

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*N*-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZÖRLÜĞÜNDE  
ETERİFİKASYON

MİTAT AKKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
2009

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “*N*-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon” 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.

Mitat Akkoç

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZÖRLÜĞÜNDE ETERİFİKASYON

Mitat AKKOÇ

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

xiv + 97 sayfa

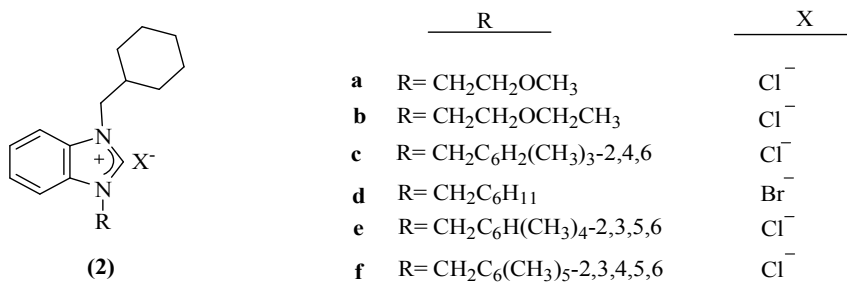
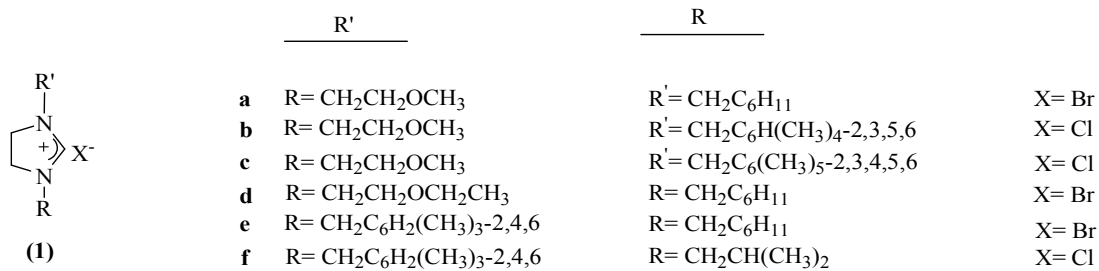
2009

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

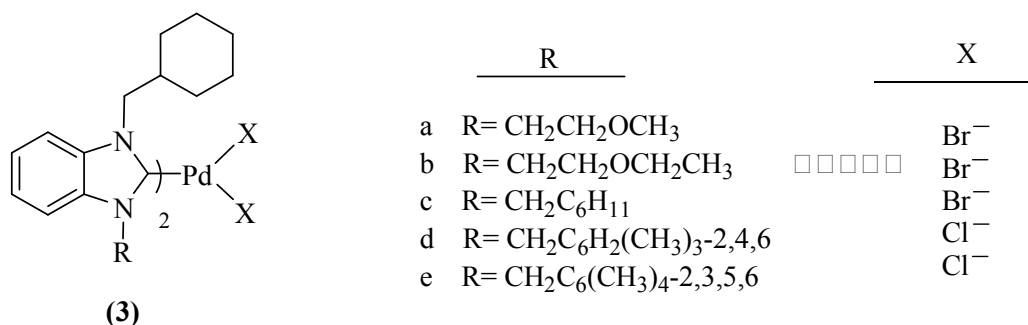
N-Heterosiklik karben (NHC) ligantlarının oluşturduğu geçiş metal kompleksleri birçok organik tepkimede katalitik aktivite gösterdiğinden dolayı son yıllarda sentezlenen metal-karben komplekslerinin sayısı artmıştır. Bu tür kompleksler Suzuki, Heck ve Sonogashira gibi C-C eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, hidrosilasyon, C-H, CN ve C-O bağ aktivasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. C-O bağ oluşumuyla elde edilen biaril eterler polimer endüstrisinde, antitümör özelliğe sahip bileşiklerde ve bilim alanında kullanılmaktadır. NHC'lerin yapısı, sayısı ve NHC halkasındaki azot atomlarındaki sübtitüentlerin yapısına bağlı olarak katalitik aktivite değişmektedir. Bu nedenle bu çalışmada sikloheksil sübtitüyeli karben öncülleri ve bunların palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Benzimidazolyum tuzlarının C-O bağ oluşumdaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

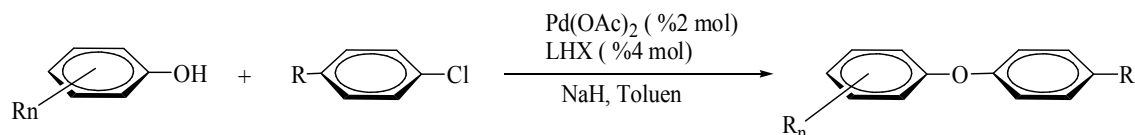
1) N-sübtitüye imidazolin ve benzimidazol bileşiklerinin R ve/veya R' sübtitüyeli azolyum tuzları (**1a-f**, **2a-f**) hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



2) Sentezlenen karben öncülleri Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek Pd(II) kompleksleri (**3a-e**) sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.



3) Sentezlenen azolyum tuzlarının Pd(OAc)<sub>2</sub> ile tepkime ortamında oluşturduğu karbenlerin Pd(II) komplekslerinin biaril eter oluşumundaki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.



R<sub>n</sub>=4-OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 2,4-Me, 2-*t*-Bu-4-Me, 2-*t*-Bu-6-Me, 2,6-*t*-Bu-4-Me

ANAHTAR KELİMELELER: *N*-heterosiklik karben, *N*-heterosiklik karben kompleksi, biaril eter oluşumu, imidazol, benzimidazol.

## ABSTRACT

M.Sc.Thesis

### *N*-HETEROCYCLIC CARBENE CATALYZED ETHERIFICATION

Mitat AKKOÇ

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Department

xiv + 97 pages

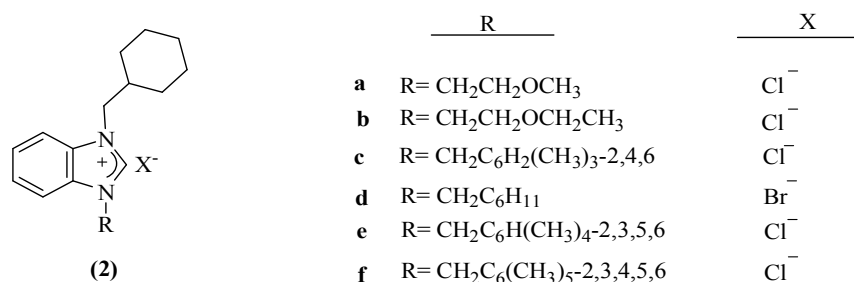
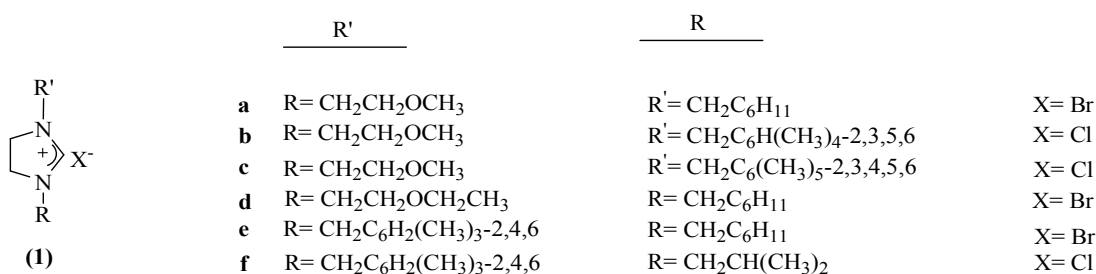
2009

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

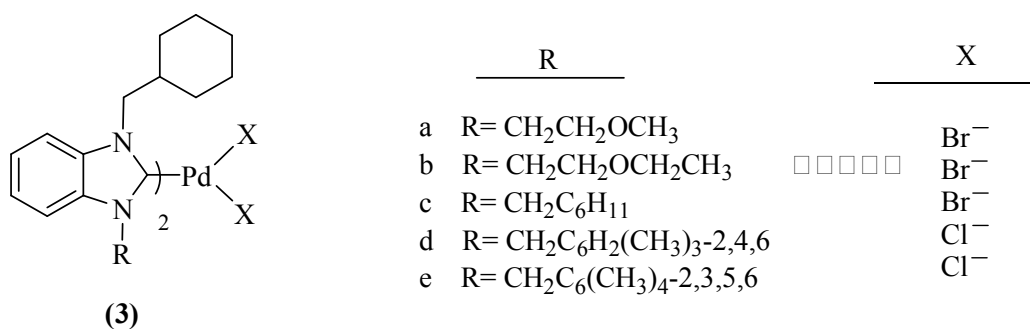
Due to their catalytic properties toward organic reactions, synthesis of transition metal complexes with *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands have gained lots of attention lately. These type of complexes could be used in C-C coupling reactions, such as Suzuki, Heck and Sonogashira, olefin metathesis, hydrosilylation, C-H, C-N and C-O bond activation as a catalyst. The biarylethers which obtained from C-O bond formation have been used in polymer industry, antitumor compounds and in science. The catalytic activity has been changed depending upon structure and the number of NHC's and the structure of substituted NHC ring. For this reason, cyclohexyl substituted carbene precursors and their palladium complexes have been prepared in this work. These benzimidazolium salts have been tested catalytic activity in C-O bond formation.

The results could be summarized in three main sections;

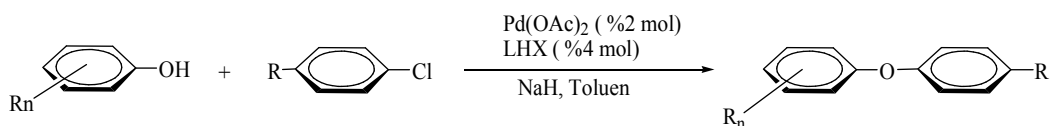
- 1) In the first part; R and/or R' substituted azolium salts (**1a-f**, **2a-f**) of *N,N'*-substituted imidazoline and benzimidazole were prepared. Structures of these compounds have been characterized with proper spectroscopic techniques.



2) Thus synthesized carbene precursors have been interacted with Pd(OAc)<sub>2</sub> and Pd (II) complexes (**3a-e**) have been prepared and the structural characterizations were made by using conventional techniques.



3) In the last chapter, *in situ* formed carbenes in the presence of Pd(OAc)<sub>2</sub> Pd (II) complexes have been tested biaryl ether formation catalytic activities were investigated.



R<sub>n</sub>=4-OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, 2,4-Me, 2-*t*-Bu-4-Me, 2-*t*-Bu-6-Me, 2,6-*t*-Bu-4-Me

KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, *N*-heterocyclic carbene complexes, biaryl ether formation, imidazoline, benzimidazole.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada her konuda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Arő. Grv. Dr. Serpil DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her konuda ilgi ve desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimin boyunca bana her konuda anlayış gösteren eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada her konuda yardımlarını esirgemeyen dönem arkadaşım Öznur DOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleőtirmemde 2008/10 nolu “N-heterosiklik karbon katalizörlüğünde eterifikasyon” 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.....  | xi   |
| ŞEMALAR DİZİNİ.....   | xii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....  | xiv  |
| 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELER.....   | 1    |
| 1.1. Karbenler ve Organometalik Kimya.....                                | 2    |
| 1.1.1. Karbenler Konusunda İlk Çalışmalar .....                           | 2    |
| 1.1.2. Karben-Metal Bağ Oluşumu .....                                     | 3    |
| 1.1.2.1. Fischer Karben Kompleksleri.....                                 | 3    |
| 1.1.2.2. Schrock Karben Kompleksleri .....                                | 4    |
| 1.2. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....                                | 4    |
| 1.2.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler Türleri.....                      | 6    |
| 1.2.1.1. İmidazolyum Tuzları ve İmidazolilidenler.....                    | 6    |
| 1.2.1.2. Abnormal <i>N</i> -Heterosiklik karbenler .....                  | 7    |
| 1.2.1.3. Kiral Karbenler .....  | 7    |
| 1.2.4. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Oluşumu .....               | 8    |
| 1.2.4.1. İmidazolyum ve Haloimidazolyum Tuzlarına Oksidatif Katılım ..... | 8    |
| 1.2.4.2. İmidazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu .....                      | 8    |
| 1.2.4.3. Transmetalasyon ile NHC'lerin Transferi.....                     | 9    |
| 1.2.4.4. Olefinin Kompleksleşmesi .....                                   | 10   |
| 1.2.5. NHC'lerin Uygulama Alanları .....                                  | 11   |
| 1.2.5.1. C-C Bağ Oluşum reaksiyonları.....                                | 11   |
| 1.2.5.1.1 Hiyama Eşleşmesi .....  | 13   |
| 1.2.5.1.2. Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi.....                             | 14   |
| 1.2.5.1.3. Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....                                  | 14   |
| 1.2.5.1.4. Negishi Eşleşmesi .....  | 15   |



|            |   |    |
|------------|---|----|
| 1.2.5.1.5. | Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi .....                            | 16 |
| 1.2.5.1.6. | Stille Eşleşmesi .....  | 17 |
| 1.2.5.1.7. | Suzuki-Miyaura Eşleşmesi .....                                  | 17 |
| 1.2.5.2.   | Benzaldehit Arilasyon .....                                     | 18 |
| 1.2.5.3.   | Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu).....                                | 19 |
| 1.2.5.4.   | Olefin Metatezi .....   | 21 |
| 1.2.5.5.   | Furanizasyon .....  | 22 |
| 1.2.5.6.   | Hidrojen Transfer Tepkimesi .....                               | 22 |
| 1.2.5.7.   | Alilik Süstitüsyon .....  | 23 |
| 1.2.5.8.   | C-H Bağ Aktivasyonu .....                                       | 24 |
| 1.2.5.9.   | Siklopropanasyon .....  | 24 |
| 1.2.5.10.  | Sikloizomerizasyon.....   | 25 |
| 1.2.5.11.  | Rh-NHC Katalizli Asetofenon Türevlerinin Hidrosilasyonu.....    | 25 |
| 1.2.5.12.  | Fenil boronik Asitlerin Aldehitlere Katılma Tepkimesi.....      | 26 |
| 1.3.       | Diaril Eter Sentezi.....  | 27 |
| 1.3.1      | İntermoleküler Ullmannn Diaril Eter Eşleşme Reaksiyonları.....  | 27 |
| 1.3.2.     | Palladyum Katalizli İntermoleküler Diaril Eter Eşleşme          |    |
| 1.3.3.     | Reaksiyonları.....  | 31 |
|            | Palladyum ve Bakır Aracılı İntermoleküler Diaril Eter Eşleşme   |    |
| 1.3.4.     | Reaksiyonları.....  | 34 |
| 1.3.4.1.   | Diaril Eterlerin Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon Yöntemi İle   |    |
|            | Sentezi.....  | 36 |
| 1.3.4.2.   | İntermoleküler Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon.....            | 36 |
| 1.3.5.     | intramoleküler Nükleofilik Aromatik Süstitüsyon.....            | 37 |
| 1.4.       | Çalışmanın Amacı.....   | 39 |
| 2.         | MATERYAL VE YÖNTEM.....   | 41 |
| 2.1.       | <i>N</i> -(Metoksietil)etilendiamin .....                       | 41 |
| 2.2.       | <i>N</i> -(Metoksietil)imidazolin .....                         | 42 |
| 2.3.       | 1-(Metoksietil)-3-(sikloheksilmetil)imidazolinyum bromür, 1a... | 42 |
| 2.4.       | 1-Metoksietil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum klorür, |    |
|            | 1b.....   | 43 |
| 2.5.       | 1-Metoksietil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum       |    |
|            | klorür, 1c.....   | 43 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.6.  | <i>N</i> -(Etoksietil) etilendiamin.....  | 44 |
| 2.7.  | 1-(Etoksietil)imidazolin.....   | 44 |
| 2.8.  | 1-(Etoksietil)-3-(siklohekzimetil)imidazolinyum bromür, 1d.....   | 45 |
| 2.9.  | <i>N</i> -(2,4,6-trimetilbenzil) etilendiamin.....  | 45 |
| 2.10. | 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin.....   | 46 |
| 2.11. | 1-Siklohekzimetil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum<br>bromür, 1e.....                                  | 46 |
| 2.12. | 1-İzopropil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 1f.....   | 47 |
| 2.13. | 1-Siklohekzimetilbenzimidazol.....  | 47 |
| 2.14. | 1-(Metoksietil)-3-(siklohekzimetil)benzimidazolyum klorür, 2a..   | 48 |
| 2.15. | 1-(Etoksietil)-3-(siklohekzimetil)benzimidazolyum klorür, 2b...   | 48 |
| 2.16. | 1-(Siklohekzimetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum<br>klorür, 2c.....                              | 49 |
| 2.17. | 1,3-di(Siklohekzimetil)benzimidazolyum bromür, 2d.....  | 49 |
| 2.18. | 1-(Siklohekzimetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)<br>benzimidazolyum klorür, 2e.....                         | 50 |
| 2.19. | 1-(Siklohekzimetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)<br>benzimidazolyum klorür, 2f.....                       | 50 |
| 2.20. | Bis[1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-<br>iliden]dikloropalladyum(II), 3a.....        | 51 |
| 2.21. | Bis[1-(Metoksietil)-3-(siklohekzil)benzimidazol-2-<br>iliden]dikloropalladyum(II), 3b.....                  | 51 |
| 2.22. | Bis[1-(Siklohekzimetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-<br>iliden]dikloropalladyum(II), 3c.....     | 52 |
| 2.23. | Bis[1,3-di(Siklohekzimetil)benzimidazol-2-iliden]<br>dikloropalladyum(II), 3d.....                          | 52 |
| 2.24. | Bis[1-(Siklohekzimetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)<br>benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3e..... | 53 |
| 2.25. | Diaril Eter Oluşumu.....  | 53 |
| 3.    | ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....  | 54 |
| 3.1.  | İmidazolyum Tuzlarının Sentezi.....   | 54 |
| 3.2.  | Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi.....   | 55 |
| 3.3.  | Pd (NHC) Komplekslerinin Sentezi.....   | 76 |

|      |                          |    |
|------|--------------------------|----|
| 3.4. | Diaril Eter Oluşumu..... | 85 |
| 4.   | SONUÇ VE ÖNERİLER.....   | 90 |
| 5.   | KAYNAKLAR.....           | 91 |
|      | ÖZGEÇMİŞ.....            | 97 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | Karbenlerin elektronik gösterimi.....                                    | 1  |
| Şekil 1.2.  | Tomioka tarafından sentezlenen kararlı triplet karben .....              | 2  |
| Şekil 1.3.  | Fischer karben komplekslerinde metal-karbon bağ oluşumu.....             | 3  |
| Şekil 1.4.  | Schrock karben komplekslerinde metal-karbon bağ oluşumu.....             | 4  |
| Şekil 1.5.  | Literatürde bilinen en yaygın NHC türleri.....                           | 5  |
| Şekil 1.6.  | Normal ve abnormal karbenlerin gösterimi.....                            | 7  |
| Şekil 1.7.  | Bazı kiral-NHC ligantları.....   | 8  |
| Şekil 1.8.  | Bazı elektronca zengin olefin dimerleri.....                             | 10 |
| Şekil 3.1.  | 1a bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 56 |
| Şekil 3.2.  | 1b bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 57 |
| Şekil 3.3.  | 1c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 59 |
| Şekil 3.4.  | 1d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 60 |
| Şekil 3.5.  | 1e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 62 |
| Şekil 3.6.  | 1f Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 64 |
| Şekil 3.7.  | 2a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 66 |
| Şekil 3.8.  | 2b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 67 |
| Şekil 3.9.  | 2c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 69 |
| Şekil 3.10. | 2d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 70 |
| Şekil 3.11. | 2e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 72 |
| Şekil 3.12. | 2f Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 74 |
| Şekil 3.13. | 3a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 77 |
| Şekil 3.14. | 3b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları.....  | 79 |
| Şekil 3.15. | 3c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları ..... | 81 |
| Şekil 3.16. | 3d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları.....  | 82 |
| Şekil 3.17. | 3e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektrumları.....  | 84 |

## ŞEMALAR DİZİNİ

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Şema 1.1.  | Sentezlenen ilk metal karben kompleksi .....                                     | 2  |
| Şema 1.2.  | Sentezlenen ilk NHC-metal kompleksleri.....                                      | 4  |
| Şema 1.3.  | Tek basamakta imidazolyum tuzu sentezi .....                                     | 6  |
| Şema 1.4.  | Radikal anyonu ile imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu.....                    | 6  |
| Şema 1.5.  | Oksidatif katılım ile NHC-komplekslerinin oluşumu.....                           | 8  |
| Şema 1.6.  | İmidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile metal-NHC komplekslerinin oluşumu..... | 9  |
| Şema 1.7.  | Karbon-karbon bağ oluşum tepkimeleri.....  | 12 |
| Şema 1.8.  | Palladyum-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarının genel çevrimi.....       | 12 |
| Şema 1.9.  | NHC katalizli Hiyama tepkimesi.....  | 13 |
| Şema 1.10. | Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....  | 15 |
| Şema 1.11. | Benzaldehit türevlerinin arilasyonu.....   | 19 |
| Şema 1.12. | Aminasyon reaksiyonuna ait katalitik çevrim .....                                | 20 |
| Şema 1.13. | Olefin Metatezine ait katalitik çevrim.....                                      | 21 |
| Şema 1.14. | Palladyum katalizli diaril eter eşleşme reaksiyonlarının mekanizması.....        | 34 |
| Şema 3.1.  | Sentezlenen karben öncülleri ve palladyum komplekslerinin genel gösterimi .....  | 54 |
| Şema 3.2.  | İmidazolyum tuzlarının sentezi.....  | 54 |
| Şema 3.3.  | Benzimidazolyum tuzlarının sentezi.....  | 55 |
| Şema 3.4.  | Palladyum Komplekslerinin sentezi.....   | 76 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

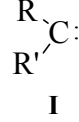
|               |  |    |
|---------------|--|----|
| Çizelge 3.1.  | 1a bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 56 |
| Çizelge 3.2.  | 1b bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 57 |
| Çizelge 3.3.  | 1c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 59 |
| Çizelge 3.4.  | 1d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 60 |
| Çizelge 3.5.  | 1e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 62 |
| Çizelge 3.6.  | 1f Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri.....    | 64 |
| Çizelge 3.7.  | 2a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 66 |
| Çizelge 3.8.  | 2b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 67 |
| Çizelge 3.9.  | 2c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 69 |
| Çizelge 3.10. | 2d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 70 |
| Çizelge 3.11. | 2e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 72 |
| Çizelge 3.12. | 2f Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 74 |
| Çizelge 3.13. | 3a Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 77 |
| Çizelge 3.14. | 3b Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 79 |
| Çizelge 3.15. | 3c Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 81 |
| Çizelge 3.16. | 3d Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 82 |
| Çizelge 3.17. | 3e Bileşiğine ait $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR verileri .....   | 84 |
| Çizelge 3.18. | Paladyum/imidazolyum halojenür katalizli diaril eter oluşumu           | 86 |
| Çizelge 3.19. | Palladyum/benzimidazolyum halojenür katalizli diaril eter oluşumu..... | 88 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|            |                                      |
|------------|--------------------------------------|
| NHC        | <i>N</i> -Heterosiklik karben        |
| THF        | Tetrahidrofüran                      |
| DMF        | Dimetilformamit                      |
| DMSO       | Dimetilsülfoksit                     |
| NMP        | <i>N</i> -metilprolidon              |
| DMA        | Dimetilasetamit                      |
| KOBü'      | Potasyum <i>ter</i> -bütoksit        |
| OTf        | Trifilat (triflorosülfonat)          |
| Kat.       | Katalizör                            |
| RCM        | Halka Kapanma Metatezi               |
| ROM        | Halka Açılma Metatezi                |
| ROMP       | Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu |
| ADMET      | Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu |
| Bü'        | <i>ter</i> -Bütil                    |
| e.n.       | Erime Noktası                        |
| NMR        | Nükleer Manyetik Rezorans            |
| IR         | Infrared Spektroskopisi              |
| GC         | Gaz Kromatografisi                   |
| <i>p</i> - | Para                                 |
| <i>o</i> - | Orto                                 |
| <i>m</i> - | Mezo                                 |
| ezo        | Elektronca Zengin Olefin             |
| Ph         | Fenil                                |
| Ar         | Aril                                 |
| Me         | Metil                                |
| Mes        | Mesitil                              |
| OMe        | Metoksi                              |

## 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

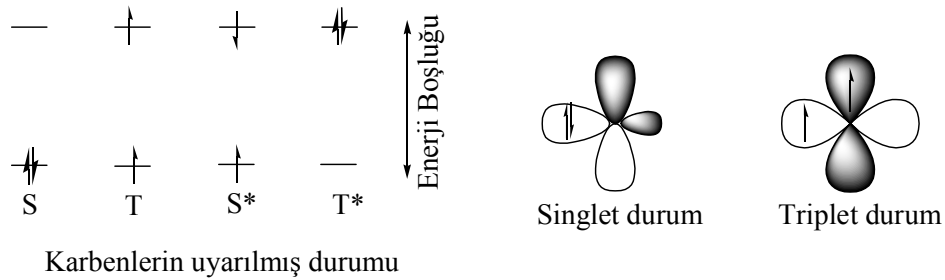
Karbenler (I), değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir çift eşleşmemiş elektronu bulunan iki değerlikli nötral bileşiklerdir [1].



Karbenlerin singlet ve triplet karben olmak üzere iki farklı türü vardır. Bu farklılık elektronik konfigürasyon ve geometrilerinden kaynaklanmaktadır. Karben karbonu nükleofilik veya elektrofilik olabilmektedir. Bu özelliklerinden ötürü ortaya çıkan avantajlar, metal karben türlerinin uygulamalarında sentetik kimyanın oldukça ilgisini çekmektedir.

Singlet karben, açılal geometride iki dolu orbital ve bir tane boş orbital olmak üzere üç tane orbitale sahiptir. Triplet karben, doğrusal geometriye sahiptir ve iki dolu orbital ve iki tane de yarı dolu orbital olmak üzere dört tane orbitale sahiptir (Şekil 1.1) [2].

1968 yılında Hoffmann ve arkadaşları singlet durumdaki metilenin temel durumları arasında minimum bölünme enerjisini tam olarak belirlemişlerdir. Ayrıca karbenlerdeki singlet durumun p-orbitalleri ve  $\alpha$ -sübstüiyentleri arasındaki  $\pi$ -örtüşmeleri sonucu kolaylıkla oluşabileceğini belirtmişlerdir.

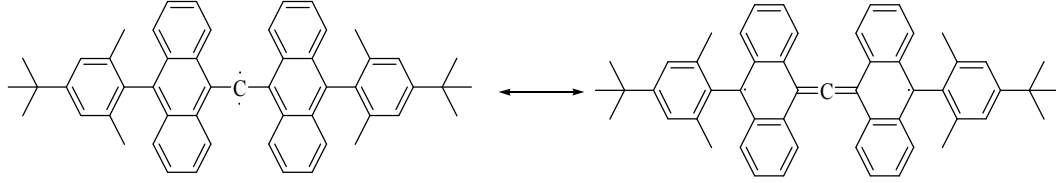


**Şekil 1.1** Karbenlerin elektronik gösterimi

1970-1980'li yıllar boyunca, teorik çalışmalarla  $:\text{CH}_2$ ,  $:\text{CHF}$ ,  $:\text{CF}_2$  ve  $:\text{CCl}_2$  gibi metilen türevlerinin geometrisi ve elektronik yapılarının açıklanması yapılmıştır. 1992 yılında, Goddard ve arkadaşları bir seri karbenin ( $:\text{CXY}$ , X,Y= H, F, Cl, Br, I,  $\text{SiH}_3$ ) temel durumdaki konfigürasyonunu tanımlamışlardır. En önemli noktalardan biri de karbenin temel hal durumunun karben reaktivitesini ve kararlılığını doğrudan etkileyebilmesidir [3].



Triplet karbenler diradikal davranışlarından dolayı çok reaktiflerdir ve izolasyonları zordur. Otuz yıla aşkın bir süredir izole edilmesinin mümkün olmayacağı düşünülen triplet karben Zimmerman tarafından izole edilmiştir (Şekil 1.2).



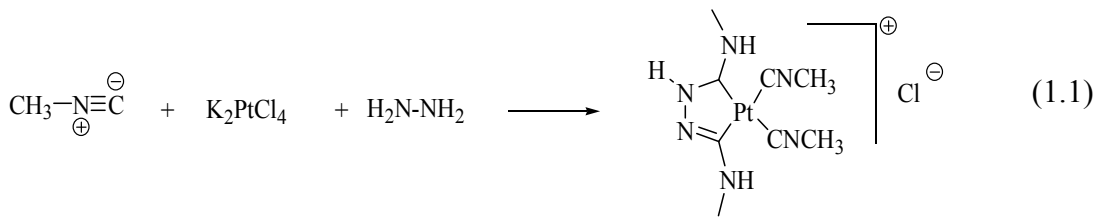
**Şekil 1.2** Tomioka tarafından sentezlenen kararlı triplet karben

Çoğu karbenler  $\alpha$ -süstituentlerinin elektronegatifliğinden ötürü genellikle triplet karben diye tanımlanırlar.  $\sigma$ -elektron çekici gruplar bağ yapmamış orbitalleri doldurarak kararlı singlet yapı oluşumunu kolaylaştırırlar ve böylece karbenlerin s karakteri artar. Diğer taraftan; metilen ve  $\alpha$ -süstitüentler arasındaki elektronik delokalizasyon (mezomerik etki) karbenlerin geometrisini(doğrusal veya açısıl) belirler [4].

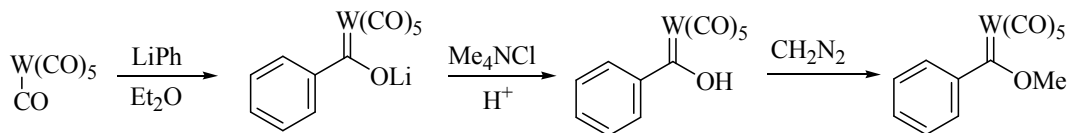
## 1.1. Karbenler ve Organometalik Kimya

### 1.1.1. Karbenler Konusunda İlk Çalışmalar

1915'lerde Chuagaev ve arkadaşları yeni hidrazin köprülü izosiyanürplatin(II) kompleksi sentezlemişlerdir (1.1) [5]. Fakat bu yıllarda spektroskopik teknikler yeterince gelişmediğinden, ilk metal-karben kompleksi karakterize edilememiştir (1.1).



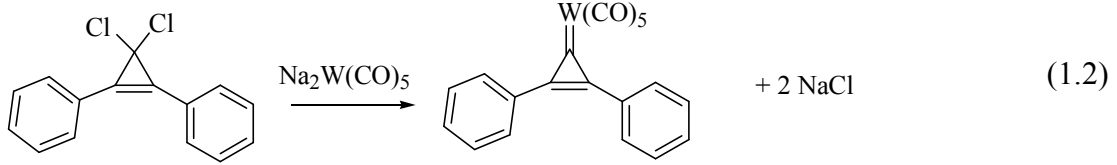
1960'lı yıllarda Fischer ve Öfele alken-metal-karbonil (Metal = Mn ve Re) kompleksleri üzerinde çalışmışlardı [6]. Fischer ilk metal karben kompleksi olan (metoksifenilmetilentungsten(0)pentakarbonil)'i sentezlemiştir (Şema1.1).



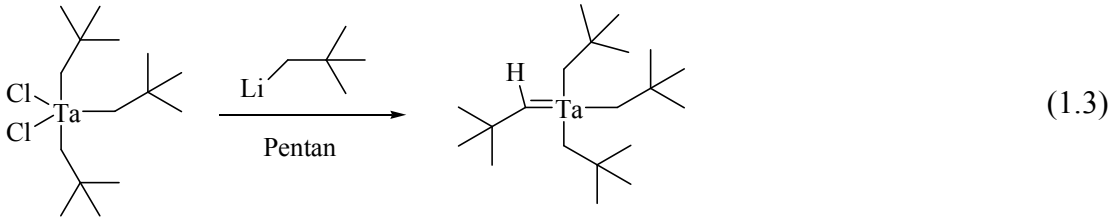
### Şema 1.1 Sentezlenen ilk metal karben kompleksi

Üzerinde heteroatom süstitüenti içeren bu yapılardaki karbenler Fischer karben kompleksi olarak adlandırılmıştır.

Aynı yıllarda Öfele  $\alpha$ -heteroatomu taşımayan ilk metal-karben komplekslerini yayımlamıştır (1.2).



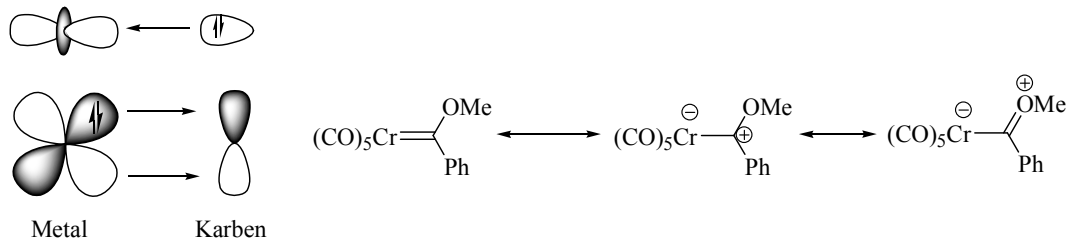
1974 yılında Schrock, tris(2,2-dimetilpropil)metiltalyum(V) diklorürden çıkararak ( $d^0$ ) metal-alkiliden kompleksinin sentezini gerçekleştirmiştir (1.3) [7].



### 1.1.2. Karben-Metal Bağ Oluşumu

#### 1.1.2.1. Fischer Karben Kompleksleri

Metal-karbon bağı yakın iki kabuğun karşılıklı olarak donör-akseptör etkileşmesi ile meydana gelmektedir. Bağların oluşmasında metal-karben arasındaki  $\sigma$ -bağına ve  $\pi$ -geri bağlanması aynı anda gerçekleşir (Şekil 1.3) [8].



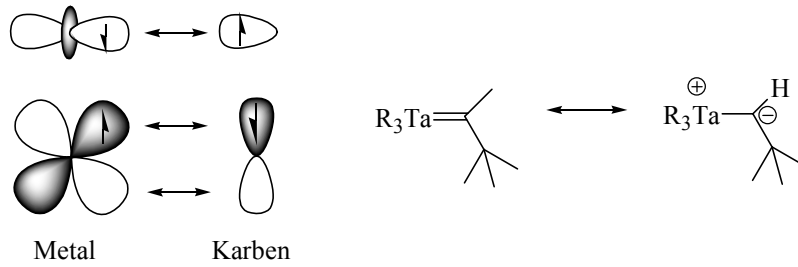
Şekil 1.3 Fischer karben komplekslerinde metal-karbon bağ oluşumu

$\pi$ -Elektronları, karbon-metal ve metal bağı arasında polarize olur ve kısmi çift bağ oluşur. Örneğin; NHC içeren diaminokarbenlerde metal-karbon bağı basit bir bağ gibi görünmektedir,  $\pi$ -geri bağlanması genellikle zayıftır. Çünkü amino-grupları tarafından sağlanan  $\pi$ -elektronları karbenik karbonu zaten çok kararlı hale getirmiştir.

Fischer karben komplekslerinde karbon-metal bağı elektrofiliktir ve karben merkezine (OMe/NMe<sub>2</sub> grupların etkisi ile belirli bir mesafede değişebilir) nükleofilik saldırı gerçekleşir [9]. Onlar düşük oksidasyon basamağındaki metaller ile etkileşmektedir. Bu tür komplekslerde metal düşük yükseltgenme basamağına sahiptir.

### 1.1.2.2. Schrock Karben Kompleksleri

Bu tür komplekslerde iki triplet parçacığının etkileşmesi ile doğal olarak kovalent metal-karbon bağı meydana gelmektedir (Şekil 1.4) [10].

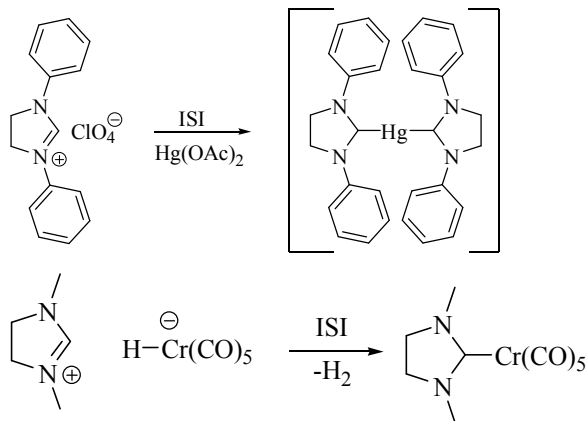


Şekil 1.4 Schrock karben komplekslerinde metal-karbon bağı oluşumu

$\pi$ -elektronları karbon ve metal arasında neredeyse eşit olarak paylaştırılmıştır ve metal karbon bağı arasındaki bağı gerçek çift bağı gibi görünmektedir. Schrock karben komplekslerinde metal-karbon bağı nükleofiliktir ve karben merkezi elektrofillerle etkileşir. Bu tür kompleksler ilk sıra geçiş metalleri ile oluşur ve metal yüksek oksidasyon basamağında bulunur.

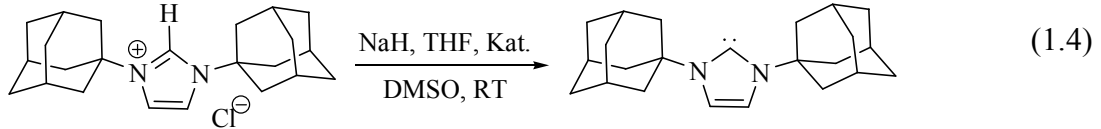
### 1.2. N-Heterosiklik Karbenler

1968 de Wanzlick ve Öfele ilk NHC-metal kompleksini sentezlemişlerdir (Şema 1.2) [11].

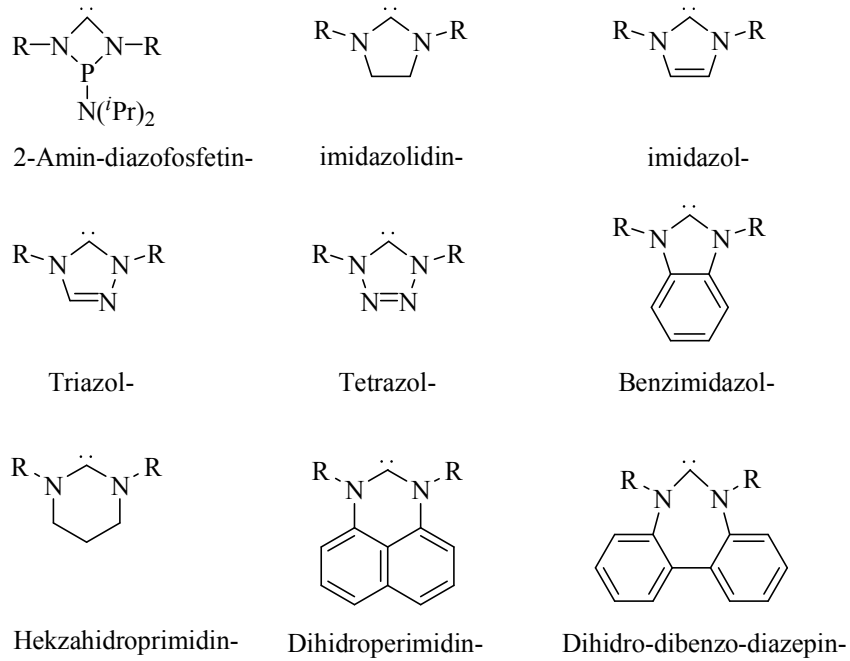


### Şema 1.2 Sentezlenen ilk NHC-metal kompleksleri

Aynı zamanda Arduengo karbenleri olarak bilinen NHC'ler diaminokarbenlerdir ve geçiş metalleri ile Fischer-tipi kompleksleri oluştururlar. 1960'lı yıllardan bu güne kadar birçok NHC-metal kompleksi sentezlenmiştir. 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları ilk kararlı karben olan 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-iliden'i sentezleyip izole ettiler (1.4) [12].



Günümüze kadar bir çok NHC türleri sentezlenerek (Şekil 1.6) geçiş metalleri ile etkileştirilmiştir [13].



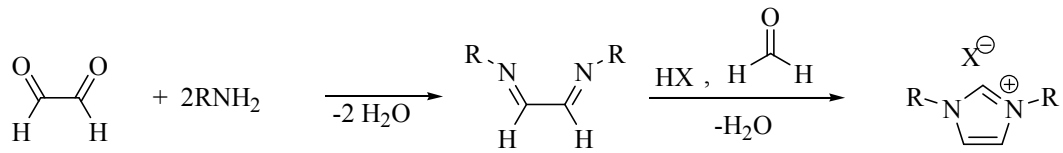
Şekil 1.5 Literatürde bilinen en yaygın NHC türleri

NHC'lerin moleküler yapısındaki çok küçük bir değişiklik karben türlerinin donör özelliklerini önemli bir şekilde değiştirmekte ve sterik engeller ise geometriyi etkilemektedir [14]. İmidazol ve imidazolidin gibi beş üyeli halkalar NHC'lerin oluşturulmasında yaygın bir şekilde kullanılmışken diğer yapılarıdaki çalışmalar sınırlıdır.

## 1.2.1. NHC Türleri

### 1.2.1.1. İmidazolyum Tuzları ve İmidazolidenler

İmidazolyum tuzları çeşitli yöntemler ile hazırlanabilir, bilinen en yaygın yöntem formaldehit ve primer amin kullanarak sentezin yapılmasıdır [15]. Gliksal ve amin arasında eşleşme asidik şartlar altında gerçekleşir ve schiff bazları oluşur, ortama formaldehitin katılması ile imidazolyum tuzları elde edilir (Şema 1.3).

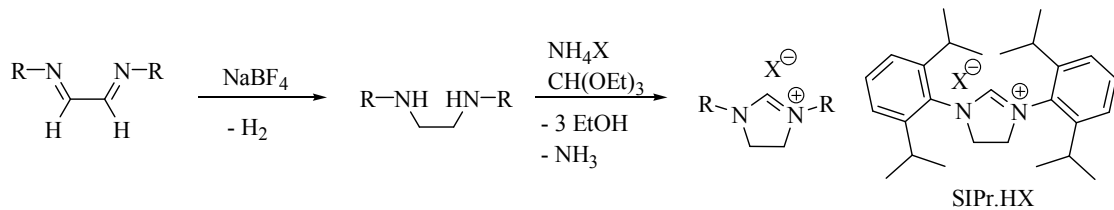


R=Aril, Alkil

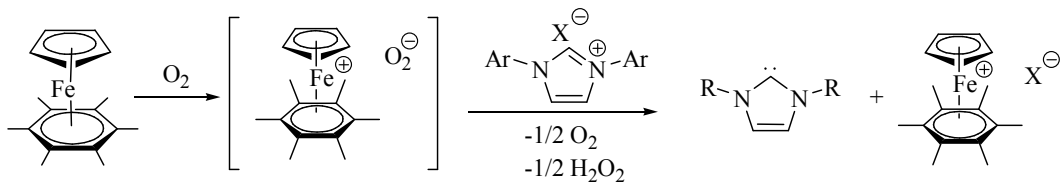
**Şema 1.3** Tek basamakta imidazolyum tuzu sentezi

İmidazolidenler imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu ile oluşur. Bu reaksiyon amonyak, THF ve eterler gibi çözüenlerde gerçekleşir. Baz olarak potasyum veya sodyum hidrür, *t*-bütoksit, lityum, amonyum hidrür, *n*-bütil lityum, potasyum heksametildisilazid (KHMDS) kullanılabilir (1.5) [16].

(1.5)



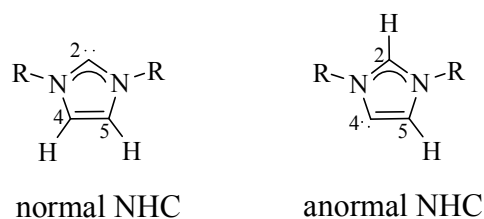
Son yıllarda Astruc ve arkadaşları farklı deprotonasyonlama yöntemi önermişlerdir. Tepkimede bazın görevi 19 elektronlu Fe(I)'in sandviç kompleksi ile ambidentat dioksijenin indirgenmesi in situ radikal süperoksit anyonunun oluşturmaktadır (Şema1.4) [17].



**Şema 1.4** Radikal anyonu ile imidazolyum tuzlarının deprotonasyonu

### 1.2.1.2. Anormal-NHC'ler

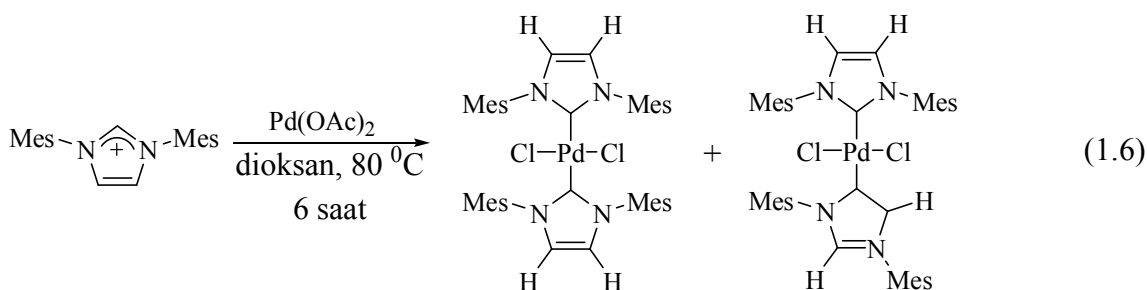
NHC-metal komplekslerinin oluşumundaki standart prosedürün kullanımı, bazen anormal karben ligant bağının oluşması ile sonuçlanır ve bağ oluşumu C<sub>4</sub> veya C<sub>5</sub> bağlanması yönündedir [18]. Bu bağlanma sırasında kopan hidrojen atomu ise aynı iskelet yapısında bir başka karbona hidrojen göçü ile sonuçlanır. Normal ve anormal karbenlerin gösterimi şekil 1.7 de verilmektedir.



**Şekil 1.6** Normal ve anormal karbenlerin gösterimi

Anormal karben komplekslerinin sayısının az olduğu fakat; C<sub>4</sub> ve C<sub>5</sub> bağlanmış komplekslerin sayı ve öneminin gün geçtikçe arttığı görülmektedir. *İn situ* karben katalizli sistemlerde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Fakat tam olarak hangi sistem için uygulamanın daha kesin olacağı henüz bilinmemektedir.

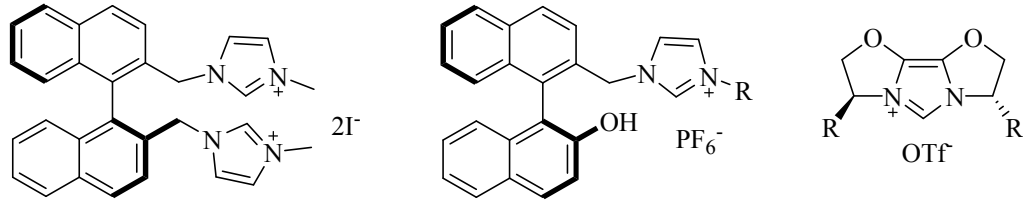
Arnold ve arkadaşları tarafından palladyum-anormal-NHC'ler sentezlenmiş ve iki ürün elde etmişlerdir (1.7). Elde edilen bu komplekslerin Suzuki ve Heck eşleşmesi için katalitik olarak çalışmalarını yapmışlardır (1.6) [19].



### 1.2.1.3. Kiral Karbenler

Kiral karbenler ile enantiyoseçici katalizde artan bir yönelim vardır. Kiral-NHC lerin uygulama alanları oldukça geniştir. Kiral-NHC'lerin (Şekil 1.8) sayısı artmakta ve her geçen gün daha da ilgi çekici bir araştırma konusu olmaktadır [20]. İlk olarak kiral

karben ligantları iki kısma ayrılır. Birincisi aksis C2 simetrisine sahip monodentat ligantlar, ikincisi kelat özelliğe sahip bidentat ligantlardır.



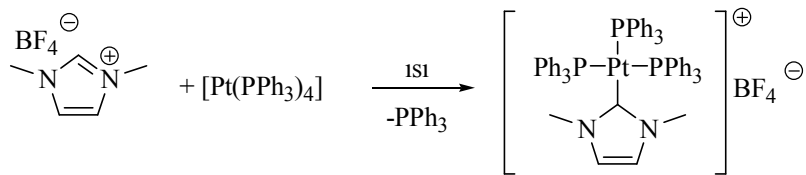
Şekil 1.7 Bazı kiral-NHC ligantları

#### 1.2.4. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Oluşumu

- i. İmidazolyum ve haloimidazolyum tuzlarına oksidatif katılım
- ii. İmidazolyum tuzlarının in situ deprotonasyonu
- iii. Transmetalasyon ile NHC'lerin transferi
- iv. Olefinin kompleksleşmesi

##### 1.2.4.1. İmidazolyum ve Haloimidazolyum Tuzlarına Oksidatif Katılım

10. Grup sıfır değerlikli metalleri özellikle palladyum ve nikel komplekslerinin oksidatif katılım ile imidazolyum ve 2-haloimidazolyum tuzları ile etkileşmesinden NHC-kompleksleri oluşmaktadır. Reaksiyonun aktivasyon enerji bariyeri bromo- ve iyodoimidazolyum tuzlarında çok düşüktür. İmidazolyum tuzlarına oksidatif katılım metal hidrür NHC komplekslerin oluşumunda ilgi çekici bir yöntemdir (Şema 1.5) [21].

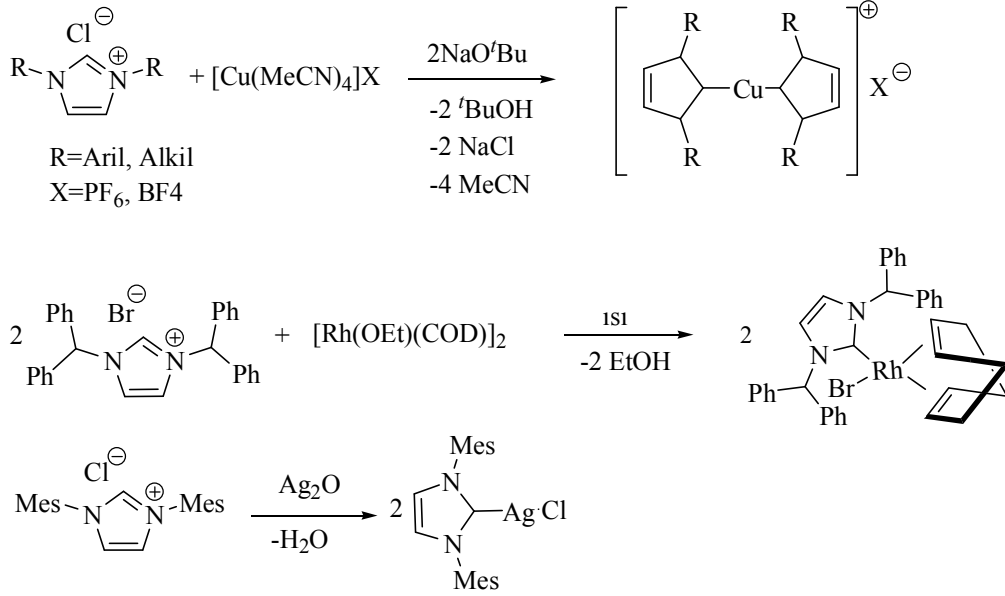


Şema 1.5 Oksidatif katılım ile NHC-komplekslerinin oluşumu

##### 1.2.4.2. İmidazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

NHC kompleksleri *in situ* şartlarında metal öncülleri ve imidazolyum tuzlarından sentezlenebilirler. Trietilamin veya karbonat bazları reaksiyon ortamına direkt eklenebilmektedir veya deprotonasyon asetat, hidrür veya alkoksit gibi temel ligant taşıyan organometalik yapıdaki bileşiklerle gerçekleşmektedir. Gümüş(I) oksit

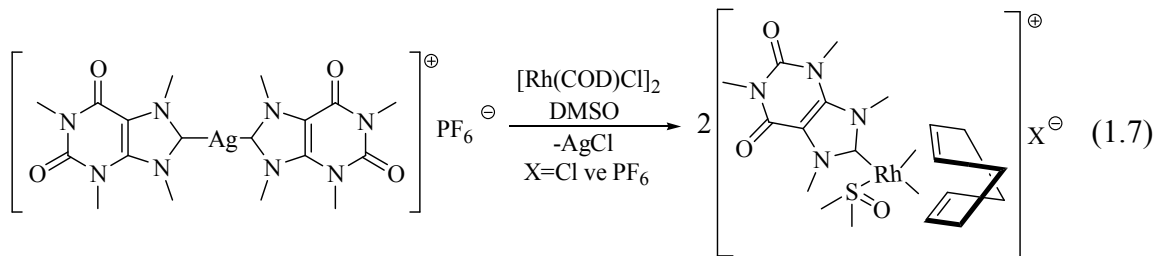
gibi basit metal oksitler hem baz gibi hem de metal kaynağı olarak kullanılırlar (Şema 1.6) [22].



**Şema1.6** İmidazoliyum tuzlarının deprotonasyonu ile metal-NHC komplekslerinin oluşumu

#### 1.2.4.3. Transmetalasyon ile NHC'lerin Transferi

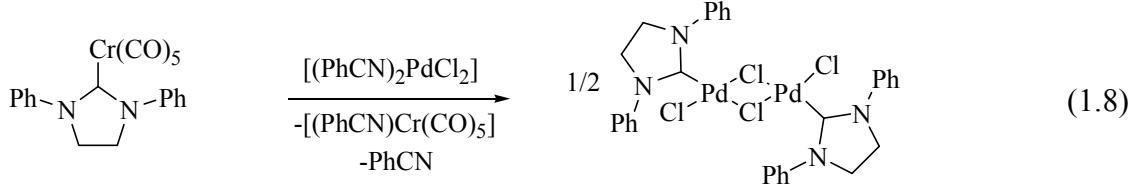
Havada kararlı olabilmeleri ve kolay sentezlenebilmeleri NHC-Ag komplekslerini transmetalasyon reaksiyonları için oldukça cazip hale getirmiştir. Gümüşten daha elektronegatif bir metal taşıyan organometalik parçacıkların hazır bulunduğu ortamda Ag-C bağı kırılarak karbon transferi meydana gelir bu yöntem kullanılarak. Ru(IV), Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II), Au(I)'lerin NHC kompleksleri iyi verimle sentezlenmiştir (1.7).



Altıncı grup metal kompleksleri Fischer-tipi karbon kompleksleridir. İçerdikleri NHC'ler etkili bir transmetalasyon maddesidir [23].

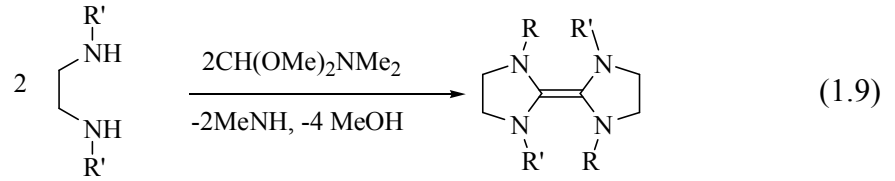


Diğer bir transmetalasyon yöntemi ile de Rh(I), Pd(I), Cu(I), Ag(I) ve Au(I) NHC kompleksleri benzer pentakarbonil Cr(0), Mo(0) ve W(0) NHC öncüllerinden iyi bir verimle sentezlenmiştir (1.8).

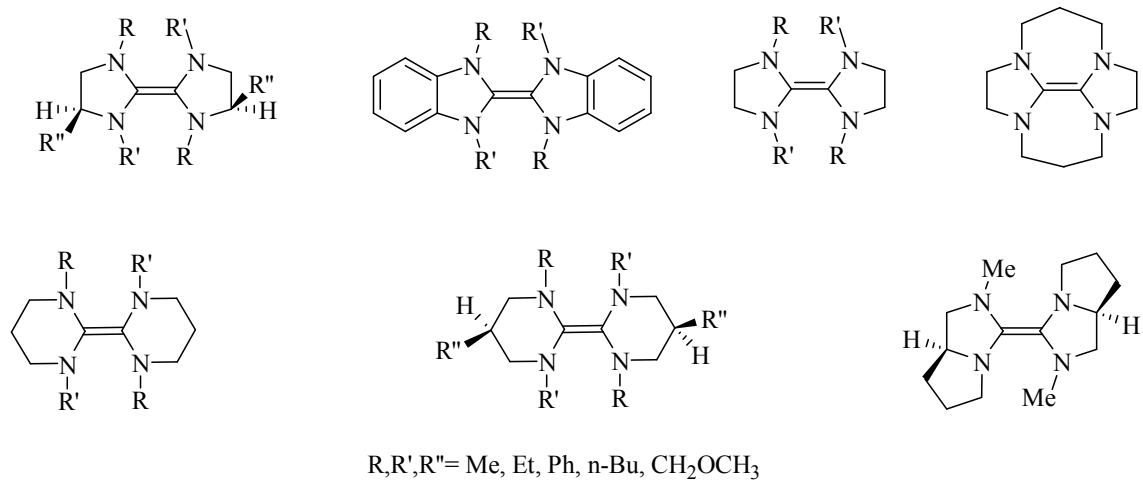


#### 1.2.4.4. Olefinin Kompleksleşmesi

Karbon komplekslerinin elektronca zengin olefinlerden sentezinde azot atomuna bağlı sübstituentlerin primer alkil yada sterik hacimleri büyük olmayan aril grupları olması gerekir (1.10).

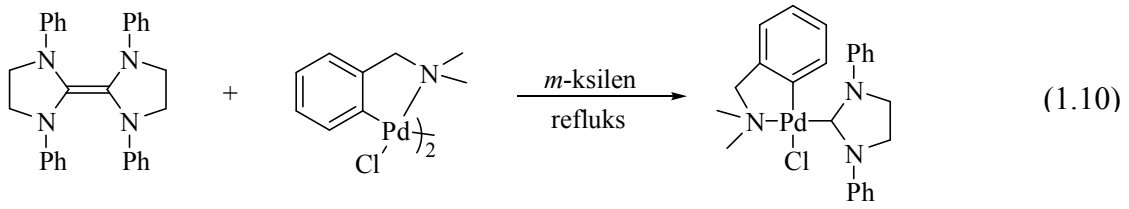


Şekil 1.9 da bazı elektronca zengin olefin dimerleri verilmiştir.



Şekil 1.9 Bazı elektronca zengin olefin dimerleri

Pek çok geçiş metal kompleksleri elektronca zengin olefin dimeri ile bu kompleks öncüllerinin etkileşmesi sonucunda elde edilmiştir (1.10) [24-41].



### 1.2.5. NHC'lerin Uygulama Alanları

NHC'ler organometalik kimya ve homojen katalizde önemli bir role sahiptir. Fosfor analogları yerine NHC'lerin kullanımı avantajlar sağlamaktadır. NHC'ler güçlü bağ yapabilmektedir ve yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığa sahiptir. Bunun yanında *in situ* ortamda yüksek verimle M-NHC kompleksleri oluşturabilmektedir.

Metal merkezine koordine olan NHC ligantları homojen katalizde önemli roller oynamakta ve kararlı bir yapı oluşturmakla beraber sterik ve elektronik parametrelere bağlı olarak bu aktivite ve seçicilik değişmektedir. NHC lerin yapısı, sayısı ve NHC halkasındaki azot atomlarındaki sübstitüentlerin pozisyonuna bağlı olarak katalitik aktivitede farklılıklar meydana gelmektedir. Bu nedenlerden ötürü endüstriyel ve farmasötik kimyada önemli uygulama alanları bulmuştur. Son yıllardaki çalışmalar etkili, kararlı ve geri dönüşümlü katalizör sentezi üzerine odaklanmıştır [42].

Son zamanlarda palladyum, rodyum ve rutenyum-NHC kompleksleri homojen katalizde geniş kullanım alanları bulmuştur. Bunlar C-C bağ oluşumları, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, arilasyon, hidrosilasyon gibi tepkimelerdir.

#### 1.2.5.1. C-C Bağ Oluşum reaksiyonları

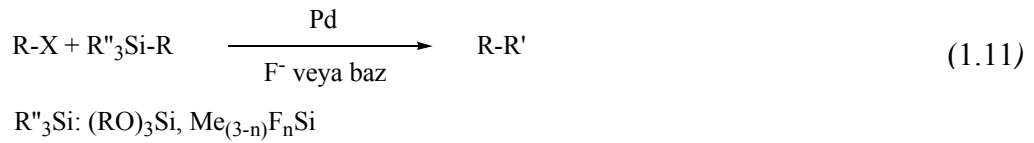
Endüstriyel sanayinin hemen hemen her alanında uygulama sahasına sahip olan C-C çapraz bağ oluşum reaksiyonları organik kimyada oldukça önem arz etmektedir. Bu C-C bağ oluşum tepkimelerinin (Şema 1.7) genel gösterimi aşağıdaki şemada verilmiştir.



Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında C-C ve C-X bağ oluşumundaki çok yönlülükten dolayı oldukça cazip konulardır ve bu eşleşme prosesinde başlangıç metaryellerinin kullanılabilirliğinde temel merkezi oluşturmakta ve yapısındaki çeşitli fonksiyonel grupları iyi tolere edebilmesinden ötürü kullanım alanı genişlemiştir.

### 1.2.5.1.1. Hiyama Eşleşmesi

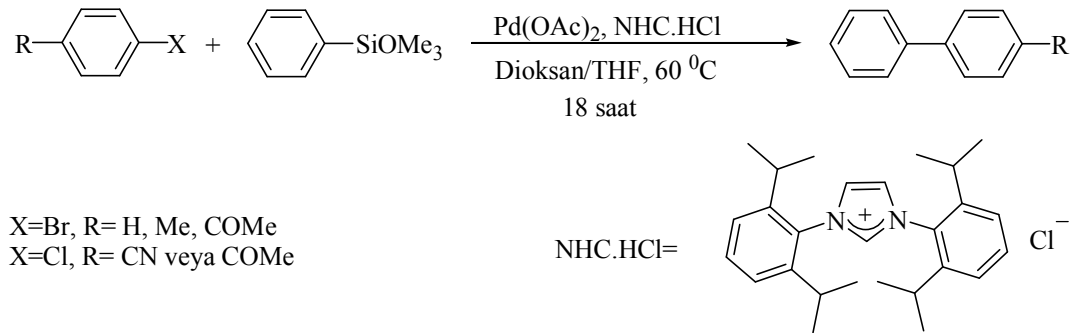
Hiyama eşleşmesi palladyum katalizli organosilanlar ve pseudohalojenürler ile aril, alkil ve alkenil arasında paladyum katalizi sonucu C-C bağ oluşumu reaksiyonudur (1.11).



Hiyama eşleşmesinin olabilmesi için dikkat çekici en önemli nokta Si-C bağı arasındaki polarizasyondur. Silisyum bileşikleri baz veya florür iyonu ile aktive edilerek ilk basamakta beş değerlikli silikon bileşiklerinin oluşması gereklidir.

Bu reaksiyon, alkil yerine alkoksi veya flor grupları taşıyan silanlar kullanıldığında daha iyi verim elde edilmektedir.

Nolan ve arkadaşları hiyama eşleşme tepkimesinde katalizör olarak NHC ligantlarını kullanmışlar ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Şema 1.9) [44].



**Şema 1.9** NHC katalizli Hiyama tepkimesi

### 1.2.5.1.2. Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi

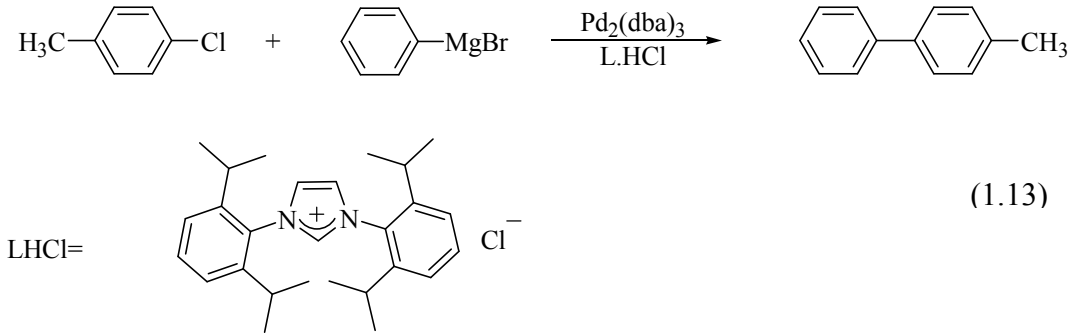


R= aril, vinil, alkil  
R'= aril, vinil X= Cl>Br>I

Kumada eşleşmesi 1972 yılında ilk olarak Pd veya Ni katalizli çapraz eşleşme reaksiyonu olarak geliştirilmiştir (1.12).

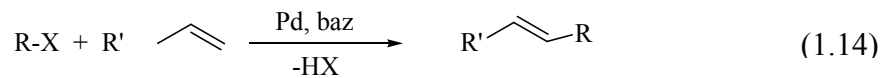
Ni-katalizörlüğünde alkil, vinil veya aril halojenürlerin Grignard reaktifi ile eşleşmesinden ekonomik dönüşüm sağlanmasına rağmen; bu reaksiyon bazı halojenürlü bileşikler ile organomagnezyum bileşikleri arasında reaksiyon vermemektedir. Endüstriyel alanda stiren türevlerinin üretimi Kumada eşleşmesi metodu kullanılarak simetrik olmayan biarillerin sentezinde oldukça düşük maliyette gerçekleşmektedir.

Nolan ve arkadaşları tarafından *in situ* olarak NHC ligantları kullanılarak Kumada eşleşme reaksiyonu incelenmiştir (1.13) [45].

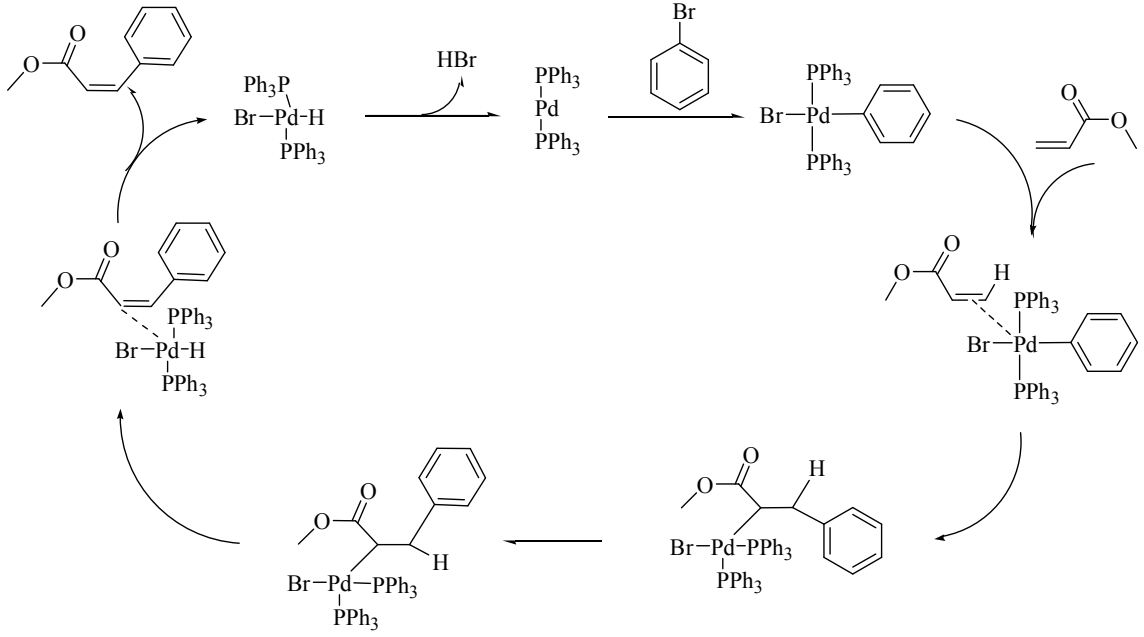


### 1.2.5.1.3. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

Heck reaksiyonu Mizoroki-Heck reaksiyonu diye de adlandırılır [46]. Bu reaksiyon bir halojenür ile alkenin baz ve palladyum katalizörlüğünde eşleşmesi reaksiyonudur (1.14).

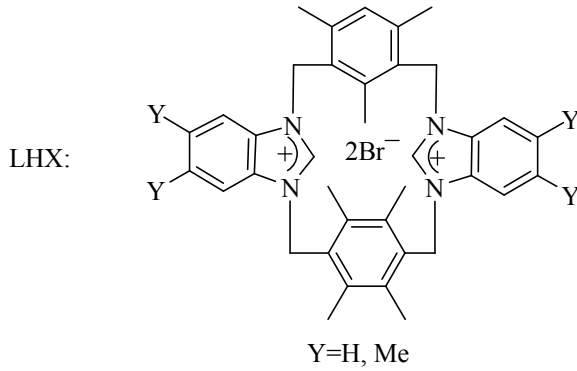
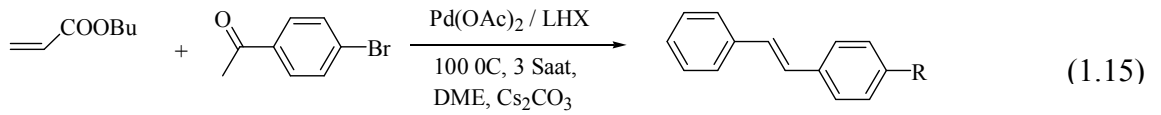


Bu reaksiyon organopalladyum katalizörlüğünde meydana gelir. Heck reaksiyonlarının katalitik çevrimi şema 1.10 da gösterilmiştir.



**Şema 1.10** Mizoroki-Heck reaksiyonunun katalitik çevrimi

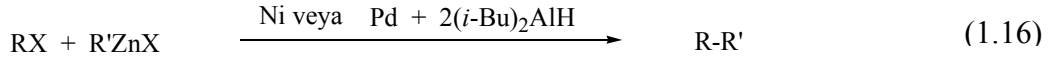
Çetinkaya ve Özdemir grubu tarafından ksilil köprülü bis benzimidazolyum bromür tuzları ile palladyum katalizli aril bromürlerin Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir [47] (1.15).



#### 1.2.5.1.4. Negishi Eşleşmesi

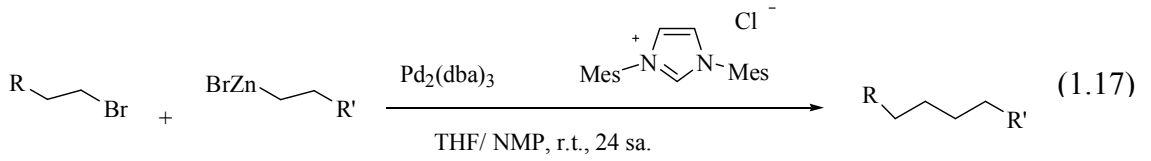
Negishi eşleşmesi ilk defa 1977 yılında kullanılmış ve yüksek verimle simetrik olmayan birillerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli halojenürler ile organoçinko

bileşiklerinin Pd veya Ni katalizli eşleşmesiyle biarillerin oluşmasının yanı sıra çeşitliliğede imkan vermektedir. (1.16).



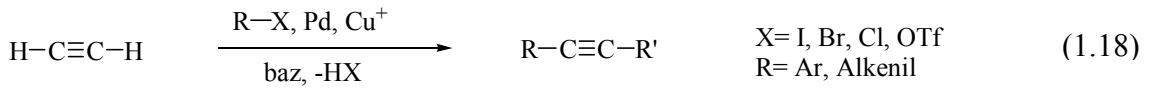
R = alkenil, aril, benzil, proparjil  
R' = alkenil, aril, alkinil, alkil, benzil, allil

Pd-NHC katalizli iki alkil merkezi arasında ilk Negishi çapraz eşleşme reaksiyonunda etkili bir yöntemde geliştirilmiştir. Bu yöntem ile oda sıcaklığında yüksek verimde ürünler elde edilmiştir(1.17) [48].



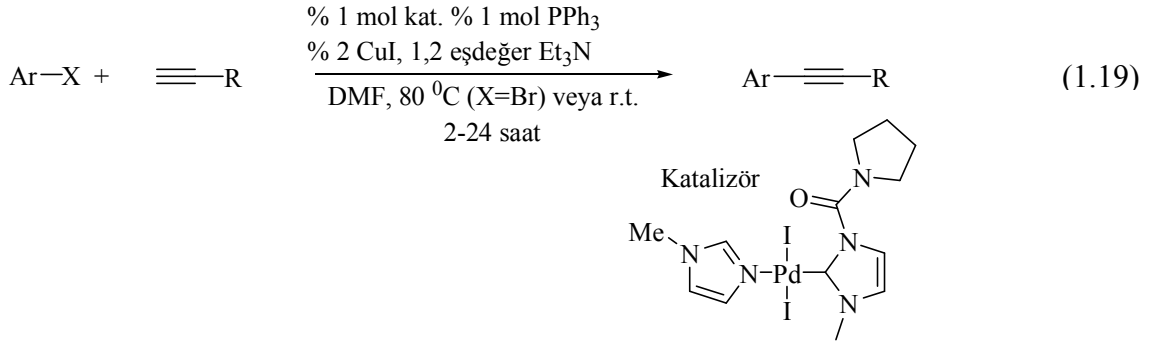
#### 1.2.5.1.5. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

Sonogashira eşleşmesi aril veya vinil halojenürler ile terminal alkinlerin eşleşmesi olarak bilinir. Bu reaksiyon ilk defa 1975 yılında Kenkichi Sonogashira ve Nobue Hagihara tarafından bulunmuştur (1.18) [49].



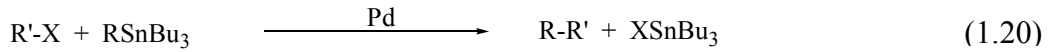
Bu tepkimeye özgü olarak; bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için iki katalizöre ihtiyaç vardır. Sıfır değerlikli palladyum kompleksi ve bakır(I)'in halojenür tuzu. Palladyum kompleksleri organik halojenürleri aktive ederek karbon halojen bağının oksidatif katılımını gerçekleştirir. Palladyum (0) türleri de tepkime ortamında *in situ* olarak hazırlanmaktadır. Bakır(I) halojenürler de terminal alkinlerle reaksiyona girer ve bakır (I) asetilenür oluştururlar ki bu da eşleşme reaksiyonunda aktive edilmiş türlerden biri gibi hareket etmektedir.

Batey ve çalışma arkadaşları Sonogashira eşleşme reaksiyonunda sentezledikleri palladyum komplekslerini katalizör olarak kullanmışlar ve ılımlı koşullarda ürün elde etmişlerdir (1.19) [50].

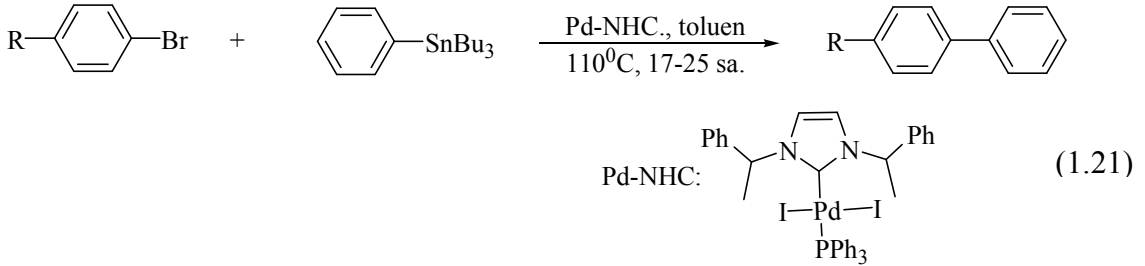


### 1.2.5.1.6. Stille Eşleşmesi

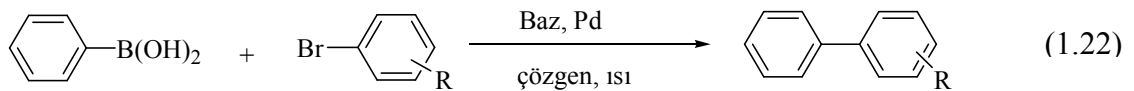
Stille eşleşmesi kalay ve halojenür veya psedohalojenürler ile sınırlı sayıdaki R-grupları arasındaki çok yönlü bir C-C bağ oluşum reaksiyonudur (1.20). Bu yöntemin dez avantajları kullanılan kalay bileşiklerinin zehirleyici olması ve onların düşük polariteye sahip olmasından ötürü suda oldukça az çözünmeleridir.



Herrmann ve çalışma arkadaşları NHC ve fosfin ligantlarını kullanarak stille reaksiyonlarını palladyum katalizörlüğünde incelemişler ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.21) [51].



### 1.2.5.1.7. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

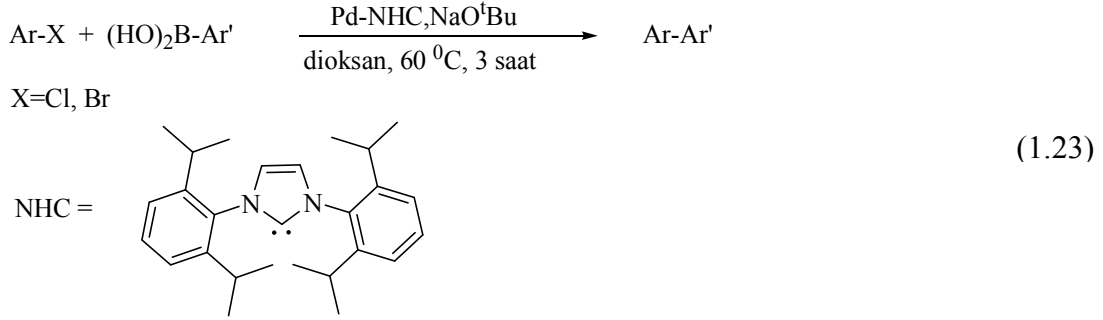


Palladyum katalizli organoboronik asitler ve halojenürler arasındaki eşleme Suzuki eşleşme tepkimesi olarak bilinmektedir (1.22). Son zamanlardaki katalitik çalışmalar ve yöntemler ki bu artış bileşiklerin çok sayıda uygulama alanı bulduğunu göstermiştir.

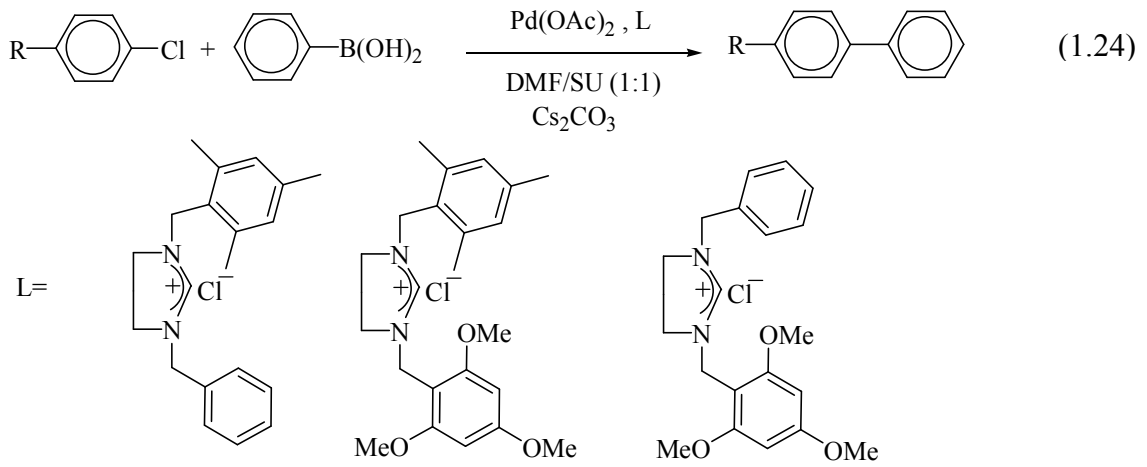


Bu boronik asitlerin düşük toksisitesi ve kolay hazırlanabilirliği kararlılığından kaynaklanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı Suzuki eşleşme reaksiyonu her geçen gün daha ilgi çekici olmakla birlikte bu alandaki gelişmeler hızla devam etmektedir.

Nolan ve arkadaşları tarafından aromatik halojenürler ile boronik asidin palladyum katalizörlüğünde Suzuki-Miyaura eşleşmesi incelenmiştir (1.23) [52].



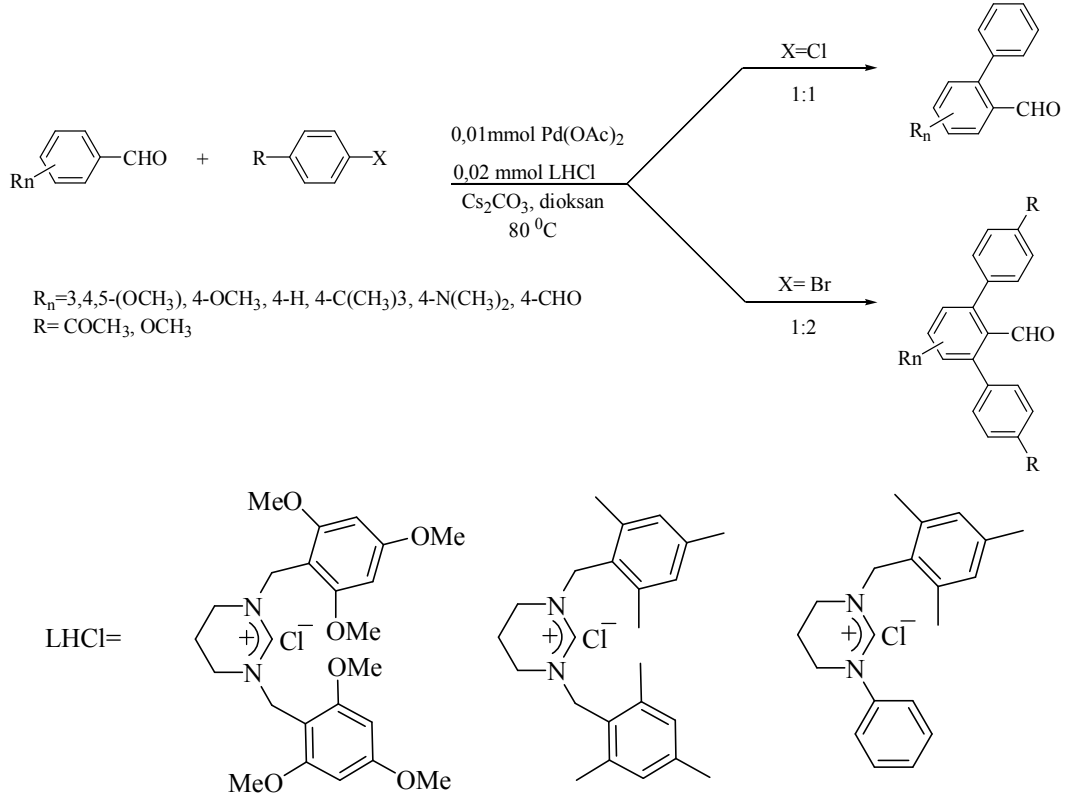
Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından aril klorürler ile 1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden ligantları kullanılarak sulu ortamda palladyum katalizörlüğünde Suzuki reaksiyonları incelenmiştir (1.24) [53].



### 1.2.5.2. Benzaldehit Arilasyonu

İlgi çekici diğer bir eşleşme reaksiyonu da aril halojenürler ile benzaldehit türevlerinin palladyum katalizli o-arilasyonu ile 2- veya 2,6-diarilbenzaldehyitlerin oluşumudur [54]. Bu reaksiyon türüne Miura reaksiyonu da denir.

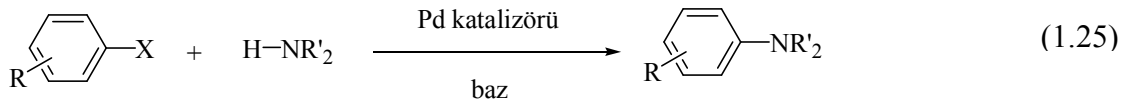
Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından in situ palladyum-NHC kompleksleri oluşturularak benzaldehit türevlerinin arilasyonu gerçekleştirilmiştir(Şema 1.11) [55].



Şema 1.11 Benzaldehit türevlerinin arilasyonu

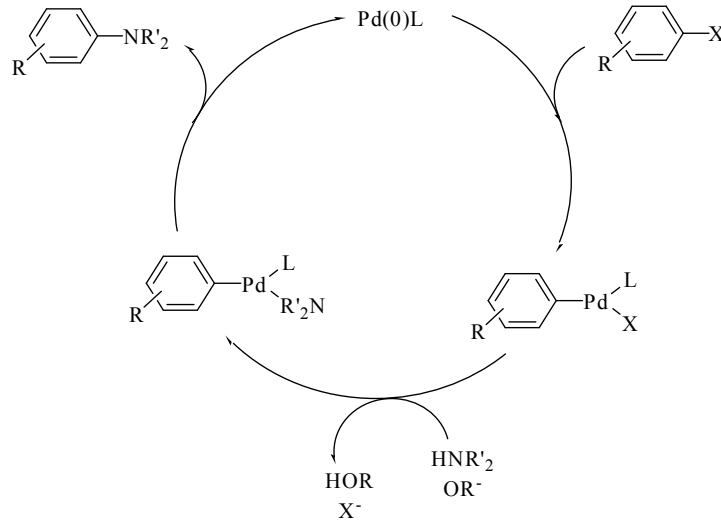
### 1.2.5.3. Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu)

Aril halojenürler ile aminlerin palladyum katalizörlüğündeki reaksiyonu Buchwald-Hartwig Aminasyon reaksiyonu olarak da bilinir (1.25).



Pd-NHC katalizli arillerin aminasyonu iki şekilde kullanılır. Birincisi Pd(0/II)(NHC) kompleksleri katalitik olarak kullanılabilir diğeri ise; imidazolyum tuzlarından veya serbest NHC lerin Pd(0/II) öncülleri ile in situ sistemlerde kombinasyonu ile katalitik olarak kullanılabilir.

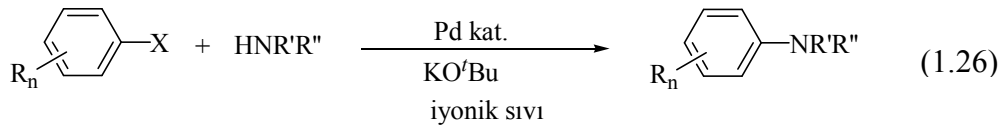
Aminasyon reaksiyonuna ait katalitik çevrim şema 1.12' de verilmiştir.



**Şema 1.12** Aminasyon reaksiyonuna ait katalitik çevrim

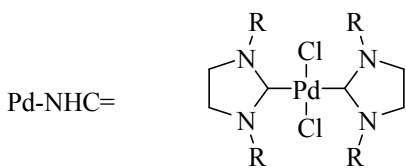
Nükleofilik aromatik süstitüsyon benzen halkasında fonksiyonel amin içeren farklı türlerin sentezinde oldukça kullanışlı bir yöntemdir [56]. Klasik metotlarda arilaminlerin sentezi yapılırken bazın aşırısı, DMF ve DMSO gibi çok yüksek polaritedeki çözümler yüksek sıcaklıklarda ve oldukça aktif aril halojenürler ile yüksek basınç şartları altında gerçekleştirilmekteydi. Aril halojenürlerin Buchwald-Hartwig aminasyonu *N*-süstitüye anilinlerin sentezinde oldukça etkili bir yöntemdir [57]. Bu eşleşme reaksiyonuna araştırmacıların odaklanmasının en büyük nedeni aktif aril klorür substratlarının bromür veya iyodür türlerinden daha ucuz ve kullanışlı olmasıdır.

Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından aminasyon tepkimeleri Pd-NHC katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir [58] (1.26).



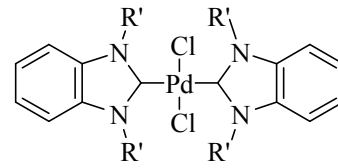
iyonik sıvı = N,N'-dialkilimidazolyum katyonu

$R_n = \text{OMe}, \text{Me}$



$R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-2,4,6}$

$R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})_{3-2,4,6}$



$R' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

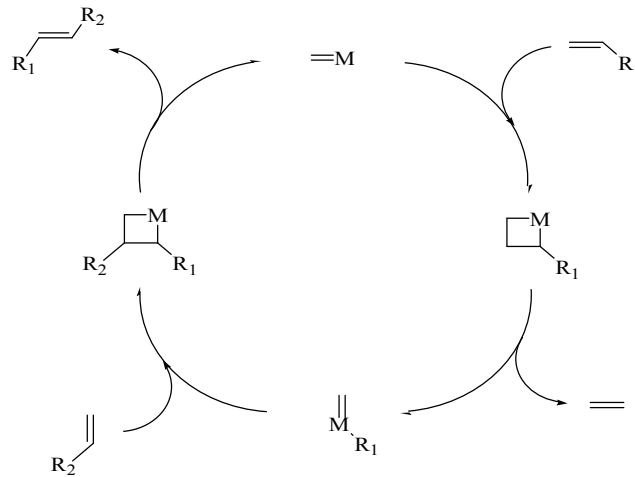
$R' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$

#### 1.2.5.4. Olefin Metatezi

Olefin metatezi olefindeki C=C çift bağının yer değiştirmesi olarak bilinir [59]. Olefin metatezi keşfedildiğinden bu yana araştırma alanında, ilaç sanayide, endüstride, polimerden petrol sanayisine kadar birçok alanda geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Yves Chauvin, Robert H. Grubbs (II) ve Richard R. Schrock (III) sentezledikleri katalizörleri metatezde kullanarak bu alandaki başarılarından ötürü 2005 yılı Nobel kimya ödülünü almaya hak kazanmışlardır [60].



Metatez reaksiyonunda nikel, tungsten, rutenyum ve molibden gibi metaller katalitik olarak uygulama alanı bulabilmiştir. Metatez ile ilgili katalitik çevrim şema 1.13 de verilmiştir.

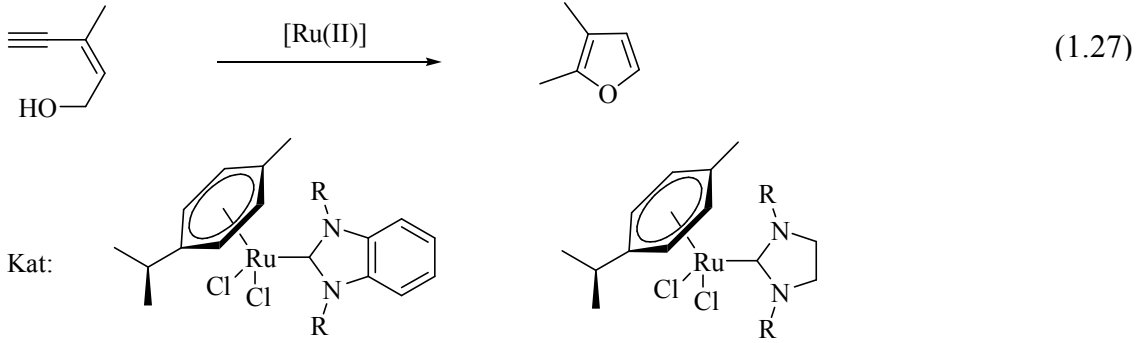


Şema 1.13 Olefin Metatezine ait katalitik çevrim

Metatez kimyasının bazı türleri; çapraz metatez(CM), halka kapanma metatezi (RCM), enin metatezi (EM), halka açılma metatezi (ROM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET), alkin metatezi (AM) dir.

### 1.2.5.5. Furanizasyon

Özdemir ve çalışma arkadaşları Ru(II) komplekslerinin 2,3-dimetilfuranın katalitik sentezinde kullanmışlardır. Bu uygulama sonucunda iyi verimler elde etmişlerdir [61] (1.27).

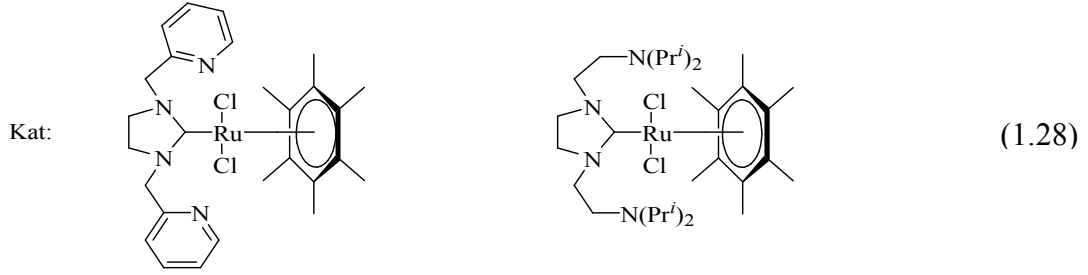
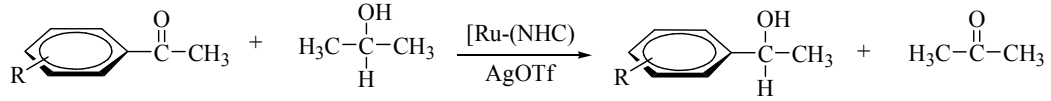


(Z)-3-metil-pent-2-en-4-in-1-ol'ü 2,3-dimetilfuran'a dönüşümünü katalitik olarak uygulamışlardır.

### 1.2.5.6. Hidrojen Transfer Tepkimesi

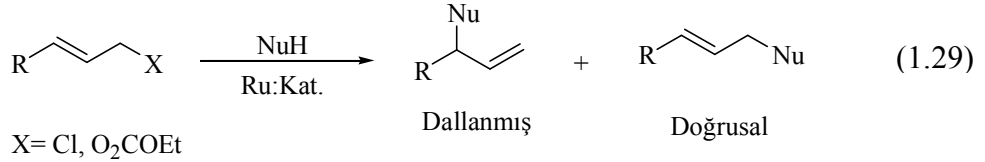
Katalitik hidrojen transferindeki temel amaç kararlı haldeki bir hidrojen kaynağını aktif hale getirerek oluşan moleküler hidrojeni kullanılabilir kılmaktır. Bu tip organik reaksiyonlarda hidrojen kaynağı olarak primer ve sekonder alkoller veya formik asit ve tuzları kullanılmaktadır. Geçiş-metal-NHC komplekslerini ilk katalitik hidrojenasyonda kullanan Nolan'dır [62]. Katyonik iridyum-NHC komplekslerinin ketonların indirgenmesinde oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Crabtree havaya karşı kararlı iridyum(III)(bis) NHC komplekslerini sentezledi ve ketonların hidrojenasyon reaksiyonlarında aktif olduğunu görülmüştür. Danopoulos tridentat piridinobis(karben)rutenyum(II) komplekslerini sentezlenerek ketonların hidrojenasyon tepkimelerinde aktiviteleri incelenmiştir [63].

Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından rutenyum-NHC komplekslerinin katalitik olarak hidrojenasyonda aktiviteleri incelenmiştir ve yüksek verimler elde etmişlerdir (1.28) [64].



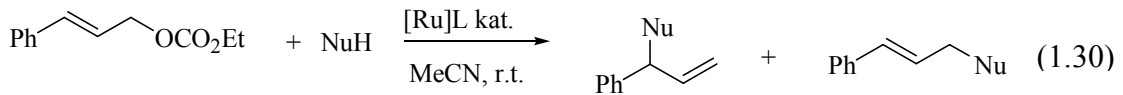
### 1.2.5.7. Alilik Sübstütüsyon

Simetrik olmayan alilik türevlerinin bir substrat gibi kullanılarak regioselektif kontrol sağlaması oldukça önemlidir (1.29).

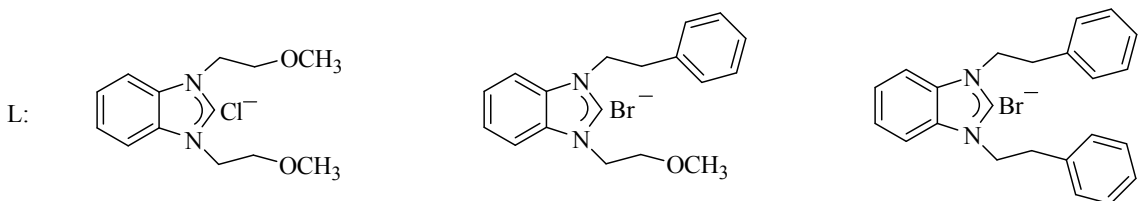


Bu tip nükleofilik sübstütüsyonlar pentametilsiklopentadienil rutenyum katalizörleri varlığında dallanmış izomerinin oluşumu yönünde regioselektif özelliğinin baskın olduğu gözlenmiştir. Bu yüzden [Cp\*(MeCN)<sub>3</sub>Ru][PF<sub>6</sub>] kararlı ligantlar taşıdığından alilik halojenür ve fenollerden aril alil eterlerin sentezi için başarılı olduğu son yıllarda görülmüştür [65]. Rutenyum-NHC katalizörleri bu konudaki çalışmalarda da başarılı bir şekilde kullanılmış ve uygulama alanı bulmuştur.

Özdemir ve çalışma arkadaşları Cp\*Ru türleri ile NHC ligantlarının *in situ* katalitik aktivitelerini incelemişlerdir ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Özellikle dallanmış izomer türünün verimleri daha iyi olduğu gözlenmiştir(1.30) [66].



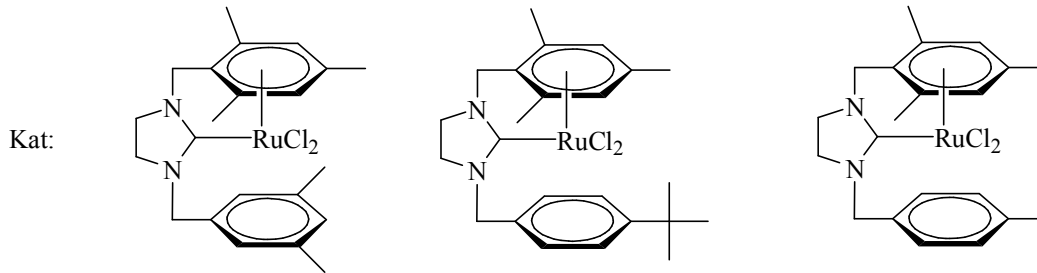
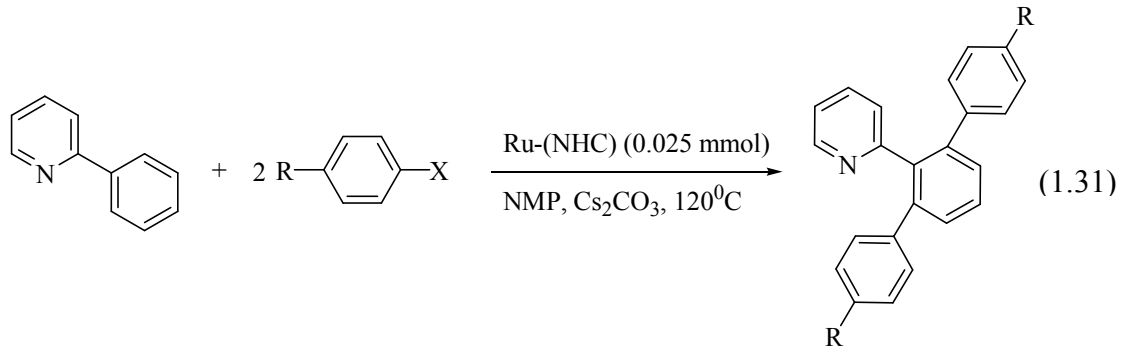
Nu: H<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C(COPh)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>C(COMe)<sub>2</sub>



### 1.2.5.8. C-H Bağ Aktivasyonu

Metal aracılı eşleşme reaksiyonlarında organometalik ajanlar ve halojenürler bağ oluşumunun temelini oluşturmakta [67] ve farmosötikler, doğal ürünler, ligant ve diğer materyallerin geniş bir yelpazede oluşturulmasına olanak sağlamaktadır.

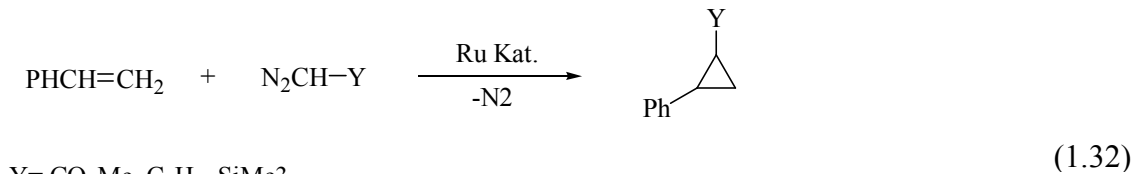
Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından rutenyum-NHC kompleksleri ile 2-fenilpridinin arilasyonunu gerçekleştirmişlerdir [68] (1.31).



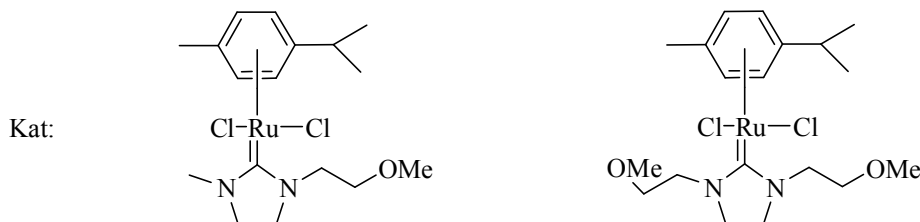
### 1.2.5.9. Siklopropanasyon

Rutenyum komplekslerinin olefin siklopropanasyonundaki katalitik çalışmalarda aktif olduğu belirtilmiştir.

Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından olefinin siklopropanasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Stiren ve çeşitli diazometan türevlerinin rutenyum kompleksleri katalizörlüğünde etkileştirilmesi ile olefinin siklopropanasyonu gerçekleşmiştir [69] (1.32).



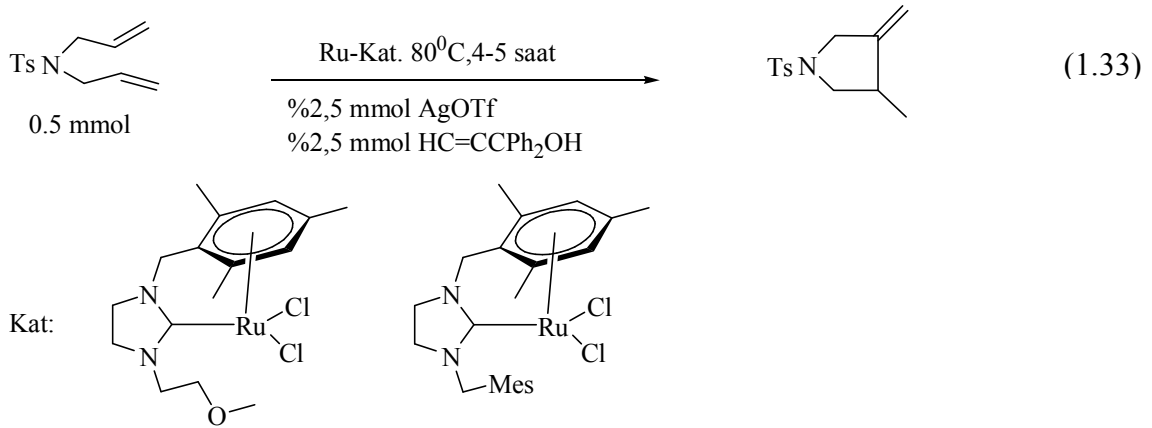
Y = CO<sub>2</sub>Me, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SiMe<sub>3</sub>



### 1.2.5.10. Sikloizomerizasyon

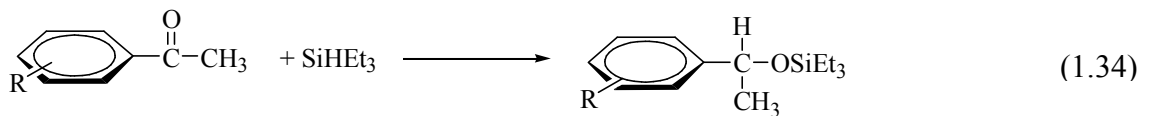
$\omega,\alpha$ -dien'lerin geçiş metal katalizli sikloizomerizasyon reaksiyonları üzerinde çalışılmaktadır.  $\alpha$ -metilen siklopentan türevlerinin oluşumunda palladyum, nikel, rodyum ve titanyum gibi metaller katalitik olarak uygulama alanı bulmuştur. Diğer etkili katalitik yöntemleri protik çözenlerde [70]  $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]_n$  gibi rutenyum kompleksleriyle veya  $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$  *in situ* yolu ile bir baz eşliğinde imidazolinyum tuzlarını katalizör aktivitelerinin incelenmesinin temelini oluşturmaktadır.

Çetinkaya ve Özdemir grubu tarafından dialiltosilamidi rutenyum katalizörlüğünde sikloizomerizasyonla *N*-tosil- $\alpha$ -metilenpirolidin'e ılımlı şartlarda %100'e yakın bir verimle dönüştürmüşlerdir (1.33) [71].



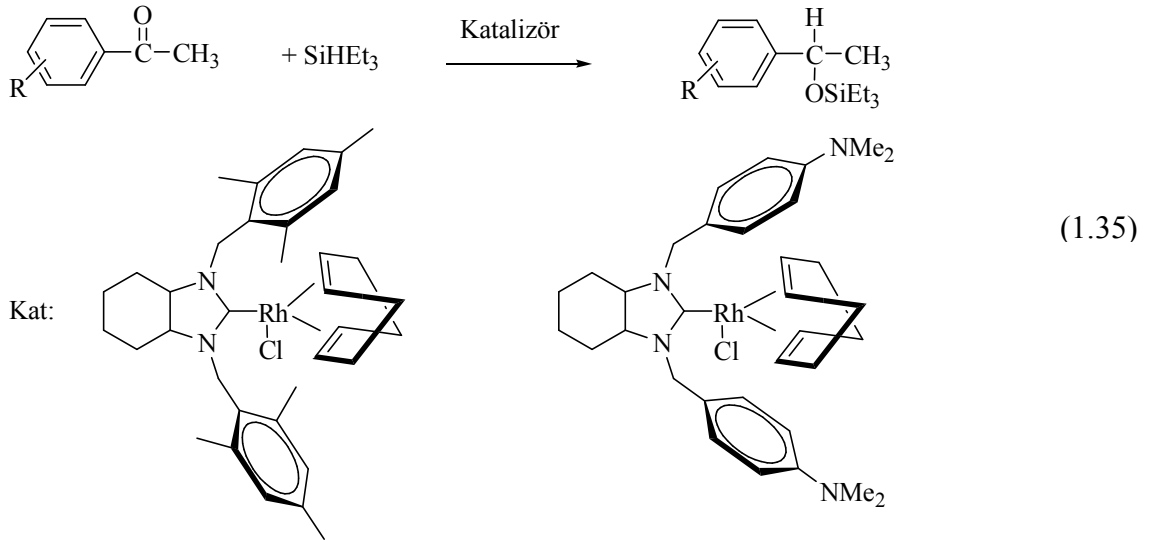
### 1.2.5.11. Rh-NHC Katalizli Asetofenon Türevlerinin Hidrosilasyonu

Hidrosilasyon reaksiyonları dendrimer, organik kimya ve polimer kimyası için oldukça önemlidir. Hatta ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde de kullanılmaktadır. Genel anlamda hidrosilasyon, ikili veya üçlü bağlara hidrosilanların katılımı şeklinde tanımlanmaktadır (1.34) [72].



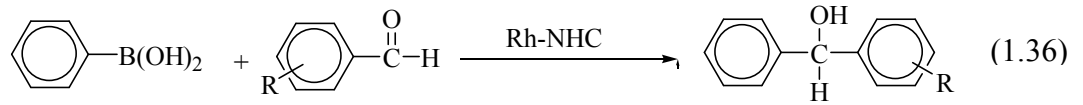
Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından 1,3-dialkilperhidrobenzimidazolin-2-iliden ve 1,3-dialkilimidazolidin-2-iliden'in Rh-komplekslerini kullanarak asetofenonların hidrosilasyonu katalitik olarak gerçekleştirmişlerdir (1.35) [73].



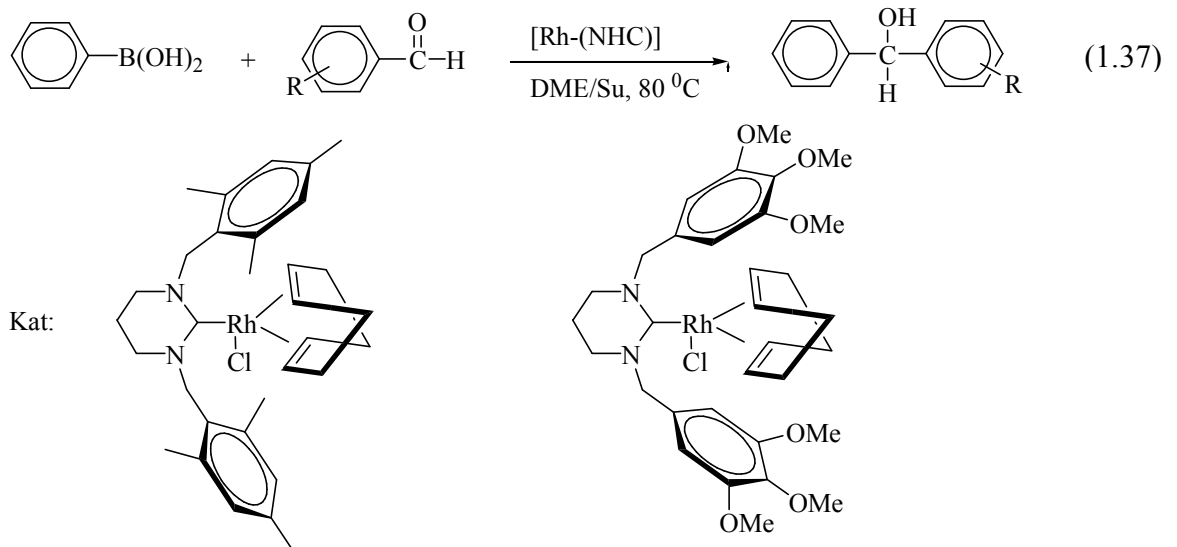


### 1.2.5.12. Fenil boronik Asitlerin Aldehitlere Katılma Tepkimesi

Miyaura rodyum katalizli aril- veya alkenilboronik asitlere aldehit katılımlarında elektron çekici gruplar bulunduğunda reaksiyonu daha da kolay gerçekleştirdiğini bildirmiştir (1.36) [74].



Özdemir ve çalışma arkadaşları tarafından rodyum-1,3-dialkil-3,4,5,6-tetrahidroprimidin-2-iliden katalizörü kullanılarak fenil boronik asitlerin aldehitlere katılımı incelenmiş ve oldukça ılımlı şartlar altında iyi sonuçlar elde edildiği gösterilmiştir (1.37) [75].



### 1.3. Diaril Eter Sentezi

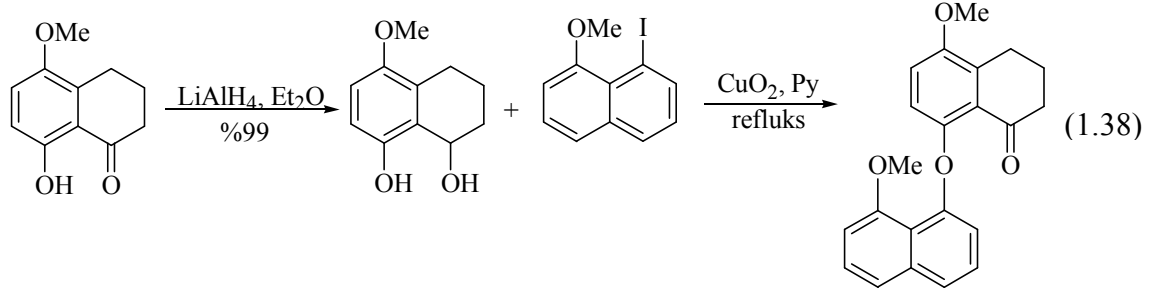
Genel olarak polimer endüstrisi ve bilim dünyasında bakır katalizörleriyle sentezlenen Ullmann diaril eter eşleşmesi, palladyum katalizli Buchwald-Hartwig reaksiyonu, nükleofilik aromatik süstitüsyon, arilboronik asit diaril eter eşleşmesi, oksidatif katılım ve metal-aren kompleksine nükleofilik aromatik eklenmesi ile oluşan biaril eterler organik bileşikler grubunun en önemli sınıfındandır.

Diaril eterler endüstride değişik yerlerde kullanılmalarından dolayı organik bileşiklerin en önemli kısmını oluşturmaktadır [76]. Diaril eterlerin, antibiyotik olarak vancomycine [77], angiotensim-çeviricisi K-13 enzim inhibitörü [78], (+)-piperazinomycin [79], antitümör bileşikleri [80], bazı yeni neuropeptide Y5 antagonistleri [81], isodityrosine ailesinin doğal ürünleri gibi önemli biyolojik aktivite göstermeleri diaril eterlerin önemini göstermektedir. Yüz yıl önce, Fritz Ullmann [82], ve Irma Goldberg [83], karboksilamitler, fenoller ve çeşitli nükleofilik aminler ile aril halojenürlerin bakır aracılı ve bakır katalizli eşleşme reaksiyonlarını inceleyerek bu işin öncülüğünü başlattılar. Tipik Ullmann prosesi altında aril halojenürler ile fenollerin klasik arilasyonunda, bakır tuzu veya bakır tozu kullanılır. Genellikle bakırın en az sitokiyometrik miktarı, fenolün oldukça aşırısı ve yüksek sıcaklık gibi sert reaksiyon şartları gerektirir [84]. 1990'ların ortalarında Buchwald ve Hartwig'in palladyum tabanlı uygulamaya başlamaları ile bu problemlerin üstesinden gelmiştir. Her şeye rağmen; palladyumun yüksek maliyeti ve uyumsuz bazı fonksiyonel grupların organik kimyada zorunlu kullanılması halen geçiş metal katalizinde nikel ve bakırın geniş bir aralık da uygulama alanı bulmasına neden olmaktadır. Bu yüzden Ullmann'ın diaril eter sentezini bulmasından sonra yüz yıllar geçmesine rağmen bakırlı eşleşmeler polimer kimyası, zirai kimya, ilaç kimyasında ve diaril eterlerin sentezinde geniş bir endüstriyel ölçekte reaksiyon seçeneği olarak hala uygulama alanı bulabilmektedir.

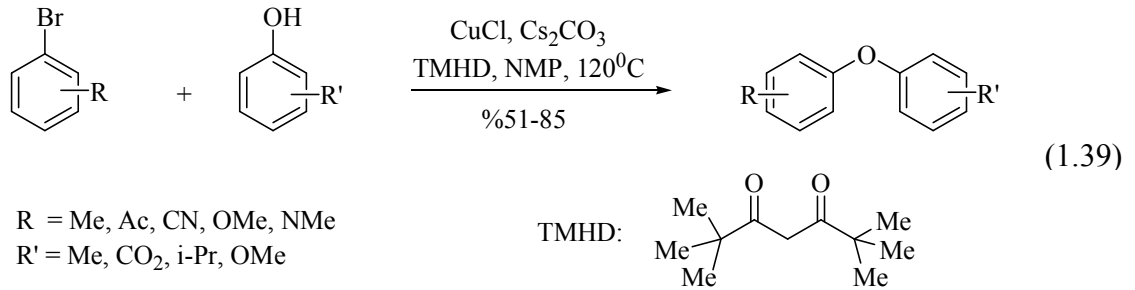
#### 1.3.1. İntermoleküler Ullmann Diaril Eter Eşleşme Reaksiyonları

Klasik Ullmann tepkimesinde, bakır(I) oksit ortamında fenoller ile aril halojenürlerin eklenmesi ile ortamdaki her iki aril halkasının kuvvetli bir şekilde örtüştüğü kanıtlanmıştır. Wipf ve Jung [85] tarafından yapılan çalışmalarda 1-iyodo-8-metoksinaftalin'in klasik CuO/piridin sisteminde eşleştirme çalışmaları başarısız olmuştur. Fakat tetralonun lityum alüminyum hidrürle indirgenmesinden elde edilen

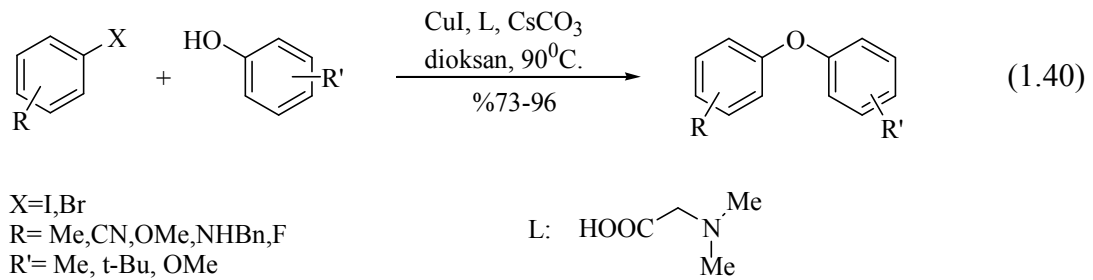
ürün ki buda klasik Ullmann eter eşleşmesi şartları altında 1-iyodo-8-metoksinaftalin ile kolaylıkla eşleşmiş ve diaril eter % 63 verimle elde edilmiştir (1.38).



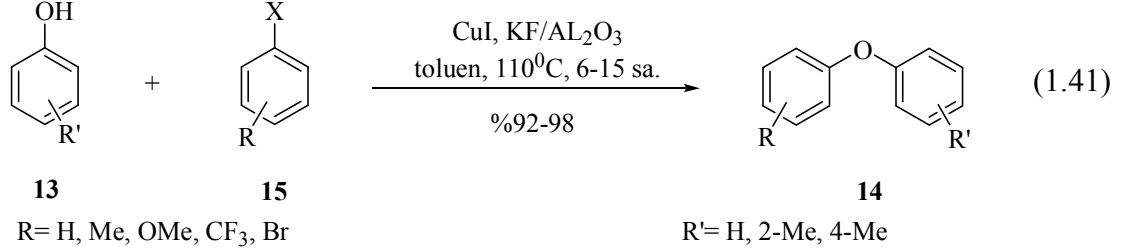
1987’de Paine, Ullmann reaksiyonlarının katalitik aktivite göstermelerinin nedeninin çözünebilir bakır iyonlarına bağlı olduğu sonucuna varmıştır [86]. Uygun ligantların eklenmesi ile (genellikle baz olarak sezyum karbonat), bakır iyonlarının çözünlüğü sonucunda düşük reaksiyon şartlarında gerçekleştirilen kataliz klasik Ullmann eşleşme reaksiyonuyla karşılaştırılmıştır. Song ve çalışma arkadaşları 2,2,4,4-tetrametilheptan-3,5-dion (TMHD,11)’in eşleşme için uygun bir ligant olduğunu, çeşitli aril bromürler ve fenollerle uygulanabilir oldukları gözlenmiştir (1.39).



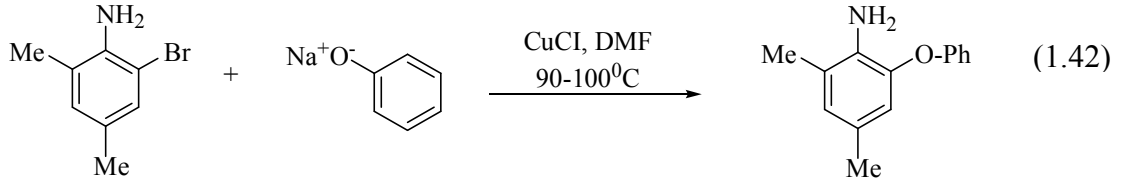
Ma ve Cai oldukça etkili bir ligant olan *N,N*-dimetilglisin kullanarak, Ullmann diaril eter sentezini 90°C de dioksanda gerçekleştirmişlerdir (1.40) [87].



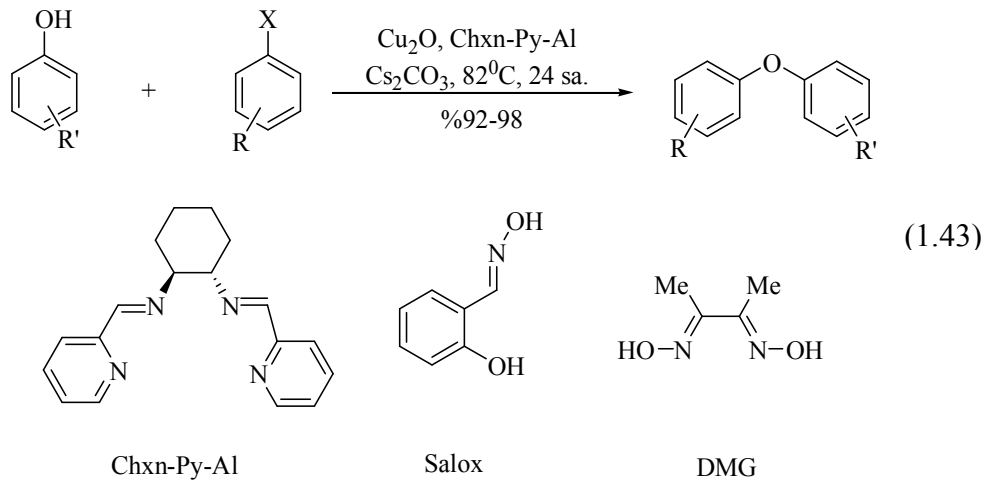
Hosseinzadeh ve arkadaşları [88] aril iyodür ve fenolden diaril eter sentezini bakır (I) iyodürlü ortamda ligant olarak 1,10-fenatrolin ve baz olarak alüminyum oksit üzerine destekli potasyum florür kullanıldığını incelemişlerdir (1.41).



Ullmann diaril eter eşleşme reaksiyonundaki ligant seçiciliği Hauptman ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Mono, bi ve tridentat piridin içeren ligantları ile sodyum fenolat ve 2-bromo-4,6-dimetilanilinbakır katalizli eşleşmesinde kullanılmıştır (1.42) [85].

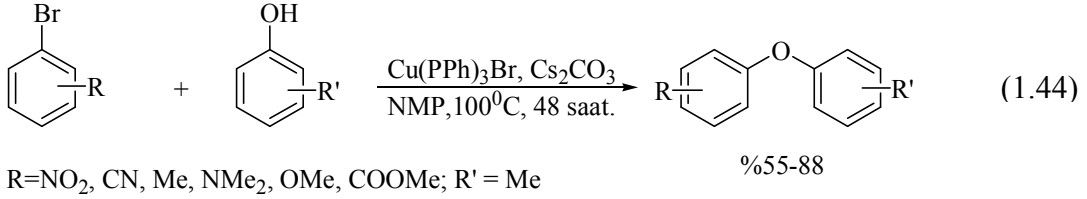


Bakır aracılı diaril eter sentezindeki ligantlardan en önemlilerinden birkaçı Cristau ve arkadaşları tarafından tanımlanmış ve Chxn-Py-Al salisil aldoksim ve dimetilglioksim multidentat kelat ligantları kullanılarak Cu<sub>2</sub>O ile katalizlendiğinde eter sentezi yapılmıştır (1.43) [89].

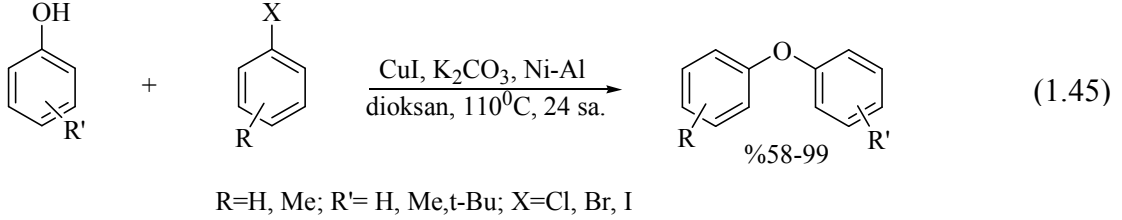


R= CF<sub>3</sub>, CN, OMe, NO<sub>2</sub>    R'= Me, t-Bu, OMe, Cl    X=I (82<sup>0</sup>C), Br (110<sup>0</sup>C)

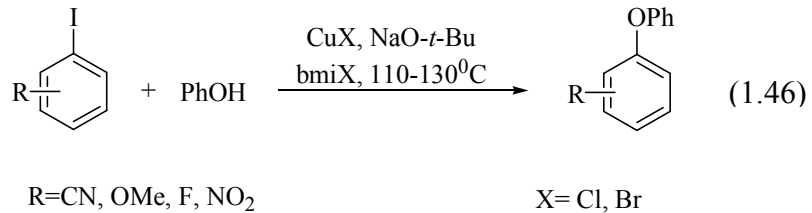
Gujadhur ve Venkataraman havaya ve neme karşı kararlı olan  $(\text{CuPPh}_3)_3\text{Br}$  kompleksini diaril eter sentezi için modifiye edilmiş bir katalizör olarak kullanmışlardır [90]. Eter katalizi çoğu organik çözügede çözünebilir ve hiçbir yardımcı çözüme ihtiyaç duymadan gerçekleşir. Bu metodun kullanılmasındaki amaç *N*-metilpirolidin içinde 4-brombenzonitril ve 4-brom-1-nitrobenzen gibi elektronca fakir aril bromürler ile fenollerin eşleşmesini gerçekleştirmektedir (1.44).



*Orto* ve *para* süstitüye fenollerin inaktif olan aril bromürler ve iyodürler ile eşleşmesi için, Xia ve arkadaşları [91] bir Raney nikel-alüminyum alaşımını ligantsız çapraz-eşleşme metodunu bu alaşım reaktif araçlarının oluşumundan sonra belirtmiştir (1.44).

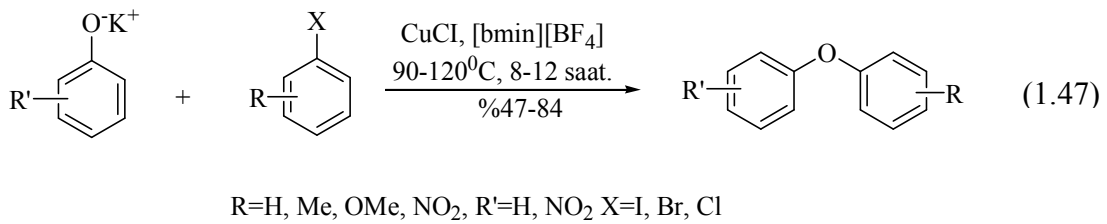


Ren ve çalışma arkadaşları, çözüme yerine halojen tabanlı iyonik sıvılar, özellikle 1-*n*-bütil-3-metil-imidazolyum halojenürler ( $\text{bmiX}$ ), kullanmışlardır. Burada bakır tuzu diaril eter oluşumunda etkili olmuştur (1.46) [92].

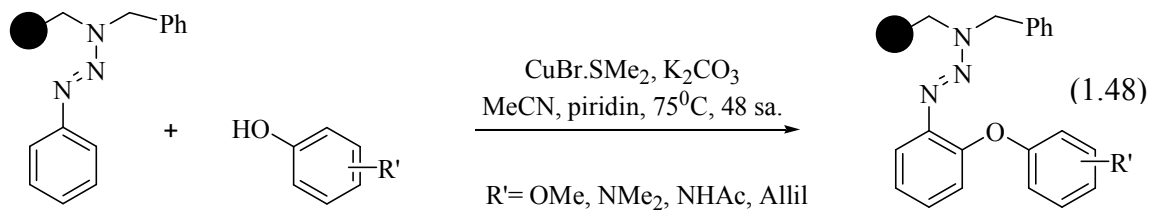


Aril iyodürdeki süstitüsyonun yolu eterifikasyon reaksiyonlarında, aril iyodürlerin yapısında elektron çekici veya elektron salıcı guruplar taşıyor ise benzer

sonuçlar göstermesinde bir parça etkilidir. Benzer şekilde Chauhan ve arkadaşları [93] 1-bütül-3-metil-imidazolyum heksaflorofosfat [bmin][PF<sub>6</sub>] ve 1-bütül-3-metilimidazolyum tetraflorborat [bmin][BF<sub>4</sub>] aril halojenürlerle potasyum fenoksitin eşleşmesi için bakır (I) klorürü katalizör olarak kullanmışlardır. Fenolatların *para* konumu üzerinde elektron çekici grupların bulunması üzerinde elektron çekici sübstitüent bulundurmayan fenolatlardan daha iyi bir verimle diaril eter oluşturmakta ve daha ılımlı şartlarda gerçekleşmektedir. Aril halojenlerin *orto* veya *para* konumunda elektron çekici grupların bulunması ile aktive olmakta ve diaril eterlerin oluşum süresi kısaltmakta (7-8 saat) ve iyi bir verimle tepkime gerçekleşmektedir (1.47).



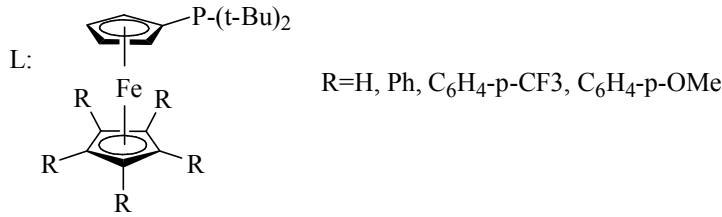
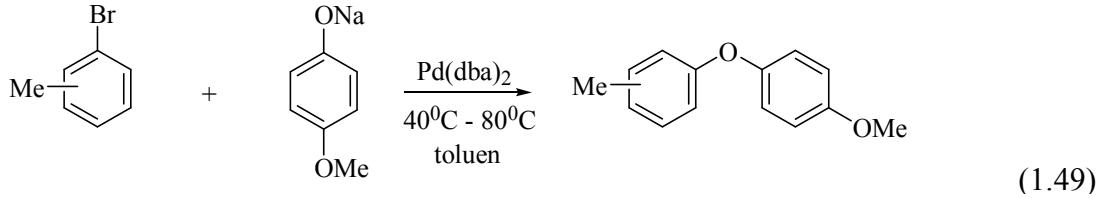
Katı destekli triazen gruplarının biaril eter sentezinde kullanılması Bräse ve arkadaşları tarafından yayımlanmıştır. Triazen halkasının aromatik amino grupları kolaylıkla bağlanabilmekte ve reaksiyon sonrasında kolaylıkla ayrılabilir. Bu yöntemin yararı geniş bir alanda tercih edilmesi ve bütün sistemlere uygulanabilir olmasıdır. Bu reaksiyon çözümlenebilir bakır kompleksi CuBr.SMe<sub>2</sub> varlığında 75-85<sup>0</sup>C'de oluşturabilmektedir (1.48) [94].



### 1.3.2. Palladyum Katalizli İntermoleküler Diaril Eter Eşleşme Reaksiyonları

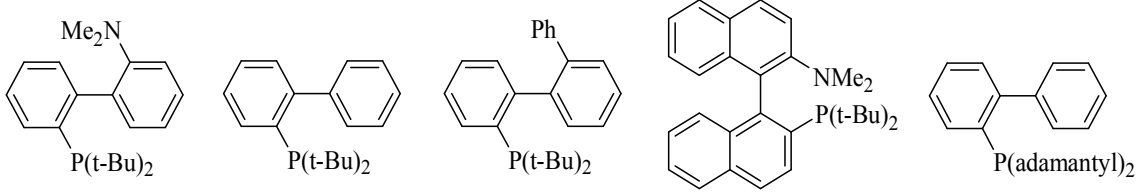
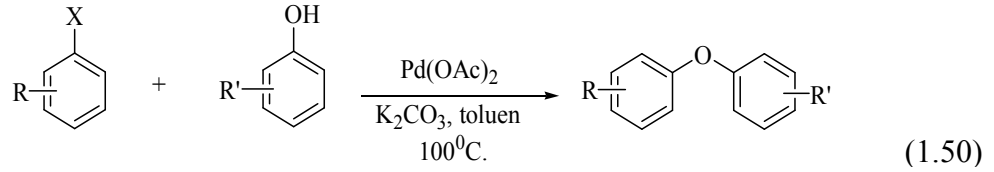
Palladyum katalizli C-O bağ oluşumundan sonra Buchwald ve Hartwig tarafından yayımlanan, intermoleküler palladyum katalizli diaril eter oluşum reaksiyonları 1999 yılında diğer gruplar tarafından çalışılmaya başlamıştır. Bu metodun dezavantajı palladyumun yüksek fiyatıdır. Palladyum katalizli eşleşme reaksiyonları Hartwig ve

arkadaşları tarafından oldukça geniş bir şekilde çalışılmıştır. (s)-(-)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP), 1-1'-bis(difenilfosfino)ferrosen (DPPF), P(*o*-tolil)<sub>3</sub> ve 1,1'-bis(di-*t*-bütilfosfino)ferrosen (D<sup>t</sup>BPF) gibi çeşitli ligantları kullanarak iyi verimle diaril eter oluşturmuşlardır. Farklı di-*t*-bütilfosfino pentafenilferrosenin kullanımı (1.49) de gösterilmektedir [95].



Bu tip reaksiyonlar aril halojenürlerin sıcaklığını 110 °C'ye çıkartmadan düşük sıcaklıklarda (80 °C) daha hızlı reaksiyon verdiğiinden oldukça önemlidir. İlginç olansa, bakırlı diaril eter eşleşme reaksiyonlarında aril klorür ve bromürlerin yüksek verim sağlamalarına karşın aril iyodürlerin verimi daha düşüktür. Son zamanlarda, palladyum komplekslerinin bu reaksiyonlar için uygun katalizör olduğu bulundu. Bu metodun kullanımı ile diaril eterler oluşumunun oda sıcaklığında bile gerçekleşebilmesi Ullmann diaril eter eşleşme reaksiyonu ile karşılaştırıldığında önemli bir avantaj olmaktadır.

Buchwald ve çalışma arkadaşları elektronlarca fakir grupların oldukça geniş bir alanda eşleşmesine olanak sağlayan metot geliştirmişlerdir. Elektronca nötral aril halojenürler veya triflatlar elektronca zengin çeşitli fenol türevleri kullanarak eterler yüksek verim elde edilmiştir. Sterik engelli ligantlar ile fosfor merkezli sübstüiyentler ve iki *t*-bütil veya 1-adamantil grubu bulduran yapılar yüksek aktivite göstermektedir (1.50) [96].



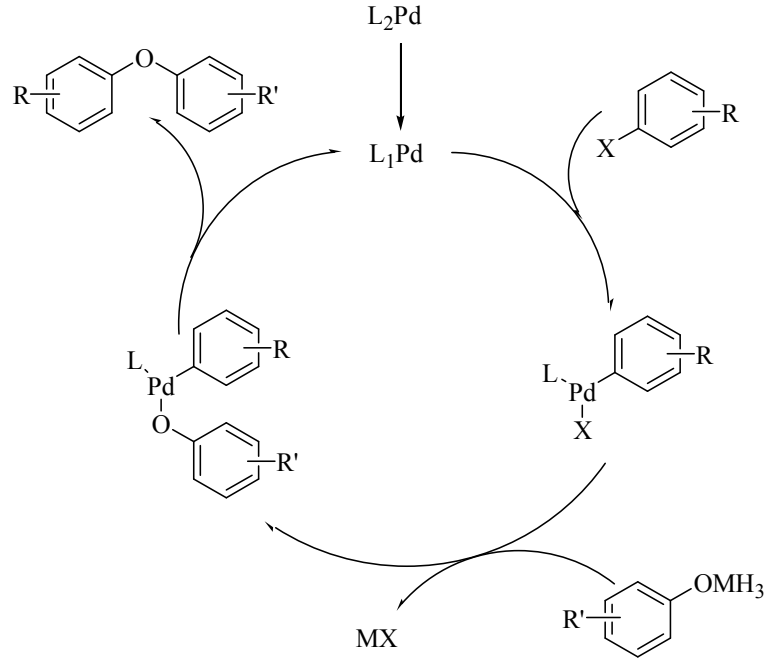
R = t-Bu, COMe, COOMe, CN, Cl, OMe, R' = H, Me, i-Pr, t-Bu, OMe, X = Cl, Br, OTf

Bu reaksiyonlar için baz seçimi o kadar da önemli değildir, baz seçimindeki tercihimiz fiyat ve verim yönündedir. Potasyum fosfat sezyum florürden daha iyi verim sağlamaktadır. Bu metotta en etkili reaksiyon uygulamalarından birinde 1-brom-4-klorbenzen ile 2-izopropilfenol, 4-klorfenil eter ve 2-izopropil eteri % 88 gibi yüksek bir verimle kimyasal seçicilik ile eşleşme meydana gelmiştir. Ancak bu metodun en büyük dezavantajı aril halojenürün *orto* konumunda elektron çekici gruplar olduğunda verimin düşük olmasıdır [96].

Buchwald tarafından önerilen ve üç farklı aşamadan oluşan katalitik çevrim Şema 14' de gösterilmiştir.

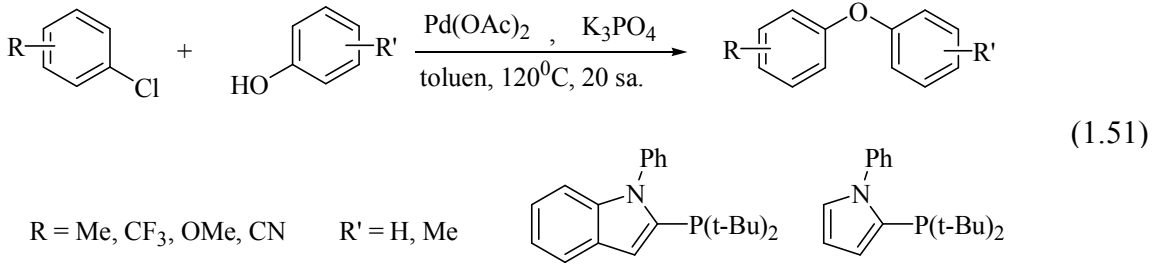
- i) Ligant palladyum kompleksi oluşması için aril halojenürlerin oksidatif katılımı
- ii) Palladyum halojenürün eklenmesi ile metal fenolatın transmetalasyon yöntemi ile palladyum ariloksit kompleksine dönüşümü
- iii) Redüktif eliminasyon yöntemi kullanılarak diaril eter oluşumu.





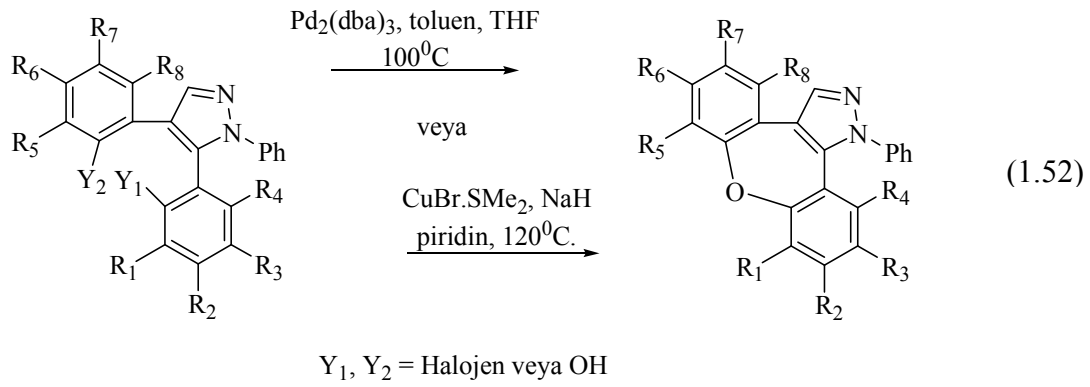
**Şema 1.14** Palladyum katalizli diaril eter eşleşme reaksiyonlarının mekanizması.

Beller ve çalışma arkadaşları son zamanlarda daha önce yapılmamış mono fosfin ligantları ile diaril eter sentezini düşük katalizör miktarları ile (% 0.1-2 mol) yüksek verimle gerçekleştirmişlerdir (1.51) [97].

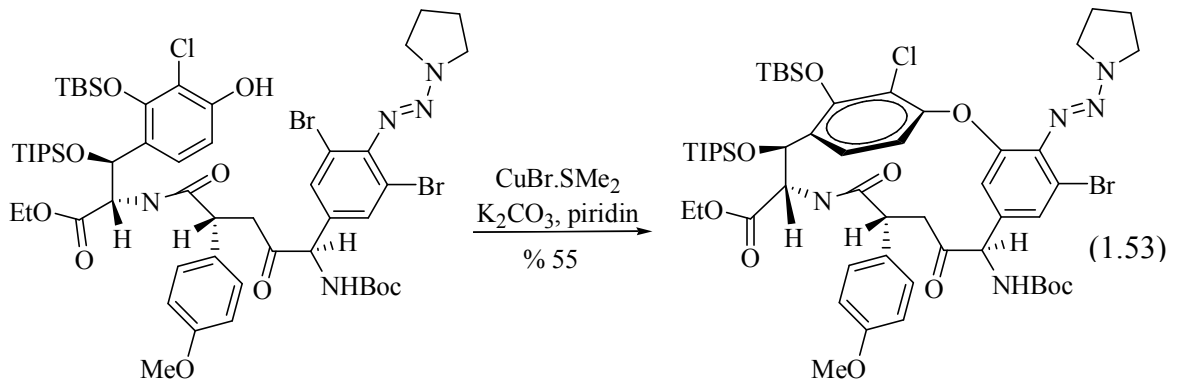


### 1.3.3. Palladyum ve Bakır Aracılı İntramoleküler Diaril Eter Eşleşme Reaksiyonları

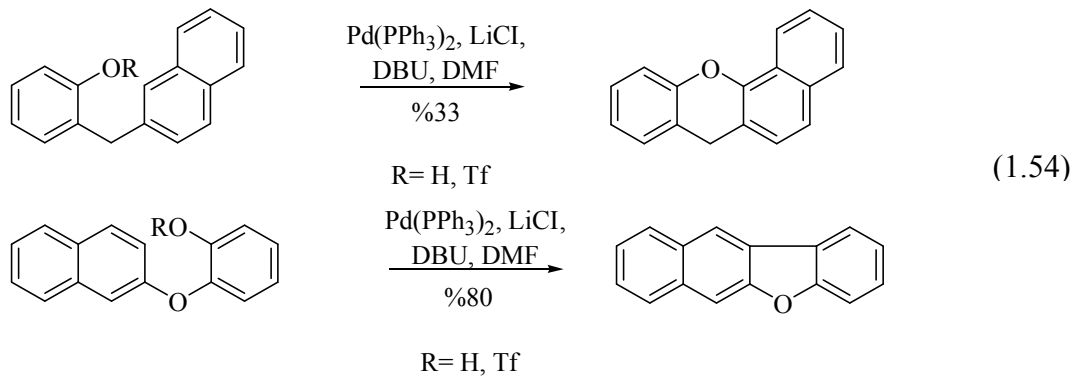
İntramoleküler Buchwald-Hartwig ve Ullmann eşleşme reaksiyonları 4,5-(*o-o'*-halohidroksi)arilpirazol'in dibenzoksepine doğru dönüşümü orta verimde gerçekleştiği Domínguez ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir (1.52) [98].



Nicolaou ve Boddy, diaril eter oluşumu için çözünebilir  $\text{CuBr.SMe}_2$  komplekslerini kullanarak difenil eter olan vancomycinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (1.53) [99].



Wang ve Harvey intramoleküler palladyum katalizli eter oluşumu yöntemini polisiklik ksantenes ve furanların sentezi sırasında tanımlamışlardır. 2-(2-naftilmetil)fenol veya triflat esterleri  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  ve 1,8-diazobisiklo[5.4.0]undeka-7-en (DBU),  $145^\circ\text{C}$  de 18 saat DMF ortamında ısıtıldığında, 7H-benzo[c]ksanten oluşmaktadır (1.54) [100].



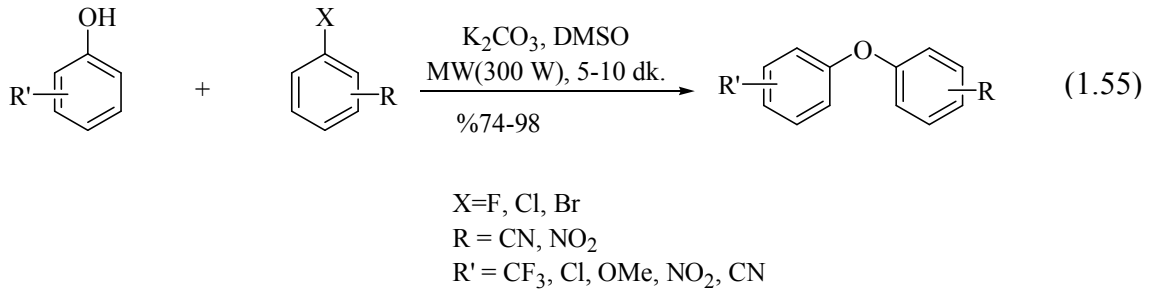
Ancak, aynı prosedür 2-(2-naftiloksi)fenol ve triflat esterlerine uygulandığı zaman, sadece benzo[*b*]nafto[2,3-*d*]furan oluştuğu gözlenmiştir.

#### 1.3.4. Diaril Eterlerin Nükleofilik Aromatik Sübtitüsyon Yöntemi İle Sentezi

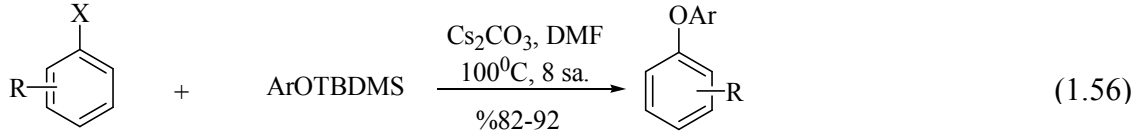
Diaril eter sentezinde birkaç yıl öncesine kadar birçok çalışmalar yapılmasına karşın nükleofilik S<sub>N</sub>Ar tepkimelerindeki aril halojenürlerin aktivitelerinin zor olduğu geçen son yıllarda ki çalışmalarda gözlenmiştir. Bu olumsuzluklara rağmen, bazı yeni araştırmalar klasik aromatik nükleofilik sübtitüsyon metoduyla diaril sentezi geliştirmektedir. Elektronca fakir bir iskelete sahip olan fenollerin direk nükleofilik eşleşme yaptığı bilinmektedir, bu sentezin sonucunda oluşan vancomycin, piperazinomycin ve combrestatins gibi doğal ürünler sentezlenmiştir. Çeşitli elektron çekici gruplar (nitro, triazenil ve metilkarbonil) fenoller ile aromatik yapının nükleofilik sübtitüsyon için aktivite edilmesinde kullanılır. Güçlü elektron çekici etkilerin ve yapısında peptit bağı bulunduran çeşitli nötral ürünler için uygulanabilir olması ve oldukça ılımlı şartlar altında tepkimelerin gerçekleşmesinden dolayı nitro grubu bulunduran maddelere daha çok uygulanmaktadır. Ayrıca, nitro gruplarının bulunması istediğimiz yönde tepkimenin gerçekleşmesini mümkün kılabilir. Nükleofilik aromatik sübtitüsyon yöntemi ile eter oluşumu iki türlü olabilir [101].

##### 1.3.4.1. İntermoleküler Nükleofilik Aromatik Sübtitüsyon

Aril halojenürler ile elektronca fakir fenollerin çeşitli diaril eter sentezi için mikrodalga uygulaması Wang ve çalışma arkadaşları tarafından kullanılmış ve geliştirilmiştir [101]. 1-Klor-4-nitrobenzen ile elektronca fakir olan 4-nitrofenol bile mikrodalga ile tepkimesi sonucunda %83 verimle 4,4'-dinitrofenil eteri kolaylıkla vermiştir (1.55).

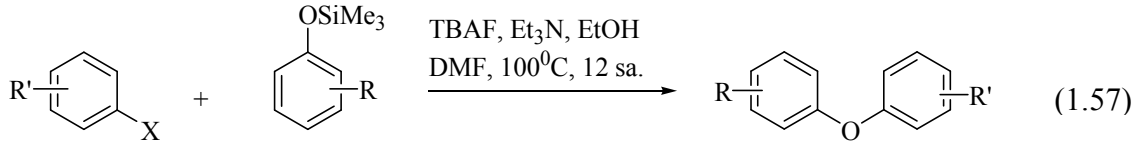


Diaril eter sentezine ulaşmanın en etkili yolu sezyum karbonat varlığında elektronca fakir aril halojenürler veya triflatların aril (TBDMS) *t*-bütildimetilsilil eterlerin direk etkileştirilmesi yöntemini kullanarak Wang ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Ayrıca, katalizör olarak bakır (I) iyodür elektronca zengin halojenürlere eklenince bu reaksiyon artan bir verimle gerçekleşmektedir (1.56).



X = F, Cl, Br, OTf  
R = COMe, CHO, CPh, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Me  
R' = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-Me, quinolin-8-yl

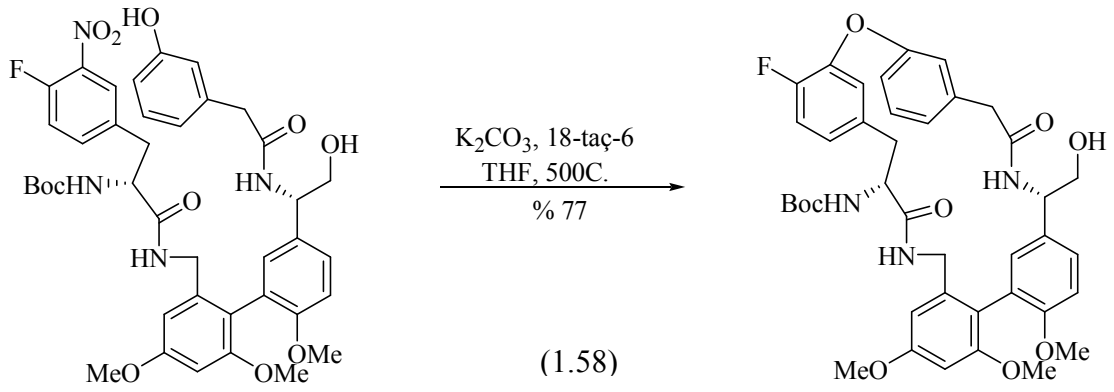
Zhao ve Wang tetrabutylamonyum bulunduğu ortamda elektronca fakir aril halojenürler ile trimetilsilil eterden diaril eter sentezi için pahalı olmayan bir metot geliştirmişlerdir (1.57) [102].



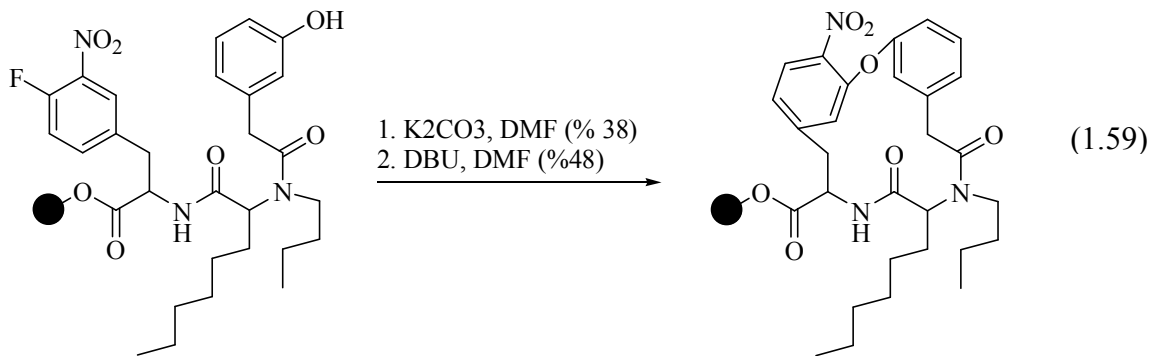
R = CHO, COMe, CPh, NO<sub>2</sub>    R' = H, Me    X = F, Cl, Br

#### 1.3.4.2. İntramoleküler Nükleofilik Aromatik Sübstitüsyon

Vancomycinin makrosiklik halkası AB-C-O-D'nin bir nükleofilik aromatik sübstitüsyon stratejisi kullanılarak sentezi Zhu ve çalışma arkadaşları tarafından yayımlanmıştır. Ayrı ayrı AB ve C-O-D halkalarının serisini sentezlemek yerine, makrosiklik AB-C-O-D yapısını potasyum karbonat ve taç eter olan 18-taç-6'nın THF de etkileştirilmesi sonucu hazırlamışlardır. Bu yüzden iki izomeri oluşmuş ve %77 verimle ürün elde edilmiştir (1.58) [103].



Zhu ve çalışma arkadaşları katı destekli klasik  $S_NAr$  reaksiyonlarını kullanarak intramoleküler diaril eter sentezi yapabilmek için Wang benzeri maddelerin direkt öncüllerinden esterlere bağlanması ile makro bileşiklerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (1.59) [104].



#### 1.4. Çalışmanın Amacı

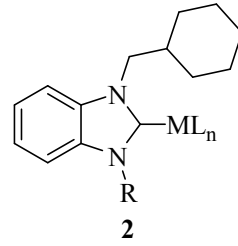
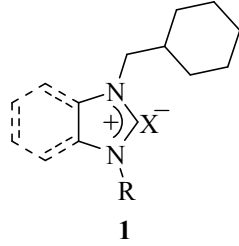
Karbenler ilk defa 1964 yılında sentezlenmiştir ve organometalik kimyada yerini almıştır. 1991 yılında Arduengo'nun ilk serbest karbeni izole etmesi ile karben kimyası gelişmeye başlamıştır. Homojen katalizde uzunca bir süre fosfin ligantları kullanılmıştır. Fakat fosfinlerin hava, neme ve yüksek sıcaklığa karşı aşırı duyarlı olmalarından dolayı inert ortamda çalışmayı zorunlu kılmıştır. NHC ler fosfinlere birer alternatif gibi görülmüştür. NHC'ler organometalik kimya ve homojen katalizde önemli bir role sahiptir. NHC'ler  $\sigma$ -donör özelliğe sahiptirler. Fosfor analoglarından NHC analoglarını kullanmanın birkaç avantajı vardır. NHC'lerin güçlü bağ yapabilmeleri ve yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığa sahip olmaları öne çıkmaktadır. Bunun yanında in situ ortamda yüksek verimle M-NHC komplekslerini oluşturabilmeleridir.

Hem elektronik hemde sterik özellikler, karbonun iskelet yapısındaki değişiklikler veya NHC halkasına bağlanan fonksiyonel grupların içermesi ile kontrol altına alınabilmektedir. Bu yöntemler kullanılarak elektro-donör özelliği ve spesifik çözünürlük kazandırılabilen özel katalitik sistemler geliştirilmiştir.

Biaril eterler sayesinde polimer endüstride ve bilim dünyasındaki ilerlemelerden ötürü diaril eterler organik bileşiklerin en önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Diaril eterlerin, antibiyotik olarak vancomycine, angiotensim-çeviricisi, K-13 enzim inhibitörü, (+)-piperazinomycin, bastadin ve bouvardin gibi antitümör özelliğe sahip bileşikler, neuropeptide Y5 antagonistleri, çok sayıda kimyasalların yol açtığı ölümler engelliyebilmesi, isodityrosine ailesinin doğal ürünleri gibi önemli biyolojik aktivite göstermeleri diaril eterlerin oldukça önemli bir çalışma alanı olduğunu anlıyoruz.

Biaril eterlerin katalizör kullanmadan sentezlenmesi oldukça zor olması ve yüksek sıcaklıklarda günlerce devam etmesi hem zaman hem de maliyet açısından oldukça israfli bir durum olmakla beraber Ullmann biaril eter eşleşmesinde oldukça yüksek miktarlarda bakır katalizörü de gerektirmektedir. Bu çalışmanın amacı homojen palladyum-NHC katalizörünü kullanarak bu oluşması zor olan biaril eter türevlerini sentezleyebilmektir.

Yukarıda belirtilen bu bir takım özelliklerden ötürü çalışma çeşitli NHC-öncülü (1) ve bu karben öncüllerinden metal kompleksi sentezlemek (2) ve bunların biaril eter sentezindeki aktivitererini incelemek amaçlanmıştır.



M= Pd

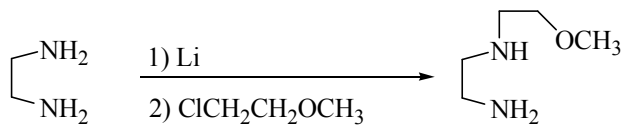
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Tepkimede kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki hava ve nem uzaklaştırılıp argon gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [105].

Tepkimede kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: etilendiamin, 2-metoksietil klorür, 2-etoksietil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, sikloheksilmetil bromür, 2-metil-3-kloropropan, lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, heksan, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklormetan, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

NMR spektrumları VARIAN AS 400 MERCURY 400 MHz NMR'sinde Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde ve Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında alındı. FT-IR spektrumları KBr ile hazırlanarak Pye Unicam spektrometresinde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

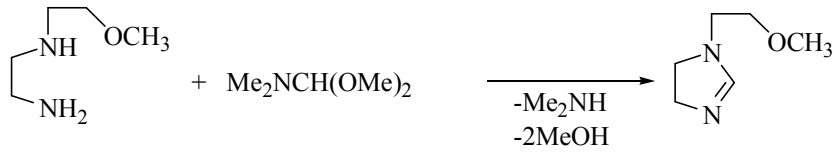
### 2.1. *N*-(Metoksietil)etilendiamin



Etilendiamin (80 mL; 72 g; 1200 mmol) içerisinde Li (1.74 g; 250.7 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110 °C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2-metoksietil klorür ( 24 mL; 24.84 g; 262.9 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen ( 30 mL ) eklendi. İki saat 110 °C de ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülde.Çözücüler vakumda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan madde damıtıldı (44-46 °C / 0.01 mmHg ). Verim: 15.5 g; % 50.

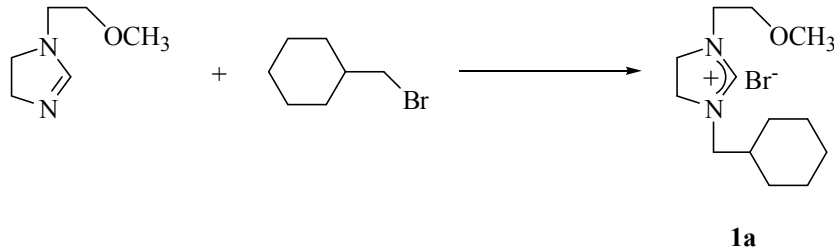


## 2.2. *N*-(Metoksietil)imidazolin



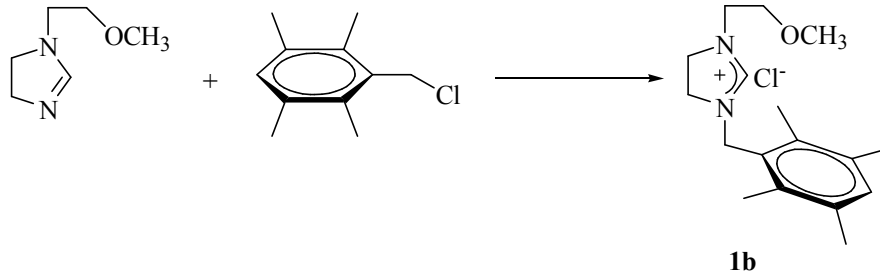
*N*-(Metoksietil)etilendiamin (15.56 g; 131.8 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (19.3 mL; 17.3 g; 145.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120 °C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve HNMe<sub>2</sub>'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (53-54 °C/ 0.01 mmHg). Verim: 15.7 g; % 94.

## 2.3. 1-(Metoksietil)-3-(sikloheksilmetil)imidazolinyum bromür, 1a



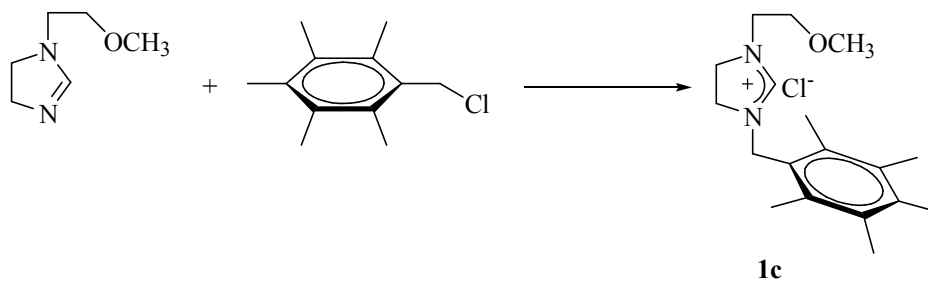
1-(Metoksietil)imidazolinin (1.28 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltilisine sikloheksilmetil bromür (1.95 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 12 saat 80-90 °C de ısıtıldı. Eter eklenince kıvamlı bir sıvı oluştu. Elde edilen kıvamlı sıvı dietil eter ile yıkandı (4x10 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: % 87 (2.65 g), e.n.: 26 °C,  $\nu_{\text{CN}} = 1465 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OBr: Hesaplanan C: 51.15, H: 8.25, N: 9.18; bulunan C: 51.23, H: 8.18, N: 9.24.

#### 2.4. 1-Metoksietil-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolinyum klorür, 1b



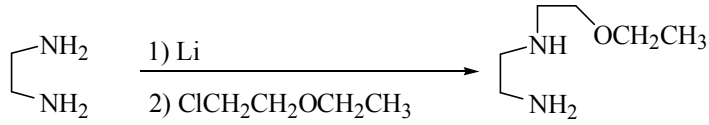
1-(Metoksietil)imidazolinin (1.28 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,5,6-tetrametilbenzil klorür (2.00 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 12 saat 80 °C de ısıtıldı. Dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Elde edilen katı süzülüp dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra etil alkol/dietil eter (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: % 91 (3.22 g), e.n.:156-157 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1649 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_2$  OBr: Hesaplanan C: 57.47, H: 7.66, N: 7.18; bulunan C: 57.39, H: 7.61, N: 7.93.

#### 2.5. 1-Metoksietil-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolinyum klorür, 1c



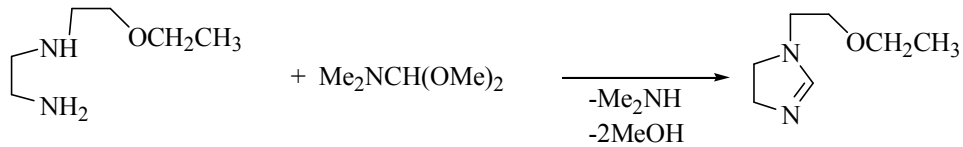
**1c** bileşiği 1-(metoksietil)imidazolinin (1.28 g, 10 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorürün (2.16 g, 11 mmol) etkileşiminden **1b** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 89 (3.28 g), e.n.:183-184 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1648 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_2$  OBr: Hesaplanan C: 58.53, H: 7.91, N: 7.58; bulunan C: 58.47, H: 7.81, N: 7.58.

## 2.6. *N*-(Etoksietil) etilendiamin



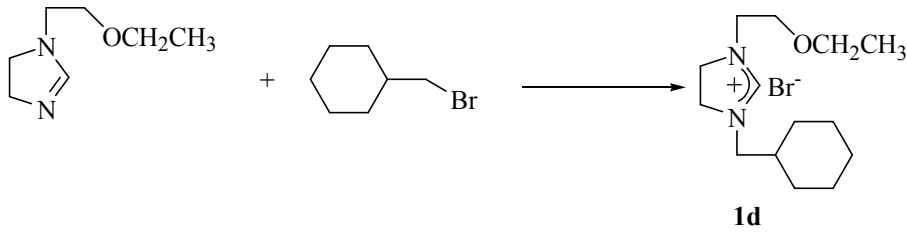
Etilendiamin (80 mL; 72 g; 1200 mmol) içerisine Li (1.74 g; 250.7 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110 °C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2-etoksietil klorür ( 24 mL; 24.84 g; 262.9 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen ( 30 mL ) eklendi. İki saat 110 °C de ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzüldü.Çözücüler vakumda uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan madde damıtıldı (48-50 °C / 0.01 mmHg ). Verim: 15.5 g; % 50.

## 2.7. 1-(Etoksietil)imidazolin



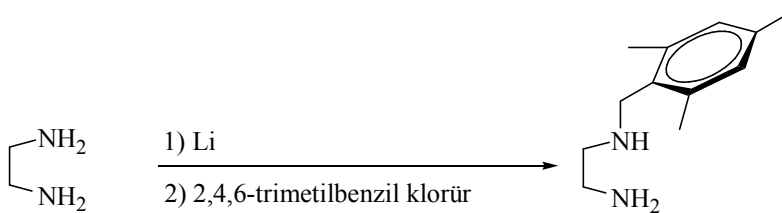
*N*-(Etoksietil)etilendiamin (15.56 g; 131.8 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (19.3 mL; 17.3 g; 145.2 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120 °C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve HNMe<sub>2</sub>'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (58-60 °C/ 0.01 mmHg). Verim: 15.7 g; % 94.

## 2.8. 1-(Etoksietil)-3-(sikloheksilmetil)imidazolinyum bromür, 1d



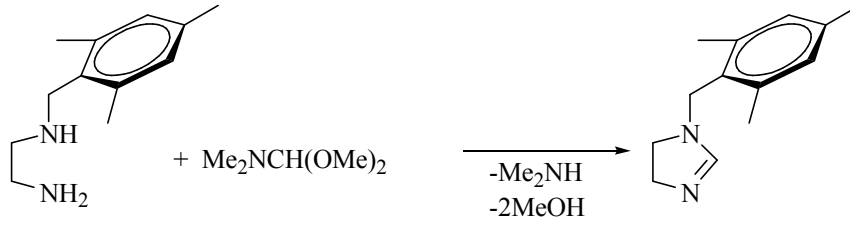
1-(etoksietil)imidazolinin (1.42 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözültisine sikloheksilmetil bromür (1.95 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 12 saat 80-90 °C de ısıtıldı. Eter eklenince kıvamlı bir sıvı oluştu. Elde edilen kıvamlı sıvı dietil eter ile yıkandı (4x10 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: % 91 (3.06 g), e.n.: 28 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OBr: Hesaplanan C: 52.67, H: 8.52, N: 8.77; bulunan C: 52.56, H: 8.48, N: 8.68.

## 2.9. N-(2,4,6-Trimetilbenzil) etilendiamin



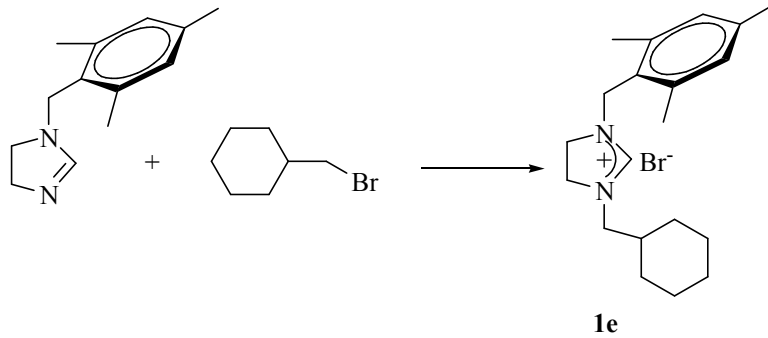
Etilendiamin (60 mL; 54g; 900 mmol) içerisinde Li (0.25 g; 36.02 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110 °C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça 2,4,6-trimetilbenzil klorür (6 g; 35.57 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat 110 °C de ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı, geride kalan madde damıtıldı (98-100 °C / 0.01 mmHg). Verim: 4.12 g; % 60

## 2.10. 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolin



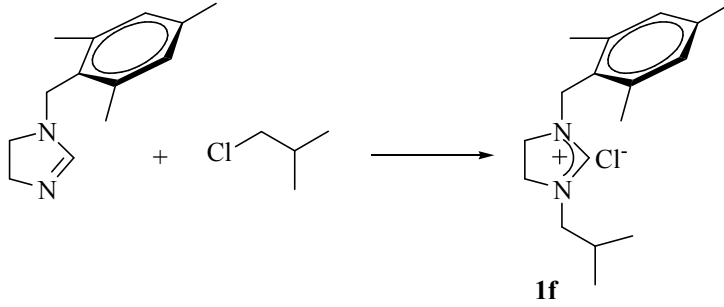
*N*-(2,4,6-trimetilbenzil)etilendiamin (4.1 g; 21.25 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (3.1 mL; 2.76 g; 23.15 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120 °C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve HNMe<sub>2</sub>'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (108-109 °C / 0.01 mmHg ). Verim: 4.25 g; % 99.

## 2.11. 1-Sikloheksilmetil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 1e



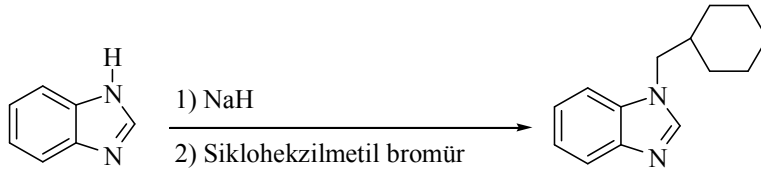
1-(2,4,6-Trimetilbenzil)imidazolinin (2.0 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine sikloheksilmetil bromür (1.95 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 8 saat 80 °C'de ısıtıldı. Dietil eter (15 mL) eklendikten sonra beyaz katı elde edildi. Elde edilen katı süzülüp dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra etil alkol/dietil eter (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: % 86 (3.40 g), e.n.:228-229 °C,  $\nu_{\text{CN}}= 1615 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br: Hesaplanan C: 63.32, H: 8.24, N: 7.38; bulunan C: 63.29, H: 8.19, N: 7.25.

## 2.12. 1-İzopropil-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum bromür, 1f



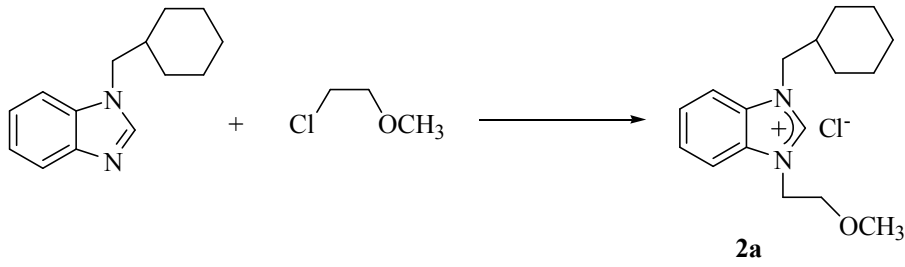
**1f** bileşiği 1-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (2.0 g, 10 mmol) ve 2-metil-3-kloropropan (1.0 g, 11 mmol) etkileşiminden **1e** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 88 (2.64 g), e.n.:185-186 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1621 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Cl}$ : Hesaplanan C: 68.78, H: 9.85, N: 9.44; bulunan C: 68.71, H: 9.88, N: 9.38.

## 2.13. 1-Sikloheksilmetilbenzimidazol



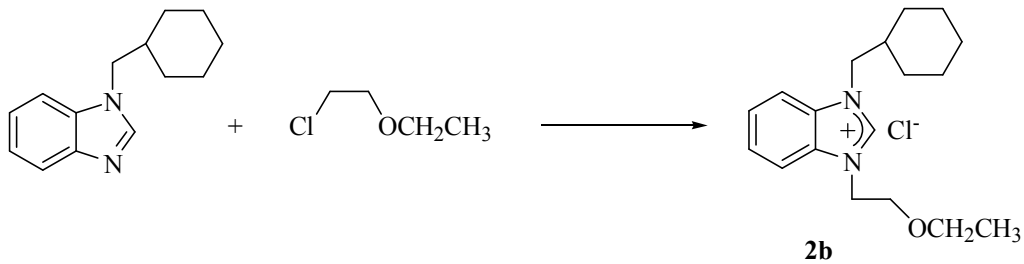
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk'e yağı hekzan ile yıkayıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiliye benzimidazol (1.18 g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine sikloheksilmetil bromür (1.94 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında refluks edildi. THF vakumda çekildi, diklormetan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklormetan/dietil eterde kristallendirildi. Verim: %93 (1.80 g), e.n.:132-133 °C.

#### 2.14. 1-(Metoksietil)-3-(sikloheksilmetil)benzimidazolyum klorür, 2a



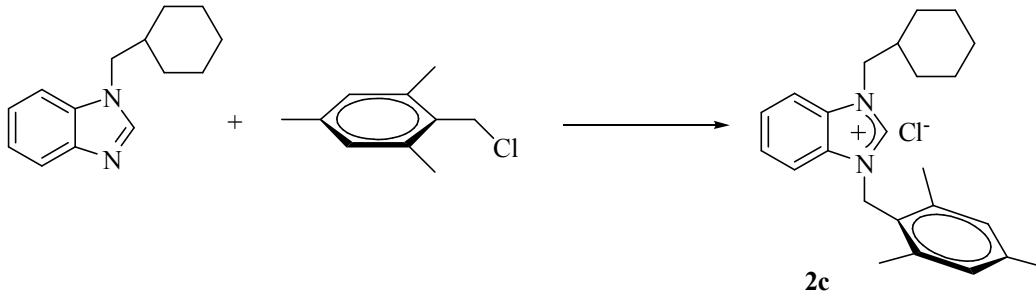
1-sikloheksilmetilbenzimidazolün (2.15 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2-metoksietil klorür (1.04 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve bir saat oda sıcaklığında on iki saat de 80 °C’ de karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Elde edilen katı süzülüp dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutulduktan sonra etil alkol/ dietil eter (1:2) karışında kristallendirildi. Verim: % 91 (2.91 g), e.n.:166-167 °C,  $\nu_{(CN)}= 1571 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>OCl: Hesaplanan C: 66.11, H: 8.16, N: 9.07; bulunan C: 66.39, H: 8.24, N: 8.99.

#### 2.15. 1-(Etoksietil)-3-(sikloheksilmetil)benzimidazolyum klorür, 2b



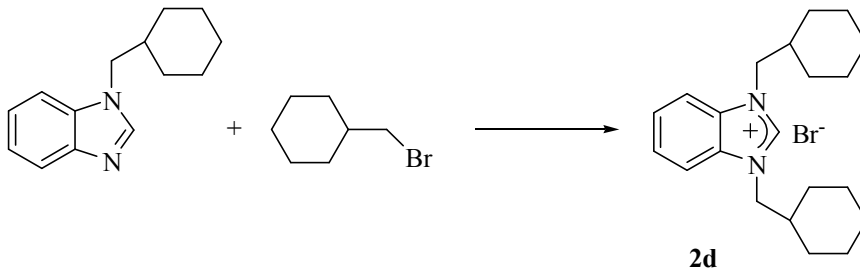
**2b** Bileşiği 1-sikloheksilmetilbenzimidazol (2.15 g, 10 mmol) ve 2-etoksietil klorür (1.2 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 89 (2.98 g), e.n.:188-189 °C,  $\nu_{(CN)}= 1572 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>OCl: Hesaplanan C: 66.96, H: 8.43, N: 8.68; bulunan C: 66.87, H: 8.51, N: 8.73.

## 2.16. 1-(Sikloheksilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



**2c** Bileşiği 1-sikloheksilmetilbenzimidazol (2.15 g, 10 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.85 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 90 (3.6 g), e.n.: 233-234 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1557 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Cl: Hesaplanan C: 75.07, H: 8.40, N: 7.30; bulunan C: 75.17, H: 8.51, N: 7.23.

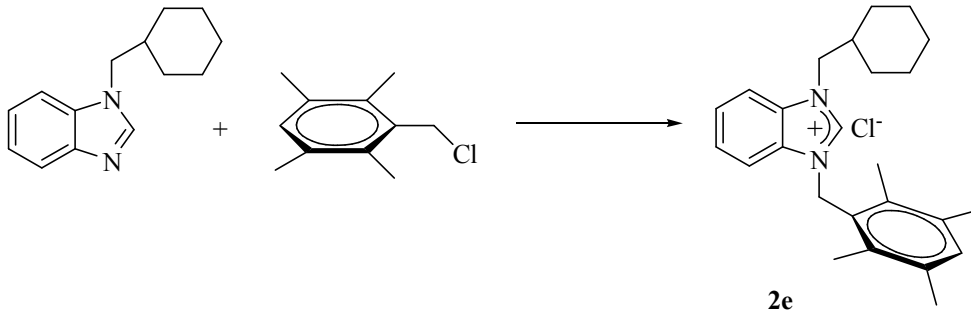
## 2.17. 1,3-di(Sikloheksilmetil)benzimidazolyum bromür, 2d



**2d** Bileşiği 1-sikloheksilmetilbenzimidazol (2.15 g, 10 mmol) ve sikloheksilmetil bromür (1.95 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 93 (3.81 g), e.n.: 145-146 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>Br: Hesaplanan C: 64.44, H: 7.98, N: 7.16; bulunan C: 64.38, H: 7.90, N: 7.23.

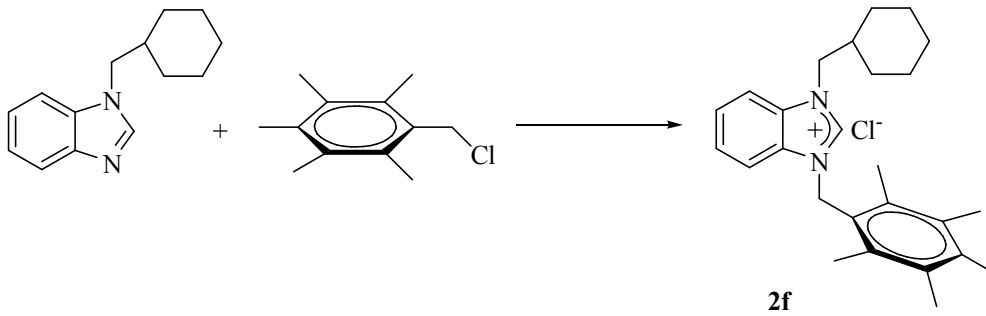


### 2.18. 1-(Sikloheksilmetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e



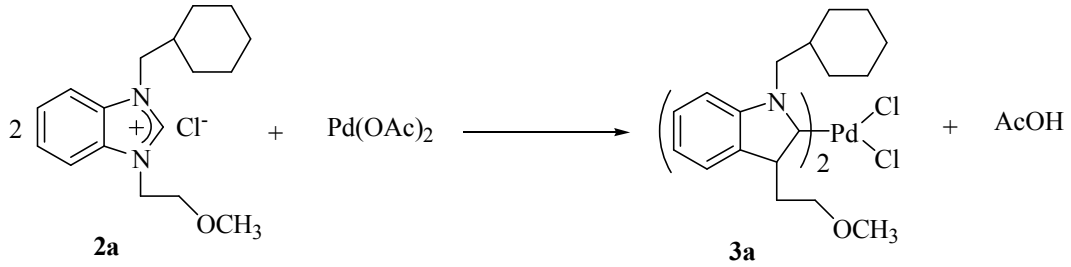
**2e** Bileşiği 1-sikloheksilmetilbenzimidazol (2.15 g, 10 mmol) ve 2,4,5,6-tetrametilbenzil klorür (2.01 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 88 (3.66 g), e.n.: 220-221 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1562 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl: Hesaplanan C: 75.63, H: 8.38, N: 7.06; bulunan C: 75.58, H: 8.29, N: 7.23.

### 2.19. 1-(Sikloheksilmetil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2f



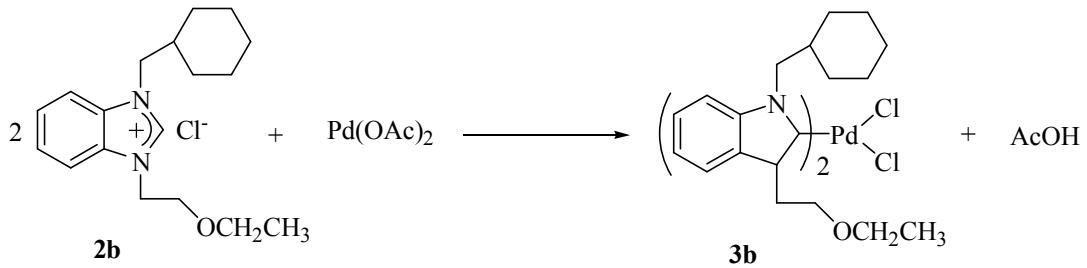
**2f** Bileşiği 1-sikloheksilmetilbenzimidazol (2.15 g, 10 mmol) ve 2,4,3,5,6-pentametilbenzil klorür (2.17 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: % 86 (3.71 g), e.n.: 235-236 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1561 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Cl: Hesaplanan C: 75.98, H: 8.58, N: 6.82; bulunan C: 75.89, H: 8.47, N: 6.76.

**2.20. Bis[1-(Metoksietil)-3-(sikloheksil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II),  
3a**



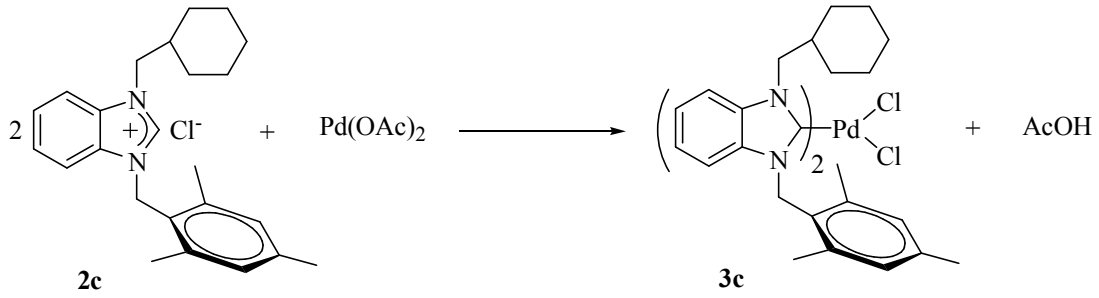
1-(Sikloheksilmetil)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür (0.31 g, 1 mmol) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. Önce oda sıcaklığında 3 saat, daha sonra 5 saat 50 °C'de, 5 saat 90 °C'de ve 4 saat 120 °C'de ısıtıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırılıp katı CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Et<sub>2</sub>O'de kristallendirildi. Elde edilen ürün dietil eterle (10 mL) yıkanarak kurutuldu. Verim: % 73 (0.29 g), e.n.: 233-234 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1423 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: Hesaplanan C: 56.40, H: 6.96, N: 7.74; bulunan C: 56.48, H: 6.87, N: 7.68.

**2.21. Bis[1-(Etoksietil)-3-(sikloheksilmetil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum  
(II), 3b**



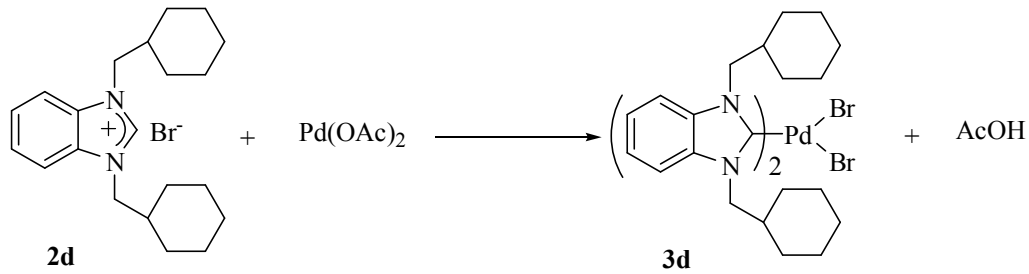
**3b** Bileşiği 1-(Etoksietil)-3-(sikloheksilmetil)benzimidazolyum klorür (0.32 g, 1 mmol) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 75 (0.3 g), e.n.: 213-214 °C,  $\nu_{(\text{CN})} = 1424 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>36</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: Hesaplanan C: 57.49, H: 7.24, N: 7.45; bulunan C: 57.35, H: 7.11, N: 7.36.

### 2.22. Bis[1-(Sikloheksilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3c



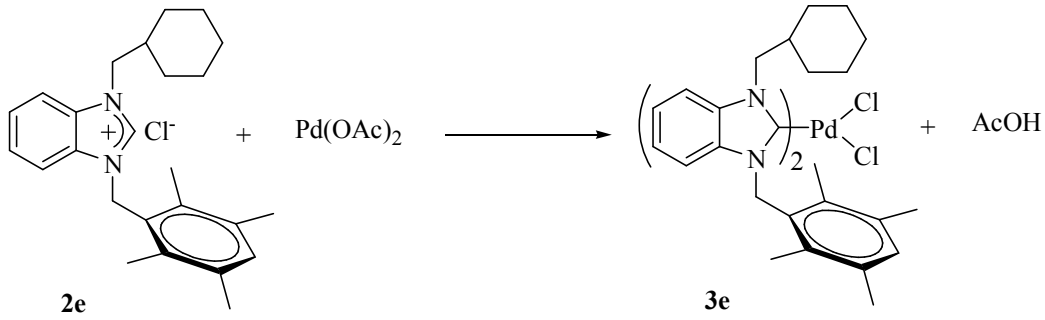
**3c** Bileşiği 1-(sikloheksilmetil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.38g, 1 mmol) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.11g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 71 (0.33 g), e.n.: 322 °C de bozundu,  $\nu_{(\text{CN})} = 1428 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pd: Hesaplanan C: 66.09, H: 7.16, N: 6.42; bulunan C: 65.96, H: 7.09, N: 6.46.

### 2.23. Bis[1,3-di(Sikloheksilmetil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3d



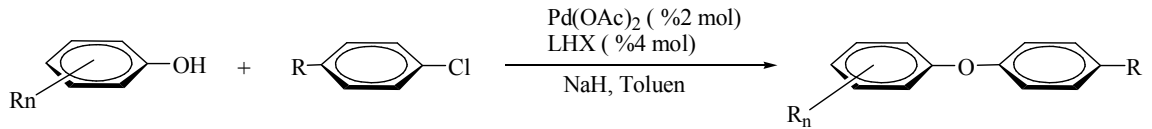
**3d** Bileşiği 1,3-di(Sikloheksilmetil)benzimidazolyum bromür (0.39g, 1 mmol) ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.11g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **3a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 78 (0.36 g), e.n.: 324 °C de bozundu,  $\nu_{(\text{CN})} = 1432 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Pd: Hesaplanan C: 56.73, H: 7.03, N: 6.30; bulunan C: 56.68, H: 7.09, N: 6.43.

## 2.24. Bis[1-(sikloheksilmetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 3e



**3e** Bileşiği 1-(sikloheksilmetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.40g, 1 mmol) ve  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.11g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **3a** bileşiğine benzer şekilde sentelendi. Verim: % 72(0.35 g), e.n.: 340 °C' de bozundu,  $\nu_{(\text{CN})} = 1415 \text{ cm}^{-1}$ . % Element Analizi  $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ : Hesaplanan C: 66.70, H: 7.39, N: 6.22; bulunan C: 66.81, H: 7.52, N: 6.31.

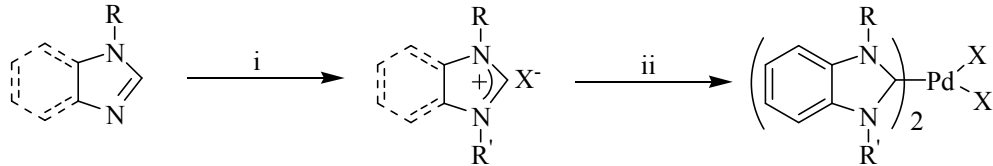
## 2.25. Diaril Eter Oluşumu



Kuru Schlenk tüpüne NaH (1.4 mmol) alındı. Fenol (1.1 mmol) ve toluen (3 mL) eklenerek 100°C'de 30 dakika argon altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2.0 mmol %), 1,3-dialkilazolyum halojenür (4.0 mmol %) ve aril klorür (1.0 mmol) eklenerek 100°C'de 20 saat ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra soğutulan karışım  $\text{Et}_2\text{O}$ 'le ekstrakte edildi, silika jel üzerinden süzöldü. Süzöntü vakumda deriştirilerek flash kromatografisiyle saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC ile yapıldı, verimler aril klorüre göre hesaplandı.

### 3.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde *N*-heterosiklik karbenlerin ve metal komplekslerinin sentezinde kullanılan yöntemler ve bu komplekslerin uygulama alanları belirtildi. Bu çalışmada tez konusuna uygun olarak karben öncülleri ve bunların bazı palladyum kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 3.1).



Reaktif ve şartlar: i) R' X, DMF ii) Pd(OAc)<sub>2</sub>, DMSO

**Şema 3.1** Sentezlenen karben öncülleri ve palladyum komplekslerinin genel gösterimi

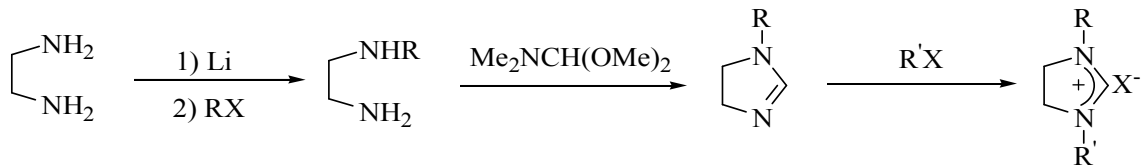
Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- N*-üzerinde R grubu içeren karben öncüllerinin sentezi
- Sentezlenen karben öncüllerinden Pd-NHC komplekslerinin sentezi
- İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben öncüllerinin diaril eter oluşumundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi

#### 1.2.İmidazolyum Tuzlarının Sentezi

*N*-Alkil imidazolinin sentezi için etilendiamin; lityum ile etkileştirilip uygun alkil halojenür ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal ile *N*-alkil imidazoline dönüştürüldü ve oluşan ürüne farklı alkil halojenür ilave edilerek imidazolidinyum tuzları sentezlendi (**1a-f**)

(Şema 3.2).

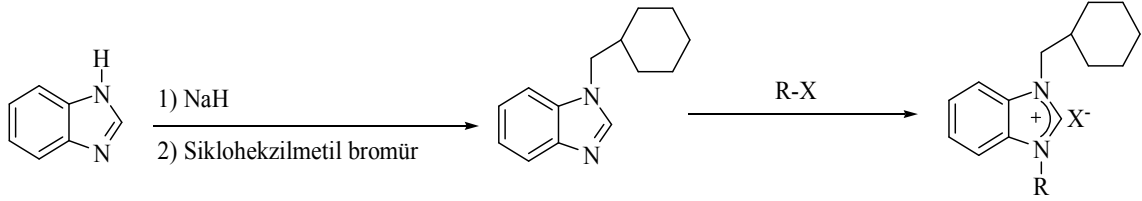


|           |  |  |       |
|-----------|--|--|-------|
| <b>1a</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                    | R'= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                           | X= Br |
| <b>1b</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                    | R'= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4-2,3,5,6</sub>  | X= Cl |
| <b>1c</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                    | R'= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5-2,3,4,5,6</sub> | X= Cl |
| <b>1d</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                    | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                            | X= Br |
| <b>1e</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3-2,4,6</sub> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                            | X= Br |
| <b>1f</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3-2,4,6</sub> | R= CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                         | X= Cl |

**Şema 3.2.** İmidazolyum tuzlarının sentezi

### 1.3. Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

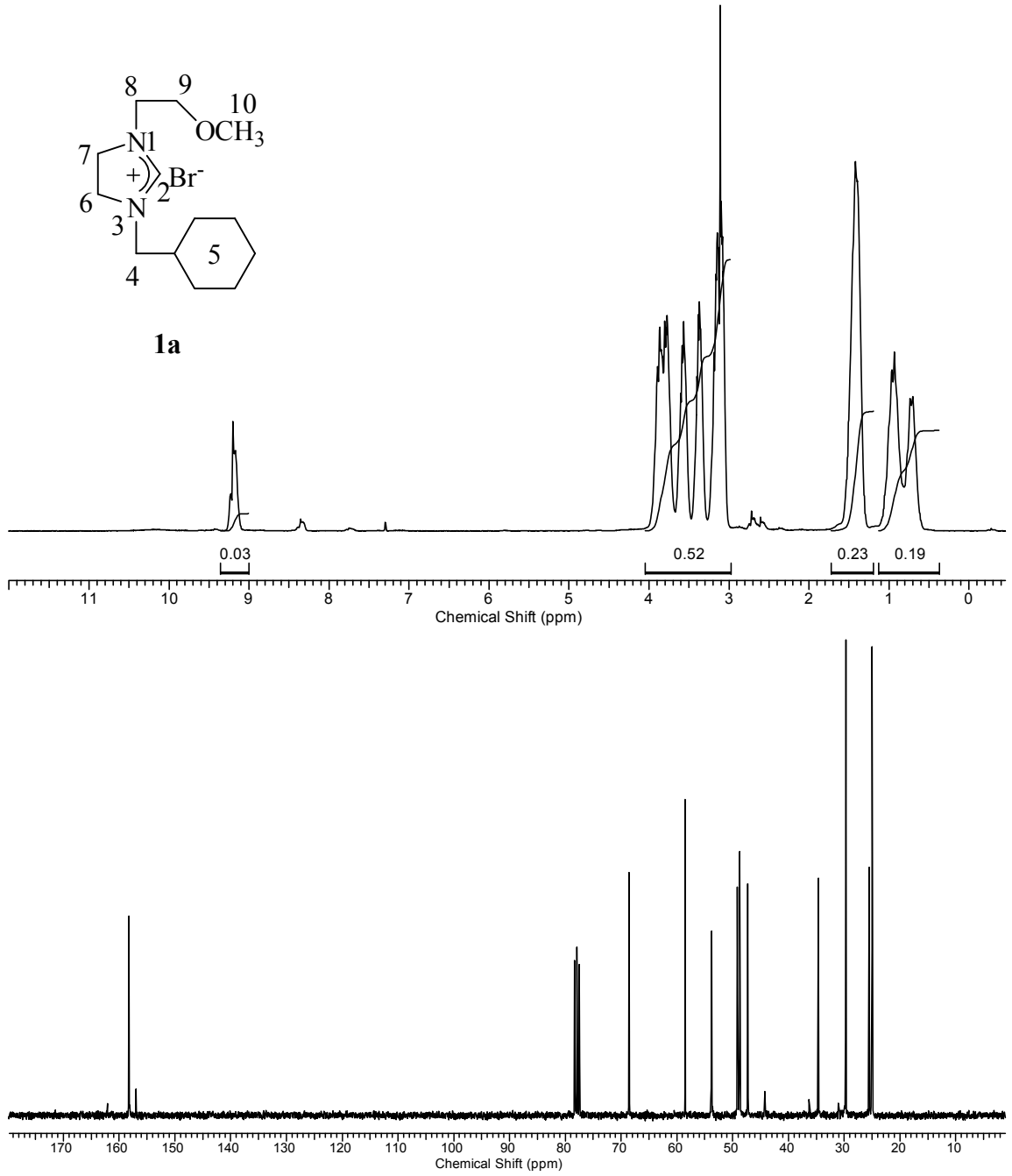
Benzimidazol NaH ile etkileştirilerek hidrojeni alınıp sikloheksilmetil bromür ile tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün saflaştırılıp farklı alkil halojenür ilave edilerek benzimidazolyum tuzları sentezlendi (**2a-f**) (Şema3.3).



|           |   |       |
|-----------|---|-------|
| <b>2a</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                     | X= Cl |
| <b>2b</b> | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | X= Cl |
| <b>2c</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6 | X= Cl |
| <b>2d</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                       | X= Br |
| <b>2e</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6             | X= Cl |
| <b>2f</b> | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -2,3,4,5,6            | X= Cl |

#### Şema 3.3. Benzimidazolyum tuzlarının sentezi

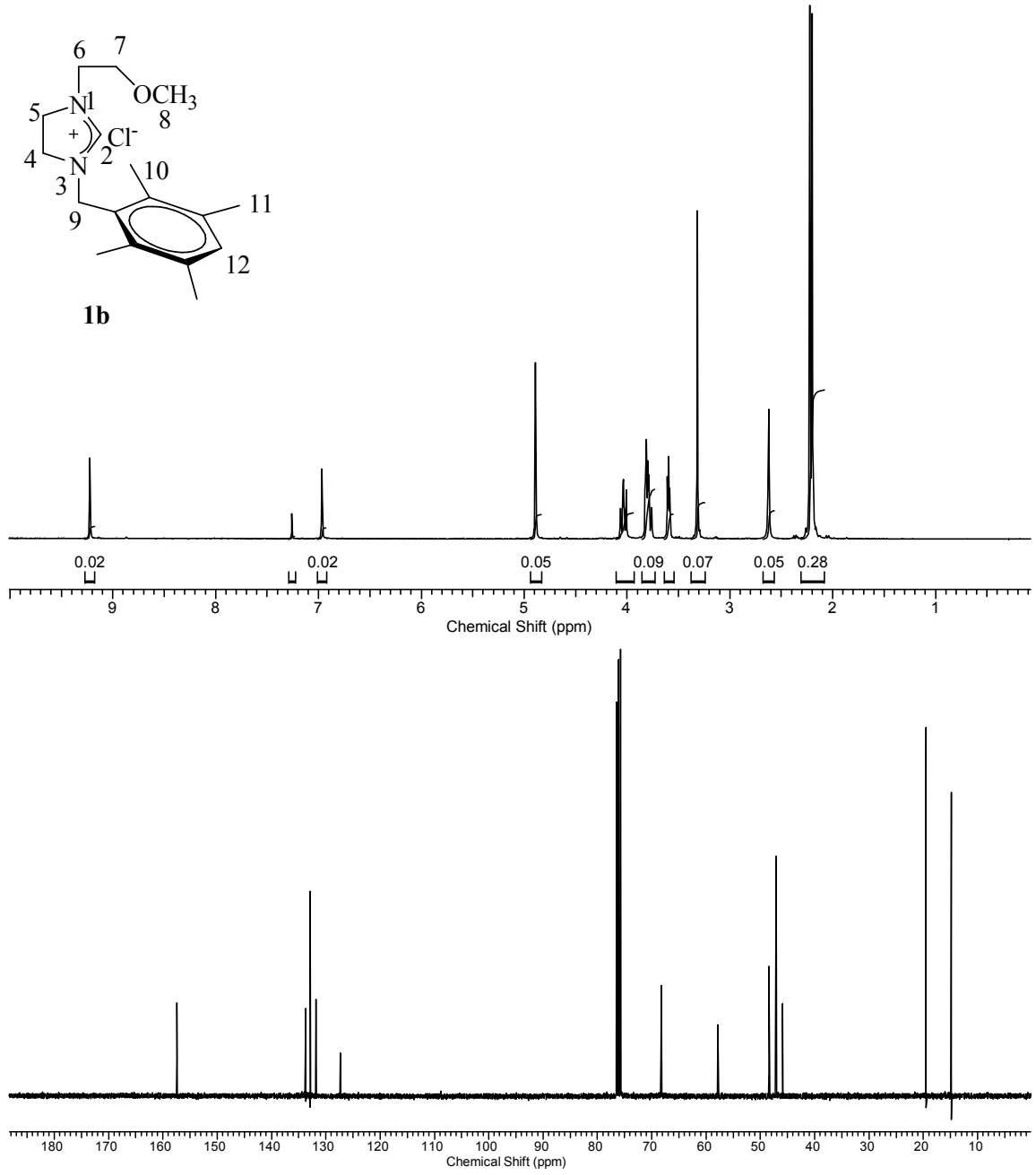
Sentezlenen imidazolinyum tuzlarına ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.6 da, benzimidazolyum tuzlarına ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 3.7-3.12’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.12’ de sunulmuştur.



**Şekil 3.1.** 1a bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

**Çizelge 3.1.** 1a bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 9.21 (s, 1H)                     | 158.22                              | -        |
| 4     | 3.15 (d, 2H)                     | 49.15                               | 2.4      |
| 5     | 0.72-1.41(m, 10H)                | 25.0, 25.56, 34.86, 39.7            | -        |
| 6     | 3.38 (t, 2H)                     | 47.27                               | 4.8      |
| 7     | 3.59 (t, 2H)                     | 48.75                               | 4.8      |
| 8     | 3.59 (t, 2H)                     | 53.80                               | 6.4      |
| 9     | 3.89 (m, 2H)                     | 68.59                               | -        |
| 10    | 3.11 (s, 3H)                     | 58.52                               | -        |



Şekil 3.2. 1b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.2. 1b bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 9.22 (s, 1H)                     | 157.52                              | -        |
| 4,5   | 3.76-3.81 (m, 4H)                | 47.05                               | -        |
| 6     | 4.04 (t, 2H)                     | 45.93                               | 8.0      |
| 7     | 3.60 (t, 2H)                     | 57.93                               | 8.0      |
| 8     | 3.32 (s, 3H)                     | 68.32                               | -        |
| 9     | 4.89 (s, 2H)                     | 48.41                               | -        |
| 10    | 2.20 (s, 6H)                     | 14.94                               | -        |
| 11    | 2.22 (s, 6H)                     | 19.52                               | -        |
| 12    | 6.97 (s, 1H)                     | 127.3, 131.8, 132.9, 133.7          | -        |

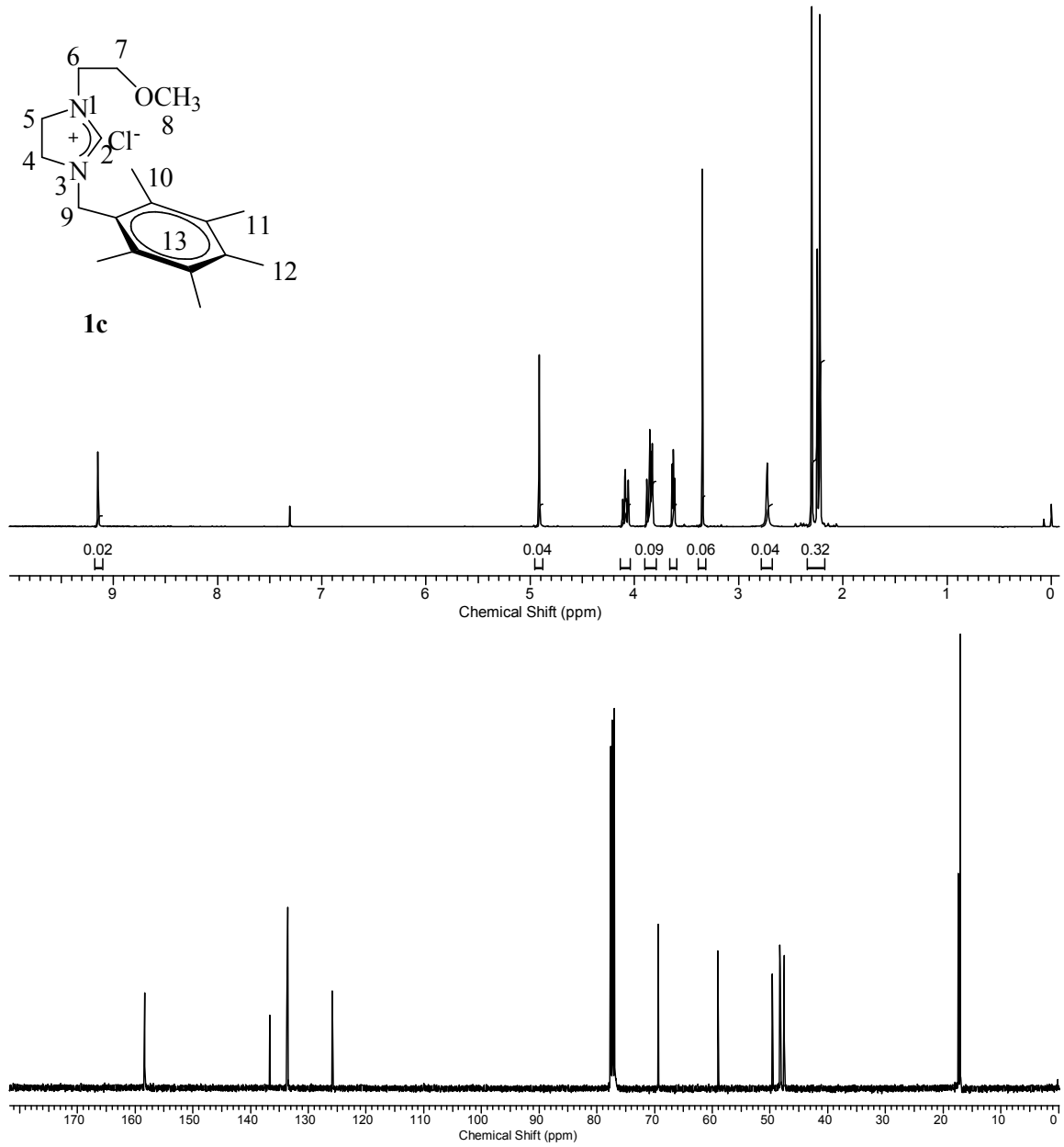


**1a** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.1)  $^2\text{C-}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.21$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.38$  ve  $\delta=3.59$  ppm'de ( $J=4.8$  Hz) triplet olarak;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta=3.11$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni  $\delta=3.89$  ppm'de multipler;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni de  $\delta=3.79$  ppm'de ( $J=4.8$  Hz) triplet vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=0.72$  ppm ve  $\delta=1.41$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=3.15$  ppm'de dublet ( $J=2.4$  Hz) olarak gözlenir.

**1a** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=158.22$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=48.75$  ve  $47.27$  ppm'de sinyal verir.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=58.52$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=68.59$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=53.80$  ppm'de gözlenmiştir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.00$ ;  $25.56$ ;  $34.86$  ve  $39.70$  ppm'de, gelirken  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=49.15$  ppm'de sinyal verir.

**1b** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.2)  $^2\text{C-}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.22$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.76$  ve  $\delta=3.81$  ppm'de multipler olarak;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta=3.32$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni  $\delta=3.60$  ppm'de triplet ( $J=8.0$  Hz);  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni de  $\delta=4.04$  ppm'de triplet ( $J=8.0$  Hz) vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.20$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.22$  ppm'de singlet vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik grubunun hidrojenleri  $\delta=4.89$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  hidrojeni  $\delta=6.97$  ppm'de singlet olarak gelmektedir.

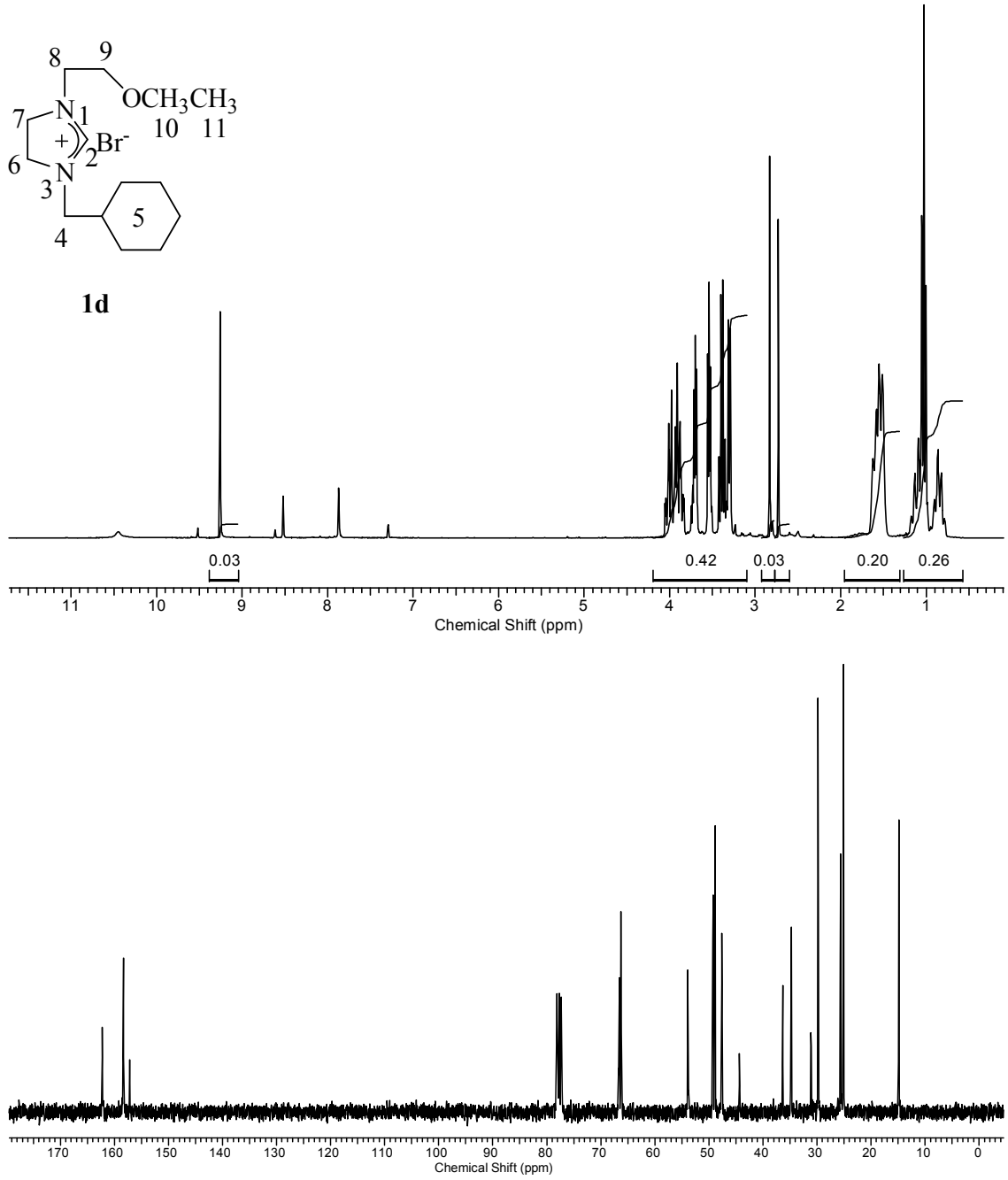
**1b** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.2) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=157.52$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.05$  ppm'de sinyal verir.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=68.32$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=57.93$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=45.93$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,6}$  karbonları  $\delta=14.94$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-3,5}$  karbonları  $\delta=19.52$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$   $\delta=48.41$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_{4-2,3,5,6}$  karbonları  $\delta=127.3$ ;  $131.8$ ;  $132.9$ ;  $133.7$  ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.3. 1c bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.3. 1c bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR veriler

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 9.15 (s, 1H)                     | 157.5                               | -        |
| 4,5   | 3.83-3.88 (m, 4H)                | 47.5,48.2                           | -        |
| 6     | 4.09 (t, 2H)                     | 48.31                               | 8.0      |
| 7     | 3.63 (t, 2H)                     | 59.05                               | 8.0      |
| 8     | 3.35 (s, 3H)                     | 69.4                                | -        |
| 9     | 4.91 (s, 2H)                     | 49.64                               | -        |
| 10    | 2.22 (s, 6H)                     | 17.12                               | -        |
| 11    | 2.30 (s, 6H)                     | 17.12                               | -        |
| 12    | 2.25 (s,3H)                      | 17.43                               | -        |
| 13    | -                                | 125.9, 133.6, 136.7,                | -        |



Şekil 3.4. 1d bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.4. 1d bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

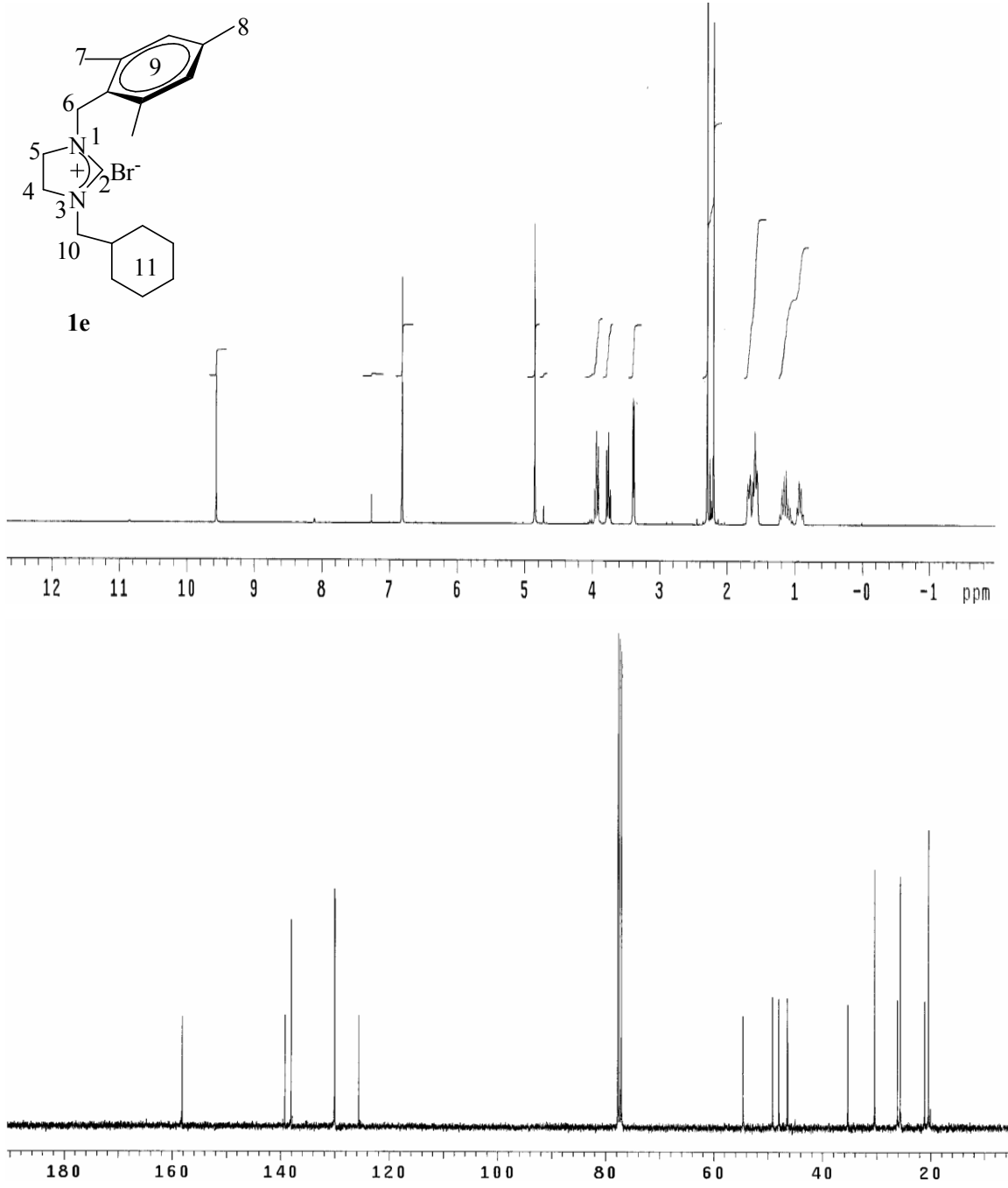
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)    | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--|----------|
| 2     | 9.26 (s, 1H)                     | 158.4                                  | -        |
| 4     | 9.02 (d, 2H)                     | 49.22                                  | 9.2      |
| 5     | 0.78-1.63(m, 11H)                | 25.09, 25.66, 29.8, 31.1, 34.77, 36.34 | -        |
| 6-7   | 3.79-3.95 (m, 4H)                | 47.6, 48.9                             | -        |
| 8     | 3.7(t, 2H)                       | 53.9                                   | 6.4      |
| 9     | 3.54 (t, 2H)                     | 66.6                                   | 8.2      |
| 10    | 3.43 (q, 2H)                     | 66.3                                   | 9.2      |
| 11    | 1.03 (t, 3H)                     | 14.84                                  | -        |

**1c** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.3)  $^2\text{C-}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.15$  ppm'de singlet olarak gelirken, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.83$  ve  $\delta=3.88$  ppm'de multipler olarak;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta=3.35$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni  $\delta=3.63$  ppm'de triplet ( $J=8.0$  Hz);  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  hidrojeni de  $\delta=4.09$  ppm'de triplet ( $J=8.0$  Hz) vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.22$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.30$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.25$  ppm'de singlet vermektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,5,6}$  grubuna ait benzilik grubunun hidrojenleri  $\delta=4.91$  ppm'de singlet olarak gelmektedir.

**1c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=158.40$  ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.05$  ve  $\delta=48.20$  ppm'de sinyal verir.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=59.03$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=69.40$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta=48.30$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.22$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-3,5}$  karbonları  $\delta=17.06$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-4}$  karbonları  $\delta=17.35$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$   $\delta=49.06$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{-2,3,4,5,6}$  karbonları  $\delta=125.69$ ;  $133.57$ ;  $136.69$  ppm'de gözlenmiştir.

**1d** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.4)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.26$  ppm'de singlet olarak gelirken, O $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta=1.03$  ppm'de triplet ( $J=6.8$  Hz), O $\text{CH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta=3.43$  ppm'de kuartet ( $J=9.2$  Hz) olarak gelmektedir. N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  hidrojenleri sırasıyla  $\delta=3.70$  ve  $3.54$  ppm'de triplet ( $J=6.4$  ve  $8.2$  Hz) olarak sinyal verirken, sırasıyla N- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.79$  ve  $\delta=3.95$  ppm'de multipler olarak gelirken; Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=0.78$  ppm ve  $\delta=1.63$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=3.30$  ppm'de dublet ( $J=9.2$  Hz) olarak gözlenir.

**1d** Bileşiğine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=158.4$  ppm'de; O $\text{CH}_2\text{CH}_3$  karbonları sırasıyla  $\delta=66.3$  ve  $14.84$  ppm'de gözlenmektedir. N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları sırasıyla  $\delta=53.9$  ve  $66.6$  ppm'de; N $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=47.6$  ve  $48.9$  ppm'de sinyal verir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.09$ ;  $25.66$ ;  $29.80$ ;  $31.10$ ;  $34.77$  ve  $36.34$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-CH}_{11}$  karbonu  $\delta=49.22$  ppm'de sinyal verir.



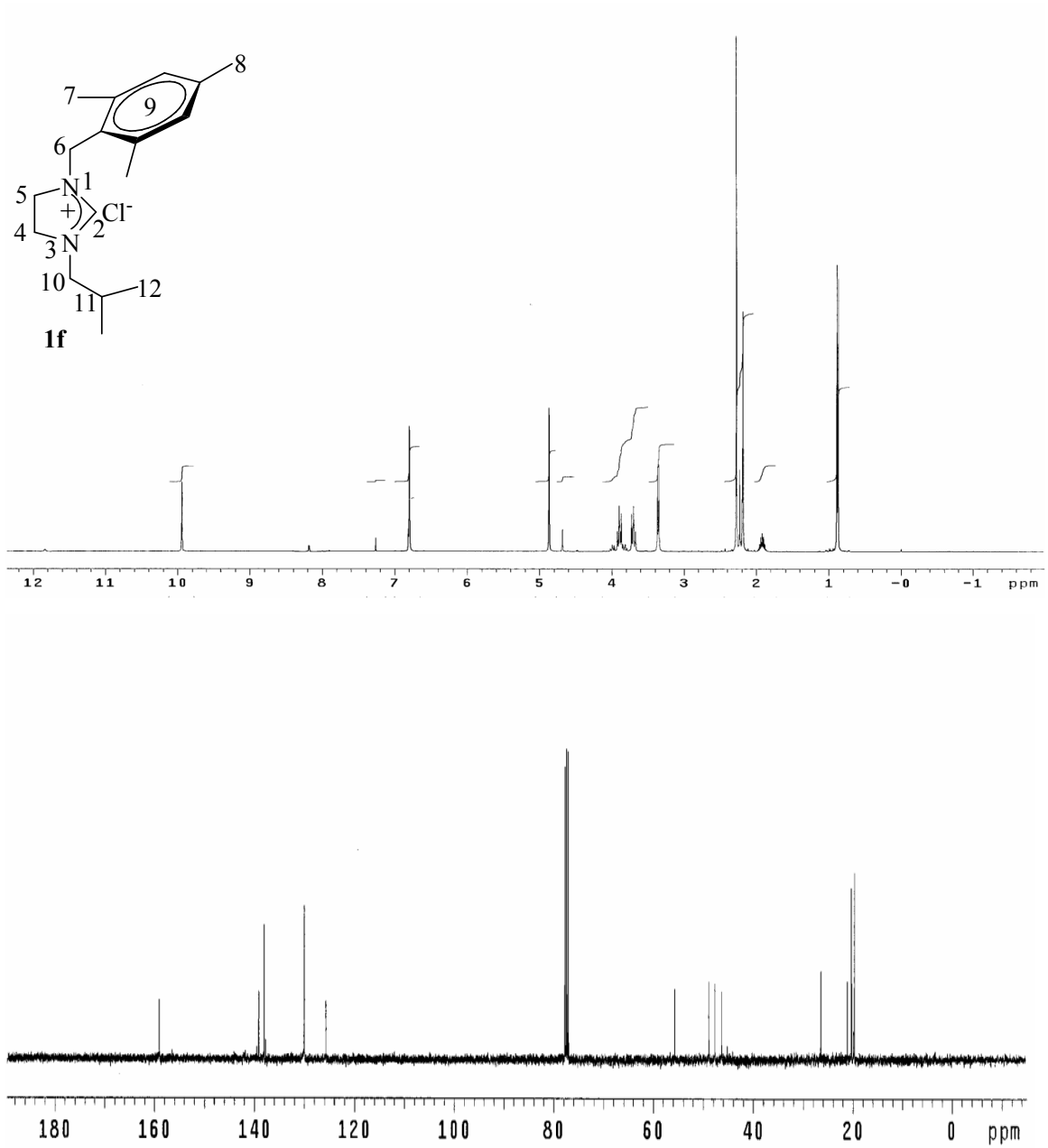
Şekil 3.5. **1e** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.5. **1e** Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz)  |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| 2     | 9.56 (s, 1H)                     | 158.14                              | -         |
| 4,5   | 3.75-3.93 (t, 4H)                | 48.00,49.15                         | 10.4-10.8 |
| 6     | 4.85 (s, 2H)                     | 54.61                               | -         |
| 7     | 2.29 (s, 6H)                     | 20.39                               | -         |
| 8     | 2.20 (s, 3H)                     | 21.12                               | -         |
| 9     | 6.81 (s, 2H)                     | 125.61, 130.03, 138.04, 139.19      | -         |
| 10    | 3.38 (d, 2H)                     | 46.39                               | 7.2       |
| 11    | 0.90-1.69 (m,3H)                 | 25.61, 26.13, 30.36, 35.32          | -         |

**1e** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.5)  $^2\text{C-}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.56$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.75$  ppm'de triplet ( $J=10.8$  Hz) ve  $\delta=3.93$  ppm'de triplet ( $J=10.4$  Hz) olarak;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.29$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.20$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  hidrojeni  $\delta=6.82$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  grubuna ait benzilik grubunun hidrojenleri  $\delta=4.85$  ppm'de singlet olarak gelmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=0.9 - 1.69$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=3.38$  ppm'de dublet ( $J=7.2$  Hz) olarak gözlenir.

**1e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=158.14$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=48.00$  ve  $\delta=49.15$  ppm'de sinyal verir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$  karbonları  $\delta=20.39$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$  karbonları  $\delta=21.12$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$   $\delta=54.61$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  karbonları  $\delta= 125.61; 130.03; 138.04; 139.19$  ppm'de gözlenmiştir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.61; 26.13; 30,36$  ve  $35.32$  ppm'de, gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=46.39$  ppm'de sinyal verir.



Şekil 3.6. 1f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

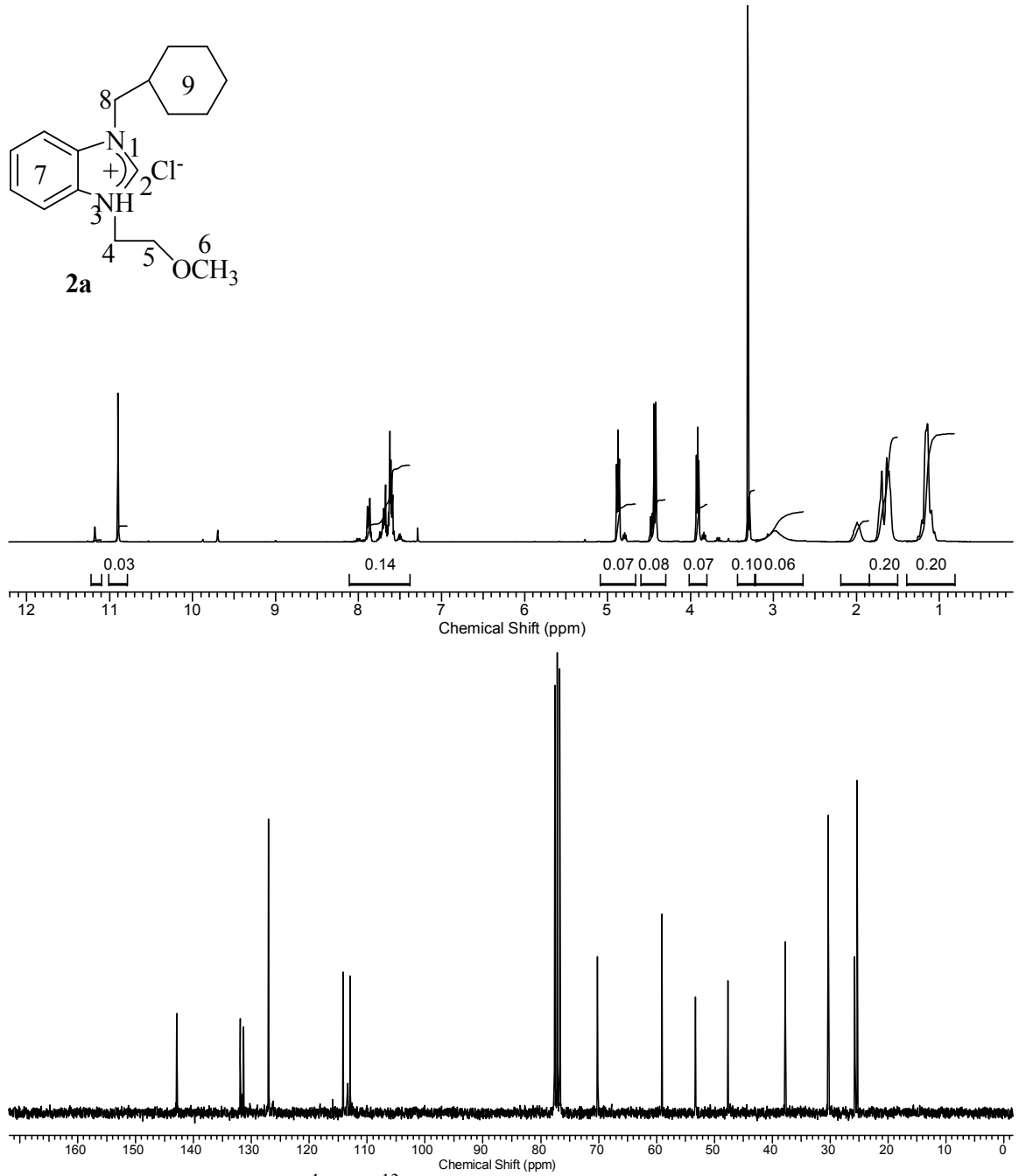
Çizelge 3.6. 1f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | J (Hz)    |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| 2     | 9.94 (s, 1H)                     | 158.00                              | -         |
| 4,5   | 3.69-3.89 (t, 4H)                | 46.32, 47.68                        | 10.4-10.4 |
| 6     | 4.87 (s, 2H)                     | 55.69                               | -         |
| 7     | 2.27 (s, 6H)                     | 20.27                               | -         |
| 8     | 2.18 (s, 3H)                     | 21.10                               | -         |
| 9     | 6.81 (s, 2H)                     | 125.66, 130.00, 138.02, 139.12      | -         |
| 10    | 3.36 (d, 2H)                     | 48.88                               | 7.6       |
| 11    | 1.92(q, 1H)                      | 26.40                               | 6.4       |
| 12    | 0.88 (d,6H)                      | 19.73                               | 6.4       |

**1f** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.6)  $^2\text{C-}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=9.94$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  hidrojenleri  $\delta=3.69$  ppm'de triplet ( $J=10.4$  Hz) ve  $\delta=3.89$  ppm'de triplet ( $J=10.4$  Hz) olarak;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.27$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=21.10$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  hidrojeni  $\delta=6.81$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  grubuna ait benzilik grubunun hidrojenleri  $\delta=4.87$  ppm'de singlet olarak gelmektedir. İzopropil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=0.88$  ppm'de ( $J=6.4$  Hz) dublet;  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta=1.92$  ppm'de kuartet ( $J=6.4$  Hz);  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  hidrojeni  $\delta=3.36$  ppm'de dublet ( $J=7.6$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**1f** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=158.00$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  karbonları  $\delta=46.32$  ve  $\delta=47.68$  ppm'de sinyal verir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-3,6}$  karbonları  $\delta=20.27$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-4}$  karbonları  $\delta=21.10$  ppm'de gözlenmiştir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$   $\delta=55.69$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-2,4,6}$  karbonları  $\delta=125.66$ ;  $130.00$ ;  $138.02$ ;  $139.12$  ppm'de gözlenmiştir. İzopropil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  karbonları  $\delta=19.73$  ppm'de,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta=26.40$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  karbonu  $\delta=48.88$  ppm'de sinyal verir.

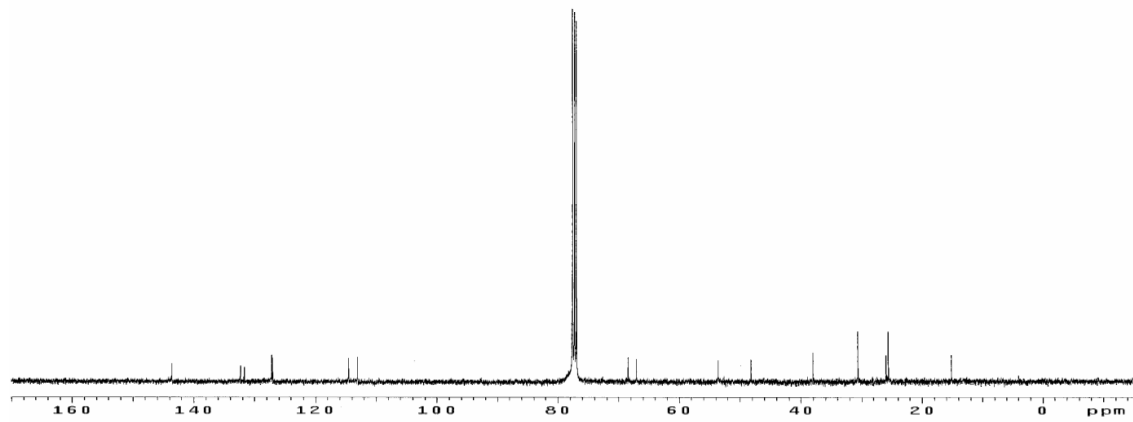
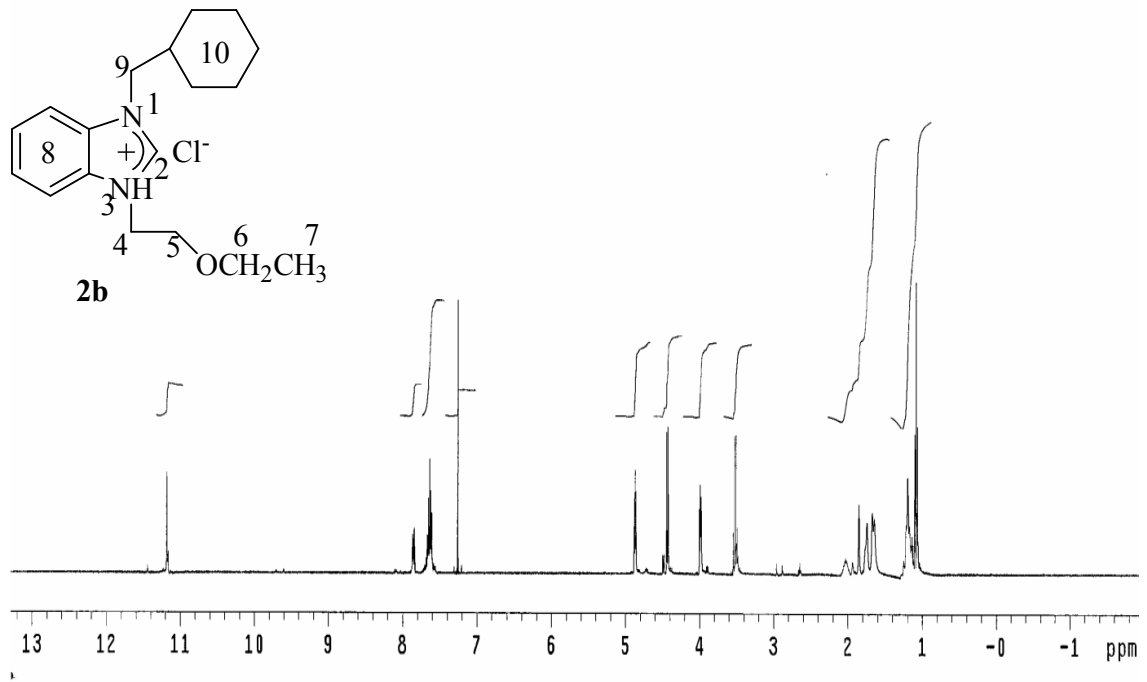




Şekil 3.7. 2a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.7. 2a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 11.94(s, 1H)                     | 143.2                               | -        |
| 4     | 4.84(t, 2H)                      | 53.6                                | 4.8      |
| 5     | 3.89 (t, 2H)                     | 70.4                                | 4.8      |
| 6     | 3.28 (s, 3H)                     | 58.3                                | -        |
| 7     | 7.56-7.85 (m, 4H)                | 113.1, 114.4, 127.2, 131.6, 132.2   | -        |
| 8     | 4.39 (d, 2H)                     | 47.9                                | 7.2      |
| 9     | 1.05(m, 11H)                     | 25.5, 25.96, 30.33, 38.01           | -        |



Şekil 3.8. 2b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 2b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

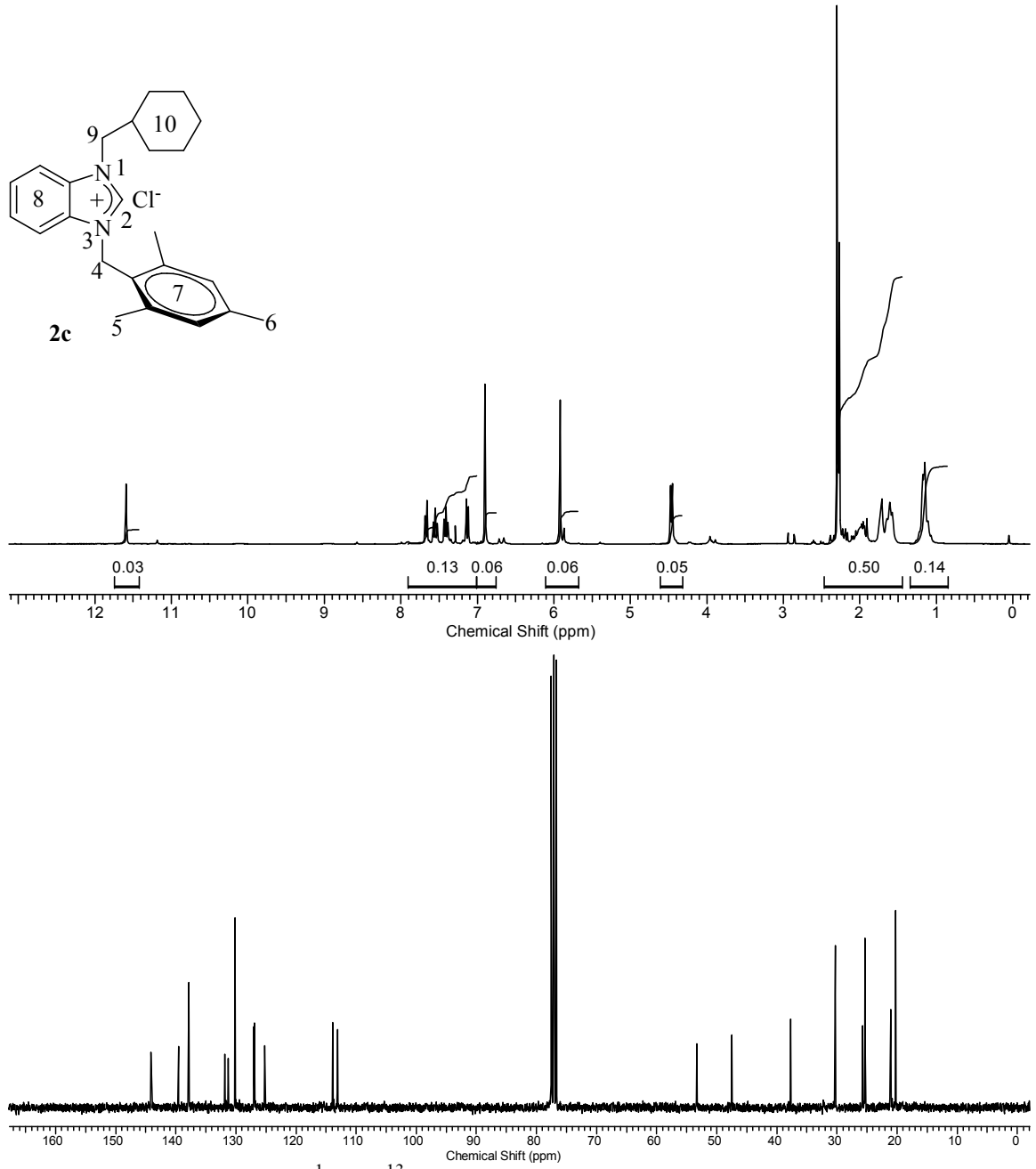
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)      | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--|----------|
| 2     | 11.18(s, 1H)                     | 143.6                                    | -        |
| 4     | 4.87(t, 2H)                      | 53.6                                     | 4.8      |
| 5     | 3.99 (s, 2H)                     | 64.4                                     | 4.8      |
| 6     | 3.52 (q, 2H)                     | 67.1                                     | 7.2      |
| 7     | 1.09 (t, 3H)                     | 15.2                                     | 7.2      |
| 8     | 7.61-7.87 (m, 4H)                | 113.0, 114.5, 127.1, 127.2, 131.7, 132.3 | -        |
| 9     | 4.43 (d, 2H)                     | 48.2                                     | 7.2      |
| 10    | 1.12-2.03 (m, 11H)               | 25.6, 25.9, 30.6, 38.1                   | -        |

**2a** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.7)  $^{13}\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=10.94$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta=3.28$  ppm'de singlet olarak pik vermektedir.  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri sırasıyla  $\delta=4.84$  ve  $3.89$  ppm'de triplet ( $J=4.8$  Hz) olarak sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  hidrojenleri  $\delta=7.56 - 7.85$  ppm'de multipler olarak gelmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.05 - 2.42$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.39$  ppm'de dublet ( $J=7.2$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**2a** Bileşiğine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta= 143.2$  ppm'de;  $\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta= 58.3$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları sırasıyla  $\delta= 53.6$  ve  $70.4$  ppm'de; aromatik gruba ait benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 113.1; 114.4; 127.2; 131.6; 132.2$  ppm'de gözlenir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.50; 25.96; 30.55$  ve  $38.01$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=47.9$  ppm'de sinyal verir. Bileşiğe ait veriler literatürle de uyum içindedir.

**2b** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.8)  $^{13}\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta= 11.18$  ppm'de singlet olarak gelirken,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$  hidrojenleri  $\delta= 1.09$  ppm'de triplet ( $J= 7.2$  Hz),  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$  hidrojenleri  $\delta= 3.52$  ppm'de kuartet ( $J= 7.2$  Hz) olarak gelmektedir.  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri sırasıyla  $\delta= 4.87$  ve  $3.99$  ppm'de triplet ( $J= 4.8$  Hz) olarak sinyal verirken. Aromatik gruba ait benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  hidrojenleri  $\delta= 7.61 - 7.87$  ppm'de multipler olarak gelmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.12 - 2.03$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.43$  ppm'de dublet ( $J=7.2$  Hz) olarak gözlenmektedir.

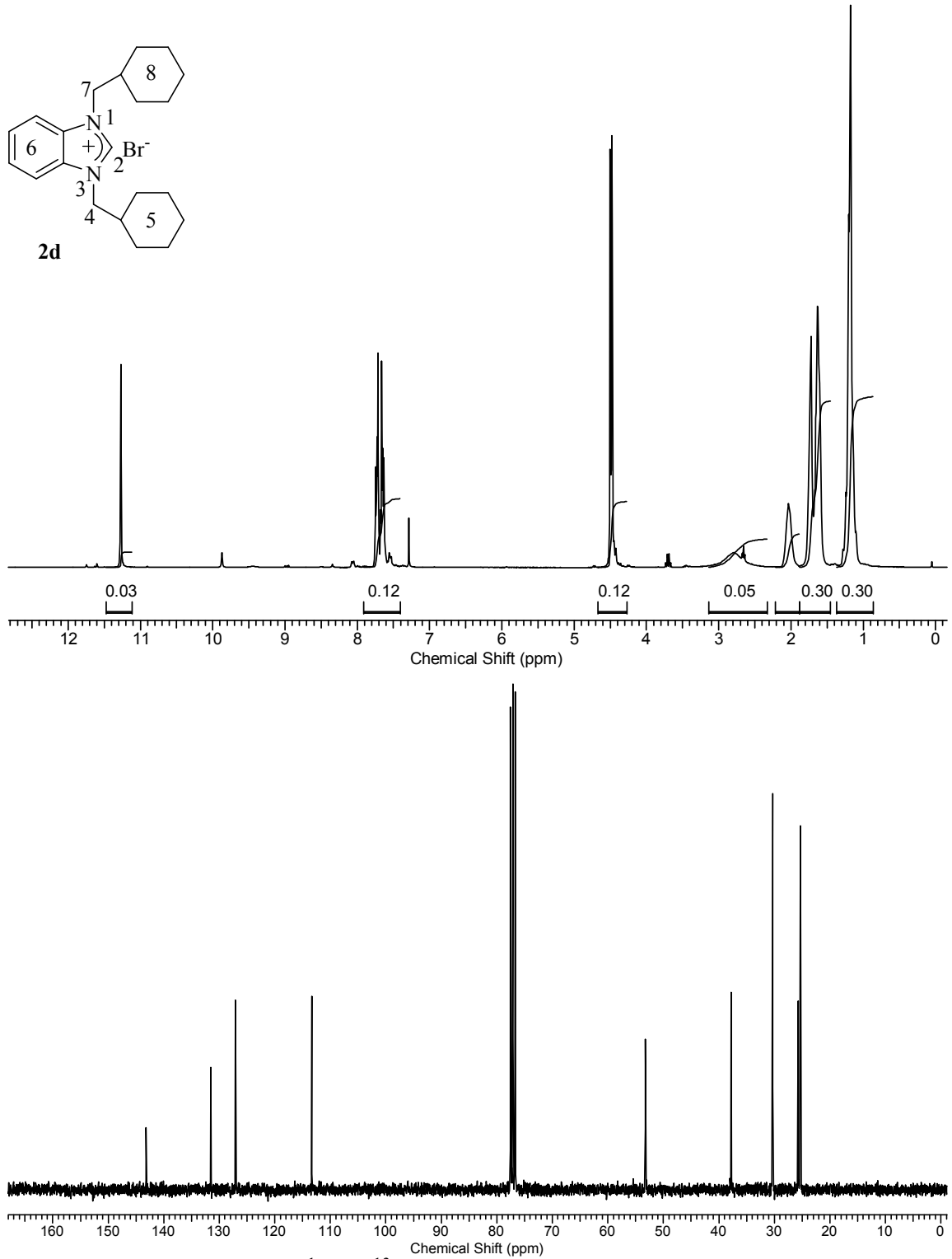
**2b** Bileşiğine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta= 143.6$  ppm'de;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  karbonları sırasıyla  $\delta= 67.1$  ve  $15.2$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonları sırasıyla  $\delta= 53.6$  ve  $68.4$  ppm'de; Aromatik gruba ait benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 113.0; 114.5; 127.1; 127.2; 131.7$  ve  $132.3$  ppm'de gözlenmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25,6; 25,9; 30,6$  ve  $38.1$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=48.2$  ppm'de sinyal verir.



Şekil 3.9. 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 2c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 11.15(s, 1H)                     | 144.1                               | -        |
| 4     | 5.88(s, 2H)                      | 53.5                                | -        |
| 5     | 2.29 (s, 6H)                     | 20.7                                | -        |
| 6     | 2.27 (s, 3H)                     | 16.3                                | -        |
| 7     | 6.89 (s, 2H)                     | 127.1, 133.8, 134.2, 135.2          | -        |
| 8     | 7.18-7.69 (m, 4H)                | 113.3, 114.1, 127.2, 131.6, 133.7   | -        |
| 9     | 4.46 (d, 2H)                     | 48.3                                | 7.0      |
| 10    | 1.56-1.73 (m, 11H)               | 25.6, 25.9, 30.5, 37.9              | -        |



Şekil 3.10. 2d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 2d Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

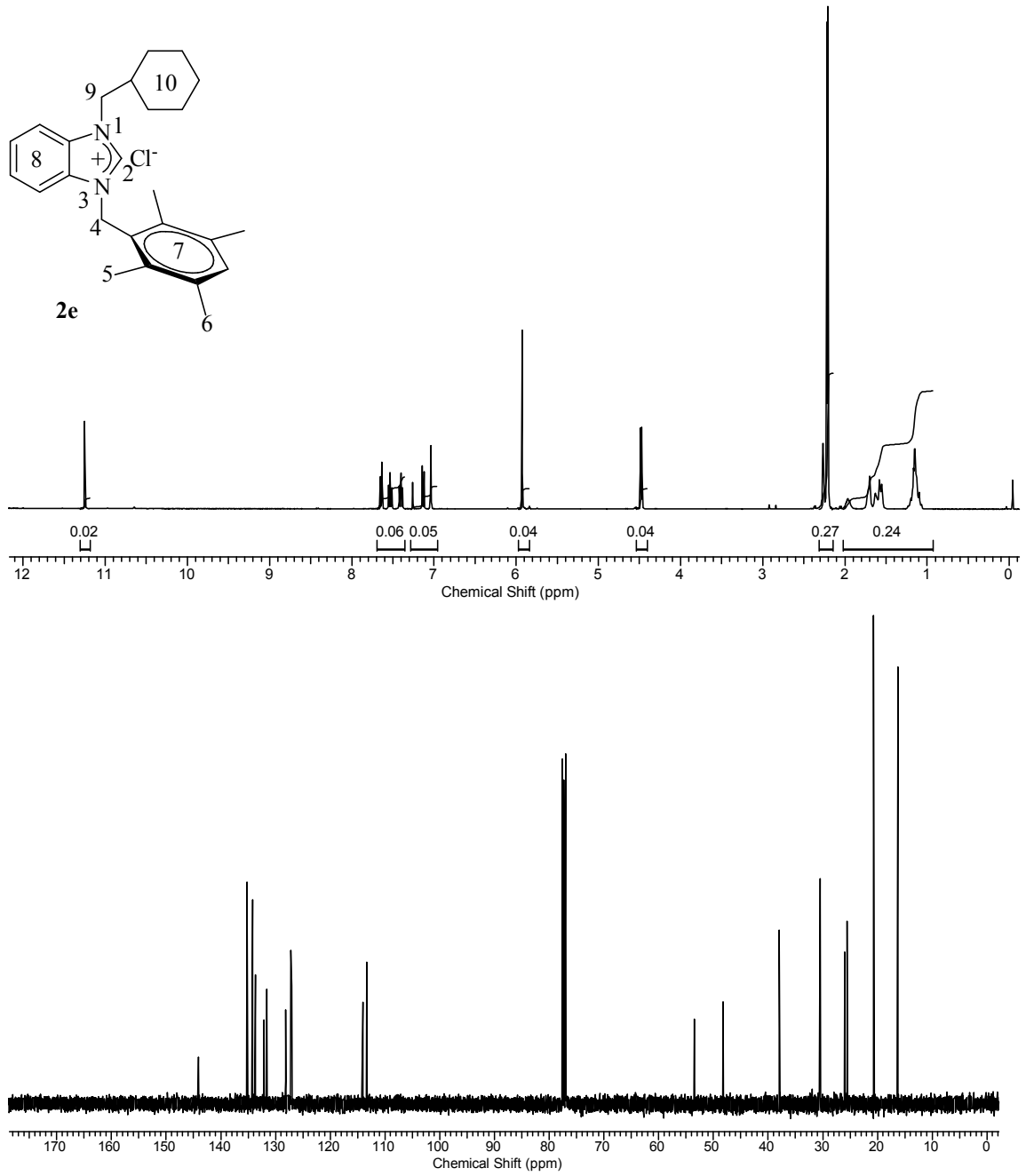
| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 11.27(s, 1H)                     | 143.2                               | -        |
| 4     | 4.43(d, 4H)                      | 53.27                               | 10.4     |
| 5     | 0.98-2.04 (m, 22H)               | 25.4, 25.7, 30.3, 37.8, 53.3        | -        |
| 6     | 7.53-7.74 (m, 4H)                | 113.3, 127.1, 131.5                 | -        |

**2c** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.9)  $^{13}\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.15$  ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik gruba ait  $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  hidrojenleri  $\delta=6.89$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,6 grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.29$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.27$  ppm'de singlet; benzilik  $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.88$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.20 - 7.69$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.56 - 1.73$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.46$  ppm'de dublet ( $J=7.0$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**2c** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.9) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.1$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -3,6 karbonları  $\delta=20.7$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -4 karbonları  $\delta=16.3$  ppm'de gözlenmiştir. Benzilik gruba ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -2,4,6  $\delta=53.50$  ppm'de gelir. Aromatik halkalara ait  $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$   $\delta=127.1$ ;  $133.8$ ;  $134.2$ ;  $135.2$  ve  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=113.3$ ;  $114.1$ ;  $127.2$ ;  $131.6$ ;  $133.7$  ppm'de sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.6$ ;  $25.9$ ;  $30.5$  ve  $37.9$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=48.3$  ppm'de sinyal verir.

**2d** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.10)  $^{13}\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.27$  ppm'de singlet olarak gelirken, benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.53 - 7.74$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=0.98 - 2.04$  ppm'de multipler;  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.43$  ppm'de dublet ( $J=10.4$  Hz) olarak gözlenmektedir..

**2d** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.10) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=143.3$  ppm'de; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=113.3$ ;  $127.1$ ;  $131.5$  ppm'de sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.3$ ;  $25.7$ ;  $30.3$ ;  $37.8$ ;  $53.3$  ppm'de, gelirken  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=53.3$  ppm'de sinyal verir.



Şekil 3.11. 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

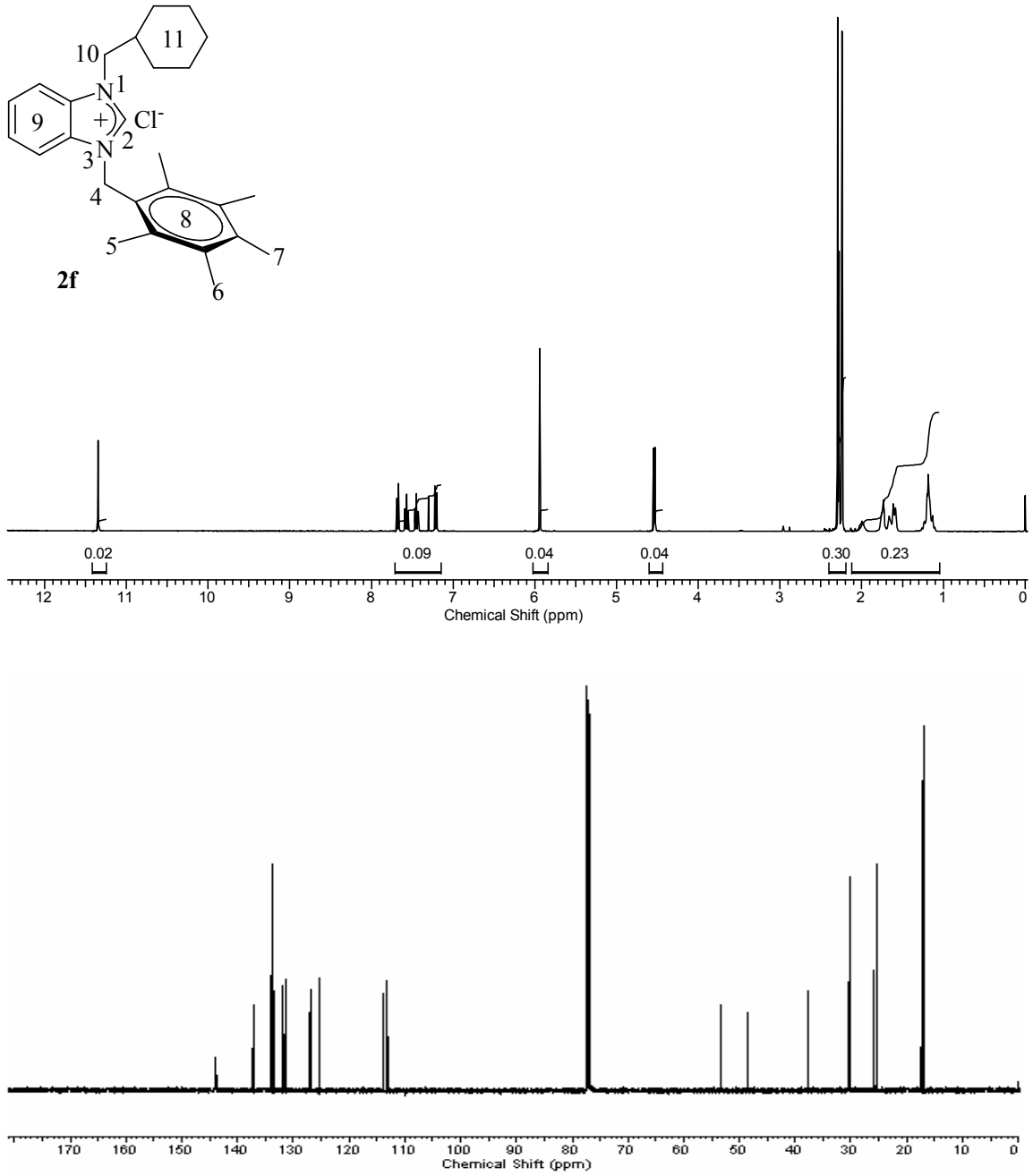
Çizelge 3.11. 2e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | 11.25(s, 1H)                     | 144.12                              | -        |
| 4     | 5.93(s, 2H)                      | 53.47                               | -        |
| 5     | 2.22 (s, 6H)                     | 16.28                               | -        |
| 6     | 2.27 (s, 3H)                     | 20.72                               | -        |
| 7     | 7.04 (s, 1H)                     | 127.2, 133.8, 134.2, 135.2          | -        |
| 8     | 7.04-7.65 (m, 4H)                | 113.3, 114.1, 127.1, 131.6, 133.7   | -        |
| 9     | 4.48 (d, 2H)                     | 48.26                               | 8.0      |
| 10    | 1.13-1.89 (m, 11H)               | 25.6, 25.96, 30.5, 37.94            | -        |

**2e** Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.11)  $^2\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.25$  ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik gruba ait 2,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H}$  hidrojenleri  $\delta=7.04$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{4-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.22$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{4-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.27$  ppm'de singlet; benzilik 2,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.93$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.04 - 7.65$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.56 - 1.73$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.48$  ppm'de dublet ( $J=8.0$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**2e** Bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.11) asidik hidrojenin bağlı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=144.12$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{4-2,6}$  karbonları  $\delta=16.28$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{4-3,5}$  karbonları  $\delta=20.72$  ppm'de gözlenmiştir. Benzilik 2,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{HCH}_2$  karbonu  $\delta=35.5$  ppm'de; aromatik halkalara ait 2,4,5,6-( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{C}_6\text{H}$   $\delta=127.2$ ; 133.8; 134.2; 135.2 ve  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=113.3$ ; 114.1; 127.1; 131.6; 133.7 ppm'de sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.6$ ; 25.96; 30.51 ve 37.94 ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=48.3$  ppm'de sinyal verir.





Şekil 3.12. 2f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

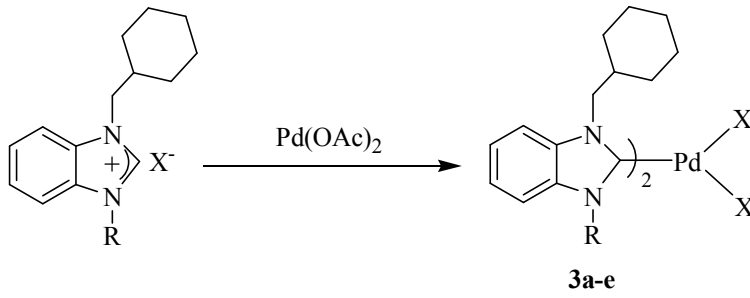
Çizelge 3.12. 2f Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)            | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--|----------|
| 2     | 11.35(s, 1H)                     | 143.86   | -        |
| 4     | 5.94(s, 2H)                      | 53.29  | -        |
| 5     | 2.24 (s, 6H)                     | 16.97  | -        |
| 6     | 2.30 (s, 6H)                     | 17.13  | -        |
| 7     | 2.28 (s, 3H)                     | 17.33  | -        |
| 8     | -                                | 131.96, 133.56, 133.86, 137.09                 | -        |
| 9     | 7.20-7.69 (m, 4H)                | 113.12, 113.93, 125.22, 126.82, 126.98, 131.44 | -        |
| 10    | 4.54(d, 2H)                      | 48.53  | 8.0      |
| 11    | 1.05-2.12 (m, 11H)               | 25.39, 25.80, 30.33, 37.79                     | -        |

**2f** Bileşğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.12)  $^2\text{C}$  ye bağı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.35$  ppm'de singlet olarak gelirken;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.24$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-3,5}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.30$  ppm'de ve  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.28$  ppm'de singlet gelir; benzilik 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=5.94$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=7.20 - 7.69$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.56 - 1.73$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.54$  ppm'de dublet ( $J=8.0$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**2f** Bileşğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.12) asidik hidrojenin bağı olduğu  $^2\text{CH}$  karbonu  $\delta=143.86$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-2,6}$  karbonları  $\delta=16.97$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{3-3,5}$  karbonları  $\delta=17.13$  ppm'de ve  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_{5-4}$  karbonu  $\delta=17.33$  ppm'de; gözlenmiştir. Benzilik 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  karbonu  $\delta=53.29$  ppm'de; aromatik halkalara ait 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{H}_2$   $\delta=131.96$ ; 133.56; 133.86; 137.09 ppm'de gelirken  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta=113.12$ ; 113.93; 125.22; 126.82; 126.98 ve 131.34 ppm'de sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.6$ ; 25.9; 30.5 ve 37.9 ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=48.3$  ppm'de sinyal verir.

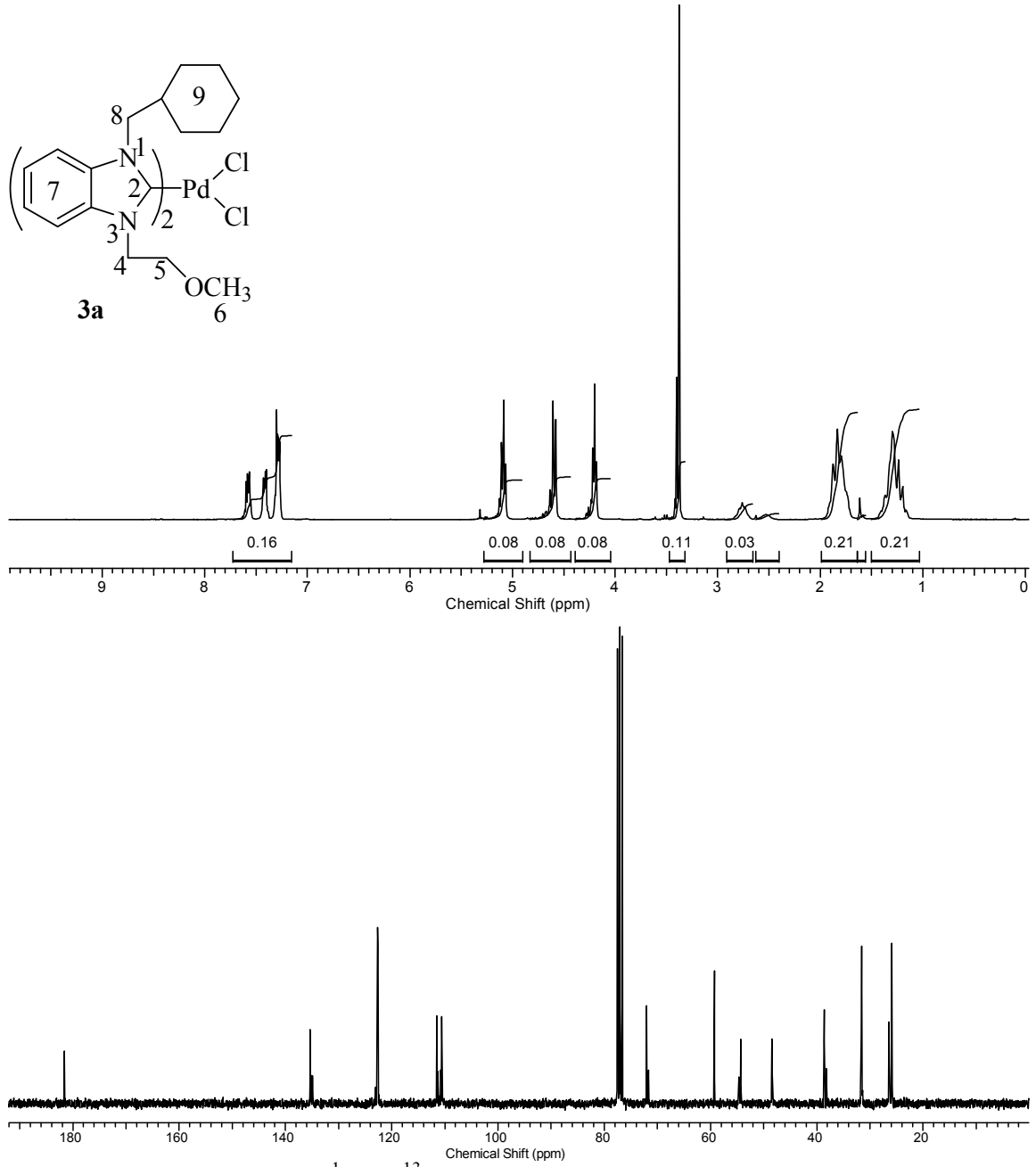
### 3.3 Pd (NHC) Komplekslerinin Sentezi



|    |   |      |
|----|---|------|
| 3a | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                     | X=Cl |
| 3b | R= CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                     | X=Cl |
| 3c | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                                       | X=Br |
| 3d | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2,4,6 | X=Br |
| 3e | R= CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -2,3,5,6              | X=Cl |

#### Şema 3.4 Palladyum komplekslerinin sentezi

Sikloheksil süstitüveli benzimidazolyum tuzlarından yararlanılarak Pd-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen **3a-3e** komplekslerinin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları Şekil 3.14-3.17’de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.14-3.17’de sunulmuştur.



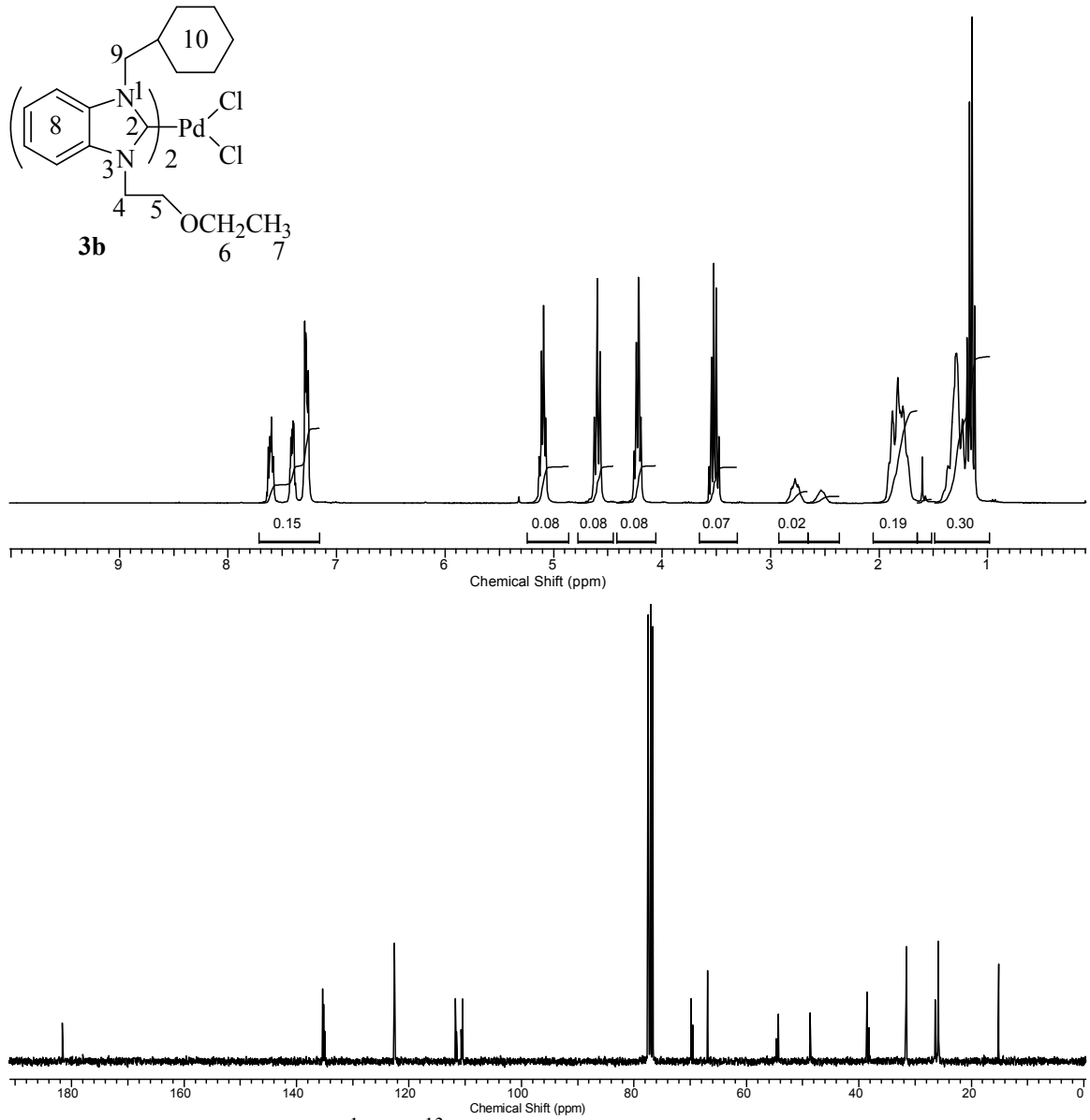
**Şekil 3.13.** 3a Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

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

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)  | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--|----------|
| 2     | -                                | 181.5, 181.6   | -        |
| 4     | 5.10, 5.12 (t, 4H)               | 54.4, 54.7   | 8.8      |
| 5     | 4.21, 4.23 (t, 4H)               | 71.7, 72.0   | 8        |
| 6     | 3.4, 3.41 (s, 6H)                | 59.2, 59.3   | -        |
| 7     | 7.27-7.57 (m, 8H)                | 110.5, 110.8, 111.3, 111.5,<br>122.6, 122.7, 134.9, 135.2,<br>135.3, 135.4 | -        |
| 8     | 4.6-4.63 (d, 4H)                 | 48.3, 48.4   | 10.8     |
| 9     | 1.16-1.88 (m, 22H)               | 25.7, 25.9, 26.4, 26.5, 31.6,<br>31.7, 38.2, 38.6                          | -        |

**3a** Palladyum kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.13)  $\text{OCH}_3$  hidrojenleri  $\delta= 3.40$  ve  $3.41$  ppm'de singlet olarak,  $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri  $\delta= 5.10$  ve  $5.12$  ppm'de triplet ( $J= 8.8$  Hz) olarak,  $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri  $\delta= 4.21$  ve  $4.23$  ppm'de triplet ( $J= 8.0$  Hz) olarak gelmektedir. Aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  hidrojenleri  $\delta= 7.27 - 7.57$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.16 - 1.88$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.60$  ve  $4.63$  ppm'de dublet ( $J=10.8$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**3a** Kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.13) palladyumun bağlı olduğu  $^2\text{C}$  karben karbonu  $\delta= 181.5$  ve  $181.6$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{OCH}_3$  karbonu  $\delta= 59.2$  ve  $59.3$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonu  $\delta= 71.7$  ve  $72.0$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonu  $\delta= 71.7$  ve  $72.0$  ppm'de gözlenmektedir. Aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 110.5$ ;  $110.8$ ;  $111.3$ ;  $111.5$ ;  $122.6$ ;  $122.7$ ;  $134.9$ ;  $135.2$ ;  $135.3$  ve  $135.4$  ppm'de gözlenmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.7$ ;  $25.9$ ;  $26.5$ ;  $31.6$ ;  $31.7$ ;  $38.2$  ve  $38.6$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=54.4$  ve  $54.7$  ppm'de sinyal verir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/ trans* karışımı olduğunu göstermektedir.



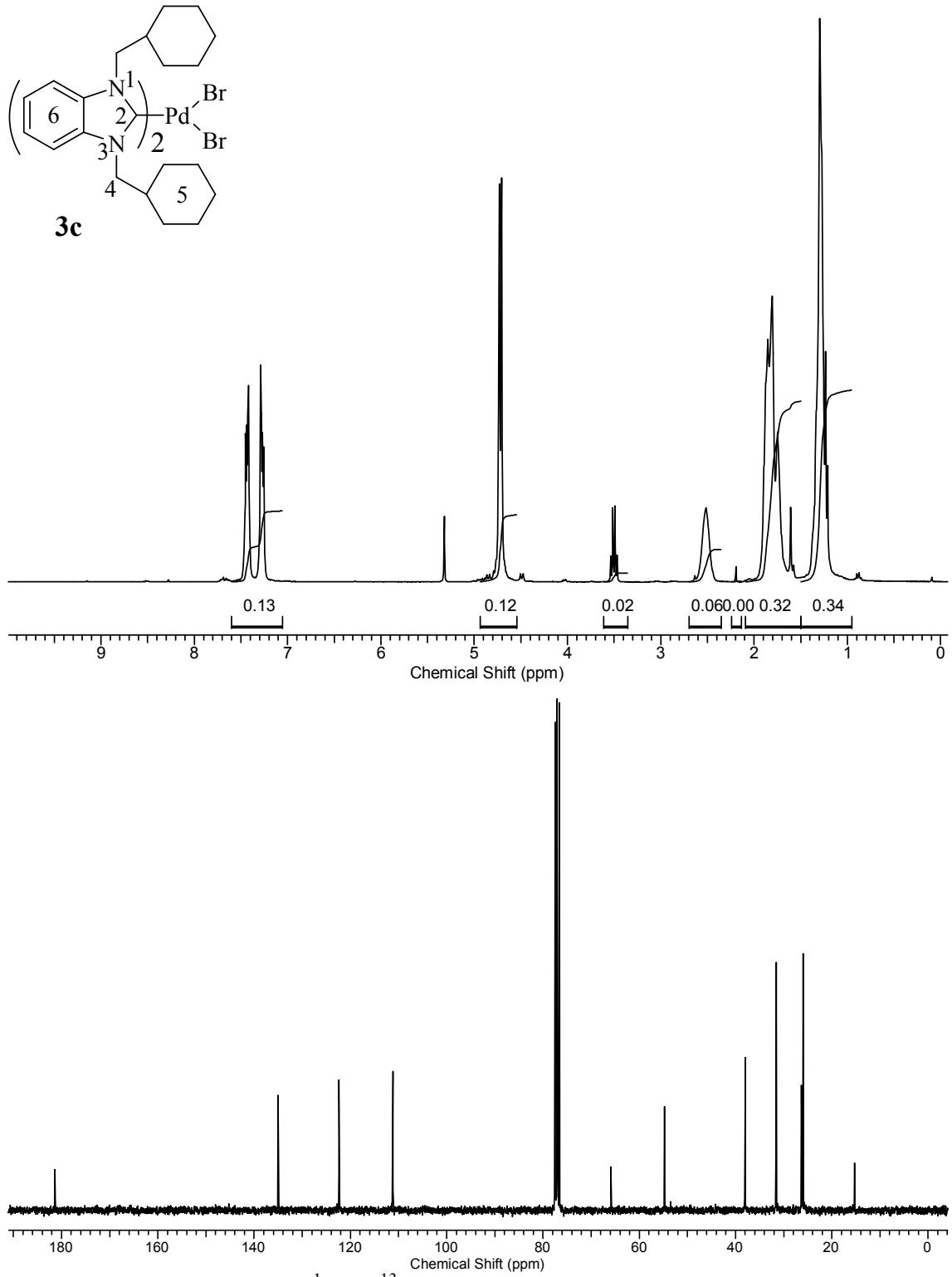
Şekil 3.14. 3b Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

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

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)   | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|---|----------|
| 2     | 11.29, 11.31(s, 2H)              | 181.6, 181.7  | -        |
| 4     | 5.07, 5.08(t, 4H)                | 54.2, 54.3  | 8        |
| 5     | 4.5, 4.6 (t, 4H)                 | 69.8, 69.4  | 7.2      |
| 6     | 3.50, 3.55 (q, 4H)               | 66.8, 66.9  | 9.2      |
| 7     | 1.12, 1.14 (t, 6H)               | 15.1, 15.2  | 7.6      |
| 8     | 7.28-7.89(m, 8H)                 | 110.5, 110.7, 111.5, 111.7,<br>122.5, 122.6, 126.5, 126.7,<br>135.5, 134.7, 134.9, 135.1,<br>135.2, 135.3 | -        |
| 9     | 4.19, 4.23(t, 4H)                | 48.3, 48.4  | 8        |
| 10    | 1.05-2.06 (m, 22H)               | 25.4, 25.9, 26.4, 26.5, 31.6,<br>31.7, 37.9, 38.2, 38.3, 38.6,<br>38.8                                    | -        |

**3b** Palladyum kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.14)  $^{12}\text{C}$  ye bağlı asidik hidrojen  $^2\text{CH}$   $\delta=11.29$  ve  $11.31$  ppm'de singlet olarak gelirken  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta= 1.12$  ve  $1.14$  ppm'de ( $J= 7.6$  Hz) triplet olarak,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  hidrojenleri  $\delta= 3.50$  ve  $3.55$  ppm'de ( $J= 9.2$  Hz) kuartet olarak,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri  $\delta= 5.07$  ve  $5.08$  ppm'de triplet ( $J= 8.0$  Hz) olarak,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  hidrojenleri  $\delta= 4.50$  ve  $4.60$  ppm'de triplet ( $J= 7.2$  Hz) olarak gelmektedir. Aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  hidrojenleri  $\delta= 7.28 - 7.89$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.05 - 2.06$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.19$  ve  $4.23$  ppm'de dublet ( $J=8.0$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**3b** Kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.14) palladyumun bağlı olduğu  $^{12}\text{C}$  karben karbonu  $\delta= 181.6$  ve  $181.7$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta= 15.1$  ve  $15.2$  ppm'de;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  karbonu  $\delta= 48.3$  ve  $48.4$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonu  $\delta= 54.2$  ve  $54.3$  ppm'de;  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  karbonu  $\delta= 69.8$  ve  $69.9$  ppm'de gözlenmektedir. Aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 110.5; 110.7; 111.5; 111.7; 122.5; 122.6; 126.5; 126.7; 134.5; 134.7; 134.9; 135.1; 135.2$  ve  $135.3$  ppm'de gözlenmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=25.4; 25.9; 26.4; 31.6; 31.7; 37.9; 38.2; 38.3; 38.6$  ve  $38.8$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=48.3$  ve  $48.4$  ppm'de sinyal verir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/trans* karışımı olduğunu göstermektedir.

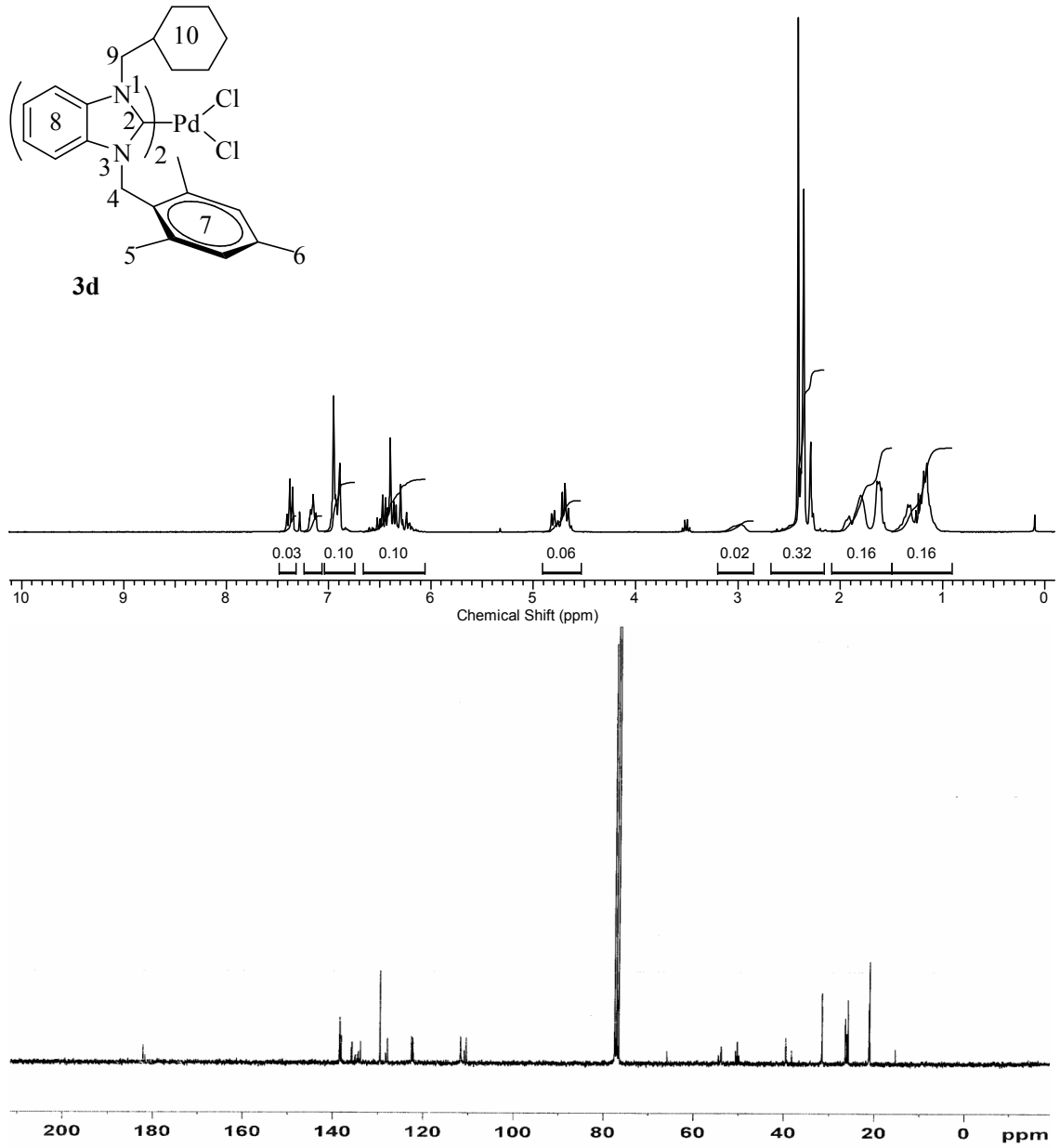


Şekil 3.15. 3c Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

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

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|-------------------------------------|----------|
| 2     | -                                | 181.35                              | -        |
| 4     | 4.72 (d, 8H)                     | 54.76                               | 10.4     |
| 5     | 1.21, 2.63 (m, 44H)              | 26.0, 26.36, 31.59, 37.97, 38.17    | -        |
| 6     | 7.26-7.45 (m, 8H)                | 111.18, 122.38, 135.06              | -        |





Şekil 3.16. 3d Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları

Çizelge 3.16. 3d Bileşiğine ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR verileri

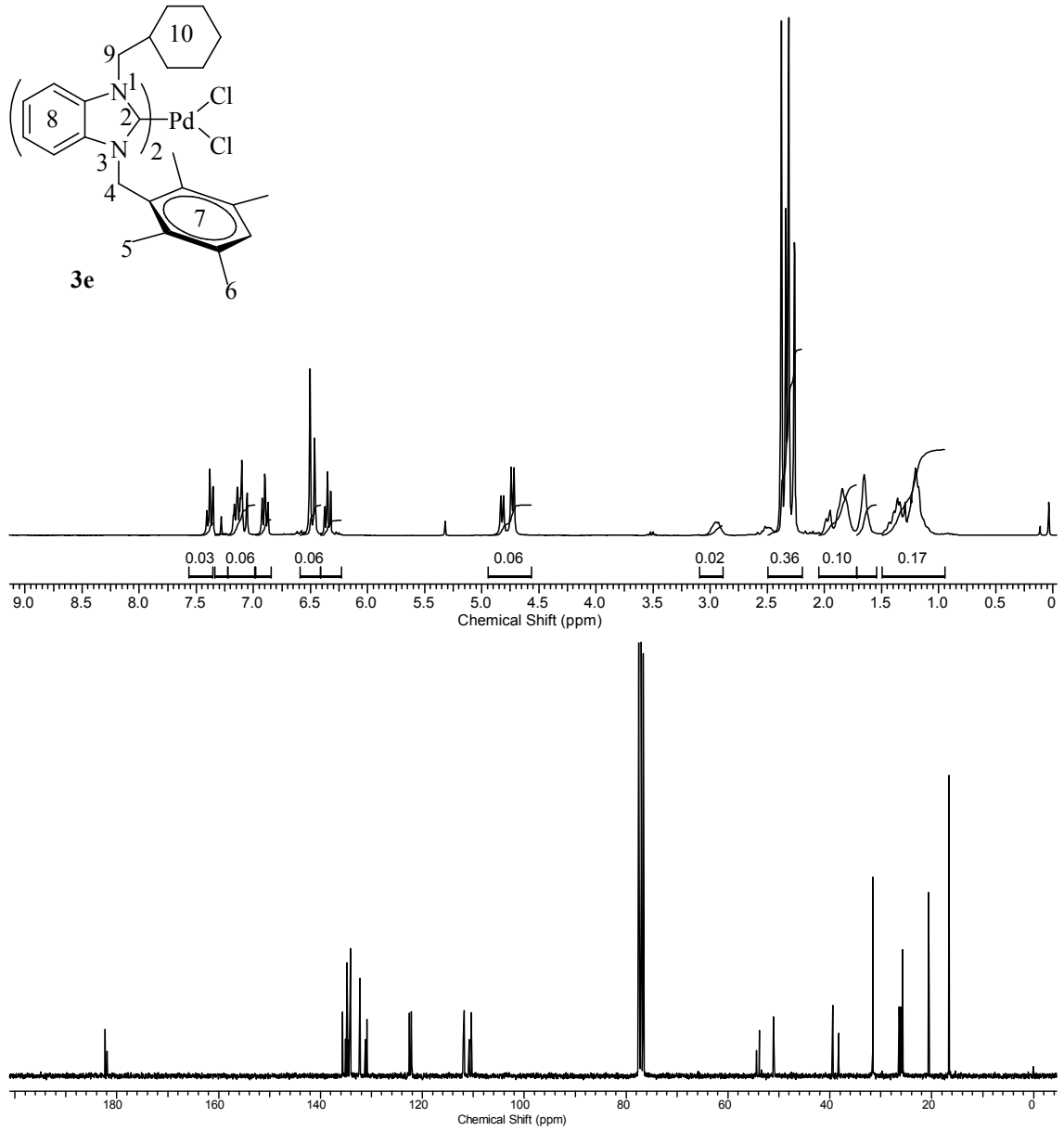
| Konum | <sup>1</sup> H NMR (δ ppm) | <sup>13</sup> C NMR (δ ppm)  | J (Hz) |
|-------|----------------------------|--|--------|
| 2     | -                          | 181.7, 182.2   | -      |
| 4     | 4.79, 4.82 (s, 4H)         | 50.02, 50.04   | -      |
| 5     | 3.49, 3.51 (s, 12H)        | 20.9, 21.1   | -      |
| 6     | 2.38, 2.41 (s, 6H)         | 15.31, 15.35   | -      |
| 7     | 6.94, 6.97 (s, 4H)         | 110.4, 110.8, 111.6, 111.7,<br>122.2, 122.3, 122.8, 122.9                  | -      |
| 8     | 6.20-7.41 (m, 8H)          | 127.9, 128.3, 129.5, 129.6,<br>133.8, 133.9, 135.7, 135.9,<br>138.4, 138.6 | -      |
| 9     | 4.65, 4.69 (d, 4H)         | 53.8, 53.9   | 8.0    |
| 10    | 1.16, 1.91 (m, 22H)        | 38.28, 39.46, 39.56  | -      |

**3c** Palladyum kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.15) aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  hidrojenleri  $\delta= 7.26-7.45$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.21 - 2.63$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.72$  ppm'de dublet ( $J=10.4$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**3c** Kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.15) palladyumun bağlı olduğu  $^2\text{C}$  karben karbonu  $\delta= 181.35$  ppm'de gözlenmektedir. Aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 111.2; 122.4$  ve  $135.1$  ppm'de gözlenmektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=26.0; 26.4; 31.6; 37.9$  ve  $38.2$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=54.8$  ppm'de sinyal verir.

**3d** Palladyum kompleksinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.16), aromatik gruba ait  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  hidrojenleri  $\delta=6.95$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,6}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=3.49$  ve  $3.51$  ppm'de singlet;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-4}$  grubuna ait metil hidrojenleri  $\delta=2.38$  ve  $2.41$  ppm'de singlet; benzilik  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$  hidrojenleri  $\delta=4.79$  ve  $4.82$  ppm'de singlet; benzimidazol  $\text{C}_6\text{H}_4$  aromatik hidrojenleri  $\delta=6.20 - 7.41$  ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=1.16 - 1.91$  ppm'de multipler olarak gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hidrojenleri  $\delta=4.65$  ve  $4.69$  ppm'de dublet ( $J=8.0$  Hz) olarak gözlenmektedir.

**3d** Kompleksinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda (Şekil 3.16) palladyumun bağlı olduğu  $^2\text{C}$  karben karbonu  $\delta= 181.7, 182.2$  ppm'de gözlenmektedir.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-3,6}$  karbonları  $\delta=20.9$  ve  $21.1$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-4}$  karbonları  $\delta=15.31$  ppm'de gözlenmiştir. Benzilik gruba ait  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$  karbon  $\delta=50.2$  ve  $50.4$  ppm'de; aromatik gruba ait  $\text{C}_6\text{H}_4$  karbonları  $\delta= 127.9; 128.3; 129.5; 129.6; 133.8; 133.9; 135.7; 135.9; 138.4$  ve  $138.6$  ppm'de;  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6}$  karbonları  $\delta= 110.4; 110.8; 111.6; 111.7; 122.2; 122.3; 122.8$  ve  $122.9$  ppm'de gözlenmiştir. Sikloheksil grubuna ait  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonları  $\delta=38.3; 39.5$  ve  $39.6$  ppm'de gelirken  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{11}$  karbonu  $\delta=53.8$  ve  $53.9$  ppm'de sinyal verir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/trans* karışımı olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.17. 3e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları

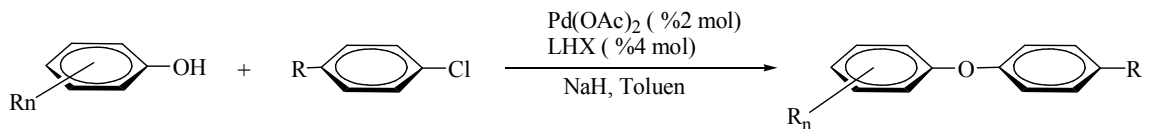
Çizelge 3.17. 3e Bileşiğine ait  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR verileri

| Konum | $^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ppm) | $^{13}\text{C}$ NMR ( $\delta$ ppm)  | $J$ (Hz) |
|-------|----------------------------------|--|----------|
| 2     | -                                | 181.9, 182.3   | -        |
| 4     | 5.31, 5.32 (s, 4H)               | 50.97, 51.08   | -        |
| 5     | 2.10, 2.20 (s, 12H)              | 16.42, 16.62   | -        |
| 6     | 2.26, 2.36 (s, 12H)              | 20.57, 20.65   | -        |
| 7     | 6.51 (s, 2H)                     | 110.4, 110.8, 111.8, 111.9,<br>122.13, 122.18, 122.55, 122.63              | -        |
| 8     | 6.32-7.41 (m, 8H)                | 130.9, 131.2, 132.3, 134.1,<br>134.2, 134.5, 134.8, 134.9,<br>135.1, 135.7 | -        |
| 9     | 4.71, 4.77 (d, 4H)               | 53.45, 53.88   | 10.0     |
| 10    | 1.02-1.98 (m, 22H)               | 25.76, 26.08, 26.40, 31.61,<br>38.29, 39.43                                | -        |

**3e** Palladyum Kompleksinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 3.17) aromatik gruba ait 2,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H hidrojenleri δ=6.51 ppm'de singlet; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-2,6 grubuna ait metil hidrojenleri δ=2.10 ve 2.20 ppm'de singlet; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-3,5 grubuna ait metil hidrojenleri δ=2.26 ve 2.36 ppm'de singlet; benzilik 2,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojenleri δ=5.21 ve 5.32 ppm'de singlet; benzimidazol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> aromatik hidrojenleri δ=6.32 - 7.41 ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> hidrojenleri δ=1.02 - δ=1.98 ppm'de multipler olarak gelirken CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> hidrojenleri δ=4.71 ve 4.74 ppm'de dublet (*J*=10.0 Hz) olarak gözlenmektedir.

**3e** Kompleksinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda (Şekil 3.17) asidik hidrojenin bağlı olduğu <sup>2</sup>CH karbonu δ=181.9 ve 182.3 ppm'de; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-2,6 karbonları δ=16.42 ve 16.62 ppm'de; CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-3,5 karbonları δ=20.57 ve 20.65 ppm'de gözlenmiştir. Benzilik 2,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>HCH<sub>2</sub> karbonu δ=50.97 ve 51.08 ppm'de; aromatik halkalara ait 2,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H δ=110.4; 110.8; 111.8; 111.9; 122.1; 122.5 ve 122.6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> karbonları δ=130.0; 131.2; 132.3; 134.1; 134.2; 134.5; 134.8; 134.9; 135.1 ve 135.7 ppm'de sinyal vermektedir. Sikloheksil grubuna ait CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> karbonları δ=25.8; 26.1; 26.4; 31.6; 38.3 ve 39.4 ppm'de gelirken CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> karbonu δ=53.5 ve 53.9 ppm'de sinyal verir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/trans* karışımı olduğunu göstermektedir.

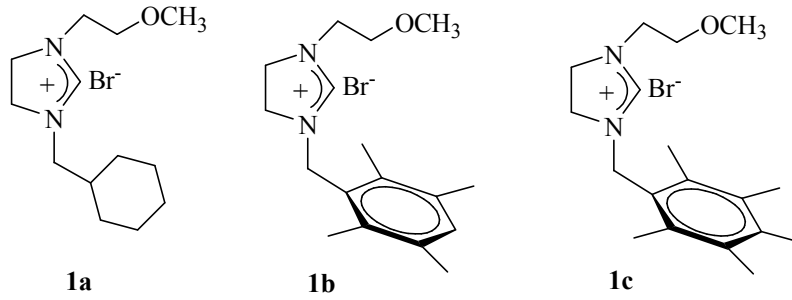
### 3.4 Diaril Eter Oluşumu



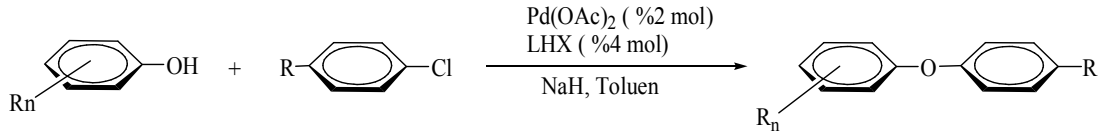
Hazırlanan imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının eter oluşumundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru Schlenk tüpüne NaH (1.4 mmol) alındı. Fenol (1.1 mmol) ve toluen (3 mL) eklenerek 100°C'de 30 dakika argon altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.0 mmol %), 1,3-dialkilazolyum halojenür (4.0 mmol %), 1,3-dialkilbenzimidazolyum tuzu ve aril klorür (1.0 mmol) eklenerek 100°C'de 20 saat ısıtıldı. Tepkime tamamlandıktan sonra soğutulan karışım Et<sub>2</sub>O'le ekstrakte edildi, silika jel üzerinden süzüldü. Süzüntü

vakumda deriştirilerek flash kromatografisiyle saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı, verimler aril klorüre göre hesaplandı. Çizelge 2.1-2.3' de tepkimelere ait şartlar ve aril klorüre göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.


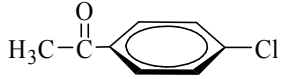

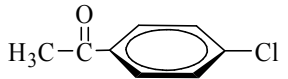
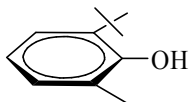
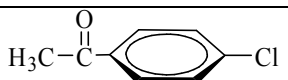
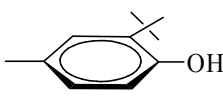

Katalitik eterifikasyonda reaksiyon şartlarını belirlemek amacıyla baz olarak NaH, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve çözügen olarak toluen kullanılmıştır. En iyi sonuçlar toluende NaH ile 100 °C de elde edilmiştir. Deneylere kloroasetofenon ve 2,4-dimetilfenol ile başlanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelgelerde verilmiştir.



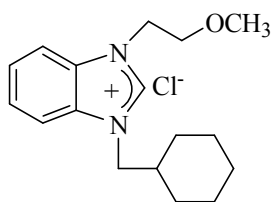
**Çizelge 3.18** Paladyum/imidazolyum halojenür katalizli diaril eter oluşumu



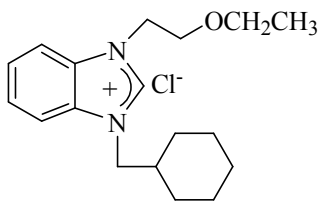
| Deney No | LHCl      | Fenol | Halojenür | Verim <sup>a,b</sup> (%) |
|----------|-----------|-------|-----------|--------------------------|
| 1        | <b>1a</b> |       |           | 81                       |
| 2        | <b>1b</b> |       |           | 85                       |
| 3        | <b>1c</b> |       |           | 87                       |
| 4        | <b>1a</b> |       |           | 74                       |
| 5        | <b>1b</b> |       |           | 79                       |
| 6        | <b>1c</b> |       |           | 80                       |
| 7        | <b>1a</b> |       |           | 81                       |
| 8        | <b>1b</b> |       |           | 92                       |
| 9        | <b>1c</b> |       |           | 91                       |
| 10       | <b>1a</b> |       |           | 79                       |
| 11       | <b>1b</b> |       |           | 83                       |
| 12       | <b>1c</b> |       |           | 86                       |

|    |           |   |  |    |
|----|-----------|---|--|----|
| 13 | <b>1a</b> |    |    | 82 |
| 14 | <b>1b</b> |   |  | 93 |
| 15 | <b>1c</b> |   |  | 95 |
| 16 | <b>1a</b> |   |  | 78 |
| 17 | <b>1b</b> |   |  | 88 |
| 18 | <b>1c</b> |   |  | 92 |
| 19 | <b>1a</b> |    |    | 88 |
| 20 | <b>1b</b> |   |  | 94 |
| 21 | <b>1c</b> |   |  | 96 |
| 22 | <b>1a</b> |   |  | 76 |
| 23 | <b>1b</b> |   |  | 82 |
| 24 | <b>1c</b> |   |  | 81 |
| 25 | <b>1a</b> |    |    | 84 |
| 26 | <b>1b</b> |   |  | 89 |
| 27 | <b>1c</b> |   |  | 88 |
| 28 | <b>1a</b> |   |  | 74 |
| 29 | <b>1b</b> |   |  | 89 |
| 30 | <b>1c</b> |   |  | 92 |
| 31 | <b>1a</b> |  |  | 72 |
| 32 | <b>1b</b> |   |  | 79 |
| 33 | <b>1c</b> |   |  | 77 |
| 34 | <b>1a</b> |   |  | 78 |
| 35 | <b>1b</b> |   |  | 75 |
| 36 | <b>1c</b> |   |  | 77 |

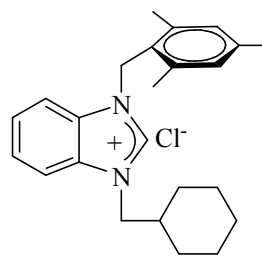
<sup>a</sup>Reaksiyon şartları: 1.0 mmol aril klorür, 1.1 mmol fenol, 1.4 mmol NaH, 2.0 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol % LHX, toluen (3 mL), 100°C, 20 saat. <sup>b</sup>Verimler GC ile belirlendi ve aril klorüre göre hesaplandı.



**2a**

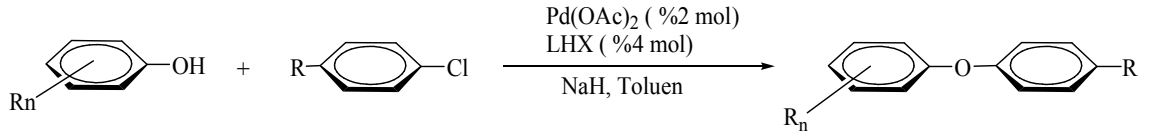


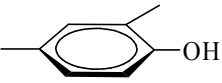




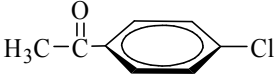
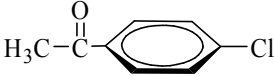

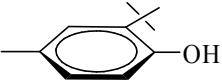
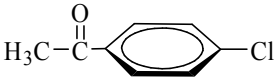
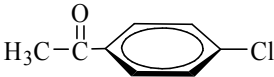
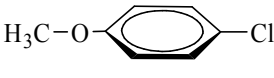
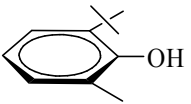
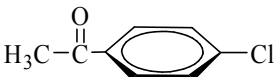
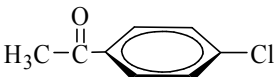
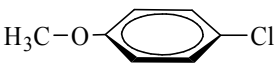
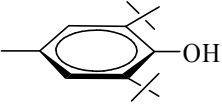



**2b**


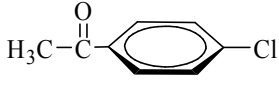



**2c**

**Çizelge 3.19** Palladyum/benzimidazolyum halojenür katalizli diaril eter oluşumu



| Deney No | LHCl | Fenol   | Halojenür  | Verim <sup>a,b</sup> (%)   |
|----------|------|---|--|--|
| 1        | 2a   |    |    | 91   |
| 2        | 2b   |   |    | 85   |
| 2        | 2c   |   |  | 83   |
| 4        | 2a   |   |    | 85   |
| 5        | 2b   |   |  | 80   |
| 6        | 2c   |   |  | 74   |
| 7        | 2a   |   |  |   |
| 8        | 2b   |   |   | 95   |
| 9        | 2c   |   |  | 95   |
| 10       | 2a   |   |  | 97   |
| 11       | 2b   |   |  | 90   |
| 12       | 2c   |   |  | 91   |
| 13       | 2a   |  |  |  |
| 14       | 2b   |   |  | 90   |
| 15       | 2c   |   |  | 88   |
| 16       | 2a   |   |  | 88   |
| 17       | 2b   |   |  | 83   |
| 18       | 2c   |   |  | 78   |
| 19       | 2a   |  |  |  |
| 20       | 2b   |   |  | 84   |
| 21       | 2c   |   |  | 88   |
| 22       | 2a   |   |  | 84   |
| 23       | 2b   |   |  | 81   |
| 24       | 2c   |   |  | 79   |
| 25       | 2a   |  |  |  |
| 26       | 2b   |   |  | 88   |
| 27       | 2c   |   |  | 84   |
| 28       | 2a   |   |  | 79   |
| 29       | 2b   |   |  | 76   |
| 30       | 2c   |   |  | 74   |

|    |           |  |  |    |
|----|-----------|--|--|----|
| 31 | <b>2a</b> |   |  | 94 |
| 32 | <b>2b</b> |  |  | 90 |
| 33 | <b>2c</b> |  |  | 90 |
| 34 | <b>2a</b> |  |  | 85 |
| 35 | <b>2b</b> |  |  | 87 |
| 36 | <b>2c</b> |  |  | 83 |

<sup>a</sup>Reaksiyon şartları: 1.0 mmol aril klorür, 1.1 mmol fenol, 1.4 mmol NaH, 2.0 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4 mol % LHX, toluen (3 mL), 100°C, 20 saat. <sup>b</sup>Verimler GC ile belirlendi ve aril klorüre göre hesaplandı.



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

NHC'ler organometalik kimya ve homojen katalizde önemli bir liganttır. Çünkü NHC'ler güçlü bağ yapabildiklerinden yüksek sıcaklıkta termal kararlılığa sahiptir. Bu nedenle kataliz kimyasında son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hem elektronik hemde sterik özellikler, karbonun iskelet yapısındaki değişiklikler veya NHC halkasına bağlanan fonksiyonel gruplar ile kontrol altına alınabilmektedir. Bu yöntemler kullanılarak elektro-donör özelliği ve spesifik çözünürlük kazandırılabilen özel katalitik sistemler geliştirilmiştir.

NHC'lerin yapısı, sayısı ve halkadaki azot atomlarındaki süstitüentlerin pozisyonuna bağlı olarak katalitik aktivitede farklılıklar meydana gelmektedir. Bu nedenlerden ötürü endüstriyel ve farmasötik kimyada önemli uygulama alanları bulmuştur. Son yıllardaki çalışmalar etkili, kararlı ve geri dönüşümlü katalizör sentezi üzerine odaklanmıştır.

Bu çalışmada reaksiyon şartları oldukça zor olan biaril eter oluşumunda, NHC ligantları ve kompleksleri sentezlenip katalitik özellikleri araştırıldı.

Bu çalışmada *N*-süstitüye imidazolidinyum (**1a-f**) ve benzimidazolyum (**2a-f**) tuzları sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bu karben öncülleri Pd(OAc)<sub>2</sub> ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri (**3a-e**) hazırlandı. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

Sonuç olarak:

- i) Hazırlanan karben öncülleri, Pd(OAc)<sub>2</sub> in situ şartlarda diaril eter oluşumunda kullanıldı.
- ii) Sentezlenen bu karben öncüllerinin bu tepkimede aktif olduğu ve imidazolidinyum tuzlarının aktifliği **1c** > **1b** > **1a** şeklinde, benzimidazolyum tuzlarının aktifliği **2a** > **2b** > **2c** şeklinde olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca;

- i) Sentezlenen karben öncüllerinden bazılarının yeni palladyum kompleksleri hazırlanacaktır.
- ii) Hazırlanan Pd komplekslerinin diaril eter oluşumunda ve C-C bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri araştırılacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] A. Geuther, M. Hermann, *Ueber die Bereitung des Bleisuperoxyds durch Chlor Liebigs*, **Ann. Chem.**, 95 (1855) 211.
- [2] J. L. Jones, J.A. Pople, *Survey of the principles determining the structure and properties of molecules*, **Discus. Faraday. Soc.**, 10 (1951) 9-18.
- [3] R. Hoffmann, G.D. Zeiss, G.W. Van Dine, *The electronic structure of methylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 90 (1968) 1485-1499.
- [4] G.B. Schuster, *The stereospecific cyclopropanation of diarylcarbene cation radicals*, **Adv. Phys. Org. Chem.**, 22 (1986) 311-315.
- [5] L. Chugaev, M. S. Grigorizeva, *Syntheses and structures of dicyanobis(oxazolidin-2-ylidene)palladium(II) and platinum(II) complexes*, **J. Russ. Chem. Soc.**, 47 (1915) 776-782.
- [6] E.O. Fischer, K. Öfele, *Mangan(I)-pentacarbonyl-äthylen-Kation*, **Angew. Chem.**, 73 (1961) 581.
- [7] R.R. Schrock, *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular .alpha.-hydrogen abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796-6797.
- [8] T. E. Taylor, M. B. Hall, *Theoretical comparison between nucleophilic and electrophilic transition metal carbenes using generalized molecular orbital and configuration interaction methods*, **J. Am. Chem. Soc.**, 106 (1984) 1576-1584.
- [9] W.W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A.B. Rozhenko, A. Alijah, *On the Transition Metal Complexation (Fischer-Type) of Phosphanylcarbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 122 (2000) 10115-10120.
- [10] S.F. Vyboishchikov, G. Frenking, *Structure and bonding of low-valent (Fischer-type) and high-valent (Schrock-type) transition metal carbene complexes*, **Chem. Eur. J.**, 4 (1998) 1428-1438.
- [11] T.E. Taylor, M.B. Hall, *Theoretical comparison between nucleophilic and electrophilic transition metal carbenes using generalized molecular orbital and configuration interaction methods*, **J. Am. Chem. Soc.**, 106 (1984) 1576-1584.
- [12] M.F. Lappert, *The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines)*, **J. Organomet. Chem.**, 358 (1988) 185-213.
- [13] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [14] P. Bazinet, T.-G. Ong, J.S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G.P.A. Yap, I. Korobkov, D.S. Richerson, *Design of Sterically Demanding, Electron-Rich Carbene Ligands with the Perimidine*, **Scaffold Organometallics**, 26 (2007) 2885-2895.
- [15] F.E. Hahn, M.C. Jahnke, *Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry*, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 47 (2008) 3122-3172.
- [16] A. J. Arduengo III, *Synthesis of 1-Alkylimidazoles*, **Tetrahedron**, 24 (1992) 1547-1555.
- [17] A.J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Imidazolyliidenes, imidazolinyliidenes and imidazolidines*, **Tetrahedron**, 55 (1999) 14523-14534.
- [18] D. Méry, J. R. Aranzaes, D. Astruc, *Use of an Electron-Reservoir Complex Together with Air to Generate N-Heterocyclic Carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 5602-5603.

- [19] P. L. Arnold, S. Pearson, *Abnormal N-heterocyclic carbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 251 (2007) 596–609.
- [20] P.L. Arnold, M. Rodden, C. Wilson, *Thermally stable potassium N-heterocyclic carbene complexes with alkoxide ligands, and a polymeric crystal structure with distorted, bridging carbenes*, **Chem. Commun.** (2005) 1743-1745.
- [21] D. Kremzow, G. Seidel, C.W. Lehmann, A. Furstner, *Diaminocarbenes and Fischer-carbene complexes of palladium and nickel by oxidative insertion: preparation, structure, and catalytic activity*, **Chem Eur. J.**, 11 (2005) 1833–1853.
- [22] N.D. Clement, K.J. Cavell, C. Jones, *Oxidative addition of imidazolium salts to Ni<sup>0</sup> and Pd<sup>0</sup>: Synthesis and structural characterization of unusually stable metal-hydride complexes*, C.J. Elsevier, **Angew. Chem., Int. Ed.**, 43(2004) 1277-1279.
- [23] H.M.J. Wang and I.J.B. Lin, *Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents*, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975.
- [24] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993
- [25] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [26] B. Alicı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [27] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [28] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998
- [29] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999
- [30] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002
- [31] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [32] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [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. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminokarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [40] S. Demir, *Kelat Yapılı N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007
- [41] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik karben katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

- [42] N. Gürbüz, İ.Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, Improved palladium-catalyzed coupling reaction of aryl halides using saturated *N*-heterocarbene ligands, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 209 (2004) 23-28.
- [43] A. Zapf, M. Beller, *The development of efficient catalysts for palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides*, **Chem. Commun.**, (2005) 431-440.
- [44] H. M. Lee and 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 (2000) 2053-2055.
- [45] M. S. Viciu, E. D. Stevens, J. L. Petersen and S. P. Nolan, **N*-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes Bearing Carboxylate Ligands and Their Catalytic Activity in the Hydroarylation of Alkynes*, **Organometallics**, 23 (2004) 3752-3755.
- [46] R.F. Heck, J.P. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides*. **J. Org. Chem.**, 37 (1972) 2320-2322.
- [47] H. Türkmen, S. Denizaltı, I. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Cetinkaya, *Synthesis and use of mono- or bisxylyl linked bis(benzimidazolium) bromides as carbene precursors for C–C bond formation reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 693 (2008) 425-434.
- [48] 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 (2005) 3805-3807.
- [49] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*, **Tetrahedron Letters**, 16 (1975) 4467-4470.
- [50] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Carbamoyl-Substituted *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross-Coupling Reactions*, **Org. Lett.**, (2002) 1411-1414.
- [51] W. A. Herrmann, K. Öfele, D.V. Preysing, S. K. Schneider, *Phosphapalladacycles and *N*-heterocyclic carbene palladium complexes: efficient catalysts for CC-coupling reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 687 (2003) 229-248.
- [52] O. Navarro, H. Kaur, P. Mahjoor and S. P. Nolan, *Cross-Coupling and Dehalogenation Reactions Catalyzed by (*N*-Heterocyclic carbene)Pd(allyl)Cl Complexes*, **J. Org. Chem.**, 69 (2004) 3173-3180.
- [53] İ. Özdemir, S. Demir, S. Yaşar and B. Çetinkaya, *Palladium-catalysed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene ligands*, **Appl. Organometal. Chem.**, 19 (2005) 55-58.
- [54] İ. Özdemir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, *Selective palladium-catalyzed arylation(s) of benzaldehyde derivatives by *N*-heterocarbene ligands*, **Tetrahedron Lett.** 46 (2005) 2273-2277.
- [55] İ. Özdemir, S. Demir and B. Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9791-9798.
- [56] A.J. Belfield, G.R. Brown, *Synthesis of meta-Substituted Aniline Derivatives by Nucleophilic Substitution*, **Tetrahedron**, 55 (1999) 13285-13295.
- [57] B.H. Yang, S.L. Buchwald, *Palladium-catalyzed amination of aryl halides and sulfonates*, **J. Organomet. Chem.**, 576 (1999) 125-146.

- [58] 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: Chem.**, 222 (2004) 97-102.
- [59] D. Astruc, *The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments*, **New J. Chem.**, 29 (2005) 42-56.
- [60] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, *The Nobel Prize in Chemistry 2005. Press release*, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html).
- [61] B.Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Ruthenium-Carbene Catalysts for The Synthesis of 2,3-Dimethylfuran*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 118 (1997) L1-L4.
- [62] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis, 2nd edn.* **Wiley:** NewYork, 2000.
- [63] A.A. Danopoulos, S. Winston, W.B. Motherwell, *Stable N-functionalised pincer bis carbene ligands and their ruthenium complexes; synthesis and catalytic studies*, **Chem. Commun.**, (2002) 1376-1377.
- [64] M. Yiğit, B. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya and B. Çetinkaya, *Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones*, **Appl. Organometal. Chem.** 20 (2006) 322-327.
- [65] M.D. Mbaye, B. Demerseman, J.-L. Renaud, L. Toupet, *Ruthenium-Catalyzed O-Allylation of Phenols from Allylic Chlorides via Cationic [Cp\*( $\eta^3$ -allyl)(MeCN)RuX][PF<sub>6</sub>] Complexes*, **Adv. Synth. Catal.**, 346 (2004) 835-841.
- [66] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J.-L. Renaud, B. Demerseman and C. Bruneau, *Regioselective allylic alkylation and etherification catalyzed by in situ generated N-heterocyclic carbene ruthenium complexes*, **Tetrahedron Letters**, 47 (2006) 535-538.
- [67] Y. E. Yamamoto, E. Negishi, *The palladium-catalysed arylation and vinylation of alkenes-enantioselective fashion*, **J. Organomet. Chem.**, 576 (1999) 1.
- [68] S. Yaşar, Ö. Doğan, İ. Özdemir and B. Çetinkaya, *Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond*, **Appl. Organometal. Chem.**, 22 (2008) 314-318.
- [69] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, . H. Dixneuf, *Synthesis and Catalytic Properties of N-Functionalized Carbene Complexes of Rhodium(I) and Ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158 .
- [70] Y. Yamamoto, Y. Nakagai, N. Ohkoshi, K. Itoh, *Ruthenium(II)-Catalyzed Isomer-Selective Cyclization of 1,6-Dienes Leading to exo-Methylenecyclopentanes: Unprecedented Cycloisomerization Mechanism Involving Ruthenacyclopentane(hydrido) Intermediate*, **J. Am. Chem.Soc.**, 123 (2001) 6372-6380.
- [71] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *6-Mesityl, 1-Imidazolinylidene Carbene -Ruthenium(II) Complexes: Catalytic Activity of their Allenylidene Derivatives in Alkene Metathesis and Cycloisomerisation Reactions*, **Chem. Eur. J.**, 9 (2003)2323- 2330.
- [72] N. Gürbüz, İ.Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Improved palladium-catalyzed coupling reaction of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 209 (2004) 23-28.
- [73] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 241 (2005) 88-92.
- [74] M. Sakai, M. Ueda ve N. Miyaura, *Rhodium-Catalyzed Addition of Organoboronic Acids to Aldehyde*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 37 (1998) 3279-3281.

- [75] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel rhodium-1,3-dialkyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidene complexes as catalysts for arylation of aromatic aldehydes*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5849-5855.
- [76] F. Theil, *Synthesis of Diaryl Ethers: A Long-Standing Problem Has Been Solved*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 38 (1999) 2345-2347.
- [77] D.L. Boger, M.A. Patane, J. Zhou, *Total Synthesis of Bouvardin, O-Methylbouvardin, and O-Methyl-N9-desmethylbouvardin*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116(1994) 8544-8556.
- [78] S. Tamai, M. Kaneda, S. Nakamura, *Piperzinomycin, a New Antifungal Antibiotic*, **J. Antibiot.**, 35 (1982) 1130-1136.
- [79] M.A. Franklin, S.G. Penn, C.B. Lebrilla, T.H. Lam, I.N. Pessah, T.F. Molinski, *Bastadin 20 and Bastadin O-Sulfate Esters from *Ianthella basta*: Novel Modulators of the Ry<sub>1</sub>R FKBP12 Receptor Complex*, **J. Nat. Prod.** 59 (1996) 1121-1127.
- [80] C. Fotch, D.J. Sonnenberg, N. Chen, C. Hale, W. Karbon, M.H. Norman, *Synthesis and Structure–Activity Relationships of Trisubstituted Phenyl Urea Derivatives as Neuropeptide Y5 Receptor Antagonists*, **J. Med. Chem.**, 44(2001) 2344-2356.
- [81] F. Ullmann, *Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenyläthersalicylsäure*, **Chem. Ber.**, 37 (1904) 853-854.
- [82] I. Goldberg, *Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator*, **Chem. Ber.**, 39 (1906) 1691-1692.
- [83] J. Lindley, *Copper assisted nucleophilic substitution of aryl halogen*, **Tetrahedron**, 40(1984) 1433-1456.
- [84] H.B. Goodbrand, N.K. Hu, *Ligand-Accelerated Catalysis of the Ullmann Condensation: Application to Hole Conducting Triarylaminers*, **J. Org. Chem.**, 64 (1999) 670-674.
- [85] P.J. Fagan, E. Hauptman, R. Shapiro, *Casalnuova, Using Intelligent/Random Library Screening To Design Focused Libraries for the Optimization of Homogeneous Catalysts: Ullmann Ether Formation*, **A. J. Am. Chem. Soc.**, 122 (2000) 5043-5051.
- [86] J. S. Sawyer, *Recent Advances in Diaryl Ether Synthesis*, **Tetrahedron**, 56 (2000) 5045-5065.
- [87] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry*, **Coord. Chem. Rev.**, 248(2004) 2337-2364.
- [88] K. Kunz, U. Scholz, D. Ganzer, *Methyl 2-(7-benzyloxy-1-naphthyl)-2-oxoacetate*, **Synlett**, 2003, 2428-2439.
- [89] H.-J. Cristau, P.P. Cellier, S. Hamada, J.-F. Spindler, M. Taillefer, *A General and Mild Ullmann-Type Synthesis of Diaryl Ethers*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 913-916.
- [90] R. Gujadhur, D. Venkataraman, *Synthesis of Diaryl Ethers Using an Easy-to-Prepare, Air-Stable, Soluble Copper (I) Catalyst*, **Synth. Commun.**, 31(2001) 2865-2879.
- [91] L.W. Xu, C.G. Xia, J.W. Li, X.X. Hu, *Highly Efficient C-O Cross-Coupling Reactions with Unactivated Halides by Ligandless, Heterogeneous Raney Ni-Al Alloy/Copper (I) Salts*, **Synlett**, (2003) 2071-2073.
- [92] Y. Luo, J.X. Wu, R.X. Ren, *Ullmann diaryl ether synthesis in ionic liquids*, **Synlett**, (2003) 1734-1736
- [93] S.M.S. Chauhan, N. Jain, A. Kumar, K.A. Sirinivas, *Copper (I) Chloride Catalyzed Synthesis of Diaryl Ethers in Ionic Liquids Under Mild Conditions*, **Synth. Commun.**, 33 (2003) 3607-3614.

- [94] G. Mann, C. Incarvito, A.L. Reheingold, J. F. Hartwig, *Palladium-Catalyzed C–O Coupling Involving Unactivated Aryl Halides. Sterically Induced Reductive Elimination To Form the C–O Bond in Diaryl Ethers*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 3224-3226.
- [95] A. Ananyos, D.W. Old, A. Kiyomori, J.P. Wolfe, J.P. Sadighi, Buchwald, S. L. *Novel Electron-Rich Bulky Phosphine Ligands Facilitate the Palladium-Catalyzed Preparation of Diaryl Ethers*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 4369-4378.
- [96] S. Harkal, K. Kumar, D. Michalik, A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Reiermeier, A. Monsees, M. Beller, *An efficient catalyst system for diaryl ether synthesis from aryl chlorides*, **Tetrahedron. Lett.**, 46 (2005) 3237-3240.
- [97] R. Olivera, R. SanMartin, E. Domínguez, *A novel palladium intramolecular diaryl ether formation*, **Tetrahedron. Lett.**, 41 (2000) 4357-4360.
- [98] K.C. Nicolaou, C.N.C. Boddy, *Atropselective Macrocyclization of Diaryl Ether Ring Systems: Application to the Synthesis of Vancomycin Model Systems*, **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (2002) 10451-10455.
- [99] J- Q. Wang, R.G. Harvey, *Synthesis of polycyclic xanthenes and furans via palladium-catalyzed cyclization of polycyclic aryltriflate esters*, **Tetrahedron**, 58 (2002) 5927-5931.
- [100] A. Bigot, M. B. Choussy, J. Zhu, *An efficient total synthesis of K-13, a non-competitive inhibitor of ACE I*, **Tetrahedron Lett.**, 41(2000) 4573-4579.
- [101] S.-L. Cui, Z.-Y. Jiang, Y.-G. Wang, *A General and Efficient Protocol for the Synthesis of Biaryl Ethers from Aryl Silyl Ethers Using Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*, **Synlett**, (2004) 1829-1831.
- [102] J.K. Zhao, Y.G. Wang, *An Efficient Synthesis of Diaryl Ethers by Coupling Aryl Halides with Substituted Phenoxytrimethylsilane in the Presence of TBAF*, **Chinese Chem. Lett.**, 14 (2003) 1012-1014.
- [103] L. Neuville, M. B. Choussy, J. Zhu, *Synthesis of a model 22-membered AB-C-O-D ring of vancomycin containing biaryl and biaryl ether linkages*, **Tetrahedron Lett.**, 41 (2000) 1747-1751.
- [104] P. Cristau, J.-P. Vors, J. Zhu, *Rapid and diverse route to natural product-like biaryl ether containing macrocycles*, **Tetrahedron Lett.**, 59(2003) 7859-7870.
- [105] D.D. Perin, W.F.F. Armerago, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Pres Ltd**, Sec. Ed. (1980).

## ÖZGEÇMİŞ

Mitat Akkoç, 1983 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 2002-2003 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2005-2006 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı.