T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ AMİNASYON

MURAT KALOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2011

Annem é…

Tezin Başlığı: ***N*-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon**

Tezi Hazırlayan: Murat KALOĞLU

Sınav Tarihi: 15.08.2011

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Bülent ALICI

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR (Danışman)

Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘‘*N*-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon’’ 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.

Murat KALOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-HETEROSİKLİK KARBEN KATALİZLİ
AMİNASYON

Murat KALOĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xvi + 111 sayfa

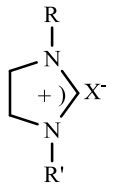
2011

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Geçiş metalleri için *N*-heterosiklik karbenlerin ligant olarak kullanımı son yıllarda oldukça yaygın hale gelmiştir. Bu ligantlar ile sentezlenen kompleksler metatez, furan oluşumu, polimerizasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon ve eşleşme reaksiyonlarında oldukça iyi katalitik aktivite göstermektedir. Metal-NHC kompleksleri benzerleri olan metal-fosfin komplekslerine oranla daha kararlı ve kokusuzdur. Ayrıca çoğu kimyasal reaksiyonda 100 ile 1000 kat arasında daha fazla aktivite gösterdiği bilinmektedir. *N*-heterosiklik karbenler, benzerleri olan fosfin ligantlarından daha iyi kimyasal davranış sergilemeleri, kolay sentezlenebilir olmaları, toksit olmamaları ve fosfinlere alternatif olarak kullanılmaları gibi sebeplerden dolayı homojen kataliz kimyasına yenilik getirmiştir. Bu gibi özellikleri nedeniyle *N*-heterosiklik karbenler endüstriyel, kimyasal ve farmasötik gibi birçok farklı sahada uygulama alanı bulmuştur. Geçiş metal katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları ile karbon-heteroatom bağ oluşumu son yıllarda ilgi çeken önemli konulardan biri olmuştur. Aromatik C-N bağlarının oluşumu özellikle farmasötik ve tarımsal kimyada ilgi çeken bileşiklerin sentezlenmesi için çok önemlidir. Bu amaçla tez kapsamında sübstitüye azolyum tuzları sentezlenmiş ve bu tuzların palladyum kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karbenlerin C-N bağ oluşumu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

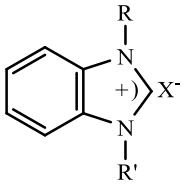
Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

1) Tez kapsamında imidazolidinyum **(1a,b)** ve benzimidazolyum **(2a-j)** tuzları sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



(1)

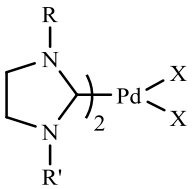
	R	R'	X
1a	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
1b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl



(2)

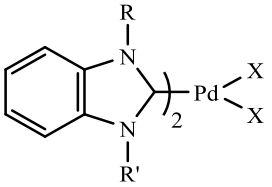
	R	R'	X
2a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
2c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
2d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
2e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-2	Cl
2f	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-3	Cl
2g	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2h	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2i	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2j	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl

2) Literatüre uygun olarak hazırlanan imidazolidinyum halojenür karben öncüllerinin baz ile etkileştirilmesinden elde edilen NHC'ler, $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ kompleksi ile etkileştirilerek karşılık gelen Pd-NHC kompleksleri **(5a-c)** hazırlanmıştır. Tez kapsamında sentezlenen benzimidazolyum halojenür karben öncüllerinin ise $Pd(OAc)_2$ ile etkileştirilmesinden karşılık gelen Pd-NHC kompleksleri **(6a-e)** sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm komplekslerin yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.



(5)

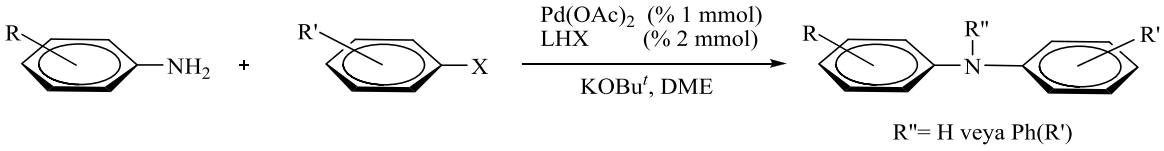
	R	R'	X
5a	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
5b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Cl
5c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Cl

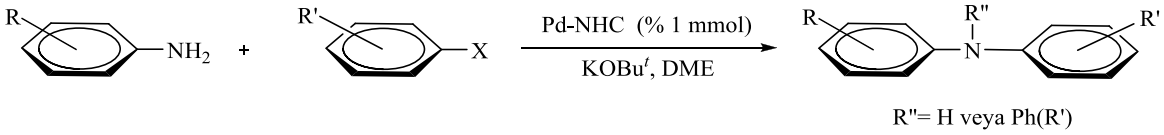


(6)

	R	R'	X
6a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
6b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
6c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
6d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
6e	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br

3) Sentezlenen azolyum tuzlarının (LHX), $Pd(OAc)_2$ ile tepkime ortamında oluşturduğu karbenlerin ve sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.





ANAHTAR KELİMELER: *N*-heterosiklik karben, *N*-heterosiklik karben kompleksi, aminasyon, katalitik aktivite, imidazolidin, benzimidazol.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

N-HETEROCYCLIC CARBENE CATALYZED AMINATION

Murat KALOĞLU

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xvi + 111 pages

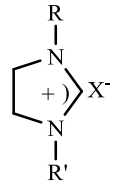
2011

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

N-heterocyclic carbenes as transition metals have attracted lots of attention in recent years, due to their catalitic activities in metathesis, furan formation, polimerization, hydrosilylation, hydrogenation and coupling reactions. Metal-NHC complexes were more stable than corresponding phospine analogues and odorless, as well as their catalitic activity in many chemical reactions is 100 to 1000 times higher than phospine analogues. *N*-Heterocyclic carbenes introduced the innovation of the chemistry of homogeneous catalysis due to the fact that they exhibit better chemical behaviour than the corresponding analogues. NHC complexes, unlike phospine analogues show improved chemical properties, easy preparation and are non toxic; thus they have found many applications in catalysis and synthetic chemistry. The carbon-heteroatom bond formation with transition metal catalyzed cross-coupling reactions has been one of the important issues of interest in recent years. The formation of aromatic C-N bonds is very important for the synthesis of interested compounds especially in pharmaceutical and agricultural chemistry. Therefore in this study, substituted azolium salts have been syhthesized and palladium complexes have been prepared for the investigation of their activities.

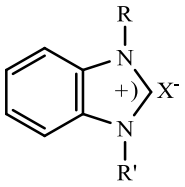
The results of this study could be summarized in three main sections:

1) In the first chapter, imidazolidinium **(1a,b)** and benzimidazolium salts **(2a-j)** were prepared and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.



(1)

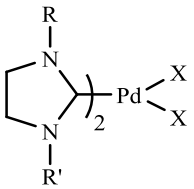
	R	R'	X
1a	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
1b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl



(2)

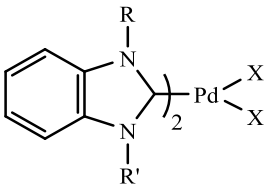
	R	R'	X
2a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
2c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
2d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
2e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-2	Cl
2f	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-3	Cl
2g	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2h	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2i	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2j	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl

2) The NHCs, prepared by the base interaction of halide carbene precursors, were reacted with $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ resulting in corresponding Pd-NHC complexes **(5a-c)**. Also the corresponding Pd-NHC complexes **(6a-e)**, prepared in this study, from synthesized benzimidazolium halide carbene precursors reacted with $Pd(OAc)_2$. All complexes were structurally elucidated by means of spectroscopy.



(5)

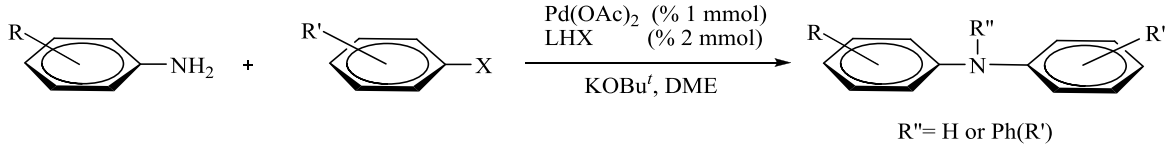
	R	R'	X
5a	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
5b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Cl
5c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Cl



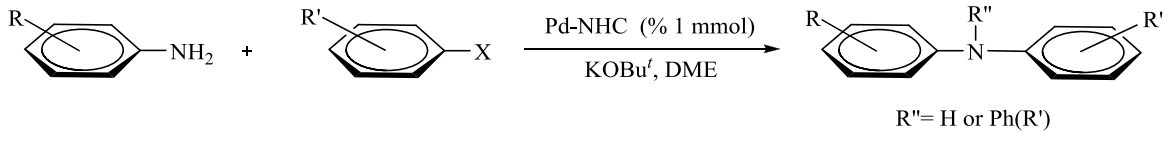
(6)

	R	R'	X
6a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
6b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
6c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
6d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
6e	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br

3) In the last chapter, catalytic activities of Pd-NHC complexes and carbenes formed *in situ* in the presence of $Pd(OAc)_2$ and prepared azolium salts have been tested in amination reactions.



R"= H or Ph(R')



R"= H or Ph(R')

KEYWORDS: *N*-heterocyclic carbene, *N*-heterocyclic carbene complexes, amination, catalytic activity, imidazolidine, benzimidazole.

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Serpil DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her türlü konuda yardımını gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı doktora öğrencilerinden Nazan TEMELLİ'ye ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emeği bulunan, ilgisini, desteğini ve teşviğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli anneme teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Bu çalışmayı gerçekleştirmemde 2009/46 no'lu ve ''*N*-Heterosiklik Karben Katalizli Aminasyon'' başlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	ONUR SÖZÜ……	i
	ÖZET…….....	ii
	ABSTRACT……	v
	TEŞEKKÜR……	viii
	İÇİNDEKİLER…….....	ix
	ŞEKİLLER DİZİNİ……..	xiii
	ŞEMALAR DİZİNİ……..	xiv
	ÇİZELGELER DİZİNİ…….	xv
	SİMGELER VE KISALTMALAR……..	xvi
1.	GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER…….....	1
1.1	Metal-Karben Kompleksleri…….....	2
1.1.1	Fischer karben kompleksleri ……...	2
1.1.2	Schrock karben kompleksleri……..	3
1.2	*N*-Heterosiklik Karbenler…….	3
1.3	Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi……..	6
1.3.1	Transmetalasyon……..	7
1.3.2	Azolyum tuzlarının deprotonasyonu……..	8
1.3.3	Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu…….	9
1.3.4	Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi……	10
1.4	NHC'lerin Uygulama Alanları…….....	11
1.4.1	C-C bağ oluşum reaksiyonları…….	11
1.4.1.1	Mizoroki-Heck eşleşmesi…….....	13
1.4.1.2	Suzuki-Miyaura eşleşmesi…….....	15
1.4.1.3	Negishi eşleşmesi…….....	16
1.4.1.4	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi…….	16
1.4.1.5	Stille eşleşmesi……	17
1.4.1.6	Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi……..	17
1.4.1.7	Hiyama eşleşmesi……..……..	18
1.4.2	Olefin metatezi……	18
1.4.3	Siklopropanasyon……...	20

1.4.4 Hidrosilasyon…….. 20
1.4.5 Hidrojenasyon……. 21
1.4.6 Hidroformilasyon……..... 22
1.4.7 Arilasyon……. 22
1.4.8 Furan sentezi……..... 23
1.4.9 C-H aktivasyonu……. 23
1.5 Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu) Reaksiyonları……. 24
1.5.1 Aminasyon reaksiyonlarının ilk uygulamaları……... 24
1.5.2 Buchwald-Hartwig aminasyonu……. 25
1.5.3 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonları…… 26
1.5.4 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında ligandın seçimi…….. 27
1.5.4.1 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında hacimli ve elektronca zengin ligantların uygulamaları……... 28
1.5.4.2 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında Buchwald-Hartwig ligantlarının uygulamaları…… 29
1.5.4.3 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında NHC ligantlarının uygulamaları……..... 31
1.6 Çalışmanın Amacı…… 34
2. MATERYAL VE YÖNTEM……... 35
2.1 İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi……... 36
2.1.1 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)etilendiamin……. 36
2.1.2 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin……..... 36
2.1.3 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil) imidazolidinyum bromür, **1a**…… 37
2.1.4 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)etilendiamin……..... 37
2.1.5 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin……... 38
2.1.6 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, **1b**……..... 38
2.2 Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi……. 39
2.2.1 *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol……. 39
2.2.2 1,3-bis(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, **2a**……... 39
2.2.3 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür,

	2b…….	40
2.2.4	1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **2c**……...	40
2.2.5	1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazolyum klorür, **2d**…….....	41
2.2.6	1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2e**……...	41
2.2.7	1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, **2f**……	42
2.2.8	*N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol……	42
2.2.9	1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, **2g**…….	43
2.2.10	*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol……	43
2.2.11	1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil) benzimidazolyum bromür, **2h**……..	44
2.2.12	*N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol ……..	44
2.2.13	1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil) benzimidazolyum bromür, **2i**…….	45
2.2.14	*N*-(4-metilbenzil)benzimidazol…….	45
2.2.15	1-(4-metilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **2j**……	46
2.3	İmidazolidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi……..	46
2.3.1	Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], **4a**……..	47
2.3.2	Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden], **4b**…….....	47
2.3.3	Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-(*tert*-bütil)benzil)imidazolidin -2-iliden], **4c**…….	47
2.4	İmidazolidin-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi……	47
2.4.1	Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin -2-iliden]palladyum(II), **5a**…….....	47
2.4.2	Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin -2-iliden]palladyum(II), **5b**……..	48

2.4.3 Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-(*tert*-bütil)benzil)imidazolidin -2-iliden]palladyum(II), **5c**…… 48
2.5 Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi……... 49
2.5.1 Dibromo-bis[1,3-bis(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **6a**……... 49
2.5.2 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol -2-iliden]palladyum(II), **6b**…….. 50
2.5.3 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metoksibenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **6c**…….. 50
2.5.4 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **6d**…….. 51
2.5.5 Dibromo-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **6e**……. 51
2.6 C-N Bağ Oluşumu……. 52
2.6.1 Azolyum tuzlarının *in situ* koşullarda kullanımı……. 52
2.6.2 Pd-NHC komplekslerinin kullanımı…… 52
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…….. 53
3.1 Azolyum Tuzlarının Sentezi…… 53
3.2 Pd-NHC Komplekslerinin Sentezi…… 79
3.3 Azolyum Tuzlarının Aminasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi……... 96
3.4 Pd-NHC Komplekslerinin Aminasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi……... 99
4. SONUÇ VE ÖNERİLER…….. 103
5. KAYNAKLAR…….. 105
ÖZGEÇMİŞ……... 111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Karbenlerin sınıflandırılması…….....	1
Şekil 1.2	Fischer türü karbenlerin metale bağlanması…….....	2
Şekil 1.3	Schrock türü karbenlerin metale bağlanması.....	3
Şekil 1.4	*N*-heterosiklik karbenlerin metale bağlanması. ……..	4
Şekil 1.5	Günümüze kadar sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karben türleri……	6
Şekil 1.6	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd NHC kompleksleri…...	19
Şekil 3.1	**1a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……	55
Şekil 3.2	**1b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……	57
Şekil 3.3	**2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	59
Şekil 3.4	**2b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	61
Şekil 3.5	**2c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	63
Şekil 3.6	**2d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	65
Şekil 3.7	**2e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……	67
Şekil 3.8	**2f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları …….....	69
Şekil 3.9	**2g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	71
Şekil 3.10	**2h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……..	73
Şekil 3.11	**2i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ..……..	75
Şekil 3.12	**2j** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	77
Şekil 3.13	**5a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	80
Şekil 3.14	**5b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……	82
Şekil 3.15	**5c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları …….....	84
Şekil 3.16	**6a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.....	86
Şekil 3.17	**6b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	88
Şekil 3.18	**6c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……	90
Şekil 3.19	**6d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……...	92
Şekil.3.20	**6e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ……	94

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Metal-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri…….	7
Şema 1.2	Transmetalasyon yöntemiyle Metal-NHC komplekslerinin sentezi…	8
Şema 1.3	Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları……	12
Şema 1.4	Pd-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim…….....	13
Şema 1.5	Heck eşleşmesine ait genel katalitik çevrim.…….....	14
Şema 1.6	Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim……...	27
Şema 1.7	σ-aril-Pd-amit ara ürününün oluşumu.…….	27
Şema 1.8	Pd-DPPF katalitik sistemi kullanılarak elde edilen bazı ürünler…….	29
Şema 2.1	Sentezlenen elektronca zengin olefinler……..	46
Şema 3.1	Sentezlenen azolyum tuzlarının ve palladyum komplekslerinin genel gösterimi…….	53
Şema 3.2	Sentezlenen imidazolidinyum tuzları…….	53
Şema 3.3	Sentezlenen benzimidazolyum tuzları…….	54
Şema 3.4	Sentezlenen imidazolidin-2-iliden-palladyum pompleksleri……...	79
Şema 3.5	Sentezlenen benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri……..	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

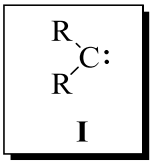
Çizelge 3.1	**1a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……..	55
Çizelge 3.2	**1b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri…….	57
Çizelge 3.3	**2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……..	59
Çizelge 3.4	**2b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri…….	61
Çizelge 3.5	**2c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……..	63
Çizelge 3.6	**2d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri……..	65
Çizelge 3.7	**2e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	67
Çizelge 3.8	**2f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri ……..	69
Çizelge 3.9	**2g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	71
Çizelge 3.10	**2h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	73
Çizelge 3.11	**2i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri ……..	75
Çizelge 3.12	**2j** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri ……..	77
Çizelge 3.13	**5a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	80
Çizelge 3.14	**5b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	82
Çizelge 3.15	**5c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	84
Çizelge 3.16	**6a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	86
Çizelge 3.17	**6b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	88
Çizelge 3.18	**6c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	90
Çizelge 3.19	**6d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	92
Çizelge 3.20	**6e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri …….	94
Çizelge 3.21	İmidazolidinyum tuzlarının katalitik aktiviteleri……...	97
Çizelge 3.22	Benzimidazolyum tuzlarının katalitik aktiviteleri…….	98
Çizelge 3.23	İmidazolidin-2-iliden-Pd komplekslerinin katalitik aktiviteleri……	100
Çizelge 3.24	Benzimidazol-2-iliden-Pd komplekslerinin katalitik aktiviteleri…..	101

SİMGELER VE KISALTMALAR

NHC	*N*-heterosiklik karben
THF	Tetrahidrofuran
DME	Dimetoksietan
DMF	Dimetilformamit
DCM	Diklorometan
Et_2O	Dietil eter
EtOH	Etil alkol
DMSO	Dimetilsülfoksit
Kat.	Katalizör
$KOBu^t$	Potasyum tersiyer bütoksit
Ph	Fenil
Ar	Aril
Me	Metil
Et	Etil
OMe	Metoksi
Mes	Mesitil
e.n.	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
MS	Kütle spektrometresi
o-	Orto
m-	Meta
p-	Para
ezo	Elektronca zengin olefin
K	Kelvin
^oC	Santigrat derece

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Karbenler **(I)** değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran, oktedini tamamlamamış iki koordinasyonlu nötral bileşiklerdir ve genellikle kısa ömürlü reaktif türler olarak bilinirler [1]. Bu bileşiklerde karben karbonu üzerinde ortaklanmamış bir çift elektron bulunur.



I

Karbenlerin varlığı ilk olarak 1903 yılında Eduard Buchner tarafından toluen ile etil diazoasetatın siklopropanasyonu çalışmalarında ortaya atılmıştır [2]. 1912 yılında Hermann Staudinger, diazometan ve metileni etkileştirerek alkenleri siklopropanlara dönüştürmeyi başarmıştır [3]. 1954 yılında Doering, diklorokarbenleri kullanarak karbenlerin sentetik özelliklerini araştırmıştır [4].

Karbenler; singlet karbenler ve triplet karbenler olmak üzere iki sınıfa ayrılır (şekil 1.1).



Singlet Karben Triplet Karben

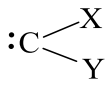
Şekil 1.1 Karbenlerin sınıflandırılması.

Singlet karbenlerde ortaklanmamış elektronlar spinleri birbirine zıt yönde olacak şekilde aynı orbitalde bulunur ve karben karbonu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. Triplet karbenlerde ise ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunur ve karben karbonu sp hibritleşmesi yapmıştır.

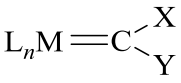
Singlet karbenler sahip olduğu ortaklanmamış elektron çifti sayesinde nükleofil olarak davranabilirken boş p orbitallerine elektron alarak elektrofilik özellik de gösterebilir. Triplet karbenler ise radikallerden beklenen davranışları sergiler ve genel olarak nükleofil gibi davranırlar.

1.1 Metal-Karben Kompleksleri

Karbenlerin geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanması sonucu metal-karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) oluşur.



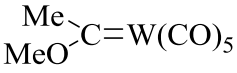
Karben



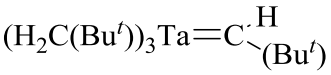
Metal-Karben Kompleksi

Burada M; geçiş metalini, L; karben dışındaki ligantların tümünü, X ve Y ise karben karbonuna bağlı sübstitüyentleri göstermektedir.

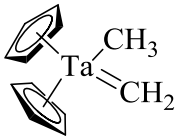
İlk metal-karben kompleksi **(II)** 1964 yılında E. O. Fischer tarafından sentezlenmiştir [5]. Daha sonra Schrock 1974 yılında ilk alkiliden kompleksini **(III)** ve 1975 yılında ilk metilen kompleksini **(IV)** sentezlemiştir [6].



II



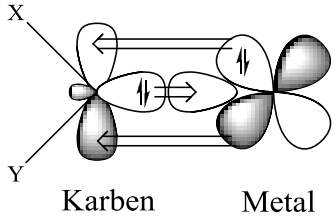
III



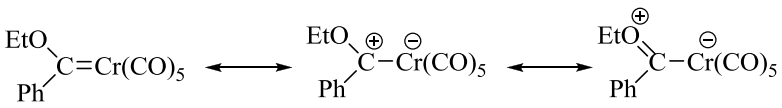
IV

1.1.1 Fischer karben kompleksleri

Fischer karben kompleksleri singlet yapıda bulunan elektrofilik bir karben karbonuna sahiptir. Fischer karbenler genellikle π-alıcı özellik gösterirler ve periyodik tablonun orta ve son sıra geçiş metalleri ile [Fe(0), Mo(0), Cr(0)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal düşük oksidasyon basamağına sahiptir. Genel olarak X: alkil, aril; Y: O, N, S veya X ve Y: O, N, S gruplarını içerir (şekil 1.2).



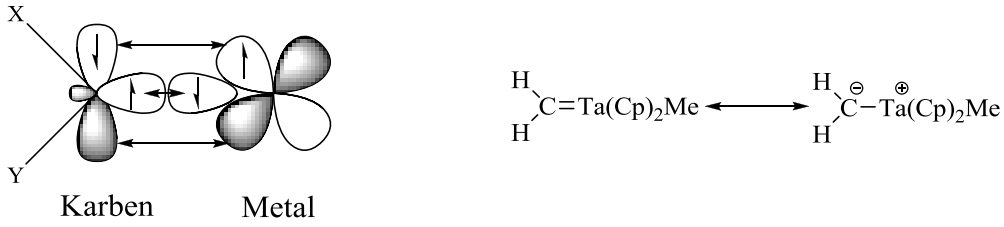
Karben Metal



Şekil 1.2 Fischer türü karbenlerin metale bağlanması.

1.1.2 Schrock karben kompleksleri

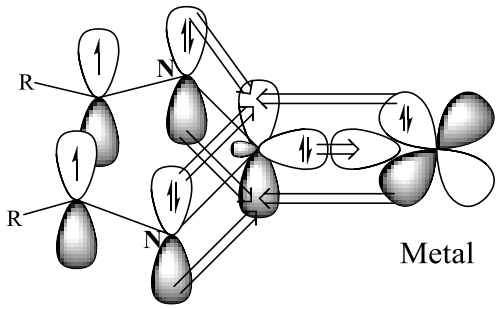
Schrock karben komplesleri triplet yapıda bulunan nükleofilik bir karben karbonuna sahiptir. Schrock karbenler genellikle iyi σ-alıcı ve iyi π-geri verici özellik gösterirler ve periyodik tablonun ilk sıra geçiş metalleri ile [Ti(IV), Ta(V)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben kompleksindeki metal yüksek oksidasyon basamağına sahiptir. Genel olarak X ve Y: alkil, aril grupları ve hidrojen atomu içerir (şekil 1.3).



Şekil 1.3 Schrock türü karbenlerin metale bağlanması.

1.2 *N*-Heterosiklik Karbenler

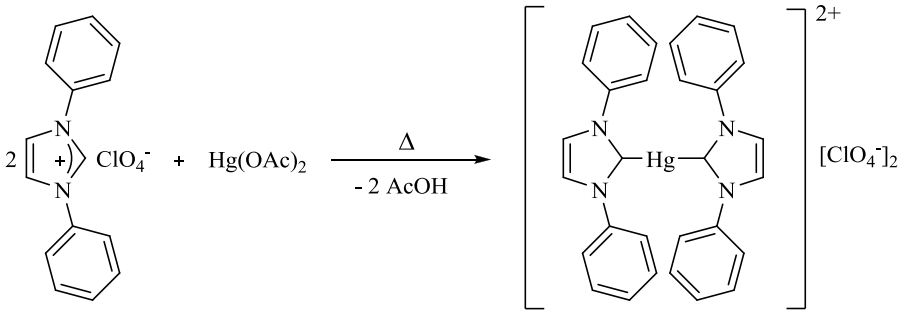
N-heterosiklik karbenler kararlı amino karbenlerin en yaygın ve en önemli grubunu oluşturur [7]. Karben karbonu halkanın bir parçasıdır ve en az bir azot atomuna komşudur. En yaygın NHC'ler beş üyeli olanlardır, fakat altı ve yedi üyeli olanlar da bilinmektedir. NHC'ler güçlü σ-donör ve zayıf π-akseptör özelliğe sahiptir. Böylece koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissossiye olmazlar. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar π bağı yolu ile karben karbonuna iletilirken, metal atomu π-geri bağlanması ile metal-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur (şekil 1.4). Ayrıca NHC'ler azot atomuna bağlı sübstitüyentlerin değiştirilmesi ile sterik ve elektronik açıdan en uygun karbenin hazırlanmasına imkan verir [8,9]. Metal-NHC bağı çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır ve kolay kolay bozunmaz. Bu ve buna benzer birçok özelliği düşünüldüğünde NHC'ler metal-karben komplekslerinin hazırlanmasında önemli bir yere sahiptir. NHC ligandı içeren metal kompleksleri birçok kimyasal reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır ve benzerleri olan fosfin komplekslerine oranla daha iyi aktivite gösterdikleri bilinmektedir.



NHC

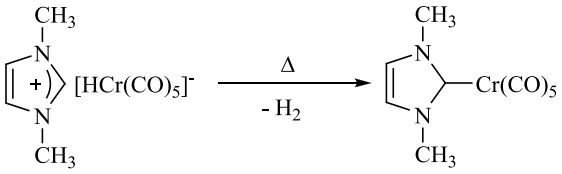
Şekil 1.4 *N*-heterosiklik karbenlerin metale bağlanması.

NHC'lerin keşfi 1960'lı yıllarda Wanzlick ve Öfele ile başlamıştır. 1968 yılında *N*-heterosiklik karben komplekslerini ilk olarak Wanzlick **(V)** ve Öfele **(VI)** birbirinden bağımsız olarak sentezlemişlerdir (1.1-1.2) [10,11].



(1.1)

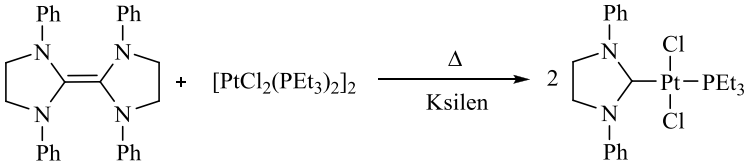
V



(1.2)

VI

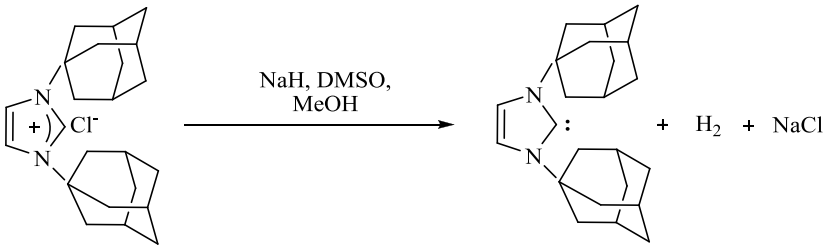
1971 yılında Lappert, elektronca zengin olefinler ile geçiş metal komplekslerini ısıtarak *N*-heterosiklik karben kompleksini **(VII)** sentezlemiştir (1.3) [12].



(1.3)

VII

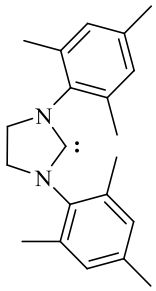
İzole edilebilen ilk serbest *N*-heterosiklik karben **(VIII)** 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (1.4) [13]. Sentezlenen bu karben, azot atomları üzerinde hacimli adamantil grupları taşıyan doymamış bir bileşik olması bakımından hem sterik hem de elektronik özellikleri sayesinde karbenin dimerleşmesini önlemiş ve kararlı bir yapıya sahip olmasında önemli rol oynamıştır.



(1.4)

VIII

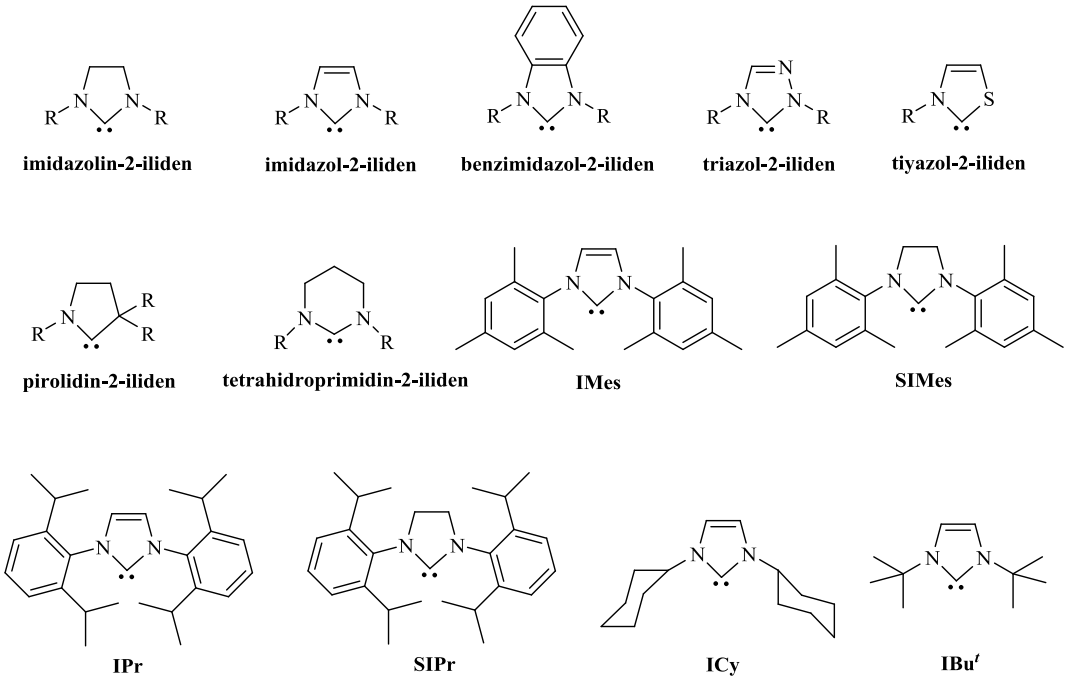
1995 yılında Arduengo ve arkadaşları tarafından ilk doymuş NHC **(IX)** sentezlenmiştir (1.5) [14]. Daha sonraki yıllarda karbenlerin kararlılığı üzerinde sterik veya elektronik olarak hangi faktörlerin rol oynadığı konusunda birçok araştırma yapılmıştır [15-17].



(1.5)

IX

Günümüze kadar çok farklı yapıda ve özellikte *N*-heterosiklik karben ve bunların geçiş metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen *N*-heterosiklik karbenlerden bazıları şekil 1.5'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Günümüze kadar sentezlenen bazı *N*-heterosiklik karben türleri.

1.3 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

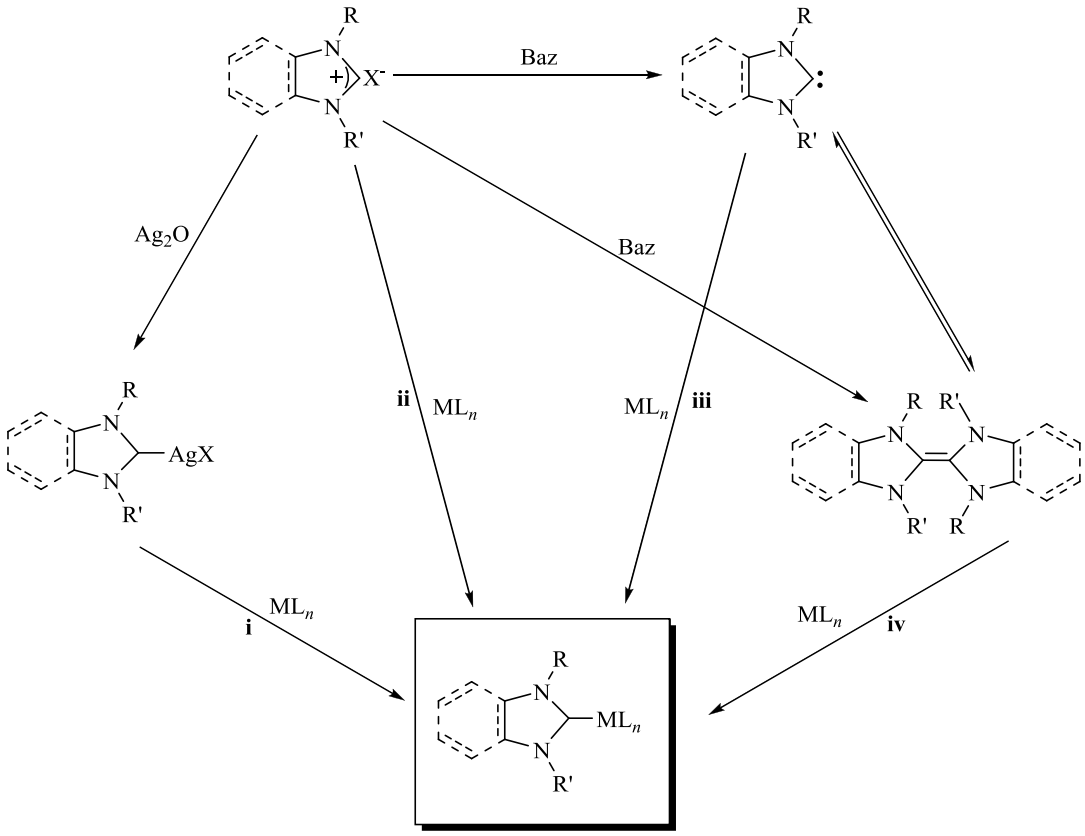
Metal-NHC komplekslerinin sentezinde genel olarak kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir. Şema 1.1'de bu yöntemler özetlenmektedir.

i) Transmetalasyon

ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

iii) Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu

iv) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

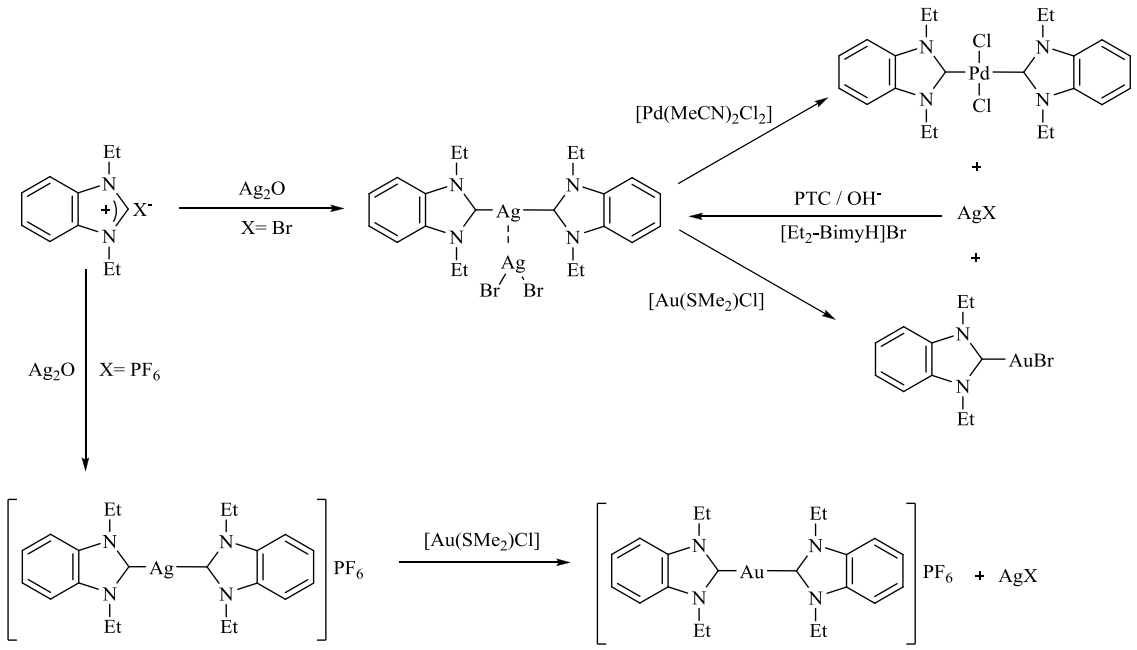


Şema 1.1 Metal-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemleri.

1.3.1 Transmetalasyon

Gümüş-karben kompleksleri en yaygın olarak kullanılan karben transfer kompleksleridir. Bu bakımdan gümüş-karben kompleksleri karben transfer ajanı olarak da bilinirler. Gümüş-karben bağı zayıf olduğundan karben ligantı diğer metaller ile kolaylıkla yer değiştirerek değişik metal-karben komplekslerini oluştururlar.

Lin ve arkadaşları azolyum tuzlarından Ag-NHC kompleksleri sentezleyerek bu kompleksleri karben transfer ajanı olarak değişik metal-NHC komplekslerininin hazırlanmasında kullanmışlardır (şema 1.2) [18].

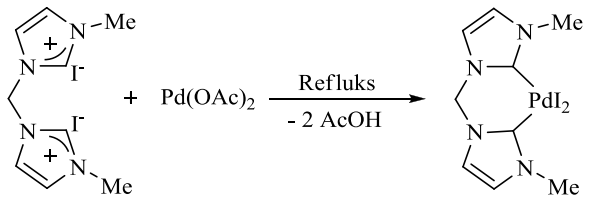


Şema 1.2 Transmetalasyon yöntemi ile metal-NHC komplekslerinin sentezi.

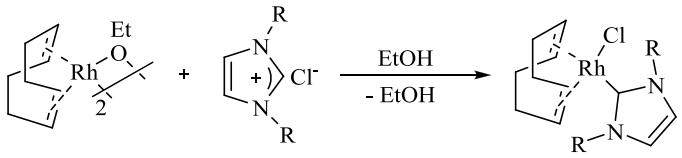
1.3.2 Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

Metal-NHC kompleksleri *in situ* koşullarda geçiş metal öncülleri ve azolyum tuzlarının etkileştirilmesi ile sentezlenebilir. Bu yöntem, azolyum tuzlarının bir baz varlığında deprotonasyonu ile karbenin oluşturulması ve ardından oluşan bu karbenin geçiş metal bileşiğine koordine olarak geçiş metal karben kompleksinin sentezlenmesi esasına dayanır. Bu yöntemde kullanılan baz, trietilamin veya karbonat tuzları olabildiği gibi; asetat, hidrür, alkoksit gibi geçiş metal öncülü anyonları da olabilir. Gümüş(I) oksit gibi basit metal oksitler hem baz kaynağı hem de metal kaynağı olarak kullanılabilir.

Herrmann ve arkadaşları NHC'leri $Pd(OAc)_2$ ile etkileştirerek palladyum-NHC komplekslerini, metal alkoksitler ile etkileştirerek rodyum ve iridyum NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.6-1.7) [19,20].

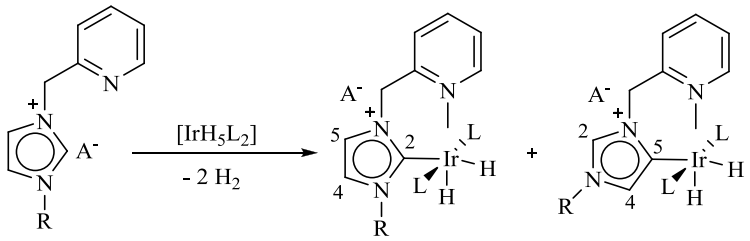


(1.6)



(1.7)

Crabtree ve arkadaşları NHC'leri geçiş metal hidrürleri ile etkileştirerek abnormal metal-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.8) [21].

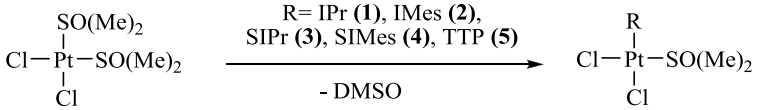


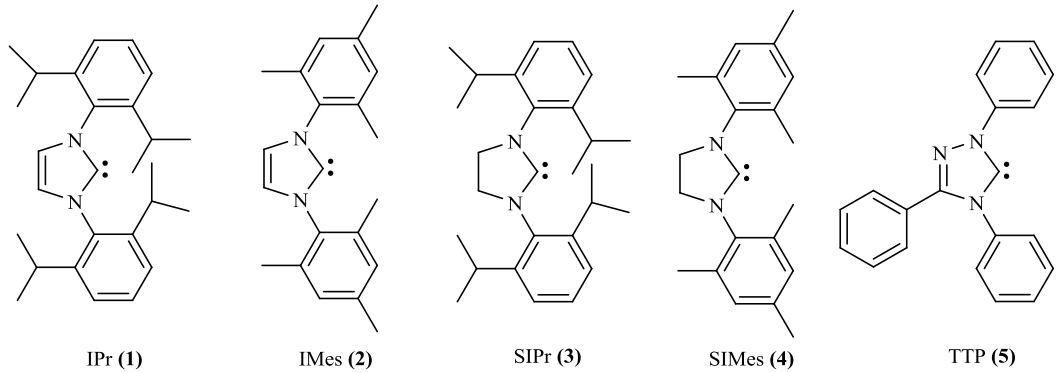
(1.8)

1.3.3 Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile reaksiyonu

Bu yöntemde ilk olarak azolyum tuzları güçlü bir baz ile etkileştirilerek serbest karbenler hazırlanmaktadır. Daha sonra hazırlanan bu serbest karben uygun geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilerek geçiş metal karben kompleksleri sentezlenmektedir. NHC'in izole edilemediği durumlarda karben *in situ* olarak hazırlanmakta ve uygun geçiş metal kompleksi ile etkileştirilmektedir.

Nolan ve arkadaşları bu yöntemi kullanarak farklı yapılara sahip platin-NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (1.9) [22].



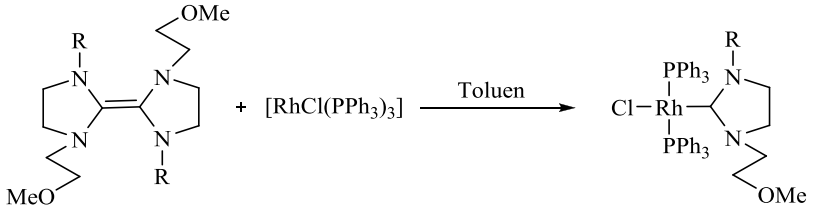


(1.9)

1.3.4 Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi

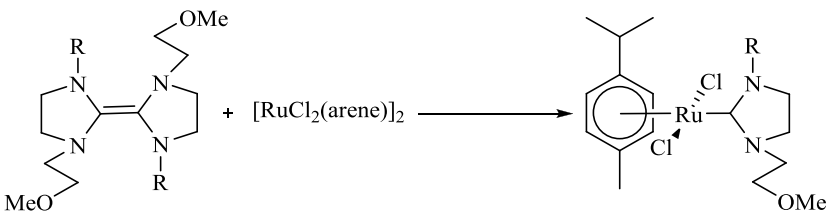
Elektronca zengin olefinler (ezo), nükleofilik özellik gösterirler ve uygun geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilmeleri sonucu termal bölünmeye uğrayarak metal-NHC komplekslerini oluştururlar.

Çetinkaya ve arkadaşları elektronca zengin olefinlerin bölünmesi yöntemi ile rodyum ve rutenyum NHC kompleksleri sentezlemişlerdir (1.10-1.11) [23].



(1.10)

R= Me, CH_2CH_2OMe



(1.11)

R= Me, CH_2CH_2OMe

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, İ. Özdemir, B. Alıcı ve H. Küçükbay tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, pirimidin, perimidin ve benzimidazol çekirdeği içeren çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiştir [24-46].

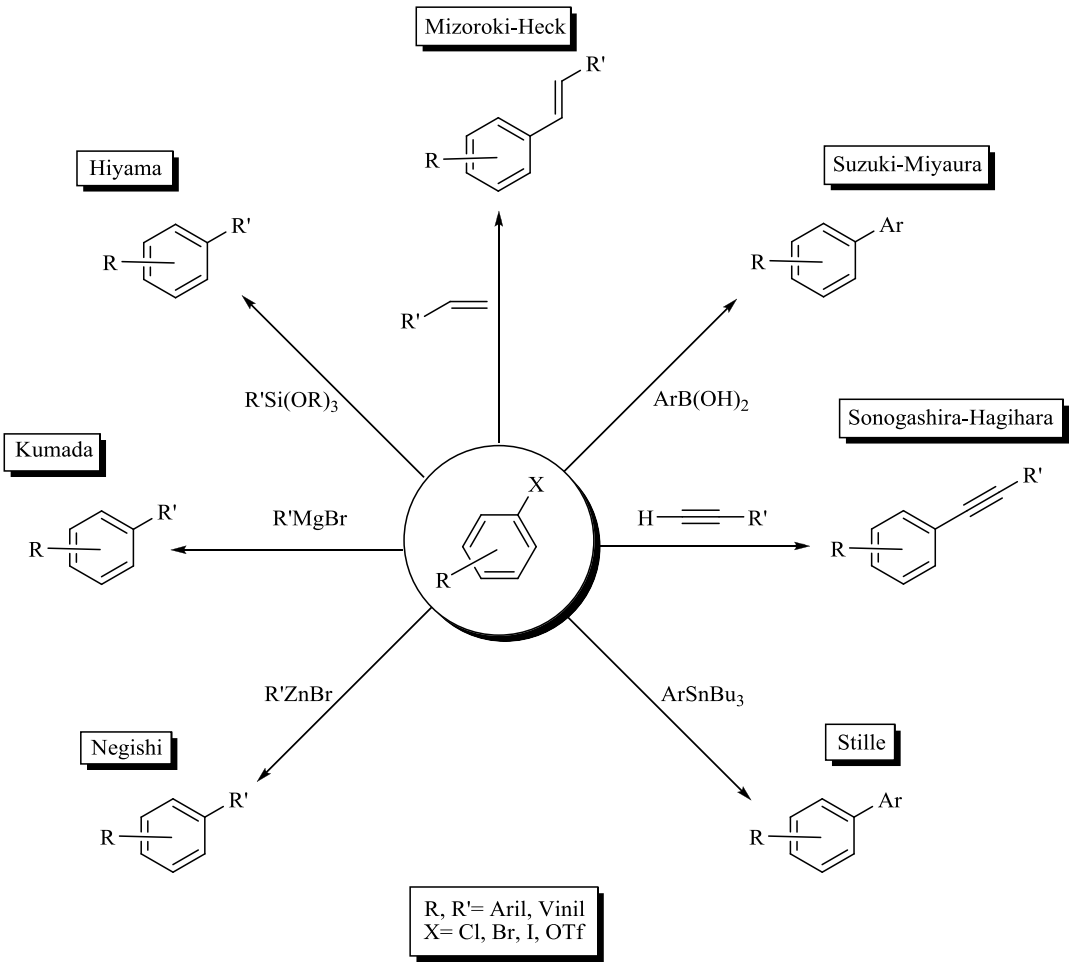
1.4 NHC'lerin Uygulama Alanları

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin nötral bileşiklerdir. Güçlü σ-donör ve zayıf π-akseptör özellik göstermeleri, fosfin türlerine oranla havaya ve neme karşı daha kararlı bileşikler oluşturmaları gibi nedenlerden dolayı organometalik kimyada giderek artan bir önem kazanmışlardır. Bu bileşikler ve bu bileşikleri içeren geçiş metal kompleksleri aktivitelerinden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, siklopropanasyon, hidrosilasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok reaksiyonda etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu da bilinmektedir [47,48].

1.4.1 C-C bağ oluşum reaksiyonları

Farmosötik ve tarımsal kimyada kullanılan birçok kimyasal madde C-C ve C-N bağlarına sahiptir. Bu nedenle bu bağların oluşum reaksiyonları endüstriyel öneme sahip birçok organik maddenin sentezinde oldukça önemlidir [49].

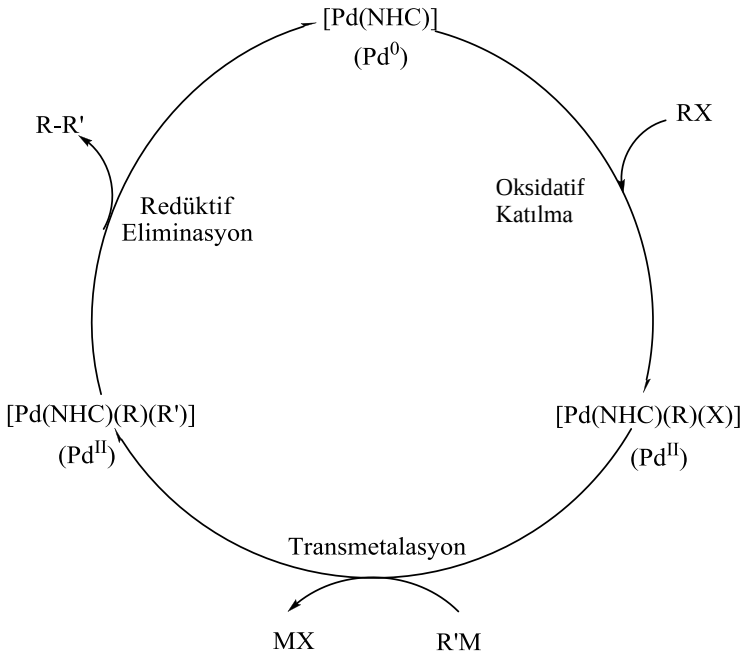
Mizoroki-Heck, Suzuki-Miyaura, Negishi, Sonogashira-Hagihara, Stille, Kumada-Tamao-Corriu ve Hiyama çapraz eşleşme reaksiyonları önemli C-C bağ oluşum reaksiyonlarındandır (şema 1.3). Bu tür çapraz eşleşme reaksiyonlarında genellikle palladyum katalizörleri kullanılmaktadır [50].



Şema 1.3 Palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları.

Pd-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim şema 1.4'de gösterilmiştir.

Çapraz eşleşme reaksiyonlarının mekanizması incelendiğinde aktif katalizör olan tek ligantlı palladyum-NHC kompleksi ile katalitik çevrimin başladığı görülmektedir. Bir sonraki adımda elektron sağlayıcı NHC'nin yardımı ile R-X grubunun elektronca zengin metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşmektedir. Transmetalasyon basamağından sonra redüktif eliminasyon ile ürün ayrılır. Bu basamakta NHC'nin sterik etkisi oldukça önemlidir. Bir sonraki basamakta aktif katalizörün katalitik çevrime devam ettiği görülmektedir.

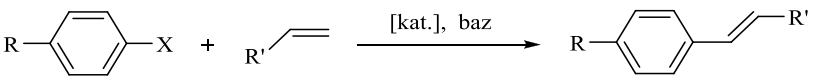


M= B (Suzuki-Miyaura Reaksiyonu)
M= Zn (Negishi Reaksiyonu)
M= Mg (Hiyama Reaksiyonu)
M= Sn (Stille Reaksiyonu)
M= Si (Kumada Reaksiyonu)

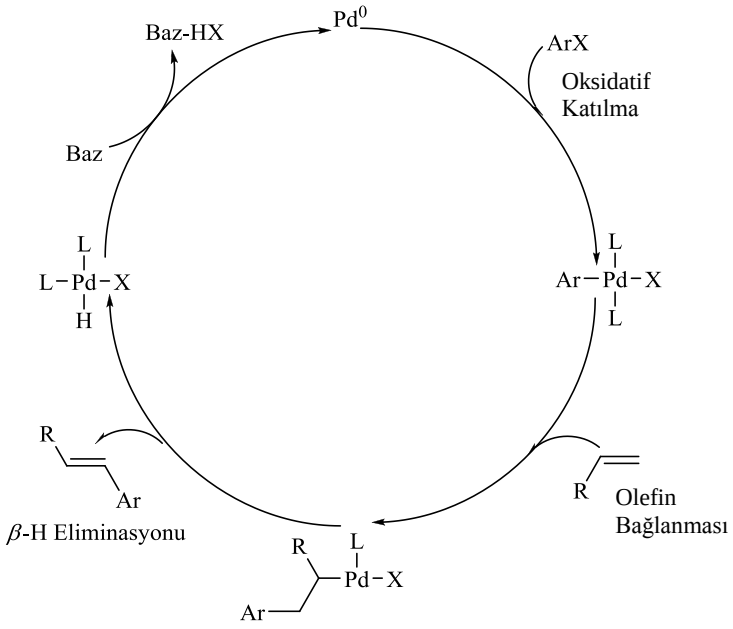
Şema 1.4 Pd-NHC katalizli çapraz eşleşme reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.

1.4.1.1 Mizoroki-Heck eşleşmesi

Heck eşleşmesi, aril halojenürlerin alkenler ile palladyum katalizörü ve baz varlığında sübstitüye alkenleri oluşturma reaksiyonudur (1.12). Heck ve Mizoroki bu reaksiyonu 1970'li yılların başlarında birbirinden bağımsız olarak keşfetmişlerdir. Heck eşleşmesine ait genel katalitik çevrim şema 1.5'de gösterilmiştir.

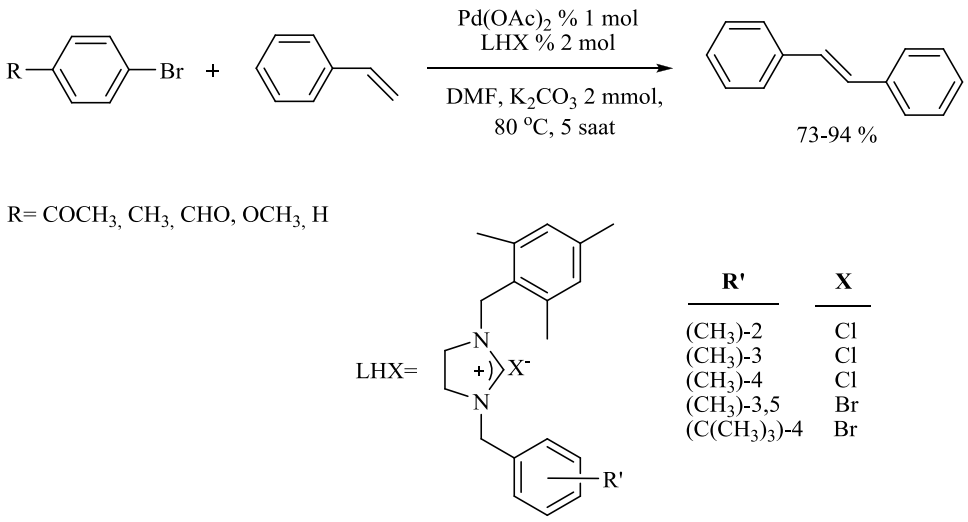


(1.12)



Şema 1.5 Heck eşleşmesine ait genel katalitik çevrim.

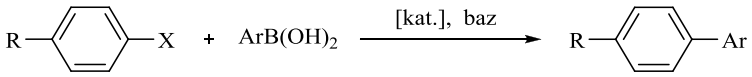
Özdemir ve arkadaşları, imidazolidinyum tuzlarını $Pd(OAc)_2$ ile etkileştirerek *in situ* şartlarında oluşturdukları Pd-NHC komplekslerinin Heck eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişler ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.13) [51].



(1.13)

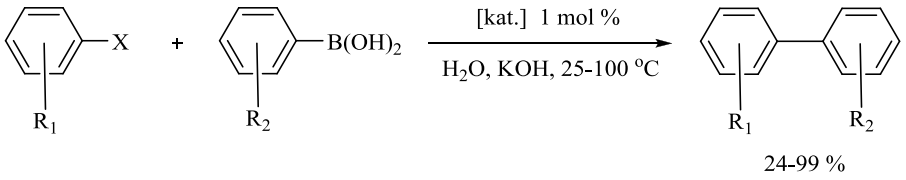
1.4.1.2 Suzuki-Miyaura Eşleşmesi

Suzuki eşleşmesi, aril halojenürlerin organoboran türevleri ile palladyum katalizörü ve baz varlığında biaril türevlerini oluşturma reaksiyonudur (1.14). Suzuki eşleşmesi çapraz eşleşme reaksiyonlarında en fazla çalışılan türdür.



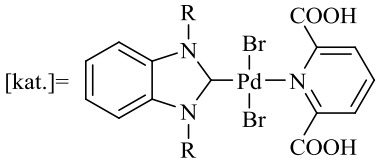
(1.14)

Çetinkaya ve arkadaşları, piridin ligantı üzerinde asidik gruplar taşıyan suda çözünebilir Pd-NHC kompleksleri sentezlemiş ve bu komplekslerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.15) [52].

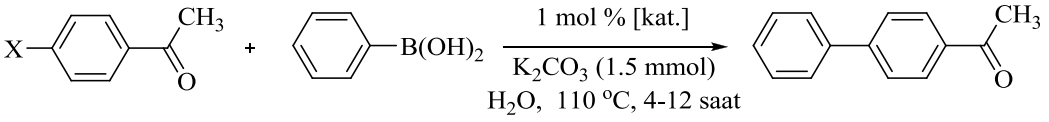


X= Br, I

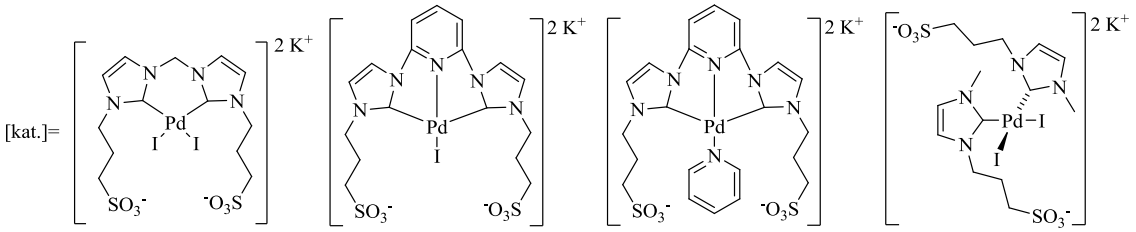
(1.15)



Godoy ve arkadaşları suda çözünebilen Pd-NHC komplekslerini Suzuki-Miyaura eşleşmesinde katalizör olarak kullanmışlar ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.16) [53].

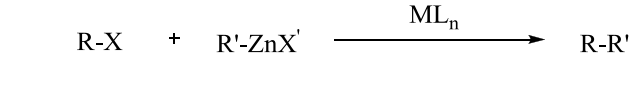


(1.16)



1.4.1.3 Negishi eşleşmesi

Negishi eşleşmesi, aril halojenürlerin alüminyum, magnezyum, çinko, zirkonyum gibi metaller içeren çeşitli organometalik bileşikler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonudur (1.17) [54]. Bu tepkimede daha çok organoçinko bileşikleri kullanılmaktadır.

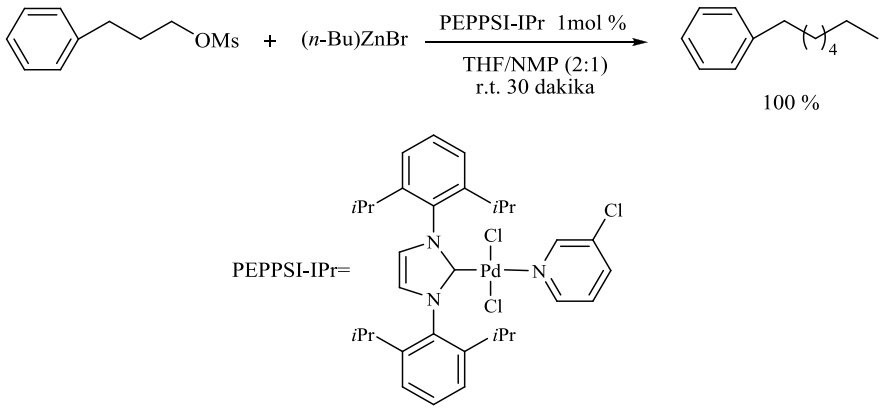


(1.17)

X= Cl, Br, I, OTf
R= alkenil, aril, alil, alkinil
X'= Cl, Br, I
R'= alkenil, aril, alil, alkil

M= Ni veya Pd
L= PPh_3, dppe, BINAP

Organ ve arkadaşları PEPPSI-IPr ligantı içeren Pd-NHC komplesklerini kullanarak oda sıcaklığında yaptıkları katalitik çalışmalarda oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.18) [55].

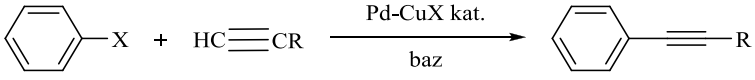


(1.18)

Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki organik sentezde palladyum katalizli çapraz eşleşme reaksiyonları alanında yapmış oldukları başarılı çalışmalarından dolayı 2010 yılı Nobel kimya ödülünü kazanmışlardır [56].

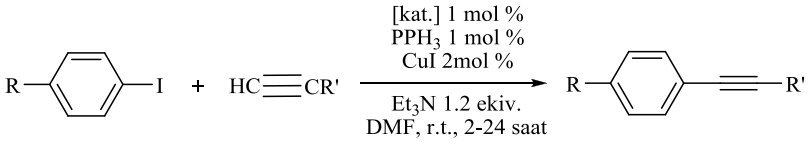
1.4.1.4 Sonogashira-Hagihara eşleşmesi

Sonogashira-Hagihara eşleşmesi, terminal alkinlerin aril veya alkenil halojenürler ile olan eşleşme reaksiyonudur (1.19) [57]. Bu reaksiyonlarda palladyum katalizörünün yanı sıra yardımcı katalizör olarak bakır tuzları kullanılmaktadır.

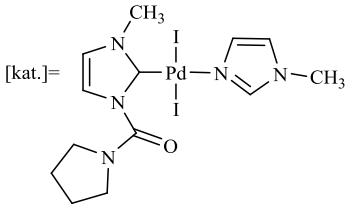


(1.19)

Batey ve arkadaşları karbamoil sübstitüye Pd-NHC katalizörlerini Sonogashira-Hagihara eşleşmesinde kullanmış ve oda sıcaklığında yaptıkları katalitik çalışmalarda çok iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.20) [58].



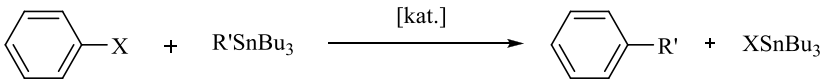
R	R'
COMe	MeOH
COMe	Ph
COMe	CH_2CH_2OBn
Me	Ph
OMe	Ph
OMe	*n*-Bu
OMe	Bu^t
OMe	CH_2CH_2OBn

[kat.]= 

(1.20)

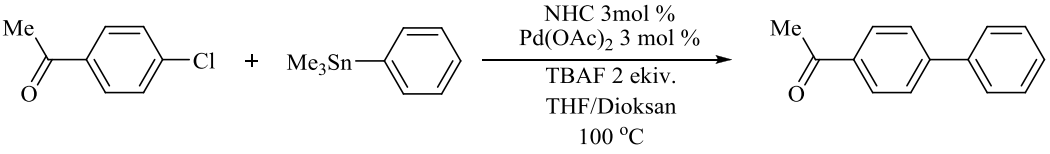
1.4.1.5 Stille eşleşmesi

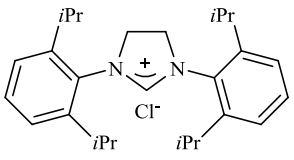
Stille eşleşmesi, organokalay bileşikleri ile aril halojenürler arasındaki eşleşme reaksiyonudur (1.21) [59].



(1.21)

Herrmann ve arkadaşları *in situ* şartlarında oluşturduğu Pd-NHC kompleksleri ile yaptığı katalitik çalışmalarda iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.22) [60].



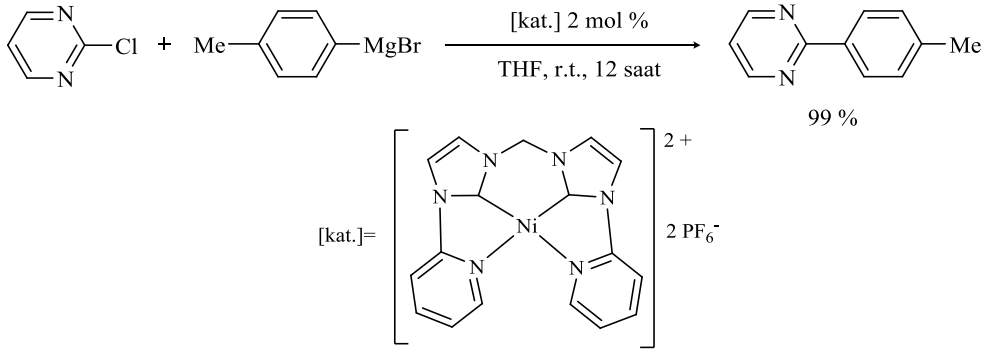
NHC= 

(1.22)

1.4.1.6 Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi

Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi aril veya vinil halojenürler ile aril Grignard bileşikleri arasındaki eşleşme reaksiyonudur [61,62]. Bu reaksiyonlarda genel olarak nikel ve palladyum katalizörleri kullanılmaktadır.

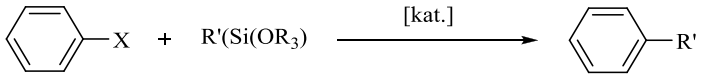
Chen ve arkadaşları, Ni-NHC kompleksleri katalizörlüğünde aril magnezyum bileşiklerini aril halojenürler ile etkileştirmiş ve yüksek verimlerde eşleşme ürünü elde etmişlerdir (1.23) [63].



(1.23)

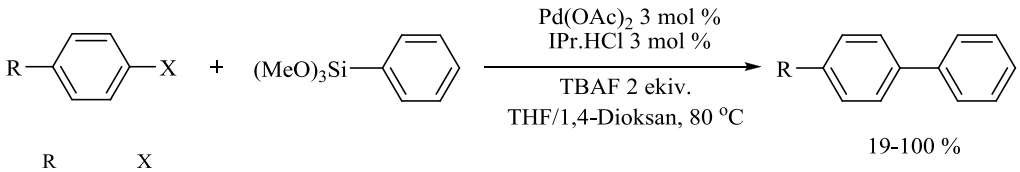
1.4.1.7 Hiyama eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi, aril veya vinil halojenürler ile organosilan bileşikleri arasındaki eşleşme reaksiyonudur (1.24). Organosilikon bileşikleri toksik olmadığından dolayı Hiyama eşleşmesi Stille eşleşmesine alternatif olarak da kullanılmaktadır [64].



(1.24)

Nolan ve arkadaşları, silisyum bileşikleri ile *in situ* şartlarında yaptığı eşleşme reaksiyonlarında yüksek verimlerde eşleşme ürünü elde etmişlerdir (1.25) [65].



R	X
H	Br
Me	Br
COMe	Br
OMe	Cl
Me	Cl
COMe	Cl
CN	Cl

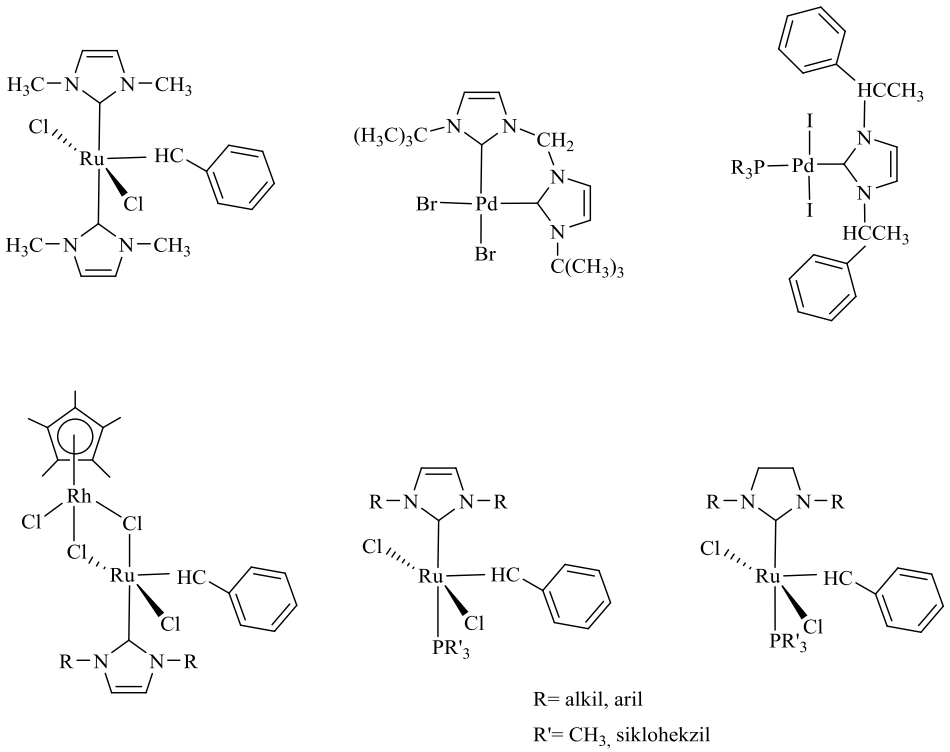
(1.25)

1.4.2 Olefin metatezi

Olefin metatezi, doymamış karbon-karbon bağlarının metal-karben kompleksleri katalizörlüğündeki yer değiştirme tepkimesidir. Halka açılma metatezi (ROM), halka kapanma metatezi (RCM), halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP) ve asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET) en iyi bilinen metatez çeşitlerindendir.

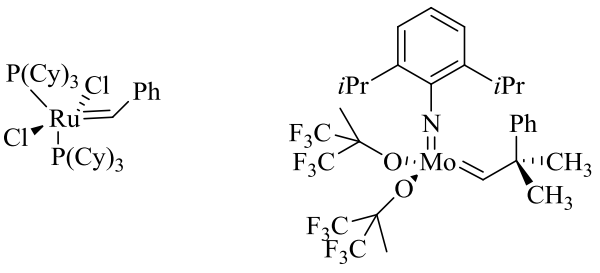
Olefin metatezinin keşfi, ilaçlar ve polimer malzemeler gibi ürünlerin hazırlanmasında büyük bir uygulama alanı oluşturmuştur. Olefin metatezi uygulamalarında *N*-heterosiklik karbenlerin kullanımı büyük öneme sahiptir. Bu uygulamalarda Ru-NHC kompleksleri en çok kullanılan katalizörlerdir.

Olefin metatezinde kullanılan bazı rutenyum ve palladyum NHC kompleksleri aşağıda verilmiştir (şekil 1.6) [66].



Şekil 1.6 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru ve Pd NHC kompleksleri.

Yves Chauvin, Robert H. Grubbs **(X)** ve Richard R. Schrock **(XI)** metatez alanında yapmış oldukları başarılı çalışmalarından dolayı 2005 yılı Nobel kimya ödülünü kazanmışlardır. Metatezde kullandıkları bazı kompleksler aşağıda verilmiştir (1.26) [67].

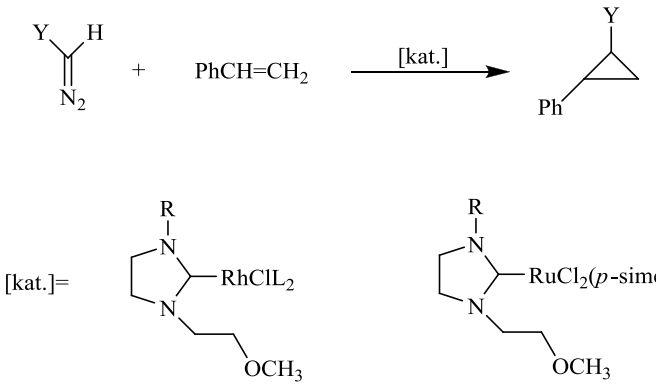


X **XI** (1.26)

1.4.3 Siklopropanasyon

Alkenlerin siklopropanasyonu reaksiyonlarında geçiş metal kompleksleri varlığında (karbenoid siklopropanasyonu) karben kaynağı olarak diazo bileşikleri kullanılmaktadır. Bu yöntem siklopropan türevlerinin hazırlanması için önemli bir uygulamadır. Siklopropan türevi içeren doğal bileşikler ve biyolojik olarak aktif ürünler endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Geleneksel siklopropanasyon katalizörleri olan bakır, rodyum ve palladyum kompleksleri alkenlerin karbenoid siklopropanasyonu reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarda rutenyum kompleksleri de oldukça aktif katalizörler olarak kullanılmakla birlikte son zamanlarda altın(I) komplekslerinin kullanımı da hızla artmaktadır [68].

Çetinkaya ve arkadaşları azot üzerinde metoksietil grubu içeren *N*-heterosiklik karbenlerin Rh(I) ve Ru(II) komplekslerini, diazoalkanlar ile olefinlerin siklopropanasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek verimli siklopropanasyon ürünü elde etmişlerdir (1.27) [69].



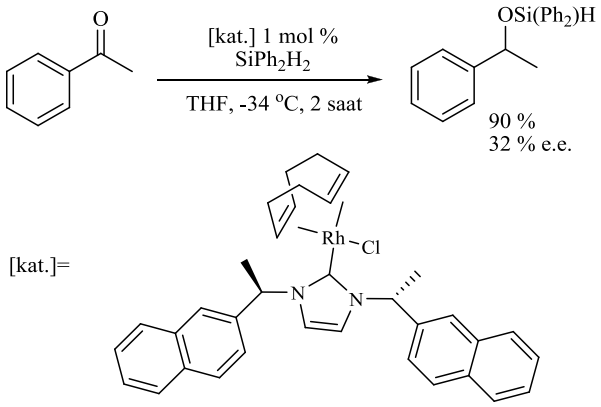
(1.27)

R= Alkil ; L= $P(C_6H_5)_3$, cod

1.4.4 Hidrosilasyon

Hidrosilasyon tepkimeleri, organosilikon türevlerinin hazırlanmasında ve ketonların sekonder alkollere indirgenmesinde kullanılan önemli bir uygulamadır. Özellikle kiral *N*-heterosiklik karbenler ve bunların geçiş metal komleksleri ile yapılan katalitik uygulamalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

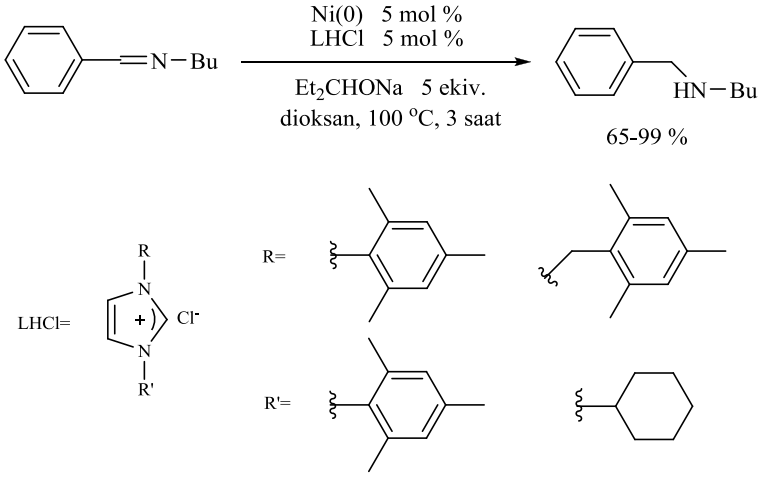
Burgess ve arkadaşları kiral rodyum kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin metil ketonların hidrosilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemiş ve oldukça başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (1.28) [70].



(1.28)

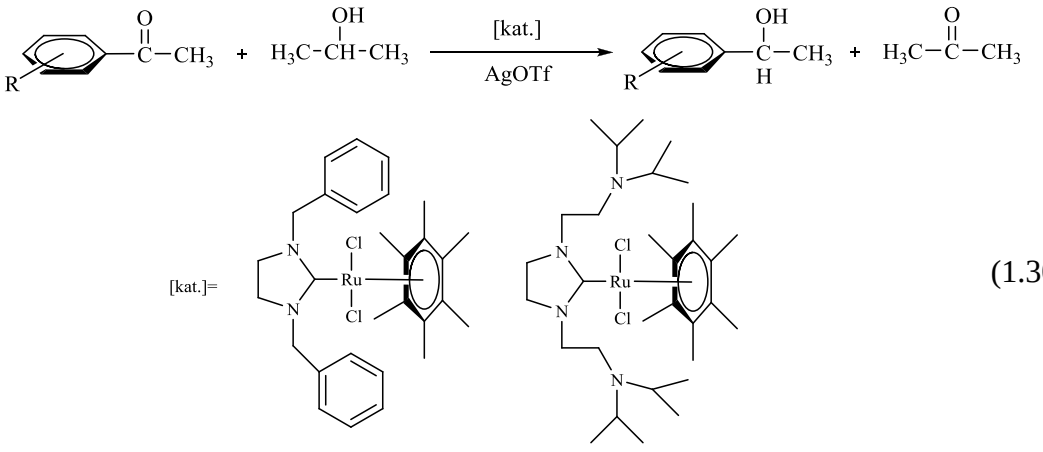
1.4.5 Hidrojenasyon

Fort ve arkadaşları sentezledikleri Ni-NHC komplekslerini iminlerin hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmış ve yüksek verimlerde hidrojenasyon ürünü elde etmişlerdir (1.29) [71].



(1.29)

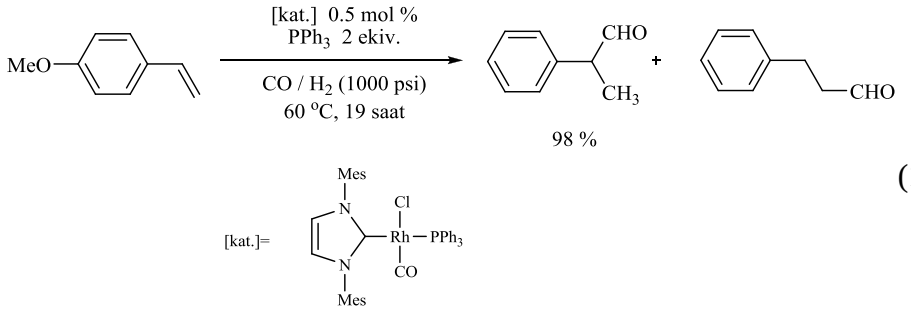
Özdemir ve arkadaşları Ru-NHC komplekslerini ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.30) [72].



(1.30)

1.4.6 Hidroformilasyon

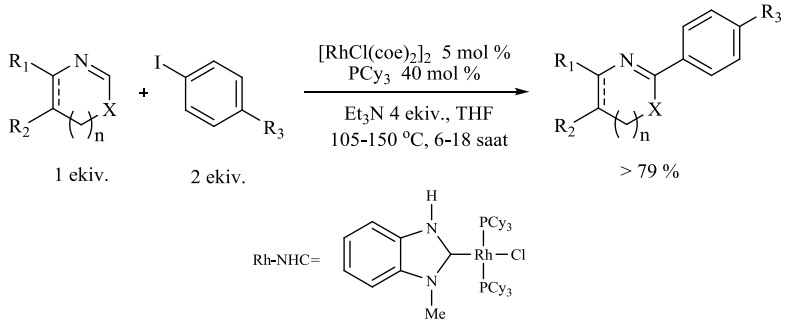
Crudden ve arkadaşları Rh-NHC kompleslerini vinil arenlerin hidroformilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek seçicilikte hidroformilasyon ürünü elde etmişlerdir (1.31) [73].



(1.31)

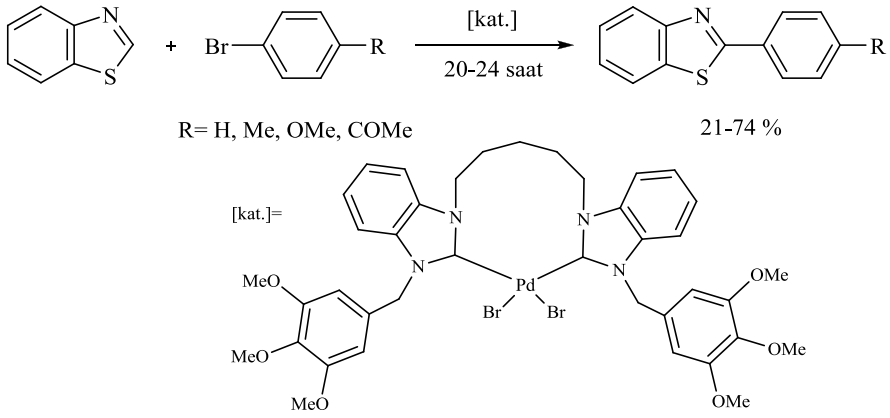
1.4.7 Arilasyon

Ellman ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini heterohalkalı bileşiklerin arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanarak katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.32) [74].



(1.32)

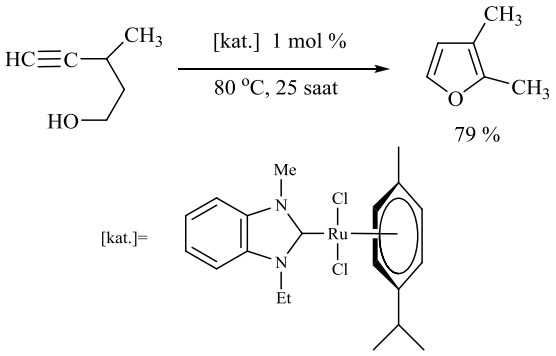
Özdemir ve arkadaşları, köprülü Pd-NHC komplekslerini kullanarak arilasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.33) [75].



(1.33)

1.4.8 Furan sentezi

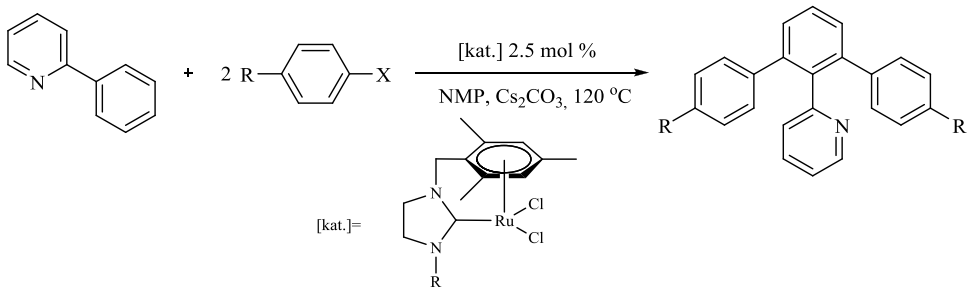
Dixneuf ve arkadaşları sübstitüye benzimidazol-2-iliden ligandı içeren rutenyum komplekleri sentezleyerek bu komplekslerin furan oluşumundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.34) [76].



(1.34)

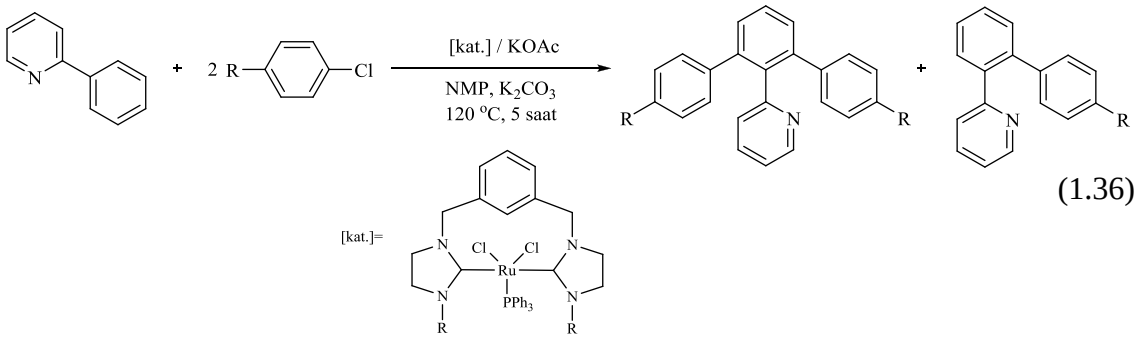
1.4.9 C-H aktivasyonu

Özdemir ve arkadaşları Ru-NHC kompleksi katalizörlüğünde 2-fenilpridinin diarilasyonunu gerçekleştirmiş ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (1.35) [77].



(1.35)

Özdemir ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmalarda katalizör olarak köprülü Ru-NHC komplesleri ve farklı bir baz kullanılarak 2-fenilpridinin klorbenzen türevleri ile direkt arilasyonu daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir (1.36) [78].



(1.36)

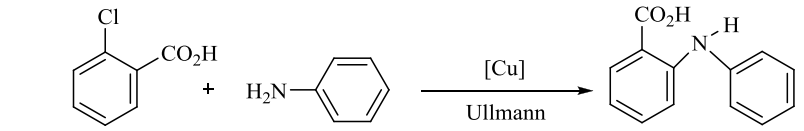
1.5 Aminasyon (C-N Bağ Oluşumu) Reaksiyonları

Organometalik kompleksler tarafından katalizlenen karbon-azot bağ oluşum reaksiyonları aminasyon reaksiyonları olarak bilinir. Bu reaksiyonlar günümüzde organik sentezde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aromatik C-N bağlarının oluşumu, başta farmasötik ve tarımsal kimyada kullanılan bileşikler olmak üzere yeni ligantlar, elektronik materyaller, polimerler ve sıvı kristallerin sentezi için büyük önem kazanmış durumdadır. Bu nedenle aril halojenürlerin metal katalizli aminasyonu endüstriyel açıdan oldukça önemlidir [79].

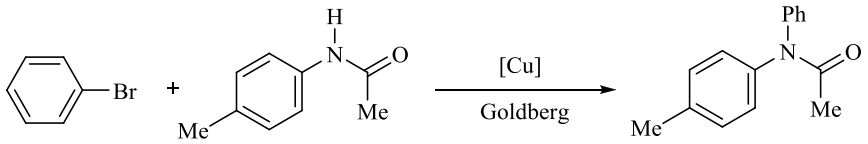
Katalitik aminasyon tepkimelerinde daha çok nikel, bakır ve palladyum metalleri kullanılmakla birlikte en çok kullanılan metal bakır olmuştur. Buna rağmen palladyum metali içeren kompleksler bakır komplekslerine oranla daha aktif katalizörler olması bakımından tercih edilmektedir. Palladyum komplekslerinin dezavantajı daha pahalı olmasıdır.

1.5.1 Aminasyon reaksiyonlarının ilk uygulamaları

Organometalik komplekslerin kullanıldığı aril halojenürlerin amidifikasyonu ve aminasyonunun ilk örneklerinden biri bakır tuzları tarafından katalizlenmiş sübstitüye difenilaminlerin sentezidir. Bu bileşikler 1903 ve 1906 yıllarında Ullmann ve Goldberg tarafından birbirinden bağımsız olarak sentezlenmiştir. Bu bileşikler ticari önemi olan akridonların sentezinde önemli bir role sahiptir (1.37-1.38) [80,81].



(1.37)



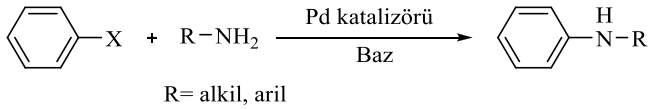
(1.38)

Ullmann veya Goldberg reaksiyonları genellikle yüksek sıcaklık (150-300 ^{o}C) ve yüksek miktarlarda katalizör kullanılmasını gerektirir. Bu reaksiyonlar için halojenür türevlerinin aktivite sırası: I > Br >> Cl şeklindedir. Floro türevleri reaksiyon koşulları altında genellikle aktif değildir.

Aril halojenürler çeşitli sübsititüyentler taşıyabilir. Aromatik halkada elektron verici sübsititüyentler taşıyan gruplar genellikle reaksiyon verimini çok fazla etkilemez. Bu reaksiyonlarda bakır türlerinin aktivitesi bu türlerin hazırlanma metotlarına bağlıdır. CuO ve Cu_2O türleri bir baza ihtiyaç duymadan kullanılabilir. Bu reaksiyonların redüktif dehalojenasyon, biaril homoeşleşme ve Cu(I) tuzu ile halojen değişimi gibi birkaç tipik yan reaksiyonu da vardır.

1.5.2 Buchwald-Hartwig aminasyonu

Aril halojenürler ile aminlerin palladyum katalizörlüğündeki eşleşme reaksiyonu Buchwald-Hartwig aminasyonu olarak bilinir (1.39). Bu yöntem ile aril aminlerin sentezi; aril klorürler, primer veya sekonder aminler, amitler, sülfonamitler, iminler (N-H bağı içerenler) ve amonyak gibi substratlar kullanılarak kolaylıkla gerçekleştirilebilir.



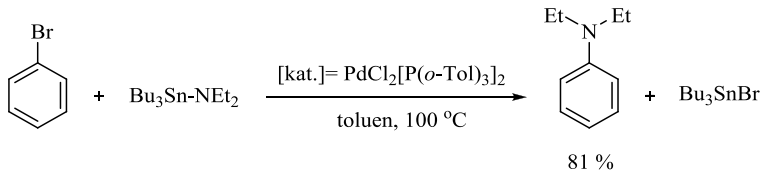
(1.39)

Buchwald ve Hartwig, BINAP (1,1'-binaftalen-2,2'-diilbis(difenilfosfin)) ve DPPF (1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen) gibi kelat difosfin ligantlarının kullanımını birleştirmiştir (1.40) [82,83]. Bu ligantlar katalitik kararlılığı arttırır ve bir *β*-eliminasyonu süreci ile indirgeme ürününün oluşumunu devam ettirir. Tüm bunlar primer ve sekonder aril ve alkil aminler, anilinler ve heteroaromatik halojenürlerin kullanımını içeren aminasyon reaksiyonlarının gelişmesini sağlamıştır.



(1.40)

1983 yılında Kosugi-Kameyama-Migita hacimli P(*o*-Tol)$_3$ ligantı varlığında kalay amit türevlerinin kullanımı ile moleküller arası karbon-azot bağ oluşumu alanındaki ilk uygulamalarını yapmışlardır (1.41) [84].



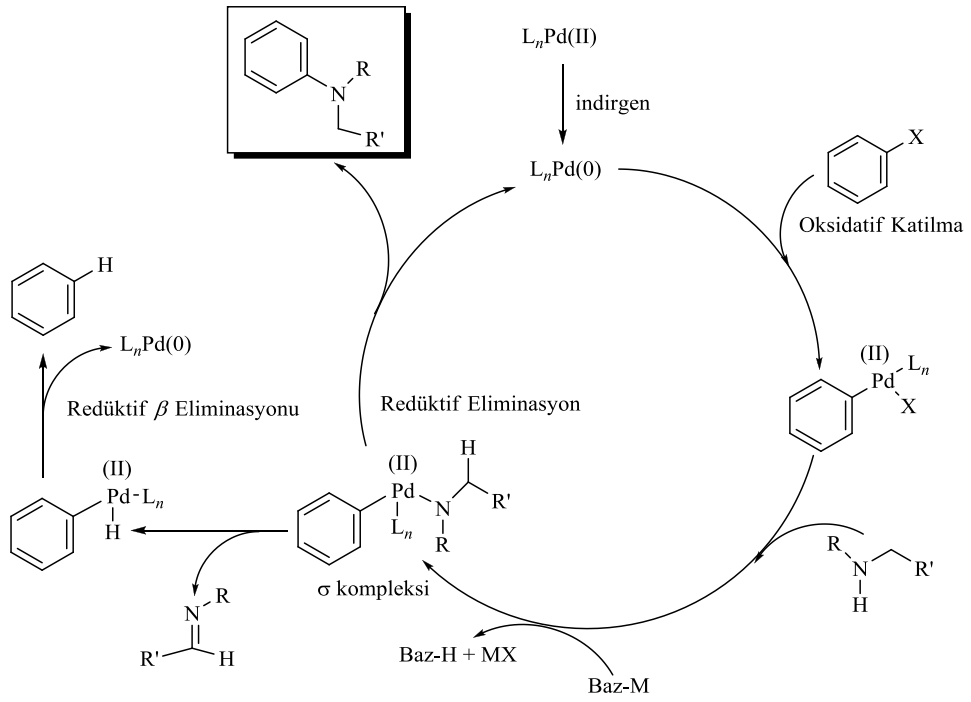
(1.41)

Bu yöntem temelde palladyum katalizli aminasyon reaksiyonları çerçevesinde gelişmiştir. Bu alandaki çalışmaların çoğu başta Buchwald ve Hartwig olmak üzere birçok araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen temel çalışmaları içerir. Orjinal deneysel koşullar, palladyum katalizörü yanında ligant olarak P(*o*-Tol)$_3$ kullanımını kapsar. Bu yöntem çözücü olarak toluen, baz olarak NaOBu^t kullanılarak geliştirilmiştir.

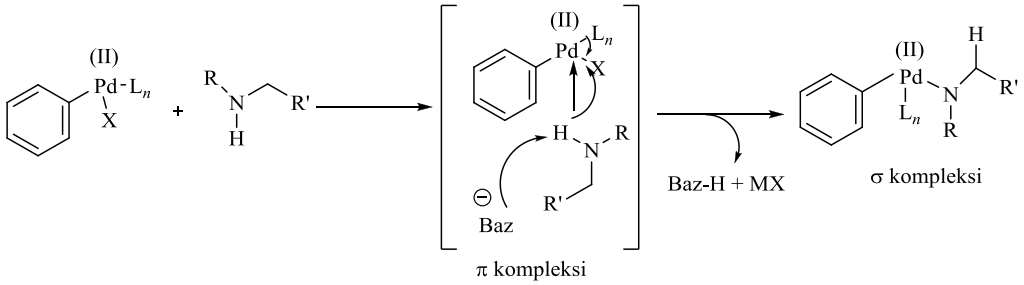
1.5.3 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonları

Palladyum metali, katalitik aminasyon reaksiyonlarında kullanılan en etkili metaldir. Bundan dolayı metal katalizli aminasyon reaksiyonlarının uygulamaları günümüzde daha çok palladyum katalizli reaksiyonlar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarının mekanizması temel olarak dört basamaktan oluşur (şema 1.6). Oksidatif katılma basamağında Pd(0) kompleksine aril halojenürün oksidatif katılımı ile bir Pd-aril kompleksi oluşur. Amin koordinasyonu ve protonun ayrılması basamağında koordine aminden (η^2 veya π amin-Pd(II) kompleksi) proton ayrılması ile bir σ-aril-Pd-amit ara ürünü gözlenir (şema 1.7). Bu basamakta bazın protonu koparma yeteneği anahtar parametredir. Redüktif eliminasyon basamağında ise bir arilamin ve Pd(0) başlangıç bileşiği oluşur. Olası bir β-hidrür eliminasyonu basamağında bir imin ve bir Pd-H kompleksi oluşur. Bu yan reaksiyon istenmeyen bir durumdur. Sterik engelli ve kelat etkiye sahip ligantların kullanımı bu yan reaksiyonu azaltabilir.



Şema 1.6 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarına ait genel katalitik çevrim.



Şema 1.7 σ-aril-Pd-amit ara ürününün oluşumu**.**

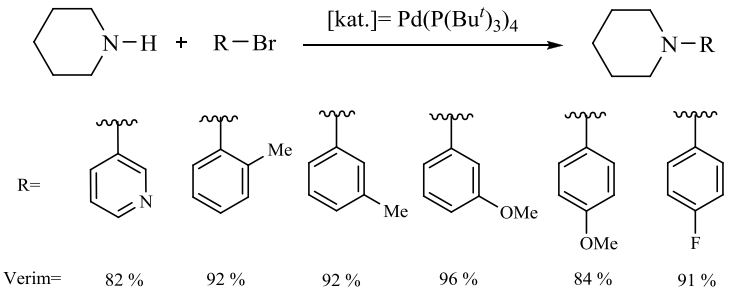
1.5.4 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında ligandın seçimi

Metal-ligant katalitik sisteminin etkinliği katalitik aminasyon reaksiyonlarında önemli bir parametredir. Bu tepkimelerin ilk uygulamalarında fosfin ligantlarının kullanımının oldukça yaygın olduğu görülmektedir.

Günümüzde çeşitli metal-ligant katalitik sistemleri kullanılmaktadır. Bunlardan biri de metal-NHC katalitik sistemleridir. Katalitik uygulamalarda metal-NHC komplekslerinin, benzerleri olan fosfin komplekslerine oranla bir takım üstünlükleri bulunmaktadır. Bundan dolayı katalitik aminasyon tepkimelerinde uzun bir süredir kullanılan fosfin komplekslerinin yerini metal-NHC kompleksleri almaya başlamıştır.

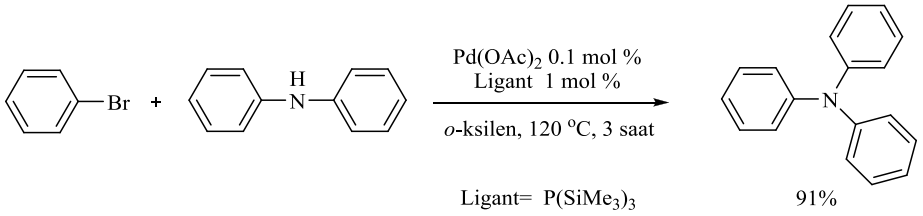
1.5.4.1 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında hacimli ve elektronca zengin ligantların uygulamaları

Tosoh patentli, aril aminlerin aminasyonu reaksiyonlarının ilk örneklerinde palladyum ile birlikte $P(Bu^t)_3$ gibi hacimli fosfin ligantları kullanılmıştır (1.42) [85].



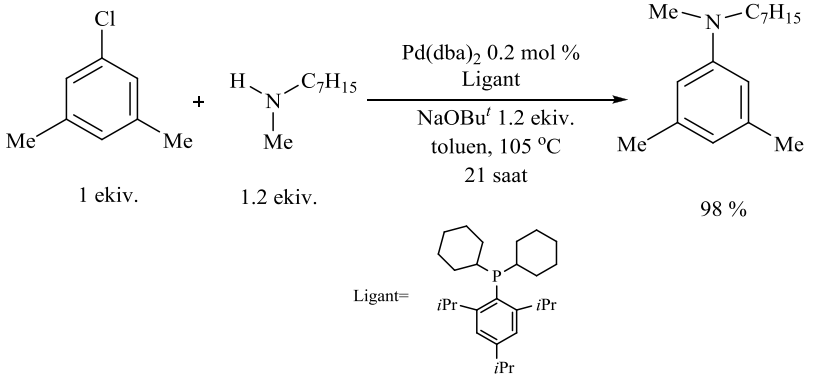
(1.42)

Syntec patentli, aril halojenürler ve arilaminler arasındaki eşleşme reaksiyonlarında çok düşük miktarlarda palladyum katalizörünün yanında sililfosfin ligantları kullanılmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir (1.43) [86].



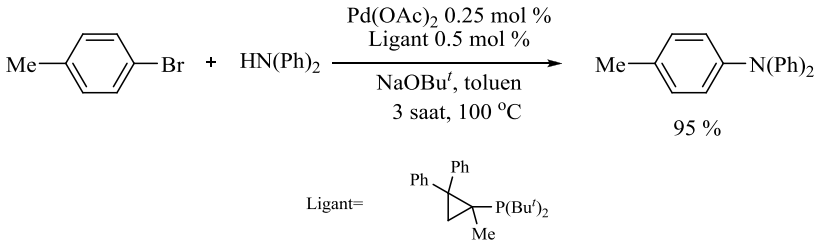
(1.43)

Symyx patentli aminasyon reaksiyonlarında hacimli alkil, aril monofosfinler kullanılmıştır. Çok düşük miktarlarda palladyum katalizörü kullanılmasına karşın yüksek verimlerde eşleşme ürünü elde edilmiştir (1.44) [87].



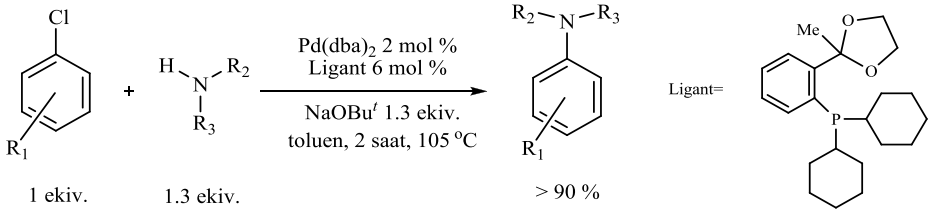
(1.44)

Takasago patentli yeni fosfinosiklopropan ligantları, trifenilamino türevleri ve fenilkarbazollerin sentezinde kullanılmış ve yüksek verimlerde eşleşme ürünü elde edilmiştir (1.45) [88,89].



(1.45)

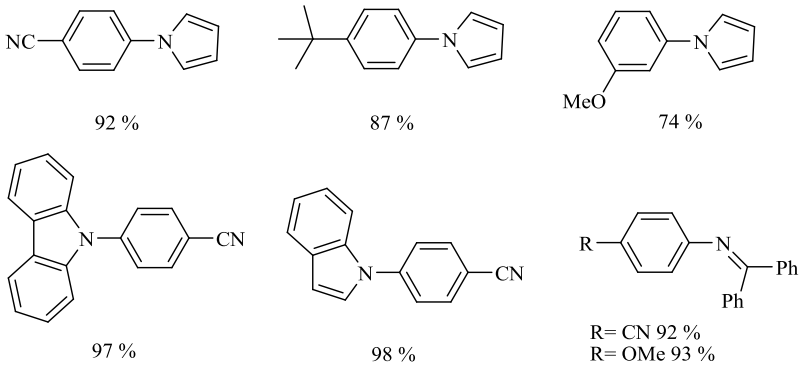
Symyx patentli reaksiyonlarda yeni bidentat palladyum ligantları geliştirilmiş ve ilgili kompleksler C-N ve C-C eşleşme reaksiyonlarında kullanmıştır. Bu yeni bidentat ligantlar, aril klorürlerin aminasyonu reaksiyonlarında büyük çapta kullanılmıştır. Alkil ve aril aminler ile % 90'ın üzerinde verimler elde edilmiştir (1.46) [90].



(1.46)

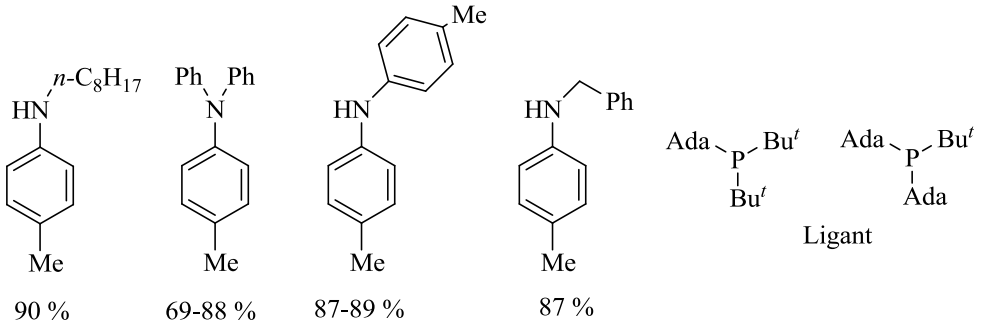
1.5.4.2 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında Buchwald-Hartwig ligantlarının uygulamaları

Hartwig ligantlarının ilk jenerasyonu, havaya karşı kararlı, bidentat bir ligant olan DPPF (1,1'-bis-(difenilfosfino)ferrosen)'dir (1.40). Pd-DPPF sistemi 1997 yılında Hartwig tarafından pirol, karbazol, indol ve sübsititüye olmuş aril bromürlerin *N*-arilasyonunu yüksek verimle gerçekleştirmek için etkili bir katalizör olarak geliştirilmiştir. Baz olarak Cs_2CO_3 veya $NaOBu^t$ tercih edilmiştir [91]. Pd-DPPF katalitik sisteminin kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen verimler şema 1.8'de gösterilmiştir.



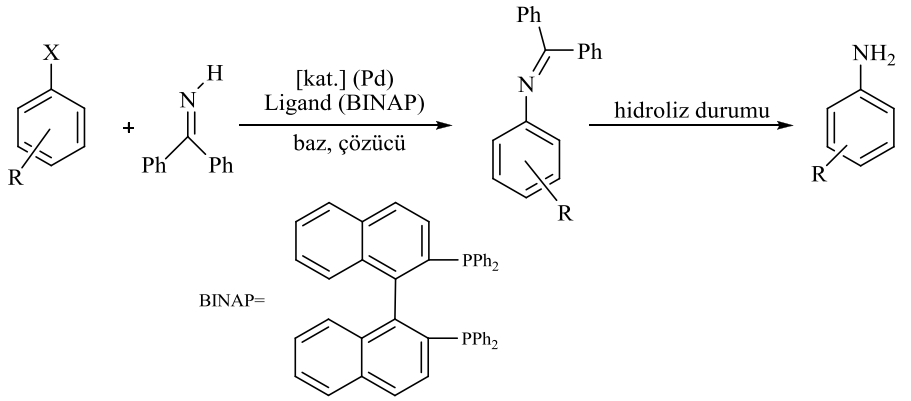
Şema 1.8 Pd-DPPF katalitik sistemi kullanılarak elde edilen bazı ürünler.

Hartwig, yeni adamantil monofosfinleri ve fosfin komplekslerini aminasyon reaksiyonlarında kullanmıştır (1.47) [92].



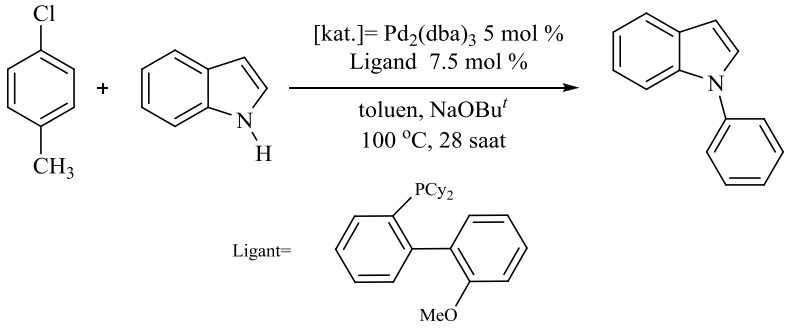
(1.47)

Buchwald, aril halojenürler ile iminler arasındaki aminasyon reaksiyonlarında Pd-BINAP katalizörlerini etkili bir katalitik sistem olarak kullanmıştır. Bu yöntem, hidrolizden sonra serbest arilaminler elde etmek için iyi bir uygulamadır (1.48) [93].



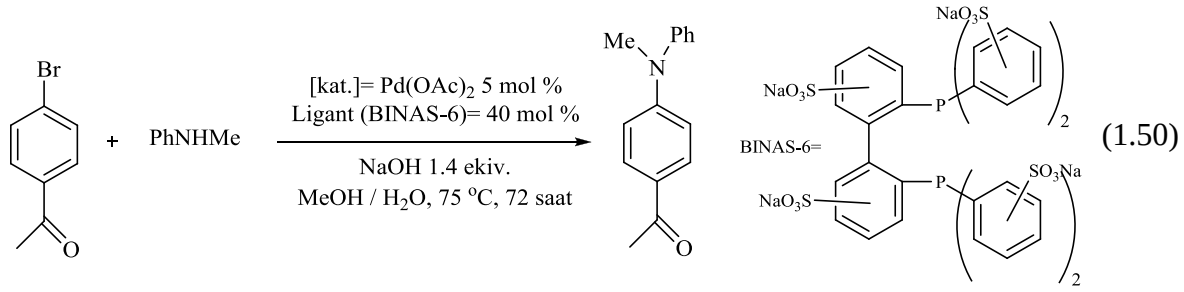
(1.48)

Tosoh patentli aminasyon reaksiyonlarında oldukça seçici olan Pd-bidentat kompleksleri kullanılmıştır. Bu yeni jenerasyon kompleksler aril klorürler ve piperazin türevleri arasındaki eşleşme reaksiyonlarında monoalkillenmiş piperazin türevlerinin eldesinde oldukça aktiftir (1.49) [94].



(1.49)

Celanese, aminasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere suda çözünebilen bidentat ligantları (BINAS-6) sentezlemiştir (1.50) [95].



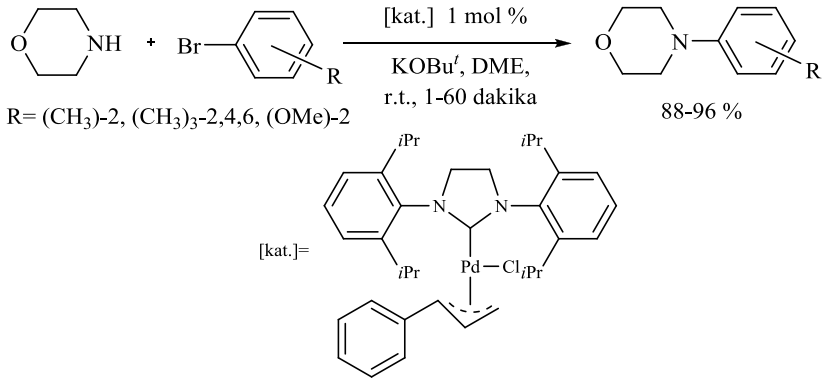
(1.50)

1.5.4.3 Palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarında NHC ligantlarının uygulamaları

Günümüze kadar aminasyon tepkimelerinde kullanılan palladyum kompleksleri daha çok fosfin ligantları içermelerine rağmen NHC'lerin, benzerleri olan fosfin ligantlarından daha iyi kimyasal davranış sergilemeleri, kolay sentezlenebilir olmaları, metal merkezine güçlü bir şekilde bağlanmaları ve kolay ayrılmamaları, güçlü σ-donör zayıf π-akseptör karakterine sahip olmaları, yeşil kimyası, toksit olmamaları ve fosfinlere alternatif olarak kullanılmaları gibi nedenlerden dolayı son zamanlarda *N*-heterosiklik karben ligantı içeren palladyum komplekslerinin kullanımı yaygın hale gelmiştir.

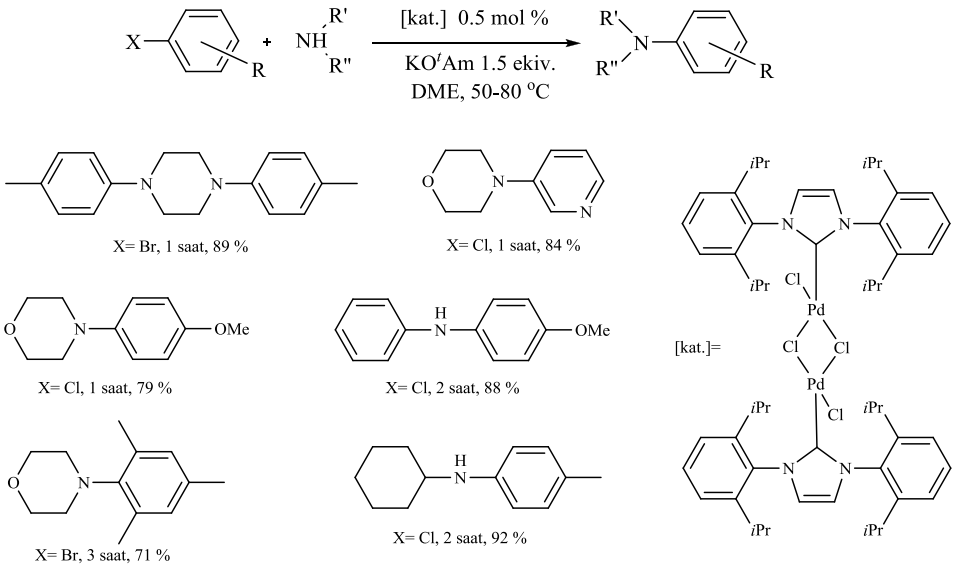
Aril halojenürlerin palladyum katalizli aminasyonu genel olarak iki şekilde uygulanmaktadır. Birincisi Pd(0/II)-NHC komplekslerinin katalizör olarak doğrudan kullanıldığı, diğeri ise azolyum tuzlarının Pd(0/II) öncülleri ile *in situ* koşullarda oluşturduğu katalitik sistemlerdir. Bu uygulamalardan hangisinin daha etkili olduğu katalitik sistemin bir bütün olarak kombinasyonuna bağlıdır.

Nolan ve arkadaşları aril bromürlerin aminasyonu reaksiyonlarında Pd-NHC komplekslerini kullanmışlar ve oda sıcaklığında yaptıkları uygulamalarda oldukça iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.51) [96].



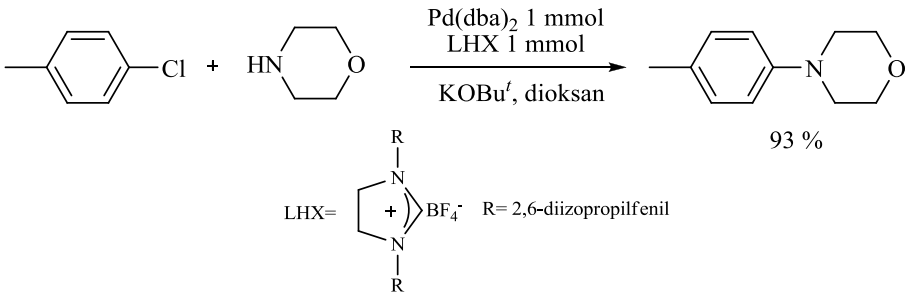
(1.51)

Nolan ve arkadaşları, yaptıkları diğer çalışmalarda köprülü Pd-NHC kompleksleri sentezlemişler ve bu kompleksleri aril halojenürlerin aminasyonu reaksiyonlarında kullanarak başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (1.52) [97].



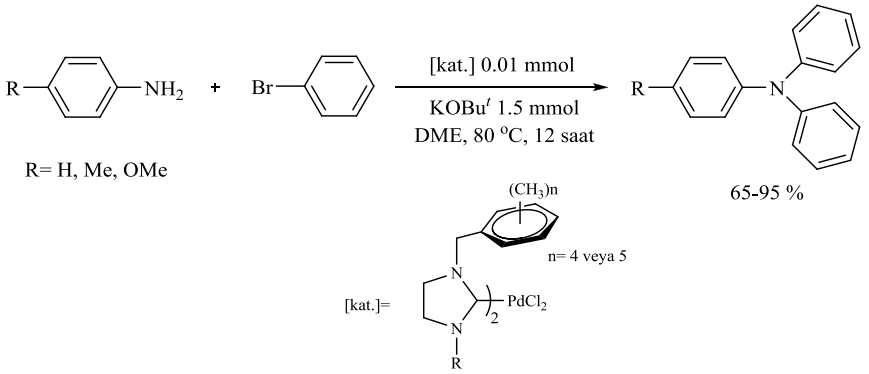
(1.52)

Caddick ve arkadaşları, imidazolyum tuzlarından *in situ* koşullarda oluşturdukları Pd-NHC komplekslerini aril klorürlerin aminasyonu reaksiyonlarında kullanmışlardır (1.53) [98].



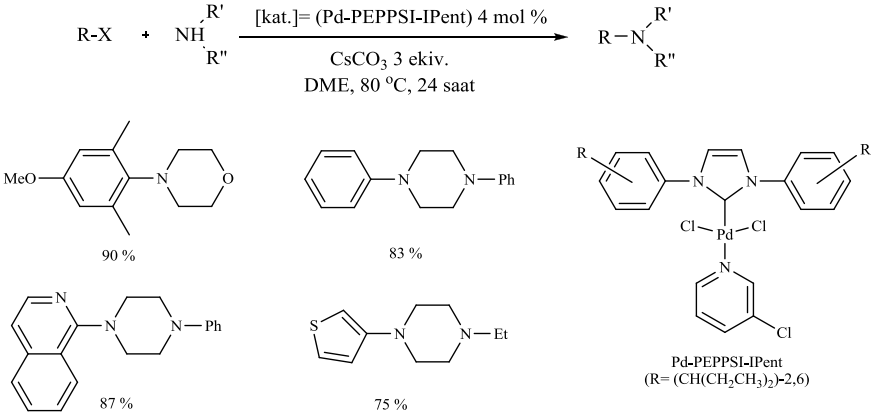
(1.53)

Özdemir ve arkadaşları, Pd-NHC komplekslerini anilin türevleri ile brom benzen arasındaki aminasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmışlardır (1.54) [99].



