


Fitalimid İşlevsel Gruplar Taşıyan Yeni Bir Simetrik Benzimidazol Tuzunun Sentezi, Yapısal ve Spektroskopik Özelliklerinin Araştırılması

* Ahmet Kunduracıoğlu

Bursa Uludağ Üniversitesi, Mustafakemalpaşa Meslek Yüksekokulu, Organik Tarım Programı, 16500 M.Kemalpaşa/Bursa
akunduracioglu@uludag.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 16.06.2020

Kabul Tarihi: 04.12.2020

Öz

Yeni bir N-Heterosiklik karben tuzu olan 1,3-bis (N- (3-etil) fitalimid)-benzimidazol-3-yum bromür (BEFIBR) yüksek (%83) verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen tuzun FT-IR ve ¹H ve ¹³C NMR deneysel olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, karben C'u 169.35 ppm'de ve asidik karben H'i ise 9.65ppm'de gözlenmiştir. SPARTAN-14 kuantum kimya paket yazılımı kullanılarak kuantum mekaniksel hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Temel enerji ve spektroskopik değerlerin hesaplanmasında "Yoğunluk Fonksiyonel Kuramı" (DFT/EDF2) yöntemi ve 6-31G* temel seti kullanılmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda bağ uzunlukları, bağ açıları FT-IR ve ¹H ve ¹³C spektrumları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler, deneysel değerlere son derece yakındır. C_{karben} 169.3ppm ve asidik H ise 9.62ppm olarak bulunmuştur. Böylece molekülün uzaysal duruşu da tahmin edilmiştir. Hesaplanan değerler ile deneysel yöntemle bulunan sonuçlar şekil ve tablolar üzerinde karşılaştırılmıştır. HOMO ve LUMO şekil ve enerji değerleri hesaplanarak tablo halinde aktarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzimidazol, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), N-heterosiklik karben tuzları, SPARTAN paket yazılımı

Synthesis, Investigation of Structural and Spectroscopic Properties of a Novel Symmetrical Benzimidazole Salt with Phthalimid Functional Groups

* Ahmet Kunduracıoğlu

Bursa Uludağ Üniversitesi, Mustafakemalpaşa Meslek Yüksekokulu, Organik Tarım Programı, 16500 M.kemalpaşa/Bursa
akunduracioglu@uludag.edu.tr

Abstract

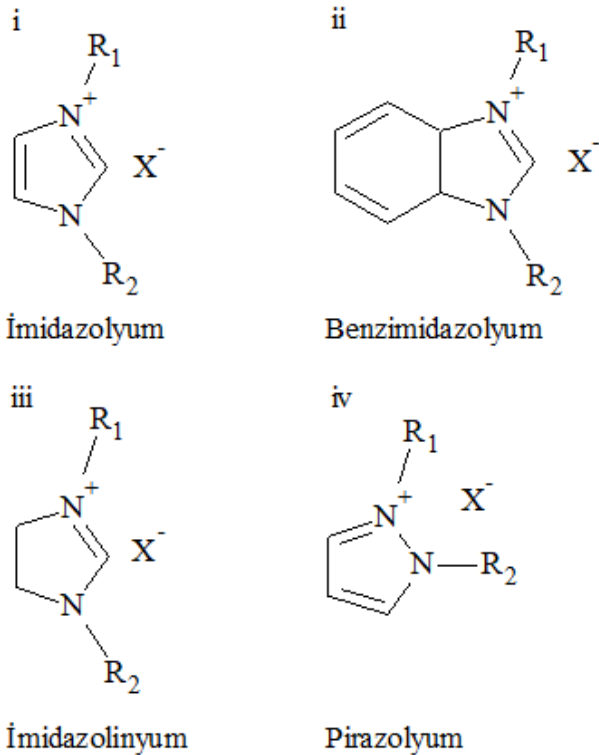
1,3-bis (N- (3-ethyl) phthalimide)-benzimidazole-3-yum bromide (BEFIBR), a new N-Heterocyclic carbene salt, was synthesized with high (83%) yield. FT-IR and ¹H and ¹³C NMR of the synthesized salt were measured experimentally. In these measurements, the peak for C_{carbene} was observed at 169.35ppm and acidic H was observed at 9.65ppm. Quantum mechanical calculations were performed using SPARTAN-14 quantum chemistry software. "Density Functional Theory" (DFT / EDF2) method and 6-31G* Basis set were used for calculating basic energy and spectroscopic values. The calculated values were found to be very close to experimental results. 169.3 for C_{carbene} and 9.65ppm for H. As a result of these calculations, bond lengths, bond angles FT-IR and ¹H and ¹³C spectra were calculated. In addition, the spatial stance of the molecule was predicted. The calculated values and the results found by the experimental method were compared on the figures and tables. The shape and energy values of HOMO and LUMO were calculated and tabulated.

Keywords: Benzimidazole, Density Functional Theory (DFT), N-heterocyclic carbene salts, SPARTAN suite

*¹ Sorumlu Yazar: Bursa Uludağ Üniversitesi, Mustafakemalpaşa Meslek Yüksekokulu, Organik Tarım Programı, 16500 M.Kemalpaşa/Bursa

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojik gelişmelerin ihtiyaç duyduğu, daha iyi katalizörler, daha etkili ilaç etken maddeleri daha ekonomik ve sağlıklı malzemeler için yapılan çalışmalarda N-heterosiklik karbenlerin ayrıcalıklı bir yeri vardır. Üstelik bazı NHC tuzlarının iyonik sıvı özellikleri göstermesi nedeniyle bu kullanım alanlarına “yardımcı çözügen” olarak da katkı yapmaya başlamışlardır. Bu yüzden son 40–50 yıldır N-Heterosiklik karbenler (NHCl)er) tüm bu yenilikçi çalışmalar içinde ayrıcalıklı bir alan haline gelmişlerdir [1]. NHCler genellikle N hetero-atomu bulunduran 5–6 üyeli halkalı yapılarıdır (Şekil 1). Bu bileşik tipi, özellikle 1968’de, Öfele ve Wanzlick’in eşzamanlı ancak birbirinden habersiz olarak geçiş metal komplekslerini sentezlemesinden beri artan bir ilgi görmektedirler [2]. NHC tuzlarının hem yumuşak hem de sert metallerle kompleks oluşturabilmeleri, elektronik ve sterik özellikleri, bağlanma yetenekleri gibi özellikleri yüzünden ince ayar yapılabilmesi (Şekil 2–ii) nedeniyle yeni katalizörler olarak fosfinler ve diğer güçlü katalizörler karşısında üstün bir seçenek oluşturmuşlardır. Katalizör olarak üstünlüklerinin en önemli kaynağı, bu bileşiklerin sigma–sunucu ve pi–alıcı nitelikleridir [3,4]. Bunun yanında, NHCl’er havaya ve neme karşı da pek hassas değillerdir. Bu da tepkime ortamlarında daha uzun süre yaşamalarını sağlar ki, katalizörler için bu çok değerli bir niteliktir.

