

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİKLOBÜTAN GRUBU İÇEREN NHC VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE ÖZELLİKLERİ

RUKİYE ZENGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2013

Tezin Başlığı: Siklobütan grubu içeren NHC ve metal komplekslerinin sentezi ile özellikleri

Tezi Hazırlayan: Rukiye ZENGİN

Sınav Tarihi: 01.07.2013

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Serpil DEMİR
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Siklobütan grubu içeren NHC ve metal komplekslerinin sentezi ile özellikleri” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Rukiye ZENGİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİKLOBÜTAN GRUBU İÇEREN NHC VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ İLE ÖZELLİKLERİ

Rukiye ZENGİN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xiv+110 sayfa

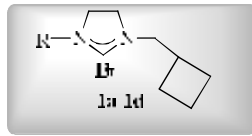
2013

Danışman: Doç. Dr. Serpil DEMİR

N-heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin azot atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri, 4,5-konumuna bağlı gruplarla da elektronik etkileri ayarlanabilir. Bu özellikleri ile katalizde yaygın olarak kullanılan fosfin ligandlarına alternatiftir. Bu nedenle çalışmamızda siklik yapı içeren (siklobütan gibi) *N*-heterosiklik karben öncülleri sentezlendi ve uygun spektroskopik yöntemlerle yapısal olarak karakterize edildi. NHC ligantlı rutenyum ve palladyum kompleksleri hazırlandı ve yapısal özellikleri araştırıldı.

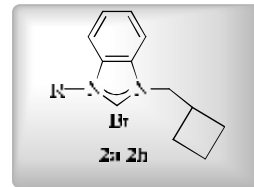
Yapılan çalışmalar dört başlıkta özetlenebilir:

1) *N*-süstitüye imidazolin ve *N*-süstitüye benzimidazol bileşiklerinin bromometilsiklobütan ile etkileşiminden 1,3-disüstitüye imidazolidinyum (**1a-1d**) ve 1,3-disüstitüye benzimidazolyum tuzları (**2a-2h**) hazırlandı.



R

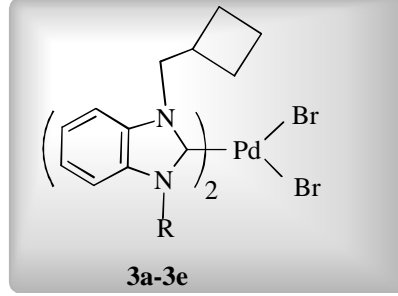
1a	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))_4$
1b	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2$
1c	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))_2$
1d	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$



R

2a	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2e	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3))_4$
2b	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))_4$	2f	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$
2c	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2$	2g	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)_2$
2d	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2h	CH_2 -siklobütan

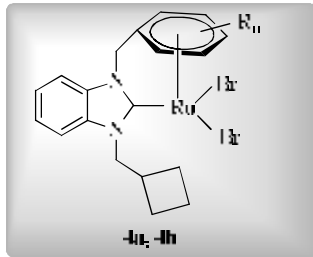
2) Benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ ile etkileşiminden benzimidazol-2-iliden ligandı içeren palladyum kompleksleri sentezlendi (**3a-3e**). Yeni sentezlenen komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **3c** bileşiği için X-ışını yöntemi kullanılarak yapısal karakterizasyon verileri desteklendi.



R

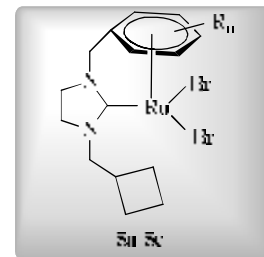
- | | |
|-----------|--|
| 3a | CH ₂ C ₆ H ₅ |
| 3b | CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4 |
| 3c | CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6 |
| 3d | CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4 |
| 3e | CH ₂ -siklobütan |

3) Benzimidazolyum ve imidazolidinyum tuzları, [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ve Cs₂CO₃ ile toluende etkileştirilerek Ru-NHC kompleksleri sentezlendi (**4a, 4b**) ve (**5a-5c**). Sentezlenen tüm komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **5b** ve **5c** kompleksleri için X-ışını yöntemi kullanılarak yapısal veriler desteklendi.



R₁₁

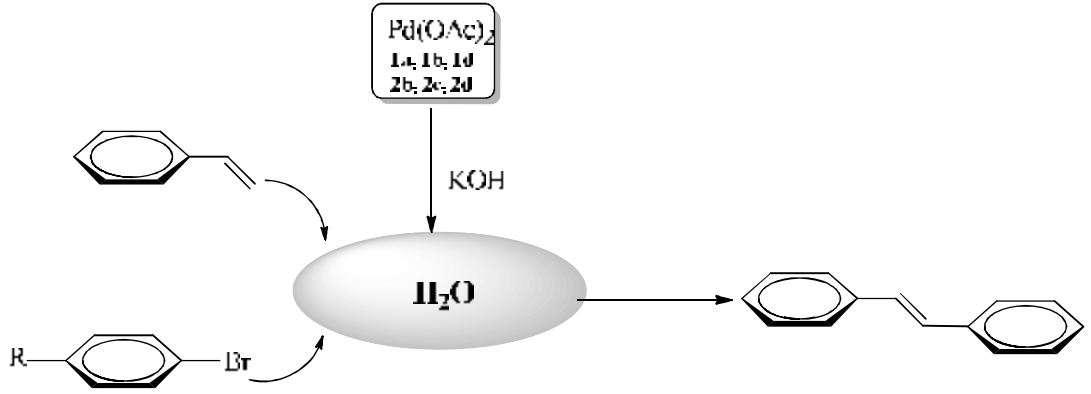
- | | |
|-----------|------------------------------|
| 4a | (Cl) ₂ -2,4,6 |
| 4b | (Cl) ₂ -2,3,4,5,6 |



R₁₁

- | | |
|-----------|------------------------------|
| 5a | (Cl) ₂ -2,4,6 |
| 5b | (Cl) ₂ -2,3,5,6 |
| 5c | (Cl) ₂ -2,3,4,5,6 |

4) NHC öncüllerinin Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistem suda gerçekleşen Heck tepkimesinde kullanıldı ve aktif oldukları görüldü.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik karben, rutenyum, palladyum, X-ışını, Heck tepkimesi

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE PROPERTIES WITH SYNTHESIS OF NHC AND METAL COMPLEXES BEARING CYCLOBUTANE GROUP

Rukiye ZENGİN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xiv+110 pages

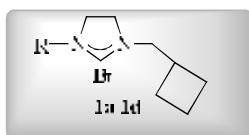
2013

Supervisor: Assoc. Prof. Serpil DEMİR

N-heterocyclic carbenes (NHC) and those synthesized transition metal complexes often used in the organometallic chemistry. The steric effects of these compounds can be adjusted with substituted groups bonded the nitrogen atoms and electronic effects can be adjusted with groups attached to the 4,5-position. They that have these properties are alternative phosphine ligands commonly used in catalysis. Therefore, in this study, *N*-heterocyclic carbene precursors were prepared bearing cyclic structure (such as cyclobutane) and structurally were characterized by appropriate spectroscopic methods. Ruthenium and palladium complexes with NHC ligand were prepared and investigated structural characteristic properties.

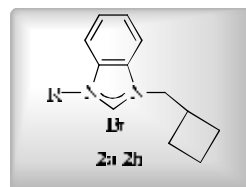
The studies summarized in four categories:

1) 1,3-disubstituted imidazolidinium salts (**1a-1d**) and 1,3-disubstituted benzimidazolium salts (**2a-2h**) were prepared from the interaction with bromomethylcyclobutane of *N*-substituted imidazoline and *N*-substituted benzimidazole compounds.



R

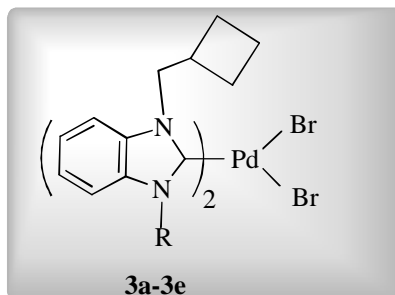
1a	$\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_2)_4)$
1b	$\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_2)_2-2,4,6)$
1c	$\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_2)_7-2,3,5,6)$
1d	$\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_2)_7-2,3,4,5,6)$



R

2a	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	2e	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_4)$
2b	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4)$	2f	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2)$
2c	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_7-2,4,6)$	2g	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)$
2d	$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_7-2,3,4,5,6)$	2h	$\text{CH}_2\text{-silyloxyphenyl}$

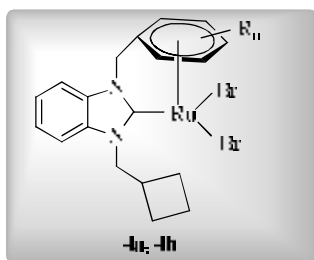
2) Palladium complexes containing benzimidazol-2-ylidene (**3a-3e**) were synthesized with treatment of benzimidazolium salt with Pd(OAc)₂. The structures of newly synthesized complexes were elucidated by suitable spectroscopic methods. For **3c** compound, structural characterization data were supported using X-ray method.



R

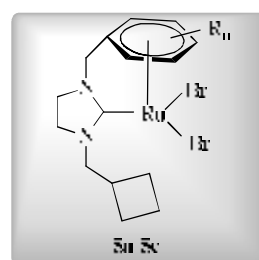
3a	CH ₂ C ₆ H ₅
3b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
3c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
3d	CH ₂ C ₆ H ₄ (OCH ₃)-4
3e	CH ₂ -siklobütan

3) The Ru-NHC complexes (**4a, 4b**) and (**5a-5c**) were synthesized with treatment of benzimidazolium salt and imidazolidinium salt with [RuCl₂(*p*-simen)]₂ and Cs₂CO₃ in toluene. The structures of all complexes were elucidated by suitable spectroscopic methods. For **5b** and **5c** compounds, structural characterization data were supported using X-ray method.



R₁₁

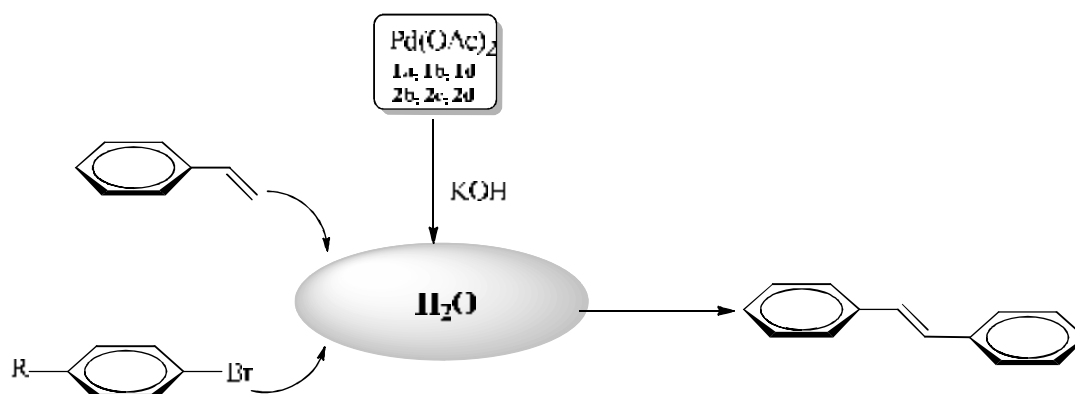
4a	(Cl) ₂ -2,4,6
4b	(Cl) ₂ -2,3,4,5,6



R₁₁

5a	(Cl) ₂ -2,4,6
5b	(Cl) ₂ -2,3,5,6
5c	(Cl) ₂ -2,3,4,5,6

4) The activities of the catalytic system *insitu* formed of NHC precursors with Pd(OAc)₂ were determined for the Heck reaction in water.



KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, ruthenium, palladium, X-ray, Heck tepkimesi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek, hoşgörü ve ilgisini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Serpil DEMİR'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Prof. Dr. Bülent ALICI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarına destek veren arkadaşım Yasemin GÖKÇE'ye ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencilerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen Organik Kimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencilerine teşekkür ederim.

Bugünlere gelene kadar hayatımda çok büyük emekleri olan, her konuda desteklerini arkamda hissettiğim ve beni başarıya teşvik eden değerli AİLEM'e özellikle ANNEM'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Sentezlenen bileşiklerin X-ışını ile yapılarının aydınlatılmasına katkıları bulunan Ondokuzmayıs Üniversitesi Fizik Bölümünden sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR ve Dr. Onur ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2012/167 no'lu "Siklobütan grubu içeren NHC ve metal komplekslerinin sentezi ile özellikleri" başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	4
1.2. NHC Öncülleri Olarak Kullanılan Azolyum Tuzlarının Sentezi.....	5
1.3. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Sentezi.....	7
1.4. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi.....	10
1.4.1. Diazolyum Tuzlarının Tepkime Ortamında Deprotonasyonu.....	11
1.4.2. Serbest <i>N</i> -heterosiklik Karbenlerin Kompleksleştirilmesi.....	11
1.4.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi.....	12
1.4.4. Transmetalasyon Yöntemiyle Metal-NHC Sentezi.....	13
1.4.5. C2 Konumundaki HX Bağının Termal Eliminasyonu Yöntemiyle M-NHC Sentezi.....	14
1.5. NHC-Metal Komplekslerinin Katalitik Uygulama Alanları.....	15
1.5.1. NHC-Pd Katalizli Tepkimeler.....	15
1.5.1.1. Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	16
1.5.1.2. Sonogashira Eşleşme Tepkimesi.....	18
1.5.1.3. Heck Eşleşmesi.....	19
1.5.2. NHC-Ru Komplekslerinin Metatez Tepkimesinde Kullanımı.....	20
1.5.3. NHC-Rh Komplekslerinin Hidrosilasyon Tepkimesinde Kullanımı.....	22
1.5.4. NHC-Ni Komplekslerinin Suzuki Eşleşme Tepkimesinde Kullanımı.....	23
1.5.5. NHC-Pt Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	23
1.5.5.1. Hidrosilasyon Tepkimesi.....	23
1.5.5.2. Sikloizomerizasyon Tepkimesi.....	24
1.5.6. NHC-Ir Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları.....	24
1.5.6.1. Hidrojen Transfer Tepkimesi.....	24
1.5.6.2. Alkinlere Açıl Klorür Katılımı.....	25
1.6. Çalışmanın Amacı.....	26
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
2.1. 1,3-Disübstitüye İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi.....	28
2.1.1. <i>N</i> -Sübstitüye İmidazolin Sentezi.....	28
2.1.2. 1-(4-Metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1a.....	28
2.1.3. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1b.....	29
2.1.4. 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1c.....	29
2.1.5. 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1d.....	30
2.2. 1,3-Disübstitüye Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....	30
2.2.1. <i>N</i> -Sübstitüye Benzimidazol Sentezi.....	30
2.2.2. 1-(Benzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2a.....	31
2.2.3. 1-(4-Metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2b.....	32
2.2.4. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2c.....	32
2.2.5. 1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür,	

2d.....	33
2.2.6.	1-(4-Metoksibenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2e..... 33
2.2.7.	1-(Metoksietil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2f..... 34
2.2.8.	1-(Diizopropilaminoetil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2g... 34
2.2.9.	1,3-Bis(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2h..... 35
2.3.	Benzimidazol-2-iliden-Palladyum Komplekslerinin Sentezi..... 35
2.3.1.	Dibromo-bis[1-(benzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 3a..... 35
2.3.2.	Dibromo-bis[1-(4-metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2- iliden]palladyum(II), 3b..... 36
2.3.3.	Dibromo-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2- iliden]palladyum(II), 3c..... 36
2.3.4.	Dibromo-bis[1-(4-metoksibenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 3d..... 37
2.3.5.	Dibromo-bis[1,3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3e..... 38
2.4.	Benzimidazol-2-iliden-Rutenyum Komplekslerinin Sentezi..... 38
2.4.1.	Dibromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2- iliden]rutenyum(II), 4a..... 38
2.4.2.	Dibromo-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil) benzimidazol- 2-iliden]rutenyum(II), 4b..... 39
2.5.	İmidazolidin-2-iliden-Rutenyum Komplekslerinin Sentezi..... 39
2.5.1.	Dibromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidin-2- iliden]rutenyum(II), 5a..... 40
2.5.2.	Dibromo-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidin-2- iliden]rutenyum(II), 5b..... 40
2.5.3.	Dibromo-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil) imidazolidin-2- iliden]rutenyum(II), 5c..... 41
2.6.	C-C Bağ Oluşumu..... 41
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA..... 42
3.1.	1,3-Disüstitüye İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi..... 44
3.2.	1,3-Disüstitüye Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi..... 53
3.3.	Dibromobis(1,3-disüstitüyebenzimidazol-2-iliden)palladyum(II) Komplekslerinin Sentezi..... 70
3.4.	Dibromo(1,3-disüstitüyebenzimidazol-2-iliden)rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi..... 82
3.5.	Dibromo(1,3-disüstitüyeimidazolidin-2-iliden)rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi..... 87
3.6.	Azolyum Tuzlarının Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi..... 96
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER..... 101
5.	KAYNAKLAR..... 103
	ÖZGEÇMİŞ..... 110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Singlet ve triplet karben yapılarının orbital gösterimi.....	1
Şekil 1.2.	Diaminokarbende süstitüentlerin elektronik etkisi.....	2
Şekil 1.3.	Karbende süstitüentlerin sterik etkisi.....	2
Şekil 1.4.	Schrock ve Fischer karbenlerin elektronik konfigrasyonu.....	4
Şekil 1.5.	NHC ligandlar için olağan kısaltmalar.....	10
Şekil 1.6.	C-C bağ oluşumuna ait genel tepkimeler.....	16
Şekil 1.7.	Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan bis-benzimidazolyum tuzları.....	20
Şekil 1.8.	Olefin metatezi: RCM (halka kapanma metatezi), ROMP (halka açılma metatez polimerizasyonu), ADMET (asiklik dien metatezi), CM (çapraz metatez).....	21
Şekil 1.9.	Metatezde kullanılan kompleksler.....	21
Şekil 1.10.	IMes ve IPr ligantlarını içeren Ru-imidazolidin komplekslerinin RCM tepkimesinde kullanımı.....	22
Şekil 1.11.	Amin grubu içeren NHC ligantının rutenyum kompleksleri ve bu komplekslerin halka açılma metatez tepkimelerindeki katalitik önemi.....	22
Şekil 3.1.	1a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	45
Şekil 3.2.	1b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	47
Şekil 3.3.	1c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	49
Şekil 3.4.	1d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	51
Şekil 3.5.	2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	54
Şekil 3.6.	2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.7.	2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	58
Şekil 3.8.	2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	60
Şekil 3.9.	2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.10.	2f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.11.	2g Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.12.	2h Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.13.	3a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.14.	3b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.15.	3c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.16.	3c Bileşiğine ait X-ışını yapısı.....	77
Şekil 3.17.	3d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.18.	3e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.19.	4a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.20.	4b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.21.	5a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	88
Şekil 3.22.	5b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	90
Şekil 3.23.	5b Bileşiğine ait X-ışını yapısı.....	92
Şekil 3.24.	5c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.25.	5c Bileşiğine ait X-ışını yapısı.....	95

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Wanzlick tarafından belirtilen serbest karben ve dimer dengesi.....	5
Şema 1.2.	İlk kararlı serbest karben sentezi.....	8
Şema 1.3.	Erimiş potasyum ile tiyonun indirgenmesi yöntemiyle serbest NHC sentezi.....	8
Şema 1.4.	Termal bozunmayla serbest NHC sentezi.....	8
Şema 1.5.	Asetonitrilin α -eliminasyonu ile benzimidazol-2-iliden sentezi.....	9
Şema 1.6.	Bis(trimetilsilil)civa ile tetrahidropirimidinyum klorürün tepkimesinden serbest NHC sentezi.....	9
Şema 1.7.	Yaygın olarak kullanılan NHC ligantları.....	9
Şema 1.8.	NHC-metal komplekslerinin sentez yöntemleri.....	10
Şema 1.9.	Serbest NHC kullanılarak Pd ve Ru komplekslerinin sentezi.....	11
Şema 1.10.	Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemiyle Ru ve Rh komplekslerinin sentezi.....	12
Şema 1.11.	Ag-NHC kompleksinden transmetalasyon yöntemiyle Pd ve Au-NHC komplekslerinin sentezi.....	13
Şema 1.12.	Ni-NHC kompleksinden transmetalasyon yöntemiyle Pd ve Pt-NHC komplekslerinin sentezi.....	13
Şema 1.13.	Transmetalasyon yöntemiyle Cu kompleksinden Pd komplekslerinin sentezi.....	14
Şema 1.14.	1,3-difenil-2-(triklorometil)imidazolidin'in termal eliminasyonu ile NHC- Pt kompleksinin sentezi.....	14
Şema 1.15.	Suzuki eşleşme tepkimesine ait genel mekanizma.....	17
Şema 1.16.	Amido sübstitüveli NHC ligantları içeren Pd kompleksi ile Suzuki tepkimesi.....	18
Şema 1.17.	Sonogashira eşleşme tepkimesi.....	18
Şema 1.18.	Heck eşleşme tepkimesine ait genel mekanizma.....	19
Şema 1.19.	Ketonların Rh-NHC katalizli enantioselektif hidrosilasyonu.....	23
Şema 1.20.	NHC- Ni katalizli Suzuki-Miyaura eşleşmesi.....	23
Şema 1.21.	Alkinlerin NHC-Pt katalizli hidrosilasyonu.....	24
Şema 1.22.	Pt(NHC) katalizli 1,6-enin sikloizomerizasyonu.....	24
Şema 1.23.	Ir-NHC katalizli nitroarenlerin hidrojen transfer tepkimesi.....	24
Şema 1.24.	Ir(NHC) katalizli uç alkinlere açıl klorürlerin katılımı.....	25
Şema 3.1.	Yeni sentezlenen azolyum tuzları, palladyum ve rutenyum NHC kompleksleri ve katalitik özellikleri.....	42
Şema 3.2.	Sentezlenen imidazolidinyum tuzları.....	44
Şema 3.3.	Sentezlenen benzimidazolyum tuzları.....	53
Şema 3.4.	Sentezlenen benzimidazol-2-iliden palladyum kompleksleri.....	70
Şema 3.5.	Sentezlenen benzimidazol-2-iliden rutenyum kompleksleri.....	82
Şema 3.6.	Sentezlenen imidazolidin-2-iliden rutenyum kompleksleri.....	87
Şema 3.7.	Azolyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilen Heck tepkimesi.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

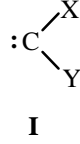
Çizelge 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	45
Çizelge 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	47
Çizelge 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	49
Çizelge 3.4.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	51
Çizelge 3.5.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	54
Çizelge 3.6.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	56
Çizelge 3.7.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	58
Çizelge 3.8.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	60
Çizelge 3.9.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	62
Çizelge 3.10.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	64
Çizelge 3.11.	2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	66
Çizelge 3.12.	2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	68
Çizelge 3.13.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	71
Çizelge 3.14.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	73
Çizelge 3.15.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	75
Çizelge 3.16.	3c Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg).....	77
Çizelge 3.17.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	78
Çizelge 3.18.	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	80
Çizelge 3.19.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	83
Çizelge 3.20.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	85
Çizelge 3.21.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	88
Çizelge 3.22.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	90
Çizelge 3.23.	5b Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg).....	92
Çizelge 3.24.	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	93
Çizelge 3.25.	5c Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg)	95
Çizelge 3.26.	Heck tepkimesi için kullanılan bazlar.....	97
Çizelge 3.27.	İmidazolidinyum tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	98
Çizelge 3.28.	Benzimidazolyum tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.....	99

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
<i>n</i> -Bü	<i>n</i> -Bütil
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Propil
Me	Metil
Et	Etil
Ph	Fenil
<i>p</i> -	Para
Ar	Aril
Mes	Mesitil
Bü ^t	<i>Ter</i> -bütil
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spekrtometresi
GC	Gaz Kromatografisi
e.n	Erime noktası

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karben karbonu iki tane bağ yapmamış elektron bulunduran disüstitüye nötral bir nükleofildir. Üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinden dolayı oldukça reaktif olan bu grup **I** genel formülü ile gösterilir.



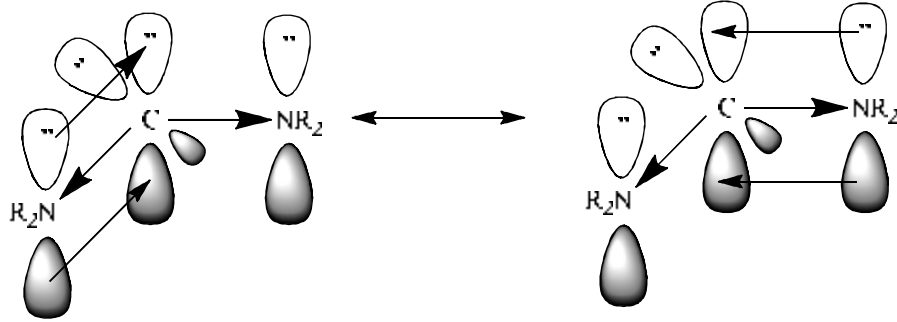
Serbest karbenler singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunur. Bağ yapmamış serbest elektronlar aynı orbitalde antiparalel spinli ise singlet hal, iki farklı orbitalde paralel spinli ise triplet hal olarak adlandırılır. Singlet hal sp^2 hibriti yapmış, doğrusal olmayan karben karbonuna, triplet hal ise sp hibriti yapmış doğrusal karben karbonuna sahiptir [1].



Şekil 1.1. Singlet ve triplet karben yapılarının orbital gösterimi

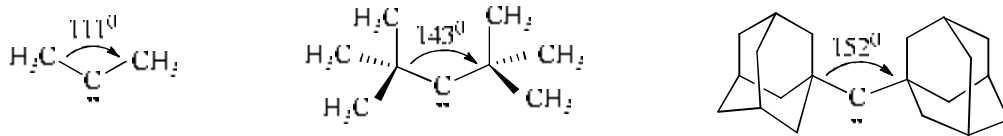
Karben karbonu σ - π orbitallerinden etkilenmektedir. Bu etkiler elektronik ve sterik etki olarak bilinmektedir. Karben üzerindeki elektronik etkiler mezomerik ve indüktif olarak ikiye ayrılır. Kararlı karbenler üzerindeki indüktif etkinin önemi ilk kez İrikura tarafından 1992 yılında açıklanmıştır [2]. İndüktif etki süstitüentin elektronegatifliği sonucunda ortaya çıkar. Elektronegatifliği yüksek olan süstitüent elektron yoğunluğunu çekerek σ - bağlanmaya katılmayan orbitali kararlı hale getirir. π orbitali değişmeden kalacağından σ - π boşluğu artar ve karben singlet hali tercih eder. Diğer yandan düşük elektronegatifliğe sahip süstitüentler σ -elektron sağlayıcı olarak davranır ve σ - π boşluğunu küçültür. Böylece karben triplet yapıyı

tercih eder. Mezomerik etki karbon atomundaki p orbitali ile sübstüeyentlerdeki uygun p veya π orbitalleri arasındaki etkileşimden oluşmaktadır. Çoğu karbenlerde mezomerik etki indüktif etkiden daha önemli rol oynar. Sübstüeyent π -donör olduğu zaman (-F,-Cl,-Br,-OR,-NR₂) karben yapısı kararlı diaminokarbenlerde olduğu gibi singlet yapıda olur. Diamino karbende sübstüeyentlerin elektronik etkisi şekil 1.2.' de verilmiştir [3].



Şekil 1.2. Diaminokarbende sübstüeyentlerin elektronik etkisi

Karbene bağlı hacimli sübstüeyentler sterik etkiyi artırır. Dimetilkarben de açı 111⁰, di-ter-bütilkarben ve diadamantilkarben yapılarında açılar sırasıyla 143⁰ ve 152⁰ dir (şekil 1.3) [4,5].

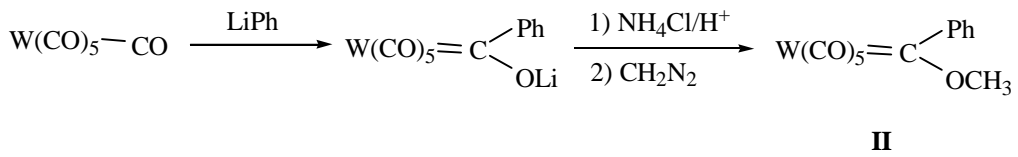


Şekil 1.3. Karbende sübstüeyentlerin sterik etkisi

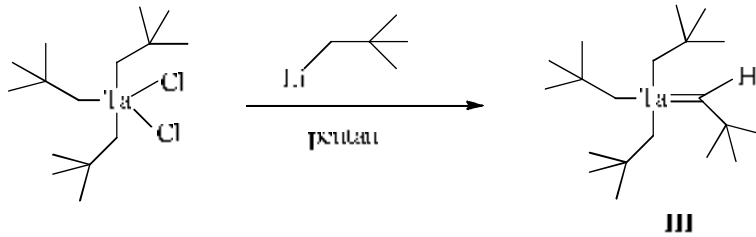
Disübstüeye karben atomları, metal ve karbon arasında bir çift bağ oluşturmak suretiyle geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere metal karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) denir. Genel gösterimi LnM=C(X)(Y) şeklindedir. Ln: Karben dışındaki ligantlar, M: Geçiş metali, X ve Y ise H, alkil, aril, halojenler ve (S,O,N...gibi) heteroatomlar olabilir.

Metal-karben komplekslerinin iki türü vardır. Serbest karbenlerde olduğu gibi metal-karben komplekslerinin de hangi türden olduğu, karbon atomuna bağlı olan X ve Y sübstitüentlerin türü ile ilgilidir. Karben karbonuna bağlı sübstitüentlerin her ikisi veya ikisinden biri heteroatom olduğu zaman Fischer türü karben kompleksi olarak adlandırılır.

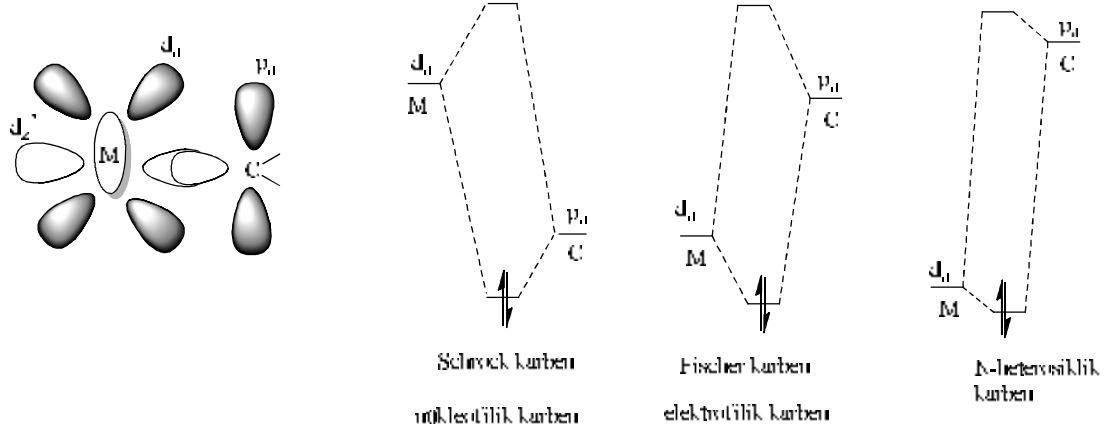
Fischer 1964 yılında **II** ile gösterilen ilk metal karben kompleksinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Hekzakarbonil tungstene, fenil lityumun nükleofilik katılmasıyla **II** kompleksini sentezlemiştir [6].



Fischer'in metal-karben kompleksini sentezlemesinin ardından Schrock, tris(neopentil)tantalum(V)diklorür kompleksinden α -hidrojeninin ayrılmasıyla yüksek yükseltgenme basamağına sahip olan **III** ile gösterilen metal alkiliden kompleksinin sentezini belirtmiştir [7].



Schrock komplekslerinde, karben karbonuna bağlı X ve Y sübstitüentleri H veya alkil olabilir. Fischer ve Schrock karben yapısındaki metal karben bağı her iki komplekste de çift bağı olmasına rağmen elektron yoğunluklarındaki kutuplaşmalar nedeniyle farklılık gösterirler. Bu farklılık, metalin $d\pi$ orbitali ve karbenin $p\pi$ orbitali arasındaki enerji farkından kaynaklanmaktadır. Eğer $d\pi$ orbitali $p\pi$ orbitalinden daha düşük enerji seviyesinde ise metal üzerinde δ^- ve karben karbonu üzerinde δ^+ şeklinde kutuplaşma olur. Bu Fischer tipi karben kompleksidir. Ancak $d\pi$ orbitali $p\pi$ orbitalinden daha yüksek enerjide olursa metal üzerinde δ^+ , karben üzerinde ise δ^- bir kutuplaşma olur. Bu tür kompleksler Schrock tipi komplekslerdir.

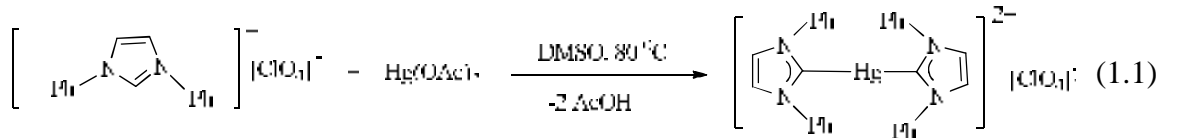


Şekil 1.4. Schrock ve Fischer karbenlerin elektronik konfigürasyonu

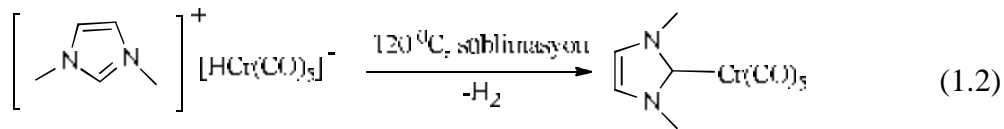
1.1. N-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karben komplekslerinin anorganik kimyaya girişi 1968 yılında Öfele ve Wanzlick'in metal öncülleriyle, imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu yöntemini kullanarak ilk NHC komplekslerini sentezlemeleri ile olmuştur.

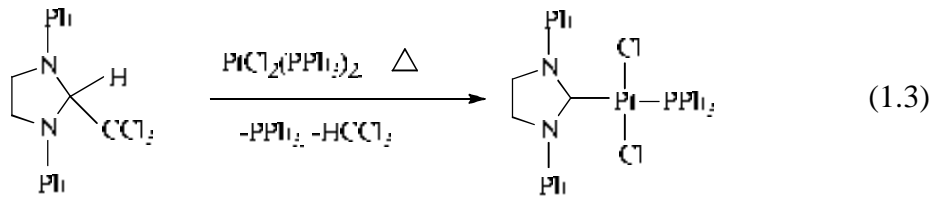
Wanzlick, diperkloratimidazolyum tuzu ve $[\text{Hg}(\text{OAc})_2]$ kompleksinin DMSO'daki tepkimesiyle bis(1,3-difenilimidazol)cıva(II) NHC kompleksini sentezlemiştir (1.1) [8].



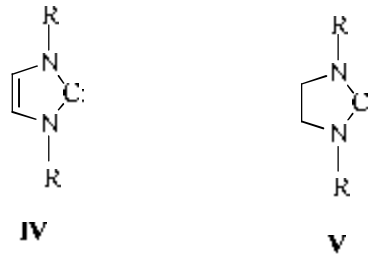
Öfele, $[\text{HIME}][\text{CrH}(\text{CO})_5]$ tuzunun süblimleştirilmesiyle pentakarbonil (1,3-dimetil-2H-imidazol-2-liden)krom NHC kompleksinin sentezini belirtmiştir (1.2) [9].



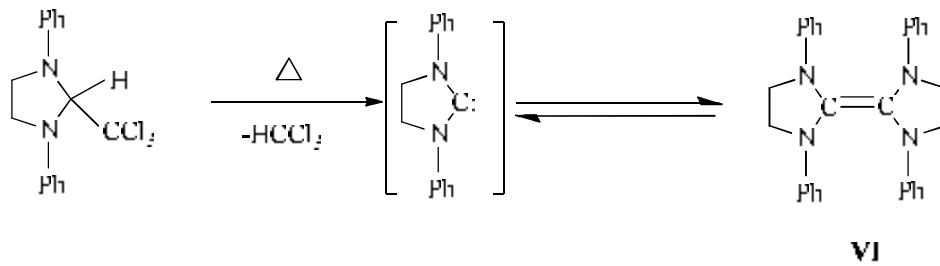
1971 yılında Lappert ve grubu imidazolidin-2-iliden ligantları içeren NHC komplekslerini sentezlemek için elektronca zengin olefin ile geçiş metal kompleksinin etkileşimini belirten yöntemi geliştirmiştir (1.3) [10].



Wanzlick, diamino karben kompleksini sentezlemesinin ardından imidazol-2-iliden, **IV**, ve imidazolidin-2-iliden, **V**, ligantları üzerine yoğunlaşmıştır.



Wanzlick yaptığı bu çalışmada özellikle **V** numaralı karben tipi üzerinde yoğunlaşmıştır. N,N'-difenil-imidazolidin-2-iliden (R=Ph)'nin kloroformun termal eliminasyonu ile dimer yapıdaki **VI** bileşiğini sentezlemiştir (Şema 1.1).

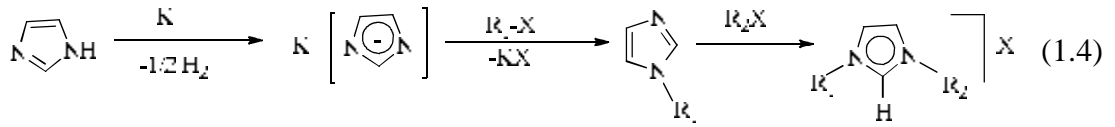


Şema 1.1. Wanzlick tarafından belirtilen serbest karben ve dimer dengesi

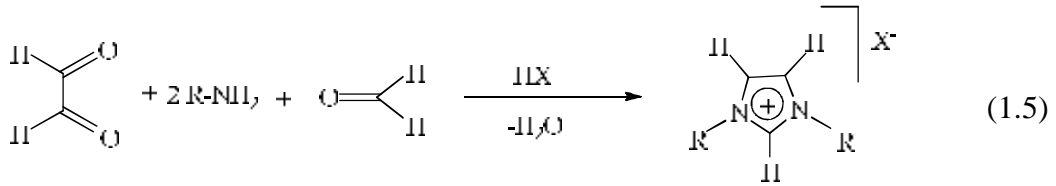
1.2. NHC Öncülleri Olarak Kullanılan Azolyum Tuzlarının Sentezi

NHC öncülleri olarak kullanılan azolyum tuzları farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir.

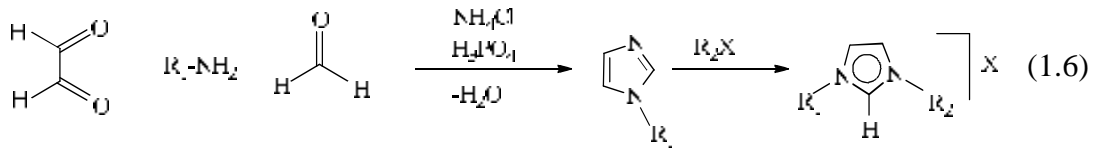
(i) Potasyum ile imidazolün eşdeğer miktarda alkil halojenür ile toluende gerçekleştirilen tepkimesinden 1-alkilimidazol oluşur. Ardından ortama eşdeğer miktarda alkil halojenürün eklenmesiyle imidazolün 3-konumu kolaylıkla alkillenir (1.4) [11, 12].



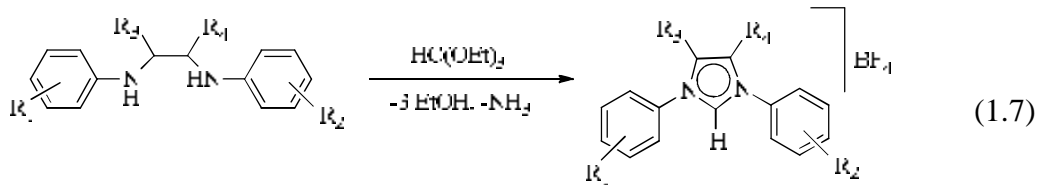
(ii) Uygun sübstitüentli reaktiflerle tek basamakta azolyum tuzu oluşur. Primer aminin formaldehit ve glioksal ile tepkimesinden 1,3-disübsitüye imidazolyum tuzu sentezlenir (1.5) [13].



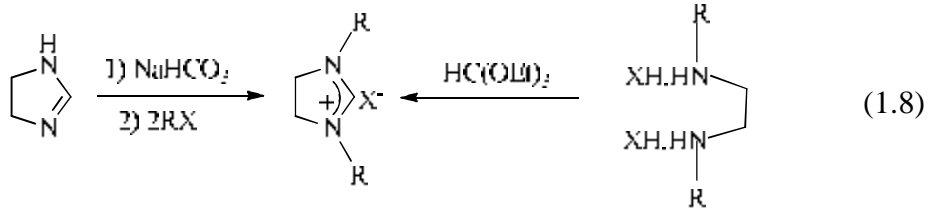
(iii) Primer aminin asit varlığında glioksal, formaldehit ve amonyum klorür ile tepkimesinden simetrik olmayan 1,3-disübsitüye imidazolyum tuzu sentezlenir (1.6) [14].



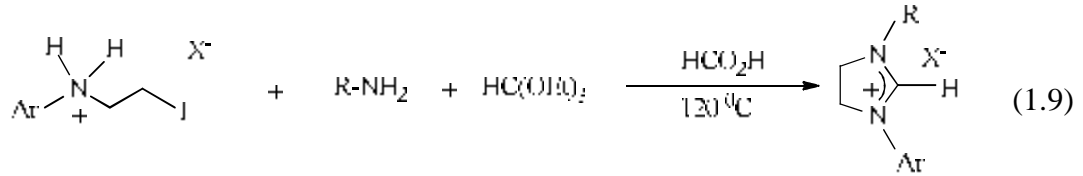
(iv) Aril sübstitüye imidazolyum tuzları 1,2-diaminların trietilortoformat ile tepkimesinden sentezlenir (1.7) [15].



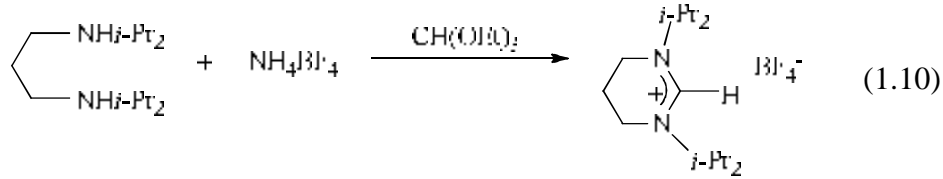
(v) Doymuş imidazolinyum tuzları dihidroimidazol'ün alkilasyonu veya ortoesterler ile N,N'- dialkil - α,β -etildiaminin siklasyon tepkimesinden sentezlenmektedir (1.8) [16].



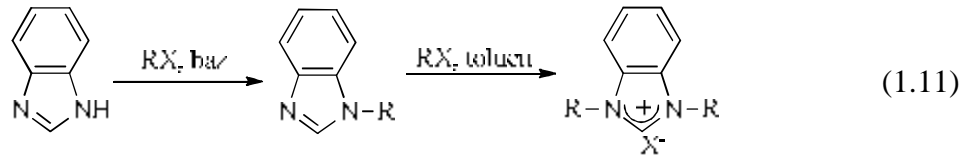
(vi) Kararlı N-(2-iyodoetil)-arilamonyum tuzları ile bir amin ve trietilortoformatın etkileşiminden de imidazolinium tuzlarının sentezi belirtilmiştir (1.9) [17].



(vii) Altı üyeli heterosiklik halka olan primidinyumun simetrik tuzu, uygun 1,3 diaminopropanın trietilortoformat ile tepkimesinden sentezlenmektedir (1.10) [18].



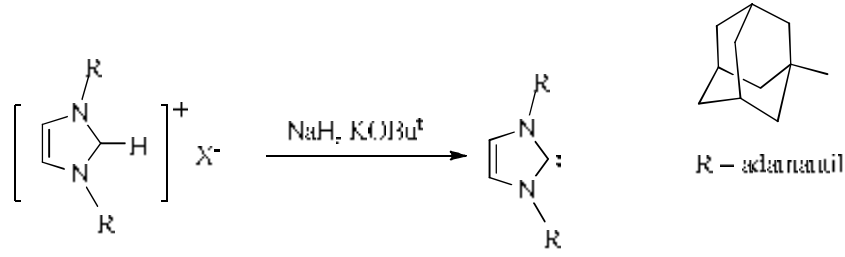
(viii) Primer alkil grupları içeren benzimidazolün N-N'-dialkil benzimidazolyum tuzlarının sentezinde, alkil halojenürlerle ardışık alkilasyon yöntemi kullanılır (1.11) [19].



1.3. N-Heterosiklik Karbenlerin Sentezi

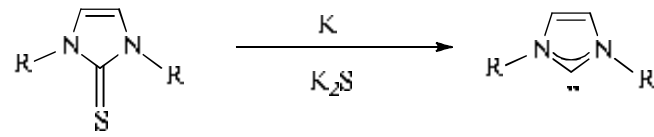
(i) Farklı yapılarıdaki imidazolyum, imidazolinyum ve benzimidazolyum gibi azolyum tuzlarının C2 konumunun deprotonlanması ile serbest N-heterosiklik karbenler sentezlenir. 1991 yılında Arduengo azot atomuna hacimli bir grup olan

adamantili bağlayarak 1,3-diadamantylimidazol-2-ilidenin sentezini ve kristalografik karakterizasyonunu yapmıştır (Şema 1.2) [20].



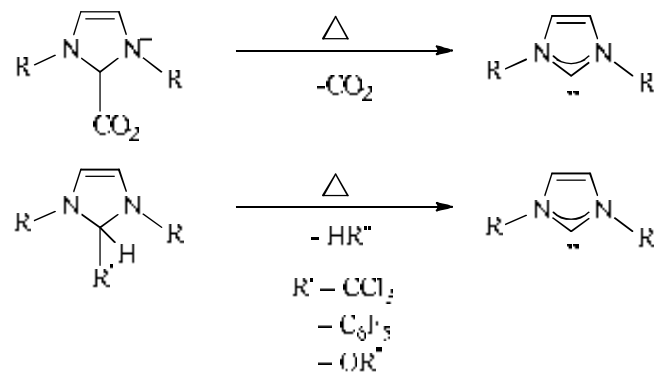
Şema 1.2. İlk kararlı serbest karben sentezi

(ii) Serbest NHC'lerin sentezine alternatif bir yöntem ise, erimiş potasyum ile tiyonun indirgenmesi yoluyla sentezidir (şema 1.3).



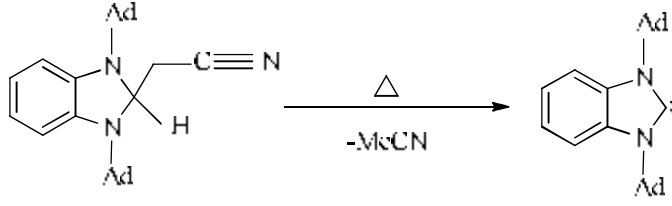
Şema 1.3. Erimiş potasyum ile tiyonun indirgenmesi yöntemiyle serbest NHC sentezi

(iii) Alkol, karbondioksit, metilenklorür veya pentaflorobenzen yapılarının termal bozunmasıyla serbest karbenler sentezlenebilir (Şema 1.4) [21-24].



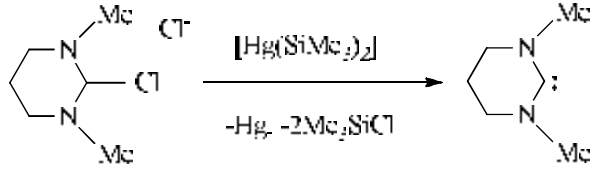
Şema 1.4. Termal bozunmayla serbest NHC sentezi

(iv) Asetonitrilin α -elüminasyonuyla benzimidazol-2-iliden sentezi şema 1.5’ de verilmiştir [25].



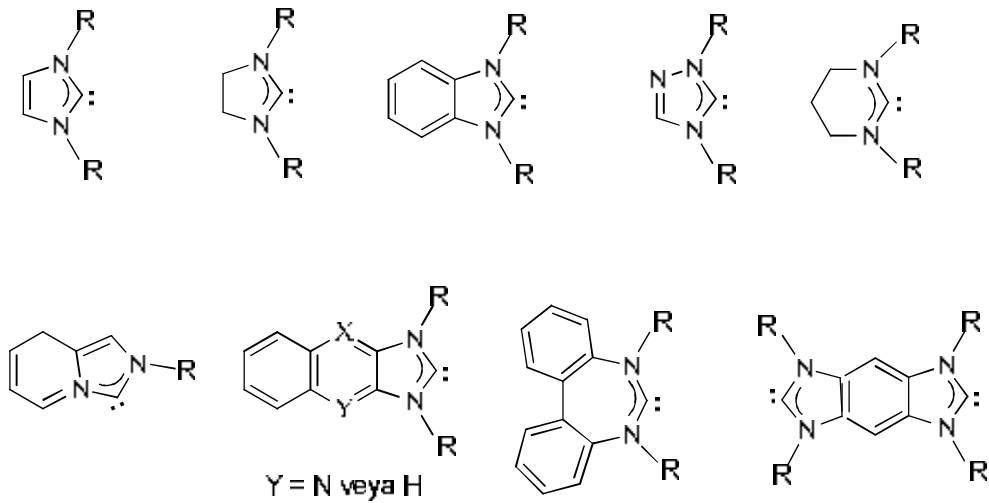
Şema 1.5. Asetonitrilin α -elüminasyonuyla benzimidazol-2-iliden sentezi

(v) Bertrand ve çalışma grubu bis(trimetilsilil)cıva ile tetrahidropirimidinyum klorürün tepkimesinden şema 1.6’ da verilen NHC’ nin sentezini belirtmiştir [26].



Şema 1.6. Bis(trimetilsilil)cıva ile tetrahidropirimidinyum klorürün tepkimesinden serbest NHC sentezi

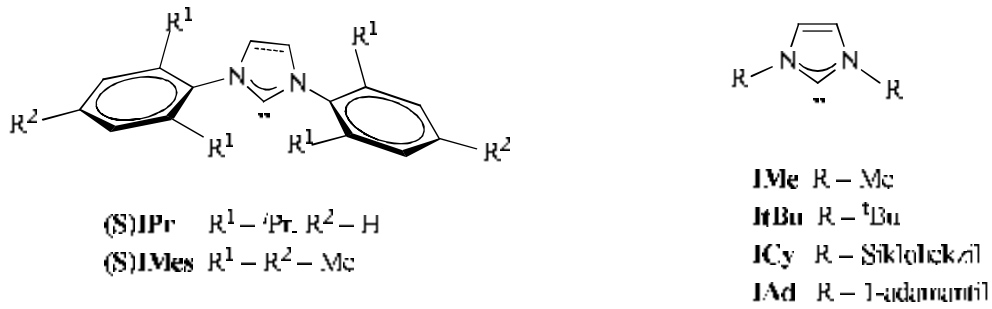
Belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak elde edilen ve yaygın olarak kullanılan bazı NHC’ lerin yapıları şema 1.7’ de verilmiştir.



Şema 1.7. Yaygın olarak kullanılan NHC ligantları

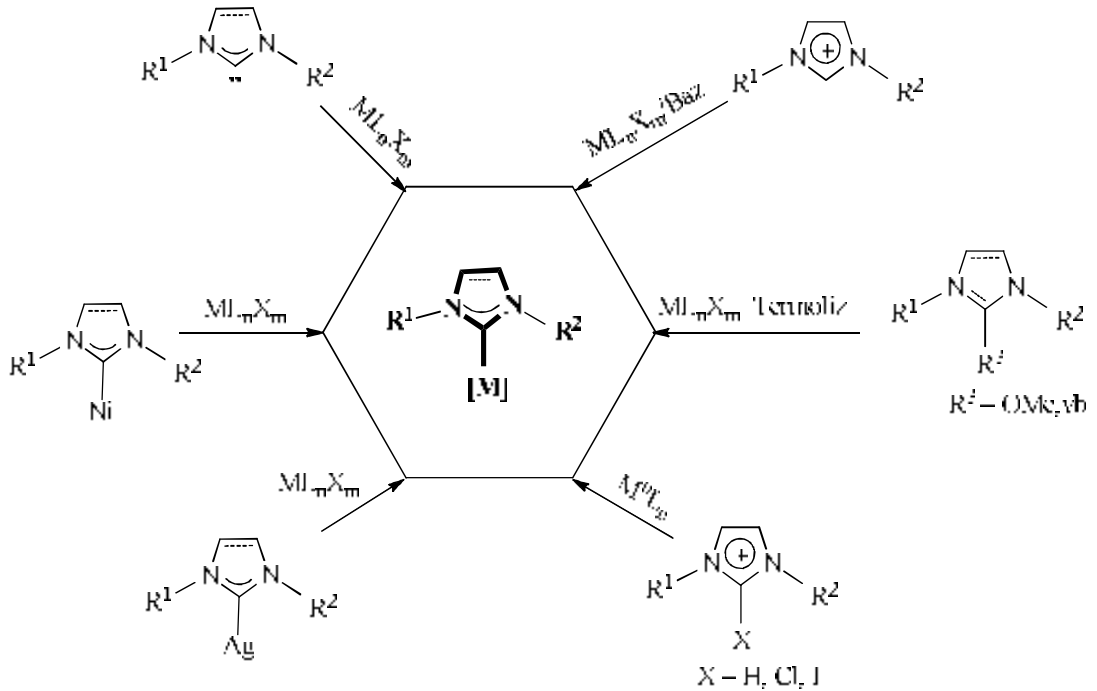
1.4. NHC-Metal Komplekslerinin Sentezi

Son yıllarda organometalik kimya ve homojen katalizde *N*-heterosiklik karbenler ve geçiş metal kompleksleri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Hemen hemen tüm geçiş metalleriyle M-NHC kompleksleri sentezlenebilir. Organometalik kompleksler için yaygın olarak kullanılan NHC ligantları, literatürde kullanılan kısaltmaları ile birlikte şekil 1.5.'de verilmektedir.



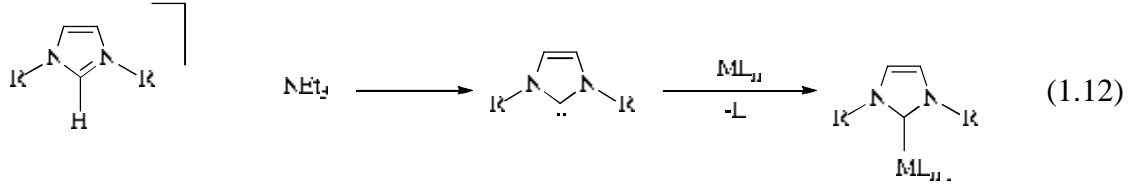
Şekil 1.5. NHC ligandlar için olağan kısaltmalar

NHC-metal kompleksleri farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir (Şema 1.8).



1.4.1. Diazolyum Tuzlarının Tepkime Ortamında Deprotonasyonu

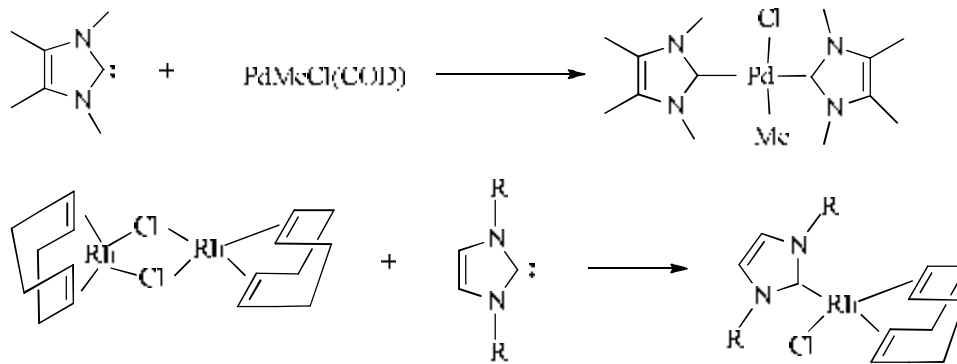
Güçlü veya zayıf bir baz (KH , KOBU^t , $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ veya NEt_3 , NaOAc , Cs_2CO_3 gibi) kullanılarak, azolyum tuzunun deprotonasyonu ile NHC kompleksleri sentezlenir (1.12).



1.4.2. Serbest *N*-heterosiklik Karbenlerin Kompleksleştirilmesi

Arduengo tarafından ilk kararlı serbest karbenin keşfinden sonra bu bileşiklerin sentezine ilgi artmıştır. Serbest NHC'ler uygun metal bileşikleriyle tepkimeye girerek M-NHC komplekslerini vermektedir.

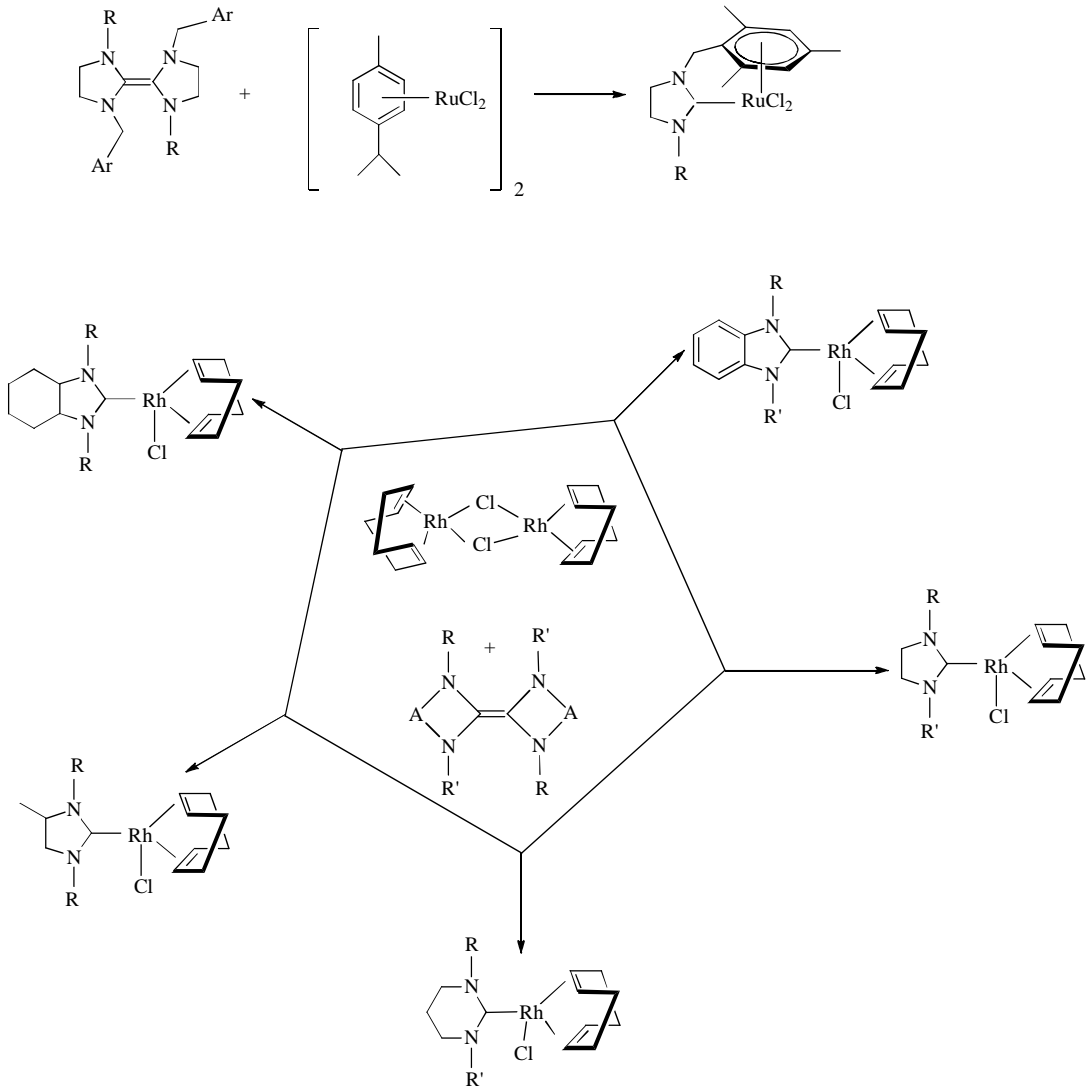
1,3,4,5-Tetrametilimidazolin-2-iliden (tmiy) serbest karbeninin iki eşdeğer miktarı ile $\text{PdMeCl}(\text{COD})$ 'un tepkimesi yüksek verimle $\text{PdMeCl}(\text{tmiy})_2$ kompleksini vermiştir. Nükleofilik NHC'ler; halojen, CO ya da asetonitril gibi köprülü ligant içeren dimerik kompleksleri bölerek M-NHC komplekslerine dönüşür (Şema 1.9) [27-29].



1.4.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi

1971 yılında ilk defa Çetinkaya tarafından yapılan çalışmada elektronca zengin olefinin bölünmesi yoluyla platin kompleksi elde edilmiştir [10].

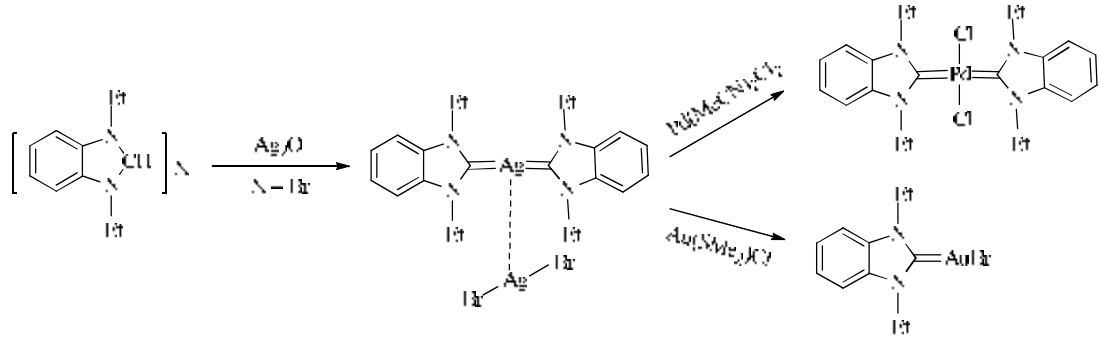
Daha sonraları *N*-süstitüye imidazolidin ve pirimidin grubu içeren NHC' ler Çetinkaya ve grubu tarafından çalışılmış ve elde edilen elektronca zengin olefinlerin bölünmesi ile Ru ve Rh kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.10) [30, 34].



Şema 1.10. Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemiyle Ru ve Rh komplekslerinin sentezi

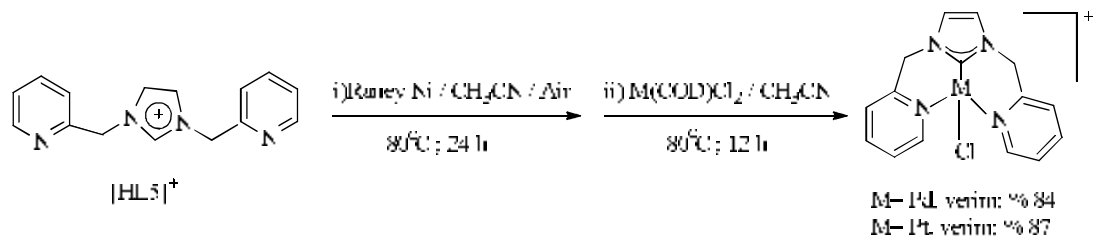
1.4.4. Transmetalasyon Yöntemiyle Metal-NHC Sentezi

Wang ve Lin 1998 yılında Ag-NHC komplekslerinin, diğer metal-NHC komplekslerinin hazırlanması için transfer ajanı olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. İki eşdeğer miktar benzimidazol-2-iliden Ag(I) kompleksini karben kaynağı olarak kullanarak Pd ve Au NHC kompleksleri elde etmişlerdir (şema 1.11) [35].



Şema 1.11. Ag-NHC kompleksinden transmetalasyon yöntemiyle Pd ve Au-NHC komplekslerinin sentezi

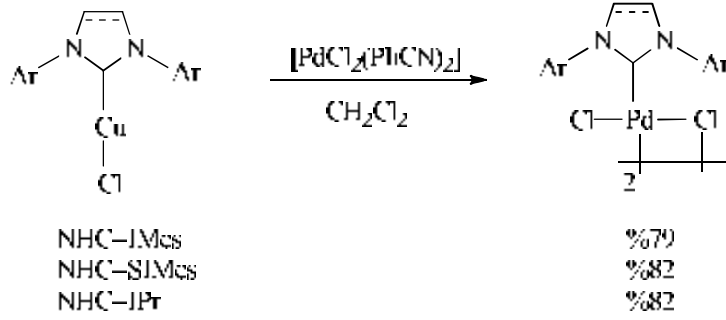
Chen ve grubu 2011 yılında serbest karbenlerden, Ni-NHC komplekslerini sentezleyerek bu komplekslerden transmetalasyon yoluyla farklı metal komplekslerini sentezlemişlerdir. İmidazolyum tuzlarının ve raney nikelinin *insitu* ortamındaki tepkimesiyle Pd ve Pt NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.12) [36].



Şema 1.12. Ni-NHC kompleksinden transmetalasyon yöntemiyle Pd ve Pt-NHC komplekslerinin sentezi

2010 yılında Cazin ve grubu NHC-Cu kompleksleriyle transmetalasyon yoluyla Au (I) ve Pd (II) komplekslerinin sentezini belirtmişlerdir. Diklorometanda, $[AuCl(SMe_2)]$ ve $[PdCl_2(PhCN)_2]$ kompleksleri ile sentezlenen $[CuCl(NHC)]$

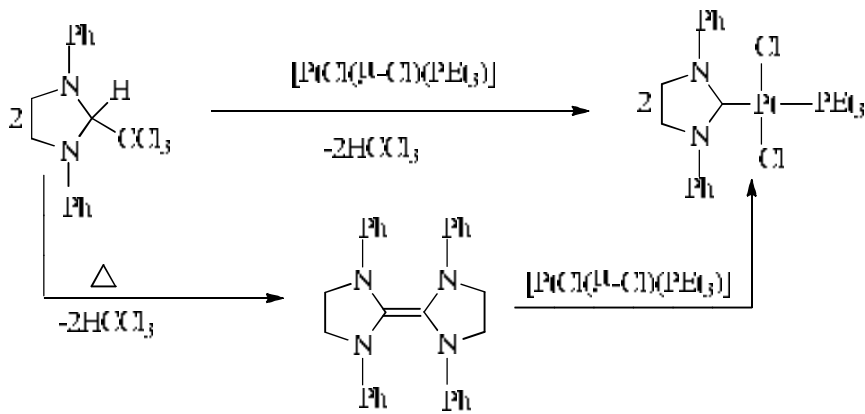
komplekslerinin tepkimesi sonucunda Pd ve Au-NHC kompleksleri hazırlanmıştır (Şema 1.13) [37].



Şema 1.13. Transmetalasyon yöntemiyle Cu kompleksinden Pd komplekslerinin sentezi

1.4.5. C2 Konumundaki HX Bağının Termal Eliminasyonu Yöntemiyle M-NHC Sentezi

Lappert ve çalışma grubu NHC kloroformdan termal eliminasyon yöntemi ile şema 1.14’de verilen $\text{PtCl}_2(\text{NHC})(\text{PEt}_3)$ kompleksini sentezlemişlerdir. Yine 1,3-difenil-2-(triklorometil)imidazoliden’in termal eliminasyonu ile ilk dimerize enentraminin, $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PEt}_3)]$ kompleksi ile tepkimesi sonucunda Pt-NHC kompleksi sentezlenmiştir (şema 1.14) [38].



Şema 1.14. 1,3-difenil-2-(triklorometil)imidazoliden’in termal eliminasyonu ile NHC-Pt kompleksi sentezi

1.5. NHC-Metal Komplekslerinin Katalitik Uygulama Alanları

Doğal kaynakların dikkat çektiği bir dünyada, yeşil kimyanın düzenlenmesi ve gelişmesi birçok kimyacı için asıl amaç haline gelmektedir. 2005 SusCem' e göre güvenli ve çevre dostu teknoloji, kaynakların etkin kullanılması için amaca uygun ürün sentezi, maddelerin tekrar kullanımını arttıran ve maliyeti azaltan güçlendirilmiş prosesler içeren daha küçük boyutlu yapıların kullanımı önem kazanmaktadır. Bu konuda en büyük katkıyı katalizörler üstlenmektedir [39].

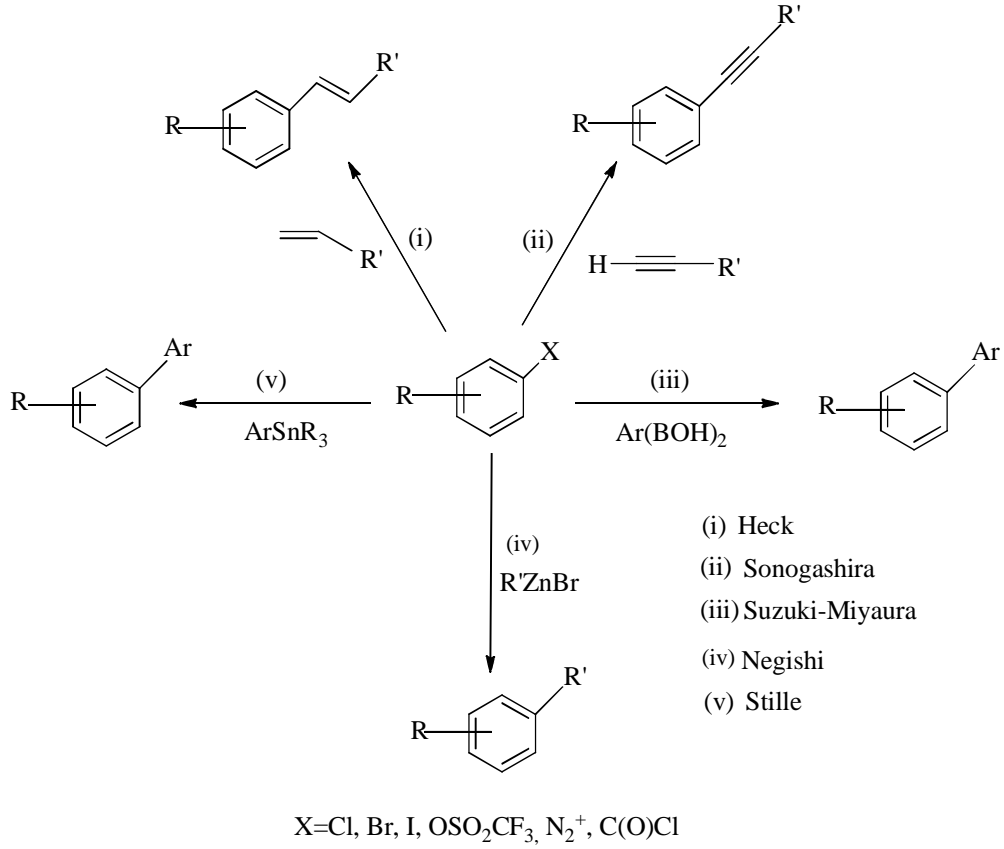
Metal-NHC komplekslerinin homojen katalizde yaygın olarak kullanılan fosfinlere alternatif olmaları da katalizde daha önemli bir yer edinmesini sağlamıştır. Çünkü katalitik koşullarda yani yüksek sıcaklıklarda P-C bağı kolayca kopmakta ve P atomu havanın neminden kolayca etkilenerek oksitlenmektedir. Metal-NHC kompleksleri ise belirtilenin aksine havanın nemi ve oksijenine karşı karardır. Dolayısıyla tepkime ortamında ligant fazlasına gerek duyulmaz [40]. Metal-karben bağının termodinamik yönden oldukça kararlı ve toksik etkisinin düşük olması önemli bir üstünlüktür. Aynı zamanda NHC ligantları güçlü Lewis bazı özelliğine sahiptir ve azolyum tuzu öncüllerinden kolaylıkla sentezlenebilirler. Bu bağlamda NHC ligantlarının değişik geçiş metal kompleksleri ile gerçekleştirilen farklı organik dönüşüm tepkimeleri çalışmaları artan bir ivme ile devam etmektedir.

1.5.1. NHC-Pd Katalizli Tepkimeler

Çapraz eşleşme tepkimeleri, çapraz yapıları organik bileşikler elde etmek için sıkça kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu tepkimeyle iki organik maddenin ılımlı koşullarda istenilen özellikleri birleştirilebilir. Özellikle karbenlerin en önemli uygulama alanı olan katalitik eşleşme tepkimeleri ile birçok ilacın, doğal ürünlerin, endüstriyel başlangıç maddelerinin sentezi mümkün olmaktadır [41].

Bu teknolojilerin gelişimi, kullanılan spesifik metotların geliştirilmesine dayanmaktadır. Eşleşme tepkimelerinin önemi fark edilmiş ve 2010 yılında Nobel ödülü bu konuya önemli katkıları bulunan Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki' ye verilmiştir [42].

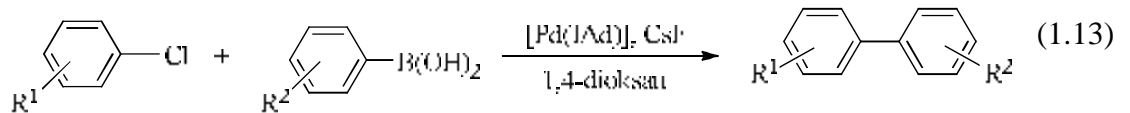
Çapraz eşleşme tepkimelerinde aktif olarak palladyum temelli katalizörler kullanılır. C-C bağı oluşumuna ait genel tepkimeler şekil 1.6'de verilmiştir.



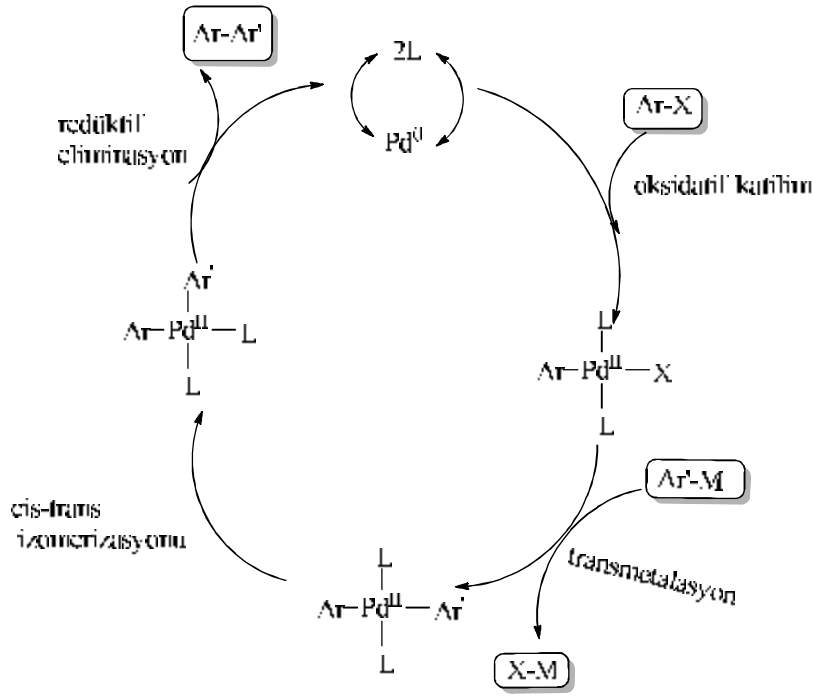
Şekil 1.6. C-C bağ oluşumuna ait genel tepkimeler

1.5.1.1. Suzuki Eşleşme Tepkimesi

C-C bağ oluşum tepkimelerinden en yaygın olanı Suzuki-Miyaura tepkimesidir. Pd-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki ilk uygulaması Hermann tarafından 2002 yılında belirtilmiştir. [Pd(IAd)₂] kompleksinin aril klorür ile aril boronik asitin tepkimesindeki katalitik özelliklerini incelemiştir (1.13) [43].



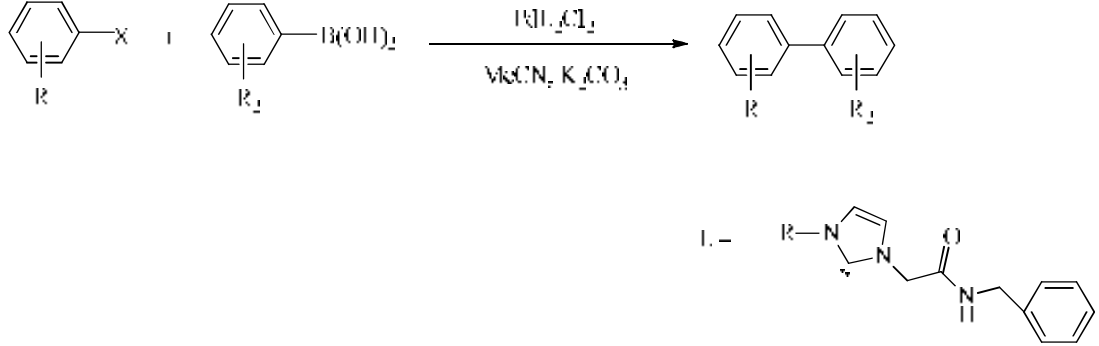
Suzuki eşleşme tepkimesine ait genel mekanizma 4 temel basamakta olup şema 1.15’de verilmiştir.



Şema 1.15. Suzuki eşleşme tepkimesine ait genel mekanizma

Suzuki eşleşmesine ait mekanizma temelde dört basamaktan oluşmaktadır. Aril halojenürlerin palladyum türlerine oksidatif katılımı ile başlar, aril boratın transmetalasyonu ile *trans*-diaryl palladyum kompleksinin oluşumu gerçekleşir, palladyum kompleksinin *trans-cis* izomerizasyonunun ardından biaryl bileşiklerinin redüktif eliminasyonu ile aktif olan katalizörün tekrar oluşumu şeklinde devam eder. Suzuki eşleşme tepkimelerini etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlar; çözücü etkisi, süstitüent grup etkisi, baz etkisi, halojen ve ligant etkisi şeklinde sıralanabilir. Organik tepkimelerde en önemli parametre ise çözücüdür. Literatürde Suzuki eşleşme tepkimelerinde dioksan, THF, değişik oranlarda DMF/H₂O ve EtOH/H₂O, toluen, benzen gibi çözücüler kullanılmaktadır. Suzuki tepkimelerinde süstitüentler tepkimenin aktivitesini önemli düzeyde etkiler. Bu gruplar özellikle aril halojenürlerin aktifliğini etkilerler. Suzuki eşleşme tepkime mekanizması ilk karbon-halojenür bağının ayrılması ile başlar. Eğer NO₂, CF₃, CN gibi elektron çeken gruplar bağlı ise C-X bağı kolay ayrılır. Bu da tepkime hızlandırıcı yönde etki eder. CH₃, OCH₃ gibi elektron sağlayıcı gruplar ise C-X bağının kopmasını zorlaştırarak tepkimenin hızını azaltır [44].

Gosh yeni amido sübstitüveli NHC ligantları sentezleyerek bu etkili ligantları aril bromür ve iyodürlerin vinil boronik asitle eşleşme tepkimelerinde kullanmıştır (Şema 1.16) [45].

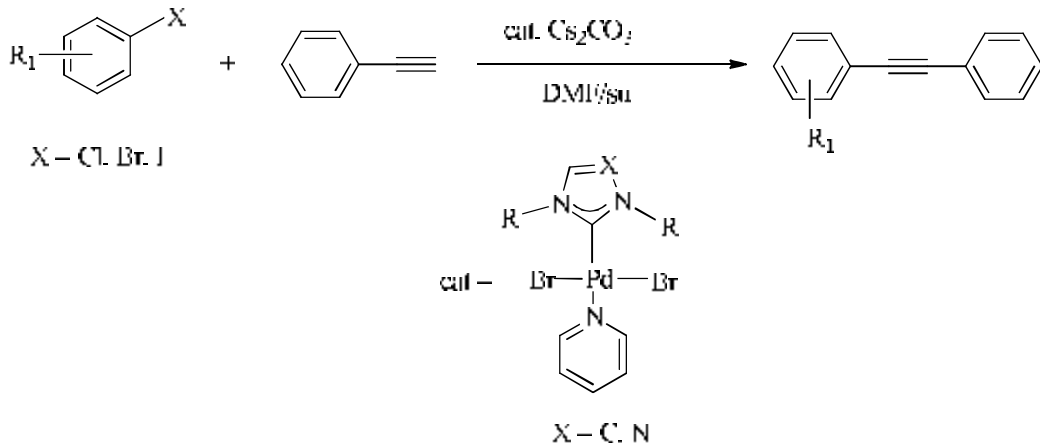


Şema 1.16. Amido sübstitüveli NHC ligantları içeren Pd kompleksi ile Suzuki tepkimesi

Özellikle , imidazolyum ve imidazolinyum tuzlarından sentezlenen palladyum NHC kompleksleri çok sayıdaki C-C eşleşme tepkimelerinde yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Örneğin; Palladyum-imidazolyum tuzlarından oluşturulan katalitik koşullar, bu eşleşme tepkimeleri için etkili bir katalitik sistem olduğu Özdemir ve grubu tarafından son yıllarda yapılan çalışmalarla belirtilmiştir. Bu yüksek katalitik etkide imidazolyum tuzlarındaki azot atomuna bağlı sübstitüyenler etkilidir [46-48].

1.5.1.2. Sonogashira Eşleşme Tepkimesi

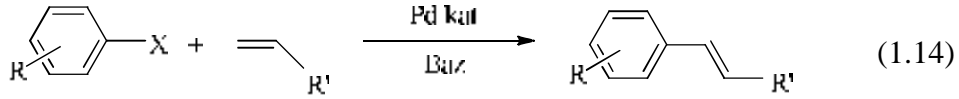
Ghosh ve grubu 2009 yılında Pd(NHC)X₂(pidin) kompleksini kullanarak fenil asetilen ile aril halojenürün eşleşme tepkimesinde aktif katalizör olduğunu belirtmiştir (Şema 1.17) [49].



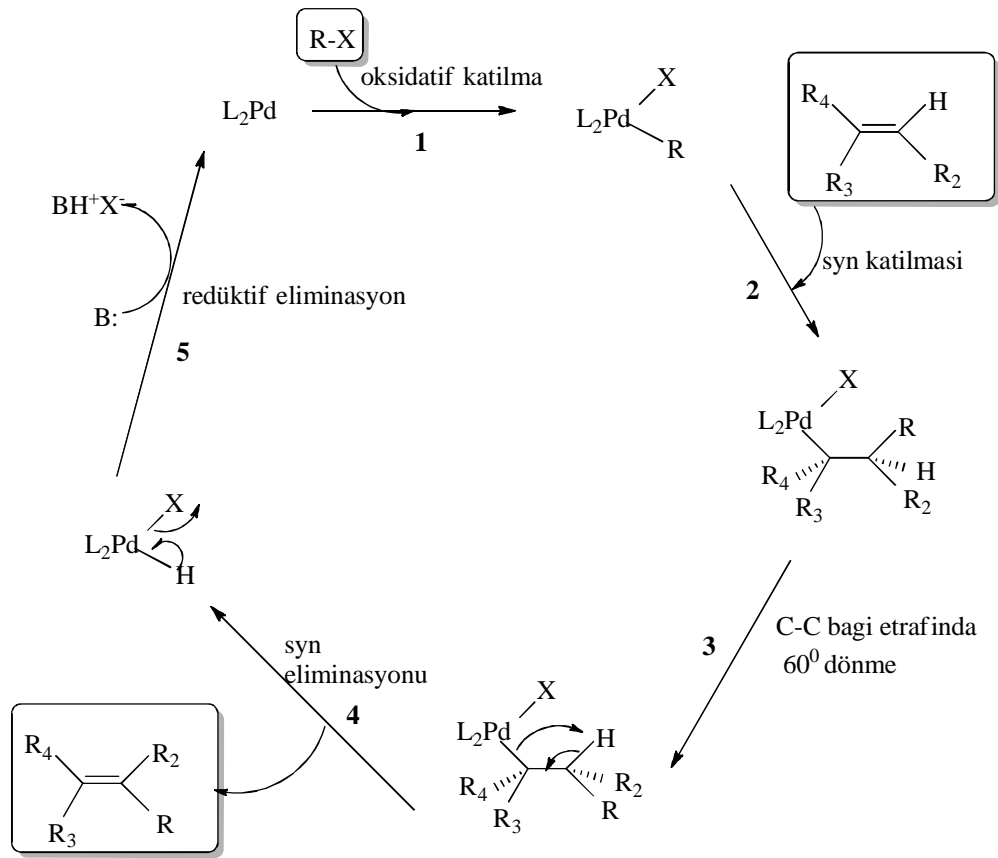
Şema 1.17. Sonogashira eşleşme tepkimesi

1.5.1.3. Heck Eşleşmesi

Palladyum katalizli Mizoroki-Heck tepkimesi Mizoroki ve Heck tarafından keşfedilip Heck tarafından geliştirilmiştir. Bu katalitik yöntem çeşitli sübstitüentli olefinler, dienler ve diğer doymamış bileşikleri elde etmek için kullanılan basit bir metottur (1.14) [50, 51].



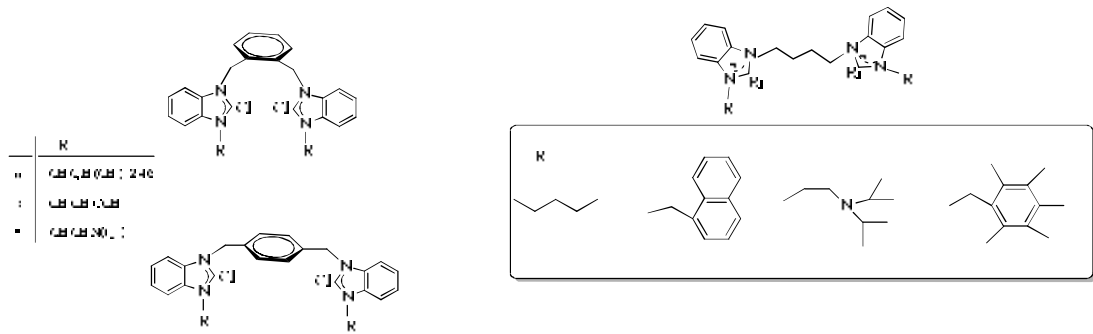
Heck tepkimesine ait mekanizma beş basamakta gerçekleşmekte olup şema 1.18' da verilmiştir.



Şema 1.18. Heck eşleşme tepkimesine ait genel mekanizma

Mekanizmaya göre ilk basamakta Pd(0)L₂'nin haloalken veya haloarene oksidatif katılması ile R ve X gruplarının bağlı olduğu tetra koordine Pd(0) kompleksi oluşur. İkinci basamakta R grubunun PdL₂X kompleksine syn katılması sonucu bir ara ürün oluşur ve ardından bu ara ürün karbon-karbon tek bağı etrafında dönme yaparak oluşan ara ürünün H ve PdL₂X'in syn eliminasyonu ile alken ve HPdL₂X bileşimini oluşturur. Son basamakta ise bir baz kullanılarak yapılan HX'in redüktif eliminasyonu ile H ve X ayrılarak, bazın konjuge asidini verir ve Pd(0)L₂ katalizörünün yeniden yapılanması sağlanır.

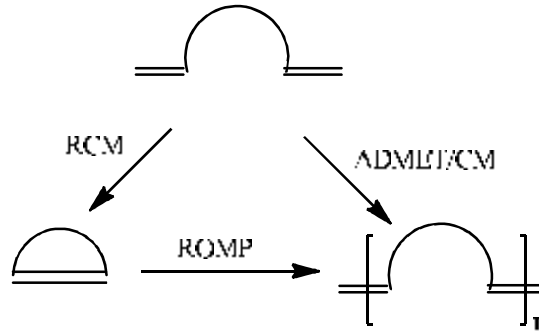
Özdemir ve grubu tarafından bis-NHC öncülleri ile Pd(OAc)₂ katalitik sisteminin *insitu* oluşturduğu katalizörün Heck tepkimesindeki aktiviteleri araştırılmış ve özellikle sulu ortamda yapılan çalışmalarda oldukça iyi sonuçlara ulaşılmıştır (şekil 1.7) [52-54].



Şekil 1.7. Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan bis-benzimidazolyum tuzları.

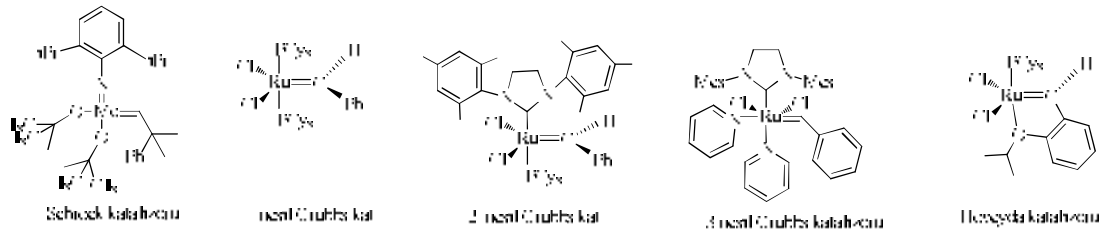
1.5.2. NHC-Ru Komplekslerinin Metatez Tepkimesinde Kullanımı

Ru-NHC komplekslerinin yaygın olarak kullanıldığı önemli katalitik uygulamalardan biri olefin metatez tepkimesidir. Metal katalizli olefin metatez tepkimeleri hem organik kimya hem de polimer kimyasında yaygın olarak kullanılan önemli bir proses olup metatez çalışmalarının büyük bir kısmı rutenyum, molibden ve tungsten komplekslerinin katalizörlüğünde yapılmıştır (Şekil 1.8).



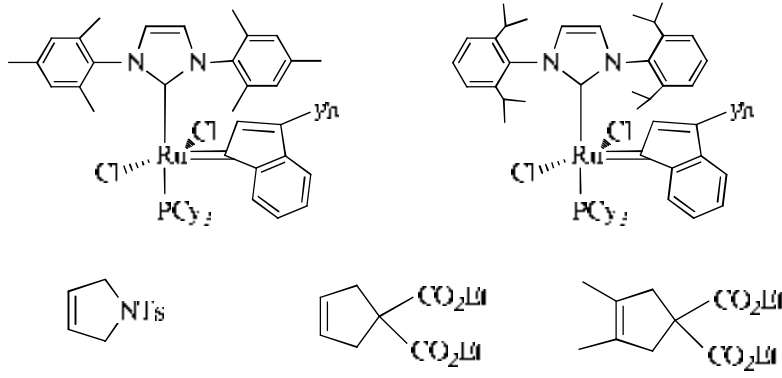
Şekil 1.8. Olefin metatezi: RCM (halka kapanma metatezi), ROMP (halka açılma metatez polimerizasyonu), ADMET (asiklik dien metatezi), CM (çapraz metatez)

Bu konuda ilk büyük atılım 1995 yılında Grubbs katalizörünün geliştirilmesiyle olmuştur [55]. Katalitik metatez uygulamalarında en büyük gelişme ikinci nesil rutenyum-NHC-benzilidin komplekslerinin sentezlenmesiyle olmuştur. Hem NHC hem de fosfin ligantlarını içeren rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Hoveyda ve grubu ise hava ve neme karşı kararlı olan rutenyum kompleksini hazırlamışlardır. Şekil 1.9’ da metatezde kullanılan komplekslerin yapıları verilmektedir.



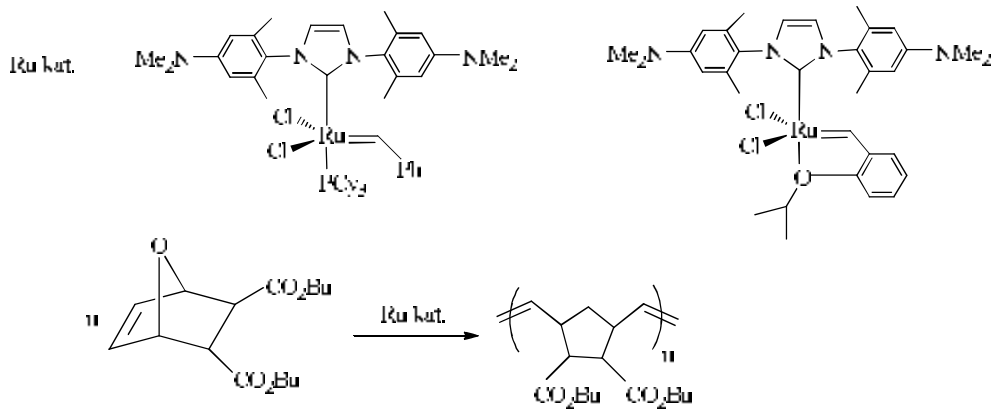
Şekil 1.9. Metatezde kullanılan kompleksler

Nolan ve grubu 1999 yılında 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden (IMes) ve 1,3-bis(2,6-diizopropilfenil)imidazol-2-iliden (IPr) ligantlarını içeren Ru-imidazolidin komplekslerinin sentezini ve karakterizasyonunu açıklamıştır. Bu komplekslerin RCM tepkimelerinde katalitik etkisi araştırılmış ve en iyi dönüşüm oranlarının (IPr) ligantlarını içeren kompleksler ile gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 1.10) [56].



Şekil 1.10. IMes ve IPr ligantlarını içeren Ru-imidazolidin komplekslerinin RCM tepkimesinde kullanımı

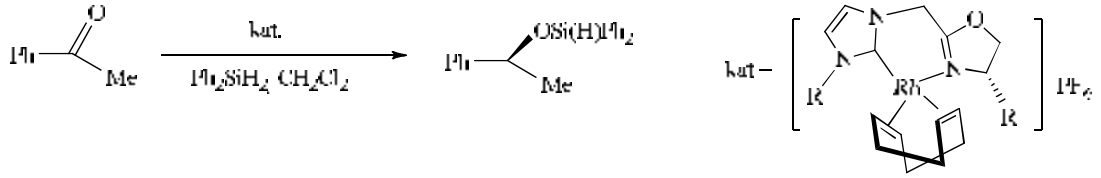
Schantaz yeni amin grubu içeren NHC ligantları sentezleyerek, bu komplekslerin halka açılma metatez tepkimelerindeki katalitik etkisini araştırmıştır (Şekil 1.11) [57].



Şekil 1.11. Amin grubu içeren NHC ligantının rutenyum kompleksleri ve bu komplekslerin halka açılma metatez tepkimelerindeki katalitik önemi

1.5.3. NHC-Rh Komplekslerinin Hidrosilasyon Tepkimesinde Kullanımı

Gade, Jiang ve Kuang ketonların hidrosilasyon tepkimelerindeki kiral (NHC)Rh komplekslerinin katalitik özelliklerini incelemiştir. Katyonik Rh kompleksleri asetofenonun hidrosilasyonunda etkili katalitik özellik göstermiştir (Şema 1.19) [58-60].

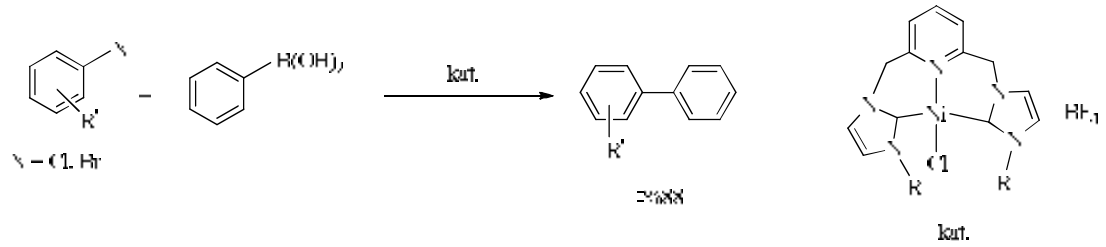


Şema 1.19. Ketonların Rh-NHC katalizli enantiyoselektif hidrosilasyonu

1.5.4. NHC-Ni Komplekslerinin Suzuki Eşleşme Tepkimesinde Kullanımı

Nikel, palladyuma göre daha ucuz olması nedeniyle alternatif bir katalizör olarak ilgi çekmektedir. Farklı yükseltgenme basamaklarındaki kararlılıkları, koordinasyon sayıları, zayıf/güçlü karakterlerindeki farklılıklara rağmen, palladyuma benzer özelliklerinden yararlanılarak çapraz eşleşme tepkimelerinde Ni-NHC kompleksleri kullanılmaktadır.

Doi, pincer tipi bis-(carben)Ni(II) komplekslerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki katalitik özelliklerini incelemiştir (Şema 1.20) [61].

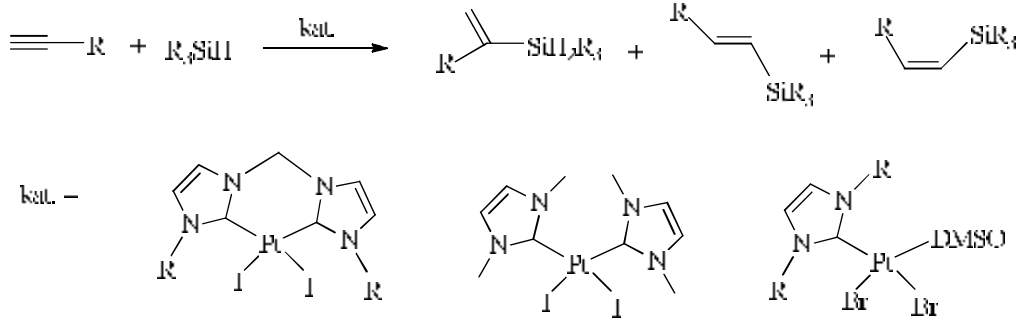


Şema 1.20. NHC- Ni katalizli Suzuki-Miyaura eşleşmesi

1.5.5. NHC-Pt Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

1.5.5.1. Hidrosilasyon Tepkimesi

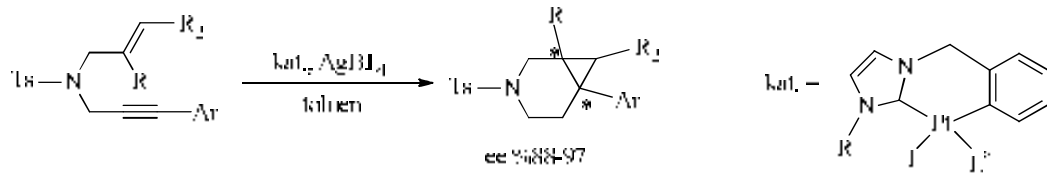
NHC-Pt komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı, uç alkinler (fenilasetilen ve trimetilsililasetilen) ile trietilsilan ve bis-(trimetilsiloksan)metil silanla yapılan hidrosilasyon tepkimeleri Hor tarafından belirtilmiştir. Bu reaksiyonlar NHC/DMSO içeren ligantlar veya bis-(NHC)Pt kompleksleri katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir (Şema 1.21) [62].



Şema 1.21. Alkinlerin NHC-Pt katalizli hidrosilasyonu

1.5.5.2. Sikloizomerizasyon Tepkimesi

NHC-Pt(II) kompleksleri 1,6-enin'in sikloizomerizasyonunda da katalizör olarak kullanılmıştır. Bu kompleksler düşük sıcaklıklarda bile yüksek katalitik özellik göstermiştir (Şema 1.22) [63].

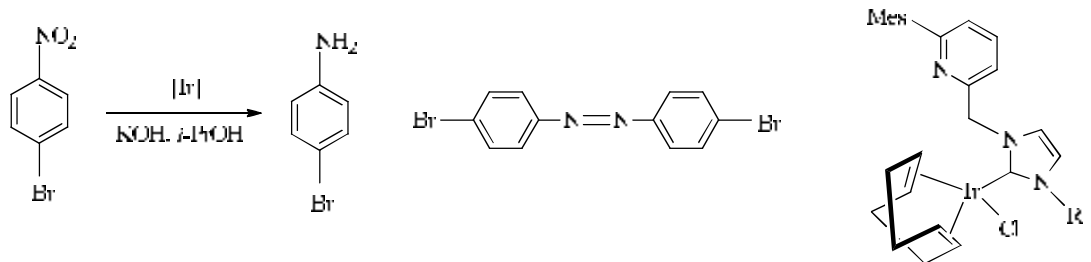


Şema 1.22. Pt(NHC) katalizli 1,6-enin sikloizomerizasyonu

1.5.6. NHC-Ir Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları

1.5.6.1. Hidrojen Transfer Tepkimesi

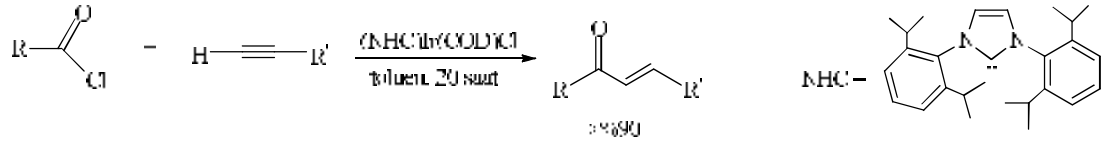
Süstitüye nitroarenlerin hidrojen transfer tepkimelerinde şema 1.23' de verilen İridyum-NHC kompleksi katalizör olarak kullanılmış olup indirgenme ürünlerinin elde edildiği belirtilmiştir (şema 1.23) [64].



Şema 1.23. Ir-NHC katalizli nitroarenlerin hidrojen transfer tepkimesi

1.5.6.2. Alkinlere Açıl Klorür Katılımı

Tsuji, uç alkinlere dekarbonilasyon olmaksızın açıl klorürlerin katılma tepkimesinde, (NHC)Ir(COD)Cl kompleksinin katalitik etkisini incelemiştir. Oluşturulan bu katalitik sistemin birçok alkin ve açıl klorür için uygulanabilir özellikte olduğu belirtilmiştir (Şema 1.24) [65].



Şema 1.24. Ir(NHC) katalizli uç alkinlere açıl klorürlerin katılımı

Farklı fonksiyonel grup içeren ve yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok NHC kompleksleri Çetinkaya, Özdemir, Alıcı, Küçükbay, Gürbüz ve Gök tarafından yürütülmüş olan lisansüstü çalışmalarda başarı ile sentezlenmiş olup bazı tepkimelerde katalizör olarak kullanımları belirtilmiştir [66-93].

1.6. Çalışmanın Amacı

1990' lı yıllardan günümüze kadar *N*-heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyada oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler, azot atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri, 4,5-konumuna bağlı gruplarla da elektronik etkileri ayarlanarak katalizde yaygın olarak kullanılan fosfin ligandlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı *N*-heterosiklik karben öncülleri ve bunların metal kompleksleri homojen katalizlerde çok kullanışlı ligantlardır. Bu katalitik sistemler sayesinde elde edilmesi zor olan organik bileşikler daha ılımlı koşullarda ve daha yüksek verimlerle elde edilebilmektedir. Literatür incelendiğinde NHC grubuna süstitüent olarak değişik alkil ve aril grupları bağlı olan pek çok çalışma mevcuttur. Ancak siklik yapı içeren NHC öncülleri ve bunların metal kompleksleri fazla çalışılmamıştır. Siklik yapının NHC grubuna süstitüye olmasının yapıya değişik özellikler kazandıracığı düşünülmektedir. Bu amaçla tez kapsamında azota bağlı siklobütan halkası içeren değişik fonksiyonel gruplu yeni karben öncülleri ve bunların metal komplekslerinin sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin katalitik aktivitelerinin araştırılması da hedeflenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

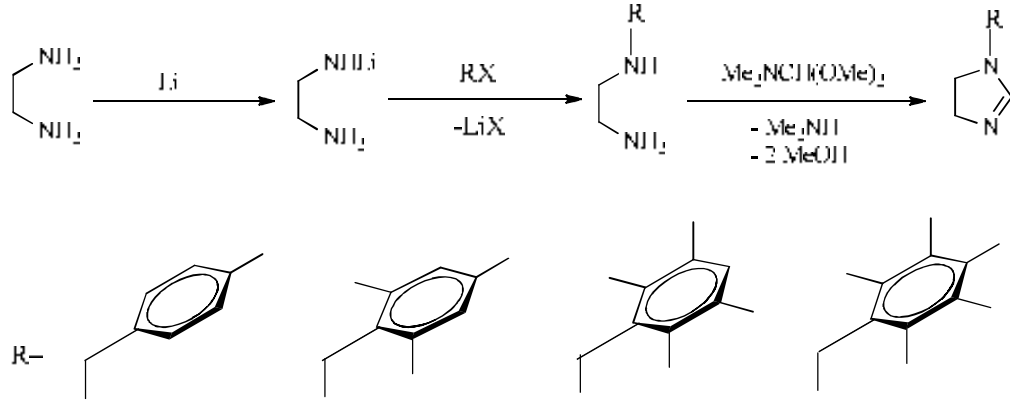
Sentezlenen bileşiklerin havanın nemi ve oksijenine karşı son derece duyarlı olmalarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer düzeneğinde gerçekleştirildi. Bu yüzden cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve havanın uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Kullanılan tüm çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırıldı [94].

Tepkimede kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. 1-Alkilimidazolin ve 1-Alkilbenzimidazol bileşikleri laboratuvarımızda sentezlendi ancak aril ve alkil halojenürler, KOBü^t, Cs₂CO₃ gibi bazlar, Pd(OAc)₂, RuCl₃.3H₂O ve tüm çözücüler Aldrich, Merck, Fluka firmalarından satın alındı.

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR' sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında alındı. FT-IR spektrumları KBr diski halinde Matson-1000 spektrofotometrisinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. Sentezlenen komplekslerin bir kısmının X-ışını analizleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümünde yaptırıldı. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System de kolon uzunluğu 30 metre, kolon çapı 0.32 mm ve kolon dolgu büyüklüğü 0.25 µm, sıcaklık aralığı -60 °C den 325 °C olan HP-5 kolonu ile yapıldı. Erime noktaları elektrotermal 9600 model erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

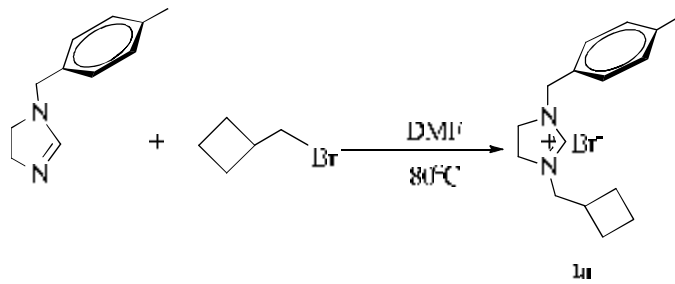
2.1. 1,3-Disübstitüye İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

2.1.1. N-Sübstitüye İmidazolin Sentezi



Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan çift boyunlu bir balona etilendiamin (50 mL) ilave edildi. Etilendiamin kum banyosunda yaklaşık 110°C ' ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum (0.321 g) küçük parçalar halinde ve gaz altında eklendi, bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oda sıcaklığındaki çözeltiye alkil halojenür (N- (4-metilbenzil, 2,4,6-trimetilbenzil, 2,3,5,6-tetrametilbenzil, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil)) (10.0 g) ve toluen (30 mL) eklendi. Karışım bu şekilde bir gün karıştırıldıktan sonra oluşan lityum klorür süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan yağimsı madde damıtıldı.

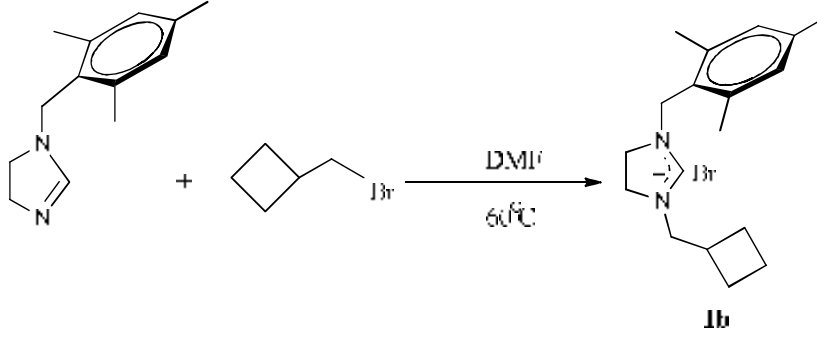
2.1.2. 1-(4-Metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1a



Schlenk tüpü vakum altında ısıtılarak argon gazı ile dolduruldu. 1-(4-metilbenzil)imidazolin (1.0 mol) DMF' de (10 mL) çözülerek, 25°C ' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 80°C ' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı ($3 \times 10 \text{ mL}$) ve vakumda kurutuldu.

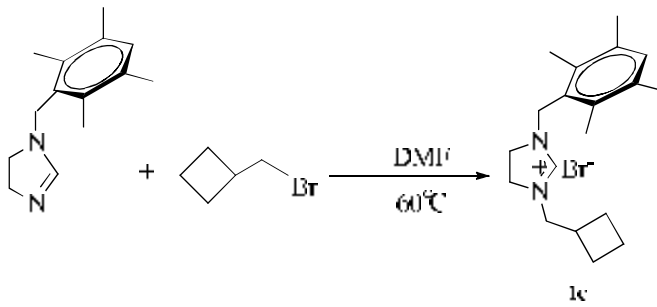
Verim: 2.65 g (% 82), e.n.: 109-110 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1658 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$: Hesaplanan, C: 59.45; H: 7.17; N: 8.67, bulunan, C: 59.48; H: 7.15; N: 8.69.

2.1.3. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1b



1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolin (1.0 mol) DMF' de (10 mL) çözümlenerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: 3.27 g (% 93), e.n.: 163-164 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1649 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Br}$: Hesaplanan, C: 61.54; H: 7.75; N: 7.97, bulunan, C: 61.55; H: 7.78; N: 7.94.

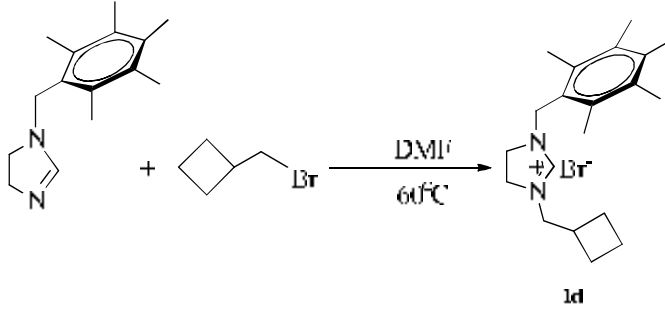
2.1.4.1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür, 1c



1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (1.0 mol) DMF' de (10 mL) çözümlenerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 1.5 g (% 60), e.n.: 220-221 °C, $\nu_{(CN)} = 1649 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $C_{19}H_{29}N_2Br$: Hesaplanan, C: 62.46; H: 8.00; N: 7.67, bulunan, C: 62.45; H: 8.03; N: 7.65.

2.1.5.1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütümetil)imidazolidinyum bromür, 1d

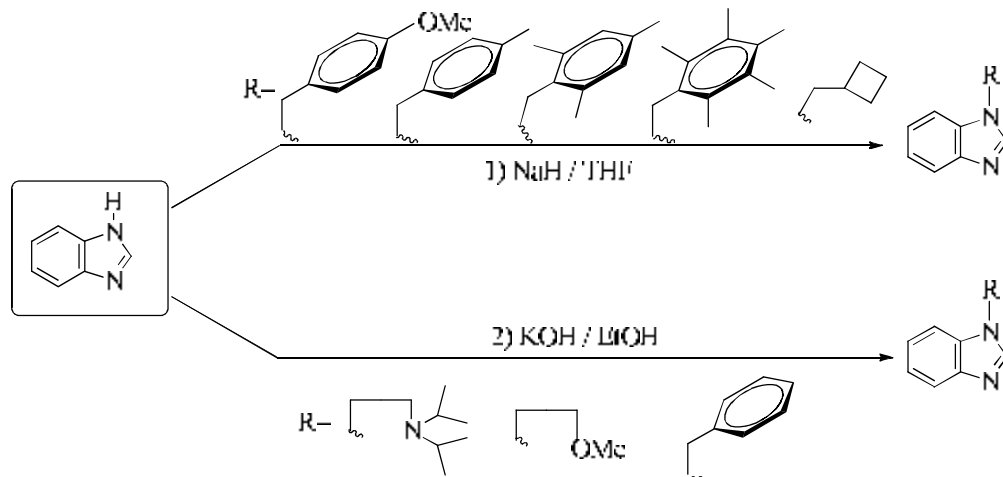


1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolin (1.0 mol) DMF' de (10 mL) çözülerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 3.30 g (% 87), e.n.: 242-243 °C, $\nu_{(CN)} = 1643 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $C_{20}H_{31}N_2Br$: Hesaplanan, C: 63.32; H: 8.24; N: 7.38, bulunan, C: 63.29; H: 8.25; N: 7.41.

2.2. 1,3-Disübstitüye Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

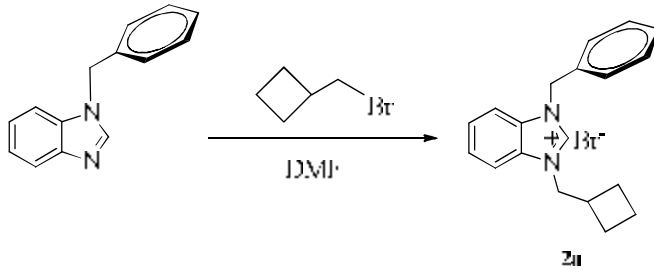
2.2.1. N-Sübstitüye Benzimidazol Sentezi



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.0 mol) havası boşaltılmış schlenke eklenerek üzerine THF (50 mL) ilave edildi ve elde edilen süspansiyona oda sıcaklığında benzimidazol (1.0 mol) ilave edildi. Gaz çıkışı bittikten sonra çözeltiliye alkil halojenür (1.1 mol) eklendi. Oluşan çözeltili bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzülde. Ham ürün DCM/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi.

N-sübstitüye benzimidazol sentezinde kullanılan diğere yöntemde ise KOH (1.0 mol) üzerine etanol (30 mL) ve benzimidazol (1.0 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında bir saat karıştırıldı. Elde edilen homojen çözeltili üzerine alkil halojenür (1.1 mol) eklenerek bir gece kaynatıldı. Çözelti soğutuldu, süzülde ve süzüntü kısmı damıtılarak alkolün uzaklaşması sağlandı. Kalan yağimsı kısım damıtılarak ya da kristallendirilerek saf ürün elde edildi.

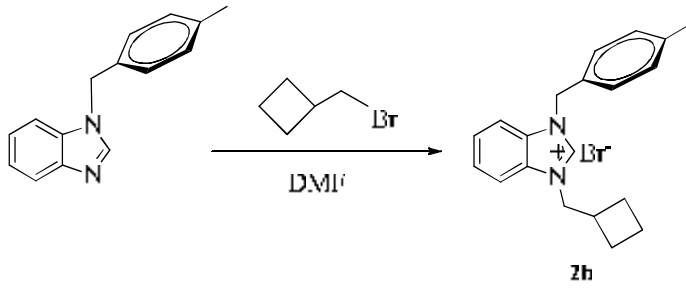
2.2.2. 1-(Benzil)-3-(siklobütümetil)benzimidazolyum bromür, 2a



1-(Benzil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözümlenerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 1.6 g (% 62), e.n.: 199-200 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1557 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: C₁₉H₂₁N₂Br: Hesaplanan, C: 63.87; H: 5.92; N: 7.84, bulunan, C:63.86; H:5.95; N:7.82.

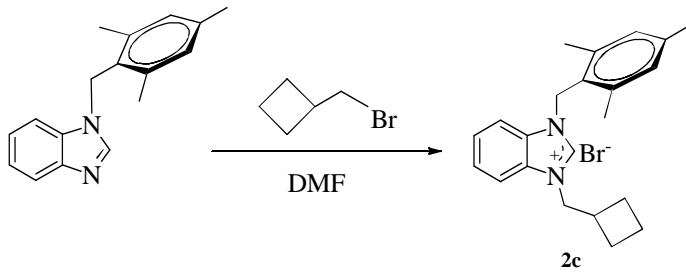
2.2.3. 1-(4-Metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2b



1-(4-Metilbenzil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözülerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C'de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 2.93 g (% 79), e.n.: 210-211 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1552 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$: Hesaplanan, C: 64.69; H: 6.24; N: 7.54, bulunan, C: 64.71; H: 6.21; N: 7.55.

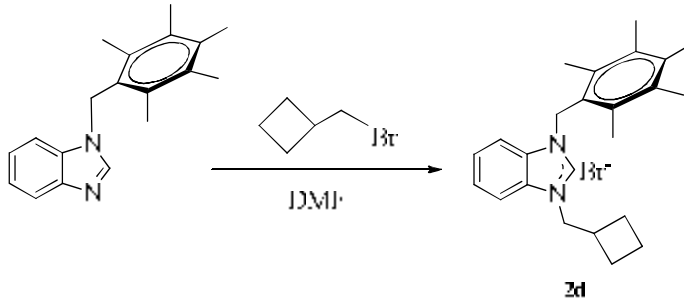
2.2.4. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2c



1-(2,4,6-Trimetilbenzil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözülerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C'de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

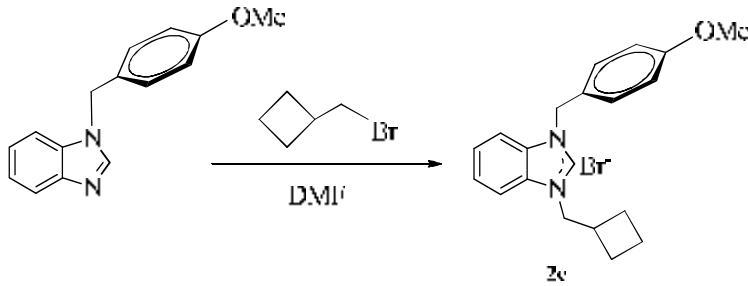
Verim: 3.39 g (% 85), e.n.: 219-220 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1550 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Br}$: Hesaplanan, C: 66.16; H: 6.81; N: 7.01, bulunan, C: 66.15; H: 6.78; N: 7.04.

2.2.5.1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2d



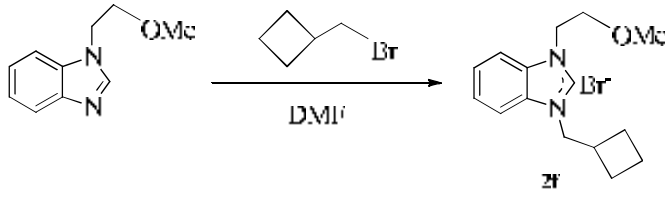
1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözümlerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: 3.10 g (% 67), e.n.: 254-255 °C, $\nu_{(CN)}= 1552 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $C_{24}H_{31}N_2Br$: Hesaplanan, C: 67.44; H: 7.31; N: 6.55, bulunan, C: 67.43; H: 7.29; N: 6.56.

2.2.6. 1-(4-Metoksibenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2e



1-(4-Metoksibenzil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözümlerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: 1.5 g (% 73), e.n.: 183-184 °C, $\nu_{(CN)}= 1514 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $C_{20}H_{23}N_2OBr$: Hesaplanan, C: 62.02; H: 5.99; N: 7.23, bulunan, C: 62.00; H: 5.95; N: 7.21.

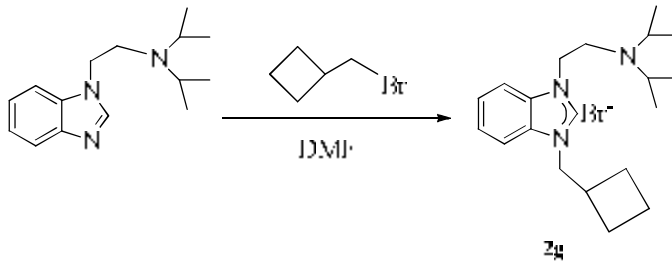
2.2.7. 1-(Metoksietil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2f



1-(Metoksietil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözümlerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 1.6 g (% 78), e.n.: 136-137 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1555 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OBr}$: Hesaplanan, C: 55.39; H: 6.51; N: 8.61, bulunan, C: 55.37; H: 6.54; N:6.63.

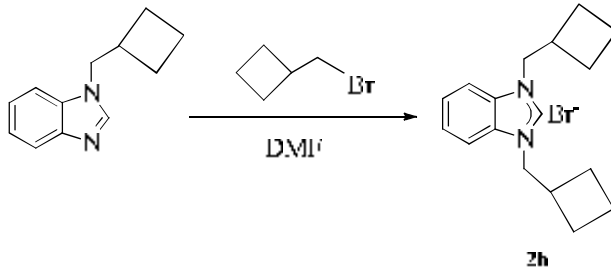
2.2.8. 1-(Diizopropilaminoetil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2g



1-(Diizopropilaminoetil)benzimidazol (1 mol) DMF' de (10 mL) çözümlerek, 25 °C' de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C' de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 0.87 g (% 65), e.n.: 231-232 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1553 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Br}$: Hesaplanan, C: 60.91; H: 8.18; N: 10.65, bulunan, C:60.95; H:8.16; N: 10.63.

2.2.9. 1,3-Bis(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür, 2h

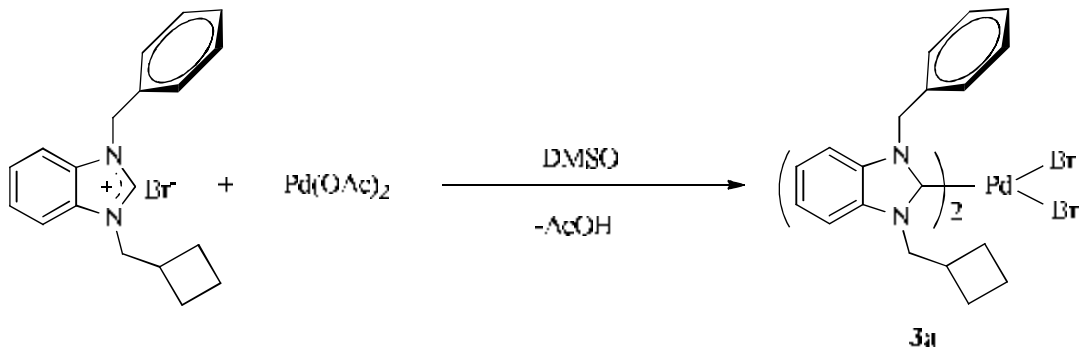


1-(Siklobütilmetil)benzimidazol (1 mol) DMF’ de (10 mL) çözümlenerek, 25 °C’ de yavaşça bromometilsiklobütan (1.1 mol) ilave edilip karışım 10 saat 60 °C’ de ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra dietileter (15 mL) ilavesi ile oluşan beyaz kristaller filtrede süzülüp, dietileter ile yıkandı (3x10 mL) ve vakumda kurutuldu.

Verim: 1.6 g (% 67), e.n.: 159-160 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1557 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$: Hesaplanan, C: 60.90; H: 6.91; N: 8.36, bulunan, C: 60.92; H: 6.92; N: 8.34.

2.3. Benzimidazol-2-iliden-Palladyum Komplekslerinin Sentezi

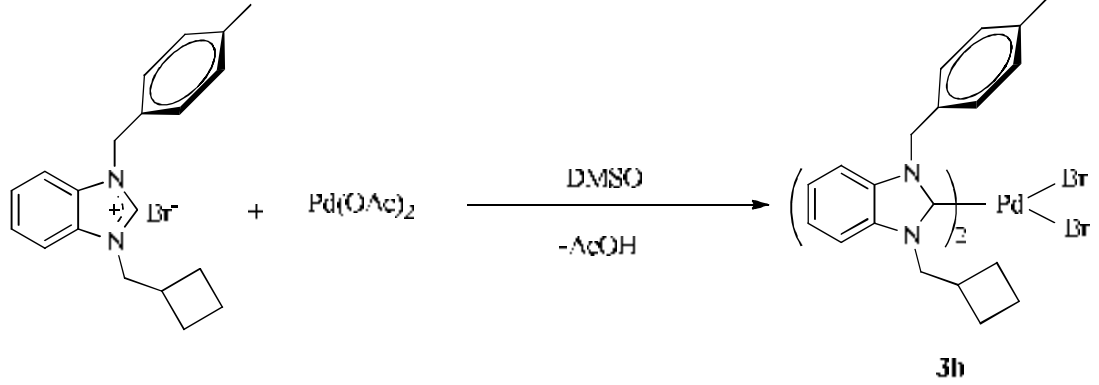
2.3.1. Dibromo-bis[1-(benzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3a



1-(Benzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür (0.2 g / 0.56 mmol) ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.063 g / 0.28 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında, 5 saat 80 °C’ de ve 3 saat 120 °C’ de karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı, kalan kısım dietileterle yıkanarak (2x5 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün DCM / Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.43 g (% 52), e.n.: 210-211 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1405 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{PdBr}_2$: Hesaplanan, C: 55.73; H: 4.92; N: 6.84, bulunan, C: 55.76; H: 4.88; N: 6.80.

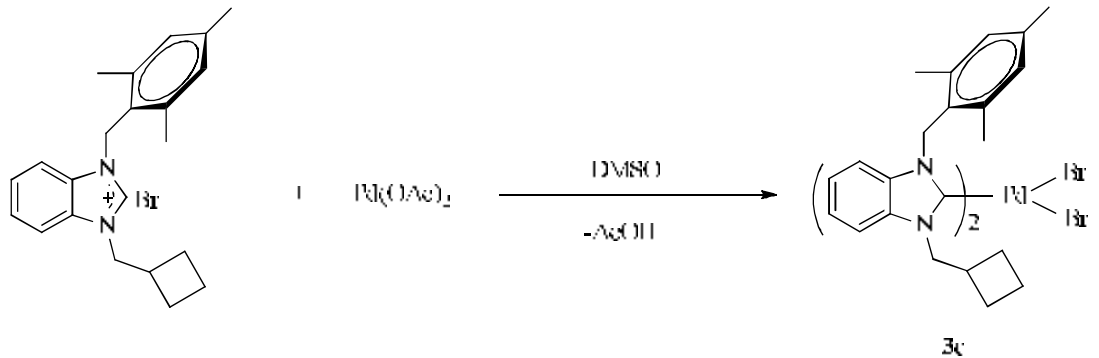
2.3.2. Dibromo-bis[1-(4-metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 3b



1-(4-Metilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür (0.2 g / 0.53 mmol) ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.12 g / 0.53 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında, 5 saat 80 °C' de ve 3 saat 120 °C' de karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı, kalan kısım dietileterle yıkanarak (2x5 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün DCM / Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.42 g (% 50), e.n.: 274-275 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1403 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{PdBr}_2$: Hesaplanan, C: 56.72; H: 5.24; N: 6.61, bulunan, C: 56.74; H: 5.21; N: 6.65.

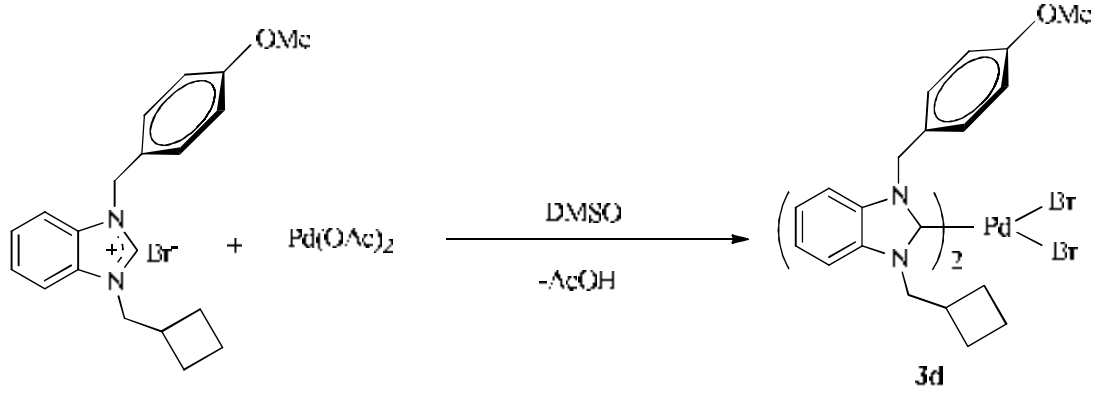
2.3.3. Dibromo-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 3c



1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür (0.3 g / 0.75 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.168 g / 0.75 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında, 5 saat 80 °C' de ve 3 saat 120 °C' de karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı, kalan kısım dietileterle yıkanarak (2x5 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün DCM / Et₂O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.54 g (% 60), e.n.: 319-320 °C, $\nu_{(CN)} = 1400 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: C₄₄H₅₂N₄PdBr₂: Hesaplanan, C: 58.51; H: 5.80; N: 6.20, bulunan, C: 58.55; H: 5.83; N: 6.25.

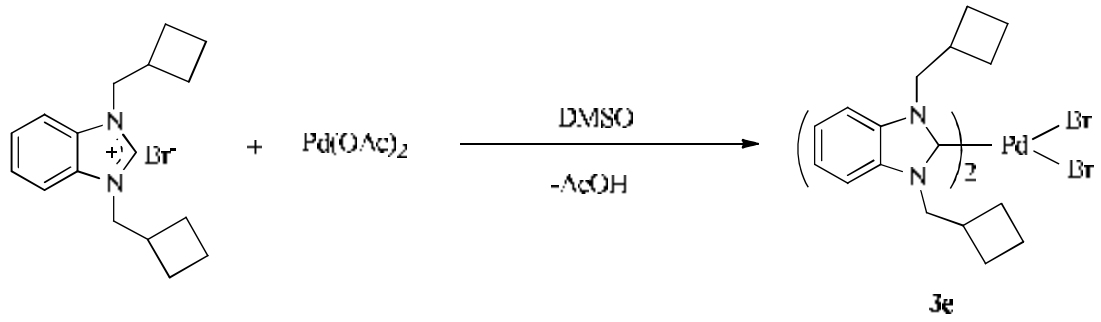
2.3.4. Dibromo-bis[1-(4-metoksibenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]palladyum (II), 3d



1-(4-Metoksibenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür (0.3 g / 0.77 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.17 g / 0.75 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında, 5 saat 80 °C' de ve 3 saat 120 °C' de karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı, kalan kısım dietileterle yıkanarak (2x5 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün DCM / Et₂O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.42 g (% 50), e.n.: 277-278 °C, $\nu_{(CN)} = 1402 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: C₄₀H₄₄N₄O₂PdBr₂: Hesaplanan, C: 54.65; H: 5.05; N: 6.37, bulunan, C: 54.68; H: 5.01; N: 6.34.

2.3.5. Dibromo-bis[1,3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden] palladyum (II), 3e

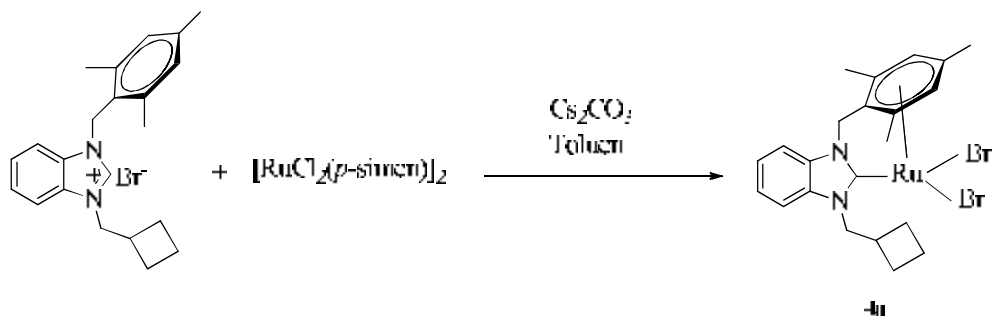


1,3-Bis(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür (0.3 g / 0.75 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.168 g / 0.92 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında, 5 saat 80 °C' de ve 3 saat 120 °C' de karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı, kalan kısım dietileterle yıkanarak (2x5 mL) vakumda kurutuldu. Ham ürün DCM / Et₂O karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.46 g (% 60), e.n.: 315-316 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1403 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: C₃₄H₄₄N₄PdBr₂: Hesaplanan, C: 52.69; H: 5.72; N: 7.23, bulunan, C: 52.65; H: 5.73; N:7.19.

2.4. Benzimidazol-2-iliden-Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

2.4.1. Dibromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum (II), 4a

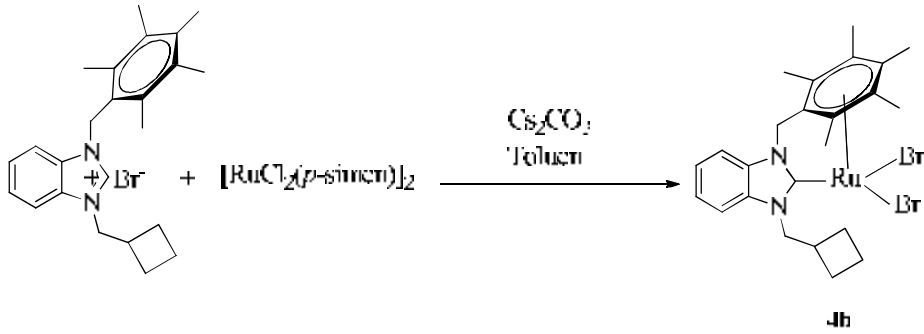


Havası, nemi uzaklaştırılan ve argon gazı ile doldurulan schlenk tüpüne 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür tuzu (0.3 g / 0.75 mmol), [(RuCl₂(*p*-simen))₂] (0.18 g / 0.29 mmol) ve Cs₂CO₃ (0.35 g / 0.95 mmol) eklendi. Bu karışıma toluen (20 mL) ilave edildi. Bir gün 60 °C, bir gün 80 °C' de karıştırıldı. 3 saat 120 °C' de kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra toluen vakumda tamamen

uzaklaştırıldı. Oluşan ürüne DCM eklenerek, süzüldü. Ürün DCM / Hekzan karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.38 g (% 65), e.n.: 300-305 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1402 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{RuBr}_2$: Hesaplanan, C: 45.61; H: 4.52; N: 4.84, bulunan, C: 45.66; H: 4.48; N: 4.86.

2.4.2. Dibromo-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazol-2-iliden]rutenyum (II), 4b

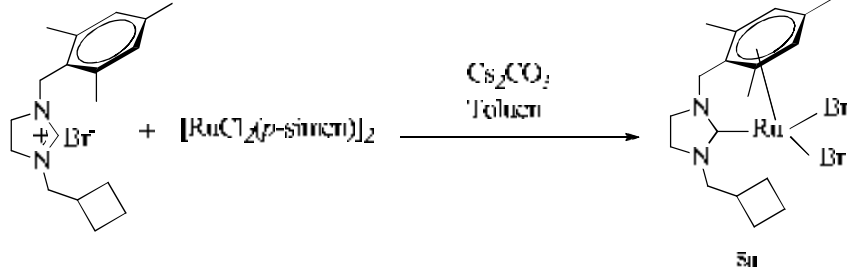


1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)benzimidazolyum bromür tuzu (0.175 g / 0.4 mmol), $[(\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ (0.10 g / 0.16 mmol) ve Cs_2CO_3 (0.165 g / 0.5 mmol) karışımına toluen (20 mL) ilave edildi. Bir gün 60 °C, bir gün 80 °C' de karıştırıldı. 3 saat 120 °C' de kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra toluen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan ürüne DCM eklenerek, süzüldü. Ürün DCM / Hekzan karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.38 g (% 63), e.n.: 279-280 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1402 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{RuBr}_2$: Hesaplanan, C:47.46; H: 4.98; N: 4.61, bulunan, C:47.49 ; H: 4.95 ; N: 4.67.

2.5. İmidazolidin-2-iliden-Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

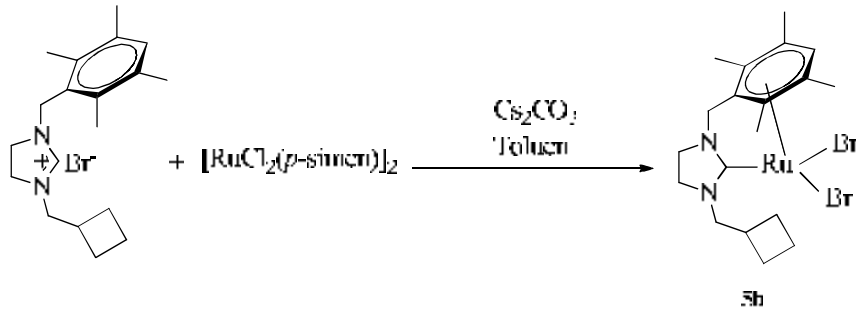
2.5.1. Dibromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum (II), 5a



1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür tuzu (0.3 g / 0.85 mmol), [(RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.21 g / 0.34 mmol) ve Cs₂CO₃ (0.35 g / 1.0 mmol) karışımına toluen (20 mL) ilave edildi. Bir gün 60 °C, bir gün 80 °C’ de karıştırıldı. 3 saat 120 °C’de kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra toluen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan ürüne DCM eklenerek, süzüldü. Ürün DCM / Hekzan karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.40 g (% 75), e.n.: 268-269 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1504 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: C₁₈H₂₆N₂RuBr₂: Hesaplanan, C: 40.69; H: 4.93; N: 5.27, bulunan, C: 40.72 ; H: 4.96; N: 5.23.

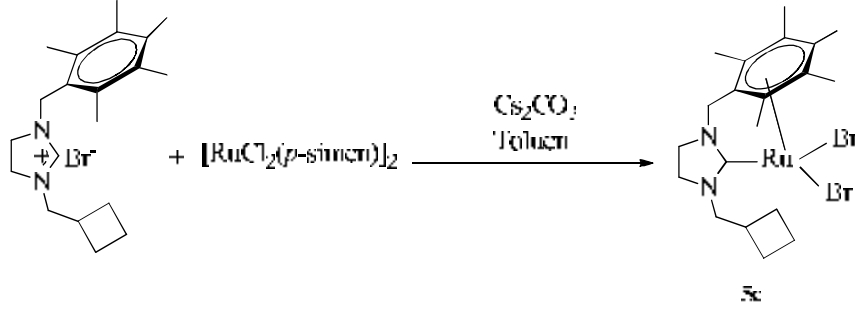
2.5.2. Dibromo-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 5b



1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidinyum bromür tuzu (0.3 g / 0.82 mmol), [(RuCl₂(*p*-simen)]₂ (0.20 g / 0.33 mmol) ve Cs₂CO₃ (0.335 g / 1.02 mmol) karışımına toluen (20 mL) ilave edildi. Bir gün 60 °C, bir gün 80 °C’ de karıştırıldı. 3 saat 120 °C’de kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra toluen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan ürüne DCM eklenerek, süzüldü. Ürün DCM / Hekzan karışımında kristallendirildi.

Verim: 0.43 g (% 79), e.n.: 312-313 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1494 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{RuBr}_2$: Hesaplanan, C: 41.85; H: 5.18; N: 5.14, bulunan, C: 41.87 ; H: 5.14; N: 5.19.

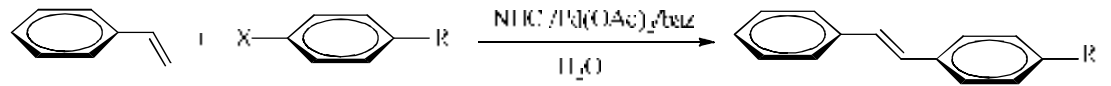
2.5.3. Dibromo-[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolidin-2-iliden] rutenyum(II), 5c



1-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)-3-(siklobütilmetil)imidazolyum bromür tuzu (0.3 g / 0.79 mmol), $[\text{RuCl}_2(p\text{-simene})]_2$ (0.19 g / 0.34 mmol) ve Cs_2CO_3 (0.32 g / 0.98 mmol) karışımına toluen (20 mL) ilave edildi. Bir gün 60 °C, bir gün 80 °C’ de karıştırıldı. 3 saat 120 °C’de kaynatıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra toluen vakumda tamamen uzaklaştırıldı. Oluşan ürüne DCM eklenerek, süzüldü. Ürün DCM / Hekzan karışımında kristallendirildi.

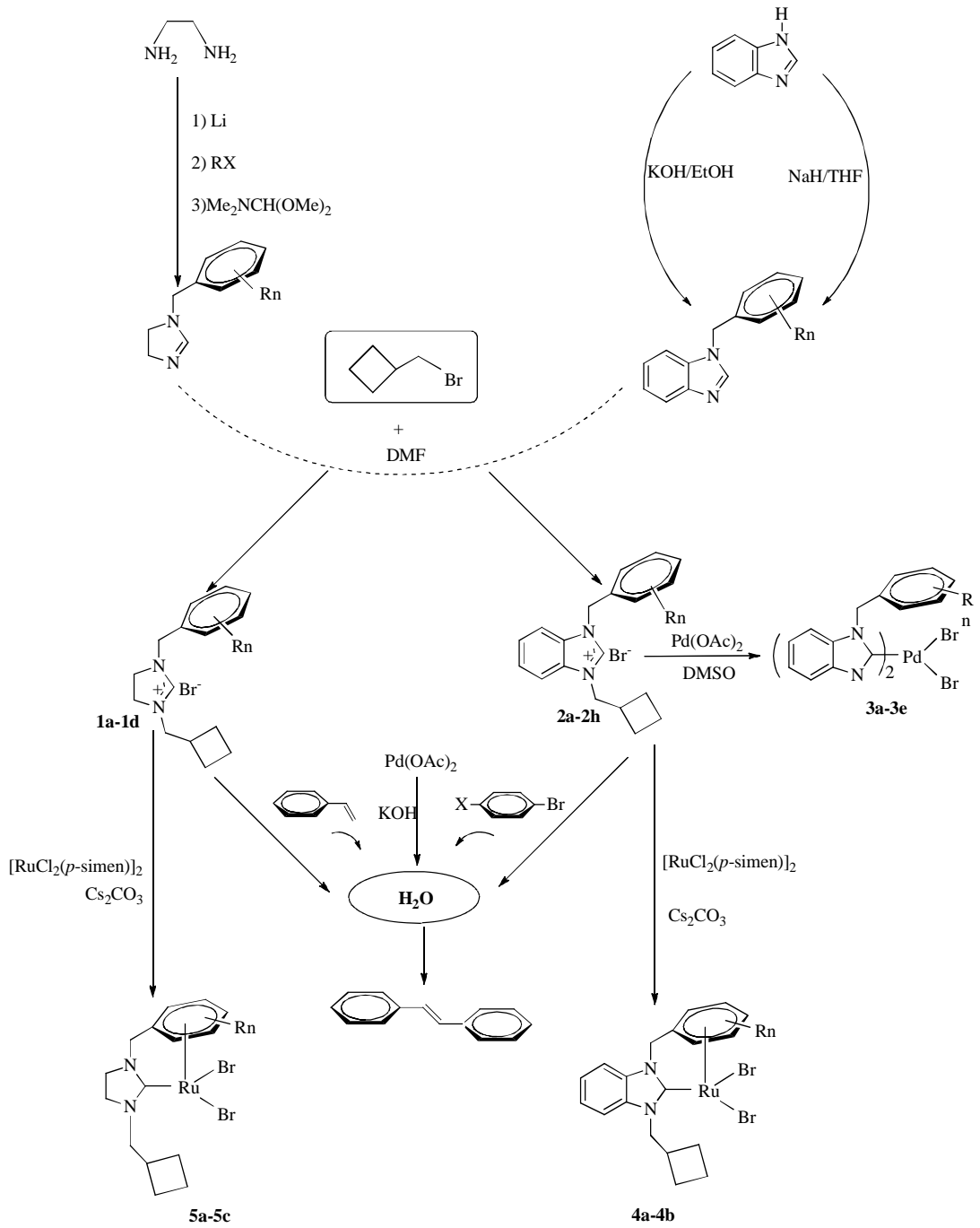
Verim: 0.33 g (% 60), e.n.: 299-301 °C, $\nu_{(\text{CN})} = 1496 \text{ cm}^{-1}$, % Elementel analizi: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{RuBr}_2$: Hesaplanan, C: 42.95; H: 5.41; N: 5.01, bulunan, C: 43.01; H: 5.47; N: 5.06.

2.6. C-C Bağ Oluşumu



Stiren (1.5 mmol), arilhalojenür (1.0 mmol), KOH (2.0 mmol), NHC öncülü (2.0 mmol %), Pd(OAc)₂ (1.0 mmol) ve su (5 mL) eklendi. Karışım 80-120 °C’ de 30 dak.-24 saat aralıklarında karıştırıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra (10mLx2) etilasetat eklenerek ekstrakte edildi. Organik faz, susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Ürün EtOAc / Hekzan (1/5) ile kolon yapıldıktan sonra GC ile ürün dönüşümleri belirlendi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA



Şema 3.1. Yeni sentezlenen azolyum tuzları, palladyum ve rutenyum NHC kompleksleri ve katalitik özellikleri.

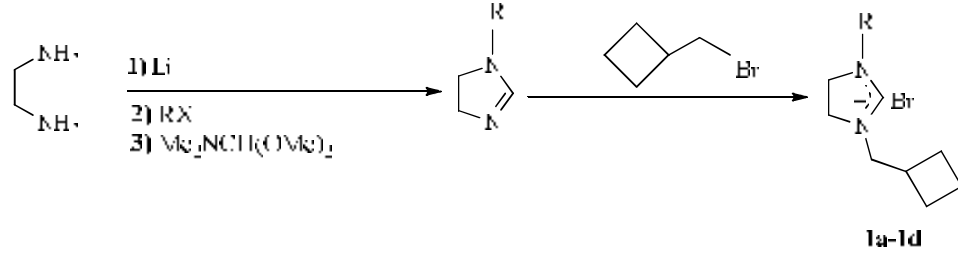
Tez kapsamında siklobütül grubu içeren yeni azolyum tuzları sentezlendi. Azolyum tuzlarının suda gerçekleştirilen Heck tepkimelerindeki katalitik etkileri incelendi. Sentezlenen bu azolyum tuzları uygun palladyum ve rutenyum bileşikleri ile etkileştirilerek Pd-NHC ve Ru-NHC kompleksleri hazırlandı.

Bulunan sonuçlar dört başlıkta özetlenebilir:

- i) Azot üzerinde literatürde örneği bulunmayan siklik yapılı siklobütül grubu içeren imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi ve karakterizasyonu.
- ii) 1,3-Disübstitüye benzimidazolyum tuzlarından Pd-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu.
- iii) Azolyum tuzlarından Ru-NHC komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu.
- iv) Azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ ile *insitu* olarak oluşturulan katalitik sistemin Heck tepkimesindeki aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. 1,3-Disübstitüye İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

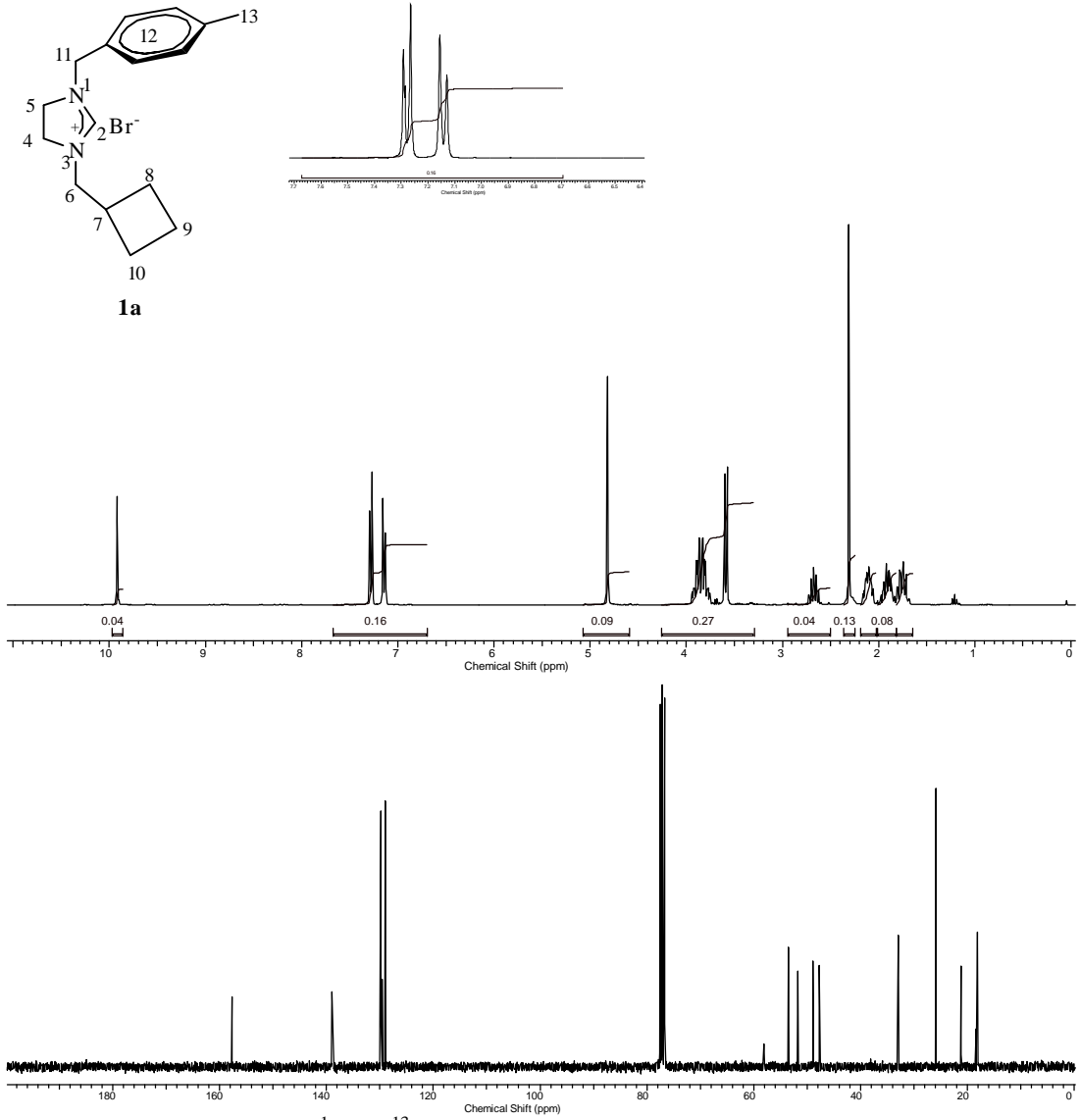
İmidazolidinyum tuzlarının (**1a-1d**) sentezine ait genel tepkime şema 3.2.' de verilmiştir.



	<u>R</u>
1a	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4
1b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
1c	CH ₂ C ₆ H(CH ₃) ₄ -2,3,5,6
1d	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6

Şema 3.2. Sentezlenen imidazolidinyum tuzları

Sentezlenen imidazolidinyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları şekil 3.1-3.4' de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri çizelge 3.1-3.4' de sunulmuştur.



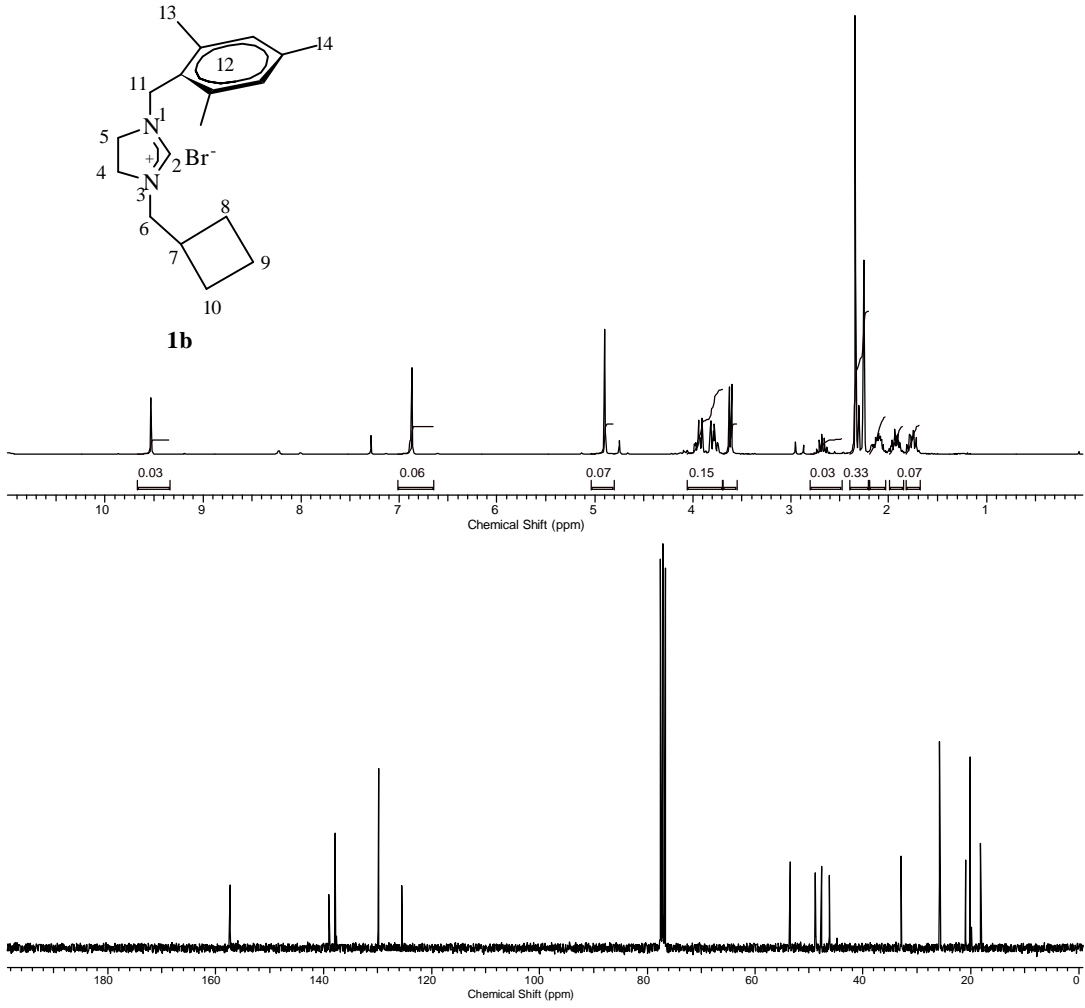
Şekil 3.1. 1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.92 (1H, s)	-	157.7
4,5	3.89-3.79 (4H, m)	-	48.9, 47.7
6	3.59 (2H, d)	7.6	53.5
7	2.67 (1H, hept)	7.8	32.9
8	2.16-2.05 (2H, m)	-	25.9
9	1.98-1.81 (2H, m)	-	18.2
10	1.80-1.74 (2H, m)	-	25.9
11	4.82 (2H, s)	-	51.7
12	7.28 (2H, d)	8.1	138.9, 129.4
	7.14 (2H, d)	7.8	129.6, 128.9
13	2.31 (3H, s)	-	21.2

1a Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; asidik özellikteki hidrojen NCHN , $\delta = 9.92$ ppm' de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.89-3.79$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ benzilik hidrojenleri $\delta = 4.82$ ppm' de singlet sinyal olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait aromatik hidrojenler beklenildiği gibi iki adet dublet şeklinde görülmektedir. Bunlar; $\delta = 7.28$ ppm' de ($J = 8.1$ Hz) ve $\delta = 7.14$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) gözlenmiştir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. Siklobütan grubuna ait karakteristik sinyallere bakıldığında ise NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.59$ ppm' de ($J = 7.6$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH hidrojeni $\delta = 2.67$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.16-2.05$ ppm ve $\delta = 1.98-1.81$ ppm' de multipler olarak görülmektedir.

1a Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon atomu NCHN $\delta = 157.7$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasındaki karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 48.9$ ve 47.7 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 51.7$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubundaki aromatik karbonlar dört farklı ppm' de sinyal vermektedir. Bunlar sırasıyla $\delta = 138.9, 129.8, 129.6, 128.8$ ppm olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait metil karbonu $\delta = 21.2$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta = 53.5$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 32.9$ ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller $\delta = 25.9$ ve 18.2 ppm' de görülmektedir.



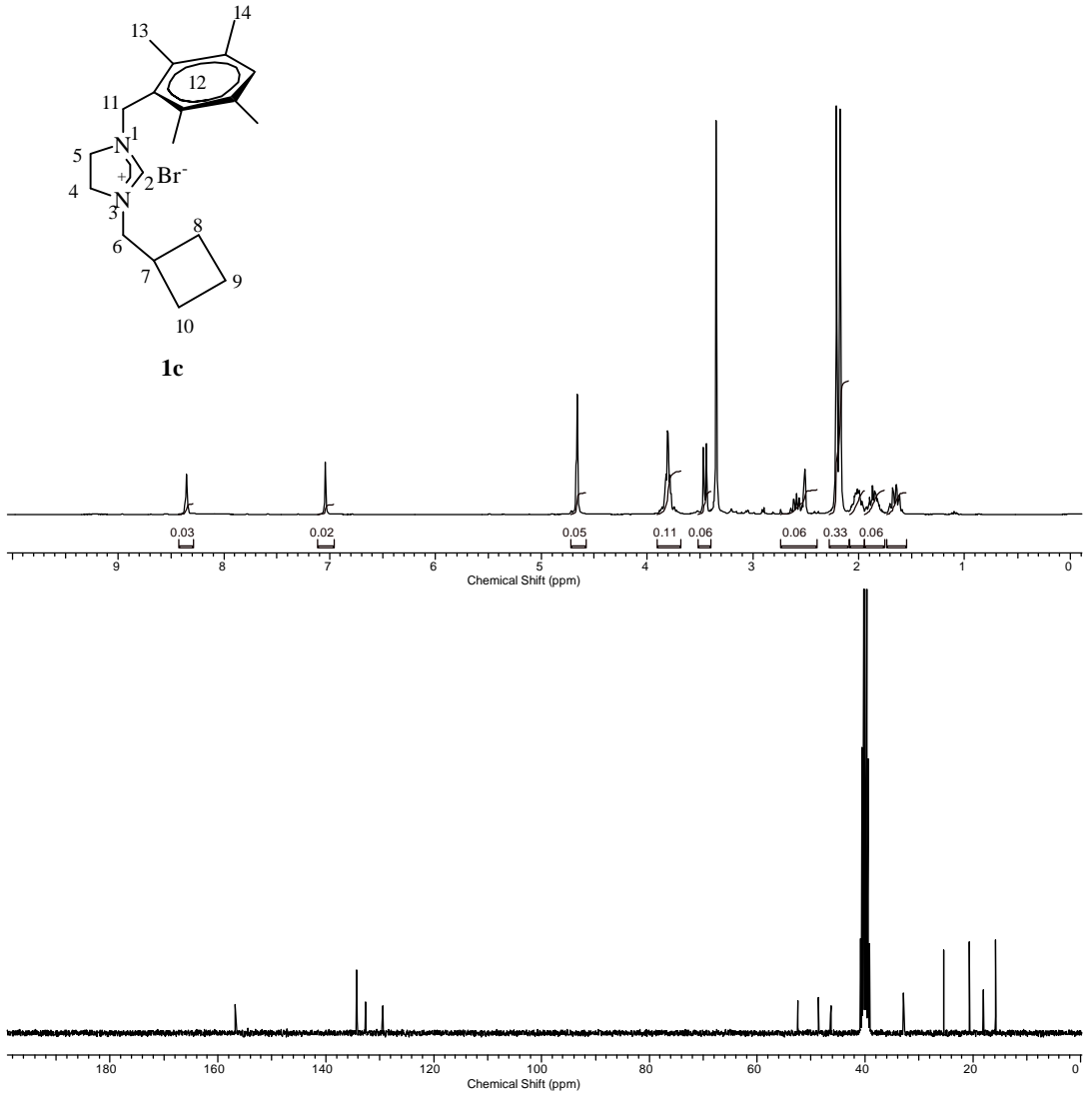
Şekil 3.2. 1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.53 (1H, s)	-	157.4
4,5	3.98-3.74 (4H, m)	-	47.7, 46.2
6	3.61 (2H, d)	7.8	53.2
7	2.68 (1H, hept)	7.5	32.9
8	2.17-2.05 (2H, m)	-	25.8
9	1.81-1.72 (2H, m)	-	18.1
10	1.99-1.88 (2H, m)	-	25.8
11	4.90 (2H, s)	-	48.8
12	6.86 (2H, s)	-	137.6, 139.0, 129.8, 125.4
13	2.34 (6H, s)	-	20.2
14	2.25 (3H, s)	-	20.9

1b Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; asidik özellikteki hidrojen NCHN , $\delta = 9.53$ ppm' de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.98-3.74$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ benzilic hidrojenleri $\delta = 4.90$ ppm' de singlet sinyal olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.86$ ppm' de singlet sinyal olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta = 2.34$ ve 2.25 ppm' de singlet sinyal olarak görülmektedir. Siklobütan grubuna ait karakteristik sinyallere bakıldığında ise NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.61$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 2.68$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.17-2.05$ ppm, $\delta = 1.81-1.72$ ppm ve $\delta = 1.99-1.88$ ppm' de multipler olarak görülmektedir.

1b Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon atomu NCHN $\delta = 157.4$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, imidazol halkasındaki karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 47.7$ ve 46.2 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ grubuna ait benzilic karbonu $\delta = 48.8$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ grubundaki aromatik karbonlar dört farklı ppm' de sinyal vermektedir. Bunlar sırasıyla $\delta = 137.6$, 139.0 , 129.8 , 125.4 ppm olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-2,4,6$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta = 20.2$ ve $\delta = 20.9$ ppm'de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonuna ait sinyal $\delta = 53.2$ ppm'de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 32.9$ ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller $\delta = 25.8$ ve 18.1 ppm'de görülmektedir.



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

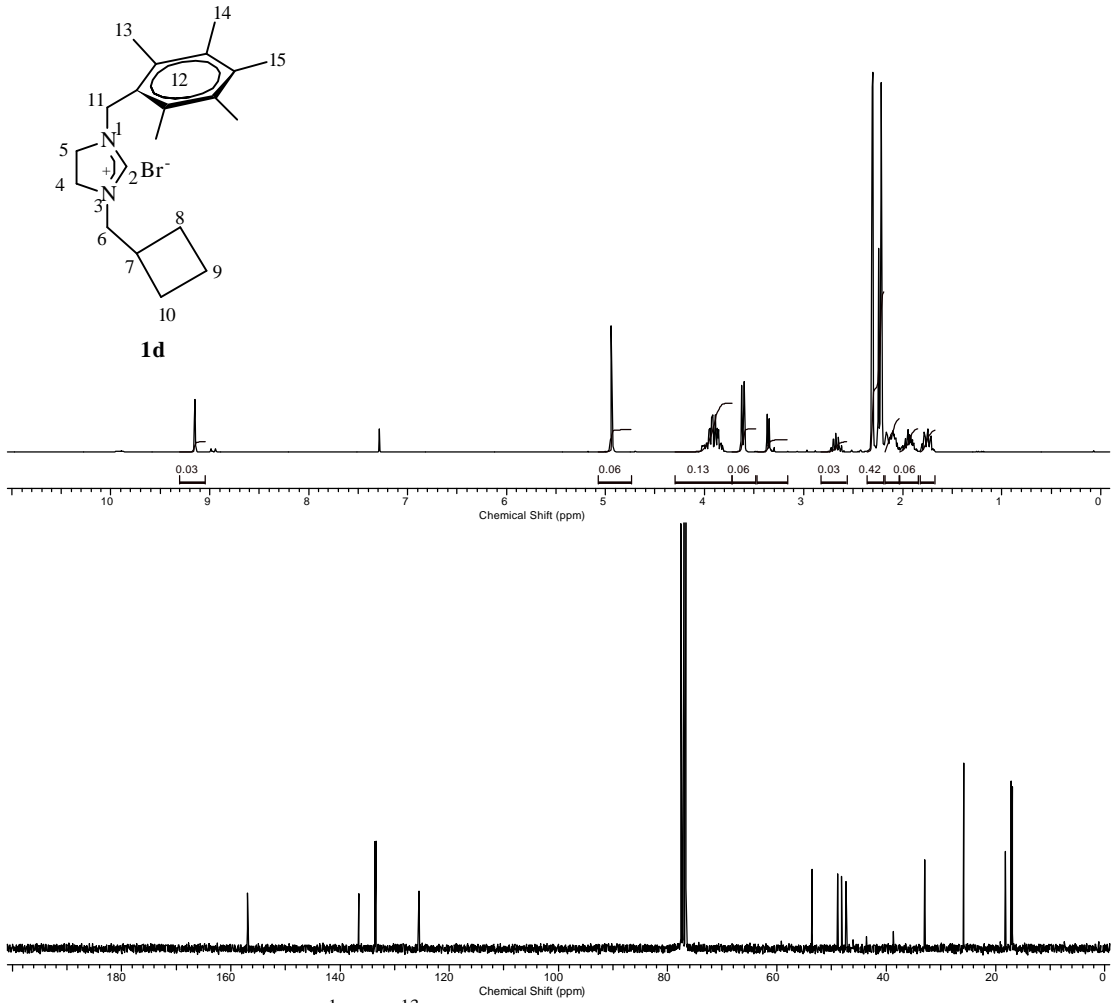
Çizelge 3.3. 1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.35 (1H, s)	-	156.7
4,5	3.82-3.77 (4H, m)	-	48.6, 46.4
6	3.45 (2H, d)	7.8	52.4
7	2.56 (1H, hept)	7.8	32.8
8	2.07-1.96 (2H, m)	-	25.9
9	1.89-1.81 (2H, m)	-	18.1
10	1.70-1.62 (2H, m)	-	25.9
11	4.66 (2H, s)	-	48.7
12	7.04 (1H, s)	-	134.3, 134.2, 132.6, 129.5
13	2.21 (6H, s)	-	20.6
14	2.17 (6H, s)	-	15.8

1c Tuzunun ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; asidik özellikteki hidrojen NCHN, $\delta = 8.35$ ppm' de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. NCH₂CH₂N grubuna

ait hidrojenler $\delta = 3.82-3.77$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 4.66$ ppm' de singlet sinyal olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ yapısındaki aromatik hidrojen $\delta = 7.04$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta = 2.21$ ve 2.17 ppm' de singlet olarak görülmektedir. Siklobütan grubuna ait karakteristik sinyallere bakıldığında ise NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.45$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, **CH** hidrojeni $\delta = 2.56$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.07-1.96$ ppm, $\delta = 1.89-1.81$ ppm ve $\delta = 1.70-1.62$ ppm' de multipler olarak görülmektedir.

1c Tuzunun ^{13}C -NMR spektrumunda ise asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon atomu NCHN $\delta = 156.7$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 48.6$ ve 46.4 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 48.7$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 137.6$, 139.0 , 129.8 , 125.4 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubundaki metil karbonları ise $\delta = 20.6$ ve $\delta = 15.8$ ppm'de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonuna ait sinyal $\delta = 52.4$ ppm'de görülmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait **CH** karbonu $\delta = 32.8$ ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller ise $\delta = 25.9$ ve 18.1 ppm'de görülmektedir.



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

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

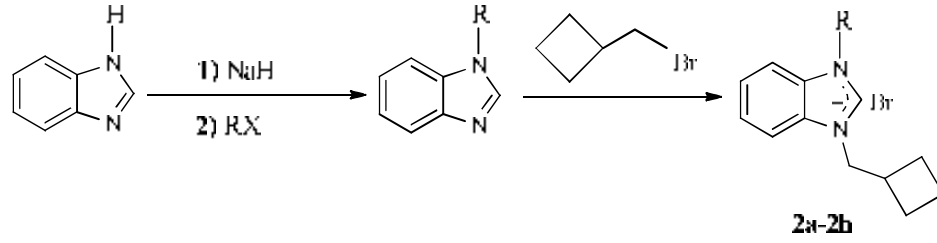
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.15 (1H, s)	-	156.9
4,5	4.01-3.82 (4H, m)	-	47.3, 48.1
6	3.61 (2H, d)	7.5	53.6
7	2.67 (1H, hept)	7.8	32.9
8	2.16-2.05 (2H, m)	-	25.8
9	2.01-1.89 (2H, m)	-	18.2
10	1.81-1.72 (2H, m)	-	25.8
11	4.94 (2H, s)	-	48.9
12	7.04 (1H, s)	-	136.5, 133.6, 133.4, 125.6
13	2.30 (6H, s)	-	17.1
14	2.24 (3H, s)	-	17.2
15	2.22 (6H, s)	-	16.9

1d Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; asidik özellikteki hidrojen NCHN , $\delta = 9.15$ ppm' de singlet sinyal şeklinde görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.01-3.82$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait benzik hidrojenleri $\delta = 4.94$ ppm' de singlet sinyal olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubundaki metil hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 2.30, 2.24$ ve 2.22 ppm' de singlet olarak görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.61$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH hidrojeni $\delta = 2.67$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal verirken, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.16-2.05$ ppm, $\delta = 2.01-1.89$ ppm ve $\delta = 1.81-1.72$ ppm' de multipler olarak görülmektedir.

1d Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon atomu NCHN $\delta = 156.9$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$, karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 48.1$ ve 47.3 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait benzik karbonu $\delta = 48.9$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubundaki aromatik karbonlar $\delta = 136.5, 133.6, 133.4, 125.6$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta = 17.1, 17.2$ ve 16.9 ppm'de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbonu $\delta = 53.6$ ppm'de sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH karbonu $\delta = 32.9$ ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller $\delta = 25.8$ ve 18.2 ppm'de görülmektedir.

3.2. 1,3-Disübstitüye Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

Benzimidazolyum tuzlarının (**2a-2h**) sentezine ait genel tepkime şema 3.3.' de verilmiştir.

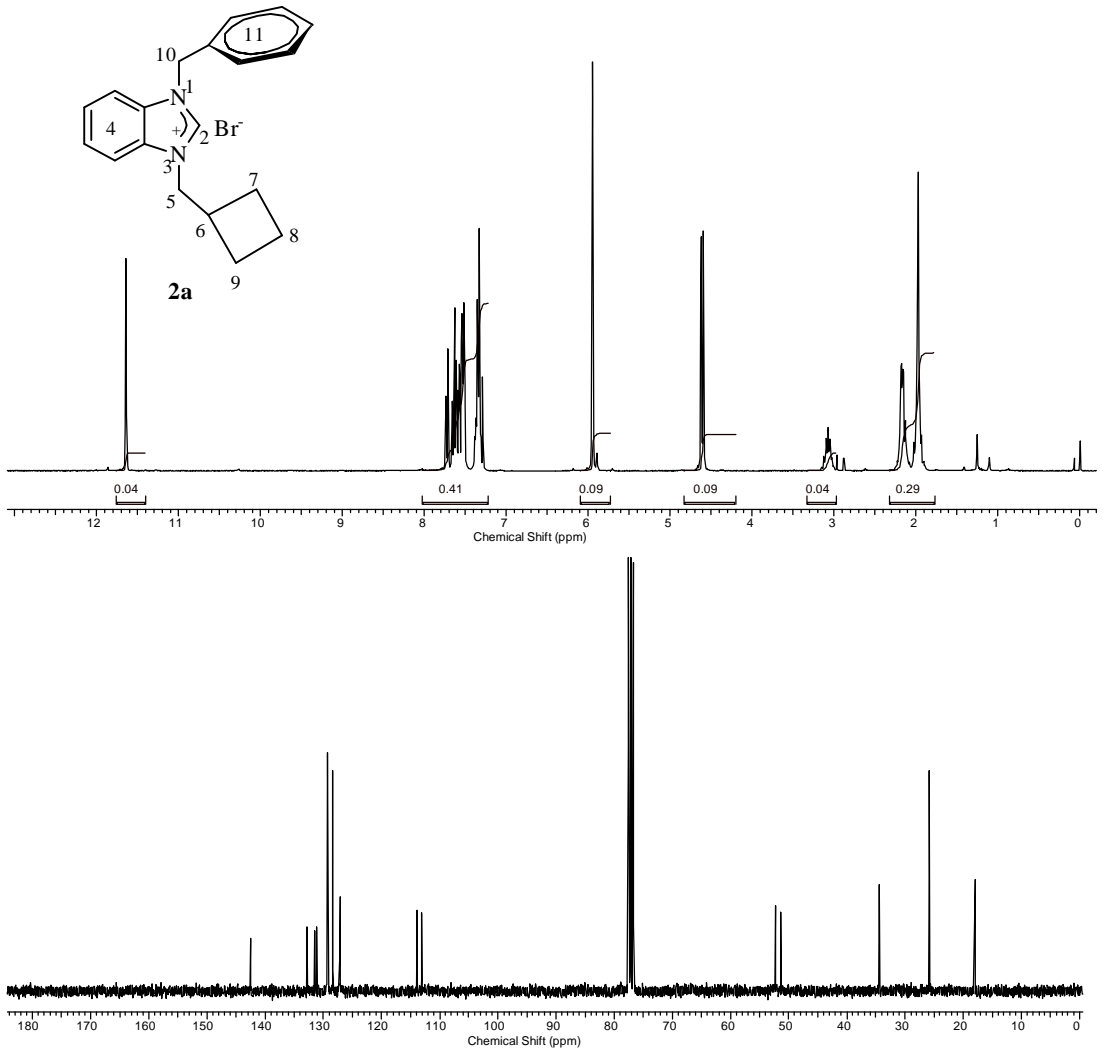


R

2a	CH ₂ C ₆ H ₅	2e	CH ₂ C ₆ H ₄ (OMe)-4
2b	CH ₂ C ₆ H ₄ (CH ₃)-4	2f	CH ₂ CH ₂ (OMe)
2c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	2g	CH ₂ CH ₂ N(CH(CH ₃) ₂) ₂
2d	CH ₂ C ₆ (CH ₃) ₅ -2,3,4,5,6	2h	CH ₂ -siklobütan

Şema 3.3. Sentezlenen benzimidazolyum tuzları

Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarına ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.5-3.12' de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri ise çizelge 3.5-3.12' de sunulmuştur.



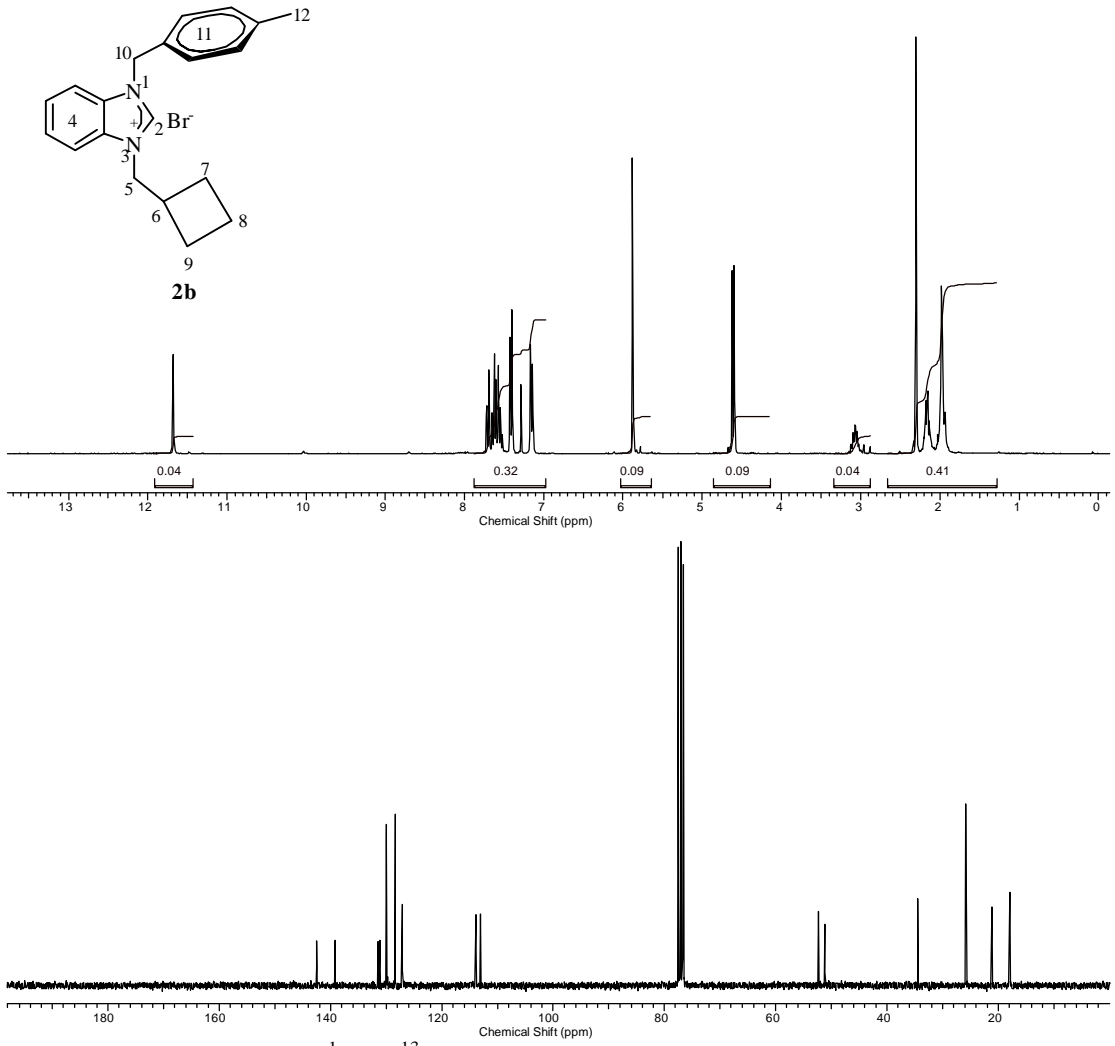
Şekil 3.5. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5. 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.64 (1H, s)	-	142.5
4,11	7.74-7.31 (9H, m)	-	113.1, 113.9, 127.1, 127.2 128.3, 129.1, 129.3, 131.1 131.5, 132.8
5	4.60 (2H, d)	7.5	52.3
6	3.01 (1H, hept)	7.8	34.4
7,9	2.01-1.98 (4H, m)	-	25.8
8	2.22-2.07 (2H, m)	-	17.9
10	5.94 (2H, s)	-	51.3

2a Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN $\delta = 11.64$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gruplarına ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.74-7.31$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubuna ait benzilik hidrojenler $\delta = 5.94$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.60$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 3.01$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) multipler sinyal verirken, NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.01-1.98$ ppm ve $\delta = 2.22-2.07$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2a Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu CH karbonu $\delta = 142.5$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik karbonlarına ait sinyaller $\delta = 113.1, 113.9, 127.1, 127.2, 128.3, 129.1, 129.3, 131.1, 131.5, 132.8$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ benzilik karbonuna ait sinyal ise $\delta = 51.3$ ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan karbonu $\delta = 52.3$ ppm' de; NCH_2 -siklobütan, CH karbonu $\delta = 34.4$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbonlarına ait sinyaller ise sırasıyla $\delta = 25.8$ ve 17.9 ppm' de görülmektedir.



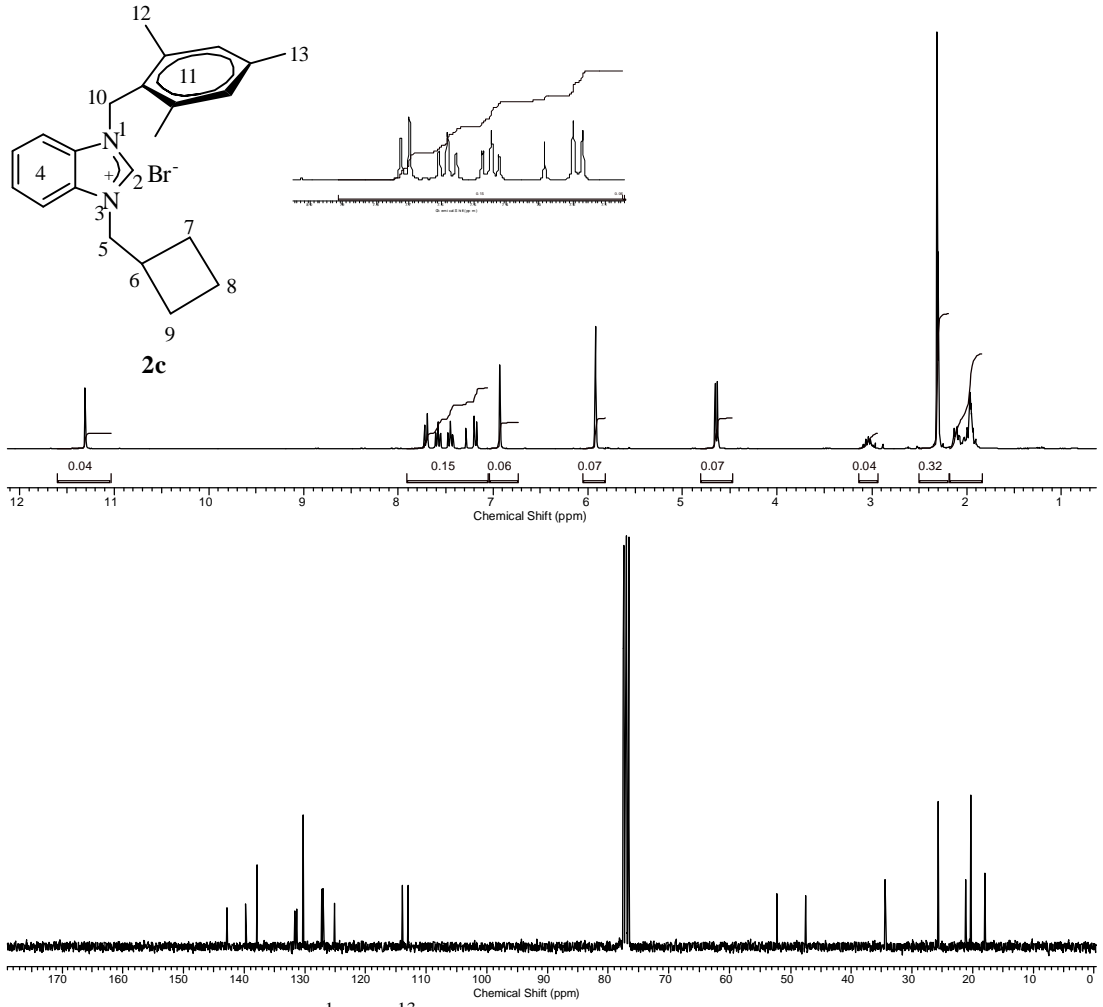
Şekil 3.6. 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.6. 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.68 (1H, s)	-	142.5
4	7.72-7.52 (4H, m)	-	113.0, 113.9, 127.1 127.2, 131.1, 131.5
5	4.62 (2H, d)	7.8	52.3
6	3.07 (1H, hept)	7.8	34.5
7,9	2.09-1.87 (4H, m)	-	25.8
8	2.20-2.12 (2H, m)	-	17.9
10	5.88 (2H, s)	-	51.2
11	7.15 (2H, d)	7.5	139.2, 129.9
12	7.41 (2H, d)	8.7	129.8, 128.3
13	2.31 (3H, s)	-	21.2

2b Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN $\delta = 11.68$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler $\delta = 7.72-7.52$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubundaki benzik hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 5.88$ ppm' de singlet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ aromatik hidrojenlerine ait sinyaller beklenildiği gibi $\delta = 7.15$ ve 7.41 ppm' de ($J = 7.5$ ve 8.7 Hz) dublet olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubuna ait metil hidrojenleri ise $\delta = 2.31$ ppm' de singlet sinyal olarak görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.62$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 3.01$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal verirken, NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.09-1.87$ ve $\delta = 2.20-2.12$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2b Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu CH karbonu $\delta = 142.5$ ppm' de; $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik karbonları farklı kimyasal çevreden etkilendiğinden dolayı $\delta = 113.0, 113.9, 127.1, 127.2, 131.1, 131.5$ ppm' de altı farklı sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)-4$ grubundaki benzik karbonuna ait sinyal $\delta = 51.2$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 139.2, 129.9, 129.8, 128.3$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ grubundaki metil karbonuna ait sinyal ise $\delta = 21.2$ ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonu 52.3 ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 34.4$ ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonları ise sırasıyla $\delta = 25.8$ ve 17.9 ppm' de sinyal vermektedir.



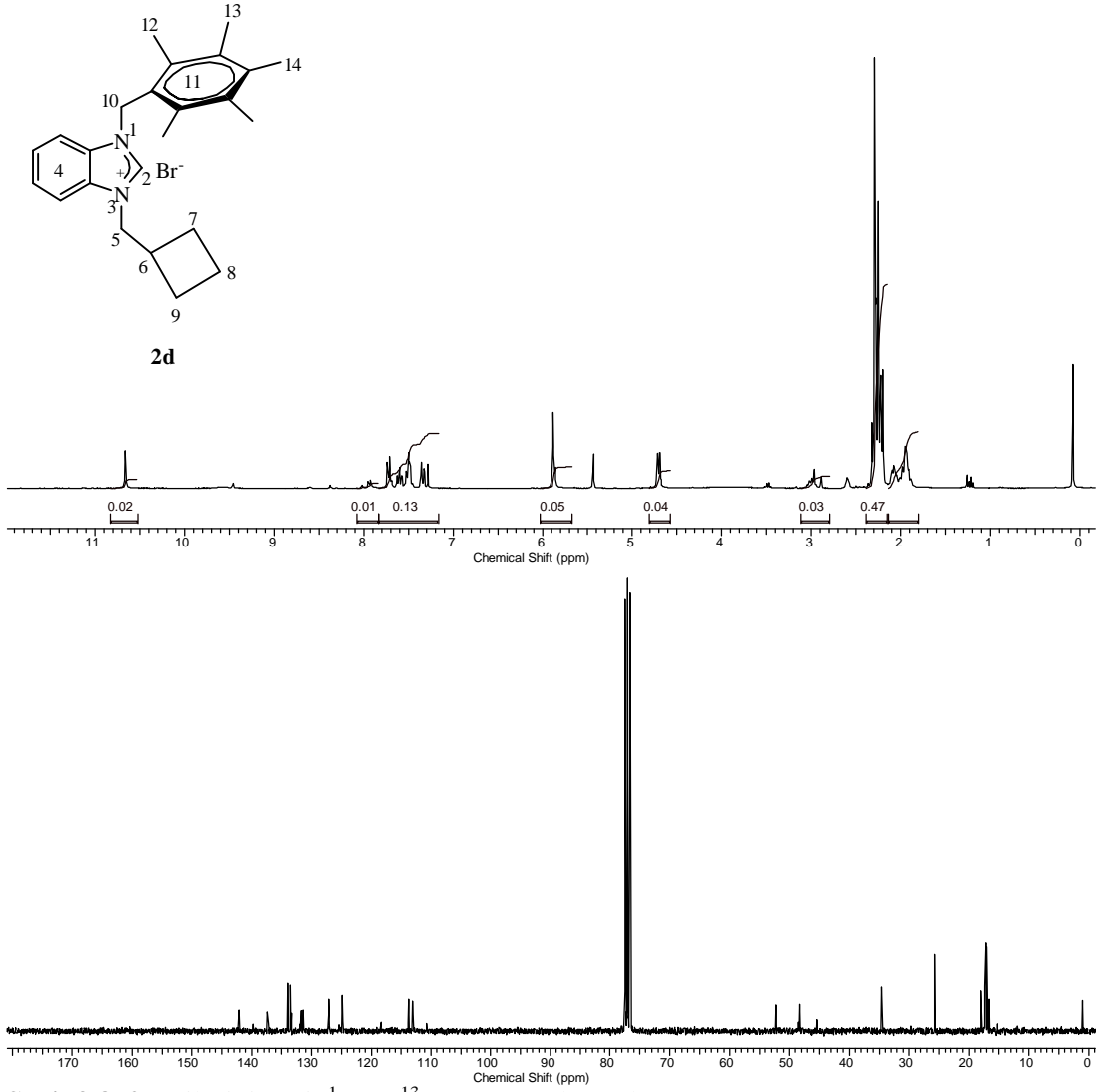
Şekil 3.7. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7. 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.31 (1H, s)	-	142.8
4	7.71 (1H, d)	8.4	113.0, 113.9, 127.0
	7.58 (1H, t)	6.6	127.2, 131.3, 131.6
	7.45 (1H, t)	6.6	
	7.18 (1H, d)	8.7	
5	4.64 (2H, d)	7.8	52.2
6	3.04 (1H, hept)	7.5	34.5
7,9	2.02-1.94 (4H, m)	-	25.7
8	2.15-2.05 (2H, m)	-	17.9
10	5.92 (2H, s)	-	47.5
11	6.93 (2H, s)	-	125.1, 130.2
			129.8, 128.3
12	2.31 (6H, s)	-	21.2
13	2.29 (3H, s)	-	20.3

2c Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN $\delta = 11.31$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenleri ayrı ayrı yarılmalara uğrayarak $\delta = 7.71$ ppm' de ($J = 8.4$ Hz) dublet sinyal, $\delta = 7.58$ ppm' de ($J = 6.6$ Hz) triplet sinyal, $\delta = 7.45$ ppm' de ($J = 6.6$ Hz) triplet sinyal ve $\delta = 7.18$ ppm' de ($J = 8.7$ Hz) dublet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 5.92$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 6.93$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubuna ait metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ve $\delta = 2.29$ ppm'de singlet sinyal olarak gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.64$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 3.04$ ppm'de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal verirken, CH_2 hidrojenleri ise sırasıyla $\delta = 2.15$ - 2.05 ppm ve $\delta = 2.02$ - 1.94 ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2c Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu CH karbonu $\delta = 142.8$ ppm'de; NC_6H_4 , aromatik halkaya ait karbonlar farklı kimyasal çevreden etkilendiğinden dolayı $\delta = 113.0, 113.9, 127.0, 127.2, 131.3, 131.6$ ppm'de altı farklı sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal $\delta = 52.2$ ppm'de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ -2,4,6 grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta = 125.1, 128.3, 129.8, 130.2$ ppm'de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6 metil karbonlarına ait sinyaller ise $\delta = 21.2$ ve 20.3 ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta = 52.3$ ppm'de; NCH_2 -siklobütan, CH karbonu $\delta = 34.5$ ppm'de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbon sinyalleri ise sırasıyla $\delta = 25.7$ ve 17.9 ppm'de görülmektedir.



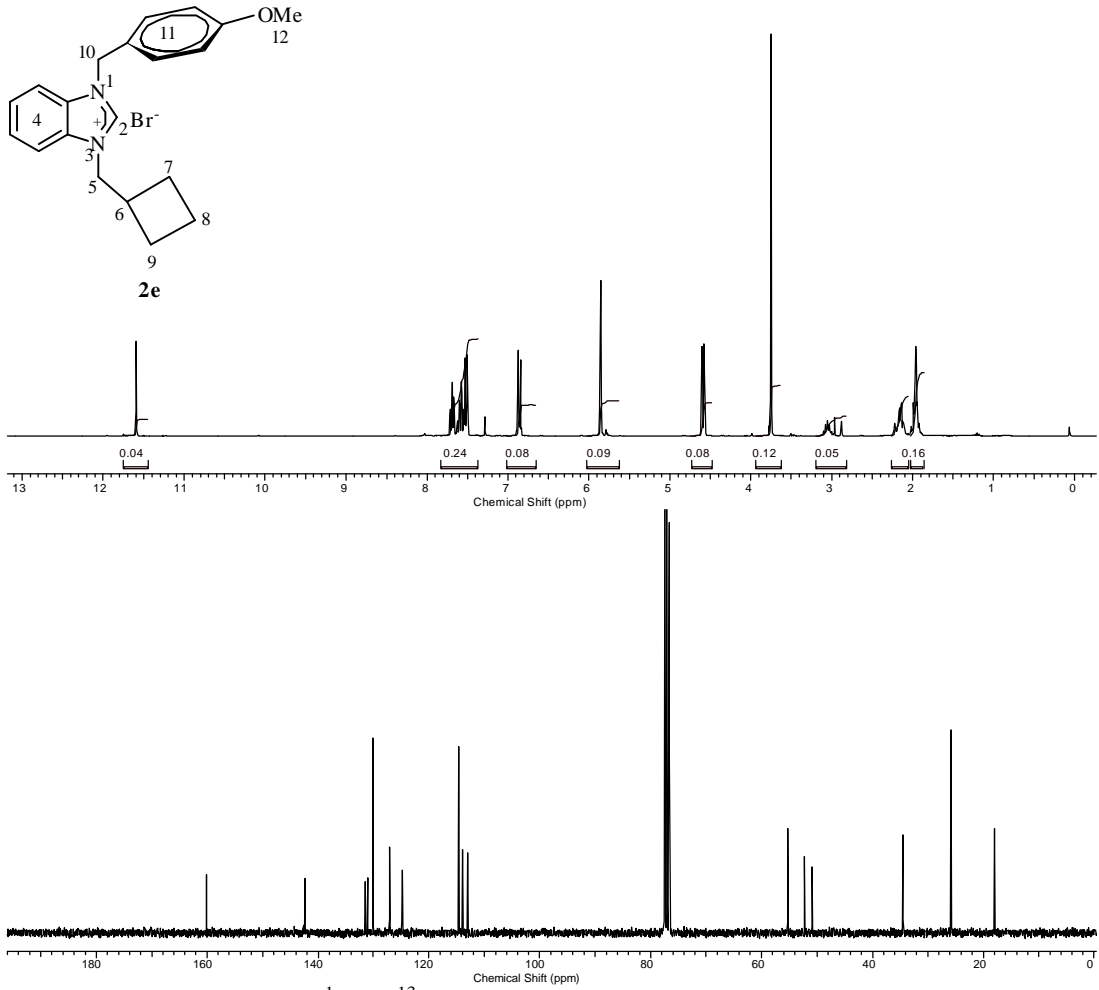
Şekil 3.8. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.7 (1H, s)	-	142.2
4	7.94 (1H, d) 7.71 (1H, t) 7.60 (1H, t) 7.41 (1H, d)	7.2 7.8 7.5 7.8	113.1, 113.8, 127.0 127.2, 131.4, 131.7
5	4.70 (2H, d)	7.5	52.2
6	2.96 (1H, hept)	7.5	34.5
7,9	2.00-1.88 (4H, m)	-	25.7
8	2.09-2.04 (2H, m)	-	17.9
10	5.86 (2H, s)	-	48.3
11	6.93 (2H, s)	-	137.3, 133.9 133.4, 124.9
12	2.28 (6H, s)	-	17.2
13	2.24 (6H, s)	-	17.1

2d Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN , $\delta = 10.7$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.94$ ppm' de ($J = 7.2$ Hz) dublet sinyal, $\delta = 7.71$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) triplet sinyal, $\delta = 7.60$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) triplet sinyal ve $\delta = 7.47$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 5.86$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubundaki metil hidrojenleri $\delta = 2.28, 2.27, 2.24$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.70$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH hidrojeni $\delta = 2.96$ ppm'de ($J = 7.5$ Hz) heptet sinyal verirken, CH_2 hidrojenleri ise sırasıyla $\delta = 2.09- 2.04$ ve $\delta = 2.00- 1.88$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2d Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda asidik karbon NCHN , $\delta = 142.2$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 113.1, 113.8, 127.0, 127.2, 131.4, 131.7$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 48.3$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ grubundaki aromatik karbonlara ait sinyaller $\delta = 137.3, 133.9, 133.4, 124.9$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_{5-2,3,4,5,6}$ metil karbonlarına ait sinyaller ise $\delta = 17.2, 17.1, 16.6$ ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbonu $\delta = 52.2$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH karbonu $\delta = 34.6$ ppm'de sinyal verirken, CH_2 karbonları ise $\delta = 25.7$ ve 17.9 ppm' de sinyal vermektedir.



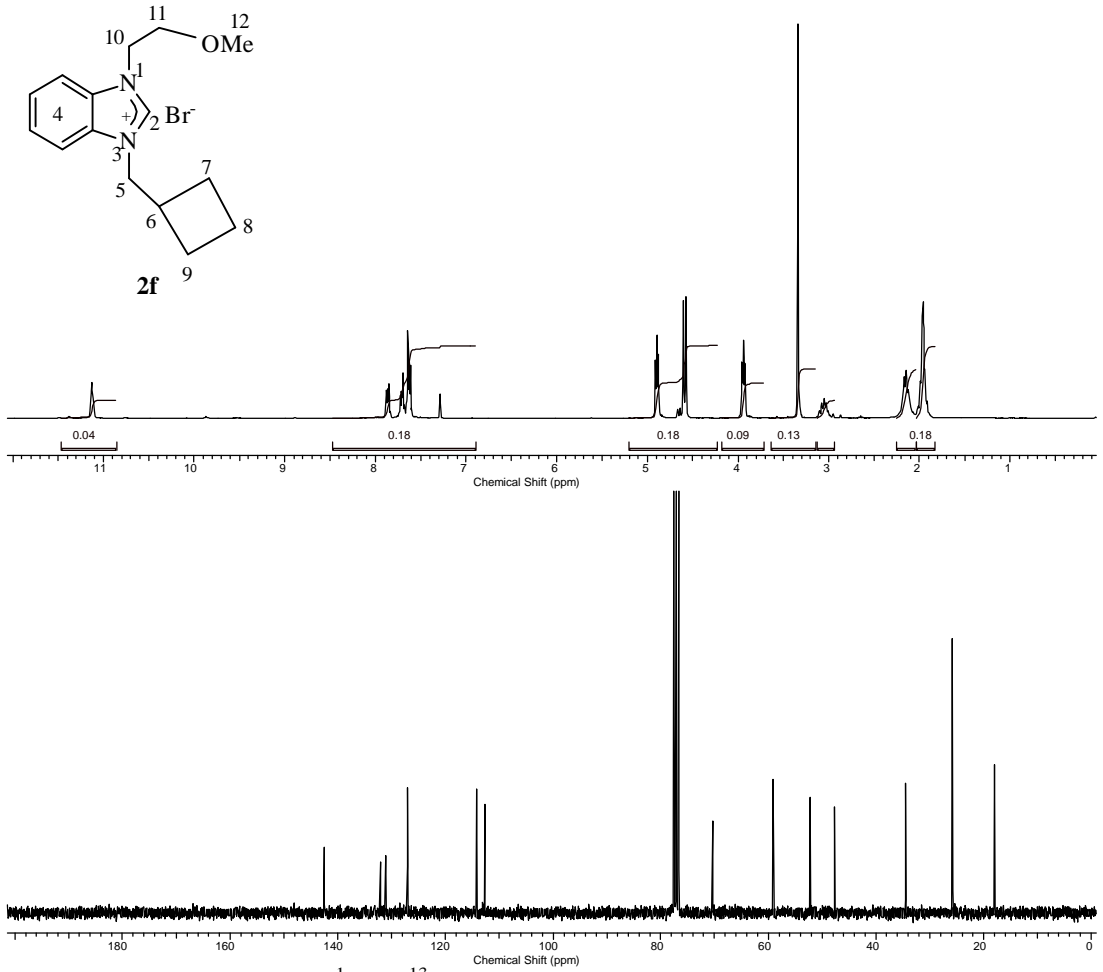
Şekil 3.9. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.59 (1H, s)	-	142.4
4	7.69-7.52 (4H, m)	-	113.0, 113.9, 127.0 127.1, 131.1, 131.5
5	4.58 (2H, d)	7.5	52.3
6	3.05 (1H, hept)	7.8	34.4
7,9	2.02-1.88 (4H, m)	-	25.8
8	2.22-2.12 (2H, m)	-	17.9
10	5.86 (2H, s)	-	50.9
11	6.86 (2H, d)	8.7	114.6, 124.8
	7.52 (2H, d)	8.7	130.1, 160.1
12	3.75 (3H, s)	-	55.3

2e Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN , $\delta = 11.59$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, aromatik halkadaki hidrojenler $\delta = 7.69-7.52$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 5.86$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$, aromatik halkaya ait sinyaller $\delta = 6.86$ ve 7.52 ppm' de ($J = 8.7$, $J = 8.7$ Hz) dublet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ grubundaki metoksi hidrojenleri $\delta = 3.75$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.58$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait **CH** hidrojeni $\delta = 3.05$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal verirken, **CH**₂ hidrojenleri ise sırasıyla $\delta = 2.02-1.88$ ve $\delta = 2.22-2.12$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2e Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu **CH** karbonu $\delta = 142.4$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik halkada farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 113.0$, 113.9 , 127.0 , 127.1 , 131.1 , 131.5 ppm' de gözlenmektedir. N- üzerinden bağlı olan p-metoksi benzil grubundaki karbonlar ise; $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ benzilik karbon sinyali $\delta = 50.9$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ aromatik halkaya ait karbon sinyalleri $\delta = 114.6$, 124.8 , 130.1 , 160.1 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ grubuna ait metoksi karbonu ise $\delta = 55.3$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki **CH**₂ karbonu $\delta = 52.3$ ppm' de; NCH_2 -**siklobütan**, **CH** karbonu $\delta = 34.4$ ppm' de sinyal verirken, **CH**₂ karbonları ise sırasıyla $\delta = 25.8$ ve 17.9 ppm' de sinyal vermektedir.



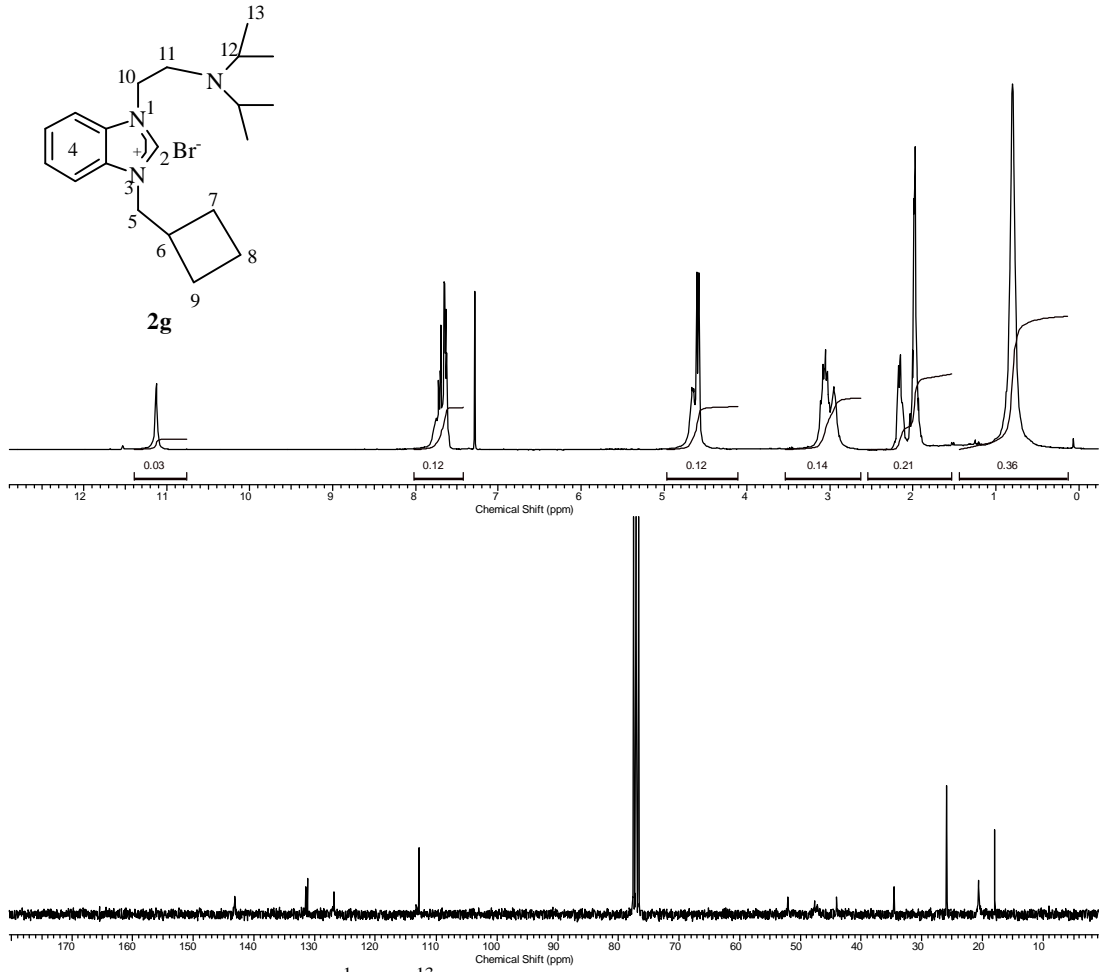
Şekil 3.10. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.13 (1H, s)	-	142.5
4	7.75-7.60 (4H, m)	-	131.1, 132.0, 127.0 112.7, 114.1
5	4.58 (2H, d)	7.8	52.1
6	3.02 (1H, hept)	8.1	34.4
7,9	2.02-1.90 (4H, m)	-	25.8
8	2.22-2.12 (2H, m)	-	17.9
10	3.93 (2H, t)	4.5	47.7
11	4.89 (2H, t)	4.5	70.4
12	3.34 (3H, s)	-	59.1

2f Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde asidik hidrojen NCHN , $\delta=11.13$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, aromatik hidrojenlerine ait sinyaller $\delta=7.88-7.59$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta=3.93$ ppm' de ($J=4.5$ Hz) triplet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta=4.89$ ppm' de ($J=4.5$ Hz) triplet olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubuna ait metoksi hidrojenleri ise $\delta=3.34$ ppm' de singlet olarak görülmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri $\delta=4.58$ ppm' de ($J=7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH hidrojeni $\delta=3.02$ ppm'de ($J=4.5$ Hz) heptet sinyal verirken, CH_2 hidrojenleri sırasıyla $\delta=2.02-1.90$ ve $\delta=2.22-2.12$ ppm' de multipler olarak görülmektedir.

2f Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu CH karbonu $\delta=142.5$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik halkadaki farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller $\delta=112.7, 114.1, 127.0, 127.0, 131.1, 132.0$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubuna ait karbon sinyali $\delta=47.7$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubundaki karbon atomu $\delta=70.4$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_3)$ grubuna ait metoksi karbonu ise $\delta=59.1$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonu $\delta=52.1$ ppm' de; NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta=34.4$ ppm'de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller ise sırasıyla $\delta=25.8$ ve 17.9 ppm' de görülmektedir.



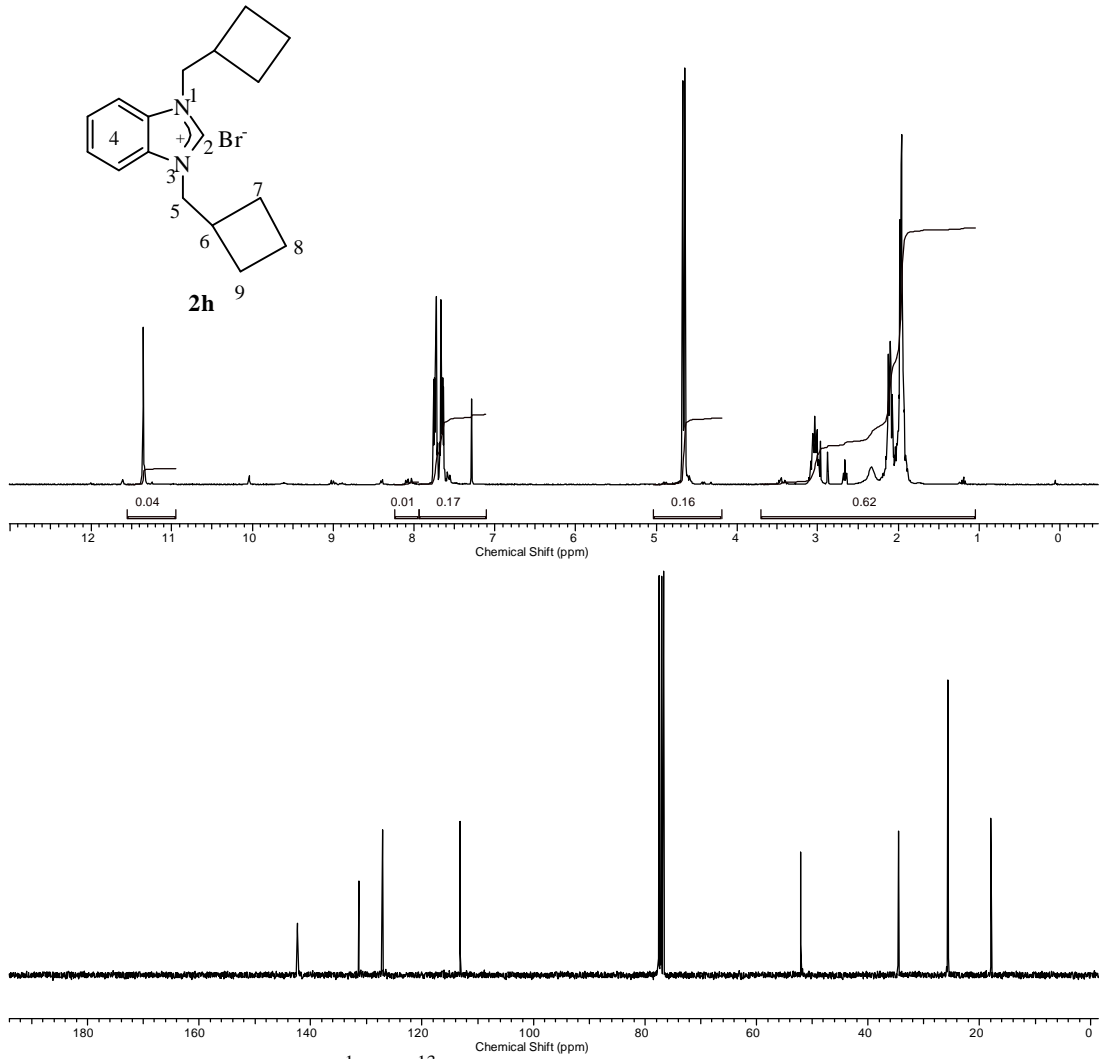
Şekil 3.11. 2g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.12 (1H, s)	-	143.1
4	7.75-7.60 (4H, m)	-	131.4, 131.2, 126.8, 112.8
5	4.59 (2H, d)	7.5	52.0
6,12	3.01-2.88 (3H, m)	-	34.5, 44.0
7,9	2.08-1.89 (4H, m)	-	25.8
8	2.21-2.12 (2H, m)	-	17.9
10	3.06 (2H, t)	7.5	47.6
11	4.67-4.64 (2H, m)	-	47.4
13	0.79 (12H, s)	-	20.6

2g Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, asidik hidrojen NCHN , $\delta = 11.12$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasındaki aromatik hidrojenler $\delta = 7.75-7.60$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.59$ ppm' de ($J = 8.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH hidrojeni ve $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ grubundaki CH hidrojenleri $\delta = 3.01-2.88$ ppm'de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 2.08- 1.89$ ve $\delta = 2.21- 2.12$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.06$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) triplet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.67- 4.64$ ppm' de multipler sinyal olarak gözlenmektedir. N-üzerine bağlı olan izopropil grubundaki metil hidrojenleri $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\delta = 0.79$ ppm' de singlet sinyal vermektedir.

2g Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında asidik hidrojenin NCHN bağlı olduğu CH karbonu $\delta = 143.1$ ppm' de sinyal vermektedir. Aromatik halkadaki farklı kimyasal çevreden etkilenen karbon atomlarına ait sinyaller $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, $\delta = 112.8, 126.8, 131.4, 131.2$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ grubuna ait karbon sinyali $\delta = 47.6$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ grubundaki karbon atomu $\delta = 47.4$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, CH karbonu $\delta = 44.0$ ppm'de sinyal verirken; İzopropil grubundaki metil karbonları $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ $\delta = 20.6$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta = 52.0$ ppm' de; NCH_2 -siklobütan yapısındaki CH karbonu $\delta = 34.4$ ppm'de, CH_2 karbonları ise $\delta = 25.8$ ve 17.9 ppm' de sinyal vermektedir.



Şekil 3.12. 2h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	11.35 (1H, s)	-	142.4
4	7.71-7.76 (2H, m) 7.59-7.68 (2H, m)	-	131.3, 127.1, 113.1
5	4.66 (4H, d)	7.8	52.0
6	2.96-3.08 (2H, m)	-	34.6
7,9	1.88-2.16 (8H, m)	-	25.7
8	2.06-2.17 (4H, m)	-	17.9

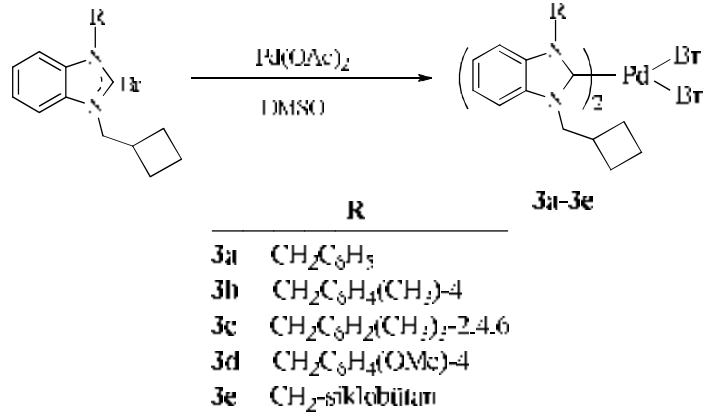
2h Tuzunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda asidik hidrojen NCHN , $\delta = 11.35$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, aromatik hidrojenler simetrik yapıdan dolayı $\delta = 7.71-7.76$ ppm ve $\delta = 7.59-7.68$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan gruplarına ait sinyallere bakıldığında; NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.66$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, **CH** hidrojeni $\delta = 2.96-3.08$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubundaki CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.06-2.17$ ppm ve $\delta = 1.88-2.16$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

2h Tuzunun $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında asidik karbonun NCHN bağlı olduğu iki grubunda aynı olması yapıyı simetrik yapmıştır. Bu nedenle beklenildiği gibi **CH** karbonu $\delta = 142.4$ ppm' de tek sinyal vermektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 131.3, 127.1, 113.1$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonu $\delta = 52.0$ ppm' de; NCH_2 -**siklobütan** yapısındaki **CH** karbonu $\delta = 34.4$ ppm' de, NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH_2 karbonları ise $\delta = 25.8$ ve 17.9 ppm' de sinyal vermektedir.

3.3.Dibromobis(1,3-disübstitüye benzimidazol-2-iliden)palladyum(II)

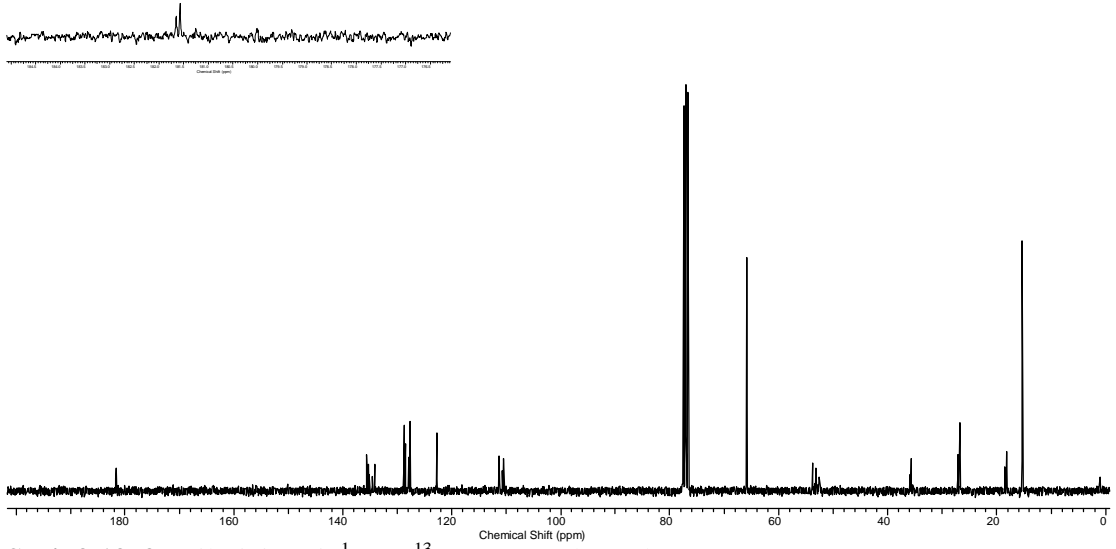
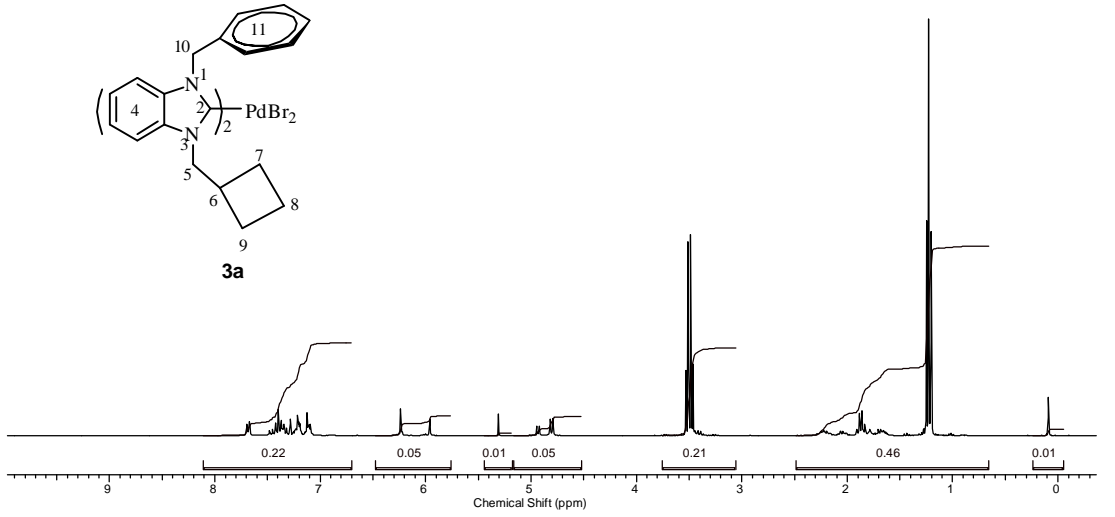
Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen benzimidazolyum tuzları Pd(OAc)₂ ile DMSO içerisinde etkileştirilerek karşılık gelen Pd-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen benzimidazol-2-iliden palladyum kompleksleri (**3a-3e**) şema 3.4’de verilmiştir.



Şema 3.4. Sentezlenen benzimidazol-2-iliden palladyum kompleksleri

Sentezlenen Pd-NHC komplekslerine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları şekil 3.13-3.15 ve 3.17, 3.18’ de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri ise çizelge 3.13-3.15 ve 3.17, 3.18’ de sunulmuştur.



Şekil 3.13. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

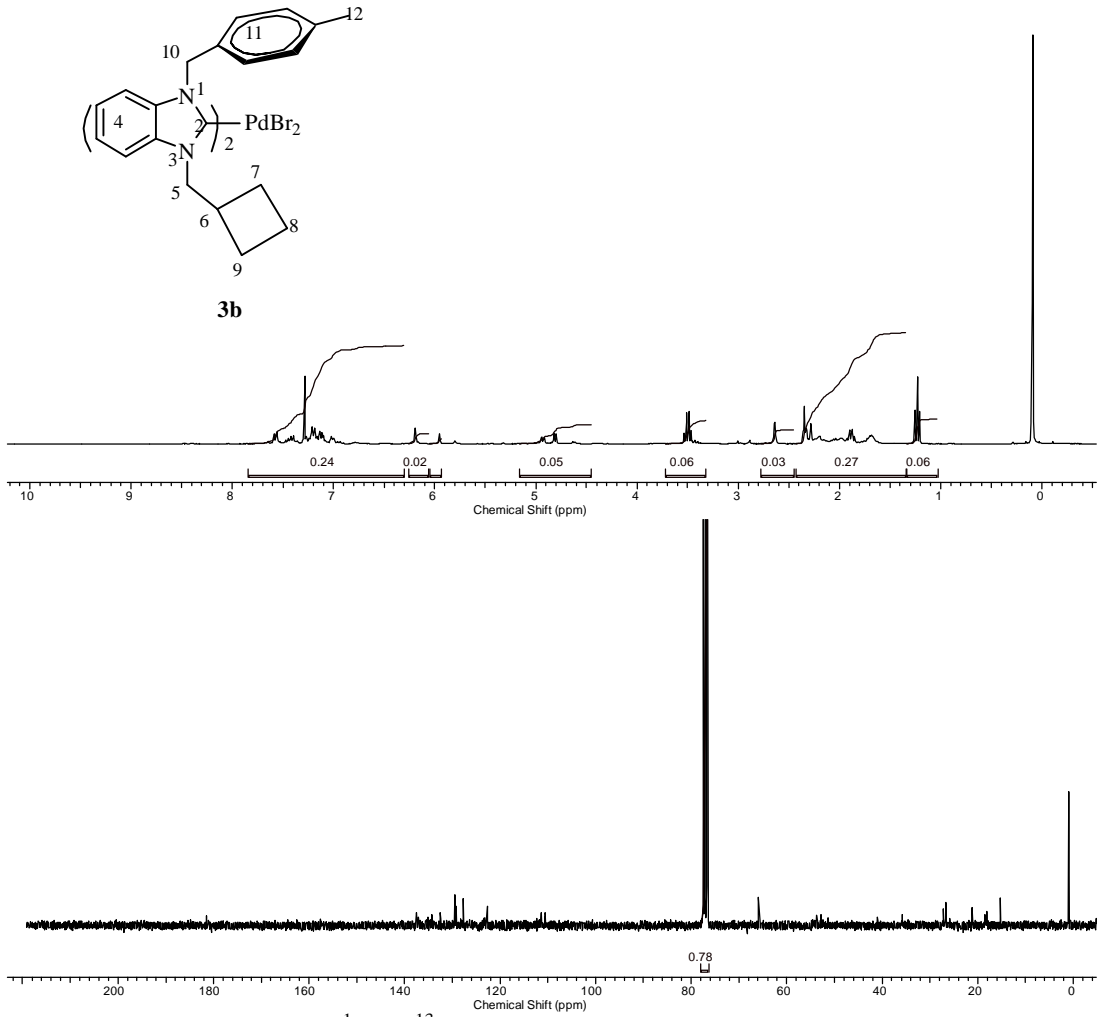
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	181.7, 181.6
4,11	7.09-7.69 (18H, m)	-	110.6, 110.7, 111.2, 111.3 128.5, 128.8, 134.2, 134.6 135.5, 135.6, 122.7 122.8, 127.7, 127.9
5	4.93, 4.81 (4H, d)	7.8	53.7
6	3.45 (2H, hept)	8.1	35.9, 35.7
7,9	1.87 (4H, q) 2.25-2.04 (4H, m)	7.8	27.2, 26.7
8	1.71-1.65 (4H, m)	-	18.5, 18.1
10	6.23, 5.96 (4H, s)	-	53.1, 52.5

3a Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ve $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ aromatik yapılarıdaki hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 7.09\text{-}7.69$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubundaki benzilik hidrojenleri $\delta = 6.23$ ve 5.96 ppm' de singlet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.93$ ve 4.81 ppm' de ($J = 7.8$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait **CH** hidrojenine ait sinyal $\delta = 3.45$ ppm' de ($J = 8.1$ Hz) heptet olarak görülmektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.87$ ppm' de ($J = 8.1$ Hz) quartet sinyal, $\delta = 2.25\text{-}2.04$ ppm ve $\delta = 1.71\text{-}1.65$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

3a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.7$ ve 181.6 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik yapıdaki karbon sinyalleri $\delta = 110.6, 110.7, 111.2, 111.3, 128.5, 128.8, 134.2, 134.6, 135.5, 135.6$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal $\delta = 53.1$ ve 52.5 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ benzil halkasındaki aromatik karbonlar ise $\delta = 122.7, 122.8, 127.6, 127.7, 127.9, 135.1$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta = 53.7$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait **CH** karbonu $\delta = 35.9$ ve 35.7 ppm' de sinyal verirken, CH_2 karbonlarına ait sinyaller ise $\delta = 27.2, 26.7$ ppm' de ve $\delta = 18.5, 18.1$ ppm' de görülmektedir.

Hem $^1\text{H-NMR}$, hem de $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında alkol piklerine ait karakteristik sinyallere rastlanmış olup bu durum NMR tüpünün tam kurutulmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

Komplekse ilişkin ^1H ve ^{13}C NMR' ları incelendiğinde bütün sinyallerin ikişer tane gözlenmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [95].



Şekil 3.14. **3b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

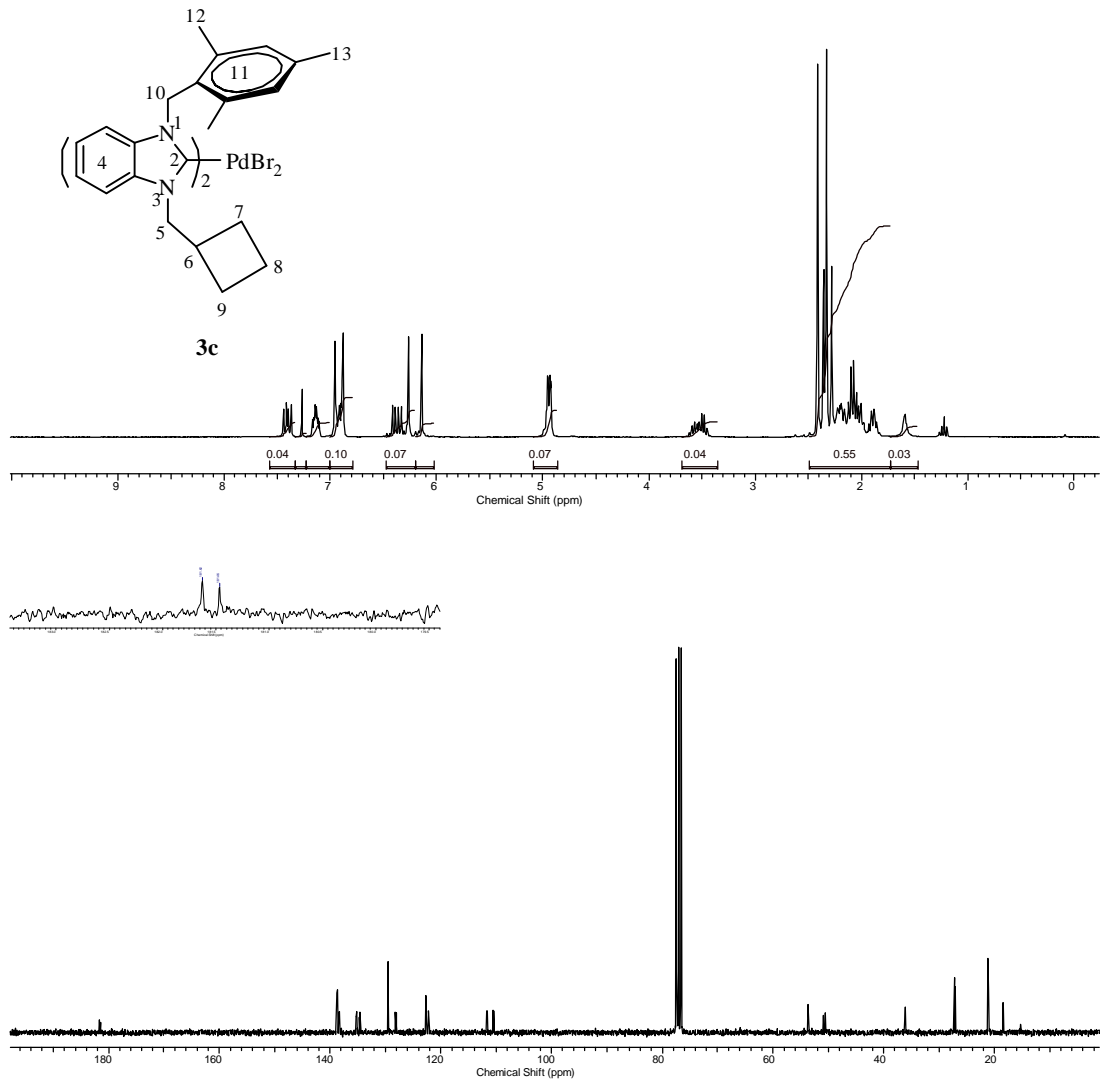
Çizelge 3.14. **3b** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	181.5, 181.4
4	6.65-7.47 (8H, m)	-	110.5, 111.4, 127.5 127.6, 132.5, 134.5
5	4.93, 4.81 (4H, d)	7.5	53.7
6	3.49 (2H, hept)	6.9	35.9, 35.8
7,9	1.89 (4H, q)	7.5	27.2, 26.8
	1.98-2.08 (4H, m)		
8	1.81-1.67 (4H, m)	-	18.5, 18.2
10	6.19, 5.94 (4H, s)	-	52.9, 52.8
11	7.51, 7.17 (8H, d)	7.5	122.6, 129.2, 129.4, 137.8
12	2.35, 2.33 (6H, s)	-	21.2

3b Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; benzimidazol halkasındaki $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 6.65\text{-}7.47$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.93$ ve 4.81 ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 3.49$ ppm' de ($J = 6.9$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.89$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) quartet sinyal, $\delta = 1.98\text{-}2.08$ ppm ve $\delta = 1.81\text{-}1.67$ ppm'de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 6.19$ ve 5.94 ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.51$ ve 7.17 ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$, metil hidrojenleri ise $\delta = 2.35$ ve 2.33 ppm' de singlet sinyal vermektedir.

3b Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.5$ ve 181.4 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik yapıdaki karbon sinyalleri $\delta = 110.5, 111.4, 127.5, 127.6, 132.5$ ve 134.2 ppm' de gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonu $\delta = 53.7$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 35.9$ ve 35.7 ppm' de; NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.2, 26.7$ ppm' de ve $\delta = 18.5, 18.1$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$, yapısındaki benzilik karbonuna ait sinyal $\delta = 52.9$ ve 52.8 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ grubuna ait aromatik karbonlar $\delta = 122.6, 129.2, 129.4, 137.8$ ppm' de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ grubundaki metil karbonu ise $\delta = 21.2$ ppm' de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^1H ve ^{13}C NMR' ları incelendiğinde bütün sinyallerin ikişer tane gözlenmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [95].



Şekil 3.15. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

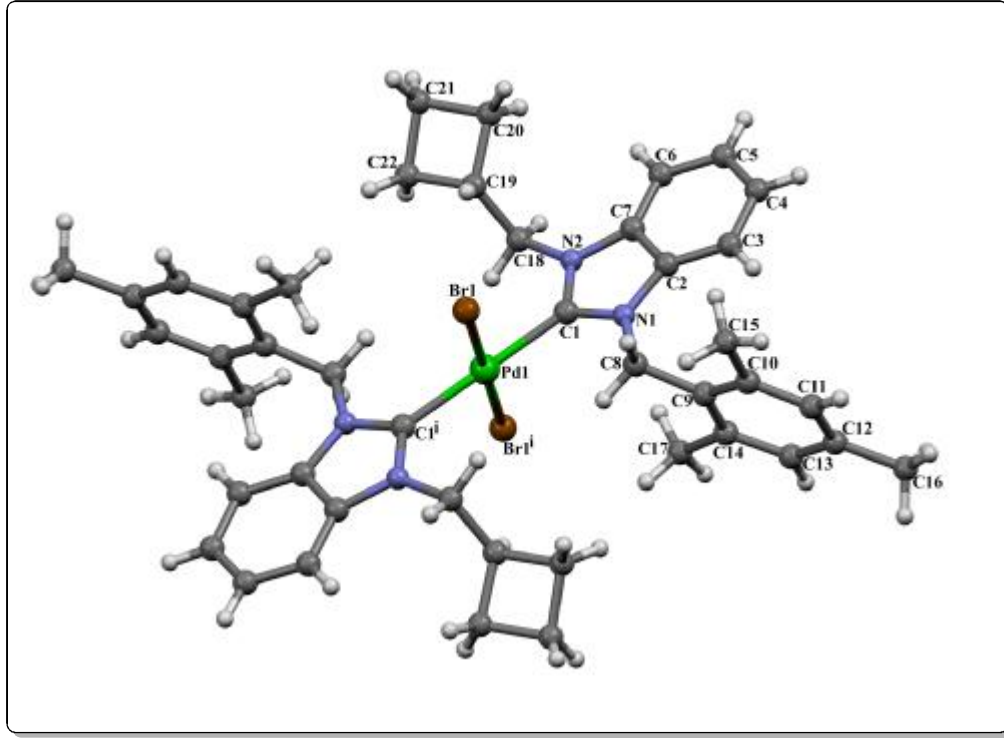
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	181.5, 181.6
4	6.33-6.47 (2H, m) 6.89-6.94 (2H, m) 7.10-7.17 (2H, m) 7.37-7.44 (2H, m)	-	110.3, 110.5, 111.6, 111.7 128.0, 128.2, 134.5, 134.7 135.2, 135.4, 134.5 135.1, 135.7
5	4.94, 4.93 (4H, d)	7.5	53.7
6	3.57 (2H, hept)	7.5	36.1, 36.0
7, 9	2.22-1.98 (8H, m) 1.70-1.84 (4H, m)		27.3, 27.0
8	1.88 (4H, q)	7.8	18.5, 18.4
10	6.14, 6.26 (4H, s)	-	50.9, 50.6
11	6.95, 6.88 (4H, s)	-	122.2, 122.6, 129.4, 129.5 138.3, 138.4, 138.7, 138.8
12, 13	2.41, 2.35, 2.33 2.28 (18H, s)	-	21.2, 21.1, 21.0, 15.3

3c Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik halkadaki hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 6.33-6.47$ ppm, $\delta = 6.89-6.94$ ppm, $\delta = 7.10-7.17$ ppm ve $\delta = 7.37-7.44$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.94$ ve 4.93 ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 3.57$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.88$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) quartet sinyal, $\delta = 2.22-1.98$ ppm ve $1.70-1.98$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubundaki benzilik hidrojenleri $\delta = 6.14$ ve 6.26 ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ aromatik hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 6.95$ ve 6.88 ppm' de singlet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait metil hidrojenleri ise $\delta = 2.41, 2.35, 2.33$ ve 2.88 ppm' de singlet sinyal vermektedir.

3c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.6$ ve 181.5 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik yapıdaki karbon sinyalleri $\delta = 110.3, 110.5, 111.6, 111.7, 128.0, 128.2, 134.5, 134.7, 135.2$ ve 135.4 ppm' de gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta = 53.7$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH karbonu $\delta = 36.1$ ve 36.0 ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.3, 27.0$ ppm ve $\delta = 18.5, 18.4$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ benzilik karbonuna ait sinyal $\delta = 50.9$ ve 50.6 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubundaki aromatik karbonlar $\delta = 122.6, 129.2, 129.4, 137.8$ ppm' de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ metil karbonları ise $\delta = 21.2, 21.1$ ve 21.0 ppm' de sinyal vermektedir.

Bileşiğe ait NMR verileri incelendiğinde $\text{Pd-C}_{\text{karben}}$ sinyalleri birbirine oldukça yakın iki farklı ppm değerlerinde sinyal vermiştir. Bileşiğe ait NMR sinyallerinin genellikle her grup için ikişer tane gelmesi yapının cis / trans karışımı olduğunu göstermektedir.

3c Kompleksinin yapısı X-ışını yöntemi kullanılarak da aydınlatılmıştır. X-ışını ile elde edilen yapının şekli şekil 3.16' da verilmektedir.

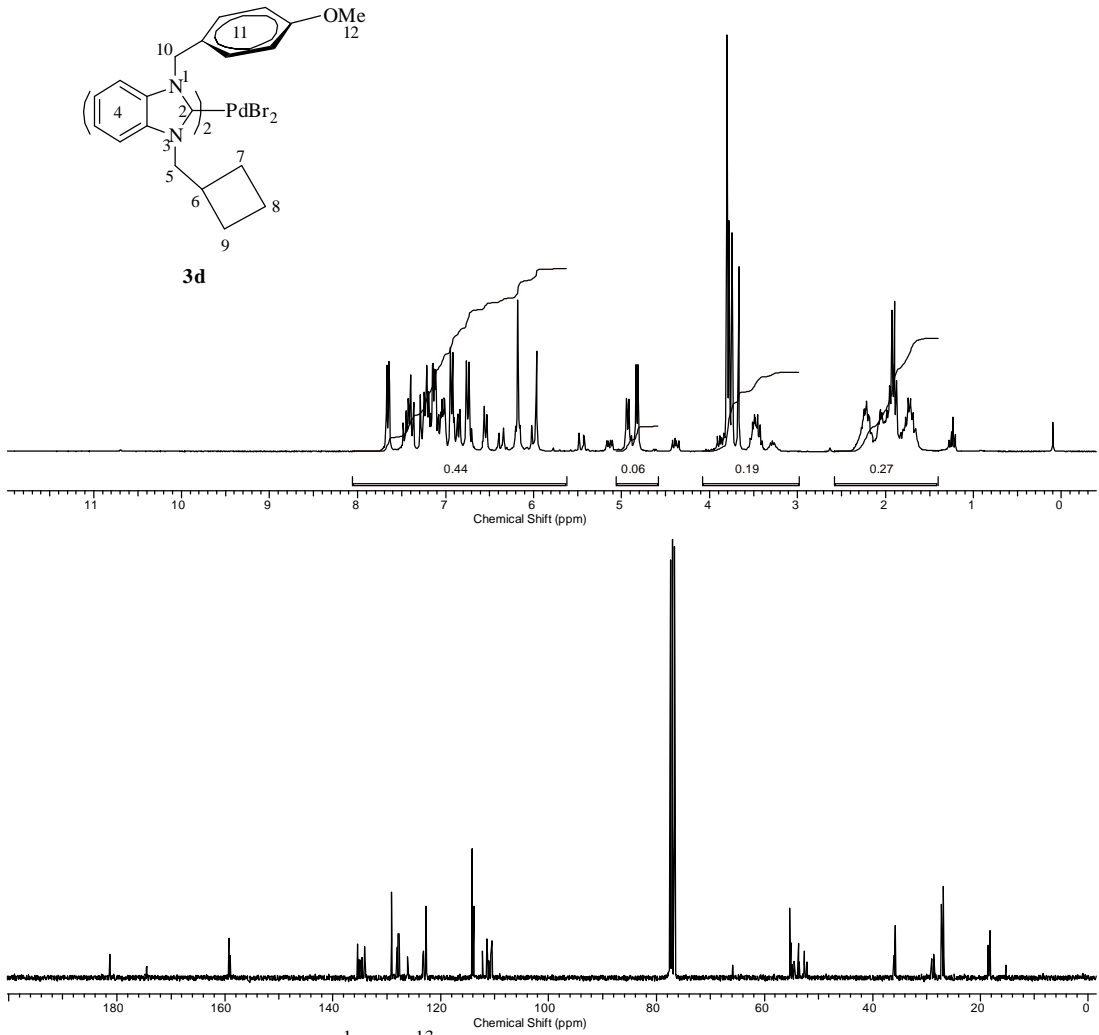


Şekil 3.16. 3c bileşiğine ait X-ışını yapısı

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi karedüzlem geometride olan komplekste Pd merkez atomuna ligantlar *trans*-konumdan bağlanmıştır.

Çizelge 3.16. 3c Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg)

Br1-Pd1	2.4427 (5)	C21-C22-C19	89.6 (5)
Pd1-C1 ¹	2.022 (3)	C1 ¹ -Pd1-C1	180.0 (3)
Pd1-Br1 ¹	2.4427 (5)	Br1 ¹ -Pd1-Br1	180.0
N2-C1-N1	106.9 (3)	C1-Pd1-Br1 ¹	91.85 (10)
N2-C1-Pd1	126.1 (3)	C1 ¹ -Pd1-Br1 ¹	88.15 (10)
N1-C1-Pd1	126.8 (3)	C1 ¹ -Pd1-Br1	91.85 (10)
C20-C21-C22	89.2 (5)	C1-Pd1-Br1	88.15 (10)



Şekil 3.17. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

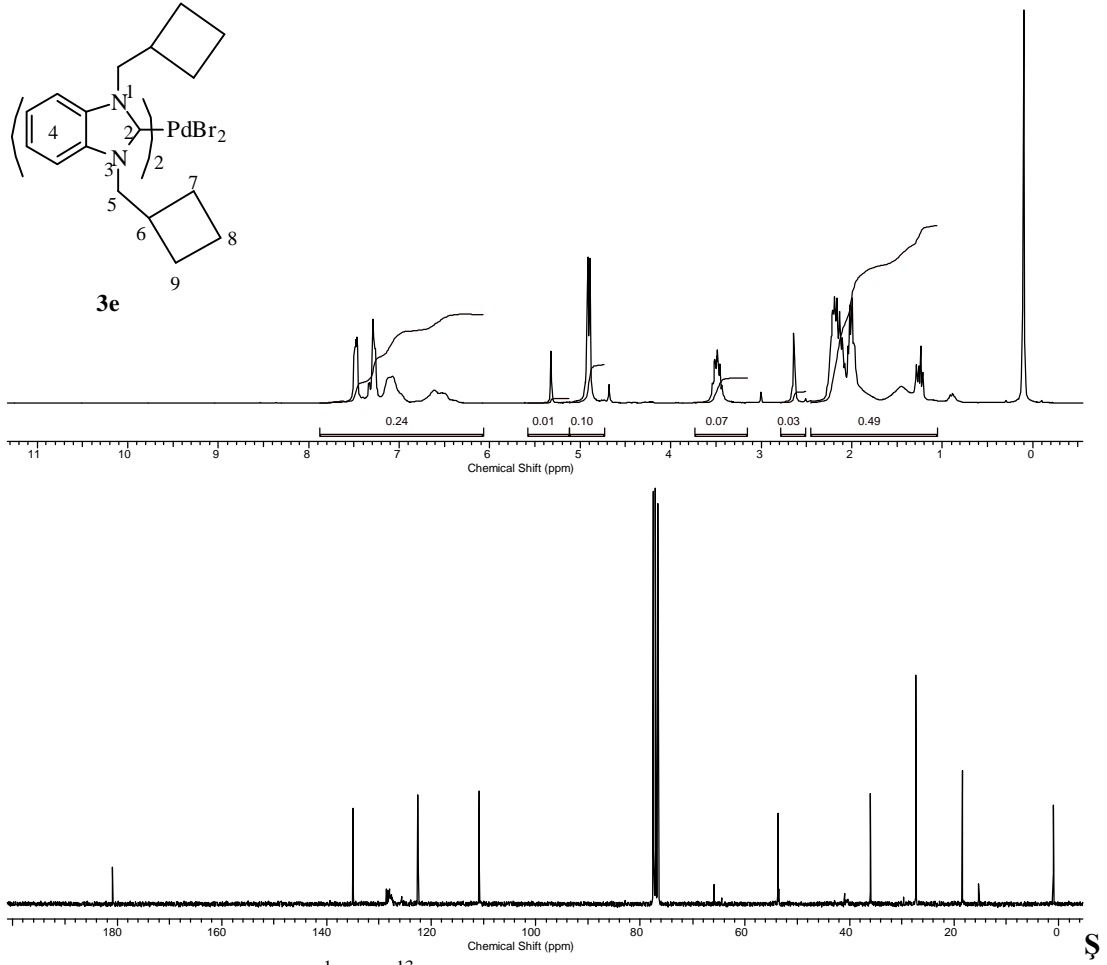
Çizelge 3.17. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	181.4, 181.3
4	7.01-7.26 (8H, m)	-	110.5, 110.7, 111.4 111.5, 127.6, 127.7 127.8, 128.1, 134.2 134.5, 135.7, 135.1
5	4.93, 4.82 (4H, d)	7.5	53.7
6	3.49 (2H, hept)	7.8	35.9, 35.8
7,9	1.91 (4H, q) 2.16-1.99 (4H, m)	7.5	27.2, 26.8
8	1.81-1.61 (4H, m)	-	18.5, 18.2
10	6.17, 5.96 (4H, s)	-	52.7, 52.2
11	7.47, 7.41	-	133.9, 114.2, 122.7, 122.7
12	6.93, 6.75 (8H, d) 3.81, 3.75 (6H, s)	8.4 -	129.1, 129.0, 159.3, 159.0 55.3, 55.2

3d Kompleksinin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde; $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 7.01\text{-}7.26$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.93$ ve 4.82 ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 3.49$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.91$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) quartet sinyal, $\delta = 2.16\text{-}1.99$ ppm ve $1.81\text{-}1.61$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}4$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 6.17$ ve 5.96 ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}4$ grubuna ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.47, 7.4, 6.93$ ve 6.75 ppm' de ($J = 8.4$ Hz) dublet sinyal olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}4$ grubundaki metoksi hidrojenleri ise $\delta = 3.81$ ve 3.75 ppm' de singlet sinyal vermektedir.

3d Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 181.4$ ve 181.3 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ aromatik yapıdaki karbon sinyalleri $\delta = 110.5, 110.7, 111.4, 111.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 134.5, 134.2, 135.4$ ve 135.1 ppm' de gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbonu $\delta = 53.7$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 35.9$ ve 35.8 ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.2$ ve 26.8 ppm $\delta = 18.5$ ve 18.2 ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{-}4$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 52.7$ ve 52.2 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{-}4$, aromatik karbonları $\delta = 113.9, 114.5, 122.7, 122.7, 129.0, 129.1, 159.3$ ve 159.0 ppm' de, $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{-}4$ grubundaki metoksi karbonu ise $\delta = 55.3$ ve 55.2 ppm' de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^1H ve ^{13}C NMR' ları incelendiğinde bütün sinyallerin ikişer tane gözlenmesi kompleksin *cis* / *trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [95].



ekil 3.18. 3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	180.8
4	6.51-6.61 (2H, m) 7.07-7.11 (2H, m) 7.26-7.41 (2H, m) 7.47-7.49 (2H, m)	-	110.8, 122.8, 134.9
5	4.91 (4H, d)	7.5	53.7
6	3.49 (2H, m)	-	35.9
7,9	2.08-2.21 (8H, m)	-	27.3
8	1.98-2.04 (4H, m)	-	18.5

3e Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasına ait aromatik hidrojenler $\delta = 6.51-6.61$ ppm, $\delta = 7.07-7.11$ ppm, $\delta = 7.26-7.41$ ppm ve $\delta = 7.47-7.49$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 4.91$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) dublet sinyal olarak gözlenmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 3.49$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.08-2.21$ ppm ve $\delta = 1.98-2.04$ ppm' de multipler sinyal vermektedir.

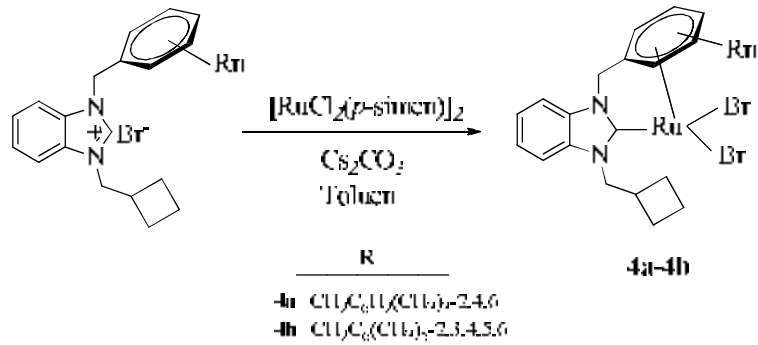
3e Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, palladyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 180.8$ ppm' de tek sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$, aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 110.8, 122.5, 134.5$ ppm' de gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonu $\delta = 53.7$ ppm' de, NCH_2 -**siklobütan** grubundaki CH karbonu $\delta = 35.9$ ppm'de, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.3$ ve 18.5 ppm' de sinyal vermektedir.

^{13}C NMR sonuçları incelendiğinde **3e** bileşiğine ait $\text{Pd-C}_{\text{karben}}$ sinyali $\delta = 180.8$ ppm'de tek bir değer olarak gözlenmiştir. Aynı şekilde diğer gruplara ait sinyallerin de hem $^1\text{H-NMR}$ hem de $^{13}\text{C-NMR}$ tek sinyal olarak görülmesi, diğer komplekslerde görüldüğü gibi izomer yapının oluşmadığını göstermektedir. Bu duruma NHC ligantındaki süstitüentlerin özdeş olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

3.4.Dibromo(1,3-disübstitüye benzimidazol-2-iliden)rutenyum(II)

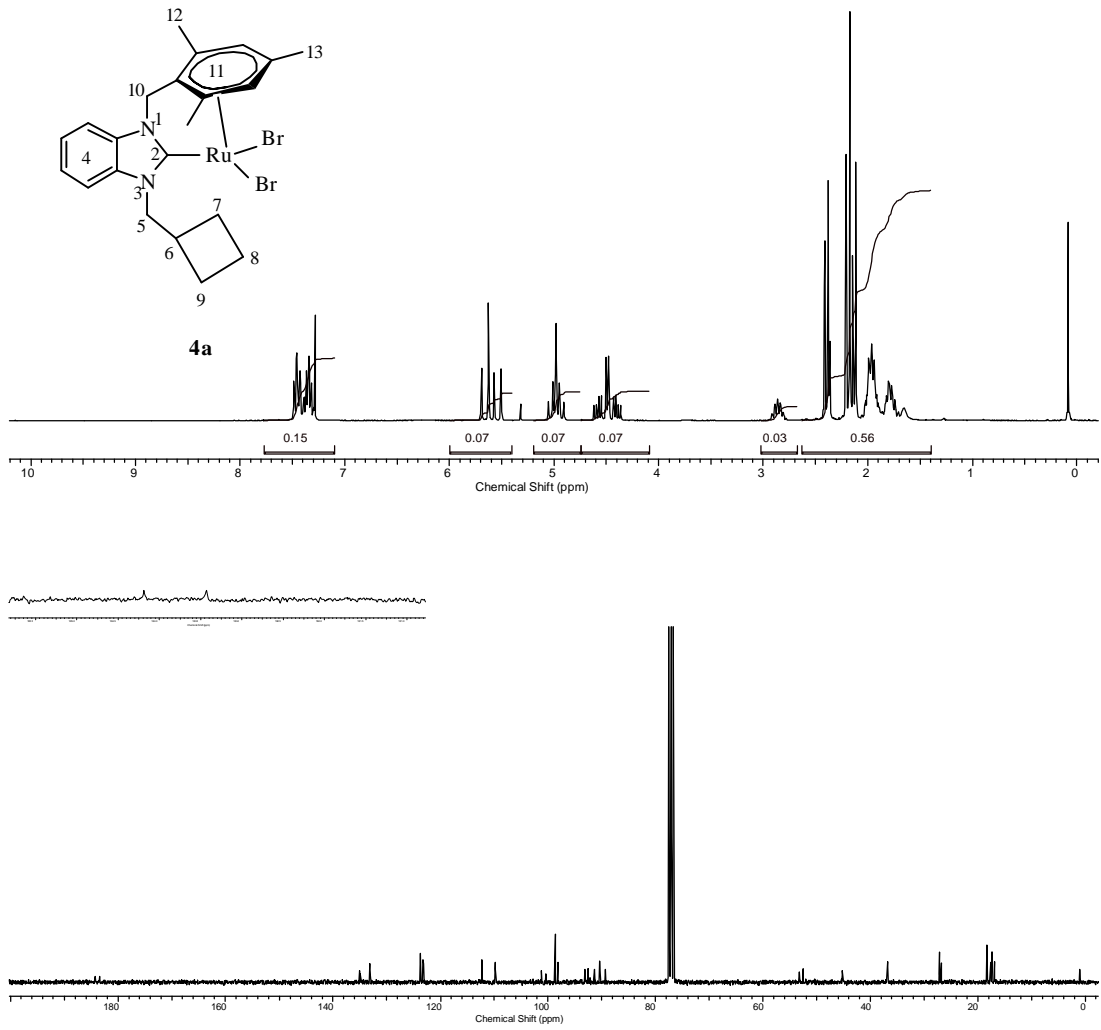
Komplekslerinin Sentezi

Dibromo(1,3-disübstitüye benzimidazol-2-iliden)rutenyum(II) komplekslerinin sentezine ait genel tepkime şema 3.5.' de verilmiştir.



Şema 3.5. Sentezlenen benzimidazol-2-iliden rutenyum kompleksleri

Sentezlenen benzimidazol-2-iliden rutenyum komplekslerine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.19-3.20' de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri ise çizelge 3.19-3.20' de sunulmuştur.



Şekil 3.19. 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

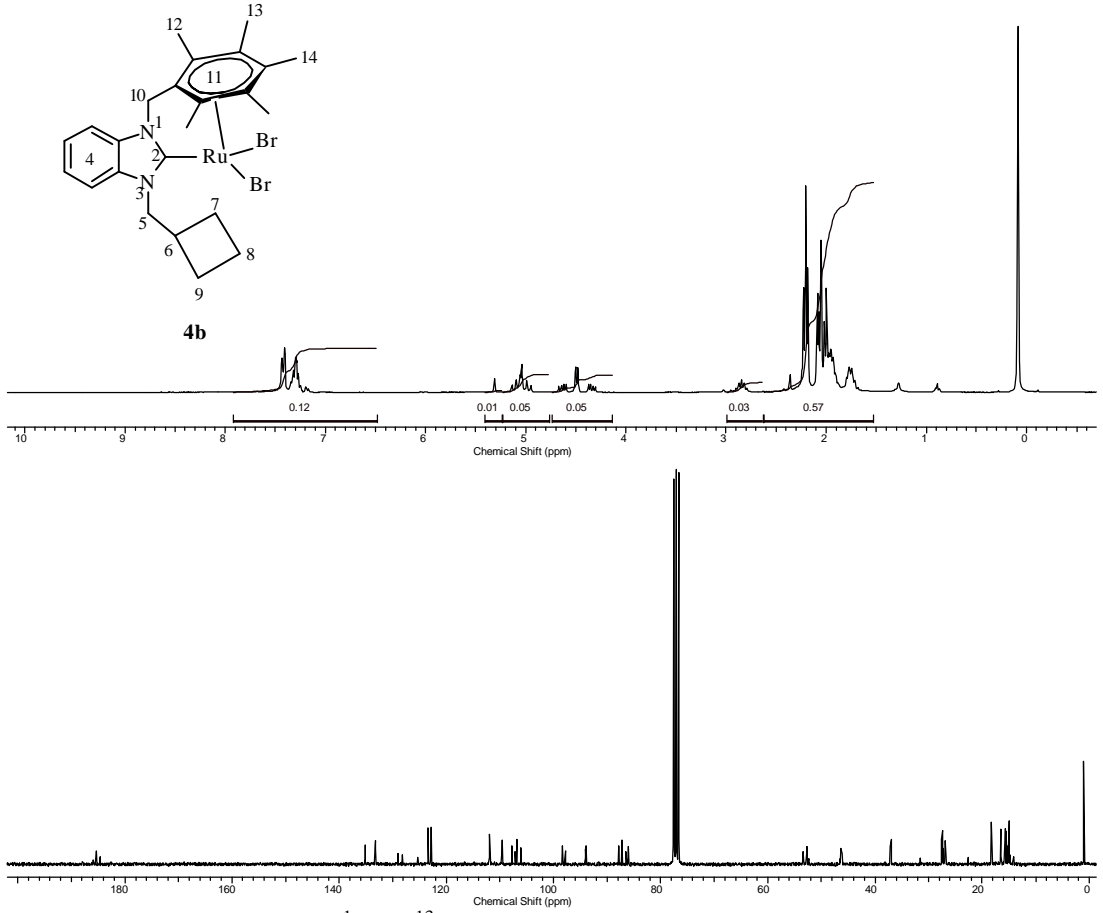
Çizelge 3.19. 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	184.2, 183.4
4	7.49-7.29 (4H, m)	-	135.0, 133.1, 123.7 123.2, 112.3, 109.8
5	4.60, 4.56 4.49, 4.42, 4.37 (2H, d)	7.5 6.9	53.2, 52.3
6	2.86 (1H, hept)	7.5	37.0, 36.9
7,9	2.02-1.86 (4H, m)	-	27.2, 27.1, 26.9, 26.8
8	1.83-1.74 (2H, m)	-	18.2
10	5.05, 5.01, 4.98 4.95, 4.91 (2H, s)	-	45.2, 45.0
11	5.69, 5.63 5.57, 5.51 (2H, s)	-	101.2, 100.4, 98.7, 98.3 98.2, 93.2, 92.5, 92.2
12,13	2.41, 2.38, 2.21	-	91.4, 90.4, 90.3, 89.3 17.7, 17.6, 17.5

4a Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasına ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.49\text{-}7.29$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 4.60, 4.56, 4.49, 4.42, 4.37$ ppm' de ($J = 7.5, 7.5, 6.9, 6.9, 6.9$ Hz) dublet olarak gözlenmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 2.86$ ppm' de ($J = 6.9$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan**, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 2.02\text{-}1.86$ ppm ve $\delta = 1.83\text{-}1.74$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$, benzilik hidrojenleri $\delta = 5.05, 5.01, 4.98, 4.95, 4.91$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ grubundaki aromatik hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 5.69, 5.63, 5.57, 5.51$ ppm' de singlet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta = 2.41, 2.38, 2.21, 2.17, 2.14$ ve 2.12 ppm' de görülmektedir.

4a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde rutenyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 184.2, 183.4$ ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasına ait sinyaller ise $\delta = 109.8, 112.3, 123.2, 123.7, 133.1$ ve 135.0 ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonunda $\delta = 53.2$ ve 52.3 ppm' de iki ayrı sinyal görülmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH karbonu $\delta = 37.0$ ve 36.9 ppm' de, NCH_2 -**siklobütan**, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.2, 27.1, 26.9, 26.8$ ppm' de ve $\delta = 18.2$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal $\delta = 45.2$ ve 45.0 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta = 101.2, 100.4, 109.5, 98.7, 98.3, 98.2, 93.2, 92.5, 92.2, 91.4, 90.4, 90.3$ ve 89.3 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta = 17.7, 17.6, 17.5, 17.4, 17.0, 16.9$ ppm' de sinyal vermektedir.

4a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{Ru-C}_{\text{karben}}$ etkileşimine ait $\delta = 184.2, 183.4$ ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. Aynı şekilde azot atomuna bağlı olan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-}2,4,6$ grubundaki benzilik karbonuna ait sinyaller de $\delta = 45.2$ ve 45.0 ppm' de olmak üzere iki ayrı sinyal vermiştir. Yine NCH_2 -siklobütan grubuna ait karbon atomu da $\delta = 53.2$ ve 52.3 ppm' de iki ayrı sinyal vermiştir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da ayrı ayrı sinyallerin görülmüş olması yapıda iki farklı izomerliğin olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.20. 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.20. 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	185.9, 185.4, 184.6
4	7.17-7.43 (4H, m)	-	109.5, 111.9, 122.8 123.4, 133.3, 135.2
5	4.65 (2H, d) 4.61, 4.49, 4.36, 4.31	7.2 6.9	53.4, 52.8, 52.4
6	2.84 (1H, hept)	7.8	37.2, 37.0
7,9	1.96-1.79 (4H, m)	-	27.5, 27.4, 27.2, 26.9
8	1.77-1.65 (2H, m)	-	18.3
10	5.14, 5.09, 5.06 5.04, 4.99, 4.95 (2H, s)	-	46.5, 46.4, 46.2
11	-	-	135.1, 129.0, 129.2, 125.3, 107.8 107.1, 106.9, 106.1, 98.3, 97.8 94.1, 93.8, 87.8, 87.2, 86.5, 86.0
12,13,14	2.22, 2.20, 2.18, 2.09 2.07, 2.05, 2.04 2.02, 1.99 (15H, s)	-	16.5, 16.4, 15.8, 15.7, 15.5 15.2, 15.1, 14.9, 14.8

4b Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasına ait aromatik hidrojenler $\delta = 7.17\text{-}7.43$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 4.65, 4.61, 4.49, 4.36, 4.31$ ppm' de ($J = 7.5, 7.5, 6.9, 6.9, 6.9$ Hz) dublet olarak gözlenmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 2.84$ ppm' de ($J = 7.8$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 1.96\text{-}1.79$ ppm ve $\delta = 1.77\text{-}1.65$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 5.14, 5.09, 5.06, 5.04, 4.99, 4.95$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubundaki metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta = 2.22, 2.20, 2.18, 2.09, 2.07, 2.05, 2.04, 2.02, 1.99$ ppm' de singlet olarak görülmektedir.

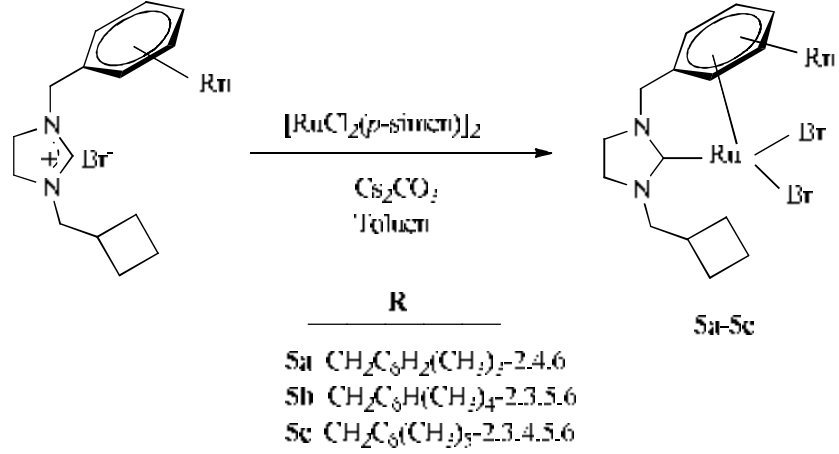
4b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, rutenyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 185.9, 185.4$ ve 184.6 ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ benzimidazol halkasına ait karbon sinyalleri $\delta = 109.5, 111.9, 122.8, 123.4, 133.3$ ve 135.2 ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbon sinyali $\delta = 53.4, 52.8, 52.4$ ppm' de görülmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH karbonu $\delta = 37.2$ ve 37.0 ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta = 27.5, 27.4, 27.2, 26.9$ ppm' de ve $\delta = 18.3$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubundaki benzilik karbonu $\delta = 46.5, 46.4$ ve 46.2 ppm' de üç farklı sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta = 135.1, 129.0, 129.2, 125.3, 107.8, 107.1, 106.9, 106.1, 98.3, 97.8, 94.1, 93.8, 87.8, 87.2, 86.5$ ve 86.0 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta = 16.5, 16.4, 15.8, 15.7, 15.5, 15.2, 15.1, 14.9$ ve 14.8 ppm' de sinyal vermektedir.

4b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{Ru-C}_{\text{karben}}$ etkileşimine ait $\delta = 185.9, 185.4$ ve 184.6 ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. Aynı şekilde azot atomuna bağlı olan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ benzilik karbona ait sinyaller $\delta = 46.5, 46.4$ ve 46.2 ppm' de olmak üzere üç ayrı sinyal vermiştir. Aynı şekilde NCH_2 -siklobütan grubuna ait karbon atomu da $\delta = 53.4, 52.8, 52.4$ ppm' de üç farklı sinyal vermiştir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da yine ayrı ayrı sinyallerin görülmüş olması yapıda üç farklı izomerliğin olabileceğini göstermektedir.

3.5.Dibromo(1,3-disübstitüeyimidazolidin-2-iliden)rutenyum(II)

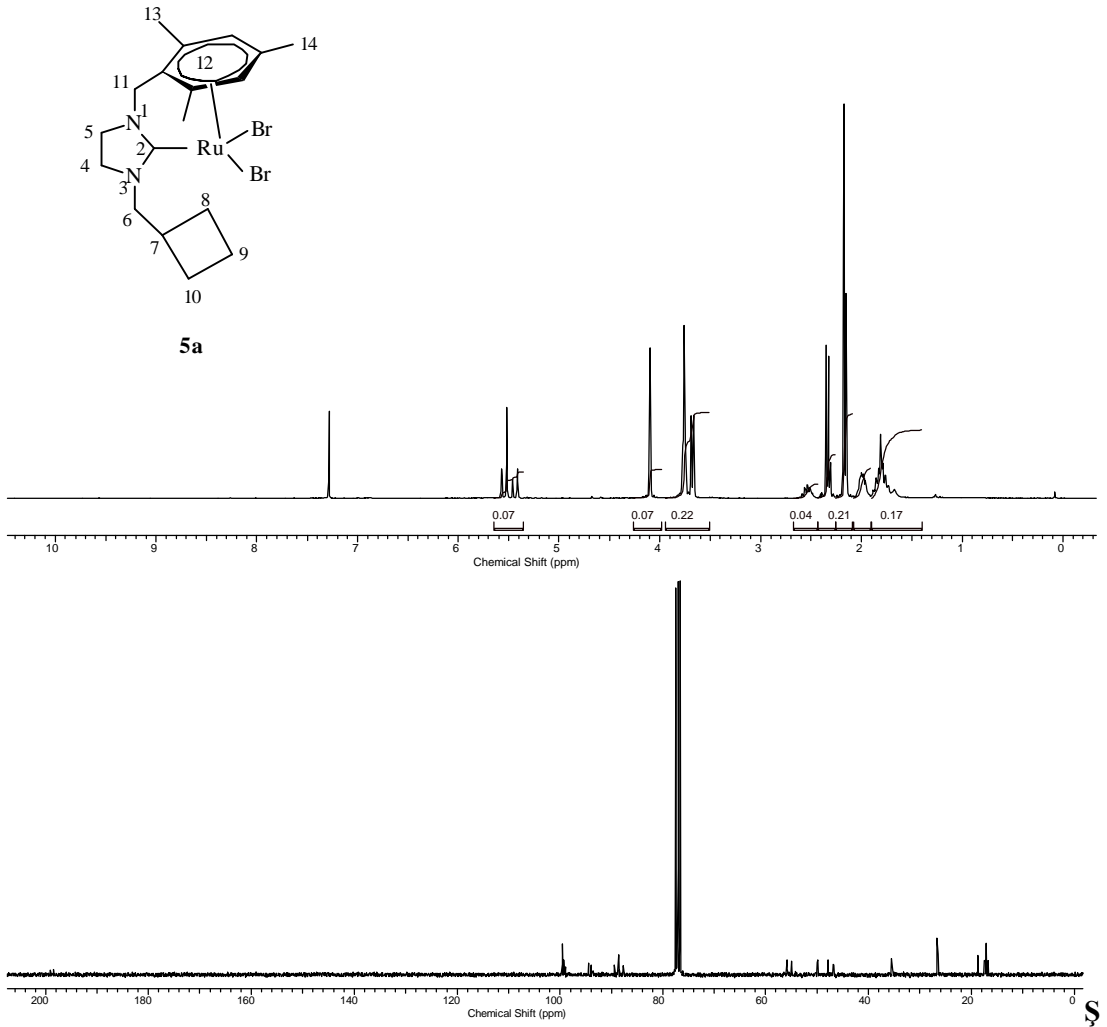
Komplekslerinin Sentezi

Dibromo(1,3-disübstitüeyimidazolidin-2-iliden)rutenyum(II) komplekslerinin (5a-5c) sentezine ait genel tepkime şema 3.6' da verilmiştir.



Şema 3.6. Sentezlenen imidazolidin-2-iliden rutenyum kompleksleri

Sentezlenen imidazolidin-2-iliden rutenyum, komplekslerine ait 1H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.21, 3.22 ve 3.24'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri ise çizelge 3.21, 3.22, 3.24' de sunulmuştur.



ekil 3.21. 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

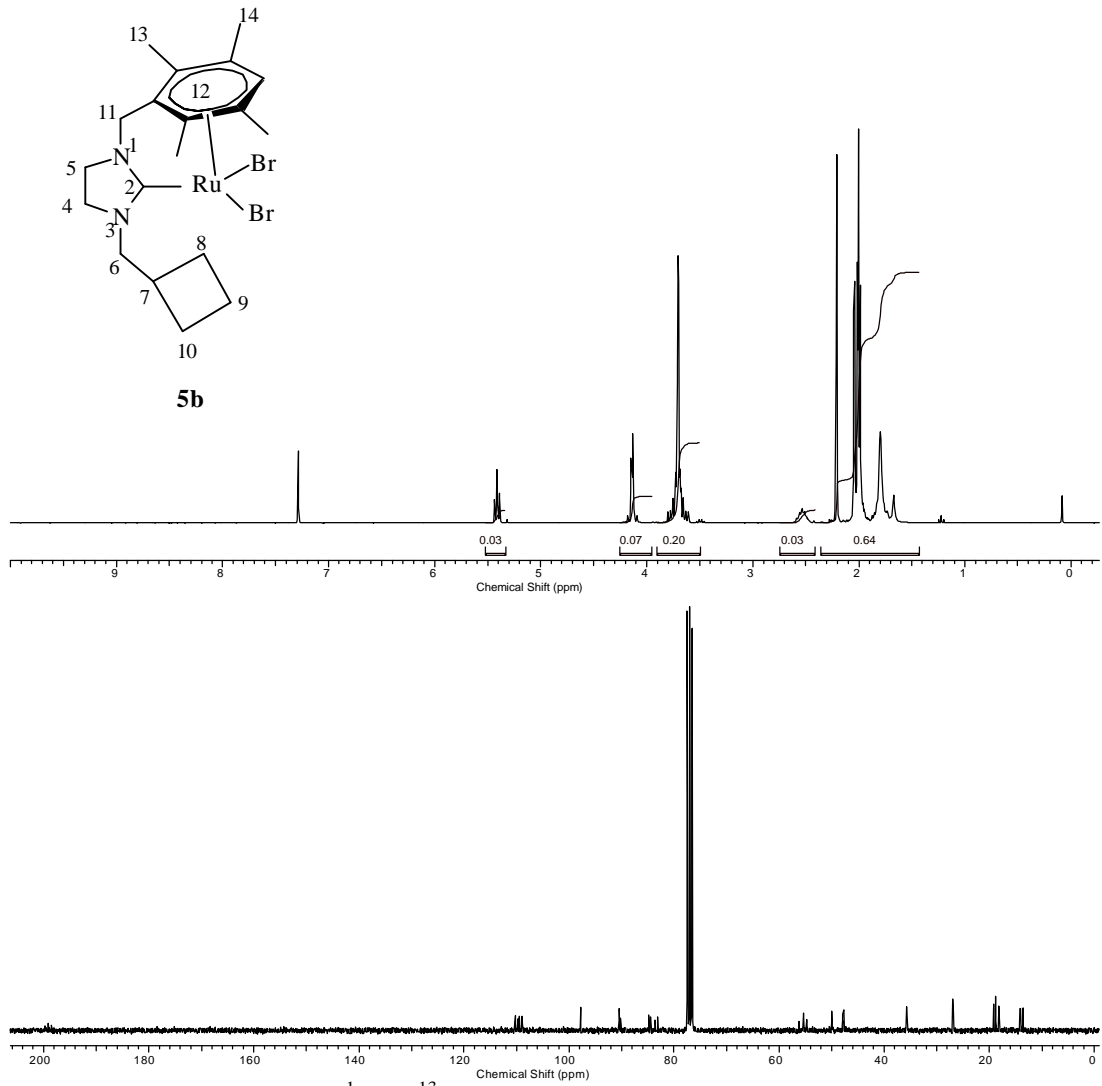
Çizelge 3.21. 5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.2, 198.4
4,5	3.76 (6H, m)	-	47.9, 47.8, 46.8, 46.7
6	3.68 (2H, d)	7.2	55.8, 54.9
7	2.51-2.56 (1H, m)	-	35.5, 35.4
8,10	1.67-1.89 (4H, m)	-	26.6, 26.5
9	1.94-2.03 (2H, m)	-	18.7, 18.6
11	4.09 (2H, s)	-	49.9, 49.8
12	5.57-5.52, 5.41 (2H, s)	-	99.7, 99.5, 99.4, 99.2 99.1, 98.9, 94.5, 93.4 89.4, 88.6, 88.4, 87.6
13,14	2.35, 2.33, 2.31, 2.18 2.17, 2.15 (9H, s)	-	17.5, 17.4, 17.3 17.1, 16.8, 16.7

5a Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasındaki hidrojenler $\delta = 3.76$ ppm'de singlet olarak görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta = 3.68$ ppm' de ($J = 7.2$ Hz) dublet sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan, CH hidrojeni $\delta = 2.51$ - 2.56 ppm' de sinyal verirken, CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.94$ - 2.03 , $\delta = 1.67$ - 1.89 ppm' de multiplet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 4.09$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubundaki aromatik hidrojenlere ait sinyaller $\delta = 5.57$, 5.52 ve 5.41 ppm' de singlet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubundaki metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta = 2.35$, 2.33 , 2.31 , 2.18 , 2.17 ve 2.15 ppm' de görülmektedir.

5a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde rutenyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 199.2$, 198.4 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasına ait karbon sinyalleri ise $\delta = 47.9$, 47.8 , 46.8 , 46.7 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 49.9$, 49.8 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta = 99.7$, 99.5 , 99.4 , 99.2 , 99.1 , 98.9 , 94.5 , 93.9 , 89.4 , 88.6 , 88.4 , 87.6 ppm' de görülmektedir. NCH_2 -siklobütan, CH_2 karbonunda $\delta = 55.8$, 54.9 ppm' de iki ayrı sinyal görülmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta = 35.5$, 35.4 ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta = 26.9$, 26.5 ppm ve $\delta = 18.7$, 18.6 ppm' de sinyal vermektedir.

5a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{Ru-C}_{\text{karben}}$ etkileşimine ait $\delta = 199.2$, 198.4 ppm' de iki ayrı sinyal verdiği görülmektedir. Aynı şekilde azot atomuna bağlı olan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$ benzilik karbonuna ait sinyaller $\delta = 49.9$ ve 49.8 ppm' de olmak üzere iki ayrı sinyal vermiştir. Aynı şekilde NCH_2 -siklobütan grubuna ait karbon atomu için de $\delta = 55.8$ ve 54.9 ppm' de iki farklı sinyal gözlenmiştir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da yine ayrı ayrı sinyallerin görülmüş olması yapıda iki farklı izomerliğin olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.22. 5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

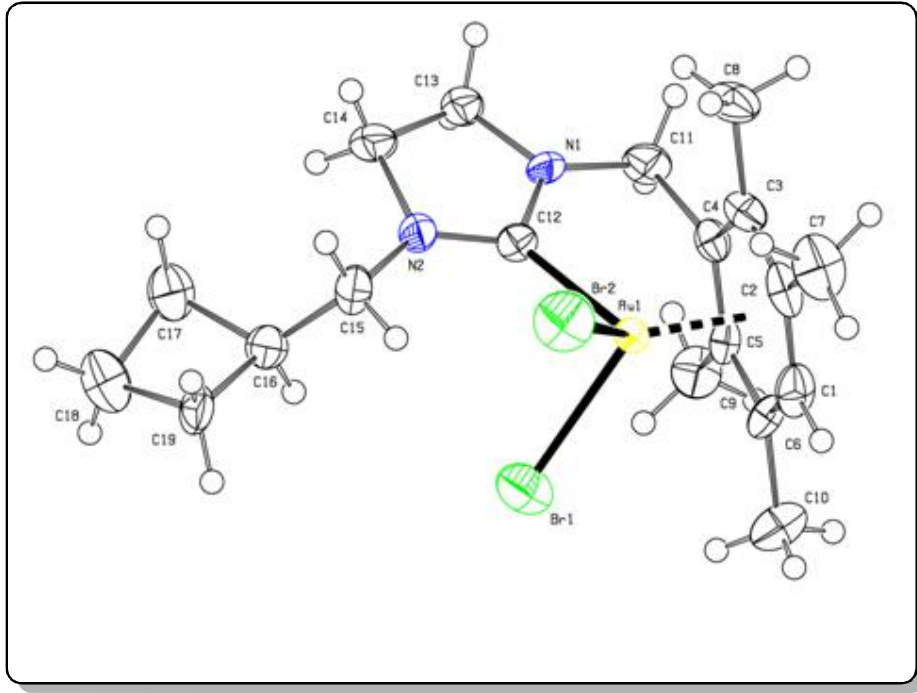
Çizelge 3.22. 5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	199.8, 199.5, 199.2
4,5,6	3.61-3.80 (6H, m)	-	49.9, 49.8 56.3, 55.4, 54.7
7	2.51-2.56 (1H, m)	-	35.7
8,9,10	1.67-1.95 (6H, m)	-	26.9, 26.8 18.2, 18.1
11	4.15, 4.14, 4.13 (2H, s)	-	47.8, 47.7, 47.6
12	5.43, 5.41, 5.39 (1H, s)	-	110.3, 109.8, 109.5, 108.9 97.8, 90.5, 90.4, 90.2 84.9, 84.5, 83.6, 83.1
13,14	2.21, 2.05, 2.04, 2.01 2.00, 1.99 (12H, s)	-	19.2, 19.1, 18.8 14.2, 14.0, 13.6

5b Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasına ait hidrojenler ve NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 hidrojenleri $\delta= 3.61-3.80$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH hidrojeni $\delta= 2.51-2.56$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenleri ise $\delta= 1.67-1.95$ ppm'de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta= 4.15, 4.14$ ve 4.13 ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubundaki aromatik hidrojen sinyali $\delta= 5.43, 5.41$ ve 5.39 ppm' de singlet olarak görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubundaki metil hidrojenlerine ait sinyaller ise $\delta= 2.21, 2.05, 2.04, 2.01, 2.00$ ve 1.99 ppm' de görülmektedir.

5b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde rutenyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta= 199.8, 199.5, 199.2$ ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasına ait karbon sinyalleri $\delta= 49.9$ ve 49.8 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubundaki benzilik karbonuna ait sinyal $\delta= 47.8, 47.7, 47.6$ ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta= 110.3, 109.8, 109.5, 108.9, 97.8, 90.5, 90.4, 90.2, 84.9, 84.5, 83.6, 83.1$ ppm' de olduğu görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta= 19.2, 19.1, 18.8, 14.2, 14.0, 13.6$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 karbonu $\delta= 56.3, 55.4, 54.7$ ppm' de üç ayrı sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH karbonu $\delta= 35.7$ ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta= 26.9, 26.8$ ppm ve $\delta= 18.2, 18.1$ ppm' de sinyal vermektedir.

5b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{Ru-C}_{\text{karben}}$ etkileşimine ait $\delta= 199.8, 199.2, 199.5$ ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. Aynı şekilde azot atomuna bağlı olan $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$ benzilik karbonuna ait sinyaller $\delta= 47.8, 47.7$ ve 47.6 ppm' de olmak üzere üç ayrı sinyal vermiştir. Aynı şekilde NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbon atomu için de $\delta= 56.3, 55.4$ ve 54.7 ppm' de üç farklı sinyal gözlenmiştir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da yine ayrı ayrı sinyallerin görülmüş olması yapıda üç farklı izomerliğin olabileceğini göstermektedir. **5b** Kompleksine ait X-ışını şekli şekil 3.23'de verilmiştir.



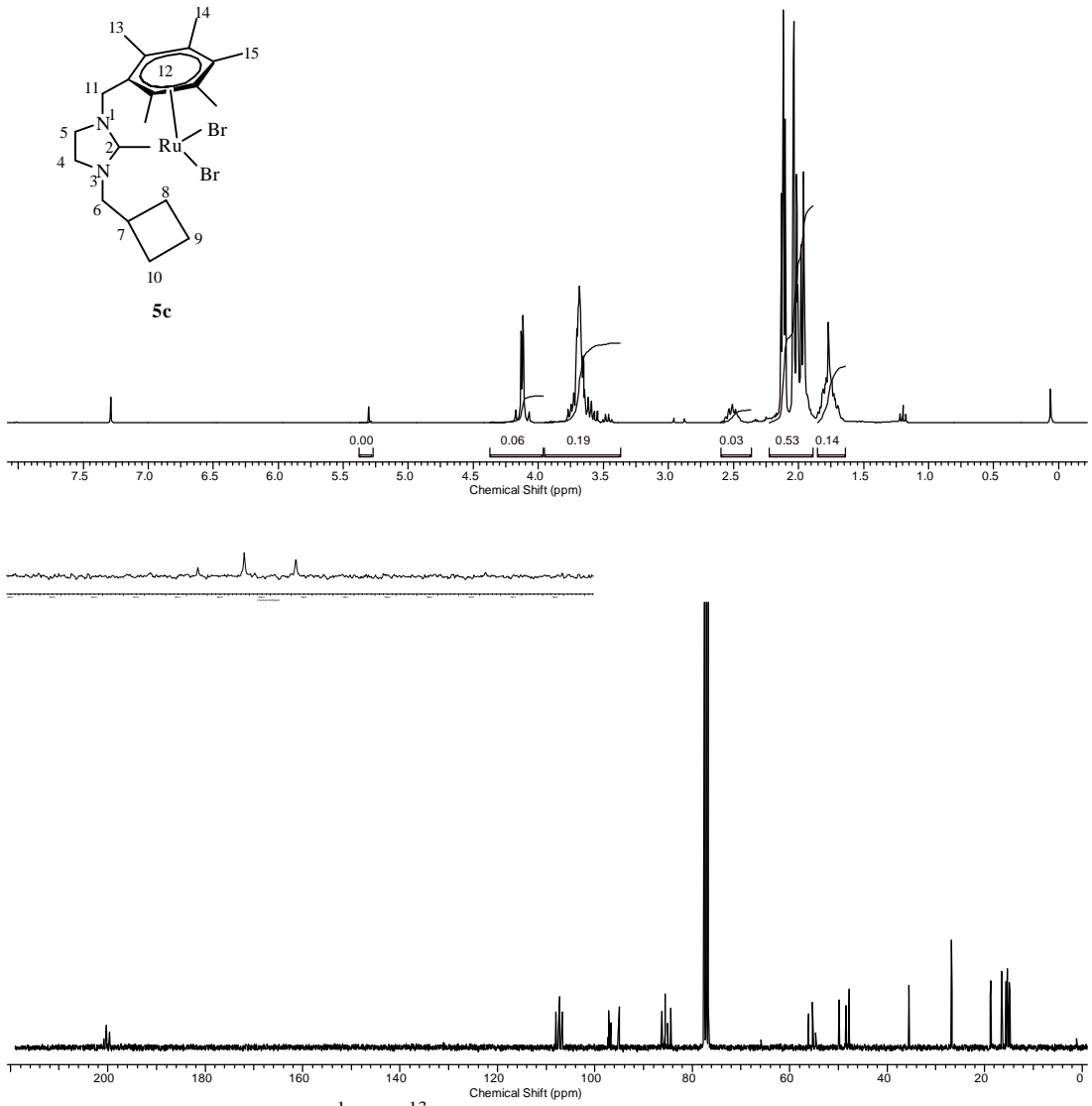
Şekil 3.23. 5b bileşiğine ait X-ışını yapısı

Şekil 3.23’de görüldüğü gibi rutenyum atomu aromatik halkaya η^6 -şeklinde bağlanmıştır.

Çizelge 3.23 5b Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg)

C1-Ru1	2.300 (11)	C12-Ru1	2.047 (10)
C2-Ru1	2.266 (10)	Br1-Ru1	2.5214 (16)
C3-Ru1	2.208 (11)	Br2-Ru1	2.5161 (19)
C4-Ru1	2.099 (10)	C12-Ru1-Br2	89.9 (3)
C5-Ru1	2.187 (11)	C12-Ru1-Br1	89.6 (3)
C6-Ru1	2.272 (10)	Br2-Ru1-Br1	94.19 (6)

Çizelge 3.23’de görüldüğü gibi $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$ -2,3,5,6 halkasındaki karbon atomlarından C4 karbonu (benzen halkasının CH_2 grubuna bağlı olan karbonu) rutenyum ile daha kuvvetli bağ oluşturmuştur. Halka karbonlarından metal atomu ile en zayıf etkileşim ise halkanın aromatik hidrojen içeren C1 karbonudur. Aromatik halkanın metil bağlı olan karbonları ise (C2, C3, C5 ve C6) aynı konumda olan C2 ve C6 karbonlarının rutenyumla oluşturduğu bağın kuvveti ve C3 ve C5 karbonlarının rutenyumla oluşturduğu bağ kuvvetlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. En kuvvetli etkileşim ise karben karbonu (C12) ile olmaktadır.



Şekil 3.24. 5c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

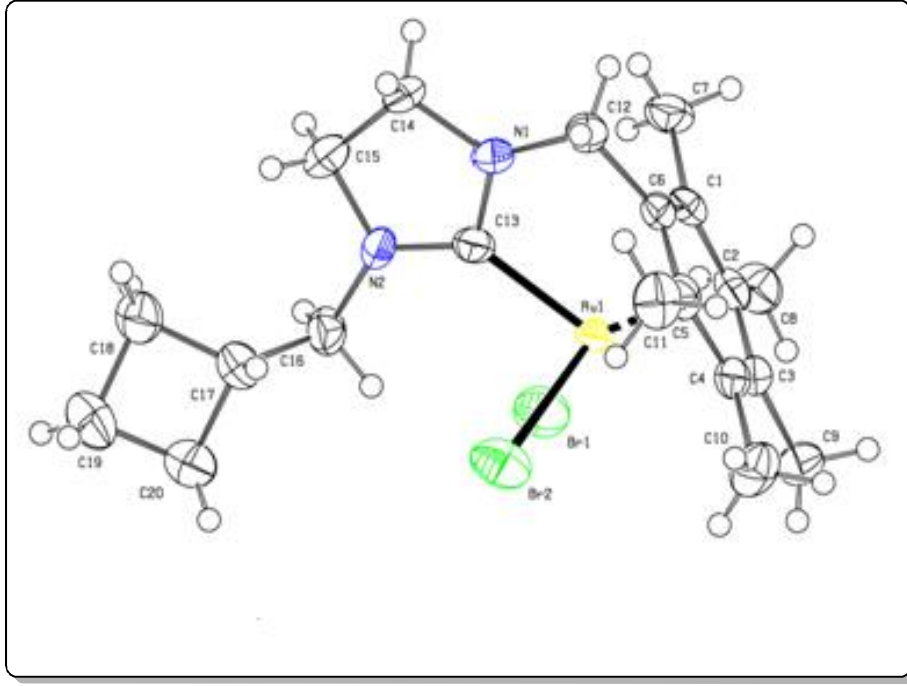
Çizelge 3.24. 5c Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	200.8, 200.3, 199.7
4,5,6	3.46-3.77 (6H, m)	-	49.9, 49.8 56.1, 55.3, 54.6
7	2.52 (1H, hept)	7.5	35.6, 35.5
8,9,10	1.69 (6H, m)	-	26.8, 26.6 18.8, 18.7
11	4.12, 4.13 (2H, s)	-	48.5, 48.4, 48.3
12	-	-	108.0, 107.5, 107.3, 106.7 97.2, 96.8, 95.1, 95.0 86.2, 85.7, 85.0, 84.5
13,14,15	2.13, 2.11, 2.10, 2.04 2.01, 2.00, 1.98 1.96 (15H, s)	-	16.5, 16.4, 15.6, 15.5 15.3, 15.1, 14.9, 14.8

5c Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasındaki hidrojenler ve NCH_2 -siklobütan grubundaki CH_2 hidrojenlerine ait sinyaller $\delta = 3.46\text{-}3.77$ ppm' de multipler olarak gözlenmektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH hidrojeni $\delta = 2.52$ ppm' de ($J = 7.5$ Hz) heptet sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubundaki CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 1.69\text{-}1.93$ ppm'de multipler sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait benzilik hidrojenleri $\delta = 4.12$ ve 4.13 ppm' de singlet sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubundaki metil hidrojenleri ise $\delta = 2.13, 2.11, 2.10, 2.04, 2.01, 2.00, 1.98$ ve 1.96 ppm' de singlet olarak görülmektedir.

5c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde rutenyumun bağlı olduğu $^2\text{C}_{\text{karben}}$ karbonunun $\delta = 200.8, 200.3$ ve 199.7 ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ imidazol halkasındaki karbon atomlarına ait sinyaller $\delta = 49.9$ ve 49.8 ppm' de görülmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait benzilik karbonu $\delta = 48.5, 48.4, 48.3$ ppm' de sinyal vermektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait aromatik karbon sinyalleri $\delta = 108.0, 107.5, 107.3, 106.7, 97.2, 96.8, 95.1, 95.0, 86.2, 85.7, 85.0, 84.5$ ppm' de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ grubuna ait metil karbonları ise $\delta = 16.5, 16.4, 15.6, 15.5, 15.3, 15.1, 14.9, 14.8$ ppm' de sinyal vermektedir. NCH_2 -siklobütan grubuna ait CH_2 karbonu $\delta = 56.1, 55.3, 54.6$ ppm' de üç ayrı sinyal vermektedir. NCH_2 -**siklobütan** grubuna ait CH karbonu $\delta = 35.6$ ve 35.5 ppm' de, CH_2 karbonları ise $\delta = 26.8, 26.6$ ppm' de ve $\delta = 18.8, 18.7$ ppm' de sinyal vermektedir.

5c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\text{Ru-C}_{\text{karben}}$ etkileşimine ait $\delta = 200.8, 200.3, 199.7$ ppm' de üç ayrı sinyal verdiği görülmektedir. Aynı şekilde azot atomuna bağlı olan $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-}2,3,4,5,6$ benzilik karbonuna ait sinyaller $\delta = 48.5, 48.4$ ve 48.3 ppm' de olmak üzere üç ayrı sinyal vermiştir. Aynı şekilde NCH_2 -siklobütan grubuna ait karbon atomu için de $\delta = 56.1, 55.3$ ve 54.6 ppm' de üç farklı sinyal gözlenmiştir. Bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da yine ayrı ayrı sinyallerin görülmüş olması yapıda üç farklı izomerliğin olabileceğini göstermektedir. **5c** Kompleksine ait X-ışını şekli şekil 3.25' de verilmiştir.



Şekil 3.25. 5c bileşiğine ait X-ışını yapısı

Şekil 3.25’de görüldüğü gibi rutenyum atomu aromatik halkaya η^6 -şeklinde bağlanmıştır.

Çizelge 3.25. 5c Bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları (Å) ve açıları (deg)

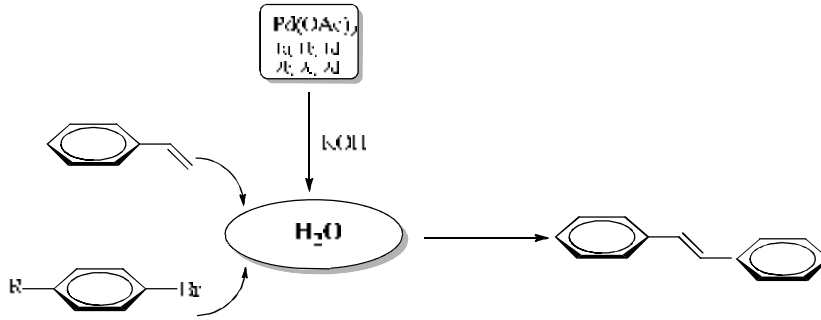
C1-Ru1	2.205 (7)	C13-Ru1	2.043 (8)
C2-Ru1	2.240 (8)	Br1-Ru1	2.5445 (12)
C3-Ru1	2.281 (8)	Br2-Ru1	2.5014 (12)
C4-Ru1	2.275 (8)	C13-Ru1-Br1	95.4 (2)
C5-Ru1	2.175 (8)	C13-Ru1-Br2	87.9 (2)
C6-Ru1	2.108 (7)	Br2-Ru1-Br1	90.93 (4)

Çizelge 3.25’de görüldüğü gibi $\text{NCH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5$ -2,3,4,5,6 halkasındaki karbon atomlarından C6 karbonu (benzen halkasının CH_2 grubuna bağlı olan karbonu) rutenyum ile daha kuvvetli bağ oluşturmuştur. Halka karbonlarından metal atomu ile en zayıf etkileşim ise halkanın p-konumundaki metilin bağlı olduğu karbon atomu olan C3 karbonudur. En kuvvetli etkileşim ise 5b bileşiğinde de olduğu gibi karben karbonu (C13) ile olmaktadır.

3.6. Azolyum Tuzlarının Heck Eşleşme Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Sentezlenen imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzları *N*-Heterosiklik karben öncülü olarak görev yapmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı azolyum tuzları bazı katalitik tepkimelerde aktif katalizör olarak kullanılır.

Organik sentezlerde C-C bağ oluşum tepkimeleri için önemli bir metot olan Heck eşleşmesi aril halojenürler ile alkenlerin, Pd katalizörlüğünde oluşturulan etkili bir katalitik sistemdir. Sentezlenen NHC tuzları ile Pd(OAc)₂ *insitu* ortamında oluşturulan katalitik sistemin sulu ortamda ve ılımlı koşullarda gerçekleştirilen Heck tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir (Şema 3.7).



Şema 3.7. Azolyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilen Heck tepkimesi

Deneyisel çalışmalar öncelikle optimizasyon koşullarının belirlenmesiyle başlamaktadır. Bu amaçla Heck eşleşme tepkimesinde kullanılabilecek etkin bazın belirlenmesi için 4-Bromoasetofenon ile stirenin, 80 °C’ de ve suda gerçekleşen tepkimesinde katalizör olarak **1a**/Pd(OAc)₂ kullanılarak KOH, NaOH, KOBu^t, K₂CO₃, Cs₂CO₃ gibi çeşitli bazlar kullanıldı. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.26’da verilmiştir.

Çizelge 3.26. Heck tepkimesi için kullanılan bazlar

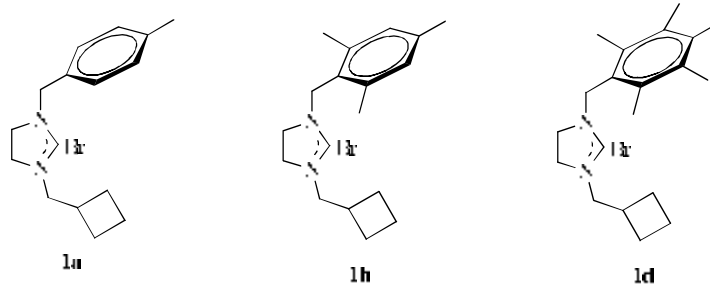
Deney no	NHC tuzu	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre (h)	Verim
1	1a	Cs ₂ CO ₃	80	3	40
2	1a	KOBu ^t	80	3	93
3	1a	KOH	80	3	95
4	1a	NaOH	80	3	87
5	1a	K ₂ CO ₃	80	3	35
6	1a	KOH	60	3	55
7	1a	KOH	80	1	75
8	-	KOH	80	15	10

Tepkime şartları: stiren (1.5 mmol), 4-bromoasetofenon (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), **1a** (% 2.0 mmol), Pd(OAc)₂ (% 1.0 mmol), su (5 mL), 80 °C, Ürünlerin dönüşümü GC' de kontrol edildi.

Bulunan sonuçlara göre KOH ve KOBu^t bazlarının ürüne dönüşümü yüksek oranlarda gerçekleştirdiği görülmüştür. Ancak maliyet olarak düşünüldüğünde yapılan diğer deneyler için KOH bazı tercih edilmiştir.

Bu katalitik sistem için optimizasyon koşulları belirlendikten sonra farklı arilhalojenürler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 3.27 ve çizelge 3.28'de verilmiştir.

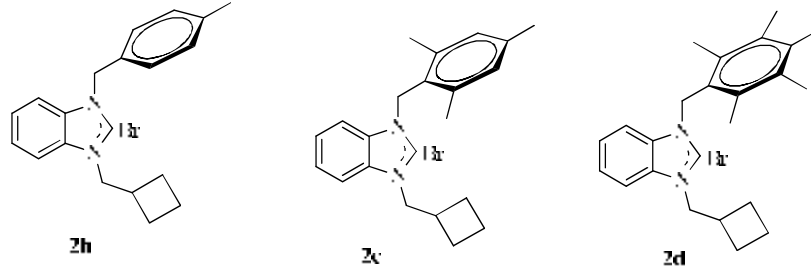
Çizelge 3.27. İmidazolidinyum tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.



Deney No	LHX	Aril Halojenür	Süre	Sıcaklık (°C)	% Verim
1	1a		3h	80	95
2	1b				93
3	1d				92
4	1a		5h	80	92
5	1b				81
6	1d				89
7	1a		10h	80	85
8	1b				92
9	1d				72
10	1a		10h	80	63
11	1b				84
12	1d				89
13	1a		2h	80	87
14	1b				83
15	1d				81
16	1a		5h	80	47
17	1a			100	69
18	1a		1/2h	100	97
19	1a		1/2h	80	93
20	1a		24h	100	-
21	1a			120	-

Tepkime şartları: stiren (1.5 mmol), arilhalojenür (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), LHX (2.0 mmol %), Pd(OAc)₂ (1.0 mmol %), su (5 mL), Ürünlerin saflıkları GC' de kontrol edildi.

Çizelge 3.28. Benzimidazolyum tuzlarının Heck tepkimesindeki katalitik aktiviteleri.



Deney No	LHX	Aril Halojenür	Sıcaklık (°C)	Süre	% Verim
1	2b		80	3h	55
2	2c				47
3	2d				68
4	2b		80	5h	51
5	2c				37
6	2d				35
7	2b		100	10h	53
8	2c				55
9	2d				42
10	2b		100	10h	83
11	2c				81
12	2d				51
13	2b		80	2h	78
14	2c				76
15	2d				72

Tepkime şartları: stiren (1.5 mmol), arilhalojenür (1.0 mmol), baz (2.0 mmol), LHX (%2.0 mmol), Pd(OAc)₂ (%1.0 mmol), su (5 mL), Ürünlerin saflıkları GC' de kontrol edildi.

Azolyum tuzlarına ait katalitik sonuçlar incelendiğinde hazırlanan imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ ile birlikte *insitu* koşullarında kullanıldığı katalitik sistemin Heck tepkimeleri için aktif olduğu ve imidazolidinyum tuzlarının benzimidazolyum tuzlarına oranla daha aktif katalitik sistemler oluşturduğu görülmüştür.

Özellikle **1a**, **1b**, **1d** imidazolidinyum tuzlarının, **2b**, **2c**, **2d** benzimidazolyum tuzlarına göre daha aktif katalitik özellikte oldukları görülmüştür. Aril bromürler ve iyodürlerin eşleşme tepkimelerinin ürüne dönüşümü daha kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken aril klorürlerdeki güçlü C-Cl bağı nedeniyle yüksek sıcaklık ve uzun tepkime süresince herhangi bir dönüşüm gerçekleşmemiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son zamanlarda organometalik kimya ve kataliz alanındaki gelişmeler ile birlikte yeni sentez yöntemlerinin sayısında artmıştır. NHC'lerin en önemli özelliği ligantın istenilen özelliğe göre dizayn edilebilmesidir. Azot atomuna bağlı gruplar sterik olarak liganta yön verirken NHC'nin 4,5 konumundaki gruplar elektronik olarak yön verir. Bu sebeple literatürde NHC ligantları incelendiğinde azot atomuna bağlı siklik yapı içeren grupların fazla çalışılmadığı görülmektedir. Bu yüzden çalışmamızda siklobütil grubu içeren NHC öncülleri ve bunların metal kompleksleri sentezlenerek yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Bazı bileşiklere ait X-ışını verileri de elde edilen sonuçları desteklemektedir. 1995 yılından beri *N*-heterosiklik karben komplekslerinin eşleşme tepkimelerinde katalizör olarak kullanımı yaygın olarak çalışılmaktadır. Katalizörler enerji ihtiyacını azalttığı, seçiciliği arttırdığı ve daha az zararlı tepkime koşulları sağladığı için yeşil kimyada önemli bir yere sahiptir. Yeşil kimya akımı, endüstriyi sonradan temizlemek yerine kirliliği kaynağında azaltmaya veya yok etmeye çağıran kirlilik engelleme hareketi ile başlamıştır. Katalizde kullanılan çözücülerin yol açacağı zararların başında patlama ve tutuşma özellikleri gelmektedir. Karbon tetra klorür, kloroform gibi halojenlenmiş çözücüler oldukça güçlü kanserojenlerdir. İnsan sağlığına zararları olduğu kadar fazla miktarda kullanımı çevreye de çok büyük zarar vermektedir. Bu çözücülere alternatif olarak suyun katalizde kullanılması hem maliyet hemde kirliliğin azalması açısından önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu nedenle tez kapsamında yapılan Heck tepkimesi sulu ortamda yapılarak, yüksek oranlarda dönüşümler elde edilmiştir.

Tez kapsamında:

- 1) Yeni imidazolidinyum (**1a-d**) ve benzimidazolyum (**2a-h**) tuzları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.
- 2) Sentezlenen azolyum tuzları, uygun palladyum ve rutenyum bileşikleriyle etkileştirilerek yeni Pd-NHC (**3a-3e**) ve Ru-NHC (**4a-4b, 5a-5c**) kompleksleri hazırlanarak yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. **3c, 5b** ve **5c** komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında X-ışını yöntemi de kullanıldı.

3) Sentezlenen imidazolidinyum (**1a**, **1b**, **1d**) ve benzimidazolyum (**2b**, **2c**, **2d**) tuzlarının, Pd(OAc)₂ ile birlikte *insitu* koşullarda kullanıldığı Heck tepkimelerindeki katalitik özellikleri incelendi. Yapılan bu tepkimelerde çözücü olarak su kullanıldı. Sentezlenen azolyum tuzlarının Heck tepkimeleri için aktif katalizörler olduğu belirlendi. Ayrıca imidazolidinyum tuzlarının benzimidazolyum tuzlarından daha aktif katalizör sistemi oluşturdukları gözlemlendi.

Ayrıca;

* Sentezlenen rutenyum ve palladyum komplekslerinin bazı tepkimelerdeki katalitik özellikleri araştırılacaktır.

* İmidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarından diğer geçiş metal komplekslerinin hazırlanması da planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] W. Kirmse, *Carbene chemistry*, **Academic pres, Newyork** (1971).
- [2] K. Karl Irikura, W. A. Goddard, III; J. L. Beauchamp, *Singlet-triplet gaps in substituted carbenes CXY (X, Y=H, fluoro, chloro, bromo, iodo, silyl)*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 48-51.
- [3] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Stable carbenes*, **Chem. Rev.**, 100 (2000) 39-92.
- [4] C. A. Richards, S. J. Klim, Y. Yamaguchi, H. F. III Schaefer, *Dimethylcarbene: A Singlet Ground State*, **J. Am.Soc.**, 117 (1995) 10104-10107.
- [5] D. R. Myers , V. P. Senthilnathon, M. S. Platz, M. Jones, *Diadamantylcarbene in solution*, **J. Am. Chem. Soc.**, 108 (1986) 4232-4233.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 3 (1964) 580-581.
- [7] R. R. Schrock, *Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular α -Hydrogen Abstraction* , **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796-6797.
- [8] R. W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 141-142.
- [9] K. Öfele, *1,3-Dimethly-4-imidazolinyliiden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carbene-complex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-43.
- [10] M. F. Lappert, B. Çetinkaya, D. J. Cardin, *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans- PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃*, **Chem. Commun.**, (1971) 400-401.
- [11] M. R. Haque, M. Rasmussen, 1994, *Ambient heterocyclic reactivity: alkylation of 2-substitued-4-methlybenzimidazoles*, **Tetrahedron**, 50 (1994) 5535-5554.
- [12] M. R. Grimmett, *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*, **Academic Press**, (1997) London.
- [13] W. A. Hermann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Metal-complexes of N-heterocyclic carbenes-Anew structural principle catalysts in homogeneous catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 34 (1995) 2371-2374.
- [14] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synthesis of 1-alkilimidazoles*, **Synth. Commun.**, 24 (1994) 1547-1555.
- [15] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. H. Ongania, K. Wurst, *N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-metyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry*, **J. Organomet. Chem.**, 572 (1999) 177-187.

- [16] S. Saba, A. Brescia, M. K. Kaloustian, *One-pot synthesis of cyclic amidinium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates; the simplest models of N^5 , N^{10} methenyltetrahydrofolate coenzyme*, **Tetrahedron Lett.**, 32 (1991) 5031-5034.
- [17] A. B. Prasad, S. R. Gilbertson, *One-Pot Synthesis of Unsymmetrical N-Heterocyclic Carbene Ligands from N-(2-Iodoethyl)arylamine Salts*, **Org. Lett.**, 11 (2009) 3710-3711.
- [18] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C. P. Butts, E. Linehan, A. G. Oliva, M. J. Quayle, *Complexation of stable carbenes with alkali metal*, **Chem. Commun.**, (1999) 241-242.
- [19] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Benzimidazol-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 19 (2005) 870-874.
- [20] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. A. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [21] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Preparation, Structure and Reactivity of 1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 1025-1023.
- [22] A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *Imidazol(in)ium-2-carboxylates as N-heterocyclic carbene precursors in ruthenium-arene catalysts for olefin metathesis and cyclopropanation*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 5356-5365.
- [23] H. W. Wanzlick, *Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry*, **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, 1 (1962) 75-80.
- [24] G. Y. Nyce, S. Csihony, R. W. Waymouth, J. L. Hedrick, *A General and Versatile Approach to Thermally Generated N-Heterocyclic Carbenes*, **Chem.-Eur. J.**, 10 (2004) 4073-407.
- [25] N. I. Korotkikh, G. F. Raenko, T. M. Pekhtreva, O. P. Shvaika, A. H. Cowley, J. N. Jones, *Stable carbenes. Synthesis and properties of benzimidazol-2ylidene*, **Russ. J. Org. Chem.**, 42 (2006) 1822-1833.
- [26] M. Otto, S. Conejero, Y. Canac, V. D. Romanenko, V. Rudzevitch and G. Bertrand, *Mono- and Diaminocarbenes from Chloroiminium and -amidinium Salts: Synthesis of Metal-Free Bis(dimethylamino)carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (2004) 1016-1017.
- [27] D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Synthesis and reaction chemistry of mixed ligand methylpalladium-carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 565 (1998) 165-178.

- [28] W. A. Herrmann, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, C. Köcher, *Metal complexes of chiral imidazoline-2-ylidene ligands*, **Organometallics**, 16 (1997) 2472-2477.
- [29] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, **Chem. Eur. J.**, 2 (1996) 1627-1636.
- [30] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **J. Mol. Catal. A.**, 215 (2004) 45-48.
- [31] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel rhodium-1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5849-5855.
- [32] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Rhodium-benzimidazolidin-2-ylidene catalyzed addition of arylboronic acids to aldehydes*, **Transit. Metal. Chem.**, 30 (2005) 367-371.
- [33] M. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In situ generated rhodium-based catalyst for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **Heteroatom Chem.**, 16 (2005) 461-465.
- [34] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Mol. Catal. A.**, 241 (2005) 88-92.
- [35] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Facile Synthesis of silver of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents*, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975.
- [36] B. Liu, X. Liu, C. Chen, C. Chen, W. Chen, *Carbene Transfer Reactivities of Nickel(II)-N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Applications in the Synthesis of Metal-NHC Complexes*, **Organometallics**, 31 (2012) 282-288.
- [37] M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Copper N-Heterocyclic carbene (NHC) complexes as carbene transfer reagents*, **Chem. Comm.**, 46 (2010) 6924-6925.
- [38] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, *Carbene complexes. Part I. Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum (II) and palladium (II) and some experiments with (CF₃)₂CN₂*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1973) 514-522.
- [39] 'Sustainable Chemistry Strategic Research Agenda'. Suscem.org http://www.suschem.org/upl/3/default/doc/Suschem_SRA_final.pdf.
- [40] J. Huang, S. P. Nolan, *Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium / Imidazolium Chloride System*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 9889-9890.

- [41] J. -P. Corbet, G. R. Mignani, *Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies*, **Chem. Rev.**, 106 (2006) 2651-271.
- [42] ‘The Nobel Prize in Chemistry 2010 –Press Release’. Nobelprize.org.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html.
- [43] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, A *Defined N-Heterocyclic Carbene Complex for the Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides at Ambient Temperatures*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 41 (2002) 1363-1365.
- [44] H. Türkmen, *C-C Bond Formation with N-Heterocyclic carbene complexes*, Doktora Tezi, Ege Universty, İzmir, 2006.
- [45] S. Kumar, M. Mobin Shaikh, P. Ghosh, *Palladium complexes of amido-functionalized N-heterocyclic carbenes as effective precatalysts for the Suzuki-Miyaura, C-C cross-coupling reactions of aryl bromides and iodides*, **J. Organomet. Chem.**, 694 (2009) 4162-4169.
- [46] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene palladium catalyzed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 19 (2005) 870-874.
- [47] İ. Özdemir, S. Demir, S. Yaşar, B. Çetinkaya, *Palladium-Catalyzed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolin-2-ylidene ligands*, **Mat. Nano. and Cat.**, 19 (2005) 55-58.
- [48] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Use of bis(benzimidazolium)-palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 20 (2006) 254-259.
- [49] C. Dash, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Fluoride-Free Hiyama and Copper- and Amine-Free Sonogashira Coupling in Air in a Mixed Aqueous Medium by a Series of PEPPSI-Themed Precatalysts*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009) 1608–1618.
- [50] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*, **Bull Chem. Soc. Jap.**, 44 (1971) 581.
- [51] R. F. Heck, J. P. Nolley, *Palladium- Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactios with Aryl, Benzyl and Styryl Halides.*, **J. Org. Chem.**, 37 (1972) 2320-2322.
- [52] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Heck reaction of aryl bromides in aqueous media using tris(N-heteocyclic carbene) ligands*, **Synlett**, 6 (2007) 889-892.
- [53] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Synthesis and catalytic activity of novel xylyl-linked benzimidazolium salts*, **Appl. Organomet. Chem.**, 23 (2009) 520-523.

- [54] A. Slamani, S. Demir, İ. Özdemir, *Use of benzimidazolium salts for in situ generation of palladium catalysts in Heck reactions in water*, **Catal. Commun.**, 29 (2012) 141-144.
- [55] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *A series of well-defined metathesis catalysis-synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and its reactions*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 2039-2041.
- [56] L. Jafarpour, H. -J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Indenylidene-imidazoline complexes of ruthenium as ring-closing metathesis catalysts*, **Organometallics**, 18 (1999) 5416-5419.
- [57] S. L. Balof, B. Yu, A. B. Lowe, Y. Ling, Y. Zhang and H. -J. Schantz, *Ru-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing pH-Responsive N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Activity Control via Degree of Protonation*, **J. Inorg. Chem.**, (2009) 1717–1722.
- [58] N. Schneider, M. Kruck, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl and L. H. Gade, *Chiral Oxazoline-NHC Ligands with and without CR_2 Bridges: A Comparative Study in Rhodium Hydrosilylation Catalysis*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2009) 493–500.
- [59] Y. Kuang, X. Sun, H. Chen, P. Liu, R. Jiang, *A novel planar chiral N-heterocyclic carbene–oxazoline ligand for the asymmetric hydrosilylation of ketones*, **Catal. Commun.**, 10 (2009) 1493-1496.
- [60] R. Jiang, X. Sun, W. He, H. Chen and Y. Kuang, *Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by a novel planar chiral N-heterocyclic carbene–rhodium(I) complex*, **Appl. Organomet. Chem.**, 23 (2009) 179–182.
- [61] K. Inamoto, J. -İ. Kroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *Pincer-type bis(carbene)-derived complexes of nickel (II); Synthesis, structure, and catalytic activity*, **J. Organomet. Chem.**, 694 (2009) 389-396.
- [62] J. J. Hu, F. Li, T. S. A. Hor, *Novel Pt (II) Mono- and Biscarbene Complexes: Synthesis, Structural Characterization and Application in Hydrosilylation Catalysis*, **Organometallics**, 28 (2009) 1212-1220.
- [63] D. Brissy, M. Skander, H. Jullien, P. Retailleau and A. Marinetti, *Platinum(II) Catalysts for Highly Enantioselective 1,6-Enyne Cycloisomerizations. Synthetic, Structural, and Catalytic Studies*, **Org. Lett.**, 11 (2009) 2137.
- [64] C. -Y. Wang, C. -F. Fu, Y. -H. Liu, S. -M. Peng, S.-T. Liu, *Synthesis of Iridium Pyridinyl N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Activities on Reduction of Nitroarenes*, **Inorg. Chem.**, 46 (2007) 5779-5786.
- [65] T. Iwai, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *Iridium-Catalyzed Addition of Acid Chlorides to Terminal Alkynes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 6668.

- [66] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [67] İ. Özdemir, *Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan Tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [68] B. Alıcı, *Primidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [69] N. Gürbüz, *Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [70] B. Binbaşoğlu, *P-süstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [71] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [72] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [73] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
- [74] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [75] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren diaminokarben Kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [76] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [77] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde bazı organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [78] B. Yiğit, *Bazık Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [79] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [80] M. Güven, *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.

- [81] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
- [82] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
- [83] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [84] Ö. Doğan, *N-heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [85] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [86] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [87] M. Akkoç, *N-heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Esterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
- [88] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2010.
- [89] M. Kaloğlu, *N-heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [90] G. Onar, *Mikrodalga yardımıyla fonksiyonel grup içeren sübstitüye aromatik diazol bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
- [91] A. Aktaş, *(1.3-dialkilimidazolin-2-iliden)-gümüş ve rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [92] Y. Sarı, *(1.3-dialkilbenzimidazol-2-iliden)-gümüş ve paladyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [93] S. Akkoç, *N-Heterosiklik Tuzların Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012.
- [94] D. D. Perin, W. F. F. Armerago, D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Pres Ltd., Sec. Ed. (1980).
- [95] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *1,3-Diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd(II): Electronic effects on cross-coupling reaction and thermal decompositions*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 3749-3759.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Rukiye ZENGİN

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya-1988

Adres: Meydanbaşı Mah. No: 9 Battalgazi - Malatya

E-Posta: rukiye.zengin@omu.edu.tr

Lisans: Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2012 yılından itibaren Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Yayın Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR / SUNUMLAR

- Demir, S.; **Zengin, R.**; Özdemir, İ. (2013), Potential N-Heterocyclic Carbene Precursors in the Palladium-Catalyzed Heck Reaction, *Heteroatom Chem.* 24, 77-83.
- **Zengin, R.**, Demir, S., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Özdemir, İ., (2013) Yeni Benzimidazol-2-iliden Rutenyum ve Palladyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P157, Tokat.