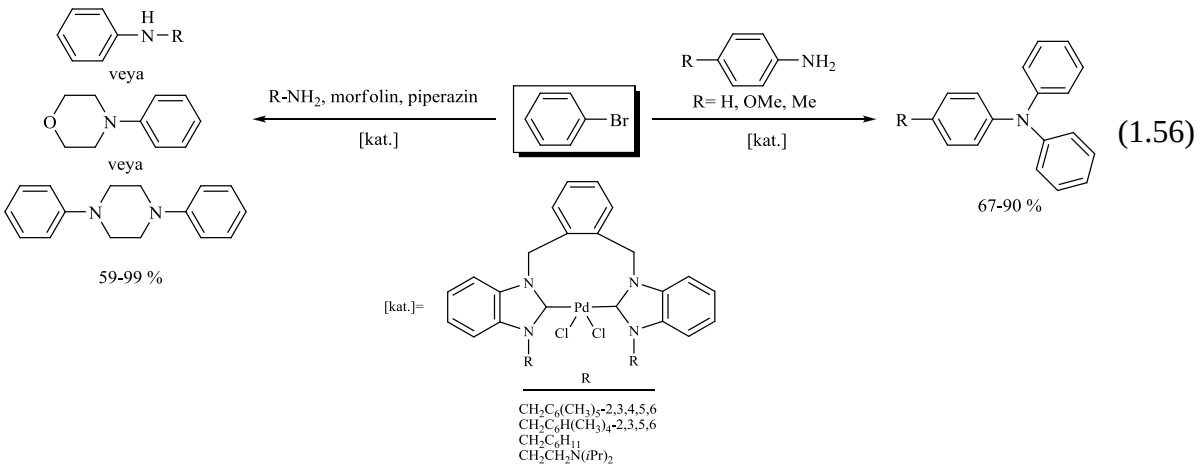
(1.54)

Organ ve arkadaşları, aminasyon reaksiyonlarında Pd-PEPPSI-IPent öncü katalizör kompleksini kullanmış ve yaptıkları katalitik uygulamalarda iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.55) [100].



(1.55)

Demir ve arkadaşları, köprülü Pd-NHC kompleksleri sentezleyerek bu komplekslerin aminasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.56) [101].



(1.56)

1.6 Çalışmanın Amacı

Modern kimyanın en önemli amaçlarından biri ucuz ve bol bulunan kimyasallardan yüksek verim ve seçicilikte ürünler elde etmektir. Bunları yaparken yan ürünleri minimuma indirmek için yeni yöntemler geliştirmek oldukça önemlidir. Bu amaçla etkin, yeni ve seçiciliği yüksek katalitik sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Homojen katalizde uzunca süre fosfin ligantları kullanılmıştır. Kolay dissosiye olmaları, havaya ve neme karşı hassas olmaları ve yüksek sıcaklıklarda P-C bağının kolaylıkla kopması gibi nedenlerden dolayı fosfin ligantları inert ortamda çalışmayı zorunlu kılmıştır. *N*-heterosiklik karben ligantları organometalik kimyada fosfin ligantlarına alternatif olarak büyük ilgi görmektedir. *N*-heterosiklik karben ligantlarının metal merkezinden kolay kolay dissosiye olmamaları, güçlü σ-donör özellik göstermeleri, düşük toksiditeye sahip olmaları ve fosfin ligantlarına nazaran daha kolay sentezlenebilmeleri *N*-heterosiklik karben ligantlarını daha avantajlı kılmaktadır.

C-N bağının oluşumu organik kimyada temel bir tepkimedir. Aromatik C-N bağları farmasötik ve tarımsal kimyada ilgi çeken bileşiklerin sentezlenmesi için yapısal bileşenlerdir. Bunlara ek olarak yeni ligantlar, elektronik materyaller, polimerler ve sıvı kristallerin sentezi için de bu bileşikler oldukça önemlidir. C-N bağının oluşumunda klasik sentez yöntemleri kullanıldığında bazın aşırısına, yüksek polariteye sahip çözücülere, oldukça pahalı aktif aril halojenürlere, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Palladyum katalizli C-N bağ oluşumu aminasyon veya Buchwald-Hartwig aminasyonu olarak bilinir. Bu yöntem klasik yöntemlere oranla daha ılımlı koşullar gerektirir. Maliyet, verim ve çevre konuları düşünüldüğünde palladyum katalizli aminasyon reaksiyonlarının klasik sentez yöntemlerine oranla birçok üstünlüğü bulunmaktadır.

Aminasyon tepkimelerinde kullanılan kompleksler daha çok fosfin ligantı içermesine rağmen son zamanlarda karben kompleksleri de kullanılmaya başlanmıştır. Aminasyon reaksiyonlarında palladyum metali ve *N*-heterosiklik karben ligantları en çok tercih edilen türlerdendir. Bu amaçla tez kapsamında yeni NHC ligantları ve bu ligantları içeren Pd-NHC kompleksleri sentezlenmesi ve sentezlenen bu bileşiklerin aminasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşikler havanın nemine ve oksijene karşı hassas olduklarından dolayı tüm deneyler inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi ve tepkimelerde schlenk tekniği kullanıldı. Tepkimelerde kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum uygulanıp ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [102].

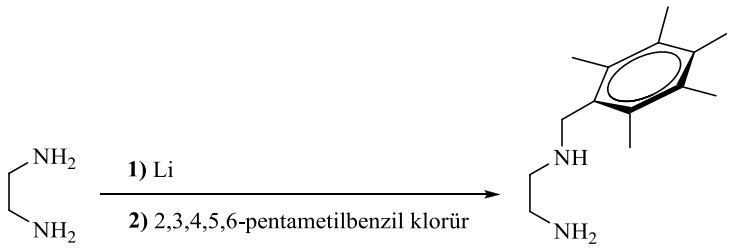
Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür, 3-metoksibenzil klorür, 4-(*tert*)-bütilbenzil bromür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3-metilbenzil klorür, 2-metilbenzil klorür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 3,5-dimetibenzil bromür, sodyum hidrür, lityum, etilendiamin, *N*,*N*-dimetilformamit dimetilasetal, toluen, etanol, *o*-fenilendiamin, formik asit, diklorometan, hekzan, dietil eter, tetrahidrofuran, *N*,*N*-dimetilformamit $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ ve $[Pd(OAc)_2]$ Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

NMR spektrumları Bruker Ultra Shield 300 MHz NMR'sinde İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda alındı. Çözücü ve iç standart olarak $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Erime noktaları elektrotermal erime noktası tayin cihazıyla belirlendi. Gaz kromatografisi analizleri Agilent 6890N Network GC System'de kolon uzunluğu 30 m, kolon çapı 0.32 mm, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve sıcaklık aralığı 50 ^oC'den 300 ^oC'ye kadar olan HP-5 kolonu ile yapıldı.

2.1 İmidazolidinyum Tuzlarının Sentezi

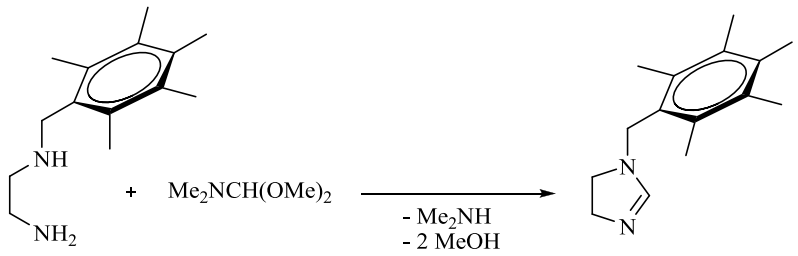
N-alkiletilendiamin, *N*-alkilimidazolin ve 1,3-dialkilimidazolidinyum halojenür bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [41].

2.1.1 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)etilendiamin



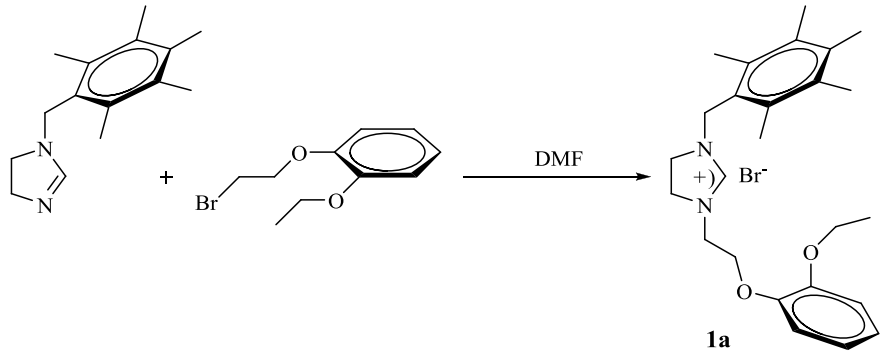
Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan bir balona etilendiamin (40 mL) ilave edildi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C'ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum (0.321 g / 46.2 mmol) kısımlar halinde eklendi, bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oda sıcaklığındaki çözeltiye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (10.0 g / 50.8 mmol) ve toluen (30 mL) eklendi. Karışım bu şekilde bir gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan lityum klorür süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan yağımsı madde damıtıldı (135-137 ^{o}C / 0.01 mmHg). Verim: % 76.5 (7.8 g).

2.1.2 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin



N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)etilendiamin (7.8 g / 35.4 mmol) ve *N,N*-dimetilformamit dimetilasetal (4.69 g / 38.9 mmol) karışımı iki saat su banyosu sıcaklığında, bir saat yağ banyosunda 120 ^{o}C'de ısıtılarak metil alkol ve dimetilaminin ayrılması sağlandı. Geride kalan sarı renkli yağımsı madde vakum altında damıtılarak ürün elde edildi (143-145 ^{o}C / 0.01 mmHg). Verim: % 97.3 (7.94 g).

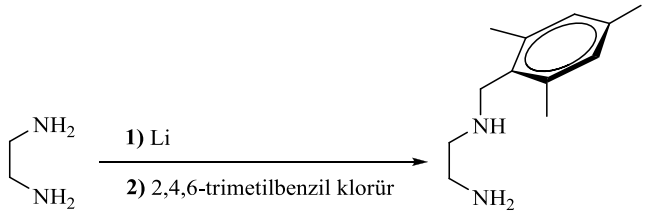
2.1.3 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)imidazolidinyum bromür, 1a.



N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin (1.03 g / 4.47 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (1.15 g / 4.69 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 87.0 (1.85 g), e.n.: 168-170 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1454 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{25}H_{35}N_2O_2Br$: Hesaplanan C, 63.15; H, 7.42; N, 5.89, Bulunan C, 63.07; H, 7.44; N, 5.93.

2.1.4 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)etilendiamin



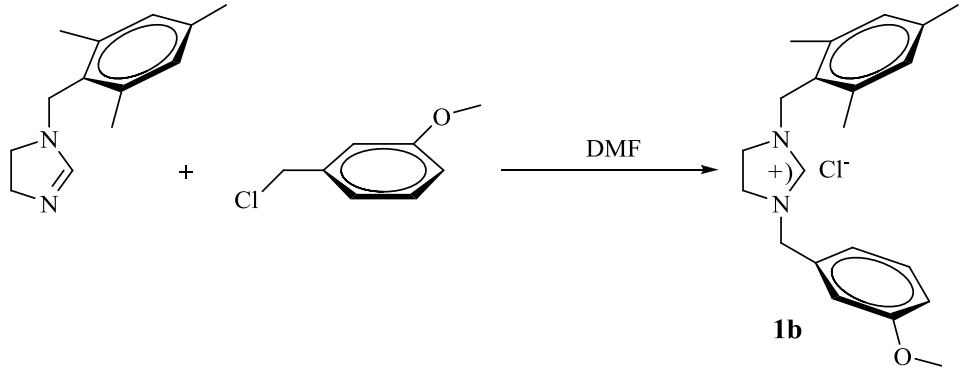
Havası ve nemi vakumda ısıtılarak alınan bir balona etilendiamin (35 mL) ilave edildi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C'ye kadar ısıtıldıktan sonra lityum (0.3 g / 43.2 mmol) kısımlar halinde eklendi, bir saat karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oda sıcaklığındaki çözeltiye 2,4,6-trimetilbenzil klorür (8.02 g / 47.5 mmol) ve toluen (25 mL) eklendi. Karışım bu şekilde bir gün karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan lityum klorür süzüldü. Çözücüler vakumda uzaklaştırıldı ve geride kalan yağımsı madde damıtıldı (98-100 ^{o}C / 0.01 mmHg). Verim: % 80.6 (6.7 g).

2.1.5 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin



N-(2,4,6-trimetilbenzil)etilendiamin (6.7 g / 34.8 mmol) ve *N*,*N*-dimetilformamit dimetilasetal (4.06 mL / 38.2 mmol) karışımı iki saat su banyosu sıcaklığında, bir saat yağ banyosunda 120 ^{o}C'de ısıtılarak metil alkol ve dimetilaminin ayrılması sağlandı. Geride kalan sarı renkli yağımsı madde vakum altında damıtılarak ürün elde edildi (108-110 ^{o}C / 0.01 mmHg). Verim: % 95.0 (6.7 g).

2.1.6 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)imidazolidinyum klorür, 1b.



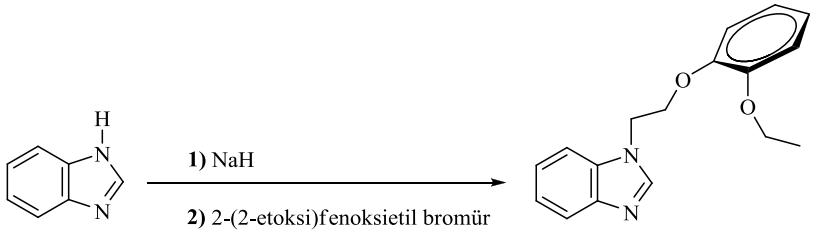
N-(2,4,6-trimetilbenzil)imidazolin (1.1 g / 5.43 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 3-metoksibenzil klorür (0.894 g / 5.71 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 76.3 (1.49 g), e.n.: 200-202 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1497 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{21}H_{27}N_2OCl$: Hesaplanan C, 70.28; H, 7.58; N, 7.81, Bulunan C, 70.21; H, 7.57; N, 7.82.

2.2 Benzimidazolyum Tuzlarının Sentezi

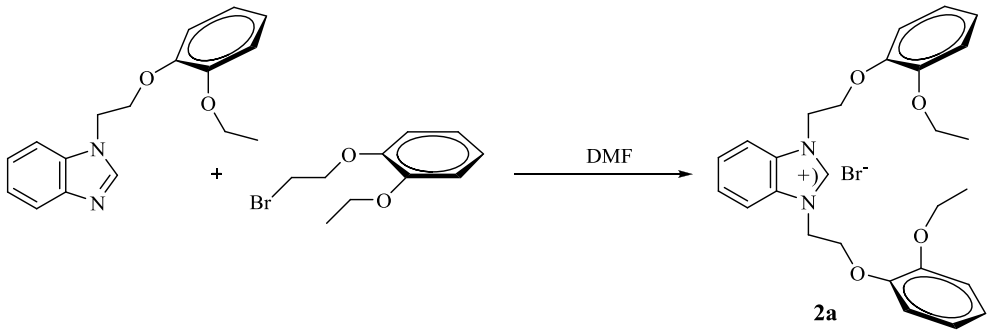
N-alkilbenzimidazol ve 1,3-dialkilbenzimidazolyum halojenür bileşiklerinin sentezi literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [45].

2.2.1 *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.24 g / 10 mmol) eklendi. Üzerine THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (1.18 g / 10 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (2.57 g / 10.5 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra su banyosu sıcaklığında yaklaşık üç saat refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edidi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et_2O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: % 71.5 (2.01 g), e.n.: 98-100 ^oC.

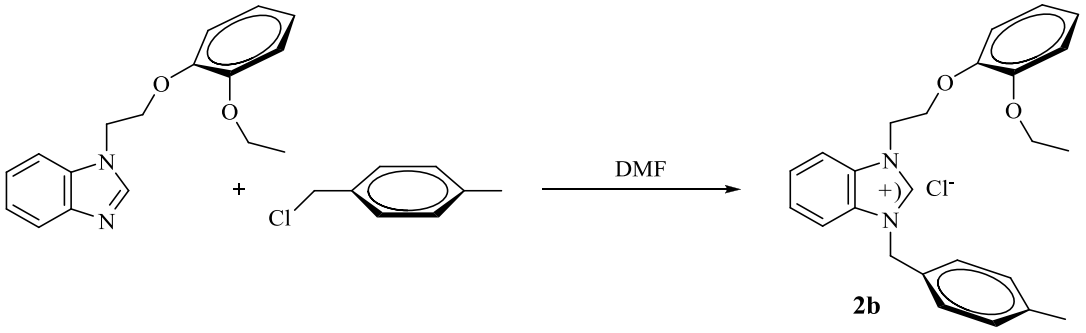
2.2.2 1,3-bis(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, 2a.



N-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.6 g / 2.12 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (0.54 g / 2.23 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^oC'de iki gün, 80 ^oC'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 74.7 (0.84 g), e.n.: 122-124 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1504 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{27}H_{31}N_2O_4Br$: Hesaplanan C, 61.48; H, 5.92; N, 5.31, Bulunan C, 61.42; H, 5.87; N, 5.29.

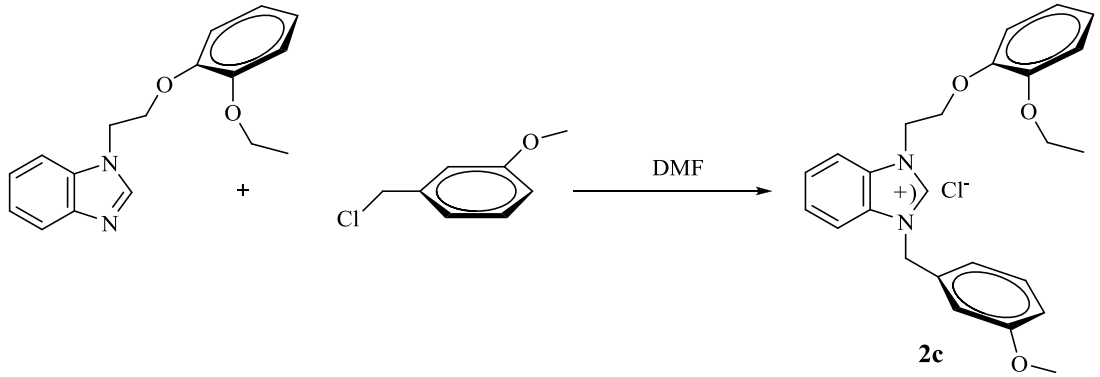
2.2.3 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2b.



2b Bileşiği *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.6 g / 2.12 mmol) ve 4-metilbenzil klorür'ün (0.31 g / 2.23 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 82.4 (0.74 g), e.n.: 160-162 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1506 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{25}H_{27}N_2O_2Cl$: Hesaplanan C, 70.99; H, 5.87; N, 5.27, Bulunan C, 70.94; H, 5.85; N, 5.36.

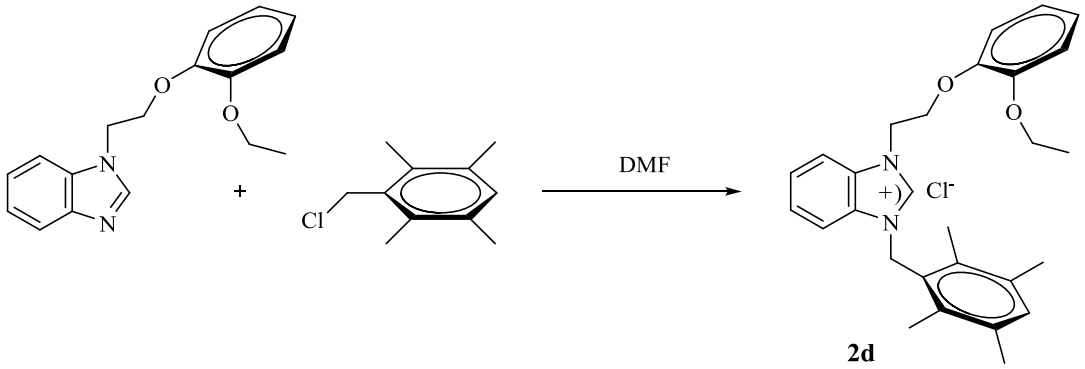
2.2.4 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2c.



2c Bileşiği *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.6 g / 2.12 mmol) ve 3-metoksibenzil klorür'ün (0.35 g / 2.23 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 68.9 (0.64 g), e.n.: 122-124 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1454 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{25}H_{27}N_2O_3Cl$: Hesaplanan C, 68.41; H, 6.20; N, 6.38, Bulunan C, 68.39; H, 6.28; N, 6.34.

2.2.5 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2d.

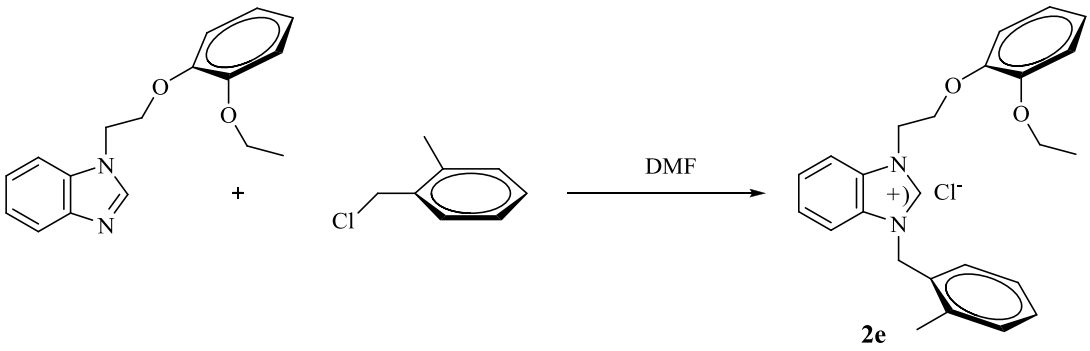


2d

2d Bileşiği *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.6 g / 2.12 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür'ün (0.41g / 2.23 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 87.3 (0.86 g), e.n.: 240-242 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1453 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{28}H_{33}N_2O_2Cl$: Hesaplanan C, 72.32; H, 7.15; N, 6.02, Bulunan C, 72.28; H, 7.21; N, 6.10.

2.2.6 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2e.

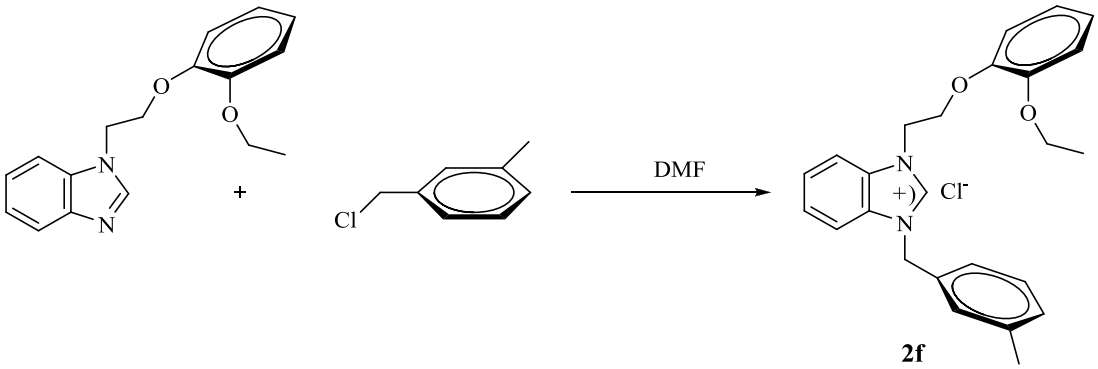


2e

2e Bileşiği *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.6 g / 2.12 mmol) ve 2-metilbenzil klorür'ün (0.31 g / 2.23 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 92.1 (0.83 g), e.n.: 118-120 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1504 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{25}H_{27}N_2O_2Cl$: Hesaplanan C, 70.99; H, 6.43; N, 6.62, Bulunan C, 70.97; H, 6.49; N, 6.63.

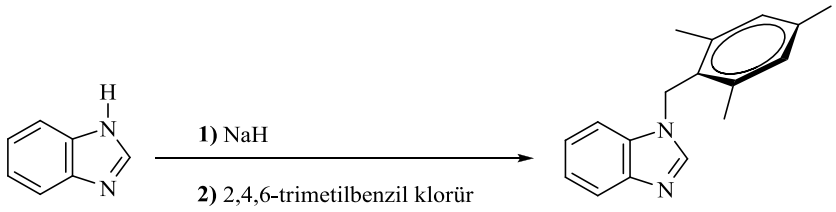
2.2.7 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 2f.



2f Bileşiği *N*-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol (0.65 g / 2.29 mmol) ve 3-metilbenzil klorür'ün (0.34 g / 2.41 mmol) etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

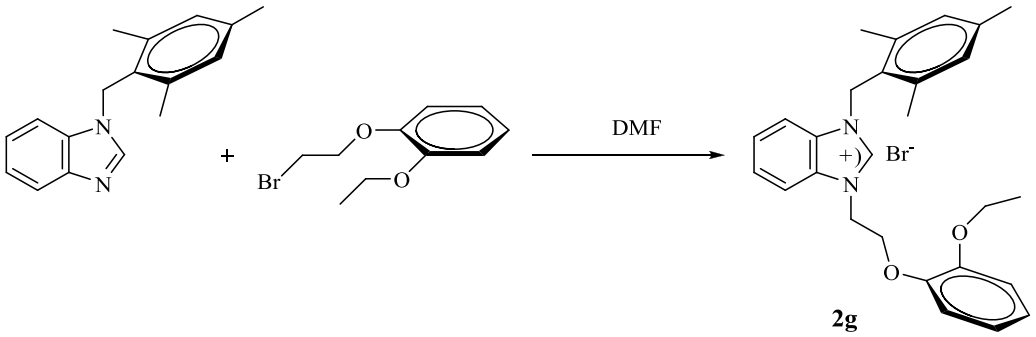
Verim: % 78.9 (0.71 g), e.n.: 121-123 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1505 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{25}H_{27}N_2O_2Cl$: Hesaplanan C, 70.99; H, 6.43; N, 6.62, Bulunan C, 70.95; H, 6.47; N, 6.69.

2.2.8 *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.2 g / 8.3 mmol) eklendi. Üzerine THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (0.98 g / 8.3 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 2,4,6-trimetilbenzil klorür (1.4 g / 8.7 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra su banyosu sıcaklığında yaklaşık üç saat refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edidi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 67.3 (1.40 g), e.n.: 108-110 ^{o}C.

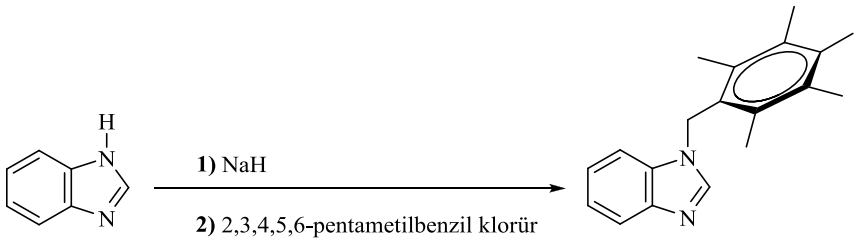
2.2.9 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, 2g.



N-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol (1.25 g / 5.0 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (1.29 g / 5.25 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

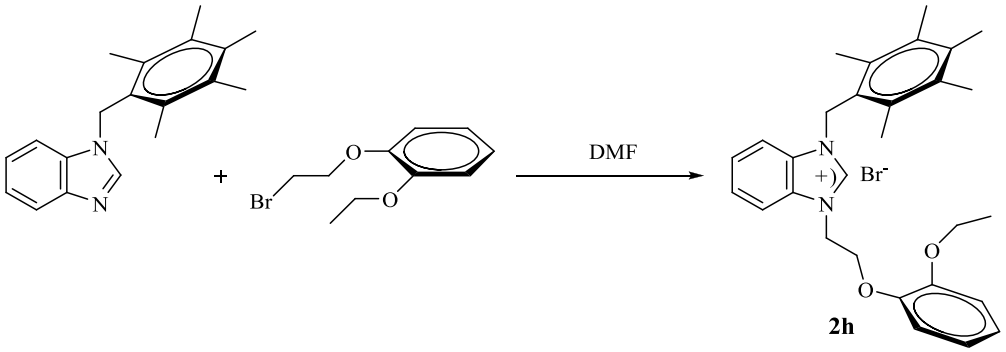
Verim: % 67.9 (1.68 g), e.n.: 143-145 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1506 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{27}H_{31}N_2O_2Br$: Hesaplanan C, 65.45; H, 6.31; N, 5.65, Bulunan C, 65.48; H, 6.35; N, 5.71.

2.2.10 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.21 g / 8.75 mmol) eklendi. Üzerine THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (1.03 g / 8.75 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür (1.8 g / 9.17 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra su banyosu sıcaklığında yaklaşık üç saat refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edidi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 79.5 (1.93 g), e.n.: 110-112 ^{o}C.

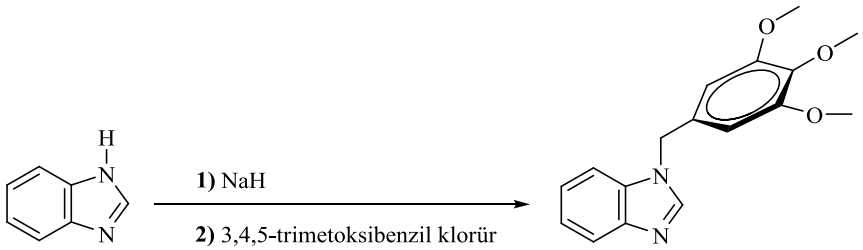
2.2.11 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, 2h.



N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol (1.2 g / 4.31 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (1.11 g / 4.52 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

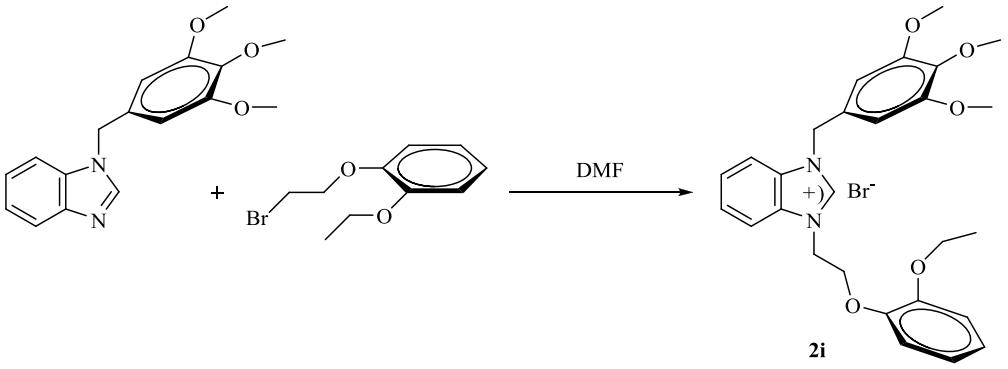
Verim: % 82.6 (1.86 g), e.n.: 168-170 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1454 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{29}H_{35}N_2O_2Br$: Hesaplanan C, 66.53; H, 6.74; N, 5.35, Bulunan C, 66.59; H, 6.76; N, 5.39.

2.2.12 *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.2 g / 8.33 mmol) eklendi. Üzerine THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (0.98 g / 8.33 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 3,4,5-trimetoksibenzil klorür (1.89 g / 8.75 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra su banyosu sıcaklığında yaklaşık üç saat refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edidi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 74.7 (1.85 g), e.n.: 120-122 ^{o}C.

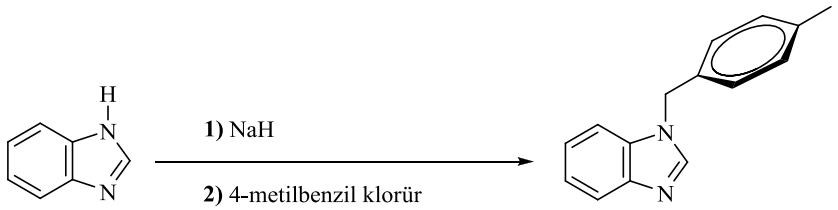
2.2.13 1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür, 2i.



N-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (1.2 g / 4.02 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 2-(2-etoksi)fenoksietil bromür (1.04 g / 4.22 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etilalkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

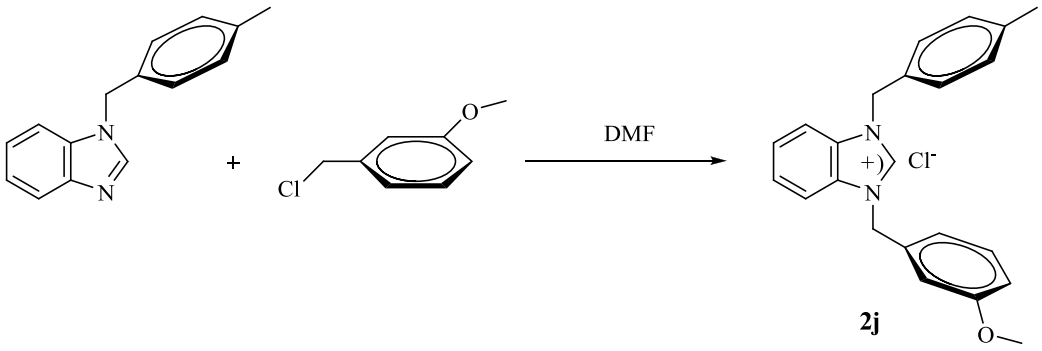
Verim: % 72.5 (1.58 g), e.n.: 139-141 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1462 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{27}H_{31}N_2O_5Br$: Hesaplanan C, 59.67; H, 5.75; N, 5.15, Bulunan C, 59.64; H, 5.71; N, 5.09.

2.2.14 *N*-(4-metilbenzil)benzimidazol



Havası ve nemi uzaklaştırılan bir schlenke yağı hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (0.24 g / 10 mmol) eklendi. Üzerine THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Sonra benzimidazol (1.18 g / 10 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 4-metilbenzil klorür (1.47 g / 10.5 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra su banyosu sıcaklığında yaklaşık üç saat refluks edildi. Daha sonra THF vakumda uzaklaştırılarak diklorometan (20 mL) ilave edidi. Çözelti filtreden süzüldü. Ürün DCM / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 66.6 (1.48 g), e.n.: 56-58 ^{o}C.

2.2.15 1-(4-metilbenzil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 2j.

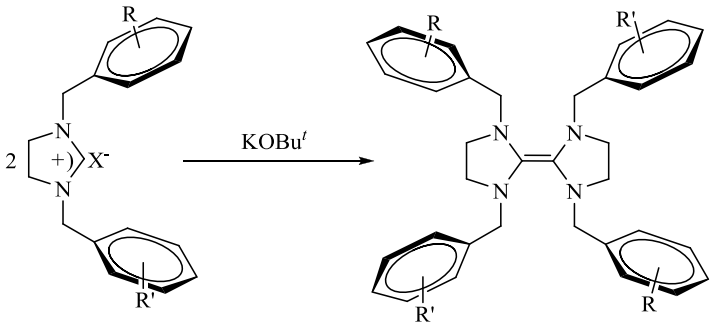


N-(4-metilbenzil)benzimidazol (1.2 g / 5.4 mmol) DMF'de çözüldü ve üzerine 3-metoksibenzil klorür (0.89 g / 5.66 mmol) ilave edildi. Çözelti 50 ^{o}C'de iki gün, 80 ^{o}C'de bir gün karıştırıldı. Çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek beyaz katı elde edildi. Beyaz katı filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi.

Verim: % 86.4 (1.77 g), e.n.: 144-146 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$= 1454 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{23}H_{23}N_2OCl$: Hesaplanan C, 72.91; H, 6.12; N, 7.39, Bulunan C, 72.98; H, 6.20; N, 7.47.

2.3 İmidazolidinyum Tuzlarından Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi

Elektronca zengin olefinler **(4a-c)** sentezlenirken kullanılan tuzlar **(3a-c)** literatüre uygun olarak hazırlandı [41]. Sentezlenen elektronca zengin olefinler şema 2.1'de gösterilmiştir.



	R	R'
3a ve 4a	$(CH_3)_3$-2,4,6	(CH_3)-4
3b ve 4c	$(CH_3)_3$-2,4,6	$(CH_3)_2$-3,5
3c ve 4c	$(CH_3)_3$-2,4,6	$(C(CH_3)_3)$-4

Şema 2.1 Sentezlenen elektronca zengin olefinler.

2.3.1 Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 4a.

1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidinyum klorür tuzu **(3a)** (1.5 g / 4.37 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) ve $KOBu^t$ (0.49 g / 4.37 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluenin tamamı vakumda çekildikten sonra sarımsı renkte jelimsi bir sıvı oluştu. Verim: % 73 (0.98 g).

2.3.2 Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden], 4b.

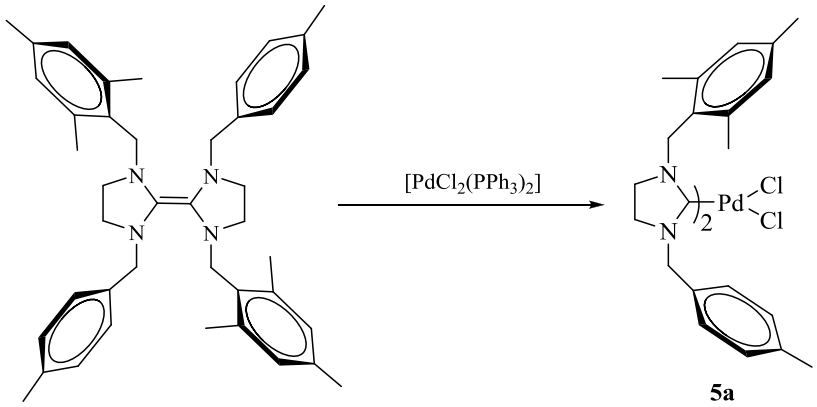
1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidinyum bromür tuzu **(3b)** (1.7 g / 4.23 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) ve $KOBu^t$ (0.47 g / 4.23 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluenin tamamı vakumda çekildikten sonra sarımsı renkte jelimsi bir sıvı oluştu. Verim: % 78 (1.06 g).

2.3.3 Bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-(*tert*-bütil)benzil)imidazolidin-2-iliden], 4c.

1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-(*tert*-bütil)benzil)imidazolidinyum bromür tuzu **(3c)** (1.38 g / 3.21 mmol) üzerine kurutulmuş THF (25 mL) ve $KOBu^t$ (0.36 g / 3.21 mmol) eklendi. Bir gece oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra tüm THF vakumda uzaklaştırıldı. Toluen (15 mL) ilave edilip süzüldü. Toluenin tamamı vakumda çekildikten sonra sarımsı renkte jelimsi bir sıvı oluştu. Verim: % 69 (0.77 g).

