

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KELAT YAPILI *N*-HETEROSİKLİK KARBEN
ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİ

SERPİL DEMİR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2007

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Kelat Yapılı *N*-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri” 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.

Serpil Demir

ÖZET

Doktora Tezi

KELAT YAPILI *N*-HETEROSİKLİK KARBEN ÖNCÜLLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Serpil DEMİR

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xxvi+171

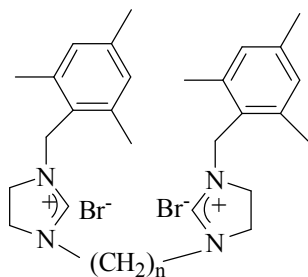
2007

Danışman: Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Son yıllarda *N*-heterosiklik karbenler (NHC) ve bunlardan sentezlenen geçiş metal kompleksleri, organometalik kimyanın geniş bir alanında ilgi duyulan araştırma konusu olmuştur. Bu bileşikler C-C eşleşme reaksiyonları, olefin metatezi, hidroformilasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarını içeren değişik katalitik sistemlerde kullanılmaktadır. Monodentat NHC'lerin kompleksleri pek çok organik tepkime yüksek katalitik aktivite gösterdiğinden, kelat yapılı NHC'leri içeren metal komplekslerinin daha kararlı ve daha fazla katalitik aktivite göstermesi düşünülmektedir. Daha sert tepkime koşullarında aktif olabilen kelat özellikli katalizörlerin sentezine artan bir ilgi vardır. Bu nedenle bu çalışmada kelat yapılı karben öncülleri sentezlenmiş ve bunların bazı geçiş metal kompleksleri hazırlanmıştır.

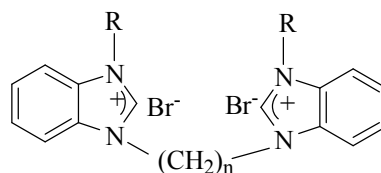
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir;

1) *N*-süstitüye imidazolin ve benzimidazol bileşiklerinin değişik zincir uzunluğundaki dibromoalkil bileşikleriyle etkileşiminden alkil köprülü bis(azolyum) tuzları (1a-d, 2a-f), bis-(klorometil)benzen bileşikleriyle etkileşiminden ksilil köprülü bis(azolyum) tuzları (3a-d, 5a-h ve 6a-d) ve tris-(bromometil)mesitilen bileşiğiyle etkileşiminden de tris (azolyum) tuzları (4a-f) hazırlanmıştır. Bu bileşiklerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



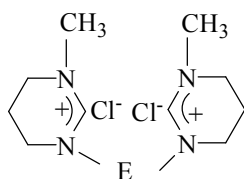
(1)

	n
a	1
b	2
c	3
d	4



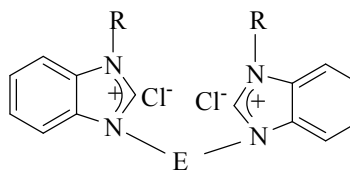
(2)

	R	n
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1
b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	2
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) _{3-3,4,5}	2
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	3
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	4
f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) _{3-3,4,5}	4



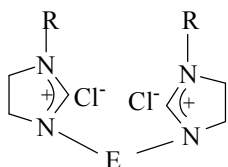
(3)

	E
a	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H(CH ₃) _{3-2,4,6}
d	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄



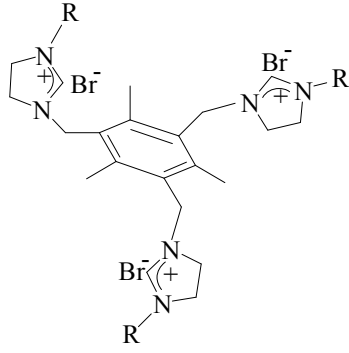
(5)

	R	E
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
d	CH ₂ CH ₂ N(<i>i</i> -Pr) ₂	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
f	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
g	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
h	CH ₂ CH ₂ N(<i>i</i> -Pr) ₂	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄

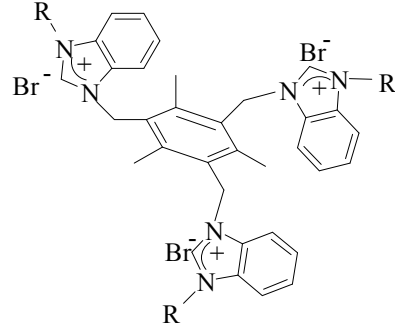


(6)

	R	E
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
e	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
f	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
g	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄



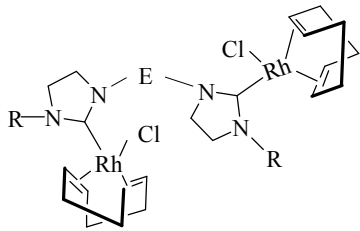
(4)



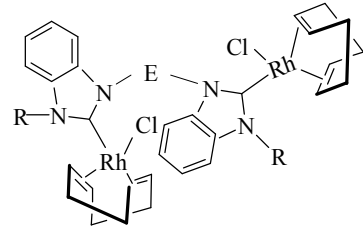
	<u>R</u>
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
c	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃

	<u>R</u>
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
f	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃

2) Sentezi gerçekleştirilen kelat yapılı karben öncüllerinin baz ile etkileştirilmesinden elde edilen NHC' ler, [RhCl(COD)]₂ kompleksi ile etkileştirilerek karşılık gelen bis-NHC-Rh kompleksleri (7a-f); 6a ve 6c bileşiklerinden elde edilen NHC' ler, RuCl₂(PPh₃)₃ bileşiği ile etkileştirilerek kelat yapılı Ru kompleksleri (8a, 8b); bütülen köprülü bis(benzimidazolyum) tuzları da Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek yine kelat yapılı Pd(II) kompleksleri (9a-e) sentezlenip yapıları aydınlatılmıştır.

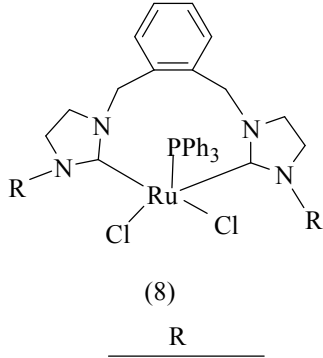


(7)

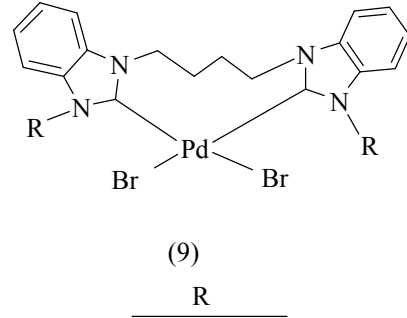


	<u>R</u>	<u>E</u>
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ CH ₂
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H(CH ₃) ₃ -2,4,6
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6
f	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
g	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
h	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
j	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
k	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄

	<u>R</u>	<u>E</u>
i	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
l	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄

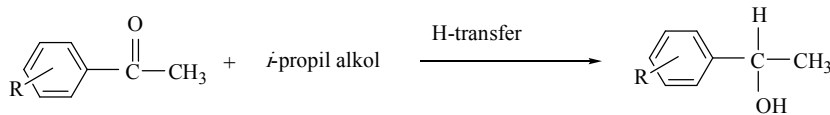
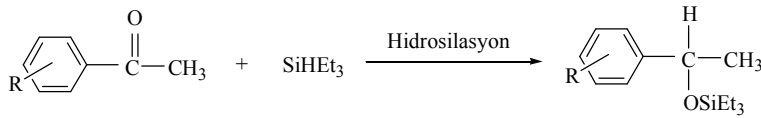
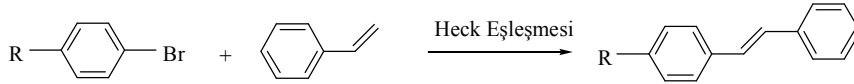
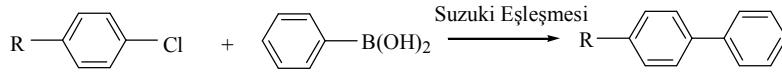


- a CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6
b CH₂CH₂CH₂CH₃



- a CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
b CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
c CH(CH₃)₂
d CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
e CH₂CH₂OCH₂CH₃

3) Sentezlenen kelat yapıları azolyum tuzlarının, Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında oluşturduğu karbenlerin C-C bağ oluşum tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Bimetalik Rh komplekslerinin hidrosilasyon tepkimesindeki katalitik etkileri incelenmiştir. Hidrojen transfer tepkimesi ile asetofenon türevlerinin karşılıklı gelen sekonder alkollere dönüşümünde kelat yapıları Ru komplekslerinin katalitik özellikleri araştırılmıştır.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik karben, polidentat karben öncülleri ve karbenler, C-C bağ oluşumu, hidrosilasyon, H-transfer tepkimesi, kelat rutenyum ve palladyum karben kompleksi, bimetalik rodyum NHC kompleksi.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS OF CHELATED *N*-HETEROCYCLIC CARBENE
PRECURSORS AND THEIR CATALYTIC ACTIVITIES

Serpil Demir

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xxvi+171

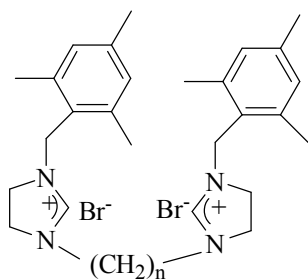
2007

Süpervisor: Assoc.Prof.Dr. İsmail ÖZDEMİR

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) have been known to be outstanding ligands for a variety of organometallic complexes that are key components in catalysis. Lately, interest has grown towards tethered versions of this type of ligands onto a C-C coupling reactions, olefin metathesis, hydroformylation and polymerization as catalysts. Since the monodentate NHC complexes showed increased activity in many reactions, NHC chelated metal complexes have expected to show higher catalytic activity and higher stability than the corresponding analogues. This blossoming area has increased exponentially and offers interesting perspectives for the future of chelated catalysts, for this reason chelated carbene precursors have been synthesized, and transition metal complexes have been prepared.

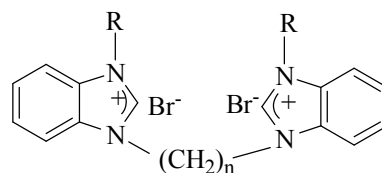
This thesis is concerned with the synthesis of the chelated *N*-heterocyclic carbene precursors and their catalytic activities. And the results could be summarized in three main sections.

1) In the first part we discuss the synthesis of alkyl bridged bis(azolium) salts (1a-d, 2a-f), xylil bridged bis(azolium) salts (3a-d, 5a-h and 6a-d), and tris(azolium) salts (4a-f) from the synthesis *N*-substituted imidazoline and benzimidazole with dibromoalkyls with varied chain length, bis-(chloromethyl)benzene and tris-(bromomethyl)mesitylene respectively. Structural investigation have been carried out with proper spectroscopic techniques.



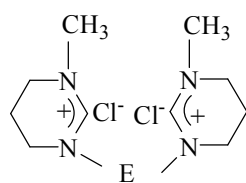
(1)

	n
a	1
b	2
c	3
d	4



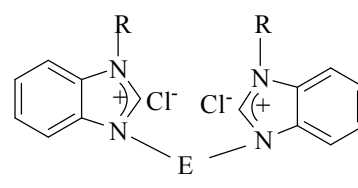
(2)

	R	n
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1
b	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	2
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) _{3-3,4,5}	2
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	3
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	4
f	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) _{3-3,4,5}	4



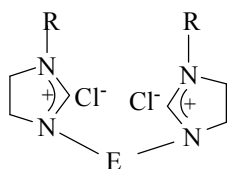
(3)

	E
a	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H(CH ₃) _{3-2,4,6}
d	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄



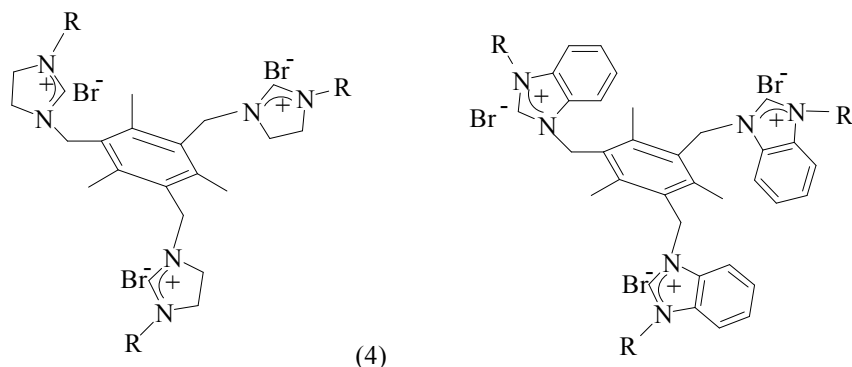
(5)

	R	E
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
d	CH ₂ CH ₂ N(<i>i</i> -Pr) ₂	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
f	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
g	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
h	CH ₂ CH ₂ N(<i>i</i> -Pr) ₂	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄



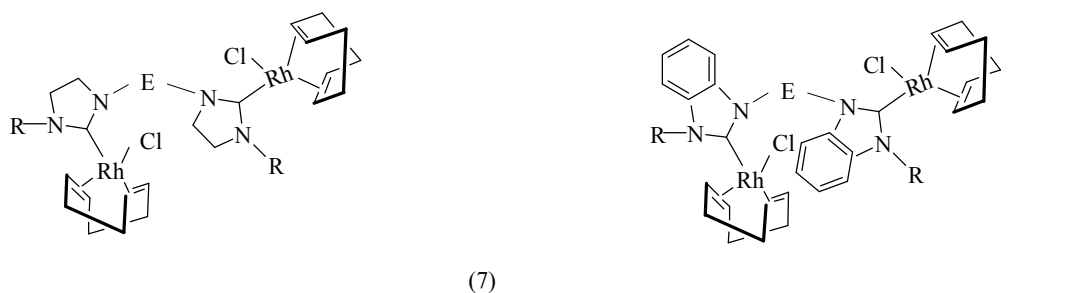
(6)

	R	E
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) _{3-2,4,6}	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
e	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
f	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
g	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄

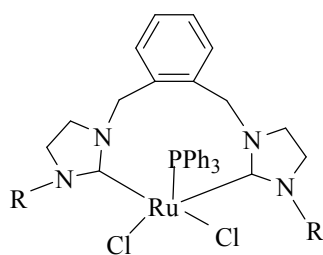


	R		R
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	e	CH ₂ C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ -3,4,5
c	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	f	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃

2) Synthesized chelated carbene precursors have been interacted with a proper base and the obtained NHC's have been used to prepare bis-NHC Rh complexes (7a-f) with [RhCl(COD)]₂, chelated Ru complexes (8a,8b) have been prepared from RuCl₂(PPh₃)₃ and 6a-6c, and (9a-e) Pd(II) complexes have been prepared from butylene bridged bis (benzimidazolium) salts with Pd(OAc)₂ and the structural characterizations were made by using conventional techniques.



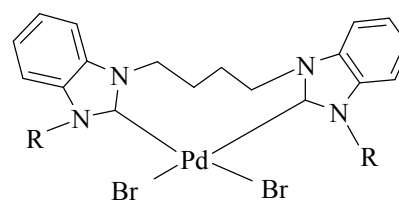
	R	E		R	E
a	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ CH ₂	i	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
b	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂	l	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄
c	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂			
d	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,3-(CH ₂) ₂ C ₆ H(CH ₃) ₃ -2,4,6			
e	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ (CH ₃) ₄ -2,3,5,6			
f	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄			
g	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄			
h	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,2-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄			
j	CH ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -2,4,6	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄			
k	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄			



(8)

R

- a CH₂C₆H₂(CH₃)₃-2,4,6
b CH₂CH₂CH₂CH₃

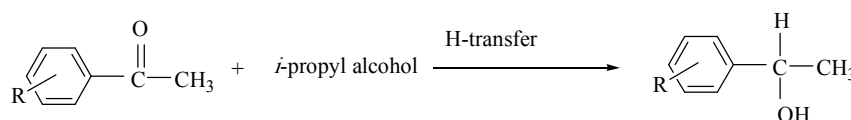
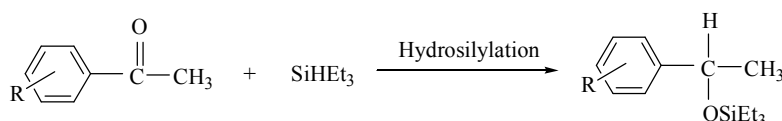
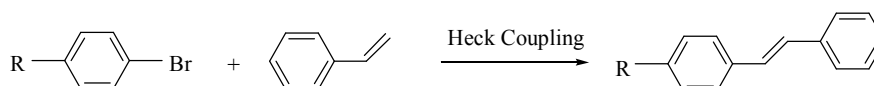
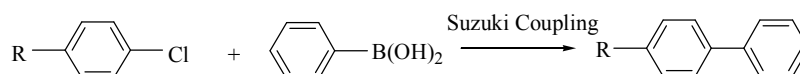


(9)

R

- a CH₂C₆H(CH₃)₄-2,3,5,6
b CH₂C₆(CH₃)₅-2,3,4,5,6
c CH(CH₃)₂
d CH₂C₆H₂(OCH₃)₃-3,4,5
e CH₂CH₂OCH₂CH₃

3) Prepared chelated azolium salts have been tested for C-C bond formation in the presence of Pd(OAc)₂ and carbenes formed *in situ* in the reaction media., and the catalytic activities were investigated. Furthermore, bimetallic Rh complexes have been tested in hydrosilylation reaction as catalyst and catalytic activities were measured. The Ru complexes have been tested to figure out hydrogen transfer reactions in acetophenone derivatives which is then converted to the secondary alcohol.



KEY WORDS: *N*-Heterocyclic carbene, polydentate carbene precursors and carbenes, C-C bond formation, hydrosilylation, H-transfer reaction, chelated ruthenium and palladium carbene complex, bimetallic rhodium NHC complex.

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışması kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım sayın Prof. Dr. Turgay Seçkin ve Doç. Dr. Mustafa Sülü' ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalar süresince İnönü Üniversitesi'nde bulunmamasına rağmen desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. Bekir Çetinkaya'ya teşekkürlerimi sunarım.

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

Çalışmalarım ile yakından ilgilenen ve gerek duyduğum her konuda yardımlarını gördüğüm hocalarım sayın Doç. Dr. Bülent Alıcı ve Doç. Dr. Nevin Gürbüz'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Anorganik Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencilerinden Sümeyya Alataş'a da teşekkür ederim.

Sıvı azot sağlayarak çalışmalarımıza destek olan 7. Ana Jet Üst komutanlığı ile Mayi Oksijen personellerine teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2004-Güz 8 numaralı ve “Kelat Yapılı *N*-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri” başlıklı proje ile finansal destek sunan, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xviii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxvi
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler.....	2
1.2. NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi	3
1.2.1. Diazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu.....	4
1.2.2. Serbest NHC' lerin Kompleksleşmesi.....	7
1.2.3. Elektronca Zengin Olefinlerin Bölünmesi.....	8
1.3. Kelat Bis- <i>N</i> -Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	9
1.3.1. Kelat Özelliğe Sahip Ligant Öncüllerinin Sentezi.....	10
1.3.2. Kelat Biskarben Komplekslerinin Sentezi.....	12
1.3.2.1. Serbest biskarbenin izolasyonu.....	12
1.3.2.2. Elektronca zengin olefinlerde C=C bağına metalin katılması.....	13
1.3.2.3. Bir bazla azolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonu ile kompleksleşme.....	13
1.3.2.4. İmidazolyum tuzunun bazik metal öncülleri tarafından deprotonasyonu sonucu kompleksleşme.....	16
1.3.2.5. Ag-NHC kompleksinden transmetalasyon.....	18
1.4. Tripod Koordinasyonlu Bis-NHC Kompleksleri.....	22
1.5. Kiral Kelat Biskarben Kompleksleri.....	24
1.6. Pincer NHC Kompleksleri.....	25
1.7. <i>N</i> -Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	28
1.7.1. C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları.....	28

1.7.1.1.	Aril Boronik Asitlerle Aril Halojenürlerin Suzuki Eşleşmesi.....	30
1.7.1.2.	Stille Reaksiyonu.....	33
1.7.1.3.	Kumada - Corriu Reaksiyonu.....	34
1.7.1.4.	Heck Reaksiyonu.....	34
1.7.1.5.	Sonogashira Eşleşmesi.....	37
1.7.2.	Aril Aminasyonu.....	38
1.7.3.	Aldehitlerin Arilasyonu.....	38
1.7.4.	Hidrojen Transfer Tepkimesi.....	39
1.7.5.	Uç Alkinlerin Hidrosilasyonu.....	40
1.7.6.	Olefin Metatezi.....	41
1.7.7.	Etilen / Karbon Monoksit Kopolimerizasyonu.....	42
1.7.8.	Furan Sentezi.....	42
1.7.9.	Olefin Siklopropanasyonu.....	43
1.8.	Çalışmanın Amacı.....	44
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
2.1.	1, 1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-metilendiimidazolidinyum dibromür, 1a.....	46
2.2.	1, 1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-etilendiimidazolidinyum dibromür, 1b.....	47
2.3.	1, 1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-propilendiimidazolidinyum dibromür, 1c.....	47
2.4.	1, 1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-bütilendiimidazolidinyum dibromür, 1d.....	47
2.5.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-metilendibenzimidazolyum dibromür, 2a.....	47
2.6.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-etilendibenzimidazolyum dibromür, 2b.....	48
2.7.	1,1'-Bis(<i>N</i> -3,4,5-trimetoksibenil)-3,3'-etilendibenzimidazolyum dibromür, 2c.....	48
2.8.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-propilendibenzimidazolyum dibromür, 2d.....	48
2.9.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-bütilendibenzimidazolyum dibromür, 2e.....	48

2.10.	1,1'-Bis(<i>N</i> -3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-bütülene-dibenzimidazolyum dibromür, 2f.....	48
2.11.	1,1'-Dimetil-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3a.....	49
2.12.	1,1'-Dimetil-3,3'-(1,3-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3b.....	49
2.13.	1,1'-Dimetil-3,3'-(2,4-dimetilenmesitilen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3c.....	49
2.14.	1,1'-Dimetil-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3d.....	49
2.15.	2,4,6-Tris[3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4a.....	50
2.16.	2,4,6-Tris[3-(metoksietil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4b.....	50
2.17.	2,4,6-Tris[3-(etoksietil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4c.....	50
2.18.	2,4,6-Tris[3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4d.....	51
2.19.	2,4,6-Tris[3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4e.....	51
2.20.	2,4,6-Tris[3-(etoksietil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4f.....	51
2.21.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5a.....	51
2.22.	1,1'-Bis(<i>N</i> -metoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5b.....	52
2.23.	1,1'-Bis(<i>N</i> -etoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5c.....	52
2.24.	1,1'-Bis(<i>N</i> -(2-(diizopropilamino)etil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5d.....	52
2.25.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5e.....	52
2.26.	1,1'-Bis(<i>N</i> -metoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum	

	diklorür, 5f.....	53
2.27.	1,1'-Bis(<i>N</i> -etoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5g.....	53
2.28.	1,1'-Bis(<i>N</i> -(2-(diizopropilamino)etil))-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5h.....	53
2.29.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6a.....	54
2.30.	1,1'-Bis(<i>N</i> -metoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6b.....	54
2.31.	1,1'-Bis(<i>N</i> -(<i>n</i> -bütil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6c.....	54
2.32.	1,1'-Bis(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6d.....	54
2.33.	1,1'-Bis(<i>N</i> -metoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6e.....	55
2.34.	1,1'-Bis(<i>N</i> -etoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6f.....	55
2.35.	1,1'-Bis(<i>N</i> -(<i>n</i> -bütil))-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6g.....	55
2.36.	Etilenbis {(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7a.....	56
2.37.	Etilenbis {(<i>N</i> -metoksietilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7b.....	56
2.38.	Bütilenbis {(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7c.....	56
2.39.	(2,4-Dimetilenmesitilen)-bis {(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7d.....	57
2.40.	(2,3,5,6-Tetrametil-1,4-dimetilenbenzen)-bis {(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7e.....	57
2.41.	(1,2-Dimetilenbenzen)-bis {(<i>N</i> -2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-sikloktadien)rodyum(I)}, 7f.....	57
2.42.	(1,2-Dimetilenbenzen)-bis {(<i>N</i> -(<i>n</i> -bütil)imidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -	

	1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7g.....	57
2.43.	(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-metoksietilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7h.....	58
2.44.	(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilbenzimidazol-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7i.....	58
2.45.	(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7j.....	58
2.46.	(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-(n-bütil)imidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7k.....	59
2.47.	(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-etoksietilbenzimidazol)-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7l.....	59
2.48.	1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidin-2,2'-diiliden dikloro(trifenilfosfin)rutenyum(II), 8a.....	59
2.49.	1,1'-Bis(N-(n-bütil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidin-2,2'-diiliden dikloro(trifenilfosfin)rutenyum(II), 8b.....	59
2.50.	1,1'-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9a.....	60
2.51.	1,1'-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9b.....	60
2.52.	1,1'-Bis(i-propil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9c.....	60
2.53.	1,1'-Bis(3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9d.....	61
2.54.	1,1'-Bis(etoksietil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9e.....	61
2.55.	Suzuki Eşleşme Tepkimesi.....	61
2.56.	Heck Eşleşme Tepkimesi.....	61
2.57.	Asetofenon Türevlerinin Hidrosilasyonu.....	62
2.58.	H-Transfer Tepkimesi.....	62
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	63
3.1.	Hacimli ve İşlevsel Grup İçeren Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Sentezi.....	64

3.2	Kelat Yapılı Karben Öncüllerinden Bimetalik Rodyum Komplekslerinin Sentezi.....	109
3.3	<i>o</i> -Ksilil Köprülü Bisimidazolidinyum Tuzlarından Kelat Yapılı Rutenyum Komplekslerinin Sentezi.....	135
3.4.	Bisbenzimidazolyum Tuzlarından Palladyum Komplekslerinin Sentezi..	141
3.5	Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin ve Bunlardan Sentezlenen Rh ve Ru Komplekslerinin Katalitik Aktivitesi.....	149
3.5.1.	Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitesi.....	150
3.5.2.	Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitesi.....	152
3.5.3.	Bimetalik NHC-Rh Komplekslerinin Hidrosilasyon Tepkimesindeki Aktivitesi.....	156
3.5.4.	NHC-Ru Komplekslerinin H-Transfer Tepkimesindeki Aktivitesi.....	157
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	159
5.	KAYNAKLAR.....	160
	ÖZGEÇMİŞ.....	171

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbenlerin elektronik yapısı.....	1
Şekil 1.2.	En yaygın NHC bileşikleri.....	3
Şekil 1.3.	Kelat bis karben ligantındaki grupların ligantın özelliğine olan etkisi.	10
Şekil 1.4.	Son yıllarda homojen katalizde kullanılan polikarben komplekslerinin genel gösterimi.....	28
Şekil 1.5.	Palladyum katalizli C-C eşleşme tepkimeleri için kabul edilen katalitik çevrim.....	30
Şekil 1.6.	Suzuki tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim.....	33
Şekil 1.7.	Heck tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim.....	35
Şekil 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	65
Şekil 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	66
Şekil 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.4.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	68
Şekil 3.5.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.6.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	71
Şekil 3.7.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	72
Şekil 3.8.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.9.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	74
Şekil 3.10.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.11.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	77
Şekil 3.12.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	78
Şekil 3.13.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.14.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	80
Şekil 3.15.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	82
Şekil 3.16.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	83
Şekil 3.17.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	84
Şekil 3.18.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	85
Şekil 3.19.	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	86
Şekil 3.20.	4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	87

Şekil 3.21.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	90
Şekil 3.22.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.23.	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	92
Şekil 3.24.	5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	93
Şekil 3.25.	5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	95
Şekil 3.26.	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	96
Şekil 3.27.	5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	97
Şekil 3.28.	5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	98
Şekil 3.29.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	100
Şekil 3.30.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	101
Şekil 3.31.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	102
Şekil 3.32.	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	104
Şekil 3.33.	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.34.	6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	106
Şekil 3.35.	6g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	107
Şekil 3.36.	7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	110
Şekil 3.37.	7b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	112
Şekil 3.38.	7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	113
Şekil 3.39.	7c Bileşiğine ait HMQC spektrumu.....	114
Şekil 3.40.	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	115
Şekil 3.41.	7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	116
Şekil 3.42.	7f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	118
Şekil 3.43.	7f Bileşiğine ait COSY ve HMBC spektrumu.....	119
Şekil 3.44.	7f Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı.....	121
Şekil 3.45.	7g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	124
Şekil 3.46.	7g Bileşiğine ait HMBC spektrumu.....	125
Şekil 3.47.	7h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	127
Şekil 3.48.	7i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	128
Şekil 3.49.	7j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	130
Şekil 3.50.	7k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	131
Şekil 3.51.	7k Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı.....	132
Şekil 3.52.	7l Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı.....	134
Şekil 3.53.	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	136

Şekil 3.54.	8a Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı.....	137
Şekil 3.55.	8b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	138
Şekil 3.56.	9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	142
Şekil 3.57.	9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	143
Şekil 3.58.	9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	145
Şekil 3.59.	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	146
Şekil 3.60.	9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	147

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	NHC-komplekslerinin sentezi.....	4
Şema 1.2.	Gümüş-NHC komplekslerinin sentezi.....	5
Şema 1.3.	Ag-NHC komplekslerinden karben transferi ile Pd komplekslerinin sentezi.....	6
Şema 1.4.	Bazik metal öncülü ile azolyum tuzunun deprotonasyonu.....	6
Şema 1.5.	Serbest NHC kullanılarak Ru(II) kompleksindeki fosfin değişimi.....	8
Şema 1.6.	Elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle Rh komplekslerinin sentezi.....	9
Şema 1.7.	Fonksiyonel grup içeren imidazolyum tuzlarının sentezi.....	11
Şema 1.8.	Bisimidazolyum tuzları ile Ru(II) aren komplekslerinin reaktivitesi.....	14
Şema 1.9.	Bisazolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonu ile Rh komplekslerinin sentezi.....	15
Şema 1.10.	Kelat yapılı kararlı Rh(III) komplekslerinin sentezi.....	15
Şema 1.11.	Aromatik köprülü bisimidazolyum tuzlarından Pd kompleksi sentezi.....	17
Şema 1.12.	Köprülü Pt-NHC komplekslerinin sentezi.....	18
Şema 1.13.	Bisimidazolyum tuzunun ve Ag-NHC kompleksinin sentezi.....	19
Şema 1.14.	Tridentat NHC-Pd komplekslerinin sentezi.....	20
Şema 1.15.	Azol halkası arasındaki zincir uzunluğuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak dimetalik ya da kelat kompleks sentezi...	20
Şema 1.16.	Diğümüş kompleksinden Pd kompleksinin sentezi.....	21
Şema 1.17.	Tris karben ligantının Rh ve Ir bileşikleriyle etkileşimi.....	23
Şema 1.18.	Kiral kelat bis karben-Pd kompleksinin sentezi.....	24
Şema 1.19.	Karben transferi aracılığı ile pincer Pd ve Rh komplekslerinin sentezi.....	26
Şema 1.20.	Suda çözünebilen pincer ligant ve pincer Ag kompleksinin sentezi.....	26

Şema 1.21.	Ru(II) C-N-C pincer biskarben komplekslerinin sentezi.....	27
Şema 1.22.	Nükleofilik metalik bileşiklerle aril halojenürlerin eşleşmesi...	29
Şema 1.23.	Elektrofilik aril halojenürlerle alken ya da alkin eşleşmesi.....	29
Şema 1.24.	Çetinkaya ve grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları.....	31
Şema 1.25.	Heck eşleşmesinde kullanılan azolyum tuzları.....	36
Şema 3.1.	Sentezlenen kelat yapılı karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi.....	63
Şema 3.2.	<i>N</i> -üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren kelat yapılı karben öncüllerinin sentezi.....	64
Şema 3.3.	Kelat yapılı karben öncüllerinden Rh komplekslerinin sentezi....	109
Şema 3.4.	<i>o</i> -Ksilil köprülü Ru komplekslerinin sentezi.....	135
Şema 3.5.	Benzimidazol grubu içeren köprülü Pd komplekslerinin sentezi...	141
Şema 3.6.	Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivite gösterdiği tepkimeler...	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	1a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	65
Çizelge 3.2.	1b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	66
Çizelge 3.3.	1c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	67
Çizelge 3.4.	1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	68
Çizelge 3.5.	2a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	70
Çizelge 3.6.	2b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	71
Çizelge 3.7.	2c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	72
Çizelge 3.8.	2d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	73
Çizelge 3.9.	2e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	74
Çizelge 3.10.	2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	75
Çizelge 3.11.	3a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	77
Çizelge 3.12.	3b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	78
Çizelge 3.13.	3c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	79
Çizelge 3.14.	3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	80
Çizelge 3.15.	4a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	82
Çizelge 3.16.	4b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	83
Çizelge 3.17.	4c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	84
Çizelge 3.18.	4d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	85
Çizelge 3.19.	4e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	86
Çizelge 3.20.	4f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	87
Çizelge 3.21.	5a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	90
Çizelge 3.22.	5b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	91
Çizelge 3.23.	5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	92
Çizelge 3.24.	5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	93
Çizelge 3.25.	5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	95
Çizelge 3.26.	5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	96
Çizelge 3.27.	5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	97
Çizelge 3.28.	5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	98
Çizelge 3.29.	6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	100
Çizelge 3.30.	6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	101
Çizelge 3.31.	6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	102

Çizelge 3.32.	6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	104
Çizelge 3.33.	6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	105
Çizelge 3.34.	6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	106
Çizelge 3.35.	6g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	107
Çizelge 3.36.	7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	110
Çizelge 3.37.	7b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	112
Çizelge 3.38.	7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	113
Çizelge 3.39.	7d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	115
Çizelge 3.40.	7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	116
Çizelge 3.41.	7f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	118
Çizelge 3.42.	7g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	124
Çizelge 3.43.	7h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	127
Çizelge 3.44.	7i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	128
Çizelge 3.45.	7j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	130
Çizelge 3.46.	7k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	131
Çizelge 3.47.	7l Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	134
Çizelge 3.48.	8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	137
Çizelge 3.49.	8b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	139
Çizelge 3.50.	9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	142
Çizelge 3.51.	9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	143
Çizelge 3.52.	9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	145
Çizelge 3.53.	9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	146
Çizelge 3.54.	9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri.....	147
Çizelge 3.55.	1a-d tuzlarının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleleri.....	150
Çizelge 3.56.	2a-f bileşiklerinin sulu ortamda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleleri.....	151
Çizelge 3.57.	3a-d tuzlarının $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile sulu ortamda Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleleri.....	152
Çizelge 3.58.	2a-f bileşiklerinin sulu ortamda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleleri.....	153
Çizelge 3.59.	4a-f bileşiklerinin sulu ortamda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleleri.....	154

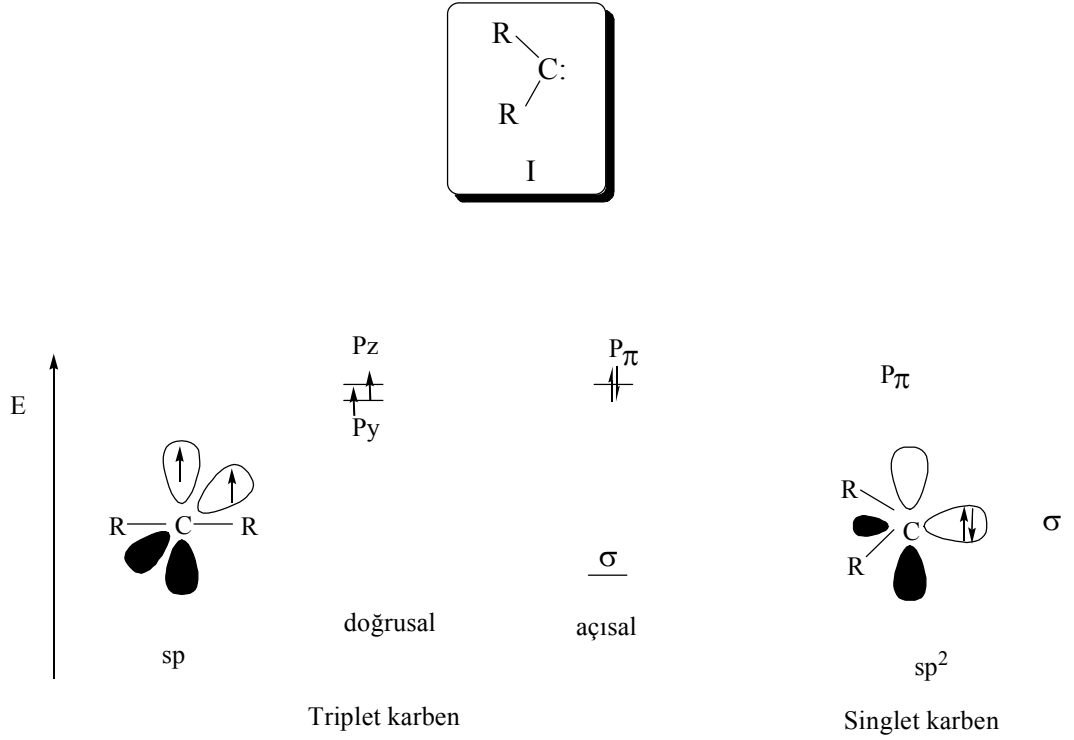
Çizelge 3.60.	5a-h bileşiklerinin sulu ortamda Pd(OAc) ₂ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri.....	155
Çizelge 3.61.	Asetofenon türevlerinin hidrosilasyonunda bimetalik NHC-Rh komplekslerinin aktiviteleri.....	156
Çizelge 3.62.	Asetofenon türevlerinin H-transfer tepkimelerinde NHC-Ru komplekslerinin aktiviteleri.....	157

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	<i>N</i> -heterosiklik karben
THF	Tetrahidro furan
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DME	Dimetoksietan
COD	1,5-siklooktadien
<i>n</i> -Bü	<i>n</i> -Bütil
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Propil
Me	Metil
Et	Etil
Ph	Fenil
Bz	Benzil
Ar	Aril
Mes	Mesitil
Bü ^t	<i>Ter</i> -bütil
KOBü ^t	Potasyum <i>ter</i> -bütoksit
OTf	Triflat (triflorosülfonat)
kat	Katalizör
ROM	Halka Açılma Metatezi
RCM	Halka Kapanma Metatezi
ROMP	Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu
ADMET	Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
COSY	Korelasyon Spektroskopisi
HMBC	Uzun Mesafe Proton ve Karbon Etkileşimlerinin Korelasyonu
HMQC	Yakın Mesafe Proton ve Karbon Etkileşimlerinin Korelasyonu
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
e.n	Erime noktası
<i>o</i> -	orto
<i>p</i> -	para

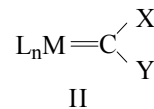
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler (I); değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir elektron çifti bulunduran iki değerlikli nötral karbon türleridir. Serbest karbenler elektron eksikliği olan türler olduklarından son derece reaktiflerdir. s, p hibritleşmesinin derecesine bağlı olarak karbenler doğrusal ya da açısız geometride ve singlet ya da triplet olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunur. Singlet halde, karben karbonu sp^2 hibriti yaptığından açısız yapıdadır ve bir tek elektron çiftine sahiptir. Triplet halde ise karben karbonu sp hibriti yaptığından doğrusaldır ve iki eşleşmemiş elektronu vardır (Şekil 1.1) [1, 2].



Şekil 1.1 Karbenlerin elektronik yapısı

Disubstitüye karbon atomları (karben) geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanarak metal-karben komplekslerini (alkiliden kompleksleri) (II) oluştururlar.

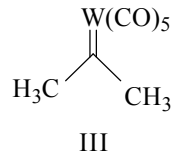


L_n karben dışındaki ligantları, M geçiş metalini, X ve / veya Y aril, alkil, H veya O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının türüne göre metal-karben kompleksleri, Fischer ve Schrock karben kompleksleri olarak ikiye ayrılır. Karben karbon atomuna bağlı X ve Y gruplarından bir veya ikisinin heteroatom (O, S, N) olması durumunda oluşan kompleks Fischer türü karben kompleksi olarak adlandırılır. X ve Y grupları H veya alkil ise Schrock türü karben kompleksi olarak bilinir [3, 4].

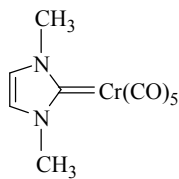
N-Heterosiklik karben (NHC) ligantları güçlü σ -donör ve daha az π -akseptör özelliği gösterirler [5]. NHC' ler daha az disosiyasyona uğradığından metal merkeziyle güçlü bağ oluştururlar. Bu özellikleri organometalik katalizde ligant olarak kullanımlarını arttırmıştır [6, 7].

1.1 *N*-Heterosiklik Karbenler

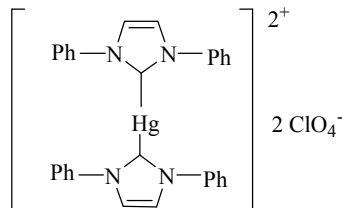
1964 yılında III nolu bileşiğin sentezlenmesiyle karbenler anorganik kimyanın içerisine girmiştir. Bu bileşik Fischer ve grubu tarafından sentezlenen ilk metal karben kompleksidir [8].



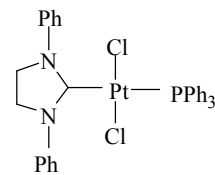
Kısa bir zaman sonra Öfele [9], Wanzlick [10] ve Lappert'in grubu [11] birbirlerinden bağımsız olarak sırasıyla IVa-c bileşiklerini sentezlemişlerdir.



IVa

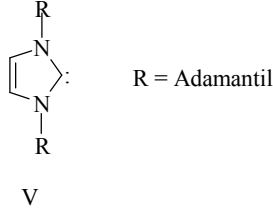


IVb



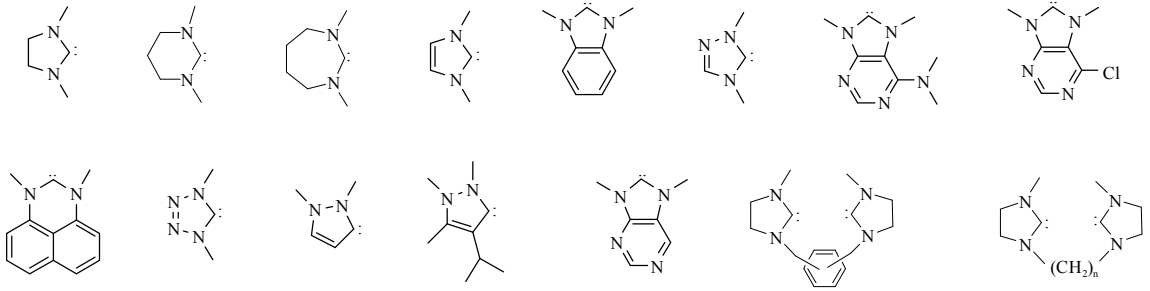
IVc

1991 yılında Arduengo ve arkadaşları 1,3-bis(adamantil)imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile kristal yapılı ilk serbest karbeni (V) hazırlamışlardır [12].



N-Heterosiklik karbenler, sıklıkla fosfin ligantlarıyla karşılaştırılmış ve bu iki ligant sınıfı arasında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Karbenin çoğunlukla daha az π -asitlik ve güçlü σ -donör özelliği vardır. Sterik olarak halka azotlarındaki sübstitüentlerde istenilen değişiklik yapılarak modifiye olabilmeye özelliğinden ve heterosiklik halkanın düzlemselliğinden dolayı NHC'ler fosfinlerden daha çok ilgi çekmiştir. Güçlü nükleofilik karakter, düşük disosiyasyona uğramaları ve hem yüksek hem de düşük değerlikli metalleri kararlılaştırma yeteneklerinden dolayı Pd [13, 14], Ni [15], Rh [16] ve Ru [17, 18] gibi pek çok geçiş metal- NHC kompleksleri hazırlanmıştır.

Günümüze kadar pek çok NHC sentezlenmiştir (Şekil 1.2).

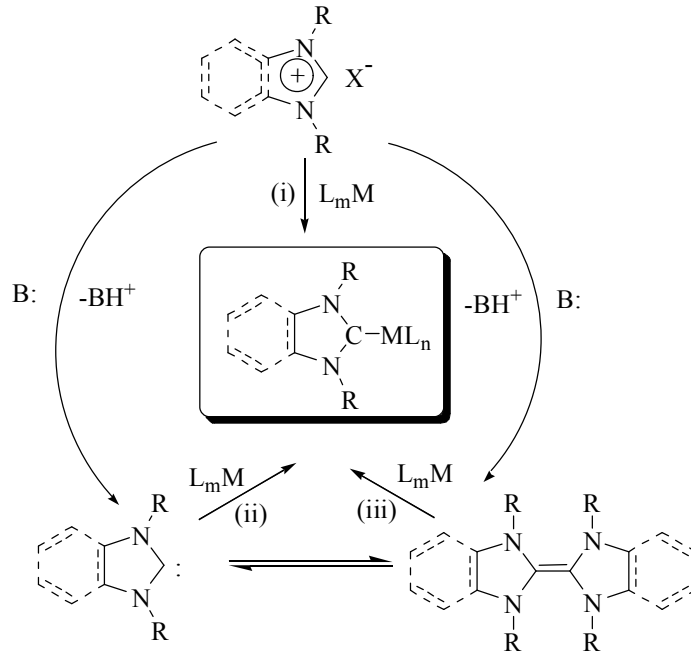


Şekil 1.2 En yaygın NHC bileşikleri

1.2 NHC İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi

Geçiş Metal NHC komplekslerinin sentezi temelde üç yönteme dayanır:

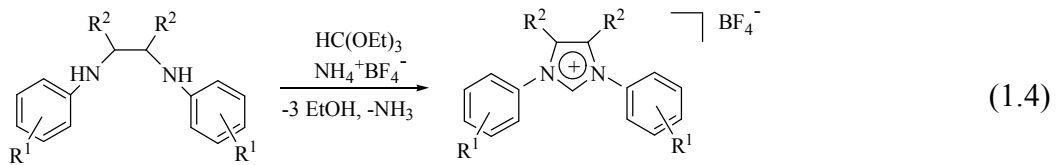
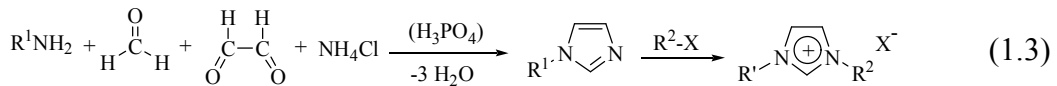
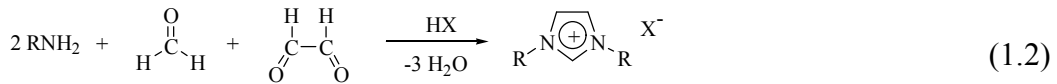
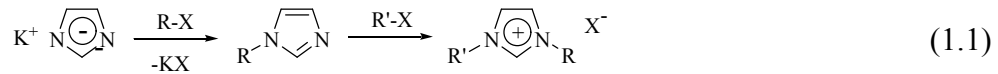
- i) Diazolyum tuzlarının deprotonasyonu
- ii) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
- iii) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi (Şema 1.1).



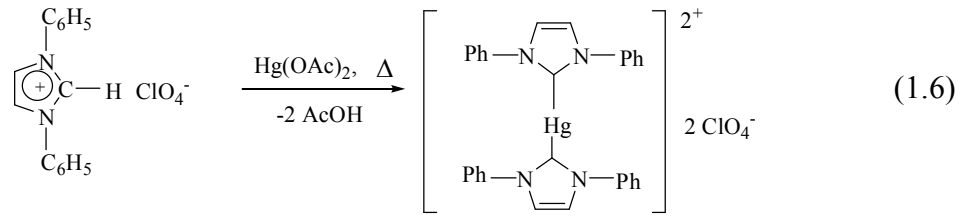
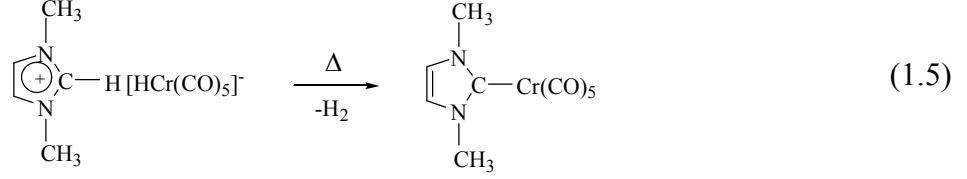
Şema 1.1 NHC-komplekslerinin sentezi

1.2.1 Diazolyum Tuzlarının Deprotonasyonu

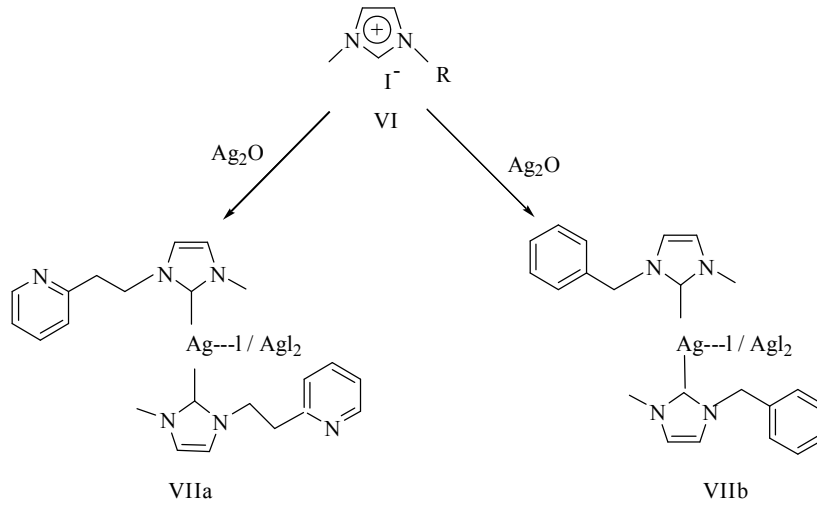
N-Heterosiklik karben komplekslerinin sentezi için öncelikle *N*-süstitüye azolyum tuzları hazırlanır. Bu karben öncülleri farklı yöntemlerle sentezlenebilir (1.1-1.4) [19-24].



Öfele ve Wanzlick karben öncülü olarak kullanılan imidazolyum tuzlarının bazik metal tuzları ile deprotonlanması yöntemini kullanarak ilk NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.5-1.6)[9, 10].



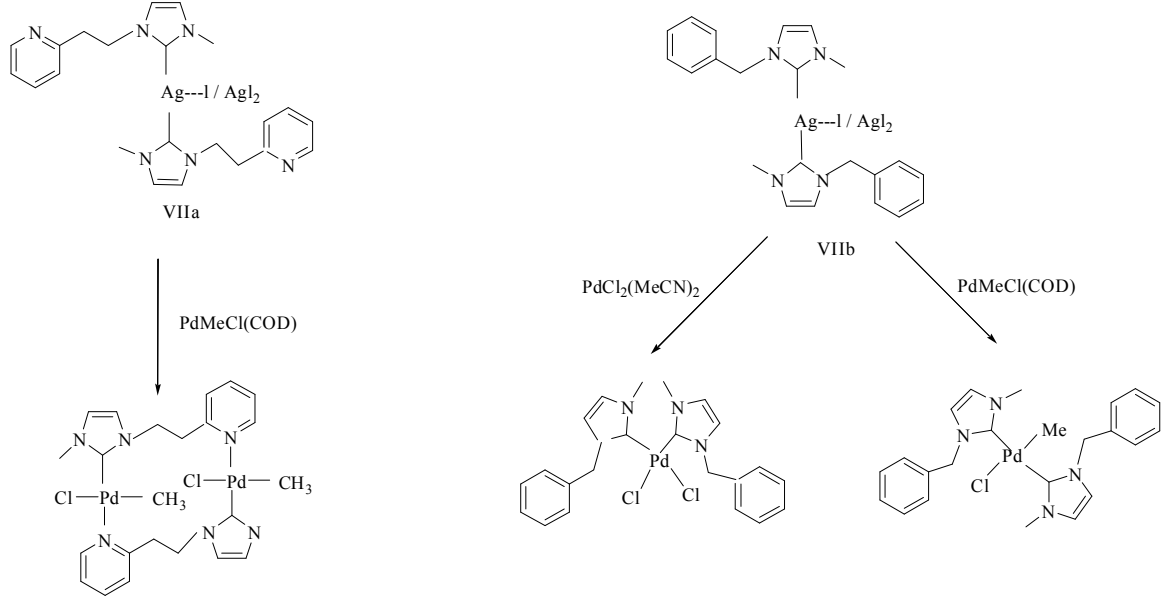
İmidazolyum tuzları (VI) diklormetanda Ag_2O ile etkileştirildiğinde bis(karben) $\text{Ag}(\text{I})$ komplekslerini verir (Şema 1.2).



Şema 1.2 Gümüş-NHC komplekslerinin sentezi

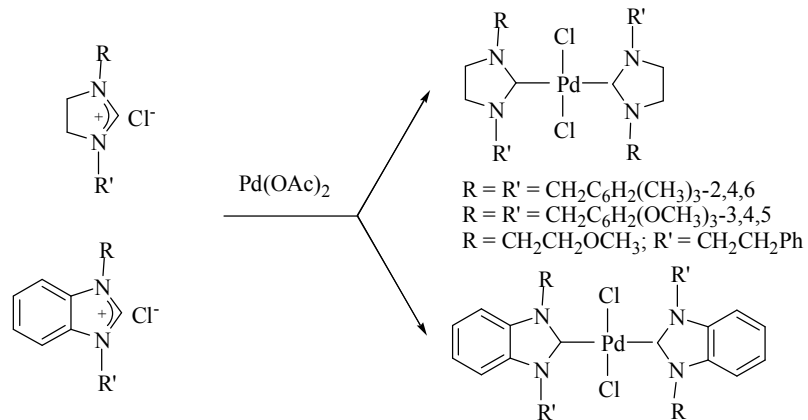
Wang ve Lin tarafından belirtildiği gibi [25, 26] palladyum karben ligantlarının sentezinde gümüş-NHC kompleksi üzerinden karben transferi yöntemi, metil palladyum karben komplekslerinin sentezinde de uygun bir metot olmuştur [27]. VIIa ve VIIb

komplekslerinin zayıf koordineli donör ligantlı palladyum türleri (örn; 1,5-siklooktadien (COD)) ile reaksiyonu bir dizi disüstitüye karben kompleksini verir (Şema 1.3) [28-31].



Şema 1.3 Ag-NHC komplekslerinden karben transferi ile Pd komplekslerinin sentezi

Özdemir ve grubu tarafından süstitüye imidazol ve benzimidazol grubu içeren azolyum tuzları Pd(OAc)_2 ile deprotonlanarak Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin aminasyon tepkimesindeki katalitik özellikleri araştırılmıştır (Şema 1.4)[32].

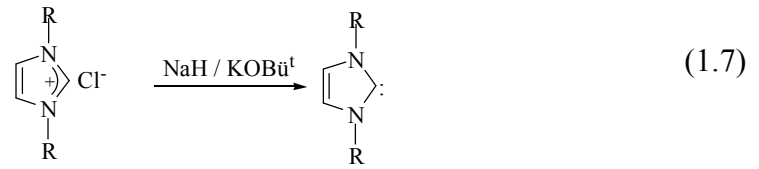


Şema 1.4 Bazik metal öncülü ile azolyum tuzunun deprotonasyonu

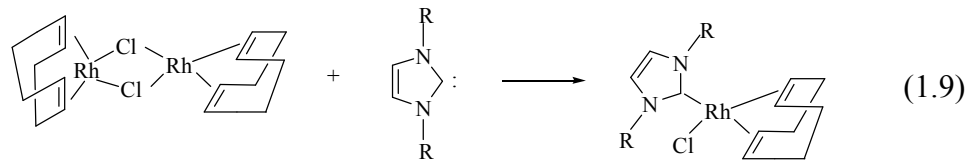
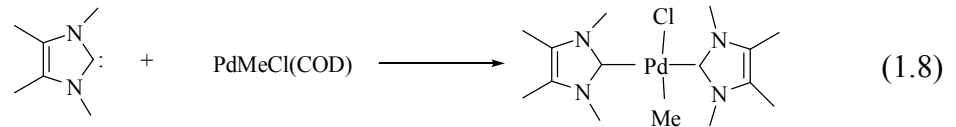
B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak pek çok imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol tuzları sentezlenmiştir [33-48].

1.2.2 Serbest NHC' lerin Kompleksleşmesi

Arduengo tarafından ilk kararlı serbest karbenin keşfinden sonra bu bileşiklerin sentezine ilgi artmıştır. Uygun öncüllerden NHC hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. En yaygın olanı, azolyum tuzunun NaH ya da KOBu^t bazı ile deprotonasyonudur (1.7). Oluşan serbest NHC'ler uygun metal bileşikleriyle tepkimeye girerek M-NHC komplekslerini vermektedir.

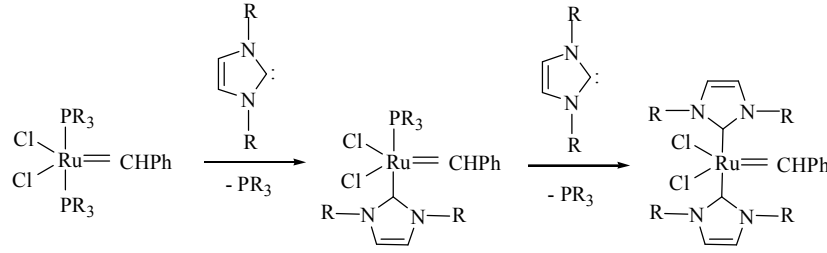


1,3,4,5-tetrametilimidazolin-2-iliden (tmiy) serbest karbeninin iki eşdeğer miktarı ile PdMeCl(COD) un reaksiyonu yüksek verimle PdMeCl(tmiy)₂ kompleksini vermiştir (1.8). Nükleofilik NHC'ler; halojen, CO ya da asetonitril gibi köprülü ligant içeren dimerik kompleksleri bölerek M-NHC komplekslerine dönüşür (1.9)[29, 49, 50].



Fosfinler ve diğer ligantların NHC'lerle yer değiştirme özelliğinden yararlanarak bazı NHC kompleksleri sentezlenmiştir. Olefin metatez katalizörü olarak kullanılan diklorobis(trisikloheksilfosfin)benziliden rutenyum(II) bileşiğindeki iki

fosfin grubu NHC ile yer değiştirdiğinde Ru-NHC kompleksleri oluşmuştur (şema 1.5) [51, 52].



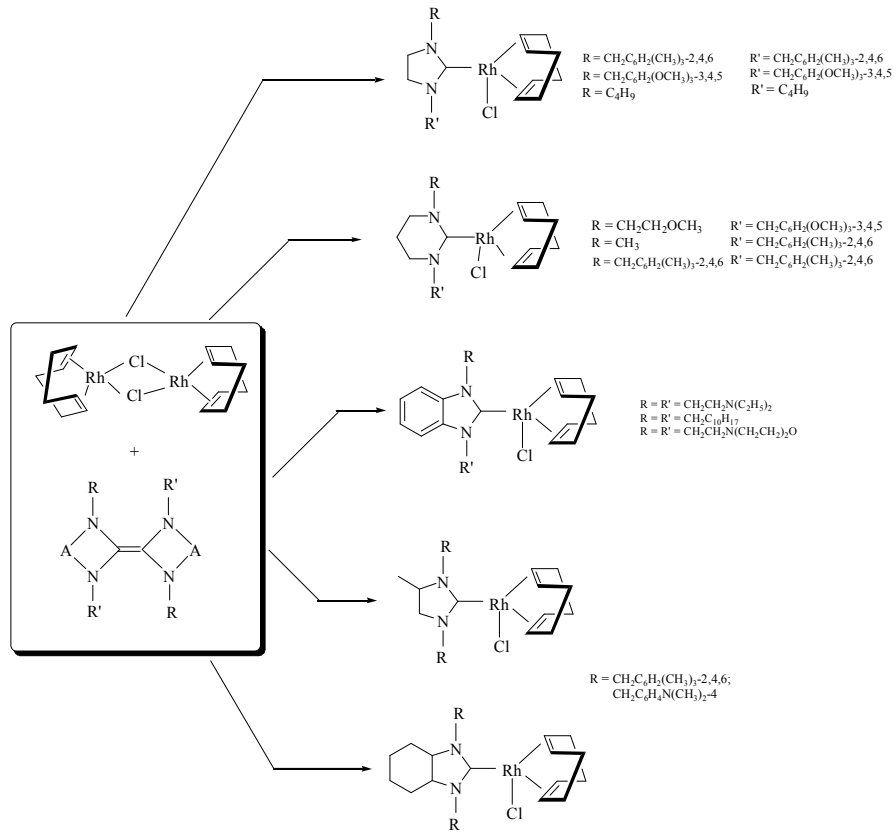
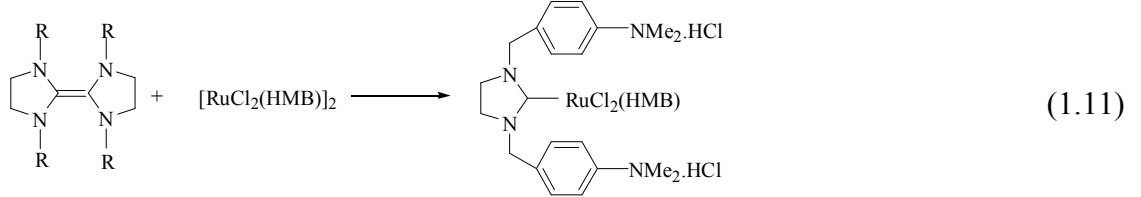
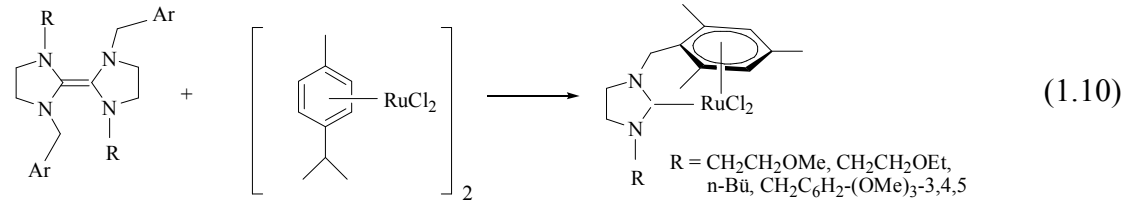
şema 1.5 Serbest NHC kullanılarak Ru(II) kompleksindeki fosfin değişimi

1.2.3 Elektronca Zengin Olefinlerin Bólunmesi

Nolan ve grubu tarafından yapılan son çalışmalarda, NHC'lerin bazikliğinin, *N*-sübstitüyentlerinin özelliğinden etkilenmediği belirtilmiştir [53, 54]. NHC temelli ligantların sterik özellikleri kolaylıkla ayarlanabilirken, elektronik etkilerini ayarlamak zordur. Elektron yoğunluğunu değiştirmede kullanılan en sık yöntemlerden biri, kullanılan NHC'lerde doymuş ve doymamış azol halkalarının yer almasıdır. Doymuş olan NHC, yaygın olarak doymamış olandan daha fazla elektron sunar ve bunların komplekslerinin katalitik özellikleri de önemli farklılıklar içerir [55].

1971 yılında ilk defa etinkaya tarafından yapılan çalışmada elektronca zengin olefinin bölünmesi yoluyla platin kompleksi, IVc, elde edilmiştir [11].

Daha sonraları *N*-sübstitüye imidazolidin ve pirimidin grubu içeren NHC'ler etinkaya ve grubu tarafından çalışılmış ve elde edilen elektronca zengin olefinlerin bölünmesi ile kelat yapılı (1.10) [18, 56], suda çözünebilen (1.11) [57] Ru kompleksleri ve imidazol, pirimidin, benzimidazol Rh-NHC kompleksleri sentezlenmiştir (şema 1.6) [58-62].

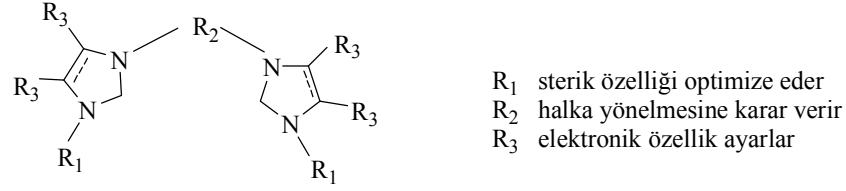


Şema 1.6 Elektronca zengin olefinlerin bölünmesiyle Rh komplekslerinin sentezi

1.3 Kelat Bis-*N*-Heterosiklik Karben Kompleksleri

Kelat biskarben ligantlarında birkaç nokta dikkate alınmasına rağmen ligantın elektronik ve sterik etkisini ayarlamak genellikle zordur. Yan grup (R_1), temelde ligantın sterik özelliğini ayarlar, bu grubun elektron sunma yeteneği ligant özelliğine daha az etki eder [53]. Köprü (R_2), metal kompleksinin ekvatorial düzlemi ve azol

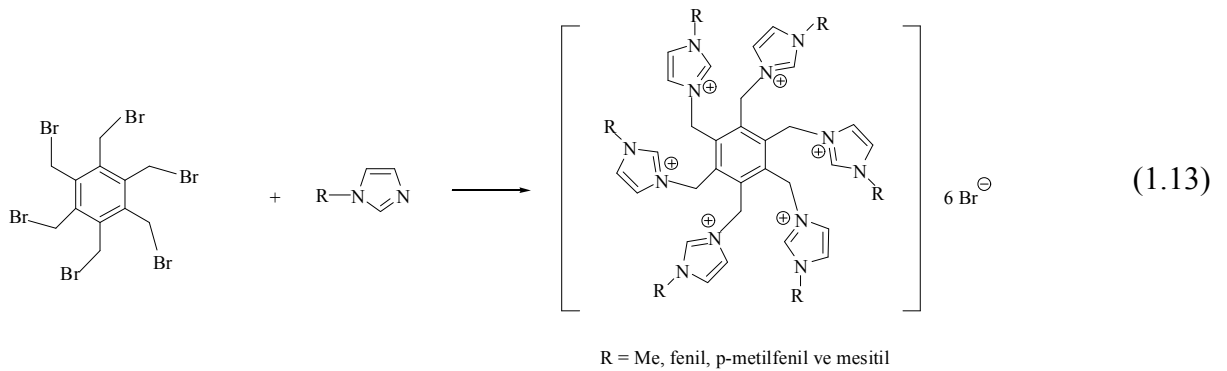
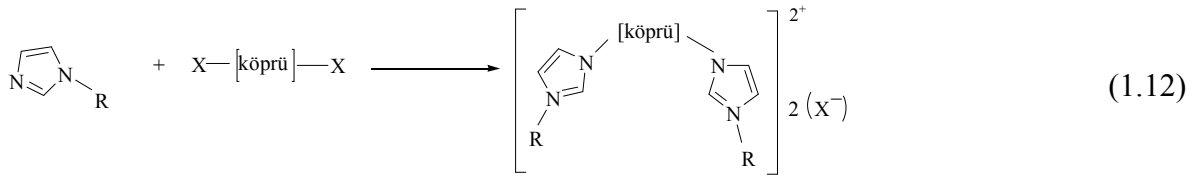
halkasının yönelmesi arasındaki ilişkiyi belirler ve kelat bağ açısını tespit etmede yol gösterir [63]. R₃, imidazol halkasının nükleofilik gücüne etki ederek, ligantın elektronik özelliklerine katkıda bulunur (Şekil 1.3) [64].



Şekil 1.3 Kelat bis karben ligantındaki grupların ligantın özelliğine olan etkisi

1.3.1 Kelat Özelliğe Sahip Ligant Öncüllerinin Sentezi

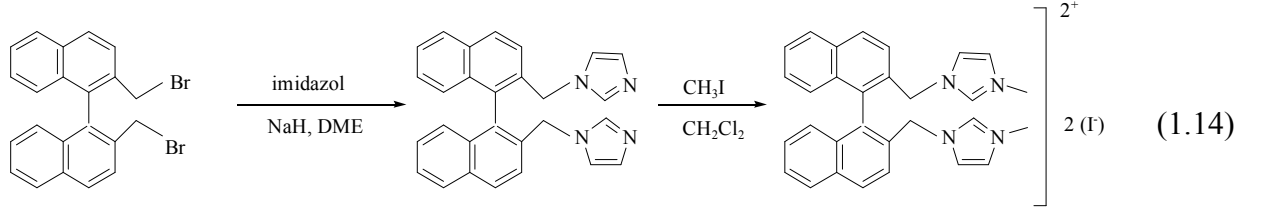
Kelat bis karben ligantları çoğunlukla *N*-alkil veya *N*-aril imidazolyum tuzlarından sentezlenmiştir. Bisimidazolyum tuzunun sentezinde en yaygın metod, istenen alkildihalojenürün bir molü ile, ilgili *N*-alkil imidazol arasındaki direkt tepkimedir. (1.12-1.13) [16, 65, 66].



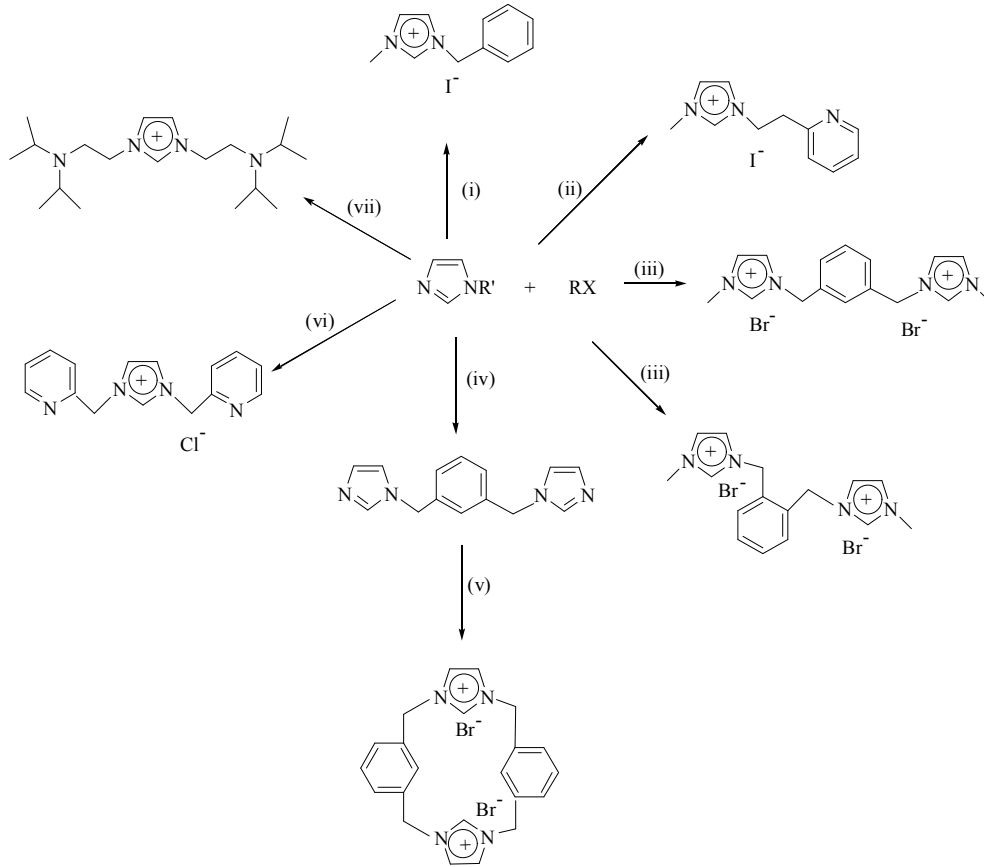
Bu yöntem bidentat NHC öncüllerinin büyük bir kısmını sentezlemede kolay bir yöntem oluşturur. Belirtilen bu bis NHC öncülleri imidazol birimleri arasındaki köprüünün değişimiyle kolaylıkla modifiye edilebilir.

Alternatif olarak bis karben öncülleri, alkil halojenürle imidazol halkasının üçüncü konumunun kuarterneştirilmesiyle de elde edilebilir (1.14). Aşağıdaki örnekte

dibromometil bileşiğinin imidazol anyonuyla nükleofilik süstitüsyonunun ardından metil iyodürle kuarterneştirilmesinden bisimidazolyum tuzunun sentezi belirtilmiştir [67].



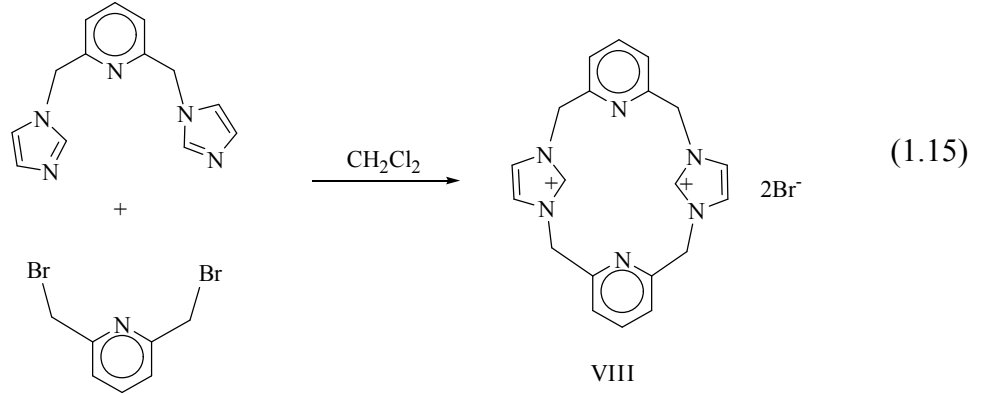
Fonksiyonel grup içeren imidazolyum tuzları, uygun bir şekilde süstitüye imidazol ile alkil ya da benzil halojenürlerin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şema 1.7) [68].



(i) R' = Me, NaI, aseton, 18 saat; (ii) R' = Me, NaI, aseton, 50 °C, 29 saat; (iii) R' = Me, THF, reflux, 30 dakika; (iv) R' = K, THF, 18 saat; (v) aseton, reflux, 30 dakika; (vi) R' = H, NaHCO₃, EtOH, reflux, 2 gün; (vii) R' = H, NaHCO₃, MeOH, reflux, 18 saat.

Şema 1.7 Fonksiyonel grup içeren imidazolyum tuzlarının sentezi

NHC köprülü siklofanların kimyası da son derece önemlidir. Bu amaçla piridin köprülü dikatyonik siklofan (VIII) sentezi ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır (1.15) [69].

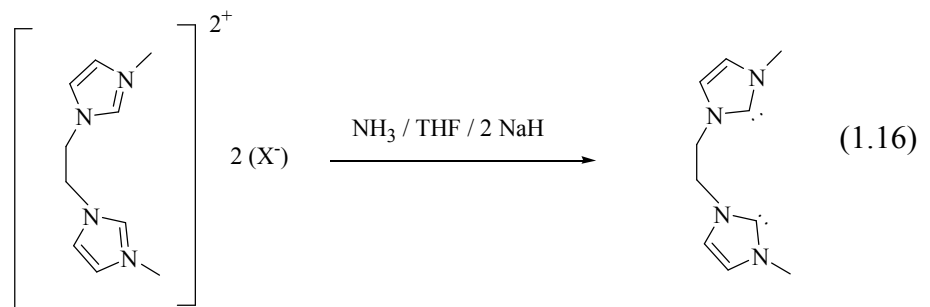


1.3.2 Kelat Biskarben Komplekslerinin Sentezi

Kelat NHC komplekslerinin sentezinde birkaç metot kullanılmıştır [70-73]. Kullanılan en yaygın metotlar aşağıda verilmiştir.

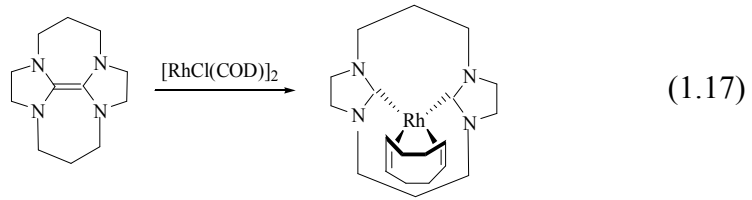
1.3.2.1 Serbest biskarbenin izolasyonu

Herrmann ve grubu sıvı amonyak kullanarak ilk kez bidentat serbest bisimidazoliden ligantını %95 gibi yüksek verimle sentezlemişlerdir (1.16). Serbest biskarben ligantları genellikle monokarben türlerinden daha az kararlıdır ve havaya karşı aşırı derecede duyarlıdır [50].



1.3.2.2 Elektronca zengin olefinlerde C=C bağına metalin katılması

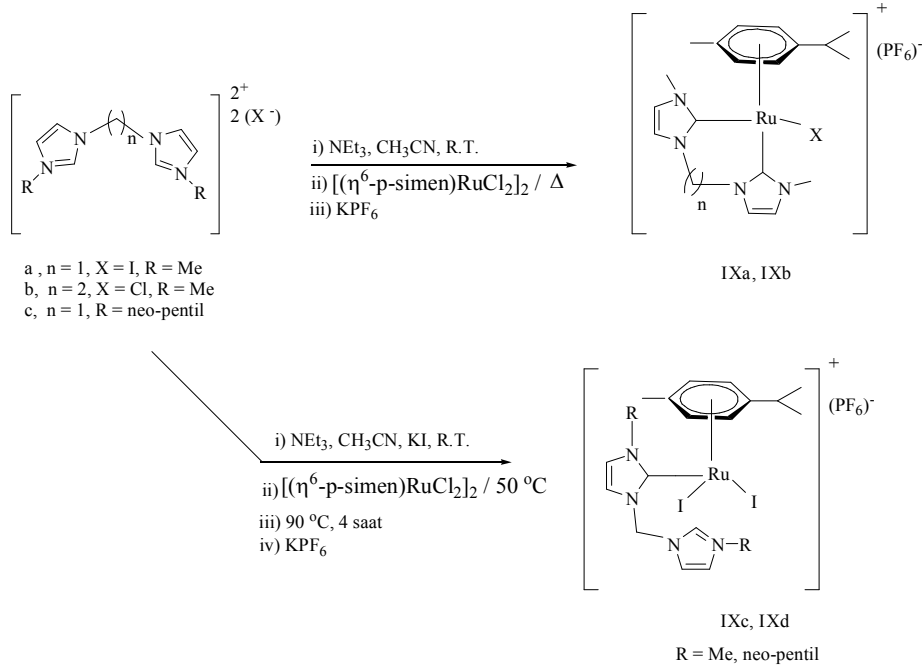
Lappert ve grubunun yaptığı çalışmalarla elektronca zengin olefinler (entetraminler) yeni geçiş metal karben komplekslerinin sentezinde NHC öncülleri (karbenoid) olarak kullanılmıştır [74-75]. İlgili metal kompleksleriyle elektronca zengin olefinlerin tepkimesi mono-, bis-, tris- ve hatta tetrakis karben komplekslerini oluşturabilir. Bu yöntemle elde edilen tüm NHC kompleksleri doymuş NHC'lerdir. Siklik yapılı elektronca zengin olefin, $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile etkileşerek C=C bağına metal atomunun araya girmesiyle kelat biskarben metal kompleksi elde edilmiştir (1.17) [74].



1.3.2.3 Bir bazla azolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonu ile kompleksleşme

Güçlü bazların varlığında imidazolyum tuzunun deprotonasyonunu içeren geleneksel metalasyon prosedürü, yapısında bazlara duyarlı asidik grup içeren imidazolyum tuzlarını deprotone etmede başarılı olamamıştır. Bu yüzden böyle bileşiklerin sentezinde NaOAc ya da NEt_3 gibi zayıf bazların kullanımı uygun olmuştur [76].

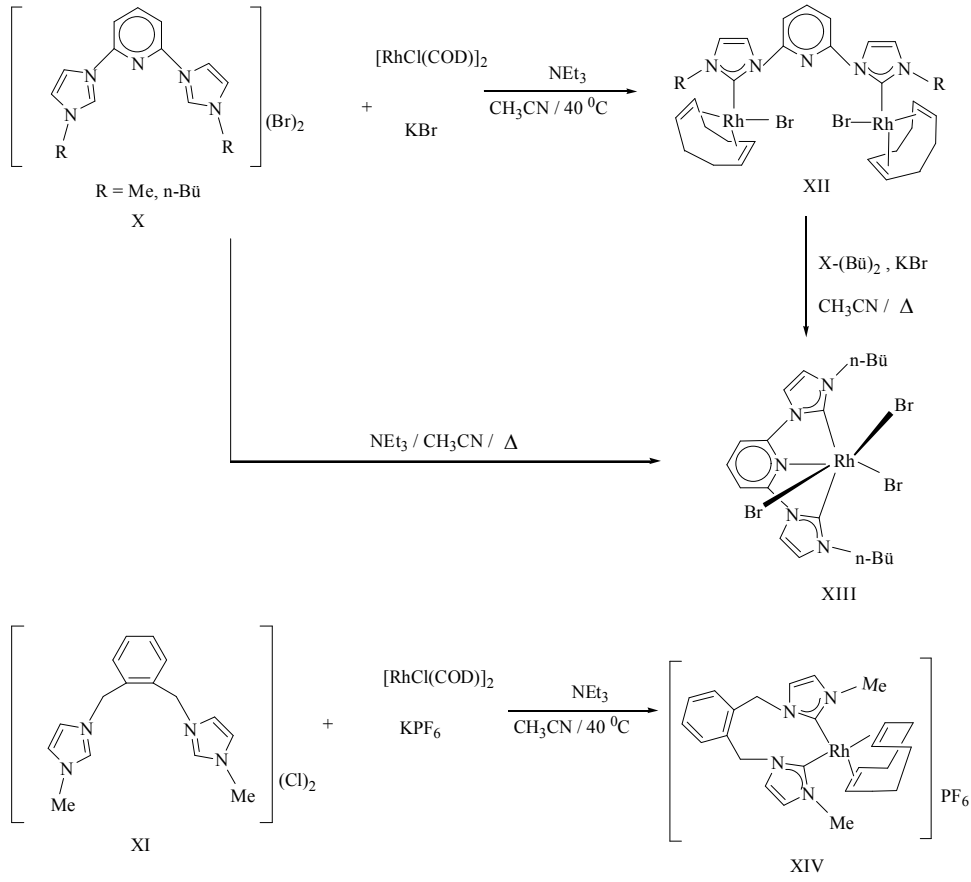
Bisimidazolyum tuzlarıyla rutenyum(II)-aren komplekslerinin tepkimeleri Peris ve grubu tarafından çalışılmıştır [77]. NEt_3 ün varlığında $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-simen})]_2$ ile metilen ve etilen köprülü bisimidazolyum tuzlarının tepkimesi bisimidazol-2-iliden ligantının koordinasyonu ve Ru atomunun koordinasyon küresinden halojen ligantının bir tanesinin süstitüsüyonu ile sonuçlanmıştır (Şema 1.8).



Şema 1.8 Bisimidazolyum tuzları ile Ru(II) aren komplekslerinin reaktivitesi

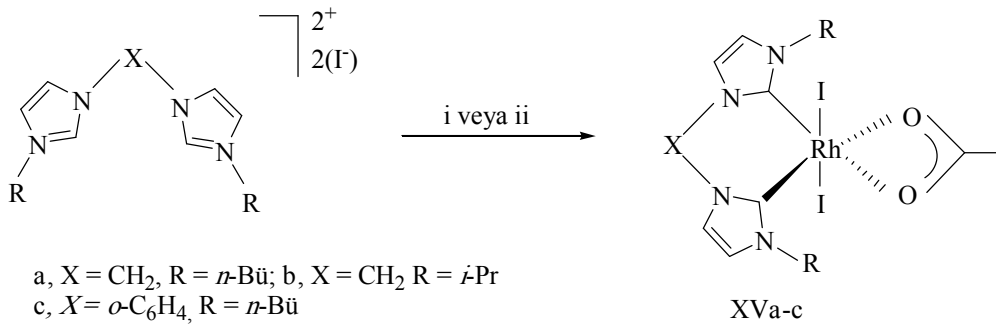
Şema 1.8 de belirtildiği gibi reaksiyon ürünleri biskarben zincirinin uzunluğuyla belirlenir. Metilen köprülü biskarben kompleksi için iyi verim elde edilirken etilen köprülü olanı için düşük verim ile sırasıyla IXa ve IXb bileşikleri sentezlenmiştir. Reaksiyon propilen köprülü bisimidazolyum tuzunda başarılı olmamıştır. Bu komplekslerde *p*-simen ligantı sterik olarak oldukça fazla engel teşkil eder. Sterik olarak engelli *neo*-pentil gruplarını içeren imidazolyum tuzu için ise izole edilen monokarben kompleksi reaksiyonun tek ürünüdür (Şema 1.8-IXd). Bu bileşiğin ilgili kelat biskarben kompleksi, NEt_3 'ün yerine NaH , KOBU^t gibi daha güçlü bir baz ve daha sert tepkime koşullarında bile elde edilememiştir [77]. Sterik engelli *neo*-pentil yan grubundan dolayı, ligant kelatlaşmasının meydana gelmediği düşünülmüştür.

Yeni Rh bileşiklerini elde etmek için yine Peris ve grubu X [78] ve XI nolu ligant öncüllerinin NEt_3 bazı ile deprotonasyonunu gerçekleştirip, metal bileşiği olarak da $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ kullanarak ilgili metal komplekslerini sentezlemiştir [79]. Şema 1.9 da XII, XIII ve XIV nolu komplekslerin sentezi için genel bir metot gösterilmiştir.



Şema 1.9 Bisazolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonu ile Rh komplekslerinin sentezi

Peris ve grubu tarafından 2002 yılında ilk rodyum kelat biskarben kompleksi sentezlenmiştir [16]. Değişik bisimidazolyum tuzlarının NaOAc ve $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ ile EtCN içerisinde ya da CH_3CN içerisinde $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ ile kaynatılmasıyla şema 1.10 da gösterilen havada kararlı Rh(III) kompleksleri (XVa-c) elde edilmiştir [80].

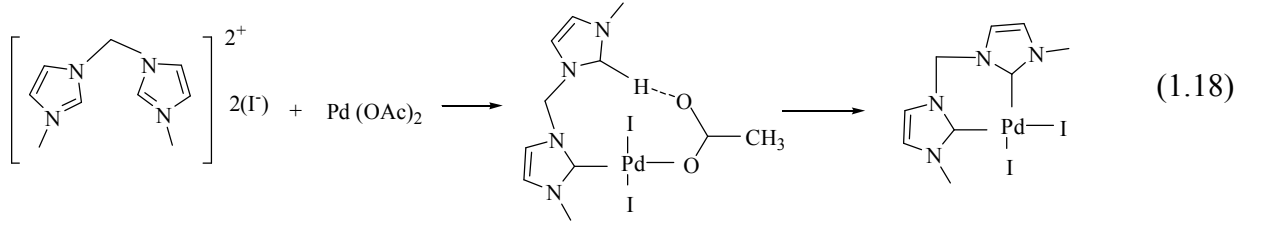


i) $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, NaOAc, KI, EtCN; ii) $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$, CH_3CN

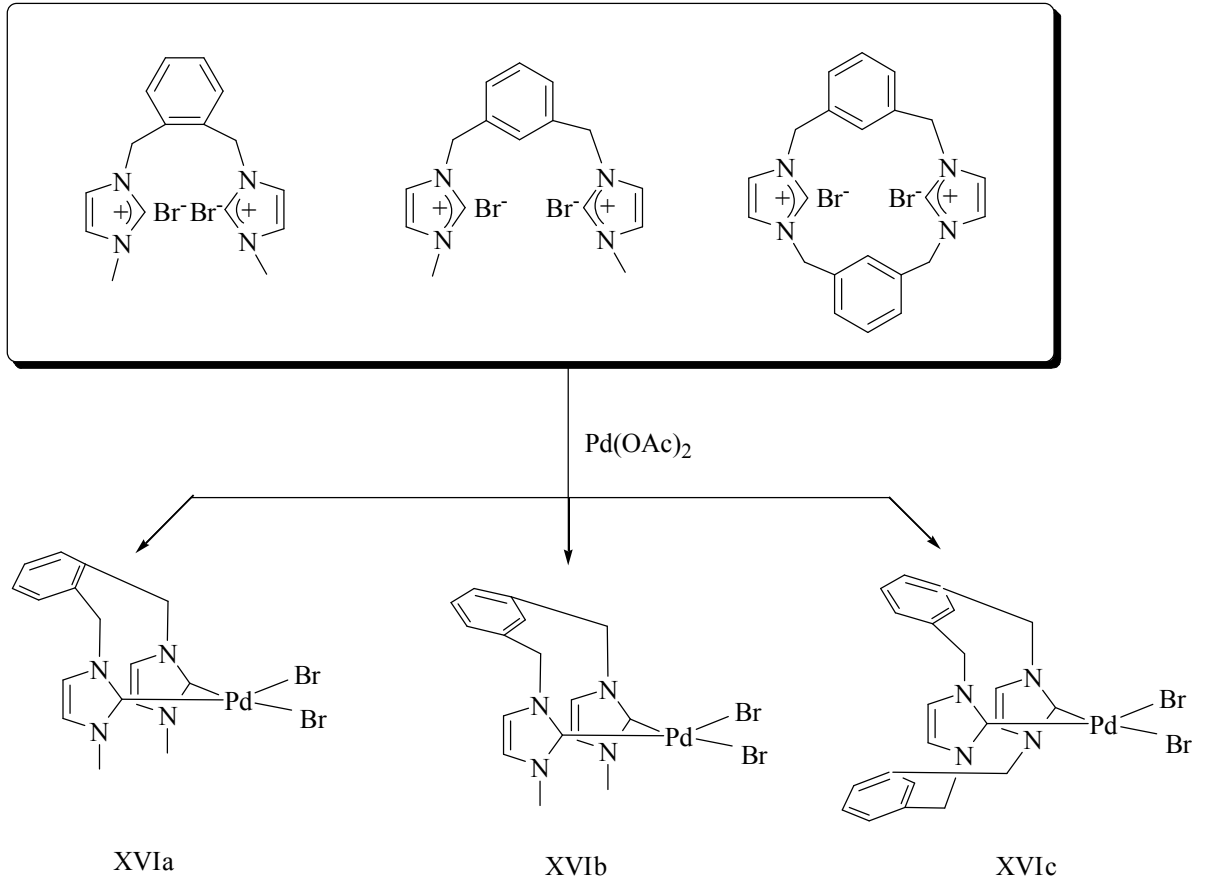
Şema 1.10 Kelat yapıları kararlı Rh(III) komplekslerinin sentezi

1.3.2.4 İmidazolyum tuzunun bazik metal öncülleri tarafından deprotonasyonu sonucu kompleksleşme

İstenilen NHC' yi elde etmek için azolyum tuzunun tepkime ortamında deprotonasyonu avantajlıdır. Ancak çoğu kez havaya ve neme duyarlı olan serbest NHC' lerin elde edilmesi başarılammıştır. Deprotonasyonda NaH, *n*-BüLi, KOBü^t gibi bazların kullanımı uygun olmamıştır. Çünkü azol halkaları arasında köprü ile kelat hale gelen karbenlerde, deprotonasyon sürecinde biskarben ligantının bölünmesiyle birlikte köprü konumunda olan grup asidik proton içerdiği için bazı sakıncalar meydana gelebilir. Bu problemi çözmek için NaOAc, Cs₂CO₃, NEt₃ gibi zayıf bazlar (1.3.2.3 de belirtildiği gibi) ya da asetat, hidrür ya da alkoksit gibi bazik ligantlar içeren metal öncülleri kullanılabilir. Denklem 1.18 de palladyum asetat ile bisimidazolyum tuzunun tepkimesinden elde edilen kelat bis NHC' in bir örneği gösterilmiştir [81].

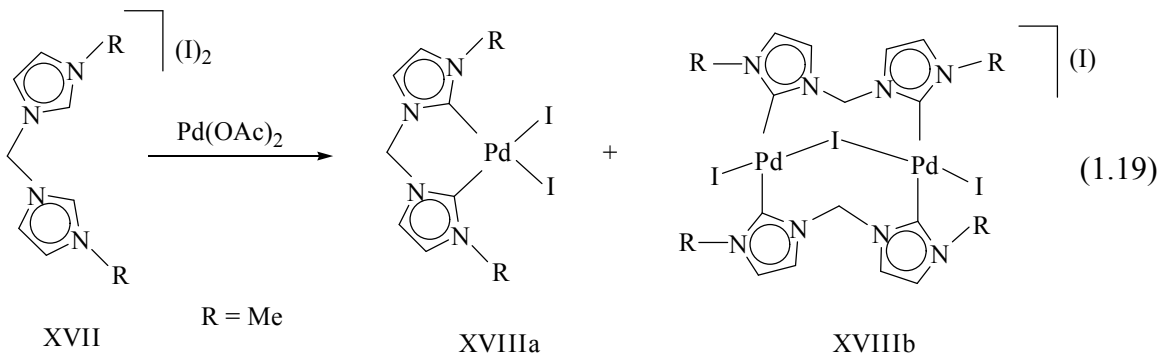


XVIa-c bileşiklerinin sentezinde önce Ag(karben)₂ sentezlenmeye çalışılmış ve Pd' a transfer yapıldığında %10-15 gibi düşük verimler elde edilmiştir. Bu yüzden bu komplekslerinin daha verimli sentezi için yüksek sıcaklıkta DMSO içerisinde Pd(OAc)₂ ile imidazolyum tuzları etkileştirilmiştir (Şema 1.11) [68].

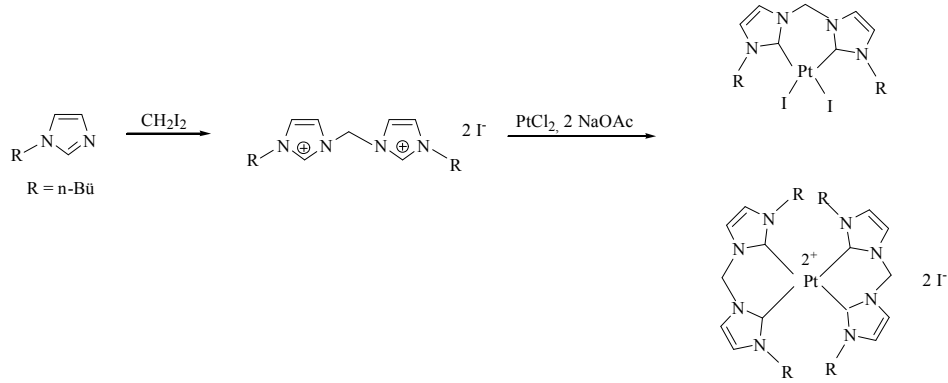


Şema 1.11 Aromatik köprülü bisimidazolyum tuzlarından Pd kompleksi sentezi

Kelat bis(imidazoliden)-NHC ligantlarını içeren palladyum kompleksleri; genellikle Pd(OAc)₂ gibi bir Lewis-bazı ligandı içeren metal tuzunun varlığında ilgili imidazolyum ligant öncülünün ısıtılmasıyla sentezlenmiştir [82]. XVII nolu bisimidazolyum tuzunun bu tepkime koşullarındaki ana ürünü XVIIIa (%62) olarak gözlenirken, XVIIIb ile gösterilen köprülü bimetalik kompleks %32 verimle elde edilmiştir (1.19) [83].



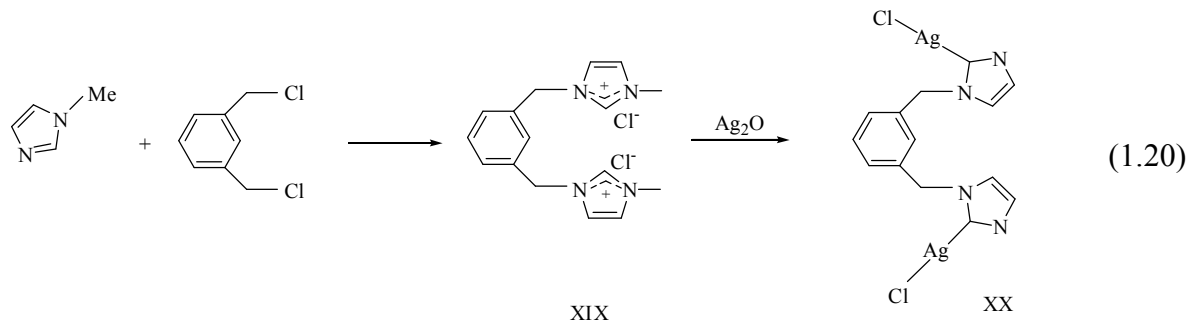
Bugüne kadar platin NHC komplekslerinin sentezi, ya platin öncül molekülleri ya da serbest karbenlerden yapılmıştır [84-89]. Çok basamaklı yöntemden kaçınmak için yeni sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Platin asetat, ticari olarak elde edilemez ve sentezi zor olduğu için metalin kolay elde edilebilen halojen tuzları kullanılmıştır (Şema 1.12) [90].



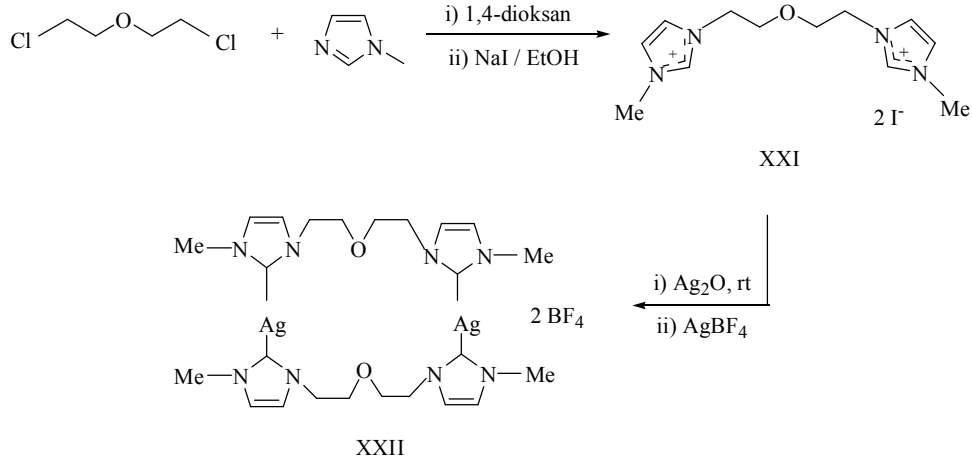
Şema 1.12 Köprülü Pt-NHC komplekslerinin sentezi

1.3.2.5 Ag-NHC kompleksinden transmetalasyon

Wang ve Lin 1998 yılında palladyum ve altın NHC komplekslerini elde etmek için Ag komplekslerinden transmetalasyon ile ilgili çalışmalarını yayınlamışlardır [25]. Gümüş kompleksinin sentezi için yeni bileşik olarak *m*-ksilil köprülü imidazolium tuzları sentezlenip ilgili gümüş karben kompleksleri hazırlanmıştır. *N*-metilimidazol'ün, *m*-ksilen diklorürle kuarterneştirilmesiyle XIX nolu bileşik sentezlenmiş ve Ag₂O ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksi, XX, elde edilmiştir (1.20)[91].

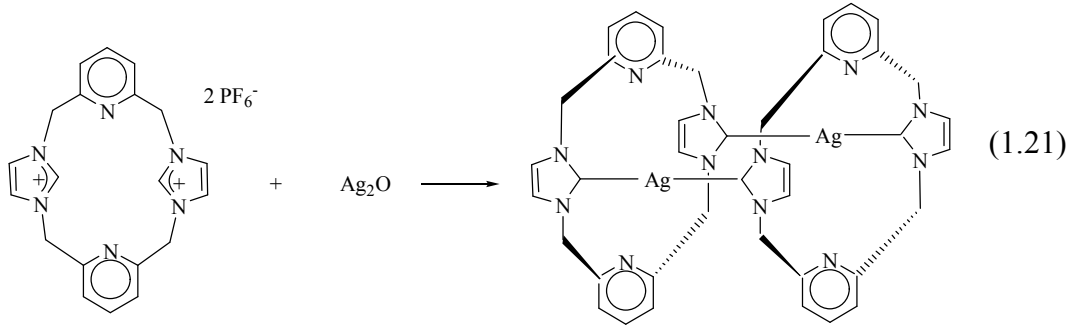


1-Metilimidazol ile bis-(2-kloroetil)eter in reaksiyonundan XXI nolu bisimidazolyum klorür bileşiği viskoz bir yağ olarak elde edilmiş ve bu bileşik gümüş oksit ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksi, XXII, sentezlenmiştir(Şema 1.13) [92].

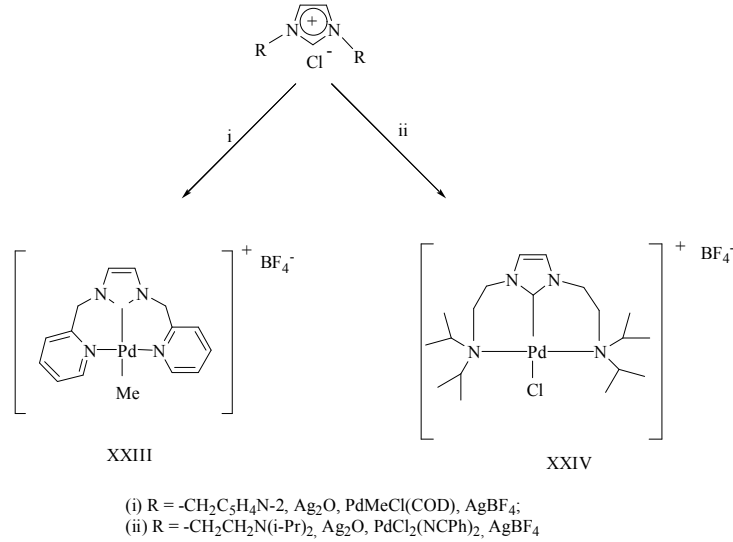


Şema 1.13 Bisimidazolyum tuzunun ve Ag-NHC kompleksinin sentezi

Siklofan ile Ag₂O'in DMSO içerisinde etkileşiminden gümüş NHC kompleksi elde edilmiştir (1.21) [69].

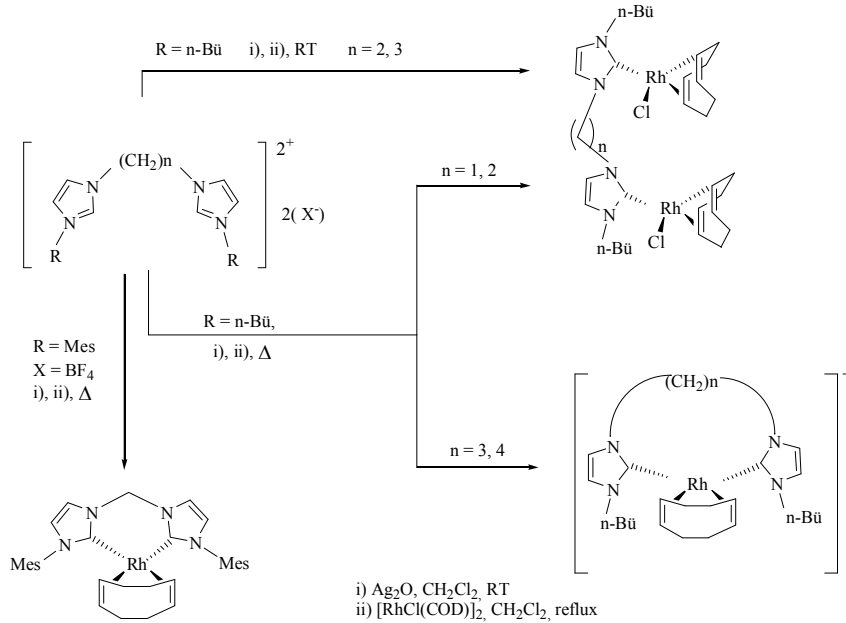


Ag-karben komplekslerinin sentezinde bazı durumlarda ara basamakta ürün hızlıca karardığından dolayı izole etme çalışmaları başarılı olamamıştır. Bu yüzden Ag-karben kompleksi reaksiyon ortamında oluşturulup PdMeCl(COD) ile hemen etkileştirilerek karben transfer yolu ile XXIII bileşiği %12' lik düşük bir verimle elde edilmiştir (Şema 1.14) [68].



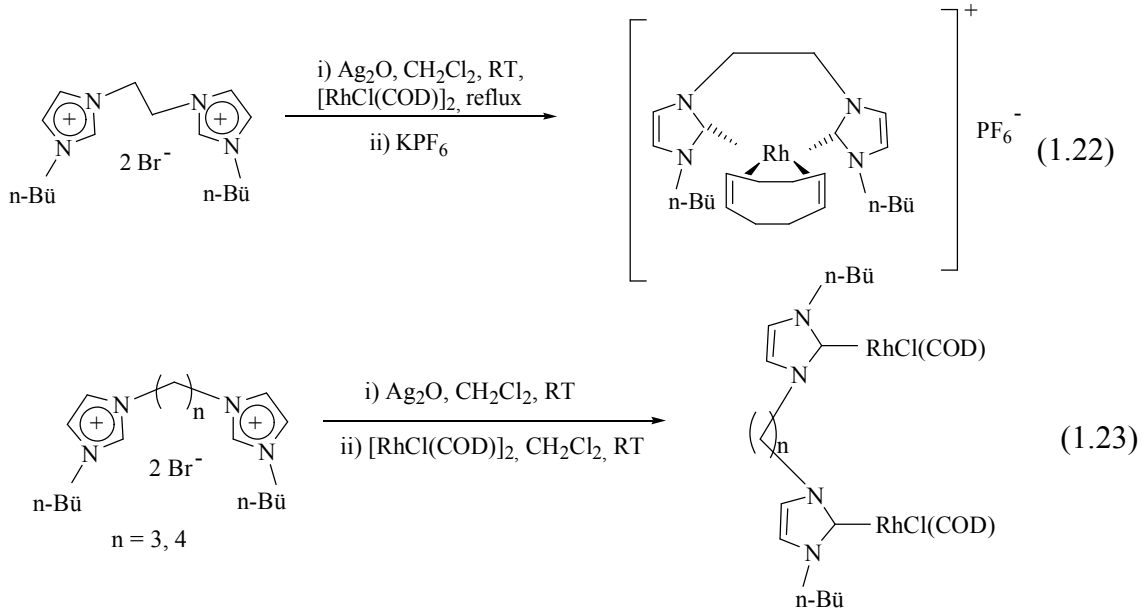
Şema 1.14 Tridentat NHC-Pd komplekslerinin sentezi

Bazen transmetalasyon için kullanılan reaksiyon koşulları farklı tip bileşikler meydana getirebilir. Örneğin; gümüş bisimidazoliliden kompleksinin [RhCl(COD)]₂ ile reaksiyonunda ya köprülü bisimidazoliliden dimetalik Rh(I) komplekslerini ya da kelat bis-NHC ligantıyla monometalik Rh(I) komplekslerini verir. Azol halkası arasındaki zincir uzunluğuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak bu iki durum gerçekleşir (Şema 1.15) [63].

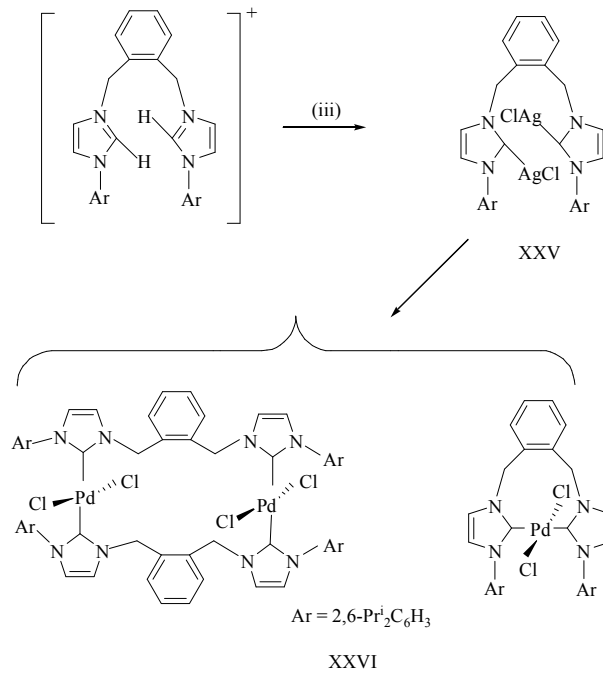


Şema 1.15 Azol halkası arasındaki zincir uzunluğuna ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak bimetalik ya da kelat kompleks sentezi

$n = 2$ olan öncül ligantta şaşırtıcı bir sonuç gözlenmiştir. Ag_2O 'in varlığında süzülmeden tek basamakta transmetalasyon gerçekleştiği zaman Rh(I) türü bileşik yerine aynı koşullarda kelat kompleks gözlenmiştir (1.22). Aynı şekilde $n = 3$ ve 4 için oda sıcaklığında yapılan tepkimelerde kelat kompleks yerine Rh(I) bileşikleri elde edilmiştir (1.23) [63].



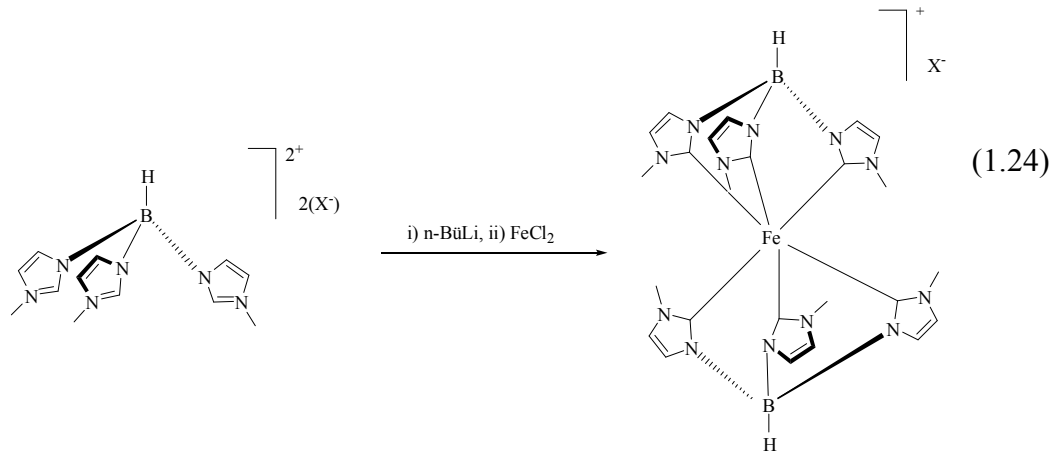
σ -Ksilil köprülü digümüş kompleksi XXV [93], $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ ile etkileştirilerek XXVI nolu bileşik elde edilmiştir (Şema 1.16).



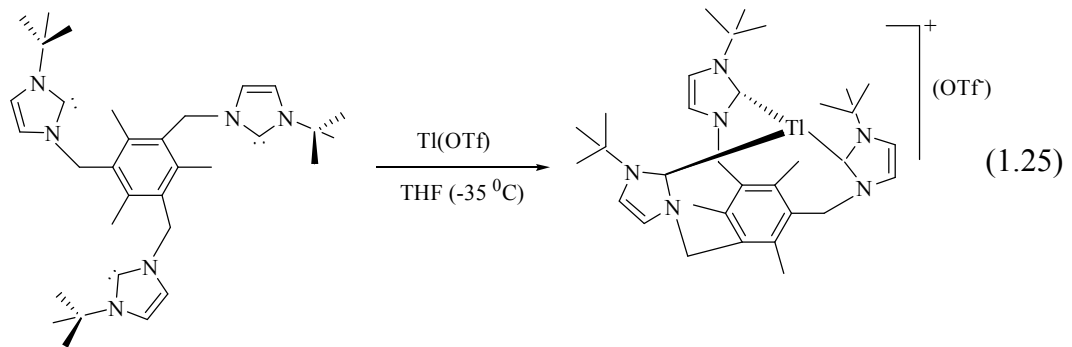
Şema 1.16 Digümüş kompleksinden Pd kompleksinin sentezi

1.4 Tripod Koordinasyonlu Bis-NHC Kompleksleri

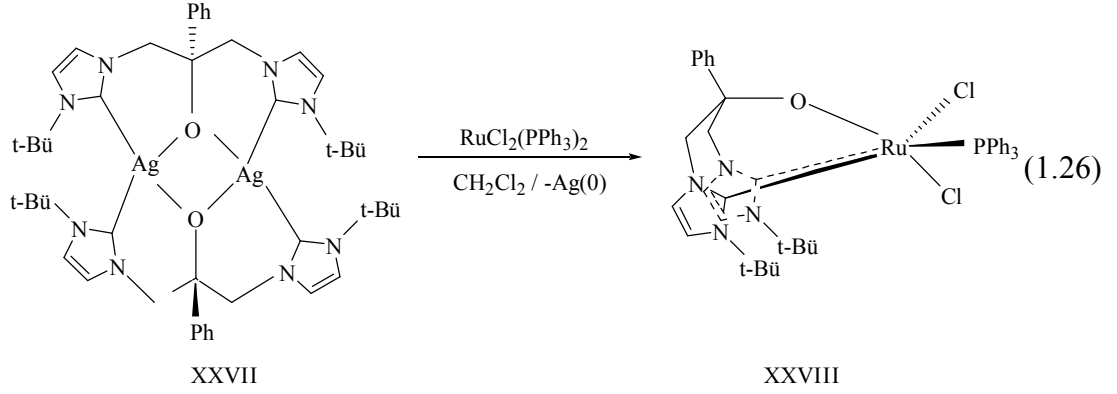
Polidentat NHC ligantlarının kullanımı kararlılık ve ilginç topolojik özellikleriyle yeni bileşiklerin sentezlenmesine imkan sağlamıştır. Pincer (tridentat-mer) NHC ligantlarının [94] koordinasyonunu tanımlayan pek çok çalışma mevcut iken tripod (tridentat-fac) geometrili poli karben ligantlarının kullanımına az rastlanmaktadır. Fosfin serbest tripod ligantlarının pek çoğu şimdiye kadar tris(prazolil)boratlar [95], triamidoaminler [96] ve trisoksazolinler [97] gibi *N*-donörlü olarak belirtilmiştir. Fehlhammer ve grubu Trofimenko'nun trisprazolil borata benzer bir tris karben ligandı ile 1996 yılında ilk kelat tris-NHC kompleksini elde etmişlerdir (1.24).



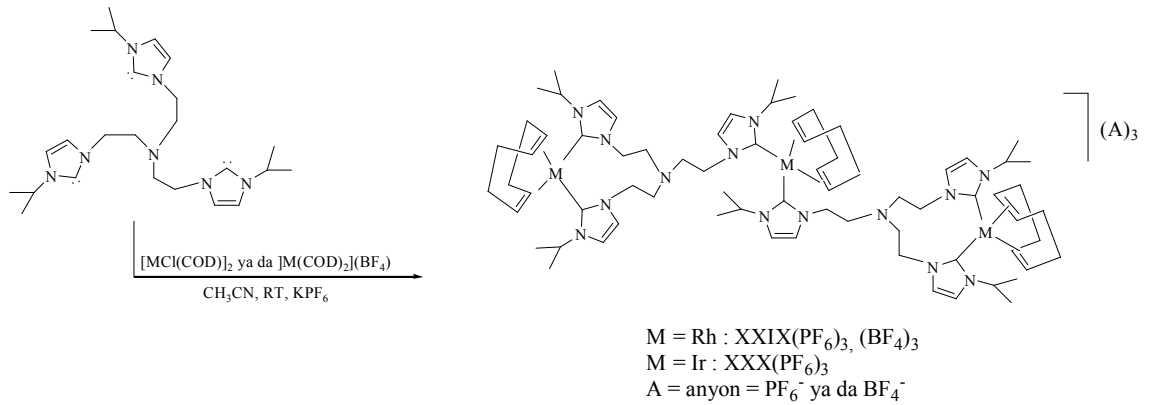
1,3,5-[Tris(3-*ter*-bütilimidazol-2-iliden)metil]-2,4,6-trimetilbenzen ($\text{timtmb}^{\text{tBu}}$) ile gösterilen kararlı triskarben, 1994 yılında tanımlanmıştır [98]. Tripod formda koordinasyon için uygun boşluğa talyum(I) gibi büyük metal iyonları uygun olmuştur (1.25) [99].



CCO Tripodal koordinasyonun bir diğeri Arnold ve Scarisbrick tarafından son yıllarda belirtilmiştir [100]. Bu durumda ligant öncülünün koordinasyonu gümüş-NHC kompleksinden transmetalasyon aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. XXVII nolu kompleks ile $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ arasındaki tepkime, tripod $\text{Ru}(\text{III})$ kompleksini verir (1.26-XXVIII). Tepkimede siyah gümüş metalinin çökmesi gümüş(I)-NHC bileşiğiyle oksidize olmuş olan $\text{Ru}(\text{II})$ nin oluştuğunu doğrular.



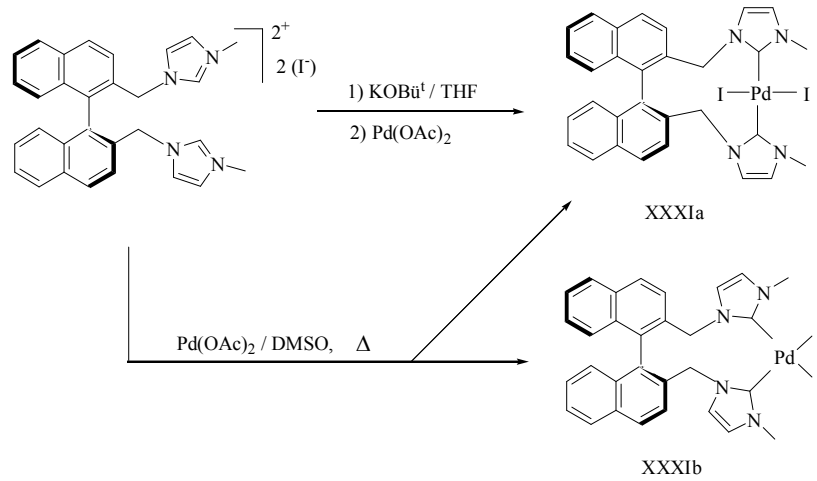
2005 yılında Peris ve grubu tarafından tris-karben ligantı tris[2-(3-izopropilimidazol-2-iliden)etil]amin ($\text{TIMEN}^{\text{iPr}}$) nın THF de KOBu^t ile deprotonasyonu daha önce tanımlanan metotla gerçekleştirilmiştir [101-103]. $\text{TIMEN}^{\text{iPr}}$ in asetonitrildeki çözeltisine $[\text{MCl}(\text{COD})]_2$ ya da $[\text{M}(\text{COD})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) başlangıç metal bileşiklerinin eklenmesiyle $[(\text{TIMEN}^{\text{iPr}})_2\text{M}_3(\text{COD})_3]\text{A}_3$ ($\text{A} = \text{PF}_6^-$ ya da BF_4^-) komplekslerinin oluşumu gerçekleştirilmiştir (Şema 1.17) [103]. Ligantın metale bağlandığı ^{13}C NMR spektrumuyla doğrulamışlardır. XXIX nolu PF_6^- anyonlu komplekste üç farklı tipte metallenmiş karbon bulunmasından dolayı bu bileşiğe ait spektrumda 177.8, 177.7 ve 177.2 ppm de üç dublet ($J = 53$ Hz) görülmüştür.



Şema 1.17 Tris karben ligantının Rh ve Ir bileşikleriyle etkileşimi

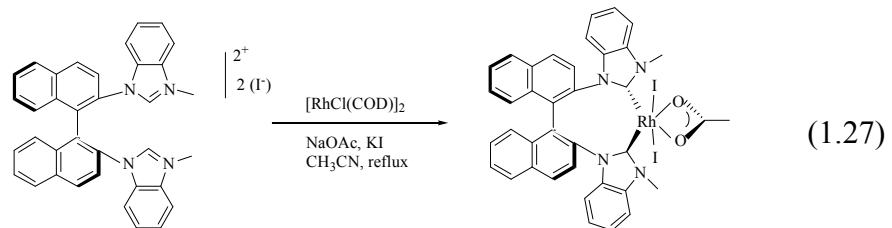
1.5 Kiral Kelat Biskarben Kompleksleri

Homojen katalizde potansiyel uygulama alanı olarak yer alan asimetrik katalizde kullanılmak üzere kirale NHC ligantlarının dizaynı önemli bir ilgi alanı oluşturmıştır. Herrmann ve grubu 1996 yılında kirale NHC ligantlarının ilk örneklerini vermişlerdir [104]. 2000 yılında RajanBabu 2,2'-binaftil gruplu ilk kirale *N*-heterosiklik biskarben ligantını ve bunların Pd(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezlemiştir [67]. Binaftil bisimidazolyum tuzunun Pd(II)'ye koordinasyonunda deprotonasyona dayalı metod kullanılmış ve farklı bileşikler elde edilmiştir. KOBu^t ile tuzun tepkime ortamında deprotonasyonunun hemen ardından Pd(OAc)₂ ile reaksiyonu sonunda trans izomer, XXXIa, elde edilirken metal kompleksi ile tuzun DMSO da kaynatılmasından cis ve trans izomerin karışımı XXXIa ve XXXIb elde edilmiştir (Şema 1.18).



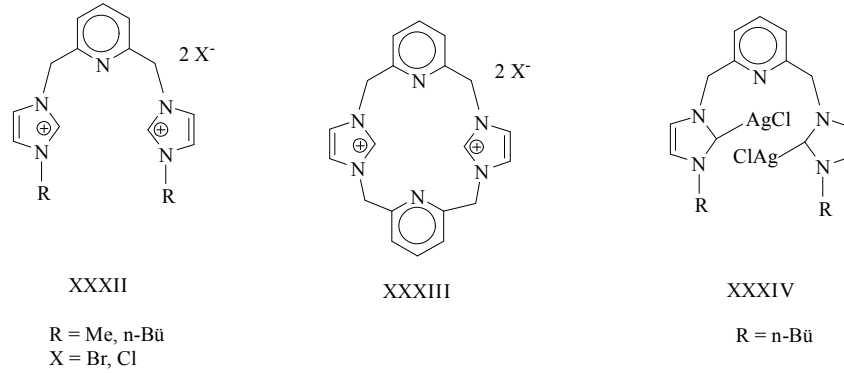
Şema 1.18 Kirale kelat bis karben-Pd kompleksinin sentezi

Daha rijit biskarben ligantı Shi ve grubu tarafından sentezlenmiş ve rodyuma başarılı bir şekilde koordinasyonu sağlanmıştır [105]. Denklem 1.27 de gösterildiği gibi [(RhCl(COD))₂] ile imidazolyum öncülünün, NaOAc gibi zayıf bir bazın varlığında KI'ün aşırısı ile tepkimesi heksakoordineli Rh(III) kompleksini vermiştir.

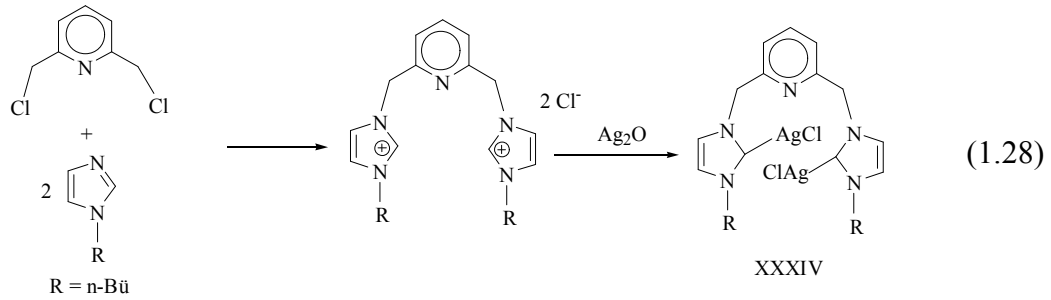


1.6 Pincer NHC Kompleksleri

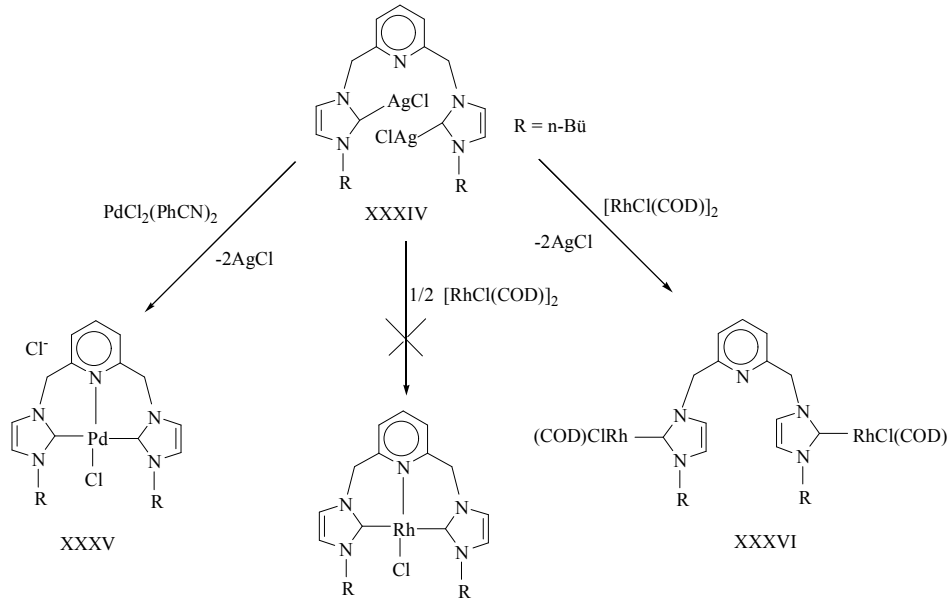
Son zamanlarda donör atomlar içeren karben ligantları pincer tipi komplekslerle gelişmiştir. Pincer ligant, 2,6-bis(*N*-metilimidazolyummetil)piridin (XXXII, R = Me), ilk kez Herrmann tarafından sentezlenmiştir [106]. Bu ligant piridin fonksiyonlu siklofan, XXXIII, ile yapısal benzerlikler gösterdiğinden ilgi çekmiştir.



2,6-Bis(klorometil)piridin ile *n*-bütilimidazol'ün iki eşdeğer miktarı; 2,6-bis(*n*-bütilimidazolyummetil)piridin dihalojen bileşiğinin ve bu bileşiğin Ag₂O ile etkileşiminden bis(gümüş(I)karben) kompleksinin sentezi, denklem 1.28' de verilmiştir [107].

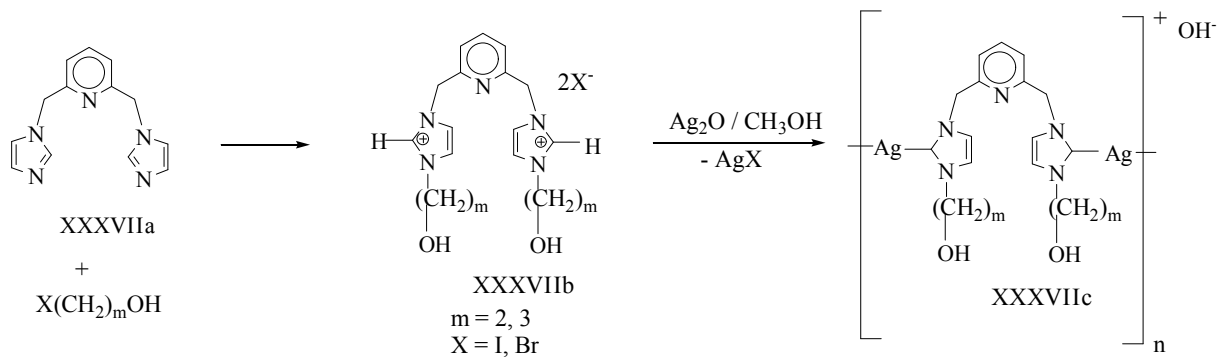


PdCl₂(PhCN)₂ ile XXXIV ün tepkimesinden palladyum karben kompleksi, XXXV, ve [RhCl(COD)]₂ ile eşdeğer miktarının etkileştirilmesinden dirodyum(I) kompleksi XXXVI yüksek verimlerle elde edilmiştir. XXXIV ün iki molü ile [RhCl(COD)]₂ nin bir molünün tepkimesinden beklenen monorodyum(I) kompleksi elde edilememiştir (Şema 1.19) [107].



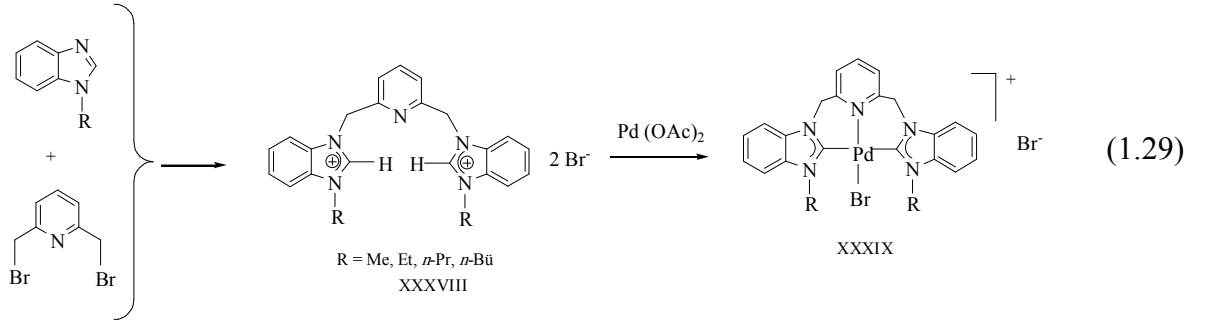
Şema 1.19 Karben transferi aracılığı ile pincer Pd ve Rh komplekslerinin sentezi

Pincer ligantlarında sulu ortamda çözünürlüğü sağlamak için R grubu değiştirilebilir. Çünkü XXXVIIa'nın sulu çözeltisi antimikrobiyal bileşik olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden 2,6-bis(imidazolmetil)piridinin, 2-iyodoetanol veya 3-bromopropanol ile tepkimesinden XXXVIIb bileşiği ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) kolaylıkla elde edilmiş ve bu bileşiklerin metanol veya suda Ag_2O ile etkileşiminden suda çözünen gümüş biskarben pincer kompleksleri XXXVIIc sentezlenmiştir (Şema 1.20). Bu gümüş komplekslerinin antimikrobiyal özellik gösterdiği saptanmıştır [108].

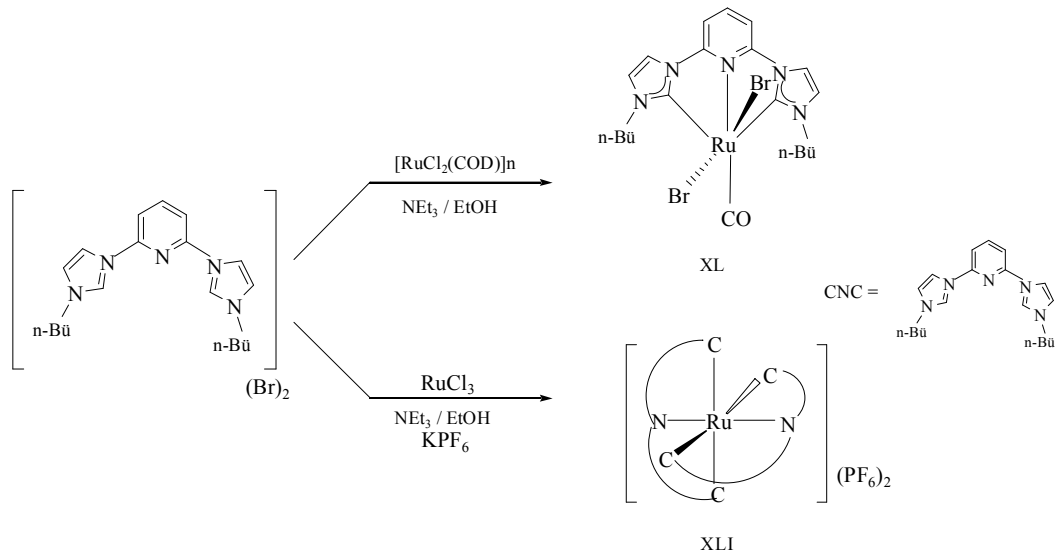


Şema 1.20 Suda çözünebilir pincer ligant ve pincer Ag kompleksinin sentezi

Lutidin köprülü bis(benzimidazolyum)dibromürler, XXXVIII, ve bunların Pd pincer kompleksleri, XXXIX, 2005 yılında sentezlenmiştir. *N*-alkilli benzimidazol ile 2,6-bis[bromometil]piridinin tepkimesinden karben öncülleri sentezlenmiş ve bunların palladyum asetat ile tepkimesinden C-N-C pincer ligantlı palladyum kompleksleri elde edilmiştir (1.29) [109].



2,6-Bis(1-*n*-bütilimidazolyum-3-il)piridin bromür ve $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, NEt_3 ün varlığında etanolde kaynatıldığında XL nolu bileşiği vermiştir (Şema 1.21). Tepkimedeki CO kaynağı olarak CH_4 ün redüktif eliminasyonu ve CH_3 göçünü takip eden CH_3CHO nun oksidatif katılımı olabileceği düşünülmüştür. 2,6-Bis(1-*n*-bütilimidazolyum-3-il)piridin bromür ve RuCl_3 , NEt_3 'in varlığında etanolde kaynatıldığında ortama KPF_6 eklenerek gerekli işlemlerden sonra XLI nolu bileşik elde edilmiştir [110].

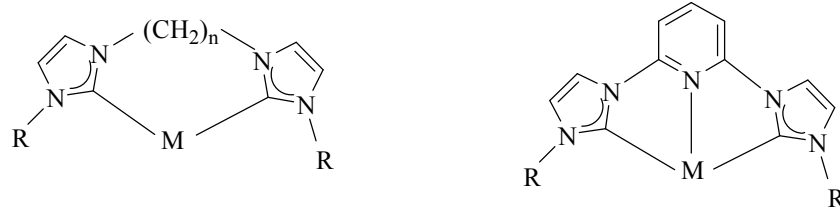


Şema 1.21 Ru(II) C-N-C pincer biskarben komplekslerinin sentezi

1.7 N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulama Alanları

Homojen organometalik kataliz uzun süredir fosfin ligantlarına bağlıdır [111, 112]. Fosfinlerin reaktifliği ve seçiciliği kontrol etmedeki etkinliğine rağmen, fosfin içeren katalizörlerde ligantın oksidasyonunu önlemek için tepkime ortamının inert olması gerekir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda P-C bağı kararsızdır [113]. Bu özellikler dikkate alındığında fosfinlerin kullanımına alternatif olarak NHC' ler, yeni homojen katalizörlerin dizaynı için son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır [70]. Bu ligantların temel avantajları; metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmamaları, güçlü σ -donör karaktere sahip olmaları ve düşük toksik etki göstermeleridir [114].

Bis ve polikarben ligantlar son zamanlarda büyük bir ilgi çekmiştir. Kelat etki ve yüksek termal kararlılıklarından dolayı bunların potansiyel katalitik uygulama alanları artmıştır. Şimdiye kadar belirtilen polikarbenlerin pek çoğu, bidentat biskarben ya da pincer ligantlardır (Şekil 1.4).



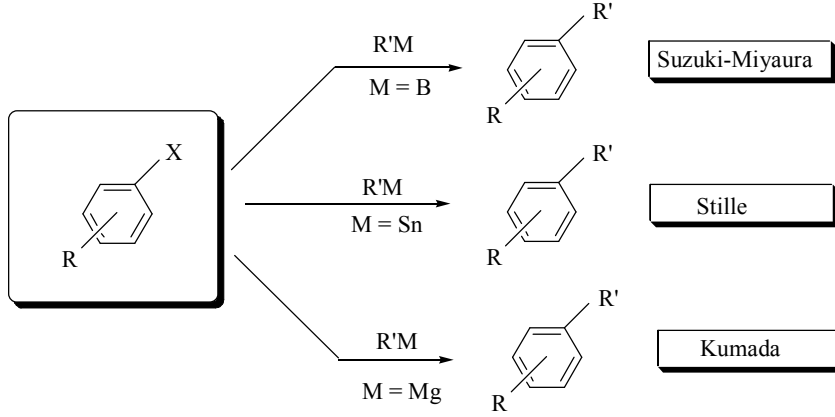
Şekil 1.4 Son yıllarda homojen katalizde kullanılan polikarben komplekslerinin genel gösterimi

Genel olarak biskarben komplekslerinin bazı avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi kelat etki ile birlikte M-karben bağının güçlenmesi ve bunun sonucunda kararlı bileşikler oluşmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı kelat kompleksler daha şiddetli reaksiyon koşullarının kullanımına imkan vermektedir.

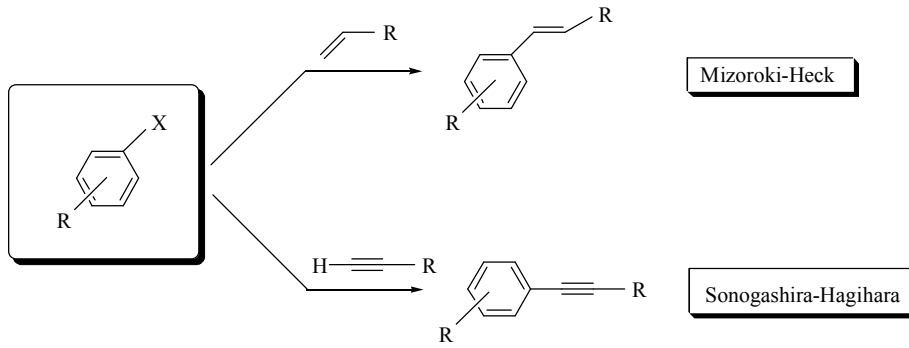
1.7.1 C-C Bağ Oluşum Reaksiyonları

Geçiş metal katalizli C-C [115] ve C-heteroatom [116] bağ oluşum reaksiyonları organik sentezde kullanılan en yaygın metotlar arasındadır [117]. Aril-aril eşleşme ürünleri; doğal ve farmasötik ürünler ile organik foto-elektronik materyallerin sentezinde önemli bir rol oynamıştır. Palladyum katalizli Stille [118], Suzuki [119] ve Kumada [120] eşleşmeleri bi- ve poli-aril bileşiklerin sentezinde son derece başarılıdır.

C-C bağ oluşum reaksiyonları iki temel sınıfta gösterilir : i) Nükleofilik metalik bileşiklerle reaksiyon (Şema 1.22); ii) elektrofilik RX, ArX ile alken ya da alkin bileşiklerinin reaksiyonları (Şema 1.23).

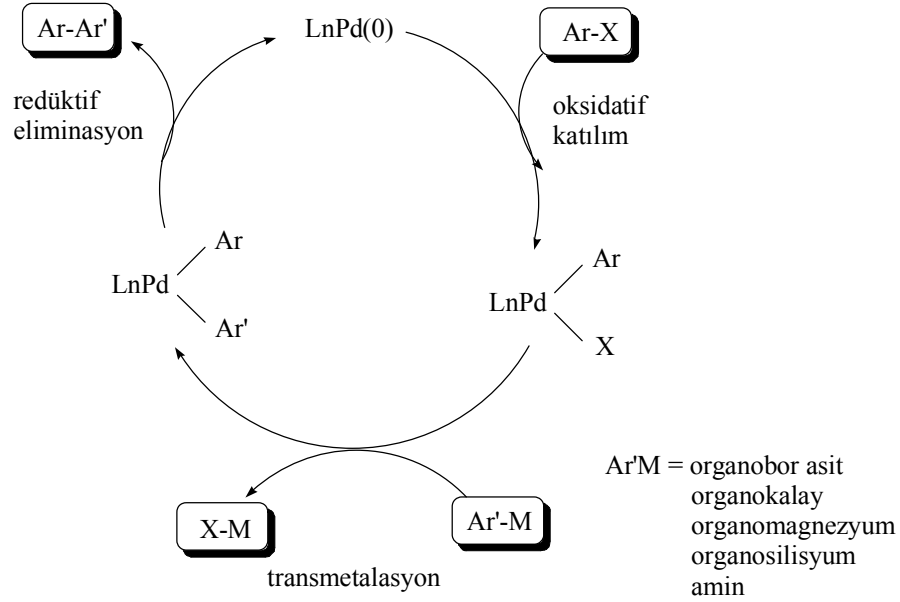


Şema 1.22 Nükleofilik metalik bileşiklerle aril halojenürlerin eşleşmesi



Şema 1.23 Elektrofilik aril halojenürlerle alken ya da alkin eşleşmesi

Palladyum aracılığı ile çapraz eşleşme tepkimelerine ait genel bir mekanizma Şekil 1.5' de verilmiştir.

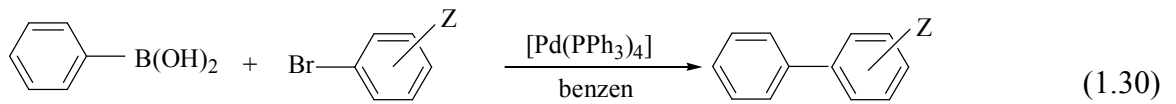


Şekil 1.5 Palladyum katalizli C-C eşleşme tepkimeleri için kabul edilen katalitik çevrim

Katalitik çevrim incelendiğinde mekanizmanın sırasıyla oksidatif katılma, transmetalasyon, ve redüktif eliminasyon basamaklarını içerdiği görülür. Böylece ligantların seçimindeki uygunluk katalitik çevrimde hem oksidatif katılıma hem de redüktif eliminasyona maruz kalan metal merkezinin kararlılığının artırılmasına etki edebilir [121].

1.7.1.1 Aril boronik asitlerle aril halojenürlerin Suzuki eşleşmesi

Suzuki tepkimesi ilk olarak 1980 lerde $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ile inert atmosferde benzen içerisinde gerçekleştirilmiştir (1.30) [122].

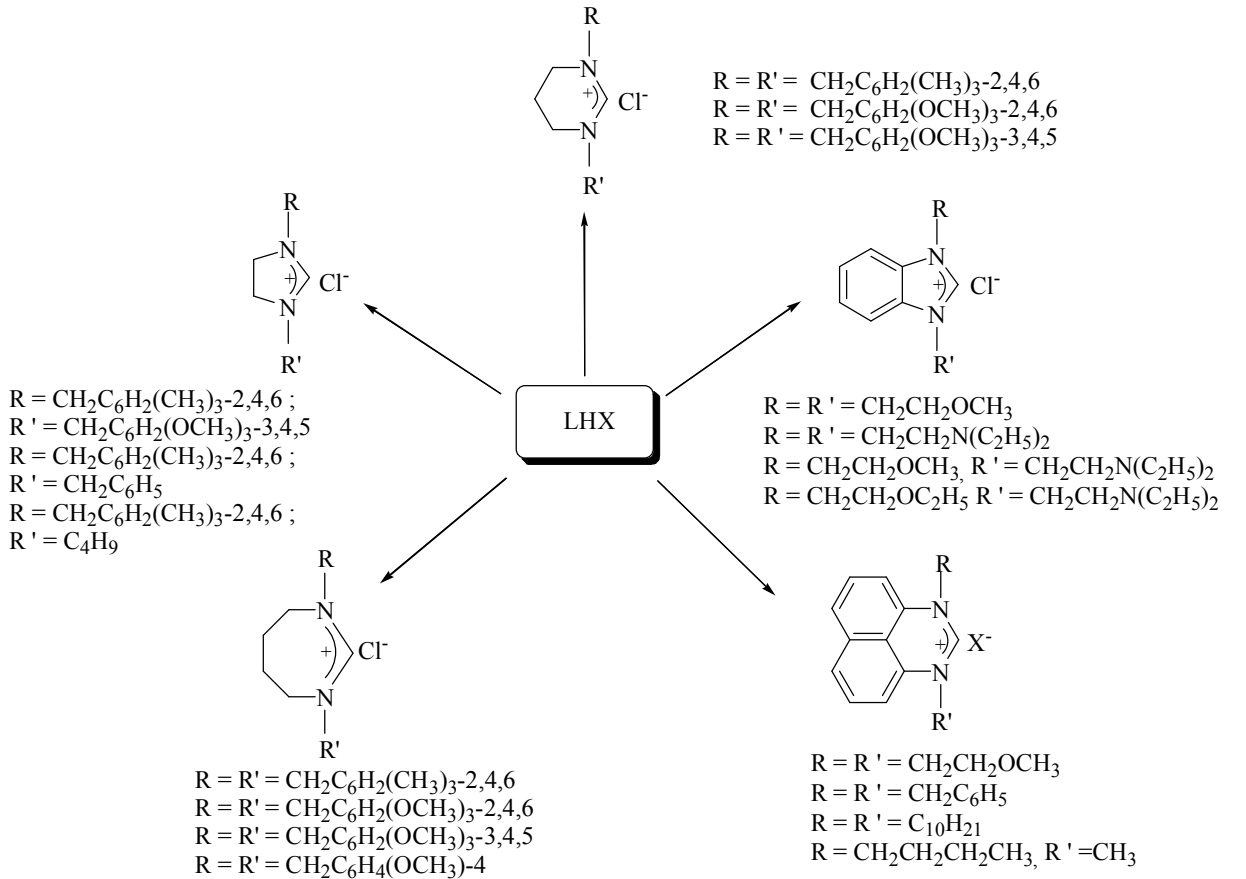


Z = Me, OMe, Cl, CO₂Me, vb.

Katalizör olarak kullanılan $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ' ün havaya karşı duyarlılığı katalizörün geri kullanımını zorlaştırmış, bu da pahalı katalizörün nispeten fazla miktarı ile birlikte uygulamanın maliyetini artırmıştır. Son zamanlarda Suzuki tepkimelerindeki çalışmalar, katalizör miktarının azalması ve katalizörün aktivitesinin artmasına odaklanmıştır.

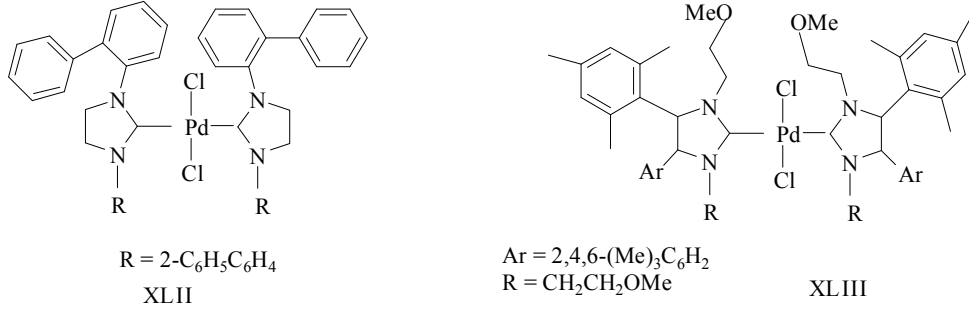
Buchwald [123], Fu [124], Herrmann [70] ve Özdemir [125-127] in araştırma grupları ve diğer gruplarla bu tepkimeler incelenmiştir. Suzuki tepkimeleri iyonik sıvılarda [128], çözügensiz [129] ve suda [126, 127, 130] gerçekleştirilmiştir. Nolan ve grubu tarafından katalitik sistem olarak imidazolyum tuzları ve Pd₂(dba)₃ ün aril boronik asit ve aril klorürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde kullanımı belirtilmiştir [131]. İmidazol-2-ilidenler, hava ve neme karşı bunların ilgili imidazolyum tuzlarından daha az kararlılık gösterdiklerinden dolayı karbenlerin izolasyonu ve hazırlanmasından kaçınmak için reaksiyon ortamında imidazolyum tuzundan oluşturulabilen NHC ligantlı bir yöntem geliştirilmiştir [132].

Bu yöntem kullanılarak Çetinkaya ve grubu tarafından imidazol [133], pirimidin[134], benzimidazol [135], perimidin[125] ve diazepin[126] grubu içeren karben öncülü/ Pd(OAc)₂ katalitik sistemi kullanılarak aril klorürlerin Suzuki eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri çalışılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları Şema 1.24' de verilmiştir.

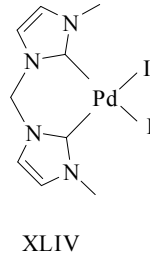


Şema 1.24 Çetinkaya ve grubu tarafından Suzuki eşleşmesinde karben öncülü olarak kullanılan azolyum tuzları

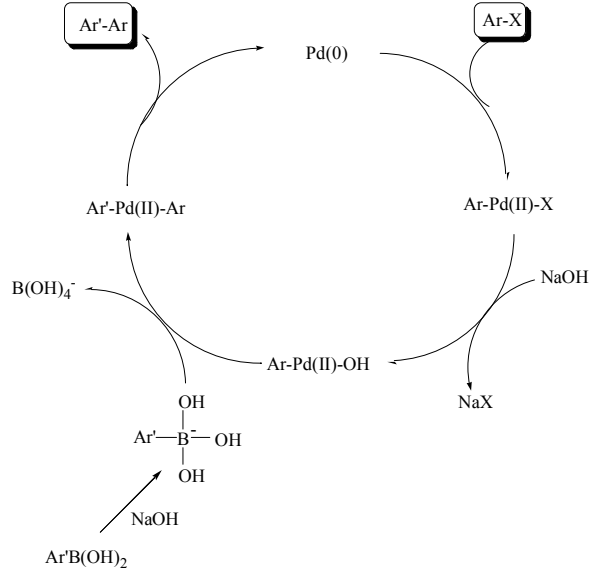
Çetinkaya tarafından yürütülmüş olan çalışmalar içerisinde değişik sübstitüveli Pd-NHC kompleksleri sentezlenmiş olup Suzuki tepkimesindeki aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca bu Pd komplekslerinin, XLII ve XLIII, ilgili tuzları tepkime ortamında Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek oluşturulan katalitik sistem ile aril bromür ve aril klorürlerin Suzuki eşleşmesindeki özelliği incelenmiş ve in-situ tepkimelerinin daha başarılı olduğu belirtilmiştir [136].



Katalizde kullanılan ilk kelat biskarben kompleksi Herrmann ve grubu tarafından sentezlenmiştir (XLIV) [81]. Biskarben ligantının kelatlaşması ile kararlı M-karben bağı oluşmuştur ve bu bileşik sıcaklığa, havaya ve neme karşı alışılmamış bir kararlılık göstermiştir.



Başlangıç bileşiklerinin kolay elde edilebilir olmasının yanısıra toksik olmamaları, hava ve suya karşı kararlı olmaları, reaksiyonun ılımlı koşullar altında gerçekleşmesi ve sulu çözgen kullanımını içermesinden dolayı Suzuki reaksiyonu pek çok avantaja sahiptir. Anorganik bor ürünleri reaksiyondan sonra kolaylıkla ayrılabilir. Suzuki tepkimesinden elde edilen biariller yüksek dayanıklılık, sert çubuk polimerler, moleküler teller, sıvı kristaller ve lineer olmayan optik materyaller gibi özel mühendislik materyallerinde yeni bileşiklerin oluşmasına imkan verir [137]. Suzuki tepkimesine ait katalitik çevrim Şekil 1.6' da verilmiştir.

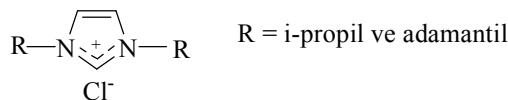


Şekil 1. 6 Suzuki tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim

Mekanizmanın ilk basamağında ArX , elektron sunan ya da hacimli ligantlar tarafından kararlı hale gelen sıfır değerlikli palladyuma oksidatif olarak katılarak $Pd(II)ArX'$ i oluşturur. Daha sonra transmetalasyonla diğer aril grubu $Ar'-M$, metal bileşiğinden palladyuma aktarılarak ara basamakta $PdArAr'$ oluşur. Redüktif eliminasyonla iki aril grubu eşleşir ve $Pd(0)$ türü oluşur. Tepkimede kullanılan bazın rolü, hem $Pd(II)ArX$ bileşiğindeki halojeni koparmak hem de fenil boronik asitin aktif olan türünü oluşturmaktır.

1.7.1.2 Stille reaksiyonu

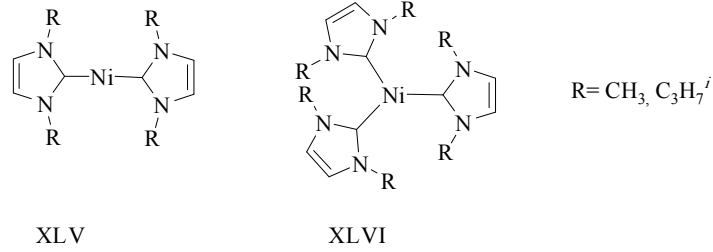
Organik elektrofillerle organokalay bileşiklerinin Pd- katalizli eşleşmesi Stille tarafından son yıllarda geliştirilmiştir. Ancak organokalayların düşük reaktivitesi bunların eşleşmelerinde bir dezavantaj da olabilir. Bazı durumlarda, Stille tarafından belirtilen reaksiyon koşullarının pek çoğunun zorlanması gerekir [118, 138] ve yan reaksiyonlar da meydana gelebilmektedir. Nolan ve grubu $Pd(OAc)_2$ /imidazolyum tuz katalitik sistemini kullanarak aril kalaylar ile aril halojenürlerin eşleşmesini çalışmışlardır [139].



1.7.1.3 Kumada - Corriu reaksiyonu

Kumada [140] ve Corriu [141], Ni(II) katalizli aril halojenürlerle Grignard bileşiklerinin tepkimesini birbirlerinden bağımsız olarak 1972 yılında yapmışlardır.

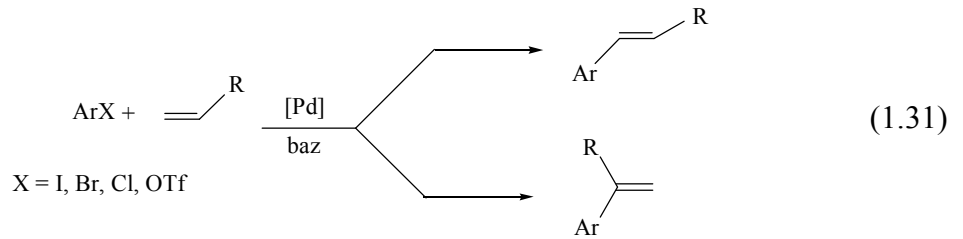
Nikel-NHC katalizörleriyle katalizlenen aril klorürlerin eşleşme tepkimesi Herrmann tarafından belirtilmiştir [142].



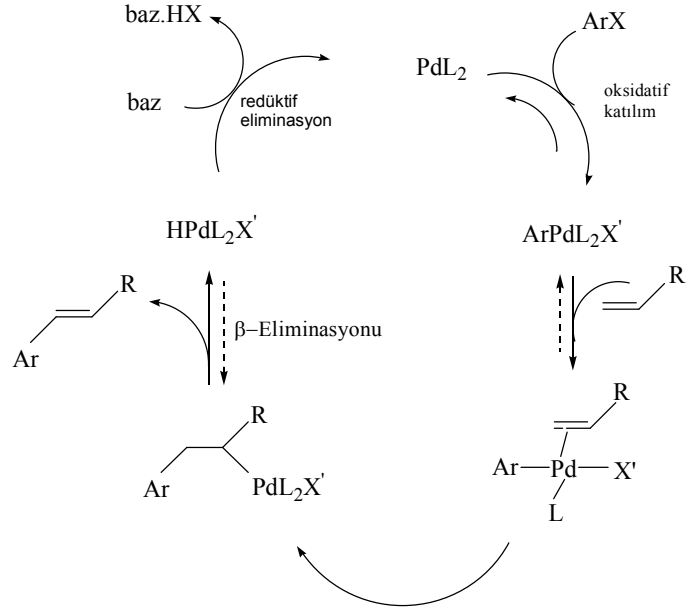
[Ni(acac)₂] ve imidazolyum tuzlarından tepkime ortamında hazırlanan katalizörler, XLV-XLVI, C-C eşleşmesinde oda sıcaklığında (%3 mol Ni) bile etkilidir. Nolan ve arkadaşları da bu tepkime için tepkime ortamında oluşturulan palladyum(0) katalizörlerini kullanmışlardır [143].

1.7.1.4 Heck reaksiyonu

Pd bileşiklerinin katalitik miktarının varlığında alkenlerle organik halojenürlerin reaksiyonu genel olarak Heck reaksiyonu olarak adlandırılır (1.31).



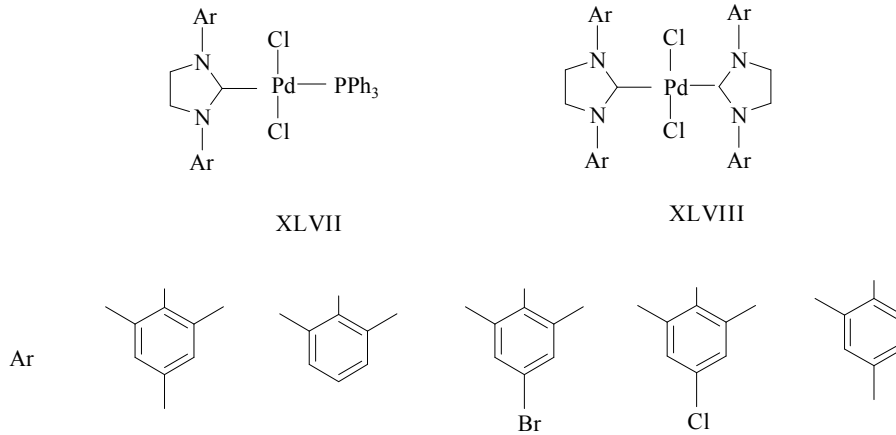
Basitleştirilmiş olarak Heck tepkimesinin katalitik çevrimi Şekil 1.7' de gösterilmiştir.



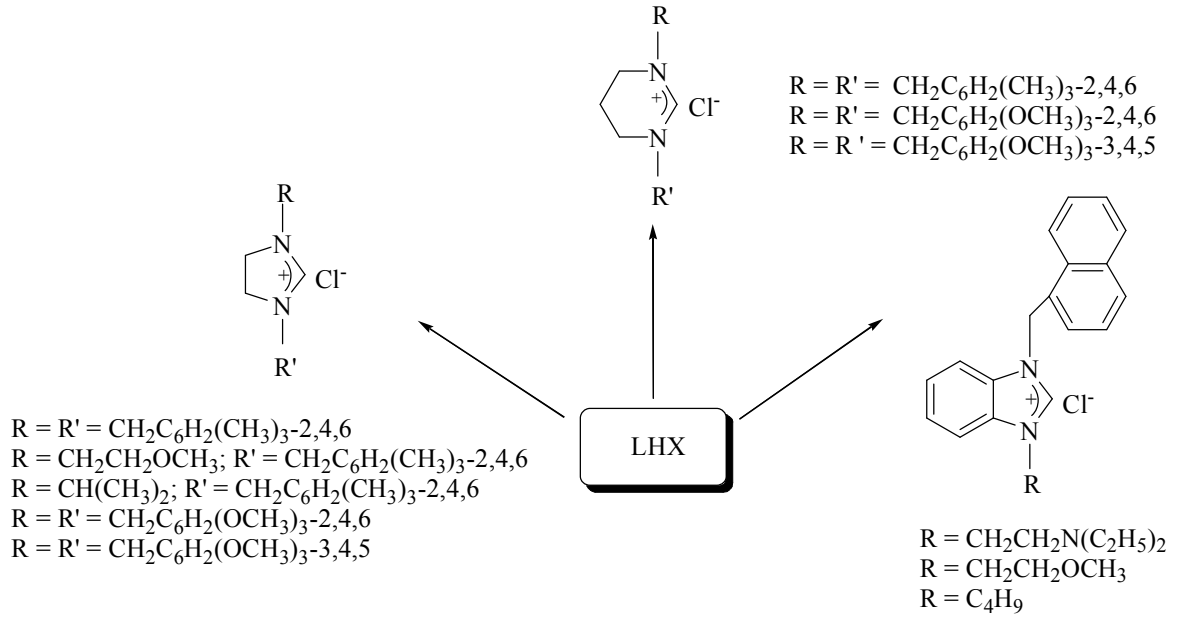
Şekil 1.7 Heck tepkimesine ait önerilen katalitik çevrim

Mekanizma; oksidatif katılım, β -eliminasyonu ve redüktif eliminasyon basamakları üzerinden yürür. Pd-Ar bağına alkenin araya katılımı doğrulanmışken sadece Pd un β -hidrür eliminasyonu hala tartışılmaktadır [144-146].

Çetinkaya ve grubu tarafından sentezlenen XLVII-XLVIII komplekslerinin alkenlerin arilasyon tepkimesindeki katalitik özellikleri incelenmiştir [147].

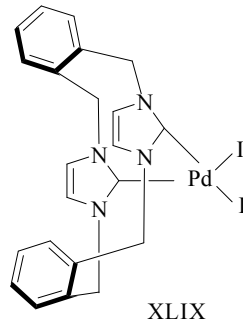


Özdemir ve grubu tarafından Heck eşleşmesinde ılımlı koşullarda $Pd(OAc)_2$ /imidazolidinyum tuz katalitik sisteminin özellikleri incelenmiştir [134, 148]. Kullanılan karben öncülleri Şema 1.25' de verilmiştir.

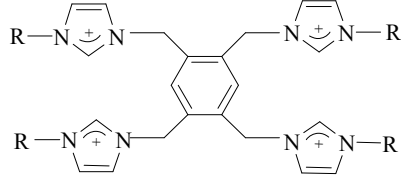


Şema 1.25 Heck eşleşmesinde kullanılan azolyum tuzları

Daha rijit biskarben metal kompleksleri de tanımlanmış ve çapraz eşleşme reaksiyonlarında başarılı olarak kullanılmıştır [149, 150]. Bu kompleksler, imidazolyum köprülü *o*-siklofan tuzlarından türetilmiştir. Siklofan iskeleti tarafından artan rijitliğin sonucunda hava ve sıcaklığa karşı olağanüstü bir kararlılık gözlenmiştir. Palladyum siklofan kompleksi, XLIX, bütülaakrilat ve iyotbenzenin eşleşmesinde iyi aktivite göstermiştir.



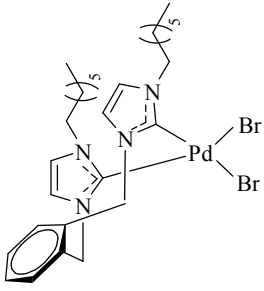
Zhang ve grubu tarafından tetraimidazolyum tuzu ,L, in-situ olarak tersiyer bütülaakrilat ile 4-klorasetofenonun eşleşmesinde kullanılmıştır [151].



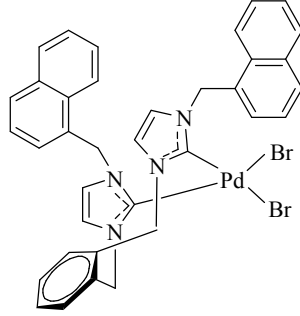
R = 2,6-diizopropilfenil

L

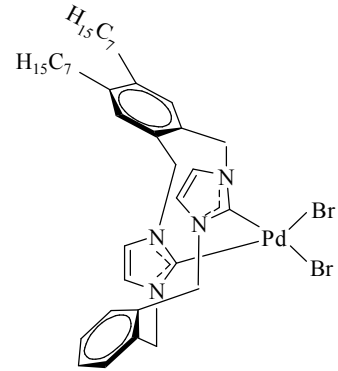
Aromatik köprülü kelat Pd komplekslerinin (LIa-c) de Suzuki ve Heck eşleşme tepkimelerindeki özellikleri incelenmiştir [152].



LIa



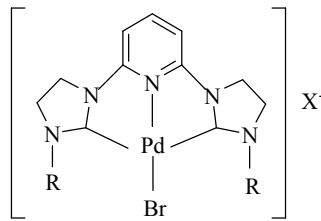
LIb



LIc

1.7.1.5 Sonogashira eşleşmesi

Aril alkinlerin eldesinde, uç asetilenlerle aril halojenürlerin eşleşmesi (Sonogashira reaksiyonu) geniş ölçüde çalışılmıştır. Çünkü bu bileşikler antibiyotik [153], sıvı kristaller, polimerler ve optik ya da elektronik materyallerin sentezinde sıkça kullanılmaktadır [154, 155].



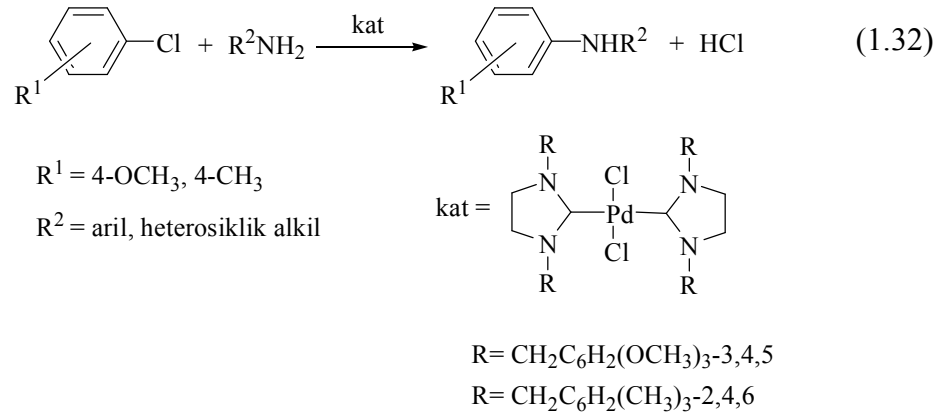
LII

Pincer heterosiklik karben ligantlarının, LII, yüksek sıcaklıkta son derecede kararlı ve C-X aktivasyonunda çok etkili oldukları bulunmuştur [14].

1.7.2 Aril Aminasyonu

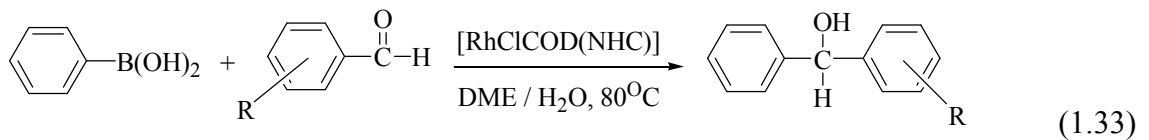
Aril aminasyonu; Pd katalizörü ve bazın varlığında aril halojenür ve aminler arasındaki eşleşme reaksiyonudur. Aromatik C-N bağları farmasötik ve tarımsal kimyada ilgi çeken bileşiklerin sentezlenmesi için yapısal bileşenlerdir. Bunlara ek olarak bu tür bileşikler yeni ligantlar, elektronik materyaller, polimerler ve sıvı kristallerin sentezi için önemlidir [156].

Çetinkaya ve arkadaşları KOBu^t varlığında primer aminler ile aril klorürlerin aminasyonunda Pd(II)-NHC komplekslerini kullanarak yüksek verimlerle aminasyon ürünlerini elde etmişlerdir (1.32) [32].



1.7.3 Aldehitlerin Arilasyonu

Aldehitlere organometalik bileşiklerin katılımı diarilmetanollerin sentezi için genel metotlardan bir tanesidir (1.33).

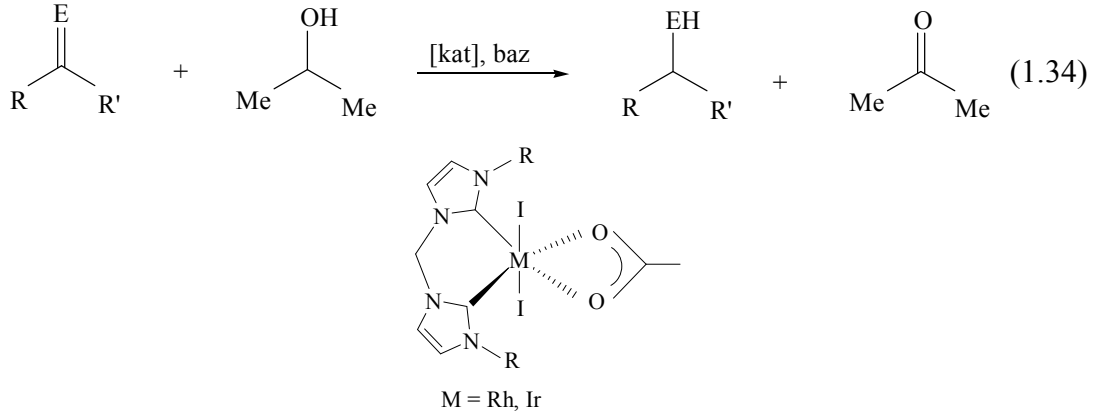


Aldehitlere aril boronik asitlerin katılmasında Çetinkaya ve grubu Şema 1.6' da verilen rodyum(I) karben komplekslerini katalizörler olarak kullanmış ve yüksek verimlerle sekonder alkoller elde etmişlerdir [59, 60, 61].

Bu katalitik sistemle elde edilen diarilmetanoller biyolojik ve farmasötik olarak aktif maddelerin sentezi için önemli ara bileşiklerdir [157, 158]. Son yayınlarda Rh(I) ve fosfin, azot ve özellikle NHC ligantlarının katalitik miktarda varlığıyla aldehitlere aril boronik asit türevlerinin katılımı incelenmiştir [58, 159-161].

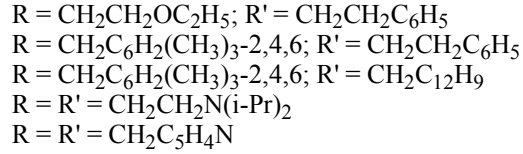
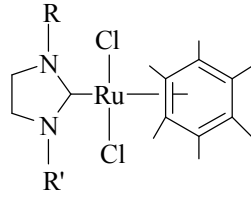
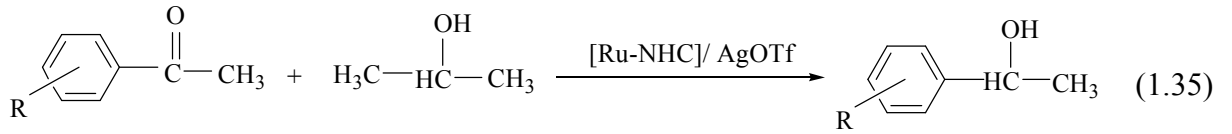
1.7.4 Hidrojen Transfer Tepkimesi

Organik substratlardan direkt olarak ya da hidrojen transfer yolu ile hidrojeni eklemek ya da uzaklaştırmak için geçiş metal kompleksleri yaygın olarak kullanılmıştır. Geçiş metal katalizli hidrojen transferinde hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanımı organik sentezde etkili bir metot olmuştur.



Katalizör olarak kullanılan NHC kompleksleri, *i*-propil alkol içerisinde ketonlar ve iminlerin hidrojen transferinde kullanılmış ve iyi aktivite gösterdiği saptanmıştır (1.34). Aromatik ketonların hidrojenasyonu alifatik ketonlardan daha hızlıdır. *N*-sübstitüye benziliden iminler de ilgili aminlere dönüştürülmüştür, fakat reaksiyon hızı ketonlardan daha düşüktür. Aynı bileşikte metal merkezi olarak Iridyum kullanıldığında elde edilen havada kararlı Ir(III) kompleksleri de bu reaksiyonda kullanılmış ve Rh(III) benzerlerinden daha iyi hidrojen transfer katalizörü olarak etki gösterdiği belirtilmiştir [65].

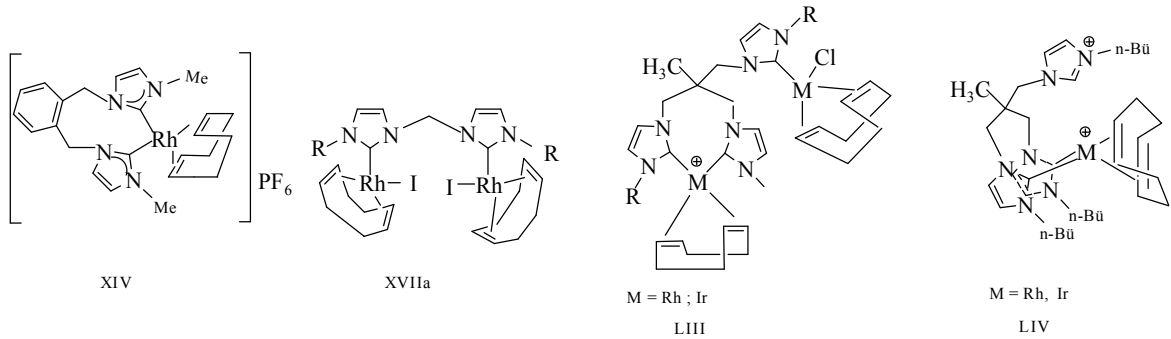
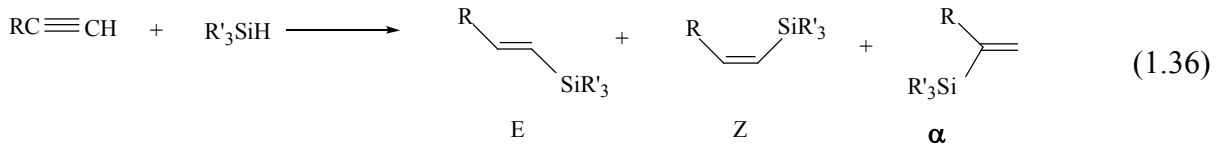
Son zamanlarda Özdemir ve grubu da Ru-NHC ile AgOTf etkileşiminden tepkimeye oluşturulan iyonik Ru-NHC kompleksinin keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesiyle ürüne dönüşüm etkinliğini incelemişlerdir (1.35) [162, 163].



1.7.5 Uç Alkinlerin Hidrosilasyonu

Çoklu bağların hidrosilasyonu organik moleküllerin fonksiyonelleşmesi için katalitik çalışmaların yararlı bir kısmını oluşturur. Organik sentezde yaygın olarak kullanılan vinilsilanlar, geçiş metal katalizörlüğünde alkinlere silanların katılımıyla başarılı bir şekilde hazırlanabilir.

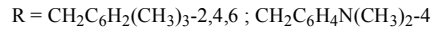
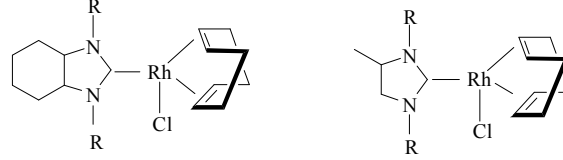
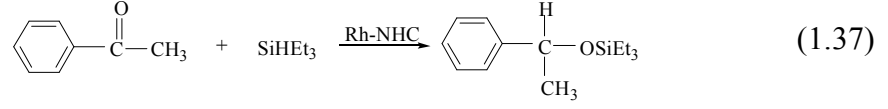
Katalitik hidrosilasyon çalışmalarında hem Z hem de E alkenilsilanların bağımsız olarak sentezine imkan veren yeni ve etkili katalizörlerin hazırlanması önemlidir.



Monomer merkezli katyonik kompleks XIV $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ ve HSiMe_2Ph ile stirenin hidrosilasyonunda iyi aktivite göstermiştir [79]. Daha önce Herrmann [66] ve Peris [80] tarafından sentezi yapılmış olan dimetalik nötral komplekslerin, XVIIa, LIII ve LIV, hidrosilasyon tepkimesindeki aktiviteleri kıyaslanmış ve katalitik aktivitenin nötral

bileşik XVIIa da daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu farkın nedeni, bu bileşikte diğerlerine göre Rh(III) türüne oksitlenmenin daha kolay gerçekleşmesidir. Bu durum, silanların oksidatif katılım yolu ile ilerleyen katalitik çevrimini kolaylaştırır [164].

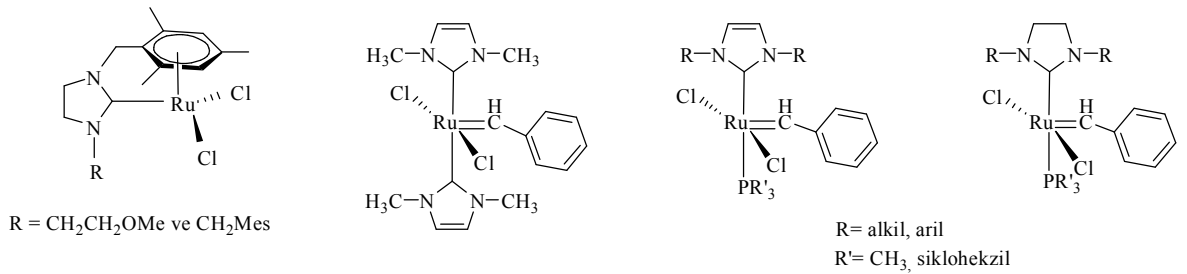
Çetinkaya ve grubu trietilsilanın ketonlara katılımında kiral Rh komplekslerinin özelliklerini incelemiş ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.37) [62].



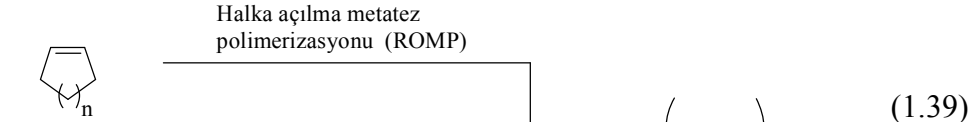
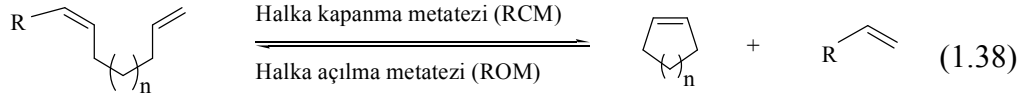
1.7.6 Olefin Metatezi

Metatez, iki alkenin metilen grupları arasında gerçekleşen yer değişim tepkimesi olarak bilinir. Bu reaksiyon genel olarak bir geçiş metal-alkiliden kompleksi ile bir olefin arasında gerçekleşen katalitik bir süreçtir.

Son zamanlarda *N*-heterosiklik karbenin tepkime ortamında oluşturulan aleniliden kompleksleri de metatez katalizörü olarak kullanılmıştır [18, 56]. Metatez katalizörü olarak kullanılan rutenyum komplekslerinden bazıları aşağıda belirtilmiştir.

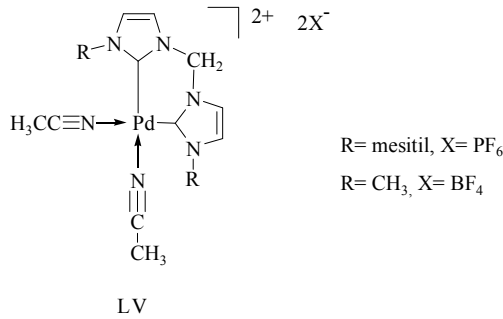
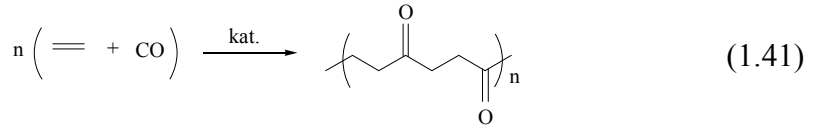


Halka kapanma metatezi (RCM) (1.38), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) (1.39) ve asiklik dien metatezi (ADMET) (1.40) en iyi bilinen metatez çeşitleridir. Bu alandaki çalışmalarda özellikle Grubbs ve Furstner dikkat çekmektedir [165, 166].



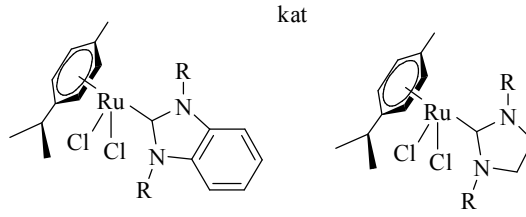
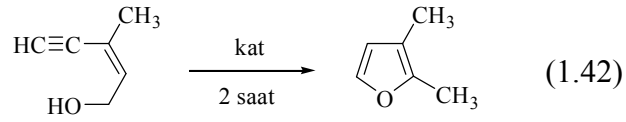
1.7.7 Etilen / Karbon Monoksit Kopolimerizasyonu

1999 yılında çalışılmaya başlanan bir başka katalitik uygulama, LV gibi dikatyonik palladyum(II) NHC kompleksleriyle katalizlenen C₂H₄ ve CO nun kopolimerizasyonudur (1.41). Burada ılımlı şartlar ve düşük basınçta yüksek molekül ağırlıklı kopolimerler elde edilmiştir [167]. Bu katalitik tepkime sonunda elde edilen ürün olan poliketonlar özellikle otomobil endüstrisinde önemli teknik uygulamalarda rol oynarlar.



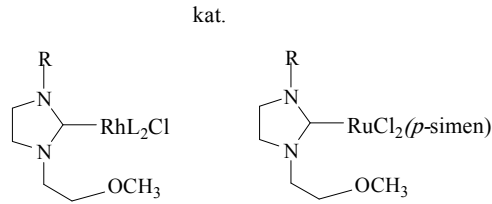
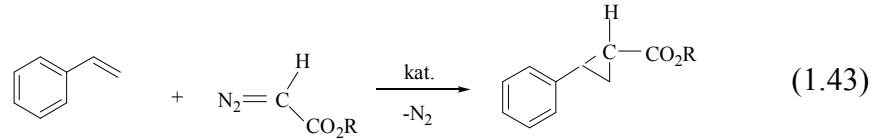
1.7.8 Furan Sentezi

Çetinkaya ve arkadaşları katalizör olarak benzimidazol-2-iliden ve imidazolin-2-ilidenin rutenyum komplekslerini kullanarak furan sentezini gerçekleştirmişlerdir (1.42) [168, 169].



1.7.9 Olefin Siklopropanasyonu

Çetinkaya ve arkadaşları *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini diazoalkanlar ile stirenin siklopropanasyonu için katalizör olarak kullanmışlardır (1.43) [170]. Benzer tepkimeler endüstride insektisitlerin sentezinde kullanılır.

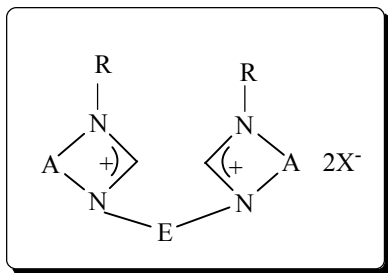


R =alkil; L = P(C₆H₅)₃, COD

1.8 Çalışmanın Amacı

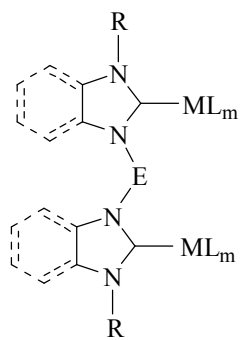
N-Heterosiklik karbenlerin, bir metal ile imidazolyum tuzundaki C-2 protonunun yerdeğişiminden sentezlendiği uzun yıllardır bilinmektedir [9-11]. Ancak 1991 yılında serbest imidazol-2-iliden karbeninin Arduengo ve arkadaşları tarafından izole edilmesine kadar bu konuda fazla bir gelişme görülmemiştir. Homojen katalizin sentetik uygulamalarının sayısı son otuz yıl boyunca büyük oranda artmıştır. Homojen organometalik kataliz, uzun süredir fosfin ligantlarına bağlıdır [111, 112]. Reaktifliği ve seçiciliği kontrol etmedeki etkinliğine rağmen fosfin katalizörleri ligant oksidasyonundan kaçınmak için inert ortamı zorunlu kılmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda P-C bağı kopmaktadır [113]. NHC' ler organo geçiş metal katalizinde yaygın olarak kullanılan fosfin ligantlarına alternatif olarak büyük bir ilgi görmüştür. Metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmamaları, güçlü σ -donör karaktere sahip olmaları ve düşük toksik etki göstermeleri bu ilgede temel nedenlerdir. Bu avantajlara bir de pek çok klasik fosfin ligantlarından daha kolay bir şekilde sentezlenme özellikleri eklenince bu ligantların önemi daha da artmıştır. Endüstriyel, kimyasal ve farmasötik uygulamalarda yeni ürünlerin sentezinde kullanılacak katalizörlerde etkinliği artırmak için yapılan çalışmalar; homojen katalizörün kararlı, aktif ve geri kazanımlı özellikte dizayn edilmesine yönelmiştir. Çünkü bu durum gerçekleşirse hem ekonomik hem de çevresel yararları birleştirecektir. Bu amaçla homojen katalizde kullanılmak üzere kelat karben kompleksleri sentezi son yıllarda yoğun olarak çalışılmıştır. Bu tür bis karben kompleksleri bazı avantajlara sahiptir. Kelat etki ile birlikte M-karben bağının kuvvetinin artması bu tür bileşiklerin kararlılığını da artırır. Bu yüzden pek çok durumda daha şiddetli tepkime koşullarında kullanıma imkan verir. İmidazol grubu içeren kelat yapıları bileşiklerin örnekleri literatürde sınırlı sayıda bulunmasına rağmen imidazolidin grubu içeren kelat yapıları karben komplekslerinin örneği mevcut değildir.

Yukarıda belirtilen özelliklerden dolayı bu çalışmada kelat etki yaratabilecek karben öncülleri (1) sentezlemek ve bunların C-C bağı oluşumlarında tepkime ortamında oluşturulan katalitik sistemin aktivitesini incelemek amaçlanmıştır. Buna ek olarak kelat yapıdaki karben öncüllerinden metal kompleksleri (2 ve 3) sentezlemek ve bazı organik tepkimeler üzerine etkilerini incelemek hedeflenmiştir.



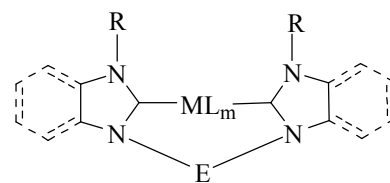
E = (CH₂)_n, (CH₂)₂C₆H₄
 A = CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂ ve *o*-C₆H₄

1



M = Rh

2



M = Ru, Pd

3

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşiklerin havanın nemi ve oksijenine karşı son derece duyarlı olmalarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer düzeneğinde gerçekleştirildi. Bu yüzden cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve havanın uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra argon gazı ile dolduruldu. Kullanılan tüm çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemlere göre saflaştırıldı [171].

Tepkimede kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. *N*-süstitüye imidazolin, benzimidazol ve pirimidin bileşikleri laboratuvarımızda sentezlendi ancak dibromo alkil bileşikleri, ksilil halojen bileşikleri, KOBü^t ve tüm çözücüler Aldrich, Merck, Fluka firmalarından satın alındı. Pd(OAc)₂, RhCl₃·xH₂O ve RuCl₃·3H₂O Johnson-Matthey Co. Ltd' den alınmış olup sentezde kullanılan metal kompleksleri, literatürde verilen yöntemlere göre hazırlandı [172].

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

2.1. 1, 1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-metilendiimidazolidinyum dibromür, 1a

N(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinin (2.02 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine dibromometan (0.87 g, 5 mmol) yavaşça eklendi ve karışım oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklendiğinde çöken beyaz kristaller filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandı (3x15 mL), vakumda kurutuldu. Verim:

%91 (2.62 g), e.n.: 266.0-267.0 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1667 cm^{-1} . $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Br}_2$; Hesaplanan C: 56.06, H: 6.62, N: 9.68; bulunan C: 56.04, H: 6.65, N: 9.70.

2.2. 1, 1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-etilendiimidazolidinyum dibromür, 1b

N(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (2.02 g, 10 mmol) ve 1,2-dibromoetan (0.94 g, 5 mmol) ın tepkimesinden 1b bileşiği 1a bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: %86 (2.54 g), e. n.: 267.5-268.0°C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1664 cm^{-1} . $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_2$; Hesaplanan C: 56.76, H: 6.80, N: 9.45; bulunan C: 56.73, H: 6.82, N: 9.43.

2.3. 1, 1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-propilendiimidazolidinyum dibromür, 1c

N(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (2.02 g, 10 mmol) ve 1,3-dibromopropan (1.01 g, 5 mmol) dan 1c bileşiği 1a bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: %81 (2.45 g), e. n.: 172.5-173.0 °C , $\nu_{(\text{CN})}$: 1665 cm^{-1} . $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Br}_2$; Hesaplanan C: 57.43, H: 6.98, N: 9.24; bulunan C: 57.41, H: 6.95, N: 9.23.

2.4. 1, 1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-bütilendiimidazolidinyum dibromür, 1d

N(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (2.02 g, 10 mmol) ve 1,4-dibromobütan (1.08 g, 5 mmol) dan 1d bileşiği 1a bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Verim: %95 (2.94 g), e. n.: 296.0-297.0 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1659 cm^{-1} . $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Br}_2$; Hesaplanan C: 58.07, H: 7.15, N: 9.03; bulunan C: 58.10, H: 7.17, N: 9.00.

2.5. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-metilendibenzimidazolyum dibromür, 2a

N(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolün (2.50 g; 10 mmol) DMF (10 mL) deki çözeltilisine dibromometan (0.86 g, 5 mmol) yavaşça eklendi, karışım 6 saat oda sıcaklığında 10 saat de 80 °C de karıştırıldı. Dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Ürün süzülüp dietil eterle yıkandı (3x15 mL), vakumda kurutulduktan sonra etanol / dietil eter (4:1) karışımında kristallendirildi. Verim : %84 (2.83g), e.n.: 276-277 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1570 cm^{-1} . $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Br}_2$; Hesaplanan C: 62.32, H: 5.68, N: 8.31; bulunan C: 62.35, H: 5.65, N: 8.30.

2.6. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-etilendibenzimidazolyum dibromür, 2b

2b Bileşiği *N*(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (2.50 g; 10 mmol) ve 1,2-dibromoetanın (0.94 g, 5 mmol) etkileşiminden 2a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %91 (3.13g), e. n.: 287.5-288.0 °C, $\nu_{(CN)}= 1557 \text{ cm}^{-1}$. $C_{36}H_{40}N_4Br_2$: Hesaplanan C: 62.80, H: 5.86; N: 8.14; bulunan C: 62.78, H: 5.84, N: 8.10.

2.7. 1,1'-Bis(*N*-3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-etilendibenzimidazolyum dibromür, 2c

2c Bileşiği *N*(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (2.98 g; 10 mmol) ve 1,2-dibromoetanın (0.94 g, 5 mmol) etkileşiminden 2a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %93 (3.64g), e. n.: 285.0-286.0 °C, $\nu_{(CN)}= 1595 \text{ cm}^{-1}$. $C_{36}H_{40}N_4O_6Br_2$: Hesaplanan C: 55.11, H: 5.14, N: 7.14; bulunan C: 55.13, H: 5.10, N: 7.15.

2.8. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-propilendibenzimidazolyum dibromür, 2d

2d Bileşiği *N*(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (2.50 g; 10 mmol) ve 1,3-dibromopropanın (1.00 g, 5 mmol) etkileşiminden 2a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %87 (3.05 g), e. n.: 185.0-186.0 °C; $\nu_{(CN)}= 1562 \text{ cm}^{-1}$. $C_{37}H_{42}N_4Br_2$: Hesaplanan C: 63.25, H: 6.03, N: 7.97, bulunan C: 63.28, H: 6.00, N: 7.95.

2.9. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-bütilendibenzimidazolyum dibromür, 2e

2e Bileşiği *N*(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (2.50 g; 10 mmol) ve 1,4-dibromobütanın (1.08 g, 5 mmol) etkileşiminden 2a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %89 (3.18 g), e. n.: 162.5-163.0 °C, $\nu_{(CN)}= 1561 \text{ cm}^{-1}$. $C_{38}H_{44}N_4Br_2$: Hesaplanan C: 63.69, H: 6.19, N: 7.82, bulunan C: 63.66, H: 6.20, N: 7.84.

2.10. 1,1'-Bis(*N*-3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-bütilendibenzimidazolyum dibromür,
2f

2f Bileşiği *N*(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (2.98 g; 10 mmol) ve 1,4-dibromobütanın (1.08 g, 5 mmol) etkileşiminden 2a'ya benzer olarak sentezlendi.

Verim: %82 (3.33 g), e.n.: 164.5-165.0 °C, $\nu_{(\text{CN})}$ = 1593 cm^{-1} . $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_2$: Hesaplanan C, 56.17; H, 5.46; N, 6.89, bulunan C: 56.19, H: 5.45, N: 6.90.

2.11. 1,1'-Dimetil-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3a

N-(metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (0.98 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) yavaşça eklendi ve karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Dietil eter (10 mL) eklendi ve beyaz katı oluştu. Oluşan ürün süzülerek dietil eter ile yıkandı (3x 10 mL) ve vakumda kurutuldu. Ham ürün etanol/dietil eter karışımında kristallendirildi. Verim: %89 (1.65 g), e. n.: 150-151 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1511 cm^{-1} . $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2$; Hesaplanan C: 58.22, H: 7.60, N: 15.09; bulunan C: 58.25, H: 7.56, N: 15.10.

2.12. 1,1'-Dimetil-3,3'-(1,3-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3b

3b Bileşiği 3a bileşiğine benzer olarak *N*-(metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (0.98 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 1,3-bis(klorometil)benzenin (0.87 g, 5 mmol) etkileşiminden beyaz kristal olarak elde edildi. Verim: %85 (1.57g), e. n.: 117-118 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1509 cm^{-1} . $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2$; Hesaplanan C: 58.22, H: 7.60, N: 15.09; bulunan C: 58.20, H: 7.63, N: 15.11.

2.13. 1,1'-Dimetil-3,3'-(2,4-dimetilenmesitilen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3c

3c Bileşiği 3a bileşiğine benzer olarak *N*-(metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (0.98 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 2,4-bis(klorometil)mesitilenin (1.08 g, 5 mmol) etkileşiminden beyaz kristal olarak elde edildi. Verim: %90 (1.86 g), e. n.: 264-265 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1508 cm^{-1} . $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2$; Hesaplanan C: 61.01, H: 8.29, N: 13.55; bulunan C: 61.04, H: 8.27, N: 13.54.

2.14. 1,1'-Dimetil-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)-bis(3,4,5,6-tetrahidropirimidinyum) diklorür, 3d

3d Bileşiği 3a bileşiğine benzer olarak *N*-(metil)-3,4,5,6-tetrahidropirimidin (0.98 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisinde 1,4-bis(klorometil)benzenin (0.87 g, 5 mmol) etkileşiminden beyaz kristal olarak elde edildi. Verim: %93 (1.72 g), e. n.: 282-283 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1512 cm^{-1} . $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cl}_2$; Hesaplanan C: 58.22, H: 7.60, N: 15.09; bulunan C: 58.19, H: 7.61, N: 15.08.

2.15. 2,4,6-Tris[3-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4a

N-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinin (3.03 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) yavaşça eklendi ve 5 saat 60 °C de ısıtıldı. Dietil eter (15 mL) eklendi beyaz kristal katı çöktü ve çöken katı filtreden süzölüp dietil eter ile yıkandı (3x15 mL), vakumda kurutuldu. Etanol / dietil eter (2:1) karışımında yeniden kristallendirildi. Verim: %93 (4.67 g), e. n.: 286-287 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1650 cm^{-1} . $\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{Br}_3$; Hesaplanan C: 60.90, H: 6.91, N: 8.36; bulunan C: 60.92, H: 6.88, N: 8.35.

2.16. 2,4,6-Tris[3-(metoksietil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4b

4b Bileşiği *N*-(metoksietil)imidazolinin (1.92 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) eklenerek 4a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %81 (3.16 g), e.n.: 156-157 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1660 cm^{-1} . $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{O}_3\text{Br}_3$; Hesaplanan C: 45.99, H: 6.56, N: 10.73; bulunan C: 46.00, H: 6.55, N: 10.75.

2.17. 2,4,6-Tris[3-(etoksietil)imidazolidinyum]metilmesitilen tribromür, 4c

4c Bileşiği *N*-(etoksietil)imidazolinin (2.13 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) eklenerek 4a'ya benzer olarak sentezlendi. %86 (3.54 g), e.n.: 123-124 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1659 cm^{-1} . $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_3\text{Br}_3$; Hesaplanan C: 48.01, H: 6.96, N: 10.18; bulunan C: 48.03, H: 6.99, N: 10.15.

2.18. 2,4,6-Tris[3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4d

4d Bileşiği *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolün (3.75 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) eklenerek 4a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %87 (5.00g), e. n.: 214-215 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1562 cm^{-1} . $\text{C}_{63}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{Br}_3$: Hesaplanan C: 65.80, H: 6.05, N: 7.31; bulunan C: 65.83, H: 6.02, N: 7.30.

2.19.2,4,6-Tris[3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4e

4e Bileşiği *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolün (4.47 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) eklenerek 4a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %90 (5.81g), e.n.: 195-196 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1596 cm^{-1} . $\text{C}_{63}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{O}_9\text{Br}_3$: Hesaplanan C: 58.48, H: 5.37, N: 6.49; bulunan C: 58.45, H: 5.36, N: 6.50.

2.20. 2,4,6-Tris[3-(etoksietil)benzimidazolyum]metilmesitilen tribromür, 4f

4f Bileşiği *N*-(etoksietil)benzimidazolün (2.85 g, 15 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,4,6-tris(bromometil)mesitilen (1.99 g, 5 mmol) eklenerek 4a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %83 (4.01 g), e. n.: 282-283 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1563 cm^{-1} . $\text{C}_{45}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_3\text{Br}_3$: Hesaplanan C: 55.74, H: 5.92, N: 8.67; bulunan C: 55.75, H: 5.90, N: 8.66.

2.21. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5a

N-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolün (2.5 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) yavaşça eklendi ve karışım 6 saat 50 °C' de ısıtıldı. Dietil eter (10 mL) eklendi ve beyaz katı oluştu. Oluşan ürün süzülerek dietil eter ile yıkandı (3x 15 mL) ve vakumda kurutuldu. Ham ürün

etanol/dietil eter karışımında kristallendirildi. Verim: %89 (3.00 g), e. n.: 173-174 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1562 cm^{-1} . $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 74.65, H: 6.56, N: 8.29; bulunan C: 74.73, H: 6.40, N: 8.36.

2.22. 1,1'-Bis(*N*-metoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5b

5b Bileşiği *N*-(metoksietil)benzimidazolün (1.8 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %82 (2.16 g), e. n.: 237-238 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1570 cm^{-1} . $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 63.76 H: 6.11, N: 10.62; bulunan C: 63.81, H: 6.10, N: 10.70.

2.23. 1,1'-Bis(*N*-etoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5c

5c Bileşiği *N*-(etoksietil)benzimidazolün (1.9 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %85 (2.36 g), e. n.: 194-195 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1568 cm^{-1} . $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 64.86 H: 6.53, N: 10.09; bulunan C: 64.92, H: 6.50, N: 10.15.

2.24. 1,1'-Bis(*N*-(2-(diizopropilamino)etil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5d

5d Bileşiği *N*-(2-(diizopropilamino)etil)benzimidazolün (2.5 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %92 (3.06 g), e. n.: 247-248 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1564 cm^{-1} . $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 68.55, H: 8.18, N: 12.62; bulunan C: 68.61, H: 8.22, N: 12.60.

2.25. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5e

5e Bileşiği *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolün (2.5 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %91 (3.07 g), e. n.: 246-247 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1554 cm^{-1} . $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 74.65, H: 6.56, N: 8.29; bulunan C: 74.58, H: 6.62, N: 8.35.

2.26. 1,1'-Bis(*N*-metoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5f

5f Bileşiği *N*-(metoksietil)benzimidazolün (1.8 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %87 (2.29 g), e. n.: 234-235 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1563 cm^{-1} . $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 63.76 H: 6.11, N: 10.62; bulunan C: 63.84, H: 6.17, N: 10.60.

2.27. 1,1'-Bis(*N*-etoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5g

5g Bileşiği *N*-(etoksietil)benzimidazolün (1.9 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %89 (2.47 g), e. n.: 235-236 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1562 cm^{-1} . $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 64.86 H: 6.53, N: 10.09; bulunan C: 64.95, H: 6.60, N: 10.12.

2.28.1,1'-Bis(*N*-(2-(diizopropilamino)etil))-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, 5h

5h Bileşiği *N*-(2-(diizopropilamino)etil)benzimidazolün (2.5 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 5a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %95 (3.16 g), e. n.: 266-267 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1560 cm^{-1} . $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 68.55 H: 8.18, N: 12.62; bulunan C: 68.64, H: 8.25, N: 12.65.

2.29. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6a

N-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinin (2.02 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) yavaşça eklendi ve karışım 6 saat 50 °C' de ısıtıldı. Dietil eter (10 mL) eklendi ve beyaz katı oluştu. Oluşan ürün süzülerek dietil eter ile yıkandı (3x 15 mL) ve vakumda kurutuldu. Ham ürün etanol/dietil eter karışımında kristallendirildi. Verim: %91 (2.64 g), e. n.: 231-232 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1656 cm^{-1} . $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 70.45, H: 7.65, N: 9.67; bulunan C: 70.51, H: 7.62, N: 9.74.

2.30.1,1'-Bis(*N*-metoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6b

6b Bileşiği *N*-(metoksietil)imidazolinin (1.28 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Sonuçta sarı renkli kıvamlı sıvı ürün elde edildi. Verim: %87 (1.87 g), $\nu_{(\text{CN})}$: 1650 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 55.68 H: 7.48, N: 12.99; bulunan C: 55.73, H: 7.45, N: 13.05.

2.31. 1,1'-Bis(*N*-(*n*-bütil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6c

6c Bileşiği *N*-(*n*-bütil)imidazolinin (1.26 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,2-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %86 (1.84 g), e. n.: 99-100 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1653 cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 61.82, H: 8.49, N: 13.11; bulunan C: 61.85, H: 8.42, N: 13.19.

2.32. 1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6d

6d Bileşiği *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolinin (2.02 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %94 (2.72 g), e. n.: 316-317 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1646 cm^{-1} . $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan: C: 70.45, H: 7.65, N: 9.67; bulunan C: 70.54, H: 7.58, N: 9.60.

2.33. 1,1'-Bis(*N*-metoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6e

6e Bileşiği *N*-(metoksietil)imidazolinin (1.28 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %89 (1.92 g), e. n.: 127-128 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1648 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 55.68 H: 7.48, N: 12.99; bulunan C: 55.65, H: 7.42, N: 12.93.

2.34. 1,1'-Bis(*N*-etoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6f

6f Bileşiği *N*-(etoksietil)imidazolinin (1.42 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %90 (2.06 g), e. n.: 158-159 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1650 cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 57.51, H: 7.90, N: 12.19; bulunan C: 57.55, H: 7.82, N: 12.25.

2.35. 1,1'-Bis(*N*-(*n*-bütil))-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, 6g

6g Bileşiği *N*-(*n*-bütil)imidazolinin (1.26 g, 10 mmol) DMF (10 mL) içerisindeki çözeltisine 1,4-bis(klorometil)benzen (0.87 g, 5 mmol) eklenerek 6a'ya benzer olarak sentezlendi. Verim: %90 (1.92 g), e. n.: 253-254 °C, $\nu_{(\text{CN})}$: 1651 cm^{-1} . $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_2$: Hesaplanan C: 61.82, H: 8.49, N: 13.11; bulunan C: 61.77, H: 8.56, N: 13.09.

2.36. Etilenbis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7a

1, 1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-etilendiimidazolidinyum dibromür (1b), (0.59 g, 1 mmol) karben öncülü üzerine kurutulmuş THF(10mL) eklendi. Çözeltiyeye KOBü' (0.22 g, 2 mmol) bazı ilave edildi. 10 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırılıp kurutulmuş toluen (15 mL) eklendi. Çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluenin tümü vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen NHC (0.43 g, 1 mmol) ve [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) üzerine toluen (10mL) eklendi ve su banyosunda 8 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığında bekletildi ve sarı katı elde edildi. Ürün süzülüp dietil eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/dietil eter sisteminde yeniden kristallendirildi. Verim: %80 (0.74g), e. n.: 268-269 °C; $\nu_{(CN)}$: 1491 cm⁻¹. C₄₄H₆₂N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 57.21, H: 6.77, N: 6.07; bulunan C: 57.30, H: 6.70, N: 6.15.

2.37. Etilenbis{(N-metoksietilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7b

1, 1'-Bis(N-metoksietil)-3,3'-etilendiimidazolidinyum dibromür (0.44g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.28g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7b bileşiği elde edildi. Verim: %76 (0.59g), e. n.: 226-227 °C; $\nu_{(CN)}$: 1490 cm⁻¹. C₃₀H₅₀N₄O₂Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 46.47, H: 6.50, N: 7.22; bulunan C: 46.53, H: 6.43, N: 7.18.

2.38. Bütilenbis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7c

1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-bütilendiimidazolidinyum dibromür, (1d),(0.62g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.46g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7c bileşiği elde edildi. Verim: %81 (0.77g), e. n.: 233-234 °C; $\nu_{(CN)}$: 1506 cm⁻¹. C₄₆H₆₆N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 58.05, H: 6.99, N: 5.89; bulunan C: 58.15, H: 6.87, N: 5.78.

2.39.(2,4-Dimetilenmesitilen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7d

1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzen)-3,3'-(2,4-dimetilenmesitilen)diimidazolidinyum diklorür (0.62g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.55g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7d bileşiği elde edildi. Verim: %75 (0.78g), e. n.: 183-184 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1487 cm⁻¹. C₅₃H₇₂N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 61.10, H: 6.97, N: 5.38; bulunan C: 61.18, H: 6.88, N: 5.45.

2.40.(2,3,5,6-Tetrametil-1,4-dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7e

1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzen)-3,3'-(2,3,5,6-tetrametil-1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür (0.63g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.56g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7e bileşiği elde edildi. Verim: %71 (0.75g), e. n.: 271-272 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1491 cm⁻¹. C₅₄H₇₄N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 61.42, H: 7.06, N: 5.31; bulunan C: 61.50, H: 6.95, N: 5.37.

2.41.(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7f

1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6a), (0.58g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.50g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7f bileşiği elde edildi. Verim: %85 (0.85g), e. n.: 248-249 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1496 cm⁻¹. C₅₀H₆₆N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 60.07, H: 6.65, N: 5.60; bulunan C: 60.15, H: 6.71, N: 5.68.

2.42.(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-(n-bütül)imidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7g

1,1'-Bis(*N*-(*n*-bütil))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6c), (0.43g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.35g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7g bileşiği elde edildi. Verim: %78 (0.66g), e. n.: 137-138 °C; ν_{CN} : 1505 cm⁻¹. C₃₈H₅₈N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 53.85, H: 6.90, N: 6.61; bulunan C: 53.94, H: 6.82, N: 6.55.

2.43.(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-metoksietilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7h

1,1'-Bis(*N*-metoksietil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6b), (0.43g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.36g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7h bileşiği elde edildi. Verim: %67 (0.57g), e.n.: 128-129 °C; ν_{CN} : 1503 cm⁻¹. C₃₆H₅₄N₄O₂Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 50.78, H: 6.39, N: 6.58; bulunan C: 50.84, H: 6.45, N: 6.43.

2.44.(1,2-Dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilbenzimidazol-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7i

1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, (5a), (0.67g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.60g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7i bileşiği elde edildi. Verim: %72 (0.79g), e. n.: 217-218 °C; ν_{CN} : 1477 cm⁻¹. C₅₈H₆₆N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 63.57, H: 6.07, N: 5.11; bulunan C: 63.63, H: 6.15, N: 5.22.

2.45.(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-2,4,6-trimetilbenzilimidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7j

1,1'-Bis(*N*-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6d), (0.58g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.50g, 1mmol) ve [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) toluen içerisinde etkileştirilerek 7j bileşiği elde edildi. Verim: %89 (0.89g), e. n.: 254-255 °C; ν_{CN} : 1497 cm⁻¹. C₅₀H₆₆N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 60.07, H: 6.65, N: 5.60; bulunan C: 60.01, H: 6.58, N: 5.69.

2.46.(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-(*n*-bütül)imidazolidin-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7k

1,1'-Bis(N-(*n*-bütül)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6g), (0.43g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.35g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7k bileşiği elde edildi. Verim: %92 (0.78g), e. n.: 238-239 °C; $\nu_{(CN)}$: 1506 cm⁻¹. C₃₈H₅₈N₄Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 53.85, H: 6.90, N: 6.61; bulunan C: 53.78, H: 6.82, N: 6.53.

2.47.(1,4-Dimetilenbenzen)-bis{(N-etoksietilbenzimidazol)-2-iliden)kloro(η^4 -1,5-siklooktadien)rodyum(I)}, 7l

1,1'-Bis(N-etoksietil)-3,3'-(1,4-dimetilenbenzen)dibenzimidazolyum diklorür, (5g), (0.55g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.48g, 1mmol) üzerine [RhCl(COD)]₂ (0.49g, 1mmol) ve toluen (10 mL) eklenerek 7l bileşiği elde edildi. Verim: %80 (0.78g), e.n.: 281-283 °C; $\nu_{(CN)}$: 1481 cm⁻¹. C₄₆H₅₈N₄O₂Rh₂Cl₂: Hesaplanan C: 56.63, H: 5.99, N: 5.74; bulunan C: 56.72, H: 5.80, N: 5.61.

2.48.1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidin-2,2'-diiliden dikloro(trifenilfosfin)rutenyum(II), 8a

1,1'-Bis(N-2,4,6-trimetilbenzil)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6a), (0.58g, 1mmol) bileşiğinden 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.50g, 1mmol) üzerine toluen (15mL) ve RuCl₂(PPh₃)₃ (0.95g, 1mmol) eklendi. 2 saat oda sıcaklığında 5 saat 90 °C' de karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığında bekletildi ve bir miktar hafif katı çöktü, süzülerek çöken kısmın üründen ayrılması sağlandı. Berrak çözelti -25 °C' de bekletildi ve bordo renkli kristal ürün elde edildi. Süzülüp dietil eterle yıkandı (3x5 mL) ve vakumda kurutuldu. Verim: %86 (0.81g), e. n.: 191-192 °C; $\nu_{(CN)}$: 1481 cm⁻¹. C₅₂H₅₇N₄PRuCl₂: Hesaplanan C: 66.37, H: 6.11, N: 5.95; bulunan C: 66.49, H: 6.02, N: 5.84.

2.49.1,1'-Bis(N-(*n*-bütül)-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidin-2,2'-diiliden dikloro(trifenilfosfin)rutenyum(II), 8b

1,1'-Bis(*N*-(*n*-bütül))-3,3'-(1,2-dimetilenbenzen)diimidazolidinyum diklorür, (6c), (0.43g, 1mmol) den 7a'ya benzer olarak elde edilen NHC (0.35g, 1mmol) üzerine toluen (15mL) ve RuCl₂(PPh₃)₃ (0.95g, 1mmol) eklenerek 8a'ya benzer olarak ürün sentezlendi. Verim: %79 (0.62g), e. n.: 114-115 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1483 cm⁻¹. C₄₀H₄₉N₄PRuCl₂: Hesaplanan C: 60.91, H: 6.26, N: 7.10; bulunan C: 61.07, H: 6.12, N: 7.24.

2.50. 1,1'-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9a

1,1'-Bis(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolyum) dibromür (0.75 g, 1mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.22 g, 1mmol) üzerine DMSO (5mL) eklendi. Önce oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 50 °C' de 5 saat, 90 °C' de 2 saat ısıtıldı. Son olarak 120 °C' de yarım saat ısıtıldı ve çözücü vakumda uzaklaştırılarak diklormetan/dietil eter çözücü karışımında kristallendirildi. Kremrengi ürün elde edildi Verim: %88 (0.75g), e. n.: 311-312 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1477 cm⁻¹. C₄₀H₄₆N₄PdBr₂: Hesaplanan C: 56.58, H: 5.46, N: 6.60; bulunan C: 56.65, H: 5.40, N: 6.52.

2.51.1,1'-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9b

1,1'-Bis(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolyum) dibromür (0.77 g, 1mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.22 g, 1mmol) üzerine DMSO (5mL) eklendi. 9a'ya benzer olarak ürün sentezlendi. Verim: %72 (0.63g), e. n.: 301-302 °C; $\nu_{\text{(CN)}}$: 1475 cm⁻¹. C₄₂H₅₀N₄PdBr₂: Hesaplanan C: 57.51, H: 5.75, N: 6.39; bulunan C: 57.57, H: 5.82, N: 6.44.

2.52.1,1'-Bis(*i*-propil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9c

1,1'-Bis(*i*-propil)-3,3'-bütülen(dibenzimidazolyum) dibromür (0.54 g, 1mmol) ve Pd(OAc)₂ (0.22 g, 1mmol) üzerine DMSO (5mL) eklendi. 9a'ya benzer olarak ürün

sentezlendi. Verim: %83 (0.53g), e. n.: 285-286 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1477 cm^{-1} . $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{PdBr}_2$: Hesaplanan C: 44.49, H: 4.72, N: 8.74; bulunan C: 44.57, H: 4.77, N: 8.70.

2.53.1,1'-Bis(3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9d

1,1'-Bis(3,4,5-trimetoksibenzil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolyum) dibromür (2f) (0.81 g, 1mmol) ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.22 g, 1mmol) üzerine DMSO (5mL) eklendi. 9a'ya benzer olarak ürün sentezlendi. Verim: %68 (0.62g), e. n.: 204-205 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1462 cm^{-1} . $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdBr}_2$: Hesaplanan C: 49.77, H: 4.62, N: 6.11; bulunan C: 49.65, H: 4.74, N: 6.24.

2.54.1,1'-Bis(etoksietil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolidin-2,2'-diiliden)dibromopalladyum(II), 9e

1,1'-Bis(etoksietil)-3,3'-bütilen(dibenzimidazolyum) dibromür (0.59 g, 1mmol) ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.22 g, 1mmol) üzerine DMSO (5mL) eklendi. 9a'ya benzer olarak ürün sentezlendi. Verim: %61 (0.43g), e. n.: 319-320 °C; $\nu_{(\text{CN})}$: 1481 cm^{-1} . $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdBr}_2$: Hesaplanan C: 44.56, H: 4.89, N: 7.99; bulunan C: 44.68, H: 4.94, N: 7.83.

2.55. Suzuki Eşleşme Tepkimesi

Sentezlenen kelat yapılı karben öncüllerinin $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistem varlığında fenil boronik asit ve aril klorürlerin eşleşmesi, dioksan ve sulu ortamda değişik sıcaklık ve sürelerde yapıldı. Tepkime sonunda ürün, etilasetata ekstrakte edilerek çözücü uzaklaştırıldı. Etilasetat/hekzan karışımında kolon yapılarak saflaştırılan ürün, NMR ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

2.56. Heck Eşleşme Tepkimesi

Kelat yapılı karben öncüllerinin $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistem, Cs_2CO_3 ve KOBu^t bazları kullanılarak stiren ve aril bromürlerin eşleşmesi, sulu ortamda değişik sıcaklık ve sürelerde yapıldı. Tepkime sonunda ürün

etilasetata ekstrakte edilerek çözücü uzaklaştırıldı. Etilasetat/hekzan karışımında kolon yapılarak saflaştırılan ürün, NMR ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

2.57. Asetofenon Türevlerinin Hidrosilasyonu

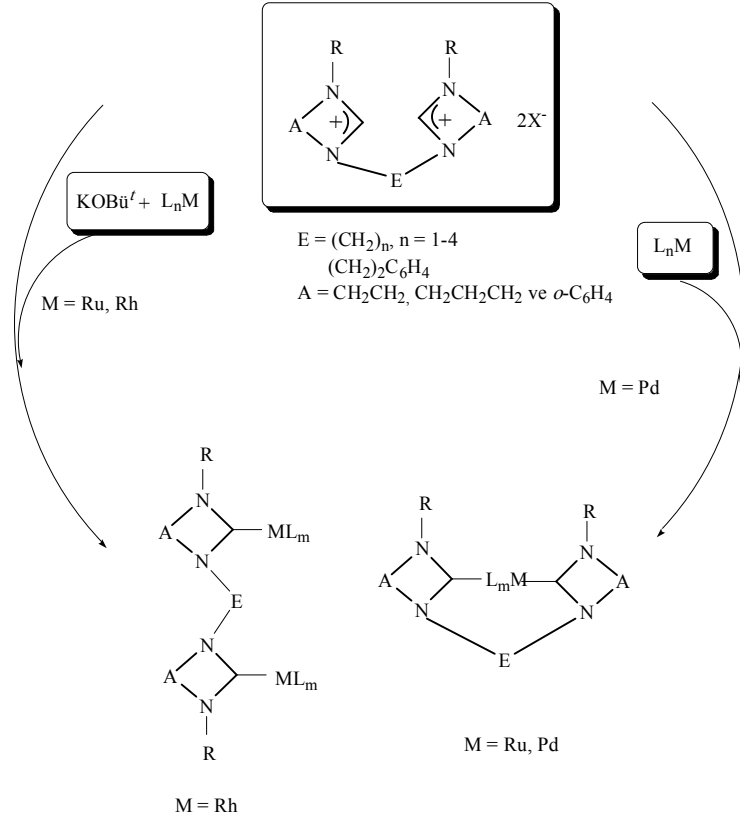
1.0 mmol asetofenon, 1.25 mmol trietilsilan ve %0.025 mmol Rh kompleksleri, 7f, g, j ve k, 80 °C' de 2 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda ürün etilasetat/hekzan karışımında kolon yapılarak saflaştırıldı. Sonuçlar NMR ve GC ile kontrol edildi.

2.58. H-Transfer Tepkimesi

Ksilil köprülü kelat rutenyum komplekslerinin (8a ve 8b) 0.005 mmol ü ve 0.005 mmol AgOTf , diklormetan içerisinde 30 dakika karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve daha sonra 1.0 mmol asetofenon ile %5 mmol KOBü^t eklenerek 10 mL *i*-propanol içerisinde 80 °C' de 10 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek etilasetat/hekzan karışımında kolon yapıldı ve elde edilen ürün NMR ve GC ile kontrol edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

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



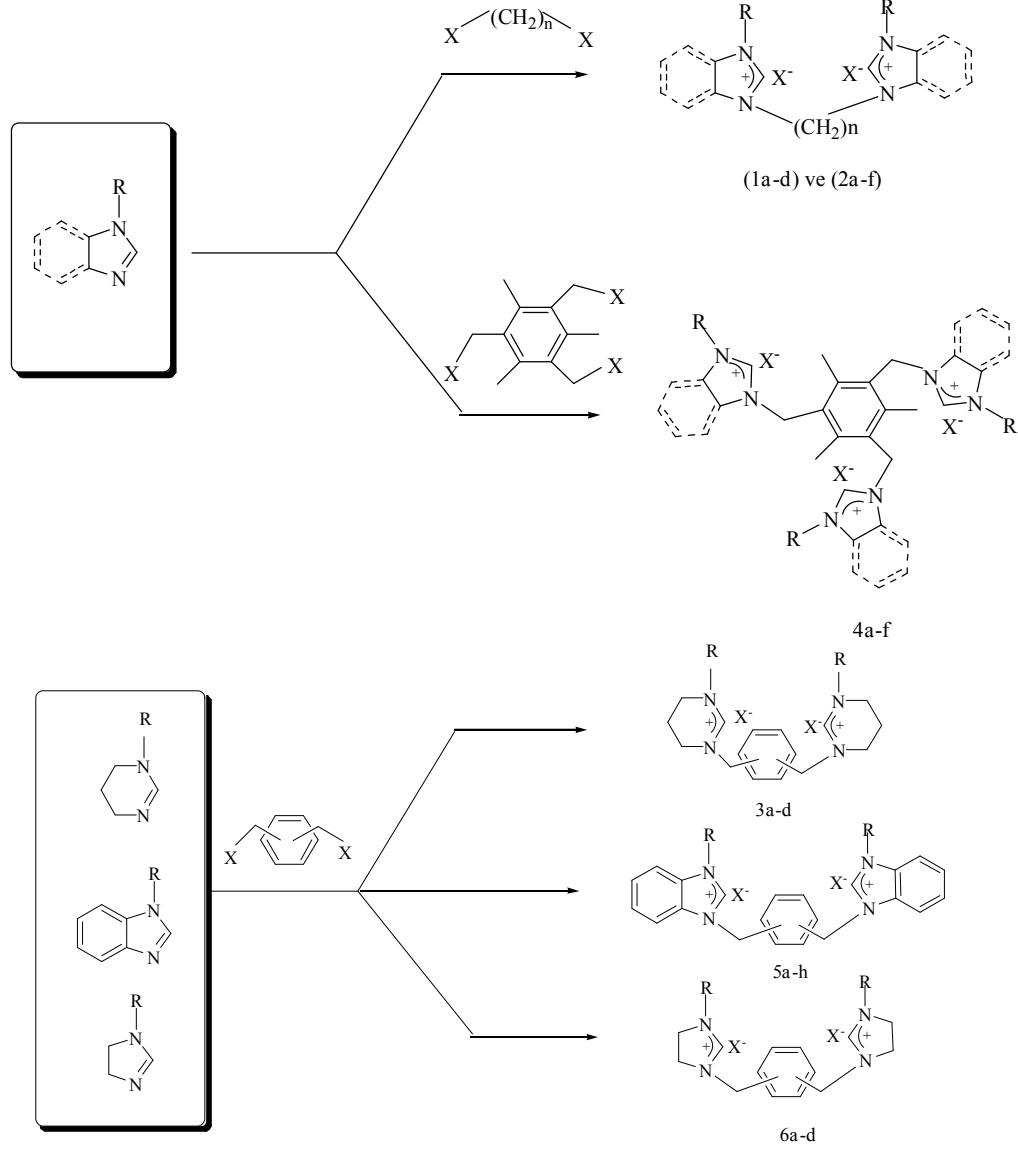
Şema 3.1 Sentezlenen kelat yapılı karben öncülleri ve metal komplekslerinin genel gösterimi

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir.

- N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren kelat yapılı karben öncüllerinin sentezi
- Sentezlenen karben öncüllerinden bis-NHC metal komplekslerinin sentezi
- İmidazol, benzimidazol, pirimidin çekirdeği içeren kelat yapılı karben öncüllerinin C-C bağ oluşum tepkimelerindeki aktivitelerinin incelenmesi. Ayrıca bis NHC metal komplekslerinin hidrosilasyon ve H-transfer tepkimelerindeki katalitik özelliklerinin incelenmesi.

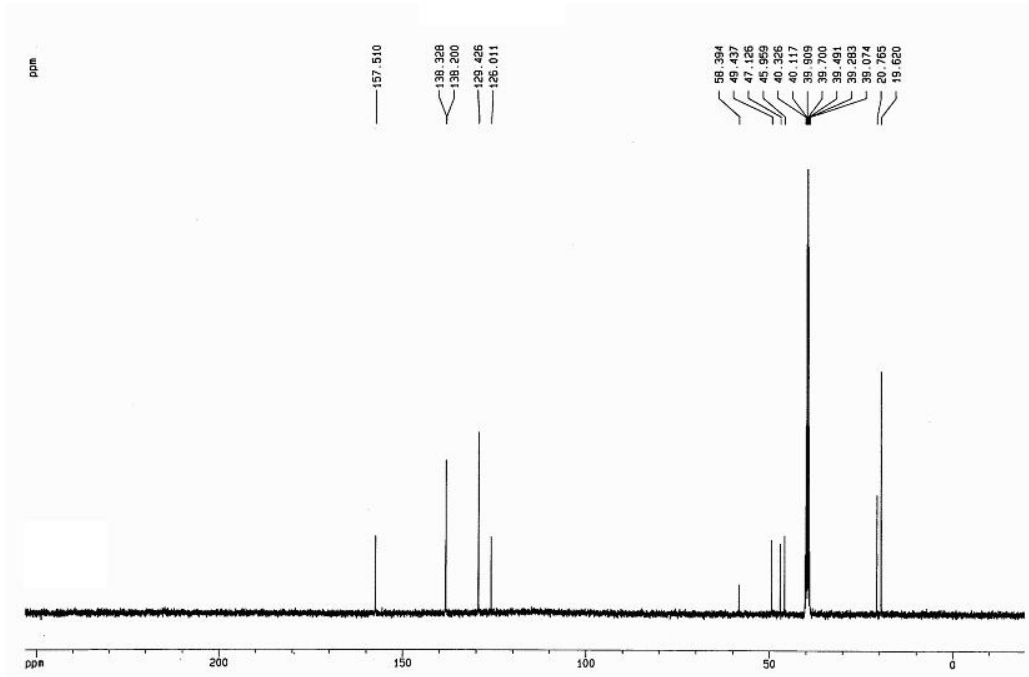
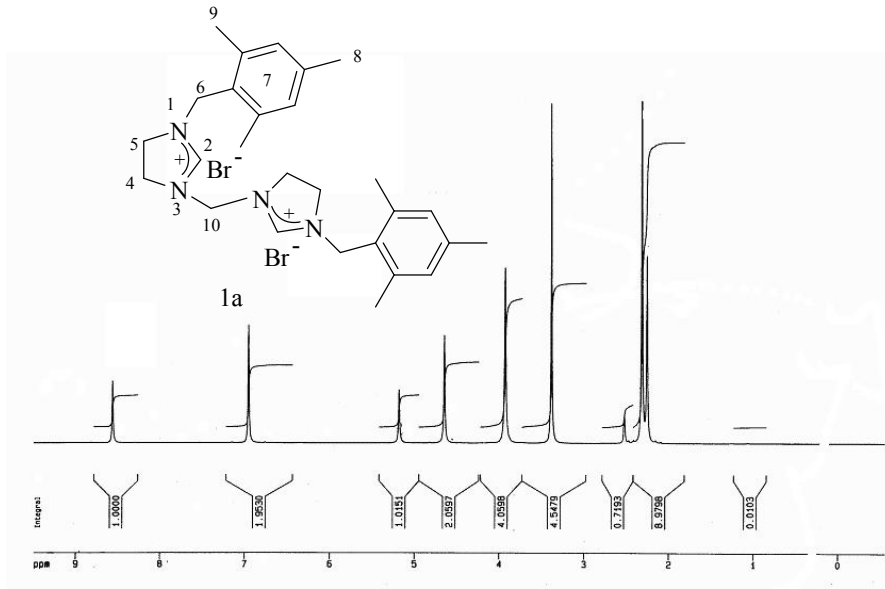
3.1 Hacimli ve İşlevsel Grup İçeren Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Sentezi

N-süstitüye imidazol, pirimidin ve benzimidazol bileşiklerinden yararlanarak değişik zincir uzunluğunda alkil (1a-d, 2a-f) ve ksilil köprüsü ile bağlı bis (3a-d, 5a-h ve 6a-d) ve tris (4a-f) azolyum tuzları sentezlendi (Şema 3.2).



Şema 3.2 *N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren kelat yapıları karben öncüllerinin sentezi

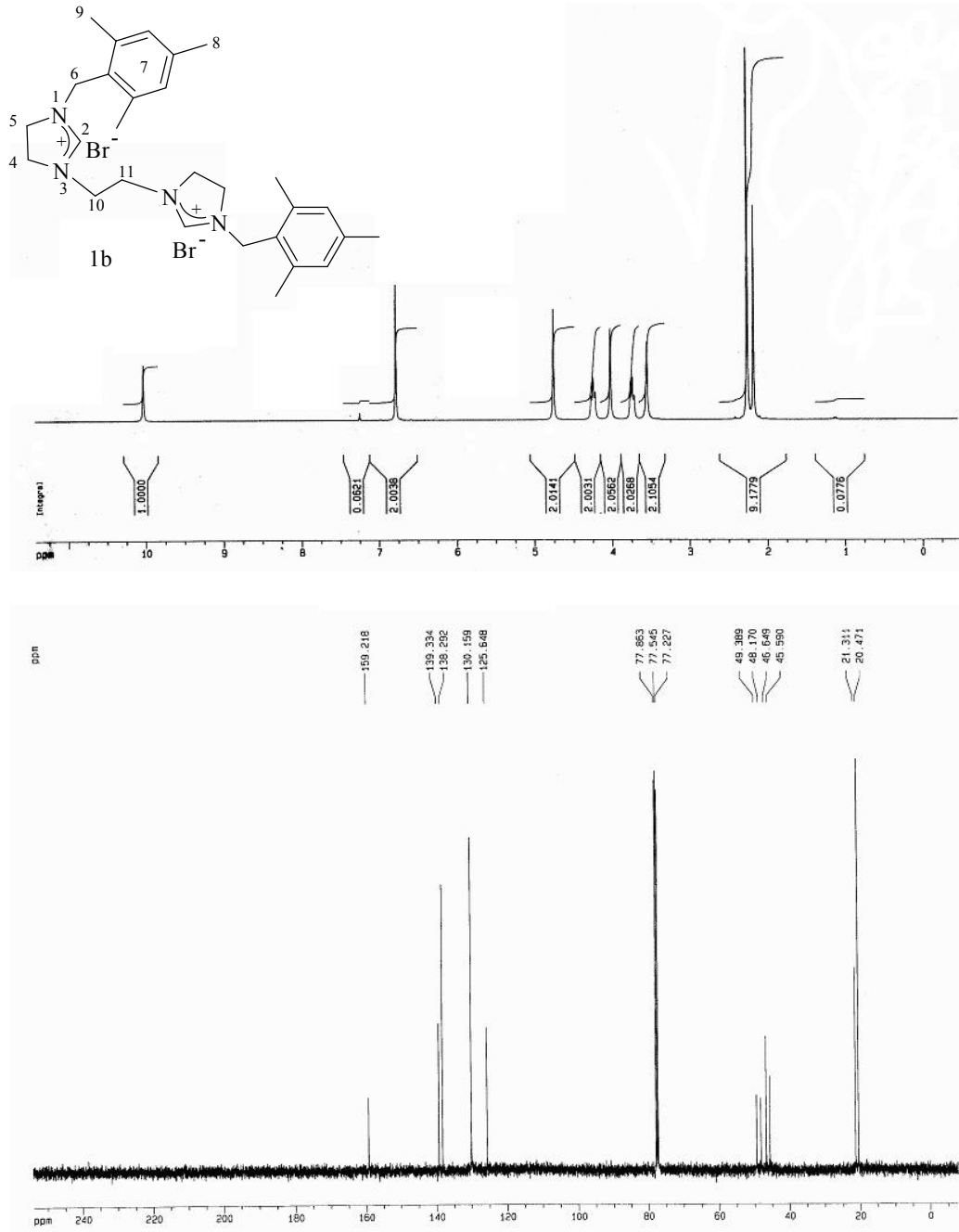
Sentezlenen bidentat ve tridentat karben öncüllerine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.1-3.35 de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre bileşiklerin NMR verileri Çizelge 3.1-3.35 de sunulmuştur.



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

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

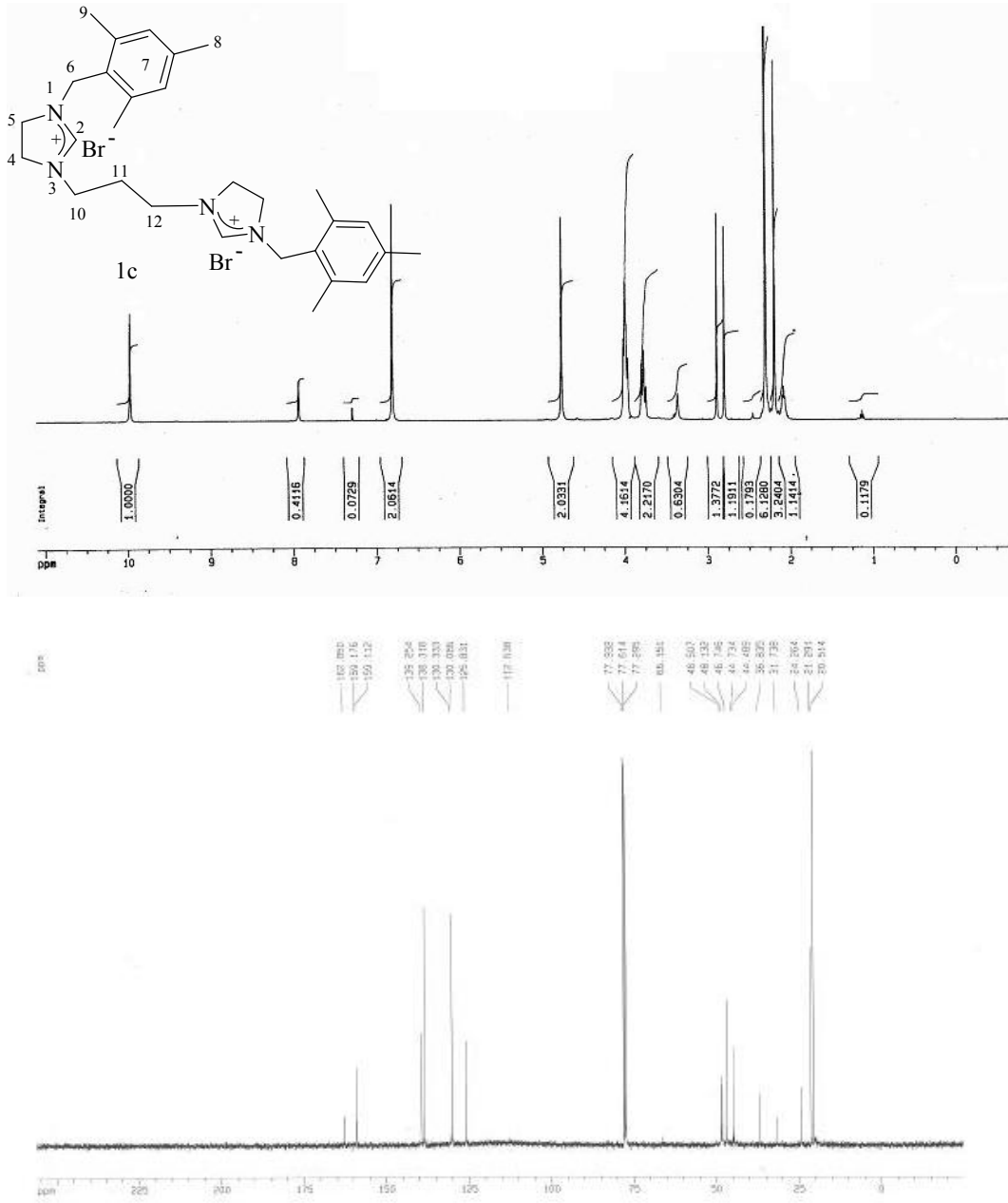
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.56 (2H, s)	-	157.5
4, 5	3.93 (8H, s)	-	45.9 ve 47.1
6	4.65 (4H, s)	-	49.4
7	6.95 (4H, s)	-	126.0, 129.4, 138.2 ve 138.3
8	2.25 (6H, s)	-	20.7
9	2.31 (12H, s)	-	19.6
10	5.17 (2H, s)	-	58.4



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

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

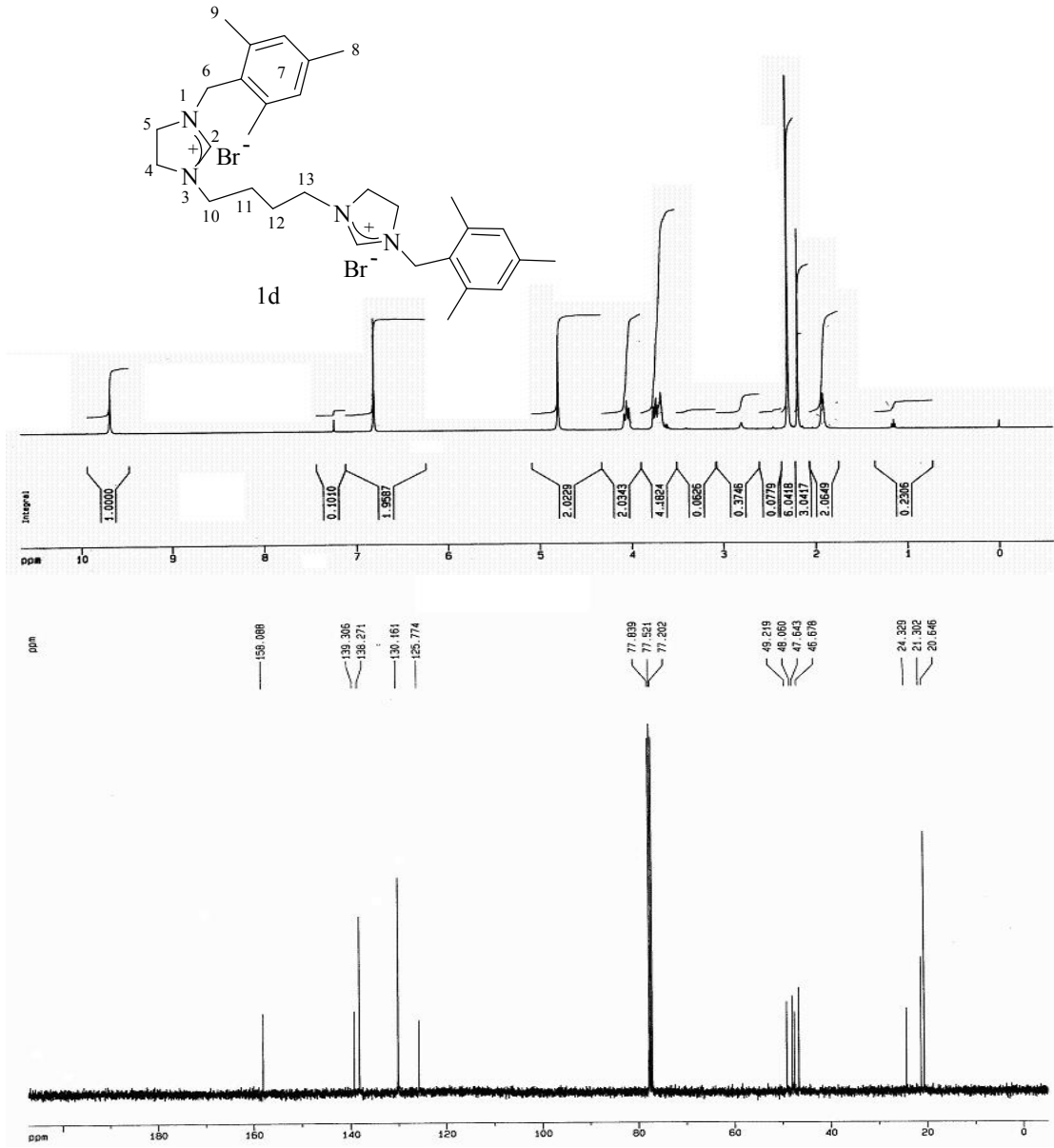
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.03 (2H, s)	-	159.2
4, 5	3.73 ve 4.24 (8H, t)	10.5	45.6 ve 46.6
6	4.75 (4H, s)	-	49.4
7	6.78 (4H, s)	-	125.6, 130.2, 138.3 ve 139.3
8	2.17 (6H, s)	-	21.5
9	2.25 (12H, s)	-	20.5
10, 11	4.02 (4H, s)	-	48.2



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

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

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J(Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	9.96 (2H, s)	-	162.8
4, 5	3.76 ve 3.98 (8H, t)	9.95	46.7 ve 48.1
6	4.76 (4H, s)	-	48.5
7	6.80 (4H, s)	-	125.8, 130.3, 138.3 ve 139.2
8	2.18 (6H, s)	-	21.3
9	2.29 (12H, s)	-	20.5
10, 12	4.01 (4H, t)	7.7	44.7
11	2.07 (2H, m)	-	24.3



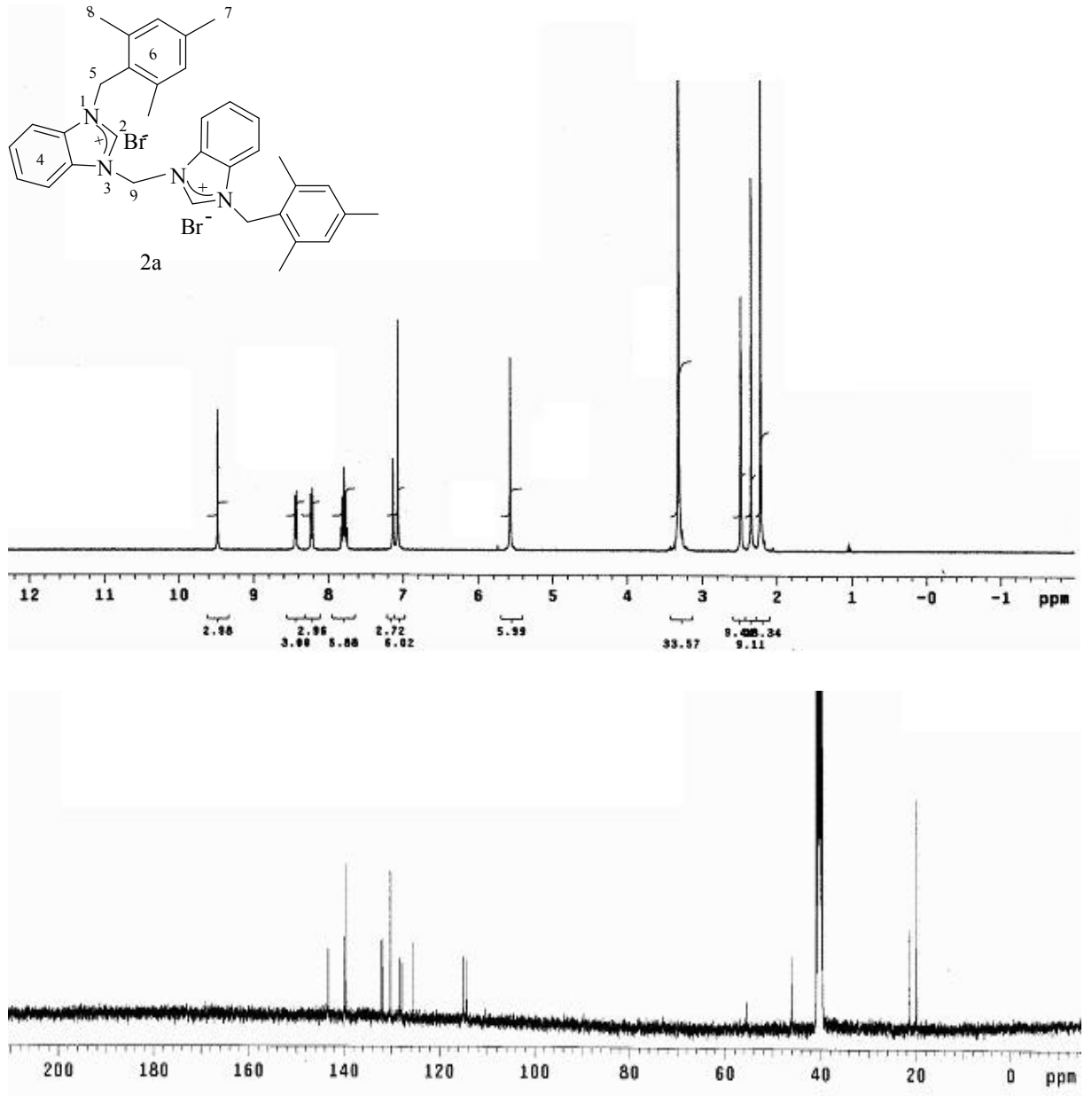
Şekil 3.4 1d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.68 (2H, s)	-	158.0
4, 5	3.73 ve 4.05 (8H, t)	11.28	47.6 ve 48.1
6	4.80 (4H, s)	-	49.2
7	6.81 (4H, s)	-	125.7, 130.1, 138.2 ve 139.3
8	2.19 (6H, s)	-	21.3
9	2.29 (12H, s)	-	20.6
10,13	3.64 (4H, t)	7.0	46.6
11, 12	1.92 (4H, m)	-	24.4

2,4,6-Trimetilbenzil grubu içeren metilen (1a), etilen (1b), propilen (1c) ve bütülen (1d) köprülü imidazolidinyum tuzlarına ait ^1H ve ^{13}C spektrumlarına bakıldığında (Şekil 3.1-3.4) 2 nolu karbon atomuna bağlı olan asidik özellikteki proton sinyali sırası ile $\delta = 8.56, 10.03, 9.96$ ve 9.68 ppm' de singlet olarak görülmektedir. 4 ve 5 numara ile gösterilen imidazol halkasına sahip protonlar, metilen köprülü bileşikte (1a) $\delta = 3.93$ ppm' de singlet sinyal verirken diğer bileşiklerde sırasıyla $J = 10.05, 9.95$ ve 11.28 Hz lik eşleşme sabitine sahip triplet sinyaller verir.

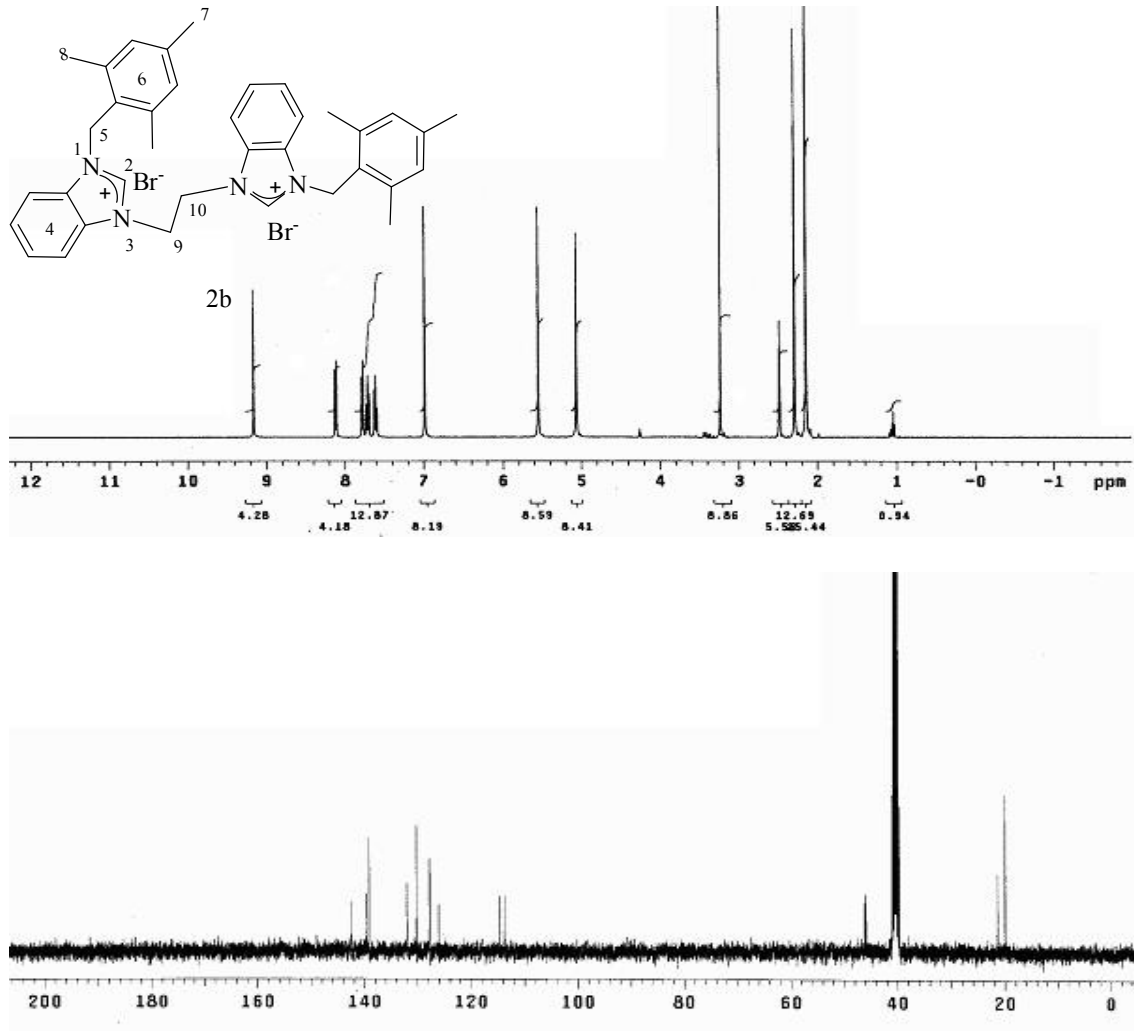
1a-d Bileşiklerinin ^{13}C spektrumunda ise asidik protonun bağlı olduğu karbon atomu sırasıyla $\delta = 157.5, 159.2, 162.8$ ve 158.0 ppm de sinyal vermektedir. 1a-d Bileşiklerinde aromatik gruba ait karbon atomları beklenildiği gibi dört farklı ppm değerinde sinyal verir. Köprü konumundaki metilen, etilen, propilen ve bütülen gruplarına ait karakteristik pikler hem ^1H , hem de ^{13}C spektrumunda beklenen şekilde görülmektedir. Bileşiklere ait gözlenen tüm sinyaller Çizelge 3.1-3.4 de verilmektedir.



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

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

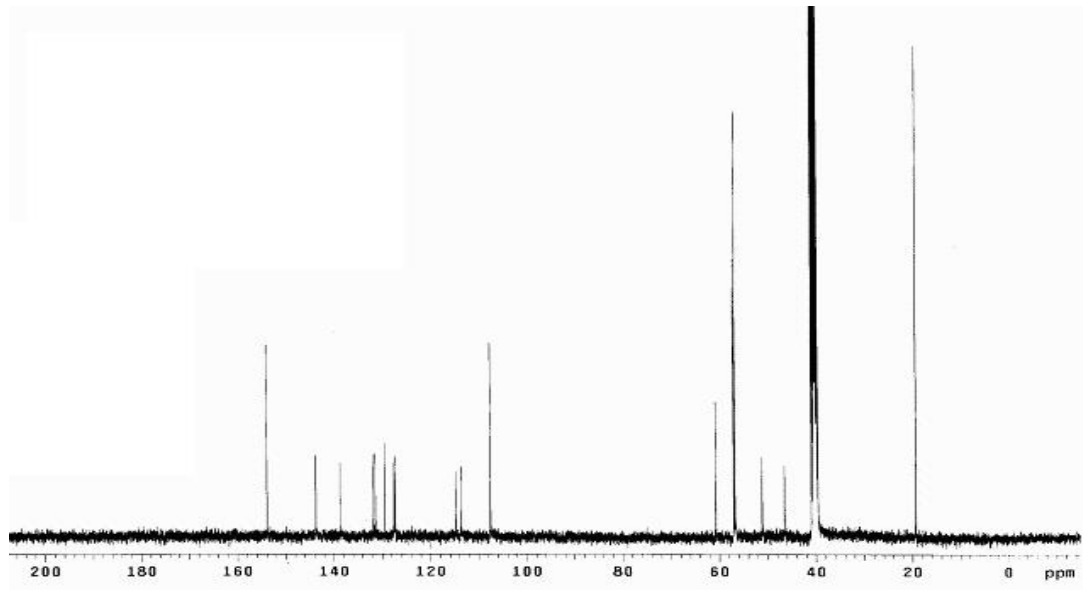
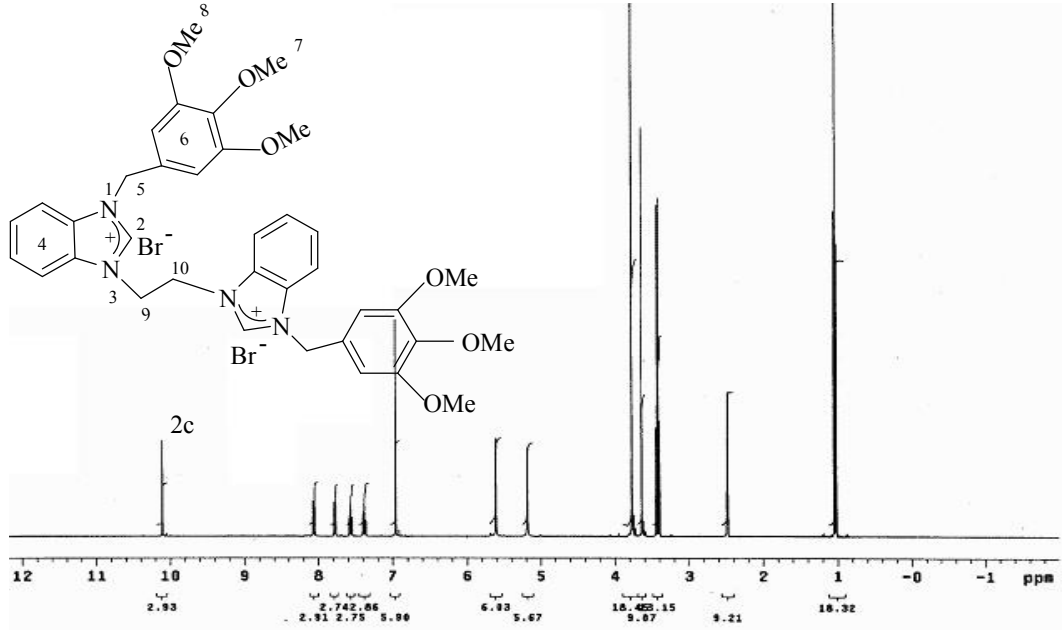
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.47 (2H, s)	-	143.3
4	8.22 ve 8.44 (4H, d)	7.6	114.2, 114.9, 127.8, 128.3, 132.1 ve 139.8
	7.79 (4H, quint)	8.8	
5	5.57 (4H, s)	-	46.0
6	7.07 (4H, s)	-	125.5, 130.2, 131.8 ve 139.4
7	2.34 (6H, s)	-	21.5
8	2.21 (12H, s)	-	19.9
9	7.13 (2H, s)	-	55.4



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

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

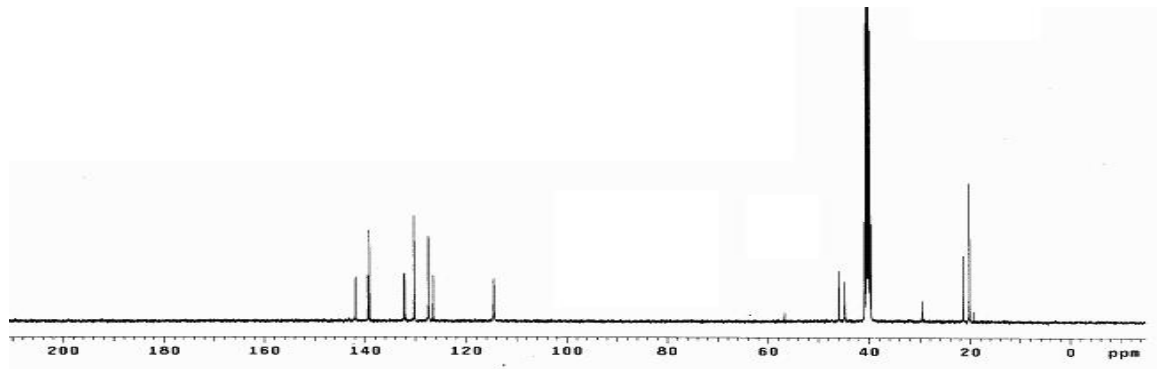
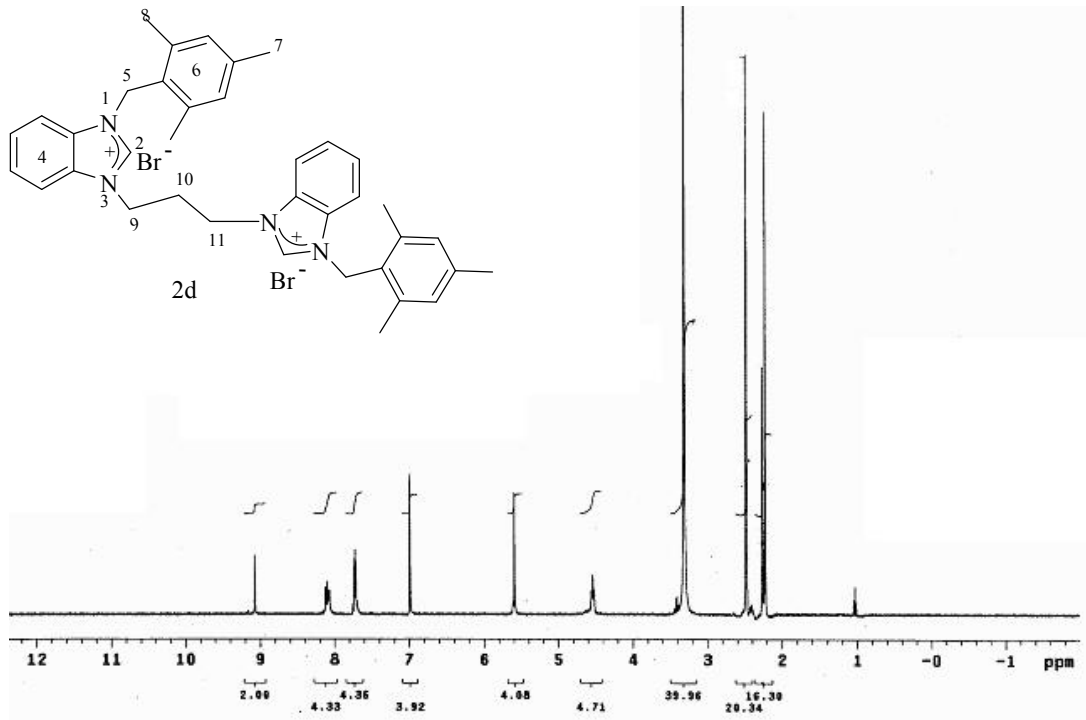
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.16 (2H, s)	-	142.5
4	7.77 ve 8.12 (4H, d)	8.4	113.7, 114.6, 127.7, 131.9, 132.0 ve 139.6
	7.61 ve 7.71 (4H, t)	7.6	
5	5.55 (4H, s)	-	46.2
6	6.98 (4H, s)	-	126.0, 130.2, 131.5 ve 139.1
7	2.29 (6H, s)	-	21.4
8	2.14 (12H, s)	-	19.4
9, 10	5.06 (4H, s)	-	45.9



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

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

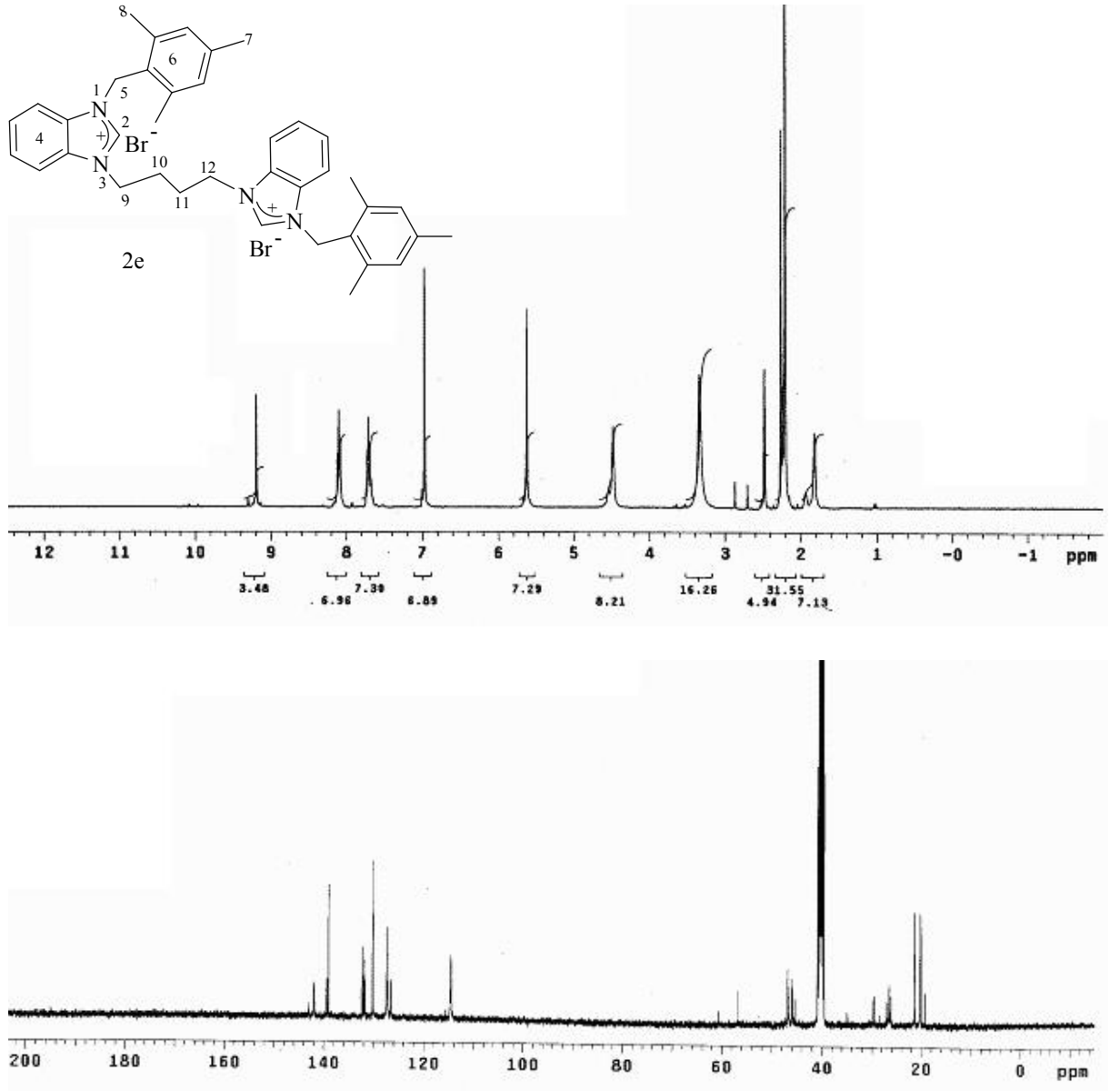
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.10 (2H, s)	-	153.9
4	7.78 ve 8.06 (4H, d)	8.4	113.6, 114.7, 127.3, 127.5, 131.4 ve 131.9
	7.38 ve 7.56 (4H, t)	7.6	
5	5.61 (4H, s)	-	60.7
6	6.96 (4H, s)	-	107.6, 129.4, 138.7 ve 143.7
7	3.64 (6H, s)	-	56.9
8	3.77 (12H, s)	-	56.7
9, 10	5.18 (4H, s)	-	51.1



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

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

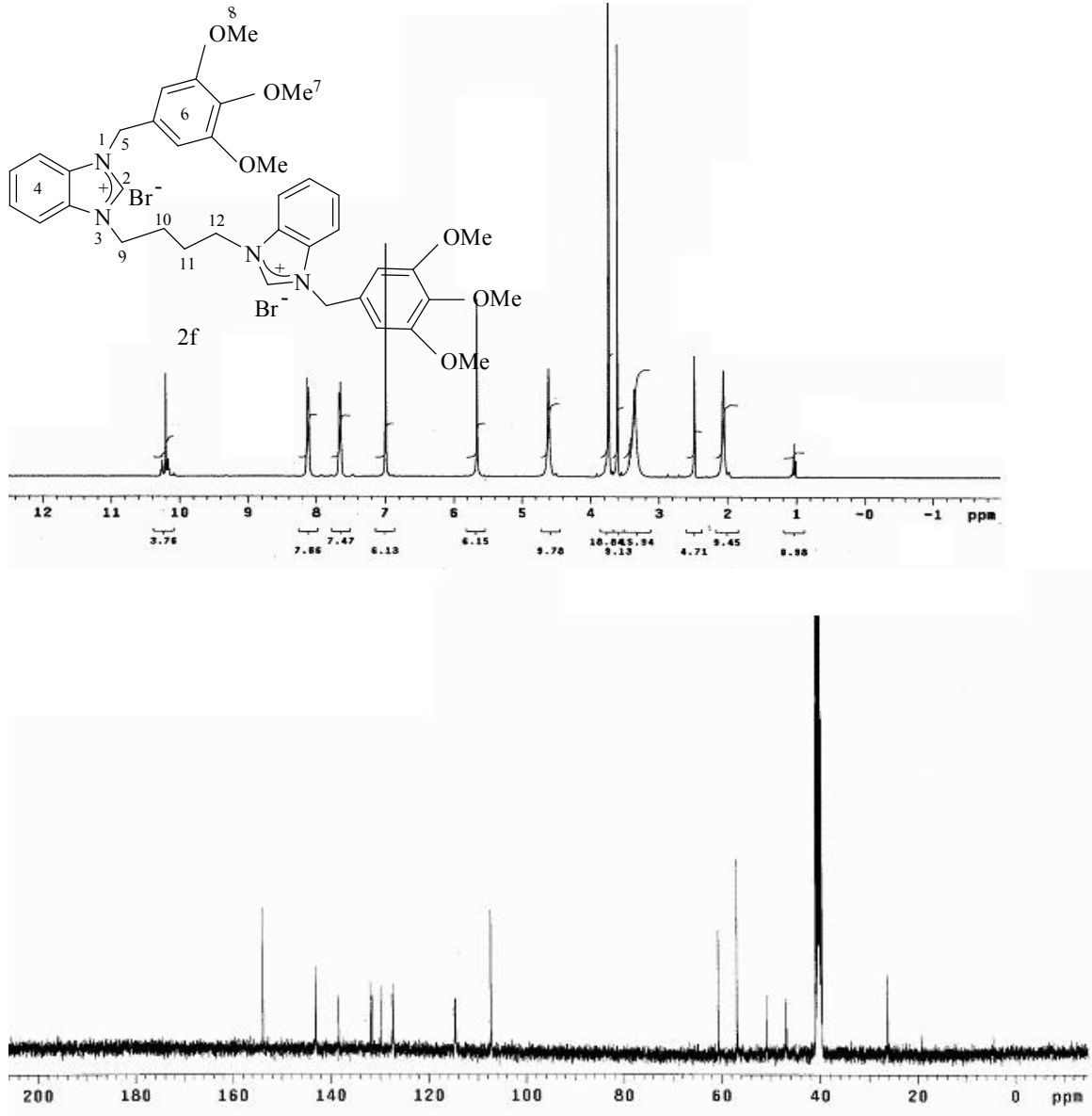
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.07 (2H, s)	-	141.9
4	7.71 ve 8.13 (8H, m)	-	114.5, 114.6, 127.4, 132.1, 132.3 ve 139.4
5	5.59 (4H, s)	-	45.9
6	6.99 (4H, s)	-	126.5, 130.2, 131.7 ve 139.1
7	2.26 (6H, s)	-	21.4
8	2.22 (12H, s)	-	20.1
9, 11	4.54 (4H, t)	8.0	56.7
10	2.47 (2H, quint)	8.0	44.8



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.19 (2H, s)	-	142.9
4	7.71 ve 8.10 (8H, m)	-	114.5, 114.7, 127.4, 132.2, 132.3 ve 139.3
5	5.62 (4H, s)	-	56.7
6	6.97 (4H, s)	-	126.5, 130.2, 131.9 ve 139.0
7	2.26 (6H, s)	-	20.2
8	2.20 (12H, s)	-	20.0
9, 12	4.48 (4H, m)	-	46.8
10, 11	1.82 (4H, m)	-	45.8



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

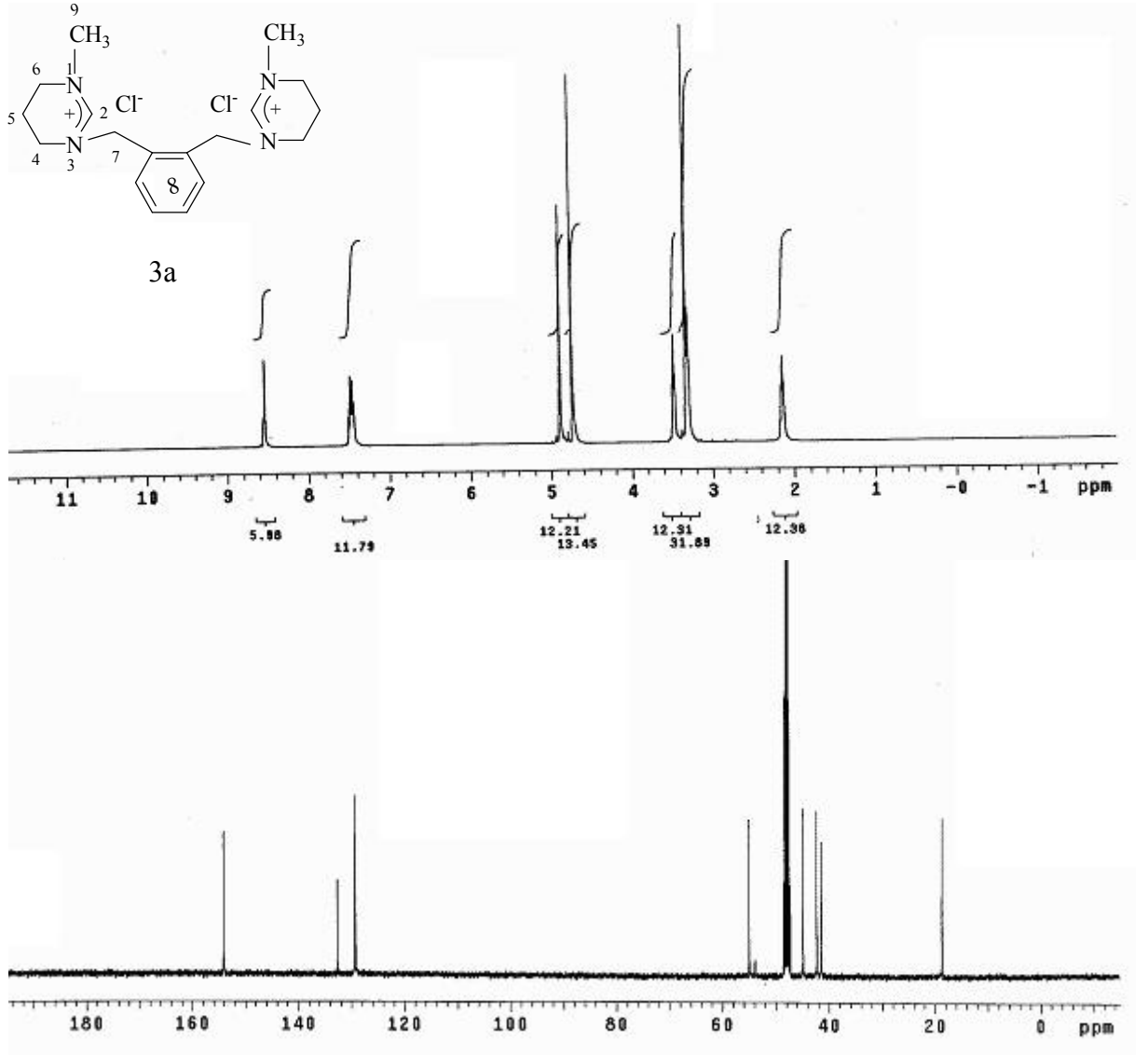
Çizelge 3.10 2f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.20 (2H, s)	-	153.8
4	7.65 ve 8.12 (8H, m)	-	114.5, 114.7, 127.3, 127.4, 131.6 ve 131.9
5	5.66 (4H, s)	-	60.7
6	6.99 (4H, s)	-	107.3, 129.8, 138.4 ve 143.0
7	3.61 (6H, s)	-	56.8
8	3.73 (12H, s)	-	56.5
9, 12	4.61 (4H, m)	-	50.8
10, 11	2.06 (4H, m)	-	46.9

Değişik zincir uzunluğundaki alkil köprülü benzimidazolyum tuzlarının (2a-f) ^1H ve ^{13}C spektrumlarında (Şekil 3.5-3.10) her bileşik için beklenen karakteristik pikler görülmektedir. Metilen köprülü benzimidazolyum tuzu (2a)'nın ^1H NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomuna bağlı olan hidrojen, $\delta = 9.47$ ppm de singlet sinyal vermektedir. 2a Bileşiğinin NMR spektrumu alınırken çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldığından dolayı ^1H spektrumda 3.31 ve 2.48 ppm de görülen sinyaller çözücüye aittir.

Etilen köprülü 2b ve 2c bileşiklerinin spektrumuna bakıldığında (Şekil 3.6 ve 3.7) asidik hidrojenler sırası ile $\delta = 9.16$ ve 10.10 ppm de singlet sinyal vermektedir. Benzimidazol grubuna ait olan hidrojenler her iki bileşikte de 8.4 ve 7.6 Hz'lik eşleşme sabiti ile sırasıyla dublet ve triplet sinyal vermektedir (Çizelge 3.6 ve 3.7). Köprü konumundaki etilen protonları 2b ve 2c bileşiklerinde sırası ile $\delta = 5.06$ ve 5.18 ppm de singlet sinyal verir. Bu değerler literatüre uygundur [173]. Çizelge 3.6 ve 3.7 ye bakıldığında 2c bileşiğine ait olan tüm protonlar 2b bileşiğine göre daha düşük alanda sinyal vermiştir. Bu da *N*-atomuna bağlı olan grubun elektron sunma özelliği ile ilgilidir. 2c bileşiminde azot atomuna bağlı olan grup 3,4,5-trimetoksibenzil iken 2b bileşiminde bu grup 2,4,6-trimetilbenzildir. Sonuçlara baktığımız zaman 2c bileşiğine ait sinyallerin daha düşük alanda gelmesinin nedeninin 3,4,5-trimetoksibenzil grubunun diğer gruba göre elektron sunumunun daha az olmasıdır. 2c bileşiği kristallendirilirken bir miktar alkol, kristallerin arasında kaldığından dolayı ^1H NMR spektrumunda 1.03 ve 3.42 ppm de alkol grubuna ait pikler görülmektedir. 2d Bileşiği için de yine hem ^1H hem de ^{13}C NMR'lerinde istenilen pikler gözlenmektedir. 2d Bileşiğinin NMR spektrumu alınırken çözücü olarak DMSO- d_6 kullanıldığından dolayı ^1H spektrumda 3.31 ppm de görülen sinyal çözücünden kaynaklanmaktadır (Çizelge 3.8).

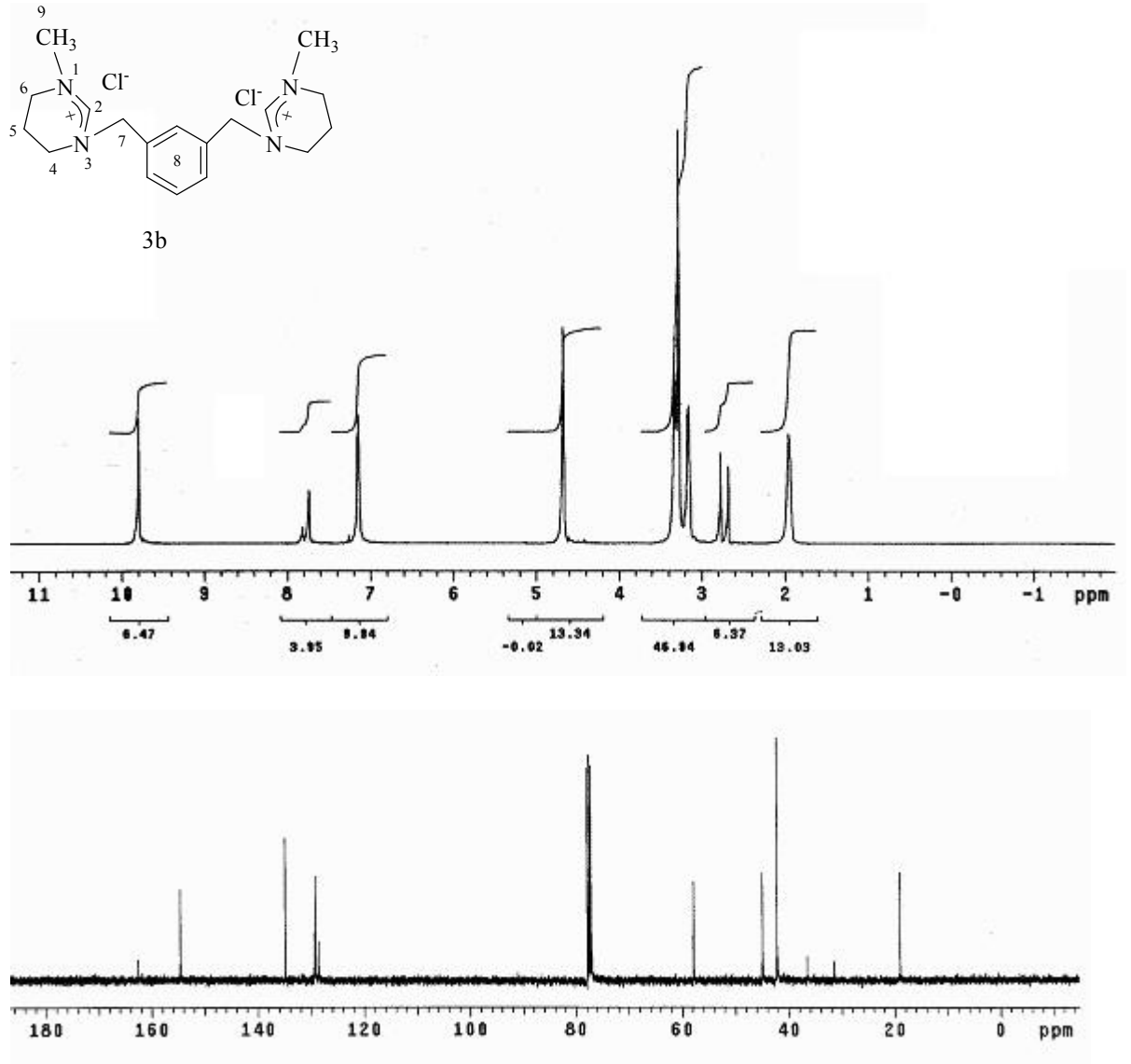
2e-f Bileşiklerine ait NMR sonuçlarında asidik proton sırası ile $\delta = 9.19$ ve 10.20 ppm de singlet sinyal vermektedir. Diğer gruplara ait pikler de beklenen yerlerde görülmüştür (Çizelge 3.9 ve 3.10). Dikkate değer bir nokta 2b-c bileşiklerinde gözlenen durumun 2e-f bileşiklerinde de aynı şekilde görülmüş olmasıdır. *N*-atomuna 2,4,6-trimetilbenzil grubunun bağlı olduğu bütülen köprülü benzimidazolyum tuzuna (2e) ait tüm pikler *N*-atomuna 3,4,5-trimetoksibenzil grubu bağlı olan bütülen köprülü benzimidazolyum tuzuna (2f) ait piklere göre daha yüksek alana kaymıştır. Bu durum; daha önce açıkladığımız gibi süstitüentlerin elektron sunma özelliklerinden kaynaklandığını doğrulamaktadır. Bu bileşiklerde de yine NMR çözücüsü olarak DMSO- d_6 kullanıldığından çözücünden kaynaklanan pikler (2e için 3.41 ppm, 2f için 3.38 ve 2.47 ppm) görülmektedir.



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

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

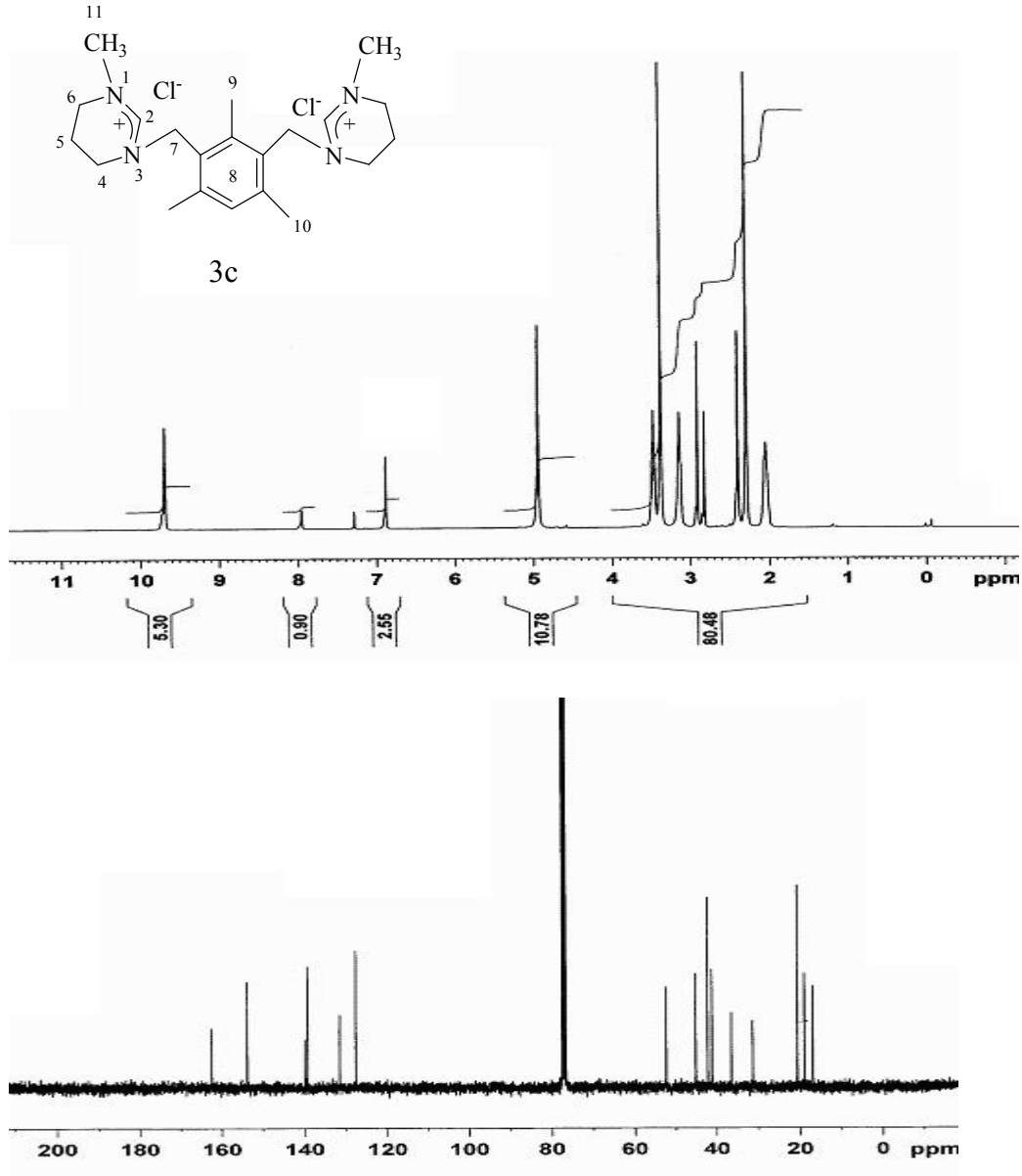
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.54 (2H, s)	-	154.1
4	3.48 (4H, t)	5.6	44.9
5	2.13 (4H, pent.)	6.0	41.5
6	3.29 (4H, t)	5.6	42.3
7	4.88 (4H, s)	-	54.9
8	7.46 (4H, m)	-	129.3, 129.4 ve 132.6
9	3.33 (6H, s)	-	18.7



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

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

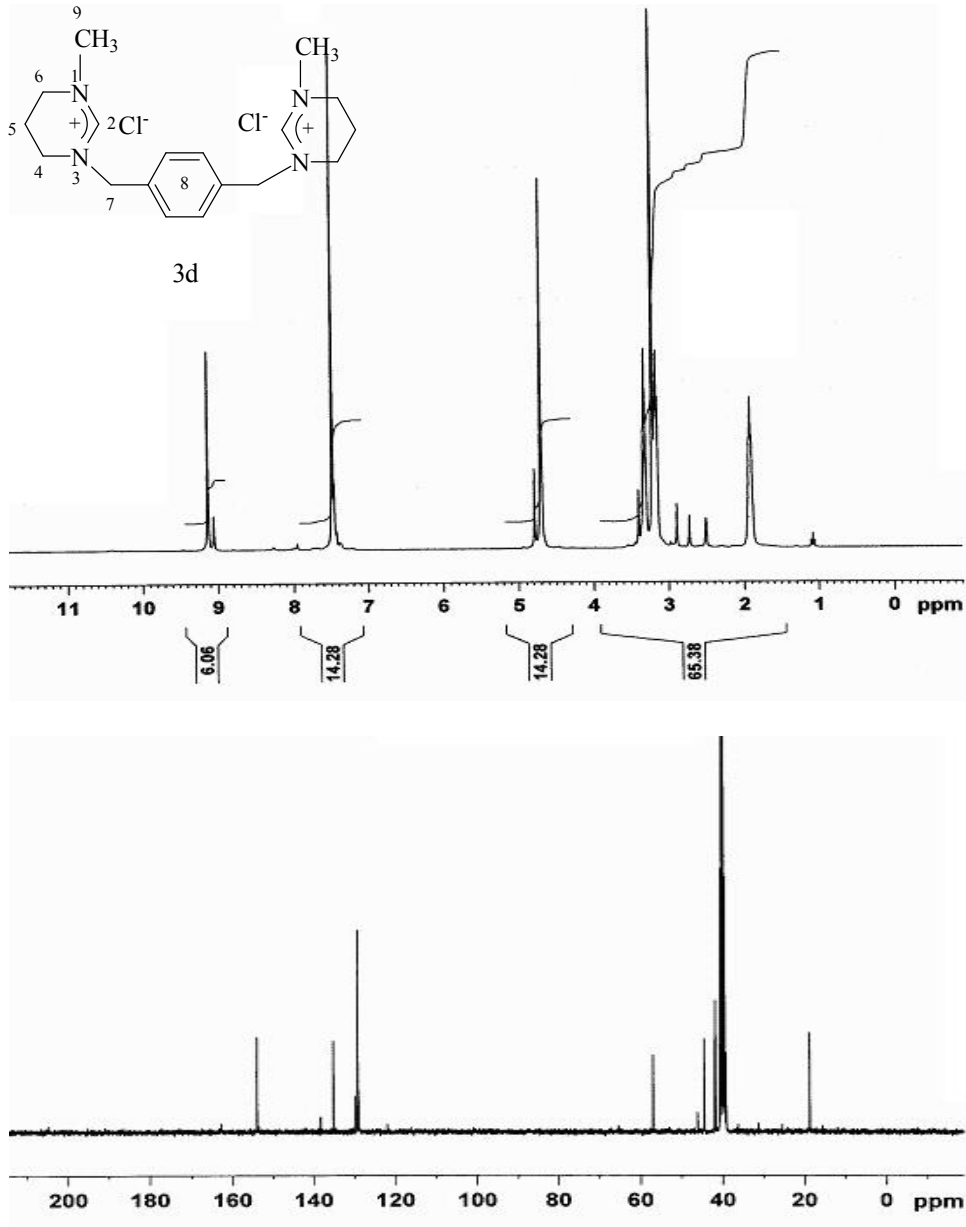
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.79 (2H, s)	-	162.5
4	3.48 (4H, t)	5.6	44.9
5	1.94 (4H, pent.)	6.0	42.2
6	3.29 (4H, t)	5.6	42.3
7	4.66 (4H, s)	-	57.8
8	7.73 (1H, s)	-	128.5, 129.1, 129.4, 134.8 ve
	7.14 (3H, m)	-	154.6
9	3.26 (6H, s)	-	18.9



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.70 (2H, s)	-	162.4
4	3.46 (4H, t)	5.1	45.1
5	2.04 (4H, pent.)	4.8	41.0
6	3.13 (4H, t)	5.1	42.2
7	4.94 (4H, s)	-	52.3
8	6.88 (1H, s)	-	127.7, 131.6, 139.0, 139.9 ve 153.8
9, 10	2.39 (3H, s)	-	16.9 ve 20.6
	2.28 (6H, s)	-	
11	3.37 (6H, s)	-	18.4



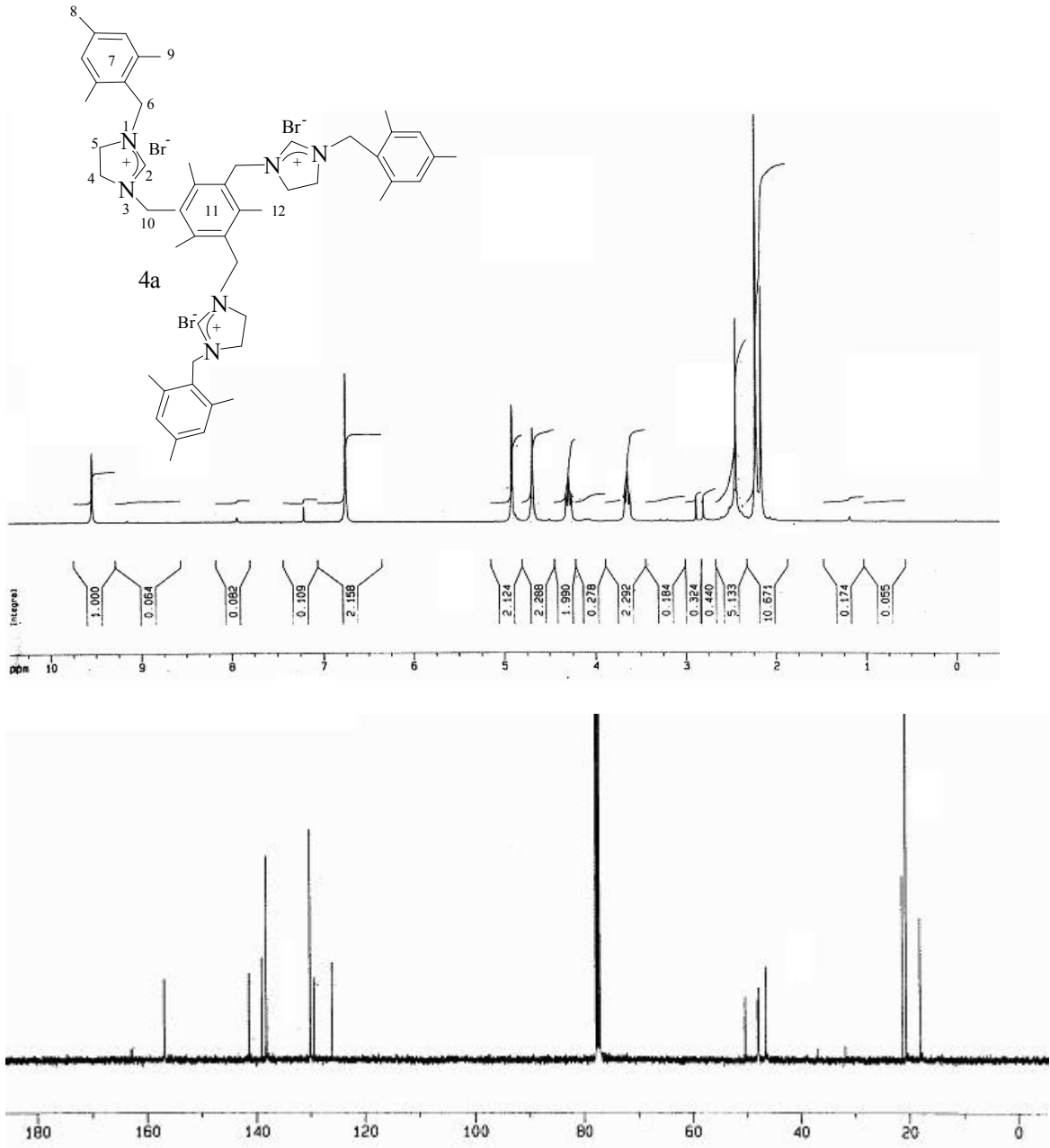
Şekil 3.14 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.14 3d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.13 (2H, s)	-	153.9
4	3.33 (4H, t)	5.1	44.5
5	1.92 (4H, pent.)	5.1	41.8
6	3.16 (4H, t)	5.1	41.9
7	4.71 (4H, s)	-	56.9
8	7.45 (4H, s)	-	129.0, 129.2, 129.7 ve 135.2
9	3.21 (6H, s)	-	18.7

Ksilil köprülü pirimidinyum tuzlarına (3a-3d) ait Şekil 3.11-3.14' de verilen ^1H NMR spektrumlarına göre asidik proton sırası ile $\delta = 8.54, 9.79, 9.70$ ve 9.13 ppm de singlet sinyal vermektedir. Pirimidin grubuna ait 4 ve 6 nolu karbon atomlarına ait hidrojenler, beklenildiği gibi triplet sinyal vermektedir. 5 nolu karbon atomuna bağlı proton ise yaklaşık $\delta = 2$ ppm civarında pentet olarak sinyal verir. Köprü konumundaki ksilil grubuna ait hidrojenler, 3a bileşiğinde $\delta = 7.46$ ppm de multipler, 3b bileşiğinde bir hidrojen $\delta = 7.73$ ppm de singlet sinyal verirken diğer üç hidrojen $\delta = 7.14$ ppm de multipler sinyal verir. 3c Bileşiğinde aromatik halkada sadece bir hidrojen vardır o da $\delta = 6.88$ ppm de singlet sinyal verir. 3d Bileşiğinde de yine aromatik hidrojenler $\delta = 7.45$ ppm de singlet olarak gözlenmektedir.

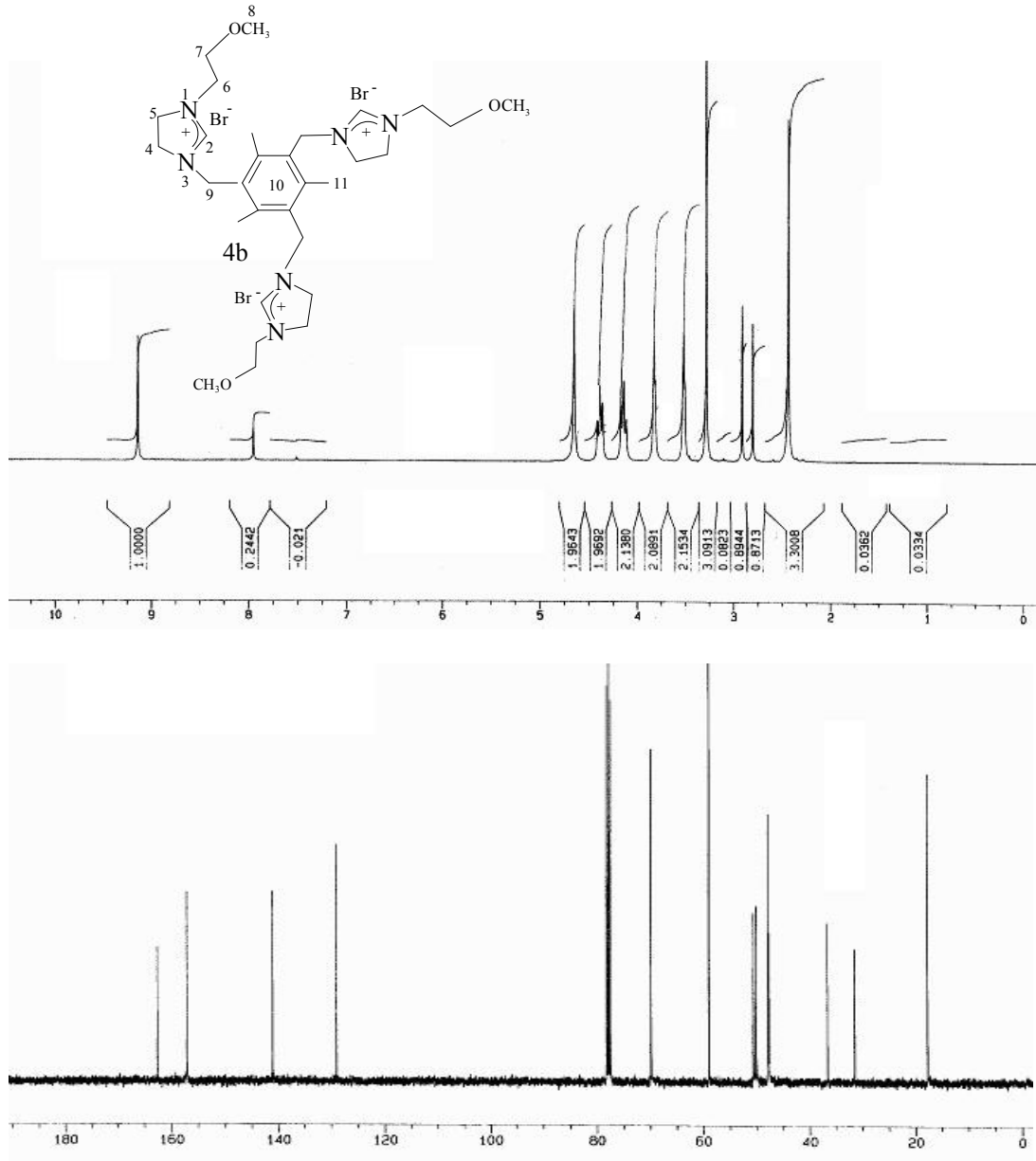
Bu bileşiklere ait ^{13}C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomu sırası ile $\delta = 154.1, 162.5, 162.4$ ve 153.9 ppm de sinyal vermektedir. N-atomuna bağlı olan metil karbonu ise sırası ile $\delta = 18.7, 18.9, 18.4$ ve 18.7 ppm de sinyal vermektedir. 3 nolu bileşiklere ait tüm NMR sonuçları Çizelge 3.11-3.14' de verilmektedir.