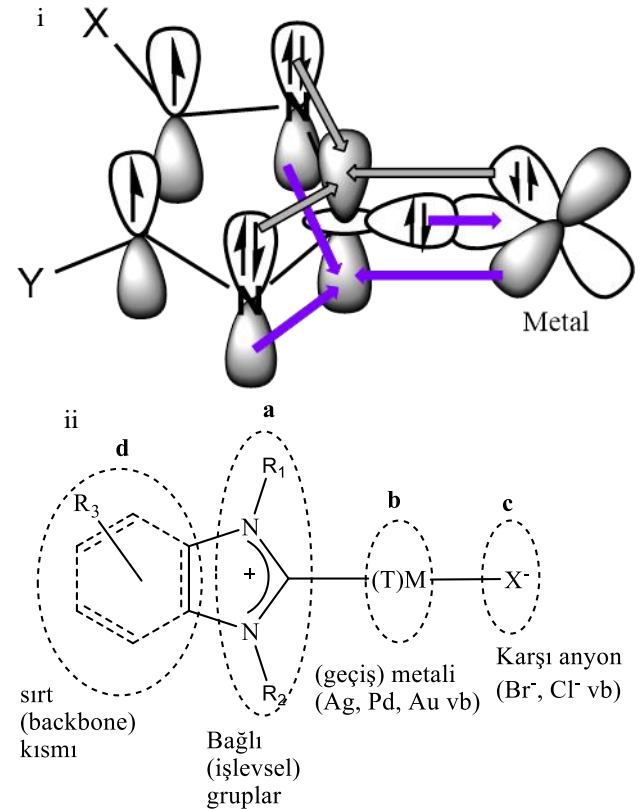


X = F, Cl, Br, NO₃, BF₄, PF₆, CH₃COO vb.

R₁, R₂ = Alkil, Aril vb.

Şekil 1. NHC tuzlarının yaygın türleri

NHCl’erin, çeşitli geçiş metalleri ile oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin katalitik etkinlikleri, kimyacıların en fazla dikkatini çeken konular arasındadır. Fakat NHC tuz ve komplekslerinin biraz gölgede kalan başka yetenekleri de dikkate alınmazsa bu “çok yönlü” bileşiklere haksızlık edilmiş olur. Örneğin Ag(I)NHC kompleksleri uzun süre sadece metal aktarım yetenekleriyle değerlendirilmişlerdir. Oysa 2004–2010 arasında W. J. Youngs grubunun çalışmalarında antimikrobiyal etkinlikleri de dikkat çekmiştir [5]. Bu konuda pek çok araştırma grubu özellikle gümüş–karben komplekslerine çalışma ve projelerini adanmışlardır [6]. Karbenlerin biyolojik etkinlikleri sadece antimikrobiyal etkinlikle sınırlı kalmamıştır. Özellikle altın ve platin kompleksleri antitumor etkinliğiyle auronofin ve cis–platinle karşılaştırılacak kadar olumlu sonuçlar almıştır [7, 8]. Başlangıçtaki önyargıların aksine, 2007’den beri Peris ve Ghosh’un kataliz çalışmalarında da Ag(I)NHC bileşikleri beklenenden daha olumlu sonuçlar vermiş, bu konudaki daha ucuz, daha kolay elde edilen ve çevreci katalizör hedefleyen çalışmalara farklı bir yön kazandırmıştır. Günümüzde de Ag(I)NHC bileşiklerinin, çeşitli sentezler [4], hidrosililasyon [9] ve halkalı karbonat sentezi [10] ve hatta fotoredoks [11] gibi farklı tepkime türlerinde katalitik etkinlikleri araştırılmaktadır.

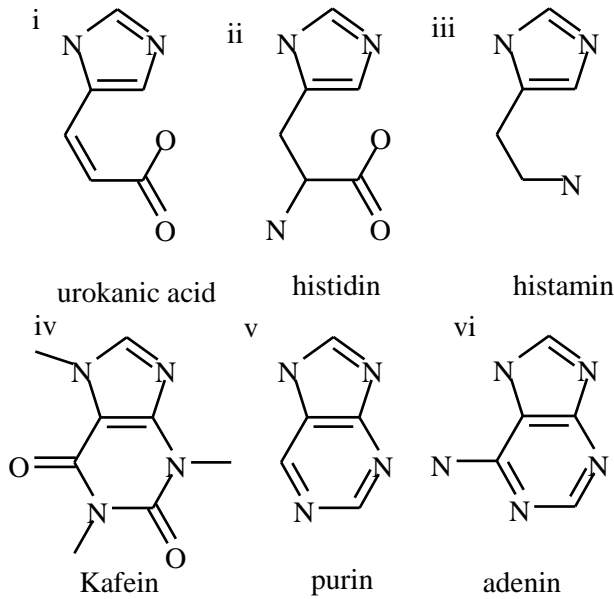


Şekil 2. i– NHC–Metal komplekslerinde bağlanma ii– NHCl’erde “ince ayar” noktaları

NHC–Metal komplekslerinin çeşitli alanlarda başarıları yüzünden artan ilgi, araştırmacıları yeni tip NHC tuzlarını sentezleme ve araştırma konusunda cesaretlendirdi. Zaten,

özellikle geçiş metallerinin sınırlı çeşidi bulunması yüzünden, NHC bileşiklerinde farklılık asıl olarak tuz kısımlarında gerçekleştirilebilirdi. NHC tuzlarının metallsiz olarak antimikrobiyal ve katalitik etkinlikleri yönünden yapılan araştırmalar da gelecek vaadeden sonuçlar verdi. Böylece pahalı metal bileşiklerini kullanmadan da yeni katalizör ve etkin maddeler üretimi mümkün olabilecektir [12].

