

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZİK FONKSİYONLU *N*-HETEROSİKLİK KARBEN
KOMPLEKSLERİ

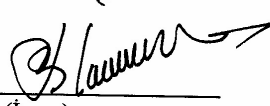
BEYHAN YİĞİT

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

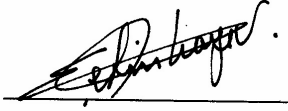
MALATYA
Mayıs 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

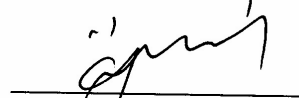
Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.



(İmza)
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA
Başkan



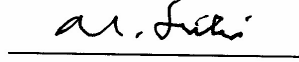
(İmza)
Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA
Üye



(İmza)
Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR
Üye



(İmza)
Doç. Dr. Hikmet SAYILKAN
Üye



(İmza)
Doç. Dr. Mustafa SÜLÜ
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.... / /

(İmza)
Prof. Dr. Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

Annem ve Babam'a

ÖZET

Doktora Tezi

BAZİK FONKSİYONLU *N*-HETEROSİKLIK KARBEN KOMPLEKSLERİ

Beyhan YİĞİT

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

143+xvi

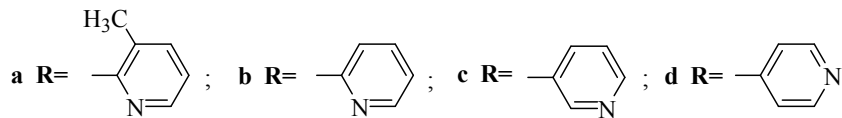
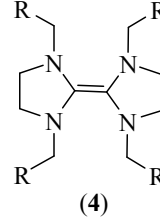
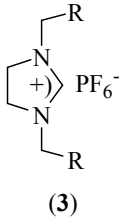
2005

Danışman: Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA

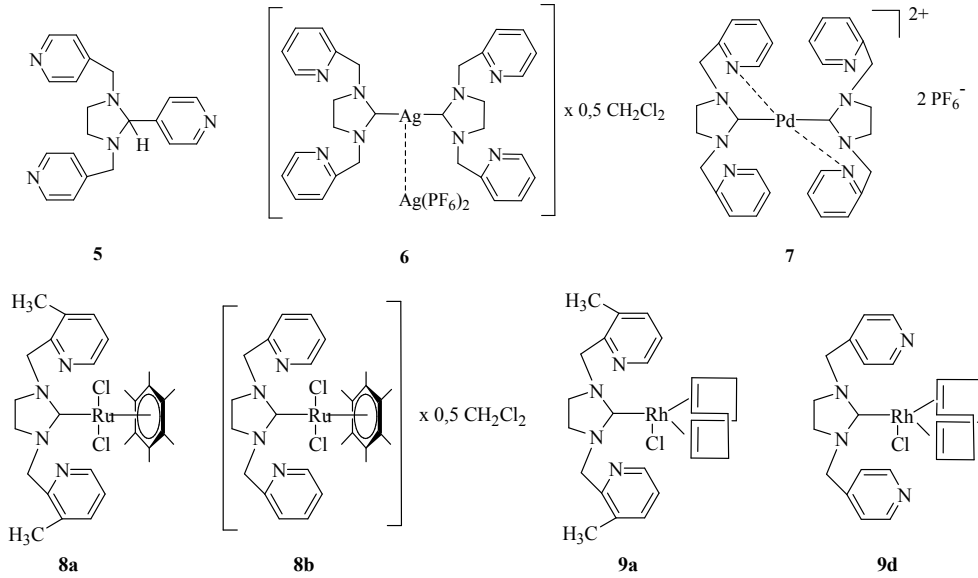
Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenlerin geçiş metal kompleksleri dikkate değer bir ilgi odağı olmuştur. Bu kompleksler Pd katalizli Heck veya Suzuki eşleşme tepkimeleri, rodyum katalizli siklopropanasyon, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve hidrosilasyon, rutenyum katalizli furanizasyon, metatez ve sikloizomerizasyon gibi önemli tepkimelerde katalizör olarak davranırlar. Bu nedenle bazik fonksiyonlu ve suda çözünür türevlere (kuaterner tuzu) dönüştürülebilir karben kompleksleri sentezlenmiştir.

Bulunan sonuçlar üç ana başlık altında özetlenebilir.

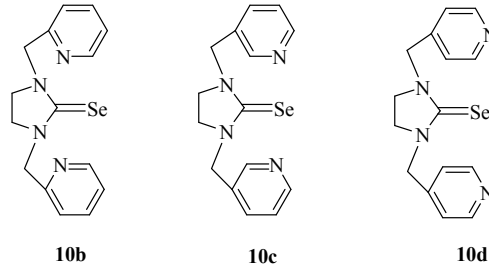
1)Pikolil aminler asetal ile etkileştirildiğinde çevrilme ürünü (5) ele geçtiğinden azot atomu üzerinde pikolil grubu içeren entetraminler (4a-d) tuz yöntemine göre sentezlenmiştir.



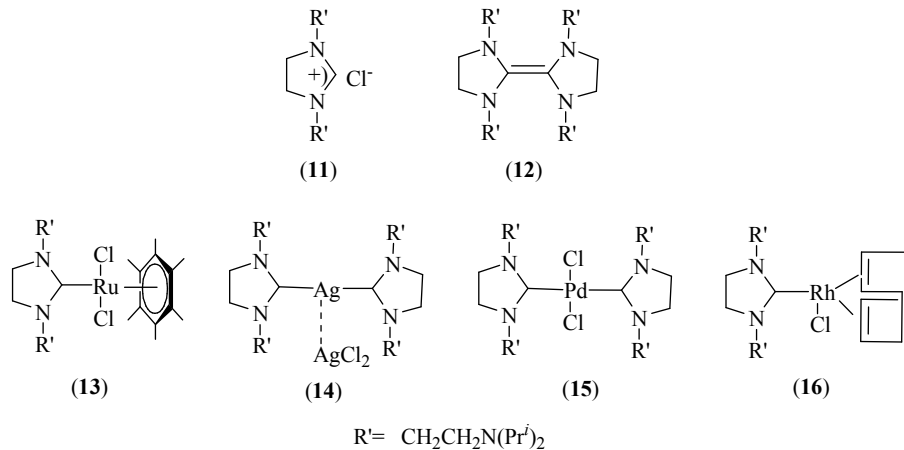
3b tuzu Ag_2O ile etkileştirilerek **6** bileşiği ve **6** bileşiğinin de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ile tepkimesinden **7** bileşiği sentezlenmiştir. Ayrıca sentezlenen entetraaminlerden dört yeni karben kompleksi (**8a**, **8b**, **9a**, **9d**) hazırlanmış ve karakterizasyonu yapılmıştır.



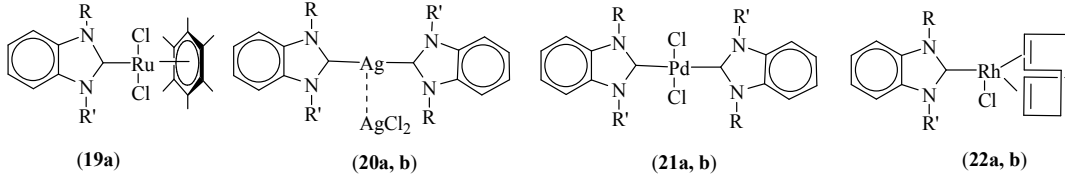
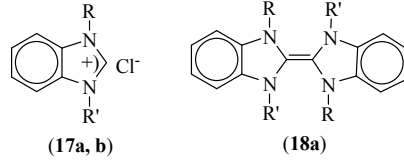
4b-d olefinlerinin selenoüre türevleri de (**10b-d**) hazırlanmıştır.



2) a) Azot atomu üzerinde $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^f)_2$ taşıyan imidazolinyum tuzundan (**11**) entetraamin (**12**) sentezlenerek rutenyum karben kompleksi **13** elde edilmiştir. **11** tuzunun Ag_2O ile etkileştirilmesiyle **14** bileşiği ve **14** bileşiğinin de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ile tepkimesinden **15** bileşiği sentezlenmiştir. **11** tuzunun $[\text{RhOMeCOD}]_2$ ile tepkimesinden **16** kompleksi hazırlanmıştır.



b) Azot atomu üzerinde R= CH₂CH₂N(Prⁱ)₂, CH₂CH₂OCH₃ taşıyan benzimidazolyum tuzları (17) metal-karben komplekslerinin (19-21) hazırlanmasında kullanılmıştır.



a R=R' CH₂CH₂N(Prⁱ)₂
b R= CH₂CH₂OCH₃ R'= CH₂CH₂N(Prⁱ)₂

3) Sentezlenen tuzlar ile Pd(OAc)₂'in ve Palladyum(II) komplekslerinin Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: *N*-Heterosiklik karben, pikolil, Suzuki ve Heck eşleşme tepkimeleri, Pd-kompleksi, Ru-kompleksi, Rh-kompleksi

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

BASIC FUNCTIONAL *N*-HETEROCYCLIC CARBENE COMPLEXES

Beyhan YİĞİT

İnönü University
Graduate School of Applied Sciences
Department of Chemistry

143+xvi

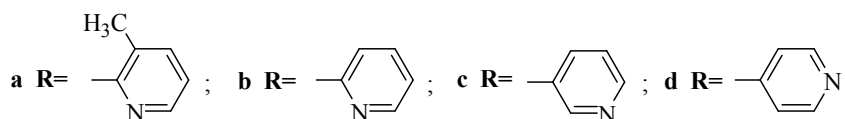
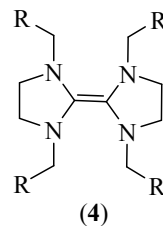
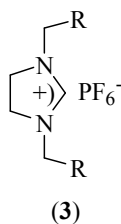
2005

Supervisor : Prof.Dr. Engin ÇETİNKAYA

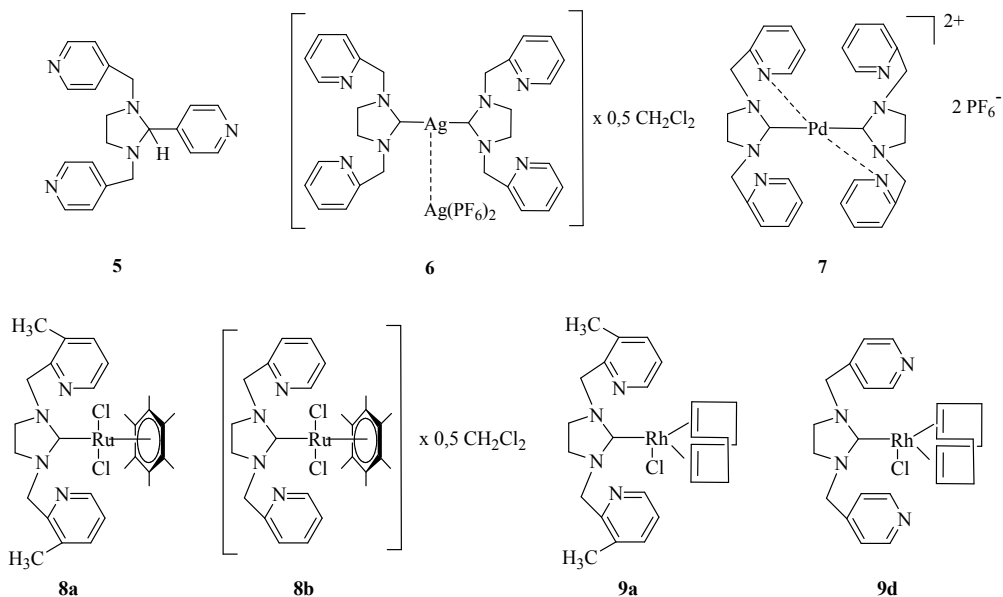
Transition metal complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands have received a great deal of attention lately. The Pd catalyzed complexes act as catalyst in Heck reaction, Suzuki coupling reactions, Rh catalyzed cyclopropanation, hydroformylation, hydrogenation and hydrosilylation, Ru catalyzed furanization, metathesis, and cyclo isomerization. For this reason, basic functionalized and potentially water soluble derivatives of carbene complexes were synthesized.

The results can be divided into three parts;

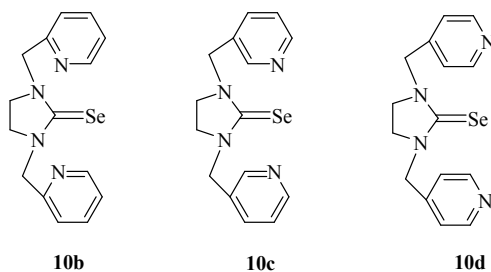
1) Since cyclization product (**5**) was obtained when picolyl amines were reacted with acetal, *N*-picolyl functionalized entetraamines (**4a-d**) were prepared by salt the method.



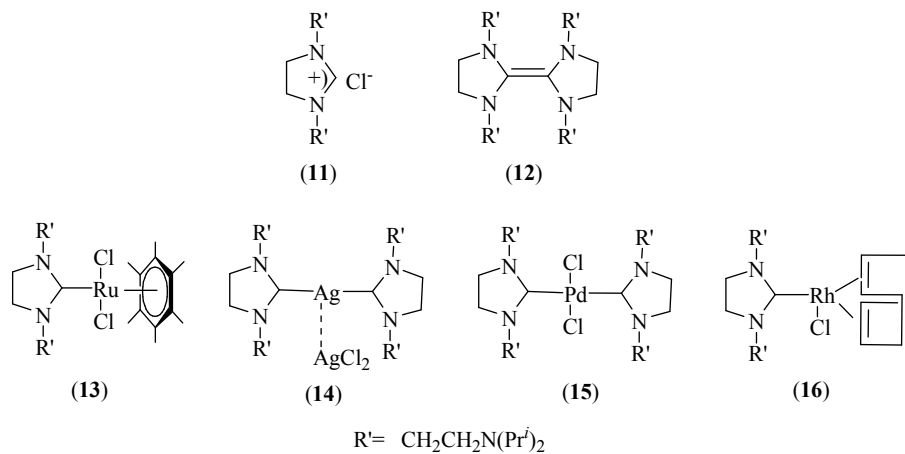
The salt (**3b**) reacted with Ag_2O and the compound **6** and the compound **7** were synthesized from $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ and **6**. And also four novel carbene complexes (**8a**, **8b**, **9a**, **9d**) were prepared from synthesized entetraamines.



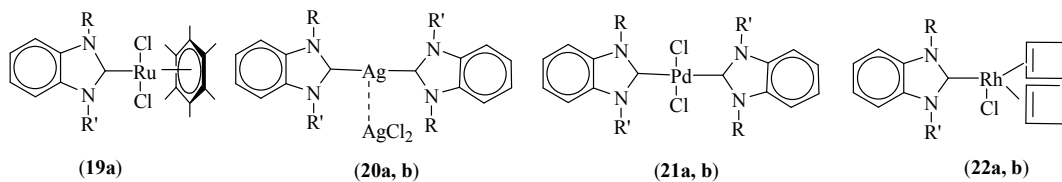
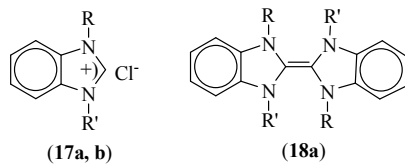
Seleno urea derivatives of **4b-d** and **10b-d** were also prepared.



2) a) The imidazolium salt (**11**) $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ on nitrogen atom was used to prepare entetraamine (**12**), and the ruthenium carbene complex **13**. The salt **11** was reacted with Ag_2O and the resultant compound **14** and the reaction of **14** with $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ afforded **15**. And the reaction of **11** with $[\text{RhOMeCOD}]_2$ gave **16**.



b) Benzimidazolium salts (**17**) R= CH₂CH₂OCH₃ and CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ on nitrogen atoms were used to prepare the complexes (**19-21**).



a R=R' CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂
b R= CH₂CH₂OCH₃ R'= CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂

3) The synthesized salts with Pd(OAc)₂ and palladium(II) complexes were tested for catalytic activity in Heck and Suzuki coupling reactions.

KEY WORDS: *N*-heterocyclic carbene, picolyl, Suzuki and Heck coupling reactions, Pd-complex, Ru-complex, Rh-complex.

TEŞEKKÜR

Tez konumu önererek gerekli çalışmaları yapabilmem için büyük bir özveri ile tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, moral ve desteğini sürekli olarak sunan, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm İnönü Üniversitesi'nde görevli iken danışman hocam olarak atanan ve halen Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğretim üyesi olan Sayın Prof. Dr. Engin Çetinkaya'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteklerini esirgemeyerek değerli bilgi ve tecrübeleriyle bizleri aydınlatan, çalışmalarımıza destek olan, hocam Sayın Prof. Dr. Bekir Çetinkaya'ya (Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar esnasında ilgi ve her konudaki desteğini esirgemeyen, yerinde yaptığı uyarılarla yol gösteren, güç ve moral veren hocam Doç. Dr. İsmail Özdemir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasında yardımlarını gördüğüm hocam Prof. Dr. Turgay Seçkin, hocam Doç. Dr. Bülent Alıcı ve Arş.Grv. Dr. Nevin Gürbüz'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca ve tez yazımı sırasında yardımcı olan, destek ve moral veren, sevgili eşim Arş. Grv. Dr. Murat Yiğit'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri olan ve her zaman destek ve moral veren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler (NHC).....	5
1.2 Karben Öncülleri Olarak Kullanılan Azolyum Tuzlarının Sentezi.....	6
1.3. Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi.....	8
1.3.1 Diazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu.....	8
1.3.2 Serbest <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Kompleksleşmesi.....	13
1.3.3 Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi.....	15
1.3.4 Diğer Yöntemler.....	16
1.3.4.1 Buhar-Faz Sentezi.....	16
1.3.4.2 Metalo-Ugi Tepkimesi.....	17
1.3.4.3 Az Rastlanan Tepkimeler.....	17
1.4 <i>N</i> -Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	18
1.4.1 Suzuki ve Heck Eşleşmesi.....	18
1.4.2 Aril Aminasyonu.....	19
1.4.3 Aril α -Arlasyonu.....	20
1.4.4 Hidrosilasyon.....	21
1.4.5 Olefin Metatezi.....	21
1.4.6 Metatez-Çapraz Eşleşme.....	23
1.4.7 Sonogashira Eşleşmesi.....	24
1.4.8 Etilen/Karbon monoksit Kopolimerizasyonu.....	24
1.4.9 Kumada Eşleşmesi (Grignard Çapraz Eşleşme).....	25
1.4.10 Stille Eşleşmesi.....	26
1.4.11 C-H Aktivasyonu.....	26

1.4.12	Hidrojenasyon, Hidroformilasyon.....	27
1.4.13	Furan Sentezi ve Alkin Eşleşmesi.....	28
1.4.14	Olefin Siklopropanasyonu.....	29
1.4.15	Aldehitlerin Arilasyonu ve Alkenilasyonu.....	30
1.4.16	Aril Halojenürlerin İndirgenmesi.....	30
1.4.17	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon.....	30
1.4.18	Asimetrik Kataliz.....	31
1.4.19	İyonik Sıvı Etkisi.....	32
1.4.20	Polimer Destekli Katalizörler.....	33
1.5	Çalışmanın Amacı.....	35
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
2.1	1,2-Bis(6-metil-2-piridilmetilenamino)etan.....	37
2.2	1,2-Bis(2-piridilmetilenamino)etan.....	37
2.3	1,2-Bis(3-piridilmetilenamino)etan.....	37
2.4	1,2-Bis(4-piridilmetilenamino)etan.....	38
2.5	1,2-Bis(6-metil-2-pikolilamino)etan.....	38
2.6	1,2-Bis(2-pikolilamino)etan.....	38
2.7	1,2-Bis(3-pikolilamino)etan.....	39
2.8	1,2-Bis(4-pikolilamino)etan.....	39
2.9	1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat.....	40
2.10	1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat.....	40
2.11	1,3-Bis(3-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat.....	41
2.12	1,3-Bis(4-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat.....	41
2.13	1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden).....	42
2.14	1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden).....	42
2.15	1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-iliden).....	43
2.16	1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden).....	43
2.17	1,3-Bis(4-pikolilamino)etan'ın asetal ile tepkimesi.....	44
2.18	1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat'ın Ag ₂ O ile etkileştirilmesi.....	44
2.19	Bis(1,3-di(2-pikolilimidazolidin-2-iliden)gümüş(I)diheksaflorofosfato arjentat(I)'in Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile etkileştirilmesi.....	45
2.20	1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile	

	etkileştirilmesi.....	45
2.21	1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	46
2.22	1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RhCl(COD)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	46
2.23	1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RhCl(COD)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	47
2.24	1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-selenon).....	47
2.25	1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-selenon).....	48
2.26	1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-selenon).....	48
2.27	<i>N</i> -[2-(diizopropilamino)etil]etilendiamin.....	49
2.28	1-[2-(diizopropilamino)etil]imidazolin.....	49
2.29	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür.....	49
2.30	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden].....	50
2.31	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden]'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	50
2.32	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür'ün Ag ₂ O ile etkileştirilmesi.....	51
2.33	Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloro arjentat(I)' in Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile etkileştirilmesi.....	51
2.34	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür'ün [Rh(OMe)(COD)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	52
2.35	1-[2-(diizopropilamino)etil]benzimidazol.....	52
2.36	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolinyum] klorür.....	52
2.37	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden].....	53
2.38	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]'in [RuCl ₂ (HMB)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	53
2.39	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolinyum] klorür'ün Ag ₂ O ile etkileştirilmesi.....	54
2.40	Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloro arjentat(I)' in Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile etkileştirilmesi.....	54
2.41	1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidinyum] klorür'ün [Rh(OMe)(COD)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	55

2.42	1-(2-metoksietil)benzimidazol.....	55
2.43	1-(2metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür.....	56
2.44	1-(2metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür'ün Ag ₂ O ile etkileştirilmesi.....	56
2.45	Bis[1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloroarjantat(I)' in Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile etkileştirilmesi	57
2.46	1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolidinyum] klorür 'ün [Rh(OMe)(COD)] ₂ ile etkileştirilmesi.....	57
2.47	Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	58
2.48	Heck Eşleşme Tepkimesi.....	58
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	59
3.1	Schiff Bazlarının Sentezi ve İndirgenmesi.....	60
3.2	Aminlerden Heksaflorofosfat Tuzlarının Sentezi.....	64
3.3	Heksaflorofosfat Tuzlarından Entetraaminlerin Sentezi.....	69
3.4	Pikolil Grubu İçeren Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi.....	73
3.5	Pikolil Grubu İçeren Entetraaminlerden Selenoüre Türevlerinin Sentezi.....	90
3.6	NR ₂ Grubu İçeren İmidazolinyum Tuzu ve Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi.....	95
3.7	Benzimidazolyum Tuzları ve Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi.....	106
3.8	İmidazolinyum, Benzimidazolyum Tuzları, Pd Karben Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri.....	127
3.8.1	Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	127
3.8.2	Heck Eşleşme Tepkimesi.....	132
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	135
5.	KAYNAKLAR.....	136
	ÖZGEÇMİŞ.....	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi.....	4
Şekil 3.1	3b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.2	4b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.3	5 bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.4	5 bileşiğine ait DEPT spektrumu.....	72
Şekil 3.5	6 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.6	6 bileşiğine ait ^{31}P ve ^{19}F NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.7	7 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.8	7 bileşiğine ait ^{31}P ve ^{19}F NMR spektrumları.....	81
Şekil 3.9	8a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.10	8b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.11	9a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	88
Şekil 3.12	9d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.13	10d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	92
Şekil 3.14	11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	97
Şekil 3.15	13 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	102
Şekil 3.16	15 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	103
Şekil 3.17	16 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.18	17a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.19	17b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	111
Şekil 3.20	19a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	113
Şekil 3.21	20a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	118
Şekil 3.22	20b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	119
Şekil 3.23	21a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	121
Şekil 3.24	21b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	122
Şekil 3.25	22a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	125
Şekil 3.26	22b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	126

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Öfele ve Wanzlick tarafından hazırlanan ilk geçiş metal NHC kompleksleri.....	5
Şema1.2	İmidazolyum tuzları ve imidazol-2-ilidenlerin sentezi.....	7
Şema 1.3	Geçiş metal karben komplekslerinin genel sentez yöntemleri.....	8
Şema 1.4	Gümüş(I) den karben ligantlarının transferiyle palladyum komplekslerinin oluşumu.....	11
Şema 1.5	Pincer gümüş(I) den karben ligantlarının transferiyle Pincer NHC komplekslerinin sentezi.....	12
Şema 1.6	Tiyoüre türevlerinden imidazol-2-ilidenlerin hazırlanması.....	13
Şema 1.7	Rutenyum(II) benziliden kompleksindeki fosfin değişimi.....	14
Şema 1.8	Fosfin değişimi ile kelat NHC nin katyonik nikel(II) komplekslerinin hazırlanması.....	14
Şema 1.9	Aril halojenürlerin eşleşme tepkimeleri a) Suzuki eşleşme tepkimesi b) Heck eşleşme tepkimesi.....	18
Şema 1.10	Olefin metatezinde rutenyum katalizörünün aktivitesi. Fosfin dissosiyasyonuna karşı olefin assosiyasyonu.....	23
Şema 1.11	Polimer destekli palladyum(II) karben kompleksinin sentezi.....	34
Şema 3.1	Pikolil grubu içeren heksaflorofosfat tuzları ve entetraaminlerin sentezi.....	61
Şema3.2	Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerinin sentezi.....	73
Şema 3.3	Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerinin sentezi.....	90
Şema3.4	İmidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerinin sentezi.....	96
Şema3.5	Benzimidazolyum tuzları ve metal-karben komplekslerinin sentezi.....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1	Fischer ve Schrock türü karben komplekslerinin özellikleri.....	3
Çizelge 3.1	Schiff bazları ve diaminlere ait fiziksel veriler.....	62
Çizelge 3.2	Schiff bazlarına ait ¹ H NMR verileri.....	63
Çizelge 3.3	Diaminlere ait ¹ H NMR verileri.....	63
Çizelge 3.4	3 bileşiklerine ait fiziksel veriler	67
Çizelge 3.5	3 bileşiklerine ait ¹ H NMR verileri.....	68
Çizelge 3.6	3 bileşiklerine ait ¹³ C NMR verileri.....	68
Çizelge 3.7	Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler.....	74
Çizelge 3.8	Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ³¹ P ve ¹⁹ F NMR verileri.....	74
Çizelge 3.9	Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ¹ H NMR verileri.....	75
Çizelge 3.10	Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ¹³ C NMR verileri.....	76
Çizelge 3.11	Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait fiziksel veriler.....	93
Çizelge 3.12	Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait ¹ H NMR verileri..	94
Çizelge 3.13	Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait ¹³ C NMR verileri.	94
Çizelge 3.14	NR ₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler.....	98
Çizelge 3.15	NR ₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait ¹ H NMR verileri.....	99
Çizelge 3.16	NR ₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait ¹³ C NMR verileri.....	100
Çizelge 3.17	Benzimidazolyum tuzlarına ait fiziksel veriler.....	108
Çizelge 3.18	Benzimidazolyum tuzlarına ait ¹ H NMR verileri.....	109
Çizelge 3.19	Benzimidazolyum tuzlarına ait ¹³ C NMR verileri.....	109
Çizelge 3.20	Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler.....	114
Çizelge 3.21	Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait ¹ H NMR verileri.....	115

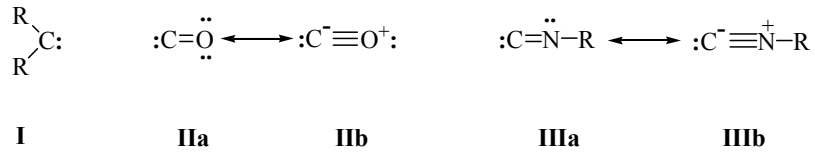
Çizelge 3.22	Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait ¹³ C NMR verileri.....	116
Çizelge 3.23	Heksaflorofosfat tuzları (3a-d) ve Pd(OAc) ₂ 'ın fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	128
Çizelge 3.24	İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları ve Pd(OAc) ₂ 'ın fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	129
Çizelge 3.25	Pd(II) karben komplekslerinin fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri	131
Çizelge 3.26	Heksaflorofosfat tuzları (3a-d) ve Pd(OAc) ₂ 'ın stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	132
Çizelge 3.27	İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları ve Pd(OAc) ₂ 'ın stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	133
Çizelge 3.28	Pd(II) karben komplekslerinin stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	134

SİMGELER VE KISALTMALAR

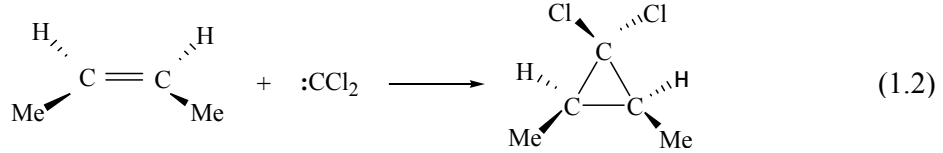
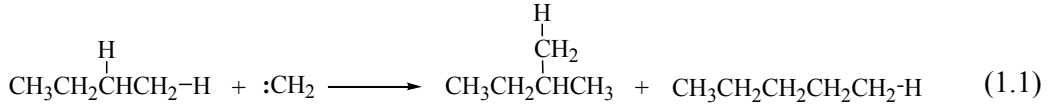
NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
HOMO	Dolu en yüksek enerjili orbital
LUMO	Boş en düşük enerjili orbital
ezo	Elektronca zengin olefin
Nü ⁻	Nükleofil
E ⁺	Elektrofil
MO	Moleküler orbital
Mes	Mesitil
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
COD	1,5-siklooktadien
Cp*	Pentametilsiklopentil
<i>tert</i>	Tersiyer
Me	Metil
Et	Etil
Ph	Fenil
Bz	Benzil
Ar	Aril
Ad	Adamantil
Bu ^t	<i>Tert</i> -bütil
kat	Katalizör
RCM	Halka kapanma metatezi
ROMP	Halka açılma metatez polimerizasyonu
ADMET	Asiklik dien metatez polimerizasyonu
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
e.n	Erime noktası
k.n	Kaynama noktası
HMB	Heksametilbenzen

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

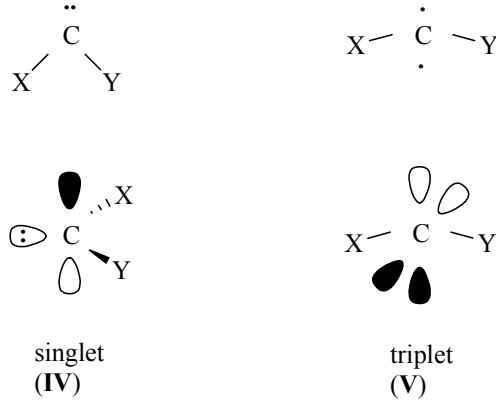
Karbenler (I) üzerinde bir elektron çifti içeren iki değerlikli nötral karbon türleridir. Bu nedenle karbon merkezi oldukça reaktiftir [1]. Elektron sunucu sübstitüentler aracılığı ile karben karbonunun elektron gereksinimi bir ölçüye kadar karşılanır. Karbon monoksitte (II) ve izonitrillerde (III), iki değerlikli karbonun elektron gereksinimini heteroatom karşılamaktadır. Şeklen karben tanımına uymakla birlikte, polar yapılar (IIb ve IIIb) daha baskın olduğundan bu bileşikler “karben” tanımına uymaz.



Serbest karbenler elektron eksikliği olan türlerdir ve son derece reaktiftirler. Bundan dolayı bazı karbenler inert alkan C-H bağları arasına girer (1.1) veya siklopropanları oluşturmak için alkenlerle reaksiyona girer (1.2). Bunlar sentetik olarak faydalı dönüşümlerdir [2].



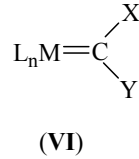
Serbest karbenler singlet (IV) ve triplet (V) olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunur. Singlet hal bir tek elektron çiftine ve sp^2 hibriti yapmış doğrusal olmayan karben karbonuna sahipken, triplet hal iki eşleşmemiş elektrona ve sp hibriti yapmış doğrusal karben karbonuna sahiptir [3].



X, Y = H, alkil (tipik bir triplet)

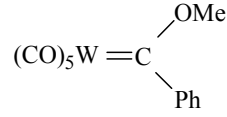
X, Y = Cl, O, N, S (tipik bir singlet)

Disübstitüye karbon atomları (karben) geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) (VI) oluştururlar.

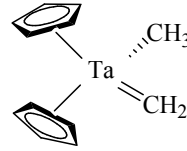


L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve / veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir.

Serbest karbenlerin ve metal-karben komplekslerinin iki türü vardır. Serbest karbenlerdeki gibi metal-karben komplekslerinin de hangi türde olması gerekliliği X ve Y sübstitüentlerinin yapısına bağlıdır. C_{karben} 'e bağlı sübstitüentlerin her ikisi veya ikisinden biri heteroatom olduğu zaman kompleks Fischer türü karben kompleksi (VII) olarak adlandırılır. İlk Fischer türü karben kompleksleri hazırlandıktan on yıl sonra Schrock ve arkadaşları, C_{karben} 'e bağlı X ve Y sübstitüentlerinin H veya alkil olabileceğini buldular [4]. O tarihten beri böylesi kompleksler Schrock türü karben kompleksleri veya alkilidinler (VIII) olarak bilinmektedir.

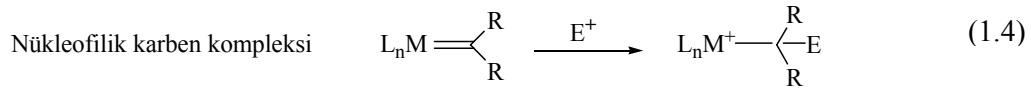
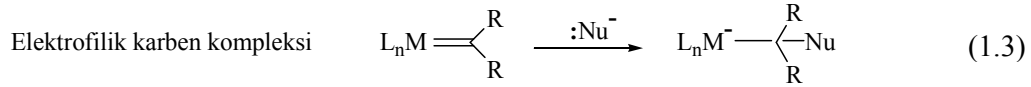


Fischer türü
(VII)



Schrock türü
(VIII)

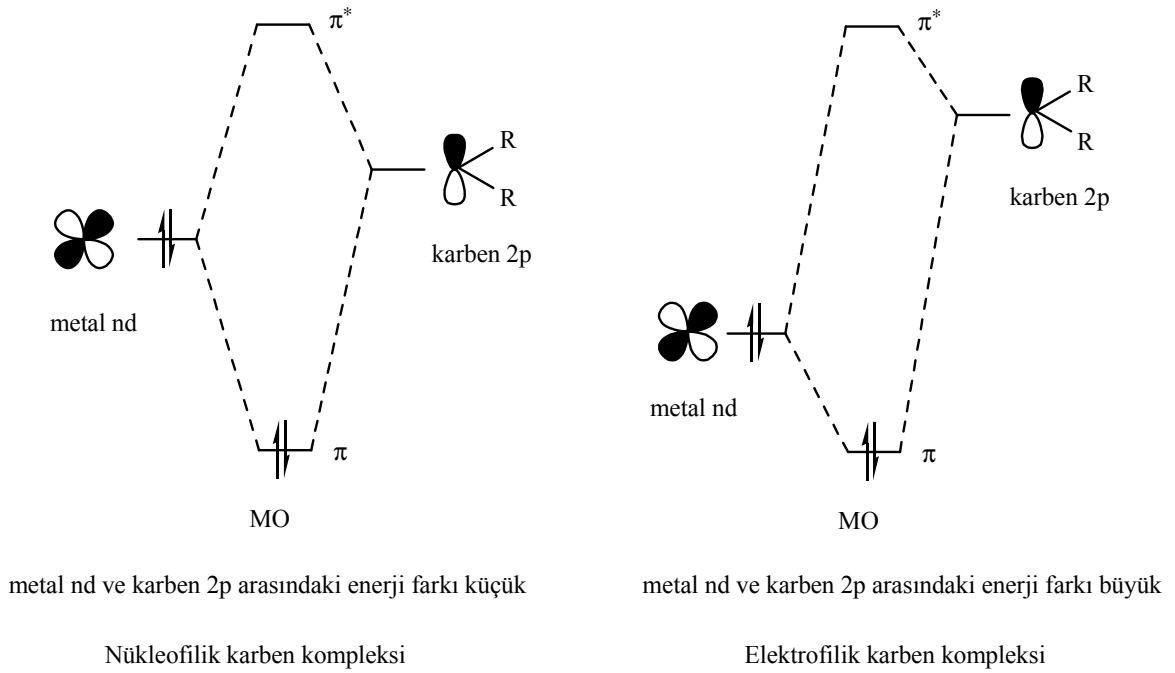
Fischer ve Schrock türü karben kompleksleri bazı yönlerden birbirinden farklıdır. Fischer türü karben komplekslerinde C_{karben} nükleofilik saldırıya uğrama eğilimindedir ve kompleksler elektrofiliktir (1.3). Schrock türü karben komplekslerinde ise C_{karben} 'e elektrofiller tarafından saldırı yapılır ve bu kompleksler nükleofilik türler olarak düşünülür (1.4). Kimyasal davranışları nedeniyle Fischer türü karben komplekslerine elektrofilik metal-karben kompleksleri, Schrock türü karbenlere nükleofilik metal-karben kompleksleri denir. İki karben kompleks türü arasındaki diğer farklılıklar çizelge 1.1 de özetlenmiştir.



Karakter	Fischer türü	Schrock türü
Metal tipi (Yükseltgenme basamağı)	Fe(0), Mo(0), Cr(0)	Ti(IV), Ta(V)
C_{karben} 'e bağlı süstitüentler	En azından bir elektronegatif atom Örneğin; O veya N	H yada alkil
Metale bağlı ligantların tipi	İyi π -alıcı Örneğin; CO	İyi σ - veya π -verici Örneğin; Cp, Cl, alkil
Elektron kuralı	18 elektron kuralı	10-18 elektron
Tipik kimyasal davranış	C_{karben} 'e nükleofil saldırır	C_{karben} 'e elektrofil saldırır
Ligant tipi	Karbon metale iki elektron veren L-türü ligant	Karbon metalin oksidasyon basamağının +2 değişmesine neden olan X_2 türü ligant

Çizelge 1.1 Fischer ve Schrock türü karben komplekslerinin özellikleri

Karben kompleksindeki HOMO ve LUMO nun enerjisi kompleksin reaktivitesi açısından önemlidir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkını karbenin boş 2p orbitali ile L_nM grubundaki metalin d orbitali belirler. Metal ve karben arasında güçlü π -etkileşimi olan kompleksler yüksek enerjili π^* orbitaline sahiptir. Bu nedenle nükleofilik katılmalar için uygun substrat değildirler. Metalin d ve karbonun 2p orbitalinin örtüşmesi komplekslerde elektronlar, metalden elektron eksikliği olan (daha elektronegatif) C_α 'ya transfer olacaktır. Kısmen negatif yükten dolayı C_α 'da elektron yoğunluğu artacak ve bu atoma elektrofilik saldırı kolaylaşacaktır. Diğer taraftan metal ve karben arasında zayıf π -etkileşiminin olduğu komplekslerde düşük enerjili π^* orbitali vardır. Buna ilaveten metalden C_α elektron transferi daha azdır. Böylece karben daha pozitif yüklü olacaktır. Bundan dolayı metalin d orbitali ile karbenin 2p orbitali arasındaki zayıf orbital örtüşmesi ve yüksek enerji aralığına sahip karben kompleksleri nükleofillerle reaksiyona girme eğilimindedir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Nükleofilik ve elektrofilik karben komplekslerindeki orbital etkileşimi

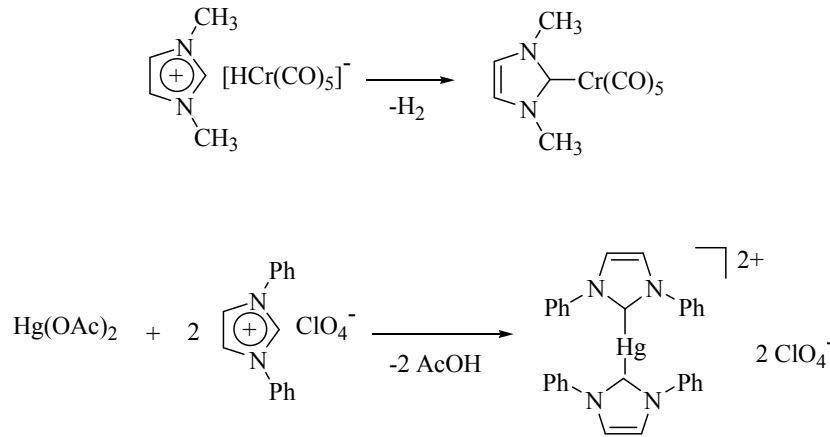
Schrock türü karbenlerin nükleofilliği, metalden karbona aşırı elektron transferiyle güçlü M-C π bağı oluşumu ve nükleofillerin zor ulaşabileceği yüksek enerjili π^* orbitalinin bulunması sonucudur. Schrock türü karbenlerde metalde elektron

eksikliği olmasına rağmen karbene geri bağlanma çok etkilidir. Çünkü elektronları paylaşacak diğer π -alıcılar yoktur. Oysa Fischer türü karben kompleksleri daha düşük enerjili d-orbitallerinin olduğu metalik L_nM grubuna sahiptir. Bu durum düşük enerjili π^* orbitaline daha kolay nükleofilik saldırıya ve daha zayıf M-C π bağı oluşumuna yol açar [5,6]. Karbenlerin moleküler orbital şekilleri onların geçiş metallerine karşı σ -verici ve π -alıcı olarak davranmalarını etkileyebilir. Elde edilen komplekslerin kimyasal özellikleri, karbenin bağlı olduğu metalin elektronik özelliklerine de bağlıdır. Özellikle karben komplekslerinin reaktivitesi metalin karbenden gelen σ -elektronlarını kabul etmesi ve karbenin boş p-orbitallerinin geri bağlanma kapasitesiyle ilgilidir.

Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenleri (NHC) içeren geçiş metal kompleksleri, homojen katalizdeki geniş uygulama alanına sahip olmasından dolayı yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

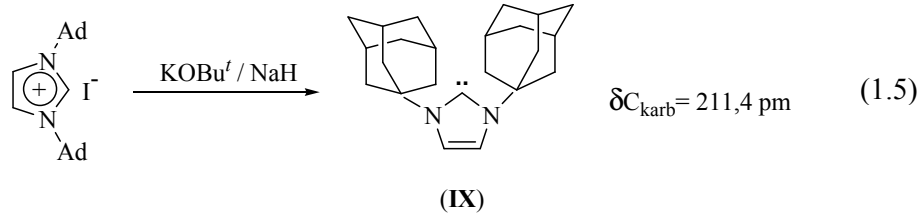
1.1 *N*-Heterosiklik Karbenler (NHC)

1968 yılında Öfele ve Wanzlick birbirlerinden bağımsız olarak *N*-heterosiklik karbenleri içeren ilk karben komplekslerini sentezlediler [7,8]. Her ikisi de imidazol-2-iliden komplekslerini hazırlamak için metal öncülleriyle imidazolyum tuzlarının deprotonasyonunu kullandılar (Şema 1.1).

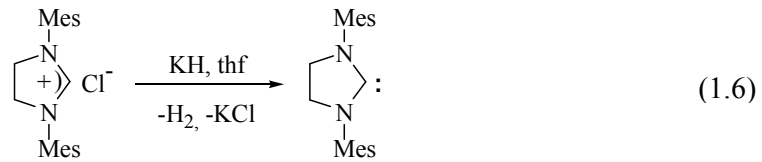


Şema 1.1 Öfele ve Wanzlick tarafından hazırlanan ilk geçiş metal NHC kompleksleri

Daha sonraları Lappert imidazolidin-2-iliden ligantları içeren kompleksleri hazırlamak için yöntemi genişletti [9]. 1991 yılında Dupont'ta Arduengo ve arkadaşları 1,3-diadamantilimidazolium iyodürün deprotonasyonu ile kristal yapılu ilk serbest karben olan 1,3-diadamantilimidazol-2-ilideni (**IX**) sentezlediler (1.5) [10].



Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbenlerle ilgili bulgularını azotlu diğer halka türlerine uygulamış ve elde ettiği karbenlere *N*-heterosiklik karben adını vermiştir. Azotlara bağlı süstitüent çok hacimli ise doymuş halkalı karbenlerin dimerleşmediği gözlenmiştir (1.6) [11].



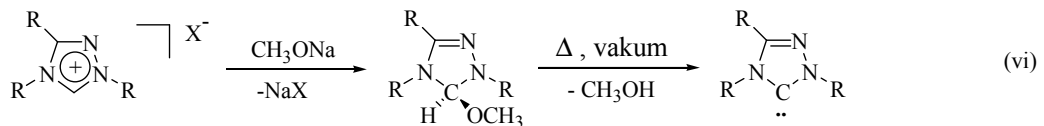
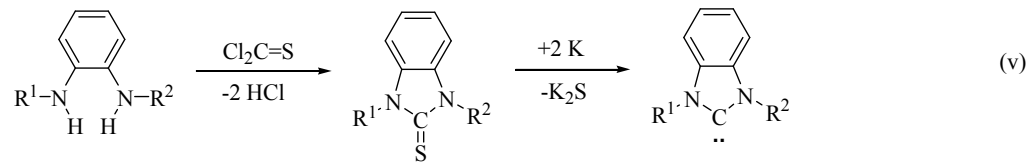
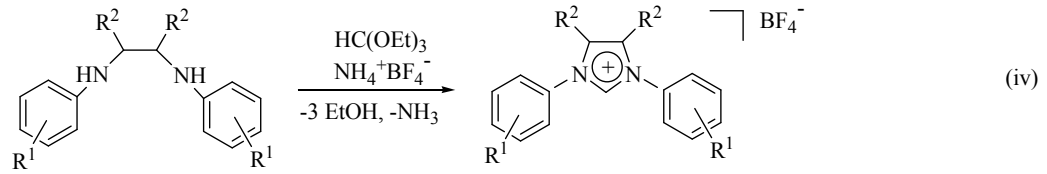
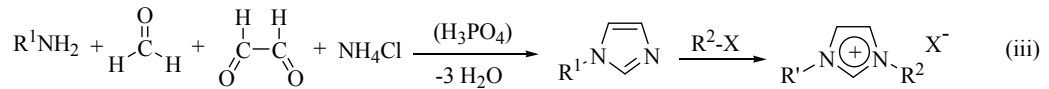
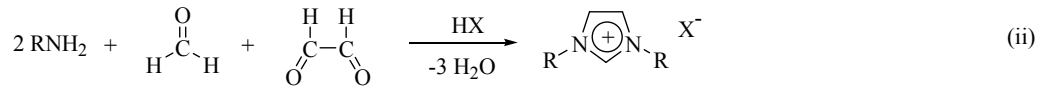
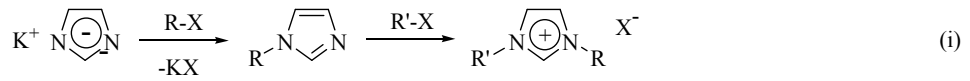
N-heterosiklik karbenler σ -sunucu ligantlardır ve Fischer ya da Schrock türü karbenlerden ziyade P-, N- veya O- sunucu ligantlarla karşılaştırılır. Geleneksel karben ligantlarının aksine metal-karbon bağı daha uzundur. Bölünmeye karşı kimyasal ve termal olarak daha inerttir. Heteroatom sunucu ligantların (Fischer karbenleri) aksine, NHC'ler çok yüksek dissosiyasyon enerjisi gösterir.

1.2 Karben Öncülleri Olarak Kullanılan Azolyum Tuzlarının Sentezi

Genellikle *N*-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi *N*-süstitüye azolyum tuzları ile başlar. Bu öncüller farklı yöntemle hazırlanır (Şema 1.2).

- i) İmidazol heterohalkasında başlayan nükleofilik süstitüsyon: Toluen içerisinde potasyum imidazol ile eşdeğer miktarda alkil halojenürün tepkimesinden 1-alkilimidazol oluşur. Daha sonra ortama eşdeğer miktarda alkil halojenürün eklenmesiyle imidazolün 3-konumu kolaylıkla alkillenir [12,13].

- ii) Çok bileşenli reaksiyon: Uygun sübstitüentli reaktiflerle tek basamakta azolyum tuzu oluşur. Örneğin; primer aminin asit varlığında glioksal ve formaldehit ile tepkimesinden 1,3-disübstitüye imidazolyum tuzu oluşur [14,15].
- iii) Primer aminin asit varlığında glioksal, formaldehit ve amonyum klorür ile tepkimesinden simetrik olmayan 1,3-disübstitüye imidazolyum tuzu sentezlenir [16].
- iv) Aril sübstitüye imidazolyum tuzları 1,2-diaminlerin trietilorto format ile etkileştirilmesinden oluşur [17].
- v) Siklik tiyoüre türevlerinin desülfürizasyonu nispeten zor şartlarda gerçekleşir. Örneğin; benzimidazol-2-ilidenler karşılık gelen 2-tiyonlardan elde edilir [18].
- vi) 1,3,4-trifenil-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-iliden karşılık gelen metoksi türevinin vakum termolizi ile iyi verimle sentezlenmiştir [19].

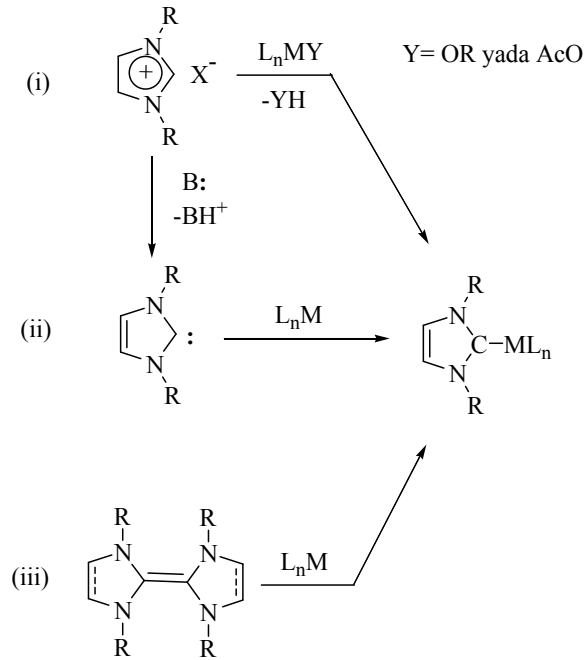


Şema1.2 İmidazolyum tuzları ve imidazol-2-ilidenlerin sentezi

1.3 Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi

Periyodik tabloda hemen hemen tüm metallerin NHC kompleksleri bilinmekte olup bu bileşiklerin hazırlanması temelde üç yönteme dayanır (Şema 1.3).

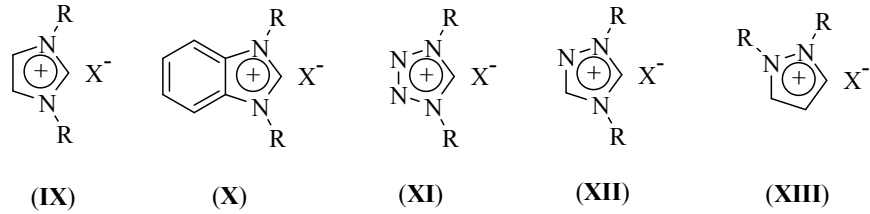
- i) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Serbest NHC lerin kompleksleştirilmesi
- iii) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle kompleksleşme



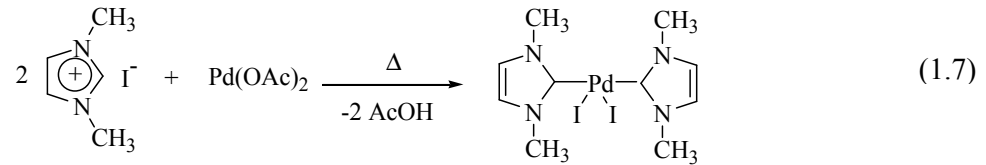
Şema 1.3 Geçiş metal karben komplekslerinin genel sentez yöntemleri

1.3.1 Diazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

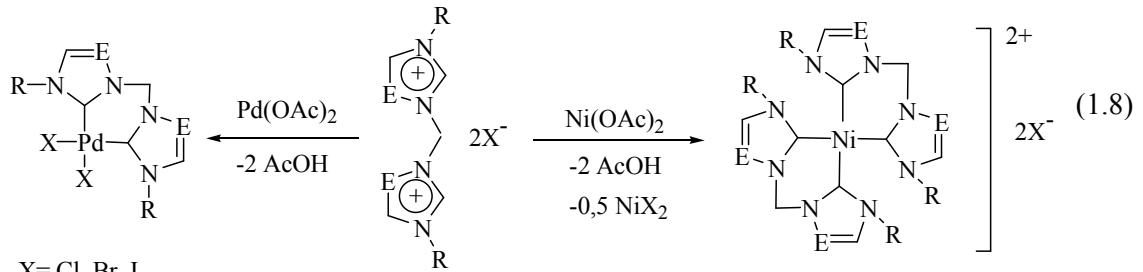
Azolyum katyonları bazik metal anyonlarının ısıtılmasıyla deprotonlanabilir. Metal aynı zamanda ligandı kendine bağlayabilir. Öfele ve Wanzlick bu yöntemle ilk NHC karben komplekslerini sentezlemişlerdir (Şema 1.1). Öfele bu yöntemin imidazolyum (IX) tuzlarıyla sınırlanamayacağını; benzimidazolyum (X), tetraazolyum (XI), triazolyum (XII) ve daha az asidik pirazolyum (XIII) tuzlarının da NHC vereceğini ortaya çıkardı.



Wanzlick civa(II) asetatı imidazolyum tuzuyla etkileştirerek civa bis NHC kompleksinin sentezinde asetat tuzlarının kullanılabileceğini gösterdi [7]. 25 yıl sonra, yine aynı yöntem kullanılarak metal(II) asetatlar ile imidazolyum ya da triazolyum tuzlarından palladyum(II) ve nikel(II) karben kompleksleri sentezlenmiştir (1.7) [12,20]. Palladyum için tepkime ortamında çözügen olmadan deprotonasyon sağlanmıştır. Ancak THF yada DMSO kullanıldığında verimin arttığı gözlenmiştir [20].



Benzer yolla metilen köprülü kelat NHC lerin palladyum ve nikel kompleksleri sentezlenmiştir (1.8) [21-24].

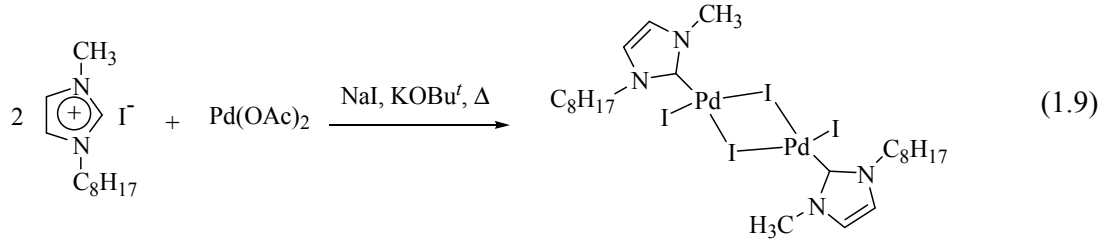


X= Cl, Br, I

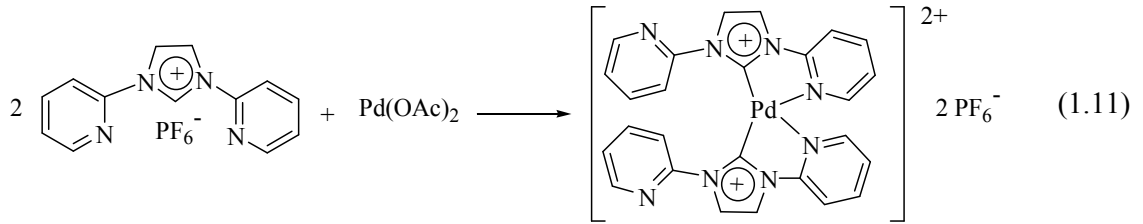
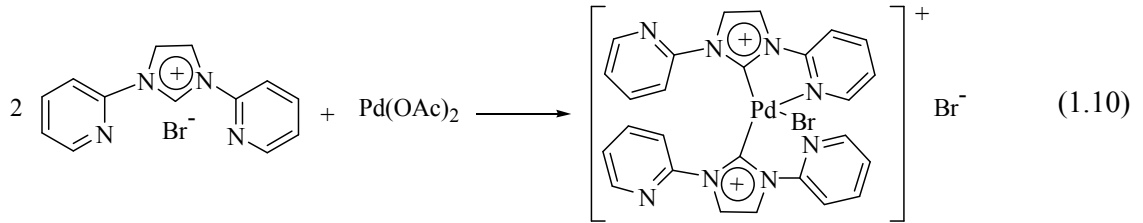
E= CH, N

R= alkil, aril

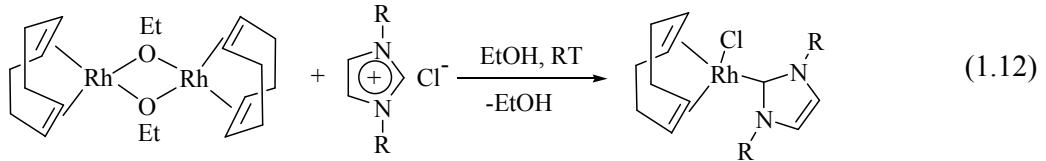
Ayrıca, benzimidazolyum ya da triazolyum tuzları gibi diğer azolyum tuzlarının da deprotonasyonu NHC palladyum veya NHC nikel kompleksleri hazırlanmıştır [14,17,21,25,26]. Palladyumun binükleer karben kompleksleri NaI ve KOBu^t varlığında imidazolyum tuzları ile Pd(OAc)₂ nin tepkimesinden elde edilmiştir (1.9) [27].



Bu yöntem kullanılarak piridil karben komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (1.10) (1.11) [28].



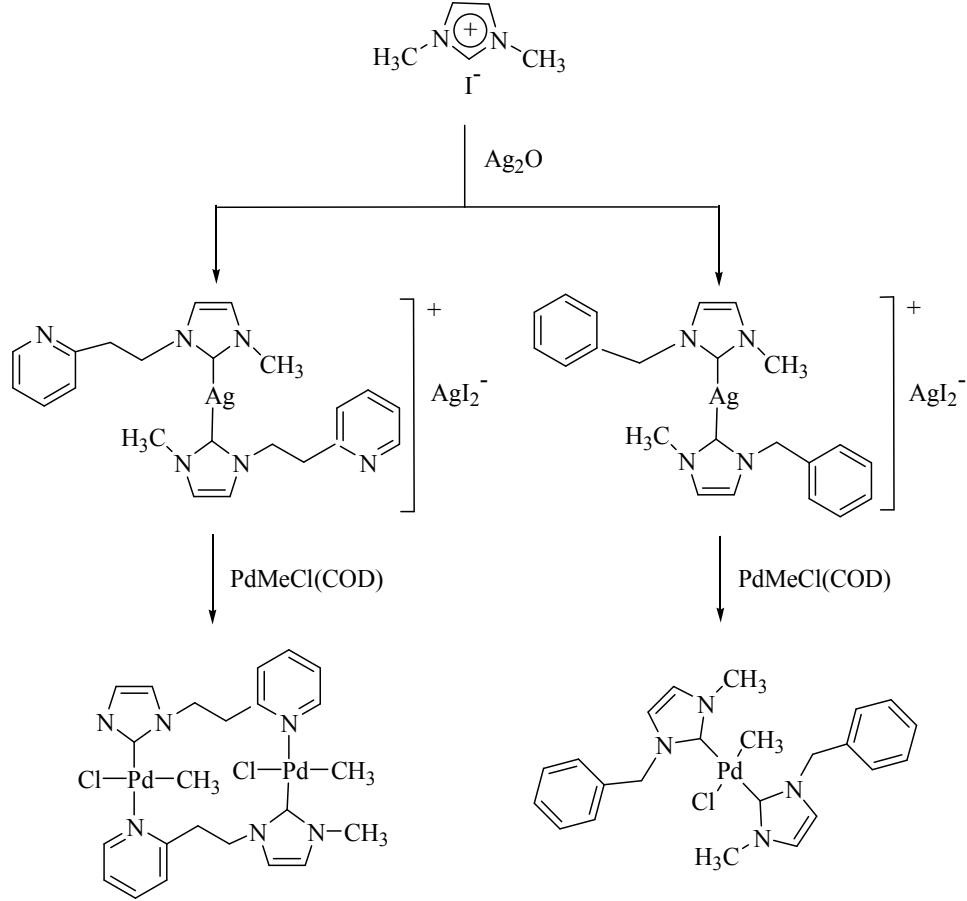
Bazik μ -alkoksi kompleksleri ile azolyum tuzlarından Rh ve Ir kompleksleri kolaylıkla elde edilebilir (1.12) [29].



Benzimidazol-2-iliden Rh(I) kompleksini bu yöntemle hazırlamak mümkündür.

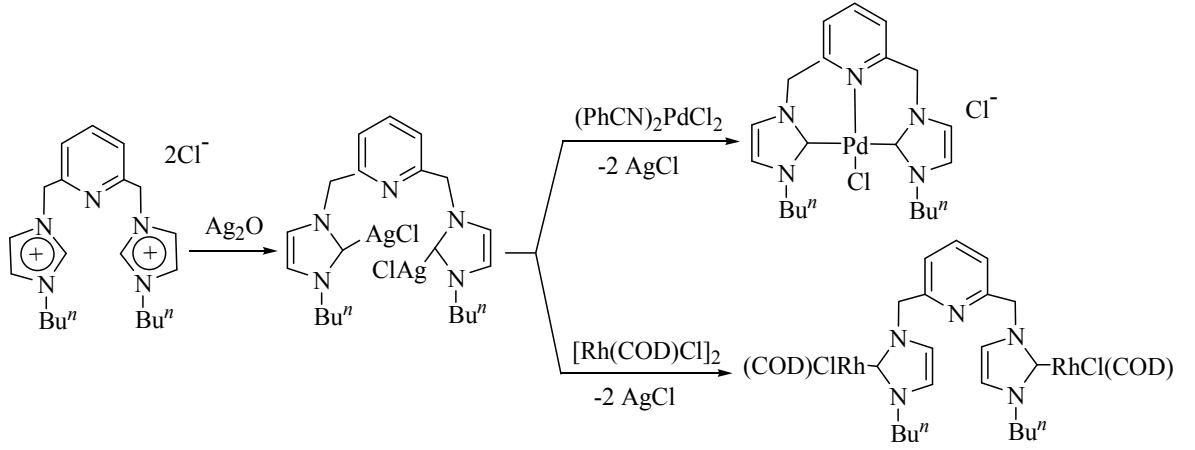
Ag_2O , gümüş(I) bis NHC kompleksleri için iyi bir başlangıç maddesidir. Tepkime oda sıcaklığında CH_2Cl_2 içerisinde gerçekleştirilir. Bu gümüş(I) karben kompleksi NHC ligantının başka bir metale örneğin palladyum ya da rodyuma

transferini sağlar. Bu tepkime ilk kez Lin ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [30]. 1998 den beri birçok araştırmacı bu yöntemi kullanarak metal karben kompleksleri hazırlamışlardır (Şema 1.4) [31].



Şema 1.4 Gümüş(I) den karben ligantlarının transferiyle palladyum komplekslerinin oluşumu

Pincer gümüş(I) karben kompleksinden pincer rodyum ve palladyum NHC kompleksleri de sentezlenmiştir (Şema 1.5) [32].

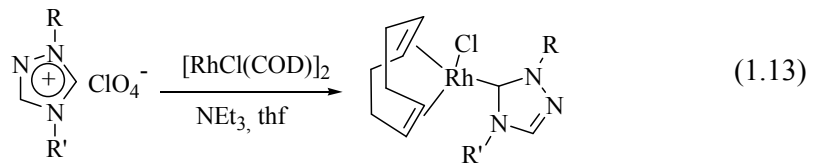


Şema 1.5 Pincer gümüş(I) den karben ligantlarının transferiyle Pincer NHC komplekslerinin sentezi

İmidazolyum tuzunun oda sıcaklığında THF içerisinde LiOBu^t ile $[(\eta^4\text{-}(\text{cod})\text{RhCl})_2]$ varlığında deprotonasyonu da mümkündür [33]. THF içerisinde KOBU^t ve NaH kullanılarak imidazolyum tuzlarından NHC ler elde edilebilir.

İmidazolyum tuzları THF içerisinde 0°C de fosfazen bazıyla deprotonlanabilir ve $[(\eta^4\text{-}(\text{cod})\text{IrCl})_2]$ ile tuzaklanabilir [34]. Düşük sıcaklıklar daha hassas imidazolyum tuzlarının kullanımına izin verir.

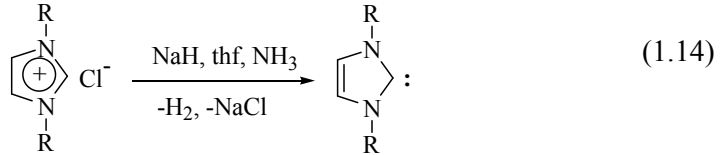
Triazolium tuzlarının deprotonasyonu THF de trietilamin gibi bir bazla sağlanabilir ve NHC ler tepkime ortamında metal karben komplekslerine dönüştürülür (1.13) [35].



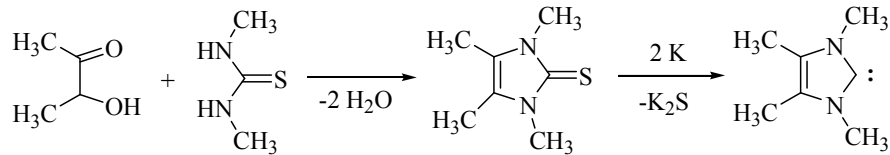
Siklik karben öncülleri trietilorto format gibi bir *orto*-ester ile vicinal diaminlerin tepkimesiyle hazırlanır. Isı ile etanol eliminasyonu sonucu NHC oluşur. Bu da dimerleşerek karşılık gelen tetraaminoetilen türevine dönüşür [36].

1.3.2 Serbest *N*-Heterosiklik Karbenlerin Kompleksleşmesi

Arduengo tarafından sentezlenen ilk kararlı serbest karbenin keşfinden beri bu bileşikler kompleks sentezinde çok fazla ilgi çekmiştir [10,24]. Uygun öncüllerden NHC hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Azolyum tuzları THF de dimsil anyonları (DMSO⁻) ya da NaH ve KOBu^t ile deprotonlanabilir (1.14) [10].

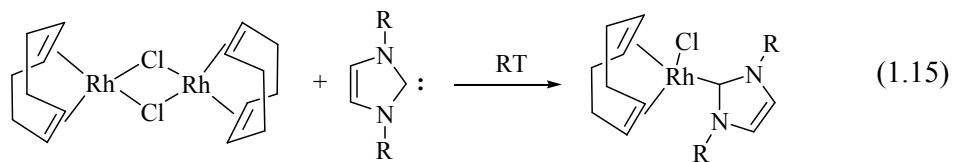


1,3,4,5-tetrametilimidazol-2(3H) tiyon gibi siklik tiyoüre türevleri α -hidroksiketonlar ile süstitüye tiyoürenin kondenzasyonu ile hazırlanır ve elementel sodyum veya potasyum ile karşılık gelen imidazol-2-ilidene dönüşür (Şema 1.6) [37].

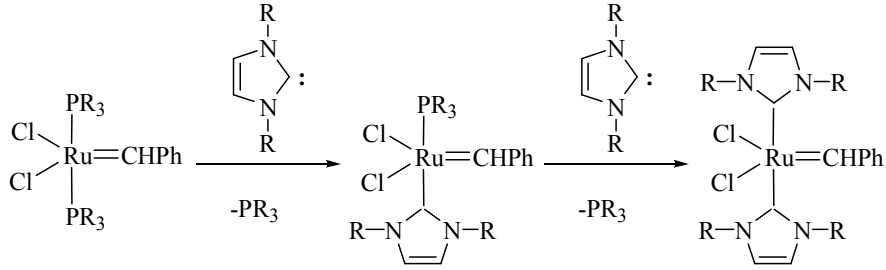


Şema 1.6 Tiyoüre türevlerinden imidazol-2-ilidenlerin hazırlanması

Nükleofilik NHC halojenler, karbon monoksit ya da asetonitril gibi köprülü ligant içeren dimerik kompleksleri bölebilir. Bu tip *N*-heterosiklik karben kompleksleri $[(\eta^4\text{-cod})\text{MCl}]_2$ ya da $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ (M=Rh, Ir) ile serbest karbenin tepkimesinden oluşur (1.15) [38-40].

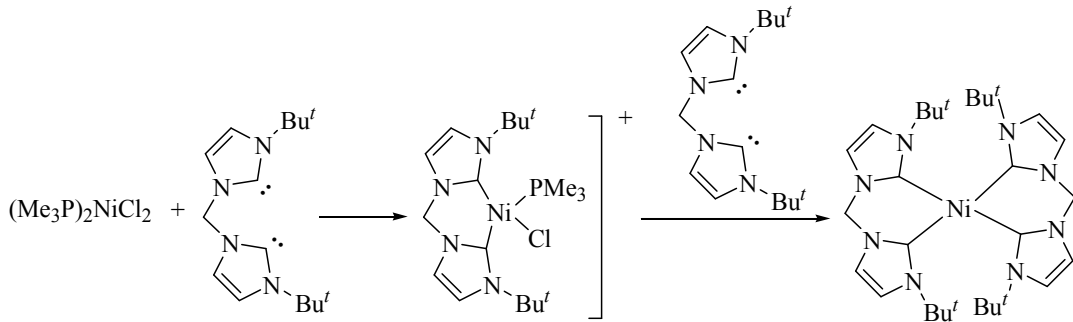


Fosfinler ve diğer ligantlar NHC'lerle yer değiştirebilir. Çoğu fosfinler oda sıcaklığının altında bile tepkime verebilir ve bu yöntem NHC komplekslerinin hazırlanmasında önemlidir. Bazı durumlarda fosfin-NHC kompleksleri de oluşur. Olefin metatez katalizörü olan diklorobis(trisikloheksilfosfin)benziliden rutenyum(II) bileşiğindeki her iki fosfin grubu NHC ile yer değiştirirken benziliden grubu bu değişimden etkilenmez (Şema 1.7) [41].



Şema 1.7 Rutenyum(II) benziliden kompleksindeki fosfin değişimi

Hacimli NHC kullanılırsa fosfin gruplarından yalnızca birinin süstitüsyonuyla karışık fosfin NHC kompleksleri oluşur [42]. Aynı yöntem değişik NHC ile palladyum(0) komplekslerinin oluşumunu sağlar. Bis(tri-*orto*-tolilfosfin)palladyum(0) kullanılarak bis(NHC)palladyum(0) kompleksi elde edilir [43]. Fosfin değişimi ile nikel kompleksleri de hazırlanabilir. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ deki her iki trifenilfosfin NHC ligantları ile yerdeğiştirebilir [44]. $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ de trimetilfosfinin süstitüsyonu kelat NHC ile yapılabilir. Tepkime şartlarına bağlı olarak ya monokatyonik $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{kelat})\text{Cl}]\text{Cl}$ ya da dikatyonik $[\text{Ni}(\text{kelat})_2]\text{Cl}_2$ oluşur (Şema 1.8) [45].

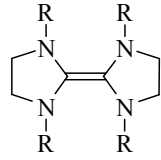


Şema 1.8 Fosfin değişimi ile kelat NHC nin kationik nikel(II) komplekslerinin hazırlanması

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ve $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gibi karbonil komplekslerinde bir ya da iki karbon monoksit molekülü NHC ligantıyla yer değiştirebilir [46].

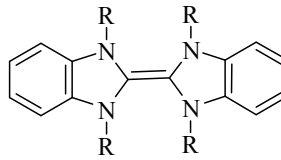
1.3.3 Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi

Olefinik çift bağın reaktivitesi sübstitüentlerin elektron alıcı ya da verici olmasına bağlıdır. Tetrasiyanoetilendeki dört elektron çekici siyano grubu merkez çift bağdaki elektronları etkili bir şekilde çeker ve bu bileşik kuvvetli elektrofilik özellik gösterir. Tetrakis(dimetilamino)etilendeki dört elektron verici sübstitüent ise bu bileşiğin nükleofilik özellik göstermesini sağlar. Nükleofilik özellik gösteren alkenlere elektronca zengin olefinler (ezo), olefinik bağa bağlı dört heteroatom azot ise bunlara genellikle entetraaminler veya tetraaminoalkenler denilmektedir [47]. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda benzimidazol, benzotiyazol, imidazol, pirimidin, naftapirimidin çekirdeği ve kiral merkez içeren elektronca zengin olefinler sentezlenmiştir [48-50].



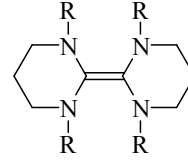
R= Me, Et, Ph, Bz

(XIV)



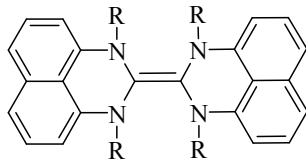
R= Me, Et

(XV)



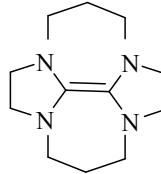
R= Me, Et

(XVI)

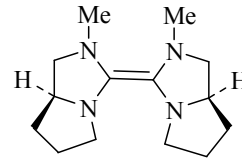


R= Buⁿ, (CH₂)₂OCH₃

(XVII)



(XVIII)



(XIX)

Entetraaminlerin özelliklerinin sistematik olarak incelenmesi 1960 yılında Wanzlick ve arkadaşlarının 1,1',3,3'-tetrafenil-2,2'-biimidazolidinilideni

sentezlemesiyle başlamıştır [51]. Aynı entetraamin, 1,2-difeniletilediamin ve trietilorto format'ın reaksiyonundan da hazırlanmıştır [52].

N-alkil sübstitüye entetraaminlerin sentezi için daha genel bir yöntem Winberg ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [53]. Bu yöntemle pek çok entetraamin sentezlenmiştir.

1992 yılında E. Çetinkaya yaptığı çalışmada imidazol iskeleti içeren entetraaminlerin sentezinde başarı ile kullanılan yeni bir yöntem geliştirmiştir [54]. Bu yöntem 1,3-disübstitüye imidazolyum tuzlarının bir baz yardımıyla susuz ortamda etkileştirilmesini kapsar. Bu yöntemin özellikle simetrik ve simetrik olmayan ekzobisiklik ve endotrisiklik alkenlerin sentezinde kullanılması bir avantaj sağlar.

Entetraaminlerin nükleofilik karben kaynağı olarak davranması, elektrofilik karakter taşıyan geçiş metalleri ile metal karben kompleksi oluşturmasıyla kanıtlanmıştır. Bu tür araştırmalara ilk örnek 1971 yılında B. Çetinkaya tarafından verilmiştir [55].

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya [56-63], İ. Özdemir [64,65] ve B. Alıcı [66] danışmanlıklarında yürütülen lisansüstü tez çalışmalarında tuz ve asetal yöntemleri kullanılarak yeni entetraaminler ve bunlardan türeyen metal karben kompleksleri hazırlanmıştır.

1.3.4 Diğer Yöntemler

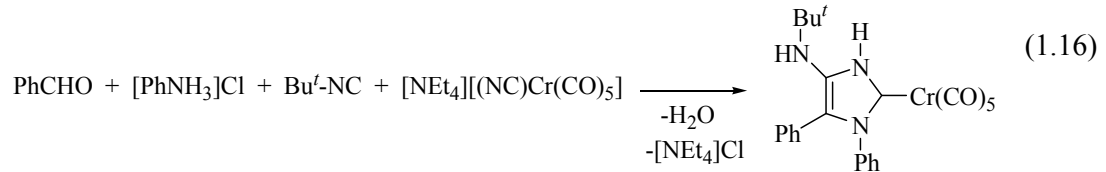
Yaygın olarak kullanılan yöntemlere (Şema 1.3) ilaveten farklı metallerin NHC komplekslerini sentezlemede daha az sıklıkta kullanılan yöntemler de vardır.

1.3.4.1 Buhar-faz sentezi

Süblimleştirilerek buhar haline dönüştürülen NHC ile istenilen kompleksler oluşturulabilir. Nikel, palladyum ve platin ile 1,3-di-*tert*-bütilimidazol-2-ilidenin buharlarına bu yöntem uygulanarak homoleptik bis(1,3-di-*tert*-bütilimidazol-2-iliden) metal(0) kompleksleri hazırlanmıştır [67].

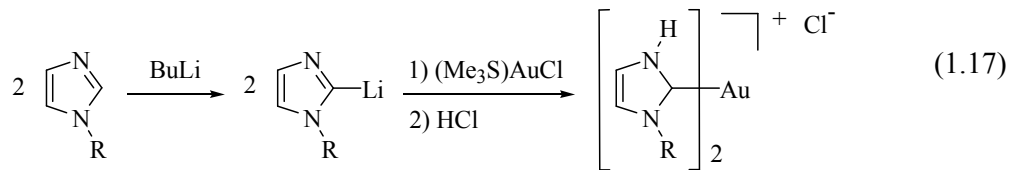
1.3.4.2 Metalo-Ugi tepkimesi

Anyonik siyano kompleksleri aldehit, izosiyaniür ve amonyum tuzları ile tepkimeye girerek istenen NHC komplekslerini oluştururlar. Tepkime dört bileşenin kondenzasyonu ile meydana gelir. Bu yöntem krom ve tungsten metallerine uygulanmıştır (1.16) [68].

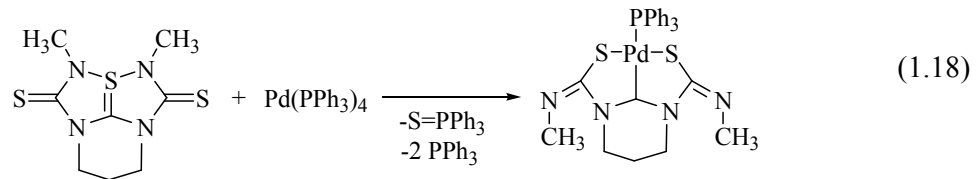


1.3.4.3 Az rastlanan tepkimeler

Düşük sıcaklıklarda bütillityum ile 1-sübstitüye imidazollerden hazırlanan 2-lityoimidazoller (L)AuCl (L=Me₂S yada PPh₃) ile metal transferi yapabilir ve daha sonra HCl ile etkileştirildiğinde 3-hidroimidazolin-2-iliden kompleksi oluşur (1.17) [69]. Bu yöntemin dezavantajı NHC ligantının azot atomlarından birine hidrojen sübstitüsyonunun olmasıdır.



Matsumura altı üyeli 2,6-diazokarbenlerin palladyum ve iridyum komplekslerini 10-S-3-tetraazapentalen türevlerini kullanarak hazırlamıştır (1.18) [70].

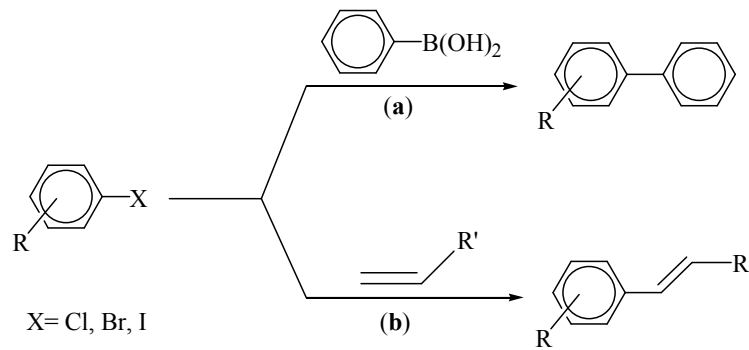


1.4 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları

N-Heterosiklik karben kompleksleri kararlı olduklarından çeşitli organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaktadır. Son yirmi yılda imidazolin-2-iliden komplekslerinin aktiviteleri incelenmiş bunların fosfin kompleksleriyle katalitik aktivitelerinin benzer olduğu görülmüştür.

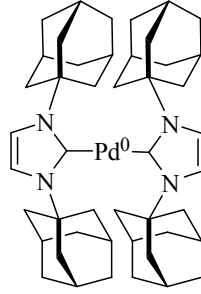
1.4.1 Suzuki ve Heck Eşleşmesi

Aril ya da vinil halojenürler ile boronik asit, boronik esterler ya da boranlar gibi bileşiklerin eşleşme tepkimeleri Suzuki eşleşme tepkimesi olarak bilinir. Alkenlerin aril yada vinil halojenürlerle arilasyon ya da vinilasyonuna Heck eşleşme tepkimesi denir (Şema 1.9).



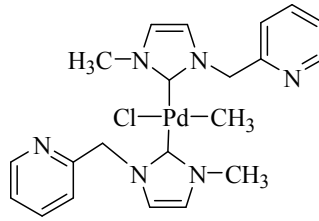
Şema 1.9 Aril halojenürlerin eşleşme tepkimeleri a) Suzuki eşleşme tepkimesi b) Heck eşleşme tepkimesi

Daha önceden sentezlenmiş ya da tepkime ortamında (*in situ*) oluşturulan ve yapısında fosfin bulunmayan NHC katalizörünün (**XX**) Suzuki eşleşme tepkimesi için çok aktif olduğu görülmüştür. Tepkime 2 ile 48 saat arasında ve oda sıcaklığında gerçekleşirken sıcaklığın artışı ile tepkime verimi de artmaktadır [71].



(XX)

Birçok durumda tepkime ortamında (*in situ*) oluşturulan katalizör daha önceden sentezlenmiş palladyum katalizöründen daha etkindir. Suzuki ve Heck eşleşme tepkimeleri için NHC karbenlerin Pd(II) komplekslerinin oldukça aktif ve çok kararlı katalizörler olduğu bulundu. Örneğin; **XXI** katalizörü Suzuki ve Heck tepkimelerinde iyi aktivite göstermiştir. 4-bromoasetofenonun bütül akrilat ve fenil boronik asit ile olan tepkimelerinde %85 verim ile ürün elde edilmiştir.



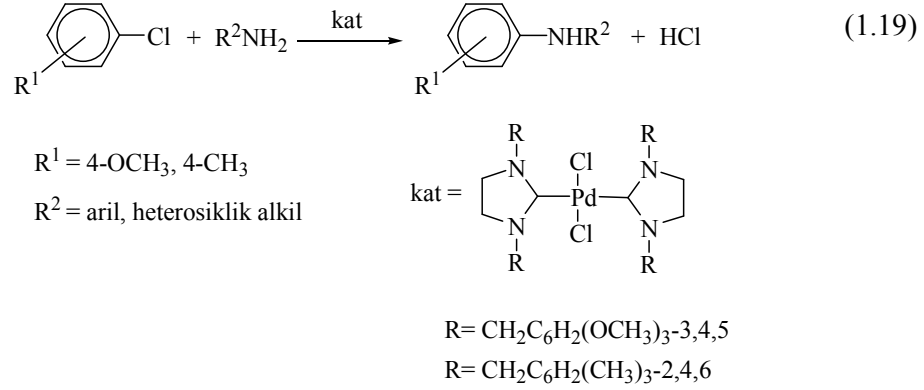
(XXI)

B. Çetinkaya ve arkadaşları aril halojenürler ile Suzuki tepkimelerinde yüksek verimler elde etmişlerdir. Sulu ortamda Cs_2CO_3 varlığında benzimidazol-2-iliden ligantları palladyum(II) komplekslerine dönüştürülmüştür [72]. Nolan ve arkadaşları sterik engelli grup ve fosfin ligantları taşıyan NHC tuzlarını tepkime ortamında palladyum kompleksine dönüştürerek aril bromürlerle Heck tepkimesinde yüksek verimler elde etmişlerdir. Tepkime de Cs_2CO_3 'ün KOBU' , NaOAc ve K_2CO_3 den daha aktif olduğu belirlenmiştir [73].

1.4.2. Aril Aminasyonu

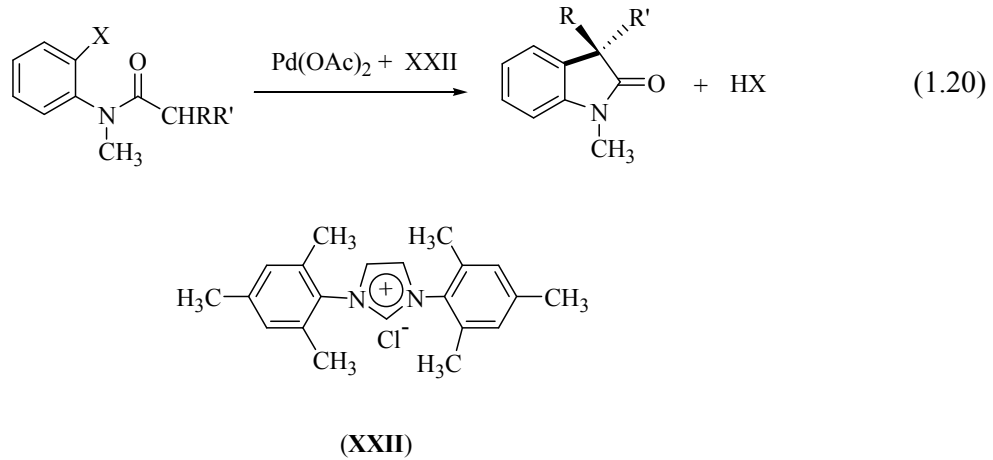
Aril halojenürlerin palladyum katalizli aminasyonunda NHC'lerin katalizör olarak kullanılması ilgi çekmiştir. Nolan ve arkadaşları palladyum(0) kompleksleri varlığında sterik engelli imidazolidenleri kullanarak değişik sıcaklıklarda yüksek

verimle aminasyonu gerçekleştirmişlerdir [74]. Çetinkaya ve arkadaşları ise KOBu^t varlığında primer aminler ile aril klorürlerin aminasyonunda NHC karbenlerin Pd(II) komplekslerini kullanarak yüksek verimlerle ürün elde etmişlerdir (1.19) [75].

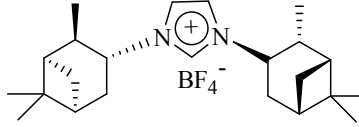


1.4.3 Amit α -Arilasyonu

Sterik engelli *N*-heterosiklik karbenler amitlerin palladyum katalizli α -arilasyonunda kullanılmıştır. Hartwig ve arkadaşları halkalaşma reaksiyonunda sterik engelli NHC (XXII) ile Pd(OAc)₂ dan oluşan sistemin çok iyi sonuçlar verdiğini göstermişlerdir (1.20) [76].



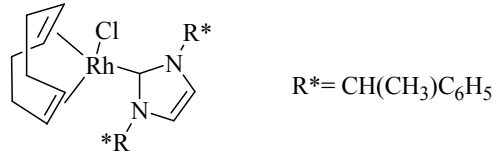
Amitlerin halkalaşma tepkimelerinde kiral imidazolyum tuzu (XXIII) kullanıldığında enantiyomerik excess % 67 nin üstünde bulunmuştur. Kiral oksindoller çeşitli biyolojik aktif moleküllerde önemli yapı taşlarıdır.



(XXIII)

1.4.4 Hidrosilasyon

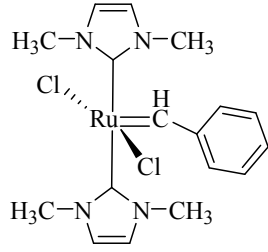
1970 yılında Nile ve arkadaşları, 1980 yılında Lappert ve arkadaşları ketonlar, alkenler ve alkinlerin hidrosilasyonunda akiral rodyum komplekslerini kullanmışlardır [77]. 1996 yılında Herrmann ve arkadaşları kiral (imidazoliniliden) rodyum(I) (XXIV) katalizörü ile asetofenonun difenilsilanla hidrosilasyonunu yapmıştır ve %32 enantiyomerik excess'e ulaşmıştır [78].



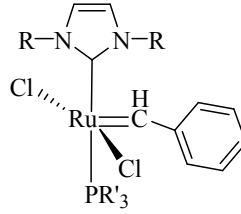
(XXIV)

1.4.5 Olefin Metatezi

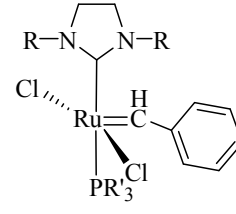
Katalitik Heck türü tepkimeler 1998 yılında [20-22,43,79] ve olefin metatez katalizörlerinin yeni bir türü 1999 yılında yayınlanmıştır [41,42,80]. Her iki konuda da NHC ligantları homojen katalizdeki standart fosfin ligantlarına fazlasıyla üstünlük göstermiştir. Bundan dolayı bu maddeler önemli bir araştırma konusu olmuştur. (XXV-XXVIII) *N*-heterosiklik ligantlara sahip tipik olefin metatez katalizörü, (XXIX ve XXX) Heck eşleşme katalizörleridir. Aynı zamanda XXVII türü katalizör ise karışık metal sistemli katalizördür [78].



(XXV)

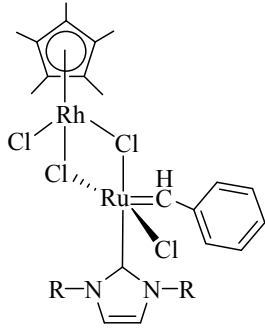


(XXVI)

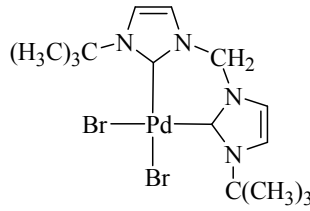


(XXVII)

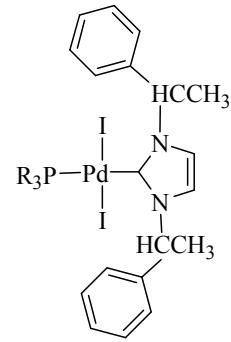
R= alkil, aril
R'= CH₃, sikloheksil



(XXVIII)



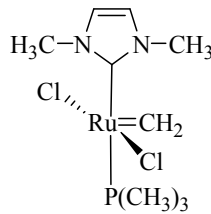
(XXIX)



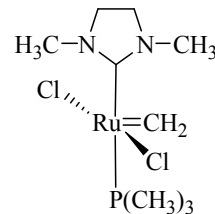
(XXX)

Halka açılma polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET) ve halka kapama metatezi (RCM) en iyi bilinen metatez çeşitleridir. Bu alandaki hızlı gelişme üzerine görüşler Grubbs [81] ve Fürstner [82] tarafından verilmiştir.

Olefin metatezinde en ümit verici katalizörler *N*-heterosiklik karbenlerin rutenyum kompleksleridir. Çünkü bunlar fonksiyonel gruplara ve ılımlı reaksiyon şartlarına (oda sıcaklığı) imkan vermektedir. Karışık karben / fosfin rutenyum **XXXI** ve **XXXII** için density functional teory (DFT) hesaplamaları yapılmıştır ve fosfinlerle karşılaştırıldığında NHC ligantlarının düşük dissosiyasyon engelleri gösterdiği bulunmuştur [83].

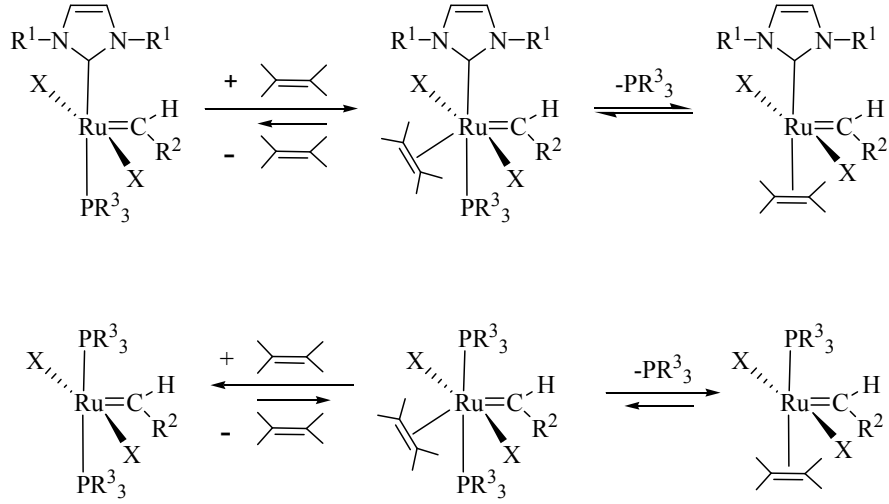


(XXXI)



(XXXII)

Ligant değişim çalışmaları olefin π -bağının (assosiyatif mekanizma) karar verici faktör olabileceğini açıklamaktadır [84]. $[\text{Ru}(\text{PR}^3)_2\text{Cl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)]$ de fosfin dissosiyasyonu kolaydır. Ancak **XXVII** de ise oluşan $14e^-$ lu ara üründe olefin bağlanması daha iyidir. şema 1.10 da görüldüğü gibi metale olefin bağlanması karbeni kuvvetlendirir ve katalizörlerin (**XXVI-XXVIII**) aktivitesini artırır [84].

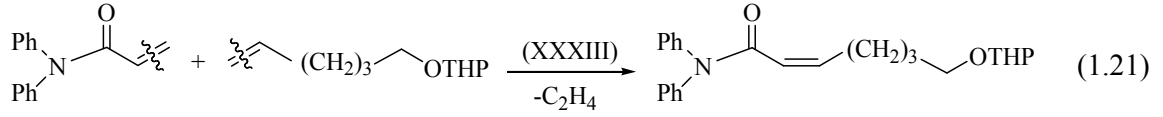


$\text{R}^1 = \text{alkil, aril}; \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^3 = \text{alkil, sikloalkil}$

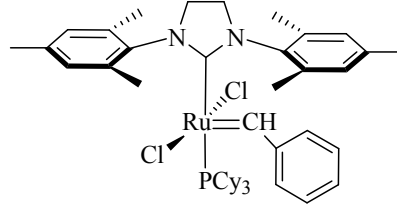
şema 1.10 Olefin metatezinde rutenyum katalizörünün aktivitesi. Fosfin dissosiyasyonuna karşı olefin assosiyasyonu.

1.4.6 Metatez-apraz Eşleşme

Trisüstitüye ve fonksiyonel olefinlerin sentezi [85] ve terminal olefinler ile α , β -doymuş amitlerin çapraz metatezi **XXXIII** katalizörü ile gerçekleştirilmiştir (1.21) [86].



THP= tetrahidropiraniil

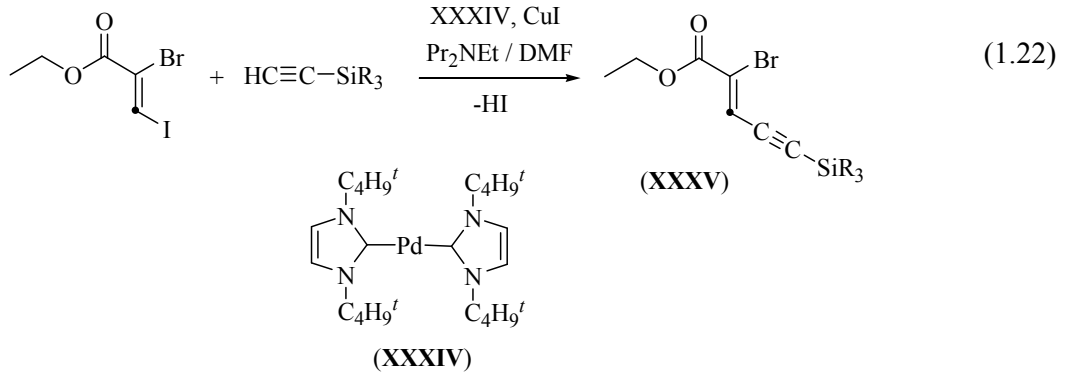


(XXXIII)

Katalitik merkeze karbonilin kelat olması yüzünden elektronca zengin amitler daha düşük verimlere neden olur.

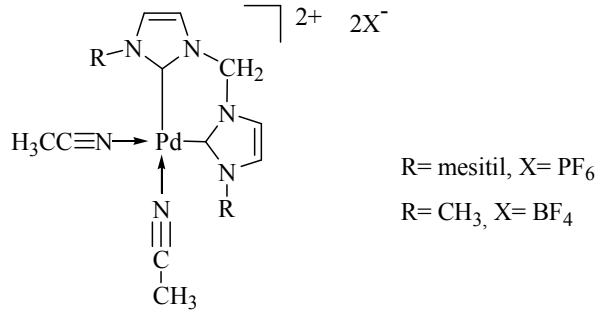
1.4.7 Sonogashira Eşleşmesi

Heck ve Suzuki C-C eşleşme [87] tepkimelerinde aktif olan palladyum(0) türleri (XXXIV) doğal ürünlerin yaygın olan bloklarını ve bromo-enin (XXXV) oluşturmak için Sonogashira türü eşleşmelere de uygulanabilir (1.22).



1.4.8 Etilen / Karbon monoksit Kopolimerizasyonu

1999 da bulunan bir başka katalitik uygulama XXXVI gibi dikatyonik palladyum(II) NHC kompleksleri tarafından katalizlenen C₂H₄ ve CO nun kopolimerizasyonudur. Burada poli(C₂H₄-alt-CO) ya alternatif olarak ılımlı şartlar ve düşük basınçta yüksek molekül ağırlıklı kopolimerler elde edilmiştir [23].

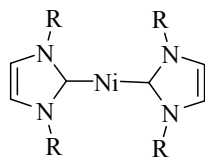
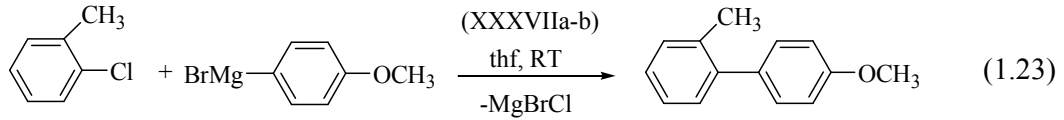


(XXXVI)

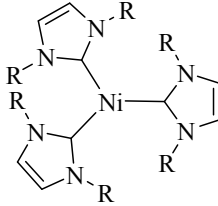
Poliketonlar özellikle otomobil endüstrisinde önemli teknik uygulamalarda rol oynarlar.

1.4.9 Kumada Eşleşmesi (Grignard Çapraz Eşleşme)

Nikel-NHC katalizörleriyle katalizlenen aril klorürlerin Grignard çapraz eşleşme tepkimesi (1.23) de görülmektedir [88].



(XXXVIIa)



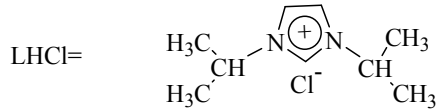
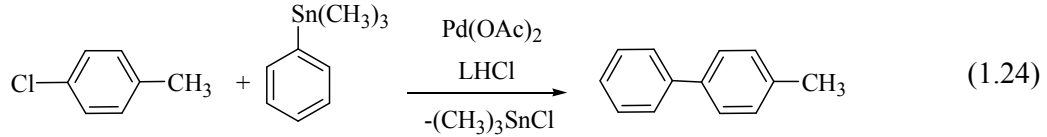
(XXXVIIb)

R= CH₃, C₃H₇ⁱ

[Ni(acac)₂] ve imidazolyum tuzlarından tepkime ortamında hazırlanan katalizörler 0 değerlikli nikel türleri, (XXXVIIa-b) C-C eşleşmesinde oda sıcaklığında (%3 mol Ni) bile etkilidir. Nolan ve arkadaşları tarafından sentezlenen palladyum(0) katalizörleri nikel(0) sistemlerinden daha az aktiftir ve 80 °C sıcaklık gerektirir [89].

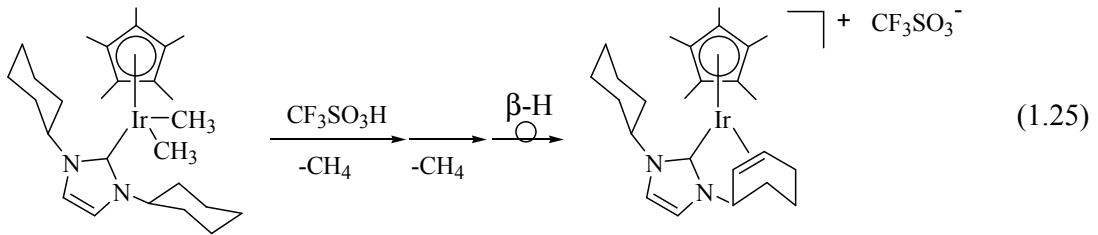
1.4.10 Stille Eşleşmesi

C-C eşleşmesinin bir başka yaygın türü de John Stille'in imidazolyum tuzları ve Pd(OAc)₂ den elde ettiği katalizörler ile yaptığı çalışmalardan sonra ortaya çıkmıştır. Tepkime tetrabutilamonyum klorür varlığında 12 saat, 100^oC ve 1,4-dioksan da gerçekleştirilmiştir (1.24) [90].

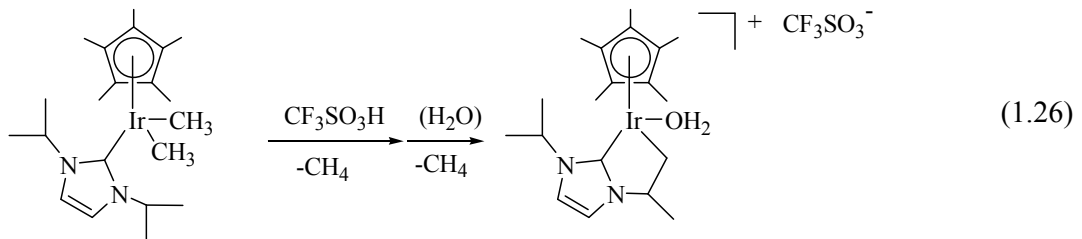


1.4.11 C-H Aktivasyonu

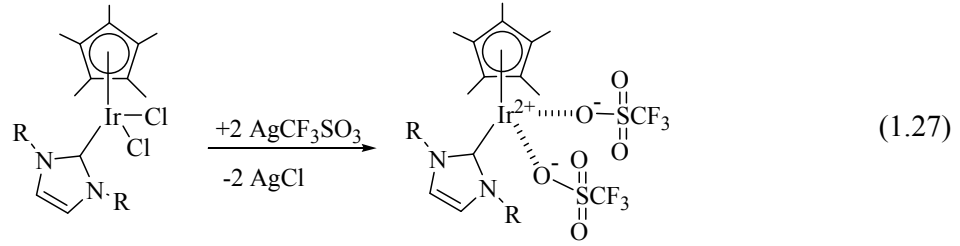
İridiyumun bazı NHC kompleksleri kuvvetli C-H aktivasyonuna uğrama eğilimindedir. Örneğin; dimetiliridyum(I) türleri protik şartlar altında metan kaybına uğrar ve β-hidrür göçüyle internal π-olefin kompleksi oluşur (1.25) [91].



Benzer proses izopropil türevinde de görülür (1.26) [91].



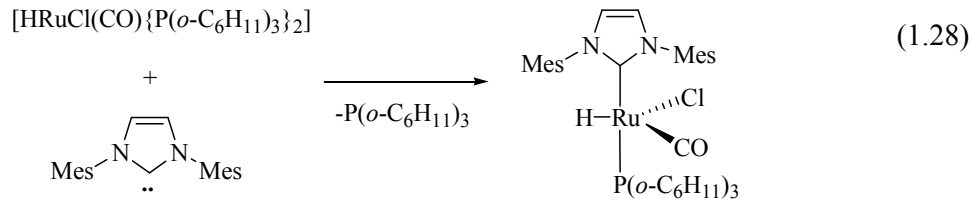
Dimetil öncül bileşiğinin yerine dikloro kompleksi kullanıldığında C-H aktivasyonu olmaksızın dikatyonik kompleks oluşur (1.27) [91].



R= CH(CH₃)₂, sikloheksil

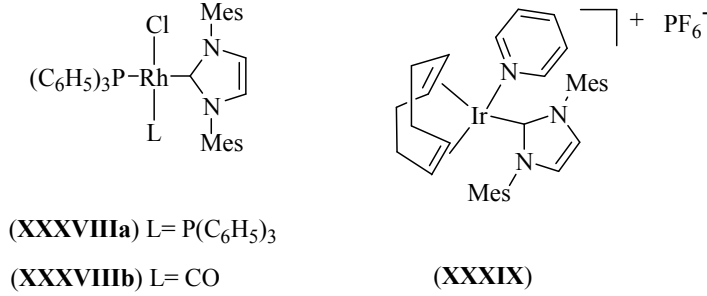
1.4.12 Hidrojenasyon, Hidroformilasyon

Bu olefin fonksiyonelleştirme tepkimeleri **XXIV** tipi rodyum(I) katalizörleriyle gerçekleştirilir [29]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda alken hidrojenasyonunda NHC katalizörleri büyük bir gelecek vaad etmektedir. Nolan ve arkadaşları sterik engelli ligantları kullanarak 4 bar hidrojen basıncı ve 100^oC sıcaklıkta 1-hekzenin hidrojenasyonunu iyi dönüşümle sağlamıştır [92]. Rutenyum(II) katalizörleri de test edilmiştir. Ancak şartlar klasik Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] katalizörününki kadar ılımlı değildir. Karbenin fosfinle yer değiştirmesi katalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırmaz (1.28). 14e⁻ lu ara ürün [HRu(CO)(Cl)L] aktif türlerdir.



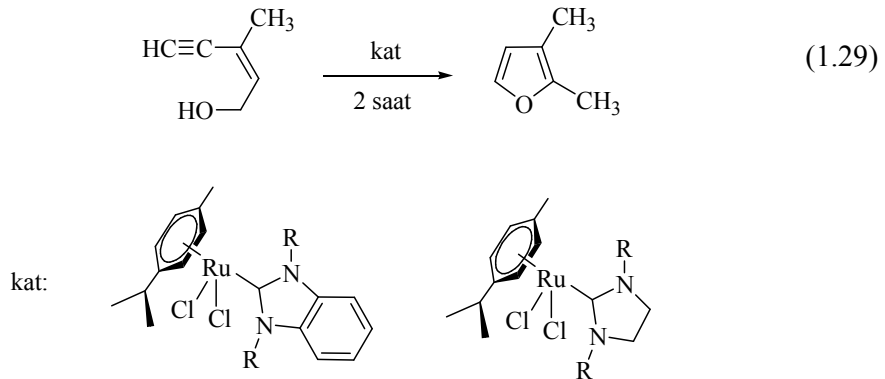
Vinilarenlerin NHC rodyum katalizörleriyle hidroformilasyonu yapılmıştır. Yüksek selektivitede dallanmış izomer elde edilmiştir [93]. Bu tepkimeler ibuprofen gibi önemli farmasötiklerin sentezinde kullanılabilir. Wilkinson katalizöründen [RhCl(PPh₃)₃] ligant değişimiyle hazırlanan kare düzlem **XXXVIIIa** ya da **XXXVIIIb** katalizörlerinin varlığında stiren ya da türevleri kullanıldığında 97:3 oranında

dallanmış:lineer ürünler elde edilmiştir. Yinede katalizör **XXIII** e göre katalitik aktivite hala düşüktür [29]. Katyonik iridyum(I) (**XXXIX**) katalizörleri olefin hidrojenasyonu [94] ve ketonlar ile hidrojen transferinde kullanılmıştır [95].



1.4.13 Furan Sentezi ve Alkin Eşleşmesi

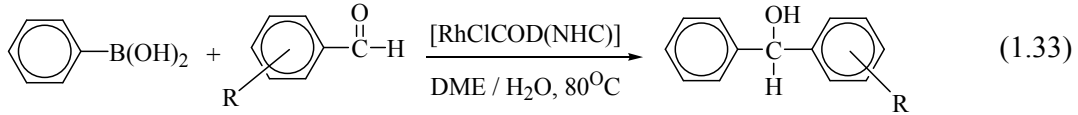
Çetinkaya ve arkadaşları katalizör olarak benzimidazol-2-iliden ve imidazolin-2-ilidenin rutenyum komplekslerini kullanarak furan sentezini gerçekleştirmişlerdir (1.29) [96,97].



Herrmann ve Baratta NHC ligantını kullanarak (1.30) alkin eşleşme reaksiyonunu incelemişlerdir (1.31) [98].

1.4.15 Aldehitlerin Arilasyonu ve Alkenilasyonu

Aldehitlere aril boronik asitlerin katılmasında rodyum(I) karben kompleksleri katalizörler olarak kullanılmıştır ve yüksek verimlerle sekonder alkoller elde edilmiştir (1.33) [100].

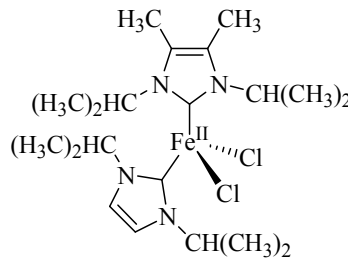


1.4.16 Aril Halojenürlerin İndirgenmesi

İndirgeyici reaktif olarak davranan β -hidrojen içeren alkoksitler varlığında hacimli *N*-heterosiklik karbenlerin nikel(0) katalizörleri (%3 mol) kullanılarak aril halojenürlerin dehalojenasyonu gerçekleştirilmiştir [101]. En etkin katalizör alkoksit ($\text{NaO}^i\text{C}_3\text{H}_7$) tarafından tepkime ortamında deprotonasyonla imidazolyum tuzundan (XXII) oluşan karbendir. İlimli tepkime şartlarında (THF, 65°C , 1-3 saat) halojenür (F, Cl, Br, I) hidrojen ile yer değiştirir.

1.4.17 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon

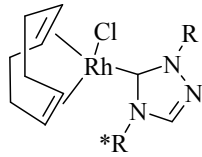
NHC ligantlarına sahip katalizörler varlığında stiren ve metil metakrilat atom transfer radikal polimerizasyona (ATRP) uğrar. Grubbs ve arkadaşları tetrahedral demir(II) kompleksini (XLII) kullanarak stirenden 85°C de düşük polidispersiteli ($M_w / M_n \approx 1.1$) polimer elde etmişlerdir [102]. ATRP serbest radikal polimerizasyonunu kontrol eden bir metotdur.



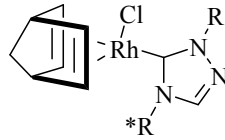
(XLII)

1.4.18 Asimetrik Kataliz

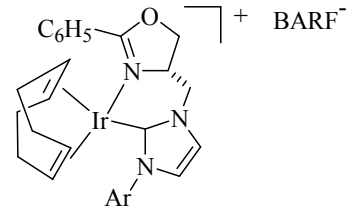
Birkaç örnek dışında stereoselektif sentez NHC katalizörleriyle yapılmamıştır. Enders ve arkadaşları triazolininiden ligantlarını geliştirmiştir [103]. **XLIII** ve **XLIV** gibi kiral katalizörler (BARF=tetrakis[3,5-bis(triflorometil)fenil]borat) hidrosilasyon tepkimelerinde % 44 optikçe saflık vermiştir [103-105].



(XLIIIa)

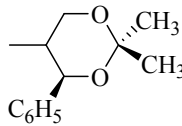


(XLIIIb)



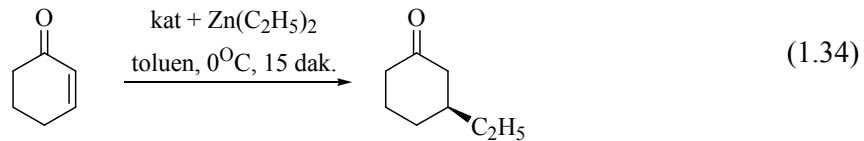
(XLIV)

R* = CH(CH₃)(C₆H₅),

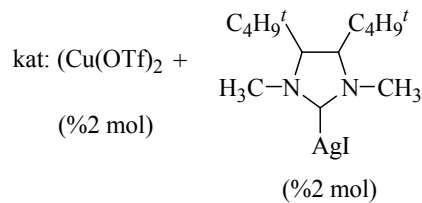


Birçok optikçe saf (hem çözünür hem de immobilize) rodyum, rutenyum ve palladyum kompleksleri sentezlenmiştir [103].

Kiral gümüş(I) diaminokarbenler bakır tuzlarına karben transfer reaktifi olarak davranır ve dietilçinkonun sikloheksanona katılmasını katalizler (1.34) [106].

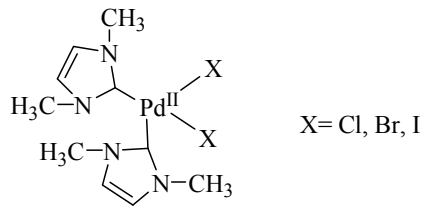


verim: %98; ee: %23



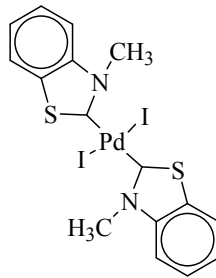
1.4.19 İyonik Sıvı Etkisi

Katalitik C-C eşleşme tepkimelerindeki büyük ilerleme susuz iyonik sıvılar ile yapılmıştır [107]. Aril halojenürlerin Heck eşleşmesinde görüldüğü gibi erimiş tetraalkilamonyum halojenürler (özellikle $[N(C_4H_9)_4]Br$) standart çözümler (DMF, *N,N*-dimetilasetamid veya 1-metil-2-pirolidon) ile karşılaştırıldığında palladyum katalizör sisteminin kararlılık ve aktivitesini artırır [108]. NHC katalizörüyle (XLV) stiren ile brombenzenin eşleşmesini % 20 den % 99 a çıkarmıştır. Benzer etkiler düşük reaktivitedeki kloroarenler ile de gözlenmiştir.



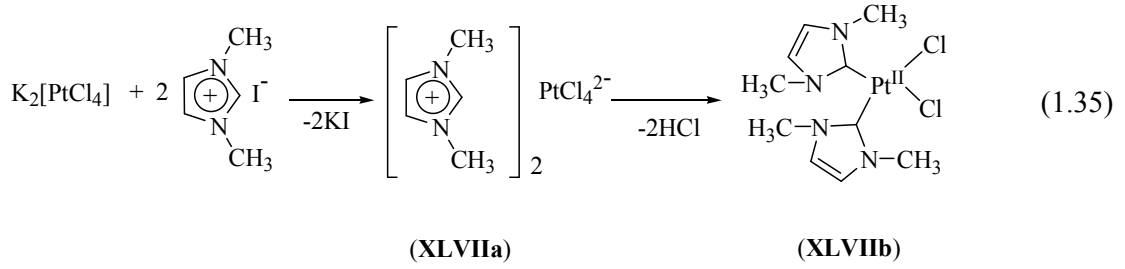
(XLV)

İyonik çözümler nispeten pahalıdır. Ancak katalizör kaybı olmaksızın yeniden kullanılabilir. İyonik sıvı kavramı İtalyan grubu Calo ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [109,110]. Calo 3-hidroksi-2-metilen alkanatlar ile aril bromürlerin eşleşmesini gerçekleştirmek için benzotiyazol karben ligantlarının palladyum komplekslerini (XLVI) kullanarak β -arilketonları iyi verimlerle elde ettiler [111].

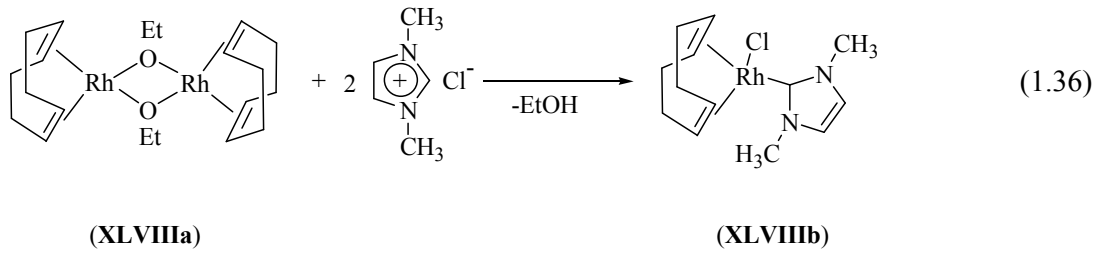


(XLVI)

İyonik sıvılar içerisinde en çok incelenenler imidazolyum tuzlarıdır. (1.35) tepkimesinde XLVIIa pseudo iyonik sıvı etkisiyle metal NHC kompleksine XLVIIb ye dönüşür.

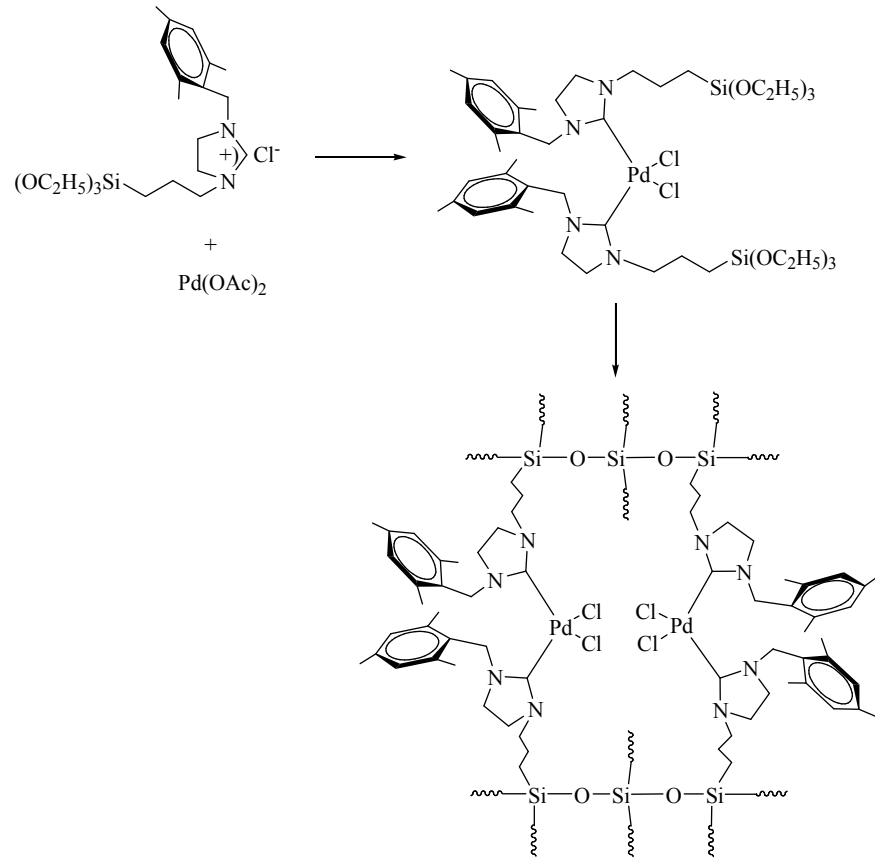


Benzer şekilde alkoksi rodyum kompleksinin (XLVIIIa) iyonik sıvı ile tepkimesinden NHC türevi XLVIIIb oluşur (1.36) [39].



1.4.20 Polimer Destekli Katalizörler

Polimer destekli organometalik katalizörler homojen katalizörlerdeki kimyasal aktiviteyi, seçimliliği ve heterojen katalizöre özgü kararlılık ve ayırma kolaylığını bir araya toplamıştır. Son yıllarda bu tür katalizörlere büyük bir ilgi duyulmuş ve birçok araştırma yapılmıştır. Çetinkaya ve arkadaşları polimer destekli palladyum(II) karben kompleksi sentezleyerek Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktivitesini incelemiştir ve % 85 den fazla verimlerle ürün elde etmişlerdir [112].

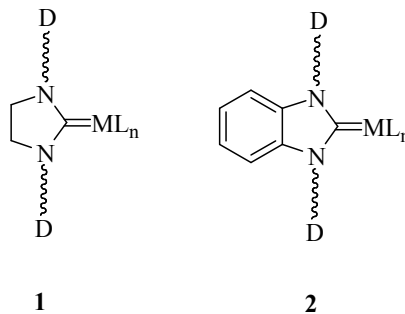


Şema 1.11 Polimer destekli palladyum(II) karben kompleksinin sentezi

1.5 Çalışmanın Amacı

NHC karbenler son on yılda en ilginç geçiş metal ligandı olmuştur. Bunun birkaç nedeni vardır. Birincisi bu ligantların komplekslerini hazırlamak için sentetik metotlar geliştirilmiştir. Elektronca zengin alkenlerin karbon-karbon çift bağlarına metallerin bağlanmasına dayanan ilk sentetik yöntemler genel değildir [113,114]. Kararlı karbenlerin keşfi ile bu alanın genişlemesine ve geçiş metal bileşikleriyle izole karbenlerin reaksiyonlarının araştırılmasına yol açmıştır. Bazı durumlarda küçük heterosiklik tuzlar direk olarak geçiş metal karben komplekslerine dönüştürülebilir [10,11,115]. Elektronca zengin karbenlerin geçiş metal komplekslerindeki büyümenin ilginç bir nedeni ise katalizde onları değerli yapan bazı özelliklere sahip olmalarıdır. Bunlar havaya karşı kararlı materyallerdir ve karben ligantları metale elektronca zengin fosfinlerden çok daha kuvvetli bağlanırlar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda fosfinlerdeki P-C bağı kopar, metal indirgenir ve katalitik çevrim sonlanır. Dolayısıyla, tepkime ortamında serbest ligantın $[PR_3 / P(OR)_3]$ aşırısı gerekir [116]. Oysa geçiş metal karben komplekslerindeki M-C bağı çok kararlıdır [115]. Kelat yapılı [117] ve aktif görev yapan katalizörlerin organik ürünlerden kolayca ayrılması endüstriyel uygulamalarda aranan bir özelliktir. Bu nedenle, bazik fonksiyonel grupların suda çözünür türevlere dönüştürülmesi önem taşımaktadır [118].

Bu tezin amacı önce $D=NR_2$, C_5H_5N ve C_5H_4NR gibi bazik fonksiyonlu **1** ve **2** genel yapısına uyan d-blok geçiş metal komplekslerini sentezlemek ve daha sonra bu komplekslerin bazı organik tepkimeler üzerine etkilerini incelemektir. Ayrıca sentezlenen karben komplekslerinin antibakteriyel özellikleri de araştırılacaktır.



M= d-blok metali

L_n = karben dışındaki ligantlar

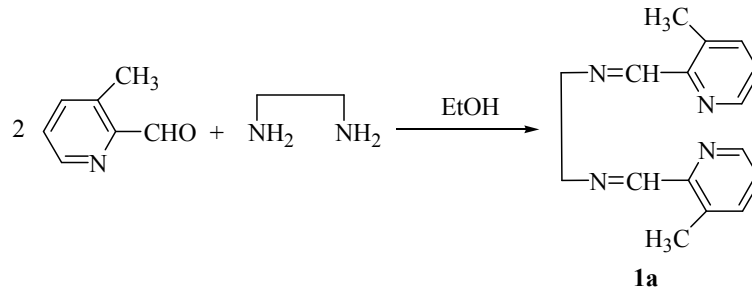
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bileşiklerin çoğu havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olmaları nedeniyle bütün deneyler inert atmosferde standart Schlenk tekniğine uygun şekilde yapılmıştır. Bu nedenle tepkimede kullanılan özel cam malzemeler, deneyden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde [119] verilen yöntemlere göre inert ortamda kurutuldu ve saflaştırıldı.

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlendi, bir kısmı ise piyasadan satın alındı. Piyasadan satın alınan reaktifler ve çözücüler: *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, trietilorto format, amonyum hekzaflorofosfat, etilendiamin, piridin-2-karbaldehit, piridin-3-karbaldehit, piridin-4-karbaldehit, 6-metilpiridin-2-karbaldehit, sodyum hidrür, potasyum *tert*-bütoksit, 2-metoksietil klorür, aktif palladyum (% 5), 2-(diizopropilamino)etil klorür, toluen, hekzan, dietileter, dimetilformamit, tetrahidrofur an Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir.

Bütün bileşiklerin yapı analizlerinde spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı. NMR spektrumları, VARIAN AS 400 MERCURY 400 MHz NMR'sinde Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde alındı. Çözücü olarak $CDCl_3$ ve DMSO, iç standart olarak TMS kullanıldı. Element analizleri TÜBİTAK (ATAL) ve Rennes-Fransa da yapıldı. FTIR spektrumları, KBr diski halinde Matson-1000 spektrofotometrisinde $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alındı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System ile yapıldı. Erime noktaları elektrotermal 9600 model erime noktası tayin cihazıyla belirlendi.

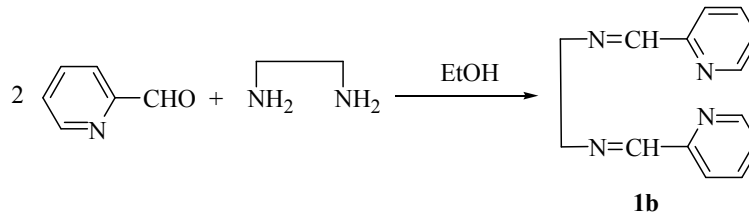
2.1. 1,2-Bis(6-metil-2-piridilmetilenamino)etan, 1a



6-metilpiridin-2-karbaldehitin (4,20 g; 34,71 mmol) etil alkoldeki (20 mL) çözeltilisine damla damla etilendiamin (1,04 g; 17,4 mmol) eklendi. 2 saat kaynatıldıktan sonra alkolün tamamı vakumda çekildi ve ürün eterde kristallendirildi.

Verim: 3,8 g; % 82 e.n: 78-79^oC

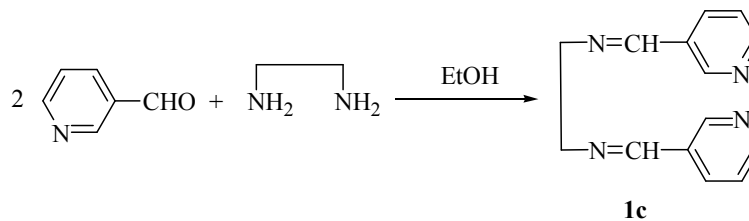
2.2. 1,2-Bis(2-piridilmetilenamino)etan [120], 1b



Piridin-2-karbaldehitin (10 g; 93,36 mmol) etil alkoldeki (40 mL) çözeltilisine damla damla etilendiamin (2,8 g; 46,65 mmol) eklendi. 2 saat kaynatıldıktan sonra alkolün tamamı vakumda çekildi ve ürün eterde kristallendirildi.

Verim: 10,4 g; % 94 e.n: 67-68^oC

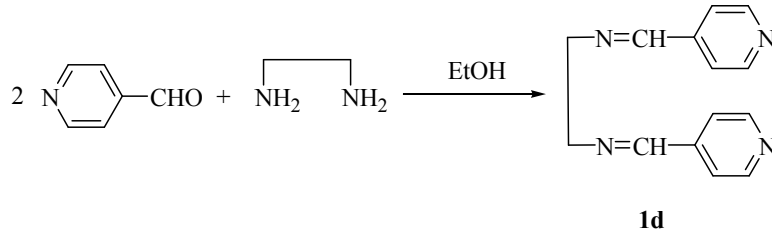
2.3. 1,2-Bis(3-piridilmetilenamino)etan, 1c



Piridin-3-karbaldehitin (10,2 g; 95,03 mmol) etil alkoldeki (40 mL) çözeltilisine damla damla etilendiamin (2,8 g; 46,65 mmol) eklendi. 2 saat kaynatıldıktan sonra alkol hacmi yarıya indirildi ve eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 10,2 g; % 90 e.n: 96-97^oC

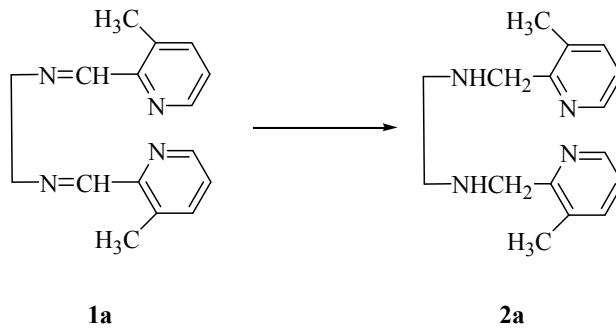
2.4. 1,2-Bis(4-piridilmetilenamino)etan [121], 1d



Piridin-4-karbaldehitin (10 g; 93,36 mmol) etil alkoldeki (40 mL) çözeltilisine damla damla etilendiamin (2,8 g; 46,65 mmol) eklendi. 2 saat kaynatıldıktan sonra alkol hacmi yarıya indirildi ve eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 9,6 g; % 87 e.n: 136-137⁰C

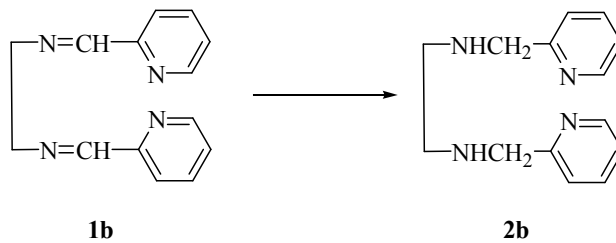
2.5. 1,2-Bis(6-metil-2-pikolilamino)etan, 2a



1,2-Bis(6-metil-2-piridilmetilenamino)etan (2,32 g; 8,72 mmol) Pd/C (0,5 g) ve toluen (70 mL) otoklava konuldu. 500 psi (34,0 atm) H₂ gazı altında 180⁰C de ısıtılarak indirgenmeye bırakıldı. Basınç sabitlenince otoklav açıldı. Pd/C süzülerek, toluen damıtılarak uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı.

Verim: 1,82 g; % 77 k.n: 185⁰C (0,01 mmHg)

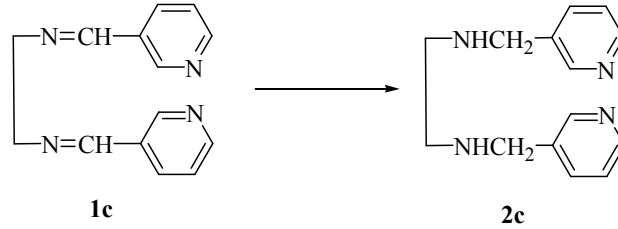
2.6. 1,2-Bis(2-pikolilamino)etan, 2b



1,2-Bis(2-piridilmetilenamino)etan (6 g; 25,21 mmol) Pd/C (0,5 g) ve toluen (100 mL) otoklava konuldu. 500 psi (34,0 atm) H₂ gazı altında 180°C de ısıtılarak indirgenmeye bırakıldı. Basınç sabitlenince otoklav açıldı. Pd/C süzülerek, toluen damıtılarak uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı.

Verim: 3,3 g; % 55 k.n: 180°C (0,01 mmHg)

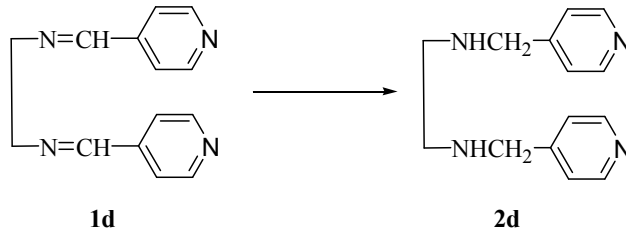
2.7. 1,2-Bis(3-pikolilamino)etan, 2c



1,2-Bis(3-piridilmetilenamino)etan (6 g; 25,21 mmol) Pd/C (0,5 g) ve toluen (100 mL) otoklava konuldu. 500 psi (34,0 atm) H₂ gazı altında 180°C de ısıtılarak indirgenmeye bırakıldı. Basınç sabitlenince otoklav açıldı. Pd/C süzülerek, toluen damıtılarak uzaklaştırıldı. Ürün vakumda damıtılarak saflaştırıldı.

Verim: 4,51 g; % 74 k.n: 195°C (0,01 mmHg)

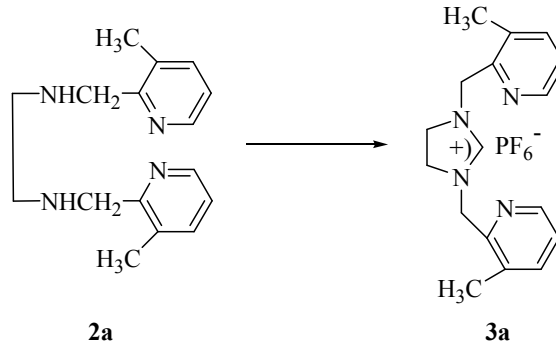
2.8. 1,2-Bis(4-pikolilamino)etan, 2d



1,2-Bis(4-piridilmetilenamino)etan (6 g; 25,21 mmol) Pd/C (0,5 g) ve toluen (100 mL) otoklava konuldu. 500 psi (34,0 atm) H₂ gazı altında 180°C de ısıtılarak indirgenmeye bırakıldı. Basınç sabitlenince otoklav açıldı. Pd/C süzülerek ayrıldı. Toluene hacmi 20 mL kalıncaya kadar damıtıldı ve heksan eklenerek kristallendirildi.

Verim: 3,1 g; % 50 e.n: 84-85°C

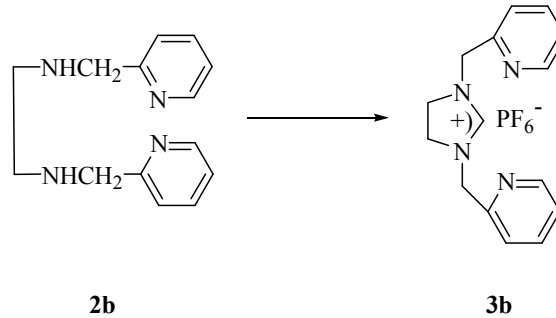
2.9. 1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat, 3a



1,2-Bis(6-metil-2-pikolilamino)etan (1,82 g; 6,74 mmol), NH_4PF_6 (1,09 g; 6,74 mmol) ve $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3 mL) inert atmosferde 50°C de 2 gün ısıtıldı. Krem renkli katı çöktü. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Ürün alkolde kristallendirildi.

Verim: 1,3 g; % 45 e.n: $144-145^\circ\text{C}$

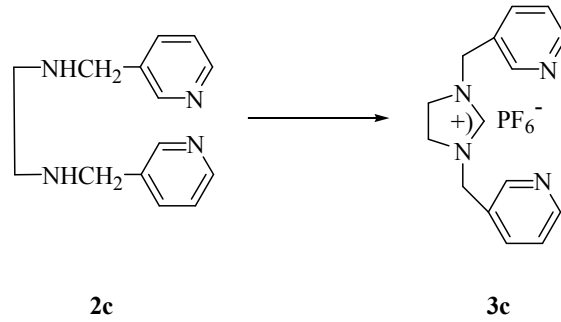
2.10. 1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat, 3b



1,2-Bis(2-pikolilamino)etan (2,31 g; 9,54 mmol), NH_4PF_6 (1,55 g; 9,51 mmol) ve $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3 mL) inert atmosferde 50°C de 2 gün ısıtıldı. Krem renkli katı çöktü. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Ürün alkolde kristallendirildi.

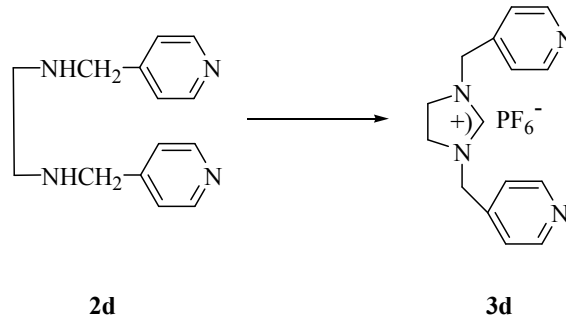
Verim: 2,5 g; % 66 e.n: $132-133^\circ\text{C}$

2.11. 1,3-Bis(3-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat, 3c



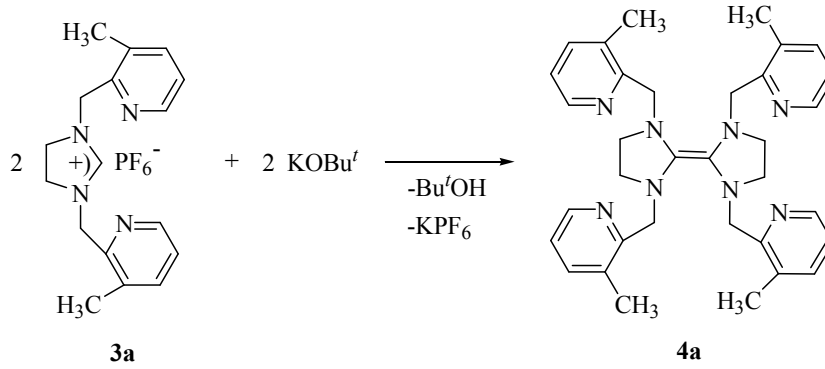
1,2-Bis(3-pikolilamino)etan (2,28 g; 9,41 mmol), NH_4PF_6 (1,54 g; 9,44 mmol) ve $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3 mL) inert atmosferde 50°C de 2 gün ısıtıldı. Krem renkli katı çöktü. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Ürün alkolde kristallendirildi.
Verim: 2,4 g; % 65 e.n: $207\text{-}208^\circ\text{C}$

2.12. 1,3-Bis(4-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat, 3d



1,2-Bis(4-pikolilamino)etan (2,45 g; 10,12 mmol), NH_4PF_6 (1,65 g; 10,12 mmol) ve $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3 mL) inert atmosferde 50°C de 2 gün ısıtıldı. Krem renkli katı çöktü. Uçucular vakumda uzaklaştırıldı. Ürün alkolde kristallendirildi.
Verim: 2,7 g; % 67 e.n: $199\text{-}200^\circ\text{C}$

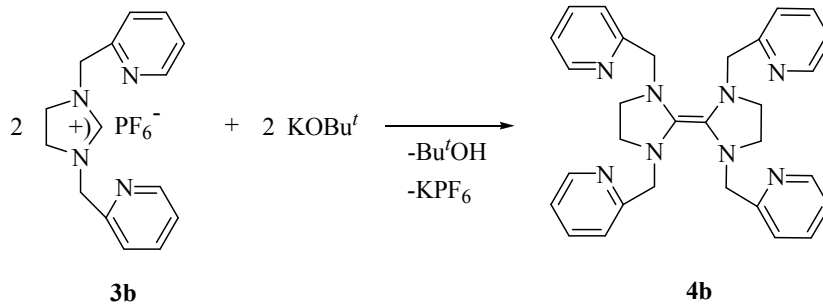
2.13. 1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden), 4a



1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat (0,8 g; 1,87 mmol) üzerine kurutulmuş THF (20 mL) eklendi. Çözeltiye KOtBu (0,27 g; 2,44 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırıldı. Kurutulmuş toluen (20 mL) ilave edildikten sonra çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluenin tümü vakumda uzaklaştırıldı, sarı kıvamlı sıvı elde edildi.

Verim: 0,38; % 73

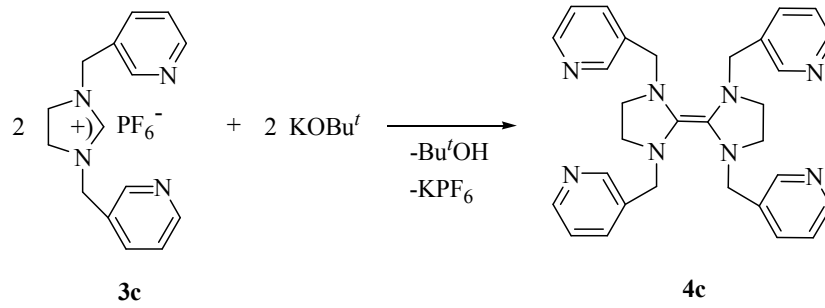
2.14. 1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden), 4b



1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat (1,4 g; 3,52 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) eklendi. Çözeltiye KOtBu (0,51 g; 4,55 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırıldı. Kurutulmuş toluen (25 mL) ilave edildikten sonra çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluen hacmi 10 mL kalıncaya kadar deriştirildi ve üzerine heksan (15 mL) eklenerek kristallendirildi.

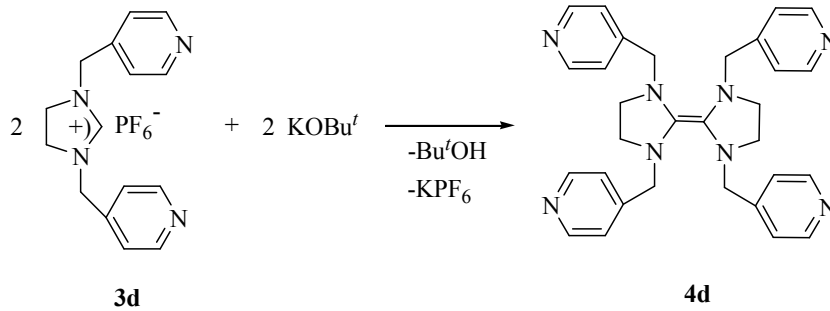
Verim: 0,5; % 56 e.n: 87-89°C

2.15. 1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-iliden), 4c



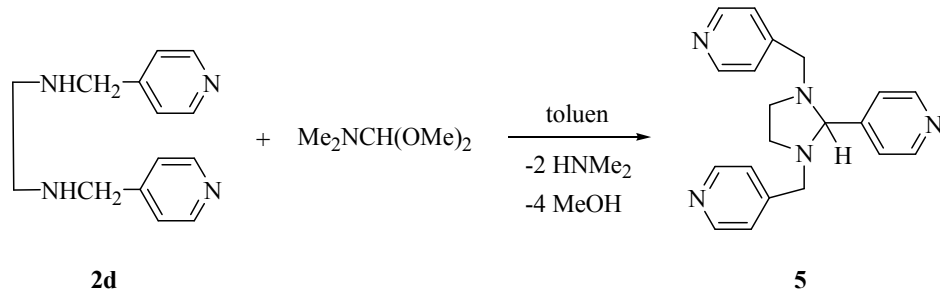
1,3-Bis(3-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat (1,2 g; 3,01 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) eklendi. Çözeltiye KOtBu^t (0,44 g; 3,91 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırıldı. Kurutulmuş toluen (25 mL) ilave edildikten sonra çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluene hacmi 10 mL kalıncaya kadar deriştirildi ve üzerine heksan (15 mL) eklenerek kristallendirildi. Verim: 0,40; % 52 e.n: 102-103°C

2.16. 1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden), 4d



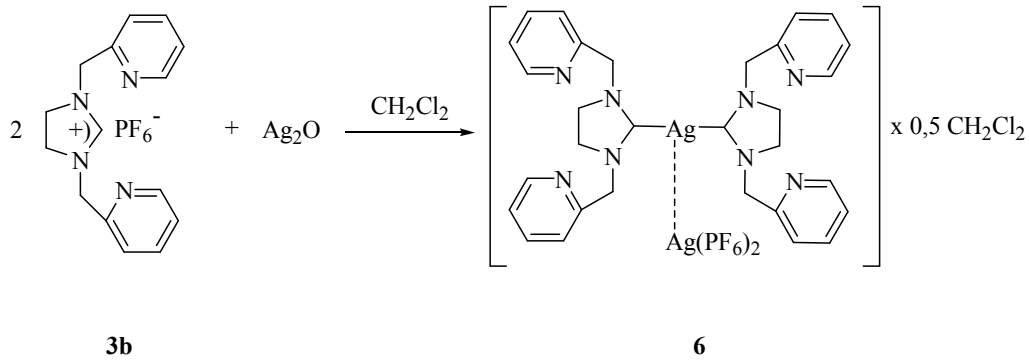
1,3-Bis(4-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat (1,2 g; 3,01 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) eklendi. Çözeltiye KOtBu^t (0,44 g; 3,91 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırıldı. Kurutulmuş toluen (25 mL) ilave edildikten sonra çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluenein tümü vakumda uzaklaştırıldı, turuncu kıvamlı bir sıvı elde edildi. Verim: 0,21; % 28

2.17. 1,3-Bis(4-pikolilamino)etan'ın asetal ile tepkimesi, 5



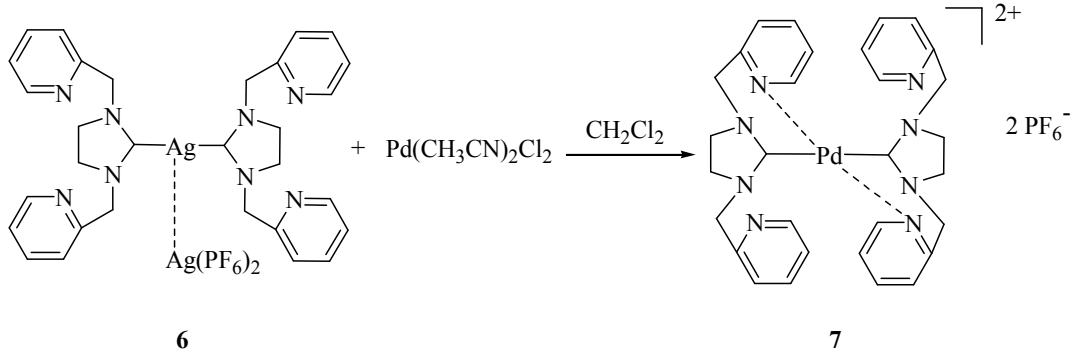
1,3-Bis(4-pikolilamino)etan (1,87 g; 7,73 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine *N,N'*-dimetilformamitdimetilasetal (1,10 g; 9,27 mmol) ilave edildi. Renksiz çözelti inert atmosferde HNMe_2 ve MeOH ayrılmasına izin verecek şekilde 4 saat su banyosunda ısıtıldı. Bu sürenin sonunda karışım sıcaklığı 110°C ye çıkarılarak 30 dakika bekletildi. Toluenin aşırısı vakumda uzaklaştırıldı ve karışıma heksan eklenerek kristallendirildi. Oluşan renksiz kristaller havaya karşı kararlıdır. Verim: 0,65 g; % 51 e.n: 125°C

2.18. 1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat'ın Ag_2O ile etkileştirilmesi, 6



1,3-Bis(2-pikolilimidazolinyum) heksaflorofosfat'ın (0,34 g; 0,86 mmol) diklorometandaki (40 mL) çözeltisine Ag_2O (0,1 g; 0,43 mmol) eklendi. 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken katı süzülerek ayrıldı ve eter ile yıkanarak vakumda kurutuldu. Verim: 0,4 g; % 92 e.n: $271-272^\circ\text{C}$

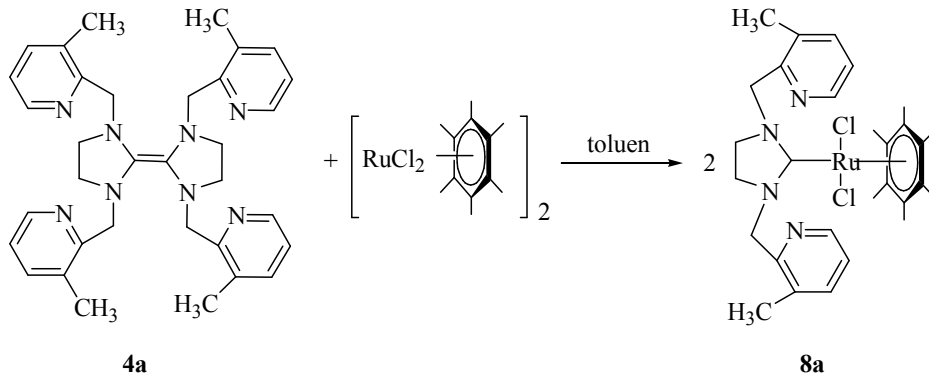
2.19. Bis(1,3-di(2-pikolilimidazolidin-2-iliden)gümüş(I) diheksaflorofosfato arjentat(I)'in Pd(CH₃CN)₂Cl₂ ile etkileştirilmesi, 7



Bis(1,3-di(2-pikolilimidazolidin-2-iliden)gümüş(I) diheksaflorofosfato arjentat(I)'in (0,38 g; 0,38 mmol) diklorometandaki (40 mL) çözeltisine Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (0,1 g; 0,38 mmol) ilave edildi. 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime ortamında ayrılan katı süzülerek uzaklaştırıldı. Diklorometan hacmi 5 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,23 g; % 68 e.n: 298-299^oC

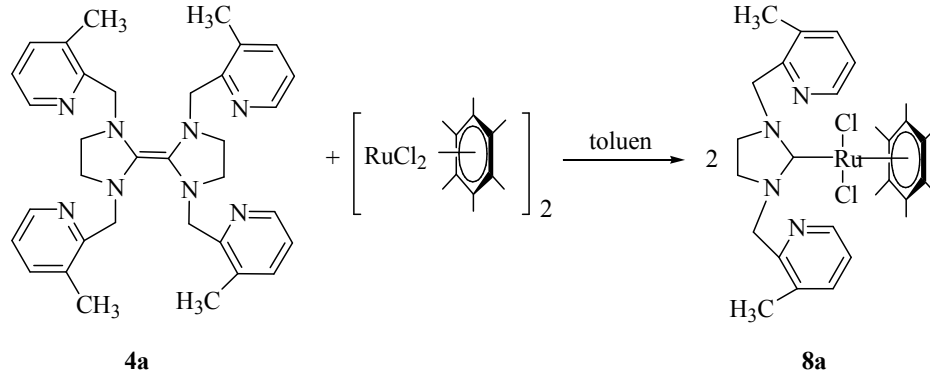
2.20. 1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, 8a



1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,15 g; 0,26 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine [RuCl₂(HMB)]₂ (0,15 g; 0,22 mmol) kompleksi ilave edildi. Toluene sıcaklığında 6 saat ısıtıldı. Isınma süresince turuncu katı çöktü. Ayrılan katı soğutulduktan sonra süzülerek heksanla yıkandı. Ürün CH₂Cl₂ / heksan (1:3) mL karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,06 g; % 44 e.n: 125-126^oC

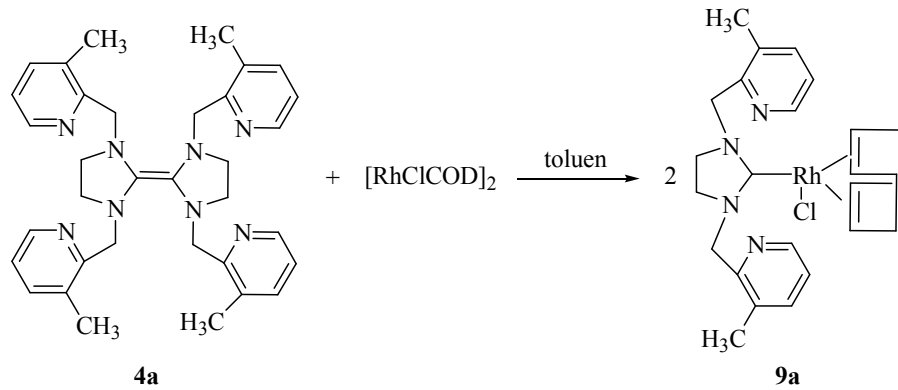
2.21. 1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ ile etkileştirilmesi, 8b



1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,13 g; 0,25 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$ (0,14 g; 0,22 mmol) kompleksi ilave edildi. Toluene sıcaklığında 6 saat ısıtıldı. Isınma süresince turuncu katı çöktü. Ayrılan katı soğutulduktan sonra süzülerek heksanla yıkandı. Ürün CH_2Cl_2 / heksan (1:3) mL karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,15 g; % 60 e.n.:219-220⁰C

2.22. 1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile etkileştirilmesi, 9a

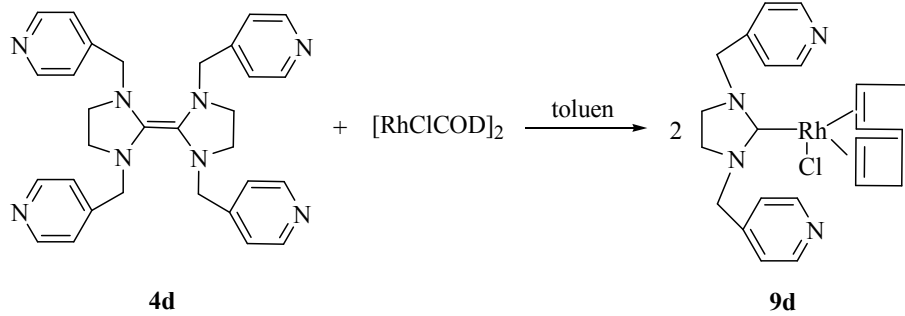


1,3-Bis(6-metil-2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,09 g; 0,16 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (0,08 g; 0,16 mmol) kompleksi ilave edildi. Toluene sıcaklığında 3 saat ısıtılan çözeltide siyah katı çöktü. Toluene tümü vakumda uzaklaştırıldı. Katı üzerine CH_2Cl_2 eklenerek çözölen kısım süzöldü ve

safsızlıklar uzaklaştırıldı. Çözelti hacmi 2 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi ve heksan eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,07 g; % 41 e.n:192-194°C

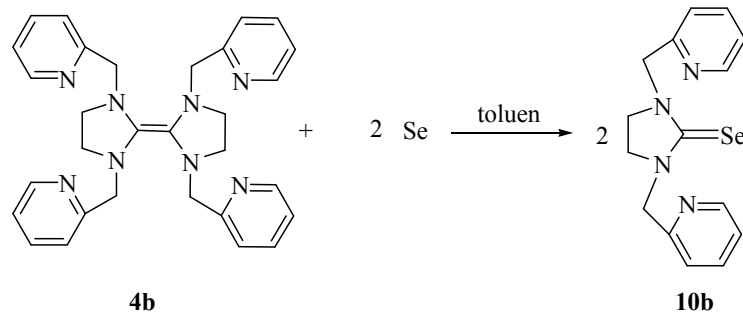
2.23. 1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden)'in [RhCl(COD)]₂ ile etkileştirilmesi, 9d



1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,15 g; 0,29 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine [RhCl(COD)]₂ (0,15 g; 0,29 mmol) kompleksi ilave edildi. Toluene sıcaklığında 4 saat ısıtıldı ve bu süre içerisinde kırmızı renkli katı çöktü. Toluene tümü vakumda uzaklaştırıldı. Katı üzerine CH₂Cl₂ eklenerek çözülen kısım süzöldü ve safsızlıklar uzaklaştırıldı. Çözelti hacmi 2 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi ve heksan eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,12 g; % 40 e.n: 241-242°C

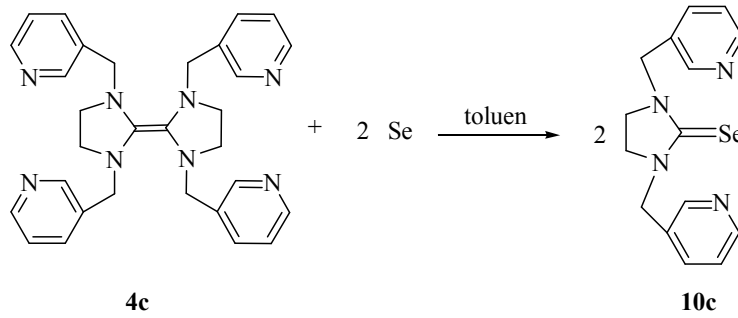
2.24. 1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-selenon), 10b



1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,3 g; 0,59 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0,09 g; 1,19 mmol) ilave edildi. Çözelti 4 saat toluene sıcaklığında kaynatıldı. Selenyumun fazlası süzölererek uzaklaştırıldı. Heksan eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,15 g; % 38 e.n: 115-117°C

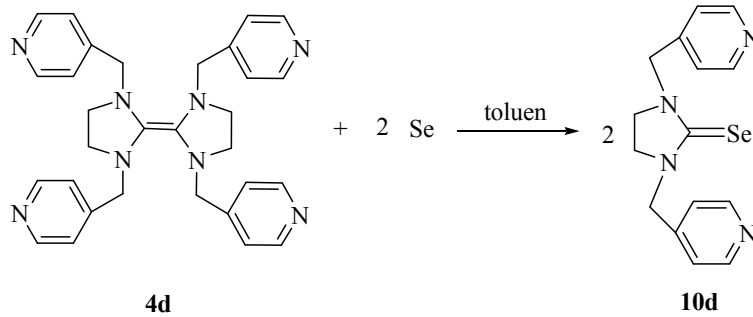
2.25. 1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-selenon), 10c



1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,18 g; 0,36 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0,06 g; 0,71 mmol) ilave edildi. Çözelti 4 saat toluen sıcaklığında kaynatıldı. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,15 g; % 62 e.n: 120-121⁰C

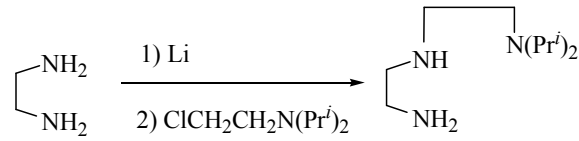
2.26. 1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-selenon), 10d



1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0,13 g; 0,25 mmol) kurutulmuş toluende (15 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0,04 g; 0,50 mmol) ilave edildi. Çözelti 4 saat toluen sıcaklığında kaynatıldı. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan eklenerek kristallendirildi.

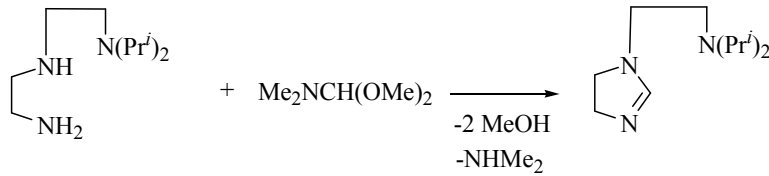
Verim: 0,06 g; % 35 e.n: 189-190⁰C

2.27. *N*-[2-(diizopropilamino)etil]etilendiamin



Etilendiamin (40 mL) üzerine lityum (0,37 g; 52,85 mmol) eklendi. Bir süre sonra gaz çıkışı ile birlikte çözeltinin rengi koyu mavi oldu. Kum banyosunda 110°C de 1 saat ısıtıldı. Çözelti renksizleştikten ve gaz çıkışı bittikten sonra 2-(diizopropilamino)etil klorür (9,12 g; 55,7 mmol) damla damla eklendi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek 3 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulunca ayrılan tuz süzülerek, toluen ve başlangıç amininin fazlası ise damıtılarak uzaklaştırıldı. Geride kalan madde vakumda damıtıldı. Verim: 7,1 g; % 68 k.n: 76°C (0,01 mmHg)

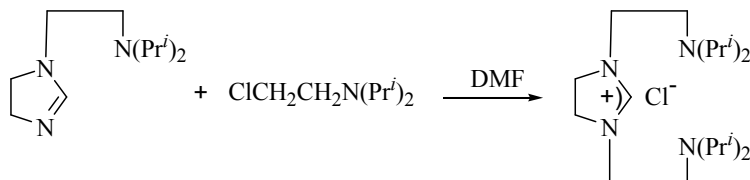
2.28. 1-[2-(diizopropilamino)etil]imidazolin



N-[2-(diizopropilamino)etil]etilendiamin (7,1 g; 37,93 mmol) ve *N,N*-dimetil formamitdimetilasetal (4,97 g; 41,73 mmol) karışımı MeOH ve NHMe₂ nin uzaklaşmasına izin verecek şekilde su banyosu sıcaklığında 4 saat, 100-120°C de 1 saat ısıtıldı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.

Verim: 6,5 g; %87 k.n: 110°C (0,01 mmHg)

2.29. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür, 11

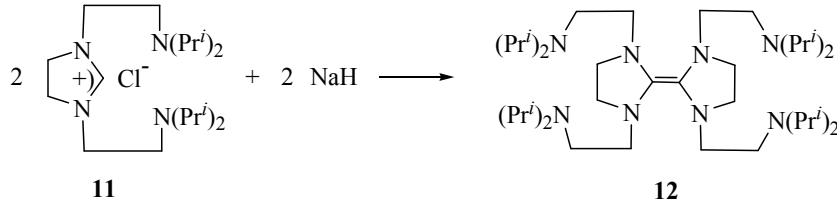


11

1-[2-(diizopropilamino)etil]imidazolin (1,21 g; 6,14 mmol) kurutulmuş DMF (4 mL) de çözüldü. 2-(diizopropilamino)etil klorür (1,05 g; 6,41 mmol) yavaşça eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve 2 gün 60°C de ısıtıldı. Çözeltiye eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 1,78 g; % 82 e.n: 100-102°C

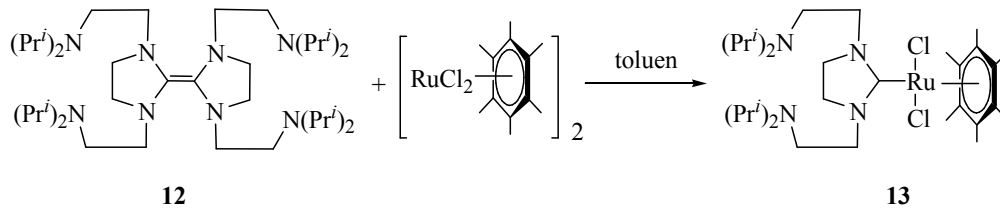
2.30. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden], 12



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür (0,97 g; 2,69 mmol) üzerine kurutulmuş THF (20mL) eklendi. Oluşan süspansiyona parafinden arındırılmış NaH (0,2 g; 8,33 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve 4 saat kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına gelince THF vakumda uzaklaştırıldı ve toluen eklenerek çözünen kısım süzüldü. Toluenin tümü vakumda uzaklaştırıldı, krem renkli kıvamlı sıvı elde edildi.

Verim: 0,7 g; % 80

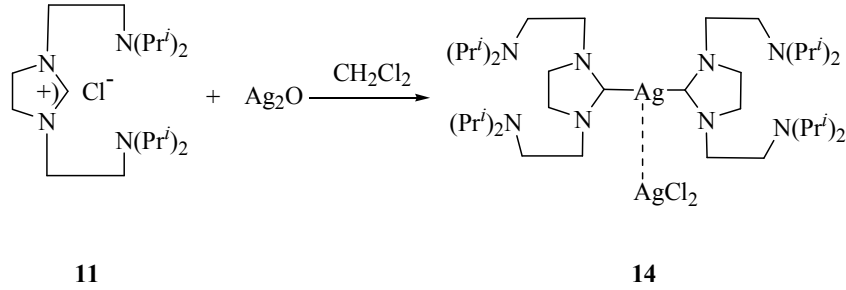
2.31. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden]'in [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, 13



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden] (0,33 g; 0,51 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine [RuCl₂(HMB)]₂ (0,34 g; 0,51 mmol) kompleksi ilave edildi.. Toluene sıcaklığında 6 saat ısıtıldı. Isınma süresince kahverengi katı çöktü. Ayrılan katı soğutulduktan sonra süzülerek heksanla yıkandı. Ürün CH₂Cl₂ / heksan (1:2) karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,32 g; % 48 e.n: 250-251°C

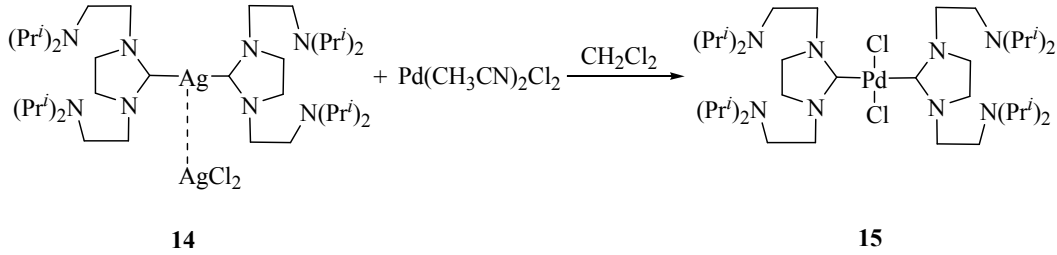
2.32. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür'ün Ag₂O ile etkileştirilmesi, 14



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür (0,4 g; 1,11 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine Ag₂O (0,12 g; 0,55 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Çözeltinin rengi bulanık olduğu için süzüldü ve CH₂Cl₂ hacmi 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,31 g; % 60 e.n: 99-101°C

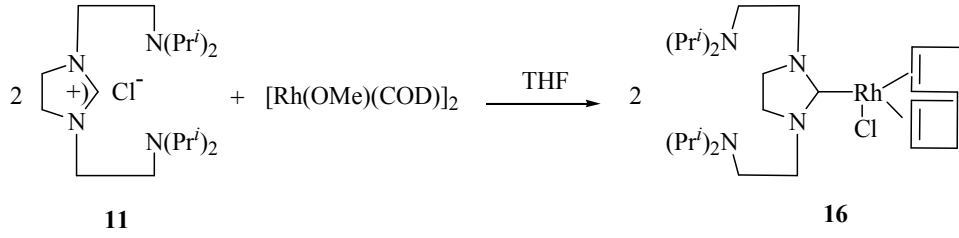
2.33. Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloro arjentat(I)' in Pd(CH₃CN)₂Cl₂ ile etkileştirilmesi, 15



Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloroarjentat(I) (0,25 g; 0,26 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (0,07 g; 0,26 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Tepkime ortamında ayrılan AgCl süzülerek uzaklaştırıldı. CH₂Cl₂ hacmi 5 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,14 g; % 70 e.n: 224-225°C

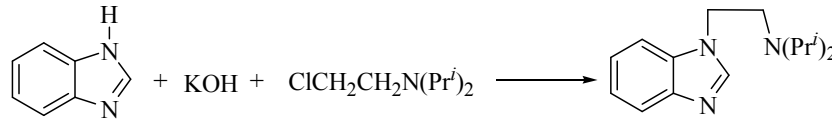
2.34. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum]klorür'ün [Rh(OMe)(COD)]₂ ile etkileştirilmesi, 16



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilimidazolinyum] klorür'ün (0,12 g; 0,34 mmol) THF (10 mL) deki çözeltisine [Rh(OMe)(COD)]₂ (0,08 g; 0,17 mmol) eklendi ve 12 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutularak THF vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂ / heksan (1:3) karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,10 g; % 53 e.n: 164-165⁰C

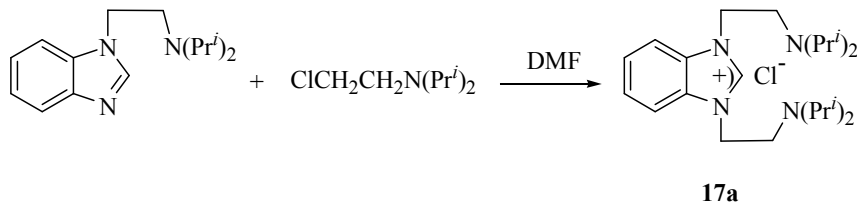
2.35. 1-[2-(diizopropilamino)etil]benzimidazol



Benzimidazol (5,31 g; 45 mmol) ve KOH (2,52 g; 45 mmol) alkolde (30mL) çözülerek 1 saat karıştırıldı. Çözeltiye 2-(diizopropilamino)etil klorür (7,36 g; 45 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 6 saat kaynatıldı. Oluşan tuz süzülerek, alkol damıtılarak uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂ / eter (1:3) karışımında kristallendirildi.

Verim: 8,6 g; % 78 e.n: 80-82⁰C

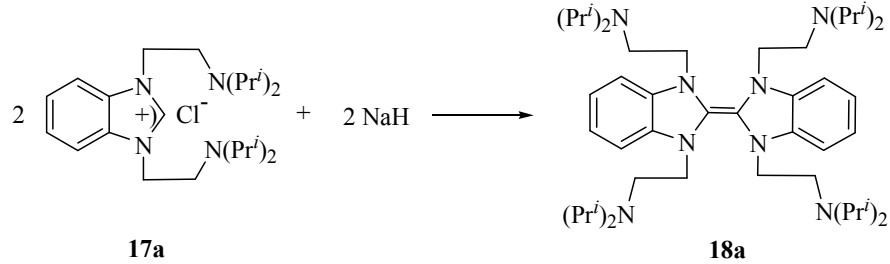
2.36. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etil benzimidazolium] klorür, 17a



1-[2-(diizopropilamino)etil]benzimidazol (2,0 g; 8,16 mmol) kurutulmuş DMF (4 mL) de çözüldü ve üzerine 2-(diizopropilamino)etil klorür (1,34 g; 8,18 mmol) yavaşça eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve 2 gün 60°C de ısıtıldı. Eter eklenerek ürünün tamamı çöktürüldü ve süzüldü. Ürün alkolde kristallendirildi.

Verim: 2,11 g; % 63 e.n: 194-195°C

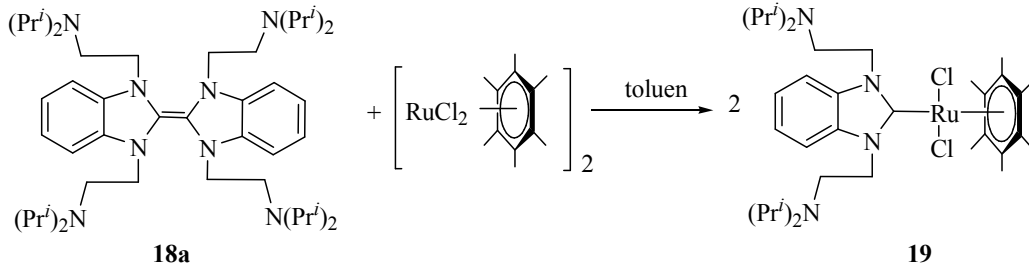
2.37. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden], 18a



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür (1,25 g; 3,05 mmol) üzerine kurutulmuş THF (20mL) eklendi. Oluşan süspansiyona parafinden arındırılmış NaH (0,18 g; 7,50 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve 4 saat kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına gelince THF vakumda uzaklaştırıldı ve toluen eklenerek çözünen kısım süzüldü. Toluenin tümü vakumda uzaklaştırıldı, sarı renkli kıvamlı sıvı elde edildi.

Verim: 0,86 g; % 75

2.38. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]'in [RuCl₂(HMB)]₂ ile etkileştirilmesi, 19

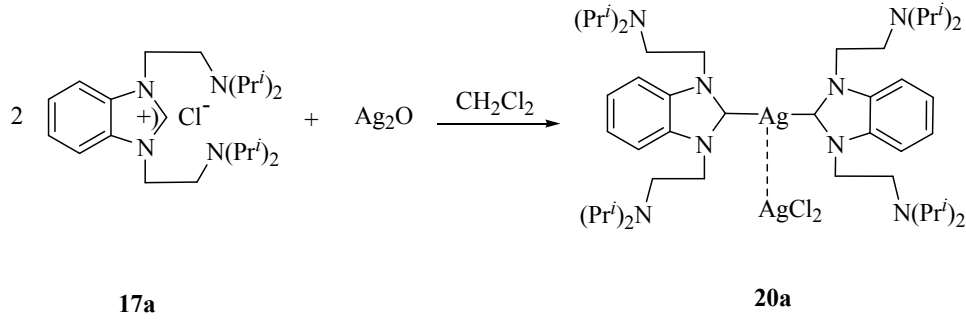


1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden] (0,16 g; 0,21 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine [RuCl₂(HMB)]₂ (0,11 g; 0,18 mmol) kompleksi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı ve 4 saat 60°C de

ısıtıldı. Toluen vakumda çekildi. Ürün CH_2Cl_2 / heksan (1:2) karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,14 g; % 61 e.n: 229-230°C

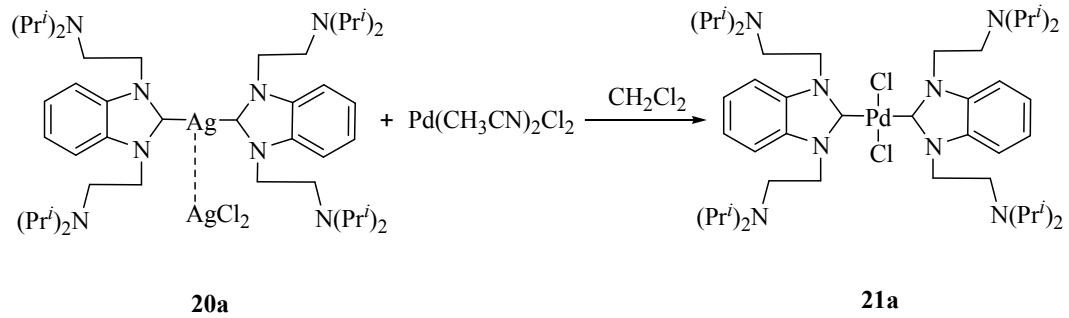
2.39. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür'ün Ag_2O ile etkileştirilmesi, 20a



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür (0,71 g; 1,73 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine Ag_2O (0,20 g; 0,86 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Çözeltinin rengi bulanık olduğu için süzüldü ve CH_2Cl_2 hacmi 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine eter eklenerek kristallendirildi.

Verim: 0,55 g; % 63 e.n: 116-117°C

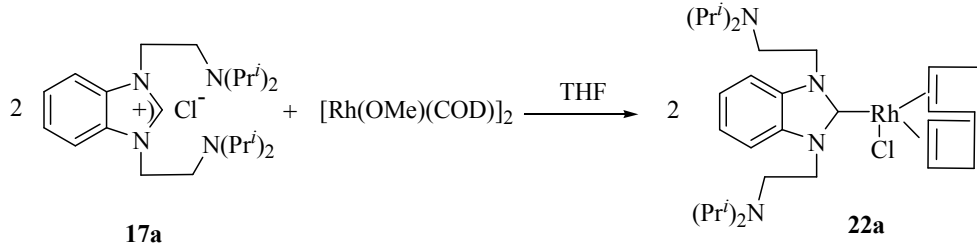
2.40. Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloro arjentat(I)' in $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ile etkileştirilmesi, 21a



Bis-1,3-di[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden]gümüş(I) dikloroarjentat(I) (0,29 g; 0,28 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (0,07 g; 0,28 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı.

Tepkime ortamında ayrılan AgCl süzülerek uzaklaştırıldı. CH₂Cl₂ hacmi 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine heksan eklenerek kristallendirildi.
Verim: 0,16 g; % 64 e.n: 196-197°C

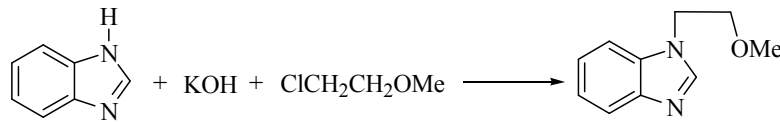
2.41. 1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolyum]klorür'ün [Rh(OMe)(COD)]₂ ile etkileştirilmesi, 22a



1,3-Bis[2-(diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür'ün (0,15 g; 0,36 mmol) THF (10 mL) deki çözeltisine [Rh(OMe)(COD)]₂ (0,09 g; 0,18 mmol) eklendi ve 36 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutularak THF vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂ / heksan (1:3) karışımında kristallendirildi.

Verim: 0,14 g; % 63 e.n: 108-110°C

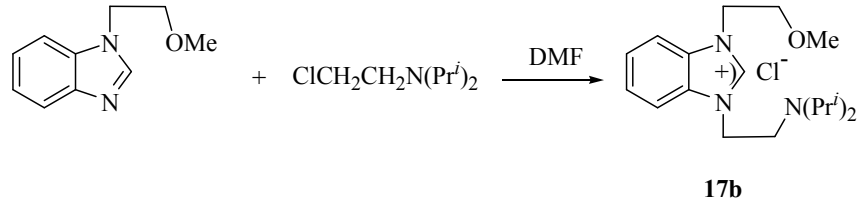
2.42. 1-(2-metoksietil)benzimidazol



Benzimidazol (7,00 g; 59,32 mmol) ve KOH (3,32 g; 59,28 mmol) alkolde (30mL) çözülerek 1 saat karıştırıldı. Çözeltiye 2-metoksietil klorür (5,61 g; 59,33 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldıktan sonra 6 saat kaynatıldı. Oluşan tuz süzülerek, alkol damıtılarak uzaklaştırıldı. Geride kalan yağimsı kısım vakumda damıtıldı.

Verim: 7,10 g; % 68 k.n: 110°C (0,01 mmHg)

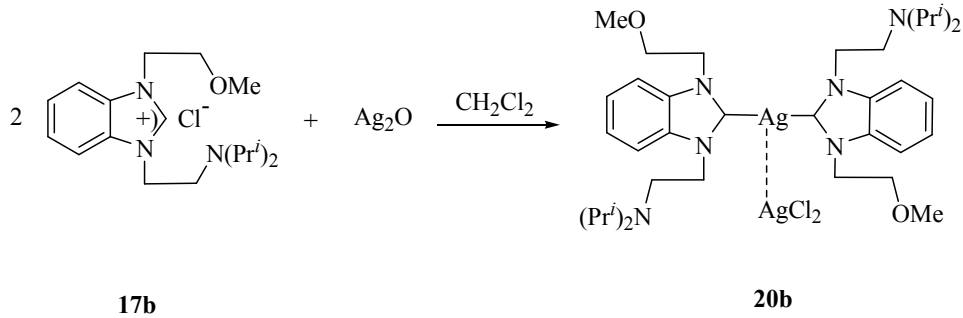
2.43. 1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür, 17b



1-(2-metoksietil) benzimidazol (2,3 g; 13,06 mmol) kurutulmuş DMF (4 mL) de çözüldü ve üzerine 2-(diizopropilamino)etil klorür (2,24 g; 13,71 mmol) yavaşça eklendi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı ve 2 gün 60°C de ısıtıldı. Eter eklenerek ürünün tamamı çöktürüldü ve süzüldü. Ürün alkolde kristallendirildi.

Verim: 2,55 g; % 58 e.n: 223-224°C

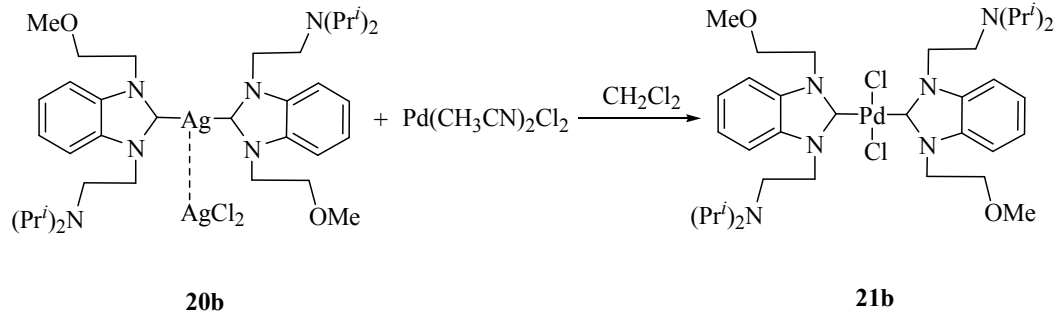
2.44. 1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür'ün Ag₂O ile etkileştirilmesi, 20b



1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür (0,30 g; 0,88 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine Ag₂O (0,102 g; 0,44 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Çözeltinin rengi bulanık olduğu için süzüldü ve CH₂Cl₂ hacmi 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine eter eklenerek kristallendirildi.

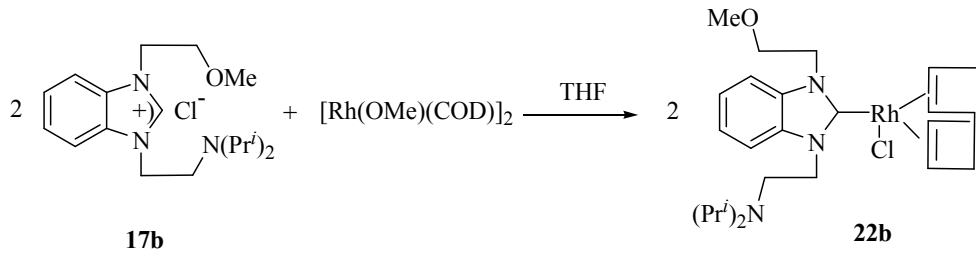
Verim: 0,30 g; % 77 e.n: 125-126°C

2.45. Bis[1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden] gümüş(I) dikloro arjenat(I)' in Pd(CH₃CN)₂Cl₂ ile etkileştirilmesi, 21b



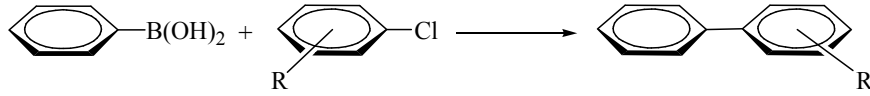
Bis[1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolidin-2-iliden] gümüş(I) dikloro arjenat(I) (0,20 g; 0,22 mmol) diklorometanda (30 mL) çözüldü ve üzerine Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (0,06 g; 0,22 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında 3 gün karıştırıldı. Tepkime ortamında ayrılan AgCl süzülerek uzaklaştırıldı. CH₂Cl₂ hacmi 3 mL kalıncaya kadar vakumda deriştirildi. Üzerine heksan eklenerek kristallendirildi.
Verim: 0,11 g; % 65 e.n: 188-190^oC

2.46. 1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür 'ün [Rh(OMe)(COD)]₂ ile etkileştirilmesi, 22b



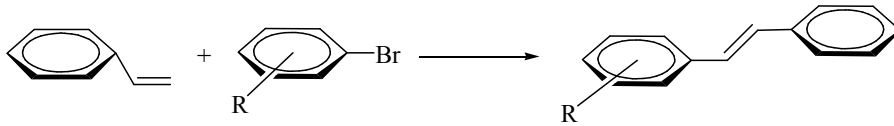
1-(2-metoksietil)-3-(2-diizopropilamino)etilbenzimidazolyum] klorür'ün (0,13 g; 0,39 mmol) THF (10 mL) deki çözeltisine [Rh(OMe)(COD)]₂ (0,09 g; 0,18 mmol) eklendi ve 36 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutularak THF vakumda uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂ / heksan (1:3) karışımında kristallendirildi.
Verim: 0,14 g; % 63 e.n: 112-114^oC

2.47. Suzuki Eşleşme Tepkimesi



İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları (% 2 mmol) ile Pd(OAc)_2 (% 1 mmol) ya da Pd karben kompleksleri (% 1,5 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), Cs_2CO_3 (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) Schlenk tüpe argon gazı altında eklendi. Karışım 60°C - 80°C de 5-8 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

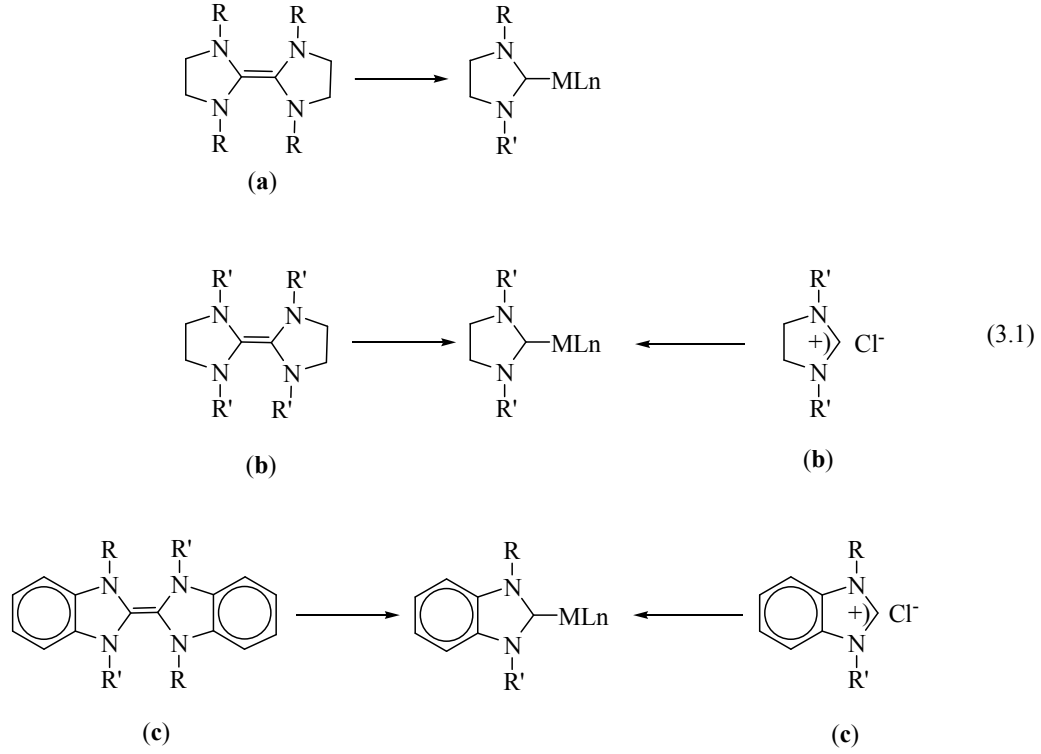
2.48. Heck Eşleşme Tepkimesi



İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları (% 2 mmol) ile Pd(OAc)_2 (% 1 mmol) ya da Pd karben kompleksleri (%1,5 mmol), aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), Cs_2CO_3 (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) tepkime kabına eklenerek 80°C de 8-48 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi ile saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde değişik yöntemler kullanılarak sentezlenen metal karben kompleksleri ve bunların kullanım alanları belirtildi. Bu çalışmada amaca uygun olarak *N*-atomu üzerinde bazik fonksiyonlu grup içeren karben öncülü ve metal- karben kompleksleri sentezlenmiştir (3.1).



M= Ru, Rh, Ag, Pd

a R: CH₂C₃H₄N ve R: CH₂C₅H₃(CH₃)N

b R': CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂

c R: CH₂CH₂OCH₃ ve R': CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂

Bulunan sonuçlar üç başlık altında toplanabilir:

- i) Azot atomu üzerinde pikolil grubu içeren entetraaminler, metal-karben kompleksleri ve selenoüre türevlerinin sentezi
- ii) İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben öncülü (R=CH₂CH₂OCH₃ R'=CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂), entetraaminler ve metal-karben komplekslerinin sentezi

- iii) Sentezlenen karben öncülleri ve metal-karben komplekslerinin Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerindeki aktivitelerinin incelenmesi

3.1 Schiff Bazlarının Sentezi ve İndirgenmesi

Schiff bazları organik kimya tepkimelerinde önemli başlangıç maddesi olan mono ve diaminlerin sentezinde çok sık kullanılır. Fonksiyonel Schiff bazları (**1a-1d**) etilendiamin ve piridin karbaldehitlerin etanol içerisinde ısıtılması sonucu yüksek verimle sentezlendi. Schiff bazları Pd/C (% 5) katalizörlüğünde toluen içerisinde 180°C de 500 psi (34,0 atm) hidrojen gazı ile etkileştirildiğinde karşılık gelen ikincil diaminlere (**2a-2d**) dönüştürüldü (Şema 3.1). Sentezlenen Schiff bazlarına ve diaminlere ait fiziksel veriler ile ¹H NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.1-3.3 de sunulmuştur.

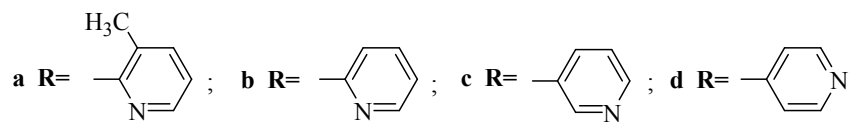
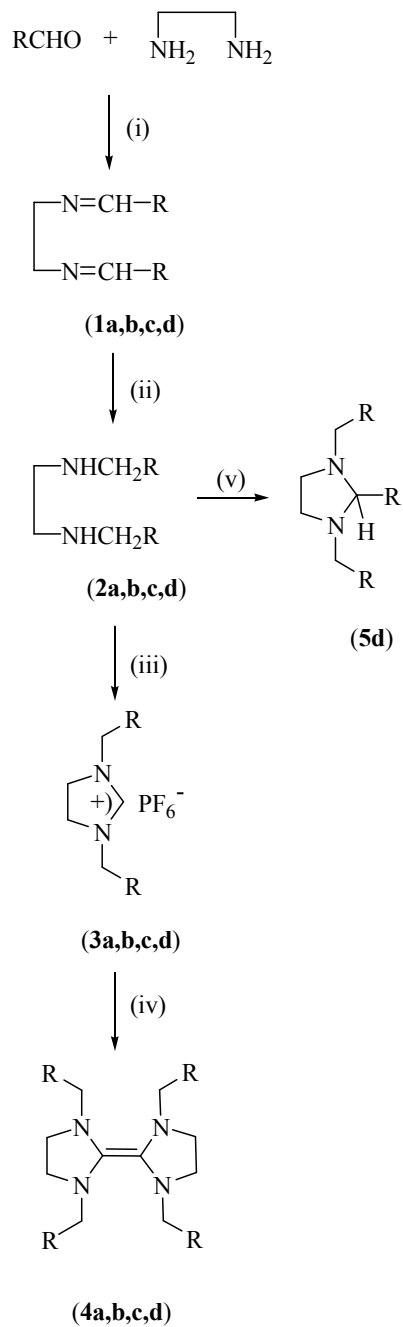
1a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda CH=N hidrojeni $\delta = 8,33$ ppm de singlet, NCH₂CH₂N hidrojenleri $\delta = 3,97$ ppm de singlet ve CH₃ hidrojenleri $\delta = 2,51$ ppm de singlet olarak gelmiştir. C₅H₃(CH₃)N hidrojenleri $\delta = 7,08$ ppm de dublet ($J = 7,6$ Hz), $\delta = 7,54$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz) ve $\delta = 7,73$ ppm de dublet ($J = 7,6$ Hz) vermiştir.

Schiff bazlarında $\nu_{N=CH}$ gerilmesi 1690-1600 cm⁻¹ gibi geniş bir aralıkta gelir [122]. **1a-1d** bileşiklerinde bu değerler birbirine yakındır.

Schiff bazlarının ¹H NMR spektrumlarında CH=N hidrojeni ait sinyal **1a** dan **1d** ye gidildikçe daha yüksek alana kaymıştır. Bu bileşiklerin erime noktalarında da bir artış vardır.

2b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda CH₂C₃H₄N hidrojenleri $\delta = 3,70$ ppm de singlet, NCH₂CH₂N hidrojenleri $\delta = 2,60$ ppm de singlet ve NH hidrojeni $\delta = 2,00$ ppm de singlet olarak gelmiştir ve bu pik D₂O ilavesiyle kaybolmaktadır. C₅H₄N hidrojenleri de $\delta = 7,50$ ppm de multiplet ve $\delta = 8,30$ ppm de dublet vermiştir.

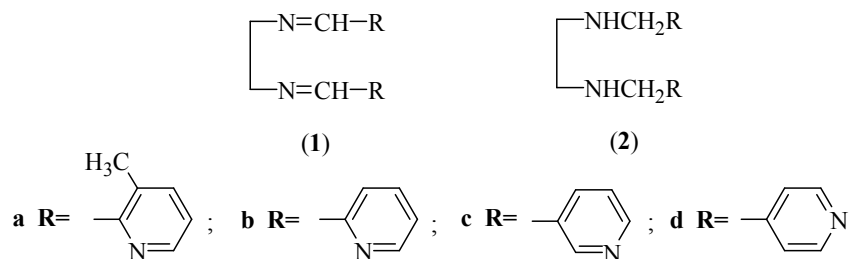
2a-2c bileşikleri vakumda damıtılarak saflaştırılırken, **2d** bileşiği kristallendirilerek saflaştırılmıştır.



Reaktifler ve tepkime şartları: (i) EtOH, 76 °C (ii) Pd/C (%5), H₂, 34,0 atm, toluen (iii) CH(OC₂H₅)₃, NH₄PF₆, 50 °C (iv) KOBu^t, THF (v) Me₂NCH(OMe)₂, toluen

Şema3.1 Pikolil grubu içeren heksaflorofosfat tuzları ve entetraaminlerin sentezi

Çizelge 3.1 Schiff bazları ve diaminlere ait fiziksel veriler



Bileşik No	e.n (°C)	k.n (°C) 0,01 mm Hg	Verim (%)	$\nu_{(\text{N}=\text{CH})} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
					C	H	N
1a	78-79	-	82	1646,9	72,05 (72,15)	6,78 (6,81)	20,98 (21,04)
1b	67-68	-	94	1646,9	70,41 (70,58)	5,66 (5,88)	23,44 (23,53)
1c	96-97	-	90	1643,0	70,45 (70,58)	5,88 (5,88)	23,67 (23,53)
1d	136-137	-	87	1644,0	70,34 (70,58)	5,77 (5,88)	23,51 (23,53)
2a	-	185	77	-	-	-	-
2b	-	180	55	-	-	-	-
2c	-	195	74	-	-	-	-
2d	84-85	-	50	3308,1	69,25 (69,40)	7,54 (7,43)	23,29 (23,14)

Çizelge 3.2 Schiff bazlarına ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	CH=N	NCH ₂ CH ₂ N	Diğerleri
1a	8,33 (s)	3,97 (s)	2,51 (s) CH ₃ ; 7,08 (d, <i>J</i> 7,6), 7,54 (d, <i>J</i> 7,6), 7,73 (d, <i>J</i> 7,6) C ₅ H ₃ (CH ₃)N
1b	8,39 (s)	4,03 (s)	7,22 (t), 7,60 (d), 7,85 (t), 8,70 (d) C ₅ H ₄ N
1c	8,26 (s)	3,94 (s)	7,25 (d, <i>J</i> 4,4), 7,99 (t, <i>J</i> 2,0), 8,56 (d, <i>J</i> 2,0), 8,77 (s) C ₅ H ₄ N
1d	7,80 (s)	3,60 (s)	7,10 (d), 8,20(d) C ₅ H ₄ N

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet

Çizelge 3.3 Diaminlere ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	NH*	CH ₂ Py	NCH ₂ CH ₂ N	Diğerleri
2a	2,70 (s)	4,35 (s)	3,30 (s)	3,05 (s) CH ₃ ; 7,80 (m) C ₅ H ₃ (CH ₃)N
2b	2,00 (s)	3,70 (s)	2,60 (s)	7,5 (m), 8,30 (d) C ₅ H ₄ N
2c	1,65 (s)	3,73 (s)	2,71 (s)	7,20 (d), 7,60 (t), 8,35 (d), 8,45 (s) C ₅ H ₄ N
2d	1,77 (s)	3,82 (s)	2,75 (s)	7,30 (d), 8,57(d) C ₅ H ₄ N

* D₂O ilavesiyle kaybolmaktadır.

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; m=multiplet

3.2 Aminlerden Heksaflorofosfat Tuzlarının Sentezi

Heksaflorofosfat tuzları, aminlerin amonyum heksaflorofosfat ve trietilorto format ile 50°C de ısıtılmaları sonucu sentezlendi. **3a-3d** bileşikleri etil alkolde kristallendirildi. Sentezlenen tuzların havaya ve neme karşı kararlı oldukları görüldü (Şema 3.1). Bu bileşiklere ait fiziksel veriler ile ¹H ve ¹³C NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.4-3.6 da sunulmuştur.

3a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki hidrojen $\delta = 8,50$ ppm de singlet, **CH₃** hidrojenleri $\delta = 2,41$ ppm de singlet, **NCH₂CH₂N** hidrojenleri $\delta = 4,24$ ppm de singlet **CH₂Py** hidrojenleri $\delta = 4,64$ ppm de singlet olarak gelmiştir. **C₅H₃(CH₃)N** hidrojenleri $\delta = 7,21$ ppm de dublet ($J = 4,4$ Hz), $\delta = 7,24$ ppm de dublet ($J = 4,8$ Hz) ve $\delta = 7,70$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz) vermiştir.

3a bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 166,5$ ppm, **CH₃** karbonu $\delta = 24,1$ ppm, **NCH₂CH₂N** karbonları $\delta = 50,2$ ppm, **CH₂Py** karbonu $\delta = 52,9$ ppm ve **C₅H₃(CH₃)N** karbonları $\delta = 123,2; 124,1; 138,9; 150,4; 155,7$ ppm de gelmiştir.

3b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki hidrojen $\delta = 8,89$ ppm de singlet, **NCH₂CH₂N** hidrojenleri $\delta = 3,86$ ppm de singlet **CH₂Py** hidrojenleri $\delta = 4,85$ ppm de singlet olarak gelmiştir. **C₅H₄N** hidrojenleri $\delta = 7,39$ ppm de triplet ($J = 6,8$ Hz), $\delta = 7,48$ ppm de dublet ($J = 7,6$ Hz), $\delta = 7,87$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz) ve $\delta = 8,60$ ppm de dublet ($J = 4,4$ Hz) vermiştir (Şekil 3.1).

3b bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 160,6$ ppm, **NCH₂CH₂N** karbonları $\delta = 49,3$ ppm, **CH₂Py** karbonu $\delta = 52,5$ ppm ve **C₅H₄N** karbonları $\delta = 123,5; 124,1; 138,1; 150,3; 154,1$ ppm de gelmiştir (Şekil 3.1).

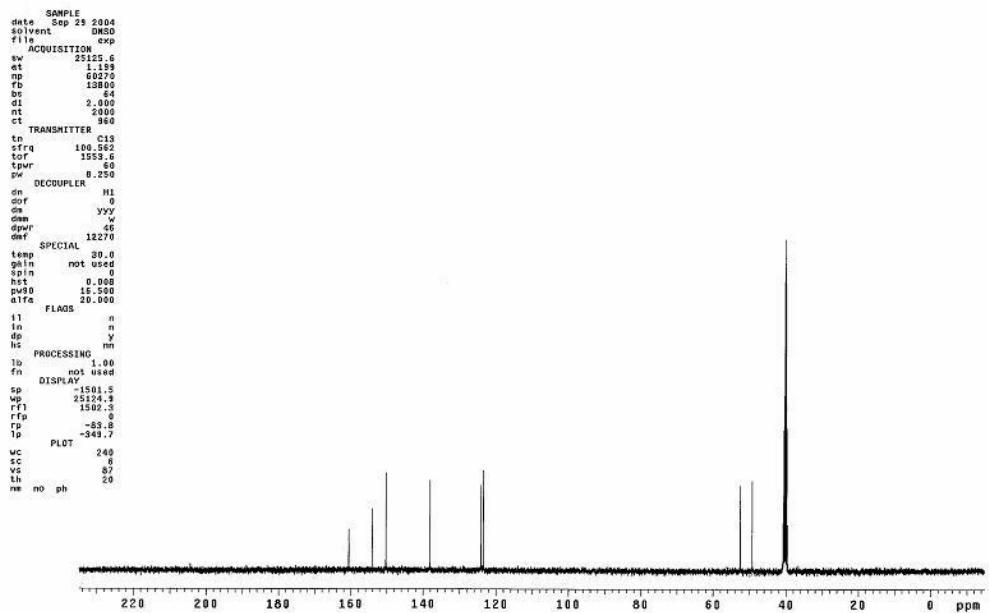
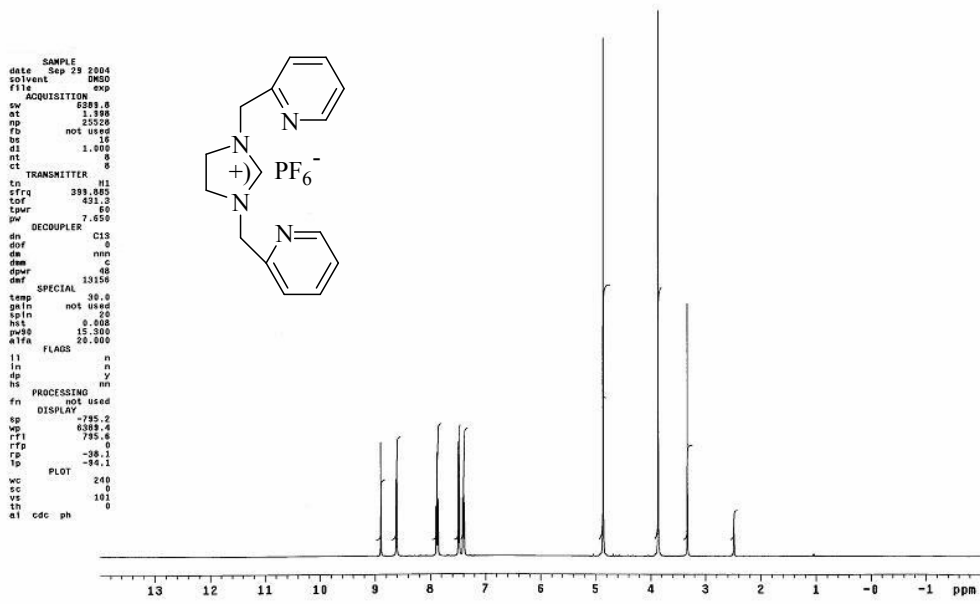
3c bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki hidrojen $\delta = 8,74$ ppm de singlet, **NCH₂CH₂N** hidrojenleri $\delta = 3,76$ ppm de singlet **CH₂Py** hidrojenleri $\delta = 4,72$ ppm de singlet olarak gelmiştir. **C₅H₄N** hidrojenleri $\delta = 7,46$ ppm de triplet ($J = 7,7$ Hz), $\delta = 7,84$ ppm de dublet ($J = 8,4$ Hz), $\delta = 8,58$ ppm de dublet ($J = 4,0$ Hz) ve $\delta = 8,63$ ppm de singlet vermiştir.

3c bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 159,1$ ppm, **NCH₂CH₂N** karbonları $\delta = 48,7$ ppm, **CH₂Py** karbonu $\delta = 49,2$ ppm ve **C₅H₄N** karbonları $\delta = 124,5; 130,2; 137,1; 150,4; 150,5$ ppm de gelmiştir.

3d bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki hidrojen $\delta = 8,78$ ppm de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,81$ ppm de singlet CH_2Py hidrojenleri $\delta = 4,76$ ppm de singlet olarak gelmiştir. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,44$ ppm de dublet ($J = 4,0$ Hz), $\delta = 8,63$ ppm de dublet ($J = 4,4$ Hz) vermiştir.

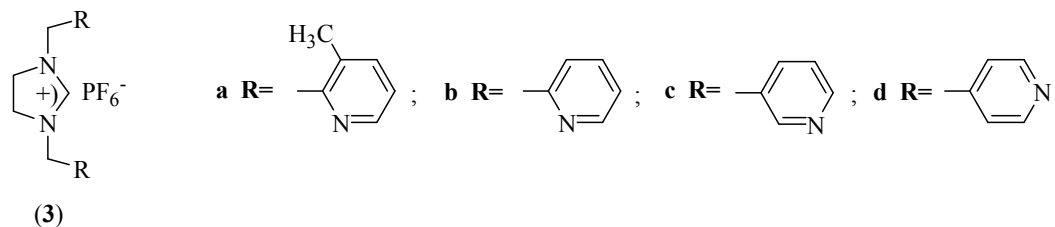
3d bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 160,1$ ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49,1$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 50,5$ ppm ve $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 123,7$; $143,6$; $150,8$ ppm de gelmiştir.

3a, **3b**, **3c** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumunda, piridin halkasındaki hidrojenlerin kimyasal çevreleri özdeş olmadığı için her bir hidrojen komşu hidrojenlerden etkilenmektedir. Oysa **3d** bileşiğinde hidrojenler özdeştir ve iki dublet görülmektedir. **3** bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumları birbirine benzemekle birlikte 2-konumundaki karbon **3a** da düşük alana ve **3c** de ise yüksek alana bir miktar kaymıştır (Çizelge3.6). Ayrıca sentezlenen tuzların Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri de incelendi.



Şekil 3.1 3b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4 3 bileşiklerine ait fiziksel veriler



Bileşik No	e.n (^o C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
3a	144-145	45	1658,5	47,65 (47,89)	4,80 (4,96)	13,20 (13,14)
3b	132-133	66	1664,3	45,31 (45,22)	4,35 (4,27)	14,20 (14,12)
3c	207-208	65	1664,0	44,87 (45,22)	4,32 (4,27)	13,27 (14,12)
3d	199-200	67	1666,2	45,30 (45,22)	4,16 (4,27)	14,20 (14,12)

Çizelge 3.5 3 bileşiklerine ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	² CH	CH ₂ Py	NCH ₂ CH ₂ N	Diğerleri
3a	8,50 (s)	4,64 (s)	4,24 (s)	2,41 (s) CH ₃ ; 7,21 (d, <i>J</i> 4,4), 7,24 (d, <i>J</i> 4,8), 7,70 (t, <i>J</i> 7,6) C ₅ H ₃ (CH ₃)N
3b	8,89 (s)	4,85 (s)	3,86 (s)	7,39 (t, <i>J</i> 6,8), 7,48 (d, <i>J</i> 7,6), 7,87 (t, <i>J</i> 7,6), 8,60 (d, <i>J</i> 4,4) C ₅ H ₄ N
3c	8,74 (s)	4,72 (s)	3,76 (s)	7,46 (t, <i>J</i> 7,7), 7,84 (d, <i>J</i> 8,4), 8,58 (d, <i>J</i> 4,0), 8,63 (s) C ₅ H ₄ N
3d	8,78 (s)	4,76 (s)	3,81 (s)	7,44 (d, <i>J</i> 4,0), 8,63(d, <i>J</i> 4,4) C ₅ H ₄ N

^a Çözücü olarak d-DMSO kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet

Çizelge 3.6 3 bileşiklerine ait ¹³C NMR verileri ^a

Bileşik No	² CH	CH ₂ Py	NCH ₂ CH ₂ N	Diğerleri
3a	166,5	52,9	50,2	24,1 CH ₃ ; 123,1; 124,1; 138,9; 150,4; 155,7 C ₅ H ₃ (CH ₃)N
3b	160,6	52,5	49,3	123,5; 124,1; 138,1; 150,3; 154,1 C ₅ H ₄ N
3c	159,1	49,2	48,7	124,5; 130,2; 137,1; 150,4; 150,5 C ₅ H ₄ N
3d	160,1	50,5	49,1	123,7; 143,6; 150,8 C ₅ H ₄ N

^a Çözücü olarak d-DMSO kullanılmıştır. ¹³C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

3.3 Heksaflorofosfat Tuzlarından Entetraaminlerin Sentezi

Pikolil aminler toluen içerisinde 100⁰C de asetal ile etkileştirildiğinde çevrilme ürünü (**5**) verdiğiinden entetraaminlerin sentezi tuz yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen entetraaminler kemüliminesans özellik göstermektedir. Olefinler havaya ve neme karşı çok hassas olduklarından sadece **4b** bileşiğinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumları alınmıştır, diğerlerinin üre türevleri sentezlenerek karakterizasyonları yapılmıştır.

4b bileşiğine ait ¹H NMR spektrumuna göre; NCH₂CH₂N hidrojenleri $\delta = 2,89$ ppm de singlet CH₂Py hidrojenleri $\delta = 4,52$ ppm de singlet olarak gelmiştir. C₅H₄N hidrojenleri $\delta = 6,56$ ppm de triplet ($J = 6,4$ Hz), $\delta = 6,99$ ppm de triplet ($J = 8,0$ Hz), $\delta = 7,23$ ppm de dublet ($J = 8,0$ Hz) ve $\delta = 8,41$ ppm de dublet ($J = 4,0$ Hz) vermiştir (Şekil 3.2).

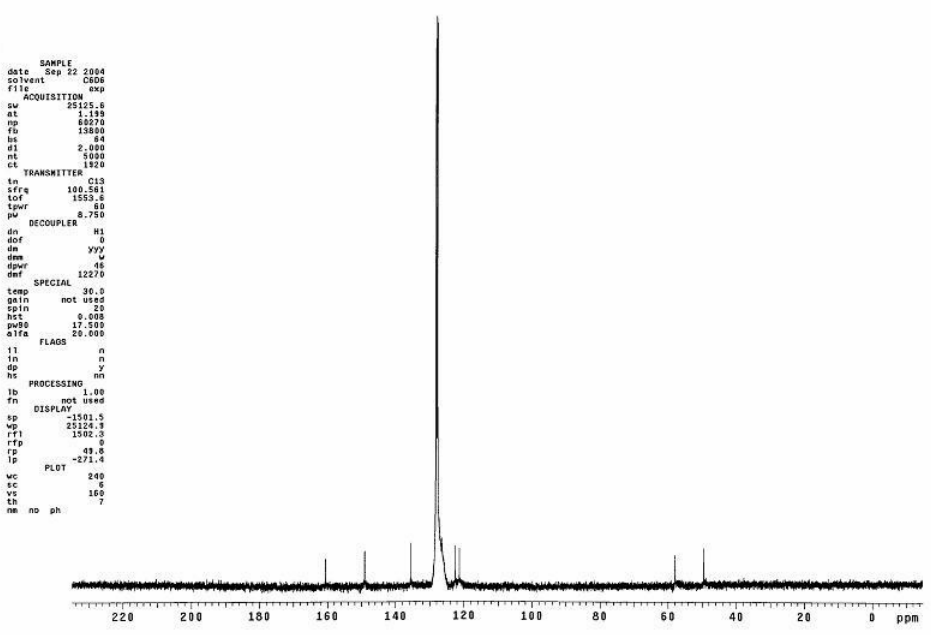
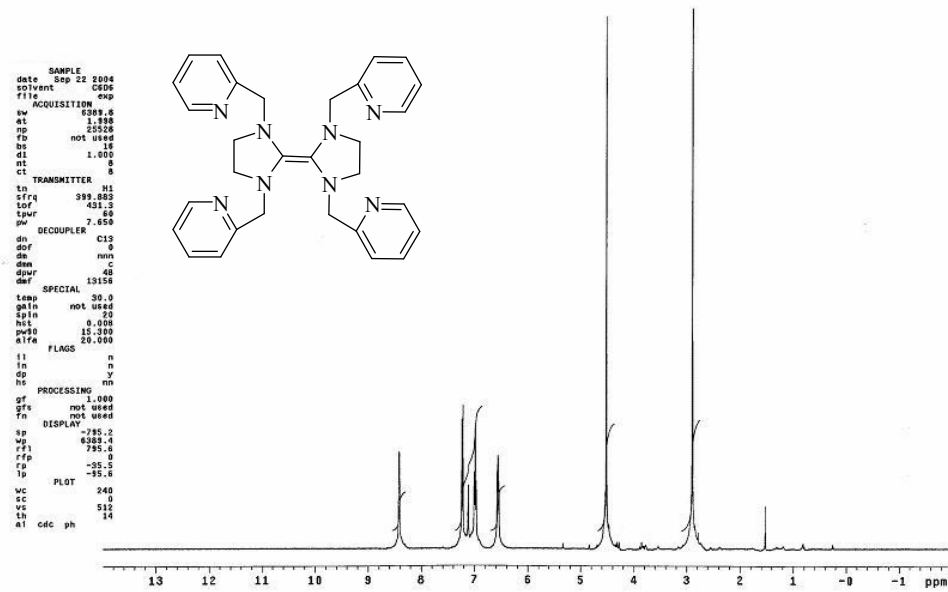
4b bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 160,5$ ppm, NCH₂CH₂N karbonları $\delta = 49,5$ ppm, CH₂Py karbonu $\delta = 57,9$ ppm ve C₅H₄N karbonları $\delta = 121,3; 122,5; 126,3; 135,5; 149,1$ ppm de gelmiştir (Şekil 3.2).

2b bileşiği asetal ile toluen içerisinde ısıtıldığında ortamdan MeOH ve Me₂NH ayrılmasıyla geride kalan siyah yağimsı kısım saflaştırılamamış ve karakterize edilememiştir. **2d** bileşiği asetal ile toluen içerisinde ısıtıldığında ise beklenen entetraamin (**4d**) yerine çevrilme ürünü (**5**) ele geçmiştir. **5** bileşiği havaya ve neme karşı kararlıdır. Yapısı elementel analiz, ¹H ve ¹³C NMR spektrumları kullanılarak aydınlatılmıştır.

Element analizi bulunan (hesaplanan): C:71,51 (72,50); H: 6,44 (6,34); N: 21,50 (21,14)

5 bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda; 2-konumundaki hidrojen $\delta = 3,13$ ppm de singlet, NCH₂CH₂N hidrojenleri $\delta = 1,71$ ppm ve $\delta = 2,52$ ppm de multipler, CH₂Py hidrojenleri $\delta = 2,52$ ppm ve $\delta = 3,03$ ppm de multipler olarak gelmiştir. 4-pikolil grubuna ait C₅H₄N hidrojenleri $\delta = 6,55$ ppm de dublet ($J = 5,6$ Hz) ve $\delta = 8,26$ ppm de multipler olarak gelmiştir. 2-konumuna bağlı 4-piridin grubuna ait C₅H₄N hidrojenler $\delta = 6,88$ ppm ve $\delta = 8,37$ ppm de multipler vermiştir (Şekil 3.3).

5 bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumuna göre; 2-konumundaki karbon $\delta = 87,3$ ppm, NCH₂CH₂N karbonları $\delta = 50,8$ ppm, CH₂Py karbonu $\delta = 55,7$ ppm ve 4-pikolil grubuna ait C₅H₄N karbonları $\delta = 123,2; 147,2; 150,2$ ppm de, 2-konumuna bağlı piridin grubuna ait C₅H₄N karbonları $\delta = 124,1; 148,9; 150,5$ ppm de gelmiştir (Şekil 3.3-3.4).

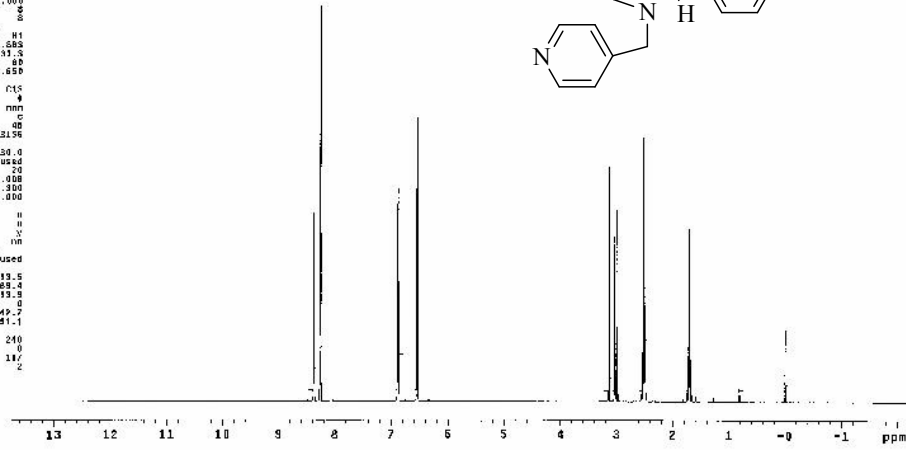
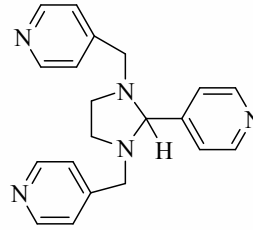


Şekil 3.2 4b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Aug 2 2004
solvent CDCl3
file /dnp04/1009/
vnmr1/Cat1nbs2004
name/B0131-01.Vrd
ACQUISITION
sw 639.8
at 1.858
ap 25526
fb not used
bc 15
dl 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 501.808
lof 433.3
lper 80
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 8
dm nm
dms c
dpr 131.56
SPECIAL
temp 30.0
gpcn not used
spiii 20
pwt 0.000
pwsd 15.000
d1fa 20.000
FLAGS
ll n
ln n
dp y
nm nm
PROCESSING
fn not used
sp -813.5
wp 6985.4
rfl 813.9
rfd 0
rfs -42.2
lp -91.1
PLOT
wc 240
sc 0
vt 18/
th
a1 edc ph

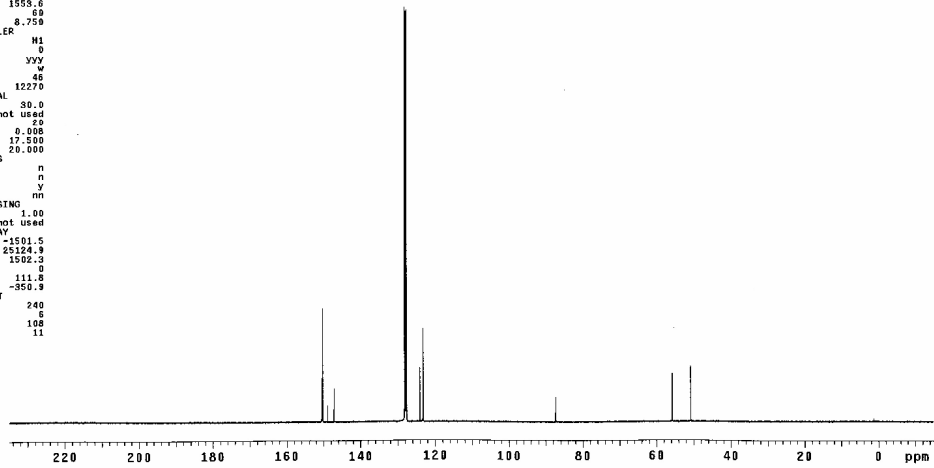
```



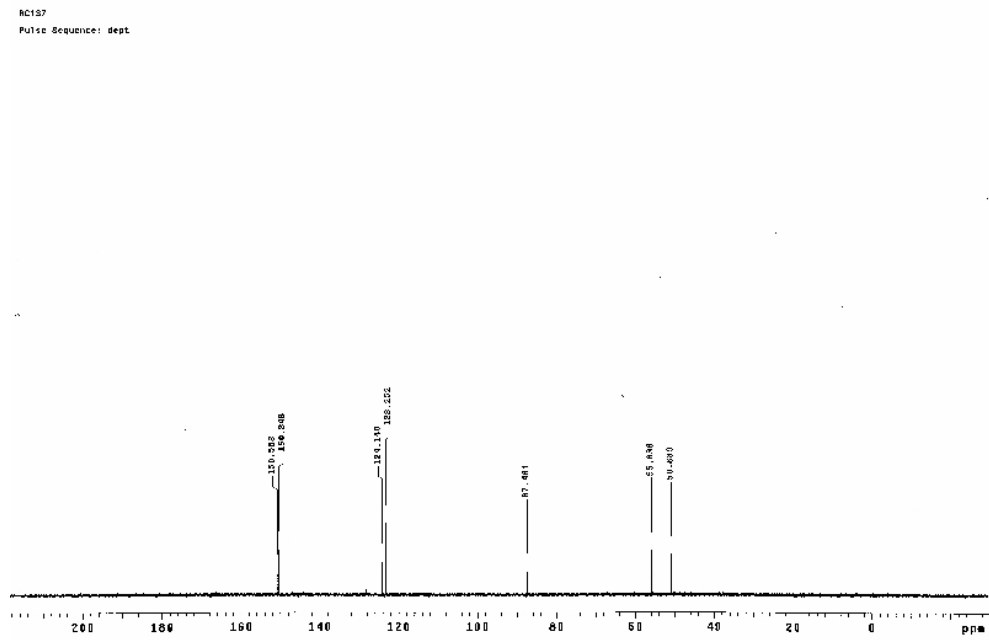
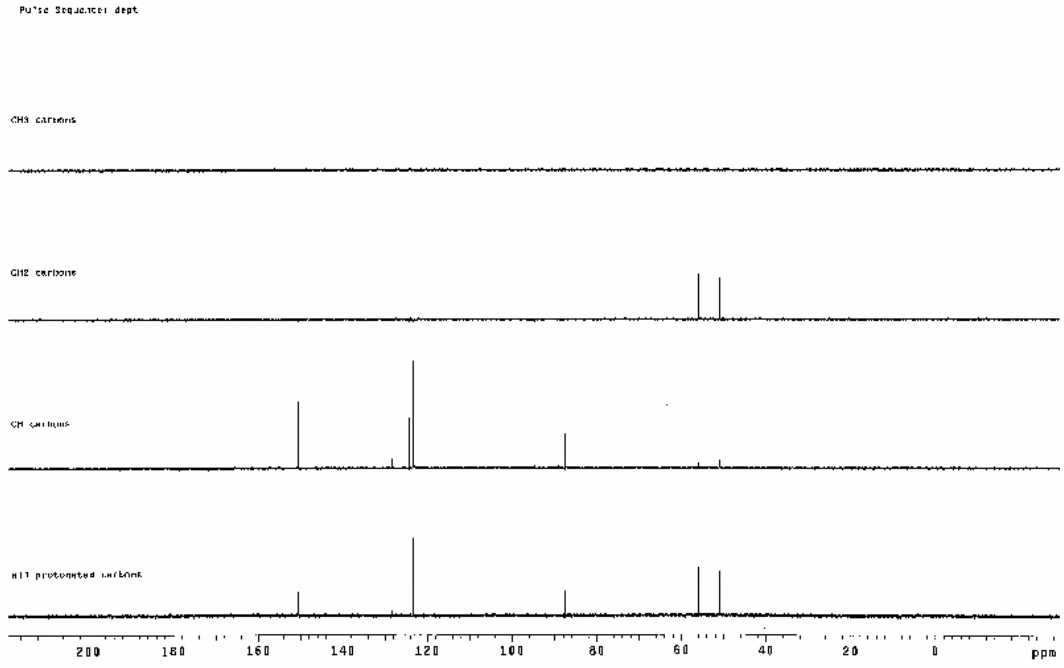
```

SAMPLE
date Sep 15 2004
solvent CDCl3
file /dnp04/1009/
vnmr1/Cat1nbs2004
name/B0131-01.Vrd
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.155
ap 60270
fb 13800
bc 64
dl 2.000
nt 5000
ct 1728
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
lof 1559.6
lper 80
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm VVV
dms w
dpr 46
SPECIAL
temp 30.0
gpcn not used
spiii 20
pwt 0.000
pwsd 17.500
d1fa 20.000
FLAGS
ll n
ln n
dp y
nm nm
PROCESSING
fn not used
sp -1501.5
wp 25124.9
rfl 1502.3
rfd 0
rfs 111.8
lp -350.9
PLOT
wc 240
sc 6
vt 100
th 11
a1 no ph

```



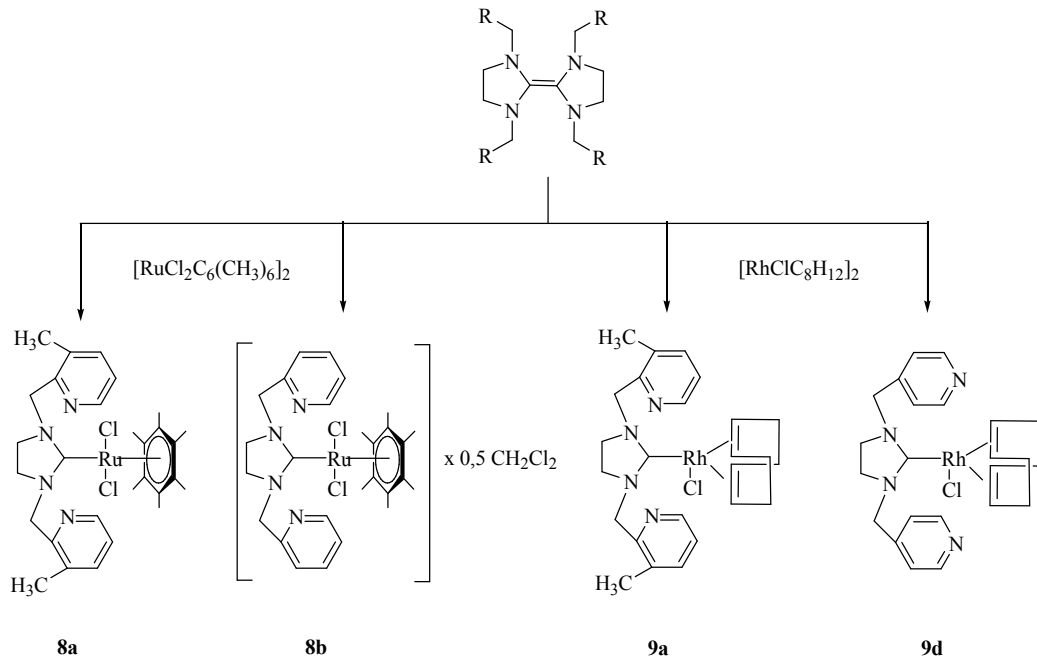
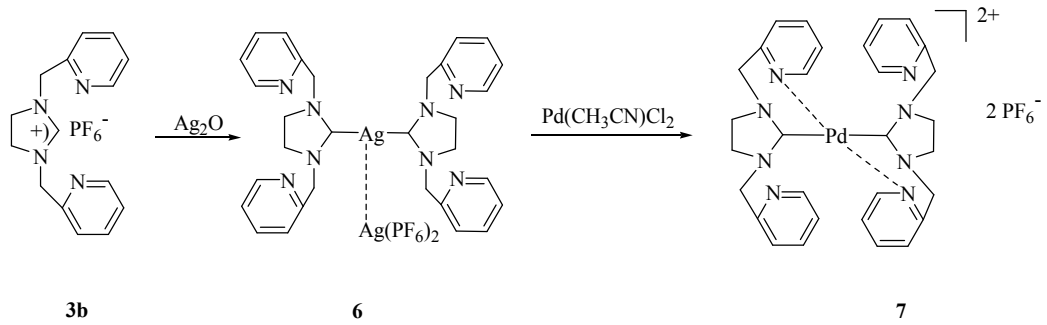
Şekil 3.3 5 bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.4 5 bileşiğine ait DEPT spektrumu

3.4 Pikolil Grubu İçeren Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi

1,3-Bis(2-pikolilimidazolidinyum)heksaflorofosfat tuzunun oda sıcaklığında Ag_2O ile etkileştirilmesiyle oluşan bis-karben $\text{Ag}(\text{I})$ kompleksi (**6**), bis-karben $\text{Pd}(\text{II})$ kompleksinin (**7**) sentezinde kullanıldı (Şema 3.2). Sentezlenen komplekslere ait fiziksel veriler ile ^1H , ^{13}C , ^{31}P ve ^{19}F NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.7-3.10 da sunulmuştur.



Şema3.2 Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerinin sentezi

Çizelge 3.7 Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
6	271-272	92	1575,6	34,80 (34,77)	3,20 (3,13)	10,72 (10,64)
7	298-299	68	1575,6	39,45 (39,99)	3,52 (3,58)	12,49 (12,44)
8a	125-126	44	1510,1	56,75 (56,67)	6,16 (6,23)	9,18 (9,12)
8b	219-220	60	1508,1	52,65 (52,49)	5,60 (5,56)	8,95 (8,90)
9a	192-194	50	1511,9	56,92 (56,99)	6,18 (6,12)	10,67 (10,63)
9d	242-243	40	1500,4	55,41 (55,36)	5,56 (5,62)	11,29 (11,23)

Çizelge 3.8 Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ^{31}P ve ^{19}F NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	P	F
6	76,8 (sep)	-70,6
7	81,2 (sep)	-70,6

^a Çözücü olarak d-DMSO kullanılmıştır. Spektrumlardaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: sep=septet

Çizelge 3.9 Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	CH ₂ Py	NCH ₂ CH ₂ N	Diğerleri
6^a	4,31 (s); 4,69 (s)	3,58 (s); 3,86 (s)	7,47 (t, <i>J</i> 6,8), 7,61 (d, <i>J</i> 8,0), 8,00 (t, <i>J</i> 6,8), 8,10 (s) C ₅ H ₄ N
7^a	4,94 (s)	3,99 (s)	7,62 (t, <i>J</i> 7,6), 7,78 (d, <i>J</i> 7,2), 8,18 (t, <i>J</i> 7,6), 9,27 (d, <i>J</i> 7,2) C ₅ H ₄ N
8a^b	4,21 (d, <i>J</i> 16,0), 4,44 (d, <i>J</i> 17,2), 5,25 (d, <i>J</i> 14,8), 5,47 (d, <i>J</i> 16,4)	3,42 (ku, <i>J</i> 10,0), 3,75 (ku, <i>J</i> 10,0), 3,86 (ku, <i>J</i> 10,4), 4,44 (ku, <i>J</i> 10,0)	2,48 (s), 2,98 (s) C ₅ H ₃ (CH ₃)N; 6,98 (d, <i>J</i> 8,0), 7,13 (d, <i>J</i> 8,0), 7,23 (d, <i>J</i> 8,0), 7,43 (t, <i>J</i> 8,0), 7,62 (t, <i>J</i> 7,6), 7,82 (d, <i>J</i> 6,0) C ₅ H ₃ (CH ₃)N; 2,03 (s) C ₆ (CH ₃) ₆
8b^b	4,29 (d, <i>J</i> 16,0), 4,62 (d, <i>J</i> 14,0), 5,15 (d, <i>J</i> 14,0), 5,63 (d, <i>J</i> 16,0)	3,35 (ku, <i>J</i> 10,5), 3,79 (ku, <i>J</i> 10,1), 3,88 (ku, <i>J</i> 10,5), 4,40 (ku, <i>J</i> 10,5)	7,14 (t, <i>J</i> 6,9), 7,24 (t, <i>J</i> 6,1), 7,34 (d, <i>J</i> 7,8), 7,56 (t, <i>J</i> 7,7), 7,78 (t, <i>J</i> 7,6), 8,07 (d, <i>J</i> 7,5), 8,47 (d, <i>J</i> 4,6), 8,72 (d, <i>J</i> 4,6) C ₅ H ₄ N; 1,97 (s) C ₆ (CH ₃) ₆
9a^b	5,22 (d, <i>J</i> 15,2), 5,78 (d, <i>J</i> 15,2)	3,37 (m), 3,54 (m)	2,54 (s) C ₅ H ₃ (CH ₃)N; 7,06 (d, <i>J</i> 7,6), 7,60 (m) C ₅ H ₃ (CH ₃)N; 3,47 (d, <i>J</i> 7,2), 4,99 (d, <i>J</i> 7,2) CH=CH (COD); 1,88 (m), 2,29 (m) CH ₂ (COD)
9d^b	5,16 (d, <i>J</i> 15,2), 5,71 (d, <i>J</i> 15,2)	3,37 (m)	7,45 (d, <i>J</i> 5,6), 8,65 (d, <i>J</i> 6,4) C ₅ H ₄ N; 3,37 (s), 5,05 (s) CH=CH (COD); 1,89 (m), 2,20 (m) CH ₂ (COD)

^a Çözücü olarak d-DMSO, ^b çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; ku= kuartet

Çizelge 3.10 Pikolil grubu içeren metal-karben komplekslerine ait ^{13}C NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	^2CH	CH_2Py	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	Diğerleri
6^a	-	54,8	50,8	125,4; 125,8; 139,8; 150,8; 154,3 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
7^a	177,5	52,7	51,7	125,4; 126,7; 141,7; 154,9; 115,9 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
8a^b	210,9	54,7; 55,9	50,5; 51,7	24,5, 29,2 CH_3 ; 120,6; 122,8; 124,9; 127,0; 137,7; 138,7; 155,6; 157,9; 158,1; 165,1 $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$; 16,6 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$; 97,5 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$
8b^b	211,8	53,0; 55,9	49,8; 51,9	123,3; 123,5; 124,8; 126,6; 137,3; 139,4; 149,3; 156,1; 156,4; 158,5 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; 16,6 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$; 97,5 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$
9a^b	212,7 (d, <i>J</i> 47,3)	55,5	47,6	23,4 CH_3 ; 118,7; 121,1; 127,7; 136,3; 137,6; 149,4; 155,0; 156,5; 156,9; 157,2 $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$; 67,9 (d, <i>J</i> 14,5), 98,5 (d, <i>J</i> 6,9) $\text{CH}=\text{CH}$ (COD); 27,7, 31,7 CH_2 (COD)
9d^b	216,0 (d, <i>J</i> 47,2)	53,9	48,5	123,4; 145,7; 150,8 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; 69,1 (d, <i>J</i> 14,5), 101,0 (d, <i>J</i> 6,1) $\text{CH}=\text{CH}$ (COD); 28,8, 31,1 CH_2 (COD)

^a Çözücü olarak d-DMSO, ^b çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm, *J* değerleri Hz olarak verilmiştir.

6 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuna göre; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,58$ ppm ve $\delta = 3,86$ ppm de singlet, CH_2Py hidrojenleri $\delta = 4,31$ ppm ve $\delta = 4,69$ ppm de singlet olarak gelmiştir. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,47$ ppm de triplet ($J = 6,8$ Hz), $\delta = 7,61$ ppm de dublet ($J = 8,0$ Hz), $\delta = 8,00$ ppm de triplet ($J = 6,8$ Hz) ve $\delta = 8,10$ ppm de singlet vermiştir. $\delta = 5,74$ ppm de singlet olarak gelen sinyal komplekse 0,5 mol CH_2Cl_2 koordine olduğunu göstermektedir. Spektrum d-DMSO da alındığı için $\delta = 2,49$ ve $\delta = 3,29$ ppm de gelen sinyaller çözücüden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.5).

6 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50,8$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 54,8$ ppm ve $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 125,4$; 125,8; 139,8; 150,8; 154,3 ppm de gelmiştir. 2-konumundaki gümüşe koordine olan karbon piki gözlenememiştir. Bu duruma literatürlerde de rastlanmaktadır [123,124]. $\delta = 55,5$ ppm de gelen sinyal koordine CH_2Cl_2 karbonuna aittir (Şekil 3.5).

6 bileşiğine ait ^{31}P NMR sinde PF_6 grubuna ait fosfor flordan etkilenerek, $\delta = 76,8$ ppm de septet vermiştir. ^{19}F NMR sinde ise flor $\delta = -70,6$ ppm de dublet olarak gelmiştir (Şekil 3.6).

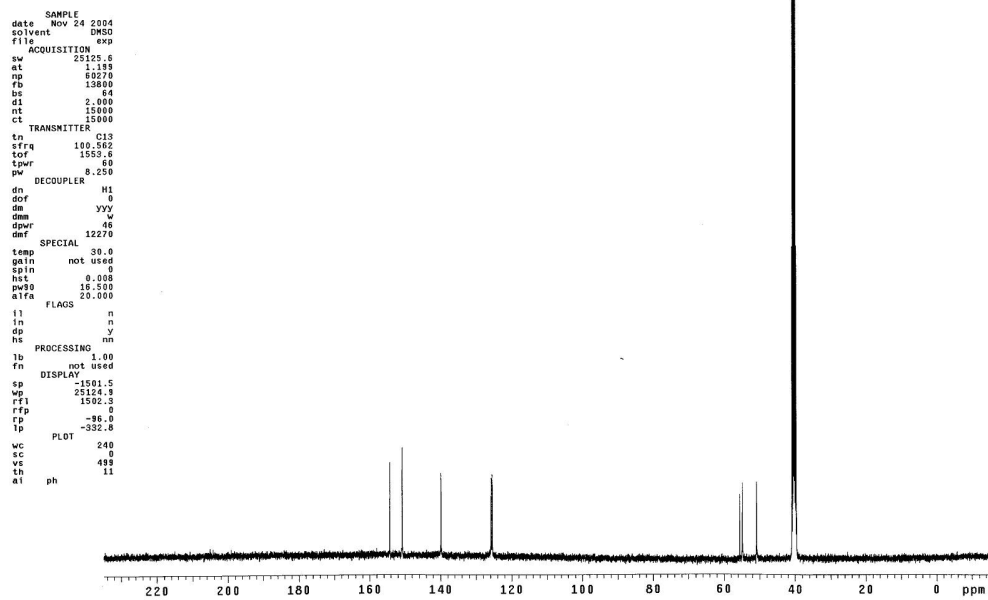
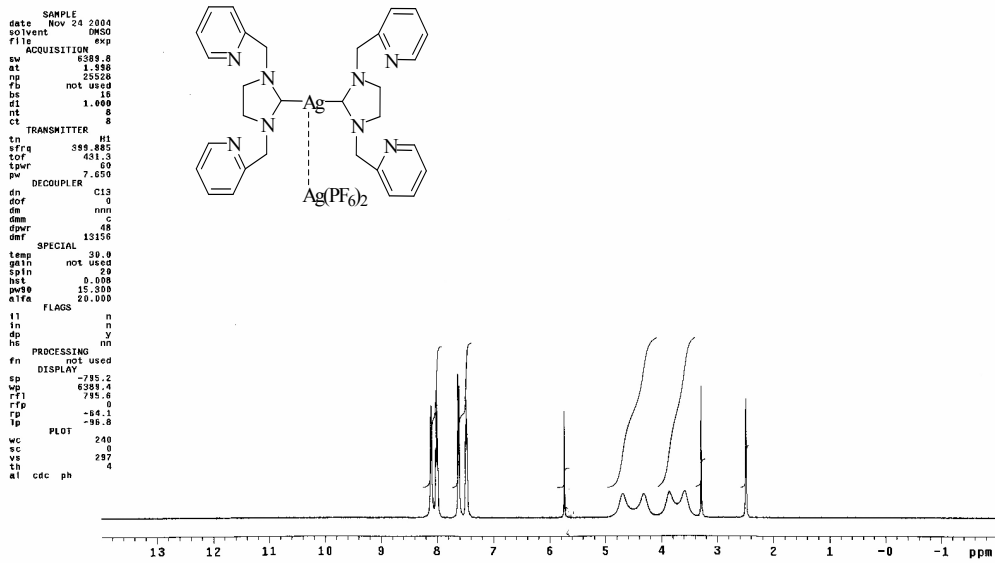
6 bileşiğinin CH_2Cl_2 içerisinde $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ ile oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu bis-karben Pd(II) kompleksi (7) sentezlenmiştir.

7 bileşiğine ait ^1H NMR spektrumuna göre; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,99$ ppm de singlet, CH_2Py hidrojenleri $\delta = 4,94$ ppm singlet olarak gelmiştir. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,62$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz), $\delta = 7,78$ ppm de dublet ($J = 7,2$ Hz), $\delta = 8,18$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz) ve $\delta = 9,27$ ppm de dublet ($J = 7,2$ Hz) vermiştir. Spektrum d-DMSO da alındığı için $\delta = 3,29$ ve $\delta = 3,99$ ppm de gelen sinyaller çözücüden kaynaklanmaktadır (Şekil 3.7).

7 bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; palladyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta = 177,5$ ppm de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 51,7$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 52,7$ ppm ve $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 125,4$; 126,7; 141,7; 154,9; 155,9 ppm de gelmiştir (Şekil 3.7).

7 bileşiğine ait ^{31}P NMR sinde PF_6 grubuna ait fosfor flordan etkilenerek, $\delta = 81,2$ ppm de septet vermiştir. ^{19}F NMR sinde ise flor $\delta = -70,6$ ppm de dublet olarak gelmiştir (Şekil 3.8).

7 bileşiği iyonik bir yapıya sahiptir. Palladyum üzerindeki koordinasyon boşluğu pikolil azotları tarafından doldurulmaktadır [28].

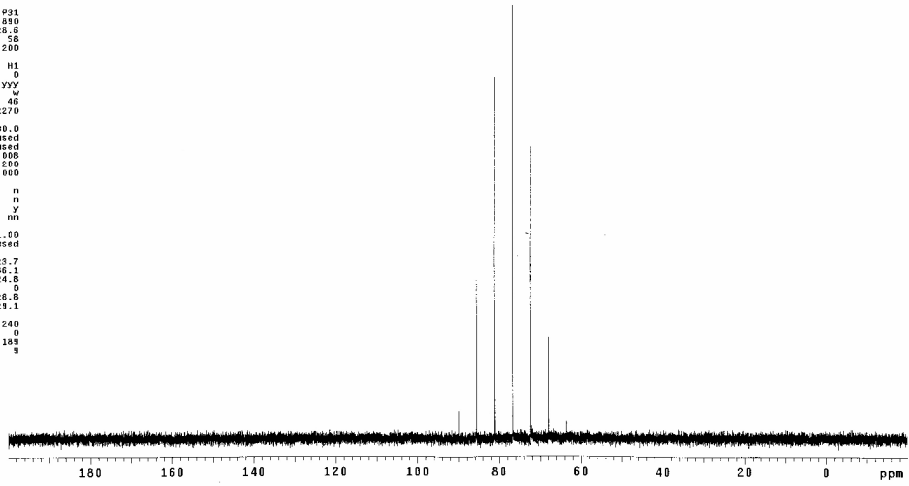


Şekil 3.5 6 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Nov 24 2004
solvent DMSO
file exp
ACQUISITION
sw 85587.2
at 0.800
np 58940
fb 18880
bs 54
dl 1.000
nt 2048
ct 2048
TRANSMITTER
tn p31
sfrq 161.850
tof 14128.6
tpwr 36
pw 15.200
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm ysy
dma w
dprf 40
dmf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin not used
hst 0.008
pwr0 25.200
alfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs mn
PROCESSING
lb 1.00
fn not used
DISPLAY
sp -3223.7
wp 85586.1
rf1 8224.6
rfp 0
rp -128.6
lp -253.1
PLOT
wc 240
sc 0
vs 18
th 3
at no ph

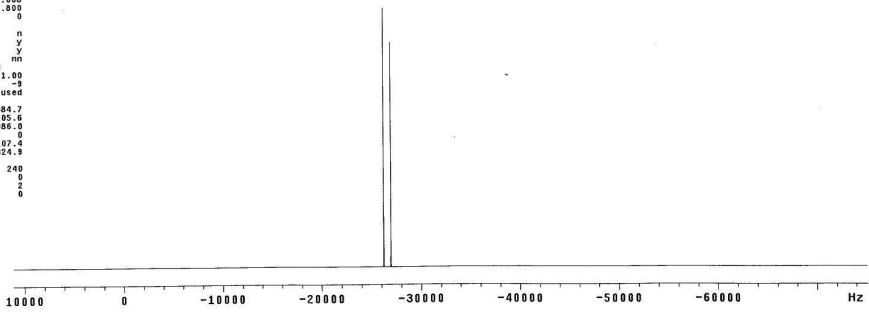
```



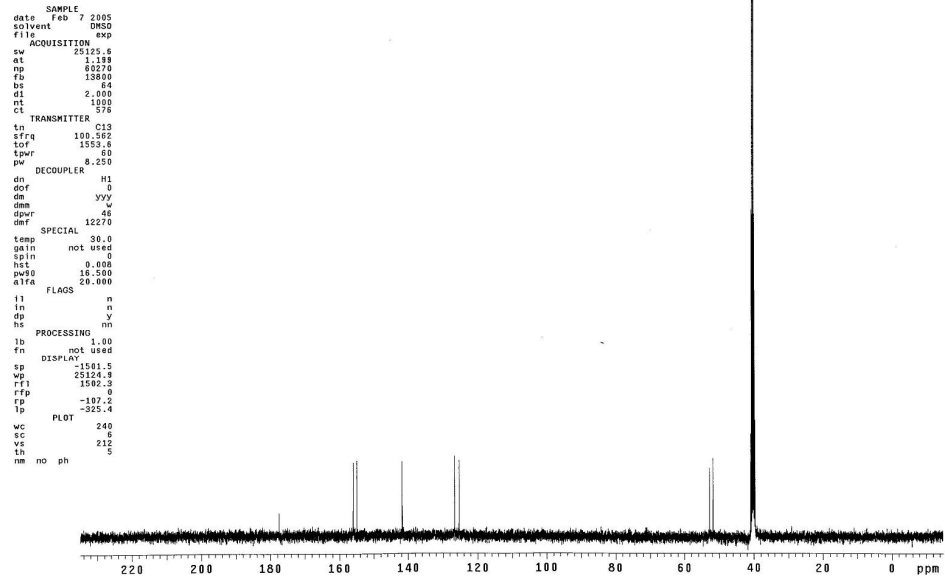
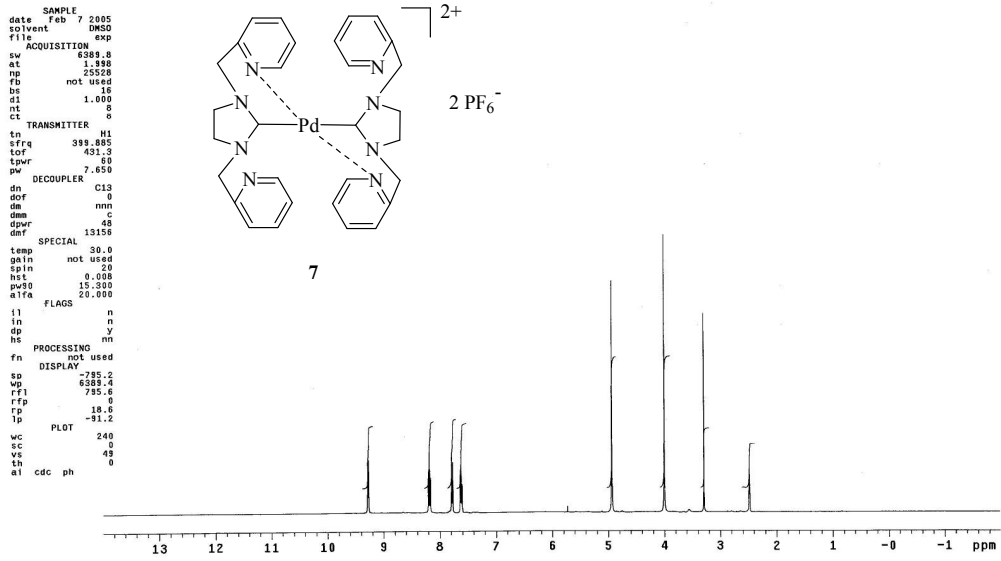
```

SAMPLE
date Nov 24 2004
solvent DMSO
file exp
ACQUISITION
sw 86206.8
at 0.742
np 128000
fb 47400
bs 18
dl 1.500
nt 18
ct 18
TRANSMITTER
tn f15
sfrq 376.234
tof 8184.4
tpwr 57
pw 5.600
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm mn
dma c
dprf 46
dmf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain 36
spin not used
hst 0.008
pwr0 16.800
alfa 0
FLAGS
il n
in y
dp y
hs mn
PROCESSING
lb 1.00
lftid -3
fn not used
DISPLAY
sp -75084.7
wp 86205.6
rf1 75085.0
rfp 0
rp -107.4
lp -3324.3
PLOT
wc 240
sc 0
vs 2
th 0
at ph

```



Şekil 3.6 6 bileşiğine ait ³¹P ve ¹⁹F NMR spektrumları

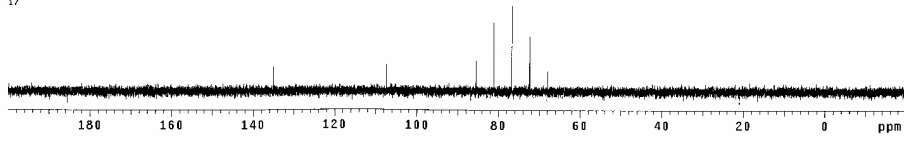


Şekil 3.7 7 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Feb 7 2005
solvent DMSO
file
ACQUISITION
sw 35587.2
at 0.800
np 58400
fb 15600
bs 16
dl 1.500
nt 128
ct 128
TRANSMITTER
tn p31
sfrq 161.830
tor 14123.6
tpwr 58
pw 10.100
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dsm x
dpwr 46
dnt 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin not used
hst 0.008
pwr0 15.200
alfa 30.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 y
f4 n
hs nn
PROCESSING
fb 1.00
fn not used
DISPLAY
ep -3223.7
wp 25385.1
rfl 3224.8
rfp 0
rp 30.0
lp -782.6
PLOT
wc 240
sc 0
vs 28
tn 17
at no ph

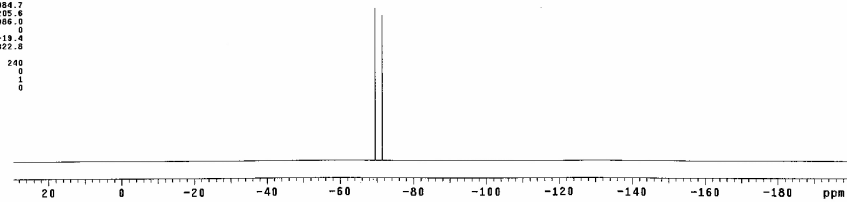
```



```

SAMPLE
date Feb 7 2005
solvent DMSO
file
ACQUISITION
sw 86206.9
nt 0.745
np 128000
fb 42000
bs 16
dl 1.500
nt 16
ct 16
TRANSMITTER
tn F19
sfrq 376.234
tor 9184.4
tpwr 57
pw 5.000
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm nnn
dsm c
dpwr 46
dnt 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain 36
spin 0
hst 0.008
pwr0 15.200
alfa 0
FLAGS
f1 n
f2 y
f3 y
f4 n
hs nn
PROCESSING
fb 1.00
fn not used
DISPLAY
ep -75084.2
wp 86205.6
rfl 75086.0
rfp 0
rp -19.0
lp -9327.8
PLOT
wc 240
sc 0
vs 1
tn 0
at ph

```



Şekil 3.8 7 bileşiğine ait ³¹P ve ¹⁹F NMR spektrumları

4a ve **4b** olefini $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ bileşiği ile toluen içerisinde ısıtıldığında **8a** ve **8b** kompleksleri oluşmuştur. **4a** ve **4d** olefini $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ bileşiği ile toluen içerisinde ısıtıldığında **9a** ve **9d** kompleksleri oluşmuştur (şema 3.2). **4b** olefini $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})]_2$ bileşiği ile toluen içerisinde ısıtıldığında çöken katı CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DMSO gibi çözücülerde çözünmediği için saflaştırılmamış ve karakterize edilememiştir. Sentezlenen metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları izelge 3.7, 3.9 ve 3.10 da sunulmuştur.

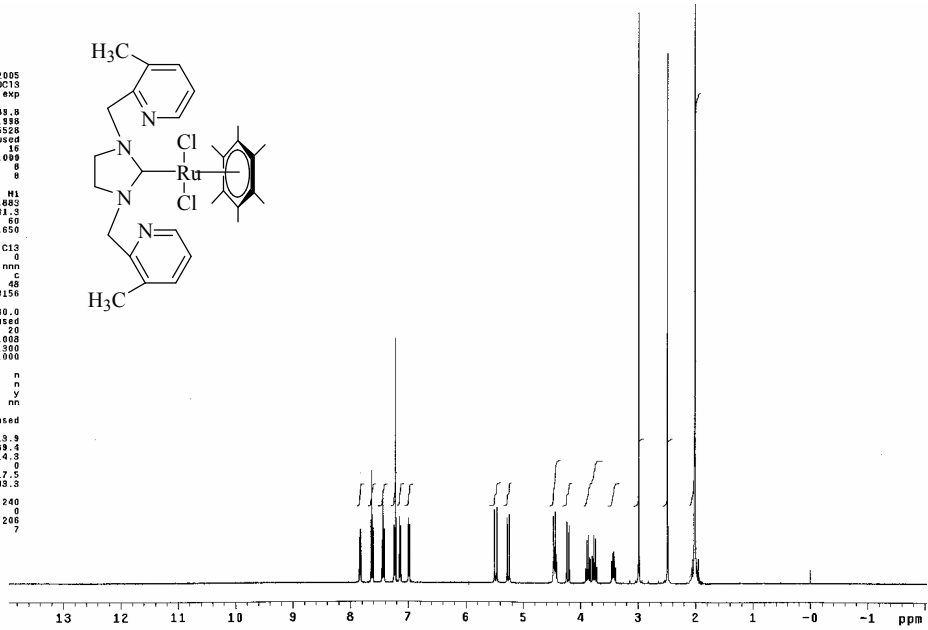
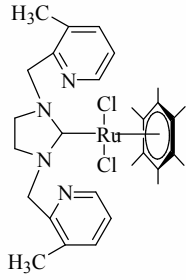
8a bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, CH_3 hidrojenleri $\delta = 2,48$ ppm ve $\delta = 2,98$ ppm de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri A_2B_2 spin sistemine göre $\delta = 3,42$ ppm de kuartet ($J = 10,0$ Hz), $\delta = 3,75$ ppm de kuartet ($J = 10,0$ Hz), $\delta = 3,86$ ppm de kuartet ($J = 10,4$ Hz) ve $\delta = 4,44$ ppm de kuartet ($J = 10,0$ Hz) gelmiştir. CH_2Py hidrojenleri $\delta = 4,21$ ppm de dublet ($J = 16,0$ Hz), $\delta = 4,44$ ppm de dublet ($J = 17,2$ Hz), $\delta = 5,25$ ppm de dublet ($J = 14,8$ Hz) ve $\delta = 5,47$ ppm de dublet ($J = 16,4$ Hz) olarak gelmiştir. $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 6,98$ ppm de dublet ($J = 8,0$ Hz), $\delta = 7,13$ ppm de dublet ($J = 8,0$ Hz), $\delta = 7,23$ ppm de dublet ($J = 8,0$ Hz) ve $\delta = 7,43$ ppm de triplet ($J = 8,0$ Hz), $\delta = 7,62$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz) ve $\delta = 7,82$ ppm de dublet ($J = 6,0$ Hz) vermiştir. Hekzametilbenzen grubuna ait hidrojenler $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ $\delta = 2,03$ ppm de singlet sinyal vermiştir (şekil 3.9).

8a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; ruthenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta = 210,9$ ppm de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50,5$; $51,7$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 54,7$; $55,9$ ppm, CH_3 karbonu $\delta = 24,5$; $29,2$ ppm, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ karbonları $\delta = 120,6$; $122,8$; $124,9$; $127,0$; $137,7$; $138,7$; $155,6$; $157,9$; $158,1$; $165,1$ ppm de gelmiştir. Hekzametilbenzen grubuna ait $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 16,6$ ppm ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 97,7$ ppm de gözlenmektedir (şekil 3.9).

```

SAMPLE
date Mar 4 2005
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 8389.8
at 1.355
np 25528
fb not used
ls 16
dl 1.009
nt 9
ct 8
TRANSMITTER
tn M1
sfrq 399.883
tof 431.3
tpwr 80
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nm
dmm C
dprf 48
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 0.008
puls 15.300
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
in n
gp y
hs nn
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -819.9
wp 6389.4
rfl 814.3
rfp 0
tp 17.0
lp -89.3
PLOT
wc 240
sc 0
vs 200
th 7
al cdc ph

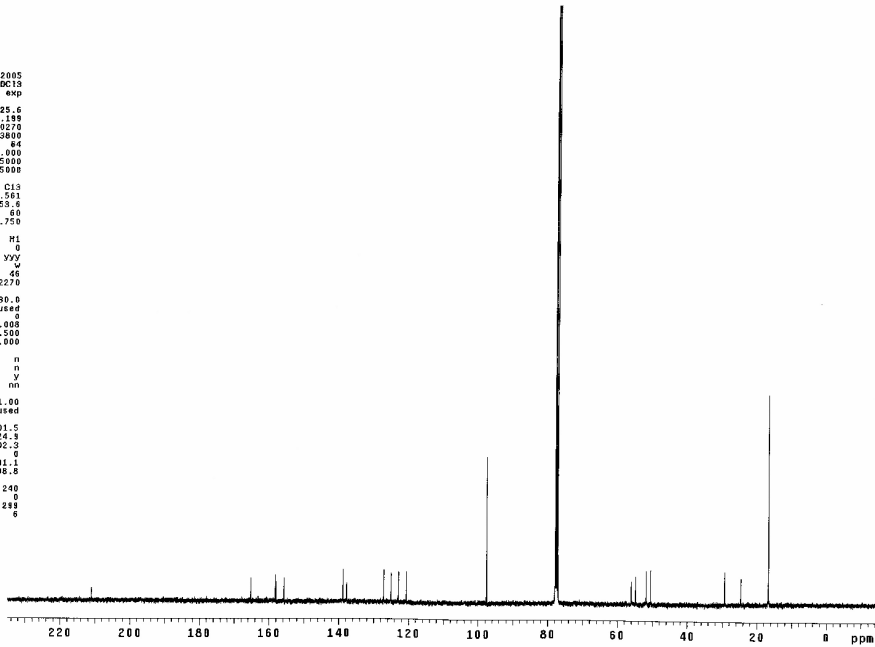
```



```

SAMPLE
date Mar 6 2005
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.199
np 60270
fb 13800
bz 84
dl 2.000
nt 15000
ct 15000
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
tof 1518.6
lpwr 60
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dmm w
dprf 48
dmf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 0
hst 0.005
puls 17.500
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
in n
gp y
hs nn
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -1501.5
wp 25124.9
rfl 1518.3
rfp 0
tp 101.1
lp -298.8
PLOT
wc 240
sc 0
vs 299
th 8
al no ph

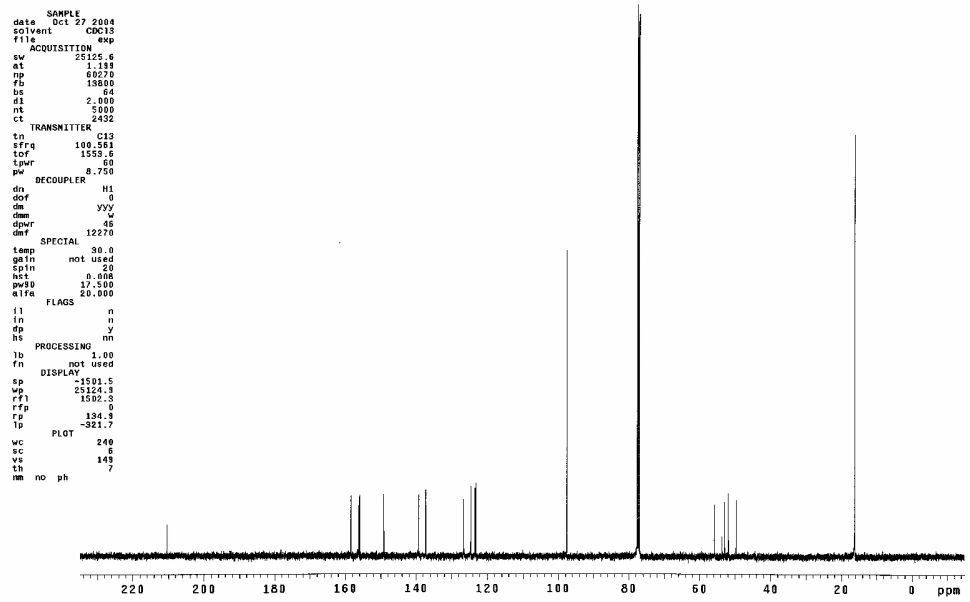
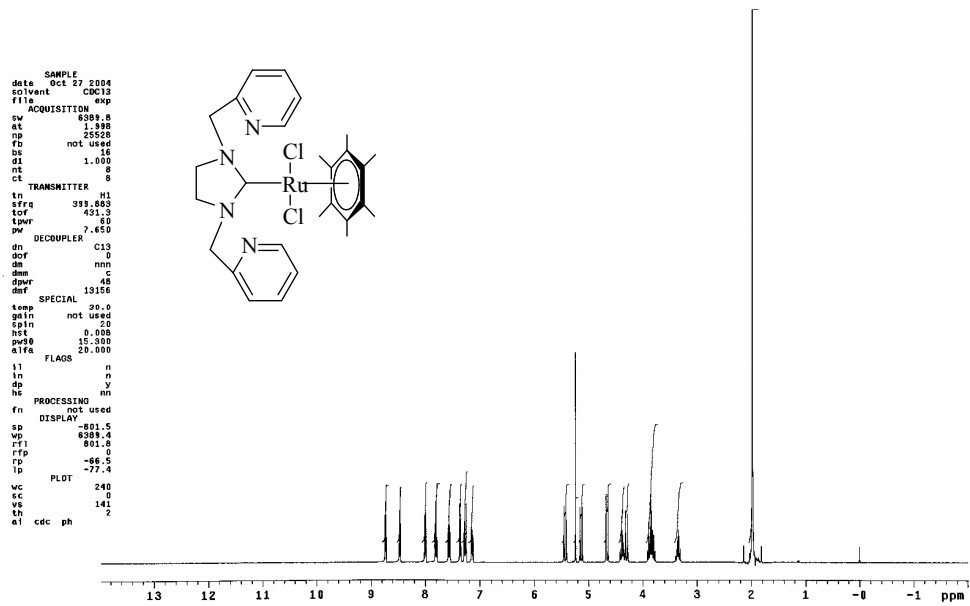
```



Şekil 3.9 8a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

8b bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri A_2B_2 spin sistemine göre $\delta = 3,35$ ppm de kuartet ($J = 10,5$ Hz), $\delta = 3,79$ ppm de kuartet ($J = 10,1$ Hz), $\delta = 3,88$ ppm de kuartet ($J = 10,5$ Hz) ve $\delta = 4,40$ ppm de kuartet ($J = 10,5$ Hz) gelmiştir. CH_2Py hidrojenleri $\delta = 4,29$ ppm de dublet ($J = 16,0$ Hz), $\delta = 4,62$ ppm de dublet ($J = 14,0$ Hz), $\delta = 5,15$ ppm de dublet ($J = 14,0$ Hz) ve $\delta = 5,63$ ppm de dublet ($J = 16,0$ Hz) olarak gelmiştir. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,14$ ppm de triplet ($J = 6,9$ Hz), $\delta = 7,24$ ppm de triplet ($J = 6,1$ Hz), $\delta = 7,34$ ppm de dublet ($J = 7,8$ Hz) ve $\delta = 7,56$ ppm de triplet ($J = 7,7$ Hz), $\delta = 7,78$ ppm de triplet ($J = 7,6$ Hz), $\delta = 8,07$ ppm de dublet ($J = 7,5$ Hz), $\delta = 8,47$ ppm de dublet ($J = 4,6$ Hz) ve $\delta = 8,72$ ppm de dublet ($J = 4,6$ Hz) vermiştir. Hekzametilbenzen grubuna ait hidrojenler $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ $\delta = 1,97$ ppm de singlet olarak gözlenmiştir. Bileşiğe ait spektrumda $\delta = 5,23$ ppm de singlet olarak görülen pik kompleksin kristallenirken CH_2Cl_2 tuttuğunu göstermektedir. Elementel analiz verileri de yapıda 0,5 mol CH_2Cl_2 olduğunu doğrulamaktadır. (Şekil 3.10).

8b bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; ruthenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta = 211,8$ ppm de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49,8$; 51,9 ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 53,0$; 55,9 ppm, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 123,3$; 123,5; 124,8; 126,6; 137,3; 139,4; 149,3; 156,1; 156,4; 158,5 ppm de gelmiştir. Hekzametilbenzen grubuna ait $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 16,4$ ppm ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 97,7$ ppm de, CH_2Cl_2 ye ait pik $\delta = 53,7$ ppm de gözlenmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 8b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

9a bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, CH_3 hidrojenleri $\delta = 2,54$ ppm de singlet, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,37$ ppm ve $\delta = 3,54$ ppm de multiplet, CH_2Py hidrojenleri $\delta = 5,22$ ppm de dublet ($J = 15,2$ Hz) ve $\delta = 5,78$ ppm de dublet ($J = 15,2$ Hz), $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,06$ ppm de dublet ($J = 7,6$ Hz) ve $\delta = 7,60$ ppm de multiplet, siklooktadiendeki $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojenleri $\delta = 3,47$ ppm de dublet ($J = 7,2$ Hz) ve $\delta = 4,99$ ppm de dublet ($J = 7,2$ Hz), CH_2 hidrojenleri de $\delta = 1,88$ ppm ve $\delta = 2,29$ ppm de multiplet vermiştir (Şekil 3.11).

9a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; rodyumun bağlı olduğu ^{13}C karbonu $\delta = 212,7$ ppm de dublet ($J = 47,3$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47,6$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 55,5$ ppm, CH_3 karbonu $\delta = 23,4$ ppm, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ karbonları $\delta = 118,7$; 121,1; 127,7; 136,3; 137,6; 149,4; 155,0; 156,5; 156,9; 157,2 ppm de gelmiştir. Siklooktadiendeki $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 67,9$ ppm de dublet ($J = 14,5$ Hz) ve $\delta = 98,5$ ppm de dublet ($J = 6,9$ Hz), CH_2 karbonları da $\delta = 27,7$; 31,7 ppm de gözlenmektedir (Şekil 3.11).

9d bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,37$ ppm de multiplet, CH_2Py hidrojenleri $\delta = 5,16$ ppm de dublet ($J = 15,2$ Hz) ve $\delta = 5,71$ ppm de dublet ($J = 15,2$ Hz), $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,45$ ppm de dublet ($J = 5,6$ Hz) ve $\delta = 8,65$ ppm de dublet ($J = 6,4$ Hz), siklooktadiendeki $\text{CH}=\text{CH}$ hidrojenleri $\delta = 3,37$ ppm ve $\delta = 5,05$ ppm de singlet, CH_2 hidrojenleri de $\delta = 1,89$ ppm ve $\delta = 2,20$ ppm de multiplet vermiştir (Şekil 3.12).

9d bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; rodyumun bağlı olduğu ^{13}C karbonu $\delta = 216,0$ ppm de dublet ($J = 47,2$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48,5$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 53,9$ ppm, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 123,4$; 145,7; 150,8 ppm de gelmiştir. Siklooktadiendeki $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 69,1$ ppm de dublet ($J = 14,5$ Hz) ve $\delta = 101,0$ ppm de dublet ($J = 6,1$ Hz), CH_2 karbonları da $\delta = 28,8$; 31,1 ppm de gözlenmektedir (Şekil 3.12). Bulunan sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir [99].

8a ve **8b** bileşiklerinin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında imidazolidin ve CH_2Py hidrojenlerine ait kimyasal kayma değerleri ve yarılımlarında çok fark görülmemektedir. Oysa **9a** ve **9d** bileşiklerinde imidazolidin hidrojenleri multiplet, CH_2Py hidrojenleri de iki dublet vermektedir. **8a** ve **8b** bileşiklerinin ^{13}C NMR spektrumlarında ise imidazolidin karbonları, CH_2Py karbonuna ve aren grubuna ait piklerde ve değerlerde büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak **9a** ve **9d**

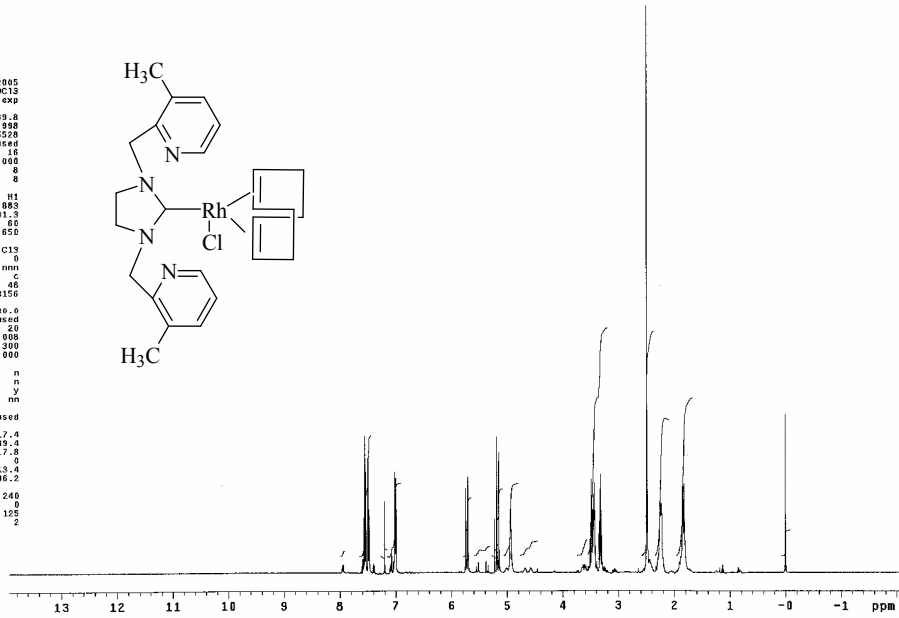
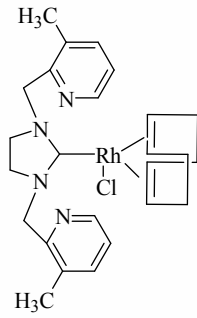
bileşiklerinde imidazolidin karbonlarına ait tek pik, CH₂Py karbonlarına da ait tek pik gözlenmiştir. **9a** bileşiğinin her iki piridin halkasına ait karbonlar ayrı sinyaller halinde gelirken **9d** bileşiğinin her iki piridin halkasına ait karbonları özdeş olduğundan üç sinyal gözlenmiştir.

8 ve **9** bileşiklerinin NMR spektrumlarında gözlenen bu farklılıklar metale bağlı ligant değişikliğinden kaynaklanabilir.

```

SAMPLE
date Feb 2 2005
solvent CDCl3
file
ACQUISITION
sw 6289.8
at 1.298
np 25228
fb not used
bs 16
d1 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn R1
sfrq 599.883
tof 431.3
tpwr 60
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nmh
dmw c
dpr 46
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gsln not used
sp ln 20
hsc 0.008
pw90 15.300
alpha 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -417.4
wp 6089.4
rf1 817.8
rfp 0
rp 13.4
tp -36.2
PLOT
wc 240
vc 0
vs 102
th 2
a1 cdc ph

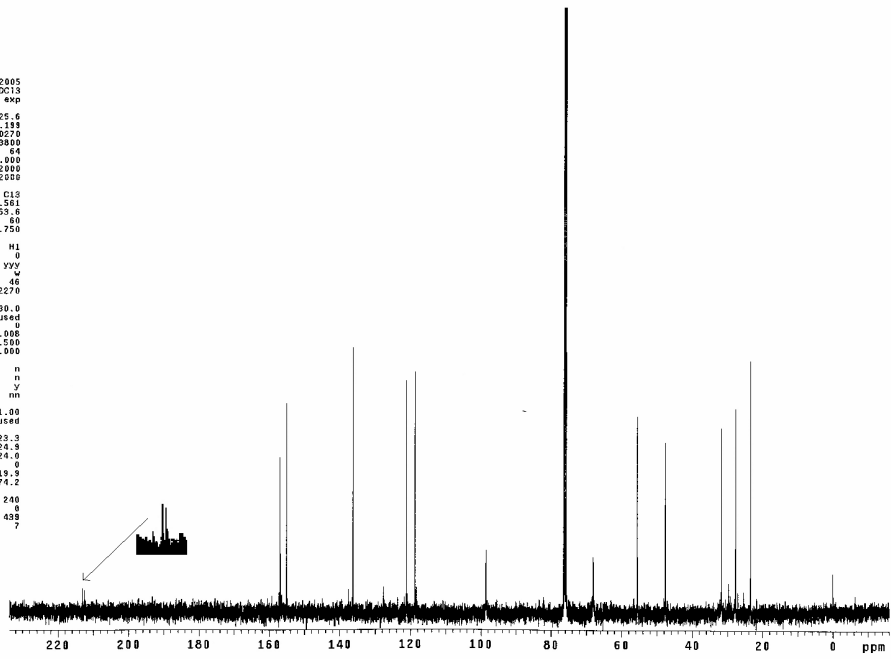
```



```

SAMPLE
date Feb 9 2005
solvent CDCl3
file
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.199
np 60270
fb 13800
bs 64
d1 2.000
nt 2000
ct 2000
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
tof 1533.6
tpwr 60
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dmw w
dpr 46
dpr 12270
dmf
SPECIAL
temp 30.0
gsln not used
sp ln u
hsc 0.008
pw90 17.500
alpha 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
fb 1.00
DISPLAY
sp -1823.3
wp 25124.3
rf1 1624.0
rfp 0
rp 119.9
tp -374.2
PLOT
wc 240
vc 0
vs 439
th 7
a1 no ph

```

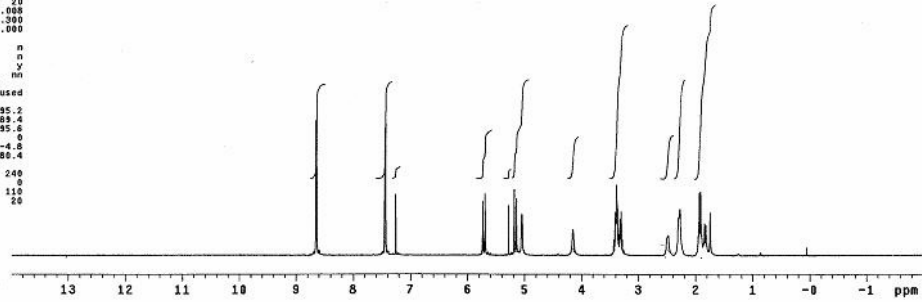
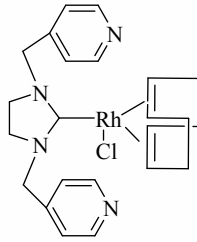


Şekil 3.11 9a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Apr 28 2005
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 638.8
at 1.898
np 25528
fd not used
bs 16
dt 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER H1
tfr 399.083
tof 431.3
tpwr 80
pw 7.650
DECOUPLER C13
dn dof 0
dm nnn
dmm C
dpmr 48
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 0.008
puls 15.380
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
dp y
hs nn
PROCESSING
fn not used
sp DISPLAY -735.2
wp 638.8
rf1 735.6
rfp 0
rp -4.8
lp -80.4
PLOT
vc 240
sc 8
vs 110
th 20
al cdc ph

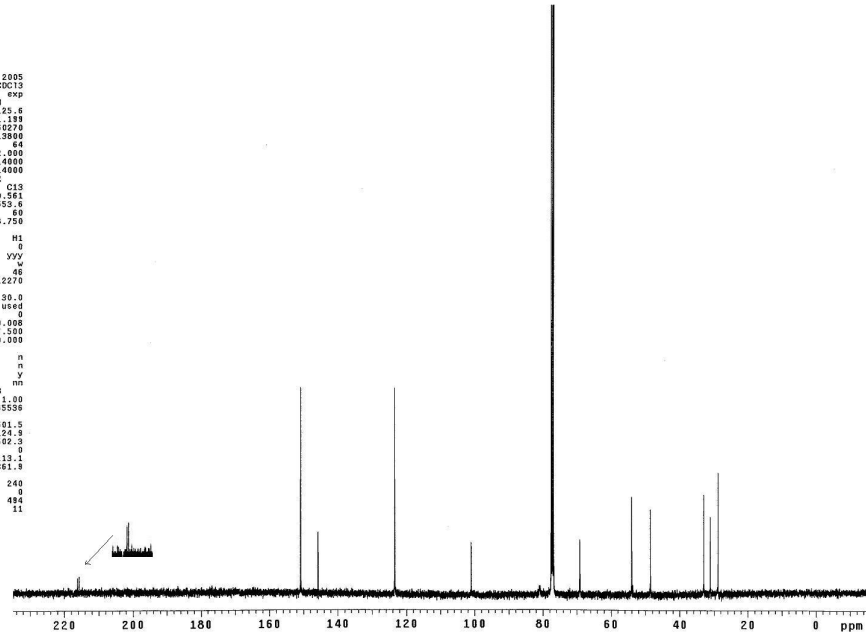
```



```

SAMPLE
date May 2 2005
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 25123.6
at 1.133
np 60270
fd 15000
bs 64
dt 2.000
nt 14800
ct 14800
TRANSMITTER C13
tfr 100.561
tof 1553.6
tpwr 60
pw 8.750
DECOUPLER H1
dn dof 0
dm yyy
dmm w
dpmr 48
dmf 13270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 0.008
puls 17.500
alfa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
dp y
hs nn
PROCESSING
fn 1.00
sp DISPLAY -1501.5
wp 25124.3
rf1 1502.3
rfp 0
rp 113.1
lp -361.3
PLOT
vc 240
sc 484
vs 11
th 11
al no ph

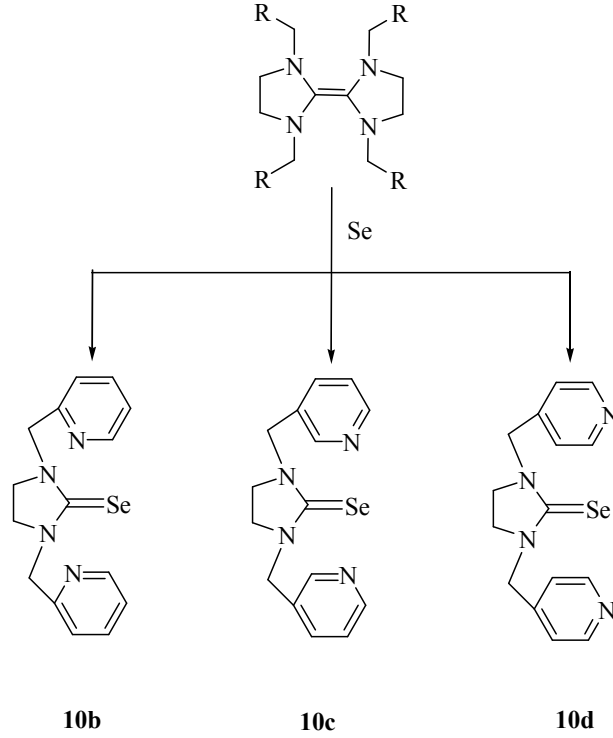
```



Şekil 3.12 9d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

3.5 Pikolil Grubu İçeren Tetraaminoalkenlerden Selenoüre Türevlerinin Sentezi

Selenoüre bileşikleri, tetraaminoalkenlerin toluendeki çözeltilerine selenyum ilave edilip kaynatılması sonucu sentezlendi (Şema 3.3).



Şema 3.3 Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerinin sentezi

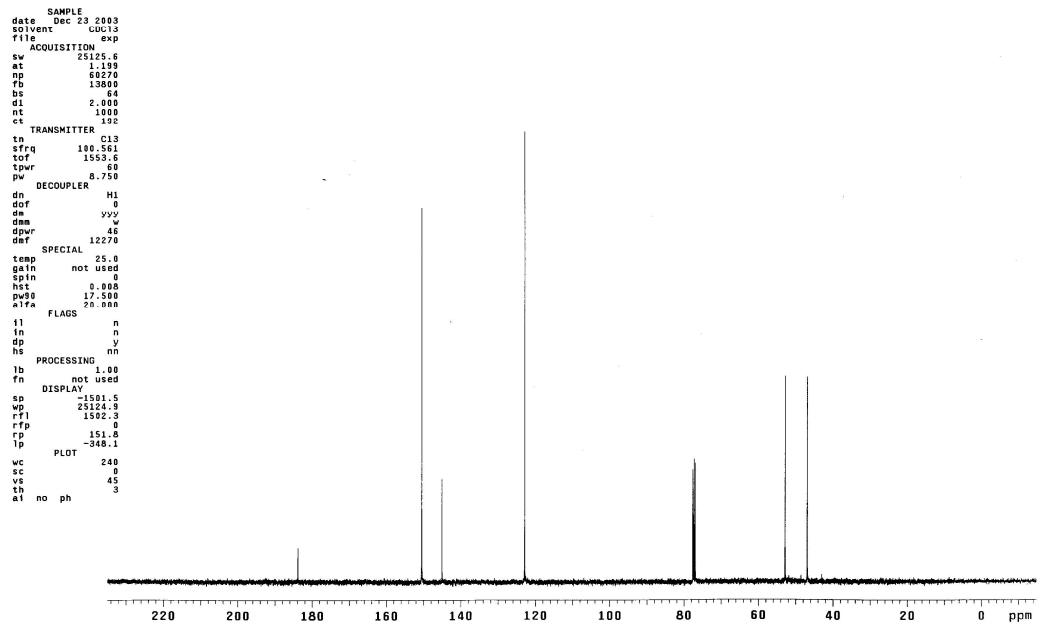
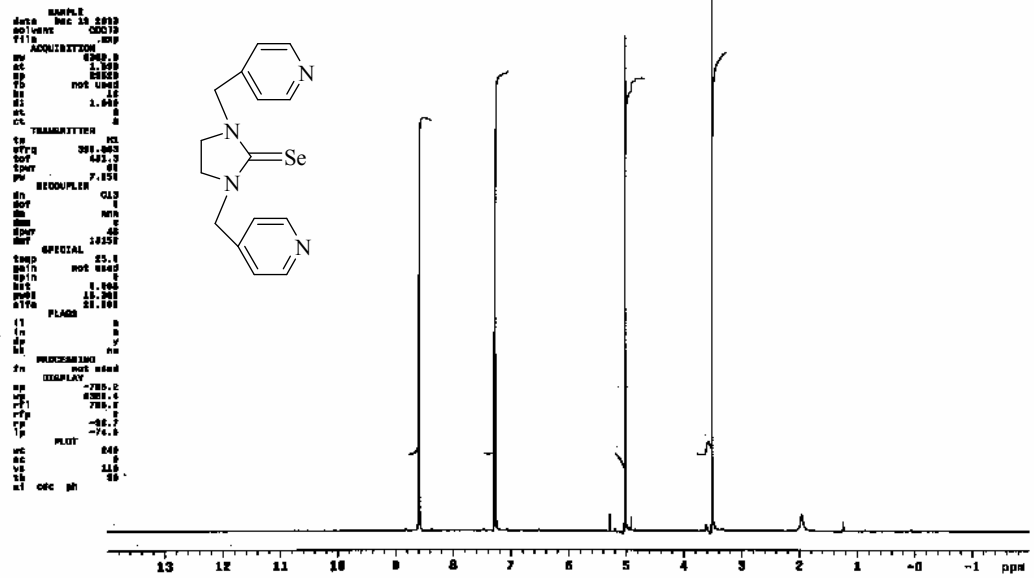
Bu türevlerin sentezlenmesinin amacı:

- Olefinlerin olup olmadıklarını kanıtlamak
- Yeni selenoüre türevlerinin antimikrobiyal özelliklerini araştırmaktır.

Selenoüre türevlerine ait veriler genellikle birbirine benzemektedir. Bu nedenle türevlerin spektrumlarını ayrı ayrı vermek yerine **10d** bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR si açıklanırken diğerlerine ait fiziksel veriler ve NMR spektrumları Çizelge 3.11-3.13 de sunulmuştur.

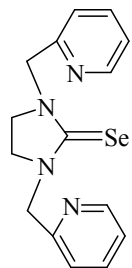
10d bileşiminin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,51$ ppm de singlet CH_2Py hidrojenleri $\delta = 5,02$ ppm de singlet, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 7,27$ ppm de dublet ($J = 5,2$ Hz) ve $\delta = 8,59$ ppm de dublet ($J = 5,6$ Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 3.13).

10d bileşimine ait ^{13}C NMR spektrumuna göre; ^{13}C karbonu $\delta = 183,8$ ppm de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 46,9$ ppm, CH_2Py karbonu $\delta = 52,9$ ppm, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ karbonları $\delta = 122,9; 145,1; 150,5$ ppm de gelmiştir (Şekil 3.13).

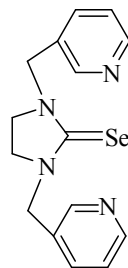


Şekil 3.13 10d bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

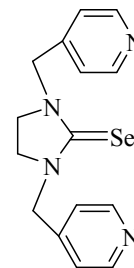
Çizelge 3.11 Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait fiziksel veriler



(10b)



(10c)



(10d)

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
10b	115-117	38	1502,4	53,90 (54,38)	4,29 (4,83)	16,93 (16,91)
10c	120-121	62	1504,3	53,92 (54,38)	4,79 (4,83)	16,22 (16,91)
10d	189-190	35	1500,4	53,68 (54,38)	4,78 (4,83)	16,17 (16,91)

Çizelge 3.12 Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait ^1H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	CH_2Py	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
10b	5,11 (s)	3,65 (s)	7,22 (t, J 12,2), 7,51 (d, J 7,8), 7,68 (t, J 7,6), 8,54 (d, J 4,5)
10c	4,97 (s)	3,43 (s)	7,25 (m), 7,76 (m), 8,50 (ku, J 3,2), 8,52 (d, J 2,0)
10d	5,02 (s)	3,51 (s)	7,27 (d, J 5,2), 8,59 (d, J 5,6)

^a Çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; J değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; ku= kuartet; m=multiplet

Çizelge 3.13 Pikolil grubu içeren selenoüre türevlerine ait ^{13}C NMR verileri ^a

Bileşik No	^2CH	CH_2Py	$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
10b	184,0	55,7	47,7	123,1; 123,2; 137,3; 149,7; 156,7
10c	182,8	51,2	46,7	123,9; 131,8; 136,2; 149,5; 149,7
10d	183,8	52,9	46,9	122,9; 145,1; 150,5

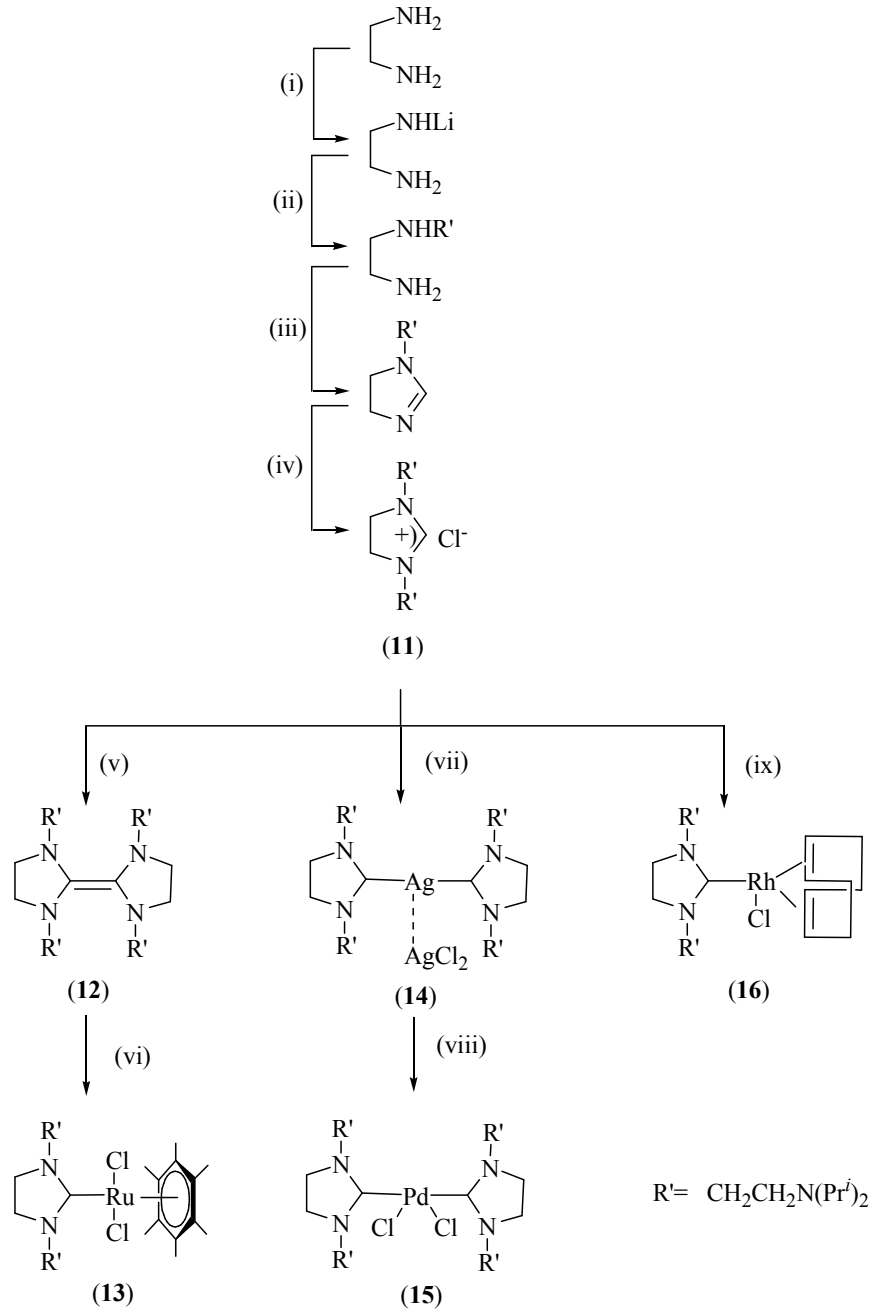
^a Çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

3.6 NR₂ Grubu İçeren İmidazolinyum Tuzu ve Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi

N-alkil imidazolin sentezinde etilendiamin lityum ile etkileştirildi ve ClCH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırıldı. *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürüldü ve oluşan ürüne ClCH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ ilave edilerek imidazolinyum tuzu sentezlendi. Elde edilen **11** bileşiği renksiz ve higroskopiktir. **11** bileşiğinin THF içerisinde NaH ile deprotonasyonu elektronca zengin olefini (**12**) verdi (Şema 3.4). Elektronca zengin olefin kemilüminesans özellik göstermiştir. Olefin oksijen ve neme karşı duyarlı olduğundan karakterize edilemedi ve doğrudan kompleksleşme tepkimesinde kullanıldı. **11** bileşiğinin geçiş metal kompleksleri ile tepkimelerinden yeni metal-karben kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen yeni bileşiklere ait fiziksel veriler ile ¹H ve ¹³C NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.14-3.16 da sunulmuştur.

11 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda ²C ye bağlı asidik hidrojen δ = 9,23 ppm de singlet, NCH₂CH₂N hidrojenleri δ = 3,81 ppm de singlet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 3,28 ppm de multipler, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 2,41 ppm de multipler, NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 2,72 ppm de septet (*J* = 6,4 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 0,68 ppm de dublet (*J* = 6,0 Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 3.14).

11 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu ²C karbonu δ = 159,0 ppm, NCH₂CH₂N karbonları δ = 49,5 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 47,8 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 43,1 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 47,6 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 20,8 ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.14).



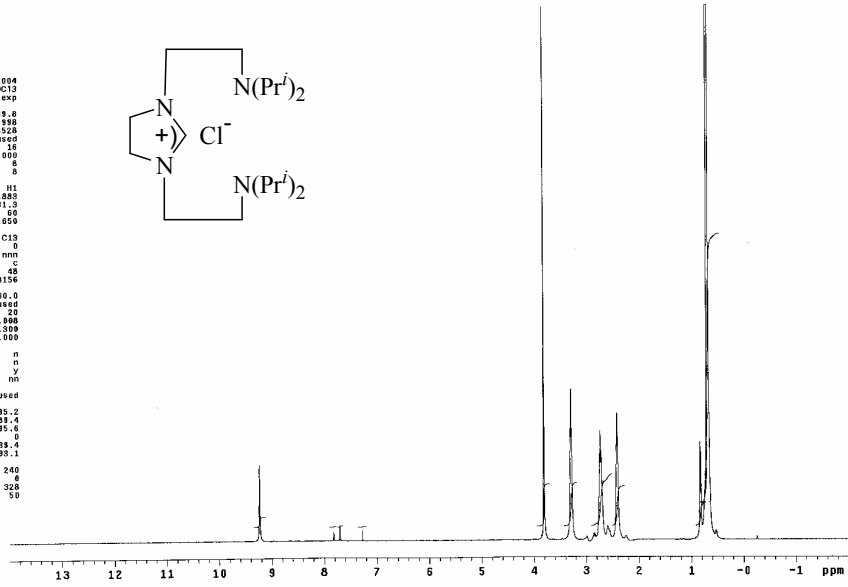
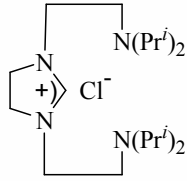
Reaktifler ve tepkime şartları: (i) Li, 110 °C, 1 saat (ii) ClCH₂CH₂N(Prⁱ)₂, 110 °C, 3 saat (iii) Me₂NCH(OMe)₂ (iv) ClCH₂CH₂N(Prⁱ)₂, DMF (v) NaH / THF, (vi) [RuCl₂(HMB)]₂, toluen, 110 °C (vii) Ag₂O, CH₂Cl₂, 25 °C, 48 saat (viii) Pd(CH₃CN)₂Cl₂, CH₂Cl₂, 25 °C, 72 saat, (ix) [Rh(OMe)(COD)]₂, THF, 12 saat

Şema 3.4 İmidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerinin sentezi

```

SAMPLE
date Sep 30 2004
solvent CDCl3
file CDC13
ACQUISITION exp
sw 6389.8
nt 1.398
np 25328
fb not used
bs 16
dt 1.008
nt 8
ct
TRANSMITTER
tn H1
sffq 399.885
lof 451.9
lpr 69
pw 7.659
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nnn
dmn c
dpr 48
drf 13156
SPECIAL 30.0
temp not used
sp in 20
hist 0.000
pw90 15.308
alpha 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 y
f4 nn
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -785.2
wp 6283.4
rf1 795.0
rfp -38.4
lp -83.1
PLOT
wc 240
sc 8
vs 328
th 50
at cdc ph

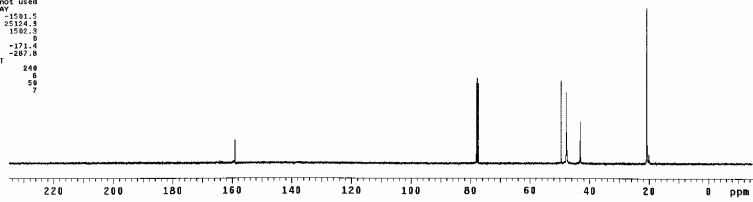
```



```

SAMPLE
date Sep 30 2004
solvent CDCl3
file CDC13
ACQUISITION exp
sw 25105.6
nt 1.119
np 60270
fb 13988
bs 68
dt 2.000
nt 832
ct
TRANSMITTER
tn C13
sffq 100.625
lof 1550.5
lpr 69
pw 8.759
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dmn 48
dpr 48
drf 12276
SPECIAL 30.0
temp not used
sp in 20
hist 0.000
pw90 17.500
alpha 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 y
f4 nn
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -1501.5
wp 25105.6
rf1 1560.3
rfp -11.4
lp -207.8
PLOT
wc 240
sc 8
vs 59
th 7
ns no ph

```



Şekil 3.14 11 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14 NR₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)}$ cm ⁻¹	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
11	100-102	82	1650,7	63,30 (63,21)	11,40 (11,45)	15,62 (15,52)
13	250-251	48	1488,9	56,60 (56,52)	8,92 (8,87)	8,41 (8,50)
14	99-101	60	1652,7	48,82 (48,78)	8,68 (8,62)	11,90 (11,97)
15	224-225	70	1529,3	55,15 (55,23)	9,71 (9,76)	13,45 (13,56)
16	165-166	53	1504,3	56,70 (56,78)	9,05 (9,18)	9,75 (9,81)

Çizelge 3.15 NR₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	NCH ₂ CH ₂ N	CH ₂ CH ₂ N(Pr ^t) ₂	CH ₂ CH ₂ N(Pr ^t) ₂	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	Diğerleri
11	3,81 (s)	3,28 (m)	2,41 (m)	2,72 (sep, <i>J</i> 6,4)	0,68 (d, <i>J</i> 6,0)	9,23 (s) ² CH
13	3,07 (s), 3,93 (s)	3,53 (m) 4,27 (m)	2,56 (m)	2,90 (m)	1,00 (d, <i>J</i> 6,4)	1,99 (s) C ₆ (CH ₃) ₆
14	3,73 (s)	3,24 (m)	2,69 (m)	2,98 (sep, <i>J</i> 6,8)	0,98 (d, <i>J</i> 6,8)	-
15	3,68 (s)	3,96 (t, <i>J</i> 6,4)	2,88 (t, <i>J</i> 6,4)	3,03 (sep, <i>J</i> 6,4)	1,02 (d, <i>J</i> 6,4)	-
16	3,49 (m), 4,30 (m)	3,61 (m)	2,60 (m), 2,94 (m)	3,07 (sep, <i>J</i> 6,4)	1,09 (d, <i>J</i> 2,8)	3,28 (d, <i>J</i> 3,2), 4,92 (d, <i>J</i> 3,2) CH=CH (COD); 1,88 (ku, <i>J</i> 8,4), 2,30 (m) CH ₂ (COD)

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; ku=kuartet; m=multiplet

Çizelge 3.16 NR₂ grubu içeren imidazolinyum tuzu ve metal-karben komplekslerine ait ¹³C NMR verileri ^a

Bileşik No	² CH	NCH ₂ CH ₂ N	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	Diğerleri
11	159,0	49,5	47,8	43,1	47,6	20,8	-
13	210,1	49,9	53,2	44,4	48,7	20,6	15,8 C ₆ (CH ₃) ₆ ; 94,2 C ₆ (CH ₃) ₆
15	198,8	50,2	50,5	44,9	48,7	21,1	-
16	211,2 (d, <i>J</i> 44,2)	48,5	50,8	42,8	48,1	19,8; 19,9	67,1 (d, <i>J</i> 13,7), 97,7 (d, <i>J</i> 6,1) CH=CH (COD); 27,6, 31,8 CH ₂ (COD)

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹³C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm, *J* değerleri Hz olarak verilmiştir.

12 olefini $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ bileşiği ile toluen içerisinde ısıtıldığında **13** bileşiği elde edildi.

13 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,07$ ppm ve $\delta = 3,93$ ppm de singlet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,53$ ppm ve $\delta = 4,27$ ppm de multiplet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,56$ ppm de multiplet, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2,90$ ppm de multiplet, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 1,00$ ppm de dublet ($J = 6,4$ Hz), $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri $\delta = 1,99$ ppm de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.15).

13 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda ruthenyumun bağlı olduğu ^{13}C karbon karbonu $\delta = 210,1$ ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 49,9$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 53,2$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 44,4$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 48,7$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 20,6$ ppm, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 15,8$ ppm ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonları $\delta = 94,2$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.15).

11 bileşiğinin Ag_2O ile CH_2Cl_2 içerisinde oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu bis-karben $\text{Ag}(\text{I})$ kompleksi (**14**) sentezlendi ve bu bileşik, bis-karben $\text{Pd}(\text{II})$ (**15**) kompleksinin sentezinde kullanıldı.

14 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,73$ ppm de singlet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,24$ ppm de multiplet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,69$ ppm de multiplet, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2,98$ ppm de septet ($J = 6,8$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 0,98$ ppm de dublet ($J = 6,8$ Hz) olarak gözlenmiştir.

14 bileşiğinin $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ bileşiği ile CH_2Cl_2 içerisinde oda sıcaklığındaki tepkimesinden bis-karben $\text{Pd}(\text{II})$ (**15**) elde edildi.

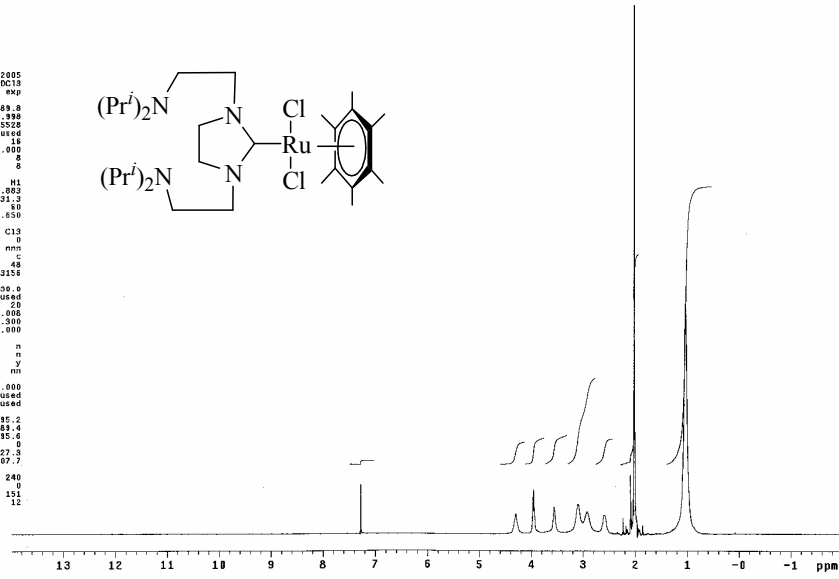
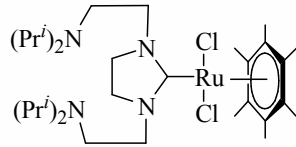
15 bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ hidrojenleri $\delta = 3,68$ ppm de singlet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,96$ ppm de triplet ($J = 6,4$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,88$ ppm de triplet ($J = 6,4$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3,03$ ppm de septet ($J = 6,4$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 1,02$ ppm de dublet ($J = 6,4$ Hz) olarak gözlenmiştir (Şekil 3.16).

15 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda palladyumun bağlı olduğu ^{13}C karbon karbonu $\delta = 198,8$ ppm, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 50,2$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 50,5$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 44,9$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 48,7$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 21,1$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.16).


```

SAMPLE
date Jan 24 2005
solvent CDCl3
file
ACQUISITION
sw 899.8
at 1.998
np 25528
fb not used
bt 18
dl 1.000
rt 8
ct 8
TRANSMITTER
in H1
rfq 399.062
tof 431.2
tpr 7.850
pw DECOUPLER
dn C13
dor 0
dm nnn
sm c
dpr 49
dfr 1345.8
SPECIAL
temp 30.0
gdn not used
epn 20
hst 0.008
pds 12.500
alfa 20.000
FLAGS
ll n
ln n
dp y
ns nn
PROCESSING
gf 1.000
gfs not used
fn not used
DISPLAY
sp -746.2
wp 6984.4
rf 746.2
rfd 0
rp -17.3
rp -107.7
PLOT
wc 240
vc 0
vs 151
ln 12
al cdc ph

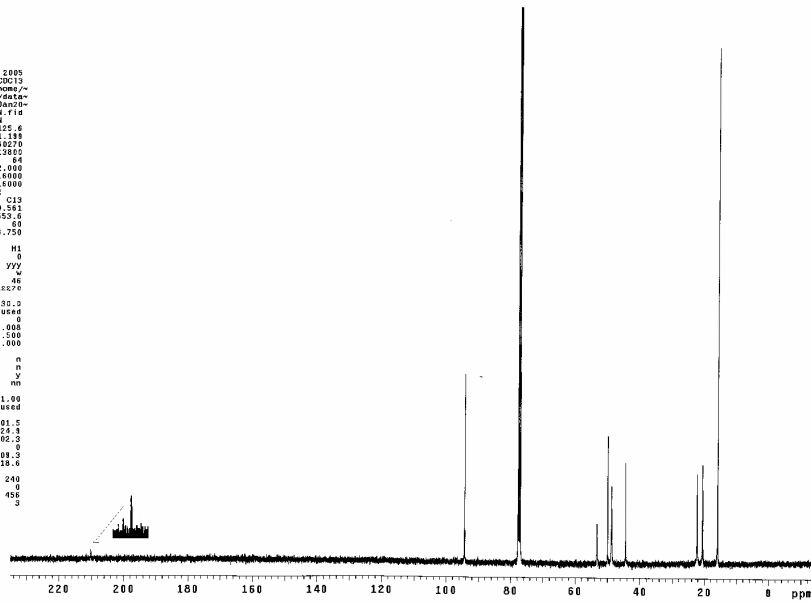
```



```

SAMPLE
date Jan 1 2005
solvent CDCl3
file /export/home/~vml/2005/12/24/~/BC137-C13_01Jan05-01_CARBON file
ACQUISITION
sw 25122.6
at 1.138
np 89270
fb 13800
bt 84
dl 2.000
rt 18000
ct 18000
TRANSMITTER
in C13
rfq 100.621
tof 1559.6
tpr 60
pw DECOUPLER
dn H1
dor 0
dm yyy
sm w
dpr 46
dfr 1007.7
SPECIAL
temp 30.0
gdn not used
epn 0
hst 0.008
pds 17.500
alfa 20.000
FLAGS
ll n
ln n
dp y
ns nn
PROCESSING
lb 1.00
fn not used
DISPLAY
sp -1501.5
wp 23124.3
rf 1502.3
rfd 0
rp 109.3
rp -218.4
PLOT
wc 240
vc 0
vs 456
ln 3
al no ph

```

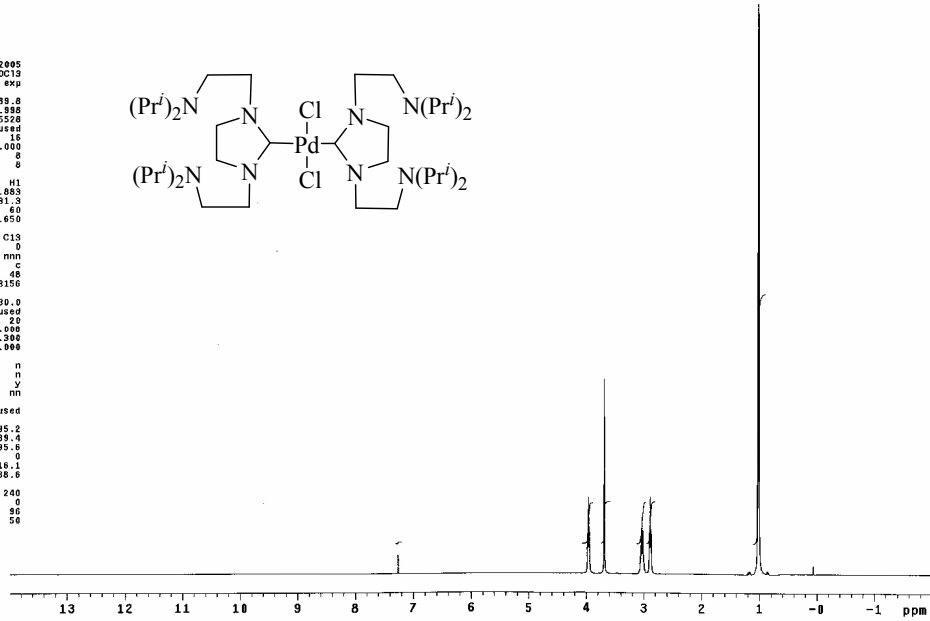
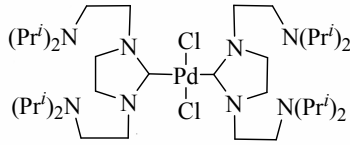


Şekil 3.15 13 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Mar 30 2005
solvent CDCl3
file 899
ACQUISITION
sw 6398.8
at 1.998
np 25528
fb not used
bs 15
dl 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 399.883
tof 431.3
tprf 60
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nnn
dppr c
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 0.000
pw80 15.380
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
rn not used
DISPLAY
sp -785.2
wp 6398.8
rf1 795.8
rfp 16.1
lp -88.6
PLOT
wc 240
sc 0
vs 96
sh 50
al cdc ph

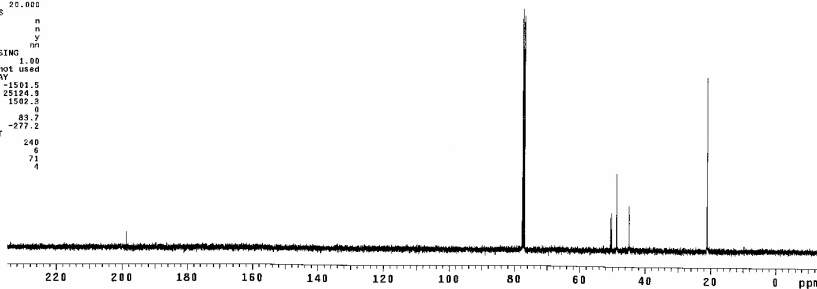
```



```

SAMPLE
date Mar 30 2005
solvent CDCl3
file 899
ACQUISITION
sw 25156.8
at 2.159
np 89278
fb 13868
sc 68
dl 2.000
nt 2000
ct 785
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
tof 125.4
tprf 60
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dppr w
dmf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 0.000
pw80 17.400
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
rb 1.00
rn not used
DISPLAY
sp -1501.5
wp 25156.8
rf1 1502.5
rfp 0
lp -277.2
PLOT
wc 240
sc 0
vs 71
sh 4
nm no ph

```



Şekil 3.16 15 bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

11 bileşiğinin [RhOMe(COD)]₂ bileşiği ile THF içerisinde ısıtılması sonucu dimerik rodyum kompleksi bölünerek rodyum karben kompleksi (**16**) oluşmuştur. Rodyum karben kompleksleri elektronca zengin olefinlerin [RhCl(COD)]₂ ile tepkimesinden de sentezlenebilir [99]. Ancak olefinin metali indirgediği durumlarda bu yöntem rodyum karben kompleksi sentezinde bir alternatif olmuştur.

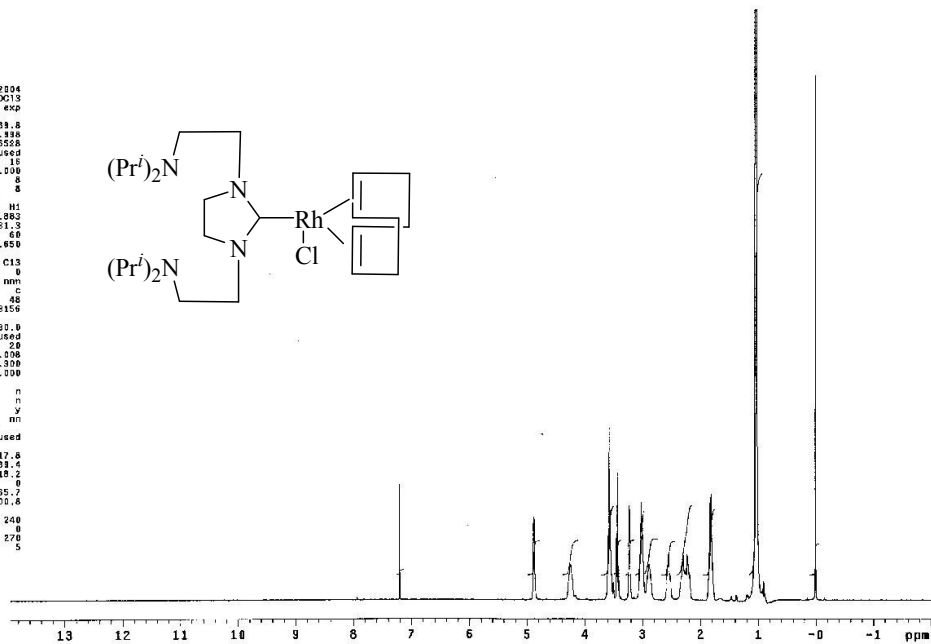
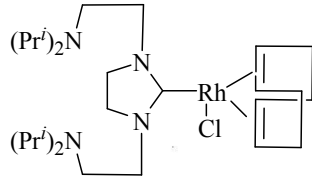
16 bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda, NCH₂CH₂N hidrojenleri δ = 3,49 ppm ve δ = 4,30 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Prⁱ)₂ hidrojenleri δ = 3,61 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Prⁱ)₂ hidrojenleri δ = 2,60 ppm ve δ = 2,94 ppm de multiplet, NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 3,07 ppm de septet (*J* = 6,4 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 1,09 ppm de dublet (*J* = 2,8 Hz) olarak gözlenmiştir. Siklooktadiendeki CH=CH hidrojenleri δ = 3,28 ppm de dublet (*J* = 3,2 Hz) ve δ = 4,92 ppm de dublet (*J* = 3,2 Hz), CH₂ hidrojenleri de δ = 1,88 ppm de kuartet (*J* = 8,4 Hz) ve δ = 2,30 ppm de multiplet vermiştir (Şekil 3.17).

16 bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda rodyumun bağlı olduğu ²C karben karbonu δ = 211,2 ppm de dublet (*J* = 44,2 Hz), NCH₂CH₂N karbonları δ = 48,5 ppm, CH₂CH₂N(Prⁱ)₂ karbonu δ = 50,8 ppm, CH₂CH₂N(Prⁱ)₂ karbonu δ = 42,8 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 48,1 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 19,8; 19,9 ppm de gözlenmiştir. Siklooktadiendeki CH=CH karbonları δ = 67,1 ppm de dublet (*J* = 13,7 Hz) ve δ = 97,7 ppm de dublet (*J* = 6,1 Hz), CH₂ karbonları da δ = 27,6; 31,8 ppm de gözlenmektedir (Şekil 3.17).

```

SAMPLE
date Nov 28 2004
solvent CDCl3
file exp
ACQUISITION
sw 538.8
at 1.888
np 25528
fb not used
bc 16
dl 1.000
hl 9
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 399.003
lrf 451.3
lpr 60
pw 7.859
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nmh
dms C
dpr 48
dprf 13150
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spn 20
nst 0.000
puls 15.000
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fb not used
DISPLAY
sp -837.6
wp 538.4
rf 810.0
rfp 0
rp -65.7
lp -100.6
PLOT
wc 240
sc 0
vs 270
sh n
at cdg ph 5

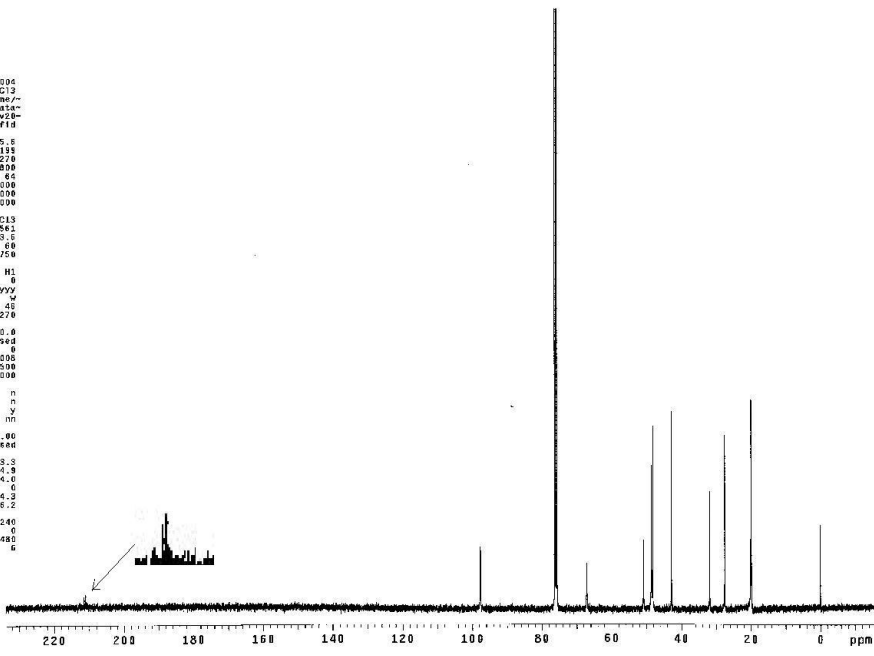
```



```

SAMPLE
date Nov 28 2004
solvent CDCl2
file /export/home/.../BC228-C13-2004020-...
ACQUISITION
sw 25125.8
at 1.195
np 60278
fb 13800
bc 84
dl 2.000
hl 16500
ct 18000
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.62
lrf 1055.8
lpr 60
pw 8.758
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm 999
dms y
dpr 48
dprf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spn 0
nst 0.000
puls 17.500
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fb 1.00
in not used
DISPLAY
sp -1623.3
wp 25124.8
rf 1824.0
rfp 0
rp 114.2
lp -340.2
PLOT
wc 240
sc 0
vs 480
sh n
at no ph 6

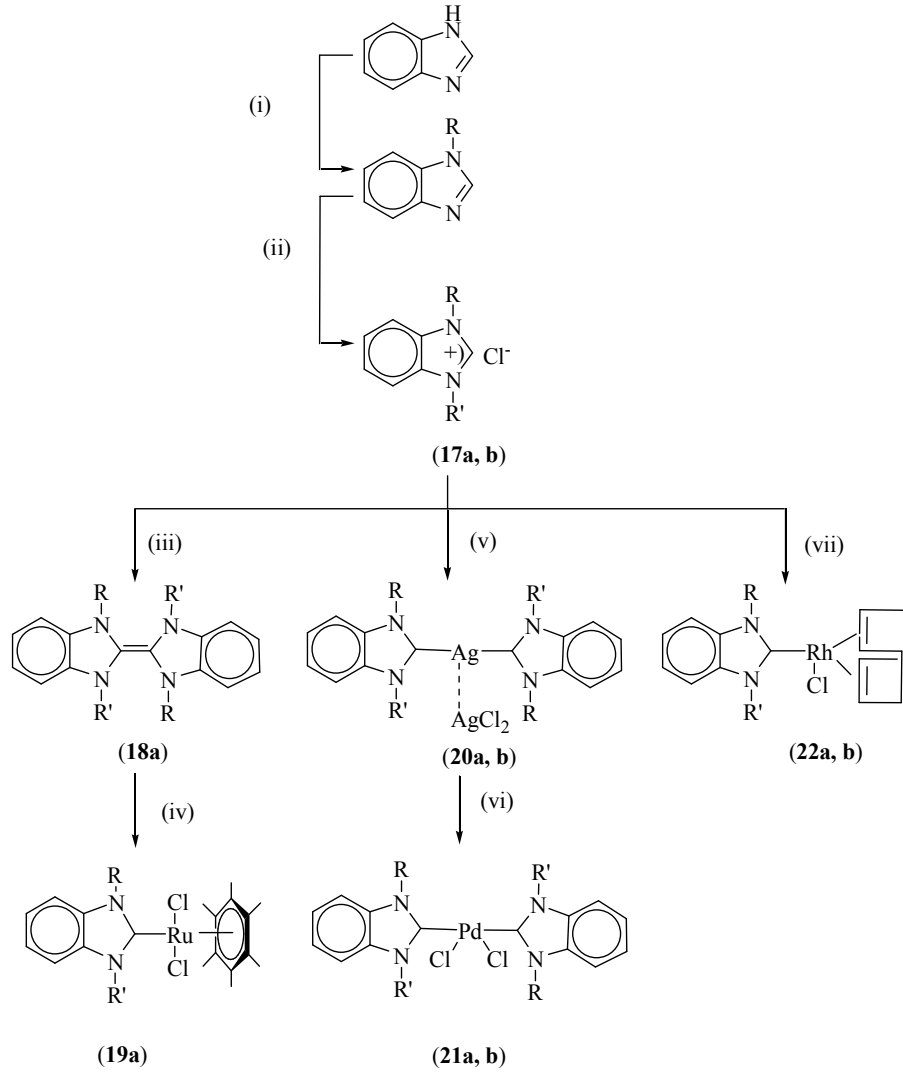
```



Şekil 3.17 16 bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

3.7 Benzimidazolium Tuzları ve Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi

Azot atomuna $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ ve $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ gibi grupların bağlı olduğu benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerinin sentezinde tuz yönteminden yararlanıldı (Şema 3.5).



a $\text{R}=\text{R}' \text{ CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$

b $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 \quad \text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$

Reaktifler ve tepkime şartları: (i) KOH, EtOH, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ (ii) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$, DMF (iii) NaH / THF (iv) $[\text{RuCl}_2(\text{HMB})]_2$, toluen, 60°C (v) Ag_2O , CH_2Cl_2 , 25°C , 48 saat (vi) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, CH_2Cl_2 , 25°C , 72 saat, (vii) $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$, THF, 36 saat

Şema 3.5 Benzimidazolium Tuzları ve Metal-Karben Komplekslerinin Sentezi

1-sübstitüye benzimidazoller DMF içerisinde alkil halojenür ile etkileştirilerek önce 1,3-disübstitüye benzimidazolyum tuzları (**17**) hazırlandı. **17** tuzlarına ait fiziksel veriler ile ^1H ve ^{13}C NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.17-3.19 da sunulmuştur.

17a bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazol halkasının ^2C ye bağlı asidik hidrojeni $\delta = 11,09$ ppm de singlet olarak gelmektedir. Bu protonun çok asidik olduğunu gösterir. Aromatik hidrojenler $\delta = 7,62$ ppm de multipler, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 4,53$ ppm de triplet ($J = 6,0$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,93$ ppm de triplet ($J = 6,4$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3,00$ ppm de septet ($J = 6,0$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 0,82$ ppm de dublet ($J = 6,8$ Hz) vermektedir (Şekil 3.18).

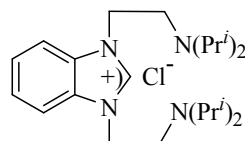
17a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu benzimidazol halkasının ^2C karbonu $\delta = 144,1$ ppm, aromatik karbonlar $\delta = 113,5$; $126,8$; $131,7$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 47,9$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 44,8$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 48,4$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 20,9$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.18).

17b bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda benzimidazol halkasının ^2C ye bağlı asidik hidrojeni $\delta = 10,67$ ppm de singlet olarak gelmektedir. Aromatik hidrojenler $\delta = 7,62$ ppm de multipler, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 4,51$ ppm de multipler, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,82$ ppm de dublet ($J = 12,8$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 2,94$ ppm de septet ($J = 6,0$ Hz), $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 0,71$ ppm de dublet ($J = 6,0$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,81$ ppm de triplet ($J = 4,8$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 4,78$ ppm de triplet ($J = 5,2$ Hz), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3,21$ ppm de singlet vermektedir (Şekil 3.19).

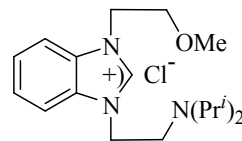
17b bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda asidik hidrojenin bağlı olduğu benzimidazol halkasının ^2C karbonu $\delta = 143,7$ ppm, aromatik karbonlar $\delta = 112,9$; $114,1$; $126,9$; $131,3$; $131,9$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 47,4$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 44,1$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 47,7$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 20,7$ ppm de gelirken, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 47,9$; $70,6$; $59,0$ ppm de gelmiştir (Şekil 3.19).

17a ve **17b** bileşiklerinin 2-konumundaki hidrojenlerinin kayma değerlerine (**17a** 11,09; **17b** 10,67) bakıldığında **17a** daha asidik hidrojene sahiptir.

Çizelge 3 .17 Benzimidazolyum tuzlarına ait fiziksel veriler



17a



17b

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
17a	194-195	63	1560,2	67,41 (67,53)	10,16 (10,10)	13,85 (13,70)
17b	223-224	58	1564,0	63,61 (63,60)	8,97 (8,90)	12,45 (12,36)

Çizelge 3.18 Benzimidazolyum tuzlarına ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	² CH	C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	Diğerleri
17a	11,09 (s)	7,62 (m)	4,53 (t, <i>J</i> 6,0)	2,93 (t, <i>J</i> 6,4)	3,00 (sep, <i>J</i> 6,0)	0,82 (d, <i>J</i> 6,8)	-
17b	10,67 (s)	7,62 (m)	4,51 (m)	2,82 (d, <i>J</i> 12,8)	2,98 (sep, <i>J</i> 6,0)	0,71 (d, <i>J</i> 6,0)	3,81 (t, <i>J</i> 4,8) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 4,78 (t, <i>J</i> 5,2) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 3,21 (s) CH ₂ CH ₂ OCH ₃

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; sep=septet; m=multiplet

Çizelge 3.19 Benzimidazolyum tuzlarına ait ¹³C NMR verileri ^a

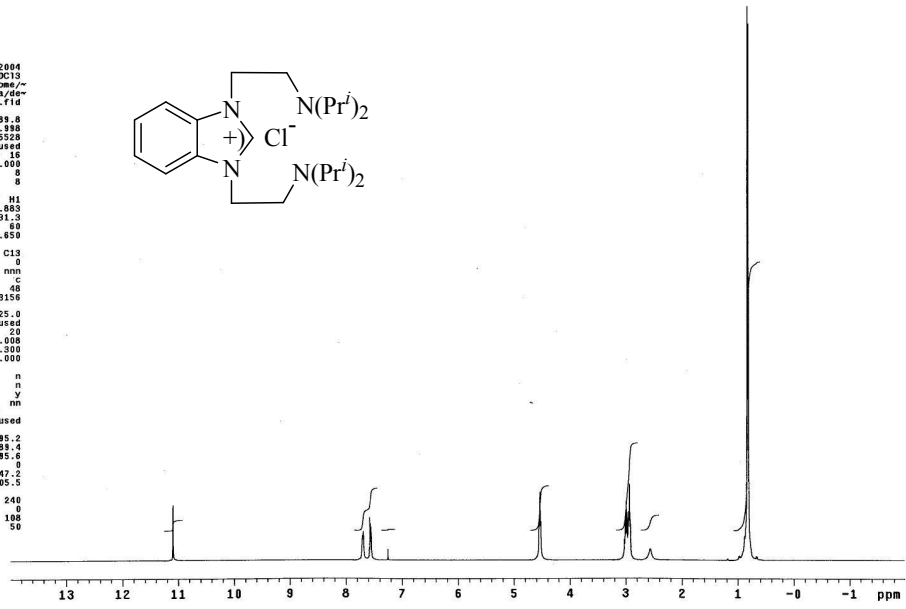
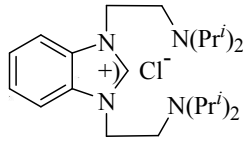
Bileşik No	² CH	C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	CH ₂ CH ₂ N(Pr ⁱ) ₂	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	Diğerleri
17a	144,1	113,5; 126,8; 131,7	47,9	44,8	48,4	20,9	-
17b	143,7	112,9; 114,1; 126,9; 131,6; 131,9	47,4	44,1	47,7	20,7	47,9 CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 70,6 CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 59,0 CH ₂ CH ₂ OCH ₃

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹³C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.


```

SAMPLE
date Jul 18 2004
solvent CDCl3
file /support/home/vnmr1/CeLiInkaya/dem-
name/AC134-H1.fid
ACQUISITION
sw 6389.8
at 1.385
np 25528
fb not used
bs 16
dt 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sffq 399.883
tof 431.3
tpwr 80
pw DECOUPLER 7.850
dn C13
dof 0
dm nnn
dmm c
dpmr 46
dmf SPECIAL 13156
temp 25.0
gain not used
spIn 20
hst 0.000
pw80 15.300
a1fa FLAGS 20.000
i1 n
i0 n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISPLAY -785.2
sp 6389.4
rf 785.0
rfp 0
rp -47.2
lp -169.5
PLOT
wc 240
sc 0
vs 100
vh 50
ai cdc: ph

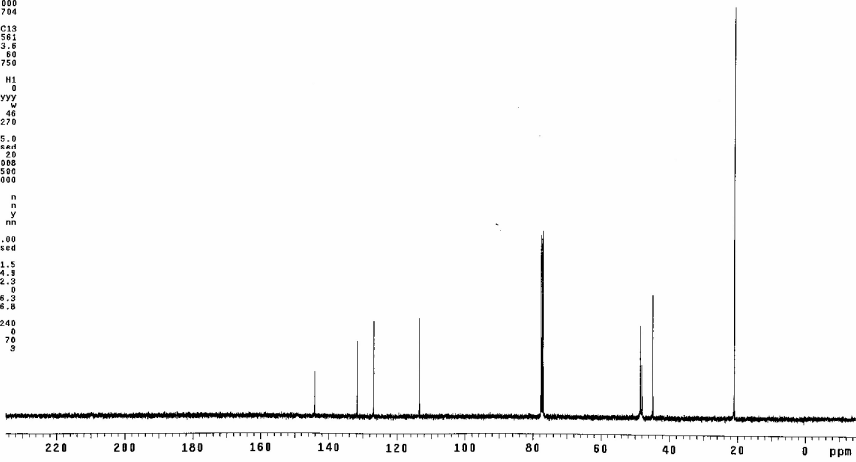
```



```

SAMPLE
date Jul 18 2004
solvent CDCl3
file /support/home/vnmr1/CeLiInkaya/dem-
name/AC134-C13.fid
ACQUISITION
sw 25125.8
at 1.389
np 80270
fb 138000
bs 64
dt 2.000
nt 5000
ct 794
TRANSMITTER
tn C13
sffq 100.581
tof 1353.6
tpwr 80
pw DECOUPLER 8.750
dn H1
dof 0
dm yyy
dmm w
dpmr 46
dmf SPECIAL 12270
temp 25.0
gain not used
spIn 20
hst 0.000
pw80 17.500
a1fa FLAGS 20.000
i1 n
i0 n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISPLAY -1501.5
sp 25124.8
rf 1501.2
rfp 0
rp 164.2
lp -324.8
PLOT
wc 240
sc 0
vs 70
vh 5
ai no: ph

```

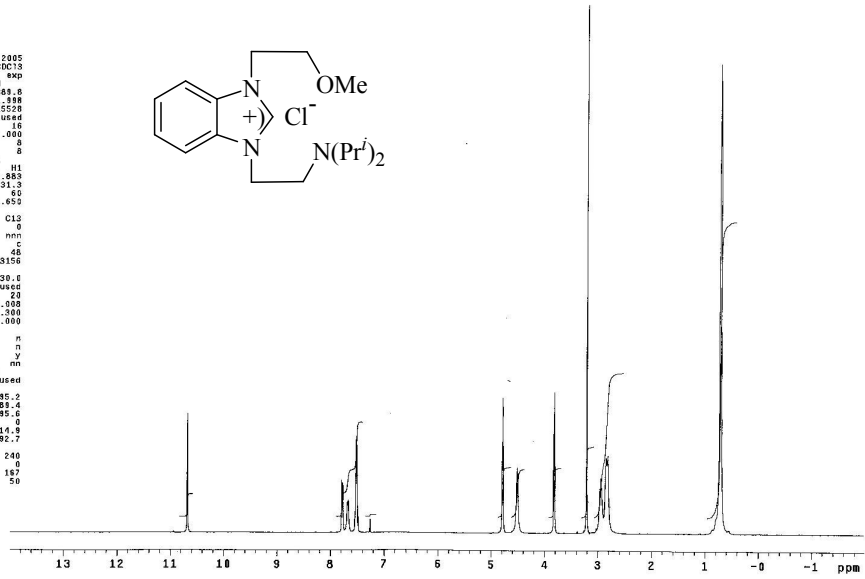
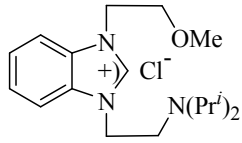


Şekil 3.18 17a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date Feb 1 2005
solvent CDCl3
file 499
ACQUISITION
sw 639.8
at 1.898
np 2550
fb not used
ds 16
a1 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER H1
tn 399.883
sfrq 431.3
torf 40
tpwr 7.652
DECOUPLER C13
dn 0
dof 0
dm ncn
dmm c
dpmr 48
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gatin not used
spin 20
nst 0.008
pw90 15.300
a1fa 20.000
FLAGS
i1 n
in n
sp y
hs nm
Tn not used
DISPLAY -745.2
wp 6399.4
rf1 745.6
rfp 0
rp 14.6
lp -92.7
PLOT
wc 240
sc 8
vs 167
th 50
al cdc ph

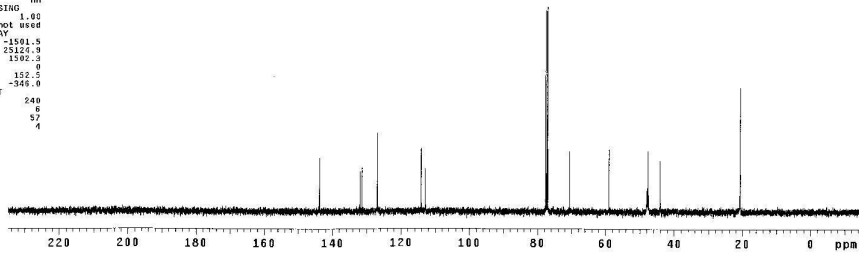
```



```

SAMPLE
date Feb 2 2005
solvent CDCl3
file 499
ACQUISITION
sw 25125.6
at 1.199
np 60270
fb 10840
ds 64
a1 2.000
nt 1000
ct 256
TRANSMITTER C13
tn 100.501
sfrq 1555.6
torf 50
tpwr 8.750
DECOUPLER H1
dn 0
dof 399
dm w
dmm 48
dpmr 48
dmf 12270
SPECIAL
temp 30.0
gatin not used
spin 0
nst 0.008
pw90 17.500
a1fa 20.000
FLAGS
i1 n
in n
sp y
hs nm
PROCESSING 1.60
fn not used
DISPLAY -1501.5
wp 25124.9
rf1 1592.3
rfp 0
rp 152.5
lp -346.0
PLOT
wc 240
sc 8
vs 57
th 4
nm no ph

```



Şekil 3.19 17b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

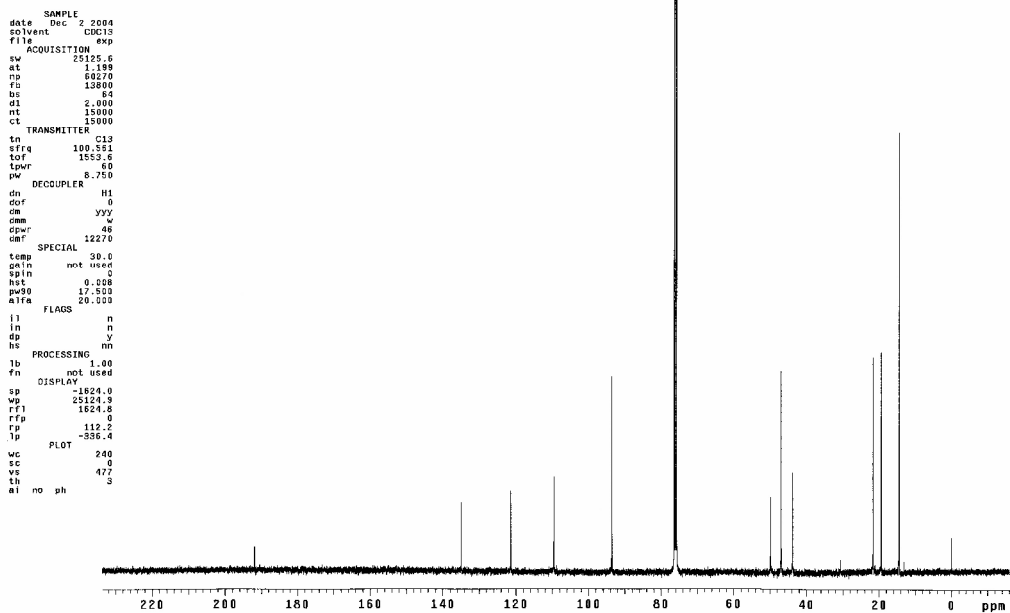
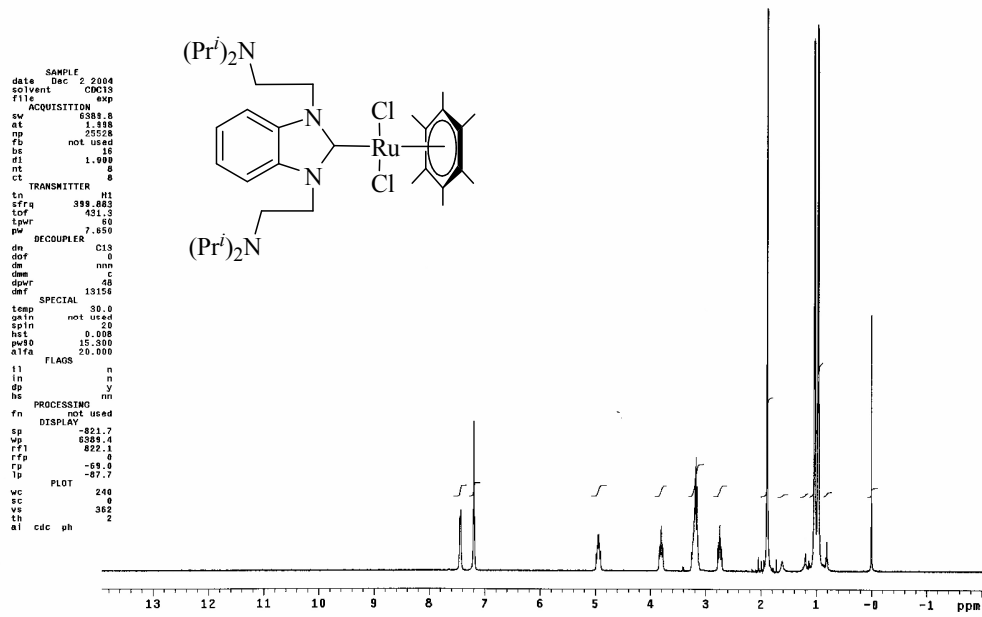
Literatürler incelendiğinde imidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ve bunların uygulama alanlarına ait çok fazla çalışma varken benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait çok çalışmaya rastlanmamıştır.

Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerini sentezlemek amacıyla **17** tuzları başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Sentezlenen yeni metal-karben komplekslerine ait fiziksel özellikler, ^1H ve ^{13}C NMR spektrum sonuçları Çizelge 3.20-3.22 de sunulmuştur.

17a bileşiğinin THF içerisinde NaH ile deprotonasyonu elektronca zengin olefini (**18a**) verdi (Şema 3.5). Elektronca zengin olefin oksijen ve neme karşı çok duyarlı olduğundan karakterize edilemedi ve doğrudan kompleksleşme tepkimesinde kullanıldı. **18a** olefini $[\text{RuCl}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ bileşiği ile toluen içerisinde 60°C de ısıtıldığında **19a** bileşiği sentezlendi.

19a bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,21$ ppm ve $\delta = 7,45$ ppm de multiplet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 3,83$ ppm de triplet ($J = 9,2$ Hz) ve $\delta = 4,98$ ppm de multiplet, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ hidrojenleri $\delta = 2,77$ ppm de triplet ($J = 10,4$ Hz) ve $\delta = 3,27$ ppm de multiplet, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 3,27$ ppm de multiplet, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ hidrojeni $\delta = 0,97$ ppm de dublet ($J = 6,4$ Hz) ve $\delta = 1,04$ ppm de dublet ($J = 6,8$ Hz) ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ hidrojenleri $\delta = 1,87$ ppm de singlet sinyal vermiştir (Şekil 3.20).

19a bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda ruthenyumun bağlı olduğu benzimidazol halkasının ^{13}C karben karbonu $\delta = 191,9$ ppm, aromatik karbonlar $\delta = 109,6; 121,3; 134,9$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 49,8$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$ karbonu $\delta = 43,8$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 46,9$ ppm, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ karbonu $\delta = 19,4; 21,6$ ppm, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonu $\delta = 93,6$ ppm ve $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ karbonu da $\delta = 14,4$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20 19a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.20 Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait fiziksel veriler

Bileşik No	e.n (°C)	Verim (%)	$\nu_{(N=CH)} \text{ cm}^{-1}$	Element Analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
19a	229-230	61	1471,5	59,21 (59,47)	8,31 (8,27)	7,88 (7,93)
20a	116-117	63	1564,0	53,42 (53,55)	7,77 (7,81)	10,75 (10,86)
20b	125-126	77	1465,7	48,15 (48,39)	6,52 (6,54)	9,45 (9,41)
21a	196-197	64	1415,6	59,92 (59,89)	8,65 (8,74)	12,30 (12,15)
21b	188-190	65	1450,2	55,21 (55,14)	7,42 (7,45)	10,58 (10,72)
22a	108-110	63	1477,3	60,01 (60,14)	8,41 (8,47)	9,12 (9,05)
22b	112-114	63	1475,4	56,66 (56,78)	7,62 (7,51)	7,55 (7,64)

Çizelge 3.21 Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait ¹H NMR verileri ^{a, b}

Bileşik No	C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ N(Pr ^t) ₂	CH ₂ CH ₂ N(Pr ^t) ₂	NCH(CH ₃) ₂	NCH(CH ₃) ₂	Diğerleri
19a	7,21 (m), 7,45 (m)	3,83 (t, <i>J</i> 9,2), 4,98 (m)	2,77 (t, <i>J</i> 10,4), 3,27 (m)	3,27 (m)	0,97 (d, <i>J</i> 6,4), 1,04 (d, <i>J</i> 6,8)	1,87 (s) C ₆ (CH ₃) ₆
20a	7,37 (m), 7,48 (m)	4,31 (t, <i>J</i> 6,8)	2,85 (t, <i>J</i> 6,8)	3,01 (sep, <i>J</i> 6,4)	0,94 (d, <i>J</i> 6,8)	-
20b	7,38 (m), 7,46 (m), 7,55 (m)	4,32 (t, <i>J</i> 6,4)	2,88 (t, <i>J</i> 6,8)	3,00 (sep, <i>J</i> 6,4)	0,91 (d, <i>J</i> 6,4)	3,78 (t, <i>J</i> 5,6) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 4,53 (t, <i>J</i> 5,6) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 3,27 (s) CH ₂ CH ₂ OCH ₃
21a	7,23 (m), 7,46 (m)	4,88 (t, <i>J</i> 6,8)	3,25(t, <i>J</i> 7,2)	3,11 (sep, <i>J</i> 6,8)	1,03 (d, <i>J</i> 6,8)	-
21b	7,26 (m), 7,47 (m), 7,52 (m)	4,84 (m)	3,26 (m)	3,11 (sep, <i>J</i> 6,4)	1,02 (d, <i>J</i> 2,4), 1,04 (d, <i>J</i> 2,4)	4,19 (m) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 5,08 (t, <i>J</i> 6,4) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 3,35 (s), 3,37 (s) CH ₂ CH ₂ OCH ₃
22a	7,20(m), 7,31 (m)	3,27 (m), 4,31 (t, <i>J</i> 4,0)	2,76 (t, <i>J</i> 5,2) 3,27 (m)	3,17 (sep, <i>J</i> 6,4)	1,19 (d, <i>J</i> 4,0), 1,21 (d, <i>J</i> 4,0)	5,10 (d, <i>J</i> 6,0), 5,13 (d, <i>J</i> 6,0) CH=CH (COD); 1,96 (ku, <i>J</i> 9,2), 2,43 (m) CH ₂ (COD)
22b	7,19 (m), 7,30 (m), 7,47 (m)	4,27 (m), 4,88 (m)	2,31 (m) 2,77 (m),	3,25 (sep, <i>J</i> 6,0)	1,19 (d, <i>J</i> 2,4), 1,21 (d, <i>J</i> 2,4)	4,19 (m) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 5,08 (t, <i>J</i> 6,4) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ , 3,35 (s), 3,37 (s) CH ₂ CH ₂ OCH ₃ 3,33 (m), 5,16 (d, <i>J</i> 5,6) CH=CH (COD); 2,00 (m), 2,48 (m) CH ₂ (COD)

^a Çözücü olarak CDCl₃ ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak; *J* değerleri Hz olarak verilmiştir. ^b Kısaltmalar: s=singlet; d=dublet; t=triplet; sep=septet; m=multiplet

Çizelge 3.22 Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerine ait ^{13}C NMR verileri ^a

Bileşik No	^2CH	C_6H_4	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Pr}^i)_2$	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$	Diğerleri
19a	191,9	109,6; 121,3; 134,9	49,8	43,8	46,9	19,4; 21,6	14,4 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$; 93,6 $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$
20a	-	111,8; 124,1; 134,1	50,9	45,8	49,3	21,2	-
20b	-	11,6; 112,4; 124,1; 134,1; 134,6	50,9	45,7	49,1	21,1	49,5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 72,2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 59,2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
21a	181,8	11,4; 122,5; 135,2	50,1	45,5	49,0	21,3	-
21b	181,7; 181,9	111,3; 111,4; 111,5; 122,7; 122,8; 122,9; 135,0; 135,1; 135,2; 135,3	49,9; 50,1	45,6; 45,7	48,2; 48,5	21,2; 21,3	49,0; 49,1 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 72,2; 72,5 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 59,4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
22a	196,5 (d, <i>J</i> 49,6)	109,9; 122,4; 135,0	50,5	44,7	50,3	21,4; 21,5	68,9 (d, <i>J</i> 13,8), 100,3 (d, <i>J</i> 6,1) $\text{CH}=\text{CH}$ (COD); 28,8; 33,1 CH_2 (COD)
22b	196,7 (d, <i>J</i> 49,5)	109,6; 111,2; 122,4; 122,5; 134,9; 135,6	50,4	44,9	50,3	21,4; 21,6	48,9 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 71,9 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 59,3 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 68,9 (d, <i>J</i> 14,5), 69,3 (d, <i>J</i> 14,5) 100,4 (d, <i>J</i> 3,8) $\text{CH}=\text{CH}$ (COD); 28,6; 29,1; 32,8; 33,4 CH_2 (COD)

^a Çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm, *J* değerleri Hz olarak verilmiştir.

17 bileşiklerinin Ag₂O ile CH₂Cl₂ içerisinde oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu benzimidazol çekirdeği içeren bis-karben Ag(I) kompleksleri **20a** ve **20b** sentezlendi. Bu kompleksler bis-karben Pd(II) nin (**21a** ve **21b**) sentezlerinde kullanıldı.

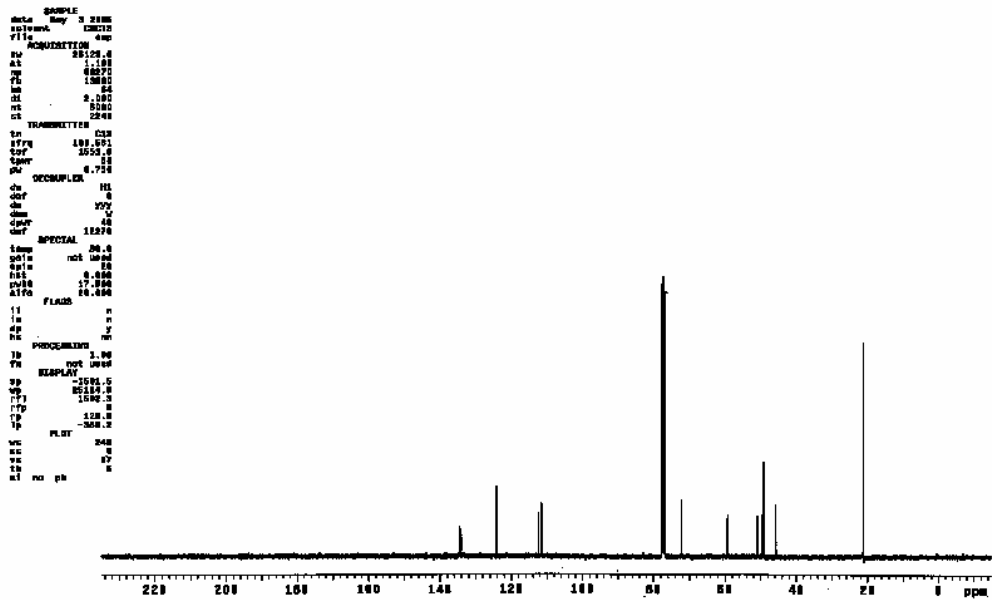
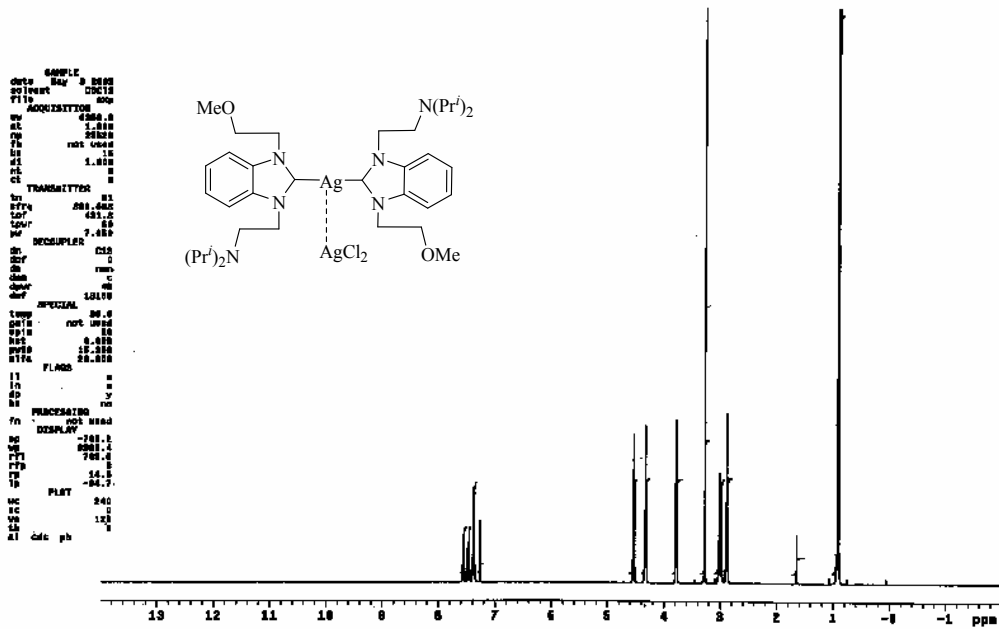
20a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler δ = 7,37 ppm ve δ = 7,48 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 4,31 ppm de triplet (*J* = 6,8 Hz), CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 2,85 ppm de triplet (*J* = 6,8 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 3,01 ppm de septet (*J* = 6,4 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 0,94 ppm de dublet (*J* = 6,8 Hz) ve δ = 1,04 ppm de dublet (*J* = 6,8 Hz) sinyal vermiştir (Şekil 3.21).

20a bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, aromatik karbonlar δ = 111,8; 124,1; 134,1 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 50,9 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 45,8 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 49,3 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 21,2 ppm de gelmiştir. Ag nin bağlı olduğu 2-konumundaki karbon piki gözlenememiştir. Bu duruma literatürlerde de rastlanmaktadır [123,124] (Şekil 3.21).

20b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler δ = 7,38 ppm ve δ = 7,46 ppm ve δ = 7,55 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 4,32 ppm de triplet (*J* = 6,4 Hz), CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 2,88 ppm de triplet (*J* = 6,8 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 3,00 ppm de septet (*J* = 6,4 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 0,91 ppm de dublet (*J* = 6,4 Hz), CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 3,78 ppm de triplet (*J* = 5,6 Hz), CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 4,53 ppm de triplet (*J* = 5,6 Hz), CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 3,27 ppm de singlet vermektedir (Şekil 3.22).

20b bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, aromatik karbonlar δ = 111,6; 112,4; 124,1; 134,1; 134,6 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 50,9 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 45,7 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 49,1 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 21,1 ppm de gelmiştir. CH₂CH₂OCH₃ karbonları sırasıyla δ = 49,5; 72,2; 59,2 ppm de gelmiştir. Ag nin bağlı olduğu 2-konumundaki karbon piki gözlenememiştir. [123,124] (Şekil 3.22).

17 ve **20** bileşiklerinin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, **17** bileşiklerinde δ = 11,09 ppm de singlet ve δ = 10,67 ppm de singlet olarak gelen 2-konumundaki hidrojene ait sinyaller **20** bileşiklerinde gözlenmemektedir. Bu da metal-karben bileşiğinin oluştuğunu gösteren bir başka kanıttır.



Şekil 3.22 20b bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

20 bileşiklerinin Pd(CH₃CN)₂Cl₂ ile CH₂Cl₂ içerisinde oda sıcaklığında etkileştirilmesi sonucu benzimidazol çekirdeği içeren bis-karben Pd(II) (**21a** ve **21b**) sentezlendi (Şema 3.5).

21a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler δ = 7,23 ppm ve δ = 7,46 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 4,88 ppm de triplet (*J* = 6,8 Hz), CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 3,25 ppm de triplet (*J* = 7,2 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 3,11 ppm de septet (*J* = 6,8 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 1,03 ppm de dublet (*J* = 6,8 Hz) sinyal vermiştir (Şekil 3.23).

21a bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, palladyumun bağlı olduğu ²C karben karbonu δ = 181,8 ppm, aromatik karbonlar δ = 111,4; 122,5; 135,2 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 50,1 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 45,5 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 49,0 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 21,3 ppm de gelmiştir. (Şekil 3.23).

21b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler δ = 7,26 ppm ve δ = 7,47 ppm ve δ = 7,52 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 4,84 ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri δ = 3,26 ppm de multiplet, NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 3,11 ppm de septet (*J* = 6,4 Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni δ = 1,02 ppm de dublet (*J* = 2,4 Hz) ve δ = 1,04 ppm de dublet (*J* = 2,4 Hz) olarak gelirken, CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 4,19 ppm de multiplet, CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 5,08 ppm de triplet (*J* = 6,4 Hz), CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri δ = 3,35; 3,37 ppm de singlet vermektedir (Şekil 3.24).

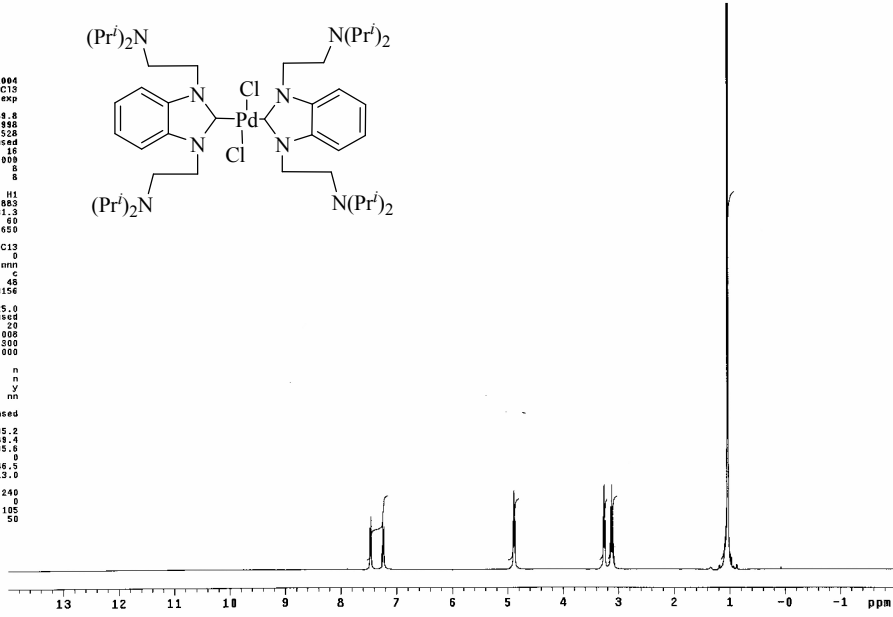
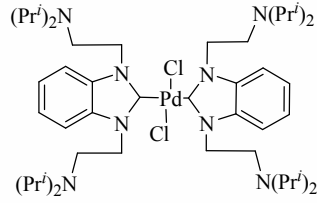
21b bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, , palladyumun bağlı olduğu ²C karben karbonu δ = 181,7; 181,9 ppm, aromatik karbonlar δ = 111,3; 111,4; 111,5; 122,7; 122,8; 122,9; 135,0; 135,1; 135,2; 135,3 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 49,9; 50,1 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu δ = 45,6; 45,7 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 48,2; 48,5 ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu δ = 21,2; 21,3 ppm de gelmiştir. CH₂CH₂OCH₃ karbonları sırasıyla δ = 49,0; 49,1; 72,2; 72,5; 59,4 ppm de sinyal vermiştir (Şekil 3.24).

21b bileşiğinin ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında her pikten ikişer tane olması bu metal-karben kompleksinin *cis/trans* izomer karışımı halinde bulunduğunu göstermektedir.

```

MC-133
exp18 s2pu1
SAMPLE
date Jul 19 2004
solvent CDCl3
file
ACQUISITION exp
sw 8389.8
at 1.888
np 25828
fb not used
bs 16
cl 1.000
nt 8
ct 8
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 300.803
tor 431.3
tpr 60
pw 7.650
DECOUPLER C13
dn 0
dof nnn
dm c
dppr 48
dmt 13156
SPECIAL
temp 25.0
qaIn not used
epIn 20
hcs 0.000
pw90 15.300
alpha 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISP
sp -785.2
wp 6283.4
rff 785.6
rfp 0
rp -46.5
tp -113.0
PLOT
wc 240
sc 0
vs 100
sh 50
al cdc ph

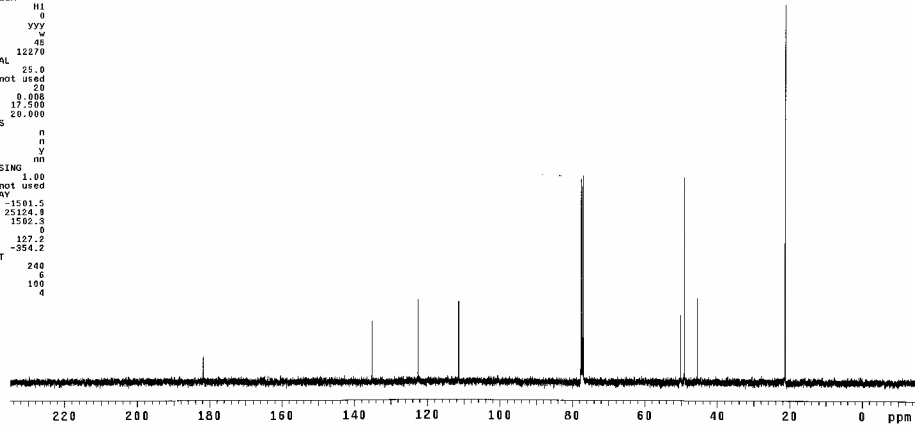
```



```

SAMPLE
date Jul 19 2004
solvent CDCl3
file
ACQUISITION exp
sw 25125.6
at 1.198
np 6020
fb 13800
bs 64
cl 2.000
nt 5000
ct 320
TRANSMITTER
tn C13
sfrq 100.561
tor 1335.6
tpr 60
pw 8.750
DECOUPLER H1
dn 0
dof yyy
dm w
dppr 28
dmt 12270
SPECIAL
temp 25.0
qaIn not used
epIn 20
hcs 0.000
pw90 17.500
alpha 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fb 1.00
fn not used
DISP
sp -1501.5
wp 25124.8
rff 1502.3
rfp 0
rp 127.2
tp -354.2
PLOT
wc 240
sc 6
vs 100
sh 4
nm no ph

```

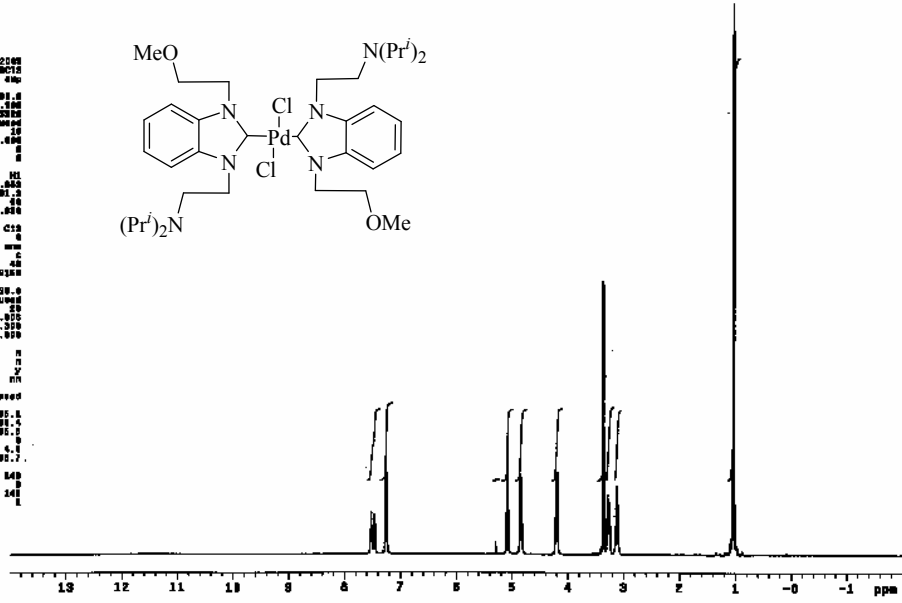
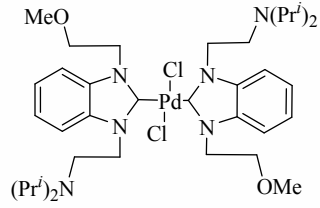


Şekil 3.23 21a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

```

SAMPLE
date May 28 2005
solvent CDCl3
file 21b
ACQUISITION
sw 500.136
at 1.199
np 60270
fb 19800
bc 63
dl 2.000
nt 1500
ct 2145
TRANSMITTER
tn C13
sfg 100.661
tof 1553.8
spwr 0
pwr 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm YVY
dmm 46
dpr 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 8.000
pws0 17.500
a1fa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 n
f4 n
f5 n
f6 n
f7 n
f8 n
f9 n
f10 n
f11 n
f12 n
f13 n
f14 n
f15 n
f16 n
f17 n
f18 n
f19 n
f20 n
f21 n
f22 n
f23 n
f24 n
f25 n
f26 n
f27 n
f28 n
f29 n
f30 n
f31 n
f32 n
f33 n
f34 n
f35 n
f36 n
f37 n
f38 n
f39 n
f40 n
f41 n
f42 n
f43 n
f44 n
f45 n
f46 n
f47 n
f48 n
f49 n
f50 n
f51 n
f52 n
f53 n
f54 n
f55 n
f56 n
f57 n
f58 n
f59 n
f60 n
f61 n
f62 n
f63 n
f64 n
f65 n
f66 n
f67 n
f68 n
f69 n
f70 n
f71 n
f72 n
f73 n
f74 n
f75 n
f76 n
f77 n
f78 n
f79 n
f80 n
f81 n
f82 n
f83 n
f84 n
f85 n
f86 n
f87 n
f88 n
f89 n
f90 n
f91 n
f92 n
f93 n
f94 n
f95 n
f96 n
f97 n
f98 n
f99 n
f100 n

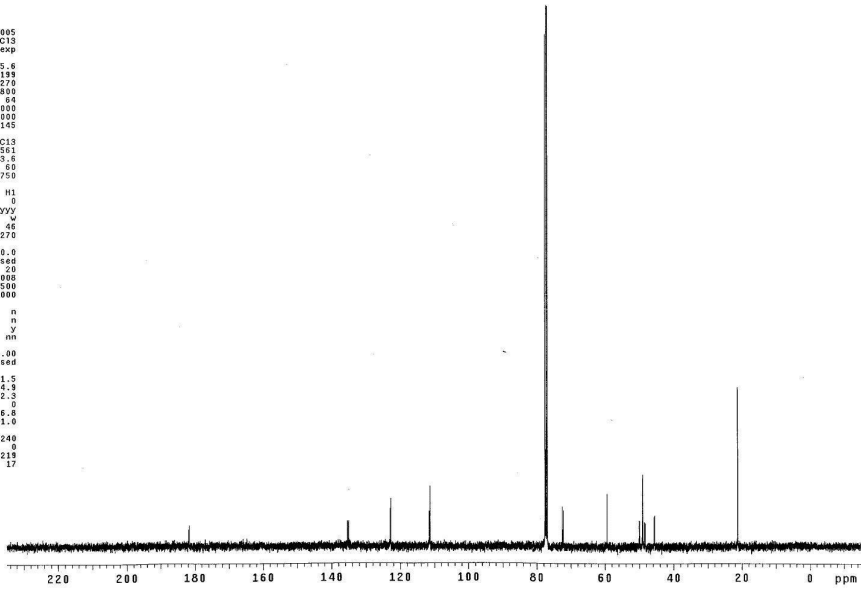
```



```

SAMPLE
date May 2 2005
solvent CDCl3
file 21b
ACQUISITION
sw 125.761
at 1.199
np 60270
fb 19800
bc 63
dl 2.000
nt 1500
ct 2145
TRANSMITTER
tn C13
sfg 100.661
tof 1553.8
spwr 0
pwr 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm YVY
dmm 46
dpr 12270
SPECIAL
temp 30.0
gain not used
spin 20
hst 8.000
pws0 17.500
a1fa 20.000
FLAGS
f1 n
f2 n
f3 n
f4 n
f5 n
f6 n
f7 n
f8 n
f9 n
f10 n
f11 n
f12 n
f13 n
f14 n
f15 n
f16 n
f17 n
f18 n
f19 n
f20 n
f21 n
f22 n
f23 n
f24 n
f25 n
f26 n
f27 n
f28 n
f29 n
f30 n
f31 n
f32 n
f33 n
f34 n
f35 n
f36 n
f37 n
f38 n
f39 n
f40 n
f41 n
f42 n
f43 n
f44 n
f45 n
f46 n
f47 n
f48 n
f49 n
f50 n
f51 n
f52 n
f53 n
f54 n
f55 n
f56 n
f57 n
f58 n
f59 n
f60 n
f61 n
f62 n
f63 n
f64 n
f65 n
f66 n
f67 n
f68 n
f69 n
f70 n
f71 n
f72 n
f73 n
f74 n
f75 n
f76 n
f77 n
f78 n
f79 n
f80 n
f81 n
f82 n
f83 n
f84 n
f85 n
f86 n
f87 n
f88 n
f89 n
f90 n
f91 n
f92 n
f93 n
f94 n
f95 n
f96 n
f97 n
f98 n
f99 n
f100 n

```



Şekil 3.24 21b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

17a ve **17b** bileşiklerinin [RhOMeCOD]₂ bileşiği ile THF içerisinde ısıtılması sonucu **22a** ve **22b** bileşikleri sentezlenmiştir (Şema 3.5)

22a bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,20$ ppm ve $\delta = 7,31$ ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri $\delta = 3,27$ ppm de multiplet ve $\delta = 4,31$ ppm de triplet ($J = 4,0$ Hz), CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri $\delta = 2,76$ ppm de triplet ($J = 5,2$ Hz) ve $\delta = 3,27$ ppm de multiplet, NCH(CH₃)₂ hidrojeni $\delta = 3,17$ ppm de septet ($J = 6,4$ Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni $\delta = 1,19$ ppm de dublet ($J = 4,0$ Hz) ve $\delta = 1,21$ ppm de dublet ($J = 4,0$ Hz) sinyal vermiştir. Siklooktadiendeki CH=CH hidrojenleri $\delta = 5,10$ ppm de dublet ($J = 6,0$ Hz) ve $\delta = 5,13$ ppm de dublet ($J = 6,0$ Hz); CH₂ hidrojenleri de $\delta = 1,96$ ppm de kuartet ($J = 9,2$ Hz) ve $\delta = 2,43$ ppm de multiplet olarak gelmiştir (Şekil 3.25).

22a bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, rodyumun bağlı olduğu ²C karben karbonu $\delta = 196,5$ ppm de dublet ($J = 49,6$ Hz), aromatik karbonlar $\delta = 109,9$; 122,4; 135,0 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu $\delta = 50,5$ ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu $\delta = 44,7$ ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu $\delta = 50,3$ ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu $\delta = 21,4$; 21,5 ppm de gelmiştir. Siklooktadiendeki CH=CH karbonları $\delta = 68,9$ ppm de dublet ($J = 13,8$ Hz) ve $\delta = 100,3$ ppm de dublet ($J = 6,1$ Hz), CH₂ karbonları da $\delta = 28,8$; 33,1 ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.25).

22b bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,19$ ppm ve $\delta = 7,30$ ppm ve $\delta = 7,47$ ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri $\delta = 4,27$ ppm ve $\delta = 4,88$ ppm de multiplet, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ hidrojenleri $\delta = 2,31$ ppm ve $\delta = 2,77$ ppm de multiplet, NCH(CH₃)₂ hidrojeni $\delta = 3,25$ ppm de septet ($J = 6,0$ Hz), NCH(CH₃)₂ hidrojeni $\delta = 1,19$ ppm de dublet ($J = 2,4$ Hz) ve $\delta = 1,21$ ppm de dublet ($J = 2,4$ Hz) olarak gelirken, CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri $\delta = 4,00$ ppm de multiplet, CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri $\delta = 5,18$ ppm de multiplet, CH₂CH₂OCH₃ hidrojenleri $\delta = 3,37$ ppm de singlet vermektedir. Siklooktadiendeki CH=CH hidrojenleri $\delta = 3,33$ ppm de multiplet ve $\delta = 5,16$ ppm de dublet ($J = 5,6$ Hz); CH₂ hidrojenleri de $\delta = 2,00$; 2,48 ppm de multiplet olarak gelmiştir (Şekil 3.26).

22b bileşiğinin ¹³C NMR spektrumunda, rodyumun bağlı olduğu ²C karben karbonu $\delta = 196,7$ ppm de dublet ($J = 49,5$ Hz), aromatik karbonlar $\delta = 109,6$; 111,2; 122,4; 122,5; 134,9; 135,6 ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu $\delta = 50,4$ ppm, CH₂CH₂N(Pr^{*i*})₂ karbonu $\delta = 44,9$ ppm, NCH(CH₃)₂ karbonu $\delta = 50,3$ ppm, NCH(CH₃)₂

karbonu $\delta = 21,4; 21,6$ ppm de gelirken, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ karbonları sırasıyla $\delta = 48,9; 71,9; 59,3$ ppm de sinyal vermiştir. Siklooktadiendeki $\text{CH}=\text{CH}$ karbonları $\delta = 68,9; 69,3$ ppm de dublet ($J = 14,5$ Hz) ve $\delta = 100,4$ ppm de dublet ($J = 3,8$ Hz), CH_2 karbonları da $\delta = 28,6; 29,1; 32,8$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.26).

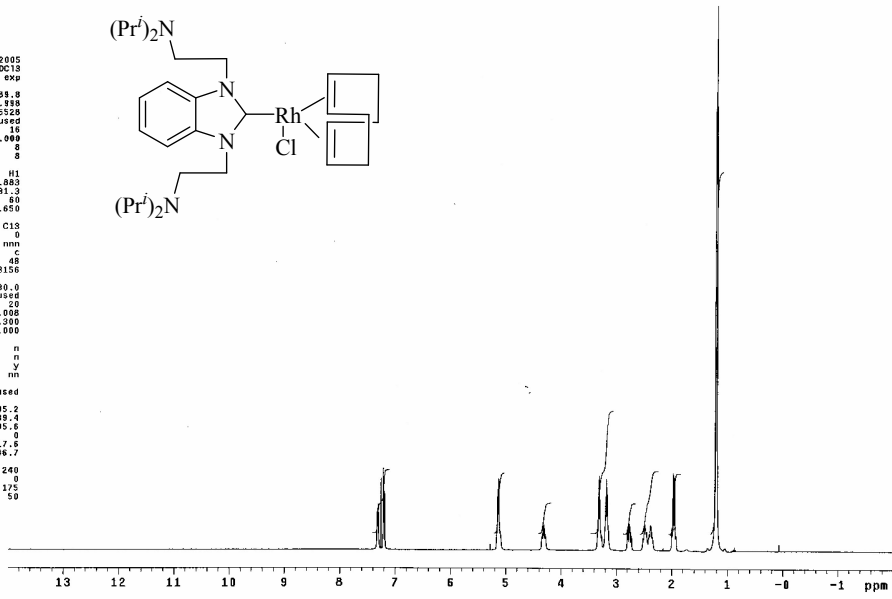
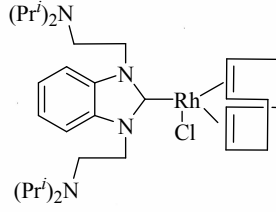
Benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerinde N-atomuna bağlı grupların her ikisi de alkil olduğunda benzimidazol halkasının aromatik hidrojenleri iki tane multipler pik verirken, gruplardan birisi alkoksi olduğunda aromatik hidrojenler üç tane multipler pik vermektedir. Mono-karben komplekslerinde N-atomuna bağlı alkil grubundaki izopropil metilleri iki dublet sinyal verirken bis-karben komplekslerinde bu metillere ait tek dublet gözlenmiştir.

İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren metal-karben komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumlarını karşılaştırdığımızda en belirgin fark ^{2}C karben karbonuna ait sinyallerde görülmektedir. İmidazol halkasındaki M-C pikleri $\delta = 199-212$ ppm arasında gelirken, benzimidazol halkasındaki M-C pikleri $\delta = 180-197$ ppm arasında gelmiştir.

```

SAMPLE
date Feb 2 2005
solvent CDCl3
f111 exp
ACQUISITION
sw 638.8
at 1.833
np 25525
fu not used
bs 15
d1 1.000
ct 8
TRANSMITTER
tp H1
sffn 399.883
tof 431.3
tprf 63
pw 7.650
DECOUPLER
dn C13
dof 0
dm nnn
dnn c
dpuw 48
dmf 13156
SPECIAL
temp 30.0
gbin not used
spin 20
hst 0.000
puls 15.500
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -785.2
wp 6388.2
rfl 785.6
rfp 0
lp 17.6
lp -86.2
PLOT
wc 240
sc 0
vs 175
th 50
al cdc ph

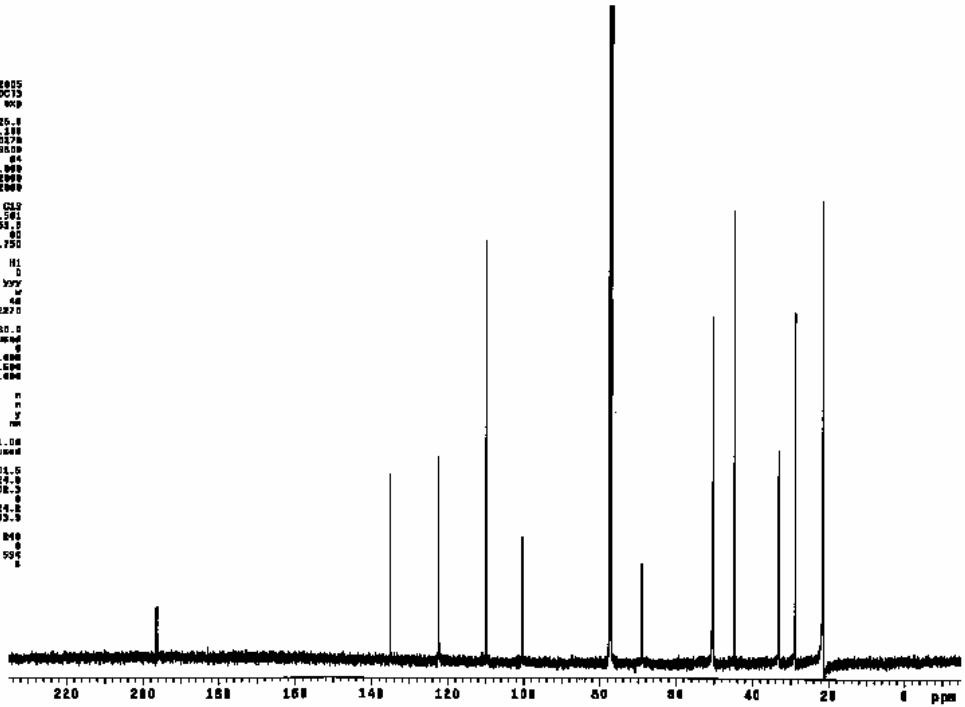
```



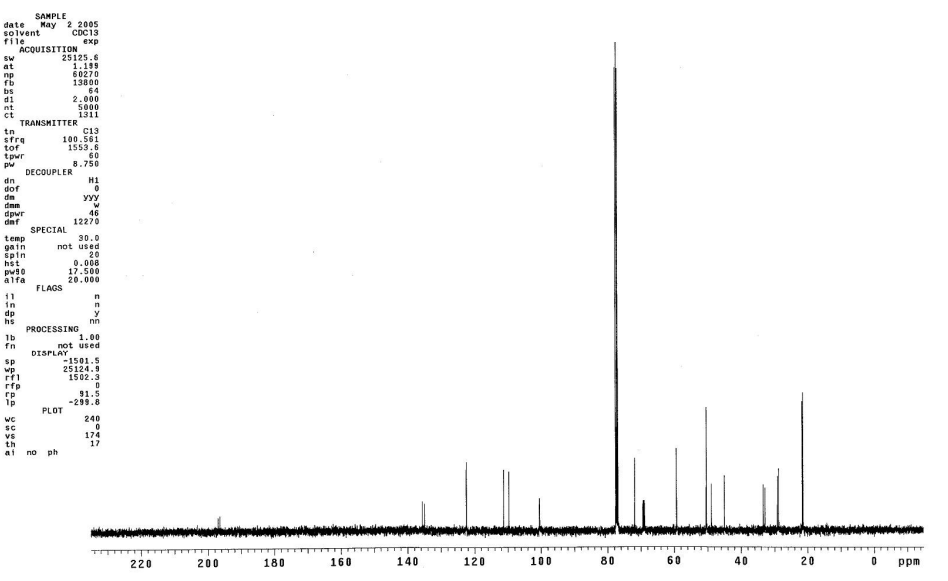
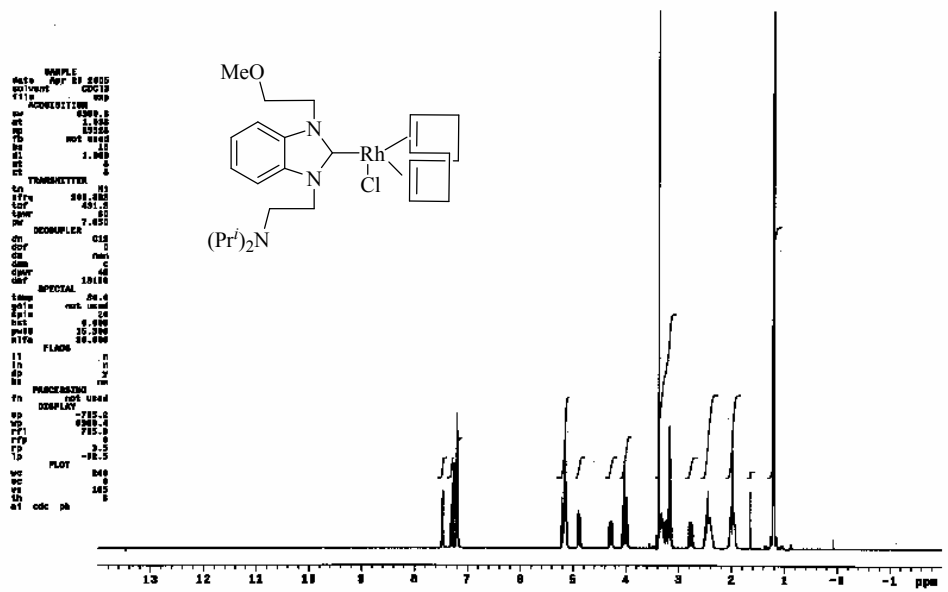
```

SAMPLE
date Feb 2 2005
solvent CDCl3
f111 exp
ACQUISITION
sw 10125.8
at 1.833
np 10578
fu not used
bs 15
d1 1.000
ct 8
TRANSMITTER
tp C13
sffn 100.621
tof 1352.5
tprf 82
pw 8.750
DECOUPLER
dn H1
dof 0
dm yyy
dnn 48
dpuw 12870
dmf 12870
SPECIAL
temp 30.0
gbin not used
spin 6
hst 0.000
puls 17.500
atfa 20.000
FLAGS
il n
in n
dp y
hs nm
PROCESSING
fn not used
DISPLAY
sp -1004.0
wp 10125.8
rfl 1006.2
rfp 0
lp 184.2
lp -303.5
PLOT
wc 840
sc 0
vs 500
th 5
al no ph

```



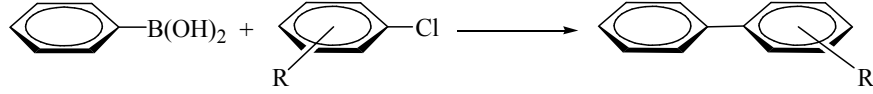
Şekil 3.25 22a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



Şekil 3.26 22b bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

3.8 İmidazolinyum, Benzimidazolyum Tuzları, Pd Karben Komplekslerinin Katalitik Aktiviteleri

3.8.1 Suzuki Eşleşme Tepkimesi



Hazırlanan **3a-d** tuzlarının Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 2,0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 1,0 mmol) aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) 80^oC de 5 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.23 de Suzuki eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril klorürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

3a-d tuzlarının katalizörlüğünde; fenilboronik asit *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehit, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biariller elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %70-98 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde tuz aktivitesinin **3a>3b>3c>3d** şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.23 Heksaflorofosfat tuzları (**3a-d**) ve Pd(OAc)₂'ın fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	3a	98
2	COCH ₃	3b	95
3	COCH ₃	3c	93
4	COCH ₃	3d	90
5	CH ₃	3a	78
6	CH ₃	3b	76
7	CH ₃	3c	74
8	CH ₃	3d	70
9	CHO	3a	94
10	CHO	3b	92
11	CHO	3c	91
12	CHO	3d	91
13	OCH ₃	3a	81
14	OCH ₃	3b	79
15	OCH ₃	3c	76
16	OCH ₃	3d	74
17	H	3a	86
18	H	3b	83
19	H	3c	82
20	H	3d	80

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 2,0 mmol **3a-3d**, % 1,0 mmol Pd(OAc)₂, Dioksan (3 mL), ^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril klorürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 80 °C, 5 saat.

Sentezlenen imidazolinyum ve benzimidazolyum (**11**, **17a-b**) tuzlarının da Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 2,0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 1,0 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve DMF/Su (3/3 mL) 60^oC de 5 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.24 de Suzuki eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril klorürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

11, **17a-b** tuzlarının katalizörlüğünde; fenilboronik asit *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehit, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biariller elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %73-95 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde tuz aktivitesinin **11**>**17b**>**17a** şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.24 İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları ve Pd(OAc)₂'ın fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	11	95
2	COCH ₃	17a	90
3	COCH ₃	17b	93
4	CH ₃	11	87
5	CH ₃	17a	83
6	CH ₃	17b	85
7	CHO	11	92
8	CHO	17a	88
9	CHO	17b	90
10	OCH ₃	11	80
11	OCH ₃	17a	75
12	OCH ₃	17b	76
13	H	11	85
14	H	17a	73
15	H	17b	78

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 2,0 mmol **11**, **17a-b**, % 1,0 mmol Pd(OAc)₂, DMF/Su (3/3 mL),
^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril klorürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 60 °C, 5 saat.

NHC karbenlerin Palladyum(II) kompleksleri de Suzuki eşleşme tepkimesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sentezlenen komplekslerin (**7**, **15**, **21a**, **21b**) Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (%1,5 mmol), aril klorür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve DMF/Su (3/3 mL) 60°C de 5 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.25 de Suzuki eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril klorürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

7, **15**, **21a**, **21b** komplekslerinin katalizörlüğünde; fenilboronik asit *p*-kloroasetofenon, *p*-kloroanisol, *p*-klorobenzaldehit, *p*-klorotoluen ve klor benzen ile etkileştirilerek biariller elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %75-96 arasında olduğu görülmektedir.

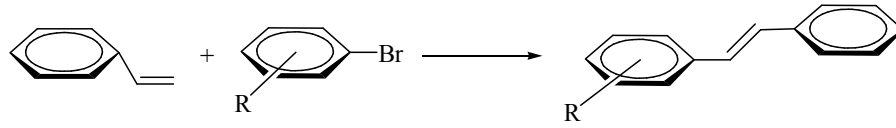
Çizelge incelendiğinde kompleks aktivitesinin **7**>**15**>**21a**>**21b** şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.25 Pd(II) karben komplekslerinin fenilboronik asit ile aril klorürlerin Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	7	96
2	COCH ₃	15	94
3	COCH ₃	21a	93
4	COCH ₃	21b	88
5	CH ₃	7	86
6	CH ₃	15	83
7	CH ₃	21a	80
8	CH ₃	21b	76
9	CHO	7	94
10	CHO	15	92
11	CHO	21a	91
12	CHO	21b	87
13	OCH ₃	7	82
14	OCH ₃	15	78
15	OCH ₃	21a	75
16	OCH ₃	21b	77
17	H	7	88
18	H	15	85
19	H	21a	84
20	H	21b	80

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 1,5 mmol Pd kompleksi, DMF/Su (3/3 mL), ^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril klorürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 80 °C, 8 saat.

3.8.2 Heck Eşleşme Tepkimesi



Hazırlanan **3a-d** tuzlarının Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 2,0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 1,0 mmol), aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) içerisinde 80^oC de 48 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.26 da Heck eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril bromürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

3a-d tuzlarının katalizörlüğünde; stiren, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit ve brom benzen ile etkileştirilerek stilben türevleri elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaryl oluşumunda tepkime verimlerinin %83-96 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde tuz aktivitesinin **3c>3d>3a>3b** şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.26 Heksaflorofosfat tuzları (**3a-d**) ve Pd(OAc)₂'ın stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	3a	91
2	COCH ₃	3b	88
3	COCH ₃	3c	95
4	COCH ₃	3d	92
5	CHO	3a	90
6	CHO	3b	85
7	CHO	3c	96
8	CHO	3d	93
9	H	3a	87
10	H	3b	83
11	H	3c	94
12	H	3d	93

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 2,0 mmol **3a-d**, % 1,0 mmol Pd(OAc)₂, dioksan (3 mL), ^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 80 °C, 48 saat.

Sentezlenen imidazolinyum ve benzimidazolyum (**11**, **17a-b**) tuzlarının da Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 2,0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 1,0 mmol), aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) içerisinde 80^oC de 8 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.27 de Heck eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril bromürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

11, **17a-b** tuzlarının katalizörlüğünde; stiren, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit ve brom benzen ile etkileştirilerek stilben türevleri elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %83-96 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde tuz aktivitesinin **11**>**17b**>**17a** sırasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.27 İmidazolinyum, benzimidazolyum tuzları ve Pd(OAc)₂'ın stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	11	96
2	COCH ₃	17a	90
3	COCH ₃	17b	93
4	CHO	11	92
5	CHO	17a	85
6	CHO	17b	87
7	H	11	90
8	H	17a	83
9	H	17b	88

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 2,0 mmol **11**, **17a-b**, % 1,0 mmol Pd(OAc)₂, dioksan (3 mL), ^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 80 °C, 8 saat.

NHC karbenlerin Palladyum(II) kompleksleri de Heck eşleşme tepkimesinde de katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sentezlenen komplekslerin (**7**, **15**, **21a**, **21b**) Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bileşikler (% 1,5 mmol), aril bromür (1,0 mmol), stiren (1,5 mmol), Cs₂CO₃ (2,0 mmol) ve dioksan (3 mL) içerisinde 80^oC de 48 saat ısıtıldı. Deney sonunda ürünler kolon kromatografisi tekniği kullanılarak saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Çizelge 3.28 de Heck eşleşme tepkimesindeki şartlar ve aril bromürlere göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

7, **15**, **21a**, **21b** komplekslerinin katalizörlüğünde; stiren, *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit ve brom benzen ile etkileştirilerek stilben türevleri elde edilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi biaril oluşumunda tepkime verimlerinin %88-98 arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge incelendiğinde kompleks aktivitesinin **7**>**15**>**21a**>**21b** sırasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.28 Pd(II) karben komplekslerinin stiren ile aril bromürlerin Heck eşleşme tepkimesindeki katalitik aktiviteleri

Deney No	R	Katalizör	Verim ^{a, b, c, d} (%)
1	COCH ₃	7	98
2	COCH ₃	15	96
3	COCH ₃	21a	95
4	COCH ₃	21b	93
5	CHO	7	97
6	CHO	15	95
7	CHO	21a	94
8	CHO	21b	91
9	H	7	94
10	H	15	90
11	H	21a	92
12	H	21b	88

^a *Tepkime şartları*: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-*p*, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol Cs₂CO₃, % 1,5 mmol Pd kompleksi, dioksan (3 mL), ^b bileşiklerin saflıkları gaz kromatografisi ile kontrol edildi. Verimler aril bromürlere göre hesaplandı. ^c Bütün tepkimeler TLC ile izlendi, ^d 80 °C, 48 saat.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son 30 yılda nükleofilik karbenleri kullanarak çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır. 1995 yılından beri bu konuda yapılan araştırmalar bazı *N*-heterosiklik karben komplekslerinin C=C, C-C, C-N, C-O bağ oluşum tepkimelerinde katalizör rolü oynadığını ortaya koymuştur. Özel ve nitelikli kimyasalların üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin önemi sürekli artmakta ve homojen katalizörlerin fosfin bileşiklerine alternatif oluşturabileceği anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada *N*-üzerinde bazik fonksiyonlu grup içeren yeni karben öncülleri (**3**, **11** ve **17**) sentezlenip yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Bu öncüller KOBu⁺ ve NaH gibi bazlarla etkileştirilip karşılık gelen entetraaminlere (**4**, **12** ve **18**) dönüştürüldü. Bu bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı çok hassas oldukları için doğrudan kompleksleri hazırlandı. Bazik grup içeren entetraaminler (**4**, **12** ve **18**) [RuCl₂(HMB)]₂ bileşiği ile toluen içerisinde ısıtıldığında Ru-karben kompleksleri (**8**, **13** ve **19**), **4a** ve **4d** olefinlerinin [RhCl(COD)]₂ ile toluen içerisinde ısıtılmasıyla Rh-karben kompleksleri (**9a** ve **9d**) sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen karben öncülleri (**3**, **11** ve **17**) kullanılarak biskarben (**6**, **7**, **14**, **15**, **20** ve **21**) kompleksleri hazırlandı. **11** ve **17** nolu karben öncüllerinin [Rh(OMe)COD]₂ ile THF içerisinde ısıtılması sonucu Rh-karben kompleksleri (**16** ve **22**) sentezlendi.

Sonuç olarak:

- i) Hazırlanan karben öncüllerinin (imidazolinyum ve benzimidazolinyum tuzları) Pd(OAc)₂ ile C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.
- ii) BisPd(II) karben kompleksleri C-C bağ oluşum tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı.

Sentezlenen bileşiklerin Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerinde katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlendi

Ayrıca;

- i) Sentezlenen Rh-karben kompleksleri hidrosilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılacaktır.
- ii) Rutenyum karben komplekslerinin halka kapanma ve halka açılma metatez tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri de incelenecektir.
- iii) Selenoüre türevlerinin antimikrobiyal özellikleri araştırılacaktır.
- iv) Sentezlenen kompleksler suda çözünür türevlerine dönüştürülüp sulu ortamda değişik katalitik tepkimeleri incelenebilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2 nd. edition (1997)
- [2] T.L. Gilchrist and C. W. Rees, *Carbenes, nitrenes and arynes*, thomas Nelson and Sons Ltd., 1969.
- [3] W. Kirmse, *Carbene chemistry*, **Academic press, Newyork** (1971)
- [4] R.R. Schrock, *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular. Alpha-hydrogen abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796-6797
- [5] C.C.Wang, Y. Wang, R.J. Liu, K.J. Lin, L.K. Chou, K.S. Chan, *Bond characterization of chromium-Fischer carbene complexes: A combined study of experiment and theory*, **J. Phys. Chem. A**, 101 (1997) 8887-8901
- [6] J.C. Green, R.G. Scurr, P.L. Arnold, F.G.N. Cloke, *An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes*, **Chem. Commun.**, (1997) 1963-1964
- [7] R.W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 141-142
- [8] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-43
- [9] M.F. Lappert, *The coordination chemistry of electron rich alkenes (enetetramines)*, **J. Organomet. Chem.**, 358 (1988) 185-213
- [10] A.J. ArduengoIII, R.L. Harlow, M. Kline, *1,3-diadamantylimidazol-2-ylidene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-362
- [11] A. J. ArduengoIII, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *A stable diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 11027-11028
- [12] M.R. Hague, M. Rasmussen, *Ambient heterocyclic reactivity alkylation of 2-substituted-4-methylbenzimidazoles*, **Tetrahedron**, 50 (1994) 5534-5535
- [13] M.R. Grimmett, *Imidazole and benzimidazole synthesis*, **Academic Press**, 1627
- [14] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents*, **J. Organomet. Chem.**, 552 (1998) 45-61
- [15] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Metal-complexes of N-heterocyclic carbenes-A new structural principle catalysts in homogeneous catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 2371-2374
- [16] A.A. Gridnev, I.M. Mihaltseva, *Synthesis of 1-alkylimidazoles*, **Synth. Commun.**, 24 (1994) 1547-1555
- [17] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry*, **J. Organomet. Chem.**, 572 (1999) 177-187
- [18] F.E. Hahn, L. Wittencbecher, D.L. Van, R. Frohlich, *Evidence for an equilibrium between an N-heterocyclic carbene and its dimer in solution*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 541-544
- [19] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, *Preparation, structure and reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a new stable carbene*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 1021-1023
- [20] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M.G. Gardiner, *N-heterocyclic carbenes. 23. High yield synthesis of sterically demanding bis(N-heterocyclic carbene) complexes of palladium*, **Organometallics**, 18 (1999) 4082-4089
- [21] W. A. Herrmann, J. Schwarz, M.G. Gardiner, M. Spiegler, *N-Heterocyclic carbenes. 20. Homoleptic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium and nickel*, **J. Organomet. Chem.**, 575 (1999) 80-86

- [22] W. A. Herrmann, C.P. Reisinger, M. Spiegler, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium catalyzed Heck-type reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 557 (1998) 93-96
- [23] M.G. Gardiner, W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *Dicationic chelating N-heterocyclic carben complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO*, **J. Organomet. Chem.**, 572 (1999) 23-41
- [24] W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, C.P. Reisinger, *Application of palladacycles in Heck type reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 576 (1999) 23-41
- [25] W.A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G.R.J. Artus, *N-heterocyclic carbene complexes of palladium and rhodium: cis trans isomers*, **J. Organomet. Chem.**, 530 (1997) 259-262
- [26] F.E. Hahn, M. Fath, *Palladium complexes with bridged and unbridged benzimidazolin-2-ylidene ligands*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (1999) 241-245
- [27] L. Xu, W. Chen, J.F. Bickley, A. Steiner, J. Xiao, *Fluoroalkylated N-heterocyclic carbene complexes of palladium*, **J. Organomet. Chem.**, 598 (2000) 409-416
- [28] J.C.C. Chen, I.J.B. Lin, *Palladium complexes containing a hemilabile pyridylcarbene ligand*, **Organometallics**, 19 (2000) 5113-5121
- [29] C. Köcher, W.A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carben complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 532 (1997) 261-265
- [30] I.J.B. Lin, H.M.J. Wang, *Facile synthesis of silver (I) carbene complexes, useful carbene transfer agents*, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975
- [31] A.M. Magill, D.S. McGuinness, K.J. Cavell, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, A.J.P. White, B.W. Skelton, *Palladium (II) complexes containing mono-, bi- and tridentate carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C-C coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 617-618 (2001) 546-560
- [32] R.S. Simons, P. Custer, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Formation of N-heterocyclic complexes of rhodium and palladium from a pincer silver (I) carbene complex*, **Organometallics**, 22 (2003) 1979-1982
- [33] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, M. Spiegler, *Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium*, **J. Organomet. Chem.**, 547 (1997) 357-366
- [34] J.H. Davis Jr, C.M. Lake, M.A. Bernard, *Azolidene carbenes derived from biologically relevant molecules synthesis and characterization of iridium complexes of imidazolidene ligands based upon the antifungal drugs econazole and miconazole*, **Inorg. Chem.**, 37 (1998) 5412-5413
- [35] D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehn, *Diastereoselective synthesis of chiral (triazolinylidene) rhodium complexes containing an axis of chirality*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 7 (1998) 913-919
- [36] D.M. Lemal, K.I. Kawano, *Stepwise electron abstraction from a tetraaminoethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 84 (1962) 1761-1762
- [37] N. Kuhn, T. Kratz, *Imidazole chemistry. 2. Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2(3H)-thiones*, **Synthesis**, 6 (1993) 561-564
- [38] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, C. Köcher, *Metal complexes of chiral imidazoline-2-ylidene ligands*, **Organometallics**, 16 (1997) 2472-2477
- [39] W.A. Herrmann, C. Köcher, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, *High-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 1627-1636
- [40] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, *N-heterocyclic carbenes: generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 772-780

- [41] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler W.A. Herrmann, *A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 37 (1998) 2490-2493
- [42] T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *N-heterocyclic carbenes: novel ruthenium-alkylidene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 582 (1999) 362-365
- [43] W.P.W. Böhm, C.W.K. Gstottmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *N-heterocyclic carbenes: Part 26 N-heterocyclic carbene complexes of palladium (0); synthesis and application in the Suzuki cross-coupling reaction*, **J. Organomet. Chem.**, 595 (2000) 486-190
- [44] W.A. Herrmann, G. Gerstberger, M. Spiegler, *Nickel (II) complexes of N-heterocyclic carbenes*, **Organometallics**, 16 (1997) 2209-2212
- [45] R.E. Douthwaite, K. Haussinger, M.L.H. Green, P.J. Silcock, P.T. Gomes, A.M. Martins, A.A. Danopoulos, *Cationic Nickel (II) complexes of chelating N-heterocyclic carbenes*, **Organometallics**, 18 (1999) 4584-4590
- [46] N. Kuhn, T. Kratz, R. Boese, D. Blaser, *Heterozyklen als liganden: XX. Spektroskopische und structurelle charakterisierung von pentacarbonylmetall-komplexen der imidazol-2-ylidene*, **J. Organomet. Chem.**, 470 (1994) C8-C11
- [47] R.W. Hoffmann, *Reactions of electron rich olefins*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 754-758
- [48] N. Wiberg, *Tetraaminoethylenes as strong electron donors*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 766-779
- [49] B. Alıcı, T. Hökelek, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *1,1',3,3'-tetraalkyl-2,2'-biperimidinylidene: Unexpected substituent effect on the reactivity of carbon carbon double bond*, **Heteroatom Chemistry**, 14 (2003) 82-87
- [50] A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell, J.H. Müller, *Routes to optically active electron-rich olefins (L^*_2) and some derived carben metal complexes: X-ray structures of $[Co(CO)(L^*)(PPh_3)]$ and $cis-[Rh(Cl)(COD)(L^*)]$ [$L^*=(S)-CN(Me), CH(Me)CH_2Me, L^*=(S)-CN(CH_2CH_2CH_2)CHCH_2NMe, COD=1,5-C_8H_{12}]$* , **J. Organomet. Chem.**, 250 (1983) C9-C14
- [51] H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Ein neuer zugang zur carbene chemie*, **Angew. Chem.**, 72 (1960) 494-495
- [52] H.W. Wanzlick, *Bis(1,3-difenilimidazolidinylidene-2)*, **Org. Synth. Coll.**, 5 (1973) 115-116
- [53] H.E. Winberg, J.E. Carnahan, D.D. Coffman, M. Brown, *Tetraaminoethylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 87 (1965) 2055-2056
- [54] E. Çetinkaya, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert, K. Syropoulos, *Synthesis and characterization of unusual tetraaminoalkenes (entetramines)*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans.**, 1 (1992) 561-565
- [55] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, L.J.M. Muir, K.W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of $trans-PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]PEt_3$* , **Chem. Commun.**, (1971) 400-401
- [56] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993
- [57] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [58] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [59] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995

- [60] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998
- [61] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999
- [62] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002
- [63] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [64] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [65] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminoakarbon kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004
- [66] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003
- [67] P.L. Arnold, F.G.N. Cloke, T. Geldbach, P.B. Hitchcock, *Metal vapor synthesis as a straightforward route to group 10 homoleptic carbene complexes*, **Organometallics**, 18 (1999) 3228-3233
- [68] D. Rieger, S.D. Lotz, U. Kembach, S. Schröder, C. Andre, W.P. Fehlhammer, *A novel reaction of the cyano ligand opening an organometallic route to 4-amino imidazoles: four component condensation (4CC) with isocyanide, aldehyde and amine*, **Inorg. Chim. Acta.**, 222 (1994) 275-290
- [69] F. Banati, A. Burini, B.R. Pietroni, B. Bovio, *Reactions of C-imidazolylithium derivatives with group Ib compounds: tris [μ -(1-alkylimidazolato- N^3 , C^2)] tri-gold (I) and silver (I). Crystal structure of bis (1-benzylimidazol-2-yliden) gold (I) chloride*, **J. Organomet. Chem.**, 375 (1989) 147-160
- [70] N. Matsumura, J.I. Kawano, N. Fukunishi, H. Inoue, *New transition metal carbene complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 3623-3624
- [71] C.W.K. Gstottmayr, V.P.W. Böhm, E. Herdtweck, *A defined N-heterocyclic carbene complex for the palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling of aryl chlorides at ambient temperatures*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 41 (2002) 1363-1365
- [72] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium catalyzed Suzuki reaction using 1,3-dialkylbenzimidazol-2-ylidene ligands in aqueous media*, **Heteroatom Chemistry**, 6 (2004) 419-423
- [73] C. Yang, H.M. Lee, S.P. Nolan, *Highly efficient heck reactions of aryl bromides with n-butyl acrylate mediated by a palladium/phosphine-imidazolium salt system*, **Org. Lett.**, 3 (2001) 1511-1514
- [74] J. Huang, G. Grasa, S.P. Nolan, *General and efficient catalytic amination of aryl chlorides using a palladium/bulky nucleophilic carbene system*, **Org. Lett.**, 1 (1999) 1307-1309
- [75] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A**, 222 (2004) 97-102
- [76] S. Lee, J.F. Hartwig, *Improved catalysts for the palladium catalyzed synthesis of oxindoles by amide α -arylation, rate acceleration, use of aryl chloride substrates, and a new carbene ligand for acymmetric transformations*, **J. Org. Chem.**, 66 (2001) 3402-3415
- [77] M.F. Lappert, R.K. Maskell, *Carbene transition metal complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Organomet. Chem.**, 264 (1984) 217-228

- [78] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 35 (1996) 2805-2807
- [79] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Metal complexes of N-heterocyclic carbenes. A new structural principle for catalysts in homogeneous catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 2371-2374
- [80] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *Ruthenium carbene complexes with imidazol-2-ylidene ligands allow the formation of tetrasubstituted cycloalkenes by RCM*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 4787-4790
- [81] T.M. Trnka, R.H. Grubbs, *The development of $L_2X_2Ru=CHR$ olefin metathesis catalysts: An organometallic success story*, **Acc. Chem. Res.**, 34 (2001), 18-29
- [82] A. Fürstner, *Olefin metathesis and beyond*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 3012-3043
- [83] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis: The synergy of N-heterocyclic carbenes and coordinatively labile ligands*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 38 (1999) 2416-2419
- [84] M.S. Sanford, M. Ulman, R.H. Grubbs, *New insights into the mechanism of ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 749-750
- [85] A.K. Chatterjee, R.H. Grubbs, *Synthesis of trisubstituted alkenes via olefin cross-metathesis*, **Org. Lett.**, 1 (1999) 1751-1753
- [86] T.L. Choi, A.K. Chatterjee, R.H. Grubbs, *Synthesis of α,β -unsaturated amides by olefin cross metathesis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 40 (2001) 1277-1279
- [87] S. Caddick, F.G.N. Cloke, G.K.B. Clentsmith, P.B. Hitchcock, D. McKerrecher, L.R. Titcomb, M.R.V. Williams, *An improved synthesis of bis (1,3-di-N-tert-butylimidazol-2-ylidene) palladium (0) and its use in C-C and C-N coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 617-618 (2001) 635-639
- [88] V.P.W. Böhm, T. Weskamp, C.W.K. Gstöttmayr, W.A. Herrmann, *Nickel-catalyzed cross-coupling of aryl chlorides with aryl grignard reagents*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 1602-1604
- [89] J. Huang, S.P. Nolan, *Efficient cross-coupling of aryl chlorides with aryl grignard reagents (Kumada reaction) mediated by a palladium/imidazolium chloride system*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 9889-9890
- [90] G.A. Grasa, S.P. Nolan, *Palladium/imidazolium salt catalyzed coupling of aryl halides with hypervalent organostannates*, **Org. Lett.**, 3 (2001) 119-122
- [91] M. Prinz, M. Grosche, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, *Unsymmetrically substituted iridium (III) carbene complexes by a CH-activation process*, **Organometallics**, 19 (2000) 1692-1694
- [92] H.M. Lee, D.C. Smith Jr, Z. He, E.D. Stevens, C.S. Yi, S.P. Nolan, *Catalytic hydrogenation of alkenes by the ruthenium carbene complex $HRu(CO)Cl(PCy)_3(Imes)$ ($Imes=Bis(1,3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene)$)*, **Organometallics**, 20 (2001) 794-797
- [93] A.C. Chen, L. Ren, A. Decken, C.M. Crudden, *Rhodium carbene complexes: Highly selective catalysts for the hydroformylation of styrene derivatives*, **Organometallics**, 19 (2000) 3459-3461
- [94] H.M. Lee, T. Jiang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *A cationic iridium complex bearing an imidazol-2-ylidene ligand as alkene hydrogenation catalyst*, **Organometallics**, 20 (2001) 1255-1258

- [95] A.C. Hillier, H.M. Lee, E.D. Stevens, S.P. Nolan, *Cationic iridium complexes bearing imidazol-2-ylidene ligands as transfer hydrogenation catalysts*, **Organometallics**, 20 (2001) 4246-4252
- [96] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P.H. Dixneuf, *New (carbene) ruthenium arene complexes: Preparation and uses in catalytic synthesis*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439
- [97] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A**, 118 (1997) L1-L4
- [98] W. Baratta, W.A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Convenient syntheses of novel ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbenes*, **J. Organomet. Chem.**, 593-594 (2000) 489-493
- [99] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P.H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium (I) and ruthenium (II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158
- [100] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **J. Mol. Catal. A**, 215 (2004) 45-48
- [101] C. Desmarets, S. Kühl, R. Schneider, Y. Fort, *Nickel (0)/imidazolium chloride catalyzed reduction of aryl halides*, **Organometallics**, 21 (2002) 1554-1559
- [102] J. Louic, R.H. Grubbs, *Highly active iron imidazolylidene catalysts for atom transfer radical polymerization*, **Chem. Commun.**, 16 (2000) 1479-1480
- [103] D. Enders, H. Gielen, *Synthesis of chiral triazolinylidene and imidazolinylidene transition metal complexes and first application in asymmetric catalysis*, **J. Organomet. Chem.**, 617-618 (2001) 70-80
- [104] D. Enders, H. Gielen, J. Runsink, K. Breuer, S. Brode, K. Boehm, *Diastereoselective synthesis of chiral (triazolinylidene) rhodium complexes containing an axis of chirality*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 7 (1998) 913-919
- [105] D. Enders, H. Gielen, K. Breuer, *Catalytic asymmetric hydrosilylation with (triazolinylidene) rhodium complexes containing an axis of chirality*, **Tetrahedron Asymmetry**, 8 (1997) 3571-3574
- [106] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Enantioselective conjugate addition of diethylzinc using catalytic silver (I) diaminocarbenes and Cu(OTf)₂*, **Tetrahedron Asymmetry**, 12 (2001) 2087-2089
- [107] D.S. McGuinness, K.J. Cavell, B.F. Yates, *Unprecedented C-H bond oxidative addition of the imidazolium cation to Pt⁰: a combined density functional analysis and experimental study*, **Chem. Commun.**, 4 (2001) 355-356
- [108] V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann, *Coordination chemistry and mechanisms of metal-catalyzed C-C coupling reactions, Part 12 Nonaqueous ionic liquids: Superior reaction media for the catalytic Heck-vinylation of chloroarenes*, **Chem. Eur. J.**, 6 (2000) 1017-1025
- [109] V. Calo, A. Nacci, L. Lopez, A. Napola, *Arylation of α -substituted acrylates in ionic liquids catalyzed by a Pd benzothiazole carbene complex*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 4701-4703
- [110] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, L. Lopez, A. di Cosmo, *Heck reaction of β -substituted acrylates in ionic liquids catalyzed by a Pd benzothiazole carbene complex*, **Tetrahedron**, 57 (2001) 6071-6077
- [111] V. Calo, R. Del Sole, A. Nacci, E. Schingaro, F. Scordani, *Synthesis and crystal structure of bis (2,3-dihydro-3-methylbenzothiazole-2-ylidene) palladium (II) diiodide: The first palladium complex with benzothiazole carben ligands suitable for homogeneous catalysis*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2000) 869-871

- [112] N. Gürbüz, İ. Özdemir, T. Seçkin, B. Çetinkaya, *Surface modification of inorganic oxide particles with a carbene complex of palladium: A recyclable catalyst for the Suzuki reaction*, **J. Inorg. Organomet. Polymers.**, 14 (2004) 149-159
- [113] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Terrenos, K.P. Wainwright, *The synthesis and properties of the transannularly bonded electron rich olefin derived from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; X-ray crystal structure of the chelating cis-dicarbenerhodium (I) salt obtained therefrom*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 24 (1980) 1180-1181
- [114] M.J. Doyle, M.F. Lappert, P.L. Pye, P. Terrenos, *Carbene complexes. Part 18. Synthetic routes to electron-rich olefin-derived mono carbene rhodium (I) neutral and cationic complexes and their chemical and physical properties*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 11 (1984) 2355-2364
- [115] W.A. Herrmann, C. Köcher, *N-heterocyclic carbene*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2162-2187
- [116] B. Cornils, W.A. Herrmann, (Eds.), *Applied homogenous catalysis with organometallic compound*, **WCH Weinheim**, (1996)
- [117] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *First ruthenium complexes with a chelating arene carbene ligand as catalytic precursors for alkene metathesis and cycloisomerisation*, **New. J. Chem.**, 25 (2001) 519-521
- [118] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M.N. Tahir, C. Arıcı, *Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Organomet. Chem.**, 633 (2001) 27-32
- [119] D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Press Ltd**, Sec. Ed (1980)
- [120] D.E. Devos, E.J.P. Feijen, R.A. Schoonheydt, P.A. Jacobs, *Influences of ligand and of zeolite topology on the structure of Co^{II} Schiff base chelates in faujasite type zeolites*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 4746-4752
- [121] W.Y. Sun, B.L. Fei, T. Okamura, W.X. Tang, N. Ueyama, *Construction and characterization of organic inorganic hybridized molecules with infinite 2D grid network and 1D zigzag chain structures*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2001) 1855-1861
- [122] I. Fleming and D.H. Williams, *Spectroscopic methods in organic chemistry*, McGraw-Hill Publishing Comp. Limited, (1966)
- [123] K.S. Coleman, H.T. Chamberlayne, S. Turberville, M.L.H. Green and A.R. Cowley, *Silver (I) complex of new imino-N-heterocyclic carbene and ligand transfer to palladium (II) and rhodium (I)*, **Dalton Trans.**, (2003) 2917-2922
- [124] H.M. Lee, P.L. Chiu, C.H. Hu, C.L. Lai, Y.C. Chou, *Synthesis and structural characterization of metal complexes based on pyrazole/imidazolium chlorides*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 403-414

ÖZGEÇMİŞ

Beyhan Yiğit, 1973 yılında Malatya-Yeşilyurt'da doğdu. İlk öğrenimini Malatya, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1995 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden birincilikle mezun oldu. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisansını tamamladı. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu doktora sınavını kazandı. 1996 yılından itibaren İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.