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

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

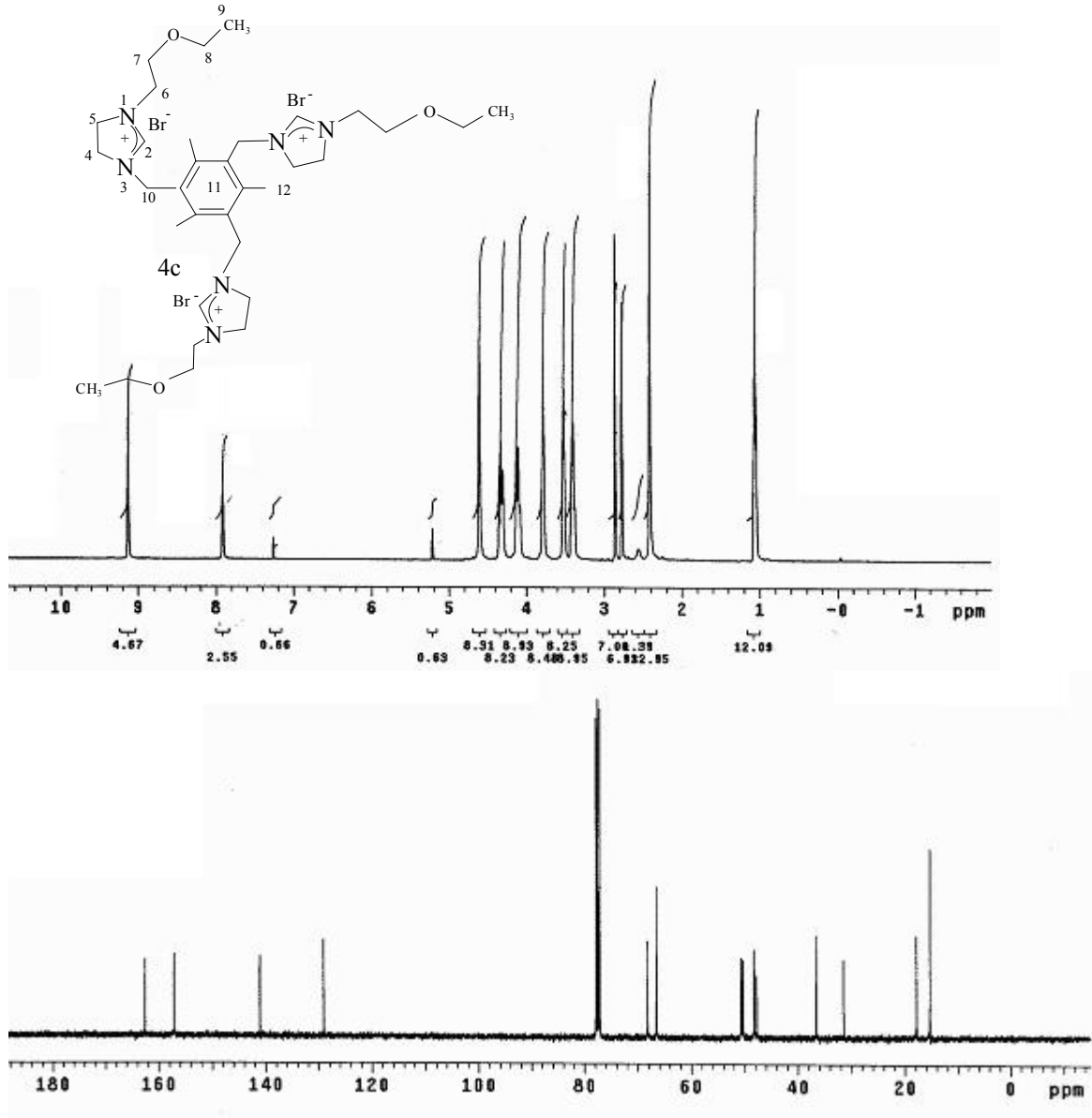
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.54 (3H, s)	-	162.9
4, 5	3.64 ve 4.29 (12H, t) 10.8		47.9 ve 48.0
6	4.91 (6H, s)	-	50.3
7	6.76 (6H, s)	-	126.0, 130.1, 138.2 ve 139.0
8	2.16 (9H, s)	-	21.3
9	2.22 (18H, s)	-	20.6
10	4.69 (6H, s)	-	46.5
11	-	-	129.4, 141.4 ve 156.8
12	2.49 (9H, s)	-	18.0



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

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

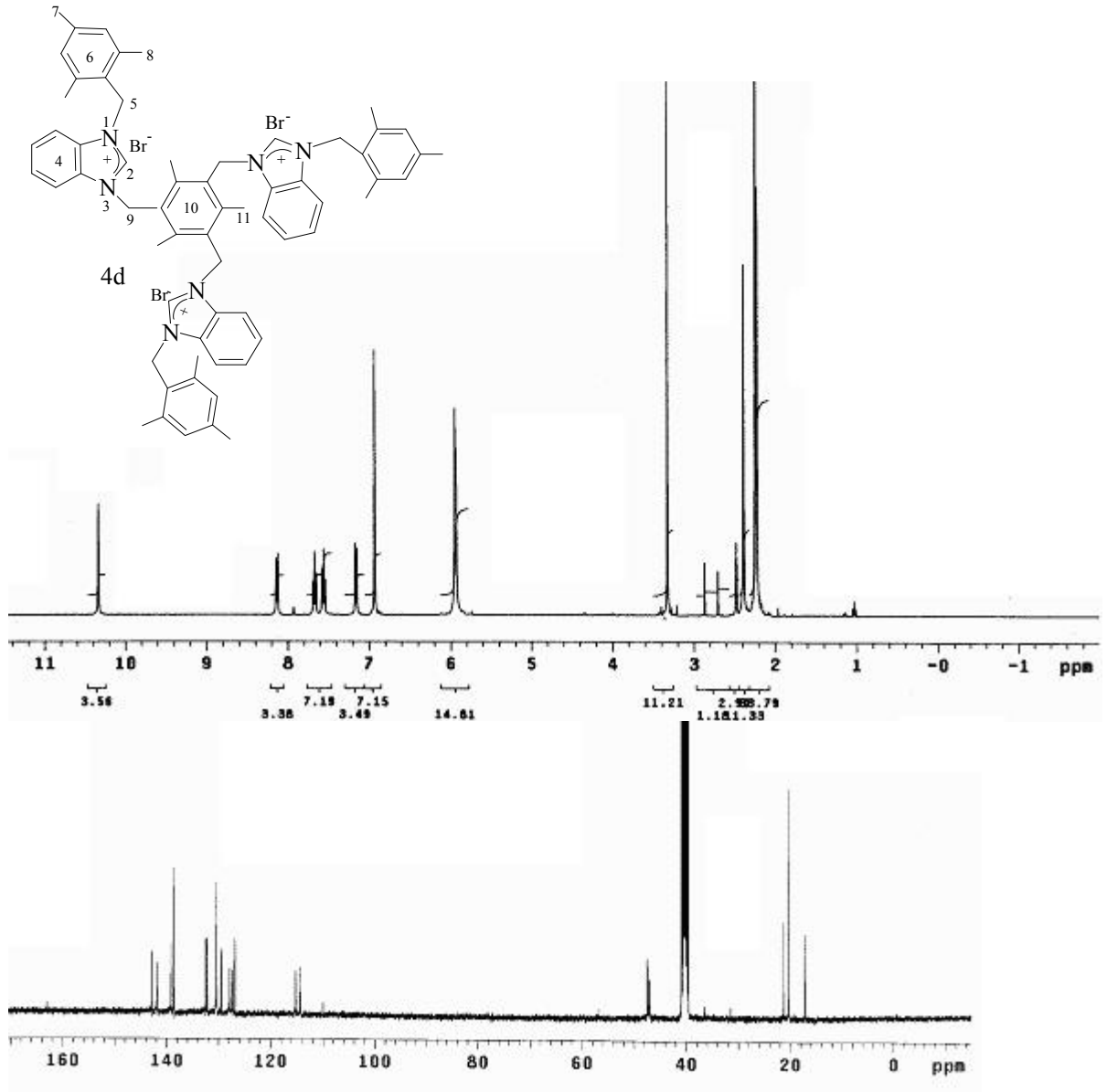
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.14 (3H, s)	-	162.6
4, 5	3.41 ve 3.52 (12H, t)	4.8	50.1 ve 50.6
6	4.14 (6H, t)	11.0	47.7
7	4.38 (6H, t)	11.0	47.9
8	3.28 (9H, s)	-	59.0
9	4.65 (6H, s)	-	69.9
10	-	-	129.1, 141.0 ve 157.1
11	2.44 (9H, s)	-	17.7



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

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

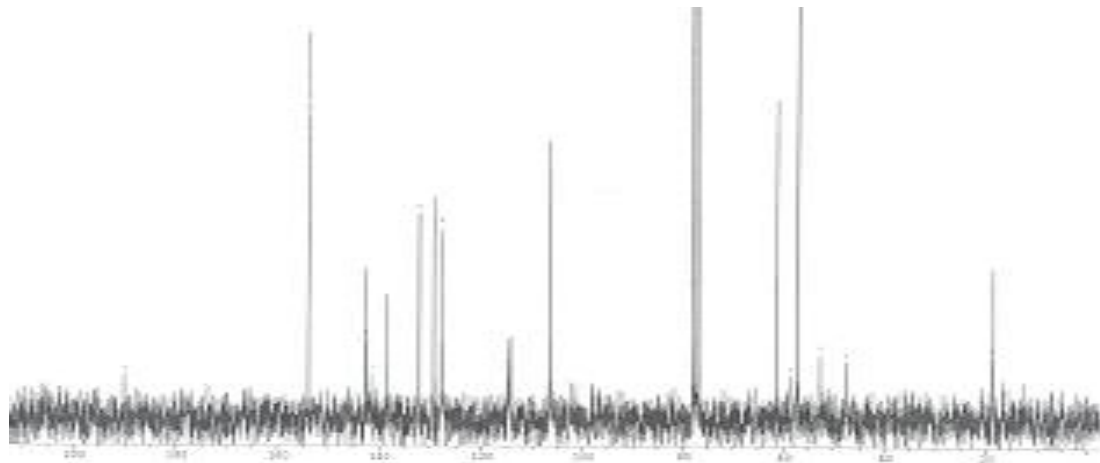
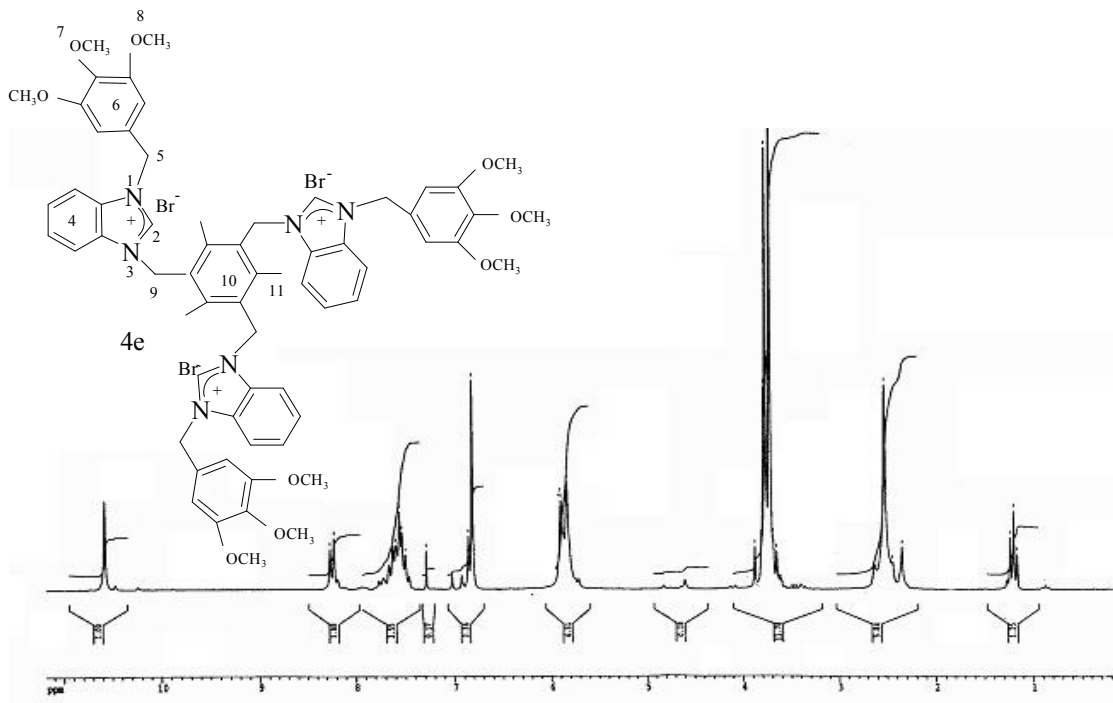
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.03 (3H, s)	-	162.7
4, 5	3.42 ve 3.68 (12H, m)	-	50.5, 50.8
6	4.06 (6H, t)	10.4	47.9
7	4.25 (6H, t)	10.6	48.4
8	3.30 (6H, q)	6.9	66.7
9	0.96 (9H, t)	6.9	15.5
10	4.50 (6H, s)	-	68.3
11	-	-	129.2, 141.2 ve 157.2
12	2.31 (9H, s)	-	17.5



Şekil 3.18 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.18 4d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

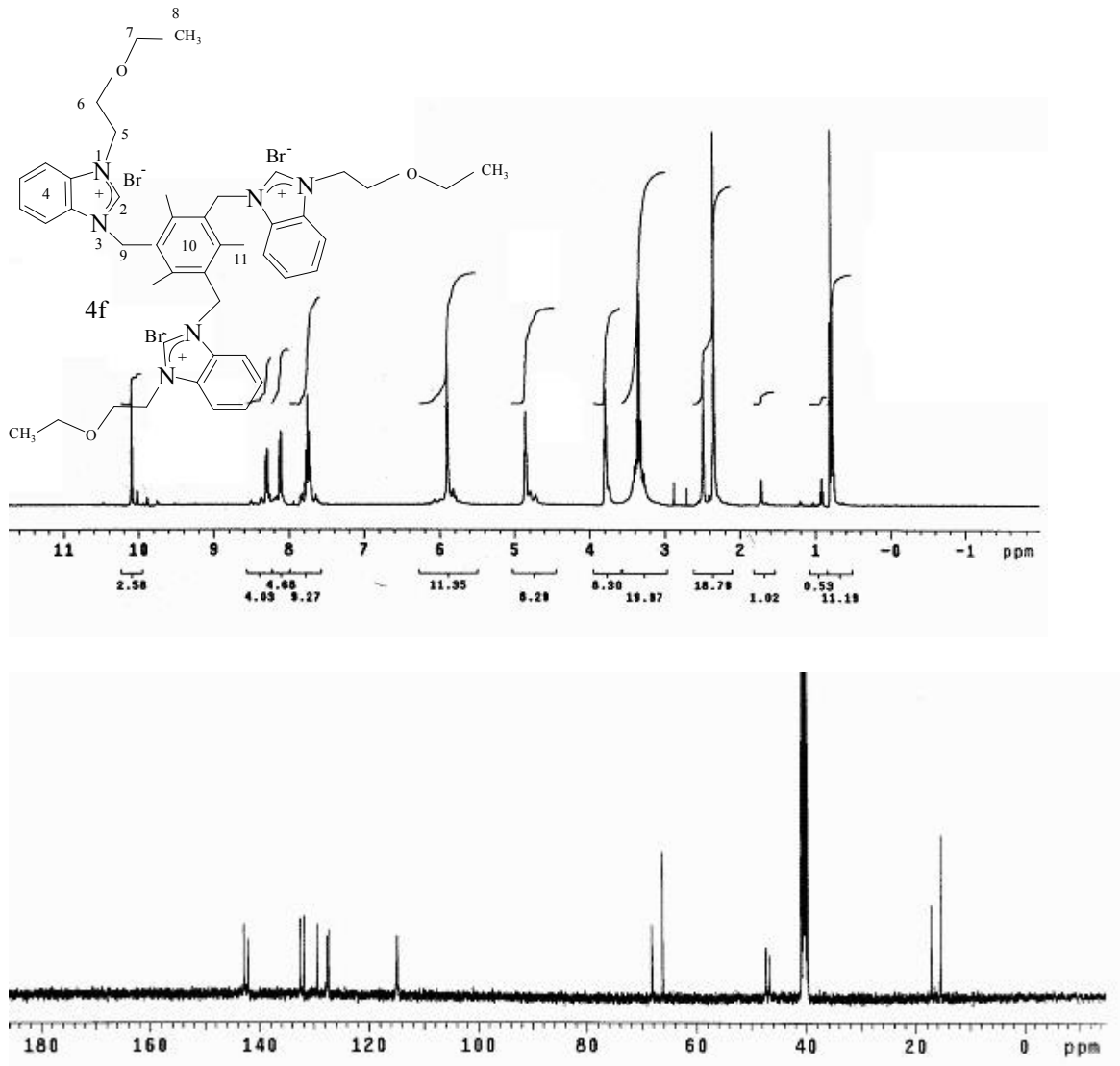
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J(Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	10.33 (3H, s)	-	163.1
4	7.16 ve 8.13 (6H, d)	8.0 ve 8.4	114.3, 115.2, 127.3, 127.8, 132.1 ve 132.4
	7.56 ve 7.67 (6H, t)	7.6	
5	5.95 (6H, s)	-	47.4
6	6.93 (6H, s)	-	126.8, 130.4, 138.6 ve 139.1
7	2.22 (9H, s)	-	21.3
8	2.24 (18H, s)	-	20.4
9	5.94 (6H, s)	-	47.1
10	-	-	129.5, 141.9 ve 142.9
11	2.39 (9H, s)	-	17.2



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.59 (3H, s)	-	190.1
4	7.56 (9H, m)	-	114.2, 114.7, 127.5, 127.8, 132.0 ve 132.1
	8.25 (3H, d)	8.1	
5	5.90 (6H, s)	-	52.7
6	6.82 (6H, s)	-	106.5, 138.6, 141.5 ve 153.9
7	3.77 (9H, s)	-	61.2
8	3.72 (18H, s)	-	57.1
9	5.84 (6H, s)	-	47.5
10	-	-	129.2, 142.4 ve 142.7
11	2.44 (9H, s)	-	18.5



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

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

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.09 (3H, s)	-	171.2
4	8.12 ve 8.29 (6H, d)	7.6 ve 8.0	114.8, 114.9, 127.4, 127.6, 131.8 ve 132.4
	7.76 (6H, m)	-	
5	3.79 (6H, t)	12.0	46.7
6	4.85 (6H, t)	12.0	47.3
7	3.76 (6H, q)	7.2	66.2
8	0.79 (9H, t)	6.8	15.4
9	5.90 (6H, s)	-	68.2
10	-	-	129.4, 142.0 ve 142.8
11	2.48 (9H, s)	-	17.1

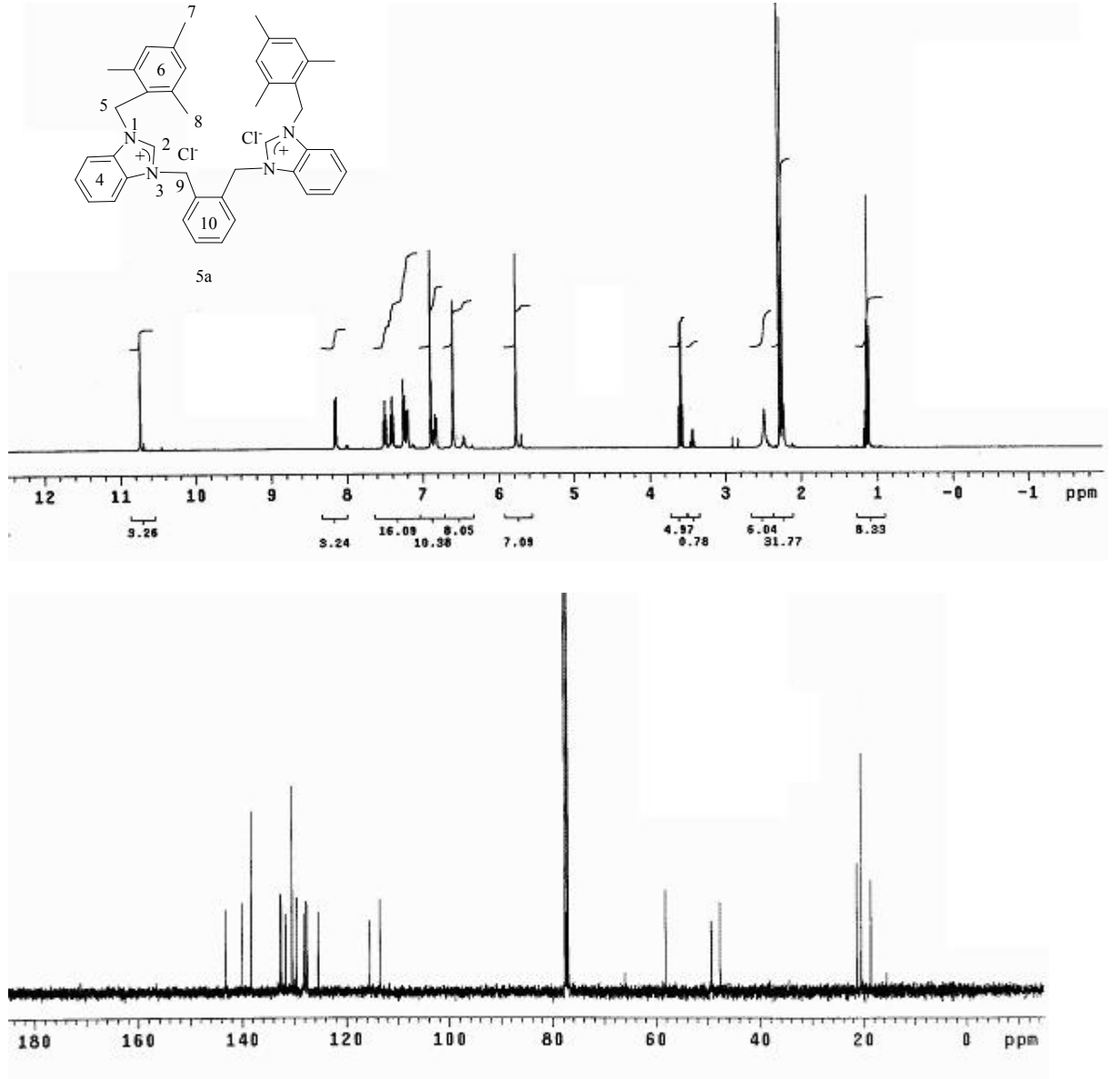
Tridentat karben öncüllerine (4a-4f) ait NMR spektrumlarında (Şekil 3.15-3.20) imidazolin grubu içeren bileşiklerde (4a-4c) 2 nolu karbon atomuna bağlı olan hidrojen atomu sırası ile $\delta = 9.54, 9.14$ ve 9.03 ppm de singlet sinyal vermektedir. *N*-atomu üzerine bağlı olan grubun elektronik etkisi NMR spektrumunda anlaşılmaktadır. Şöyleki; *N*-atomuna 2,4,6-trimetil benzil grubu bağlı 4a bileşiği ile *N*-atomuna metoksietil (4b) ve etoksietil (4c) grubu bağlı olan bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında 4a dan 4c ye doğru sinyallerde yüksek alana kayma gözlenmektedir. Örneğin 4a nın asidik hidrojeni $\delta = 9.54$ ppm de gözlenmişken 4c nin aynı hidrojeni $\delta = 9.03$ ppm de görülmektedir. İmidazolin grubuna ait pikler de aynı şekilde 4a bileşiğinde $\delta = 3.64$ ve 4.29 ppm de görülmüşken 4c bileşiğinde $\delta = 3.42$ ve 3.68 ppm de sinyal vermiştir. Köprü konumundaki mesitilen grubuna ait metil protonları 4a bileşiğinde $\delta = 2.49$ ppm' de, 4b bileşiğinde $\delta = 2.44$ ppm' de ve 4c bileşiğinde ise $\delta = 2.31$ ppm' de singlet sinyal vermektedir.

^{13}C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomu sırası ile $\delta = 162.9, 162.6$ ve 162.7 ppm' de sinyal vermektedir. Köprü konumundaki mesitilen grubuna ait karbon atomları için her üç bileşikte de üç farklı sinyal görülmüştür (Çizelge 3.15-3.17). Yani mesitilen grubu, bu bileşiklerde kimyasal çevresi bakımından birbirinden farklı üç tane karbon atomuna sahiptir. Bu üç bileşiğin spektrumu karşılaştırıldığında etoksietil grubunun, metoksietil ve 2,4,6-trimetil benzil gruplarına göre daha fazla elektron sunma özelliğine sahip olduğu görülmektedir.

Benzimidazol grubu içeren tridentat karben öncüllerine (4d-f) ait NMR spektrumlarında asidik proton sırası ile $\delta = 10.33, 10.59$ ve 10.09 ppm' de singlet olarak görülmektedir. 4d ve 4f bileşiklerinde benzimidazol grubuna ait hidrojenlerden iki tanesi dublet sinyal gösterirken 4e bileşiğinde bu gruba ait olan hidrojenlerden sadece bir tanesi dublet sinyal verir. Benzimidazolün diğer hidrojenleri 4d bileşiğinde triplet sinyal verirken 4e ve 4f bileşiklerinde multipler olarak görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomu sırası ile $\delta = 163.1, 190.1$ ve 171.2 ppm' de sinyal vermiştir. Benzimidazole ait karbon atomlarının her birinin kimyasal çevresi farklı olduğu için altı farklı sinyal gözlenmiştir. Köprü konumundaki mesitilen grubuna ait karbonlar ise imidazolin grubu içerenlerde (4a-4c) olduğu gibi üç farklı sinyal vermiştir.

Tridentat imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarında *N*-üzerinde 2,4,6-trimetil benzil grubu bulunan imidazolidinyum tuzunu (4a) yine aynı grubu içeren benzimidazolyum tuzu (4d) ile kıyasladığımız zaman imidazolinden benzimidazole

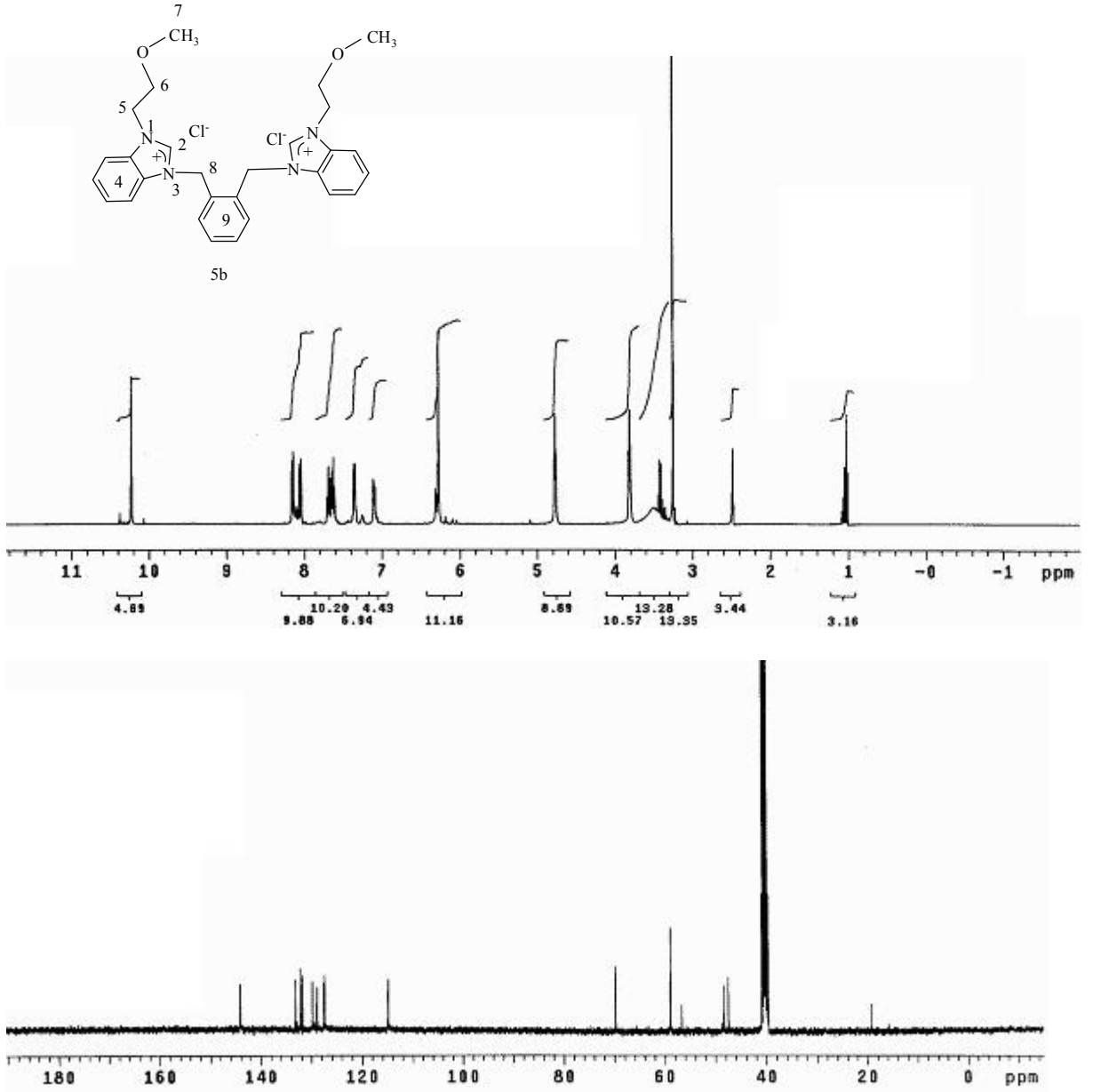
gidildiğinde sinyallerde düşük alana doğru kayma gözlenmektedir. Örneğin 4a bileşiğine ait olan asidik hidrojen $\delta = 9.54$ ppm' de gelirken 4d bileşiğinde aynı hidrojen $\delta = 10.33$ ppm' de sinyal vermiştir. Köprü konumundaki mesitilen grubunun bağlı olduğu benzilik hidrojenler 4a bileşiğinde $\delta = 4.69$ ppm' de sinyal verirken aynı hidrojenler 4d bileşiğinde $\delta = 5.94$ ppm' de sinyal vermektedir. Bu durum 4c ile 4f bileşiklerinde de görülmektedir.



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

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

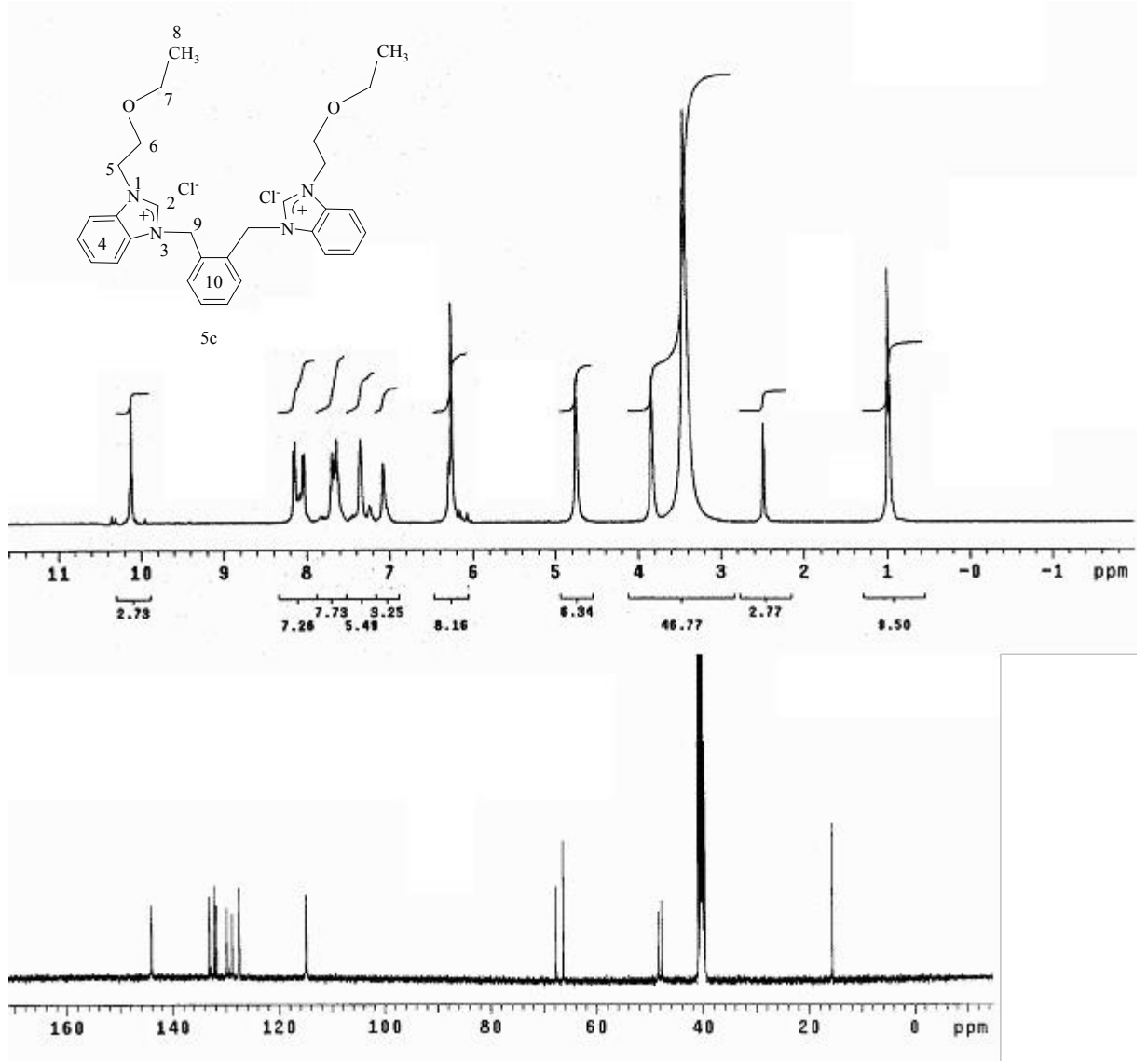
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.74 (2H, s)	-	143.2
4	7.24 ve 8.15 (4H, d)	8.4 ve 8.0	113.5, 115.4, 127.5, 127.7, 129.5 ve 132.5
	7.40 ve 7.49 (4H, t)	7.6	
5	5.77 (4H, s)	-	47.6
6	6.89 (4H, s)	-	125.3, 130.4, 138.2 ve 139.9
7	2.24 (6H, s)	-	21.2
8	2.28 (12H, s)	-	20.4
9	6.60 (4H, s)	-	49.3
10	6.82 ve 7.20 (4H, m)	-	128.1, 131.6 ve 132.7



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

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

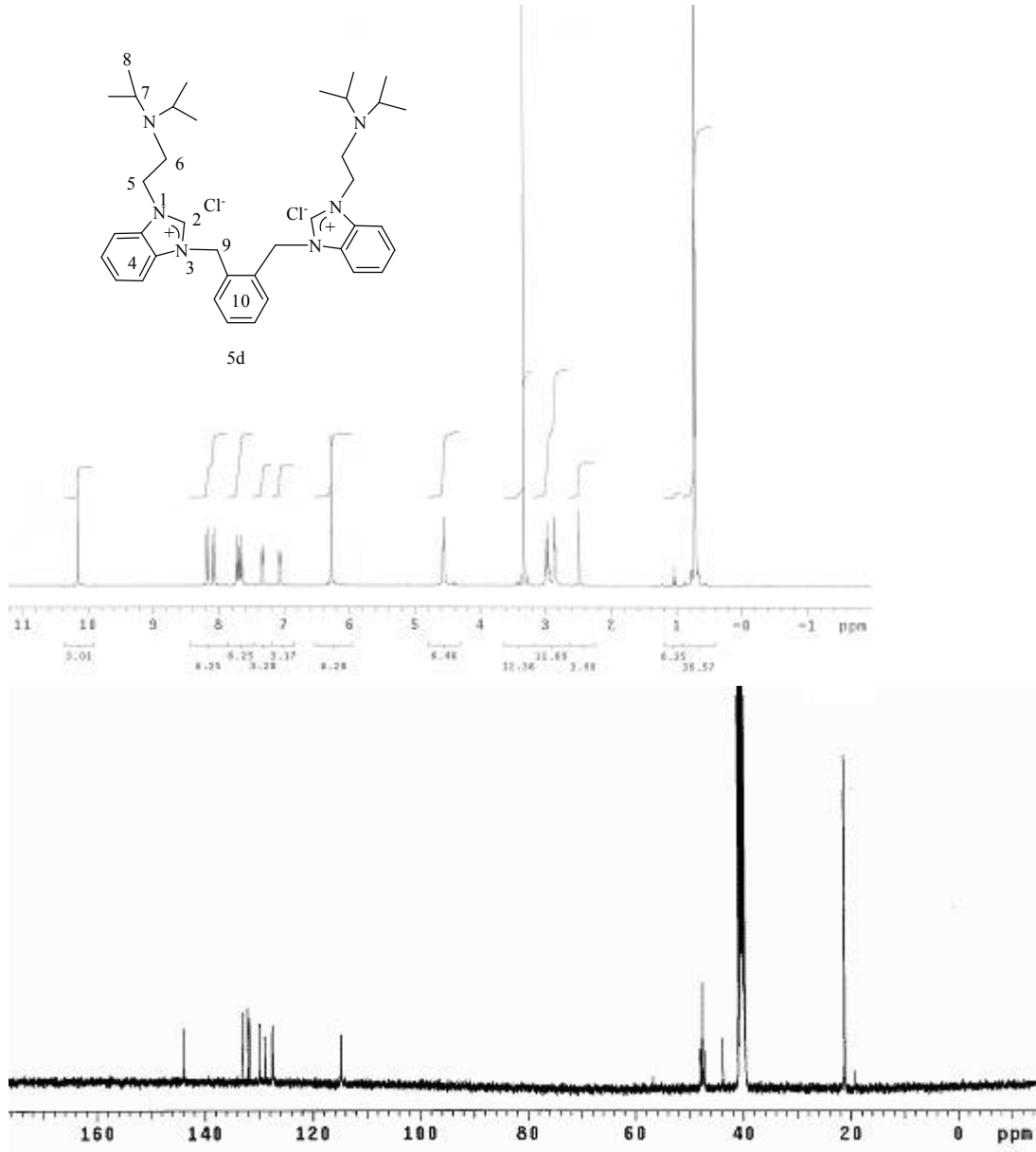
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.22 (2H, s)	-	144.1
4	8.05 ve 8.15 (4H, d)	8.4 ve 8.0	113.5, 115.4, 127.5, 127.7, 129.5 ve 132.5
	7.63 ve 7.68 (4H, t)	7.6	
5	4.77 (4H, t)	5.2	47.5
6	3.81 (4H, t)	5.2	56.7
7	3.25 (6H, s)	-	69.8
8	6.28 (4H, s)	-	48.3
9	7.10 ve 7.35 (4H, m)	-	128.9, 131.7 ve 133.1



Şekil 3.23 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.23 5c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.11 (2H, s)	-	143.9
4	8.03 ve 8.14 (4H, d)	8.4 ve 8.0	114.8, 114.9, 127.4, 127.5, 129.8 ve 132.1
	7.63 ve 7.69 (4H, t)	7.6	
5	4.75 (4H, m)	-	47.7
6	3.83 (4H, m)	-	67.6
7	3.44 (4H, m)	-	66.3
8	0.98 (6H, t)	7.2	15.5
9	6.28 (4H, s)	-	48.2
10	7.07 ve 7.34 (4H, m)	-	128.8, 131.7 ve 133.0



Şekil 3.24 5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.24 5d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.15 (2H, s)	-	143.8
4	8.07 ve 8.16 (4H, d)	7.6 ve 8.4	114.7, 114.8, 127.4, 127.5, 129.8 ve 132.0
	7.65 ve 7.71 (4H, t)	7.2	
5	4.56 (4H, t)	5.4	47.5
6	2.85 (4H, t)	5.4	43.8
7	2.97 (4H, hept.)	6.4	47.2
8	0.71 (24H, d)	6.8	21.1
9	6.28 (4H, s)	-	47.9
10	7.06 ve 7.32 (4H, m)	-	128.8, 131.7 ve 132.9

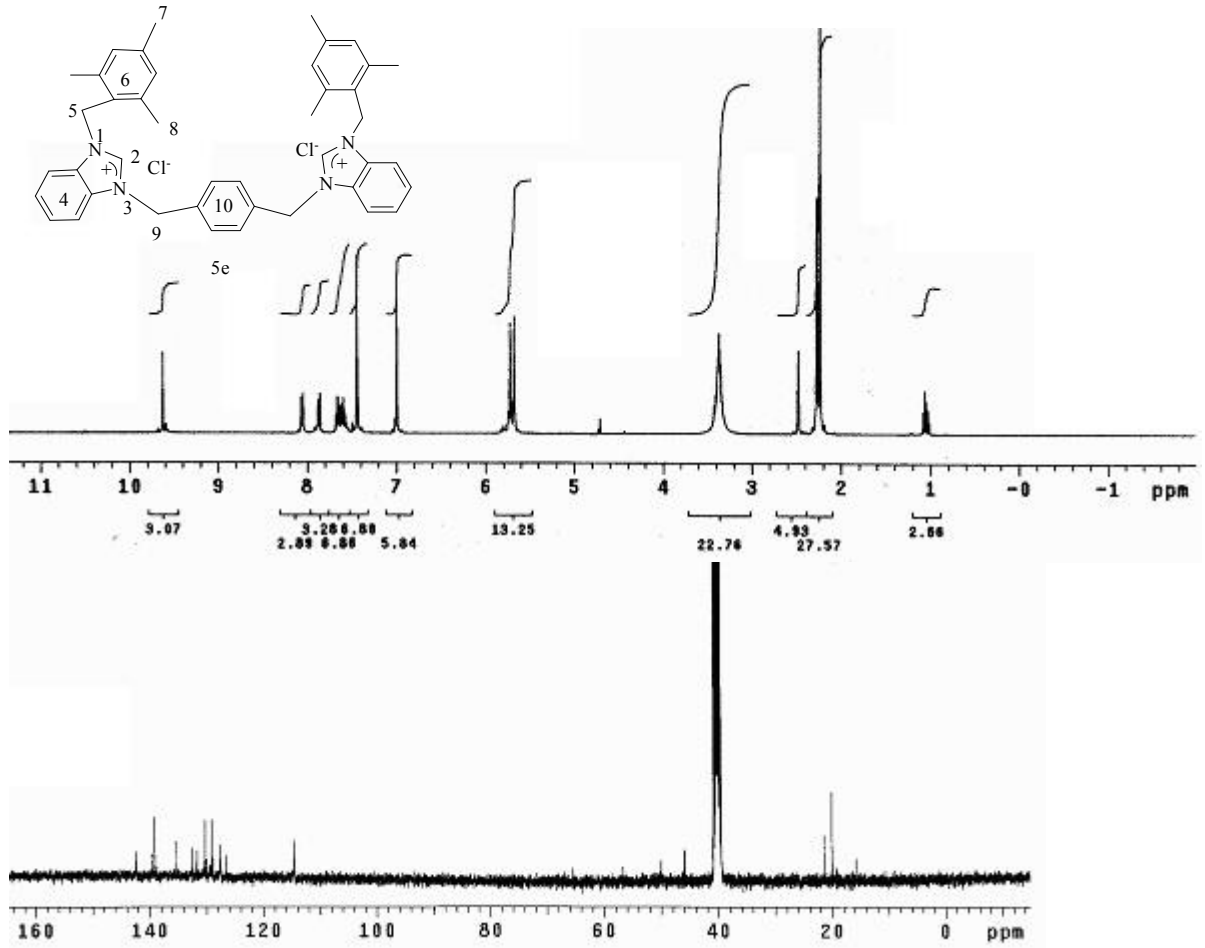
o-Ksilil köprülü benzimidazolyum tuzlarının (5a-d) ¹H NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomuna bağlı olan asidik özellikteki hidrojen, sırası ile $\delta = 10.74, 10.22, 10.11$ ve 10.15 ppm' de singlet sinyal vermektedir. Bu dört adet bileşikte benzimidazol grubuna ait olan hidrojenlerden iki tanesi dublet ($J = 8.4$ Hz), diğer iki tanesi ise triplet ($J = 7.6$ Hz) sinyal vermektedir. Köprü konumundaki *o*-ksilil grubuna ait olan benzilik hidrojenler sırası ile $\delta = 6.60, 6.28, 6.28$ ve 6.28 ppm' de singlet sinyal verir. Köprü konumundaki aromatik halkanın hidrojenleri 5a –d bileşiklerinin hepsinde de iki farklı ppm değerinde multipler sinyal vermektedir.

¹³C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomunun sinyali sırası ile $\delta = 143.2, 144.1, 143.9$ ve 143.8 ppm' de görülmektedir. Benzimidazole bağlı olan gruplar farklı olduğu için bu gruba ait karbon atomlarının kimyasal çevresi özdeş değildir. Bundan dolayı 5a-d bileşiklerinin hepsinde de benzimidazole ait karbon atomlarına ait altı farklı pik gözlenmektedir. Köprü konumundaki aromatik halkanın karbon atomları, kimyasal çevre bakımından birbirinden farklı üç karbon içerdiğinden ¹³C NMR spektrumunda bu gruba ait sadece üç sinyal görülür.

5a-d Bileşiklerinde *N*-üzerine bağlı olan gruplara ait beklenen karakteristik pikler ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarında gözlenmektedir (Şekil 3.21-3.24).

Sentezlenen benzimidazolyum tuzlarını saflaştırırken etil alkol kullanılmıştır. Ürün kristallenirken bir miktar alkolü yapısına absorbladığından dolayı 5a ve 5b bileşiklerinin ¹H NMR spektrumunda sırası ile $\delta = 1.12$ ve 1.03 ppm' de triplet, $\delta = 3.58$ ve 3.42 ppm' deki kuartet pikleri ile ¹³C NMR spektrumundaki $\delta = 18.6$ ve 19.2 ile $\delta = 58.2$ ve 58.9 ppm' deki pikler alkol grubuna aittir.

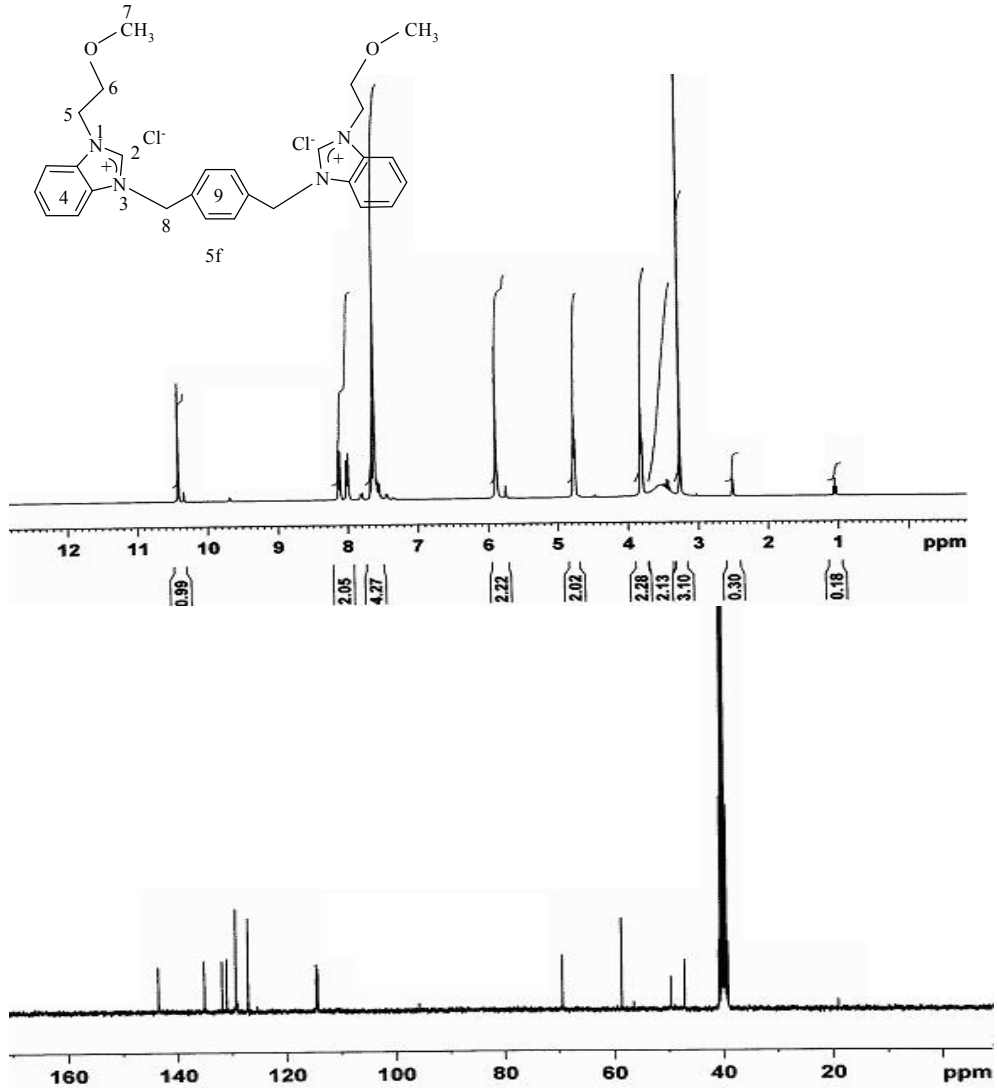
5a-d Bileşiklerinden 5a dışındakilerin NMR spektrumu alınırken çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılmıştır. Bundan dolayı 5b bileşiğinde $\delta = 2.48$ ppm' de, 5c bileşiğinde $\delta = 2.48$ ve 3.44 ppm' de ve 5d bileşiğinde ise $\delta = 2.48$ ve 3.32 ppm' de görülen sinyaller çözücüden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.25 5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.25 5e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

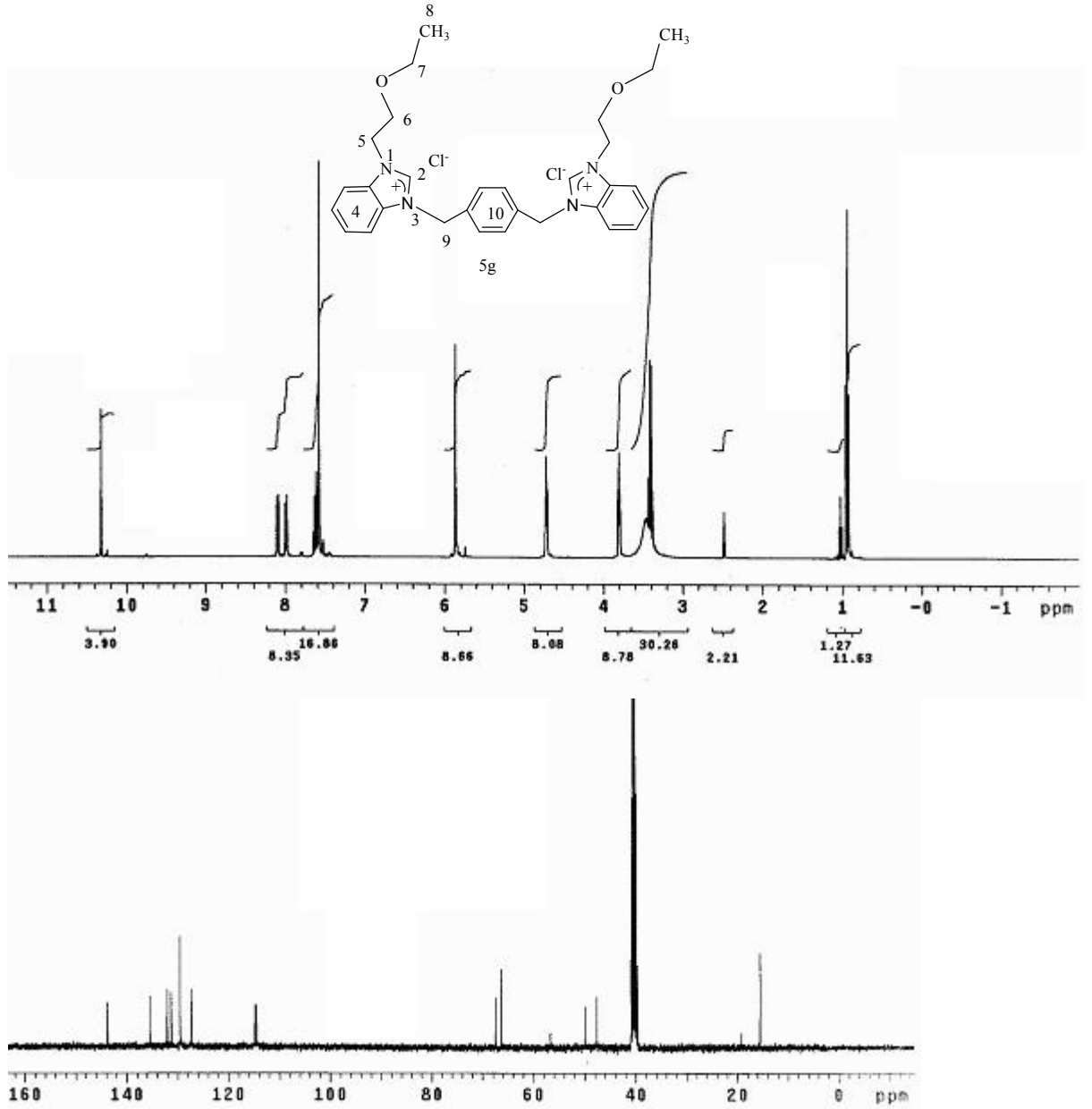
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.63 (2H, s)	-	142.3
4	7.87 ve 8.06 (4H, d)	8.0 ve 8.4	114.6, 127.4, 127.5, 128.9, 129.1 ve 132.4
	7.59 ve 7.66 (4H, t)	7.8	
5	5.68 (4H, s)	-	45.9
6	6.99 (4H, s)	-	126.5, 130.2, 139.0 ve 139.5
7	2.27 (6H, s)	-	21.4
8	2.24 (12H, s)	-	20.0
9	5.73 (4H, s)	-	50.1
10	7.44 (4H, s)	-	131.7 ve 135.4



Şekil 3.26 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.26 5f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

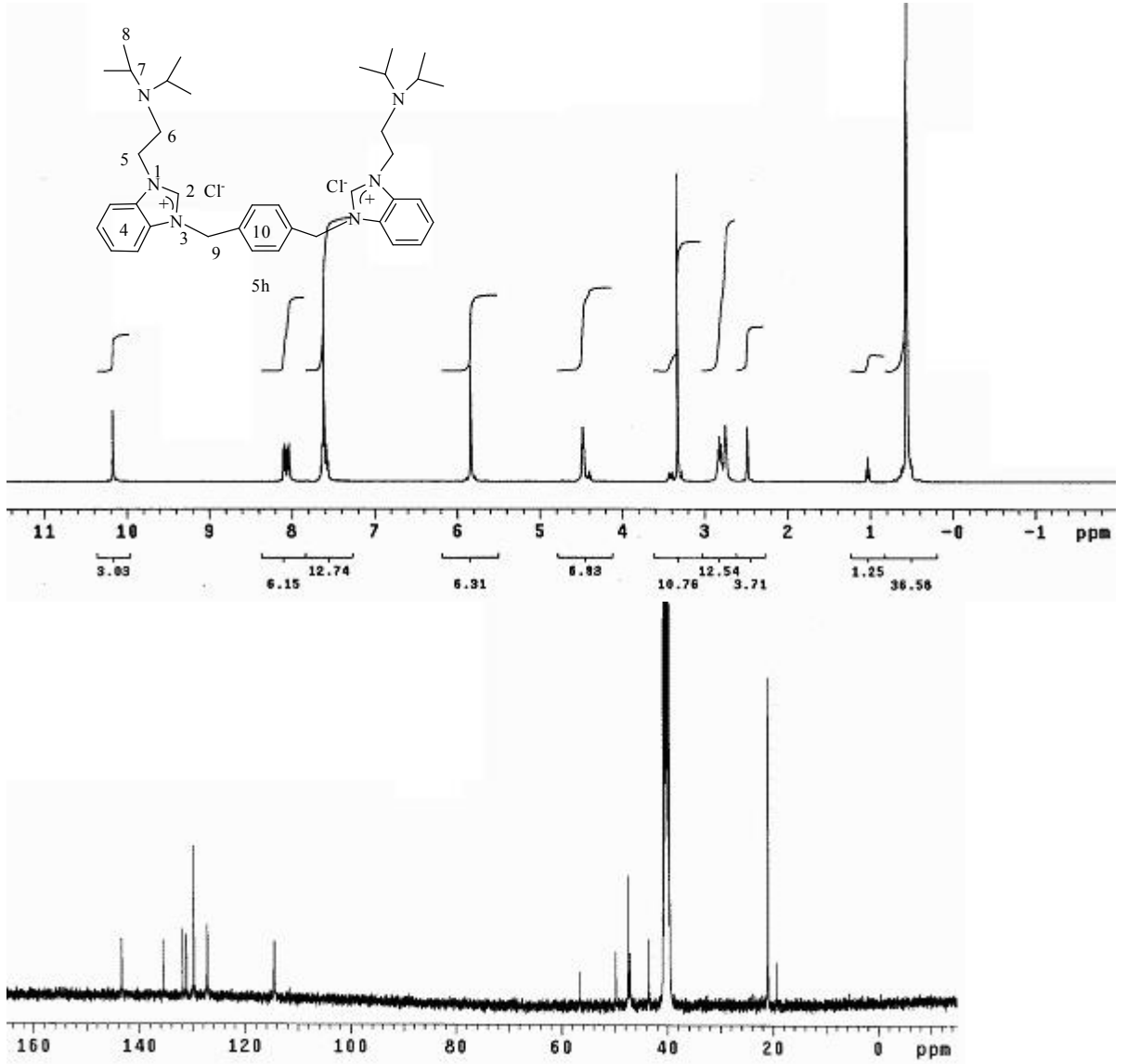
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.41 (2H, s)	-	143.5
4	8.00 ve 8.12 (4H, d)	7.5	114.3, 114.6, 127.1, 129.2, 129.3 ve 131.9
	7.54-7.67 (4H, m)	-	
5	4.76 (4H, t)	4.8	47.1
6	3.81 (4H, t)	4.8	58.6
7	3.26 (6H, s)	-	69.4
8	5.89 (4H, s)	-	49.7
9	7.61 (4H, m)	-	131.0 ve 135.1



Şekil 3.27 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.27 5g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.32 (2H, s)	-	143.7
4	7.99 ve 8.09 (4H, d)	7.2 ve 7.6	114.5, 114.8, 127.2, 127.3, 129.5 ve 132.0
	7.63 (4H, m)	-	
5	4.72 (4H, t)	4.8	47.6
6	3.80 (4H, t)	4.8	67.4
7	3.42 (4H, q)	4.0	66.2
8	0.94 (6H, t)	7.2	15.5
9	5.86 (4H, s)	-	49.8
10	7.59 (4H, s)	-	131.3 ve 135.4



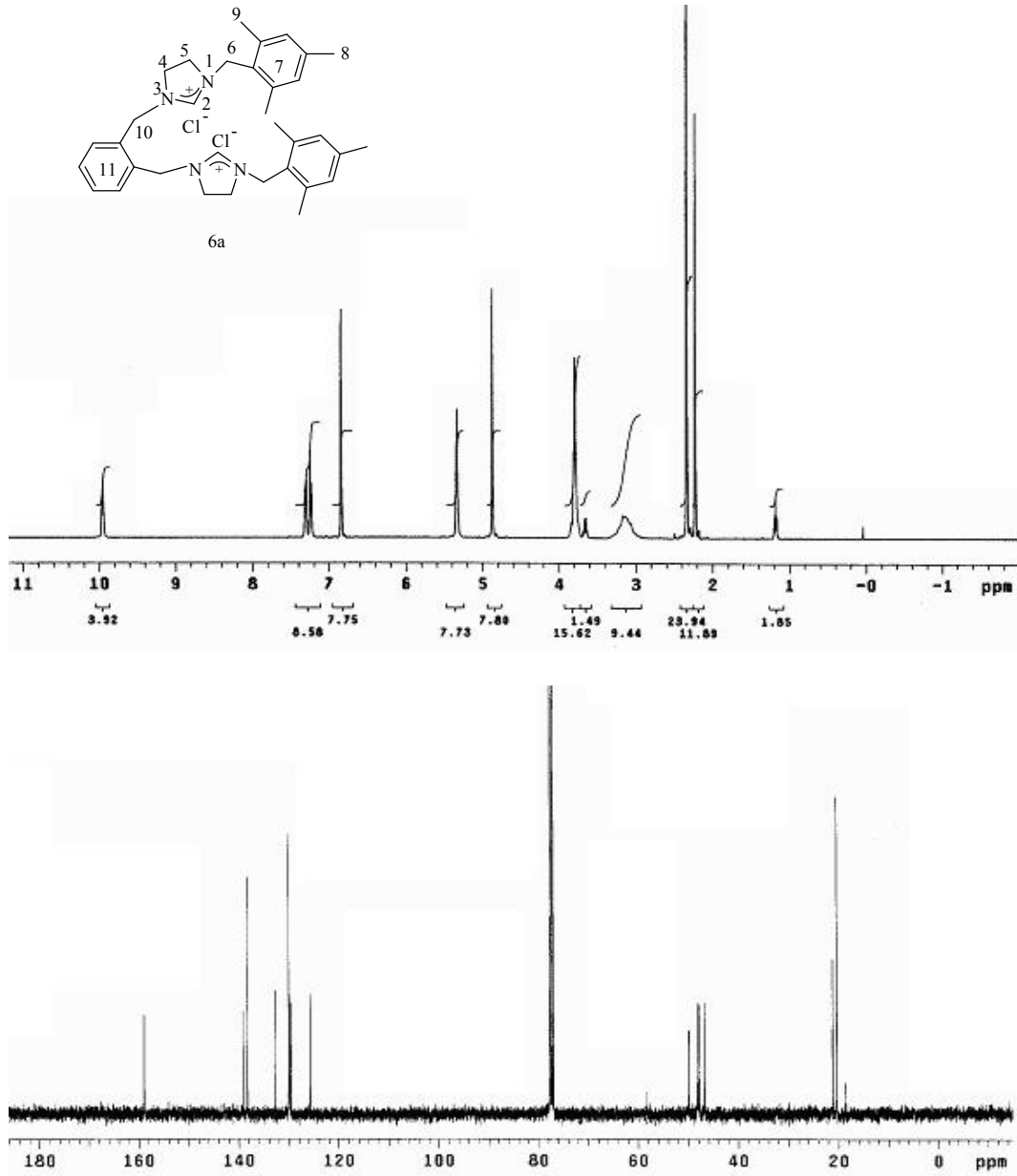
Şekil 3.28 5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.28 5h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.17 (2H, s)	-	143.4
4	8.04 ve 8.09 (4H, d)	8.0	114.5, 114.6, 127.2, 127.3, 129.8 ve 131.8
	7.56-7.63 (4H, m)	-	
5	4.48 (4H, t)	4.8	47.4
6	2.75 (4H, t)	4.8	43.6
7	2.82 (4H, hept.)	6.4	47.1
8	0.56 (24H, d)	6.4	21.0
9	5.83 (4H, s)	-	49.8
10	7.58 (4H, s)	-	131.2 ve 135.5

p-Ksilil köprülü benzimidazolyum tuzlarına (5e-5h) ait NMR spektrumları Şekil 3.25-3.28 de verilmektedir. Buna göre asidik özellikteki hidrojen, sırası ile $\delta = 9.63$, 10.41, 10.32 ve 10.17 ppm' de singlet sinyal vermektedir. Köprü konumundaki ksilil grubuna ait olan benzilik hidrojenler de singlet olarak görülmektedir. Bu da bize benzilik gruptaki hidrojenlerin özdeş olduğunu gösterir. *N*-üzerine bağlı olan sübstitüentlere ait pikler beklenen yerlerde görülmektedir.

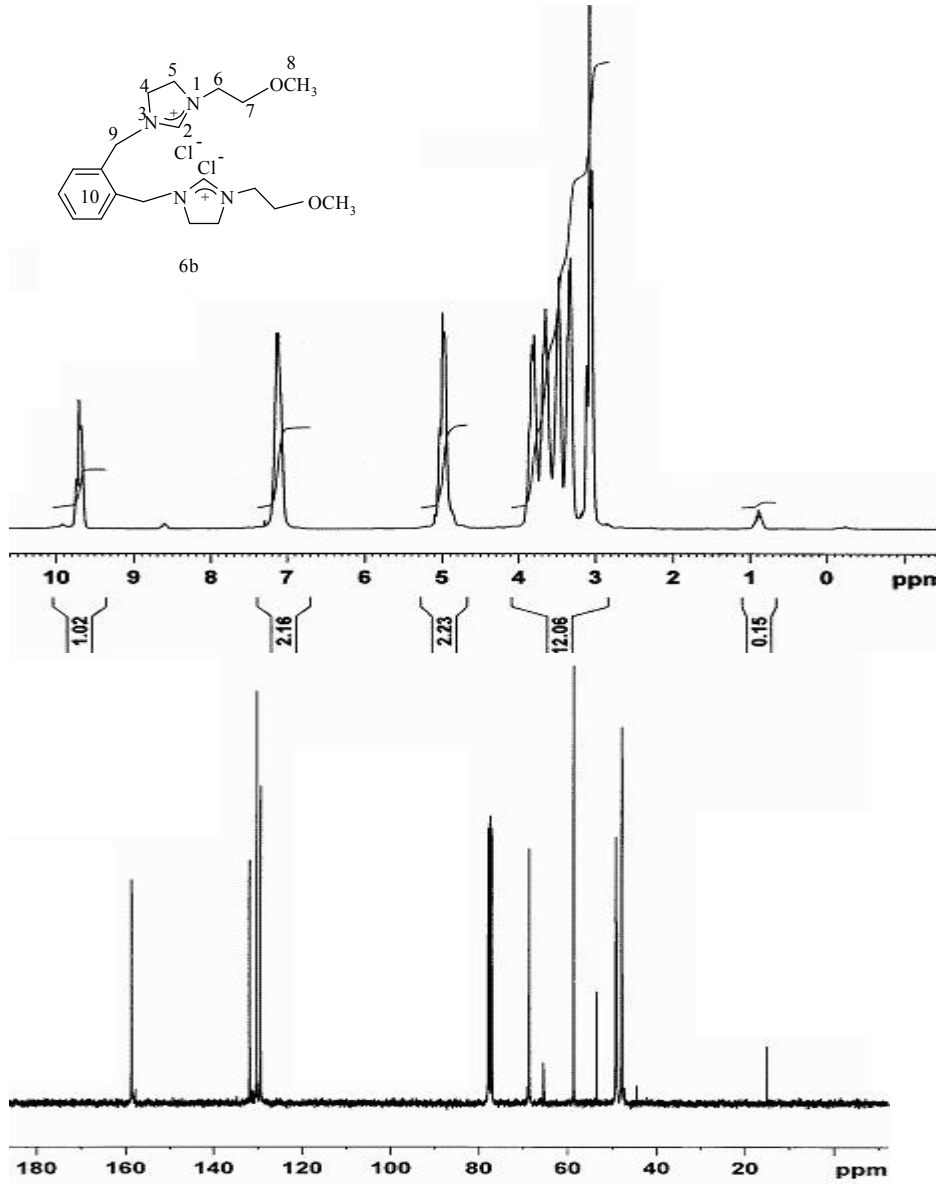
Bu bileşiklere ait ^{13}C NMR spektrumlarında 2 nolu karbon atomu sırası ile $\delta = 142.3$, 143.5, 143.7 ve 143.4 ppm' de sinyal vermektedir. Benzimidazol grubuna ait olan karbon atomları kimyasal çevre bakımından aynı olmadığı için her birine ait toplam altı sinyal gözlenmektedir. Köprü konumundaki ksilil grubunun aromatik karbon atomları ise $\delta = 131$ ve 135 ppm yakınlarında sinyal vermektedir. Bu da bize bu grupta kimyasal çevresi farklı olan iki adet karbon atomunun varlığını gösterir. *N* atomuna bağlı olan sübstitüentlere ait karbon atomlarının sinyalleri de beklenen ppm değerlerinde görülmektedir. Bu bileşiklere ait NMR verileri Çizelge 3.25-3.28' de verilmektedir.



Şekil 3.29 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.29 6a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

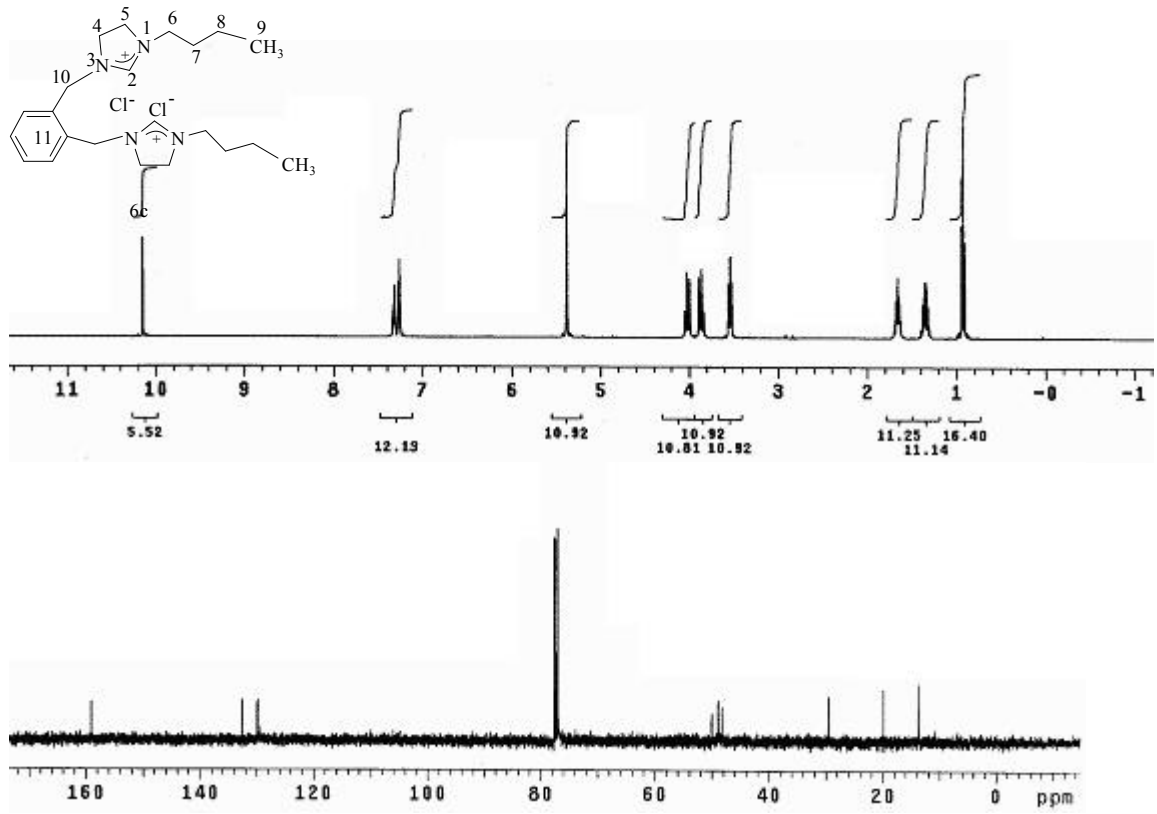
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.96 (2H, s)	-	158.8
4, 5	3.79 (8H, s)	-	47.9 ve 48.2
6	4.87 (4H, s)	-	46.7
7	6.85 (4H, s)	-	125.7, 129.9, 138.2 ve 139.1
8	2.23 (6H, s)	-	21.2
9	2.34 (12H, s)	-	20.4
10	5.34 (4H, s)	-	49.9
11	7.23 ve 7.32 (4H, m)	-	129.6, 129.8 ve 132.7



Şekil 3.30 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.30 6b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.71 (2H, s)	-	158.7
4, 5	3.34 ve 3.49 (8H, m)	-	47.3 ve 47.9
6	3.68 (4H, m)	-	48.9
7	3.80 (4H, m)	-	58.7
8	3.08 (6H, s)	-	68.7
9	5.03 (4H, m)	-	49.2
10	7.12 (4H, m)	-	129.4, 130.2 ve 131.9



Şekil 3.31 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

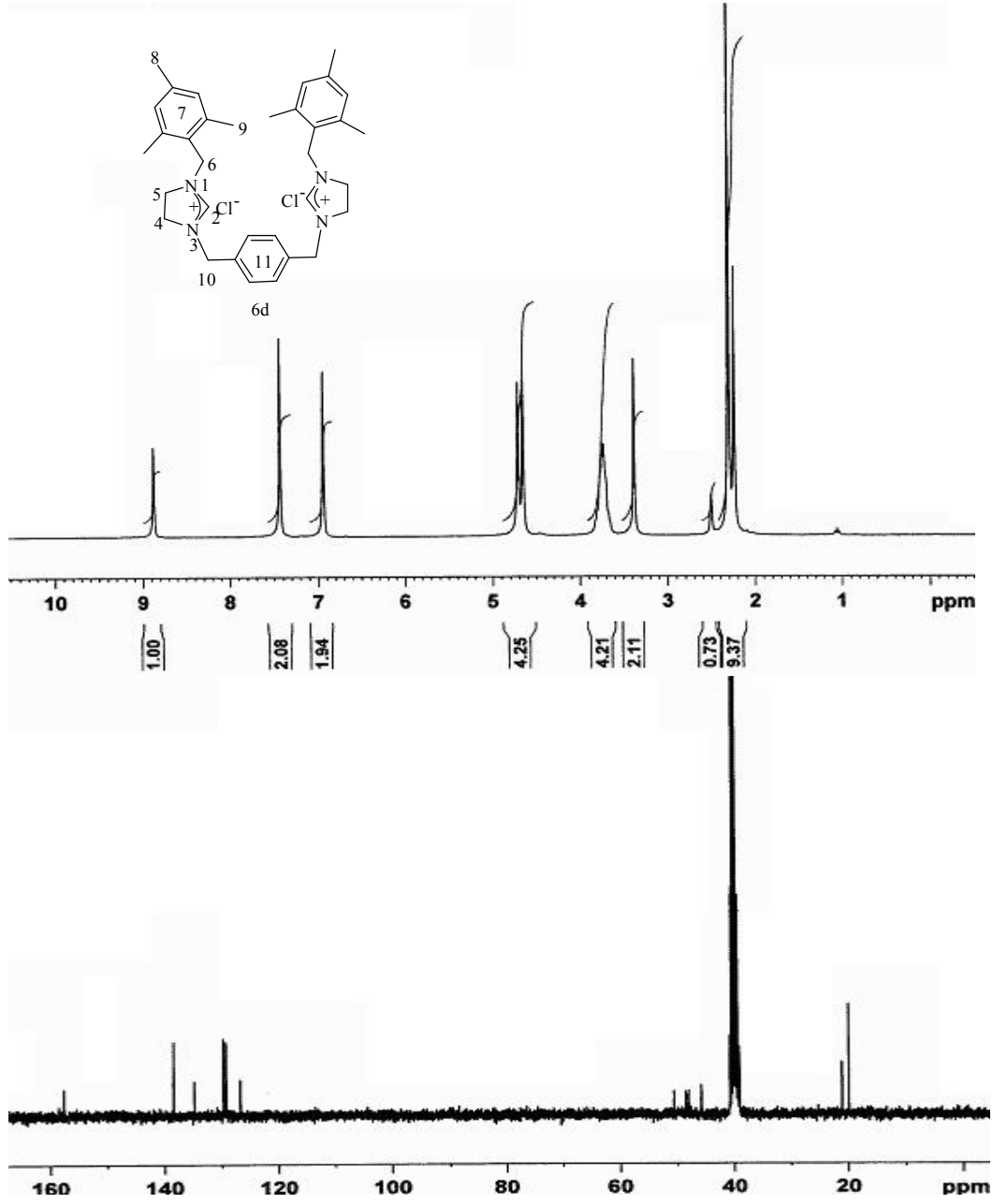
Çizelge 3.31 6c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.15 (2H, s)	-	159.0
4, 5	3.86 ve 4.02 (8H, m)	-	48.8 ve 48.9
6	3.54 (4H, t)	7.2	48.2
7	1.66 (4H, pent.)	7.2	29.5
8	1.35 (4H, heks.)	7.2	19.9
9	0.93 (6H, t)	7.2	13.7
10	5.38 (4H, s)	-	49.9
11	7.25 ve 7.34 (4H, m)	-	129.6, 129.9 ve 132.6

o-Ksilil köprülü imidazolidinyum tuzları (6a-c) ile ilgili ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.29-3.31' de verilmektedir. Buna göre bu bileşiklere ait asidik hidrojen ¹H NMR spektrumunda sırası ile $\delta = 9.96, 9.71$ ve 10.15 ppm' de singlet olarak görülmektedir. İmidazolin grubuna ait hidrojenler 6a bileşiğinde $\delta = 3.79$ ppm' de singlet sinyal verirken 6b ve 6c bileşiklerinde bu gruba ait hidrojenler sırası ile $\delta = 3.34/3.49$ ppm' de ve $3.86/4.02$ ppm' de multipler olarak görülür. Köprü konumundaki ksilil grubuna ait olan benzilik hidrojenler $\delta = 5.34, 5.03$ ve 5.38 ppm' de sinyal verirken aynı grubun aromatik hidrojenleri multipler olarak görülür. *N*-üzerine bağlı olan 2,4,6-trimetil benzil (6a), metoksietil (6b) ve *n*-bütil (6c) gruplarına ait karakteristik pikler beklenen ppm değerlerinde gözlenmektedir.

¹³C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomları sırası ile $\delta = 158.8, 158.7$ ve 159.0 ppm' de sinyal vermektedir. Ksilil grubuna ait benzilik karbon atomu sırası ile $\delta = 49.9, 49.2$ ve 49.9 ppmde' sinyal verir. Köprü konumundaki aromatik halkanın karbonları üç farklı ppm değerinde sinyal vermektedir. Bu da gösterir ki *o*-ksilil köprülü imidazolidinyum tuzlarında (6a-c) köprü grubu, kimyasal çevre bakımından farklı üç karbon atomuna sahiptir. Bu bileşiklere ait tüm NMR verileri Çizelge 3.29-3.31' de verilmektedir.

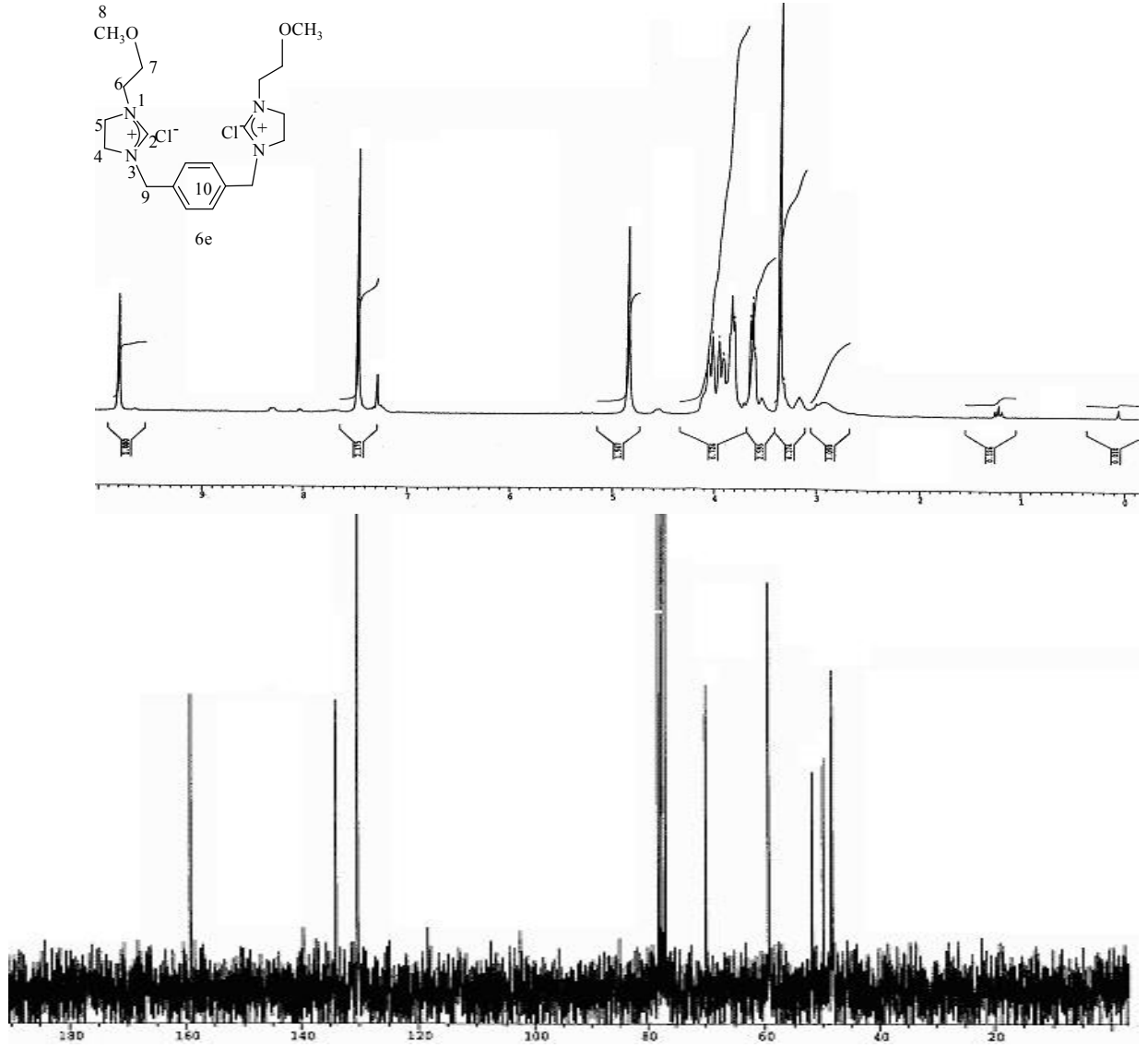
N-üzerinde 2,4,6-trimetilbenzil grubu bulunduran ve *o*-ksilil köprülü benzimidazolyum tuzu (5a) ile imidazolidinyum tuzunu (6a) karşılaştırdığımızda asidik hidrojen 5a bileşiğinde $\delta = 10.74$ ppm' de, 6a bileşiğinde $\delta = 9.96$ ppm' de singlet sinyal vermiştir. 2,4,6-trimetilbenzil grubundaki benzilik hidrojen 5a bileşiğinde $\delta = 5.77$ ppm' de, 6a bileşiğinde $\delta = 4.87$ ppm' de sinyal vermiştir. Köprü konumundaki ksilil grubunun benzilik hidrojenleri ise 5a bileşiğinde $\delta = 6.60$ ppm' de singlet sinyal verirken aynı hidrojen 6a bileşiğinde $\delta = 5.34$ ppm' de singlet sinyal vermiştir. Bu verilere bakıldığı zaman aynı işlevsel gruba ve aynı köprü konumuna sahip iki bileşik (5a ve 6a) arasındaki ppm değerlerindeki bu fark, benzimidazol grubunun imidazolin grubuna göre daha az elektron yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Yani 5a bileşiği 6a bileşiğinden daha fazla asidik özellik sergilemektedir. Benzer gözlemler 5b ile 6b bileşikleri için de doğrulanmaktadır (Çizelge 3.22 ve 3.30).



Şekil 3.32 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.32 6d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

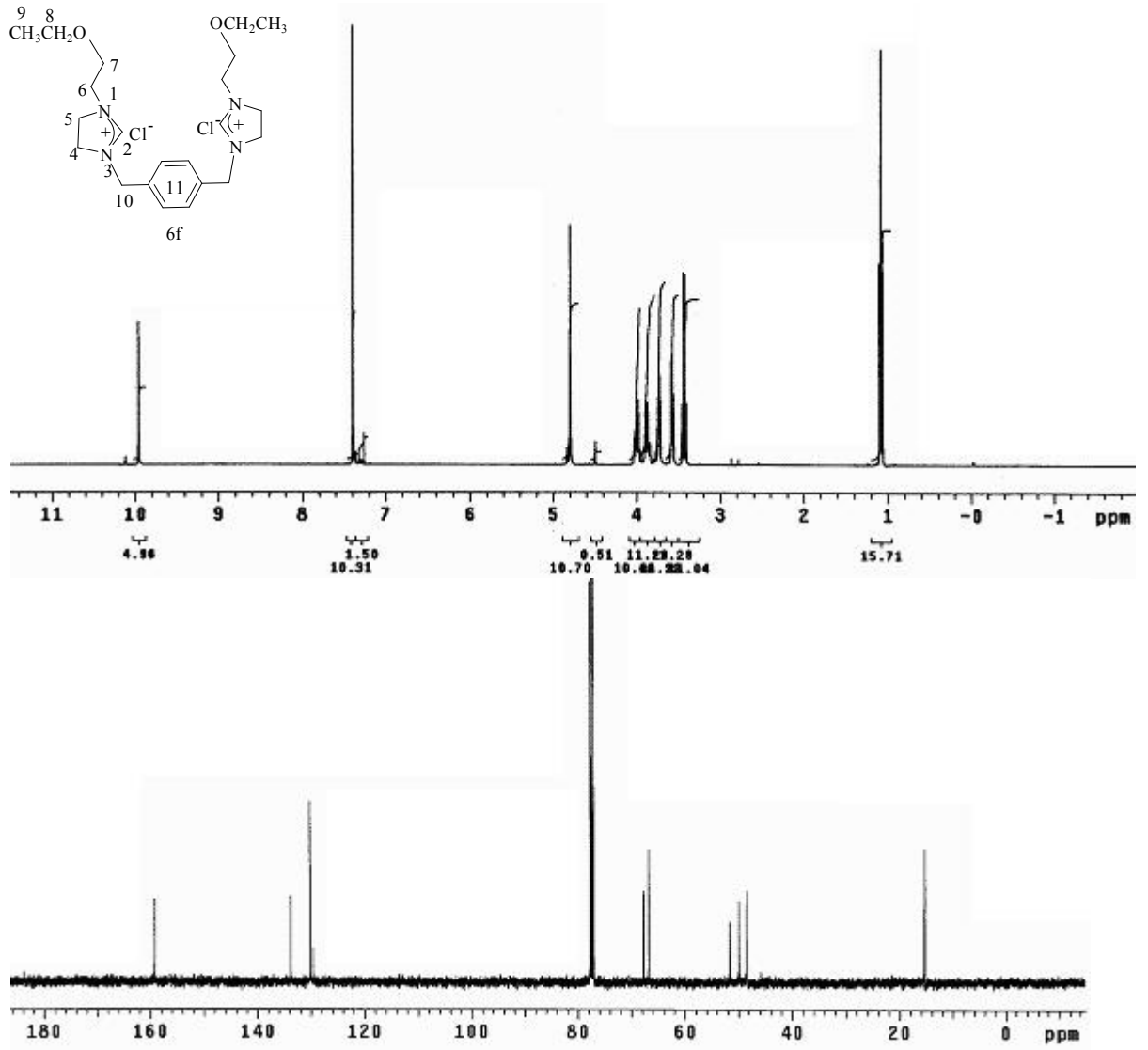
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	8.87 (2H, s)	-	157.6
4, 5	3.74 (8H, m)	-	48.1 ve 48.6
6	4.66 (4H, s)	-	45.9
7	6.95 (4H, s)	-	126.7, 129.3, 138.3 ve 138.4
8	2.25 (6H, s)	-	21.1
9	2.31 (12H, s)	-	19.9
10	4.72 (4H, s)	-	50.7
11	7.44 (4H, s)	-	129.8 ve 134.8



Şekil 3.33 6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.33 6e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

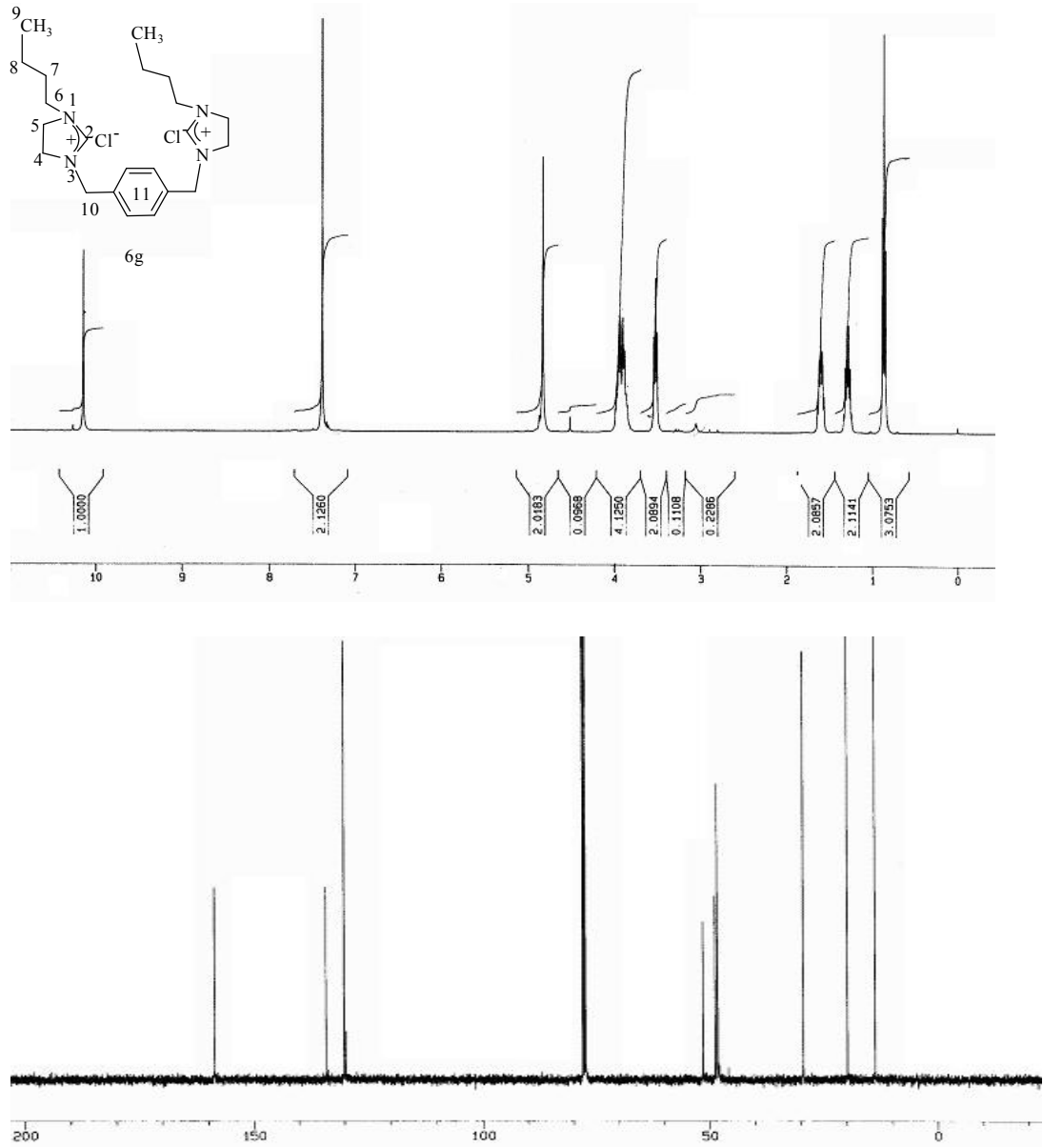
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.81 (2H, s)	-	159.3
4, 5	3.62 ve 3.83 (8H, t)	4.6	48.4 ve 48.7
6, 7	4.02 (8H, m)	-	50.0 ve 59.4
8	3.36 (6H, s)	-	69.9
9	4.85 (4H, s)	-	51.9
10	7.47 (4H, s)	-	130.4 ve 134.0



Şekil 3.34 6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.34 6f Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	9.96 (2H, s)	-	159.2
4, 5	3.56 ve 3.72 (8H, t)	4.8	48.4 ve 48.5
6	3.99 (4H, t,d)	8.0	49.9
7	3.87 (4H, t,d)	8.0	67.7
8	3.42 (4H, q)	7.2	66.8
9	1.08 (6H, t)	7.2	15.3
10	4.79 (4H, s)	-	51.6
11	7.39 (4H, s)	-	129.6, 130.1 ve 133.8



Şekil 3.35 6g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.35 6g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

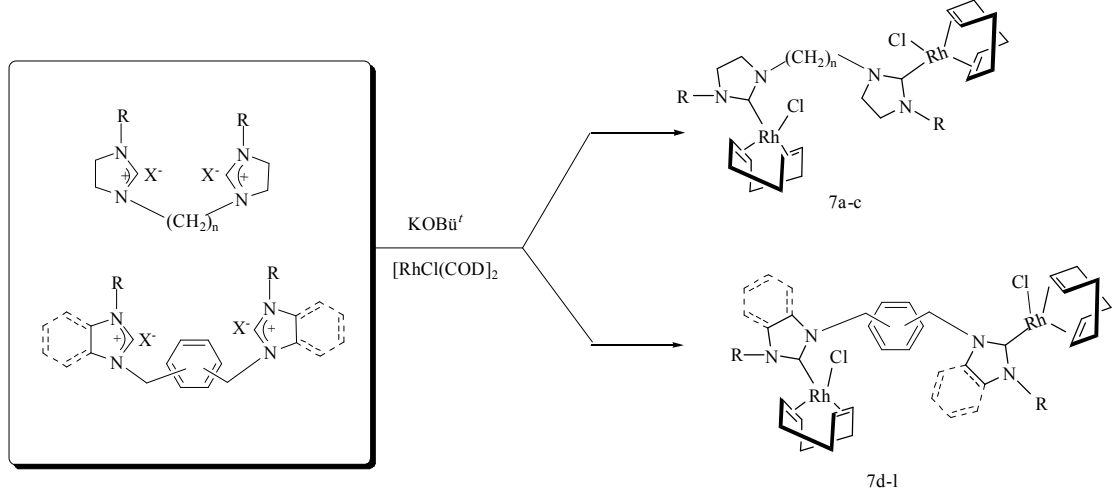
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	10.15 (2H, s)	-	158.7
4, 5	3.90 (8H, m)	-	48.2 ve 48.8
6	3.52 (4H, t)	7.3	48.4
7	1.60 (4H, pent.)	7.3	29.5
8	1.30 (4H, heks.)	7.3	19.8
9	0.87 (6H, t)	7.3	13.8
10	4.84 (4H, s)	-	51.5
11	7.39 (4H, s)	-	129.6, 130.0 ve 134.0

İmidazolin çekirdeği içeren *p*-ksilil köprülü karben öncüllerine (6d-6g) ait NMR spektrumları Şekil 3.32-3.35' de verilmektedir. Bu bileşiklere ait asidik hidrojen sırası ile $\delta = 8.87, 9.81, 9.96$ ve 10.15 ppm' de singlet sinyal vermektedir. İmidazolin grubunun hidrojenleri 6d ve 6g bileşiklerinde multipler olarak görülürken 6e ve 6f bileşiklerinde $J = 4.6$ ve 4.8 Hz lik eşleşme sabitine sahip triplet sinyaller vermektedir. Köprü konumundaki *p*-ksilil grubuna ait benzilik hidrojenler ve aromatik hidrojenlere ait sinyaller dört bileşikte de singlet olarak sinyal vermektedir. 6d Bileşiğinde *N*-atomuna bağlı olan 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait beklenen tüm pikler görülmektedir (Çizelge 3.32). 6e Bileşiği için de aynı şekilde metoksietil grubunun tüm karakteristik pikleri görülmektedir (Çizelge 3.33). *N*-atomuna etoksietil grubu bağlı olan 6f bileşiğinde 6 ve 7 nolu karbon atomlarının hidrojenleri hem geminal hem de visinal hidrojenlerden etkilendiğinden dolayı $\delta = 3.99$ ve 3.87 ppm' de tripletin dubleti (t,d) ($J = 8.0$ Hz) olarak sinyal verir. Diğer gruplara ait pikler beklenildiği gibi görülmektedir (Çizelge 3.34). 6g Bileşiğinde de *n*-bütil grubuna ait tüm hidrojenler beklenen yerlerde ve beklenen etkileşimleri göstermektedir (Çizelge 3.35).

^{13}C NMR spektrumunda 2 nolu karbon atomu sırası ile $\delta = 157.6, 159.3, 159.2$ ve 158.7 ppm' de sinyal vermiştir. Diğer gruplara ait sinyaller de beklenen şekilde gözlenmektedir.

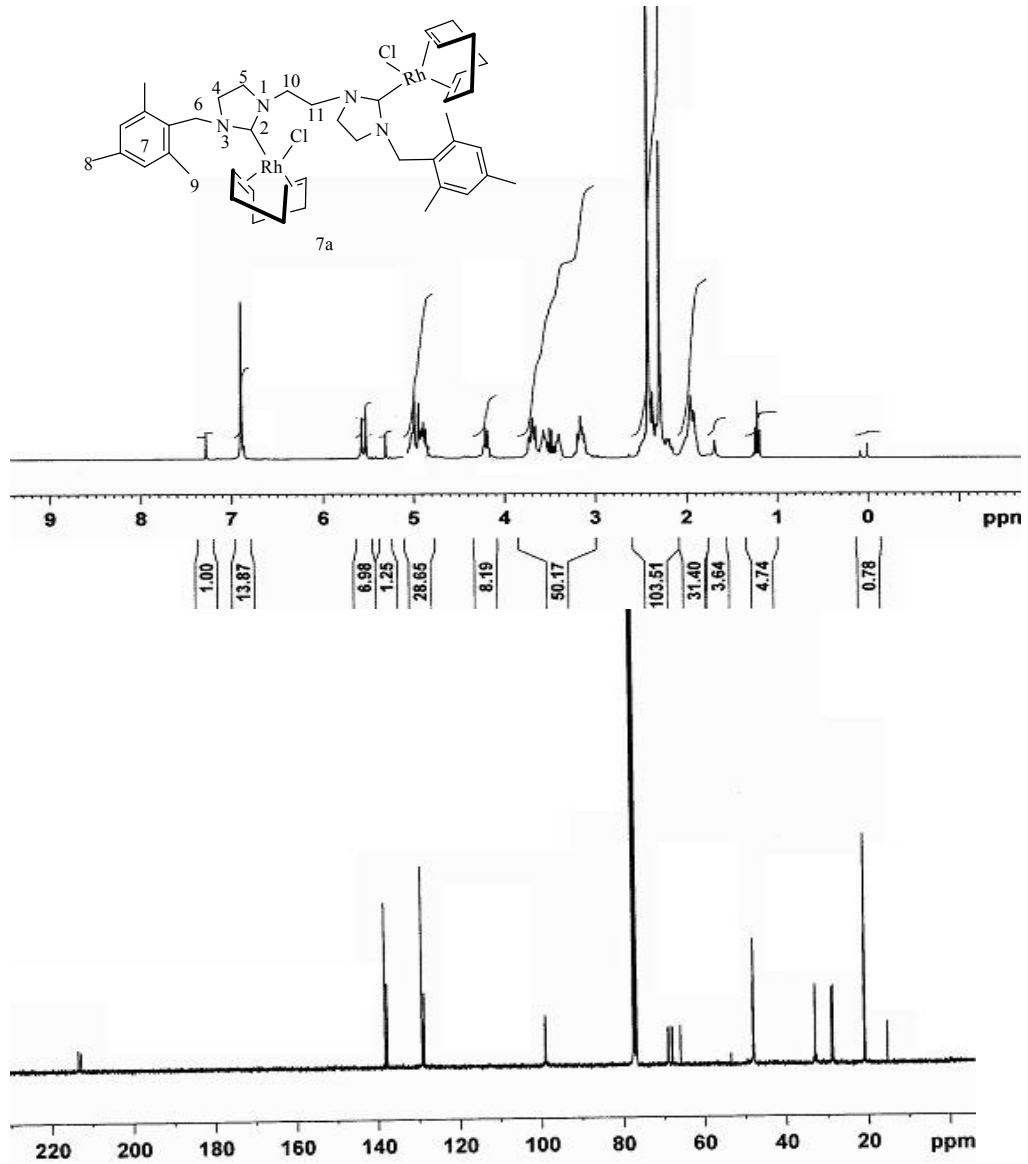
3.2 Kelat Yapılı Karben Öncüllerinden Bimetalik Rodyum Komplekslerinin Sentezi

Etilen ve bütülen köprülü imidazolidinyum tuzları ve ksilil köprülü benzimidazolyum ile imidazolidinyum tuzlarının KOBu^t bazı ile deprotonasyon sonucunda elde edilen NHC, $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ ile etkileştirilerek karşılık gelen bimetalik NHC-Rh komplekslerine dönüştürüldü (Şema 3.3).



Şema 3.3 Kelat yapılı karben öncüllerinden Rh komplekslerinin sentezi

Sentezlenen bu yeni bimetalik bis-NHC Rh komplekslerinin yapılarını aydınlatmak için ^1H , ^{13}C NMR spektrumları alındı. Bazı bileşiklerde yapıyı aydınlatırken tüm etkileşimleri görebilmemiz açısından COSY, HMBC ve HMQC spektrumları da alındı. 7f ve 7k bileşikleri için X-ışını kırınım yöntemi de kullanılarak yapıları aydınlatıldı. Tüm bu sonuçlar Şekil 3.36-52' de verilmektedir. Bu verilere göre herbir bileşikteki gruplara ait olan sinyaller ise Çizelge 3.36-47' de belirtilmektedir.



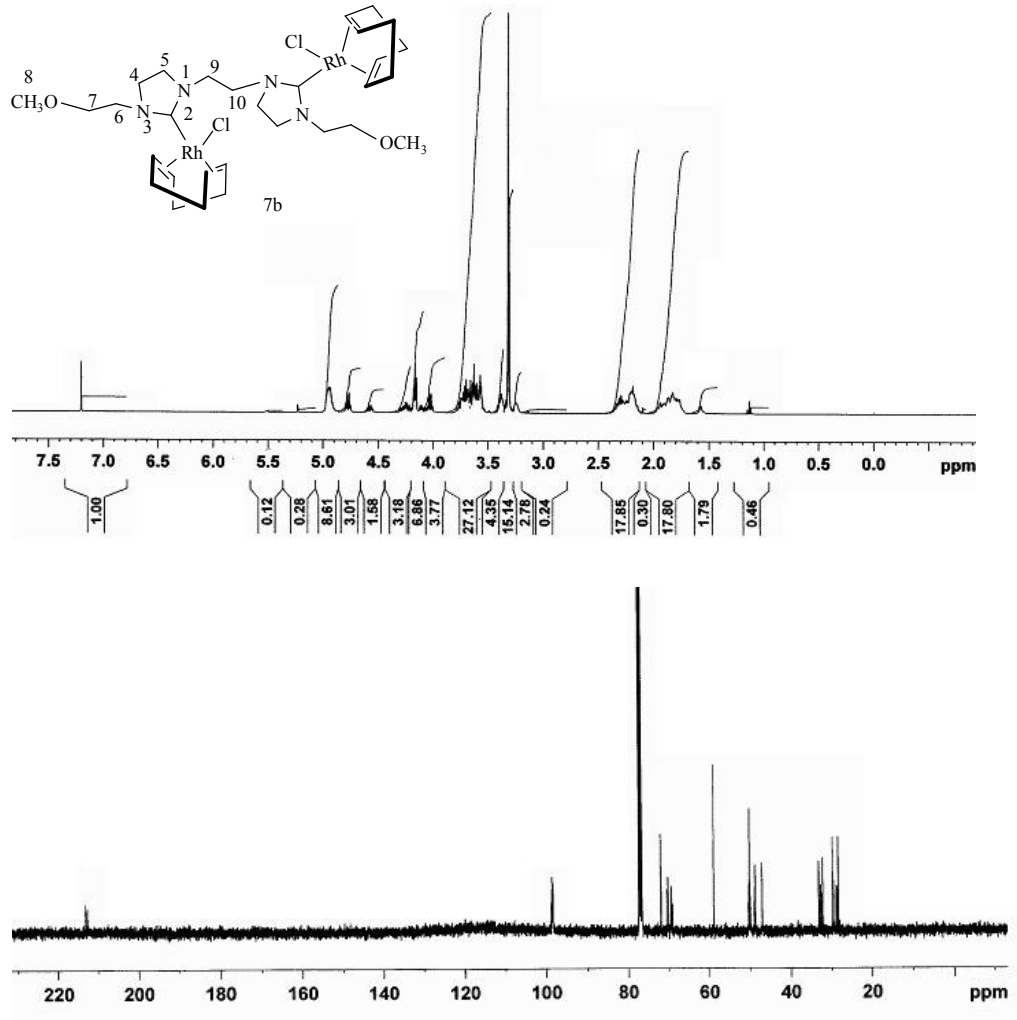
Şekil 3.36 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.36 7a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.3 (d, $J=45.7$)
4, 5	3.15 (8H, m)	-	47.9 ve 48.1
6	5.56 ve 4.97 (4H, d)	13.8	65.9
7	6.89 (4H, s)	-	128.7, 129.3, 137.7 ve 138.3
8	2.29 (6H, s)	-	20.9
9	2.42 (12H, s)	-	20.7
10, 11	3.69 ve 4.20 (4H, m)	-	49.6 ve 53.5
Diğerleri	4.85-5.03 (4H, m, CH_{COD}) - 3.54 (4H, m, CH_{COD}) - 2.37 (8H, m, CH_2COD) - 1.96 (8H, m, CH_2COD) -	- - - -	68.9(d, $J=14.2$), 67.9 (d, $J=$ 15.0), 99.0 (d, $J=3.75$) 28.6, 28.9, 32.9 ve 33.0

Etilen (7a, 7b) gruplarının köprü özelliği gösterdiği bidentat karben öncüllerinden sentezlenen bimetalik rodyum komplekslerine ait NMR spektrumları Şekil 3.36-3.37' de verilmektedir. İsodüren grubu içeren etilen köprülü bisimidazolidin-Rh kompleksine (7a) ait ^1H NMR spektrumunda aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 6.89$ ppm de singlet olarak gelirken, benzilik hidrojenler ise singlet sinyal vermesi beklenirken $\delta = 5.56$ ve 4.97 ppm' de dublet şeklinde görülmektedir. Bu da bize benzilik hidrojenlerin ikisinin de özdeş olmadığını gösterir. COD grubuna ait CH ve CH_2 hidrojenleri multipler olarak gelmektedir. Köprü konumundaki etilen hidrojenleri de $\delta = 3.69$ ve 4.2 ppm' de multipler olarak görülmektedir. İmidazolin grubunun hidrojenleri de $\delta = 3.15$ ppm' de multipler olarak sinyal vermektedir. İsodüren grubuna bağlı olan metil hidrojenlerinden 2 ve 6 konumunda olanlar $\delta = 2.42$ ppm' de , 4-konumundaki ise $\delta = 2.29$ ppm' de singlet sinyal vermektedir. Aynı bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonuna ait sinyal $\delta = 213.3$ ppm de $J = 45,7$ Hz lik eşleşme sabitine sahip dublet sinyal verir. Aromatik halkaya ait karbon atomlarına ait dört farklı sinyal gözlenmektedir. COD grubunun CH karbonlarından dört tanesi $\delta = 99.0$ ppm' de dublet ($J = 3.75$ Hz) sinyal verirken $\delta = 68.89$ ppm' de ($J = 14.25$ Hz) iki karbon ve $\delta = 67.94$ ppm' de ($J = 15.0$ Hz) diğer iki karbon atomu için dublet sinyaller gözlenmektedir. COD grubunun ^{13}C NMR spektrumunda CH karbonları için gözlenen bu durum literatürde etilenbis(*N*-bütil)imidazol-2-iliden)kloro(1,5-siklooktadien)rodyum} bileşiğinde de $\delta = 98.7$ ppm (d, $J = 6.3$ Hz), 69.0 (d, $J = 14.6$ Hz) ve 68.4 (d, $J = 14.9$ Hz) ppm de aynı şekilde gözlenmiştir [63]. Diğer gruplara ait sinyaller beklenen yerlerde görülmektedir. 7a bileşiğine ait NMR verileri Çizelge 3.36' da verilmektedir.

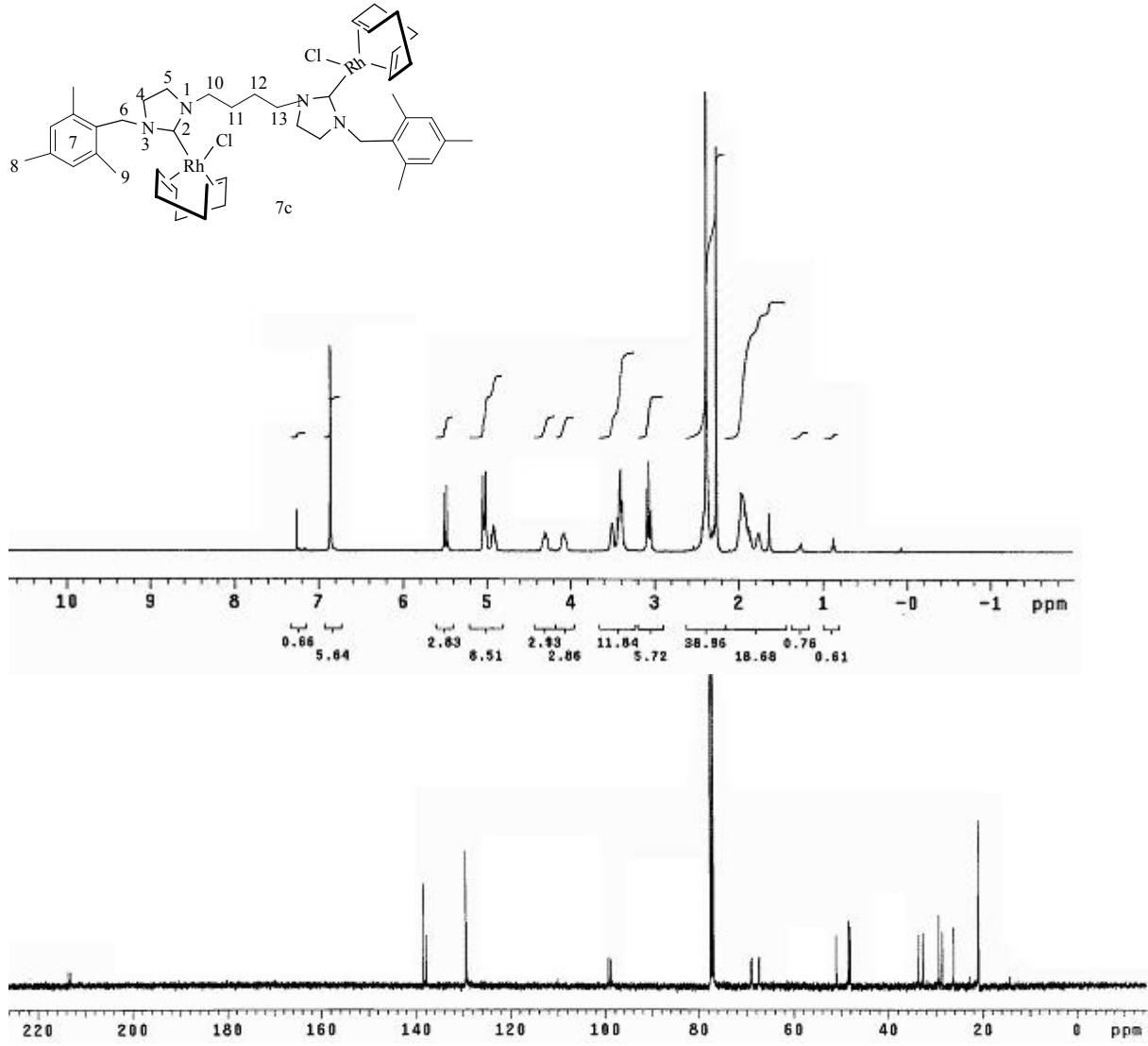
Metoksietil süstitüentli etilen köprülü bimetalik Rh kompleksinin (7b) ^1H NMR spektrumunda metoksietil grubuna ait CH_2 gruplarından *N*-atomuna bağlı olanı ile imidazolin grubunun hidrojenleri $\delta = 3.79$ - 3.62 ppm' de multipler olarak sinyal vermektedir. Metoksietil grubunun oksijene bağlı olan CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 4.17$ ppm' de triplet ($J = 4.8$ Hz) sinyal verir. Etilen köprü konumundaki hidrojenler geminal ve visinal etkileşimlerden dolayı $\delta = 4.77$ ve 4.03 ppm de kuartet ($J = 7.5$ Hz) olarak sinyal vermektedir. Metoksi grubuna ait singlet sinyal $\delta = 3.36$ ppm' de görülmektedir. COD grubuna ait hidrojenler multipler sinyal olarak gözlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonuna ait sinyal $\delta = 213.0$ ppm' de $J = 46.2$ Hz'lik eşleşme sabitine sahip dublet olarak görülmektedir. Metoksietil grubuna ait metil karbonu $\delta = 72.0$ ppm' de, köprü konumundaki etilen karbonları da $\delta = 49.9$ ve 50.3 ppm' de sinyal vermektedir. COD grubuna ait CH karbonları $\delta = 98.6$, 98.5 ve 98.2 ppm ($J = 6.6$ Hz) ve $\delta = 69.4$ ve 69.2 ppm' de ($J = 14.25$ Hz) dublet sinyal vermektedir. Diğer gruplara ait sinyaller beklenen yerlerde görülmektedir. 7b bileşiğine ait NMR verileri Çizelge 3.37 ' de verilmektedir.



Şekil 3.37 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.37 7b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

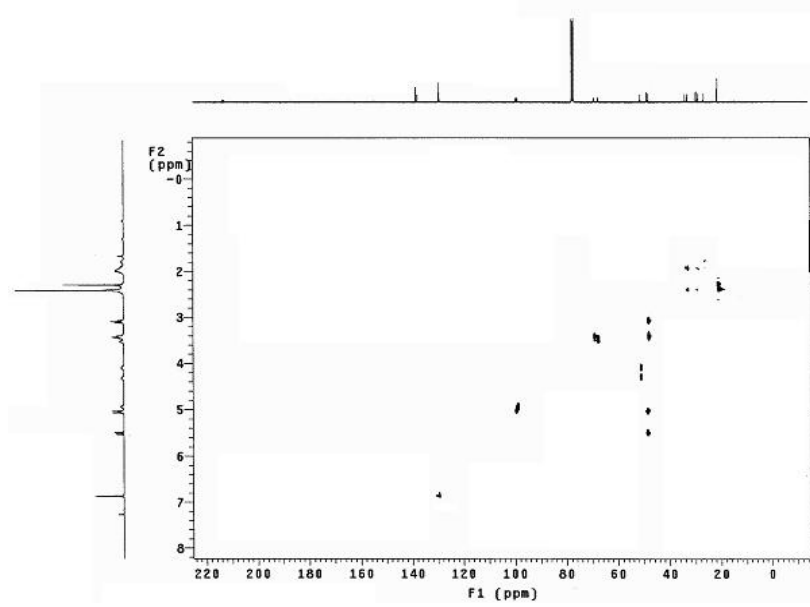
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.0 (d, <i>J</i> = 46.2)
4, 5, 6	3.62-3.79 (12H, m)	-	48.9, 48.7 ve 47.0
7	4.17 (4H, t)	4.8	50.1
8	3.36 (6H, s)	-	72.0
9, 10	4.77 ve 4.03 (4H, q)	7.5	49.9 ve 50.3
Diğerleri	4.89-4.96 (4H, m, CH _{CO} D)		69.2 ve 69.4(d, <i>J</i> = 14.6),
	3.40 (4H, m, CH _{CO} D)		98.2, 98.5 ve 98.6 (d, <i>J</i> = 6.6)
	2.21 (8H, m, CH ₂ CO ₂ D)	-	28.3, 28.7, 29.2, 29.7, 32.1,
	1.86 (8H, m, CH ₂ CO ₂ D)	-	32.5, 32.7 ve 33.1



Şekil 3.38 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

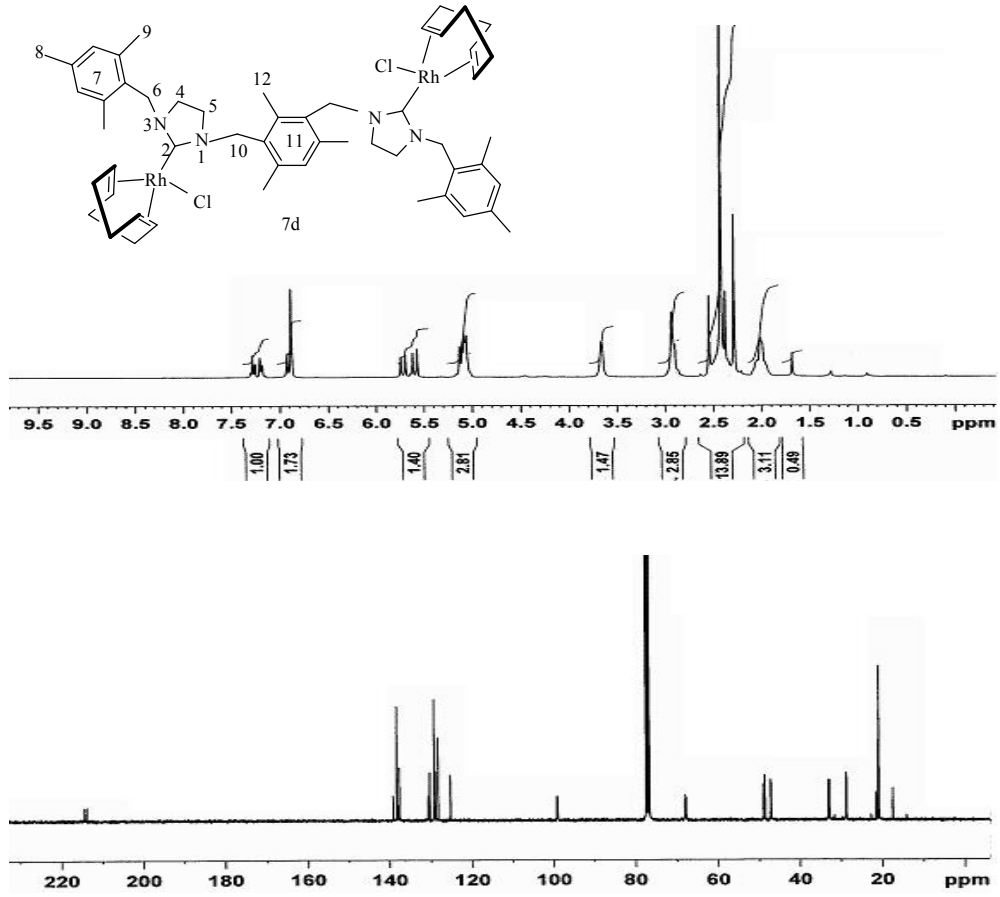
Çizelge 3.38 7c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.4 (d, $J=46.5$)
4, 5	3.40 (4H, m) 3.06 (4H, t)	- 9.6	47.9 ve 48.0
6	5.49 ve 5.03 (4H, d)	14.0	50.9
7	6.86 (4H, s)	-	129.2, 129.4, 137.8 ve 138.5
8	2.29 (6H, s)	-	21.1
9	2.38 (12H, s)	-	20.9
10, 13	4.07 ve 4.03 (4H, m)	-	48.4
11, 12	1.94 (12H, m)	-	26.2
ve CH_2COD			
Diğerleri	4.92-5.01 (4H, m, CH_{COD}) - 3.43 (4H, m, CH_{COD})	-	67.3 ve 68.9(d, $J=14.5$), 98.7 (d, $J=6.9$) ve 99.3 (d, $J=6.1$)
	2.35 (8H, m, CH_2COD)	-	28.6, 29.3, 32.7 ve 33.6



Şekil 3.39 7c Bileşiğine ait HMQC spektrumu

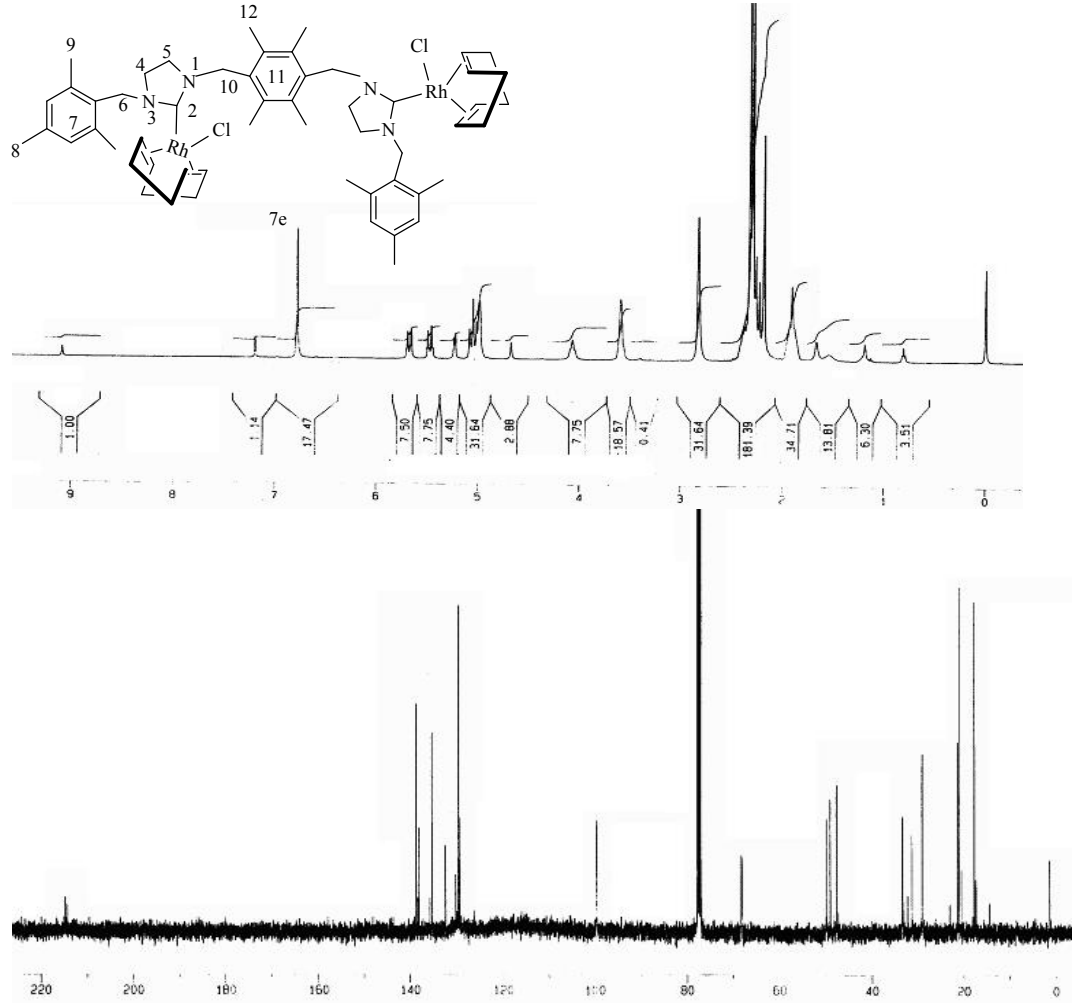
N-üzerinde isodüren grubu içeren bütülen köprülü bisimidazolidin-2-ilden Rh kompleksinin (7c) ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları ve etkileşimlerin daha iyi anlaşılabilmesi için HMQC spektrumu Şekil 3.38-3.39’ da verilmektedir. Bu spektrumda F2 ekseninde benzilik hidrojenlerin sinyal verdiği yerden F1 eksenine paralel çizdiğimizde bu paralel doğrunun üzerindeki etkileşimden F2 eksenine çizdiğimiz paralel bize COD grubunun CH karbonunun verdiği sinyali işaret etmektedir. Bu veriye göre benzilik hidrojenler, COD grubuna ait CH lardan etkilenmektedir. Bundan dolayı benzilik hidrojenler özdeş değildir ve dublet sinyal verir. Bu sonuçlara göre elde edilen kompleksin belirtilen yapı ile de uyumlu olduğu saptanmıştır. 7c Bileşiğinde *N*-atomuna bağlı isodüren grubunun benzilik hidrojenleri yukarıdaki açıklamalara göre $\delta = 5.49$ ve 5.03 ppm’ de $J = 14.0$ Hz’lik eşleşme sabitine sahip iki dublet sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait hidrojenler $\delta = 6,86$ ppm’ de singlet sinyal verir. İmidazolin grubundaki hidrojenlerden iki tanesi beklenildiği gibi triplet ($\delta = 3.06$ ppm, $J = 9.6$ Hz) sinyal verirken aynı grubun diğer hidrojenleri için tam olarak triplet sinyal gözlenmemiştir. Köprü konumundaki bütülen grubuna ait uçtaki hidrojenler, yine iki farklı ppm değerinde ($\delta = 4.03$ ve 4.07 ppm) multiplet sinyal vermektedir. COD grubuna ait hidrojenler 7a ve 7b bileşiğinde de olduğu gibi multiplet olarak görülmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonuna ait olan sinyal, $\delta = 213.4$ ppm’ de dublet olarak ($J = 46.5$ Hz) görülmektedir. Aromatik gruba ait karbon atomları ise beklenildiği gibi dört farklı ppm değerlerinde sinyal verir. COD’un CH karbonları $\delta = 99.3$ ($J = 6.1$ Hz), 98.7 ($J = 6.9$ Hz), 68.9 ve 67.3 ($J = 14.5$ Hz) ppm’ de dublet sinyal vermektedir. Aynı grubun CH_2 karbonları ise $\delta = 28.6, 29.3, 32.7$ ve 33.6 ppm’ de sinyal vermektedir. Köprü konumundaki bütülen grubunun uç karbonları $\delta = 48.4$ ppm’ de, içteki karbonlar ise $\delta = 26.2$ ppm’ de sinyal vermektedir. 7c Bileşiğine ait NMR verileri Çizelge 3.38’ de verilmektedir.



Şekil 3.40 7d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.39 7d Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	214.2 (d, <i>J</i> = 46.5)
4, 5	2.89 (8H, m)	-	47.1 ve 47.2
6	5.59 ve 5.72 (4H, d)	13.8	59.0
7 ve 11	6.89 (4H, s)	-	125.3, 128.3, 128.9, 129.0, 129.2, 130.3, 130.7, 137.6, 138.3 ve 139.2
8	7.28 (1H, m)	-	21.0
9	2.28 (6H, s)	-	20.7
10 ve CH _{COD}	2.35 (12H, s)	-	48.6
12	5.11 (8H, m)	-	17.4, 20.9 ve 21.5
	2.55, 2.37 ve 2.33 (9H, s)	-	
Diğerleri	3.66 (4H, m, CH _{COD})	-	67.9 (d, <i>J</i> = 12.0) ve 68.0 (d, <i>J</i> = 11.25), 99.0 (d, <i>J</i> = 6.0) ve 99.3 (d, <i>J</i> = 6.75)
	2.42 (8H, m, CH ₂ COD)	-	28.6, 28.8, 32.8 ve 33.1
	2.01 (8H, m, CH ₂ COD)	-	



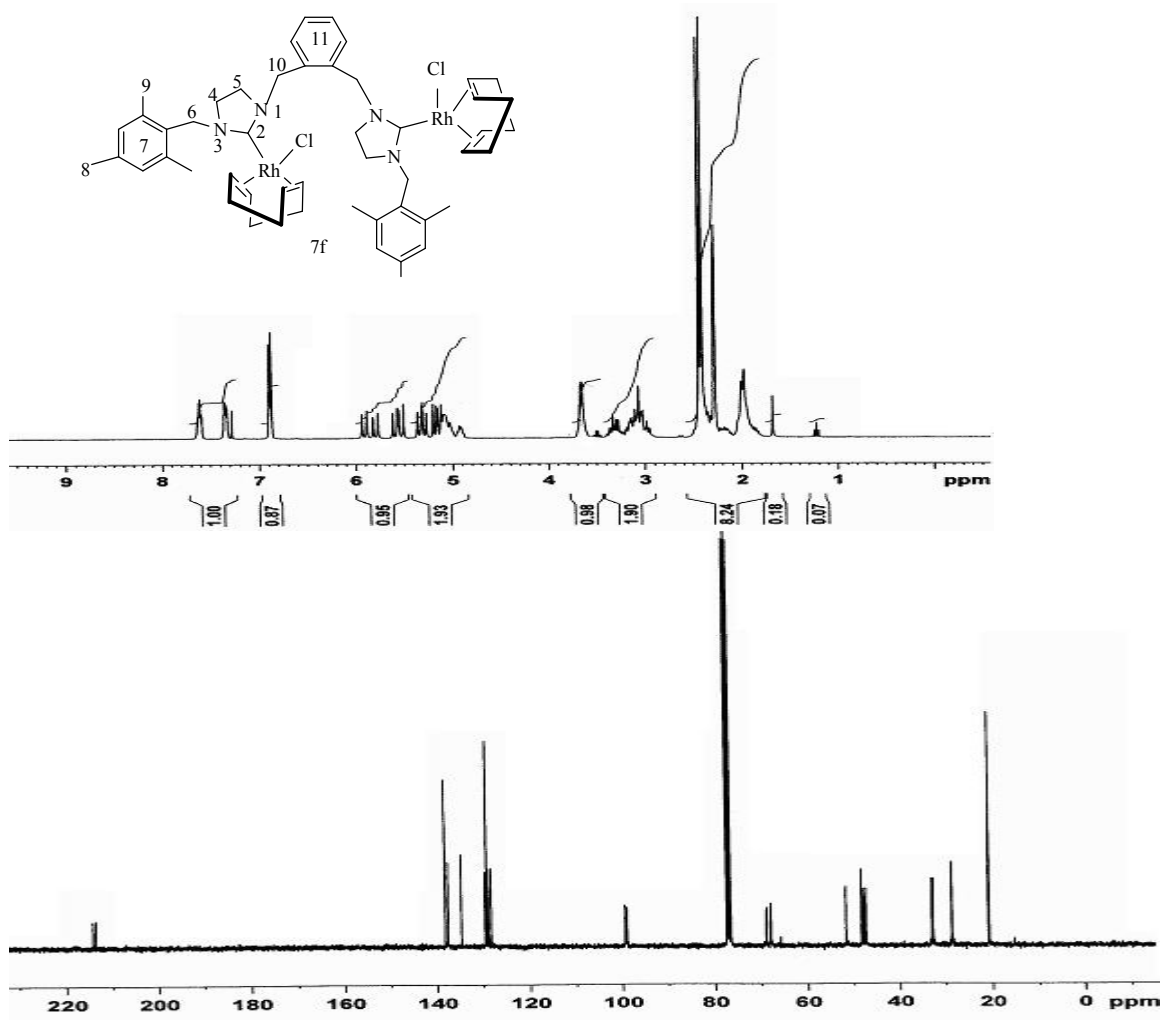
Şekil 3.41 7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.40 7e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	214.6 (d, $J=46.5$)
4, 5	2.83 (8H, m)	-	47.6 ve 47.7
6	5.48 ve 5.67 (4H, d)	13.9	49.9
7 ve 11	6.79 (4H, s),	-	129.3, 129.6, 132.4, 135.3, 138.0 ve 138.6
8	2.19 (6H, s)	-	21.3
9	2.29 (12H, s)	-	21.1
10 ve CH_{COD}	4.88-5.09 (7H, m)	-	49.1
12	5.23 (d, 1H)	5.18	-
Diğerleri	2.33 (12H, s)	-	17.8
	3.59 (4H, m, CH_{COD})	-	68.2 (d, $J=14.7$) ve 99.6 (d, $J=5.9$)
	2.37 (8H, m, CH_2COD)	-	29.0, 31.4, 33.3 ve 33.4
	1.93 (8H, m, CH_2COD)	-	-

N üzerinde isodüren grubu içeren ve metil süstitüveli ksilil grubu ile köprü oluşturan bimetalik Rh komplekslerine (7d-7e) ait NMR spektrumu Şekil 3.40 ve 3.41 de verilmektedir. 7d Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda köprü konumundaki tek hidrojen, $\delta = 7.28$ ppm' de multipler, isodüren grubuna ait aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.89$ ppm' de singlet olarak görülmektedir. İsoüren grubunun benzilik hidrojenleri aynı karbondaki diğer hidrojenin etkileşiminden dolayı $\delta = 5.72$ ve 5.59 ppm' de dublet ($J = 13.8$ Hz) olarak sinyal verir. COD grubunun CH hidrojeni ve köprü konumundaki benzilik hidrojenler $\delta = 5.11$ ppm' de multipler sinyal vermektedir. COD grubunun diğer CH hidrojenleri ise $\delta = 3.66$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. $\delta = 2.89$ ppm' de görülen multipler sinyal ise imidazolin grubuna aittir. ¹³C NMR spektrumunda karben karbonuna ait olan sinyal $\delta = 214.2$ ppm' de dublet ($J = 46.5$ Hz) olarak sinyal verir. COD grubunun CH karbonları; $\delta = 99.3$ ($J = 6.75$ Hz), 99.0 ($J = 6.00$ Hz), 68.0 ($J = 11.25$ Hz) ve 67.9 ($J = 12.00$ Hz) ppm' de dublet sinyaller olarak görülmektedir. Aynı grubun CH₂ karbonları ise $\delta = 28.6, 28.8, 32.8$ ve 33.1 ppm' de sinyal vermektedir. Bu bileşiğe ait tüm NMR verileri Çizelge 3.39' da belirtilmektedir.

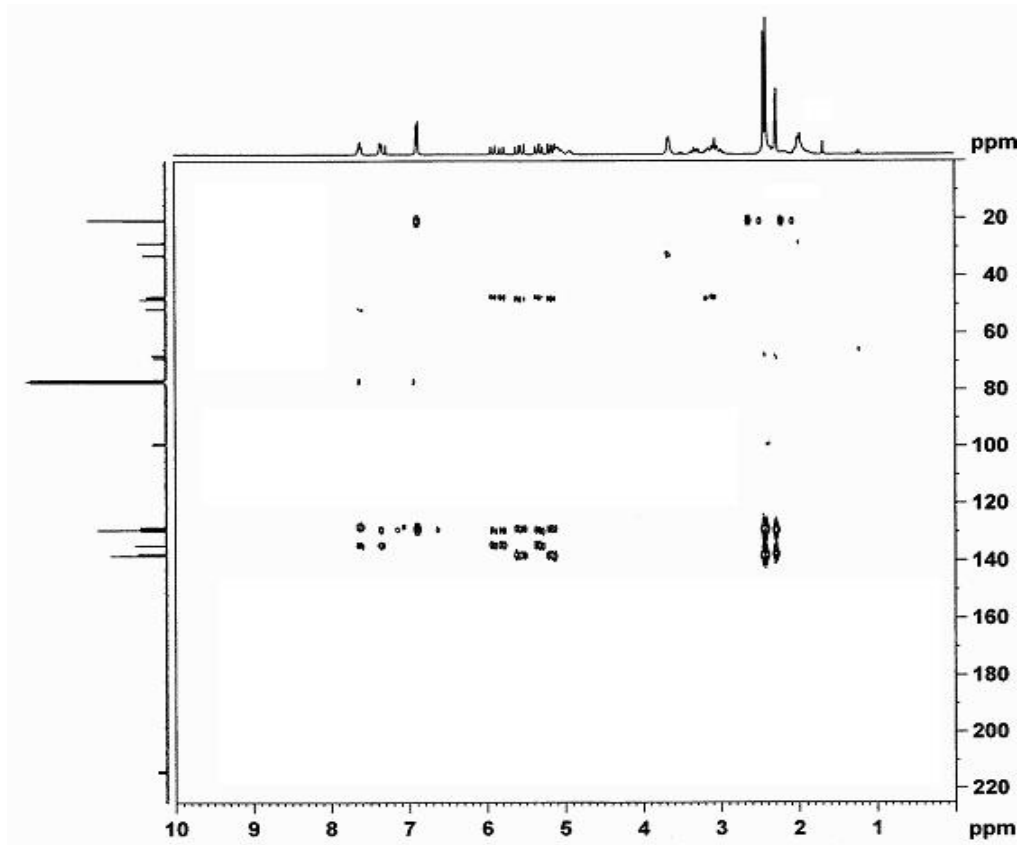
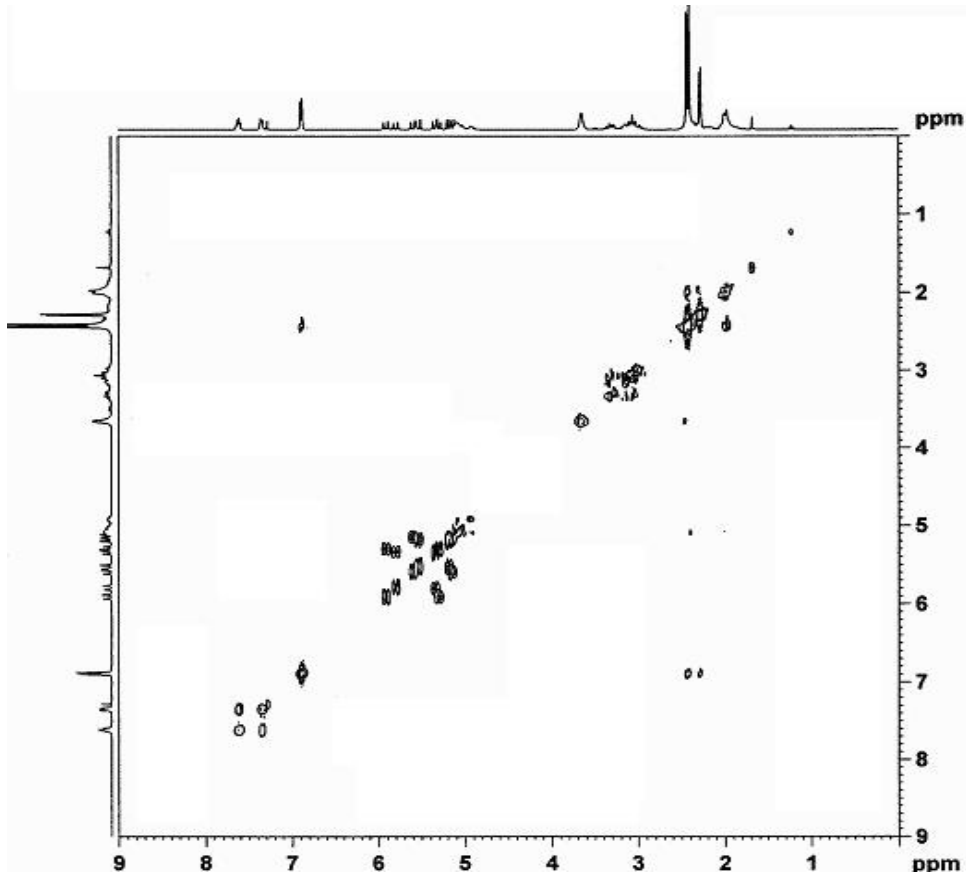
7e Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda gözlenen sinyaller 7d bileşiğine benzemektedir. İsoüren grubunun benzilik hidrojenleri yine aynı etkileşimden dolayı 7e bileşiğinde de $\delta = 5.48$ ve 5.67 ppm de dublet ($J = 13.9$ Hz) sinyal verir. Köprü konumundaki metil süstitüveli ksilil grubunun benzilik hidrojenlerinden sadece bir hidrojen $\delta = 5.23$ ppm' de dublet ($J = 5.18$ Hz) olarak görülürken geri kalan hidrojenler ise COD grubunun CH hidrojenleri ile birlikte $\delta = 4.88-5.09$ ppm' de multipler olarak sinyal vermektedir. ¹³C NMR spektrumunda karben karbonu $\delta = 214.6$ ppm' de dublet ($J = 46.5$ Hz) , COD grubunun CH karbonları ise $\delta = 99.6$ ve 68.2 ppm de dublet ($J = 5.9$ ve 14.7 Hz) sinyal olarak görülmektedir. Aromatik gruba ait olarak altı farklı ppm değerinde sinyal görülür. Bu sinyallerden dört tanesinin isodüren grubuna, kalan iki tanesinin ise köprü konumundaki gruba ait olduğu düşünülmektedir. COD grubunun CH₂ karbonları ise $\delta = 29.0, 31.4, 33.3$ ve 33.4 ppm' de sinyal verir. 7e Bileşiği için ¹³C NMR spektrumunda COD grubuna ait olan sinyaller sadece iki farklı ppm değerinde dublet sinyal vermektedir. Daha önce yapılarını açıkladığımız bimetalik Rh komplekslerine göre oldukça basit olarak sinyal vermiştir. Bu duruma köprü grubunun düzlemselliğinin neden olduğu düşünülebilir. 7e Bileşiğinin NMR verileri Çizelge 3.40' da verilmektedir.



Şekil 3.42 7f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları

Çizelge 3.41 7f Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

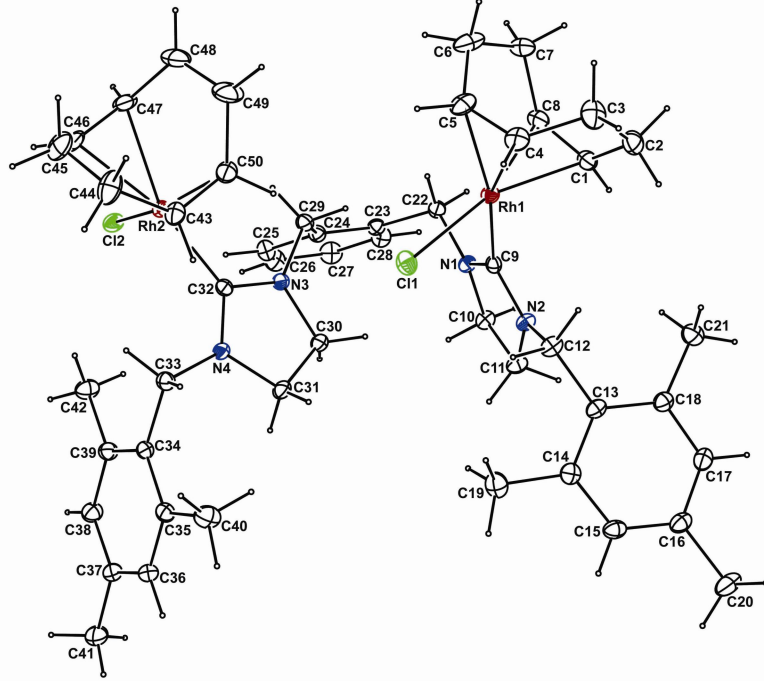
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	J(Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	214.0 (d, <i>J</i> = 46.5)
4, 5	2.96-3.51 (8H, m)	-	47.4 ve 47.8
6	5.14 ve 5.18 (2H, d)	10.2	48.4
	5.53 ve 5.59 (2H, d)	14.1	
7 ve 11	6.88 ve 6.89 (4H, s)	-	128.3, 128.9, 129.2, 129.6,
	7.34 ve 7.61 (4H, m)	-	134.7, 137.6 ve 138.2
8	2.28 ve 2.29 (6H, s)	-	20.9
9	2.41 ve 2.49 (12H, s)	-	20.7
10	5.29 ve 5.34 (2H, d)	12.0	51.7
	5.79 ve 5.91 (2H, d)	15.0	
Diğerleri	4.90-5.09 (4H, m, CH _{CO} D) -		68.0(d, <i>J</i> = 15.0), 68.9 (d, <i>J</i> =
	3.66 (4H, m, CH _{CO} D)		14.25), 99.03 (d, <i>J</i> = 6.75) ve
			99.36 (d, <i>J</i> = 6.0)
	2.32-2.44 (8H, m, CH ₂ CO ₂ D)-		28.3, 28.8, 32.8 ve 33.5
	1.98 (8H, m, CH ₂ CO ₂ D)	-	



Şekil 3.43 7f Bileşiğine ait COSY ve HMBC spektrumu

Kelat yapılı *o*-ksilil köprülü bis-NHC Rh kompleksinin (7f) NMR spektrumu Şekil 3.42' de gösterilmektedir. ¹H NMR spektrumunda köprü konumundaki ksilil grubunun aromatik hidrojenleri $\delta = 7.61$ ve 7.34 ppm' de multiplet sinyal verir. *N*-üzerine bağlı isodüren grubunun aromatik hidrojenleri de birbirine çok yakın değerler olan $\delta = 6.89$ ve 6.88 ppm' de singlet sinyal vermektedir. Böyle bir sinyal görmemiz bize iki isodüren grubundaki aromatik hidrojenlerin özdeş olmadığını göstermektedir. İsodüren ve köprü konumundaki ksilil grubunun benzilik hidrojenleri her bir hidrojen geminal etkileşim ile dublete yarılarak sekiz farklı ppm değerinde dublet sinyal vermektedir. İsodüren grubuna bağlı 2,6-konumundaki metil hidrojenleri $\delta = 2.41$ ve 2.49 ppm' de 4-konumundaki metil hidrojenleri de $\delta = 2.28$ ve 2.29 ppm' de sinyal vermektedir. Bu gruba ait singlet sinyallerin iki farklı ppm değerinde görülmesi isodüren gruplarının özdeş olmadığını doğrulamaktadır. 7f Bileşiğine ait proton-proton etkileşimini gösteren COSY spektrumuna (Şekil 3.43) bakıldığında, $\delta = 3.66$ ppm' de COD grubunun CH hidrojenlerinin multiplet sinyal verdiği yerden x-eksenine paralel çizildiğinde iki noktayı kesmektedir. Bu noktalardan y-eksenine çizilen paralellerden ilkinde yine $\delta = 3.6$ ppm deki multiplet sinyal yani COD grubunun CH hidrojenleri görülmektedir. Diğer kestiği noktadan y-eksenine paralel çizildiğinde ise isodüren grubunun metil protonlarına ait sinyal görülmektedir. Bu durum, metil hidrojenlerinin COD grubunun CH hidrojenlerinden etkilendiğini göstermektedir. Aynı gözlemi proton-karbon etkileşimini gösteren HMBC (Şekil 3.43) spektrumunda da görmekteyiz. ¹³C NMR spektrumunun olduğu y-ekseninde COD grubunun CH karbonlarına ait olan $\delta = 99$ ve 68 ppm deki sinyallerden x-eksenine çizdiğimiz paralel doğrunun üzerinde görülen etkileşimden y-eksenine çizilen paralel bize isodüren grubunun metil hidrojenlerinin ¹H NMR spektrumunda verdiği sinyali göstermektedir. Bu da yukarıdaki açıklamada da olduğu gibi bu grupların birbirinden etkilendiklerini doğrulamaktadır. Bu etkiden dolayı, 2,6-konumundaki metil hidrojenleri $\delta = 2.41$ ve 2.49 ppm' de, 4-konumundaki metil hidrojenleri de $\delta = 2.28$ ve 2.29 ppm de singlet sinyal vermektedir. ¹³C NMR spektrumunda karben karbonu $\delta = 214.0$ ppm de dublet ($J = 46.5$ Hz) sinyal vermektedir. Aromatik gruba ait sinyaller yedi farklı ppm değerinde görülmektedir. Bu sinyallerden dört tanesi isodüren grubuna, üç tanesi ise köprü konumundaki ksilil grubuna ait olabilir. COD grubunun CH karbonları $\delta = 68.0$ ($J = 15.0$ Hz), 68.9 ($J = 14.25$ Hz), 99.03 ($J = 6.75$ Hz) ve 99.36 ppm' de ($J = 6.0$ Hz) dublet sinyal vermektedir. COD grubunun CH₂ karbonları ise $\delta = 28.3, 28.8, 32.8$ ve 33.5 ppm' de sinyal

vermektedir. Bu bileşiğin yapısının tam olarak aydınlatılması için X-ışını kırınım yöntemi kullanılmış ve elde edilen yapı Şekil 3.44'e gösterilmekte olup bileşiğe ait seçilen bağ uzunlukları ve açıları aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.44 7f Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı

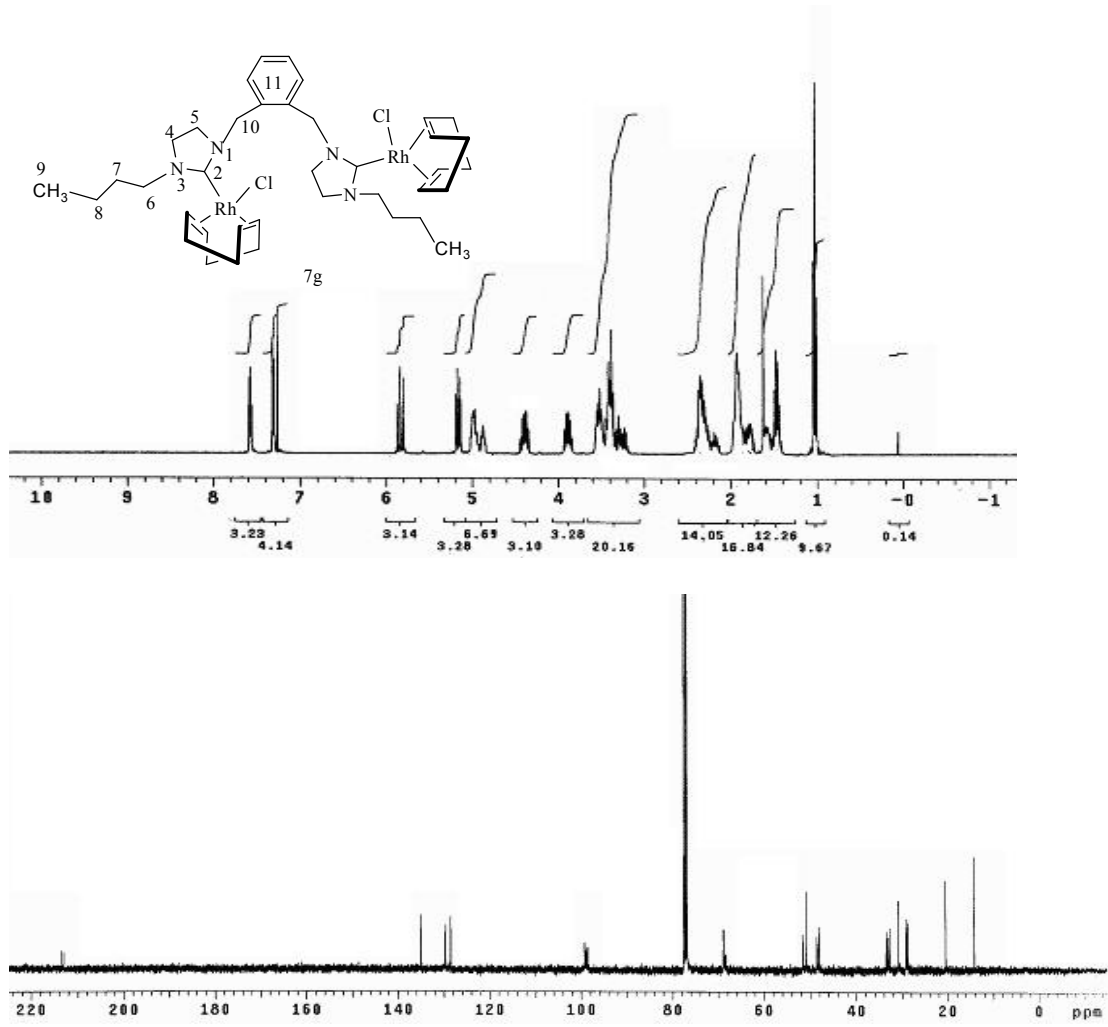
7f bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açıları [°]

C1-Rh1	2.101(4)	C32-Rh2	2.025(3)
C4-Rh1	2.210(4)	C33-N4	1.449(4)
C5-Rh1	2.200(4)	C33-C34	1.514(5)
C8-Rh1	2.102(4)	C34-C39	1.397(5)
C9-N1	1.339(4)	C34-C35	1.397(5)
C9-N2	1.341(4)	C35-C36	1.392(5)
C9-Rh1	2.028(3)	C35-C40	1.497(6)
C10-N1	1.464(4)	C36-C37	1.373(6)
C10-C11	1.509(5)	C37-C38	1.367(5)
C11-N2	1.458(4)	C37-C41	1.512(5)
C12-N2	1.462(4)	C38-C39	1.394(5)
C12-C13	1.509(5)	C39-C42	1.504(5)
C26-C27	1.368(7)	C13-C14	1.400(5)
C27-C28	1.384(6)	C13-C18	1.400(5)
C29-N3	1.445(4)	C14-C15	1.384(5)
C30-N3	1.466(4)	C14-C19	1.500(6)

C30-C31	1.503(5)	C15-C16	1.366(6)
C31-N4	1.461(4)	C16-C17	1.364(6)
C32-N4	1.332(4)	C16-C20	1.519(5)
C32-N3	1.341(4)	C17-C18	1.382(5)
C22-N1	1.455(4)	C18-C21	1.502(5)
C22-C23	1.523(5)	C43-C50	1.383(6)
C23-C24	1.386(5)	C43-C44	1.511(6)
C23-C28	1.393(5)	C43-Rh2	2.099(4)
C24-C25	1.398(5)	C44-C45	1.444(7)
C24-C29	1.511(5)	C45-C46	1.490(7)
C25-C26	1.376(6)	C46-C47	1.372(6)
C46-Rh2	2.210(3)	C48-C49	1.447(8)
C47-Rh2	2.199(3)	C11-Rh1	2.3687(10)
C50-Rh2	2.105(4)	C12-Rh2	2.3661(10)
C8-C1-Rh1	70.8(2)	C4-C5-C6	127.2(5)
C2-C1-Rh1	110.8(3)	C4-C5-Rh1	72.2(2)
C3-C4-Rh1	110.3(3)	C6-C5-Rh1	108.6(3)
C4-C3-C2	114.9(4)	C5-C6-C7	114.9(4)
C5-C4-C3	123.2(5)	C6-C7-C8	113.7(4)
C5-C4-Rh1	71.5(2)	C1-C8-C7	124.4(4)
N4-C31-C30	103.2(3)	C1-C8-Rh1	70.7(2)
N4-C32-N3	107.1(3)	C7-C8-Rh1	113.1(3)
N4-C32-Rh2	129.5(2)	C35-C34-C33	121.5(3)
N3-C32-Rh2	123.3(2)	C36-C35-C34	119.0(3)
N4-C33-C34	111.8(3)	C36-C35-C40	118.5(3)
C39-C34-C35	119.4(3)	C37-C38-C39	122.1(4)
C39-C34-C33	119.1(3)	C38-C39-C34	119.0(3)
N1-C9-N2	107.7(3)	N2-C11-C10	102.4(3)
N1-C9-Rh1	130.9(2)	N2-C12-C13	113.3(3)
N2-C9-Rh1	121.4(2)	C50-C43-C44	125.9(4)
N1-C10-C11	102.7(3)	C50-C43-Rh2	71.0(2)
C44-C43-Rh2	112.5(3)	C47-C46-Rh2	71.5(2)
C45-C44-C43	116.1(4)	C45-C46-Rh2	109.9(3)
C44-C45-C46	117.4(4)	C46-C47-Rh2	72.3(2)
C14-C13-C18	120.0(3)	C48-C47-Rh2	109.3(3)
N1-C22-C23	112.9(3)	C49-C48-C47	116.7(4)
C24-C23-C28	119.1(3)	C48-C49-C50	117.5(4)
C28-C23-C22	117.7(3)	C43-C50-Rh2	70.6(2)
C23-C24-C25	119.0(3)	C49-C50-Rh2	111.1(3)
C23-C24-C29	123.0(3)	C9-N1-C22	125.4(3)
C25-C24-C29	117.9(3)	C9-N1-C10	112.6(2)
C26-C25-C24	120.8(4)	C22-N1-C10	120.7(3)
C9-N2-C11	113.1(3)	C9-Rh1-C8	95.66(14)
C9-N2-C12	121.7(3)	C9-Rh1-C1	90.22(13)
C11-N2-C12	123.1(3)	C8-Rh1-C1	38.54(15)
C32-N3-C29	126.2(3)	C9-Rh1-C5	165.03(15)
C32-N3-C30	113.7(3)	C8-Rh1-C5	81.64(18)
C29-N3-C30	120.0(3)	C1-Rh1-C5	96.51(17)

C32-N4-C33	125.3(3)	C9-Rh1-C4	158.60(14)
C32-N4-C31	113.4(3)	C9-Rh1-C11	89.32(9)
C33-N4-C31	121.2(3)	C8-Rh1-C11	164.20(12)
C32-Rh2-C43	91.67(13)	C1-Rh1-C11	156.80(11)
C32-Rh2-C50	89.64(14)	C5-Rh1-C11	89.69(14)
C43-Rh2-C50	38.42(16)	C4-Rh1-C11	90.09(12)
C32-Rh2-C47	158.55(16)	C32-Rh2-C12	91.73(9)
C50-Rh2-C47	81.90(17)	C43-Rh2-C12	160.70(11)
C32-Rh2-C46	164.90(16)	C50-Rh2-C12	160.59(13)
C46-Rh2-C12	91.05(13)	C47-Rh2-C12	89.96(13)
C24-C29-N3-C32	-127.0(3)	C30-C31-N4-C32	-8.2(4)
C24-C29-N3-C30	56.1(4)	N1-C9-Rh1-C8	-62.0(3)
C31-C30-N3-C32	-5.0(4)	N2-C9-Rh1-C8	119.5(3)
C31-C30-N3-C29	172.3(3)	N1-C9-Rh1-C1	-100.2(3)
N3-C32-N4-C33	-179.3(3)	N2-C9-Rh1-C1	81.2(3)
Rh2-C32-N4-C33	4.7(5)	N1-C9-Rh1-C5	16.7(8)
N3-C32-N4-C31	5.2(4)	N2-C9-Rh1-C5	-161.8(6)
Rh2-C32-N4-C31	-170.8(3)	N1-C9-Rh1-C4	-168.5(4)
C34-C33-N4-C32	135.6(3)	N2-C9-Rh1-C4	12.9(6)
C1-C8-Rh1-C9	-83.2(2)	N1-C9-Rh1-C11	103.0(3)
C7-C8-Rh1-C9	156.7(3)	N2-C9-Rh1-C11	-75.6(3)
N3-C30-C31-N4	7.3(4)	C1-C8-Rh1-C11	169.0(3)
C5-C4-Rh1-C11	-89.3(3)	C7-C8-Rh1-C11	48.9(6)
N4-C32-Rh2-C43	58.3(3)	C8-C1-Rh1-C9	98.8(2)
N3-C32-Rh2-C43	-117.1(3)	C2-C1-Rh1-C9	-139.3(3)
N4-C32-Rh2-C50	96.7(3)	C6-C5-Rh1-C9	-59.0(8)
N3-C32-Rh2-C50	-78.7(3)	C3-C4-Rh1-C9	62.8(6)
N4-C32-Rh2-C47	163.0(4)	N4-C32-Rh2-C12	-102.7(3)
N3-C32-Rh2-C47	-12.4(6)	N3-C32-Rh2-C12	81.9(3)
N4-C32-Rh2-C46	-2.2(7)	C50-C43-Rh2-C32	87.3(2)
N3-C32-Rh2-C46	-177.6(5)	C44-C43-Rh2-C32	-150.8(4)
Rh2-C47-C48-C49	-15.1(8)	N4-C32-N3-C29	-176.9(3)
N2-C9-N1-C22	-171.5(3)	Rh2-C32-N3-C29	-0.6(5)
Rh1-C9-N1-C22	9.9(5)	N4-C32-N3-C30	0.2(4)
N2-C9-N1-C10	-4.7(4)	Rh2-C32-N3-C30	176.5(2)
Rh1-C9-N1-C10	176.6(2)	C49-C50-Rh2-C32	145.4(4)
C11-C10-N1-C9	10.9(4)	C43-C50-Rh2-C12	172.7(2)
Rh1-C9-N2-C11	174.7(2)	C49-C50-Rh2-C12	51.2(6)
N1-C9-N2-C12	-168.0(3)	C46-C47-Rh2-C32	-173.5(4)
Rh1-C9-N2-C12	10.8(4)	C48-C47-Rh2-C32	-51.4(7)
C10-C11-N2-C9	10.5(4)	C47-C46-Rh2-C32	170.9(5)

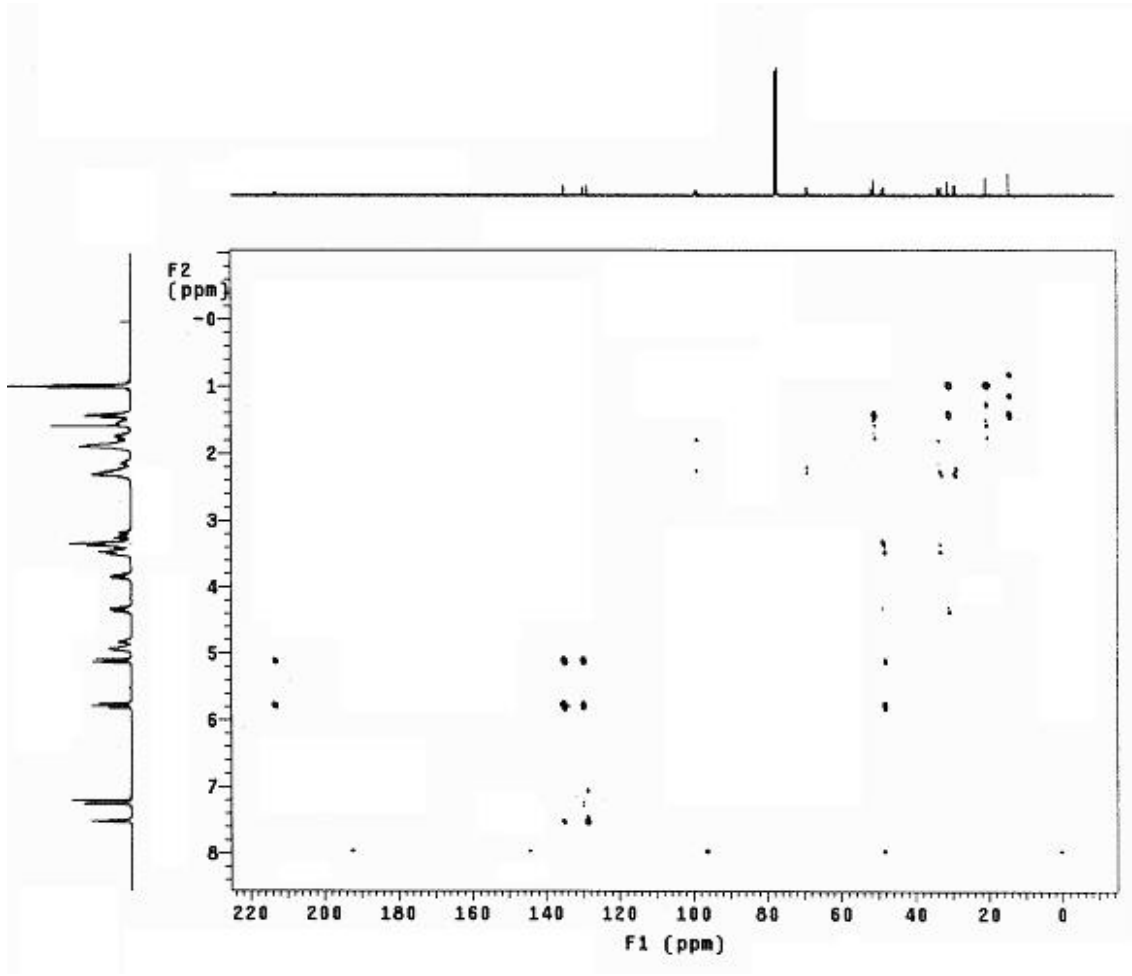
7f bileşiğine ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları incelendiğinde de iki farklı karbon biriminin olduğu ve bunun sonucunda diğer gruplarla olan etkileşimlerin de birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Elde edilen bu veriler ¹H NMR sinde gözlenen etkileşimleri de doğrulamakta olup literatürle uyum içerisindedir [80].



Şekil 3.45 7g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.42 7g Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.2 (d, $J=46.5$)
4, 5	3.89 ve 4.39 (4H, m)	-	48.1, 48.5
4,5,6 ve CH_{COD}	3.56-3.22 (12H, m)	-	50.9
7,8	1.44-1.63 (8H, m)	-	30.8, 20.5
9	1.03 (6H, td)	7.2	14.2
10	5.82 ve 5.85 (2H, d)	14.4 ve 14.0	51.5 ve 51.6
	5.14 ve 5.18 (2H, d)	5.6 ve 6.0	
11	7.31 ve 7.57 (4H, m)	-	128.5, 128.6, 129.6, 129.8, 134.9 ve 135.0
Diğerleri	4.97 (4H, m, CH_{COD})	-	68.4(d, $J=14.5$), 68.8 (d, $J=6.9$), 68.9 (d, $J=6.1$), 98.6, 98.9 ve 99.3 (d, $J=6.75$)
	2.25-2.38 (8H, m, CH_2COD)	-	28.8, 28.9, 29.1, 29.2, 32.6,
	1.75-1.94 (8H, m, CH_2COD)	-	33.1, 33.2 ve 33.5

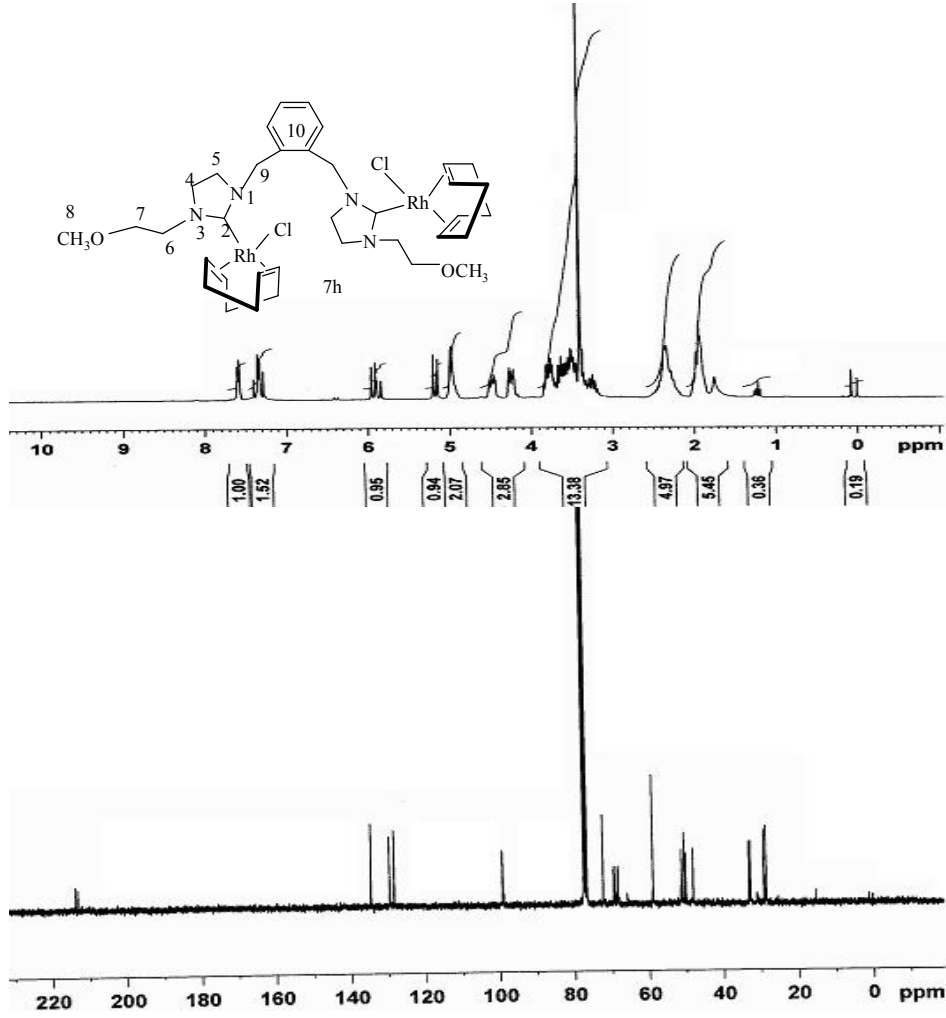


Şekil 3.46 7g Bileşiğine ait HMBC spektrumu

N- üzerinde bütül süstitüentli *o*-ksilil köprülü bis-NHC Rh kompleksi (7g) için ^1H NMR, ^{13}C NMR ve proton karbon uzak mesafe etkileşimini gösteren HMBC spektrumu Şekil 3.45 ve 3.46' da verilmektedir. ^1H NMR spektrumunda köprü konumundaki benzilik hidrojenler yine dublet sinyal vermiştir. İmidazolin grubunun dört hidrojeni $\delta = 4.39$ ve 3.89 ppm' de multipler sinyal verirken geri kalan hidrojenler bütül grubunun azota bağlı olan CH_2 hidrojenleri ve COD grubunun CH hidrojenleri ile birlikte $\delta = 3.22-3.56$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. Bütül grubuna ait metil protonları tripletin dubleti olarak sinyal vermektedir. Bu yapılmayı, bileşiğe ait HMBC spektrumuna baktığımızda daha net görmekteyiz. HMBC spektrumunda y-eksenindeki ^1H NMR spektrumunda metil grubuna ait sinyalden x- eksenine çizilen paralel doğru iki noktada etkileşim olduğunu göstermektedir. Bunlardan ilkinden y-eksenine çizilen paralelde $\delta = 30.8$ ppm değeri görülürken, diğer kestiği noktadan y-eksenine çizilen paralelde ise $\delta = 20.5$ ppm deki sinyal görülmektedir. Bu iki sinyali veren grup, bütül

atomundaki 7 ve 8 nolu karbon atomlarıdır. Buradan anlaşılacağı gibi bütül grubunun 9 nolu metil hidrojenleri hem 8 numaralı hidrojenlerden hem de 7 numaralı hidrojenlerden etkilenerek iki tane triplet sinyal vermektedir. Bu sinyal ^1H NMR spektrumunda görülmektedir. Diğer gruplara ait sinyaller beklenen yerlerde gözlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonu $\delta = 213.2$ ppm' de dublet olarak ($J = 46.5$ ppm) sinyal verir. Aromatik gruba ait karbon atomları birbirine çok yakın ppm değerlerinde altı adet sinyal vermektedir. Bu da bize köprü konumundaki karbon atomlarının her birinin kimyasal çevresinin farklı olduğunu gösterir. Bu bileşiğe ait NMR verileri Çizelge 3.42' de belirtilmektedir.

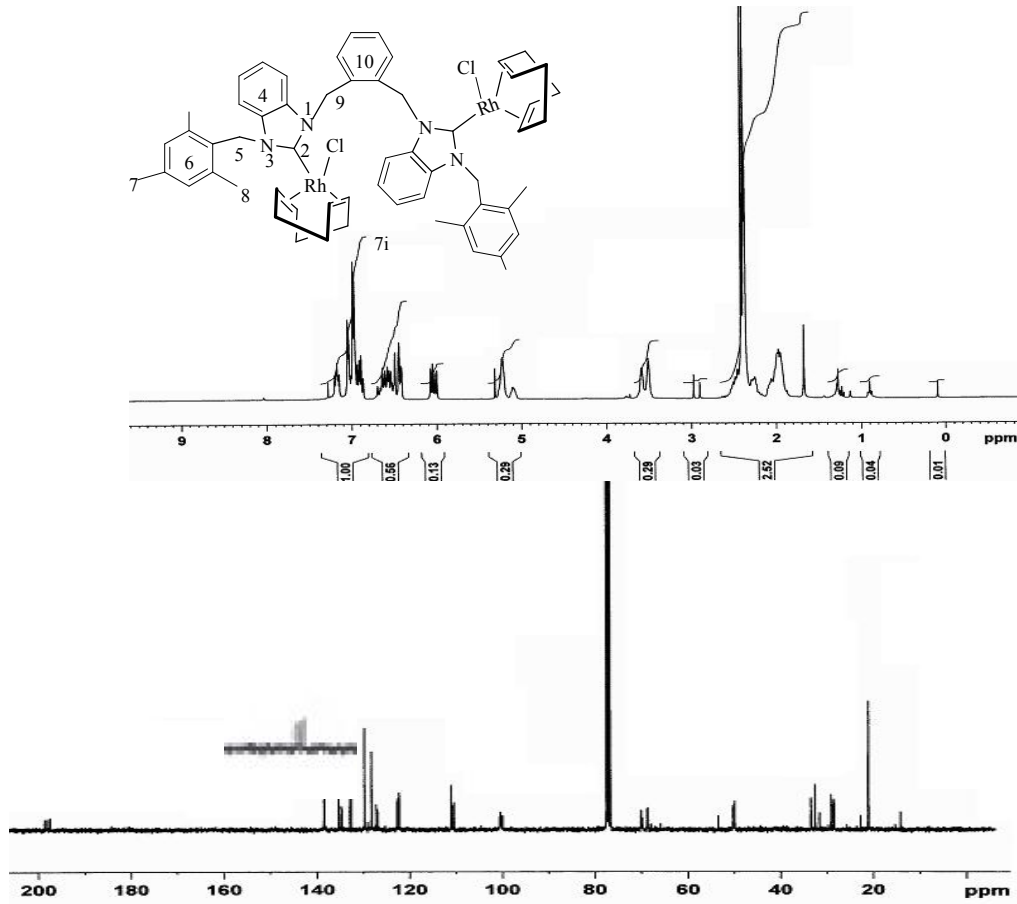
7h Bileşiğinin Şekil 3.47' de gösterilen NMR spektrumlarında görüldüğü gibi yine benzilik hidrojenler iki farklı yerde dublet vermektedir. Diğer gruplara ait pikler 7g bileşiğine benzemektedir. ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonu $\delta = 213.5$ ppm de dublet olarak ($J = 46.5$ ppm) sinyal verir. Bu bileşiğe ait NMR verileri Çizelge 3.43' de verilmektedir.



Şekil 3.47 7h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.43 7h Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.5 (d, $J = 46.5$)
4, 5, 6 ve CH_{COD}	3.79-3.21 (16H, m)	-	48.1, 49.9 ve 50.5
7	4.48 (2H, m), 4.23 (2H, m)	-	58.9
8	3.39 (6H, s)	-	72.3
9	5.92 (2H, d) 5.16 (2H, d)	15.2 15.2	51.2
10	7.34 ve 7.59 (4H, m)	-	128.3, 128.4, 129.4, 129.6, 134.5 ve 134.6
Diğerleri	4.97 (4H, m, CH_{COD})	-	68.5 (d, $J = 14.25$), 69.3 (d, $J = 14.25$), 99.2 ve 99.1 (d, $J = 3.0$)
	2.34 (8H, m, CH_2COD)	-	28.4, 28.7, 28.8, 29.1, 32.6,
	1.93 (8H, m, CH_2COD)	-	32.8, 32.9 ve 33.1

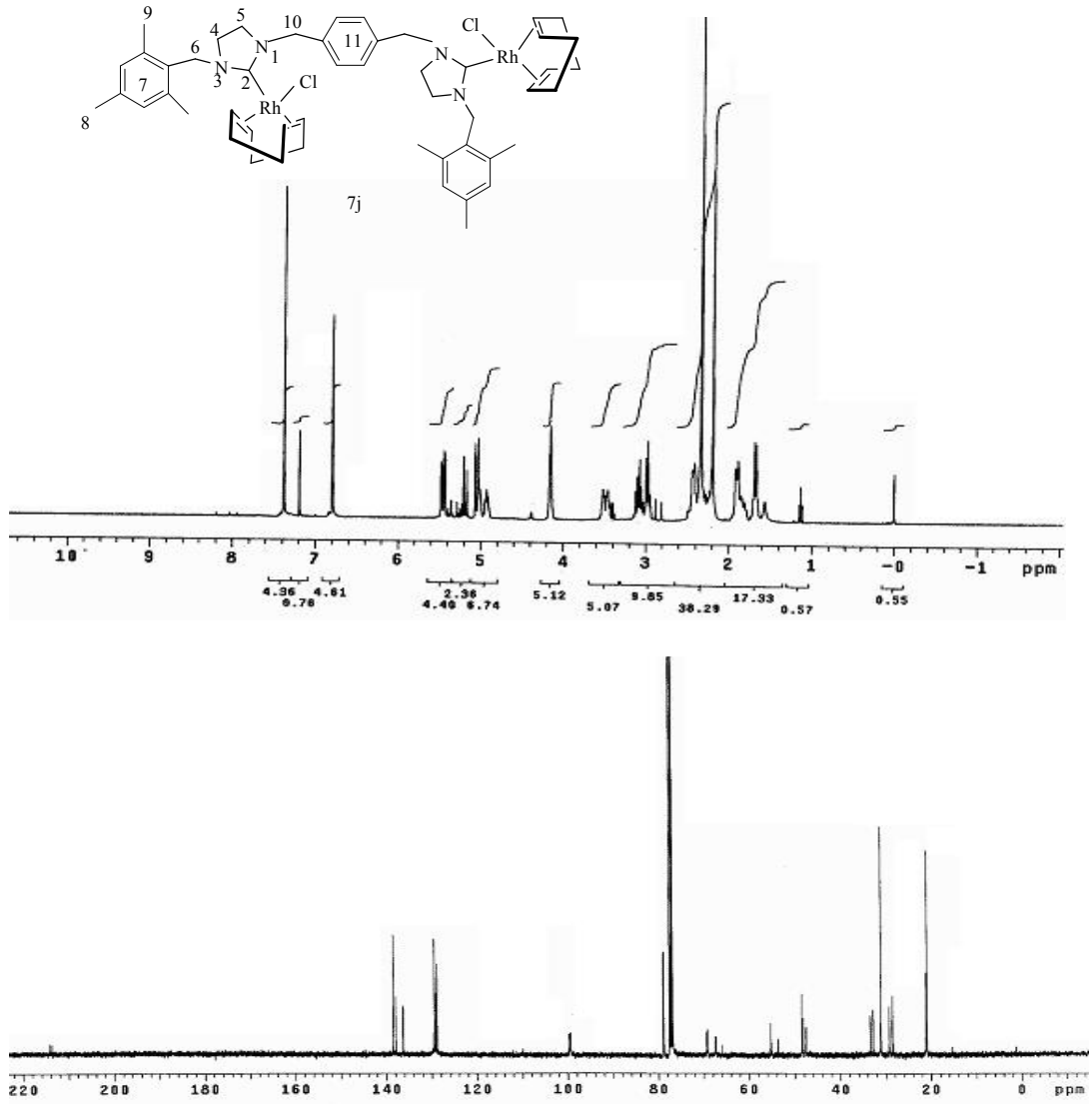


Şekil 3.48 7i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.44 7i Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	198.4 (d) ve 197.7 (d, $J=40.5$)
4 ve 10	7.20-6.87 (10H, m)	-	110.5, 110.9, 111.1, 126.9, 127.2, 128.2, 129.7, 132.6
6	6.98 ve 6.96 (4H, s)	-	132.9, 134.6, 134.8, 135.3, 138.4 ve 138.5
5, 9 ve 10	6.69-6.41 (2H(10), 4H(9), 2H(5), m)	-	49.9, 50.0, 50.2 ve 53.5
	6.06(1H(5), d)	7.2	
	6.01(1H(5), d)	7.5	
7	2.41 ve 2.36 (6H, s)	-	21.09
8	2.38 ve 2.37 (12H, s)	-	20.97, 20.99
Diğerleri	5.22 (4H, m, CH_{COD})	-	68.7 ve 70.1(d, $J=14.25$),
	3.58 ve 3.51 (4H, m, CH_{COD})	-	99.9 ve 100.4 (d, $J=6.75$)
	2.53-2.20 (8H, m, CH_2COD)	-	, 100.3 ve 100.6 (d, $J=6.0$)
	1.98 (8H, m, CH_2COD)	-	28.4, 28.5, 29.0, 29.1, 32.5, ve 33.4

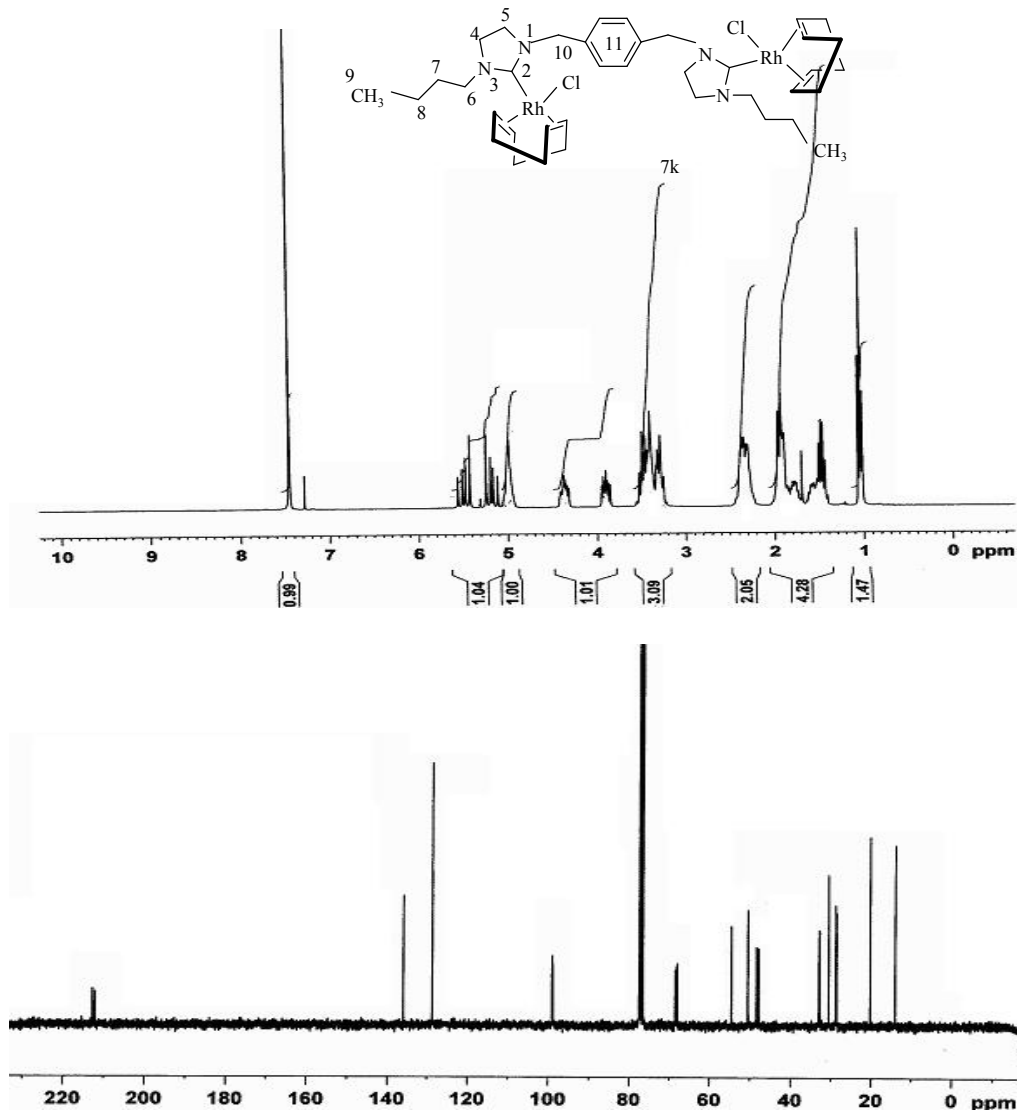
Kelat yapılı isodüren grubu içeren *o*-ksilil köprülü bisbenzimidazolidin-2-iliden-Rh kompleksinin (7i) NMR spektrumu Şekil 3.48' de gösterilmektedir. ¹H NMR spektrumu incelendiğinde benzimidazol halkasının sekiz hidrojeni ve *o*-ksilil grubunun aromatik hidrojenlerinden iki tanesi $\delta = 7.20-6.87$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. Köprü konumunun kalan iki hidrojeni ise ksilil grubuna ait benzilik hidrojenler ve isodüren grubunun benzilik hidrojenlerinden iki tanesi ile birlikte $\delta = 6.41-6.69$ ppm' de multipler olarak görülür. İsoüre grubuna ait aromatik hidrojenlerin $\delta = 6.98$ ve 6.96 ppm' de iki singlet sinyal vermesi, iki isodüren grubunun çevresinin elektronik yoğunluğunun eşit olmadığını göstermektedir. İsoüre grubunun benzilik hidrojenlerinden her birinin ayrı ayrı dublet sinyal vermesi ($\delta = 6.06$ ve 6.01 ppm de) yukarıda açıkladığımız olayı doğrulamaktadır. Aynı şekilde isodüren grubuna bağlı olan metil hidrojenleri de birbirine yakın farklı ppm değerlerinde sinyal verir. COD grubunun CH hidrojenlerinden iki tanesi $\delta = 3.58$ ppm' de multipler sinyal verirken diğer iki tanesi de $\delta = 3.51$ ppm' de multipler olarak görülmektedir. 7i Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde ¹H NMR spektrumundan elde edilen verilerin doğruluğu desteklenmektedir. Şöyleki, isodüren grubunun benzilik karbonu ve köprü grubunun benzilik karbonları $\delta = 49.9, 50.0, 50.2$ ve 53.5 ppm' de dört sinyal vermektedir. Yani benzilik yapıdaki CH₂ grupları birbiriyle özdeş değildir. İsoüre grubunun metil karbonları $\delta = 20.97, 20.99$ ve 21.09 ppm' de sinyal vermektedir. 7i Bileşiğinin spektrumunda gözlenen bu durum bize iki farklı karbon merkezinin bulunabileceğini göstermektedir. Kelat yapılı bis karbon Rh bileşiğindeki iki karbon birimi elektronik olarak özdeş değildir. Bunun sonucu olarak karbon grubuna ait $\delta = 198.4$ ve 197.7 ppm' de iki farklı dublet ($J = 40.5$ Hz) sinyal görülmektedir. Hem ¹H NMR hem de ¹³C NMR spektrum verileri iki farklı karbon karbonunun bulunabileceğine işaret etmektedir. Bu durumun benzimidazol grubunun aromatik yapısındaki bir yönelmeden dolayı olabileceği düşünülmektedir. 7i Bileşiğinin NMR verileri Çizelge 3.44' de verilmektedir.



Şekil 3.49 7j Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.45 7j Bbileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

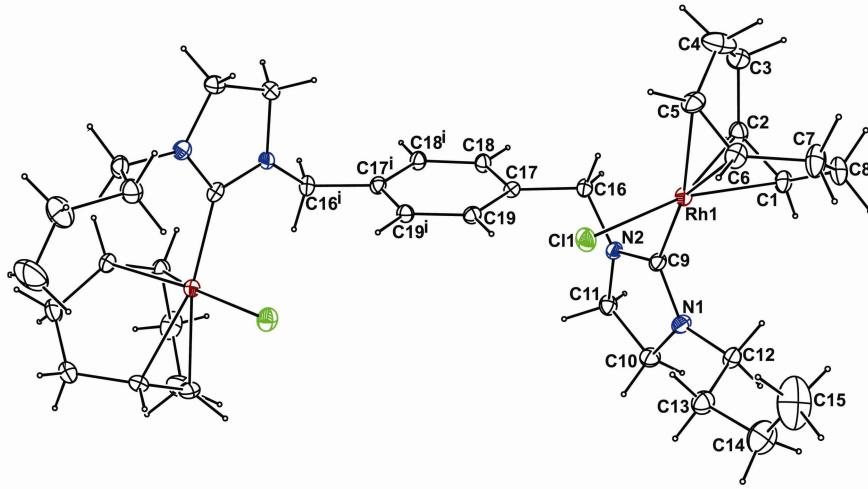
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	213.9(d, $J=46.5$)
4, 5	3.09 (8H, m)	-	47.5 ve 47.6
6	5.11, 5.25 (4H, d)	14.0, 14.4	48.2, 48.4
10	5.50 ve 5.54 (4H, d)	6.0, 5.6	55.2, 55.3
7	6.86 (4H, s)	-	129.1, 129.5, 137.9 ve 138.5
8	2.29 (6H, s)	-	21.1
9	2.34 (12H, s)	-	20.9
11	7.45 (4H, s)	-	128.8, 136.3
Diğerleri	4.96-5.01 (4H, m, CH_{COD}) - 3.52 (4H, m, CH_{COD}) 2.47 (8H, m, CH_2COD) - 1.92 (8H, m, CH_2COD) -	- - - -	67.4(d, $J=14.5$), 69.3 (d, $J=$ 14.4), 99.4 (d, $J=4.7$) 28.3, 28.5, 32.8 ve 33.4



Şekil 3.50 7k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.46 7k Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	212.5(d, $J=46.5$)
4, 5	3.90 ve 4.36 (4H, m)	-	47.7, 48.3
4,5,6 ve CH_{COD}	3.52-3.25 (12H, m)	-	50.5
7,8	1.43-1.80 (8H, m)	-	30.6, 20.2
9	1.04 (6H, t)	7.2	14.0
10	5.14, 5.22, 5.45 ve 5.53 (4H, d)	14.7	54.5
11	7.45 (4H, s)	-	128.7 ve 136.2
Diğerleri	4.98 (4H, m, CH_{COD})	-	68.1 ve 68.4 (d, $J=15.0$), 98.9 (d, $J=6.0$), ve 99.0 (d, $J=6.75$)
	2.29-2.38 (8H, m, CH_2COD)	-	28.6, 28.8, 32.7 ve 32.9
	1.93 (8H, m, CH_2COD)	-	



Şekil 3.51 7k Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı

p-Ksilil köprülü bisimidazolidin-2-iliden Rh kompleksleri (7j ve 7k) için ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları Şekil 3.49 ve 3.50’ de verilmektedir. 7j ve 7k bileşiklerinde köprü konumundaki *p*-ksilil grubunun aromatik hidrojenleri $\delta = 7.45$ ppm’ de singlet, benzilik hidrojenleri ise dublet olarak sinyal vermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda 7j bileşiği $\delta = 213.9$ ppm’ de 7k bileşiği ise $\delta = 212.5$ ppm’ de dublet ($J = 46.5$ Hz) sinyal verir. Bu iki bileşiğe ait NMR verileri Çizelge 3.45 ve 3.46’ da belirtilmektedir. 7k Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı Şekil 3.51’ de verilmekte olup bileşiğe ait seçilen bağ uzunlukları ve açıları aşağıda verilmektedir.

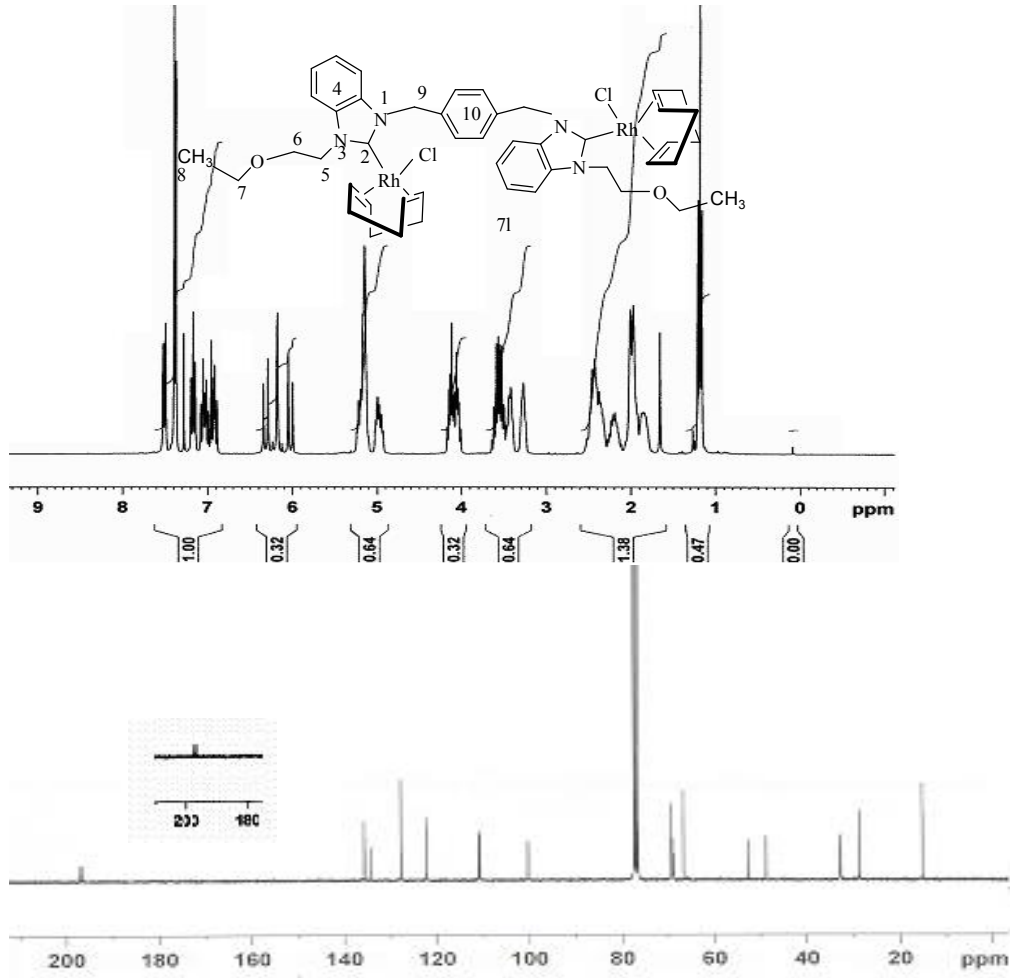
7k bileşiğine ait seçilen bağ uzunlukları [Å] ve açıları [$^\circ$]

Rh1-C9	2.030(6)	C9-N1	1.338(6)
Rh1-C2	2.101(6)	C10-N1	1.445(7)
Rh1-C1	2.118(5)	C10-C11	1.518(7)
Rh1-C6	2.195(6)	C17-C18	1.381(6)
Rh1-C5	2.225(6)	C17-C19	1.396(6)
Rh1-Cl1	2.3612(13)	C17-C16	1.506(6)
N2-C9	1.325(7)	N1-C12	1.456(7)
N2-C16	1.453(6)	C19-C19 ⁱ	1.367(9)
N2-C11	1.470(6)	C18-C18 ⁱ	1.381(11)
C9-Rh1-C2	94.4(2)	C19 ⁱ -C19-C17	120.7(3)
C9-Rh1-C1	93.2(2)	C1-C2-Rh1	71.3(3)
C2-Rh1-C1	38.7(2)	C12-C13-C14	111.5(6)
C9-Rh1-C6	158.7(2)	C9-N2-C16	125.0(4)
C2-Rh1-C6	94.0(3)	C9-N2-C11	112.9(4)
C1-Rh1-C6	81.4(2)	C16-N2-C11	121.3(5)
C9-Rh1-C5	165.2(2)	N2-C9-N1	108.7(4)

C2-Rh1-C5	81.3(2)	N2-C9-Rh1	126.3(4)
C1-Rh1-C5	92.2(2)	N1-C9-Rh1	124.9(4)
C6-Rh1-C5	36.0(2)	N1-C10-C11	103.6(4)
C9-Rh1-C11	87.52(15)	C6-C5-Rh1	70.8(3)
C2-Rh1-C11	158.13(15)	C4-C5-Rh1	109.8(4)
C1-Rh1-C11	163.10(15)	C18-C17-C19	118.6(4)
C6-Rh1-C11	91.83(19)	C18-C17-C16	119.6(4)
C5-Rh1-C11	91.31(19)	C19-C17-C16	121.7(4)
C9-N1-C10	112.5(4)	N2-C16-C17	114.1(4)
C9-N1-C12	125.4(5)	N2-C11-C10	101.8(5)
C10-N1-C12	122.0(4)	C9-Rh1-C1-C2	93.1(4)
N1-C10-C11-N2	-6.7(6)	C18-C17-C19-C19 [†]	1.0(9)
C5-Rh1-C1-C2	-73.1(4)	C2-Rh1-C9-N2	-73.4(5)
C9-Rh1-C1-C8	-145.1(5)	C1-Rh1-C9-N2	-112.1(5)
C11-N2-C9-N1	-2.3(6)	C6-Rh1-C9-N2	173.5(5)
C16-N2-C9-Rh1	10.7(8)	C5-Rh1-C9-N2	-1.0(12)
C11-N2-C9-Rh1	-179.3(4)	C11-Rh1-C9-N2	84.8(5)
C2-Rh1-C9-N1	110.0(5)	Rh1-C9-N1-C10	174.4(4)
C1-Rh1-C9-N1	71.3(5)	N2-C9-N1-C12	-179.5(5)
C6-Rh1-C9-N1	-3.1(10)	Rh1-C9-N1-C12	-2.4(8)
C5-Rh1-C9-N1	-177.5(8)	C11-C10-N1-C9	6.2(7)
C11-Rh1-C9-N1	-91.8(5)	C11-C10-N1-C12	-176.9(5)
C9-Rh1-C5-C6	176.6(8)	C9-N2-C16-C17	-126.3(5)
C9-Rh1-C5-C4	-62.2(12)	C11-N2-C16-C17	64.5(7)
C11-Rh1-C5-C4	-147.4(6)	C18-C17-C16-N2	-131.6(5)
N2-C9-N1-C10	-2.7(7)	C19-C17-C16-N2	52.1(6)
C9-N2-C11-C10	5.8(6)	C19-C17-C18-C18 [†]	0.5(10)
C9-Rh1-C2-C1	-89.6(4)	C9-N1-C12-C13	93.8(7)
C9-Rh1-C2-C3	150.4(5)	C10-N1-C12-C13	-82.7(7)

7k bileşiğinin X-ışını verilerine göre yapıdaki iki Rh-karben birimlerinin birbirleriyle özdeş ve molekülün iki yanındaki gupların da birbirleri ile simetrik olduğu anlaşılmaktadır.

7l Bileşiğinin ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.52’ de verilmektedir. Bu bileşikte de 7i bileşiğinde olduğu gibi ¹³C NMR spektrumunda yine iki farklı karben piki görülmektedir. Bu durumun benzimidazol halkasının yöneliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu yönelimlerin sonucu olarak 8 numaralı metil hidrojenleri tripletin dubleti olarak sinyal vermektedir. Bu bileşiğe ait tüm NMR verileri de Çizelge 3.47’ de verilmektedir.



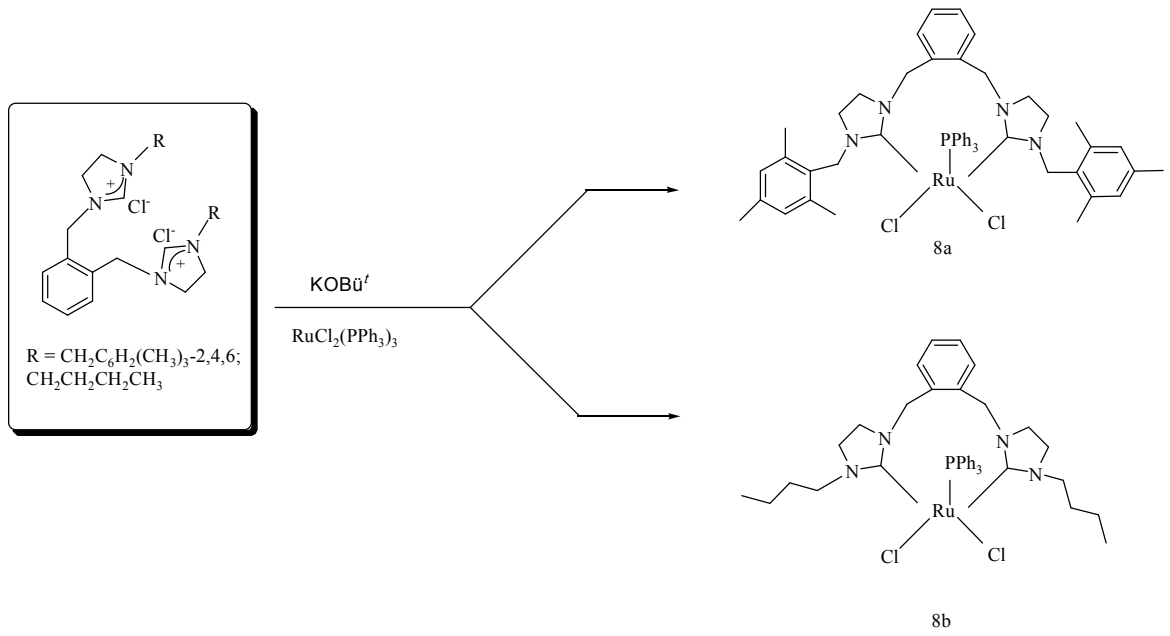
Şekil 3.52 71 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.47 71 Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	197.2 (d) ve 196.9 (d, $J=50.25$)
4 ve 10	7.53-6.89 (12H, m)	-	110.6, 110.7, 111.0, 122.3, 122.4, 127.8, 127.9, 134.4, 134.5, 135.7, 135.8 ve 135.9
5 ve CH_{COD}	5.24-4.93 (8H, m)	-	48.8
6	4.09 (4H, m)	-	69.4
7 ve CH_{COD}	3.64-3.42 ve 3.27 (8H, m)	-	66.8
8	1.19 (6H, td)	6.9	15.2
9	6.32 (1H, d)	15.6	52.7
	6.03 (1H, d)	15.3	
	6.18 (2H, m)	-	
Diğerleri	CH_{COD}	-	69.2 (d, $J=15.75$), 100.4 (d, $J=4.5$)
	2.51-1.84 (16H, m, CH_2COD)	-	28.8, 32.7 ve 32.8
	1.93 (8H, m, CH_2COD)	-	

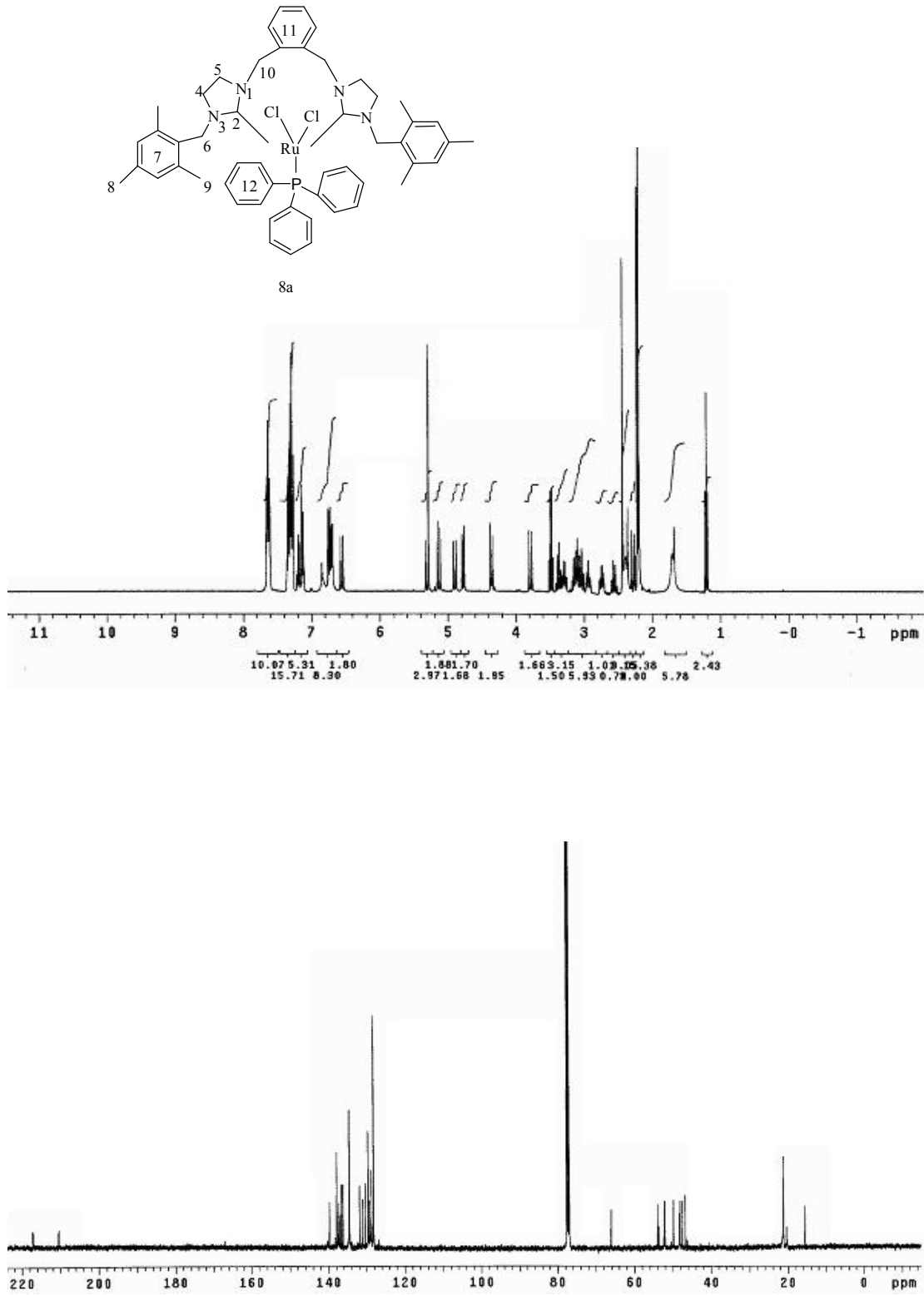
3.3 *o*-Ksilil Köprülü Bisimidazolidinyum Tuzlarından Kelat Yapılı Rutenyum Komplekslerinin Sentezi

N-üzerinde isodüren ve *n*-bütil grubu bulunduran *o*-ksilil köprülü bisimidazolidinyum tuzlarının (6a ve 6c) KOBü^t bazı varlığında deprotonasyonu gerçekleştirilerek elde edilen NHC, RuCl₂(PPh₃)₃ bileşiği ile etkileştirilerek iki fosfin grubunun karben grubu ile yer değiştirmesi sonucunda 8a ve 8b bileşikleri elde edilmektedir (Şema 3.4).



Şema 3.4 *o*-Ksilil köprülü Ru komplekslerinin sentezi

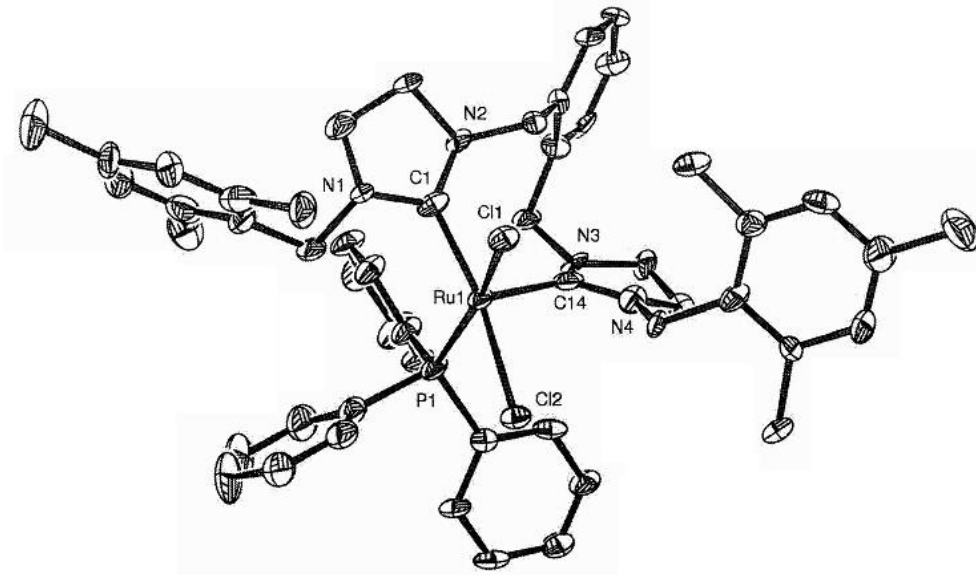
Sentezlenen bu Ru komplekslerine ait ¹H ve ¹³C NMR spektrumları Şekil 3.53, 3.55' de verilmektedir. 8a Bileşiğinin yapısı X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak aydınlatılıp Şekil 3.54' de verilmektedir. Bu bileşiklere ait NMR verilerinden elde edilen bilgiler Çizelge 3.48 ve 3.49' da belirtilmektedir.



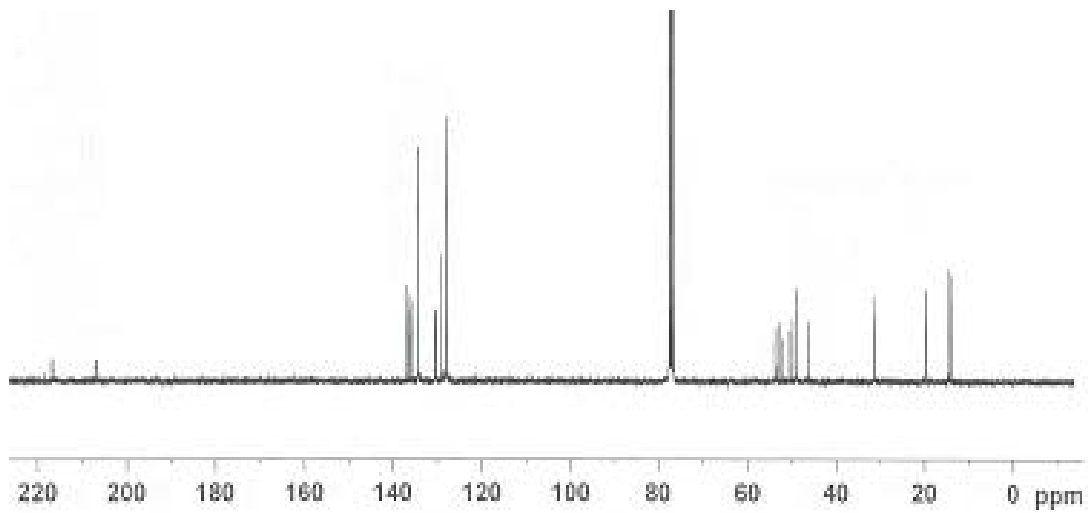
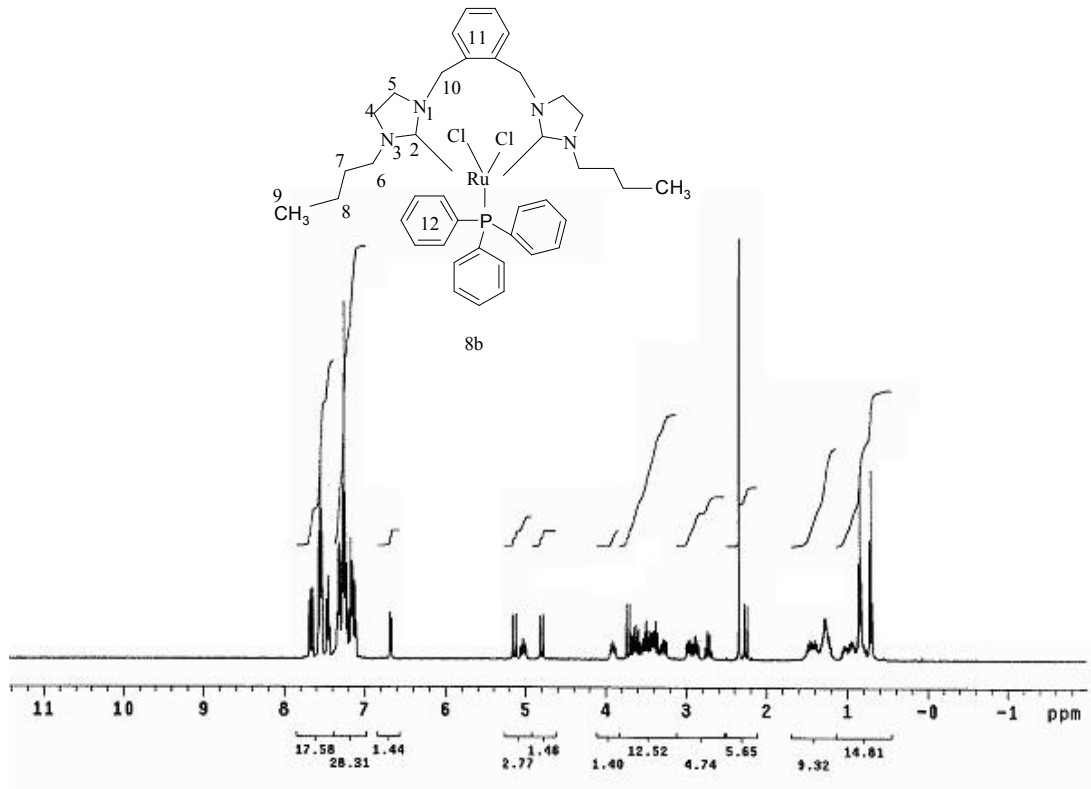
Şekil 3.53 8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.48 8a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	217.16 (d, $J=9.0\text{Hz}$) ve 210.47 (d, $J=16.0\text{Hz}$)
4 ve 5	2.57-2.74 (2H, m) 2.95-3.07 (2H, m) 3.09-3.15 (2H, m) 3.27-3.38 (2H, m)	-	48.0, 49.8, 47.4 ve 46.7
6	6.55 (1H, d) 5.13 (1H, d) 4.76 (1H, d) 4.35 (1H, d)	15.2 15.2 12.0 12.0	48.2 ve 52.0
7	6.69-6.75 (4H, m)	-	128.8, 129.2, 131.0, 131.9, 136.6, 137.5, 137.9 ve 139.7
8	2.43 (6H, s)	-	21.2
9	2.21 (12H, d)	9.2	21.1
10	5.30 (1H, d) 4.89 (1H, d) 3.78 (1H, d) 2.28 (1H, d)	14.4 14.8 15.6 14.4	52.3 ve 53.9
11	7.10-7.21 (4H, m)	-	128.2, 130.3, 136.2, 136.3
12	7.63 (6H, t) 7.26-7.36 (9H, m)	8.6	128.1, 129.5, 129.6, 134.5, 134.6



Şekil 3.54 8a Bileşiğinin X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenen yapısı



Şekil 3.55 8b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.49 8b Bileşiğine ait ¹H ve ¹³C NMR verileri

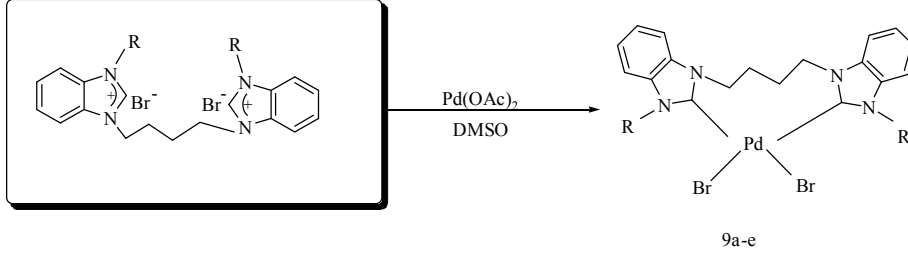
Konum	¹ H NMR (δ ppm)	<i>J</i> (Hz)	¹³ C NMR (δ ppm)
2	-	-	216.8 (d, <i>J</i> = 9.0 Hz) ve 207.0 (d, <i>J</i> = 15.75 Hz)
4 ve 5	3.33-3.70 (6H, m) 3.90-3.94 (1H, m) 4.99-5.07 (1H, m)	- - -	46.3, 48.9, 49.9 ve 50.6
6	2.85-2.99 (2H, m) 3.24-3.32 (2H, m)	- -	52.0 ve 52.8
7 ve 8	0.90-1.51 (8H, m)	-	31.1, 31.3, 19.7, 19.9
9	0.71 (3H, t) 0.85 (3H, t)	7.2 7.2	13.8 ve 14.3
10	5.13 (1H, d) 4.80 (1H, d) 3.72 (1H, d) 2.58 (1H, d)	15.6 14.4 16.0 14.4	52.7 ve 53.5
11	7.10-7.19 (4H, m)	-	127.9, 130.5, 135.6, 136.5
12	7.22-7.69(15H, m)	-	127.8, 129.2, 130.3, 134.3, 134.5 ve 137.0

Bis-NHC Ru komplekslerinin (8a ve 8b) NMR spektrumları Şekil 3.53 ve 3.55’ de verilmektedir. Bu verilere göre 8a bileşiğinde aromatik bölgede δ = 7.63 ppm de altı hidrojenlik bir triplet sinyal görülmektedir. Bu değer, fosfine bağlı olan fenil halkalarındaki hidrojenlere aittir. Kompleksteki diğer aromatik hidrojenler ise multiplet olarak görülmektedir. *N*-atomuna bağlı olan isodüren grubunun ve ksilil köprüsüne ait benzilik hidrojenlerden her biri ayrı ayrı ppm değerlerinde dublet sinyal vermektedir. Bu da bize herbir hidrojen atomunun geminal hidrojenden etkilendiğini gösterir. İsdüren grubundaki metillere ait sinyaller iki farklı yerde singlet olarak görülmektedir. ¹H NMR spektrumundaki bu sonuçlara bakıldığında karben birimlerinin ikisinde kimyasal çevresinin özdeş olmadığı anlaşılmaktadır. Bundan dolayı her gruba ait sinyaller farklı ppm değerlerinde sinyal vermiştir. ¹³C NMR spektrumunda benzilik konumdaki dört karbon atomu da δ = 53.9, 53.6, 52.3 ve 52.0 ppm değerlerinde sinyal vermektedir. İmidazolin grubunun karbon atomları da yine her biri farklı ppm lerde olmak üzere dört sinyal vermektedir. Kompleksteki herbir karbon atomunun farklı sinyal vermesi karben karbonunda da görülmektedir. Ru-karben karbonunun bir tanesi δ = 217.16 ppm’ de dublet (*J*= 9.0Hz) ve δ = 210.47 ppm’ de başka bir dublet (*J*= 16.0 Hz) olarak gelmektedir. Komplekse ait diğer karbon atomlarında görülen bu durum

karben karbonu için de şaşırtıcı olmamıştır. Dublet sinyal görülmesinde ise rutenyuma bağlı fosfor atomunun etkili olabileceği düşünülmektedir. Bu bileşiğin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı Şekil 3.54' de verilmektedir. 8b Bileşiğine ait NMR spektrumlarına bakıldığında (Şekil 3.55) fosfor atomuna bağlı fenil halkalarına ait olan hidrojenler aromatik bölgede multipler sinyal vermektedir. Köprü konumundaki ksilil grubunun benzilik hidrojenleri yine geminal etkileşimlerden dolayı her bir proton dublet sinyal verir. *N*-atomuna süstitüent olarak bağlı olan *n*-bütil grubunun metil hidrojenleri iki farklı ppm değerinde triplet sinyal vermektedir. Bu durum iki karben biriminin özdeş olmadığına işaret eder ve ¹³C NMR spektrumu ile de doğrulanmaktadır. Metil grubuna ait karbon atomları $\delta = 13.8$ ve 14.3 ppm' de sinyal vermektedir. Bu verilere göre 8b bileşiğinde de karben karbonu $\delta = 216.8$ (d, $J = 9.0$ Hz) ve 207.0 (d, $J = 15.75$ Hz) ppm' de dublet sinyal vermektedir. Bu durum 8b bileşiğinde de 8a da olduğu gibi iki karben biriminin kimyasal çevre bakımından özdeş olmadığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar 8b için belirtilen yapının doğruluğunu göstermektedir.

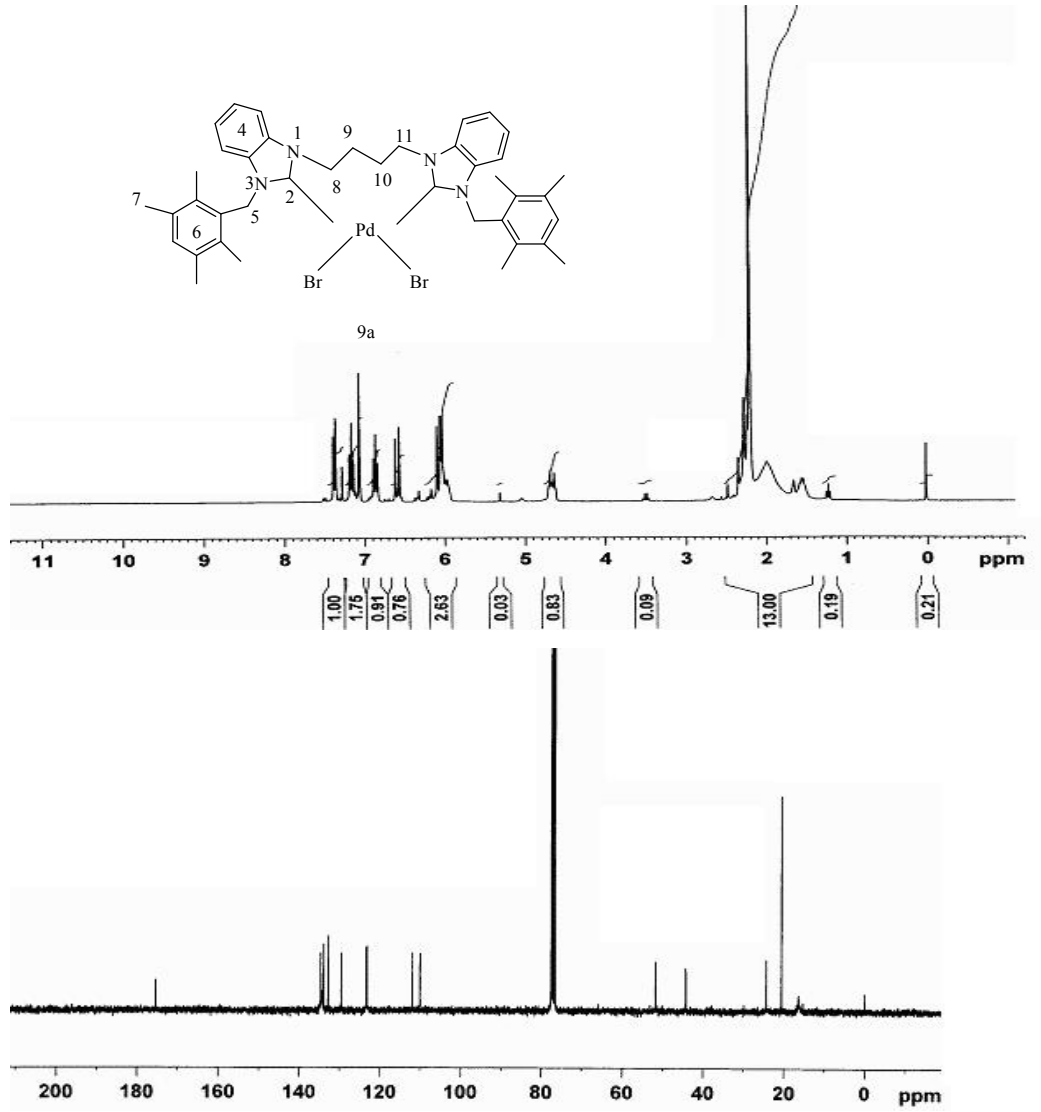
3.4 Bisbenzimidazolyum Tuzlarından Palladyum Komplekslerinin Sentezi

Bütülen grubu ile birbirine köprü oluşturan bisbenzimidazolyum tuzlarının DMSO içerisinde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ bazik metal tuzu ile etkileştirilmesinden bis-NHC Pd kompleksleri (9a-e) elde edilmektedir (Şema 3.5).



Şema 3.5 Benzimidazol grubu içeren köprülü Pd komplekslerinin sentezi

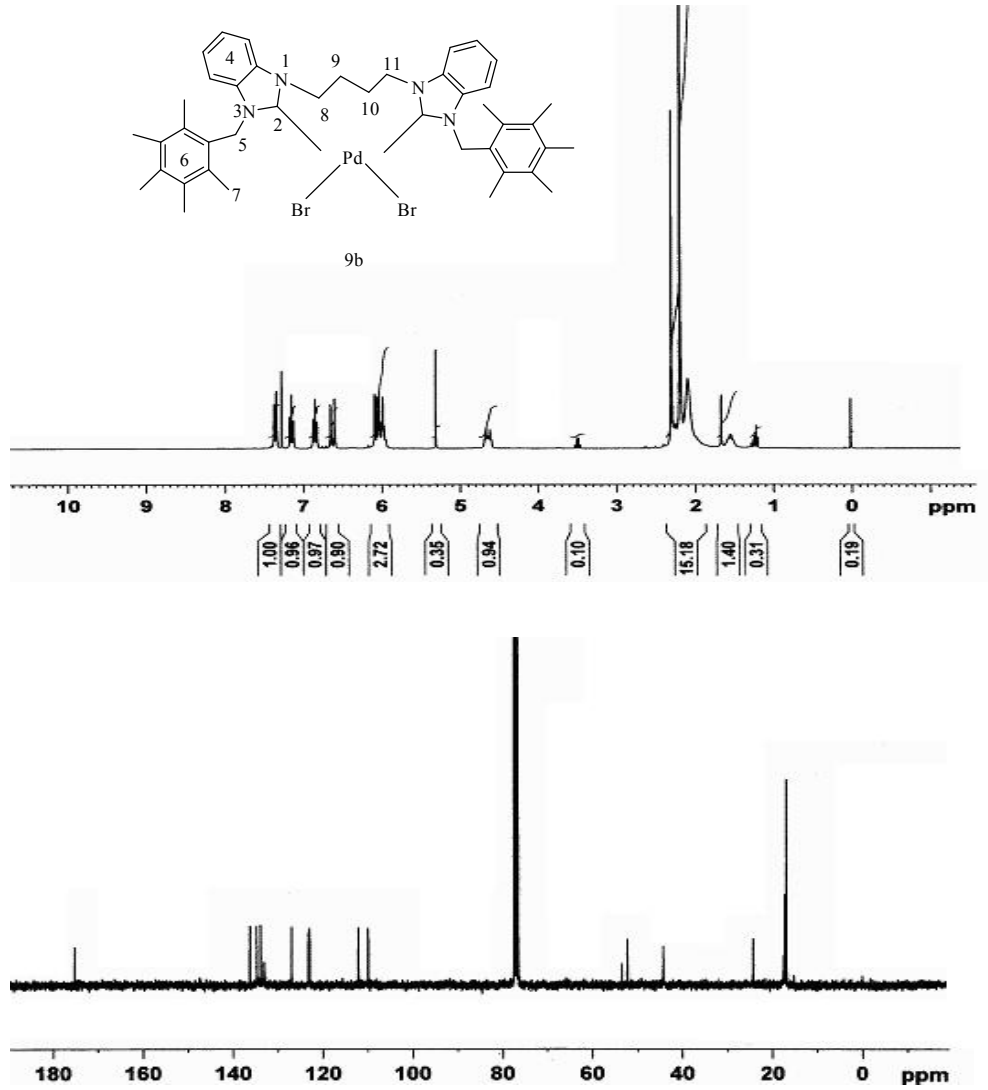
Sentezlenen bu yeni beş adet Pd kompleksinin yapılarını aydınlatmak için alınan NMR spektrumları Şekil 3.56-60' da , elde edilen veriler ise Çizelge 3.50-54' de gösterilmektedir.



Şekil 3.56 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.50 9a Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	175.4
4	7.17 (2H, t), 6.86 (2H, t), 7.38 (2H, d) 6.60 (2H, d)	7.8 7.5 8.1 8.4	110.0, 112.0, 123.2, 123.4, 132.8 ve 134.7
5	6.09 (4H, m)	-	51.7
6	7.07 (2H, s)	-	129.6, 133.9 ve 134.4
7	2.21 (24H, s)	-	20.6
8, 11	5.99 (2H, m) 4.67 (2H, m)	- -	44.3
9, 10	1.99 (2H, m) 1.56 (2H, m)	- -	24.4



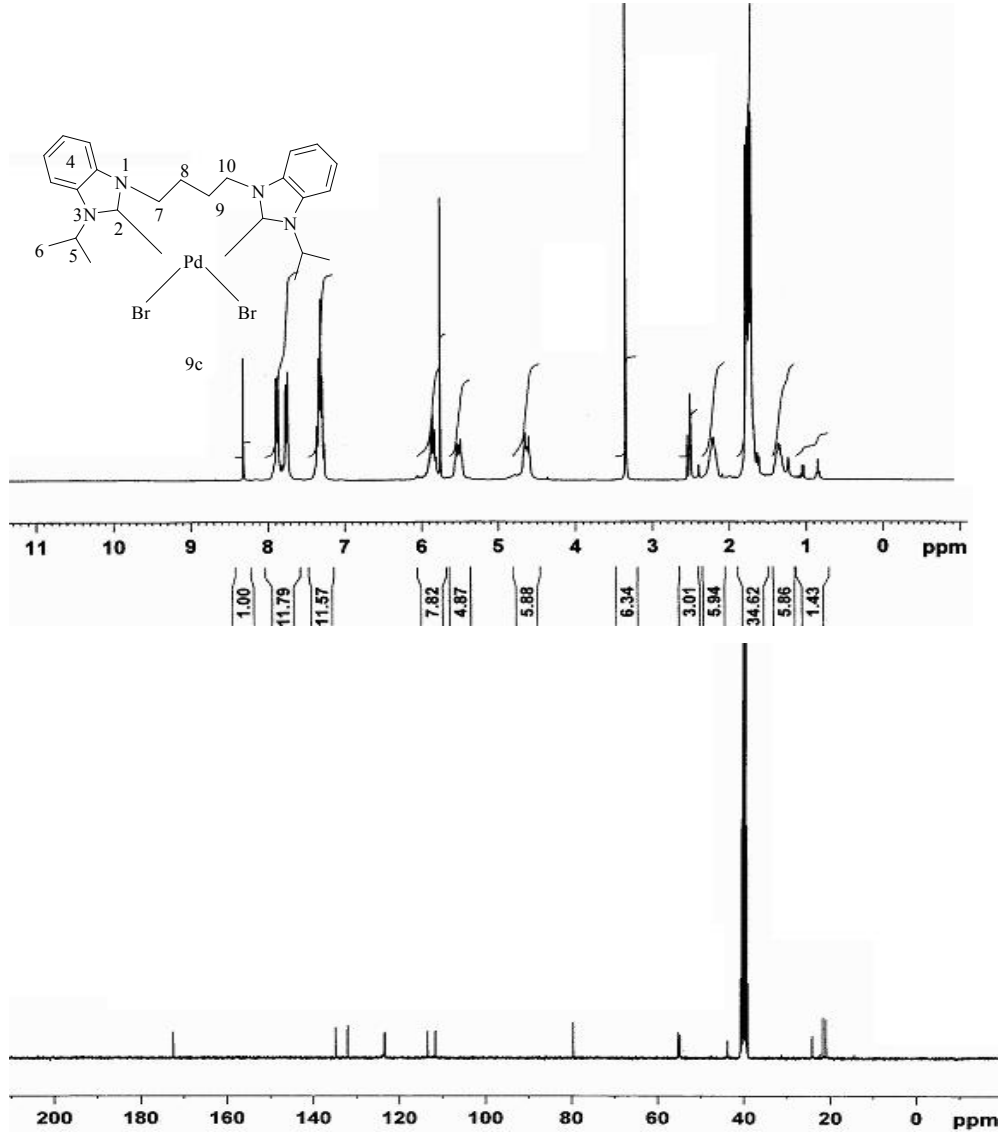
Şekil 3.57 9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.51 9b Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	175.3
4	7.15 (2H, t), 6.85 (2H, t), 7.36 (2H, d) 6.63 (2H, d)	7.5 7.5 8.1 8.4	109.9, 112.2, 123.0, 123.3, 133.2 ve 134.8
5 ve 8	6.03 (6H, m)	-	52.3 ve 53.5
6	-	-	127.0, 133.9 ve 136.3
7	2.31 (6H, s)	-	17.3 ve 16.9
	2.20 (24H, s)	-	
8, 11	4.65 (2H, m)	-	44.3
9, 10	2.26 (2H, m)	-	24.3
	1.55 (2H, m)	-	

N-atomu üzerinde tetrametilbenzil (9a), pentametilbenzil (9b) ve *i*-propil grubu içeren (9c) Pd(II) komplekslerine ait NMR spektrumları sırası ile Şekil 3.56, 3.57 ve 3.58’ de verilmektedir. Bu spektrumlara göre 9a bileşiğine ait ¹H NMR spektrumunda benzimidazol halkasının hidrojenleri $\delta = 7.17$ ve 6.86 ppm’ de triplet (sırası ile $J = 7.8$ ve 7.5 Hz) ve $\delta = 7.38$ ve 6.60 ppm’ de dublet (sırası ile $J = 8.1$ ve 8.4 Hz) sinyal vermektedir. *N*-atomuna bağlı sübstitüentin aromatik hidrojeni $\delta = 7.07$ ppm’ de singlet sinyal vermektedir. Köprü konumundaki bütülen grubunun uçtaki hidrojenlerinden iki tanesi ile *N*-atomuna bağlı sübstitüentin benzilik hidrojenleri aynı bölgede sinyal verdiği için dolay benzilik grubun hidrojenlerine ait net bir sinyal görülmemekte ve multipler olarak belirtilmektedir. Bu bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda karben karbonuna ait sinyal $\delta = 175.4$ ppm’ de, *N*-atomuna bağlı sübstitüentin aromatik karbon atomları da $\delta = 129.6, 133.9$ ve 134.4 ppm’ de sinyal verir. Tetrametil grubuna ait karbon atomları ise $\delta = 20.6$ ppm’ de tek bir sinyal vermektedir. Bu durum metil gruplarının özdeş olduğunu göstermektedir. Bütülen grubuna ait sinyaller de $\delta = 44.3$ ve 24.4 ppm’ de sinyal verir. Bu bileşiğe ait tüm NMR verileri Çizelge 3.50’ de verilmektedir.

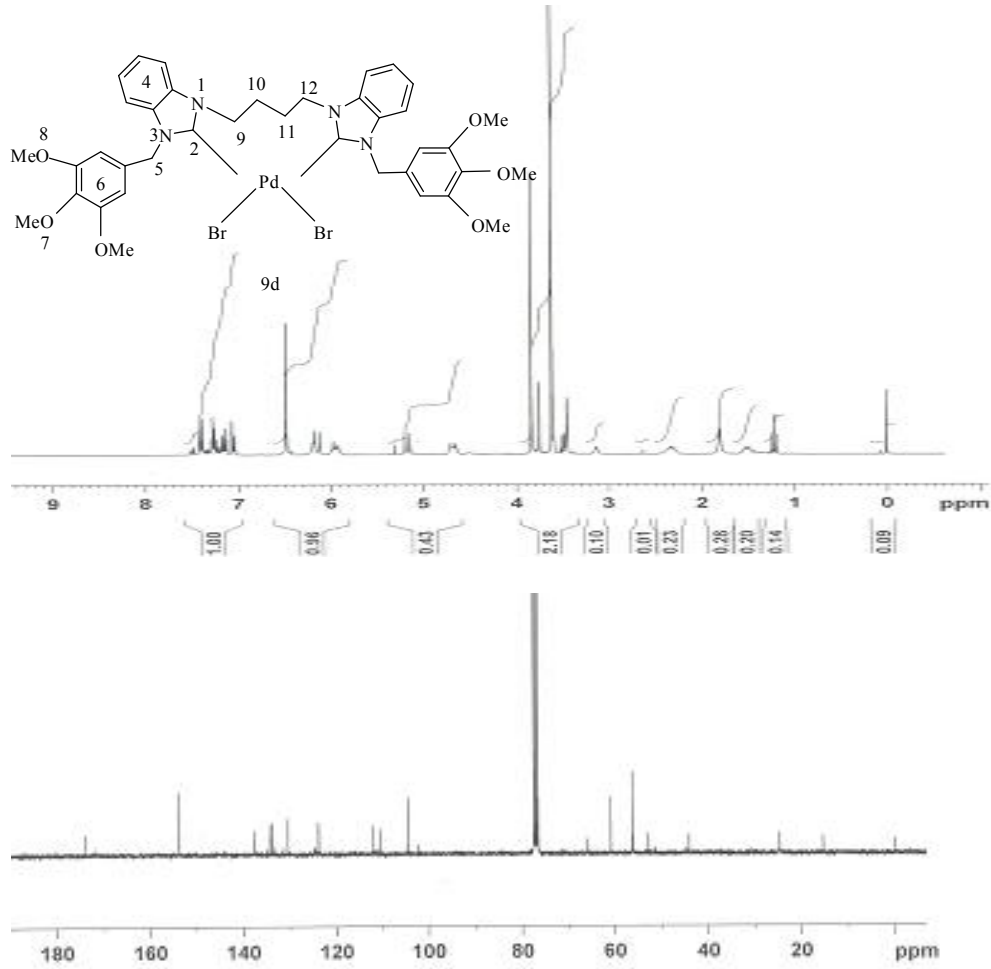
9b Bileşiğinin ¹H NMR spektrumunda benzimidazol halkasının hidrojenleri $\delta = 7.15$ ve 6.85 ppm’ de triplet (7.5 Hz) ve $\delta = 7.36$ ve 6.63 ppm’ de dublet (sırası ile $J = 8.1$ ve 8.4 Hz) sinyal vermektedir. *N*-atomuna bağlı pentametilbenzil sübstitüentine ait benzilik hidrojenler ile köprü konumundaki bütülen grubunun uçtaki karbon atomlarına bağlı iki hidrojeni aynı bölgede sinyal verdiği için dolay her iki grup için $\delta = 6.03$ ppm’ de multipler sinyal görülmektedir. Pentametil grubunun 4-konumundaki metil hidrojenleri $\delta = 2.31$ ppm’ de singlet, 2,3,5 ve 6-konumundaki metil hidrojenleri de $\delta = 2.20$ ppm’ de singlet olarak görülmektedir. Bu bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda karben karbonuna ait $\delta = 175.3$ ppm’ de, *N*-atomuna bağlı pentametil grubunun aromatik karbon atomlarına ait $\delta = 127.0, 133.9$ ve 136.3 ppm’ de beklenildiği gibi üç farklı ppm değerinde sinyal görülmektedir. Pentametil grubunun 2,3,5 ve 6 konumundaki karbon atomları ¹H NMR spektrumunda olduğu gibi yine özdeş olduğunun göstergesi olarak $\delta = 16.9$ ppm’ de tek bir sinyal verirken 4- konumundaki metil karbonu da $\delta = 17.3$ ppm’ de sinyal vermektedir. Köprü grubuna ait sinyaller beklenen yerlerde görülmektedir. 9b Bileşiğinin NMR verileri Çizelge 3.51’ de belirtilmektedir.



Şekil 3.58 9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.52 9c Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

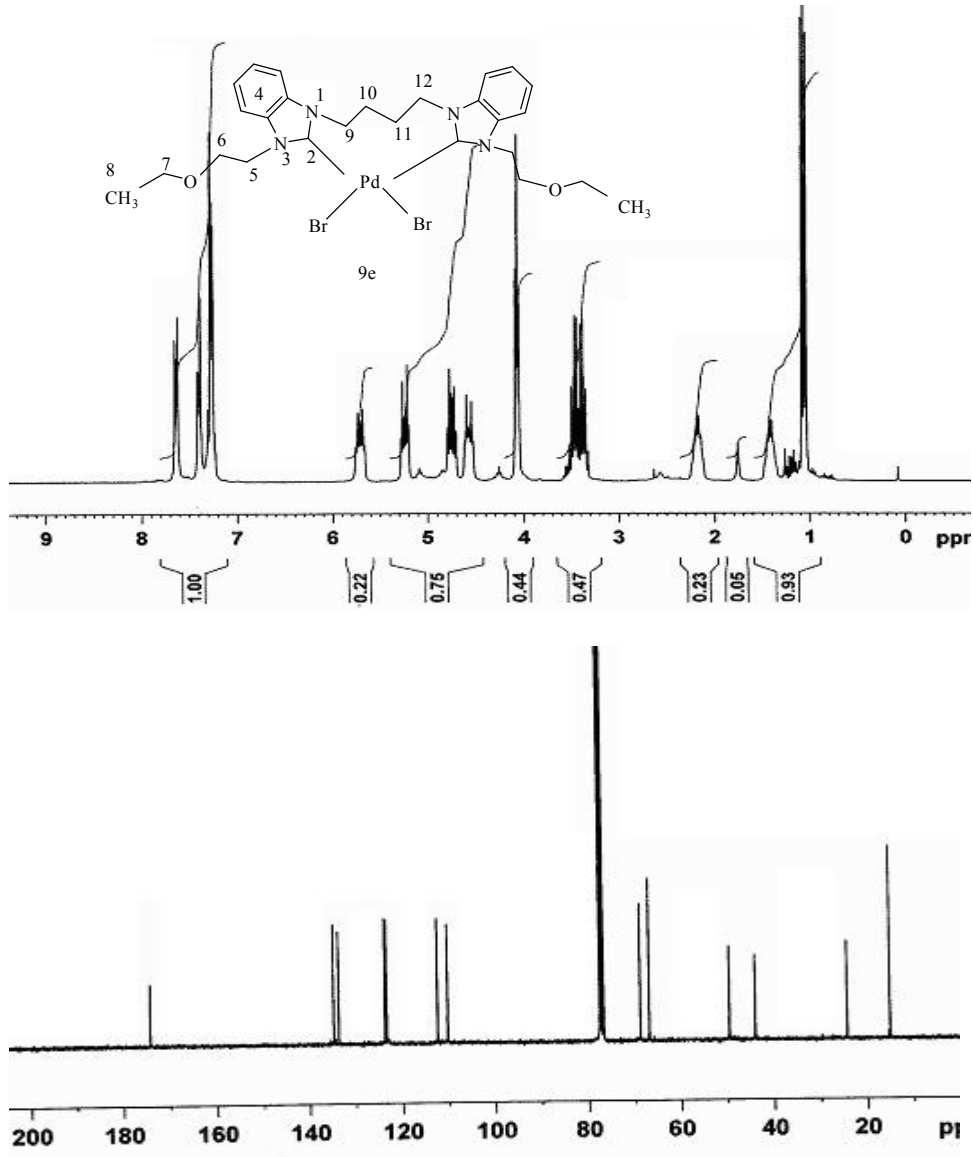
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	172.5
4	7.88 (2H, d), 7.75 (2H, d) 7.31 (4H, m)	7.5 7.2 -	111.7, 113.5, 123.5, 123.6, 132.1 ve 134.9
5	5.86 (2H, hept.)	6.9	54.9 ve 55.4
6	1.77 (6H, d) 1.72 (6H, d)	6.9 6.9	21.1 ve 21.8
7, 10	5.54 (2H, m) 4.63 (2H, m)	- -	43.8
8, 9	2.22 (2H, m) 1.36 (2H, m)	- -	24.3



Şekil 3.59 9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.53 9d Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	173.8
4	7.41 (2H, d), 7.06 (2H, d), 7.50-7.13 (4H, m)	8.1 8.1 -	
5	6.15 (2H, d) 5.16 (2H, d)	15.6 15.6	60.9
6	6.48 (4H, s)	-	
4 ve 6			102.2, 104.4, 110.3, 111.9, 123.9, 130.5, 133.7, 134.1, 137.6 ve 153.7
7	3.81 (6H, s)	-	56.0
8	3.61 (12H, s)	-	56.2
9, 12	5.95 (2H, m) 4.68 (2H, m)	- -	44.1
10, 11	2.32 (2H, m) 1.51 (2H, m)	- -	24.6



Şekil 3.60 9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.54 9e Bileşiğine ait ^1H ve ^{13}C NMR verileri

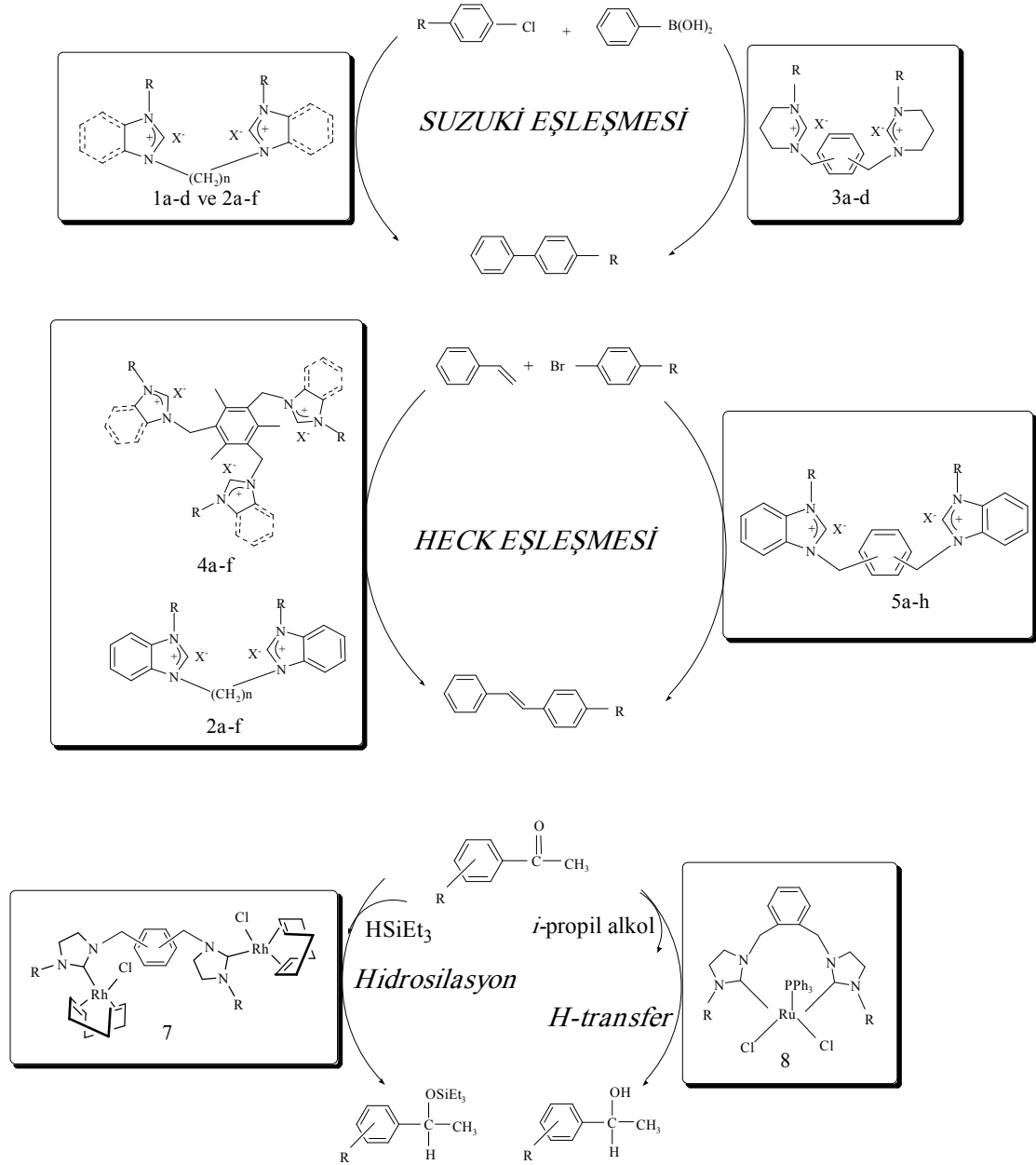
Konum	^1H NMR (δ ppm)	J (Hz)	^{13}C NMR (δ ppm)
2	-	-	174.3
4	7.63, 7.40 ve 7.30 (8H, m)	-	110.2, 112.4, 123.3, 123.7, 133.7 ve 134.8
5	5.24 (2H, m) 4.75 (2H, m)	-	49.6
6	4.07 (4H, t)	5.6	68.7
7	3.43 (4H, m)	-	66.8
8	1.06 (6H, t)	7.2	15.1
9, 12	5.71 (2H, m) 4.56 (2H, m)	-	44.1
10, 11	2.17 (2H, m) 1.42 (2H, m)	-	24.3

9c, 9d ve 9e bileşiklerine ait NMR spektrumları Şekil 3.58-3.60' da verilmektedir. Bu spektrumlara göre 9c bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda *N*-atomuna bağlı *i*-propil grubunun tek hidrojenlik birimi (5 nolu karbon atomuna bağlı olan hidrojen) $\delta = 5.86$ ppm' de heptet sinyal ($J = 6.9$ Hz) verirken aynı grubun 6 nolu metil hidrojenleri de $\delta = 1.77$ ve 1.72 ppm' de beklenildiği gibi dublet ($J = 6.9$ Hz) sinyal vermektedir. Köprü konumundaki bütülen grubunun hidrojenleri diğer bileşiklerde olduğu gibi multipler sinyal verir. 9c Bileşiği kristallendikten sonra kloroformdaki çözünürlüğü azaldığından dolayı NMR spektrumu DMSO- d_6 çözücüsü içerisinde aldırıldı. Bundan dolayı $\delta = 3.35$ ppm' de görülen sinyal çözücüye aittir. Bu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumunda karben karbonuna ait sinyal $\delta = 172.5$ ppm' de gelmektedir. *i*-Propil grubunun 5 nolu karbon atomu $\delta = 54.9$ ve 55.4 ppm' de iki farklı sinyal, 6 nolu metil karbonları da $\delta = 21.1$ ve 21.8 ppm' de iki farklı sinyal vermektedir. Bu bileşiğin tüm NMR verileri Çizelge 3.52' de belirtilmektedir.

9d bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.59) 3,4,5-trimetoksibenzil grubunun benzilik hidrojenleri $\delta = 5.16$ ve 6.15 ppm' de dublet ($J = 15.6$ Hz) olarak, aromatik hidrojenleri ise $\delta = 6.48$ ppm' de singlet olarak sinyal vermektedir. 9e Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.60) da etoksietil grubuna ait pikler beklenen yerlerde görülmektedir. Her iki bileşikte de köprü karbonundaki bütülen hidrojenleri multipler olarak sinyal vermektedir. ^{13}C NMR spektrumlarında karben karbonu 9d bileşiğinde $\delta = 173.8$ ppm' de, 9e bileşiğinde $\delta = 174.3$ ppm' de sinyal verir. Aromatik gruba ait karbon atomları 9d bileşiğinde on farklı ppm değerinde sinyal verirken 9e bileşiğinde aromatik gruba ait altı farklı ppm değerinde sinyal gözlenmektedir. Buna göre 9d bileşiğinde aromatik bölgede görülen piklerden dört tanesi 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna, altı tanesi ise benzimidazol grubuna aittir. Köprü konumundaki bütülen grubunun dıştaki karbon atomları her iki bileşikte de $\delta = 44.1$ ppm' de içteki karbon atomları ise 9d bileşiğinde $\delta = 24.6$ ppm' de, 9e bileşiğinde $\delta = 24.3$ ppm' de sinyal vermektedir. Bu bileşiklere ait NMR verileri Çizelge 3.53 ve 3.54' de verilmektedir.

3.5 Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin ve Bunlardan Sentezlenen Rh ve Ru Komplekslerinin Katalitik Aktivitesi

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen karben öncüllerinin C-C bağ oluşum tepkimelerinde Pd(OAc)₂ ile tepkime ortamında oluşturduğu katalitik sistemin aktivitesi incelenmiştir. Bunlara ek olarak bis-NHC Rh komplekslerinin hidrosilasyon tepkimesindeki, Ru komplekslerinin de H-transfer tepkimelerindeki katalitik özellikleri araştırılmıştır (Şema 3.6)

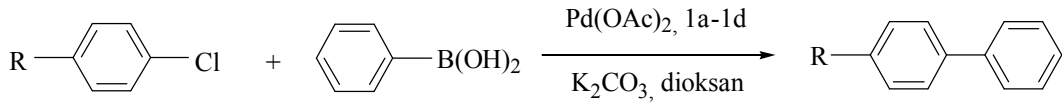


Şema 3.6 Sentezlenen bileşiklerin katalitik aktivite gösterdiği tepkimeler

3.5.1 Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Suzuki Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitesi

Sentezi gerçekleştirilen 1a-d tuzlarının Suzuki eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Tepkime, %1.5 mmol Pd(OAc)₂, %1.5 mmol 1a-d, 1 mmol aril klorür, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak dioksan içerisinde (3mL) 60 °C' de (1-5 saat) gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp dönüşümler gaz kromatografisinde (GC) belirlenmiştir. Çizelge 3.55' de elde edilen sonuçlar gösterilmektedir.

Çizelge 3.55 1a-d tuzlarının Pd(OAc)₂ ile Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri

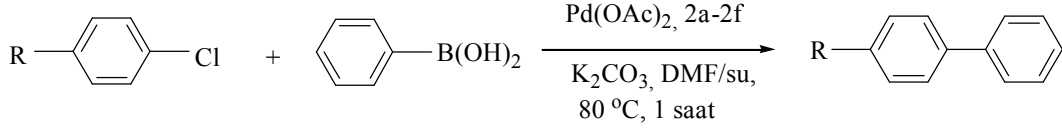


Deney no	kat	R	Süre (saat)	Verim (%)
1	1a	H	5.0	97
2	1b	H	5.0	76
3	1c	H	5.0	95
4	1d	H	5.0	80
5	1a	CH ₃	2.0	86
6	1b	CH ₃	2.0	74
7	1c	CH ₃	2.0	83
8	1d	CH ₃	1.0	91
9	1a	OCH ₃	2.0	84
10	1b	OCH ₃	2.0	82
11	1c	OCH ₃	2.0	90
12	1d	OCH ₃	2.0	95
13	1a	COCH ₃	2.0	89
14	1b	COCH ₃	1.0	70
15	1c	COCH ₃	1.0	74
16	1d	COCH ₃	2.0	85
17	1a	CHO	2.0	90
18	1b	CHO	2.0	92
19	1c	CHO	2.0	83
20	1d	CHO	2.0	98

1a-d Bileşiklerinin bu katalitik sistemde aktif olduğunun saptanması üzerine çalışmalarımızı bu konuda yoğunlaştırdık. Daha ılımlı koşullarda ve daha iyi aktivite elde etmeyi amaçladık. Bu amaçla 1a-d bileşiklerine benzer yapıda benzimidazolyum tuzlarının (2a-f) biaryl oluşumundaki aktiviteleri incelendi. %1.5 mmol Pd(OAc)₂, %1.5 mmol 2e-f, 1 mmol aril klorür, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3mL/3mL) içerisinde 80 °C de 1 saatte ürün oluşumu saptandı.

Bir önceki çalışmaya üstünlük olarak tepkime; toksik olmayan sulu ortamda ve kısa sürede gerçekleştirildi. Elde edilen verimler Çizelge 5.56' da % olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.56 2a-f bileşiklerinin sulu ortamda Pd(OAc)₂ ile Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri



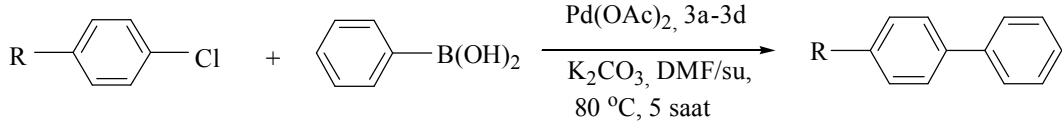
Deney no	kat	R	Verim (%)
1	2a	H	88
2	2b	H	81
3	2c	H	85
4	2d	H	83
5	2e	H	81
6	2f	H	90
7	2a	CH ₃	75
8	2b	CH ₃	81
9	2c	CH ₃	83
10	2d	CH ₃	78
11	2e	CH ₃	73
12	2f	CH ₃	77
13	2a	OCH ₃	82
14	2b	OCH ₃	79
15	2c	OCH ₃	88
16	2d	OCH ₃	89
17	2e	OCH ₃	79
18	2f	OCH ₃	84
19	2a	COCH ₃	91
20	2b	COCH ₃	98
21	2c	COCH ₃	97
22	2d	COCH ₃	97
23	2e	COCH ₃	96
24	2f	COCH ₃	90
25	2a	CHO	85
26	2b	CHO	88
27	2c	CHO	93
28	2d	CHO	91
29	2e	CHO	90
30	2f	CHO	86

Elde edilen verilere göre 2a-f karben öncüllerinin klorbenzen, *p*-kloranisol, *p*-klorasetofenon ve *p*-klor benzaldehite karşı benzer aktivite gösterdiği saptandı.

Suzuki eşleşme tepkimesinde katalizör olarak aktivitesi incelenen bir diğer kelat yapılı karben öncülü ise pirimidin grubu içeren 3a-d bileşikleridir. Bu bileşikler de

%1.5 mmol Pd(OAc)₂, %1.5 mmol 3a-d, 1 mmol aril klorür, 1.5 mmol fenilboronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3mL/3mL) içerisinde 80 °C’ de 5 saatte ürün oluşumu saptandı. Elde edilen veriler Çizelge 3.57’ de verilmektedir.

Çizelge 3.57 3a-d tuzlarının Pd(OAc)₂ ile sulu ortamda Suzuki eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri



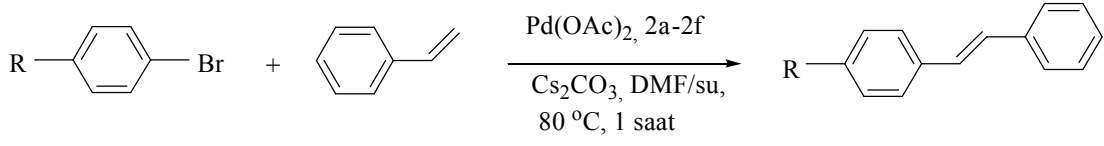
Deney no	kat	R	Verim (%)
1	3a	CH ₃	79
2	3b	CH ₃	74
3	3c	CH ₃	83
4	3d	CH ₃	71
5	3a	OCH ₃	83
6	3b	OCH ₃	82
7	3c	OCH ₃	87
8	3d	OCH ₃	71
9	3a	COCH ₃	90
10	3b	COCH ₃	85
11	3c	COCH ₃	92
12	3d	COCH ₃	82
13	3a	CHO	82
14	3b	CHO	80
15	3c	CHO	85
16	3d	CHO	73

Tüm veriler karşılaştırıldığında 2a-f karben öncüllerinin Suzuki eşleşme tepkimesinde en aktif katalizör oldukları saptandı.

3.5.2 Kelat Yapılı Karben Öncüllerinin Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitesi

Alifatik köprülü kelat yapılı benzimidazolyum tuzları (2a-f) , Suzuki eşleşmesinde en aktif katalizör olduğu için aynı katalitik sistem, Heck eşleşmesinde de kullanıldı. %1.5 mmol Pd(OAc)₂, %1.5 mmol 2a-f, 1 mmol aril bromür, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol Cs₂CO₃ kullanılarak DMF/su (3mL/3mL) içerisinde 80 °C’ de 1 saatte tepkime sona erdirildi. Ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp dönüşümler GC ile belirlendi. Sübstitüye stilben oluşumunda 2a-f bileşiklerinin aktiviteleri % verim olarak Çizelge 3.58’ de gösterilmektedir.

Çizelge 3.58 2a-f bileşiklerinin sulu ortamda Pd(OAc)₂ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri



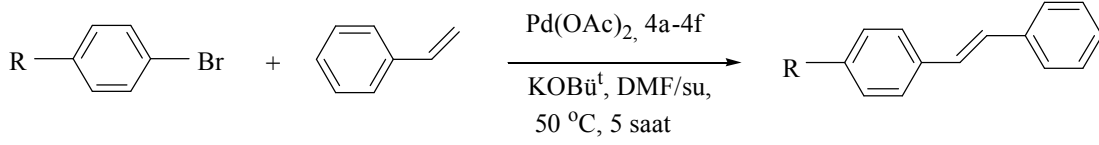
Deney no	kat	R	Verim (%)
1	2a	COCH ₃	92
2	2b	COCH ₃	97
3	2c	COCH ₃	95
4	2d	COCH ₃	94
5	2e	COCH ₃	94
6	2f	COCH ₃	92
7	2a	CHO	93
8	2b	CHO	90
9	2c	CHO	95
10	2d	CHO	95
11	2e	CHO	93
12	2f	CHO	92
13	2a	H	87
14	2b	H	90
15	2c	H	91
16	2d	H	89
17	2e	H	85
18	2f	H	87
19	2a	OCH ₃	79
20	2b	OCH ₃	87
21	2c	OCH ₃	89
22	2d	OCH ₃	84
23	2e	OCH ₃	86
24	2f	OCH ₃	82
25	2a	CH ₃	83
26	2b	CH ₃	88
27	2c	CH ₃	91
28	2d	CH ₃	80
29	2e	CH ₃	85
30	2f	CH ₃	77

Elde edilen bu katalitik sonuçlara göre 2a-f bileşiklerinden, Heck eşleşme tepkimesinde aktif olan katalizörlerin etilen köprülü (2b ve 2c) olduğu belirlenmiştir.

Bidentat karben öncüllerinin aktif katalizörler olduğu belirlendikten sonra imidazol ve benzimidazol grubu içeren tridentat karben öncüllerinin (4a-f) Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri incelendi. %1.0 mmol Pd(OAc)₂, %0.7 mmol 4a-f, 1 mmol aril bromür, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol KOBü^t kullanılarak DMF/su

(3mL/3mL) içerisinde 50 °C’ de 5 saat sonra tepkime sona erdirilerek ürün oluşumları GC ile belirlendi. Sübstitüye stilben oluşumunda 4a-f bileşiklerinin aktiviteleri % verim olarak Çizelge 3.59’ da gösterilmektedir.

Çizelge 3.59 4a-f bileşiklerinin sulu ortamda Pd(OAc)₂ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri



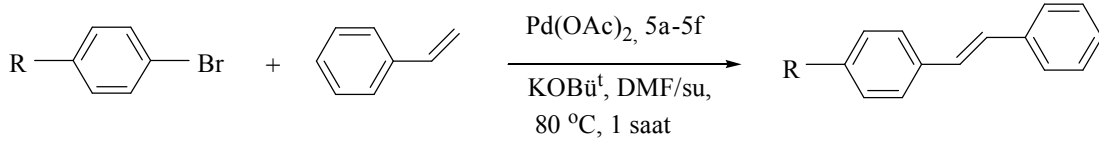
Deney no	kat	R	Verim (%)
1	4a	COCH ₃	97
2	4b	COCH ₃	97
3	4c	COCH ₃	91
4	4d	COCH ₃	93
5	4e	COCH ₃	88
6	4f	COCH ₃	88
7	4a	CHO	94
8	4b	CHO	94
9	4c	CHO	91
10	4d	CHO	96
11	4e	CHO	96
12	4f	CHO	90
13	4a	OCH ₃	87
14	4b	OCH ₃	84
15	4c	OCH ₃	79
16	4d	OCH ₃	89
17	4e	OCH ₃	85
18	4f	OCH ₃	81
19	4a	CH ₃	84
20	4b	CH ₃	81
21	4c	CH ₃	79
22	4d	CH ₃	83
23	4e	CH ₃	81
24	4f	CH ₃	78

Elde edilen sonuçlara göre aynı sübstitüent içeren imidazolinyum ve benzimidazolinyum tuzlarının (4a ile 4d ve 4c ile 4f) katalitik aktivitelerinde dikkate değer bir farklılık görülmemiştir.

Yapılan katalitik çalışmalardan elde edilen sonuçlar, kelat yapılı karben öncüllerinin C-C bağ oluşum tepkimelerinde aktif katalizörler olduğunu göstermektedir. Bunun üzerine aynı katalitik sistemi daha az katalizör miktarı ile gerçekleştirmeyi amaçladık. Bu amaç doğrultusunda ksilil köprüsü içeren bis-benzimidazolinyum tuzları

(5a-h) kullanıldı. Bu bileşiklerin, Heck eşleşme tepkimesini yine sulu ortamda, kısa sürede ve daha az katalizör miktarı ile katalizlediği saptandı. %0.7 mmol Pd(OAc)₂, %0.7 mmol 5a-h, 1 mmol aril bromür, 1.5 mmol stiren ve 2 mmol KOBü^t kullanılarak DMF/su (3mL/3mL) içerisinde 80 °C’ de 1 saat sonunda tepkime sona erdirildi. Elde edilen katalitik sonuçlar Çizelge 3.60’ da verilmektedir.

Çizelge 3.60 5a-h bileşiklerinin sulu ortamda Pd(OAc)₂ ile Heck eşleşme tepkimesindeki aktiviteleri



Deney no	kat	R	Verim (%)
1	5a	COCH ₃	71
2	5b	COCH ₃	85
3	5c	COCH ₃	82
4	5d	COCH ₃	96
5	5e	COCH ₃	67
6	5f	COCH ₃	80
7	5g	COCH ₃	88
8	5h	COCH ₃	95
9	5a	CHO	68
10	5b	CHO	84
11	5c	CHO	65
12	5d	CHO	71
13	5e	CHO	70
14	5f	CHO	86
15	5g	CHO	62
16	5h	CHO	75
17	5a	OCH ₃	91
18	5b	OCH ₃	80
19	5c	OCH ₃	82
20	5d	OCH ₃	87
21	5e	OCH ₃	92
22	5f	OCH ₃	85
23	5g	OCH ₃	80
24	5h	OCH ₃	81
25	5a	H	69
26	5b	H	92
27	5c	H	76
28	5d	H	66
29	5e	H	61
30	5f	H	86
31	5g	H	77

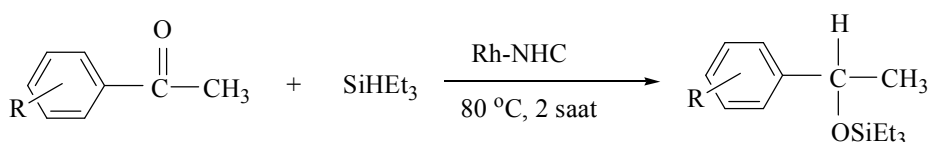
32	5h	H	68
33	5a	CH ₃	82
34	5b	CH ₃	98
35	5c	CH ₃	84
36	5d	CH ₃	95
37	5e	CH ₃	79
38	5f	CH ₃	97
39	5g	CH ₃	80
40	5h	CH ₃	93

5a-h bileşiklerinden elde edilen verilere göre ksilil köprülü benzimidazolyum tuzları, daha az katalizör miktarında bile C-C eşleşme tepkimelerinde aktivite göstermektedir. Çizelgedeki sonuçlara bakıldığında *N*-üzerinde metoksietil (5b ve 5f) ve diizopropilaminoetil (5d ve 5h) grubu içeren karben öncüllerinin genel olarak daha aktif olduğu görülmektedir. Ksilil köprüsünün konumu sonuçları çok fazla etkilememektedir.

3.5.3 Bimetalik NHC-Rh Komplekslerinin Hidrosilasyon Tepkimesindeki Aktivitesi

1.0 mmol asetofenon, 1.25 mmol trietilsilan ve katalizör olarak %0.025 mmol 7f, g, j ve k kompleksleri, 80 °C’ de 2 saat ısıtıldı. Tepkime sonunda ürün etilasetat/hekzan karışımında kolon yapılarak saflaştırıldı. Sonuçlar NMR ve GC ile kontrol edildi. Elde edilen veriler Çizelge 3.61’ de verilmektedir.

Çizelge 3.61 Asetofenon türevlerinin hidrosilasyonunda bimetalik NHC-Rh komplekslerinin aktiviteleleri



Deney no	Kat.	R	Verim (%)
1	7f	H	83
2	7g	H	85
3	7j	H	88
4	7k	H	86

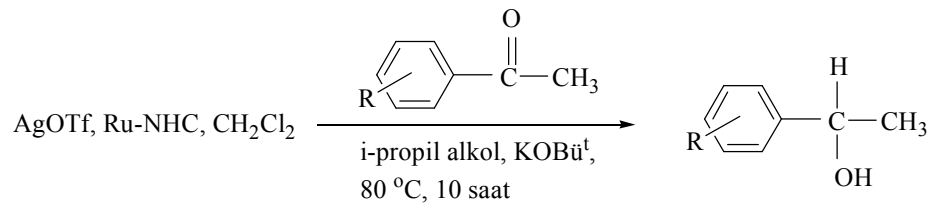
5	7f	2-OCH ₃	93
6	7g	2-OCH ₃	96
7	7j	2-OCH ₃	97
8	7k	2-OCH ₃	95
9	7f	3-OCH ₃	90
10	7g	3-OCH ₃	90
11	7j	3-OCH ₃	93
12	7k	3-OCH ₃	88
13	7f	4-OCH ₃	90
14	7g	4-OCH ₃	93
15	7j	4-OCH ₃	99
16	7k	4-OCH ₃	97

bis-NHC Rh komplekslerinin (7f, g, j ve k) silileter bileşiklerinin oluşumunda aktif katalizörler oldukları saptandı. Bileşiklerin aktiviteleri arasında çok belirgin bir fark bulunmamasına rağmen isodüren grubu içeren *p*-ksilil köprülü kompleksin en aktif katalizör olduğu saptanmıştır.

3.5.4 NHC-Ru Komplekslerinin H-Transfer Tepkimesindeki Aktivitesi

8a ve 8b bileşiklerinin 0.005 mmol'ü ile 0.005 mmol AgOTf, diklormetan içerisinde 30 dakika karıştırıldıktan sonra diklormetan vakumda uzaklaştırıldı. 1.0 mmol asetofenon ve %5 mmol KOBü^t, 10 mL *i*-propanol içerisinde 80 °C' de 10 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek etilasetat/hekzan çözgen karışımında kolon yapıldı. Ürün saflaştırılarak NMR ve GC ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.62' de verilmektedir.

Çizelge 3.62 Asetofenon türevlerinin H-transfer tepkimelerinde NHC-Ru komplekslerinin aktiviteleri



Deney no	Kat.	R	Verim (%)
1	8a	H	89
2	8b	H	92
3	8a	4-OCH ₃	87
4	8b	4-OCH ₃	89

5	8a	2-OCH ₃	85
6	8b	2-OCH ₃	82
7	8a	Br	86
8	8b	Br	90

Kelat yapılu Ru-NHC kompleksleri (8a ve 8b) katalizörlüğünde asetofenon ve türevlerinden H-transfer tepkimesi ile karşılık gelen süstitüye sekonder alkoller iyi verimlerle elde edilmiştir. *N* atomu üzerine bütıl grubu bağılı olan kompleksin ,8b, genel olarak bu katalitik sistemde daha aktif olduğu saptanmıştır.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

N-Heterosiklik karbenlerin organometalik katalizde fosfinlere alternatif olarak kullanımları, kataliz kimyasına bir yenilik getirmiştir. Çalışmalar, daha zor reaksiyon koşullarına karşı kararlı ve daha az katalizör miktarı ile aktivite gösterebilecek katalizör dizaynında yoğunlaşmıştır. Bu amaçla son çalışmalarda kelat yapılı NHC komplekslerinin sentezlenip katalitik özellikleri araştırıldığı dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada *N*-üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren farklı alkil zincir uzunluğunda imidazolidin (1a-d), benzimidazol (2a-f) ve ksilil köprülü pirimidin (3), benzimidazol (5a-h) ve imidazolidin (6a-d) tuzları ile tridentat azolyum tuzları (4a-f) sentezlenerek yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen bu yeni karben öncülleri KOBü^f bazı ile etkileştirilerek Rh (7a-l) ve Ru (8a-b) kompleksleri hazırlandı. Bütülen köprülü kelat yapılı karben öncülleri; bazik metal tuzu olan Pd(OAc)₂ ile etkileştirilerek bis-NHC Pd kompleksleri (9a-e) sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. 7f, 7k ve 8a bileşikleri için X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak ta yapıları ispatlandı.

Sonuç olarak

- i) Sentezlenen kelat yapılı karben öncüllerinin Pd(OAc)₂ ile oluşturduğu katalitik sistemin C-C bağ oluşum tepkimelerindeki aktiviteleri incelendi ve sulu ortamda, daha az katalizör miktarı kullanılarak yüksek verimlerle ürün oluşumunu gerçekleştirdiği saptandı.
- ii) Bimetalik Rh kompleksleri hidrosilasyon tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı.
- iii) Kelat yapılı Ru komplekslerinin H-transfer tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi.

Bis-NHC metal komplekslerinin katalizlediği tepkimelerde de daha az katalizör miktarında iyi verimlerle ürün oluşumunun gerçekleştiği gözlemlendi.

Ayrıca;

- i) Sentezlenen Rh-NHC komplekslerinden katalitik özellikleri incelenmeyen komplekslerin bazı katalitik sistemlerdeki özellikleri araştırılacaktır.
- ii) Kelat yapılı karben öncüllerinin; C-N, C-O bağ oluşum tepkimelerindeki ve C-H aktivasyonundaki özellikleri incelenecektir.
- iii) Sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin katalitik özellikleri araştırılacaktır.
- iv) Hazırlanan M-NHC kompleksleri sabit bir yüzeye tutturularak katalitik özelliklerinin incelenmesi de planlanmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] W. Kirmse, Carbene chemistry, Academic pres, Newyork (1971)
- [2] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Stable carbenes*, Chem. Rev., 100 (2000) 39-92
- [3] 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
- [4] T.W. Hanks, P.W. Jennings, *Platinacyclobutanes on the route to cyclopropanation*, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 5023-5025
- [5] 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
- [6] W.A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F.E. Kühn, P.W. Roesky, *Nucleophilic cyclocarbenes as ligands in metal halides and metal oxides*, J. Organomet. Chem., 480 (1994) C7-C9
- [7] T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Highly active ruthenium catalysts for olefin metathesis: the synergy of N-heterocyclic carbenes and coordinatively labile ligands*, Angew. Chem.Int. Ed. Engl., 38 (1999) 2416-2419
- [8] E.O. Fischer, A. Maasböl, *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*, Angew. Chem.Int. Ed. Engl., 3 (1964) 580-581
- [9] K.Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchromein neuerübergangsmetall-carben-complex*, J. Organomet. Chem., 12 (1968) 42-43
- [10] R.W. Wanzlick, R.J. Schoenberr, *Direct synthesis of a mercury salt carbene complex*, Angew. Chem.Int. Ed. Engl., 7 (1968) 141-142
- [11] 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
- [12] A.J. ArduengoIII, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 361-363
- [13] A.M. Magill, D.S. McGuinness, K.J. Cavell, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, A.J.P. White, B.W. Skelton, *Palladium (II) complexes containing mono-, bi- and tridentate carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C-C coupling reactions*, J. Organomet. Chem., 617-618 (2001) 546-560
- [14] E. Peris, J.A. Loch, J. Mata, R.H. Crabtree, *A Pd complex of a tridentate pincer CNC bis-carbene ligand as a robust homogenous Heck catalyst*, Chem. Commun., (2001) 201-202
- [15] D.S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, U. Englert, *Nickel(II) heterocyclic carbene complexes as catalysts for olefin dimerization in an imidazolium chloroaluminate ionic liquid*, Organometallics, 21 (2002) 175-181
- [16] M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chelating bis-carbene rhodium(III) complexes in transfer hydrogenation of ketones and imines*, Chem. Commun. (2002) 32-33
- [17] A. Furstner, O.R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S.P. Nolan, *Ruthenium carbene complexes with N,N'-Bis(mesityl)imidazol-2-ylidene ligands: RCM catalysts of extended scope* J. Org. Chem., 65 (2000) 2204-2207

- [18] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *First ruthenium complexes with a chelating arene carbene ligand as catalytic precursors for alkene metathesis and cycloisomerisation*, New. J. Chem., 25 (2001) 519-521
- [19] M.R. Hague, M. Rasmussen, *Ambient heterocyclic reactivity alkylation of 2-substituted-4-methylbenzimidazoles*, Tetrahedron, 50 (1994) 5534-5535
- [20] M.R. Grimmett, *Imidazole and benzimidazole synthesis*, Academic Press, 1627
- [21] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *Imidazoline-2-ylidene metal complexes with pendant ferrocenyl substituents*, J. Organomet. Chem., 552 (1998) 45-61
- [22] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *Metal-complexes of N-heterocyclic carbenes-A new structural principle catalysts in homogeneous catalysis*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 (1995) 2371-2374
- [23] A.A. Gridnev, I.M. Mihaltseva, *Synthesis of 1-alkylimidazoles*, Synth. Commun., 24 (1994) 1547-1555
- [24] B. Bilstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.H. Ongania, K. Wurst, *N-heterocyclic carbenes with N-ferrocenyl-N'-methyl substitution: Synthesis, reactivity, structure and electrochemistry*, J. Organomet. Chem., 572 (1999) 177-187
- [25] H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Facile synthesis of silver (I) carbene complexes, useful carbene transfer agents*, Organometallics, 17 (1998) 972-975
- [26] S.T. Liu, K.R. Reddy, *Carbene transfer reactions between transition-metal ions*, Chem. Soc. Rev. 28 (1999) 315-322
- [27] D.S. McGuinness, K. J. Cavell, *Donor-functionalized heterocyclic carbene complexes of Palladium(II): Efficient catalysts for C-C coupling reactions*, Organometallics, 19 (2000) 741-748
- [28] W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G.R.J. Artus, *N-heterocyclic carbenes: generation under mild conditions and formation of group 8-10 transition metal complexes relevant to catalysis*, Chem. Eur. J., 2 (1996) 772-780
- [29] D.S. McGuinness, M.J. Green, K. J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *Synthesis and reaction chemistry of mixed ligand methylpalladium-carbene complexes*, J. Organomet. Chem., 565 (1998) 165-178
- [30] A.A.D. Tulloch, A.A. Danopoulos, S.M. Cafferkey, S. Kleinhenz, M.B. Hursthouse, R.P. Tooze, *Pyridine functionalised N-heterocyclic carbene complexes of palladium*, Chem. Commun., (2000) 1247-1248
- [31] D.S. McGuinness, K. J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *Zerovalent palladium and nickel complexes of heterocyclic carbenes: oxidative addition of organic halides, carbon-carbon coupling processes, and the Heck reaction*, Organometallics, 18 (1999) 1596-1605
- [32] 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
- [33] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler)*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993

- [34] İ. Özdemir, *Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [35] B. Alıcı, *Pirimidin çekirdeği içeren tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [36] N. Gürbüz, *Geçiş metal karben komplekslerinin sentezi ve katalitik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [37] B. Binbaşıoğlu, *p-süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998
- [38] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999
- [39] M. Yiğit, *Kiral merkezli entetraaminlerin sentezi ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002
- [40] N. Gürbüz, *Polimer destekli karben kompleksleri ve özellikleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995
- [41] S. Demir, *Hacimli benzil grubu içeren diaminokarben komplekslerinin sentezi ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [42] S. Yaşar, *İşlevsel grup içeren diaminokarben kompleksleri ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004
- [43] K. Karaaslan, *1-süstitüye ve 1,3-disüstitüye perimidinlerin sentezi ve tepkimeleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003
- [44] Y. Arıkan, *İyonik sıvı katalizörlüğünde bazı organik tepkimeler ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005
- [45] B. Yiğit, *Bazik fonksiyonlu N-heterosiklik karben kompleksleri*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005
- [46] E. Orhan, *Benzimidazolidin çekirdeği içeren elektronca zengin olefinlerin sentez ve özellikleri*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001
- [47] M. Güven, *Benzimidazol türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000
- [48] S. Çelik, *Heterosiklik süstitüye bisbenzimidazolidin türevlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006
- [49] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, C. Köcher, *Metal complexes of chiral imidazoline-2-ylidene ligands*, *Organometallics*, 16 (1997) 2472-2477
- [50] W.A. Herrmann, C. Köcher, L.J. Goossen, G.R.J. Artus, *Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 1627-1636
- [51] T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler W.A. Herrmann, *A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 2490-2493
- [52] J.P. Morgan, R.H. Grubbs, *In Situ Preparation of a Highly Active N-Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalyst*, *Org. Lett.*, 2 (2000) 3153-3155

- [53] R. Dorta, E.D. Stevens, N.M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C.D. Hoff, S.P. Nolan, *Steric and electronic properties of N-heterocyclic carbenes (NHC): A detailed study on their interaction with Ni(CO)₄*, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 2485-2495
- [54] N.M. Scott, S.P. Nolan, *Stabilization of Organometallic Species Achieved by the Use of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands*, Eur. J. Inorg. Chem., (2005) 1815-1828
- [55] A. Furstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C.W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O.R. Thiel, *Comparative investigation of ruthenium-based metathesis catalysts bearing N-heterocyclic carbene (NHC) ligands*, Chem. Eur. J., 7 (2001) 3236-3253
- [56] B. Çetinkaya, S. Demir, İ. Özdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *η^6 -mesityl, η^1 -imidazolinylidene-carbene-ruthenium(II) complexes: catalytic activity of their allenylidene derivatives in alkene metathesis and cycloisomerisation reactions*, Chem. Eur. J., 9 (2003) 2323-2330
- [57] İ. Özdemir, B. Yiğit, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M.N. Tahir, C. Arıcı, *Synthesis of a water-soluble carbene complex and its use as catalyst for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, J. Organomet. Chem., 633 (2001) 27-32
- [58] 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
- [59] 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
- [60] İ. Özdemir, N. Gürbüz, Y. Gök, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Rhodium-benzimidazolidin-2-ylidene catalyzed addition of arylboronic acids to aldehydes*, Transit. Metal. Chem., 30 (2005) 367-371
- [61] M. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In situ generated rhodium-based catalyst for addition of phenylboronic acid to aldehydes*, Heteroatom Chem., 16 (2005) 461-465
- [62] M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Novel N-heterocyclic-carbene-rhodium complexes as hydrosilylation catalysts*, J. Mol. Catal. A, 241 (2005) 88-92
- [63] J.A. Mata, A.R. Chianese, J.R. Miecznikowski, M. Poyatos, E. Peris, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Reactivity differences in the syntheses of chelating N-heterocyclic carbene complexes of rhodium are ascribed to ligand anisotropy*, Organometallics 23 (2004) 1253-1263
- [64] A.M. Magill, K.J. Cavell, B.F. Yates, *Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents-theoretical predictions*, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 8717-824
- [65] M. Albrecht, J.R. Miecznikowski, A. Samuel, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Chelated Iridium(III) bis-carbene complexes as air stable catalysis for transfer hydrogenation*, Organometallics, 21 (2002) 3596-3604
- [66] C. Kocher, W. A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes*, J. Organomet. Chem., 532 (1997) 261-265
- [67] D.S. Clyne, J. Jin, E. Genest, J.C. Gallucci, T.V. RajanBabu, *First chelated chiral N-heterocyclic bis-carbene complexes*, Org. Lett, 2 (2000) 1125-1128
- [68] A.M. Magill, D.S. McGuinness, K.J. Cavell, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, A.J.P. White, B.W. Skelton, *Palladium (II) complexes containing mono-, bi- and tridentate*

carbene ligands. Synthesis, characterisation and application as catalysts in C-C coupling reactions, J. Organomet. Chem., 617-618 (2001) 546-560

[69] J.C. Garrison, R.S. Simons, J.M. Talley, C. Wesdemiotis, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Synthesis and structural characterization of an imidazolium-linked cyclophane and silver complex of an N-Heterocyclic carbene-linked cyclophane*, Organometallics, 20 (2001) 1276-1278

[70] W.A. Herrmann, *N-heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis*, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 1290-1309

[71] E. Peris, R.H. Crabtree, *New routes to carbene complexes for thermally and oxidatively robust homogeneous catalysts*, C.R. Chimie, 6 (2003) 33-37

[72] T. Weskamp, V. P. W. Bohm, W. A. Herrmann, *N-Heterocyclic carbenes: state of the art in transition-metal-complex synthesis*, J. Organomet. Chem. 600 (2000) 12-22

[73] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, *Transition metal-carbene complexes*, Chem. Rev. 72 (1972) 545-574

[74] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P. Terreros, K.P. Wainwright, *The synthesis and properties of the transannularly bonded electron-rich olefin derived from 1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane; X-ray crystal structure of the chelating cis-dicarbenerhodium(I) salt obtained therefrom*, J. Chem. Soc. Chem Commun., (1980) 1180-1181

[75] M.F. Lappert, *The coordination chemistry of electron-rich alkenes (enetetramines)*, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 185-213

[76] M. Viciano, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, A. Rossin, G. Ujague, A. Lledos, *C-H Oxidative addition of bisimidazolium salts to iridium and rhodium complexes, and N-heterocyclic carbene generation. A combined experimental and theoretical study*, Organometallics, 25 (2006) 1120-1134

[77] M. Poyatos, E. Mas-Marza, M. Sanau, E. Peris, *Synthesis and reactivity of new chelate-N-heterocyclic biscarbene complexes of ruthenium*, Inorg. Chem. 43 (2004) 1793-1798

[78] M. Viciano, E. Mas-Marza, M. Poyatos, M. Sanau, R.H. Crabtree, E. Peris, *An N-heterocyclic carbene/Iridium hydride complex from the oxidative addition of a ferrocenyl-bisimidazolium salt: Implications for synthesis*, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 444-447

[79] M. Poyatos, E. Mas-Marza, J.A. Mata, M. Sanau, E. Peris, *Synthesis, reactivity, crystal structures and catalytic activity of new chelating bisimidazolium-carbene complexes of Rh*, Eur. J. Inorg. Chem., (2003) 1215-1221

[80] M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *New Rh(I) and Rh(III) bisimidazol-2-ylidene complexes: synthesis, reactivity and molecular structures*, Inorg. Chem., 42 (2003) 2572-2576

[81] W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, M. Spiegler, *Chelating N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions*, J. Organomet. Chem. 557 (1998) 93-96

[82] S. Gründemann, M. Albrecht, J.A. Loch, J.W. Faller, R.H. Crabtree, *Tridentate carbene CCC and CNC pincer palladium(II) complexes: structure, fluxionality, and catalytic activity*, Organometallics, 20 (2001) 5485-5488

[83] M. Heckenroth, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, M. Albrecht, *Synthesis and structural analysis of palladium biscarbene complexes derived from bisimidazolium ligand precursors*, Inorg. Chim. Acta., 359 (2006) 1929-1938

- [84] A.J. Arduengo III, S.F. Gamper, J.C. Calabrese, F. Davidson, *Low-coordinate carbene complexes of nickel(0) and platinum(0)*, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 4391-4394
- [85] R. Bertani, M. Mozzon, R.A. Michelin, *Reactions of aziridine, thiirane, and oxirane with isocyanide ligands in complexes of palladium(II) and platinum(II): syntheses of neutral five-membered cyclic diamino-, aminothio-, and aminooxycarbene compounds*, Inorg. Chem. 27 (1988) 2809-2815
- [86] B. Çetinkaya, P.H. Dixneuf, M.F. Lappert, *Carbene complexes. Part VIII. Chromium(0), iron(0), rhodium(I), iridium(I), nickel(II), palladium(II), platinum(II), and gold(I) mono- and oligo-carbene species from electron-rich olefins*, J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1974) 1827-1833
- [87] R. Frankel, J. Kniczek, W. Ponikvar, H. Nöth, K. Polborn, W.P. Fehlhammer, *Homoleptic carbene complexes: Part IX Bis(imidazolin-2-ylidene-1-yl)borate complexes of palladium(II), platinum(II) and gold(I)*, Inorg. Chim. Acta., 312 (2001) 23-39
- [88] M. Hasan, I.V. Kozhevnikov, M.R.H. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner, N. Winterton, *N,N'-Dialkylimidazolium Chloroplatinate(II), Chloroplatinate(IV), and Chloroiridate(IV) Salts and an N-Heterocyclic Carbene Complex of Platinum(II): Synthesis in Ionic Liquids and Crystal Structures*, Inorg. Chem. 40 (2001) 795-800
- [89] D.S. McGuinness, K.J. Cavell, B.F. Yates, B.W. Skelton, A.H. White, *Oxidative addition of the imidazolium cation to zerovalent Ni, Pd, and Pt: A combined density functional and experimental study*, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 8317-8328
- [90] M. Muehlhofer, T. Strassner, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, *Synthesis and structural characterization of novel bridged platinum(II) biscarbene complexes*, J. Organomet. Chem. 660 (2002) 121-126
- [91] W. Chen, B. Wu, K. Matsumoto, *Synthesis and crystal structure of N-heterocyclic carbene complex of silver*, J. Organomet. Chem. 654 (2002) 233-236
- [92] D.J. Nielsen, K.J. Cavell, B.W. Skelton, A.H. White, *Tetrafluoroborate anion B-F bond activation-unusual formation of a nucleophilic heterocyclic carbene:BF₃ adduct*, Inorg. Chim. Acta., 352 (2003) 143-150
- [93] A.A. Danopoulos, A.A.D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M.B. Hursthouse, *Chelating and pincer dicarbene complexes of palladium: synthesis and structural studies*, Dalton Trans, (2003) 1009-1015
- [94] E. Peris, R. H. Crabtree, *Recent homogeneous catalytic applications of chelate and pincer N-heterocyclic carbenes*, Coord. Chem. Rev., 248 (2004) 2239-2246
- [95] S. Trofimenko, *Scorpionates: The coordination chemistry of polyrazolylborate ligands*, Imperial College Press, London, 1999
- [96] R. R. Schrock, *Transition Metal Complexes That Contain a Triamidoamine Ligand*, Acc. Chem. Res., 30 (1997) 9-16
- [97] J. Zhou, Y. Tang, *The development and application of chiral trisoxazolines in asymmetric catalysis and molecular recognition*, Chem. Soc. Rev., 34 (2005) 664-676
- [98] H.V.R. Dias, W.C. Jin, *A stable tridentate carbene ligand*, Tetrahedron Lett., 35 (1994) 1365-1366
- [99] H. Nakai, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *A new entry to N-heterocyclic carbene chemistry: synthesis and characterisation of a triscarbene complex of thallium(I)*, Chem. Commun., (2003) 24-25

- [100] P.L. Arnold, A.C. Scarisbrick, *Di- and trivalent ruthenium complexes of chelating, anionic N-heterocyclic carbenes*, *Organometallics*, 23 (2004) 2519-2521
- [101] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Dioxygen activation by a low-valent cobalt complex employing a flexible tripodal N-heterocyclic carbene ligand*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13464-13473
- [102] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Synthesis and characterization of electron-rich nickel tris-carbene complexes*, *Chem. Commun.*, (2004) 2164-2165
- [103] E. Mas-Marza, E. Peris, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Synthesis and catalytic properties of two trinuclear complexes of rhodium and iridium with the N-heterocyclic tris-carbene ligand TIMEN^{iPr}*, *Organometallics*, 24 (2005) 3158-3162
- [104] W.A. Herrmann, L.J. Goossen, C. Kocher, G.R.J. Artus, *Chiral heterocyclic carbenes in asymmetric homogeneous catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 2805-2808
- [105] W.L. Duan, M. Shi, G.B. Rong, *Synthesis of novel axially chiral Rh-NHC complexes derived from BINAM and application in the enantioselective hydrosilylation of methyl ketones*, *Chem. Commun.*, (2003) 2916-2917
- [106] W.A. Herrmann, C. Kocher, L. Goossen, L. US. Patent 6025496, 2000
- [107] R.S. Simons, P. Custer, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Formation of N-heterocyclic complexes of rhodium and palladium from a pincer silver(I) carbene complex*, *Organometallics*, 22 (2003) 1979-1982
- [108] A. Melaiye, R.S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C.A. Tessier, W.J. Youngs, *Formation of water-soluble pincer silver(I)-carbene complexes: A novel antimicrobial agent*, *J. Med. Chem.*, 47 (2004) 973-977
- [109] F.E. Hahn, M.C. Jahnke, V.G. Benitez, D.M. Morales, T. Pape, *Synthesis and catalytic activity of pincer type bis(benzimidazolin-2-ylidene) palladium complexes*, *Organometallics*, 24 (2005) 6458-6463
- [110] M. Poyatos, J.A. Mata, E. Falomir, R.H. Crabtree, E. Peris, *New ruthenium(II) CNC-pincer bis(carbene) complexes: synthesis and catalytic activity*, *Organometallics*, 22 (2003) 1110-1114
- [111] G.W. Parshall, S.D. Ittel, *Homogeneous catalysis*, second ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992
- [112] B. Corlins, W.A. Herrmann, *Applied Homogenous catalysis with organometallic compounds*, VCH, New York, 1996
- [113] P. Garrou, *DELTA-R-ring contributions to phosphorus-31 NMR parameters of transition-metal-phosphorus chelate complexes*, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229-266
- [114] A.J. Arduengo III, *Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew*, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 913-921
- [115] *Metal-catalyzed cross-coupling reactions* (Eds.: F. Diederich, P.J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [116] J.F. Hartwig, *Transition metal catalyzed synthesis of arylamines and aryl ethers from aryl halides and triflates: scope and mechanism*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 2046-2067

- [117] *Transition metals for organic synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [118] J.K. Stille, *The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles [new synthetic methods (58)]*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 508-524
- [119] N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2457-2483
- [120] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Highly selective cross-coupling reactions of organosilicon compounds mediated by fluoride ion and a palladium catalyst*, *Synlett*, (1991) 845-853
- [121] A.C. Hiller, G.A. Grasa, M.S. Viciu, H.M. Lee, C. Yang, S.P. Nolan, *Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene system*, *J. Organomet. Chem.* 653 (2002) 69-82
- [122] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases*, *Synth. Commun.*, 11 (1981) 513-519
- [123] D.W. Old, J.P. Wolfe, S.L. Buchwald, *A highly active catalyst for palladium-catalyzed cross-coupling reactions: room-temperature Suzuki couplings and amination of unactivated aryl chlorides*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9722-9723
- [124] A.F. Little, G.C. Fu, *A convenient and general method for Pd-catalyzed Suzuki cross-couplings of aryl chlorides and arylboronic acids*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 3387-3388
- [125] İ. Özdemir, B. Alici, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *In situ generated palladium catalysts bearing 1,3-dialkylperimidin-2-ylidene ligands for Suzuki reactions of aryl chlorides*, *J. Mol. Catal. A*, 217 (2004) 37-40
- [126] 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
- [127] İ. Özdemir, S. Demir, S. Yaşar, B. Çetinkaya, *Palladium-catalyzed Suzuki reaction of aryl chlorides in aqueous media using 1,3-dialkylimidazolidin-2-ylidene ligands*, *Appl. Organomet. Chem.*, 19 (2005) 55-58
- [128] C.J. Mathews, P.J. Smith, T. Welton, *Palladium catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids*, *Chem. Commun.*, (2000) 1249-1250
- [129] G.W. Kabalka, R.M. Pagni, C.M. Hair, *Solventless Suzuki coupling reactions on palladium-doped KF/Al_2O_3* , *Org. Lett.*, 1 (1999) 1423-1425
- [130] N.A. Bumagin, V.V. Bykov, *Ligandless palladium catalyzed reactions of arylboronic acids and sodium tetraphenylborate with aryl halides in aqueous media*, *Tetrahedron*, 53 (1997) 14437-14450
- [131] C. Zhang, J. Huang, M.L. Trudell, S.P. Nolan, *Palladium-imidazol-2-ylidene complexes as catalysts for facile and efficient Suzuki cross-coupling reactions of aryl chlorides with arylboronic acids*, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 3804-3805
- [132] G.A. Grasa, M.S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M.L. Trudell, S.P. Nolan, *Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions mediated by palladium/imidazolium salt systems*, *Organometallics*, 21 (2002) 2866-2873

- [133] İ. Özdemir, S. Yaşar, S. Demir, B. Çetinkaya, *Suzuki reaction of aryl chlorides using saturated N-heterocarbene ligands*, Heteroatom Chem., 16 (2005) 557-561
- [134] 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
- [135] 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
- [136] R. Kılınçarslan, *4,5-Dihydro and disubstituted imidazolidin derivatives*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2005
- [137] A. Suzuki, *Carbon-carbon bonding made easy*, Chem. Commun., (2005) 4759-4763
- [138] V. Farina, *New perspectives in the cross-coupling reactions of organostannanes*, Pure & Appl. Chem., 68 (1996) 73-78
- [139] G.A. Grasa, S.P. Nolan, *Palladium/imidazolium salt catalyzed coupling of aryl halides with hypervalent organostannates*, Org. Lett., 3 (2001) 119-122
- [140] 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
- [141] R.J.P. Corriu, J.P. Masse, *Activation of Grignard Reagents by Transition-metal Complexes. A New and Simple Synthesis of trans-Stilbenes and Polyphenyls* J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1972) 144
- [142] V.P.W. Böhm, T. Weskamp, C.W.K. Gstöttmayr, W.A. Herrmann, *Nickel-catalyzed cross-coupling of aryl chlorides with aryl grignard reagents*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 39 (2000) 1602-1604
- [143] J. Huang, S.P. Nolan, *Efficient cross-coupling of aryl chlorides with aryl grignard reagents (Kumada reaction) mediated by a palladium/imidazolium chloride system*, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 9889-9890
- [144] K. Maeda, E.J. Farrington, E. Galardon, B.D. John, J.M. Brown, *Competing regiochemical pathways in the Heck arylation of 1,2-Dihydronaphthalene*, Adv. Synth. Catal., 344 (2002) 104-109
- [145] R. Deeth, A. Smith, K.K. Hii, J.M. Brown, *The Heck olefination reaction; A DFT study of the elimination pathway*, Tetrahedron Lett., 39 (1998) 3229-3232
- [146] M. Beller, T.H. Riermeier, *Palladium-catalyzed reactions for fine chemical synthesis, 4 phosphapalladacycle-catalyzed Heck reactions for efficient synthesis of trisubstituted olefins: Evidence for palladium(0) intermediates*, Eur. J. Inorg. Chem., (1998) 29-35
- [147] H. Türkmen, *C-C bond formation with N-heterocyclic carbene complexes*, Doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2006
- [148] Y. Gök, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Benzimidazolin-2-ylidene-palladium-catalysed coupling reactions of aryl halides*, Appl. Organomet. Chem., 19 (2005) 870-874

- [149] J.A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Structural and catalytic properties of chelating bis- and tris-N-heterocyclic carbenes*, *Coord. Chem. Rev.*, 251 (2007) 841-859
- [150] M.V. Baker, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams, *Palladium carbene complexes derived from imidazolium-linked ortho-cyclophanes*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2001) 111-120
- [151] J. Liu, Y. Zhao, L. Li, T.Y. Zhang, H. Zhang, *Imidazolylidene carbene ligated palladium catalysis of the Heck reaction in the presence of air* *Org. Biomol. Chem.*, 1 (2003) 3227-3231
- [152] M.V. Baker, D.H. Brown, P.V. Simpson, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams, *Palladium, rhodium and platinum complexes of ortho-xylyl-linked bis-N-heterocyclic carbenes: Synthesis, structure and catalytic activity*, *J. Organomet. Chem.*, 691 (2006) 5845-5855
- [153] J.W. Grissom, G.U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *The chemistry of enediyne, enyne allenes and related compounds*, *Tetrahedron*, 52 (1996) 6453-6518
- [154] K.T. Wong, C.C. Hsu, *Control of the arrangement of dipolar orientation of pyrimidine inside the conjugated backbone*, *Org. Lett.*, 3 (2001) 173-175
- [155] S.X. Liu, C. Michel, M. Schmittel, *A highly regioselective Sonogashira coupling as a key step in the preparation of the first phenanthroline with two diverse reactive groups in 3,8-positions*, *Org. Lett.*, 2 (2000) 3959-3962
- [156] S.L. Buchwald, C. Mauger, G. Mignani, U. Scholz, *Industrial-scale palladium-catalyzed coupling of aryl halides and amines-A personal account*, *Adv. Synth. Catal.*, 348 (2006) 23-39
- [157] T. Kawano, M. Suehiro, I. Ueda, *Synthesis and inclusion properties of 6,6'-Bi(benzof[b]fluoren-5-yl) derivative by cycloaromatization*, *Chemistry Letters*, 35 (2006) 58-59
- [158] M. Botta, V. Summa, F. Corelli, G. DiPietro, P. Lombardi, *Synthesis of aryl 2-benzofuranyl and aryl 2-indolyl carbinols of high enantiomeric purity via palladium-catalyzed heteroannulation of chiral arylpropargylic alcohols*, *Tetrahedron: Asymmetry*, 7 (1996) 1263-1266
- [159] M. Ueda, N. Miyaura, *Rhodium-catalyzed phenylation of N-arylsulfonyl aldimines with sodium tetraphenylborate or trimethyl(phenyl)stannane*, *J. Organomet. Chem.*, 595 (2000) 31-35
- [160] C. Moreau, C. Hague, A.S. Weller, C.G. Frost, *Rhodium-catalysed aryl transfer to aldehydes: counterion effects with nitrogen containing ligands*, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 6957-6960
- [161] A. Fürstner, H. Krause, *Practical method for the rhodium-catalyzed addition of aryl- and alkenylboronic acids to aldehydes*, *Adv. Synth. Catal.*, 343 (2001) 343-350
- [162] İ. Özdemir, S. Yaşar, B. Çetinkaya, *Ruthenium(II) N-heterocyclic carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones*, *Transit. Metal. Chem.*, 30 (2005) 831-835
- [163] M. Yiğit, B. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones*, *Appl. Organomet. Chem.*, 20 (2006) 322-327

- [164] E. Mas-Marza, M. Poyatos, M. Sanau, E. Peris, *Carbene complexes of rhodium and iridium from tripodal N-heterocyclic carbene ligands: synthesis and catalytic properties*, Inorg. Chem., 43 (2004) 2213-2219
- [165] R.H. Grubbs, M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, *Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands*, Org. Lett., 1 (1999) 953-956
- [166] A. Fürstner, *Olefin metathesis and beyond*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 39 (2000) 3012-3043
- [167] M.G. Gardiner, W.A. Herrmann, C.P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *Dicationic chelating N-heterocyclic carben complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C₂H₄ and CO*, J. Organomet. Chem, 572 (1999) 23-41
- [168] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P.H. Dixneuf, *New (carbene) ruthenium arene complexes: Preparation and uses in catalytic synthesis*, Organometallics, 15 (1996) 2434-2439
- [169] B. Çetinkaya, İ. Özdemir, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3-dimethylfuran*, J. Mol. Catal A, 118 (1997) L1-L4
- [170] 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
- [171] D.D. Perrin, W.F.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press Ltd, Sec. Ed (1980)
- [172] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorganic Syntheses*, 21 (1982) 74
- [173] İ.Özdemir, Y. Gök, N. Gürbüz, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, *Suzuki-Miyaura reaction of unactivated aryl chlorides using benzimidazol-2-ylidene ligands*, Synthetic Commun., 34 (2004) 4135-4144

ÖZGEÇMİŞ

Serpil Demir, 1976 yılında Malatya’ da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya’ da tamamladı. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne kayıt yaptırdı ve 1998 yılında aynı bölümden birincilikle mezun oldu. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün açmış olduğu Yüksek Lisans sınavını Kimya Anabilim Dalında kazandı ve 2001 yılında bu çalışmasını tamamladı. 2001 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Doktora eğitimine başladı. 1999 yılından beri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün Anorganik Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçların bazıları aşağıda verilen SCI’ de yer alan dergilerde yayınlanmıştır.

- 1) İ.Özdemir, B. Çetinkaya, S. Demir, N. Gürbüz, *Palladium-catalyzed Suzuki Miyaura reaction using saturated N-heterocarbene ligands*, Catalysis Lett., 97 (2004) 37-40.
- 2) S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Use of bis(benzimidazolium) – palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides*, Appl. Organomet. Chem., 20 (2006) 254-259
- 3) İ. Özdemir, S. Demir, B. Çetinkaya, *Palladium-Catalyzed Heck Reaction of Aryl Bromides in Aqueous Media Using Tris(N-Heterocyclic Carbene) Ligands*, Synlett, 6 (2007) 889-892.