NHC türevi tuzların elde edilmesinde, genellikle imidazol ve benzimidazol bileşiklerini kullanılır. Fakat bazı durumlarda özellikle de imidazolinum tipi (Şekil 1-iii) tuzların eldesinde halka kapanma tepkimelerinden faydalanılabilir. Ayrıca, bazı doğal bileşiklerin “modifiye” edilmesiyle de NHC bileşiklerini elde edilmiş ve bunların başta altın ve gümüş olmak üzere bazı metal kompleksleri de sentezlenmiştir (Şekil 3). W. J. Youngs grubunun kafeinden elde ettikleri tuz ve bunun altın kompleksi antitumor etkinlik de gösteren önemli bir örnektir [11]. Bu yöntem için en uygun bileşikler, Şekil 3’te örnekleri görülen, yapılarında hazır bir “karben benzeri halka” bulunduran histidin (ii) kafein (iv), purin (v) ve adenin (vi) gibi doğal bileşiklerdir (Şekil 3).



Şekil 3. Karben kaynağı bazı doğal bileşiklere birkaç örnek

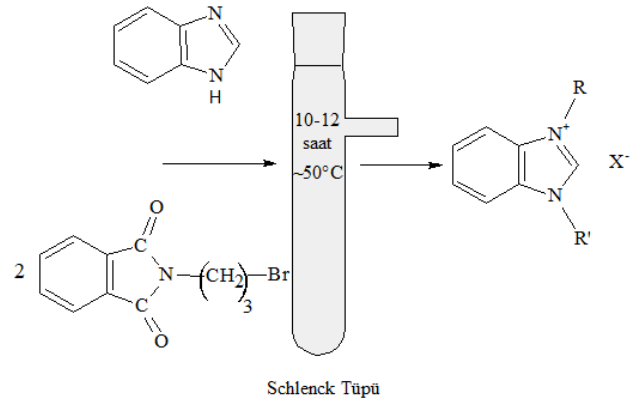
Önceki çalışmalarda, bazı karben tuz ve komplekslerine ait HF [13] ve DFT [14] hesaplamaları sunulmuştur. Bu çalışmada ise simetrik bir benzimidazol tuzunun yapısal ve spektroskopik özellikleri deneysel ve hesapsal olarak

araştırılmış ve sonuçların yakınlık derecesi tartışılmıştır. Çalışmada sentezlenen benzimidazol tuzu işlevsel grup olarak fitalimid grubu içermektedir. Hesaplamalarda SPARTAN-14 hesapsal kimya paket yazılımı kullanılmıştır [15]. Deneysel spektroskopik ölçümler farklı merkezlerdeki ilgili cihazlar kullanılarak elde edilmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1 Tuzun Sentezi

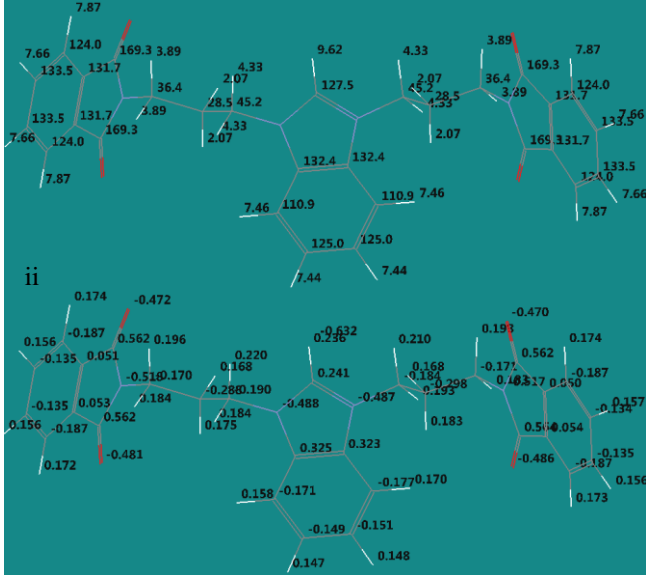
Bu çalışmada incelenen BEFIBR NHC tuzunun (Şekil 4) elde edilmesinde kullanılan tüm çıkış maddeleri ve çözücüler Sigma-Aldrich, Merck ve Alfa-Aesar gibi ticari kaynaklardan satın alınmıştır. Malzemelerin saflık derecesi yeterli görüldüğünden ileri bir saflaştırma uygulanmadan alındıkları haliyle kullanılmıştır. Çıkış maddeleri ve ürünler arasında havaya ve neme karşı hassas türler bulunmadığı için özel koruma yöntemleri kullanılmamıştır. Sentez ve saflaştırma çalışmaları Schlenck (şlenk) tipi tepkime tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Sürecin ilerleyişi çökeltme ve renk değişimi gözlenerek izlenmiştir.



Şekil 4. BEFIBR bileşiğinin Schlenck tekniğiyle sentezi

2.1 Ölçümler

Erime noktası ölçümü STUART SMP30 model erime noktası ölçüm cihazıyla, FT-IR spektroskopisi PERKIN ELMER SPECTRUM 100 FT-IR SPECTROMETER tipi birim kullanarak gerçekleştirilmiştir. ¹H ve ¹³C NMR ölçümleri İYTE (İzmir)’de bulunan Varian VNMRJ 400 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer tipi NMR cihazıyla alınmıştır. NMR ölçümlerinde içsel standart olarak TMS (tetrametilsilan) ve çözücü olarak da dötero dimetil sülfoksit (d₆-DMSO) kullanılmıştır. NMR sonuçları ilgili kısımlarda hem grafiksel olarak hem de molekül yapısı üzerinde sunulmuştur (Şekil 5). Ayrıca seçilen bazı sonuçlar tartışılmıştır.

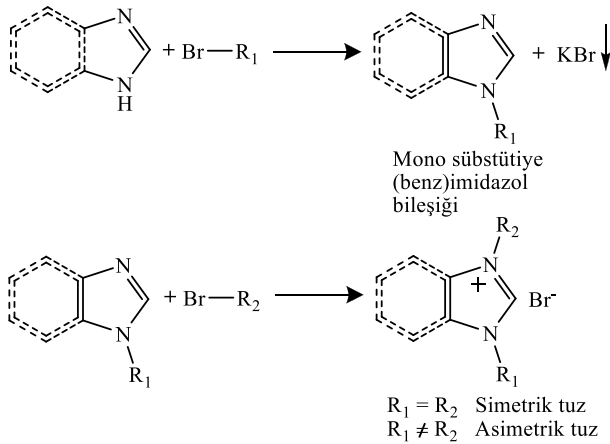


Şekil 5. BEFIBR bileşiğinin kimyasal kayma değerleri (i) ve Mulliken yükleri (ii)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

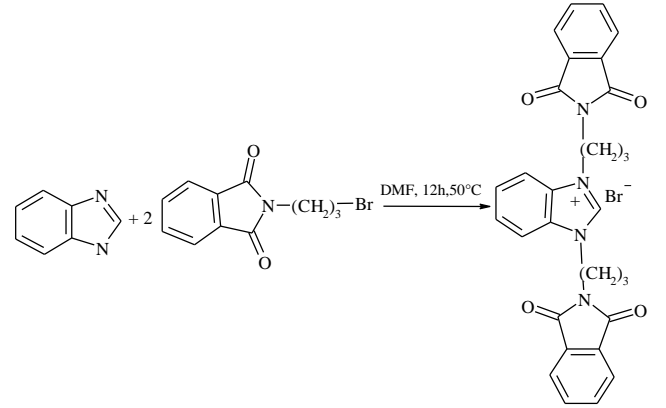
3.1. 1,3-Bis(N-(3-Etil)Fitalimid)-İmidazol-3-yum Bromür (BEFIBR) Tuzunun Sentezi

Alışılmış ve yaygın kullanılan bir yöntem olarak, imidazol/benzimidazol türevi karben tuzlarının sentezinde genellikle KOH gibi bir kuvvetli baz kullanılır. Bu yöntemde kuvvetli baz (benz)imidazol üzerindeki asidik H atomunu koparıp yerine önce K⁺ iyonu bağlar. İkinci aşamada, alkil-halojenür bileşiğinin halojeni, bu K⁺ ile KX tipi (X= Cl, Br, I vb) bir tuz olarak çökeler ve alkil buradan halka azotuna bağlanır. Bu aşamada eğer 1 eşdeğer alkil halojenür kullanılırsa mono sübstitüye imidazol bileşiği elde edilir. Bu ürün istenirse farklı bir alkil halojenür ile etkileştirilerek asimetrik NHC tuzları elde edilebilir (Şekil 6). Bu çalışmadaki gibi simetrik tuzlar ise daha başlangıçta 2 eşdeğer alkil halojenür kullanılarak tek adımda sentezlenebilir.



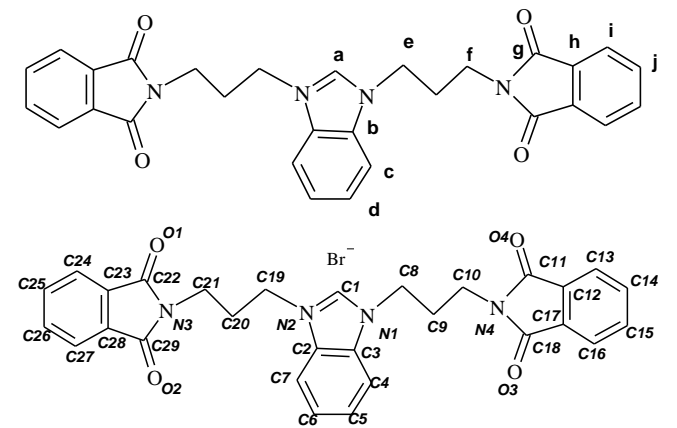
Şekil 6. Kuvvetli baz yöntemiyle NHC tuzu sentezinin genel yöntemi

DMF'in (N,N'-dimetilformamid) çözücü olarak kullanıldığı yöntem, simetrik NHC tuzları için hem zaman, hem de ısı anlamında daha ekonomik bir yoldur. Kuvvetli baz yönteminde süreç 70–80°C'de toplam 24 saati aşabilirken, bu çalışmada kullanılan DMF yönteminde 40–50°C sıcaklıkta ve 10–12 saatte tamamlanmaktadır. (Şekil 6). Bu yöntem literatürde pek yaygın değilse de çalışmalarımızda yüksek verimde ve temiz ürünler elde etmemize olanak sağlamıştır. DMF yönteminin en önemli sakıncası ise mono sübstitüye bileşik ve asimetrik tuz eldesine imkan vermemesidir.



Şekil 7. DMF yöntemiyle Simetrik NHC tuzu BEFIBR'in sentezlenmesi

BEFIBR sentezi için 20 mL DMF içinde 1.18 g benzimidazol (0.01 mol) çözülmüştür, Yaklaşık 20 dakika 50°C sıcaklıktaki yağ banyosunda karıştırıldıktan sonra 0.02 mol (5.36 g / 2 eşdeğer) N-(3-bromoetil) fitalimid eklenmiştir. Tepkime karışımı 10–12 saat sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra çözücünün fazlalık kısmı manifold sisteminde vakum yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Tüpte kalan kirli sarı renkte, yağimsı madde 3–4 defa 5'er mL hekzanla yıkanarak temizlenmiştir ve tekrar vakumlanarak kurutuldu. Elde edilen temiz madde olabildiğince az diklorometan (DCM) kullanılarak çözülüp üzerine çökeltme oluşana kadar hekzan eklenmiştir, çöken madde süzülerek alınmıştır. Elde edilen sarımsı beyaz tozun erime noktası 139.5–144°C olup verim %83 olarak gerçekleşmiştir.



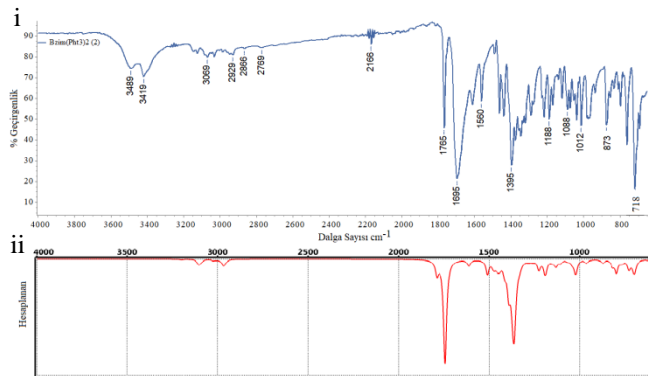
Şekil 8. Spektroskopik incelemeler için molekülün etiketlenmesi

3.2. Hesapsal Çalışmalar

Elde edilen yeni NHC tuzuna ait spektroskopik ve yapısal veriler SPARTAN-14 hesapsal kimya paket yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir [15]. Bu yazılım semikarbazitler [16], dimetoksikumarin [17], trifenilfosfor-anilidenasetaldehid [18] ve etoksikumarin [19] gibi farklı bazı organik molekül tipleri için başka araştırmacılar tarafından da kullanılmış ve programın başarısı ispatlanmıştır.

Çalışmada temel enerji ve spektroskopik değerlerin hesaplanmasında DFT/EDF2 yöntemi ve 6-31G* temel seti kullanılmıştır [20, 21]. Hesaplamalar “vakum” ortamına göre gerçekleştirilmiştir. FT-IR ve NMR spektrumları hesaplanarak, deneysel sonuçlarla grafiksel olarak karşılaştırılmıştır (Şekil 9, 10, 11). Bağ uzunlukları, bağ açıları ve burkulma açıları ile ilgili kuramsal ve deneysel sonuçlar sırasıyla tablo 1, 2, 3’de gösterilmiştir. HOMO-n ve LUMO+n değerleri ve sınır yüzey görüntüleri Tablo 4’de sunuldu. Ayrıca, FT-IR ve NMR değerlerinden bazıları benzer bir molekül olan 1,3-Bis(N-(2-Etil)Ftalimid-İmidazol-3-yum Bromür (BEF2BR) tuzuna ait verilerle karşılaştırılmıştır.

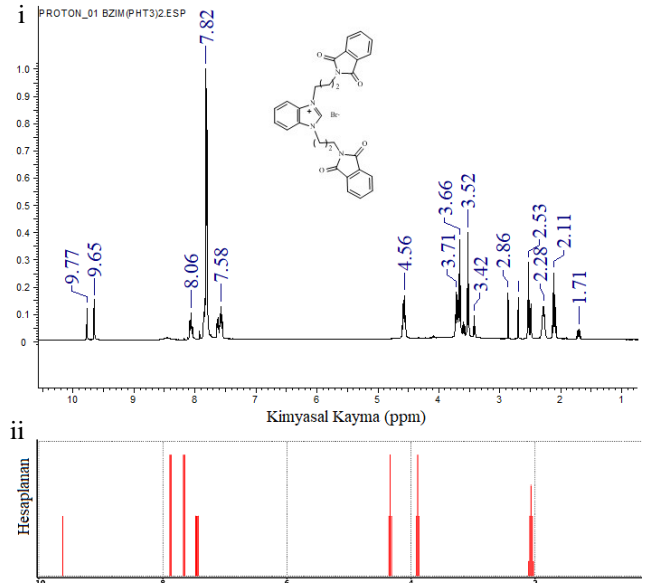
3.3. Spektroskopik Ölçüm ve Hesaplamalar



Şekil 9. BEFIBR için deneysel(i) ve hesaplanan(ii) FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumlarında görülen değerler dalga sayısı cinsinden enerjiye (ν - cm^{-1}) karşılık gelmektedir. Bu değerler, program tarafından hesaplanmış 0.962 katsayısı ile düzeltme uygulanmıştır.

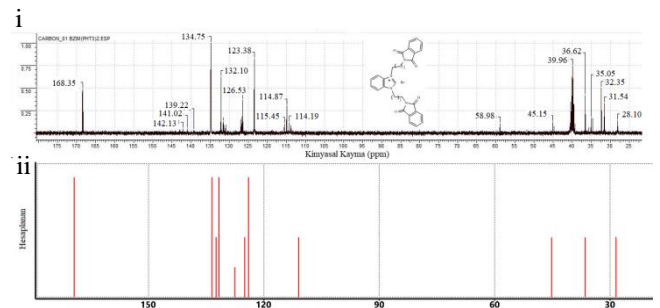
1706 ve 1769 cm^{-1} ’deki kuvvetli bandlar fitalimidlerin karbonil gruplarındaki C=O gerilmelerini gösterirken 3576 cm^{-1} ’deki band fitalimid üzerindeki alifatik C-H ve 3386 cm^{-1} ’deki band ise aromatik C-H gerilmelerine aittir. Bu değerler BEF2BR tuzunda sırasıyla 1701, 1770, 3583 ve 3453 cm^{-1} olarak ölçülmüştür [13].



Şekil 10. BEFIBR için deneysel(i) ve hesaplanan(ii) ^1H NMR spektrumları

Sentez kimyasında, en fazla bilgi sağlayan ve özellikle de yeni sentezlenen bileşiğin özelliklerini anlamada yardımcı olan spektroskopik yöntemlerden biri NMR’dir denebilir. Özellikle organik bileşiklerde çok sayıda H atomu bulunması nedeniyle kısa sürede ve net spektrumlar alınabilmektedir. Karben bileşiklerinde “Tuz Piki” olarak adlandırılan asidik H’e ait pik genellikle spektrumun en soldaki pikidir. 9.65ppm değeri BEFIBR tuzundaki asidik protonu göstermektedir. Bu pik BEF2BR tuzunda 9.89ppm’de görülmüştü. Aynı şekilde ^{13}C nmr çalışmalarında 168.35ppm’de gözlenen C_{karben} piki BEF2Br bileşiğinde 167.91ppm’de görülmüştü[13].

Diğer pikler ve işaret ettikleri molekül kısımları ise şöyledir: (ppm) 9.65 (a / Asidik Hidrojen-karben), 8.06 (c aromatik/benzimidazol kısmı) 7.82 (i aromatik/fitalimid grubu) 7.58 (j aromatik/fitalimid grubu), 7.61 (d aromatik/benzimidazol kısmı), 4.56 (f/N’a komşu alifatik), 3.77-3.66 (e/azota komşu alifatik)



Şekil 11. BEFIBR bileşiğinin deneysel(i) ve hesaplanan(ii) ^{13}C NMR spektrumları

Şekil 11.’de gösterilen deneysel ve hesaplanmış ^{13}C NMR spektrumlarının da uyumlu oldukları görülmektedir. Elde edilen kimyasal kayma değerleri ve karşılık geldikleri molekül kısımları şöyledir:

^{13}C NMR δ (ppm) 168.35 (a), 134.75–114.19 (aromatik C'lar), 28.10–39.96 (alifatik C'lar)

^1H ve ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri kolaylık amacıyla molekül üzerinde de sunuldu (Şekil 5).