2.4 İmidazolidin-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi

2.4.1 Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-metilbenzil)imidazolidin-2-iliden] palladyum(II), 5a.

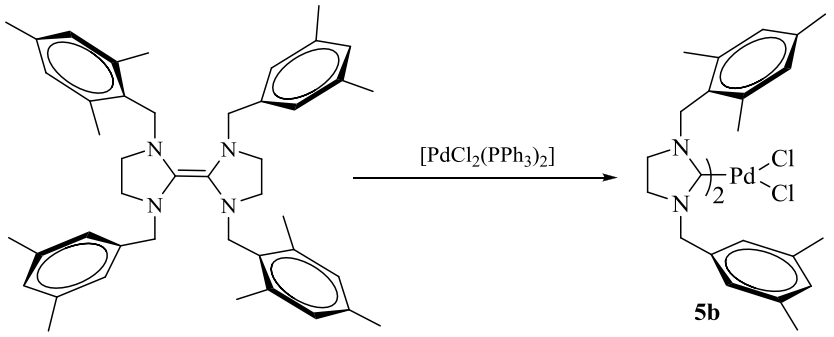


5a

4a olefini (0.4 g / 0.65 mmol) ve $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0.45 g / 0.65 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. Önce 50 ^oC'de 3 saat, ardından 90 ^oC'de 2 saat karıştırıldıktan sonra toluenin hepsi vakumda uzaklaştırıldı. Ürün DCM / Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: % 46.7 (0.24 g), e.n.: 278-280 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1445 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{42}H_{52}N_4PdCl_2$: Hesaplanan C, 63.84; H, 6.63; N, 7.09, Bulunan C, 63.78; H, 6.60; N, 7.07.

2.4.2 Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(3,5-dimetilbenzil)imidazolidin-2-iliden]palladyum(II), 5b.

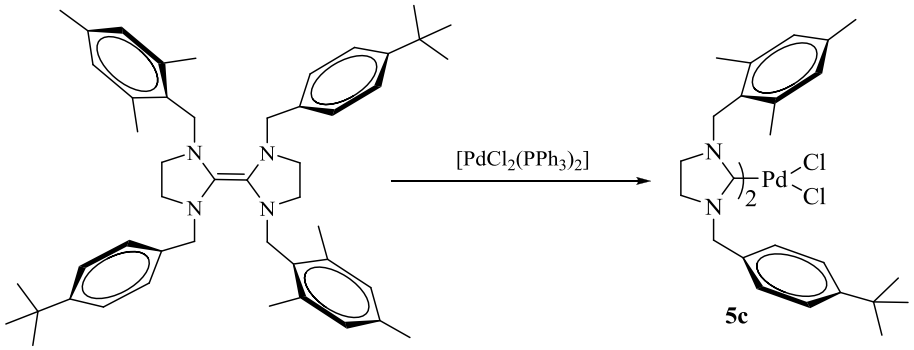


5b

4b olefini (0.37 g / 0.57 mmol) ve $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0.4 g / 0.57 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. Önce 50 ^oC'de 3 saat, ardından 90 ^oC'de 2 saat karıştırıldıktan sonra toluenin hepsi vakumda uzaklaştırıldı. Ürün DCM/ Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: % 52.9 (0.25 g), e.n.: 285-287 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1458 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{44}H_{56}N_4PdCl_2$: Hesaplanan C, 64.58; H, 6.90; N, 6.85, Bulunan C, 64.67; H, 6.92; N, 6.82.

2.4.3 Dikloro-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(4-(*tert*-bütil)benzil)imidazolidin-2-iliden]palladyum(II), 5c.



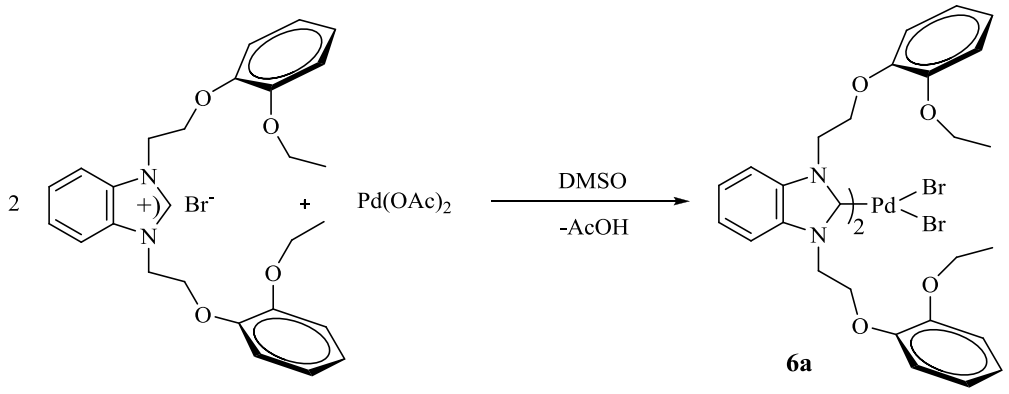
5c

4c olefini (0.35 g / 0.5 mmol) ve $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ (0.35 g / 0.5 mmol) kuru toluende (20 mL) çözüldü. Önce 50 ^oC'de 3 saat, ardından 90 ^oC'de 2 saat karıştırıldıktan sonra toluenin hepsi vakumda uzaklaştırıldı. Ürün DCM / Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: % 74.3 (0.32 g), e.n.: 258-260 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1460 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{48}H_{64}N_4PdCl_2$: Hesaplanan C, 65.93; H, 7.38; N, 6.41, Bulunan C, 65.97; H, 7.32; N, 6.47.

2.5 Benzimidazol-2-iliden-palladyum Komplekslerinin Sentezi

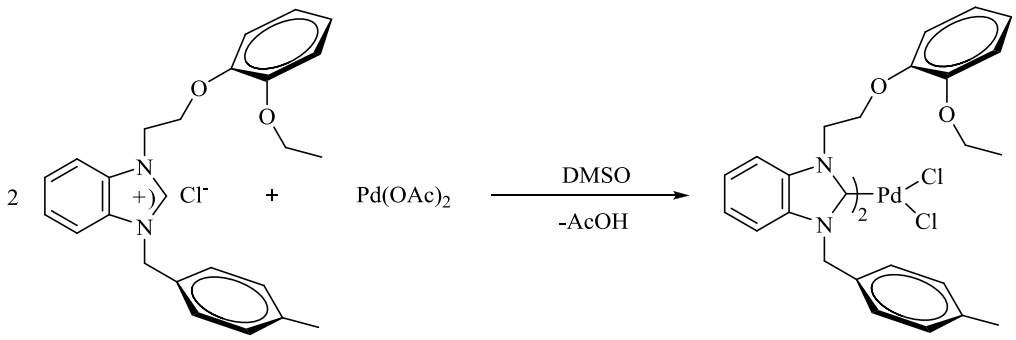
2.5.1 Dibromo-bis[1,3-bis(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 6a.



1,3-bis(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazolyum bromür (0.4 g / 0.76 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.085 g / 0.38 mmol) üzerine DMSO (5 mL) eklendi. Oda sıcaklığında bir gün karıştırıldıktan sonra 50 ^oC'de iki gün, 80 ^oC'de 1 gün ve 120 ^oC'de 3 saat karıştırıldı. Daha sonra DMSO vakumda uzaklaştırıldı ve ürün DCM / Et_2O karışımında kristallendirildi.

Verim: % 56.7 (0.249 g), e.n.: 228-230 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1447 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{54}H_{60}N_4O_8PdBr_2$: Hesaplanan C, 55.95; H, 5.22; N, 4.83, Bulunan C, 55.98; H, 5.30; N, 4.87.

2.5.2 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 6b.

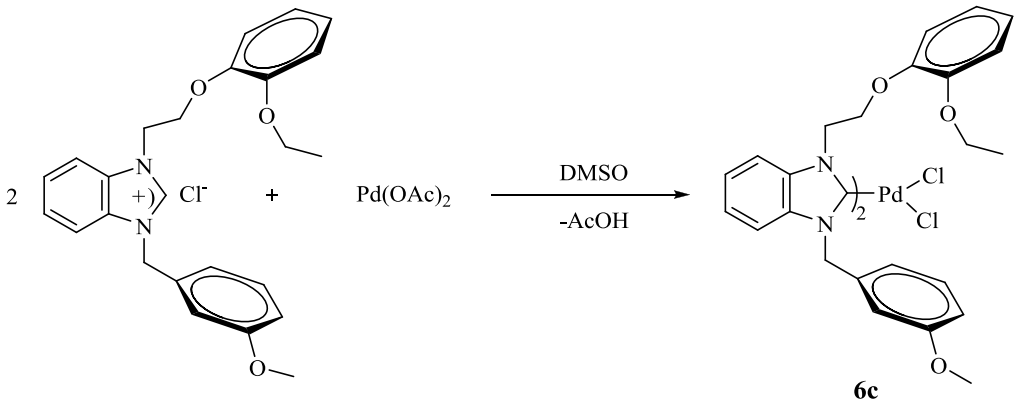


6b

6b bileşiği; 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.43 g / 1.01 mmol) $Pd(OAc)_2$ (0.114 g / 0.51 mmol) ile etkileşiminden **6a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 66.1 (0.319 g), e.n.: 235-237 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1407 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{50}H_{52}N_4O_4PdCl_2$: Hesaplanan C, 63.19; H, 5.52; N, 5.90, Bulunan C, 63.18; H, 5.50; N, 5.93.

2.5.3 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6c.

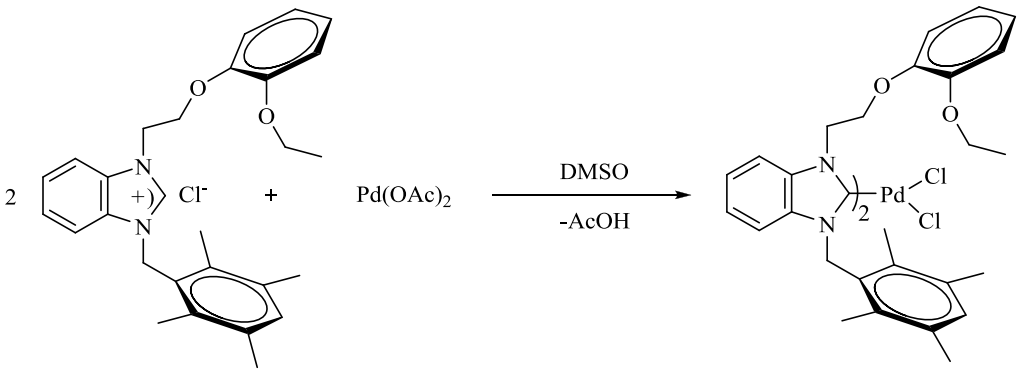


6c

6c bileşiği; 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.37 g / 0.84 mmol) $Pd(OAc)_2$ (0.094 g / 0.42 mmol) ile etkileşiminden **6a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 52.9 (0.219 g), e.n.: 205-207 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1444 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{50}H_{52}N_4O_6PdCl_2$: Hesaplanan C, 61.14; H, 5.34; N, 5.70, Bulunan C, 61.21; H, 5.37; N, 5.73.

2.5.4 Dikloro-bis[1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6d.

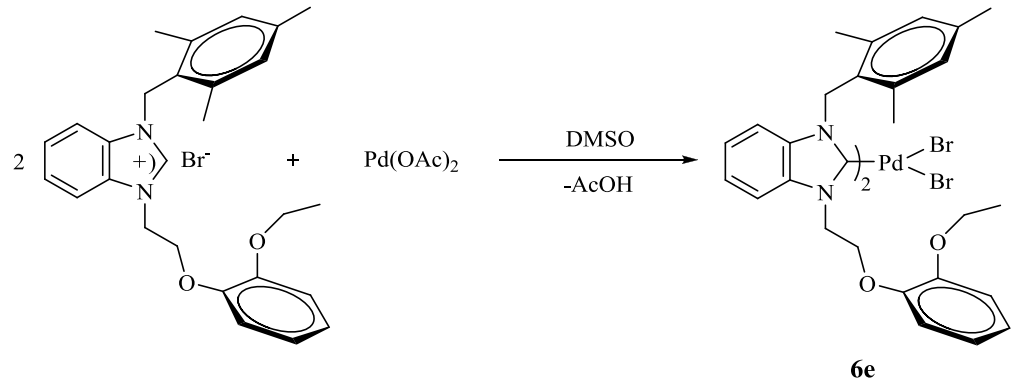


6d

6d bileşiği; 1-(2-(2-etoksi)fenoksietil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür'ün (0.42 g / 0.90 mmol) $Pd(OAc)_2$ (0.101 g / 0.45 mmol) ile etkileşiminden **6a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 71.3 (0.333 g), e.n.: 273-275 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1447 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{56}H_{64}N_4O_4PdCl_2$: Hesaplanan C, 65.02; H, 6.24; N, 5.42, Bulunan C, 65.10; H, 6.27; N, 5.43.

2.5.5 Dibromo-bis[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 6e.



6e

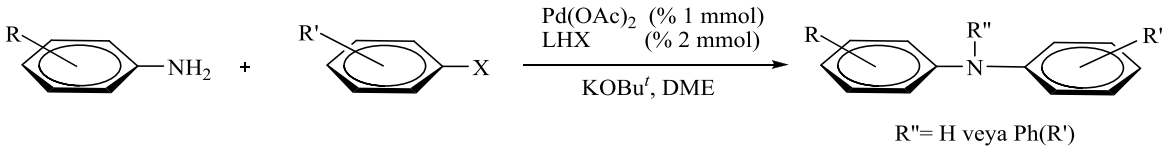
6e bileşiği; 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi)fenoksietil))benzimidazolyum bromür'ün (0.37 g / 0.74 mmol) $Pd(OAc)_2$ (0.083 g / 0.37 mmol) ile etkileşiminden **6a** bileşiğine benzer şekilde sentezlendi.

Verim: % 80.5 (0.329 g), e.n.: 238-240 ^oC, $\nu_{(CN)}$= 1448 cm^{-1}. % Element Analizi $C_{54}H_{60}N_4O_4PdBr_2$: Hesaplanan C, 59.21; H, 5.52; N, 5.12, Bulunan C, 59.27; H, 5.54; N, 5.13.

2.6 C-N Bağ Oluşumu

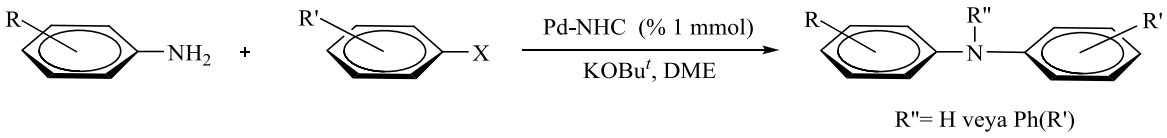
C-N bağ oluşumuna ait tepkimeler iki farklı katalitik yöntem uygulanarak yapıldı. Uygulanan yöntemlerden birinde sentezlenen azolyum tuzlarının (LHX), $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullardaki katalitik aktiviteleri incelendi. Diğer yöntemde ise sentezlenen Pd-NHC kompleksleri doğrudan katalizör olarak kullanıldı.

2.6.1 Azolyum tuzlarının *in situ* koşullarda kullanımı



Kuru schlenk tüpüne anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol), azolyum tuzu (0.02 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol) ve DME (3 mL) eklendi. Karışım 80 ^oC'de 15 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, etil asetat / hekzan (1:5) karışımında çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.

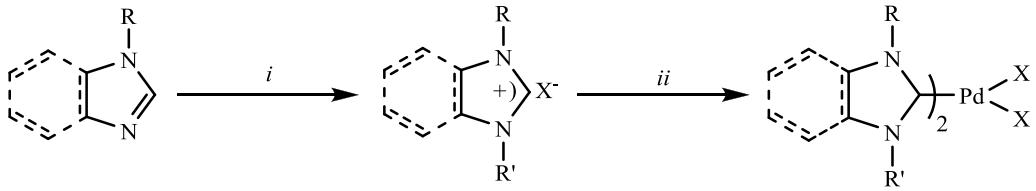
2.6.2 Pd-NHC komplekslerinin kullanımı



Kuru schlenk tüpüne anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol) ve DME (3 mL) eklendi. Karışım 80 ^oC'de 15 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, etil asetat / hekzan (1:5) karışımında çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde *N*-heterosiklik karbenler, metal-NHC komplekslerinin sentezi ve bu komplekslerin uygulama alanları hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından biri olan aminasyon tepkimeleri incelendi. Bu amaçla yeni azolyum tuzları sentezlendi. Sentezlenen azolyum tuzları uygun palladyum bileşikleri ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri hazırlandı (şema 3.1).



Reaktif ve şartlar: *i*) RX, DMF; *ii*) $Pd(OAc)_2$, DMSO veya $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, toluen

Şema 3.1 Sentezlenen azolyum tuzlarının ve palladyum komplekslerinin genel gösterimi.

Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

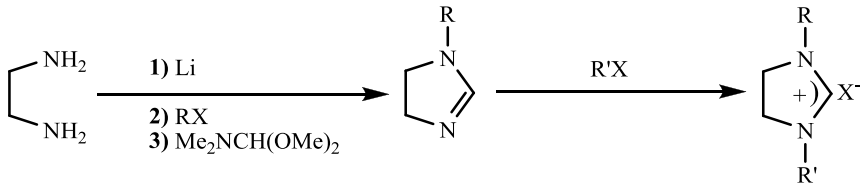
i) Azot üzerinde hacimli ve işlevsel grup içeren imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi.

ii) Azolyum tuzlarından Pd-NHC komplekslerinin sentezi.

iii) Azolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanıldığı katalitik sistemlerin ve sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.1 Azolyum Tuzlarının Sentezi

Sentezlenen imidazolidinyum tuzları **(1a-b)** şema 3.2'de verilmiştir.

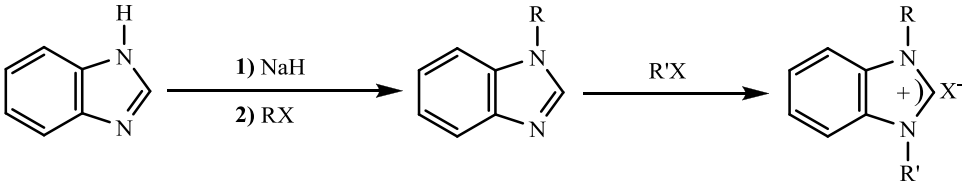


(1a-b)

	R	R'	X
1a	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
1b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl

Şema 3.2 Sentezlenen imidazolidinyum tuzları.

Sentezlenen benzimidazolyum tuzları **(2a-j)** şema 3.3'de verilmiştir.

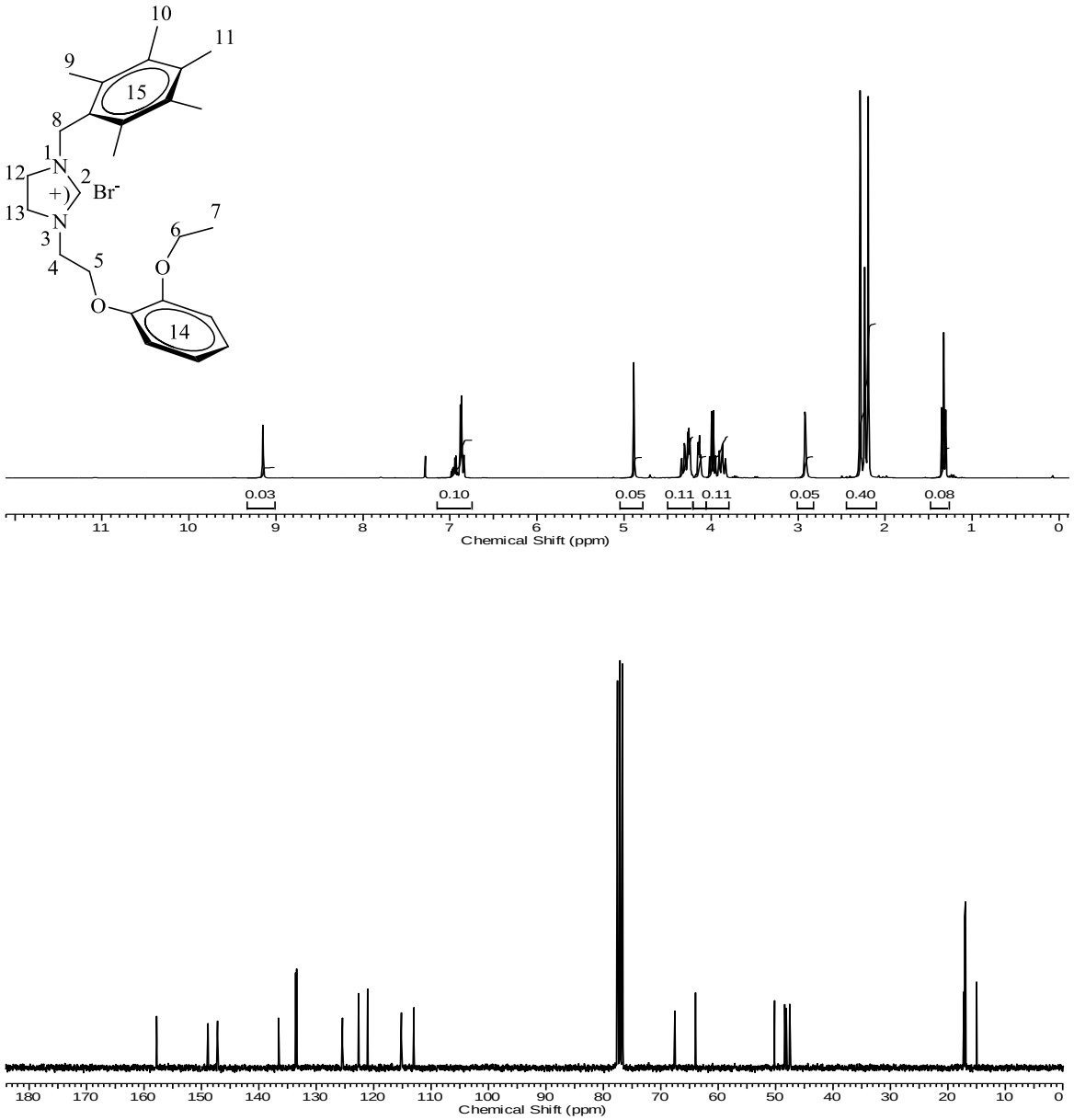


(2a-j)

	R	R'	X
2a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
2c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
2d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
2e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-2	Cl
2f	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_3(CH_3)$-3	Cl
2g	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2h	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2i	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
2j	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl

Şema 3.3 Sentezlenen benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen imidazolidinyum tuzlarına ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.1-3.2'de, benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ise şekil 3.3-3.12'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.1-3.12'de sunulmuştur.



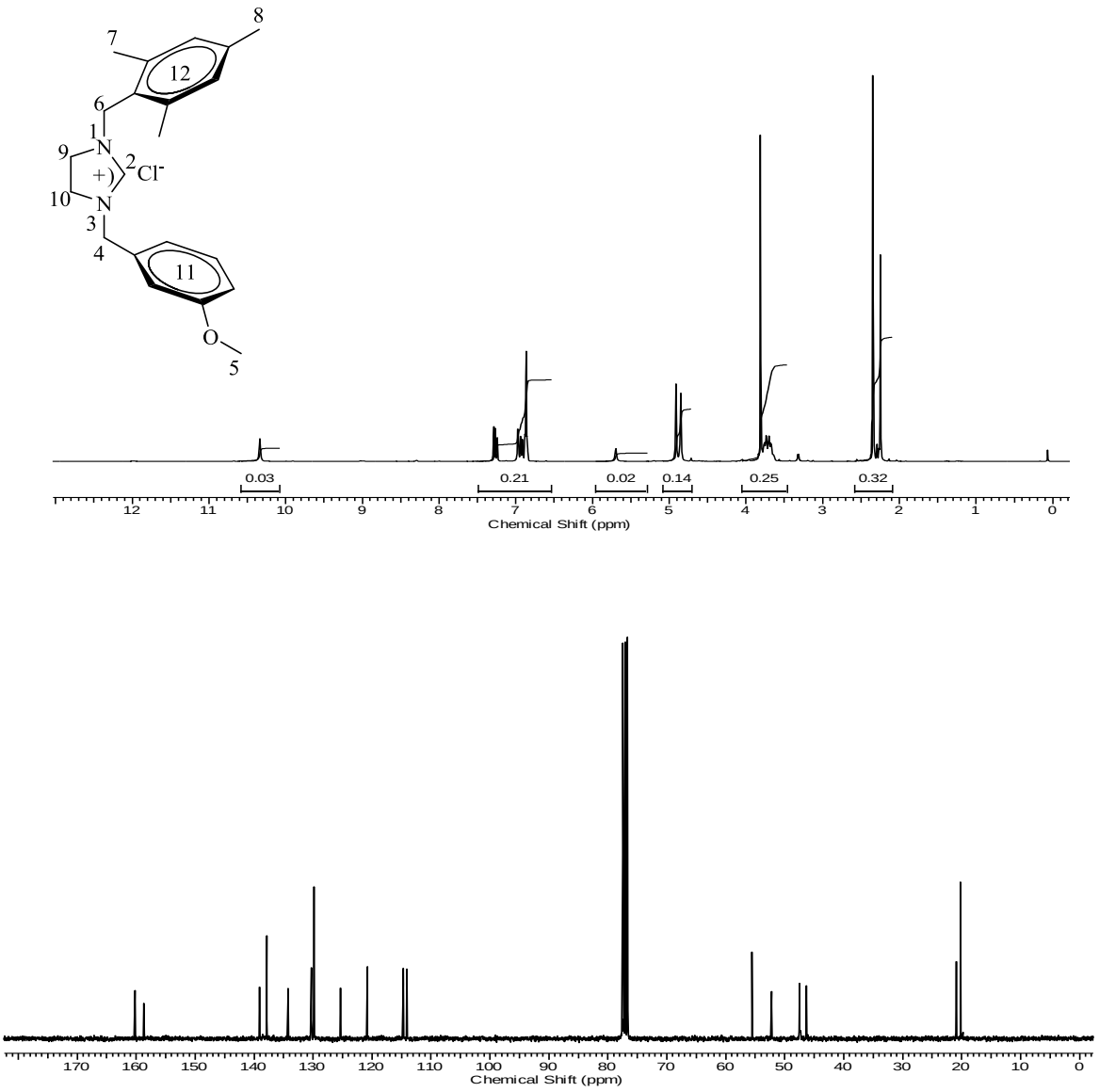
Şekil 3.1 1a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	9.15 (s, 1H)	157.8	-
4	4.14 (t, 2H)	63.9	7.0
5	3.86 (t, 2H)	50.2	6.9
6	3.98 (q, 2H)	47.5	7.0
7	1.32 (t, 3H)	15.0	6.9
8	4.88 (s, 2H)	67.5	-
9,10,11	2.19, 2.23 ve 2.28 (s, 15H)	16.9, 17.1, 17.2	-
12,13	4.25 ve 4.30 (t, 4H)	48.1, 48.4	4.8
14,15	6.84-7.28 (m, 4 H)	113.1, 115.2, 121.1, 122.7, 125.4, 133.4, 136.6, 147.2, 149.0	-

1a Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.1), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 9.15 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.32 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.98 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.86 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 4.14 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6(C\mathbf{H}_3)_5$-2,3,4,5,6 metil hidrojenleri δ= 2.19, 2.23 ve 2.28 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ= 4.88 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2N$ hidrojenleri δ= 4.25 ve 4.30 ppm'de triplet (*J*= 4.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.84-7.28 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

1a Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.1), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun 157.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.5 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 50.2 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6(\mathbf{C}H_3)_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ= 16.9, 17.1 ve 17.2 ppm'de gözlenirken azota bağlı $N\mathbf{C}H_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 benzilik karbon δ= 67.5 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2N$ karbonları δ= 48.1 ve 48.4 ppm'de gözlenirken aromatik halkalara ait $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 karbonları δ= 113.1, 115.2, 121.1, 122.7, 125.4, 133.4, 136.6, 147.2 ve 149.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [51].



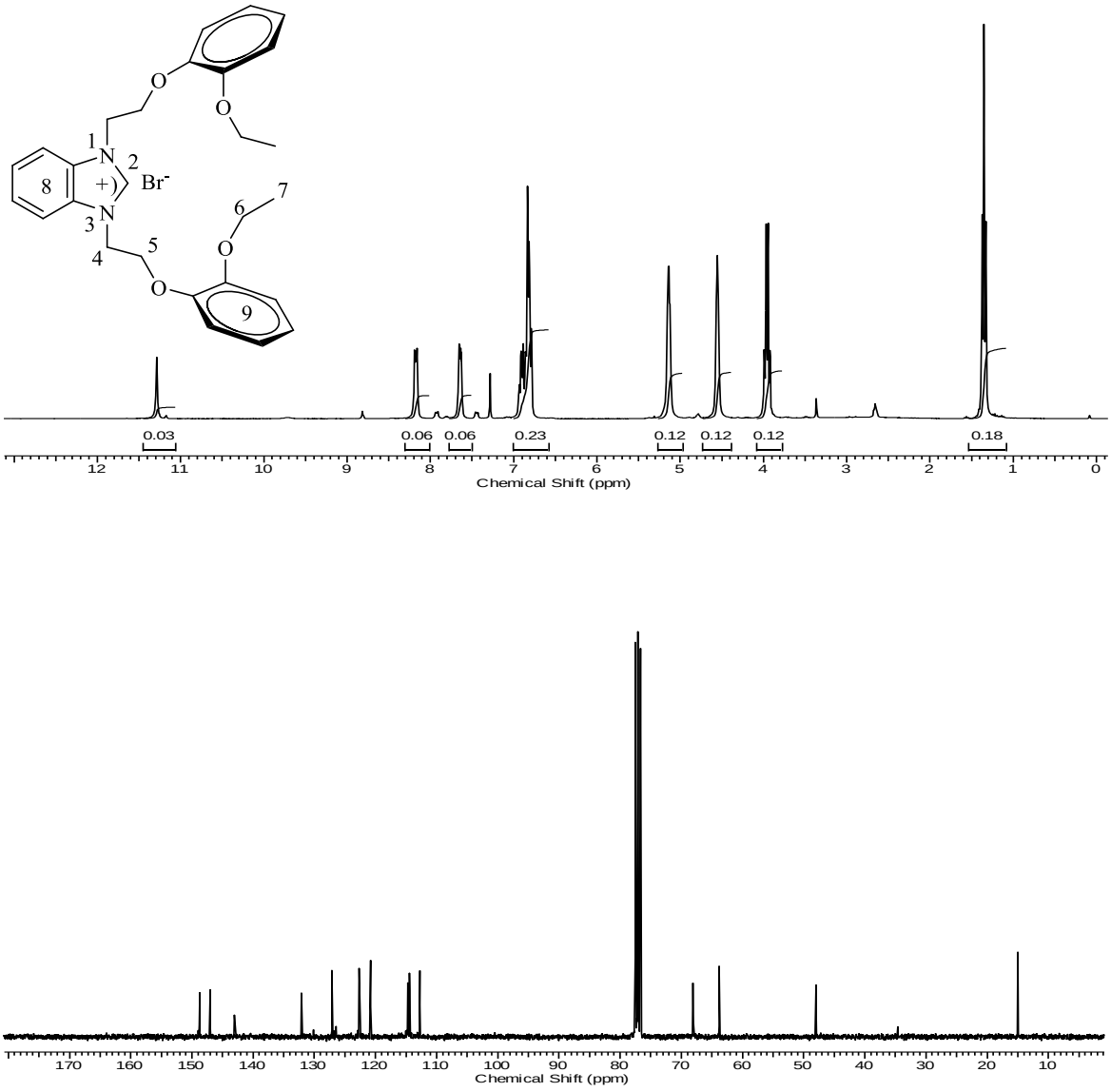
Şekil 3.2 1b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	10.33 (s, 1H)	160.2	-
4	4.91 (s, 2H)	55.5	-
5	3.81 (s, 3H)	46.3	-
6	4.84 (s, 2H)	52.2	-
7,8	2.24 ve 2.34 (s, 9H)	20.2, 21.0	-
9,10	3.69 ve 3.73 (t, 4H)	47.4, 47.5	6.3
11,12	6.84-7.29 (m, 6H)	114.1, 114.7, 120.8, 125.3, 129.8, 130.3, 134.2, 137.9, 139.0, 158.7	-

1b Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.2), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 10.33 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.24 ve 2.34 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 4.84 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri δ= 3.81 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri δ= 4.91 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2N$ hidrojenleri δ= 3.69 ve 3.73 ppm'de triplet (*J*= 6.3 Hz) olarak gözlenmektedir. izodüren ve 3-metoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.84-7.29 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

1b Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.2), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 160.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 20.2 ve 21.0 ppm'de gözlenirken azota bağlı $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 benzilik karbon δ= 52.2 ppm'de gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu δ= 46.3 ppm'de gözlenirken azota bağlı $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 benzilik karbon δ= 55.5 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2N$ karbonları δ= 47.4 ve 47.5 ppm'de gözlenirken aromatik halkalara ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 karbonları δ= 114.1, 114.7, 120.8, 125.3, 129.8, 130.3, 134.2, 137.9, 139.0 ve 158.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [51].



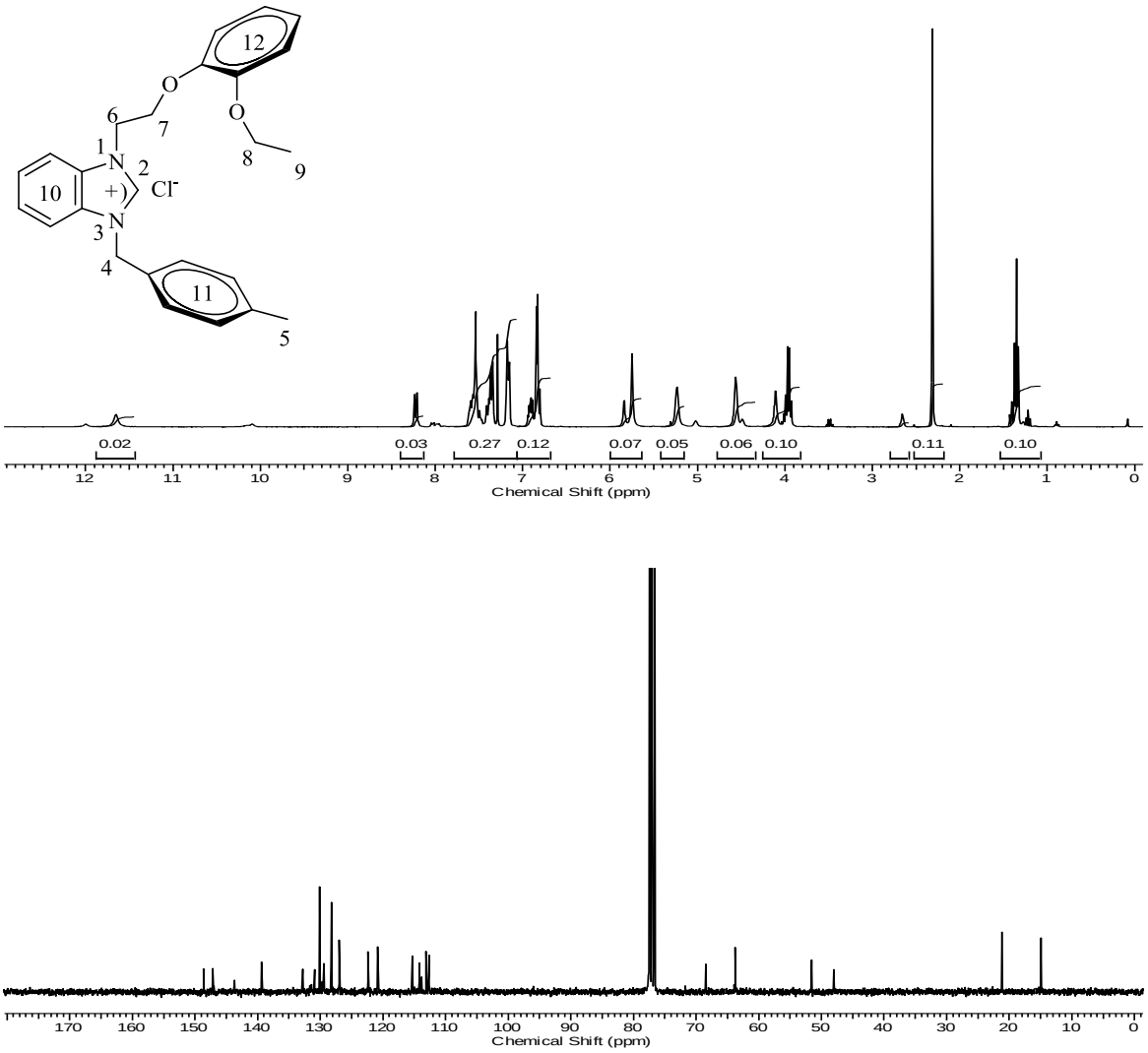
Şekil 3.3 2a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	11.28 (s, 1H)	147.0	-
4	5.13 (t, 4H)	68.1	6.8
5	4.55 (t, 4H)	63.8	6.8
6	3.95 (q, 4H)	48.0	6.9
7	1.35 (t, 6H)	14.9	6.8
8,9	6.79-8.18 (m, 12H)	112.7, 114.4, 114.7, 120.8, 122.6, 127.1, 132.1, 143.0, 148.7, 149.0	-

2a Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.3), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.29 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkasının 1- ve 3- konumlarına bağlı olan 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.36 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 6.8 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.50 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.13 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası ve 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.79-8.18 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2a Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.3), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonunun δ= 147.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 63.8 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 68.1 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ= 112.7, 114.4, 114.7, 120.8, 122.6, 127.1, 132.1, 143.0, 148.7 ve 149.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



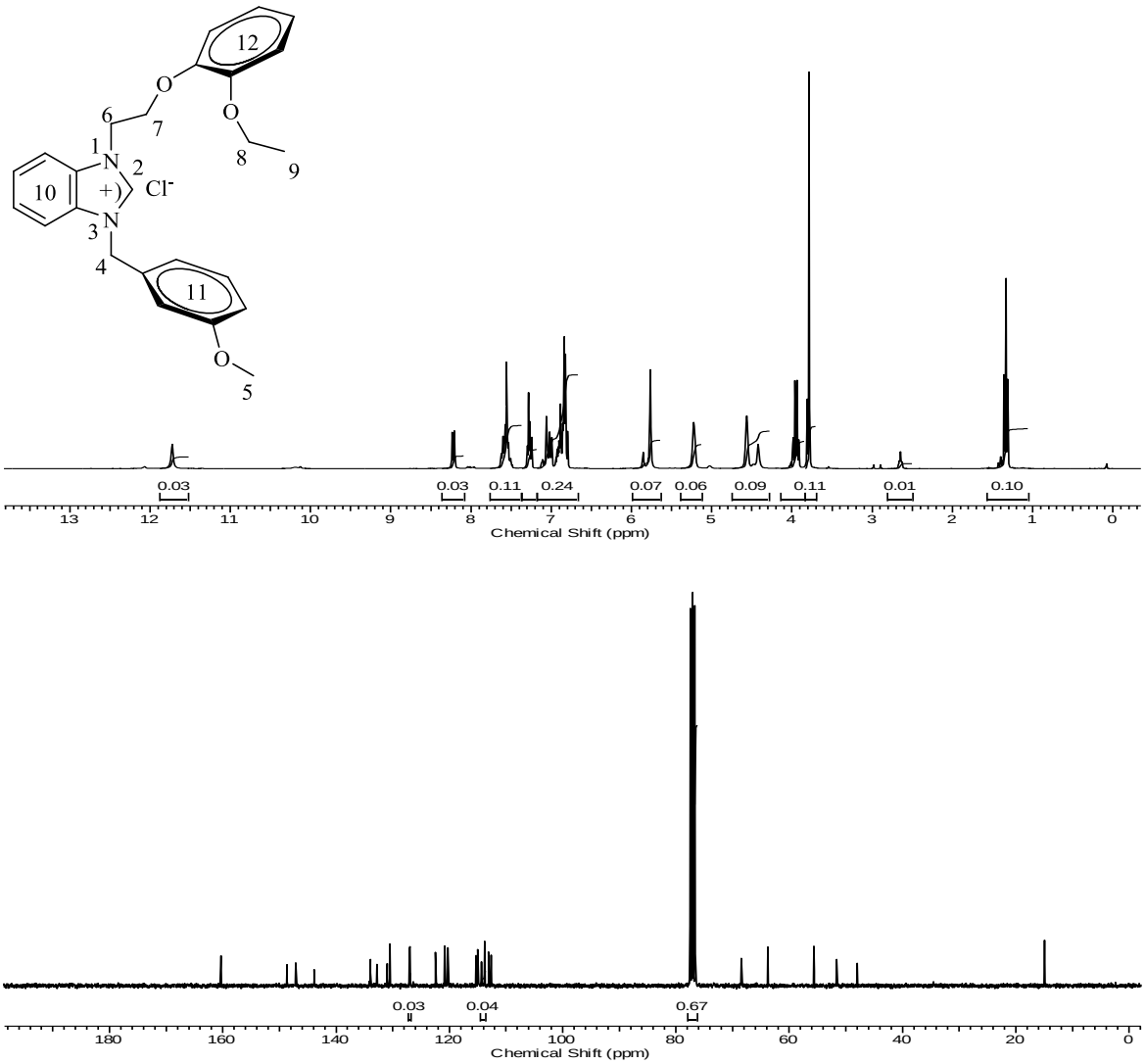
Şekil 3.4 2b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.65 (s, 1H)	143.7	-
4	5.75 (s, 2H)	68.5	-
5	2.31 (s, 3H)	21.2	-
6	5.23 (t, 2H)	63.8	6.9
7	4.56 (t, 2H)	51.6	6.9
8	3.96 (q, 2H)	48.0	7.0
9	1.35 (t, 3H)	15.0	6.9
10, 11, 12	6.80-8.23 (m, 12H)	112.6, 113.1, 114.2, 115.3, 120.1, 122.4, 126.9, 127.0, 128.2, 128.3, 129.4, 130.1, 130.9, 132.8, 139.3, 147.2, 148.6	-

2b Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.4), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.65 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.35 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.96 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.56 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.23 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz) olarak gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-4 metil hidrojenleri δ= 2.31 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-4 hidrojenleri δ= 5.75 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 4-metilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.80-8.23 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2b Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.4), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 143.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 51.6 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-4 metil karbonu δ= 21.2 ppm'de sinyal verirken azota bağlı $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-4 benzilik karbon δ= 68.5 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-4 karbonları δ= 112.6, 113.1, 114.2, 115.3, 120.1, 122.4, 126.9, 127.0, 128.2, 128.3, 129.4, 130.1, 130.9, 132.8, 139.3, 147.2 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



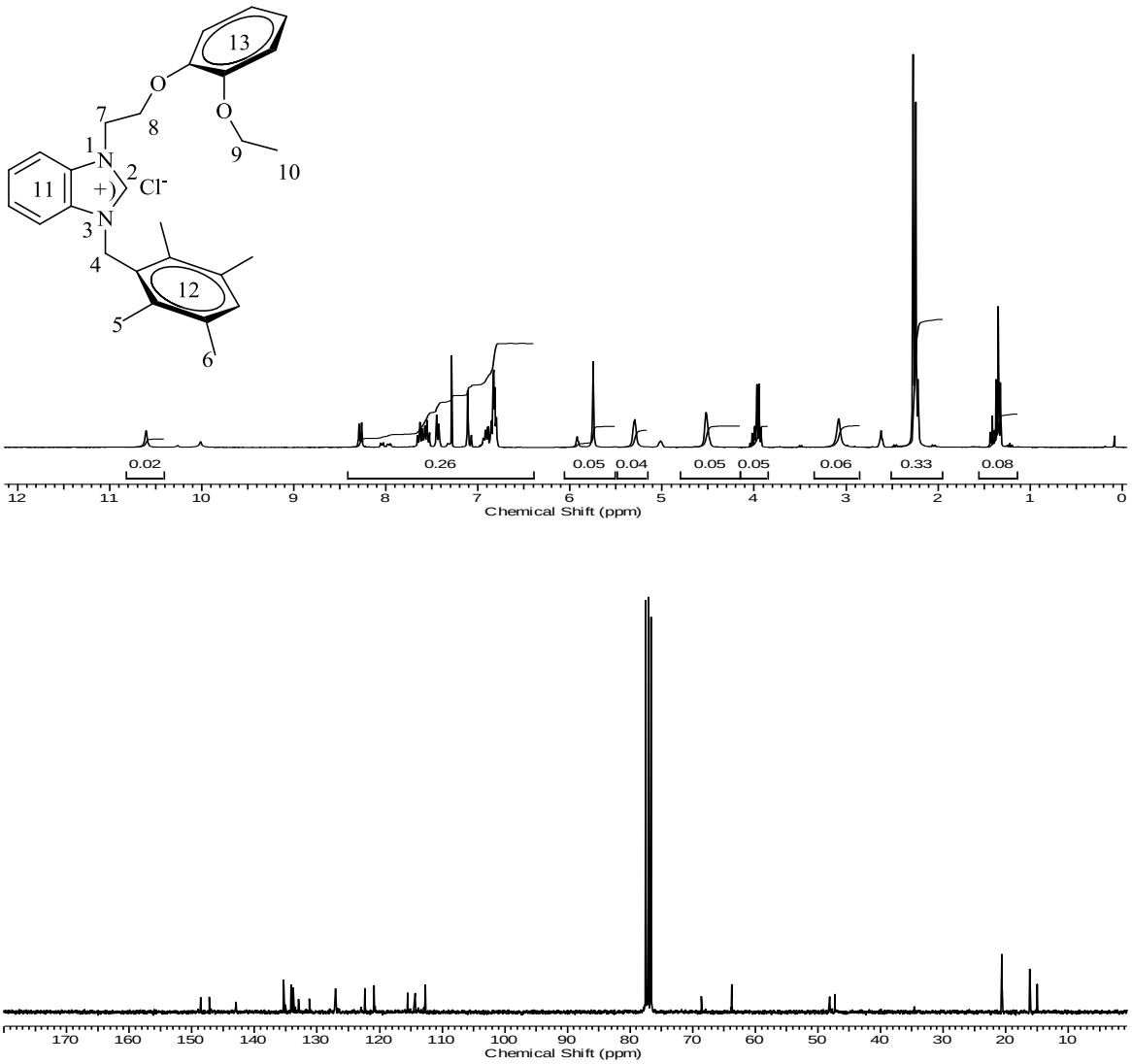
Şekil 3.5 2c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.72 (s, 1H)	160.3	-
4	5.76 (s, 2H)	68.4	-
5	3.78 (s, 3H)	55.6	-
6	5.22 (t, 2H)	63.7	7.0
7	4.56 (t, 2H)	51.6	7.0
8	3.94 (q, 2H)	48.0	7.0
9	1.33 (t, 3H)	14.5	6.9
10,11,12	6.80-8.23 (m, 12H)	112.6, 113.1, 113.8, 114.3, 115.0, 115.3, 120.3, 120.8, 122.4, 127.0, 127.1, 130.5, 131.0, 132.8, 134.0, 143.9, 147.2, 148.6	-

2c Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.5), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.72 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.33 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.94 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.56 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.22 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz) olarak gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri δ= 3.78 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri δ= 5.76 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 3-metoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.80-8.23 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2c Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.5), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 160.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.5 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 51.6 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.7 ppm'de sinyal vermektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu δ= 55.6 ppm'de gözlenirken azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 karbonu δ= 68.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 karbonları δ= 112.6, 113.1, 113.8, 114.3, 115.0, 115.3, 120.3, 120.8, 122.4, 127.0, 127.1, 130.5, 131.0, 132.8, 134.0, 143.9, 147.2 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



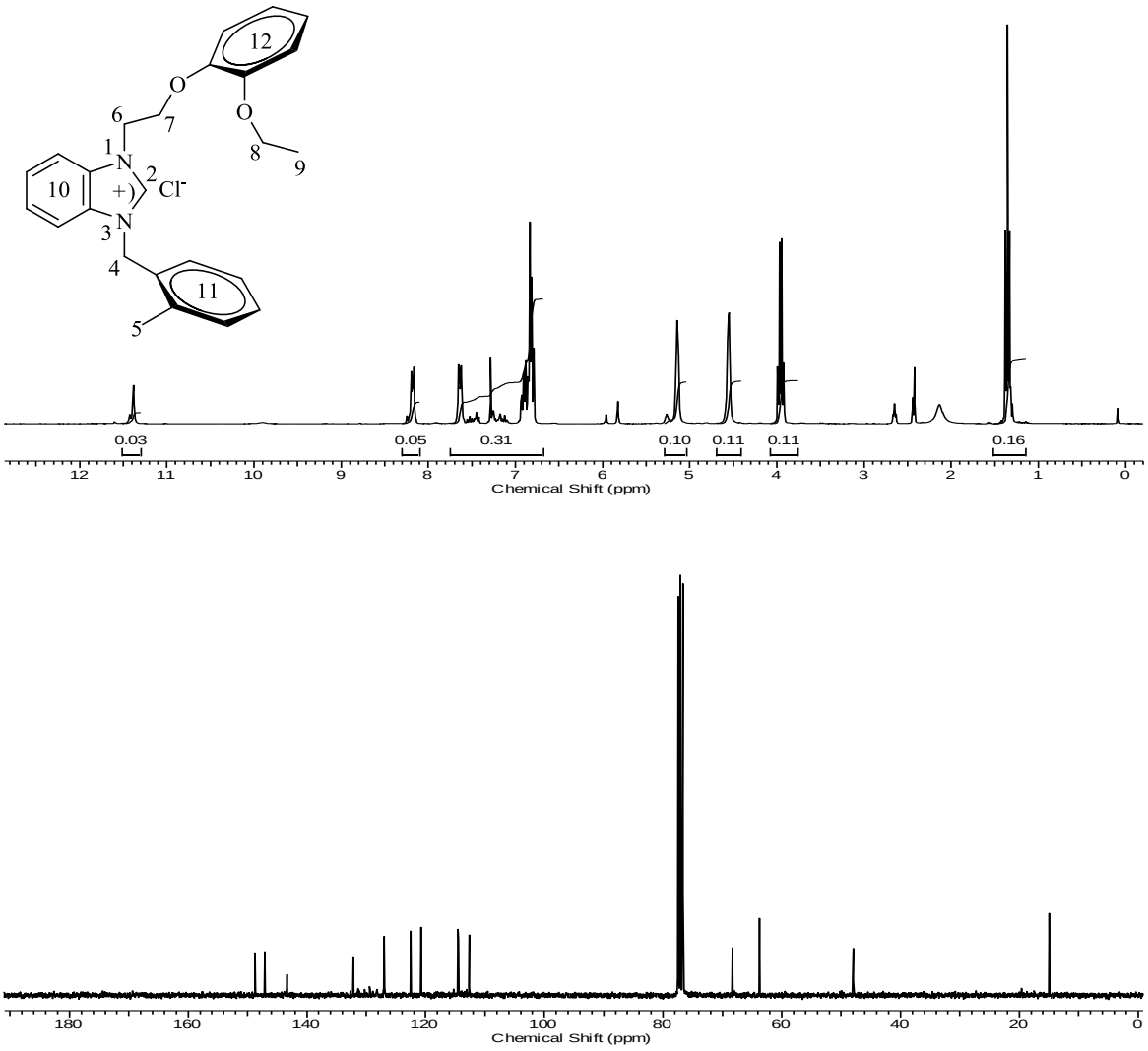
Şekil 3.6 2d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	10.61 (s, 1H)	143.0	-
4	5.75 (s, 2H)	68.6	-
5,6	2.24 ve 2.27 (s, 12H)	20.5, 20.6	-
7	5.29 (t, 2H)	63.7	6.7
8	4.52 (t, 2H)	48.1	6.8
9	3.95 (q, 2H)	47.3	7.0
10	1.34 (t, 3H)	16.1	6.9
11, 12, 13	6.88-8.29 (m, 9H)	112.7, 114.4, 115.5, 120.9, 122.3, 127.0, 127.1, 127.2, 131.2, 132.1, 133.8, 134.1, 135.1, 135.3, 147.2,148.6	

2d Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.6), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 10.61 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.34 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.52 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.29 ppm'de triplet (*J*= 6.7 Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri δ= 2.24 ve 2.27 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ= 5.75 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.88-8.29 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2d Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.6), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 143.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 16.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.1 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.7 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ= 20.5 ve 20.6 ppm'de sinyal verirken azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonu δ= 68.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonları δ= 112.7, 114.4, 115.5, 120.9, 122.3, 127.0, 127.1, 127.2, 131.2, 132.1, 133.8, 134.1, 135.1, 135.3, 147.2 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



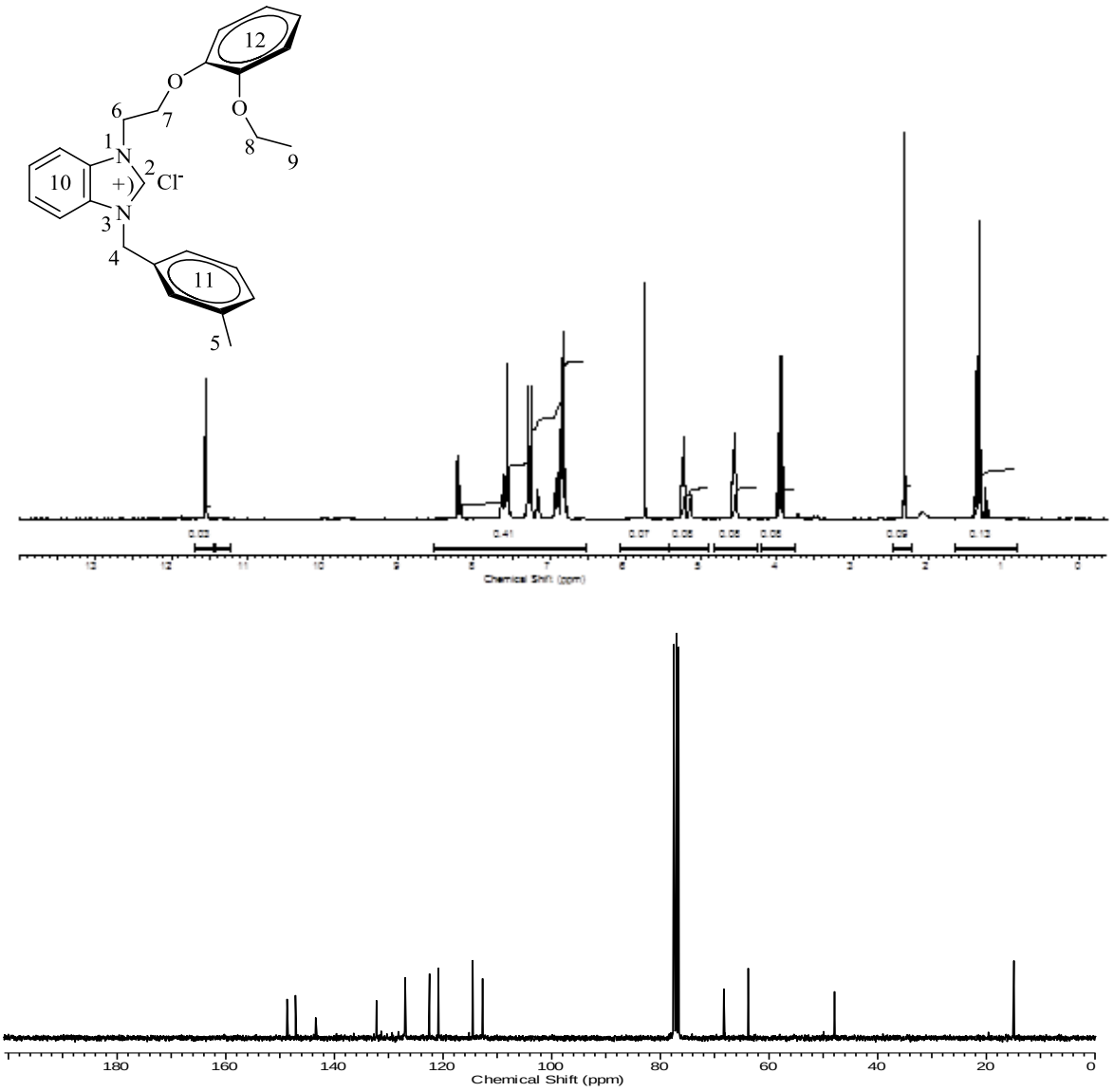
Şekil 3.7 2e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	11.38 (s, 1H)	143.4	-
4	5.82 (s, 2H)	68.2	-
5	2.42 (s, 3H)	19.6	-
6	5.14 (t, 2H)	63.8	6.8
7	4.55 (t, 2H)	49.1	6.8
8	3.95 (q, 2H)	47.9	6.9
9	1.35 (t, 3H)	14.9	6.9
10, 11, 12	6.78-8.21 (m, 12H)	112.6, 114.5, 114.6, 115.2, 120.8, 122.5, 127.0, 129.4, 130.3, 131.3, 132.2, 147.1, 148.7	-

2e Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.7), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.38 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.35 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.55 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.14 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz) olarak gözlenmektedir. 2-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-2 metil hidrojenleri 2.42 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 5.82 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 2-metilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.78-8.21 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2e Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.7), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 143.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.9 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 49.1 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. 2-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-2 metil karbonu δ= 19.6 ppm'de sinyal verirken azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-2 karbonu δ= 68.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-2 karbonları δ= 112.6, 114.5, 114.6, 115.2, 120.8, 122.5, 127.0, 129.4, 130.3, 131.3, 132.2, 147.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



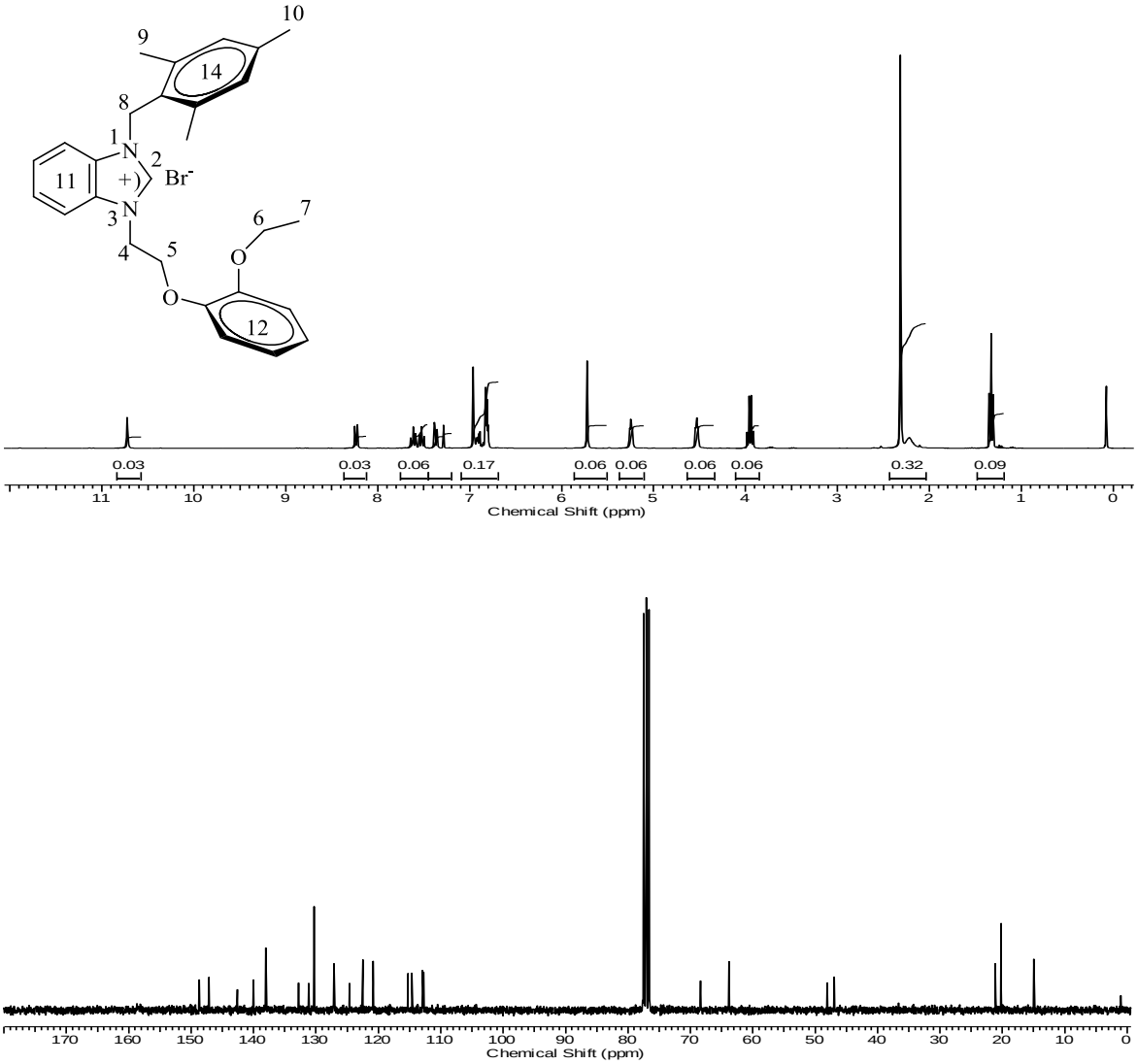
Şekil 3.8 2e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	11.54 (s, 1H)	143.3	-
4	5.74 (s, 2H)	68.3	-
5	2.31 (s, 3H)	19.6	-
6	5.24 (t, 2H)	63.8	4.8
7	4.56 (t, 2H)	49.9	4.6
8	3.95 (q, 2H)	47.9	7.0
9	1.33 (t, 3H)	15.0	7.0
10, 11, 12	6.78-8.23 (m, 12H)	112.7, 114.5, 120.8, 122.5, 126.9, 128.2, 131.3, 132.2, 147.1, 148.7	-

2f Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.8), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.54 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.33 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.56 ppm'de triplet (*J*= 4.6 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.24 ppm'de triplet (*J*= 4.8 Hz) olarak gözlenmektedir. 3-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-3 metil hidrojenleri 2.31 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-3 hidrojenleri δ= 5.74 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 3-metilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.78-8.23 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2f Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 143.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.9 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 49.9 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. 3-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-3 metil karbonu δ= 19.6 ppm'de sinyal verirken azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-3 karbonu δ= 68.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-3 karbonları δ= 112.7, 114.5, 120.8, 122.5, 126.9, 128.2, 131.3, 132.2, 147.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur.[38].



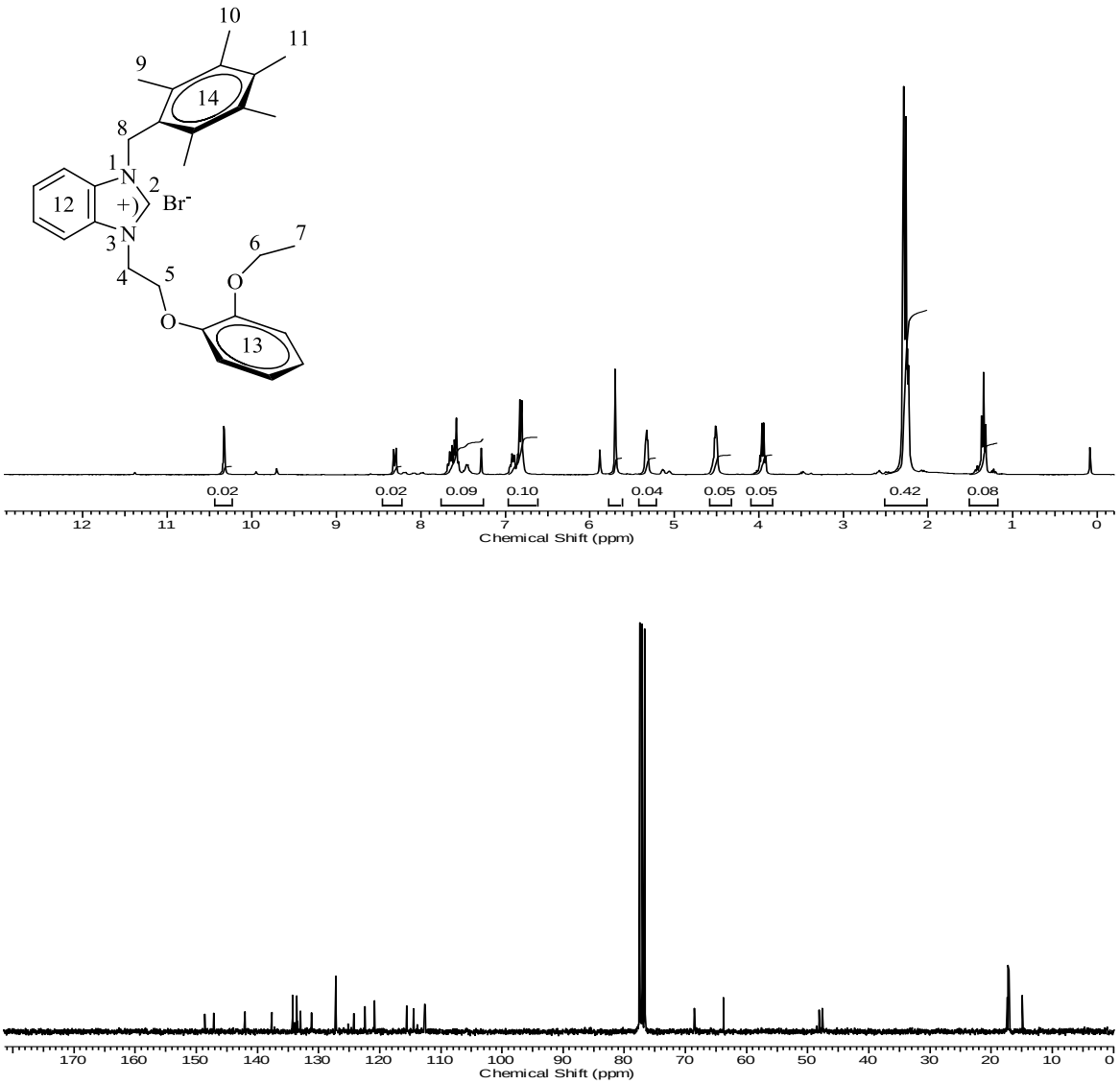
Şekil 3.9 2g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	10.72 (s, 1H)	142.6	-
4	5.24 (t, 2H)	63.8	4.2
5	4.53 (t, 2H)	48.0	4.3
6	3.95 (q, 2H)	47.0	7.0
7	1.32 (t, 3H)	14.9	6.9
8	5.72 (s, 2H)	68.4	-
9,10	2.31 ve 2.32 (s, 9H)	20.1, 21.1	-
11,12,13	6.80-8.25 (m, 10H)	112.7, 112.9, 114.6, 115.3, 120.9, 122.5, 124.6, 127.1, 127.2, 130.3, 131.2, 132.8, 138.1, 140.1, 142.6, 147.1, 148.7	-

2g Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.9), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 10.72 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.32 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.53 ppm'de triplet (*J*= 4.3 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.24 ppm'de triplet (*J*= 4.2 Hz) olarak gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.31 ve 2.32 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 5.72 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve izodüren gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.80-8.25 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2g Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonunun δ= 142.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.0 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 20.1 ve 21.1 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonu ise δ= 68.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonları δ= 112.7, 112.9, 114.6, 115.3, 120.9, 122.5, 124.6, 127.1, 127.2, 130.3, 131.2, 132.8, 138.1, 140.1, 147.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



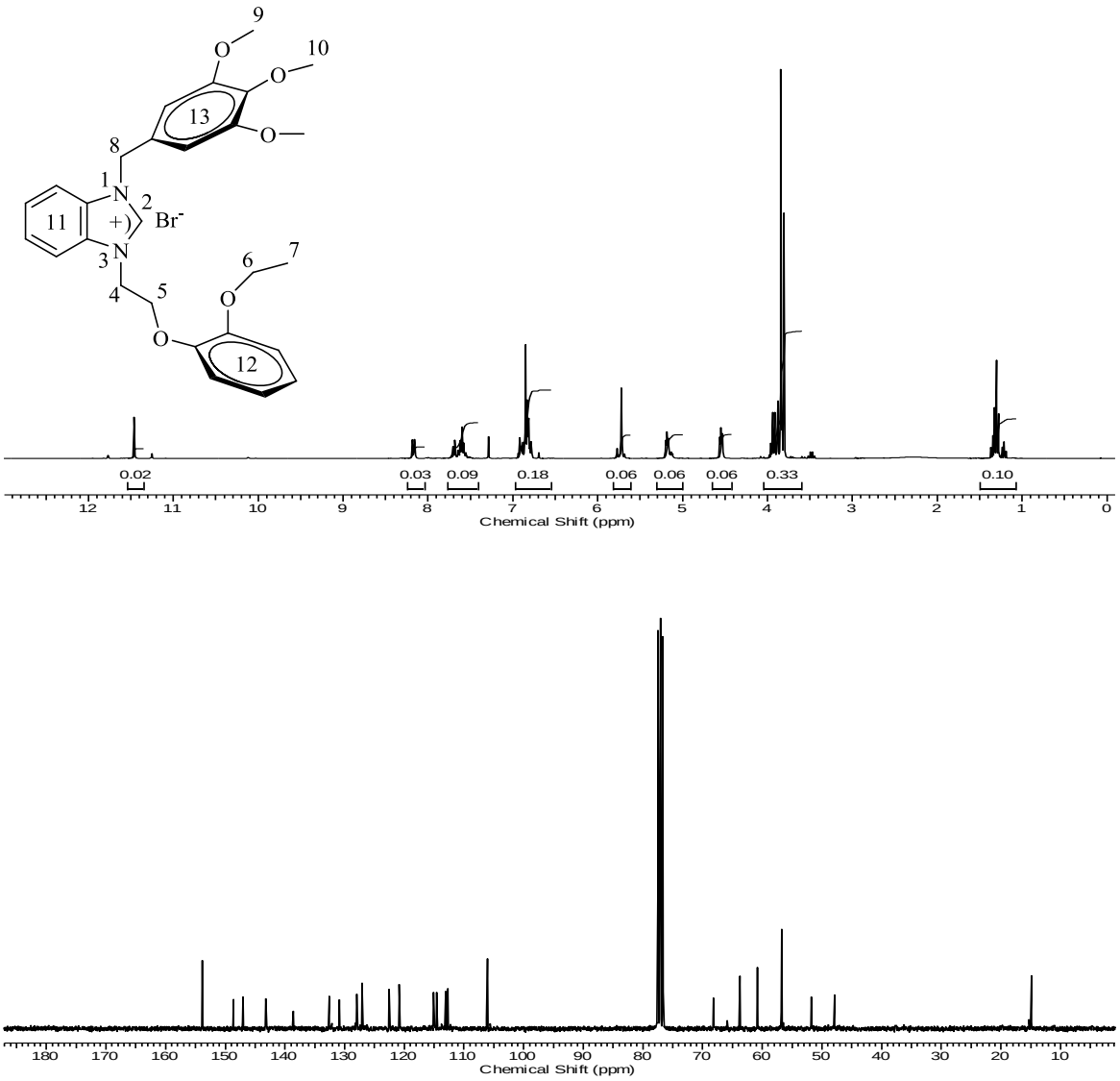
Şekil 3.10 2h Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	10.32 (s, 1H)	142.1	-
4	5.31 (t, 2H)	63.8	4.0
5	4.51 (t, 2H)	48.1	4.0
6	3.95 (q, 2H)	47.6	6.8
7	1.34 (t, 3H)	14.9	6.8
8	5.70 (s, 2H)	68.5	-
9,10,11	2.24, 2.26 ve 2.28 (s, 15H)	17.0, 17.1, 17.2, 17.3, 17.4	-
12,13,14	6.80-8.32 (m, 8H)	112.5, 112.7, 114.4, 115.5, 120.9, 122.4, 124.2, 125.1, 127.2, 131.1, 132.9, 133.4, 133.6, 133.9, 134.3, 137.7, 147.1, 148.7	-

2h Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.10), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 10.32 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.34 ppm'de triplet (*J*= 6.8 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.95 ppm'de kuartet (*J*= 6.8 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.51 ppm'de triplet (*J*= 4.0 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.31 ppm'de triplet (*J*= 4.0 Hz) olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6(C\mathbf{H}_3)_5$-2,3,4,5,6 metil hidrojenleri δ= 2.24, 2.26 ve 2.28 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ= 5.70 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası ve 2-(2-etoksi)fenoksietil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.80-8.32 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2h Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu ^{2}**C**H karbonunun δ= 142.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.6 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.1 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6(\mathbf{C}H_3)_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ= 17.0, 17.1, 17.2, 17.3 ve 17.4 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 karbon ise δ= 68.5 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 karbonları δ= 112.5, 112.7, 114.4, 115.5, 120.9, 122.4, 124.2, 125.1, 127.2, 131.1, 132.9, 133.4, 133.6, 133.9, 134.3, 137.7, 147.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



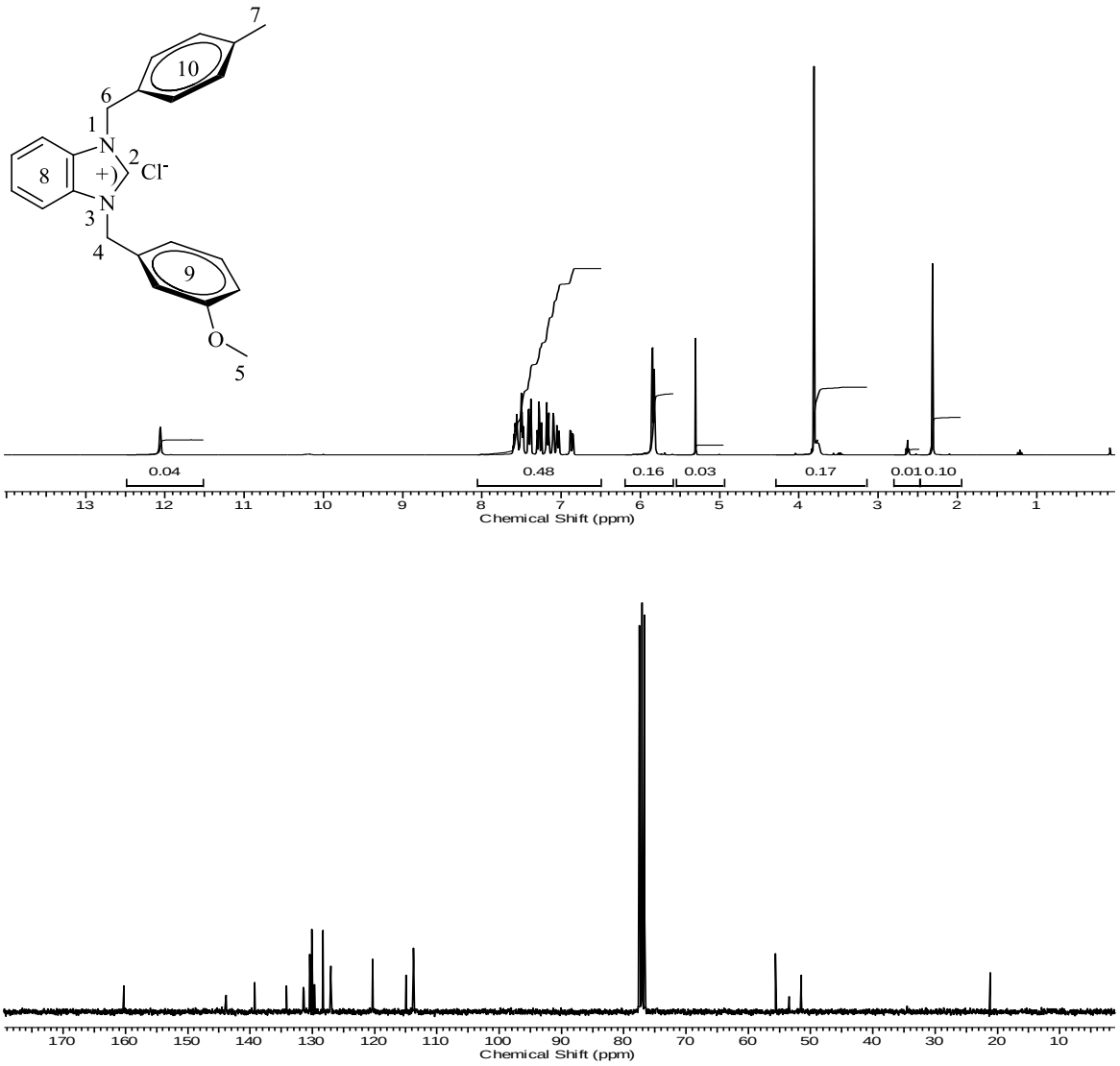
Şekil 3.11 2i Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	11.46 (s, 1H)	153.9	-
4	5.18 (t, 2H)	63.8	4.7
5	4.55 (t, 2H)	51.8	5.0
6	3.92 (q, 2H)	47.9	7.0
7	1.30 (t, 3H)	14.9	7.0
8	5.72 (s, 2H)	68.2	-
9,10	3.80 ve 3.84 (s, 9H)	56.8, 60.8	-
11,12,13	6.69-8.18 (m, 10H)	106.0, 112.7, 113.1, 114.5, 115.1, 120.8, 122.6, 127.0, 127.1, 127.9, 130.9, 132.6, 138.6, 143.2, 147.1, 148.7	-

2i Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.11), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.46 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ= 1.30 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 3.92 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ= 4.55 ppm'de triplet (*J*= 5.0 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ= 5.18 ppm'de triplet (*J*= 4.7 Hz) olarak gözlenmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_2(OC\mathbf{H}_3)_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri δ= 3.80 ve 3.84 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 hidrojenleri δ= 5.72 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 3,4,5-trimetoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.69-8.18 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2i Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 153.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.9 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 51.8 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_2(O\mathbf{C}H_3)_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ= 56.8 ve 60.8 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonu ise δ= 68.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları δ= 106.0, 112.7, 113.1, 114.5, 115.1, 120.8, 122.6, 127.0, 127.1, 127.9, 130.9, 132.6, 138.6, 143.2, 147.1 ve 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].



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

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

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	12.05 (s, 1H)	160.3	-
4	5.85 (s, 2H)	55.6	-
5	3.81 (s, 3H)	51.5	-
6	5.83 (s, 2H)	53.5	-
7	2.31 (s, 3H)	21.2	-
8,9,10	6.85-7.61 (m, 12H)	113.8, 114.9, 115.0, 120.3, 127.0, 127.1, 127.2, 128.3, 129.6, 130.1, 130.4, 131.3, 131.5, 134.1, 139.3, 143.9	-

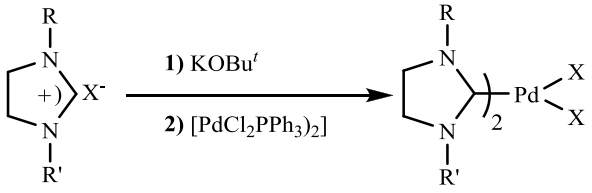
2j Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.12), asidik karaktere sahip ^{2}C**H** hidrojeninin δ= 11.72 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-4 metil protonları δ= 2.31 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-4 protonları δ= 5.83 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi protonları δ= 3.81 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 protonları δ= 5.85 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkası, 4-metilbenzil ve 3-metoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.85-7.61 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

2j Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.12), asidik hidrojenin bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}$H karbonunun δ= 160.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-4 metil karbonu δ= 21.2 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-4 karbonu ise δ= 53.5 ppm'de gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu δ= 51.5 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 karbonu ise δ= 55.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-4 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 karbonları δ= 113.8, 114.9, 115.0, 120.3, 127.0, 127.1, 127.2, 128.3, 129.6, 130.1, 130.4, 131.3, 131.5, 134.1, 139.3 ve 143.9 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [38].

3.2 Pd-NHC Komplekslerinin Sentezi

Sentezlenen azolyum tuzları uygun palladyum bileşikleri ile etkileştirilerek Pd-NHC kompleksleri hazırlandı.

Sentezlenen imidazolidin-2-iliden palladyum kompleksleri **(5a-c)** şema 3.4'de verilmiştir. Bu komplekslerin sentezinde kullanılan tuzlar **(3a-c)** literatüre uygun olarak hazırlanmıştır [41].

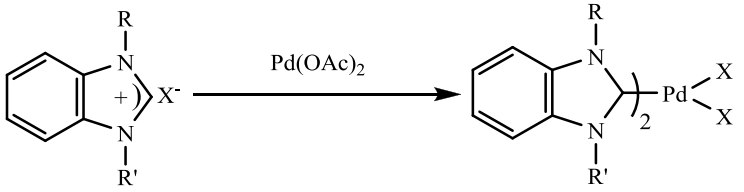


(3a-c) **(5a-c)**

	R	R'	X
5a	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
5b	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Cl
5c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Cl

Şema 3.4 Sentezlenen imidazolidin-2-iliden-palladyum kompleksleri.

Sentezlenen benzimidazol-2-iliden palladyum kompleksleri **(6a-e)** şema 3.5'de verilmiştir.

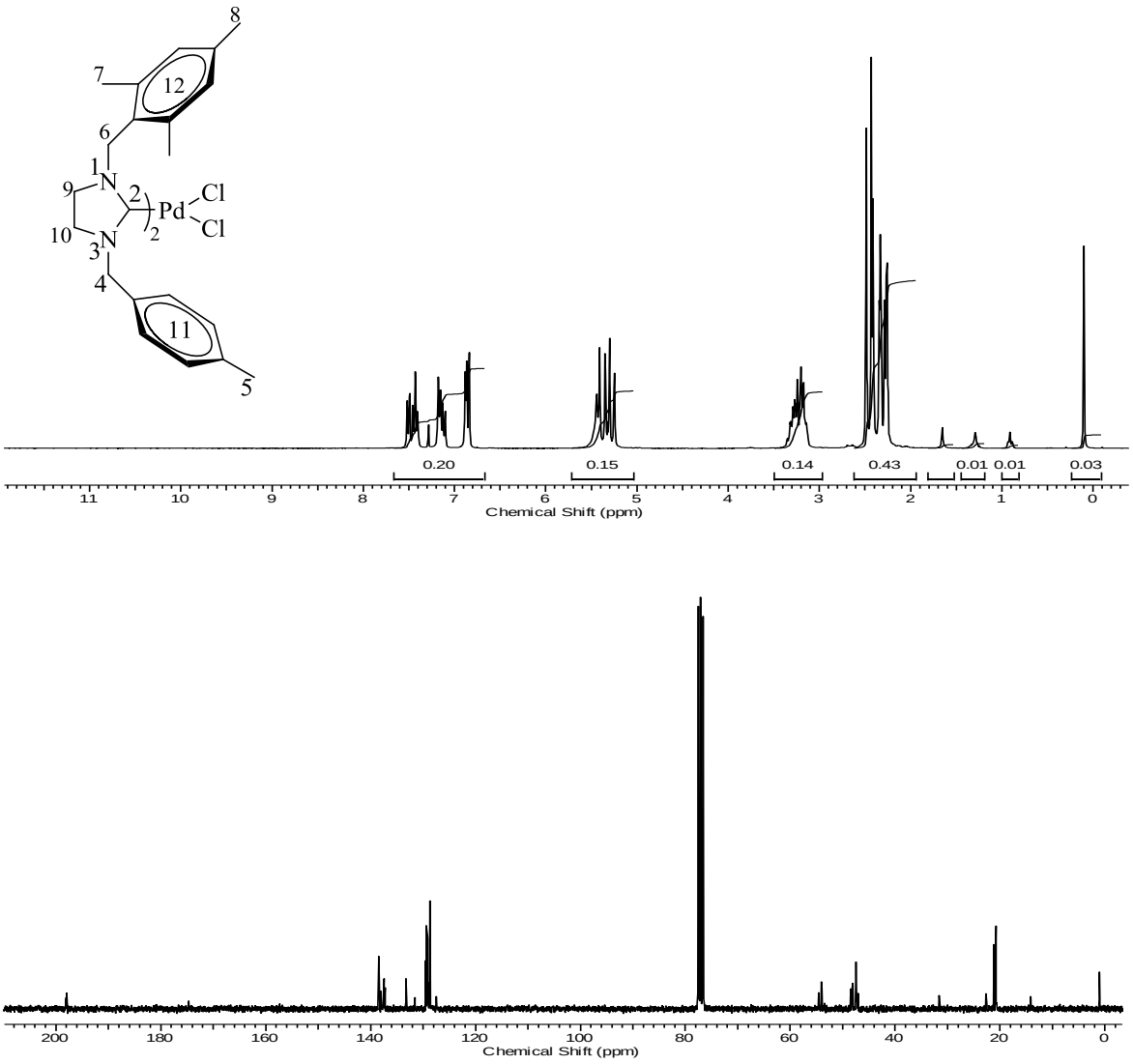


(2a-e) **(6a-e)**

	R	R'	X
6a	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
6b	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
6c	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
6d	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
6e	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br

Şema 3.5 Sentezlenen benzimidazol-2-iliden-palladyum kompleksleri.

Sentezlenen imidazolidin-2-iliden komplekslerine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.13-3.15'de, benzimidazol-2-iliden komplekslerine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları ise şekil 3.16-3.20'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen bilgilere göre yorumlanan NMR verileri çizelge 3.13-3.20'de sunulmuştur.



Şekil 3.13 5a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

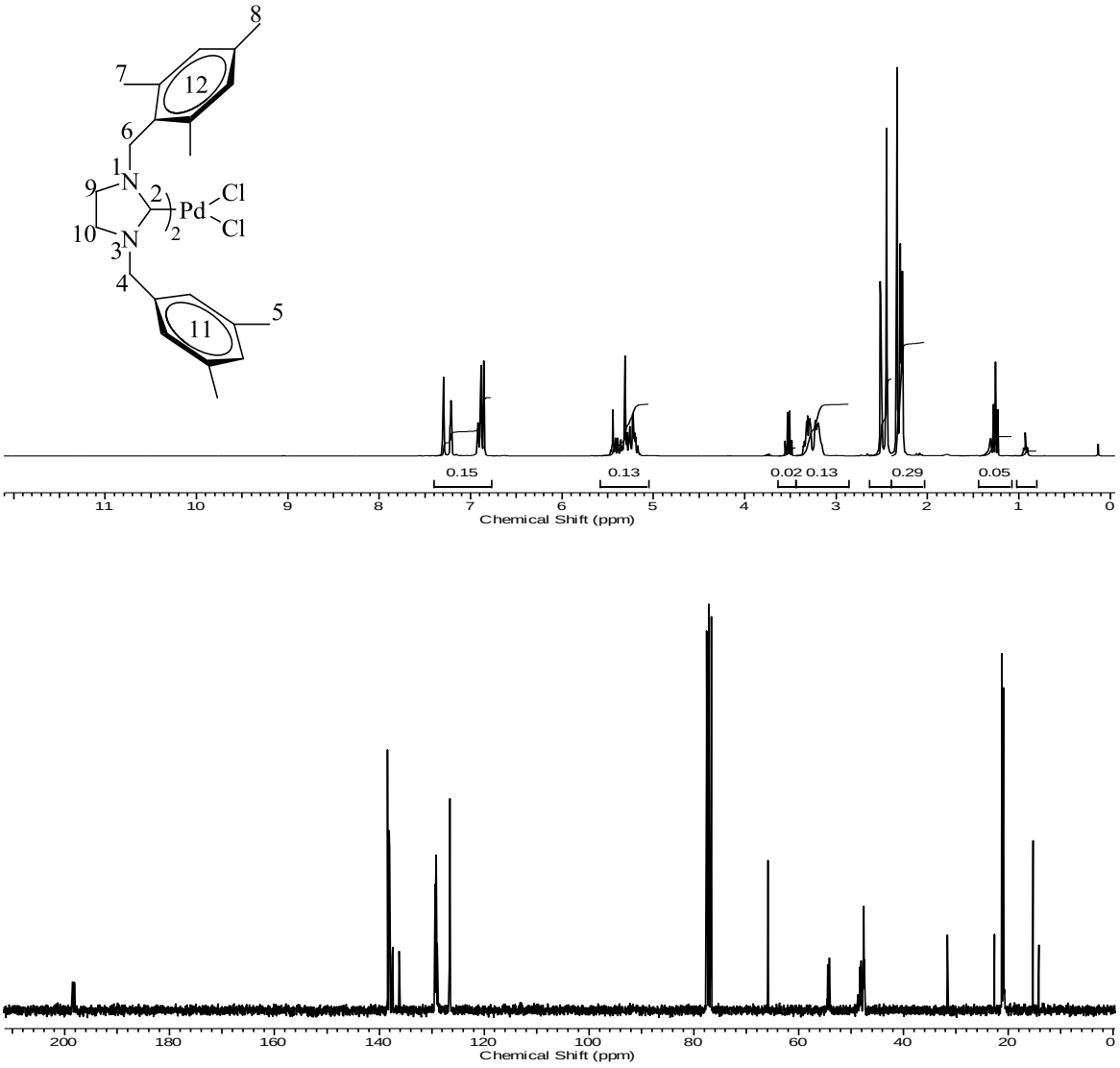
Çizelge 3.13 5a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	-	197.9, 198.1	-
4	5.34, 5.41 (s, 4H)	54.5, 54.6	-
5	2.25, 2.26 (s, 6H)	22.6, 22.7	-
6	5.24, 5.30 (s, 4H)	53.9, 54.0	-
7,8	2.34, 2.41, 2.43 ve 2.48 (s, 18H)	20.7, 20.8, 20.9, 21.0	-
9,10	3.17, 3.18, 3.20 ve 3.24 (t, 8H)	47.4, 47.5, 48.0, 48.1	6.1
11,12	6.83-7.51 (m, 12H)	128.6, 128.7, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.6, 133.1, 133.2, 137.2, 137.4, 137.5, 137.6, 138.3, 138.4, 138.5	-

5a Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.13), izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.34, 2.41, 2.43 ve 2.48 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 5.24 ve 5.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-4 metil hidrojenleri δ= 2.25 ve 2.26 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-4 hidrojenleri δ= 5.34 ve 5.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2N$ hidrojenleri δ= 3.17, 3.18, 3.20 ve 3.24 ppm'de triplet (*J*= 6.1 Hz) olarak sinyal vermektedir. izodüren ve 4-metilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.83-7.51 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5a Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.13), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 197.9 ve 198.1 ppm'de iki ayrı sinyal verdiği gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 20.7, 20.8, 20.9 ve 21.0 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonu ise δ= 53.9 ve 54.0 ppm'de gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-4 metil karbonları δ= 22.6 ve 22.7 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-4 karbonu ise δ= 54.5 ve 54.6 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2N$ karbonları δ= 47.4, 47.5, 48.0 ve 48.1 ppm'de, aromatik halkalara ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-4 karbonları ise δ= 128.6, 128.7, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.6, 133.1, 133.2, 137.2, 137.4, 137.5, 137.6, 138.3, 138.4 ve 138.5 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [103].



Şekil 3.14 5b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

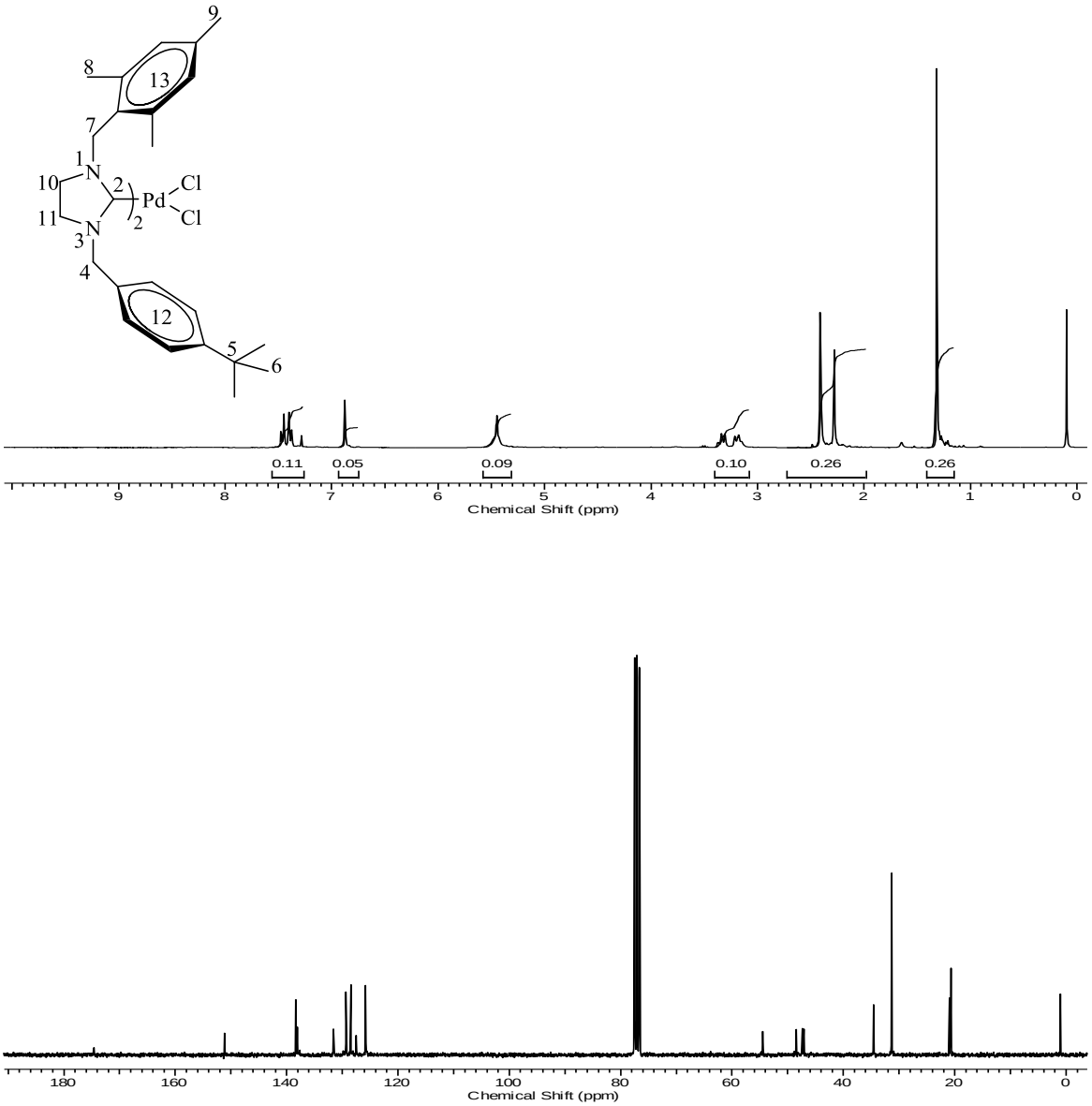
Çizelge 3.14 5b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	-	198.3, 198.5	-
4	5.22 ve 5.28 (s, 4H)	65.6, 65.8	-
5	2.29 ve 2.33 (s, 12H)	21.2, 22.1	-
6	5.31 ve 5.44 (s, 4H)	54.4, 54.6	-
7,8	2.27, 2.28, 2.44 ve 2.50 (s, 18H)	20.8, 20.9, 21.0, 21.1	-
9,10	3.22, 3.28, 3.31 ve 3.32 (t, 8H)	47.4, 47.5, 47.6, 47.7	7.0
11,12	6.85-7.29 (m, 10H)	126.5, 126.6, 126.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 136.2, 136.3, 137.4,137.5, 138.0, 138.1, 138.4, 138.5	-

5b Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.14), izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.27, 2.28, 2.44 ve 2.50 ppm'de ve $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 5.31 ve 5.44 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_3(C\mathbf{H}_3)_2$-3,5 metil hidrojenleri δ= 2.29 ve 2.33 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ= 5.22 ve 5.28 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2N$ hidrojenleri δ= 3.22, 3.28, 3.31 ve 3.32 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. izodüren ve 3,5-dimetilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.85-7.29 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5b Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.14), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{karben}$ karbonunun δ= 198.3 ve 198.5 ppm'de iki ayrı sinyal verdiği gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 20.8, 20.9, 21.0 ve 21.1 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonu ise δ= 54.4 ve 54.6 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_2$-3,5 metil karbonları δ= 21.2 ve 22.1 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonu ise δ= 65.6 ve 65.8 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2N$ karbonları δ= 47.4, 47.5, 47.6, 47.7 ppm'de gözlenirken aromatik halkalara ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları δ= 126.5, 126.6, 126.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4, 129.5, 136.2, 136.3, 137.4,137.5, 138.0, 138.1, 138.4 ve 138.5 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [103].



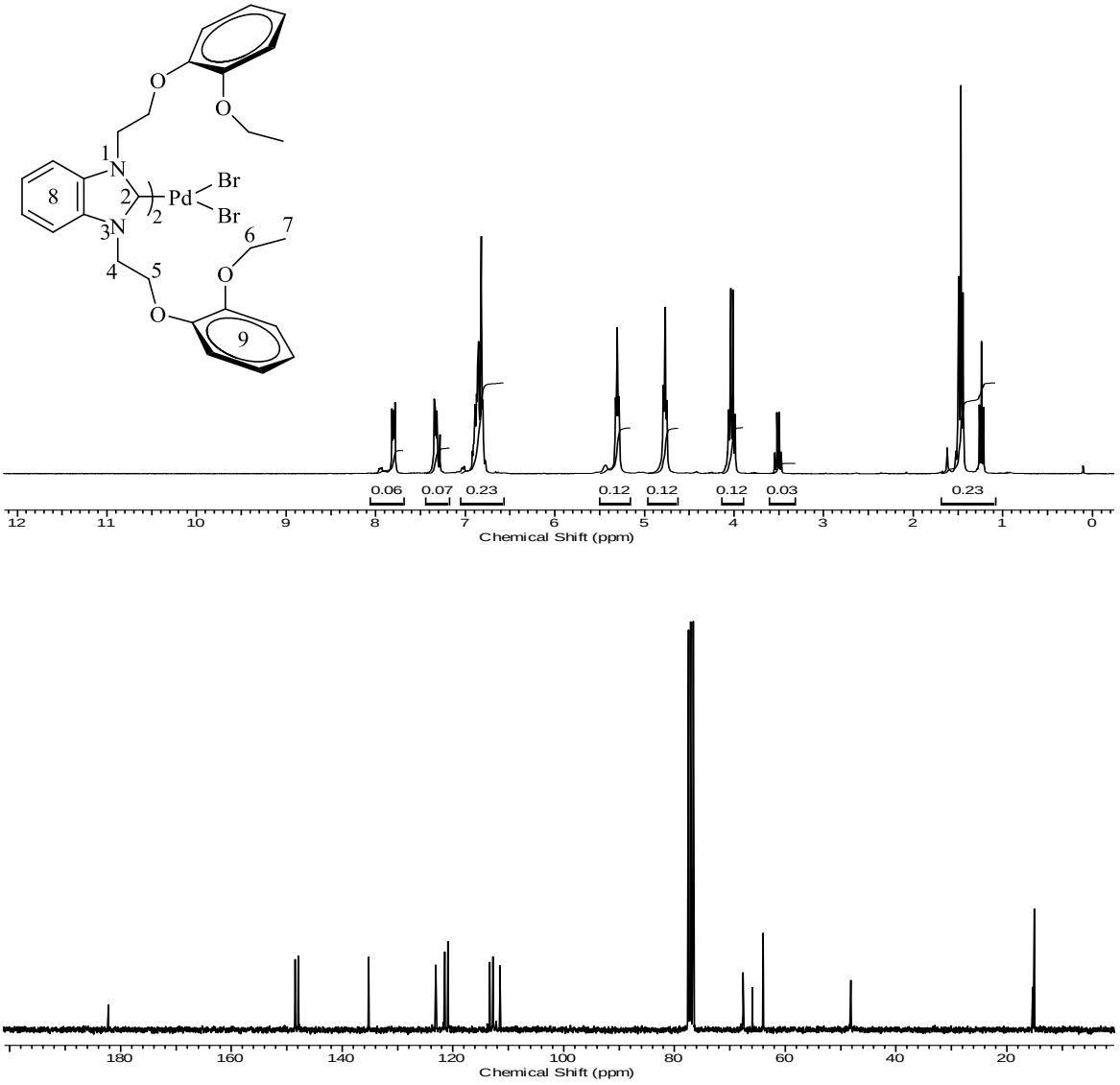
Şekil 3.15 5c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.15 5c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	-	174.6	-
4,7	5.40 ve 5.44 (s, 8H)	48.4, 54.4	-
5	-	34.6	-
6	1.32 (s, 18H)	20.7	-
8,9	2.27 ve 2.41 (s, 18H)	20.9, 31.3	-
10,11	3.18 ve 3.34 (t, 8H)	47.1, 47.4	7.9
12,13	6.87-7.47 (m, 12H)	125.8, 127.5, 128.5, 129.3, 131.5, 138.0, 138.3, 151.2	-

5c Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.15), izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.27 ve 2.41 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 5.44 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*tert*)-bütilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 metil hidrojenleri δ= 1.32 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ= 5.40 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2N$ hidrojenleri δ= 3.18 ve 3.34 ppm'de triplet (*J*= 7.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. izodüren ve 4-(*tert*)-bütilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.87-7.47 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5c Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.15), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 174.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İzodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 20.9 ve 31.3 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonu ise δ= 54.4 ppm'de gözlenmektedir. 4-(*tert*)-bütilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 metil karbonları δ= 20.7 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(CH_3)_3)$-4 karbonu δ= 34.6 ppm'de ve azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(\mathbf{C}(CH_3)_3)$-4 karbonu ise δ= 48.4 ppm'de gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2N$ karbonları δ= 47.1 ve 47.4 ppm'de gözlenirken aromatik halkalara ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ= 125.8, 127.5, 128.5, 129.3, 131.5, 138.0, 138.3 ve 151.2 ppm'de sinyal vermektedir.



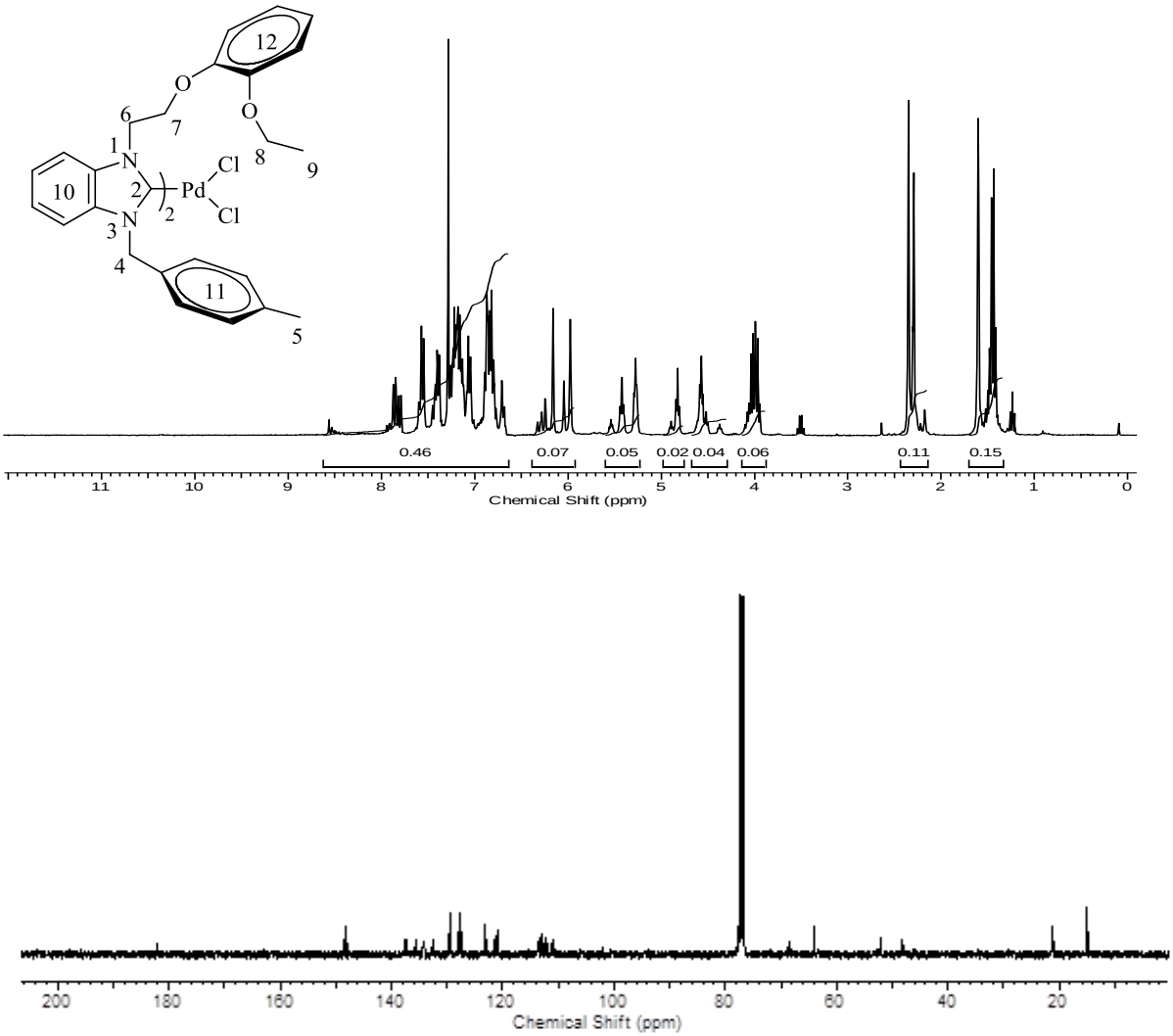
Şekil 3.16 6a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.16 6a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.2	-
4	5.30 (t, 8H)	67.6	5.7
5	4.77 (t, 8H)	63.9	5.7
6	4.02 (q, 8H)	48.2	7.0
7	1.46 (t, 12H)	15.3	7.0
8,9	6.77-7.95 (m, 24H)	111.5, 112.2, 112.6, 112.8, 113.4, 120.9, 121.5, 121.7, 123.1, 135.2, 147.9, 148.5	-

6a Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.16), benzimidazol halkasının 1- ve 3- konumlarına bağlı olan 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 1.46 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.02 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.77 ppm'de triplet (*J*= 5.7 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin ise δ= 5.30 ppm'de triplet (*J*= 5.7 Hz) olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. Benzimidazol halkası ve 2-(2-etoksi)fenoksietil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.77-7.95 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

6a Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.16), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 182.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.3 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 63.9 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 67.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ= 111.5, 112.2, 112.6, 112.8, 113.4, 120.9, 121.5, 121.7, 123.1, 135.2, 147.9 ve 148.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.17 6b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

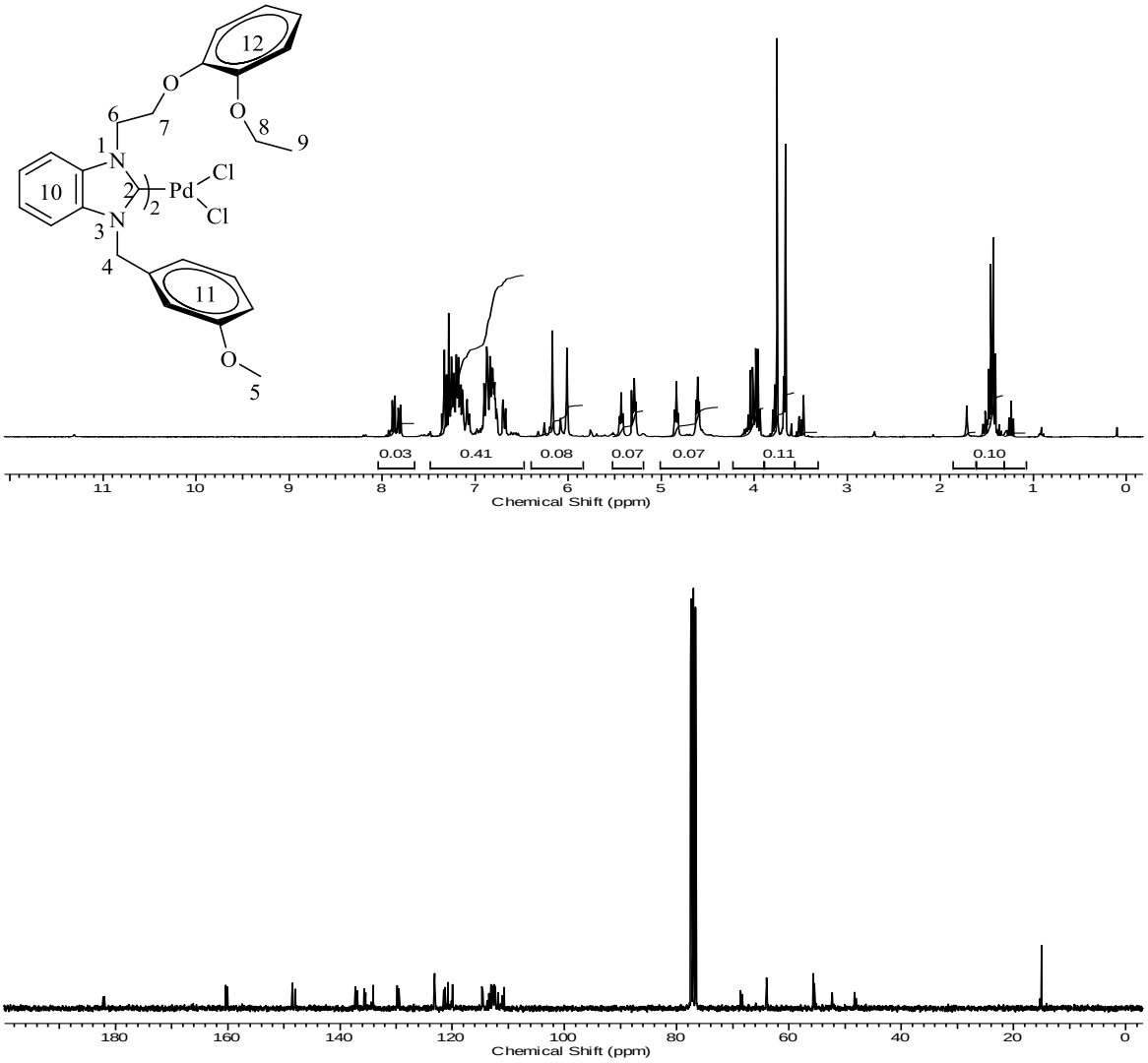
Çizelge 3.17 6b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.0, 182.1	-
4	5.97 ve 6.15 (s, 4H)	68.3, 68.6	-
5	2.29 ve 2.35 (s, 6H)	21.1, 21.2	-
6	5.42 ve 5.27 (t, 4H)	64.0, 64.1	5.0
7	4.57 ve 4.82 (t, 4H)	52.1, 52.2	5.0
8	3.98 ve 4.03 (q, 4H)	48.1, 48.3	7.0
9	1.43 ve 1.45 (t, 6H)	15.0, 15.1	6.9
10, 11, 12	6.68-8.56 (m, 24H)	110.8, 111.1, 112.2, 112.8, 113.1, 120.7, 120.9, 121.2, 123.0, 123.1, 127.6, 127.7, 127.8, 129.3, 129.5, 132.6, 134.1, 135.6, 137.4, 137.6, 148.0, 148.4, 148.6	-

6b Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.17), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 1.43 ve 1.45 ppm'de triplet (*J*= 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 3.98 ve 4.03 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.57 ve 4.82 ppm'de triplet (*J*= 5.0 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin ise δ= 5.42 ve 5.27 ppm'de triplet (*J*= 5.0 Hz) verdiği gözlenmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-4 metil hidrojenleri δ= 2.29 ve 2.35 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-4 hidrojenleri ise δ= 5.97 ve 6.15 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 4-metilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.68-8.56 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

6b Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.17), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 182.0 ve 182.1 ppm'de iki ayrı sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.0 ve 15.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.1 ve 48.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 52.1 ve 52.2 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 64.0 ve 64.1 ppm'de sinyal vermektedir. 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-4 metil karbonu δ= 21.1 ve 21.2 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-4 karbonu ise δ= 68.3 ve 68.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-4 karbonları δ= 110.8, 111.1, 112.2, 112.8, 113.1, 120.7, 120.9, 121.2, 123.0, 123.1, 127.6, 127.7, 127.8, 129.3, 129.5, 132.6, 134.1, 135.6, 137.4, 137.6, 148.0, 148.4 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [104].



Şekil 3.18 6c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

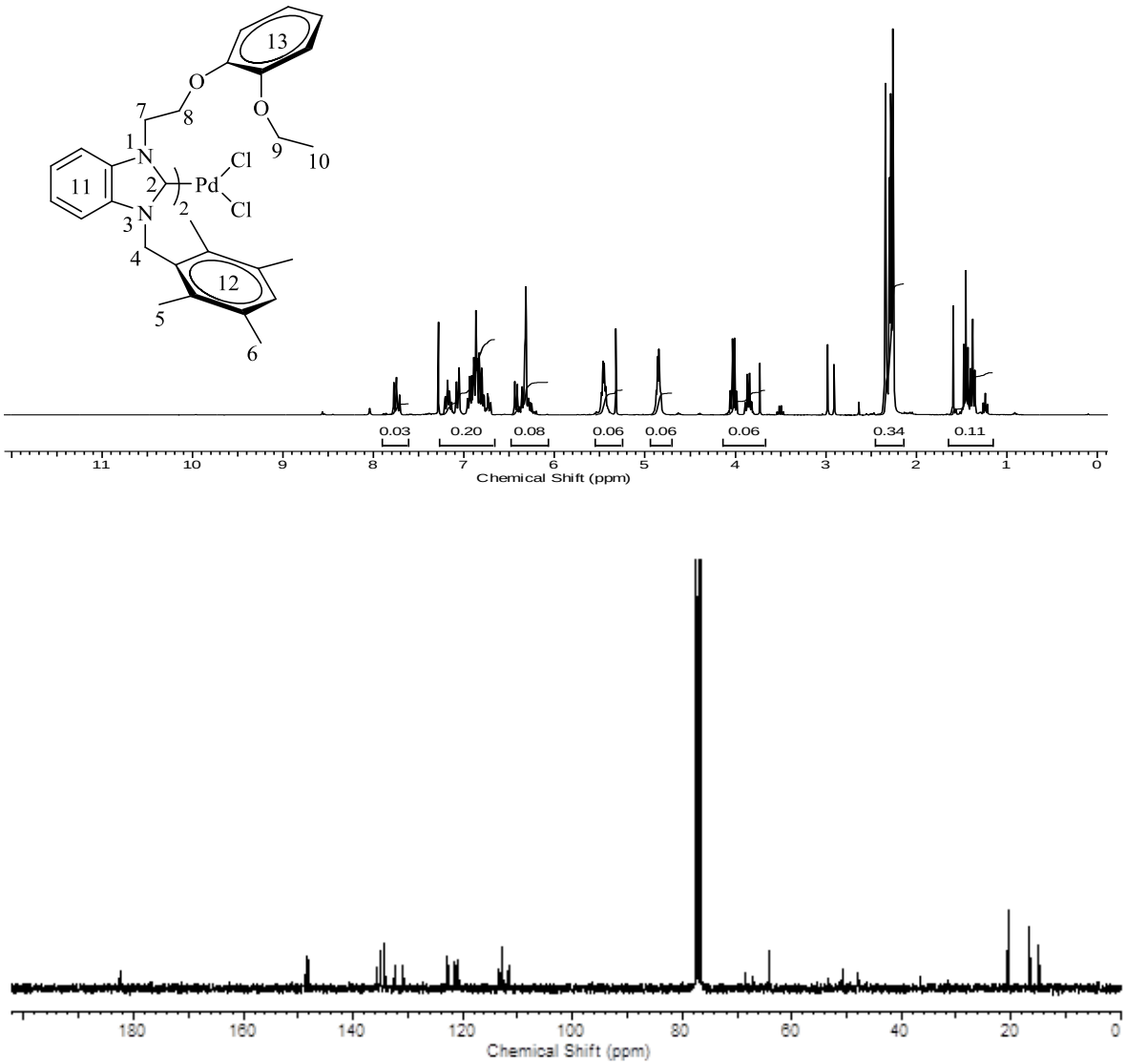
Çizelge 3.18 6c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.0, 182.2	-
4	6.01 ve 6.18 (s, 4H)	68.3, 68.6	-
5	3.66 ve 3.75 (s, 6H)	52.3, 52.4	-
6	5.29 ve 5.43 (t, 4H)	63.9, 64.0	5.7
7	4.60 ve 4.83 (t, 4H)	55.5, 55.7	5.6
8	3.97 ve 4.03 (q, 4H)	48.0, 48.3	7.0
9	1.43 ve 1.45 (t, 6H)	15.0, 15.3	7.0
10,11,12	6.67-7.86 (m, 24 H)	112.3, 113.1, 114.7, 120.0, 120.7, 120.9, 123.1, 123.2, 129.8, 134.0, 134.1, 135.6, 137.0, 137.3, 148.0, 148.4, 160.0, 160.3	-

6c Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.18), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 1.43 ve 1.45 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 3.97 ve 4.03 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.60 ve 4.83 ppm'de triplet (*J*= 5.6 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin ise δ= 5.29 ve 5.43 ppm'de triplet (*J*= 5.7 Hz) verdiği gözlenmektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri δ= 3.66 ve 3.75 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri δ= 6.01 ve 6.18 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 3-metoksibenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.67-7.86 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

6c Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.18), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 182.0 ve 182.2 ppm'de iki ayrı sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.0 ve 15.3 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ve 48.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 55.5 ve 55.7 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.9 ve 64.0 ppm'de sinyal vermektedir. 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu δ= 52.3 ve 52.4 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 karbonu ise δ= 68.3 ve 68.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2, $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 karbonları δ= 112.3, 113.1, 114.7, 120.0, 120.7, 120.9, 123.1, 123.2, 129.8, 134.0, 134.1, 135.6, 137.0, 137.3, 148.0, 148.4, 160.0 ve 160.3 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [104].



Şekil 3.19 6d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

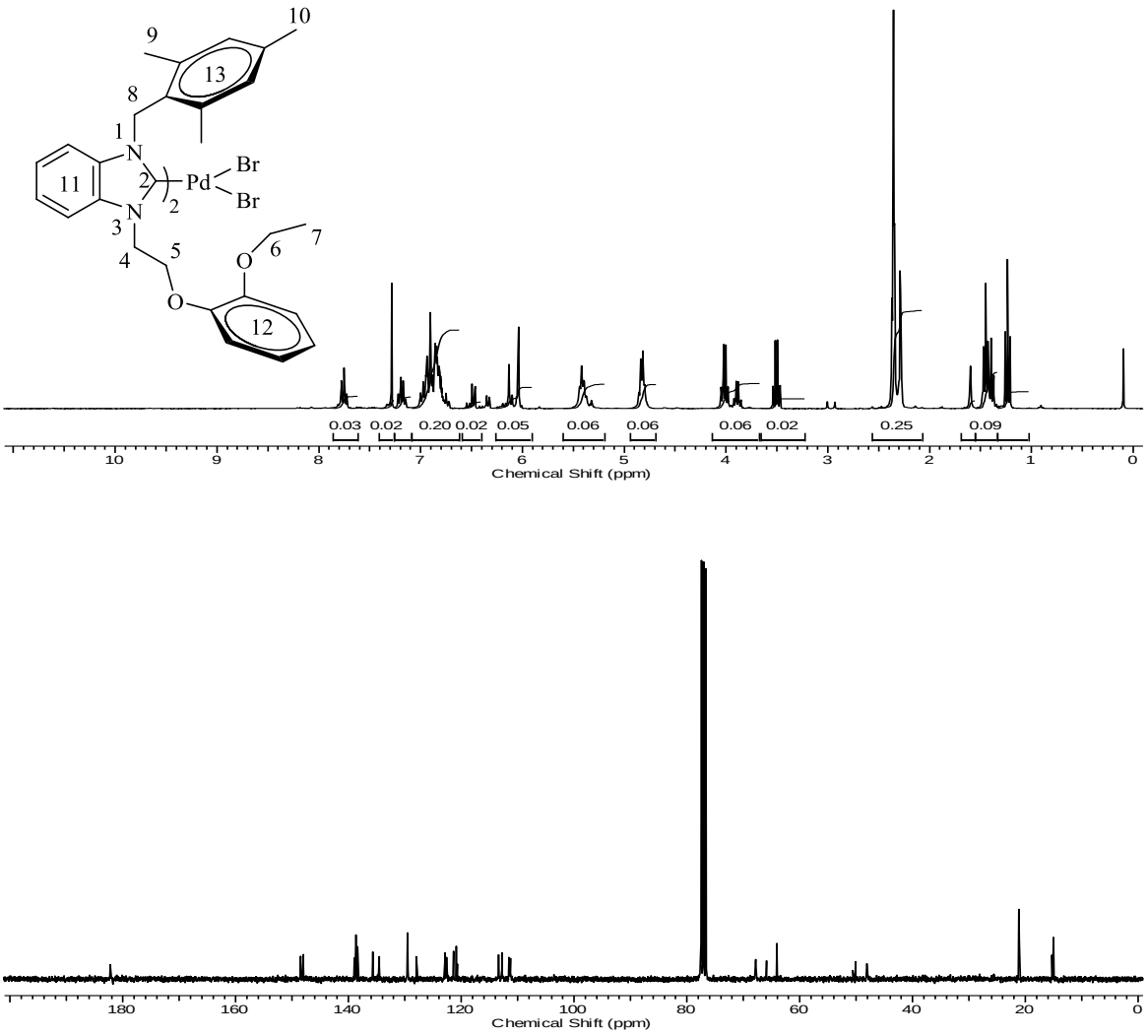
Çizelge 3.19 6d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	-	182.4, 183.1	-
4	6.31 ve 6.32 (s, 4H)	68.3, 68.4	-
5	2.25 ve 2.28 (s, 12H)	16.6, 16.7	-
6	2.29 ve 2.34 (s, 12H)	20.5, 20.6	-
7	5.44 ve 5.46 (t, 4H)	63.8, 64.0	5.7
8	4.84 ve 4.85 (t, 4H)	50.7, 50.9	5.7
9	3.85 ve 4.02 (q, 4H)	47.7, 47.9	7.0
10	1.37 ve 1.45 (t, 6H)	14.9, 15.0	7.0
11,12,13	6.70-7.77 (m, 18H)	111.5, 111.6, 112.9, 113.4, 120.7, 120.9, 121.3, 121.4, 122.6, 122.9, 130.8, 132.3, 134.1, 134.2, 134.3, 134.8, 135.0, 135.6, 148.0, 148.1, 148.6	-

6d Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.19), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 1.37 ve 1.45 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 3.85 ve 4.02 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.84 ve 4.85 ppm'de triplet (*J*= 5.7 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin ise δ= 5.44 ve 5.46 ppm'de triplet (*J*= 5.7 Hz) verdiği gözlenmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri δ= 2.25, 2.28, 2.29 ve 2.34 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri ise δ= 6.31 ve 6.32 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.70-7.77 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

6d Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.19), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 182.4 ve 183.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 14.9 ve 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 47.7 ve 47.9 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 50.7 ve 50.9 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 63.8 ve 64.0 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ= 16.6, 16.7, 20.5 ve 20.6 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonu ise δ= 68.3 ve 68.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonları δ= 111.5, 111.6, 112.9, 113.4, 120.7, 120.9, 121.3, 121.4, 122.6, 122.9, 130.8, 132.3, 134.1, 134.2, 134.3, 134.8, 135.0, 135.6, 148.0, 148.1 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [104].



Şekil 3.20 6e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.20 6e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

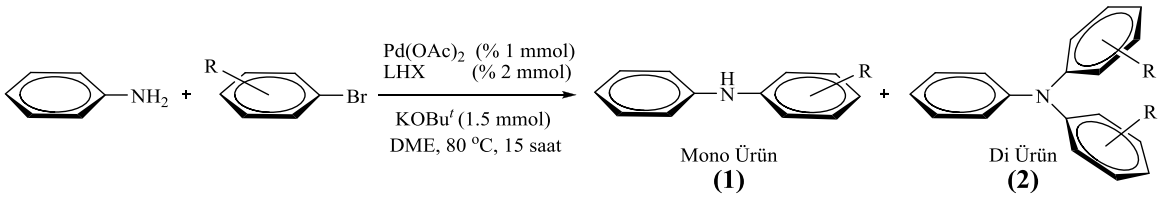
Konum	**^{1}H NMR (δ ppm)**	**^{13}C NMR (δ ppm)**	***J* (Hz)**
2	-	182.2, 182.3	-
4	5.39 ve 5.41 (t, 4H)	64.0, 64.1	5.9
5	4.81 ve 4.83 (t, 4H)	50.1, 50.6	5.9
6	3.89 ve 4.01 (q, 4H)	48.0, 48.1	7.0
7	1.23 ve 1.39 (t, 6H)	15.1, 15.3	7.0
8	6.03 ve 6.13 (s, 4H)	67.8, 67.9	-
9,10	2.29, 2.34, 2.35 ve 2.36 (s, 18H)	21.0, 21.1, 21.2, 21.3	-
11,12,13	6.80-7.77 (m, 20H)	111.3, 111.5, 112.8, 113.3, 120.7, 120.9, 121.4, 122.9, 128.0, 129.4, 129.6, 134.6, 135.7, 138.4, 138.6, 138.9, 148.0, 148.5, 148.6	-

6e Kompleksinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.20), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 1.23 ve 1.39 ppm'de triplet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 3.89 ve 4.01 ppm'de kuartet (*J*= 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin δ= 4.81 ve 4.83 ppm'de triplet (*J*= 5.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenlerinin ise δ= 5.39 ve 5.41 ppm'de triplet (*J*= 5.9 Hz) verdiği gözlenmektedir. izodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ= 2.29, 2.34, 2.35 ve 2.36 ppm'de ve benzilik $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 hidrojenleri δ= 6.03 ve 6.13 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkası, 2-(2-etoksi)fenoksietil ve izodüren gruplarına ait aromatik hidrojenler ise δ= 6.80-7.77 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

6e Kompleksinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (şekil 3.20), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 182.2, 182.3 ppm'de iki ayrı sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2\mathbf{C}H_3)$-2 karbonu δ= 15.1 ve 15.3 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ= 48.0 ve 48.1 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ= 50.1 ve 50.6 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ= 64.0 ve 64.1 ppm'de sinyal vermektedir. İzodüren grubuna ait $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları δ= 21.0, 21.1, 21.2 ve 21.3 ppm'de, azota bağlı benzilik $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonu ise δ= 67.8 ve 67.9 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonları δ= 111.3, 111.5, 112.8, 113.3, 120.7, 120.9, 121.4, 122.9, 128.0, 129.4, 129.6, 134.6, 135.7, 138.4, 138.6, 138.9, 148.0, 148.5 ve 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{1}H ve ^{13}C NMR'ları incelendiğinde bütün piklerin ikişer tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [104].

3.3 Azolyum Tuzlarının Aminasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

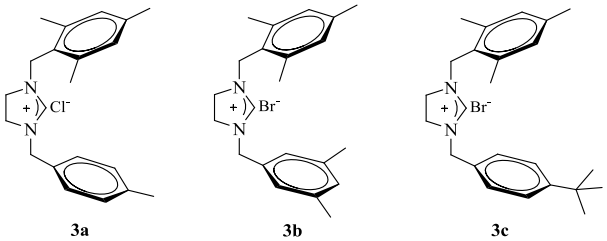


Literatüre uygun olarak hazırlanan imidazolidinyum tuzlarının **(3a-c)** ve sentezlenen benzimidazolyum tuzlarının **(2a-e)** $Pd(OAc)_2$ ile *in situ* koşullarda oluşturduğu katalitik sistemlerin aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru schlenk tüpüne anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol), azolyum tuzu (0.02 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol) ve DME (3 mL) eklendi. Karışım 80 ^oC'de 15 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, etil asetat / hekzan (1:5) karışımında çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.21 ve 3.22'de elde edilen sonuçlar görülmektedir.

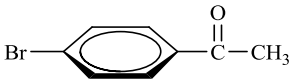
Azolyum tuzlarına ait katalitik sonuçlar incelendiğinde tez kapsamında hazırlanan imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanıldığı katalitik sistemlerin aminasyon tepkimeleri için aktif olduğu ve benzimidazolyum tuzlarının imidazolidinyum tuzlarına oranla daha aktif katalitik sistemler oluşturduğu görülmüştür.

Yapılan katalitik çalışmalarda azolyum tuzlarının aktiflikleri farklı substratların kullanıldığı tepkimelerde değişiklik göstermesine rağmen genel olarak imidazolidinyum tuzları için **3b>3c>3a** şeklinde, benzimidazolyum tuzları için **2a>2e>2d>2b>2c** şeklindedir. Bu sonuçlar imidazolidinyum ve benzimidazolyum tuzlarında azot atomuna bağlı sübstitüyentlerin değişmesi ile katalitik aktivitenin değiştiğini göstermektedir.

Çizelge 3.21 İmidazolidinyum tuzlarının katalitik aktiviteleri.

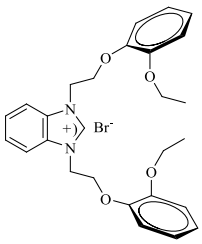


3a **3b** **3c**

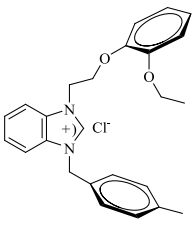
Deney No	**LHX**	**Aril halojenür**	**Dönüşüm[a,b,c] (%)**	**Mono ürün (1) (% verim)**	**Di ürün (2) (% verim)**
1	**3a**		73	78	22
2	**3b**		80	67	33
3	**3c**		84	72	28
4	**3a**		76	67	33
5	**3b**		82	75	25
6	**3c**		75	69	31
7	**3a**		69	66	34
8	**3b**		78	71	29
9	**3c**		72	78	22
10	**3a**		72	78	22
11	**3b**		74	65	35
12	**3c**		76	58	42
13	**3a**		64	69	31
14	**3b**		80	58	42
15	**3c**		77	63	37

[a]Tepkime şartları: anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), $Pd(OAc)_2$ (% 1 mmol), LHX **(3a-c)** (% 1 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol), DME (3 mL), 80 ^oC, 15 saat. [b]Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. [c]Verimler hesaplanırken anilin temel alındı.

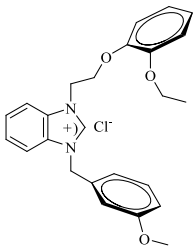
Çizelge 3.22 Benzimidazolyum tuzlarının katalitik aktiviteleri.



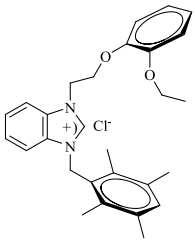
2a



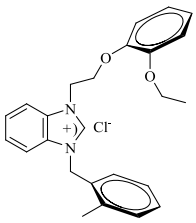
2b



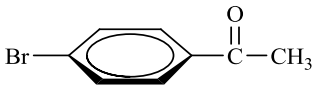
2c



2d

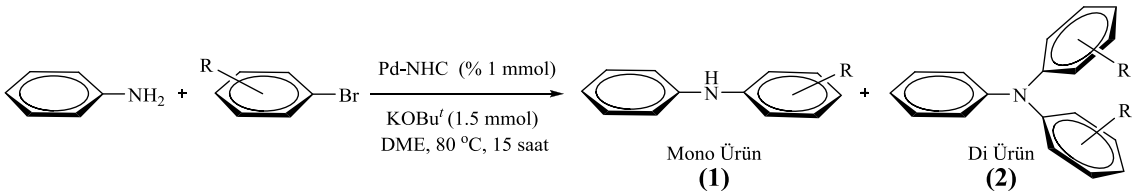


2e

Deney No	LHX	Aril halojenür	Dönüşüm[a,b,c] (%)	Mono ürün (1) (% verim)	Di ürün (2) (% verim)
1	**2a**		82	75	25
2	**2b**		78	65	35
3	**2c**		81	70	30
4	**2d**		86	76	24
5	**2e**		76	73	27
6	**2a**		76	76	24
7	**2b**		83	65	35
8	**2c**		73	70	30
9	**2d**		81	60	40
10	**2e**		71	74	26
11	**2a**		77	69	31
12	**2b**		71	75	25
13	**2c**		63	84	16
14	**2d**		75	72	28
15	**2e**		75	85	15
16	**2a**		89	82	18
17	**2b**		93	91	9
18	**2c**		77	94	6
19	**2d**		75	86	14
20	**2e**		80	92	8
21	**2a**		94	93	7
22	**2b**		81	94	6
23	**2c**		79	87	13
24	**2d**		90	91	9
25	**2e**		92	68	32

[a]Tepkime şartları: anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), $Pd(OAc)_2$ (% 1 mmol), LHX **(2a-e)** (% 1 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol), DME (3 mL), 80 ^oC, 15 saat. [b]Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. [c]Verimler hesaplanırken anilin temel alındı.

3.4. Pd-NHC Komplekslerinin Aminasyon Tepkimelerindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

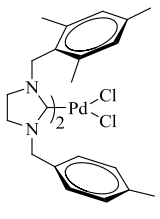


Pd-NHC komplekslerinin **(5a-c ve 6a-e)** aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Kuru schlenk tüpüne anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), Pd-NHC (0.01 mmol), $KOBu^t$ (1.5 mmol) ve DME (3 mL) eklendi. Karışım 80 ^oC'de 15 saat karıştırıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra schlenkte kalan katı, etil asetat / hekzan (1:5) karışımında çözüldü ve silika jel üzerinden geçirilerek saflaştırıldı. Ürünlerin analizi GC ve GC-MS ile yapıldı. Çizelge 3.23 ve 3.24'de elde edilen sonuçlar görülmektedir.

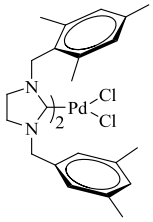
Pd-NHC komplekslerine ait katalitik sonuçlar incelendiğinde tez kapsamında sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin aminasyon tepkimeleri için aktif katalizörler olduğu ve benzimidazol çekirdeği içeren Pd-NHC komplekslerinin imidazolidin çekirdeği içeren palladyum komplekslerine oranla daha aktif katalizörler olduğu görülmüştür.

Yapılan katalitik çalışmalarda Pd-NHC komplekslerinin aktiflikleri farklı substratların kullanıldığı tepkimelerde değişiklik göstermesine rağmen genel olarak imidazolidin çekirdeği içeren komplekslerde **5b>5c>5a** şeklinde, benzimidazol çekirdeği içeren komplekslerde ise **6d>6a>6b>6e>6c** şeklinde değişmektedir. Bu sonuçlar Pd-NHC komplekslerinde azolyum halkasına bağlı sübstitüyentlerin değişmesi ile katalitik aktivitenin değiştiğini göstermektedir.

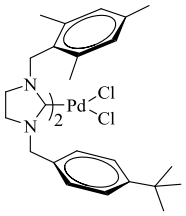
Çizelge 3.23 İmidazolidin-2-iliden-Pd komplekslerinin katalitik aktiviteleri.



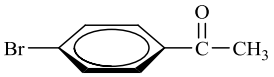
5a



5b

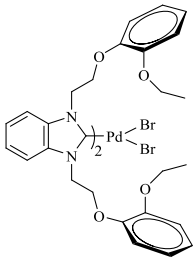


5c

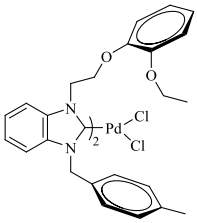
Deney No	**Pd-NHC**	**Aril halojenür**	**Dönüşüm[a,b,c] (%)**	**Mono ürün (1) (% verim)**	**Di ürün (2) (% verim)**
1	**5a**		67	73	27
2	**5b**		66	66	34
3	**5c**		60	63	37
4	**5a**		65	68	32
5	**5b**		71	56	44
6	**5c**		73	69	31
7	**5a**		51	82	18
8	**5b**		65	76	24
9	**5c**		57	71	29

[a]Tepkime şartları: anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), Pd-NHC **(5a-c)** (% 1 mmol), KOBu^t (1.5 mmol), DME (3 mL), 80 ^{o}C, 15 saat. [b]Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. [c]Verimler hesaplanırken anilin temel alındı.

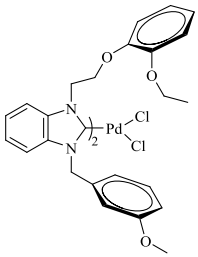
Çizelge 3.24 Benzimidazol-2-iliden-Pd komplekslerinin katalitik aktiviteleri.



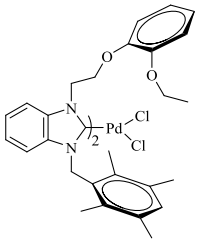
6a



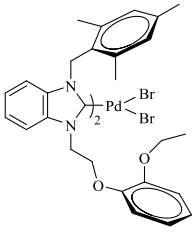
6b



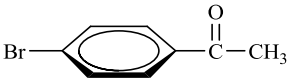
6c



6d



6e

Deney No	**Pd-NHC**	**Aril halojenür**	**Dönüşüm[a,b,c] (%)**	**Mono ürün (1) (% verim)**	**Di ürün (2) (% verim)**
1	**6a**		68	67	33
2	**6b**		72	73	27
3	**6c**		69	70	30
4	**6d**		67	67	33
5	**6e**		63	67	33
6	**6a**		77	78	22
7	**6b**		61	82	18
8	**6c**		68	73	27
9	**6d**		74	79	21
10	**6e**		72	76	24
11	**6a**		69	82	18
12	**6b**		71	68	32
13	**6c**		61	83	17
14	**6d**		73	75	25
15	**6e**		66	76	24

[a]Tepkime şartları: anilin (1.0 mmol), aril halojenür (1.2 mmol), Pd-NHC **(6a-e)** (% 1 mmol), KOBu^t (1.5 mmol), DME (3 mL), 80 ^{o}C, 15 saat. [b]Ürünlerin saflıkları GC ve GC-MS ile kontrol edildi. [c]Dönüşüm hesaplanırken anilin temel alındı.

Azolyum tuzlarının ve Pd-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında azolyum tuzlarının, benzer gupları içeren Pd-NHC komplekslerine oranla daha aktif olduğu görülmektedir. Örneğin: **3b** imidazolidinyum tuzunun dönüşüm oranı % 80 olduğu halde (çizelge 3.21, deney no: 15) aynı grupları taşıyan **5b** kompleksinin dönüşüm oranı % 65'dir (çizelge 3.23, deney no: 8). Benzer şekilde **2b** benzimidazolyum tuzunun dönüşüm oranı % 93 olduğu halde (çizelge 3.22, deney no: 17) **6b** kompleksinin dönüşüm oranı % 61'dir (çizelge 3.24, deney no: 7). Benzer sonuçlar genel olarak diğer karben öncülleri ve bunlardan sentezlenen kompleksler için de geçerlidir. Bu sonuçlar, azolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanıldığı katalitik sistemlerin Pd-NHC komplekslerinin kullanıldığı katalitik sistemlerden daha aktif olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son zamanlarda organik sentezde aktif, çevreye duyarlı, maliyeti düşük ve yenilikçi sentez yöntemlerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Günümüzde özellikle organometalik kimya ve kataliz alanındaki gelişmeler ile birlikte yeni sentez yöntemlerinin sayısı hızla artmıştır. Homojen kataliz kimyasındaki bu gelişmeler endüstiyel açıdan önemli bileşiklerin sentezlenmesinde büyük rol oynamaktadır.

Homojen katalizde uzunca süre fosfin ligantları kullanılmıştır. Fakat bu ligantların sentez ve uygulamalarındaki çeşitli dezavantajlarından dolayı *N*-heterosiklik karben ligantları fosfin ligantlarına alternatif olarak düşünülmektedir. Geçiş metalleri için *N*-heterosiklik karbenlerin ligant olarak kullanımı son yıllarda oldukça yaygın hale gelmiştir. Bu ligantları içeren geçiş metal kompleksleri aktif katalizörler olarak organometalik kimyada ve katalizde geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalar Pd-NHC komplekslerinin aminasyon reaksiyonlarında katalizör olarak aktif rol oynadığını ortaya çıkarmıştır.

Bu amaçla tez kapsamında:

a) Yeni imidazolidinyum **(1a,b)** ve benzimidazolyum **(2a-j)** tuzları sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

b) Literatüre uygun olarak hazırlanan imidazolidinyum tuzları **(3a-c)** ve tez kapsamında sentezlenen benzimidazolyum tuzları **(2a-j)** uygun palladyum bileşikleri ile etkileştirilerek yeni Pd-NHC kompleksleri **(5a-c)** ve **(6a-e)** hazırlandı ve yapıları uygun spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.

c) Sentezlenen benzimidazolyum tuzları **(2a-e)** ve literatüre uygun olarak hazırlanan imidazolidinyum tuzları **(3a-c)** $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanılarak aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

d) Sentezlenen palladyum-NHC komplekslerinin **(5a-c)** ve **(6a-e)** aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

e) Sentezlenen azolyum tuzlarının $Pd(OAc)_2$ ile birlikte *in situ* koşullarda kullanıldığı katalitik sistemlerin ve sentezlenen Pd-NHC komplekslerinin aminasyon tepkimelerinde aktif katalizörler olduğu, fakat azolyum tuzu $Pd(OAc)_2$ *in situ* katalitik sisteminin Pd-NHC komplekslerinin kullanıldığı katalitik sistemlere oranla daha aktif olduğu gözlendi.

Tez kapsamı dışında ayrıca:

i) Sentezlenen azolyum tuzlarından bazılarının yapılamayan palladyum kompleksleri hazırlanıp çapraz eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri incelenecektir.
ii) Sentezlenen azolyum tuzları farklı metal bileşikleri ile etkileştirilerek yeni metal-NHC kompleksleri hazırlanacaktır.

5. KAYNAKLAR

[1] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, **2nd Ed., Academic Press**, New York, (1971).

[2] E. Buchner, L. Feldmann, *Diazoessigester und Toluol*, **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, 36 (1903) 3509-3516.

[3] H. Staudinger, O. Kupfer, *Über Reaktionen des Methylens III. Diazomethan*, **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, 45 (1912) 501-522.

[4] E. Von, W. Doering, A. K. Hoffmann, *The Addition of Dichlorocarbene to Olefins*, **J. Am. Chem. Soc.**, 76 (1954) 6162-6165.

[5] E. O. Fischer, A. Maasböl, *On the existence of a tungsten carbonyl carbene complex*, **Angew. Chem. Int. Ed**. **Engl.**, 3 (1964) 580-581.

[6] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, **Springer, 1st. Ed.**, (2007) 11-14.

[7] P. De Fremont, N. Marion, S. P. Nolan, *Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry*, **Coord. Chem. Rev.**, 253 (2009) 862-892.

[8] P. Bazinet, T. G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richerson, *Design of Sterically Demanding, Electron-Rich Carbene Ligans With The Perimidine*, **Scaffold Organometallics**, 26 (2007) 2885-2895.

[9] O. Kühl, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **John Wiley & Sons, Ltd.**, (2010) 7-8.

[10] K. Öfele, *1,3-Dimethyl-4-imidazolidinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex*, **J. Organomet. Chem.**, 12 (1968) 42-44.

[11] H. Wanzlick, H. Schönherr, *Passivation of Raney Nickel by Nitriles –Hydrogenation in Acid Solution*, **Angew. Chem.**, 80 (1968) 141-142.

[12] 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-* $PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]PEt_3$, **Chem. Commun.**, 8 (1971) 400-401.

[13] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *A stable crystalline carbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 361-363.

[14] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *A Stable Diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 11027-11028.

[15] C. Boehme, G. Frenking, *Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 2039-2046.

[16] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *On the Question of Stability, Conjugation, and "Aromaticity" in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 2023-2038.

[17] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *Electron Delocalization in Acyclic and N-Heterocyclic Carbenes and Their Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Charge-Density Study*, **J. Am. Chem. Soc.**, 124 (2002) 5865-5880.

[18] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents*, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975.

[19] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, J. Artus, Chelating *N-heterocyclic carbene ligands in palladium-catalyzed heck-type reactions*, **Angew. Chem.**, 107 (1995) 2602-2605.

[20] C. Köcher, W. A. Herrmann, *Heterocyclic carbenes One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes*, **J. Organomet. Chem.**, 532 (1997) 261-265.

[21] L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree,

An Anion-Dependent Switch in Selectivity Results from a Change of C-H Activation Mechanism in the Reaction of an Imidazolium Salt with $IrH_5(PPh_3)_2$, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 16299-16311.

[22] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies of (NHC)Platinum(II) Complexes*, **Organometallics**, 26 (2007) 5880-5889.

[23] 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.

[24] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (elektronca zengin olefinler),* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.

[25] İ. Özdemir, *Azot Üzerinde İşlevsel Grup Taşıyan tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[26] B. Alıcı, *Pirimidin Çekirdeği İçeren tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[27] N. Gürbüz, *Geçiş Metal Karben Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1995.

[28] B. Binbaşıoğlu, *p-sübstitüye Benzil Grubu İçeren tetraaminoalkenler ve Bunlardan Türeyen Karben Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998.

[29] Y. Gök, *İşlevsel tetraaminoalkenlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1999.

[30] M. Yiğit, *Kiral Merkezli entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.

[31] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.

[32] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.

[33] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren diaminoakarben Kompleksleri ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.

[34] K. Karaaslan, *1-sübstitüye ve 1,3-disübstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.

[35] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

[36] B. Yiğit, *Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.

[37] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.

[38] M. Güven, *Benzimidazol Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2000.

[39] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.

[40] S. Demir, *Kelat Yapılı N-heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.

[41] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

[42] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.

[43] E. Özge Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.

[44] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.

[45] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.

[46] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.

[47] İ. Özdemir, N. Temelli, S. Günal, S. Demir, *Gold(I) Complexes of N-Heterocyclic Carbene Ligands Containing Benzimidazole: Synthesis and Antimicrobial Activity*, **Molecules**, 15 (2010) 2203-2210.

[48] İ. Özdemir, A. Denizci, H. T. Öztürk, B. Çetinkaya, *Synthetic and antimicrobial studies on new gold(I) complexes of imidazolidin-2-ylidenes*, **Appl. Organomet. Chem.**, 18 (2004) 318–322.

[49] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, **3rd ed. VCH, Weinheim**, (1997).

[50] M. Beller, X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann; *From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49 (2010) 9047–9050.

[51] S.Yaşar, İ. Özdemir, B. Çetinkaya; *Heck and Suzuki Reactions of Aryl Halides Catalyzed by 1,3-Dialkylimidazolinium / Palladium*, **Chin. J. Catal**., 29(2) (2008) 185–190.

[52] H. Türkmen, R. Can, B. Çetinkaya, *Aqueous-phase Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions catalyzed by Pd-NHC complexes*, **Dalton Trans.**, 35 (2009) 7039-7044.

[53] F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Palladium Catalysts with Sulfonate-Functionalized-NHC Ligands for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Water*, **Organometallics**, 30 (2011), 684-688.

[54] E. Negishi, Q. Hu, Z. Huang, M. Qian, G. Wang, *Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling*, **Aldrichimica Acta**, 38 (2005) 71-87.

[55] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. Assen, B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente; *A User-Friendly, All-Purpose Pd–NHC (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Precatalyst for the Negishi Reaction: A Step Towards a Universal Cross-Coupling Catalyst*, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4749 – 4755.

[56] R. F. Heck, E. Negishi, A. Suzuki, The Nobel Prize in Chemistry 2010. **http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010**

[57] K. Sonogashira, in: F. Diederich, P.J. Stang (Eds.), *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, **Wiley-VCH**, New York, (1998) Chap. 5, 203-207.

[58] R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough; *Carbamoyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium(II): Application to Sonogashira Cross-Coupling Reactions*, **Organic Letters,** 4 (2002) 1411-1414.

[59] P. Espinet, A. M. Echavarren, *The Mechanisms of the Stille Reaction*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 43 (2004) 4704 – 4734.

[60] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Combining N-heterocyclic carbenes and phospines: improved palladium(II) catalysts for aryl coupling reactions*, **J. Organomet. Chem.**, 585 (2001) 348-352.

[61] 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.**, 3 (1972) 144-145.

[62] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Phospine–Nickel Complex Catalyzed Cross-Coupling of Grignard Reagents With Aryl and Alkenyl Halides: 1,2-dibutylbenzene*, **Organic Syntheses**, 6 (1972) 407-410.

[63] Z. Xi, B. Liu, W. Chen, *Room-Temperature Kumada Cross-Coupling of Unactivated Aryl Chlorides Catalyzed by N-Heterocylic Carbene-Based Nickel(II) Complexes*, **J. Org. Chem.**, 73 (2008) 3954–3957.

[64] T. Hiyama, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: F. Diederich, P. J. Stang), **Wiley-VCH, New York**, (1998) Chap. 10.

[65] H. M. Lee, S. P. Nolan; *Efficient Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides and Bromides with Phenyl- or Vinyltrimethoxysilane Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System*, **Organic Letters**, 2 (2000) 2053-2055.

[66] D. Albagli, G.C. Bazan, M. Wrighton, R.R. Schrock, *Well-defined redox-active polymers nad block copolymers prepared by living ring-opening metathesis polymerisation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 114 (1992) 4150-4158.

[67] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock; The Nobel Prize in Chemistry 2005. **http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005**

[68] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S.T. Staben, F. D. Toste, *Gold(I)-Catalyzed Stereoselective Olefin Cyclopropanation*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 18002-18003.

[69] 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.

[70] M. C. Perry, K. Burgess, *Chiral N-heterocyclic carbene transition metal complexes in asymmetric catalysis*, **Tetrahedron: Asymmetry**, 14 (2003) 951–961.

[71] S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort, *Transfer Hydrogenation of Imine Catalyzed by a Nickel(0)/NHC Complex*, **Organometallics**, 22 (2003) 4184-4186.

[72] 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.

[73] A. C. Chen, D. P. Allen, C. M. Crudden, R. Wang, A. Decken, *Synthesis, structure determination, and hydroformylation activity of N-heterocyclic carbene complexes of rhodium(I)*, **Can. J. Chem.**, 83 (2005) 943–957.

[74] J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Arylation of Heterocycles via Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization*, **Org. Lett.**, 6 (2004) 35-38.

[75] İ. Özdemir, H. Arslan, S. Demir, D. VanDerveer, B. Çetinkaya, *Synthesis, characterization and catalytic properties of cis-dibromo{1,1'-di[3,4,5-trimethoxybenzyl]-3,3'-butylenedibenzimidazol-2,2'-diylidene}palladium(II)*, **Inorg. Chem. Commun.**, 14 (2011) 672–675.

[76] H. Küçükbay, B. Çetinkaya, S. Guesmi, P. H. Dixneuf, *New (Carbene)ruthenium-Arene Complexes: Preparation and Uses in Catalytic Synthesis of Furans*, **Organometallics**, 15 (1996) 2434-2439.

[77] S. Yaşar, Ö. Doğan, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Ruthenium N-heterocyclic-carbene catalyzed diarylation of arene C-H bond*, **Appl. Organomet. Chem.**, 22 (2008) 314-318.

[78] İ. Özdemir, S. Demir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, L. Toupet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Synthesis, Characterization and catalytic Activity of New N-Heterocyclic Bis(carbene)ruthenium Complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 13 (2009) 1942-1949.

[79] B. Schlummer, U. Scholz, *Palladium-Catalyzed C-N and C-O Coupling A Practical Guide from an Industrial Vantage Point*, **AdV. Synth. Catal.**, 346 (2004) 1599-1626.
[80] F. Ullmann, *Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten*, **Berichte de Deutschen Chemischen Gesellschaft**, 36 (1903) 2382-2384.
[81] I. Goldberg, *Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator*, **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, 39 (1906) 16911692.
[82] J. Wolfe, P. Wagaw, S. Buchwald, *An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 7215-7216.
[83] M. Driver, J. Hartwig, *A Second-Generation Catalyst for Aryl Halide Amination: Mixed Secondary Amines from Aryl Halides and Primary Amines Catalyzed by (DPPF)PdCl$_2$*, **J. Am. Chem. Soc.**, 118 (1996) 7217-7218.
[84] M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, *Palladium-catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-di-ethylamino-tributyltin*, **Chem. Lett.**, (1983) 927-928.
[85] N. Nishiyama, Y. Koie, **E. P. Patent 802,173, 1996, Chem. Abstr.**, 127 (1997) 346419.
[86] A. M. Richter, V. Lischewski, **DE. Patent 19,963,009, 1991; Chem. Abstr.**, 135 (2001) 152619**.**
[87] A. Guram, X. Bei, **U. S. Patent 6,268,513 1999; Chem. Abstr.**, 135 (2001) 137309.
[88] K. Suzuki, Y. Hori, **WO. Patent 2,004,072,088, 2004; Chem. Abstr.** 141 (2004) 207378.
[89] K. Tamao, **J.P. Patent 2003,212,850, 2002; Chem. Abstr.**, 139 (2003) 133468.
[90] A. Guram, X. Bei, T. S. Powers, B. Jandeleit, T. Crevier, **WO. Patent 2000,008,032, 1999; Chem. Abstr.**, 133 (2000) 252558.
[91] J. F. Hartwig, G. Mann, **U.S. Patent 5,977,361, 1999; Chem. Abstr.**, 131 (1999) 310548.
[92] J. F. Hartwig, B. C. Hamann, **U.S. Patent 6,057,456, 1998; Chem. Abstr.**, 132 (2000) 293568.
[93] S. L. Buchwald, J. Wolfe, J. Ahman, M. Troutman, M. Palucki, K. Kamikawa, A. Chieffi, **U.S. Patent 6,867,310, 1999; Chem. Abstr.**, 132 (2000) 108101.
[94] M. Watanabe, S. Nishiyama, T. Yamamoto, **J.P. Patent 2,000,247,990, 1999; Chem. Abstr.**, 133 (2000) 222834.
[95] G. Boche, H. Jaensch, S. Kannenberg, G. Wuellner, **WO. Patent 99/01,418, 1997; Chem. Abstr.**, 129 (1998) 330542.
[96] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC: N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig Reactions*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 4101-4111.
[97] N. Marion, S. P. Nolan, *Well-Defined N-Heterocyclic Carbenes-Palladium(II) Precatalysts for Cross- Coupling Reactions*, **Accounts of Chemical Research**, 41 (2008) 1440-1449.
[98] A. J. McCarroll, D. A. Sandham, L. R. Titcomb, A. K. de K. Lewis, F. G. N. Cloke, B. P. Davies, A. P. de Santana, W. Hiller, S. Caddick, *Studies on high-temperature amination reactions of aromatic chlorides using discrete Palladium-N-Heterocyclic Carbene (NHC) complexes and in situ palladium/imidazolium salt protocols*, **Molecular Diversity**, 7 (2003) 115–123.

[99] İ. Özdemir, S. Demir, O. Şahin, O. Büyükgüngör, B. Çetinkaya, *Palladium N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, characterization and catalytic properties in amination*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 695 (2010) 1555–1560.

[100] K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Amination with Pd–NHC Complexes: Rate and Computational Studies on the Effects of the Oxidative Addition Partner*, **Chem. Eur. J.**, 17 (2011) 3086–3090.

[101] S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, H. Arslan, D. VanDerveer, *Synthesis and characterization of bidentate NHC-Pd complexes and their role in amination reactions*, **Polyhedron**, 30, (2011), 195-200.

[102] D. D. Perin, W. F. F. Armerago, D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, **Pergamon Pres Ltd.**, Sec. Ed. (1980).

[103] H. Türkmen, B. Çetinkaya, *1,3-Diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd(II): Electronic effects on cross-coupling reaction and thermal decompositions*, **J. Organomet. Chem.**, 691 (2006) 3749–3759.

[104] M. V. Baker, D. H. Brown, P. V. Simpson, B. W. Skelton, A. H. White, *Synthesis and Characterisation of (Alkoxybenzimidazolin-2-ylidene)palladium Complexes: The Effect of Ancillary Ligands on the Behaviour of Precatalysts*, **Eur. J. Inorg. Chem.**,(2009),1977–1988.

ÖZGEÇMİŞ

Murat KALOĞLU, 1984 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya'da tamamladı. 2003-2004 eğitim-öğretim yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında bu bölümden dönem birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.