

29532

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN-BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRAAMİNOALKENLER
(ELEKTRONCA-ZENGİN OLEFİNLER)

Hasan KÜÇÜKBAY

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA

Bekir Çetinkaya

üye Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA

Engin Çetinkaya

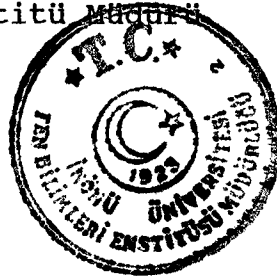
üye Prof. Dr. Atilla OKTEMER

Atilla Oktemer

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Eşref Yüksel
Prof.Dr. Eşref YÜKSEL
Enstitü Müdürü



III

Sevgili oğlum Serkan'a



TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, değerli bilgileri ile bana yön veren danışman Hocam Sayın **Prof.Dr. Engin ÇETİNKAYA**'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini hiç bir zaman eksiltmeyen değerli bilgileri ile bana güç veren Sayın Hocam **Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA**'ya en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Sussex Üniversitesinde bana çalışma imkanı sağlayan **Prof.Dr. Michael F. LAPPERT** 'e teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarım boyunca büyük bir sabırla bana destek ve moral veren eşim **Arş.Grv. F. Zehra KÜÇÜKBAY**'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|----|
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1.Elektronca-zengin Olefinlerin Hazırlanması . . . | 3 |
| 1.2.Elektronca-Zengin Olefinlerin Özellikleri ¹ . . | 6 |
| 1.3. Çalışmanın Amacı | 15 |
| 2.DENEYSEL BÖLÜM | 17 |
| 2.1. 3,3'-Propilendi(benzotiyazolyum) Dibromürün, 8 ; Hazırlanması | 21 |
| 2.2. Bis(1,3-dialkilbenzimidazolidin-2-iliden)'lerden 2a 'nın Sentezi | 22 |
| 2.3. Bis(1,3-Dibenzilbenzimidazolidin-2-iliden)'i, 2d ; sentez Etmek Amacıyla Yapılan Çalışmalar . . . | 23 |
| a) Tuz yöntemi | 23 |
| b) Mesitil magnezyum bromür ile 1d tuzunun etkileştirilmesi | 24 |
| c) Asetal Yöntemi | 24 |
| d) Bis(dimetilamino)-t-bütoksimetan Yöntemi . . | 26 |
| 2.4. N-Metil-N'-benzilbenzimidazolyum Klorür, 1e , Bileşiğinin NaH ile Etkileştirilmesi; 3e Bileşiğinin Hazırlanması | 27 |
| 2.5. 9 Bileşiğinin Hazırlanması | 28 |
| 2.6. 2 Tipi Alkenlerin 6A Elementleri ile Verdiği Türevler | 29 |
| 2.7. 2a Bileşiğinin P ₄ ile etkileştirilmesi | 30 |
| 2.8. Yeni Alkenlerin Fenilizotiyosiyanat(PhNCS) ile Verdiği Türevler | 31 |
| 2.9. 2a,2b Bileşiklerinin Fenilzosiyanat(PhNCO) ile Verdiği Türevlerin Hazırlanması | 32 |
| 2.10. 2a ve 2b Bileşiklerinin CS ₂ ile Verdiği Türevler | 33 |
| 2.11. 2c Bileşiğinin Metil İyodür İçeren CS ₂ ile Etkileştirilmesi | 34 |
| 2.12. 2a,2b ve 2c Bileşiklerinin Ag[BF ₄] ile Etkileştirilmesi | 35 |
| 2.13. 2a Bileşiğinin [RhCl(COD)] ₂ ile Verdiği Türevlerin Hazırlanması | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 2.14. 2a,2b ve 7 Bileşiklerinin Fotolizi | 37 |
| 2.15. 2a Bileşiğinin CHCl_3 ile Etkileştirilmesi ve 1,3-dimetilbenzimidazolyum Klorür Sentezi . . . | 37 |
| 2.16. 2a ve 2b Bileşiklerinin Asetonitril ile Etkileştirilmesi | 38 |
| 2.17. 2a Bileşiğinin Dimetil Fosfit ile Etkileştirilmesi | 39 |
| 2.18. 2a Bileşiğinin $(\text{Bu}^t)_3\text{SnH}$ ile Etkileştirilmesi | 40 |
| 2.19. 2a Bileşiğinin $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ile Etkileştirilmesi | 40 |
| 2.20. Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden)'in, 7, EtOH ile Normal Koşullarda Etkileştirilmesi . . | 41 |
| 2.21. 7 Bileşiğinin Dimetil Fosfit(DMP) ile Etkileştirilmesi | 41 |
| 2.22. Elektronca-zengin Olefinlerin Benzoin ve Asetoin Tepkimelerindeki Katalitik Rollerini | 42 |
| 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI | 45 |
| 3.1. Tuz Yöntemiyle bis(1,3-dialkilbenzimidazolidin- 2-iliden)'lerin Hazırlanması | 45 |
| 3.2. Bis(1,3-dibenzilbenzimidazolidin-2-iliden)'i, 2d, Sentez Etmek Amacıyla Yapılan Çalışmalar . . . | 56 |
| 3.3. 1-Metil-3-benzilbenzimidazolyum Klorürün NaH ile Etkileştirilmesi | 74 |
| 3.4. Dibenzotiyazo[3,2-a:2',3'-c][1,4] diazepin'nin, 9, Hazırlanması | 75 |
| 3.5. Yeni E.z.o.'lerin VIA-grubu Elementleri ile Verdiği Türevler | 83 |
| 3.6. 2a Bileşiğinin P_4 ile Etkileştirilmesi | 91 |
| 3.7. Yeni e.z.o.'lerin Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) ile Verdiği Türevler | 92 |
| 3.8. Yeni e.z.o.'lerin PhNCO ile Verdiği Türevler . | 98 |
| 3.9. Yeni e.z.o.'lerin CS_2 ile Etkileştirilmesi . . | 101 |
| 3.10.2c Bileşiğinin Metil İyodürlü CS_2 ile Etkileştirilmesi | 106 |
| 3.11. Yeni Olefin Bileşiklerinin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ile Verdiği Dikatyonlar | 109 |
| 3.12. Rodyum Karben Kompleksleri | 114 |

VII

| | |
|--|------------|
| 3.13. Elektronca Zengin Olefinlerin Fotolizi . . . | 120 |
| 3.14. 2a Bileşiminin Proton Aktif Bileşiklerle Etkileştirilmesi | 120 |
| 3.15. 7 Bileşiminin EtOH ile Normal Atmosferde Etkileştirilmesi | 133 |
| 3.16. Elektronca Zengin Olefinlerin Benzoin ve Asetoin Tepkimelerindeki Katalitik Rollerini | 140 |
| GENEL SONUÇ. | 145 |
| KAYNAKLAR | 146 |



VIII

TABLOLAR

| | |
|--|----|
| Tablo 1.1. Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) L_2^R 'nin bazı proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünler. . . | 11 |
| Tablo 1.2. Bazı e.z.o.'lerin(L_2^R) benzoin kondenzasyonundaki katalitik etkisi. | 14 |
| Tablo 2.1. Bilinen yöntemlere göre sentez edilen bileşikler | 18 |
| Tablo 2.2. 2a,2b ve 2c bileşiklerine ait bazı veriler. . | 23 |
| Tablo 2.3. Yeni e.z.o.'lerin üre türevlerine ait element analizleri, e.n. ve verimler. | 30 |
| Tablo 2.4. Yeni e.z.o.'lerin PhCNS ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve verimler | 32 |
| Tablo 2.5. 2a ve 2b E.z.o.'lerin PhCNO ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve verimler. . . | 33 |
| Tablo 2.6. 13 ve 14 bileşiklerine ait element analizi, e.n. ve verimler | 34 |
| Tablo 2.7. 2a,b ve c e.z.o.'lerin $Ag[BF_4]$ ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve % verimler. | 35 |
| Tablo 2.8. 2a bileşiğinin $[RhCl(COD)]_2$ ile verdiği türevlere ait element analizi ,e.n. ve verimler . . | 36 |
| Tablo 2.9. 2a ve 2b bileşiklerinin CH_3CN ile verdiği türevlere ait element analizi,e.n. ve verimler. . . | 39 |
| Tablo 2.10. 7 Bileşiğinin bazı türevlerine ait element analizi,e.n. ve verimler | 42 |
| Tablo 2.11. Benzoin ve asetoin kondenzasyon tepkimelerine ait veriler | 44 |
| Tablo 3.1. 2a bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açılar, parentez içinde standart sapmaları ile görülmektedir. | 54 |
| Tablo 3.2. L_2^{Bim} 'e ait moleküliçi bağ uzunlukları ve açılar, parentez içinde standart sapmaları ile görülmektedir. | 55 |
| Tablo 3.3. Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği üre türevlere ait 1H -nmr ve FTIR verileri | 89 |

| | |
|---|-----|
| Tablo 3.4. Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği üre türevlere ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ nmr verileri | 90 |
| Tablo 3.5. Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma şeması | 91 |
| Tablo 3.6. Yeni E.z.o.'lerin PhCNS ile verdiği türevlere ait ^1H -nmr spektrum verileri | 96 |
| Tablo 3.7. Yeni e.z.o.'lerin PhNCS ile verdiği türevlere ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri | 97 |
| Tablo 3.8. Yeni e.z.o.'lerin PhNCS ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri | 97 |
| Tablo 3.9. 12a bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr ve kütle parçalanma verileri | 101 |
| Tablo 3.10 2a ve 2b e.z.o.'lerinin CS_2 türevlerine ait ^1H nmr spektrum verileri | 105 |
| Tablo 3.11 2a ve 2b e.z.o.'lerinin CS_2 türevlerine ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ spektrum verileri | 105 |
| Tablo 3.12. Yeni e.z.o.'lerin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ' ile verdiği türevlere ait ^1H -nmr spektrum verileri | 113 |
| Tablo 3.13. Yeni e.z.o.'leri $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ' ile verdiği türevlere ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ nmr spektrum verileri | 114 |
| Tablo 3.14. Yeni e.z.o.'lerin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri. | 114 |
| Tablo 3.15 18 Bileşiğine ait ^1H , $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ ve $^{103}\text{Rh}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri | 119 |
| Tablo 3.16 Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN türevlerine ait ^1H -nmr ve FTIR spektrum verileri | 127 |
| Tablo 3.17 Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN türevlerine ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ spektrum verileri | 127 |
| Tablo 3.18. Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri | 128 |
| Tablo 3.19. 25 bileşiğine ait ^1H -nmr ve kütle spektrum verileri. | 140 |
| Tablo 3.21. L_2^{SMe} bileşiğinin katalitik etkisi ile elde edilmiş asetoin verimleri ve tepkime koşulları | 142 |
| Tablo 3.22. Benzoin ve asetoin kondenzasyon tepkimelerine ait veriler | 144 |

ŞEKİLLER

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Elektronca-zengin olefinlerde π -moleküler orbital enerji diyagramı ¹ | 7 |
| Şekil 1.2. E.z.o.'lerin benzoin kondenzasyonundaki katalitik çevrimi. | 14 |
| Şekil 3.1. 2a bileşiğine ait; (a) ¹ H-nmr, (b) ¹³ C-{ ¹ H}-nmr spektrumları | 48 |
| Şekil 3.1. 2a bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları | 49 |
| Şekil.3.2. 2b bileşiğine ait; (a) ¹ H-nmr, (b) ¹³ C-{ ¹ H}-nmr spektrumları | 50 |
| Şekil.3.2. 2b bileşiğine ait; (c) FTIR, (d) kütle spektrumları | 51 |
| Şekil 3.3. (a) 2a e.z.o.'i ve (b) L ₂ ^{Bim} 'in yapısı | 53 |
| Şekil 3.4. 3d bileşiğine ait; (a) ¹ H-n.m.r., (b) ¹³ C-{ ¹ H}n.m.r. spektrumları. | 58 |
| Şekil 3.4. 3d bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 59 |
| Şekil 3.5. 4d bileşiğine ait; (a) ¹ H-n.m.r., (b) ¹³ C-{ ¹ H}-n.m.r. spektrumları. | 60 |
| Şekil 3.5. 4d bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 61 |
| Şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (a) ¹ H-n.m.r. spektrumu. | 64 |
| Şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (b) ¹³ C-{ ¹ H}-n.m.r., (c) ¹⁵ N-{ ¹ H}-n.m.r., spektrumları. | 65 |
| Şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (d) FTIR ve (e) kütle spektrumları. | 66 |
| Şekil 3.7. 5 bileşiğine ait; (a) ¹ H-n.m.r., (b) ¹³ C-{ ¹ H}-n.m.r. spektrumları. | 71 |
| Şekil 3.7. 5 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 72 |
| Şekil 3.8. 3e bileşiğine ait; (a) ¹ H-n.m.r., (b) ¹³ C-{ ¹ H}-n.m.r. spektrumları | 75 |
| Şekil 3.8. 3e bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 76 |
| Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (a) ¹ H-nmr spektrumu. | 78 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr ve (c) FTIR spektrumları. | 79 |
| Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu. | 80 |
| Şekil 3.10.9 Bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu | 80 |
| Şekil 3.10.9 Bileşiğine ait; (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr, (c) FTIR. spektrumları. | 81 |
| Şekil 3.10. 9 Bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu. | 82 |
| Şekil 3.11. 2b olefinin selenyum türevine ait; (a) ^1H - nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 85 |
| Şekil 3.11. 2b olefinin selenyum türevine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 86 |
| Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (a) ^1H -nmr spektrumu. | 93 |
| Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (b) ^{13}C -nmr ve (c) $^{15}\text{N}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları | 94 |
| Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (d) FTIR ve (e) kütle spektrumları. | 95 |
| Şekil 3.13. 12b'ye ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 99 |
| Şekil 3.13. 12b'ye ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 100 |
| Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu. | 102 |
| Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr, (c) FTIR spektrumları. | 103 |
| Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu | 104 |
| Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ - nmr spektrumları. | 107 |
| Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (c) $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -n.m.r. ve (d) FTIR spektrumları. | 108 |
| Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (e) kütle spektrumu. | 109 |
| Şekil 3.16. 2c olefininin Ag[BF ₄] ile verdiği türeve ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 111 |
| Şekil 3.16. 2c olefininin Ag[BF ₄] ile verdiği türeve ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 112 |
| Şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 116 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (c) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr (<i>spin-echo</i>), (d) $^{103}\text{Rh}-\{^1\text{H}\}$ spektrumları. | 117 |
| Şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (e) FTIR ve (f) kütle spektrumları. | 118 |
| Şekil 3.18. 2a bileşiğinin CHCl_3 ile etkileştirilmesi ile ele geçen bileşiğe ait; (a) ^1H -nmr ve (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 122 |
| Şekil 3.18. 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür 1a bileşiğine ait; (c) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr (<i>spin-echo</i>) ve (d) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 123 |
| Şekil 3.19. 20 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 125 |
| Şekil 3.19. 20 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları. | 126 |
| Şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları. | 129 |
| Şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (c) $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ ve (d) ^{31}P - nmr spektrumları. | 130 |
| Şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (e) FTIR spektrumu. . . | 131 |
| Şekil 3.21. 22 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr ve (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - nmr spektrumları. | 134 |
| Şekil 3.21. 22 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları | 135 |
| Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu . . | 137 |
| Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (b) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ ve (c) $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ - nmr spektrumları. | 138 |
| Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (d) FTIR spektrumu. . . | 139 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------------------|------------------------------|
| e.z.o. | : Elektronca-zengin olefin |
| TDAE | : Tetraaminoetilen |
| DMSO | : Dimetil sülfoksit |
| DMF | : Dimetilformamit |
| DMP | : Dimetil fosfit |
| thf | : Tetrahidrofuran |
| COD | : Siklookta-1,5-dien |
| FTIR | : Fourier transform infrared |
| nmr | : Nükleer magnetik rezonans |
| e.n. | : Erime noktası |
| k.n. | : Kaynama noktası |
| Et ₂ O | : Dietil eter |
| Me | : Metil |
| Et | : Etil |
| Bu ^t | : Tersiyerbütil |
| Bz | : Benzil |
| s | : Singlet |
| d | : Dublet |
| t | : Triplet |
| q | : Kuartet |
| m | : Multiplet |
| dk | : Dakika |
| st | : Saat |

XIV

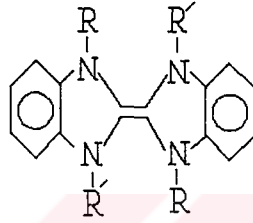
ÖZET

Bu çalışma özellikle benzimidazol ve benzeri halka içeren elektronca-zengin olefinlerle(e.z.o.) ilgilidir ve üç bölümden oluşmuştur.

Birinci bölümde e.z.o.'lerle ilgili ve başkalarınınca yapılmış çalışmalar değerlendirilmiştir.

İkinci bölüm e.z.o.'lerin sentez yöntemleri ve bazı tepkimeleri ile ilgilidir ve üç alt bölüme ayrılmaktadır.

a) Benzimidazol çekirdeği içeren yeni 2 tipi e.z.o.'lerin sentez edilmeleri ve bazı özelliklerinin araştırılması.

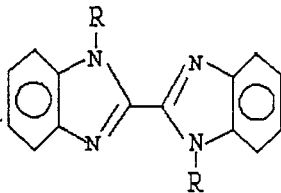


2

- 2a R,R'=Me
2b R,R'=Et
2c R=Me;R'=Et
2d R,R'=Bz
2e R=Me,R'=Bz

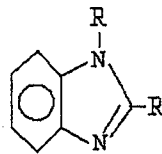
2 Tipi e.z.o.'lerden 2a, 2b ve 2c çok yüksek verimle sentez edildi. Diğer taraftan, benzil grupları nedeni ile 2d ve 2e e.z.o.'leri izole edilemezken bunların debenzilasyon ürünleri 3d, 4d ve 3e izole edildi.

N,N'-dibenzil-o-fenilendiaminin bis(dimetilamino)-*t*-bütoksümetan ve alkollü KOH ile etkileştirilmesinden sırasıyla 5 ve 6 nolu bileşikler ele geçti.

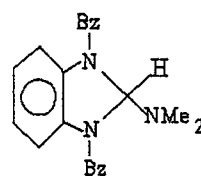


3d R=Bz

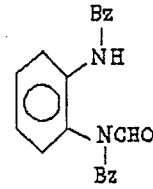
3e R=Me



4d R=Bz



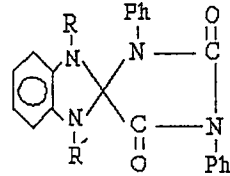
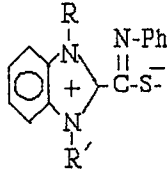
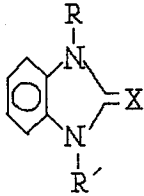
5



6

2 tipi e.z.o.'lerin havada kendiliğinden tutuşarak yandığı ve kemilüminesans özellik gösterdiği saptandı.

2 tipi e.z.o.'ler 6A-elementleri(O, S, Se, Te), PhNCS, PhNCO, CS₂, metil iyodürlü CS₂, Ag[BF₄], [{RhCl(COD)}₂], CH₃CN ve dimetil fosfit ile etkileşerek sırasıyla 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ve 21 nolu bileşikler sentez edildi.



10a R,R'=Me;

X=O, S, Se, Te

10b R,R'=Et;

X=O, S, Se, Te

10c R=Me, R'=Et;

X=S, Se, Te

10d R,R'=Bz;

X=S

11a R,R'=Me

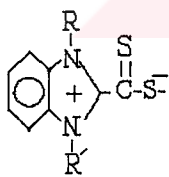
11b R,R'=Et

11c R=Me, R'=Et

11d R,R'=Bz

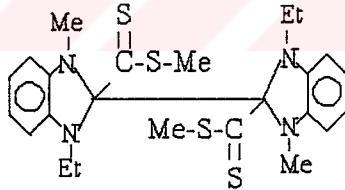
12a R,R'=Me

12b R,R'=Et

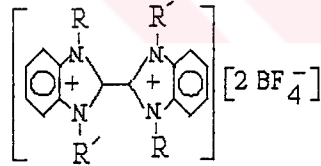


13 R=Me

14 R=Et



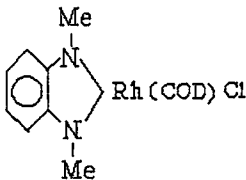
15



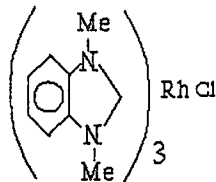
16a R,R'=Me

16b R,R'=Et

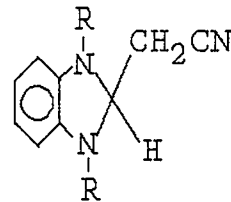
16c R=Me, R'=Et



17

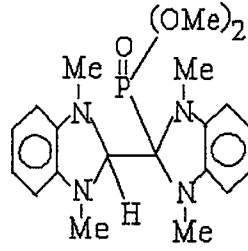


18

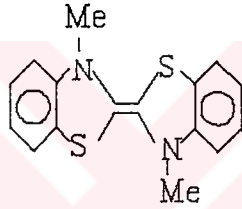
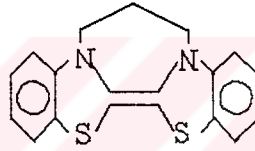
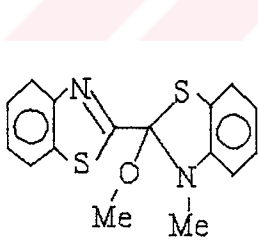
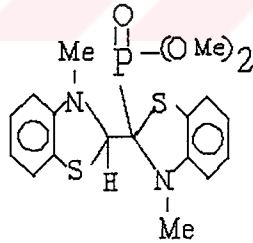
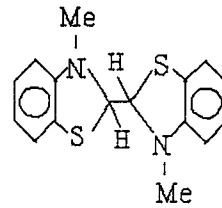


19 R=Me

20 R=Et

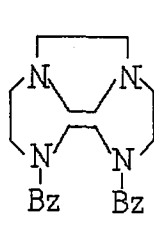
XVI**21**

b) Benzotiyazol çekirdeği içeren ve *trans* yapıya sahip 7 e.z.o.'i kullanılarak **22**, **24** ve **25** nolu bileşikler sentez edildi. Ayrıca **7** e.z.o.'nin benzeri olan ancak *cis* yapıya sahip **9** e.z.o.'i ilk kez sentez edilerek fiziksel ve spektroskopik özellikleri belirlendi.

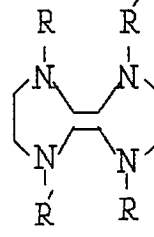
**7****9****22****24****25**

XVII

c) Yeni e.z.o.'ler 2a ve 2b ile 35,36a ve 36b e.z.o.'lerinin benzoin ve aseton tepkimelerindeki katalitik etkileri araştırıldı.



35

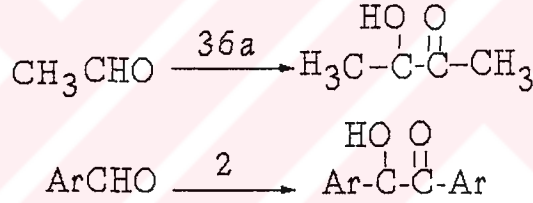


36a R,R'=Bz

36b R=Et,R'=Bz

Bu katalitik tepkimeler sonucunda 2a ve 2b benzaldehit, anisaldehit,4-tolilbenzaldehit, salisaldehit ve furfuralı benzoin ve benzoin analoglarına yüksek verimle dönüştürdüğü saptandı.

Diğer taraftan 35,36a ve 36b e.z.o.'lerinden 36a oda sıcaklığında asetaldehiti % 50 verimle asetoine çevirdiği kanıtlandı.



Son bölüm ise yeni bileşiklere ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr(*spin-echo*), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$, $^{15}\text{N}\{-^1\text{H}\}$, $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR, kütle spektrumları, element analiz ve en ya da *kn* verileri, 2a bileşiği ve 16a bileşiğine ait X-ışınları spektrum verileri ile elde edilen bütün sonuçların tartışmasını içermektedir.

XVIII

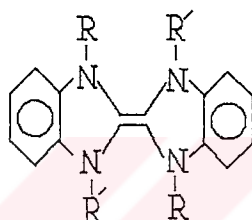
SUMMARY

This work particularly deals with electron-rich olefins (e.r.o.) which have benzimidazole and related rings and consists of three chapters.

In the first chapter; work with e.r.o.'s done by previous research workers is considered.

The second chapter is concerned with synthesis methods and some reactions of e.r.o.'s, and is divided into three subchapters:

(a) The synthesis, investigations and some properties of new e.r.o.'s of 2 type which contains benzimidazole kernel.

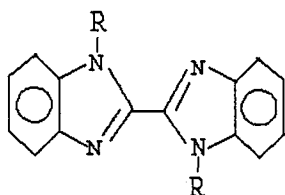


2

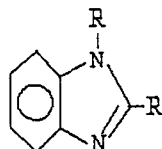
- 2a R, R' = Me
- 2b R, R' = Et
- 2c R = Me; R' = Et
- 2d R, R' = Bz
- 2e R = Me, R' = Bz

Among the e.r.o.'s of 2 type, 2a, 2b and 2c were synthesized in high yields. On the other hand, due to presence of benzyl groups, 2d and 2e e.r.o.'s could not be isolated but debenzylated derivatives; 3d, 4d and 3e were obtained instead of the e.r.o.'s.

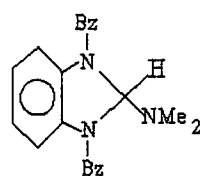
From the reaction of N,N'-dibenzyl-o-phenylenediamine with bis(dimethylamino)-t-butoxymethane and alcoholic KOH were obtained compounds of 5 and 6, respectively.



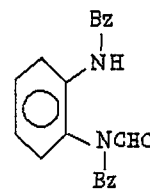
- 3d R = Bz
- 3e R = Me



4d R = Bz



5

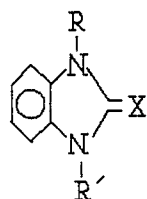


6

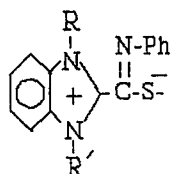
XIX

It has been found out that the e.r.o.'s of 2 type spontaneously inflames in air and shows chemiluminescence.

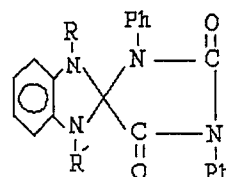
Through the reaction of the e.r.o.'s of 2 type with the 6A-elements (O, S, Se, Te), PhNCS, PhNCO, CS₂, Ag[BF₄], [{RhCl(COD)}₂], CH₃CN, and dimethyl phosphite were synthesized compounds of 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 and 21, respectively.



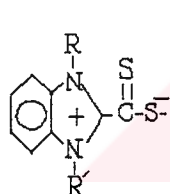
10a R, R' = Me;
X = O, S, Se, Te
10b R, R' = Et;
X = O, S, Se, Te
10c R = Me, R' = Et;
X = S, Se, Te
10d R, R' = Bz;
X = S



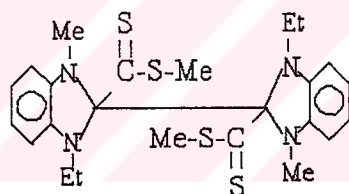
11a R, R' = Me
11b R, R' = Et
11c R = Me, R' = Et
11d R, R' = Bz



12a R, R' = Me
12b R, R' = Et



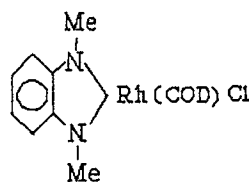
13 R = Me
14 R = Et



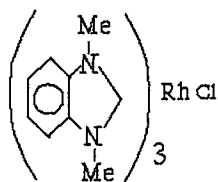
15



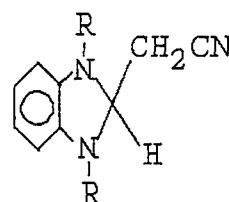
16a R, R' = Me
16b R, R' = Et
16c R = Me, R' = Et



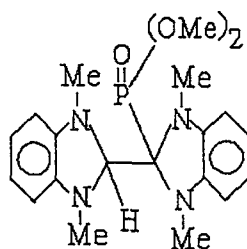
17



18

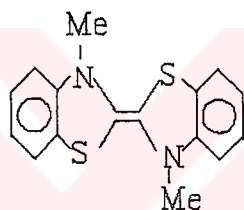


19 R = Me
20 R = Et

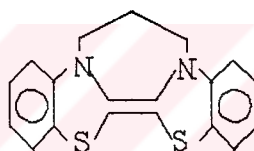


21

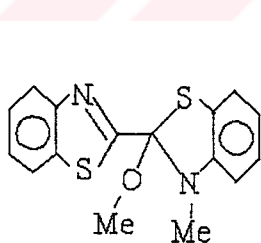
(b) Compounds of 22, 24 and 25 were synthesized using the e.r.o. of 7 which has benzothiazole kernel and *trans*-structure. In addition, e.r.o. of type 9 which analogue compound to 7, but has *cis*-structure was synthesized first time and determined physical and spectroscopic properties.



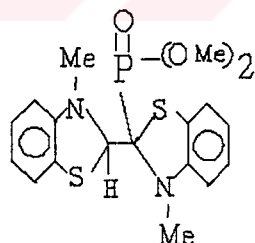
7



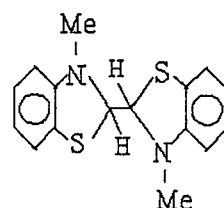
9



22

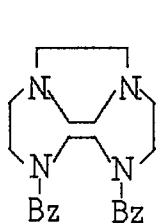
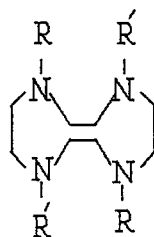


24



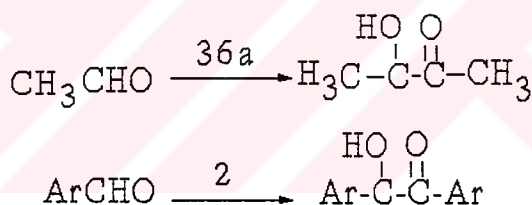
25

(c) The catalytic effect on the benzoin and acetoin reactions of the new e.r.o.'s of **2a** and **2b** and e.r.o.'s of **35**, **36a** and **36b** were investigated.

**35****36a** R, R' = Bz**36b** R = Et, R' = Bz

It has been fixed that, using the olefins of **2a** and **2b** as a catalyst, benzaldehyde, anisaldehyde, *p*-tolilbenzaldehyde, salisaldehyde and furfural were converted to benzoin and benzoin analogues with high yields.

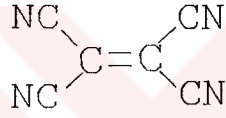
On the other hand, it has been proved that, only **36a** from e.r.o.'s of **35**, **36a** and **36b** was converted acetaldehyde to acetoin with 50 % yield at room temperature.



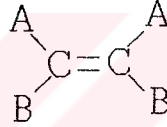
The last chapter contains x-ray spectrum data of **2a** and **16a** and ^1H -nmr, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, ^{13}C - ^1H -nmr, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr (*spin-echo*), ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$, ^{103}Rh - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR, mass spectrums, micro analysis and melting or boiling points data of all new compounds and contains their discussion with all results have been obtained.

1. Giriş

Olefinik çift bağın özelliği taşıdığı sübstitüentlerle önemli ölçüde etkilenmektedir; örneğin, dört tane elektron çekici siyano grubu taşıyan I olefini kuvvetli elektrofil özellik göstermektedir. Buna karşılık dört tane NR_2 , OR , SR gibi elektron salıcı grup taşıyan II tipi olefinler kuvvetli nükleofildirler ve bu bileşikler *elektronca-zengin olefin (e.z.o.)* olarak tanımlanırlar¹.

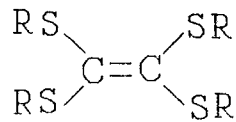


I
TCNE



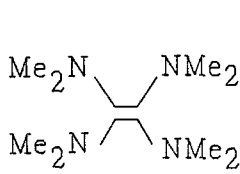
II
 $\text{A, B} = \text{NR}_2, \text{OR}, \text{SR}$
 $\text{A} = \text{B} = \text{SR}$

A ve B sübstitüentlerinin elektron sağlama yeteneği $\text{SR} < \text{OR} < \text{NR}_2$ sırasına göre artmaktadır. Tetraaminoetilenler (II, $\text{A} = \text{B} = \text{NR}_2$) kuvvetli ve çok reaktif nükleofildirler. Tetramerkaptoetilenler (III) ise elektrofillerle çok zayıf olarak etkileşirler. Hückel hesaplamaları olefinik karbon atomundaki yük yoğunluğunun kükürt atomununkinden daha az olduğunu göstermektedir. Bu nedenle elektrofiller çift bağ yerine kükürt atomuna saldırır ve tetramerkaptoetilenler III, elektronca-zengin olefinlerin kimyasal davranışlarını göstermezler².

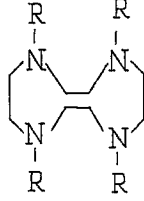


III

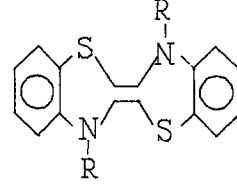
Kuvvetli indirgen³, nükleofilik karben kaynağı⁴, proton aktif bileşikleri formilleyici⁵, radikal ömrünü artırıcı^{6,7}, kemilüminasan^{8,9,10} ve benzoin tipi C-C oluşum tepkimelerinde katalizör¹¹ olarak kullanılan e.z.o.'lere aşağıda bir kaç örnek verilmiştir.



TDAE

 L_2^R

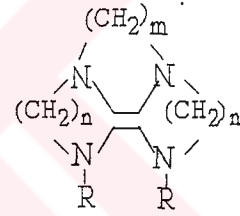
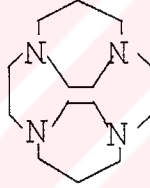
R: Me, Et, Ph, Bz

 L_2^{SR}

R: Me, Et, Bz, Alil



R: Me, Et

 $n, m, R: 2, 2, \text{Bz (Me)}$ $n, m, R: 2, 3, \text{Bz}$ $n, m, R: 3, 2, \text{Bz}$

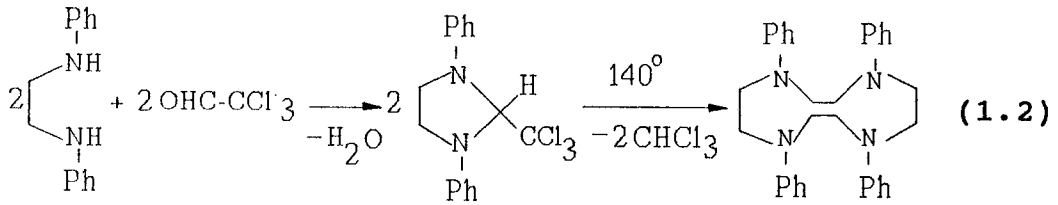
E.z.o.'lerle ilgili literatür incelendiğinde, imidazolidin çekirdeği içeren olefinler üzerine bir çok çalışma yapıldığı, fakat benzimidazolidin çekirdeği içeren olefinlerle ilgili çalışmaların yetersiz olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu tez kapsamında, benzimidazol çekirdeği içeren e.z.o.'lerle ilgili bugüne kadar yapılmış bütün çalışmalar ile benzotiyazolidin ve imidazolidin çekirdeği içerenlerin bu çalışmayı ilgilendiren kısımlarına yer verilmiştir.

1.1. Elektronca-zengin Olefinlerin Hazırlanması.

Elektronca-zengin olefinler ile ilgili sistematik çalışmalar yaklaşık kırk yıl önce başlamış ve günümüzde de büyük bir ilgi ile sürdürülmektedir. 1950 yılında Pruett ve arkadaşları triflorokloroetilen ile dimetilamini otoklavda etkileştirerek ilk elektronca-zengin olefin; tetrakis(dimetilamino)etileni (TDAE) sentez ettiler (tep.1.1)⁸.

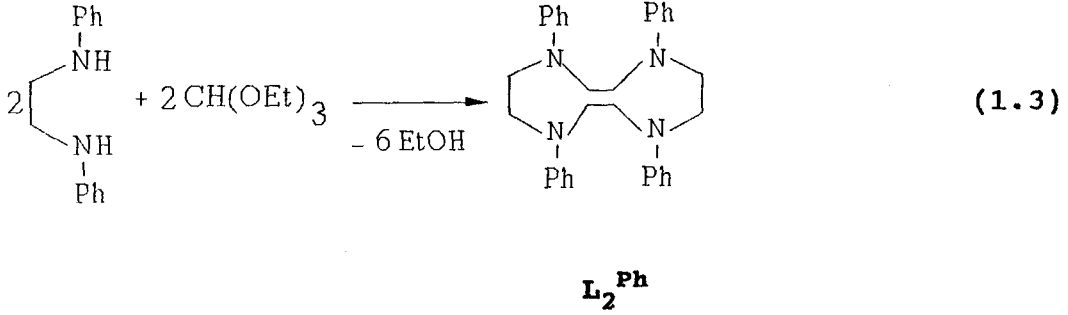


E.z.o. (tetraaminoetilen)'ler için sistematik çalışmalar 1960 yılında bu grubun ikinci üyesi olan bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden)'in Wanzlick ve arkadaşları tarafından sentez edilmesi ile başlamıştır. Wanzlick olefini olarakta bilinen, bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden), tepkime(1.2)'ye göre sentezlenmiştir¹².

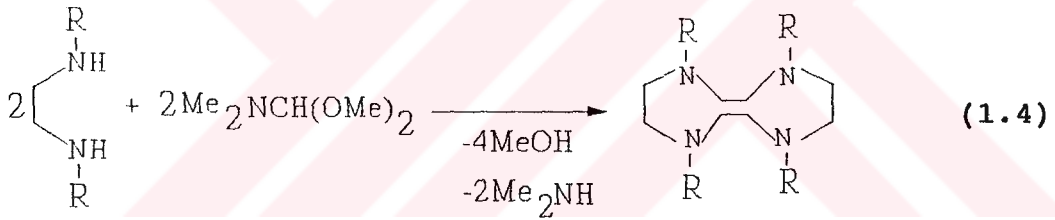


L_2^{Ph}

Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) bileşiği yine Wanzlick ve Schikora tarafından 1961 yılında 1,2-difenil-1,2-diaminoetan ve trietil ortoformiyattan da tepkime (1.3)'e göre sentez edilmiştir¹³.



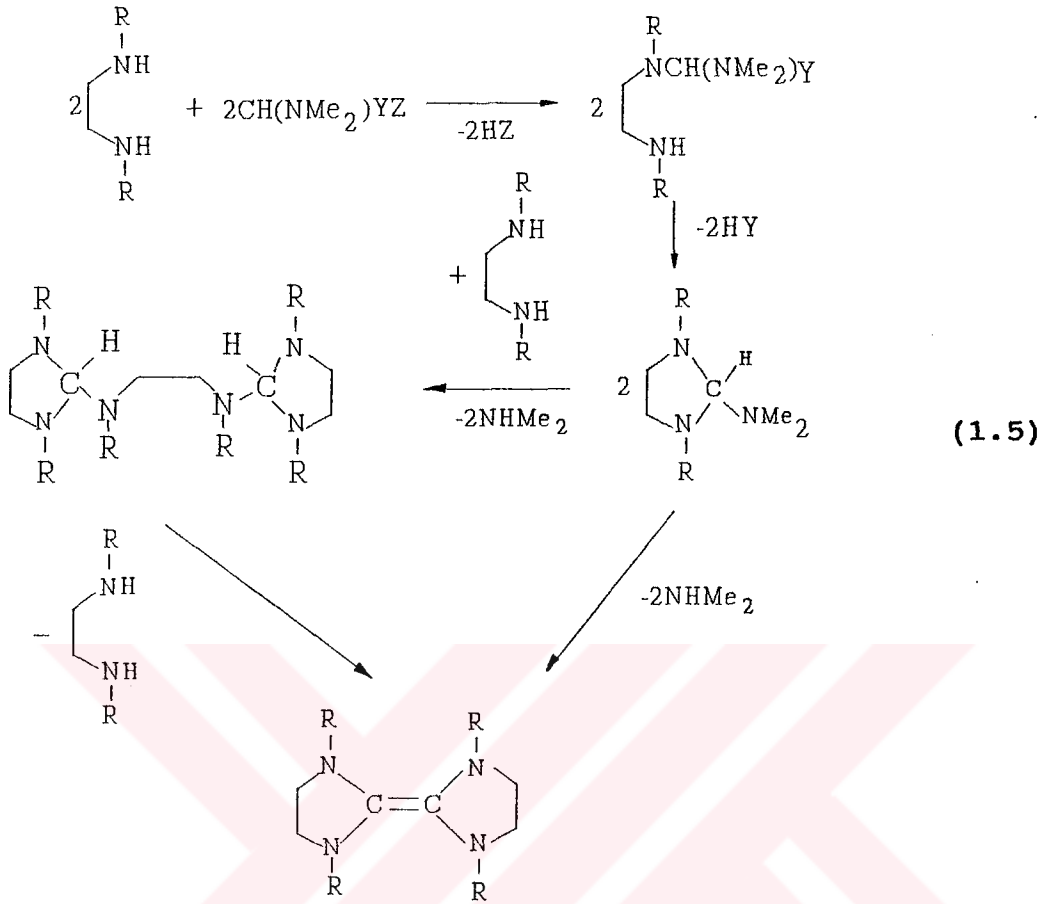
Elektronca-zengin olefinlerin sentezi için daha genel bir yöntem, Winberg ve arkadaşları tarafından 1965 yılında tepkime(1.4)'te görüldüğü şekilde geliştirilmiştir¹⁴.



R: Me, Et, n-Bü, Bz

L_2^{Ph}

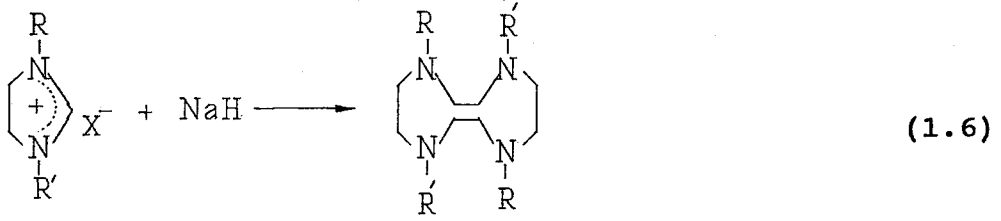
Benzil grubu içeren elektronca-zengin olefin sentezi, genel e.z.o. sentez yönteminden(asetal yöntemi) biraz farklı basamaklar içermektedir(tepkime 1.5)¹⁵.



R=Bz; Y=NMe₂ veya OMe; Z=NMe₂, OMe veya OBu^t

Son yıllarda, J.Bourson'un aksine imidazolin çekirdeği içeren bisiklik (tepkime 1.6.) ve endotrisiklik (tepkime 1.7.) elektronca-zengin olefinler sentez edilerek bu alanda değişik bir metod daha geliştirildi¹⁶.

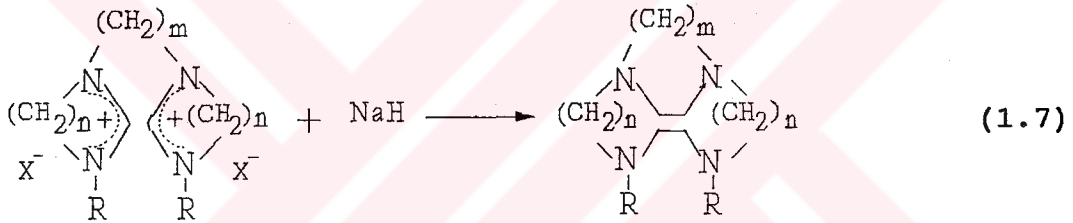
6



R,R'=Me; R,R'=Et

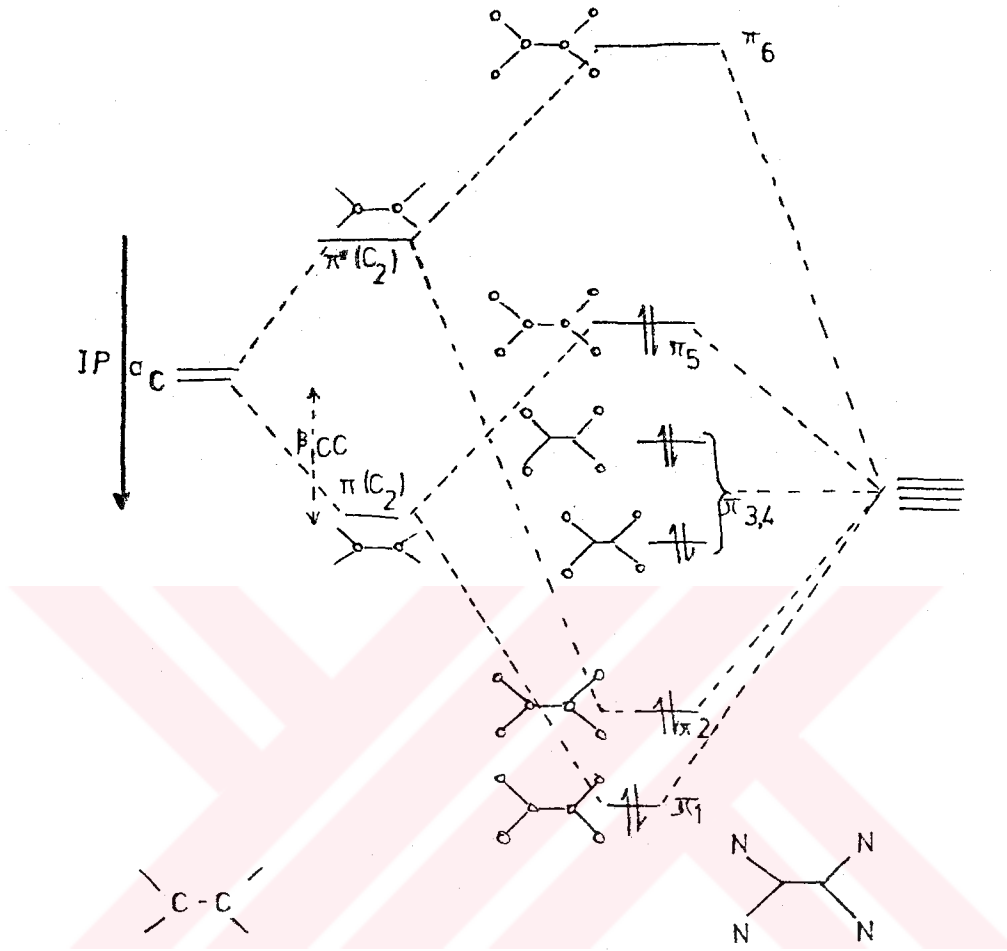
 L_2^R

R=Me, R':Et

 $n, m, R=2, 2, \text{Bz (Me)}$ $n, m, R=2, 3, \text{Bz}$ $n, m, R=3, 2, \text{Bz}$

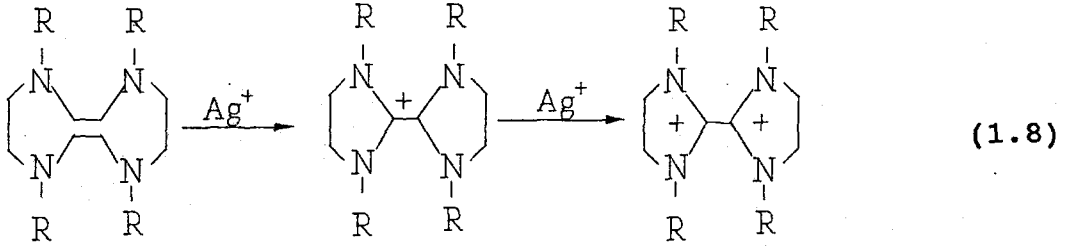
1.2. Elektronca-Zengin Olefinlerin Özellikleri ¹

Tetraaminoetilendeki karbon-karbon çift bağının tepkinliği Hückel moleküler orbital yaklaşımı ile açıklanabilir. TDAE veya L_2^R sistemindeki altı π -moleküler orbitalinin enerji diyagramı şekil 1.1'de görülmektedir¹.

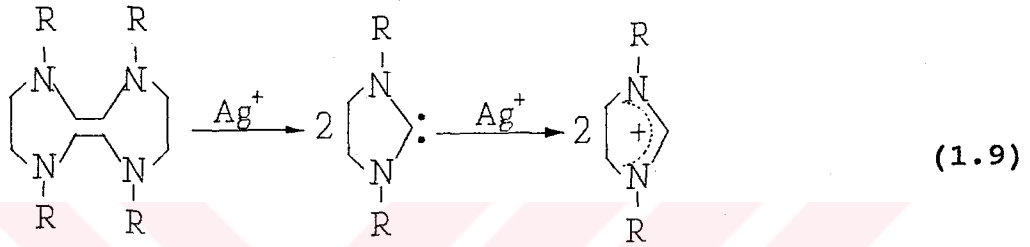


Şekil 1.1. Elektronca-zengin olefinlerde π -moleküler orbital enerji diyagramı¹

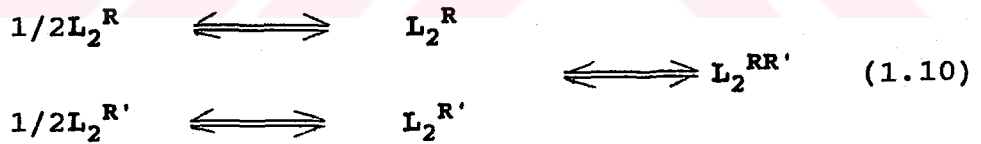
Buna göre, iki elektron yüksek enerjili karşı-bağlayıcı orbitalde bulunmaktadır ve kolayca uzaklaşabilmektedir. Gerçekten birinci iyonlaşma potansiyeli ($I.P.$) TDAE için 6.0ev, L_2^{Me} için 6.1ev olarak bulunmuştur^{3,12,17,18}. Bu değerler etilenin iyonlaşma potansiyelinden (10.5ev) küçüktür ve sodyumun iyonlaşma potansiyeli(5.15ev) ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Birinci iyonlaşma potansiyeli küçük olduğundan tetraaminoetilenler kolayca radikal katyon $[L_2^R]^+$ ya da dikatyon $[L_2^R]^{2+}$ oluştururlar ve indirgen olarak davranırlar. Örneğin L_2^R , Ag^+ iyonları tarafından dikatyonla yükseltgenir (tepkime 1.8).



Başlangıçta e.z.o.'lerin tepkime 1.9. 'a göre rezonansla kararlı hale gelen iki nükleofilik karbena ayrıştığı sanılmıştır.

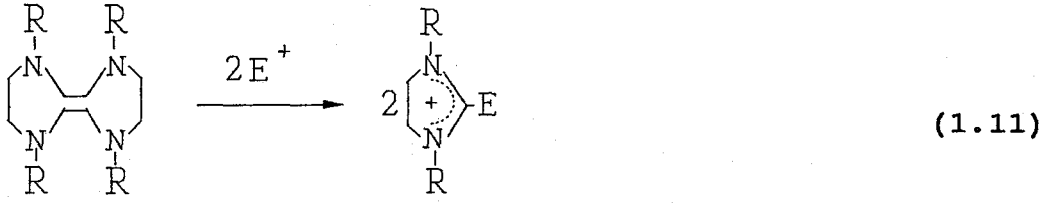


Buna göre tepkime (1.9)'da olduğu gibi, olefin karbenle dengede ise, simetrik sübstitüye iki olefinin (örneğin L_2^R , $L_2^{R'}$) etkileşmesi sonucu asimetrik sübstitüye yeni bir olefin, $L_2^{RR'}$, oluşacaktır (tepkime 1.10).

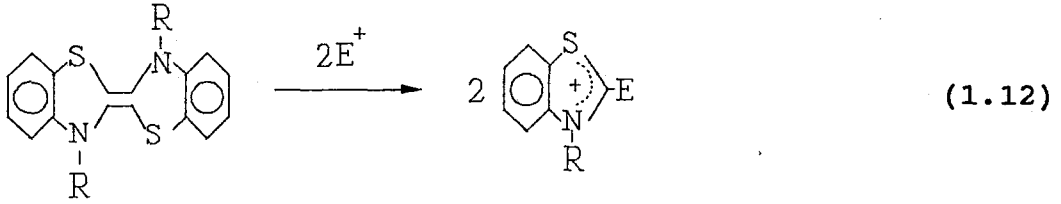


Fakat, L_2^R , $L_2^{R'}$ karışımları ile yapılan deneyler $L_2^{RR'}$ bileşiğinin oluşmadığını ve dolayısı ile tetraaminoetilenlerin karbena ayrışmadığını göstermiştir. Buna karşılık, bazı Rh(I) komplekslerinin yukardaki (1.10) denklemi ile gösterilen olefin dismütasyonunu katalizlediği ortaya çıkarılmıştır¹⁹.

Karbon-karbon çift bağının kopması ile sonuçlanan tepkimeler, e.z.o.'lerin en önemli özelliğidir. Halkalı olefinler (L_2^R) elektrofillerle (E^+) etkileştiğinde, genellikle çift bağ kopar ve tepkime (1.11) ve (1.12)'deki örneklerde görüldüğü gibi (E^+) halkanın C^2 -konumuna bağlanır.

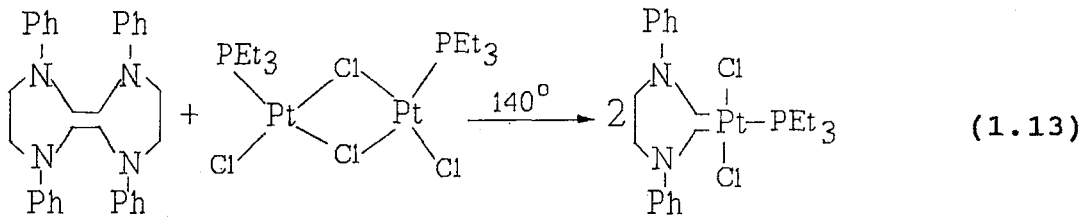


L_2^{R}

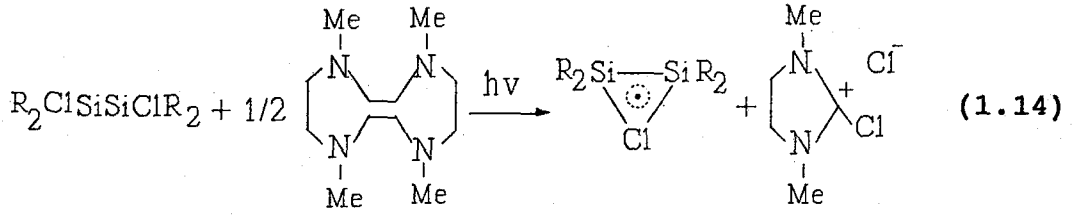


L_2^{SR}

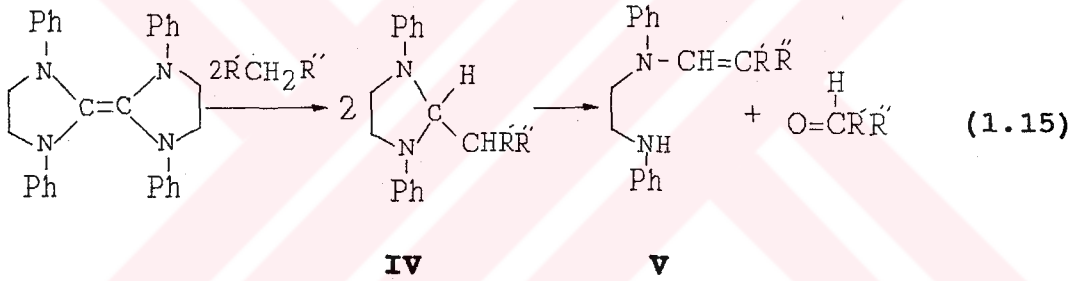
E.z.o.'lerde olefinik bağın zayıf oluşu, elektrofilik nitelikteki geçiş metali bileşikleriyle metal-karben (M=C) kompleksi vermesi ile de kendini göstermektedir. Bu tür komplekse ilk örnek tepkime (1.13)'e göre 1971 yılında hazırlanmıştır²⁰.



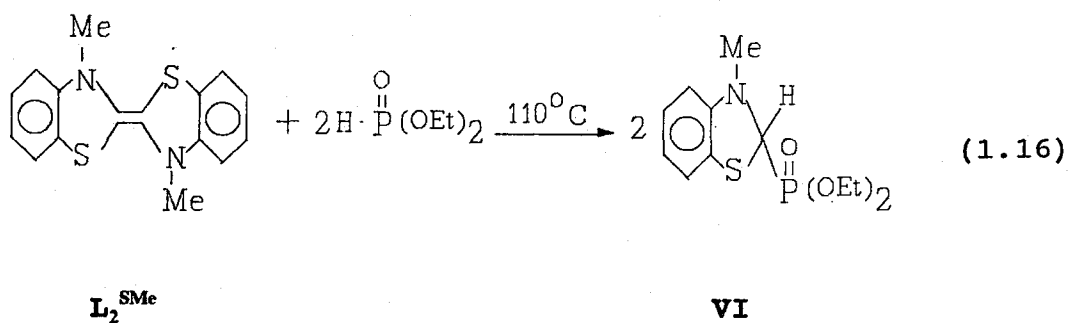
Metal kompleksleri ve halojenürler üzerinde yapılan daha sonraki çalışmalar, elektronca-zengin olefinlerin karben kaynağı ve kuvvetli indirgen olarak kimyada geniş ölçüde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Fosfor ve silisyum-merkezli radikallerin hazırlanmasında L_2^{Me} 'nin özel bir yeri vardır^{6,7}. Tepkime (1.14)'de bu özelliklere ilişkin bir örnek görülmektedir.



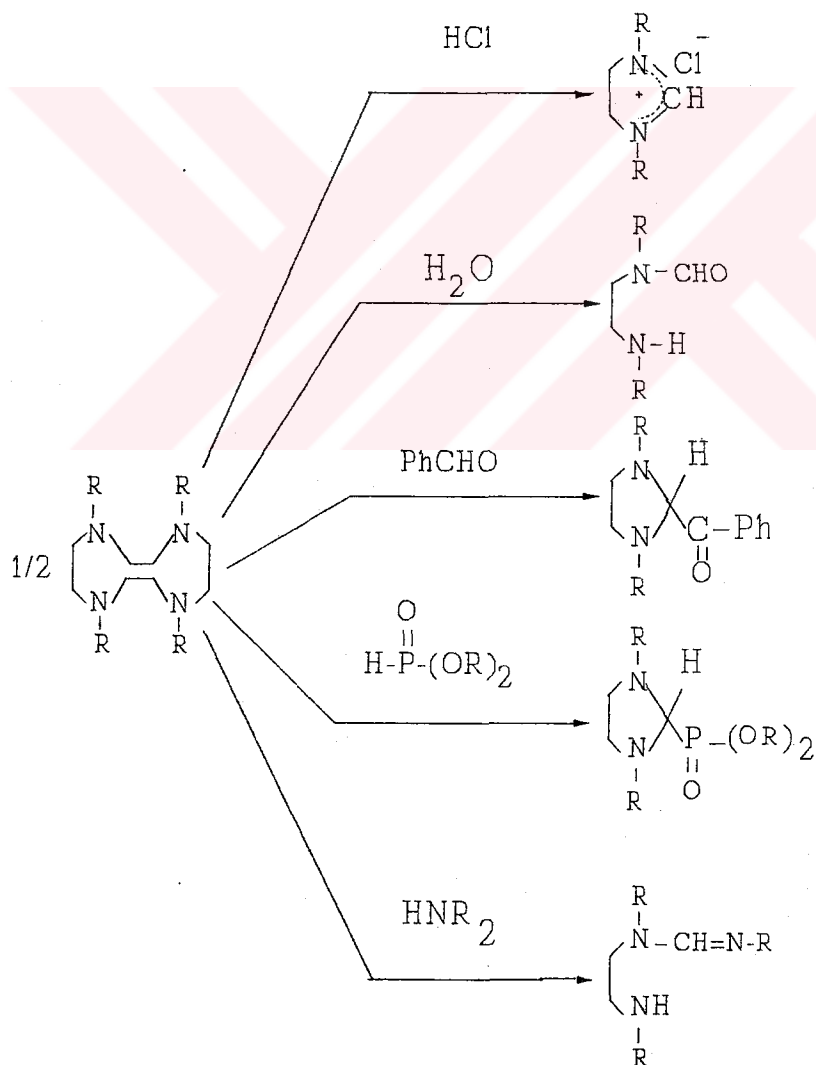
"Proton-aktif maddeler" bazı olefinlerle etkileşerek C=C bağına koparırlar. Oluşan bileşikler nükleofilik karbenlerin katılma ürünü gibi düşünülebilir. Bu tür tepkimelerin ilki, 1961 yılında Wanzlick ve Schikora tarafından bulunmuştur^{13,21}. L_2^{Ph} ve aktif metilen bileşiği arasında oluşan birincil ürün, (IV), bazan β -eliminasyonu ile ikincil ürüne, (V) dönüşebilir (tepkime 1.15).



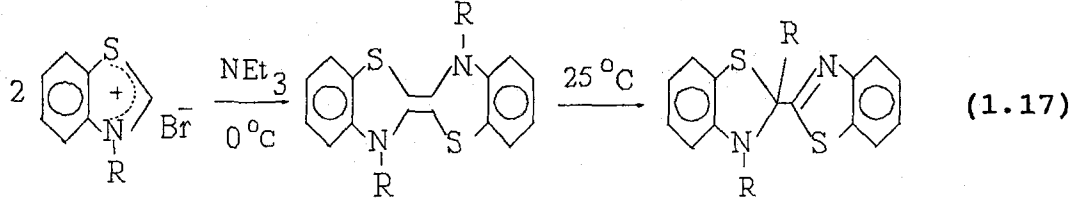
Elektronca-zengin olefinler ile bir çok proton aktif bileşik tepkimeye girmektedir²². Tablo 1.1.'de imidazolidin çekirdeği içeren L_2^R (R= alkil, aril) tipi e.z.o.'lerin bazı proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünler topluca görülmektedir. Benzotiyazolidin çekirdeği içeren elektronca-zengin olefinler de proton-aktif bileşiklerle benzer şekilde etkileşmektedir. Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden) L_2^{SMe} ve dietil fosfitin etkileşmesi ile oluşan ürün(VI) bu tip tepkimeye örnek olarak verilebilir (tepkime 1.16)²³.



Tablo 1.1. Bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) L_2^{R} 'nin bazı proton-aktif bileşiklerle verdiği ürünler.

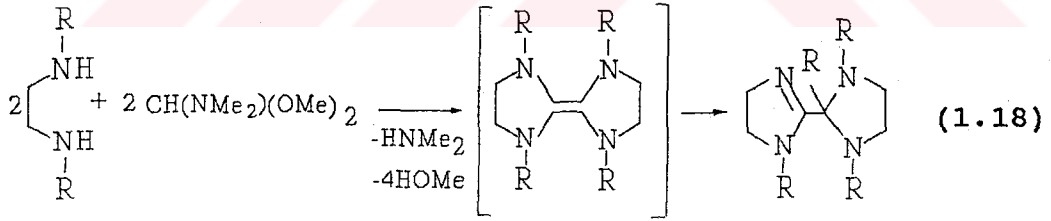


E.z.o.'ler taşıdıkları aril ya da alkil grubuna bağlı olarak sigmatropik çevrilmeye girerler. Bu tip çevrilmenin ilki tepkime (1.17)'de görülmektedir ve burada *e.z.o.* sadece 0°C'ta izole eilmekte 25°C'ta ise çevrilme ürünü oluşmaktadır²⁴.



R=Alil, *n*-Bü, Bz

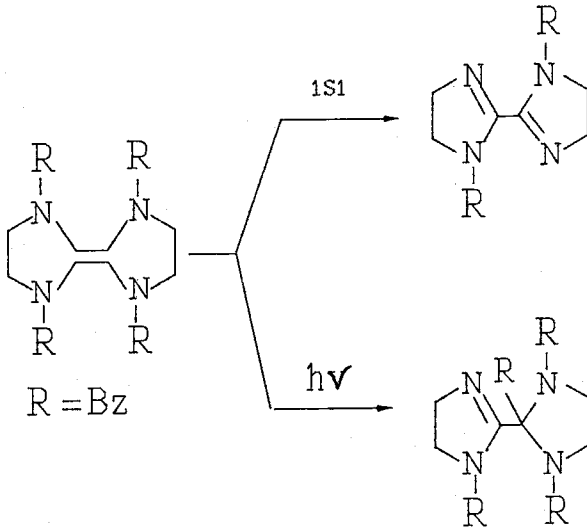
N,N'-bis(alil)etilendiaminin *N,N*-dimetilformamit dimetil asetalle tepkimesinden de, beklenen *e.z.o.* yerine sigmatropik çevrilme ürünü ele geçmektedir (tepkime 1.18)²⁵.



R=Alil

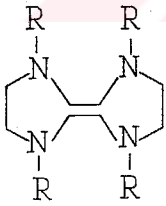
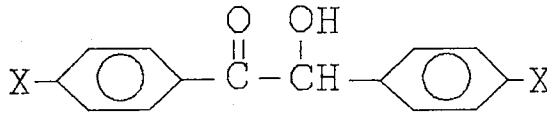
N,N'-dibenzilimidazolidin-2-iliden ise ısıtmakla debenzilasyona uğrarken¹⁵, ancak *hv* ile sigmatropik çevrilmeye²⁶ uğramaktadır (tepkime 1.19).

13



(1.19)

1982 Yılında Lappert ve Maskell benzoin kondenzasyonunda katalitik miktarlarda L_2^R tipi e.z.o. kullanarak değişik verimlerle benzoin oluşturmuşlardır (Tablo 1.2)¹¹.

 L_2^R 

a: R=Me
b: R=Et
c: R=Bz

X=H
X=OMe

Tablo 1.2. Bazı e.z.o.'lerin(L_2^R) benzoin kondenzasyonundaki katalitik etkisi.

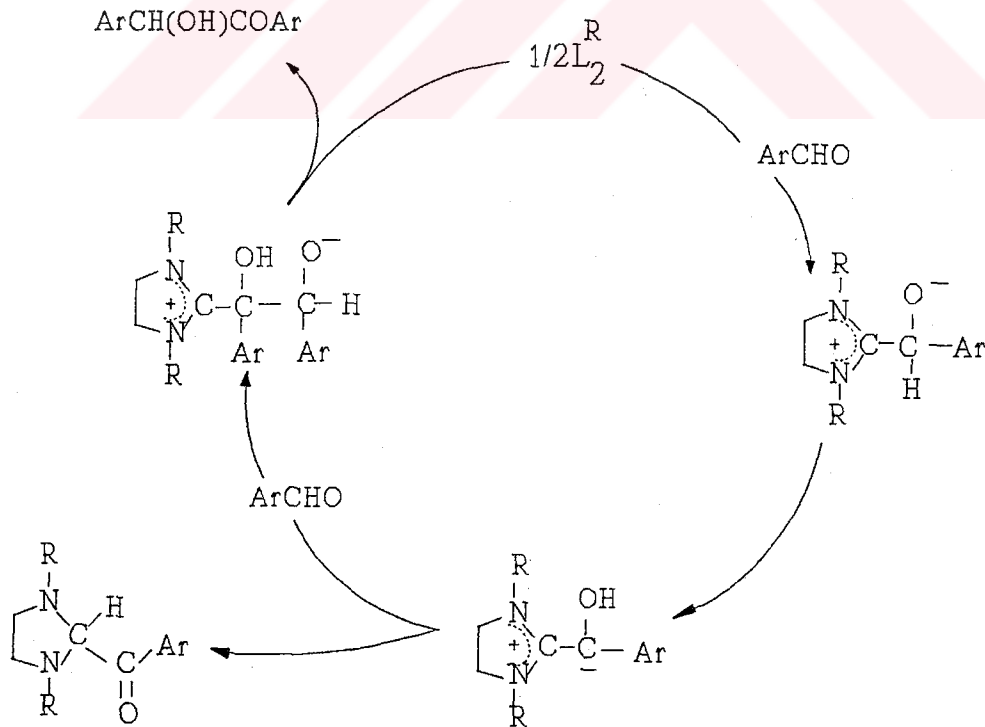
| Katalizör (L_2^R) | (%mol) | Sıcaklık ($^{\circ}C$) | Süre (dk) | Benzoin verimi X | (%) |
|-----------------------|--------|--------------------------|-----------|------------------|-------|
| a | 1.0 | 60 | 1 | H | 84* |
| a | 0.9 | 80** | 30 | H | 76* |
| b | 0.5 | 80** | 30 | H | 75* |
| c | 3.3 | 130-140 | 30 | H | 68* |
| a | 2.7 | 60-90 | 30 | OMe | 71*** |
| a | 1.0 | 100 | 30 | OMe | 58*** |
| c | 1.0 | 100 | 30 | OMe | 58*** |

*) İzole edilen ürün.

***) Çözücü olarak benzen kullanılmıştır.

****) Kantitatif 1H -nmr çalışmalarından hesaplanmıştır.

Bu tepkimelerdeki katalitik çevirim şekil (1.2)'de görülmektedir.



Şekil 1.2. E.z.o.'lerin benzoin kondenzasyonundaki katalitik çevrimi.

Böylece imidazolidin çekirdeği içeren L_2^R tipi olefinlerin susuz ortamda, benzoin kondenzasyonu için etkin katalizörler olduğu ve katalitik etkinin N-sübstitüentlerine bağlı olarak; (Me Et) CH_2Ph >>> $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p}$ > Ph sırasına göre azaldığı bulunmuştur. Aynı makalede e.z.o.'lerin asetaldehit gibi α -hidrojeni içeren aldehitleri kondenzasyona uğratmadığı da belirtilmektedir¹¹.

1.3. Çalışmanın Amacı

Elektronca-zengin olefinler(e.z.o) üzerindeki çalışmalar artan bir ilgi ile devam etmektedir. Literatür incelendiğinde imidazolidin, L_2^R ve benzotiyazolidin, L^{SR}_2 halkası içeren e.z.o.'ler üzerinde ayrıntılı incelemeler bulunmasına karşılık benzimidazolidin halkası içeren olefinlerle ilgili sadece iki adet çalışma vardır; ve bu çalışmalar sonucunda da benzimidazolidin halkası içeren e.z.o. izolasyonu başırlanamamıştır^{27,28}. Bu nedenle çalışmanın birinci amacı benzimidazolidin halkası içeren e.z.o.'ler sentez etmek ve sentez edilen bileşiklerin yapılarını tüm spektroskopik aygıtlardan yararlanarak saptamak ve özelliklerini incelemektir.

Diğer taraftan özellikle 2-sübstitüyebenzimidazol olmak üzere benzimidazol bileşiklerinin genellikle fizyolojik etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin benzimidazolun kendisi bazı bakteri ve mayaların büyümesini engeller²⁹. 2-alkilaminometil ve dialkilaminometilbenzimidazoller lokal anastezik etki gösterirler. Bunlar aynı zamanda analjezik özelliğede sahiptirler³⁰. Son yıllarda 2-sübstitüye benzimidazol türevlerinin, sıçanlarda gastirik asit salgısını inhibe ettiği de gözlenmiştir³¹. Bir benzimidazol türevi olan mebendazol geniş spektrumlu bir anthelmentik olarak kullanılmaktadır³². 2,2'-Disübstitüye-5,5'-dibenzimidazolil sülfid ve sülfonlar da anthelmentik

aktivite göstermektedirler³³. 4-(İndolil-3)-1-(benzimidazonilalkil)-piperidinler antialerjik aktivite göstermektedirler³⁴. Fosforlu benzimidazol türevleri ise bitki büyümesini düzenleyici etkiye sahiptirler^{35,36}. Benzimidazol ile yapı benzerliğine sahip benzotiyazol bileşiklerinin bazılarıda fizyolojik etki göstermektedirler. Örneğin, aril-sübstitüye benzotiyazol-2-sülfonamidler karbonik anhidraz enzimini inhibe edici özelliğe sahiptirler ve bunlardan 6-etoksibenzotiyazol-2-sülfonamid klinik olarak kullanışlı bir diüretiktir³⁷.

Yukarıda kısaca özetlendiği gibi benzimidazol türevleri ilginç fizyolojik etkiler sergilemektedir. Bu nedenle de çalışmanın ikinci amacı sentez edilen e.z.o.'ler ile değişik bileşikleri etkileştirerek sübstitüye benzimidazol ya da benzotiyazol türevleri hazırlamak ve sonuçları ilgili çevrelere sunmaktır.

Çizelge 1.1.'den de anlaşılacağı gibi e.z.o.'ler, proton-aktif bileşikler ve diğer bir çok bileşiklerle etkileşerek, genellikle 2-sübstitüyeimidazolidin, 2-sübstitüye benzotiyazolidin gibi türevler vermektedir. Kullanılan e.z.o.'nin benzimidazolidin halkası içermesi durumunda da 2-sübstitüye benzimidazolidin türevleri oluşacaktır.

İmidazolidin halkası içeren L_2^R tipi e.z.o.'lerin susuz ortamda benzoin oluşumunu katalizlediği¹¹, benzotiyazolidin halkası içeren L_2^{SMe} 'nin de DMSO içine asetaldehiti asetoine çevirdiği bilinmektedir³⁸. Bu araştırmadaki bir diğer amaç benzimidazolidin halkası içeren e.z.o.'lerin benzoin ve asetoin kondenzasyonlarında katalitik etkilerinin olup olmadığını araştırmak ve bulunan sonuçları literatürdeki bilgilerle kıyaslamaktır.

2. DENEYSEL BÖLÜM

Havanın nem ve oksijenine karşı kararlı bileşikler hariç, bütün deneyler argon ya da azot atmosferinde, kurutulmuş ve damıtılmış çözücülerde yapıldı.

^1H -n.m.r. spektrumları, Perkin-Elmer R12B(90MHz) n.m.r. spektrometresi ya da Bruker WM360(360MHz) n.m.r. spektrometresinde alındı. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - ^1H , ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$, ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$, ^{103}Rh - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r.'ları ise Bruker WM360(360MHz) ya da Bruker WP80SY(80MHz) n.m.r. spektrometrelerinde alındı. İnfrared spektrumları(i.r.) Fourier transformlu Perkin-Elmer 597 spektrometresinden *nujol* tekniği ile, kütle spektrumları ise Kratos MS902 model spektrometrede alındı. Element analizleri Sussex Üniversitesi analiz laboratuvarlarında yapıldı. Otoklav deneyleri 1 litre kapasiteli ,350atm. basınç uygulanabilen ve maksimum 400°C ısıtma yapılabilen sallamalı tip *Baskerville Scientific* marka otoklavda Sussex Üniversitesi Azot Fiksasyon Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Erime noktaları(e.n.), elektrikli erime noktası cihazından alındı ve düzeltilmedi.

Başlangıç maddelerinin bir kısmı literatür yöntemlerine göre sentez edildi. Saflıkları i.r. ve n.m.r. teknikleriyle kontrol edildikten sonra kullanıldı(tablo 2.1).

Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan bileşiklere ait bütün veriler deneysel bölümde, araştıma konusunu oluşturan bileşiklere ilişkin veriler ise sonuç ve tartışma bölümünde verilmiştir.

Tablo 2.1. Bilinen yöntemlere göre sentez edilen bileşikler

| Bileşik adı | e.n. (°C) | k.n. (°C) | kaynak |
|--|--------------|---------------|--------|
| Benzimidazol | 171 | | (39) |
| 1-Metilbenzimidazol | 60-61 | 126-7/0.2mmHg | (40) |
| 1,3-Dimetilbenzimidazolyum iyodür | 190 | | (41) |
| 1,3-Dietilbenzimidazolyum bromür | 155 | | (41) |
| 1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür | 208-209 | | (42) |
| 1-Metil-3-etilbenzimidazolyum iyodür | 185 | | (43) |
| 1-Metil-3-benzilbenzimidazolyum klorür | 160 | | (43) |
| Bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) | 60 | | (15) |
| 3-Metilbenzotiyazolyum iyodür | 206 | | (44) |
| Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden) | 138-140 | | (44) |

Deneylerde kullanılan diğer bileşikler genellikle Aldrich Chemical Co. Ltd.'den sağlanarak, literatür yöntemlerine göre saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

1-Metilbenzimidazol. KOH(14g) ve benzimidazol(20g; 169.5mmol) alkol(100mL.) içinde çözüldükten sonra, çözelti buz banyosu ile soğutularak MeI(18mL; 286mmol) ilave edildi. MeI ilavesinden sonra çözelti 2st. karıştırıldı, KI süzülerek uzaklaştırıldı ve süzüntüden ürün damıtılarak ayrıldı.

Verim: 15.6g, %70; k.n.:126-127°C/0.2mmHg; e.n.:60-61°C.

¹H-n.m.r.(CDCl₃)= δ(ppm)=2.94(3H,s,Me); 6.69-7.37(4H.m.Ph); 7.17(1H,s,C²-H).

1,3-Dimetilbenzimidazolyum iyodür. 1-Metilbenzimidazol(4.66g; 35.5mmol), thf(30mL) içinde çözüldü, üzerine MeI(2.5mL; 40mmol) ilave edildi ve 10dk. karıştırıldı. Ayrılan katı mutlak MeOH da kristallendirildi.

Verim: 9.3g, %96; e.n.:190°C.

^1H -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 3.98 (6H, s, Me); 7.58-7.71 (4H, m, Ph);
9.08 (1H, s, C^2 -H).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 33.04, 112.88, 126.75, 131.84,
141.53.

1,3-Dietilbenzimidazolyum bromür. Benzimidazol (50g; 423mmol),
EtBr (79mL; 1057mmol) ve mutlak EtOH (50mL) 1L. kapasiteli
sallamalı tip otoklav da 155-160°C ve 38atm.'de 6st.
karıştırıldı. Otoklavın oda sıcaklığına gelmesi beklendikten
sonra alınan ham ürün mutlak EtOH de kristallendirildi.

Verim: 82g, %76; e.n.:155°C.

^1H -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 1.35 (6H, t, Me); 4.21 (4H, q, CH_2); 7.35-
7.56 (4H, m, Ph); 9.05 (1H, s, C^2 -H).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 13.56, 42.33, 112.95, 126.51,
131.07, 139.61.

1-Metil-3-etilbenzimidazolyum iyodür. 1-Metilbenzimidazol (5g;
37.9mmol), thf (30mL) içinde çözüldü, üzerine EtI (3.6mL;
45.5mmol) ilave edildi ve 10st. karıştırıldı. Ayrılan katı
mutlak MeOH de kristallendirildi.

Verim: 6.3g, %55; e.n.:185°C.

^1H -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 1.35 (3H, t, Me); 3.80 (3H, s, Me);
4.60 (2H, q, CH_2); 7.39-7.52 (4H, m, Ph).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. (D_2O) = δ (ppm) = 13.57, 32.90, 42.30, 112.80,
112.87, 126.50, 126.58, 130.82, 131.89, 140.39.

1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür. Benzimidazol (4.35g;
36.86mmol) ve benzil klorür (10mL; 86.91mmol) 100mL'lik yuvarlak
bir balon içine kondu. Tepkime karışımı geri soğutucu altında
170-175°C civarında 2st. ısıtıldı. Isıtılan bu karışım
soğutulduğunda, beyaz renkli katı ayrıldı. Ham ürün gerisoğutucu
altında Et_2O (40mL) içinde kaynatılınca çözüldü ve oda
sıcaklığında kristaller ayrıldı.

Verim: 8.6g, %70; e.n.:208-209°C.

^1H -n.m.r. (DMSO) = δ (ppm) = 5.86 (4H, s, CH₂); 7.36-8.01 (14H, m, Ph); 10.61 (1H, s, C²-H).

1-Metil-3-benzilbenzimidazolyum bromür. 1-Metilbenzimidazol (6g; 45.5mmol), thf (30mL) içinde çözüldü ve üzerine benzil bromür (6.5mL; 54.5mmol) ilave edildi ve 20°C'de 8st. karıştırıldı. Ayrılan kristaller süzülerek vakumda kurutuldu.

Verim: 8.9g, %65; e.n.: 160°C.

^1H -n.m.r. (D₂O) = δ (ppm) = 4.10 (3H, s, Me); 5.69 (2H, s, CH₂); 7.45 (9H, m, Ph).

Bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden). N,N'-Dibenzil-etilendiamin (10mL; 42 mmol) ve N,N-dimetilformamit dimetil asetal (6.7mL; 50mmol) toluen (15mL) içinde 3st. subanyosunda, bir damıtma düzeneğinde ısıtıldı. Ardından bütün uçucular vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve toluen (20mL) eklenerek 4st. kaynatıldı. Daha sonra çözeltinin hacmi yarıya kadar vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve derin dondurucuda bekletilerek kristaller ayrıldı.

Verim: 6g, %60; e.n.: 160 °C

^1H -n.m.r. (D₆D₆) = δ (ppm) = 2.85 (8H, s, CH₂); 4.53 (8H, s, CH₂-Ph); 7.24-7.47 (20H, m, Ph).

^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. (D₆D₆) = δ (ppm) = 22.68, 34.49, 86.65, 106.77, 116.22, 120.04, 142.04.

3-Metilbenzotiyazolyum iyodür. Benzotiyazol (16g; 118.52mmol) ve metil iyodür (7.50mL; 118.52mmol) DMF (10mL) içinde yarım saat subanyosu üzerinde ısıtıldı. Isıtmanın sonlarına doğru sarı renkli katı ayrılmaya başladı. Ayrılan katı % 96'lık EtOH de (250mL) kristallendirildi.

Verim: 27g, %82; e.n.: 206°C.

^1H -n.m.r. (D₂O) = δ (ppm) = 4.43 (3H, s, NMe); 8.20 (5H, m, Ph, CH)

Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden),7.- 3-Metilbenzotiyazolyum iyodür(19g; 68.59mmol) DMF(30mL) içinde çözüldü ve üzerine damla damla trietilamin(10.70mL; 76.93mmol) ilave edildi. Trietilamin ilavesinin tamamlanması ile e.z.o. kristalleri çözeltiden ayrıldı. Ayrılan kristaller süzöldükten sonra iki kez soğuk aseton ile yıkandı ve kurutuldu.

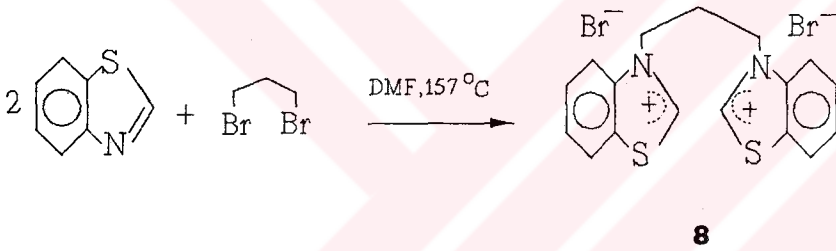
Verim: 8.5g, %83; e.n.:138-140°C(bozunma gözlemlendi).

$^1\text{H-n.m.r. (CDCl}_3) = \delta(\text{ppm}) = 2.89(6\text{H}, s, \text{CH}_3); 6.50-7.08(8\text{H}, m, \text{Ph})$

$^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}(\text{CDCl}_3) = \delta(\text{ppm}) = 29.40, 106.73, 119.27, 120.64, 123.28,$

125.49, 142.34.

2.1. 3,3'-Propilendi(benzotiyazolyum) Dibromürün, 8; Hazırlanması



Benzotiyazol(18.6g; 137.80mmol) ve 1,3-dibromopropan (15.3g; 75.70mmol) DMF (20mL) içinde 4st. kaynatıldı. Oda sıcaklığına gelen çözeltiye Et₂O eklendi ve ayrılan kristaller süzöldükten sonra iki kez Et₂O ile yıkanarak kurutuldu.

Verim: 11.10g, %34; e.n.:245°C.

8 Bileşiğine ait

element analizi(%)

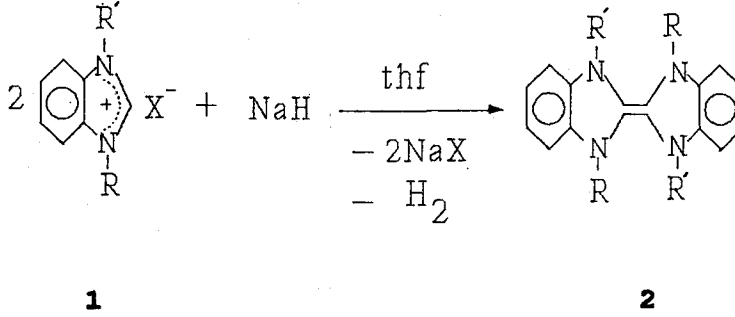
C

H

N

Bulunan(hesaplanan): 42.78(43.22); 3.86(3.39); 5.13(5.93)

2.2. Bis(1,3-dialkilbenzimidazolidin-2-iliden)'lerden 2a'nın Sentezi



| | | | |
|-----------|--------------------------------|-----------|-------------|
| 1a | R,R'= Me; X=I ⁻ | 2a | R,R'= Me |
| 1b | R,R'= Et; X=Br ⁻ | 2b | R,R'= Et |
| 1c | R=Me, R'=Et; X=Br ⁻ | 2c | R=Me, R'=Et |
| 1d | R,R'=Bz; X=Cl ⁻ | 2d | R,R'=Bz |
| 1e | R=Me, R'=Bz; X=Cl ⁻ | 2e | R=Me, R'=Bz |

1,3-Dimetilbenzimidazolyum iyodür (10g; 34.8mmol) ve NaH (1.25g; 52.2mmol) taze damıtılmış thf (100mL) içinde 3st. oda sıcaklığında, ilaveten 1st. 50°C'ta ısıtılarak karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra toluen (50mL) ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak halde süzüldü. Süzüntü yarı hacmine kadar deriştirildi ve hekzan (20mL) ilave edildikten sonra derin dondurucuya bırakılarak kristallendirildi.

Verim: 4.85g. % 95; e.n.:160°C

2a bileşiği için element analizi verileri:

| element analizi(%) | C | H | N |
|----------------------|---------------|-------------|--------------|
| Bulunan(hesaplanan): | 73.54(73.98); | 7.03(6.85); | 18.56(19.18) |

Bis(1,3-dietilbenzimidazolidin-2-iliden), **2b** ve *bis(1-metil-3-Etilbenzimidazolidin-2-iliden)*, **2c** bileşikleri, **2a** gibi sentez edildi (deney koşulları ve diğer veriler için tablo 2.2'ye bakınız).

2b bileşiği için element analizi verileri:

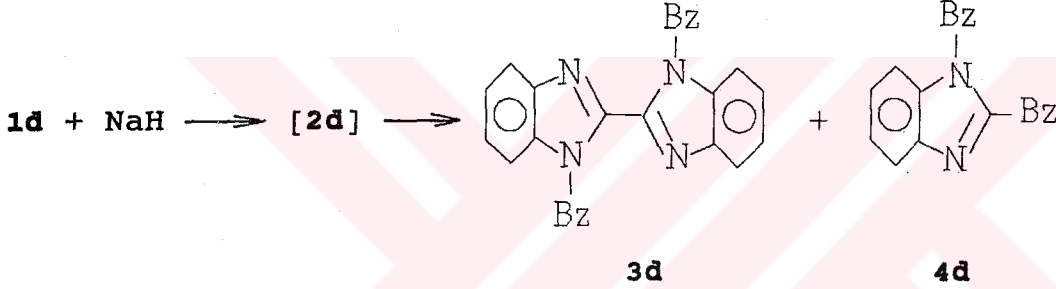
| element analizi(%) | C | H | N |
|----------------------|---------------|-------------|--------------|
| Bulunan(hesaplanan): | 75.85(75.86); | 8.32(8.04); | 16.23(16.09) |

Tablo 2.2. 2a,2b ve 2c bileşiklerine ait bazı veriler.

| Bileşik No | tepkime sıcaklığı(°C) | tepkime süresi(st.) | e.n. (°C) | Verim (%) |
|------------|-----------------------|---------------------|-----------|-----------|
| 2a | 25 | 3 | 160 | 95 |
| | 50 | 1 | | |
| 2b | 25 | 6 | 135 | 80 |
| | 50 | 1 | | |
| 2c | 25 | 4 | --- | -80 |
| | 50 | 1 | | |

2.3. Bis(1,3-Dibenzilbenzimidazoliden-2-iliden)'i, 2d; sentez Etmek Amacıyla Yapılan Çalışmalar

a) Tuz yöntemi



1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür(5g; 14.95mmol), thf (60mL) içinde süspansiyon haline getirilerek, üzerine NaH(0.4g; 16.66mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 8st. karıştırıldıktan sonra, bütün uçucular vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Daha sonra tepkime kabında kalan katı üzerine toluen (100mL) eklenerek (ısıtma yapılmadan) süzülüp deriştirildi ve hekzan eklenerek derin dondurucuda kristallendirildi. Bu tepkime sonucu 2d bileşiği yerine bu olefinin iki farklı debenzilasyon ürünü bis(1-benzilbenzimidazol-2-il), 3d ve 1,2-dibenzilbenzimidazol, 4d ele geçti.

Bis(1-benzilbenzimidazol-2-il), 3d için:

Verim: 3.8g. %56; e.n.: 215°C.

element analizi(%)

C

H

N

Bulunan(hesaplanan): 80.62(81.16); 5.33(5.31);13.33(13.53)

1,2-Dibenzilbenzimidazol, 4d için:

Verim: 0.6g. %14; e.n.: 144°C.

4d bileşiği için element analizi verileri:

| element analizi(%) | C | H | N |
|----------------------|---------------|-------------|------------|
| Bulunan(hesaplanan): | 83.76(84.56); | 6.07(6.40); | 9.17(9.39) |

b) Mesitil magnezyum bromür ile 1d tuzunun etkileştirilmesi.

1,3-Dibenzilbenzimidazolyum klorür(5g; 14.95mmol), thf(60mL) içinde süspansiyon haline getirilerek, üzerine 1,3,5-(CH₃)₃C₆H₂MgBr(20.55mL; 16.11mmol)'ün 0.8M'lık çözeltisinden katılarak 15st. oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bütün uçucular vakum altında uzaklaştırılarak, kalan katı kristallenendirildiğinde tepkimenin yürümediği ve başlangıç tuzunun geri alındığı gözlemlendi. Tepkimenin yürüyüp yürümediğinden emin olmak üzere bir kez tepkime süresi 3 güne çıkılarak ve bir kez de tepkime 3 st. kaynatılarak denendi. Ancak, heriki durumda da tekrar başlangıç maddesi ele geçtiğinden; tepkimenin yürümediğine karar verildi.

c) Asetal Yöntemi

i) N,N'-Dibenzoil-o-fenilendiamin'in hazırlanması. 1,2-Diaminobenzen(10g; 92.59mmol) thf(50mL) içerisinde çözüldü ve üzerine piridin(15mL) konulduktan sonra, benzoil klorür(23mL;194.4mmol) damla damla ilave edildi. İlave süresince aşırı ısınmayı önlemek amacıyla tepkime kabı soğutuldu. İlave sırasında beyaz renkli N,N'-dibenzoil-o-fenilendiamin bileşiği çözültiden ayrıldı.

Verim:28.9g. %99; e.n.:301°C.

¹H n.m.r. (TFA) = δ (ppm)=7.08-7.38(14H, m, Ph); 9.00(2H, s, NH)

ii) *N,N'*-Dibenzil-*o*-fenilendiamin'in hazırlanması.- *N,N'*-Dibenzoil-*o*-fenilendiamin(10g; 31.64mmol)'in thf(150mL)'deki çözeltisi; LiAlH₄(6g; 163mmol) içeren thf(150mL) çözeltisine damla damla ilave edildi. Bu ilaveden sonra çözelti 3st. kaynatıldı. Ardından soğutulularak aşırı LiAlH₄ su ile yavaş yavaş hidroliz edildi ve daha sonra %15 NaOH ile yıkandı. Oluşan beyaz renkli çökelek süzülerek atıldı ve süzüntü su ile yıkandı, sodyum sülfat üzerinde bir gece kurutuldu. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek uzaklaştırıldı ve süzüntünün uçucu bileşenleri vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kalıntı alkolden kristallendirildi. Verim:7.38g. %81; e.n.:75°C.

¹H-n.m.r. (CDCl₃) = δ (ppm) = 3.75 (2H, s, NH); 4.43 (4H, s, CH₂); 6.86-7.51 (14H, m, Ph).

¹³C-n.m.r. (CDCl₃) = δ (ppm) = 48.59, 111.99, 119.38, 127.13, 127.69, 128.50, 137.01, 139.34.

N,N'-Dibenzil-*o*-fenilendiamin'i hazırlayabilmek için, LiAlH₄ ile *N,N'*-dibenzoil-*o*-fenilendiaminin indirgenmesi çalışmasından önce, 1d tuzu alkollü KOH ile 2st. ısıtıldı. Fakat *N,N'*-dibenzil-*o*-fenilendiamin yerine 6 bileşiği oluştu.

6 Bileşiği için

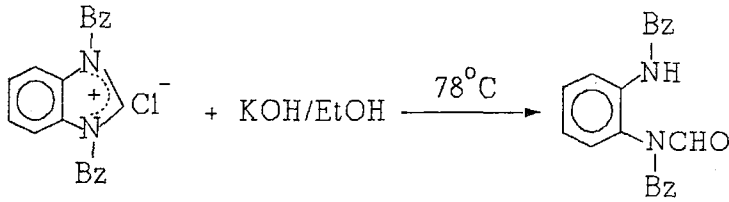
element analizi(%)

C

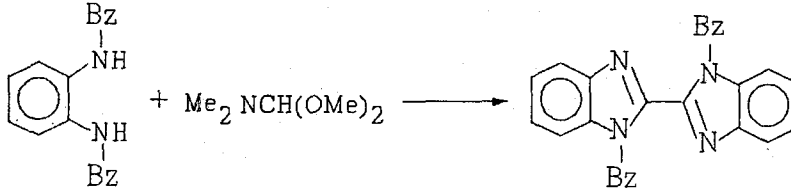
H

N

Bulunan(hesaplanan): 79.75(79.75); 6.21(6.35); 8.86(8.86)



iii) *N,N'*-Dibenzil-*o*-fenilendiamin'in *N,N*-dimetilformamit dimetil asetal ile etkileştirilmesi ve bis(1-benzilbenzimidazol-2-il) bileşiğinin 3d hazırlanması



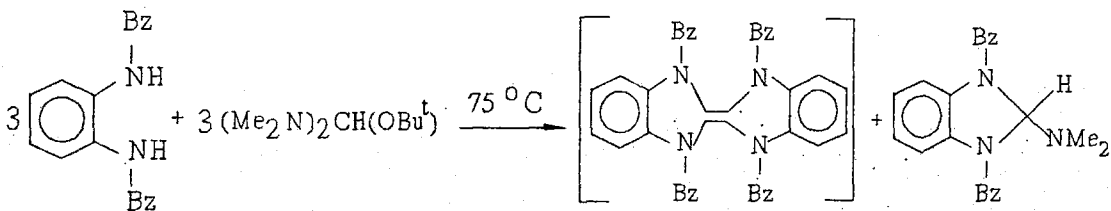
3d

N,N'-Dibenzil-*o*-fenilendiamin(5g; 17.36mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetil asetal(2.5mL; 19.13mmol), toluen(15mL) içinde, uçucu ürünlerin damıtılarak uzaklaşmasına izin verebilen bir düzenekte, 2st su banyosu üzerinde tepkimeye sokuldu. İlaveten yarım saat 145-150°C'ta yağ banyosunda tutularak ayrılacak bileşenlerin tamamıyla uzaklaştırılması sağlandı. Ardından bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan yağimsi kısım toluen hekzan karışımından kristallendirildi.

Verim: 5.7g. %80; e.n.: 215°C. Bu tepkime su banyosu sıcaklığında süre uzatılarak da denendi yine 3d bileşiği elde edildi.

d) *Bis(dimetilamino)-*t*-bütoksimetan Yöntemi*

i) *N,N'*-Dibenzil-*o*-fenilendiamin'in bis(dimetilamino)-*t*-bütoksimetan ile etkileştirilmesi; 1,3-dibenzil-2-dimetilaminobenzimidazolinin, 5, hazırlanması



2d

5

N,N'-Dibenzil-*o*-fenilendiamin(2g; 6.94mmol) üzerine bis(dimetilamino)-*t*-bütoksimetan(2.2mL; 7.94mmol) eklenerek önce

2st oda sıcaklığında karıştırıldı. Herhangi bir tepkime gözlenmeyince, karışım 75°C'ta 2st tutuldu. Ardından bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldı ve yağmsı kalıntıya hekzan(30mL) eklenerek süzüldü ve süzüntünün yarı hacmine kadar deriştirilip derin dondurucuya konulmasıyla krem renkli 5 bileşiğinin kristalleri ayrıldı.

Verim:1.40g. %58; e.n.:70°C.

5 Bileşiğine ait

element analizi(%)

C

H

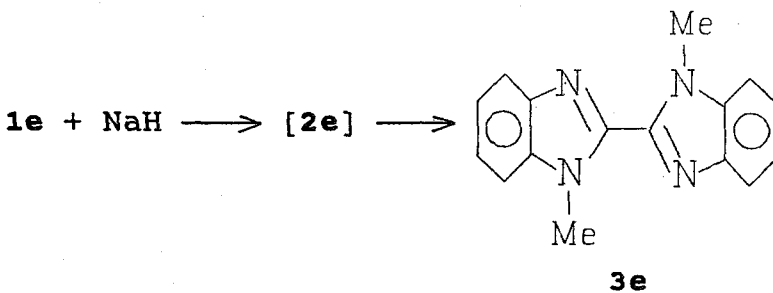
N

Bulunan(hesaplanan): 79.12(80.47); 6.89(7.29);11.88(12.24)

5 Bileşiğine ait kristallerin alınmasından sonra süzüntünün yeniden derin dondurucuya konulmasıyla 2d bileşiğine ait kristaller başlangıç amini ile birlikte ayrıldı. Ancak, debenzilasyon nedeni ile ısıtma yapılamaması nedeniyle, 2d bileşiği saf halde izole edilemedi.

ii) 1,3-dibenzil-2-dimetilaminobenzimidazolinin,5; toluen içerisinde ısıtılması. 1,3-Dibenzil-2-dimetilaminobenzimidazolin(1g; 2.92mmol) toluen(10mL) içinde 3st. kaynatıldı. Ardından, çözeltinin hacmi yarıya kadar vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve hekzan eklenerek derin dondurucuda kristallendirildi. Yapılan spektroskopik analizlerden sonra ele geçen bileşiğin; 2d bileşiğinin debenzilasyon ürünü 3d bileşiği olduğu tespit edildi.

2.4.N-Metil-N'-benzilbenzimidazolyum Klorür, 1e, Bileşiğinin NaH ile Etkileştirilmesi; 3e Bileşiğinin Hazırlanması



N-Metil-N'-benzilbenzimidazolyum klorür 1e(4.5g; 17.40mmol) ve

NaH(0.5g; 20.83mmol) taze damıtılmış thf (70mL) içinde 8st. oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Daha sonra toluen (50mL) ilave edilerek süzüldü. Süzüntü yarı hacmine kadar deriştirildi ve hekzan (10mL) ilave edildikten sonra derin dondurucuya bırakılarak kristallendirildi.

Verim: 1.84g. % 80; e.n.:204°C.

3e Bileşiğine ait

element analizi(%)

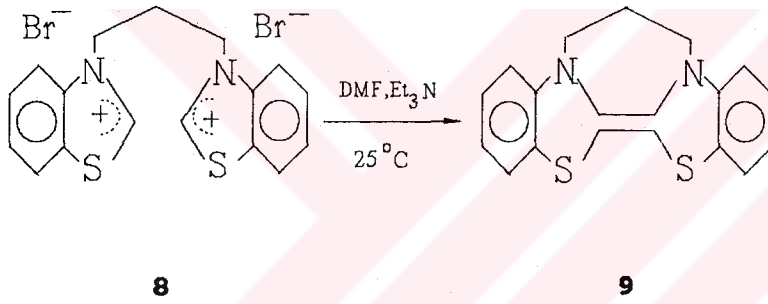
C

H

N

Bulunan(hesaplanan): 73.42(73.28); 5.22(5.34);20.89(21.37)

2.5. 9 Bileşiğinin Hazırlanması



3,3'-Propilendi(benzotiyazolyum) dibromür **8** (5g; 10.59mmol) DMF (20mL) içerisinde süspansiyon haline getirildi ve Et₃N(4mL; 25.50mmol) damla damla ilave edildi. Tepkime ekzotermik bir şekilde tamamlanarak sarı renkli katı ayrıldı. Ayrılan katı iki kez soğuk aseton ile yıkandı ve kurutuldu.

Verim:2.97g, %90; e.n.:165°C(bozunma gözlemlendi).

9 Bileşiğine ait

element analizi(%)

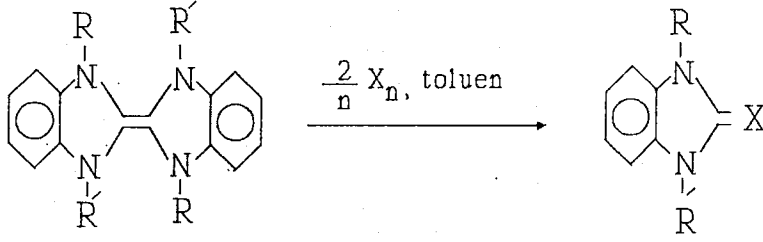
C

H

N

Bulunan(hesaplanan): 63.24(65.80); 4.55(4.529);8.12(9.03)

2.6. 2 Tipi Alkenlerin 6A Elementleri ile Verdiği Türevler



2a R, R' = Me

2b R, R' = Et

2c R = Me, R' = Et

2d R, R' = Bz

10a R, R' = Me; X = O, S, Se, Te

10b R, R' = Et; X = O, S, Se, Te

10c R = Me, R' = Et; X = S, Se, Te

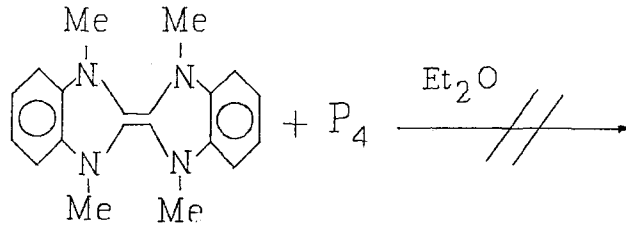
10d R, R' = Bz; X = S

Yeni alkenlerin 6A-grubu elementleri ile verdiği ürünleri sentez etmek için; e.z.o'lerin toluendeki çözeltilerine iki eşdeğer gram miktarda 6A-grubu elementi (oksijen hariç) eklenerek toluen içinde kaynatıldı (2c ve 2d saflaştırılmaksızın kullanıldı). Ardından çözelti süzülerek deriştirildi ve toluen/hekzan ya da pentan karışımından kristallendirildi. Oksijen türevleri ise alkenin thf çözeltisi içerisinde yarım saat süre ile O₂ gazı geçirilerek elde edildi. Bu bileşiklere ait element analizi sonuçları, e.n. veya k.n. verileri ile yüzde verimleri tablo 2.3.'de görülmektedir.

Tablo 2.3. Yeni e.z.o.'lerin üre türevlerine ait element analizleri, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | | e.n./k.n. (°C) | Verim (%) |
|------------|-----------|---|------------|--------------|--------------|-------------------|-----------|
| | | X | C | H | N | | |
| 10a | O beyaz | 65.69(66.67) | 5.72(6.17) | 17.57(17.28) | 128 | 95 | |
| 10a | S sarı | 60.16(60.67) | 5.38(5.62) | 14.82(15.73) | 150 | 95 | |
| 10a | Se krem | 48.18(48.00) | 4.38(4.44) | 12.57(12.44) | 160 | 96 | |
| 10a | Te sarı | 38.93(39.47) | 3.68(3.65) | 9.98(10.23) | 200 | 89 | |
| 10b | O renksiz | 70.41(69.47) | 8.45(7.37) | 15.09(14.74) | 118/0.05mmHg | 84 | |
| 10b | S sarı | 63.23(64.07) | 6.80(6.79) | 12.76(13.59) | 38 | 72 | |
| 10b | Se krem | 53.14(52.17) | 6.01(5.53) | 10.57(11.06) | 76 | 92 | |
| 10b | Te krem | 44.37(43.76) | 4.43(4.64) | 8.98(9.28) | 98 | 86 | |
| 10c | S kahve | 61.48(62.50) | 6.11(6.25) | 14.98(14.58) | 55 | 85 | |
| 10c | Se krem | 50.21(50.21) | 4.93(5.02) | 11.92(11.72) | 70 | 80 | |
| 10c | Te krem | 41.57(41.72) | 4.76(4.17) | 9.62(9.7)9 | 75 | 85 | |
| 10d | S beyaz | 75.12(76.36) | 5.33(5.43) | 8.38(8.48) | 191 | 65 | |

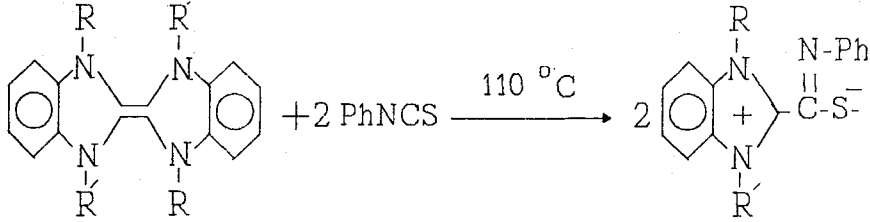
2.7. 2a Bileşiğinin P₄ ile etkileştirilmesi



Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden)' nin (1.63g; 5.58mmol) Et₂O çözeltisine P₄(0.35g; 1.16mmol) eklenerek oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Bu süre içerisinde sürekli olarak kahverenkli katılar artarak ayrılmaya devam etti. Ardından bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan katının yapısı ³¹P-{¹H} ve ¹H-n.m.r.'lar ile incelendiğine fosfor bileşikleri karışımı

olduğu anlaşıldı. Karışım saflaştırılmaya çalışıldı ancak başarılı olunamadı.

2.8. Yeni Alkenlerin Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) ile Verdiği Türevler



2

11a R,R'=Me

11b R,R'=Et

11c R=Me, R'=Et

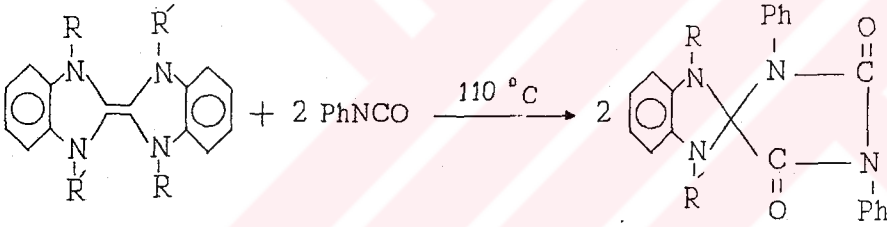
11d R,R'=Bz

2a, 2b, 2c ve 2d bileşiklerinin toluendeki çözeltilerine iki eşdeğer gram PhNCS katıldı. PhNCS'nin katılması ile birlikte ekzotermik bir tepkime oldu. 10dk. daha karıştırıldıktan sonra bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan katı $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 'dan kristallendirildi. Tablo 2.4.'de bu bileşiklere ait element analizi sonuçları, e.n. ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.4. Yeni e.z.o.'lerin PhCNS ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | verim (%) |
|------------|------|---|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 11a | sarı | 68.50(68.35) | 5.07(5.34) | 14.26(14.94) | 215 | 89 |
| 11b | sarı | 56.64(57.60) | 5.49(5.60) | 11.04(11.20) | 210 | 97 |
| 11c | sarı | 70.58(69.15) | 5.96(5.76) | 13.52(14.24) | 180 | 74 |
| 11d | sarı | 77.58(77.60) | 5.30(5.31) | 9.63(9.70) | 204 | 52 |

2.9. 2a,2b Bileşiklerinin Fenilizosiyanat(PhNCO) ile Verdiği Türevlerin Hazırlanması



2a, 2b

12a R,R'=Me

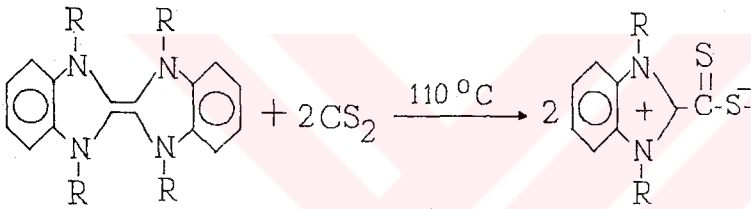
12b R,R'=Et

2a ve **2b** Bileşiklerinin toluendeki çözeltilerine dört eşdeğergram fenilizosiyanat(PhNCO) eklenerek 1st. kaynatıldı. Ardından bütün uçucular vakum yardımıyla uzaklaştırıldı ve kalan katı CHCl_3 - Et_2O 'dan kristallendirildi. Tablo 2.5'de bu bileşiklere ait element analizi, e.n. ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.5. 2a ve 2b E.z.o.'lerin PhCNO ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | Verim (%) |
|------------|------|---|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 12a | krem | 71.61(71.87) | 5.05(5.21) | 14.37(14.58) | 145 | 80 |
| 12b | krem | 73.99(72.82) | 5.92(5.82) | 13.61(13.59) | 156 | 63 |

2.10. 2a ve 2b Bileşiklerinin CS₂ ile Verdiği Türevler



2a R=Me

2b R=Et

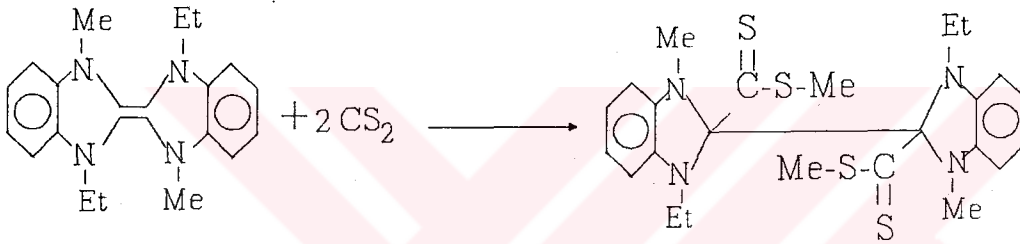
13 R=Me

14 R=Et

Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) **2a** (0.35g; 1.12mmol) toluen(10mL) içinde çözüldü ve üzerine CS₂(0.2mL; 3.31mmol) katıldı. CS₂'nin katılması ile birlikte, **2a** bileşiğinin pembe renkli, kararlı, dipolar yapıdaki türevi **13** oluştu. Oluşan katı, CHCl₃/Et₂O'dan kristallendirildi. Bis(1,3-dietilbenzimidazolidin-2-iliden) **2b** bileşiği de yukardaki gibi CS₂ ile etkileştirilerek dipolar yapıdaki **14** bileşiği elde edildi. Tablo 2.6'da **2a** ve **2b** bileşiklerinin CS₂ ile verdiği türevlere ait element analizi sonuçları, e.n. ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.6. 13 ve 14 bileşiklerine ait element analizi, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | verim (%) |
|------------|-------|---|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 13 | pembe | 53.07(54.05) | 4.11(4.50) | 12.91(12.61) | 238 | 98 |
| 14 | pembe | 56.64(57.60) | 5.49(5.60) | 11.04(11.20) | 210 | 97 |

2.11. 2c Bileşiğinin Metil İyodür İçeren CS₂ ile Etkileştirilmesi

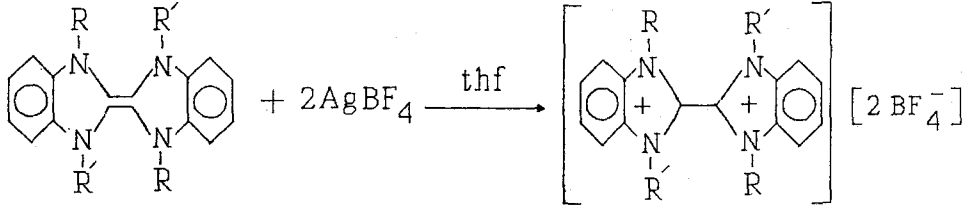
2c Bileşiğinin toluendeki çözeltisine, oda sıcaklığında metil iyodür içeren CS₂ eklenmesi ile **13** ve **14** bileşiklerinin sentezinde olduğu gibi pembe renkli havaya kararlı, ancak dipolar yapıda olmayan **15** nolu bileşik ele geçti. Oluşan katı toluen/hekzandan kristallendirildi.

Verim:~90 % ; e.n.:190°C.

15 Bileşiğine ait

element analizi (%) C H N
Bulunan(hesaplanan):57.48(57.37); 6.10(5.97);11.35(11.15)

2.12. 2a, 2b ve 2c Bileşiklerinin Ag[BF₄] ile Etkileştirilmesi



2a R,R'=Me

2b R,R'=Et

2c R=Me,R'=Et

16a R,R'=Me

16b R,R'=Et

16c R=Me,R'=Et

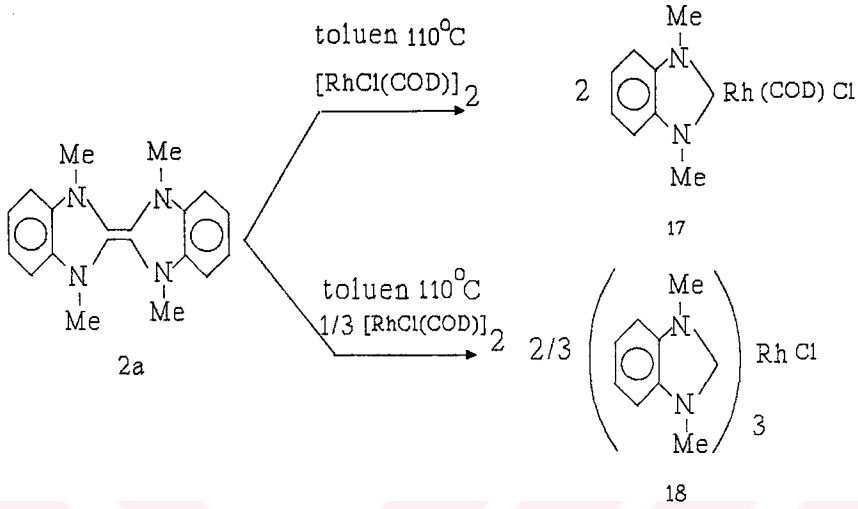
Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) **2a** (0.64g; 2.19mmol) THF(25mL) içinde çözüldü ve ardından Ag[BF₄] (1g; 5.13mmol) ilave edildi. Ag[BF₄] katılması ile birlikte derhal metalik gümüş ayrılarak tepkime tamamlandı. Thf uzaklaştırıldıktan sonra kalan ham ürün asetonitril/eter karışımından kristallendirildi.

2b ve **2c** Bileşikleri de benzer şekilde Ag[BF₄] ile etkileştirilerek dikasyonları sentez edildi. Tablo 2.7.'de bu bileşiklere ait element analizi sonuçları, e.n. ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.7. 2a,b ve c e.z.o.'lerin Ag[BF₄] ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve % verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | verim (%) |
|------------|------|---|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 16a | krem | 46.90(46.35) | 4.12(4.29) | 12.09(12.02) | >290 | kantitatif |
| 16b | krem | 50.23(50.57) | 5.36(5.36) | 10.61(10.73) | >290 | kantitatif |
| 16c | krem | 47.88(48.58) | 4.67(4.86) | 10.59(11.34) | >290 | kantitatif |

2.13. 2a Bileşiğinin $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile Verdiği Türevlerin Hazırlanması

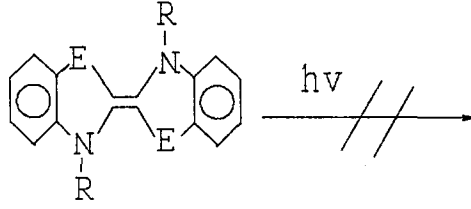


Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden)'in, **2a**, (0.50g; 1.71mmol) toluendeki çözeltisine $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0.85g; 1.71 mmol) ilave edilip ve 1/2st. kaynatıldığında **17** ve $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0.28g; 0.57mmol) katılıp 2st. kaynatıldığında ise **18** bileşiği oluşmaktadır. Tablo 2.8.'de bu bileşiklere ait element analizi sonuçları, e.n. ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.8. 2a bileşiğinin $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile verdiği türevlere ait element analizi ,e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları | | | e.n. ($^\circ\text{C}$) | verim (%) |
|------------|-------|----------------------------|------------|--------------|---------------------------|-----------|
| | | Bulunan(Hesaplanan) | C | H | | |
| 17 | yeşil | 50.93(51.92) | 5.65(5.60) | 7.24(7.12) | 180 | 98 |
| 18 | sarı | 57.37(56.20) | 5.78(5.20) | 14.77(14.57) | 285 | 97 |

2.14. 2a,2b ve 7 Bileşiklerinin Fotolizi



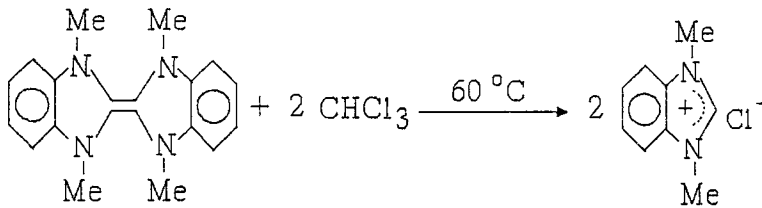
2a E=NMe R=Me

2b E=NEt R=Et

7 E=S R=Me

E.z.o'lerin Et₂O çözeltileri 10cm uzaklıkta bulunan 400W'lık cıva lambası ile 15 st. ışınıldı. Ardından Et₂O vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan katıların n.m.r. spektrumları alındı. N.m.r. sonuçlarından **2a,2b** ve **7** olefinlerinin bu süre içerisinde herhangi bir sigmatropik çevrilmeye uğramadığı anlaşıldı. Daha sonra aynı deneyler süre 115st.'a çıkarılarak tekrar edildi. Ancak, yine başlangıç maddeleri değişmeden kaldığından bu olefinlerin [1,3]-sigmatropik çevrilmeye uğramadıklarına karar verildi.

2.15. 2a Bileşiğinin CHCl₃ ile Etkileştirilmesi ve 1,3-dimetilbenzimidazolyum Klorür Sentezi



Bis(1,3-dimetilbenzotiyazolidin-2-iliden), **2a**, (1g; 3.42mmol) alınarak CHCl₃ içinde 1st. kaynatıldı. Ardından bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldı ve kahverenkli ham ürün

EtOH/Et₂O'dan kristallendirildi.

Verim:0.95g. %76; e.n.:165°C

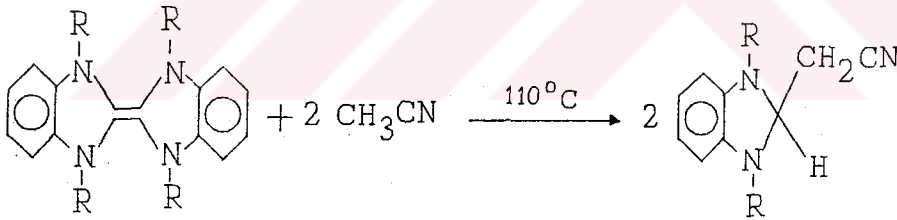
2a bileşiği ile CHCl₃'ün etkileştirilmesi sonucu ele geçen bileşiğin;

element analizi(%) C H N

Bulunan(hesaplanan): 59.07(59.18); 6.05(6.03); 14.35(15.34)

Bis(1,3-dietilbenzotiyazolidin-2-iliden), **2b**, olefini ile de CHCl₃ benzer şekilde tepkimeye sokuldu ve **2a** bileşiğinde olduğu gibi **1,3-dietilbenzimidazolyum klorür tuzu** olduğu ¹H-nmr spektrumundan anlaşıldı.

2.16. **2a ve 2b Bileşiklerinin Asetonitril ile Etkileştirilmesi**



19 R=Me

20 R=Et

Bis(1,3-dimetilbenzotiyazolidin-2-iliden) **2a**(0.84; 2.88mmol) toluen(20mL) içinde çözüldü ve üzerine asetonitril(0.4mL; 6.33mmol)eklenerek 2st. kaynatıldı. Bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra kalan ham ürün dietil eter/pentan karışımından kristallendirilerek **19** bileşiği elde edildi

Bis(1,3-dietilbenzotiyazolidin-2-iliden), **2b**, olefini ile asetonitril benzer şekilde etkileştirildi ve **20** bileşiği elde

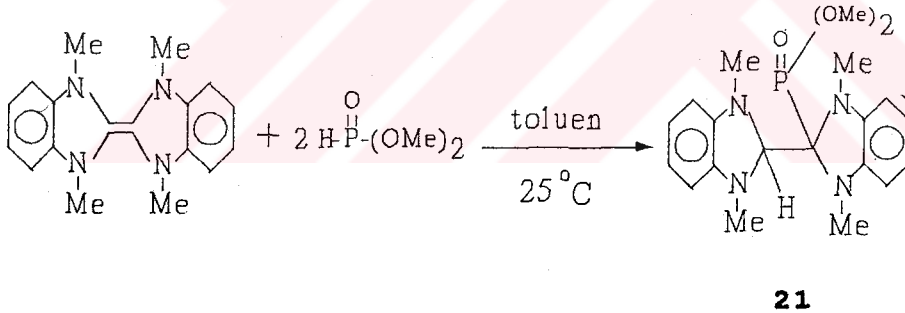
edildi.

Tablo 2.9.'da 19 ve 20 bileşiklerine ait element analizi sonuçları, erime noktaları ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.9. 2a ve 2b bileşiklerinin CH₃CN ile verdiği türevlere ait element analizi, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | verim (%) |
|------------|------|---|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 19 | krem | 70.23(70.59) | 7.04(6.95) | 22.11(22.46) | 88 | 80 |
| 20 | krem | 72.03(72.56) | 7.95(7.91) | 19.11(19.33) | 53 | 90 |

2.17. 2a Bileşiğinin Dimetil Fosfit ile Etkileştirilmesi



Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), **2a**, (1.2g; 4.11mmol) toluende çözülerek üzerine dimetil fosfit (0.9mL; 9.86mmol) ilave edildi ve 3st. kaynatıldı. Ardından bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı EtOH/Et₂O den kristallendirilerek **21** nolu bileşik elde edildi.

21 Bileşiğine ait;

verim: 3.2g, % 93, en:23°C

element analizi(%)

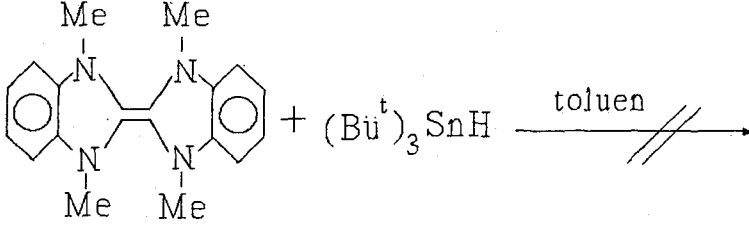
C

H

N

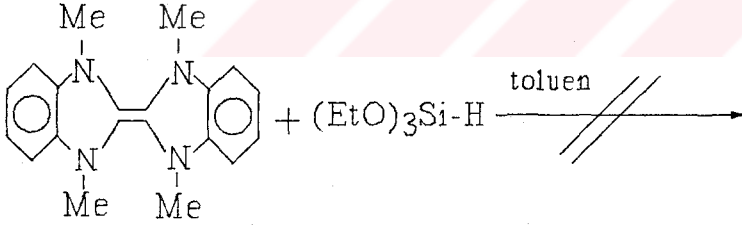
Bulunan(hesaplanan): 49.15(51.56); 5.68(6.64); 10.98(10.94)

2.18. 2a Bileşiğinin (Bü^t)₃SnH ile etkileştirilmesi



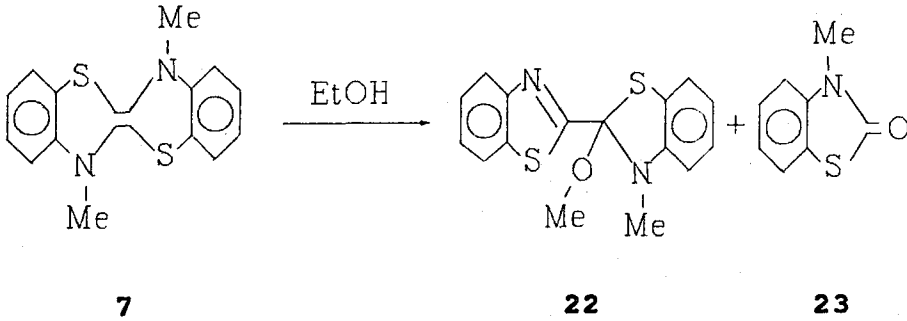
Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) **2a** (1.87g; 6.4mmol) toluende çözüldü ve üzerine (Bü^t)₃SnH (4g; 14mmol) eklenerek oda sıcaklığında 18 st. ve daha sonra 60°'ta 4st. karıştırıldı. Bu işlemler sonunda bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldı. Kalan katı toluen/hekzan karışımında kristallendirildi ve n.m.r.'ı alındığında, yalnız başlangıç maddesinden oluştuğu tespit edildi.

2.19. 2a Bileşiğinin (EtO)₃SiH ile Etkileştirilmesi



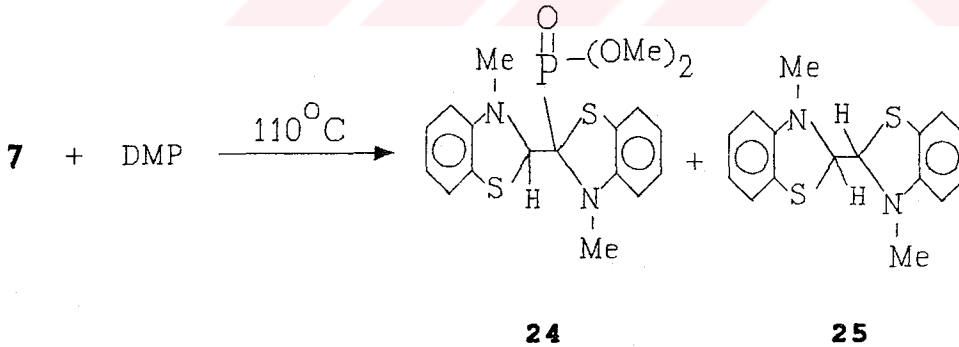
Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) **2a** (1.21g; 4.1mmol) toluende çözüldü ve üzerine (EtO)₃SiH (1.7mL; 9.13mmol) eklenerek oda sıcaklığında 6 st. ve daha sonra 60-70°'ta 1st. karıştırıldı. Bu işlemler sonunda bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldı ve kalan katının Et₂O/pentandan kristallendirilmesinden sonra n.m.r.'ı alındığında, yalnız başlangıç maddesinden oluştuğu tespit edildi ve (EtO)₃SiH'in bu şartlarda bu olefine katılmadığı anlaşıldı.

2.20. Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden)'in, 7, EtOH ile Normal Koşullarda Etkileştirilmesi



7 Bileşiğinin atmosferde EtOH veya thf ile yarım saat ısıtılması sonucunda 22 bileşiği ele geçti. Bu bileşik oluşurken yüzdesi daha az olmakla birlikte yeni olmayan 23 bileşiği de oluştu. Tablo 2.10'da bu bileşiklere ait element analizi sonuçları, erime noktası ve yüzde verimleri görülmektedir.

2.21. 7 Bileşiğinin Dimetil Fosfit(DMP) ile Etkileştirilmesi



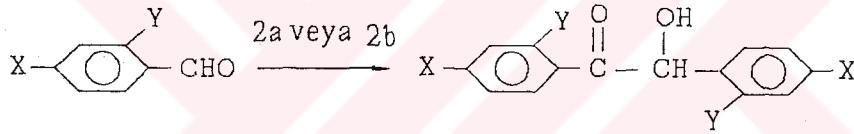
Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden), 7, (2g; 6.71mmol) toluende çözüldü ve üzerine dimetil fosfit(1.5mL; 16.77mmol) ilave edildi ve 4 st. kaynatıldı. Ardından bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün EtOH/Et₂O dan kristallen- dirilerek 24 nolu bileşik ele geçti. Bu tepkimeye 24 nolu fosfitli ürün yanında az miktarda da 25 nolu bileşik elde edildi. Tablo 2.9.'da bu bileşiklere ait element analizi

sonuçları, erime noktaları ve verimler görülmektedir.

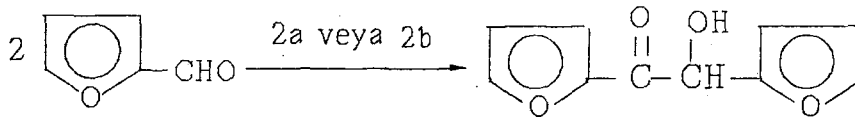
Tablo 2.10. 7 Bileşiğinin bazı türevlerine ait element analizi, e.n. ve verimler.

| Bileşik No | Renk | Elementel analiz sonuçları Bulunan(Hesaplanan) | | | e.n. (°C) | verim (%) |
|------------|-------|---|------------|------------|--------------|--------------|
| | | C | H | N | | |
| 22 | beyaz | 61.08(61.14) | 4.38(4.45) | 8.83(8.92) | 143 | 45 |
| 24 | pembe | 52.30(52.94) | 5.09(5.15) | 6.56(6.86) | 128 | 81 |
| 25 | beyaz | 63.04(64.00) | 5.02(5.33) | 9.20(9.33) | 176 | 15 |

2.22. Elektronca-zengin Olefinlerin Benzoin ve Asetoin Tepkimelerindeki Katalitik Rollerini

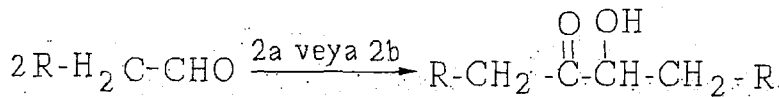


- | | | | |
|----|-------------------------|-----|-------------------|
| 26 | X, Y=H | 26a | Benzoin |
| 27 | X=Me, Y=H | 27a | 4,4'-metilbenzoin |
| 28 | X=OMe, Y=H | 28a | Anisoin |
| 29 | X=H, Y=OH | 29a | Salisoin |
| 30 | X=NO ₂ , Y=H | | |



31 Furfural

31a Furoin



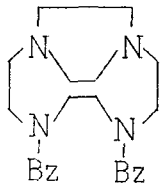
- | | |
|----|------|
| 32 | R=Ph |
| 33 | R=Et |
| 34 | R=H |

34a Asetoin

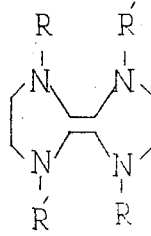
Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), 2a, veya bis(1,3-

dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), **2b**, ile **26,27,28,29,30,31,32,33** ve **34** nolu aldehitlerin herbiri **2a** veya **2b** ile aldehit mol oranı 1/100 olacak şekilde alındı. Katı aldehitlerin toluendeki çözeltisi, sıvı olanlar ise çözücüsüz **2a** veya **2b**'nin katalitik miktarlarında tablo 2.11 de belirtilen koşullarda kondenzasyon tepkimesine sokuldu.

Ayrıca, aşağıda yapıları gösterilen **35**, **36a** ve **36b** bileşiklerinin katalitik özelliklerini araştırmak için de deneyler (bak. tablo 2.11) yapıldı.



35



36a R,R'=Bz

36b R=Et,R'=Bz

Asetaldehitin kondenzasyonu için katalitik miktarlardaki **35**, **36a** ve **36b** bileşikleri oda sıcaklığında değişik mol oranı ve farklı sürelerde asetaldehit ile etkileştirildi. Tepkimeler sonucunda oluşan asetaldehit damıtılarak alındı. Tablo 2.11'de benzoin ve asetoin kondenzasyon ürünlerine ait e.n.'ları ve verimler görülmektedir.

Tablo 2.11. Benzoin ve asetoin kondenzasyon tepkimelerine ait veriler.

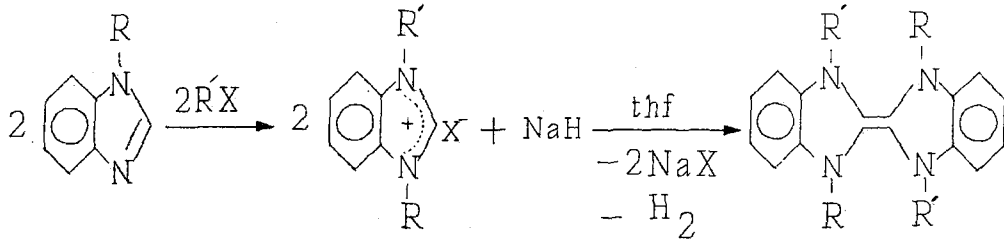
| Alken | Aldehit | Katalizör oranı (%mol) | Sıcaklık/süre (°C/dk) | e.n./k.n. (°C) | Verim (%) |
|-------|---------|------------------------|-----------------------|----------------|------------|
| 2a | 26 | 1 | 20/1 | 133 | kantitatif |
| 2b | 26 | 1 | 20/1 | 133 | 97 |
| 2a | 27 | 1 | 100/10 | 86-87 | 60 |
| 2b | 27 | 1 | 100/10 | 86-87 | 56 |
| 2a | 28 | 1 | 20/1 | 110-112 | 70 |
| 2b | 28 | 1 | 20/1 | 110-112 | 66 |
| 2a | 29* | 1 | 110/60 | 160-165 | 85 |
| 2b | 29* | 1 | 110/60 | 160-165 | 78 |
| 2a | 31 | 1 | 20/1 | 138-140 | 90 |
| 2b | 31 | 1 | 20/1 | 138-140 | 80 |
| 36a | 34 | 2 | 20/720 | 138/1atm. | 51 |
| 36a | 34 | 2 | 20/1440 | 138/1atm. | 56 |
| 36a | 34 | 2 | 20/1800 | 138/1atm. | 56 |
| 36a | 34 | 0.75 | 20/720 | --- | -- |
| 36b | 34 | 1 | 20/720 | --- | -- |
| 35 | 34 | 1 | 20/720 | --- | -- |

*Çözücü olarak toluen kullanıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

Tetraaminoalkenler (e.z.o.) ile ilgili çalışmalar genellikle bis(1,3-disübstitüyeimidazolidin-2-iliden)'ler ile ilgilidir. Bu güne kadar bu alkenlerin bir çok özellikleri incelenmiştir. İncelemeler devam ettikçe yeni yeni özellikleri tespit edilmektedir. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi tetraaminoalkenler çok tepkin bileşiklerdir. Çok tepkin oluşları araştırmalarda dezavantaj yaratmaktadır. Bu nedenle, daha kararlı yapıya sahip e.z.o.'lerin sentez edilerek özelliklerinin incelenmesi önem kazanmıştır. Yapısal nedenlerle, benzimidazol çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin daha kararlı olması beklenmektedir. Diğer taraftan değişik fizyolojik özellikler sergileyen benzimidazol-ler, benzimidazol çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi için uygun bir yöntem geliştirmeyi zorunlu kılmıştır. Sentez amacıyla iki farklı yol izlenmiştir. (i) Asetal yöntemi, (ii) tuz yöntemi. Asetal yöntemi daha önce açıklandığı için burada tekrarlanmayacaktır²³.

3.1. Tuz Yöntemiyle bis(1,3-dialkilbenzimidazolidin-2-iliden)'lerin Hazırlanması

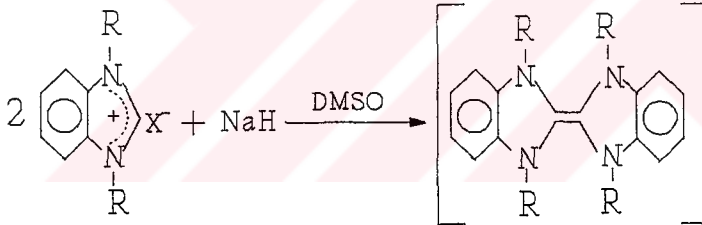


1a R, R'=Me
1b R, R'=Et
1c R=Me; R'=Et

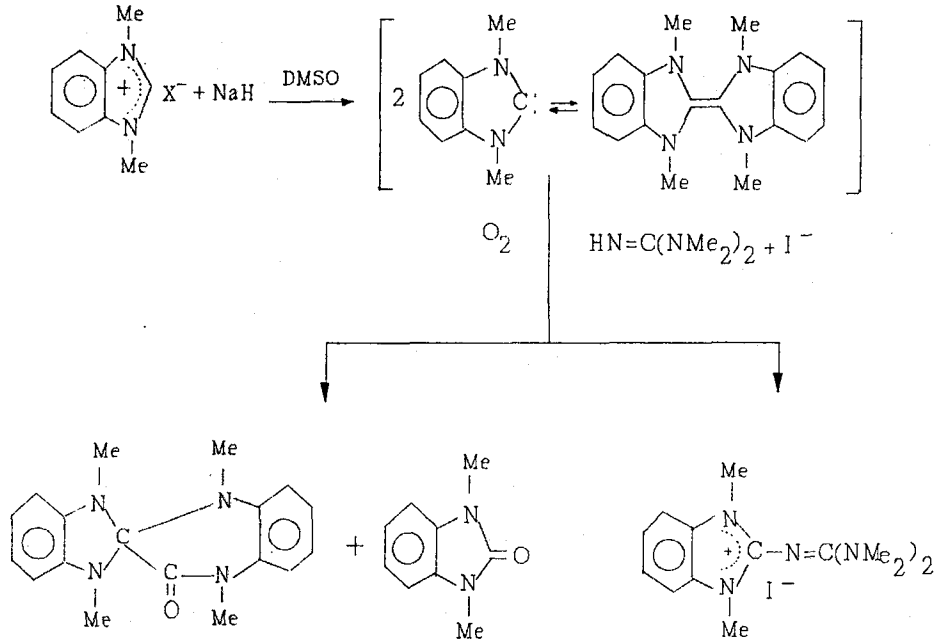
2a R, R'=Me
2b R, R'=Et
2c R=Me; R'=Et

2a Elektronca-zengin olefinini(e.z.o.) sentez etmek amacıyla ilk önce 1-metilbenzimidazolden çıkılarak 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür tuzu hazırlandı. Daha sonra bu tuzun thf'deki çözeltisi NaH ile etkileştirilerek **bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) 2a** bileşiği tuz yöntemi ile yüksek bir verimle(% 90) elde edildi. **2a** bileşiği 1988 yılında bize ait bir çalışmada N,N'-dimetilformamit dimetil asetal ile % 50 verimle sentez edilmişti(asetal yöntemi)²³. Ancak tuz yöntemi ile karşılaştırıldığında hem uzun basamaklar içermekte hem de verimi daha az olmaktadır. Havanın nem ve oksijenine karşı son derece duyarlı olan **2a** bileşiğinin kristalleri, havada lüminesans özellik göstererek yanmakta, sarı renkli çözeltisi ise havayla temasta derhal beyazlaşmaktadır.

Benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o. sentezini ilk deneyen araştırmacı Fransız kimyacı J. Bourson'dur.



Araştırmacı 1971 yılında 1,3-dimetilbenzimidazolyum²⁸ ve 1,3-difenilbenzimidazolyum²⁷tuzlarını kullanarak tepkime (3.2)'ye göre bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden) ve bis(1,3-difenilbenzimidazolidin-2-iliden) elektronca zengin olefinlerini sentez etmeye çalışmış fakat başaramamıştır. Ancak bazı bozunma ürünlerini elde etmiştir. Örneğin R=Me için tepkime (3.3)'de görülen ürünlere bakarak elektronca zengin olefinin ara basamakta olduğu kanısına varmıştır²⁸.



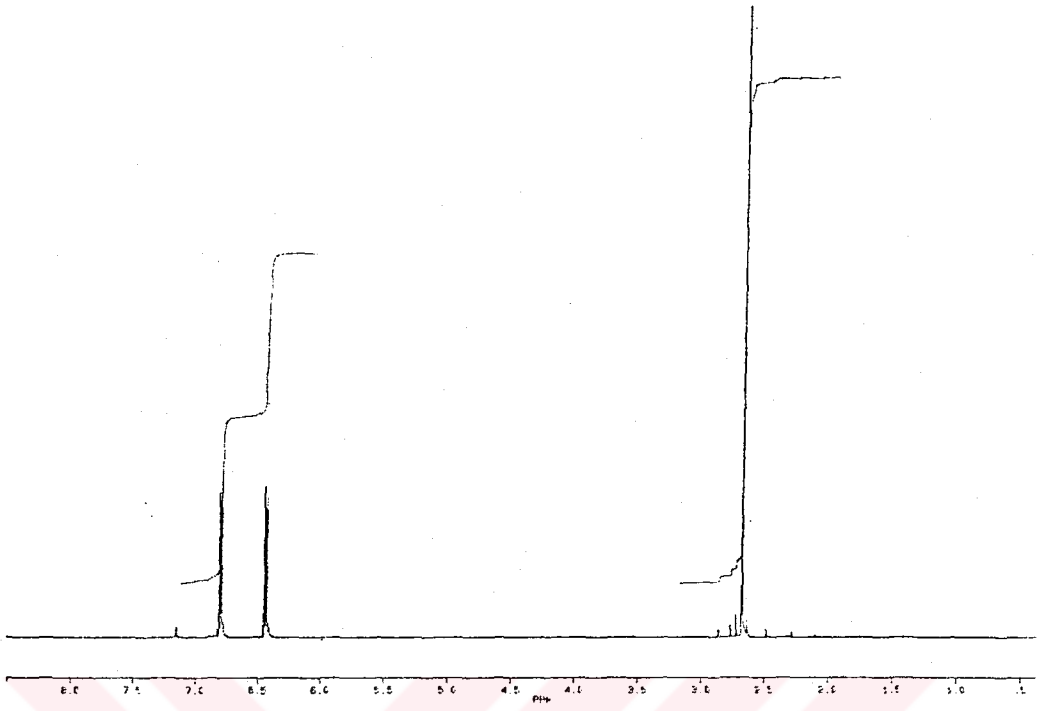
Bis(1,3-dietilbenzimidazolidin-2-iliden) 2b ve **bis(1-metil-3-etilbenzimidazolidin-2-iliden) 2c** bileşikleride tuz yöntemi kullanılarak % 80 verimle sentez edildi.

Tuz yöntemi kullanılarak sentezlenen e.z.o.'ler birbirleri ile karşılaştırıldıklarında; tepkinlikleri **2a>2c>2b** sırasına göre değişmektedir.

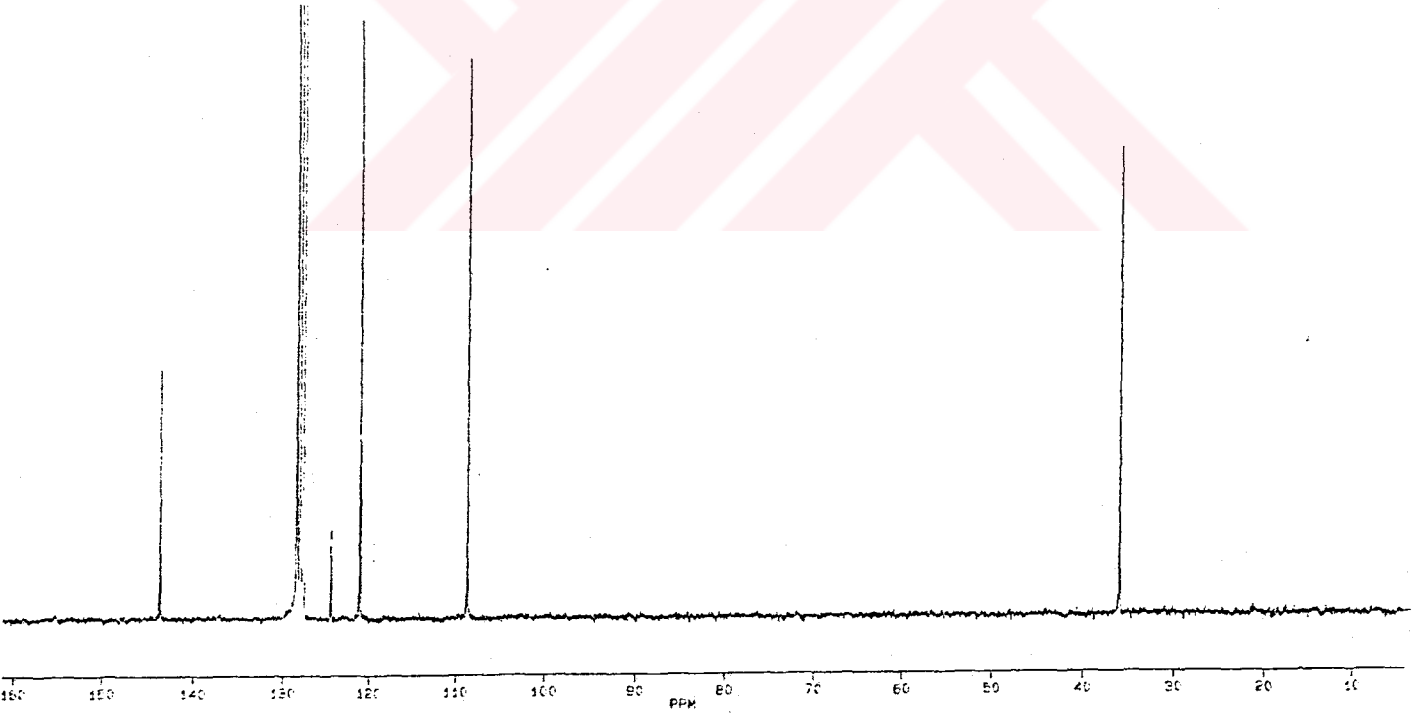
Bunlardan **2c** bileşiği kristallendirilemezken birçok türevi izole edilerek diğer e.z.o.'ler gibi benzer özellikler gösterdiği tespit edildi.

Şekil 3.1.'de **2a** bileşiğine ait ¹H-nmr, ¹³C-{¹H}, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

Şekil 3.2.'de **2b** bileşiğine ait ¹H-nmr, ¹³C-{¹H}, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

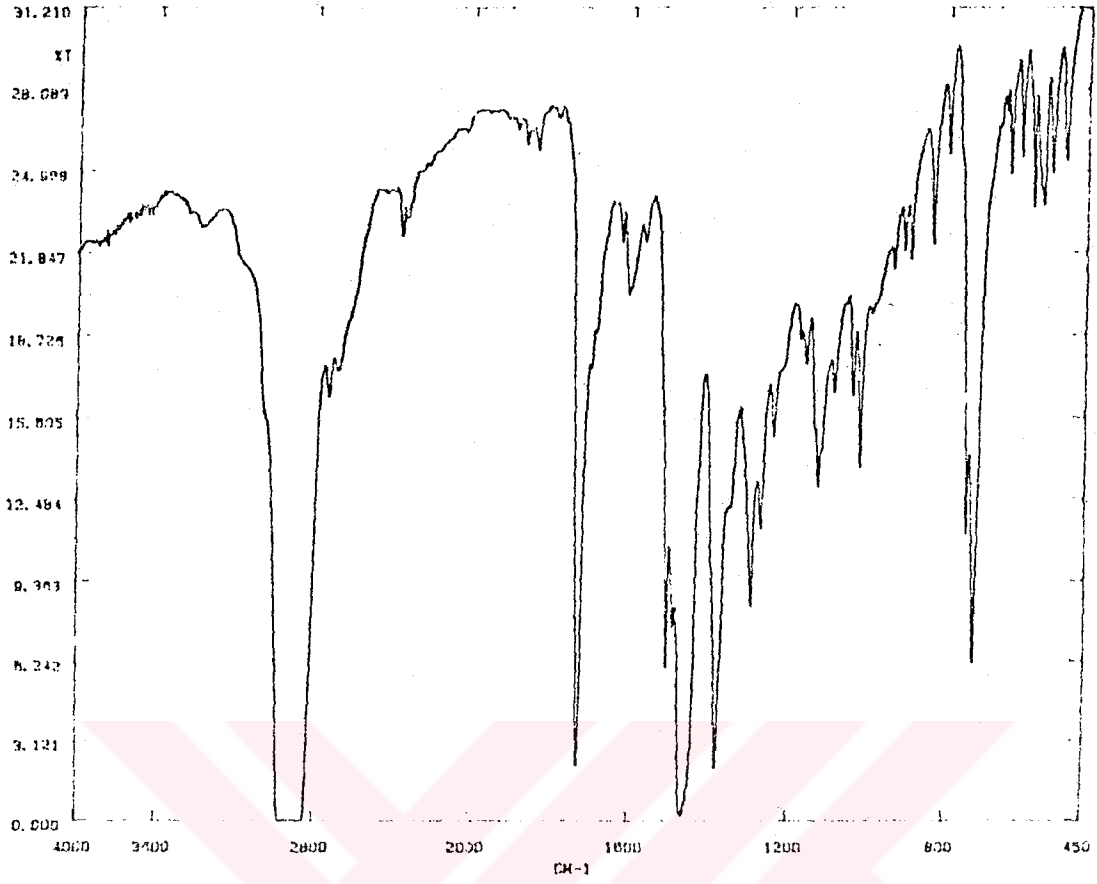


(a)

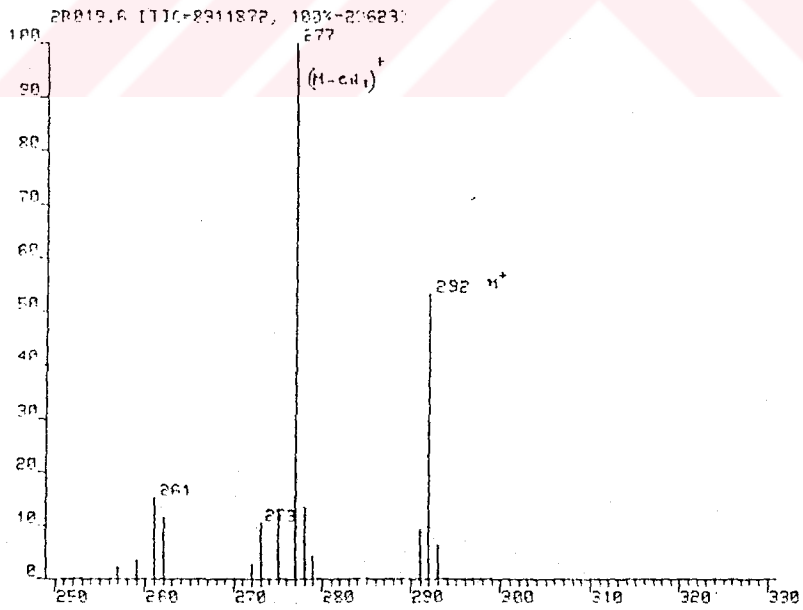


(b)

Şekil 3.1. 2a bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.

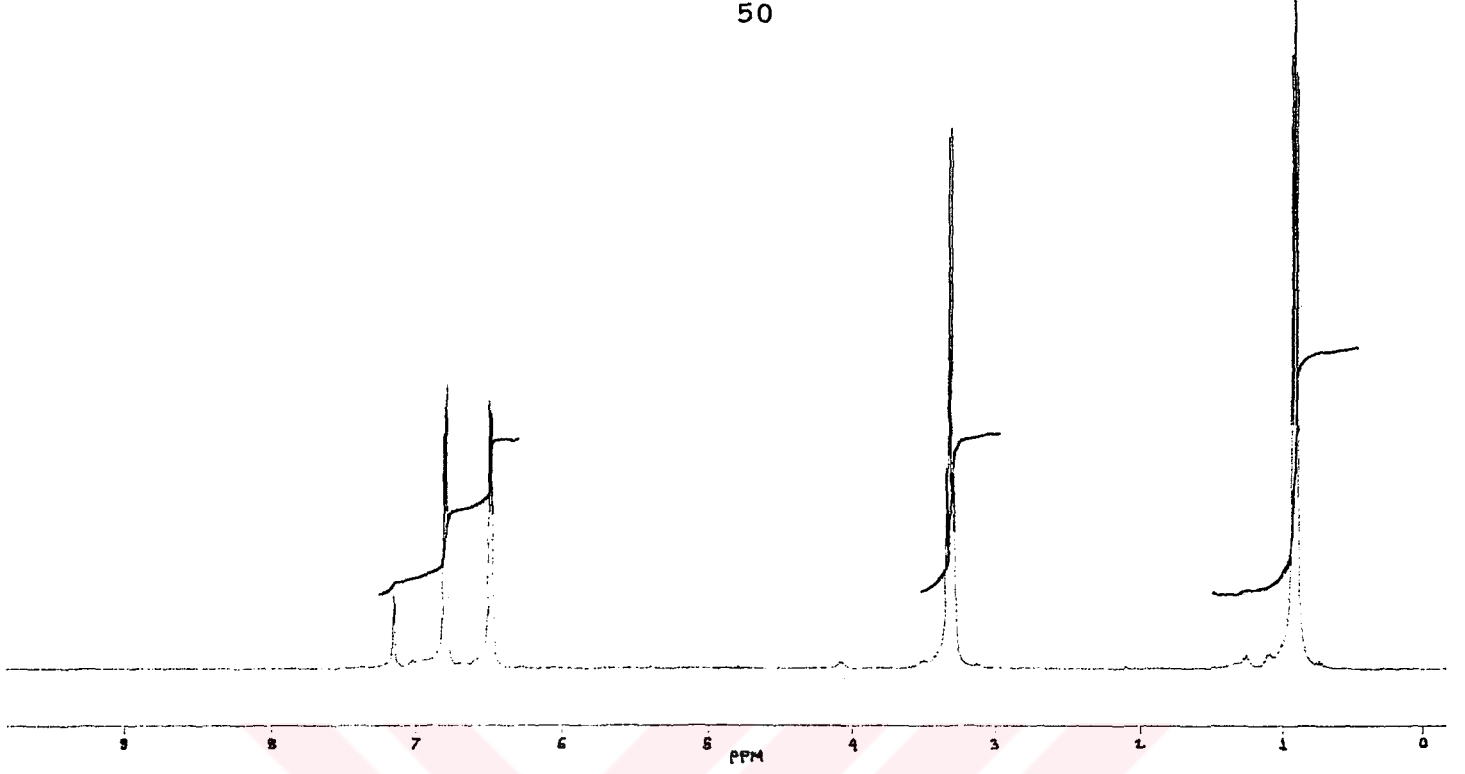


(c)

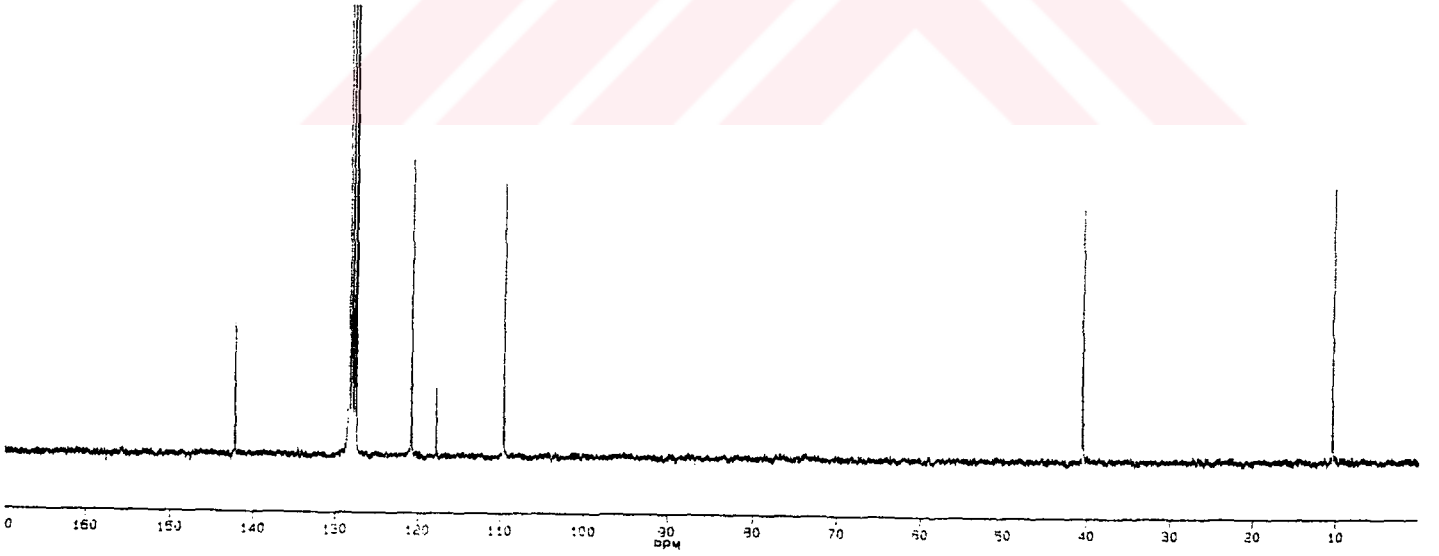


(d)

Şekil 3.1. 2a bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

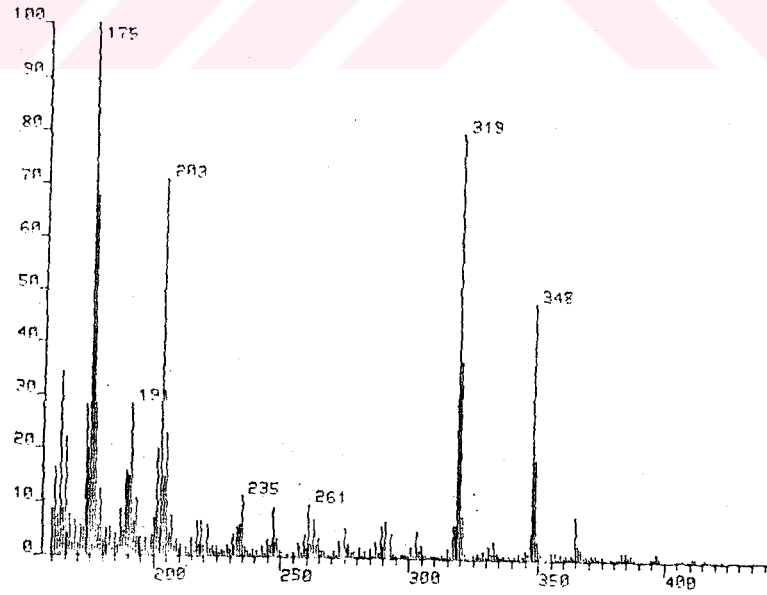
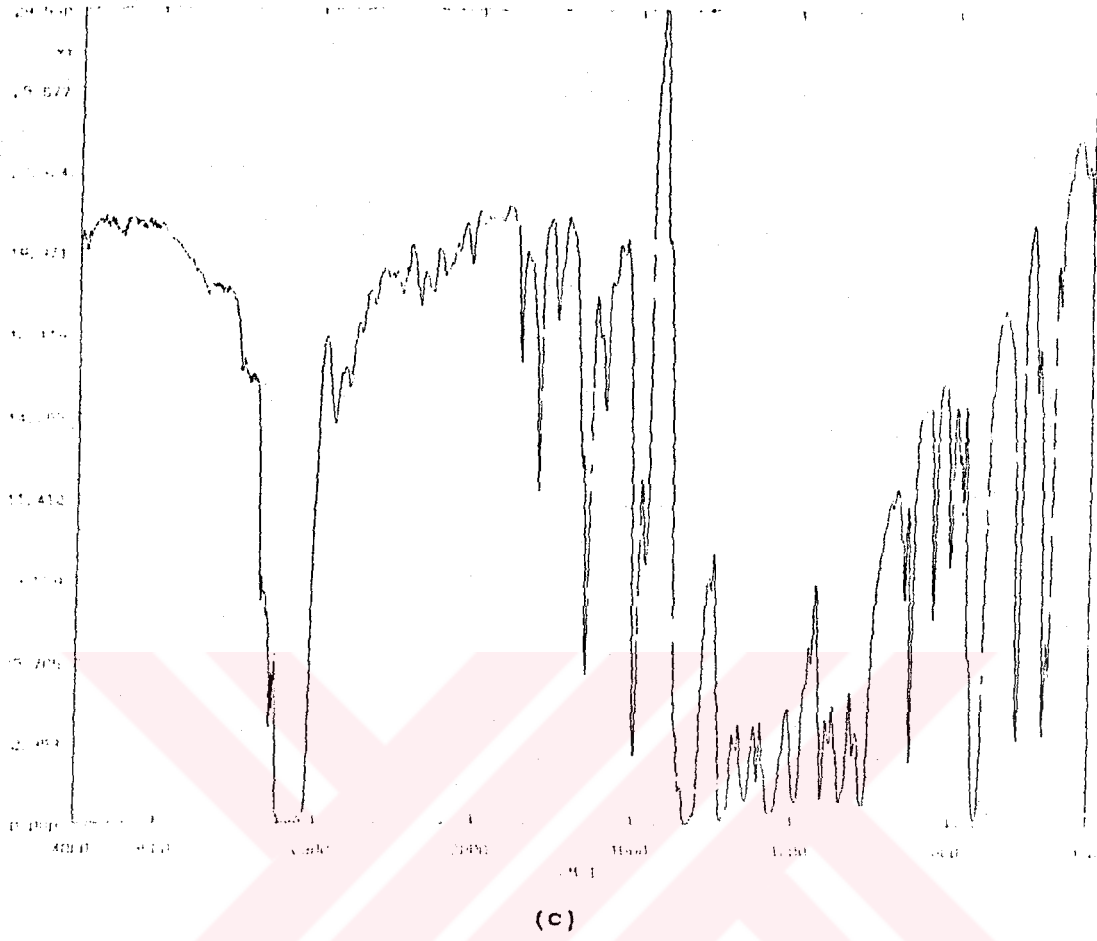


(a)



(b)

Şekil.3.2. 2b bileşiğine ait; (a) $^1\text{H-nmr}$, (b) $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



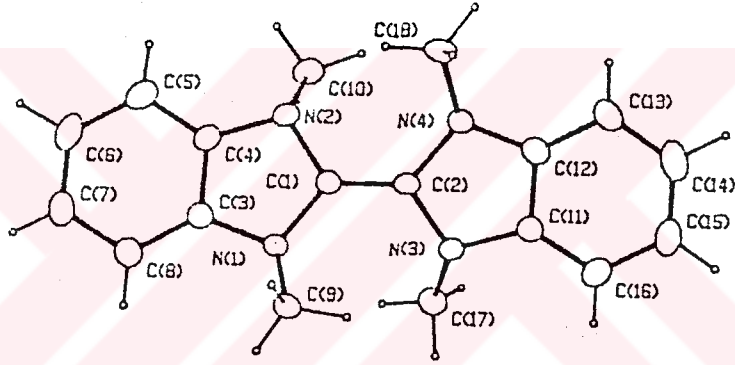
(d)

Şekil.3.2. 2b bileşiğine ait; (c) FTIR, (d) kütle spektrumları.

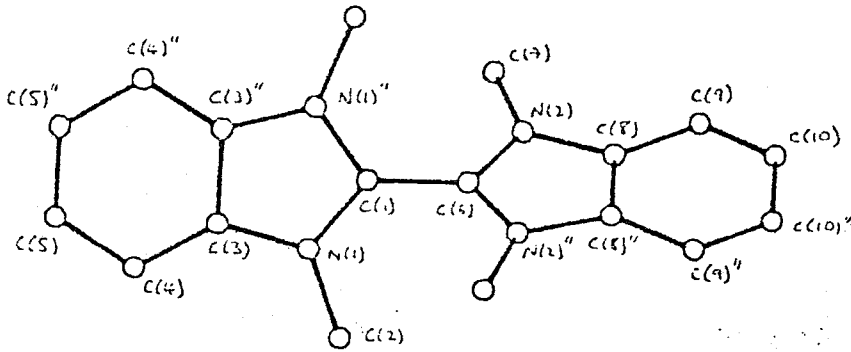
Şekil 3.1.(a) ve 3.2.(a)'daki **2a** ve **2b** e.z.o.'lerine ait ^1H -nmr spektrumları incelenecek olursa molekülün simetrisinin artması nedeniyle aromatik bölge piklerinin ikiye yarıldığı görülmektedir. **2a**'nın ^1H -nmr spektrumu başlangıç maddesi 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodürün ^1H -nmr spektrumu ile karşılaştırıldığında **2a**'nın spektrumunda piklerin 1-2.5ppm arasında yüksek alana kaydığı (örneğin Me pikleri başlangıç maddesinde 3.98ppm de görülürken **2a** da 2.68ppm de) görülmektedir. Başlangıç maddesinde 9.08ppm de görülen $\text{C}^2\text{-H}$ piki **2a** da bulunmamaktadır. Benzer özellikler **2b** için de görülmektedir. Şekil 3.1.(b) ve 3.2.(b)'deki **2a** ve **2b** bileşiklerine ait $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları incelendiğinde $\text{C}=\text{C}$ piki **2a** için 124.00ppm de **2b** için 120.84ppm de çıkmaktadır. Bu değerler imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o. değerlerine benzemektedir. Bis(1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden)'lerde $\text{C}=\text{C}$ pikleri alkil= Et için 118.00ppm²⁵ de, alkil= n-Bü için 125.60²⁵, alkil= $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{-}$ için 125.90ppm²⁵ de, alkil= PhCH_2 için 116.22ppm¹⁵ de görülmektedir. Normal alkenler için $\text{C}=\text{C}$ piki ise 100-145ppm arasında değişmektedir⁴⁵. Şekil 3.1.(c) ve şekil 3.2.(c) deki **2a** ve **2b** e.z.o.'larına ait FTIR spektrumlarında olefinik bağa ait pikler sırasıyla $\nu_{(\text{C}=\text{O})} = 1700\text{cm}^{-1}$ ve 1720cm^{-1} de görülmektedir. Bis(1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden)'lerde $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ pikleri alkil= n-Bü²⁵ için 1780cm^{-1} , alkil= $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{-}$ ²⁵ için 1770cm^{-1} ve alkil= PhCH_2 ¹⁵ için 1690cm^{-1} de görülmektedir. Normal alkenler için $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ piki ise 1600-1700 cm^{-1} arasında değişmektedir⁴⁵. Şekil 3.1.(d) de **2a** bileşiğine ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki(M^+) 292, moleküler iyondan bir Me grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonun ait 277 piki mevcuttur. Şekil 3.2.(d) de **2b** bileşiğine ait moleküler iyon piki(M^+) 348, moleküler iyondan etil grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonun ait 319 piki bulunmaktadır. Spektrumda görülen 175 piki muhtemelen moleküler iyonun yarısının bir proton yakalamış durumuna aittir. Kütle

parçalanmaları imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lere benzemektedir. Örneğin bis(1,3-dietilimidazolidin-2-iliden) kütle spektrumunda moleküler iyon piki (M^+) 252, moleküler iyon pikinden etil ayrılmasıyla oluşan iyonu ait 223 piki ve moleküler iyonun tam yarısına ait 127 piki bulunmaktadır¹⁵.

Bis(1,3-dialkilbenzimidazolidin-2-iliden)'lerden, **2a**'nın yapısı x-ışınları yöntemi ile de aydınlatıldı. Şekil 3.3. (a) da **2a** e.z.o.'i ve şekil 3.3. (b) de **2a**'nın $Ag[BF_4]$ ile verdiği dikatyonuna, L_2^{Bim} , ait moleküler yapı ve atom numaralama şeması görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.3. (a) **2a** e.z.o.'i ve (b) L_2^{Bim} 'in yapısı.

Tablo 3.1'de 2a e.z.o.'ine ait moleküliçi bağ uzunlukları ve açıları, tablo 3.2'de 2a e.z.o.'in $Ag[BF_4]$ ile verdiği dikatyona, L_2^{Bim} , ait moleküliçi bağ uzunlukları ve açılardan bazıları görölmektedir. Kristal yapı tayinlerinden bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden)'nın, 2a kristal yapısının monoklinik, tetrafloroborat tuzunun kristal yapısının ise ortorombik olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. 2a bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açıları, parantez içinde standart sapmaları ile görölmektedir.

a) Bağlar

| | | | |
|-------------|----------|-------------|----------|
| N(1)-C(1) | 1.438(4) | N(1)-C(3) | 1.413(4) |
| N(1)-C(9) | 1.474(4) | N(2)-C(1) | 1.431(4) |
| N(2)-C(4) | 1.418(4) | N(2)-C(10) | 1.462(4) |
| N(3)-C(2) | 1.425(4) | N(3)-C(11) | 1.407(4) |
| N(3)-C(17) | 1.452(5) | N(4)-C(2) | 1.418(4) |
| N(4)-C(12) | 1.397(4) | N(4)-C(18) | 1.457(5) |
| C(1)-C(2) | 1.344(4) | C(3)-C(4) | 1.388(4) |
| C(3)-C(8) | 1.384(4) | C(4)-C(5) | 1.377(4) |
| C(5)-C(6) | 1.390(5) | C(6)-C(7) | 1.371(5) |
| C(7)-C(8) | 1.402(5) | C(11)-C(12) | 1.396(5) |
| C(11)-C(12) | 1.389(4) | C(12)-C(13) | 1.374(5) |
| C(13)-C(14) | 1.392(5) | C(14)-C(15) | 1.369(7) |
| C(15)-C(16) | 1.383(5) | | |

b) Açılar

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| C(1)-N(1)-C(3) | 105.4(2) | C(1)-N(1)-C(9) | 118.4(2) |
| C(3)-N(1)-C(9) | 116.4(2) | C(1)-N(2)-C(1) | 105.7(2) |
| C(1)-N(2)-C(10) | 117.1(3) | C(4)-N(2)-C(10) | 115.2(2) |
| C(2)-N(3)-C(11) | 107.4(3) | C(2)-N(3)-C(17) | 120.8(3) |
| C(11)-N(3)-C(17) | 119.7(3) | C(2)-N(4)-C(12) | 107.9(3) |
| C(2)-N(4)-C(18) | 123.3(3) | C(12)-N(4)-C(18) | 119.3(3) |
| N(1)-C(1)-N(2) | 109.2(2) | N(1)-C(1)-C(2) | 125.8(3) |
| N(2)-C(1)-C(2) | 125.0(3) | N(3)-C(2)-N(4) | 107.2(2) |
| N(3)-C(2)-C(1) | 125.5(3) | N(4)-C(2)-C(1) | 127.3(3) |
| N(1)-C(3)-C(4) | 109.9(2) | N(1)-C(3)-C(8) | 128.9(3) |
| C(4)-C(3)-C(8) | 121.2(3) | N(2)-C(4)-C(3) | 109.4(2) |
| N(2)-C(4)-C(5) | 129.8(3) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.8(3) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 118.4(3) | C(5)-C(6)-C(7) | 121.0(3) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 121.0(3) | C(3)-C(6)-C(7) | 117.5(3) |
| N(3)-C(11)-C(12) | 108.5(3) | N(3)-C(11)-C(16) | 130.2(3) |
| C(12)-C(11)-C(16) | 121.4(3) | N(4)-C(12)-C(11) | 108.8(3) |
| N(4)-C(12)-C(13) | 131.1(3) | C(11)-C(12)-C(13) | 120.3(3) |
| C(12)-C(13)-C(14) | 118.1(4) | C(13)-C(14)-C(15) | 121.3(4) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 121.1(3) | C(11)-C(16)-C(15) | 117.7(4) |

Tablo 3.2. I_2^{Bim} 'e ait moleküliçi bağ uzunlukları ve açılar, parantez içinde standart sapmaları ile görölmektedir.

a)Bağlar

| | | | |
|---------------|-----------|-------------|-----------|
| F(1)-B(1) | 1.353(9) | F(2)-B(1) | 1.337(10) |
| F(3)-B(2) | 1.320(8) | F(4)-B(2) | 1.254(11) |
| N(1)-C(1) | 1.333(7) | N(1)-C(2) | 1.468(9) |
| N(1)-C(3) | 1.381(8) | N(2)-C(6) | 1.328(7) |
| H(2)-C(7) | 1.455(9) | N(2)-C(8) | 1.388(8) |
| C(1)-C(6) | 1.462(13) | C(3)-C(4) | 1.349(9) |
| C(4)-C(5) | 1.378(10) | C(8)-C(9) | 1.347(10) |
| C(9)-C(10) | 1.358(10) | C(3)-C(3)** | 1.380(9) |
| C(5)-C(5)** | 1.375(11) | C(8)-C(8)** | 1.389(8) |
| C(10)-C(10)** | 1.394(10) | | |

b)Açılar

| | | | |
|------------------|----------|--------------------|----------|
| C(1)-N(1)-C(2) | 126.1(6) | C(1)-N(1)-C(3) | 108.9(5) |
| C(2)-N(1)-C(3) | 125.0(5) | C(6)-N(2)-C(7) | 127.2(6) |
| C(6)-N(2)-C(8) | 107.4(5) | C(7)-N(2)-C(8) | 125.3(5) |
| N(1)-C(1)-C(6) | 125.5(4) | N(1)-C(3)-C(4) | 131.6(6) |
| C(3)-C(4)-C(5) | 115.9(7) | N(2)-C(6)-C(1) | 124.3(4) |
| N(2)-C(8)-C(9) | 130.6(6) | C(8)-C(9)-C(10) | 114.1(6) |
| F(1)-B(1)-F(2) | 108.3(3) | F(3)-B(2)-F(4) | 109.2(5) |
| F(1)-B(1)-F(1)' | 122.6(9) | F(1)-B(1)-F(2)' | 110.3(4) |
| F(2)-B(1)-F(2)' | 137.0(9) | F(3)-B(2)-F(3)** | 118.3(9) |
| F(3)-B(2)-F(4)** | 105.4(5) | F(4)-B(2)-F(4)** | 109(7) |
| N(1)-C(1)-N(1)** | 109.0(7) | N(1)-C(3)-C(3)** | 106.6(5) |
| C(4)-C(3)-C(3)** | 121.7(6) | C(4)-C(5)-C(5)** | 122.3(7) |
| N(2)-C(6)-N(2)** | 111.5(7) | N(2)-C(8)-C(8)** | 106.9(6) |
| C(9)-C(8)-C(8)** | 122.5(6) | C(9)-C(10)-C(10)** | 123.4(6) |

The symmetry element is :

$$\begin{aligned}
 & \cdot 0.5-x, -y, z \\
 & ** \quad x, 0.5-y, 0.5-z
 \end{aligned}$$

İki bileşikteki bazı bağ uzunlukları karşılaştırılacak olursa; 2a bileşiğindeki olefinik bağ C(1)-C(2):1.344°A uzunluğunda iken dikatyondaki tekli bağ C(1)-C(6): 1.462°A'dir. Buna karşılık 2a bileşiğindeki C(1)-N(1): 1.438°A, dikatyonda ise C(1)-N(1):1.333°A'dur. Moleküler yapılar incelenecek olursa 2a bileşiğindeki

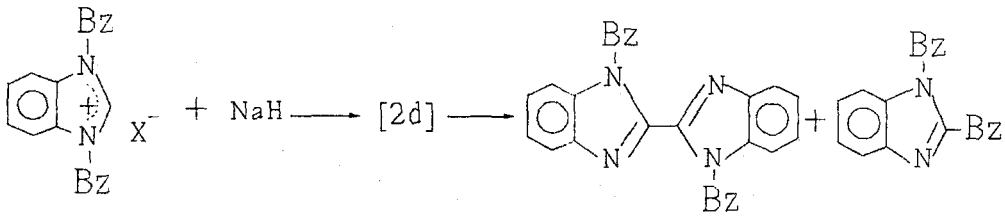
olefinik bağ nedeni ile iki benzimidazolidin halkası serbest dönme yapamamakta ve molekül tam simetrik gözükmemektedir. Buna karşılık dikatyonda ise olefinik bağ yalnızca tekli bağa dönüştüğünden iki benzimidazolidin çekirdeği tekli bağ etrafında kolaylıkla dönmektedir ve bu nedenle de moleküldeki benzimidazolidin halkaları uzayda farklı yönelmişlerdir.

2a bileşiğinin bağ uzunlukları bis(1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden) bileşikleriyle karşılaştırıldığında yakın bir benzerlik görülmektedir. Örneğin **2a** bileşiğinde olefinik bağın uzunluğu 1.344°A , bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) de $1.319^{\circ}\text{A}^{16}$, bis(1,3-dimetilimidazolidin-2-ilden) de $1.387^{\circ}\text{A}^{25}$ tetrakis(dimetilamino)etan de, **TDAE** 1.350°A dur⁴⁶.

Elde edilen verilerden benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin spektroskopik özelliklerinin genel olarak imidazolidin çekirdeği içerenlere benzediği anlaşılmaktadır.

3.2. Bis(1,3-dibenzilbenzimidazolidin-2-iliden)'i, **2d**, Sentez Etmek Amacıyla Yapılan Çalışmalar

a) Tuz yöntemi



1d R=Bz

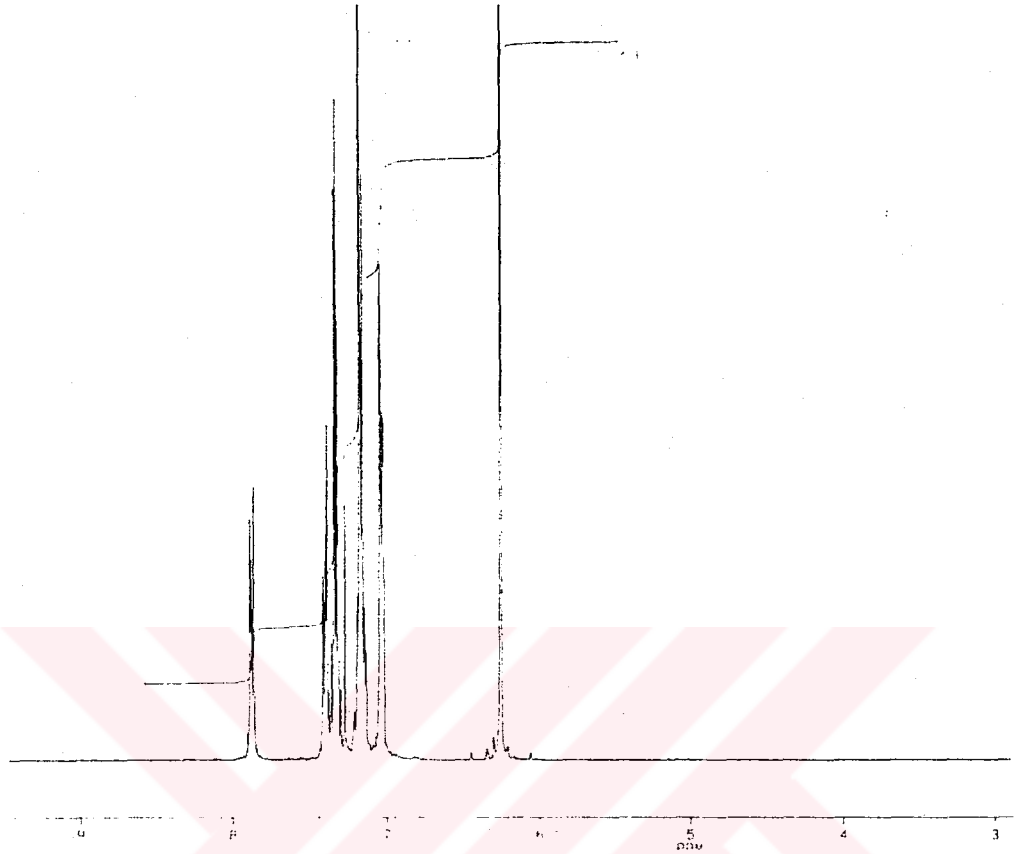
3d

4d

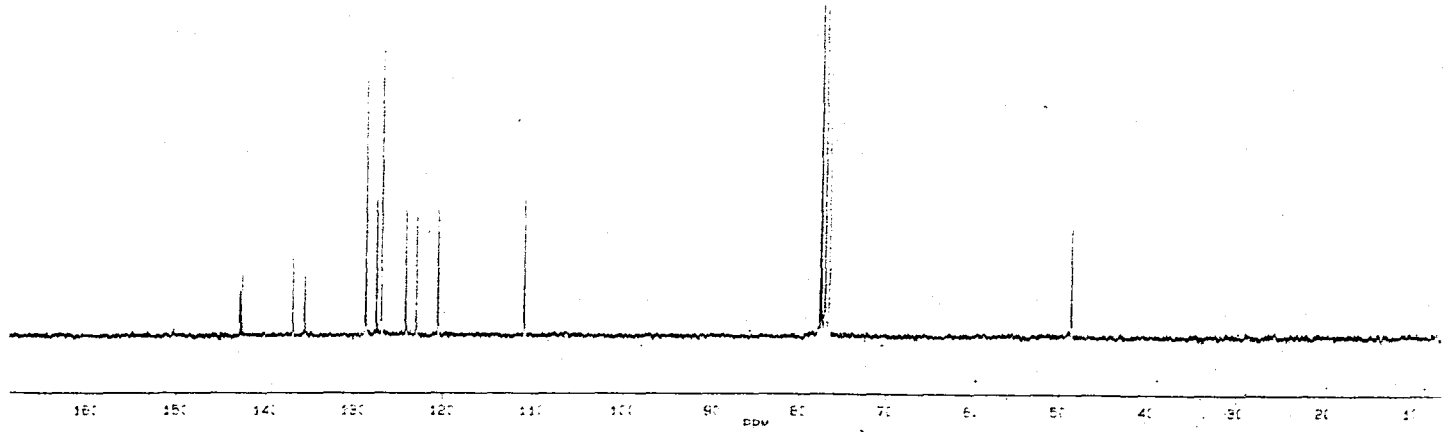
Tuz yöntemi ile **2a**, **2b** ve **2c** bileşiklerinin yüksek verimle

sentezi baş arılınca, 2d bileş iğini elde etmek amacı ile aynı yöntem aynı koş ullarda uygulandı. 2a, 2b ve 2c bileş iklerinin sentez edilmesinde olduğu gibi çözeltilerin renginde sararma ve H₂ gazı çıkışı gözlemlendi. Ancak, beklenen 2d elektronca-zengin olefini yerine bu olefinin iki farklı debenzilasyon ürünü; bis(1-benzilbenzimidazol-2-il) 3d ve 1,2-dibenzilbenzimidazol 4d bileş ikleri ele geçti. Çok sayıda deneme yapılarak 2d izole edilmek istendi fakat baş arılamadı. Benzil grupları kolay göç edici bir grup olduğundan benzil grubu içeren 2d bileş iğinin izole edilememesi ş aşırtıcı değildir. Nitekim bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) bileş iğinin sentez edilmesinde debenzilasyon ve sigmatropik çevrilme ürünleri izole edilmiştir¹⁵. 2d bileş iği ile bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) debenzilasyon sıcaklığı bakımından karşılaştırılacak olursa 2d bileş iğinde debenzilasyon 80°C da olurken bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) bileş iğinde 138°C 'da olmaktadır. Her iki bileş iğe ait debenzilasyon ürünleri tamamiyle kararlı bileş iklerdir. Ş ekil 3.4'de 3d bileş iğine ait ¹H-n.m.r., ¹³C-{¹H}-n.m.r., FTIR, ve kütle spektrumları, ş ekil 3.5'de ise 4d bileş iğine ait ¹H-n.m.r., ¹³C-{¹H}-n.m.r., FTIR ve kütle spektrumları görölmektedir.

58

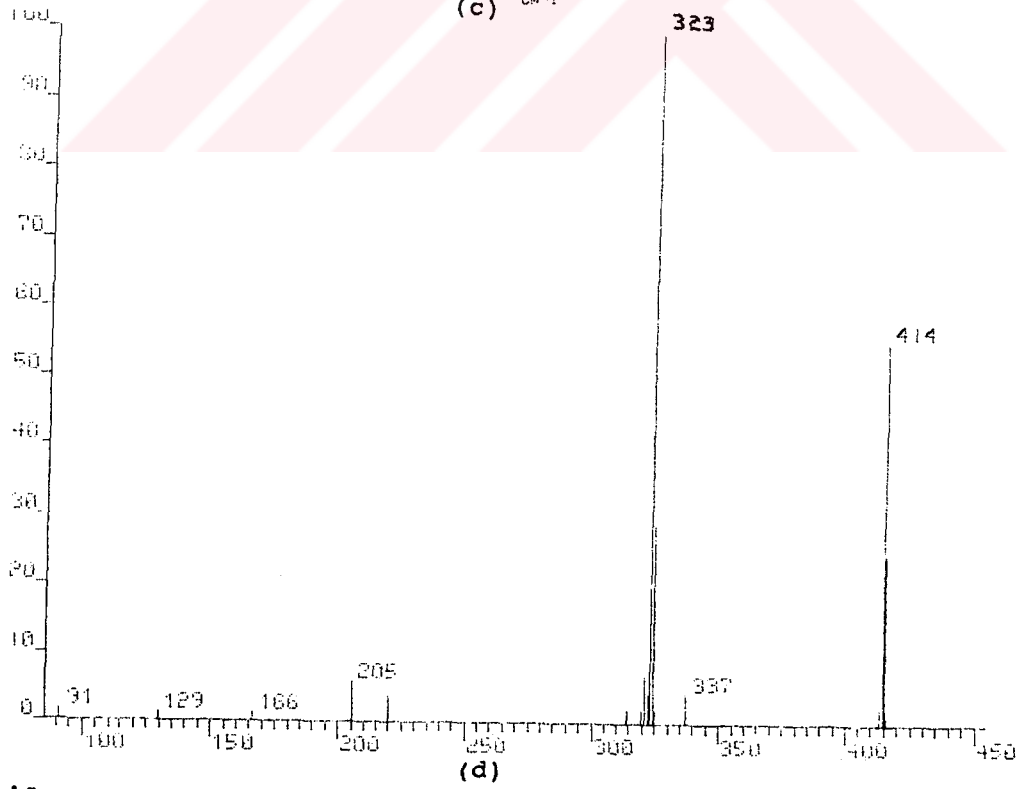
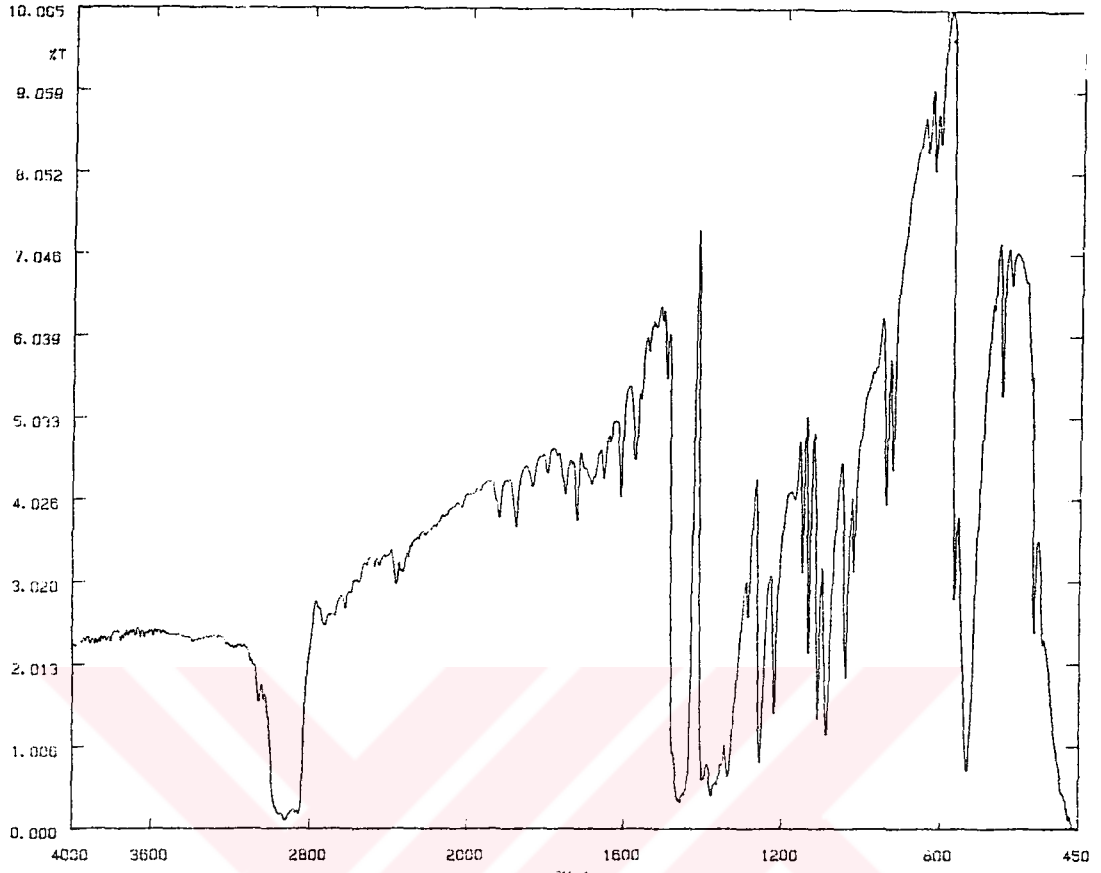


(a)



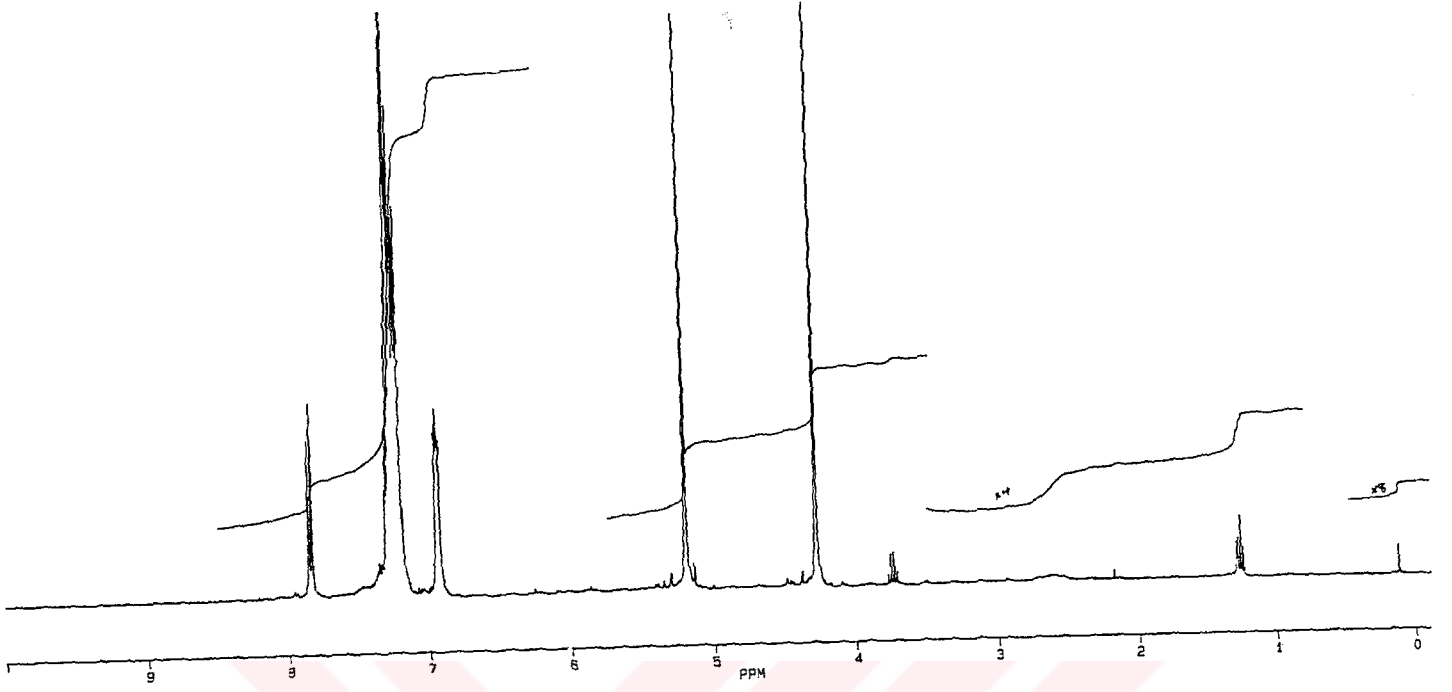
(b)

Şekil 3.4. 3d bileşiğine ait; (a) ^1H -n.m.r.,
(b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ n.m.r. spektrumları.

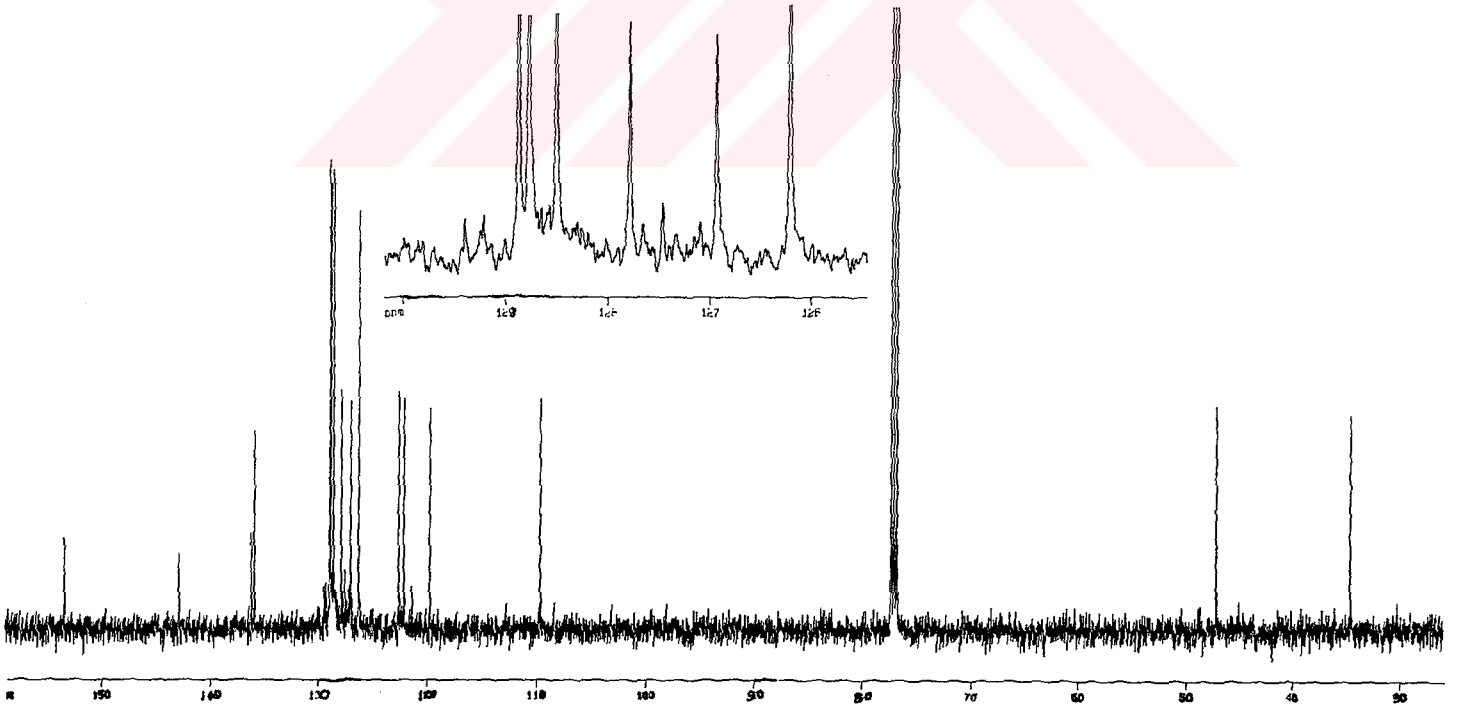


Şekil 3.4. 3d bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

60

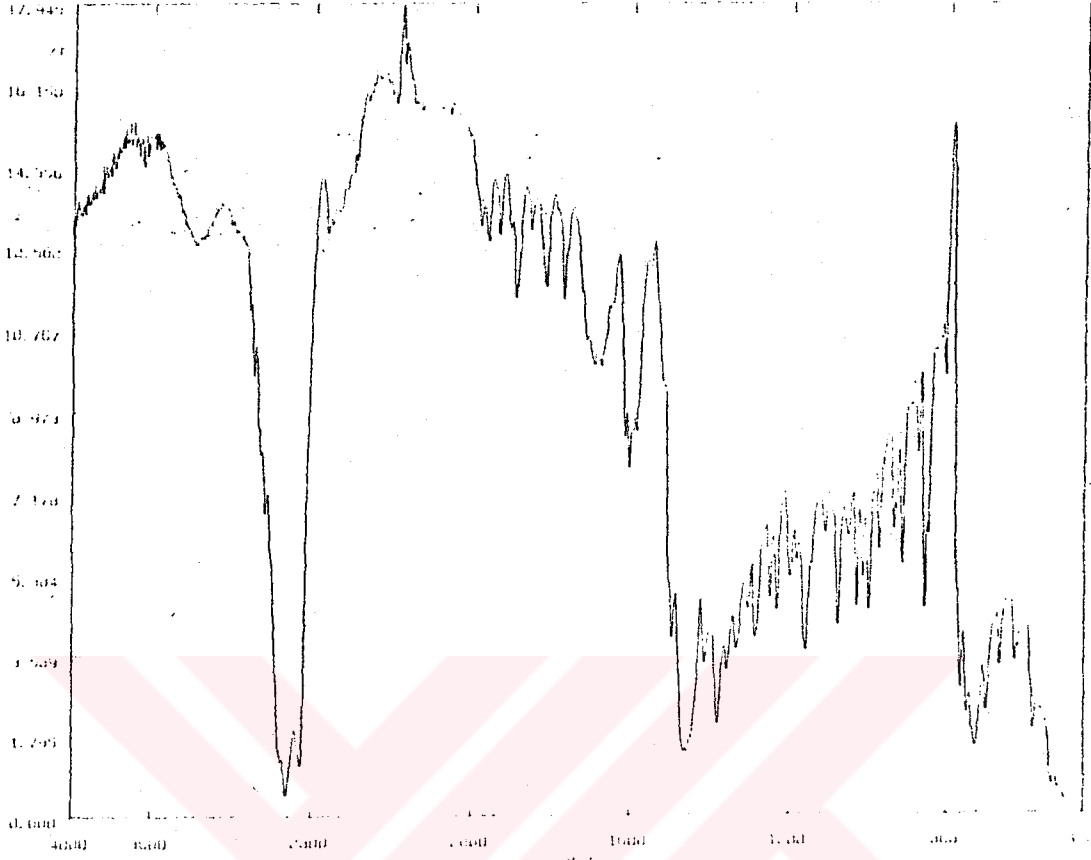


(a)

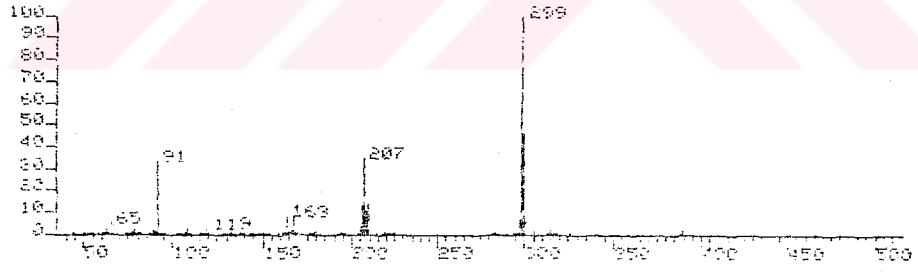


(b)

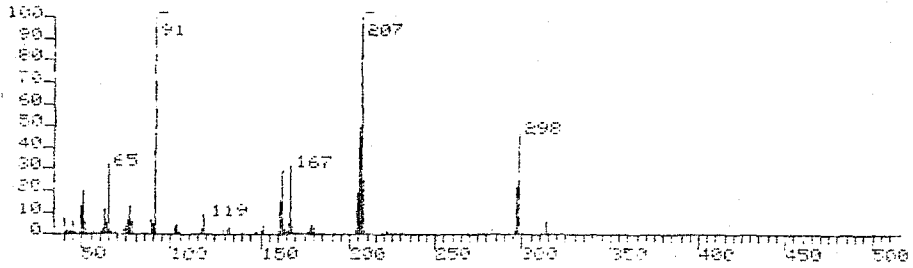
Şekil 3.5. 4d bileşiğine ait; (a) ^1H -n.m.r., (b) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumları.



(c)



PTF2.6 (TIC=1160832, 1004=78753) EI



(d)

şekil 3.5. 4d bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.4.(a) ve şekil 3.5.(a) da 3d ve 4d bileşiklerine ait ¹H-n.m.r. spektrumları incelendiğinde metilen piki 3d için 6.25ppm de gelirken farklı çevreli iki metilen içeren 4d de 4.27ppm (karbona bağlı olan) ve 5.19ppm de görülmektedir. 3d bileşiğinin imidazolidin analogu için benzile bağlı metilen piki 4.80ppm de çıkmaktadır¹⁵. Şekil 3.4.(b) ve şekil 3.5.(b) de 3d ve 4d bileşiklerine ait ¹³C-¹H}-n.m.r. spektrumları incelendiğinde metilen piki 3d için 48.52ppm de 4d için 34.46ppm(karbona bağlı) ve 47.03ppm de gelmektedir. Bu pik imidazolidin analogunda ise 52.00ppm civarında görülmektedir¹⁵. 3d bileşiği için diğer onbir değişik karbona ait pik 110.85-142.85ppm ler arasında net olarak görülmektedir. 4d bileşiğinde ise metilen karbonları dışında beklenen 15 değişik karbona ait pikten 12' si görülmektedir. Eksik görülen üç pik ise iki farklı konumda bulunan benzil karbonlarından bazılarının manyetik bakımdan özdeş olduğunu göstermektedir. Şekil 3.4.(d) ve 3.5.(d) de 3d ve 4d bileşiklerine ait kütle spektrumları incelendiğinde sırasıyla moleküler iyon piki(M⁺) 414 ve 298 olarak görülmektedir. Her iki moleküler iyondan birer benzil grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonlara ait m/e=323 ve m/e=207 pikleri de benzil gruplarının kolay ayrılan bir grup olduğunu göstermektedir. Benzil grubu ayrılması 3d bileşiğinin imidazol analogu içinde gözlenmiştir¹⁵.

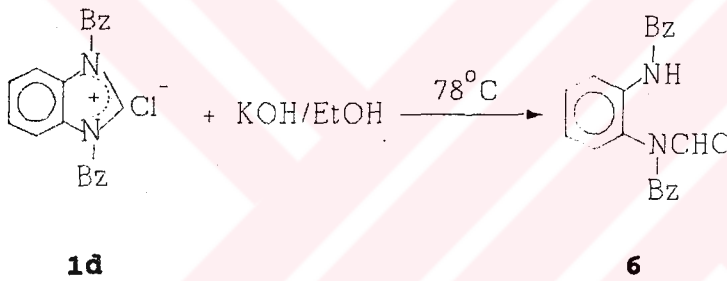
b) Mesitil magnezyum bromür ile 1d tuzunun etkileştirilmesi.-

1,3-dibenzilbenzimidazolyum klorür'ün, 1d, NaH ile 8 st. oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu 2d bileşiği yerine debenzilasyon ürünleri(3d,4d) ele geçti. Bu uzun sürenin debenzilasyona neden olup olmadığını anlamak için NaH yerine daha tepkin bileşik olan mesitil magnezyum bromür kullanıldı. Bunun için 1,3-dibenzilbenzimidazolyum

klorür(1d) thf'de süspansiyon haline getirilerek mesitil magnezyum bromür ile etkileştirildi. Oda sıcaklığında uzun sürelerde ve kaynatma şartlarında da birkaç saat tepkimeye devam edilmesine rağmen beklenen 2d olefini veya türevlerine rastlanmazken yalnızca başlangıç tuzu 1d geri alındı.

Bu tepkime sonucunda mesitil magnezyum bromürün e.z.o. sentezinde NaH gibi kolaylıkla kullanılmayacağı anlaşılmaktadır.

c) 1d Tuzunun alkollü KOH ile kaynatılması

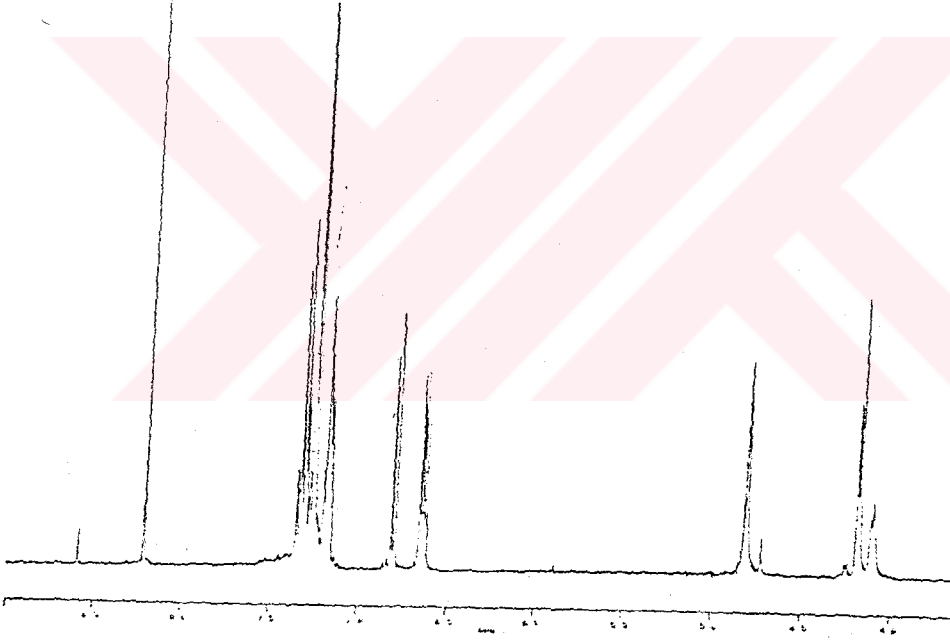


2d Bileşiğinin asetal yöntemiyle sentezlenebilmesi için ilk önce N,N'-dibenzil-o-fenilendiamin bileşiğinin sentez edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla ilk önce 1,3-dibenzilbenzimidazolium klorür 1d bileşiği alkollü KOH içinde kaynatılarak, halka parçalanması sonucu, N,N'-dibenzil-o-fenilendiamin bileşiği sentez edilmeye çalışıldı. Ancak sonuçta istenen N,N'-dibenzil-o-fenilendiamin bileşiği yerine 6 bileşiği ele geçti.

1904 Yılında Otto Fischer benzer bir tepkime sonucu elde ettiği bileşiği yanlış olarak, 1,3-dibenzilbenzimidazolol olarak adlandırdığı gibi⁴² bu çalışmada da 6 bileşiği ilk önce yanlış olarak 1,2,3-tribenzilbenzimidazol olarak adlandırıldı. Yapılan tüm spektroskopik analizler sonucu doğru yapının N,N'-dibenzil-N-formil-o-fenilendiamin 6

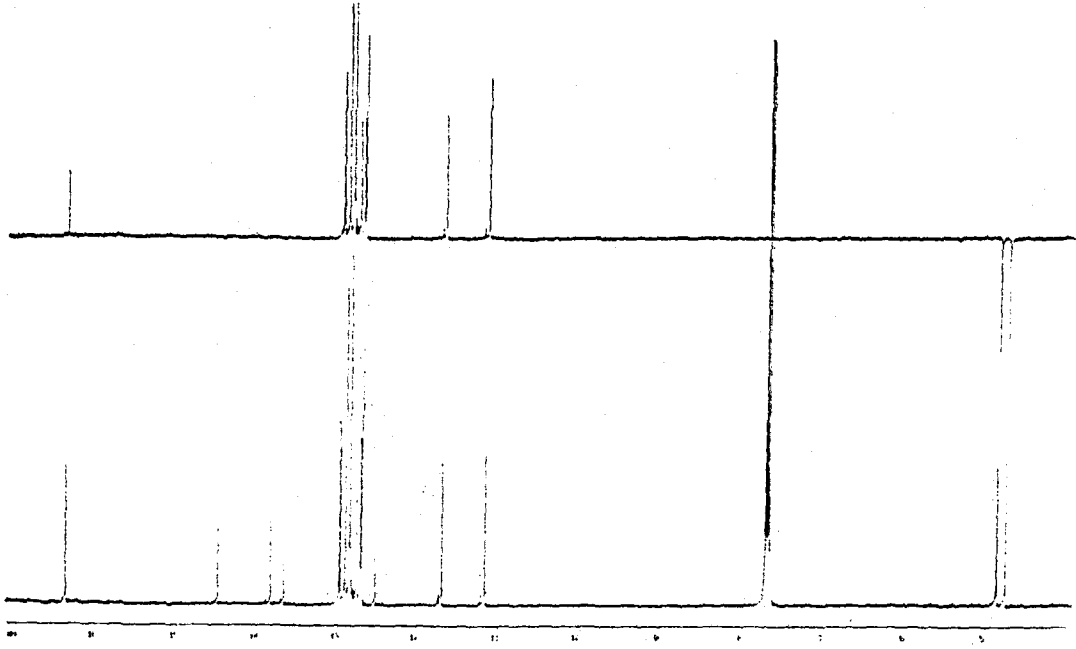
olduğu anlaşıldı.

şekil 3.6'da 6 bileşiğine ait ^1H -n.m.r., ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$, ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r, FTIR, ve kütle spektrumları görölmektedir.

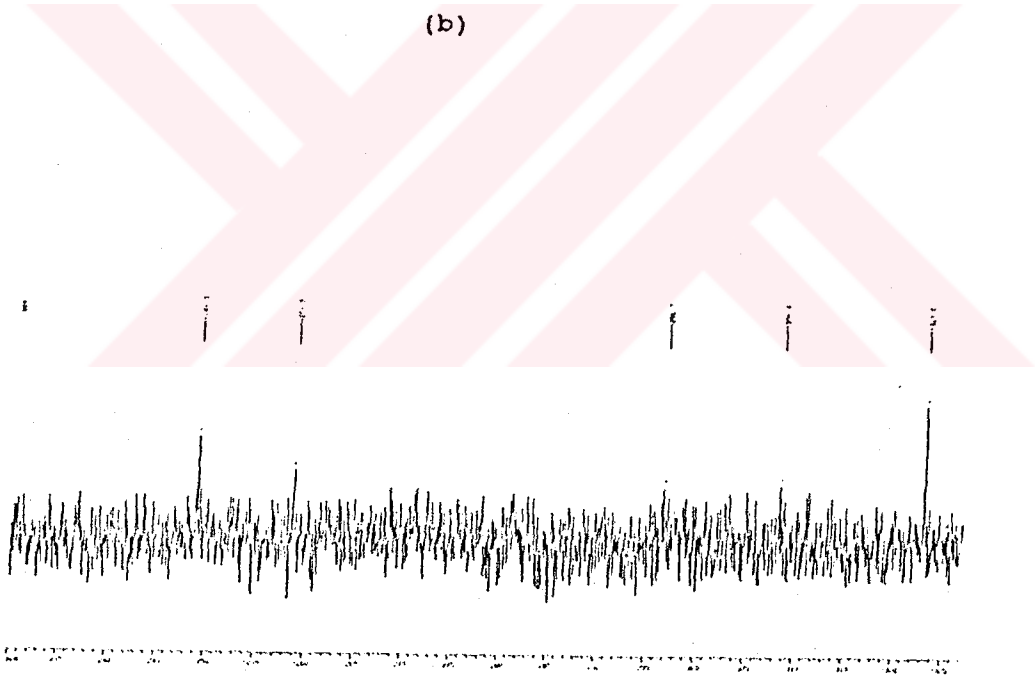


(a)

şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (a) ^1H -n.m.r. spektrumu.

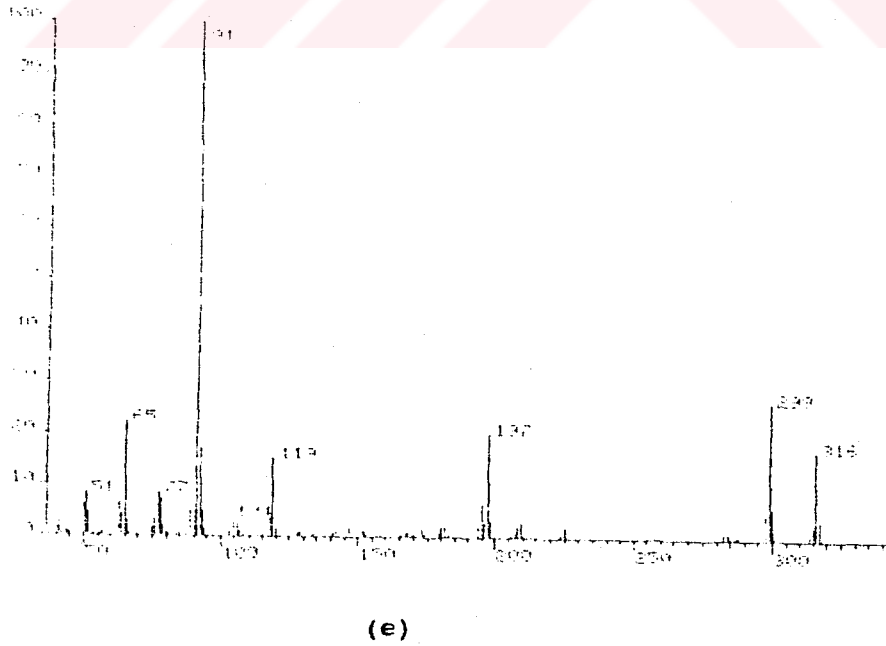
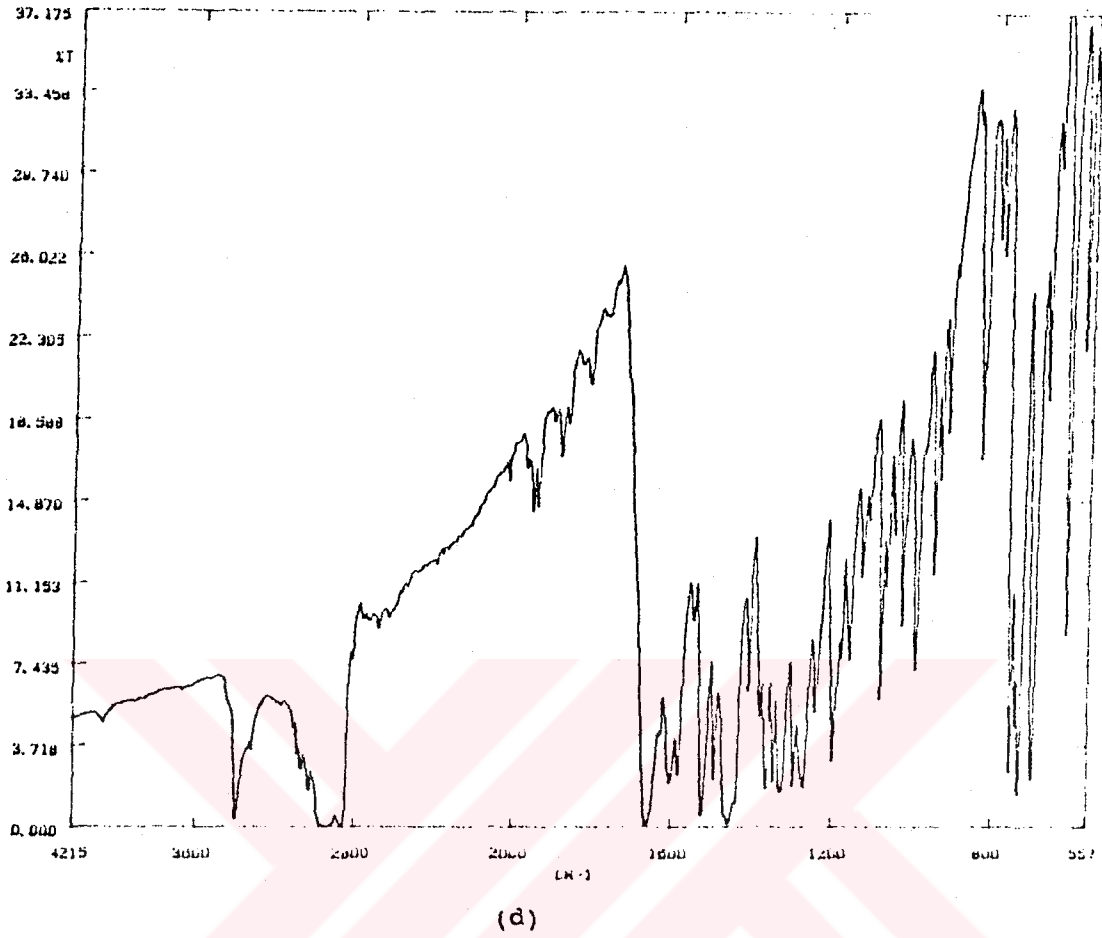


(b)



(c)

Şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r., (c) ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r., spektrumları.



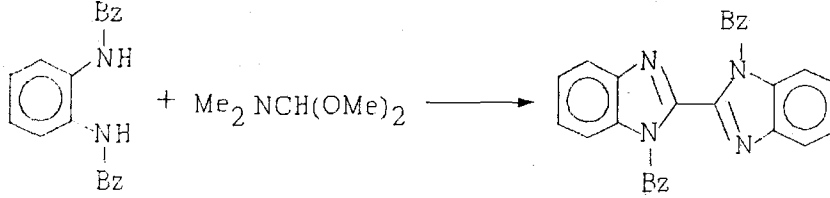
Şekil 3.6. 6 bileşiğine ait; (d) FTIR ve (e) kütle spektrumları.

Şekil 3.6.(a)'da 6 bileşiğine ait ^1H -n.m.r. spektrumu incelendiğinde 4.10ppm de NH piki triplet, iki farklı metilen pikleri sırasıyla 4.18ppm de dublet, 4.81ppm de singlet, aromatik protonlar 6.79-7.31ppm aralığında multipler ve aldehit(CHO) piki ise 8.21ppm de singlet olarak görülmektedir. Literatürde 6 bileşiğinin Me analogu için aldehit(CHO) piki 7.96ppm olarak verilmiştir⁴⁷.

Şekil 3.6.(b)'de 6 bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumu incelendiğinde iki farklı çevreli metilen karbonuna ait pik 47.62ppm ve 48.62ppm de (CHO grubuna yakın olan) aldehit karbonu ise 163.81ppm de görülmektedir. Genel olarak aldehit karbonuna ait pik 185-210ppm aralığında çıkmaktadır⁴⁸. Ancak 6 bileşiğinde formil grubunun azot atomuna bağlı olması nedeni ile daha yüksek alanda gelmektedir. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumunun üzerinde 6 bileşiğine ait *spin-echo* deneyi sonucu görülmektedir. Bu spektrum sonucunda da hangi karbona kaç tane proton bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Spektrumdan görüldüğü gibi çift sayıda proton taşıyan iki metilen karbonu negatif fazda, tek sayıda proton taşıyan karbonlar pozitif fazda proton taşımayanlar ise kaybolmaktadır. Şekil 3.6.(c)'de 6 bileşiğine ait ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumunda iki farklı azot singlet olarak -249.10ppm(formil bağlı olan) ve -323.00ppm olarak görülmektedir. Bu da bileşikte manyetik bakımdan özdeş olmayan iki farklı azotun varlığını gösterir. Şekil 3.6.(d)'de 6 bileşiğine ait FTIR spektrumundan $V_{(\text{CO})}=1657\text{cm}^{-1}$ ve $V_{(\text{NH})}=3615\text{cm}^{-1}$ olduğu görülmektedir. Şekil 3.6.(e)'de 6 bileşiğine ait kütle spektromunda moleküler iyon piki(M^+) 316, moleküler iyondan 17(H+O) ayrılmasıyla oluşan iyona ait $m/e=299$ piki ve moleküler iyondan 199(O+benzil) ayrılmasıyla oluşan iyona ait $m/e=197$ piki görülmektedir.

d) Asetal yöntemi

N,N'-dibenzil-*o*-fenilendiaminin Asetal (*N,N*-dimetilformamit dimetil asetal) ile etkileştirilmesi

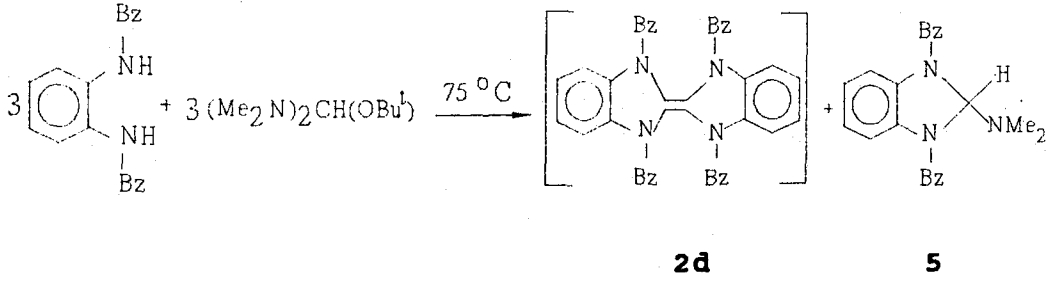


3d

2d bileşiğini sentez etmek için *N,N'*-dibenzil-*o*-fenilendiamin ve $\text{Me}_2\text{NCH}(\text{OMe})_2$ toluen içinde 2st. 100°C ve 1/2st. $140\text{--}150^\circ\text{C}$ 'ta ısıtıldı. Ancak sonuçta beklenen 2d bileşiğinin yerine 2d bileşiğinin debenzilasyon ürünü 3d bileşiği ele geçti. Debenzilasyonun yağ banyosu sıcaklığında olup olmadığını anlamak için deney bir defa da sadece su banyosunda tekrar edildi, ancak yine 3d bileşiği ele geçti.

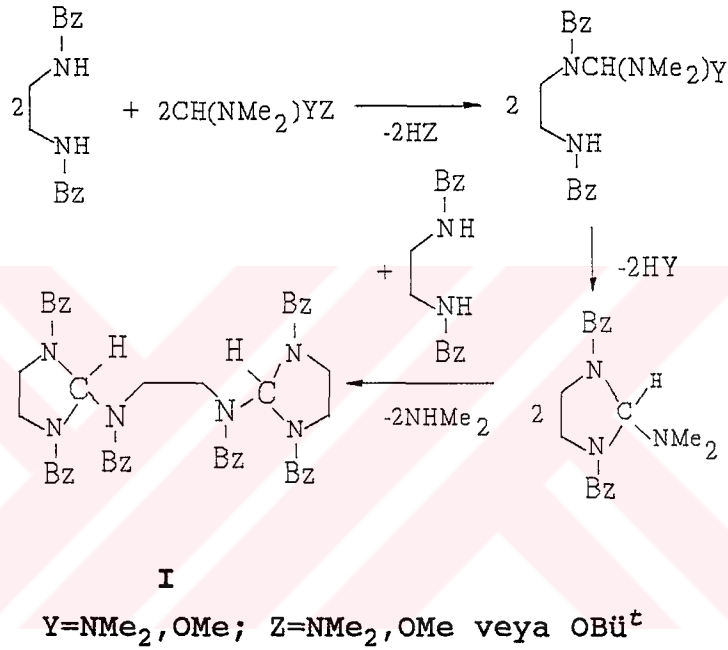
Asetal yönteminde tepkimenin yürüyebilmesi için diamin ile asetal tepkimesi sonucu ortamdan ayrılan dimetilamin ve metil alkolün damıtılma şartlarında uzaklaştırılması gerektiğinden ve bu sırada da ısıtma yapıldığından kolay göç edici bir grup olan benzilin göç etmesi ile beklenen 2d olefini yerine 3d bileşiği ele geçmektedir.

d) Bis(dimetilamino)-t-bütoksimetan yöntemi



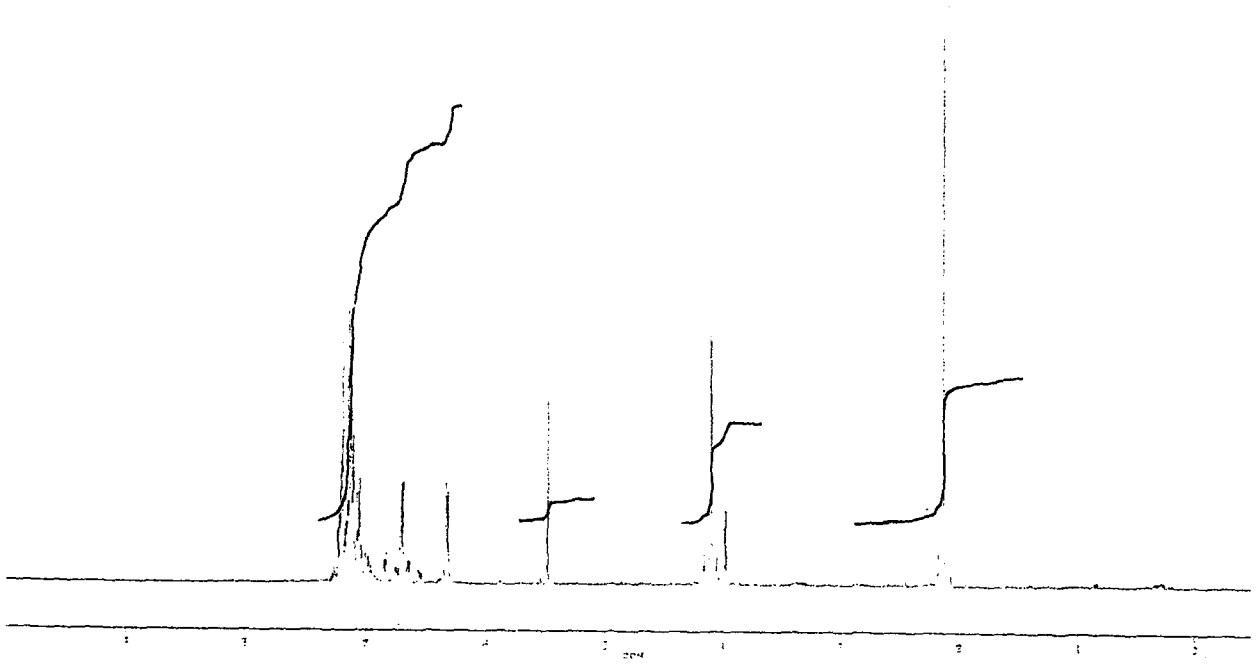
N,N'-Dibenzil-o-fenilendiamin ile $\text{Me}_2\text{NCH(OMe)}_2$ 'nin etkileme koşullarında olumlu sonuç alınmadığından, ılımlı koşullarda daha tepkin olan bis(dimetilamino)-t-bütoksimetan (Bredereck reaktifi) ile N,N'-dibenzil-o-fenilendiaminin etkileştirilmesi düşünüldü. Maksimum sıcaklık 75°C dolayında olacak şekilde 2st. ısıtıldı. Vakum yardımıyla deriştirilen çözelti soğutulunca ilk önce bir ortoamit olan 1,3-dibenzil-2-dimetilaminobenzimidazolin, 5, bileşiği kristallendi. Geri kalan çözeltinin ise derin dondurucuda bekletilmesiyle 2d olefini başlangıç diamini ile birlikte karışım halinde ayrıldı. 2d olefinine ait olduğu düşünülen piklere ise başlangıç amini, ortoamit bileşiği ve debenzilasyon bileşiklerinin $^1\text{H-n.m.r.}$ ve $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-n.m.r.}$ spektrumlarının karşılaştırılması sonucu karar verildi. Daha fazla ısıtılarak yapılan denemelerde ise yalnızca bis(1-benzilbenzimidazol-2-il) bileşiği ele geçtiğinden ancak süreyi uzatarak tepkime veriminin artırılmasına gidildi. Sonuçta ortoamit/ e.z.o. ve e.z.o./başlangıç diamini karışımı izole edildi. Literatürde, N,N'-disübstitüyeetilendiaminlerin (alkil=Et, alil veya benzil) bis(dimetilamino)-t-bütoksimetan ile ılıman koşullarda ısıtılmaları sonucu ortoamit verdikleri bilinmektedir²⁵. N,N'-dibenziletilediamin tris(dimetilamino)metan²⁵ ile 35°C civarında ve N,N-dimetil formamit dimetil asetal ile de 80°C 'ın altında ısıtma ile de ortoamit vermektedir¹⁵. Ancak N,N'-dibenziletilediamin'in Bredereck reaktifi ile oda

sıcaklığında ve N,N-dimetil formamit dimetil asetal ile 80°C civarında verdiği ortoamit diğerlerinden farklı olarak bisortoamit şeklindedir(I). Bisortoamit oluşumunda Brederock reaktifi ile N,N-dimetil formamit dimetil asetalın tepkime koşulları dikkate alındığında, Brederock reaktifinin tepkinliği çarpıcı şekilde görülmektedir. Yapının bisortoamit şeklinde olduğu x-ışını yapı analizi ile de belirlenmiştir⁴⁹.

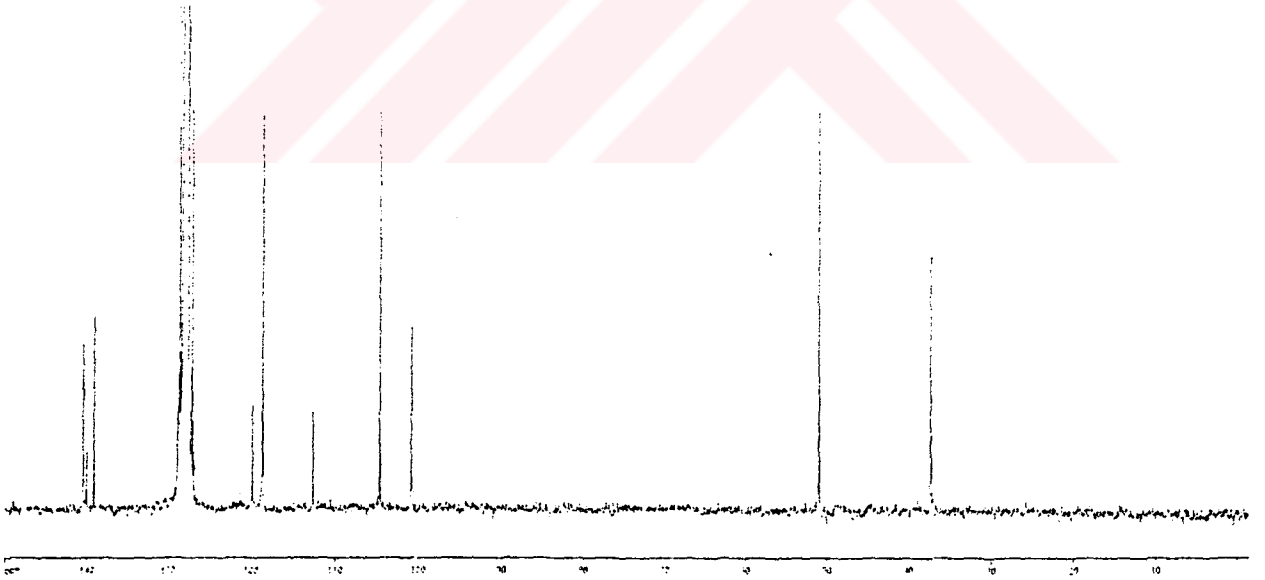


N,N'-dibenzylethylenediamin bisortoamit bileşiği oluşturmaya rağmen N,N'-dibenzil-o-fenilendiamin sadece Brederock reaktifi ile 5 ortoamitini vermektedir. N,N'-dibenzil-o-fenilendiamin bisortoamit bileşiği oluşturmaması 5 bileşiğinin kolaylıkla debenzilasyona dönüşmesi ile açıklanabilir.

Şekil 3.7'de 5 bileşiğine ait ¹H-n.m.r., ¹³C-{¹H}-n.m.r., FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

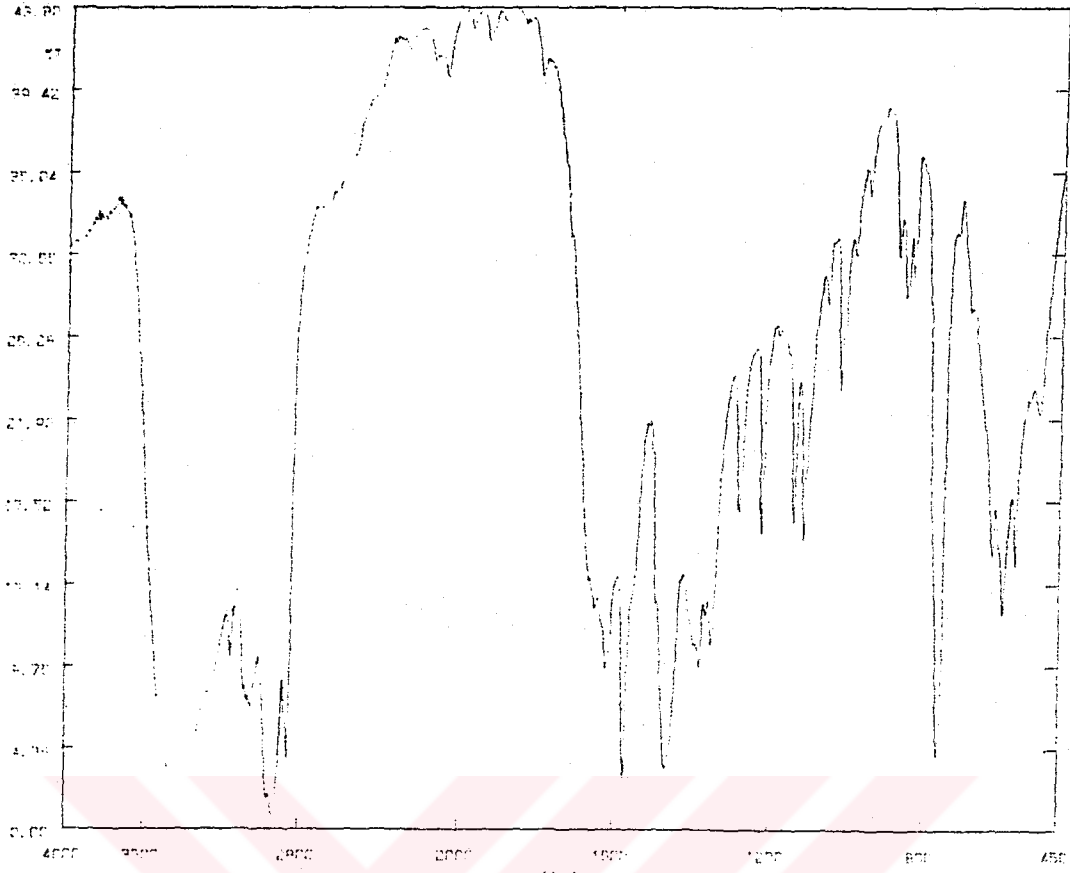


(a)

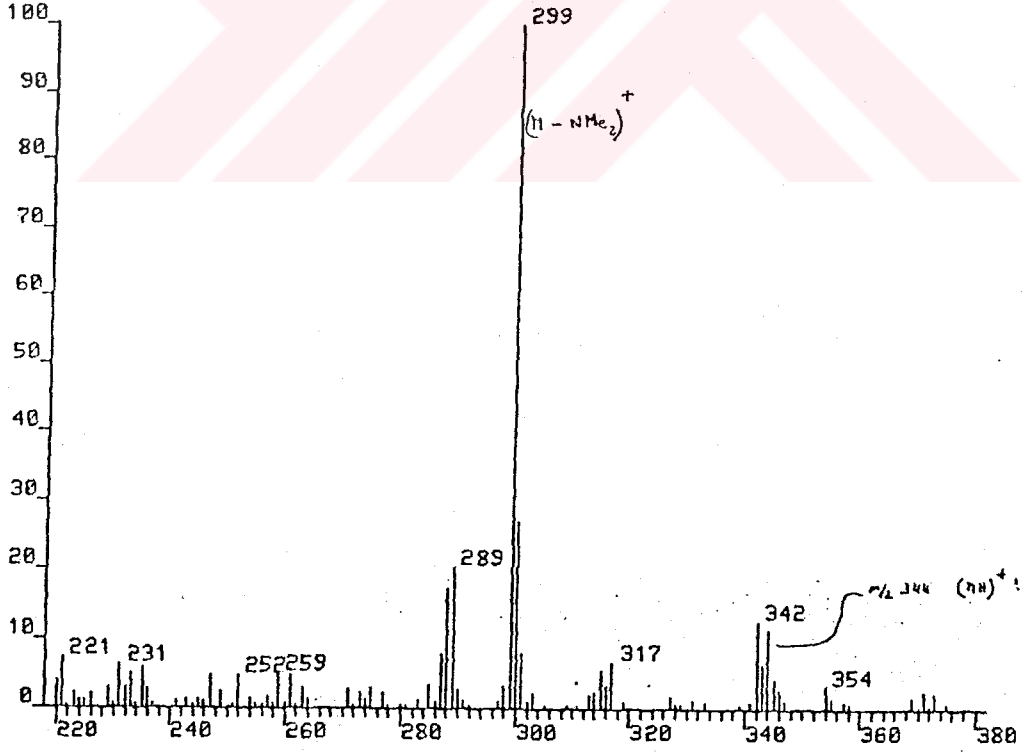


(b)

Şekil 3.7. 5 bileşiğine ait; (a) ^1H -n.m.r., (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumları.



(c)

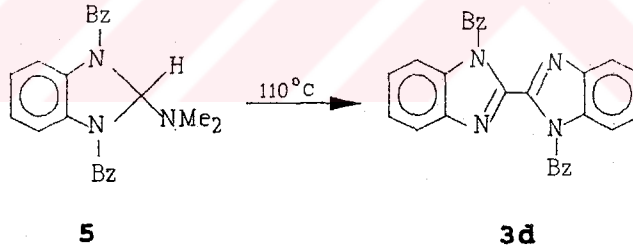


(d)

Şekil 3.7. 5 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.7.(a) da 5 bileşiğine ait ^1H -n.m.r. spektrumu incelendiğinde 2.12 ppm de singlet NMe_2 piki, 4.10ppm de singlet metilen piki, 5.48ppm de singlet CH piki, 6.30-7.14ppm de de aromatik protonlara ait pikler multipllet olarak görülmektedir. 5 bileşiğinin imidazol anoloğuna ait ^1H -n.m.r. spektrumunda NMe_2 ye karşılık gelen singlet pik $\text{R}=\text{Bz}$ için 2.30ppm de çıkmaktadır²⁵. Şekil 3.7.(b) de 5 bileşiğine ait ^{13}C -n.m.r. spektrumundan metil karbonuna ait pikin 37.29ppm de, CH karbonuna ait pikin ise 104.74 ppm de olduğu görülür. Aynı pikler imidazol analogunda ($\text{R}=\text{alil}$) da 38.00ppm ve 98.00ppm de çıkmaktadır²⁵. Şekil 3.7.(d) de 5 bileşiğine ait kütle spektrumunda incelendiğinde moleküler iyon piki 343 ve moleküler iyondan NMe_2 ayrılmasıyla oluşan iyonu ait $m/e=299$ piki görülmektedir.

1,3-Dibenzil-2-dimetilaminobenzimidazolin'in, 5, toluen içinde ısıtılması



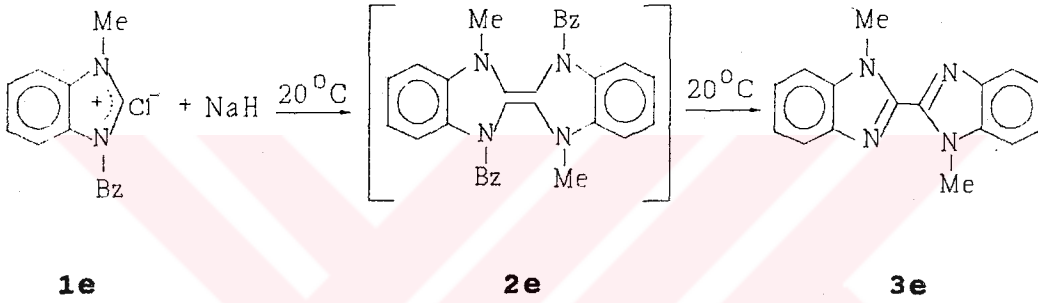
Literatürden, ısıtılan ortaamit bileşiklerinin, genellikle karşılık geldikleri e.z.o.'lere dönüştüğü bilinmektedir¹⁶. Bu nedenle, 5 bileşiği toluen içinde 3st. kaynatıldı. Tepkime sonunda çözelti vakum yardımıyla deriştirilip kristallendirildiğinde ele geçen bileşiğin beklenen 2d bileşiği olmayıp, bu bileşiğin debenzilasyon ürünü 3d olduğu tespit edildi.

Sonuç olarak, 2d bileşiğinin ısıya bağlı olarak kolayca debenzilasyona uğraması hem $\text{Me}_2\text{NCH}(\text{OMe})_2$, hemde bis(dimetilamino)-t-bütoksimetan ile saf halde elde edilmesini mümkün kılmadı. Ancak kükürt ve fenilizotiyo-

siyanat ile ara kademede etkileşerek türevleri izole edilebildi.

3.3. 1-Metil-3-benzilbenzimidazolyum Klorürün NaH ile Etkileştirilmesi

Debenzilasyon üzerine Me grubunun etkisi incelenmek üzere **1e** tuzu hazırlandı ve **1d** tuzunda olduğu gibi NaH ile etkileştirildi.

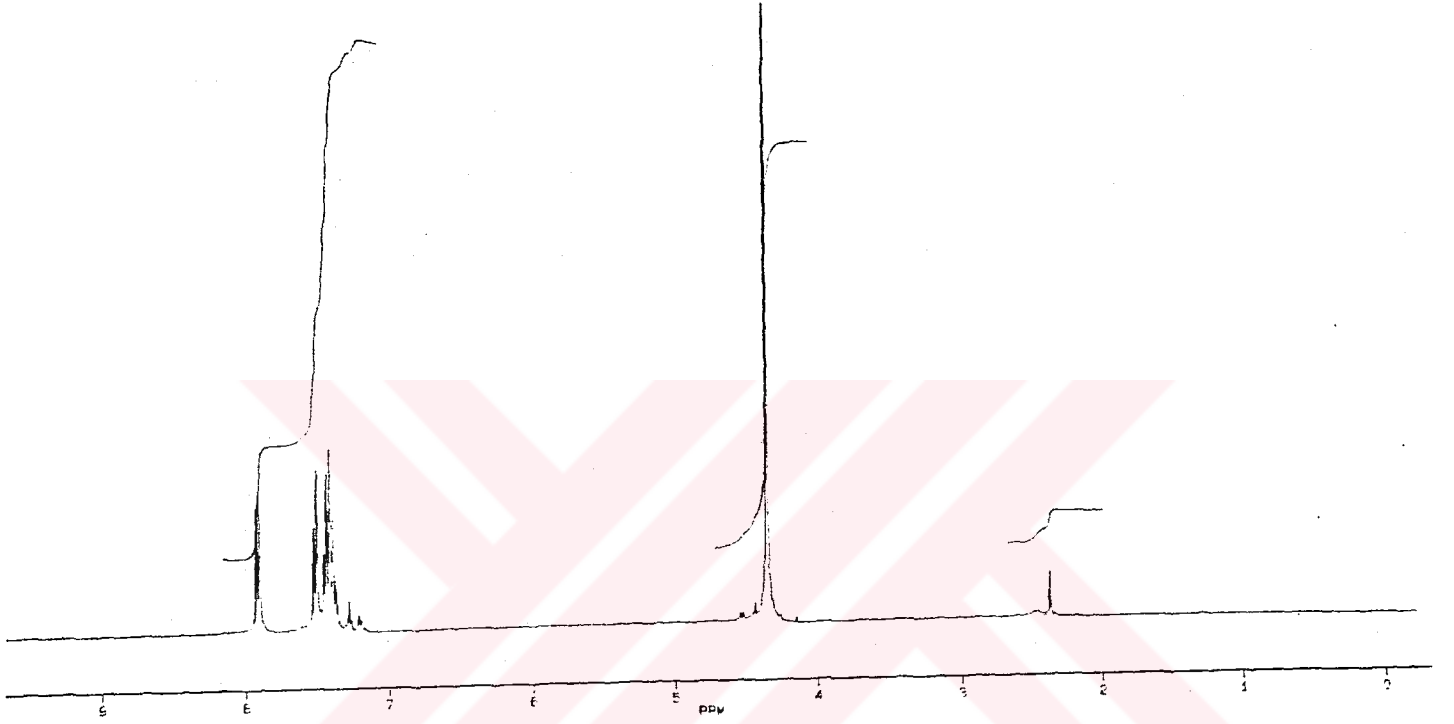


1-Metil-3-benzilbenzimidazolyum klorürün, **1e**, NaH ile thf içinde etkileştirilmesi sonucu 1,3-dibenzilbenzimidazolyum klorür **1d** tuzunun NaH ile etkileştirilmesi deneyinde olduğu gibi yine debenzilasyon meydana geldi. Sonuçta beklenen **2e** bileşiği yerine bu bileşiğin debenzilasyon ürünü olan; bis(1-metilbenzimidazol-2-il) **3e** bileşiği ele geçti. Ancak bisbenzimidazol bileşiklerinin antitümör ve mutant mikroorganizmalara karşı fizyolojik etkileri bilindiğinden⁵⁰ **3d** ve **3e** bileşiklerinin sentez edilmeleri ayrı bir öneme sahiptir.

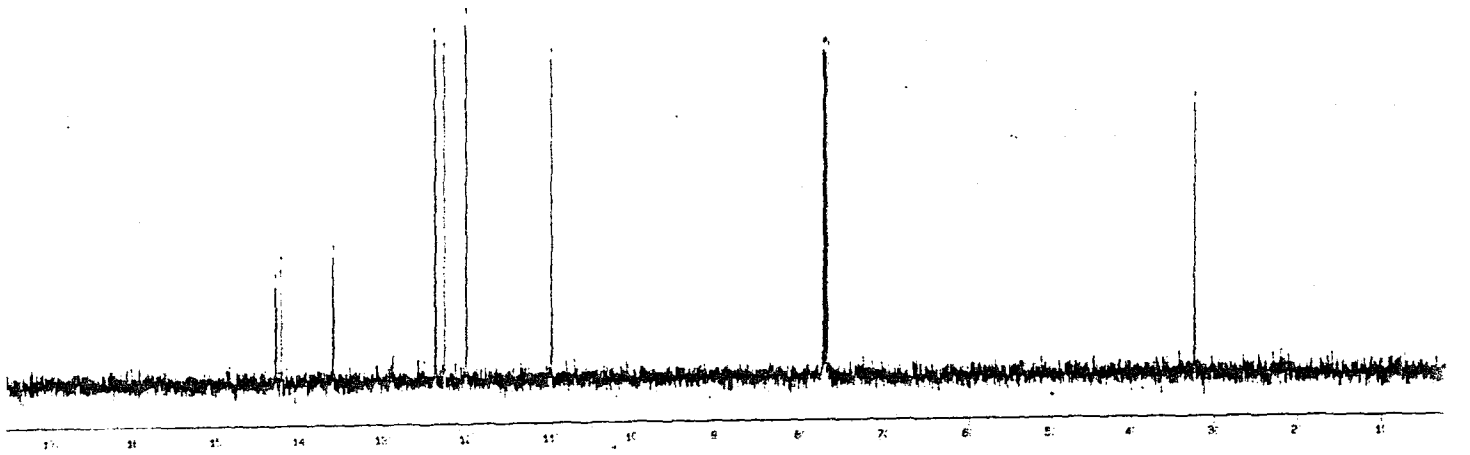
1e tuzunun da **1d** tuzu gibi debenzilasyonla sonuçlanması benzil içeren benzimidazolyum tuzlarından e.z.o. sentezlemenin kolay olmadığını göstermektedir. Bu deney sonucunda moleküldeki Me gruplarının benzil göçüne engel olmadığı da anlaşıldı. Literatürde, **3e** bileşiğinin, 1-metilbenzimidazolun oda sıcaklığında lityumlanması sırasında iki mol 1-metilbenzimidazolun birleşmesinden oluştuğu belirtilmek-

tedir⁵¹. Ancak literatürde 3e bileşiğine ait verimin düşük olduğu ve 1,1'-dimetil-2,3-dihidro-2,2'-bibenzimidazol ile birlikte oluştuğu belirtilmektedir⁵¹.

Şekil 3.8'de 3e bileşiğine ait ¹H-n.m.r., ¹³C-{¹H}-n.m.r., FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.



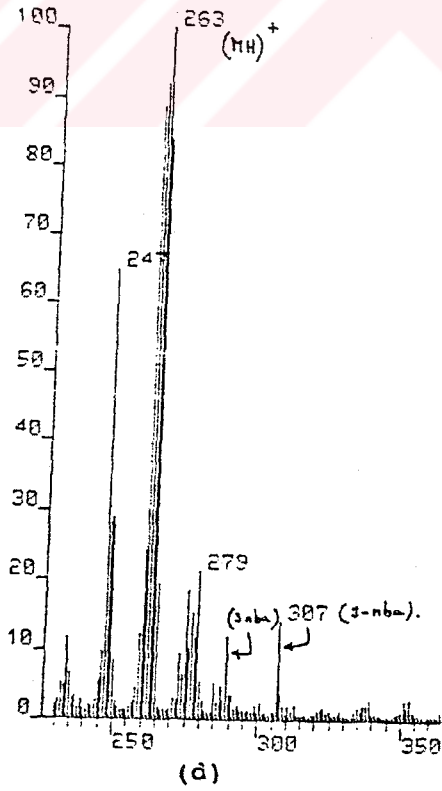
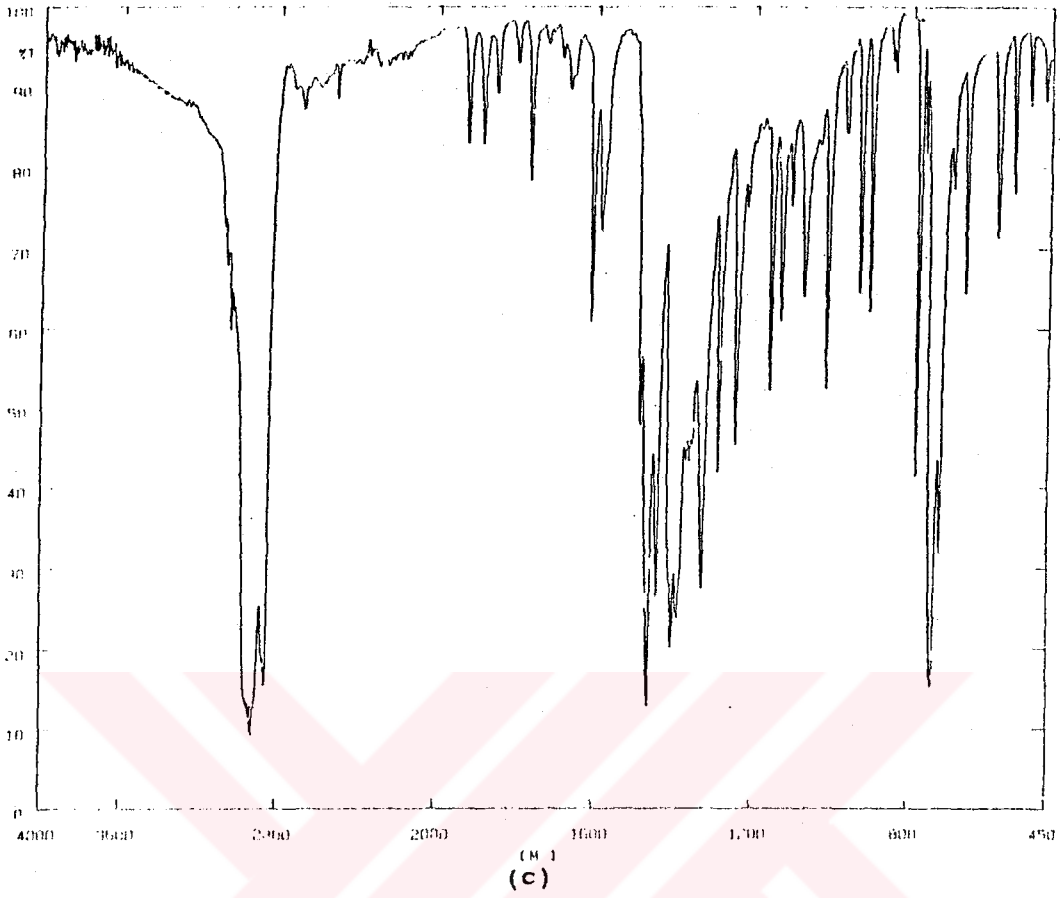
(a)



(b)

Şekil 3.8. 3e bileşiğine ait; (a) ¹H-n.m.r., (b) ¹³C-{¹H}-n.m.r. spektrumları

76

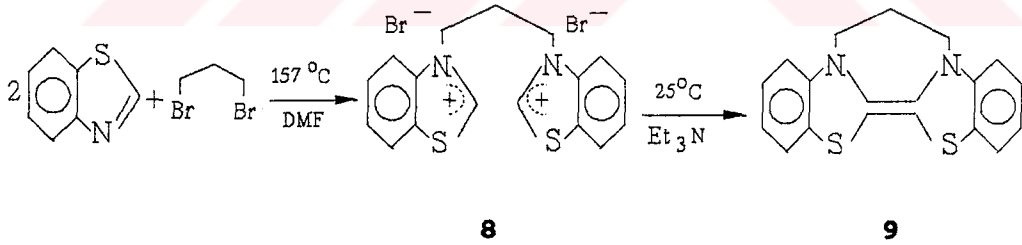


Şekil 3.8. 3e bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.8.(a) da **3e** bileşiğine ait ^1H -n.m.r. spektrumu incelendiğinde 4.34ppm de Me protonları, 7.40-7.89ppm de ise aromatik protonlar görülmektedir. Aynı pikler 1-metil-benzimidazolda ise sırasıyla 2.94ppm ve 6.69-7.37ppm de daha yüksek alanda bulunmaktadır. Şekil 3.8.(b) deki ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -n.m.r. spektrumunda metil karbonu 32.37ppm de görülürken diğer yedi karbona ait pikler 110.04-143.11ppm aralığındadır. Şekil 3.8.(d) deki kütle spektrumunda moleküler iyon piki 262 olarak görülürken molekülden metil ayrılmasını açıklayan $m/e=247$ pikide bulunmaktadır.

3.4. Dibenzotiyazo[3,2-a:2',3'-c][1,4]diazepin'nin, **9**, Hazırlanması.-

Benzimidazol ve benzotiyazol arasındaki yapı benzerliği açıktır. İki alkeni karşılaştırabilmek için **9** bileşiği sentez edildi. Bu amaçla tuz yöntemi yeğlenmiştir.

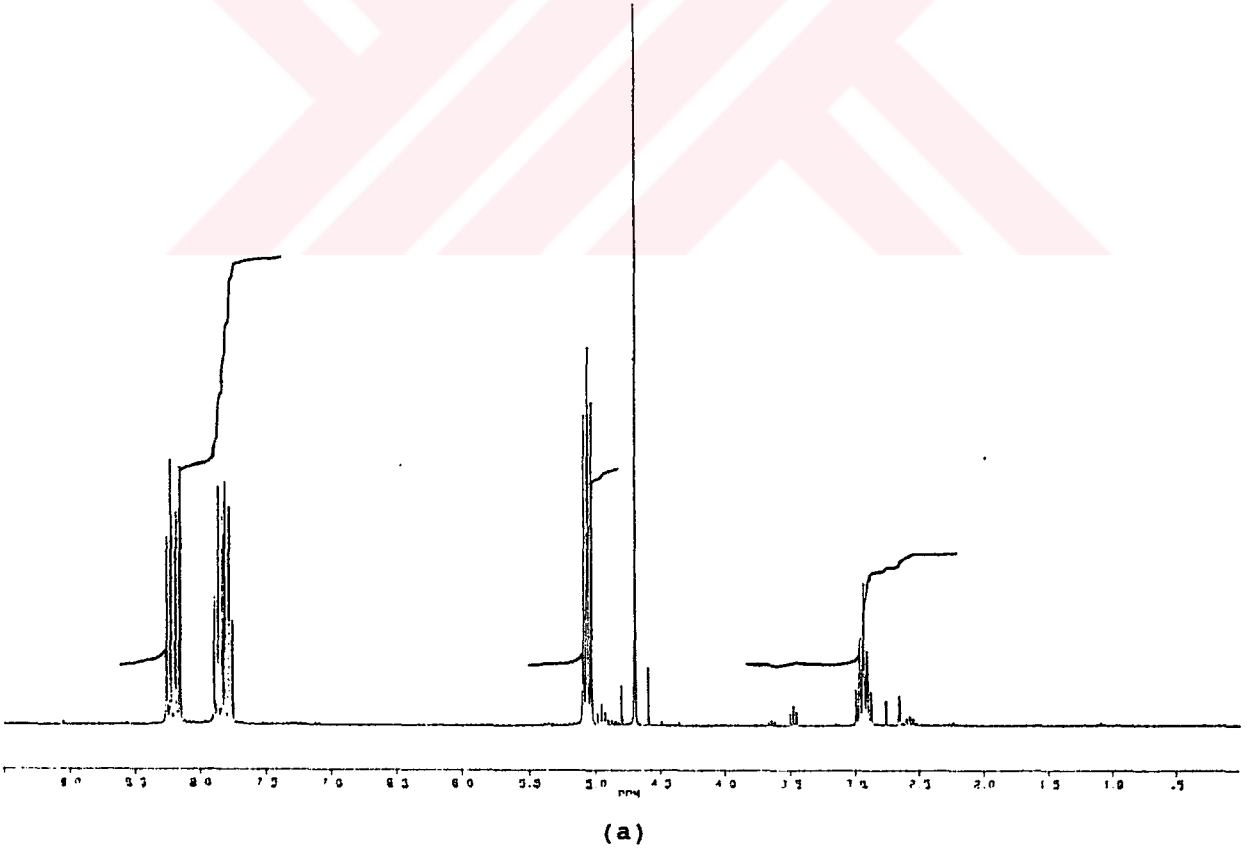


Bir benzotiyazol tuzu yapısında olan çıkış maddesi 3,3'-propilendi(benzotiyazolyum) dibromürü, **8**, sentez etmek amacıyla benzimidazol tuzları hazırlanmasındaki metottan farklı olarak benzotiyazol ve 1,3-dibromopropan DMF içinde ısıtıldı. Soğutulan çözeltiye dietil eter eklenerek kristallerin ayrılması sağlandı.

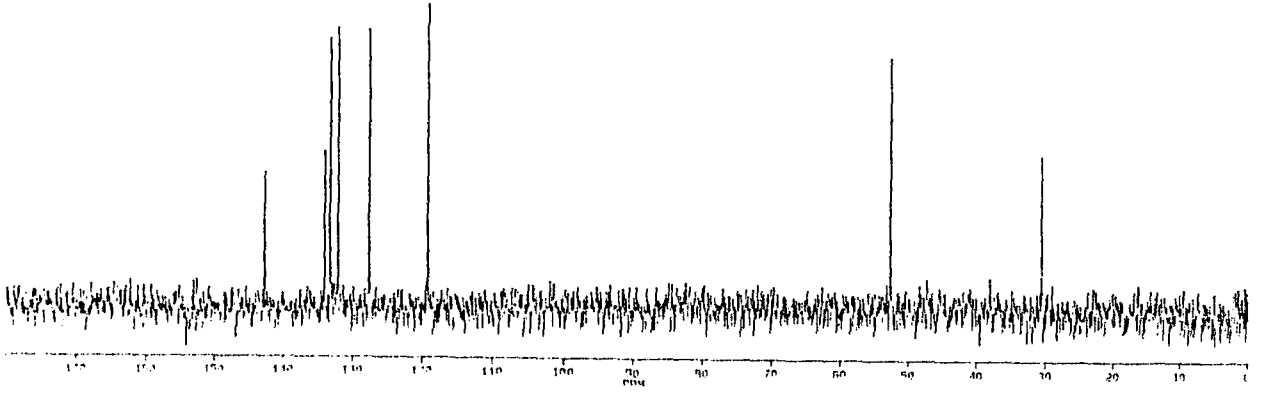
Başlangıç tuzu **8** hazırlandıktan sonra DMF ya da thf

içinde Et_3N ya da NaH ile etkileştirilerek dibenzotiyazo[3,2-a:2',3'-c][1,4]diazepin, 9, elektronca-zengin olefini sentez edildi. Benzimidazol tuzlarından e.z.o.'e geçişte ise yalnızca thf/ NaH karışımı kullanılırken burada $\text{Et}_3\text{N}/\text{DMF}$ ile de sonuç alınmakta hatta tepkime daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Ancak benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerle karşılaştırıldığında havanın nem ve oksijenine karşı daha az duyarlıdır. Benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerde havada yanma özelliği ve çözeltilerinin hava ile temasında sarı renklerinin derhal renksizleşmesi gözlenmişti. Oysa, 9 e.z.o.'inde yaklaşık yarım saat kadar hava ile temasa bırakıldığında hiç bir değişiklik olmamaktadır.

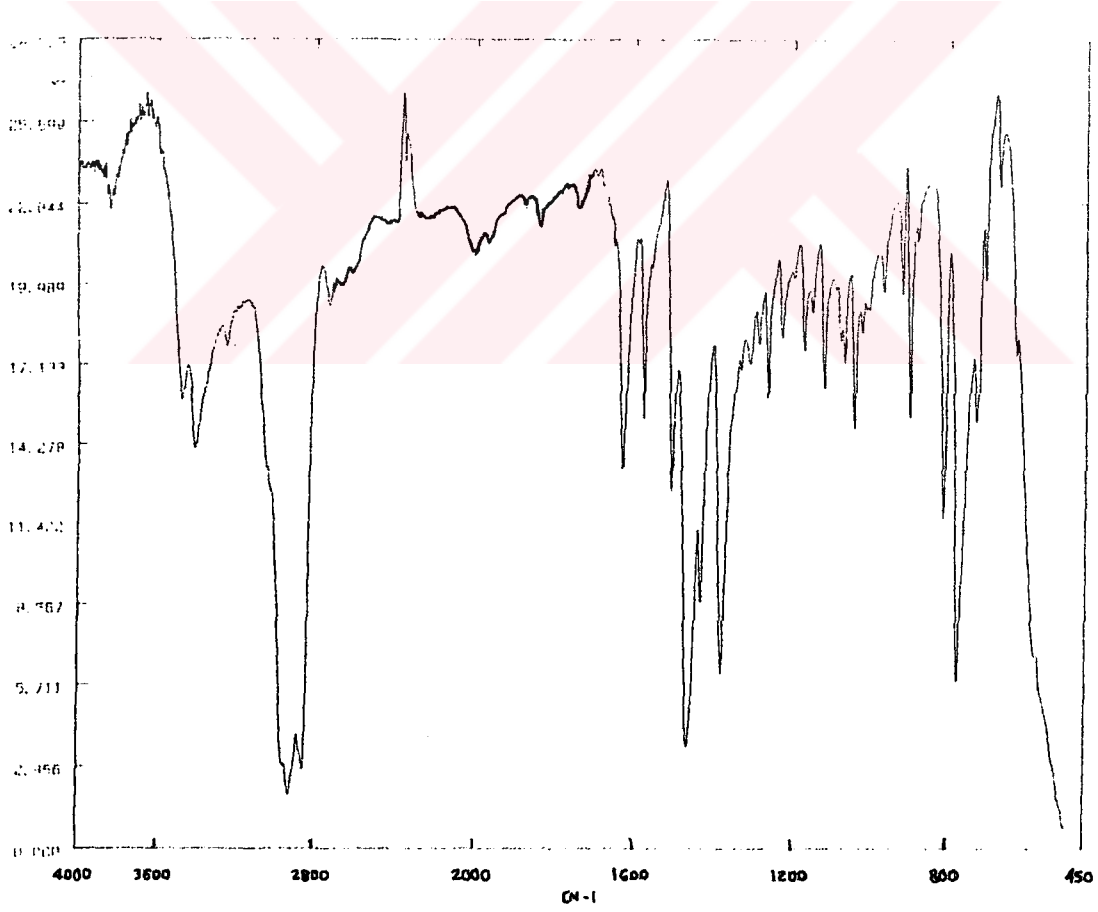
Şekil 3.9'da başlangıç tuzu 8'e ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR.ve kütle spektrumları, şekil 3.10'da 9 bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu.

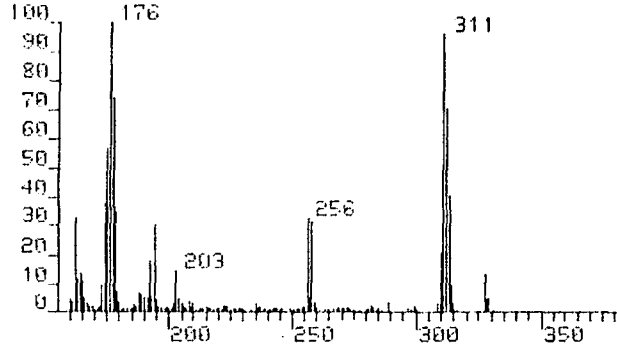


(b)



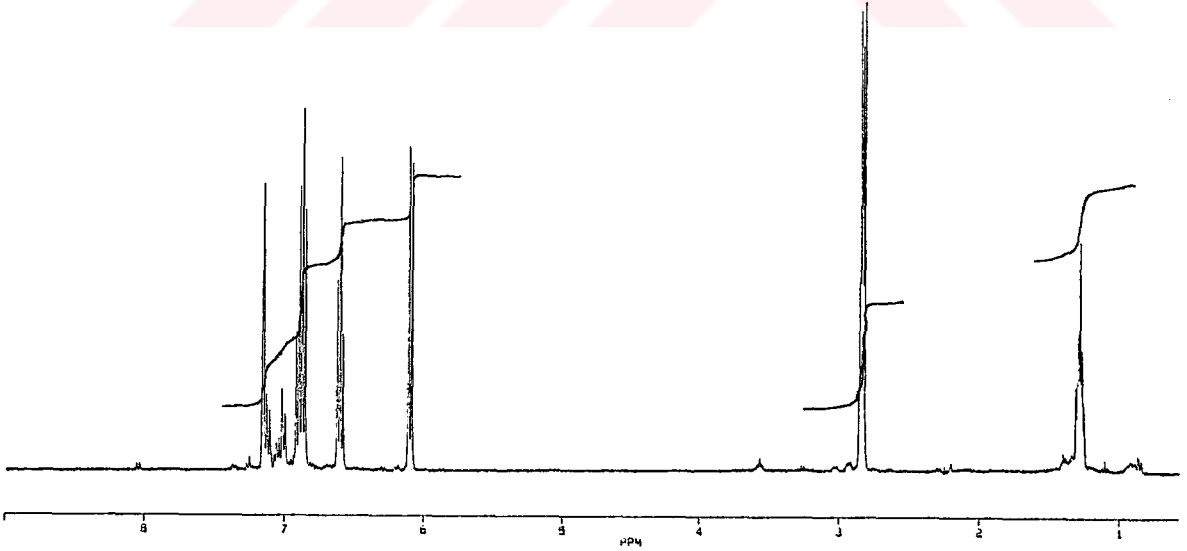
(c)

Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr ve (c) FTIR spektrumları.



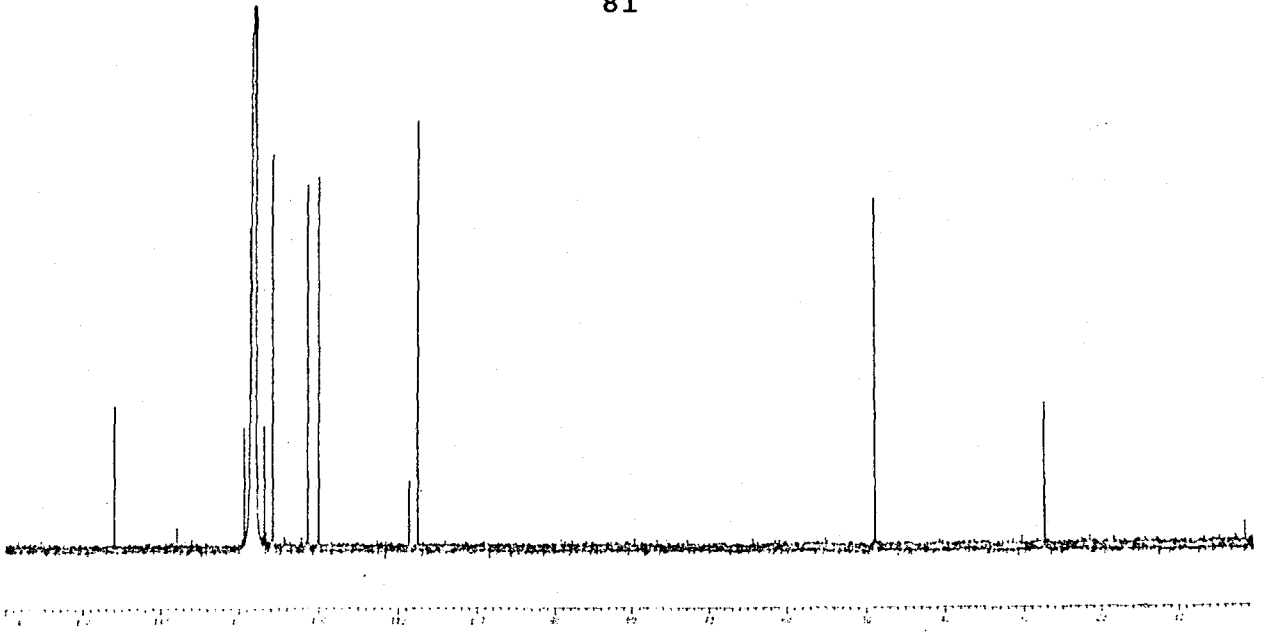
(d)

Şekil 3.9 8 Bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu.

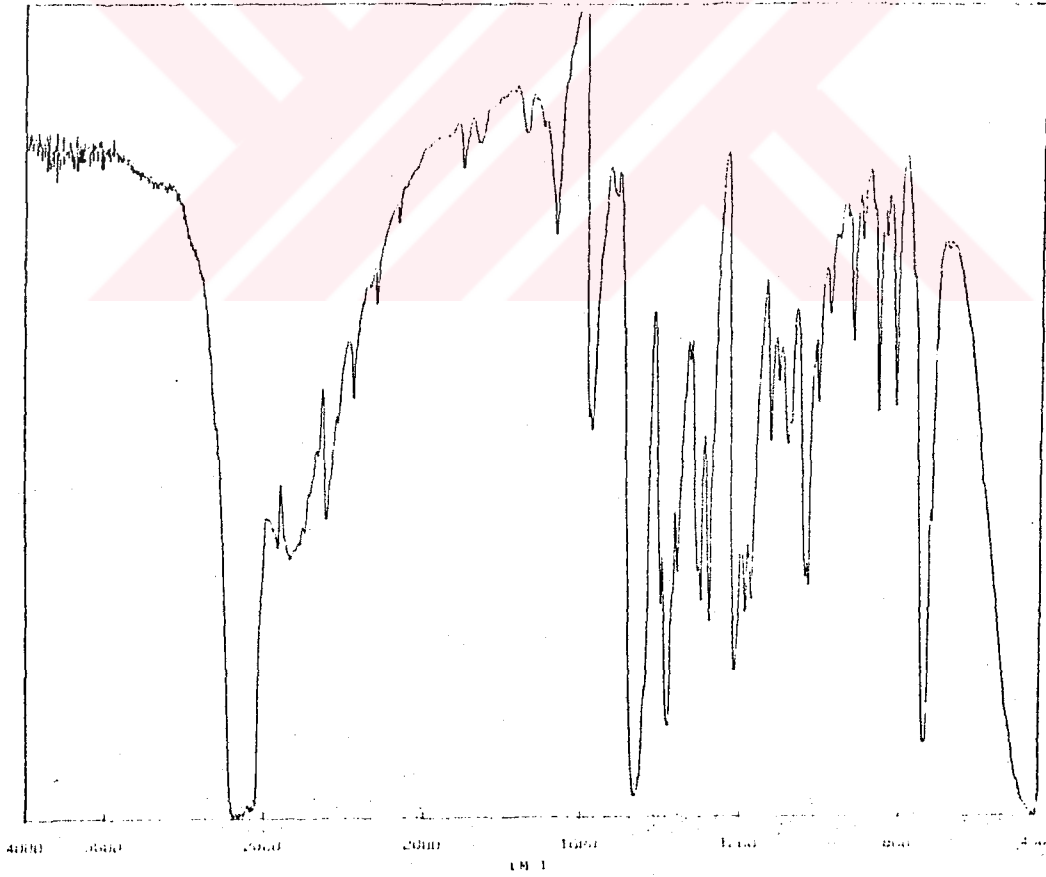


(a)

Şekil 3.10. 9 Bileşiğine ait; (a) ¹H-nmr spektrumu.

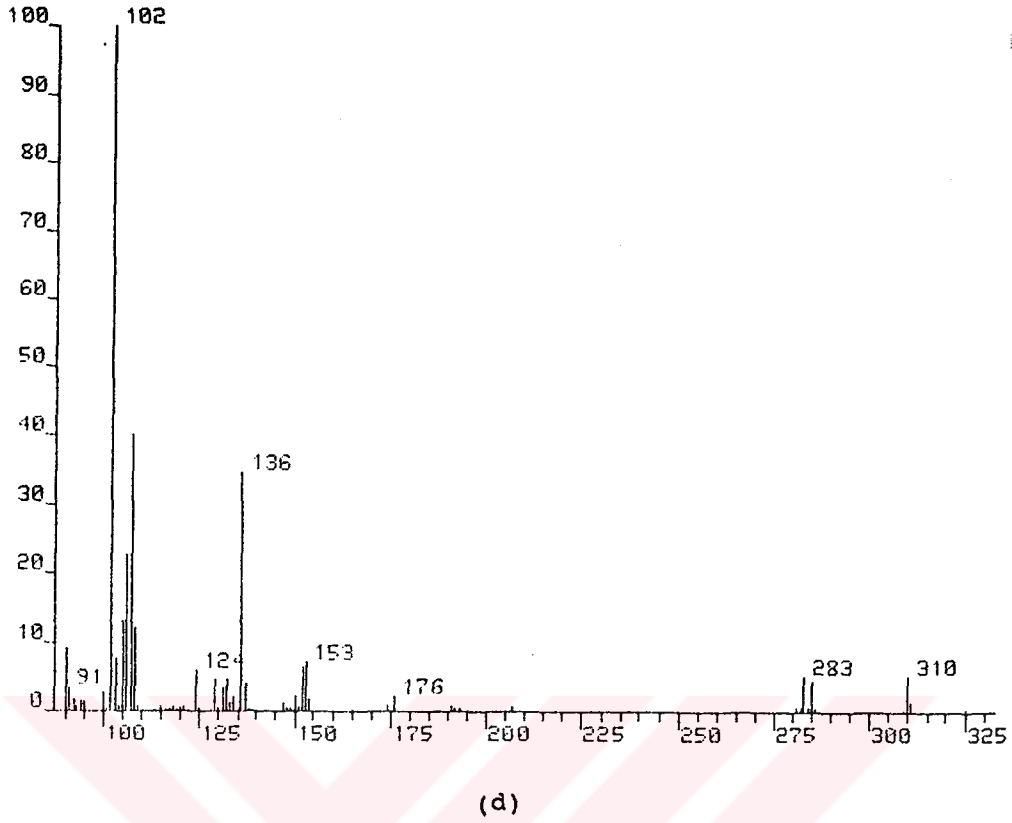


(b)



(c)

Şekil 3.10. 9 Bileşiğine ait; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, (c) FTIR spektrumları.



Şekil 3.10. 9 Bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu.

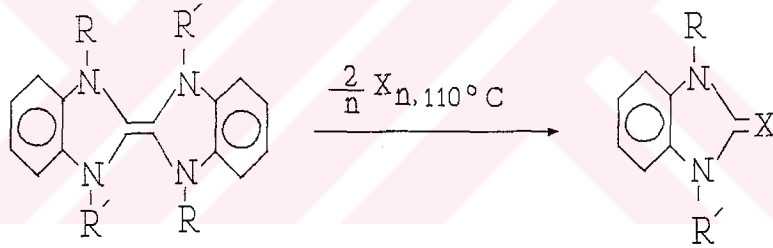
Şekil 3.9.(a) ve Şekil 3.10(a)'daki 8 ve 9 bileşiklerine ait ^1H -nmr spektrumları karşılaştırıldığında 9 e.z.o.'ine ait piklerin 8 tuzuna göre yaklaşık 2ppm daha yüksek alana kaydığı görülmektedir. Örneğin azotlara uzak konumdaki metilen protonları 8 bileşiğinde 3ppm civarında çıkarken bir azepin türevi olan 9 bileşiğinde ise 1.2ppm civarındadır. 9 bileşiğinin aromatik protonları simetrisinin artması nedeniyle daha fazla yarılmışlardır. 8 bileşiğinde C^2 -konumundaki hidrojene ait pikin görülmemesi asitliğinin artması nedeni ile çözücü D_2O içine kaymış olacağını düşündürmektedir. Şekil 3.9.(b) ve 3.10(b)'deki ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları karşılaştırıldıklarında 9 bileşiğine ait piklerin genel olarak 8 tuzuna göre daha yüksek alana kaydığı görülmektedir. Bu da molekülün elektronca zenginliğinin arttığını göstermektedir. Şekil 3.10.(c) 9 bileşi-

ğine ait FTIR spektrumundan $V_{(C=C)}=1635 \text{ cm}^{-1}$ de çıktığı görülmektedir. Aynı pik 9 bileşiğinin imidazol analoğu olan diimidazo[3,2-a:2',3'-c] [1,4]diazepin bileşiğinde $V_{(C=C)}=1644 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir¹⁶.

Şekil 3.9.(d) de 8 bileşiğine ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki(M^+) 311 de, şekil 3.10.(d) de 9 bileşiğine ait kütle spektrumunda ise moleküler iyon piki(M^+) 310 olarak görülmektedir.

3.5. Yeni E.z.o.'lerin VIA-grubu Elementleri ile Verdiği Türevler

E.z.o.'lerinin VIA grubu elementleri ile verdiği türevleri sentez etmek amacıyla olefinlerin toluendeki çözeltilerine VIA grubu elementi ilave edilerek kaynatıldı.



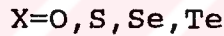
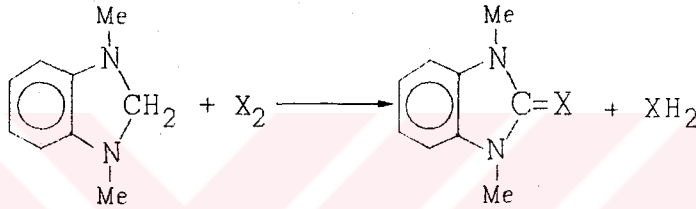
- 2a** R,R'=Me
2b R,R'=Et
2c R=Me,R'=Et
2d R,R'=Bz

- 10a** R,R'=Me; X=O,S,Se,Te
10b R,R'=Et; X=O,S,Se,Te
10c R=Me,R'=Et; X=S,Se,Te
10d R,R'=Bz; X=S

Oluşan ham ürünler toluen/hekzan ya da pentan karışımından kristallendirildi. Olefinlerin bu tip üre türevleri genellikle kolayca ve yüksek verimle sentezlendi. Bunlardan tellüroüre türevleri havada zamanla siyahlaşarak tellür açığa çıkarmaktadır. Buna karşın diğerleri tamamen

kararlı bileşiklerdir. Tellur türevlerinin havada Te açığa çıkararak bozunmaları, imidazolidin içeren e.z.o.'lerin Te türevlerinde de gözlenmiş ve 1980 yılında M.F. Lappert ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir makalede belirtilmiştir⁵². Bu bakımdan hem imidazolidin hemde benzimidazolidin içeren e.z.o.'ler benzer davranışlar göstermektedir.

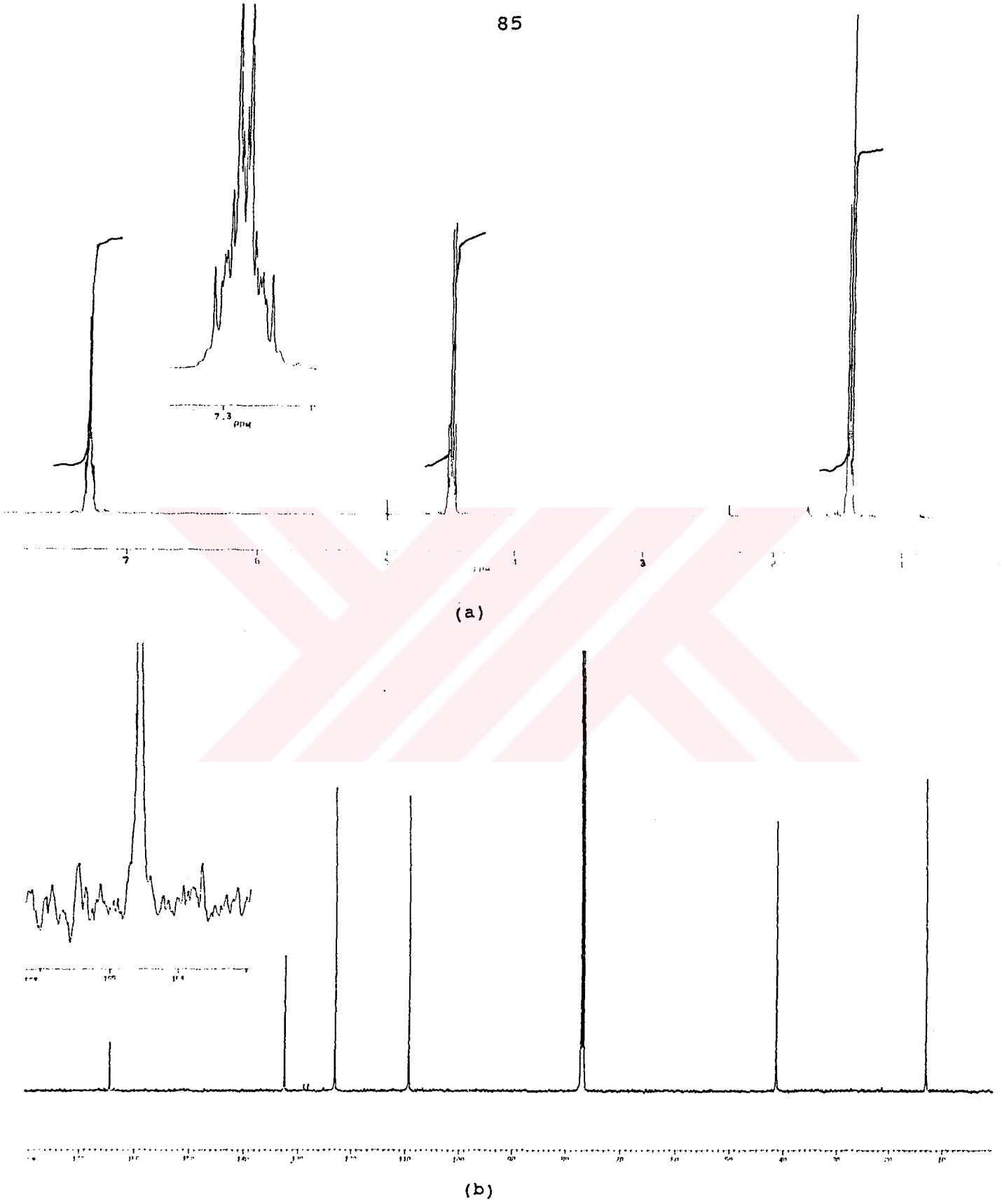
2a Bileşiği ile VIA-grubu elementlerinin verdiği türevler 1967 ve 1968 yılında farklı bir metodla aşağıdaki tepkimeye göre A.V. El'tsov tarafından sentezlenmiştir, ancak verimleri genellikle düşüktür^{53,54}.



Örneğin 1,3-dimetilbenzimidazol-2-tellüreon'un verimi sadece % 8.8'dir. Oysa bu çalışmadaki yöntemle aynı bileşik yüksek verimle(% 89) sentez edilmektedir.

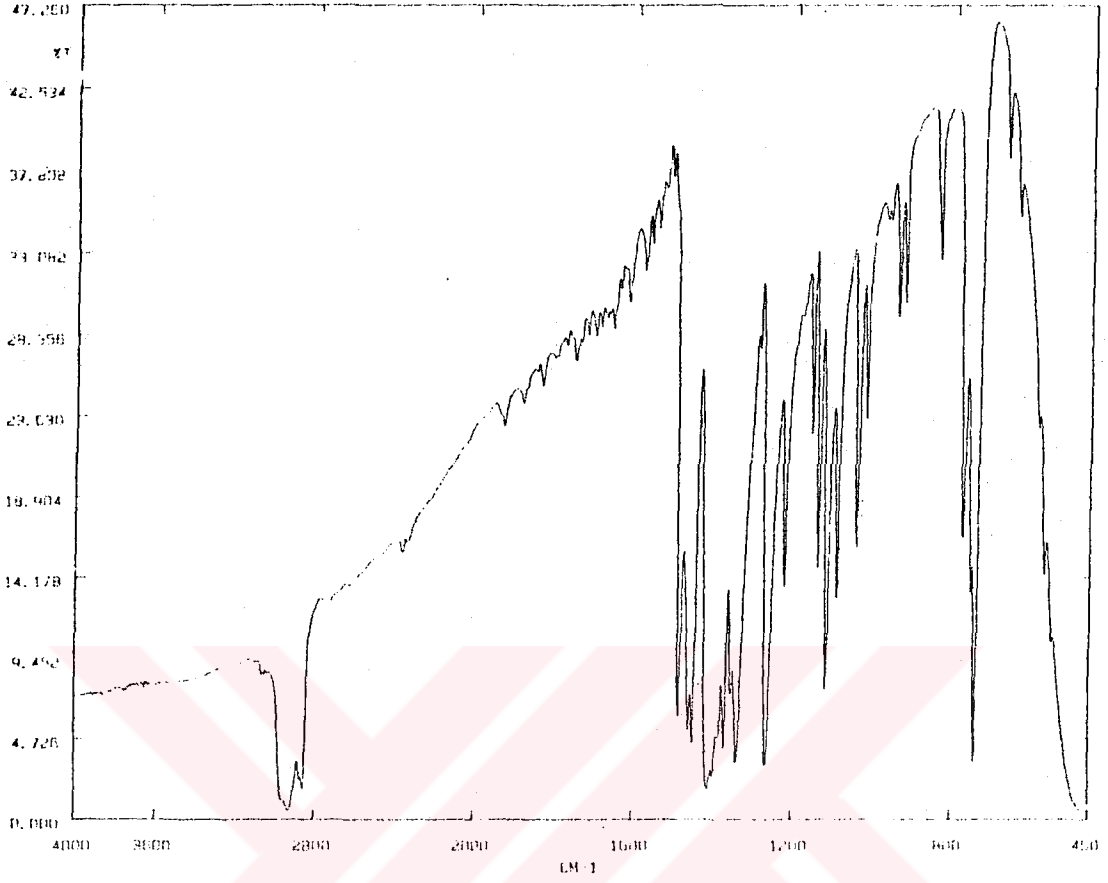
Üre türevlerinden 1,3-dimetilbenzimidazol-2-on J.Bourson tarafından başarısızlıkla sonuçlanan **2a** e.z.o.'inin sentezi sırasında²⁸, Turner ve Wood tarafından da N,N'-dimetil-o-fenilendiaminin α -aldol ve α -ketollarla tepkimesinden elde edilmiştir⁴⁷.

Yeni e.z.o.'lerin üre türevlerine ait spektroskopik veriler genellikle birbirine benzemektedir, bu nedenle bütün ürelerin spektrumlarını vermek yerine şekil 3.11'de sadece **2b** olefinin selenyum türevine ait ¹H-nmr, ¹³C-nmr, FTIR ve kütle spektrumları verilirken diğerleri tablo 3.4., 3.5. ve 3.6.'da toplu halde sunulmuştur.

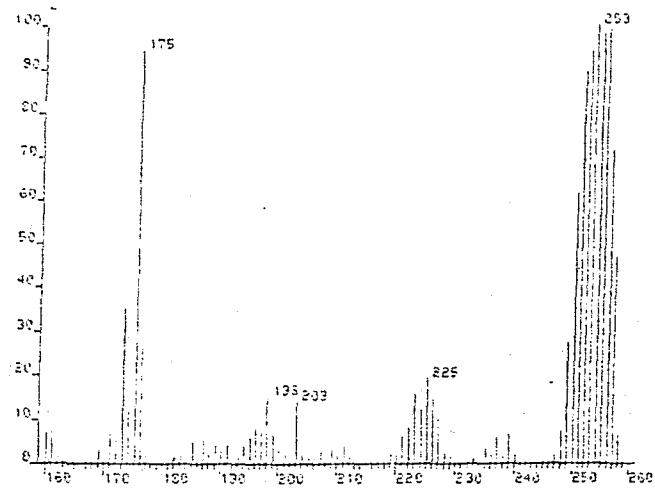


Şekil 3.11. 2b olefinin selenyum türevine ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.

86



(c)

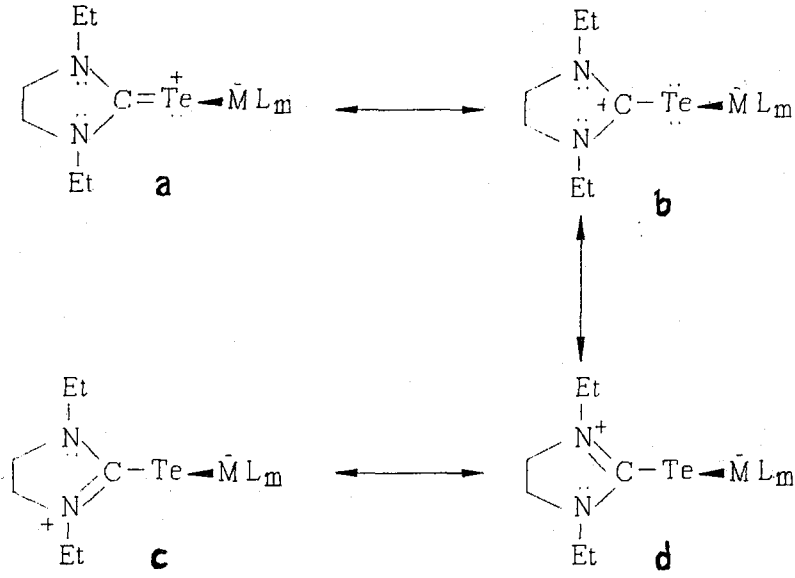


(d)

Şekil 3.11. 2b olefinin selenyum türevine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.11.(a)'da **2b** bileşiğinin Se türevine, **10c**, ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde etil protonları 1.41ppm ve 4.48ppm de, aromatik protonlar ise 7.28 ppm de görülmektedir. Şekil 3.11.(b) de **10c** bileşiğine ait $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumu incelendiğinde etil karbonları 13.10 ve 41.39ppm de, aromatik halka karbonları 109.47,123.07 ve 132.57ppm de selenyuma bağlı karbona ait pik ise 164.56ppm de görülmektedir. İmidazol halkası içeren e.z.o.'lerden bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) için $\text{Se}=\text{C}$ piki 139.15ppm de görülmektedir¹⁵. Şekil 3.11(c) de **10c** bileşiğine ait FTIR spektrumundan $\nu_{(\text{C}=\text{Se})}=1482\text{cm}^{-1}$ olduğu görülmektedir. Bu değer bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) için $\nu_{(\text{C}=\text{Se})}=1508\text{cm}^{-1}$ dir¹⁵. Şekil 3.11.(d) de **10c** bileşiğine ait kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğin Se içerdiği ve selenyuma ait izotopların(benzer durum Te içinde görülmektedir.) net olarak görüldüğü anlaşılmaktadır. Moleküler iyon piki(M^+) 253, ve moleküler iyondan Se ayrılmasını gösteren $m/e=175$ pikleri bulunmaktadır. Diğer üre türevleri içinde ilk ayrılan grubun O,S,Se ve Te olduğu tablo 3.5.'den anlaşılmaktadır.

Yeni üre türevlerine ait ^1H -nmr verileri karşılaştırıldığında oksijenden selenyuma kadar piklerin kimyasal kaymalarında düzenli olarak alçak alana kayma gözlenirken tellürde değişiklik olmaktadır. Ve kimyasal kaymalar TMS'ye yakınlıklarına göre $\text{Te} > \text{O} > \text{S} > \text{Se}$ şeklinde sıralanmaktadır. Örneğin **2b** bileşiklerindeki etil protonları **10a** için; 1.18, 3.95; **10b** için; 1.38, 4.37; **10c** için; 1.41, 4.48; **10d** için; 1.02 ve 4.08ppm dir. Aynı durum $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr sonuçlarında da görülmektedir. Bu durum tellürün karbona ikili bağdan çok tekli bağla bağlı bir durumda olduğunu buna karşın karbon azot tekli bağlarının daha çok çift bağ karakteri taşıdığını düşündürmektedir. Bu durum 1,3-dietilimidazolidin-2-tellüron'un metal komplekslerinde x-ışınları yapı analizi sonucu aşağıdaki şekilde önerilmiştir⁵².



a, b, c ve **d** yapıları içerisinde **c** ve **d**'nin baskın olduğu da x-ışınları yapı tayinlerinden anlaşılmıştır⁵².

Tablo 3.3.'de yeni e.z.o.'lerin üre türevlerine ait ¹H-nmr ve FTIR, tablo 3.4.'de ¹³C-{¹H}-nmr spektrum verileri ile tablo 3.5'de kütle spektrum verileri görülmektedir.

Tablo 3.3. Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği üre türevlere ait ¹H-nmr ve FTIR verileri

| Bileşik No | X | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | Ph | V(c=x)cm ⁻¹ |
|---------------|----|---------|----------------------|--------------------|--------------|------------------------|
| 10a* | O | 3.38(s) | --- | --- | 6.95-7.00(m) | 1726 |
| 10a* | S | 3.76(s) | | | 7.14-(m) | 1456 |
| 10a* | Se | 3.38(s) | --- | --- | 7.28(m) | 1456 |
| 10a** | Te | 3.27(s) | | | 6.69-6.38(m) | 1456 |
| 10b* | O | --- | 1.18(t) | 3.95(q) | 6.90-7.00(m) | 1713 |
| 10b* | S | --- | 1.38(t) | 4.37(q) | 7.21(m) | 1462 |
| 10b* | Se | --- | 1.41(t) | 4.48(q) | 7.28(m) | 1482 |
| 10b** | Te | --- | 1.02(t) | 4.08(q) | 6.60-6.82(m) | 1456 |
| 10c* | S | 3.75(s) | 1.35(t) | 4.36(q) | 7.19(m) | 1465 |
| 10c* | Se | 3.58(s) | 1.10(t) | 4.19(q) | 6.89(m) | 1578 |
| 10c** | Te | 3.29(s) | 1.01(t) | 4.11(q) | 6.58-7.08(m) | 1481 |
| 10d* | S | --- | --- | 5.66(s) | 7.09-7.42(m) | 1585 |

* Çözücü CDCl₃

** Çözücü C₇H₈

*** nujolda alınmıştır.

Tablo 3.4 Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği üre türevlere ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ nmr verileri

| Bileşik No | X | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | (C=X) | Ph |
|---------------|----|-------|----------------------|--------------------|--------|---|
| 10a* | O | 26.95 | --- | --- | 154.48 | 107.14,121.03 129.86 |
| 10a* | S | 31.13 | --- | --- | 169.95 | 108.76,122.86 132.16 |
| 10a* | Se | 35.15 | --- | --- | 166.76 | 109.34,123.29 133.33 |
| 10a* | Te | 36.93 | --- | --- | 140.90 | 110.22,125.24 134.46 |
| 10b* | O | --- | 12.00 | 35.65 | 162.07 | 107.99,120.95 130.09 |
| 10b* | S | --- | 12.90 | 39.46 | 168.28 | 108.82,122.64 131.62 |
| 10b* | Se | --- | 13.10 | 41.39 | 164.56 | 109.47,123.07 132.57 |
| 10b** | Te | --- | 13.36 | 44.46 | 145.70 | 123.00,133.85 137.30 |
| 10c* | S | 30.88 | 12.82 | 39.47 | 168.95 | 108.64,122.62 131.25,132.44 |
| 10c* | Se | 32.93 | 13.01 | 42.87 | 165.45 | 112.98,127.04 131.24,143.45 |
| 10c** | Te | 36.04 | 13.32 | 44.55 | 147.41 | 109.66,109.99 122.89,133.49 |
| 10d* | S | --- | --- | 49.03 | 136.10 | 110.11,123.51 127.95,128.26 129.22,132.46 |

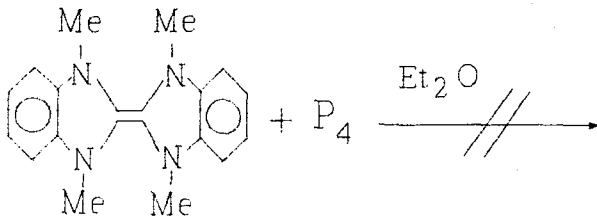
*Çözücü CDCl₃

**Çözücü C₇D₈

Tablo 3.5. Yeni e.z.o.'lerin VIA elementleri ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma şeması.

| Bileşik No | | Kütle parçalanmaları ve şiddetleri |
|------------|----|---|
| 10a | S | 178(25, M ⁺); 145(70, [M-33] ⁺) |
| 10a | Se | 225(15, M ⁺); 146(18, [M-79] ⁺) |
| 10a | Te | 274(42, M ⁺) |
| 10b | O | 190(68, M ⁺); 175(100, [M-15] ⁺); 119(35, [M-71] ⁺) |
| 10b | S | 206(100, M ⁺); 175(95, [M-32] ⁺) |
| 10b | Se | 253(100, M ⁺); 175(95, [(M+1)-79] ⁺) |
| 10b | Te | 302(38, M ⁺); 175(100, [M-127] ⁺) |
| 10c | S | 192(100, M ⁺); 178(15, [M-143] ⁺); 164(100, [M-28] ⁺) |
| 10c | Se | 239(98, M ⁺); 161(100, [M-78] ⁺) |
| 10c | Te | 288(70, M ⁺); 161(100, [M-127] ⁺) |
| 10d | S | 330(100, M ⁺); 297(20, [M-33] ⁺); 239(80, [M-91] ⁺) |

3.6. 2a Bileşiğinin P₄ ile Etkileştirilmesi

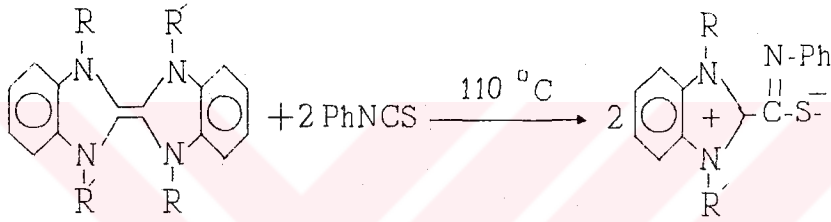


Bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), 2a ile P₄ 6A elementlerine benzer şekilde C=P bağı oluşturulmaya çalışıldı. Bu esnada 2a bileşiği ile P₄ arasında bazı tepkimelerin olduğu ancak istenen türde bir C=P içeren bileşiğe ya da saf diğer bir bileşiğe rastlanmadı. Tepkime sonunda ele geçen ve beyaz fosfor gibi havada tutuşan kahverenkli katının ³¹P-¹H-n.m.r. spektrumu

alındığıında karışım olduğu anlaşıldı. Kristallendirme yolu ile saflaştırılma yapılmaya çalışıldı ancak başarılı olunamadı.

3.7. Yeni e.z.o.'lerin Fenilizotiyosiyanat (PhNCS) ile Verdiği Türevler

E.z.o.'lerin toluendeki çözeltilerine iki eşdeğergram PhNCS katılarak kararlı, dipolar yapıda e.z.o. türevleri ele geçti.



2a R,R'=Me

2b R,R'=Et

2c R=Me, R'=Et

2d R,R'=Bz

11a R,R'=Me

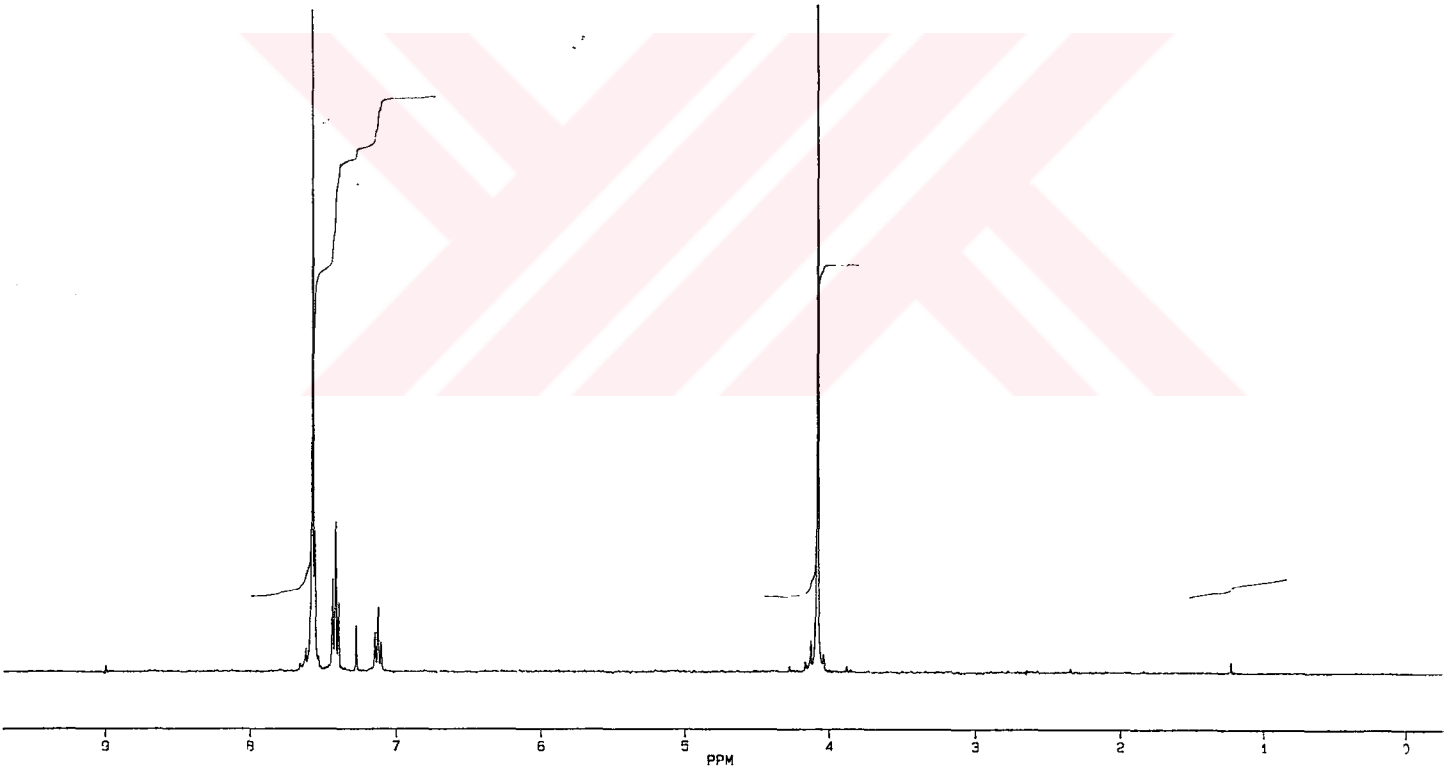
11b R,R'=Et

11c R=Me, R'=Et

11d R,R'=Bz

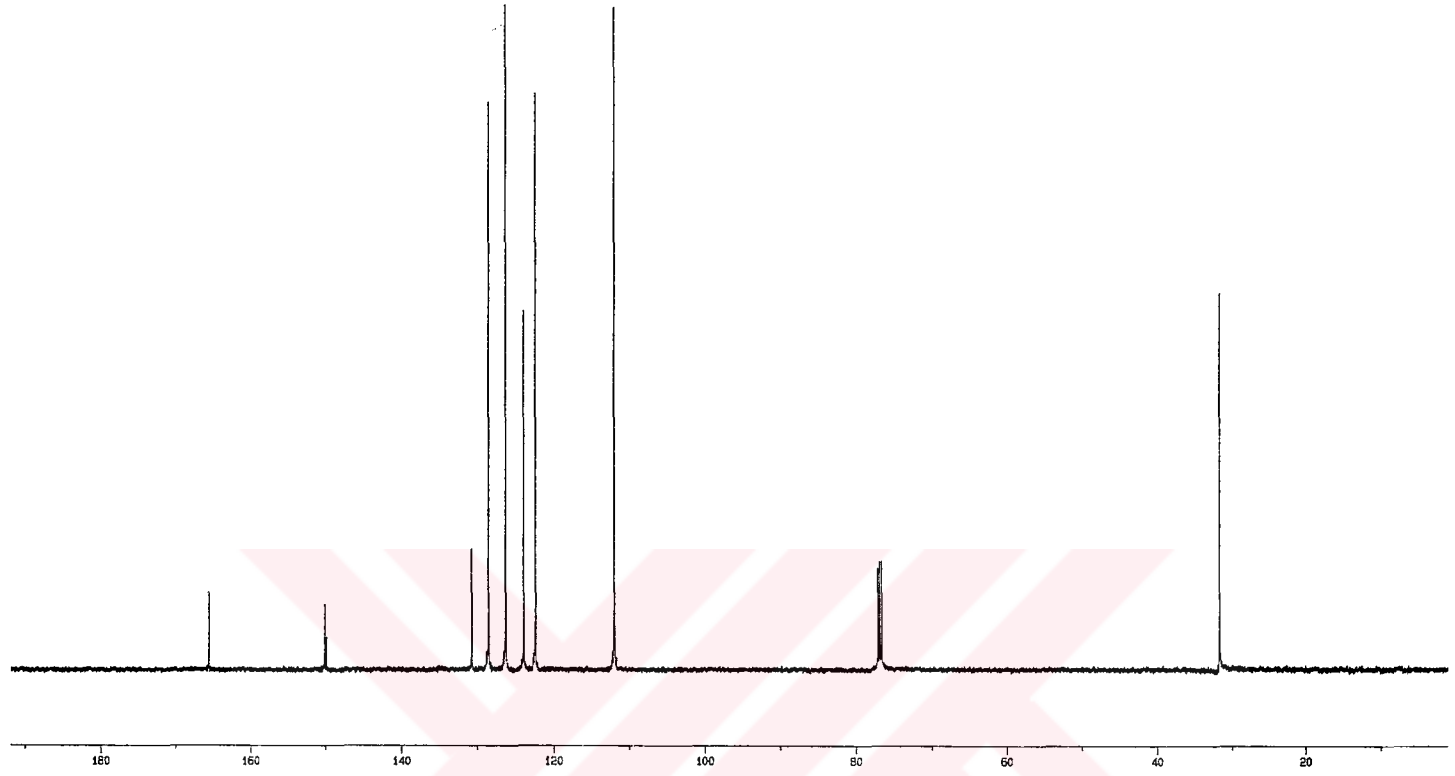
Olefinlerden **2a** ve **2b**'nin toluendeki çözeltilerine dört eşdeğergram PhNCS katılarak parabanik asit türevleri sentez edilmeye çalışıldı. Ancak yine yalnızca dipolar yapıdaki türevler ele geçti. Oysa bis(1,3-dietilimidazolidin-2-iliden)⁵⁵ ve bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden)⁵⁶ e.z.o.'lerinin dört eşdeğer fenilizotiyosiyanat ile etkileştirilmeleri halinde parabanik asit türevi verdikleri bilinmektedir. Genellikle benzer özellikler gösteren benzimidazol ve imidazol içeren olefinler bu tepkimedey farklı davranmaktadırlar. Yeni e.z.o.'lerin fenilizotiyosiyanat türevlerine ait spektroskopik veriler genellikle birbirine benzemektedir, bu nedenle her olefinin tüm spektroskopik verilerinin yerine yalnızca **11a** bileşiğine ait ¹H-

nmr, ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ nmr, FTIR ve kütle spektrumları şekil 3.12'de verilirken diğerleri (2a'ya ait veriler diğerleriyle karşılaştırma için burada da verilmiştir) tablo halinde sunulmuştur.

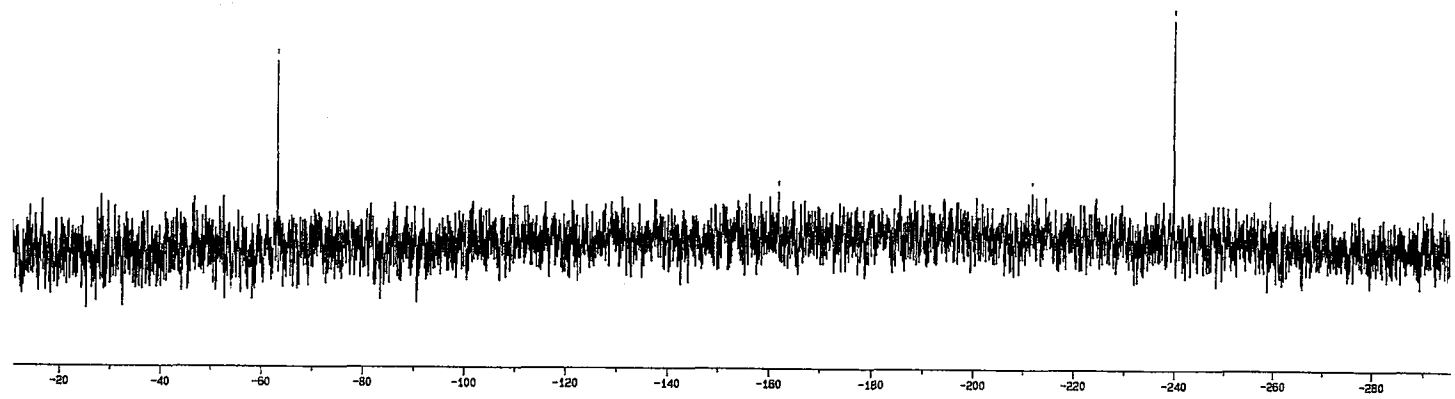


(a)

Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (a) ^1H -nmr spektrumu.

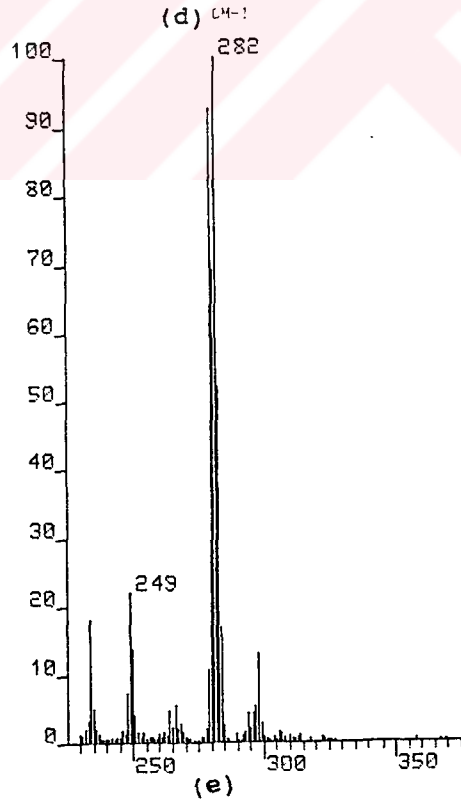
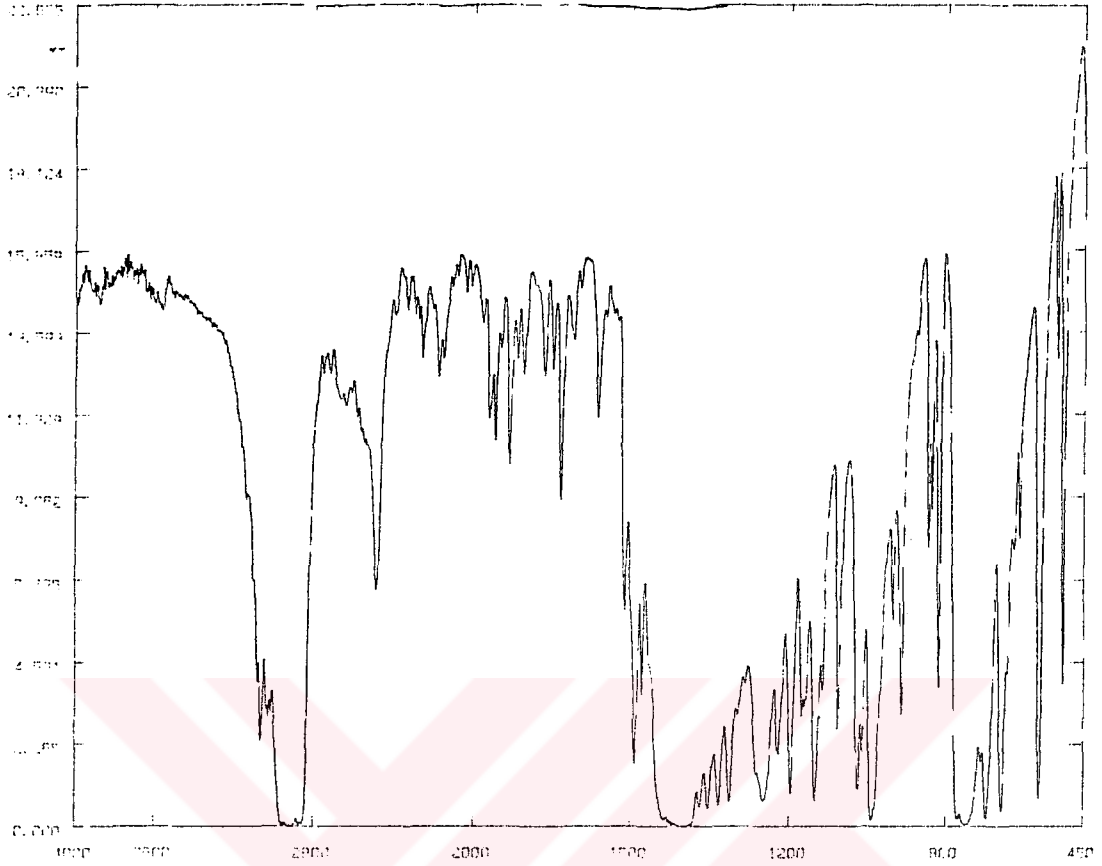


(b)



(c)

Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (b) ^{13}C -nmr ve (c) ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



Şekil 3.12. 2a bileşiğinin PhNCS ile verdiği türeve ait; (d) FTIR ve (e) kütle spektrumları.

Şekil 3.12.(a) da 2a bileşiğinin PhNCS türevine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde PhNCS'e ait aromatik protonlar daha düşük alanda ve singlet olarak, 2a'ya ait aromatik protonlar ise yarılmış olarak daha yüksek alanda çıkmaktadır. 11a bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumu incelendiğinde metil karbonuna ait pik 31.75ppm de, aromatik halka karbonları 112.05, 122.44, 123.98, 126.33, 128.76, 130.77 ve 149.91ppm de benzimidazolidinin 2 nolu karbonu 150.13ppm de ve kükürte bağlı karbon ise 165.56ppm de görülmektedir. ^{15}N - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumundan beklendiği gibi iki ayrı azot piki gözükmemektedir. Burada da PhNCS'e ait azot piki daha düşük alanda(-63.1ppm) çıkarken diğer azot piki yüksek alanda(-239.8ppm) görülmektedir. FTIR spektrumunda da C=N bandı 2500cm^{-1} de gözlenmektedir. Kütle spektrumunda beklenen moleküler iyon piki net olarak bulunmaktadır. Moleküler iyondan kükürt ayrılmasıyla oluşan iyon piki $m/e=249$ olarak görülmektedir. Kükürt ayrılması diğer 11b,11c ve 11d bileşiklerinde de olmaktadır.

Tablo 3.6.'da yeni e.z.o.'lerin fenilizotiyosiyanat türevlerine ait ^1H -nmr ve FTIR, tablo 3.7.'de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri ile tablo 3.8.'de kütle spektrum verileri görülmektedir.

Tablo 3.6. Yeni E.z.o.'lerin PhNCS ile verdiği türevlere ait ^1H -nmr spektrum verileri.

| Bileşik No | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | Ph |
|------------|---------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| 11a* | 4.07(s) | --- | --- | 7.41-7.55(m), 7.57(s) |
| 11b* | --- | 1.65(t) | 4.60(q) | 7.11-7.42(m), 7.60(s) |
| 11c* | 4.07(s) | 1.66(t) | 4.62(q) | 7.11-7.41(m), 7.56(m) |
| 11d* | --- | --- | 5.81(s) | 7.10-7.63(m) |

*Çözücü CDCl₃

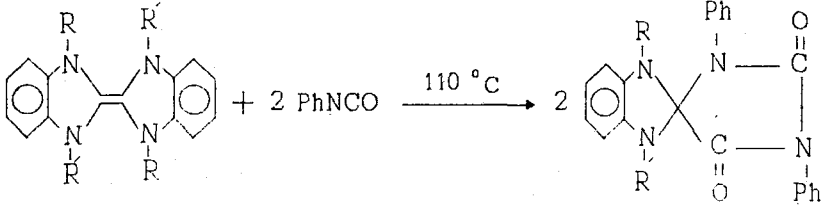
Tablo 3.7. Yeni e.z.o.'lerin PhNCS ile verdiği türevlere ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri.

| Bileşik No | ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr pikleri |
|------------|---|
| 11a* | 31.75, 112.05, 122.44, 123.98, 126.33, 128.76, 130.77, 149.91 150.13, 165.56 |
| 11b* | 14.43, 41.15, 112.33, 122.38, 123.79, 126.03, 128.49, 130.08 149.68, 150.37, 165.96 |
| 11c* | 14.52, 31.60, 41.27, 112.20, 122.47, 123.91, 126.17, 128.53, 129.85, 131.11, 149.97, 150.28, 165.79 |
| 11d* | 50.13, 113.32, 122.39, 122.93, 123.93, 126.17, 128.35, 128.54, 128.76 129.05, 130.42, 133.41, 150.75, 165.72 |

*Çözücü CDCl_3 **Tablo 3.8.** Yeni e.z.o.'lerin PhNCS ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri

| Bileşik No | Kütle parçalanmaları ve (şiddetleri) |
|------------|---|
| 11a | 281(92, M^+); 249(22, $[\text{M}-32]^+$) |
| 11b | 310(20, M^+); 175(28, $[\text{M}-135]^+$) |
| 11c | 296(100, $[\text{M}-1]^+$); 295(70, M^+); 263(40, $[\text{M}-32]^+$) |
| 11d | 434(80, $[\text{M}+1]^+$); 402(18, $[\text{M}-32]^+$); 310(75, $[\text{M}-123]^+$) 298(30, $[\text{M}-135]^+$) |

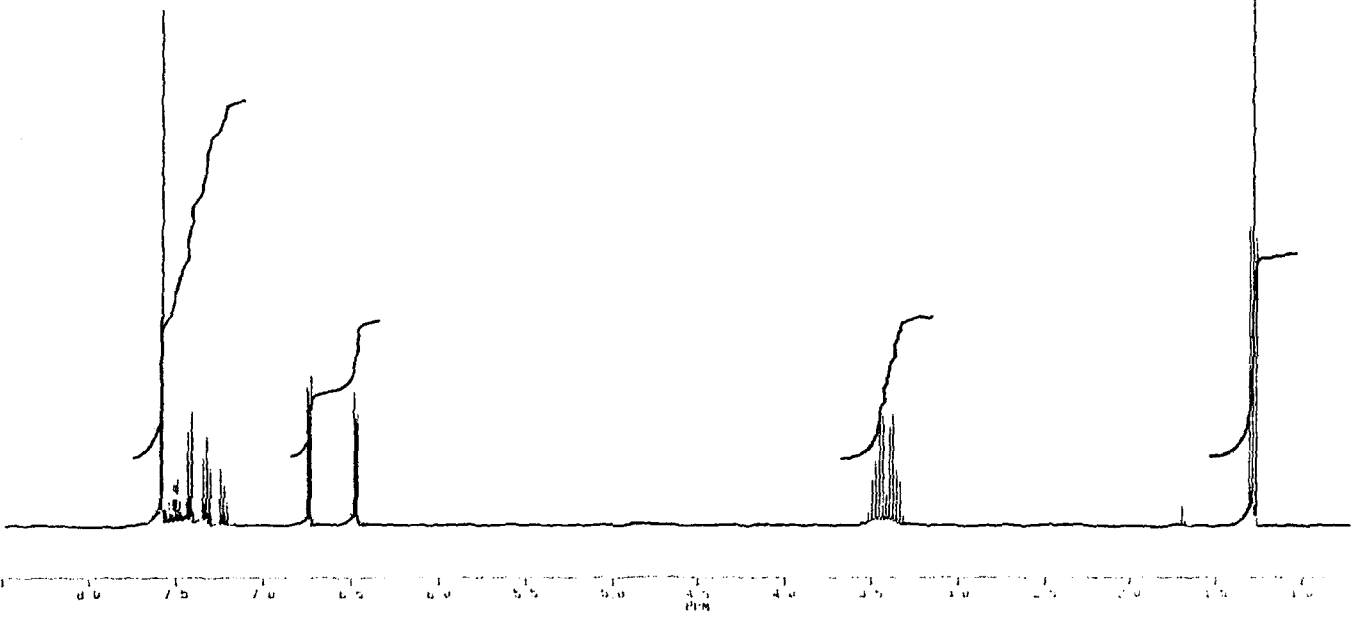
3.8. Yeni e.z.o.'lerin PhNCO ile Verdiği Türevler



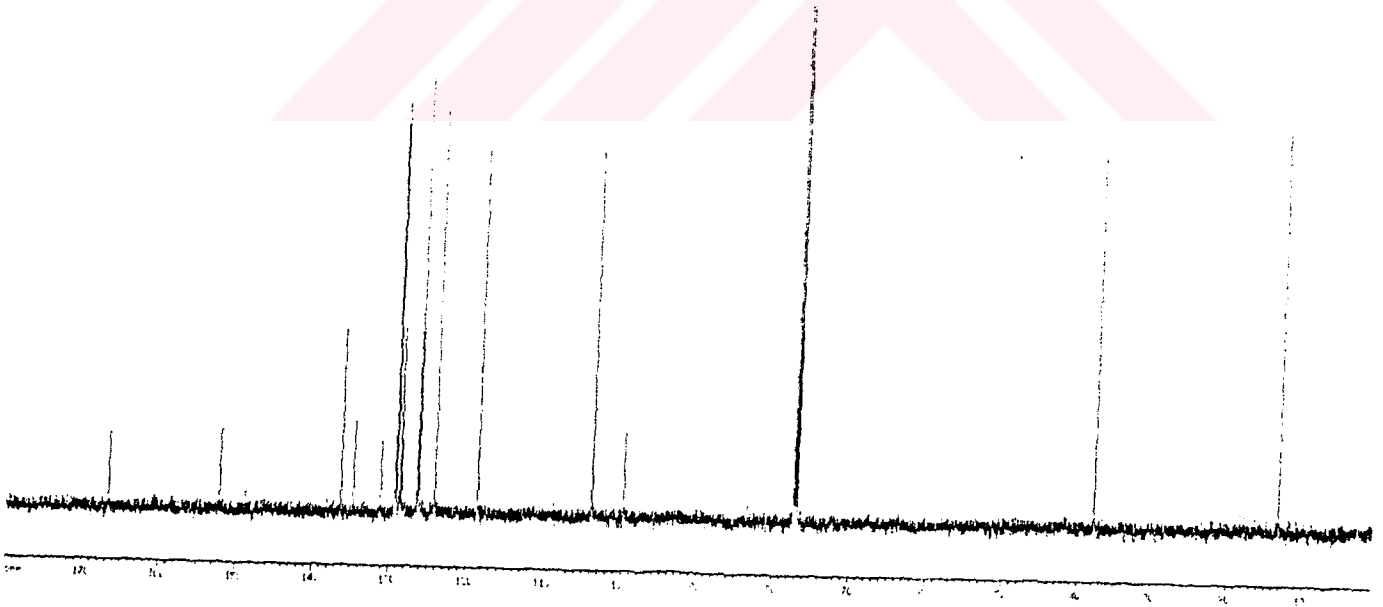
2a R,R'=Me
2b R,R'=Et

12a R,R'=Me
12b R,R'=Et

2a ve **2b** e.z.o.'lerin toluendeki çözeltilerine dört eşdeğer gram PhNCO katılıp bir saat kaynatılması sonucu ele geçen bileşik, PhNCS ile yapılan tepkimeden farklı olarak parabanik asit türevi şeklinde oldu. Ayrıca PhNCS hazırlanmasında ekzotermik bir tepkime gözlenirken, burada tepkimenin yürüyebilmesi için bir saat kadar ısıtma yapıldı. E.z.o.'ler ile PhNCS arasındaki tepkimeye benzer olarak, **2a** ve **2b** e.z.o.'lerinin toluendeki çözeltilerine iki eşdeğergram PhNCO katılarak tepkime tekrarlandığında, beklenen dipolar yapıli bileşikler yerine yine halkalı yapıdaki parabanik asit türevleri ele geçti. Şekil 3.13'de **12a** ve **12b** bileşiklerinden **12b**'ye ait ¹H-nmr, ¹³C-{¹H}-nmr, FTIR ve kütle spektrumları, tablo 3.9'da ise **12a** bileşiğine ait spektroskopik veriler görülmektedir.

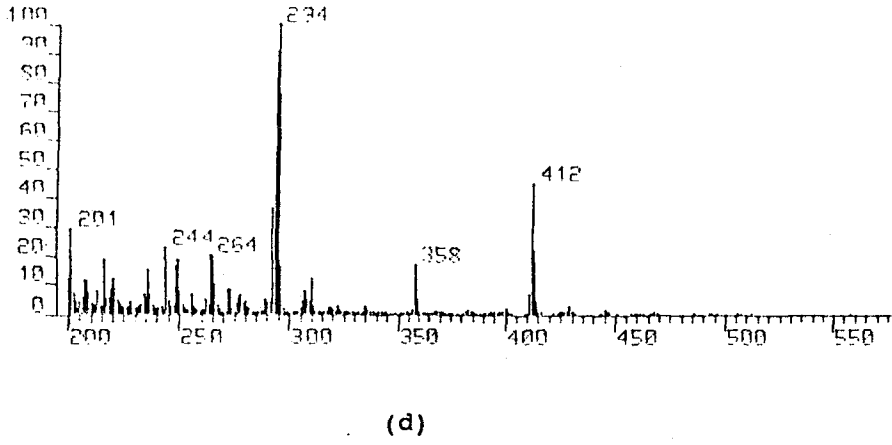
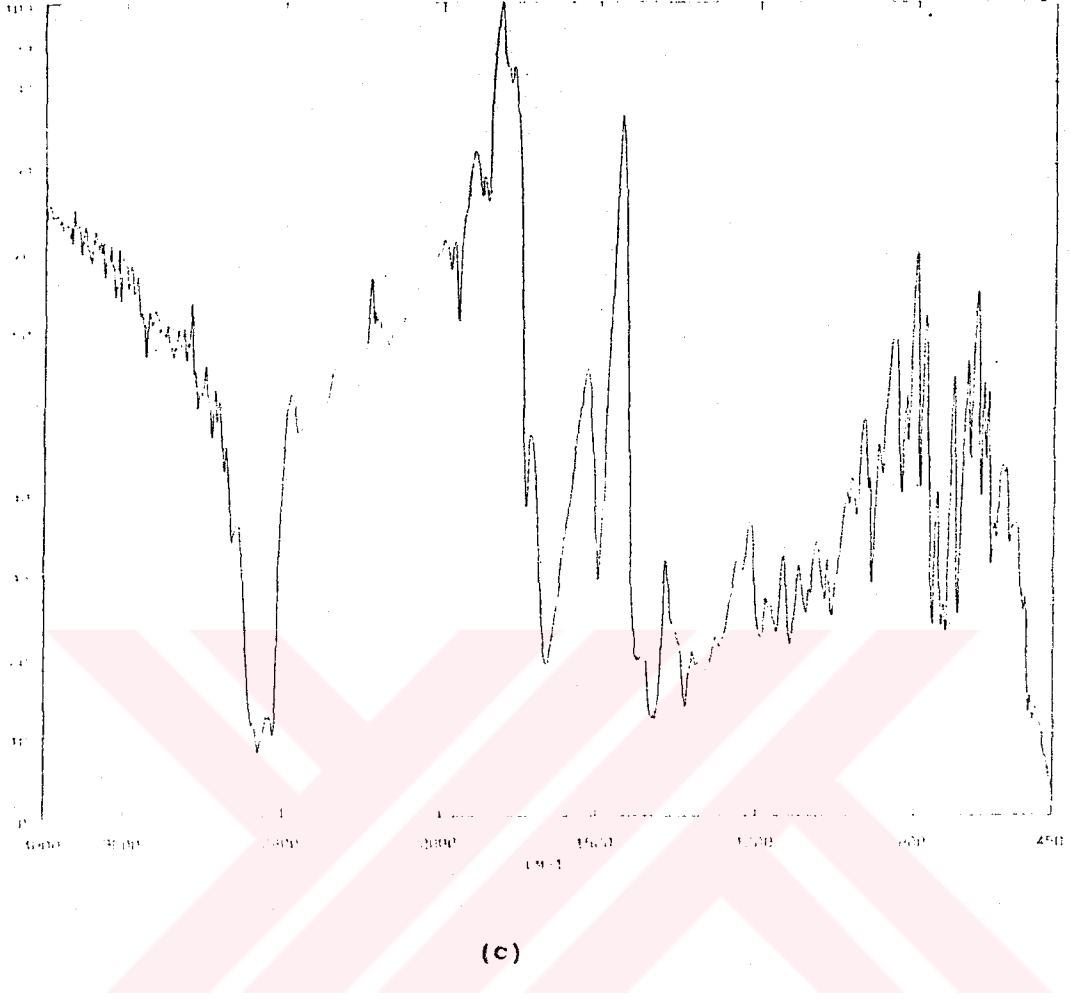


(a)



(b)

Şekil 3.13. 12b'ye ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



Şekil 3.13. 12b'ye ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.13.(a) daki **12b** bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde molekülün sağ tarafındaki simetrinin bozulması nedeniyle 3.44ppm de N-CH_2^- 'ye ait pik beklenenden daha fazla yarılarak multiplet halini almıştır. 6.49-6.75ppm de e.z.o.'e ait aromatik protonlar ve 7.30-7.60ppm aralığında da PhNCO'ya ait aromatik proton pikleri görülmektedir. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr verileri incelendiğinde moleküle ait aromatik bölgede beklenildiği gibi çok sayıda pik görülmektedir. **12b** bileşiğinin kükürte bağlı karbon atomuna ait pik 166.33ppm de çıkmaktadır. FTIR spektrumunda C=O piki 1728cm^{-1} de görülmektedir. **12b**'nin bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden) analogunda ise $\nu_{(\text{C=O})}=1720\text{cm}^{-1}$ de çıkmaktadır⁵⁶. **12b** bileşiğinin kütle spektrumunda beklenen moleküler iyon piki $\text{M}^+=412$ olarak görülmektedir. Temel iyon piki molekülün aromatik kısmının ayrılması (Ph+N+Et) ile oluşan $m/e=294$ 'dur.

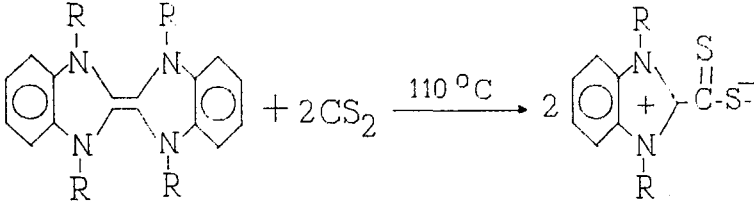
Tablo 3.9. **12a** Bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr ve kütle parçalanma verileri

| | |
|--------------------------------------|---|
| ^1H -nmr* | : 2.94(s, Me), 6.6-6.7-7.35(m, Ph) |
| $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr* | : 28.47, 101.36, 103.96, 118.87, 125.58, 126.15, 127.14, 128.47, 129.10, 130.90, 134.02, 137.46, 152.58, 164.94 |
| m/e ve (şiddetleri) | : 384(100, M^+); 265(95 [$\text{M}-119$] $^+$) |

*Çözücü CDCl_3

3.9. Yeni e.z.o.'lerin CS_2 İle Etkileştirilmesi.

2a ve **2b** e.z.o.'lerin toluendeki çözeltilerine CS_2 katılması ile birlikte pembe renkli, havaya kararlı, dipolar yapıdaki **13** ve **14** bileşikleri elde edildi.



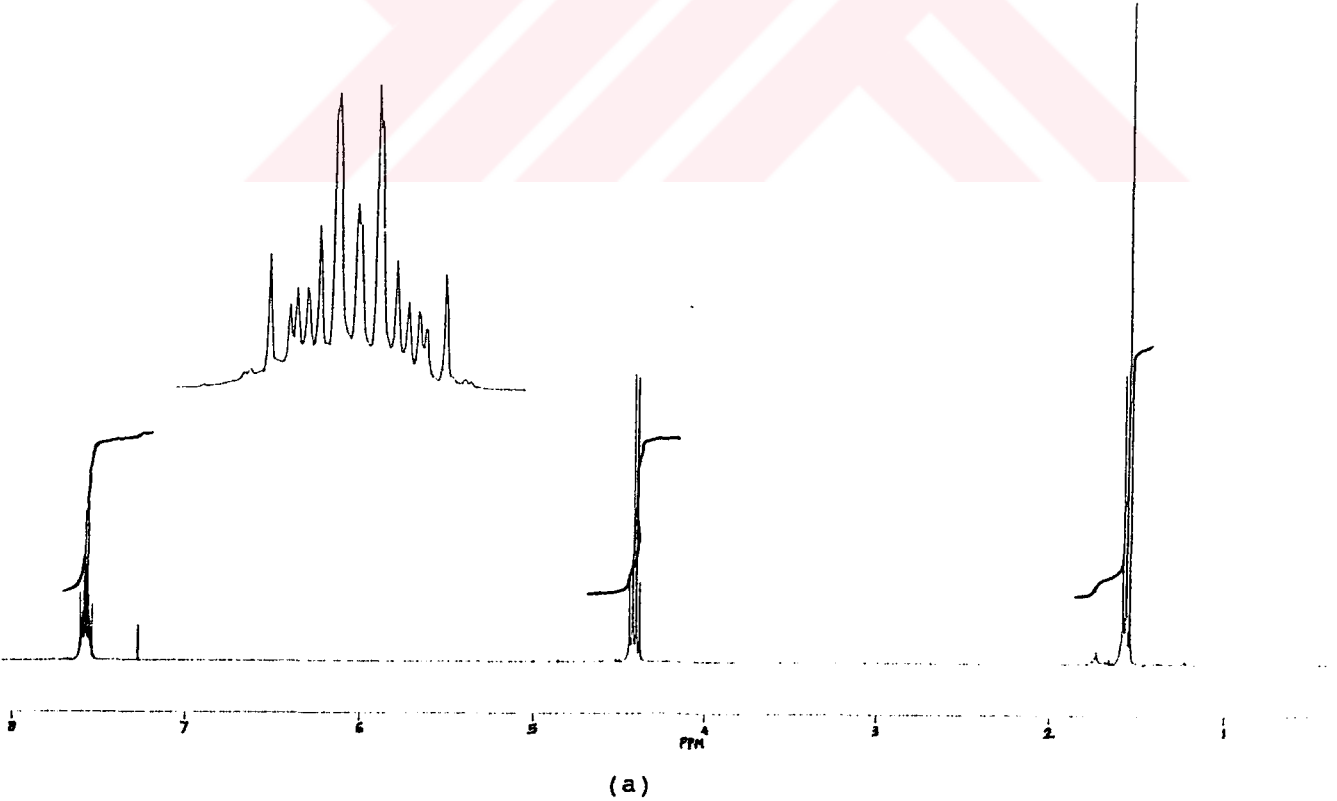
2a R,R'=Me

2b R,R'=Et

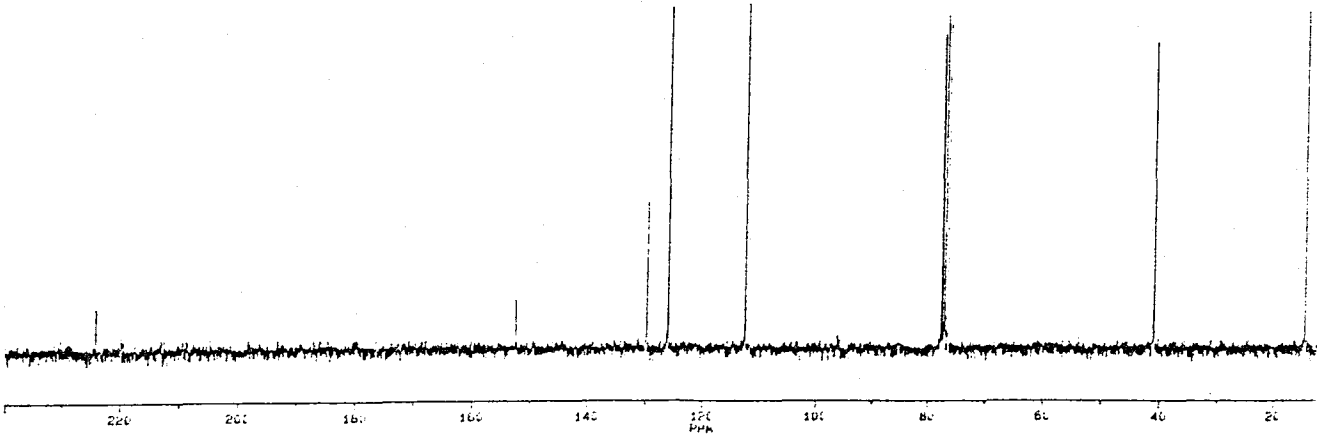
13 R,R'=Me

14 R,R'=Et

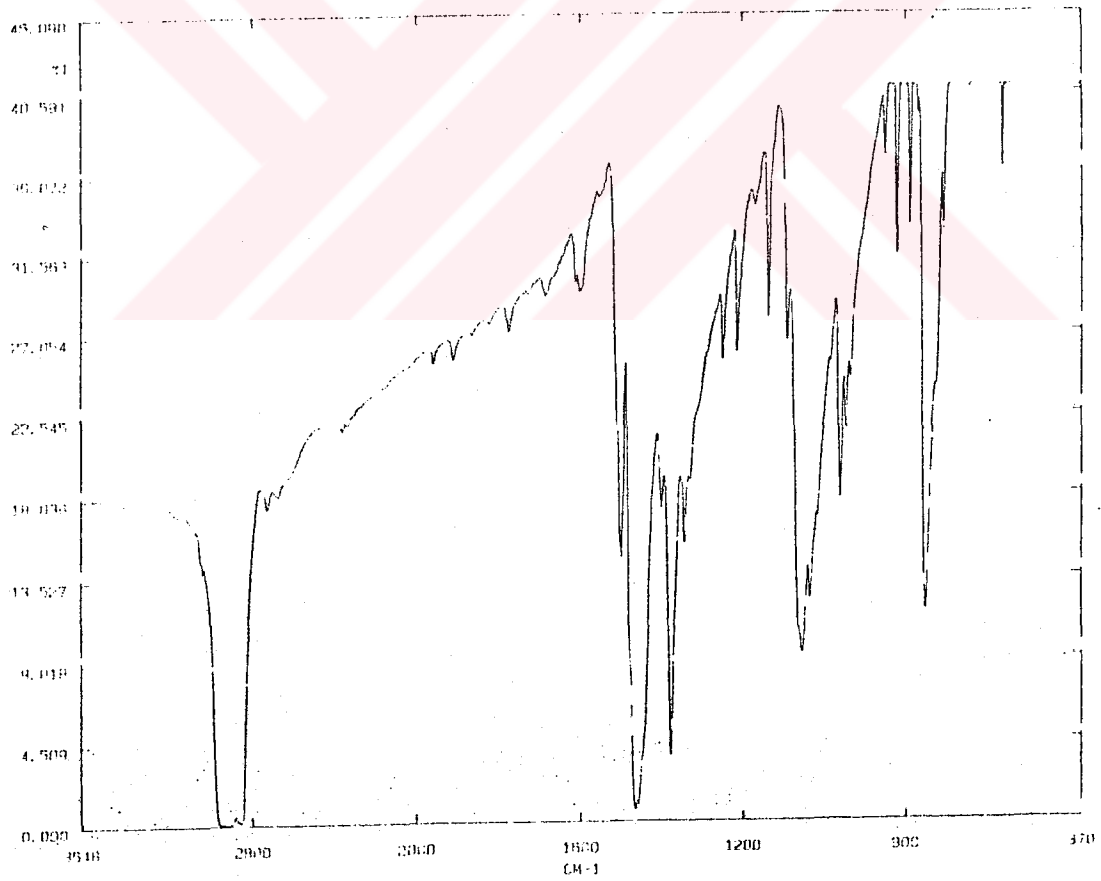
Tepkimenin çok hızlı ve çok yüksek bir verimle tamamlanması, kararlı ürünler vermesi nedeniyle imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o. sentezinde bu tepkime bir belirteç gibi kullanılabilir. Şekil 3.14'de 14 bileşiğine ait ^1H -nmr, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir. Tablo 3.10.'da 13 ve 14 bileşiklerine ait ^1H -nmr ve tablo 3.11.'de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri görülmektedir.



Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu.

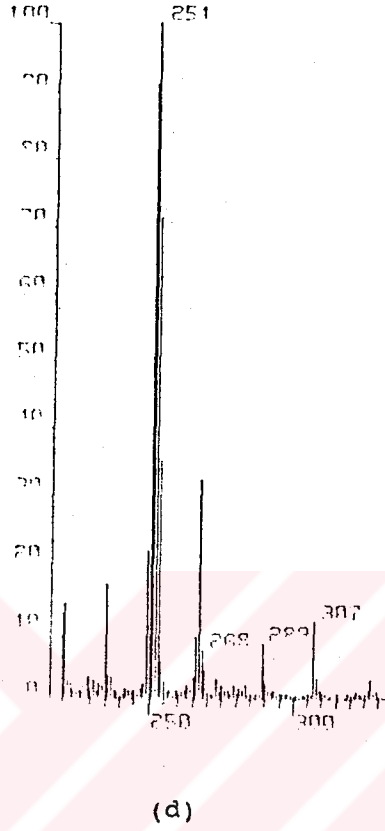


(b)



(c)

Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, (c) FTIR spektrumları.



Şekil 3.14. 14 bileşiğine ait; (d) kütle spektrumu.

Şekil 3.14.(a)'da 14 bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelenildiğinde etil protonlarının 1.56 ve 4.42ppm de aromatik halka protonlarının 7.57ppm de olduğu görülmektedir. Bu değerler 2b e.z.o.'i(etil= 0.91 ve 3.30; aromatik protonlar= 6.48-6.79ppm) ile karşılaştırıldığında molekülün yaklaşık 1ppm alçak alana kaydığı görülmektedir. Ayrıca 2b'nin aromatik halka protonlarında görülen yarıma simetrisinin kaybolması ile yokolmuştur. Şekil 3.14.(b)'de 14 bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda $-\text{CS}_2$ 'ye ait pik 224.02 de, CS_2 'nin bağlı olduğu karbona ait pik 152.38ppm de görülmektedir. Serbest CS_2 'ait karbon piki ise 192.30ppm de

çıkılmaktadır⁴⁸. Şekil 3.14.(d) de 14 bileşiğine ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki (M^+) = 250 olarak görülmektedir. Yeni e.z.o.'lerin CS_2 ile etkileşmesi oda sıcaklığında, kantitatif ve hızlı olmaktadır. Ancak bu özellikler diğer olefinlerde görülmemektedir. Örneğin primidin çekirdeği içeren bis(1,3-dietiltetrahidroprimidin-2-iliden) ve imidazolidin çekirdeği içeren bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) CS_2 ile 130-140°C'ta 20st. ısıtmakla etkileşmektedir⁵⁷.

Tablo 3.10 2a ve 2b e.z.o.'lerinin CS_2 türevlerine ait 1H nmr spektrum verileri

| Bileşik No | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | Ph |
|------------|--------------|----------------------|----------------------------|--------------|
| 13* | 3.95 (s, Me) | --- | --- | 7.57 (m, Ph) |
| 14* | --- | 1.56 (t, Me) | 4.42 (q, CH ₂) | 7.57 (m, Ph) |

*Çözücü $CDCl_3$

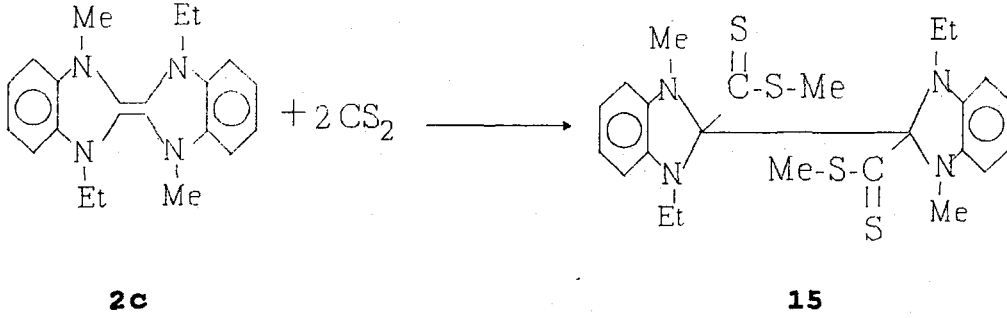
Tablo 3.11 2a ve 2b e.z.o.'lerinin CS_2 türevlerine ait ^{13}C - $\{^1H\}$ spektrum verileri.

| Bileşik No | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | N ₂ C+ | CS_2 | Ph |
|------------|-------|----------------------|--------------------|-------------------|--------|------------------------|
| 13* | 31.34 | --- | --- | 152.73 | 223.62 | 111.57, 126.32, 130.54 |
| 14* | --- | 14.24 | 40.82 | 152.38 | 224.02 | 112.31, 126.02, 129.71 |

*Çözücü $CDCl_3$

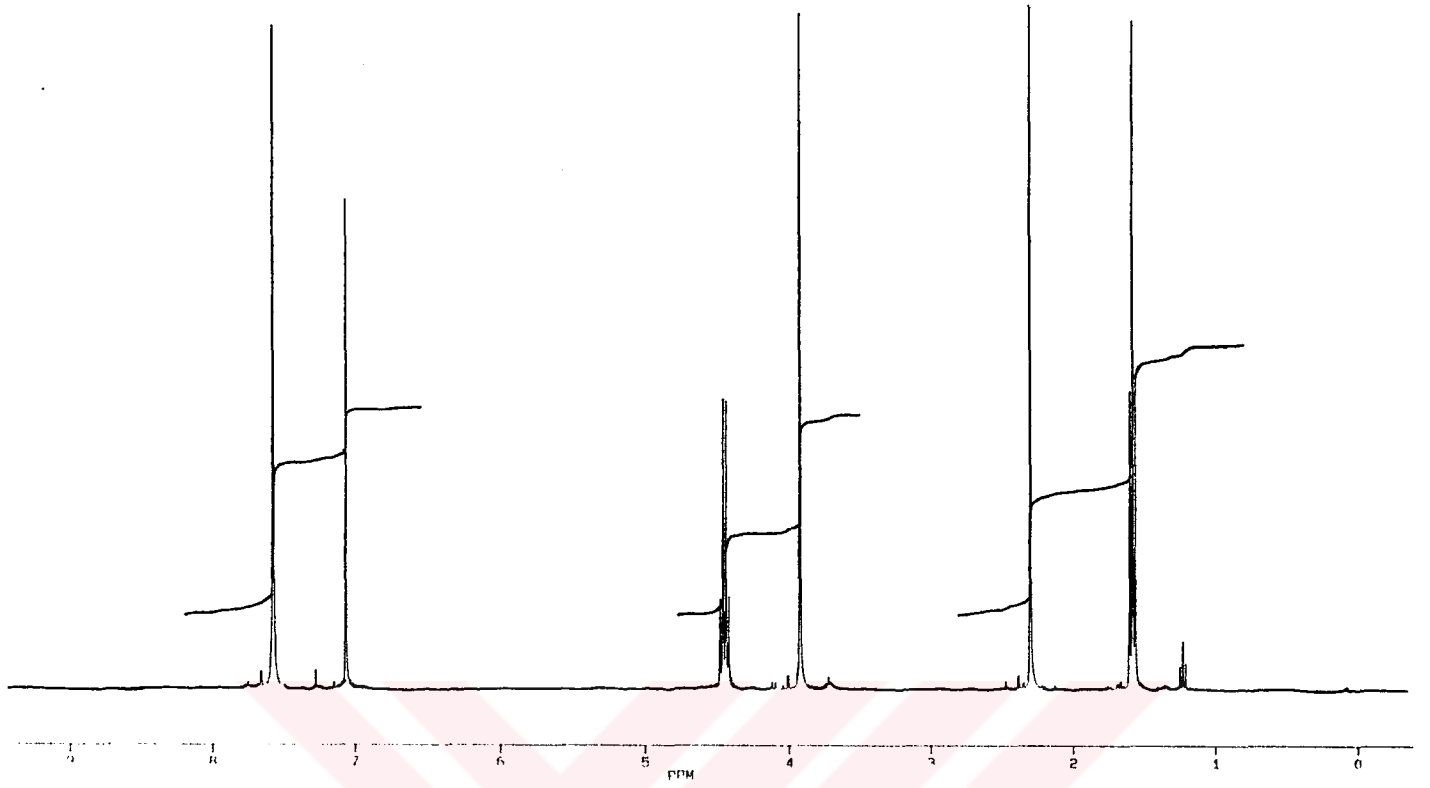
3.10. 2c Bileşiğinin Metil İyodürlü CS₂ ile Etkileştirilmesi.

2c Bileşiğinin CS₂ ile etkileştirilmesi ile havaya kararlı ancak dipolar yapıda olmayan 15 nolu bileşik elde edildi.

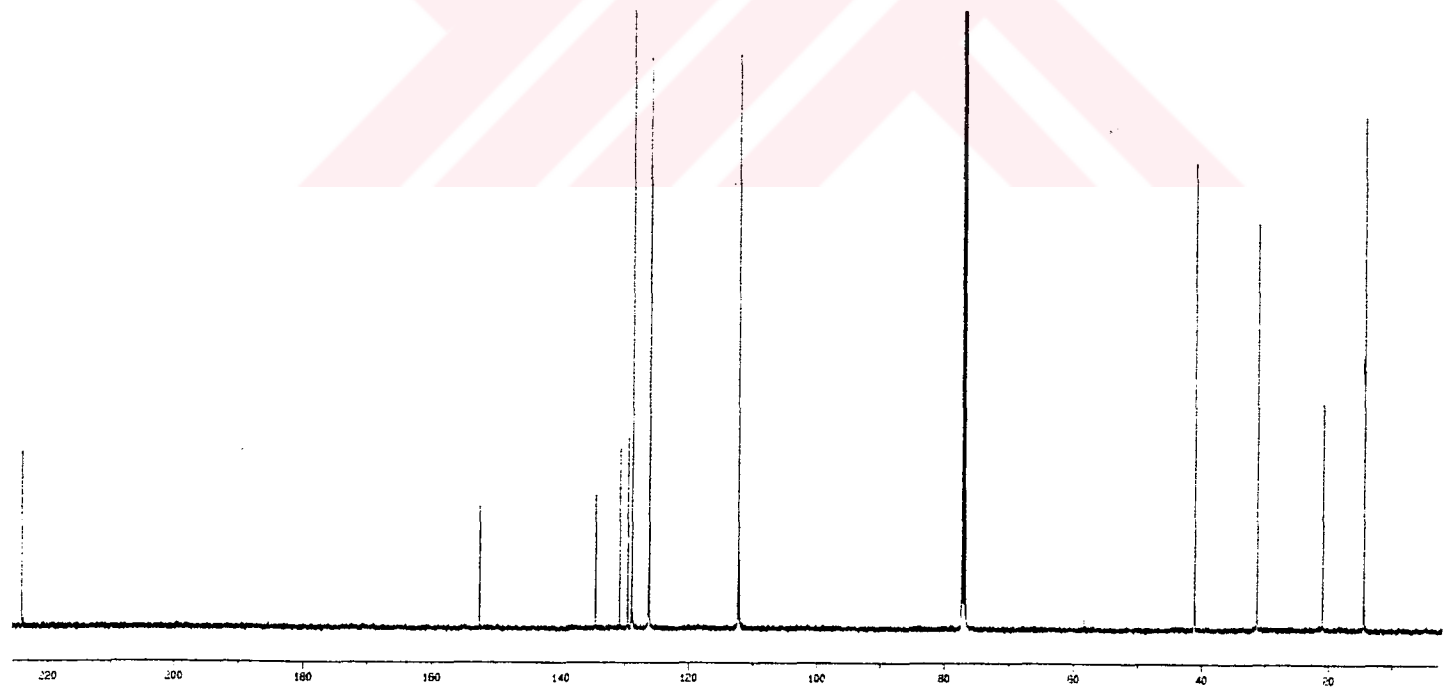


Ancak 2a ve 2b bileşiklerinin CS₂ ile etkileştirilmesinde bu durumun gözlenmemesi nedeniyle, sadece 2c bileşiğinde kullanılan CS₂'den şüphelenildi. CS₂'nin ¹H-n.m.r. spektrumu ve GC-MS spektrumu alındığında safsızlık olarak metil iyodür içerdiği anlaşıldı. Böylece bileşiğin ilk kademedeki beklediği gibi dipolar yapıda olduğu ancak ortamdaki MeI ile etkileştikten sonra iki molekül arısından bir mol I₂ ayrılmasıyla molekülün dimerleştiği tahmin edilmektedir. Element analizinin bu yapı ile tam uyum içerisinde olması, ¹³C-¹H-eşleşmesinden C²- konumunda hidrojen bulunmaması ve kütle spektrumunda yalnızca molekülün yarısının görülmesi bu tahminimizi doğrulamaktadır. Şekil 3.15'de 15 nolu bileşiğe ait ¹H-nmr, ¹³C-¹H-nmr, ¹³C-¹H-n.m.r., FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

13 bileşiğinin toluendeki çözeltisi MeI(1:1.2) ile etkileştirildiğinde 15 bileşiğinin analogunu vermektedir. Bu bileşiğe ait ¹H-nmr, ¹³C-¹H-nmr, FTIR ve kütle spektrumları yapı ile uyum içindedir. ¹H-nmr spektrumunda -NMe protonları 2.31ppm de -SMe protonları ise 3.95ppm de ¹³C-¹H-nmr spektrumunda ise metil karbonları 20.90 ve 31.33ppm de gelmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 444 ve molekülün yarısına ait 222 piki (temel pik) görülmektedir.

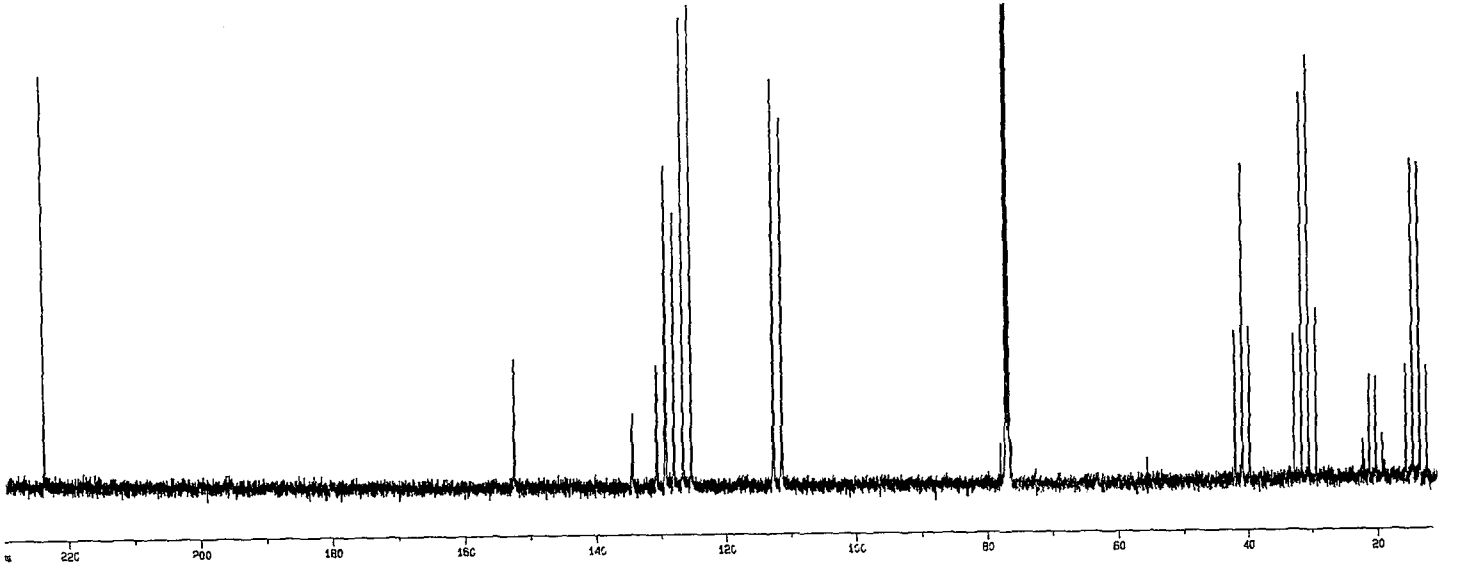


(a)

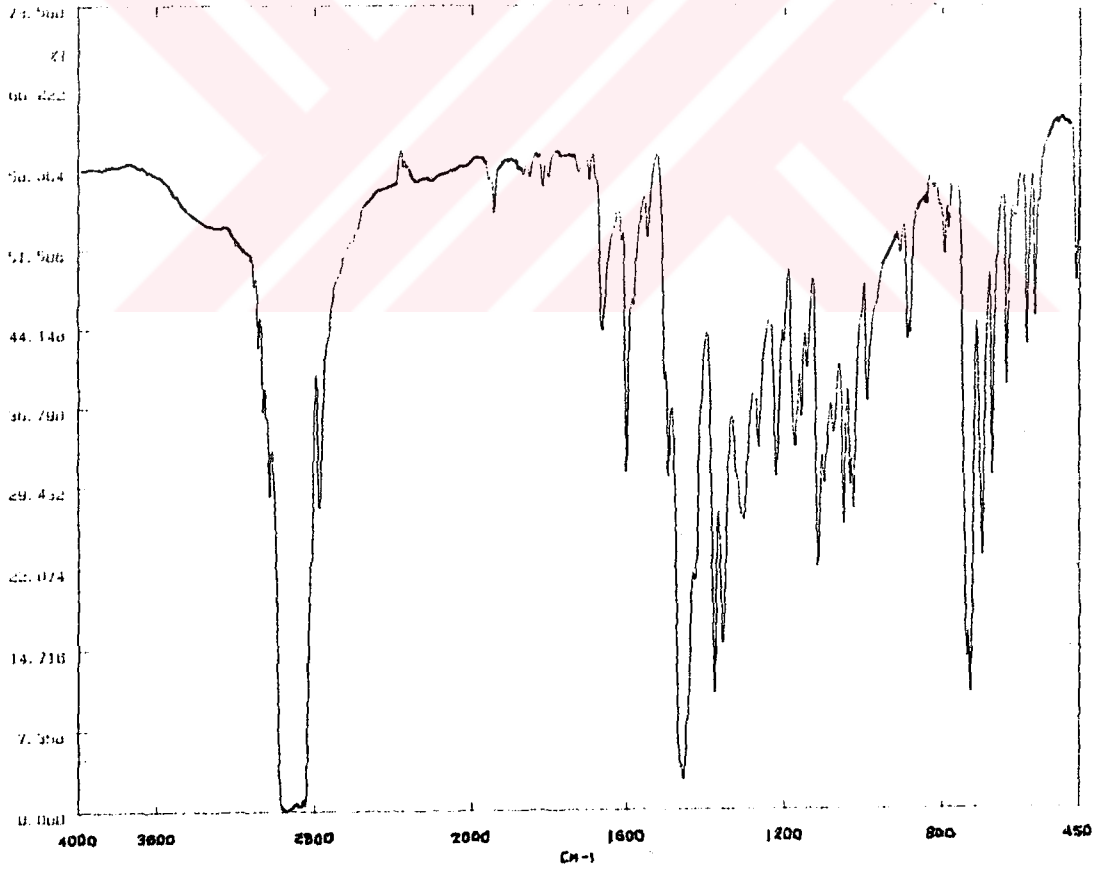


(b)

Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr, spektrumları.

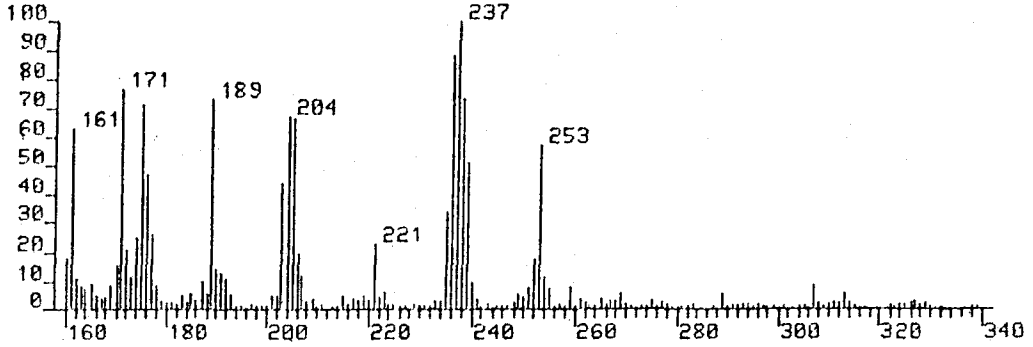


(c)



(d)

Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (c) ^{13}C - ^1H -n.m.r. ve (d) FTIR spektrumları.



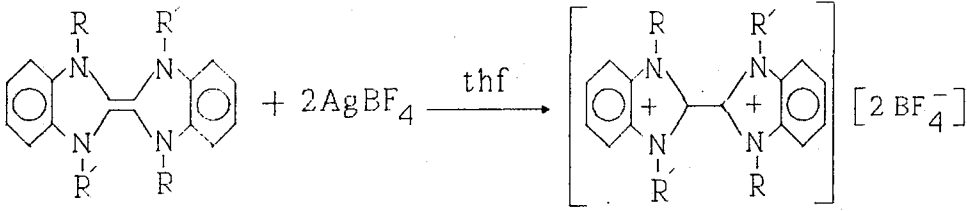
(e)

Şekil 3.15. 15 nolu bileşiğe ait; (e) kütle spektrumu.

Şekil 3.15.(a) daki ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde 2.2 ve 3.9ppm civarlarında iki ayrı metil grubunun bulunduğu görülmektedir ve ^{13}C - ^1H -n.m.r. spektrumunda da 20.83 ve 31.12ppm'lerde iki ayrı quartet vererek metillerin varlığı kesinlik kazanmıştır. 13.74ppm'deki quartet ise etil grubundaki metile aittir. 15 bileşiğinin ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda $-\text{CS}_2$ karbonuna ait pik 223.85ppm de görülmektedir. 15 bileşiğine ait kütle spektrumunda ise moleküler iyon piki gözükmezken tam yarısına ait 253(M/2+1) piki mevcuttur.

3.11. Yeni Olefin Bileşiklerinin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ile Verdiği Dikasyonlar

2a, 2b ve 2c bileşiklerinin thf'deki çözeltilerine iki eşdeğergram $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ katıldığında metalik gümüş aynası ile birlikte tepkime tamamlanarak e.z.o.'lerin dikasyon türevleri sentez edildi.



2a R,R'=Me

2b R,R'=Et

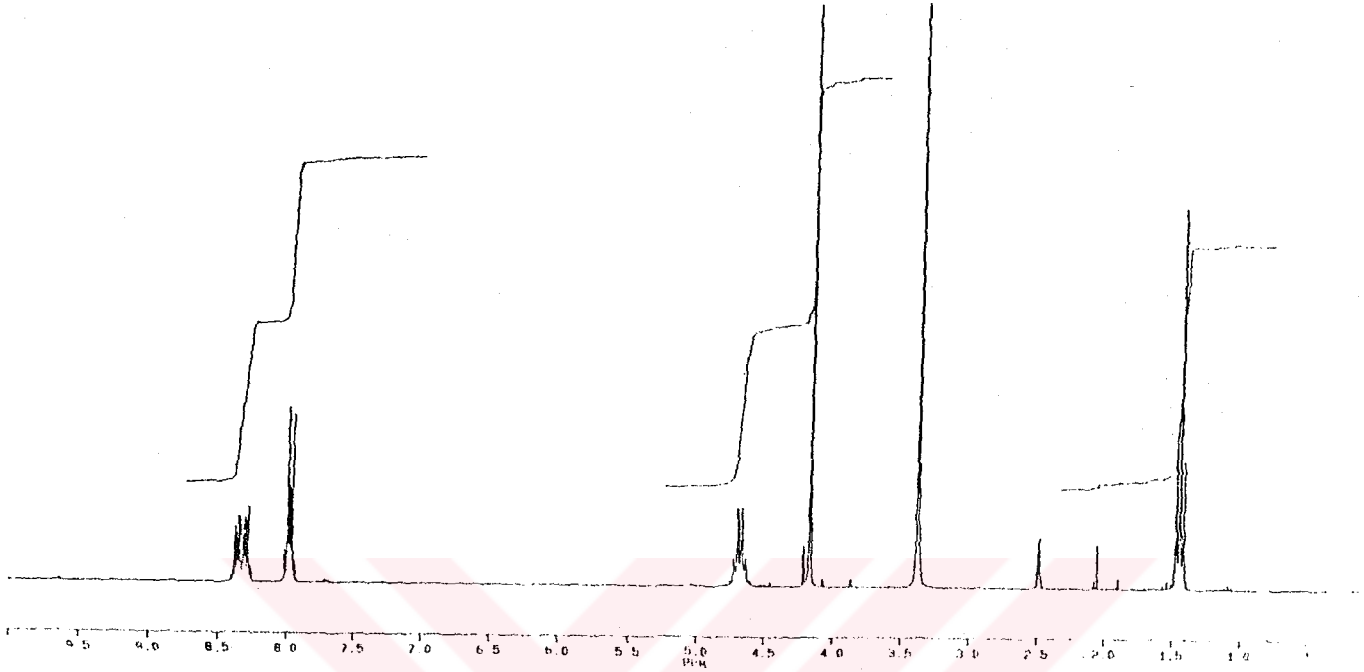
2c R=Me,R'=Et

16a R,R'=Me

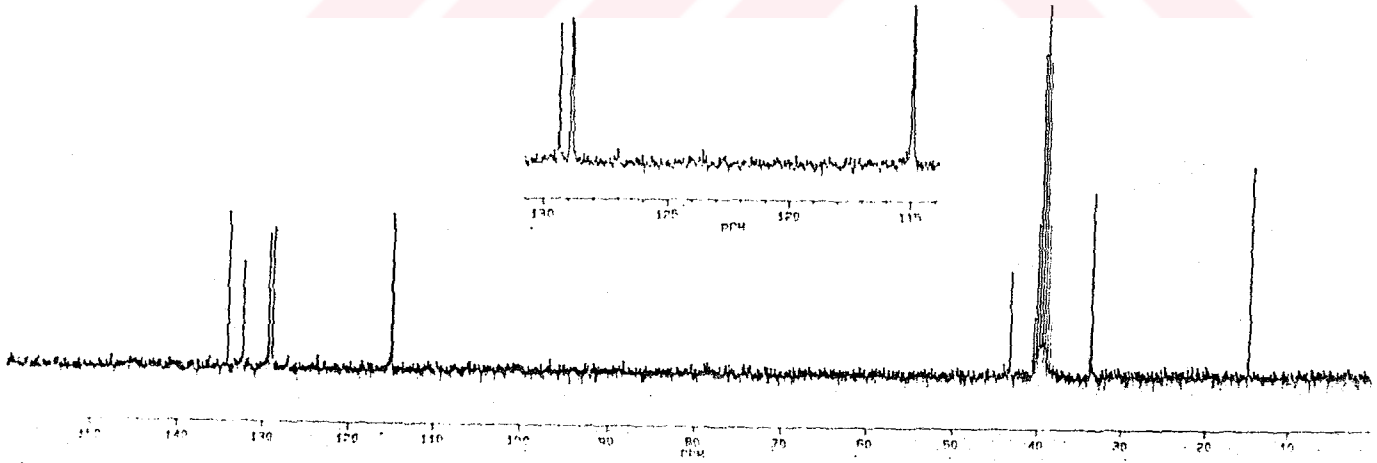
16b R,R'=Et

16c R=Me,R'=Et

Havanın nem ve oksijenine karşı tamamıyla kararlı yapıda olan bu dikatyonlar e.z.o.'lerin proton aktif bileşiklerle verdiği olefinik bağın bölünerek katılmasından farklı ve e.z.o.'in genel iskeletinin korunduğu tepkimelerdir. Bu tür tepkimeler izole edilmelerinde güçlük çekilen e.z.o.'lerin varlığını anlamada birer test tepkimesi olarakta kullanılırlar. Dolayısı ile, bu alandaki çalışmalarda önemli bir yere sahiptirler. İmidazolidin³ ve benzotiyazolidin⁵⁸ çekirdeği içeren e.z.o.'lerinde Ag[BF₄], AgNO₃ ve AgBr vb. gibi tuzlarla etkileşerek kararlı yapıda dikatyonlar verdiği bilinmektedir. Böylece e.z.o.'lerin bu tür tepkimelerinin genellik taşıdığı anlaşılmaktadır. Şekil 3.16.'da **2c** olefininin Ag[BF₄] ile verdiği türeve ait ¹H-nmnr, ¹³C-{¹H}-nmr, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir. **2a** ve **2b** olefinlerinin Ag[BF₄] ile verdiği türeve ait ¹H-nmnr, ¹³C-{¹H}-nmr, ve kütle spektrumları sırasıyla tablo 3.12, 3.13 ve 3.14'de topluca verilmiştir.

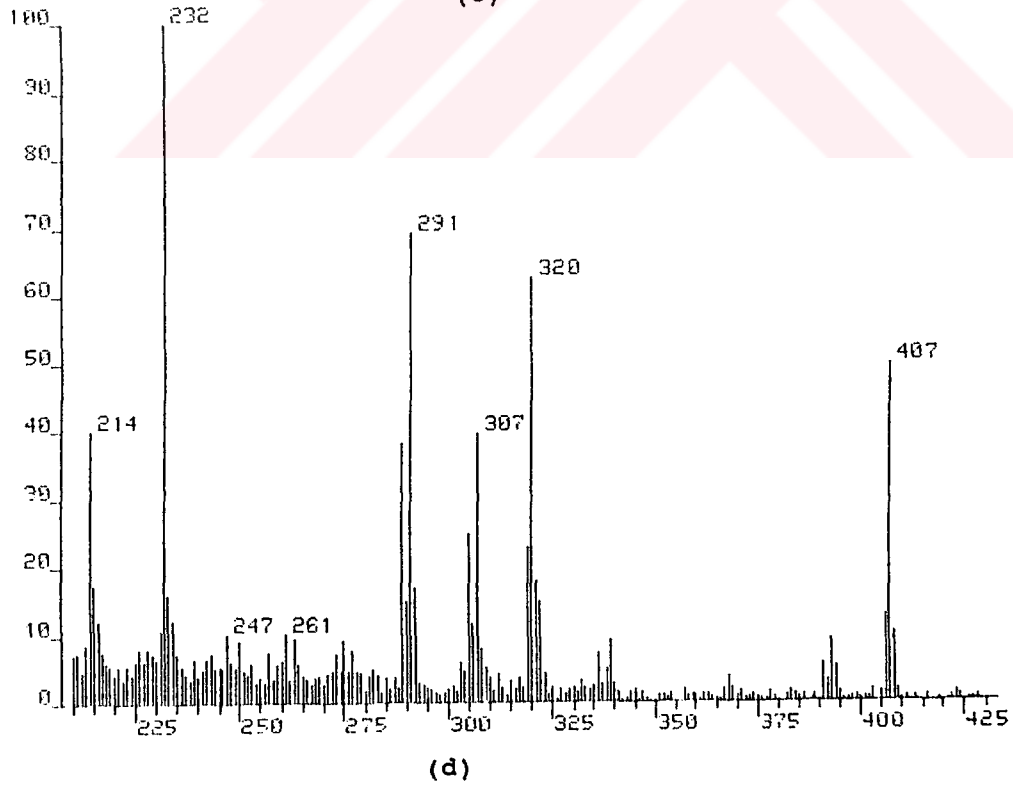
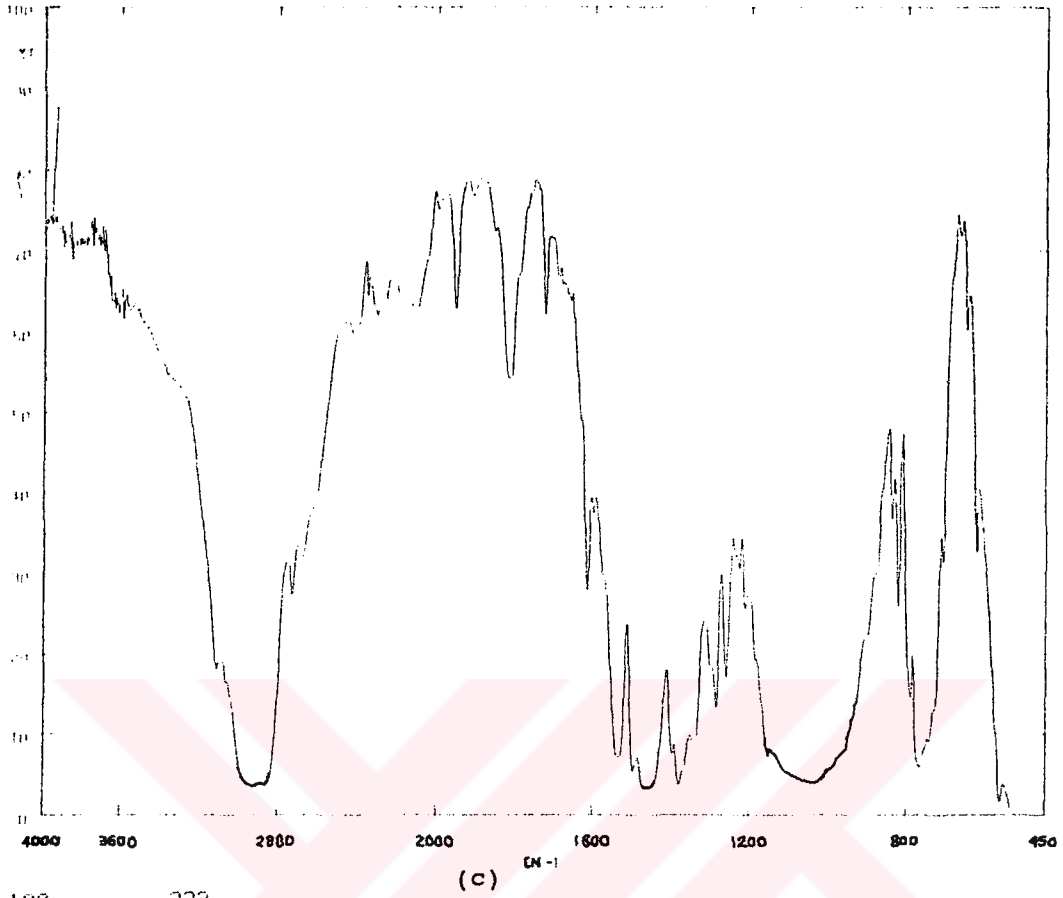


(a)



(b)

Sekil 3.16. 2c olefininin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ile verdiği türeve ait; (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları.



Şekil 3.16. 2c olefininin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ile verdiği türeve ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.16(a)'da **16c** bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde etil prtonlarının 1.58 ve 4.66ppm de, metil protonlarının 4.17ppm de, aromatik protonların 8.00-8.36ppm de çıktığı görülmektedir. ^1H -nmr spektrumunda 3.4ppm de görülen pik **16c** bileşiğine ait olmayıp DMSO- d_6 içindeki suya aittir. Şekil 3.16(b)'de **16c** bileşiğine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumu incelendiğinde beklenen bütün piklerin mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Aromatik karbonlara ait pik sayısı az görünsede 114.97 ve 128.93ppm'lerdeki piklerin genişletildiklerinde ikişer pikten ibaret olduğu anlaşılmaktadır. **16c** bileşiğine ait kütle spektrumu incelendiğinde; moleküler iyon piki(M^+) 320, moleküler iyondan etil kopması ile oluşan $m/e=291$ ve moleküler iyondan bütün alkil gruplarının ayrılması ile oluşan $m/e=232$ piki net olarak görülmektedir. **16c**'nin kütle spektrumunda moleküler iyondan bir adet $[\text{BF}_4]$ kadar büyük 407 pikide mevcuttur. $[\text{BF}_4]^-$ 'ün eksi yüklü bir iyon olduğu düşünüldüğünde kütle spektrumunda bu iyonun gözükmesi çok ilginç bir durumdur. Bu durum **16a** ve **16b** 'ye ait kütle spektrumlarında da görülmektedir. Ancak, **16a** bileşiğinin x-ışınları spektrumu incelendiğinde(Bk.şekil 3.3) beklenen moleküler yapıdan farklı bir yapı da gözükmemektedir.

Tablo 3.12. Yeni e.z.o.' lerin $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ ' ile verdiği türevlere ait ^1H -nmr spektrum verileri.

| Bileşik No | MeN | Me- CH_2N | - H_2CN | Ph |
|-------------------------|---------|---------------------------|-------------------------|--------------|
| 16a ⁺ | 4.20(s) | --- | --- | 7.68-8.20(m) |
| 16b ⁺ | --- | 1.45(t) | 4.63(q) | 7.97-8.36(m) |
| 16c ⁺ | 4.17(s) | 1.45(t) | 4.66(q) | 8.00-8.36(m) |

*Çözücü DMSO- d_6

Tablo 3.13. Yeni e.z.o.' leri Ag[BF₄]' ile verdiği türevlere ait ¹³C-¹H) nmr spektrum verileri.

| Bileşik No | MeN | Me-CH ₂ N | -H ₂ CN | (CN ₂) | Ph |
|------------|-------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 16a* | 33.96 | --- | --- | 133.51 | 114.58, 128.85 131.68 |
| 16b* | --- | 14.48 | 40.15 | 134.14 | 115.22, 128.77 129.77 |
| 16c* | 33.70 | 14.78 | 43.22 | 134.23 | 114.97, 128.93 129.39, 132.46 |

*Çözücü DMSO-d₆**Tablo 3.14.** Yeni e.z.o.'lerin Ag[BF₄] ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri.

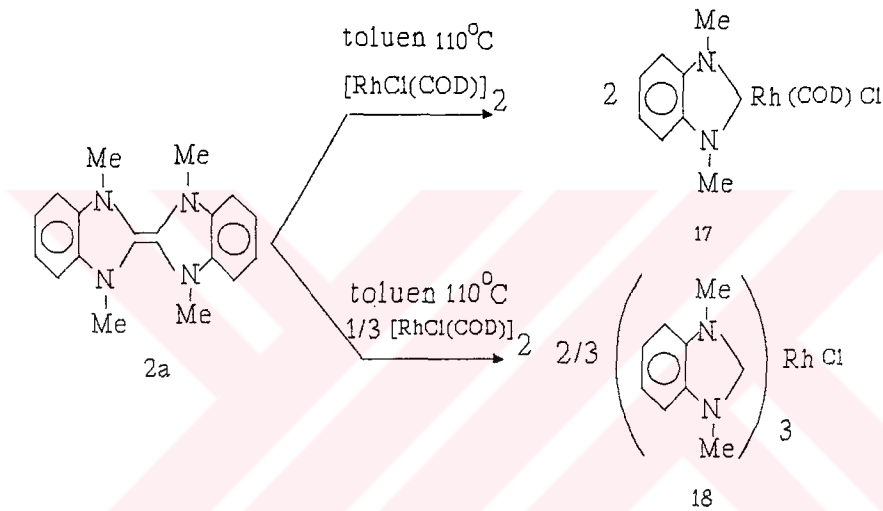
| Bileşik No | Kütle parçalanmaları ve şiddetleri |
|------------|--|
| 16a | 292 (98, M ⁺); 277 (90, [M-15] ⁺); 262 (28, [M-30] ⁺) |
| 16b | 348 (35, M ⁺); 319 (92, [M-29] ⁺); 175 (100, [M-173] ⁺) |
| 16c | 320 (65, [M] ⁺); 291 (70, [M-29] ⁺); 232 (100, [M-88] ⁺) |

3.12. Rodyum Karben Kompleksleri

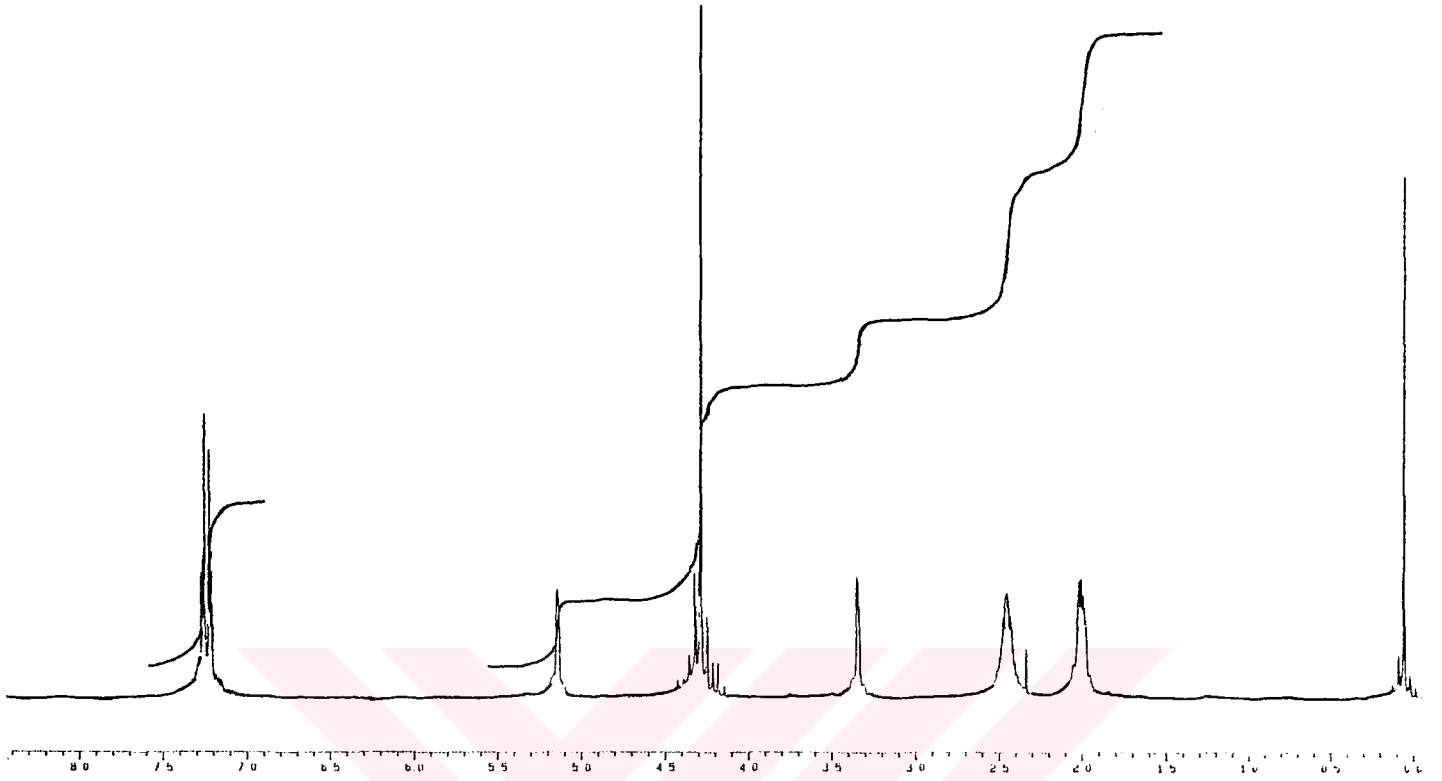
İmidazoidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin bir çok geçiş metali kompleksi ile etkileşerek karben kompleksleri oluşturduğu bilinmektedir⁵⁹. Bir geçiş metali bileşiği olan [RhCl(COD)]₂ 'nin de imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerle etkileşmesine ait bir çok literatür bulunmaktadır^{60,61,62,63,64,65,66,67}. Çalışmaların çokluğu, Rodyum komplekslerinin homojen katalizör olarak alkenlerin hidrojenasyon (Wilkinson bileşiği)⁶⁸, hidrosilasyon⁶⁵, e.z.o.'lerin düsmütasyonu⁶⁰ gibi bir çok önemli tepkimelerde kullanılmasındandır. Bu endüstriyel uygulamalarının dışında Rh(I), Parkinson tedavisinde kullanılan L-dopa (3,4-dihidroksi-fenilalanin) üretiminde seçimli bir katalizör olarak ta

tıbbi önemide bulunmaktadır⁶⁸.

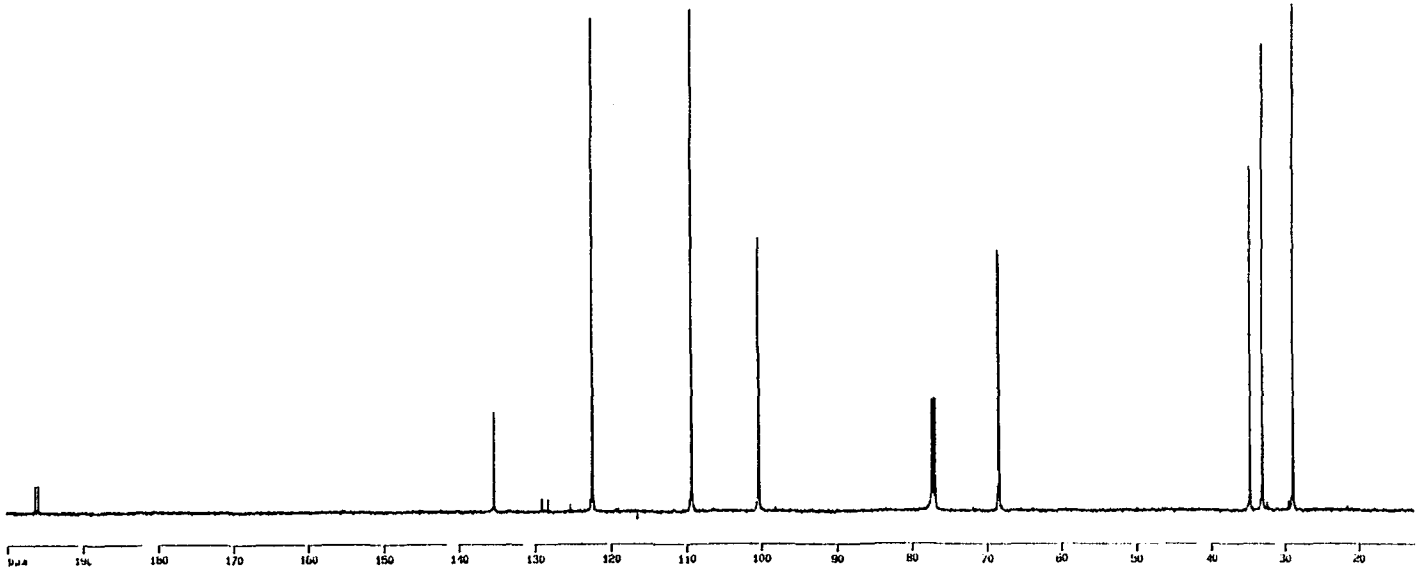
Literatür araştırıldığında benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin Rodyum türevlerinin bilinmediği anlaşılmaktadır. Bu nedenle **2a** bileşiği ile Rh bileşiklerini etkileştirerek, imidazolidin içeren türevleri ile aralarında benzerlik bulunup bulunmadığının araştırılması amaçlandı. Bir mol e.z.o. ile bir mol $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ etkileştirilmesi ile **17**, bir mol e.z.o. ile 1/3 mol $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ etkileştirilmesi ile de **18** bileşiği ele geçti.



Yapılan spektroskopik analizler sonucu benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin Rh türevleri ile imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin türevleri arasında tamamiyle uyum olduğu gözlemlendi. Örneğin bis(1,3-dibenzylimidazolidin-2-iliden)olefinide $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ 'nin bir molü ile **17**'nin, 1/3 molü ile **18** bileşiğinin analogunu vermektedir⁶¹. Havanın nem ve oksijenine karşı her iki tür rodyum bileşiğide kısmen kararlıdır. Tablo 3.15'de **18** bileşiğine ait ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ve $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$ nmr'ları görülmektedir. Şekil 3.17'de **17** bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr(*spin-echo*), $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

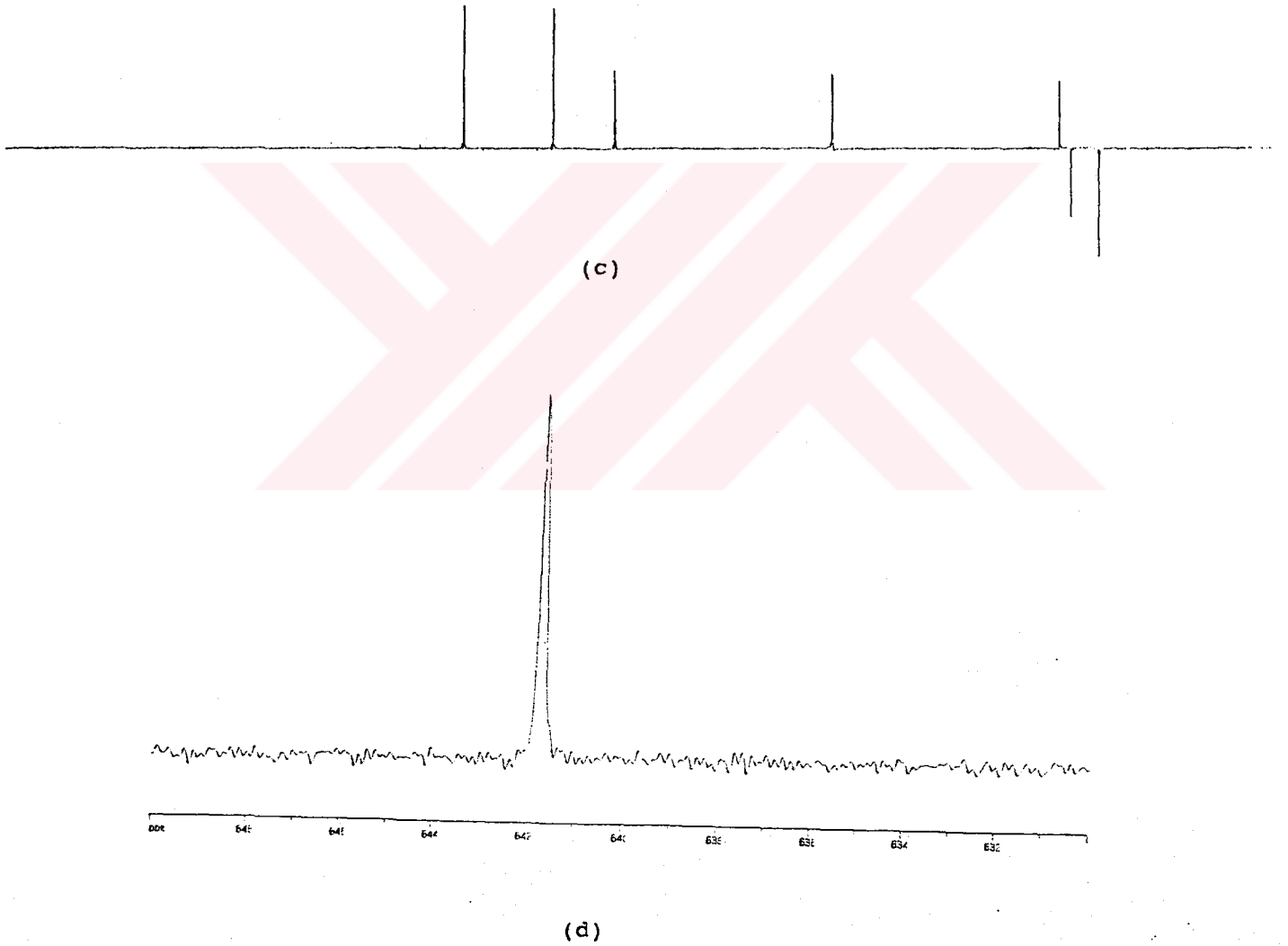


(a)

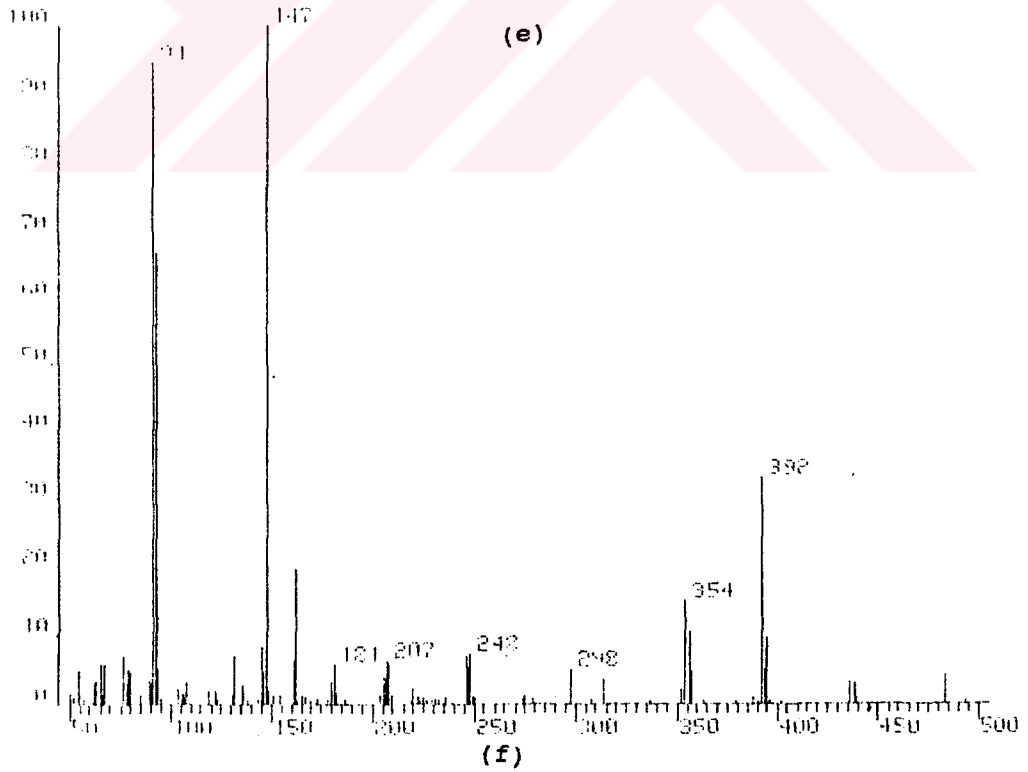
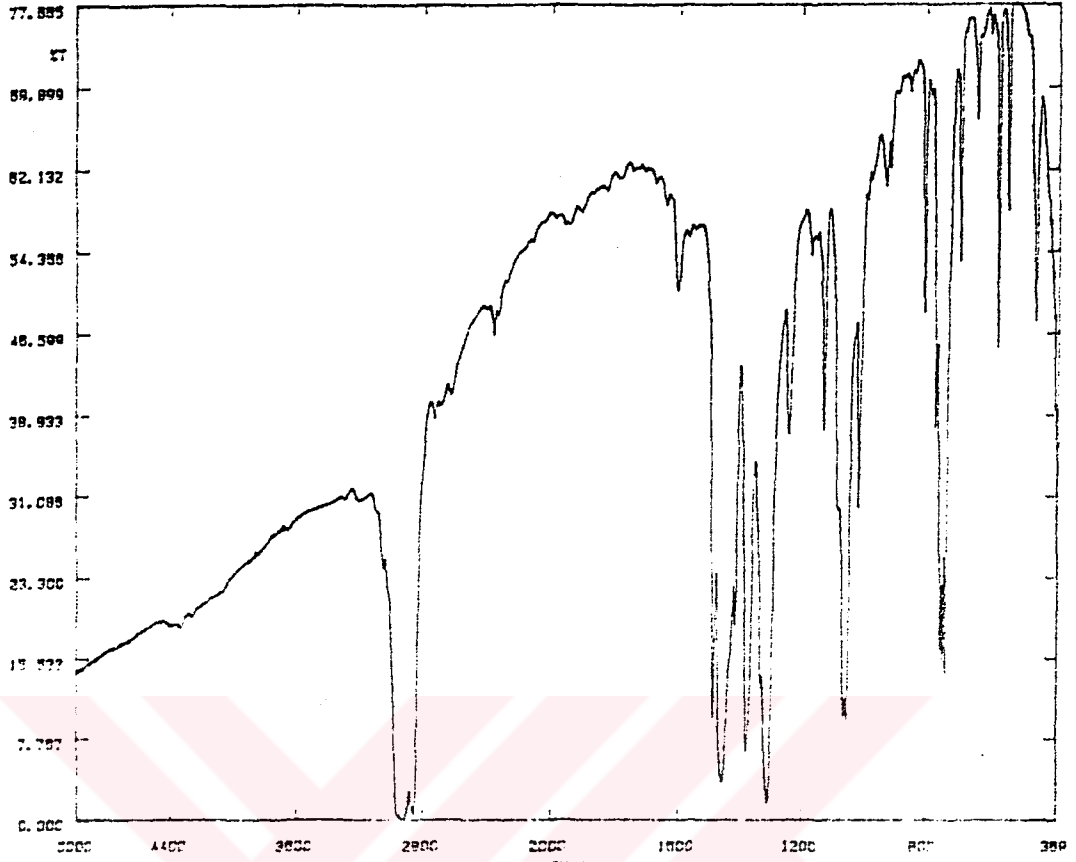


(b)

Şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



Şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (c) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr (spin-echo),
(d) $^{103}\text{Rh}-\{^1\text{H}\}$ spektrumları.



şekil 3.17. 17 bileşiğine ait; (e) FTIR ve (f) kütle spektrumları.

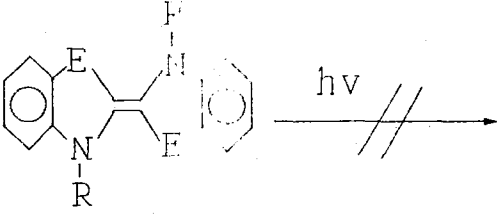
Şekil 3.17.(a)'da 17 bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumunda COD'a ait hidrojenler dört ayrı yerde görülmektedir. Bu da COD'un Rh'a bağlanan çift bağlarının magnetik bakımdan özdeş olmadığını göstermektedir. Şekil 3.17.(b)'de 17 bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr (*spin-echo*) ve $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrumu incelendiğinde Rh=karben'e ait karbon piki 196.15ppm de görülmektedir. Bu pikin *spin-echo* çalışmasında yok olması yapıyı kanıtlanmaktadır. İmidazolidin çekirdeği içeren bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden)'in benzer Rh(I) bileşiğinde Rh=karbene ait pik 213ppm de görülmektedir⁶¹. 17 bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda siklooktadiene ait olefinik karbonlar 68.37 ve 100.24ppm de görülmektedir. Bu tür manyetik özdeşsizlik *cis*-[RhCl(COD)(L^R), (L^R= 1,3-dietil-4-*i*-bütilimidazolidin-2-en) bileşiğinde de görülmektedir. Bu bileşik için de siklooktadiene ait olefinik karbonlar 68.00 ve 95.00ppm de görülmektedir⁶⁹. Kütle spektrumunda 17 bileşiğine ait moleküler iyon piki 393 olarak ve moleküler iyondan Rh,Cl ve COD ayrılması ile kalan 1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-en'e ait *m/e*=147 piki olarak görülmektedir.

Tablo 3.15 18 Bileşiğine ait ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ve $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrum verileri.

| | |
|--|-------------------------------------|
| ^1H -nmr* | : 3.57(s,me), 7.508m,ph) |
| $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr* | : 35.06,110.97,124.77,134.93,179.90 |
| $^{103}\text{Rh}\{-^1\text{H}\}$ -nmr* | : 287.38 |

*Çözücü CDCl₃

3.13. Elektronca Zengin Olefinlerin Fotolizi



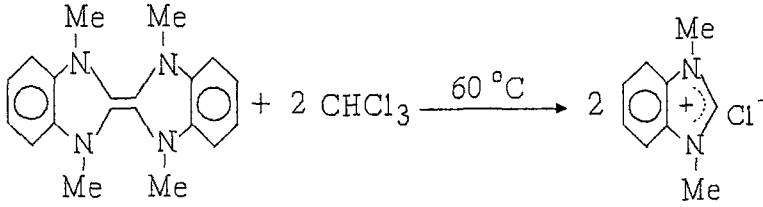
- 2a E=NMe, R=Me
 2b E=NEt, R=Et
 7 E=S, R=Me

2a,2b ve 7 bileşiklerinin dietil eterdeki çözeltileri 10cm. uzaklıkta bulunan 400W'lık bir cıva lambası ile ilk önce 15st. ardından 100st. ışınlanarak sigmatropik çevrilmeye uğratılmak istendi. Ancak tepkime sonunda her üç olefinin de değişmeden kaldığı ¹H-n.m.r. spektrumlarından anlaşıldı. Sonuç olarak 2a,2b ve 7 olefinlerinin bu şartlarda [1,3]-sigmatropik çevrilmeye uğramdıklarına karar verildi. E.z.o.'lerin fotoliz tepkimelerinde alkil grubu önemli rol oynamaktadır. Örneğin bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden), 8st. fotoliz edildiğinde sigmatropik çevrilme olmaktadır²⁶. Bis(1,3-dikrotilimidazolidin-2-iliden) ise 5st. fotoliz edildiğinde tamamı ile sigmatropik çevrilmeye uğramaktadır⁷⁰.

3.14. 2a Bileşiğinin Proton Aktif Bileşiklerle Etkileştirilmesi

Literatür incelenecek olursa e.z.o.'ler ile CHCl₃'ün etkileştirilmesi sonucu kararlı 2-triklormetil-1,3-dialkil(veya aril)imidazolidin bileşikleri oluştuğu görülmektedir⁷¹. Bu bilgilerden hareketle, 2a bileşiği ile CHCl₃ etkileştirilerek 2-

triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin sentez edilmeye çalışıldı. Ancak literatür bilgilerinin aksine havaya çok hasas bir katı elde edildi. Katının ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ve $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları ve element analizi sonucu yapısında CCl_3 grubunun olmadığı ve alınan spektrumların tamamıyla 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür bileşiğine benzediği tespit edildi.

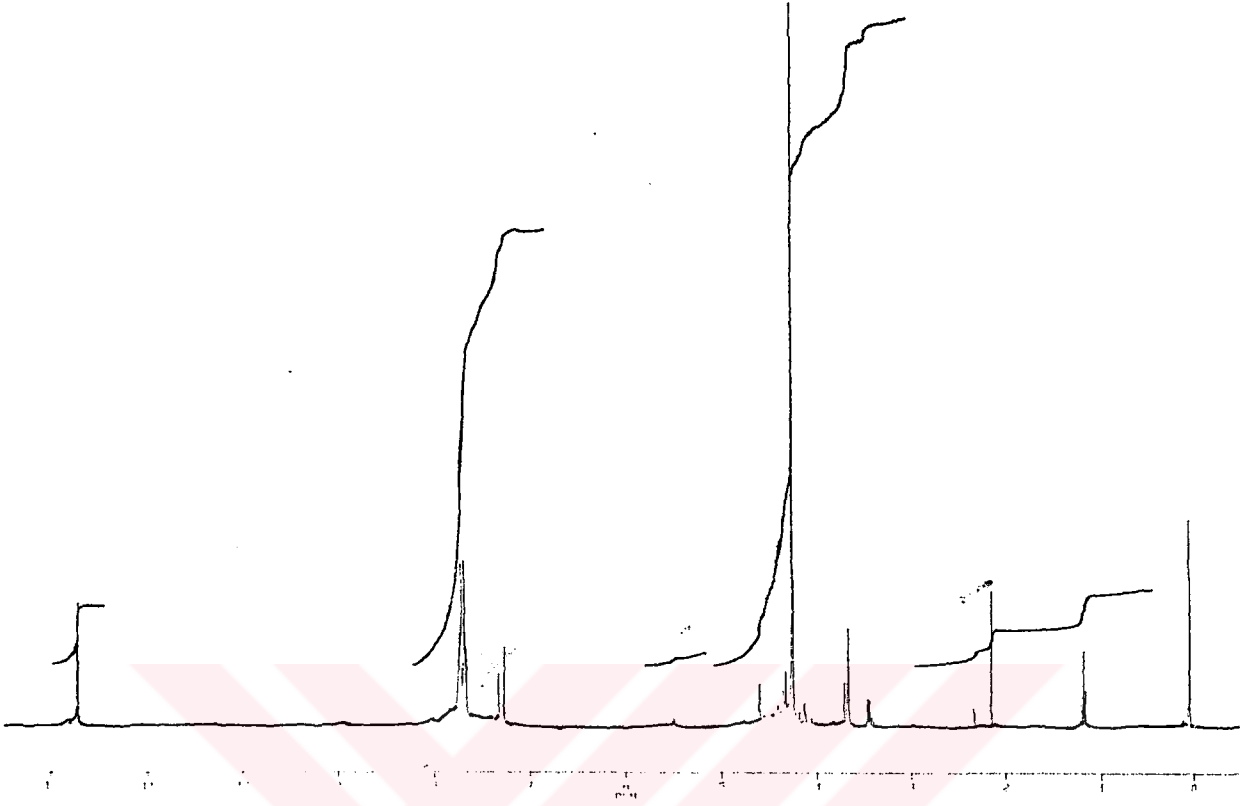


2a

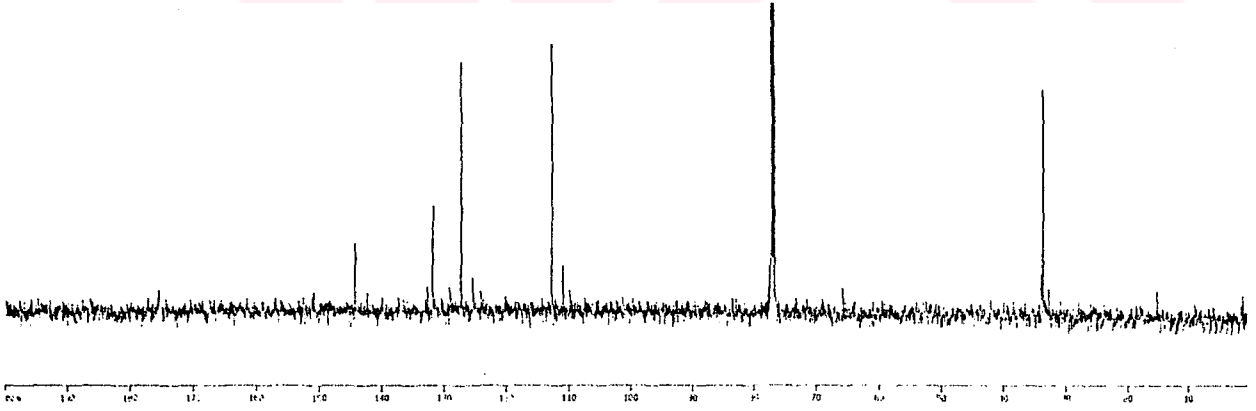
2-Triklormetil-1,3-dimetilbenzimidazolidin bileşiği Fransız kimyacı J. Bourson tarafından da Wanzlick'ten esinlenerek, N,N'-dimetil-o-fenilendiamin ve kloraldan sentez edilmeye çalışılmış ancak sonuçta beklenen bileşik değil 1,3-dimetilbenzimidazolyum klorür bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir²⁸.

2a bileşiği ile CHCl_3 etkileştirilmesi sonucu ele geçen bileşiğe ait; kütle parçalanmaları m/e (şiddetleri) :146(70, $[\text{M}-1]^+$) 132(20, $[\text{M}-15]^+$); 116(22, $[\text{M}-30]^+$)

Şekil 3.18'de 2a bileşiğinin CHCl_3 ile etkileştirilmesi ile ele geçen bileşiğe ait ^1H -nmr ve $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları ile 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür 1a bileşiğine ait $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr(*spin-echo*) ve $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları karşılaştırma kolaylığı sağlaması için sırasıyla verilmiştir.

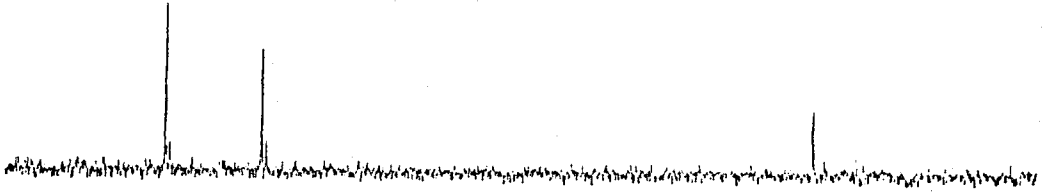


(a)

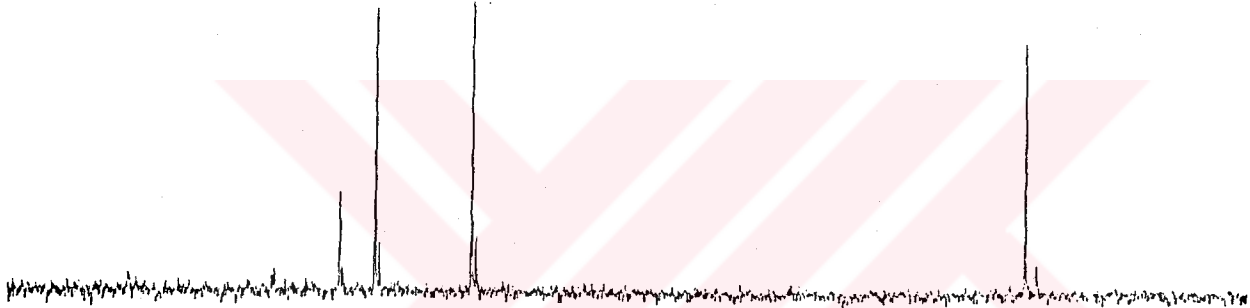


(b)

Şekil 3.18. 2a bileşiğinin CHCl_3 ile etkileştirilmesi ile ele geçen bileşiğe ait; (a) ^1H -nmr ve (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



(c)



(d)

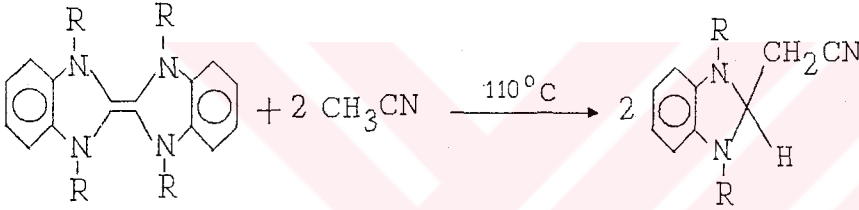
Şekil 3.18. 1,3-dimetilbenzimidazolyum iyodür 1a bileşiğine ait;
(c) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr (spin-echo) ve (d) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.

Şekil 3.18.'de 2a bileşiği ile CHCl_3 'ün etkileştirilmesi ile ele geçen bileşiğin CDCl_3 içinde alınmış (çözünürlüğü az olmasına karşın suda bozulması nedeni ile CDCl_3 kullanıldı) $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumu ile 1a bileşiğinin D_2O içinde alınmış $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları karşılaştırıldığında bütün piklerin aynı ppm'de çıktığı görülmektedir. Ayrıca 2a bileşiğinin CHCl_3 ile etkileştirilmesinden beklenen CCl_3 'e ait pik $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda bulunmamaktadır. Aynı durum kütle spektrumu verileri içinde

sözkonusudur.

Bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) CHCl_3 içinde 4 st. kaynatıldığında kolaylıkla 1,3-dibenzil-2-triklorometilimidazolidin vermektedir⁷¹. Oysa bu çalışmada kullanılan, benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'ler CHCl_3 ile benzer ürün oluşturamaktadır. Genellikle benzer özellikler sergileyen imidazolidin ve benzimidazolidin çekirdeği içeren olefinlerdeki bu değişiklik ilginçtir.

2a ve **2b** bileşiklerinin asetonitril ile etkileştirilmeleri sonucu bu olefinlerin 2-siyanometil-1,3-dialkilbenzimidazolidin türevleri ele geçti.



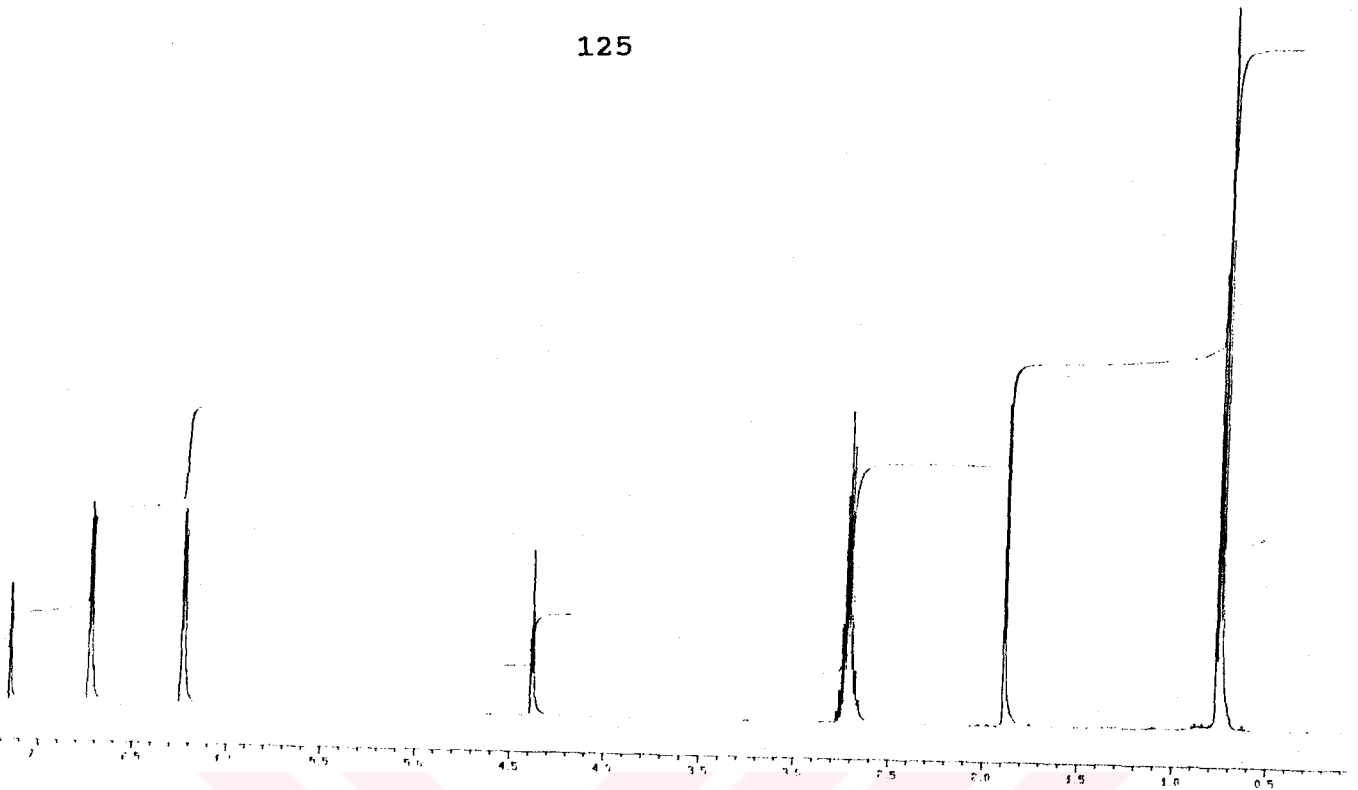
2a R=Me

2b R=Et

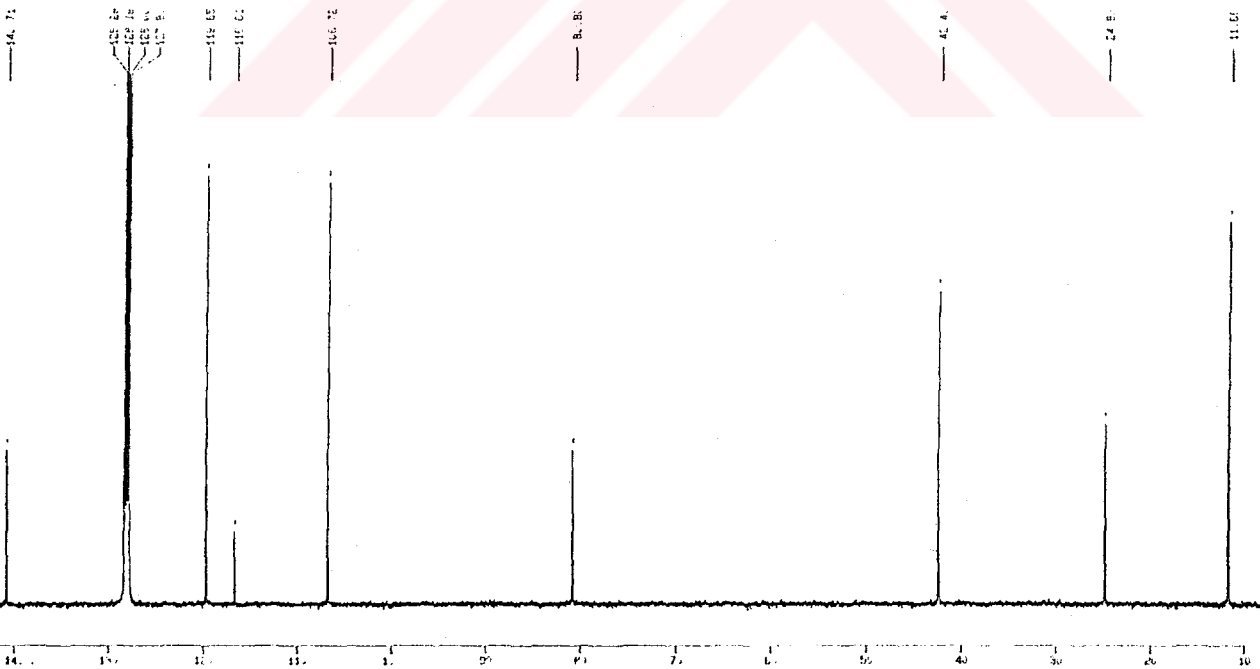
19 R=Me

20 R=Et

Bileşiklerin havanın nem ve oksijenine karşı kısmen hasas olduğu tespit edildi. Bu bileşiklerden 1,3-dietil-2-siyanometilbenzimidazolidin bileşiğinden 1,3-dietil-2-(2-aminoetil)benzimidazolidin bileşiğine geçmek için LiAlH_4 ile indirgeme yapıldı. Ancak havada siyahlaşan kırmızı renkli yağ, saflaştırılarak istenen bileşik izole edilemedi. **2a** bileşiği akrilonitril ile de denendi. Burada asetonitril ile olan tepkimeden farklı olarak ekzotermik bir tepkime oluştu. Oluşan katının FTIR'ı alındığında 2100cm^{-1} civarında net olarak CN bandı görüldü. Ancak $^1\text{H-n.m.r.}$ spektrumu alındığında bileşiğin polimerik bir yapıda olduğu kanısına varıldı. Şekil 3.19. da **20** bileşiğine ait $^1\text{H-nmr}$, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir. **19** bileşiğine ait spektroskopik veriler ise karşılaştırma kolaylığı açısından **20** bileşiğine ait veriler ile birlikte tablo 3.16., 3.17. ve 3.18.'de verilmiştir.

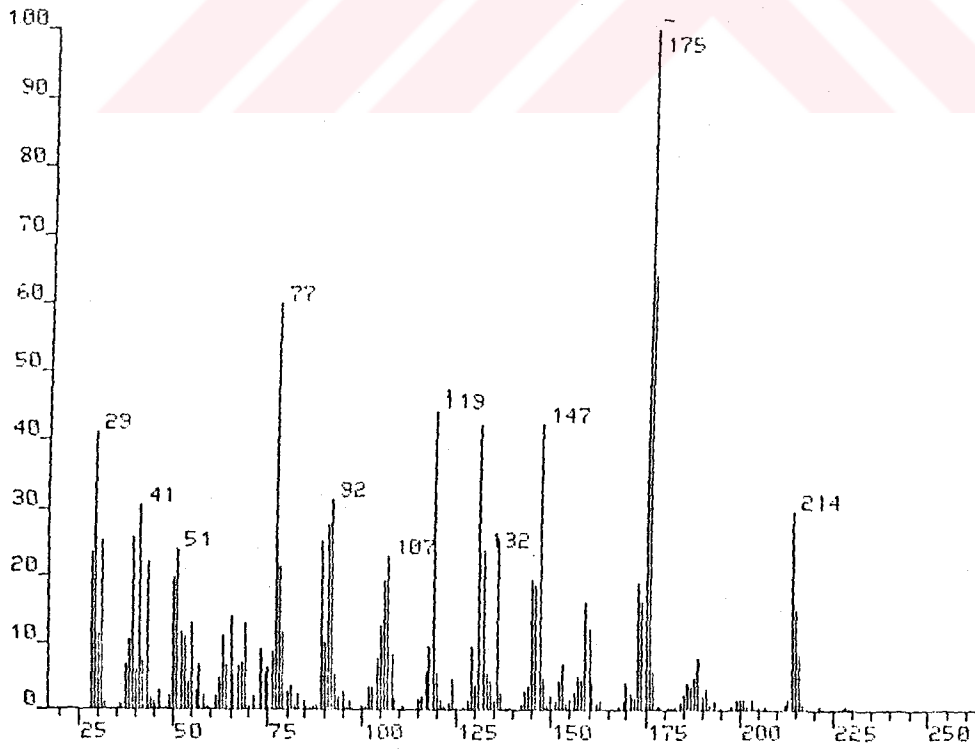
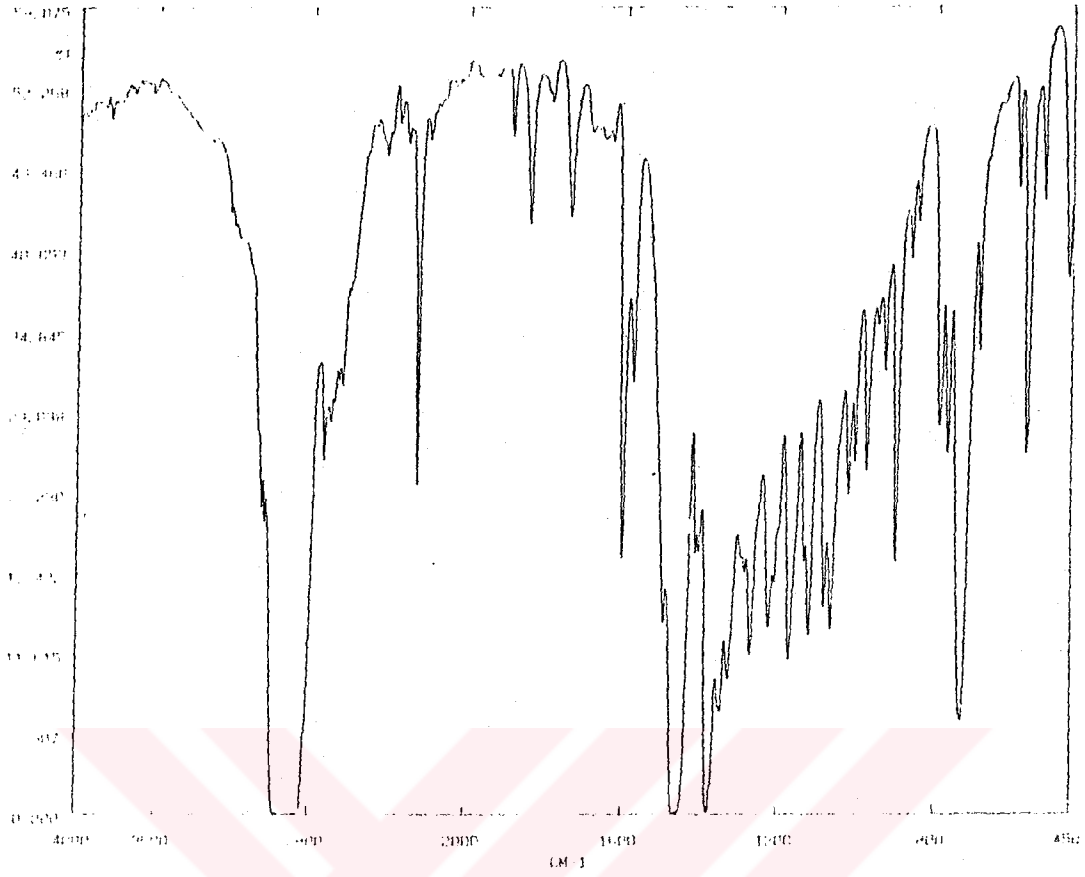


(a)



(b)

Şekil 3.19. 20 bileşiğine ait; (a) $^1\text{H-NMR}$, (b) $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -nmr, spektrumları.



Şekil 3.19. 20 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.19.(a) da 20 bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde C^2 - konumundaki hidrojene ait pik beklenildiği gibi triplet olarak 4.38ppm de CN'e komşu metilene ait pik ise 1.88ppm de dublet olarak gözükmemektedir. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda ise aynı pikler sırası ile 80.80 ve 24.83ppm de çıkmaktadır. Şekil 3.19.(c) de 20 bileşiğine ait FTIR spektrumundan CN'ait pikin 2249cm^{-1} de çıktığı görülmektedir. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki(M^+) 215 ve moleküler iyondan siyanometil grubunun ayrılması ile oluşan $m/e=175$ piki bulunmaktadır.

Tablo 3.16 Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN türevlerine ait ^1H -nmr ve FTIR spektrum verileri.

| Bileşik No | MeN | Me- CH_2N | $-\text{H}_2\text{CN}$ | $-\text{CH}_2\text{CN}$ | CH | Ph | ** V(c=o) cm^{-1} |
|------------|---------|---------------------------|------------------------|-------------------------|---------|--------------|-------------------------------|
| 19* | 2.16(s) | --- | --- | 1.90(d) | 3.62(t) | 6.22-6.71(m) | 2250 |
| 20* | --- | 0.75(t) | 2.70(q) | 1.88(d) | 4.38(t) | 6.23-6.71(m) | 2249 |

*Çözücü C_6D_6

** nujolda alınmıştır.

Tablo 3.17 Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN türevlerine ait ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ spektrum verileri.

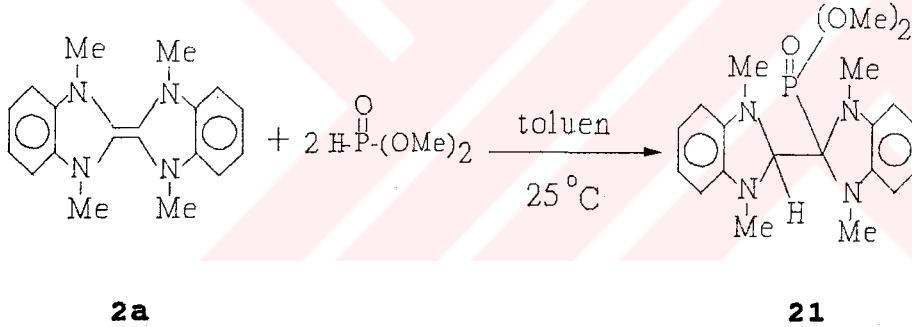
| Bileşik No | MeN | Me- CH_2N | $-\text{H}_2\text{CN}$ | $-\text{CH}_2\text{CN}$ | CH | CN | Ph |
|------------|-------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------|--------|--------------------------|
| 19* | 34.48 | --- | --- | 22.67 | 86.64 | 142.03 | 106.76, 116.22 120.04 |
| 20* | --- | 11.60 | 42.40 | 24.83 | 80.80 | 140.70 | 106.72, 116.61 119.65 |

*Çözücü C_6D_6

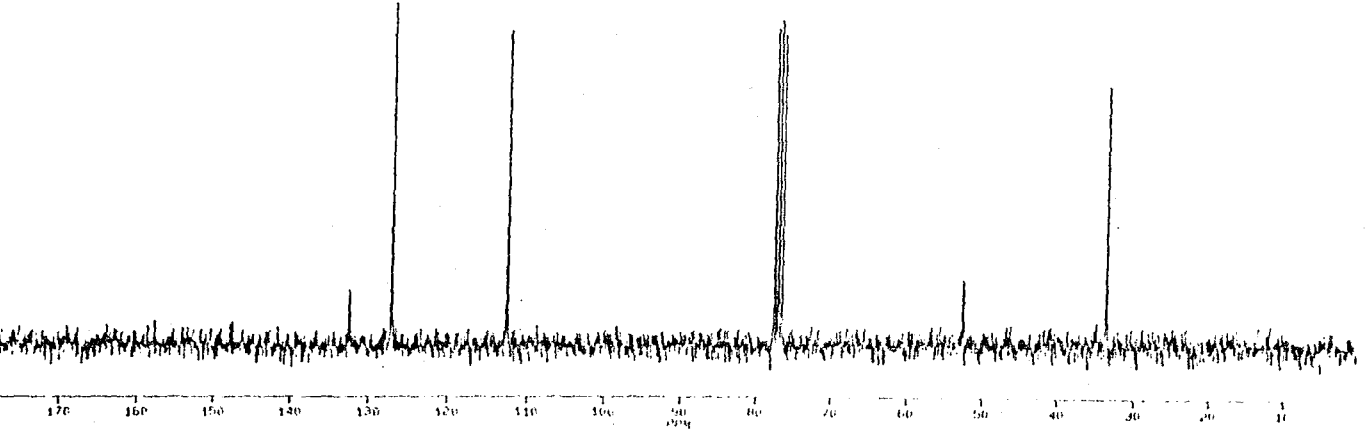
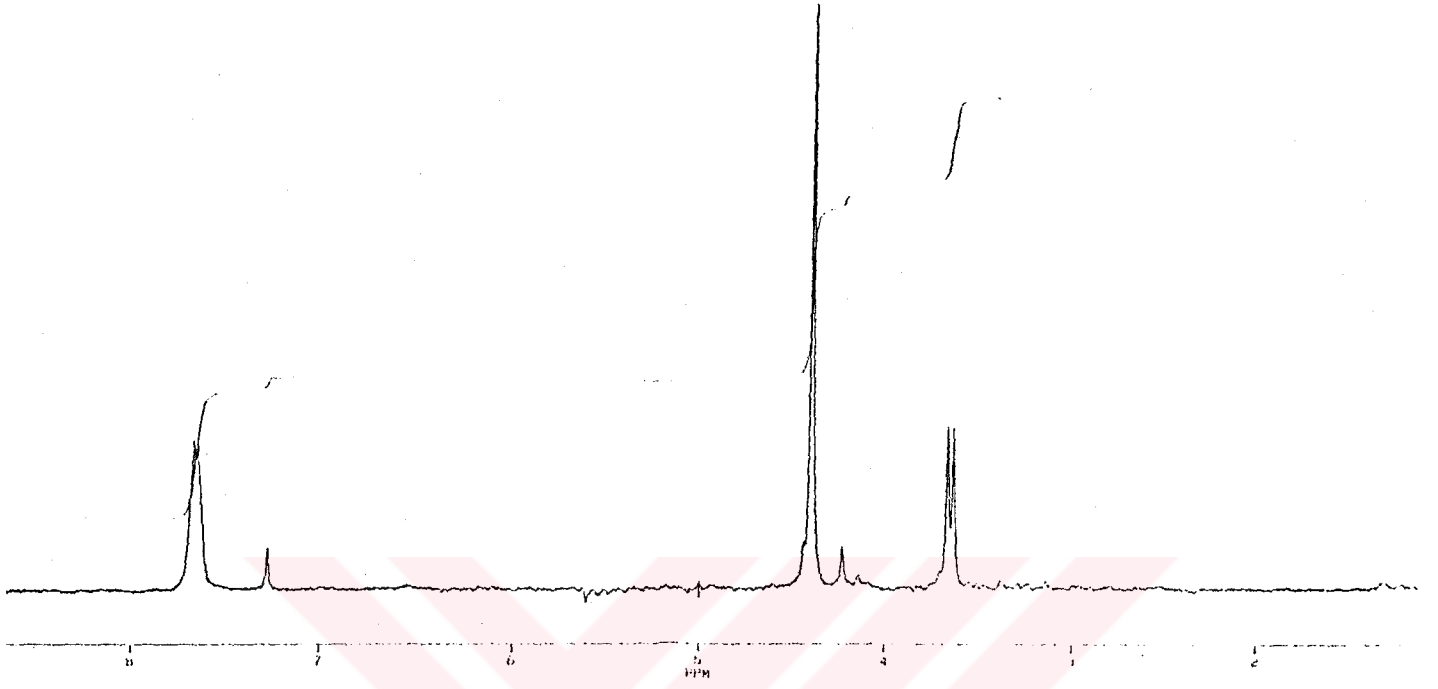
Tablo 3.18. Yeni e.z.o.'lerin CH_3CN ile verdiği türevlere ait kütle parçalanma değerleri.

| Bileşik No | Kütle parçalanmaları/m/e(şiddetleri) |
|------------|--|
| 19 | 187(75, M^+); 161(38, $[\text{M}-28]^+$); 148(72, $[\text{M}-39]^+$) |
| 20 | 215(18, M^+); 214(32, $[\text{M}-1]^+$); 175(100, $[\text{M}-40]^+$) |

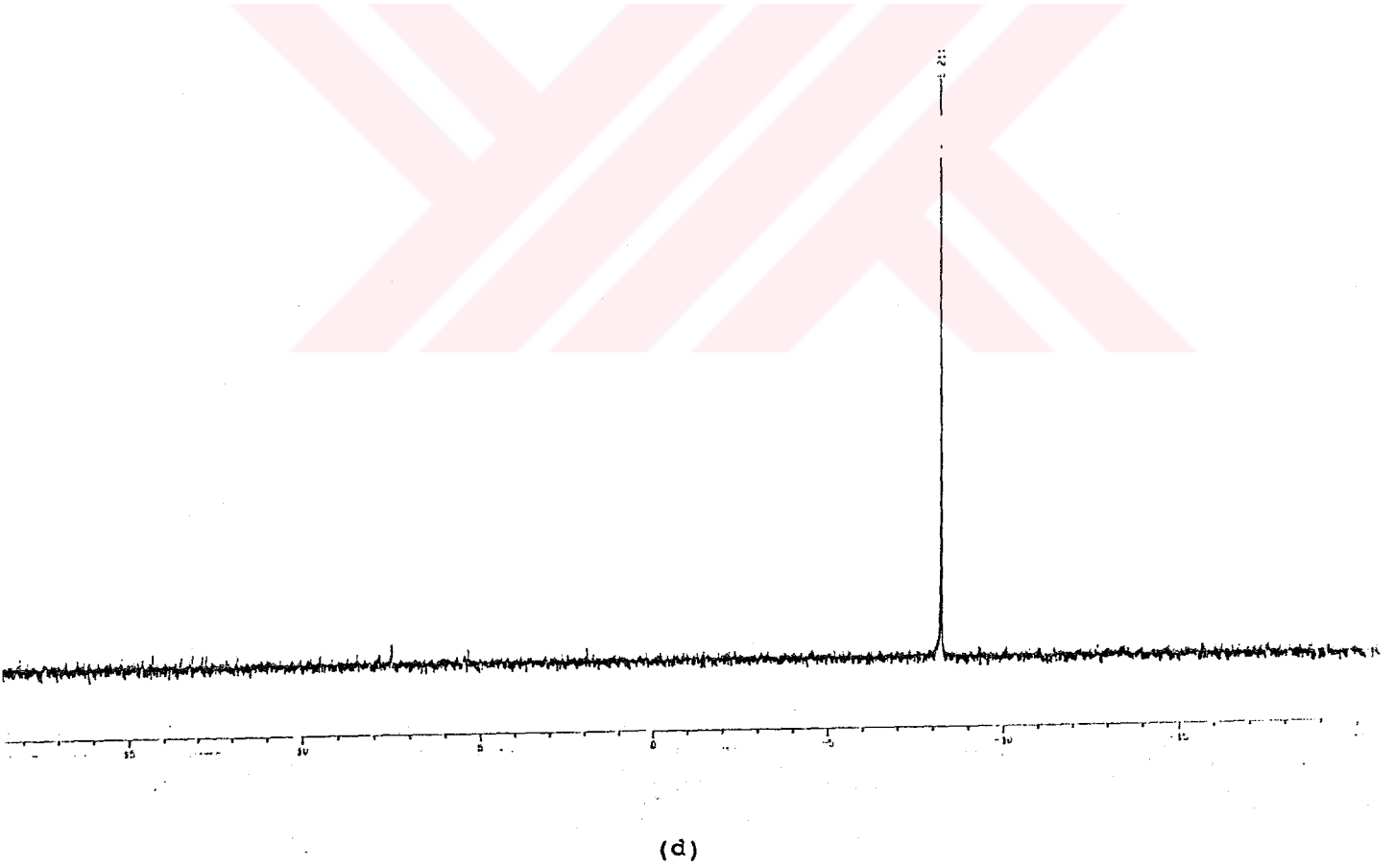
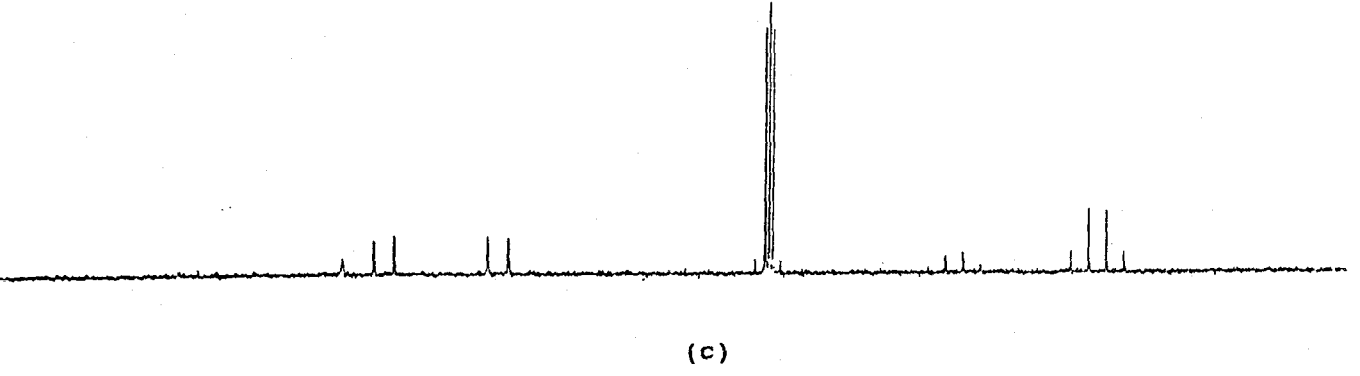
2a Bileşiğinin dimetil fosfit ile etkileştirilmesi sonucu beklenen 2-dimetoksifosfinil-1,3-dimetilbenzimidazolidin yerine havanın nem ve oksijenine karşı çok hassas katılma ürünü **21** ele geçti.



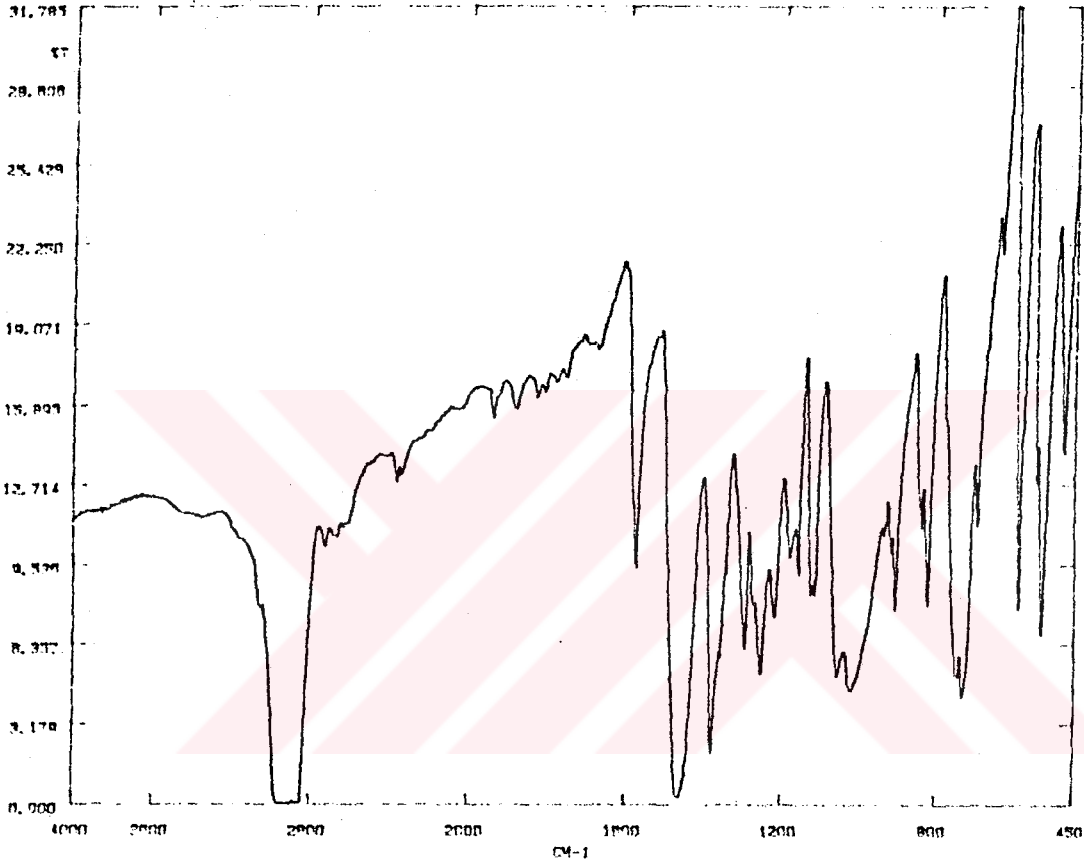
Aynı olefin dietil fosfit ile de benzer türev elde etmek amacıyla etkileştirildi. Ancak beklenen ürün 2-dietoksifosfinil-1,3-dimetilbenzimidazolidin bileşiği saflaştırılarak izole edilemedi. Şekil 3.20.'de **21** bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, ^{31}P -nmr, FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr, (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (c) ^{13}C - ^1H ve (d) ^{31}P - nmr spektrumları.



(e)

Şekil 3.20. 21 bileşiğine ait; (e) FTIR spektrumu.

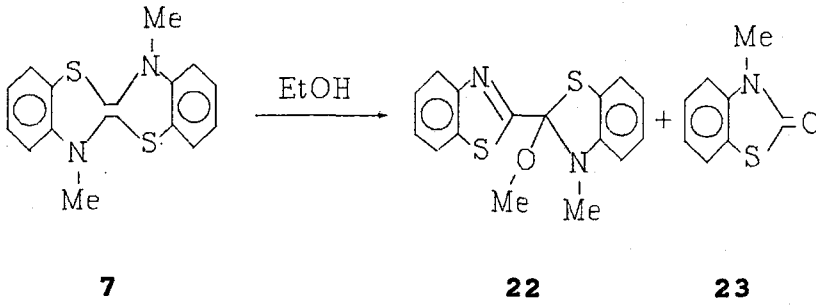
Şekil 3.20'deki ^1H -nmr spektrumunda fosfora bağlı metoksi grubuna ait metiller 3.66ppm'de dublet olarak gözükmemekte C^2 - konumundaki tek hidrojen net olarak görülmemekle birlikte muhtemelen

7.25ppm'deki pike karşılık gelmektedir. $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda her iki metil grubuna ait pik ve aromatik bölgeye ait pikler net olarak görülürken C^2 -konumuna ait pikler muhtemelen çözücü pikinin altında kalmıştır. Ve $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -nmr spektrumu bu durumu doğrular niteliktedir. $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -nmr spektrumu dikkatlice incelendiğinde aromatik bölge piklerinin birer dubletler dubleti halinde olduğu görülecektir. Bu da bileşiğin yapısının muhtemelen önerilen şekilde olduğunu göstermektedir. Bileşiğe ait $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda, fosfor -8.212ppm de gelmektedir. Benzimidazol çekirdeği içeren **2a** e.z.o.'inde gözlenen π -bağına fosfit katılması imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerde görülmemektedir. Örneğin, bis(1,3-difenilimidazolidin-2-iliden) alkil fosfitler ile etkileştiğinde 2-dialkoksifosfinil-1,3-difenilimidazolidin türevleri vermektedir⁷².

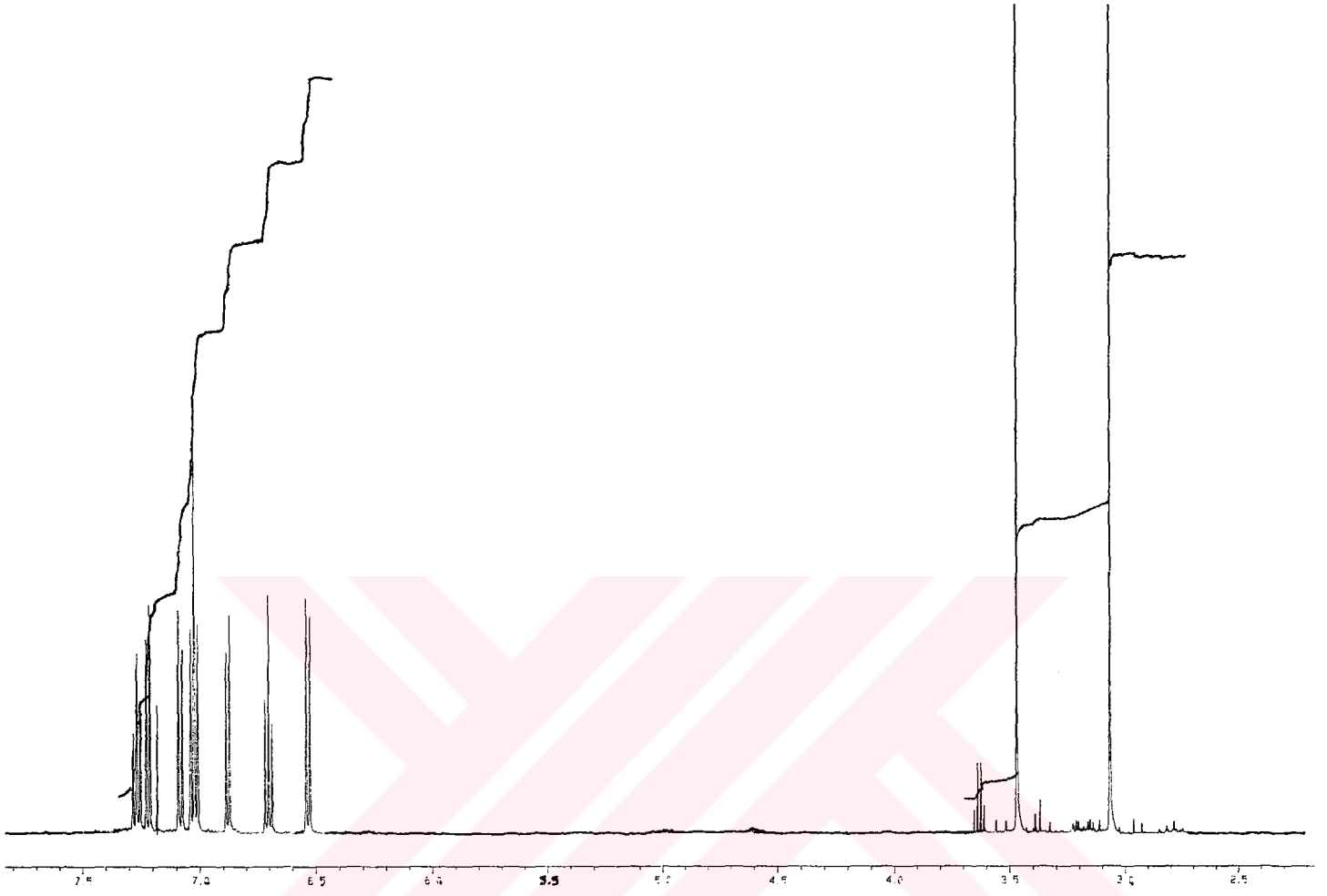
2a Bileşiğine organometalik bileşiklerin katılıp katılmadığını araştırmak amacı ile **2a**'nın toluendeki çözeltisine $(\text{Bu}^t)_3\text{SnH}$ eklenerek oda sıcaklığında 18st. ve 60°C 'ta 4st. karıştırıldı. Daha sonra kristallendirilen bileşiğin n.m.r. spektrumu alındığında, yalnız başlangıç bileşiği **2a** olduğu ve bu şartlar altında herhangi bir katılma ürününe dönüşüm olmadığı anlaşıldı.

Benzer şekilde **2a** bileşiğinin toluendeki çözeltisi $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ile 6st. oda sıcaklığında, 1st. $60-70^\circ\text{C}$ 'ta etkileştirildi. Daha sonra kristallendirilen bileşiğin n.m.r. spektrumu alındığında, yine başlangıç bileşiği **2a** olduğu ve bu şartlar altında $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 'ın **2a** bileşiği ile tepkime vermediği tespit edildi.

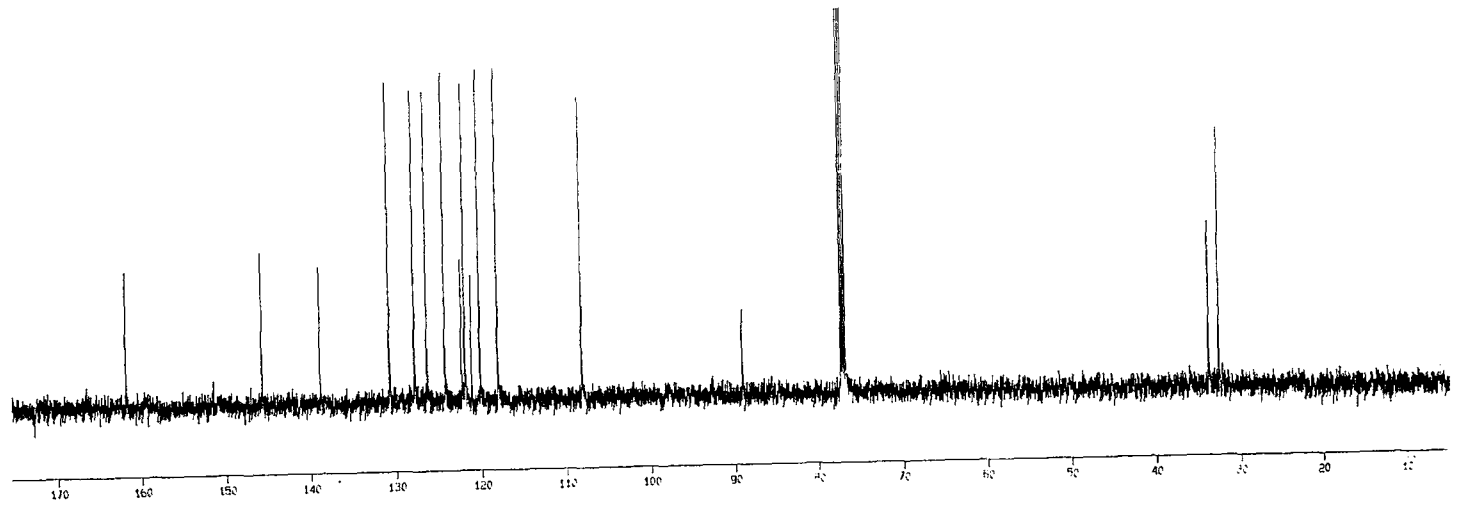
3.15. 7 Bileşiğinin EtOH ile Normal Atmosferde Etkileştirilmesi



7 Bileşiğinin etil alkol içinde normal atmosfer altında yarım saat ısıtılması ile olefinin metil gruplarından birtanesi havadan bir oksijen kaparak göç etmektedir. Bileşiğin ^1H ve $^{13}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -n.m.r.'larına bakılarak bileşiğin [1,3]-sigmatropik çevrilmeye uğradığı sanıldıysa da, genellikle benzil,vinil, alil, krotil gibi gruplar taşıyan olefinlerde [1,3]-sigmatropik çevrilme olduğundan^{15,26,73,74} ve bugüne kadar Me grubu içeren bir e.z.o.'in sigmatropik çevrilme ürününe rastlanmadığından kuşkuyla karşılandı. Gerçekten kütle spektrumu yapıda oksijenin de olduğunu kanıtlandı. Böylece Me grubu içeren 7 türündeki bir e.z.o. literatürde rastlanmayan değişik bir tarzda [1,3]-sigmatropik çevrilmeye uğramıştır. Bu tepkime esnasında doğal olarak bir miktar da, 7 bileşiğinin havadaki bozunma ürünlerinden başlıcası olan 23 bileşiği yan ürün olarak oluştu. Şekil 3.21.'de 22 bileşiğine ait ^1H -nmr, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -nmr, FTIR ve kütle spektrumları görülmektedir.

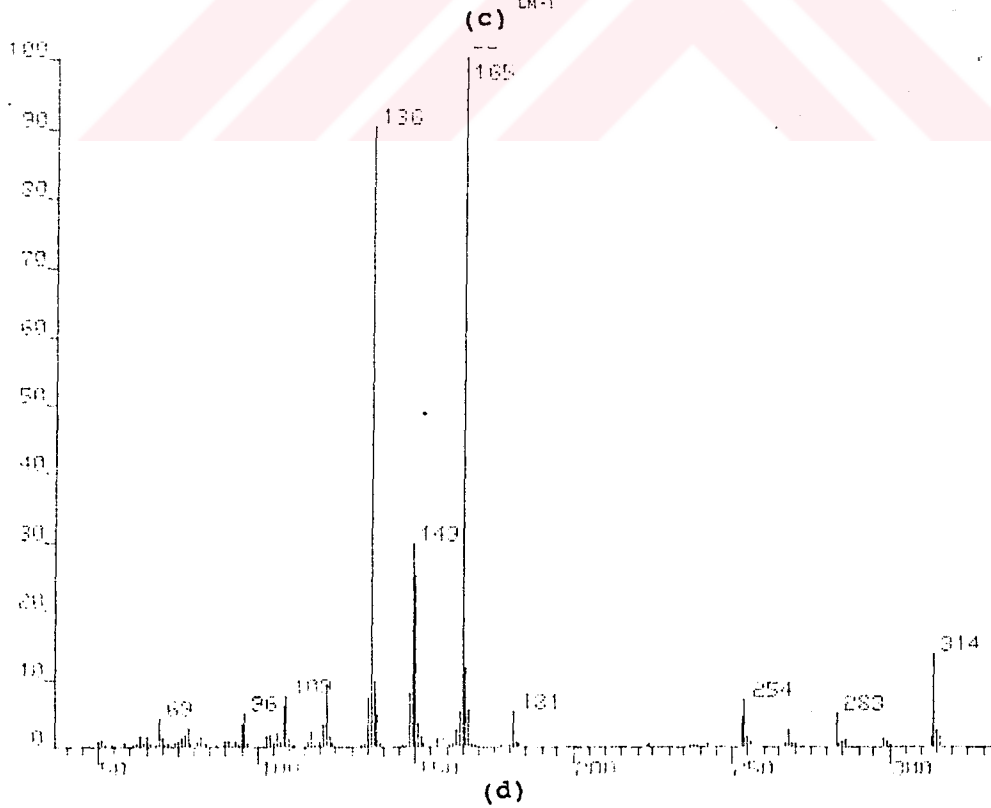
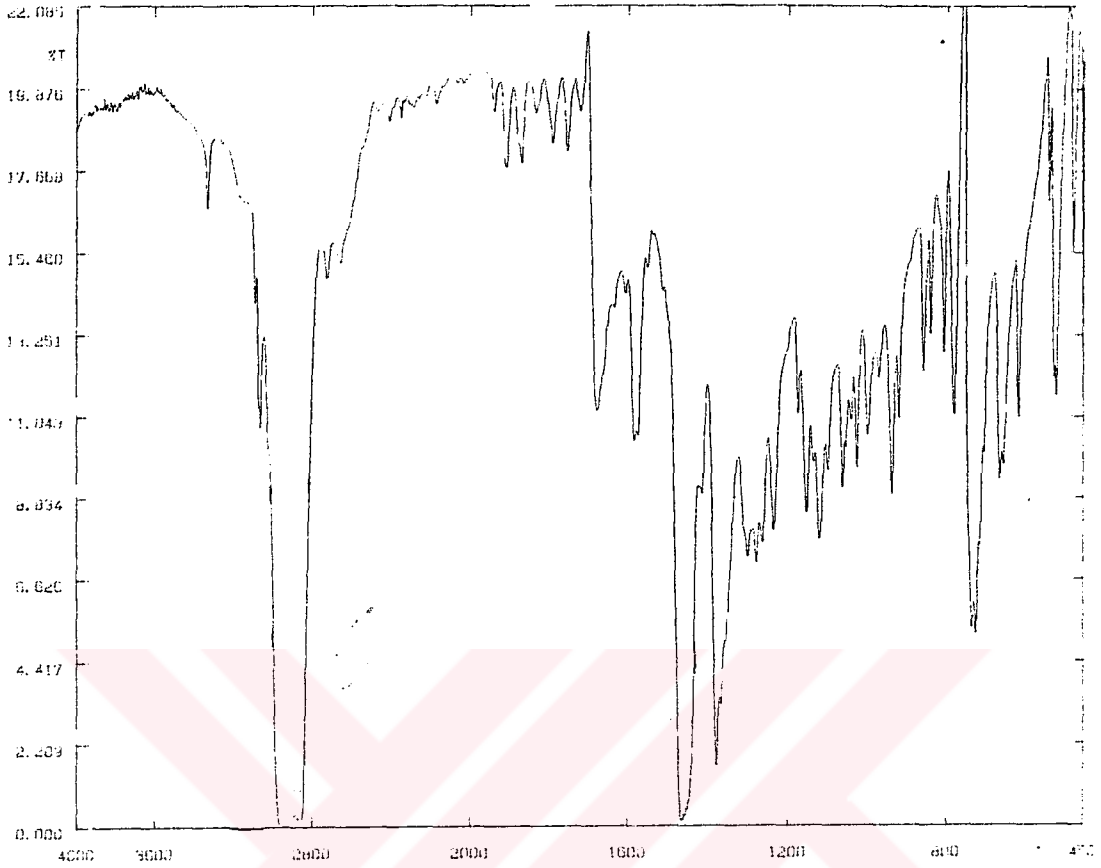


(a)



(b)

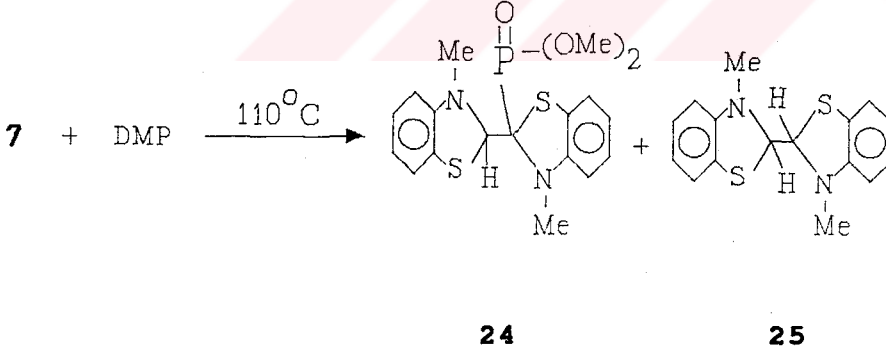
Şekil 3.21. 22 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr ve (b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -nmr, spektrumları.



Şekil 3.21. 22 bileşiğine ait; (c) FTIR ve (d) kütle spektrumları.

Şekil 3.21.(a)'da **22** bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde iki farklı metil piki ve molekül simetrisinin bozulmasından dolayı aromatik bölgede çok sayıda pik görülmektedir. Aromatik bölgedeki çok sayıda görülen pik magnetik bakımdan birbirine çok yakın ancak özdeş olmayan karbonları göstermektedir ve buda bu göçü doğrulamaktadır. Şekil 3.21.(b) de ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumunda iki farklı metil 32.51 ve 33.74ppm de çıkmaktadır. Diğer onbeş farklı karbona ait pikin ondört tanesi görülmektedir. Karbona ait görülmeyen bir pik ise diğer bir karbon piki ile manyetik özdeşlik nedeni ile çakışmıştır. Şekil 3.21.(d) de **22** bileşiğe ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki (M^+) 314, molekülden metoksi ayrılmasını kanıtlayan 283 piki ve molekülün bir yarısına ait 149 piki görülmektedir.

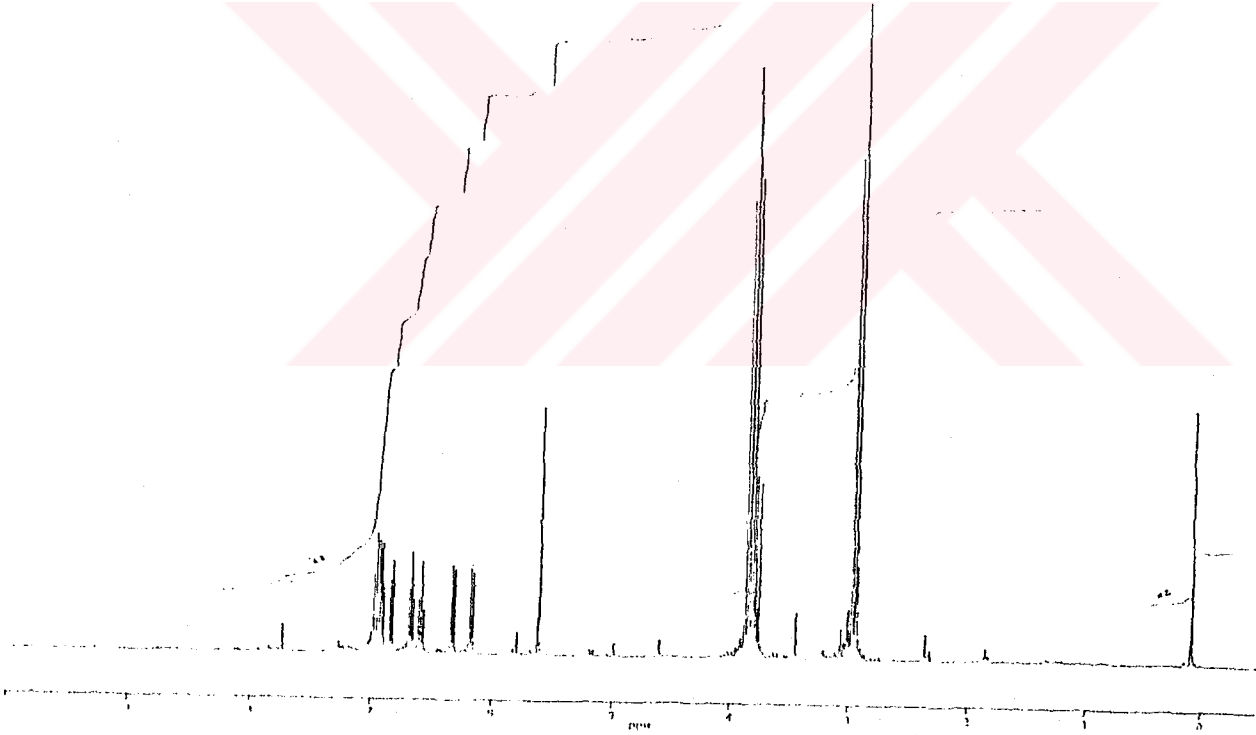
Bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden), **7**, ve dimetil fosfitin(DMP) toluen içinde kaynatılması ile **24** nolu bileşik ele edildi.



Bu tepkimede beklenen ürün , 2-dimetoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin bileşiğiydi. Çünkü daha önceki bir çalışmamızda²³, bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden), **7**, ile dietil fosfitin benzer şartlarda etkileştirilmesiyle 2-dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin bileşiği sentezlenerek karakterize edilmişti. **24** Bileşiği ile 2-dietoksifosfinil-3-metilbenzotiyazolidin bileşiği karşılaştırıldığında **24** bileşiğinin havanın nem ve

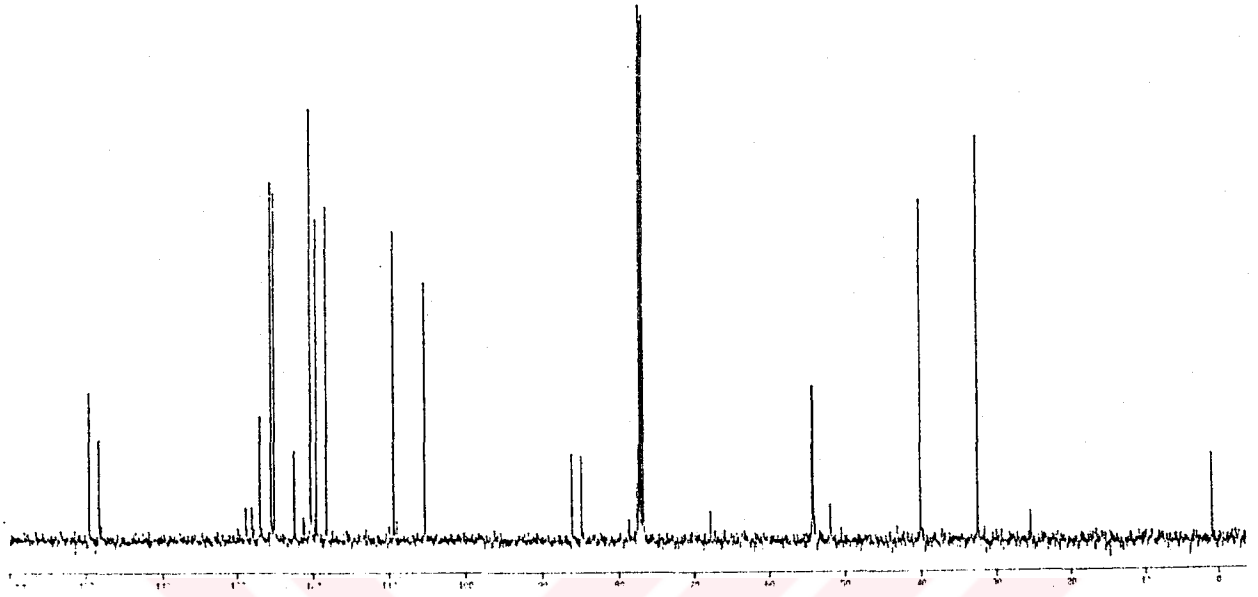
oksijenine karşı biraz daha az duyarlı olduğu tespit edildi.

24 Bileşiği oluşurken az miktarda da bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-il),25, bileşiği yan ürün olarak izole edilerek karakterize edildi. 25 Bileşiğinin ana ürün 24 bileşiğinden dimetil fosfit grubunun ayrılması ile oluştuğu sanılmaktadır. Şekil 3.22'de 24 bileşiğine ait ^1H , $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -nmr ve FTIR spektrumları ile tablo 3.19'da 25 bileşiğine ait ^1H -nmr ve kütle spektrum verileri görülmektedir.

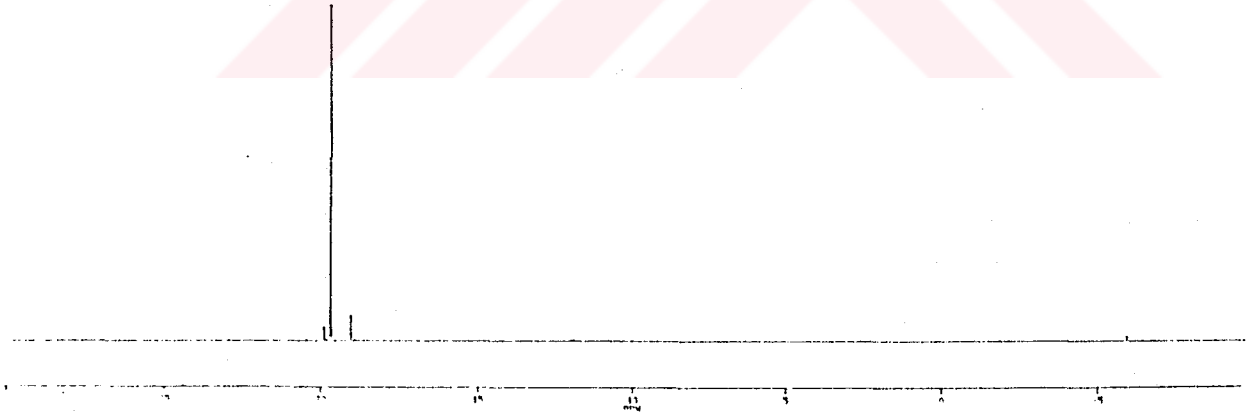


(a)

Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (a) ^1H -nmr spektrumu.

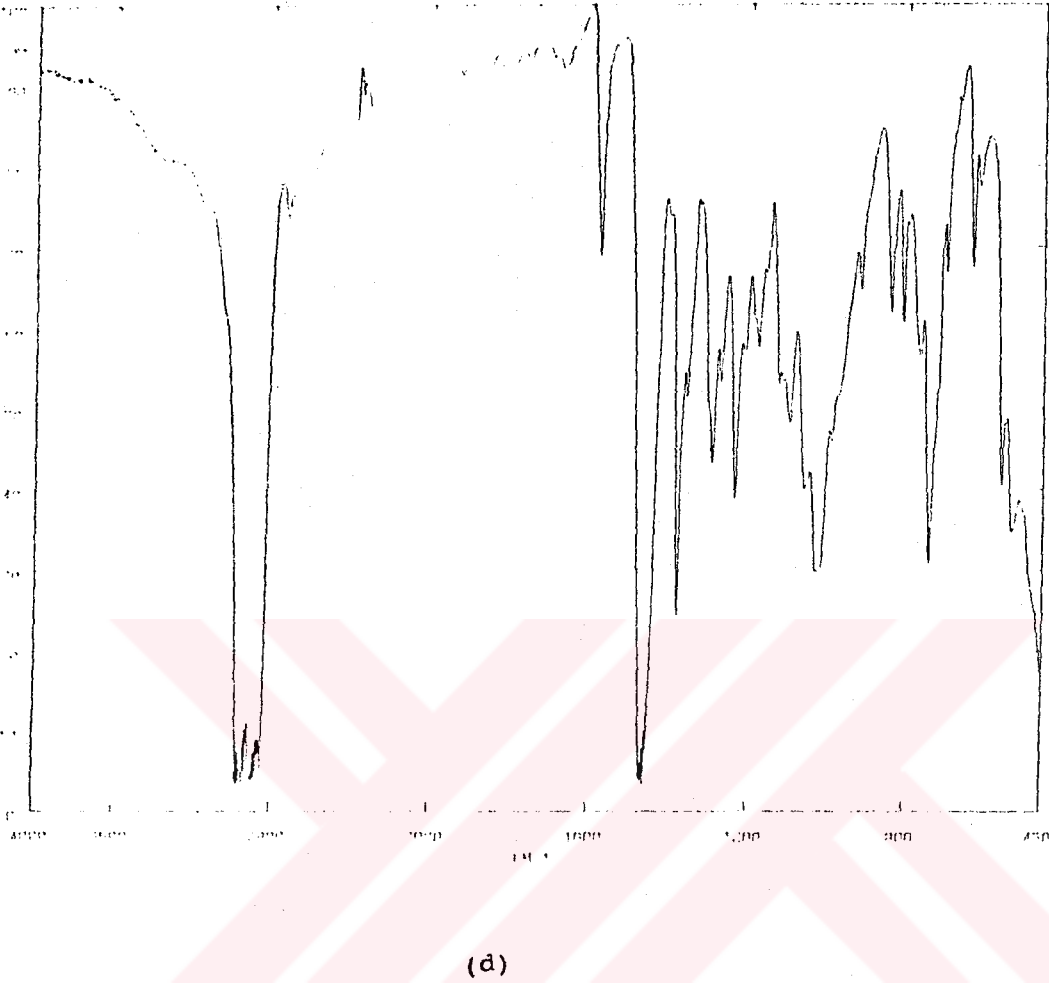


(b)



(c)

Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (b) ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ve (c) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -nmr spektrumları.



Şekil 3.22. 24 bileşiğine ait; (d) FTIR spektrumu.

Şekil 3.22.'de 24 bileşiğine ait ^1H -nmr spektrumu incelendiğinde 3ppm de fosfora bağlı metoksi grupları dublet halinde 3.8ppm'de ise bir dublet birde singlet olarak NMe'ler görülmektedir. Bunlardan birisi fosfora yakınlığından dolayı dublet halindedir. C^2 -konumundaki tek hidrojen ise 5.7ppm civarında singlet olarak görülmektedir. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -nrmr spektrumunda ise üç ayrı metil piki 32.49, 40.05 ve 54.12ppm de görülmektedir. ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -nrmr spektrumunda fosfora ait pik singlet olarak 19.89ppm de çıkmaktadır.

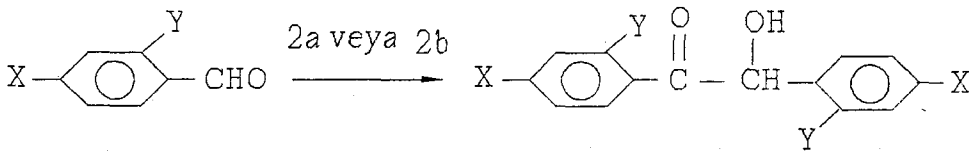
Tablo 3.19. 25 bileşiğine ait ¹H-nmr ve kütle spektrum verileri.

| | |
|---------------------|---|
| ¹ H-nmr* | : 3.22 (s, Me), 3.85 (d, CH), 6.50-7.20 (m, Ph) |
| m/e (şiddetleri) | : 300 (12, M ⁺); 150 (100, [M-150] ⁺) |

*Çözücü CDCl₃

3.16. Elektronca Zengin Olefinlerin Benzoin ve Asetoin Tepkimelerindeki Katalitik Rollerini

İmidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin benzoin tepkimelerinde katalitik rol oynadığı bilinmektedir^{11,69}. Fakat benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerin kendilerinin de yeni olması nedeni ile benzoin türü tepkimelerdeki katalitik rolleri araştırılmamıştır. Bu nedenle hem benzimidazolidin çekirdeği içeren yeni e.z.o.'lerin benzoin türü tepkimelerinde katalitik etkilerinin olup olmadığını hem de imidazolidin çekirdeği ve benzotiyazolidin çekirdeği içerenler ile karşılaştırma yapabilmek için bu çalışma yapıldı. Sonuç olarak benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'ler ile imidazolidin çekirdeği içerenler arasında çok büyük bir fark olmamakla birlikte benzimidazolidin çekirdeği içerenlerin daha kısa sürelerde ve daha yüksek verimle benzaldehit ve türevlerini benzoin türü ürünlere dönüştürdüğü tespit edildi.



26 X, Y=H

27 X=Me, Y=H

28 X=OMe, Y=H

29 X=H, Y=OH

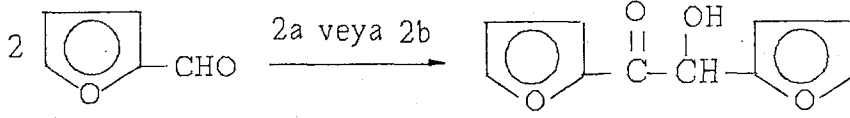
30 NO₂, Y=H

26a Benzoin

27a 4,4'-metilbenzoin

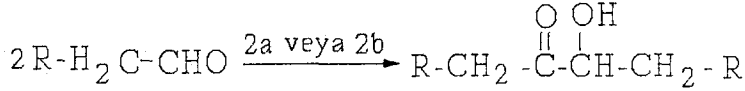
28a Anisoin

29a Salisoin



31 furfural

31a furoin



32 R=Ph

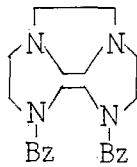
33 R=Et

34 R=H

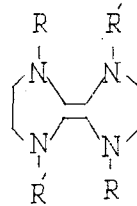
34a Asetoin

Benzotiyazolidin çekirdeği içeren 7 ile benzimidazolidin çekirdeği içeren olefinleri kıyaslayacak olursak; benzimidazolidin çekirdeği içerenlerin 7 e.z.o.'nine göre mükemmel bir benzoin katalizörü olduğu söylenebilir.

E.z.o.'leri asetoin tepkimesindeki katalitik rollerinin olup olmadığını ilk kez M.F. Lappert ve R.K. Maskell imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'ler kullanarak denemişler ancak sonuç alamamışlardır¹¹. Daha sonra tarafımızdan yapılan bir çalışmada bis(3-metilbenzotiyazolidin-2-iliden), 7' kullanılarak ilk kez ve tablo 3.20'de görülen verimlerle asetoin sentez edildi²³. Bu bilgilerin ışığında bazı imidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'ler (35, 36a, 36b) yeniden denendi.



35



36a R,R'=Bz

36b R=Et;R'=Bz

Sonuçta denenen 36a, 36b ve 35 e.z.o.'lerinden sadece bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden), 36a'nın katalitik etki gösterdiği tespit edildi. 36a ile 7 bileşiği asetoin tepkimesi bakımından karşılaştırılırsa, 7 bileşiği 130°C ve 1.5st. gibi kısa bir zamanda %85 verimle asetaldehiti asetoina çevirirken 36a oda sıcaklığında ancak 24 st. gibi uzun bir zamanda %56 verimle asetaldehiti asetoina çevirmektedir. Ancak imidazol halkası içeren e.z.o., 36a'nın α -hidrojen taşıyan asetaldehiti kondenzasyona uğratması önemlidir.

Tablo 3.21. L₂^{SMe} bileşiğinin katalitik etkisi ile elde edilmiş asetoin verimleri ve tepkime koşulları.

| Aldehit cinsi | Katalizör miktarı (%mol) | Çözücü | Sıcaklık/süre (°C/dk) | Verim (%) |
|---------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|-----------|
| Asetaldehit* | 0.50 | --- | 130/90 | 31 |
| " | 0.92 | --- | 130/90 | 60 |
| " | 0.95 | Et ₂ O | 130/90 | 05 |
| " | 0.95 | toluen | 130/90 | 05 |
| " | 0.95 | toluen+MeOH | 130/90 | 00 |
| " | 1.00 | DMSO | 130/90 | 75 |
| " | 2.00 | DMSO | 130.90 | 79 |
| " | 2.50 | DMSO | 130/90 | 84 |
| " | 3.00 | DMSO | 130/90 | 85 |

* Tepkimeler argon atmosferinde ve otoklav içerisinde yapılmıştır.

2a ve 2b olefinlerinin asetoin kondenzasyon tepkimelerinde katalitik rollerinin olup olmadığı da araştırıldı. Bunun için de 2a ve 2b olefinleri ile asetaldehit bir kez (% 1 mol oranında) oda sıcaklığında kuru buz soğutucusu altında 12st, bir kez de % 1 mol 2a ile otoklavda 130°C ve 80atm. basınçta etkileştirildi. Ancak her iki durumda da kondenzasyon ürünü asetoin elde edilemedi. Otoklav deneyi sonucunda polimerik yağimsı bir kalıntı ele geçti.

Tiyazol halkası içeren 7 e.z.o.'inin yüksek verimle(%85) asetoin oluşturması, buna karşılık 2a ve 2b 'nin asetoin kondenzasyonunda hiç aktivite göstermemesi tiyazol halkasının bu tepkimede çok önemli rol oynadığını göstermektedir. Nitekim, asetoinin canlı bünyesinde pirüvik asitten oluşumunda katalitik etki gösteren koenzim(tiyamin pirofosfat dekarboksilaz) tiyazol halkası içermektedir⁷⁵. Tiyazol halkasının benzoin türü aldehitlerin kondenzasyonunda da önemli rol almaktadır^{23,76}.

Tablo 3.21.'de yeni e.z.o.'lerin benzoin ve asetoin tepkimelerindeki katalitik rollerine ilişkin veriler görölmektedir.

Tablo 3.22. Benzoin ve asetoin kondenzasyon tepkimelerine ait veriler.

| Alken | Aldehit | Katalizör oranı(%mol) | Sıcaklık/süre (°C/dk) | e.n./k.n. (°C) | Verim (%) |
|-------|---------|-----------------------|-----------------------|----------------|-------------|
| 2a | 26 | 1 | 20/1 | 133 | kantitatif |
| 2b | 26 | 1 | 20/1 | 133 | 97 |
| 2a | 27 | 1 | 100/10 | 86-87 | 60 |
| 2b | 27 | 1 | 100/10 | 86-87 | 56 |
| 2a | 28 | 1 | 20/1 | 110-112 | 70 |
| 2b | 28 | 1 | 20/1 | 110-112 | 66 |
| 2a | 29* | 1 | 110/60 | 160-165 | 85 |
| 2b | 29* | 1 | 110/60 | 160-165 | 78 |
| 2a | 31 | 1 | 20/1 | 138-140 | 90 |
| 2b | 31 | 1 | 20/1 | 138-140 | 80 |
| 36a | 34 | 2 | 20/720 | 138/1atm. | 51 |
| 36a | 34 | 2 | 20/1440 | 138/1atm. | 56 |
| 36a | 34 | 2 | 20/1800 | 138/1atm. | 56 |
| 36a | 34 | 0.75 | 20/720 | --- | -- |
| 36b | 34 | 1 | 20/720 | --- | -- |
| 35 | 34 | 1 | 20/720 | --- | -- |

*Çözücü olarak toluen kullanıldı.

GENEL SONUÇ

1.Bölümden anlaşılacağı gibi e.z.o.'ler ile ilgili çalışmalar, imidazolidin ve benzotiyazolidin çekirdeği içerenler üzerine yoğunlaşmıştır. Literatürde benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lere rastlanmamaktadır. Bu nedenle çalışmanın birinci amacı olan benzimidazolidin çekirdeği içeren e.z.o.'lerden bis(1,3-dimetilbenzimidazolidin-2-iliden), **2a**, bis(1,3-dietilbenzimidazolidin-2-iliden), **2b**, izole edilerek spektroskopik ve kimyasal özellikleri incelendi. Bis(1-metil-3-etilbenzimidazolidin-2-iliden), **2c**, sentez edildi ancak kristallendirilemedi. Bununla birlikte **2c**'ye ait bir çok türev hazırlanarak özellikleri incelendi. Benzil grubu içeren bis(1,3-dibenzilbenzimidazolidin-2-iliden), **2d**, ve bis(1-metil-3-benzilbenzimidazolidin-2-iliden), **2e**, debenzilasyon nedeni ile izole edilemezken, özellikle **3d**'ye ait olan bir çok türevler hazırlandı ve spektroskopik ve kimyasal özellikleri incelendi.

E.z.o.'ler sentezlendikten sonra çeşitli bileşiklerle etkileştirilerek çalışmanın ikinci amacı olan çok sayıda sübstitüye benzimidazoller hazırlandı.

Çalışmanın bir diğer amacı, yeni olefinlerin benzoin ve asetoin tepkimelerinde katalitik etkilerinin araştırılarak imidazolidin çekirdeği içerenler ile karşılaştırmaktır. Bu nedenle yapılan çalışmalarda **2a** ve **2b**'nin mükemmel benzoin katalizörü olduğu ispatlandı. Ayrıca bis(1,3-dibenzilimidazolidin-2-iliden) olefininin orta derecede bir asetoin katalizörü olduğu anlaşıldı.

KAYNAKLAR

- 1 E.Çetinkaya, *Doğa TU Kimya D.* 12,31 (1988).
- 2 J.Hocker and R. Merten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11,964 (1972).
- 3 N.Wiberg, *Angew.Chem.,Int. Ed.Engl.* 7, 766 (1968).
- 4 B. Çetinkaya, E.Çetinkaya, M.F. Lappert, *J.Chem.Soc.Dalton.* 1827 (1974).
- 5 J. Hocker, H.Giesecke and R. Merten., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 169 (1976).
- 6 B. Çetinkaya, A. Hudson, M.F. Lappert et al. *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 609 (1982).
- 7 M.Weidenbruch, K.Kramer, A.Schäfer, J.K. Blum, *Chem. Ber.* 118, 107 (1985).
- 8 R.L. Pruett, J.T. Barr, K.E. Rapp et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 3646 (1950).
- 9 F. Roeterdink, J.W. Scheeren and W. H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.* 24, 2307 (1983).
- 10 H. E. Winberg, J.R. Downing, D.D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* 2054 (1965).
- 11 M.F.Lappert, R.K.Maskell, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 580 (1982).
- 12 H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem.Ber.* 72, 494 (1960).
- 13 H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem.Ber.* 94, 2389 (1961).
- 14 H.W. Winberg, J.E. Carnahan, D.D.Coffman, M. Brown, *J.Amer.Chem.Soc.* 87, 2055(1965).
- 15 E.Çetinkaya, "Bis(1,3-Dibenzilimidazolidinilid-2-en)'in Oluşumu Ve Özelliklerinin İncelenmesi" Doçentlik Tezi İnönü Üniv, Malatya, 1983.
- 16 E. Çetinkaya, P.B.Hitchcock, H.A.Jasim, M.F. Lappert and Kostas Spyropoulos, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.1*, 561(1992).
- 17 B. Çetinkaya et al., *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 1370 (1971).
- 18 Y. Nakato et al., *Bull. Chem.Soc. Japan.* 45, 1299 (1972).

- 19 D. J. Cardin, M.J. Doyle, M.F. Lappert, **J.Chem. Soc. Chem. Commun.** 927 (1972).
- 20 D.J.Cardin, B.Çetinkaya, M.F.Lappert, Lj. Manojlovic-Muir, K.W.Muir, **Chem.Commn.** 400 (1971).
- 21 H.W. Wanzlick, H.J.Kleiner, **Chem.Ber.** 96, 3024 (1963).

- 22 J.Hocker and R. Merten, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 11, 964 (1972).
- 23 H.Küçükbay, "Elektronca-Zengin Olefinler Ve Tepkimeleri" Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1988.
- 24 J.E. Baldwin and A.Walker, **J.Amer.Chem.Soc.** 96, 586 (1974).
- 25 J.A.Chamizo, "N-Functionalised Electron-Rich Olefines: Preparation, Characterisation And Some Reactions, Including Aspects Of Their Transation-Metal Chemistry" Ph.D.Thesis, University of Sussex, Brighton, 1986.
- 26 E. Çetinkaya, Yayınlanmamış çalışmalar.
- 27 J.Bourson, **Bull.Soc.Chim.France.** 10, 3541 (1971).
- 28 J.Bourson, **Bull.Soc.Chim.France.** 1, 152 (1971).
- 29 J.Thompson, **Immunol.** 55, 345 (1947).
- 30 Roeder and Day, **J.Org.Chem.** 6, 25 (1941).
- 31 A. Pinelli, S. Trivulzio, L. Malvezzi, G. Rossoni and L. Beretta, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.** 39, 467 (1989).
- 32 J.G.P. Hutchison et al., **J.Brith.Med.** 2, 309 (1975).
- 33 S. Abuzar, S. Sharma, P.K.S. Visen, S. Gupta and J.C. Katiyar, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.** 36, 416 (1986).
- 34 K.Freter, V. Fuchs, E. Barsumian and J.T.Oliver, **Arzneim.-Forsch./Drug Res.** 35, 272 (1985).
- 35 G.L. Matevasyan, R.M. Matyushicheva and P.M. Zavlin, **Zh.Obse. Khim.** 48, 928 (1978).
- 36 G.L. Matevasyan, P.M.Zavlin, **Zh.Obse.Khim.** 52, 1441 (1978).
- 37 J. Korman, **J.Org.Chem.** 23, 1768 (1958).

- 38 H.Küçükbay, E.Çetinkaya, B.Çetinkaya, V.Kimya ve Kimya Mühendisliği Simpozyumu, Hacettepe Üniversitesi. Ankara, 178 (1988).
- 39 B.S.Furniss et al., "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4th.Ed. 1978.
- 40 A.F. Pozharskii and A.M.Simanov, Zh.Obsch.Khim. 33, 179 (1963).
- 41 W. Mauss, K.V. Auwers, Chem. Ber. 61, 2411 (1928).
- 42 O. Fischer, Chem. Ber. 320 (1905).
- 43 41 Nolu referanstan yararlanılarak, değişik bir tarzda sentez edildi.
- 44 H.W.Wanzlick, H.J. Kleiner, I. Lasch, J.Lieb.Ann.Chem. 708, 155 (1961).
- 45 W. Kemp, "Organic Spectroscopy" The Macmillan Press Ltd. 1st. Ed. 1975.
- 46 H. Bock et al., Angew. Chem. Int. Ed.Engl. 1679 (1991).
- 47 A.B. Turner, H.C.S. Wood. J. Chem. Soc. 5270 (1965).
- 48 R.J. Abraham, J.F. Fisher, P.Loftus, "Introduction to NMR Spectroscopy" John Wiley & Sons, 2nd.Ed. 1988.
- 49 H.A. Jasim, "X-Ray Crystallographic Studies of Some Organometallic Compounds and Their Organic Ligand Precursors" Ph.D. Thesis, University of Sussex, Brighton, 1986.
- 50 K.H. Taffs et al., J. Org. Chem. 463 (1961).
- 51 P.W. Alley and D.A. Shirley, J.Org.Chem. 1791 (1958).
- 52 M.F.Lappert, T.R. Martin and G. M. McLaughlin, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 637 (1980).
- 53 A.V.El'tsov, Zh.Organ.Khim. 199 (1967).
- 54 M.Z.Girshovich ve A.V.El'tsov, Zh.Obsch.Khim. 941 (1969).
- 55 H. E. Winberg, D.D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. 2776 (1965).
- 56 J. Hocker, R. Merten, Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971).
- 57 W. Krasuski, D. Nikolaus, M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1451 (1982).
- 58 J. Metzger et al., Bull.Soc.Chim.France. 2857 (1964).

- 59 J. Cardin, B. Çetinkaya, M.J. Doyle, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Rev. 1, 99 (1973).
- 60 D. J. Cardin, M.J. Doyle, M.F. Lappert, J. Chem.Soc. Chem. Commun.927 (1972).
- 61 B. Çetinkaya et al., "Advances in Metal Carben Chemistry", pp.59-66, ed. U. Schubert, Kluwer Academic Publishers, 1989.
- 62 A. W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert et al., J.Organomet. Chem., 250, C9-C14 (1983).
- 63 M. J. Doyle, M.F. Lappert et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2355 (1984).
- 64 A. W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert et al., J.Organomet. Chem. 296,173 (1985).
- 65 M. F. Lappert, R. K. Maskell, J.Organomet. Chem. 264, 217 (1984).
- 66 M.J. Doyle, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem.Commun. 679 (1974).
- 67 M.F. Lappert, J.Organomet. Chem. 358, 185 (1988).
- 68 B. Çetinkaya, "Kavramlarla Anorganik Kimya", İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya, 1993.
- 69 R. K. Maskell, "Electron-Rich Olefin Derived Carbene-Transition-Metal Complexes As Hydrosilylation Catalysts "Ph.D.Thesis, University of Sussex, Brighton, 1980.
- 70 J.A. Chamizo, M.F. Lappert, J.Org.Chem. 54, 4684 (1989).
- 71 E. Çetinkaya, Kimya ve Sanayi, 32, 157 (1989).
- 72 J. Hocker, R. Merten, Liebigs Ann. Chem. 16 (1978).
- 73 J.E. Baldwin, S. F. Branz, J.A. Walker, J. Org. Chem. 4143 (1977).
- 74 J.E. Baldwin, J.A. Walker, J. Amer. Chem.Soc. 596 (1974).
- 75 R. Breslow, J. Amer. Chem.Soc. 80, 3719 (1958).
- 76 V. Kren et al., J. Chem. Soc. Chem.Commun. 341 (1993).

ÖZGEÇMİŞ

16/12/1963 tarihinde Malatya'nın Yeşilyurt ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Yakınca ve Yeşilyurt'ta tamamladı. 1981 yılında İnönü Üniversitesi Kimya Bilim Lisansına girmeye hak kazandı. 1985 yılında Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Mezun olduğu yıl aynı Üniversitede Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 1988 yılında Yüksek lisansını tamamlayarak Organik Kimya Anabilim Dalında Bilim Uzmanı ünvanı aldı. 1988 yılında Doktora yapmaya başladı. Doktora çalışmalarının bir kısmını tamamlamak üzere bir yıl İngiltere'nin Sussex Üniversitesinde Prof.Dr. Michael F. LAPPERT 'in laboratuvarında çalıştı. 1986 yılından beri İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışan Hasan KÜÇÜKBAY evli ve bir çocuk babasıdır.