3.4 Bağ Uzunlukları

Tablo 1'den de görüldüğü gibi en kısa C–H bağı 1.076Å olan asidik H ve C(karben) arasındaki bağıdır. C(aro)–H bağları genellikle 1.084Å, C(ali)–H bağları ise 1.096Å civarındadır C–C ve C–N bağları molekül üzerinde bulunduğu bölgeye göre belirgin bir değişim göstermektedir. En uzun C–C bağları 1.524–1.527Å arasında değişen alifatik C(ali)–C(ali) bağlarıdır. En kısa C–C bağları ise fitalimid gruplarındaki aromatik karbonlar arasındaki 1.382Å bağlardır.

En kısa C–N bağları C(karben) ile N1, ve N2 nin 1.352Å'luk bağlarıdır. Tabloda N4–C11 ve N4–C18 bağları 1.397–1.401Å gibi birbirine yakın değerlerdeyken, halka dışından bağlanan N4–C10 bağına 1.446Å olduğu görülmektedir.

Tablo 1. BEFIBR için hesaplanan bağ uzunlukları

Bağ	Uzunluk (Å)	Bağ	Uzunluk (Å)
C1,H1	1.076	C17,C16	1.382
N1,C1	1.352	C16,C15	1.397
N1,C3	1.390	C15,C14	1.396
C2,C3	1.402	C14,C13	1.397
C2,N2	1.390	C13,C12	1.382
N2,C1	1.353	N2,C19	1.452
C2,C7	1.387	C19,C20	1.525
C6,C7	1.392	C20,C21	1.527
C5,C6	1.398	C21,N3	1.446
C4,C5	1.393	N3,C22	1.400
C4,C3	1.388	N3,C29	1.398
C1,Br1	2.601	O2,C29	1.213
N1,C8	1.452	O1,C22	1.211
C8,C9	1.524	C22,C23	1.487
C9,C10	1.528	C23,C28	1.393
C10,N4	1.446	C28,C29	1.487
N4,C18	1.397	C28,C27	1.382
N4,C11	1.401	C27,C26	1.397
O4,C11	1.211	C26,C25	1.396
O3,C18	1.214	C25,C24	1.397
C18,C17	1.486	C24,C23	1.382
C17,C12	1.393	H13,C27	1.085
C12,C11	1.487	H18,C7	1.084
H19,C6	1.084	H16,C15	1.085
H20,C5	1.084	H17,C16	1.085
H21,C4	1.084	H3,C19	1.094

Tablo 1(devamı). BEFIBR için hesaplanan bağ uzunlukları

H5,C8	1.092	H2,C19	1.094
H4,C8	1.096	H25,C20	1.095
H23,C9	1.095	H24,C20	1.095
H22,C9	1.094	H9,C21	1.093
H7,C10	1.092	H8,C21	1.094
H6,C10	1.095	H10,C24	1.085
H14,C13	1.085	H11,C25	1.085
H15,C14	1.085	H12,C26	1.085

3.5 Bağ Açılımları ve Dihedral açılar

Tablo 2.'den bağ açılarının genellikle beklenen değerlere yakın olduğu görülebilir. Bütün OCN açılımları küçük farklarla 125° civarında, NCC açılımları ise 112° civarındadır.

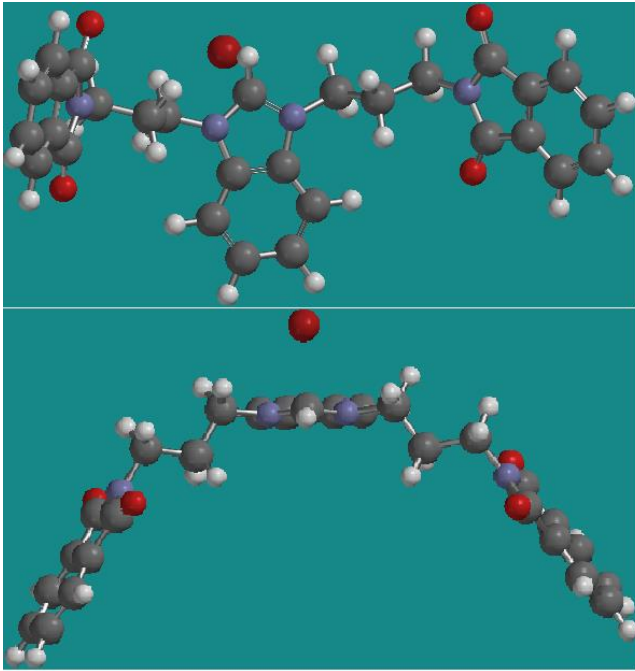
Tablo 2. BEFIBR için hesaplanan bağ açılımları

Atomlar	Açı (°)	Atomlar	Açı (°)
H1,C1,N1	122.77	O4,C11,C12	129.32
H1,C1,N2	123.05	O3,C18, N4	124.87
N2,C1,N1	108.87	O3,C18,C17	129.44
C1,N1,C3	108.45	C18,C17,C12	108.18
C1,N1,C8	124.07	C18,C17,C16	130.28
N1,C3,C4	131.75	C17,C16,C15	117.36
N1,C3,C2	106.67	C16,C15,C14	121.10
C3,C4,H21	121.82	C15,C14,C13	121.09
C3,C4,C26	116.93	C14,C13,C12	117.37
C4,C5,C6	121.52	C1,N2,C19	123.55
C5,C6,C7	121.47	N2,C19,C20	112.95
H20,C5,C6	119.42	C19,C20,C21	110.79
C5,C6,H19	119.41	C20,C21,N3	112.45
C5,C6,C24	121.47	O1,C22,N3	125.14
C6,C7,H18	121.30	O2,C29,N3	124.96
C6,C7,C1	117.03	O2,C29,C28	129.43
C7,C2,C3	121.47	O1,C22,C23	129.36
C7,C2,N2	131.79	C22,C23,C28	108.30
C2,N2,C1	108.41	C29,C28,C27	130.25
N1,C8,C9	112.33	C28,C27,C26	117.39
C8,C9,C10	111.30	C27,C26,C25	121.08
C9,C10,N4	112.06	C26,C25,C24	121.08
O4,C11,N4	125.24	C25,C24,C23	117.39
C11,N4,C18	112.35	C22,N3,C29	112.36

Tablo 3. BEFIBR bileşiğinin hesaplanan burkulma açıları

Atomlar	Burkulma Açısı (°)	Atomlar	Burkulma Açısı (°)
H1,C1,N2,C3	-164.01	N2,C19,C20,C21	179.93
H1,C1,N1,C3	164.25	N1,C8,C9,C10	172.95
N2,C1,N1,C3	9.36	C21,N3,C22,C23	-179.45
N1,C1,N2,C2	-9.20	C21,N3,C29,C28	179.49
N2,C2,C3,N1	0.24	O1,C22,N3,C21	0.55
C24,C2,C3,C27	0.26	O2,C29,N3,C21	-0.42
C7,C6,C5,C4	0.05	C10,N4,C11,O4	-0.34
H18,C7,C6,H19	-0.01	C10,N4,C18,O3	0.03
H21,C5,C5,H20	-0.11	O4,C11,N4,C18	-179.53
H19,C6,C5,H20	0.07	O3,C18,N4,C11	179.23
C4,C3,N1,C8	9.27	O4,C11,C12,C13	-0.20
C7,C2,N2,C19	-8.93	O3,C18,C17,C16	0.44

Molekülün uzayda düzlemsel veya bükülü yapıda olduğunu gösteren en önemli ölçü dihedral açılarıdır. Tablo 3.'de görüldüğü ve beklenebileceği gibi molekülün aromatik halka içeren kısımları büyük ölçüde düzlemseldir. Karben karbonunun ise ait olduğu benzimidazol molekülünün düzlemini yaklaşık 9.2° büküldüğü görülmektedir. Fitalimid N'lerinde ise düzlemsel bir yapı görülmektedir. Fitalimid türevleri, bileşiklerinde sp³ hibritleşmesi ve piramit şekli ile bilinen N'un bu şekilde düzlemsel kaldığı nadir bileşiklerdendir [22]. Bu yapıya literatürde başka fitalimid bileşiklerinde de rastlanmaktadır [23–25].

**Şekil 12.** BEFIBR bileşiğinin hesaplanan molekül yapısı.

3.5 Sınır MO'leri

Sınır MO'lerinin incelenmesi, grafikte gösterilmesi hesaplamalı kimyanın belki de en “renkli” yanısıdır. Bu güzel şekilli diyagramlar ve enerji değerleri incelenerek, molekülün kararlılığı, hangi tip moleküllerle ne şekilde bağlanabileceği gibi bilgilere ulaşılabilir. Örneğin HOMO (en yüksek dolu Molekül Orbitali) adından da anlaşılacağı gibi, molekülün dışarıya elektron aktarabileceği çıkış kapısını, LUMO (en düşük boş Molekül Orbital) ise, elektron kabul edebileceği kapıdır. Bu ikisi arasında kalan enerji boşluğu ne kadar büyükse molekül o kadar kararlıdır denebilir. İncelediğimiz molekülde bu değer (LUMO–HOMO) 2.6eV değerine karşılık gelmektedir.

Tablo 4. BEFIBR'in Moleküler Orbitaleri

MO	n	E (eV.)	Sınır MO
9	-7.6		
8	-7.4		
7	-7.3		
6	-7.3		
5	-7.3		
4	-7.1		

Tablo 4(devamı). BEFIBR'in Moleküler Orbitalleri

MO	n	E (eV.)	Sınır MO
3		-6.7	
2		-5.3	
1		-5.2	
0		-5.1	
0		-2.5	
1		-2.5	

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada yeni bir bileşik olan 1,3-bis(N-(3-etil) fitalimid) – benzimidazol – 3 – yum bromür (BEFIBr) yüksek verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen ve literature kazandırılan bu yeni NHC tuzunun spektroskopik ölçümleri deneysel olarak ölçülmüş, ayrıca, SPARTAN 14 yazılımı yardımıyla kuantum mekaniksel olarak hesaplanmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda kuramsal değerlerin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu açıkça görülmüştür. Örneğin FT-IR spektrumunda, karbonil gerilmeleri 1769 cm^{-1} 'de görülürken, hesaplanan değer 1744 cm^{-1} olmuştur. Aynı

şekilde, deneysel ölçümlerle sırasıyla 3576 cm^{-1} ve 3386 cm^{-1} 'deki pikler fitalimid grubu üzerindeki alifatik ve aromatik C-H gerilmelerini göstermekteyken, bu değerler, hesapla 2970 ve 3108 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

H ve C nmr ölçümleri, FT-IR'dan çok daha yakın değerlerle hesaplanmıştır. Örneğin, asidik karben H'i deneysel olarak 9.65 ppm 'de ölçülmüşken, hesaplanan değer, 9.62 ppm 'dir. C_{karben} için ölçülen değer 169.35 ppm , hesaplanan değer ise 169.3 ppm şeklindedir.

Spektroskopik ölçümlerde son derece yakın değerler bulunması elimizde deneysel veri bulunmayan, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları için hesaplanan değerlere de büyük ölçüde güvenmemizi sağlamaktadır.

Bu çalışmanın devamı olarak, aynı tuzun değişik metal kompleksleri de sentezlenebilir, katalitik ve biyolojik etkinlikleri incelenebilir.

KAYNAKÇA

- [1] W.A. Herrmann, ve C. Köcher, "N-Heterocyclic Carbenes". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36: pp. 2162–2187, 1997
- [2] J. C. Garrison, ve W. J. Youngs, "Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application" *Chem. Rev. Cilt: 105*, pp. 3978–4008, 2005
- [3] W. Wan-Qiang, C. Hua, Y. Ye, H. Yu-Qing, W. Hua-Jing, W. Zhi-Qin, S. Wei, C. Cheng, and F. Verpoort, "Highly Efficient N-Heterocyclic Carbene/Ruthenium Catalytic Systems for the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols to Carboxylic Acids: Effects of Ancillary and Additional Ligands", *Catalysts*, Cilt: 10, pp.1–12, ISSN: 0009–2665, 2020, doi:10.3390/catal10010010
- [4] Y. Zhoua, W. Liub, Y. Liua, J. Guana, J. Yana, J.J. Yuana, D.-J. Taoa, Z. Songa, "Oxidative NHC catalysis for base-free synthesis of benzoxazinones and benzoazoles by thermal activated NHCs precursor ionic liquid catalyst using air as oxidant", *Mol. Catal.*, Cilt: 492 (51), pp.1–8, 2020
- [5] A. Kascatan-Nebioglu, M.J. Panzner, C.A. Tessier, C.L. Cannon, ve W.J. Youngs, "N-Heterocyclic carbene-silver complexes: A new class of antibiotics", *Coordination Chemistry Reviews*, Cilt: 251, pp. 884–895, 2007
- [6] C. O'Beirne, N.F. Alhamad, Q. Mab, H. Müller-Bunza, K. Kavanagh, G. Butler, X. Zhua ve M. Tack, "Synthesis, structures and antimicrobial activity of novel NHC*- and Ph3P-Ag(I)-Benzoate derivatives", *Inorganica Chim. Acta*, Cilt: 486, pp. 294–303, 2019
- [7] F. Guarra, N. Busto, A. Guerri, L. Marchetti, T. Marzo, B. García, T. Biver ve C. Gabbiani, "Cytotoxic Ag(I) and Au(I) NHC-carbenes bind DNA and show TrxRinhibition" *J. Inorg. Biochem. Cilt: 205*, pp. 1–11, 2020
- [8] K.B. Choo, S.M. Lee, W. L. Lee ve Y.L. Cheow, "Synthesis, characterization, in vitro antimicrobial and anticancer studies of new platinum N-heterocyclic carbene (NHC) complexes and unexpected nickel complexes" *J. Organomet. Chem*, Cilt: 898, pp. 1–14, 2019
- [9] F. Zhang, Y. Bai, X. Yang, J. Li ve J. Peng, "N-heterocyclic carbene platinum complexes functionalized

with a polyether chain and silyl group: Synthesis and application as a catalyst for hydrosilylation”, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem*, 192:12, pp. 1271–1278, 2017

[10] Z. Taşçı, A. Kunduracioğlu, İ. Kani. ve B. Çetinkaya, “A New Application Area for Ag–NHCs: CO₂ Fixation Catalyst”, *ChemCatChem*, Cilt: 4, pp. 1–6, 2012

[11] Q.Y. Meng, N. Döben, ve A. Studer, “Cooperative NHC and Photoredox Catalysis for the Synthesis of β -Trifluoromethylated Alkyl Aryl Ketones”, *Angew. Chem. Int. Ed.* Cilt: 59, pp. 19956–19960, 2020

[12] R.A. Haque, N. Hasanudin, M.A. Hussein, S.A. Ahamed ve M.A. Iqbal, “Bis–N–heterocyclic carbene silver(I) and palladium(II) complexes: Efficient antiproliferative agents against breast cancer cells”, *Inorganic and Nano–Metal Chemistry*, 47:1, pp. 131–137, 2017

[13] A. Kunduracioğlu, “Fitalimid Fonksiyonel Grup İçeren Yeni Bir Benzimidazol Tuzunun Sentezlenmesi, Yapısal Özelliklerinin Spektroskopik ve Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi” *El–Cezeri Journal of Science and Engineering*, Cilt:3, Sayı: 3, pp. 391–400, 2016.

[14] A. Kunduracioğlu, Ö. Tamer, D. Avcı, İ. Kani, Y. Atalay, ve B. Çetinkaya “1–Pentamethylbenzyl–3–nbutylbenzimidazolesilver(I)bromide complex: Synthesis, characterization and DFT calculations”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Cilt: 121, pp. 35–45, 2014

[15] Spartan 14, Wavefunction Inc. Irvine CA, USA, 2014

[16] Dhandapani, A., Manivarman, S., Subashchandraboze, S. ve H. Saleem “Molecular structure and vibrational analysis on (E)–1–(3–methyl–2,6–diphenyl piperidin–4–ylidene) semicarbazide” *Journal of Molecular Structure*, Cilt: 1058, pp. 41–50, 2014

[17] E. Karakaş–Sarıkaya, ve Ö. Dereli, “Study on Molecular Structure and Vibrational Spectra of 5,7–Dimethoxycoumarin Using DFT: A Combined Experimental and Quantum Chemical Approach” *Optics And Spectroscopy*, Cilt: 117, 2, pp. 240–249, 2014

[18] Ö. Dereli, Y. Erdoğan ve M.T.Güllüoğlu, “Study on molecular structure and vibrational spectra of (triphenylphosphoranylidene) acetaldehyde using DFT: A combined experimental and quantum chemical approach” *Journal of Molecular Structure*, Cilt: 1012, pp. 105–112, 2012

[19] E.K. Sarıkaya, Ö. Dereli, Y. Erdoğan, ve M.T. Güllüoğlu, “Molecular structure and vibrational spectra of 7–Ethoxycoumarin by density functional method.” *Journal of Molecular Structure*, 1049, pp. 220–226, 2013

[20] T. Onishi, “Quantum Computational Chemistry: Modelling and Calculation for Functional Materials”, *Springer-Singapore*, pp. 49–53, 2018

[21] N. Islam ve S. Kaya, “Conceptual Density Functional Theory And Its Application In The Chemical Domain”, pp: 15-41, Apple Academic Press, Inc.Canada&USA 2018

[22] A. Greenberg, C.M.Breneman ve J.F.Liebman, “The amide linkage: Structural significance in chemistry, biochemistry and materials science”, pp. 218–220 *JohnWiley&Sons Inc., NewJersey, USA, 2003*

[23] X.S. Fu, X.P.Yu, W.M. Wang ve F. Lin, “N–(3,4–Difluorophenyl)phthalimide”, *Acta Cryst. E66*, pp. o1809 2010.

[24] N. Vila, M.C. Costas–Lago, P. Besada ve C. Teran “2–Benzyl–5–methoxyisoindoline–1,3–dione”, *Acta Cryst. E69*, pp. o1594–o1595 2013.

[25] M. Flores–Alamo, M. del C. Romero–Quiroz, ve J. Morgado, “N–Crotylphthalimide”, *Acta Cryst. E66*, pp. o3209, 2010.