

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ARILASYONU

ENES EVREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

2019

Ailem'e

Tezin Başlığı: Heteroaromatik Bileşiklerin Arilasyonu

Tezi Hazırlayan: Enes Evren

Sınav Tarihi : .. / .. /..

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR**

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT

Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘‘Heteroaromatik Bileşiklerin Arilasyonu’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım

Enes EVREN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HETEROAROMATİK BİLEŞİKLERİN ARILASYONU

Enes EVREN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

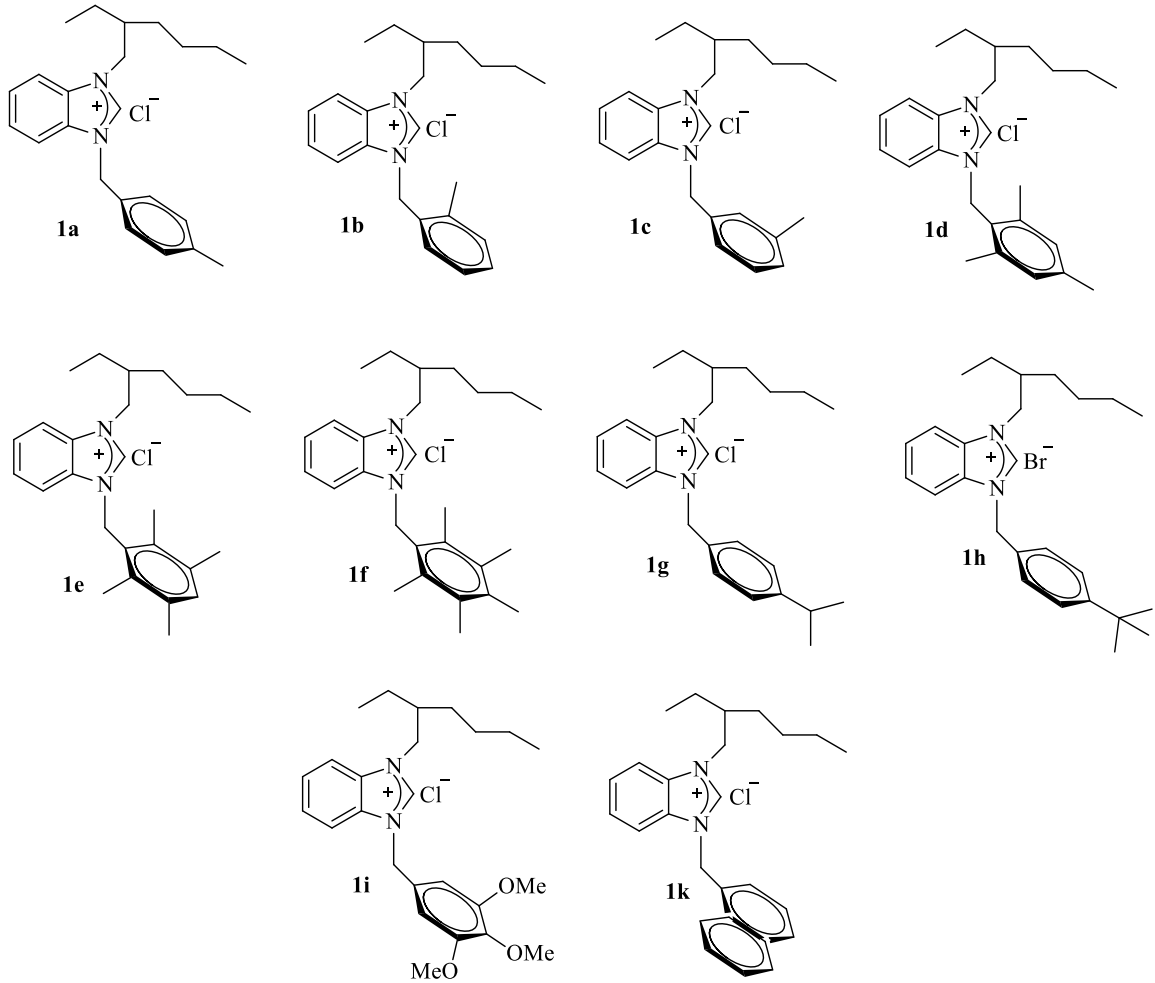
xvi + 99 sayfa
2019

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

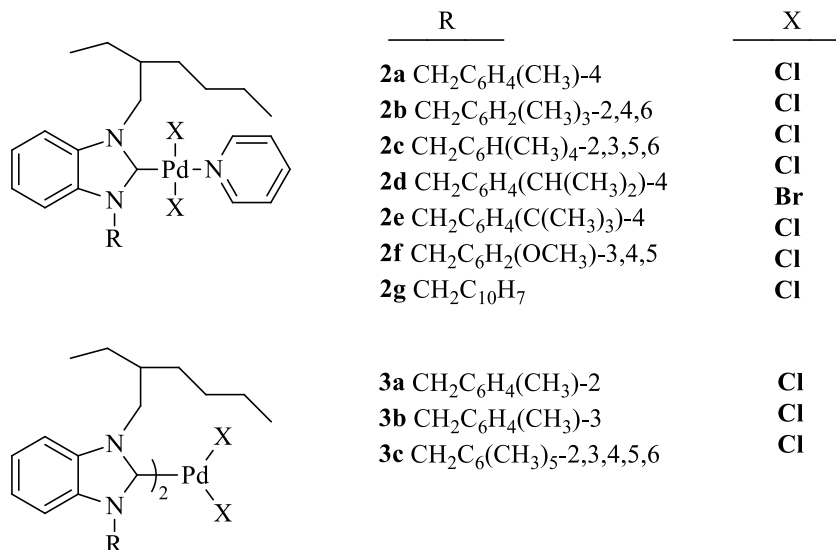
Ekonomik açıdan önemli sayılabilecek birçok farmasötik veya zirai kimyasal madde, vazgeçilemez alt yapılar olarak heteroaril birime sahip olduğundan, heteroaromatik bileşikler, biyoloji veya malzeme bilimleri gibi çeşitli alanlarda çok çeşitli uygulamaları içeren kapsamlı bir geçmişe sahip önemli yapısal birimlerdir. Heteroarenlerin aril halojenürlerle doğrudan arillenmesi modern organik sentezde C-C bağlarının oluşumu için en değerli yöntem haline gelmiştir. Aril halojenürler ve heteroarenler arasındaki doğrudan eşleşme, tepkime aşamalarının en aza indirilmesi ve yan ürün oluşumunun azaltılması açısından avantajlıdır. Son yıllarda, bu alandaki çok çeşitli çalışmalar yeni C-H bağ dönüşümlerinin gelişimine odaklanmıştır. Bu gelişmeden sonra, piroller, azoller, (benzo) tiyofenler ve (benzo) furanlar gibi diğer değerli heteroarenlerin doğrudan arillenmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. N-heterosiklik karben (NHC) ligandları, elektronik ve sterik olarak kontrol edilebilir ve genellikle farklı metal iyonları ile termal olarak kararlı bileşikler oluştururlar. NHC ligandlarının güçlü σ -donör fakat zayıf π -alıcı özellikleri, birçok kararlı palladyum(II)-NHC kompleksinin oluşumunu da sağlamaktadır. Palladyum(II)-NHC kompleksleri aktivitesi, kararlılığı ve seçiciliği nedeniyle, çok sayıda doğrudan arilleme reaksiyonunda oldukça reaktif ve seçici katalizörler olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Bu amaçla tez kapsamında yeni karben öncülleri ve palladyum kompleksleri sentezlenerek heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Elde edilen bulgular üç alt basamakta toplanabilir:

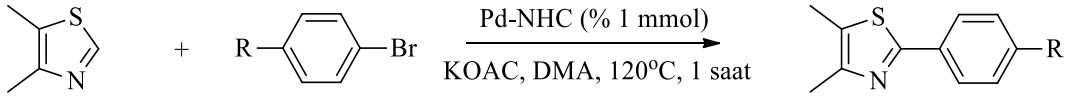
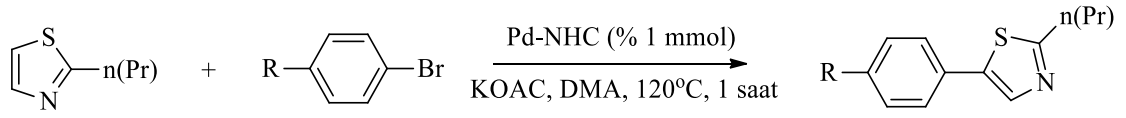
1) Alkil halojenürler ile 1-(2-Etilhekzilbenzimidazol) kullanılarak benzimidazolyum tuzları (**1a-1k**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile açıklandı.



2) Sentezlenen benzimidazolyum tuzları, PdCl₂ ve Pd(OAc)₂ ile uygun şartlarda etkileştirilerek Pd-NHC Kompleksleri sentezlendi ve yapıları aydınlatıldı (**2a-2h** ve **3a-3c**)



3) Sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin heteroaromatik bileşiklerin arilasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



ANAHTAR KELİMELER: N-heterosiklik karben, N-heterosiklik karben kompleksi, arilasyon, katalitik aktivite, benzimidazol, Pd-NHC

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ARYLATION OF THE HETEROAROMATIC COMPOUNDS

Enes EVREN

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

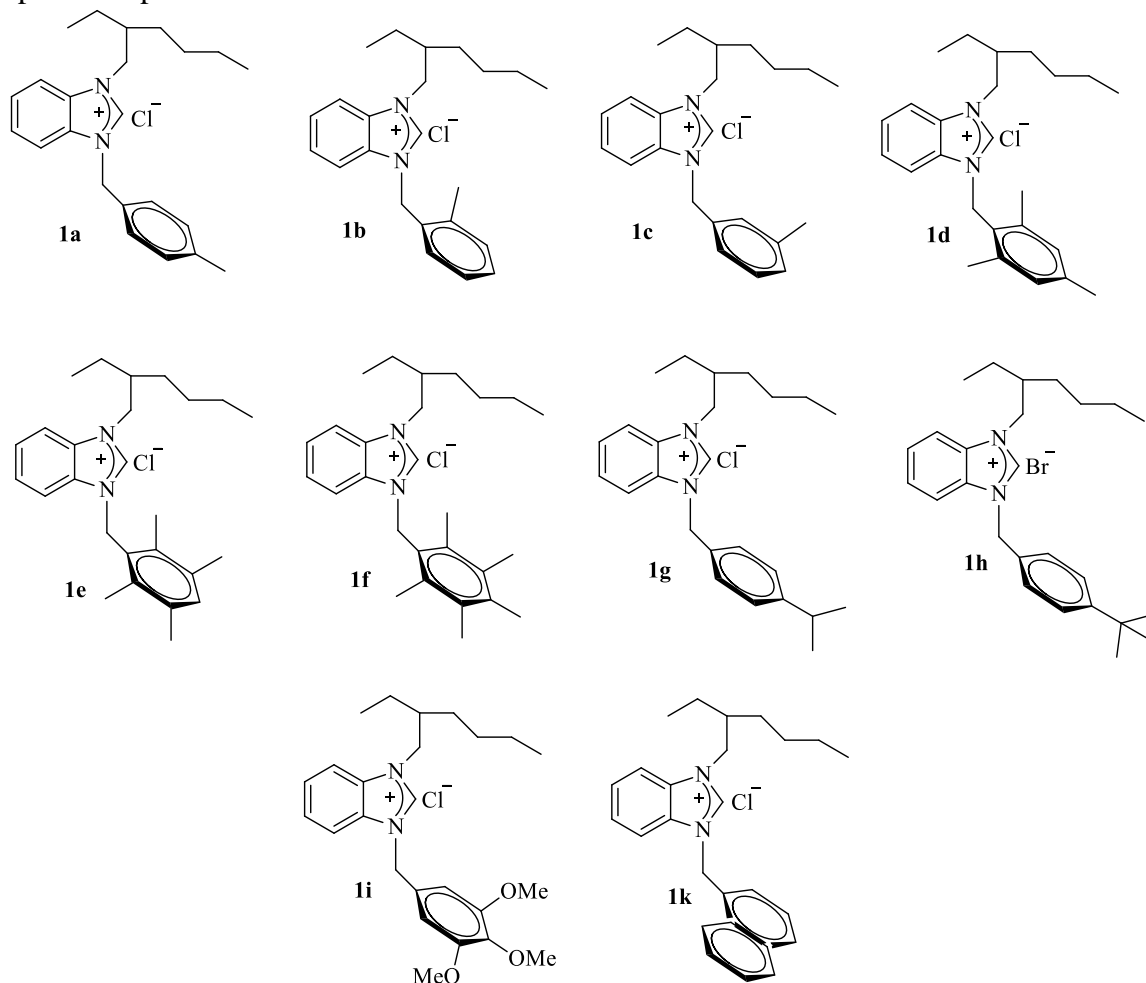
xvi + 99 Pages
2019

Supervisor : Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

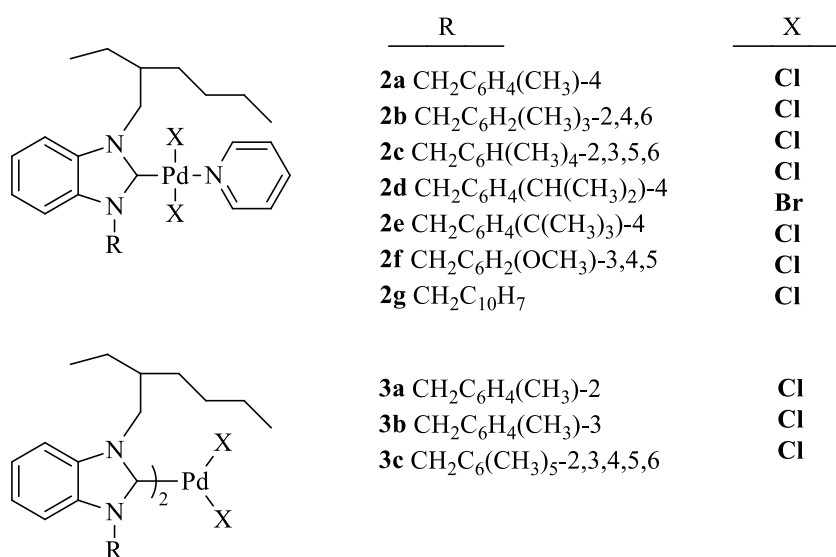
Heteroaromatic compounds are important structural moieties with an extensive history of diverse applications in a variety of fields, such as biology or material sciences, since, numerous economically important pharmaceuticals or agrochemicals have bi(hetero)aryl units as indispensable substructures. The direct arylation of heteroarenes with aryl halides has become the most valuable method for the formation of C(sp²)-C(sp²) bonds in contemporary organic synthesis. Therefore, the direct coupling between aryl halides and heteroarenes is advantageous with respect to a minimization of reaction steps and a reduction of byproduct formation. In recent years, a wide variety of studies in this field focused on the developments of new C-H bond transformations. After this development, various methods for direct arylation of other valuable heteroarenes such as pyrroles, azoles, (benzo)thiophenes and (benzo)furans have been developed. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands are electronically and sterically tunable, and they generally form thermally stable compounds with different metal ions. The strong σ -donating but poor π -accepting ability of NHC ligands lead also to the formation of many stable palladium(II)-NHC complexes. Due to activity, stability and selectivity of palladium(II)-NHC complexes, they have been widely used as highly reactive and rather selective catalysts for numerous direct arylation reactions. For this purpose new carbene precursors and their palladium complexes were synthesized and catalytic activities of the heteroaromatic compounds were investigated in this thesis.

The finding can be explained in three sub-step:

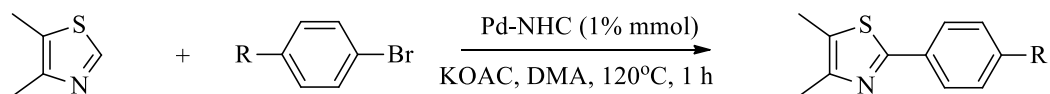
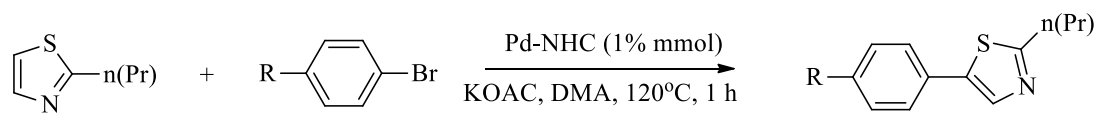
1) Benzimidazolium salts (**1a-1k**) were synthesized using alkyl halides with 1-(2-ethylhexyl)benzimidazole) and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



2) The synthesized benzimidazolium salts were reacted with PdCl_2 and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ under appropriate conditions to synthesize Pd-NHC complexes (**2a-2g** and **3a-3c**) and their structures were elucidated by appropriate spectroscopic methods.



3) The catalytic activity of synthesized Pd-NHC complexes in the arylation reaction of heteroaromatic compounds were investigated.



KEYWORDS: N-heterocyclic carbene, N-heterocyclic carbene complexes, arylation, catalytic activity, benzimidazole, Pd-NHC

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmaların tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde bu tez çalışmasında bana yön gösteren, her konuda destek, bilgi, ilgisini esirgemeyen sayın hocam **Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR**'e;

Yapmış olduğum çalışmaların deneysel tüm bölümlerinde bilgi ve desteklerini esirgemeyen hocalarım;

Sayın; **Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ**

Sayın; **Dr. Emine Ö. KARACA**

Sayın; **Dr. Aydın AKTAŞ** 'a

Çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarını esirgemeyen Organometalik Kimya Kataliz Laboratuvar grubuna

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER	1
1.1 N-Heterosiklik Karbenler	2
1.2 Metal Karben Kompleksleri	4
1.2.1 Fischer Karben Kompleksleri	4
1.2.2 Schrock Karben Kompleksleri	4
1.3 N-Heterosiklik Karben	5
1.3.1 Serbest NHC'nin doğrudan metallerle etkileşimi	5
1.3.2 Azolyum Tuzlarının Deprotasyonu	6
1.3.3 Elektronca Zengin Olefinin Bölünmesi	6
1.3.4 Transmetalasyon	7
1.4 N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları	8
1.4.1 C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları	8
1.4.1.1 Suzuki-Miyaura Eşleşmesi	9
1.4.1.2 Hiyama Eşleşmesi	10
1.4.1.3 Mizoroki – Heck Eşleşmesi	10
1.4.1.4 Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi	11
1.4.1.5 Negishi Eşleşmesi	12
1.4.1.6 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi	12
1.4.1.7 Stille Eşleşmesi	13
1.4.2 Olefin Metatezi.....	13
1.4.3 Siklopropanasyon.....	14
1.4.4 Hidrosilasyon	15
1.4.5 Furan Sentezi.....	16

1.4.6	Aminasyon	16
1.5	Arilasyon Tepkimeleri	17
1.5.1	Furan Türevi Arilasyonu	17
1.5.2	Benzofuran Türevlerinin Arilasyonu	18
1.5.3	Tiyofen Türevlerinin Arilasyonu	19
1.5.4	Benzotiyofen Türevlerinin Arilasyonu	21
1.5.5	Pirol Türevlerinin Arilasyonu	23
1.5.6	İndol Türevlerinin Arilasyonu.....	27
1.6	Çalışmanın Amacı	28
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
2.1	Benzimidazol Tuzlarının Sentezi	30
2.1.1	<i>N</i> -(2-Etilhekzil)benzimidazol Sentezi	31
2.1.2	1-(2-Etilhekzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1a , sentezi.....	31
2.1.3	1-(2-Etilhekzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1b , sentezi	32
2.1.4	1-(2-Etilhekzil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c , sentezi	32
2.1.5	1-(2-Etilhekzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1d , sentezi	32
2.1.6.	1-(2-Etilhekzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1e , sentezi.....	33
2.1.7	1-(2-Etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1f , sentezi.....	33
2.1.8	1-(2-Etilhekzil)-3-(4- <i>izo</i> -propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1g , sentezi	34
2.1.9	1-(2-Etilhekzil)-3-(4- <i>t</i> -bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 1h , sentezi ...	34
2.1.10	1-(2-Etilhekzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 1i , sentezi.....	34
2.1.11	1-(2-Etilhekzil)-3-(1-(klorometil)naftalin)benzimidazolyum klorür, 1k , sentezi.....	35
2.2	Benzimidazol-2-iliden Pd-PEPSSI komplekslerinin sentezi	35
2.2.1	Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2a , sentezi	35
2.2.2	Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2b , sentezi	36
2.2.3	Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2c , sentezi.....	36
2.2.5	Dibromo[1-(2-etilhekzil)-3-(4- <i>ter</i> -butilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2e , sentezi.....	37

2.2.6	Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum (II), 2f , sentezi	38
2.2.7	Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-((1-klormetil)naftalin)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2g , sentezi	38
2.3	Benzimidazol-2-iliden Bis-Pd komplekslerinin sentezi.....	39
2.3.1	Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3a , sentezi	39
2.3.2	Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3b , sentezi.....	39
2.3.3	Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3c , sentezi	40
2.4	Pd-NHC katalizasyonunun arilasyonu	41
2.4.1	Tiyazolün C5 arilasyonu	41
2.4.2	4,5-Dimetiltiyazolün C2 arilasyonu	41
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
3.1	Benzimidazolyum tuzlarının sentezi	42
3.2	Sentezlenen Benzimidazol-2-iliden-Pd-PEPSI Kompleksleri	64
3.3	Sentezlenen Benzimidazol-2-iliden Bis-Pd kompleksleri.....	79
3.3	Pd-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Arilasyon	86
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	90
5.	KAYNAKLAR	94
	ÖZGEÇMİŞ.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	karben genel gösterimi.....	1
Şekil 1.2	Karben çeşitleri.....	1
Şekil 1.3	Karbenin metale bağlanması.....	2
Şekil 1.4	1995 yılından günümüze kadar sentezlenmiş kararlı NHC'ler.....	3
Şekil 1.5	Fischer türü karbenlerin metale bağlanması.....	4
Şekil 1.6	Schrock türü karbenlerin metale bağlanması.....	5
Şekil 1.7	Herrmann Rodyum kompleksi.....	6
Şekil 1.8	Elektronca zengin olefin bölünmesi.....	6
Şekil 1.9	B.Çetinkaya ve ark. ezo böl. yöntemiyle sentezlediği Rh ve Ru kompleksleri.....	7
Şekil 1.10	Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon.....	7
Şekil 1.11	C-C bağ oluşum reaksiyonları.....	9
Şekil 1.12	Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu.....	9
Şekil 1.13	Suda Suzuki-miyaura eşleşme reaksiyonu.....	10
Şekil 1.14	Hiyama eşleşme reaksiyonu.....	10
Şekil 1.15	Mizoroki – Heck Eşleşme reaksiyonu.....	10
Şekil 1.16	Sonogashira-Hagihara eşleşme reaksiyonu.....	11
Şekil 1.17	Negishi eşleşme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.18	Kumada-Tamao-Corriu eşleşme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.19	Stille eşleşme reaksiyonu.....	13
Şekil 1.20	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd NHC kompleksleri.....	14
Şekil 3.1	1a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	44
Şekil 3.2	1b bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	46
Şekil 3.3	1c bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	48
Şekil 3.4	1d bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	50
Şekil 3.5	1e bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	52
Şekil 3.6	1f bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	54
Şekil 3.7	1g bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.8	1h bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.9	1i bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	60
Şekil 3.10	1k bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.11	2a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	65
Şekil 3.12	2b bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.13	2c bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	69
Şekil 3.14	2d bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.15	2e bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.16	2f bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.17	2g bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.18	3a bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.19	3b bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	82
Şekil 3.20	3c bileşiğine ait ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	1a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	44
Çizelge 3.2	1b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	46
Çizelge 3.3	1c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	48
Çizelge 3.4	1d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	50
Çizelge 3.5	1e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	52
Çizelge 3.6	1f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	54
Çizelge 3.7	1g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	56
Çizelge 3.8	1h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	58
Çizelge 3.9	1i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	60
Çizelge 3.10	1k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	62
Çizelge 3.11	2a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	65
Çizelge 3.12	2b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	67
Çizelge 3.13	2c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	69
Çizelge 3.14	2d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	71
Çizelge 3.15	2e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	73
Çizelge 3.16	2f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	75
Çizelge 3.17	2g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	77
Çizelge 3.18	3a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	80
Çizelge 3.19	3b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	82
Çizelge 3.20	3c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri.....	84
Çizelge 3.21	2-n-Propiltiyazolün aril bromürler ile C5- arilasyonu.....	87
Çizelge 3.22	4,5-Dimetiltiyazolün aril bromürler ile C5- arilasyonu.....	89

ŞEMALAR DİZİNİ

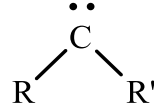
Şema 1.1 Nolan'ın sentezlediği farklı yapılardaki Pt-NHC'leri.....	5
Şema 1.2 metatez çeşitlerinin genel gösterimi.....	13
Şema 1.3 siklopropanasyon reaksiyonu.....	15
Şema 1.4 C5-ariarilfuran tepkimeleri.....	17
Şema 1.5 C3-diarillenme tepkimeleri.....	18
Şema 1.6 Tiyofenin C5 pozisyonundaki arilasyon tepkimeleri.....	20
Şema 1.7 Tiyofenin C4 pozisyonundaki arilasyon tepkimeleri.....	21
Şema 1.8 Özdemir ve ark. tarafından yapılan benzotiyazol arilasyon tepkimeleri.....	21
Şema 1.9 Benzotiyofenin C2 arilasyonu.....	22
Şema 1.10 Heterojen katalizli C-H arilasyon reaksiyonları.....	23
Şema 1.11 Pirel türevlerinin C2 ve C3 arilasyonu.....	24
Şema 1.12 Pirelün C2 pozisyonunda gerçekleşen arilasyonu.....	25
Şema 1.13 C2 bölge seçici arilasyon tepkimeleri.....	25
Şema 1.14 Pirelün aril iyodürlerle C2 arilasyonu.....	26
Şema 1.15 Pirelün C2 arilasyon tepkimeleri.....	26
Şema 1.16 Pirelün C2, C5 ve C2,C5-diarilasyonu.....	27
Şema 1.17 İndol türevlerinin arilasyonu.....	28
Şema 3.1 Pd-NHC sentezi.....	42
Şema 3.2 Sentezlenen benzimidazolyum tuzları.....	43
Şema 3.3 Sentezlenen PEPPSI-Pd-NHC kompleksleri.....	64
Şema 3.4 Sentezlenen bis-Pd-NHC kompleksleri.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	N-Heterosiklik Kaben
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
Et ₂ O	Dietil Eter
t-Bu	Tersiyer Bütil
PPh ₃	Trifenilfosfin
Ad	Adamentil
OMe	Metoksi
ezo	Elektronca zengin olefin
[kat.]	Katalizör
e.n.	Erime Noktası
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
o-	Orto
m-	Meta
p-	Para
°C	Santigrat Derece
KOAc	Potasyum Asetat
DMAc	Dimetilasetamid
SEM	2-(trimetilsilil)etoksimetil
s	singlet
d	dublet
t	triplet
sept	septet
m	multiplet

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karben; yapısında en az bir karbon atomu içeren ve değerlik kabuğunda eşleşmemiş iki elektron çifti bulunduran yüksüz yapılardır. En son yörüngedeki boş orbitalden dolayı son derece reaktiftir (Şekil 1.1).



R, R': F, Cl, Br, I, O, S, N, C

Şekil 1.1 Karben genel gösterimi.

Karbenler spin durumu ve melezleşme durumuna göre iki farklı türde karşımıza çıkmaktadır bunlar;

i) Singlet karben

ii) Triplet karben 'dir (şekil 1.2) [1].



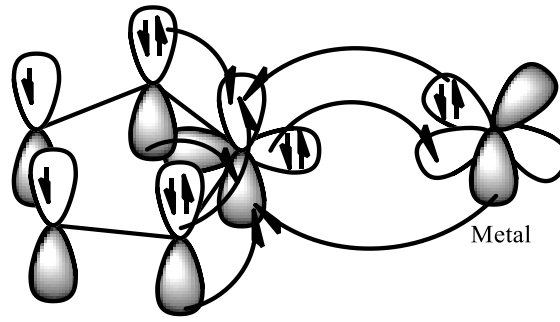
Şekil 1.2 Karben çeşitleri.

Triplet karbenlerde ortaklanmamış elektronları aynı yönde olup, farklı orbitallerde bulunur ve sp melezleşmesi görülmektedir. Singlet karbenlerde ise durum biraz daha farklıdır. Ortaklanmış elektron çifti zıt yönlü olup pπ orbitalindedir ve sp² melezleşmesi yapar. Triplet karbenin son yörüngesindeki tek elektronlu olmasından dolayı davranışları radikaller ile aynıdır. Triplet karbenler Schrock tipi karben, singlet karbenler ise Fischer tipi karbenler olarakta adlandırılmaktadır.

1.1 N-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karbenler Metal merkezine iki elektron sunan lewis bazları olup, periyodik tablodaki bütün metallere, özellikle geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilen singlet karbenlerdir. NHC'ler halkalı yapıda olup, karben karbonu iki azot atomuna sigma bağı ile bağlanmıştır.

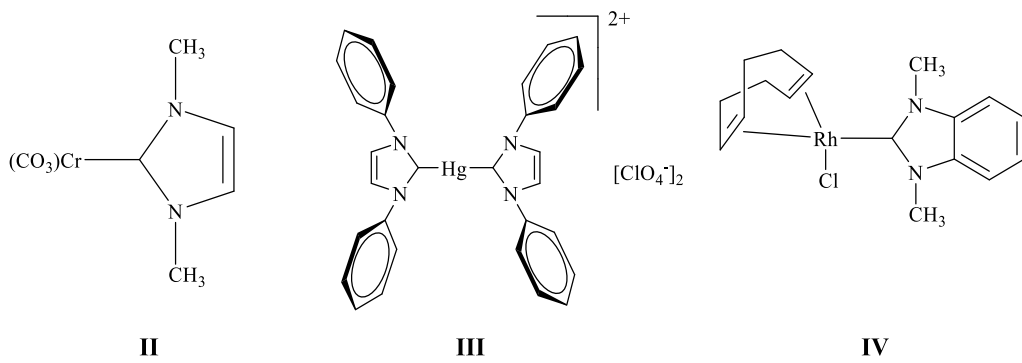
NHC halkasındaki azot atomları π -verici özelliği sayesinde ortaklanmamış elektronlar π -bağı yolu ile karben karbonuna verilir. Bu durum karben karbonunu elektronca zengin hale getirir. Böylece metal ile güçlü etkileşime girerler (Şekil 1.3) [2].



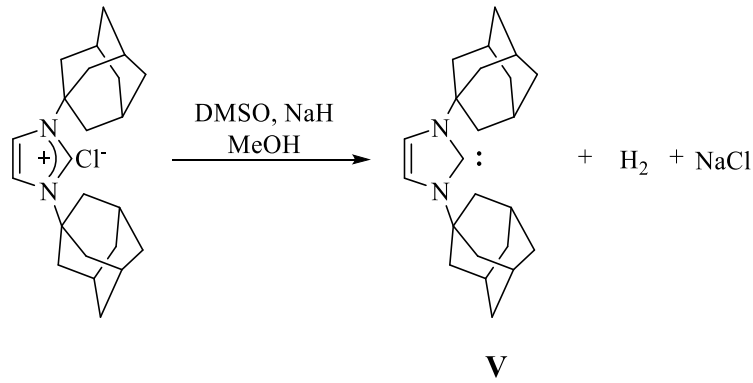
N-heterosiklik karben

Şekil 1.3 Karbenin metale bağlanması.

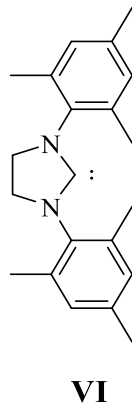
NHC'lerle ilgili ilk çalışmalar 1960'lı yıllarda Öfele ve Wanzlink tarafından başlatılmıştır (**II**, **III**). 1971 yıllarının başlarında Lappert metal olarak geçiş metali olan rodyumu kullanarak, Rh-NHC kompleksini (**IV**) sentezlemiştir [3].



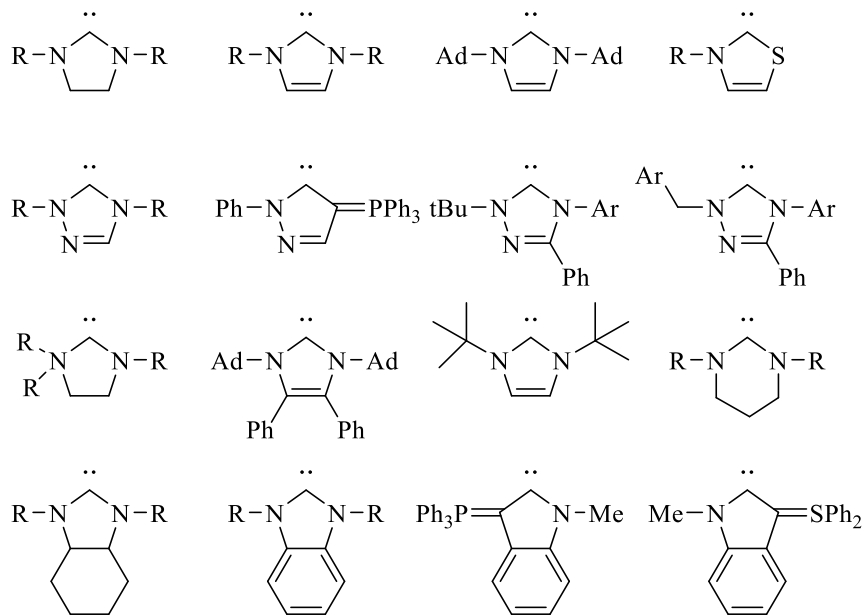
1991'de ilk kararlı, izole edilmiş NHC ligandı Arduengo ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (**V**) [4]. Azot üzerine bağlı hacimli ligandlar, yapının kararlı olmasını ve dimerleşmesinin önüne geçmesini sağlamıştır.



1995’de İlk kararlı doymuş N-heterosiklik karben (**VI**) Arduengo ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [5].



1995 yılında ilk kararlı karbenin izole edilmesiyle birlikte, günümüze kadar kararlı ve farklı özellikteki NHC’ler sentezlenmiştir (Şekil 1.4) [6,7].



Şekil 1.4 1995 yılından günümüze kadar sentezlenmiş kararlı NHC’ler.

1.2 Metal Karben Kompleksleri

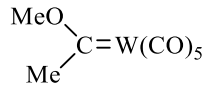
Karben ligandının eşleşmemiş elektronu ile metale çift bağla bağlaması sonucu oluşan yapılardır (VII).



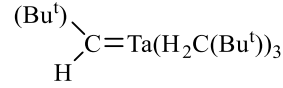
VII

Burada M; metali L; karbenin dışındaki ligandaları X veya Y ise; alkil, aril, halojenler, heteroatomları (N, S, O) simgelemektedir [8].

İlk karben kompleksi fischer tarafından sentezlenmiştir (VIII). Daha sonra ilk alkiliden kompleksi ise 1974'de Schrock tarafından sentezlenmiştir (IX).



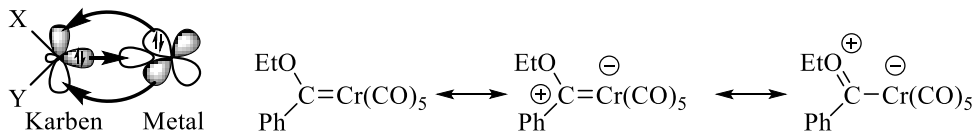
VIII



IX

1.2.1 Fischer Karben Kompleksleri

Fischer karben kompleksleri singlet yapıda bulunan elektrofilik bir karben karbonuna sahiptir. Fischer karbenler genellikle π -alıcı özellik gösterirler ve periyodik tablonun orta ve son sıra geçiş metalleri ile [Fe(0), Mo(0), Cr(0)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal düşük oksidasyon basamağına sahiptir. Genel olarak X: alkil, aril; Y: O, N, S veya X ve Y: O, N, S gruplarını içerir (Şekil 1.5).

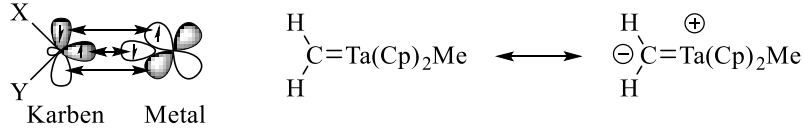


Şekil 1.5 Fischer türü karbenlerin metale bağlanması.

1.2.2 Schrock Karben Kompleksleri

Schrock karben kompleksleri triplet yapıda bulunan nükleofilik bir karben karbonuna sahiptir. Schrock karbenler genellikle iyi σ -alıcı ve iyi π -geri verici özellik gösterirler ve periyodik tablonun ilk sıra geçiş metalleri ile [Ti(IV), Ta(V)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal yüksek oksidasyon

basamağına sahiptir. Genel olarak X ve Y: alkil, aril grupları ve hidrojen atomu içerir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 Schrock türü karbenlerin metale bağlanması.

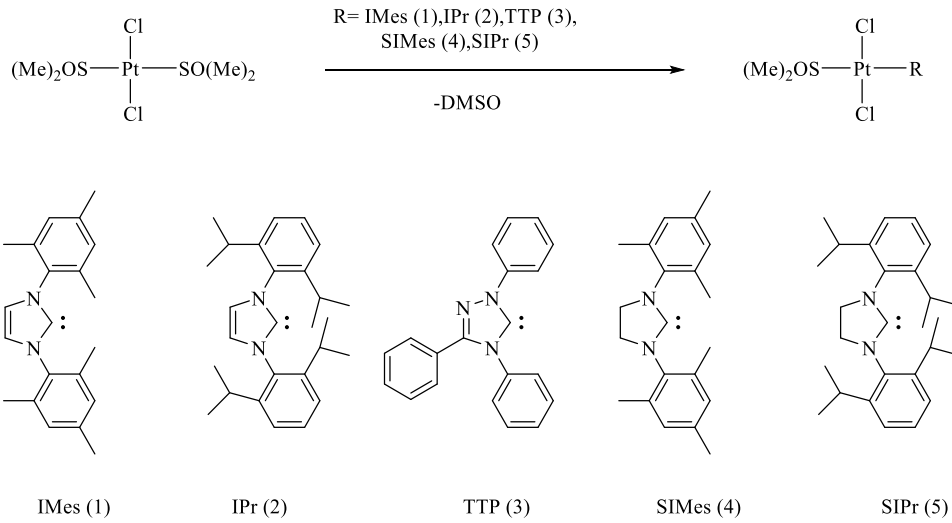
1.3 N-Heterosiklik Karben

NHC-metal komplekslerinin sentezinde farklı yöntemler mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılan bazı yöntemler şu şekildedir.

- (i) Serbest NHC'nin doğrudan metallerle etkileşimi
- (ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
- (iii) Elektronca zengin olefinin bölünmesi
- (iv) Transmetalasyon

1.3.1 Serbest NHC'nin doğrudan metallerle etkileşimi

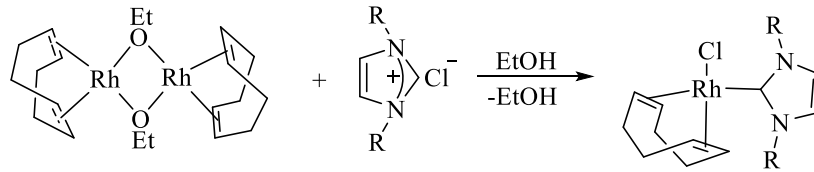
Azolyum tuzları güçlü bir bazla tepkimeye sokularak serbest karbenlerin oluşumu sağlanır. Daha sonra metal ile doğrudan etkileştirilerek metal-NHC kompleksinin hazırlanır. Nolan bu yöntemi kullanarak farklı yapılarda Pt-NHC'leri (Şema 1.1) sentezlemiştir [9].



Şema 1.1 Nolan'ın sentezlediği farklı yapılardaki Pt-NHC'ler.

1.3.2 Azolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

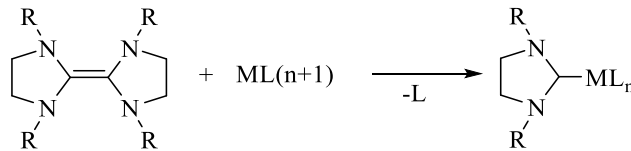
Kullanılan bu yöntemde öncelikle; Azolyum tuzları güçlü bazlarla etkileştirilerek deprotonasyona uğraması sağlanır. Açığa çıkan serbest karbenleri normal şartlarda izole edilmesi zor olacağından tepkime ortamında *in situ* uygun metal etkileşimi ile sentezlenmektedir. Baz olarak trietilamin, karbonat türevi bazların kullanımı dışında farklı olarak; NaH, KO^tBu, NaOAc kullanılmaktadır. Herrmann N-heterosiklik karbenleri, Pd(OAc)₂ ile tepkimeye sokarak Pd-NHC'leri, Rh, Ir ve metal alkoksitleri etkileştirerek Rh-NHC ve Ir-NHC komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 1.7) [10,11].



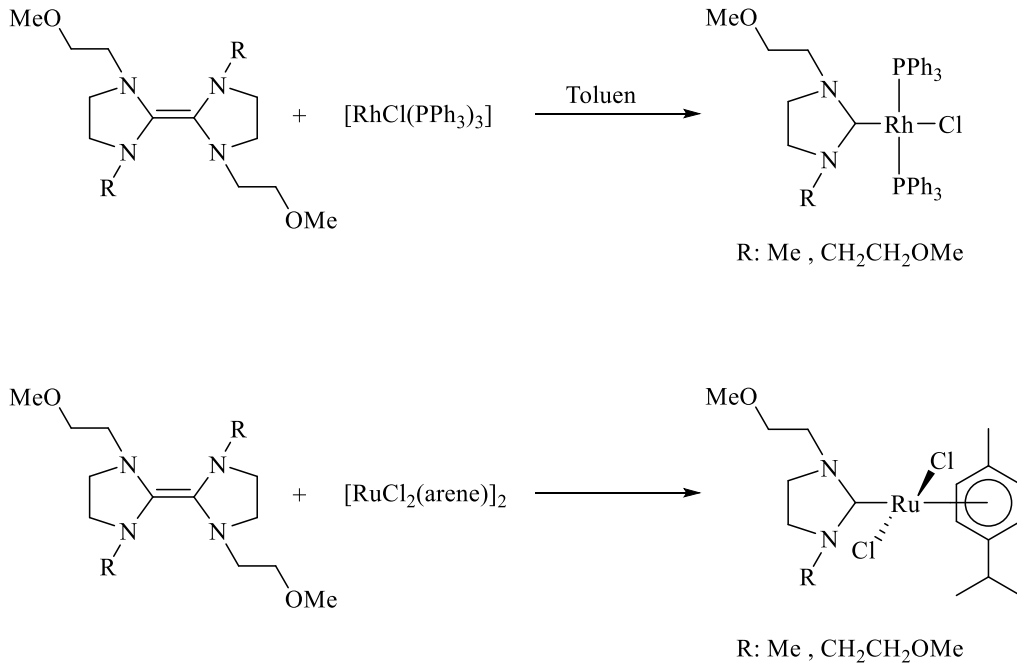
Şekil 1.7 Herrmann Rodyum kompleksi.

1.3.3 Elektronca Zengin Olefinin Bölünmesi

Elektronca zengin olefinler (ezo) nükleofilik özelliklerinden dolayı, uygun metallerle etkileştirildiğinde ısıl bölünme meydana gelir ve metal-NHC kompleksi oluşur (Şekil 1.8). B. Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefinlerin bölünmesi metodu ile Rh-NHC ve Ru-NHC komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 1.9) [12].



Şekil 1.8 Elektronca zengin olefin bölünmesi.

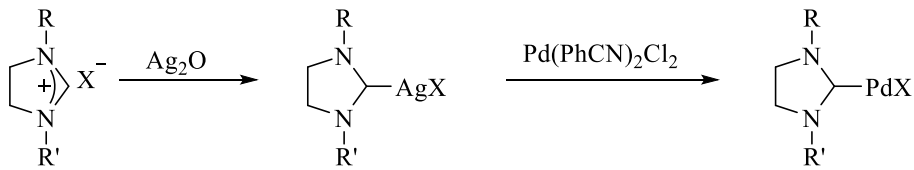


Şekil 1.9 B.Çetinkaya ve arkadaşlarının ezo bölünmesi yöntemiyle sentezlediği Rh ve Ru kompleksleri.

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren pek çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [13-36].

1.3.4 Transmetalasyon

NHC'nin protonunun güçlü asidik bağ yapmasından dolayı komplekslerinin sentezlenmesi güç olduğundan [37], bu yöntemin esas amacı doğrudan metal ile etkileştirildiğinde koordine olamayan metal-NHC kompleksleri için alternatif yol olarak kullanılmaktadır. NHC gümüş ile doğrudan etkileştirilerek Ag-NHC Kompleksi sentezlenir. Ag-NHC kompleksleri Pd(PhCN)₂Cl₂ ile tepkimeye sokularak, metallerin yer değiştirilmesi sağlanır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon.

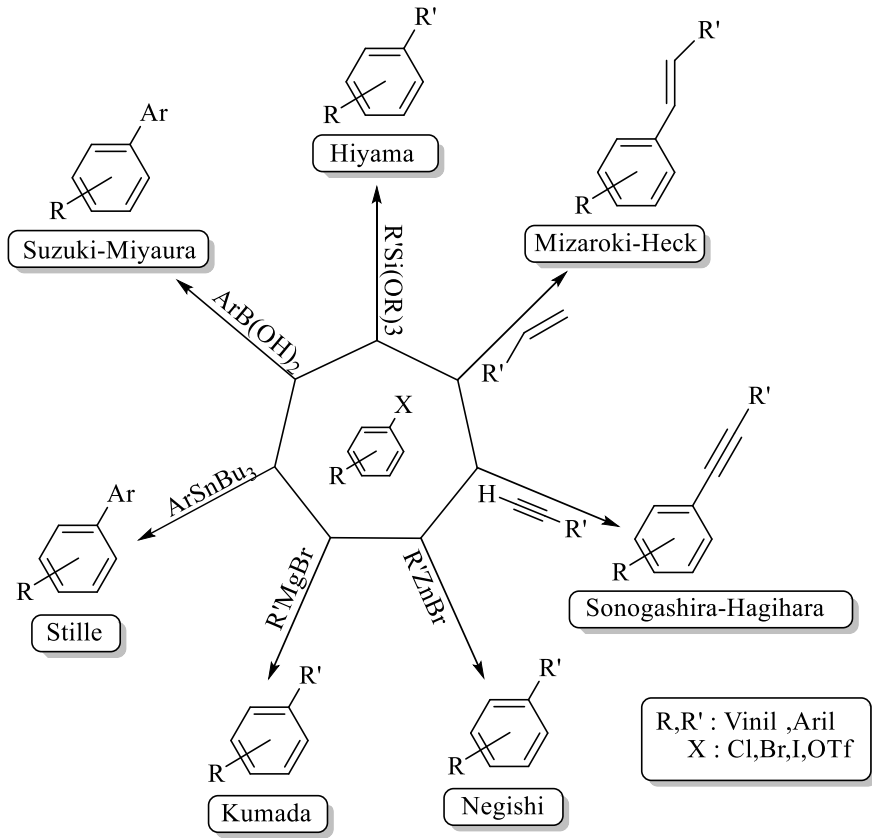
1.4 *N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

N-Heterosiklik karbenler, organometalik ve inorganik koordinasyon kimyasında evrensel ligandlar haline gelmişlerdir. Sadece herhangi bir geçiş metaline, düşük ya da yüksek bir oksidasyon basamağıyla değil aynı zamanda Be, S ve I gibi temel grup elementleriyle de bağ oluşturabilirler. Azot merkezinin σ -elektron sağlayıcı ve π -elektron verici karakterinden dolayı karben merkezi kararlıdır ve bu nedenle *N*-heterosiklik karbenler elektronca zengin nükleofilik türlerdir. Güçlü σ -elektron sağlayıcı özelliklerinden dolayı, NHC ligandları metal merkezine fosfinler gibi klasik ligandlardan daha güçlü bağlanırlar. *N*-heterosiklik karbenler, seçici koordinasyon kimyaları sayesinde C-C bağ oluşum tepkimeleri, olefin metatezi, siklopropanasyon, hidrosilasyon, furan sentezi, aminasyon, polimerizasyon, arilasyon ve hidroformilasyon gibi geniş bir alanda katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

1.4.1 C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Zirai ve farmasötik alanlarda başlıca kullanılan kimyasal maddeler C-C ve C-N bağları içerir. Endüstriyel alanda birçok maddenin sentezlenmesinde bu bağların önemi oldukça fazladır [38].

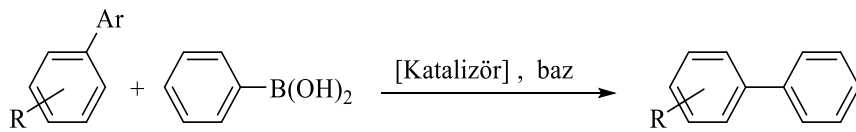
Suzuki-Miyaura, Negishi, Hiyama, Sonogashira-Hagihara, Stille, Kumada-Tamao-Corriu ve Mizoroki-Heck çapraz eşleşme reaksiyonları önemli C-C bağ oluşum reaksiyonlarıdır (Şekil 1.11). Buna benzer çapraz eşleşme reaksiyonlarında genellikle palladyum katalizörleri tercih edilmektedir [39].



Şekil 1.11 C-C bağ oluşum reaksiyonları.

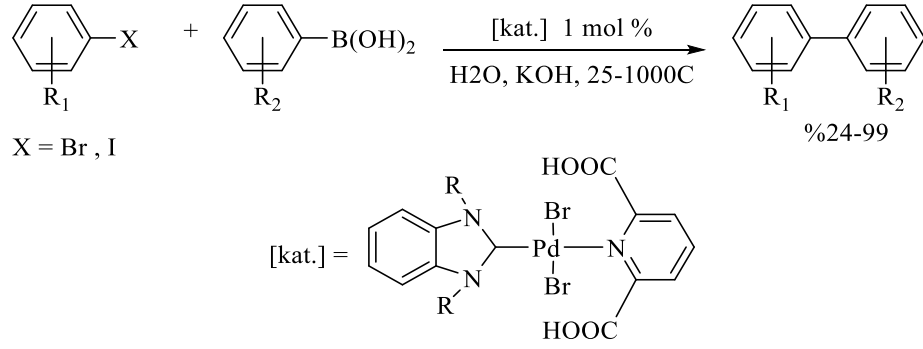
1.4.1.1 Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

Sıkça çalışılan çapraz eşleşme reaksiyonu olup aril halojenürlerle boronik asitler arasında, Pd katalizörlüğünde gerçekleşen tepkimelerdir. Biaril reaksiyonlarını oluşturmak için kullanılan eşleşme reaksiyonlarıdır (Şekil 1.12) [40].



Şekil 1.12 Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu.

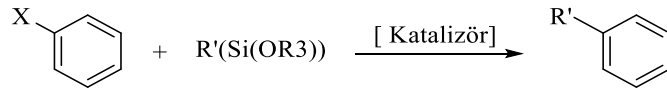
Son yıllarda Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimeleri sulu ortamda gerçekleştirilmektedir. B.Çetinkaya ve arkadaşları suda çözünebilir piridin lidandı üzerindeki mevcut olan asidik grupları bulunan Pd-NHC komplekslerini sentezleyip ve bu komplekslerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (Şekil 1.13) [41].



Şekil 1.13 Suda Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonu.

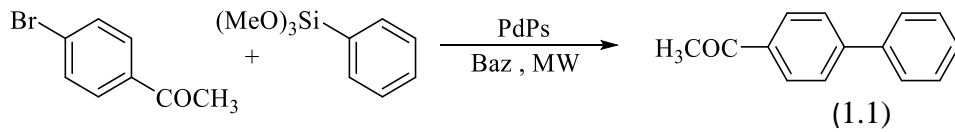
1.4.1.2 Hiyama Eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi organosilan ve türevleri ile organik halojenürler arasındaki eşleşme reaksiyonlarıdır. Organosilan ve türevlerinin toksik olmaması nedeniyle bu eşleşme stili eşleşmesine alternatifi olarakta kullanılmaktadır (Şekil 1.14) [42].



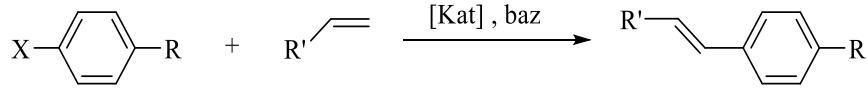
Şekil 1.14 Hiyama eşleşme reaksiyonu.

Dipen Shah ve Harjinder Kaur'ın çalışmalarında 4-bromoasetofenon ile feniltrimetoksisilan etkileştirerek yüksek verimde biaryl elde etmişlerdir. Keton yerine aril aldehit türevleri ve aril halojenür türevleri kullanarak birçok hiyama eşleşme reaksiyonlarında %90 üzerinde yüksek verim elde etmiştir (1.1) [43].



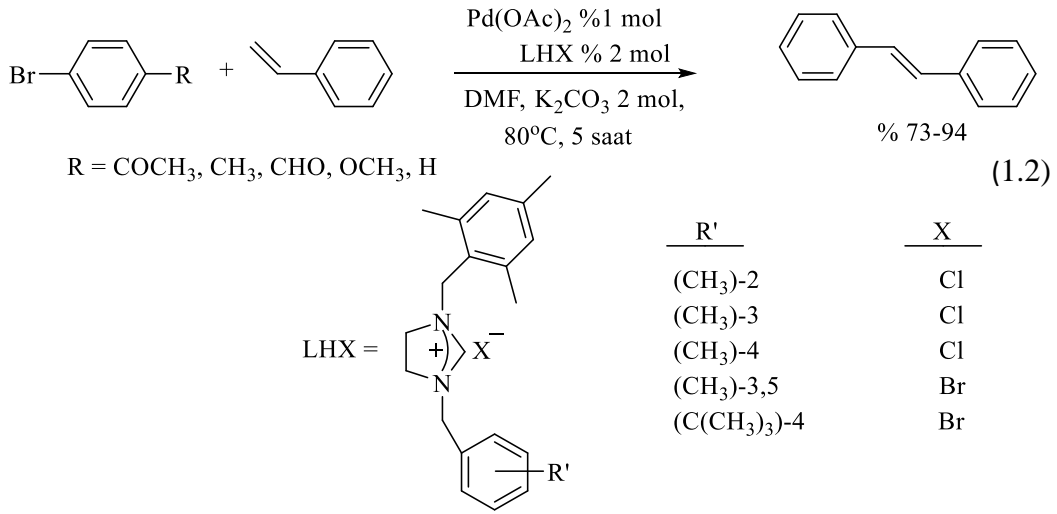
1.4.1.3 Mizoroki – Heck Eşleşmesi

Alkenlerin, aril halojenür veya vinil halojenürlerle uygun baz varlığında ve Pd katalizörlüğünde oluşan eşleşme reaksiyonudur. Heck ve Mizoroki birbirinden bağımsız bir şekilde 1970'li yılların başlarında keşfetmişlerdir (Şekil 1.15) [44].



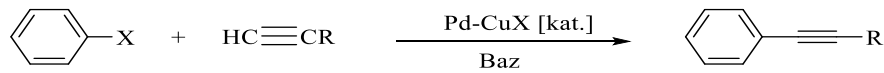
Şekil 1.15 Mizoroki – Heck Eşleşme reaksiyonu.

İ.Özdemir ve arkadaşları imidazolin tuzlarını Pd(OAc)₂ ile etkileştirerek *in situ* şartlar altında oluşturdukları Pd-NHC komplekslerinin Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelendiğinde iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.2) [45].



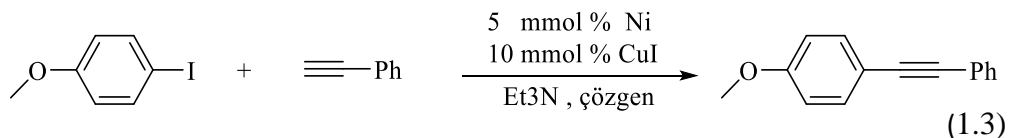
1.4.1.4 Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Terminal alkenlerin aril veya alkenil halojenürler ile Pd katalizörlüğünde gerçekleşen eşleşme tepkimesi olarak tanımlanır [46]. Katalizöre yardımcı olması amacıyla bakır tuzları kullanılmaktadır (Şekil 1.16).



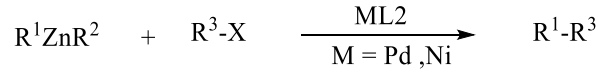
Şekil 1.16 Sonogashira-Hagihara eşleşme reaksiyonu.

Irina ve arkadaşları tarafından 4-iyodoanisol ve türevleriyle fenil asetilenin farklı tepkime şartlarında, CuI ile varlığında nikel kompleksleriyle eşleşme tepkimelerini incelemişlerdir (1.3) [47].



1.4.1.5 Negishi Eşleşmesi

1977 yılında Negishi eşleşmesi ilk olarak simetrik olmayan biarillerinde sentezinde kullanılmıştır. İlerleyen yıllarda Zr, Al, Zn gibi metallerle allil, vinil, benzil ve aril halojenürlerle Pd ve Ni katalizörlüğünde tepkimeler yapılmıştır (Şekil 1.17) [48].



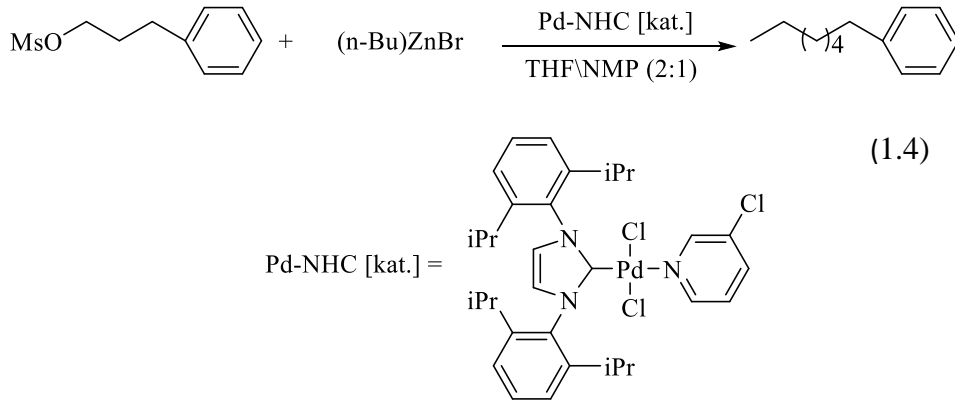
X= Br, I, Cl, OTf

R1= alkil, alkinil, vinil, aril

R3= benzil, vinil, aril, açil

Şekil 1.17 Negishi eşleşme reaksiyonu.

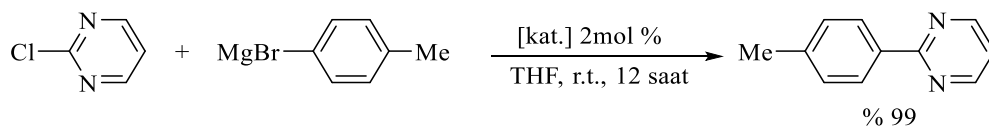
Organ ve arkadaşları tarafından PEPSI-IPr ligantına sahip olan Pd-NHC kompleksleri kullanılan oda koşullarında yaptıkları çalışmalarda iyi sonuçlar elde etmiştir (1.4) [49].



1.4.1.6 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi

Aril grubuna sahip Grignard bileşikleriyle vinil veya aril halojenürler arasındaki eşleşme reaksiyonudur [50,51]. Bu eşleşme reaksiyonlarında genel olarak Pd ve Ni katalizörleri kullanılmaktadır.

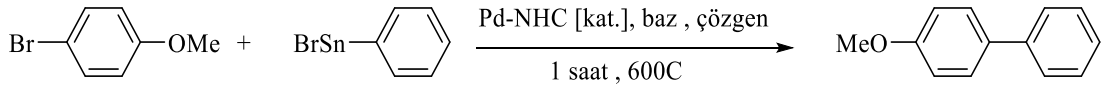
Kumada, Tamao ve Corriu 1972'de aril yada alkenil halojenürlerin Grignard tepkimelerinin Ni(II) kompleksleriyle katalizleneceğini göstermiştir (şekil 1.18).



Şekil 1.18 Kumada-Tamao-Corriu eşleşme reaksiyonu.

1.4.1.7 Stille Eşleşmesi

Aril-Sn bileşikleriyle aril halojenürlerin Pd katalizli eşleşme reaksiyonları Stille eşleşmesi olarak tanımlanır (Şekil 1.19). Tabii ürünlerin sentezlenmesinde, karbohidratların kimyası ve biyolojik araştırmalarda kullanılmaktadır [52]. Jonh Kenneth Stille ve David Milstein tarafından 1977’de keşfedilmiştir.

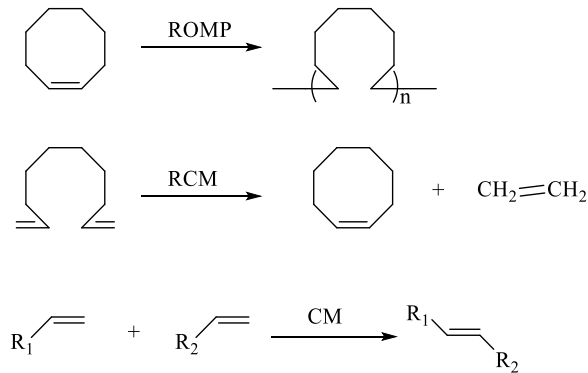


Şekil 1.19 Stille eşleşme reaksiyonu.

Havadaki nem ve oksijene duyarlı olmadıklarından dolayı Pd katalizörlüğü eşliğinde biarillerin sentezlenmesinde basit ve etkili bir eşleşme reaksiyonudur [53].

1.4.2 Olefin Metatezi

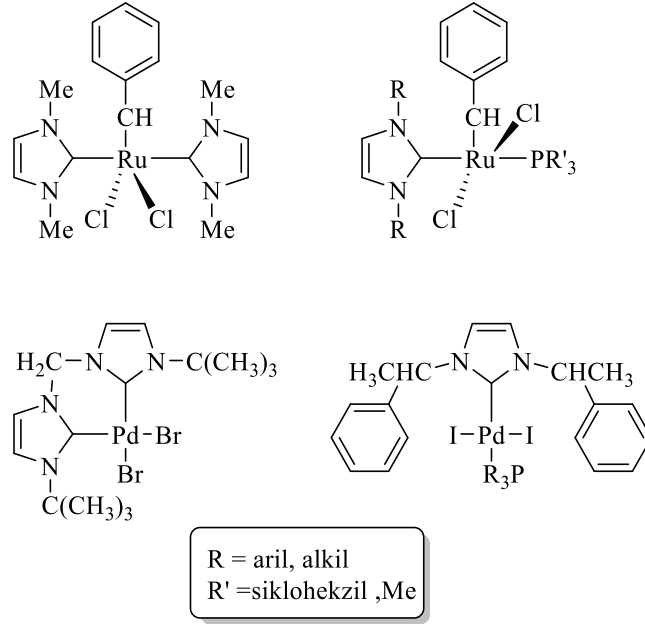
Olefin metatezi, doymamış C-C bağlarının metal-NHC kompleksleri katalizörlüğünde yer değiştirme tepkimeleridir. Başlıca olefin metatezi türleri ise; halka açılma Metatezi (Ring Open Metathesis), halka kapatma metatezi (Ring Close Metathesis), halka açılma metatez polimerizasyonu (Ring Open Metathesis Polymerization), Asiklik dien metataz polimerizasyonu (Acyclic dien metathesis polymerization)’dur (Şema 1.2).



Şema 1.2 Metatez çeşitlerinin genel gösterimi.

İlaç endüstrisi, polimer çalışmaları ve benzeri alanlardaki çalışmalarından elde edilen ürünlerin hazırlanmasında olefin metatezi oldukça önemli bir alana sahiptir. Bu ürünlerin hazırlanmasında en sık kullanılan Ru-NHC katalizörleridir. Olefin

metatezinde kullanılan bazı Pd-NHC ve Ru-NHC kompleksleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1.20) [54].

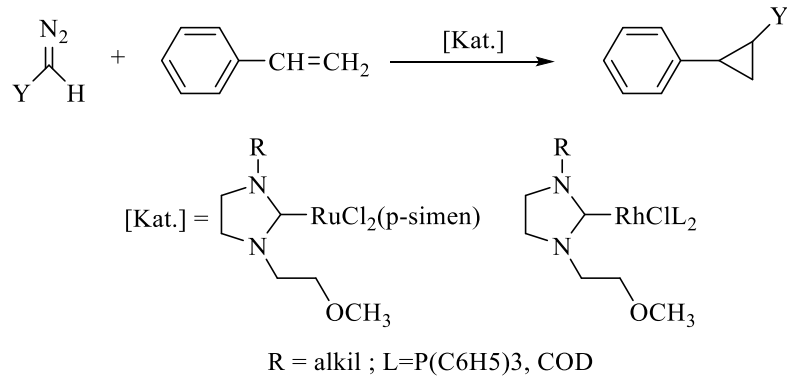


Şekil 1.20 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd NHC kompleksleri.

1.4.3 Siklopropanasyon

Karbenlerin kaynağı olarak bilinen diazo bileşiğinin geçiş metalleriyle etkileşime girdiği reaksiyonlardır. Diğer bir deyişle alkenlerin siklopropanasyonu'da denilmektedir. Siklopropan türevlerinin sahip olduğu tabii bileşikler endüstriyel anlamda önemli bir yere sahiptir. Alkenlerin karbenoid siklopropanasyonunda kullanılmakta olan bazı katalizörler; Ru, Pd ve Cu kompleksleridir. Bu katalizörlere ek olarak Ru kompleksleri ve son yıllarda Au(I) komplekslerinin kullanımında artmıştır [55].

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerine bağlı metoksietil grubu içeren NHC Ru(II) ve Rh(I) komplekslerini, diazoalkanlar ile olefinlerin siklopropanasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (Şema 1.3) [56].

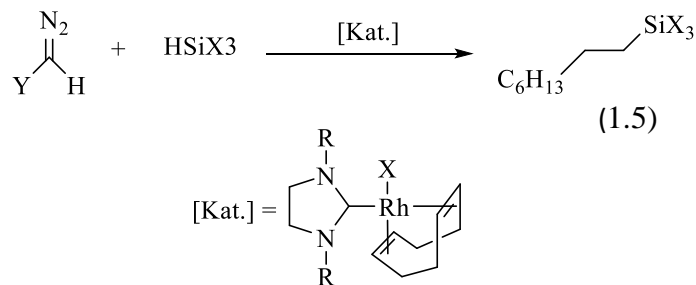


Şema 1.3 siklopropanasyon reaksiyonu.

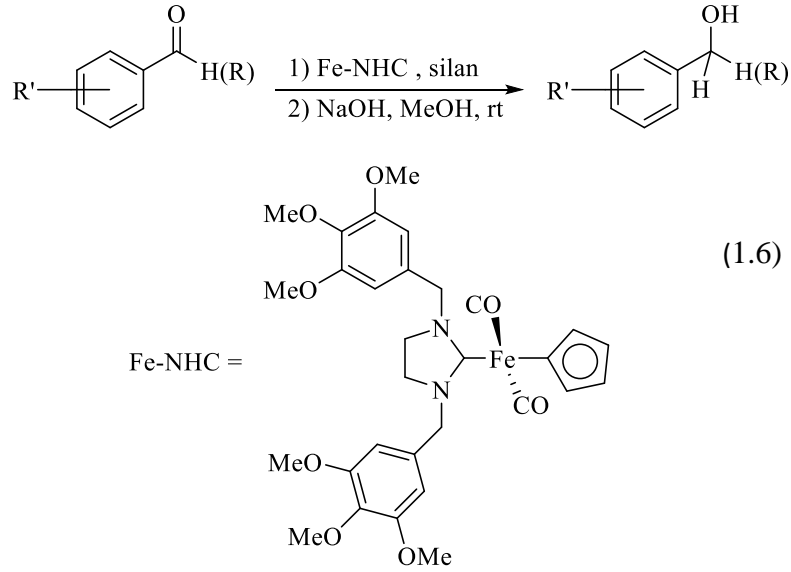
1.4.4 Hidrosilasyon

Hidrosilasyon, organosilikonların hazırlanması ve ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde kullanılan önemli bir tepkimedir. Ru (II) ve Rh(I) NHC kompleksleri; ketonların, alkenlerin ve alkinlerin hidrosilasyonunda yaygın olarak kullanılır.

Hill ve arkadaşları Rh(I) metaline koordine olan imidazolin-2-iliden kompleksleriyle terminal olefinlerin silanlara katılmasını gerçekleştirmişlerdir (1.5) [57].

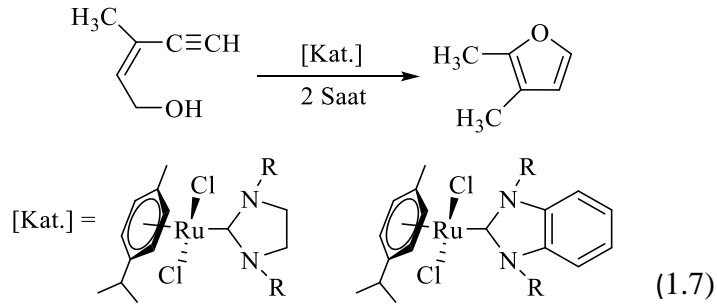


Özdemir ve arkadaşları Fe-NHC kompleksleri katalizörlüğünde asetofenon ve benzaldehitin farklı tür silanlarla tepkimesinden yüksek verimde ürün elde etmişlerdir (1.16) [58].



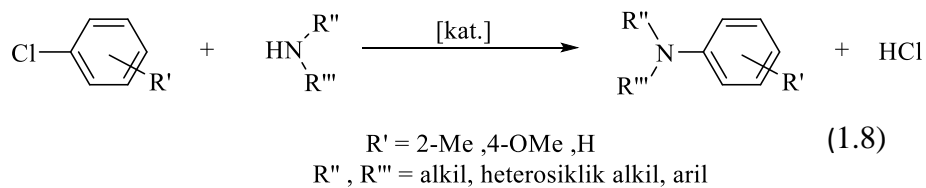
1.4.5 Furan Sentezi

Çetinkaya ve arkadaşları imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolin-2-iliden Ru-NHC kompleksleri ile NHC'lere yeni bir katalitik uygulama kazandırarak, (Z)-3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmüşlerdir (1.7) [59].



1.4.6 Aminasyon

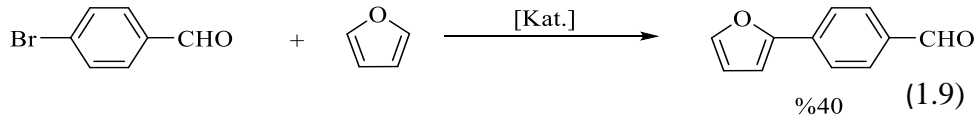
Aminasyon reaksiyonları, aril halojenürlerle aminlerin katalitik olarak eşleşme reaksiyonları olarak tanımlanır. Hartwig ve arkadaşları tarafından yapılan deneyde, dihidroimidazolin karbenleri ile *in situ* Pd-NHC katalizörlü tepkimede yüksek verimle ürün elde etmişlerdir (1.8) [60].



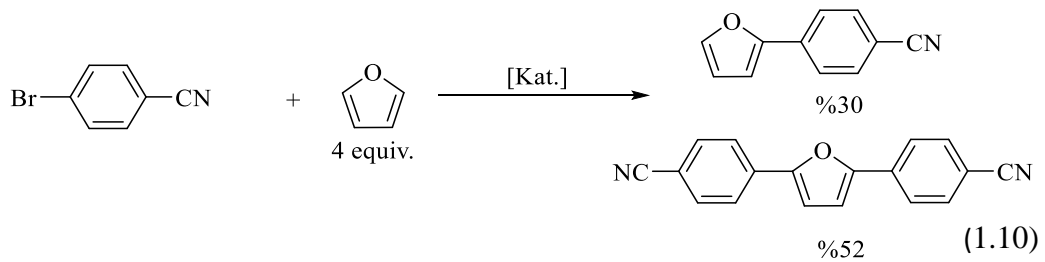
1.5 Arilasyon Tepkimeleri

1.5.1 Furan Türevi Arilasyonu

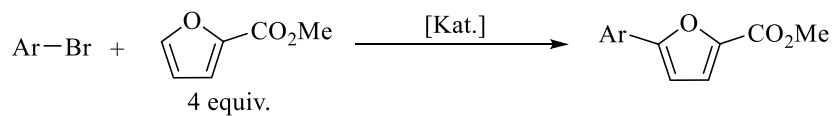
Furanların Pd-katalizli doğrudan arilasyonunun ilk örneği, 1990 yılında Ohta ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Pd(PPh₃)₄ 'ü katalizör ve baz olarak KOAc kullanılarak, 4-bromobenzaldehitin furan ile reaksiyonu, C2-arillenmiş furanı % 40'lık verimle elde etmişlerdir (1.9) [61].



2-Arilfuranlardan 2,5-diarillenmiş furanların oluşumu, furanın 2 arilasyonundan daha hızlı olduğu için C2 konumu dolu olan furanı hazırlamak için doğrudan arillenmesi zordur. Örneğin, katalizör olarak %0.5 mol Pd(OAc)₂ kullanarak, KOAc, DMA ve 130⁰C'de furan ve 4-bromobenzonitril ile C2 ve C2-C5 di-aril furan 30:52 oranında karışım elde edilmiştir (1.10) .



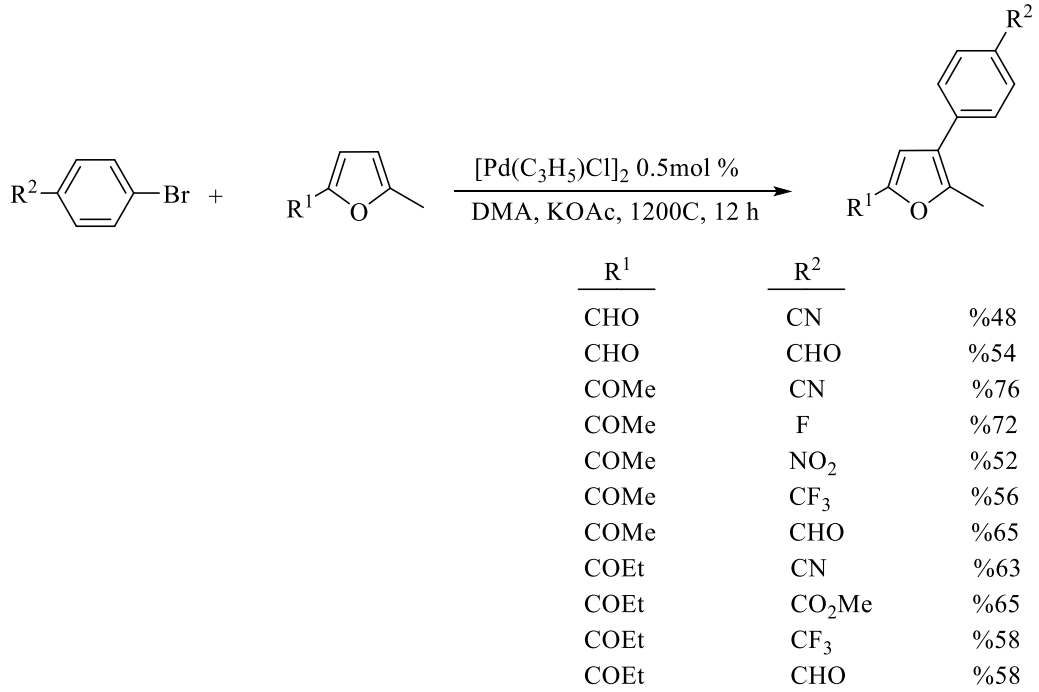
Doucet ve arkadaşları tarafından metil-2-furanı, Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde arillendiğinde, C5-arilfuran'ı yüksek verimle elde edilmiştir (Şema 1.4) [62].



Ar	
4-NCC ₆ H ₄	%67
4-HCOC ₆ H ₄	%73
4-F ₃ CC ₆ H ₄	%69
4-O ₂ NC ₆ H ₄	%79
4-ClC ₆ H ₄	%72
3-NCC ₆ H ₄	%77
2-NCC ₆ H ₄	%83

Şema 1.4 Furanın C5-arilasyon tepkimeleri.

