

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ
C-H AKTİVASYONU

ÖZNUR DOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2008

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum ‘‘*N*-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu’’ 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.

Öznur Doğan

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ C-H AKTİVASYONU

Öznur DOĞAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xv + 100 sayfa

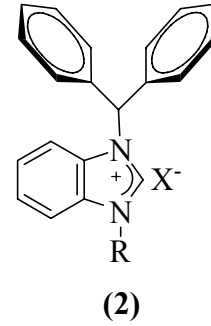
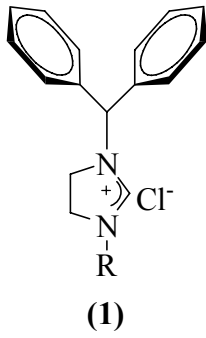
2008

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Son otuz yıldır *N*-heterosiklik karbenler ve bu karbenlerden elde edilen geçiş metal kompleksleri reaktivitelerden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu bileşikler C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, hidrosilasyon, hidroformilasyon ve C-H aktivasyonu gibi bir çok reaksiyonda kullanılmaktadır. *N*-heterosiklik karben öncülleri ve bu karben öncüllerinden sentezlenen geçiş metal kompleksleri C-H aktivasyonu ile biril sentezinde de yüksek aktivite göstermektedir. Bu yolla elde edilen ürünlerin farmasötik, polimer, iyonik sıvı, sıvı kristaller gibi bir çok alanda kullanılması *N*-heterosiklik karbenlere olan ilgiyi de arttırmıştır. Bu nedenle bu çalışmada benzhidril süstitüveli karben öncülleri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metal kompleksleri hazırlanmıştır.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

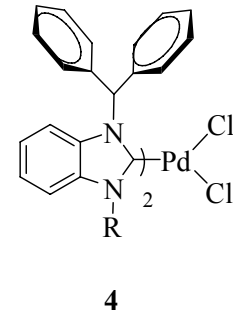
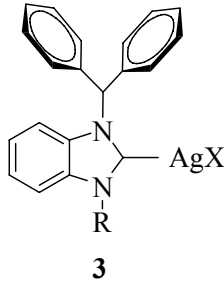
1) *N*-süstitüye imidazolin ve benzimidazol bileşiklerinin benzhidril süstitüveli azolyum tuzları (**1a-c**, **2a-e**) hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



	R
a	OCH ₃
b	OCH ₂ CH ₃
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6

	R	X
a	OCH ₃	Cl ⁻
b	OCH ₂ CH ₃	Cl ⁻
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl ⁻
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl ⁻
e	CH(C ₆ H ₅) ₂	Br ⁻

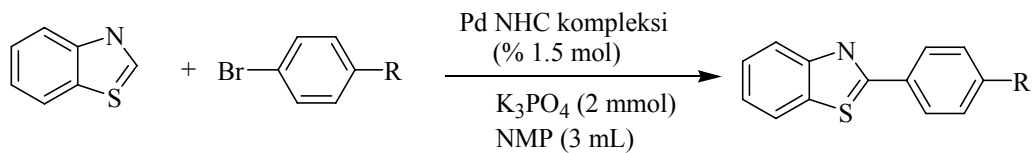
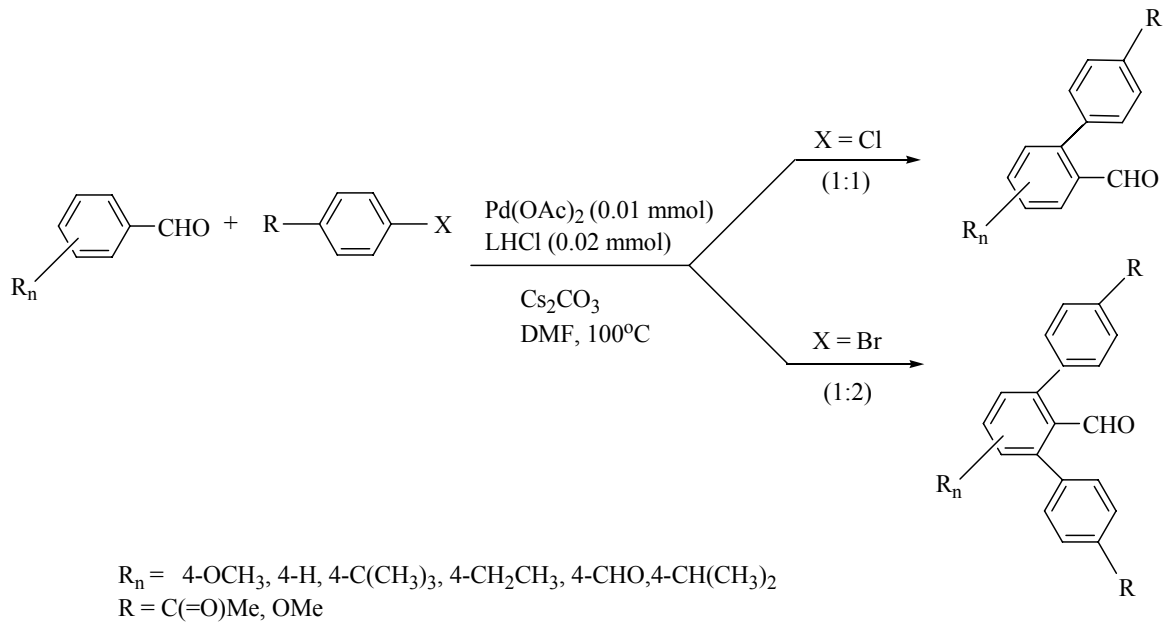
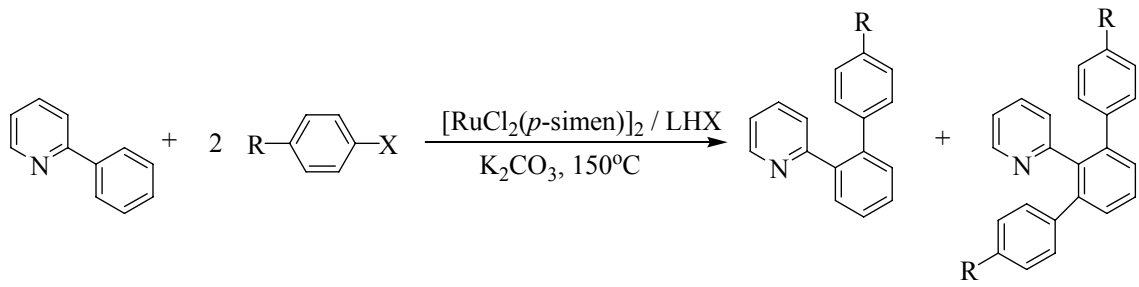
2) Sentezlenen karben öncülleri Ag₂CO₃ ile etkileştirilerek Ag(I) kompleksleri (**3a-e**); Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek Pd(II) kompleksleri (**4a-d**) sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.



	R	X
a	OCH ₃	Cl ⁻
b	OCH ₂ CH ₃	Cl ⁻
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl ⁻
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl ⁻
e	CH(C ₆ H ₅) ₂	Br ⁻

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

3) Sentezlenen azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında oluşturduğu karbenlerin ve sentezlenen Pd(II) komplekslerinin C-H aktivasyonundaki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-heterosiklik karbon, *N*-heterosiklik karbon kompleksi, C-H aktivasyonu, biaril, imidazol, benzimidazol, arilasyon.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

N-HETEROCYCLIC CARBENE CATALYZED C-H ACTIVATION

Öznur DOĞAN

Inönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xv + 100 pages

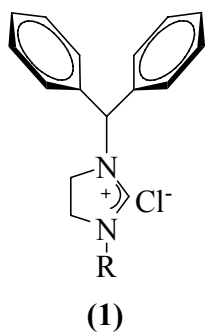
2008

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

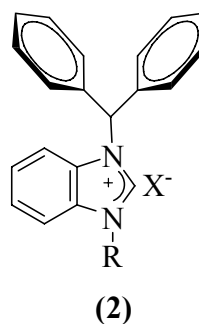
N-Heterocyclic carbenes (NHCs) and transition metal complexes from derivatived reactive carbenes have been known to be outstanding ligands for a variety of organometallic complexes for 30 years. These compounds have been used in C-C coupling reactions, olefin metathesis, hydrosilylation, hydroformylation and activation of C-H as catalysts. The NHC precursors and their complexes have showed high catalytic activity in biaryl synthesis by C-H activation reactions. These products have found many uses in pharmaceuticals, polymer, ionic liquid and ionic crystal and that increased the demand. For this reason benzhydryl substituted carbene and transition metal complexes have been prepared in this work.

The results could be summarized in three main sections;

- 1) In the first part benzhydryl substituted azolium salts (**1a-c**, **2a-e**) of *N*-substituted imidazoline and benzimidazole were prepared. Structures of these compounds have been characterized with proper spectroscopic techniques.

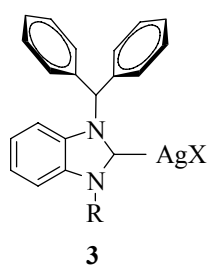


	R
a	OCH ₃
b	OCH ₂ CH ₃
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6

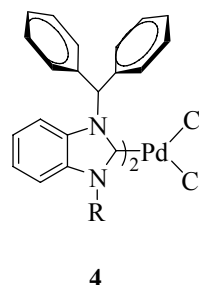


	R	X
a	OCH ₃	Cl ⁻
b	OCH ₂ CH ₃	Cl ⁻
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl ⁻
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl ⁻
e	CH(C ₆ H ₅) ₂	Br ⁻

2) Thus synthesized carbene precursors have been interacted with Ag₂CO₃ and Ag (I) complexes (**3a-e**) have been prepared; synthesized carbene precursors have been interacted with Pd(OAc)₂ and Pd (II) complexes (**4a-d**) have been prepared and the structural characterizations were made by using conventional techniques.

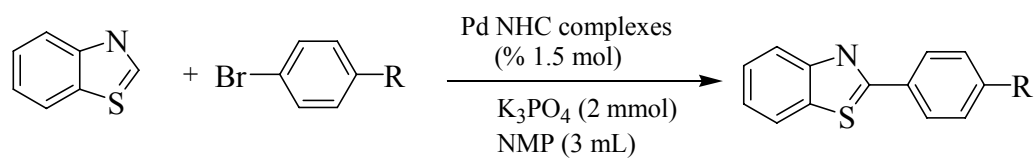
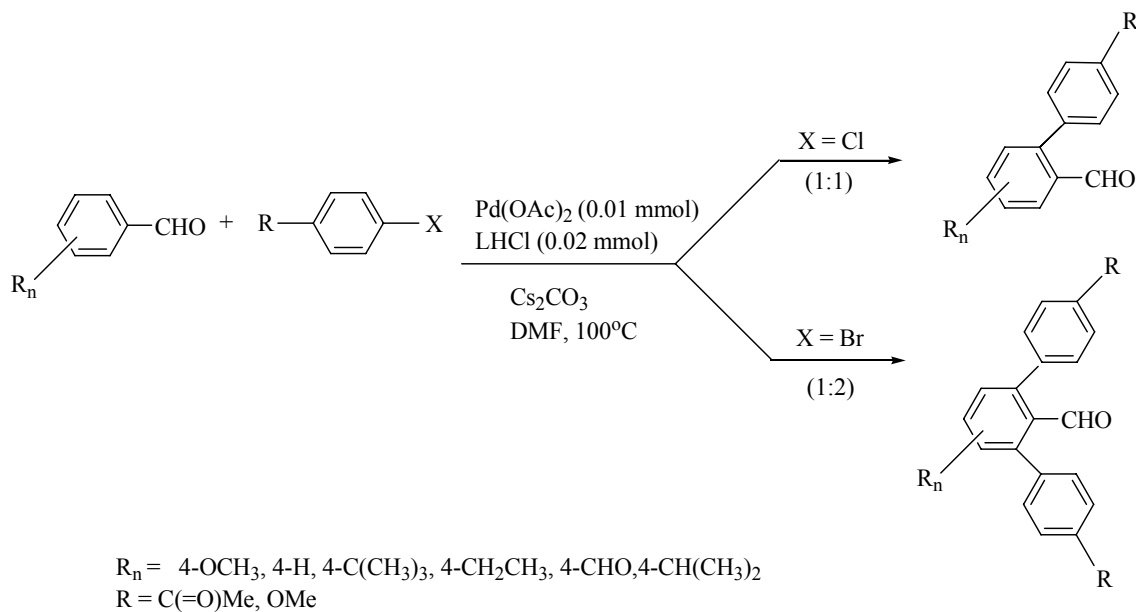
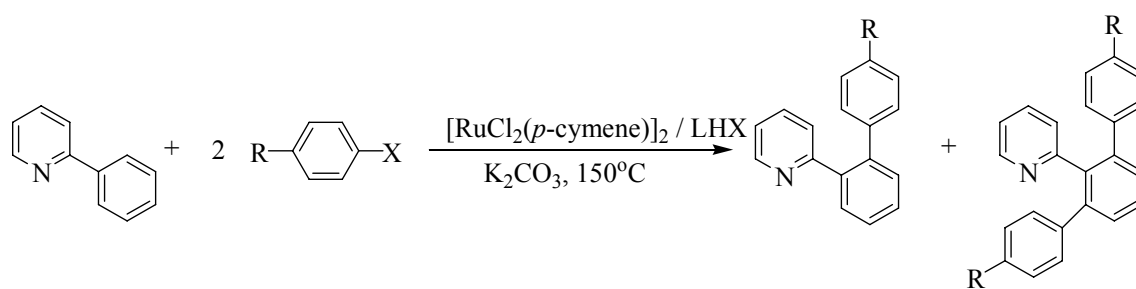


	R	X
a	OCH ₃	Cl ⁻
b	OCH ₂ CH ₃	Cl ⁻
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	Cl ⁻
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5	Cl ⁻
e	CH(C ₆ H ₅) ₂	Br ⁻



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

3) In the last chapter, *in situ* formed carbenes in the presence of Pd(OAc)₂ and prepared azolinium salts and Pd (II) complexes have been tested C-H activation and catalytic activities were investigated.



KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, *N*-heterocyclic carbene complexes, C-H activation, biaryl, imidazole, benzimidazole, arylation.

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 Arş. Grv. Dr. Serpil DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2008/39 nolu ve “*N*-heterosiklik karbon katalizli C-H aktivasyonu” başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELER.....	1
1.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	4
1.2 NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi.....	6
1.2.1. Diazolyum Tuzlarının Deprotanasyonu.....	7
1.2.2. Serbest NHC'lerin Kompleksleşmesi.....	8
1.2.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi.....	9
1.3. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları.....	11
1.3.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	11
1.3.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	12
1.3.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....	13
1.3.1.3. Stille Reaksiyonu.....	14
1.3.1.4. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu.....	14
1.3.1.5. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi.....	15
1.3.1.6. Negishi Reaksiyonu.....	17
1.3.1.7. Hiyama Eşleşmesi.....	18
1.3.2. Aril Aminasyonu.....	19
1.3.3. Olefin Siklopropanasyonu.....	20
1.3.4. Furan Sentezi.....	20
1.3.5. Hidrosilasyon.....	21
1.3.6. Olefin Metatezi.....	21

1.3.7.	C-H Aktivasyonu ile Biaryl Sentezi.....	23
1.3.7.1.	Aril C-H Bağının Direkt Arilasyonu.....	23
1.3.7.2.	C-H Bağına Katılma Mekanizması.....	25
1.3.7.3.	Alkenlerin Arilasyonu.....	26
1.3.7.4.	Arilmetanollerin Arilasyonu.....	27
1.3.7.5.	Ketonların Arilasyonu.....	28
1.3.7.6.	Benzaldehit ve Fenilasetildehitlerin Arilasyonu.....	30
1.3.7.7.	Amitlerin Arilasyonu.....	31
1.3.7.8.	İminlerin Arilasyonu.....	33
1.3.7.9.	Piridinler ve Kuonilinlerin Arilasyonu.....	33
1.3.7.10.	Oksazolinler, İmidazolinler ve Pirazollerin Arilasyonu.....	35
1.3.7.11	Furan ve Tiyofenlerin Direkt Arilasyonu.....	36
1.3.7.11.1.	İntramoleküler Aril-Furil ve Aril-Tiyofenil Bağ Oluşumu.....	36
1.3.7.11.2	İntermoleküler Aril-Furil ve Aril-Tiyofenil Bağ Oluşumu.....	37
1.4.	Çalışmanın Amacı.....	38
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
2.1.	<i>N</i> -(1-benzhidril) etilendiamin.....	40
2.2.	1-(benzhidril)imidazolin.....	41
2.3.	1-benzhidril-3-(metoksietil)-imidazolinium klorür, 1a.....	41
2.4.	1-benzhidril-3-(etoksietil)imidazolinium klorür, 1b.....	42
2.5.	1-benzhidril-3-(2,4,6-trimetilbenzil)-imidazolinium klorür, 1c.....	42
2.6.	1-Benzhidrilbenzimidazol.....	43
2.7.	1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür, 2a.....	43
2.8.	1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür, 2b.....	44
2.9.	1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c...	44
2.10.	1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2d	45
2.11.	1,3-Dibenzhidrilbenzimidazolyum bromür, 2e.....	45
2.12.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazol-2- iliden]klorogümüş(I), 3a.....	46
2.13.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazol-2- iliden]klorogümüş(I), 3b.....	46
2.14.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2- iliden]klorogümüş(I), 3c.....	47

2.15.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3d.....	47
2.16.	Bis[1,3- Dibenzhidrilbenzimidazol-2-iliden]bromogümüş(I), 3e.....	48
2.17.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4a.....	48
2.18.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4b.....	49
2.19.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4c.....	49
2.20.	Bis[1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4d.....	50
2.21.	2-Fenilpiridinin Arilasyonu.....	50
2.22.	Aldehitlerin Arilasyonu.....	51
2.23.	Benzotiyazolün Arilasyonu.....	51
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	52
3.1.	Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin Sentezi.....	53
3.2.	Ag (NHC) Komplekslerinin Sentezi.....	66
3.3.	Pd (NHC) Komplekslerinin Sentezi.....	74
3.4.	Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin Aldehitlerin Arilasyon Tepkimesindeki Aktivitesi.....	83
3.5.	Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin 2-fenilpiridinin Arilasyonu Tepkimesindeki Aktivitesi.....	86
3.6.	Benzotiyazolün Arilasyonu.....	88
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	90
5.	KAYNAKLAR.....	92
	ÖZGEÇMİŞ.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbenlerin elektronik yapısı.....	1
Şekil 1.2.	X ₂ C: karben merkezi içeren beş üyeli heterosiklik karbenlerin elektronik konfigrasyonu ve rezonans yapısı	2
Şekil 1.3.	Chugaev tarafından sentezlenen kompleksler	3
Şekil 1.4.	Bazı singlet ve triplet karbenler	3
Şekil 1.5.	Bazı N-heterosiklik karben bileşikleri	6
Şekil 3.1.	1a bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	54
Şekil 3.2.	1b bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	55
Şekil 3.3.	1c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	56
Şekil 3.4.	2a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	59
Şekil 3.5.	2b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	60
Şekil 3.6.	2c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	62
Şekil 3.7.	2d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	63
Şekil 3.8.	2e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	64
Şekil 3.9.	3a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	67
Şekil 3.10.	3b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	68
Şekil 3.11.	3c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	70
Şekil 3.12.	3d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	71
Şekil 3.13.	3e Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	72
Şekil 3.14.	4a Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları.....	75
Şekil 3.15.	4b Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	76
Şekil 3.16.	4b kompleksinin X-ışının kırınımı yapısı	78
Şekil 3.17.	4c Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	79
Şekil 3.18.	4d Bileşiğine ait ¹ H ve ¹³ C NMR spektrumları	80
Şekil 3.19.	4d Bileşiğinin X-ışını yapısı	82

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri	6
Şema 1.2.	Ag-NHC komplekslerinin sentezi.....	7
Şema 1.3.	Bazik metal öncülü ile azolyum tuzunun deprotonasyonu.....	7
Şema 1.4.	Ag-NHC komplekslerinin sentezi.....	8
Şema 1.5.	Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri...	10
Şema 1.6.	Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri.....	10
Şema 1.7.	C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	11
Şema 1.8.	Suzuki-Miyaura Eşleşmesi.....	12
Şema 1.9.	Mizoroki-Heck Reaksiyonu.....	13
Şema 1.10.	Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri.....	13
Şema 1.11.	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	16
Şema 1.12.	Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma.....	17
Şema 1.13.	Hiyama eşleşmesi için önerilen mekanizma.....	18
Şema 1.14.	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri.....	22
Şema 1.15.	Aril C-H bağlarının direkt arilasyonu.....	24
Şema 1.16.	İntramoleküler Ve İntermoleküler Direkt Arilasyon.....	25
Şema 1.17.	Direkt arilasyon mekanizması.....	26
Şema 1.18.	Ketonların arilasyonu.....	29
Şema 1.19.	Ru katalizli arilasyon mekanizması.....	30
Şema 1.20.	Benzaldehitlerin arilasyonu.....	31
Şema 3.1.	Sentezlenen karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi	52
Şema 3.2.	Sentezlenen imidazolyum ve benzimidazolyum tuzları.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

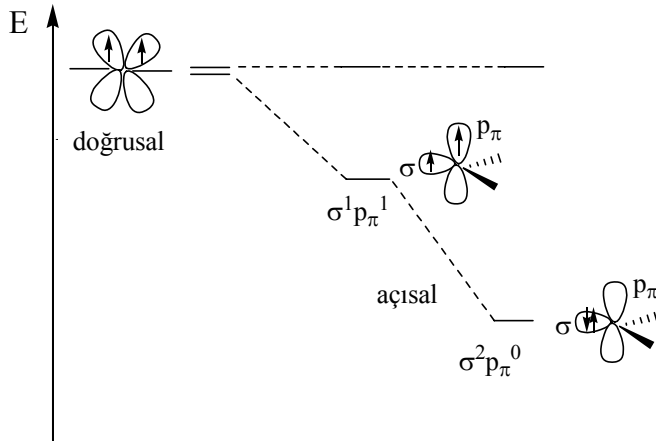
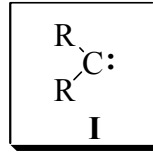
Çizelge 3.1.	1a bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	54
Çizelge 3.2.	1b bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	55
Çizelge 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	56
Çizelge 3.4.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	59
Çizelge 3.5.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	60
Çizelge 3.6.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	62
Çizelge 3.7.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	63
Çizelge 3.8.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	64
Çizelge 3.9.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	67
Çizelge 3.10.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	68
Çizelge 3.11.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	70
Çizelge 3.12.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	71
Çizelge 3.13.	3e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	72
Çizelge 3.14.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	75
Çizelge 3.15.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	76
Çizelge 3.17.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	79
Çizelge 3.18.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri	80
Çizelge 3.19.	İmidazolidinyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu.....	83
Çizelge 3.20.	Benzimidazolyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu.....	84
Çizelge 3.21.	1,3-diazolyum tuzlarıyla 2-fenilpiridinin arilasyonu.....	87
Çizelge 3.22.	Benzotiyazolün Pd-benzimidazolidin kompleksleri katalizörlüğünde arilbromürlerle arilasyonu	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
NMP	<i>N</i> -metilpirolidon
DMAc	Dimetilasetamit
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Trifilat (triflorosülfonat)
Kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
Bü ^t	<i>ter</i> -Bütil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
<i>p</i> -	Para
<i>o</i> -	Orto
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. s, p hibritleşmesinin derecesine bağlı olarak karbenler doğrusal ya da açısallı geometride olabilirler. Karbenlerin singlet ve triplet olmak üzere iki farklı elektronik yapısı vardır. Doğrusal yapıda sp hibriti yapmış karben karbonu iki dejenere p orbitaline (p_x , p_y) sahiptir. Çoğu karbenler sp^2 hibriti yapmış karbon atomu içerir ve geometrisi açısaldır. p_π olarak adlandırılan p orbitalinin enerjisi sp- den sp^2 - hibritleşme haline dönüşürken değişmez. Yeni oluşan ve σ orbitali olarak tanımlanan sp^2 hibrit orbitali kısmi bir s karakter özelliği gösterir ve enerji yönünden p orbitaline göre daha kararludur (Şekil 1.1) [1,2].



Şekil 1.1 Karbenlerin elektronik yapısı.

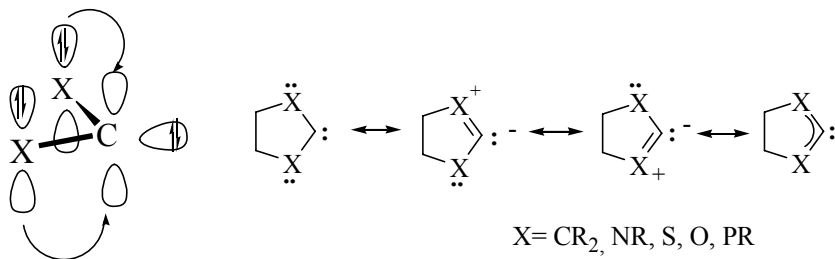
sp hibriti yapmış karben karbonundaki bağlanmamış iki elektron iki boş orbitali paralel spinli olarak doldurur. Bu durum triplet temel hali meydana getirir ($\sigma^1 p_\pi^1$). İki elektron antiparalel spinli olarak σ orbitalini doldurur ve singlet temel hal oluşur ($\sigma^2 p_\pi^0$). Karbenlerin farklı temel hallerde bulunmaları reaktivite ve özelliklerini belirler. Singlet karbenler dolu σ ve boş p_π orbitaline sahiptir ve bu nedenle ambifilik davranış

gösterir. Triplet karbenler iki eşleşmemiş elektron içerdiklerinden dolayı diradikaller olarak düşünülürler [2].

Karben karbon atomundaki sübstitüentlerin sterik ve elektronik etkisi temel hale etki eder. σ elektron çekici ve daha elektronegatif sübstitüentler singlet temel hali kararlı kılar [3]. Bu negatif indüktif etki bağlayıcı olmayan σ orbitalinin enerjisinin düşmesine neden olur ve p_π orbitalinin enerjisi değişmez. Elektron sağlayıcı sübstitüentler σ ve p_π orbitalleri arasındaki enerji seviyesini azaltır ve böylece triplet temel hal kararlı olur.

İndüktif etkiye ilaveten mezomerik etkiler de önemli bir rol oynar [4,5]. Karben karbon atomundaki sübstitüentler üç şekilde sınıflandırılır (X, Z, C): X türü sübstitüentler; karben karbonu atomuna π elektronları sağlar, Z sübstitüentleri; karben merkezinden π elektronlarını alır ve C sübstitüentleri konjuge sistemin bir kısmını oluşturan karbon atomudur [6]. π -alıcı sübstitüentli karben merkezi Z_2C : ($Z = \text{Li, BH}_2, \text{BeH}$ vb.) doğrusal ya da doğrusala yakın olmasına rağmen singlet haldedirler [7]. Hem σ -verici hem de π -alıcı ligantları içeren karben karbonu XZC : tipindeki karbenler doğrusala yakın yapıdadır. Bu türlere fosfanil(silil)karben $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P-C-SiR}_3$ [8], (fosfanil)(fosfonyl)karbenler [9] örnek verilebilir.

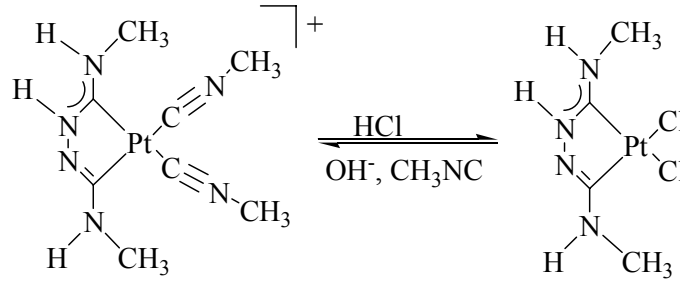
X_2C : tipindeki iki π -verici sübstitüentli singlet karbenlerde karben karbonu bükülmüştür. Karben karbon atomundaki p_π orbitalleriyle sübstitüentlerdeki π elektron çiftinin etkileşimi p_π orbitalinin enerjisini artırır. σ orbitallerinin enerjisi bu durumdan etkilenmez. Bu etkileşimde dört elektronlu üç merkezli π sisteminin oluşumuna neden olur. X-C bağları kısmen çoklu bağ karakteri taşır (Şekil 1.2). Dimetoksi karbenler, dihalo karbenler ve NHC'ler bu tür karbenlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.2 X_2C : karben merkezi içeren beş üyeli heterosiklik karbenlerin elektronik konfigürasyonu ve rezonans yapısı

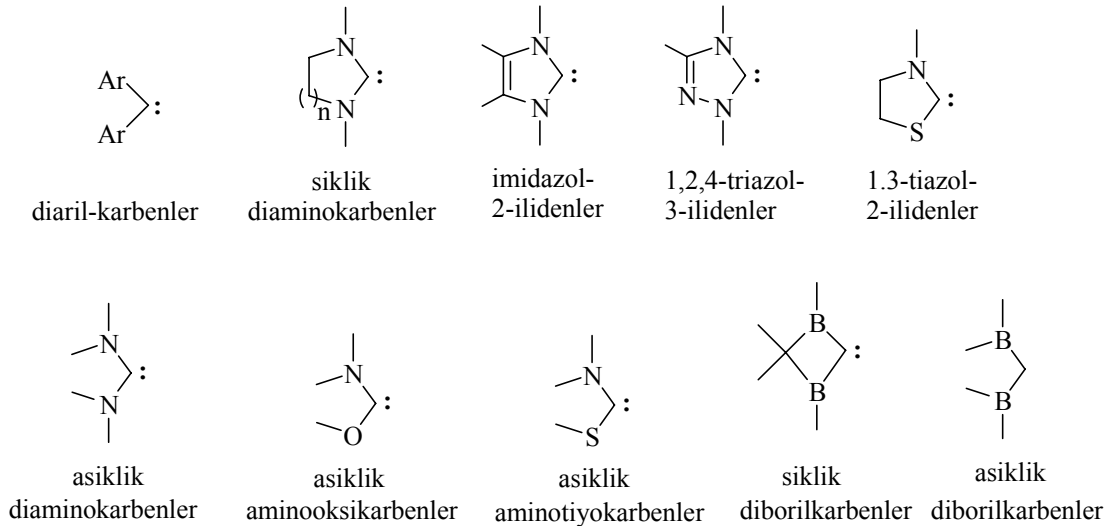
X_2C : tipi karben kompleksleri uzun zamandan beri bilinmektedir. Heteroatom taşıyan karben ligantlı ilk kompleks 1925'te Chugaev tarafından hazırlanmıştır (Şekil

1.3) [10]. Ancak bileşiklerin yapıları 1970 yılında belirlenmiştir. Bu sentez yöntemi son yıllarda palladyum ve platin komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır [11].



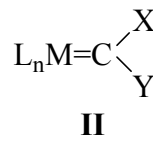
Şekil 1.3 Chugaev tarafından sentezlenen kompleksler

Günümüzde kullanılan bazı singlet ve triplet karbenler Şekil 1.4’te verilmiştir.



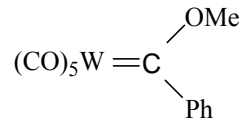
Şekil 1.4 Bazı singlet ve triplet karbenler

Karbenlerin geçiş metallerine bir çift bağla bağlanmasıyla metal karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) oluşur. Metal karben kompleksleri **II** genel yapısı ile gösterilirler.



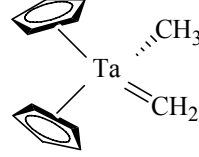
L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve/veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının türüne göre metal karben kompleksleri Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır.

Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N) olması durumunda oluşan kompleks Fischer türü (III), H veya alkil olması durumunda Shrock türü (IV) karben kompleksleri olarak adlandırılır [12,13].



Fischer türü

III



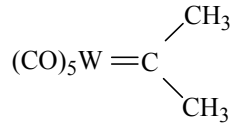
Schrock türü

IV

1.1. N-Heterosiklik Karbenler

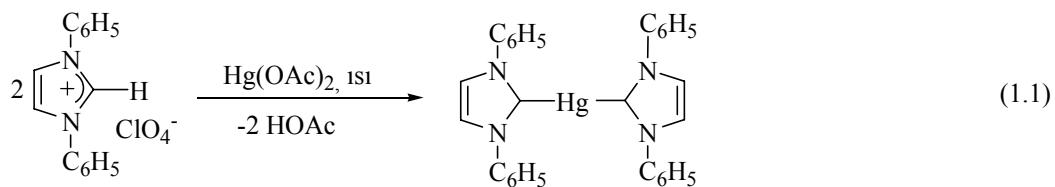
N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral σ -dönör ligandlardır. Metallerle fosfinlere göre daha kuvvetli bağ oluştururlar. Bu nedenle organometalik kimyada giderek artan bir önem kazanmışlardır [14].

İlk metal karben kompleksi (V) 1964 yılında Fischer tarafından sentezlenmiştir [15].

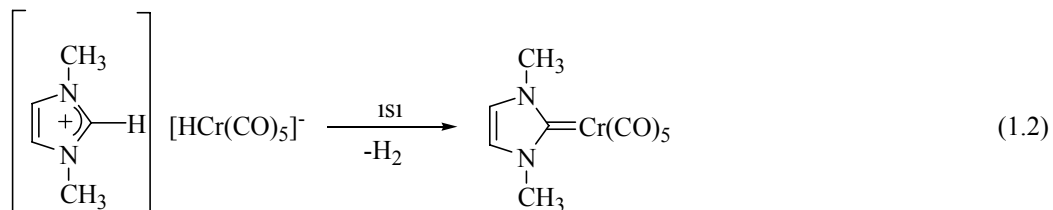


V

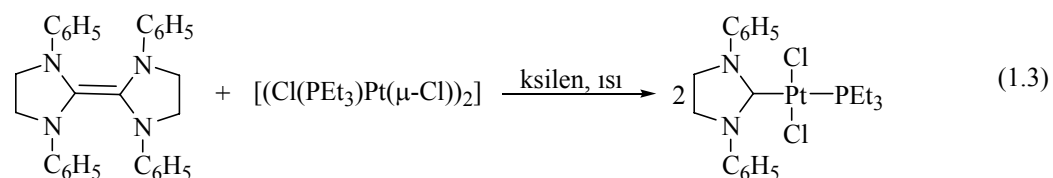
Daha sonra, Wanzlick imidazolyum tuzu ile $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 'ı etkileştirerek (1.1) [16], Öfele dimetilimidazolyum hidridopentakarbonilkromat(-II)'i ısıtarak (1.2) [17] ve Lappert elektronca zengin entetraaminlerle geçiş metal komplekslerini ısıtarak (1.3) [18] VI-VIII bileşiklerini sentezlemişlerdir.



VI

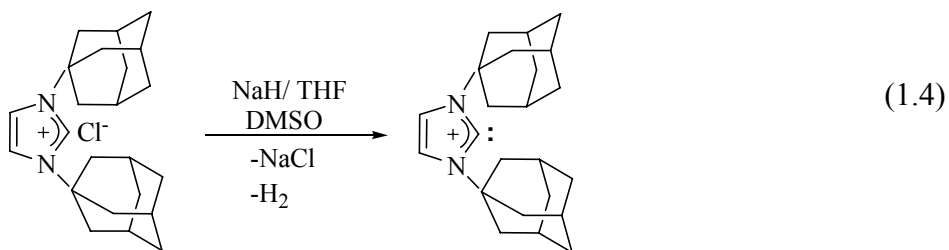


VII



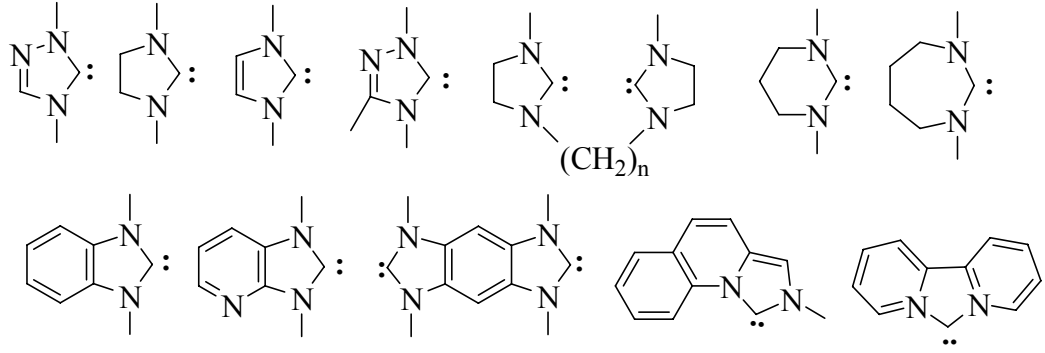
VIII

1991 yılında Arduengo ve arkadaşları *N,N'*-diadamantil imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile (1.4) ilk serbest karbeni (**VIII**) sentezlemiştir [19].



VIII

İlk serbest karbenin sentezlenmesini takiben bir çok *N*-heterosiklik karben ve asiklik heteroatom süstitüveli serbest karben sentezlenmiş ve katalitik aktivitelerine bakılmıştır.

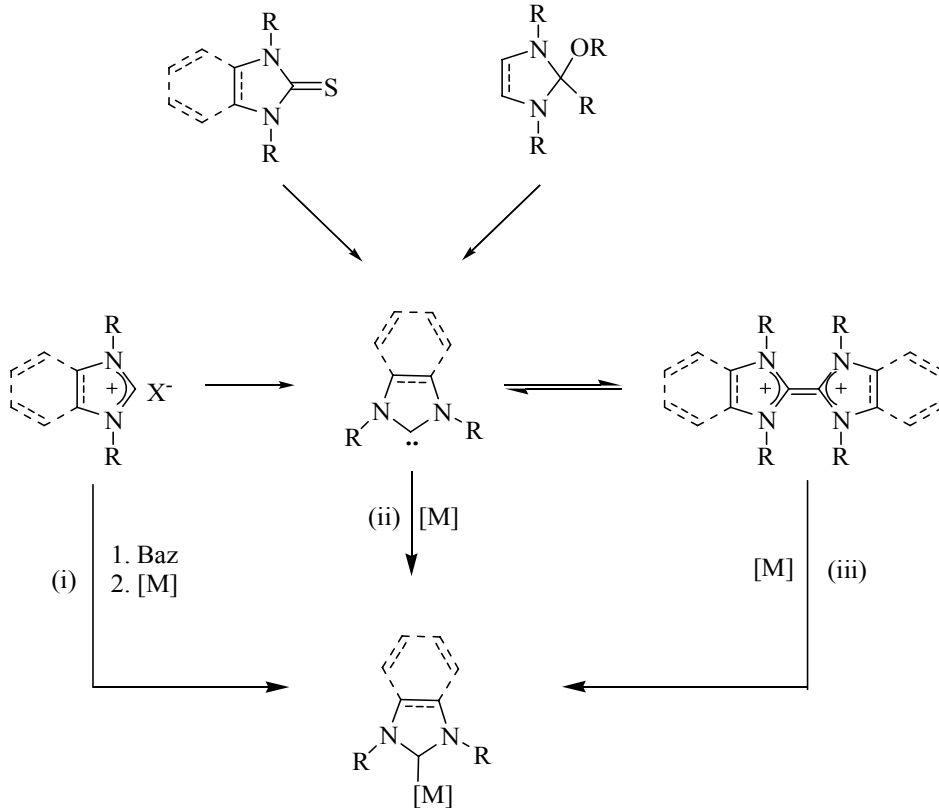


Şekil 1.5 Bazı *N*-heterosiklik karben bileşikleri

1.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

NHC içeren geçiş metal kompleksleri üç şekilde sentezlenebilir.

- i) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
- iii) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

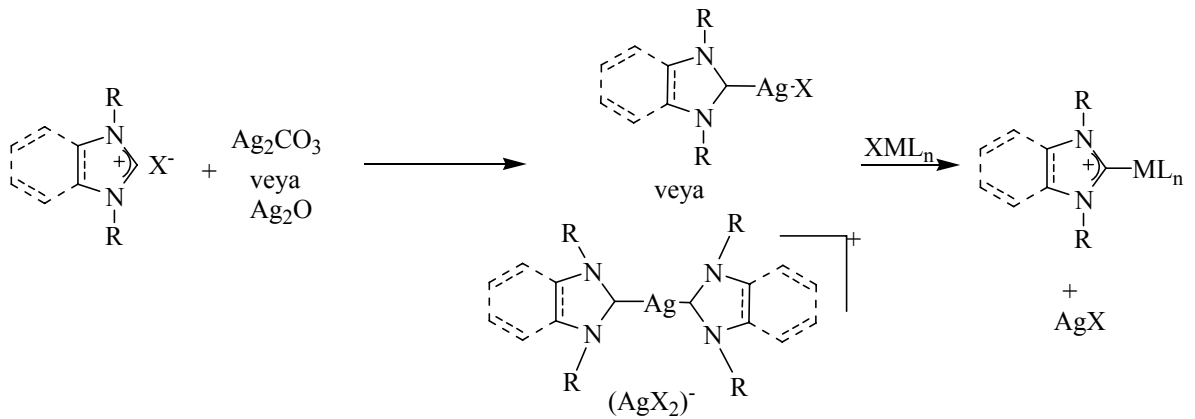


Şema 1.1 NHC komplekslerini sentezleme yöntemleri

1.2.1. Diazolyum Tuzlarının Deprotanasyonu

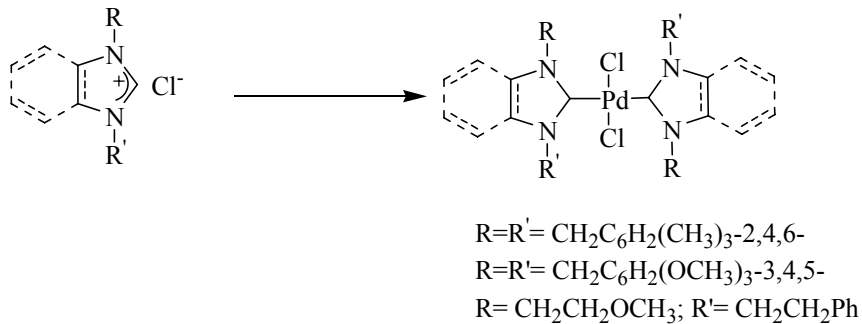
Bu yöntem ilk kez Wanzlick ve Öfele tarafından kullanılmıştır. Wanzlick ve Öfele azolyum tuzlarının deprotonasyonunda asetat ve hidrürü baz olarak kullanarak ilk NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.1- 1.3).

Azolyum tuzlarının Ag_2O veya Ag_2CO_3 ile etkileştirilmesiyle Ag(I) karben kompleksleri elde edilir (Şema 1.2).



Şema 1.2 Ag-NHC komplekslerinin sentezi

Özdemir ve grubu tarafından süstitüye imidazol ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile deprotonlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 1.3) [20].



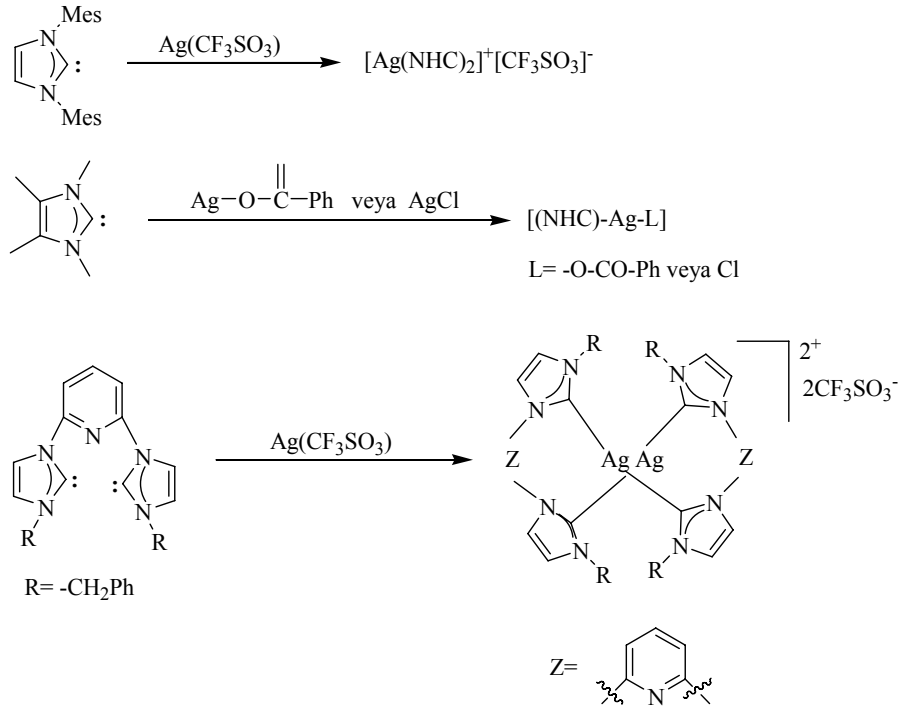
Şema 1.3 Bazik metal öncülü ile azolyum tuzunun deprotonasyonu

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol tuzları sentezlenmiştir [21- 38].

1.2.2. Serbest NHC'lerin Kompleksleşmesi

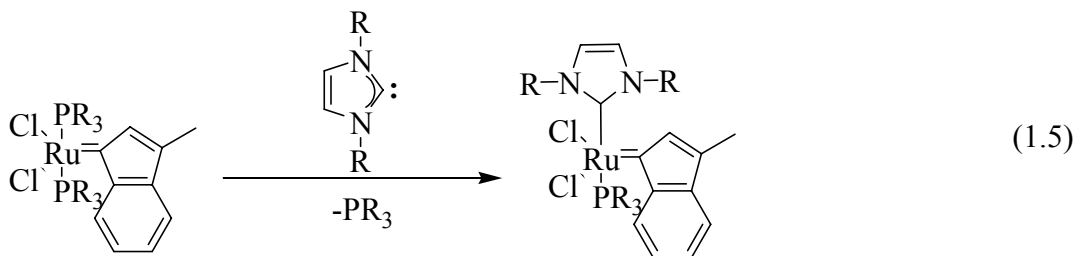
İlk serbest karbenin 1991'de Arduengo tarafından sentezlenmesinden sonra bu yöntemle pek çok *N*-heterosiklik karben sentezlenmiştir.

Lin ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak farklı Ag (I)-NHC kompleksleri sentezlemiştir (Şema 1.4) [39].



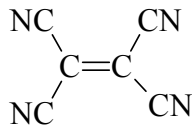
Şema 1.4 Ag-NHC komplekslerinin sentezi

Dragutan ve arkadaşları fosfin ligandı ile diğer ligantların yer değiştirme özelliğinden yararlanarak çeşitli Ru-NHC kompleksleri sentezlemiştir (1.5) [40].

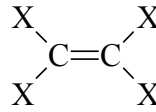


1.2.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi

Alkenlerdeki olefinik çift bağı niteliği bu karbonlara bağlı bulunan sübstitüentlere göre değişir. Örneğin dört tane elektron çekici CN grubu taşıyan tetrasiyanoetilen, TCNE, elektrofilik özellik gösterir. Buna karşılık NR₂, OR, SR gibi elektron verici gruplar taşıyan olefinlerde çifte bağ nükleofilik özellik sergiler. Bu olefinlere genel olarak “*elektronca zengin olefin*” denir [41].

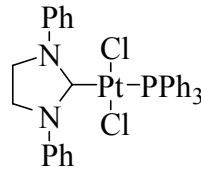


TCNE



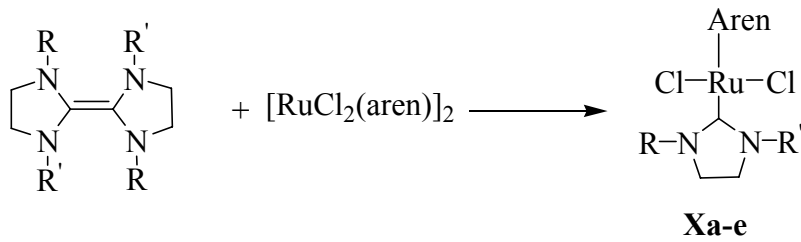
X = NMe₂, OMe, SR

Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemini ilk kez 1971’de Çetinkaya kullanarak X nolu platin kompleksini sentezlemiştir [18].

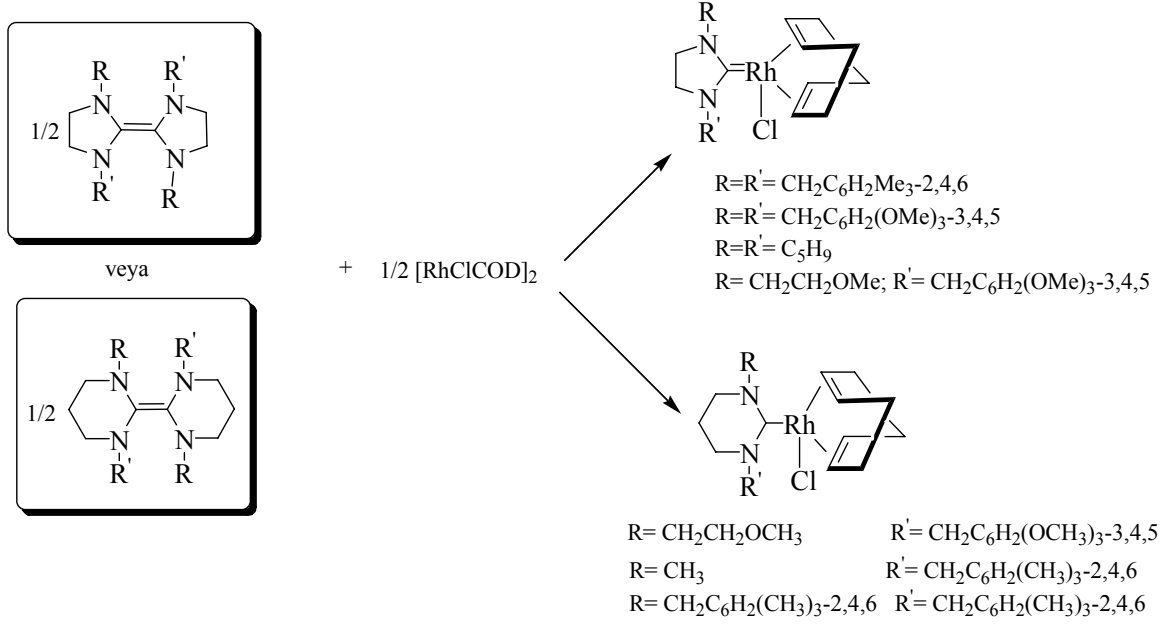


X

Daha sonra Çetinkaya ve grubu çeşitli imidazol ve pirimidin grubu içeren Ru ve Rh komplekslerini bu yöntemle sentezlemiştirler (Şema 1.5) [42,43].

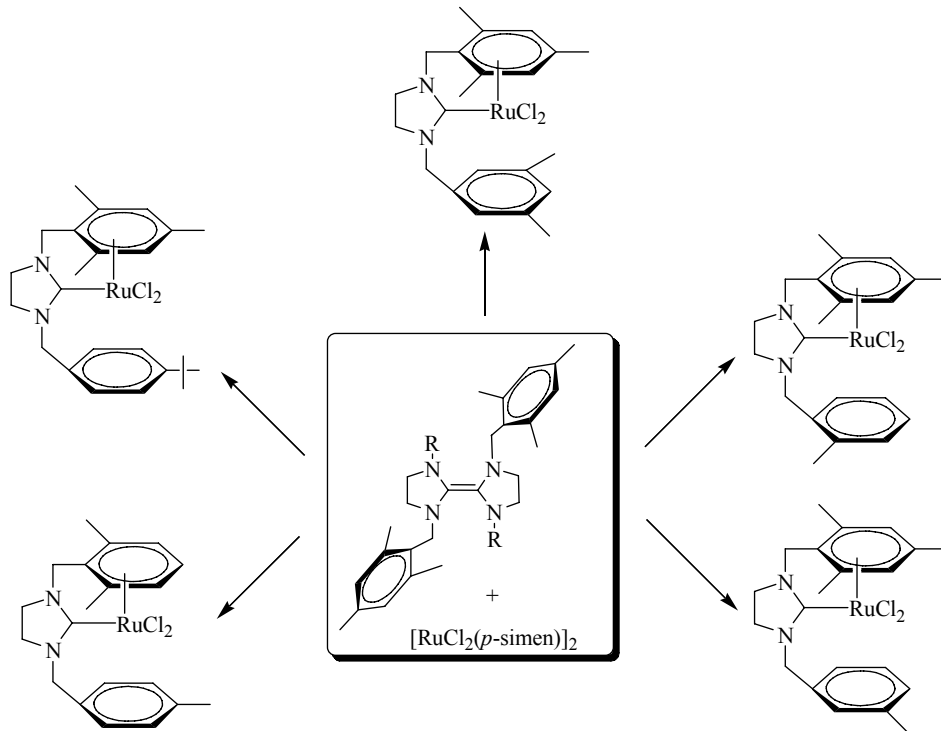


- a:** R = C₂H₅OC₂H₄, R' = C₂H₄C₆H₅; **b:** R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃, R' = C₂H₄C₆H₅
c: R = CH₂C₆H₂(CH₃)₃, R' = CH₂C₁₂H₉; **d:** R = C₂H₅OC₂H₄, R' = CH₂C₁₂H₉
e: R = CH₃OC₂H₄, R' = CH₂C₁₂H₉. Aren = p-simen, heksametilbenzen



Şema 1.5 Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen Ru ve Rh kompleksleri

Özdemir ve grubu bu yöntemle çeşitli Ru-NHC kompleksleri sentezlemiş, bu komplekslerin 2-fenilpiridin'in arilasyonundaki katalitik aktivitelerini inceleyerek iyi sonuçlar elde etmişlerdir (Şema 1.6) [44].



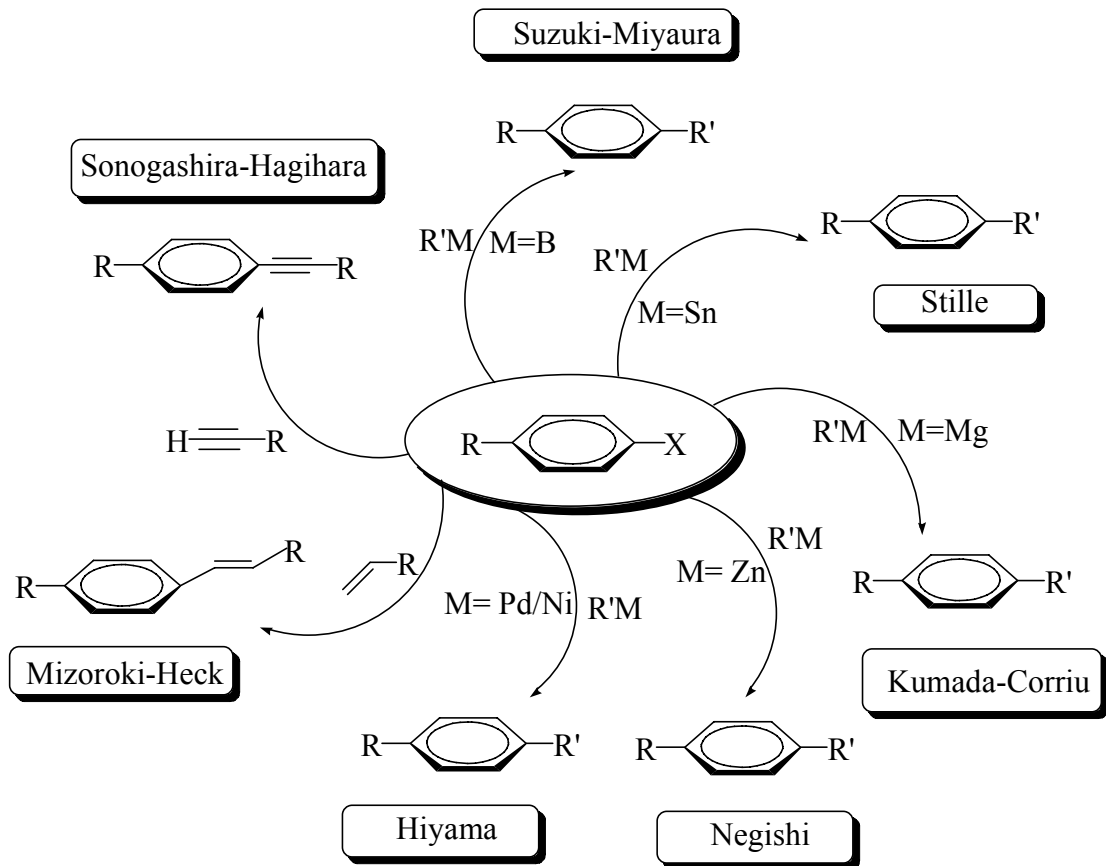
Şema 1.6 Özdemir ve grubu tarafından sentezlenen Ru kompleksleri

1.3. N-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

Son yıllarda N-heterosiklik karbenler organometalik kimyada geniş bir araştırma konusu olmaktadır. Güçlü σ -dönör, düşük π -akseptör özelliği göstermeleri, fosfin türlerine göre havaya ve neme karşı daha kararlı olmaları gibi nedenlerden dolayı C-C bağ oluşum reaksiyonları, furan sentezi, siklopropanasyon, olefin metatezi, hidroformilasyon, polimerizasyon, arilasyon ve hidrosilasyon gibi bir çok katalitik reaksiyonda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

1.3.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

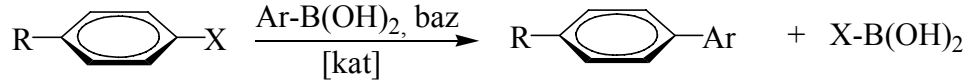
İlaç, materyal ve optik cihazlar gibi birçok ticari ürün aromatik C-C ve C-N bağlarına sahiptir ve bu nedenle bu bağların oluşum reaksiyonları organik kimyada oldukça önemlidir. Suzuki-Miyaura, Kumada-Corriu, Stille, Sonogashira-Hagihara, Mizoroki-Heck, Negishi ve Hiyama eşleşme reaksiyonları C-C bağ oluşum reaksiyonlarıdır (Şema 1.7).



Şema 1.7. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

1.3.1.1. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

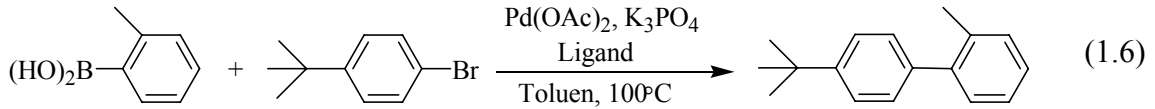
Suzuki tepkimesi; bir aril veya vinil boronik asit ile aril veya vinil halojenürün palladyum(0) katalizörlüğünde eşleşme tepkimesidir (Şema 1.8).



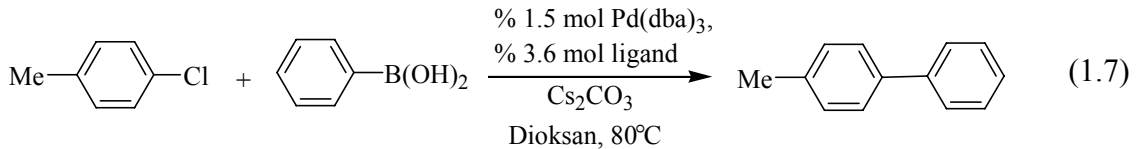
Şema 1.8. Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

Suzuki-Miyaura eşleşmesi asimetrik, hacimli biarillerin hazırlanmasında önemli bir kolaylık sağlamaktadır ve özellikle doğal ürünlerin ve farmasötiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu tepkimenin bulunmasıyla bir çok palladyum katalitik sistemi geliştirilmiştir. Önceleri bu katalitik sistemleri aril iyodür ve bromürlerle sınırlıyken son yıllarda aril klorürler de artan bir şekilde kullanılmaktadır [45].

Buchwald ve arkadaşları organofosfin ligandı ile palladyum katalizörlüğünde sübstitüveli bifenilleri sentezlemişlerdir (1.6) [46].



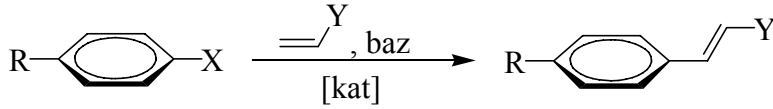
Li ve arkadaşları fenilboronik asitle aril halojenürün eşleşme reaksiyonundan yüksek verimde ürünler elde etmişlerdir (1.7) [45].



Çetinkaya ve grubu imidazol [47], benzimidazol [48], pirimidin [49], perimidin [50] ve diazepin [51] grubu içeren azolyum tuzlarının Pd(OAc)₂ varlığında tepkime ortamında Pd komplekslerini oluşturarak katalitik aktivitelerini incelemişler ve yüksek verimlerde ürünler sentezlemişlerdir.

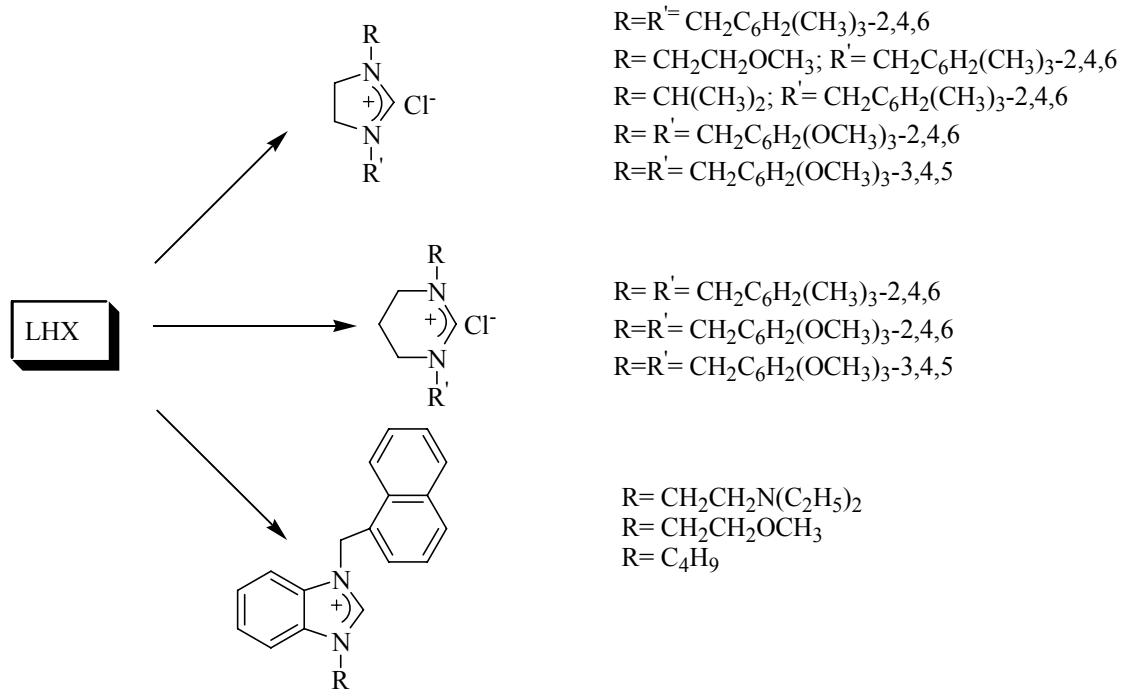
1.3.1.2. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

Heck tepkimesi doymamış bir halojenür veya trifilatla bir alkenin bir bazla palladyum katalizörlüğünde sübtitüveli alkenleri oluşturma reaksiyonudur (Şema 1.9).



Şema 1.9. Mizoroki-Heck Reaksiyonu

Özdemir ve grubu ılımlı koşullarda çeşitli azolyum tuzlarının Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir [49, 52]. Kullanılan karben öncülleri Şema1.10’da gösterilmiştir.



Şema 1.10 Özdemir ve grubu tarafından Heck tepkimesinde kullanılan karben öncülleri

1.3.1.3. Stille Reaksiyonu

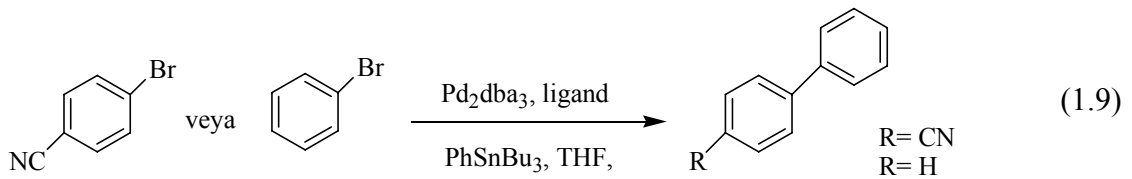
Stille reaksiyonu bir organokalay bileşiği ile sp^3 hibriti yapmış organik bir halojenürün palladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonudur (1.8).



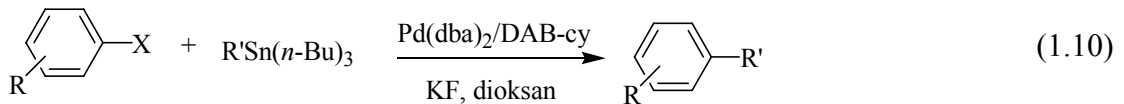
Burada X Cl, Br, I gibi tipik bir halojenür olabileceği gibi trifilat gibi bir psedohalojenür de olabilir.

Stille reaksiyonu 1977'de John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından bulunmuştur. Bu reaksiyon endüstriyel ve farmasötik açıdan önemlidir. Reaksiyon genellikle inert atmosferde ve kurutulmuş çözümlerle yapılır. Çünkü havanın oksijeni palladyum katalizörünün oksidasyonuna neden olur ki bu da ürün veriminin düşmesine neden olur.

Williams ve Pretorius fosfin-N ligandlarıyla brombenzen veya brombenzonitrilin Pd(0) varlığındaki reaksiyonundan yüksek verimde ürünler elde etmişlerdir (1.9) [53].



Li ve arkadaşları 1,4-diazabütadienin aril halojenürlerle eşleşme reaksiyonunu bildirmişlerdir (1.10) [54].

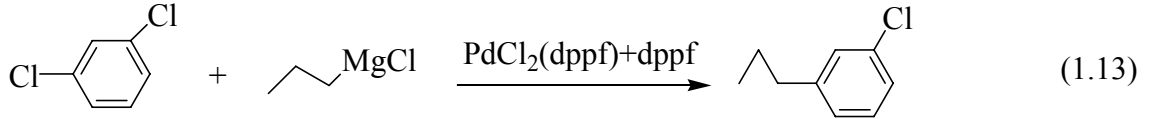
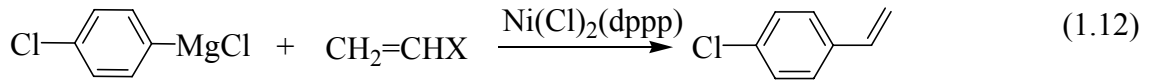
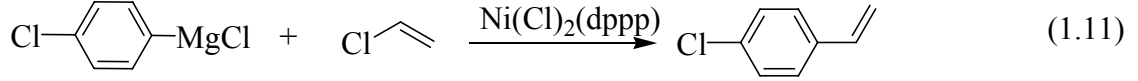


1.3.1.4. Kumada-Tamao-Corriu Reaksiyonu

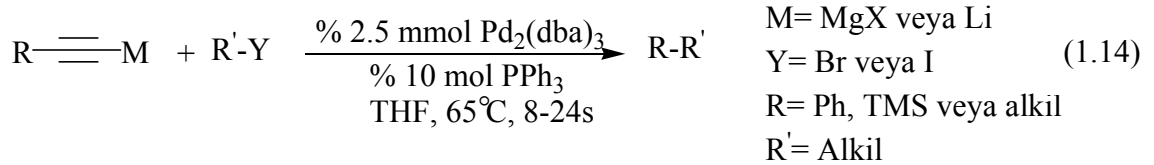
Grignard çarpaz eşleşmesinin Kumado, Tamao, Corriu ve Masse tarafından açıklanmasından bu yana bu reaksiyon birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [55].

Bu reaksiyon farmasötik, agrokimyasallar, elektronik gibi bir çok alanda önemli uygulamalar sağlamaktadır.

Bu kapsamda Banno ve arkadaşları alkenil, alkil ve aromatik halojenürlerle Grignard bileşiklerinin farklı katalizörlerdeki reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.11-1.13) [56].

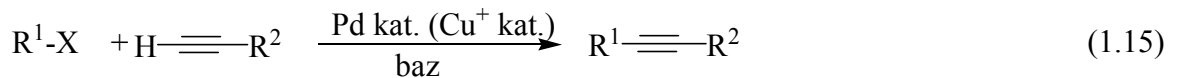


Yang ve arkadaşları alkil bromür ve iyodürlerle bir alkinil nükleofilin $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-PPh}_3$ katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonunu incelemiş ve iyi verimlerde sonuçlar elde etmişlerdir (1.14) [57].



1.3.1.5. Sonogashira-Hagihara Eşleşmesi

İlk kez Kenkichi Sonogashira ve Nobue Hagihara tarafından 1975 yılında açıklanan Sonogashira eşleşmesi terminal alkinlerle aril veya vinil halojenürlerin eşleşme reaksiyonudur (1.15) [58].

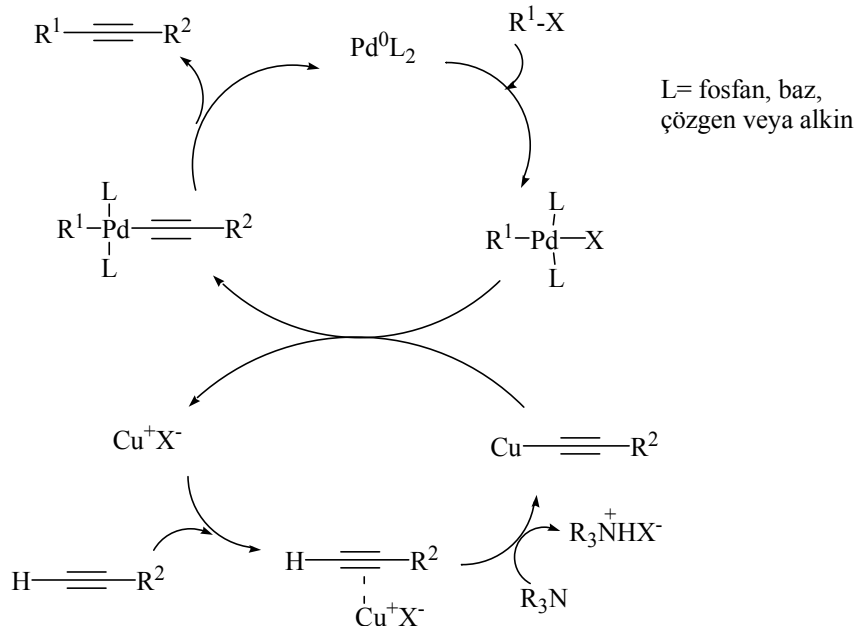


$\text{R}^1 = \text{Aril, heteroaril, vinil}$

$\text{R}^2 = \text{Aril, heteroaril, alkenil, alkil, SiR}_3$

$\text{X} = \text{I, Br, Cl, OTf}$

Sonogashira eşleşmesi için önerilen mekanizma bakır ve palladyum döngüsü içermektedir.

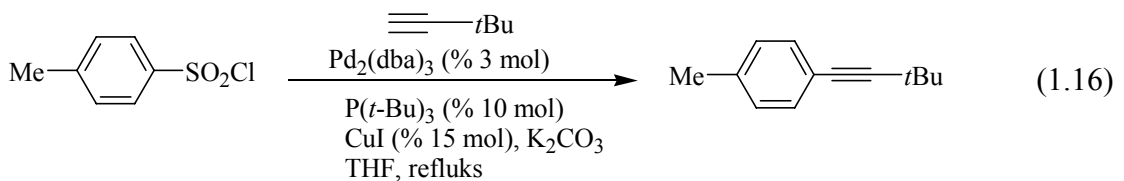


Şema 1.11 Sonogashira-Hagihara eşleşmesi için önerilen mekanizma

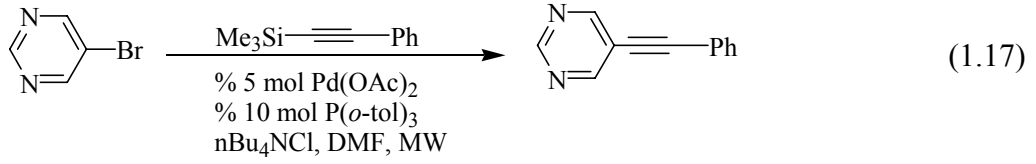
Palladyum döngüsünde ilk basamakta R^1-X 'in Pd^0L_2 'ye oksidatif katılımı gerçekleşir. Oksidatif katılım basamağında R^1-X substratının özellikleri önemlidir. Eğer X, iyot veya trifilatsa ve elektron çekici grupların varlığıyla C-X bağının elektronik yoğunluğu azalıyorsa oksidatif katılım basamağının gerçekleşmesi kolaylaşır. İkinci basamakta Pd halkası bakır kokatalizör döngüsüyle etkileşir. Böylece Cu döngüsünde oluşan bakır asetilenürün transmetalasyonu $R^1Pd(-C\equiv CR^2)L_2$ türünü oluştururki buda trans/cis izomerizasyonu ve redüktif eliminasyonla final ürününün ve katalizörün oluşmasını sağlar.

Bakır döngüsünde baz terminal alkinin asetilenik protonunu kopararak Cu (I) tuzu varlığında bakır asetilenürün oluşmasını sağlar.

Bu kapsamda Chinchilla ve Najera $Pd_2(dba)_3/P(t-Bu)_3$ varlığında aren sülfonil klorürlerin eşleşme reaksiyonlarını incelemiştir (1.16).



Sorensen ve arkadaşları 5-bromopirimidin ile 1-aryl-2-(trimetilsilil)asetilenlerin mikrodalga yöntemi ile reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.17) [59].



1.3.1.6. Negishi Reaksiyonu

Negishi reaksiyonu bir organoçinko bileşiği ile bir organik halojenürün nikel veya palladyum katalizörlüğünde yeni bir C-C bağı oluşturma reaksiyonudur (1.18).



X= Cl, Br, I, OTf,

R= alkenil, aril, alil, alkinil, propargil

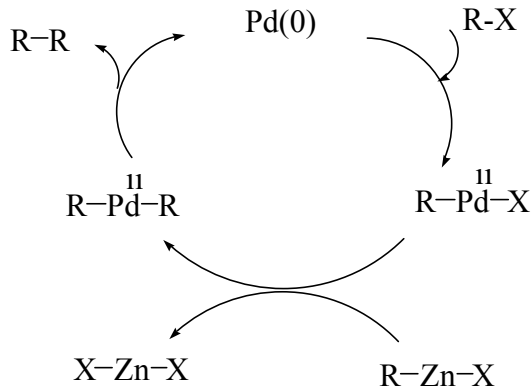
X'= Cl, Br, I

R'= alkenil, aril, alil,alkil

M= Ni veya Pd

L= Trifenilfosfin, dppe, BINAP

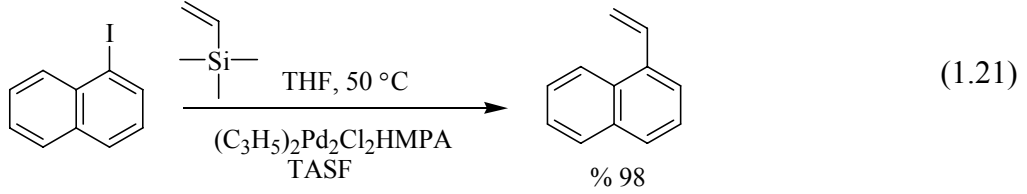
Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma Şema 1.12'de gösterilmiştir.



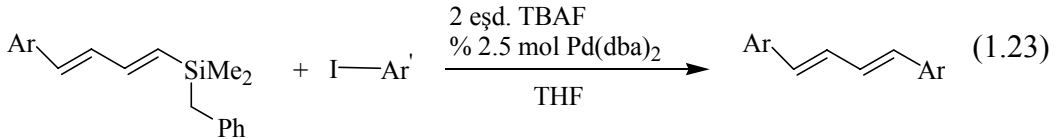
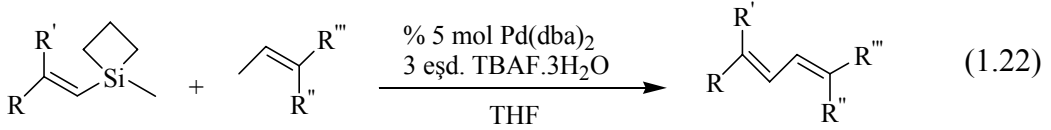
Şema 1.12 Negishi reaksiyonu için önerilen mekanizma

Reaksiyon organik halojenürün oksidatif katılımı, çinko bileşiği ile transmetalasyon ve redüktif eliminasyon basamaklarıyla ilerler.

Bu reaksiyon ilk kez palladyum klorür dimeri katalizörlüğünde 1-iyodonaftalen ile trimetilvinilsilanın reaksiyonunda kullanılmış ve yüksek verimde ürün elde edilmiştir (1.21).



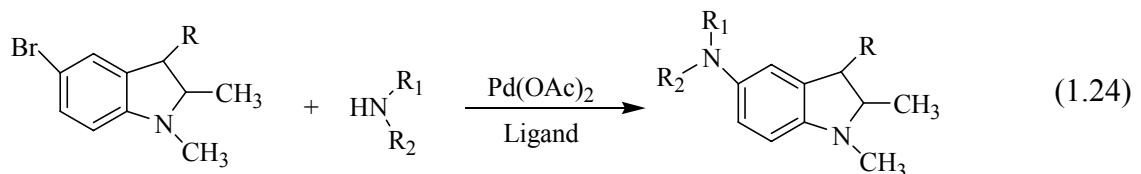
Denmark ve Tymonko alkenilsilasiklobütan (1.22) ve 1,4-bissililbütadienlerin (1.23) eşleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir [63].



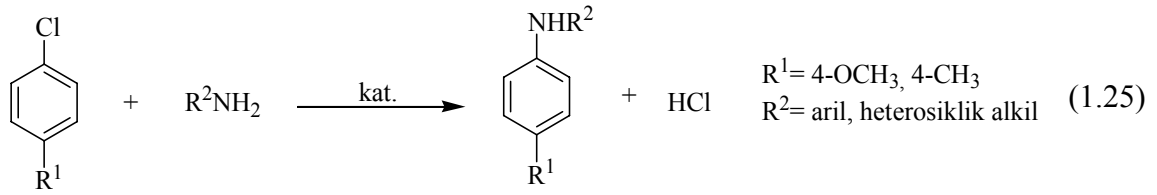
1.3.2. Aril Aminasyonu

Son yıllarda yoğun olarak çalışılmaya başlanan aril aminasyonu, Pd katalizörü varlığında aminler ve aril halojenürlerin eşleşme reaksiyonlarıdır. Yüksek grup toleransının ve bir çok substratın kullanımı bu reaksiyonu farmasötik açıdan uygun hale getirmiştir. Ayrıca yeni ligantların sentezi ve bu ligantların biyolojik açıdan aktif türler olması reaksiyonu çekici hale getirmiştir [64].

Elektronca zengin indol türevlerinin Pd katalizli aminasyonu Schwarz ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve kullanılan ligantların aminasyon reaksiyonunda aktif türler olduğu saptanmıştır (1.24) [64].

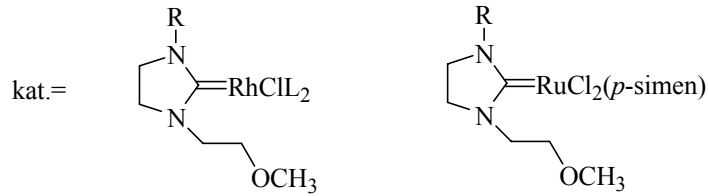
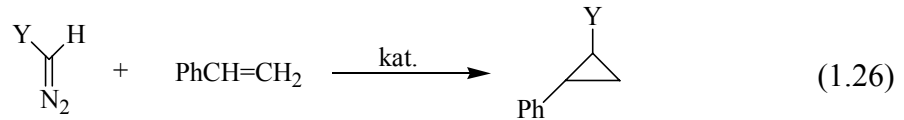


Çetinkaya ve arkadaşları Pd(II) NHC komplekslerini kullanarak primer aminler ile aril klorürlerin aminasyon reaksiyonlarını incelemişlerdir (1.25) [20].



1.3.3. Olefin Siklopropanasyonu

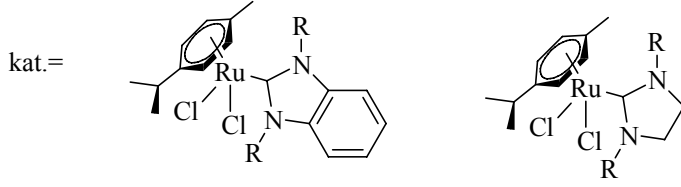
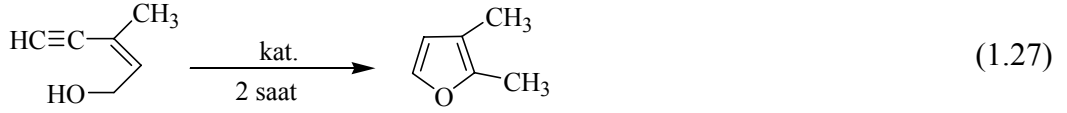
Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlarla olefinlerin siklopropanasyonunda katalizör olarak kullandıklarında yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.26). Bu reaksiyon endüstride insektisit sentezinde kullanılmaktadır [65].



R= Alkil ; L= P(C₆H₅)₃, COD

1.3.4. Furan Sentezi

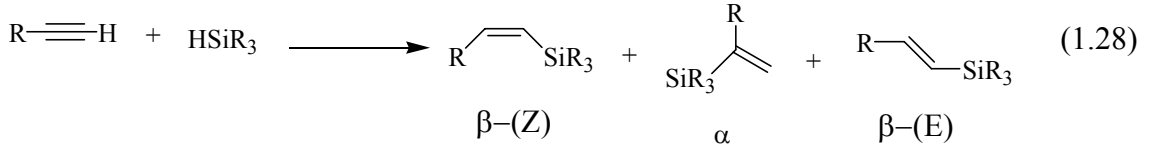
Çetinkaya ve arkadaşları imidazolidin-2-iliden ve benzimidazolin-2-iliden rutenyum kompleksleri ile NHC'lere yeni bir katalitik uygulama kazandırarak, (*Z*)-3-metil-pent-en-4-in-1-ol'ü 3,3-dimetilfurana dönüştürmüşlerdir (1.27) [66, 67].



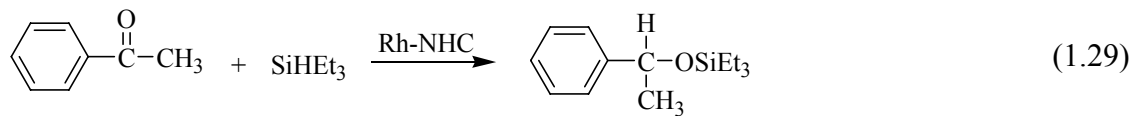
1.3.5. Hidrosilasyon

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

Hem Z hem de E alkenilsilanların sentezi için yeni katalizörlerin hazırlanması hidrosilasyon reaksiyonları açısından önemlidir (1.28).



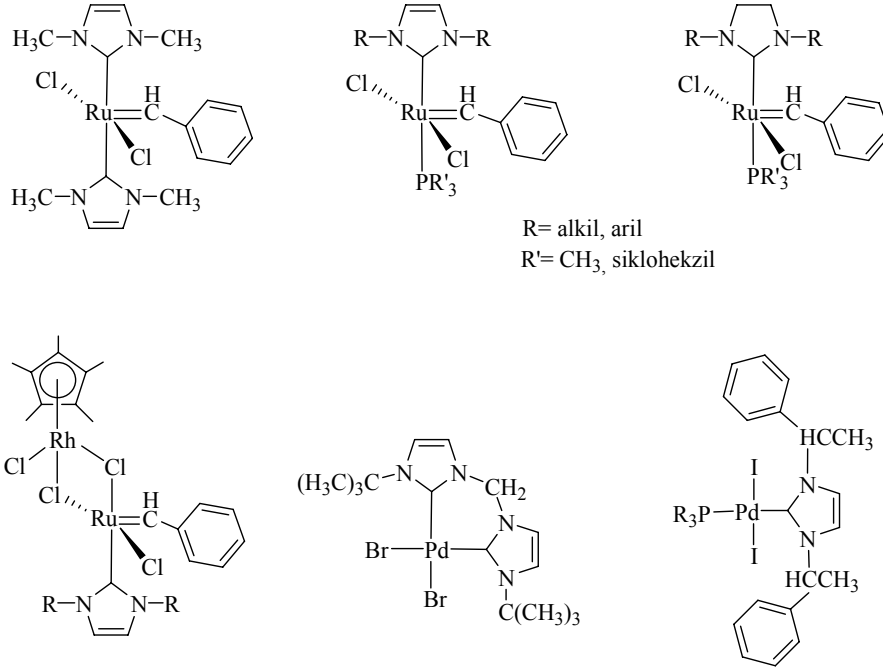
Çetinkaya ve grubu tarafından çeşitli kiral Rh kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin trietilsilanın ketonlara katılım reaksiyonlarındaki aktiviteleri incelenmiştir (1.29) [68].



1.3.6. Olefin Metatezi

Olefin metatezi; olefinik (alken) bağların yer değiştirmesi tepkimesidir. Bu tepkimenin keşfi, ilaç ve polimer gibi ürünlerin hazırlanmasında geniş bir uygulama

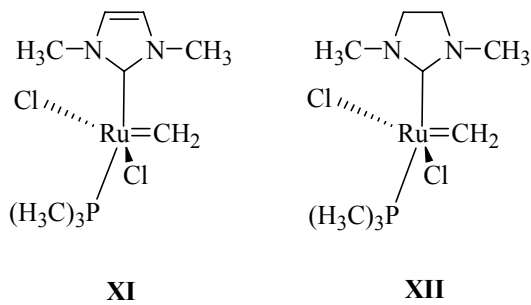
alanı olmuştur. Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri aşağıda verilmiştir (Şema 1.14) [69].



Şema 1.14 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd kompleksleri

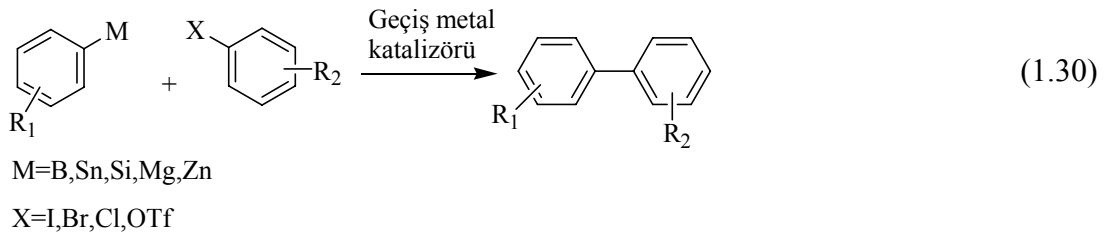
Halka açılma polimerizasyonu (ROMP), asiklik dien metatezi (ADMET) ve halka kapama metatezi (RCM) en iyi bilinen metatez çeşitleridir. Bu alandaki hızlı gelişme üzerine görüşler Grubbs [70] ve Fürstner [71] tarafından verilmiştir.

Fonksiyonel gruplara ve ılımlı reaksiyon şartlarına (oda sıcaklığı) imkan veren *N*-heterosiklik karbenlerin rutenyum kompleksleri (XI-XII) olefin metatezi açısından oldukça ümit verici katalizörlerdir

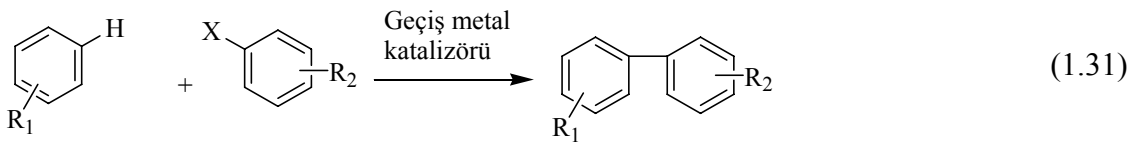


1.3.7. C-H Aktivasyonu ile Biaryl Sentezi

Biaryl yapıları tıbbi ilaçlarla ilgili çoğu konularda göze çarpan ve biyolojik olarak aktif türlerdir. Bu nedenle de yıllardan beri organik kimyacılar yeni ve daha etkili aril-aril bağ oluşum yöntemleri geliştirmeye çalışmışlardır. Aril-aril bağ oluşumu için çeşitli yöntemler olmasına rağmen en yaygın olanı geçiş metal katalizli reaksiyonlardır [72]. Geçiş metal katalizli aril-aril bağ oluşumuyla ilgili modern yöntemler ılımlı koşullar altında yüksek fonksiyonel grup toleransı ve mükemmel seçicilikle başarılı yüksek verimli reaksiyonların gelişimine dayanmaktadır. Tipik olarak bu reaksiyonlar hem aril halojenür veya organometalik reaktifle (1.30) psedohalojenürün bağlanmasını hem de iki aril halojenür veya iki organometalik reaktifin aynı bağlar arasında eşleşmesini içerir.



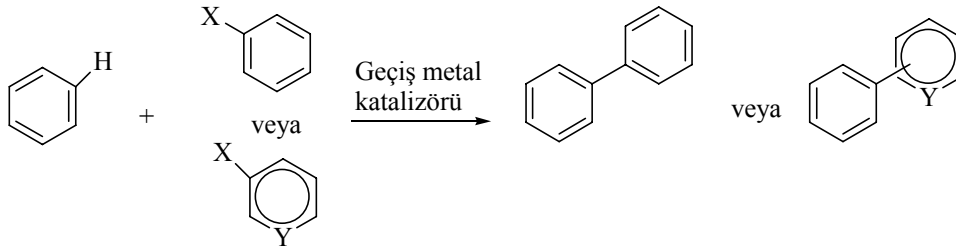
Bir aril halojenür veya psedohalojenür ile organometalik bileşiğin eşleşmesi çapraz eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılırken C-H (bağ) aktivasyonu, C-H bağ fonksiyonizasyonu, çapraz-dehalojenleme eşleşmesi ve direkt arilasyon gibi bazı terimler bir aril halojenür veya bir psedohalojenür ile basit bir arenin karşılık geldiği eşleşmeyi tanımlamada kullanılmaktadır (1.31) [73].



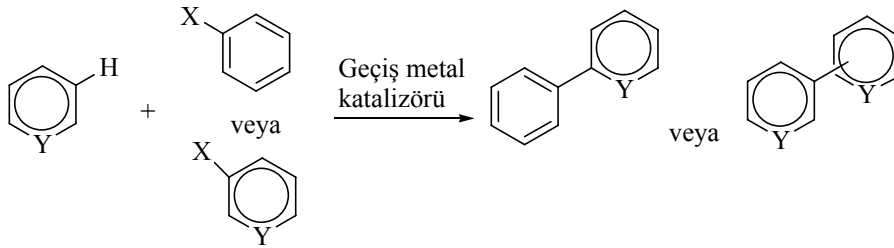
1.3.7.1. Aril C-H Bağının Direkt Arilasyonu

Aril-aril bağ oluşumunda çeşitli geçiş metalleri kullanılmasına rağmen düşük oksidasyon basamaklı üçüncü seri geçiş metalleri (Rh, Ru, Pd) katalitik direkt arilasyon reaksiyonlarında tercih edilen katalizörler olarak ortaya çıkmaktadır. (Şema 1.15).

Aril C-H Bağlarının Direkt Arilasyonu:



Heteroaril C-H Bağlarının Direkt Arilasyonu:



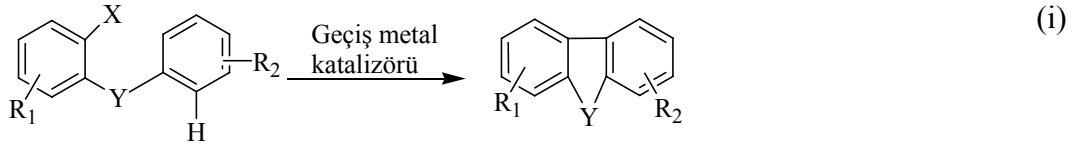
X=I,Br,Cl,OR,B,Sn

Şema 1.15. Aril C-H bağlarının direkt arilasyonu

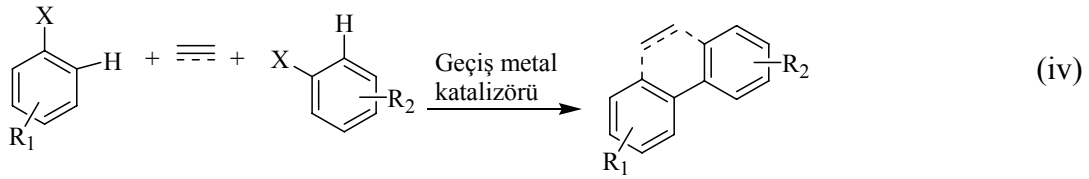
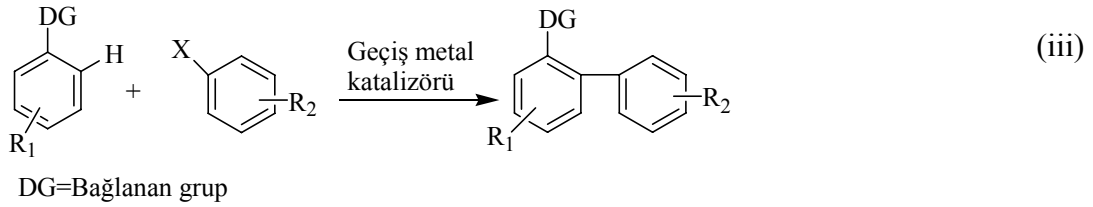
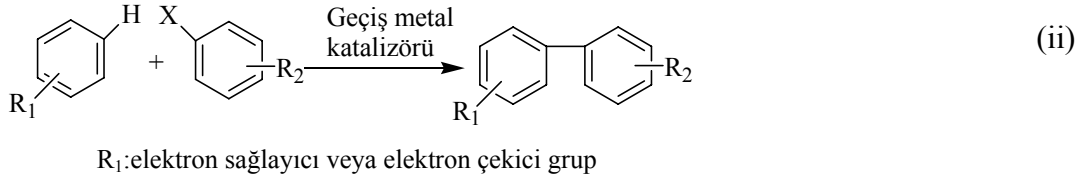
Direkt arilasyonda kullanılan ligantlar, aril halojenürün yapısına göre değişir. Daha reaktif aril iyodürler için PPh_3 gibi elektronca zengin monodentat fosfinler kullanılır. Bazı sistemlerde palladyum ve sterik hacimli, elektronca zengin trialkilfosfinler veya Buchwald bifenilfosfinleri kullanılarak çok iyi verimler elde edilmesine rağmen, bu monodentat fosfinler, aril bromürler için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [74]. Son zamanlarda palladyum katalizli direkt arilasyon reaksiyonunda aril klorürlerin kullanımı bildirilmektedir. Ancak, diğer eşleşme reaksiyonlarında olduğu gibi C-Cl bağının düşük reaktivitesi, oksidatif katılıma elektronca zengin ve sterik engelli trialkilfosfinlerin kullanımını zorunlu kılmıştır. Buchwald'ın bifenilfosfinleri veya *N*-heterosiklik karben ligantlarıyla direkt arilasyon ürününü sentetik olarak yüksek verimlerde elde edilmektedir.

Direkt arilasyon reaksiyonları hem intramoleküler hem de intermoleküler biçimde olabilir (Şema 1.16).

İntramoleküler Direkt Arilasyon:



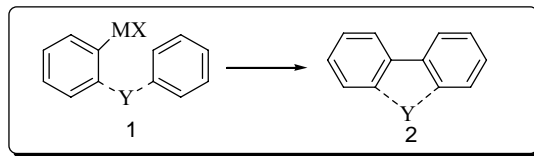
İntermoleküler Direkt Arilasyon:

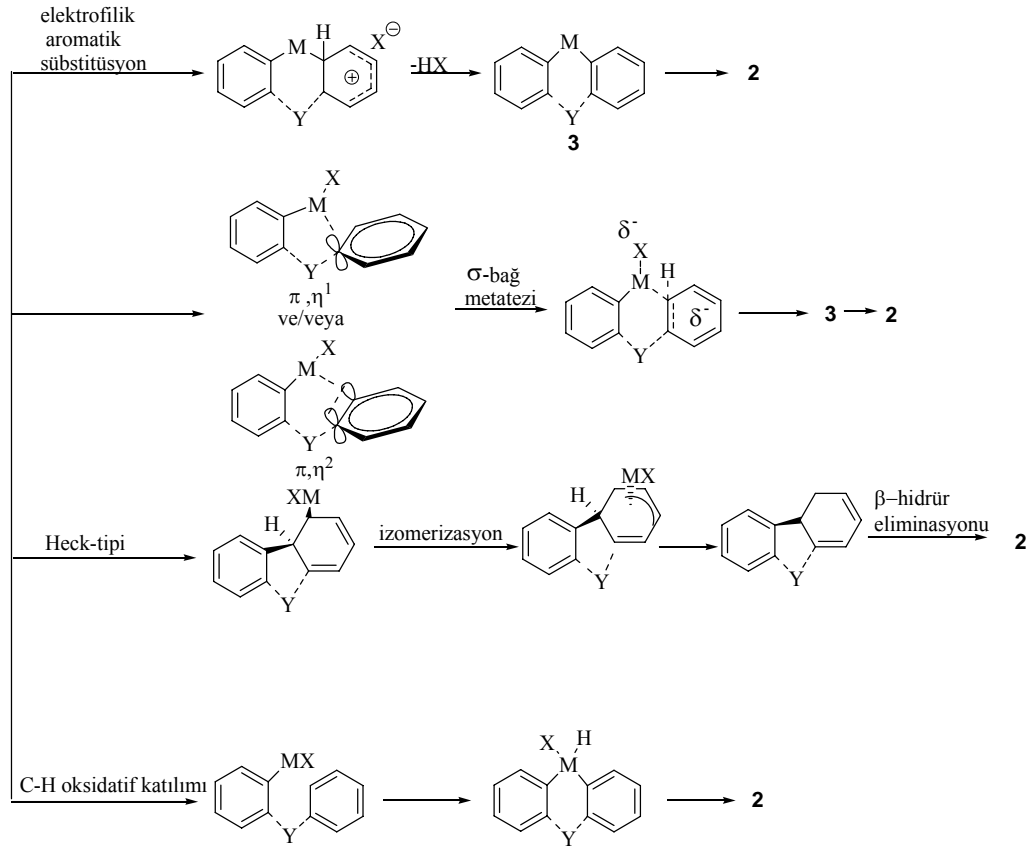


Şema 1.16. İntramoleküler Ve İntermoleküler Direkt Arilasyon

1.3.7.2. C-H Bağına Katılma Mekanizması

Mümkün olan anahtar C-C bağ oluşum basamaklarından birini takiben, mekanistik olarak arenlerin intramoleküler ve intermoleküler direkt arilasyonunun aril halojenüre geçiş metalinin oksidatif katılımı yoluyla gerçekleştiği önerilir (Şema 1.17).





Şema 1.17. Direkt arilasyon mekanizması

Şema incelendiğinde direkt arilasyonun şu basamaklar üzerinden gerçekleşebileceği söylenebilir:

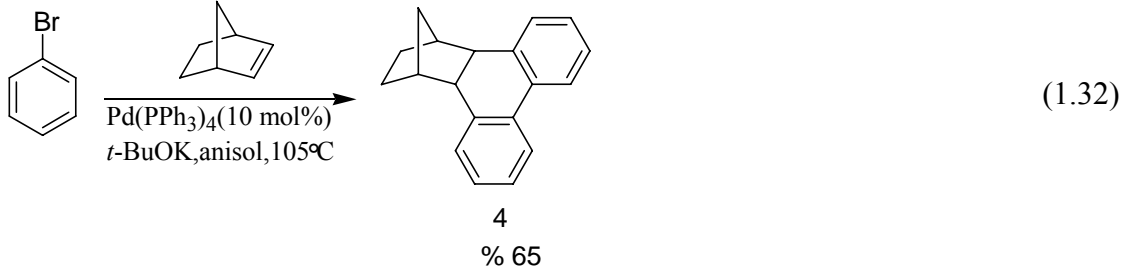
- 1) Metalde elektrofilik aromatik süstitüsyon tepkimesi (S_{EAr}) [75],
- 2) σ -bağ metatezi [76],
- 3) β -hidrür eliminasyonunu takiben izomerizasyon yoluyla Heck tipi (veya karbometalasyon) bir işlem [77] veya
- 4) C-H bağ oksidatif katılımı [76, 78].

Bazı sistemler için bu basamağın yapısı araştırılırken, verilen herhangi bir örnek için bu mekanizmanın çoğunlukla substrata, geçiş metaline, çözüne, baza ve kullanılan liganda bağlı olduğu unutulmamalıdır.

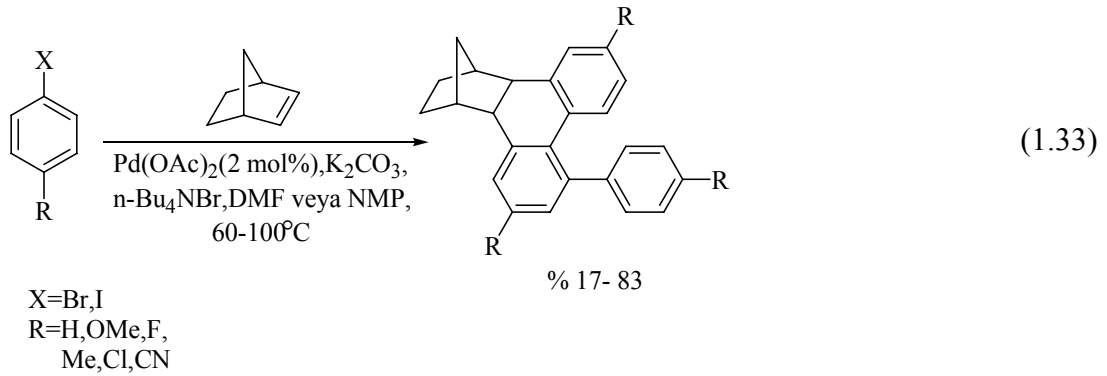
1.3.7.3 Alkenlerin Arilasyonu

Palladyum katalizli, norbornen yardımcı Cascade reaksiyon yoluyla aril halojenürlerin direkt arilasyonu Catellani ve arkadaşları tarafından tanımlanmaktadır [79].

Catellani tarafından yapılan ilk çalışmada, brombenzen ile norbornenin $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ve *t*-BuOK varlığında anisolede 105°C 'deki reaksiyonu heksahidrometanotrifenilenin %65 verimiyle sonuçlanmıştır (1.32).

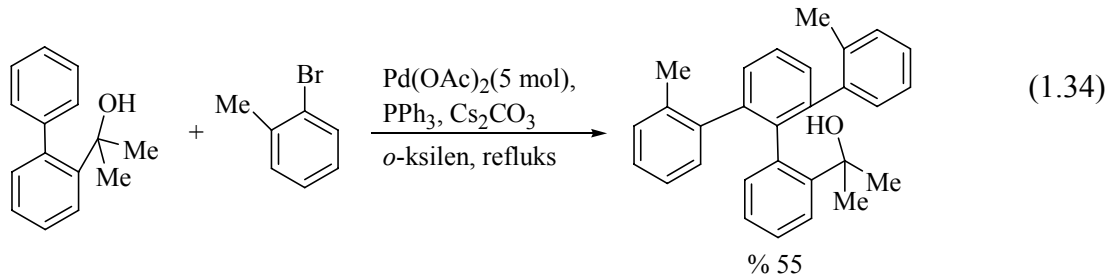


de Meijere aril halojenürün üç eşdeğer miktarının varlığında çeşitli süstitüentsiz ve *p*- süstitüeyeli bromo ve iyodobenzenlerden hazırlanan norbornen halkalı 4-fenil-9,10-dihydrofenantren türevlerinden olan benzer bir eşleşme bildirmiştir (1.33) [80].

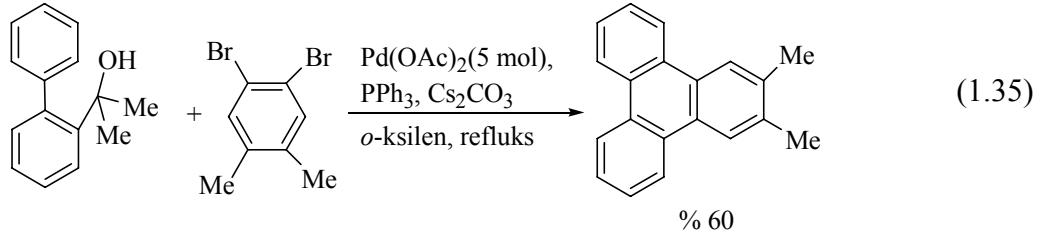


1.3.7.4 Arilmetanollerin Arilasyonu

Miura son zamanlarda aril halojenürlerle α,α -disüstitüeyeli arilmetanollerin arilasyonunda alkol bağı grubun yararını göstermiştir (1.34) [81].

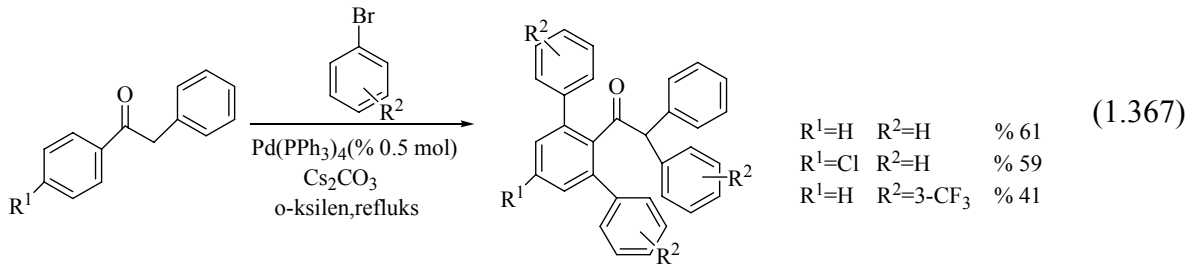


Bu çalışmalar boyunca, tandem Pd katalizli C-H ve C-C bağ bölünmesinin meydana geldiği yarışmalı bir yan reaksiyon keşfedilmiştir. sp^2-sp^3 C-C bağının asetonu çıkarmak üzere bölünmesini aril-aril eşleşmesi takip eder. % 60 verimle trifenil vermek üzere alkolle 1,2-dibromo-4,5-dimetilbenzenin reaksiyonu buna bir örnektir (1.35).

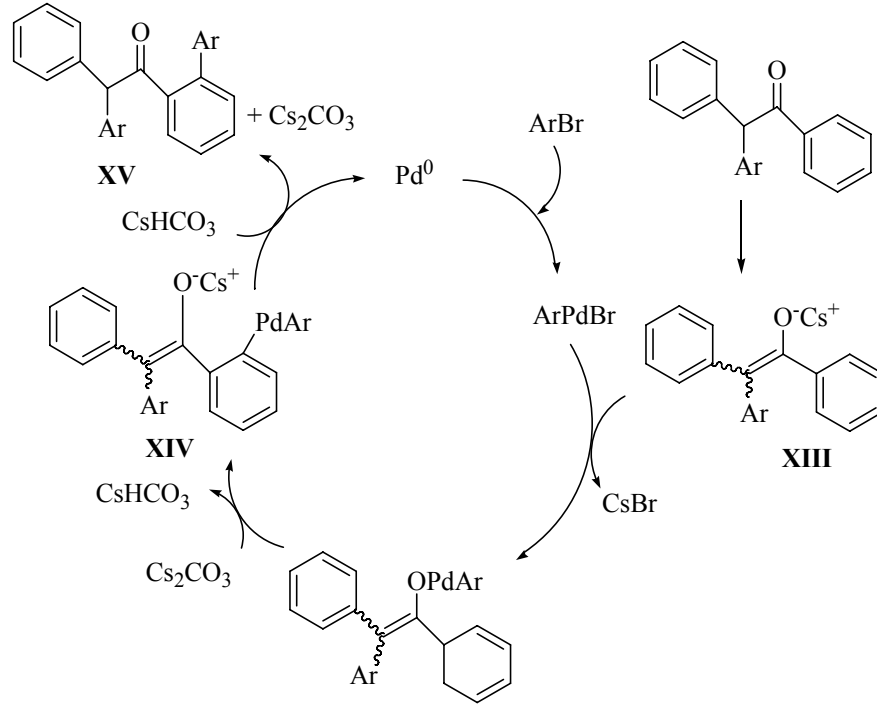


1.3.7.5. Ketonların Arilasyonu

Miura ve arkadaşları [82], aril ketonların keto-bağlı arilasyonunu da bulmuşlardır. $Pd(PPh_3)_4$ ve Cs_2CO_3 varlığında *o*-ksilende refluksta süstitüveli aril bromürlerle benzil fenil ketonların reaksiyonu normal verimlerle triarillenmiş ürünleri vermiştir (1.36).



Bu reaksiyonun hem aril bromürün hem de fenil ketonun elektronik özelliğine çok duyarlı olduğu bulunmuştur. Özellikle aril bromür üzerinde elektron sağlayıcı süstitüentlerin kullanımının arilasyon oranını düşürdüğü bulunmuştur. Aksine, fenil keton üzerindeki elektron çekici gruplar tahminen α -arilli ara ürünün enolat oluşumunun desteğiyle *orto* arilasyon oranı artmıştır (Şema 1.18).

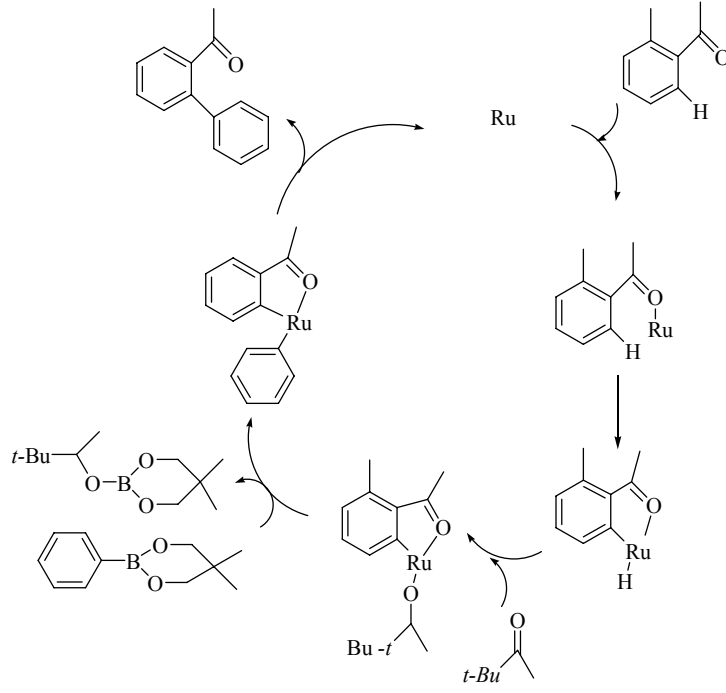


Şema 1.18. Ketonların arilasyonu

Mekanistik olarak, araştırmacılar α -arilli ara ürünün deprotonasyonunun sezyum enolat **XIII**i vermek üzere oluştuğunu önermektedir (Şema 1.18). Enolat oksijeninin arilpalladyum halojenüre koordinasyonundan sonra, *ortho* palladasyon diarilpalladyum ara ürünü **XIV**'yü verir. Bu bileşiğinin redüktif eliminasyonu ve enolat protanasyonu aynı basamakta gerçekleşir ve ikinci *ortho* arilasyona uğrayan biaril ürünü **XV**'i verir [83].

Reaksiyon fonksiyonelleştirilmiş asetofenon ve asetonaftonlar içeren elektronca zengin ve fakir aromatik ketonlara da uygulanabilmektedir. Yüksek verimli ürünler elde edilmiştir ve aromatik halka üzerindeki sübstitüyentin elektronik doğası reaksiyon reaktivitesini çok fazla etkilememiştir.

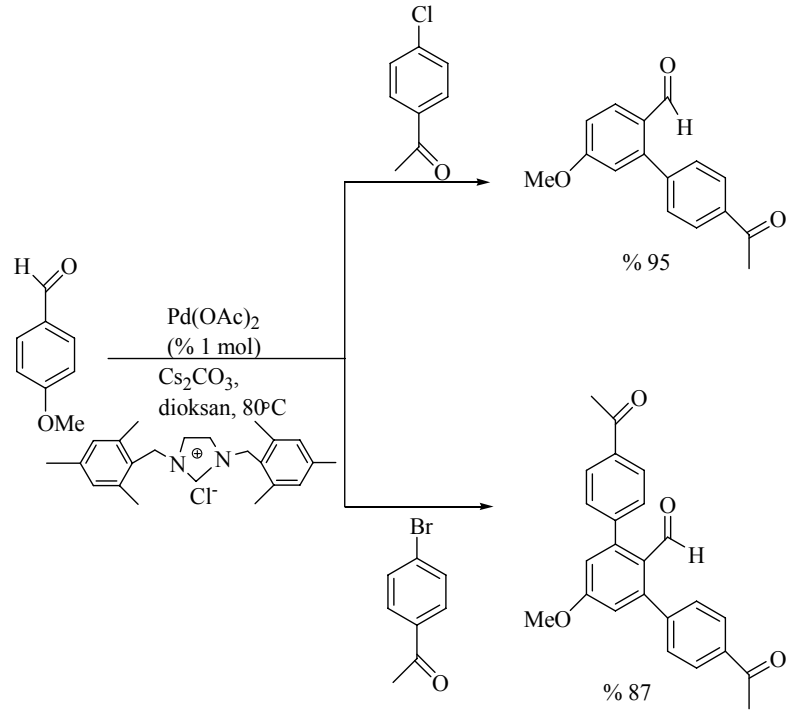
Önerilen mekanizma rutenyuma ketonun koordinasyonu ile başlar, beş üyeli rutenosiklik vermek üzere C-H bağının bölünmesini takip eder (Şema 1.19).



Şema 1.19. Ru katalizli arilasyon mekanizması

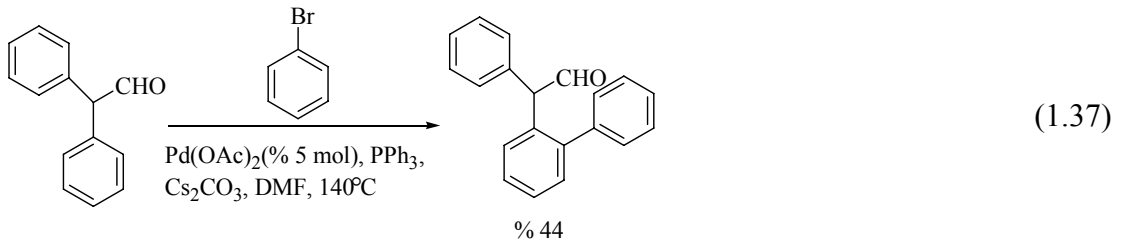
1.3.7.6. Benzaldehit ve Fenilasetildehitlerin Arilasyonu

Son zamanlarda arenlerin Pd katalizli arilasyonu için bağlanan grup olarak aldehitlerin kullanımı da bildirilmektedir. Pd(OAc)₂ ve hacimli bir elektronca zengin *N*-heterosiklik karben ligandı kullanılarak, çeşitli benzaldehit türevlerinin arilasyonu elektronca zengin ve fakir aril halojenürlerle iyi verimlerde yapılmıştır [84]. Ayrıca, aril bromürlerle elde edilen diarillenmiş ürünlerin tersine aril klorürler seçici olarak monoarilasyonda kullanılabilir (Şema 1.20).



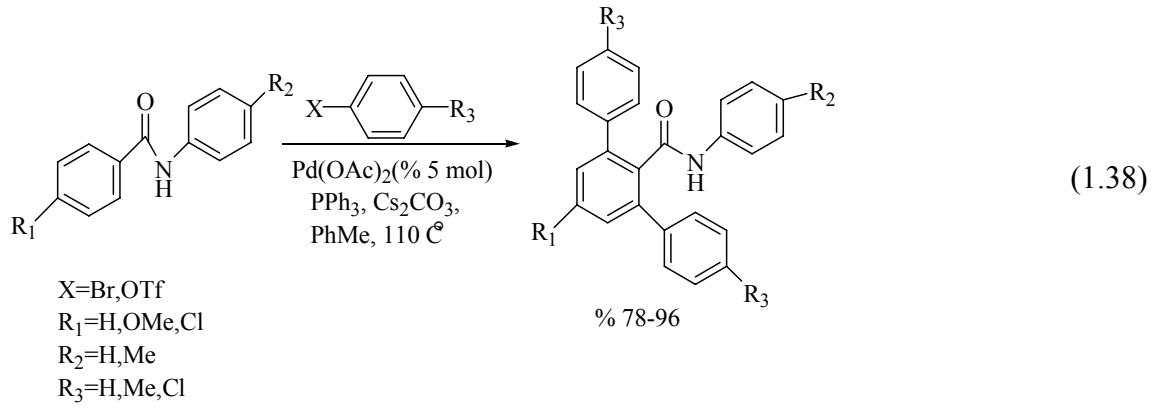
Şema 1.20. Benzalhitlerin arilasyonu

Brombenzenle fenilasetaldehitin arilasyonu Miura tarafından çalışılmaktadır (1.37) [85]. Bu durumda, sadece *orto*-monoarilli bileşik % 44 verimle elde edilmiştir.

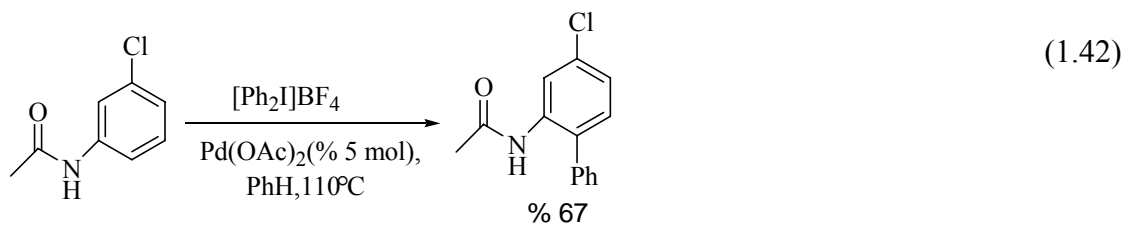
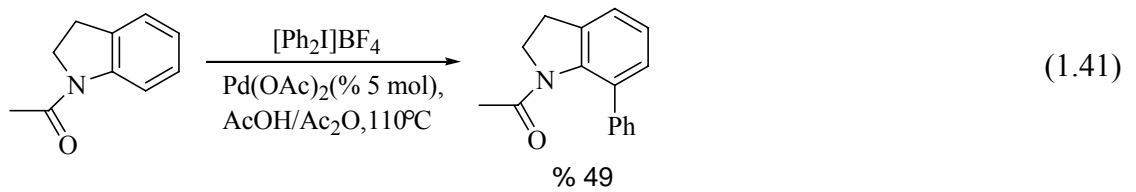
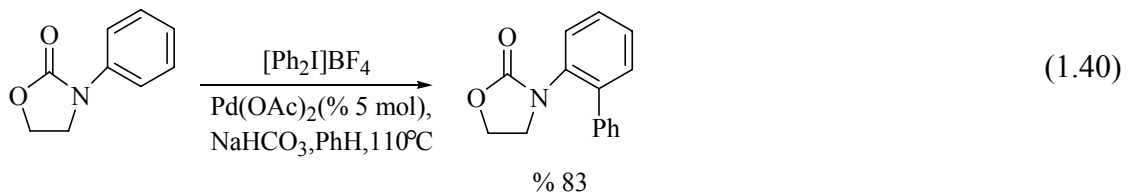
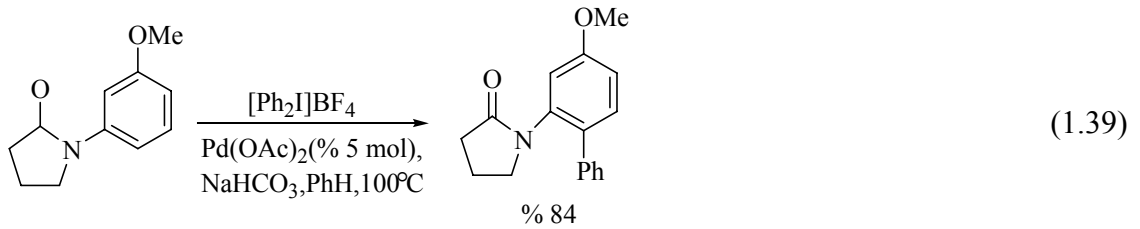


1.3.7.7. Amitlerin Arilasyonu

Aromatik keton ve fenollerin başarılı arilasyonunu takiben, Miura bu yöntemi benzanilitlerin Pd katalizli arilasyonunda kullanmıştır [86]. Bu çalışmada, benzanilitlerin aril trifilat ve bromürlerle çok iyi verimlerle diarilasyona uğradığı bulunmuştur (1.38).



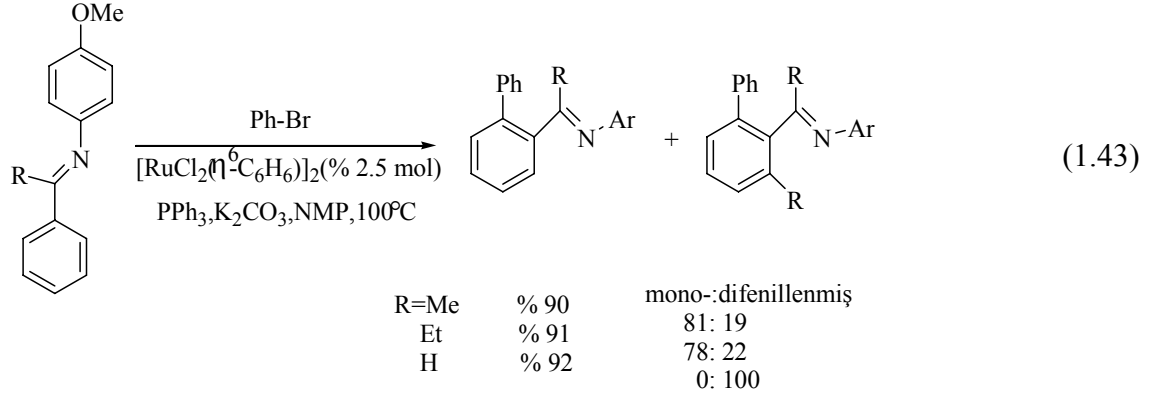
Sanford ve arkadaşları yükseltgeyici arilasyon reaktifi olarak yüksek değerlikli iyot bileşiklerini kullanarak amit türevlerinin Pd katalizli oksidatif C-H aktivasyonu/arilasyonunu bildirmişlerdir(1.39-1.42) [87].



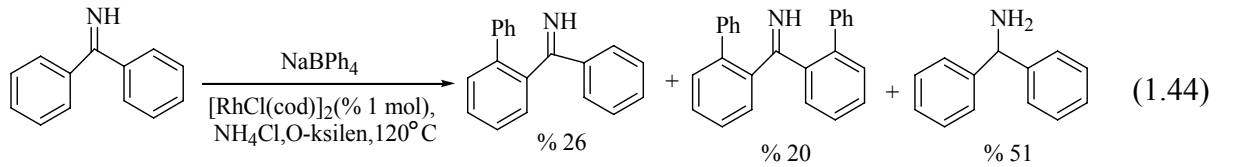
Bu pratik reaksiyonun önemli bir avantajı pahalı ligantlara veya kuvvetli bazlara gerek olmaması ve hava ve nem hariç olmak üzere hiçbir önlem almadan yapılmasıdır.

1.3.7.8. İminlerin Arilasyonu

İminler de çeşitli aril ve alkenil halojenürlerle aromatik iminlerin rutenyum katalizli direkt *orto* arilasyonunda başarılı bir şekilde kullanılabilir [88]. İmino türü üzerindeki alkil grupların hacminin mono-: difenillenmiş ürün oranını etkilediği bulunmuştur (1.43).

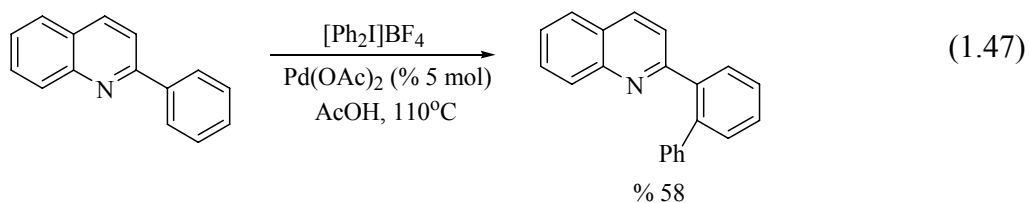
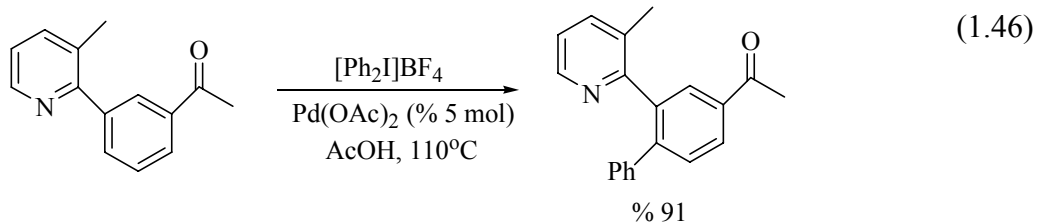
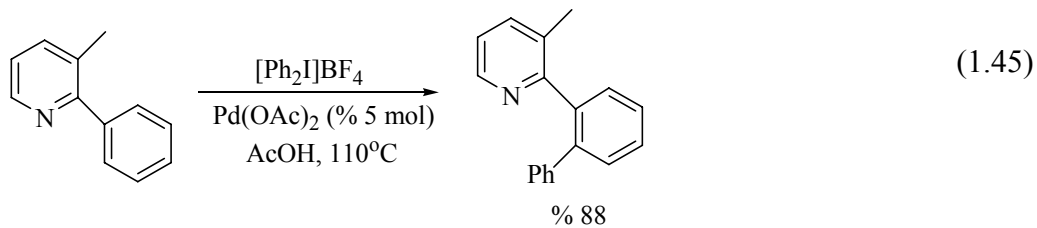


Miura ve arkadaşları [89], sodyum tetrafenilborat ile benzofenon iminin Rh katalizli *orto* arilasyonunda bağlanan grup olarak iminlerin yararını da göstermektedirler(1.44).



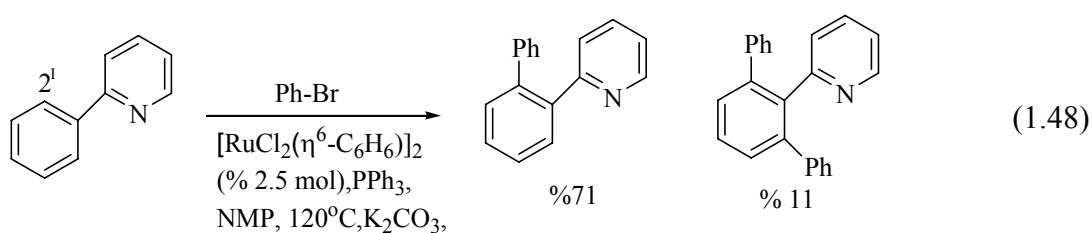
1.3.7.9. Piridinler ve Kuonilinlerin Arilasyonu

Aromatik pirolidinonlar ve oksazolidinonların direkt arilasyonuna ek olarak Sanford, yüksek değerlikli iyot arilleme bileşiği kullanılarak Pd katalizli aren arilasyonunda piridin ve kuinolinlerin etkili bağlanan gruplar olduğunu göstermiştir. Bu şartlar altında, fonksiyonelleştirilmiş piridinler hem elektronca zengin hem de elektronca fakir arenlerle monoarilasyonda kullanılmıştır (1.45-1.47) [87].

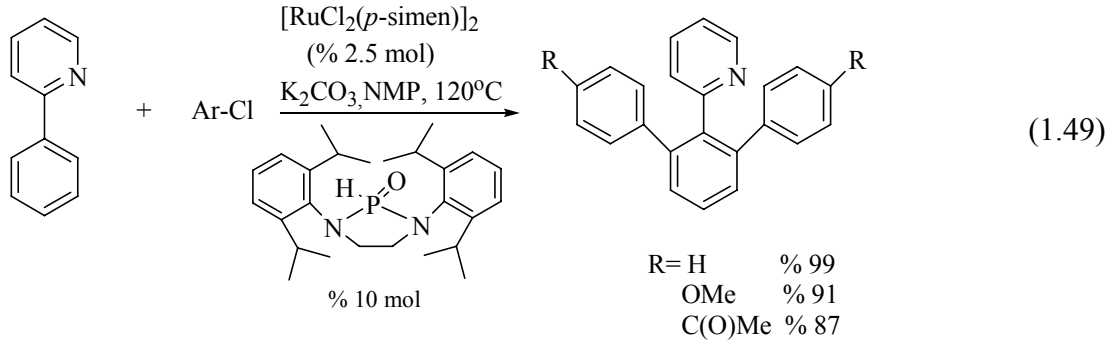


Aril iyodürün aşırısının varlığında, 2-fenilpiridin ve 7,8-benzokuinolin iyi verimlerle seçici olarak monoarillenmiştir. Ayrıca diarilli ürün reaksiyon zamanı uzatılarak elde edilmiştir.

2-aril-piridinlerin rutenyum katalizli 2'-arilasyonu Oi tarafından bildirilmiştir (1.48) [90].

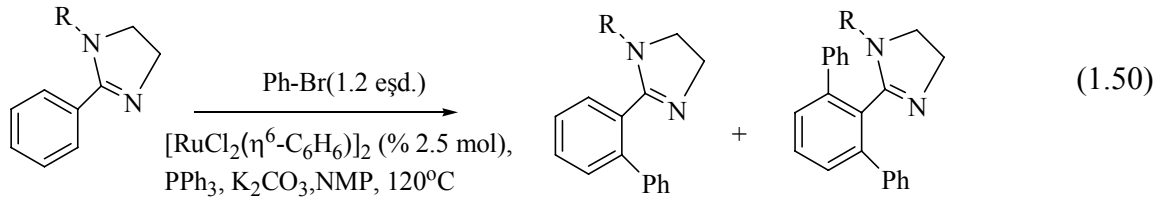


Ackermann aril klorürleri ve aril tosilatları içeren rutenyum katalizli bir eşleşme reaksiyonu bildirmiştir [91]. Aril klorürler daha çok çift arillenmiş ürünleri verirken, aril tosilatlar seçici olarak monoarillenmiş ürünleri oluşturmuştur (1.49).



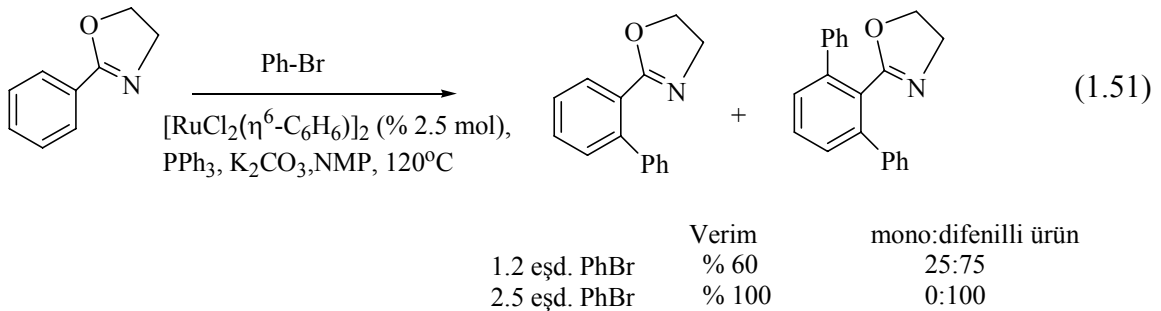
1.3.7.10. Oksazolinler, İmidazolinler ve Pirazollerin Arilasyonu

Azot içeren beş üyeli heterosiklikler intermoleküler direkt arilasyon reaksiyonlarında bağlanan grup olarak kullanılmaktadır. Oi ve Inoue rutenyum(II)-fosfın kompleksi varlığında aril halojenürler ile 2-arilimidazolinlerin seçici *orto* arilasyonunu bildirmişlerdir (1.50) [92]



$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ kullanılarak 1.2 eşdeğer miktar brombenzen ile 2-fenilimidazolinin reaksiyonu 31:69 oranında % 64 verimle mono ve diarillenmiş ürünleri vermiştir, 2.5 eşdeğer miktar brombenzen kullanılarak diarillenmiş ürün % 90 verimle elde edilmiştir.

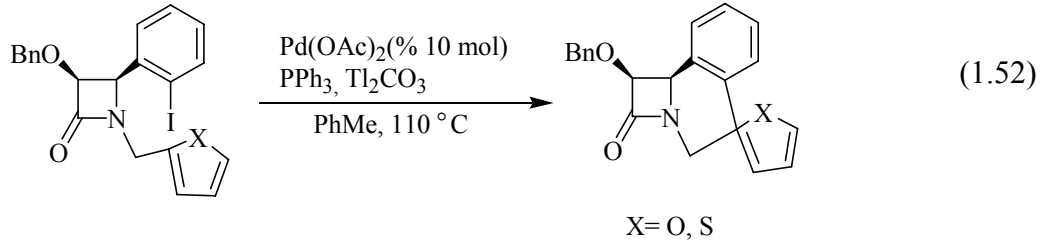
Bu metot 2-ariloksazolinlerin direkt arilasyonunda da kullanılmıştır (1.51).



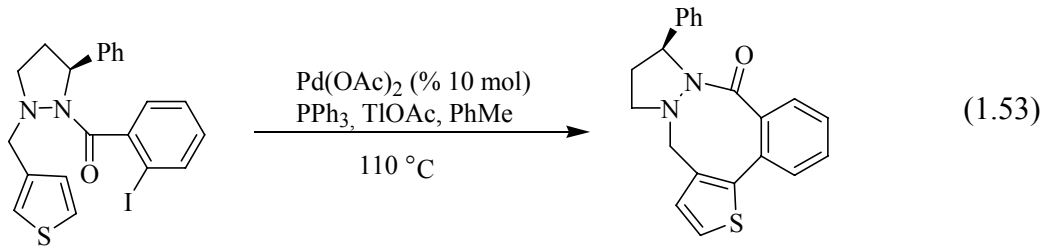
1.3.7.11. Furan ve Tiyofenlerin Direkt Arilasyonu

1.3.7.11.1. İntramoleküler Aril-Furil ve Aril-Tiyofenil Bağ Oluşumu

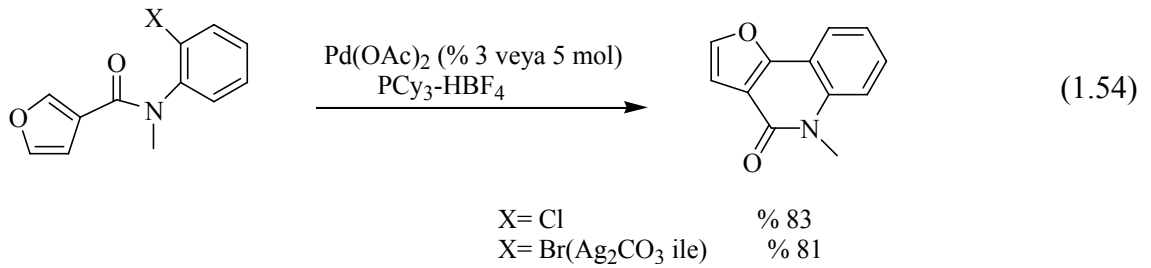
Çeşitli polisiklik β -laktamların hazırlanması için furan ve tiyofenin ilk intramoleküler arilasyonu Grigg tarafından açıklanmıştır (1.52)[93]



Aynı grup benzer bir yöntemle altı, yedi ve sekiz üyeli heterosiklikleri iyi verimlerle sentezlemişlerdir (1.53) [94].

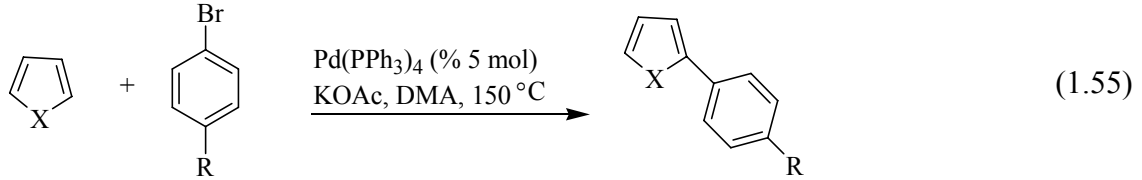


Aril klorür ve iyodürler kullanılarak furanların intramoleküler direkt arilasyonu sonucunda aril iyodürlerin aril klorürlere göre daha düşük verimlerle ürün oluşturduğu gözlenmiştir (1.545) [95]. Reaksiyona gümüş tuzlarının eklenmesiyle katalitik halkada iyodürün sınırlayıcı etkisinin üstesinden gelinebilir. Oluşturulan yeni şartlarla aril iyodürlerle elde edilen ürün aril klorürlerle elde edilen ürüne yakın olmuştur.

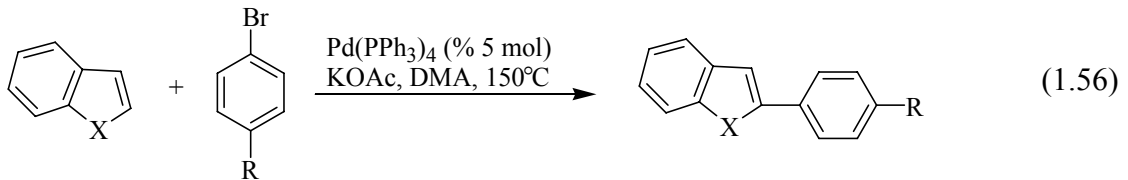


1.3.7.11.2. İntermoleküler Aril-Furil ve Aril-Tiyofenil Bağ Oluşumu

Stokiyometrik palladyum kullanılarak yapılan direkt aril-benzofuran eşleşmesi otuz yıldan beridir bilinirken furan, tiyofen, benzotiyofen ve benzofuranın direkt arilasyonu üzerine ilk katalitik çalışmalar Ohta ve grubu tarafından yirmi yıl sonra bildirilmiştir (1.55-1.56) [96].

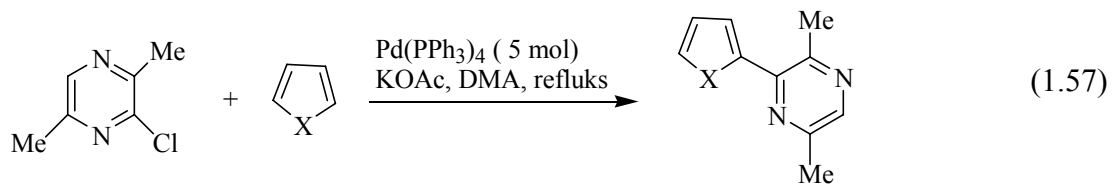


X= O	R= H	% 0	X= S	R= H	% 69
X= O	R= CHO	% 40	X= S	R= CHO	% 63
X= O	R= NO ₂	% 59	X= S	R= NO ₂	% 66

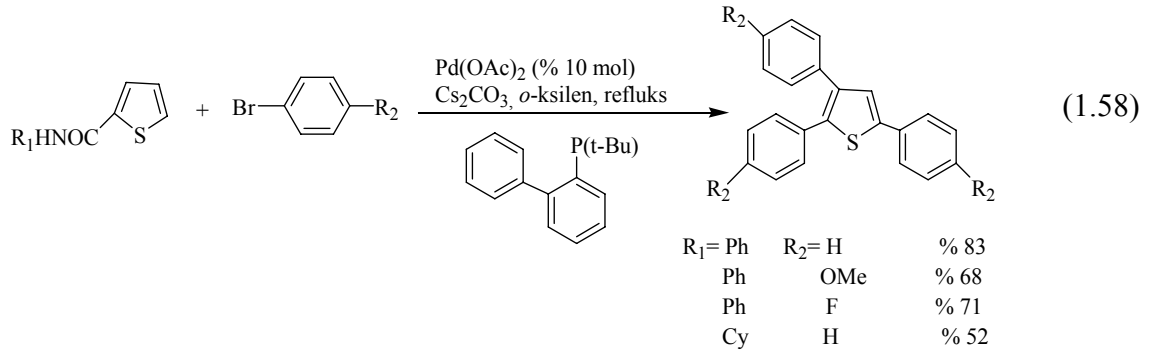


X= O	R= H	%23	X= S	R= H	%35
X= O	R= OCH ₃	%12	X= S	R= OCH ₃	%11
X= O	R= NO ₂	% 20	X= S	R= NO ₂	%55

Bir çok grup tarafından çeşitli furan ve tiyofen türevlerinin Pd katalizli arilasyonu incelenmiş ve yüksek verimlerle ürünler elde edilmiştir (1.57-1.58) [97, 98].



X= O	%75
X= S	%77

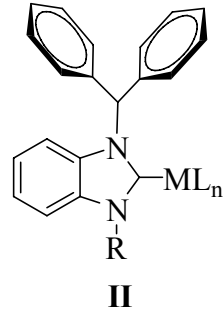
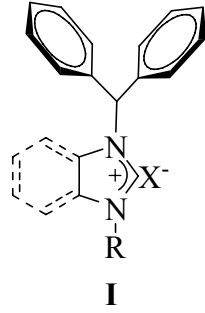


1.4. Çalışmanın Amacı

1964 yılında ilk metal karben kompleksinin sentezlenmesiyle karbenler organometalik kimyanın içerisine girmiştir. Ancak 1991 yılında Arduengo'nun ilk serbest karbeni izole etmesiyle karben kimyası gelişmeye başlamıştır. Homojen katalizde uzunca süre fosfin ligantları kullanılmıştır. Kolay dissosiyasyon olmaları, havaya ve neme karşı hassas olmaları ve yüksek sıcaklıklarda P-C bağının kopması gibi nedenlerden dolayı fosfin ligantları inert ortamda çalışmayı zorunlu kılmıştır. *N*-heterosiklik karben ligantları organometalik kimyada fosfin ligantlarına alternatif olarak büyük bir ilgi görmüştür. *N*-heterosiklik karbenlerin metal merkezinden kolay dissosiyasyon olmamaları, güçlü σ -donör olmaları, düşük toksiditeye sahip olmaları ve kolay sentezlenmeleri bu ligantları avantajlı kılmıştır. Bu gibi özelliklerden dolayı *N*-heterosiklik karbenler endüstriyel, kimyasal ve farmasötik gibi bir çok alanda uygulama alanı bulmuştur. Yeni ürünlerin sentezinde kullanılacak katalizörün etkinliğini arttırmak için yapılan çalışmalarda homojen katalizörün kararlı, aktif, düşük maliyetli olması hedef alınmıştır. Bu amaçla bir çok *N*-heterosiklik karben ligandı sentezlenerek bu ligantların katalitik uygulamalardaki aktiviteleri incelenmiştir.

Biaril yapısı doğal bileşikler, polimerler, farmasötik özelliğe sahip bileşikler, sıvı kristaller ve ligant olarak, organometalik kimyada geniş bir aralıkta yer almaktadır. Geçiş metal katalizli, çapraz eşleşme tepkimelerinde organoboran ve organokalay gibi organometalik bileşikler ile aril halojenürler kullanılarak biariller sentezlenmektedir. Fakat burada kullanılan organometalik bileşiklerin çoğu ticari olarak satılmamakta ve sentezi pahalı olduğu gibi bir takım yan tepkimeler vererek istenmeyen ürünler oluşturmaktadır. Bu problemi önlemek için C-H bağı direkt olarak aktifleştirilerek çapraz eşleşme tepkimeleri ile fonksiyonel organik bileşikler hazırlanabilir.

Yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı bu çalışmada çeşitli *N*-heterosiklik karben öncülü (1) ve bu karben öncüllerinden metal kompleksi (2) sentezlemek ve bunların C-H aktivasyonundaki aktivitelerini incelemek amaçlanmıştır.



M= Pd, Ag

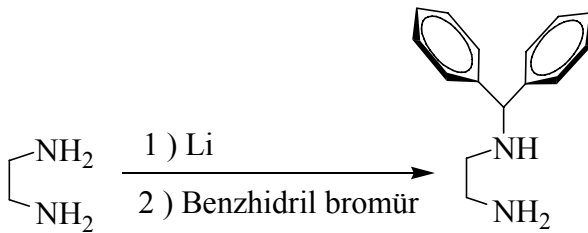
2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki hava ve nem uzaklaştırılıp argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [99].

Tepkimelerde 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, benzhidril bromür, lityum, *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, heksan, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF), diklorometan, dietil eter Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

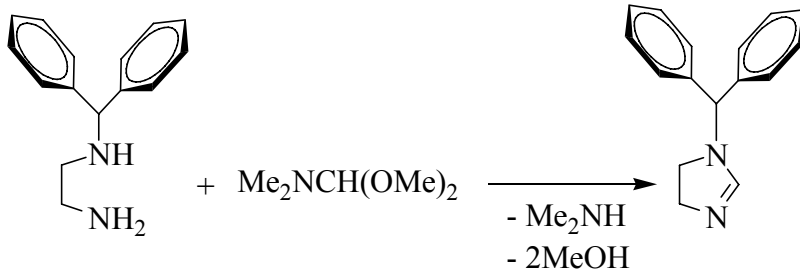
NMR spektrumları VARIAN AS 400 MERCURY 400 MHz NMR' sinde Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde ve Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR' sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında alındı. FT-IR spektrumları KBr ile hazırlanarak Pye Unicam spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında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

2.1. *N*-(1-Benzhidril) etilendiamin



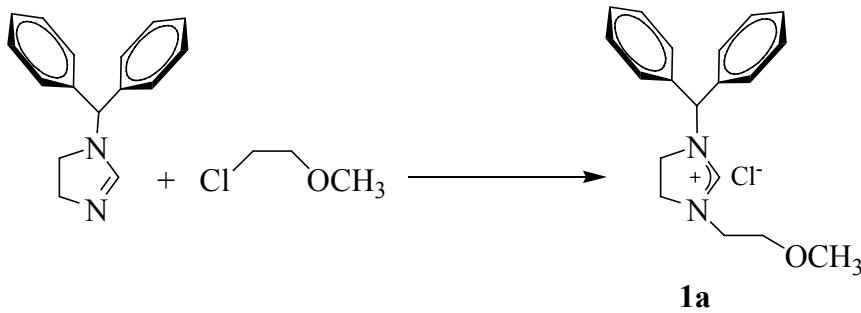
Etilendiamin (60 mL; 54 g; 900mmol) içerisine Li (0.17 g; 24.50 mmol) ilave edildi ve kum banyosunda yaklaşık 110°C de bir saat ısıtıldı. Gaz çıkışı bittikten sonra oda sıcaklığında yavaşça benzhidril bromür (6g; 24.3 mmol) ilave edildi ve bir saat kum banyosunda ısıtıldı, üzerine toluen (30 mL) eklendi. İki saat 110°C de ısıtıldı. Soğuduktan sonra süzülerek çözücüler vakumda uzaklaştırıldı geride kalan madde damıtıldı (160-162 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 82; 4.5 g.

2.2. 1-(Benzhidril)imidazolin



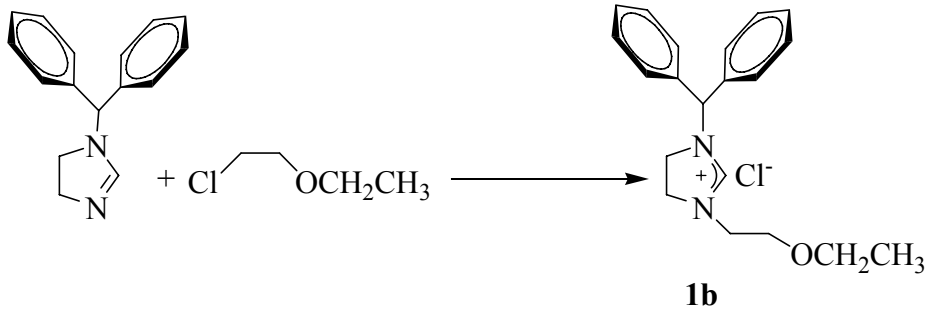
N-(1-Benzhidril) etilendiamin (4.5g; 19.91 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (2.36g; 19.83 mmol) karışımı iki saat su banyosunda ve 120°C de bir saat yağ banyosunda ısıtılarak MeOH ve HNMe₂'nin ayrılması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılıp geride kalan yağimsı madde vakumda damıtıldı (165-166 °C / 0.01 mmHg). Verim: % 92; 4.3g.

2.3. 1-Benzhidril-3-(metoksietil)-imidazolinyum klorür, 1a



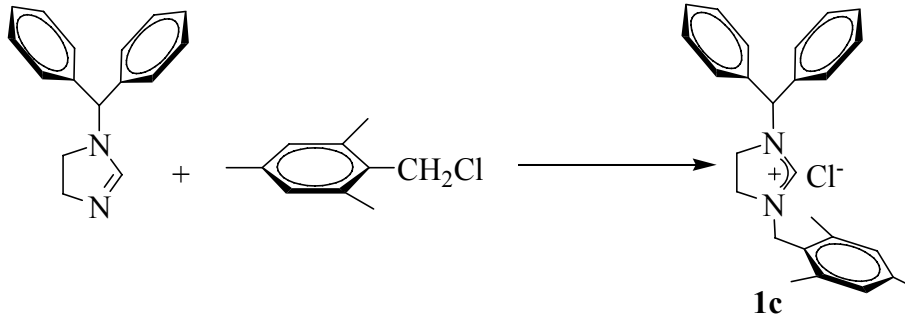
1-(Benzhidril)imidazolinin (2.36 g; 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2-metoksietil klorür (1.04 g; 11 mmol) yavaşça eklendi ve karışım bir saat oda sıcaklığında on iki saat su banyosu sıcaklığında ısıtıldı. Beyaz renkli katı ürün oluştu. Oluşan ürün üzerine dietil eter (20 mL) eklenerek süzüldü ve elde edilen katı dietil eterle yıkanarak (4×10 mL) vakumda kurutuldu. Verim: % 91 (3.1 g), e.n.: 144-145 °C, $\nu_{(CN)}$ = 1650 cm⁻¹. % Element Analizi C₁₉H₂₃N₂OCl: Hesaplanan C: 68.97, H: 7.01, N: 8.47; bulunan C: 68.89, H: 6.98, N: 8.52.

2.4. 1-Benzhidril-3-(etoksietil)imidazolinyum klorür, **1b**



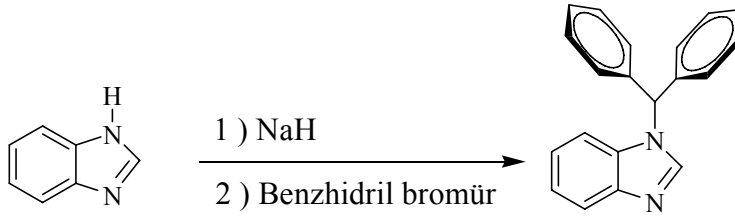
1b Bileşiği 1-(benzhidril)imidazolin (2.36 g; 11 mmol) ve 2-etoksietil klorürün (1.2 g; 11 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer olarak elde edilmiştir. Verim: % 89 (3.16 g), $\nu_{(\text{CN})} = 1645 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₀H₂₅N₂OCl: Hesaplanan C: 69.65, H: 7.31, N: 8.12; bulunan C: 69.56, H: 7.35, N: 8.11.

2.5. 1-Benzhidril-3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinyum klorür, **1c**



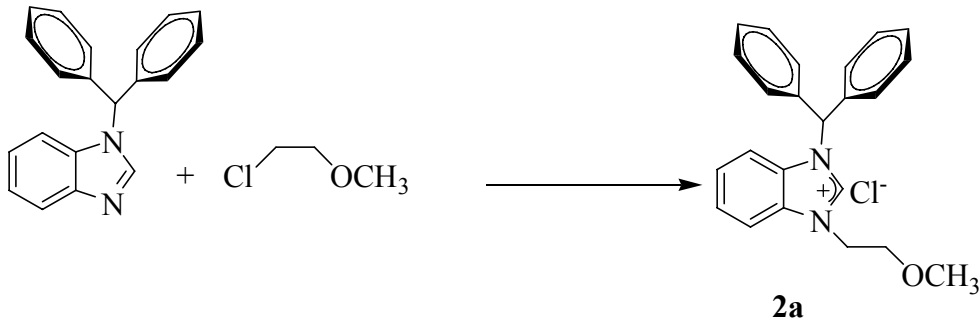
1c Bileşiği 1-(benzhidril)imidazolin (2.36 g; 11 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürün (1.85 g; 11 mmol) etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer olarak elde edilmiştir. Verim: % 86 (3.62 g), e.n.: 209-210 °C , $\nu_{(\text{CN})} = 1636 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₆H₂₉N₂Cl: Hesaplanan C: 72.54, H: 7.23, N: 6.59; bulunan C: 72.47, H: 7.37, N: 6.68.

2.6. 1-Benzhidrilbenzimidazol



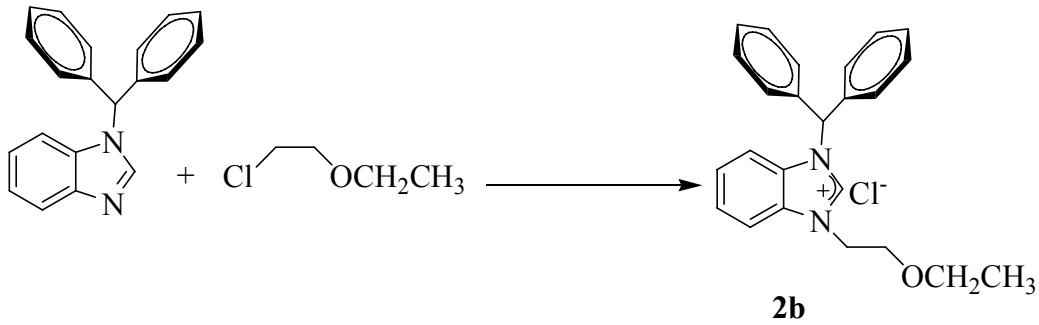
Hava ve nemi vakumda ısıtılarak alınan Schlenk'e yağı heksanla yıkanıp alınmış sodyum hidrür (0.23 g, 10 mmol) konuldu. Üzerine THF (15 mL) eklendi. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiliye benzimidazol (1.18g, 10 mmol) yavaşça eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Benzimidazol tamamen bittikten sonra yarım saat oda sıcaklığında karıştırıldı ve üzerine benzhidril bromür (2.72 g, 11 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üç saat su banyosu sıcaklığında refluks edildi. THF vakumda çekildi, diklorometan (15 mL) eklendi ve filtreden süzüldü. Ürün diklorometan- dietil eterde kristallendirildi. Verim: % 95; 2.69 g, e.n.: 149-150 °C

2.7. 1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolium klorür, 2a



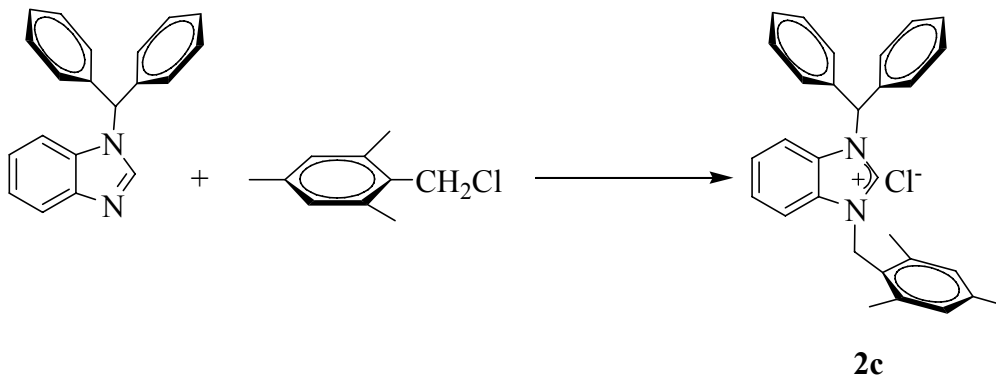
1-Benzhidrilbenzimidazolün (2.84g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltilisine 2-metoksietil klorür (1.04 g, 11 mmol) yavaşça eklendi ve bir saat oda sıcaklığında on iki saat de 80°C de karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Elde edilen katı süzülüp dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Verim: % 92 (2.65 g), e.n.: 217-218 °C, $\nu_{(CN)}= 1544 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi $C_{23}H_{23}N_2 OCl$: Hesaplanan C: 72.91, H: 6.12, N: 7.39; bulunan C: 72.87, H: 6.21, N: 7.43.

2.8. 1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür, 2b



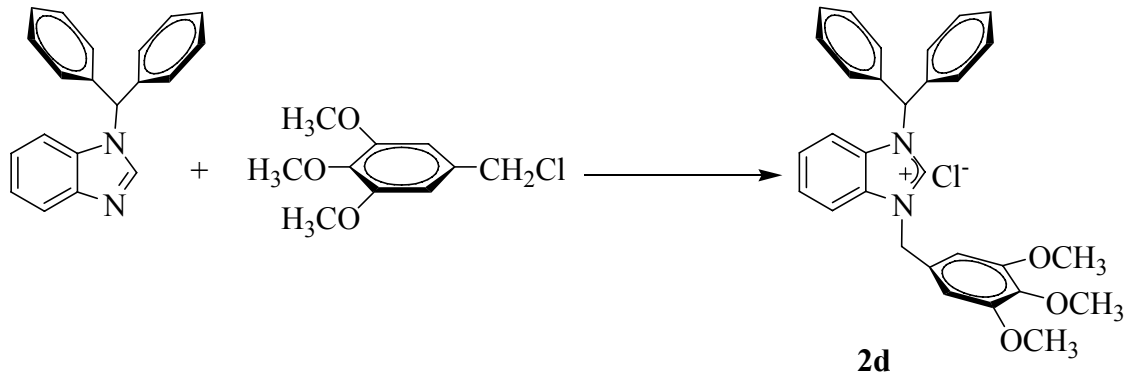
2b Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84g, 10 mmol) ve 2-etoksietil klorürün (1.2 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 95 (2.88 g), e.n.: 179-180 °C, $\nu_{(CN)} = 1557 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₂₄H₂₅N₂OCl: Hesaplanan C: 73.36, H: 6.41, N: 7.13, bulunan C: 73.55, H: 6.81, N: 7.09.

2.9. 1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2c



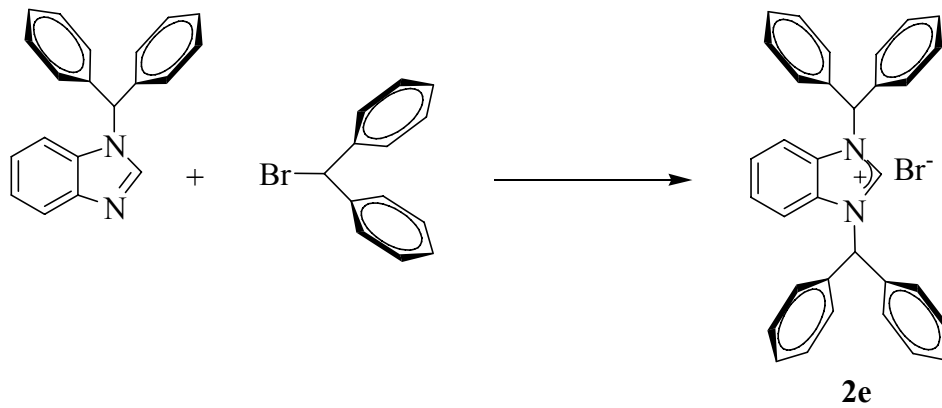
2c Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84g, 10 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürün (1.85 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 93 (4.36 g), e.n.: 204-205 °C, $\nu_{(CN)} = 1543 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₃₀H₂₉N₂Cl: Hesaplanan C: 79.54, H: 4.65, N: 6.18, bulunan C: 79.41, H: 4.57, N: 6.21.

2.10. 1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2d



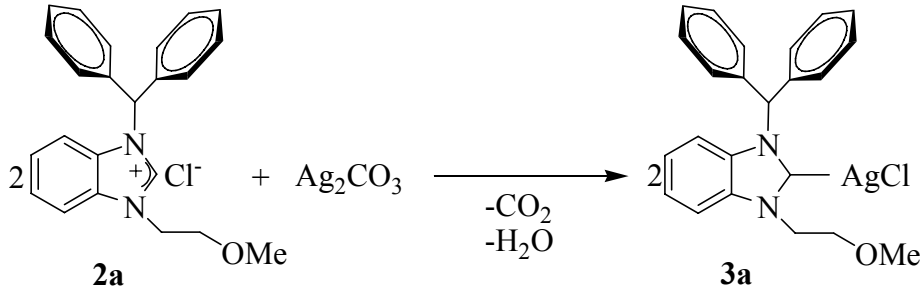
2d Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84 g, 10 mmol) ve 3,4,5-trimetoksibenzil klorürün (2.38 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 90 (4.7 g), e.n.: 253-254 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1595.66 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₃₀H₂₉N₂O₃Cl: Hesaplanan C: 71.92, H: 5.83, N: 5.59, O: 9.58, bulunan C: 71.98, H: 5.91, N: 5.42.

2.11. 1,3-Dibenzhidrilbenzimidazolyum bromür, 2e



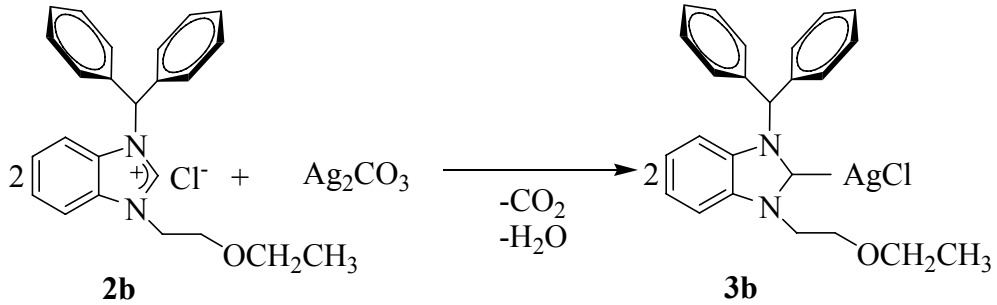
2e Bileşiği 1-benzhidrilbenzimidazol (2.84 g, 10 mmol) ve benzhidril bromürün (2.72 g, 11 mmol) etkileşiminden **2a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 88 (4.9 g), e.n.: 287-288 °C, $\nu_{\text{CN}}= 1542.83 \text{ cm}^{-1}$. % Element Analizi C₃₃H₂₇N₂Br: Hesaplanan C: 74.57, H: 5.12, N: 5.27, bulunan C: 74.61, H: 5.18, N: 5.21.

2.12. [1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3a



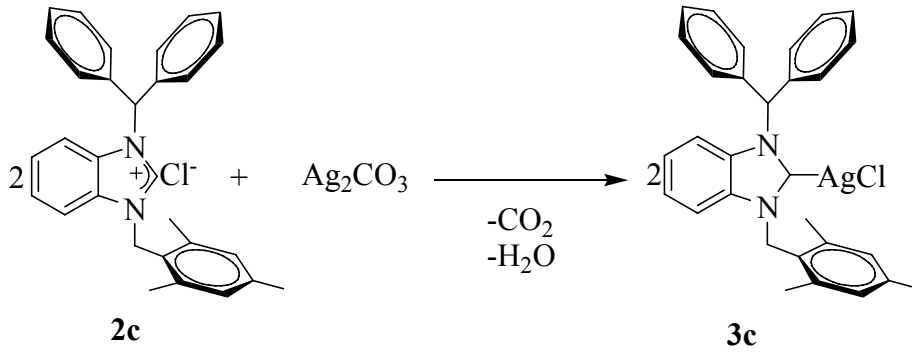
1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür, **2a** (0.38 g, 1 mmol) ile Ag₂CO₃ (0.15 g, 0.55 mmol) üzerine kurutulmuş diklorometan (15 mL) eklendi ve bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzöldü ve ürün CHCl₂ / Et₂O'de kristallendirildi. Verim: % 73 (0.35 g), e.n.: 122-124 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1609.16. % Element Analizi C₂₃H₂₂OAgClN₂ Hesaplanan C: 56.87, H: 4.56, N: 5.77, bulunan C: 56.90, H: 4.58, N: 5.79.

2.13. [1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3b



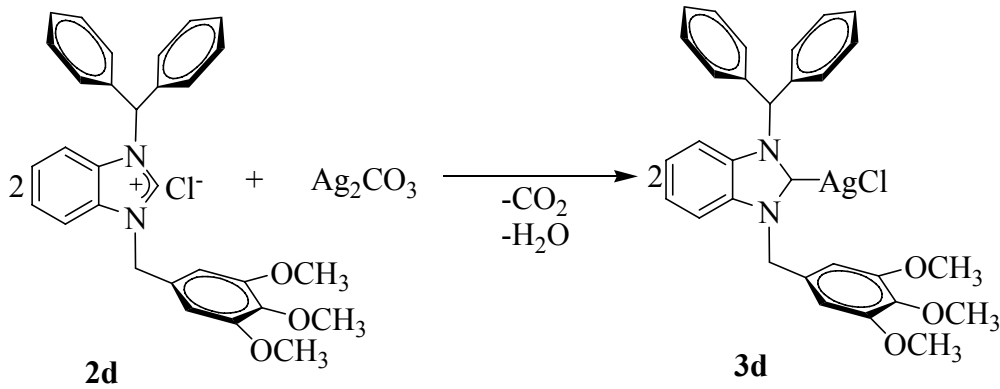
1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür, **2b** (0.39 g, 1mmol) ile Ag₂CO₃'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 71 (0.35 g), e.n.: 205-206 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ =1609.16. % Element Analizi C₂₄H₂₅OAgClN₂ Hesaplanan C: 57.56, H: 5.03, N: 5.59, bulunan C: 57.60, H: 5.07, N: 5.64.

2.14. [1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3c



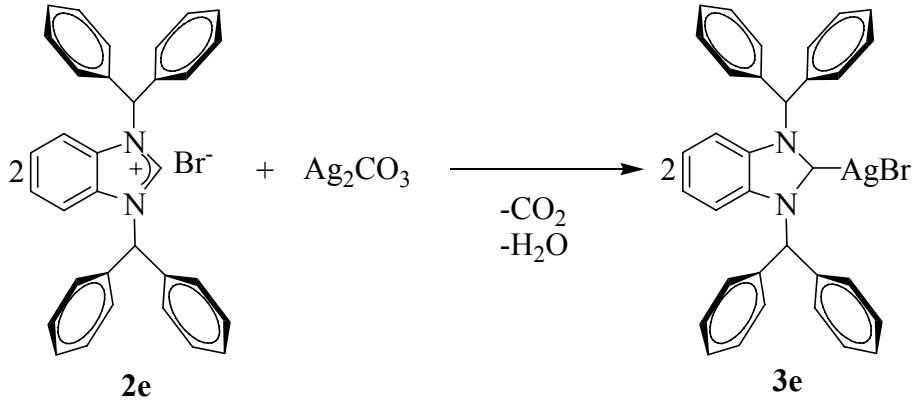
1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2c** (0.45 g, 1 mmol) ile Ag₂CO₃'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 74 (0.41 g), e.n.: 160-161 °C, $\nu_{(CN)}$ = 1570.59. % Element Analizi C₃₀H₂₈AgClN₂ Hesaplanan C: 64.36, H: 5.04, N: 5.0, bulunan C: 64.39, H: 5.07, N: 5.04.

2.15. [1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]klorogümüş(I), 3d



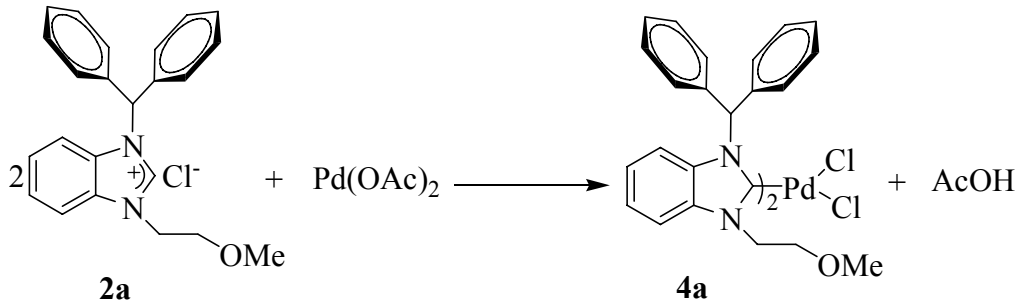
1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **2e** ile (0.5 g, 1 mmol) ile Ag₂CO₃'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 80 (0.48 g), e.n.: 134-136 °C, $\nu_{(CN)}$ = 1595.66. % Element Analizi C₃₀H₂₈O₃AgClN₂ Hesaplanan C: 59.28, H: 4.64, N: 4.61, bulunan C: 59.33, H: 4.68, N: 4.67.

2.16. [1,3-Dibenzhidrilbenzimidazol-2-iliden]bromogümüş(I), 3e



1,3-Dibenzhidrilbenzimidazolyum bromür, **2e** (0.5 g, 1 mmol) ile Ag_2CO_3 'ün (0.15 g, 0.55 mmol) etkileştirilmesinden **3a'** ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 78 (0.47 g), e.n.: 266-268 °C, $\nu_{\text{CN}} = 1600.64$. % Element Analizi $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{AgBrN}_2$ Hesaplanan C: 62.69, H: 4.18, N: 4.30, bulunan C: 62.71, H: 4.23, N: 4.35.

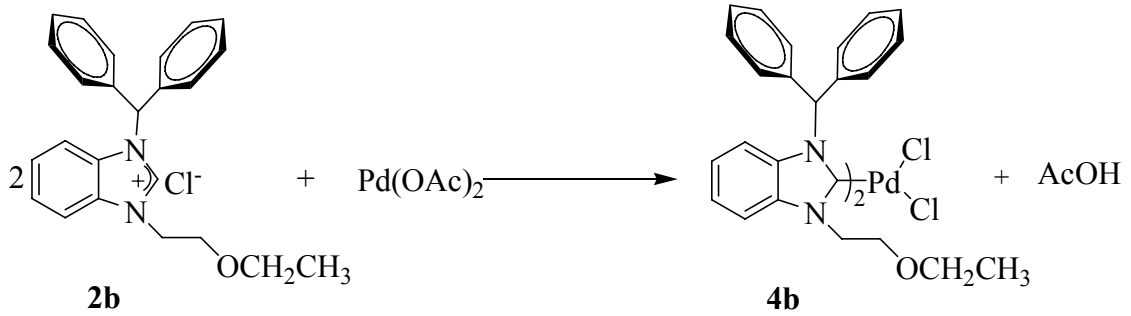
2.17. Bis[1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4a



1-(Benzhidril)-3-(metoksietil)benzimidazolyum klorür (0.38 g, 1 mmol) ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ 'de kristallendirildi. Elde edilen ürün dietil eterle (10 mL) yıkanarak kurutuldu. Verim: % 76 (0.35 g), e.n.: 220-221° C, $\nu_{\text{CN}} = 1557.09$, % Element Analizi $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Pd}$: Hesaplanan C: 64.05, H: 5.14, N: 6.50; bulunan: C: 64.11, H: 5.21, N: 6.45.

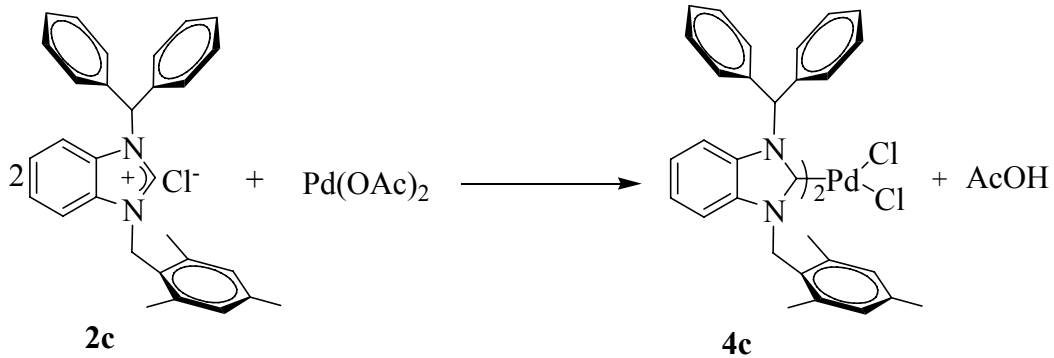
2.18. Bis[1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II),

4b



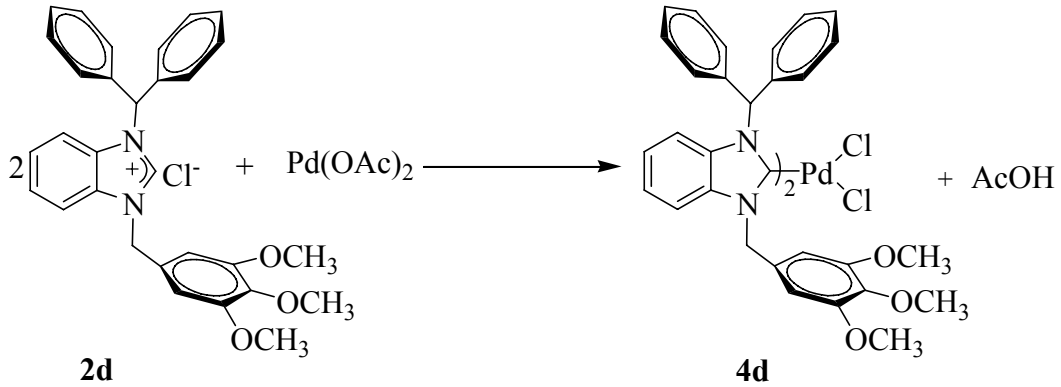
1-(Benzhidril)-3-(etoksietil)benzimidazolyum klorür (0.39 g, 1 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklenerek **4a**'ya benzer şekilde ürün elde edildi. Verim: % 75 (0.36 g), e.n.: 281-283° C, $v_{(CN)}$ = 1606.42, % Element Analizi C₄₈H₄₈Cl₂N₄O₂Pd: Hesaplanan C: 64.76, H: 5.43, N: 6.29; bulunan: C: 64.79, H: 5.48, N: 6.21.

2.19. Bis[1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4c



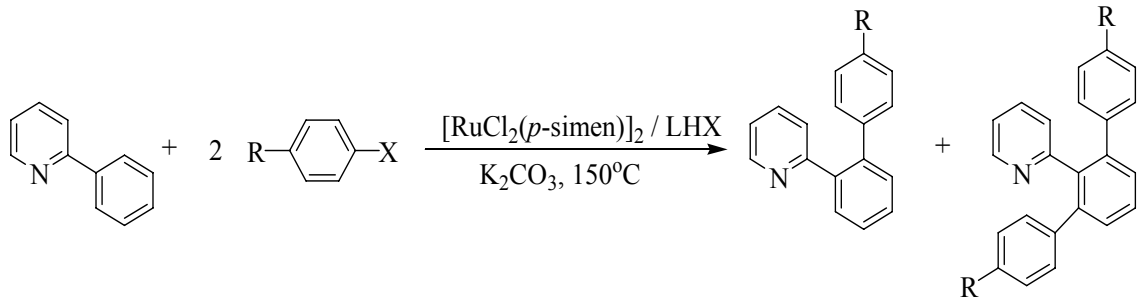
1-(Benzhidril)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (0.45 g, 2 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.1 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi ve ürün **4a**'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 81 (0.44 g), e.n.: 299-300 °C, $v_{(CN)}$ = 1616.87, % Element Analizi C₆₀H₅₈Cl₂N₄Pd: Hesaplanan C: 71.18, H: 5.77, N: 5.53; bulunan C: 71.28, H: 5.69, N: 5.49.

2.20. Bis[1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]dikloropalladyum(II), 4d



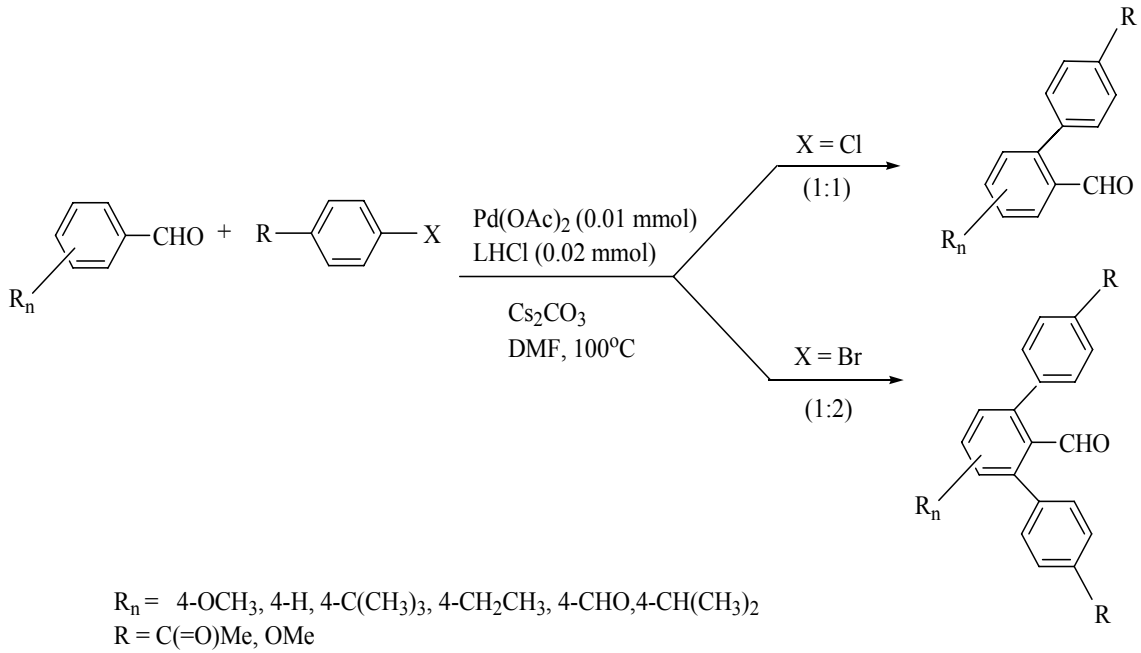
1-(Benzhidril)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür (0.5 g, 1 mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.11 g, 0.5 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi ve ürün **4a'**ya benzer olarak sentezlendi. Verim: % 78 (0.46 g), e.n.: 275-277° C, $\nu_{\text{CN}}=1595.16$, % Element Analizi C₆₀H₅₆Cl₂N₄O₆Pd: Hesaplanan C: 65.13, H: 5.10, N: 5.06; bulunan C: 65.23, H: 5.08, N: 5.11.

2.21. 2-Fenilpiridinin Arilasyonu



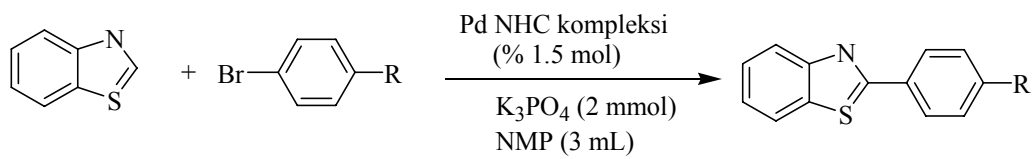
2-Fenilpiridin (1.0 mmol), arilhalojenür (2.2 mmol), rutenyum-karben katalizörü (0.025 mmol), Cs₂CO₃ (3 mmol) ve NMP veya DMAc (2 mL) bir schlenk tüpüne yerleştirildi. Karışım 120 °C'de 20 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, daha sonra H₂O (60 mL) ve EtOAc (40 mL) karışıma eklendi. Sulu faz EtOAc'la ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinde kurularak vakumda kurutuldu. Elde edilen katı flash kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

2.22. Aldehitlerin Arilasyonu



Kuru Schlenk tüpüne aldehit (1.0 mmol), aril klorür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (0.01 mmol), imidazolidinyum veya benzimidazolyum (0.02 mmol), Cs₂CO₃ (2.0 mmol) ve DMF (3 mL) eklendi. 100°C de 16 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 1 N HCl ilave edildi ve dietil eterle ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

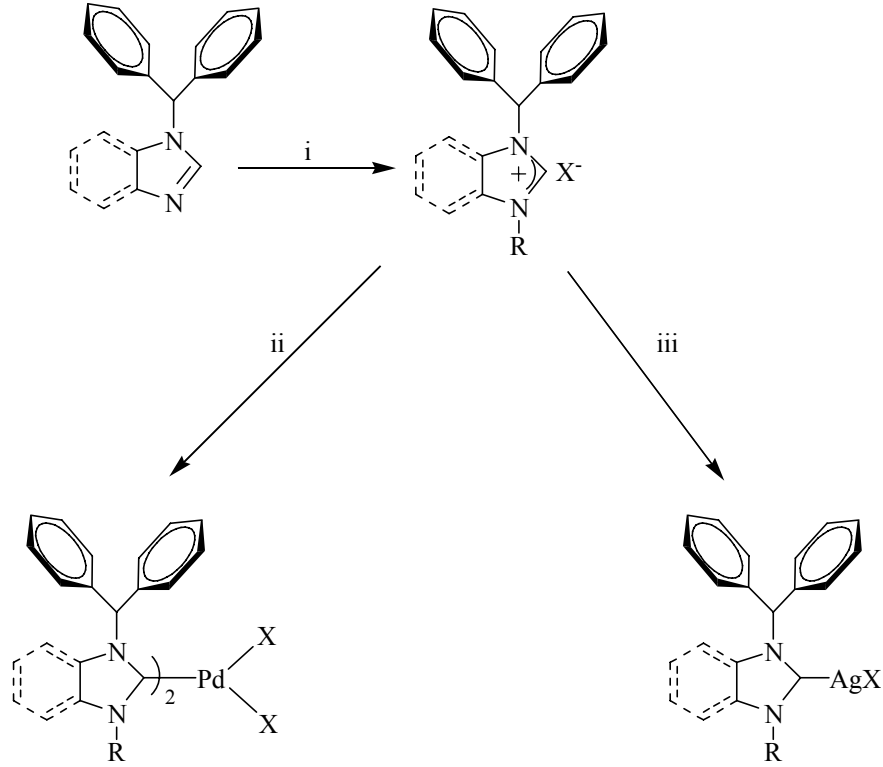
2.23. Benzotiyazolün Arilasyonu



Kuru Schlenk tüpüne benzaldehit (1.0 mmol), aril bromür (1.5 mmol), Pd NHC kompleksi (% 1.5 mol) K₃PO₄ (2.0 mmol) ve NMP (3 mL) eklendi. 150°C de 36 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı.

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 benzhidril sübtitüveli karben öncülleri ve bunların bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şema 3.1).



Reaktif ve şartlar: i) RX, DMF ii) Pd(OAc)₂, DMSO iii) Ag₂CO₃, CH₂Cl₂

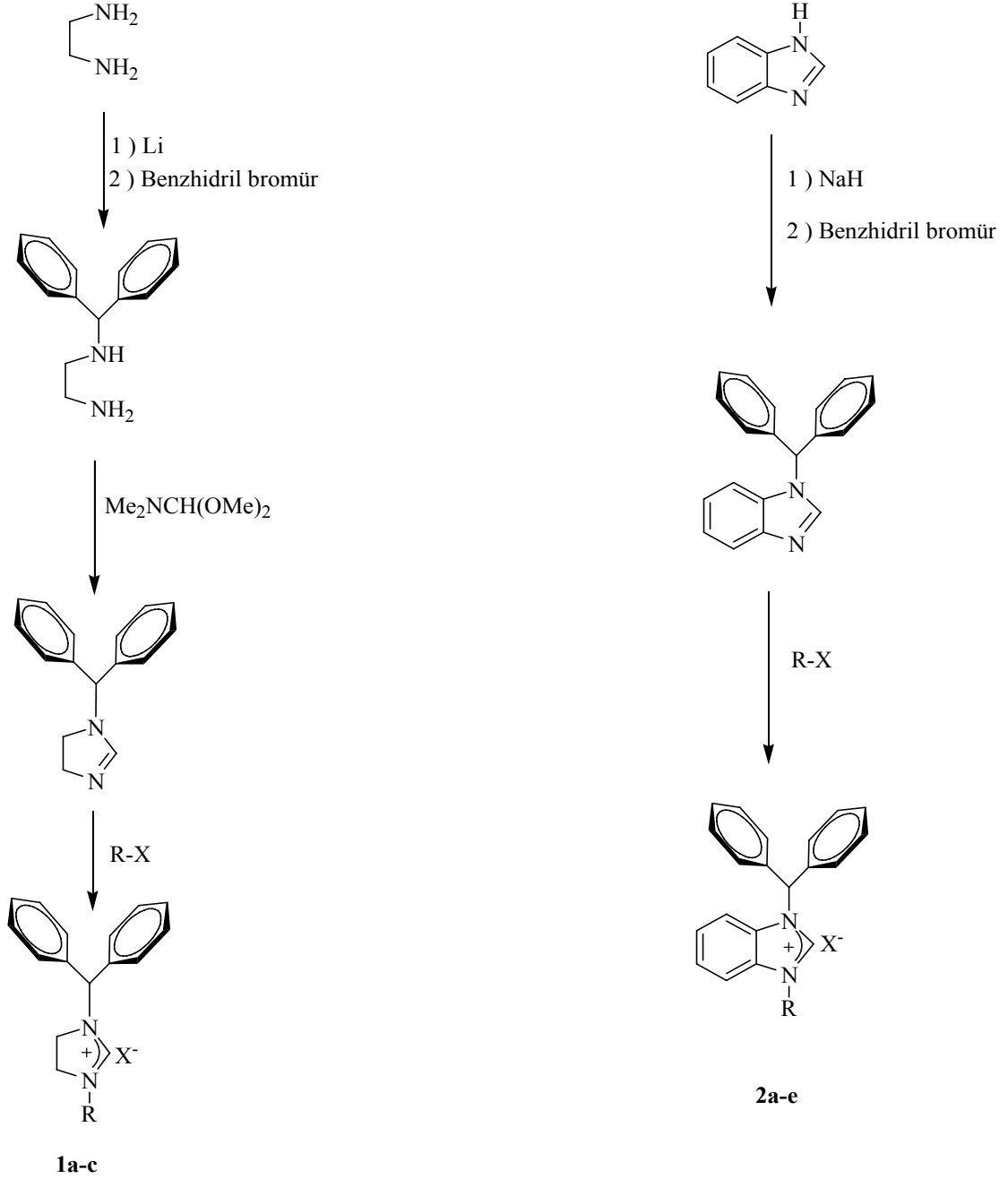
Şema 3.1 Sentezlenen karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi

Bulunan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- i) *N*-üzerinde benzhidril grubu içeren karben öncüllerinin sentezi
- ii) Sentezlenen karben öncüllerinden NHC-metal komplekslerinin sentezi
- iii) İmidazol ve benzimidazol çekirdeği içeren karben öncüllerinin aldehitlerin ve 2-fenilpiridinin arilasyonundaki katalitik aktivitelerinin ve benzimidazol palladyum komplekslerinin benzo-tiyazolün arilasyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

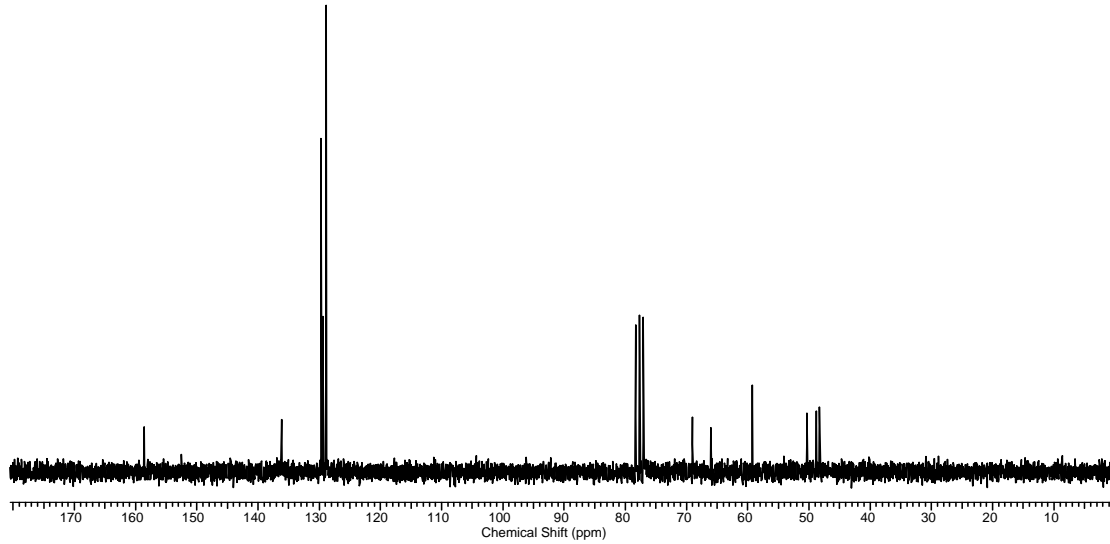
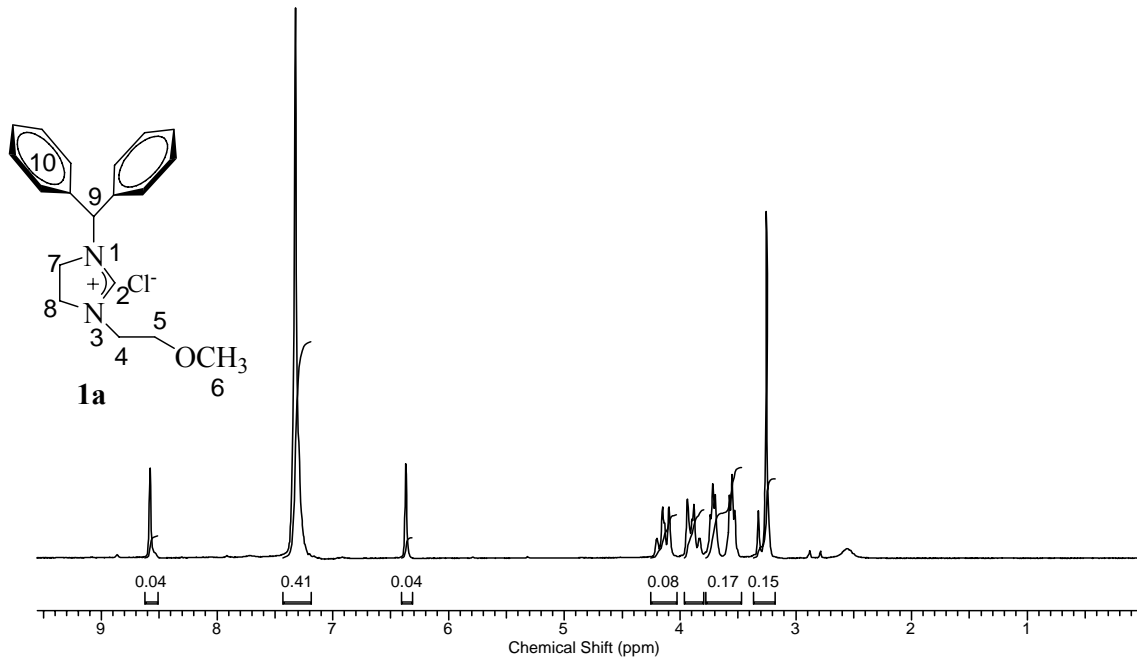
3.1. Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin Sentezi

Benzhidril sübstitüveli imidazol ve benzimidazol çekirdeklerinden yararlanarak imidazolinyum (**1a-c**) ve benzimidazolyum (**2a-e**) tuzları sentezlendi (Şema 3.2).



Şema 3.2 Sentezlenen imidazolinyum ve benzimidazolyum tuzları

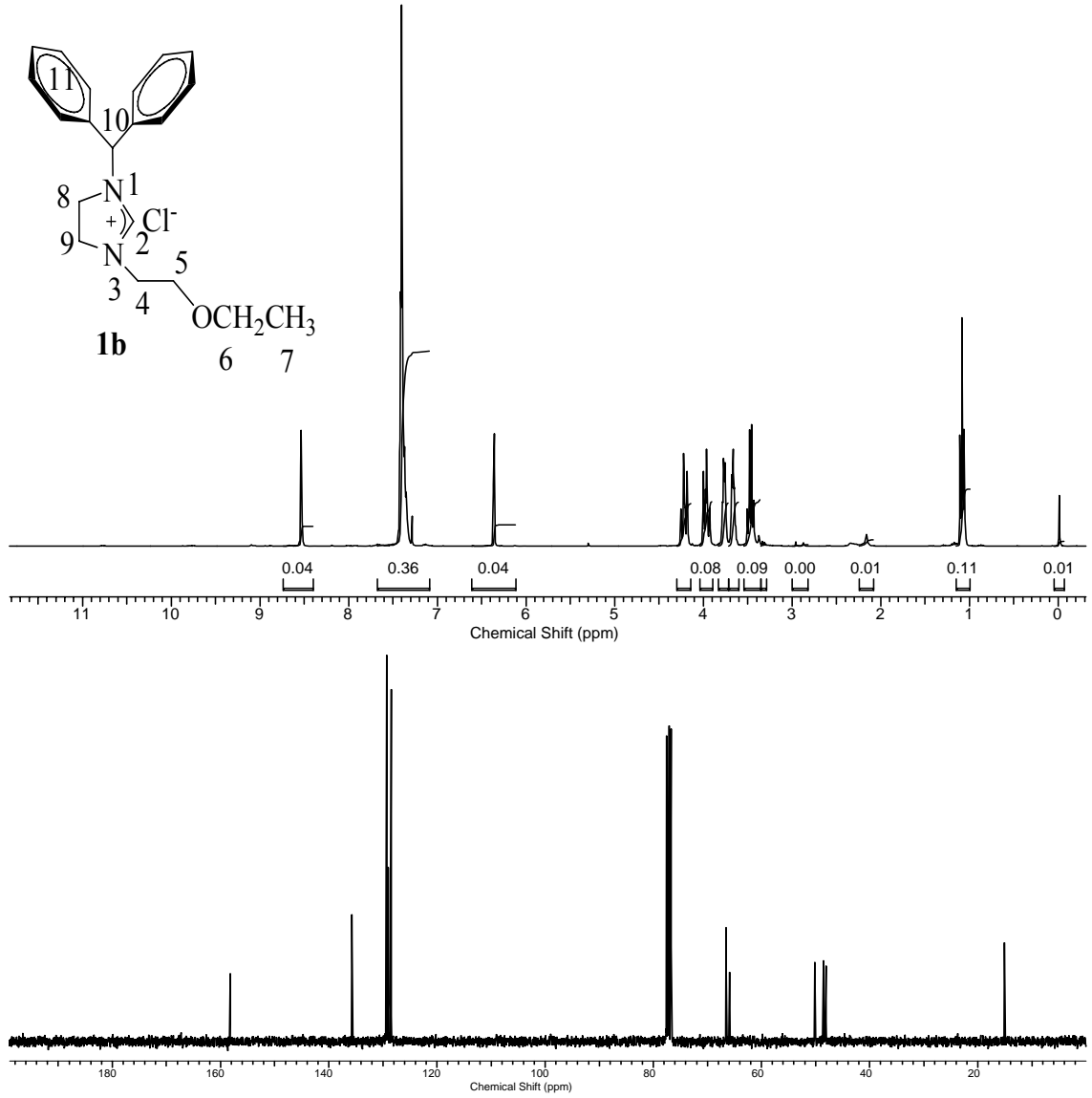
Sentezlenen imidazolinyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.3 de, benzimidazolyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.4-3.8'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.8' de sunulmuştur



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

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

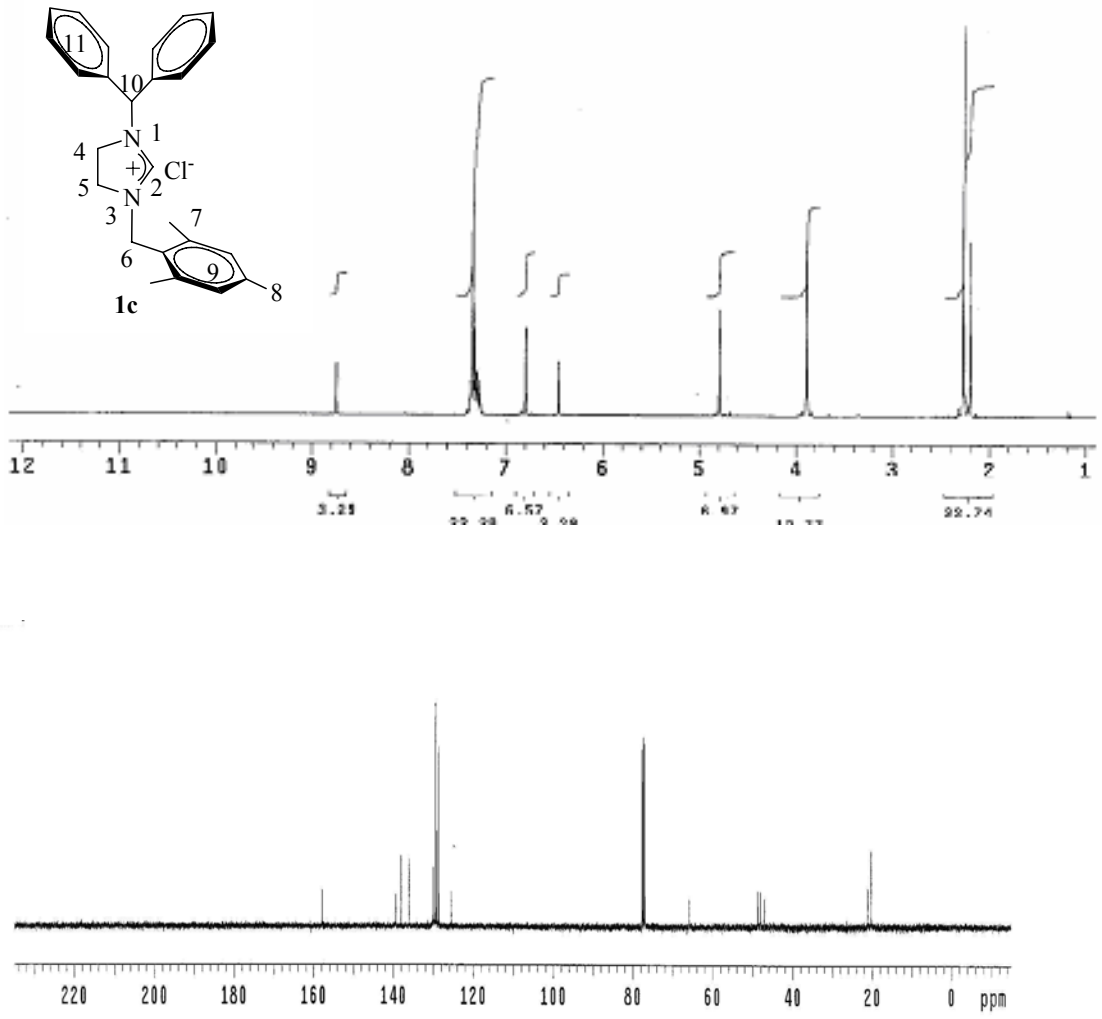
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.58 (s, 1H)	158.6	-
4	3.78 (t, 2H)	50.3	4.4
5	3.57 (t, 2H)	66.1	4.4
6	3.25 (s, 3H)	59.3	-
7,8	3.89-4.13 (m, 4H)	48.3-48.8	-
9	6.37 (s, 1H)	69.0	-
10	7.32 (m, 10H, Ar)	128.9,129.3,129.7,136.1	-



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	8.53 (s, 1H)	158.24	-
4	3.77 (t, 2H)	66.58	4.5
5	3.66 (t, 2H)	66.58	3.9
6	3.46 (q, 2H)	48.1	6.9
7	1.08 (t, 3H)	15.06	6.9
8	3.96 (t, 2H)	48.57	8.4
9	4.22 (t, 2H)	50.12	8.4
10	6.35 (s, 1H)	65.89	-
11	7.13-7.67 (m, 10H)	128.46, 129.0, 129.32, 135.72	-



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.75 (s, 1H)	157.8
4,5	3.88 (s, 4H)	48.0,48.7
6	5.79 (s, 2H)	47.1
7	2.26 (s, 6H)	20.3
8	2.19 (s, 3H)	21.1
9, 11	6.80 (s, 2H), 7.26, 7.37 (m, 10H)	125.5, 128.6, 129.1, 129.5, 129.9, 135.9, 139.9, 139.3
10	6.45 (s, 1H)	65.9

1a Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.58$ ppm'de singlet olarak gelirken OCH_3 hidrojenleri $\delta = 3.25$ ppm'de singlet pik vermektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.78$ ve 3.57 ppm'de triplet ($J = 4.4$ Hz) olarak sinyal verirken $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.89$ ve 4.13 ppm'de multipleret olarak sinyal vermektedir. $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta = 6.37$ ppm'de singlet olarak, aromatik gruba ait $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.32$ ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

1a Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.6$ ppm'de; OCH_3 karbonu $\delta = 59.3$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonları sırasıyla $\delta = 50.3$ ve 66.1 ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları sırasıyla $\delta = 48.3$ ve 48.8 ppm'de gözlenir. $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta = 69.0$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta = 128.9, 129.3, 129.7$ ve 136.1 ppm'de gözlenir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir.

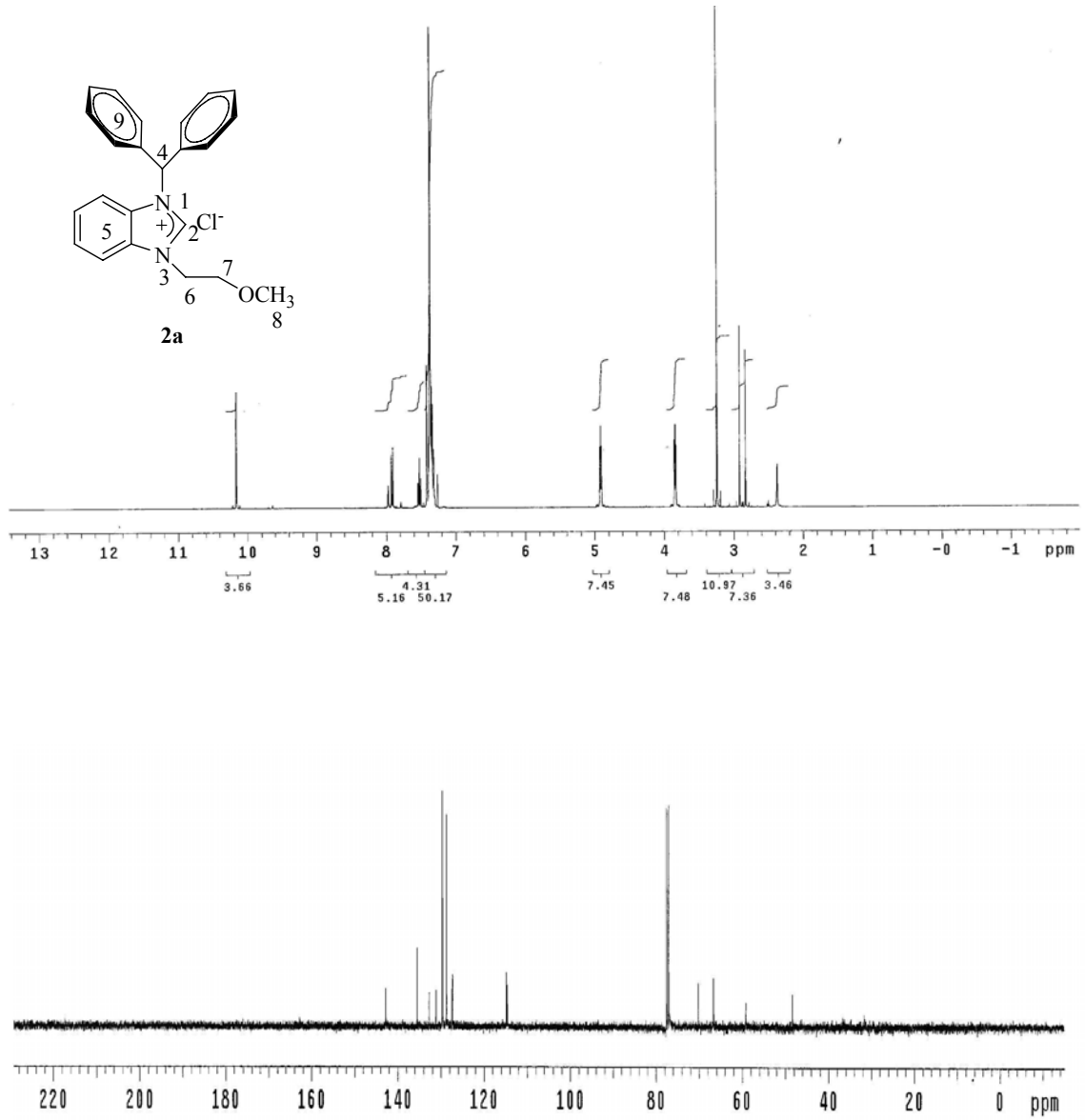
1b Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.2) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.53$ ppm'de singlet, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 1.08$ ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ hidrojenleri $\delta = 3.46$ ppm'de kuartet ($J = 6.9$ Hz) olarak gelmektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.77$ ve 3.66 ppm'de triplet ($J = 4.5$ ve 3.9 Hz) olarak sinyal verirken, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta = 3.96$ ve 4.22 ppm'de triplet ($J = 8.4$ Hz) olarak sinyal vermektedir. $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta = 6.35$ ppm'de singlet olarak, aromatik gruba ait $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojenleri $\delta = 7.13\text{-}7.67$ ppm'de multipleret olarak gözlenmektedir.

1b Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.1) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta = 158.2$ ppm'de; OCH_2CH_3 karbonu $\delta = 15.06$ ppm'de; OCH_2CH_3 karbonu $\delta = 48.1$ ppm'de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonları $\delta = 66.58$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ karbonları sırasıyla $\delta = 48.57$ ve 50.12 ppm'de gözlenir. $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta = 65.89$ ppm'de; aromatik guba ait $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta = 128.46; 129.0; 129.32$ ve 135.72 ppm'de gözlenmektedir.

1c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.3) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta = 8.75$ ppm'de singlet; $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ hidrojenleri $\delta = 3.88$ ppm'de singlet olarak gelmektedir. Aromatik gruba ait $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta = 6.80$ ppm'de singlet; benzilik $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ hidrojenleri $\delta = 5.79$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden $2,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$

hidrojenleri $\delta = 2.26$ ppm'de singlet; 4-(CH₃)₃C₆H₂ hidrojenleri $\delta = 2.19$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. CH-(C₆H₅)₂ hidrojeni $\delta = 6.45$ ppm'de singlet; diğ̈er aromatik halkaya ait CH-(C₆H₅)₂ hidrojenleri $\delta = 7.26-7.37$ ppm'de multipl̈et olarak gelmektedir.

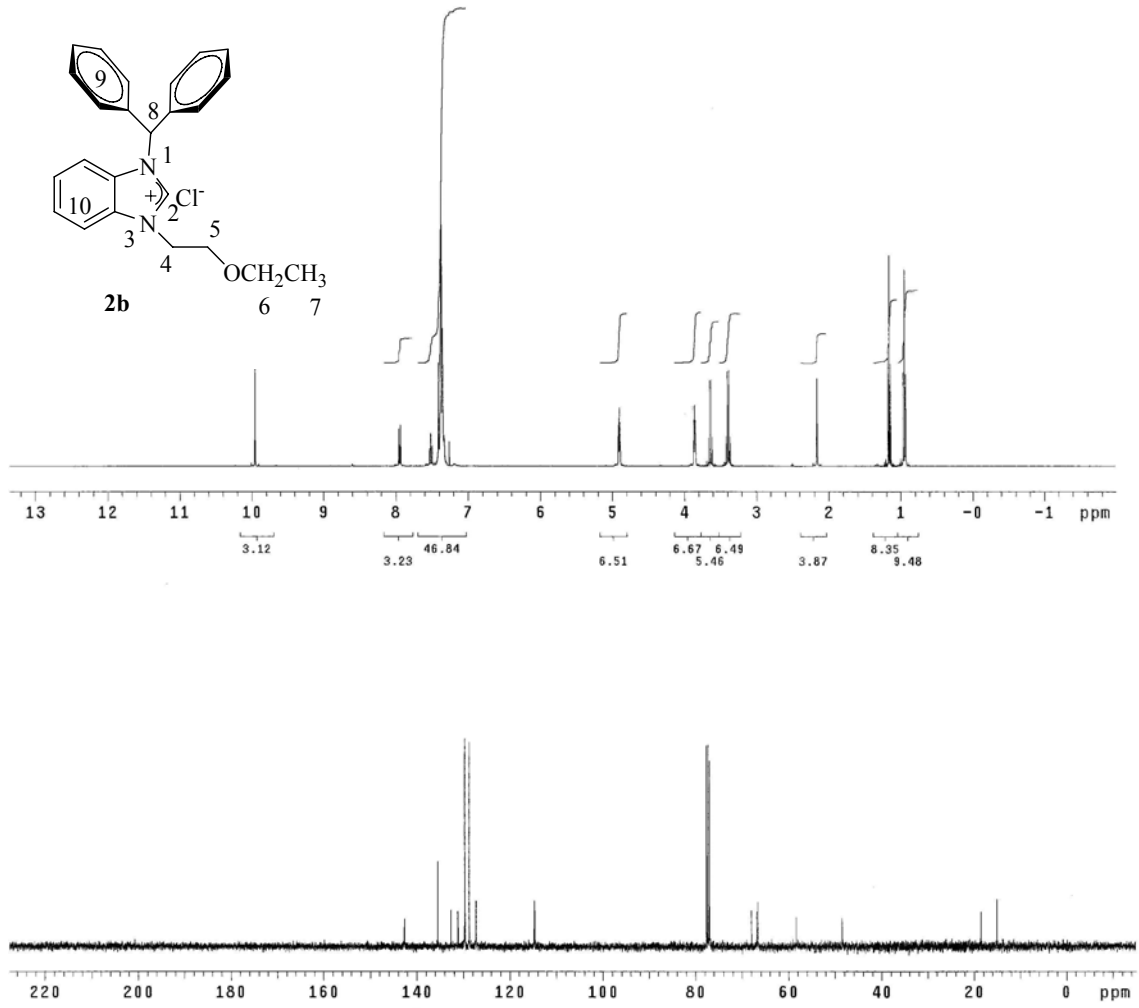
1c Bileş̈igine ait ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 3.3) asidik hidrojenin bağılı olduğu ²CH karbonu $\delta = 157.8$ ppm'de; NCH₂CH₂N karbonları sırasıyla 48.0 ve 48.7 ppm'de gözlenir. CH₂Mes grubundaki metil karbonları 2,6-(CH₃)₃C₆H₂ $\delta = 20.3$ ppm'de; 4-(CH₃)₃C₆H₂ karbonu $\delta = 21.1$ ppm'de; benzilik karbonu $\delta = 47.1$ ppm'de gözlenmiştir. CH(C₆H₅)₂ karbonu $\delta = 65.9$ ppm'de; aromatik gruba ait CH(C₆H₅)₂ ve 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ karbonları $\delta = 125.5, 128.6, 129.1, 129.5, 129.9, 135.9, 139.0$ ve 139.3 ppm'de sinyal vermektedir. Bu bileş̈ikle ilgili veriler literatürle de uyum içindedir [84].



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	10.16 (s, 1H)	142.7	
4	7.41 (s, 1H)	70.2	
5, 9	7.26-7.97 (m, 14H)	114.6, 114.8, 127.3, 127.4, 128.7, 129.68, 129.7, 131.2, 132.7, 135.4	
6	4.91 (t, 2H)	48.4	4.8
7	3.84 (t, 2H)	66.7	4.8
8	3.24 (s, 3H)	59.2	



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

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

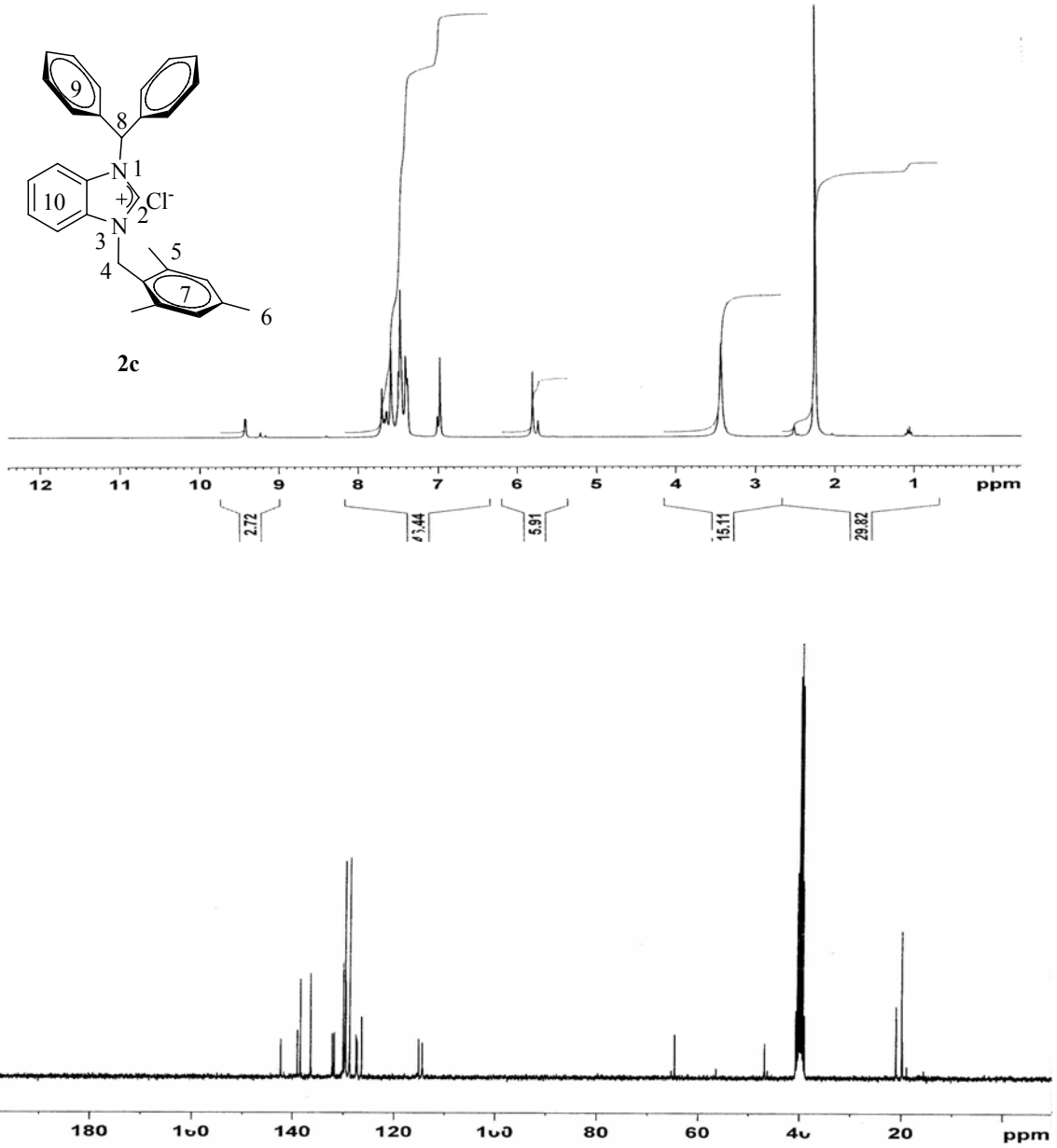
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	9.95 (s, 1H)	142.6	-
4	4.9 (t, 2H)	66.8	4.8
5	3.85 (t, 2H)	66.6	4.4
6	3.39 (q, 2H)	58.3	6.8
7	0.95 (t, 3H)	15.1	7.2
8	7.39 (s, 1H)	67.9	-
9, 10	7.33-7.95 (m, 14H)	114.6,114.7,127.2,127.3,128.7, 129.8,129.7,132.6,135.4	-

2a Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta= 10.16$ ppm'de singlet olarak gelirken, OCH_3 hidrojenleri $\delta= 3.24$ ppm'de singlet olarak pik vermektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta= 4.91$ ve 3.84 ppm'de triplet ($J= 4.8$ Hz) olarak sinyal verirken, $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 7.41$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojenleri $\delta= 7.26\text{-}7.97$ ppm'de multipler olarak gelmektedir.

2a Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.4) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 142.7$ ppm'de; OCH_3 karbonu $\delta= 59.2$ ppm'de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonları sırasıyla $\delta= 48.4$ ve 66.7 ppm'de; $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta= 70.2$ ppm'de; Aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta= 114.6$; 114.8 ; 127.3 ; 127.4 ; 128.7 ; 129.68 ; 129.7 ; 132.7 ve 135.4 ppm'de gözlenir. Bileşiğe ait veriler literatürle de uyum içindedir [102].

2b Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta= 9.95$ ppm'de singlet olarak gelirken, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ hidrojenleri $\delta= 0.95$ ppm'de triplet ($J= 7.3$ Hz), $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ hidrojenleri $\delta= 3.39$ ppm'de kuartet ($J= 6.8$ Hz) olarak gelmektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri sırasıyla $\delta= 4.90$ ve 3.85 ppm'de triplet ($J= 4.8$ ve 4.4 Hz) olarak sinyal verirken, $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 7.39$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH-(C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojenleri $\delta= 7.33\text{-}7.95$ ppm'de multipler olarak gelmektedir.

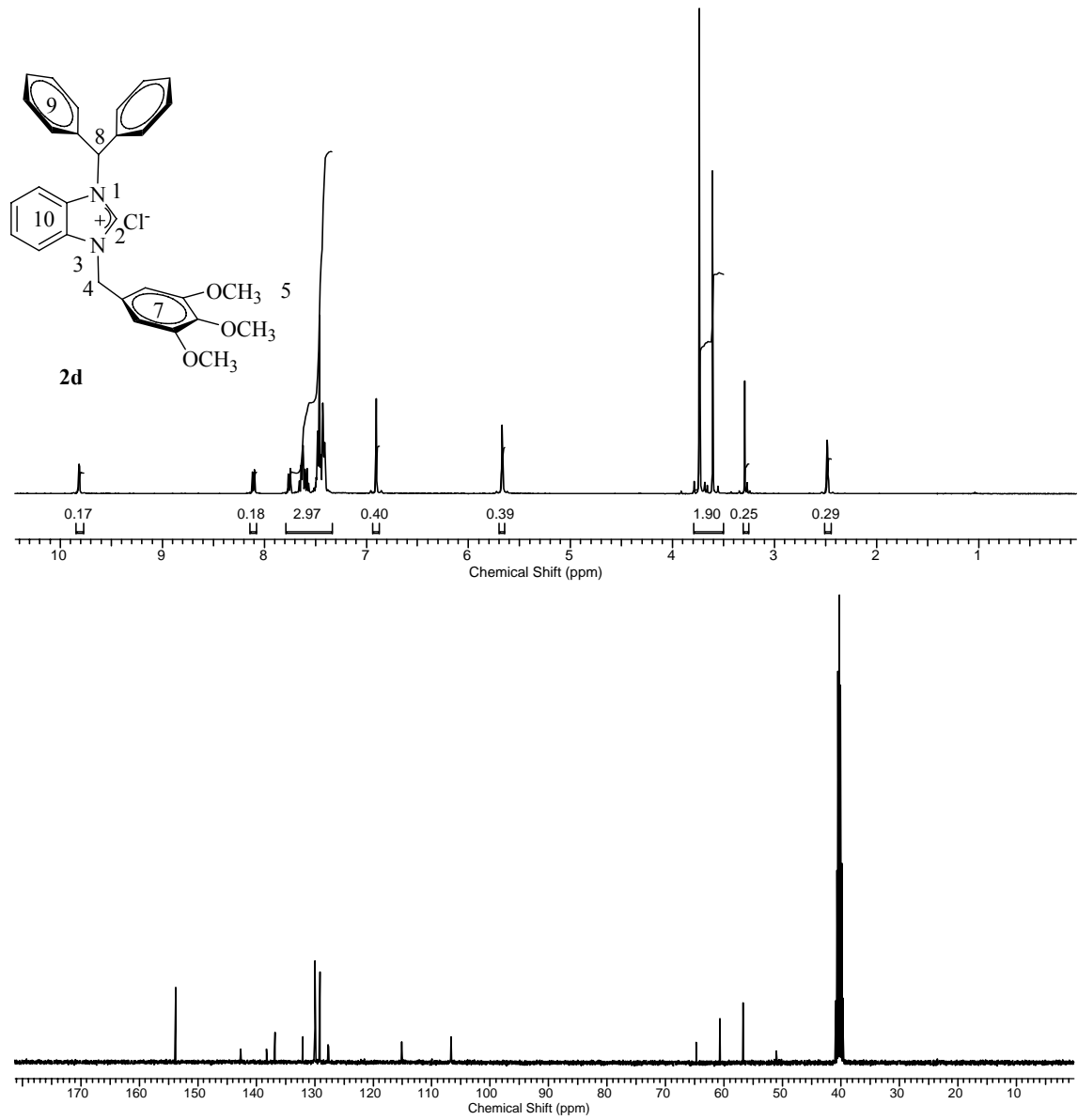
2b Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.5) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 142.6$ ppm'de; OCH_2CH_3 karbonları sırasıyla $\delta= 58.3$ ve 15.1 ppm'de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonları sırasıyla $\delta= 66.8$ ve 66.6 ppm'de; , $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta= 67.9$ ppm'de; Aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta= 114.6$; 114.7 ; 127.2 ; 127.3 ; 128.7 ; 129.7 ; 129.8 ; 132.6 ve 135.4 ppm'de gözlenmektedir.



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

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

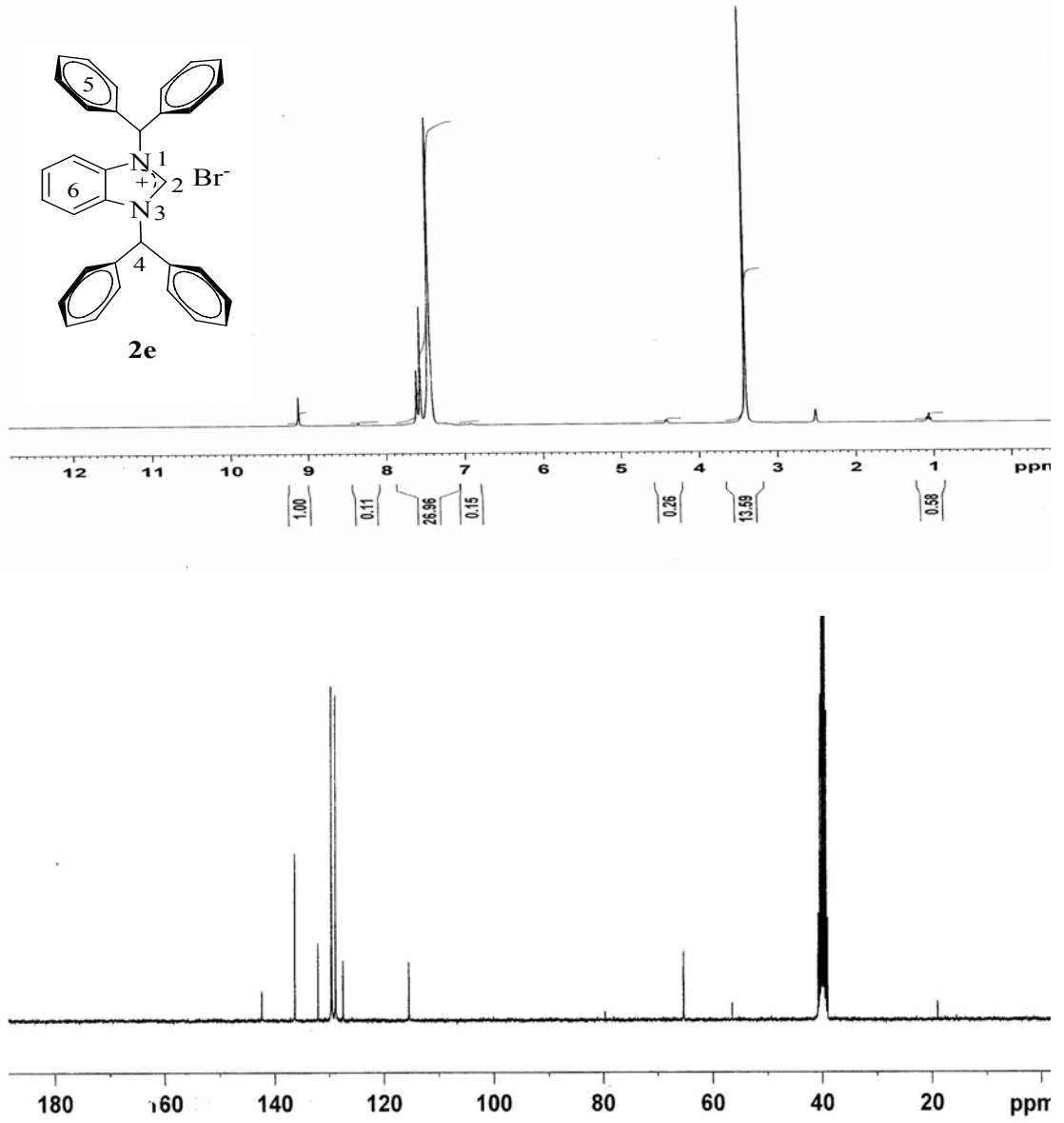
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.43(s, 1H)	142.4
4	5.81(s, 2H)	48.9
5	2.27 (s, 6H)	21.1
6	2.25 (s, 3H)	19.9
8	7.54 (s, 1H)	64.7
7, 9, 10	6.97 (s, 2H), 7.38-7.73 (m, 14H)	114.5, 115.2, 126.4, 127.3, 127.5, 128.8, 128.9, 129.6, 129.7, 130.1, 132.2, 136.5, 138.5, 139.1



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.82 (s, 1H)	153.8
4	5.67 (s, 2H)	60.6
5	3.74 (s, 6H)	51.0
6	3.61 (s, 3H)	56.7
7, 8, 9, 10	6.90 (s, 2H), 7.41-8.35 (m, 15 H)	64.8 ($\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 106.7, 115.1, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 129.8, 129.9, 130.1, 132.0, 132.8, 138.3, 142.7



Şekil 3.8. 2e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.8. 2e Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	¹³ CNMR (δ ppm)
2	9.12 (s, 1H)	142.44
4, 5, 6	7.45-7.61 (m, 26H)	65.38, 79.71, 115.44, 127.52, 128.9, 129.24, 129.56, 129.64, 132.1, 132.35

2c Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.6) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta=9,43$ ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik gruba ait 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=6,97$ ppm'de singlet; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ hidrojenleri $\delta=5,81$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=2,25$ ppm'de singlet; 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=2,27$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta=7,54$ ppm'de singlet, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta=7,38\text{-}7,73$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

2c Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.6) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta=142,3$ ppm'de; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ karbonu $\delta=47,5$ ppm'de; $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta=64,7$ ppm'de gözlenir. CH_2Mes grubundaki metil karbonları 2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta=19,9$ ppm'de; 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu ise $\delta=21,1$ ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkalara ait 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta=114,5; 115,2; 126,4; 127,3; 127,5; 128,8; 128,9; 129,6; 129,7; 130,1; 132,2; 136,5; 138,5; 139,1$ ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiğe ait veriler literatürle uyum içindedir [102].

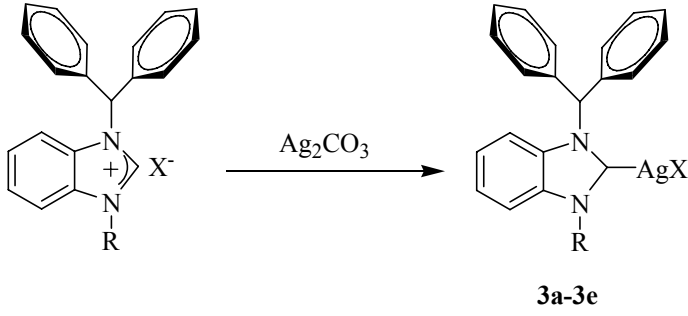
2d Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) ^2C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta=9,82$ ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=6,90$ ppm'de singlet; benzilik 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ hidrojenleri $\delta=5,67$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=3,74$ ppm'de singlet; 4- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=3,61$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta=7,54$ ppm'de singlet, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta=7,41\text{-}8,35$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

2d Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.7) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta=153,8$ ppm'de; benzilik 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ karbonu $\delta=60,6$ ppm'de gözlenmektedir. 3,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta=51,0$ ppm'de; 4- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=56,7$ ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta=106,7; 115,1; 127,6; 127,5; 127,7; 127,9; 129,8; 129,9; 130,1; 132,0; 132,8; 138,3; 142,7$ ppm'de; benzilik $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta=64,8$ ppm'de sinyal olarak gözlenmektedir.

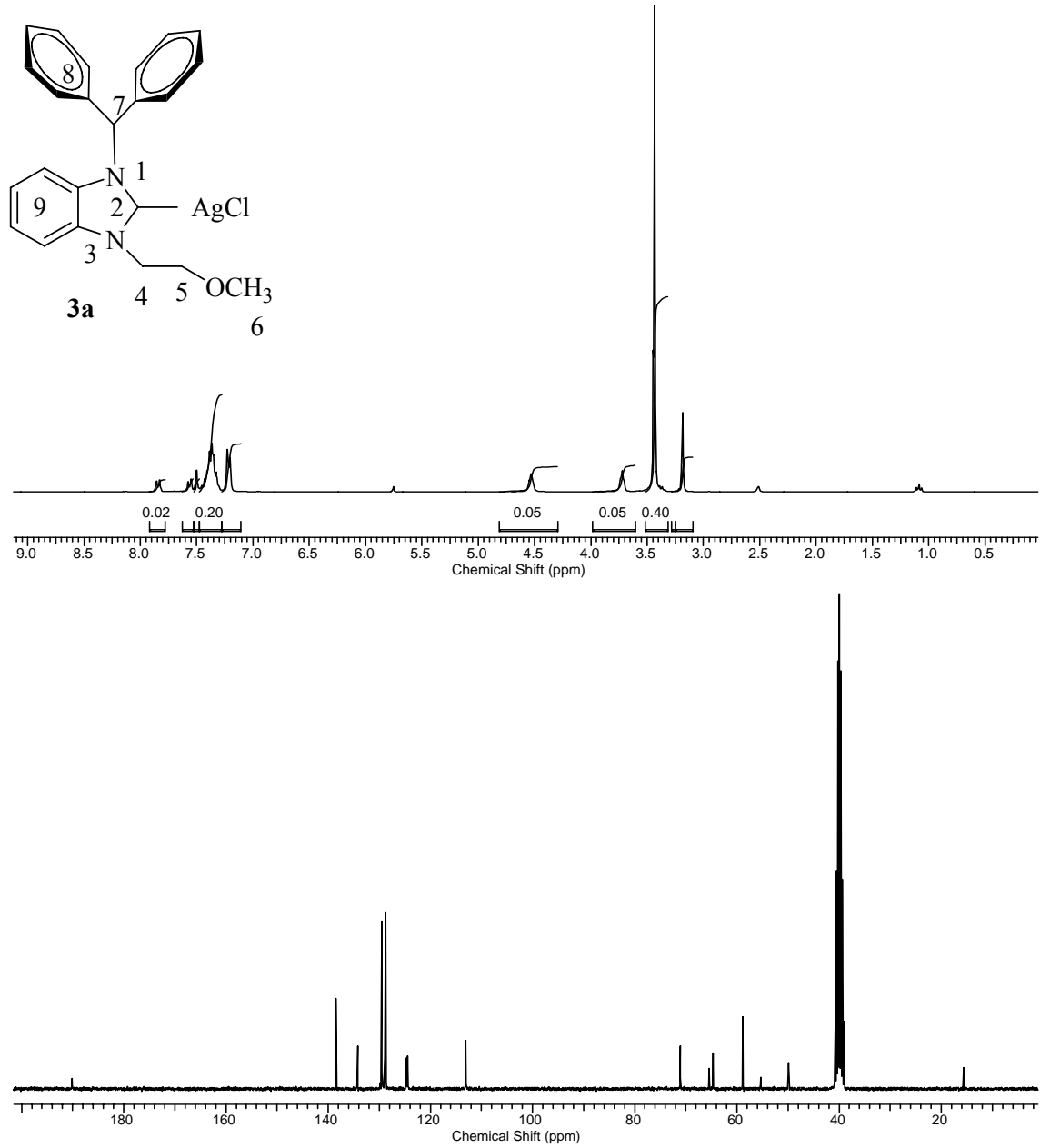
2e ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) ^{13}C ye bağlı asidik hidrojen ^2CH $\delta= 9.12$ ppm'de singlet olarak gelirken, bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10})_4$ aromatik hidrojenleri $\delta= 7.45\text{-}7.62$ ppm'de multipler olarak gelmektedir.

2e Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.8) asidik hidrojenin bağlı olduğu ^2CH karbonu $\delta= 142.44$ ppm'de; $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta= 65.38$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{10})_4$ karbonları $\delta= 65.38; 79.71; 115.44; 127.52; 128.9; 129.24; 129.56; 129.64; 132.1$ ve 132.35 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir.

3.2 Ag (NHC) Komplekslerinin Sentezi



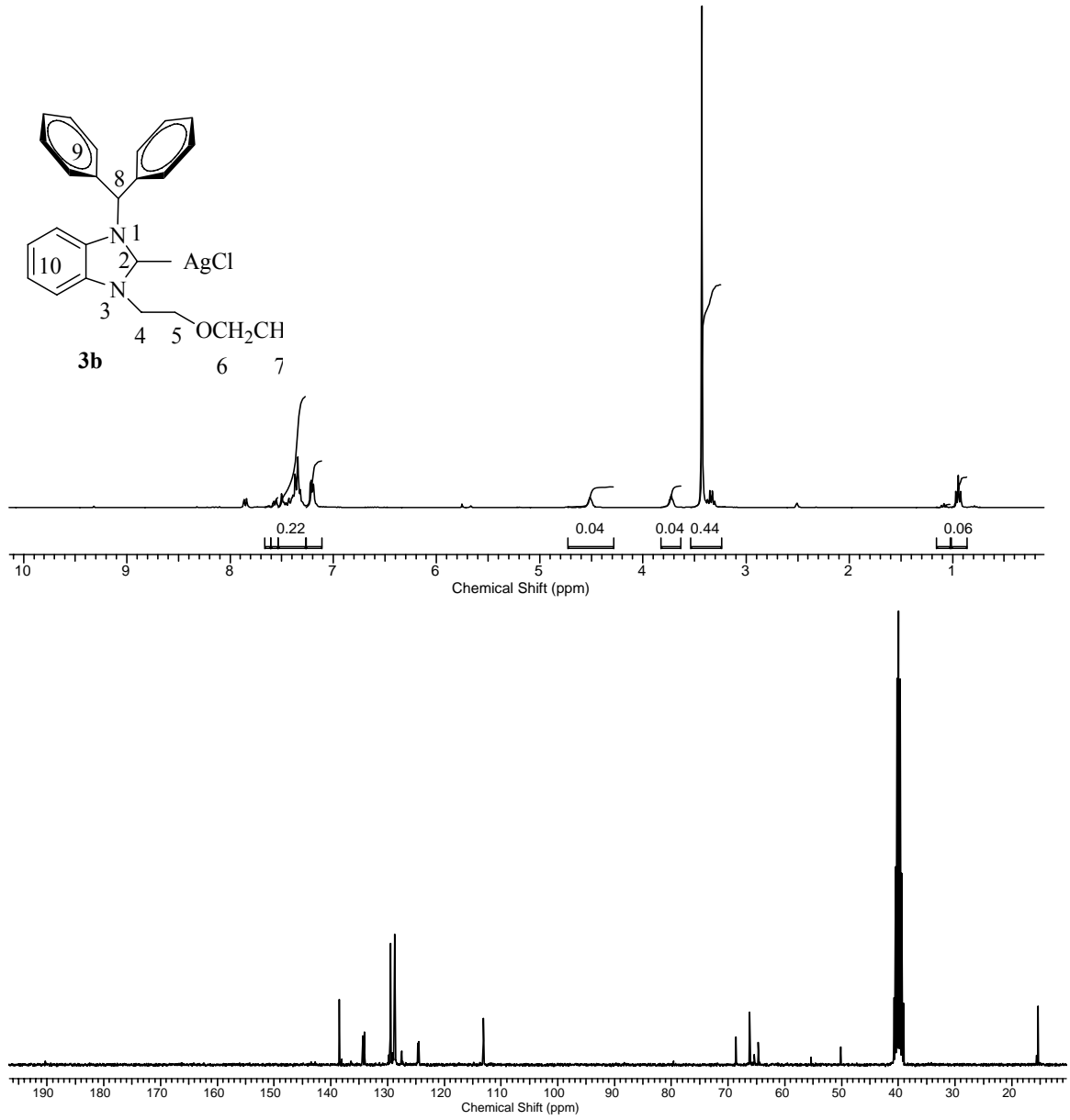
Benzhidril süstitüveli benzimidazolyum tuzlarından yararlanılarak $\text{Ag}(\text{I})$ NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen **3a-3e** komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.9-3.13 de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.9-3.13 de sunulmuştur.



Şekil 3.9. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.9. 3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	190.13	-
4	4.53 (s, 3H)	71.09	-
5	3.72 (t, 2H)	64.67	4
6	3.43 (s, 3H)	58.7	-
7	7.36 (s, 1H)	65.85	-
8,9	7.20-7.85 (m, 14H)	113.07, 124.46, 124.73, 128.78, 128.86, 129.53, 134.22, 138.44	-



Şekil 3.10. 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.10. 3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

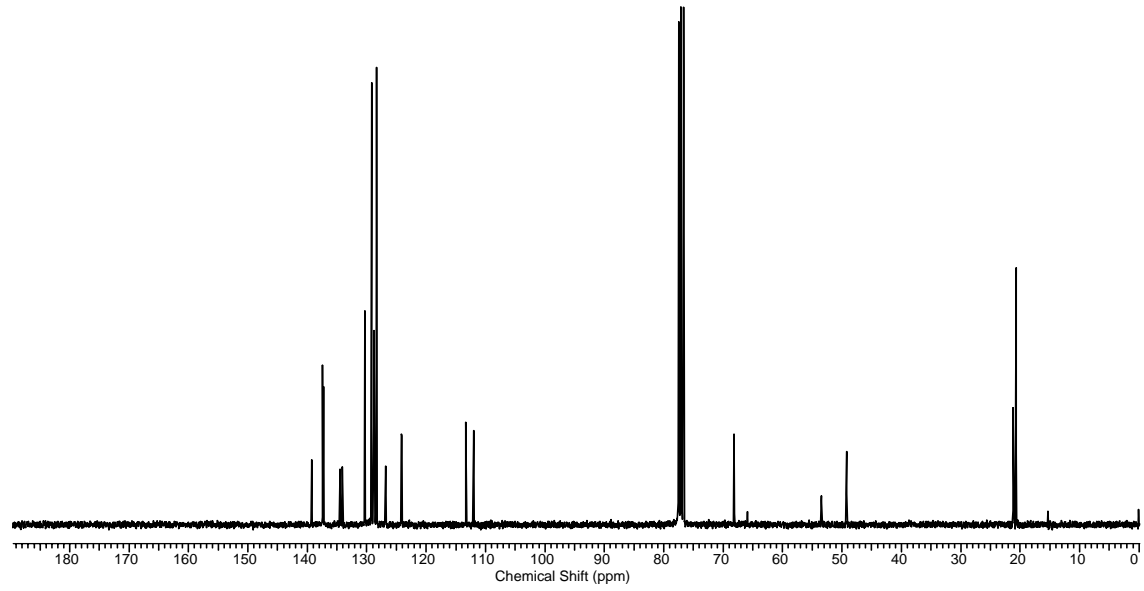
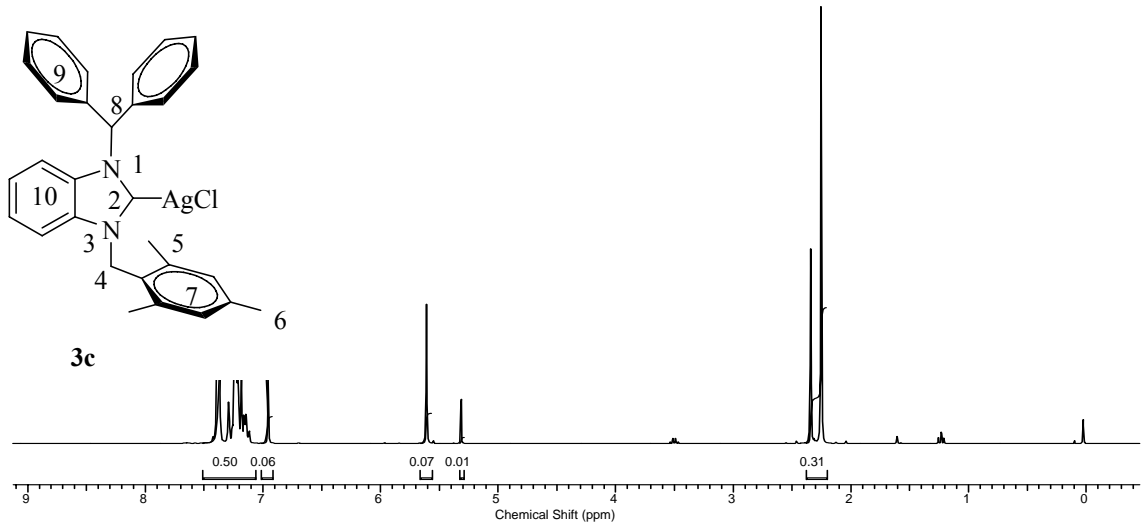
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	190.27	-
4	4.51 (t, 2H)	68.61	-
5	3.73 (t, 2H)	66.18	6
6	3.3 (q, 2H)	64.66	4.5
7	0.95 (t, 3H)	15.37	6.9
8	7.50 (s, 1H)	65.39	-
9, 10	7.22-7.86 (m, 14H)	113.09, 124.46, 127.53, 128.76, 129.47, 134.07, 134.33, 138.46	-

3a Gümüş kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.9) OCH_3 hidrojenleri $\delta=3.43$ ppm'de singlet olarak, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta=4.53$ ppm'de singlet olarak, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta=3.72$ ppm'de triplet ($J=6$ Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta=7.36$ ppm'de sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojenleri $\delta=7.20\text{-}7.85$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.9) gümüşün bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=190.13$ ppm'de gözlenmektedir. OCH_3 karbonu $\delta=58.7$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta=71.09$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta=64.67$ ppm'de gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta=65.85$ ppm'de; benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonları $\delta=113.07; 124.46; 124.73; 128.78; 128.86; 129.53; 134.22$ ve 138.44 ppm'de gözlenmektedir.

3b Gümüş kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) OCH_2CH_3 hidrojenleri $\delta=0.95$ ppm'de triplet ($J=6.9$ Hz), OCH_2CH_3 hidrojenleri $\delta=3.3$ ppm'de kuartet ($J=4.5$ Hz) olarak gelmektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta=4.51$ ppm'de triplet ($J=6$ Hz), $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta=3.73$ ppm'de triplet ($J=6$ Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta=7.50$ ppm'de singlet olarak sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojenleri $\delta=7.22\text{-}7.86$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

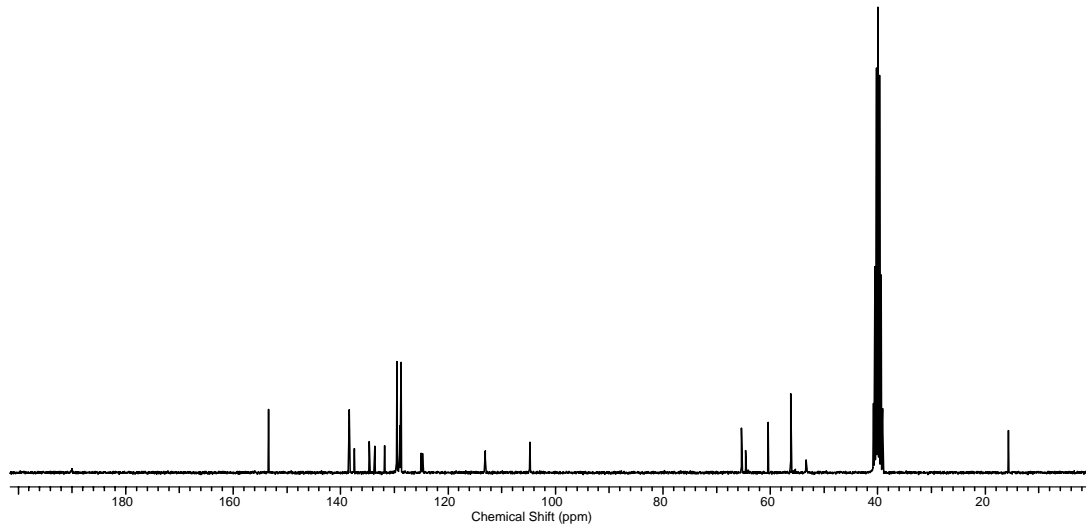
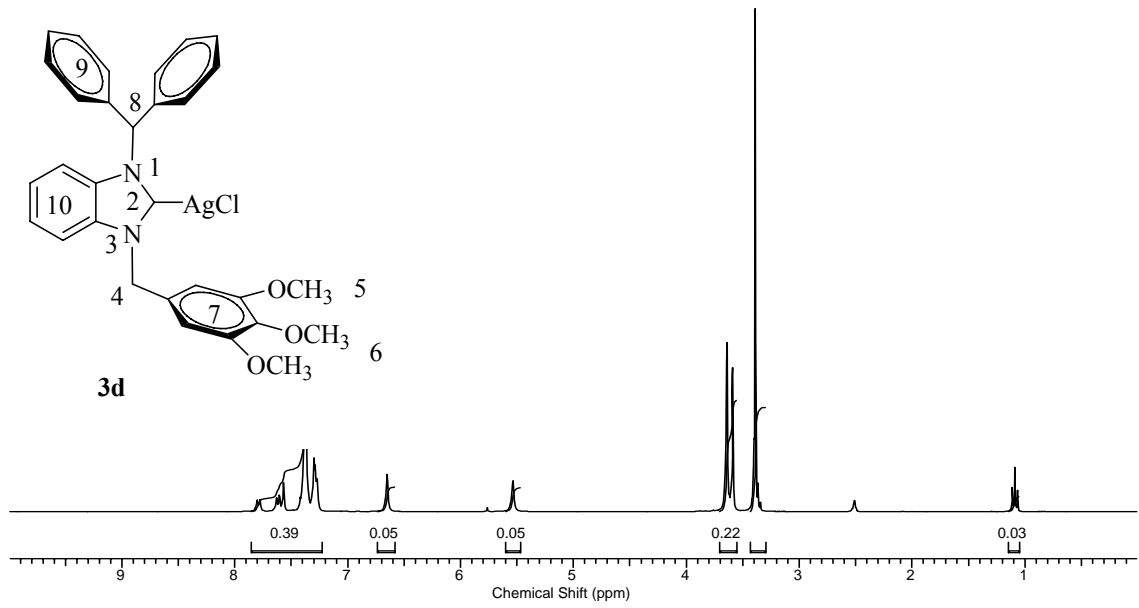
3b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.10) gümüşün bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta=190.27$ ppm'de gözlenmektedir. OCH_2CH_3 karbonu $\delta=15.37$ ppm'de; OCH_2CH_3 karbonu $\delta=64.66$ ppm'de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta=68.61$ ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta=66.18$ ppm'de gözlenir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta=65.39$ ppm'de; aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonları $\delta=113.09, 124.46, 127.53, 128.76, 129.47, 134.07, 134.33, 138.46$ ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.11. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.11. 3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

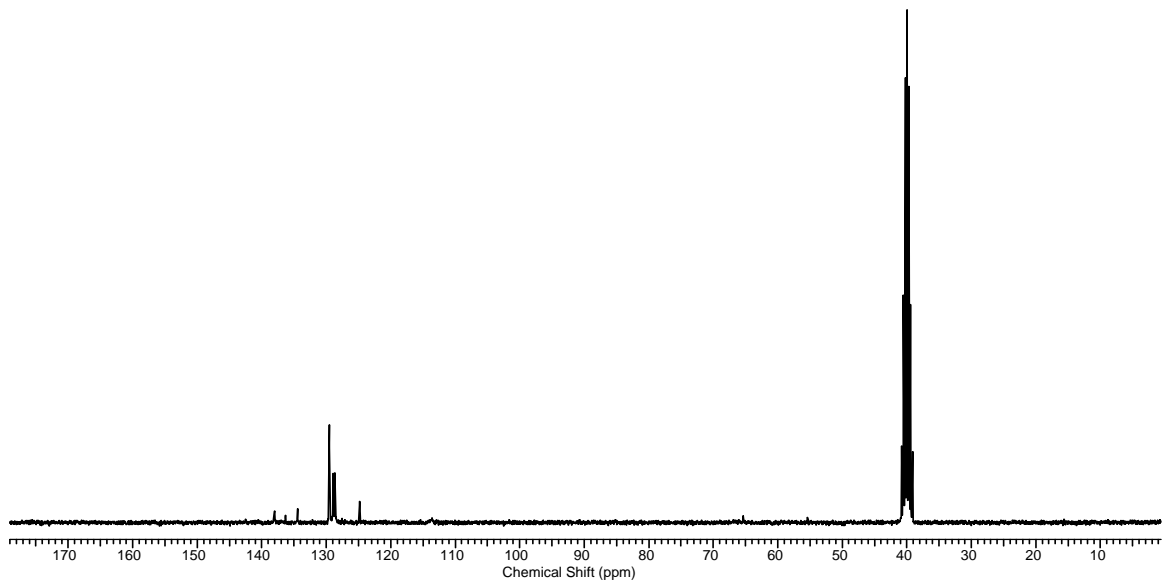
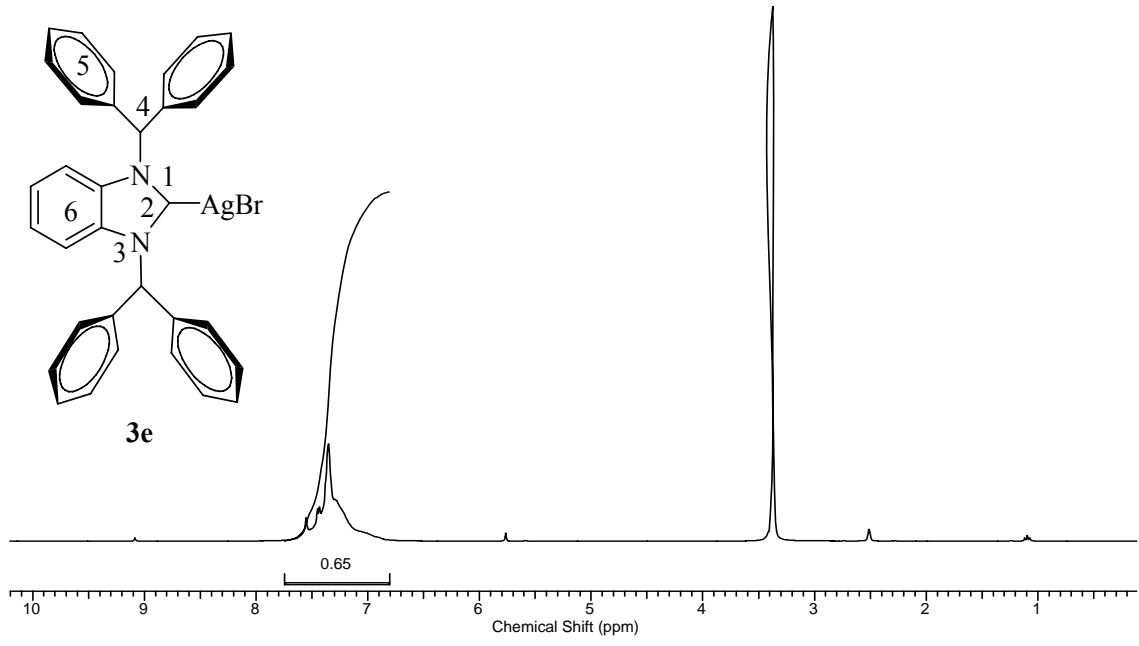
Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-
4	5.61 (s, 2H)	53.47
5	2.25 (s, 6H)	20.65
6	2.34 (s, 3H)	21.17
7, 9, 10	6.96 (s, 2H), 7.15-7.39 (m, 14H)	111.98, 113.30, 124.20, 126.81, 128.34, 128.76, 129.18, 130.34, 134.08, 134.50, 137.27, 137.43, 139.28
8	7.37 (s, 1H)	68.15



Şekil 3.12. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.12. 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	189.42
4	5.54 (s, 2H)	65.39
5	3.64 (s, 6H)	56.16
6	4.59 (s, 3H)	60.39
7, 9, 10	6.65 (s, 1H), 7.27-7.85 (m, 16H)	104.76, 124.70, 128.76, 128.97, 129.53, 131.77, 133.64, 134.63, 137.48, 138.41, 153.45
8	7.57 (s, 1H)	64.57



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-
4, 5, 6	7.28-7.45 (m, 26H)	65.39, 113.11, 124.80, 128.63, 128.94, 129.52, 134.44, 136.32, 138.01

3c Gümüş kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.11) CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden 2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta= 2.25$ ppm'de singlet; 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta= 2.34$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ hidrojenleri $\delta=5.61$ ppm'de singlet; bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 7.37$ ppm'de singlet, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta= 6.96$ (s, 2H), 7.15-7.39 (m, 14H) ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.11) CH_2Mes grubundaki metil karbonları 2,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta= 20.65$ ppm'de; 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu ise $\delta=21.17$ ppm'de; benzilik 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ karbonu $\delta= 53.47$ ppm'de; $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta= 68.15$ ppm'de gözlenir. Aromatik halkalara ait 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta = 111.98; 113.30; 124.20; 126.81; 128.34; 128.76; 129.18; 130.34; 134.08; 134.50; 137.27; 137.43$ ve 139.28 ppm'de gözlenmektedir.

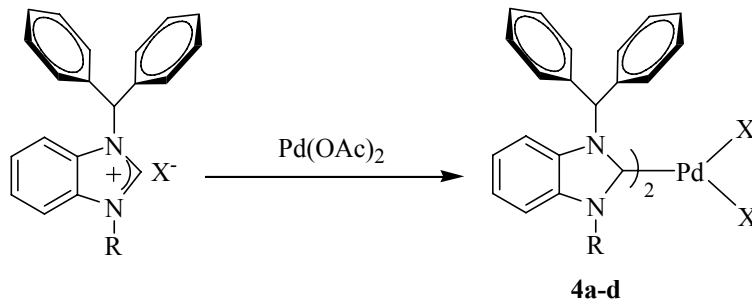
3d Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.12) 3,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta= 3.64$ ppm'de singlet; 4- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta= 4.59$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ hidrojenleri $\delta= 5.54$ ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta= 6.65$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 7.57$ ppm'de singlet, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta= 7.27\text{-}7.85$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

3d Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.12) gümüşün bağlı olduğu ^2C karben karbonu $\delta= 189.42$ ppm'de gözlenmektedir. 3,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta= 56.16$ ppm'de; 4- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=60.8$ ppm'de sinyal verirken benzilik 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$ karbonu $\delta= 65.39$ ppm'de ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta= 60.39$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-CH}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta=104.76; 124.70; 128.76; 128.97; 129.53; 131.77; 133.64; 134.63; 137.48; 138.41$ ve 153.45 ppm'de sinyal vermektedir. Gümüş karben komplekslerinde karben piki bazen görünmeyebilir. Bu veriler literatürle uyum içindedir [39].

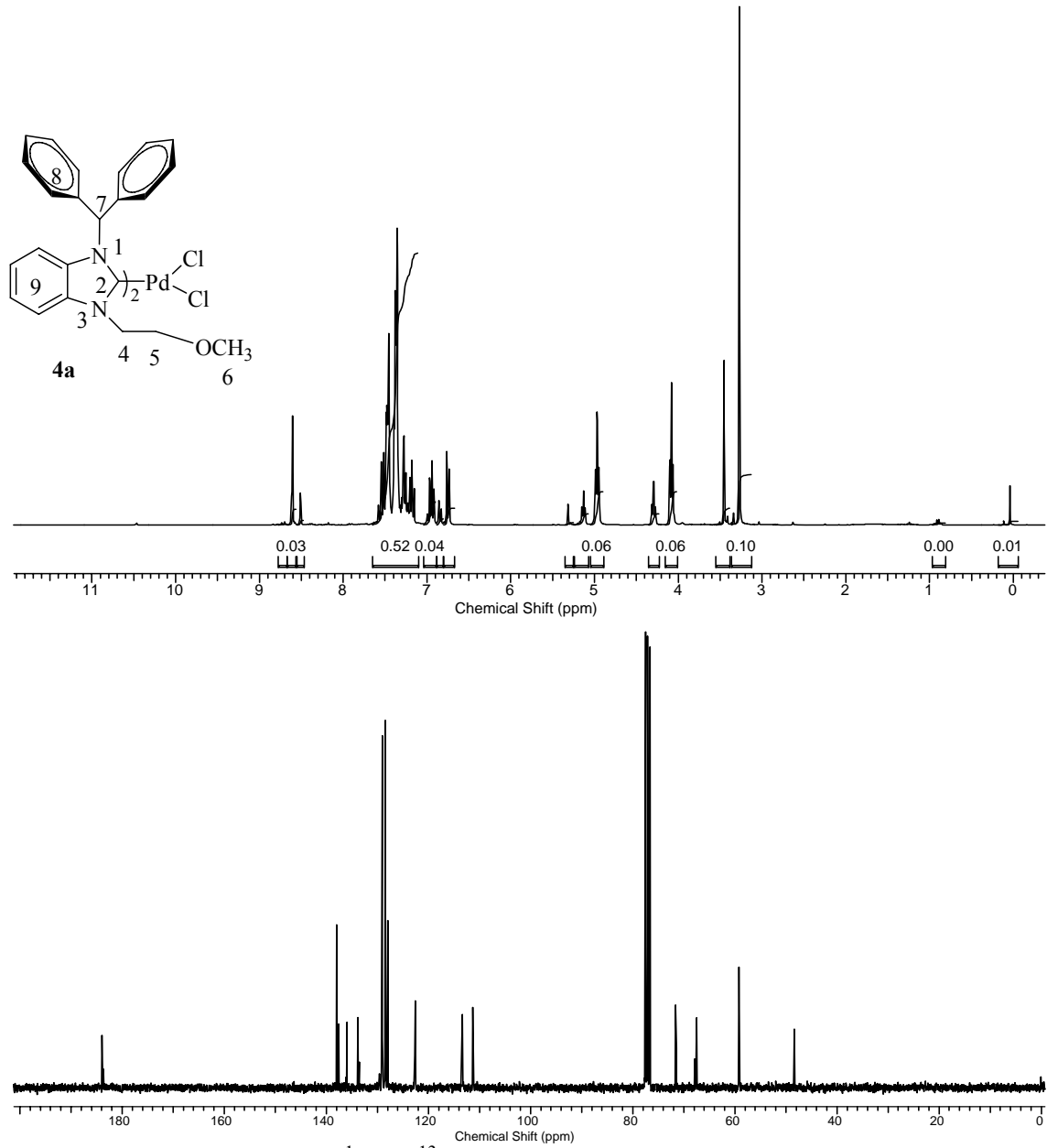
3e Kompleksinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta = 7.28\text{-}7.45$ ppm'de multipllet olarak gelmektedir.

3e Kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 3.13) $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta = 65.39$ ppm'de , aromatik halkalara ait C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta = 113.11$; 124.80; 128.63; 128.94; 129.52; 134.44; 136.32 ve 138.01 ppm'de gözlenmektedir.

3.3 Pd (NHC) Komplekslerinin Sentezi



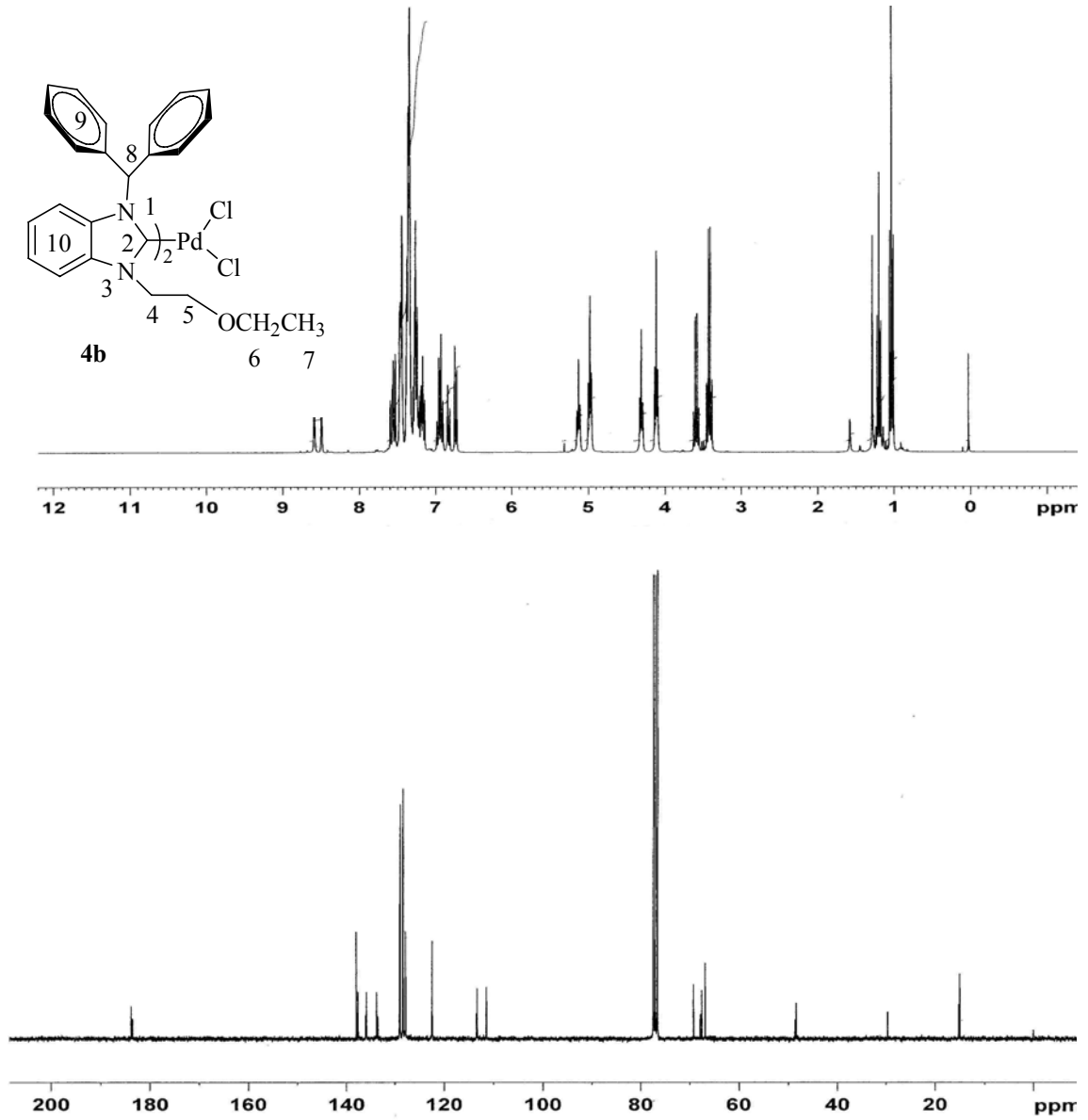
Benzhidril süstitüveli benzimidazolyum tuzlarından yararlanılarak Pd-NHC kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen **4a-4d** komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.14-3.17'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.14-3.17'de sunulmuştur.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	183.7, 183.9	-
4	4.97, 5.13 (t, 6H)	71.5, 71.6	6
5	4.08, 4.29 (t, 4H)	67.5, 67.9	6
6	3.27, 3.45 (s, 6H)	59.2, 59.3	-
7	8.51, 8.61 (s, 2H)	48.4, 48.5	-
8, 9	6.74-7.58 (m, 28H)	111.3, 113.4, 113.5, 122.6, 122.7, 127.9, 128.0, 128.4, 128.5, 129.0, 129.1, 129.6, 133.6, 133.8, 135.9, 136.1, 137.6, 137.9	-



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	J (Hz)
2	-	183.6, 183.9	-
4	4.98, 5.13 (t, 6H)	69.2, 69.3	6
5	4.12, 4.31 (t, 4H)	66.8, 67.5	6
6	3.43, 3.59 (q, 4H)	67.9	6.9
7	1.04, 1.20 (t, 6H)	15.0, 15.3	6.9
8	8.50, 8.59 (s, 2H)	48.2, 48.7	-
9, 10	6.73-7.57 (m, 28H)	111.4, 111.5, 113.3, 113.5, 122.5, 127.9, 128.4, 128.5, 129.0, 129.1, 133.8, 135.9, 136.1, 137.6, 137.9	-

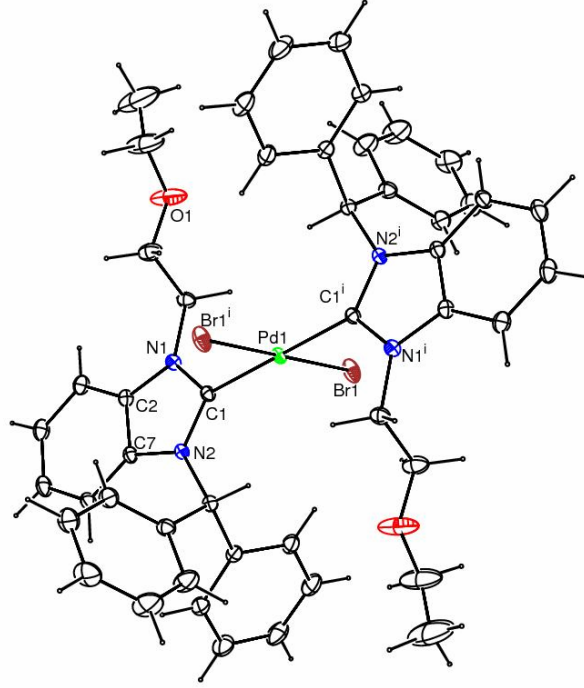
4a Palladyum kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.14) OCH_3 hidrojenleri $\delta = 3.27$ ve 3.45 ppm'de singlet olarak, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta = 4.97$ ve 5.13 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz) olarak, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta = 4.08$ ve 4.29 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta = 8.51$ ve 8.61 ppm'de sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojenleri $\delta = 6.74\text{-}7.58$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

4a Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.14) palladyumun bağlı olduğu ^{13}C karben karbonu $\delta = 183.7$ ve 183.9 ppm'de gözlenmektedir. OCH_3 karbonu $\delta = 59.2$ ve 59.3 ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta = 71.5$ ve 71.6 ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta = 67.5$ ve 67.9 ppm'de gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta = 48.4$ ve 48.5 ppm'de; benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonları $\delta = 111.3; 113.4; 113.5; 122.6; 122.7; 127.9; 128.0; 128.4; 128.5; 129.0; 129.1; 129.6; 133.6; 133.8; 135.9; 136.1; 137.6$ ve 137.9 ppm'de gözlenmektedir. Bütün piklerin ikişer tane gelmesi yapının *cis/trans* karışımı olduğunu göstermektedir.

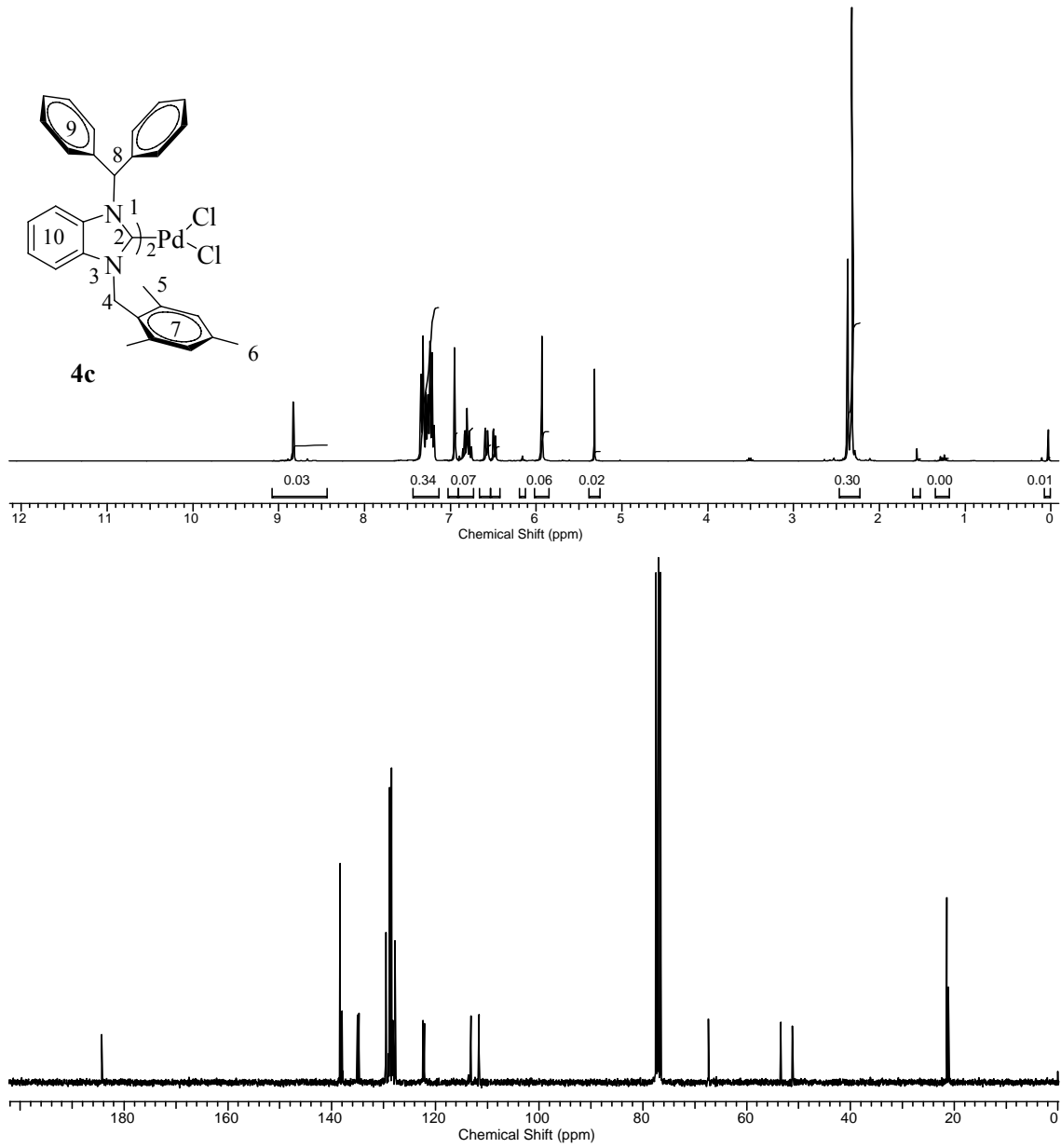
4b Palladyum kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.15) OCH_2CH_3 hidrojenleri $\delta = 1.04$ ve 1.20 ppm'de triplet ($J = 6.9$ Hz), OCH_2CH_3 hidrojenleri $\delta = 3.43$ ve 3.59 ppm'de kuartet ($J = 6.9$ Hz) olarak gelmektedir. $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta = 4.98$ ve 5.13 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz), $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ hidrojenleri $\delta = 4.12$ ve 4.31 ppm'de triplet ($J = 6$ Hz) olarak gelmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojeni $\delta = 8.50$ ve 8.59 ppm'de singlet olarak sinyal verirken, aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ hidrojenleri $\delta = .73\text{-}7.57$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

4b Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.15) palladyumun bağlı olduğu ^{13}C karben karbonu $\delta = 183.6$ ve 183.9 ppm'de gözlenmektedir. OCH_2CH_3 karbonları $\delta = 15.0$ ve 15.3 ppm'de; OCH_2CH_3 karbonları $\delta = 67.9$ ppm'de gözlenmektedir. $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta = 69.2$ ve 69.3 ppm'de; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ karbonu $\delta = 66.8$ ve 67.5 ppm'de gözlenir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonu $\delta = 48.2$ ve 48.7 ppm'de; aromatik gruba ait benzimidazol C_6H_4 ve bifenil $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ karbonları $\delta = 111.4; 111.5; 113.3; 113.5; 122.5; 127.9; 128.4; 128.5; 129.0; 129.1; 133.8; 135.9; 136.1; 137.6$ ve 137.9 ppm'de gözlenmektedir.

4b kompleksinin yapısı X-ışının kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmış, yapının diğer spektroskopik yöntemlerle uyum içerisinde olduğu ve karben gruplarının birbirine trans konumda olduğu görülmüştür (Şekil 3.16).



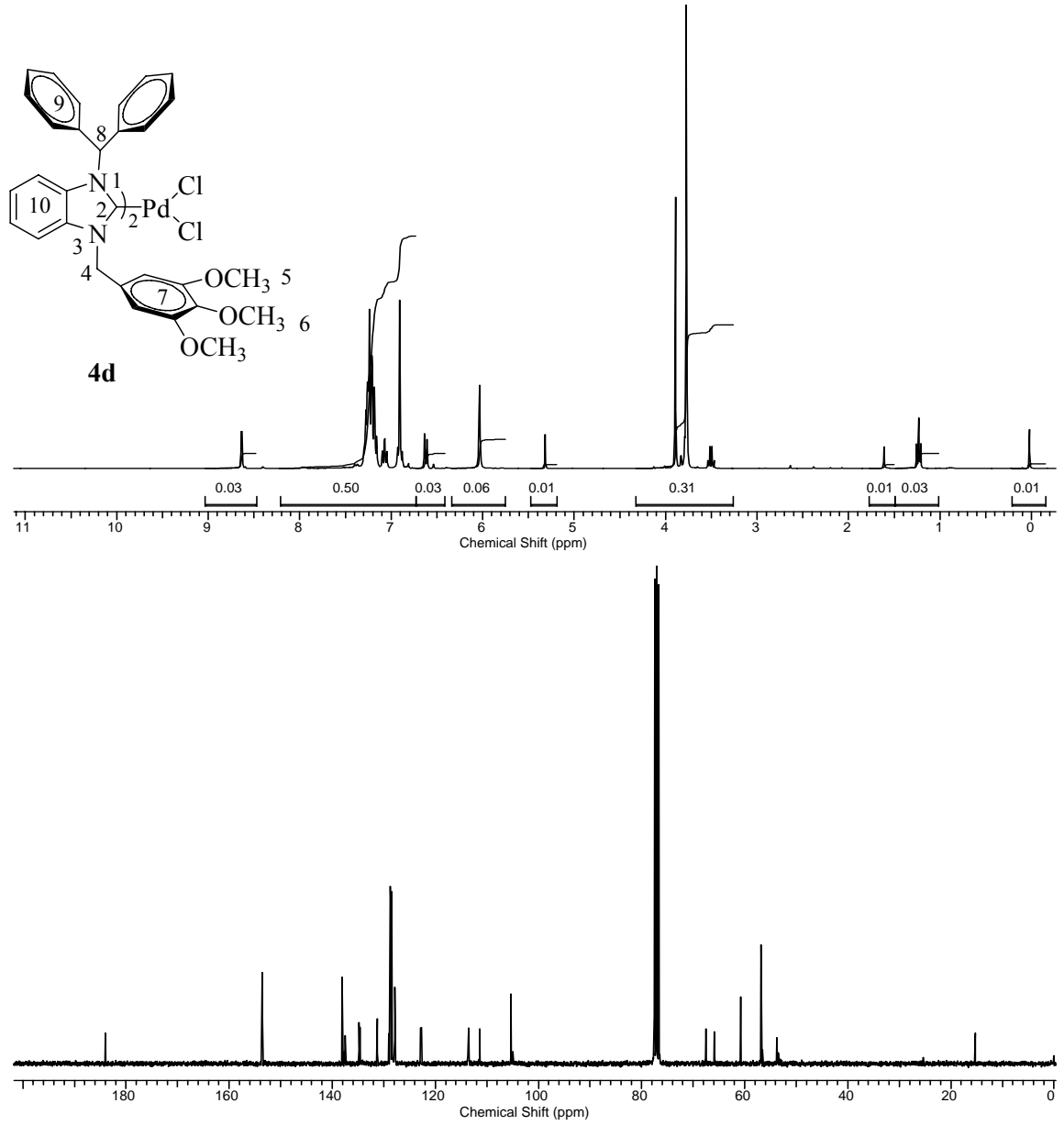
Şekil 3.16 4b kompleksinin X-ışının kırınımı yapısı.



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	182.0
4	5.93 (s, 4H)	53.5
5	2.32 (s, 12H)	21.4
6	2.37 (s, 6H)	21.1
8	8.83 (s, 2H)	67.4
7, 9, 10	6.95 (s, 4H), 6.47-7.26 (m, 28 H)	114.6, 114.7, 122.1, 122.4, 127.8, 128.3, 128.4, 128.8, 129.6, 134.7, 135.0, 138.0, 138.4, 153.6



Şekil 3.18. 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.18. 4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	184.0
4	6.05 (s, 4H)	65.9
5	3.77 (s, 12H)	56.9
6	3.89 (s, 6H)	60.8
8	8.64 (s, 2H)	67.5
7, 9, 10	6.91 (s, 4H), 6.54-7.40 (m, 28 H)	105.3, 111.4, 113.6, 122.7, 122.8, 127.9, 128.4, 128.7, 129.0, 131.3, 134.6, 134.8, 137.5, 138.1

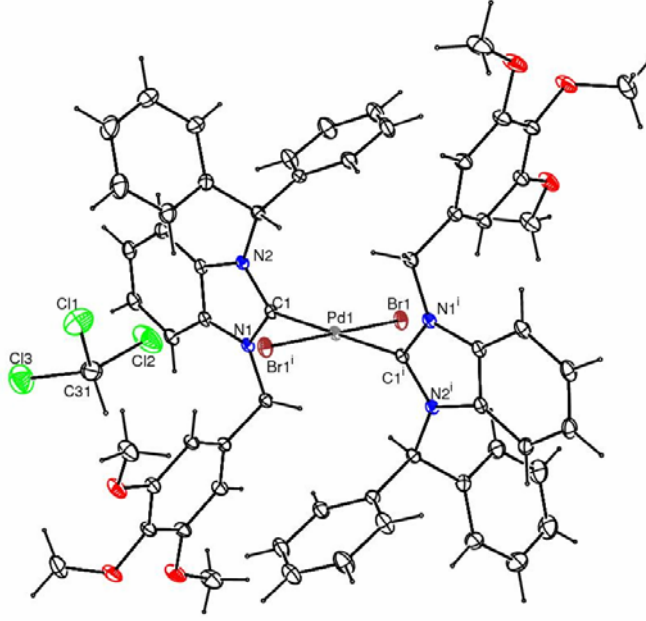
4c Palladyum kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.17) CH_2Mes grubundaki metil hidrojenlerinden $2,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=2,32$ ppm'de singlet; $4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=2,37$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta=5,93$ ppm'de singlet; aromatik gruba ait $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=6,95$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 8,83$ ppm'de singlet, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta=6,47-7,26$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

4c Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.17) paladyumun bağlı olduğu ^{13}C karben karbonu $\delta=182.0$ ppm'de gözlenmektedir. CH_2Mes grubundaki metil karbonları $2,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ $\delta=21,4$ ppm'de; $4-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu ise $\delta=21,1$ ppm'de; benzilik $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$ karbonu $\delta=53.5$ ppm'de; $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta=67,4$ ppm'de gözlenir. Aromatik halkalara ait $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta = 114,6; 113,7; 122,1; 122,4; 127,8; 128,3; 128,4; 128,8; 129,6; 134,7; 135,0; 138,0$ ve $138,4$ ppm'de sinyal vermektedir.

4d kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.18) $3,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=3.77$ ppm'de singlet; $4-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=3.89$ ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzilik $3,4,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$ hidrojenleri $\delta=6,05$ ppm'de singlet olarak gelirken, aromatik halkaya ait $3,4,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ hidrojenleri $\delta=6,91$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Bifenil grubuna ait $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ hidrojeni $\delta= 8,64$ ppm'de singlet, benzimidazol C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aromatik hidrojenleri $\delta=6,54-7,40$ ppm'de multipler olarak sinyal vermektedir.

4d Kompleksinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda (Şekil 3.18) paladyumun bağlı olduğu ^{13}C karben karbonu $\delta=184.0$ ppm'de gözlenmektedir. $3,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonları $\delta=56.9$ ppm'de; $4-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ karbonu $\delta=60.8$ ppm'de sinyal verirken benzilik $3,4,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$ karbonu $\delta=65.9$ ppm'de ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonu $\delta=67.5$ ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $3,4,5-(\text{OCH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2$, C_6H_4 ve $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ karbonları $\delta=105,3; 111,4; 113,6; 122,7; 122,8; 127,9; 128,4; 128,7; 129,0; 131,3; 134,6; 134,8; 137,5; 138,1$ ve 153.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bileşiklere ait verilerin literatürle uyum içinde olduğu görülmüştür [102].

4d Bileşiğinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış ve yapının diğer spektroskopik verilerle uyum içerisinde olduğu ve karben gruplarının birbirine göre trans konumda olduğu görülmüştür (Şekil 3.19).

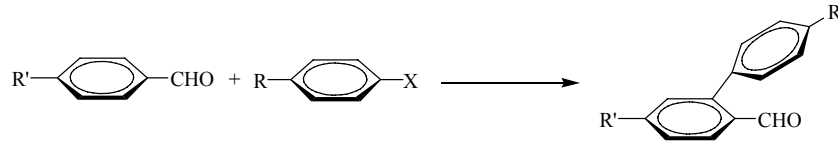


Şekil 3.19. **4d** Bileşiğinin X-ışını yapısı

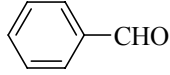
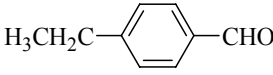
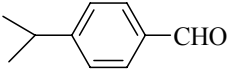
3.4 Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin Aldehitlerin Arilasyon Tepkimesindeki Aktivitesi

Sentezi gerçekleştirilen imidazolidinyum tuzlarının (**1a-c**) tuzlarının aldehitlerin arilasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru Schlenk tüpüne aldehit (1.0 mmol), aril klorür (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (0.01 mmol), imidazolidinyum tuzu (0.02 mmol), Cs₂CO₃ (2.0 mmol) ve DMF (3 mL) eklendi. 100 °C de 15 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, 1 N HCl ilave edildi ve dietil eterle ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silika jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.19’ da elde edilen sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu katalizör sisteminin, aldehitlerin mono arilasyonunda aktif olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.19. İmidazolidinyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu



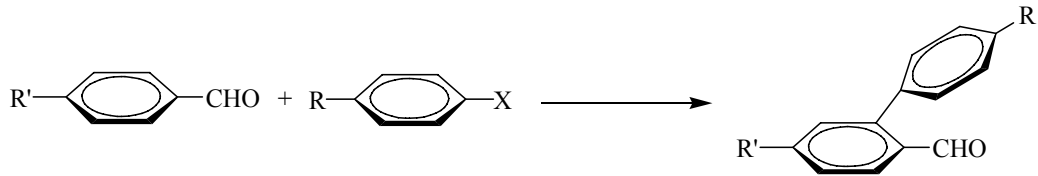
Deney No	LHX	R	Substrat	Verim ^{a,b,c} (%)
1	1a	COCH ₃		95
2	1b	COCH ₃		83
3	1c	COCH ₃		86
4	1a	OCH ₃		82
5	1b	OCH ₃		87
6	1c	OCH ₃		80
7	1a	COCH ₃		89
8	1b	COCH ₃		83
9	1c	COCH ₃		87
10	1a	OCH ₃		86
11	1b	OCH ₃		85
12	1c	OCH ₃		85

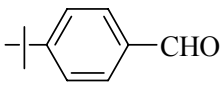
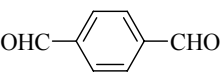
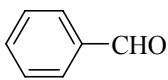
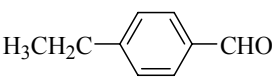
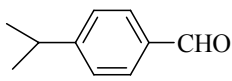
13	1a	COCH ₃		86
14	1b	COCH ₃		83
15	1c	COCH ₃		84
16	1a	OCH ₃		87
17	1b	OCH ₃		81
18	1c	OCH ₃		98
19	1a	COCH ₃		91
20	1b	COCH ₃		84
21	1c	COCH ₃		87
22	1a	OCH ₃		97
23	1b	OCH ₃		85
24	1c	OCH ₃		98
25	1a	COCH ₃		83
26	1b	COCH ₃		89
27	1c	COCH ₃		86
28	1a	OCH ₃		82
29	1b	OCH ₃		79
30	1c	OCH ₃		94

^aTepkime şartları: 1.0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1 mmol aldehit, 2 mmol Cs₂CO₃, 1.0 mol % Pd(OAc)₂, 2 mol % 1,3-dialkilimidazolidinyum tuzu, DMF (3 mL). ^bÜrünlerin saflıkları ¹H-NMR ve GC ile kontrol edildi; verimlerde aldehitler temel alındı. ^c 100 °C, 15 saat.

2a-c Bileşiklerinin de aldehitlerin arilasyon tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.20'de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu tuzların da aldehitlerin mono arilasyonunda aktif katalizör oldukları görülmüştür.

Çizelge 3.20. Benzimidazolyum tuzlarıyla aldehitlerin arilasyonu

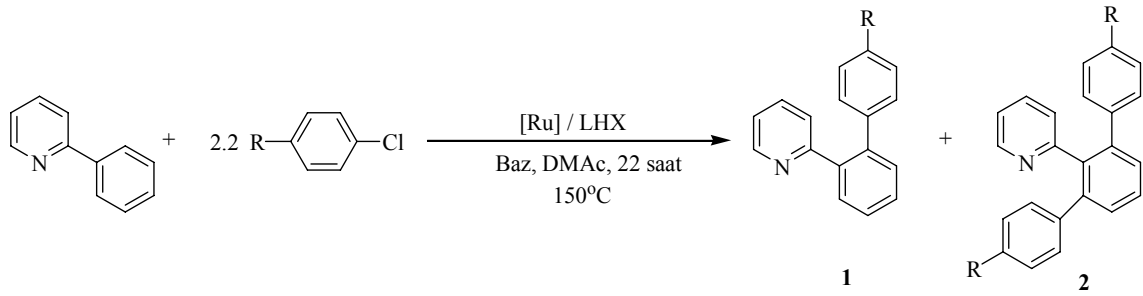


Deney No	LHX	R	Substrat	Verim ^{a,b,c} (%)
1	2a	COCH ₃		95
2	2b	COCH ₃		83
3	2c	COCH ₃		86
4	2a	OCH ₃		82
5	2b	OCH ₃		87
6	2c	OCH ₃		80
7	2a	COCH ₃		89
8	2b	COCH ₃		83
9	2c	COCH ₃		87
10	2a	OCH ₃		86
11	2b	OCH ₃		85
12	2c	OCH ₃		85
13	2a	COCH ₃		86
14	2b	COCH ₃		83
15	2c	COCH ₃		84
16	2a	OCH ₃		87
17	2b	OCH ₃		81
18	2c	OCH ₃		98
19	2a	COCH ₃		91
20	2b	COCH ₃		84
21	2c	COCH ₃		87
22	2a	OCH ₃		97
23	2b	OCH ₃		85
24	2c	OCH ₃		98
25	2a	COCH ₃		83
26	2b	COCH ₃		89
27	2c	COCH ₃		86
28	2a	OCH ₃		82
29	2b	OCH ₃		79
30	2c	OCH ₃		94

^aTepkime şartları: 1.0 mmol R-C₆H₄Cl-*p*, 1 mmol aldehit, 2 mmol Cs₂CO₃, 1.0 mol % Pd(OAc)₂, 2 mol % 1,3-dialkilbenzimidazolium tuzu, DMF (3 mL). ^bÜrünlerinsaflikları ¹H-NMR ve GC ile kontrol edildi; verimlerde aldehitler temel alındı. ^c 100 °C, 15 saat.

3.5 Benzhidril Sübstitüveli Karben Öncüllerinin 2-Fenilpiridinin Arilasyonu Tepkimesindeki Aktivitesi

2-Fenilpiridin (1.0 mmol), arilhalojenür (2.2 mmol), rutenyum-karben katalizörü (0.025 mmol), baz (3 mmol) ve DMAc (2 mL) bir schlenk tüpüne yerleştirildi. Karışım 150 °C'de 22 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu, daha sonra H₂O (60 mL) ve EtOAc (40 mL) karışıma eklendi. Sulu faz EtOAc'la ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinde kurutularak vakumda kurutuldu. Elde edilen katı flash kromatografisiyle (hekzan / etil asetat, 10/1) saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21'de gösterilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bu tuzların 2-fenilpiridin arilasyonunda aktif katalizör oldukları görülmüştür. Tablo incelendiğinde [RuCl₂(*p*-simen)]₂ katalizör öncülü ve K₂CO₃ baz varlığında en iyi sonuçların alındığı görülmüştür.

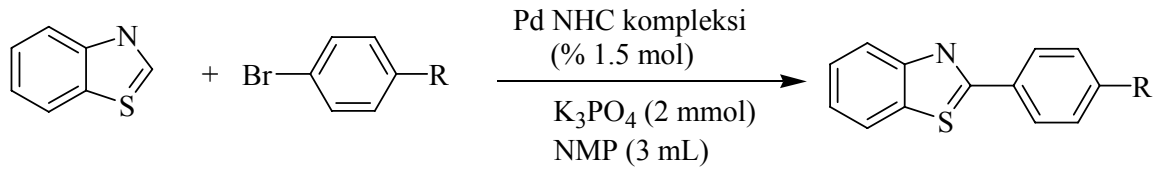


Çizge 3.21. 1,3-diazolyum tuzlarıyla 2-fenilpiridin'in arilasyonu

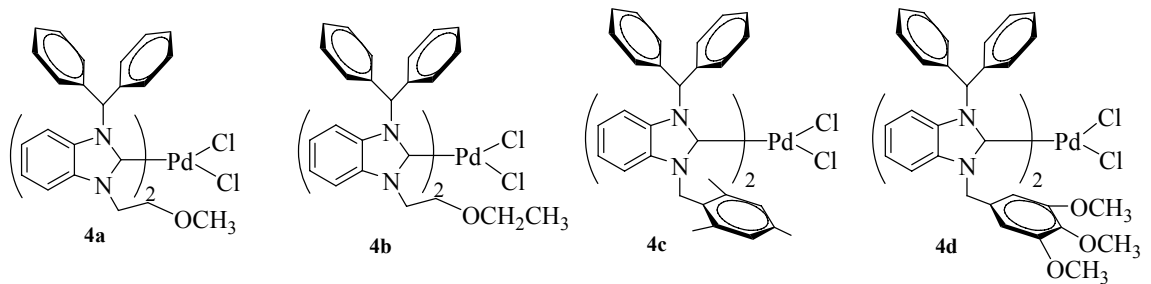
Deney No	Katalizör Öncülü	LHX	R	Baz	1 (%verim) ^b	2 (%verim) ^b
1	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	H	NaOAc	64	14
2	RuCl ₃ .3H ₂ O	2a	H	NaOAc	58	41
3	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	H	K ₂ CO ₃	25	74
4	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	H	K ₂ CO ₃	31	57
5	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1a	H	K ₂ CO ₃	27	71
6	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2c	H	K ₂ CO ₃	13	87
7	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1c	H	K ₂ CO ₃	18	82
8	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	OCH ₃	K ₂ CO ₃	-	32
9	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1a	OCH ₃	K ₂ CO ₃	13	87
10	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2c	OCH ₃	K ₂ CO ₃	65	35
11	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1c	OCH ₃	K ₂ CO ₃	12	88
12	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	COCH ₃	K ₂ CO ₃	2	21
13	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1a	COCH ₃	K ₂ CO ₃	13	22
14	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2c	COCH ₃	K ₂ CO ₃	25	15
15	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1c	COCH ₃	K ₂ CO ₃	17	30
16	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2a	CH ₃	K ₂ CO ₃	2	81
17	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1a	CH ₃	K ₂ CO ₃	40	22
18	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	2c	CH ₃	K ₂ CO ₃	17	73
19	[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂	1c	CH ₃	K ₂ CO ₃	20	50

^aReaksiyon koşulları: 1 mmol 2-fenilpiridin, 2.2 mmol ArCl, 0.025 mmol Ru bileşiği, 0.10 mmol LHX, 3 mmol baz, DMAc (2 mL). ^b % verimler ¹HNMR ve GC ile belirlendi.

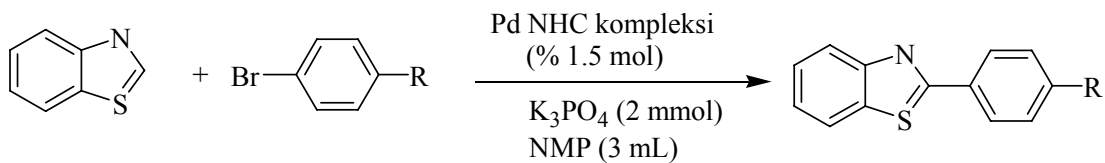
3.6. Benzotiyazolün Arilasyonu



Hazırlanan Pd-karben komplekslerinin (**4a-4d**) benzotiyazolün arilasyonu tepkimesindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Benzaldehit (1.0 mmol), aril bromür (1.5 mmol), Pd NHC kompleksi, **4a-4d** (% 1.5 mol) K₃PO₄ (2.0 mmol) ve NMP (3 mL) 150°C de 36 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu, etilasetat ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakumda deriştirildi. Ürün silica jel üzerinde etil asetat / hekzan (1:5) çözgeninde saflaştırıldı. Ürünlerin analizi NMR ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.22’de tepkimelere ait şartlar ve ketonlara göre belirlenen verimler (%) görülmektedir.



Çizelge 3.22. Benzotiyazolün Pd-benzimidazolidin kompleksleri katalizörlüğünde arilbromürlerle arilasyonu



Deney No	Kat.	R	Verim (%)
1	4a	H	65
2	4b	H	61
3	4c	H	67
4	4d	H	81
5	4a	OCH ₃	68
6	4b	OCH ₃	73
7	4c	OCH ₃	56
8	4d	OCH ₃	80
9	4a	COCH ₃	49
10	4b	COCH ₃	47
11	4c	COCH ₃	51
12	4d	COCH ₃	58

^aReaksiyon koşulları: 1 mmol benzotiyazol, 1.5 mmol ArBr, % 1.5 mmol katalizör, 2 mmol baz, NMP (3 mL). % verimler ¹HNMR, GC ve GC-MS ile belirlendi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler organometalik kimya ve homojen katalizde giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kararlı karbenlerin keşfi ile bu alan genişlemiş ve geçiş metal bileşikleriyle izole karbenlerin reaksiyonları araştırılmaya başlanmıştır.

Elektronca zengin karbenlerin geçiş metal komplekslerindeki ilginç bir nedeni ise katalizde onları değerli yapan bazı özelliklere sahip olmalarıdır. Homojen katalizin sentetik uygulamalarının sayısı son otuz yıl boyunca büyük oranda artmıştır. Homojen organometalik kataliz, uzun süredir fosfin ligantlarına bağlıdır. Reaktifliği ve seçiciliği kontrol etmedeki etkinliğine rağmen fosfin katalizörleri ligant oksidasyonundan kaçınmak için inert ortamı zorunlu kılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda P-C bağı kopmaktadır. *N*-heterosiklik karbenlerin analogları olan fosfin ligandlarından daha iyi kimyasal davranış sergilemeleri, kolay sentezlenebilir olmaları, yeşil kimyası, toksik olmamaları ve fosfinlere alternatif olarak kullanılmalarından dolayı homojen kataliz kimyasına yenilik getirmiştir.

Endüstriyel, kimyasal ve farmasötik uygulamalarda yeni ürünlerin sentezinde kullanılacak katalizörlerde etkinliği arttırmak için yapılan çalışmalar; homojen katalizörün kararlı, aktif ve geri kazanımlı özellikte dizayn edilmesine yönelmiştir.

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

Bu çalışmada *N*-üzerinde benzhidril sübstitüveli imdazolidinyum (**1a-c**) ve benzimidazolyum (**2a-e**) tuzları sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bu karben öncülleri Ag₂CO₃ ile etkileştirilerek Ag (**3a-e**) ve Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek Pd (**4a-d**) kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. **4b** ve **4d** bileşikleri için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak da yapılarının literatürle uyumlu olduğu görüldü.

Sonuç olarak:

- i) Hazırlanan karben öncülleri, Pd(OAc)₂ ile aldehitlerin arilasyonu tepkimelerinde,

- ii) Karben öncüllerinin $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})]_2$ ile 2-fenilpiridinin arilasyonu tepkimesinde,
- iii) Pd-karben kompleksleri benzotiyazolün arilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.

Sentezlenen bu karben öncülleri ve Pd-komplekslerinin bu tepkimelerde aktif katalizörler olduğu gözlemlendi.

Ayrıca;

- i) Sentezlenen karben öncüllerinden bazılarının yapılmayan palladyum kompleksleri hazırlanıp C-C bağ oluşumunda katalitik özellikleri araştırılacaktır.
- ii) Sentezlenen Ag (NHC) komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri de incelenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] W.Krimse, Carbene Chemistry, Academic Press, Newyork (1971).
- [2] F.E. Hahn, M. C. Jahnke, Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 47 (2008) 3122-2172.
- [3] a) J. F. Harrison, *Electronic structure of carbenes. I. Methylene, fluoromethylene, and difluoromethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 93 (1971) 4112-4119 b) C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer, and P. S. Bagus, *Structure and energetics of simple carbenes methylene, fluoromethylene, chloromethylene, bromomethylene, difluoromethylene, and dichloromethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 99 (1977) 7106-7110.
- [4] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, and G.W. Van Dine, *The electronic structure of methylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 90 (1968) 1485-1499.
- [5] N. C. Baird , K. F. Taylor, *Multiplicity of the ground state and magnitude of the T1-S0 gap in substituted carbenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 100 (1978) 1333-1338.
- [6] I. Fleming, *Frontier orbitals and organic chemical reactions*, **Wiley**, New York, (1976).
- [7] W.W. Schoeller, *When is a singlet carbene linear?*, **J. Am. Chem. Soc.**, 3 (1980) 124-125.
- [8] A. Igau, H. Grutzmacher, A.Baceiredo, G. Bertrand, *Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 110 (1988) 6463-6466.
- [9] M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R.Ahlich, M. Nieger, G. Bertrand, *Synthesis and x-ray crystal structure of [(iso-Pr₂N)₂P(H)CP(N-iso-Pr₂)₂]+CF₃SO₃⁻: a carbene, a cumulene, or a phosphaacetylene?*, 114 (1992) 10959-10961.
- [10] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, M. Skanawy-Grigorjewa, *Über die hydrazin-carbylamin-komplexe des platins*, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 148 (1925) 37-42.
- [11] Y. A. Wanniarachchi, L. M. Slaughter, *One-step assembly of a chiral palladium bis(acyclic diaminocarbene) complex and its unexpected oxidation to a bis(amidine) complex*, **Chem. Commun.**, 31 (2007) 3294-3297.
- [12] T. W. Hanks, R.A. Ekeland, K. Emerson, R.D. Larsen, P.W. Jennings, *Reactions of diazomethane derivatives with platinum(II) : a facile method for platinum ylide preparation*, **Organometallics**, 6 (1987) 28-32.

- [13] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 109 (1987) 5023-5025.
- [14] X.L. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Group 11 metal complexes of N-heterocyclic carbene ligands: Nature of the metal-carbene bond*, **Organometallics**, 23 (2004) 755-764.
- [15] E.O. Fischer, A. Maasböl, *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 3 (1964) 580-581.
- [16] R.W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 7 (1968) 141-142
- [17] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchromein neuerübergangsmetall-carben-complex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-43.
- [18] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, L.J.M. Muir, K.W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]Pet₃*, **Chem. Commun.**, (1971) 400-401.
- [19] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.
- [20] İ. Özdemir, S. Demir, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid*, **J. Mol. Catal. A**, 222 (2004) 97-102.
- [21] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.
- [22] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü üniversitesi, Malatya, 1995.
- [23] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [24] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [25] B. Binbaşoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.
- [26] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.
- [27] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.

- [28] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.
- [29] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
- [30] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminokarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
- [31] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
- [32] Y. Arıkan, *İyonik sıvı katalizörlüğünde bazı organik tepkimeler ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [33] B. Yiğit, *Bazik fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
- [34] S. Demir, *Kelat yapıları N-heterosiklik karben öncüllerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007
- [35] S. Yaşar, *Karbon-halojenür bağlarının N-heterosiklik karben katalizörleriyle aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [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] I.J.B. Lin, C.S. Vasam, *Preparation and application of N-heterocyclic carbene complexes of Ag(I)*, **Coord. Chem. Rev.**, 691 (2006) 2645-2478.
- [40] V. Dragutan, I. Dragutan, *Ruthenium complexes bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands*, **Platinum Metals Rev.**, 49 (2005) 123-137.
- [41] E. Çetinkaya, *Elektronca zengin olefinler*, **Doğa Türk Kimya Derneği**, 12 (1988) 31-43.
- [42] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Synthesis of novel rhodium-carbene complexes as efficient catalysts for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, **J. Mol. Catal. A.**, 215 (2004) 45-48.
- [43] 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.

- [44] S. Yaşar, Ö. Doğan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond*, **Appl. Organomet. Chem.**, 22 (2008) 314-318.
- [45] J. Li, C. Deng, Y. Xie, *Solvent-free, palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-couplings of aryl chlorides with arylboronic acids*, **Synthetic Communications**, 37 (2007) 2433-2448.
- [46] Timothy E. Barder, Shawn D. Walker, Joseph R. Martinelli, and Stephen L. Buchwald, *Catalysts for Suzuki-Miyaura coupling processes: scope and studies of the effect of ligand structure*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 4685-4696.
- [47] İ. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands*, **Heteroatom Chem.**, 16 (2005) 557-561.
- [48] İ. Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ preparation of palladium-N-heterocyclic carbene complexes and use for Suzuki reaction*, **J. Heterocyclic Chem.** 42 (2005) 303-306.
- [49] İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Use of tetrahydropyrimidinium salts for highly efficient palladium-catalyzed cross-coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, **Tetrahedron**, 61 (2005) 9791-9798.
- [50] İ. Özdemir, B. Alıcı, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In-situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidi2-ylidene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, **J. Mol. Catal. A.**, 217 (2004) 37-40.
- [51] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of aryl chlorides in aqueous media using tetrahydrodiazepinium salts as carbene ligands*, **Synlett**, 15 (2005) 2394-2396.
- [52] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazol-2-ylidene-palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides*, **Appl. Organomet. Chem.**, 19 (2005) 870-874.
- [53] D. B. G. Williams, M. Pretorius, *Synthesis and evaluation of phosphine-N ligands in transition metal-catalyzed C-C bond forming reactions*, **J. Mol. Catal.**, 284 (2008) 77-84.
- [54] Li, Y. Liang, Y. Xie, *An efficient Stille cross coupling reaction catalyzed by Pd(OAc)₂/DAB-Cy catalytic system*, **Tetrahedron Lett.**, 61 (2005) 7289-7293.
- [55] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 94 (1972) 4374-4376.

- [56] . Banno, Y. Hayakawa, M. Umeno, *Some applications of the Grignard cross coupling reaction in the industrial field*, **J. Org. Met. Chem.**, 653 (2002) 288-291.
- [57] L. Yang, L. Huang, T. Luh, *Kumada-Corriu reactions of alkyl halides with alkynyl nucleophiles*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 1461-1463.
- [58] R. Chinchilla, C. Nájera, *The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry*, **Chem. Rev.**, 107 (2007) 874 – 922.
- [59] U. Sorensen, E. Pombo-Villar, Copper free palladium-catalyzed Sonogashira-type coupling of aryl halides and 1-aryl-2-(trimethylsilyl)acetylenes, **Tetrahedron**, 61 (2005) 2697-2703.
- [60] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, U. J. Lorenz, T. V. Timofeeva, K. Peter, C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. A. Yakovenko, *Hexaferrocenylbenzene*, **Chem. Commun.**, (2006) 2572 – 2574.
- [61] Y. Zhao, H. Wang, X. Hou, Y. Hu, A. Lei, H. Zhang, L. Zhu, *Oxidative Cross-Coupling through Double Transmetalation: Surprisingly High Selectivity for Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Alkylzinc and Alkynylstannanes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128(2006) 15048- 15049.
- [62] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*, **J. Org. Chem.**, 53 (1988) 918-920.
- [63] S. E. Denmark, *Highly Stereospecific, Cross-Coupling Reactions of Alkenylsilacyclobutanes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1996) 5821-5822.
- [64] N. Schwarz, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jaackstell, M. Beller, *A novel palladium catalyst for the amination of electron-rich indole derivatives*, **Tetrahedron Lett.**, 48 (2007) 2897-2900.
- [65] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, P. H. Dixneuf, *Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium(I) and ruthenium(II)*, **J. Organomet. Chem.**, 534 (1997) 153-158.
- [66] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, *New carbene(ruthenium) aren complexes: preparation and uses in catalytic synthesis of furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.
- [67] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, **J. Mol. Catal A-Chem** 118 (1997) L1-L4.
- [68] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*, **J. Mol. Catal.** 241 (2005) 88-92.

- [69] D. Albagli, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, *Well-defined redox-active polymers nad block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 4150-4158.
- [70] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis; the snergy of N-heterocyclic carbenes and coordinatively labile ligands*, **Angew. Chem. Int. Edt.**, 38 (1999) 2416-2419.
- [71] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and Activity of a new generation of ruthenium. Based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5dihydroimidazol-2-ylidene ligants*, **Org. Lett.** 1 (1999) 953-954.
- [72] S. P. Stanforth, *Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis*, **Tetrahedron**, 54 [1998] 263-303.
- [73] L- C. Campeau, K. Fagnou, *Palladium-catalyzed direct arylation of simple arenes in synthesis of biaryl molecules*, **Chem. Commun.** (2006) 1253-1264.
- [74] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *A Highly Active Catalyst for the Room-Temperature Amination and Suzuki Coupling of Aryl Chlorides*, **Angew. Chem. Int. Edt.**, 38 (1999) 2413-2416.
- [75] M. Catelani, G. P. Chiusoli, *Palladacycle formation by electrophilic aromatic substitution, as monitored by ¹H NMR spectroscopy*, **J. Organomet. Chem.**, 425 (1992) 151-154.
- [76] A. J. Mota, A. Dedieu, C. Bour, J. Suffert, *Cyclocarbopalladation Involving an Unusual 1,5-Palladium Vinyl to Aryl Shift as Termination Step: Theoretical Study of the Mechanism*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 7171-7182.
- [77] a) B. S. Lane, M. A. Brown, D. Sames, *Direct palladium-catalyzed C-2 and C-3 artilation of indoles: a mechanistic rationale for regioselectivity*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 8050-8057 b) M. Toyota, A. Ilangovan, R. Okamoto, T. Masaki, M. Ihara, *Simple construction of bicyclo[4.3.0]nonane, bicyclo[3.3.0]octane, and related benzo derivatives by palladium-catayzed cycloalkenylation*, **Org. Lett.**, 4 (2002) 4293-4296.
- [78] M. A. Campo, Q. Huang, T. Yao, Q. Tian, R. Larock, *1,4-palladium migration via C-H activation, followed by arylation: synthesis of fused polycycles*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 11506-11507.
- [79] a) M. Catellani, *In handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*, E. Negishi, A. de Meijere, John Wiley&sons, Hoboken, NJ, (2002) 1479-1489, b) M. Catellani, G. Chiusoli, *Palladium-catalyzed synthesis of 1,2,3,4,4a,12b-hexahydro-1,4-methanotriphenilens*, **J. Am. Chem. Soc.**, 286 (1985) C13-C16.

- [80] O. Reiser, M. Weber, A. De Meijere, *Selective 1:3 Coupling of Norbornene and Iodobenzene: A Facile Synthesis of Benzo[e]pyrenes with Annelated Cycloaliphatic Moieties*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 28 (1989) 1037-1038.
- [81] Y. Terao, H. Wakui, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Palladium-Catalyzed Arylative Carbon-Carbon Bond Cleavage of α,ω -Disubstituted Arylmethanols*, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 10407-10408.
- [82] T. Satoh, Y. Kametani, Y. Terao, M. Miura, M. Nomura, *Palladium-catalyzed multiple arylation of phenyl ketones with aryl bromides*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 5345-5348.
- [83] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Simple, Highly Active Palladium Catalysts for Ketone and Malonate Arylation: Dissecting the Importance of Chelation and Steric Hindrance*, **J. Am. Chem. Rev.**, 121 (1999) 1473-1476.
- [84] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Selective palladium-catalyzed arylation(s) of benzaldehyde derivatives by N-heterocarbene ligands*, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 2273-2277.
- [85] Y. Terao, Y. Kametani, H. Wakui, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Multiple arylation of alkyl aryl ketones and α,β -unsaturated carbonyl compounds via palladium catalysis*, **Tetrahedron**, 57 (2001) 5967-5974.
- [86] Y. Kametani, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Regioselective arylation of benzanilides with aryl triflates or bromides under Palladium catalysis*, **Tetrahedron Lett.** 41 (2000) 2655-2658.
- [87] D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *Oxidative C-H Activation/C-C Bond Forming Reactions: Synthetic Scope and Mechanistic Insights*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 7330-7331.
- [88] S. Oi, Y. Ogino, S. Fukita, Y. Inoue, *Ruthenium Complex Catalyzed Direct Ortho Arylation and Alkenylation of Aromatic Imines with Organic Halides*, **Org. Lett.** 4 (2002) 1783-1785.
- [89] K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Rhodium-catalyzed arylation using arylboron compounds: Efficient coupling with aryl halides and unexpected multiple arylation of benzonitrile*, **Org. Lett.**, 7 (2005) 2229-2231.
- [90] S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Inoue, *Ruthenium-complex catalyzed direct ortho arylation and alkenylation of 2-arylpyridines with organic halides*, **Org. Lett.**, 3 (2001) 2579-2581.

- [91] L. Ackermann, *Phosphine ligands as preligands in ruthenium-catalyzed arylations via C-H bond functionalization using aryl chlorides*, **Org. Lett.**, 7 (2005) 3123-3125.
- [92] S. Oi, E. Aizawa, Y. Ogino, Y. Inoue, *Ortho-selective direct cross-coupling reaction of 2-Aryloxazolines and 2-Arylimidazolines with aryl and alkenyl halides catalyzed by ruthenium complexes*, **J. Org. Chem.**, 70 (2005) 3113-3119.
- [93] M. Burwood, B. Davies, I. Diaz, R. Grigg, P. Molina, V. Sridharan, M. Hughes, *Sequential and cascade [2+2]-cycloaddition-palladium-catalysed cyclisation: Bicyclic β -lactams*, **Tetrahedron Lett.**, 36 (1995) 9053-9056.
- [94] C. W. G. Fishwick, R. Grigg, V. Sridharan, J. Virica, *Sequential azomethine imine cycloaddition palladium-catalysed cyclisation processes*, **Tetrahedron**, 59 (2003) 4451-4468.
- [95] L. -C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *Catalytic direct arylation with aryl chlorides, bromides and iodides: Intramolecular studies leading to new intermolecular reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 581-590.
- [96] A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. Tani, Y. Aoyagi, *Palladium-catalyzed Arylation of Furan, Thiophene, Benzofuran and Benzothiophene*, **Heterocycles**, 31 (1990) 1951-1957.
- [97] C. Blaszykowski, E. Aktoudianakis, C. Bressy, D. Alberico, M. Lautens, *Preparation of annulated nitrogen-containing heterocycles via a one-pot palladium-catalyzed alkylation/direct arylation sequence*, **Org. Lett.**, 8 (2006) 2043-2045.
- [98] K. Masui, A. Mori, K. Okano, K. Takamura, M. Kinoshita, T. Ikeda, *Syntheses and properties of donor-acceptor-type-2,5-diarylthiophene and diarylthiazole*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 2011-2014.
- [99] D.D. Perin, W.F.F. Armerago, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Press Ltd**, Sec. Ed. (1980).
- [100] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J. Renaud, B. Demerseman, C. Bruneau, *Regio selective allylic alkylation and etherification catalyzed by in situ generated N-heterocyclic carbene ruthenium complexes*, **Tetrahedron Lett.**, 47 (2006) 535-538.
- [101] N. Gürbüz, İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Improved palladium-catalyzed coupling reactions of aryl halides using saturated N-heterocarbene ligands*, **J. Mol. Cat.**, 209 (2004) 23-28.
- [102] İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, *Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving aryl chlorides*, **J. Mol. Cat.**, 208 (2004) 109-114

ÖZGEÇMİŞ

Öznur Doğan, 1982 yılında Tunceli’de doğdu. İlk ve orta eğitimini Tunceli’de lise eğitimini Elazığ’da tamamladı. 2000-2001 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünü kazandı. 2004-2005 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı.