

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBEN KATALİZÖRLÜĞÜNDE KETONLARIN
İNDİRGENMESİ

EMİNE ÖZGE ÖZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2009

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum ‘‘Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emine Özge Özcan

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARBEN KATALİZÖRLÜĞÜNDE KETONLARIN İNDİRGENMESİ

Emine Özge ÖZCAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xiv + 105

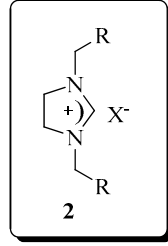
2009

Danışman: Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ

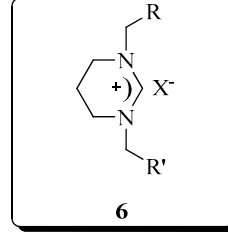
Son 30 yılda üzerinde birçok çalışma yapılan *N*-heterosiklik karbenler, organometalik ve koordinasyon kimyasında yaygın ve genel bir ligand olmuştur. Böylece çok sayıda doymuş ve doymamış kararlı *N*-heterosiklik karben kompleksleri hazırlanmıştır. Bu metallerin spesifik koordinasyon kimyalarından dolayı, *N*-heterosiklik karbenlerin hem kararlı hem de aktif metal merkezi, organik sentezlerde tamamen farklı anahtar rolü oynar. Bu bileşikler güçlü σ -donör zayıf π -akseptör özelliklerinden ve N atomu üzerindeki süstitüentler ile sterik etkileri kontrol edilebilmelerinden dolayı analogları olan fosfin ligandlarından daha iyi katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedir. Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuvarında hem de endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Metal katalizörlüğünde pratik olarak gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonu bu açıdan önemli bir tepkimedir. Çoklu bağların indirgenmesinde gaz hidrojen yerine hidrojen donörü moleküller kullanıldığı için ekonomik, ılımlı ve çevre dostudur. Karben komplekslerinin bu alandaki kullanımı sınırlı olduğundan yeni katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Bu yüzden tez kapsamında yeni karben öncülleri ve kompleksleri sentezlenerek ketonların indirgenmesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

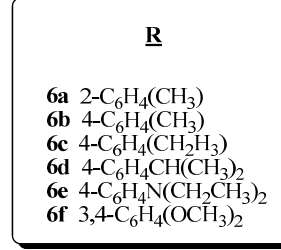
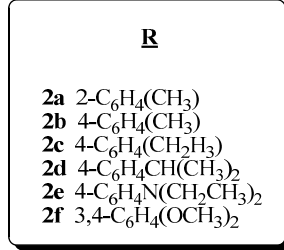
1) Tezde 1,3-dialkilimidazolidinyum (**2a-f**) ve 1,3-dialkil-1,3,4,5-tetrahidroprimidinyum (**6a-f**) bileşikleri sentezlenmiş, yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



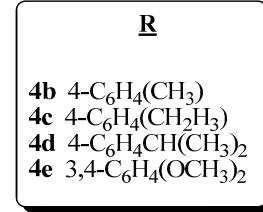
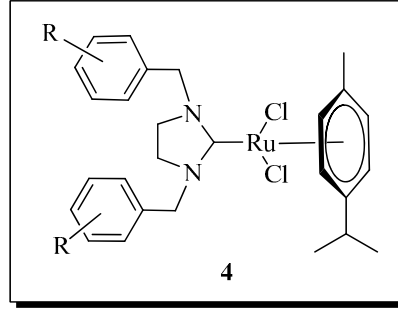
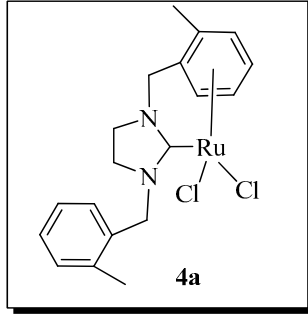
X= Cl veya BF₄⁻



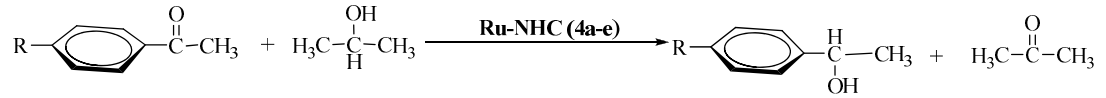
X= Cl veya BF₄⁻



2) Sentezi gerçekleştirilen monodentat yapılmış imidazolidinyum karben öncüllerinin uygun baz ile etkileştirilmesinden elde edilen NHC'ler, [RuCl₂(*p*-simen)]₂ kompleksi ile etkileştirilerek karşılık gelen NHC-Ru kompleksleri (**4a-e**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.



3) Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin (**4a-e**) ketonların indirgenmesi reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik karben, monodentat karben öncülleri, karbenler, rutenyum-karben kompleksi, ketonların hidrojen transfer reaksiyonu

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

REDUCTION OF KETONES BY CARBENE CATALYZED

Emine Özge ÖZCAN

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

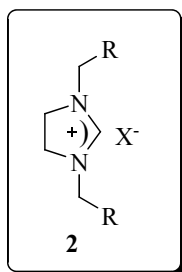
xiv +105

2008

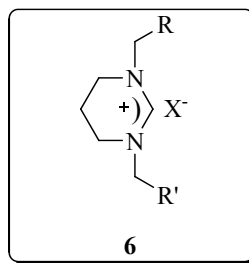
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ

N-heterocyclic carbenes has been widely used in organometallic chemistry and coordination chemistry for 30 years. Numerous saturated and unsaturated stable *N*-heterocyclic carbenes have been prepared. The key concept of these materials in coordination chemistry is the active metal center. In comparasion, NHC showed better catalytic activity than the corresponding phosphine ligands, not only due to their strong σ -donating and weak π -accepting abilities but also the easy of controlling steric effects on nitrogen atoms.Reduction of organic compounds is the most important synthetic step both industrially and scientifically. Hydrogen transfer reaction takes place in the presence of metal catalyst is very important since, it can be used in place of gaseous hydrogen as hydrogen donor thus it is economic, mild and ecological. Up to date, the use carbene complexes in this field is limited, improving the use of these catalyst will be very helpful. For this reason new carbene precursors and their metal complexes have been prepared and tested for reduction of ketones in this work. This work could be summarized in three chapters.

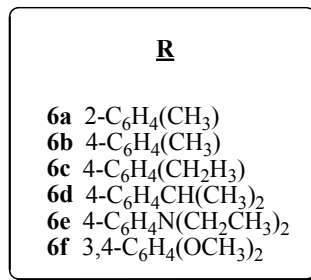
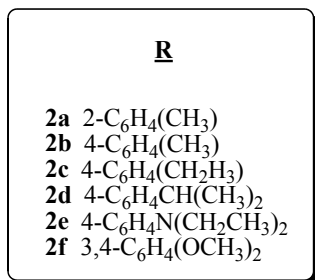
- 1) In the first chapter, 1,3-dialkylimidazolium **2a-f** and 1,3-dialkil-1,3,4,5-tetrahidroprimidinium (**6a-f**) NHC precursors were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



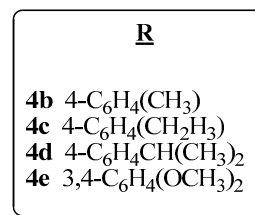
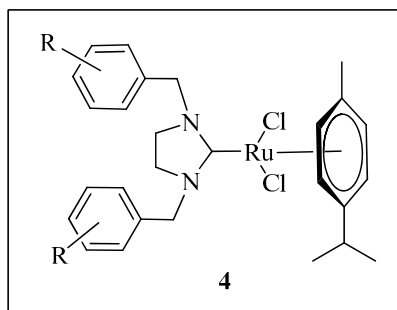
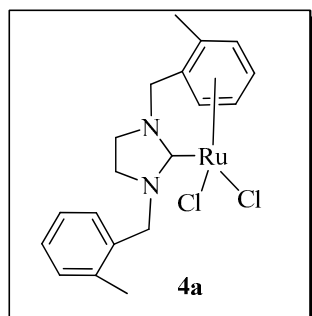
X= Cl veya BF_4^-



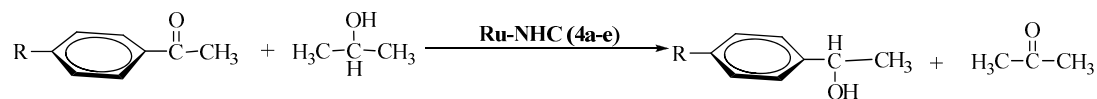
X= Cl veya BF_4^-



2) NHC complexes, obtained by the interaction of a monodentate carbene precursors and a base, reacted with $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimene})]_2$ complexes and the corresponding complexes **4a-e** were prepared and their structure was investigated with proper techniques.



3) Ru-NHC complexes (**4a-e**) have been tested transfer hydrogenation of ketones and catalytic activities were investigated.



KEYWORDS: N-Heterocyclic carbene, monodentate carbene precursors, carbenes, ruthenium-carbene complexes, transfer hydrogenation of ketones.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmayı öneren ve gerçekleştirmem için büyük bir ilgi ile tüm imkanları sağlamaya çalışan, gerekli yerlerde uyarı ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışman hocam sayın Doç. Dr. Nevin Gürbüz'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteklerini esirgemeyen, yerinde yaptığı uyarılarla yol gösteren, güç ve moral veren hocam sayın Prof. Dr. İsmail Özdemir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak destek vererek beni teşvik eden değerli aileme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım ile yakından ilgilenen ve gerek duyduğum her konuda yardımlarını gördüğüm hocalarım sayın Arş. Grv. Dr. Serpil Demir ve Yrd. Doç. Dr. Sedat Yaşar'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yardımlarını gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencileri Sümeyya Alataş ve Öznur Doğan'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2009/04 numaralı ve "Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi" başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELER.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	3
1.2 Metal-Karben Kompleksleri.....	5
1.3 Karben Öncüllerinin Sentezi.....	7
1.4 NHC- Metal Komplekslerinin Sentezi.....	9
1.4.1. Azolyum tuzlarının deprotonasyonu.....	10
1.4.1.1. Dışarıdan bir bazla deprotonasyon.....	10
1.4.1.2. Bazik ligantlı metal kompleksleriyle deprotonasyon.....	11
1.4.2. Serbest Karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu.....	12
1.4.3. Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması.....	13
1.4.4. Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu.....	15
1.4.5. İmidazolyum katyonunun C ₂ -X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı.....	16
1.4.6.. Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon.....	17
1.5. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	19
1.5.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	19
1.5.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	21
1.5.1.2. Stille Reaksiyonu.....	22
1.5.1.3. Hiyama Eşleşmesi.....	23
1.5.1.4. Negishi Reaksiyonu.....	23
1.5.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu.....	23
1.5.1.6. Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....	24

1.5.1.7.	Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	25
1.5.2.	Aminasyon Tepkimesi.....	25
1.5.3.	Olefin Siklopropanasyonu.....	26
1.5.4.	Furan Sentezi.....	27
1.5.5.	Hidrosilasyon.....	27
1.5.6.	Olefin Metatezi.....	28
1.5.7.	Aldehitlere boronik asitlerin katılması.....	29
1.5.8.	C-H Aktivasyonuyla Pridinlerin Arilasyonu.....	29
1.6.	Hidrojen Transfer Reaksiyonları.....	30
1.6.1	Katalitik hidrojen transferi	31
1.6.2	Ketonların hidrojen transfer reaksiyonları.....	32
1.6.2.1	Direkt hidrojen transferi	33
1.6.2.2	M-Hidrür Yolu.....	34
1.6.2.2.1	İç küre M-H mekanizması.....	35
1.6.2.2.2.	Ligant Etkili Dış küre M-H mekanizması	38
1.6.3	Ketonların hidrojen transferiyle ilgili uygulamalar.....	39
1.7.	Çalışmanın Amacı.....	47
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	48
2.1.	Schiff Bazları Yöntemi İle İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi.....	49
2.2.	Aminlerin Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi.....	49
2.2.1.	1,3-Bis(2-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2a.....	50
2.2.2.	1,3-Bis(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2b.....	50
2.2.3.	1,3-Bis(4-etilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2c.....	51
2.2.4.	1,3-Bis(4-isopropilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2d.....	51
2.2.5.	1,3-Bis(4-dietilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, 2e.....	52
2.2.6.	1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 2f.....	52
2.3.	İmidazolidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi..	53
2.3.1.	Bis[1,3-Bis(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3a.....	53
2.3.2.	Bis[1,3-bis(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3b.....	53
2.3.3.	Bis[1,3-Bis(4-etilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3c.....	53
2.3.4.	Bis[1,3-Bis(4-isopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3d.....	54
2.3.5.	Bis[1,3-Bis(4-dietilaminobenzil)imidazolidin-2-iliden], 3e.....	54
2.3.6.	Bis[1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden], 3f.....	54

2.4.	Elektronca Zengin Olefinlerden Rutenyum İmidazol Komplekslerinin Sentezi.....	54
2.4.1.	Dikloro-[1,3-(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 4a.....	54
2.4.2.	Dikloro-[1,3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 4b.....	55
2.4.3.	Dikloro-[1,3-(4-etilbenzil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 4c.....	55
2.4.4.	Dikloro-[1,3-(4-isopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4d.....	56
2.4.5.	Dikloro-[1,3-(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden](<i>p</i> -simen)rutenyum(II), 4e.....	56
2.5.	Schiff Bazları ile 1,3,4,5-Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentezi..	57
2.6.	Aminlerin Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi.....	57
2.6.1.	1,3-Bis(2-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6a.....	58
2.6.2.	1,3-Bis(4-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6b.....	58
2.6.3.	1,3-Bis(4-etilbenzil))-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6c.....	59
2.6.4.	1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6d..	59
2.6.5.	1,3-bis(4-dietilaminobenzil))-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6e.....	60
2.6.6.	1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6f.....	60
2.7.	Karben Kompleksleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi	61
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	62
3.1.	Karben Öncüllerinin Sentezi.....	62
3.2.	Ru-NHC Komplekslerinin Hazırlanması.....	84
3.3.	Ketonların Hidrojen Transferi Reaksiyonuyla İndirgenmesi.....	95
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
5.	KAYNAKLAR.....	98
	ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbenlerin temel hal çeşitliliği.....	1
Şekil 1.2.	Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları.....	1
Şekil 1.3.	Mezomerik etkinin yapı üzerine etkisi.....	3
Şekil 1.4.	Önemli imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-ilidenler.....	3
Şekil 1.5.	Bazı 5-üyel NHC'ler.....	6
Şekil 1.6.	Karben komplekslerinin oluşumu.....	54
Şekil 1.7.	Elektronca zengin olefin çeşitleri.....	55
Şekil 3.1.	2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.2.	2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	59
Şekil 3.3.	2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	60
Şekil 3.4.	2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	62
Şekil 3.5.	2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	63
Şekil 3.6.	2f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.7.	6a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.8.	6b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.9.	6c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.10.	6d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.11.	6e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.12.	6f Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.13.	4a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.14.	4b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.15.	4c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.16.	4d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.17.	4e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	82

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Simetrik imidazolyum tuzlarının sentezi.....	8
Şema 1.2.	Simetrik olmayan imidazolyum tuzlarının sentezi.....	8
Şema 1.3.	NHC- metal komplekslerinin sentez yöntemleri.....	10
Şema 1.4.	Bis-NHC komplekslerinin hazırlanması.....	13
Şema 1.5.	Azolyum tuzlarının KOBu _t ile reaksiyonu.....	16
Şema 1.6.	Triazoliden Ru(II) komplekslerinin sentezi.....	16
Şema 1.7.	C ₂ -X bağına Pd(0)'ın katılımı.....	17
Şema 1.8.	Ag-NHC kompleksleri ile transmetalasyon.....	18
Şema 1.9.	Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon.....	18
Şema 1.10.	Transmetalasyon ile kiral Pd-NHC komplekslerinin hazırlanması	19
Şema 1.11.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	20
Şema 1.12.	C-C Bağ oluşumuna ait genel katalitik çevrim.....	21
Şema 1.13.	Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesiyle tetra-orto-sübstitüye biaril bileşiklerinin sentezi.....	21
Şema 1.14.	Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	22
Şema 1.15.	Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri.....	25
Şema 1.16.	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri.....	28
Şema 1.17.	Hidrojen sunucunun metale katılması	31
Şema 1.18.	Meerwein-Ponndorf-verley (MPV) mekanizması.....	33
Şema 1.19.	Hidrür transferinin monohidrür yolu.....	34
Şema 1.20.	Hidrür transferinin dihidrür yolu.....	35
Şema 1.21.	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyona bazın etkisi	35
Şema 1.22.	Bazın rolü (L=PPh ₃).....	36
Şema 1.23.	İç küre monohidrür mekanizması.....	36
Şema 1.24.	İç küre dihidrür mekanizması.....	37
Şema 1.25.	Dış küre M-H mekanizması.....	38
Şema 1.26.	Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları.....	40
Şema 1.27.	Azot koordine rutenyum kompleksleri.....	41
Şema 1.28.	Pydim ligantı içeren rutenyum kompleksleri.....	42
Şema 1.29.	Katyonik Ir kompleksiyle indirgenen gruplar.....	42
Şema 1.30.	Bisimidazol ligantı içeren Rh ve Ir kompleksleriyle transfer	

	hidrojenasyon.....	43
Şema 1.31.	Ketonların izopropanol varlığında transfer hidrojenasyonu ve direkt hidrojenasyonu.....	44
Şema 1.32.	İmidazoldinyum tuzları.....	44
Şema 1.33.	İmidazolidin rutenyum kompleksleri.....	45
Şema 1.34.	Bazik fonksiyonel grup taşıyan rutenyum karben kompleksleri.....	45
Şema 1.35.	Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri.....	46
Şema 2.1.	Sentezlenen elektronca zengin olefinler.....	53
Şema 3.1.	Sentezlenen monodentat yapılı karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi.....	62
Şema 3.2.	Karben öncüllerinin sentezi.....	63
Şema 3.3.	Ru-NHC komplekslerinin sentezi.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

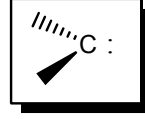
Çizelge 2.1.	Schiff bazı yöntemi ile sentezlenen imidazolidinyum tuzları.....	49
Çizelge 2.2.	Schiff bazı yöntemi ile hazırlanan pirimidinyum tuzları.....	57
Çizelge 3.1.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	64
Çizelge 3.2.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	65
Çizelge 3.3.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	67
Çizelge 3.4.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	68
Çizelge 3.5.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	70
Çizelge 3.6.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	71
Çizelge 3.7.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	73
Çizelge 3.8.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	74
Çizelge 3.9.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	76
Çizelge 3.10.	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	78
Çizelge 3.11.	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	80
Çizelge 3.12.	6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	82
Çizelge 3.13.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	85
Çizelge 3.14.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	87
Çizelge 3.15.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	89
Çizelge 3.16.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	91
Çizelge 3.17.	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
Kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromotografisi
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
ezo	Elektronca zengin olefin
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Mes	Mesitil
KTC	Kumada-Tamao-Corriu
IPr.HCl	1,3-Bis(2,6-diizopropilbenzimidazolyum klorür)

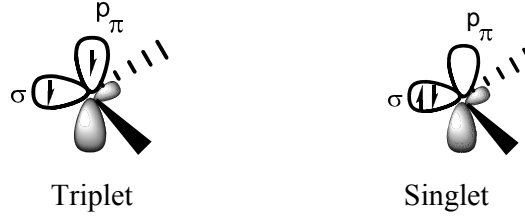
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (I) iki komşu gruba kovalent bağla bağlı değerlik kabuğunda sadece iki ortaklanmamış elektron bulunduran nötral türlerdir.



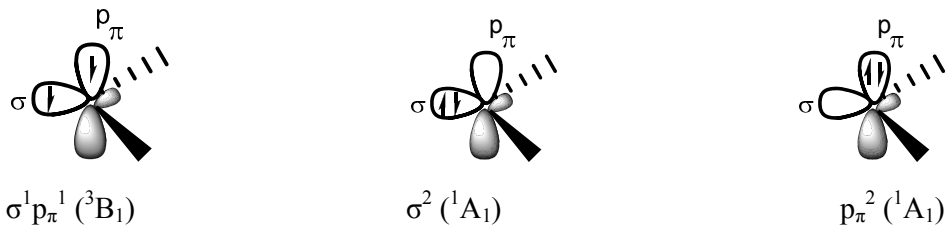
I

Serbest karben temel halde iki farklı spinlidir: i) Singlet karben: Bağlanmaya katılmayan iki elektron paralel olmayan spinlerle aynı orbitalde bulunur. ii) Triplet karben: Bağlanmaya katılmayan iki elektron paralel spinlerle farklı orbitallerde bulunur (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Karbenlerin temel hal çeşitliliği

Triplet karbenler, elektron konfigürasyonu $\sigma^1 p_\pi^1$ (3B_1 durumu) şeklinde tanımlanan diradikaledir. Diğer yandan, singlet karbenler σ^2 ve p_π^2 olmak üzere iki farklı 1A_1 elektronik konfigürasyonu ile tanımlanabilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Karbenlerin temel haldeki elektron konfigürasyonları

σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji farkı karbenlerin temel hal çeşitliliğini belirler. Hoffmann'a göre, σ - p_π boşluğu 2eV'dan büyükse singlet karben, bu değer 1,5 eV'den küçükse triplet temel hali oluşur [1].

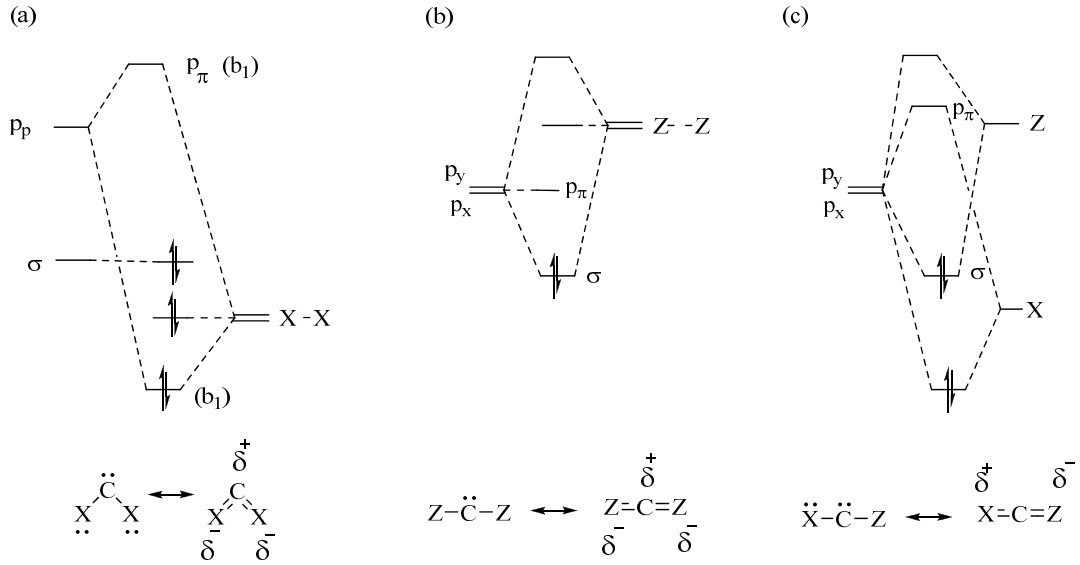
Karbenlerin temel hali ve kararlılığını sterik ve elektronik faktörleri belirlemektedir. Bu nedenle, karben merkezindeki komşu substituentler karbenlerin aktifliğinde önemli rol oynar. Karbon atomu üzerindeki substitüentler aril veya alkil

grupları ise triplet hal meydana gelirken, O, N, S gibi heteroatomlar olursa singlet hal meydana gelir.

Elektronik etkiler indüktif ve mezomerik etki olmak üzere ikiye ayrılır. İndüktif etki substitüentin elektronegatifliği sonucu ortaya çıkar. Yüksek elektronegatifliğe sahip substitüent elektron yoğunluğunu çekerek σ -bağlanmaya katılmayan orbitali kararlı kılar, p_π orbitali değişmeden kalır. Bu nedenle σ - p_π boşluğu artar ve singlet hali tercih edilir. Diğer yandan σ -elektron sağlayıcı substitüentler (düşük elektronegativiteli) triplet hali tercih eden küçük σ - p_π boşluğuna neden olurlar.

Çoğu karbenlerde mezomerik etki genellikle indüktif etkiden daha önemli rol oynar. Bertrand substituentleri karben merkezi ile etkileşimlerine göre sırasıyla X ve Z olarak adlandırılarak; π -elektron sağlayıcı gruplar ve π -elektron çekici gruplar olmak üzere ikiye ayırmıştır [2]. Bunun sonucu olarak karbenler substituentlerine göre üç yapıda sınıflandırılabilir:

- (X, X)-Karbenler, açısız singlet karbenler (Şekil 1.3.a).
- (Z, Z)-Karbenler, doğrusal singlet karbenler (Şekil 1.3.b).
- (X, Z)-Karbenler, yarı-doğrusal singlet karbenler (Şekil 1.3.c).



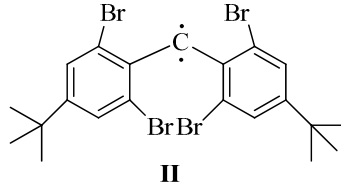
Şekil 1.3 Mezomerik etkinin yapı üzerine etkisi

Yukarıda yapılan açıklamalara göre mezomerik etkinin singlet karbeni kararlı kıldığı sonucuna varılabilir.

Karbenlerin aktivitesi ve kararlılığı temel hal çeşitliliklerinden etkilenmektedir. Triplet karbenler, radikallerden beklenildiği gibi tepkimeye girerken, singlet karbenler

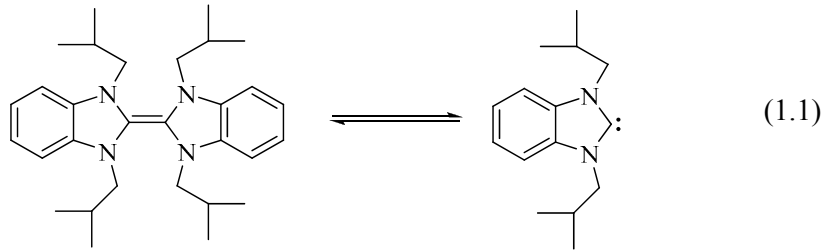
bağlanmamış elektron çifti sayesinde nükleofil olarak ya da boş orbitalleri ile elektron yoğunluğunu üstlenerek elektrofil olarak davranabilirler.

Triplet karbelerin düşük termodinamik kararlılıklarından dolayı ortam koşullarında kararlı halde sentezlenmeleri güçtür. Tomioka ve ekibi bu alanda büyük bir ilerleme sağlamışlar ve 130 K'de çözeltide katı halde kararlı triplet karbeni, **II**, sentezlemişlerdir [3]. Bu, karbenin kinetik kararlılığı sterik engelle sağlanmıştır ve eşleşmemiş elektronlar komşu aromatik sistemde delokalizasyona girmiştir.

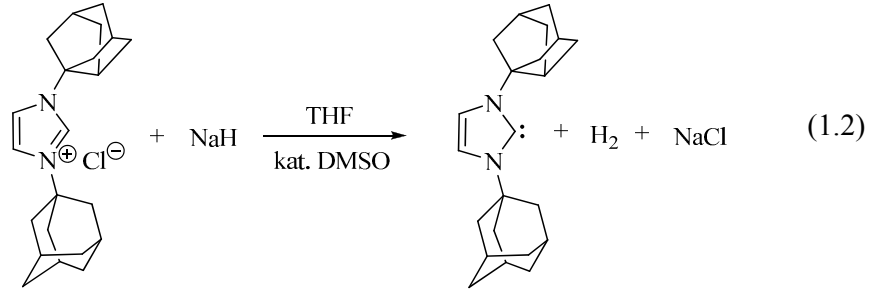


1.1. *N*-Heterosiklik Karbenler

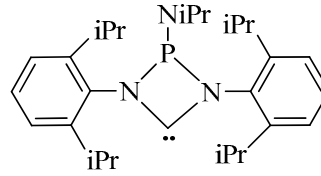
1960'lı yıllarda Wanzlick ve arkadaşları en önemli singlet karbenler arasında yer alan 5-üyelik azol halkaları üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Wanzlick serbest karbenlerle entetraaminler arasında bir dengenin bulunduğunu ileri sürmüştür. Fakat serbest karbeni izole edemediğinden bunu ispatlayamamıştır [4]. *N*-heterosiklik karben ve onun dimeri arasındaki denge Hahn ve ekibi tarafından ilk kez kanıtlanana kadar neredeyse kırk yıllık bir çekişmenin kaynağı olmuştur [5] (1.1).



İlk kararlı *N*-heterosiklik karbenin izolasyonu ve kristalografik karakterizasyonu 1991'de Arduengo tarafından yapılmasıyla bu karbenlerin ligant olarak kullanımı artmıştır. Arduengo karbeni, katalitik miktarda dimetil sülfoksit, NaH ve eş miktarda imidazolyum tuzunun deprotonasyonu ile hazırlamıştır (1.2) [6].



Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbenlerle ilgili çalışmalarını azotlu halkalara uygulamış ve elde ettiği karbenlere *N-heterosiklik karbenler (NHC)* adı verilmiştir. Azotlara bağlı süstitüentler çok hacimliyse karbenin dimerleşmediği görülmüştür [7]. İlk 4-üyelü NHC ligandı **III**, Grubbs ve ekibi tarafından hazırlanmıştır. Karben karbonundaki 2,6-diisopropil süstitüentlerin sterik engeli dimerizasyonunu önlemiş ve serbest NHC'nin izolasyonuna izin vermiştir [8].



III

Kararlı karbenlerin pek çok türü olmasına rağmen, ligant olarak en çok kullanılanı beş üyelü yapılarıdır. NHC üzerindeki sterik engelli süstitüentler sadece kararlılık açısından değil aynı zamanda katalitik özellikleri üzerine de etkilidir. En önemli ve en sık kullanılan *N-heterosiklik karbenler* imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-ilidenlerdir (şekil 1.4).



R¹,R²

2,4,6-(Me)₃C₆H₂

2,6-(iPr)₂C₆H₃

sikloheksil

ter-bütil

1-adamantil

IMes

IPr

ICy

I*t*Bu

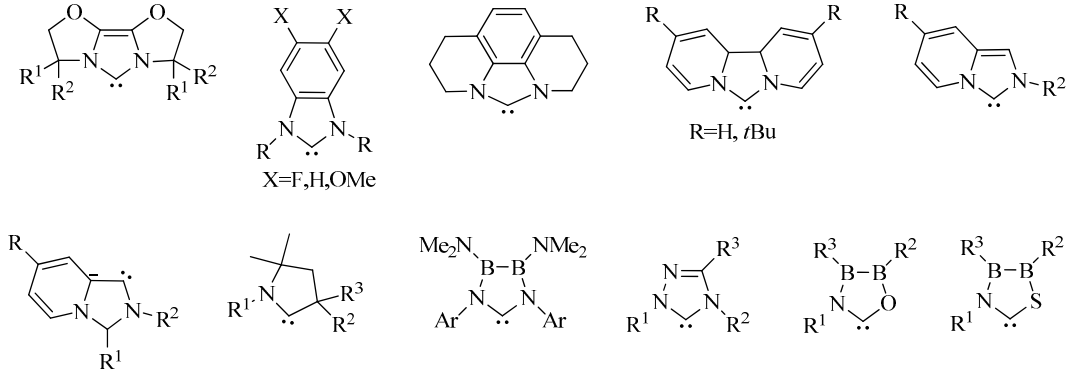
IAd

SIMes

SIPr

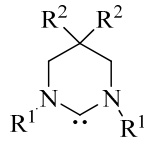
Şekil 1.4 Önemli imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-ilidenler

NHC ligantlarının gelişimi yeni ligant yapılarının tasarlanması ve katalizörlerin gelişmesinde etken olmuştur. Ligant olarak en çok kullanılan 5 üyelü yapıları Şekil 1.5'de örnekler verilmiştir [9].

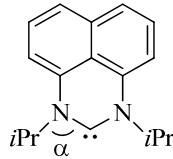


Şekil 1.5 Bazı 5-üyel NHC'ler

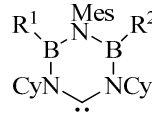
1,3-disubstitüye pirimidin-2-iliden **IV** [10], perimidin-bazlı karben **V** [11], **VI** [12] ya da kiral 7-halkalı NHC **VII** [13] gibi büyük halkalı N-heterosiklik karbenler çok nadir çalışılmıştır.



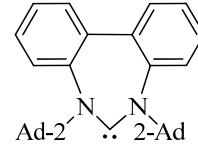
IV



V



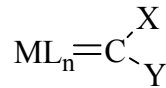
VI



VII

1.2 Metal-Karben Kompleksleri

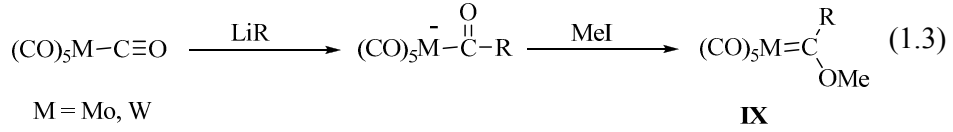
Karben ligantları içeren kompleksler metal-karben kompleksleri veya alkiliden kompleksleri olarak adlandırılır. Metal-karben komplekslerinin genel yapıları **VIII** formülü ile gösterilebilir. Burada L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y alkil, aril, H veya heteroatomları (O, N, S, halojenler) gösterir.



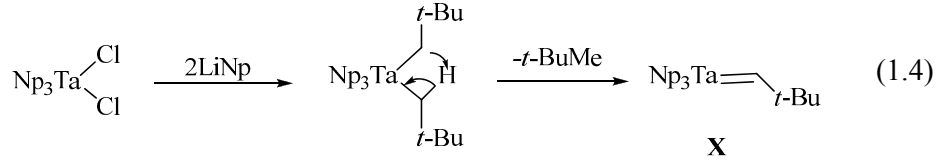
VIII

Metal-karben komplekslerinin iki türü vardır. serbest karbenlerdeki gibi metal karben komplekslerinin de hangi türde olması gerekliliği X ve Y substitüentlerinin yapısına bağlıdır. C_{karben} 'e bağlı sübstitüentlerin her ikisinin veya ikisinden birinin heteroatom olması durumunda oluşan kompleks *Fischer türü karben kompleksleri*

olarak adlandırılır [14]. Bu kompleksler karbonil komplekslerinin alkilasyonu ile elde edilmiştir.

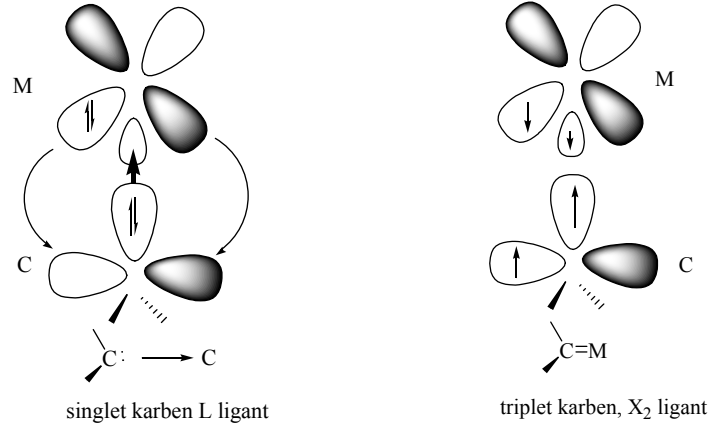


İlk fischer türü karben kompleksinin, **IX**, hazırlanmasından on yıl sonra, Schrock ve arkadaşları C_{karben}'e bağlı X ve Y süstitüyentlerinin H veya alkil olduğu türleri elde ettiler. O zamandan beri böylesi metal karben *Schrock türü metal karben kompleksleri*, **X**, veya alkilidenler olarak bilinmektedir [15].



Bu iki tür karben kompleksi bazı yönlerden birbirinden farklıdır. Fischer türü karben kompleksleri düşük değerlikli, 18-elektronludur ve C_{karben} karben karbonu nükleofiller tarafından saldırıya uğrar, bu nedenle kompleksler elektrofiliktir. Diğer taraftan Schrock türü karben kompleksleri genellikle yüksek değerlikli, 18'den daha az elektronludur ve C_{karben} karbonu elektrofillerin saldırısına uğrar, dolayısıyla bu kompleksler nükleofilik türler olarak tanımlanır. Fischer türü karben komplekslerine elektrofilik metal-karben kompleksleri, Schrock türü karbenlere nükleofilik metal karben kompleksleri denir.

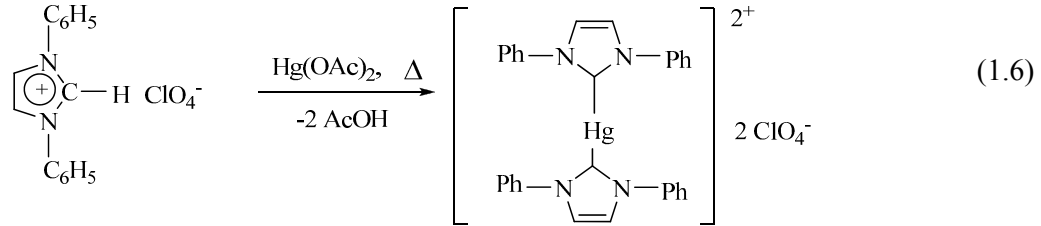
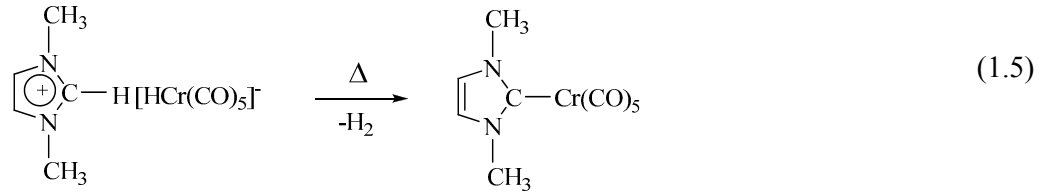
Metal karbenlerin bağlanma şeklini anlamak için metal ve karbon atomunun lokalize orbitallerinin etkileşimine bakmak gerekir. Metale singlet bir serbest karbenin bağlanması sonucu oluşan elektrofilik karben komplekslerini düşünebiliriz. Serbest karben dolu sp² orbitaliyle bir σ donörü olarak ve serbest karbenin boş 2p orbitallerine metalin dolu d orbitallerinden elektronların geri verilmesiyle bir π-akseptörü olarak davranır. Bir Fischer türü karben kompleksindeki karbon metale iki elektron veren L-türü liganattır. Metale serbest karbenin bağlanmasıyla metalin yükseltgenme basamağı değişmeden kalır.



Şekil 1.6 Karben komplekslerinin oluşumu

Triplet serbest bir karben metal ile etkileşirken çift bağ oluşur. Çünkü karbonun 2p orbitalindeki iki tek elektron ve metal orbitalindeki iki tek elektron bir σ ve bir π bağı oluşturmak için birer elektron katkıda bulunur. Böylece karbon, metalin oksidasyon basamağının +2 değişmesine neden olan X₂-türü liganttır [16].

Fischer ve Schrock karben komplekslerinin keşfi arasında Wanzlick [17] ve Öfele [18] bağımsız olarak ilk NHC metal komplekslerini sentezlediler (1.5 ve 1.6).

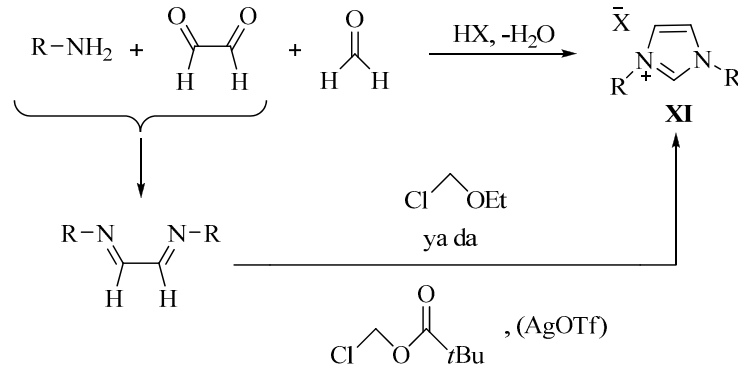


1.3 Karben Öncüllerinin Sentezi

N-heterosiklik karbenleri hazırlamak için en sık kullanılan yöntem, karşılık gelen imidazolyum, triazolyum, tetrazolyum, pirazolyum, benzimidazolyum ve oksazolyum gibi azolyum tuzlarını kullanmaktır. İmidazolyum-temelli karbenlerin çok yönlü ve kullanışlı olduğundan sentezleri daha detaylı olarak ele alınmıştır.

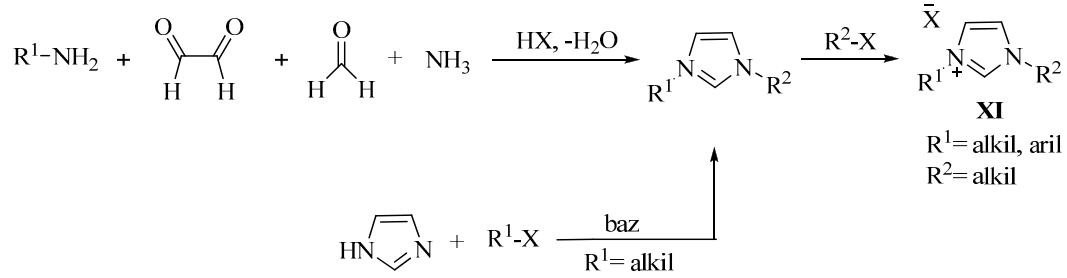
İmidazolyum tuzlarının sentezi uzun yıllardır bilinmektedir ve çok sayıda etkili metot vardır [19].

İmidazolyum tuzu **XI**'in sentezi için iki farklı yol önerilebilir. İmidazol uygun elektrofil kullanılarak alkillenirse *N*-alkil-substitüye imidazolyum tuzu oluşur. *N*-heterosiklik karbenler ve imidazolyum tuzlarına artan ilgiyle birlikte son yıllarda bir çok sentetik metot gerçekleştirilmiştir. Güçlü bir asit varlığında gliksal formaldehit ve primer aminle etkileştirildiğinde imidazolyum tuzu oluşur. Bu metot ile sadece simetrik *N,N'*-diaril veya *N,N'*-dialkil imidazolyum tuzlarının sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Alternatif olarak, bisimin araürünü izole edilebilir ve klorometiletil eter ya da klorometil pivalat gibi elektrofilik C₁-fragmenti ile etkileştirilebilir [20]. Bazen gümüş trifilatın stokiometrik miktarının eklenmesinin faydalı olduğu ispatlanmıştır (Şema 1.1).



Şema 1.1 Simetrik imidazolyum tuzlarının sentezi

Simetrik olmayan *N,N'* disübstitüye imidazolyum tuzları monosübstitüye imidazolyum tuzlarının alkilasyonu ile oluşturulabilir (şema 1.2) [21]. İmidazolür anyonu alkil/aril halojenür ile alkilendiğinde aynı ürün elde edilmiştir [22].



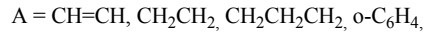
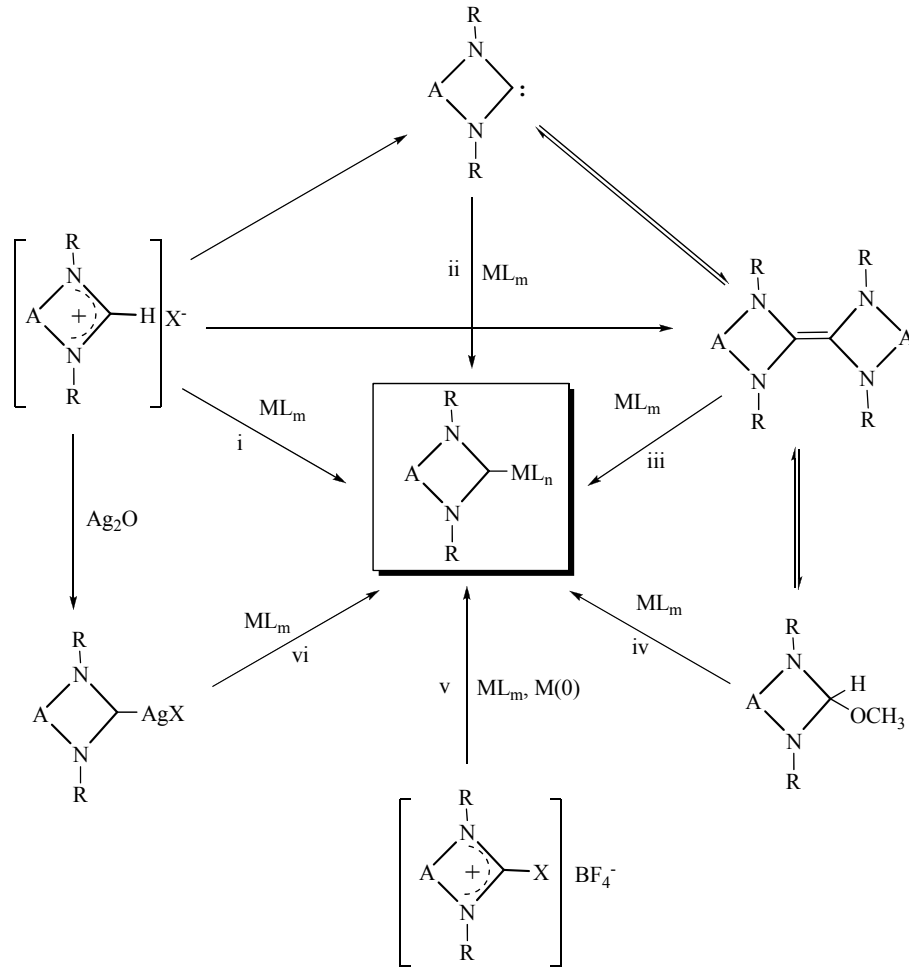
Şema 1.2 Simetrik olmayan imidazolyum tuzlarının sentezi

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol tuzları sentezlenmiştir [23-41].

1.4 NHC- Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC komplekslerinin oluşumu için çeşitli metotlar vardır. Bunların çoğu azolyum tuzlarından çıkılarak yapılan sentezlerdir [42]. Bu bakımdan en kullanışlı olan yöntemler; (Şema 1.3.)

- (i) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu.
- (ii) Serbest karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu.
- (iii) Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması.
- (iv) Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu.
- (v) imidazolyum katyonunun C₂-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı.
- (vi) Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon.



Şema 1.3. NHC- metal komplekslerinin sentez yöntemleri

1.4.1 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

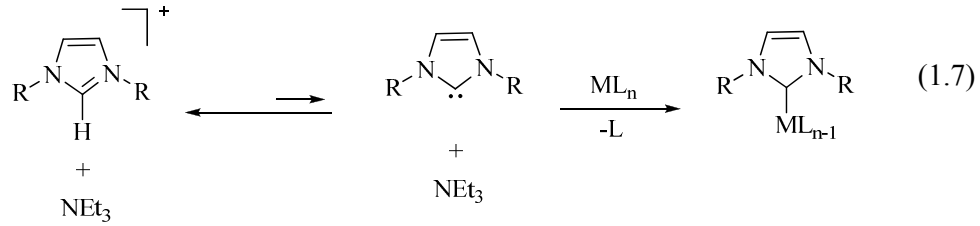
İstenilen NHC'yi azolyum tuzunun deprotonasyonundan sentezlemenin avantajı karbenin izole edilmesinin gerekmemesidir. Bu durum metal kompleksi hazırlanmasını kolaylaştırır. Literatürde deprotonasyon prosesine dayanan iki tür *in situ* azolyum deprotonasyon tepkimesi bulunmaktadır: (i) dışarıdan bazın eklenmesi ve (ii) bazik ligantlar içeren metal komplekslerinin kullanımı.

1.4.1.1 Dışarıdan bir bazla deprotonasyon

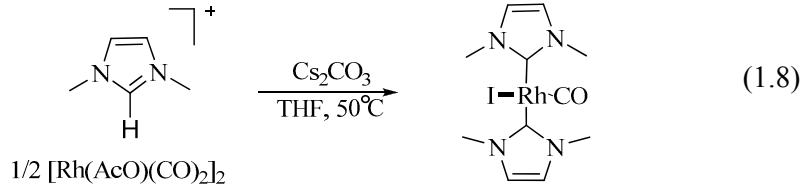
İstenilen NHC kompleksini elde etmek için azolyum tuzlarının deprotonasyonunda kullanılan çeşitli güçlü bazların önce metal öncülüne katılması gerekmektedir. Nükleofillikte ve baziklikte meydana gelen değişiklikler sonucu çeşitli reaksiyon

ürünleri sentezlenebilir. Bu bakımdan, NaH, LiⁿBu, Li^tBu, LiO^tBu veya KO^tBu, NaOEt, ve KN(SiMe₃)₂ [43] gibi bazlar yaygın olarak kullanılır. İstenmeyen reaksiyonları önlemek için mutlaka kuru çözgen kullanılması ve deprotonasyon prosesi boyunca düşük sıcaklık sağlanmalıdır. Bu metot basit monokarben komplekslerinin hazırlanması için kullanışlı olmakla beraber kelat bis- [44] ve hatta bir tris-karbennin [45] hazırlanmasında da kullanılabilir.

Azolyum tuzlarından başlanarak NHC-metal kompleksi hazırlanırken NEt₃, NaOAc, ve Cs₂CO₃ gibi zayıf bazlar kullanıldığında da iyi sonuçlar elde edilmiştir (1.7).

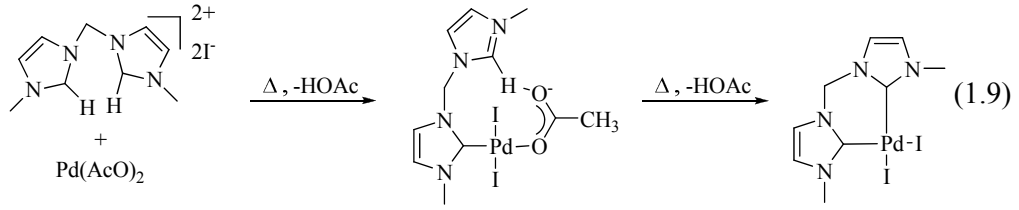


Bir seri Vaska-tipi NHC-Rh(I) kompleksi, RhCl(CO)(NHC)₂, CsCO₃ varlığında karşılık gelen imidazolyum tuzu ve [Rh(AcO)(CO)₂]₂'nin reaksiyonu Haynes ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [45] (1.8)



1.4.1.2 Bazık ligantlı metal kompleksleriyle deprotonasyon

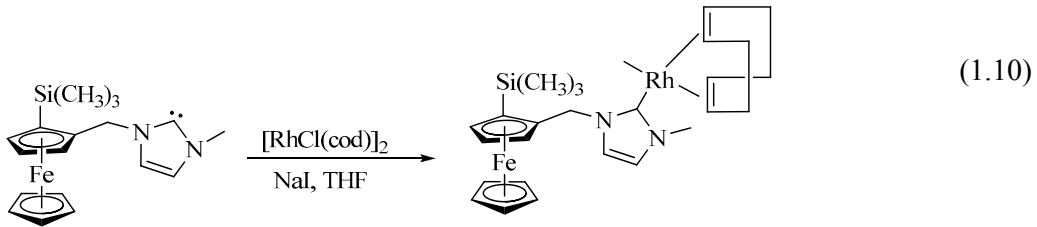
NHC öncüllerinin *in situ* deprotonasyonu metal kompleksi üzerindeki bazık ligantlar tarafından gerçekleştirilebilir. Ticari olarak uygun ya da kolay hazırlanabilen asetat, alkoksit, hidrür, ya da asetilasetonat ligantlı metal kompleksleri sıklıkla kullanılır. Wanzlick [17] ve Öfele [18] sırasıyla Hg(OAc)₂ and [CrH(CO)₅]⁻ den başlayarak bu metotla ilk imidazoliden kompleksini sentezlemişlerdir. 25 yıldan daha fazla süre sonra metal(II) diasetat kullanımı imidazoliden, triazoliliden, ve benzimidazolidenin Pd ve Ni komplekslerini hazırlamada bir metot haline gelmiştir ve bu yolla monodentat bidentat, ve tridentat NHC kompleksleri elde edilmiştir. Örneğin Pd(II) bis-NHC kompleksleri bu yöntemle hazırlanmıştır (1.9) [43].



1.4.2 Serbest Karbenlerin metal öncülleri ile reaksiyonu

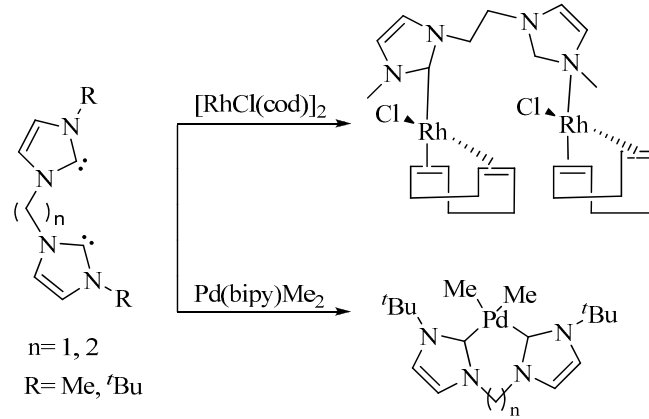
İlk serbest kararlı NHC'nin Arduengo tarafından hazırlanmasıyla, bu bileşiklerin ligant olarak kullanılabilir kadar kararsız olduğu düşüncesi kırılmış oldu. Başlangıçta serbest NHC'nin kararlılığının temelde sterik etkiden kaynaklandığı düşünülse de şimdi elektronik etkilerin daha önemli rol oynadığı kabul edilir [2]. İzole NHC'lerin kullanılmasında ki avantaj, uygun kompleks öncülleri üzerinde ki labil ligantlarla doğrudan yer değiştirebiliyor olmalarıdır.

Serbest NHC'nin hazırlanmasında kullanılan en uygun metot bir azolyum tuzunun NaH ya da KOBu^t ile deprotonasyonudur [2, 46]. *N,N'*-metilen köprülü bisimidazolium tuzları kullanıldığında, toluen içerisinde potasyumhekzametildisilazür kullanarak serbest dikarben hazırlamak mümkündür [2]. İmidazol-2-iliden ve triazol-2-iliden çok çeşitli metal kompleksleriyle etkileşerek, tetrahidrofuran, karbonil, fosfin ve piridin gibi ligantlarla yer değişimini sağlarlar. Homoleptik metal karbonilleri M(CO)_n (M= Cr, Mo, Fe, Ni) tepkimelerinde bir ya da iki karbonil ligandı hızlıca yer değiştirebilir [47]. Serbest NHC'lerin halojenür, karbon monoksit ya da asetonitril gibi köprülü ligantlı dimerik komplekslerle tepkimeleri dimetalik yapının ayrılmasıyla sonuçlanır. Asimetrik kataliz için kiral karbenlerin hazırlanması bu metotla mümkündür (1.10) [48].



Hermann ve ekibi karşılık gelen serbest bis-karbenle [RhCl(cod)]'nin tepkimesinden bis-NHC-Rh komplekslerini hazırlamıştır (şema 1.5). Aynı tip ligant

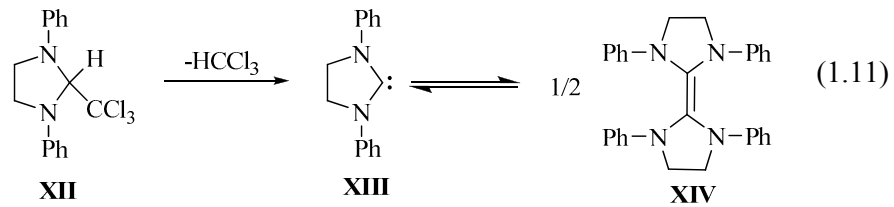
Pd(bipy)Me₂ ve NiCl₂(PMe₃)₂ [49] ile etkileşerek karşılık gelen Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini verir (şema 1.4).



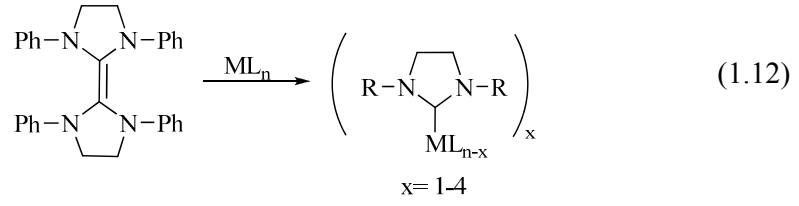
Şema 1.4 Bis-NHC komplekslerinin hazırlanması

1.4.3 Elektronca zengin olefinlerdeki C=C bağına metal katılması

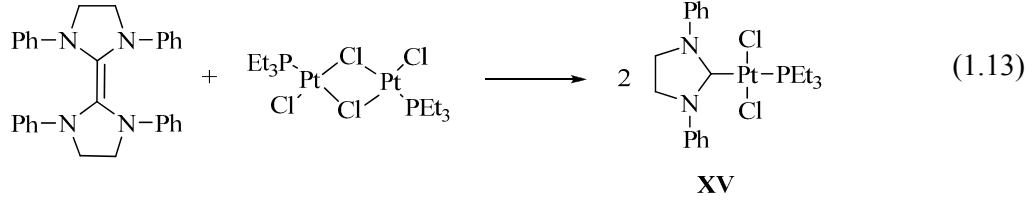
Serbest NHC sentezleme çabaları boyunca Wanzlick ve ekibi, **XII**'den kloroformun termal eliminasyonu ile 1,3-difenilimidazolidin-2-iliden **XIII** hazırlamaya çalıştılar ama elektronca zengin dimerik olefinler **XIV** elde etmişlerdir (1.11) [50]. Wanzlick **XIV**'ün oluşumu boyunca karben **XIII**'nin araürün olarak oluşacağını öngörerek ve **XII** ile **XIII** arasındaki dengeyi önermiştir. Daha sonra bu dengeyi ispatlama girişimleri Denk, Hahn, Lemal, ve Cavell'in araştırma grubu tarafından yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir [51].



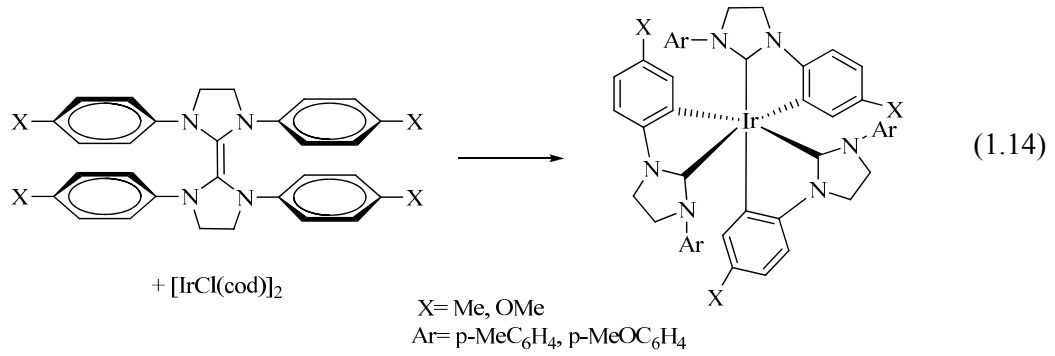
Bu denge elektronca zengin olefinlerden NHC komplekslerinin oluşumunun temelidir. Kullanılan metotlardan biri kararlı olmayan NHC'lerin dimerizasyonudur. İlerleyen çalışmalarla birlikte Lappert ve ekibi [52], yeni geçiş metal karbenlerinin sentezinde **XIV** tipinde elektronca zengin olefinleri (enetetraminler), NHC öncülü olarak kullanmışlardır. İlgili metal kompleksleri ile elektronca zengin olefinlerin reaksiyonu mono-, bis-, tris- ve tetrakis-karben reaksiyonlarını verir (1.12).



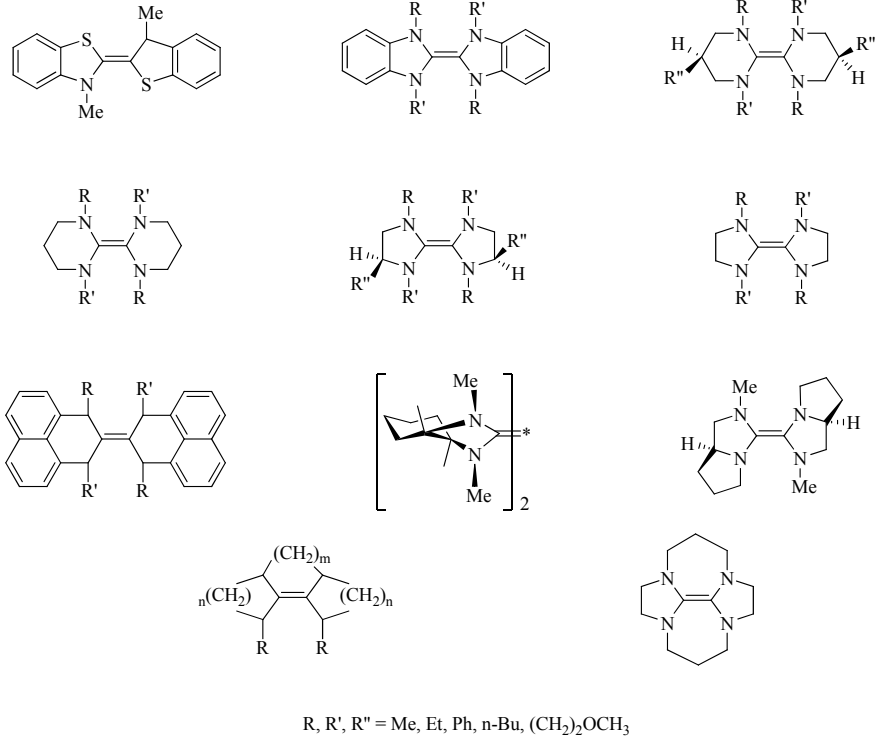
İlk karben kompleksi, **XV**, şema 3'te gösterildiği gibi bu metotla hazırlanmıştır [53] (1.13).



Benzer yolla, triskarben-kelat Ir(III) kompleksleri aril-enetetraminlerin $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ ile reaksiyonuyla hazırlanabilir (1.14).



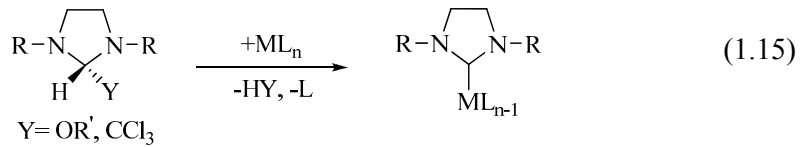
Elektronca zengin olefin türlerine örnekler Şekil 1.7'de verilmiştir.



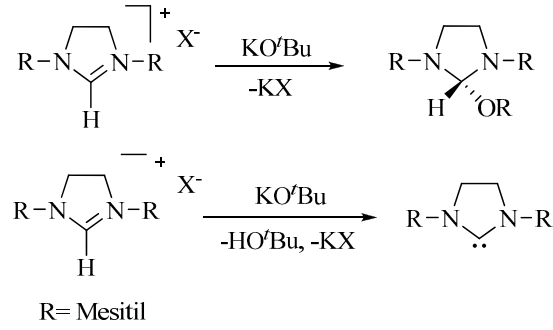
Şekil 1.7 Elektronca zengin olefin çeşitleri

1.4.4 Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC karbenlerinin oluşumu

Bozunma ve serbest NHC'leri inert atmosfer koşulları altında elde edilme zorluğundan dolayı, yeni serbest karbenlerin izolasyonu her zaman kolay değildir. Bu bağlamda, serbest NHC'lerin korunmuş şekillerinin kullanımı NHC komplekslerinin hazırlanmasında kullanışlı alternatifler ortaya çıkarır. Alkoksit ya da triklorometil grupları içeren N-heterosiklik halkalar, NHC öncülü olarak düşünülebilir ve kolayca alkolü ya da kloroformu elimine ederek karben özelliği göstererek metale koordine olurlar (1.15).

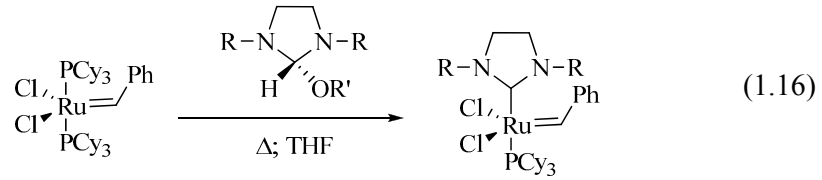


Azolyum tuzlarının KOBu^f ile reaksiyonu serbest NHC'nin direkt deprotonasyonu ile sonuçlanır, şema 1.5 aynı zamanda dihidroimidazolyum tuzunun KOBu^f ile reaksiyonunda gösterir [54].

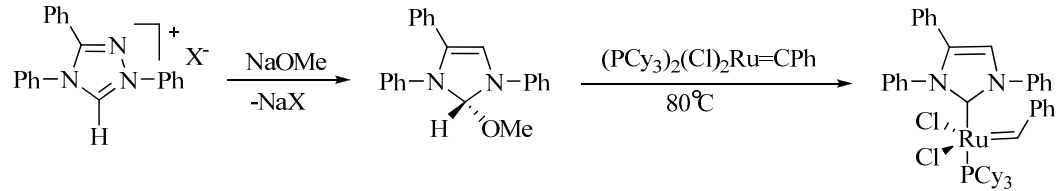


Şema 1.5 Azolyum tuzlarının KO^tBu ile reaksiyonu

Grubbs ve ekibi NHC-alkol eklenme ürünlerinden fosfin ligandının değiştirilmesiyle bir seri imidazolidin-2-iliden kompleksleri, elde etmişlerdir (1.16) [55].



Aynı grup benzer metotla, izole edilmiş serbest karbenleri kullanarak daha önce bildirilen hazırlama metotlarını geliştirerek yüksek verimlerle [55] triazoliden Ru(II) komplekslerini sentezlediler (şema 1.6).

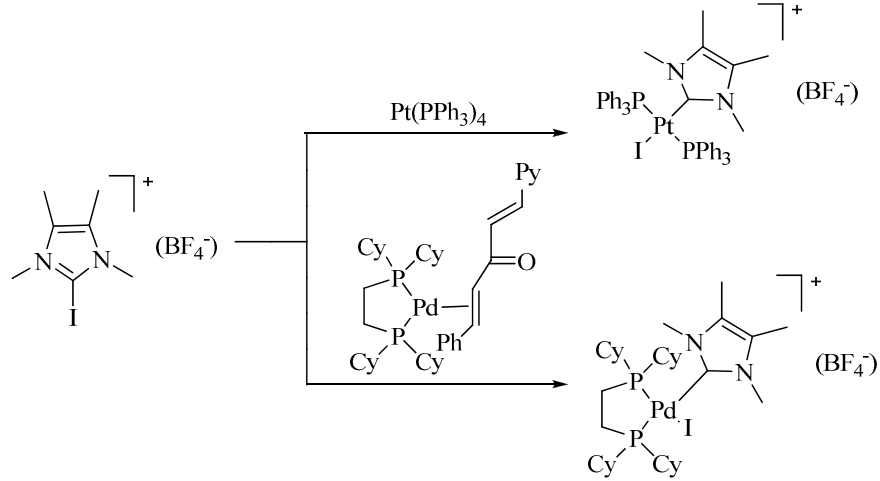


Şema 1.6 Triazoliden Ru(II) komplekslerinin sentezi

1.4.5. İmidazolyum katyonunun C₂-X (X=Me, halojen, H) bağına oksidatif katılımı

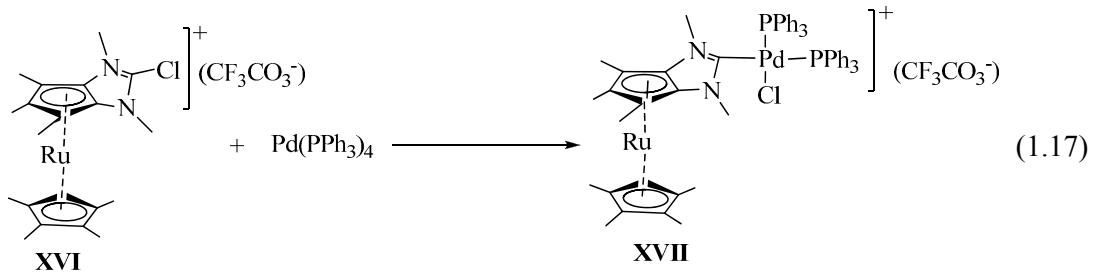
İmidazolyum katyonlarının C₂-X bağına düşük değerlikli metallerin oksidatif katılımı M-NHC komplekslerini vermektedir. Azolyum tuzlarında C-Cl bağlarına oksidatif katılımı oluşturulan karben kompleksleri 1974'den beri bilinmektedir [56]. Burada, 2-kloro-metiltiazolyum tuzu karben öncülü olarak kullanılmıştır. 2001'de Cavell ve ekibi 2-iyodo-imidazolyum tuzu metodunu geliştirerek 10.grup M(0)

komplekslerini çalışmışlardır (şema 1.14) [57]. Oksidatif katılma sınırı C-Me > C-H > C-halojen olarak sıralanabilir, haloimidazolyumlar daha ekzotermik sonuçlar sağlar.



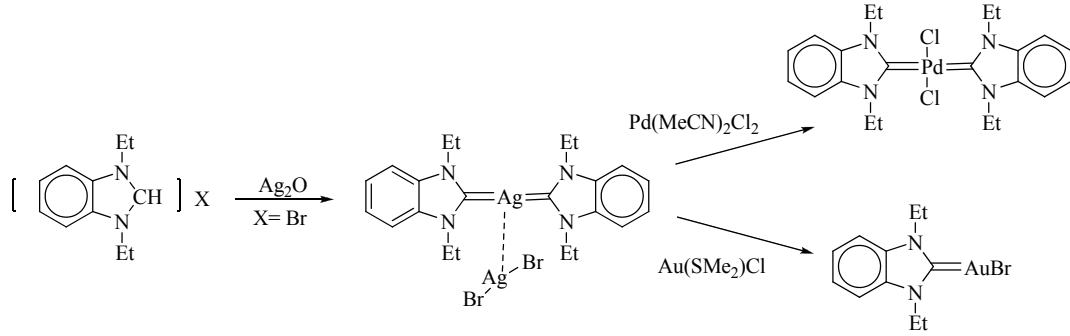
Şema 1.7 C₂-X bağına Pd(0)'ın katılımı

İmidazolyum tuzlarına C-Cl oksidatif katılımının örnekleri Arduengo ve ekibi tarafından tanımlandı, imidazolyum tuzu **XVI** ya C-Cl oksidatif katılımıyla siklopentadienil imidazoliliden-Pd(0) kompleksi **XVII** elde edilmiştir (1.17) [58].



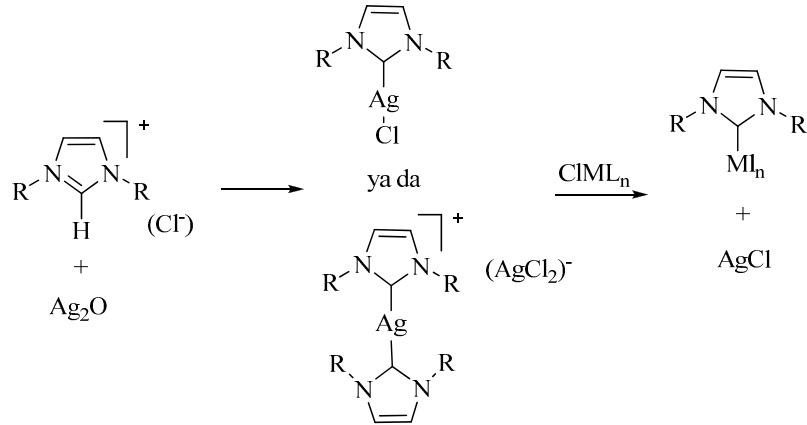
1.4.6 Ag-NHC kompleksleriyle transmetalasyon

1998'de, Wang ve Lin Ag-NHC bağının labilliğinin Ag-NHC komplekslerini karben transfer ajanı olarak kullanılabileceğini gösterdiler. Çalışmalarında, iki benzimidazoliliden Ag(I) kompleksinin karben kaynağı olarak kullanarak PdCl₂(MeCN)₂ ve AuCl(SMe₂) ile Pd ve Au NHC kompleksleri elde etmişlerdir [59] (şema 1.8).



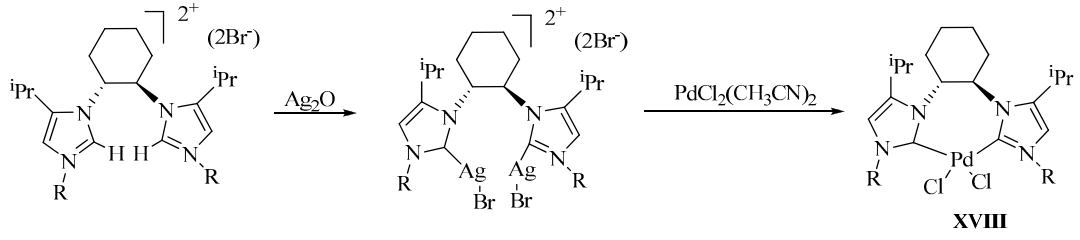
Şema 1.8 Ag-NHC kompleksleri ile transmetalasyon

Karben transfer ajanı olarak Ag-NHC reaktiflerinin kullanılması, inert atmosfer ve komplike çalışma zorluklarının üstesinden gelinmesinde kolaylıklar sağlar. Çoğu durumda transmetalasyon tepkimeleri aerobik koşullar altında gerçekleştirilebilir ve bu proses Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, ve Ru gibi metal çeşitleriyle başarıyla uygulanabilir. Tipik reaksiyonda imidazolidinyum tuzu Ag_2O ile etkileşir ve mono- ya da bis- NHC Ag(I) kompleksleri oluşur (şema 1.19).



Şema 1.9 Ag-NHC komplekslerinin hazırlanması ve transmetalasyon

Transmetalasyonda en yaygın kullanılan metal Pd'dur. $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, $\text{PdBr}_2(\text{cod})$, $\text{PdBr}(\text{CH}_3)(\text{cod})$, $\text{PdCl}(\text{CH}_3)(\text{cod})$, PdCl_2 , $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, ve $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ gibi Pd kompleksleri öncül olarak kullanılmıştır. Örneğin bisimidazolyum tuzu $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ile etkileşir ve kiral Pd kompleksi **XVIII** oluşur [60].



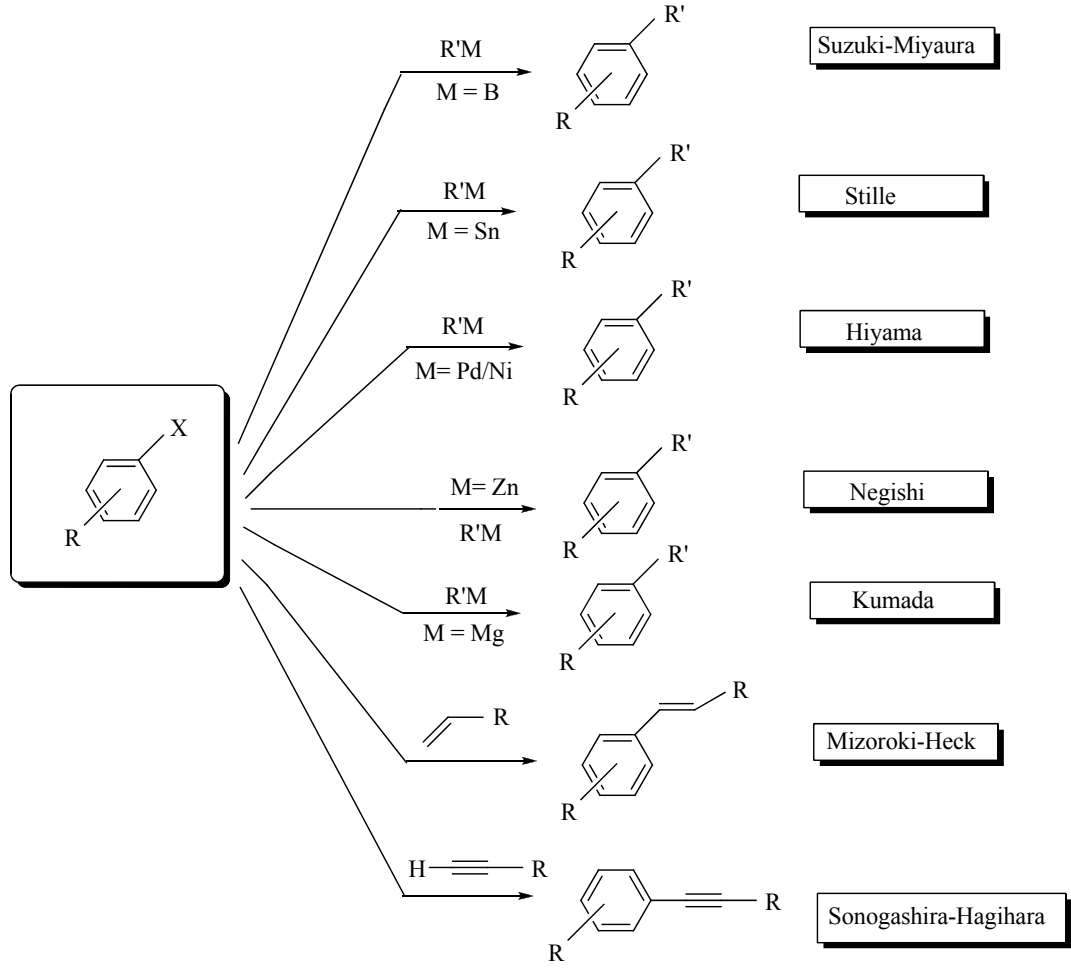
Şema 1.10 Transmetalasyon ile kiral Pd-NHC komplekslerinin hazırlanması

1.5. *N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

NHC'ler pek çok organik ve çok bileşenli reaksiyonlarda nükleofilik katalizör olarak ya da katalitik sistemdeki komplekslerde anahtar ligant olarak kullanılmaktadır. 1991'de ilk kararlı serbest karbenin izole edilmesiyle [61], geçiş metal kompleksleri için ligant olarak bu bileşiklere olan ilgi çarpıcı bir şekilde artmıştır [62]. Bu ilginin nedeni fosfin ligantlarına olan benzerliklerine ve farklılıklarına bağlanabilir. Metal komplekslerinde NHC ligandları metalin boş π -d orbitallerine elektron verirken güçlü σ -donör özellik gösterirken, geri bağlanma ile metalin $d-\pi^*$ orbitalinden liganda elektron akımı sırasında zayıf π -akseptör özellik gösterirler [62]. Güçlü σ -donör, düşük π -akseptör özelliği göstermeleri, fosfin türlerine göre havaya ve neme karşı daha kararlı olmaları gibi nedenlerden dolayı C-C bağ oluşum reaksiyonları, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidrosilasyon, polimerizasyon, furan sentezi, arilasyon ve hidroformilasyon gibi bir çok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

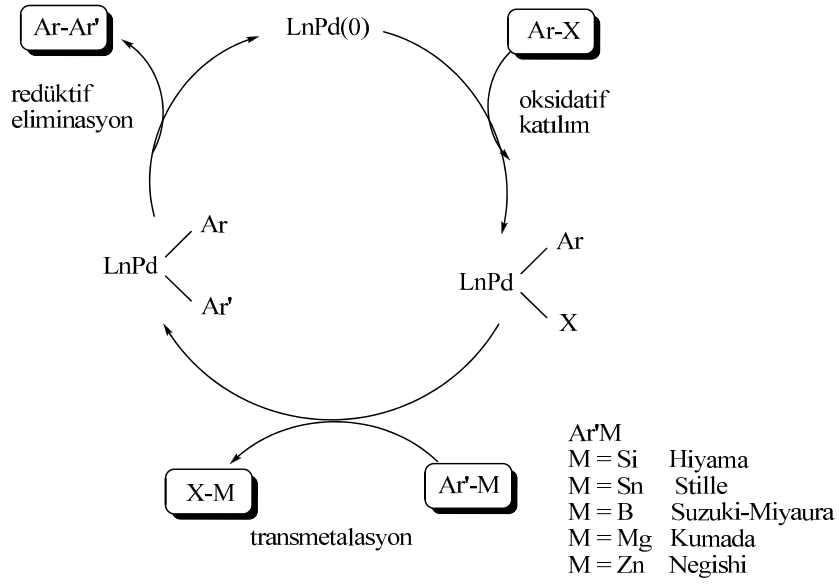
1.5.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Aril-aril eşleşme ürünleri; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynar. Bu tepkimelere bazı örnekler Şema 1.11'de verilmiştir.



Şema 1.11 C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Bu eşleşme reaksiyonunun mekanizması incelendiğinde; aktif katalizör olan tek ligantlı M-NHC türü ile katalitik çevrim başlar. Bir sonraki adımda ise güçlü elektron sağlayıcı NHC'nin yardımı ile R-X grubunun oksidatif katılımı gerçekleşir. Transmetalasyondan sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır ki yine burada NHC'nin sterik etkisi önemlidir. Daha sonra aktif katalizör tekrar katalitik çevrime devam eder (Şema 1.12).

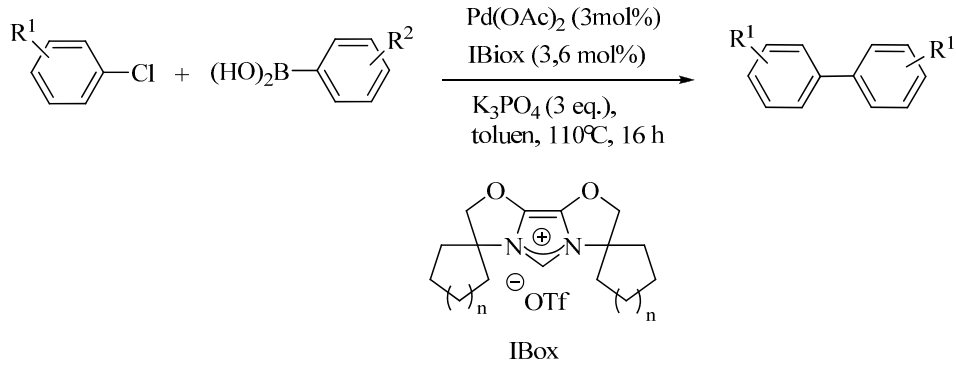


Şema 1.12 C-C Bağ oluşumuna ait genel katalitik çevrim.

1.5.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

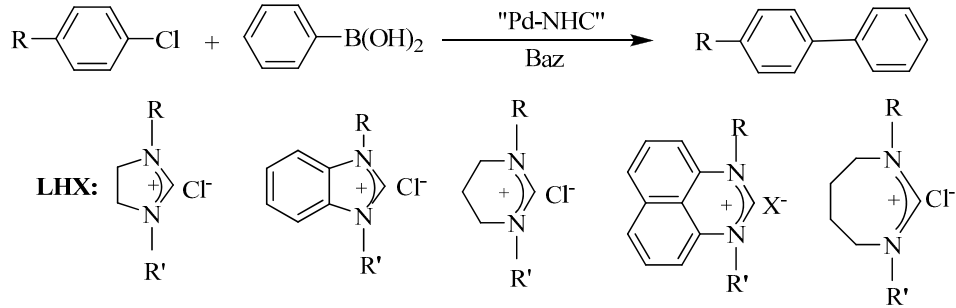
Organoboran türevlerinin çapraz eşleşmesi (Suzuki Miyaura reaksiyonu) [63], çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür. Ticari olarak rahat bulunması, havada kararlı olması, nemi tolere edebilme özelliklerinden dolayı boronik asit türevleri en fazla kullanılan bileşiktir. Buna ilave olarak oluşan ürünlerin toksit olmamasının yanında reaksiyonun su ve alkol de dahil çok geniş bir çözgen yelpazesinde gerçekleşmesi önemlidir.

Son yıllarda Glorius ve ekibi [64] bioksazolinlerden türetilen yeni N-heterosiklik karben türevleri hazırlamışlardır ve sterik engelli elektronca zengin trisiklik ligantların çapraz eşleşme reaksiyonlarında çok etkili olduğunu göstermişlerdir.



Şema 1.13 Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesiyle tetra-orto-süstitüye biaril bileşiklerinin sentezi

Çetinkaya ve grubu imidazol [65], benzimidazol [66], pirimidin [67], diazepin [68], ve perimidin [69], grubu içeren azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında tepkime ortamında Pd komplekslerini oluşturarak katalitik aktivitelerini incelemiş ve yüksek verimlerde ürünler sentezlemişlerdir.

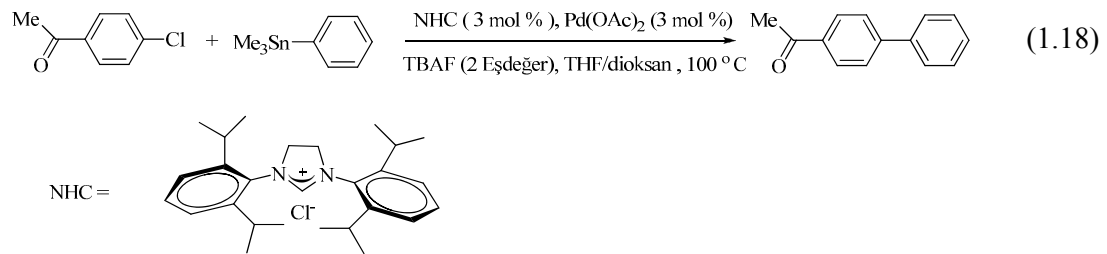


Şema 1.14. Çetinkaya-Özdemir grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları

1.5.1.2. Stille Reaksiyonu

Stille reaksiyonu organo kalay bileşiklerinin çapraz eşleşme reaksiyonudur. İlk olarak 1977'de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Reaksiyon, havanın oksijeninin palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olacağından, genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözümlerle yapılır.

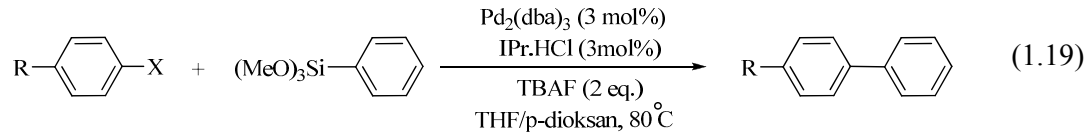
Aril bromürler ve aril kalaylar arasındaki Stille eşleşme reaksiyonu başlangıçta Herrmann ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. [(I_{Ph}Et)PdI₂(PPh₂)] kompleksi, bromasetofenon ve feniltri-n-bütilkalay'ın çapraz eşleşmesinde baz veya aktifleştirici kullanmadan % 100 verim sağlamıştır [70] (1.18).



1.5.1.3. Hiyama Eşleşmesi

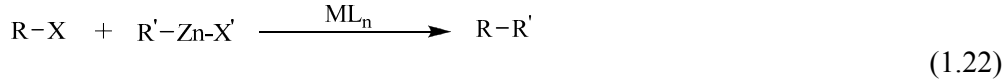
Hiyama eşleşmesi organosilanlarla organik halojenür veya trifilatların palladyum veya nikel katalizli eşleşme reaksiyonlarıdır. İlk kez Yasuo Hatanaka ve Tamejiro Hiyama tarafından 1988’de bildirilmiştir.

Nolan ve ekibi, dioksan/THF karışımı içerisinde Pd(OAc)₂/IPr ·HCl kombinasyonunun aril bromürler ve aktive edilmiş aril klorürlerin feniltrimetoksisilan ile eşleşmesinde etkili olduğunu bildirmişlerdir (1.19) [71].



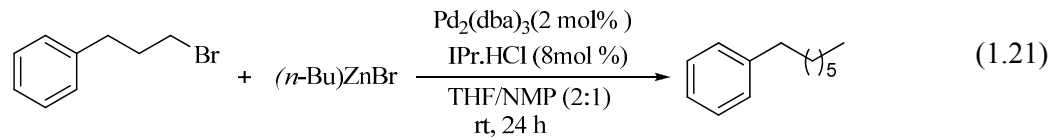
1.5.1.4. Negishi Reaksiyonu

Organo çinko, organo alüminyum ya da organozirkonyum türevlerinin eşleşmeleri Negishi reaksiyonu olarak bilinir [72]. Reaksiyon organik halojenürün oksidatif katılımı, çinko bileşiği ile transmetalasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarıyla ilerler (1.20).



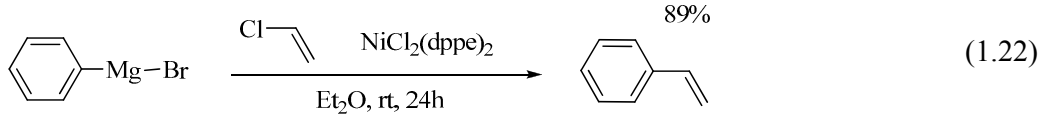
X= Cl, Br, I, OTf, R'= alkenil, aril, alil,alkil
R= alkenil, aril, alil, alkinil, propargil M= Ni veya Pd
X'= Cl, Br, I L= Trifenilfosfin, dppe, BINAP

Son yıllarda Organ ve ekibi [73] ligant öncülü olarak IPr ·HCl kullanıldığında oda sıcaklığında aktif olmayan bromürlerle alkilçinko reaktiflerinin yüksek verimlerle eşleşme reaksiyonu verdiğini bildirmişlerdir (1.21).



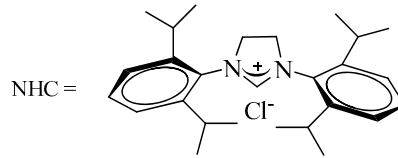
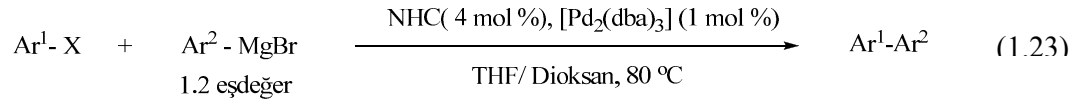
1.5.1.5. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu (KTC)

Kumada eşleşmesi, 1972’de geliştirilen ilk Pd veya Ni katalizli çapraz eşleşme reaksiyonudur [74].



1972’de Kumada ve Tamao ve Corriu [75] alkenil ya da aril halojenürlerin Grignard reaksiyonlarının Ni(II) kompleksleriyle katalizlenebileceğini gösterdiler. Birkaç yıl sonra, Pd katalizli Kumada reaksiyonunun ilk örneği Murahashi tarafından bildirildi [76]. Bu reaksiyon farmasötik, agrokimyasallar, elektronik gibi bir çok alanda önemli uygulamalar sağlamaktadır.

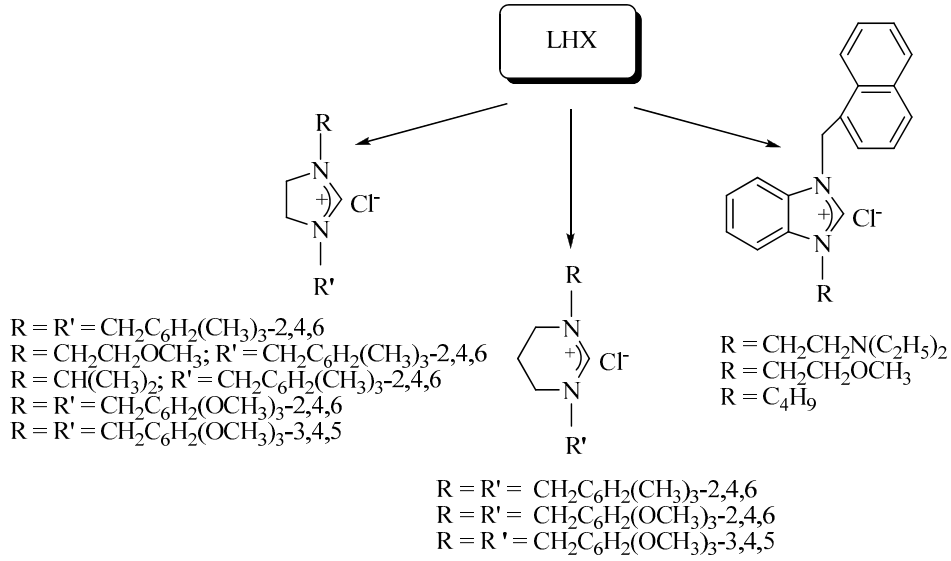
1999 yılının başında Haung ve Nolan ilk KTC eşleşme reaksiyonunu THF/dioksan içerisinde 80 °C’ de IPrHCl ile [Pd₂(dba)₃] varlığında *in-situ* oluşturulan kompleksler ile katalizlemişlerdir [77].



1.5.1.6. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

Alkenlerin aril yada vinil halojenürlerle arilasyon ya da vinilasyonuna Heck eşleşme tepkimesi denir. Özellikle oksidatif katılım basamağında alken karbopalladasyonu ve β-hidrür eliminasyonu Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak bilinmektedir [78].

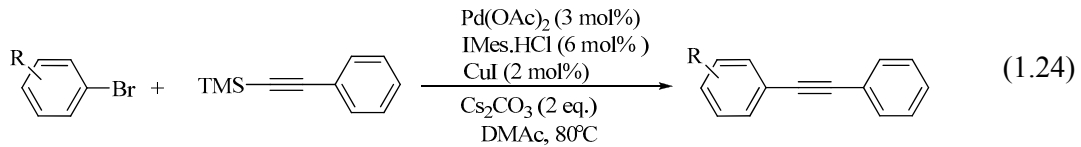
Özdemir ve grubu ılımlı koşullarda çeşitli azolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [68, 69, 79]. Kullanılan karben öncülleri Şema 1.15’de gösterilmiştir.



Şema 1.15 Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri

1.5.1.7. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Terminal alkinlerin aril ya da alkenil halojenürlerle eşleşmesi Sonogashira eşleşmesi olarak adlandırılır. NHC ligantlarının kullanıldığı Sonogashira reaksiyonlarının ilk örnekleri aktive edilmiş aril bromürlerle sınırlıdır [80]. Aril bromürlerin alkinilsilanlarla eşleşmesinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{IMes} \cdot \text{HCl}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ kombinasyonu etkili bulunmuştur (1.24).

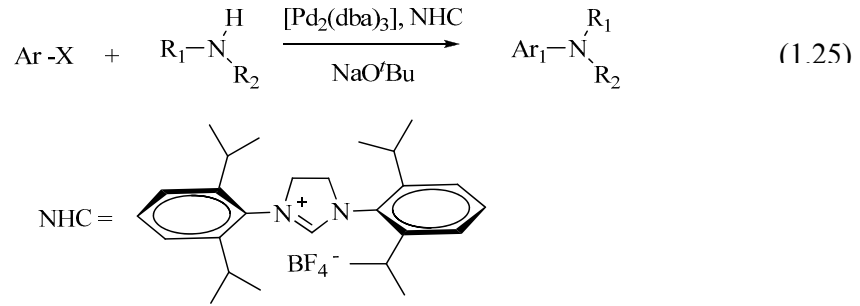


1.5.2. Aminasyon Tepkimesi

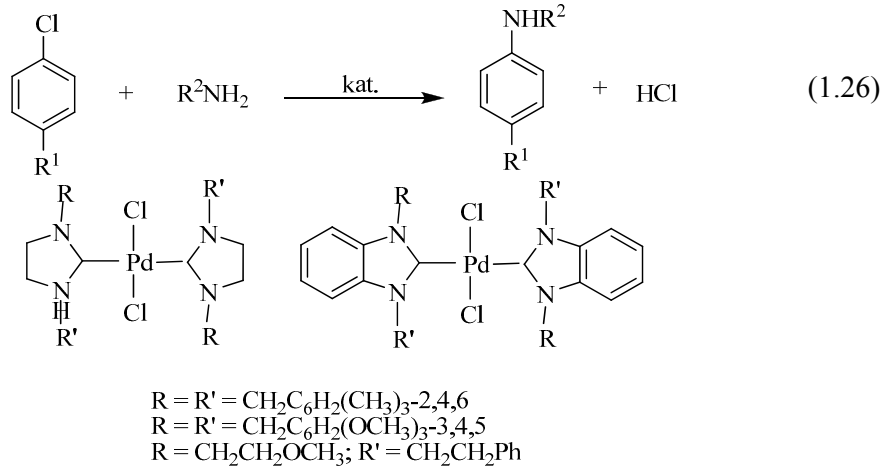
Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları ile karbon heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarının en önemlisi Buchwald-Hartwing aminasyondur. Bu metotla arilaminler, arilklorürler, primer yada sekonder aminler, amidler, sülfonamidler, iminler (N-H bağı içerenler) ve amonyak gibi substratlar ile direkt sentezlenmektedir. Bu reaksiyon endüstriyel açıdan oldukça önemlidir

İmidazolyum tuzları ile tepkime ortamında hazırlanan Pd-NHC kompleksleri Buchwald-Hartwing aminasyon reaksiyonu için en uygun ve etkili katalizördür.

Denklem 1.25’de gösterilen imidazolyum tuzları ligand olarak oldukça yüksek reaktivite göstermiştir [81].



Çetinkaya ve arkadaşları Pd(II) NHC komplekslerini kullanarak primer aminler ile aril klorürlerin aminasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.26) [82].

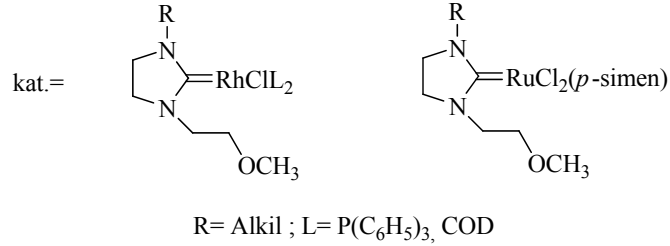
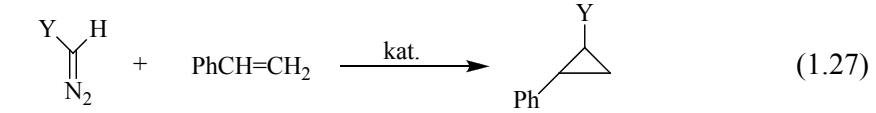


1.5.3. Olefin Siklopropanasyonu

Karben kaynağı olarak kullanılan diazo bileşikleri ile geçişmetal kompleksleri varlığında alkenlerin siklopropanasyonu, siklopropan türevlerinin sentezi için önemli bir metottür. Geleneksel siklopropanasyon katalizörleri olan bakır, rodyum ve palladyum kompleksleri alkenlerin karbenoid siklopropanasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Rutenyum kompleksleri de bu reaksiyon türünde oldukça aktiftir [83].

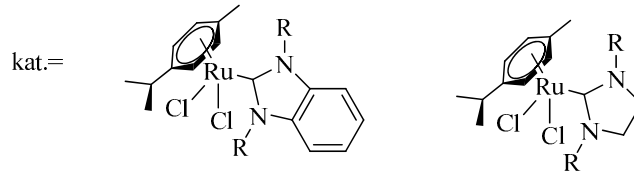
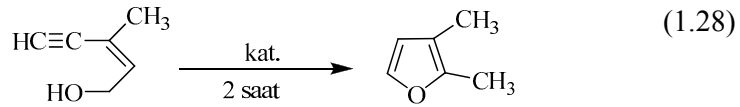
Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek verimli

siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.27). Bu reaksiyon endüstride insektisit sentezinde kullanılmaktadır [84].



1.5.4. Furan Sentezi

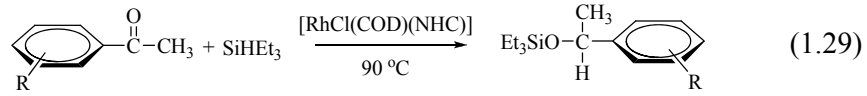
Çetinkaya ve arkadaşları imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolin-2-iliden rutenyum kompleksleri ile NHC'lere yeni bir katalitik uygulama kazandırarak, (Z)-3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmüşlerdir (1.28) [85].



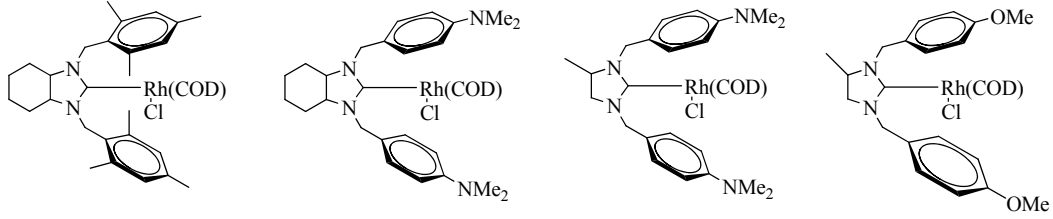
1.5.5. Hidrosilasyon

Son yıllarda alkilsilanlarla çeşitli doymamış bileşiklerin hidrosilasyonu başarılı bir şekilde çalışılmaktadır. Hidrosilasyon organosilikon bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan önemli bir reaksiyondur.

Çetinkaya ve grubu tarafından çeşitli kiral Rh kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin trietilsilanın ketonlara katılım reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir (1.29) [86].

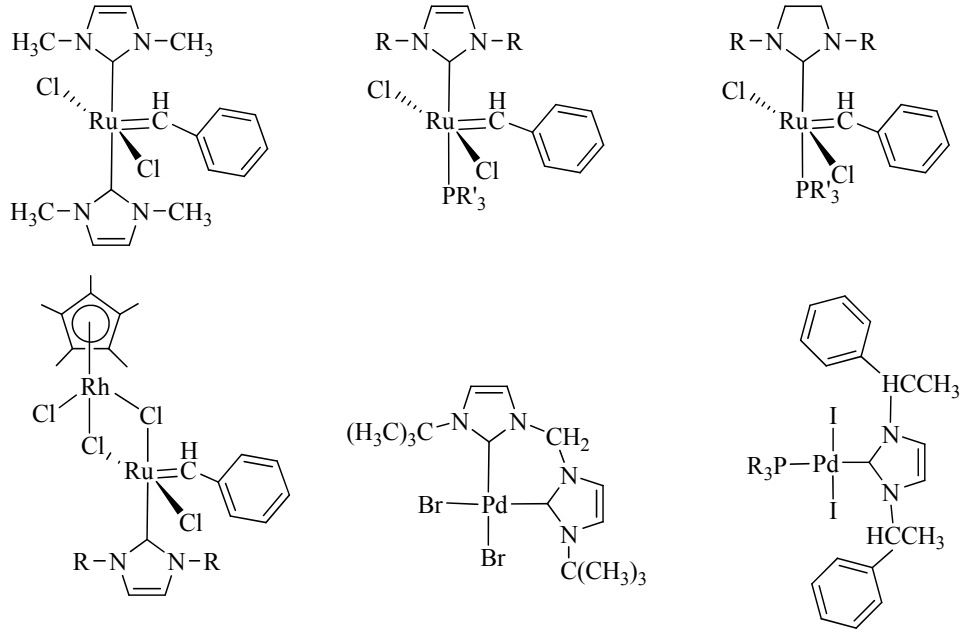


[RhCl(COD)(NHC)] =



1.5.6. Olefin Metatezi

Olefin metatezi; olefinik (alken) bağların yer değiştirmesi tepkimesidir. Bu tepkimenin keşfi, ilaç ve polimer gibi ürünlerin hazırlanmasında geniş bir uygulama alanı olmuştur. Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri aşağıda verilmiştir (Şema 1.16) [87].

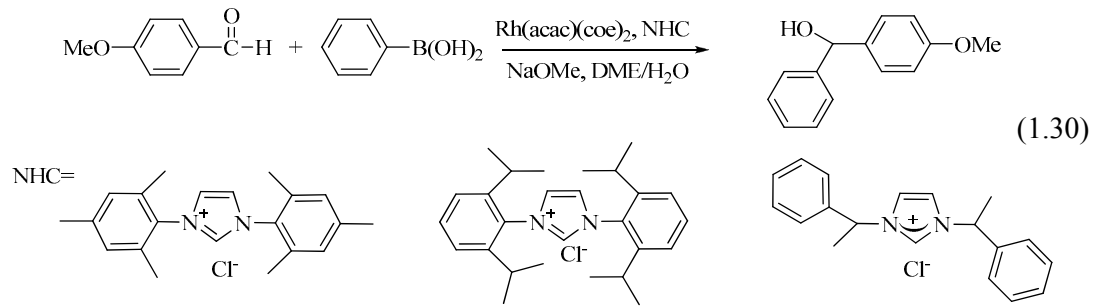


Şema 1.16 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri

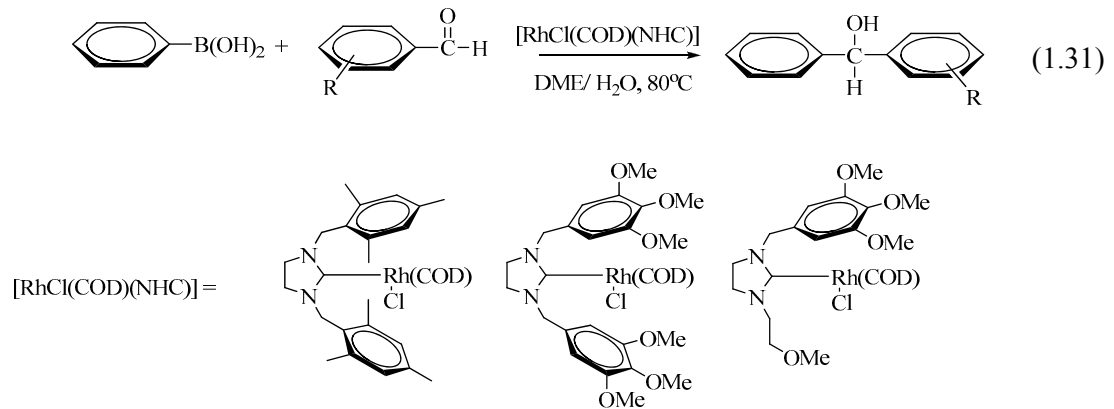
Halka açılma polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET) ve halka kapama metatezi (RCM) en iyi bilinen metatez çeşitleridir. Bu alandaki hızlı gelişme üzerine görüşler Grubbs ve Fürstner tarafından verilmiştir [88].

1.5.7 Aldehitlere boronik asitlerin katılması

NHC ligantları güçlü σ -donör zayıf π -alıcı olduklarından dolayı pek çok reaksiyonda geçiş metalleri için ligand olarak kullanılmışlardır. Rh(acac)(coe)₂ ile uygun NHC öncüllerinin etkileşmesi sonucunda oluşan homojen katalizörler, aldehitlere aril ve alkenil boronik asitlerin katılımı reaksiyonunu başarı ile katalizlemişlerdir. Hacimli aromatik gruplar taşıyan NHC ligandları oldukça iyi sonuçlar vermişlerdir. Buna nazaran N üzerinde alkil grupları taşıyan NHC ligandları ile oluşan Rh kompleksleri daha az aktivite göstermişlerdir (1.30) [89].



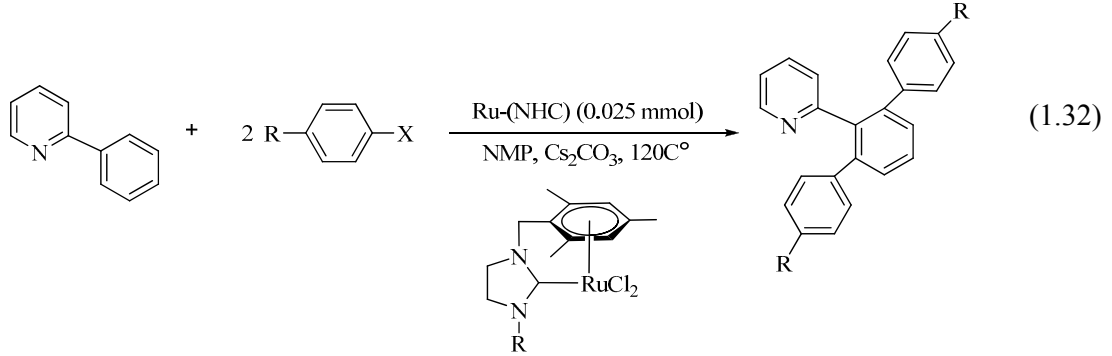
Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda ise 1,3-bis(alkil veya aril)imidazolyum klorürler ile aldehitlere katılım reaksiyonları iyi sonuçlarla gerçekleştirilmiştir (1.31) [90].



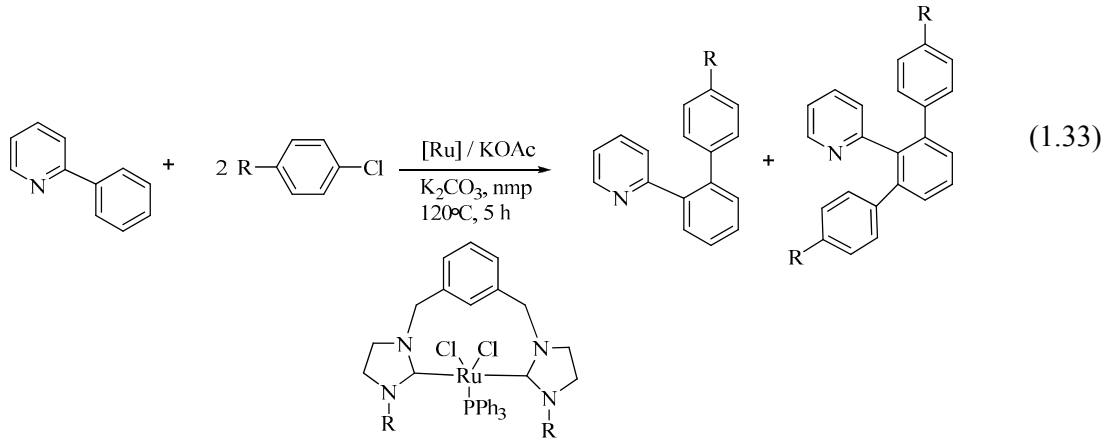
1.5.8 C-H Aktivasyonu Pridinlerin Arilasyonu

Ackermann aril klorürleri ve aril tosilatları içeren rutenyum katalizli bir eşleşme reaksiyonu bildirmiştir [91]. Aril klorürler daha çok çift arillenmiş ürünleri verirken, aril tosilatlar seçici olarak monoarillenmiş ürünleri oluşturmuştur.

Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda sentezlenen [RuCl₂(1,3-dialkilimidazolin-2-iliden)] komplekslerinin katalizörlüğünde 2-fenilpiridin'in diarilasyonu gerçekleştirilmiştir (1.32) [92].



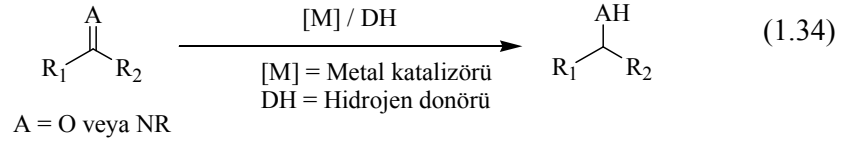
Yine Özdemir ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda 2-fenilpiridin'in klorbenzen türevleriyle direkt arilasyonu farklı baz kullanılarak daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir (1.33) [93].



1.6. Hidrojen Transfer Reaksiyonları

Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuvar hemde endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojenden başka), hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Transfer hidrojenasyonu, H₂ gazından başka, bir hidrojenin (H₂; anorganik ya da organometalik kimyadaki) bir moleküle katılımıdır. Gaz H₂'nin kullanma güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde transfer hidrojenasyonu uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözümler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [94].

Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler H₂ yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir (1.34).

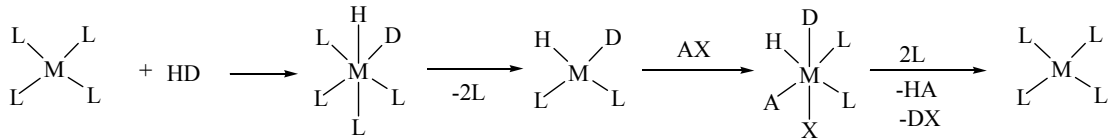


Transfer hidrojenasyonu termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleşebilir. İlmli koşullar sağlayan katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır. Gerçekten metal katalizli işlemler pratik avantajlar sunar. Çünkü yüksek basınçlı hidrojen gazı ve tehlikeli indirgenler kullanılmaz. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona alternatif kullanışlı bir yöntemdir.

1.6.4 Katalitik hidrojen transferi

Periyodik tablonun ikinci geçiş serisinin çoğu elementinin katalitik homojen indirgeme için uygun metallerdir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır. Genellikle, Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizörler olarak bulunmuştur. Hidrojen transfer reaksiyonlarında homojen ve heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler; seçici olmaları, az miktarlarının yeterli olması ve tepkime ortamının ılımlı olması gibi nedenlerle daha çok tercih edilirler.

Tepkime akışı şema 1.17'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen sunucudur (örneğin formik asitte D=CO₂H dır) ve AX indirgenebilir organik substrattır. Oksidatif katılma ve eliminasyonla indirgenmiş tür HA'nın ve katalizör ML₄ yeniden oluşur.



Şema 1.17 Hidrojen sunucunun metale katılması

Homojen katalizör kullanılan hidrojen transfer reaksiyonlarında sıcaklıklar nadiren düşüktür ve genellikle 100-200°C gibi yüksek sıcaklık gerektirir [95]. Homojen katalizörlerle alakalı diğer bir problem reaksiyon ürünlerinden geri alınamamalarıdır.

Homojen katalizör için aktif olan hidrojen sunucuları alkoller, hidroaromatikler, siklik eterler, ve formik asit ve askorbik asitlerken heterojen katalizörler için yaygın olarak kullanılanlar hidrazin, formik asit ve format, fosfinik asit ve fosfinat, indolin ve sikloheksendir. İki tür arasında açık bir ayırım yoktur ama heterojen katalizörler için aktif olan bazı hidrojen sunucuları suda çözünebilir inorganik tuzlardır ve homojen katalizörlerle birlikte kullanılamazlar [96]. Son yıllarda trialkilsilan ve trialkilkalay türevlerinin hem homo- hem heterojen katalizörler için iyi hidrojen sunucuları oldukları saptanmıştır.

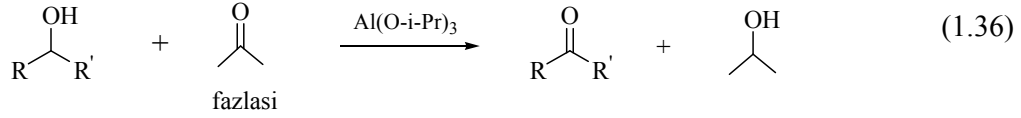
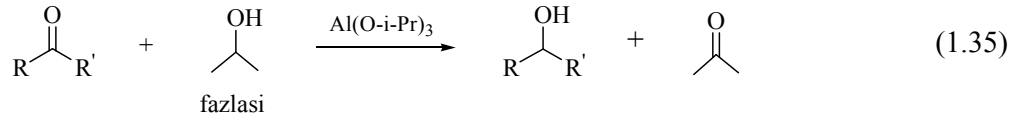
Sekonder alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu bulunmuştur. Tersiyer alkoller α -hidrojenleri olmadığı için hidrojen sunucusu değildir, katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelirler veya alkenleri oluşturmak üzere suyu elimine ederler.

Pirimer alkoller hidrojen sunucu olarak kullanılmazlar çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranır. Çeşitli alkollerin kullanımına rağmen izopropanol, basitliği, ucuzluğu, elde edilebilirliği ve kolayca uzaklaşabilen asetona dönüşmesinden dolayı popülaritesini korudu.

1.6.5 Ketonların hidrojen transfer reaksiyonları

Ketonların indirgenmesi, alkollerin sentezi için endüstriyel uygulamalara yönelik en başarılı yaklaşımdır ve organik sentez için anahtar reaksiyondur. Ketonların indirgenmesinde en sık kullanılan metodlar: metal hidrür indirgenmesi, katalitik hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyondur. Sonuncu metod, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olmasına ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına (hidrojen basıncına gerek duymadan) bağlı olarak güçlü bir strateji gösterir [97]. Bugün pirokiral ketonların asimetric tranfer hidrojenasyonları saf kimyasallar ve eczacılık için ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif sekonder alkollerini sentezlemek için en önemli metottur.

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (1.35). Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (1.36).



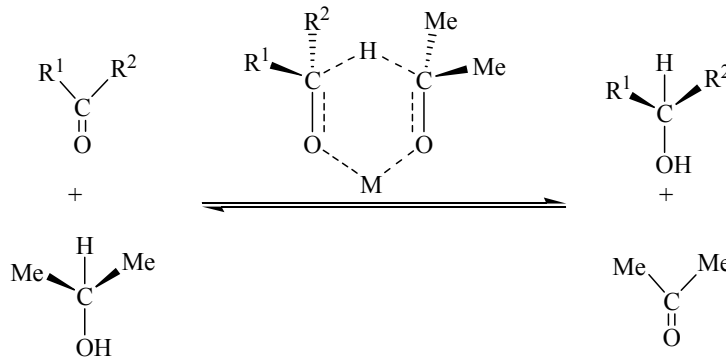
Hidrojen transfer reaksiyonları iki yönlü reaksiyonlardır, başlangıç maddesiyle alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, mesela transfer hidrojenasyonda, izopropanolün fazlası kullanılır. Oppenauer oksidasyonunda keton olarak asetofenonun fazlası kullanılır.

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından bildirilmiştir [98]. İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirildi [99]. Bu uygulamadaki problem gerekli sıcaklığın yüksek, dönüşümün az olmasıydı.

Ketonların metal katalizli hidrojen transferleri için iki farklı reaksiyon mekanizması önerilir: a) direkt hidrojen transferi ve b) M-Hidrür yolu.

1.6.2.1 Direkt hidrojen transferi

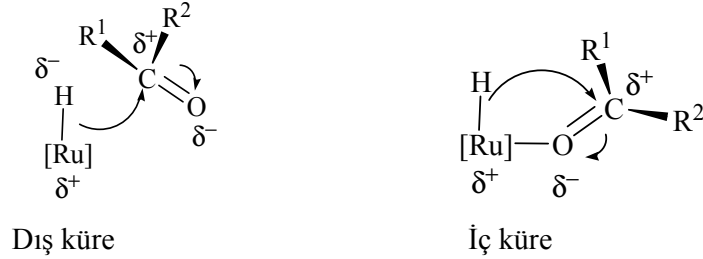
Hidrojen sunucu (*i* PrOH) ve hidrojen akseptör (keton) ve metal merkezinden ibaret olan altı-üyelik bir geçiş halinin oluşumunu gerektiren, bölümler halinde düzenlenmiş bir işlemdir (Şema 5). Bu mekanizma, Oppenauer oksidasyonu için ya da Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) için önerilen mekanizmaya benzerdir [100]. Burada hidrojen sunucu ve substrat aynı metale koordine olur ve bir ara ürün oluşur, daha sonra hidrür doymamış substrata transfer edilir.