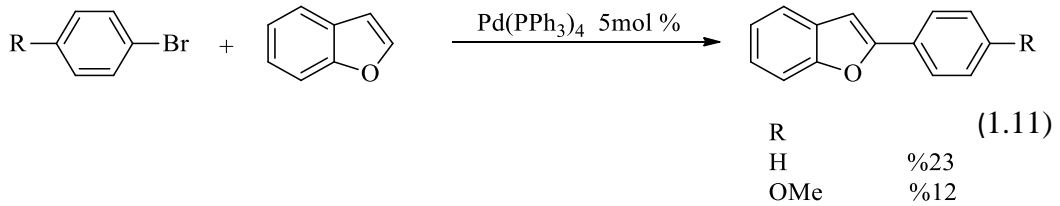
Doucet ve arkadaşları 2008 yılında 2,5-dialkylfuran aril bromürle etkileştirildiğinde C3-diarillenmiş ürünü elde etmişlerdir (Şema 1.5) [63].



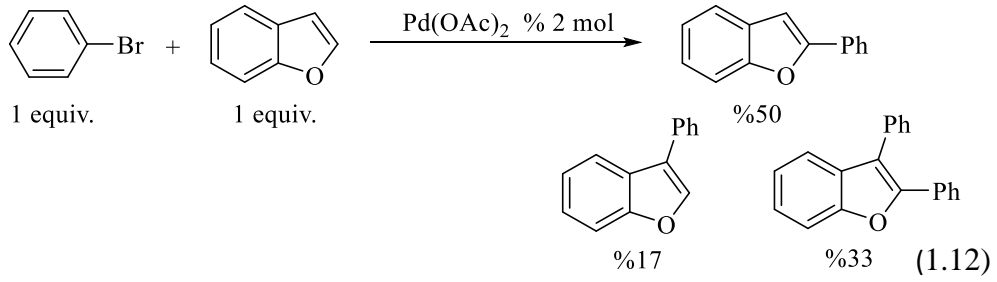
Şema 1.5 Furanın C3 arillenme tepkimeleri.

1.5.2 Benzofuran Türevlerinin Arilasyonu

Benzofuranların seçici olarak, hem C2 hem de C3 pozisyonlarında arilasyonu, furanlardan daha zordur. Benzofuranın palladyum katalizörlüğüyle doğrudan C2 arilasyonunun ilk örneği, 1990'da Ohta tarafından, katalizör olarak Pd(PPh₃)₄'ü kullanarak % 23'lük düşük bir verimle gerçekleştirilmiştir (1.11) .

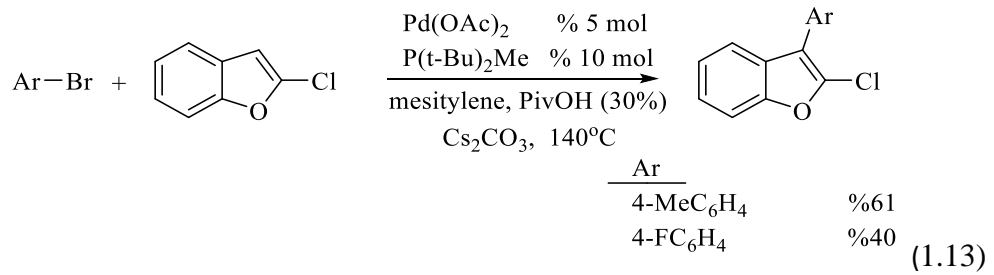


2014'de Doucet ve arkadaşları tarafından Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde, benzofuran fenilbromür ile etkileştirilerek C2, C3 ve C2,C3-diarilasyonu (50:17:33) gerçekleştirilmiştir (1.12) [64].

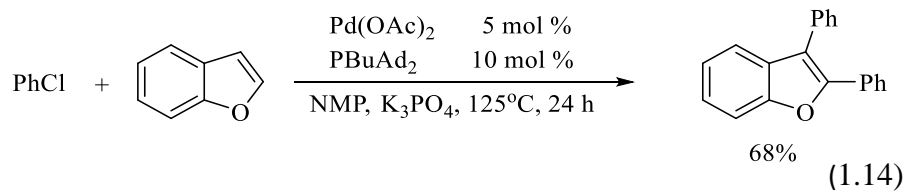


Benzofuranların C2 konumunda herhangi bir aril grubu bağlı ise C3 seçici arilasyon gözlenmektedir. Bu strateji ilk olarak 2010’da Fagnou ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir.

2-kloro benzofuran aril halojenürlerle etkileştirildiğinde C3 arillenme ürünleri orta seviyede verim elde edilmiştir. 2-Alkil, 2-aril, 2-benzoil benzofuran orta dereceden yüksek dereceye kadar verim elde etmişlerdir (1.13) [65,66,67].

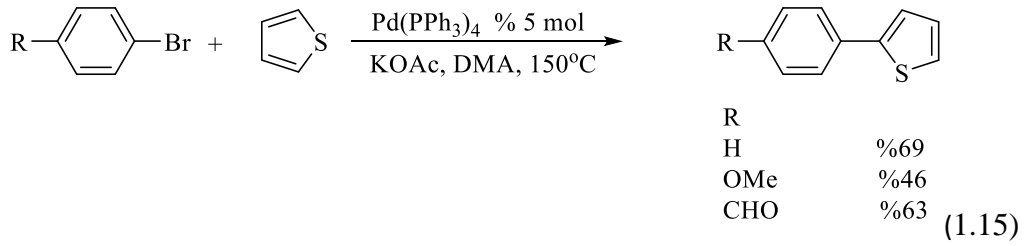


Benzofuranların hem C2 hemde C3 konumları reaktif olduğundan; C2,C3-diarillenmiş benzofuran sentezlemek mümkündür. 2007’de Daugulis ve Chiong, Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde benzofuran ve kloro benzeni etkileştirerek %68 verimle 2,3-difenil benzofuran sentezlemişlerdir (1.14) [68,69].

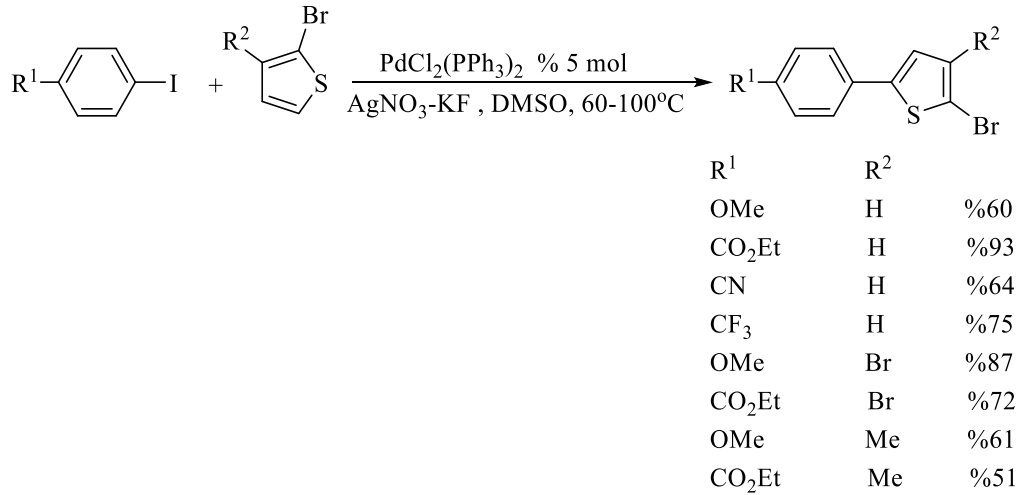


1.5.3 Tiyofen Türevlerinin Arilasyonu

Aril halojenürler kullanarak tiyofenin Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyonu genellikle C2 konumunda gerçekleşmektedir. Eğer C2 konumunda herhangi bir grup var ise C5 konumunda bağlanma meydana gelmektedir. 1990’da Ohta ve arkadaşları tarafından Pd(PPh₃)₄ katalizörlüğünde elektronca zengin ve elektronca fakir aril bromürler ile etkileştirerek orta ve yüksek verim arasında arillenme gözlemlenmiştir (1.15).

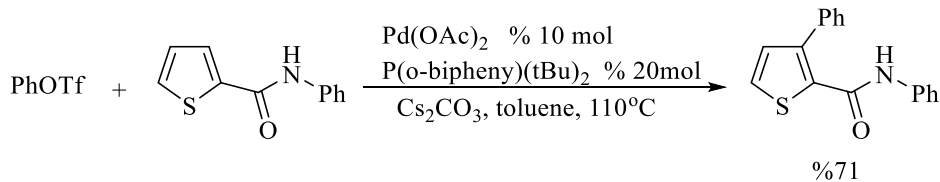


2005’de Mori 2-bromotiyofen türevlerinin, aril iyodür ile Pd katalizli arilasyonlarında C2 konumu dolu olduğu durumda, C5 konumunda gerçekleştiğini bildirmiş, C-Br bağındaki bağlanmanın hiç oluşmadığını bildirmişlerdir (Şema 1.6) [70].

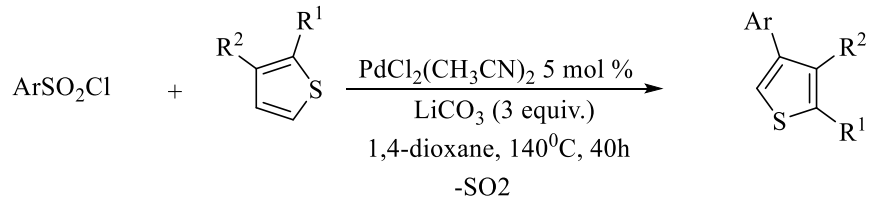


Şema 1.6 Tiyofenin C5 pozisyonundaki arilasyon tepkimeleri.

Tiyofen türevinin C3-arilasyonunun ilk örneği, Miura ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Daha sonra 2012’de C2’de bir karboksanilid grubu bulunan tiyofen ve fenil triflat Pd(OAc)₂/P(o-bifenil)(tBu)₂ katalizörlüğünde C3 konumuna bağlamışlardır [71].



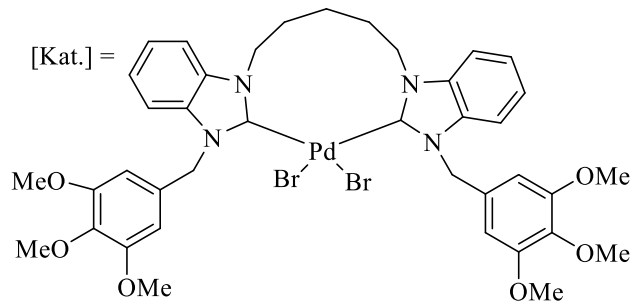
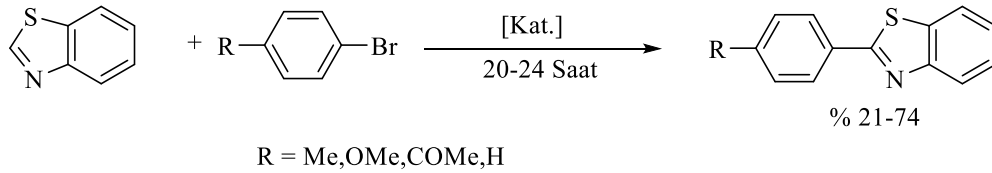
Doucet ve Yuan 2014’de benzosülfonil klorürleri kullanarak tiyofeni, Pd katalizli doğrudan desülfite arilasyonunu bildirmişlerdir. Arilasyon C4 pozisyonunda gerçekleşmiştir (Şema 1.7) [72].



R ¹	R ²	Ar	Verim (%)
Me	H	4-O ₂ NC ₆ H ₄	78
Me	H	4-NCC ₆ H ₄	71
Me	H	4-F ₃ CC ₆ H ₄	80
Me	H	4-FC ₆ H ₄	88
Me	H	4-ClC ₆ H ₄	67
Me	H	4-BrC ₆ H ₄	88

Şema 1.7 Tiyofenin C4 pozisyonundaki arilasyon tepkimeleri.

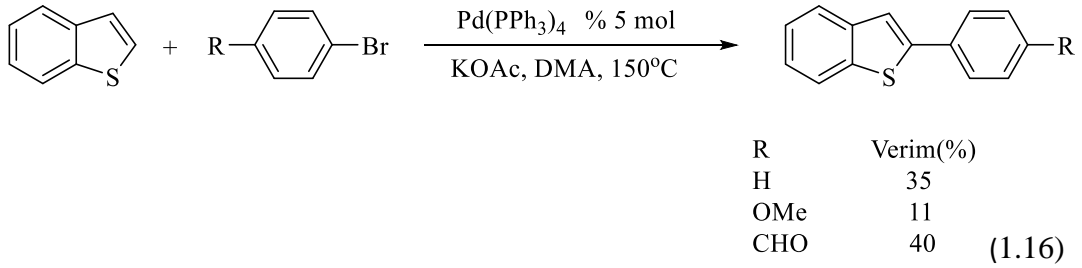
Özdemir ve arkadaşları, köprülü Pd-NHC komplekslerini kullanarak arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [73].



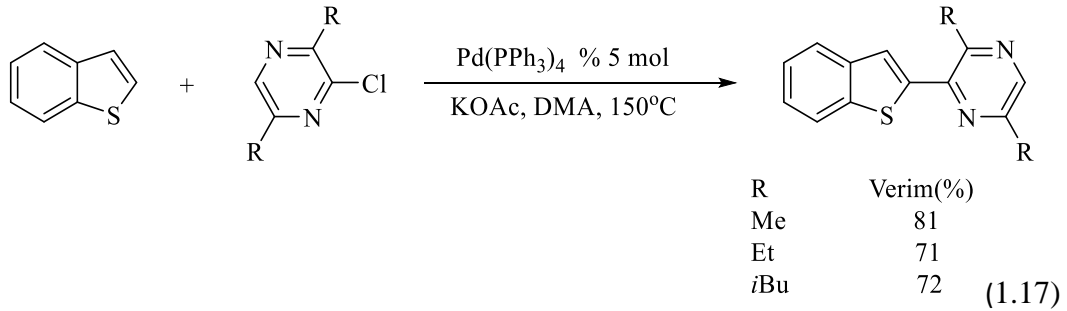
Şema 1.8 Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan benzotiyazol arilasyon tepkimeleri.

1.5.4 Benzotiyofen Türevlerinin Arilasyonu

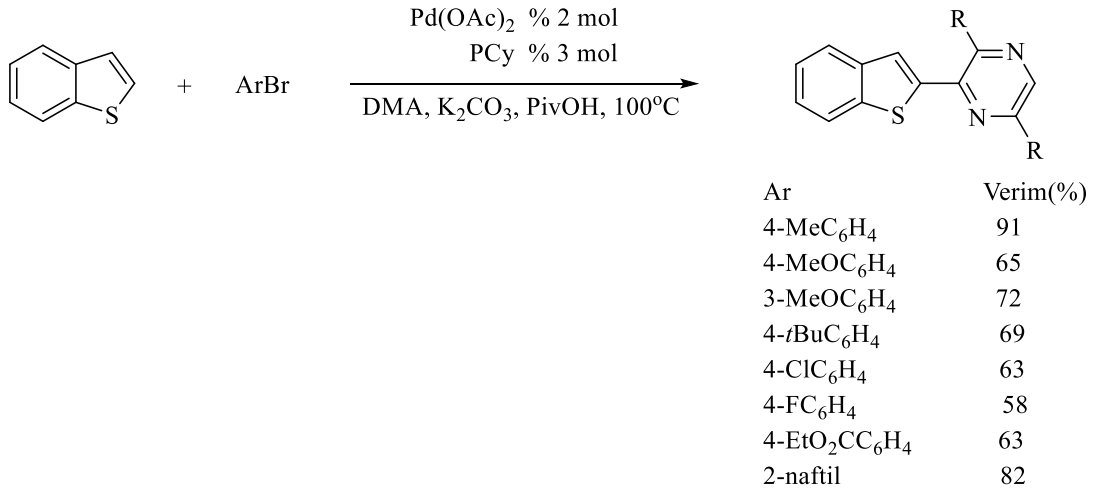
1990 yılında Ohta ve arkadaşları tarafından benzotiyofenle, elektronca zengin yada elektronca fakir aril bromürleri, katalizör olarak Pd(PPh₃)₄, baz olarak KOAc kullanarak C2 mono arillenmesini düşük verimde gözlemlemişlerdir (1.16) .



Ayrıca benzotiyofen, kloroprazin ile etkileştirildiğinde %71-81 verimler elde etmişlerdir (1.17) [74].

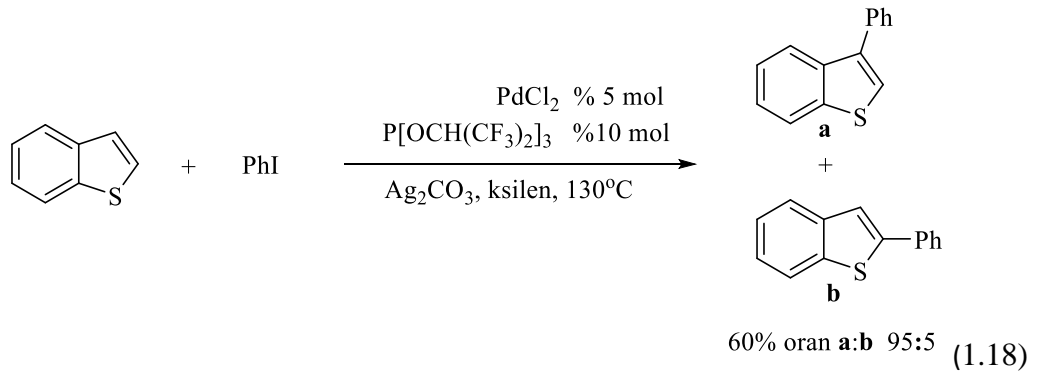


2009 yılında Fagnou ve arkadaşları Pd(OAc)₂ /PCy₃ katalizörlüğünde, K₂CO₃ / PivOH baz karışımında benzotiyofenin C2 konumunun aril bromürlerle arilasyonunda yüksek verimler elde etmişlerdir (Şema 1.7) [75].

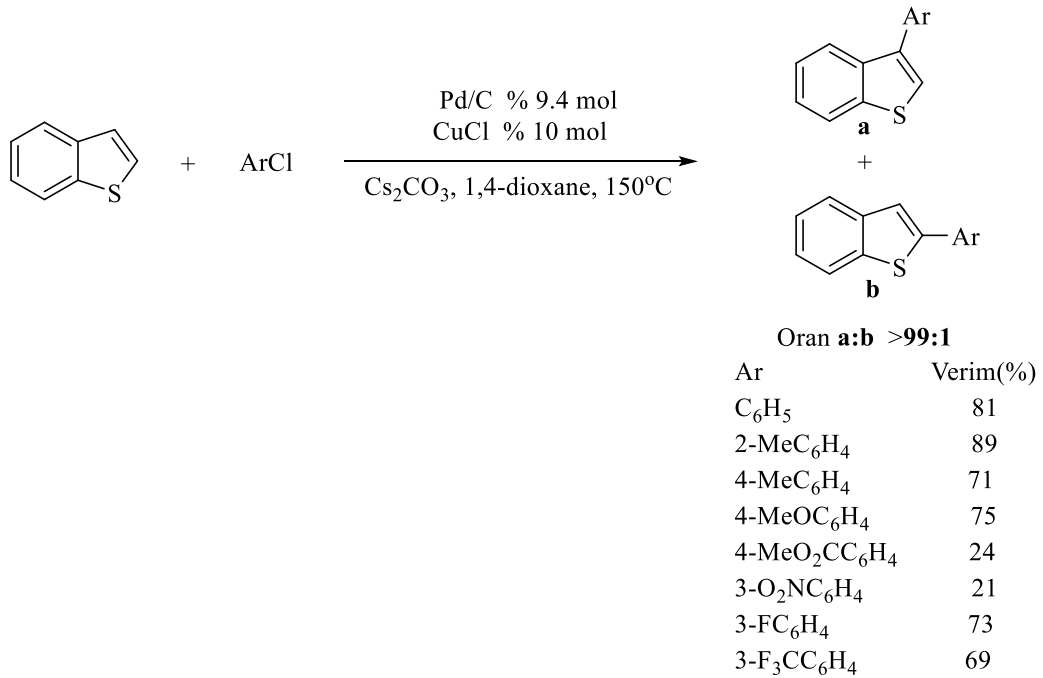


Şema 1.9 Benzotiyofenin C2 arilasyonu.

Benzotiyofenin seçici C3 arillenmesiyle birkaç örnek bildirilmiştir. 2010 yılında ilk prosedür Itami ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Benzotiyofen ile iyodobenzen'i PdCl₂ / P[OCH(CF₃)₂]₃ katalizörlüğünde etkileştirerek seçici olarak C3 konumuna bağlanma gözlemlenmiştir (1.18) [76].



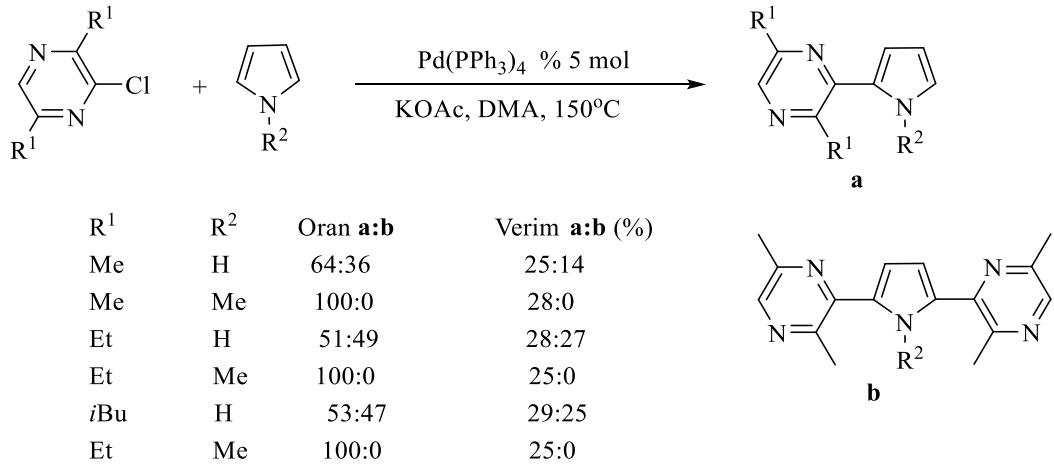
2013’de Glorius ve arkadaşları benzotiyofenin ilk heterojen katalizli C-H arilasyonunu bildirmişlerdir (Şema 1.10) [77].



Şema 1.10 Heterojen katalizli C-H arilasyon reaksiyonları.

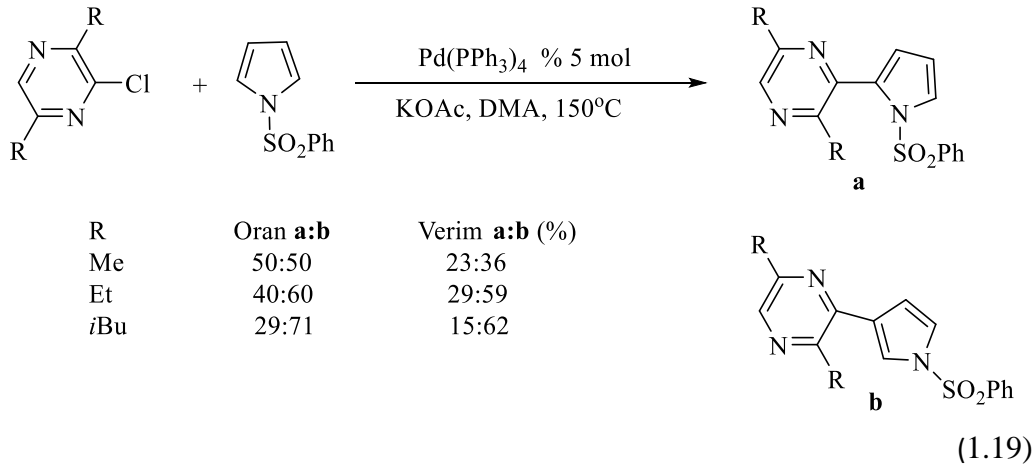
1.5.5 Pirel Türevlerinin Arilasyonu

Çeşitli reaksiyon koşulları altında aril halojenürler kullanılarak tüm pozisyonlarda arillenme meydana gelmiştir. NH-Pirolleri için, NH deprotonasyonu yoluyla seçici Pd-katalizli N-arilasyonu, toluen içinde güçlü bir baz olarak NaO^tBu kullanılarak tanımlanmıştır [78]. C2 ve C3 arilasyonu ile ilgili ilk çalışmalar Ohta ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir (Şema 1.11) [79].

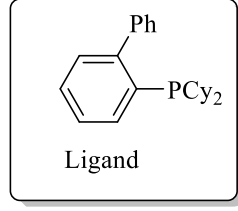
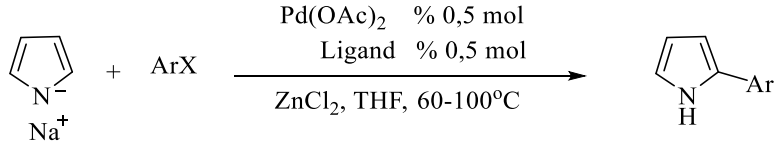


Şema 1.11 Piyrol türevlerinin C2 ve C3 arilasyonu

Arilasyon genellikle C2 pozisyonunda bölge seçici olarak meydana gelmiştir. Fakat ürünler %5 mol Pd(PPh₃)₄ katalizörü kullanılarak orta verimlerle elde edilmiştir. NH-piyrol veya N-metilpiyrol kullanılarak, 2,5-diarillenmiş ürünlerin oluşumu düşük verimlerde gözlenmiştir. Ayrıca substrat olarak N-fenilsülfonilpiyrol ve kloropirazinler kullanılarak C2 ve C3 aril karışımı elde edilmiştir (1.19).



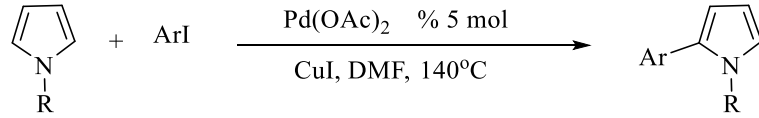
Sadighi ve arkadaşları 2004 yılında, sterik açıdan engelli 2-(dialkilfosfino)bifenil ligandları ve çinko klorür kullanıldığında arilasyonunun gerçekleşeceğini bildirmiştir. Piyrol halkasının C2 pozisyonunda bölgesel seçici bağlanma gözlemlenmiştir (Şema 1.12) [80].



X	Ar	Verim(%)
Br	Ph	90
Cl	4-BuC ₆ H ₄	71
Cl	2-MeOC ₆ H ₄	93
Br	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	48
Cl	3,5-MeOC ₆ H ₃	81

Şema 1.12 Pirelün C2 pozisyonunda gerçekteşen arilasyonu.

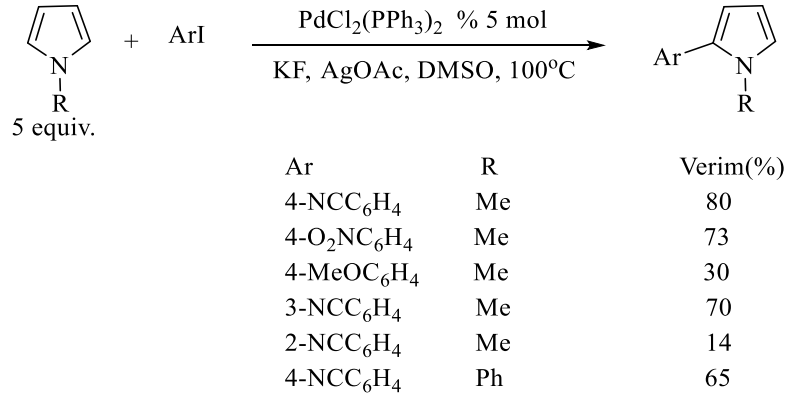
2006 yılında Bellina ve Rossi pirol veya N-metilpirol'i bazsız ve ligandsız koşullar altında geliştirilen bir yöntem tanımlamışlardır. Palladyum ve bakır aracılı prosedür kullanılarak, C2 bölge seçici arilasyon elde edilmiştir (Şema 1.13) [81]. (doucet 128)



Ar	R	Verim(%)
4-MeOC ₆ H ₄	Me	99
4-MeOC ₆ H ₄	H	53
Ph	H	89
4-F ₃ CC ₆ H ₄	H	84
2-MeC ₆ H ₄	H	47

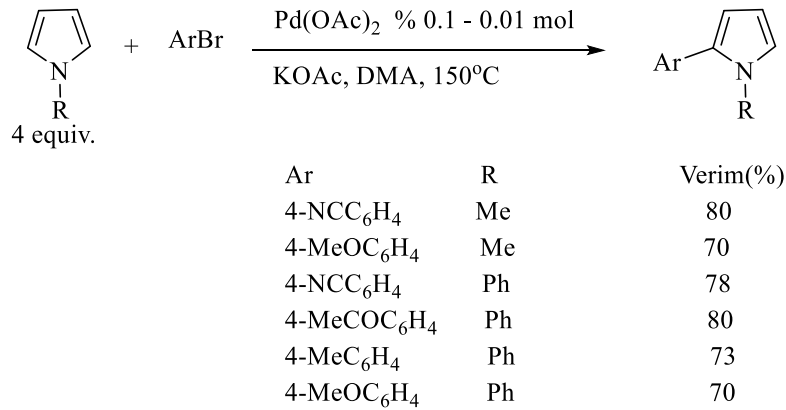
Şema 1.13 Pirelün C2 bölge seçici arilasyon tepkimeleri.

Gryko ve arkadaşları DMSO içerisinde PdCl₂(PPh₃)₂, KF ve AgOAc kullanılarak iyi verimlerde C2 arillenmiş piroller elde edilmiştir. C2, C5 diarillenmiş pirollerin oluşumunu en aza indirmek için, 5 eşdeğer miktarda pirol türevleri kullanıldı (Şema 1.14).



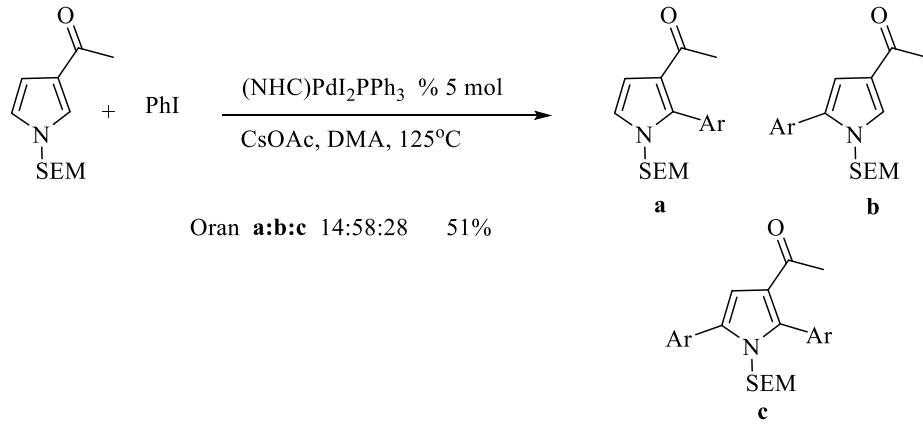
Şema 1.14 Prolün aril iyodürlerle C2 arilasyonu.

2009 yılında, Doucet ve arkadaşları Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde, baz olarak KOAc kullanarak N-metilpirol ve N-fenilpirol'un arilasyonu yüksek verimlerle gerçekleştirmişlerdir (Şema 1.15) [82].



Şema 1.15 Prolün C2 arilasyon tepkimeleri.

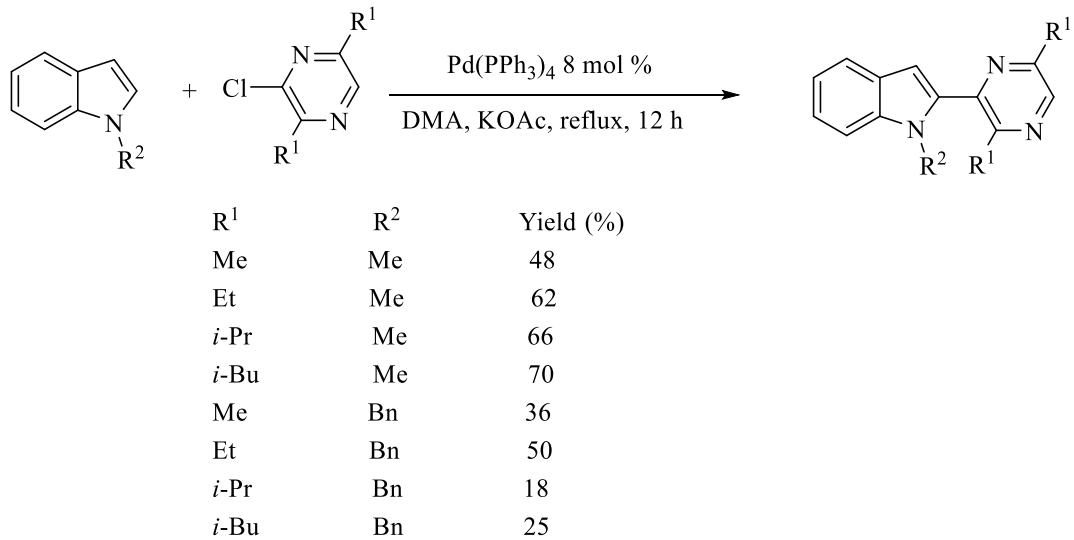
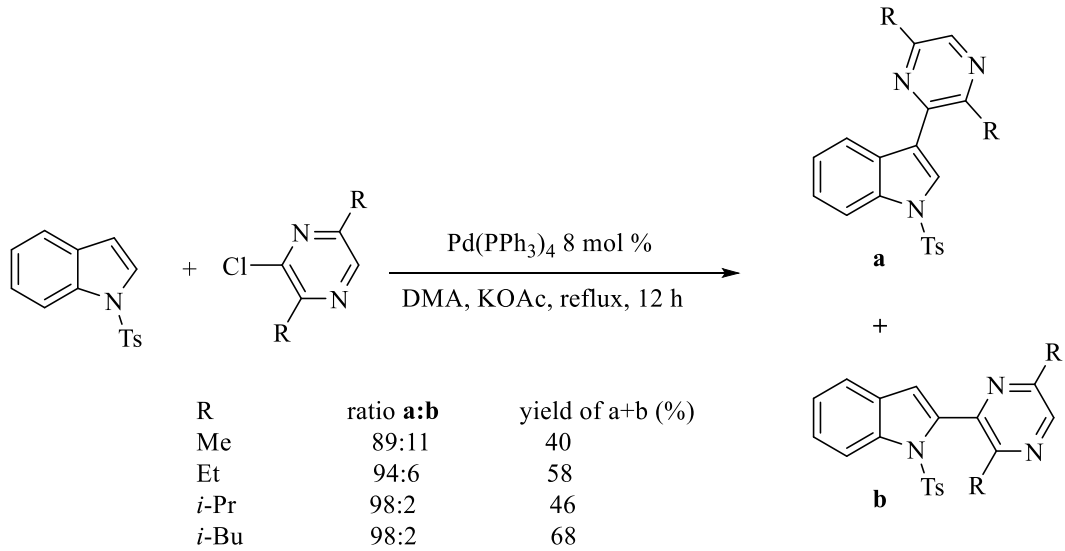
C3 konumu dolu olan piroller için, C2 ve C5 konumunun her ikisinde reaktiftir. 2006 yılında Sames ve arkadaşları SEM-korumalı 3-asetilpirol'un Pd-NHC katalizörlüğünde arilasyonunda, 1:4:2 oranında C2, C5 ve C2, C5-arillenmiş pirol karışımının oluştuğunu bildirmişlerdir (Şema 1.16) [83].



Şema 1.16 Pirelün C2, C5 ve C2,C5-diarilasyonu.

1.5.6 İndol Türevlerinin Arilasyonu

İndollerin Pd-katalizli moleküller arası direkt C2 veya C3 arilasyonuna büyük önem verilmiştir. Ohta ve arkadaşları 1980'lerde, N-tosiltanolün, Pd(PPh₃)₄ ve KOAc varlığında 3,6-dialkil-2-kloropirazinler ile tepkimesinde C3 arillenmiş indolleri seçici olarak elde etmişlerdir (Şema 1.17) [84,85].



Şema 1.17 İndol türevlerinin arilasyonu.

1.6 Çalışmanın Amacı

Yeşil kimyaya olan ilgi son dönemlerde oldukça artmakla beraber, fazlaca çalışılan bir konu olmuştur, Çevreye verilen zararı en aza indirmek için çaba sarf edilmektedir. Yeşil kimya ile ilgili çalışmalardan biriside katalizör olup; tamamen çevreye verdiği zararını azaltma, yenilenebilir enerji kullanımı, ham madde işleyişi ve kullanımı sağlamaktadır.

Heteroaromatik bileşikler doğal ürünlerin yapısında, farmasötik olarak aktif maddeler, agrokimyasallar, sıvı kristaller ve floresans boyalarda bulunan önemli

yapısal birimlerdir. Arillenmiş heteroaromatik bileşiklerin sentezi sentetik organik kimyada ilgi çeken bir konudur. Suzuki, Stille, Negishi ve Kumada gibi metal katalizli eşleşme tepkimeleri, bu bileşiklerin sentezinde önemli yöntemlerdir. Bu tür tepkimelerde genellikle heteroaromatik bileşiklerin organometalik türevleri kullanılmaktadır. Bu yüzden C-H bağ aktivasyonu ile aril halojenürlerle heteroaromatiklerin eşleşmesi önem taşımaktadır. Son yıllarda direkt arilasyon tepkimeleri için Pd, Rh, Ru, ve Ir katalizörleri kullanılmaktadır. Furan, tiyofen, oksazol veya indol gibi heteroaromatiklerin arilasyonu son yıllarda ilgi çeken tepkimeler arasındadır.

N-Heterosiklik karben (NHC) ligantları güçlü σ -donör elektronik özelliklerinden dolayı organometalik kimyanın önemli bir ligant sınıfı olarak bilinir. Bu özellikleri sadece kompleksin kararlılığında değil aynı zamanda C-C/C-N eşleşme reaksiyonları ve olefin metatezi gibi tepkimelerde katalitik performansa da önemli katkılar sağlar. Metal-NHC kompleksleri havada kararlı, kolaylıkla hazırlanabilir ve sert koşullar gerektirmeden birçok katalitik dönüşümde yüksek aktivite göstermektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Pd-NHC kompleksleri heteroatomlu bileşiklerin arilasyonunda kullanılan katalizörden biridir.

Bu nedenle tez kapsamında benzimidazol çekirdeği içeren yeni NHC öncül ligandlarının sentezi ve bu ligandların palladyum komplekslerini hazırlamak ve hazırlanan bu komplekslerin direkt C-H arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemek amaçlanmıştır. Literatür incelendiğinde, palladyum-NHC komplekslerinin çeşitli C-C bağ oluşum tepkimelerinde katalizör olarak yoğun bir şekilde kullanıldığı fakat, direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde sınırlı sayıda çalışıldığı görülmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada benzimidazol halkası içeren yeni NHC ligandları ve bu ligandların PdCl₂(NHC)₂ ve PdCl₂(NHC)PEPSI tipi yeni palladyum-NHC komplekslerinin sentezlenmiştir. Daha sonra bu kompleksler 2-*n*-propiltiyazol ve 4,5-dimetiltiyazol bileşiklerinin aril bromürler ile direkt C-H bağı arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen tüm maddeler havadaki neme ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm çalışmalar argon altında inert ortamda yapılmıştır. Bundan dolayı kullanılmakta olan tüm cam ekipmanlar vakum ortamında ısıtılarak içerisindeki mevcut olan hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonrasında argon gazı ile doldurulmuştur. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırılmıştır [86].

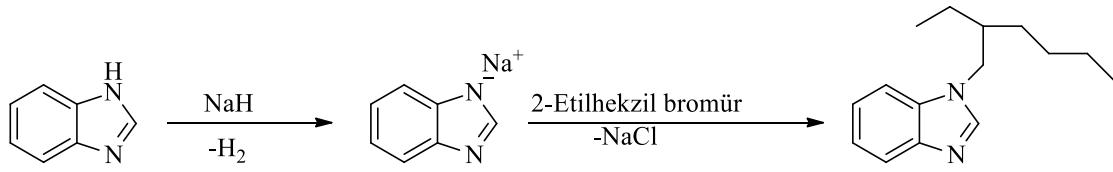
Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı ticari olarak satın alınmıştır. Ticari olarak satın alınan reaktif ve çözücüler ; *o*-fenilendiamin, formik asit (CH₂O₂), 2-etilhekzil bromür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 4-(ter)-bütilbenzil bromür, 4-*izo*-propilbenzil klorür, 3,4,5-metoksibenzil klorür, 1-(klorometil)naftalin, 2-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, *N,N*-dimetilformamit, *N,N*-dimetilasetamit, dietil eter, etil alkol, diklorometan, [Pd(OAc)₂] , [PdCl₂]

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 400 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde alındı. Çözücü ve olarak d-DMSO ve CDCl₃, iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm ve sıcaklık aralığı 50 °C'den 300 °C'ye kadar olan HP-5 kolonu ile, GC-MS analizleri Shimadzu GCMS-QP2010 Plus da HP-5 kolonu kullanılarak yapıldı

2.1 Benzimidazol Tuzlarının Sentezi

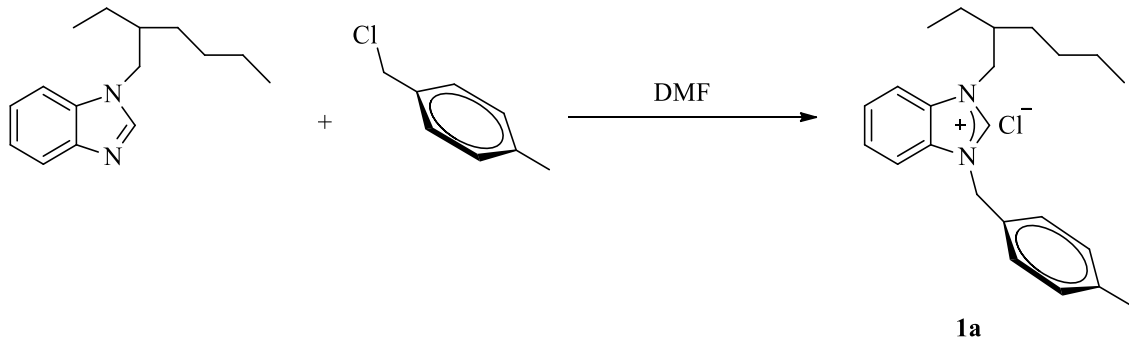
N-alkilbenzimidazol ve 1,3-dialkilbenzimidazolyum halojenür bileşiklerinin sentezi literatüre uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir [87].

2.1.1 *N*-(2-Etilhekzil)benzimidazol Sentezi



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yaği hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g / 50 mmol) eklendi. Üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (3 g / 25.42 mmol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiye 2-etilhekzil bromür (5,40 g / 27.97 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra yağ banyosunda 3 gün refluks edildi. Daha sonra THF vakumla uzaklaştırılarak diklorometan (30 mL) ilave edildi. Çözelti filtreden süzöldükten sonra çözgen vakumla uzaklaştırıldı ve geriye kalan yağimsı sarı renkli madde damıtıldı Verim: % 77 (4.2 g).

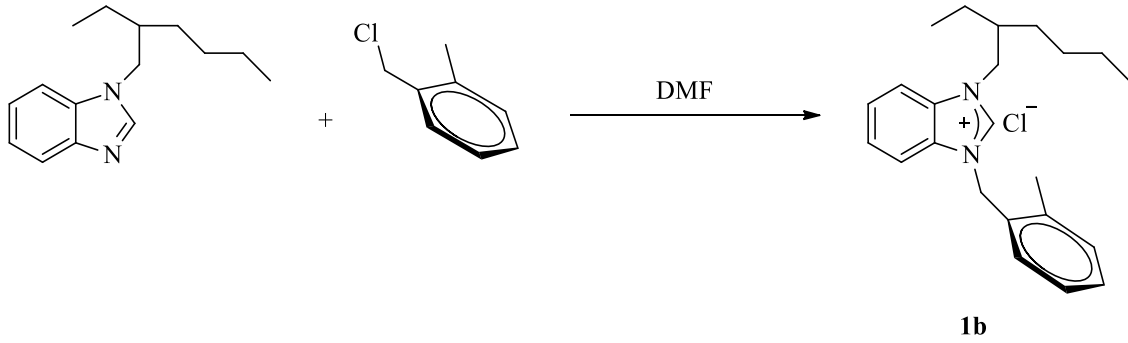
2.1.2 1-(2-Etilhekzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1a, sentezi



Schlenk vakum altında ısıtılarak içerisinde bulunan hava, nem ve su buharı uzaklaştırıldıktan sonra, *N*-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.52 g / 4.03 mmol) kurutulmuş DMF' de çözöndü, ardından üzerine 4-metilbenzil klorür (0.63 g / 4.5 mmol) eklendi. Çözelti 3 gün yağ banyosunda 80°C karıştırıldı. Deney sona erdirildikten sonra, çözelti üzerine dietil eter (20 mL) eklenerek beyaz renkte çöktüröldü. Elde edilen beyaz katı süzöldükten sonra diklorometan / dietil eter (1:3) karışımdan kristallendirildi.

Verim : % 80 (1,2 g) e.n: 167°C; ν_{CN} : 1556 cm⁻¹. % Element Analizi: C₂₃H₃₁ClN₂: Hesaplanan: C, 74.47; H, 8.42; N, 7.55. Bulunan: C, 74.39; H, 8.38; N, 7.50.

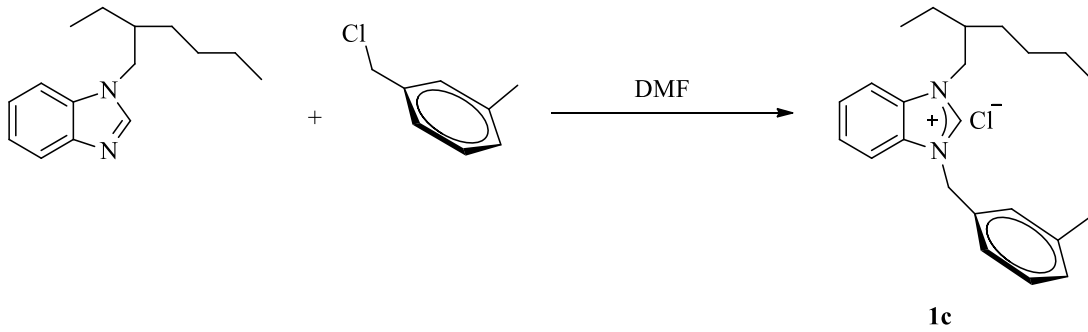
2.1.3 1-(2-Etilhekzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1b, sentezi



1b Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.2 g / 5.19 mmol) ile 2-metilbenzil klorürden (0.77 g / 5.5 mmol) sentezlendi.

Verim : % 86 (1,7 g) e.n: 125-126°C; ν_{CN} : 1560 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClN}_2$: Hesaplanan: C, 74.47; H, 8.42; N, 7.55. Bulunan: C, 74.41; H, 8.47; N, 7.53.

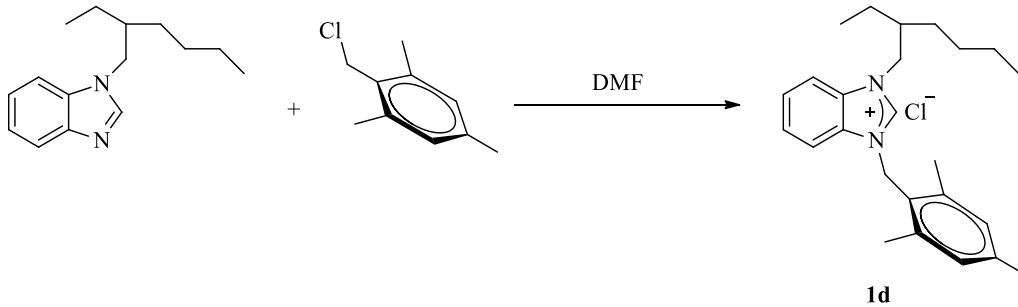
2.1.4 1-(2-Etilhekzil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1c, sentezi



1c Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.2 g / 5.19 mmol) ile 3-metilbenzil klorürden (0.77 g / 5.5 mmol) sentezlenmiştir.

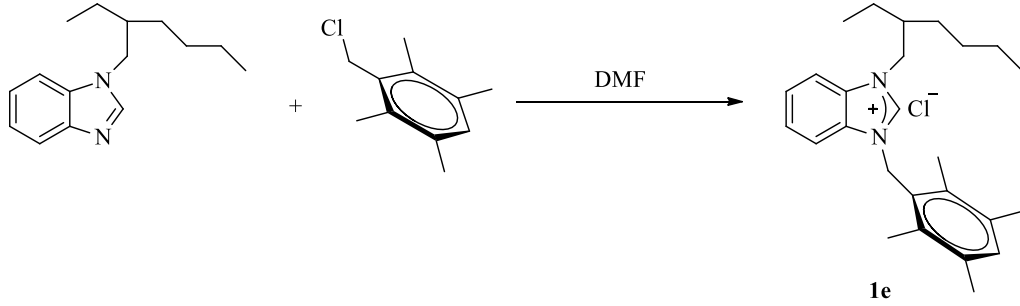
Verim: % 81 (1.6 g), e.n: 190°C; ν_{CN} : 1557 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClN}_2$ Hesaplanan: C, 74.47; H, 8.42; N, 7.55. Bulunan: C, 74.50; H, 8.39; N, 7.50.

2.1.5 1-(2-Etilhekzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1d, sentezi



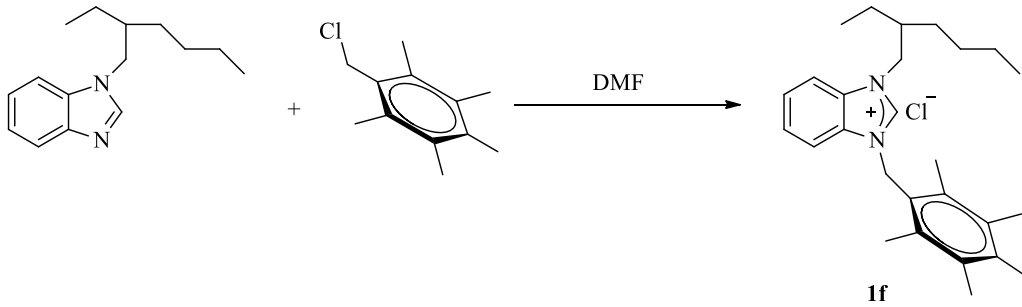
1d Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1 gram /2.31 mmol) ile 2,4,6-trimetilbenzil klorürden (0.76 g / 4.52 mmol) sentezlendi. Verim : % 85 (1.76 g) e.n: 182-183°C; $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2$: Hesaplanan: C, 75.25; H, 8.84; N, 7.02, Bulunan: C, 75.28; H, 8.87; N, 7.06.

2.1.6. 1-(2-Etilhekzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1e, sentezi



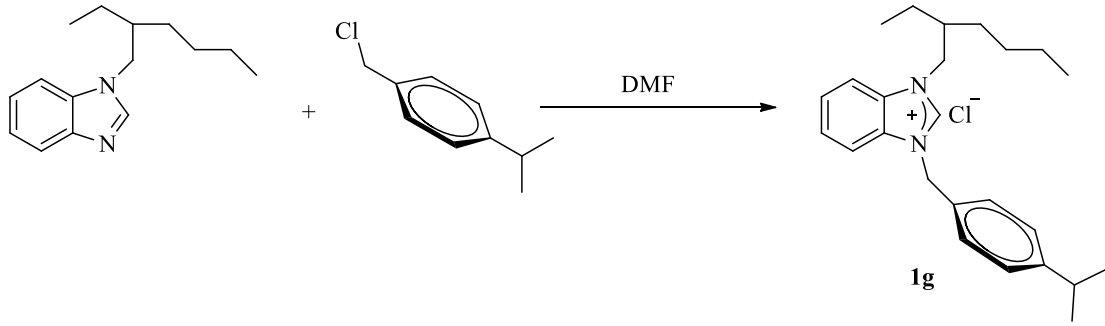
1e Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1 gram /2.31 mmol) ile 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (1,26 g/6.92mmol) sentezlendi. Verim : % 84 (1.9 g), e.n: 176°C; $\nu_{(CN)}$:1558 cm^{-1} . % Element Analizi $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{ClN}_2$: Hesaplanan C, 75.61; H, 9.03; N, 6.78, Bulunan C, 75.57; H, 9.07; N, 6.74.

2.1.7 1-(2-Etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1f, sentezi



1f Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1 gram /2.31 mmol) ile 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorürden (0.92 g /1.77 mmol) sentezlendi. Verim : % 91 (1,54 g) e.n: 220-222°C; $\nu_{(CN)}$: 1559 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{ClN}_2$: Hesaplanan: C, 75.93; H, 9.20; N, 6.56, Bulunan: C, 75.92; H, 9.22; N, 6.51.

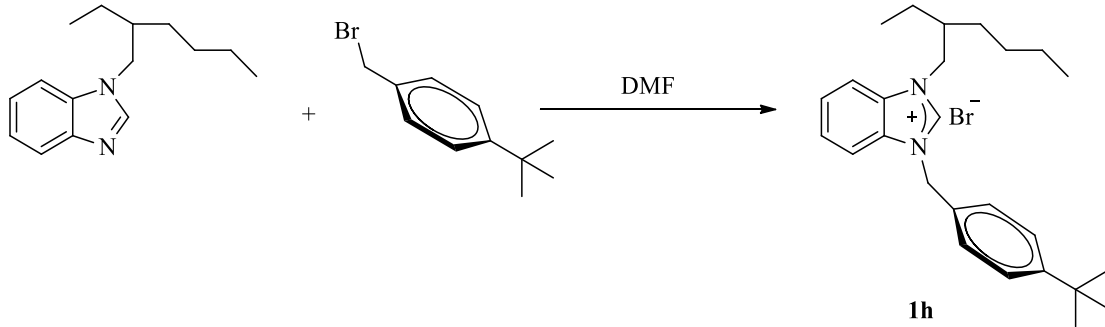
2.1.8 1-(2-Etilhekzil)-3-(4-*izo*-propilbenzil)benzimidazolyum klorür, 1g, sentezi



1g Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.5 g / 6.49 mmol) ile 4-*izo*-propilbenzil klorürden (1.5 g / 8.89 mmol) sentezlendi.

Verim: % 83 (2.5 g) e.n: 178-179°C; ν_{CN} : 1556 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2$
Hesaplanan: C, 75.25; H, 8.84; N, 7.02. Bulunan: C, 75.27; H, 8.89; N, 7.00.

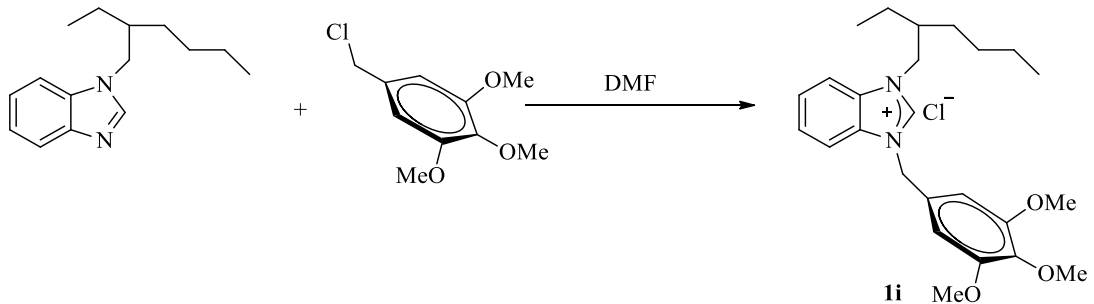
2.1.9 1-(2-Etilhekzil)-3-(4-*t*-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 1h, sentezi



1h Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.5 gram / 6.49 mmol) ile 4-*t*-bütilbenzil bromürden (1.54 g / 6.78 mmol) sentezlendi.

Verim : % 84 (2.5 g) e.n: 219°C; ν_{CN} : 1557 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrN}_2$
Hesaplanan: C, 68.26; H, 8.15; N, 6.12. Bulunan: C, 68.21; H, 8.21; N, 6.10.

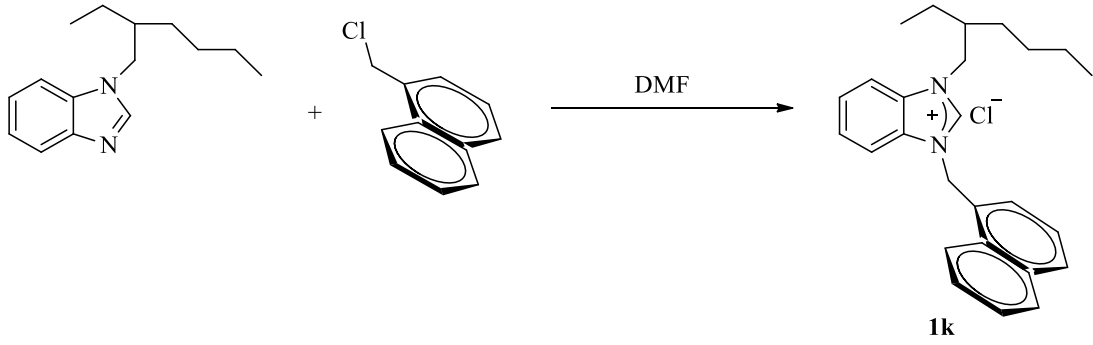
2.1.10 1-(2-Etilhekzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 1i, sentezi



1i Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.1 gram / 4.77 mmol) ile 3,4,5-trimetoksibenzil klorürden (1.03 gram / 4.65 mmol) sentezlendi.

Verim : % 89 (1.9 g) e.n: 192-192°C; $\nu_{(CN)}$:1550 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_3$ Hesaplanan: C, 67.17; H, 7.89; N, 6.27. Bulunan: C, 67.19; H, 7.91; N, 6.21.

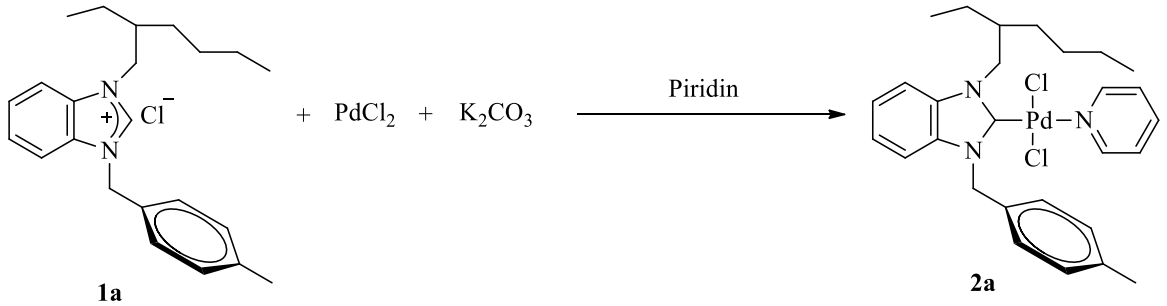
2.1.11 1-(2-Etilhekzil)-3-(1-(klorometil)naftalin)benzimidazolyum klorür, **1k**, sentezi



1k Bileşiği, **1a** bileşiğine benzer yöntemle, N-(2-etilhekzil)benzimidazol (1.73 gram / 7.48 mmol) ile 1-(klorometil)naftalin klorürden (1.39 g / 7.89 mmol) sentezlendi. Verim : % 95 (3.1 g) e.n: 197°C; $\nu_{(CN)}$: 1560 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{ClN}_2$ Hesaplanan: C, 76.73; H, 7.68; N, 6.88, Bulunan: C, 76.78; H, 7.61; N, 6.83.

2.2 Benzimidazol-2-iliden Pd-PEPSI komplekslerinin sentezi

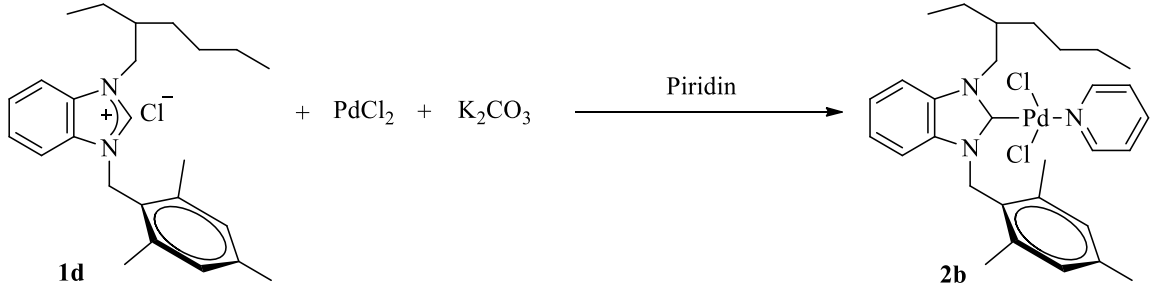
2.2.1 Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), **2a**, sentezi



Vakum altında hava, nem ve su buharı uzaklaştırılmış olan shlenk içerisine 1-(2-etilhekzil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.3g / 0.89 mmol), PdCl_2 (0.167 g / 0.94 mmol) ve K_2CO_3 (0.617 g / 4.47 mmol) ile birlikte piridin (5 mL)

eklendi. 21 saat 80°C’de yağ banyosunda karıştırıldı. Ardından ortamdaki piridin vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı yıkandı. Diklorometan ile çözünüp kolon yapılarak saflaştırıldı. Elde edilen ürün diklorometan / n-pentan (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim : % 79 (0.35 g) e.n: 149-150°C; ν_{CN} : 1410 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ Hesaplanan: C, 56.91; H, 5.97; N, 7.11. Bulunan: C, 56.89; H, 5.93; Cl, N, 7.10.

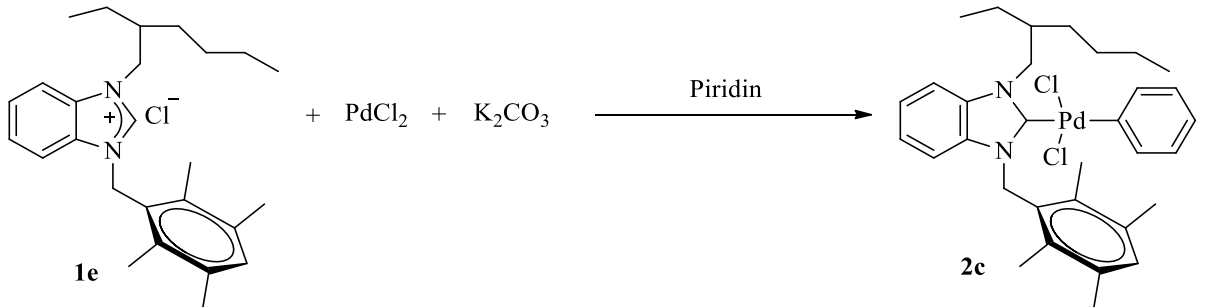
2.2.2 Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2b, sentezi



2b Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.3g / 0.82 mmol), PdCl_2 (0.153 g / 0.86 mmol) ve K_2CO_3 ’dan (0.569 g / 4.12 mmol) sentezlendi.

Verim : % 69 (0,35 g) e.n: 189-190°C; ν_{CN} : 1410 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ Hesaplanan: C, 58.21; H, 6.35; N, 6.79. Bulunan: C, 58.19; H, 6.41; N, 6.78.

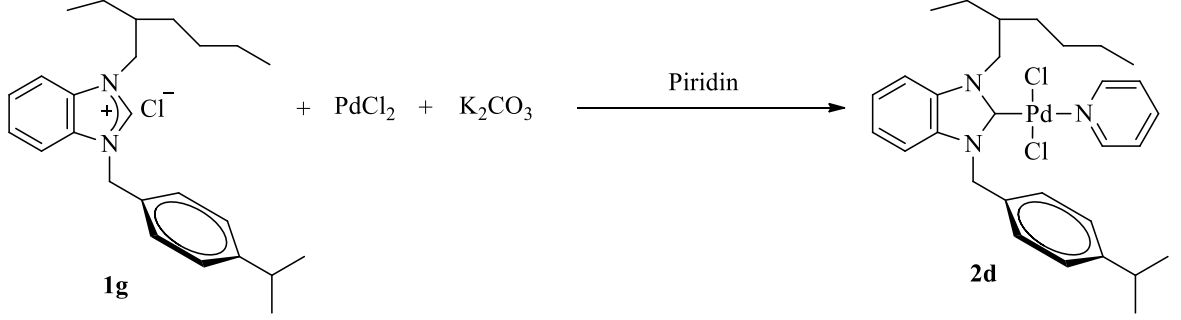
2.2.3 Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2c, sentezi



2c Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.5g / 1.32 mmol), PdCl_2 (0.246 g / 1.38 mmol) ve K_2CO_3 ’dan (0.913 g / 6.61 mmol) sentezlendi.

Verim : % 70 (0,58 g) e.n: 160-161°C; ν_{CN} : 1411 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$, Hesaplanan: C, 58.82; H, 6.53; N, 6.64. Bulunan: C, 58.81; H, 6.49; N, 6.59.

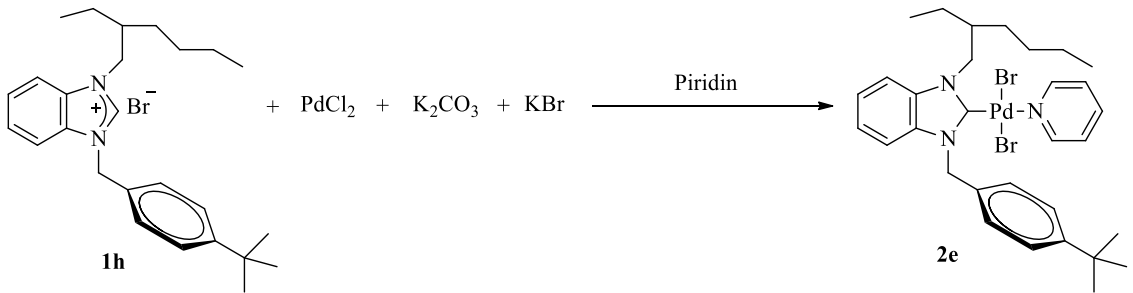
2.2.4 Dikloro-[1-(2-etilhekzil)-3-(4-izo-propilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2d, sentezi



2d Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(1-klorometil)naftalin)benzimidazolyum klorür (0.3g / 0.75 mmol), PdCl_2 (0.150 g / 0.84 mmol) ve K_2CO_3 'den (0.557 g / 4.03 mmol) sentezlendi.

Verim : % 71 (0.33 g) e.n: 110-111°C; ν_{CN} : 1407 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$, Hesaplanan: C, 58.21; H, 6.35; N, 6.79. Bulunan: C, 58.19; H, 6.40; N, 6.75.

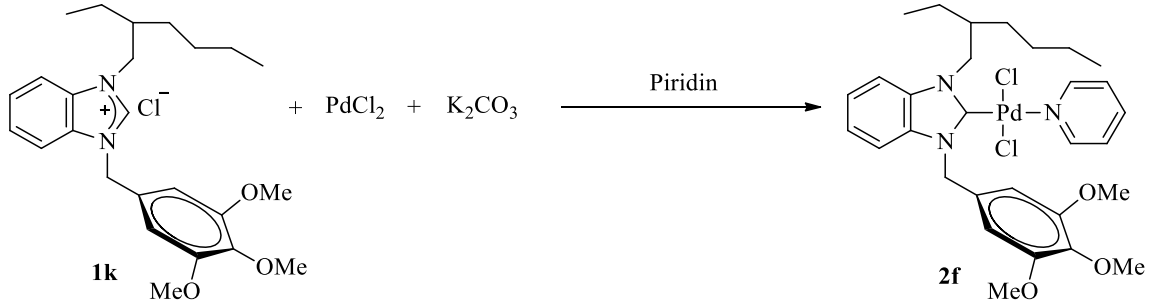
2.2.5 Dibromo[1-(2-etilhekzil)-3-(4-ter-butilbenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2e, sentezi



2e Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(4-ter-butilbenzil)benzimidazolyum bromür (0.3g / 0.65 mmol), PdCl_2 (0.167 g / 0.94 mmol), K_2CO_3 (0.617 g / 4.47 mmol) ve KBr 'den (0.944 g / 7.89 mmol) sentezlendi.

Verim : % 72 (0.34 g) e.n: 100-101°C; ν_{CN} : 1412 cm^{-1} . % Element Analizi: $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{N}_3\text{Pd}$, Hesaplanan: C, 51.58; H, 5.72; N, 5.82; Pd, 14.72, Bulunan: C, 51.50; H, 5.86; Br, 22.11; N, 5.81; Pd, 14.72.4

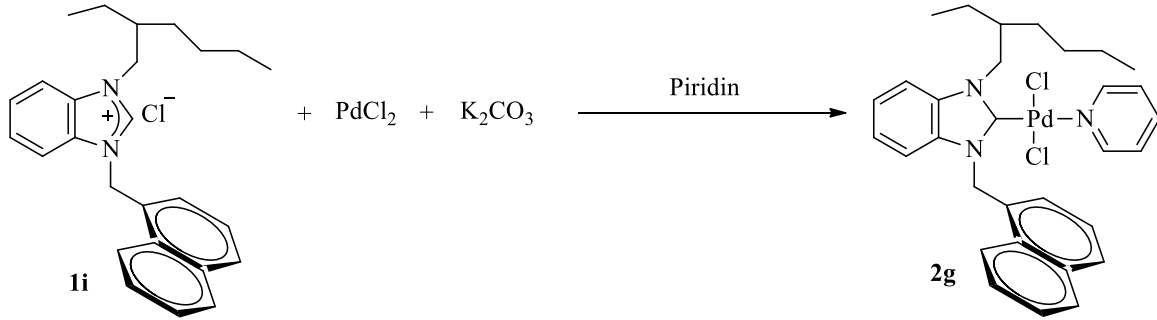
2.2.6 Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum (II), 2f, sentezi



2f Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür (0,3 g / 0.66 mmol), PdCl₂ (0.154 g / 0.87 mmol) ve K₂CO₃'den (0.570 g / 4.13 mmol) sentezlendi.

Verim: % 81 (0,37 g), e.n: 159-160°C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1407 cm⁻¹. % Element Analizi: C₃₀H₃₉Cl₂N₃O₃Pd, Hesaplanan: C, 54.02; H, 5.89; N, 6.30. Bulunan: C, 53.98; H, 5.92; N, 6.26.

2.2.7 Dikloro[1-(2-etilhekzil)-3-((1-klormetil)naftalin)benzimidazol-2-iliden]piridinpalladyum(II), 2g, sentezi

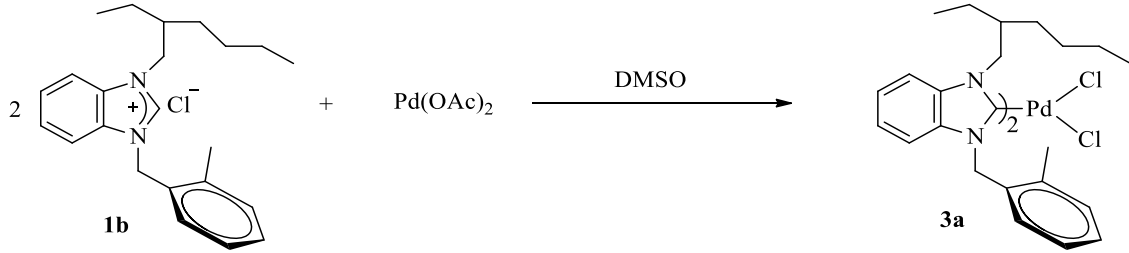


2g Bileşiği, **2a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-((1-klormetil)naftalin)benzimidazolyum klorür (0.3g / 0.73 mmol), PdCl₂ (0.150 g / 0.84 mmol) ve K₂CO₃'den (0.557 g / 4.03 mmol) sentezlendi.

Verim : % 72 (0,33 g) e.n: 141-142°C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1411 cm⁻¹. % Element Analizi: C₃₁H₃₅Cl₂N₃Pd, Hesaplanan: C, 59.39; H, 5.63; N, 6.70. Bulunan: C, 59.32; H, 5.78; Cl, N, 6.67.

2.3 Benzimidazol-2-iliden Bis-Pd komplekslerinin sentezi

2.3.1 Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3a, sentezi



Shlenk içerisine 1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-benzimidazolyum klorür (0.3 g / 0.80 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.1 g / 0.44 mmol) ve DMSO (6 mL) eklendi. Karışım 90°C'de 24 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda tüm çözügen vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün diklorometan / dietil eter (1:2) karışımında kristallendirildi.

Verim : % 75 (0,51 g) e.n: 278-279⁰C; $\nu_{(CN)}$: 1417 cm⁻¹. % Element Analizi: C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd, Hesaplanan: C, 65.28; H, 7.15; N, 6.62. Bulunan: C, 65.23; H, 7.19; N, 6.60.

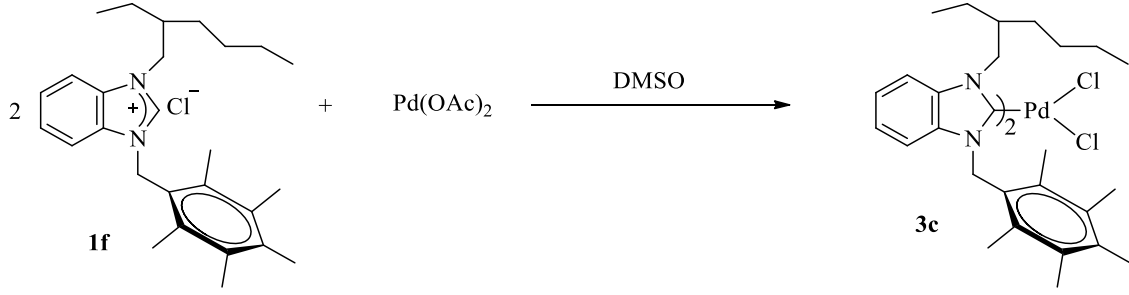
2.3.2 Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3b, sentezi



3b Bileşigi, **3a** bileşigine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (0,3 g / 0,80 mmol) ve Pd(OAc)₂'dan (0.1 g / 0.44 mmol) sentezlendi.

Verim : % 72 (0,23 g) e.n: 287-288⁰C; $\nu_{(CN)}$: 1411 cm⁻¹. % Element Analizi: C₄₆H₆₀Cl₂N₄Pd, Hesaplanan: C, 65.28; H, 7.15; N, 6.62. Bulunan: C, 65.25; H, 7.20; N, 6.58.

2.3.3 Dikloro-bis[1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3c, sentezi

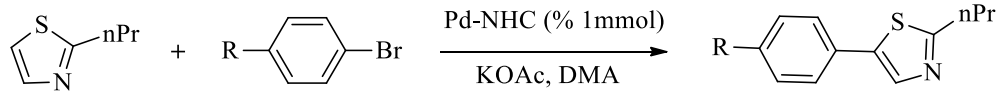


3c Bileşiği, **3a** bileşiğine benzer yöntemle, 1-(2-etilhekzil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.2 g / 0.51 mmol), Pd(OAc)₂·dan (0.057 g / 0.25 mmol) sentezlendi.

Verim : % 70 (0,34 g) e.n: 291-292°C; ν_{CN} : 1400 cm⁻¹. % Element Analizi: C₅₄H₇₆Cl₂N₄Pd, Hesaplanan: C, 67.66; H, 7.99; N, 5.85. Bulunan: C, 67.62; H, 8.05; N, 5.83.

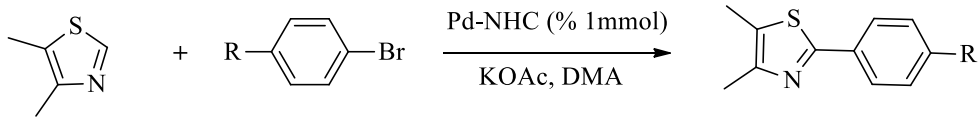
2.4 Pd-NHC katalizasyonunun arilasyonu

2.4.1 Tiyazolün C5 arilasyonu



Kuru schlenk tüpüne 2-n-propiltiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), KOAc (2 mmol) ve DMA (2 mL) eklendi. Karışım 120°C’de 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, diklorometan’da çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.

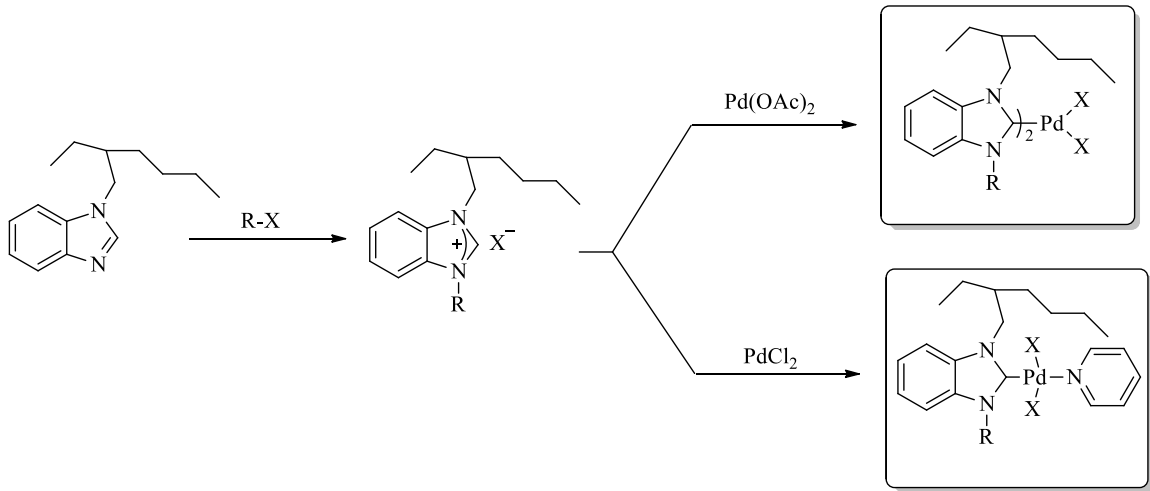
2.4.2 4,5-Dimetiltiyazolün C2 arilasyonu



Kuru schlenk tüpüne 4,5-dimetil tiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), KOAc (2 mmol) ve DMA (2 mL) eklendi. Karışım 120°C’de 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, diklorometan’da çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tezin birinci bölümünde *N*-heterosiklik karbenler, metal-NHC komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin uygulama alanı hakkında bilgi verilmiştir. Sunulan tez çalışmasında bu uygulama alanlarından biri olan heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu tepkimeleri incelendi. Bu amaçla yeni benzimidazolyum tuzları sentezlendi. Sentezlenen bu tuzlar uygun palladyum bileşikleri ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri hazırlandı (Şema 3.1).



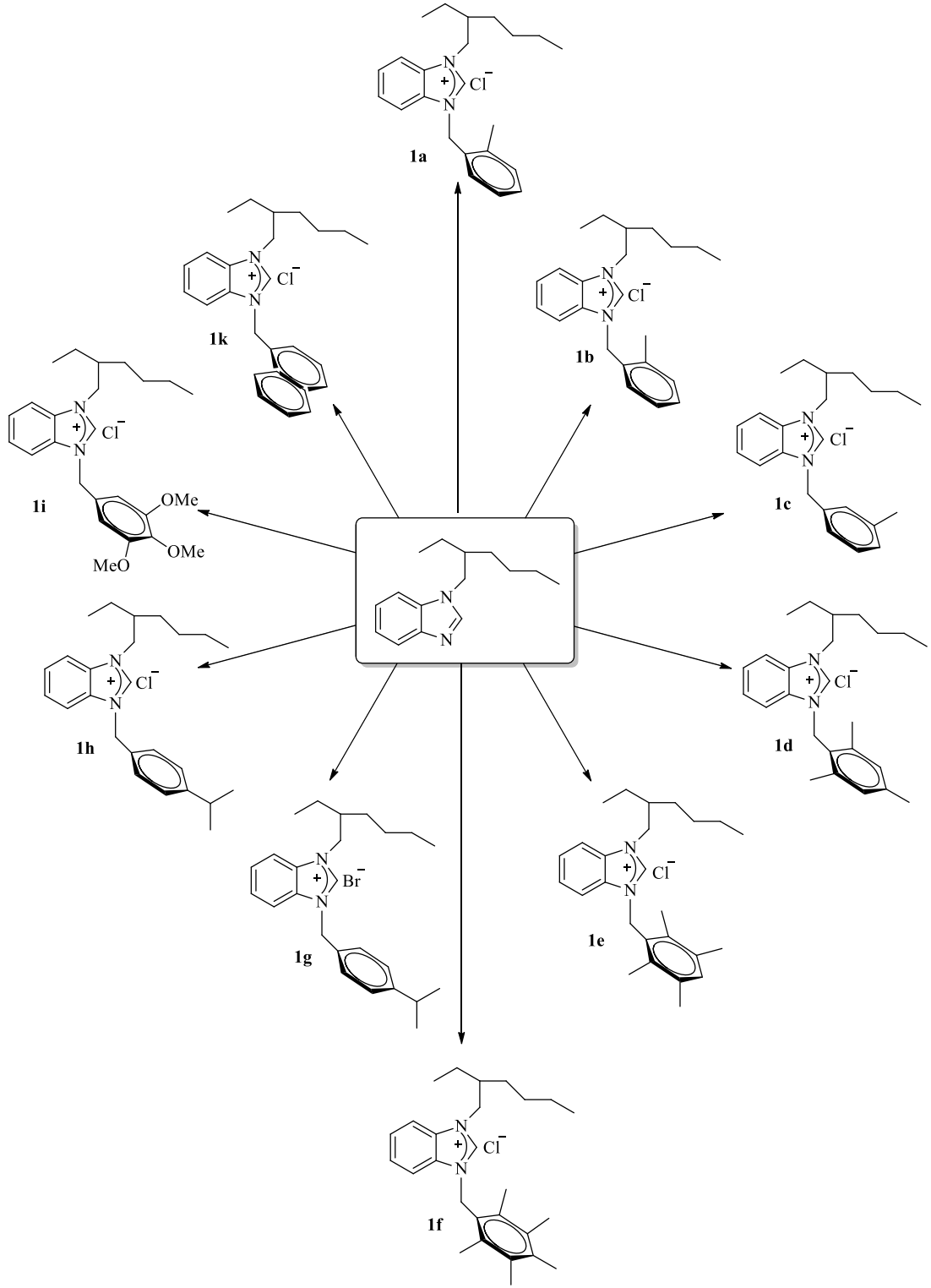
Şema 3.1 Pd-NHC sentezi.

Bulunan sonuçlar 3 alt başlık altında incelenebilir:

- Azot üzerinde 2-etilhekzil grubu içeren benzimidazolyum tuzlarının sentezlenmesi.
- Benzimidazol tuzlarından Pd-NHC komplekslerinin sentezlenmesi.
- Pd-NHC komplekslerinin heteroaromatik bileşiklerin arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

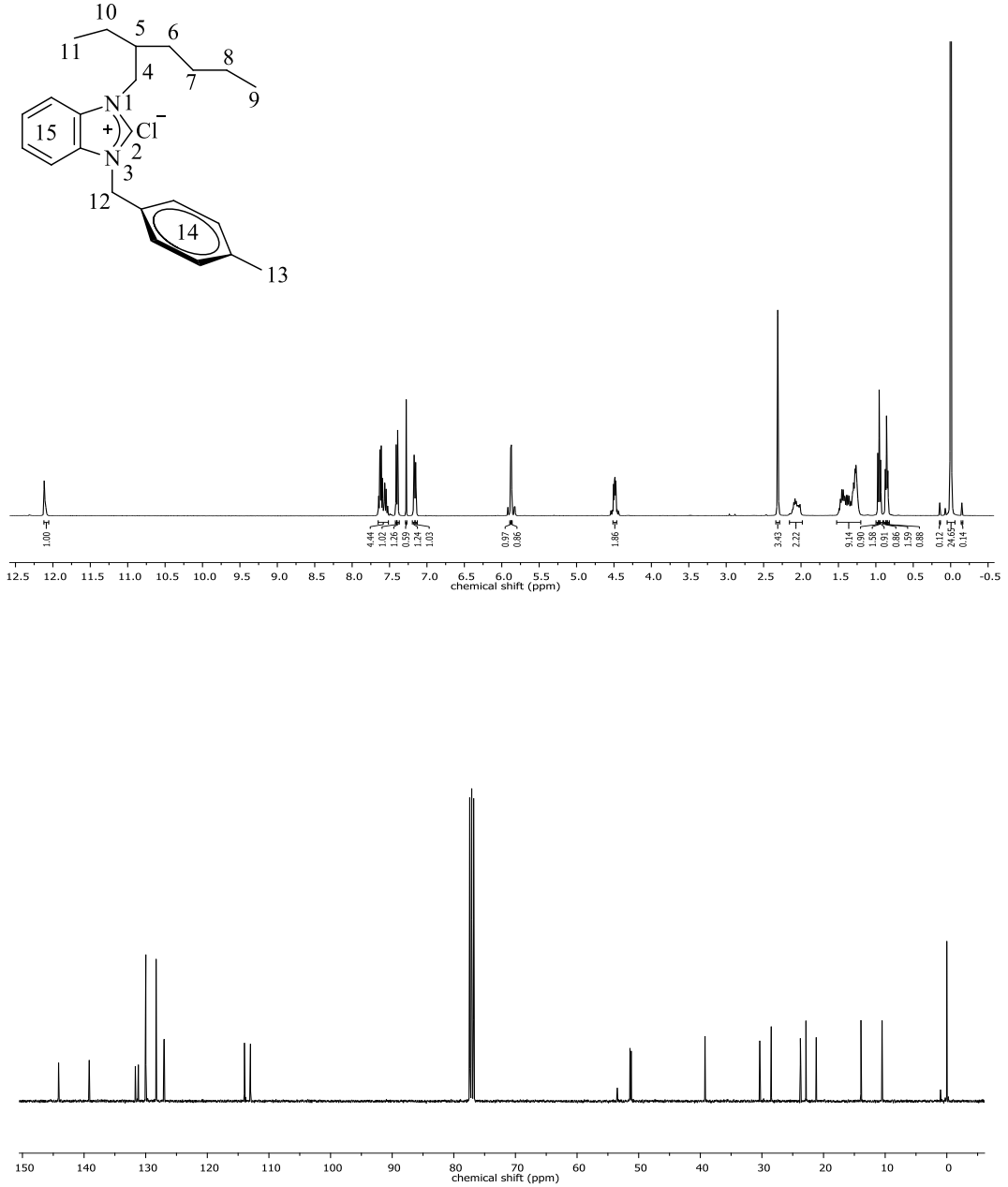
3.1 Benzimidazolyum tuzlarının sentezi

N-Alkil benzimidazol sentezi için benzimidazol, NaH' ün tetrahidrofuran içerisindeki süspansiyonuyla etkileştirildikten sonra 2-etilhekzil bromür eklenerek *N*-alkil benzimidazol elde edildi. Elde edilen ürüne uygun alkil halojenür eklenerek benzimidazol tuzları sentezlendi (**2a-i**) (Şema 3.2).



Şema 3.2 Sentezlenen benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen benzimidazol tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.10'da, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.1-3.10'da sunulmuştur.



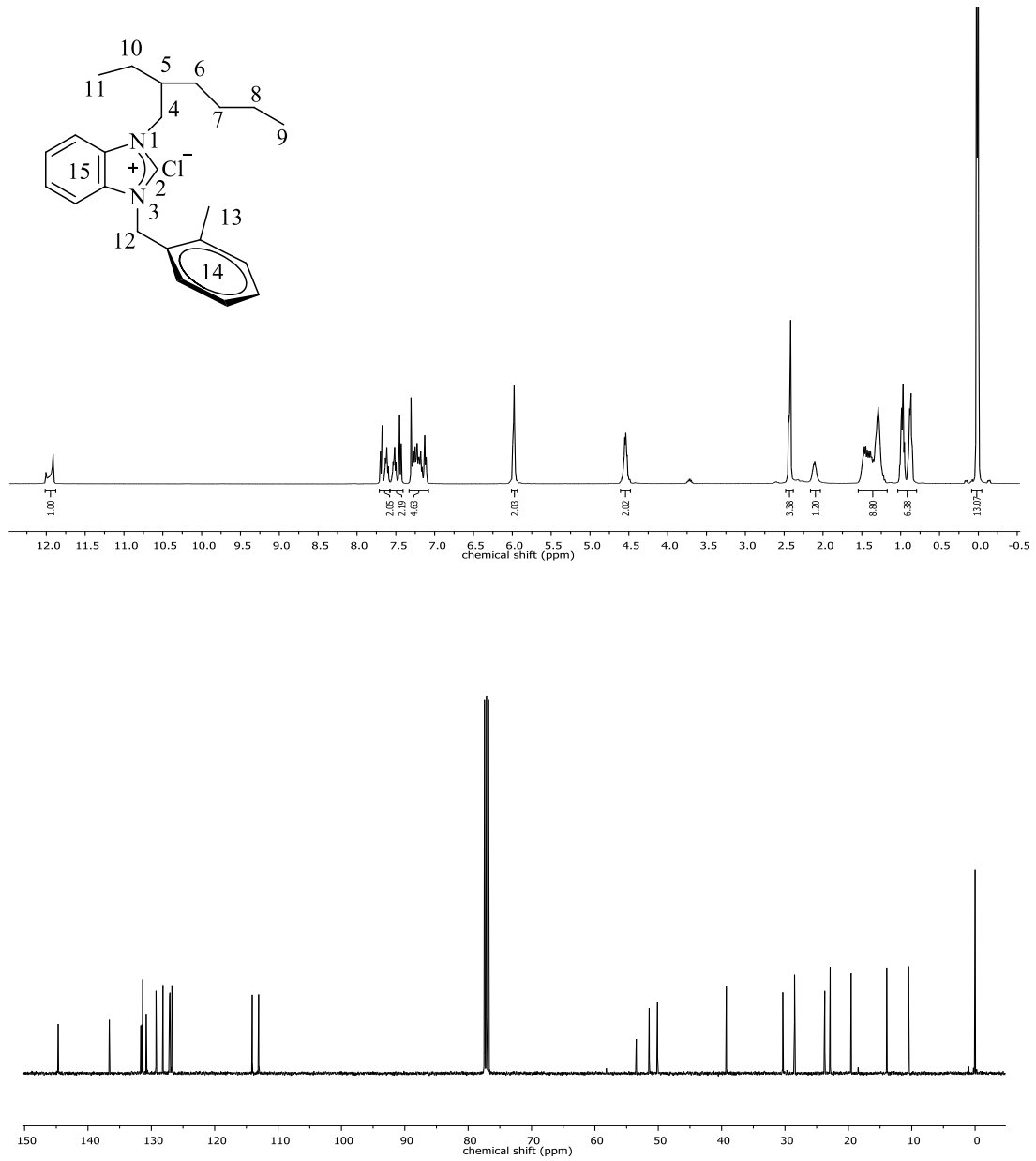
Şekil 3.1 1a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.1 1a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	12.12 (s, 1H)	144.1	-
4	4.47 ve 4.51 (dd, 2H)	51.4	8 ve 14
5	2.08 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.26-1.49 (m, 8H)	22.9, 23.8, 28.5, 30.4	-
9	0.96 (t, 3H)	13.9	8
11	0.86 (t, 3H)	10.5	8
12	5.88 (s, 2H)	51.2	-
13	2.31 (s, 3H)	21.2	-
14	7.16 ve 7.40 (d, 4H)	111.0, 114.0, 127.0, 128.3,	8
15	7.55-7,64 (m, 4H)	130.2, 131.2, 131.7, 139.2	-

1a Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 12.12$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.96$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.08$ ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.47$ ve 4.51 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 14 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.26-1.49$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.88$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.16$ ve 7.40 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.55-7.64$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1a Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.4, 28.5, 23.8$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 51.2$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 111.0, 114.0, 127.0, 128.3, 130.2, 131.2, 131.7, 139.2$ ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



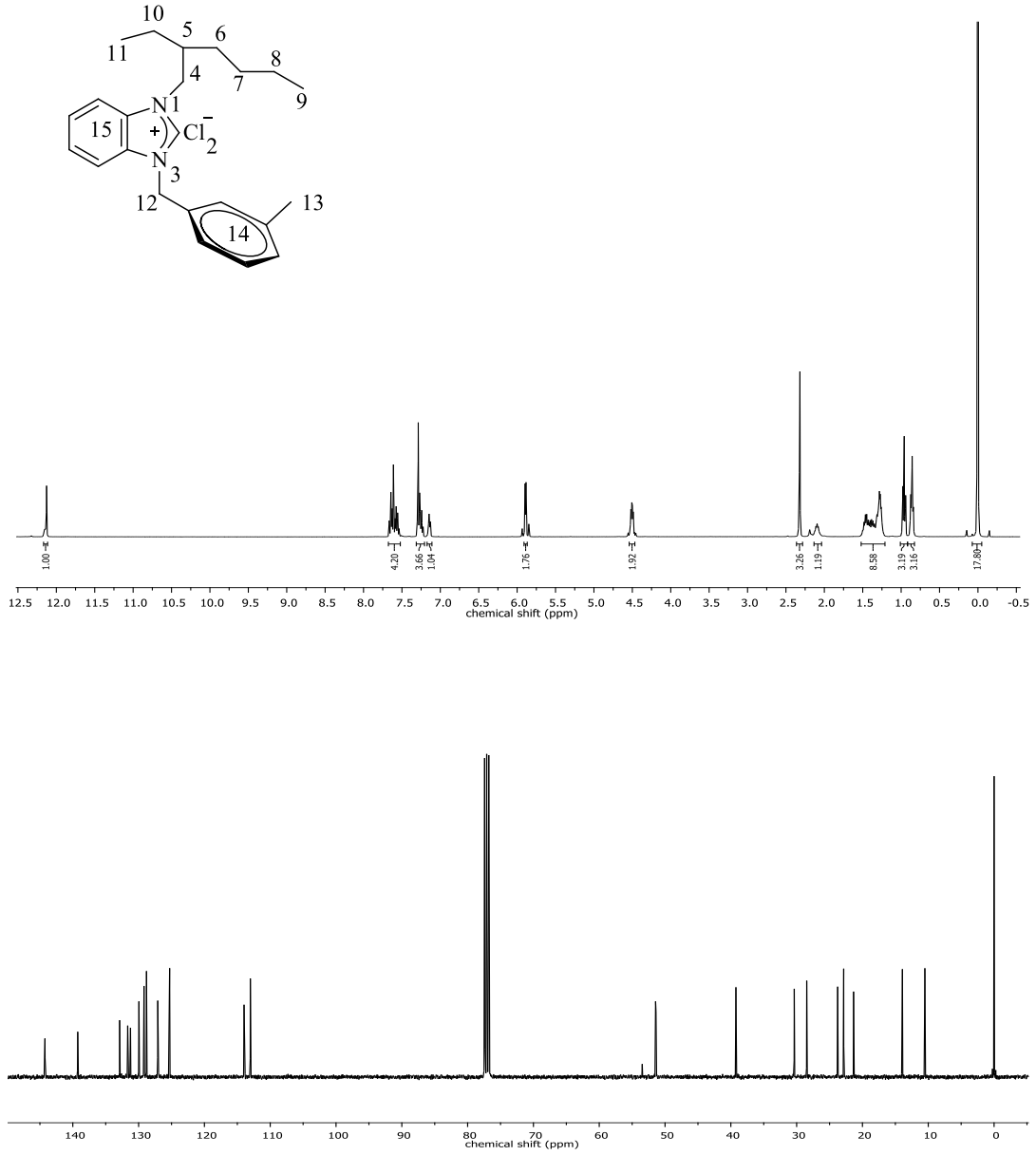
Şekil 3.2 1b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.2 1b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.91 (s, 1H)	144.2	-
4	4.54 (m, 2H)	51.4	-
5	2.11 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.20-1.48 (m, 8H)	22.9, 23.8, 28.5, 30.4	-
9	0.97 (t, 3H)	13.9	8
11	0.87 (t, 3H)	10.5	8
12	5.98 (s, 2H)	51.3	-
13	2.42 (s, 3H)	21.4	-
14,15	7.11-7.70 (m, 8H)	113.0, 114.0, 127.0, 127.1, 128.8, 130.0, 131.2, 131.7, 139.3	-

1b Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 11.91$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.87$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.97$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni $\delta = 2.11$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 4.54$ ppm'de multipler, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise $\delta = 1.20-1.48$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH₃)-2 metil hidrojenleri $\delta = 2.42$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH₃)-2 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.98$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H₄(CH₃)-2 ve NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.11-7.70$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1b Tuzunun ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonunun $\delta = 144.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise $\delta = 30.4, 28.5, 23.8$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH₃)-2 metil karbonu $\delta = 21.4$ ppm'de, benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH₃)-2 metil karbonu $\delta = 51.3$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₄(CH₃)-4 karbonları $\delta = 113.0, 114.0, 127.0, 127.1, 128.8, 130.0, 131.2, 131.7$ ve 139.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



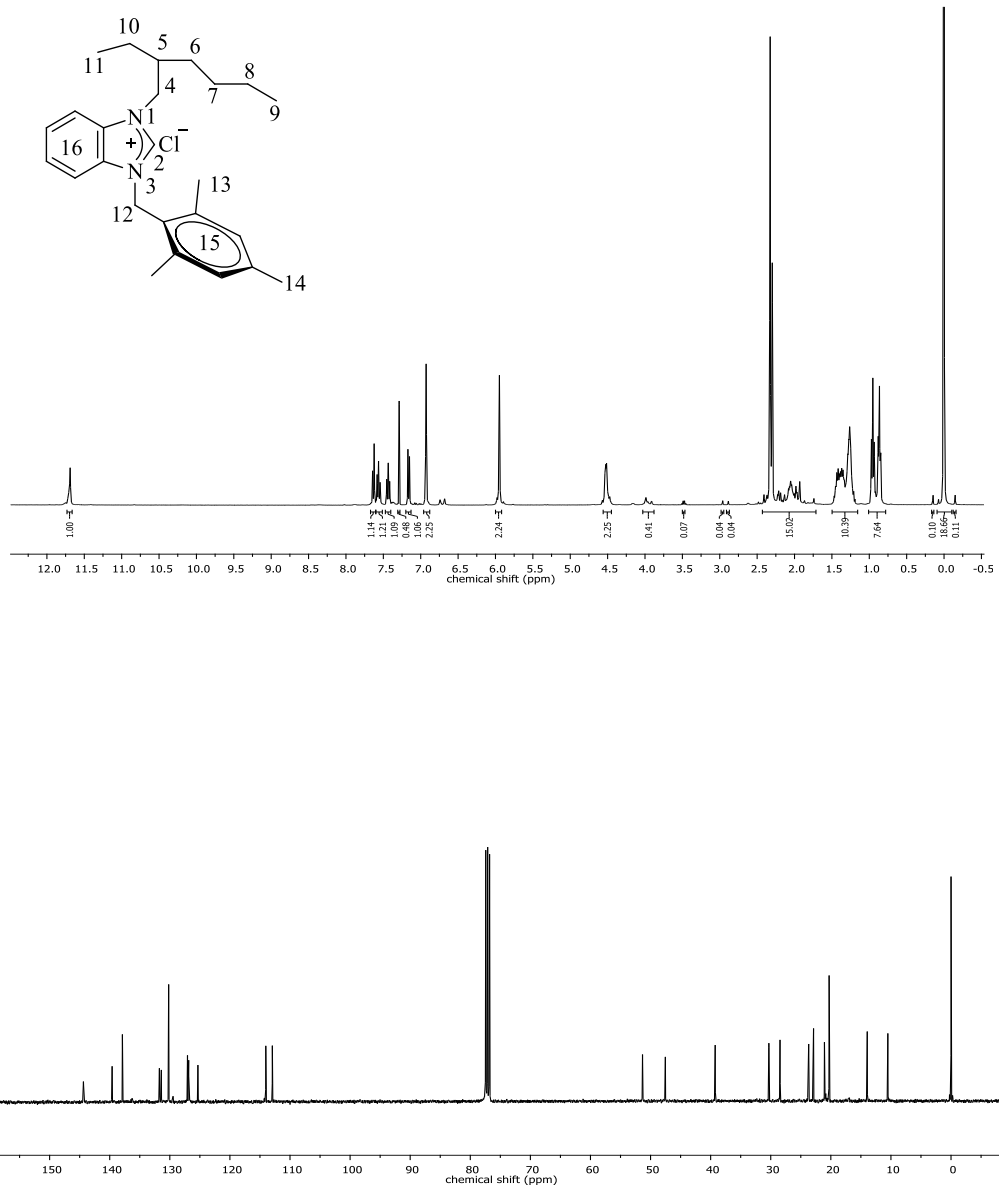
Şekil 3.3 1c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.3 1c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	12.10 (s, 1H)	144.2	-
4	4.67 ve 4.77 (dd, 2H)	51.5	4 ve 14
5	2.09 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.26-1.50 (m, 8H)	22.9, 23.4, 28.5, 30.4	-
9	0.96 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.5	8
12	5.98 (s, 2H)	51.3	-
13	2.42 (s, 3H)	21.4	-
14,15	7.11-7.70 (m, 8H)	113.0, 114.0, 127.0, 127.1, 128.8, 130.0, 131.2, 131.7, 139.3	-

1c Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 12.10$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.96$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni $\delta = 2.09$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 4.48$ ve 4.52 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 14 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise $\delta = 1.26-1.50$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH₃)-3 metil hidrojenleri $\delta = 2.32$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH₃)-3 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.89$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H₄(CH₃)-2 ve NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.15-7.68$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1c Tuzunun ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonunun $\delta = 144.2$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 51.5$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise $\delta = 30.4, 28.5, 23.4$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 3-Metilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH₃)-3 metil karbonu $\delta = 21.4$ ppm'de, benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH₃)-3 metil karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₄(CH₃)-4 karbonları $\delta = 113.0, 114.0, 127.0, 127.1, 128.8, 130.0, 131.2, 131.7$ ve 139.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



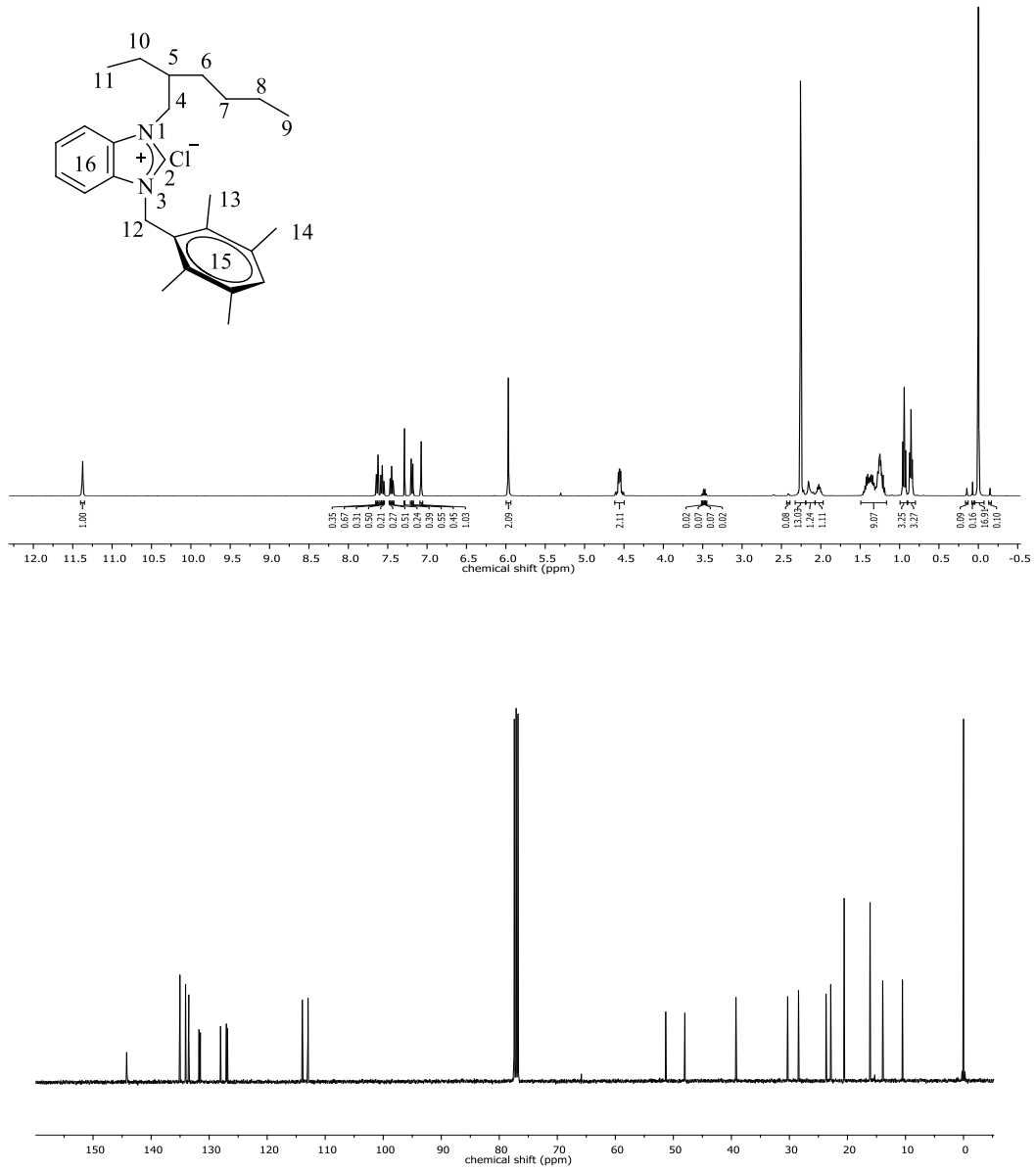
Şekil 3.4 1d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4 1d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.69 (s, 1H)	144.4	-
4	4.66 ve 4.77 (dd, 2H)	51.3	8 ve 16
5	2.05 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.19-1.47 (m, 8H)	22.9, 23.7, 28.5, 30.3	-
9	0.95 (t, 3H)	13.9	8
11	0.86 (t, 3H)	10.5	8
12	5.95 (s, 2H)	47.5	-
13	2.23 (s, 6H)	20.3	-
14	2.30 (s, 3H)	21.1	-
15	6.93 (s, 2H)	112.9, 114.0, 125.3, 126.9,	
16	7.16 ve 7.63 (d, 2H) 7.43 ve 7.56 (t, 2H)	127.1, 130.2, 131.4, 131.7, 137.9, 139.6	8

1d Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 12.10$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.95$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.05$ ppm'de multiplet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.66$ ve 4.77 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.19-1.47$ ppm'de multiplet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.95$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.93$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.16$ ve 7.63 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.43$ ve 7.56 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), olarak gözlenmektedir.

1d Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.3, 28.5, 23.7$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 metil karbonları $\delta = 20.3$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 metil karbonu $\delta = 21.1$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 karbon $\delta = 47.5$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 aromatik karbonlar $\delta = 112.9, 114.0, 125.3, 126.9, 127.1, 130.2, 131.4, 131.7, 137.9$ ve 139.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



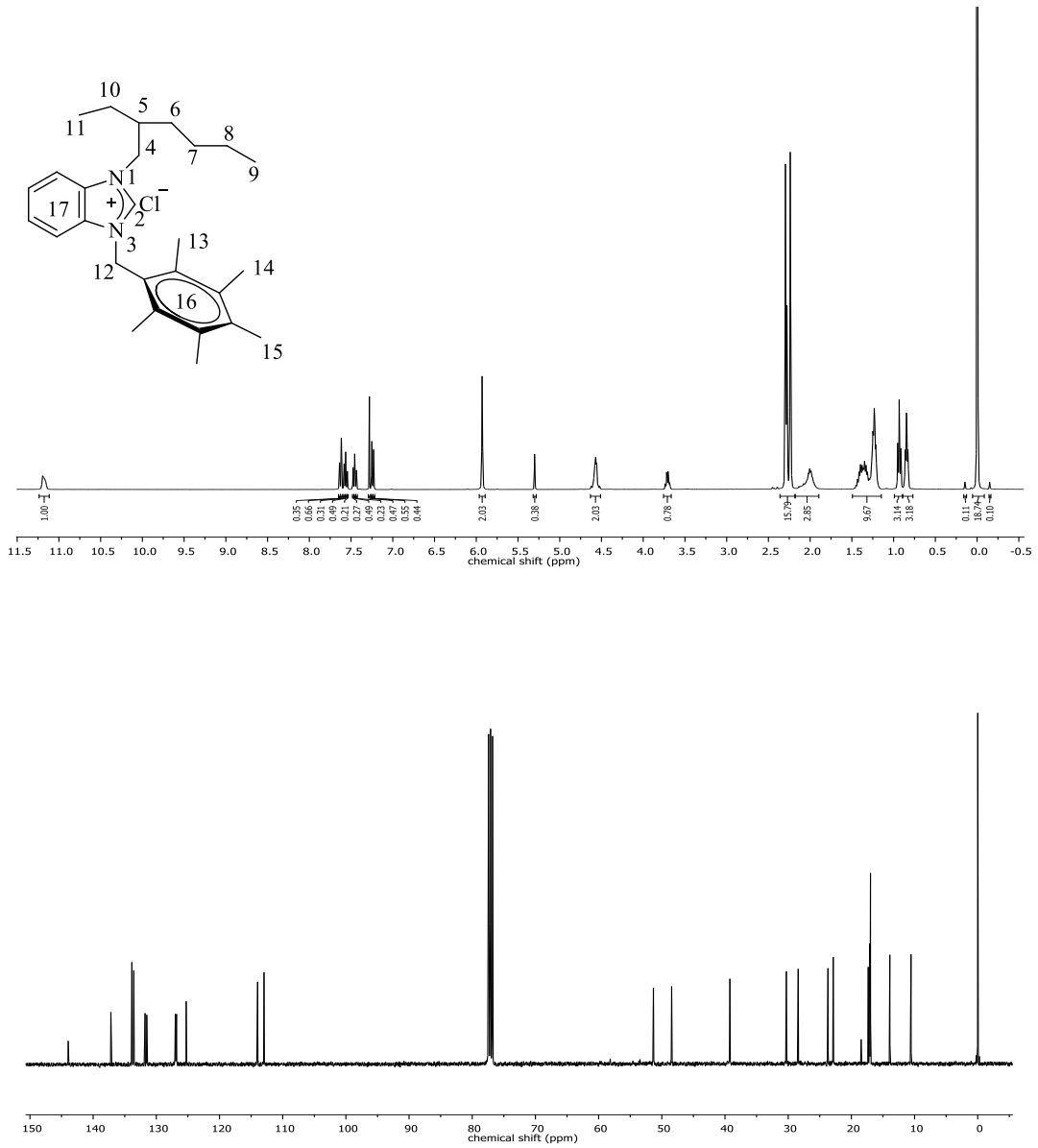
Şekil 3.5 1e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5 1e Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.37 (s, 1H)	147.3	-
4	4.53 ve 4.58 (dd, 2H)	51.3	4 ve 12
5	2.03 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.19-1.44 (m, 8H)	22.3, 23.7, 28.4, 30.4	-
9	0.94 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.5	8
12	5.97 (s, 2H)	47.8	-
13	2.25 (s, 6H)	16.0	-
14	2.26 (s, 6H)	20.4	-
15	7.08 (s, 1H)	113.0, 113.9, 126.8, 127.0,	
16	7.19 ve 7.36 (d, 2H) 7.45 ve 7.57 (t, 2H)	128.0, 131.2, 131.5, 133.5, 134.1, 135.0	8

1e Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.37$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.94$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.03$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.53$ ve 4.58 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 12 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.19-1.44$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.25$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.26$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 5.97$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{3-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.08$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.19$ ve 7.63 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.45$ ve 7.57 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), olarak gözlenmektedir.

1e Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 147.3$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.4, 28.4, 23.7$ ve 22.3 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$ metil karbonları $\delta = 16.0$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$ metil karbonları $\delta = 20.4$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil karbonu $\delta = 47.8$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil karbonları $\delta = 113.0, 113.9, 126.8, 127.0, 128.0, 131.2, 131.5, 133.5, 134.1$ ve 135.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



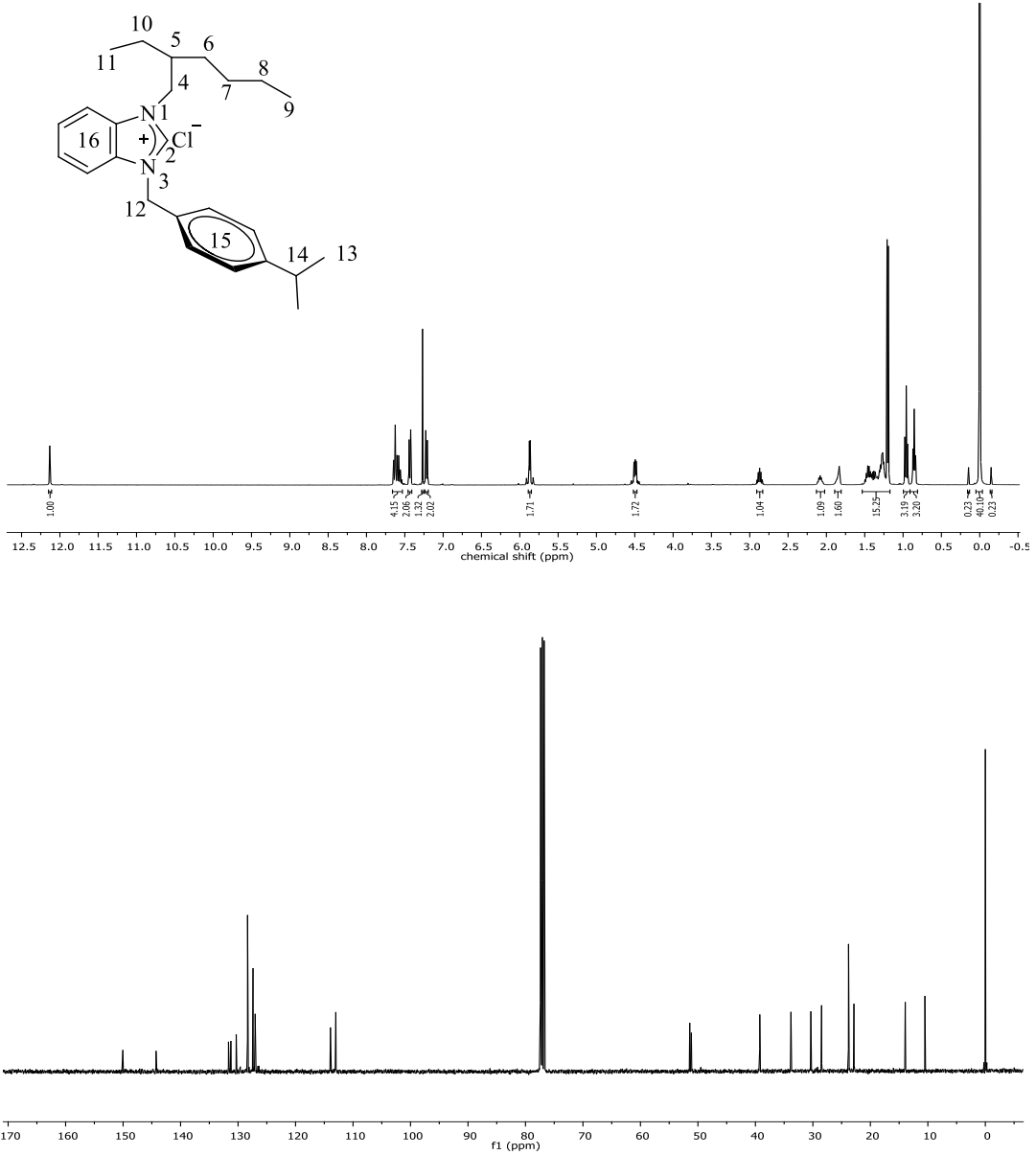
Şekil 3.6 1f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.6 1f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.19 (s, 1H)	143.9	-
4	4.55 ve 4.59 (dd, 2H)	51.3	4 ve 12
5	2.01 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.21-1.45 (m, 8H)	22.9, 23.7, 28.4, 30.3	-
9	0.93 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.6	8
12	5.93 (s, 2H)	48.4	-
13	2.24 (s, 6H)	17.0	-
14	2.30 (s, 6H)	17.1	-
15	2.28 (s, 3H)	17.3	-
16	-	112.9, 113.9, 125.3, 126.8,	-
17	7.24 ve 7.63 (d, 2H) 7.46 ve 7.56 (t, 2H)	127.0, 131.5, 131.8, 133.6, 133.9, 137.2	8

1f Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.19$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.93$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.01$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.55$ ve 4.59 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 14 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.21-1.45$ ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.24$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.28$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 5.93$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.24$ ve 7.63 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.46$ ve 7.56 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir.

1f Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 143.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.6$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.3, 28.4, 23.7$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil karbonları $\delta = 17.0$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil karbonları $\delta = 17.1$, ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 17.3$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonu $\delta = 48.4$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 metil karbonları $\delta = 112.9, 113.9, 125.3, 126.8, 127.0, 131.5, 131.8, 133.6, 133.9$ ve 137.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



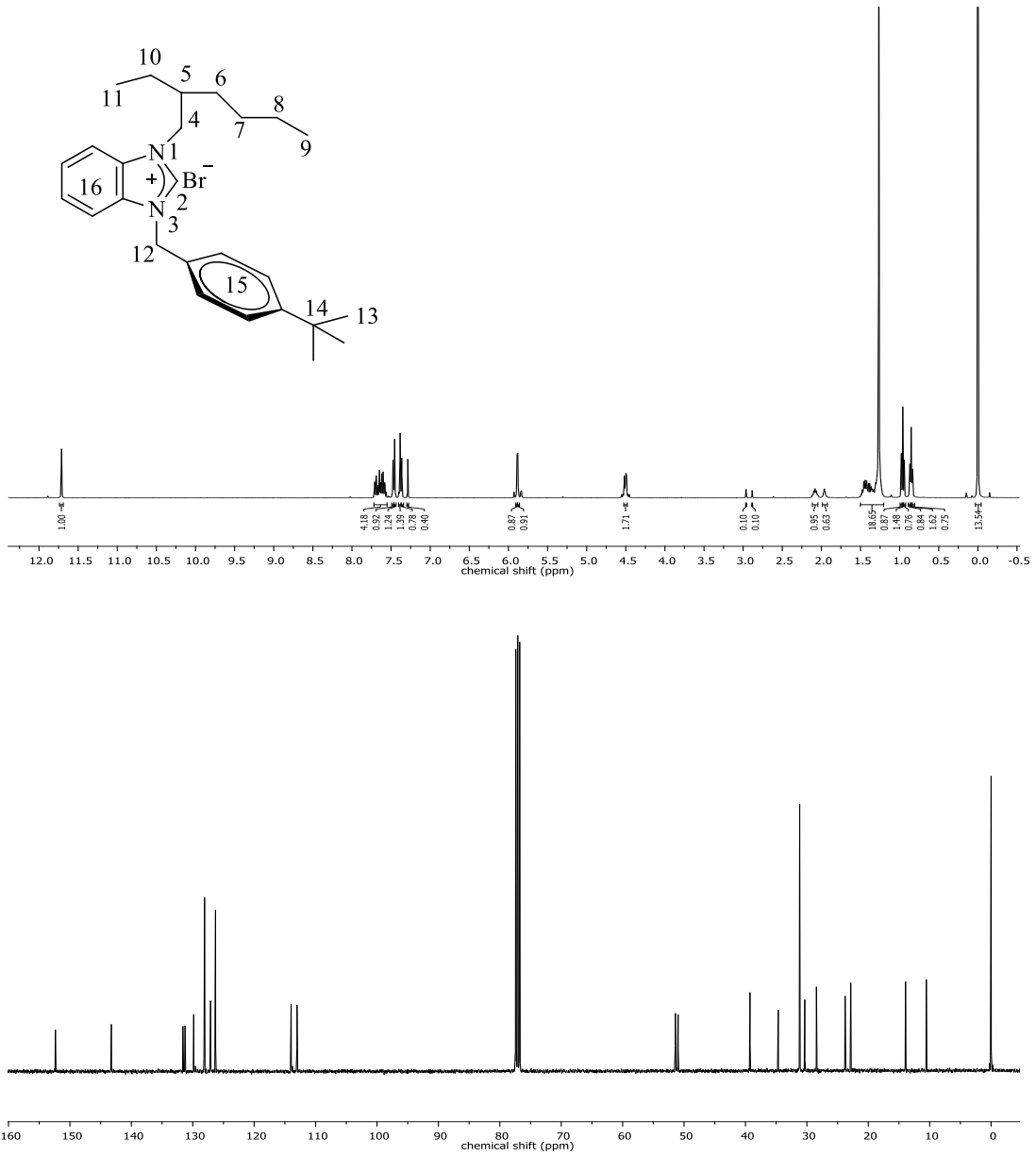
Şekil 3.7 1g Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.7 1g Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	12.10 (s, 1H)	150.4	-
4	4.67 ve 4.77 (dd, 2H)	51.4	8 ve 16
5	2.08 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.25-1.51 (m, 8H)	22.9, 23.8, 28.5, 30.4	-
9	0.96 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.5	8
12	5.87 (d, 2H)	51.1	8
13	1.20 (d, 6H)	23.8	8
14	2.87 (sept., 1H)	33.8	8
15	7.22 ve 7.43 (d, 4H)	113.0, 113.9, 126.9, 127.0,	8
16	7.54-7.65 (m, 4H)	127.4, 128.4, 130.2, 131.5, 131.7, 144.3	

1g Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 12.12$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.96$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni $\delta = 2.08$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 4.67$ ve 4.77 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise $\delta = 1.25-1.50$ ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 metil hidrojenleri $\delta = 1.20$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz), CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 hidrojeni $\delta = 2.87$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz) ve benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 metil hidrojenleri $\delta = 5.87$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.22$ ve 7.43 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.54-7.65$ ppm'de multipl olarak gözlenmektedir.

1g Tuzunun ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonunun $\delta = 150.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise $\delta = 30.4, 28.5, 23.8$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-propilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 metil karbonları $\delta = 23.8$ ppm'de, CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 metil karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de ve benzilik gruba ait CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 metil karbonu $\delta = 51.1$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₄(CH(CH₃)₂)-4 karbonları $\delta = 113.0, 113.9, 126.9, 127.0, 127.4, 128.4, 130.2, 131.5, 131.7$ ve 144.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



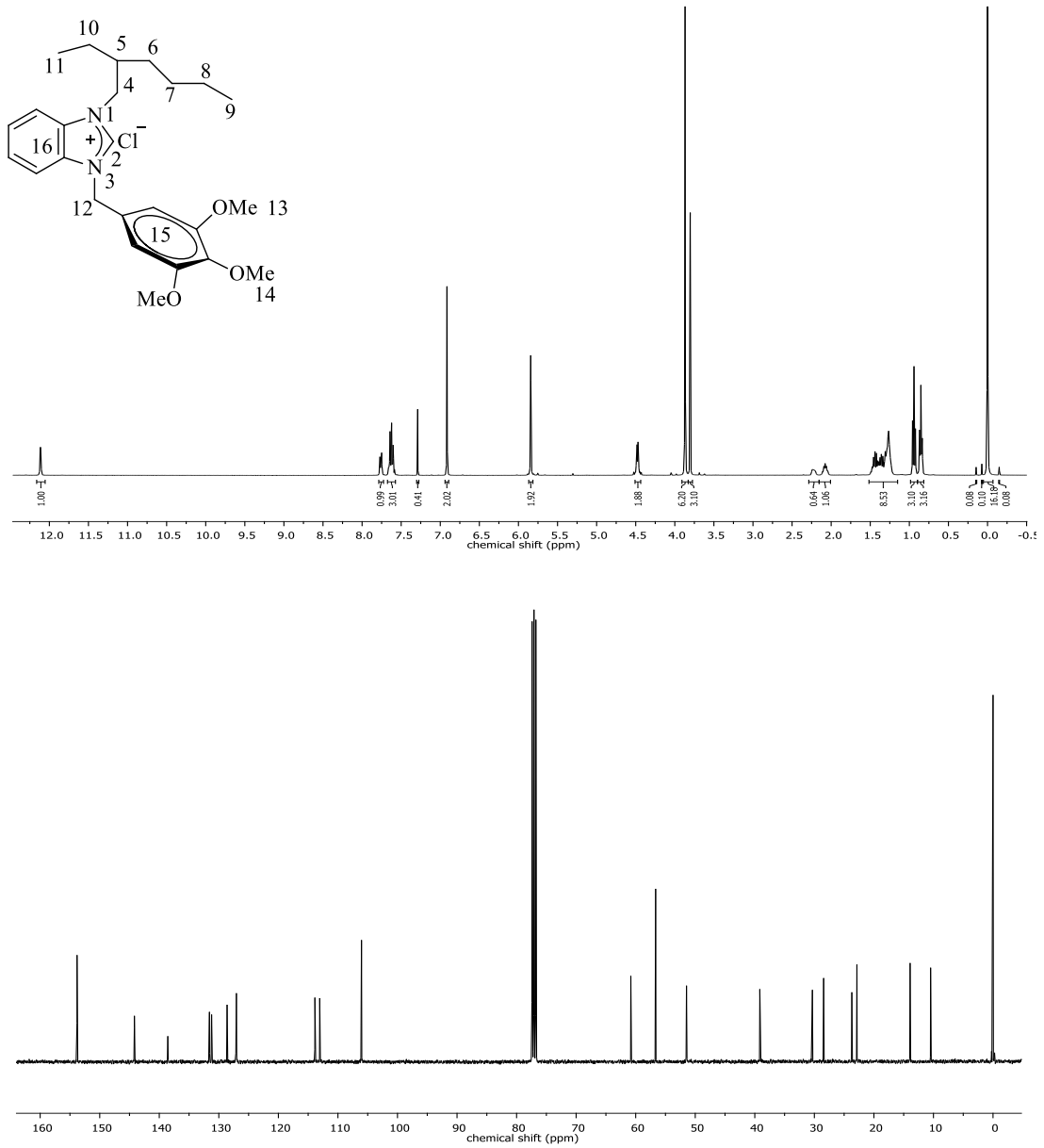
Şekil 3.8 1h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8 1h Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	11.17 (s, 1H)	152.4	-
4	4.48 ve 4.52 (dd, 2H)	51.4	8 ve 14
5	2.08 (sept., 1H)	39.3	8
6,7,8,10	1.29-1.51 (m, 8H)	22.9, 23.8, 28.4, 30.3	-
9	0.99 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.7	8
12	5.98 (d, 2H)	51.0	8
13	1.27 (s, 9H)	31.2	-
14	-	34.7	-
15	7.37 ve 7.46 (d, 4H)	113.2, 114.0, 126.3, 127.2,	8
16	7.56-7.71(m, 4H)	128.1, 129.8, 131.2, 143.2	-

1h Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 11.17$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.96$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.08$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.48$ ve 4.52 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 14 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.29-1.51$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ metil hidrojenleri $\delta = 1.27$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 5.98$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.37$ ve 7.46 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.56-7.71$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1h Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 152.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.7$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.3, 28.4, 23.8$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ metil karbonları $\delta = 31.2$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonu $\delta = 34.7$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ benzilik karbon $\delta = 51.0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_3)-4$ karbonları $\delta = 113.2, 114.0, 126.3, 127.2, 128.1, 129.8, 131.2$ ve 143.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



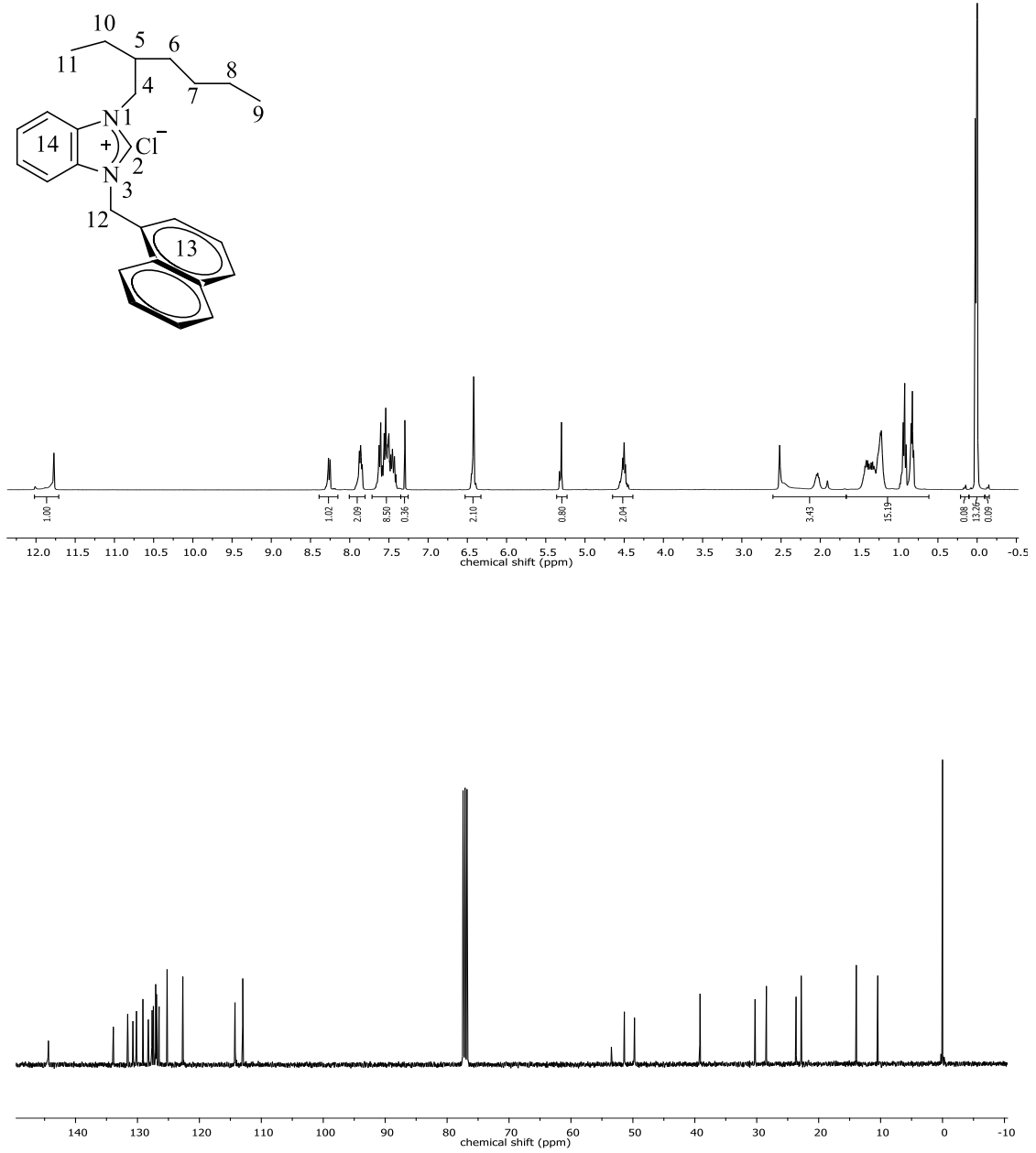
Şekil 3.9 1i bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9 1i Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	12.11 (s, 1H)	144.1	-
4	4.45 ve 4.50 (dd, 2H)	51.5	4 ve 14
5	2.08 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.25-1.49 (m, 8H)	22.9, 23.7, 28.4, 30.3	-
9	0.94 (t, 3H)	13.9	8
11	0.85 (t, 3H)	10.4	8
12	5.84 (s, 2H)	51.3	-
13	3.87 (s, 6H)	56.9	-
14	3.80 (s, 3H)	60.8	-
15	6.91 (s, 2H)	106.1, 113.1, 113.9, 127.1,	-
16	7.58-7.77 (m, 4H)	128.6, 131.3, 131.6, 139.0, 153.8	-

1i Tuzunun ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik karaktere sahip ²CH hidrojeninin $\delta = 12.04$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 0.94$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni $\delta = 2.08$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri $\delta = 4.45$ ve 4.50 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 14 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise $\delta = 1.25-1.49$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄ metil hidrojenleri $\delta = 3.80$ ppm'de singlet, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5} metil hidrojenleri $\delta = 3.87$ ppm'de singlet ve benzilik CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} hidrojenleri $\delta = 5.84$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.91$ ppm'de siglet ve NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.58-7.77$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

1i Tuzunun ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu ²CH karbonunun $\delta = 144.1$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 10.4$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu $\delta = 51.5$ ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise $\delta = 30.3, 28.4, 23.7$ ve 22.9 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait CH₂C₆H₂(OCH₃)₃₋₄ metoksi karbonu $\delta = 60.8$, ppm'de, CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,5} metoksi karbonları $\delta = 56.9$, ppm'de ve CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} benzilik karbon $\delta = 51.3$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₂(OCH₃)_{3-3,4,5} karbonları $\delta = 106.1, 113.1, 113.9, 127.1, 128.6, 131.3, 131.6, 139.0$ ve 153.8 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].



Şekil 3.10 1k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10 1k Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

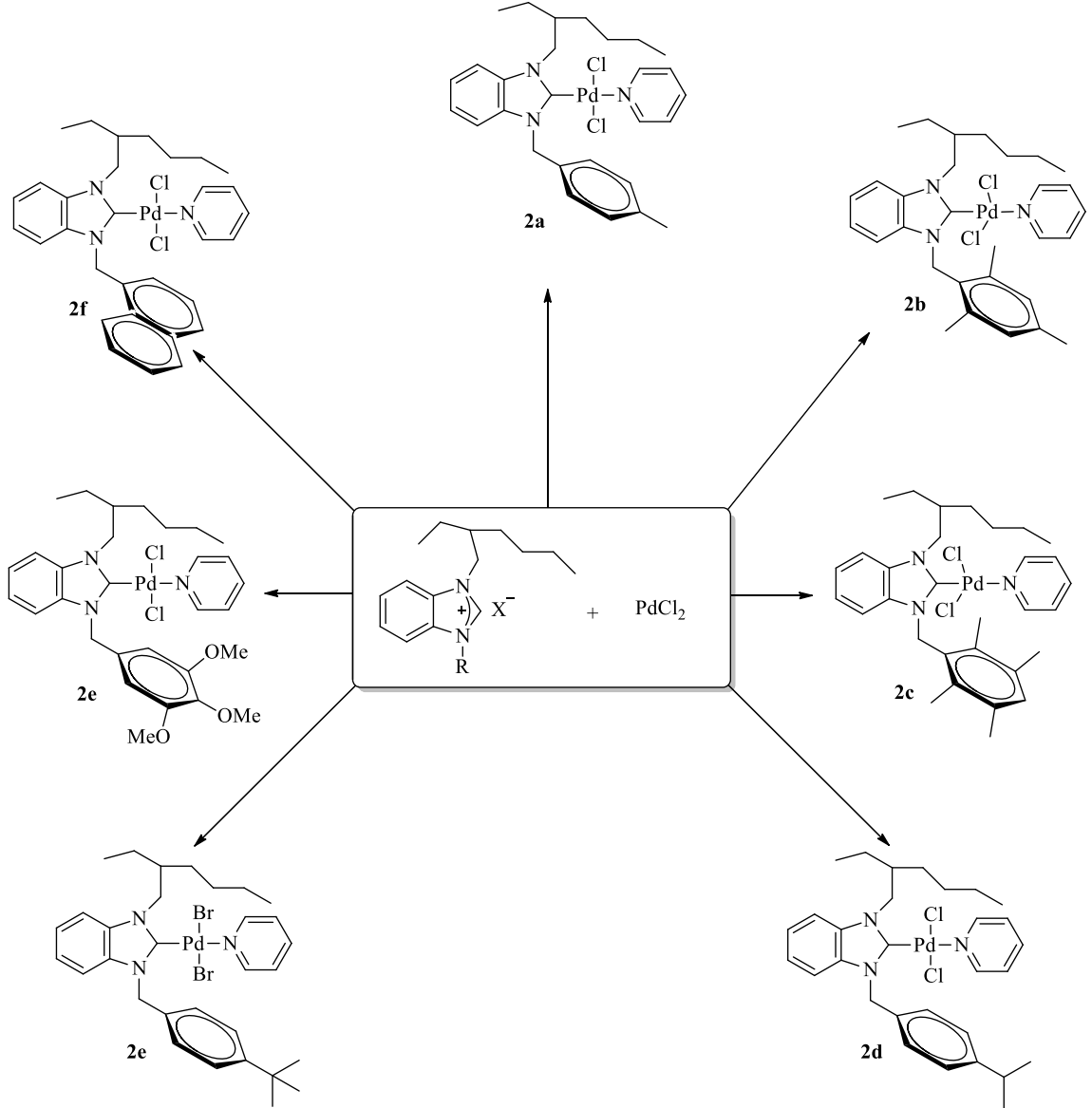
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	12.04 (s, 1H)	144.4	-
4	4.49 ve 4.54 (dd, 2H)	51.4	4 ve 14
5	2.06 (sept., 1H)	39.2	8
6,7,8,10	1.19-1.47 (m, 8H)	22.8, 23.6, 28.4, 30.3	-
9	0.94 (t, 3H)	13.9	8
11	0.84 (t, 3H)	10.5	8
12	6.42 (s, 2H)	51.2	-
13, 14	7.43-8.28 (m, 11H)	113.0, 114.3, 122.7, 125.2, 126.9, 127.1, 127.4, 127.6, 128.3, 129.1, 130.2, 130.7, 131.6, 133.9	-

1k Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip ^2CH hidrojeninin $\delta = 12.04$ ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.84$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.94$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.06$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.49$ ve 4.54 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 14 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.19-1.47$ ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir. Naftil grubuna ait benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 6.42$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.43-8.28$ ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir.

1k Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonunun $\delta = 144.4$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.5$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 51.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 30.3, 28.4, 23.6$ ve 22.8 ppm'de sinyal vermektedir. Naftil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ benzilik karbon $\delta = 49.7$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonları $\delta = 113.0, 114.3, 122.7, 125.2, 126.9, 127.1, 127.4, 127.6, 128.3, 129.1, 130.2, 130.7, 131.6$ ve 133.9 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [27].

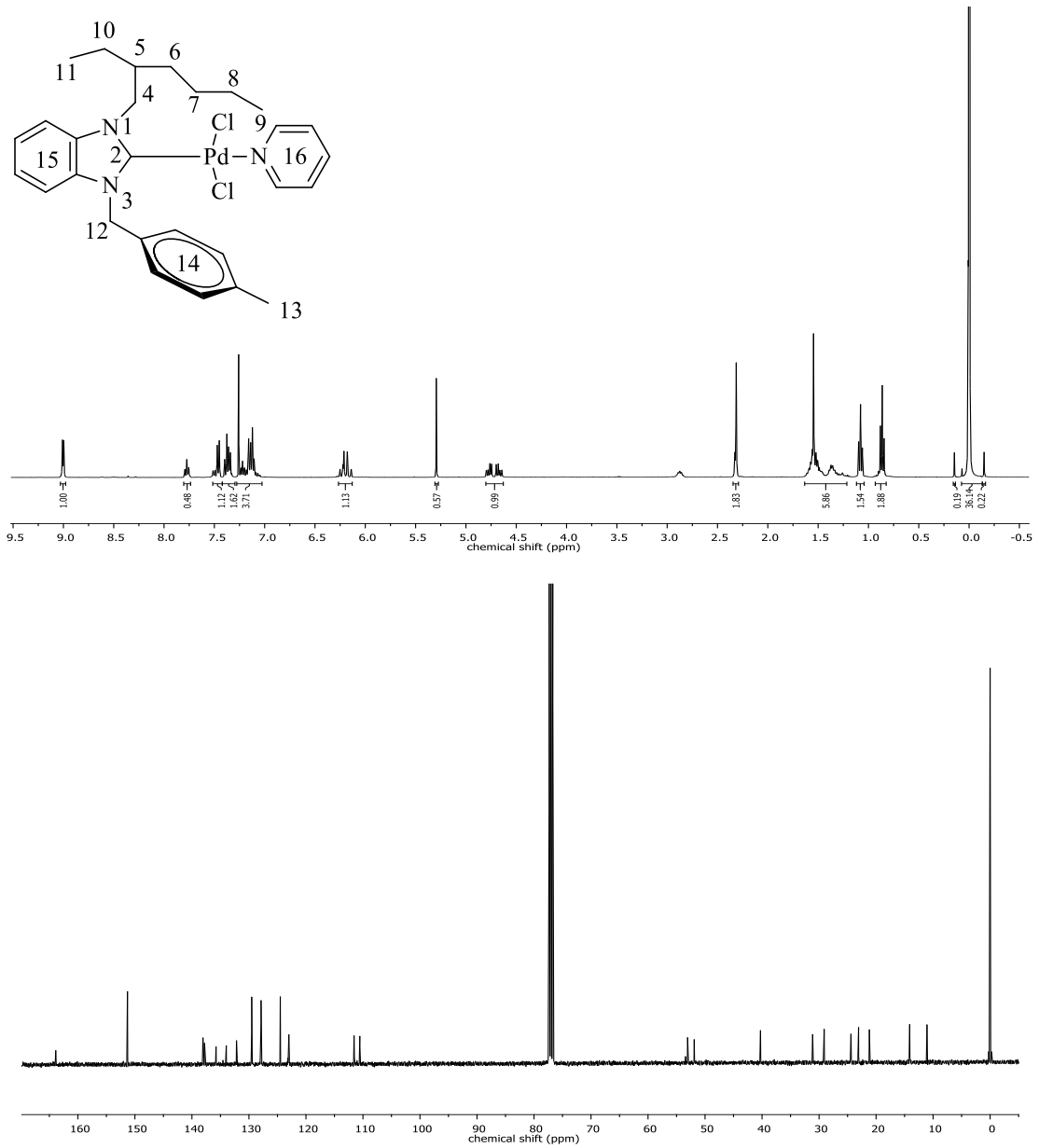
3.2 Sentezlenen Benzimidazol-2-iliden-Pd-PEPSI Kompleksleri

Sentezlenen benzimidazolyum tuzları piridin içerisinde PdCl_2 ile etkileştirilerek Pd-NHC-PEPSI kompleksleri hazırlandı (Şema 3.3).



Şema 3.3 Sentezlenen PEPSI-Pd-NHC kompleksleri.

Sentezlenen PEPSI-Pd-NHC komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.11-3.17’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.11-3.17’de sunulmuştur.



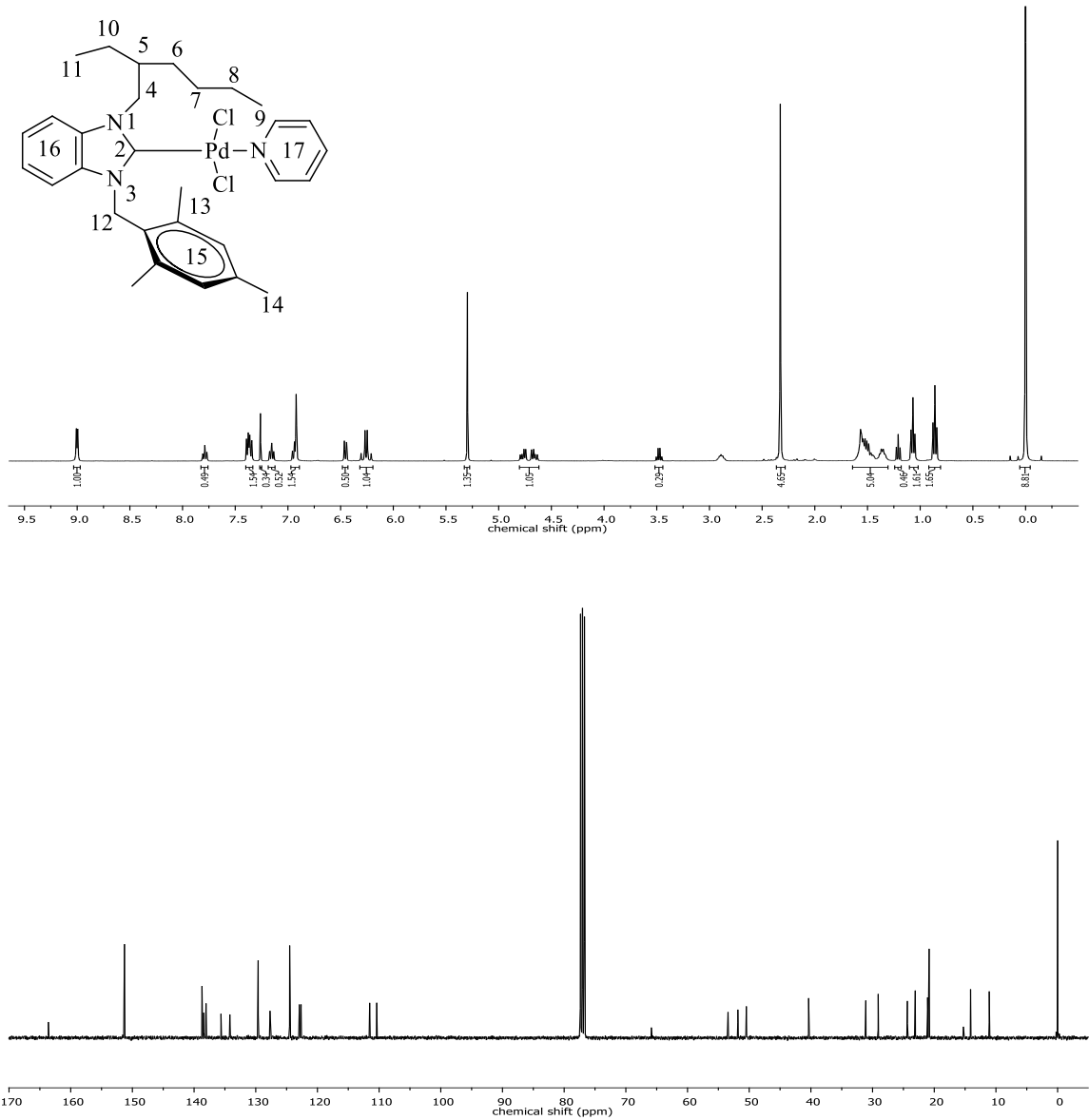
Şekil 3.11 2a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11 2a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	163.9	-
4	4.65 ve 4.77 (dd, 2H)	53.1	8 ve 16
5,6,7,8,10	1.26-1.61 (m, 9H)	23.1, 24.4, 29.1, 31.1, 40.2	-
9	1.08 (t, 3H)	14.2	8
11	0.86 (t, 3H)	11.0	8
12	6.20 (dd, 2H)	51.9	8
13	2.31 (s, 3H)	21.3	-
14	7.15 ve 7.46 (d, 4H)	111.6, 111.6, 123.0, 129.5,	8
15	7.12-7.36 (m, 4H)	132.2, 132.8, 135.8, 138.2	
16	9.01 (d, 2H), 7.38 (t, 2H) 7.77 (t, 1H)	124.0, 129.5, 151.3	4

2a Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.65$ ve 4.77 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.26$ - 1.61 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.20$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.15$ ve 7.46 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.12$ - 7.36 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka hidrojenleri $\delta = 9.01$ ppm'de triplet ($J = 4$ Hz) ve $\delta = 7.38$ ve 7.77 ppm'de dublet ($J = 4$ Hz) pik vermektedir.

2a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), palladyumun bağlı olduğu Pd- ^2C karben karbonunun $\delta = 163.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 11.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 40.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 53.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 31.1, 29.1, 24.4$ ve 23.1 ppm'de sinyal vermektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 21.3$ ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 metil karbonu $\delta = 51.9$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 111.6, 111.6, 123.0, 129.5, 132.2, 132.8, 135.8$ ve 138.2 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka karbonları $\delta = 124.0, 129.5$ ve 151.3 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



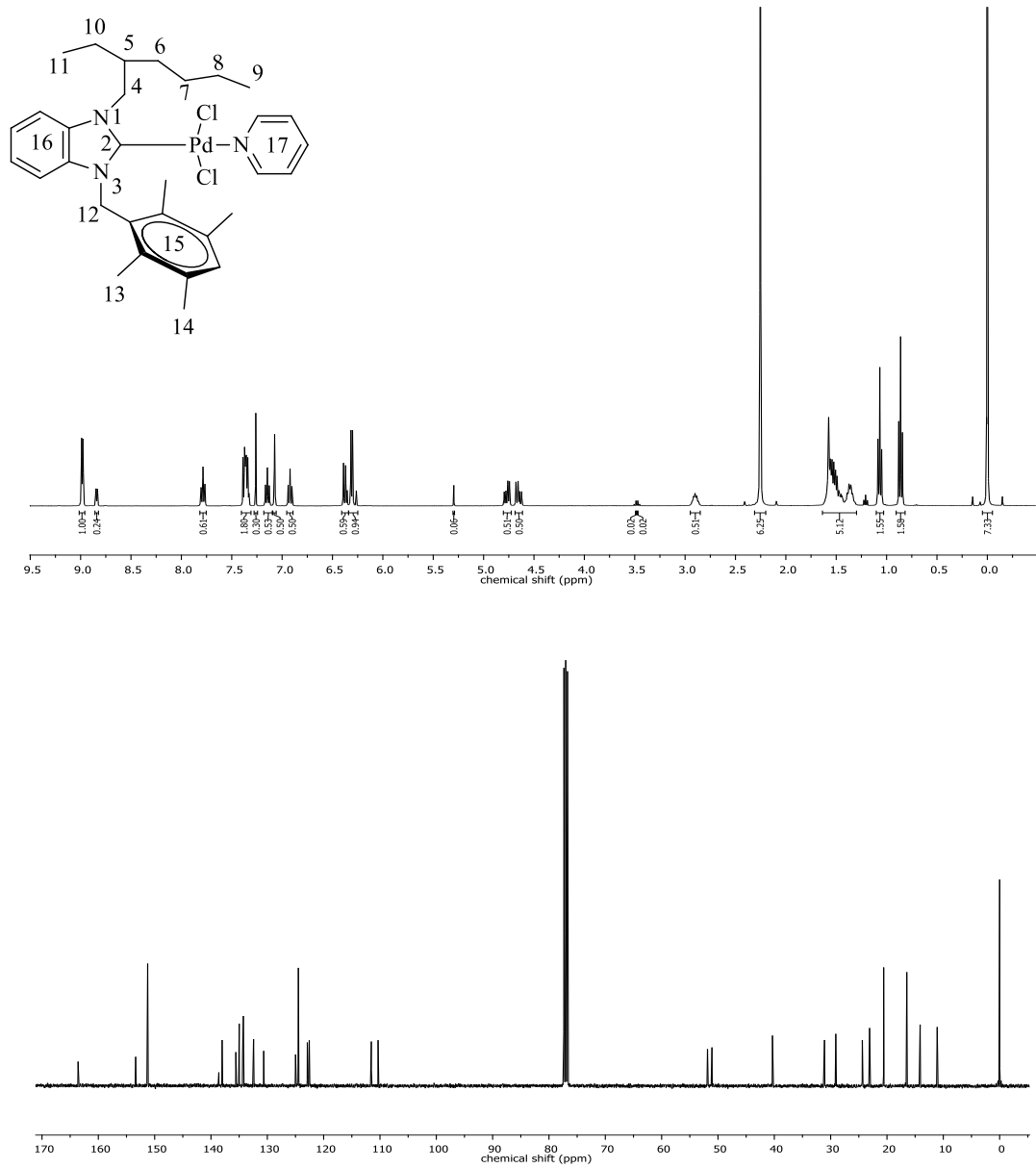
Şekil 3.12 2b bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12 2b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	163.6	-
4	4.50 ve 4.54 (dd, 2H)	53.4	4 ve 12
5	2.89 (sept., 1H)	40.3	8
6,7,8,10	1.31-1.57 (m, 8H)	23.1, 24.4, 29.1, 31.1	-
9	1.07 (t, 3H)	14.1	8
11	0.86 (t, 3H)	11.1	8
12	6.26 (dd, 2H)	51.8	16
13,14	2.33 (s, 9H)	20.8, 21.1	-
15	6.92 (s, 2H)	110.4, 111.5, 112.7, 122.9,	
16	6.45 ve 6.95 (d, 2H) 7.15 ve 7.35 (t, 2H)	127.7, 134.2, 138.4, 138.1, 138.7	8
17	9.00 (d, 2H), 7.37 (t, 2H) 7.79 (t, 1H)	124.5, 129.6, 151.3	8

2b Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.89$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.50$ ve 4.54 ppm'de dubletin dubleti ($J = 4$ ve 12 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.31-1.57$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 2.33$ ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil hidrojenleri $\delta = 6.26$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 16$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.92$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.45$ ve 6.95 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.15$ ve 7.35 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka hidrojenleri $\delta = 9.00$ ppm'de triplet ($J = 4$ Hz) ve $\delta = 7.37$ ve 7.79 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) pik vermektedir.

2b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), palladyumun bağlı olduğu $\text{Pd-}^2\text{C}$ karben karbonunun $\delta = 163.6$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 11.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 40.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 53.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 31.1, 29.1, 24.4$ ve 23.1 ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$ metil karbonları $\delta = 20.8$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$ metil karbonu $\delta = 21.1$, ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ karbon $\delta = 51.8$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ aromatik karbonlar $\delta = 110.4, 111.5, 112.7, 122.9, 127.7, 134.2, 138.4, 138.1$ ve 138.7 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka karbonları $\delta = 124.5, 129.6$ ve 151.3 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



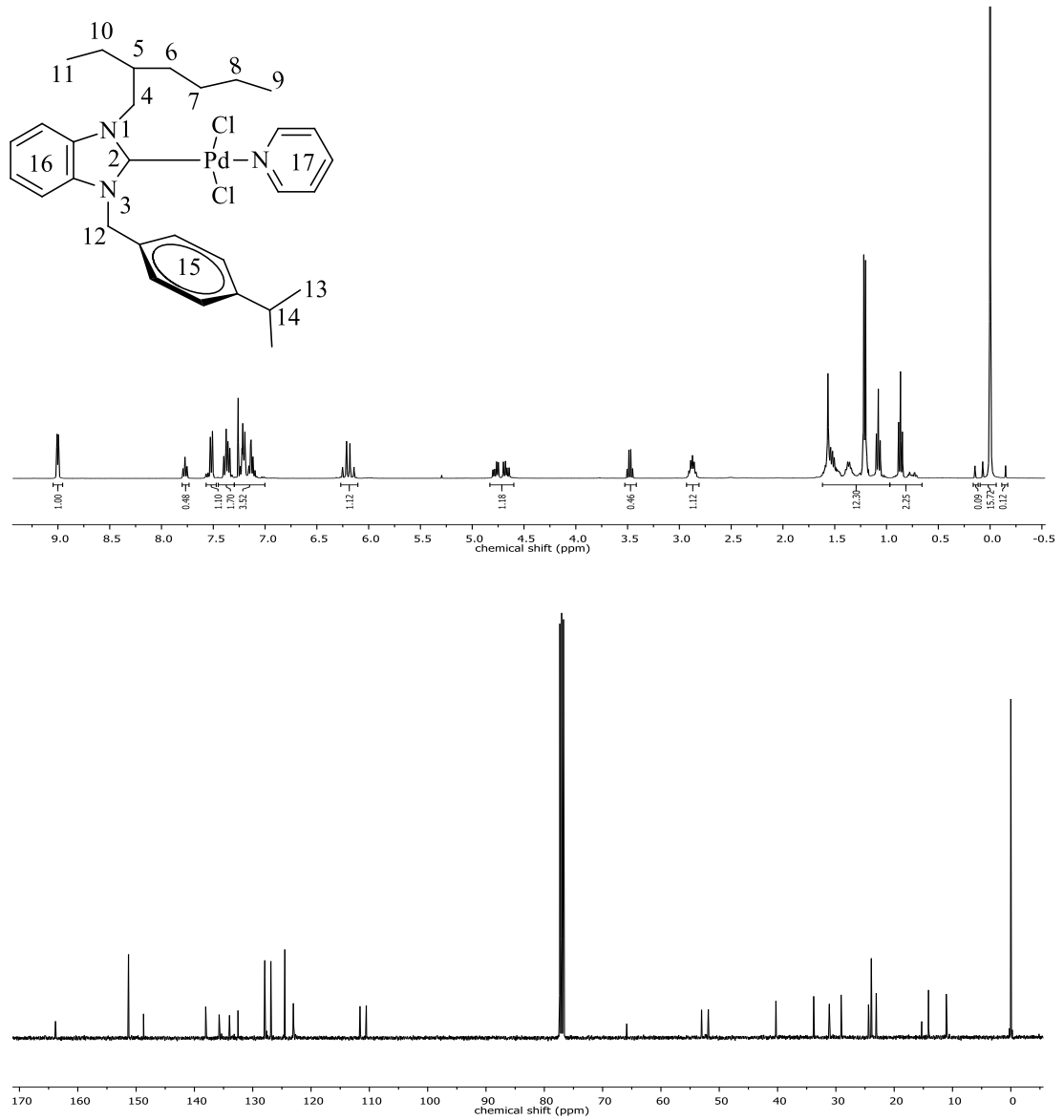
Şekil 3.13 2c Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.13 2c Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	161.6	-
4	4.65 ve 4.77 (dd, 2H)	51.9	8 ve 16
5	2.90 (sept., 1H)	40.3	8
6,7,8,10	1.31-1.61 (m, 8H)	23.1, 24.4, 29.1, 31.1	-
9	1.07 (t, 3H)	14.1	8
11	0.86 (t, 3H)	11.1	8
12	6.31 (dd, 2H)	51.1	8
13,14	2.25 (s, 12H)	16.5, 20.6	-
15	7.07 (s, 1H)	113.0, 113.9, 126.8, 127.0,	
16	6.38 ve 7.39 (d, 2H) 6.92 ve 7.15 (t, 2H)	128.0, 131.2, 131.5, 133.5, 134.1, 135.0	8
17	8.99 (d, 2H), 7.37 (t, 2H) 7.79 (t, 1H)	124.5, 130.6, 151.2	8

2c Kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), 2-etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 0.86 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 1.07 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni δ = 2.90 ppm'de septet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 4.65 ve 4.77 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 8 ve 16 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise δ = 1.31-1.61 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait CH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6} metil hidrojenleri δ = 2.25 ppm'de singlet ve benzilik gruba ait CH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6} hidrojenleri δ = 6.31 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 8 Hz) olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H(CH₃)_{3-2,3,5,6} grubuna ait aromatik hidrojenler δ = 7.07 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler ise δ = 6.38 ve 7.39 ppm'de dublet (*J* = 8 Hz) ve δ = 6.92 ve 7.15 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz), olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC₅H₅ aromatik halka hidrojenleri δ = 8.99 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz) ve δ = 7.37 ve 7.79 ppm'de dublet (*J* = 8 Hz) pik vermektedir.

2c Kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), palladyumun bağlı olduğu Pd-²Ckarben karbonunun δ = 161.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 11.1 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 14.1 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 40.3 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 51.9 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise δ = 31.1, 29.1, 24.4 ve 23.1 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait CH₂C₆H(CH₃)_{4-2,6} metil karbonları δ = 16.5 ppm'de, CH₂C₆H(CH₃)_{4-3,5} metil karbonları δ = 20.6 ppm'de ve benzilik gruba ait CH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6} metil karbonu δ = 47.8 ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H(CH₃)_{4-2,3,5,6} metil karbonları δ = 113.0, 113.9, 126.8, 127.0, 128.0, 131.2, 131.5, 133.5, 134.1, 135.0 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC₅H₅ aromatik halka karbonları δ = 124.5, 130.6 ve 151.2 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



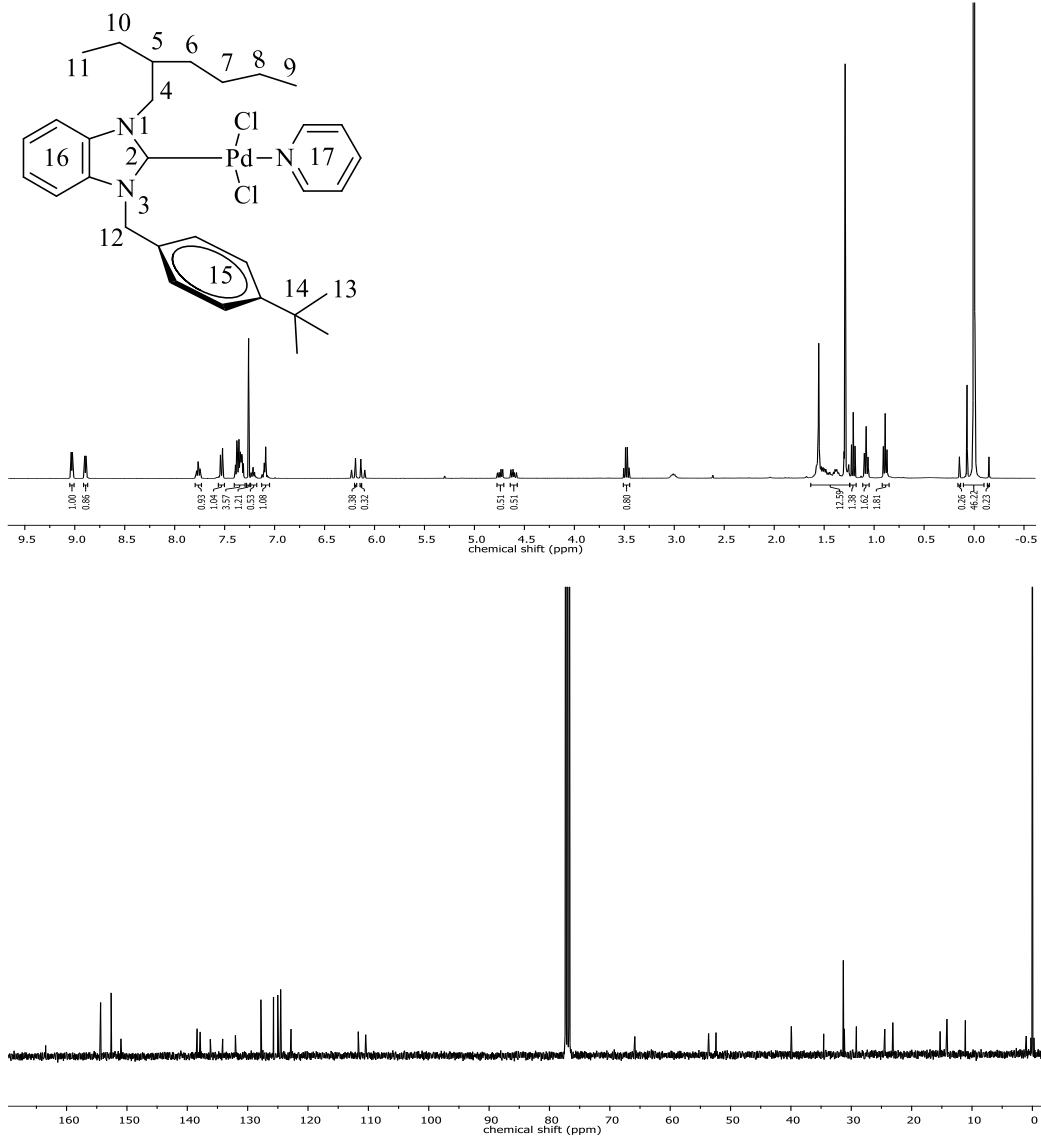
Şekil 3.14 2d bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14 2d Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	163.8	-
4	4.67 ve 4.77 (dd, 2H)	51.4	8 ve 16
5,6,7,8,10	1.19-1.54 (m, 9H)	23.1, 24.4, 29.1, 31.1, 40.3	-
9	1.08 (t, 3H)	14.1	8
11	0.87 (t, 3H)	11.1	8
12	6.19 (dd, 2H)	51.9	16
13	1.21 (d, 6H)	23.9	8
14	2.87 (sept., 1H)	33.8	8
15,16	7.15-7.34 (m, 8H)	110.5, 111.6, 122.9, 126.9, 132.5, 134.0, 135.8, 138.1, 148.7	8
17	8.99 (d, 2H), 7.37 (t, 2H) 7.79 (t, 1H)	124.5, 127.9, 151.3	8

2d Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.87$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.67$ ve 4.77 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.19$ - 1.54 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. 4-*i*-Propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 1.21$ ppm'de dublet ($J = 8$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 hidrojeni $\delta = 2.87$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz) ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 5.87$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 16$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.10$ - 7.34 ppm'de multipl olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka hidrojenleri $\delta = 8.99$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.37$ ve 7.79 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) pik vermektedir.

2d Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), palladyumun bağlı olduğu Pd- ^2C karben karbonunun $\delta = 163.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 11.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 40.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 53.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 31.1$, 24.4 , 29.1 ve 31.1 ppm'de sinyal vermektedir. 4-*i*-propilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonları $\delta = 23.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 metil karbonu $\delta = 51.9$ ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 110.5$, 111.6 , 122.9 , 126.9 , 132.5 , 134.0 , 135.8 , 138.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka karbonları $\delta = 124.5$, 127.9 ve 151.3 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



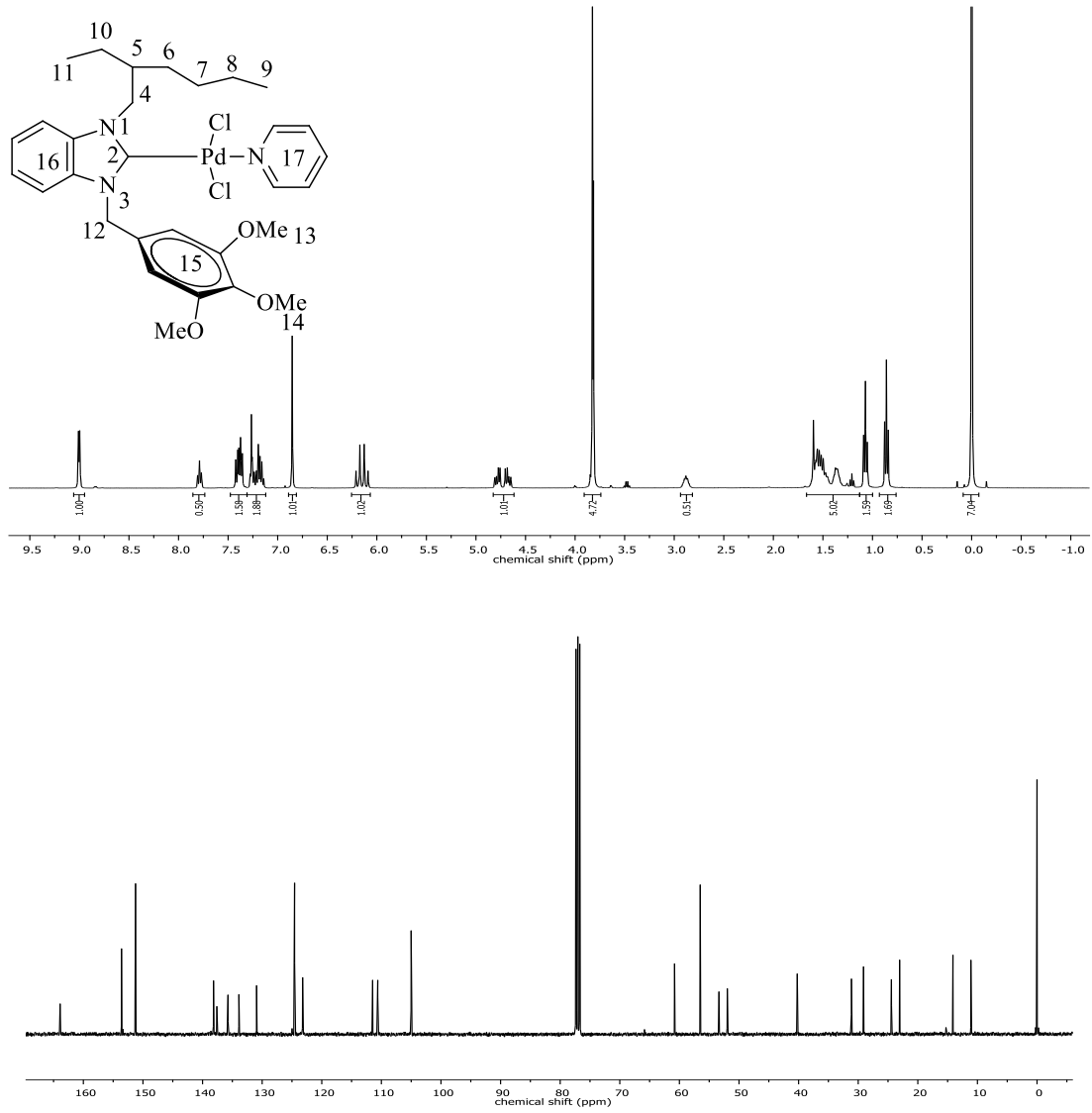
Şekil 3.15 2e Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.15 2e Bileşiğine ait ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	163.0	-
4	4.61 ve 4.74 (dd, 2H)	51.4	8 ve 16
5	3.01 (sept., 1H)	39.9	8
6,7,8,10	1.25-1.58 (m, 8H)	23.1, 24.5, 29.2, 31.2	-
9	1.08 (t, 3H)	14.2	8
11	0.89 (t, 3H)	11.1	8
12	6.16 (dd, 2H)	52.4	16
13	1.29 (s, 9H)	31.3	-
14	-	34.6	-
15,16	77.09-7.54 (m, 8H)	110.5, 111.7, 122.9, 125.0, 125.7, 132.0, 134.3, 135.2, 154.4	8
17	9.01 (d, 2H), 7.38 (t, 2H) 7.77 (t, 1H)	124.4, 127.8, 152.6	8

2e Kompleksinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), 2-etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 0.89 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 1.08 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojeni δ = 3.01 ppm'de septet (*J* = 8 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri δ = 4.61 ve 4.74 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 8 ve 16 Hz), NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) hidrojenleri ise δ = 1.25-1.58 ppm'de multiplere olarak gözlenmektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 metil hidrojenleri δ = 1.29 ppm'de singlet ve benzilik CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 hidrojenleri δ = 6.16 ppm'de dublet dubleti (*J* = 16 Hz) olarak gözlenmektedir. CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 ve NC₆H₄N grubuna ait aromatik hidrojenler ise δ = 7.09-7.54 ppm'de multiplere olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC₅H₅ aromatik halka hidrojenleri δ = 9.01 ppm'de triplet (*J* = 8 Hz) ve δ = 7.38 ve 7.77 ppm'de dublet (*J* = 8 Hz) pik vermektedir.

2e Kompleksinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), palladyumun bağlı olduğu Pd-²Ckarbonunun δ = 163.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 11.1 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 14.2 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 39.9 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonu δ = 53.6 ppm'de, NCH₂CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₂CH₃) karbonları ise δ = 23.1, 24.5, 29.2 ve 31.2 ppm'de sinyal vermektedir. 4-*t*-Bütilbenzil grubuna ait CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 metil karbonları δ = 31.3 ppm'de, CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 karbonu δ = 34.6 ppm'de ve CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 benzilik karbon δ = 52.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait NC₆H₄N ve CH₂C₆H₄(C(CH₃)₃)-4 karbonları δ = 110.5, 111.7, 122.9, 125.0, 125.7, 132.0, 134.3, 135.2 ve 154.4 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC₅H₅ aromatik halka karbonları δ = 124.5, 127.8 ve 152.6 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



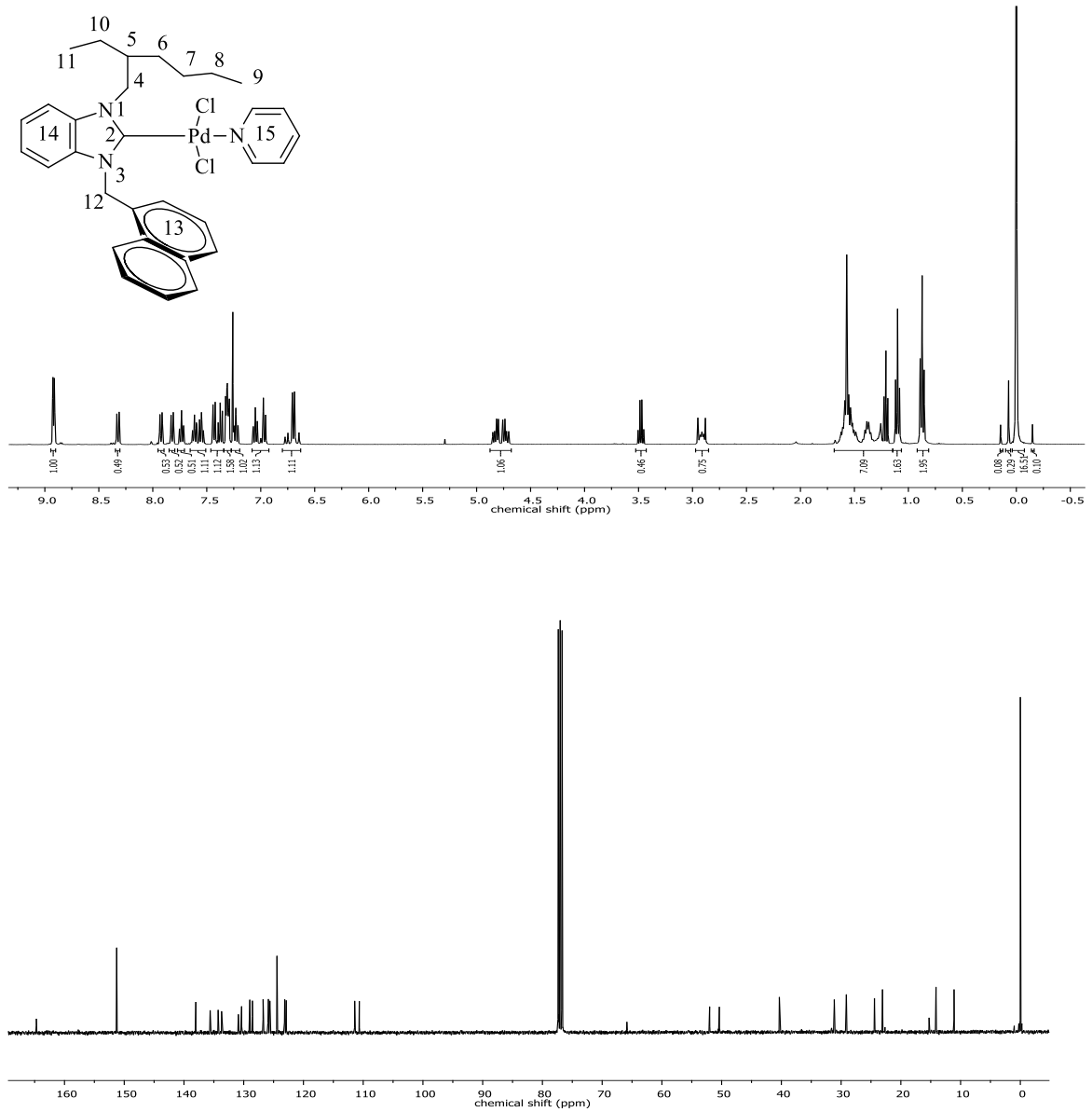
Şekil 3.16 2f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.16 2f Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	163.9	-
4	4.67 ve 4.78 (dd, 2H)	53.4	8 ve 16
5	2.88 (sept., 1H)	40.2	8
6,7,8,10	1.25-1.49 (m, 8H)	22.9, 23.7, 28.4, 30.3	-
9	1.07 (t, 3H)	14.1	8
11	0.86 (t, 3H)	11.1	8
12	6.15 (dd, 2H)	52.0	16
13	3.82 (s, 6H)	60.8	-
14	3.81 (s, 3H)	56.9	-
15	6.85 (s, 2H)	106.0, 110.6, 111.5, 123.2,	-
16	7.14-7.37 (m, 4H)	133.9, 135.7, 137.6, 138.2,153.4	-
17	9.01 (d, 2H), 7.38 (t, 2H) 7.77 (t, 1H)	124.6, 130.9, 151.2	4 ve 8

2f Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.86$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.07$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.88$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.67$ ve 4.78 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.26-1.60$ ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 3.81$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ metil hidrojenleri $\delta = 3.82$ ppm'de singlet ve benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ hidrojenleri $\delta = 6.15$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 16$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.85$ ppm'de siglet ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.14-7.37$ ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka hidrojenleri $\delta = 9.01$ ppm'de triplet ($J = 4$ Hz) ve $\delta = 7.40$ ve 7.79 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) pik vermektedir.

2f Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), palladyumun bağlı olduğu Pd-C karbonunun $\delta = 163.9$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 11.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 40.2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 53.4$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 22.9, 23.7, 28.4$ ve 30.3 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-4}$ metoksi karbonu $\delta = 56.9$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,5}$ metoksi karbonları $\delta = 60.8$, ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ benzilik karbon $\delta = 52.0$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_{3-3,4,5}$ karbonları $\delta = 106.0, 110.6, 111.5, 123.2, 133.9, 135.7, 137.6, 138.2$ ve 153.4 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka karbonları $\delta = 124.6, 130.9$ ve 151.2 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].



Şekil 3.17 2g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.17 2g Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

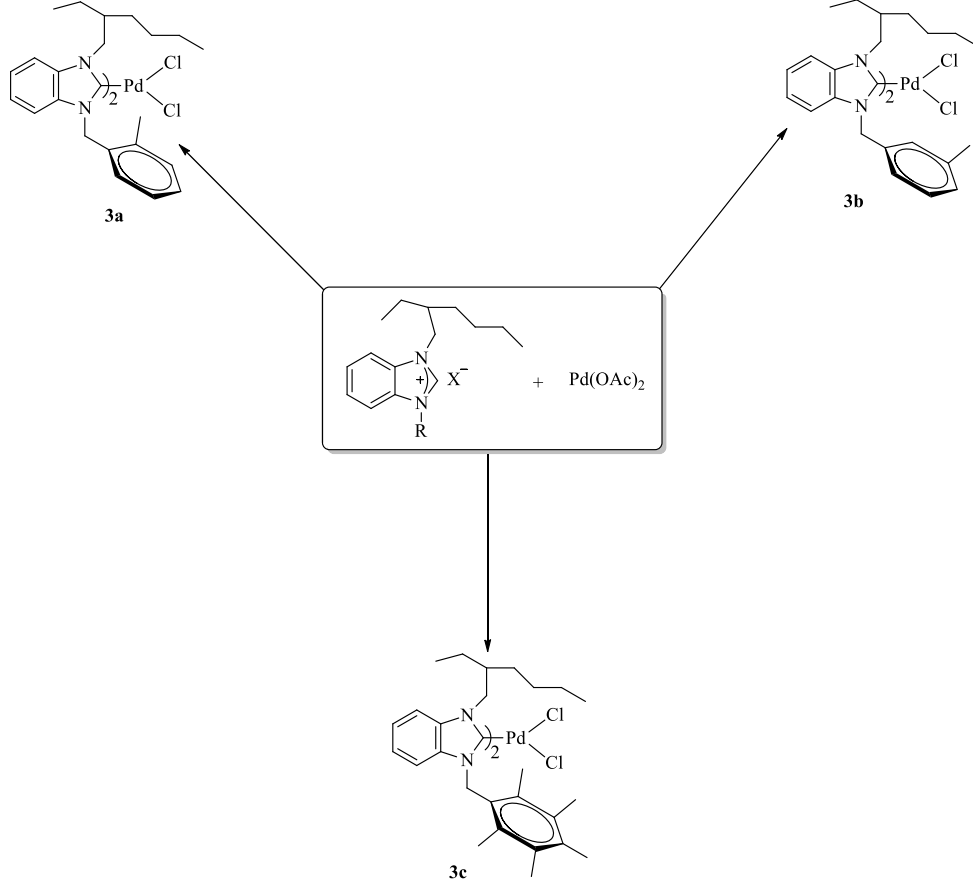
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	164.7	-
4	4.73 ve 4.82 (dd, 2H)	52.0	8 ve 16
5	2.91 (sept., 1H)	40.3	8
6,7,8,10	1.26-1.62 (m, 8H)	23.1, 24.4, 29.1, 31.1	-
9	1.10 (t, 3H)	14.1	8
11	0.87 (t, 3H)	11.1	8
12	6.70 (dd, 2H)	50.4	16
13, 14	6.96-7.93 (m, 11H)	112.4, 110.7, 123.1, 122.9, 125.6, 125.9, 126.0, 128.6, 128.9, 130.4, 130.9, 133.7, 134.3, 135.6, 138.0	-
15	8.91 (d, 2H), 7.38 (t, 2H) 7.73 (t, 1H)	124.4, 126.8, 151.3	8

2g Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.87$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.10$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.91$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.73$ ve 4.82 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ ve 16 Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.26$ - 1.62 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Naftil grubuna ait benzilik $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ hidrojenleri $\delta = 6.70$ ppm'de dubletin dubleti ($J = 16$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.96$ - 7.93 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka hidrojenleri $\delta = 8.91$ ppm'de triplet ($J = 8$ Hz) ve $\delta = 7.38$ ve 7.73 ppm'de dublet ($J = 8$ Hz) pik vermektedir.

2g Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), palladyumun bağlı olduğu $\text{Pd-}^2\text{C}$ karbonunun $\delta = 164.7$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 11.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 40.3$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 52.0$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 23.1$, 24.4 , 29.1 ve 31.1 ppm'de sinyal vermektedir. Naftil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ benzilik karbon $\delta = 50.4$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$ karbonları $\delta = 112.4$, 110.7 , 123.1 , 122.9 , 125.6 , 125.9 , 126.0 , 128.6 , 128.9 , 130.4 , 130.9 ve 133.7 , 134.3 , 135.6 ve 138.0 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasına ait NC_5H_5 aromatik halka karbonları $\delta = 124.4$, 126.8 ve 151.3 ppm'de gözlenmektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [88].

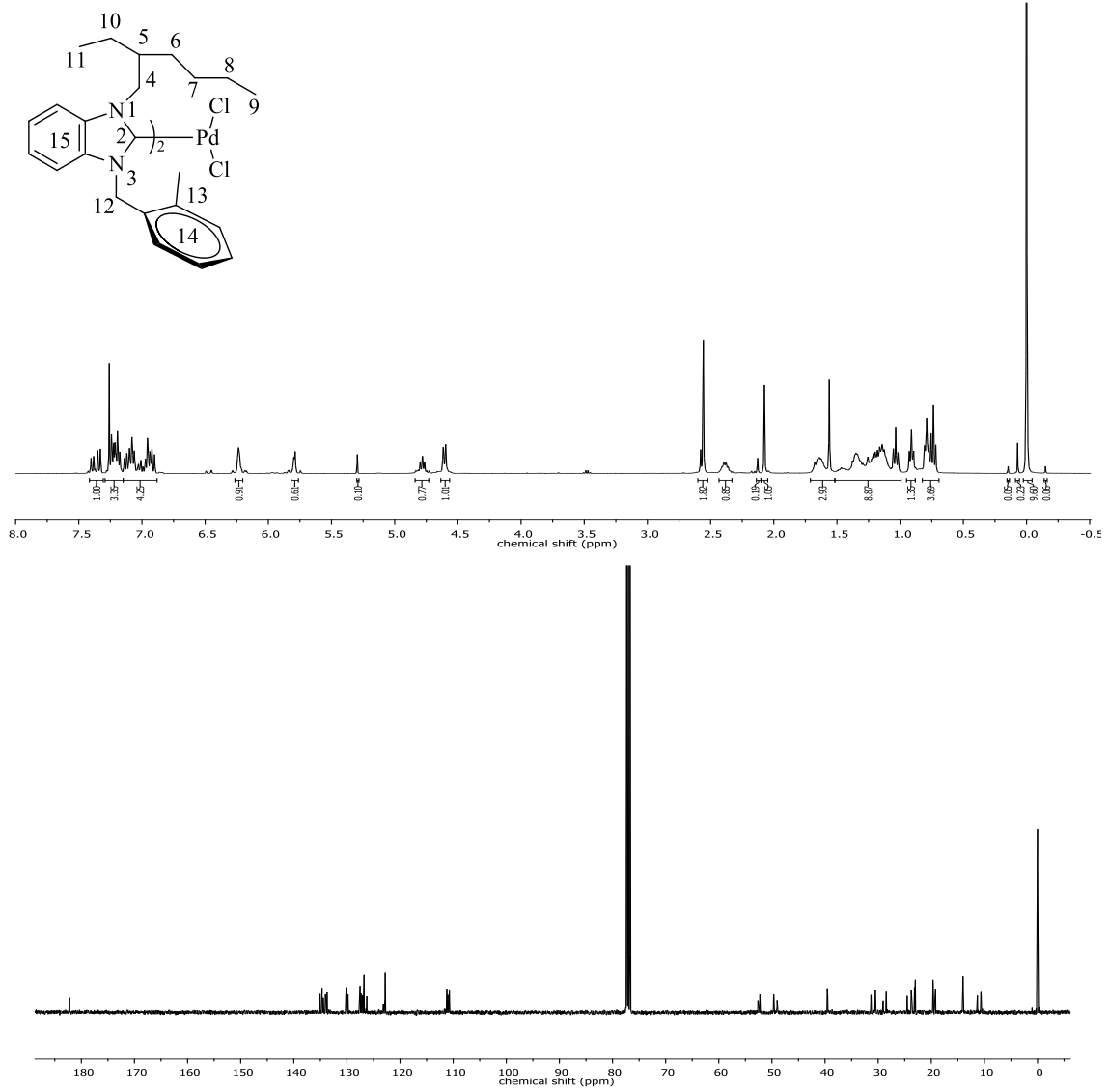
3.3 Sentezlenen Benzimidazol-2-iliden Bis-Pd kompleksleri

Sentezlenen benzimidazolyum tuzları DMSO içerisinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile etkileştirildiğinde bis-Pd-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen kompleksler Şema 3.4’de verilmiştir.



Şema 3.4 Sentezlenen bis-Pd-NHC kompleksleri.

Sentezlenen bis-Pd-NHC komplekslerine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.18-3.20’de, bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri Çizelge 3.18-3.20’de sunulmuştur.



Şekil 3.18 3a bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

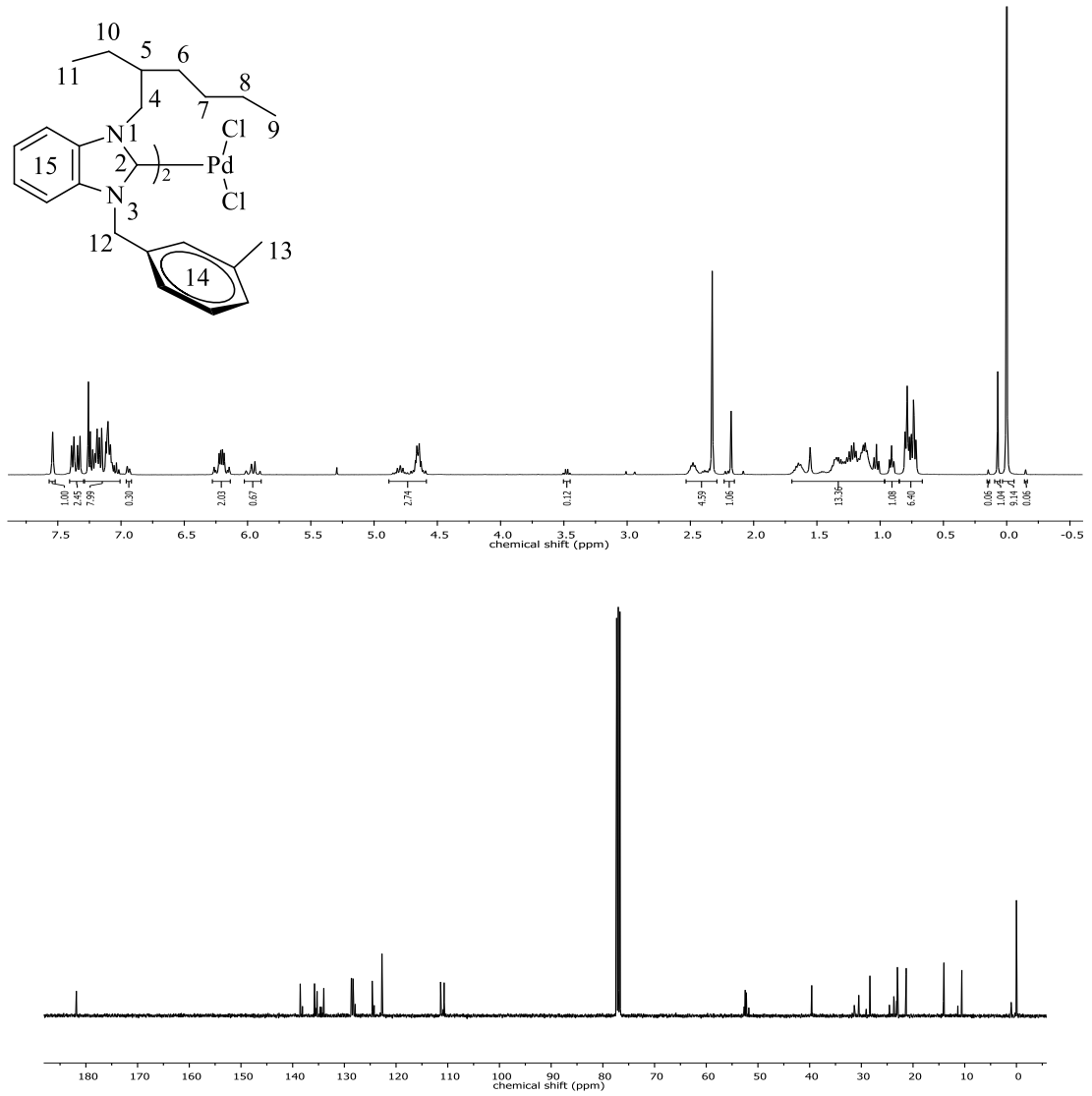
Çizelge 3.18 3a Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	182.2, 182.3	-
4	4.78 ve 4.61 (m, 2H)	52.3, 52.6	-
5	2.34 (sept., 1H)	39.5, 39.9	8
6,7,8,10	1.11-1.69 (m, 8H)	23.0, 23.2, 23.8, 24.5, 28.5, 29.1, 30.5, 31.3	-
9	0.74 ve 0.79 (t, 3H)	14.0, 14.1	8
11	1.04 ve 0.91 (t, 3H)	10.7, 11.3	8
12	5.79 ve 6.24 (m, 2H)	49.0, 49.9	-
13	2.07 ve 2.56 (s, 3H)	19.2, 19.8	-
14,15	6.90-7.40 (m, 8H)	110.7, 110.9, 111.0, 111.2, 122.8, 123.1, 126.3, 126.8, 127.1, 127.4, 127.5, 129.9, 130.2, 133.7, 134.1, 134.5, 134.8, 134.9, 135.1	-

3a Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.74$ ve 0.79 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 1.04$ ve 0.91 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.34$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.58$ ve 4.61 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.11$ - 1.69 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil hidrojenleri $\delta = 2.07$ ve 2.56 ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.79$ ve 6.24 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.90$ - 7.40 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), palladyumun bağlı olduğu $\text{Pd-C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 182.2$ ve 182.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.7$ ve 11.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.0$ ve 14.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.5$ ve 39.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 52.3$ ve 52.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 23.0, 23.2, 23.8, 24.5, 28.5, 29.1, 30.5$ ve 31.3 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil karbonu $\delta = 19.2$ ve 19.8 ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil karbonu $\delta = 49.0$ ve 49.9 ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 110.7, 110.9, 111.0, 111.2, 122.8, 123.1, 126.3, 126.8, 127.1, 127.4, 127.5, 129.9, 130.2, 133.7, 134.1, 134.5, 134.8, 134.9$ ve 135.1 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin NMR spektrumlarına ve verilerine bakıldığında piklerin ikişer tane görülmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [89].



Şekil 3.19 3b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

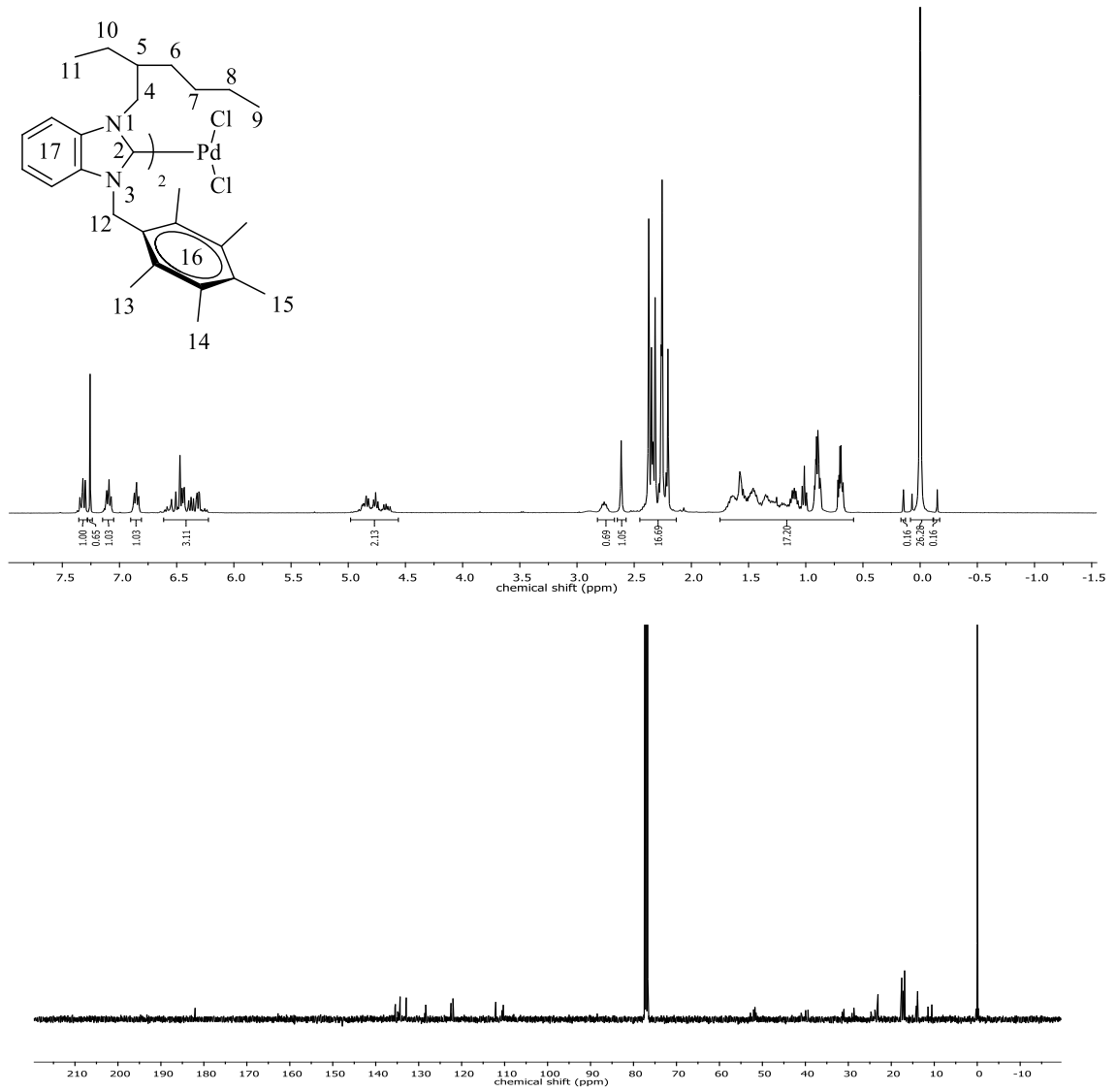
Çizelge 3.19 3b Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	181.8	-
4	4.64 ve 4.79 (m, 2H)	52.5, 52.7	-
5	2.48 (sept., 1H)	39.5, 39.8	8
6,7,8,10	1.10-1.70 (m, 8H)	23.0, 23.2, 23.7, 23.8, 28.3, 29.1, 30.9, 31.4	-
9	0.74 ve 0.79 (t, 3H)	14.0, 14.1	8
11	0.91 ve 1.03 (t, 3H)	10.6, 11.3	8
12	5.95 ve 6.20 (dd, 2H)	49.0, 49.9	8
13	2.18 ve 2.33 (s, 3H)	21.2, 21.3	-
14,15	6.91-7.54 (m, 8H)	110.7, 110.9, 111.3, 111.4, 122.7, 124.2, 124.6, 127.9, 128.3, 128.6, 128.7, 134.0, 134.5, 134.7, 135.3, 135.6, 135.8, 138.1, 138.5	-

3b Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.74$ ve 0.79 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.91$ ve 1.03 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.48$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.64$ ve 4.79 ppm'de multipllet, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.10$ - 1.70 ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil hidrojenleri $\delta = 2.18$ ve 2.33 ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 benzilik hidrojenleri $\delta = 5.95$ ve 6.20 ppm'de dubletin dubleti ($J = 8$ Hz) olarak gözlenmektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 ve $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.91$ - 7.54 ppm'de multipllet olarak gözlenmektedir.

3b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), palladyumun bağlı olduğu $\text{Pd-}^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.8$ ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.6$ ve 11.3 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 14.0$ ve 14.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.5$ ve 39.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 52.5$ ve 52.7 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 23.0, 23.2, 23.7, 23.8, 28.3, 29.1, 30.9$ ve 31.4 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Metilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil karbonu $\delta = 21.2$ ve 21.3 ppm'de, benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 metil karbonu $\delta = 51.8$ ve 52.2 ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 110.7, 110.9, 111.3, 111.4, 122.7, 124.2, 124.6, 127.9, 128.3, 128.6, 128.7, 134.0, 134.5, 134.7, 135.3, 135.6, 135.8, 138.1$ ve 138.5 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin NMR spektrumlarına ve verilerine bakıldığında piklerin ikişer tane görülmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [89].



Şekil 3.20 3c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.20 3c Bileşiğine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	181.9, 182.0	-
4	4.61 ve 4.90 (m, 2H)	52.1, 52.8	-
5	2.76 (sept., 1H)	39.5, 39.9	8
6,7,8,10	1.07-1.69 (m, 8H)	23.2, 23.1, 28.6, 28.7, 28.8, 31.0, 31.5	-
9	0.89 ve 0.91 (t, 3H)	13.9, 14.1	8
11	0.68 ve 0.71 (t, 3H)	10.5, 10.6	8
12	6.31-6.55 (m, 2H)	51.5, 51.7	-
13	2.27 ve 2.32 (s, 6H)	16.8, 16.9	-
14	2.26 ve 2.37 (s, 6H)	17.2, 17.3	-
15	2.21 ve 2.35 (s, 3H)	17.5, 17.6	-
16	-	110.3, 110.6, 112.1, 112.2,	-
17	6.84-7.35 (m, 4H)	122.0, 122.4, 128.4, 128.6, 132.9, 133.0, 134.3, 135.4, 135..5	-

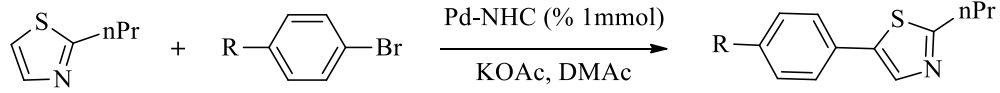
3c Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), 2-etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.68$ ve 0.71 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 0.89$ ve 0.91 ppm'de triplet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojeni $\delta = 2.76$ ppm'de septet ($J = 8$ Hz), $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri $\delta = 4.61$ ve 4.90 ppm'de multipler, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ hidrojenleri ise $\delta = 1.07$ - 1.69 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil hidrojenleri $\delta = 2.27$ ve 2.32 ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil hidrojenleri $\delta = 2.26$ ve 2.37 ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil hidrojenleri $\delta = 2.21$ ve 2.35 ppm'de singlet ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil hidrojenleri $\delta = 6.31$ - 6.55 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.84$ - 7.35 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), palladyumun bağlı olduğu $\text{Pd-}^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.9$ ve 182.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-Etilhekzil grubuna ait $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 10.5$ ve 10.6 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 13.9$ ve 14.1 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 39.5$ ve 39.9 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 52.1$ ve 52.8 ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ karbonları ise $\delta = 23.2, 23.1, 28.6, 28.7, 28.8, 31.0$ ve 31.5 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,6 metil karbonları $\delta = 16.8$ ve 16.9 ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -3,5 metil karbonları $\delta = 17.2$ ve 17.3 , ppm'de, $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -4 metil karbonu $\delta = 17.5$ ve 17.6 ppm'de ve benzilik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 metil karbonu $\delta = 51.5$ ve 51.7 ppm'de, gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 metil karbonları $\delta = 110.3, 110.6, 112.1, 112.2, 122.0, 122.4, 128.4, 128.6, 132.9, 133.0, 134.3, 135.4$ ve 135.5 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin NMR spektrumlarına ve verilerine bakıldığında piklerin ikişer tane görülmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [89].

3.3 Pd-NHC Komplekslerinin Katalizörlüğünde Arilasyon

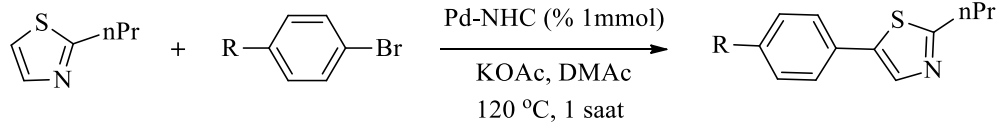
3.3.1 Tiyazolün C5 arilasyonu



Pd-NHC kompleksleri tiyazolün aril bromürler ile C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime koşullarını belirlemek için **2a** kompleksi kullanılarak DMF, toluen ve dimetilastemit (DMAc) içerisinde farklı sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır. Optimum koşullar DMAc içerisinde 120°C’de 1 saat olarak belirlenmiştir. Kuru schlenk tüpüne 2-*n*-propiltiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), KOAc (2 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120°C’de 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, diklorometan’da çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.21’de tepkimelere ait şartlar ve aril bromür türevlerine göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Çizelge 3.21 incelendiğinde, elektron verici gruplar içeren *p*-bromobenzaldehit ve *p*-bromoasetofenonda dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. *p*-Bromomanisol kullanıldığında dönüşümler biraz azalmıştır. Çizelge incelendiğinde Pd-NHC komplekslerinin 2-*n*-propiltiyazolün aril bromürlerle direkt C2 arilasyonunda aktif katalizörler olduğu, ancak katalitik aktiviteleri arasında çok büyük bir fark olmamasına rağmen, en iyi dönüşümün **2f** kompleksinde olduğu görülmektedir (Çizelge 3.21 deney no 6, 16 ve 26).

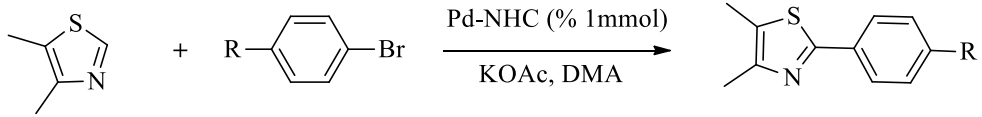
Çizelge 3.21 2-*n*-Propiltiyazolün aril bromürler ile C5- arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	Pd-NHC	Ürün	Dönüşüm (%)
1		2a		81
2		2b		75
3		2c		90
4		2d		76
5		2e		85
6		2f		95
7		2g		80
8		3a		82
9		3b		89
10		3c		84
11		2a		98
12		2b		97
13		2c		94
14		2d		98
15		2e		91
16		2f		99
17		2g		99
18		3a		98
19		3b		90
20		3c		92
21		2a		69
22		2b		49
23		2c		61
24		2d		77
25		2e		65
26		2f		75
27		2g		62
28		3a		74
29		3b		62
30		3c		74

^aTepkime şartları: 2 mmol 2-*n*-propiltiyazol, 1 mmol aril bromür, 2 mmol KOAc, 0.01 mmol Pd-NHC, 2 mL DMAc, 1 saat 120°C.

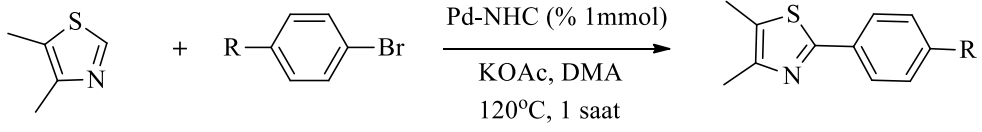
3.3.2 4,5-Dimetiltiyazolün C2 arilasyonu



Yukarıda belirlenen optimum şartlarda, kuru schlenk tüpüne 4,5-dimetil tiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), KOAc (2 mmol) ve DMA (2 mL) eklendi. Karışım 120°C’de 1 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, diklorometan’da çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.22’de tepkimelere ait şartlar ve aril bromür türevlerine göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Çizelge 3.22 incelendiğinde, elektron verici gruplar içeren *p*-bromobenzaldehit ve *p*-bromoasetofenonda dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. *p*-Bromomanisol kullanıldığında dönüşümler biraz azalmıştır. Çizelge incelendiğinde Pd-NHC komplekslerinin 4,5-dimetiltiyazol aril bromürlerle direkt C5 arilasyonunda aktif katalizörler olduğu, ancak katalitik aktivite leri arasında çok büyük bir fark olmamasına rağmen, en iyi dönüşümün **2f** kompleksinde olduğu görülmektedir (Çizelge 3.22 deney no 6, 16 ve 26). 4,5-Dimetiltiyazol substrat olarak kullanıldığında, 2-*n*-propiltiyazole göre daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir.

Çizelge 3.22 4,5-Dimetiltiyazolün aril bromürler ile C5- arilasyonu.^a



Deney No	Aril bromür	Pd-NHC	Ürün	Dönüşüm (%)
1		2a		86
2		2b		87
3		2c		89
4		2d		90
5		2e		96
6		2f		88
7		2g		89
8		3a		87
9		3b		87
10		3c		84
11		2a		89
12		2b		89
13		2c		95
14		2d		88
15		2e		92
16		2f		96
17		2g		95
18		3a		98
19		3b		92
20		3c		92
21		2a		76
22		2b		64
23		2c		76
24		2d		61
25		2e		69
26		2f		80
27		2g		78
28		3a		71
29		3b		78
30		3c		74

^aTepkime şartları: 2 mmol 4,5-dimetiltiyazol, 1 mmol aril bromür, 2 mmol KOAc, 0.01 mmol Pd-NHC, 2 mL DMAC, 1 saat 120°C.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Endüstrinin hızlı bir şekilde gelişerek hayatımıza getirdiği birçok avantajların yanı sıra, doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu da her geçen gün artmaktadır. Çevre kirliliği gelecek için hem ekolojik hem de ekonomik açıdan büyük zararlar verebilecek bir duruma gelebilir. Günümüzde mevcut hammadde kaynaklarının sınırlı oluşu ve çevresel sebepler nedeniyle kimyasal süreçlerin çevreye verdiği zararın minimuma indirilmesi, yan ürünlerin azaltılması, enerji verimliliğinin artırılması ve üretim basamaklarında atom ekonomisini ön plana çıkaran süreçlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Ancak çevreye karşı duyarlı, sürdürülebilir ve ekonomik kimyasal süreçlerin geliştirilmesi, endüstriyel kimyanın büyük zorluklarından biridir. Bu durum, yeşil kimyanın temel prensiplerinden biri olan etkili ve seçici katalizörlerin önemini ve katalitik tepkimelere olan ilgiyi hızla arttırmaktadır. Katalizör kullanımı, enerji açısından daha etkili bir süreç olmakla birlikte yan ürünleri minimum düzeye indirmenin yanı sıra tepkimelerde daha verimli bir dönüşüm sağlayarak çevre kirliliğini azaltmaktadır. Bu nedenle yeni katalizörlerin geliştirilmesi ve dizaynı, kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılması yönünde de büyük bir önem taşımaktadır. Günümüzde organometalik kimyada alanında yapılan çalışmaların çoğu, katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır.

Heteroaromatik bileşikler, fonksiyonel materyaller, biyolojik aktif bileşikler, farmasötikler, zirai kimyasallar ve doğal bileşiklerde bulunan yapısal motiflerdir. Bu özellikleri nedeniyle bu tür bileşikler özellikle tıp, eczacılık ve malzeme bilimi gibi alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. C-H bağ aktivasyonu ile yukarıda bahsedilen birçok heteroaromatik bileşiğin sentezi etkin ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle son zamanlarda C-H baği aktivasyonu üzerine yapılan çalışmalar hızlı ve artan bir ivme ile devam etmektedir. C-H baği aktivasyonu, aromatik bir C-H bağının karbon-heteroatom veya karbon-karbon baği oluşturma tepkimesidir. C-H aktivasyonu tepkimeleri aynı zamanda direkt C-H baği arilasyonu olarak da bilinir. Geleneksel geçiş metal-katalizli C-C baği oluşumu tepkimeleri, organik sentezde en kullanışlı ve en güçlü uygulamalardan biri olarak halen geçerliliğini korumaktadır. Fakat bu tür tepkimelerde kullanılan organometalik bileşikler, genellikle ticari olarak temin edilemeyen, ya da nispeten pahalı veya kararsız kimyasallardır. Bu tür bileşiklerin geleneksel çapraz-eşleşme tepkimeleri ile arenlerden hazırlanması da genellikle istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu, çok basamaklı zorlu bir sentez süreci gerektirir. Bu

açından düşünüldüğünde geleneksel çapraz-eşleşme tepkimeleri bir takım dezavantajlara da sahiptir. Bunlar : i) Organometalik (B, Sn, Si, Mg, Zn) başlangıç bileşikleri gerektirmesi ve bu tür bileşiklerin nispeten pahalı veya ticari olarak temin edilmesinin zordur. ii) Tepkimede kullanılan her iki eşleşme ortağı da önceden aktive edilmelidir, bu işlem aktifleştirici ajanların kullanımını ve daha sonra imha edilmesini gerektirdiğinden atık oluşumuna neden olmaktadır. iii) Tepkime sonunda toksik özelliğe sahip istenmeyen metalik yan ürünler oluşur. iv) Seçiciliği kontrol etmek için çok bileşenli ve pahalı katalizör sistemleri ile yönlendirici grupların kullanımı gereklidir.

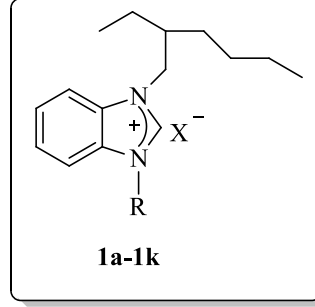
Geleneksel çapraz eşleşme tepkimeleri ile karşılaştırıldığında direkt C-H bağ aktivasyonu, önceden fonksiyonel hale getirilmiş reaktiflerin kullanılmasını gerektirmediğinden çevre açısından daha yararlı ve ekonomik bir yöntemdir. Daha da önemlisi, bu yöntem sadece yan ürün oluşumunu en aza indirmekle kalmayıp, organik sentezi daha kolay hale getirdiği için büyük bir avantaja sahiptir ve aynı zamanda kimyada çevre dostu yeşil ve sürdürülebilir gelişimin gerekliliklerine de uygundur.

NHC'ler bir takım özellikleri bakımından fosfin ligandlarına benzemektedir ve özellikle organometalik kimya ve katalizde fosfin ligandlarına alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. NHC'ler güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliği sayesinde, koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmazlar. Böylece NHC ligandları, benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla daha kararlı ve daha aktif bileşikler oluşturmaktadır. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı fosfin ligandlarına oranla birtakım üstünlükleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı son yıllarda NHC'ler bilim insanları tarafından katalizör olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

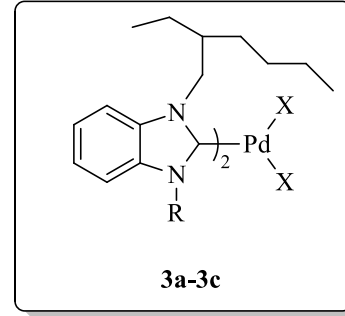
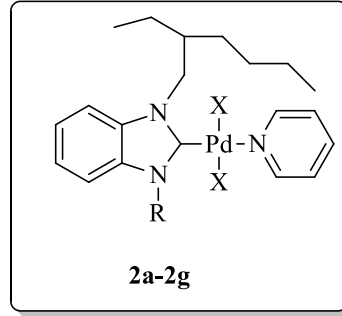
N-Heterosiklik karben (NHC) ligandlarının yapısında bulunan alkil veya aril sübstitüentlerin değiştirilmesi ile karben türlerinin donör ve akseptör özelliğini değiştirdiği gibi, sterik özellikleri de molekül geometrisini değiştirmektedir. Kimyasal kararlılıkları, yapılarının kontrol edilebilirliği, toksit olmamaları ve çeşitliliği NHC ligandlarının genel karakteristik özelliklerinin bazılarıdır.

Bu tezin amacı, benzimidazol çekirdeği içeren yeni NHC öncül ligandlarının sentezi ve bu ligandların palladyum komplekslerini hazırlamak ve hazırlanan bu komplekslerin direkt C-H arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemektir. Bu amaç kapsamında tezde yapılan çalışmaları üç kategoride değerlendirebiliriz.

1. Öncelikle karben öncüllerini hazırlamak için *N*-(2-etilhekzil)benzimidazol sentezi gerçekleştirilerek yapısı aydınlatıldı. Daha sonra *N*-(2-Etilhekzil)benzimidazol uygun alkil halojenürle etkileştirilerek karşılık gelen yeni 1,3-dialkilbenzimidazolyum halojenürler (1a-1k) % 84-95 verimle sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



2. i) Karben öncülü olarak kullanılan 1,3-dialkilbenzimidazolyum halojenürler, PdCl₂ ve K₂CO₃ ile birlikte piridin içerisinde 80°C'de ısıtılarak karşılık gelen yeni Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri (**2a-2g**) %72-81 verimle sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



- ii) Ayrıca 1-(2-etilhekzil)-3-(alkil)-benzimidazolyum klorür, Pd(OAc)₂ ile DMSO içerisinde 90°C'de ısıtılarak karşılık gelen PdCl₂(NHC)₂ kompleksi (**3a-3c**) % 70-75 verimle sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

3. Hazırlanan palladyun-karben komplekslerinin katalitik aktiviteleri substrat olarak tiyazol ve 4,5-dimetiltiyazol, aril bromür olarak *p*-bromoasetofenon, *p*-bromobenzaldehit ve *p*-bromoanisol kullanılarak test edildi. Hazırlanan karben komplekslerinin tiyazolün C5 arilasyonunda ve 4,5-dimetiltiyazolün C2 arilasyonunda etkin katalizörler olduğu saptandı.

Bu çalışmada sentezlenen 1-(2-etilhekzil)-3-(alkil)-benzimidazolyum halojenür karben öncülleri;

- i) Uygun şartlarda Ni, Pt, Au, Ag, Ru ve Rh'un bileşikleriyle etkileştirilerek karşılık gelen N-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanabilir.
- ii) Ni-NHC kompleksleri eşleşme tepkimelerinde,
- iii) Ru-NHC kompleksleri, hidrojen transfer, metatez, hidroformilasyon, C-H bağ aktivasyon, vb. gibi tepkimelerinde,
- iv) Rh-NHC kompleksleri, hidroformilasyon, hidrojenasyon vb gibi tepkimerde katalizör olarak kullanılabilir.
- v) Ag-NHC, Au-NHC ve Pt-NHC komplekslerinin biyolojik (antibakteriyel, antikanserojen vb. gibi) özellikleri incelenebilir. Böylece bu çalışma medikal alanda yeni projelerin üretilmesi ve biyolojik olarak aktif yeni bileşiklerin keşfedilmesi katkı sağlayabilir.
- vi) Hazırlanan Pd-NHC kompleksleri Suzuki, Heck çapraz eşleşme tepkimelerinde de katalizör olarak kullanılabilir.

Böylece tez kapsamında sentezlenen bileşikler, farklı alanlara da önemli katkılar sağlayabilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] P. Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry, **Coord. Chem Rev.**, 253 (2009) 862– 892.
- [2] M. T. Lee, C.H. Hu, **Organometallics**, 23, 2004, 976-983
- [3] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M.K. Kline, A stable crystalline carbene, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361.
- [4] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, A stable crystalline carbene, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [5] V. A. Rassadin, D. S. Grosheva, A. A. Tomashevskii, V. V. Sokolov, *Methods of Sultam Synthesis*, **Chem. Het. Comp.**, 49 (2013) 39-65
- [6] V.V. Saraev, P.B. Kraikovskii, P. G. Lazarev, G. Myagmarsuren, V.S. Tkach, F.K. Schmidt, Vibronic Effects in Tricoordinated Heteroligand Nickel(I) Phosphine Complexes, **Russ. J. Coord. Chem.**, 22 (1996) 615-621.
- [7] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, Stable Cyclic Carbenes and Related Species beyond Diaminocarbenes, **Angew. Chem. Int. Ed.** 2010, 49, 8810 – 8849
- [8] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, Stable Carbenes, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-92.
- [9] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC)Platinum(II) Complexes*, **Organometallics**, 26 (2007) 5880-5889
- [10] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, “An Anion-Dependent Switch in Selectivity Results from a Change of C-H Activation Mechanism in the Reaction of an Imidazolium Salt with $IrH_5(PPh_3)_2$ ”, **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 16299-16311.
- [11] D.S. Mc Guinness, K.J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. “White, Oxidative addition of the imidazolium cation to zerovalent Ni, Pd, and Pt: A combined density functional and experimental study”, **J. Am. Chem. Soc.**, 2001, 123, 8317-8320.
- [12] 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.**, 1997, 534, 153-158.
- [13] H. Küçükbay, “Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [14] İ. Özdemir, “Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [15] B. Alıcı, “Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [16] N. Gürbüz, “Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [17] B. Binbaşoğlu, “p-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.

- [18] Y. Gök, “İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [19] M. Yiğit, “Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [20] N. Gürbüz, “Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [21] S. Demir, “Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [22] S. Yaşar, “İşlevsel Grup İçeren diaminoakarben Kompleksleri ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [23] K. Karaaslan, “1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [24] Y. Arıkan, “İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [25] B. Yiğit, “Bazık Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [26] E. Orhan, “Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [27] M. Güven, “Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.
- [28] S. Çelik, “Heterosiklik Süstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [29] S. Demir, “Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [30] S. Yaşar, “Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [31] Ö. Doğan, “N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [32] E. Özge Özcan, “Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [33] Ö. Özeroğlu, “İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [34] M. Akkoç, “N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [35] N. Temelli, “Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
- [36] M. Kaloğlu, “N-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [37] S.T.Liu, T. Y. Hsoeh, G.H.Lee and S.-M. Peng, *Carbene Transfer between Transition-Metal Ions*, **Organometallics**, 77 (1998) 993-995.
- [38] K. Weissermel, H.-J. Arpe, “*Industrial Organic Chemistry*”, **3rd ed. VCH, Weinheim**, 1997.
- [39] M. Beller, X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann; “From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis”, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2010, 49, 9047–9050.

- [40] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, “*Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances*”, **Synthesis**, 2004, 2419-2440.
- [41] 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.**, 1997, 534, 153-158.
- [42] T. Hiyama, “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*”, (Eds.: F. Diederich, P.J. Stang), **Wiley-VCH, New York**, 1998, Chap. 10.
- [43] Dipen Shah ve Harjinder Kaur, “*Macroporous resin impregnated palladium nanoparticles: Catalyst for a microwave-assisted green Hiyama reaction*”, **J. Mol. Cat. A: Chem.**, 2012, 359, 69–73.
- [44] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2602; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** 1995, 34, 2371-2378.
- [45] S. Yaşar, İ. Özdemir, B. Çetinkaya; “*Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolium / Palladium*”, **Chin. J. Catal.**, 2008, 29(2), 185–190.
- [46] K. Sonogashira, in: F. Diederich, P.J. Stang (Eds.), “*Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*”, **Wiley-VCH, New York**, 1998, 5, 203-207.
- [47] P.B. Iriña, V.L. Gennadij, V.T. Alexey, V.L. Nikolai, *The nickel-catalyzed Sonogashira–Hagihara reaction*, **Tetrahedron Lett.**, 44 (2003) 5011–501.
- [48] E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *Selective carbon–carbon bond formation via transition metal catalysis. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides*, **J. Org. Chem.**, 42 (1977) 1821–1823.
- [49] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. Assen, B. Kantchev, C.J. O’Brien, C. Valente, *Pd–NHC(NHC=N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst*, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4749 – 4755.
- [50] Z. Xi, B. Liu, W. Chen, “*Room-Temperature Kumada Cross-Coupling of Unactivated Aryl Chlorides Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Based Nickel(II) Complexes*”, **J. Org. Chem.**, 2008, 73, 3954–3957.
- [51] Anvesha Pal, Raju Ghosh, N.N. Adarsh, Amitabha Sarkar, “*Pyrazole Tethered phosphine ligands for Pd(0) useful catalysts for Stille, Kumada and Hiyama cross-coupling reactions*”, **Tetrahedron**, 2010, 66, 5451-5458.
- [52] Farina V, Krishnamurthy V, Scott WJ. “*For an excellent review of the Stille reaction*”, **Org. React.** 1997; 50:1–652.
- [53] Robert M. Williams, J. Stille, A. Echavarren, J. Hendrix, B. Albrecht, and R. Williams, Discussion Addendum for: “*4-Methoxy-4'-nitrophenyl. Recent Advances in the Stille Biaryl Coupling Reaction and Applications in Complex Natural Products Synthesis*”, **Organic Synth.** 2011, 88, 197–201.
- [54] D. Albagli, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, “*Well-defined redox-active polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 1992, 114, 4150-4158.
- [55] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S.T. Staben, F. D. Toste, “*Gold(I)-Catalyzed Stereoselective Olefin Cyclopropanation*”, **J. Am. Chem. Soc.**, 2005, 127, 18002-18003.

- [56] 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.**, 1997, 534, 153-158.
- [57] J.E. Hill, T.A. Nile, *Rhodium carbene complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Organomet. Chem.**, 137 (1977) 293–300.
- [58] S. Demir, Y. Gökçe, N. Kaloğlu, J.B. Sortais, C. Darcelb, İ. Özdemir, *Synthesis of new iron–NHC complexes as catalysts for hydrosilylation reactions*, **Appl. Organomet. Chem.**, 27 (2013) 459–464.
- [59] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *New (Carbene)rutheniumArene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.
- [60] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands* **Org. Lett.**, 2 (2000) 1423-1426.
- [61] A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. Tani and Y. Aoyagi, **Heterocycles**, 31 (1990) 1951–1958.
- [62] H. Y. Fu and H. Doucet, *Methyl 2-Furoate: An Alternative Reagent to Furan for Palladium-Catalysed Direct Arylation*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2011) 7163–7173.
- [63] A. L. Gottumukkala and H. Doucet, *Palladium-Catalyzed Direct C-4 Arylation of 2,5-Disubstituted Furans with Aryl Bromides*, **Adv. Synth. Catal.**, 350 (2008) 2183–2188.
- [64] L. Loukotova, K. Yuan and H. Doucet, *Regiocontrolled Palladium-Catalysed Direct Arylation at Carbon C2 of Benzofurans using Benzenesulfonyl Chlorides as the Coupling Partners*, **ChemCatChem**, 6 (2014) 1303–1309.
- [65] B. Liégault, I. Petrov, S. I. Gorelsky and K. Fagnou, *Modulating Reactivity and Diverting Selectivity in Palladium-Catalyzed Heteroaromatic Direct Arylation Through the Use of a Chloride Activating/Blocking Group*, **J. Org. Chem.**, 75 (2010) 1047–1060.
- [66] M. Ionita, J. Roger and H. Doucet, *Palladium catalyzed direct 3-arylation of benzofurans using low catalyst loadings*, **ChemSusChem**, 3 (2010) 367–376.
- [67] A. Carrër, D. Brinet, J.-C. Florent, P. Rousselle and E. Bertounesque, *Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Polysubstituted Benzofurans*, **J. Org. Chem.** 77 (2012) 1316–1327.
- [68] H. A. Chiong and O. Daugulis, *Palladium-Catalyzed Arylation of Electron-Rich Heterocycles with Aryl Chlorides*, **Org. Lett.**, 9 (2007) 1449–1451.
- [69] F. Shibahara, E. Yamaguchi and T. Murai, *Direct multiple C–H bond arylation reaction of heteroarenes catalyzed by cationic palladium complex bearing 1,10-phenanthroline*, **Chem. Commun.**, 46 (2010) 2471–2473.
- [70] K. Kobayashi, A. Sugie, M. Takahashi, K. Masui and A. Mori, *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Bromothiophenes at the C–H Bond Adjacent to the Sulfur Atom with a New Activator System, AgNO₃/KF*, **Org. Lett.**, 7 (2005) 5083–5085.
- [71] T. Okazawa, T. Satoh, M. Miura and M. Nomura, *Palladium-Catalyzed Multiple Arylation of Thiophenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (2002) 124, 5286–5287.
- [72] K. Yuan and H. Doucet, *Benzenesulfonyl chlorides: new reagents for access to alternative regioisomers in palladium-catalysed direct arylations of thiophenes*, **Chem. Sci.**, 5 (2014) 392–396.

- [73] İ. Özdemir, H. Arslan, S. Demir, D. Van Derveer, B. Çetinkaya, "Synthesis, characterization and catalytic properties of *cis*-dibromo{1,1'-di[3,4,5-trimethoxybenzyl]-3,3'-butylenedibenzimidazol-2,2'-diylidene}palladium(II)", **Inorg. Chem. Commun.**, 2011, 14, 672–675.
- [74] Y. Aoyagi, A. Inoue, I. Koizumi, R. Hashimoto, K. Tokunaga, K. Gohma, J. Komatsu, K. Sekine, A. Miyafuji, J. Kunoh, R. Honma, Y. Akita and A. Ohta, *Palladium-catalyzed Cross-coupling Reactions of Chloropyrazines with Aromatic Heterocycles*, **Heterocycles**, 33 (1992) 257–272.
- [75] B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova and K. Fagnou, *Establishment of Broadly Applicable Reaction Conditions for the Palladium-Catalyzed Direct Arylation of Heteroatom-Containing Aromatic Compounds*, **J. Org. Chem.**, 74 (2009) 1826–1834.
- [76] K. Ueda, S. Yanagisawa, J. Yamaguchi and K. Itami, *A general catalyst for the β -selective C-H bond arylation of thiophenes with iodoarenes*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 49 (2010) 8946–8949.
- [77] D.-T. D. Tang, K. D. Collins and F. Glorius, *Completely Regioselective Direct C–H Functionalization of Benzo[*b*]thiophenes Using a Simple Heterogeneous Catalyst*, **J. Am. Chem. Soc.**, 135 (2013) 7450–7453.
- [78] G. Mann, J. F. Hartwig, M. S. Driver and C. Fernández-Rivas, *Palladium-Catalyzed C–N(sp^2) Bond Formation: N-Arylation of Aromatic and Unsaturated Nitrogen and the Reductive Elimination Chemistry of Palladium Azolyl and Methyleneamido Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 120 (1998) 827–828.
- [79] Y. Aoyagi, A. Inoue, I. Koizumi, R. Hashimoto, K. Tokunaga, K. Gohma, J. Komatsu, K. Sekine, A. Miyafuji, J. Kunoh, R. Honma, Y. Akita and A. Ohta, **Heterocycles**, 1992, 33, 257–272.
- [80] R. D. Rieth, N. P. Mankad, E. Calimano and J. P. Sadighi, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Pyrrole Anions with Aryl Chlorides, Bromides, and Iodides*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 3981–3983.
- [81] F. Bellina, S. Cauertuccio and R. Rossi, *Palladium- and Copper-Mediated Direct C-2 Arylation of Azoles — Including Free (NH)-Imidazole, -Benzimidazole and -Indole — Under Base-Free and Ligandless Conditions*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2006) 1379–1382.
- [82] J. Roger and H. Doucet, *Regioselective C-2 or C-5 Direct Arylation of Pyrroles with Aryl Bromides using a Ligand-Free Palladium Catalyst*, **Adv. Synth. Catal.**, 351 (2009) 1977–1990.
- [83] B. B. Touré, B. S. Lane and D. Sames, *Catalytic C–H Arylation of SEM-Protected Azoles with Palladium Complexes of NHCs and Phosphines*, **Org. Lett.**, 8 (2006) 1979–1982.
- [84] Y. Akita, Y. Itagaki, S. Takizawa and A. Ohta, *Cross-Coupling Reactions of Chloropyrazines with 1-Substituted Indoles*, **Chem. Pharm. Bull.**, 37 (1989) 1477–1480.
- [85] Y. Akita, A. Inoue, K. Yamamoto, A. Ohta, T. Kurihara and M. Shimizu, *Palladium-catalyzed Coupling Reaction of Chloropyrazines with Indole*, **Heterocycles**, 23 (1985) 2327–2333.
- [86] D. D. Perin, W. F. F. Armerago, D. R. Perrin, "Purification of laboratory chemicals", **Pergamon Pres Ltd.**, Sec. Ed. (1980).

- [87] C.J O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4743-4738.
- [88] M. V. Baker, D. H. Brown, P. V. Simpson, B. W. Skelton, A. H. White, *Synthesis and Characterisation of (Alkoxybenzimidazolin-2-ylidene)palladium Complexes: The Effect of Ancillary Ligands on the Behaviour of Precatalysts*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009), 1977-1988

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Enes Evren

Doğum Yeri ve Tarihi : Battalgazi/ MALATYA, 12.03.1992

Adres : İpek cad. Sonsuz sok. Berat apt. No:16 Kat:4 Battalgazi/MALATYA

E-Posta : enesevren20@gmail.com

Lisans: İnönü üniversitesi

Enes EVREN, 1992 yılında Malatya’da doğdu. ilk, orta ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 2011 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Bölümü’nü kazandı. 2015 yılında bu bölümden mezun oldu. 2016 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladı.