasının para pozisyonuna bağlı süstituentlerin benzimidazol tersiyer azotunu rezonans ile etkilemeleri mümkün görülmemektedir. Çünkü benzer bileşiklerin literatürdeki tek kristal XRD verilerine göre benzimidazol halkası ile benzen halkasının aynı düzlemde olmadığı bilinmektedir (Demir, vd., 2015; Eren ve Unal 2013; Unal ve Eren 2013). Bu durumda nükleofilik karakteri etkileyen tek faktör 2 pozisyonundaki aril halkasının sterik veya elektronik etkileri olabilir. Kesin olarak sebebi açıklanamamakla birlikte sentez sonuçları 2-tiyofenil, 4-nitrofenil, 4-N,N-dimetilaminofenil grupları içeren benzimidazollerde reaksiyon hızı ve verimlerinin nispeten daha düşük olduğunu göstermektedir. Buna karşılık fenil ve 4-metoksifenil grupları içeren bileşiklerin reaksiyonları ise daha hızlı gerçekleşmiş olup verimleri de nispeten daha yüksektir.

Önerilen mekanizmadaki (Şekil 4.3) geçişi hali GH yapısına bakıldığında temel hale göre yük gelişiminin oluştuğu daha polar bir yapıya gidildiği görülür. Nötral iki molekül içeren temel halden (TH), dipolar bir geçişi haline (GH) dönüşümlü olarak gidilmektedir. Yük ayrımının söz konusu olduğu polar yapıların daha etkin bir şekilde mikrodalgalar ile etkiletiği bilinmektedir. Bu sebeple elde edilen sonuçlarda da gözlemlendiği gibi mikrodalga ortamda bu tür bir reaksiyonun daha hızlı olması beklenen bir durumdur. Öyleyse burada moleküler dönme hareketlerindeki ve çarpışma ihtimalindeki artışın kaynaklanan sıcaklığa bağlı mikrodalga etkinin yanında sıcaklığa bağımlı olmayan “özel” mikrodalga etkilerinin de olduğu öngörülebilir (Perreux ve Loupy, 2001). Sentezlerin sınırlı miktarlarda da olsa çözücü kullanılarak yapılması gözlenen mikrodalga etkinin çözücünün süper ısınma etkisi sebebiyle kaynama noktasındaki artışa atfetmek de mümkündür.



Literatürde iki nötral molekülün reaksiyonunda geçişi halinde dipolar yapıya dönüşümü ve bu sebeple, mikrodalga ortamda belirgin hız artışı gösteren reaksiyonlara rastlanmaktadır. Pirazol halkasına fenil etil bromürün nükleofilik süstitüsüyonu buna örnek verilebilir. Reaksiyon klasik ısıtma ile 48 saatte gerçekleşirken mikrodalga ile

baz kullanılmaksızın çözücüsüz ortamlarda 8 dakikada tamamlanmaktadır (Perreux ve Loupy, 2001).



4.2. Spektroskopik Bulguların De erlendirilmesi

4.2.1. Infrared spektrumların de erlendirilmesi

Sentez çalı maları bölümünde bile ikler için verilen IR spektrumlarına genel olarak bakıldığında elde edilen verilerin molekül yapıları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bile iklere ait belirgin IR titre im de erleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Spektrumların tümünde 3100 cm^{-1} den daha yüksek frekansta pik bulunmamaktadır. Bu durum benzimidazol halkası azot atomlarının alkil süstitüe olduğunu, yani benzimidazolyum tuzlarının oluştuğunu gösterir. Çünkü bu bölgede bulunan ve *1H*-benzimidazollere özgü olan serbest N-H veya N-H...N türü H bağlarından kaynaklı pikler gözlenmemiştir (Eren ve Unal, 2013). Bile iklerin tümünde $3050\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde benzimidazol ve aril halkalarından kaynaklanan aromatik C-H gerilme titre imlerine ait pikler bulunmakta olup çizelgede bu pikler arasında en şiddetli olanı belirtilmiştir. Spektrumlarda $2986\text{-}2865\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde alifatik C-H'lara ait gerilme titre imleri yer almaktadır.

Benzimidazol türevlerine ait spektrumlar için diğer bir karakteristik bölge ise orta şiddetli C=C gerilme ve iskelet titre imlerinin yer aldığı $1650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesidir. Bu bölgede yer alan pikler Çizelge 4.3'te verilmiş olup literatürle uyumludur (Fu, vd., 2012; Malek, vd., 2006). Benzimidazol halkası C=N, C-N veya N-C-N bağlarına ait gerilme titre imlerini buldukları bölgenin oldukça karışık olması sebebiyle diğer bağlara ait gerilme ve e ilme modlarından ayırt etmek oldukça zordur. Bu durumda en faydalı yöntem DFT hesaplamaları ile piklere ait % PED (potansiyel enerji dağılım yüzdesi) de erlerine göre karar vermektir. Bu çalı malar tez çalı mamızın hedefi olduğu için bu durumda yapılabilecek tek şey literatürdeki benzer yapılar için

verilen de erlere göre en uygun pikleri atamaktır. Bu sebeple bu titre imlere ait pik atamaları literatüre uygun olarak yapılmı olup Çizelge 4.3'te görölmektedir (Eren ve Unal, 2013; Malek, vd. 2006; Preston, 2009; Sundaraganesan, vd., 2007; Özdemir, vd., 2011).

Çizelge 4.3. 1,3-Dialkil-2-arylbenzimidazolyum tuzlarının IR titre im de erleri (cm⁻¹).

Bile ik No	IR Titre im De erleri (cm ⁻¹)					
	$\hat{C-H}$ (Aromatik)	$\hat{C-H}$ (Alifatik)	$\hat{C=N}$	$\hat{C=C}$ Arom.	$\hat{C-N}$	$\hat{C-S}$ $\hat{NO_2}$
VIII	3042	2942,2867	1487	1582,1405	1294,1228	-
IX	3030	2986,2947	1512	1607,1468	1382,1022	-
X	3028	2984,2872	1507	1605,1468	1354,1024	-
XI	3046	2949,2758	1559	1614,1461	1275,1228	847,747
XII	3030	2951,2870	1568	1607,1412	1249,1221	849,743
XIII	3063	2967,2870	1577	1482,1405	1224,1010	824
XIV	3035	2967,2874	1577	1482,1405	1224,1010	-
XV	3012	2921,2851	1514	1600,1431	1345,1091	-
XVI	3014	2940,2865	1582	1499,1447	1356,1087	-
XVII	3014	2981,2914	1512	1607,1484	1356,1012	-
XVIII	3019	2958,2937	1510	1605,1461	1345,1015	-
XIX	3028	2984,2872	1510	1610,1454	1328,1015	-
XX	3017	2935,2835	1600	1610,1447	1359,1177	-
XXI	3016	2965,2874	1493	1608,1463	1356,1175	-
XXII	3014	2972,2835	1496	1605,1449	1359,1177	-
XXIII	3012	2972,2893	1507	1598,1442	1375,1191	-
XXIV	3032	2977,2881	1510	1607,1468	1370,1177	-
XXV	3028	2945	1505	1600,1449	1377,1198	-
XXVI	3021	2949,2870	1514	1600,1463	1310,1010	1342 (sim), 1463 (asim)
XXVII	3019	2951,2865	1512	1600,1466	1326,1010	1342 (sim), 1512 (asim)
XXVIII	3021	2949,2867	1514	1600,1463	1328,1108	1345 (sim), 1519 (asim)

4.2.2. NMR spektrumlarının de erlendirilmesi

Sentezi gerçekle tirilen 21 farklı 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum halojenür ((arbim)X) türevinin yapıları DMSO-d₆ içerisindeki ¹H ve ¹³C NMR spektrumları ile desteklenmi olup spektrumlar sentez çalı maları bölümünde görölmektedir (Bölüm 3.2). Çizelge 4.4-4.10'da göröldü ü gibi bile iklerin H ve C pik atamaları literatür bilgileri ı ı nda yapılmı olup moleköl yapıları ile uyumludur (Eren ve Unal, 2013; Özdemir, vd., 2011; Anahtarlamam ve Elango, 2007; Starikova, vd., 2003; Zheng, vd., 2014).

¹H-NMR sonuçlarına bakıldı nda aromatik bölgede 1,3-disübstitüe benzimidazolyum halojenür halkası sebebiyle 1,2-disübstitüe benzen ve 2-pozisyonundaki 4-sübstitüe aril halkalarından dolayı 1,4-disübstitüe benzen sistemleri karakteristik bir ekilde izlenmektedir. Bile iklerin aromatik bölge protonları uygun kimyasal kayma ve integrasyon de erlerinde uygun bölünmeleriyle izlenmektedir. Benzimidazolyum halojenür halkasına ait H-4/H-7 ve H-5/H-6 hidrojenleri literatürde ¹H-benzimidazoller için belirtildi i gibi genelde e de erdir, genellikle geni görünümlü pikler halinde gözlenirler ve integrasyonları beklenenden daha azdır (Güne , 1993; Alpan, 2005; Sridharan, vd., 2005). Tüm bile iklere genel olarak bakıldı nda H-4/H-7 protonlarının 8-8,5 ppm aralı nda, H-5/H-6 protonlarının ise 7,9-7,2 ppm aralı nda dubletindubleti veya multipler pikler halinde gözlemlenmi tir. Bu de erler literatürdeki kar ılıklı gelen 2-arilbenzimidazollerin benzer protonları ile kıyaslandı nda ~0,5-1 ppm a a ı alana kaydıkları gözlenir (Eren, 2009). Bu beklenen bir durumdur çünkü, bile iklere benzimidazol halkaları pozitif yüklü olup elektron çekici etkisi ile benzimidazol halkası protonlarındaki perdelemeyi azaltarak paramanyetik kaymaya sebep olur.

2-pozisyonunda ba lı aril halkalarına ait protonlar 1,4-disübstitüe benzen sistemlerine has iki farklı dublet pikler halinde gözlenmektedirler. Pik atamaları ba lı grupların yönlendirmelerine göre belirlenmi olup, spektrumlardaki de erler tablolarda özetlenmi tir. Beklenildi i gibi aril halkasına ba lı 4 konumundaki orto ve para yönlendirici grupların (-N(CH₃)₂, -OCH₃, -CH₃, -Cl gibi) ba lı oldu u bile iklere H-3' ve H-5' protonları yukarı alanda H-2' ve H-6' protonları ise a a ı alanda gelmi tir. Örne in, 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil)benzimidazolyum iyodür (XX) bile i inin H-2'

ve H-6' protonları 7.86 ppm'de dublet, H-3' ve H-5' protonları 7,32 ppm'de dublet ekinde gözlenmi tir (ekil 3.39).

Alifatik bölge protonlarına bakıldı ında öncelikle bütün bile iklerde ortak olan N-CH₃ protonları δ 3,84-4,00 ppm bölgesinde 3H de erinde singlet pikler ekinde gözlenmi tir. N-Bütil grubu içeren bile iklerde -NCH₂CH₂CH₂CH₃ protonları beklendi i gibi azot atomuna yakınlıklarına göre sırasıyla yakla ık 4,3(t), 1,6(p), 1,2(h), 0,7(t) ppm de erlerinde uygun yarılmalarıyla izlenmi tir. Benzil grubu içeren bile iklerde ise -NCH₂Ph grubundaki CH₂ protonları Ph ve N gibi iki elektron çekici gruba kom ulukları sebebiyle oldukça a a ı alanda yakla ık 5,6 ppm civarında singlet ekinde gözlenmi tir.

¹³C-NMR spektrumlarında alifatik bölge karbonları literatür de erleri ile paralel olarak kolaylıkla ayrılabilir (Eren, 2009; Eren ve Unal, 2013; Özdemir, vd., 2011; Anahtarlanman ve Elango, 2007; Starikova, vd., 2003; Yılmaz, vd., 2013). Bile iklerin tümünde ortak olarak bulunan N-CH₃ karbonu 31-35 ppm aralı ında iddetli pikler ekinde gözlenmi tir. Bütil grubu içeren bile iklerde -NCH₂CH₂CH₂CH₃ karbonları beklendi i gibi azot atomuna yakınlıklarına göre sırasıyla yakla ık 46, 31, 19, 13 ppm de erlerinde gözlenmi tir. Benzil grubu içeren bile iklerde ise -NCH₂Ph grubundaki CH₂ karbonları Ph ve N gibi iki elektron çekici gruba kom ulukları sebebiyle oldukça a a ı alanda yakla ık 56-45 ppm civarında gözlenmi tir.

Spektrumlardaki aromatik karbonlardan benzimidazol halkasının olu tu una delil te kil eden C-2 karbonu en a a ı alanda 153-133 ppm aralı ında gelmi olup di er aromatik karbonlardan kolaylıkla ayırt edilmi tir. Di er aromatik bölge karbonlarının oldukça dar bir bölgede ve birbirine çok yakın konumda olmaları sebebiyle ayrımları oldukça güçtür. Literatürde de belirtildi i gibi ¹³C-NMR spektrumlarında C-4/C-7, C-5/C-6 ve C-3a/C-7a karbonları genellikle e çevrelidir, fakat bazen manyetik çevre farklılaşması sebebiyle ayrı yerlerde de gelebilmektedir. C-3a/C-7a ve C-4/C-7 karbonları çok zayıf pikler halindedir veya bazen gözlenmeyebilirler (Sridharan, vd., 2005; Alpan, vd., 2007). Spektrumlarda elektronegatif atomlara do rudan ba lı aromatik karbonlar (C-N, C-OCH₃, C-NO₂, C-N(CH₃)₂, C-Cl) a a ı alanda gözlenmeleri sebebiyle di er aromatik karbonlardan kolayca ayrılmı lardır. Sübstitüe

olmayan diğer aromatik karbonlar ise teorik değerleri, literatür bilgileri ve bazı grupların yönlendirmeleri dikkate alınarak eleştirilmiştir.

1,3-Dimetil-2-fenilbenzimidazolyum iyodür (VIII) bileşiminde C-3a/C-7a 133,65 ppm'de, C-4/C-7 114,15 ppm'de, C-5/C-6 121,69 ppm'de gelmiş olup yapıdaki bütün karbonlar piklerle eleştirilmiştir (ekil 3.4). Buna karşılık 1,3-Dimetil-2-(4-metoksifenil) benzimidazolyum iyodür (XX) bileşiminde C-4/C-7 karbonları 114,01 ppm'de, C-5/C-6 karbonları ise 115,65 ppm'de tek pik olarak gelmekte iken, C-3a için 133,46 ppm'de ve C-7a için 132,36 ppm'de farklı pikler bulunmaktadır (ekil 3.40). Spektrumlara genel olarak bakıldığında bütün karbonlara ait pikler beklenen bölgelerde, yapılarla uyumlu bir şekilde gözlenmiştir.

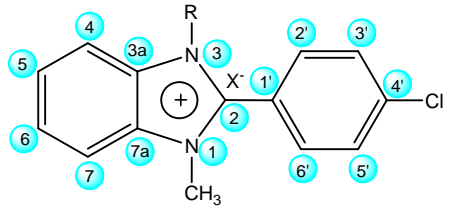
Çizelge 4.4. 1-Metil-2-fenil-3-alkilbenzimidazyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

Bileşik		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)
VIII	MeI	3,91 (s, 6H, NCH ₃), 7,76-7,88 (m, 5H, H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H-6'), 7,94 (dd, 2H, H-5/H-6), 8,17 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,64 (NCH ₃), 114,15 (C-4/C-7), 121,69 (C-5/C-6), 127,33 (C-2'/C-6'), 130,16 (C-3'/C-5'), 131,53 (C-4'), 132,40 (C-1'), 133,65 (C-3a/C-7a), 150,99 (C-2).
IX	BuI	0,70 (t, 3H, CH ₃), 1,17 (h, 2H, CH ₂), 1,66 (p, 2H, CH ₂), 3,84 (s, 3H, NCH ₃), 4,32 (t, 2H, NCH ₂), 7,75-7,92 (m, 5H, H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H-6'), 7,90 (dd, 2H, H-5/H-6), 8,14-8,20 (m, 2H, H-4/H-7).	14,04 (CH ₃), 19,77 (CH ₂), 31,44 (CH ₂), 33,65 (NCH ₃), 46,35 (NCH ₂), 114,52 (C-4/C-7), 122,13 (C-5/C-6), 127,58 (C-2'/C-6'), 130,46 (C-3'/C-5'), 131,37 (C-4'), 132,72 (C-1'), 133,94 (C-3a/C-7a), 151,04 (C-2).
X	BzBr	3,90 (s, 3H, NCH ₃), 5,62 (s, 2H, NCH ₂), 7,14-7,17 (m, 2H, Ar-H), 7,30-7,32 (m, 3H, Ar-H), 7,72-7,77 (m, 5H, H-2'/H-3'/H-4'/H-5'/H-6'), 7,89-7,94 (m, 2H, H-5/H-6), 8,19 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,77 (NCH ₃), 49,56 (NCH ₂), 114,53 (C-4/C-7), 118,64 (C-4"), 121,74 (C-5/C-6), 127,72 (C-2'/C-6'), 129,47 (C-3'/C-5'), 130,26 (C-3"/C-5"), 130,30 (C-2"/C-6"), 131,25 (C-4'), 131,28 (C-1'), 131,61 (C-1"), 134,75 (C-3a/C-7a), 148,61 (C-2).

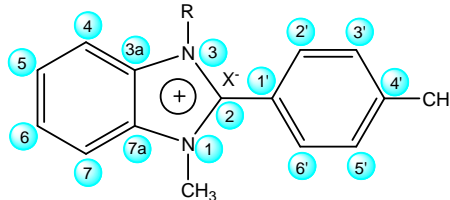
Çizelge 4.5. 1-Metil-2-(2-tiyofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

Bil. No	RX	¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u)
		Değerleri (ppm)	Değerleri (ppm)
XI	MeI	4,00 (s, 6H, NCH ₃), 7,19-7,27 (m, 2H, H-5/H-6), 7,54 (dd, 1H, H-3'), 7,62 (t, 1H, H-2'), 7,71 (d, 1H, H-4'), 7,79 (dd, 2H, H-4/H-7).	32,34 (NCH ₃), 111,11 (C-7), 118,64 (C-4), 119,34 (C-4'), 122,87 (C-5), 123,20 (C-6), 128,87 (C-2'), 129,09 (C-3'), 130,03 (C-7a), 133,16 (C-3a), 142,85 (C-1'), 147,96 (C-2).
XII	BuI	0,77 (t, 3H, CH ₃), 1,25 (h, 2H, CH ₂), 1,71 (p, 2H, CH ₂), 3,90 (s, 3H, NCH ₃), 4,38 (t, 2H, NCH ₂), 7,48 (dd, 1H, H-3'), 7,73 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,92 (t, 1H, H-2'), 7,95 (d, 1H, H-4'), 8,30 (dd, 2H, H-4/H-7).	14,05 (CH ₃), 19,77 (CH ₂), 31,58 (CH ₂), 35,10 (NCH ₃), 46,53 (NCH ₂), 114,59 (C-4/C-7), 119,42 (C-4'), 127,55 (C-5), 129,24 (C-6), 131,73 (C-2'), 132,63 (C-3'), 135,91 (C-3a/C-7a), 137,06(C-1'), 145,93 (C-2).
XIII	BzBr	4,00 (s, 3H, NCH ₃), 5,74 (s, 2H, NCH ₂), 7,23-7,26 (m, 3H, Ar-H), 7,33-7,35 (m, 2H, Ar-H), 7,47 (dd, 1H, H-3'), 7,66-7,78 (m, 2H, H-5/H-6), 7,92 (t, 1H, H-2'), 7,95 (d, 1H, H-4'), 8,28 (dd, 2H, H-4/H-7).	34,07 (NCH ₃), 49,87 (NCH ₂), 114,33 (C-4/C-7), 114,51 (C-4'), 119,31 (C-4''), 127,66 (C-5/C-6), 128,96 (C-2'), 129,50 (C-3'), 131,83 (C-3''/C-5''), 132,89 (C-2''/C-6''), 134,90 (C-3a/C-7a), 136,19 (C-1''), 137,25 (C-1'), 146,64 (C-2).

Çizelge 4.6. 1-Metil-2-(4-klorofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)
 <p>Bileşik</p>			
Bil. No	RX		
XIV	MeI	3,90 (s, 6H, NCH ₃), 7,78 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,90 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,96 (dd, 2H, H-2'/H-6'), 8,15 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,57 (NCH ₃), 114,15 (C-4/C-7), 120,55 (C-5/C-6), 127,42 (C-2'/C-6'), 130,39 (C-1'), 132,44 (C-3'/C-5'), 133,55 (C-3a/C-7a), 138,79 (C-4'), 150,09 (C-2).
XV	BuI	0,74 (t, 3H, CH ₃), 1,19 (h, 2H, CH ₂), 1,67 (p, 2H, CH ₂), 3,90 (s, 3H, NCH ₃), 4,32 (t, 2H, NCH ₂), 7,70 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,89 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,97 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,15-8,23 (m, 2H, H-4/H-7).	13,93 (CH ₃), 19,61 (CH ₂), 31,34 (CH ₂), 33,44 (NCH ₃), 46,23 (NCH ₂), 114,15 (C-4/C-7), 127,46 (C-5), 130,53 (C-6), 131,61 (C-2'/C-6'), 131,84 (C-1'), 132,56 (C-3'/C-5'), 133,26 (C-3a/C-7a), 138,74 (C-4'), 149,93 (C-2).
XVI	BzBr	3,90 (s, 3H, NCH ₃), 5,62 (s, 2H, NCH ₂), 7,19-7,34 (m, 5H, Ar-H), 7,70 (d, 2H, H-5/H-6), 7,75 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,82 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,00 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,94 (NCH ₃), 49,94 (NCH ₂), 114,79 (C-4/C-7), 118,64 (C-4'), 126,78 (C-5/C-6), 127,94 (C-2'/C-6'), 129,47 (C-1'), 130,60 (C-3'/C-5'), 131,50 (C-3'/C-5'), 132,02 (C-2'/C-6'), 133,06 (C-3a/C-7a), 134,50 (C-1'), 138,94 (C-4'), 150,81 (C-2).

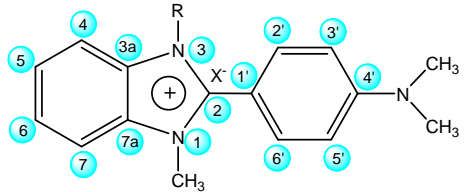
Çizelge 4.7. 1-Metil-2-(4-metilfenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma de erleri.

					
Bile ik		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u)		¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u)	
		De erleri (ppm)		De erleri (ppm)	
Bil. No	RX				
XVII	MeI	2,50 (s, 3H, CH ₃), 3,90 (s, 6H, NCH ₃), 7,60(d, 2H, H-3'/H-5'), 7,75 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,80 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,13 (dd, 2H, H-4/H-7).		21,95 (ArCH ₃), 33,54 (NCH ₃), 114,08 (C-4/C-7), 118,70 (C-5/C-6), 127,27 (C-1'), 130,70 (C-2'/C-6'), 131,40 (C-3'/C-5'), 132,40 (C-4'), 143,99 (C-3a/C-7a), 151,24 (C-2).	
XVIII	BuI	0,75 (t, 3H, CH ₃), 1,19-1,22 (m, 2H, CH ₂), 1,69-1,72 (m, 2H, CH ₂), 2,50 (s, 3H, CH ₃), 3,96 (t, 3H, NCH ₃), 4,41 (s, 2H, NCH ₂), 7,78-8,33 (m, 8H, H-4/H-7,H-5,H-6,H-2'/H-3'/H-5'/H-6').		13,82 (CH ₃), 19,57 (CH ₂), 21,60 (ArCH ₃), 31,02 (CH ₂), 34,87 (NCH ₃), 46,37 (NCH ₂), 114,68 (C-4/C-7), 130,33 (C-5), 131,88 (C-6), 132,71 (C-1'), 133,52 (C-2'/C-6'), 138,39 (C-3'/C-5'), 140,21 (C-4'), 141,35 (C-3a/C-7a), 153,08 (C-2).	
XIX	BzBr	2,06 (s, 3H, CH ₃), 3,95 (t, 3H, NCH ₃), 5,70 (s, 2H, NCH ₂), 7,23-8,08 (m, 13H, H-4/H-7,H-5,H-6,H-2'/H-3'/H-5'/H-6'/Ar-H).		22,44 (ArCH ₃), 31,38 (NCH ₃), 48,23 (NCH ₂), 114,81 (C-4/C-7), 120,05 (C-4"), 129,52 (C-5/C-6), 129,54 (C-2'/C-6"), 129,65 (C-1'), 130,66 (C-3'/C-5"), 131,86 (C-3"/C-5"), 137,56 (C-2"/C-6"), 139,91 (C-4'), 142,23 (C-1"), 143,34 (C-3a/C-7a), 150,27 (C-2).	

Çizelge 4.8. 1-Metil-2-(4-metoksifenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H-NMR ve ¹³C-NMR kimyasal kayma de erleri.

Bile ik		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) De erleri (ppm)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) De erleri (ppm)
Bil. No	RX		
XX	MeI	3,89 (s, 9H, OCH ₃ /NCH ₃), 7,32 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,73 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,86 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,11 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,57 (NCH ₃), 56,49 (ArOCH ₃), 113,18 (C-3'/C-5'), 114,01 (C-4/C-7), 115,67 (C-5/C-6), 127,17 (C-1'), 127,22 (C-2'/C-6'), 132,36 (C-7a), 133,46 (C-3a), 151,21 (C-2), 163,18 (C-4').
XXI	BuI	0,75 (t, 3H, CH ₃), 1,18 (h, 2H, CH ₂), 1,68 (p, 2H, CH ₂), 3,85 (s, 3H, NCH ₃), 3,92 (s, 3H, OCH ₃), 4,34 (t, 2H, NCH ₂), 7,33 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,74-7,77 (m, 2H, H-5/H-6), 7,86 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,15-8,20 (m, 2H, H-4/H-7).	13,93 (CH ₃), 19,62 (CH ₂), 31,25 (CH ₂), 33,42 (NCH ₃), 46,13 (NCH ₂), 56,43 (ArOCH ₃) 113,43 (C-3'/C-5'), 114,24 (C-4/C-7), 115,77 (C-5/C-6), 118,64 (C-1'), 127,25 (C-2'/C-6'), 131,53 (C-7a), 133,07 (C-3a), 151,10 (C-2), 163,09 (C-4').
XXII	BzBr	3,89 (d, 6H, OCH ₃ /NCH ₃), 5,63 (s, 2H, NCH ₂), 7,17 (dd, 2H, Ar-H), 7,30 (dd, 3H, Ar-H), 7,69-7,81 (m, 2H, H-5/H-6), 7,82 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,90 (d, 2H, H-2'/H-6'), 8,18 (d, 2H, H-4/H-7).	33,70 (NCH ₃), 49,47 (ArOCH ₃), 56,41 (NCH ₂) 113,18 (C-3'/C-5'), 114,33 (C-4/C-7), 114,39 (C-4'), 115,82 (C-5/C-6) , 127,60 (C-1'), 129,48 (C-2'/C-6'), 131,55 (C-3'/C-5'), 132,71 (C-2'/C-6'), 133,09 (C-3a/C-7a), 134,87 (C-1'), 151,70 (C-2), 163,23 (C-4').

Çizelge 4.9. 1-Metil-2-(4-N,N-dimetilaminofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenürlerin DMSO-d₆'daki ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)
 <p>Bileşik</p>			
Bil. No	RX		
XXIII	MeI	3,08 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 3,91 (s, 6H, NCH ₃), 7,68 (d, 2H, H-2'/H-6'), 7,67-7,72 (m, 2H, H-5/H-6), 7,98 (d, 2H, H-3'/H-5'), 8,06 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,60 (NCH ₃), 40,17 (N(CH ₃) ₂), 112,29 (C-3'/C-5'), 113,75 (C-4/C-7), 117,46 (C-5/C-6), 126,81 (C-1'), 132,68 (C-2'/C-6'), 144,88 (C-3a/C-7a), 152,10 (C-4'), 153,21 (C-2).
XXIV	BuI	3,07 (t, 6H, N(CH ₃) ₂), 3,89 (s, 6H, NCH ₃), 6,81-8,05 (m, 8H, H-4/H-7, H-5, H-6, H-2'/H-3'/H-5'/H-6').	14,59 (CH ₃), 20,31 (CH ₂), 31,18 (CH ₂), 33,64 (NCH ₃), 40,16 (N(CH ₃) ₂), 46,39 (NCH ₂), 113,74 (C-3'/C-5'), 118,64 (C-4/C-7), 124,08 (C-5/C-6), 126,90 (C-1'), 132,43 (C-2'/C-6'), 136,43 (C-7a), 137,28 (C-3a), 149,93 (C-4'), 153,40 (C-2).
XXV	BzBr	3,06 (s, 6H, N(CH ₃) ₂), 3,90 (s, 6H, NCH ₃), 5,64 (s, 2H, NCH ₂), 6,96-8,06 (m, 13H, H-4/H-7, H-5, H-6, H-2'/H-3'/H-5'/H-6'/Ar-H).	33,61 (NCH ₃), 40,17 (N(CH ₃) ₂), 46,46 (NCH ₂), 112,79 (C-3'/C-5'), 114,16 (C-4/C-7), 127,28 (C-4'), 127,68 (C-5/C-6), 127,70 (C-1'), 129,54 (C-2'/C-6'), 129,71 (C-3''/C-5''), 132,43 (C-2''/C-6''), 132,79 (C-3a/C-7a), 138,85 (C-1''), 150,29 (C-4'), 152,68 (C-2).

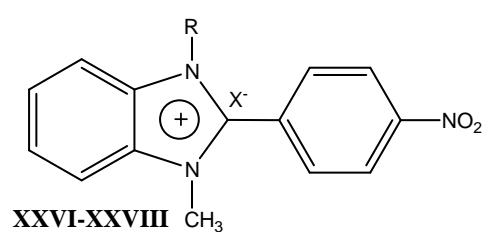
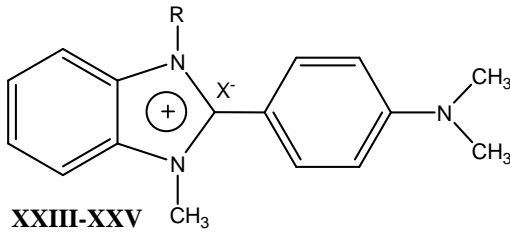
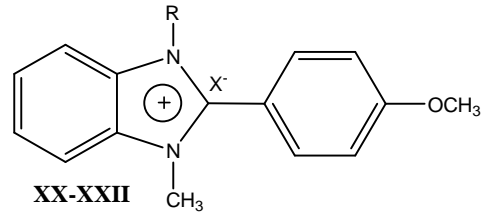
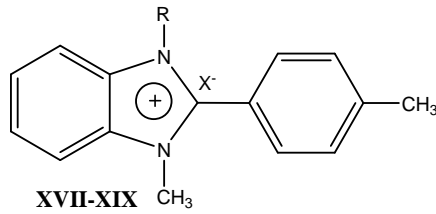
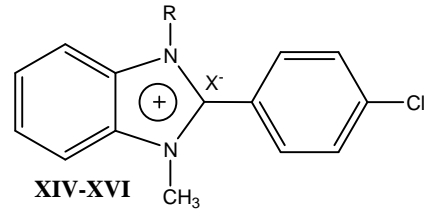
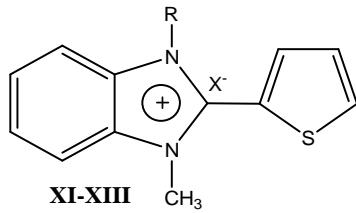
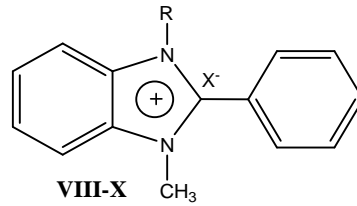
Çizelge 4.10. 1-Metil-2-(4-nitrofenil)-3-alkilbenzimidazolyum halojenür türevlerinin DMSO-d₆'daki ¹H ve ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri.

Bileşik		¹ H-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)	¹³ C-NMR Spektrumlarındaki Kimyasal Kayma (u) Değerleri (ppm)
Bil. No	RX		
XXVI	MeI	3,90 (s, 6H, NCH ₃), 7,78 (dd, 2H, H-5/H-6), 7,90 (d, 2H, H-3'/H-5'), 7,96 (dd, 2H, H-2'/H-6'), 8,15 (dd, 2H, H-4/H-7).	33,55 (NCH ₃), 114,23 (C-4/C-7), 123,14 (C-3'/C-5'), 124,46 (C-5/C-6), 125,07 (C-2'/C-6'), 127,65 (C-1'), 131,24 (C-4'), 132,54 (C-3a/C-7a), 133,63 (C-2).
XXVII	BuI	0,75 (t, 3H, CH ₃), 1,19 (h, 2H, CH ₂), 1,69 (p, 2H, CH ₂), 3,86 (s, 3H, NCH ₃), 4,33 (t, 2H, NCH ₂), 7,50-7,62 (m, 2H, H-5/H-6), 7,71-7,82 (m, 2H, H-4/H-7), 8,18-8,26 (m, 2H, H-2'/H-6'), 8,55 (dd, 2H, H-3'/H-5').	13,96 (CH ₃), 19,65 (CH ₂), 31,27 (CH ₂), 33,52 (NCH ₃), 46,43 (NCH ₂), 114,43 (C-4/C-7), 118,64 (C-3'/C-5'), 124,65 (C-5/C-6), 125,24 (C-2'/C-6'), 127,66 (C-1'), 131,95 (C-4'), 133,40 (C-3a/C-7a), 135,65 (C-2).
XXVIII	BzBr	2,06 (s, 3H, CH ₃), 3,95 (t, 3H, NCH ₃), 5,70 (s, 2H, NCH ₂), 7,29-7,91 (m, 13H, H-4/H-7/H-5/H-6/H-2'/H-3'/H-5'/H-6'/Ar-H).	33,45 (NCH ₃), 45,49 (NCH ₂), 114,43 (C-4/C-7), 117,42 (C-3'/C-5'), 118,64 (C-4'), 119,58 (C-5/C-6), 120,27 (C-2'/C-6'), 124,71 (C-1'), 128,67 (C-3''/C-5''), 129,57 (C-2''/C-6''), 130,84 (C-4'), 134,10 (C-1''), 135,12 (C-3a/C-7a), 137,16 (C-2).

5. SONUÇLAR

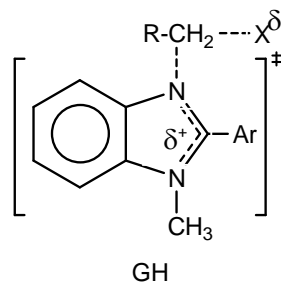
5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında ilk olarak literatürdeki metodu kullanarak 7 farklı 1-Metil-2-arilbenzimidazol türevi sentez edilmiş ve bu bileşiklerin 3 farklı alkil halojenür (MeI, BuI, BzBr) ile mikrodalgada alkillenmesi ile 1,3-Dialkilimidazolyumhalojenür iyonik sıvılarının yapısal benzerleri olan 21 farklı 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum ((arim)X) tuzu elde edilmiştir. Bileşiklerin yapıları aşağıda toplu olarak görülmektedir.



- Çalışmalar CEM-Mars6 model çok modlu bir mikrodalga sentez reaktöründe gerçekleştirilmiş olup reaksiyon süreleri ince tabaka kromatografisi (TK) ile takip edilerek belirlenmiştir. Reaksiyonlar mikrodalgada oldukça ılıman koşullarda (120 W) ve çok az miktarda çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Mikrodalga yöntemiyle elde edilen bütün bileşiklerin klasik ısıtmaya göre daha kısa sürelerde ve yüksek verimlerle sentezleri mümkün olmuştur. Klasik ısıtma ile tekrarlanan reaksiyonlar göz önüne alındığında reaksiyon sürelerinin 3-6 saatten mikrodalga ile 5-35 dakikaya düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca verim değerleri % 4-81 değerlerinden % 64-96'lara yükselmiştir.
- Yöntem, basit, ılıman koşulların kullanımı (120 W), kolay saflaştırılması, kısa sürelerde yüksek verimlerin elde edilmesi gibi yönleriyle oldukça avantajlıdır.
- Farklı benzimidazoller ve alkil halojenürler kullanılarak önerdiğimiz metodun kullanım sahasının genişliği de belirlenmiştir.
- Karben öncülü olmaları sebebiyle 2 pozisyonunda süstitüent içermeyen benzimidazolyum ve imidazolyum tuzlarının sentezine dair literatürde bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmamız ile 2-arilbenzimidazolyum tuzlarının sentezi ilk kez kapsamlı olarak çalışılmıştır.
- Bu çalışmamız çerçevesinde literatürde bulunmayan 21 farklı 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum ((arim)X) tuzu elde edilmiştir. Ayrıca bileşiklerin sentezi mikrodalga ortamında ilk defa çalışılmış ve yöntemin bu sınıf bileşiklerin sentezinde kolayca uygulanabileceği anlaşılmıştır.
- Mikrodalgada gerçekleştirildiği reaksiyonların hızlarında gözlenen belirgin artışların literatürde belirtildiği gibi mekanizmanın dipolar bir geçişi hali üzerinden ilerlemesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Aşağıda çalışılan reaksiyonlara ait dipolar geçişi hali görülmektedir.



- Reaksiyon ortamında verimlerin yüksekliği ve reaksiyon sürelerinin kısalması ile birlikte, yan ürün oluşumunun da gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu sebeple saflaştırma, kromatografik yöntemler yerine kristallendirme yapılarak daha az çözücüyle ve kolayca gerçekleştirilebilmiştir.

5.2. Öneriler

- Sentezler için çok modlu bir mikrodalga sentez reaktörü kullanılmı tır. Çok modlu sistemlerde numune geni bir kaviteye yerle tirildi inden tek modlu sisteme göre ısıtma etkisi daha dü ük olup küçük miktardaki numunelerin ısıtılması için çok elveri li olmadıkları dü ünülür. Bu sebeple sentezler aynı metot ile tek modlu bir fırında tekrarlanabilir.
- Yapılan çalı malarda benzimidazolyum tuzlarının sentezleri için ba langıç maddelerinden ortalama yakla ık 0,5 g kadar kullanılmı tır. Yapılan sentezlerin daha büyük madde miktarlarında da denemeleri gerçekte tirilebilir.
- Sentezlenen 1,3-Dialkil-2-arilbenzimidazolyum halojenür türevlerinden 7 tanesinin farklı bakteri ve mantar türleri üzerine antimikrobiyal etki çalı maları Üniversitemiz Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü'nde gerçekte tirilmi olup çıkı benzimidazol yapısına göre daha belirgin aktivite gösterdikleri belirlenmi tir. Bile iklerin iyonik sıvı benzeri yapı göstermeleri ve suda çözünürlüklerinin benzimidazollere göre daha iyi olu u biyolojik aktivite çalı maları açısından çok de erlidir. Çalı malar tüm bile ikler için tamamlandıktan sonra uluslararası bir dergide yayınlanacaktır.
- Sentezlenen bile iklerin tek kristalleri ve farklı metallerle kompleksleri elde edilerek yapıları aydınlatılabilir.
- Sentezlenen bile iklerin korozyon inhibüsyon özellikleri belirlenebilir.
- Sentezlenen bile iklerin bazı reaksiyonlardaki katalitik aktiviteleri çalı ılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Agh-Atabay, N.M., Dulger, B. and Gucin, F., "Synthesis and Investigation of Antimicrobial Activity of Some Bisbenzimidazole-Derived Chelating Agents", **European Journal of Medicinal Chemistry**, 38: 875-881(2003).
- Akstant, M.H., "Surface-active Agents for Tertiary Oil Recovery: Selection Criteria and Selection Methods", **Tenside Surfactants Detergents**, 14: 57-63(1977).
- Alpan, A.S., Güne , H.S. and Topçu, Z., "1*H*-Benzimidazole Derivatives as Mammalian DNA Topoisomerase I Inhibitors", **Biochimica Polonica**, 54: 561-565(2007).
- Anantharaman, G. and Elango, K., "Synthesis of Imidazolium/Benzimidazolium Salts and the Preparation of Silver(I) Complex of Bis-Benzimidazolium Dibromide", **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, 37(9): 719–723(2007).
- Andrzejewska, M., Yopez-Mulia, I., Cedillo-Rivera, R., Tapia, A., Vilpo, L., Vilpo, J. and Kazimierczuk, Z., "Synthesis, Antiprotozoal and Anticancer Activity of Substituted 2-Trifluoromethyl and 2-Pentafluoroethylbenzimidazoles", **European Journal of Medicinal Chemistry**, 37: 973-978(2002).
- Ayhan-Kılıçgil, G. and Altanlar, N., "Synthesis and Antimicrobial Activities of Some Benzimidazole Derivatives", **II. Farmaco**, 58: 1345-1350(2003).
- Baghurst, D.P. and Mingos, D.M.P., "Superheating Effects Associated with Microwave Dielectric Heating", **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, 674-677(1992).
- Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K. and M. Grätzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", **Inorganic Chemistry**, 35(5): 1168-1178(1996).
- Cernatescu, C., and Comanita, E., "Benzazole derivatives. V. The reactivity of some 2-p-tolyl and 2-p-methylstyryl-benzimidazolium salts.", **Chemistry Industry**, 58(12): 548-551(2004).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Collins, M.J., "Drug Discovery at the Speed of Light", **CEM President/CEO** (2004).
- Collins, M.J., "Drug Discovery at the Speed of Light", **R&D Magazine**, 43: 57-59(2001).
- Çelik, S., "Heterosiklik Süstitüe Bisbenzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerini ncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **nönü Üniversitesi**, Malatya(2006).
- Demir, S., Eren, B. and Hoły ska, M., "1-methyl-2-(thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole and Its Three Copper Complexes: Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties", **Journal of Molecular Structure**, 1081: 304–310 (2015).
- Deniz, S., "Bazı Benzimidazollerin Katalitik Özelliklerinin ncelenmesi", Doktora tezi, **nönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya(2009).
- Enders, D. and Gielen, H., "Synthesis of chiral triazolinylidene transition metal complexes and first application in asymmetric catalysis", **Journal of Organometallic Chemistry**, 70: 617(2001).
- Erdo an, G., "Benzimidazol Halkası çeren Polimerlerin Sentezi Ve Özelliklerinin ncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniversitesi/Bilecik eyh Edebalı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bilecik(2014).
- Eren, B. and Erdo an, G., "Eco-friendly and efficient synthesis of benzimidazole derivatives using iron oxide modified sepiolite catalyst", **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** 107(2): 333-344(2012).
- Eren, B. and Gümü , H., "Copper doped K-birnessite as an efficient catalyst for the synthesis of 2-aryl benzimidazoles", **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis** (2015).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Eren, B., "Bazı Süstitüe Benzimidazol Ve Bisbenzimidazol Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi", Doktora Tezi, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Samsun(2009).
- Eren. B. and Bekdemir, Y., "Simple, mild and highly efficient synthesis of 2-substituted benzimidazoles and bisbenzimidazoles", **Quimica Nova**, 37(4): 643-647(2014).
- Eren, B. and A. Unal, "Molecular structure and spectroscopic analysis of 1,4-Bis(1-methyl-2-benzimidazolyl)benzene; XRD, FT-IR, dispersive-Raman, NMR and DFT studies", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 103, 222–231(2013).
- Ferguson, D., "The Basics of Microwave Heating for Organic Synthesis", **R&D Magazine**, 42: 69(2000).
- Fu, Y.L., Wang, L.Y., Liu, Q., Wang, X., Zhang, X.H., Zhai, G.H. and Wen, Z.Y., "The experimental and DFT studies of 1,3-dimethyl-2-[4-chloro-styryl]-benzimidazolium iodide", **Journal of Molecular Structure**, 1007: 275 - 281(2012).
- Gedye, R.N.,Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Labarge, L. and Rousell J., "The Use of Microwave Ovens for Papid Organic Synthesis", **Tetrahedron Letters**, 27: 279-282(1986).
- Gogoi, P. and Konwar, D., "An Efficient and One-Pot Synthesis of Imidazolines and Benzimidazoles via Anaerobic Oxidation of Carbon-Nitrogen Bonds in Water", **Tetrahedron Letters**, 47: 79-82(2006).
- Göker, H., Kus, C., Boykın, D.W., Yıldız, S. and Altanlar, N., "Synthesis of Some New 2-Substituted-phenly-1*H*-benzimidazole-5-carbonitriles and Their Potent Activity Against Candida Species", **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 10: 2589-2596(2002).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Grimmet, M.R., "Best Synthetic Methods-Key Systems and Functional Groups, Imidazole and Benzimidazole Synthesis", **Academic Press**, San Diego, 19-88 (1997).
- Güne , H.S., "Benzimidazollerin Spektroskopik Özellikleri", **Ege Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi**, 1: 45-47 (1993).
- Güven, M., "Benzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Yüksek lisans tezi, **nönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya(2000).
- Hamamcı, H., "Bazı bisbenzimidazollerin katalitik özelliklerinin araştırılması", Yüksek lisans tezi, **nönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya(2011).
- Howarth. J., "Oxidation of Aromatic Aldehydes in the Ionic Liquid [Bmim]PF₆", **Tetrahedron Letters**, 41(34): 6627-6629(2000).
- Hoz, A., Ortis, A.D., Moreno, A. and Langa, F., "Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions, Methods and Applications", **European Journal of Organic Chemistry-Microreview**, 3659-3673(2000).
- kizler, A., "Heterohalkalı Bileşikler", **Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları**, Trabzon, 90: 201(1985).
- Kamilla Malek, Agnieszka Puc, Grzegorz Schroeder, Volodimir I. Rybachenko and Leonard M. Proniewicz, "FT-IR and FT-Raman spectroscopies and DFT modelling of benzimidazolium salts", **Chemical Physics**, 327: 439-451(2006).
- Kappe, C.O., and Dallinger D., "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis: Highlights from the 2004-2008 Literature", **Molecular Diversity**, 13(2): 71-193 (2009).
- Kappe, C.O., "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", **Angewandte Chemie International Edition**, 43: 6250-6284(2004).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Kappe, C.O., "High-speed Combinatorial Synthesis Utilizing Microwave Irradiation", **Current Opinion in Chemical Biology**, 6: 314-320(2002).
- Khazaeia, A., Zolfigol, M.A., Moosavi-Zarea, A.R., Zare, A., Ghaemia, E., Khakyzadeha, V., Asgari, Zh and Hasaninejad, A., "Sulfonic acid functionalized imidazolium salts/FeCl₃ as novel and highly efficient catalytic systems for the synthesis of benzimidazoles at room temperature", **Scientia Iranica**, 18: 1365–1371(2011).
- Kidwai, M., "Dry Media Reactions", **Pure and Applied Chem.**, 73: 147-151 (2001).
- Koch V. R., Nanjundiah C., Appetecchi G. B. and Scrosati B., "The Interfacial Stability of Li with Two New Solvent-Free Ionic Liquids: 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium Imide and Methide", **Journal of the Electrochemical Society**, 142(7): 116-118(1995).
- Küçükbay, H., Çetinkaya, E. and Durmaz, R., "Synthesis and Antimicrobial Antifungal Activities of Substituted Benzimidazole", Benzothiazole and Imidazole Derivatives, **Arzneimittel Forschung/Drug Research**, 45(12): 1331-1334(1995).
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman. J., "Mikrowave Assisted Organic Synthesis-A Rewiev", **Tetrahedron**, 57: 9225-9283(2001).
- Lin, S. and Yang, L., "A Simple and Efficient Procedure for The Synthesis of Benzimidazoles using Air as the Oxidant", **Tetrahedron Letters**, 46: 4315-4319 (2005).
- Liu, C., "Microwave Assisted Organic Synthesis", **Literature Seminar**, Lylod Hall, 1-11 (2002).
- Macfarlane D.R., Golding J., Forsyth S. and Deacon G.B., "Low Viscosity onic Liquids Based on Organic Salts of the Dicyanamide Anion", **Chemical Communications**, 16: 1430-1431(2001).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Mingos, D.M.P. and Baghurst, D.R. , "Applications of Microwave Dielectric Heating Effect to Synthetic Problems in Chemistry", **Chemical Society Reviews**, 20: 1-47(1991).
- Özdemir, ., Demir, S., Günal, S., Özdemir, ., Arııcı, C. and Dinçer, Ü., "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new silver complexes with N-heterocyclic carbene ligands", **Inorganica Chimica Acta**, 363: 3803–3808 (2010).
- Özdemir, N., Eren, B., Dinçer, M. and Bekdemir, Y., "Quantum-chemical, IR, NMR, and X-ray diffraction studies on 2-(4-chlorophenyl)-1-methyl-1H-benzo[d]imidazole", **International Journal of Quantum Chemistry**, 111: 3112-3124(2011).
- Özden, S., Atabey, D., Yıldız, S. and Göker, H., "Synthesis and Potent Antimicrobial Activity of Some Novel Methyl or Ethyl 1H-benzimidazole-5-carboxylates Derivatives Carrying Amide or Amidine Groups", **Bioorganic and Medicinal Chemistry**, 13: 1587-1597(2005).
- Perreux, L. and Loupy, A., "A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium and Mechanistic Considerations", **Tetrahedron**, 57: 9199-9223(2001).
- Perry, M.C. and Burgess, K., "Chiral N-heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis", **Tetrahedron**, 14, 951-961(2003).
- Phillips, M.A., "The Formation of 2-Methylbenzimidazoles", **Journal of the Chemical Society**, 172-177(1928a).
- Phillips, M.A., "The Formation of 2-Substituted Benzimidazoles", **Journal of the Chemical Society**, 2393-2399(1928b).
- Preston, P.N., "Synthesis, Reactions and Spectroscopic Properties of Benzimidazoles", **Chemical Reviews**, 74: 279-314(1974).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Preston, P.N., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Benzimidazoles and Cogenetic Tricyclic Compounds", **John Wiley & Sons**, New York(2009).
- Ridley, H.F., Spickett, R.G.W. and Timmis, G.M. , "A New Synthesis of Benzimidazoles and Aza-analogs", **Journal of Heterocyclic Chemistry**, 2: 453-456 (1965).
- Roderick, W.R., Nordeen, C.W. Jr., Von Esch, A.M. and Appell, R.N., "Bisbenzimidazoles, Potent inhibitors of Rhinoviruses", **Journal of Medicinal Chemistry**, 15: 655-658(1972).
- Rosenani Haque, Muhammad Adnan Iqbal, Mohamed Khadeer Ahamed, Abdul Majid and Zena Abdul Hameed, "Design, synthesis and structural studies of meta-xylyl linked bis-benzimidazolium salts: potential anticancer agents against 'human colon cancer", **Chemistry Central Journal**, 6: 68(2012).
- Sheldon R., "Catalytic reactions in ionic liquids", **Chemical Communications**, 2399–2407(2001).
- Song C. E., Shim W. H., Roh E. J. and Choi J. H., "Scandium(III) triflate immobilised in ionic liquids: a novel and recyclable catalytic system for Friedel–Crafts alkylation of aromatic compounds with alkenes", **Chemical Communications**, 1695(2000).
- Sridharan, V., Saravanan, S., Muthusubramanian, S. and Sivasubramanian, S., "NMR Investigation of Hydrogen Bonding and 1,3,-Tautomerism in 2-(2-hydroxy-5-substituted-aryl)benzimidazoles", **Magnetic Resonance in Chemistry**, 43: 551-556(2005).
- Starikova, O.V., Dolgushin, G.V., Larina, L.I. and Komarova, T.N., "Synthesis of new stable carbenes from the corresponding 1,3-dialkylimidazolium and benzimidazolium salts", V.A. Lopyrev Issue in Honor of Prof. Boris Trofimov, **ARKIVOC (xiii)**, 119-124(2003).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Strauss, C.R. and Trainor, R.W., "Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry", **Australian Journal of Chemistry**, 48: 1665-1692(1995).
- Sundaraganesan, N., Ilakiamani, S., Subramani, P. and Dominic Joshua, B., "Comparison of experimental and ab initio HF and DFT vibrational spectra of benzimidazole", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 67: 628–635(2007).
- Taylor, M., Atri, B.S. and Minhas, S., "Developments in Microwave Chemistry", **Evalueserve**, 1-50(2005).
- Terzio lu, N., Van Rijn, R.M. and Bakker, R.A., De Esch, I.J.P., Leurs, R., "Synthesis and Structure-Activity Relationships of Indole and Benzimidazole Piperazines as Histamine H₄ Receptor Antagonists", **Bioorganic Medicinal Chemistry Letters**, 14: 5251-5256 (2004).
- Triverdi, R., De, S.K. and Gibbs, R.A., "A Convenient One-Pot Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles", **Journal of Molecular Catalysis**, 245: 8-11(2006).
- Unal, A. and Eren, B., "FT-IR, dispersive Raman, NMR, DFT and antimicrobial activity studies on 2-(Thiophen-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 114: 129–136(2013).
- Varma, R.S., "Clay and Clay Supported Reagents in Organic Synthesis", **Tetrahedron**, 58: 1235-1255(2002).
- Varma, R.S., "Solvent-Free Accelerated Organic Syntheses using Microwaves", **Pure and Applied Chemistry**, 73: 193-198(2001).
- Yılmaz, Ü., Deniz S., Küçükbay H. and İrci N., "Microwave Assisted Suzuki-Miyaura and Ullmann Type Homocoupling Reactions of 2- and 3-Halopyridines Using a Pd(OAc)₂/Benzimidazolium Salts and Base Catalyst System", **Molecules**, 18: 3712-3724(2013).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Yılmaz, Ü., Küçükbay H., Deniz S. and İnceci N., "Synthesis, Characterization and Microwave-Promoted Catalytic Activity of Novel N-phenylbenzimidazolium Salts in Heck-Mizoroki and Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions under Mild Conditions", **Molecules**, 18: 2501-2517(2013).
- Weskamp, T., Böhm, V. P. W. and Herrmann, W. A., "N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal complex synthesis", **Journal of Organometallic Chemistry**, 600: 12-22(2000).
- Wright, J.B., "The Chemistry of Benzimidazoles", **Chemical Reviews**, 48: 397-541 (1951).
- Zhao, H. and Malhotra, S.V., "Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis", **Aldrichimica**, 35(3): 75(2002).
- Zheng, W., Zhang, S., Li, W., Yin, K., He, J. and Wu, J., "Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution", **Corrosion Science**, 80: 383-392(2014).
- Hyperphysics, 2015, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/waves/magnetron.html> (04.11.2015).
- Mainland High School ISTF, 2015, The Microwave Generators, mainland.cctt.org/istf2008/generators.asp(04.11.2015).
- Milestone, 2015, The Microwave Ovens, www.milestonesci.com(04.11.2015).
- Cem, 2015, <http://cem.com/discover-sp.html>(06.11.2015).

ÖZGEÇM

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Özge YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Gemlik / 07.02.1992



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Deneyimi

Stajlar : AK-KİM Kimya San. Tic. ve A.Ş.
OK TEKS Tekstil San. Tic. ve A.Ş.

İletişim

Adres : Hürriyet Mah. Ertuğrulgazi Cad. No:16 Orhangazi/BURSA

Tel : 0536 365 9642

E-Posta : ylmz_ozgee@hotmail.com

Tarih:

mza