Şema 1.18. Meerwein-Ponndorf-verley (MPV) mekanizması

1.6.2.2 M-Hidrür Yolu

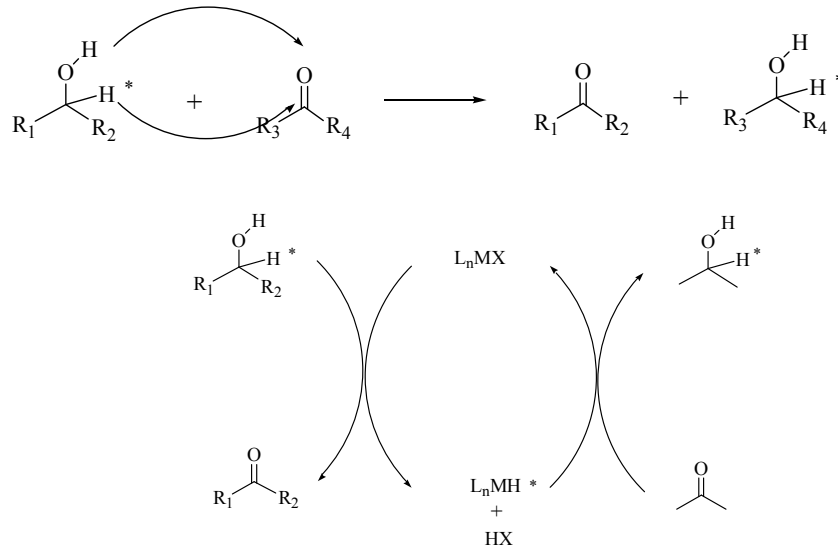
Bu mekanizma genellikle geçiş metal komplekslerinde gözlenir ve katalitik proses de ara ürün olarak metal hidrür oluşumunu gerektirir. Hidrür yolu ara ürüne bağlı olarak iki farklı yol gösterir, monohidrür ve dihidrür mekanizması [100].



Şekil 1.8 Dış küre ve iç küre hidrojen transferi

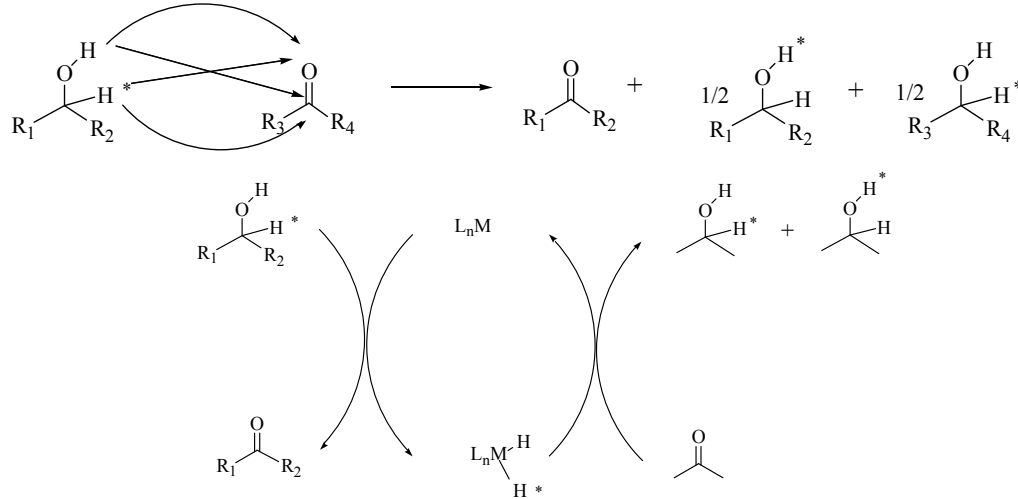
Eğer hidrojen transferi metalin dış küresinde (keton koordinasyonu olmaksızın) meydana gelirse, bu mekanizmanın bölümler halinde ya da basamaklar halinde olmasının önemi yoktur (şekil 2). Bununla birlikte, hidrojen transfer iç kürede yer aldığı zaman, mekanizma daima basamaklıdır ve β-hidrür eliminasyonunun (keton koordinasyonu) takip ettiği bir alkoksidin oluşumunu içerir.

Monohidrür mekanizmasında hidrür ve proton kendi özelliklerini korur, örneğin izopropanol molekülünden gelen C-H sonuçta oluşan alkoldeki C-H olarak ve transfer ajanındaki O-H dan gelen proton son ürünlerdeki O-H olarak sonuçlanır.



Rh ve Ir katalizörleri monohidrürü mekanizması üzerinden tepkime verirler.

Tersine, katalizör dihidrür mekanizmasını izlediğinde, metal dihidrür oluşumu nedeniyle C-H ve O-H daki hidrojen kaynağı olan protonlar kendi kimliklerini kaybederler (Şema 1.19).

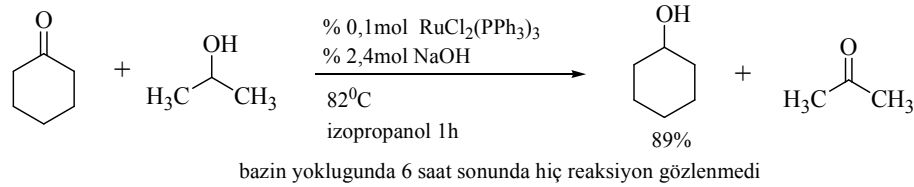


Şema 1.20 Hidrür transferinin dihidrür yolu

1.6.2.2.1 İç küre M-H mekanizması

M-Hidrür yoluna ait mekanizmanın aydınlatılması $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ kompleksi ile ilgili çalışmalarla yapılmıştır. $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarındaki ilginç soru bazın oynadığı roldür.

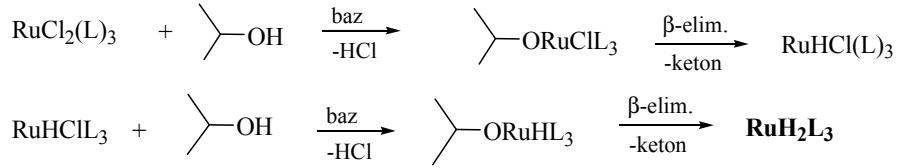
1991’de Backvall, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli transfer hidrojen reaksiyonu üzerine bazın etkisini incelemiştir [97]. Baz olmadan 6 saat sonunda <1 % dönüşüm elde edilmiştir (Şema 1.20).



Şema 1.21 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyonu bazın etkisi

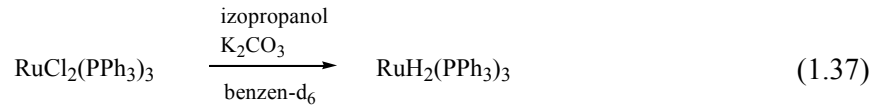
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ sadece katalizör öncüdür ve baz onu yüksek aktiviteli katalizöre dönüştürür (şema 9). Bazın görevi alkolün protonunun ayrılmasıyla rutenyum alkoksitin dönüşümünü sağlamaktır. Daha sonra alkoksit kloro monohidrür vermek üzere β -

eliminasyonuna uğrar. Başlangıçta monohidrürün aktif katalizör olduğunu düşünülmüştür. Ancak durumun böyle olmadığı anlaşıldı. Bu kloro hidrür katalizör olarak inaktiftir ve hidrür ile ikinci klorürün yer değişimi için sırasıyla alkoksit oluşumu-ikinci bir β -eliminasyonunun baz destekli ilerleyişini ihtiyaç duyar. Bu dihidrürü verir ve aktif katalizördür.

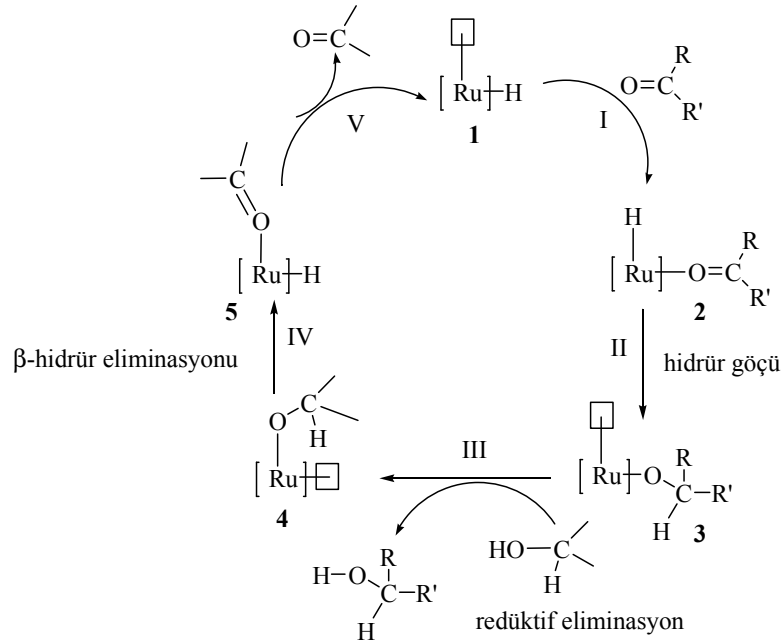


Şema 1.22 Bazın rolü (L=PPh₃)

İzopropanolün varlığında diklorür bazla etkileştirildiğinde gerçekten dihidridin oluştuğu kanıtlanmıştır (1.37) [98]. Dihidrür RuH₂(PPh₃)₃ ¹H-NMR'ı ile karakterize edilmiştir.



Rutenyum katalizli hidrojen transfer reaksiyonları için monohidrür mekanizması şema 1.23'de gösterilmiştir.

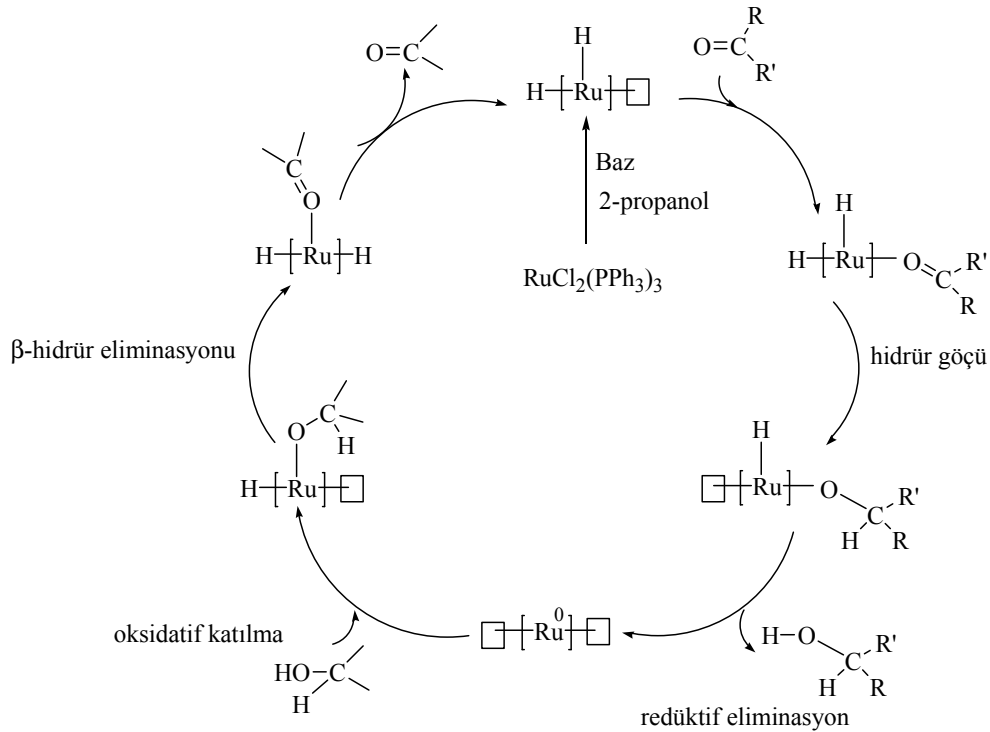


Şema 1.23 İç küre monohidrür mekanizması

Tepkimenin başlaması için hidrür ve koordinasyon boşluğu içeren kompleks gereklidir. Katalitik çevrim 5 basamaktan oluşur: I. Basamakta doymamış substrat örneğin keton 1 nolu komplekse koordine olur ve II. basamakta hidrojen β konumuna göçer. III. Basamakta hidrojen transfer maddesinin, 2-propanol, eklenmesiyle koordine alkoksitin protonasyonu gerçekleşir ve proton 2-propanolden doymamış bileşiğe aktarılır. 4. Basamakta oluşan 4 kompleksinde β -hidrür eliminasyonu gerçekleşir. Oksitlenen hidrojen sunucunun eliminasyonu V. basamakta gerçekleşir ve katalitik çevrim tamamlanır.

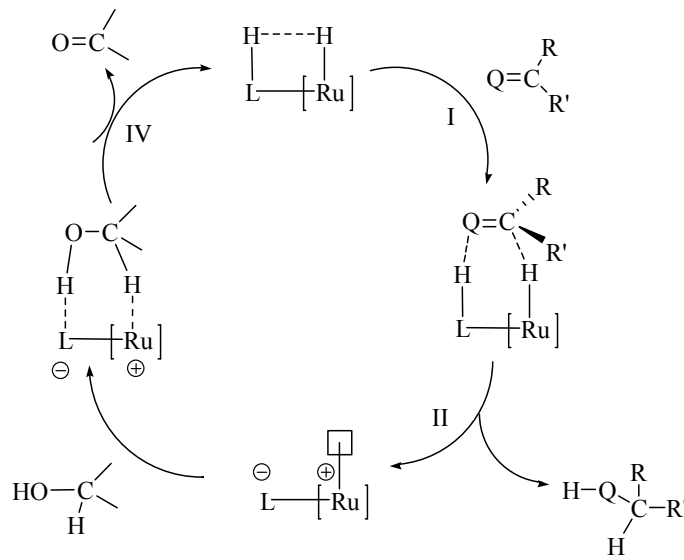
Bir alkolden bir ketona hidrojen transferiyle ilgili genel bir soru, transfer edilen hidrojenin kimliğini koruyup korumadığıdır. Monohidrür yolunda O-H keto oksijenine ve C-H karbonil karbonuna transfer edilir.

Dihidrür mekanizması da benzer yollarla gerçekleşir (şema 1.23). Bu mekanizmada monohidrür mekanizmasına benzer. Baz ve 2-propanol varlığında $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ oluşur. Ketonun koordinasyonu ve hidrürün katılması monohidrür basamaklarına benzerdir. Sonraki basamakta indirgenmiş ürün redüktif eliminasyonla ayrılır ve reaktif $\text{Ru}(\text{O})$ oluşur. Hidrojen dönörünün oksidatif katılmasıyla alkoksidihidrür kompleksi oluşur. Yükseltgenme ürününün ayrılmasıyla dihidrür katalizörü tekrar elde edilir.



Sonuç olarak $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarında araürünün rutenyumdihidür olduğu gösterilmiştir. Bu araürün, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ' ün alkolde baz varlığında tepkimesi sonucu oluşur ve bazın hızlandırıcı etkisini açıklar. Dahası, alkol ve keton arasında ki metal-katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarının (i) yüksek seçici karbondan karbona hidrojen transferiyle sonuçlanan metal monohidür yoluyla, ve (ii) seçici olmayan hidrojen transferine yol açan metal dihidür yoluyla olmak üzere genellikle iki farklı mekanizma yoluyla meydana geldiği gösterilmiştir.

1.6.2.2. Ligant Etkili Dış küre M-H mekanizması

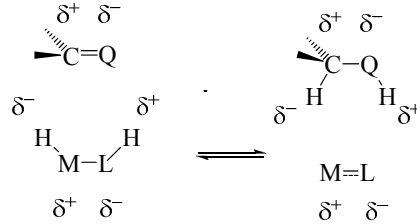


Şema 1.25 Dış küre M-H mekanizması

Dış küre mekanizmasında ligant önemli rol oynar. Hidrojen transferde ligantın rolünün çok olduğu Noyori ve ekip arkadaşları tarafından belirlenmiştir [101]. Ligantın rolü şema 1.24'de gösterilmektedir. Ligant 1) Substratın azot ya da oksijenine hidrojen bağlanmasıyla nükleofilik hidrür saldırısını gerçekleştirir ve doymamış substratın karbonunu aktive eder, (2) metalle doğru hiperkonjugasyonla H^+/H^- transferi için siklik geçiş durumunu sağlar, (3) metalden hidrür ile birlikte transfer edilen proton kaynağı olarak hizmet eder ve (4) pirokiral substratın enantiyo seçiciliği için etkileşim noktasını sağlar. Genellikle, substrat katalizör kompleksinin ikinci koordinasyon küresindedir ve metale direkt bağlı değildir.

Noyori bu mekanizmada NH süstitüentinin etkili olduğunu belirtmiştir. NH₂ gruplu kelat yapan ligantlardan 2-aminoethanol ya da mono-*N*-tosillenmiş diamin (*S,S*)-TsNHCH₂CH₂NH₂, baz ve [RuCl₂(benzene)]₂ izopropanol ile karıştırıldığında, çok aktif bir katalizör sistemi geliştirilmiştir.

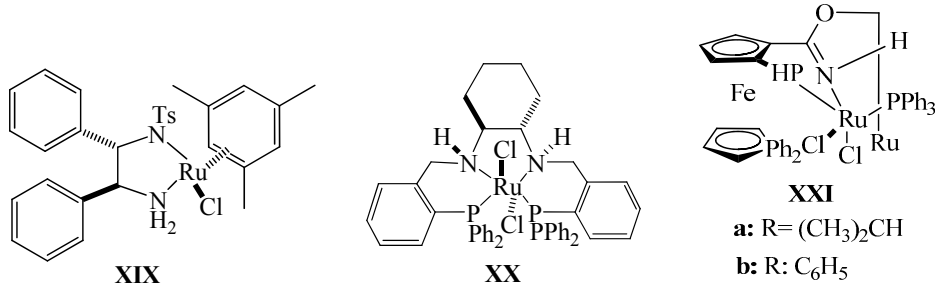
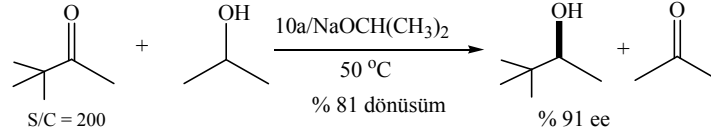
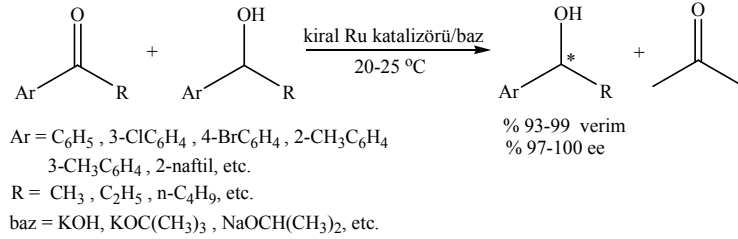
Mekanizmada yük değişiminin C=C bağı yerine C=Q bağına tercih etmesinde önemli bir faktör olduğu görülür.



1.6.6 Ketonların hidrojen transferiyle ilgili uygulamalar

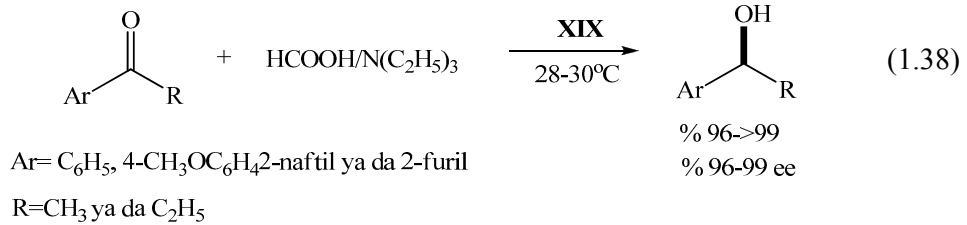
Keton ve aldehitler RuCl₂{P(C₆H₅)₃}₃, RuCl₂(pta)₄(PTA=1,3,5-triaza-7-fosfaadamantan), Ru(OCOFCF₃)₂(CO){P(C₆H₅)₃}₃, RuClH(CO){P(C₆H₅)₃}₃, RuH₂(CO){P(C₆H₅)₃}₃, and RuH₂{P(C₆H₅)₃}₄ 'üde kapsayan çeşitli rutenyum kompleksleri tarafından transfer hidrojenasyonu katalizlenir [102]. 2-Propanol ve formik asit en çok tercih edilen hidrojen sunucularıdır, ancak metanol, tetrahidrofuran, ve tetrahidronaftalin de kullanılabilir. Formik asit ya da tuzunun kullanımı CO₂'nin serbest kalmasıyla reaksiyonu tek yönlü yapar bu yüzden hızı artırır. Günümüzde çeşitli aromatik, olefinik, ve asetilenik karbonil bileşikleri şimdi kendilerine karşılık gelen kiral alkollere yüksek e.e.değerleriyle dönüştürülebilmektedir.

Noyori ve arkadaşları Şema 1.25'de gösterilen amido aminler, daiminler, amino alkoller, amino iminler, amino ya da imino fosfinler gibi nitrojen içeren kiral liganta sahip divalent Ru kompleksleri kullanılarak izopropanolde aromatik ketonlar yüksek verimlerle indirgemıştır [103]. Örneğin, TsDPEN (*N*-(4-toluensülfonil)-1,2-difeniletilediamin) ve {RuCl₂(mesitilen)}₂ öncülünden hazırlanan Ru kompleksi **8** ile, izopropanol içerisinde asetofenonu KOH varlığında oda sıcaklığında %95 verim ve %97 *e.e.* ile (*S*)-1-feniletanole dönüştürmüştür. Aromatik ketonların elektronik özellikleri ve sterik olarak hacimli grupların reaksiyon oranı ve enantiyo seçicilik üzerine önemli etkileri vardır.

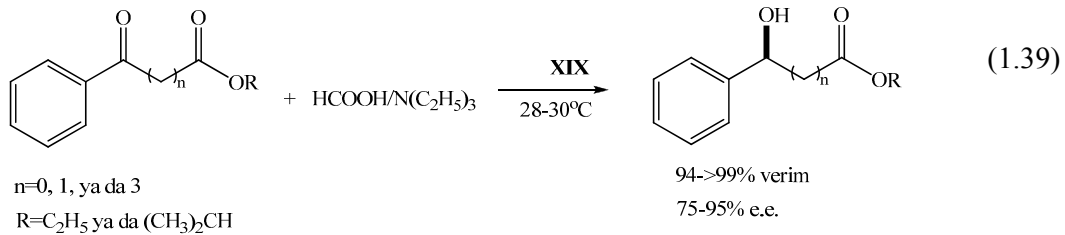


Şema 1.26. Noyori katalizörleriyle hidrojen transfer reaksiyonları.

XIX Katalizörü kullanılarak HCOOH/N(C₂H₅)₃ 5:2 azeotropik karışımında çeşitli aromatik ketonlar oda sıcaklığında yüksek e.e. ile alkollere dönüştürülmüştür (1.38) [104].

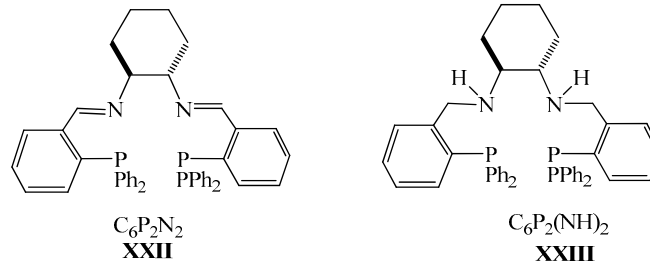


XIX katalizörü kullanılarak HCOOH/N(C₂H₅)₃ 5:2 azeotropik karışımında □□-diketonlar oda sıcaklığında karşılıklı gelen alkollere dönüştürülmüştür (1.39).

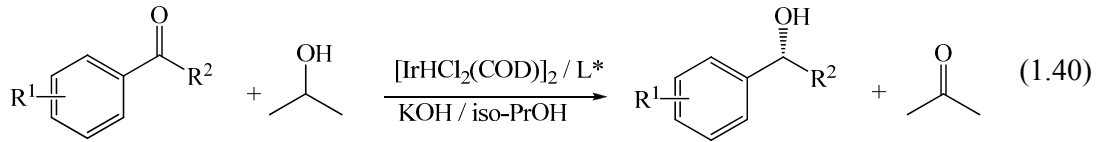


H₂ ve CO₂ in uzaklaşmasıyla asimetrik indirgeme, %100 dönüşümle ve enantioseçicilikle geri dönüşümsüz olarak ilerlemiştir.

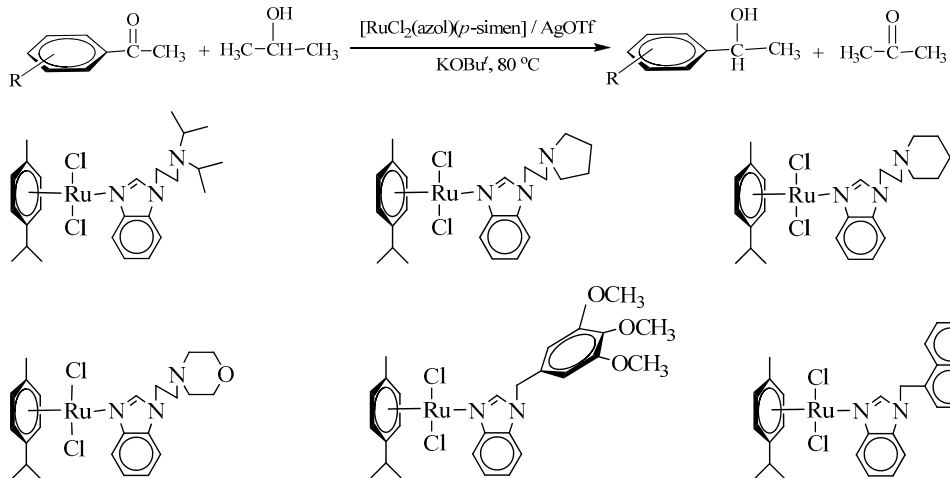
Chen ve arkadaşları iridyum hidrür kompleksleri ve **XXII** ve **XXIII** ile gösterilen kiral diamino fosfin ligantlarıyla *in situ* kiral Ir katalitik sistemini oluşturup katalitik aktivitesini incelemiştir [105]. Aromatik ketonların transfer hidrojenasyonu ile optikçe aktif alkoller elde edilmiştir.



Burada, iridyum hidrür kompleksi [IrHCl₂(COD)]₂ ve C₂-simetrik kiral ligant C₆P₂(NH)₂ kullanılarak aromatik ketonların *in situ* enantio seçici hidrojen transfer reaksiyonları izopropanolde yapıldı (1.40).

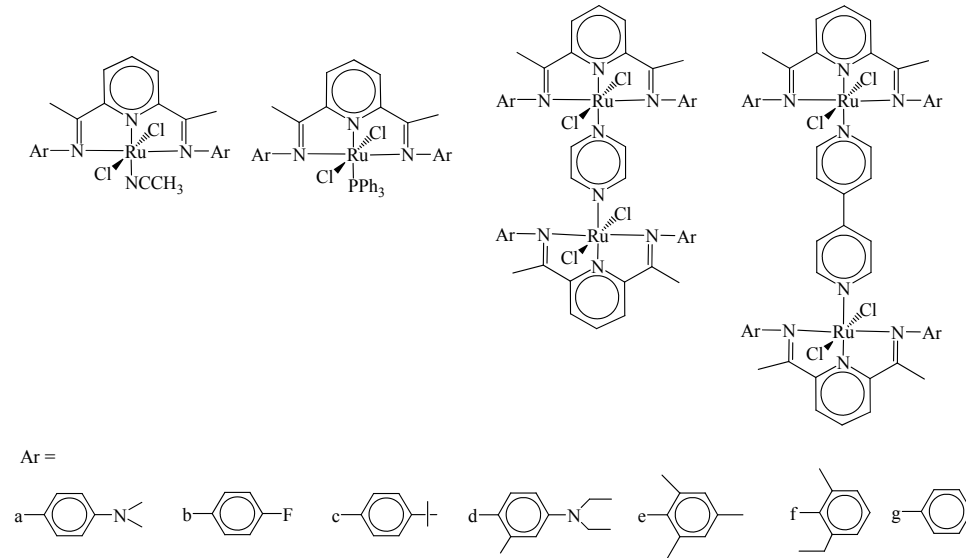


Özdemir ve Çetinkaya tarafından yapılan çalışmada *N*-koordine rutenyum azol kompleksleri hazırlanmış ve aktiviteleri incelenmiştir (Şema 1.26). Elektron sağlayıcı ve sterik engelli gruplar içeren yapılarda aktivitenin yüksek olduğu görülmüştür [106].



Şema 1.27 Azot koordine rutenyum kompleksleri

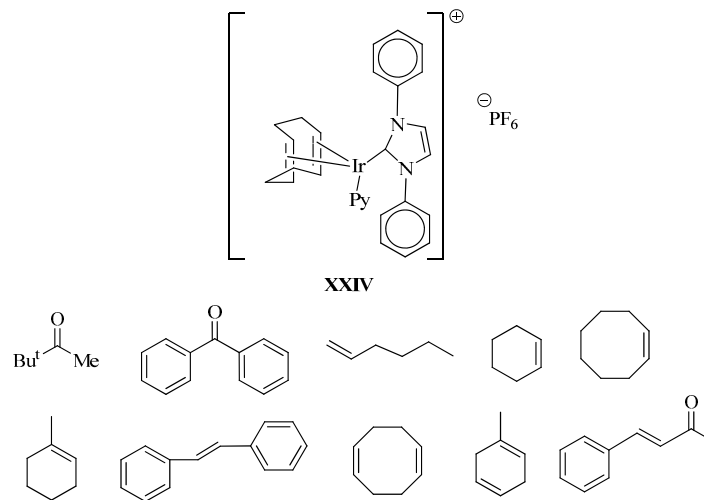
Çetinkaya ve arkadaşları piridin ligantlarını kullanarak Ru(II) komplekslerini (18-21) sentezlemiş ve asetofenonun hidrojen transferindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir [107] (şema 1.27).



Şema 1.28 Pydim ligantı içeren rutenyum kompleksleri

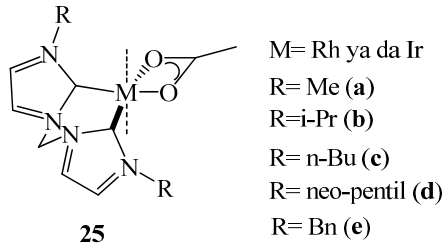
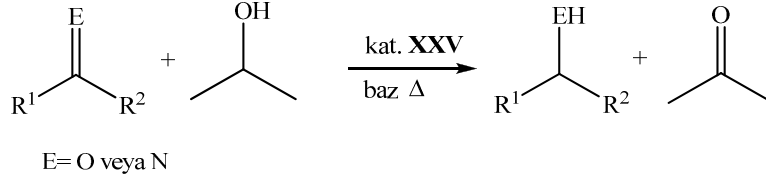
Burada 82°C’de çok hızlı dönüşümler sağlanmış sıcaklık düşürüldüğünde reaksiyonun yavaşladığı görülmüştür. Katalizörün etkisinin sadece piridin ligandının imin kısmına bağlı olmadığı aynı zamanda ligantlara da bağlı olduğu belirlenmiştir.

Nolan ve arkadaşları katyonik Ir komplekslerinin, **XXIV**, hidrojen transfer reaksiyonları için etkili olduğunu bildirdiler [108]. Bu katalizörü ketonlar, olefinler, enonlar ve fonksiyonel grubu nitro olan bileşikler içinde kullanmışlardır.



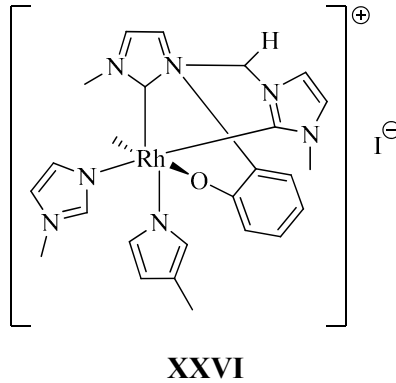
Şema 1.29 Katyonik Ir kompleksiyile indirgenen gruplar

Crabtree ve arkadaşları **XXV** nolu kompleksin, ketonları karşılık gelen alkollere indirgediklerini bulmuşlardır. Ancak Rh kompleksleri iminleride indirgerken Ir komplekslerinin iminleri indirgemedi etkili olmadığını görmüşlerdir [109].

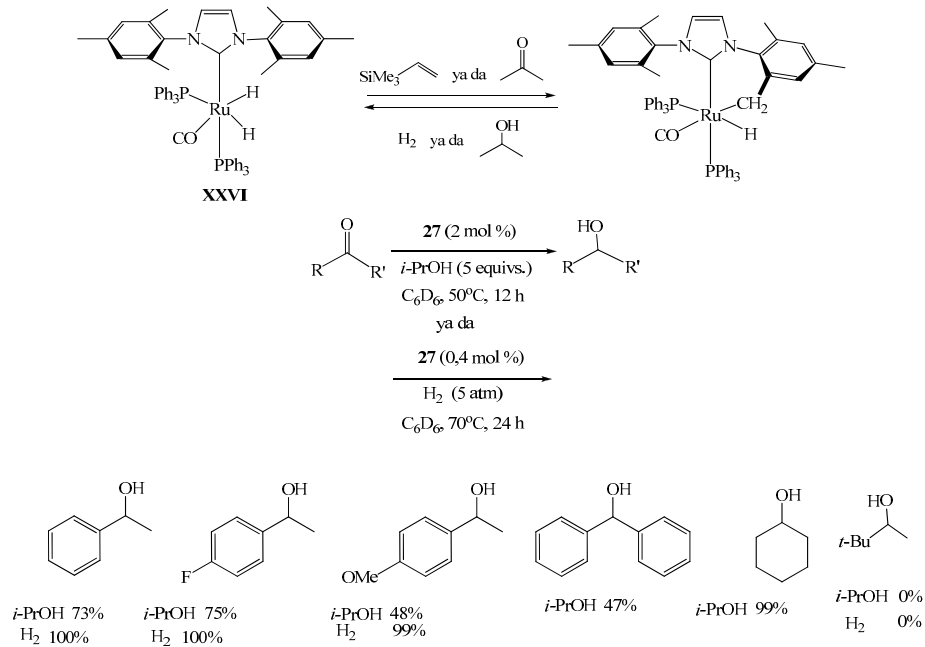


Şema 1.30 Bisimidazol ligandı içeren Rh ve Ir kompleksleriyle transfer hidrojenasyon.

Tridentat karben ligandı içeren **XXVI** kompleksi keton ve iminlerin transfer hidrojenasyonunda aktivite göstermiştir [110].

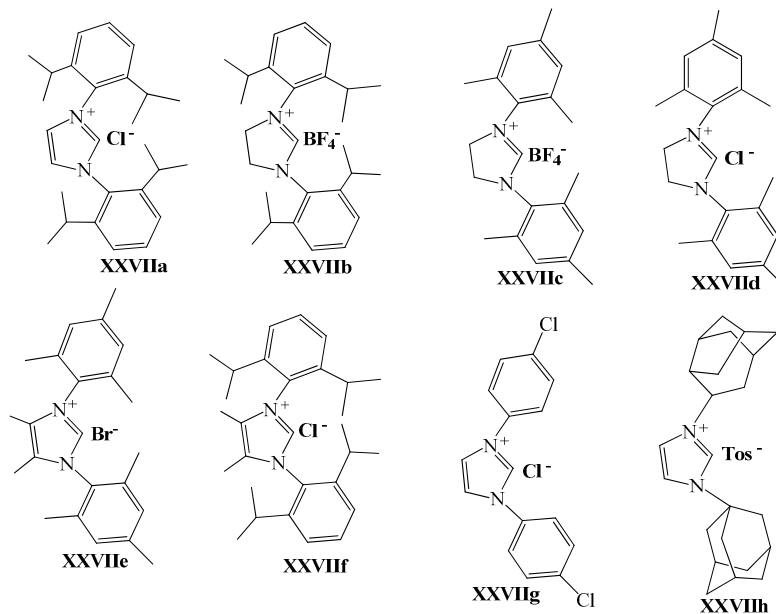


Whittlesey ve arkadaşları dihidrür rutenyum *N*-heterosiklik karben kompleksi Ru(IMes)(PPh₃)₂CO(H)₂ (**XXVI**) baz yokluğunda ketonların hem direkt hem de transfer hidrjenasyonunda etkisi incelemiştir [111].



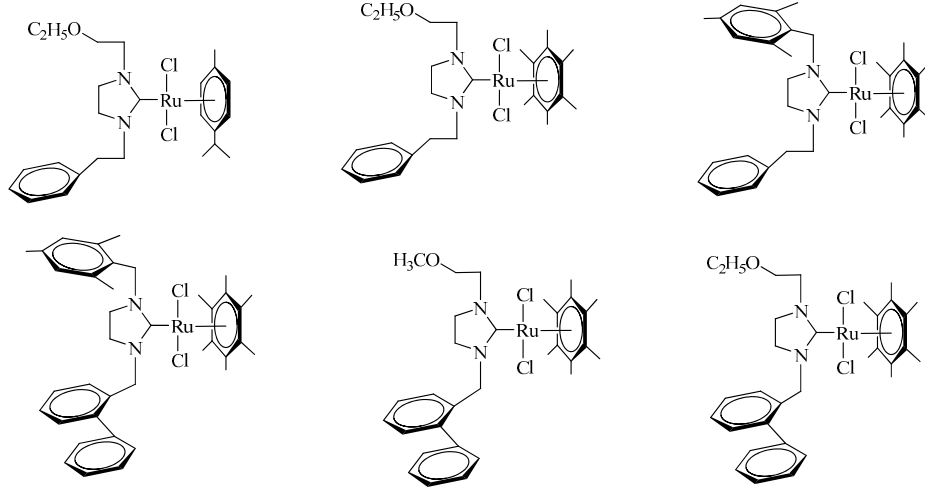
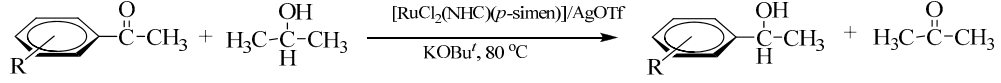
Şema 1.31 Ketonların izopropanol varlığında transfer hidrojenasyonu ve direkt hidrojenasyonu.

2006 yılında Enthaler ve arkadaşları farklı ketonların indirgenmesinde *in situ* hazırlanan rutenyum karben katalizörleri kullanılmıştır [112]. Hazırlanan imidazolyum tuzları (XXVIIa-h) [RuCl₂(C₆H₆)₂], Ru₃(CO)₁₂, ve Ru(cod)(metilalil)₂ gibi farklı rutenyum kaynakları ile tepkime ortamında rutenyum karben kompleksine dönüştürülmüştür (Şema 1.31)



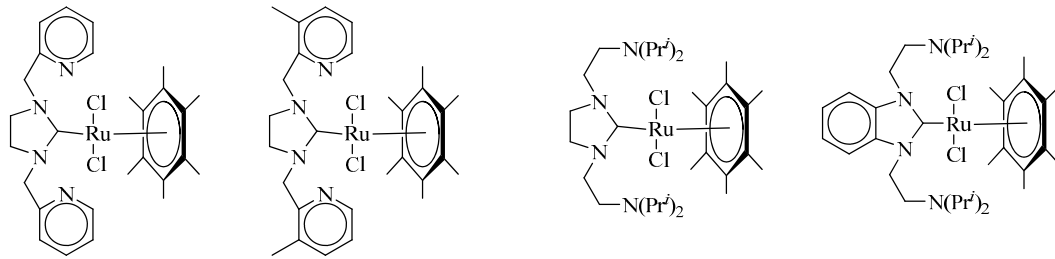
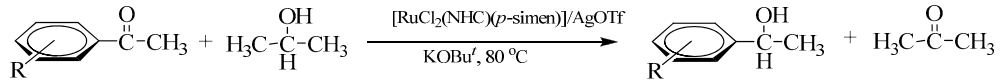
Şema 1.32 İmidazolidinyum tuzları.

Özdemir ve Çetinkaya tarafından Ru-imidazolidin kompleksleri hazırlanarak asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik aktivitesi incelenmiş ve 80°C'de 12 saatte gerçekleştirilen tepkimede yüksek verimler elde edilmiştir [113].



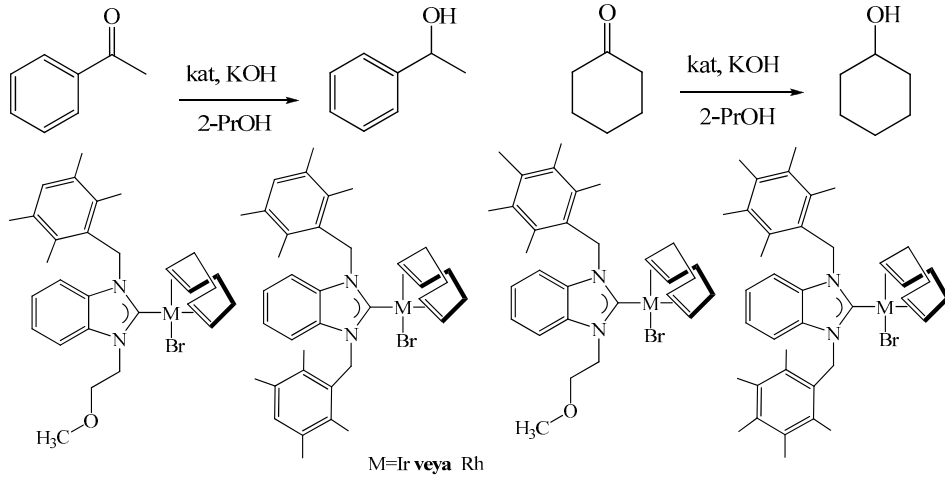
Şema 1.33 İmidazolidin rutenyum kompleksleri

Aynı tepkime şartlarında bazik gruplu süstitüent taşıyan imidazolidin ve benzimidazolyum rutenyumkarben kompleksleri katalizör olarak kullanılmış ve imidazolidin komplekslerinin daha aktif olduğu görülmüştür [114].



Şema 1.34 Bazik fonksiyonel grup taşıyan rutenyum karben kompleksleri

Çetinkaya ve arkadaşları benzimidazol-2-iliden ligantlarından hazırlanan $M(\text{OMe})(\text{cod})_2$ ($M=\text{Ir}, \text{Rh}$) kompleksleri ile transfer hidrojenasyon yapmışlar. En yüksek aktiviteyi sterik hacmi en az olan unsimetrik N,N' -substitüye benzimidazol-2-iliden ligandlı iridyum kompleksi göstermiştir [115]. Keton olarak asetofenon ve sikloheksanon kullanılmıştır.



Şema 1.35 Benzimidazol Rh ve Ir kompleksleri

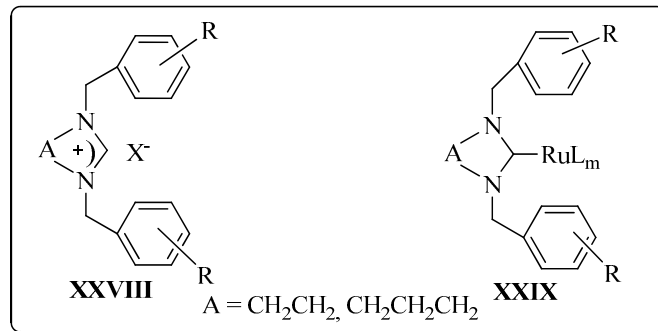
1.7. Çalışmanın Amacı

N-heterosiklik karbenler, geçiş metal bileşiklerinde çok kullanılan ligantlardır. İlk NHC kompleksleri Öfele ve Wanzlick tarafından 1968’de tanımlanmıştır. Ancak 1991 yılında serbest imidazol-2-iliden karbeninin Arduengo ve arkadaşları tarafından izole edilmesiyle birlikte bu konudaki çalışmalar hızla artmıştır. Metal-NHC kompleksleri analogları olan metal fosfin komplekslerine göre daha kararlı, kokusuz ve pek çok kimyasal reaksiyonda çok daha fazla aktivite göstermektedir.

NHC, kuvvetli σ -donör ve zayıf π -alıcı özelliği sergiler ve bu özellikleriyle fosfinlere benzemektedirler. Karben kompleksleri oksijene, neme ve sıcaklığa karşı çok kararlıdır. Metal komplekslerin kimyasal özellikleri endüstride katalizör olarak kullanılan fosfin ve fosfit komplekslerine benzemekte ve birçok organik tepkime için alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda fosfinlerdeki P-C bağı kopar, metal indirgenir ve katalitik çevrim sonlanır. Dolayısıyla, tepkime ortamında serbest ligantın aşırısı gerekir. Oysa geçiş metal karben komplekslerindeki M-C bağı çok kararlıdır. Aktif görev yapan katalizörlerin organik ürünlerden kolayca ayrılması endüstriyel uygulamalarda önemlidir.

Transfer hidrojenasyonu hidrojenin, gaz hidrojenden farklı bir kaynaktan, bir moleküle katılmasıdır. Transfer hidrojenasyonu endüstride ve organik sentezlerde kolaylıkla uygulanabilmektedir. Çünkü, gaz hidrojenin saklanma ve kullanma zorlukları vardır. Organik sentezlerin bu alanında rutenyum ve rodyum diammin ve fosfin komplekslerine dayalı hidrojen-transfer katalizörleri geliştirilmiştir. Bu katalizörler keton ve iminlerin, alkol ve aminlere indirgenmesinde kullanılmıştır. Hidrojen verici olarak genellikle toksik olmayan, çevre dostu ve ucuz olan 2-propanol kullanılır.

Bu çalışmanın amacı öncelikle fonksiyonel özelliğe sahip *N*-heterosiklik karben öncüllerini sentezleyerek, Ru bileşikleriyle etkileştirip NHC komplekslerini hazırlamak ve hazırlanan yeni komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini incelemektir.



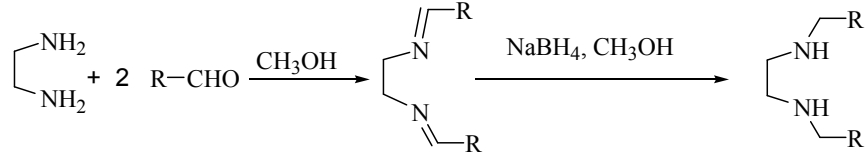
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşiklerin havanın nemine ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [134].

Tepkimeler sırasında gerekli olan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, 4-isopropil benzaldehit, 4-etil benzaldehit, o-tolualdehit, p-tolualdehit, veratraldehit, 4-dietilamino benzaldehit, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, hekzan, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan, dietileter Aldrich ve Merck firmalarından, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Johnson-Matthey Sti.'den temin edilmiştir. $[\text{RuCl}_2(p\text{-MePhCH}(\text{Me})_2)_2]$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [135].

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik olarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker AC 300 MHz, Bruker AMX 400 MHz NMR'sinde İnönü ve Ege Üniversitesinde alındı. Çözücü ve iç standart olarak CDCl_3 , DMSO-d^6 ve D_2O kullanıldı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. 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. IR ölçümlerinde örnekler KBr ile hazırlanıp Pye Unicam spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı.

2.1 Schiff Bazları Yöntemi İle İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi



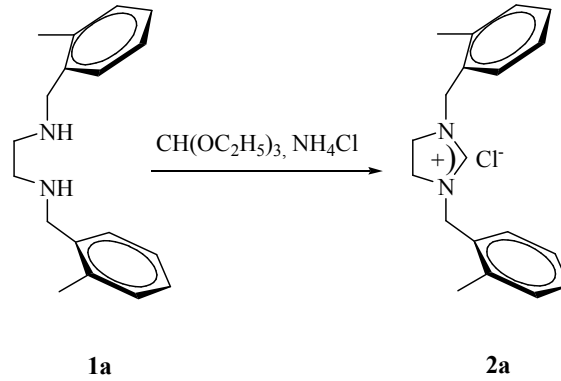
Çizelge 2.1. Schiff bazı yöntemi ile sentezlenen imidazolidinyum tuzları.

Kod	R	Kod	R
1a		1d	
1b		1e	
1c		1f	

2.2 Aminlerin Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi

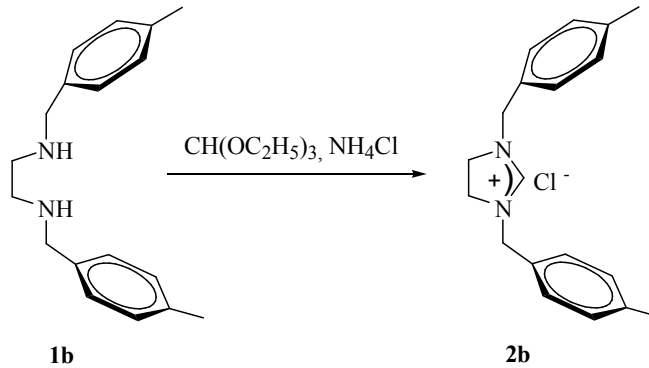
Aldehit (20 mmol) ve etilendiamin (10 mmol) metil alkol içerisinde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Beyaz katı çöktü. Bu katı süzülüp etilalkol/dietileter de kristallendirildi. Beyaz diimin kristalleri (10 mmol) NaBH₄ (30 mmol) ile metanol içerisinde (30 mL) oda sıcaklığında indirgendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1N HCl ile nötralleştirildi. Daha sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x30 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ ile kurutulduktan sonra CH₂Cl₂ vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen amin kristallendirilerek veya damıtılarak saflaştırıldı.

2.2.1 1,3-Bis(2-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2a.



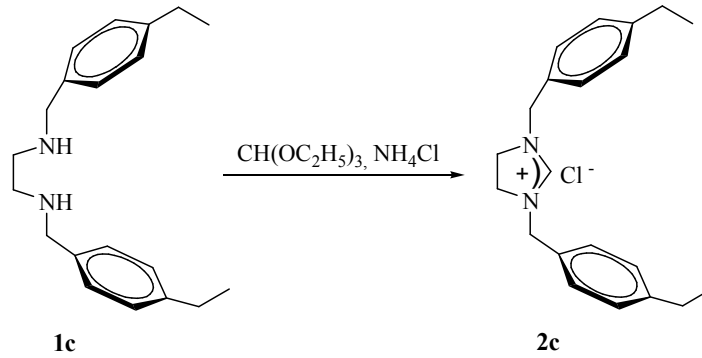
1,2-Bis(2-metilbenzilidenamino)etan (4.20 g, 16.0 mmol), NH_4Cl (0.84 g, 16.0 mmol) trietilortoformat içerisinde (50 mL) etil alkol distilasyonu bitene kadar $80\text{ }^\circ\text{C}$ de ısıtıldı. Daha sonra $110\text{ }^\circ\text{C}$ de 3 saat ısıtıldıktan sonra beyaz katı çöktü. Çöken katı süzülüp etilalkol/dietileter içerisinde tekrar kristallendirildi. Beyaz katı kristaller, dietileter ile ($2 \times 10\text{ mL}$) yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Verim: 4.43g ; % 90. e.n: $169\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1660 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 72.54; H, 7.47; N, 8.90. Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$: C,72.48; H, 7.36; N, 8.90.

2.2.2 1,3-Bis(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2b.



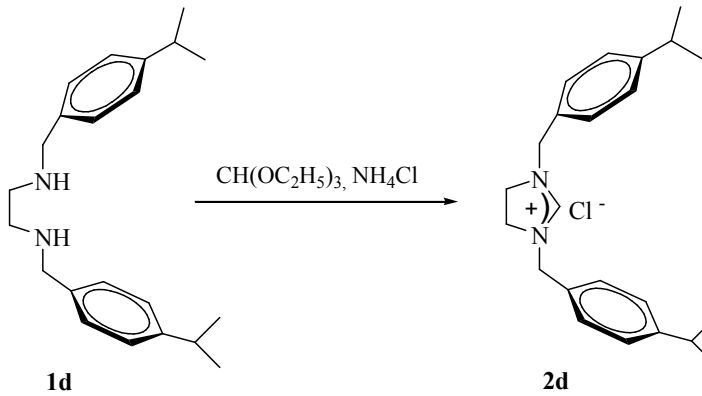
2b Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-metilbenzilidenamino)etan (4.20 g, 16 mmol) ile NH_4Cl (0.84 g, 16 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp renksiz kristaller elde edildi. Verim: 3,87 g; 82 %; e.n: $227\text{--}228\text{ }^\circ\text{C}$; $\nu_{(\text{CN})}$: 1669 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 72.52; H, 7.40; N, 8.92. Hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$: C,72.48; H, 7.36; N, 8.90.

2.2.3 1,3-Bis(4-etilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2c.



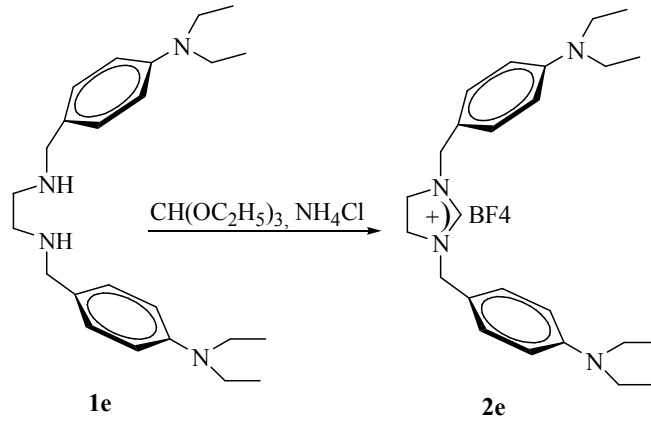
2c Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-etilbenzilidenamino)etan (3.28 g, 11 mmol) ile NH_4Cl (0.59 g, 11 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp açık sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: 4,52 g; 88 %; e.n: 243-244 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1661 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 73.61; H, 7.90; N, 8.21.Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Cl}$: C,73.56; H, 7.94; N, 8.17.

2.2.4 1,3-Bis(4-isopropilbenzil)imidazolidinyum klorür, 2d.



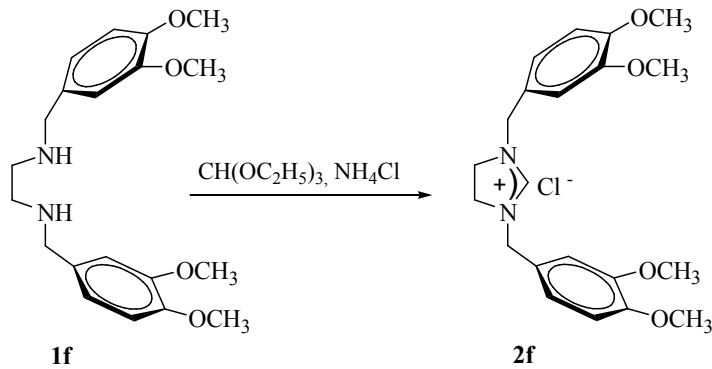
2d Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-isopropilbenzilidenamino)etan (4.24 g, 13 mmol) ile NH_4Cl (0.70 g, 13 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp açık sarı renkli kristaller elde edildi. . Verim: 4,34 g; % 78; en: 246-247 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1669 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 74.41; H, 8.70; N, 7.61. Hesaplanan $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Cl}$: C,74.47; H, 8.42; N, 7.55.

2.2.5 1,3-Bis(4-dietilaminobenzil)imidazolidinyum klorür, 2e.



2e Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-dietilaminobenzililidenamino)etan (3.28 g, 8 mmol) ile NH_4Cl (0.53 g, 8 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp açık sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: 3.40 g; % 79; e.n: 113-115°C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1653 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 67.89; H, 8.91; N, 13.0.5. Hesaplanan $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{Cl}$: C, 67.99; H, 8.69; N, 13.06.

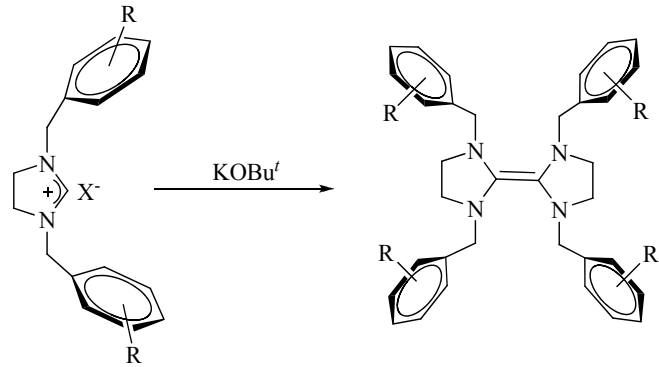
2.2.6 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 2f.



2f Tuzu **2a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(3,4-dimetoksibenzililidenamino)etan (3.88 g, 12 mmol) ile NH_4Cl (0.53 g, 12 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp beyaz renkli kristaller elde edildi. Verim: 4,95 g; % 81; e.n: 403-404 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1646 cm^{-1} . % Element Analizi: Bulunan: C, 61.73; H, 6.64; N, 6.92. Hesaplanan $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{ClO}_4$: C,61.99; H, 6.69; N, 6.88.

2.3 İmidazolidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi

2.3.1 Bis[1,3-Bis(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3a.



2a R = 2-CH₃, X=Cl
2b R = 4-CH₃, X=Cl
2c R = 4-CH₂CH₃, X=Cl
2d R = 4-CH(CH₃)₂, X=Cl
2e R = 3,4-(OCH₃)₂, X=Cl

3a R = 2-CH₃
3b R = 4-CH₃
3c R = 4-CH₂CH₃
3d R = 4-CH(CH₃)₂
3e R = 3,4-(OCH₃)₂

Şema 2.1. Sentezlenen elektronca zengin olefinler.

1,3-Bis(2-metilbenzil)imidazolidinyum klorür tuzu (3 g; 9.54 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (1.07 g; 9.54 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluene (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluene tamamen vakumda çekildi. Sarımsı renkli jelimsi sıvı oluştu. Verim: 1.85 g; % 70.

2.3.2 Bis[1,3-bis(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3b.

1,3-Bis(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür tuzu (3 g; 9.54 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (1.07 g; 9.54 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluene (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluene tamamen vakumda çekildi. Renksiz jelimsi sıvı oluştu. Verim: 2.25 g; % 85.

2.3.3 Bis[1,3-Bis(4-etilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3c.

1,3-Bis(4-etilbenzil)imidazolidinyum klorür tuzu (3 g; 8.76 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu^t (0.988 g; 8.76 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluene (15 mL)

ilave edilip süzöldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Beyaz renkli jelimsi sıvı oluştu. Verim: 2,14 g; % 80.

2.3.4 Bis[1,3-Bis(4-isopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 3d.

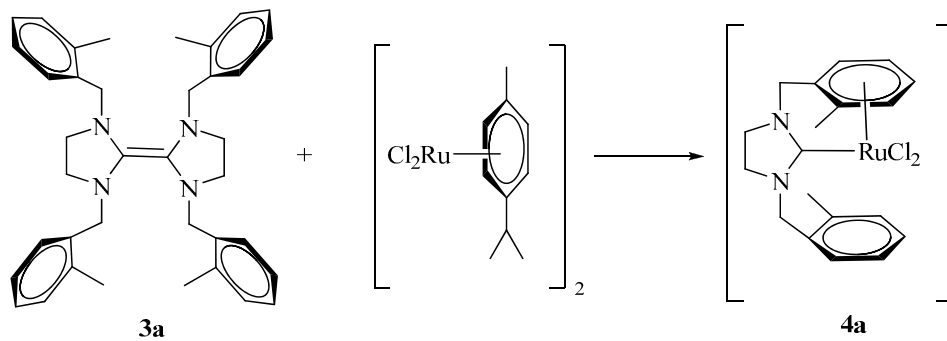
1,3-Bis(4-isopropilbenzil)imidazolidinyum klorür tuzu (3 g; 8.09 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu' (0.91 g; 8.09 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzöldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Beyaz renkli jelimsi sıvı oluştu. Verim: 2.02 g; % 75.

2.3.5 Bis[1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden], 3e.

1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidinyum klorür tuzu (3 g; 7.38 mmol) üzerine kurutulmuş THF (45 mL) ve KOBu' (0.828 g; 7.38 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzöldü. Toluen tamamen vakumda çekildi. Beyaz renkli jelimsi sıvı oluştu. Verim: 2.64 g; % 80.

2.4 Elektronca Zengin Olefinlerden Rutenyum İmidazol Komplekslerinin Sentezi

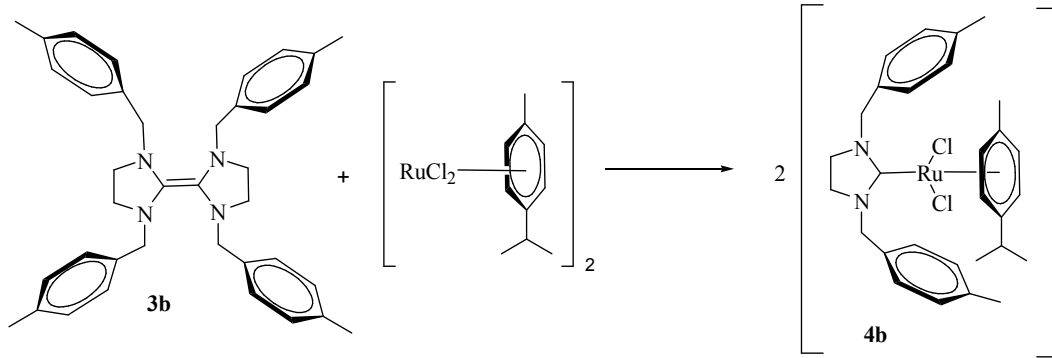
2.4.1 Dikloro-[1,3-(2-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 4a.



3a Olefini (0,5 g; 0.9 mmol) ve [Ru(*p*-simen)Cl₂]₂ (0,55 g; 1.0 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. 100 °C de 6 saat ısıtıldı. Toluen vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/dieterler karışımında kristallendirildi. Bordo renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzölerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda

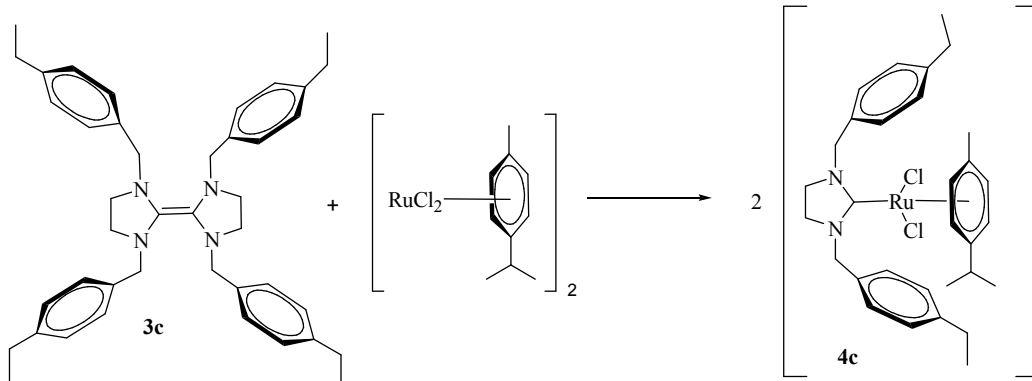
kurutuldu. Verim: 0,36 g; 85 %. E.n: 334-335 °C; $\nu_{(CN)}$: 1497 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{RuC}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 50.67; H, 4.92; N, 6.22; bulunan: C, 50.62; H, 4.83; N, 6.26..

2.4.2 Dikloro-[1,3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 4b



3b Olefini (0,5 g; 0.9 mmol) ve $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,55 g; 1.0 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. 50 °C de 5 saat ısıtıldı. Toluene vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /hekzan karışımında kristallendirildi. Kırmızı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 0,33 g; 69 %. E.n: 230-231 °C; $\nu_{(CN)}$ = 1515 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{RuC}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 59.58; H, 6.21; N, 4.79; bulunan: C, 59.62; H, 6.23; N, 4.75.

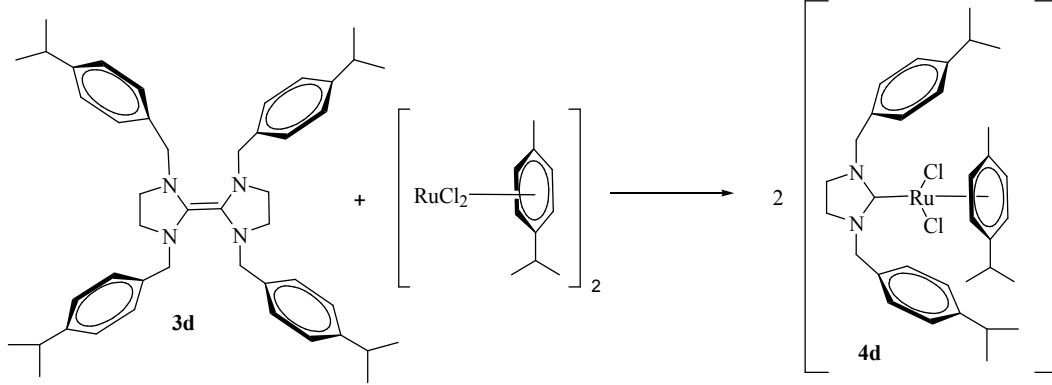
2.4.3 Dikloro-[1,3-(4-etilbenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen)rutenyum(II), 4c



3c Olefini (0,5 g; 0.8 mmol) ve $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,55 g; 0.9 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. 50 °C de 5 saat ısıtıldı. Toluene vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /dieterler karışımında kristallendirildi. Bordo renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda

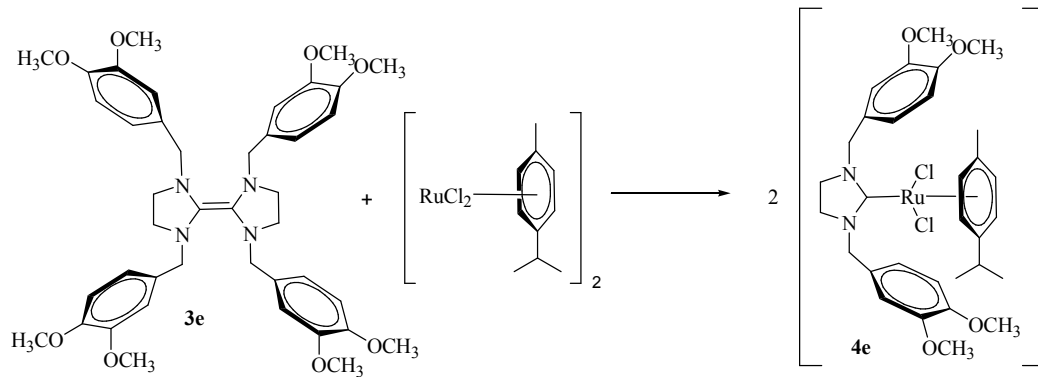
kurutuldu. Verim: 0.33 g; % 65. e.n: 206-207 °C; $\nu_{(\text{CN})} = 1497 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi: Hesaplanan $\text{RuC}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 60.78; H, 6.58; N, 4.57; bulunan: C, 60.81; H, 6.64; N, 4.58.

2.4.4 Dikloro-[1,3-(4-isopropilbenzil)imidazolidin-2-iliden]rutenyum(II), 4d



3d Olefini (0,5 g; 7.1 mmol) ve $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,55 g; 0.9 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. 50 °C de 5 saat ısıtıldı. Toluene vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH_2Cl_2 /hekzan karışımında kristallendirildi. Bordo renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 0,36 g; % 71. e.n: 226-227 °C; $\nu_{(\text{CN})} = 1492 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi: Hesaplanan $\text{RuC}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Cl}_2$: C, 61.86; H, 6.92; N, 4.37; bulunan: C, 61.81; H, 6.95; N, 4.41.

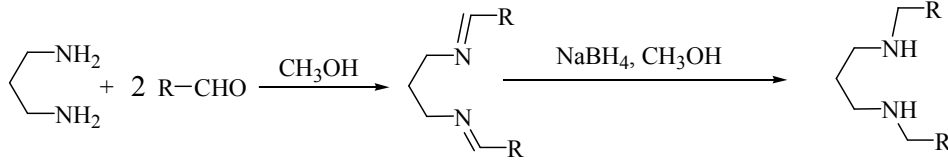
2.4.5 Dikloro-[1,3-(3,4-dimetoksibenzil)imidazolidin-2-iliden](*p*-simen) rutenyum(II), 4e.



3f Olefini (0,5 g; 7.9 mmol) ve $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ (0,55 g; 0.9 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. 50 °C de 5 saat ısıtıldı. Toluene vakumda uzaklaştırılıp katı, kuru hekzan

ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra CH₂Cl₂/hekzan karışımında kristallendirildi. Kırmızı renkli kristaller oluştu. Kristal ürün süzülerek soğuk hekzanla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: 0.34 g; % 63. e.n: 202-203°C; $\nu_{(CN)}$ = 1515 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan RuC₃₁H₄₀N₂Cl₂O₄: C, 55.03; H, 5.96; N, 4.14; bulunan: C, 54.99; H, 5.98; N, 4.10.

2.5 Schiff Bazları ile 1,3,4,5-Tetrahidropirimidinyum Tuzlarının Sentezi



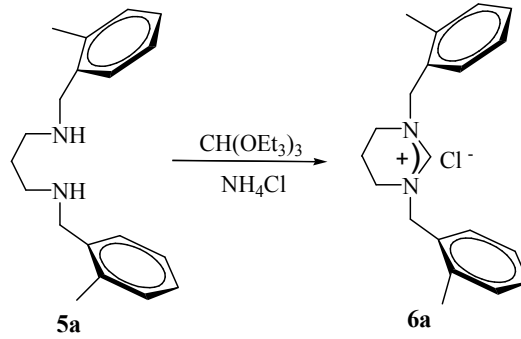
Çizelge 2.2. Schiff bazı yöntemi ile hazırlanan pirimidinyum tuzları.

Kod	R	Kod	R
5a		5d	
5b		5e	
5c		5f	

2.6 Aminlerin Eldesi İçin Genel Sentez Yöntemi

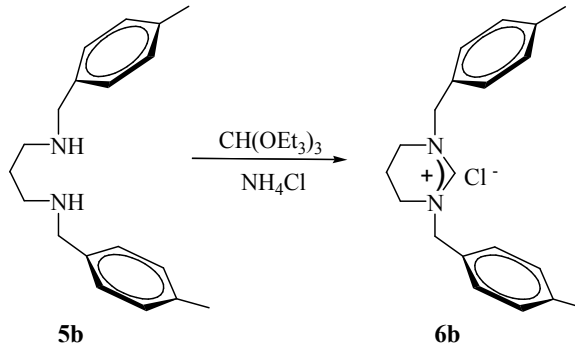
Benzaldehit (20 mmol) ve 1,3-diaminopropan (10 mmol) metil alkol içerisinde bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken katı süzülüp etilalkol/dietileter de kristallendirildi. Beyaz diimin kristalleri (10 mmol) NaBH₄ (30 mmol) ile metanol içerisinde (30 mL) oda sıcaklığında indirgendi. Bir gece odasıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1N HCl ile nötrleştirildi. Daha sonra organik faz CH₂Cl₂ (3x30 mL) ile ekstrakte edilip MgSO₄ ile kurutulduktan sonra CH₂Cl₂ vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen amin kristallendirilerek veya damıtılarak saflaştırıldı.

2.6.1 1,3-Bis(2-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6a.



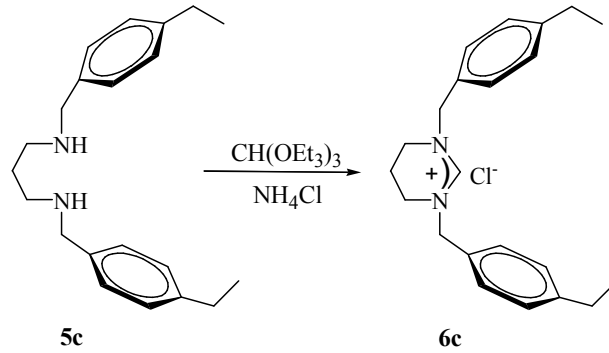
1,2-Bis(2-metilbenzilidenamino)propan (4.23 g; 15 mmol) ile NH₄Cl (0.81 g; 10 mmol) trietilortoformat içerisinde (50 mL) etil alkol distilasyonu bitene kadar 80 °C'de ısıtıldı. Daha sonra 110 °C de 3 saat ısıtıldıktan sonra beyaz katı çöktü. Oluşan katı süzülüp etilalkol/dietileter içerisinde tekrar kristallendirildi. Renksiz katı kristaller dietileter ile (2x10 mL) yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Verim: 5.17 g; % 90. e.n: 107-108°C; ν_{CN} : 1670 cm⁻¹% Element Analizi: Hesaplanan C₂₀H₂₅N₂Cl: C,73.04; H, 7.16; N, 8.52; bulunan: C, 72.93; H, 7.16; N, 8.58.

2.6.2 1,3-Bis(4-metilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6b.



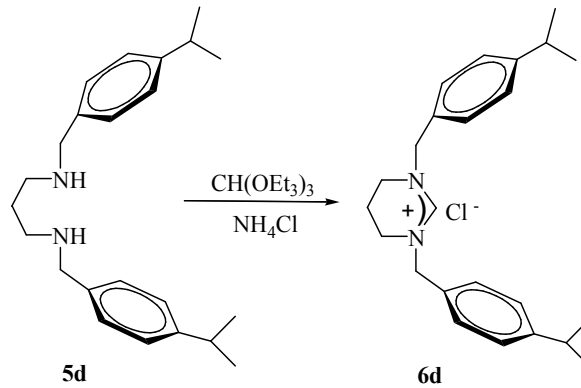
6b Tuzu **6a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-metilbenzilidenamino)propan (4.48g, 10.0 mmol), NH₄Cl (0.85 g, 10.0 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp renksiz kristaller elde edildi. Verim: 5.11 g; % 89. e.n: 214-215 °C; ν_{CN} : 1684 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₂₀H₂₅N₂Cl: C,73.04; H, 7.16; N, 8.52; bulunan: C, 72.98; H, 7.18; N, 8.58.

2.6.3 1,3-Bis(4-etilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6c



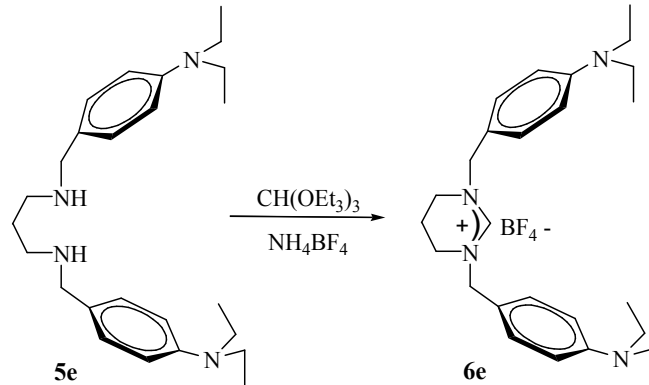
6c Tuzu **6a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-etilbenzilidenamino)propan (5.12 g, 16.5 mmol) ile NH₄Cl (0.88 g, 16.5 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp açık sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: 4.70 g; % 88. e.n: 195-196 °C; $\nu_{(CN)}$: 1692 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₂₂H₂₉N₂Cl: C, 74.03; H, 8.19; N, 7.85; bulunan: C, 74.09; H, 8.22; N, 7.81.

2.6.4 1,3-Bis(4-isopropilbenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6d.



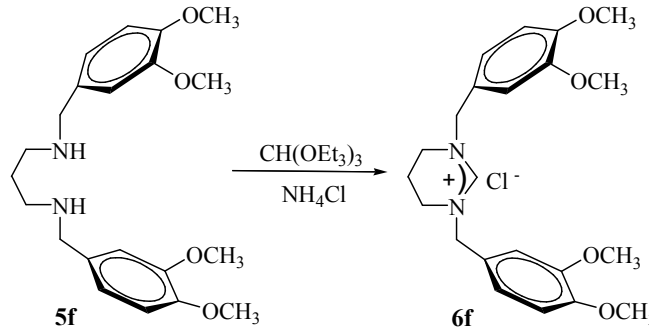
6d Tuzu **6a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-isopropilbenzilidenamino)propan (3.66 g, 11 mmol) ile NH₄Cl (0.58 g, 11 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde beyaz kristaller elde edildi. Verim: 4,68 g; % 81. e.n: 207-208 °C, $\nu_{(CN)}$: 1692 cm⁻¹. % Element Analizi: Hesaplanan C₂₄H₃₃N₂Cl: C, 74.87; H, 8.64; N, 7.28; bulunan: C, 74.79; H, 8.71; N, 7.33.

2.6.5 1,3-Bis(4-dietilaminobenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6e



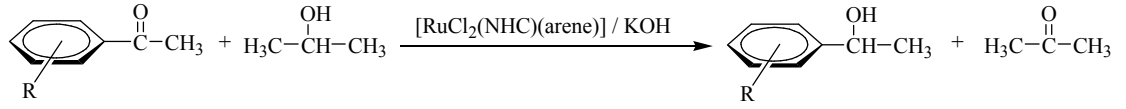
6e Tuzu **6a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(4-dietilaminobenzilidenamino)propan (4.01 g, 10 mmol) ile NH_4Cl (0.53 g, 10 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp renksiz kristaller elde edildi. Verim: 6.29 g; % 81. e.n: 157-158 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1692 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{BF}_4$: C, 63.16; H, 7.95; N, 11.33; bulunan: C, 63.05; H, 7.80; N, 11.39.

2.6.6 1,3-Bis(3,4-dimetoksibenzil)-1,3,4,5-tetrahidropirimidinyum klorür, 6f.



6f Tuzu **6a** tuzunun hazırlanış yöntemine göre 1,2-bis(3,4-dimetoksibenzilidenamino)propan (4.98 g, 14 mmol) ile NH_4Cl (0.76 g, 14 mmol) trietilortoformat (50 mL) içerisinde hazırlanıp açık sarı renkli kristaller elde edildi. Verim: 4.99 g; % 79. e.n: 213-214°C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1684 cm^{-1} . % Element Analizi: Hesaplanan $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$: C,62.77; H, 6.94; N, 6.66; bulunan: C, 62.81; H, 6.97; N, 6.64.

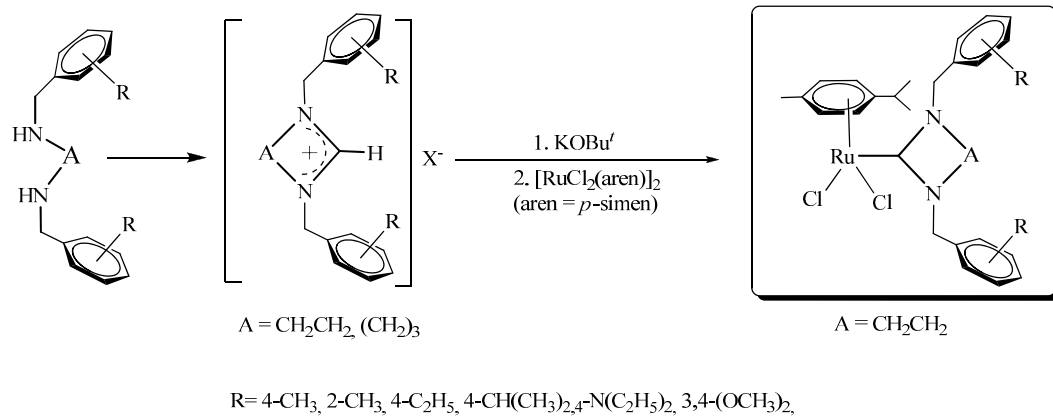
2.7. Karben Kompleksleri Katalizörlüğünde Ketonların Hidrojen Transferi



Hazırlanan Ru-karben komplekslerinin hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. [RuCl₂(NHC)(aren)] kompleksleri (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *i*PrOH (10 mL), KOH (4 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de belirli sürelerde ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü NMR spektroskopisi, GC ve GC-MS ile yapıldı.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

N-Heterosiklik karben kompleksleri birçok tepkimeye katalizör olarak kullanılmaktadır. Birinci bölümde bu komplekslerin sentezi ve bazı katalitik uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir. Bu çalışmada bu uygulamalardan biri olan hidrojen transfer tepkimesi yoluyla ketonların indirgenmesi incelendi. Bu amaçla yeni monodentat azolyum tuzları hazırlanarak tetraaminoalkene dönüştürüldü. Tetraaminoalkenler rutenyum bileşiği ile ısıtıldı ve Ru-NHC kompleksleri elde edildi (Şema 3.1).



Şema 3.1. Sentezlenen monodentat yapıları karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi.

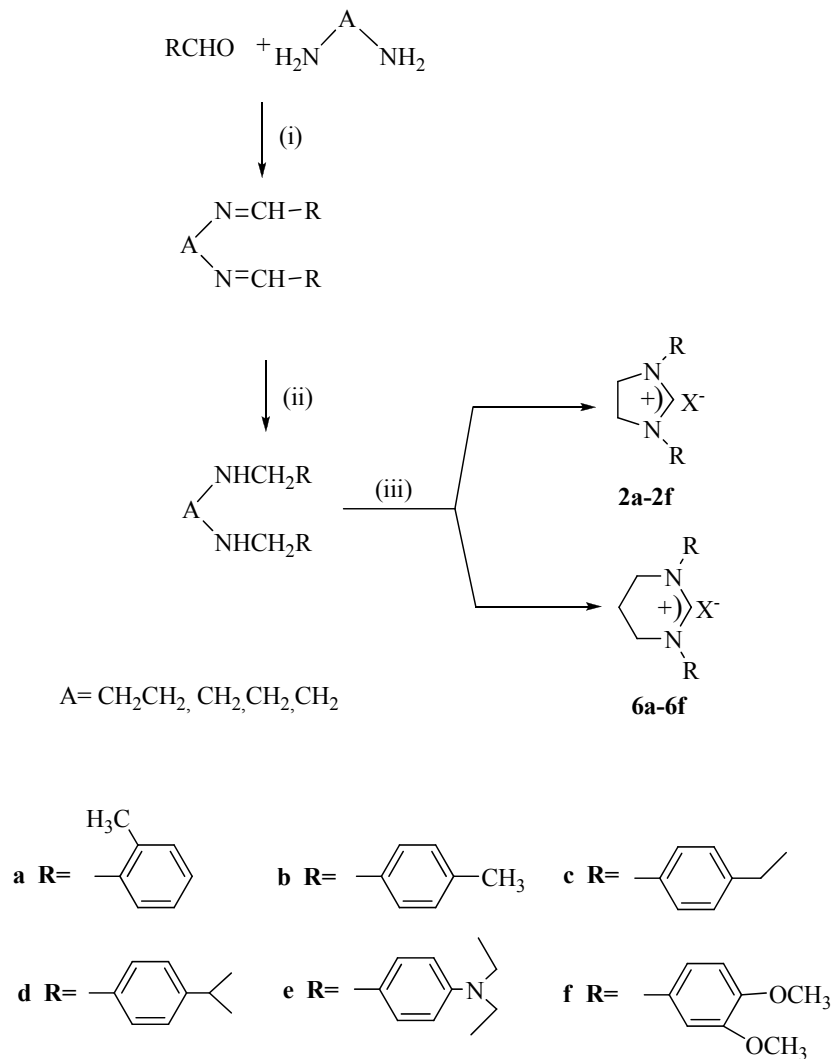
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir.

- N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren imidazolidinyum ve pirimidinyum tuzlarının sentezi
- Sentezlenen bu karben öncüllerinden imidazolidin-metal komplekslerinin hazırlanması
- İmidazolidin, pirimidin gruplarını içeren monodentat yapıları karben öncüllerinin ve komplekslerinin hidrojen transferiyle ketonların indirgenme tepkimesindeki aktivitelerinin incelenmesi.

3.1. Karben Öncüllerinin Sentezi

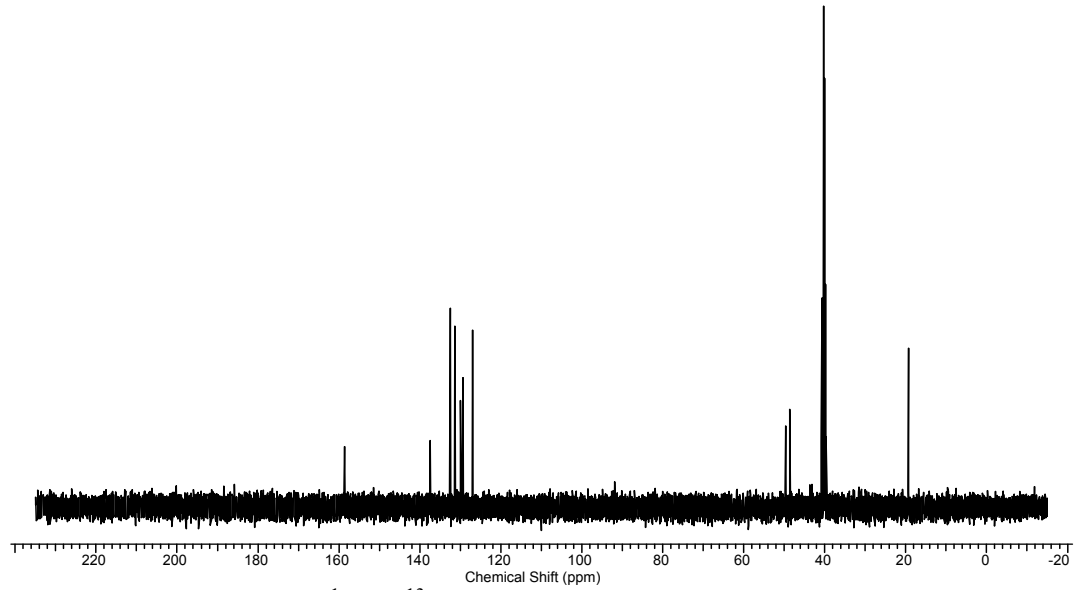
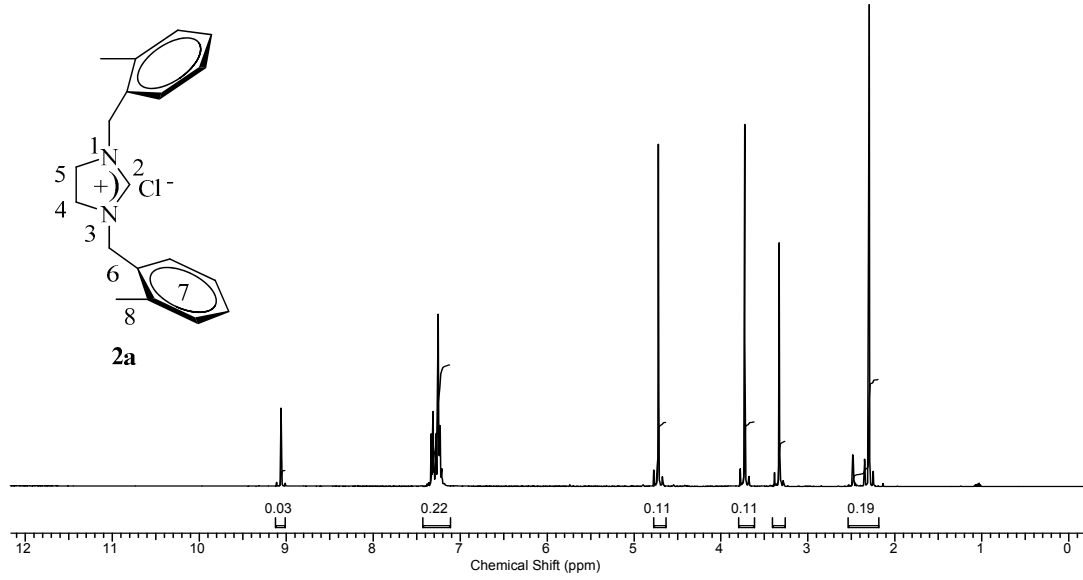
İmidazolidinyum ve tetrahidropirimidinyum tuzlarının hazırlanmasında öncelikle Schiff bazları sentezlendi. Schiff bazları, etilendiamin veya propandiamin ve farklı sübtitüent taşıyan benzaldehitlerin etanol içerisinde ısıtılması sonucu yüksek verimle

sentezlendi. Elde edilen ürün metanol içerisinde NaBH_4 ile indirgenerek diaminlere dönüştürüldü (Şema 3.2). İmidazolidinyum tuzları (**2a-2f**) aminlerin amonyum klorür veya amonyum tetrafloroborat ve trietilorto format ile 110°C de ısıtılmaları sonucu sentezlendi. Pirimidinyum tuzları ise aminlerin amonyum klorür ve trietilorto format ile 110°C de ısıtılmaları sonucu sentezlendi. Elde edilen bileşikler etil alkol-dietileter karışımında kristallendirildi. Sentezlenen tuzların havaya ve neme karşı kararlı oldukları görüldü. Bu bileşiklere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.12’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.12’de sunulmuştur.



Reaktifler ve tepkime şartları: (i) EtOH, 76°C (ii) NaBH_4 , metanol (iii) $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, NH_4Cl veya NH_4BF_4 , 110°C

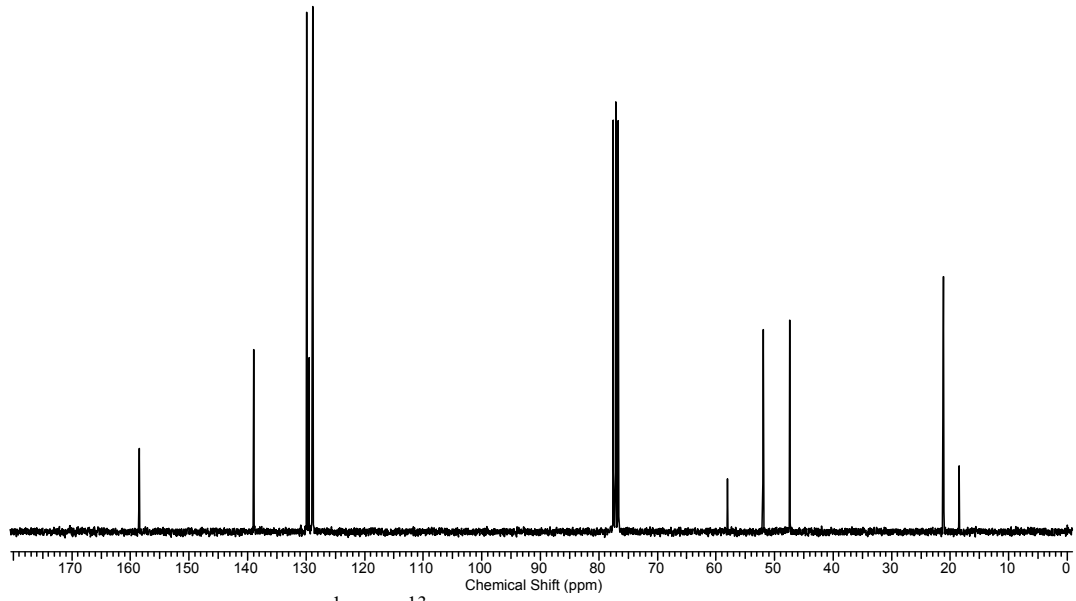
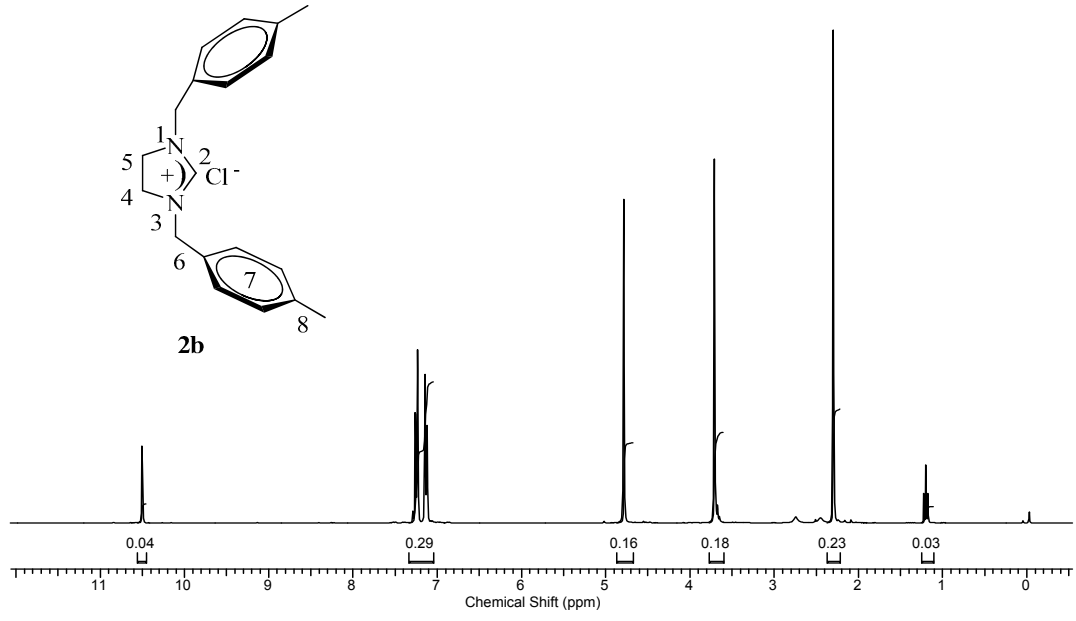
Şema 3.2. Karben öncüllerinin sentezi



Şekil 3.1 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.1 2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.06(1H, s)	158.6
4,5	3.73(4H, s)	48.7
6	4.72(4H, s)	49.7
7	7.23-7.33(8H, m)	127.0, 129.3, 129.9, 131.4, 132.4, 137.5
8	2.30(6H, d)	19.34



Şekil 3.2 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.2 2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

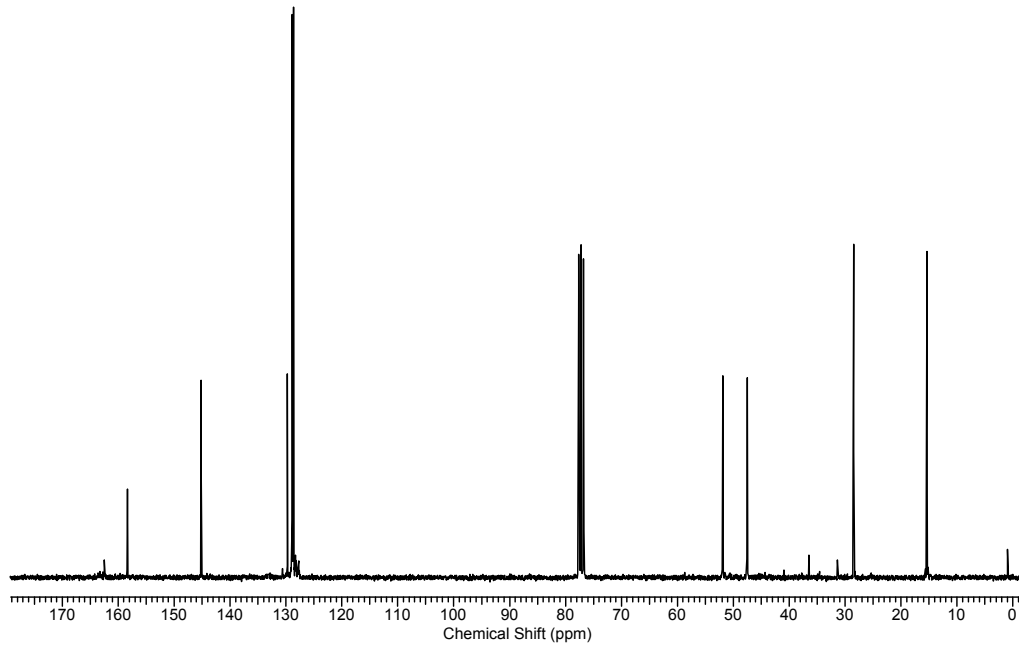
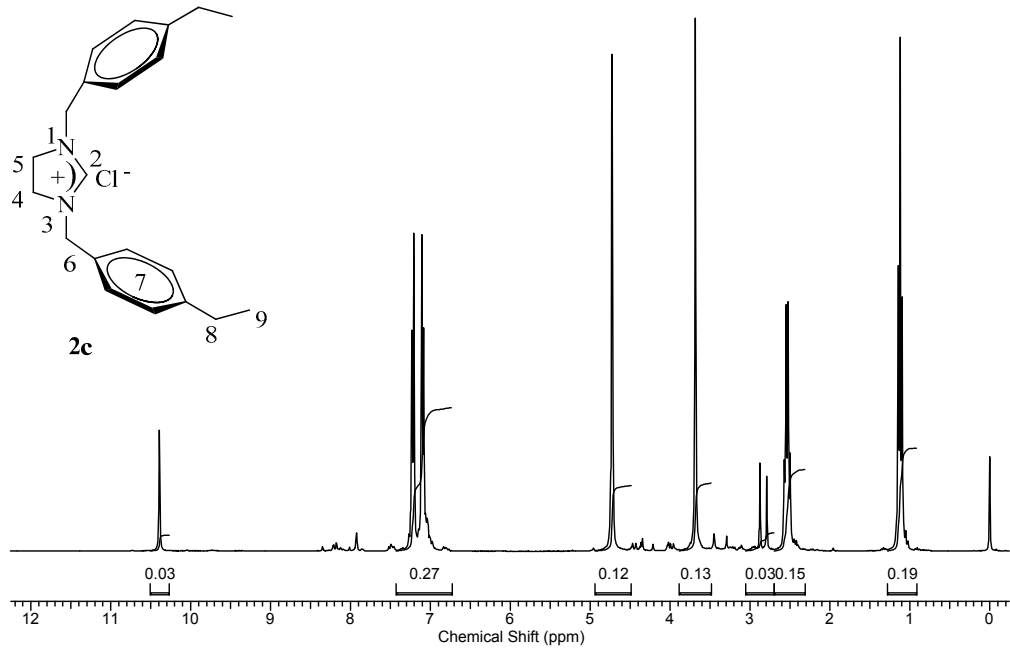
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.51 (1H, s)	-	158.5
4,5	3.71 (4H, s)	-	47.5
6	4.79 (4H, s)	-	51.6
7	7.13 ve 7.25 (8H, d)	4	128.8, 129.5, 129.9, 138.9
8	2.30 (6H, s)	-	21.2

2a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9.06$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 2 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet pik vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri özdeş olarak $\delta = 3.73$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 4.72$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 hidrojenleri $\delta = 7.23$ ppm'de dublet ($J = 4$ Hz) ve $\delta = 7.33$ ppm de dublet ($J = 4$ Hz) pik vermiştir.

2a Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 19.34$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48.7$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -2 karbonu $\delta = 49.7$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 127.0, 129.3, 129.9, 131.4, 132.4, 137.5$ ppm'de gözlenir.

2b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.2) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.51$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.30$ ppm'de singlet pik vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri özdeş olarak $\delta = 3.71$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.79$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.13$ ppm de dublet ($J = 4$ Hz) ve $\delta = 7.25$ ppm de dublet ($J = 4$ Hz) pik vermiştir.

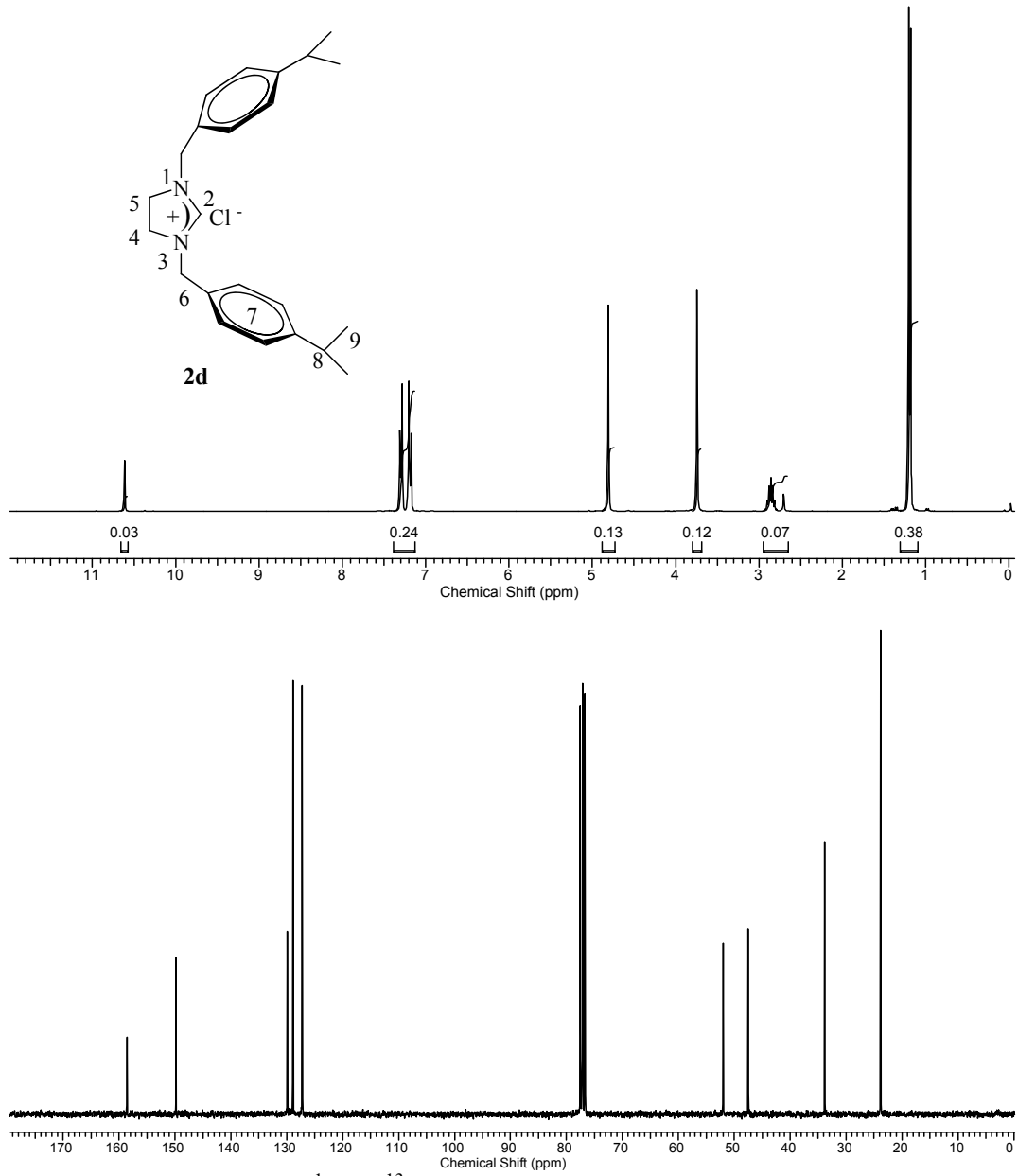
2b Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47.5$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 51.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.8, 129.5, 129.9$ ve 138.9 ppm'de gözlenir.



Şekil 3.3 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.3 2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.39 (1H, s)	-	158.4
4,5	3.68 (4H, s)	-	47.5
6	4.73 (4H, s)	-	51.9
7	7.07 ve 7.22 (8H, d)	7.8	128.7, 128.9, 129.7, 145.2
8	2.56 (4H, q)	7.5	28.5
9	1.12 (6H, t)	7.5	15.4



Şekil 3.4 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.4 2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

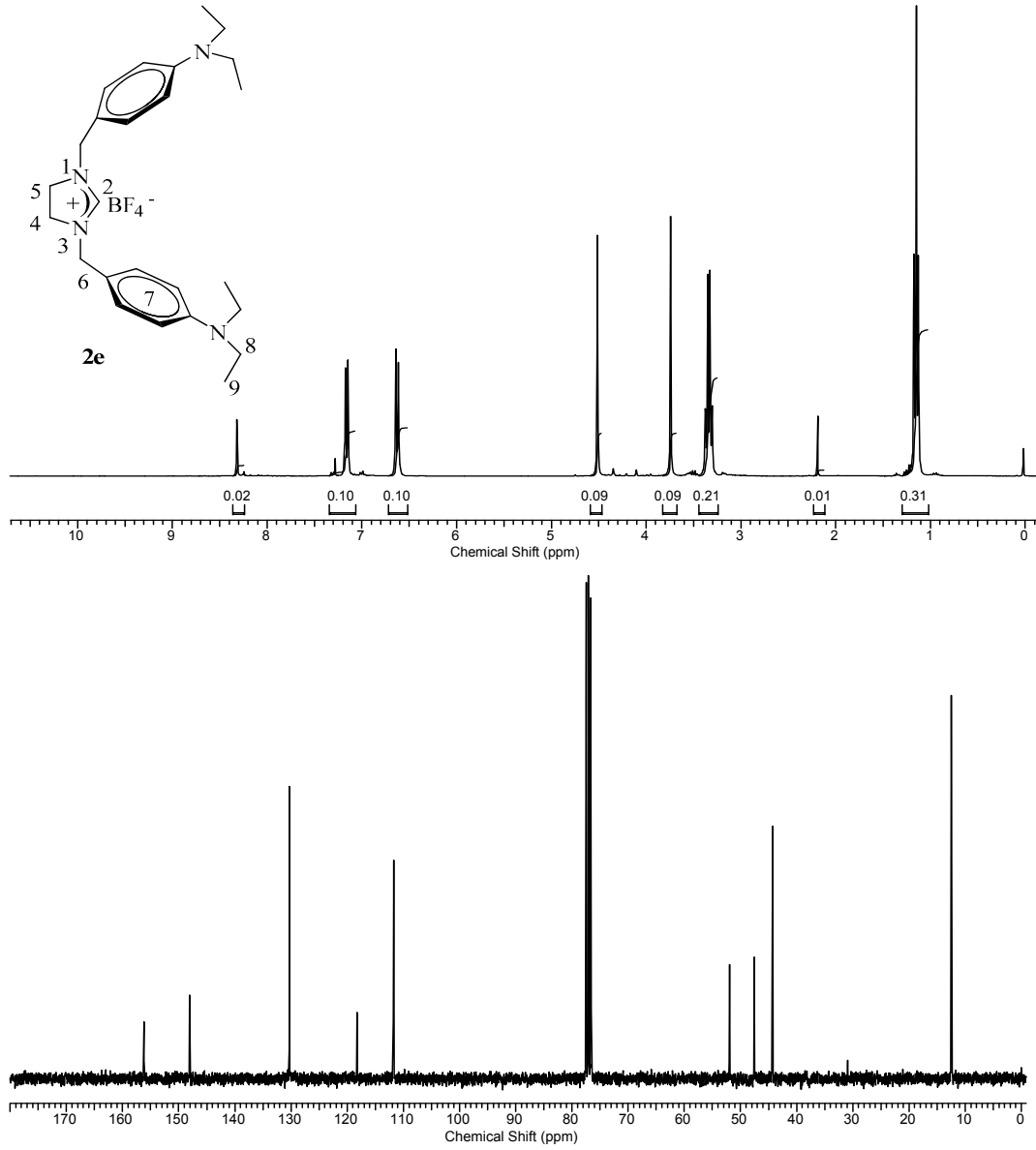
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.61 (1H, s)	-	158.6
4,5	3.74 (4H, s)	-	47.5
6	4.81 (4H, s)	-	51.9
7	7.18 ve 7.29 (8H, d)	5.1	127.3, 128.9, 129.9, 149.8
8	2.89 (2H, h)	6.9	33.8
9	1.90 (12H, d)	6.9	23.8

2c Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.3) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.39$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 1.12$ ppm'de triplet ($J = 7.5$ Hz) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 2.56$ ppm'de kuartet ($J = 7.5$ Hz) pik vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri özdeş bir şekilde $\delta = 3.68$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.73$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.07$ ppm'de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.22$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermiştir.

2c Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158,4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 15,4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 28.5$ ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47.5$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 51.9$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.7, 128.8, 129.7$ ve 145.2 ppm'de gözlenir.

2d Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.61$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya 4 konumundan bağlı izopropil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 1.90$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz) pik verirken, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojeni $\delta = 2.89$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri özdeş olarak $\delta = 3.74$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 7,18$ ppm de dublet ($J = 5.1$ Hz) ve $\delta = 7,29$ ppm de dublet ($J = 7.1$ Hz) pik vermiştir.

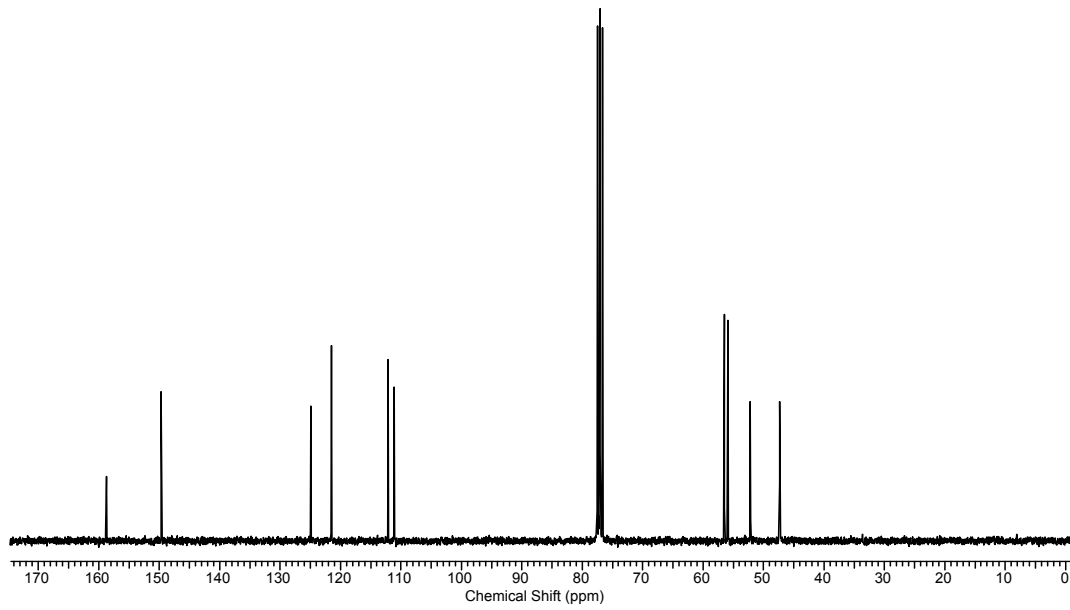
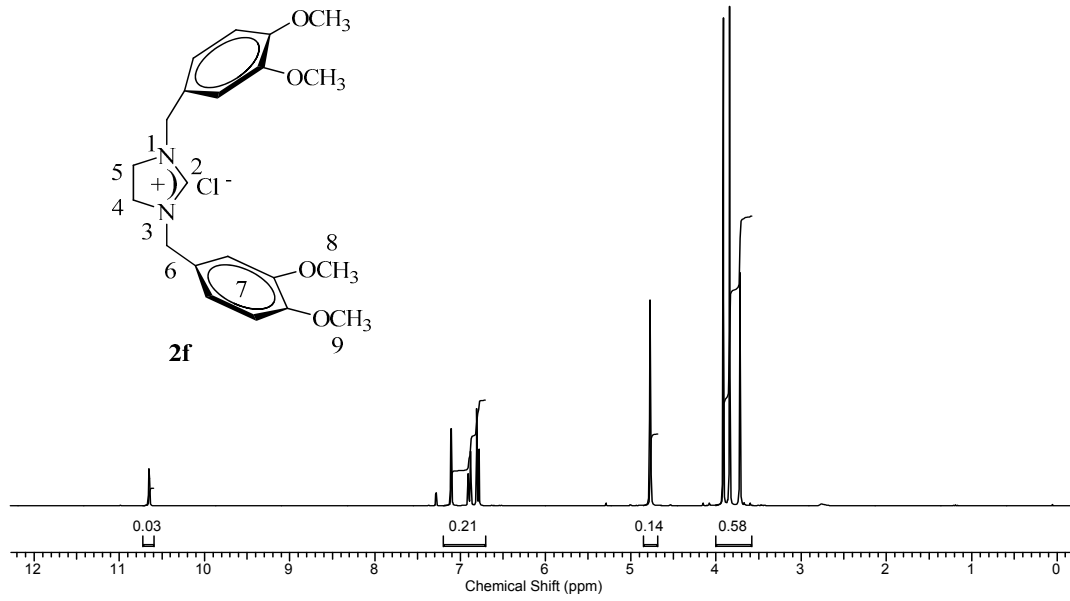
2d Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 23.8$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47.5$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 $\delta = 52.0$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 127.6, 128.9, 129.9$ ve 149.8 ppm'de gözlenir.



Şekil 3.5 **2e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.5 **2e** Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.32 (1H, s)	-	156.2
4,5	3.74 (4H, s)	-	47.5
6	4.52 (4H, s)	-	51.9
7	6.63 ve 7.16 (8H, d)	8.7	111.8, 118.2, 130.3, 148.1
8	3.34 (8H, q)	7.2	44.3
9	1.15 (12H, t)	7.2	12.5



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

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

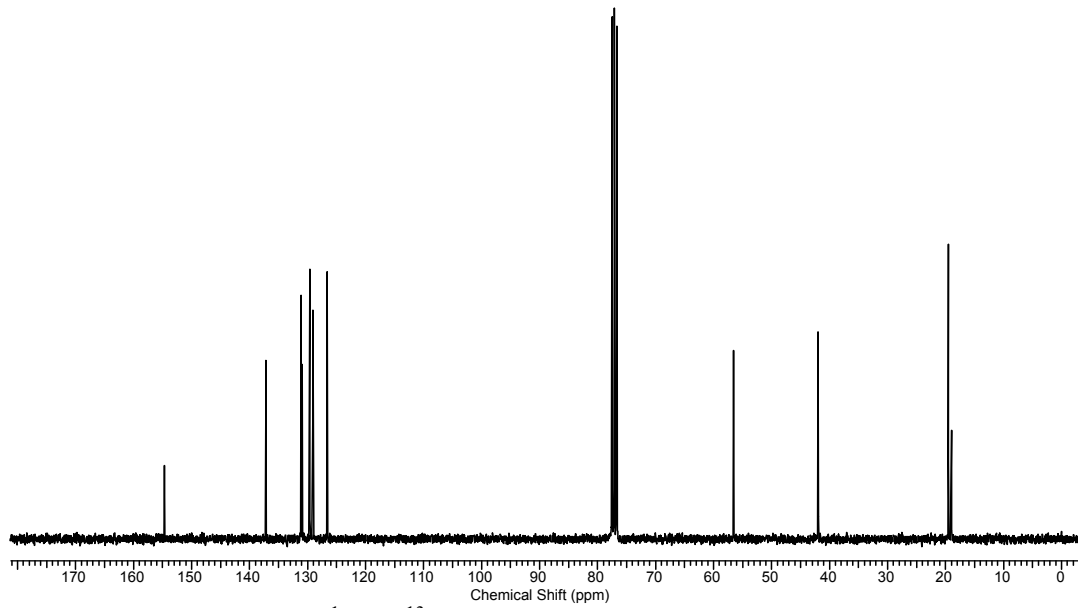
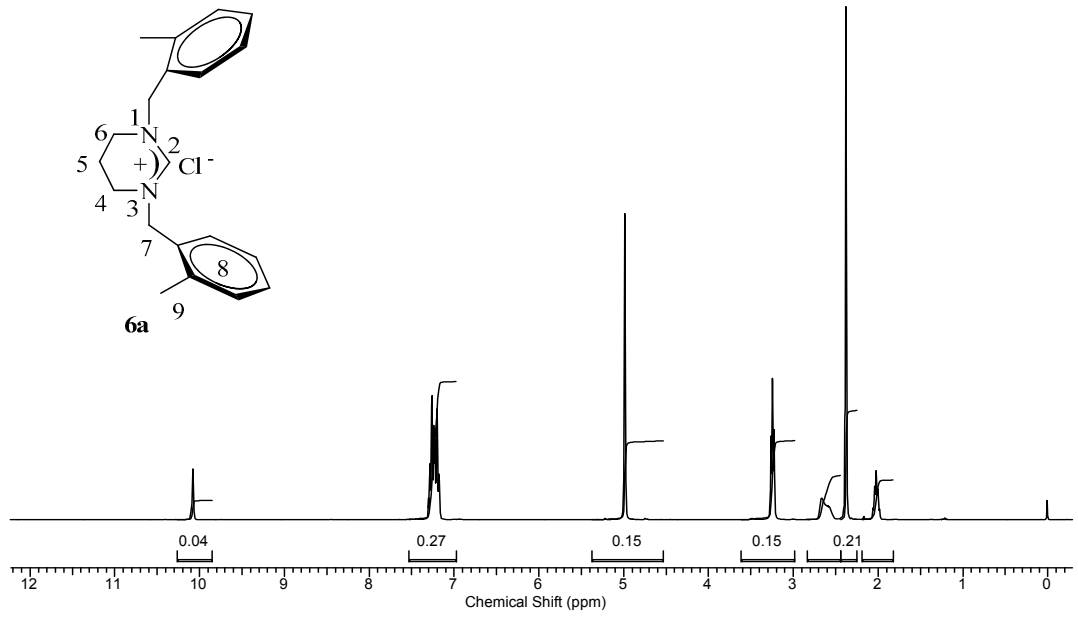
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.7 (1H, s)	158.8
4,5	3.72 (4H, s)	47.3
6	4.77 (4H, s)	52.2
7	6.78-7.11(6H, m)	111.1, 112.1, 121.5, 124.9, 129.6, 149.7
8	3.84 (6H, s)	55.9
9	3.91 (6H, s)	56.46

2e Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.32$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı dimetilamino grubunun $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 1.15$ ppm'de triplet ($J = 7.2$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 3.34$ ppm'de kuartet ($J = 7.2$ Hz) pik vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri özdeş olarak $\delta = 3.74$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 4.52$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 6.63$ ppm'de dublet ($J = 8.7$ Hz) ve $\delta = 7.16$ ppm de dublet ($J = 8.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

2e Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 156.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 12.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 44.3$ ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47.5$ ppm'de gözlenir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonu $\delta = 51.9$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 111.8, 118.2, 130.3, 148.1$ ppm'de gözlenir.

2f Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.6) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.65$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3}$ hidrojenleri $\delta = 3.84$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 3.91$ ppm'de singlet pik vermektedir. İmidazol halkasının 4, 5 konumundaki N- CH_2 - CH_2 -N hidrojenleri özdeş olarak $\delta = 3.72$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ hidrojenleri $\delta = 4.77$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ hidrojenleri $\delta = 6.78-7.11$ ppm arasında multipler pik olarak gözlenmektedir.

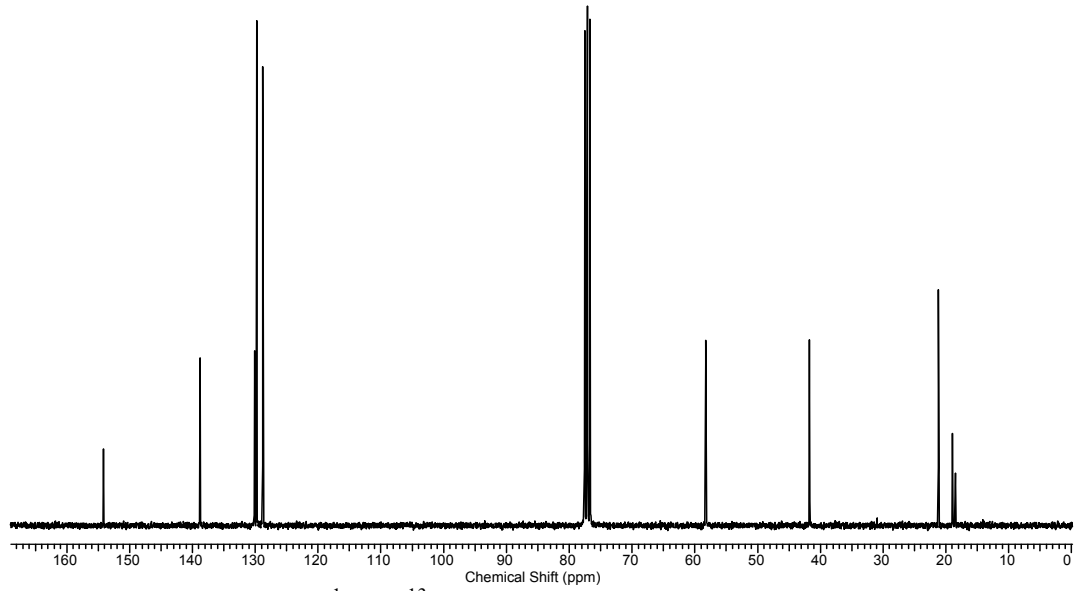
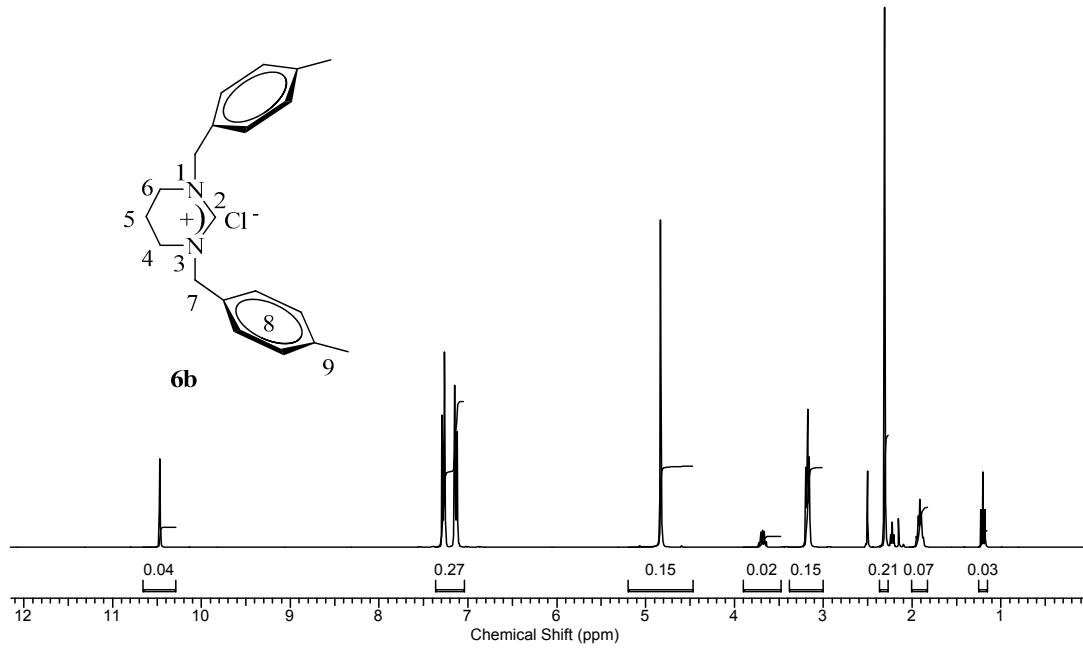
2f Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3}$ karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-4}$ karbonu $\delta = 56.5$ ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 47.3$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ karbonu $\delta = 52.2$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_{2-3,4}$ karbonları $\delta = 111.1, 112.1, 121.5, 124.9, 129.6, 149.7$ ppm'de gözlenir.



Şekil 3.7 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.7 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri,

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.02 (1H, s)	-	154.7
4,6	3.24 (4H, t)	6	42.0
5	2.02 (2H, p)	6	19.5
7	4.98 (4H, s)	-	51.9
8	7.18 - 7.30 (8H, m)	-	126.6, 129.1, 129.7, 131.1, 131.2, 137.2
9	2.38 (6H, s)	-	19.5



Şekil 3.8 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.8 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri,

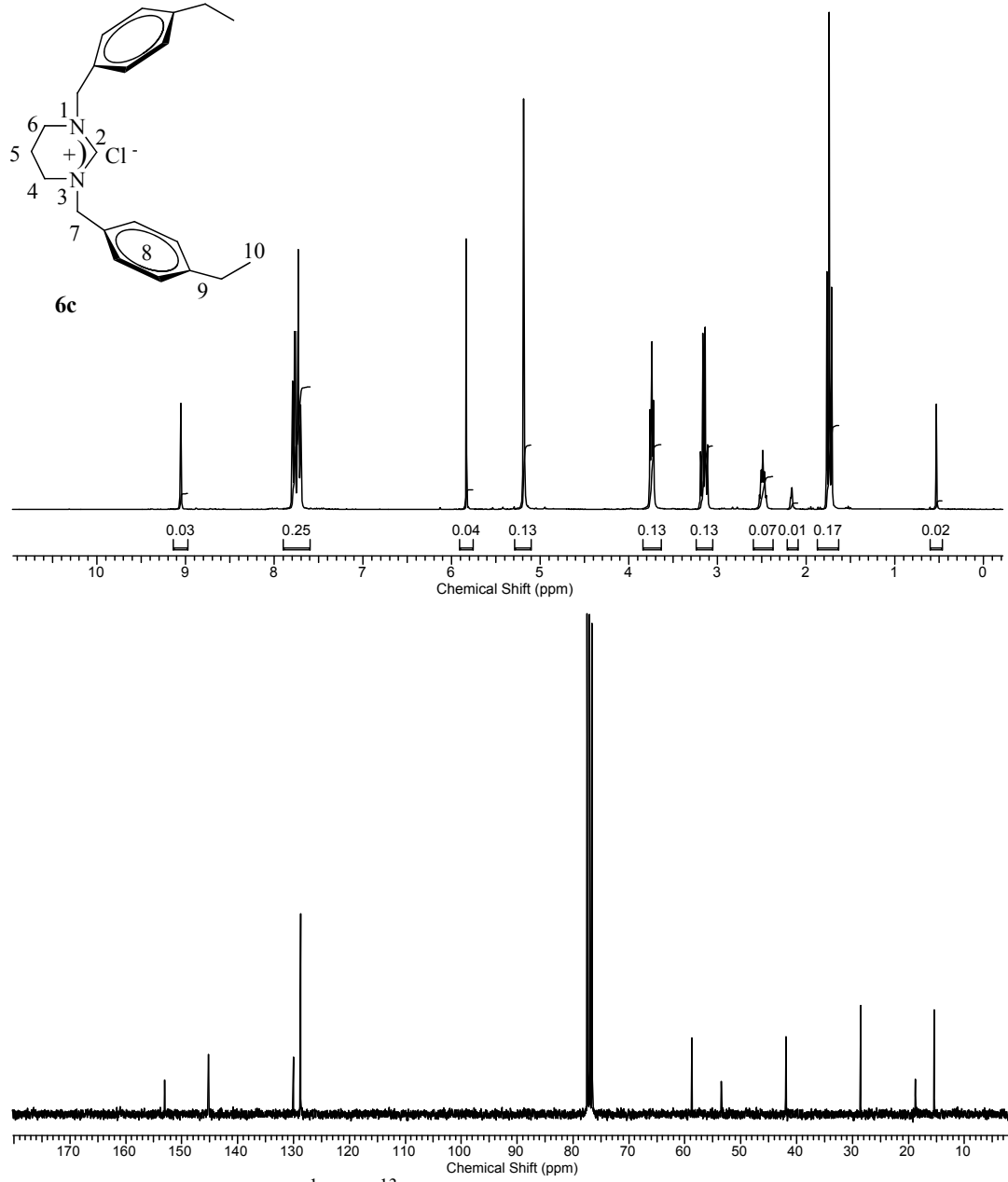
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.47 (1H, s)	-	154.2
4,6	3.18 (4H, t)	6	41.7
5	1.91 (2H, p)	6	19.0
7	4.83 (4H, s)	-	58.1
8	7.13 ve 7.28 (8H, d)	-	128.8, 129.8, 130.1, 138.8
9	2.31 (6H, s)	-	21.2

6a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.01$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ hidrojenleri $\delta = 2.38$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.24$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 2.02$ ppm'de pentet ($J = 6$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ hidrojenleri $\delta = 4.98$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ hidrojenleri $\delta = 7.8-7.30$ ppm arasında multipler pik vermektedir.

6a Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.7$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-2$ karbonu $\delta = 19.5$ ppm'de; Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.9$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 56.6$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonları $\delta = 126.6, 129.1, 129.7, 130.9, 131.2$ ve 137.2 ppm'de gözlenir.

6b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.8) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.47$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.18$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.91$ ppm'de pentet ($J = 6$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 4.83$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ hidrojenleri $\delta = 7,13$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7,28$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermiştir.

6b Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.2$ ppm'de ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 21.2$ ppm'de gözlenmektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.7$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonu $\delta = 58.1$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-4$ karbonları $\delta = 128.8, 129.8, 130.1$ ve 138.8 ppm'de gözlenir.



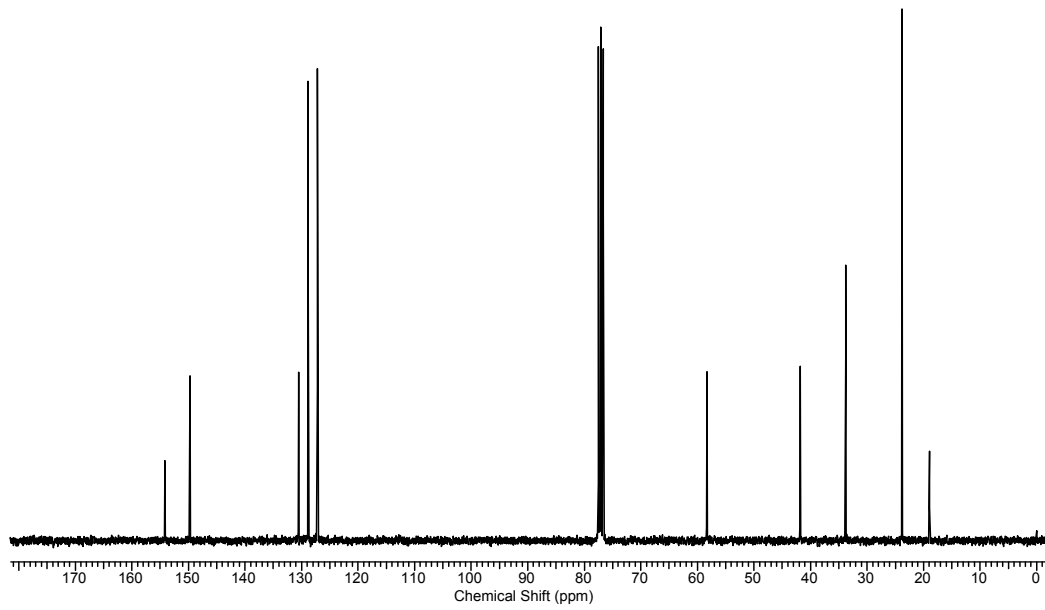
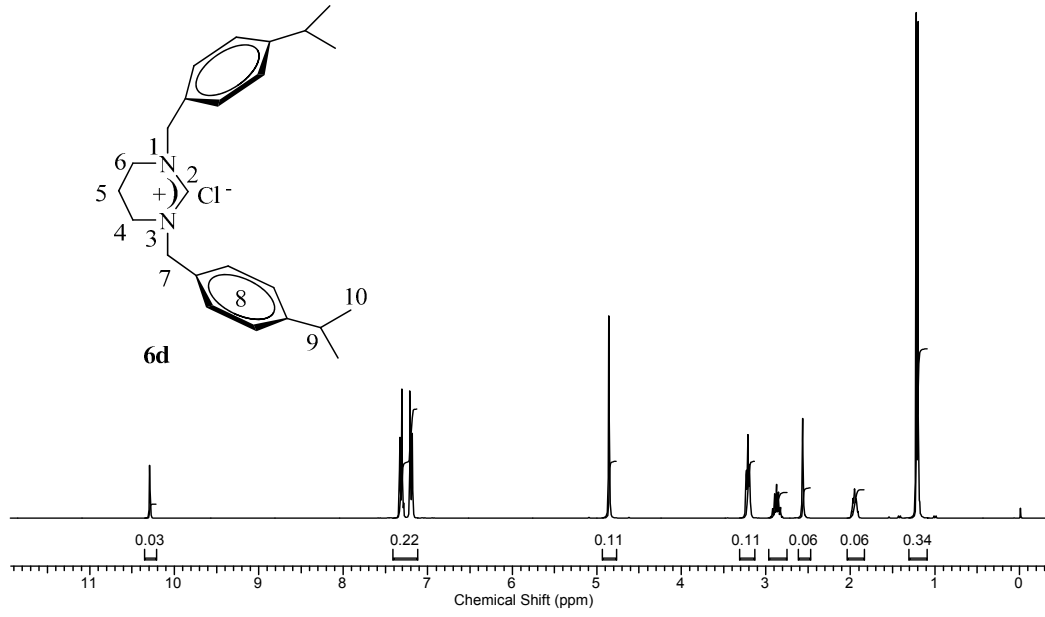
Şekil 3.9 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.06 (1H, s)	-	153.0
4,6	3.74 (4H, t)	6	42.0
5	2.49 (2H, p)	6	18.8
7	5.19 (4H, s)	-	58.8
8	7.71 ve 7.78 (8H, d)	8.1	128.7, 128.8, 130.0, 145.2
9	3.15 (4H, q)	7.5	28.3
10	1.74 (6H, t)	7.5	15.4

6c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.9) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 9.06$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 1.74$ ppm'de triplet ($J = 7.5$ Hz) ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.15$ ppm'de kuartet ($J = 7.5$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N hidrojenleri $\delta = 3.74$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N hidrojenleri $\delta = 2.49$ ppm'de pentet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 5.19$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.71$ ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) ve $\delta = 7.78$ ppm de dublet ($J = 8.1$ Hz) pik vermiştir.

6c Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.9) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 153.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 15.4$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 28.3$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonları $\delta = 42.0$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonu $\delta = 18.8$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 58.8$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ -4 karbonları $\delta = 128.7, 128.8, 130.0$ ve 145.2 ppm'de gözlenir.



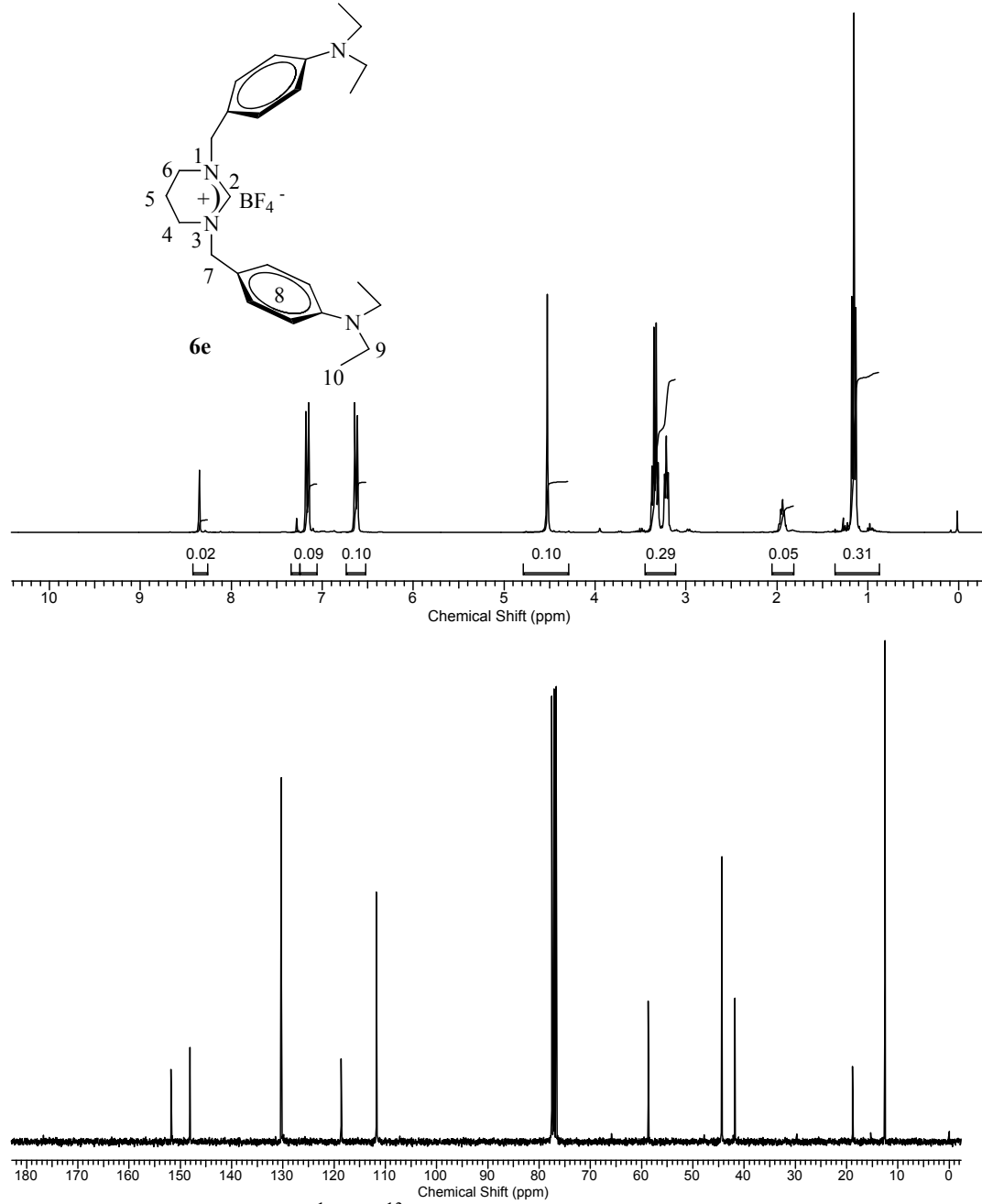
Şekil 3.10 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.29 (1H, s)	-	154.2
4,6	3.21 (4H, t)	6.3	41.3
5	1.95 (2H, p)	6.3	19.9
7	4.86 (4H, s)	-	56.3
8	7.20 ve 7.32 (8H, d)	7.8	127.2, 128.8, 130.5, 149.7
9	2.87 (2H, h)	6.9	33.8
10	1.21 (12H, d)	6.9	23.8

6d Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.29$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik halkaya 4 konumundan bağlı izopropil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 1.21$ ppm'de dublet ($J = 6.9$ Hz) pik verirken, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojeni $\delta = 2.87$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N hidrojenleri $\delta = 3.21$ ppm'de triplet ($J = 6.3$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N hidrojenleri $\delta = 1.95$ ppm'de pentet ($J = 6.3$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 4.87$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -4 hidrojenleri $\delta = 7.20$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) ve $\delta = 7.32$ ppm de dublet ($J = 7.8$ Hz) pik vermiştir.

6d Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 23.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonu $\delta = 33.8$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonları $\delta = 41.3$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2$ - $^5\text{CH}_2$ - $^6\text{CH}_2$ -N karbonu $\delta = 19.9$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 $\delta = 56.3$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ -4 karbonları $\delta = 127.2, 128.8, 130.5$ ve 149.7 ppm'de gözlenir.



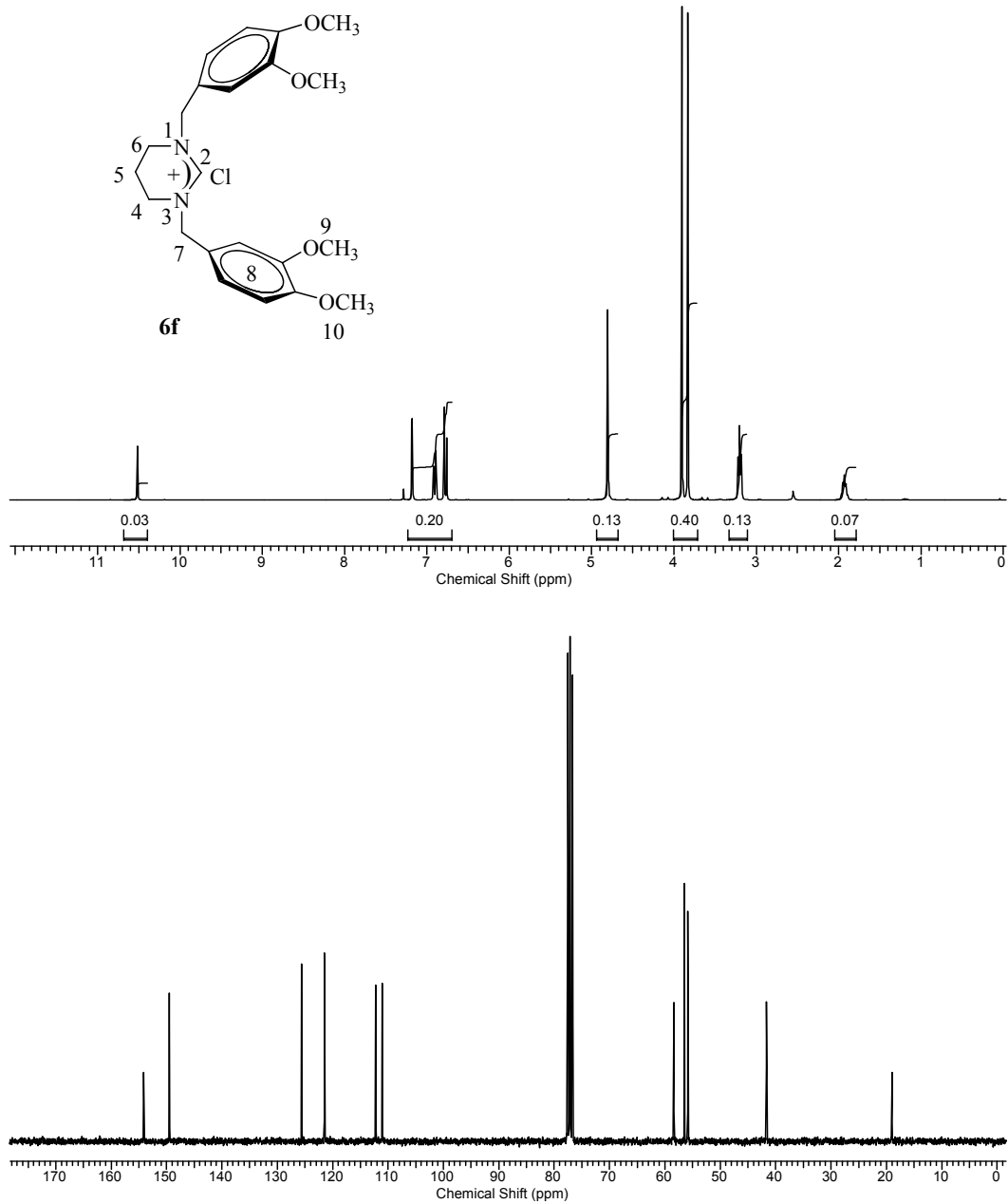
Şekil 3.11 6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11 6e 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)	-	151.2
4,6	3.22 (4H, t)	6	41.2
5	1.94 (2H, p)	6	18.8
7	4.53 (4H, s)	-	58.7
8	6.62 ve 7.17 (8H, d)	8.7	111.7, 118.6, 130.3, 148.1
9	3.43 (8H, q)	6.9	44.3
10	1.15 (12H, t)	6.9	12.5

6e Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.11) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.35$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 4 konumundan bağlı dietilamino grubunun $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ metil hidrojenleri $\delta = 1.15$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 3.43$ ppm'de kuartet ($J = 6.9$ Hz) pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.22$ ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.94$ ppm'de heptet ($J = 6$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 4.53$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ hidrojenleri $\delta = 6.62$ ppm'de dublet ($J = 8.7$ Hz) ve $\delta = 7.17$ ppm de dublet ($J = 8.7$ Hz) olarak gözlenmektedir.

6e Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 151.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 12.5$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 44.3$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.8$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 18.8$ ppm'de sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonu $\delta = 58.9$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-4}$ karbonları $\delta = 111.7, 118.6, 130.3$ ve 148.1 ppm'de gözlenir.



Şekil 3.12 6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12 6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

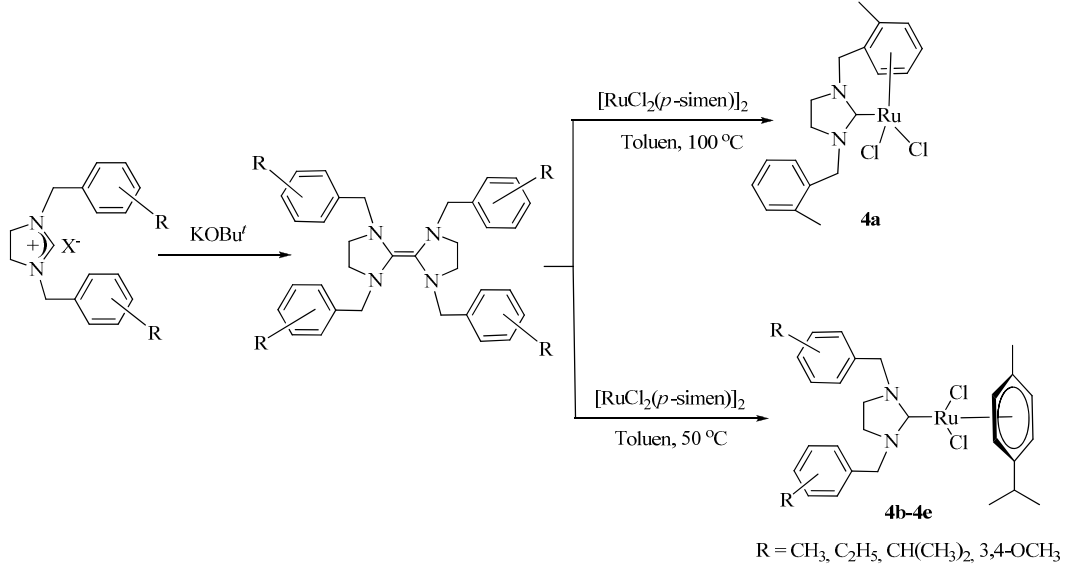
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.52 (1H, s)	-	154.2
4,6	3.20 (4H, t)	5.7	41.2
5	1.93 (2H, p)	6	19.0
7	4.81 (4H, s)	-	58.4
8	6.78 ve 6.89 (4H, d) 7.18 (2H, s)	5.4	111.0, 112.3, 121.5, 125.6, 149.5, 149.6
9	3.83 (6H, s)	-	55.6
10	3.90 (6H, s)	-	56.5

6f Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.12) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 10.52$ ppm'de singlet olarak gelirken aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 hidrojenleri $\delta = 3.83$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 hidrojenleri $\delta = 3.90$ ppm'de singlet pik vermektedir. Pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.20$ ppm'de triplet ($J = 5.7$ Hz), 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 1.93$ ppm'de pentet ($J = 6$ Hz), olarak sinyal vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2,3,4 hidrojenleri $\delta = 4.81$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2,3,4 hidrojenleri $\delta = 6.78$ ppm'de dublet ($J = 5.7$ Hz), $\delta = 6.89$ ppm'de dublet ($J = 1.8$ Hz) ve $\delta = 7.18$ ppm'de singlet pik olarak gözlenmektedir.

6f Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 154.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -3 karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -4 karbonu $\delta = 56.5$ ppm'de; pirimidin halkasının 4, 6 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonları $\delta = 41.7$ ppm'de; 5 konumundaki $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-}^6\text{CH}_2\text{-N}$ karbonu $\delta = 19.0$ ppm'de sinyal vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2,3,4 karbonu $\delta = 58.4$ ppm'de; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ -2,3,4 karbonları $\delta = 111.0, 112.3, 121.5, 125.6, 149.5$ ve 149.6 ppm'de gözlenir.

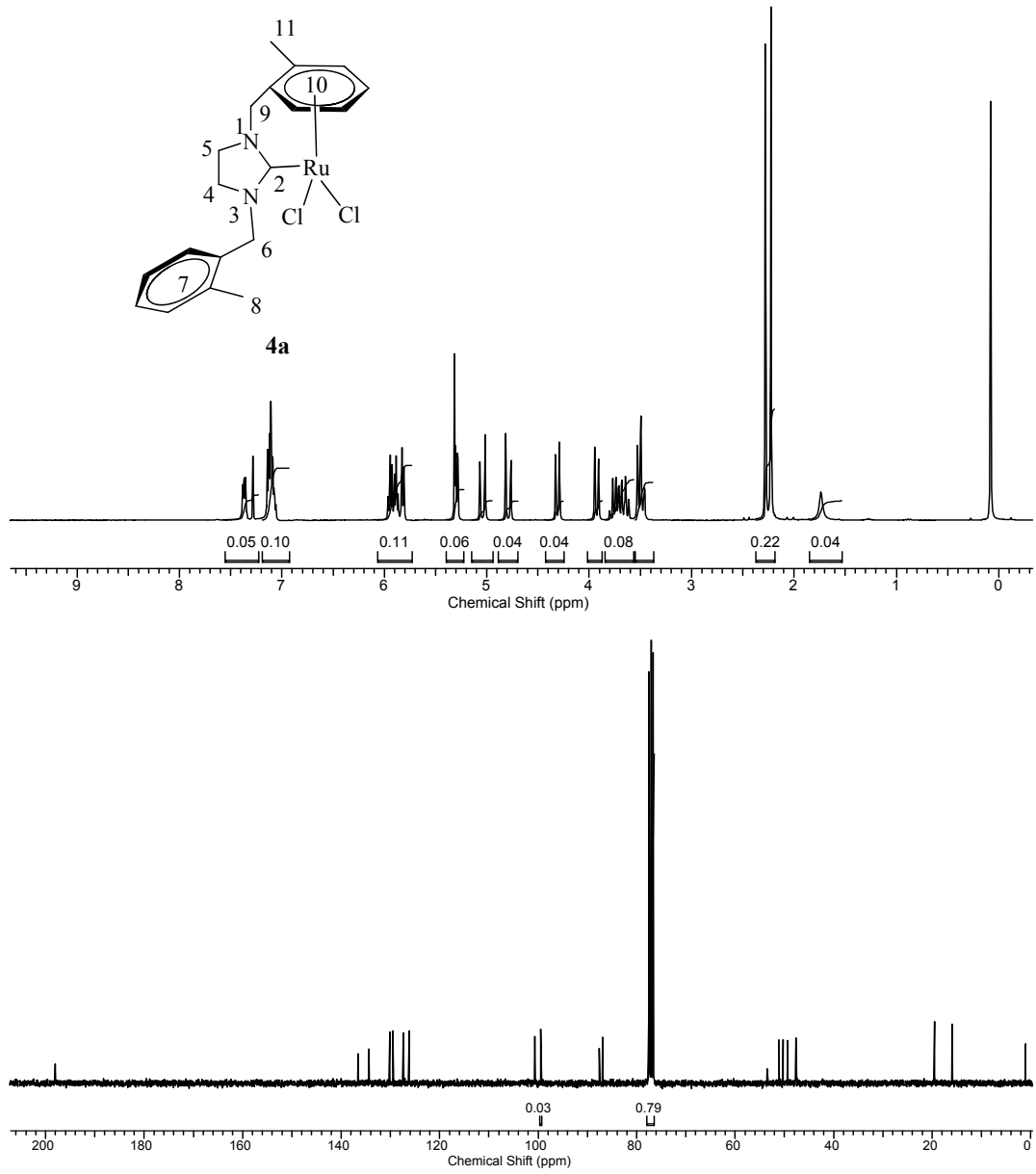
3.2. Ru-NHC Komplekslerinin Hazırlanması

Sentezlenen imidazolidinyum öncülleri KOBU^f ile etkileştirilerek elde edilen elektronca zengin olefinler $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ dimeri ile etkileştirilerek Ru-NHC kompleksleri elde edildi (Şema 3.3).



Şema 3.3. Ru-NHC komplekslerinin sentezi

Sentezlenen bu komplekslerden **4b-4e** 50°C ' de elde edilirken, **4a** kompleksi 100°C 'de ısıtılmıştır. NMR spektrumları incelendiğinde (p -simen) grubunun **4a** kompleksinde yapıdan ayrıldığı, diğerlerinde ise rutenyumdan ayrılmadığı belirlenmiştir. Bu komplekslere ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.13-3.17'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.13-3.17'de sunulmuştur.



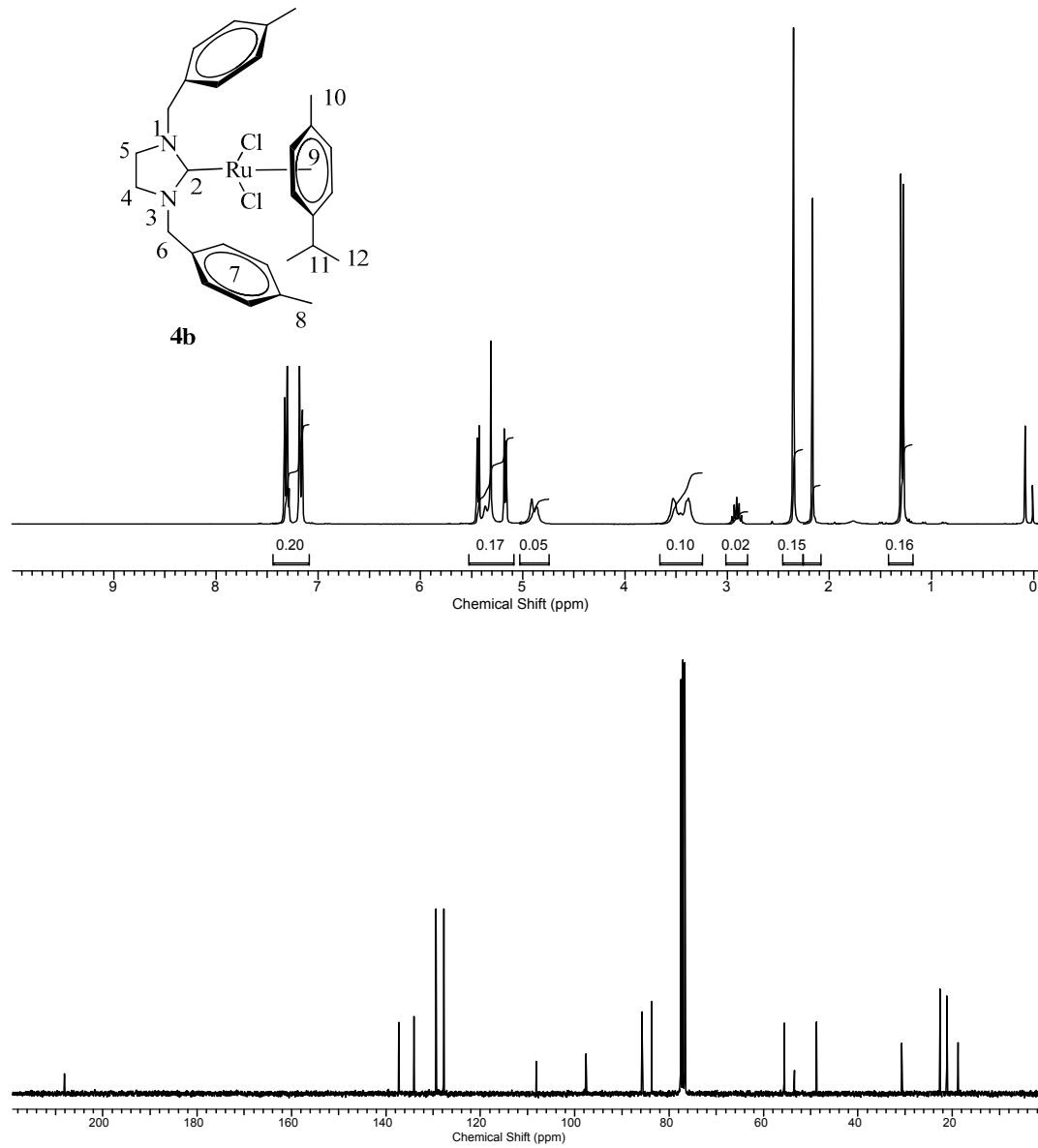
Şekil 3.13 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.13 4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	198.0
4	3.62-3.80 (2H, m)	-	49.4
5	3.45 (2H, t)	9.3	47.7
6	4.79 ve 5.04 (2H, d)	15	51.1
7	7.06-7.38 (5H, m)	-	126.2, 127.4, 129.5, 130.1 134.4, 136.5
8	2.28 (3H, s)	-	19.6
9	3.93 ve 4.32 (2H, d)	11.4	50.3
10	5.81-5.96 (4H, m)	-	86.9, 87.6, 99.1, 99.4, 100.6
11	2.24	-	16.0

4a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde benzilik halkalardan birinin rutenyuma koordine olduğu ve *p*-simen grubunun yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 3.13). İmidazolidin halkasının $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,45$ ppm'de triplet ($J=9.3$ Hz) gelirken $\text{N-CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,62\text{-}3.80$ ppm arasında multipler olarak sinyal vermektedir. Rutenyuma koordine olan halkadaki $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ hidrojenleri $\delta= 2.24$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ benzilik hidrojenleri $\delta= 3.93$ ve 4.32 ppm'de dublet ($J=11.4$ Hz), aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ hidrojenleri $\delta = 5.81\text{-}5.96$ ppm arasında multipler olarak pik vermiştir. Serbest $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ hidrojenleri ise $\delta= 2.28$ ppm'de singlet, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ benzilik hidrojenleri $\delta= 4.79$ ve 5.04 ppm'de dublet ($J=15$ Hz), aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ hidrojenleri $\delta = 7.06\text{-}7.38$ ppm arasında multipler olarak pik vermektedir.

4a Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.13) rutenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=198.0$ ppm'de; $\text{N}^4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonu $\delta=47.7$ ppm'de ve $\text{NCH}_2^5\text{CH}_2\text{N}$ 49.4 ppm'de gözlenir. Rutenyum koordine olan halkadaki $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ karbonu $\delta= 16.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ benzilik karbonu $\delta= 50.3$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ karbonları $\delta= 86.9, 87.6, 99.1, 99.4$ ve 100.6 ppm'de gözlenir. Serbest halkadaki olan $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ karbonu $\delta= 19.6$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ benzilik karbonu $\delta= 51.1$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}2$ karbonları $\delta= 126.2, 127.4, 129.5, 130.1, 134.4$ ve 136.5 ppm'de gözlenir. Elde edilen veriler literatür ile uyum içerisindedir [31, 92].



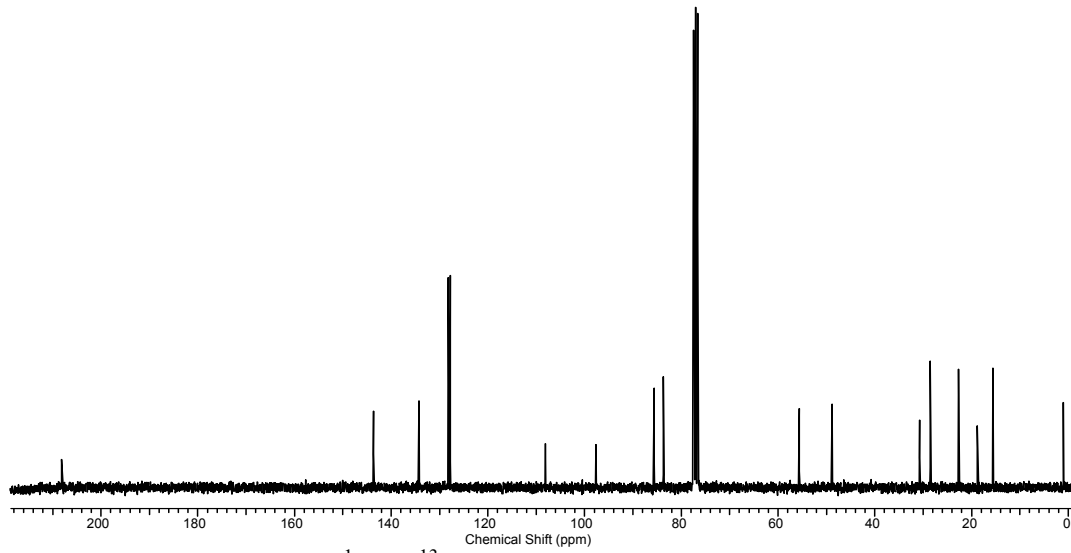
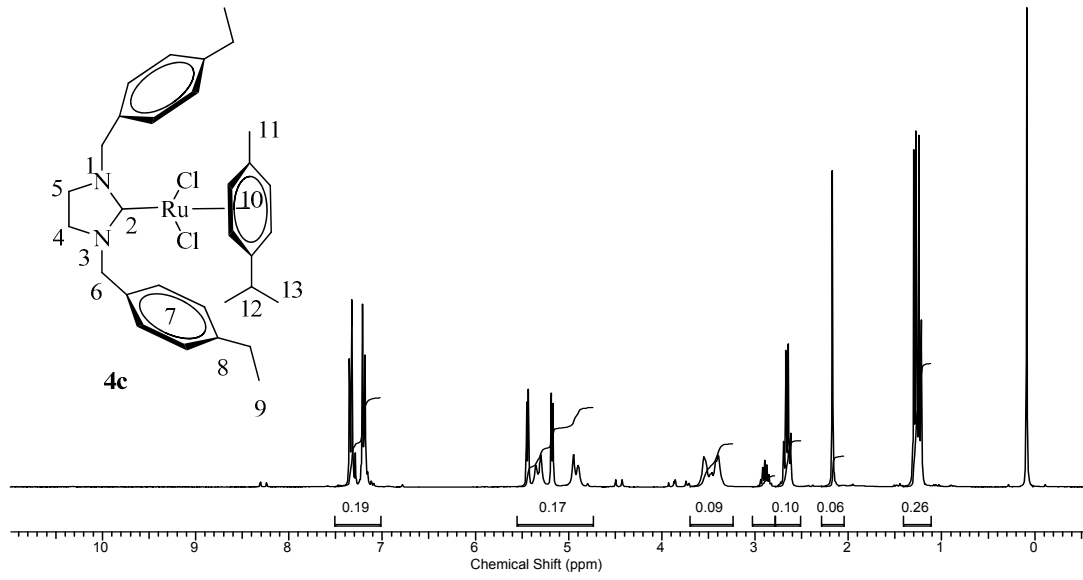
Şekil 3.14 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14 4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	208.1
4,5	3.38-3.53 (4H, m)	-	48.8
6	4.88 (2H, d) 5.37 (2H, m)	14.4	55.6
7	7.17 ve 7.31 (8H, d)	8.1	127.8, 129.4, 134.1, 137.3
8	2.34 (6H, s)	-	22.6
9	5.17 ve 5.43 (4H, d)	6	83.7, 85.7, 97.6, 108.2
10	2.17 (3H, s)	-	21.1
11	2.91 (1H, h)	6.9	30.7
12	1.29 (6H, d)	6.9	18.8

4b Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7), $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,38\text{-}3,53$ ppm arasında multiyet ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta= 2.34$ ppm'de singlet pik vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ benzik hidrojenlerinden biri $\delta=4.88$ ppm'de dublet ($J =14.4$ Hz), diğer hidrojeni ise $\delta=5.37$ ppm'de multiyet; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta = 7,17$ ve 7.31 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) pik vermiştir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=1,29$ ppm'de dublet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojen $\delta=2,91$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=2,17$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ aromatik hidrojenleri ise 5.17 ve 5.43 ppm'de dublet ($J=6$ Hz) olarak sinyal vermiştir.

4b Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) rutenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=208,1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta=48.8$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ karbonu $\delta= 21.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ benzik karbonu $\delta= 51.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ karbonları $\delta= 128.8, 129.5, 129.9$ ve 138.9 ppm'de gözlenir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=18.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=30.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=21.1$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=83.7, 85.7, 97.6$ ve 108.2 ppm'de gözlenmektedirler.



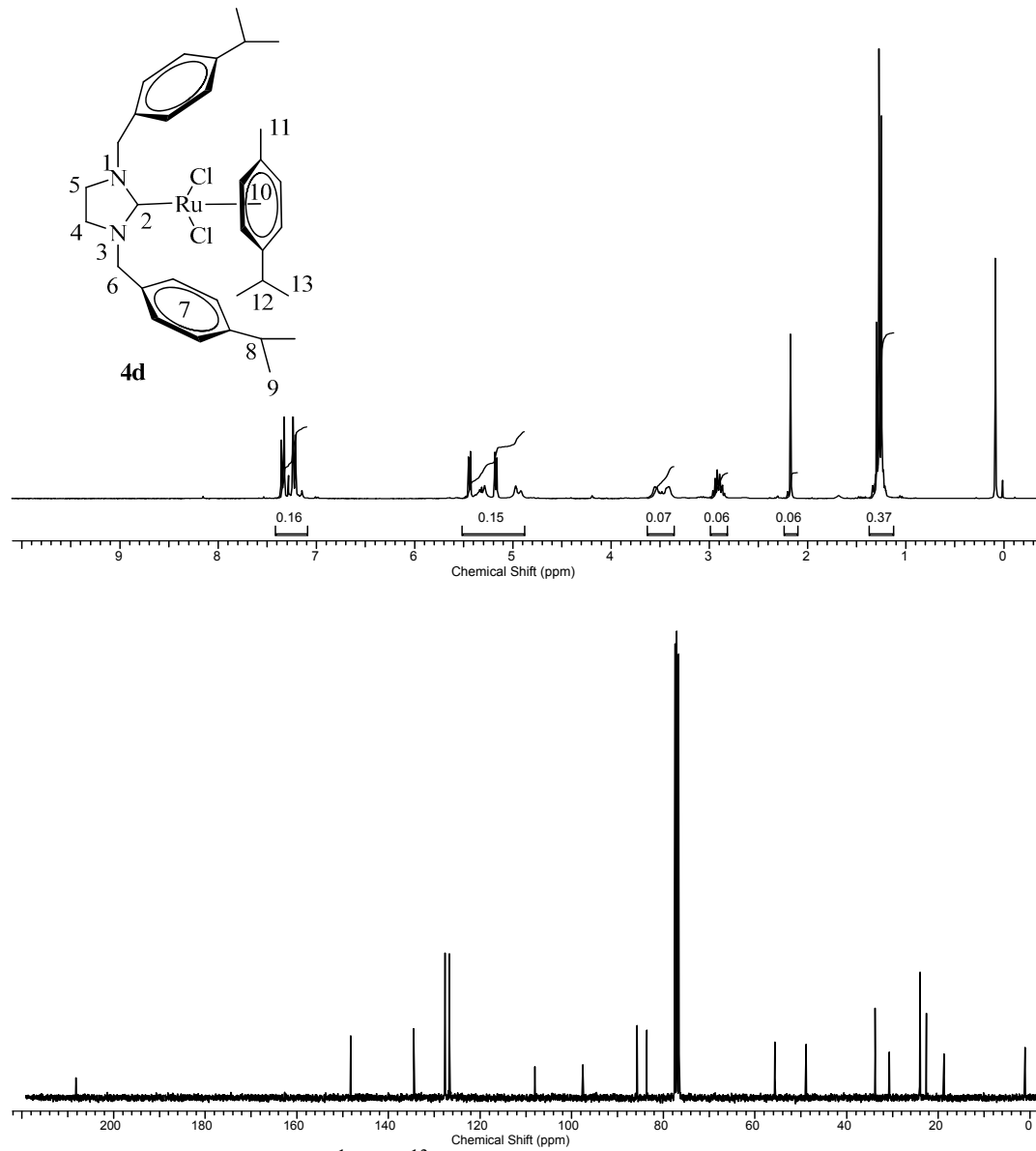
Şekil 3.15 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.15 4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	208.1
4,5	3.55-3.97 (4H, m)	-	48.8
6	4.92 ve 5.33 (4H, d)	15	55.6
7	7.19 ve 7.34 (8H, d)	7.8	127.8, 128.2, 134.3, 143.6
8	2.65 (4H, q)	7.5	28.5
9	1.24 (6H, t)	7.5	15.6
10	5.17 ve 5.44 (4H, d)	6	83.7, 85.7, 97.6, 108.1
11	2.17 (3H, s)	-	22.6
12	2.90 (1H, h)	6.9	30.7
13	1.28 (6H, d)	6.9	18.8

4c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7), $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,38\text{-}3,53$ ppm arasında multipler ve $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta= 2.34$ ppm'de singlet pik vermektedir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ benzik hidrojenlerinden biri $\delta=4.88$ ppm'de dublet ($J =14.4$ Hz), diğeri hidrojeni ise $\delta=5.37$ ppm'de multipler; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ hidrojenleri $\delta = 7,17$ ve 7.31 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) pik vermiştir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=1,29$ ppm'de dublet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojen $\delta=2,91$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=2,17$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ aromatik hidrojenleri ise 5.17 ve 5.43 ppm'de dublet ($J=6$ Hz) olarak sinyal vermiştir.

4c Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) rutenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=208,1$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta=48.8$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ karbonu $\delta= 21.2$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ benzik karbonu $\delta= 51.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-4}$ karbonları $\delta= 128.8, 129.5, 129.9$ ve 138.9 ppm'de gözlenir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=18.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=30.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=21.1$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=83.7, 85.7, 97.6$ ve 108.2 ppm'de gözlenmektedirler.



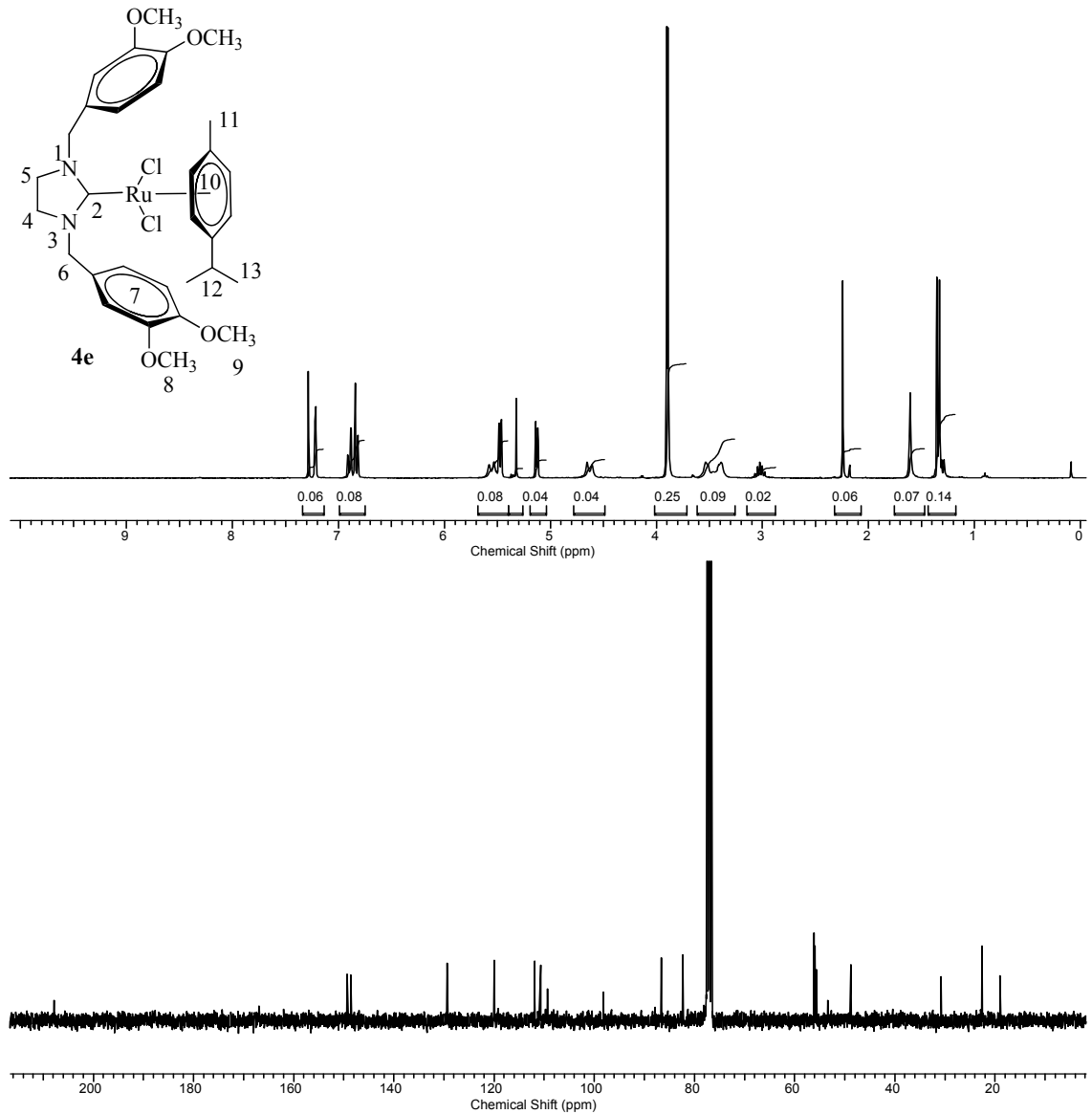
Şekil 3.16 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.16 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	208.2
4,5	3.46 (4H, m)	-	48.8
6	4.97 ve 5.31 (4H, m)	-	55.6
7	7.23 ve 7.34 (8H, d)	8.1	126.7, 127.8, 134.4, 148.2
8	2.95 (2H, h)	6.9	33.4
9	1.26 (12H, d)	7.2	24.0
10	5.17 ve 5.44 (4H, d)	6	83.7, 85.8, 97.6, 108.0
11	2.17 (3H, s)	-	22.6
12	2.95 (1H, h)	6.9	30.7
13	1.28 (6H, d)	7.8	18.8

4d Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.13), $\text{N}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,38\text{-}3,53$ ppm arasında multipler olarak gelmektedir. Aromatik halkaya 4 konumundan bağlı izopropil grubuna ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}4$ hidrojenleri $\delta= 1.26$ ppm'de dublet ($J = 7.2$ Hz) pik verirken, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-}4$ hidrojeni $\delta= 2.95$ ppm'de heptet ($J = 6.9$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzilik hidrojenler $\delta=4.97$ ve $\delta=5.31$ ppm'de multipler; aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{-}4$ hidrojenleri $\delta = 7,23$ ve 7.34 ppm'de dublet ($J = 8.1$ Hz) pik vermiştir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=1,28$ ppm'de dublet ($J=7.8$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojen $\delta=2,95$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=2,17$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ aromatik hidrojenleri ise 5.17 ve 5.44 ppm'de dublet ($J=6$ Hz) olarak sinyal vermiştir.

4d Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.13) rutenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=208,2$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta=48.8$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-}4$ karbonu $\delta= 24.0$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-}4$ karbonu $\delta= 33.4$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-}4$ $\delta= 55.6$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{-}4$ karbonları $\delta= 126.7, 127.8, 134.4$ ve 148.9 ppm'de gözlenir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=18.8$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=30.7$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=22.6$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=83.7, 85.8, 97.26$ ve 108.0 ppm'de gözlenmektedirler.



Şekil 3.17 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

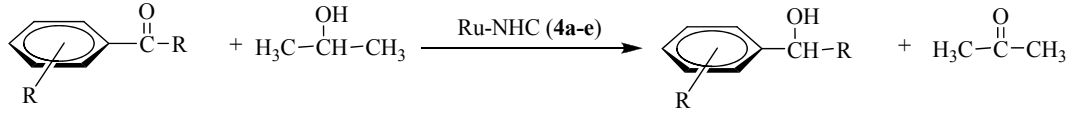
Çizelge 3.17 4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	207.8
4,5	3.54-3.91 (4H, m)	-	48.8
6	4.63 ve 5.56 (4H, d)	14.4	53.4
7	6.82-7.22 (6H, m)	-	110.7, 111.9, 119.9, 129.4, 148.6, 149.3
8	3.89 (6H, s)	-	55.9
9	3.90 (6H, s)	-	56.1
10	5.12 ve 5.47 (4H, d)	6	82.3, 86.7, 98.2, 109.4
11	2.24 (3H, s)	-	22.6
12	3.03 (1H, h)	6.9	30.8
13	1.34 (6H, d)	6.9	19.0

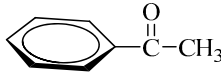
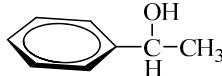


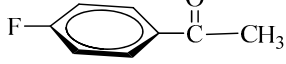
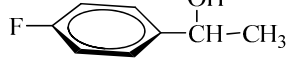
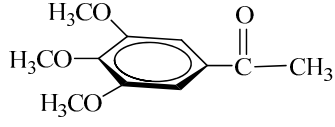
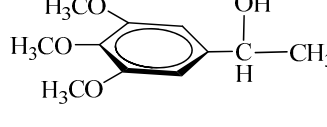
4e Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7), $\text{N-}^4\text{CH}_2\text{-}^5\text{CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta=3,54\text{-}3,91$ ppm arasında multipler olarak gelmektedir. Aromatik halkaya 3 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}3$ hidrojenleri $\delta= 3.89$ ppm'de ve 4 konumundan bağlı $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}4$ hidrojenleri $\delta= 3.90$ ppm'de singlet pik vermektedir. Benzilik $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}2,3,4$ hidrojenleri $\delta = 4.63$ ve $\delta = 5.56$ ppm'de multipler ($J = 14.4$ Hz); aromatik gruba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}2,3,4$ hidrojenleri $\delta = 6.82\text{-}7.22$ ppm arasında multipler pik olarak gözlenmektedir. *p*-Simen grubuna ait $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta=1,34$ ppm'de dublet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojen $\delta = 3,03$ ppm'de heptet ($J=6.9$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenler $\delta = 2,24$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ aromatik hidrojenleri ise 5.12 ve 5.47 ppm'de dublet ($J = 6$ Hz) olarak sinyal vermiştir.

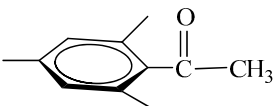
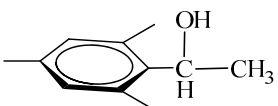
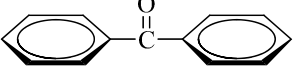
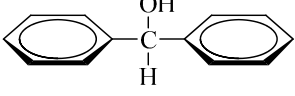
4e Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) rutenyumun bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=207,8$ ppm'de, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları $\delta = 48.8$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}3$ karbonu $\delta = 55.9$ ppm'de; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}4$ karbonu $\delta = 56.1$ ppm'de gözlenir. $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}2,3,4$ karbonu $\delta = 53.4$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{-}2,3,4$ karbonları $\delta = 110.7, 111.9, 119.9, 129.4$ ppm'de gözlenir. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=19.0$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=30.8$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbon ise $\delta=22.6$ ppm'de, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ grubundaki karbonlar $\delta=82.3, 86.7, 98.2$ ve 109.4 ppm'de gözlenmektedirler.

3.3. Ketonların Hidrojen Transferi Reaksiyonuyla İndirgenmesi



Hazırlanan Ru-karben komplekslerinin hidrojen transfer tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. [RuCl₂(NHC)(aren)] kompleksleri (0.01 mmol) substrat (1 mmol), *i*PrOH (10 mL), KOH (4 mmol) argon gazı altında Schlenk tüpe eklendi. 80 °C de 1 saat ısıtıldı. Ürünlerin kontrolü NMR spektroskopisi, GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.17’de tepkimelere ait şartlar ve ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.

Deney No	Substrat	Ürün	Kat.	Verim (%)
1			4a	98
2			4b	87
4			4c	94
4			4d	91
5			4e	80
6			4a	99
7			4b	70
8			4c	60
9			4d	74
10			4e	61
11			4a	98
12			4b	98
14			4c	90
14			4d	94
15			4e	90
16			4a	80
17			4b	90
18			4c	84
19			4d	86
20			4e	91

21			4a	60
22			4b	64
24			4c	59
24			4d	67
25			4e	60
26			4a	91
27			4b	90
28			4c	91
29			4d	92
40			4e	80

Sentezlenerek yapıları aydınlatılan Ru-NHC kompleksleri (**4a-4e**) katalizörlüğünde asetofenon ve türevlerinden hidrojen transfer tepkimesi ile karşılık gelen süstitüye sekonder alkoller iyi verimlerle elde edilmiştir. Sonuç olarak Ru-NHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonunda yüksek verimler elde edilmiş ve aktif katalizörler olduğu görülmüştür. Genel olarak asetofenon türevlerinde yüksek verimler elde edilirken, sterik engelli 2,4,6-trimetilasetofenonda tepkime biraz düşük verimle gerçekleşmiştir (çizelge 3.17, deney no 21-24).

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

N-heterosiklik karbenler, geçiş metal bileşiklerinde çok kullanılan ligantlardır. Metal-NHC kompleksleri analogları olan metal fosfin komplekslerine göre daha kararlı, kokusuz ve pek çok kimyasal reaksiyonda çok daha fazla aktivite göstermektedir.

Karben kompleksleri oksijene, neme ve sıcaklığa karşı çok karardır. Metal komplekslerin kimyasal özellikleri endüstride katalizör olarak kullanılan fosfin ve fosfit komplekslerine benzemekte ve birçok organik tepkime için alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda fosfinlerdeki P-C bağı kopar, metal indirgenir ve katalitik çevrim sonlanır. Dolayısıyla, tepkime ortamında serbest ligantın aşırısı gerekir. Oysa geçiş metal karben komplekslerindeki M-C bağı çok karardır. Aktif görev yapan katalizörlerin organik ürünlerden kolayca ayrılması endüstriyel uygulamalarda önemlidir.

1995 yılından beri bu konuda yapılan araştırmalar bazı *N*-heterosiklik karben komplekslerinin, C=C, C-C, C-N,C-O bağ oluşum tepkimelerinde katalizör rolü oynadığını ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmada, fonksiyonel özelliğe sahip *N*-heterosiklik karben öncülleri imidazolidinyum (**2a-f**) ve pirimidinyum (**6a-f**) tuzları sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen imidazolidinyum (**2a-e**) tuzları, Ru bileşikleriyle etkileştirip NHC kompleksleri hazırlanmıştır ve hazırlanan yeni komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sonuç olarak; Ru-karben kompleksleri hidrojen transfer reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı. Ru-komplekslerinin bu tepkimelerde aktif katalizörler olduğu gözlemlendi.

Ayrıca; Karben öncüllerinin [RuCl₂(*p*-simen)]₂ ile transfer reaksiyonundaki hidrojen transfer reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenecektir.

5. KAYNAKLAR

- [1] R. Gleiter, R. Hoffmann, *Trimethylene and the addition of methylene to ethylene*, **J Am Chem Soc.**, 90(1968)1475–1485
- [2] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Stable Carbenes*, **Chem. Rev.**, 100(2000) 39-92.
- [3] H. Tomioka, T. Watanabe, K. Hirai, K. Furukawa, T. Takui, K. Itoh, *2,2',4,4',6,6'-Hexabromodiphenylcarbene. The First Stable Triplet Carbene in Fluid Solution at Low Temperature and in the Crystal State at Room Temperature*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117(1995) 6376-6377
- [4] H.W. Wanzlick, F. Schikora, *Ein neuer zugang zur carbene-chemie*, **Angew Chem.**, 72(1960) 494-495
- [5] F. Hahn, Ekkehardt; L. Wittenbecher, D. Le Van, *Evidence for an Equilibrium between an N-heterocyclic Carbene and Its Dimer in Solution*, **Angew Chem. Int. Ed.**, 39(2000) 541-544.
- [6] A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M.A. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.** 113(1991) 361-363.
- [7] A.J. Arduengo, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, *A stable diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117(1995) 11027-11028.
- [8] E. Despagnet-Ayoub, R.H. Grubbs, *A Stable Four-Membered N-Heterocyclic Carbene*, **J Am Chem Soc.**, 126 (2004) 10198-10199.
- [9] G. Altmann, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows Suzuki Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides at Room Temperature*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 42(2003) 3690-3692.
- [10] R.W. Alder, M.E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, C.P. Butts, E. Linehan, J.M. Oliva, A.G. Orpen, M.J. Quayle, **Chem Commun.**, 241-242, (1999)
- [11] P. Bazinet, G.P.A. Yap, D.S. Richeson, *Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework*, **J Am Chem Soc.**, 125(2003) 13314-13315
- [12] C. Prasang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Stable Planar Six- π -Electron Six-Membered N-Heterocyclic Carbenes with Tunable Electronic Properties*, **J Am Chem Soc.**, 127(2005) 10182-10183
- [13] C.C. Scarborough, M.J.W. Grady, I.A. Guzei, B.A. Gandhi, E.E. Bunel, S.S. Stahl, *Pd^{II} Complexes Possessing a Seven-Membered N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **Angew Chem Int Ed.**, 44(2005), 5269-5272
- [14] E. O. Fischer, A. Maasbol, *On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 3(1964), 580-581
- [15] R. R. Schrock, *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular α -hydrogen abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796-6797
- [16] *Organometallic chemistry and catalysis*, Didier Astruc (Ed.), **Springer**, Talence, February 2007.
- [17] H. Wanzlick, H. Wchönherr, *Passivation of Raney Nickel by Nitriles. - Hydrogenation in Acid Solution*, **J. Angew. Chem.**, 7(1968) 141-142.
- [18] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex*, **J Organomet. Chem.**, 12(1968) 42-44.
- [19] M.R. Grimmet (1997) *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*. Academic Press, San Diego
- [20] A.J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Imidazolylidenes, Imidazolinyldenenes and Imidazolidines*, **Tetrahedron** 55(1999) 14523-14534.

- [21] A-E. Wang, J-H. Xie, L-X. Wang, Q-L. Zhou, *Triaryl phosphine-functionalized N-heterocyclic carbene ligands for Heck reaction*, **Tetrahedron** 61(2005) 259-266.
- [22] A.A. Gridnev, I.M. Mihaltseva, *Synthesis of 1-alkylimidazoles*, **Synth.Commun.**, 24 (1994) 1547-1555
- [23] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993
- [24] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [25] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [26] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [27] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998
- [28] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999
- [29] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002
- [30] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [31] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [32] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminoakarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004
- [33] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003
- [34] Y. Arıkan, *İyonik sıvı katalizörlüğünde bazı organik tepkimeler ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005
- [35] B. Yiğit, *Bazik fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005
- [36] E. Orhan, *Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentez ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [37] M. Güven, *Benzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000
- [38] S. Çelik, *Heterosiklik süstitüye bisbenzimidazolidin türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006
- [39] S. Demir, *Kelat yapıları N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007
- [40] S. Yaşar, *Karbon-halojenür bağlarının N-heterosiklik karben katalizörleriyle aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [41] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008
- [42] (a) W.A. Herrmann, *N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis*, **Angew Chem Int Ed.**, 41(2002) 1290 (b) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, *Transition metal-carbene complexes*, **Chem Rev.**, 72(1972) 545-574.
- [43] (a) W.A. Herrmann, L.J. Goossen, M. Spiegler, *Functionalized imidazoline-2-ylidene complexes of rhodium and palladium*, **J Organomet Chem.**, 547(1997) 357-366.

- (b) MV. Baker, SK. Brayshaw, BW. Skelton, AH. White, CC. Williams, *Synthesis and structure of N-heterocyclic carbene complexes of rhodium and iridium derived from an imidazolium-linked cyclophane*, **J Organomet Chem.**, 690(2005) 2312-2322.
- [44] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, WP Fehlhammer, *A Chelating Triscarbene Ligand and Its Hexacarbene Iron Complex*, **Angew Chem Int Ed Engl.**, 35(1996) 310-312.
- [45] WP. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brudgam, *Homoleptic carbene complexes VI. Bis{1,1'-methylene-3,3'-dialkyl-diimidazolin-2,2'-diylidene}palladium chelate complexes by the free carbene route*, **J Organomet Chem.**, 490(1995) 149-153
- [46] T. Weskamp, VPW. Bohm, WA. Herrmann, *N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis*, **J Organomet Chem.**, 600(2000)12-22
- [47] K. Ofele, WA. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *Mehrfachbindungen zwischen hauptgruppenelementen und übergangsmetallen : CXXVI. Heterocyclen-carbene als phosphananaloge liganden in metallkomplexen*, **J Organomet Chem.**, 459(1993) 177-184
- [48] MC. Perry, K. Burgess, *Chiral N-heterocyclic carbene-transition metal complexes in asymmetric catalysis*, **Tetrahedron: Asymmetry** 14(2003) 951-961.
- [49] RE. Douthwaite, MLH. Green, PJ. Silcock, PT. Gomes, *Cationic and neutral palladium(II) methyl complexes of di-N-heterocyclic carbenes*, **Dalton Trans.**, (2002) p 1386
- [50] HW. Wanzlick, HJ. Kleiner, *Nucleophile Carben-Chemie Darstellung des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)*, **Angew Chem Int Ed.**, 73(1961) 493
- [51] YF. Liu, PE. Lindner, DM. Lemal, *Thermodynamics of a Diaminocarbene-Tetraaminoethylene Equilibrium*, **J Am Chem Soc.**, 121(1999) 10626-10627
- [52] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, MF. Lappert, *A general synthesis of transition-metal carbene complexes: Cr⁰, Fe⁰, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, and Au^I mono- and oligo-carbene species from electron-rich olefins*, **Chem Commun.**, p 206-207 (1973)
- [53] DJ. Cardin, B. Cetinkaya, MF. Lappert, L. Manojlov, KW. Muir, *An electron-rich olefin as a source of co-ordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]Pet*, **Chem Commun.**, p 400-401 (1971)
- [54] TM. Trnka, JP. Morgan, MS. Sanford, TE. Wilhelm, M. Scholl, TL. Choi, S. Ding, MW. Day, RH. Grubbs, *Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands*, **J Am Chem Soc.**, 125(2003) 2546-2547
- [55] M. Scholl, S. Ding, CW. Lee, RH. Grubbs, *Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands*, **Org Lett.**, 1(1999) 953-956.
- [56] PJ. Fraser, WR. Roper, FGA. Stone, *Carbene complexes of iridium, rhodium, manganese, chromium, and iron containing thiazolidinylidene and pyridinylidene ligands*, **Dalton Trans.**, p 760-761, (1974)
- [57] DS. Mcguinness, KJ. Cavell, BF. Yates, BW. Skelton, AH. White, *Oxidative Addition of the Imidazolium Cation to Zerovalent Ni, Pd, and Pt: A Combined Density Functional and Experimental Study*, **J Am Chem Soc.**, 123(2001) 8317-8328.

- [58] A.J. Arduengo, D. Tapu, W.J. Marshall, *A Bimetallic Complex Containing a Cyclopentadienyl-Annulated Imidazol-2-ylidene*, **J Am Chem Soc.**, 127(2005) 16400-16401.
- [59] H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents*, **Organometallics** 17, 972-975, (1998).
- [60] L.G. Bonnet, R.E. Douthwaite, R. Hodgson, *Synthesis of Constrained-Geometry Chiral Di-N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Silver(I) and Palladium(II) Complexes*, **Organometallics** 22, 4384-4386, (2003).
- [61] G. Bertrand (2002) *Carbene Chemistry*. Marcel Dekker, New York
- [62] W.A. Herrmann, C. Köcher, *N-Heterocyclic Carbenes*, **Angew Chem Int.**, Ed 36, 2162-2187, (1997).
- [63] F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Palladium catalysts for the Suzuki cross-coupling reaction: An overview of recent advances*, **Synthesis**, 2419-2440, (2004).
- [64] G. Altenhoff, R. Goddard, C.W. Lehmann, F. Glorius, *An N-Heterocyclic Carbene Ligand with Flexible Steric Bulk Allows Suzuki Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides at Room Temperature*, **Angew Chem Int Ed.**, 42, 3690-3691, (2003).
- [65] İ. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands*, **Heteroatom Chem.**, 16, 557-561, (2005).
- [66] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J. Heterocyclic Chem.**, 42, 303-306, (2005).
- [67] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 61, 9791-9798, (2005).
- [68] İ. Özdemir, B. Alıcı, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi-2-ylidene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A.**, 217, 37-40, (2004).
- [69] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15, 2394-2396, (2005).
- [70] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Combining N-heterocyclic carbenes and phosphines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 585, 348-352, (2001).
- [71] H.M. Lee, S.P. Nolan, *Efficient Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides and Bromides with Phenyl- or Vinyltrimethoxysilane Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System*, **Org Lett.**, 2, 2053-2055, (2000).
- [72] P. M. Knochell, I. Calaza, E. Hupe, *in metal-catalyzed crosscoupling reactions*, Vol. 2, 2nd ed. (Eds.: A. de Meijere, F.Diederich), **Wiley-VCH, Weinheim**, pp. 619 – 670, (2004).
- [73] N. Hadei, E.A.B. Kantchev, C.J. O'Brien, M.G. Organ, *The First Negishi Cross-Coupling Reaction of Two Alkyl Centers Utilizing a Pd–N-Heterocyclic Carbene (NHC) Catalyst*, **Org Lett.**, 7, 3805-3807, (2005).
- [74] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 94(12), 4374-4376, (1972).
- [75] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Asymmetric homogeneous hydrosilylation with chiral phosphine-palladium complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**; 94(12), 4374-4376, (1972)

- [76] M. Yamamura, I. Moritani, S. Murahashi "The reaction of σ -vinylpalladium complexes with alkylolithiums. Stereospecific syntheses of olefins from vinyl halides and alkylolithiums". **J. Organomet. Chem.** 91 (2): C39–C42. (1975).
- [77] 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, 9889-9890, (1999).
- [78] S. Brzse, A. Meijere, in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions, Vol. 1, 2nd ed.* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), **Wiley-VCH**, Weinheim, pp. 217–315, (2004).
- [79] Y. Gök, N. Gürbüz, İ.Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 19, 870-874, (2005).
- [80] B. Schlummer, U. Scholz, *Palladium-catalyzed C-N and C-O coupling-A practical guide from an industrial vantage point*, **Adv. Synth. Catal.**, 346, 1599-1626, (2004).
- [81] A. C. Frisch, A. Zapf, O. Briel, B. Kayser, N. Shaikh, M. Beller, *Comparison of palladium carbene and palladium phosphine catalysts for catalytic coupling reactions of aryl halides*, **J. Mol. Catal. A.**, 214, 231-239, (2004).
- [82] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A.**, 222, 97-102, (2004).
- [83] G. Maas, *Ruthenium-catalysed carbenoid cyclopropanation reactions with diazo compounds*, **Chem. Soc. Rev.**, 33, 183-184, (2004).
- [84] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534, 153-158, (1997).
- [85] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A-Chem.**, 118, L1-L4, (1997).
- [86] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Mol. Catal.** 241, 88-92, (2005).
- [87] D. Albağlı, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, *Well-defined redox-active polymers and block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114, 4150-4158, (1992).
- [88] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and Activity of a new generation of ruthenium. Based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, **Org. Lett.** 1, 953-954, (1999).
- [89] A. Furstner, H. Krause, *Practical method for the rhodium-catalyzed addition of aryl- and alkenylboronic acids to aldehydes*, **Adv. Synth. Catal.**, 4, 343-348, (2001).
- [90] 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 45-48 (2004).
- [91] L. Ackermann, *Phosphine ligands as preligands in ruthenium-catalyzed arylations via C-H bond functionalization using aryl chlorides*, **Org. Lett.**, 7, 3123-3125 (2005).
- [92] S. Yasar, Ö. Dogan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond*, **Appl. Organometal. Chem.** 22, 314–318 (2008).
- [93] İ. Özdemir, S. Demir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, L. Toupet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of New N-*

- Heterocyclic Bis(carbene)ruthenium Complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.** 1942–1949 (2009).
- [94] J. G. Speight, *"The Chemistry and Technology of Coal"* Marcel Dekker; New York, 1983, p. 226 .
- [95] K. Ohkubo, J. Terada, K. Yoshinaga, *Asymmetric transfer hydrogenation of unsaturated acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes*, **Nucl. Chem. Lett.** 15, 421-427, (1979).
- [96] A. Robert, W. Johnstone, H. Anna, I. D. Wilby, *Entwistle, Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds*, **Chem. Rev.**, Vol. 85, 129-170 (1985).
- [97] J.-E. Backvall, *Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 652, 105-111, (2002)
- [98] (a) J. Trocha, H.B. Henbest, *The structure of a bis(dimethyl sulphoxide)iridium(III) complex containing a metal-carbon σ -bond*, **Chem. Commun.**, 1967, 545.(b) H.B. Henbest, **Proc. Chem. Soc.**, 1964, 361-364.
- [99] J. Blum, Y. Sasson, S. Mah, *Hydrogen transfer from formyl compounds to α,β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes*, **Tetrahedron Lett.** 1972.1015-1018.
- [100] F. Fache, E. Schulz, M.L. Tommasino, M. Lemaire, *Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, **Chem. Rev.**, 100, 2159-2232, (2000) .
- [101] R. S. Noyori, *Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes*, **Acc. Chem. Res.**, 30, 97-101, 1997.
- [102] *Ruthenium in Organic Synthesis*, Shun-Ichi Murahashi (Ed.), **Wiley-VCH** Weinheim 2004.
- [103] (a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Ruthenium(II) Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.** 117, 7562–7563, (1995). (b) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Amino alcohol effects on the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones in propan-2-ol*, **Chem. Commun.** 233–234, (1996). (c) K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *Asymmetric Transfer Hydrogenation of α,β -Acetylenic Ketones*, **J. Am. Chem. Soc.** 119, 8738–8739, (1997).
- [104] R. Noyori, Hashiguchi, *Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes*, **S. Acc. Chem. Res.** 30, 97-102, (1997).
- [105] J. Chen, Li, Dong, Y. Zhen-rong Bao-zhu Li, Jing-xing Gao, *Asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by the iridium hydride complex under ambient conditions*, **Tetrahedron Letters**, 45, 8415–8418, (2004)
- [106] I. Özdemir, N. Şahin, B. Çetinkaya, *Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by 1-Alkylbenzimidazole Ruthenium(II) Complexes*, **Monatshefte für Chemie**, 138, 205–209, 2007
- [107] O. Dayan, B. Çetinkaya, *Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone*, **J.Mol. Cat. A: Chem.**, 271, 134–141, (2007).
- [108] AC. Hiller, HM. Lee, ED. Stevens, SP. Nolan, *Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts*, **Organometallics**, 20, 4246-4252, (2001)

- [109] M. Albrecht, R.H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chelating bis-carbene rhodium(III) complexes in transfer hydrogenation of ketones and imines*, **Chem. Commun.**, 2002, 32-36.
- [110] E. Mas Marza, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *A New Rhodium(III) Complex with a Tripodal Bis(imidazolylidene) Ligand. Synthesis and Catalytic Properties*, **Organometallics**, 23, 323-325, (2004).
- [111] S. Buringg, K. M. Whittlesey, M. Jonathan, J. Williams, *Direct and Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines with a Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complex*, **Adv. Synth. Catal.** 347, 591-594, (2005).
- [112] S. Enthaler, R. Jackstell, B. Hagemann, K. Junge, G. Erre, M. Beller, *Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts*, **J. Organomet. Chem.**, 691, 4652-4659, (2006)
- [113] I. Özdemir, S. Yaşar, B. Çetinkaya, *Ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones*, **Trans. Metal Chem.**, 2005, 30:831-835
- [114] M. Yiğit, B. Yiğit, I. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones*, **Appl. Organomet. Chem.** 20, 322-327, (2006)
- [115] H. Türkmen, T. Pape, F. Hahn, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Efficient Transfer Hydrogenation Using Iridium and Rhodium Complexes of Benzannulated N-Heterocyclic Carbenes*, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2008,5418-5423

ÖZGEÇMİŞ

Emine Özge Özcan, 1985 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya'da tamamladı. 2003-2004 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2006-2007 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.