T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL GRUP İÇEREN METAL-NHC KOMPLEKSLERİ ve ÖZELLİKLERİ

MURAT KALOĞLU

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

EYLÜL
2017

Tezin Başlığı: **Fonksiyonel Grup İçeren Metal-NHC Kompleksleri ve Özellikleri**

Tezi Hazırlayan: Murat KALOĞLU

Sınav Tarihi: 07.09.2017

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR .....
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI .....
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ .....
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Murat YİĞİT .....
Adıyaman Üniversitesi

Doç. Dr. Beyhan YİĞİT .....
Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

Canım kızım İpek'e...

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum "Fonksiyonel Grup İçeren Metal-NHC Kompleksleri ve Özellikleri" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde, hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Murat KALOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

FONKSİYONEL GRUP İÇEREN METAL-NHC KOMPLEKSLERİ ve ÖZELLİKLERİ

Murat KALOĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xxxi + 327 sayfa

2017

Danışman: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

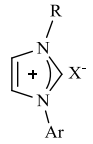
N-Heterosiklik karbenler (NHC), çeşitli katalitik tepkimelerde geleneksel fosfin ligandlarına karşı bir alternatif sunmaktadır. Azot atomu üzerindeki sübstitüyentlerin değiştirilmesi ile farklı sterik ve elektronik özelliklere sahip çeşitli NHC ligandlarını sentezlemek mümkündür. NHC ligandlarının bu değiştirilebilir özelliklerinin yanı sıra yüksek kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmaları da fosfinlere oranla, bu ligandlara çoğu katalitik sistemde bir avantaj sağlamaktadır.

Kaliks[4]arenler ve resorsin[4]arenler supramoleküler kimyada kullanılan makrosiklik bileşiklerdir. Günümüzde, kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren fonksiyonalize metal-NHC kompleksleri çeşitli uygulamalarda supramoleküler kompleksler olarak kullanılmaktadır. Fakat, bu komplekslerin organik sentezde katalizör olarak kullanımı oldukça sınırlıdır.

Son zamanlarda, NHC ligandları ve bu ligandların geçiş metal kompleksleri organometalik kimyada, medikal uygulamalarda ve malzeme biliminde çeşitli uygulamaları nedeniyle yoğun bir ilgi görmektedir. Bu sebeple tez kapsamında, fonksiyonalize yeni NHC ligandları ve bu ligandların geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları karakterize edilmiştir. Sentezlenen Cu-NHC komplekslerinin allilik sübstitüsyon tepkimelerinde, Pd-NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerinde ve heteroaromatik bileşiklerin C-H aktivasyonundaki katalitik özellikleri test edilmiştir. Ag-NHC komplekslerinin ise farklı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.

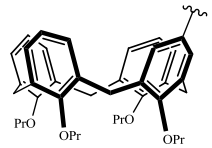
Bulunan sonuçlar üç ana başlıkta özetlenebilir:

1) Kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları (**1a,b** ve **2a,b**), alkil sübstitüye benzimidazolyum tuzları (**3a-i**, **4a-g**, **5a-f** ve **6a,b,g-i**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

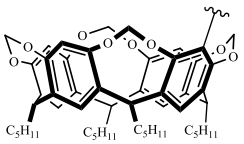


(1) ve **(2)**

Ar =

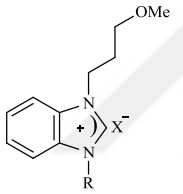


Kaliks[4]aren(OPr)$_4$



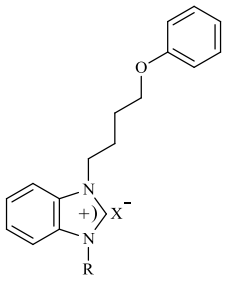
Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$

	Ar	R	X
1a	Kaliks[4]aren(OPr)$_4$	C_6H_5	PF_6
1b	Kaliks[4]aren(OPr)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf
2a	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	C_6H_5	PF_6
2b	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf



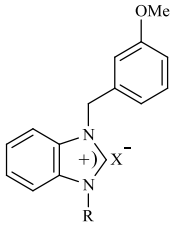
(3)

	R	X
3a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
3b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
3c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
3d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
3e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
3f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
3g	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
3h	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl
3i	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br



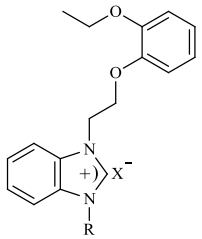
(4)

	R	X
4a	CH_3	Br
4b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
4c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
4d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
4e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
4f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
4g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-3	Br



(5)

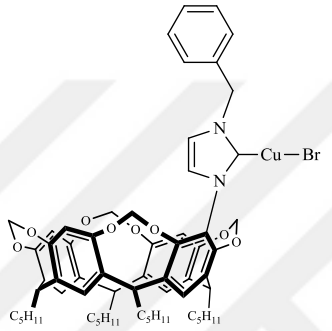
	R	X
5a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
5b	$CH_2C_6H_5$	Cl
5c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
5d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
5e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
5f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl



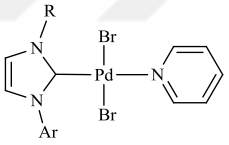
(6)

	R	X
6a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
6b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
6g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
6h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
6i	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br

2) Kaliks[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi (**7a**), kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye PEPPSI tipi Pd-NHC kompleksleri (**8a-d**), alkil sübstitüye PEPPSI tipi Pd-NHC kompleksleri (**9a-f**), alkil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri (**10a-g**, **11a-g**, **12a-f** ve **13a-f**), alkil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri (**14a-h**) sentezlenmiş ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

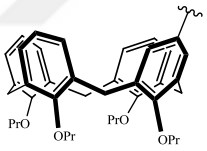


(7a)

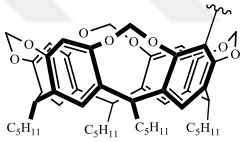


(8)

Ar =

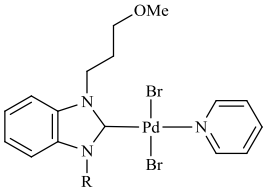


Kaliks[4]aren$(OPr)_4$



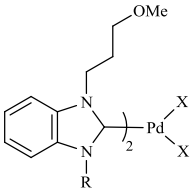
Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$

	Ar	R
8a	Kaliks[4]aren$(OPr)_4$	C_6H_5
8b	Kaliks[4]aren$(OPr)_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8c	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8d	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$CH_2CH_2CH_3$



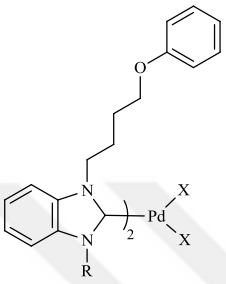
(9)

	R
9a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4
9b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4
9c	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6
9d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4
9e	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3
9f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5



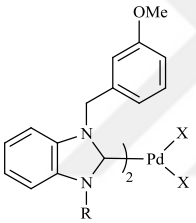
(10)

	R	X
10a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
10b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
10c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
10d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
10e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
10f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
10g	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br



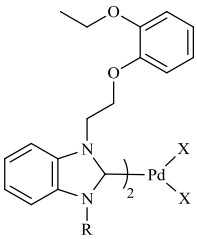
(11)

	R	X
11a	CH_3	Br
11b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
11c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
11d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
11e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
11f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
11g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-2	Br



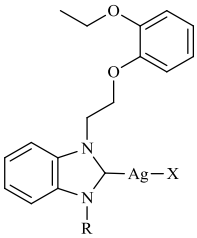
(12)

	R	X
12a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
12b	$CH_2C_6H_5$	Cl
12c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
12d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
12e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
12f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl



(13)

	R	X
13a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
13b	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
13c	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br
13d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
13e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Br
13f	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br

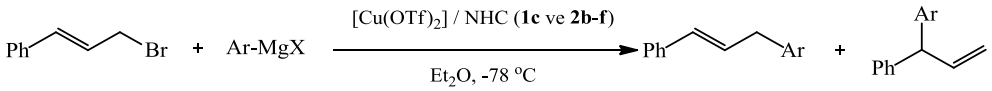


(14)

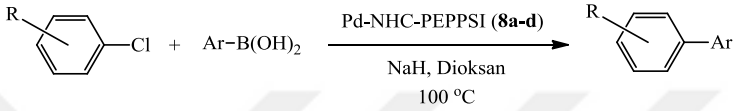
	R	X
14a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
14b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
14c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Br
14d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Br
14e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
14f	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
14g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
14h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br

3) Sentezlenen metal-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri ve medikal uygulamalardaki özellikleri incelenmiştir.

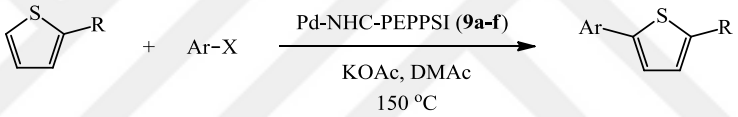
a) Kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda hazırlanan Cu-NHC komplekslerinin, Grignard bileşikleri ile sinnamil bromürün allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir.



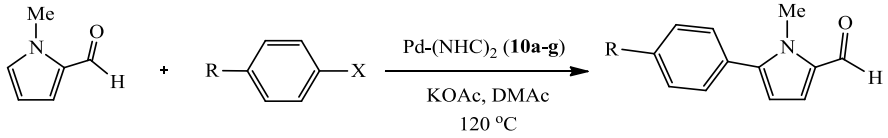
b) Kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin aril boronik asit türevleri ve aril klorürler arasında gerçekleşen Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



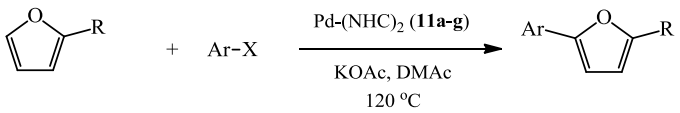
c) 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin 2-sübstitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



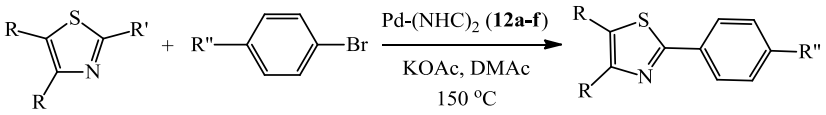
d) 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



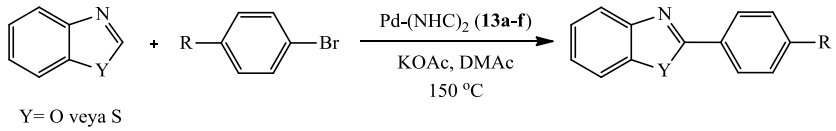
e) 4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



f) 3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

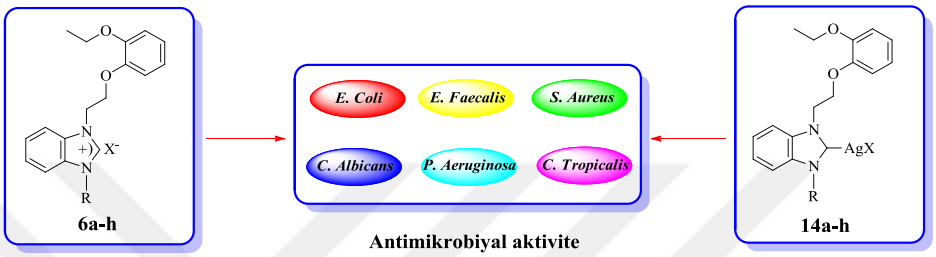


g) 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.



Y= O veya S

h) 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol tuzlarının ve bu tuzların Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.



ANAHTAR KELİMELER: *N*-Heterosiklik karben, kaliks[4]aren, resorsin[4]aren, allilik sübstitüsyon, çapraz eşleşme tepkimeleri, C-H aktivasyonu, antimikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

PhD. Thesis

METAL-NHC COMPLEXES CONTAINING
FUNCTIONAL GROUP and THEIR FEATURES

Murat KALOĞLU

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Department

xxxi + 327 pages

2017

Supervisor: Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

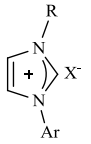
N-Heterocyclic carbenes (NHCs) present a viable alternative to traditional phosphine ligands in a variety of catalytic reactions. The ability to synthesize a variety of NHC ligands with differing steric and electronic properties is possible by changing the substituents on the nitrogen atoms of the NHCs. Tunable characteristics and enhanced chemical and thermal stability give NHC's an advantage over phosphines in many catalytic systems.

Calix[4]arenes and resorcin[4]arenes are macrocyclic compounds employed in supramolecular chemistry. Nowadays, the calix[4]arene and resorcin[4]arene functionalized metal-NHC complexes are used as supramolecular complexes in various applications. But, the use of these complexes as catalysts in organic synthesis are limited.

In recent years, NHCs and their transition-metal complexes have attracted increasing attention, due to their wide applications in organometallic chemistry, medicinal applications and material science. For this reason, within the scope of the thesis the functionalized new NHC ligands and their transition-metal complexes were synthesized and characterized. The catalytic properties of Cu-NHC complexes were tested in the allylic substitution, Pd-NHC complexes were tested in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions and C-H activation of heteroaromatic compounds. The antimicrobial activity of the Ag-NHC complexes were also investigated against different microorganisms.

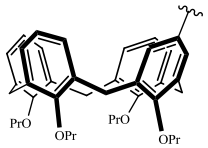
The results of this study could be summarized in three main sections:

1) Calix[4]arene and resorcin[4]arene substituted imidazolium salts (**1a,b** and **2a,b**), alkyl substituted benzimidazolium salts (**3a-i**, **4a-g**, **5a-f** and **6a,b,g-i**) were synthesized and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.

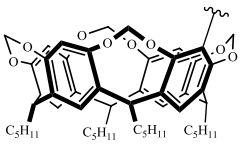


(1) and **(2)**

Ar =

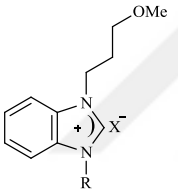


Calix[4]arene(OPr)$_4$



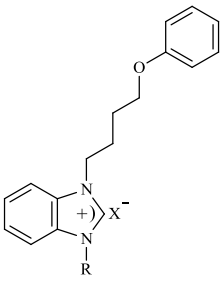
Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$

	Ar	R	X
1a	Calix[4]arene(OPr)$_4$	C_6H_5	PF_6
1b	Calix[4]arene(OPr)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf
2a	Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$	C_6H_5	PF_6
2b	Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf



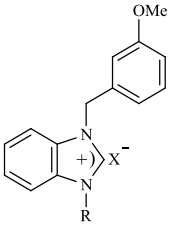
(3)

	R	X
3a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
3b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
3c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
3d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
3e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
3f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
3g	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
3h	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl
3i	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br



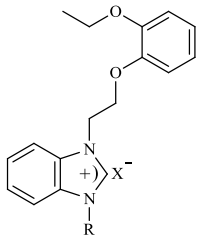
(4)

	R	X
4a	CH_3	Br
4b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
4c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
4d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
4e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
4f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
4g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-3	Br



(5)

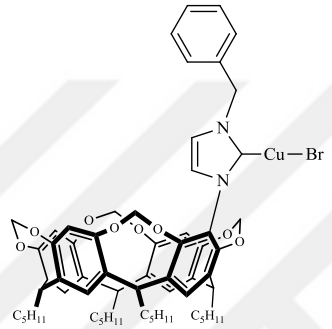
	R	X
5a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
5b	$CH_2C_6H_5$	Cl
5c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
5d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
5e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
5f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl



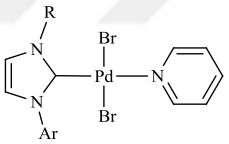
(6)

	R	X
6a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
6b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
6g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
6h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
6i	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br

2) Calix[4]arene substituted Cu-NHC complex (**7a**), calix[4]arene and resorcin[4]arene substituted PEPPSI-type Pd-NHC complexes (**8a-d**), alkyl substituted PEPPSI-type Pd-NHC complexes (**9a-f**), alkyl substituted Pd-$(NHC)_2$ complexes (**10a-g**, **11a-g**, **12a-f** and **13a-f**), alkyl substituted Ag-NHC complexes (**14a-h**) were synthesized and their structure were elucidated by spectroscopic techniques.

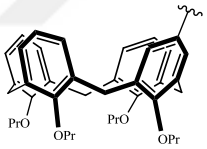


(7a)

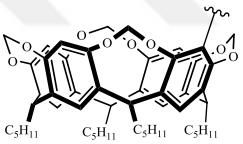


(8)

Ar =

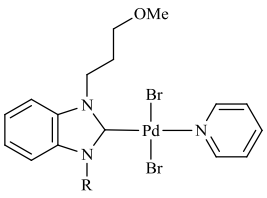


Calix[4]arene$(OPr)_4$



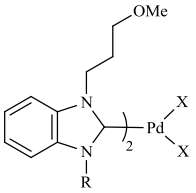
Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$

	Ar	R
8a	Calix[4]arene$(OPr)_4$	C_6H_5
8b	Calix[4]arene$(OPr)_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8c	Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8d	Resorcin[4]arene(*n*-pentyl)$_4$	$CH_2CH_2CH_3$



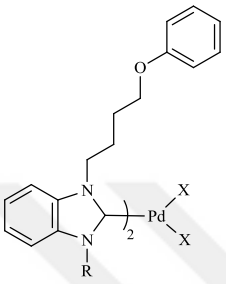
(9)

	R
9a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4
9b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4
9c	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6
9d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4
9e	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3
9f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5



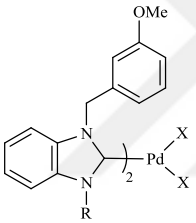
(10)

	R	X
10a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
10b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
10c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
10d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
10e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
10f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
10g	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br



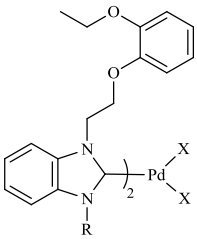
(11)

	R	X
11a	CH_3	Br
11b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
11c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
11d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
11e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
11f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
11g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-2	Br



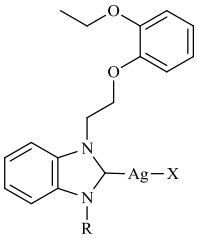
(12)

	R	X
12a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
12b	$CH_2C_6H_5$	Cl
12c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
12d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
12e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
12f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl



(13)

	R	X
13a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
13b	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
13c	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br
13d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
13e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Br
13f	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br

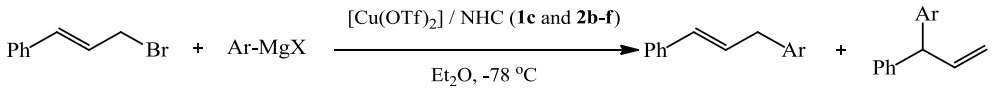


(14)

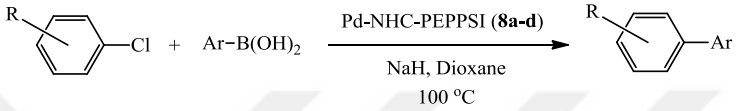
	R	X
14a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
14b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
14c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Br
14d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Br
14e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
14f	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
14g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
14h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br

3) The catalytic activity and medical properties of synthesized metal-NHC complexes have been investigated.

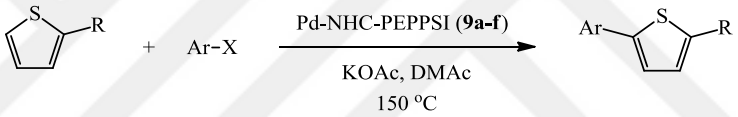
a) The catalytic activities of Cu-NHC complexes formed *in situ* conditions with calix[4]arene and resorcin[4]arene substituted imidazolium salts have been investigated in allylic substitution reaction of cinnamyl bromide with Grignard reagents.



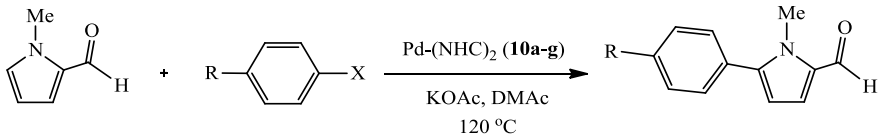
b) The catalytic activities of calix[4]arene and resorcin[4]arene substituted PEPPSI-type Pd-NHC complexes have been investigated in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of aryl boronic acid derivatives with aryl chlorides.



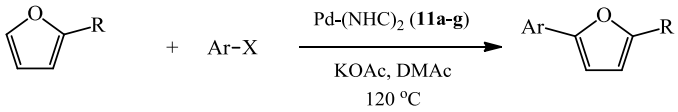
c) The catalytic activities of 3-methoxypropyl substituted PEPPSI-type Pd-NHC complexes have been investigated in the direct C5-arylation of 2-substituted thiophene derivatives with aryl halides.



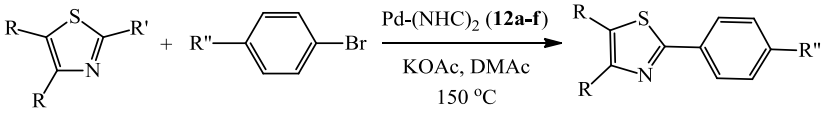
d) The catalytic activities of 3-methoxypropyl substituted Pd-$(NHC)_2$ complexes have been investigated in the direct C5-arylation of 1-methylpyrrole-2-carboxaldehyde with aryl halides.



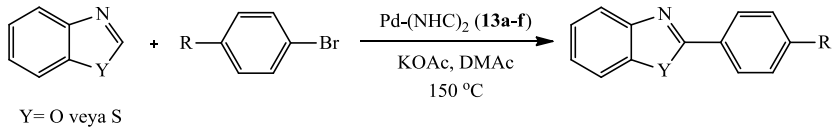
e) The catalytic activities of 4-phenoxybutyl substituted Pd-$(NHC)_2$ complexes have been investigated in the direct C5-arylation of 2-substituted furan derivatives with aryl halides.



f) The catalytic activities of 3-methoxybenzyl substituted Pd-$(NHC)_2$ complexes have been investigated in the direct C2(C5)-arylation of substituted thiazole derivatives with aryl bromides.

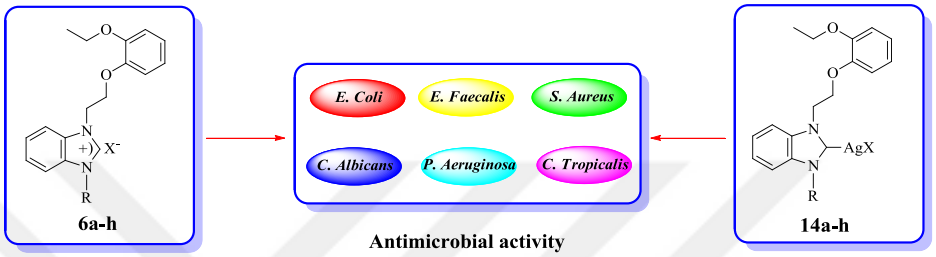


g) The catalytic activities of 2-(2-ethoxyphenoxy)ethyl substituted Pd-$(NHC)_2$ complexes have been investigated in the direct C2-arylation of benzothiazole and benzoxazole with aryl bromides.



Y= O veya S

h) The antimicrobial activities of 2-(2-ethoxyphenoxy)ethyl substituted benzimid-azolium salts and their Ag-NHC complexes have been examined on Gram-positive, Gram-negative bacteria and fungi.



KEYWORDS: *N*-Heterocyclic carbene, calix[4]arene, resorcin[4]arene, allylic substitution, cross-coupling reactions, C-H activation, antimicrobial activity.

TEŞEKKÜR

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

Bu çalışmanın her aşamasında benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden hocalarım sayın Prof. Dr. Bülent ALICI, Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Prof. Dr. Serpil DEMİR DÜŞÜNCELİ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman tüm fedakârlıkları gösteren, her türlü konuda sonsuz yardımını gördüğüm değerli eşim, hayat arkadaşım Dr. Nazan KALOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Fransa Strasbourg Üniversitesi'nde bulunduğum süre içerisinde doktora tez çalışmalarımın bir bölümü olan, kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren bileşiklerinin sentezi ve uygulamaları konusunda laboratuvarında bana çalışma olanağı sağlayan Dr. David SEMERİL, Dr. Dominique MATT ve Dr. Eric BRENNER'a teşekkürlerimi sunarım.

Gümüş-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesinde emeği bulunan sayın Doç. Dr. İlknur ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Selami GÜNAL'a teşekkür ederim.

İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Organometalik kimya ve Kataliz Araştırma Laboratuvarı ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın 6 aylık bölümünü Fransa Strasbourg Üniversitesi'nde gerçekleştirmemde "2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı" kapsamında burs vererek beni destekleyen TÜBİTAK-BİDEB'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ONUR SÖZÜ……	i
	ÖZET……..	ii
	ABSTRACT…….....	viii
	TEŞEKKÜR…….....	xiv
	İÇİNDEKİLER…….....	xv
	ŞEKİLLER DİZİNİ…….	xxiii
	ŞEMALAR DİZİNİ…….	xxvi
	ÇİZELGELER DİZİNİ……	xxvii
	SİMGELER VE KISALTMALAR…….	xxx
1.	GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER……..	1
1.1	Karbenler…….	1
1.2	*N*-Heterosiklik Karbenler…….....	2
1.3	Metal-Karben Kompleksleri…….....	7
1.3.1	Fischer karben kompleksleri ve özellikleri…….	7
1.3.2	Schrock karben kompleksleri ve özellikleri…….....	8
1.3.3	*N*-Heterosiklik karben kompleksleri ve özellikleri…….	8
1.4	Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi…….	10
1.5	*N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları…….....	12
1.5.1	*N*-Heterosiklik karbenlerin katalitik uygulamaları…….....	13
1.5.1.1	C-C Bağ oluşum tepkimeleri……..	13
1.5.1.1.1	Suzuki-Miyaura eşleşmesi…….....	14
1.5.1.1.2	Mizoroki-Heck eşleşmesi…….....	16
1.5.1.1.3	Negishi eşleşmesi…….....	16
1.5.1.1.4	Stille eşleşmesi……	17
1.5.1.1.5	Hiyama eşleşmesi…….....	17
1.5.1.1.6	Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi……...	18
1.5.1.1.7	Sonogashira-Hagihara eşleşmesi…….	18
1.5.1.2	C-H Aktivasyonu…….	19
1.5.1.2.1	Organometalik bileşiklerin kullanıldığı oksidadif direkt arilasyon tepkimeleri…….....	20
1.5.1.2.2	Elektrofilik eşleşme bileşikleri olarak aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri…….	21
1.5.1.3	Karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri…….....	24
1.5.1.3.1	C-N Bağ oluşum tepkimeleri (Buchwald-Hartwig Aminasyonu)……..	24
1.5.1.3.2	C-S Bağ oluşum tepkimeleri……..	24
1.5.1.3.3	C-B Bağ oluşum tepkimeleri……...	25
1.5.1.4	Allilik sübstitüsyon tepkimeleri…….....	25
1.5.1.5	Olefin metatezi…….	27
1.5.1.6	Oligomerizasyon ve Polimerizasyon……...	27
1.5.1.7	Siklizasyon…….....	28

1.5.1.8	Hidrojenasyon……..	28
1.5.1.9	Hidrosilasyon…….....	29
1.5.1.10	Hidroformilasyon……	29
1.5.2	*N*-Heterosiklik karbenlerin medikal uygulamaları…….....	29
1.5.2.1	Antimikrobiyal uygulamalar……	29
1.5.2.2	Antikanserojen uygulamalar……	31
1.5.3	*N*-Heterosiklik karbenlerin diğer uygulamaları…….....	33
1.5.3.1	Materyal uygulamaları…….....	33
1.5.3.1.1	Koordinasyon polimerleri……	33
1.5.3.1.2	Fotoaktif materyaller…….....	33
1.5.3.1.3	Sıvı Kristaller…….....	34
1.5.3.1.4	Metal-organik iskelet yapıları……..	34
1.5.3.2	Yüzey kimyası uygulamaları……...	34
1.6	Kaliks[n]arenler ve Resorsin[n]arenler……	35
1.6.1	Kaliks[n]arenler……..	35
1.6.1.1	Kaliks[n]arenlerin sentezi……	37
1.6.2	Resorsin[n]arenler……	37
1.6.2.1	Resorsin[n]arenlerin sentezi……	39
1.6.3	Kaliks[n]arenlerin ve Resorsin[n]arenlerin isimlendirilmesi…….....	40
1.6.4	Kaliks[n]arenlerin ve Resorsin[n]arenlerin uygulama alanları…….....	41
1.6.4.1	Katyon, anyon veya molekül taşıyıcısı uygulamaları …….	41
1.6.4.2	Elektrot ve sensör uygulamaları…….....	41
1.6.4.3	Kromotografik uygulamalar…….....	42
1.6.4.4	Kiral tanınma uygulamaları…….	42
1.6.4.5	Membran-yüzey uygulamaları…….....	43
1.6.4.6	Katalitik uygulamalar…….....	43
1.7	Çalışmanın Amacı……...	45
2.	MATERYAL VE YÖNTEM…….....	47
2.1	Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi……	48
2.1.1	25,26,27,28-Tetrahidroksikaliks[4]aren……..	48
2.1.2	25,26,27-Tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren…….....	48
2.1.3	5-Bromo-25,26,27-tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren……	48
2.1.4	5-Bromo-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren…….....	49
2.1.5	5-*N*-İmidazolil-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren……	49
2.1.6	5-(3-Fenil-1-imidazolyum)-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren hekzaflorofosfat, **1a**…….	50
2.1.7	5-(3-(2,4,6-Trimetilfenil-1-imidazolyum)-25,26,27,28-tetrapropoksi-kaliks[4]aren triflat, **1b**……	51
2.1.8	2-*N*-[(4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentilresorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-[25,26,27,28-tetrabenziloksikaliks[4]-aren-5-il]imidazolyum bromür, **1c**……..	51
2.2	Resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi……	52

2.2.1	2,8,14,20-Tetrapentilresorsin[4]aren……..	52
2.2.2	5,11,17,23-Tetrabromo-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren……..	52
2.2.3	5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren…….....	53
2.2.4	Monobromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren…….	53
2.2.5	5-*N*-İmidazolil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren…….	54
2.2.6	5-*N*-(3-Fenil-1-imidazolyum)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen-dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren hekzaflorofosfat, **2a**……	55
2.2.7	5-*N*-(3-(2,4,6-Trimetilfenil-1-imidazolyum)-4(24),6(10),12(16),18(22) tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren triflat, **2b**……..	55
2.2.8	5-*N*-(3-Benzilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen-dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, **2c**……	56
2.2.9	2-*N*-[(4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-[4(24),6(10),12(16),18(22)-tetra metilen-dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren-5-il]imidazolyum bromür, **2d**.	56
2.2.10	5-*N*-(3-(2,6-Dimetoksibenzil)imidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18 (22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, **2e**…	57
2.2.11	2-*N*-[4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil-resorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-fenilimidazolyum bromür, **2f**……..	57
2.2.12	*N*-(3-(*n*-Propil)imidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, **2g**….....	58
2.3	3-Metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi……....	58
2.3.1	*N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol……..	58
2.3.2	1-(3-Metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, **3a**……..	58
2.3.3	1-(3-Metoksipropil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, **3b**...	59
2.3.4	1-(3-Metoksipropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, **3c**..	59
2.3.5	1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, **3d**…….	60
2.3.6	1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, **3e**……..	60
2.3.7	1-(3-Metoksipropil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür, **3f**……	60
2.3.8	1-(3-Metoksipropil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **3g**.....	61
2.3.9	1-(3-Metoksipropil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **3h**…….	61
2.3.10	1-(3-Metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, **3i**..	62
2.4	4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi…….....	62
2.4.1	*N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol…….	62
2.4.2	1-(Metil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4a**…….	63
2.4.3	1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4b**……	63
2.4.4	1,3-Bis(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4c**…….....	64
2.4.5	1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4d**…	64
2.4.6	1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, **4e**……	65
2.4.7	1-(3,4,5-Trimetoksibenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4f**…….....	65

2.4.8	1-(2-Klorobenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, **4g**….....	66
2.5	3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi…….....	66
2.5.1	*N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol…….....	66
2.5.2	1-(3-Metoksibenzil)-3-(*n*-bütil)benzimidazolyum klorür, **5a**……	67
2.5.3	1-(3-Metoksibenzil)-3-(benzil)benzimidazolyum klorür, **5b**…….....	67
2.5.4	1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **5c**…	67
2.5.5	1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür, **5d**….....	68
2.5.6	1-(3-Metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, **5e**…….	68
2.5.7	1-(4-Fenoksibütil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **5f**……	69
2.6	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi….	69
2.6.1	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)benzimidazolyum bromür, **6a**……	69
2.6.2	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, **6b**……	70
2.6.3	1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6c**……	70
2.6.4	1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6d**…….....	71
2.6.5	1,3-Bis(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6e**……	71
2.6.6	1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, **6f**…….....	71
2.6.7	1-(2-Metoksietil)-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6g**……	72
2.6.8	1-(*n*-Bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6h**……	72
2.6.9	1-(3,4-Diklorobenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, **6i**…….....	72
2.7	Resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC komplekslerinin sentezi…….....	73
2.7.1	Bromo-[2-{4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentilresorsin[4]aren-5-il}-5-benzilimidazol-2-iliden]bakır(I), **7a**.....	73
2.8	Kaliks[4]aren ve Resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin sentezi……	74
2.8.1	Dibromo-{5-[3-fenil-imidazol-2-iliden-1-il]-25,26,27,28-tetrapropoksi-kaliks[4]aren}(piridin)palladyum(II), **8a**…….....	74
2.8.2	Dibromo-{5-[3-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-iliden-1-il]-25,26,27,28-tetra-propoksikaliks[4]aren}(piridin)palladyum(II), **8b**….....	74
2.8.3	Dibromo-{5-[3-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-iliden-1-il]-4(24),6(10),-12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin)palladyum(II), **8c**……	75
2.8.4	Dibromo-{5-[3-(*n*-propil)-imidazol-2-iliden-1-il] 4(24),6(10),12(16),18-(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin) palladyum(II), **8d**…….....	76
2.8.5	Dibromo-{5-[3-fenil-imidazol-2-iliden-1-il]-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin) palladyum(II)……	76
2.9	3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin sentezi…	77
2.9.1	Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden]	

(piridin)palladyum(II), **9a**……..... 77
2.9.2 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), **9b**……..... 77
2.9.3 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), **9c**…..... 78
2.9.4 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), **9d**……..... 78
2.9.5 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), **9e**…… 78
2.9.6 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin)palladyum(II), **9f**…… 79
2.10 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi……..... 79
2.10.1 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **10a**……..... 79
2.10.2 Dibromo-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **10b**……..... 80
2.10.3 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **10c**…… 80
2.10.4 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol -2-iliden]palladyum(II), **10d**……..... 80
2.10.5 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **10e**……..... 81
2.10.6 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **10f**……..... 81
2.10.7 Dibromo-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **10g**…… 82
2.11 4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi……. 82
2.11.1 Dibromo-bis[1-(metil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **11a**……..... 82
2.11.2 Dibromo-bis[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **11b**……..... 83
2.11.3 Dibromo-bis[1,3-di(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **11c**…… 83
2.11.4 Dibromo-bis[1-(3,5-dimetilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **11d**…… 84
2.11.5 Dikloro-bis[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **11e**…… 84
2.11.6 Dibromo-bis[1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **11f**…… 85
2.11.7 Dibromo-bis[1-(2-klorobenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **11g**……..... 85
2.12 3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi……... 86
2.12.1 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(*n*-bütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **12a**…….. 86
2.12.2 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), **12b**…… 86
2.12.3 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **12c**…… 87
2.12.4 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(4-klorobenzil)]benzimidazol-2-iliden

	palladyum(II), **12d**……	87
2.12.5	Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimid-azol-2-iliden]palladyum(II), **12e**…….....	88
2.12.6	Dikloro-bis[1-(4-fenoksibütil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **12f**……	88
2.13	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi…	89
2.13.1	Dibromo-bis[1-(*n*-Bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **13a**……	89
2.13.2	Dibromo-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **13b**…….	89
2.13.3	Dibromo-bis[1-(3,4-diklorobenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimid-azol-2-iliden]palladyum(II), **13c**……..	90
2.13.4	Dibromo-bis[1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **13d**…….....	90
2.13.5	Dibromo-bis[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil) benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), **13e**……...	91
2.13.6	Dibromo-bis[1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimid-azol-2-iliden]palladyum(II), **13f**…….	91
2.14	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC komplekslerinin sentezi……	92
2.14.1	Bromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14a**…….....	92
2.14.2	Bromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14b**……	92
2.14.3	Bromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14c**……	93
2.14.4	Bromo-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimid-azol-2-iliden]gümüş(I), **14d**……	93
2.14.5	Bromo-[1,3-bis(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14e**…….....	94
2.14.6	Kloro-[1-(3-metoksibenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14f**……	94
2.14.7	Bromo-[1-(2-metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), **14g**……	95
2.14.8	Bromo-[1-(*n*-bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), **14h**…….....	95
2.15	Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının in situ koşullarda sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitesi…….....	96
2.16	Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleks-lerinin aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri…….....	96
2.17	3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin 2-sübsti-tüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……..	97
2.18	3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……	97
2.19	4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……	98

2.20	3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……	98
2.21	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri…….	99
2.22	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri…….	99
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…….	101
3.1	Sentezlenen Azolyum Tuzları…….	101
3.1.1	Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları……...	101
3.1.2	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzları…….	113
3.1.3	Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzları……	134
3.1.4	Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzları…….	151
3.1.5	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzları...	166
3.2	Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi……..	177
3.2.1	Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi…….....	177
3.2.2	Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri…….....	181
3.2.3	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri...	190
3.2.4	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri…….	204
3.2.5	Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri……	219
3.2.6	Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri…….	234
3.2.7	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri...	247
3.2.8	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri.....	260
3.3	Sentezlenen metal-NHC komplekslerinin katalitik ve medikal uygulamaları……	277
3.3.1	Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitesi……	277
3.3.2	Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri…….....	279
3.3.3	3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin 2-sübstitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……..	282
3.3.4	3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……	287
3.3.5	4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri……	291
3.3.6	3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri.	297
3.3.7	2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin	

benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri…….. 301
3.3.8 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri…… 304
4. SONUÇ VE ÖNERİLER……. 306
5. KAYNAKLAR…… 316
ÖZGEÇMİŞ……..... 326

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Singlet ve triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonları……..	1
Şekil 1.2	Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC'ler……..	2
Şekil 1.3	Azottaki elektron çiftinin π-bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması……..	2
Şekil 1.4	Günümüze kadar sentezlenen bazı önemli *N*-heterosiklik karben türleri……..	5
Şekil 1.5	Ticari öneme sahip bazı imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden ligandları……	6
Şekil 1.6	Fosfin ve NHC ligandlarının metal merkezi üzerindeki sterik etkisi…	6
Şekil 1.7	NHC'ler ile ilgili yayınlanmış çalışmaların yıllara göre dağılımı…….	6
Şekil 1.8	Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları…	8
Şekil 1.9	Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları..	8
Şekil 1.10	*N*-Heterosiklik karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları……...	9
Şekil 1.11	Fischer, Schrock ve NHC komplekslerinde enerji farkları……	9
Şekil 1.12	Endüstriyel açıdan önemli bazı bi(hetero)aril bileşikleri……..	19
Şekil 1.13	Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC ve Pd-NHC kompleksleri……...	27
Şekil 1.14	Tetramer yapıdaki kaliks[4]aren halkasının yapısı ve Yunan vazosuna benzeyen konformeri……..	36
Şekil 1.15	Tetramerik yapıdaki kaliks[4]aren halkasına ait konformasyonlar……	36
Şekil 1.16	Tetramerik yapılı resorsin[4]aren halkasının genel gösterimi……...	38
Şekil 1.17	Tetramerik yapıdaki resorsin[4]aren halkasına ait konformasyonlar…	38
Şekil 1.18	Metilendioksi köprülü resorsin[4]aren kavitantı……	39
Şekil 1.19	Kaliks[n]aren halkalarının numaralandırılması…….	40
Şekil 1.20	Resorsin[4]aren halkasının numaralandırılması…….	40
Şekil 3.1	**1a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..	103
Şekil 3.2	**1a** Bileşiğinin X-ışını yapısı……..	105
Şekil 3.3	**1b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları. ……	106
Şekil 3.4	**1b** Bileşiğinin X-ışını yapısı……..	108
Şekil 3.5	**2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..……	109
Şekil 3.6	**2b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..……	111
Şekil 3.7	*N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..……	114
Şekil 3.8	**3a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..……	116
Şekil 3.9	**3b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…..……	118
Şekil 3.10	**3c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları...……..	120
Şekil 3.11	**3d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….	122
Şekil 3.12	**3e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..	124
Şekil 3.13	**3f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..	126
Şekil 3.14	**3g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..	128
Şekil 3.15	**3h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……..	130

Şekil 3.16 **3i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 132
Şekil 3.17 *N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……... 135
Şekil 3.18 **4a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 137
Şekil 3.19 **4b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 139
Şekil 3.20 **4c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 141
Şekil 3.21 **4d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 143
Şekil 3.22 **4e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 145
Şekil 3.23 **4f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 147
Şekil 3.24 **4g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 149
Şekil 3.25 *N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları……... 152
Şekil 3.26 **5a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 154
Şekil 3.27 **5b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 156
Şekil 3.28 **5c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 158
Şekil 3.29 **5d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 160
Şekil 3.30 **5e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 162
Şekil 3.31 **5f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 164
Şekil 3.32 **6a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 167
Şekil 3.33 **6b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 169
Şekil 3.34 **6g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 171
Şekil 3.35 **6h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 173
Şekil 3.36 **6i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 175
Şekil 3.37 **7a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 178
Şekil 3.38 **7a** Bileşiğinin X-ışını yapısı…….. 180
Şekil 3.39 **8a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 182
Şekil 3.40 **8b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 184
Şekil 3.41 **8c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 186
Şekil 3.42 **8d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 188
Şekil 3.43 **9a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 191
Şekil 3.44 **9b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 193
Şekil 3.45 **9c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 195
Şekil 3.46 **9d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 197
Şekil 3.47 **9e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 199
Şekil 3.48 **9f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…….. 201
Şekil 3.49 **9f** Bileşiğinin X-ışını yapısı……... 203
Şekil 3.50 **10a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…… 205
Şekil 3.51 **10b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…… 207
Şekil 3.52 **10c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…… 209
Şekil 3.53 **10d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…… 211
Şekil 3.54 **10e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları…… 213

Şekil 3.55 **10f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 215
Şekil 3.56 **10g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 217
Şekil 3.57 **11a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 220
Şekil 3.58 **11b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 222
Şekil 3.59 **11c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 224
Şekil 3.60 **11d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 226
Şekil 3.61 **11e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 228
Şekil 3.62 **11f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 230
Şekil 3.63 **11g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 232
Şekil 3.64 **12a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 235
Şekil 3.65 **12b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 237
Şekil 3.66 **12c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 239
Şekil 3.67 **12d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 241
Şekil 3.68 **12e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 243
Şekil 3.69 **12f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 245
Şekil 3.70 **13a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 248
Şekil 3.71 **13b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 250
Şekil 3.72 **13c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 252
Şekil 3.73 **13d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 254
Şekil 3.74 **13e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 256
Şekil 3.75 **13f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 258
Şekil 3.76 **14a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 261
Şekil 3.77 **14b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 263
Şekil 3.78 **14c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 265
Şekil 3.79 **14d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 267
Şekil 3.80 **14e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 269
Şekil 3.81 **14f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 271
Şekil 3.82 **14g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 273
Şekil 3.83 **14h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları..... 275

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Metal-NHC komplekslerinin bazı sentez yöntemleri……..	10
Şema 1.2	*N*-Heterosiklik karbenlerin uygulama alanları…….	13
Şema 1.3	Geçiş-metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerine ait katalitik çevrim..	14
Şema 1.4	Geleneksel yöntemler ve direkt arilasyon yönteminin karşılaştırılması...	20
Şema 1.5	Yönlendirici grubun C-H bağının rejioseçici moleküliçi ayrılmasındaki rolü……	21
Şema 1.6	Aril halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait katalitik çevrim…….	22
Şema 1.7	Sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonuna ait katalitik çevrim…….	26
Şema 3.1	Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları……	102
Şema 3.2	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzları……..	113
Şema 3.3	Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzları…….	134
Şema 3.4	Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzları……..	151
Şema 3.5	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzları……	166
Şema 3.6	Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi……..	177
Şema 3.7	Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri……...	181
Şema 3.8	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri…….	190
Şema 3.9	Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC kompleksleri……..	204
Şema 3.10	Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-NHC kompleksleri…….	219
Şema 3.11	Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-NHC kompleksleri……..	234
Şema 3.12	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-NHC kompleksleri…	247
Şema 3.13	Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri...	260

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 **1a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 103
Çizelge 3.2 **1b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 106
Çizelge 3.3 **2a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 109
Çizelge 3.4 **2b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 111
Çizelge 3.5 *N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 114
Çizelge 3.6 **3a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 116
Çizelge 3.7 **3b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 118
Çizelge 3.8 **3c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 120
Çizelge 3.9 **3d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 122
Çizelge 3.10 **3e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 124
Çizelge 3.11 **3f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 126
Çizelge 3.12 **3g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 128
Çizelge 3.13 **3h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 130
Çizelge 3.14 **3i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 132
Çizelge 3.15 *N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 135
Çizelge 3.16 **4a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 137
Çizelge 3.17 **4b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 139
Çizelge 3.18 **4c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 141
Çizelge 3.19 **4d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 143
Çizelge 3.20 **4e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 145
Çizelge 3.21 **4f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 147
Çizelge 3.22 **4g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 149
Çizelge 3.23 *N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 152
Çizelge 3.24 **5a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 154
Çizelge 3.25 **5b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 156
Çizelge 3.26 **5c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 158
Çizelge 3.27 **5d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 160
Çizelge 3.28 **5e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 162
Çizelge 3.29 **5f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 164
Çizelge 3.30 **6a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 167
Çizelge 3.31 **6b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 169
Çizelge 3.32 **6g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 171
Çizelge 3.33 **6h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 173
Çizelge 3.34 **6i** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 175
Çizelge 3.35 **7a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 178
Çizelge 3.36 **8a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 182
Çizelge 3.37 **8b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 184

Çizelge 3.38 **8c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 186
Çizelge 3.39 **8d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 188
Çizelge 3.40 **9a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 191
Çizelge 3.41 **9b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 193
Çizelge 3.42 **9c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 195
Çizelge 3.43 **9d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 197
Çizelge 3.44 **9e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 199
Çizelge 3.45 **9f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 201
Çizelge 3.46 **10a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 205
Çizelge 3.47 **10b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 207
Çizelge 3.48 **10c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 209
Çizelge 3.49 **10d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 211
Çizelge 3.50 **10e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 213
Çizelge 3.51 **10f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 215
Çizelge 3.52 **10g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 217
Çizelge 3.53 **11a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 220
Çizelge 3.54 **11b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 222
Çizelge 3.55 **11c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 224
Çizelge 3.56 **11d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 226
Çizelge 3.57 **11e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 228
Çizelge 3.58 **11f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 230
Çizelge 3.59 **11g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 232
Çizelge 3.60 **12a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 235
Çizelge 3.61 **12b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 237
Çizelge 3.62 **12c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 239
Çizelge 3.63 **12d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 241
Çizelge 3.64 **12e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 243
Çizelge 3.65 **12f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 245
Çizelge 3.66 **13a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 248
Çizelge 3.67 **13b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 250
Çizelge 3.68 **13c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 252
Çizelge 3.69 **13d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 254
Çizelge 3.70 **13e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 256
Çizelge 3.71 **13f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 258
Çizelge 3.72 **14a** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 261
Çizelge 3.73 **14b** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 263
Çizelge 3.74 **14c** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 265
Çizelge 3.75 **14d** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 267
Çizelge 3.76 **14e** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 269
Çizelge 3.77 **14f** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 271
Çizelge 3.78 **14g** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri..... 273

Çizelge 3.79	**14h** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.....	275
Çizelge 3.80	Grignard bileşiğinin eklenme süresinin lineer/dallanmış ürün oranı üzerindeki etkisi.....	277
Çizelge 3.81	Nükleofil olarak PhMgBr kullanıldığında NHC ligandlarının aktivitesi……..	278
Çizelge 3.82	Sinnamil bromürün farklı Grignard bileşikleri ile **2b** ligandı varlığında bakır katalizli allilik alkilasyonu……	279
Çizelge 3.83	Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması……	280
Çizelge 3.84	Tepkime süresinin ve sıcaklığın dönüşüm oranı üzerindeki etkisi…..	281
Çizelge 3.85	**8c** Katalizörünün Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitesi	283
Çizelge 3.86	2-Asetiltiyofenin 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi…….	284
Çizelge 3.87	2-Asetiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu……	285
Çizelge 3.88	2-Siyanometiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu……..	285
Çizelge 3.89	2-Asetiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu…….	286
Çizelge 3.90	2-Siyanometiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu……	286
Çizelge 3.91	1-Metilpirol-2-karboksaldehitin 4-kloroasetofenon ve 4-bromo-asetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi……..	288
Çizelge 3.92	1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu…….	289
Çizelge 3.93	1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu…….	290
Çizelge 3.94	2-Furaldehitin 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi…….	292
Çizelge 3.95	2-Furaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu……	293
Çizelge 3.96	2-(*n*-Bütil)furanın aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu……..	294
Çizelge 3.97	2-Furaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu……..	295
Çizelge 3.98	2-(*n*-Bütil)furanın aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu……	296
Çizelge 3.99	2-(*n*-Propil)tiyazolün 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi……	298
Çizelge 3.100	2-(*n*-Propil)tiyazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu…….	299
Çizelge 3.101	4,5-Dimetiltiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu……..	300
Çizelge 3.102	Benzotiyazolün 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi…….	301
Çizelge 3.103	Benzotiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu……..	302
Çizelge 3.104	Benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu……...	303
Çizelge 3.105	Benzimidazolyum tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları…….	305

SİMGELER VE KISALTMALAR

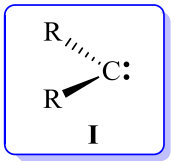
Ar-	Aril
*n*Bu	Normal bütil
Bu^t	Tersiyer bütil
Bz-	Benzil
^{o}C	Santigrat derece
^{13}C NMR	Karbon NMR Spektroskopisi
d	Dublet
dba	Dibenzilidenaseton
dd	Dubletin dubleti
DCM	Diklorometan
DMAc	*N*,*N*-Dimetilasetamit
DMEDA	*N*,*N*-Dimetiletilendiamin
DMF	*N*,*N*-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
ekiv.	Ekivalent (eşdeğer miktar)
e.n.	Erime noktası
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
Et-	Etil
EtOAc	Etil asetat
EtOH	Etil alkol
Et_2O	Dietil eter
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
h	Hekstet
^{1}H NMR	Proton NMR Spektroskopisi
Hz	Hertz
J	Çekirdek eşleşme sabiti
Kat.	Katalizör
k.n.	Kaynama noktası
KOBu^t	Potasyum tersiyer bütoksit
L	Ligant
m	Multiplet

m-	Meta
Me-	Metil
MeO-	Metoksi
MeCN	Asetonitril
Mes-	Mezitil (2,4,6-Trimetilfenil)
MİK	Minimal İnhibitör Konsantrasyonu
MS	Kütle spektrometresi
NBS	*N*-Bromosüksinimid
NHC	*N*-Heterosiklik karben
NMP	*N*-Metilpirolidon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
o-	Orto
OTf	Triflat (Triflorometansülfonat, $CF_3SO_3^-$)
OPr-	Propoksi
p	Pentet
p-	Para
PEPPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
Ph-	Fenil
PhO-	Fenoksi
Py	Piridin
ppm	Milyonda bir kısım
*n*Pr	Normal propil
Pr^i	İzopropil
q	Kuvartet
qq	Kuvartetin kuvarteti
s	Singlet
t	Triplet
ter-	Tersiyer
TCIA	Trikloroizosiyanürik asit
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TMS	Tetrametilsilan
v	Bağ gerilme titreşimi
X^-	Halojenür

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

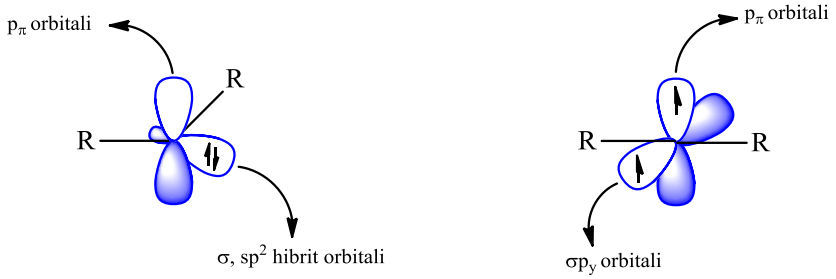
1.1 Karbenler

Karbenler (**I**), değerlik kabuğunda altı elektron bulunduran, iki değerlikli nötral karbon bileşikleridir ve oktedini tamamlamadıklarından dolayı genellikle reaktif türler olarak bilinirler [1]. Bu bileşiklerde karbon atomu üzerinde ortaklanmamış bir çift elektron bulunur.



I

Karbenler, karbon atomunun yapmış olduğu hibritleşmeye bağlı olarak doğrusal veya açısal geometride bulunabilir. Açısal geometriye sahip bir karbende karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır ve ortaklanmamış elektronlar σ orbitali olarak da adlandırılan bu hibrit orbitalinde bulunur. Bu tip karbenlere "*singlet karben*" adı verilir. Doğrusal geometriye sahip bir karbende ise karbon atomu sp hibritleşmesi yapmıştır ve ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunur. Bu tip karbenlere ise "*triplet karben*" adı verilir [2].



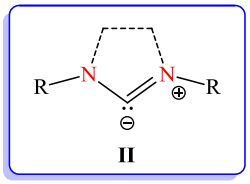
Singlet karben Triplet karben

Şekil 1.1 Singlet ve triplet karbenlerin elektronik konfigürasyonları.

Karben karbonuna bağlı sübstitüyentlerin sterik ve elektronik özellikleri karben karbonunun singlet veya triplet yapıda olması üzerinde etkilidir. Genel olarak, elektronegatif sübstitüyentler σ bağı yoluyla elektron çektiklerinden karben karbonunu daha elektrofilik hale getirirler ve karben karbonunun singlet yapıda olmasını sağlarlar. Elektron verici özelliğe sahip sübstitüyentler ise karben karbonuna elektron sağlayarak σ ve p_x orbitalleri arasındaki enerjiyi düşürler. Bu durum karben karbonunun nükleofilik özelliğini arttırır ve böylece triplet yapıdaki karben oluşur [2].

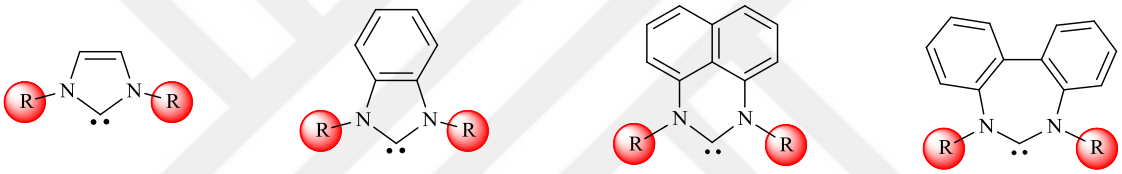
1.2 *N*-Heterosiklik Karbenler

N-Heterosiklik karbenler (NHC), karben karbonunun azot atomuna komşu olduğu, halkalı yapıdaki kararlı nötral bileşiklerdir (**II**). Arduengo'nun, NHC'ler üzerinde yaptığı çalışmalardan dolayı bu bileşikler aynı zamanda "*Arduengo karbenler*" olarak da bilinir [3].



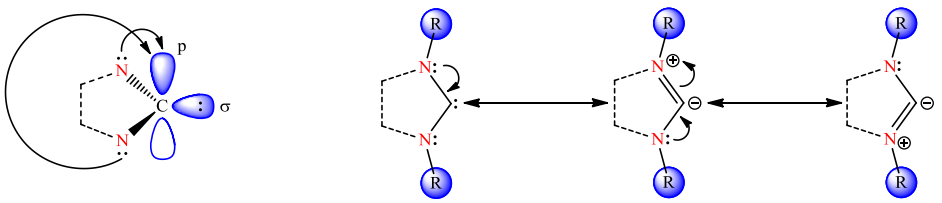
II

NHC'lerin halka büyüklüğü açısından dört, altı ve yedi üyeli pek çok türü olmasına rağmen en yaygın kullanılan NHC'ler beş üyeli olanlardır [4]. Şekil 1.2'de farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC'ler verilmiştir.



Şekil 1.2 Farklı halka büyüklüğüne sahip bazı NHC'ler.

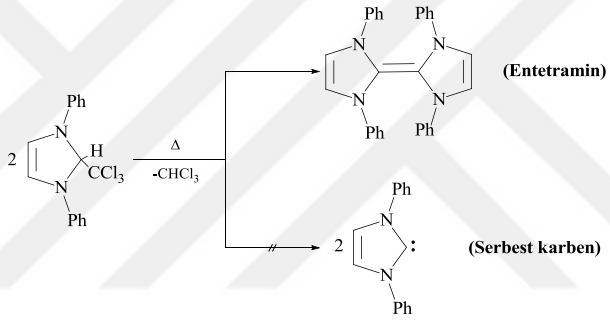
NHC'ler, azot atomuna bağlı sübstitüyentlerin değiştirilmesi ile sterik ve elektronik açıdan en uygun karbenin hazırlanmasına imkân verir. NHC halkasındaki azot atomunun π-donör özelliği sayesinde azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar π-bağı yoluyla karben karbonunun boş p orbitaline sunulabilir (Şekil 1.3) [5]. Bu durum karben karbonunun elektronca zenginleşmesini sağlayarak karbenin kararlılığını arttırır. Böylece NHC'ler, koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolay kolay dissosiye olmazlar [6].



Şekil 1.3 Azottaki elektron çiftinin π-bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması.

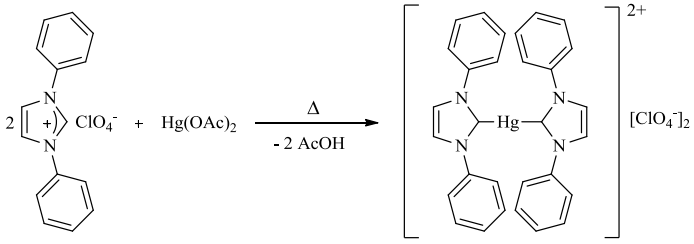
Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronların π-bağı yoluyla karben karbonuna aktarılması N-C-N bağında bir elektron delokalizasyonu sağlar. Bu durum N-C-N bağlarının özdeş nitelikte ve izole bir C=N bağından daha zayıf, C-N tekli bağından ise daha kuvvetli olmasına neden olur. Metale koordine bir NHC ligandında ise karben karbonu üzerindeki elektronların bir kısmı metale aktarıldığından N-C-N bağları kısmen zayıflar. Bu durum infrared spektroskopisinde CN titreşiminin zayıflamasıyla kolaylıkla tespit edilebilir [7].

NHC'lerin keşfi 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Wanzlick, bu yıllarda NHC ligandları üzerinde yaptığı çalışmalarda NHC'lerden izole serbest karben elde etmeyi başaramamış, serbest NHC'ler ve entetraminler arasında bir dengenin olabileceğini öne sürmüştür (1.1). Fakat izole serbest NHC elde edemediğinden dolayı bu tezini kanıtlayamamıştır [8].

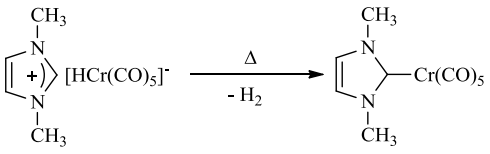


(1.1)

1968 yılında Wanzlick (**III**) ve Öfele (**IV**) birbirinden bağımsız olarak ilk metal-NHC komplekslerini sentezlemişlerdir (1.2 ve 1.3) [9,10].

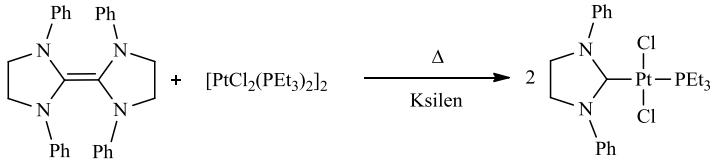


III (1.2)



IV (1.3)

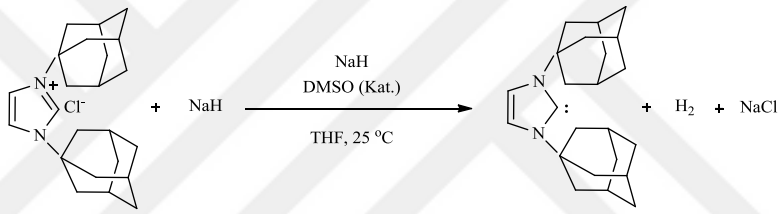
1971 yılında Lappert, entetraminler üzerinde yaptığı çalışmalarda *in situ* yöntemle Pt-NHC kompleksini **(V)** sentezlemeyi başarmıştır (1.4) [11].



(1.4)

V

Lappert'in bu çalışmasından sonra organometalik kimyada NHC'ler üzerindeki çalışmalar büyük bir hız kazanmıştır. Arduengo, 1991 yılında ilk serbest NHC ligandını (**VI**) izole etmeyi başarmıştır (1.5) [12]. İzole edilen bu ilk serbest karben, azot atomları üzerinde hacimli adamantil grupları taşıyan doymamış bir karbendir. Hacimli adamantil grupları hem sterik hem de elektronik açıdan karbenin dimerleşmesini önleyerek kararlı bir yapıya sahip olmasında önemli bir rol oynamıştır.

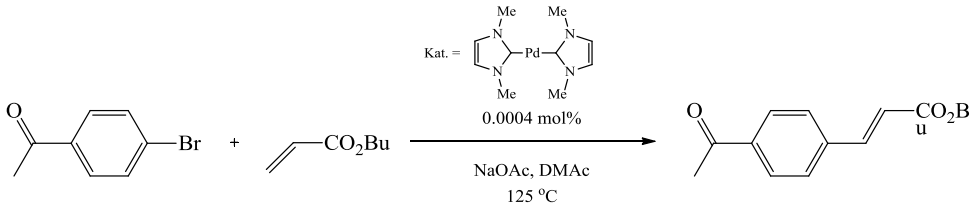


(1.5)

VI

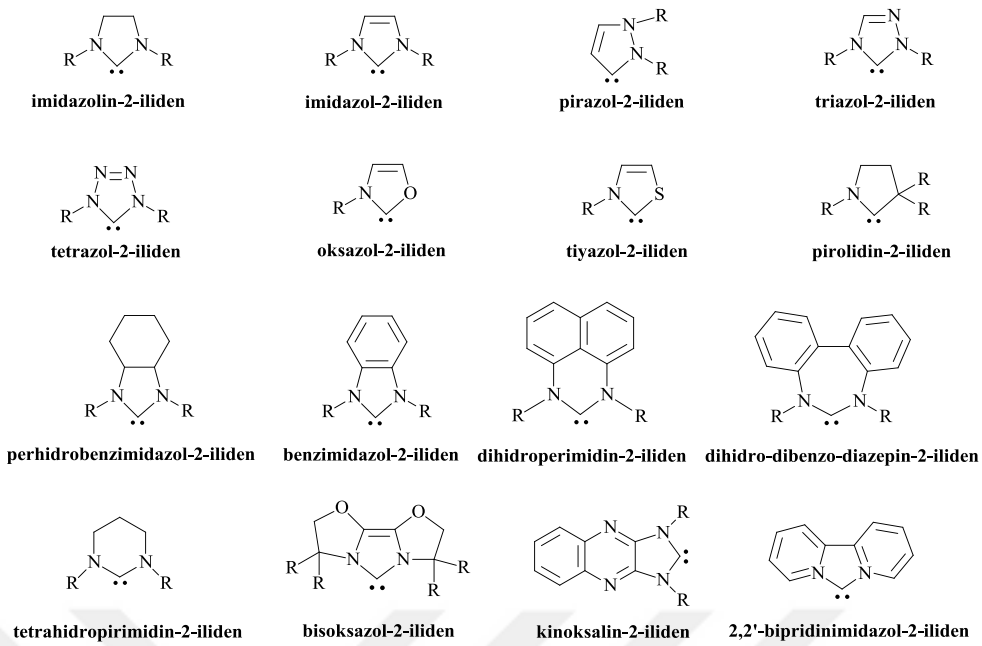
Arduengo, yaptığı bu çalışmanın ardından serbest karbenlerle ilgili bulgularını azot içeren halkalı yapıdaki diğer karben türlerine de uygulamış ve bu tür bileşiklere "*N-heterosiklik karbenler*" adını vermiştir [13].

1995 yılında Herrmann, metal-NHC komplekslerini katalizör olarak kullandığı çalışmasında NHC komplekslerin ilk katalitik uygulamasını yapmıştır (1.6) [14].



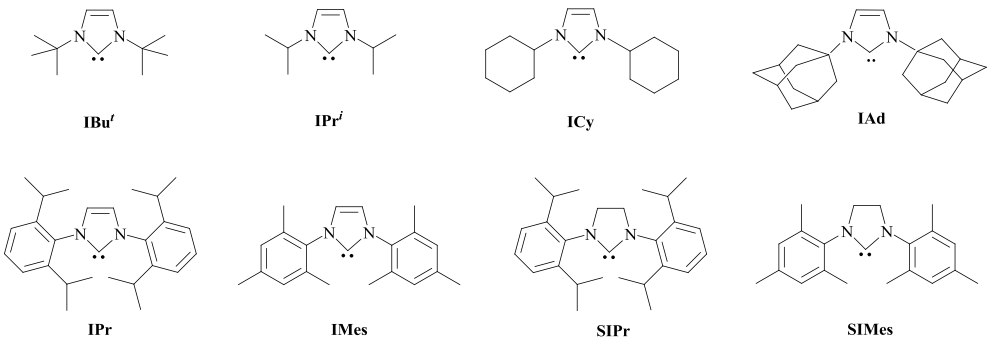
(1.6)

NHC'lerin keşfinden bu güne kadar çok sayıda NHC türü sentezlenmiştir [3]. Sentezlenen önemli bazı NHC türleri şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4 Günümüze kadar sentezlenen bazı önemli *N*-heterosiklik karben türleri.

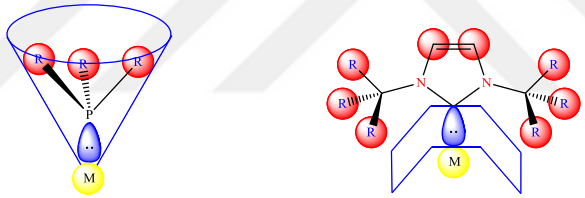
NHC ligandları üzerindeki sübstitüyentler sadece kararlılık açısından değil aynı zamanda katalitik özellikler bakımından da oldukça önemlidir. Bu sebeple NHC ligandları kolaylıkla fonksiyonalize edilerek istenilen türde, farklı elektronik ve sterik özelliklere sahip NHC ligandları hazırlanabilir [3]. Günümüzde en yaygın kullanılan NHC ligandları imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden halkası içeren türleridir. Şekil 1.5'de ticari öneme sahip bazı imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden ligandları verilmiştir.



Şekil 1.5 Ticari öneme sahip bazı imidazol-2-iliden ve imidazolidin-2-iliden ligandları.

NHC'ler bir takım özellikleri bakımından fosfin ligandlarına benzemektedir ve özellikle organometalik kimya ve katalizde fosfinlere alternatif ligandlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fosfinler, çeşitli katalitik sistemlerin tasarımında ve organik sentezde uzun zamandır önemli rol oynasa da, NHC'ler metaller ile olan

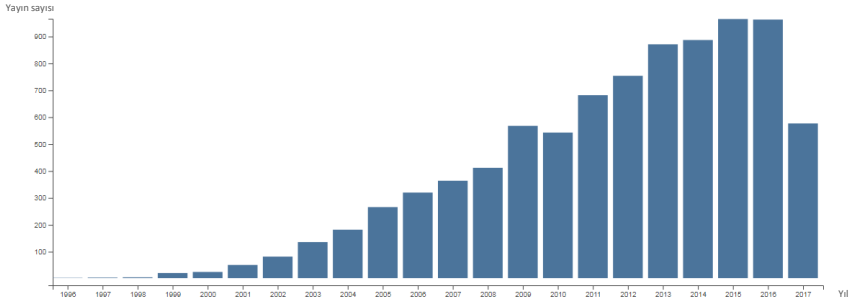
elektronik etkileşimleri ve bağ yapma özellikleri bakımından düşünüldüğünde benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla bir takım üstünlüklere sahiptir [15]. Yapılan teorik ve deneysel çalışmaların çoğu NHC'lerin en basit fosfinlerden bile daha fazla elektron verici olduğunu ortaya çıkarmıştır. Fosfinler havanın oksijenine ve oksitlenmeye karşı kararsızken, NHC'ler oksidasyona karşı daha dayanıklıdır. Katalitik tepkimelerde fosfin ligandının aşırısı kullanılır, bu durum maliyet ve çevre kirliliği gibi sorunları beraberinde getirir. NHC ligandlarında ise katalitik miktarda NHC ligandının kullanılması ile yüksek verimde dönüşümler elde edilebilir. Ayrıca fosfin ligandları kötü kokulu ve tehlikeli bileşikler olduğundan kullanımları da bir takım güçlükler içerir [16,17]. Metal-fosfin komplekslerinde fosfin ligandına bağlı sübstitüyentler geometrik şekil olarak metal merkezinin dışına doğru bir koni biçiminde uzadığından bu sübstitüyentlerin metal-fosfin bağını sterik olarak koruma etkileri kısıtlıdır (Şekil 1.6-**VII**). NHC ligandlarında ise azot atomuna bağlı sübstitüyentlerin metal merkezine doğru yöneldiği yapılan deneysel ve spektroskopik çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Şekil 1.6-**VIII**) [18]. NHC ligandlarının bu özelliği, metal-karben bağını daha korunaklı hale getirmekte ve kompleksin kararlılığını arttırmaktadır [19,20].



VII **VIII**

Şekil 1.6 Fosfin ve NHC ligandlarının metal merkezi üzerindeki sterik etkisi.

Tüm bu özelliklerinden dolayı NHC'ler araştırmacıların ilgisini yoğun bir şekilde çekmektedir ve özellikle son yirmi yıldır NHC'ler üzerinde yapılan çalımaların sayısı büyük bir hızla artmaktadır [21]. Şekil 1.7'de NHC'ler ile ilgili yapılan çalışmaların yıllara göre dağılımı verilmiştir.

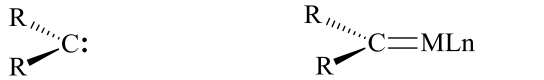


Şekil 1.7 NHC'ler ile ilgili yayınlanmış çalışmaların yıllara göre dağılımı (*).

(*) Grafikteki veriler Web of Science'den alınmıştır, 2017 yılına ait değerler Ağustos ayı itibariyle yayınlanmış çalışmaların sayısını göstermektedir.

1.3 Metal-Karben Kompleksleri

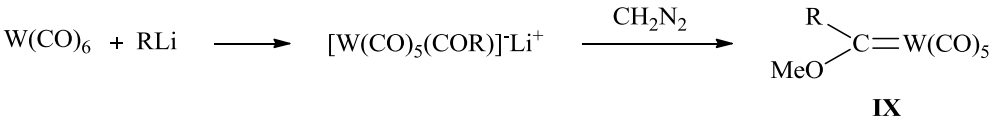
Karben bileşiklerinin geçiş metallerine bir çift bağ ile bağlanması sonucu metal-karben kompleksleri (*alkiliden kompleksleri*) meydana gelir.



Karben Metal-Karben Kompleksi

Burada M geçiş metalini, L karben dışındaki ligandların tümünü, R ise karben karbonuna bağlı sübstitüyentleri göstermektedir. Bir karben kompleksinin reaktivitesi temel olarak karben karbonuna bağlı sübstitüyentlerin sterik ve elektronik özelliklerinin yanı sıra, metal atomunun karben karbonunun bos p orbitallerine elektron sunma yeteneğine de bağlıdır.

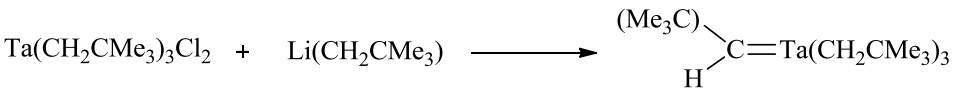
İlk karben kompleksi Fischer ve Maasböl tarafından 1964 yılında sentezlenmiştir (**IX**) [22]. Fischer ve Maasböl bu bileşiği, tungsten hekzakarbonil bileşiği ile alkil lityum reaktifinin tepkimesiyle oluşan ürünün diazometan bileşiği ile etkileştirilmesi sonucu elde etmiştir (1.7). Bu yapıya benzer karben bileşikleri günümüzde "*Fischer karbenler*" olarak bilinmektedir.



(1.7)

IX

Fischer ve Maasböl'ün sentezinden sonra Schrock, 1974 yılında alkil lityum bileşikleri ve metal halojenürlerin etkileştirilmesi sonucu elde ettiği ve günümüzde "*Schrock karbenler*" olarak da bilinen yeni bir karben türü elde etmiştir (**X**) (1.8) [23].



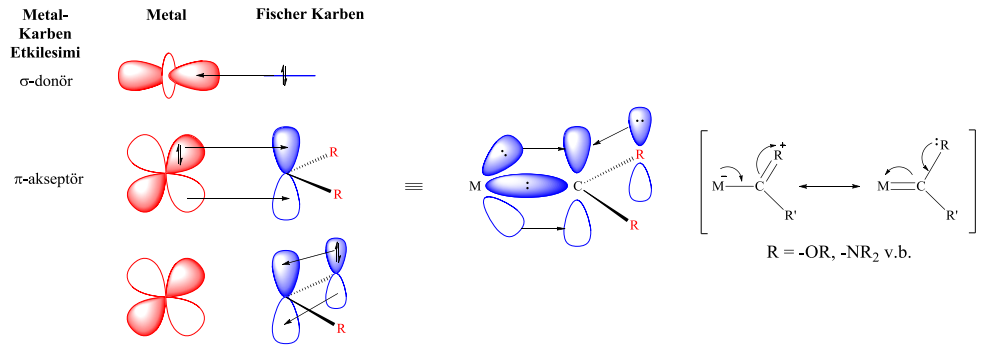
(1.8)

X

1.3.1 Fischer karben kompleksleri ve özellikleri

Fischer karben komplekslerinde karben ligandı singlet yapıda bulunan ve elektrofilik özelliğe sahip bir karben karbonuna sahiptir. Fischer türü karben ligandları genellikle π-alıcı özellik gösterirler ve periyodik tablonun orta ve son sıra geçiş metalleri ile [Fe(0), Mo(0), Cr(0)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Bu tür

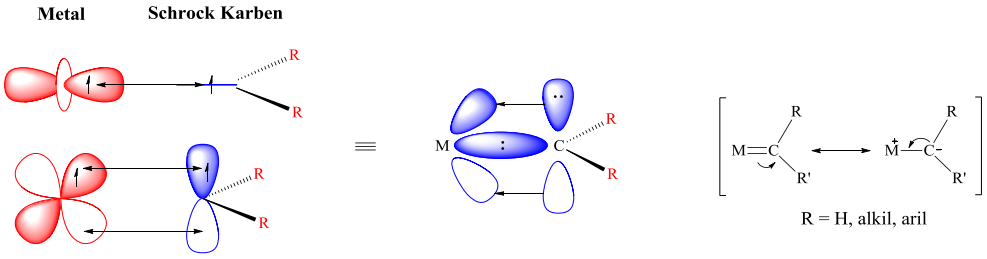
komplekslerde metal, düşük oksidasyon basamağına sahiptir. Karben karbonuna bağlı sübstitüyentler genelde π-verici özelliktedir. Şekil 1.8'de Fischer tipi karbenlerin metale bağlanması ve rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Fischer tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

1.3.2 Schrock karben kompleksleri ve özellikleri

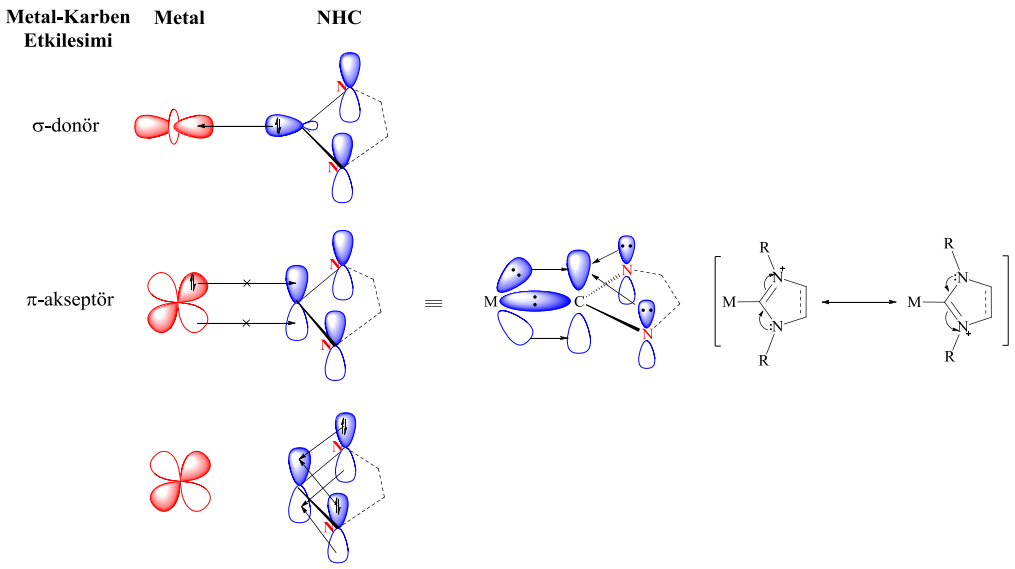
Schrock karben komplekslerinde karben ligandı triplet yapıda bulunan nükleofilik bir karben karbonuna sahiptir. Schrock tipi karben ligandları genellikle iyi σ-alıcı ve iyi π-geri verici özellik gösterirler ve yüksek oksidasyon basamagına sahip ilk sıra geçiş metalleri ile [Ti(IV), Ta(V)] kompleks oluşturma eğilimindedirler. Karben karbonuna bağlı sübstitüyentler genelde π-verici olmayan özelliktedir. Şekil 1.9'da Schrock tipi karbenlerin metale bağlanması ve rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Schrock tipi karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

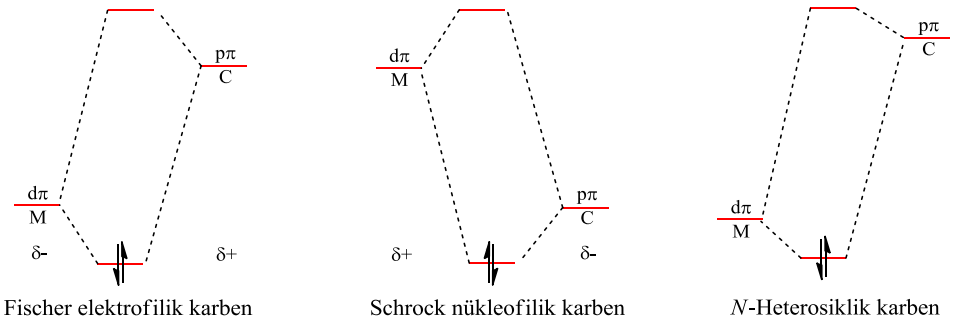
1.3.3 *N*-Heterosiklik karben kompleksleri ve özellikleri

N-Heterosiklik karben komplekslerinde karben ligandı singlet yapıda bulunan ve elektrofilik özelliğe sahip bir karben karbonuna sahiptir. Bu yönüyle Fischer tipi karben ligandlarına benzer özellik gösterirler [3]. Şekil 1.10'da NHC'lerin metale bağlanması ve rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1.10 *N*-Heterosiklik karben komplekslerinde bağlanma ve rezonans yapıları.

NHC'ler, neredeyse bütün geçiş metalleriyle bağ yapabilme özelliğine sahiptir. NHC'ler güçlü σ-donör ve zayıf π-akseptör özelliğe sahip ligandlardır. NHC'lerin bu özelliği kararlı metal-NHC bağlarının oluşmasını sağlar. Ayrıca 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. Kararlı metal-NHC bağları çok yüksek sıcaklığa ve hidrolize karşı dayanıklıdır [3]. Şekil 1.11'de Schrock karben komplekslerinin, Fischer karben komplekslerinin ve NHC komplekslerinin enerji farkları gösterilmiştir.

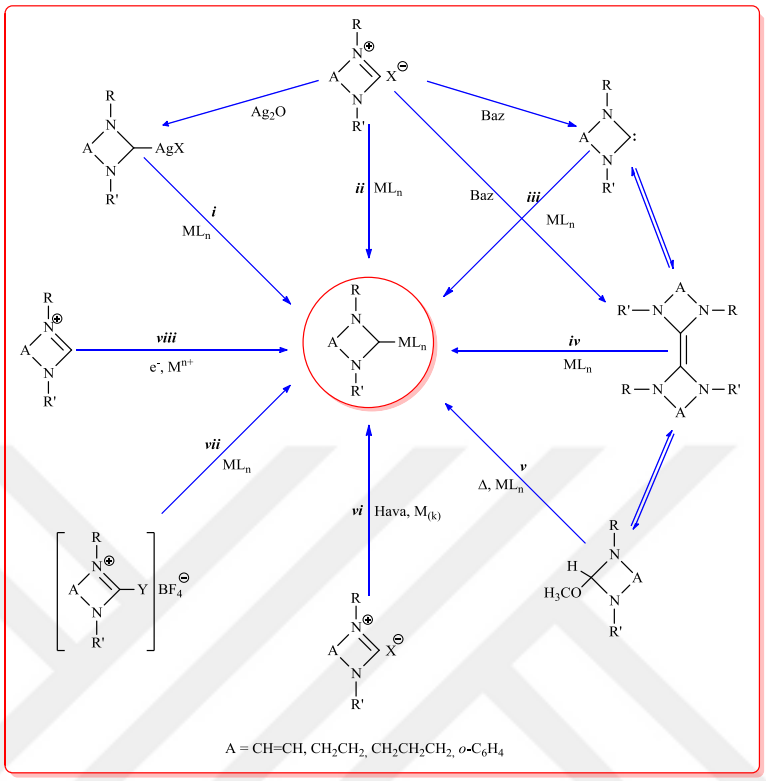


Şekil 1.11 Fischer, Schrock ve NHC komplekslerinde enerji farkları.

Metal-NHC kompleksleri endüstriyel, kimyasal ve farmasötik gibi birçok farklı sahada geniş uygulama alanları bulmaktadır. NHC ligandı içeren geçiş-metal kompleksleri birçok organik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda NHC ligandı içeren geçiş-metal komplekslerinin biyolojik aktiviteye sahip oldukları da bilinmektedir [6].

1.4 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

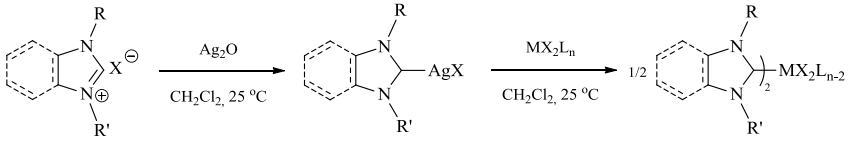
Metal-NHC komplekslerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler şema 1.1'de verilmiştir.



Şema 1.1 Metal-NHC komplekslerinin bazı sentez yöntemleri.

i) Transmetalasyon

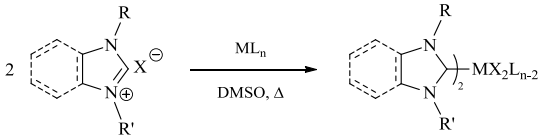
Bu yöntemde NHC ligandının bir metalden diğerine transferi ile yeni bir metal-NHC bileşiği elde edilir. Bu işlem için bir karben transfer ajanına ihtiyaç duyulmaktadır. Karben transfer ajanı olarak en yaygın kullanılan metal bileşikleri Ag-NHC kompleksleridir (1.9) [24].



(1.9)

ii) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu

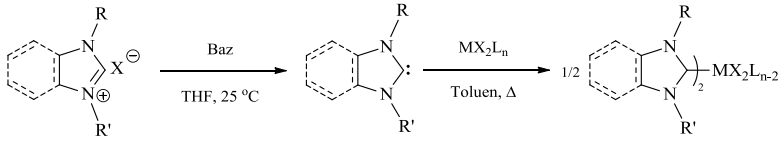
Bu yöntem, azolyum tuzlarının bir baz varlığında deprotonasyonu ile karbenin oluşması ve ardından oluşan bu karbenin *in situ* koşullarda geçiş metal bileşiğine koordine olarak metal-NHC kompleksinin sentezlenmesi esasına dayanır (1.10) [25].



(1.10)

***iii*) Serbest karbenlerin geçiş metal kompleksleri ile etkileştirilmesi**

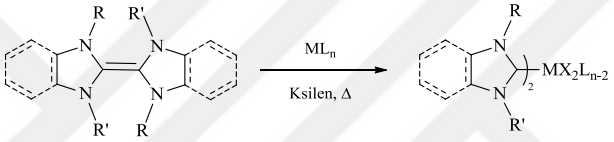
Bu yöntemde azolyum tuzları güçlü bazlar ile etkileştirilerek serbest karbenler hazırlanmaktadır. Daha sonra hazırlanan bu serbest karben izole edilerek uygun geçiş-metal bileşikleri ile etkileştirilip metal-NHC kompleksleri sentezlenmektedir (1.11) [26].



(1.11)

***iv*) Entetraminlerdeki C=C bağına geçiş metalinin katılması (Lappert Yöntemi)**

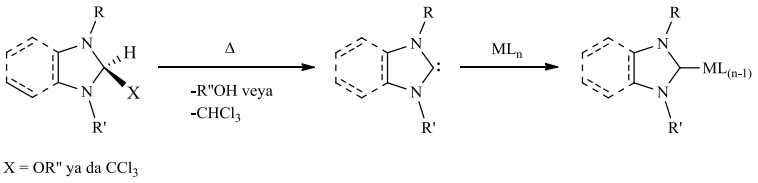
Entetraminler nükleofilik özellik gösterirler ve uygun geçiş metal bileşikleri ile etkileştirilmeleri sonucu termal bölünmeye uğrayarak metal-NHC komplekslerini oluştururlar (1.12) [27].



(1.12)

***v*) Kloroform ya da alkol eliminasyonu ile serbest NHC'lerin oluşumu**

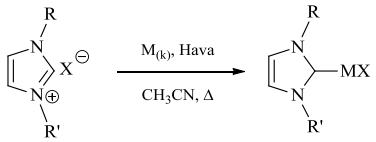
C2 pozisyonu alkoksit ya da triklorometil gibi gruplar tarafından korunmuş *N*-heterosiklik halkalardan, termal eliminasyon yöntemi ile alkol ya da kloroformun uzaklaştırılması sonucu serbest karbenler elde edilir. Bu serbest karbenlerin uygun metal bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu metal-NHC kompleksi sentezlenebilir (1.13) [28].



(1.13)

***vi*) İmidazolyum tuzlarının metal tozları ile etkileştirilmesi**

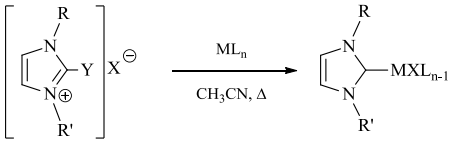
Bu yöntemde metal tozu ve NHC ligandı havaya açık ortamda uygun bir çözücü içerisinde birkaç gün refluks edilir (1.14) [29].



(1.14)

***vii*) İmidazolyum katyonunun C2-Y bağına oksidatif katılımı**

İmidazolyum katyonlarının C2-Y bağına düşük değerlikli metal veya metal hidrürlerinin oksidatif katılımı ile metal-NHC kompleksleri sentezlenebilir (1.15) [30].

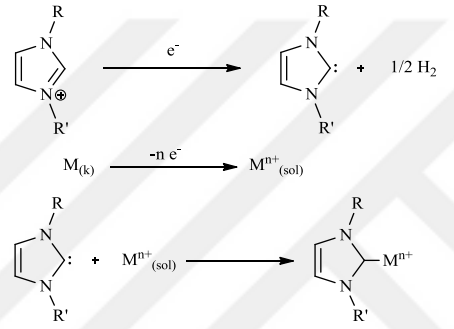


(1.15)

Y = Me, halojenür veya H)

***viii*) Elektrokimyasal yöntemler**

Bu yöntemde elektrokimyasal tepkimelerin her biri oda sıcaklığında, bölünmemiş cam hücrelerde ve asetonitril içerisinde gerçekleştirilir. Tepkime boyunca katotta, azolyum katyonunun indirgenmesi gerçekleşir ve böylece serbest karben oluşurken moleküler hidrojen açığa çıkar. Anotta bulunan metal ise bu esnada yükseltgenerek metal iyonları oluşur. Açığa çıkan serbest karben ve metal iyonları çözelti ortamında etkileşerek metal-NHC kompleksini oluştururlar (1.16) [31].

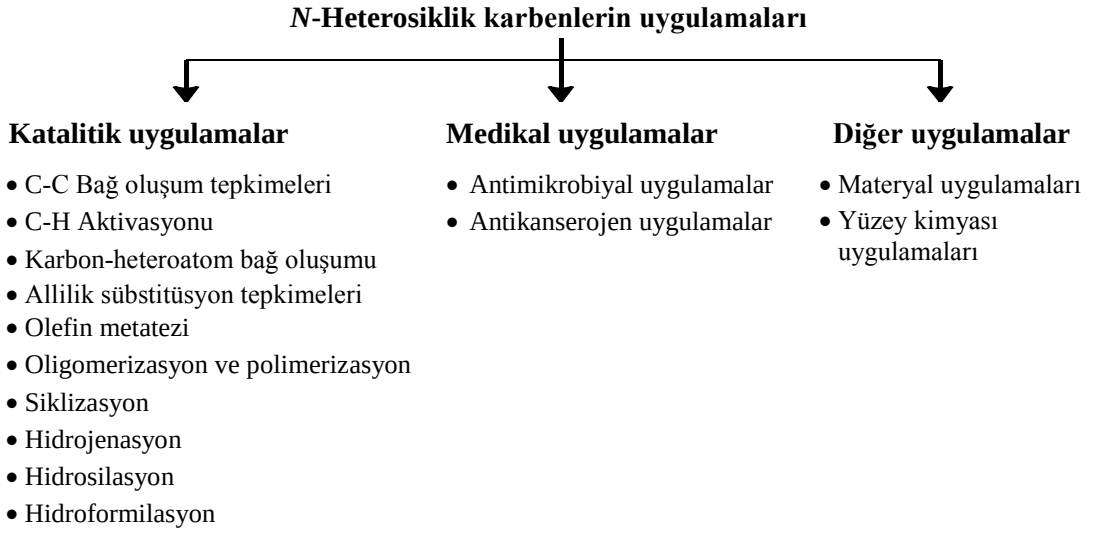


(1.16)

B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, B. Alıcı, İ. Özdemir, H. Küçükbay, N. Gürbüz, Y. Gök ve S. Demir Düşünceli tarafından yürütülmüş lisansüstü çalışmalar kapsamında yukarıda belirtilen sentez yöntemleri kullanılarak imidazol, imidazolin, pirimidin, perimidin ve benzimidazol halkası içeren çok sayıda metal-NHC kompleksi sentezlenmiş ve özellikleri incelenmiştir [32-68].

1.5 *N*-Heterosiklik Karbenlerin Uygulama Alanları

NHC ligandları ve bu ligandların geçiş-metal kompleksleri bir çok farklı sahada uygulama alanı bulmaktadır. NHC kompleksleri genel olarak katalitik özellikleri bakımından ön plana çıkmaktadır. Organik sentezde NHC ligandı içeren geçiş-metal komplekslerinin katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı uzun bir süredir bilinmektedir. Bunun yanı sıra, son zamanlarda NHC komplekslerinin medikal uygulamalarda biyoaktif bileşikler olarak kullanımının da hızla arttığı görülmektedir. Ayrıca NHC ligandları ve bu ligandların geçiş-metal kompleksleri günümüzde, yüzey kimyası ve malzeme bilimi gibi güncel konularda da uygulama alanı bulmaktadır [69]. Şema 1.2'de NHC'lerin uygulama alanları özetlenmiştir.



Şema 1.2 *N*-Heterosiklik karbenlerin uygulama alanları.

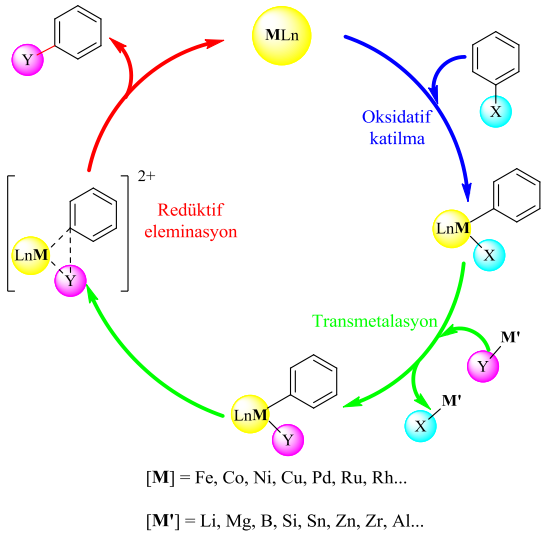
1.5.1 *N*-Heterosiklik karbenlerin katalitik uygulamaları

Günümüzde kimyasal süreçlerin çevreye verdiği zararın minimuma indirilmesi, atıkların azaltılması, enerji verimliliğinin arttırılması ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu nedenle katalitik tepkimelere olan ilgi hızla artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, organometalik kimyada yapılan çalışmaların çoğunun katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

NHC ligandları, benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla daha kararlı ve daha aktif bileşikler oluşturmalarından dolayı organometalik kimya ve katalizde giderek artan bir önem kazanmıştır. NHC ligandları ve bu ligandların geçiş-metal kompleksleri aktivitelerinden dolayı organometalik kimyada geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu bileşikler C-C bağ oluşum tepkimeleri, C-H aktivasyonu, karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri, olefin metatezi, polimerizasyon, siklizasyon, hidrojenasyon, hidrosilasyon ve hidroformilasyon gibi birçok katalitik süreçte etkin katalizörler olarak kullanılmaktadır [70].

1.5.1.1 C-C Bağ oluşum tepkimeleri

C-C bağ oluşum tepkimeleri geçiş-metal katalizli sentezde en etkili ve en yaygın kullanılan yöntemlerinden biridir. Bu tepkimeler özellikle ticari öneme sahip bileşiklerin sentezinde ve ilaçların geliştirilmesinde oldukça önemli bir uygulamadır. Geleneksel geçiş-metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerine ait katalitik çevrim şema 1.3'de verilmiştir.



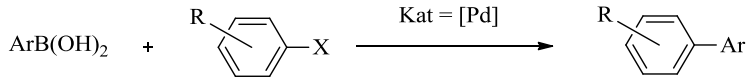
Şema 1.3 Geçiş-metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerine ait katalitik çevrim.

Geçiş-metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinin mekanizması incelendiğinde, aktif bir katalizör olan MLn ile katalitik çevrimin başladığı görülmektedir. Bir sonraki basamakta Ar-X substratının elektronca zengin metal merkezine oksidatif katılımı gerçekleşir, bu esnada metalin oksidasyon basamağı ve koordinasyon sayısı iki birim artar. Bu basamakta ligandın elektronik özellikleri etkin rol oynar. Transmetalasyon basamağında metal merkezine diğer substratın koordine olması ile katalitik çevrim devam eder. Bu basamakta metalin oksidasyon basamağı ve koordinasyon sayısı değişmez. Redüktif eliminasyon basamağında ise ürün ayrılırken metalin oksidasyon basamağı ve koordinasyon sayısı iki birim azalır. Bu basamakta ligandın sterik özellikleri oldukça etkin rol oynar. Bir sonraki basamakta ise aktif katalizörün katalitik çevrime devam ettiği görülmektedir.

Suzuki-Miyaura, Mizoroki-Heck, Negishi, Stille, Hiyama, Kumada-Tamao-Corriu ve Sonogashira-Hagihara geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimeleri en önemli C-C bağ oluşum tepkimelerindendir. Bu tür çapraz eşleşme tepkimelerinde genellikle palladyum katalizörleri kullanılmaktadır [71].

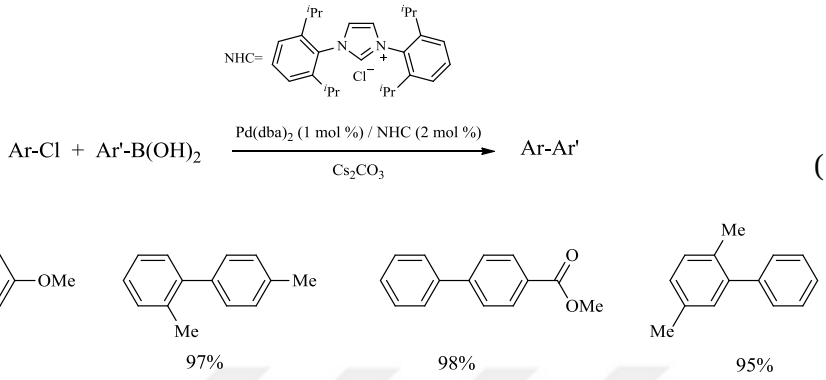
1.5.1.1.1 Suzuki-Miyaura eşleşmesi

Suzuki-Miyaura eşleşmesi, organoboran bileşiklerinin aril halojenürler ile palladyum katalizörlüğünde biaril türevlerini oluşturma tepkimesidir (1.17) [72,73]. Bor bileşiklerinin toksisitesinin düşük olması ve işlenebilir olmalarından dolayı bu tepkime C-C bağ oluşum tepkimeleri arasında en çok kullanılan ve en etkili yöntemlerden biridir.



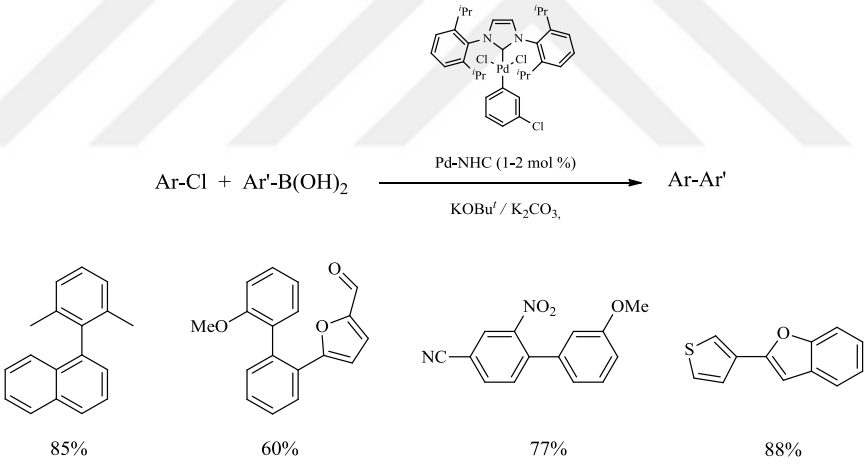
(1.17)

Nolan ve arkadaşları, *in situ* formda oluşturdukları Pd-NHC kompleksleri ile aril klorürlerden yüksek verimlerde biaril ürünleri elde etmeyi başarmışlardır (1.18) [74].



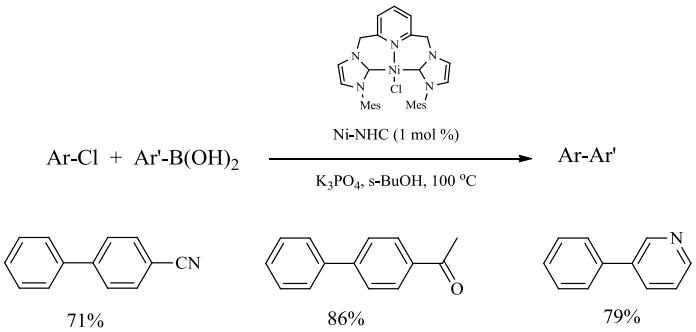
(1.18)

Organ ve arkadaşları ise sentezledikleri PEPPSI tipi Pd-NHC komplekslerinin katalitik aktivitelerini Suzuki-Miyaura eşleşmesinde denemişler ve yüksek verimde biaril ürünleri elde etmişlerdir (1.19) [75].



(1.19)

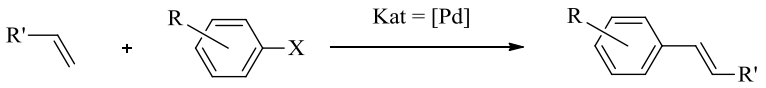
Inamoto ve arkadaşları, Ni-NHC komplesklerini katalizör olarak kullanmış ve iyi sonuçlar elde etmişlerdir (1.20) [76].



(1.20)

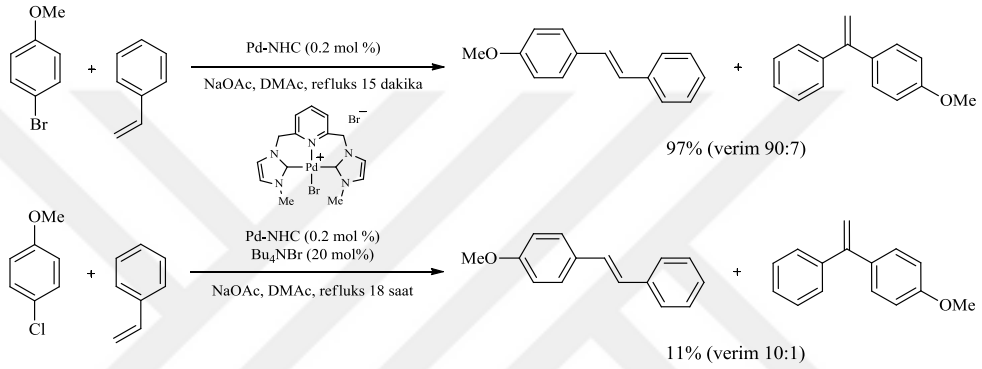
1.5.1.1.2 Mizoroki-Heck eşleşmesi

Mizoroki-Heck eşleşmesi, alkenlerin aril halojenürler ile palladyum katalizörlüğünde sübstitüye alkenleri oluşturma tepkimesidir (1.21) [77]. Mizoroki ve Heck bu tepkimeyi 1970'li yılların başlarında birbirinden bağımsız olarak keşfetmişlerdir.



(1.21)

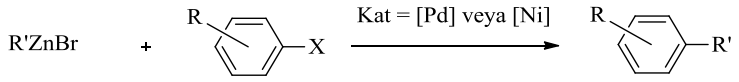
Crabtree ve arkadaşları, tridentat NHC ligandı içeren palladyum komplekslerini Mizoroki-Heck eşleşmesinde kullanmışlardır (1.22) [78-80].



(1.22)

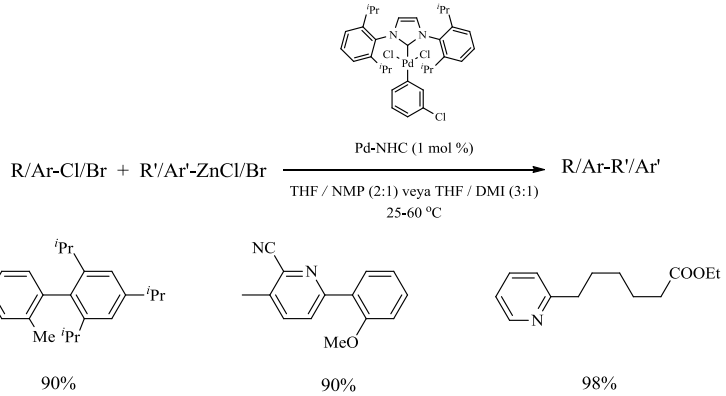
1.5.1.1.3 Negishi eşleşmesi

Negishi eşleşmesi, alüminyum, magnezyum, çinko, zirkonyum gibi metaller içeren organometalik türlerin aril halojenürler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir (1.23) [81]. Bu tepkimede daha çok organoçinko bileşikleri kullanılmaktadır.



(1.23)

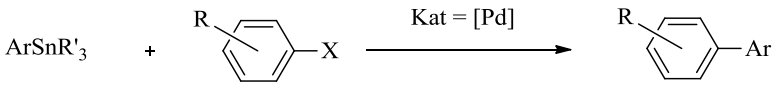
Martin ve arkadaşları, sterik olarak hacimli PEPPSI tipi Pd-NHC komplekslerini Negishi eşleşmesinde katalizör olarak kullanmışlardır (1.24) [82].



(1.24)

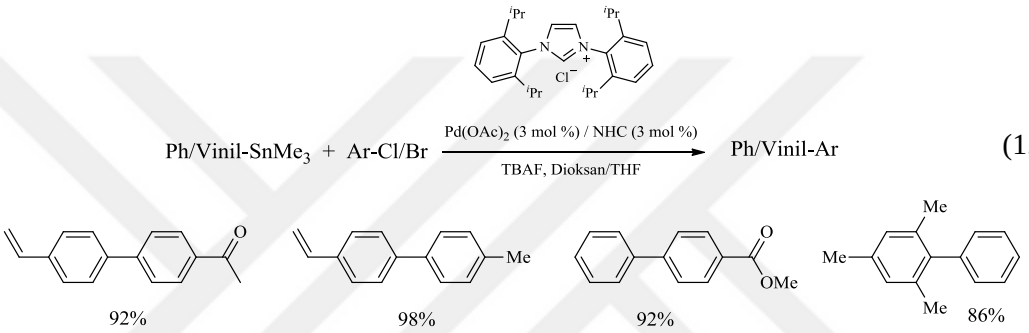
1.5.1.1.4 Stille eşleşmesi

Stille eşleşmesi, organokalay bileşiklerinin aril halojenürler ile palladyum katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir (1.25) [83]. Bu tepkimenin en büyük dezavantajı, kalay bileşiklerinin toksik olması ve polaritelerinin düşük olmasıdır.



(1.25)

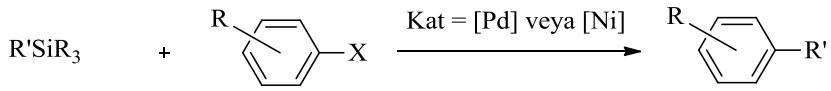
Grasa ve Nolan, imidazolyum tuzu ve $Pd(OAc)_2$'ın *in situ* formdaki etkileşimiyle oluşturdukları katalitik sistemi Stille eşleşmesinde kullanmışlardır (1.26) [84].



(1.26)

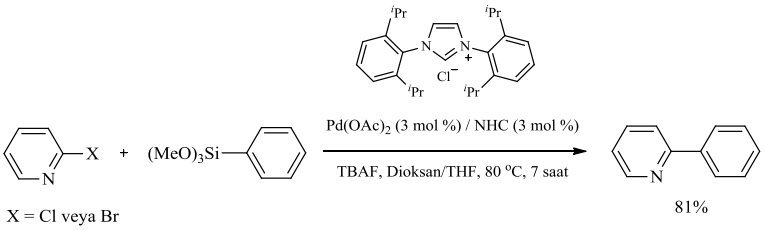
1.5.1.1.5 Hiyama eşleşmesi

Hiyama eşleşmesi, organasilanların aril veya vinil halojenürler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir (1.27) [85]. Organosilan bileşikleri toksik olmadığından dolayı bu eşleşme Stille eşleşmesine alternatif olarak da kullanılmaktadır.



(1.27)

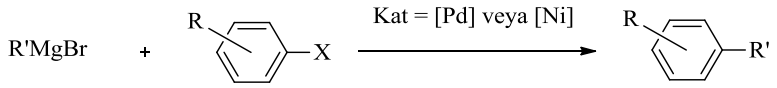
Nolan ve arkadaşları, imidazolyum tuzu ve $Pd(OAc)_2$'ın *in situ* formdaki etkileşimiyle oluşturdukları katalitik sistemi Hiyama eşleşmesinde de kullanmışlardır (1.28) [86].



(1.28)

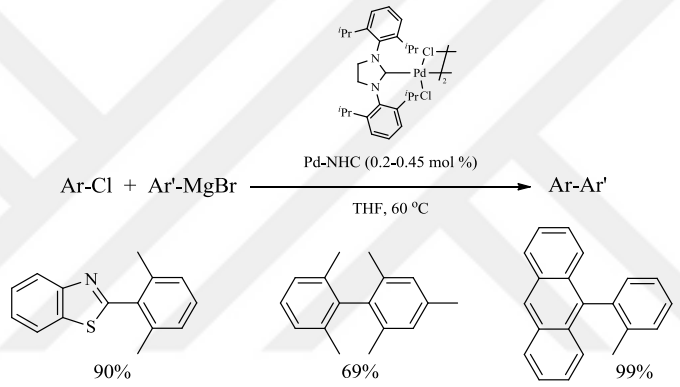
1.5.1.1.6 Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi

Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi, Grignard bileşiklerinin aril veya vinil halojenürler ile palladyum veya nikel katalizörlüğündeki eşleşme tepkimesidir (1.29) [87,88]. Bu tepkime geçiş metal katalizli çapraz eşleşme tepkimelerinin ilk uygulamasıdır. Genel olarak endüstriyel ölçekli stiren türevleri üretiminde ve simetrik olmayan biarillerin sentezinde kullanılır.



(1.29)

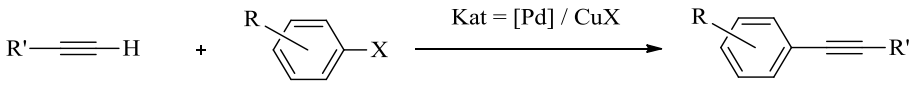
Cazin ve arkadaşları, dimer yapıdaki Pd-NHC kompleksleri ile yaptıkları katalitik çalışmalarda sterik olarak hacimli substratlar kullanarak yüksek verimlerde biaril ürünleri elde etmeyi başarmışlardır (1.30) [89].



(1.30)

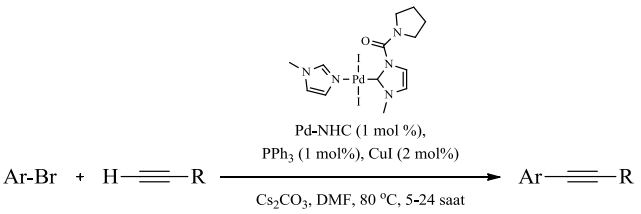
1.5.1.1.7 Sonogashira-Hagihara eşleşmesi

Sonogashira-Hagihara eşleşmesi, uç alkinlerin aril veya alkenil halojenürler ile katalitik miktarda bakır tuzu varlığında, palladyum katalizli eşleşme tepkimesidir (1.31) [90].

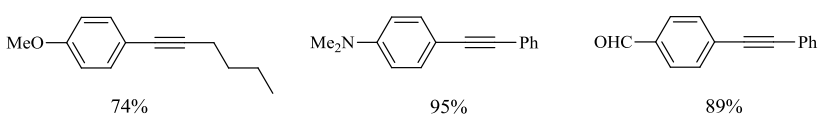


(1.31)

Batey ve Lough, karbamoil sübstitüye Pd-NHC komplekslerini alkil asetilenlerin aril bromürler ile etkileşiminde katalizör olarak kullanmışlardır (1.32) [91].

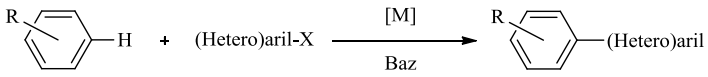


(1.32)



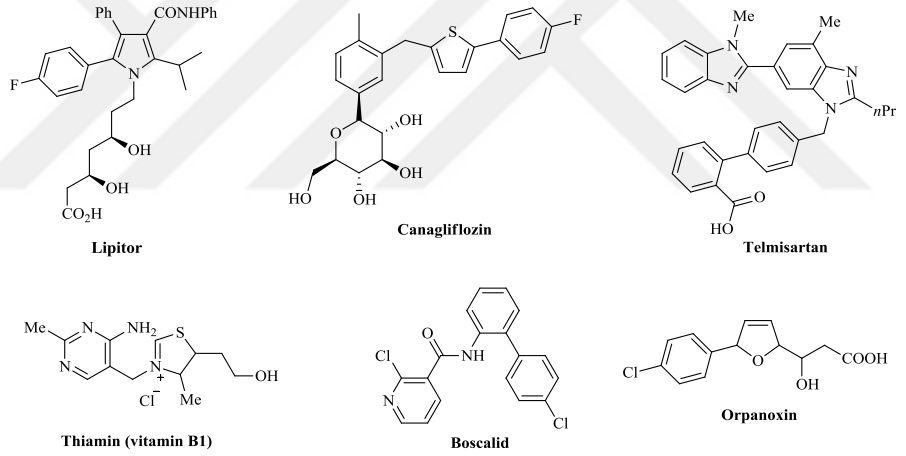
1.5.1.2 C-H Aktivasyonu

C-H aktivasyonu, aromatik bir C-H bağının karbon-heteroatom veya karbon-karbon bağı oluşturma tepkimesidir. C-H aktivasyonu tepkimeleri aynı zamanda direkt arilasyon tepkimeleri olarak da bilinir. Bu tür tepkimeler genellikle bir geçiş metali katalizörlüğünde gerçekleştirilir (1.33) [92,93]. Son zamanlarda direkt arilasyon tepkimeleri, bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezinde geleneksel çapraz eşleşme tepkimelerine alternatif olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



(1.33)

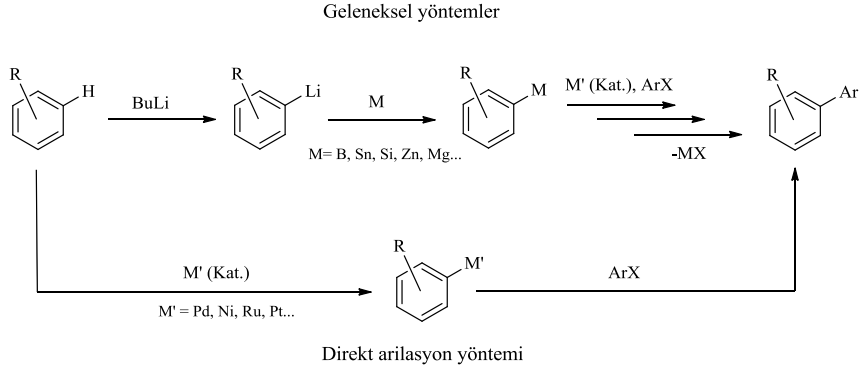
Bi(hetero)aril bileşikleri, biyolojik olarak aktif ürünlerin veya endüstriyel öneme sahip aril bileşiklerinin yapı taşını oluşturmaktadır. Bu nedenle bu tür bileşiklerin sentezi büyük öneme sahiptir. Şekil 1.12'de endüstriyel açıdan önemli bazı bi(hetero)aril bileşikleri verilmiştir [94-96].



Şekil 1.12 Endüstriyel açıdan önemli bazı bi(hetero)aril bileşikleri.

Geleneksel çapraz-eşleşme tepkimelerinde bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezi için yaygın olarak sitokiyometrik miktarda organometalik bileşik kullanılmaktadır. Bu tür tepkimelerde kullanılan organometalik bileşikler genel olarak toksik, ticari olarak zor bulunan, ya da nispeten pahalı bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin geleneksel çapraz-eşleşme tepkimeleri ile arenlerden hazırlanması da genellikle istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu, birkaç basamaklı zorlu bir sentez süreci gerektirir. Direkt arilasyon yöntemi, sadece yan ürün oluşumunu en aza indirmekle kalmayıp, aynı zamanda organik sentezi daha kolay hale getirdiği için büyük bir avantaja sahiptir. Bu nedenle bi(hetero)aril bileşiklerinin sentezi için direkt arilasyon tepkimeleri, C-H bağlarının

aktivasyonu ile gerçekleşen, çevreci ve ekonomik olarak daha çekici bir yöntem durumundadır [70]. Şema 1.4'de geleneksel çapraz-eşleşme yöntemleri ve direkt arilasyon yöntemi karşılaştırılmıştır.

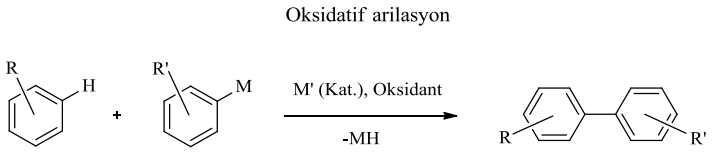


Şema 1.4 Geleneksel yöntemler ve direkt arilasyon yönteminin karşılaştırılması.

Direkt arilasyon tepkimeleri eşleşme reaktiflerinin doğasına bağlı olarak, organometalik bileşiklerin kullanıldığı oksidadif arilasyon tepkimeleri ve elektrofilik eşleşme bileşikleri olarak aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı arilasyon tepkimeleri şeklinde iki farklı şekilde sınıflandırılabilir.

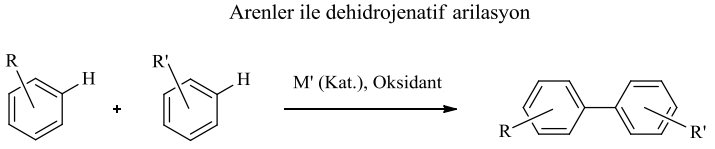
1.5.1.2.1 Organometalik bileşiklerin kullanıldığı oksidadif direkt arilasyon tepkimeleri

Oksidatif arilasyon tepkimeleri yükseltgen reaktiflerin varlığında gerçekleşir. Bu tepkimelerde sitokiyometrik miktarda organometalik bileşik veya aril kaynağı olarak (hetero)arenler kullanılabilir (1.34).



(1.34)

Organometalik bileşiklerin kullanımı sitokiyometrik miktarda yan ürün oluşumu ile de ilişkili olduğu için dehidrojenatif arilasyon yöntemi daha cazip hale gelmektedir (1.35). İstenmeyen yan ürünlerin oluşumu yükseltgen olarak moleküler oksijenin kullanıldığı tepkimelerde daha fazla görülmektedir. Ancak, bu durum moleküllerarası çapraz dehidrogenatif arilasyon tepkimelerinde rejioseçicilik üzerinde büyük bir engel teşkil etmektedir [70].

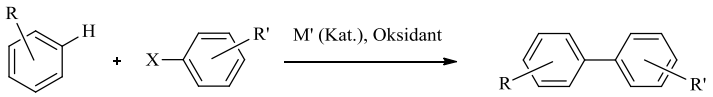


(1.35)

1.5.1.2.2 Elektrofilik eşleşme bileşikleri olarak aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri

Oksidadif direkt arilasyon tepkimelerinin aksine, aril (psedo)halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimeleri kolayca uygulanabilir tepkimelerdir. Bu tepkimelerde kullanılan ucuz elektrofilik aril (psedo)halojenürlerin, istenmeyen yan ürün oluşumu gibi dezavantajları da bulunmamaktadır. Bu nedenle bi(hetero)arillerin sentezi üzerindeki çalışmalarda en yaygın kullanılan yöntem durumundadır (1.36) [70].

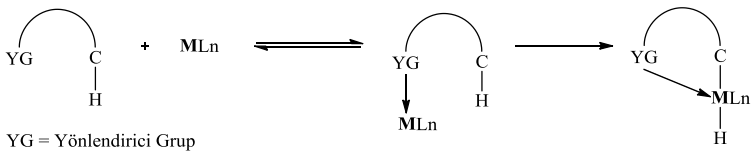
Aril (psedo)halojenler ile direkt arilasyon



(1.36)

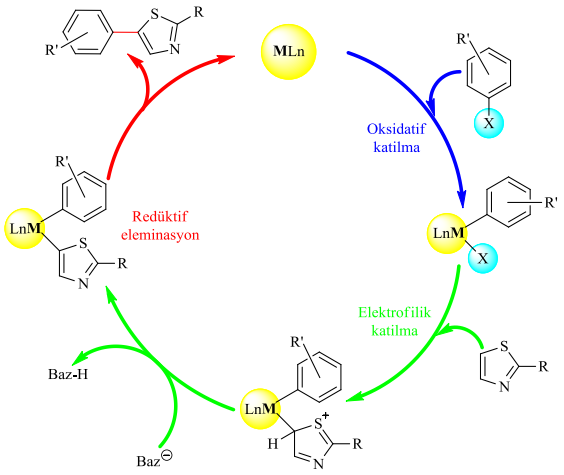
Organik moleküllerde C-H bağları farklı dissosasyon enerjilerine sahip olduğu için bu durum, direkt arilasyon tepkimeleri için rejioselektif yöntemlerin gelişimi açısından önemli sorun teşkil etmektedir. Kullanılan substratın elektronik özellikleri substratın reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Böyle bir tepkime ancak substratın elektronlarını vermesi ile gerçekleşebilir. Bu durum elektron eksikliği bulunan polihalojenli benzen türevleri gibi arenlerin yanı sıra heteroarenler için de geçerlidir. Bunun aksine, elektronik olarak nötral arenler kullanıldığında dönüşümler genellikle yetersiz seçiciliktedir. Bundan dolayı, yönlendirici grupların kullanıldığı yöntemler geliştirilmiştir. Burada Lewis bazı özelliğine sahip yönlendirici bir grup, C-H bağının molekül içi bölünmesini mümkün kılan bir geçiş-metal katalizörüne koordine olmuştur. Bu tarz bir metalohalkalı yapı, molekül içi direkt arilasyonun oldukça yüksek bir seçicilikte gerçekleşmesini mümkün kılar.

Şema 1.5'de yönlendirici grupların C-H bağının rejioseçici moleküliçi ayrılmasındaki etkisi gösterilmiştir.



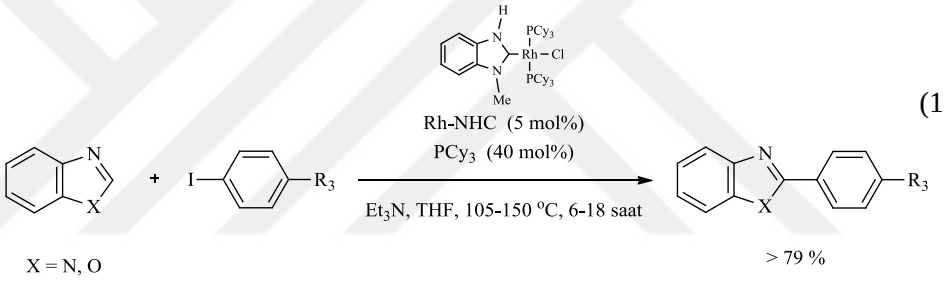
Şema 1.5 Yönlendirici grubun C-H bağının rejioseçici moleküliçi ayrılmasındaki rolü.

Şema 1.6'da aril halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait katalitik çevrim verilmiştir. Katalitik çevrimde heteroaril bileşiği olarak tiyazol esas alınmıştır.



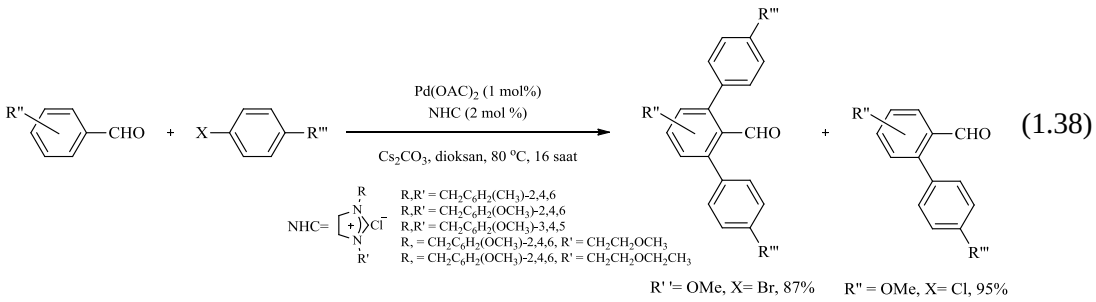
Şema 1.6 Aril halojenürlerin kullanıldığı direkt arilasyon tepkimelerine ait katalitik çevrim.

Ellman ve arkadaşları Rh-NHC komplekslerini heteroaromatik bileşiklerin direkt arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmışlardır (1.37) [97].



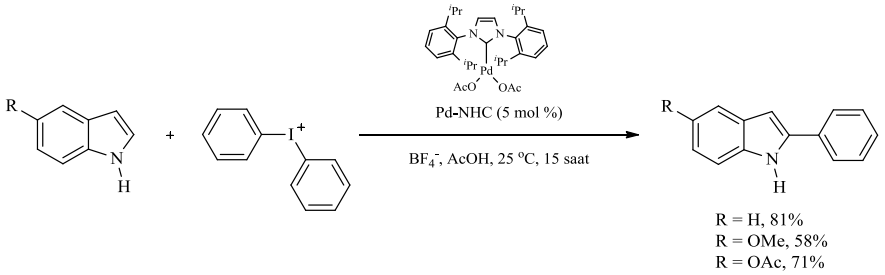
(1.37)

Çetinkaya ve Özdemir, NHC ligandı ve $Pd(OAc)_2$ ile *in situ* koşullarda oluşturdukları Pd-NHC kompleksleri, benzaldehit türevlerinin direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (1.38) [98].



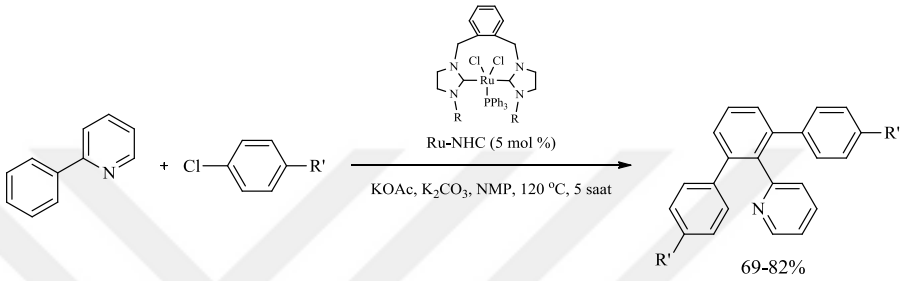
(1.38)

Sanford ve arkadaşları, Pd-NHC komplekslerini katalizör olarak kullandıkları ve oda sıcaklığında gerçekleştirdikleri tepkimelerde indollerin direkt C2-arilasyonunu gerçekleştirmişlerdir (1.39) [99].



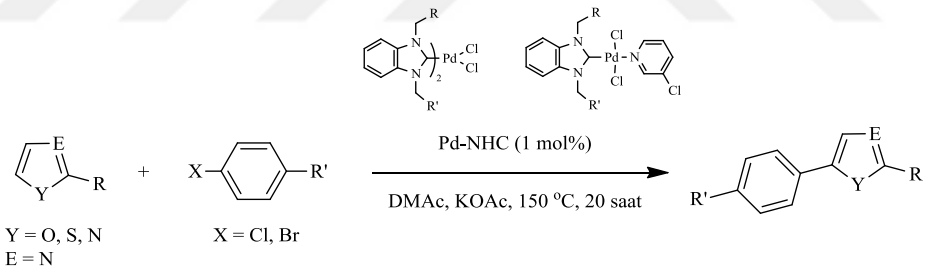
(1.39)

Özdemir ve arkadaşları, sentezledikleri Ru-NHC komplekslerini, 2-fenilpiridinin direkt arilasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (1.40) [100].



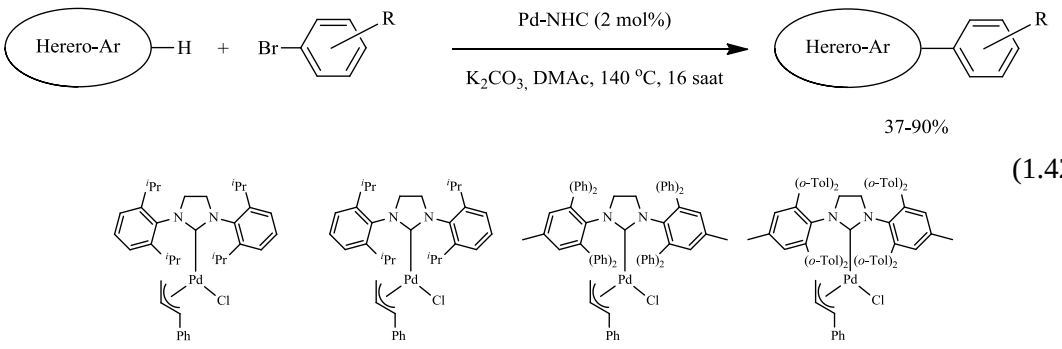
(1.40)

Özdemir ve arkadaşları, Pd-NHC komplekslerini katalizör olarak kullandıkları tepkimelerde furan, tiyofen, tiyazol gibi heteroaromatik bileşiklerin direkt C5-arilasyonunu da gerçekleştirmişlerdir (1.41) [101].



(1.41)

Nolan ve arkadaşları, Pd-NHC kompleksleri ile farklı heteroaromatik bileşiklerin direkt arilasyonunu gerçekleştirmiştir (1.42) [102].



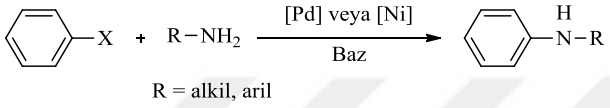
(1.42)

1.5.1.3 Karbon-heteroatom bağ oluşum tepkimeleri

Karbon-heteroatom bağlarının oluşumu, başta farmasötik ve tarımsal kimyada kullanılan bileşikler olmak üzere yeni ligandlar, elektronik materyaller, polimerler ve sıvı kristallerin sentezi için büyük öneme sahiptir.

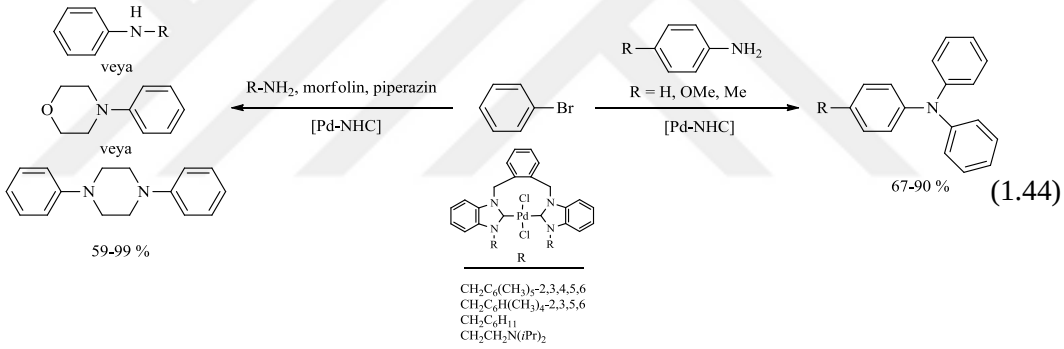
1.5.1.3.1 C-N Bağ oluşum tepkimeleri (Buchwald-Hartwig Aminasyonu)

Organometalik kompleksler tarafından katalizlenen C-N bağ oluşum tepkimelerine aminasyon tepkimeleri denir. Özel olarak aril halojenürler ile aminlerin palladyum katalizörlüğündeki eşleşme tepkimeleri *Buchwald-Hartwig aminasyonu* olarak bilinir (1.43) [103].



(1.43)

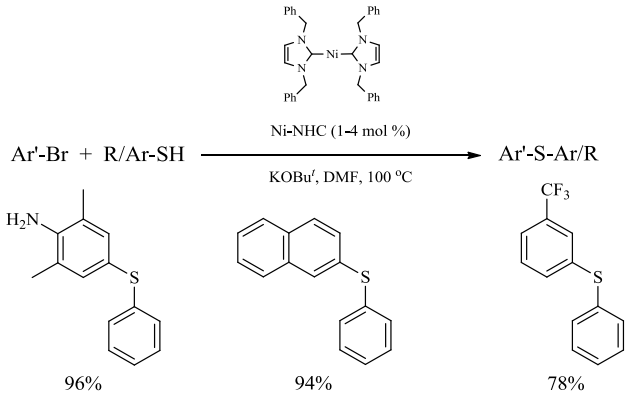
Demir ve arkadaşları, köprülü Pd-NHC komplekslerinin Buchwald-Hartwig aminasyon tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.44) [104].



(1.44)

1.5.1.3.2 C-S Bağ oluşum tepkimeleri

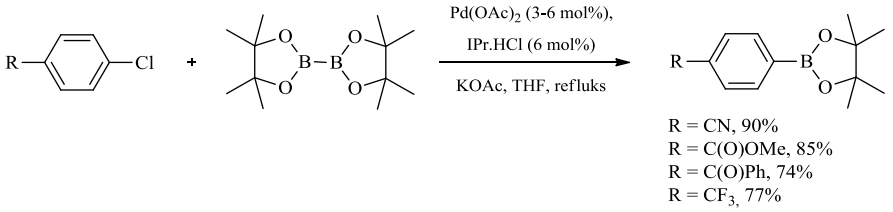
Tiyollerin aril halojenürlerle eşleşme tepkimeleri ilk olarak yakın bir geçmişte Zhang ve Ying tarafından Ni-NHC kompleksleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (1.45) [105].



(1.45)

1.5.1.3.3 C-B Bağ oluşum tepkimeleri

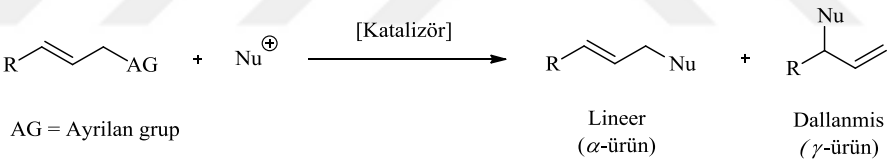
Geçiş-metal katalizli C-C bağ oluşum tepkimelerinde aril boronik asitlerin veya aril boronatların yaygın olarak kullanılması bu tür bileşiklerin sentezini de önemli kılmaktadır. Fürtsner, bu tür bileşiklerin hazırlanmasında *in situ* koşullarda NHC ligandı ve $Pd(OAc)_2$'yi etkileştirerek hazırladığı katalitik sistemi kullanmıştır (1.46) [106].



(1.46)

1.5.1.4 Allilik sübstitüsyon tepkimeleri

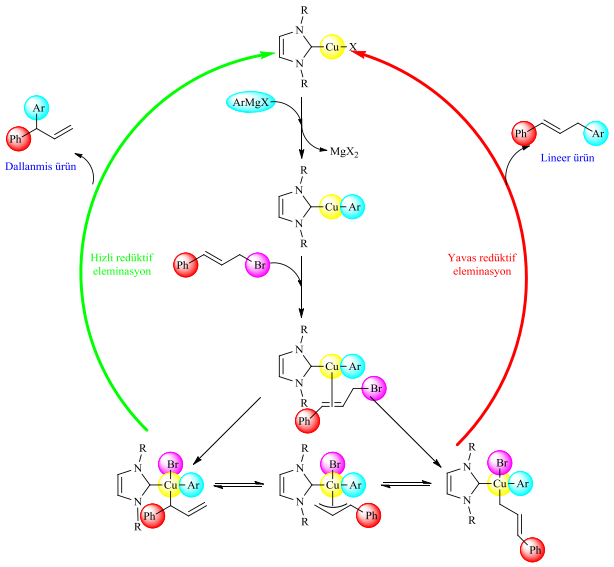
Allilik grup içeren bir substratın bi nükleofil ile metal katalizli yer değiştirme tepkimesi allilik sübstitüsyon tepkimesi olarak bilinir. Allilik sübstitüsyon tepkimeleri karbon-karbon, karbon-azot ve karbon-oksijen bağı oluşumu için ideal sentez yöntemlerinden biridir, özellikle doğal ürünlerin sentezinde, biyomoleküler sentezde ve medikal çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (1.47) [107,108].



(1.47)

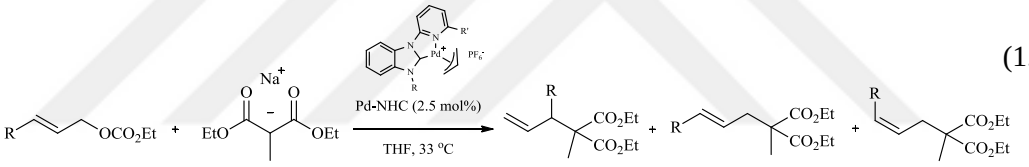
Regioseçiciliğin kontrolü bu tepkimelerdeki en önemli sorundur. Bu tür tepkimelerde ayrılan grubun özelliği, çözücü faktörü veya katalizör gibi çeşitli etkenlere bağlı olarak lineer veya dallanmış ürün oluşabilir [109].

Allilik sübstitüsyon tepkimelerinde katalizör olarak palladyum kompleksleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda rutenyum ve bakır kompleksleri, nükleofil olarak Grignard bileşiklerinin kullanıldığı tepkimelerde katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şema 1.7'de sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonuna ait katalitik çevrim verilmiştir.



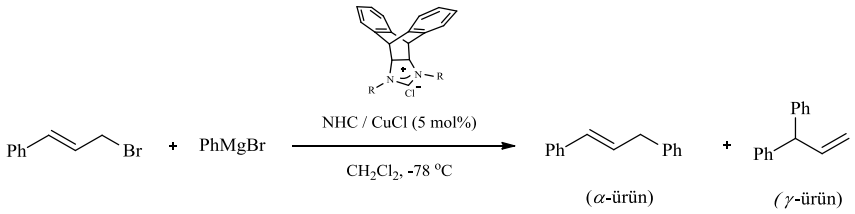
Şema 1.7 Sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonuna ait katalitik çevrim.

Chianese ve arkadaşları, piridin köprülü Pd-NHC kompleksleriyle yaptıkları çalışmalarda allil karbonat bileşiklerinin allilik sübstitüsyonunu gerçekleştirmişlerdir (1.48) [110].



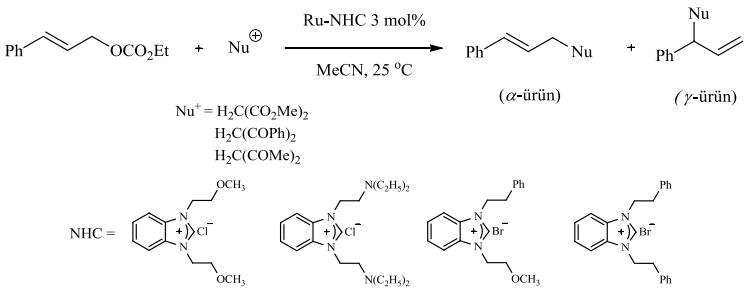
(1.48)

Ando ve Ishizuka, NHC ligandları ve bakır bileşiklerinin *in situ* koşullarda kullanılmasıyla oluşturulan katalitik sistemin, allil bileşikleri ile Grignard bileşiklerinin allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.49) [111].



(1.49)

Özdemir ve arkadaşları, $[Cp^*(MeCN)(NHC)_2Ru][PF_6]$ katalizörünü sinnamil karbonatın allilik alkilasyonunda kullanmışlardır (1.50) [112].

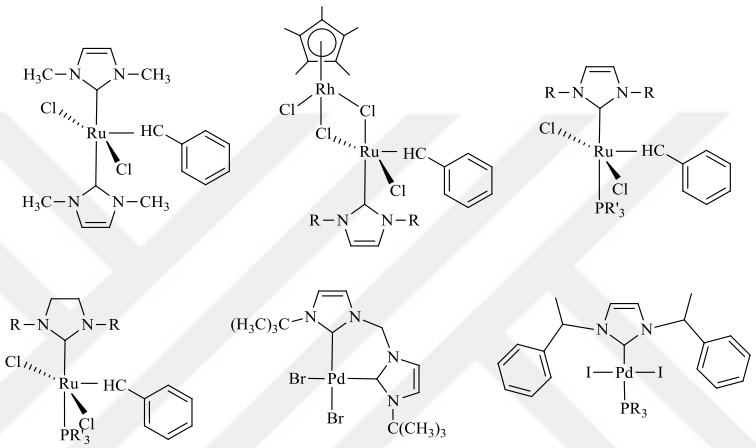


(1.50)

1.5.1.5 Olefin metatezi

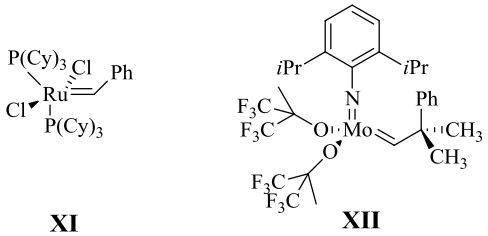
Olefin metatezi, doymamış karbon-karbon bağlarının metal kompleksleri katalizörlüğündeki yer değiştirme tepkimesidir. Olefin metatezinin keşfi, ilaçlar ve polimer malzemeler gibi ürünlerin hazırlanmasında büyük bir uygulama alanı oluşturmuştur. Olefin metatezi uygulamalarında NHC'lerin kullanımı büyük öneme sahiptir. Bu uygulamalarda Ru-NHC kompleksleri ön plana çıkmaktadır.

Olefin metatezinde kullanılan bazı rutenyum-NHC ve palladyum-NHC kompleksleri şekil 1.13'de verilmiştir [113].



Şekil 1.13 Olefin metatezinde kullanılan bazı Ru-NHC ve Pd-NHC kompleksleri.

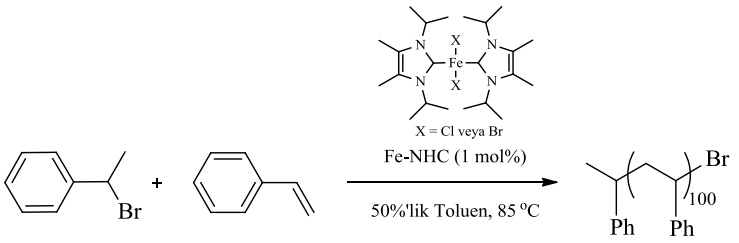
Yves Chauvin, Robert H. Grubbs **(XI)** ve Richard R. Schrock **(XII)** metatez alanında yapmış oldukları başarılı çalışmalarından dolayı 2005 yılı Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmışlardır. Metatezde kullandıkları bazı kompleksler aşağıda verilmiştir [114].



XI **XII**

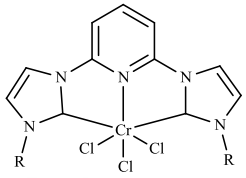
1.5.1.6 Oligomerizasyon ve Polimerizasyon

Louie ve Grubbs, atom transfer radikal polimerizasyonunda kullanılmak üzere hazırladıkları Fe-NHC komplekslerini stirenin polimerizasyonunda aktif katalizörler olarak kullanmışlardır (1.51) [115].



(1.51)

Gibson ve arkadaşları, sentezledikleri Cr(III)-bis(karben)pridin komplekslerini (**XIII**), etilenin oligomerizasyonunda katalizör olarak kullanmış ve etkili sonuçlar elde etmişlerdir [116].

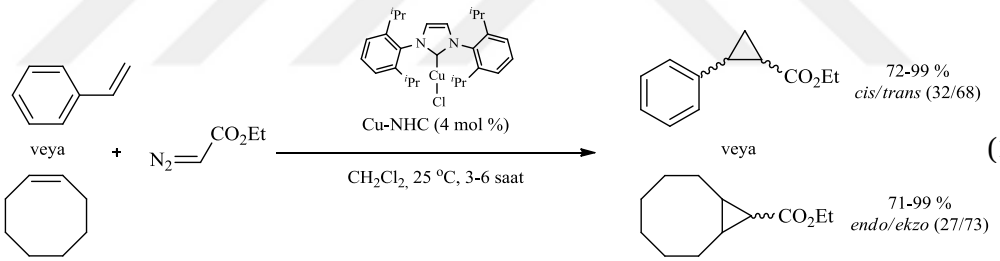


R = ^{i}Pr, $C_6H_3(^{i}Pr)_2$-2,6 veya 1-adamantil

XIII

1.5.1.7 Siklizasyon

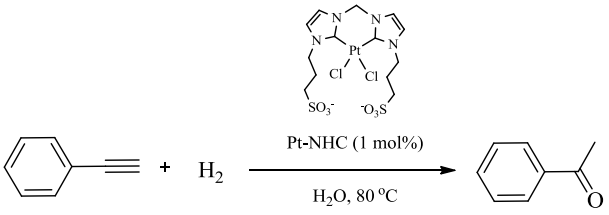
Requejo ve Perez, etildiazoasetatın alken bileşikleri ile siklopropanasyonunda Cu-NHC komplekslerini katalizör olarak kullanmışlardır (1.52) [117].



(1.52)

1.5.1.8 Hidrojenasyon

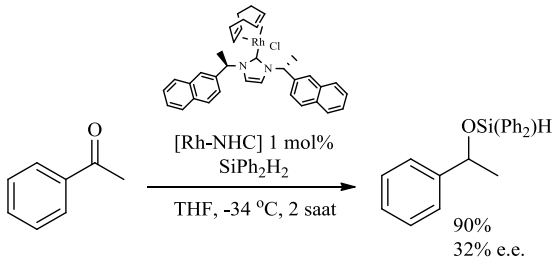
Jesus ve arkadaşları, suda çözünebilen Pt-NHC kompleklerini fenil asetilenin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır (1.53) [118].



(1.53)

1.5.1.9 Hidrosilasyon

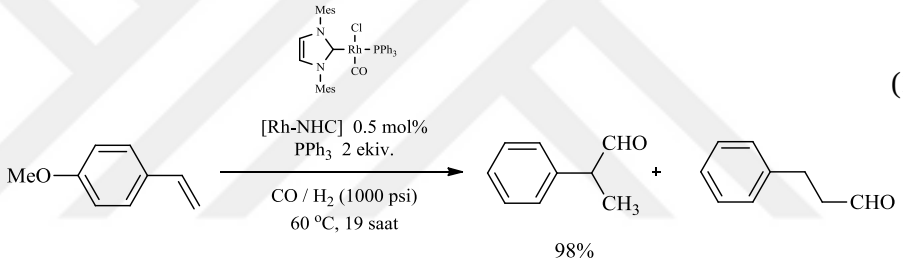
Burgess ve arkadaşları, kiral Rh-NHC komplekslerinin metil ketonların hidrosilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemiştir (1.54) [119].



(1.54)

1.5.1.10 Hidroformilasyon

Crudden ve arkadaşları, Rh-NHC kompleslerini vinil arenlerin hidroformilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanmış ve yüksek seçicilikte hidroformilasyon ürünü elde etmişlerdir (1.55) [120].



(1.55)

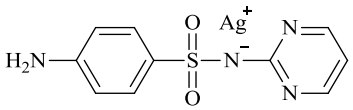
1.5.2 *N*-Heterosiklik karbenlerin medikal uygulamaları

NHC ligandı içeren geçiş-metal kompleksleri organik sentezde katalizör olarak uzun bir süredir kullanılmaktadır. Son zamanlarda metal-NHC komplekslerinin, çeşitli medikal uygulamalar için biyolojik olarak aktif bileşikler olduğunun anlaşılmasıyla birlikte, bu bileşiklerin medikal kullanımına olan ilginin de hızla arttığı görülmektedir. Biyolojik olarak aktif metal-NHC bileşikleri arasında en çok uygulama alanı bulan kompleksler Au, Ag, Pt, Pd ve Cu metalleri içeren metal-NHC kompleksleridir [121-123].

1.5.2.1 Antimikrobiyal uygulamalar

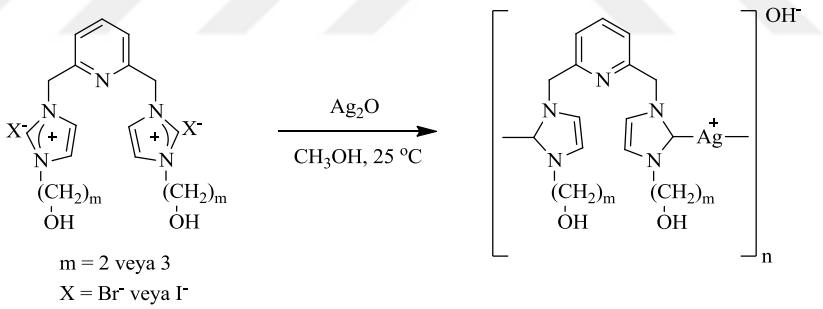
Farklı metaller ve farklı NHC ligandları kullanılarak yapılan antimikrobiyal uygulamaların çoğunda, antimikrobiyal aktivitenin metalin ve NHC ligandının doğasına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Gümüş ve altın antimikrobiyal uygulamalarda en çok kullanılan geçiş metallerindendir [124].

Etki mekanizmaları tam olarak anlaşılmamakla beraber bütün gümüş komplekslerinde biyolojik aktivite Ag^+ iyonlarının serbest bırakılmasıyla sağlanır. Ag^+ iyonları hücre zarlarından geçerek hücrenin morfolojik yapısını bozar. Ancak, gümüş sülfadiazin (**XIV**) gibi mevcut gümüş ilaçları Ag^+ iyonlarını Ag-NHC komplekslerine oranla hızlı saldığı için terapötik etkilerini çabuk kaybederler [125]. Ag-NHC komplekslerinde ise metale kuvvetli koordine olan NHC ligandları Ag^+ iyonlarının daha yavaş salınmasını sağladığı için terapötik etkileri daha uzundur.



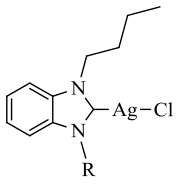
XIV

Ag-NHC komplekslerinin ilk antimikrobiyal uygulaması *Escherichia coli, Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* bakterilerine karşı Youngs tarafından yapılmıştır (1.56) [126]. Youngs, $AgNO_3$'ı referans olarak kullanılmış ve aktiviteleri minumum inhibitör konsantrasyonu (MİK) cinsinden vermiştir. Sonuçlar incelendiğinde, kullandığı Ag-NHC komplekslerinin $AgNO_3$'den daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiğini gözlemlenmiştir.

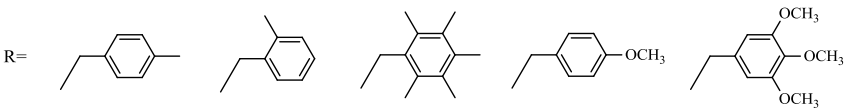


(1.56)

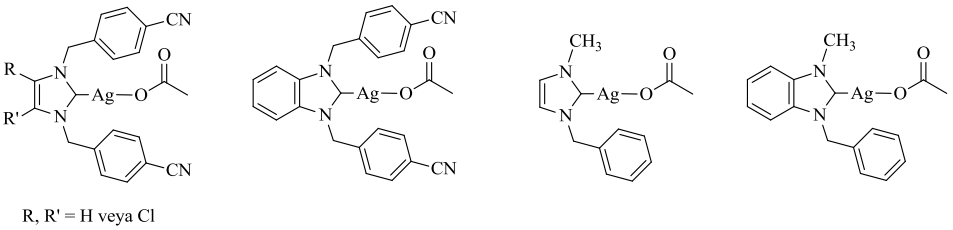
Özdemir ve arkadaşları, Ag-NHC komplekslerini antimikrobiyal ajan olarak kullandıkları çalışmada Gram-pozitif bakteriler, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerinde Ag-NHC komplekslerinin (**XV**) antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir [127].



XV

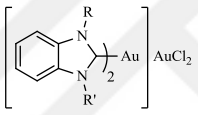


Tacke ve arkadaşları, sentezledikleri imidazol ve benzimidazol ligandları içeren Ag-NHC komplekslerinin (**XVI-XIX**) *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileri üzerindeki antibakteriyal aktivitelerini incelemişlerdir [128].

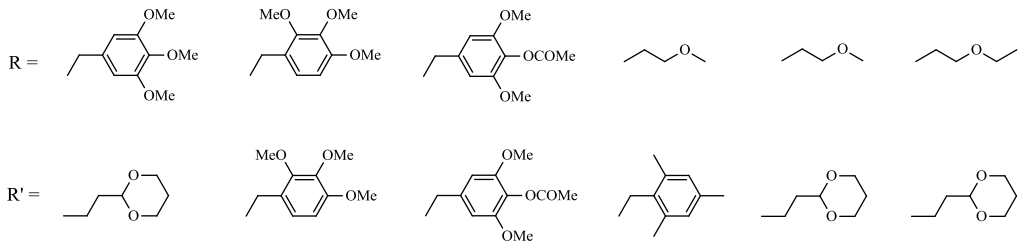


XVI **XVII** **XVIII** **XIX**

Özdemir ve arkadaşları, Gram-pozitif bakteriler, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerinde yaptıkları bir diğer antimikrobiyal çalışmada ise Au-NHC komplekslerini (**XX**) antimikrobiyal ajan olarak kullanmışlardır [129]. Bu çalışmada bakteriler için Ampicillin ve Ciprofloxacin, mantarlar için ise Fluconazole referans ilaç olarak kullanılmış ve komplekslerin aktiviteleri MİK cinsinden verilmiştir.

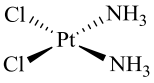


XX

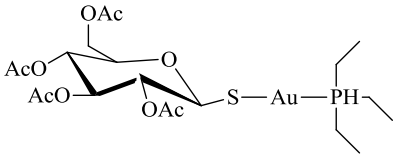


1.5.2.2 Antikanserojen uygulamalar

Gümüş, altın, rutenyum, platin gibi metalleri içeren bileşikler uzun zamandan beri antikanserojen etkileri ile bilinmektedir. Antitümör özelliği ile bilinen *cis*-Platin (**XXI**), kanserli hücrelerde DNA ile etkileşime girerek hücre bölünmesini ve hücrenin gelişmesini engeller ve kanserli hücrelerin büyüme hızını yavaşlatır [130,131]. Antitümör özelliği ile bilinen Auranofin (**XXII**) ise kanserli hücrelerdeki tiyoredoksin redüktaz enzimini inhibe eder [132,133]. Auronofin, *cis*-platinin aksine doğudan DNA ile etkileşime girmez, hücrenin morfolojik değişikliğe uğramasına neden olur.



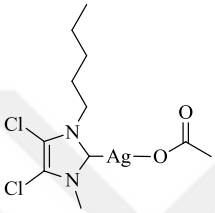
XXI



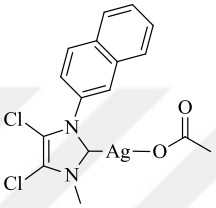
XXII

Son zamanlarda metal-NHC komplekslerinin antikanser özellikleri alanındaki çalışmalar yoğun ilgi görmektedir.

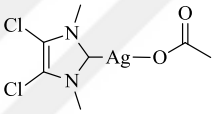
Youngs ve arkadaşları, yumurtalık kanseri hücresi (OVCAR-3), göğüs kanseri hücresi (MB 157) ve boyun kanseri hücresine (HeLa) karşı Ag-NHC komplekslerinin (**XXIII**-**XXV**) antikanserojen etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir [134].



XXIII

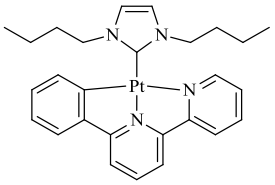


XXIV



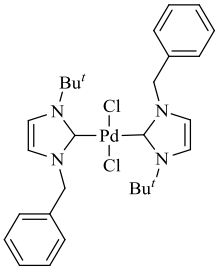
XXV

Che ve arkadaşları, metalohalkalı yapıda bir seri Pt-NHC kompleksi (**XXVI**) sentezleyerek bu komplekslerin boyun kanseri hücresi (HeLa), hepatosellüler kanser hücresi (HepG2) ve nazofarenks kanser hücresi (SUNE1) gibi bir takım kanser hücresine karşı antikanserojen özelliklerini incelemişlerdir [135].

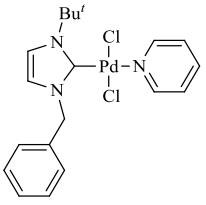


XXVI

Panda ve arkadaşları, palladyum-$(NHC)_2$ ve PEPPSI-tipi palladyum-NHC komplekslerinin (**XXVII** ve **XXVIII**) boyun kanseri hücresi (HeLa), göğüs kanseri hücresi (MCF-7) ve kolon kanseri hücresine (HCT 116) karşı antikanserojen özelliklerini incelemişlerdir [136].

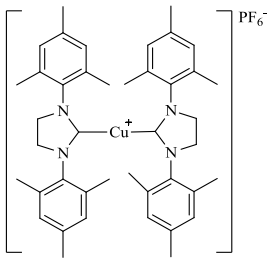


XXVII

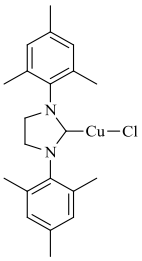


XXVIII

Gautier ve Morel, bakır-NHC komplekslerinin (**XXIX** ve **XXX**) ağız kanseri hücresi (KB), Promiyelositik lösemi (HL60), göğüs kanseri hücresi (MCF-7 ve MCF-7R) ve prostat kanseri hücresine (LNCaP) karşı antikanserojen özelliklerini incelemişlerdir [137].



XXIX



XXX

1.5.3 *N*-Heterosiklik karbenlerin diğer uygulamaları

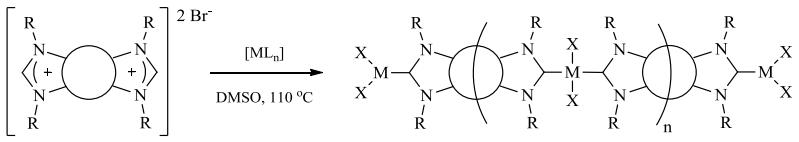
Metal-NHC bileşiklerinin katalitik uygulamaları ve medikal uygulamalarının dışında kalan uygulamaları son derece sınırlıdır. Buna rağmen son birkaç yıldır bu bileşiklerin materyal bilimi ve yüzey kimyası alanındaki uygulamaları dikkat çekmektedir [138].

1.5.3.1 Materyal uygulamaları

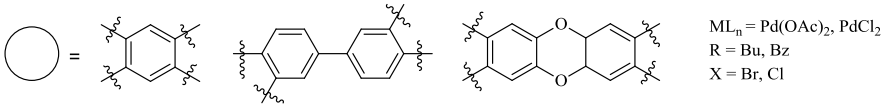
Metal-NHC komplekslerinin polimerik yapı taşları, lüminesans malzemelerde fotoaktif bileşikler, sıvı kristaller ve metal-organik iskelet yapıları gibi malzeme bilimi uygulamalarında çeşitli kullanım alanları vardır.

1.5.3.1.1 Koordinasyon polimerleri

Bielawski ve arkadaşları, bidentat NHC ligandları ile polimer yapıda palladyum kompleksleri sentezlemeyi başarmışlardır (1.57) [139].

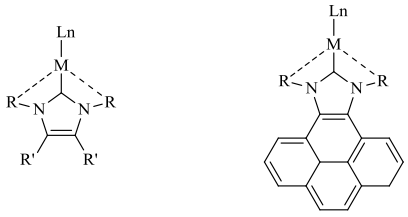


(1.57)



1.5.3.1.2 Fotoaktif materyaller

Gimeno ve arkadaşları, sentezledikleri metal-NHC komplekslerinin (**XXXI** ve **XXXII**) fotolüminesans özelliklerini incelemişlerdir [140].

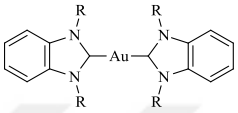


XXXI **XXXII**

M = Re, Ru, Os, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au

1.5.3.1.3 Sıvı Kristaller

Lin ve arkadaşları, sentezledikleri Au-$(NHC)_2$ bileşiklerinin (**XXXIII**) sıvı kristal özelliklerini incelemişlerdir [141].

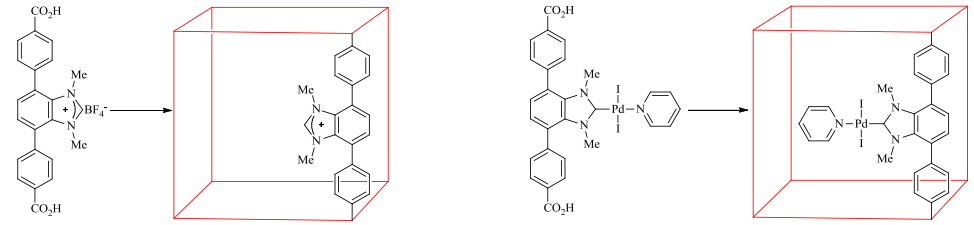


R = C_nH_{2n+1}, n= 12, 14, 16

XXXIII

1.5.3.1.4 Metal-organik iskelet yapıları

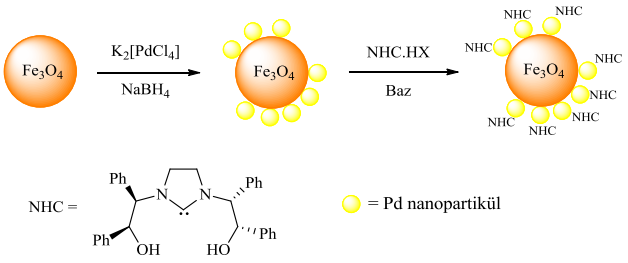
Oisaki ve arkadaşları, küp şeklindeki iskelet yapısına sahip NHC ligandları ve bu ligandların PEPPSI-tipi palladyum-NHC komplekslerini (**XXXIV** ve **XXXV**) sentezlemişlerdir [142]. Bu bileşikler özellikle konak-konuk kimyası için önemli bileşiklerdir.



XXXIV **XXXV**

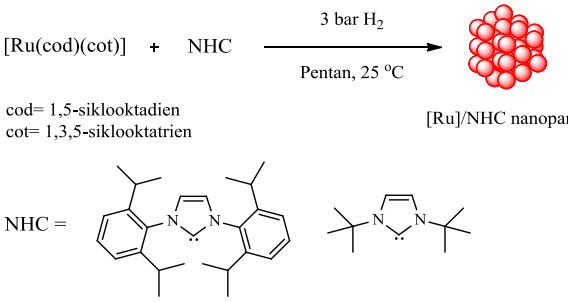
1.5.3.2 Yüzey kimyası uygulamaları

Gloius ve arkadaşları, sentezledikleri kiral NHC'leri demir(IV)oksit yüzeyine tutturulmuş palladyum nanopartiküller ile etkileştirerek asimetrik nanokatalizörler sentezlemişlerdir (1.58) [143].



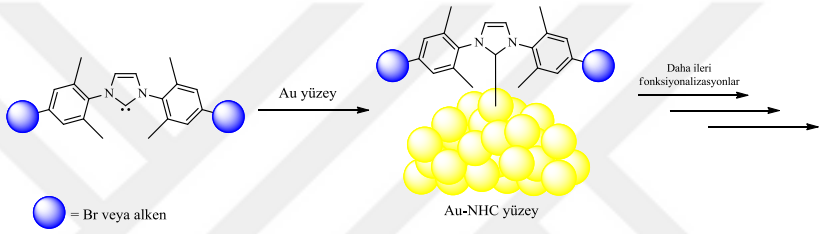
(1.58)

Chaudret ve arkadaşları, Ru-NHC nanopartiküller sentezleyerek NHC ligandlarının yerleşimi ve kompleks reaktivitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (1.59) [144].



(1.59)

Johnson ve arkadaşları, nanopartikül altın yüzeyler için regioseçici NHC ligandları geliştirmişlerdir (1.60) [145].

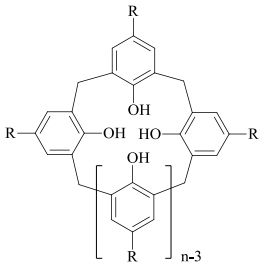


(1.60)

1.6 Kaliks[n]arenler ve Resorsin[n]arenler

1.6.1 Kaliks[n]arenler

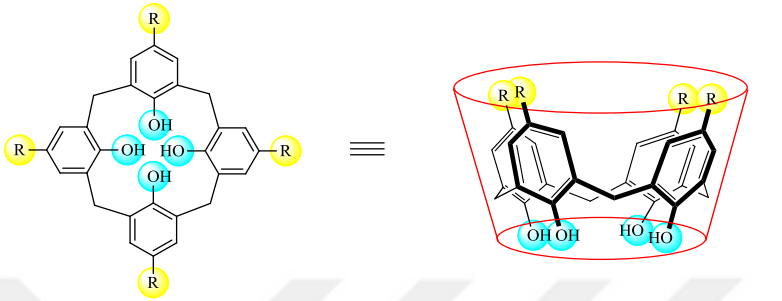
Kaliks[n]arenler (**XXXVI**), fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyonu ile elde edilen makrosiklik bileşiklerdir [146,147]. Halkalı yapıyı oluşturan aromatik birimlerin sayısı (n), tepkime koşullarına bağlı olarak 4 ile 8 arasında değişir.



XXXVI

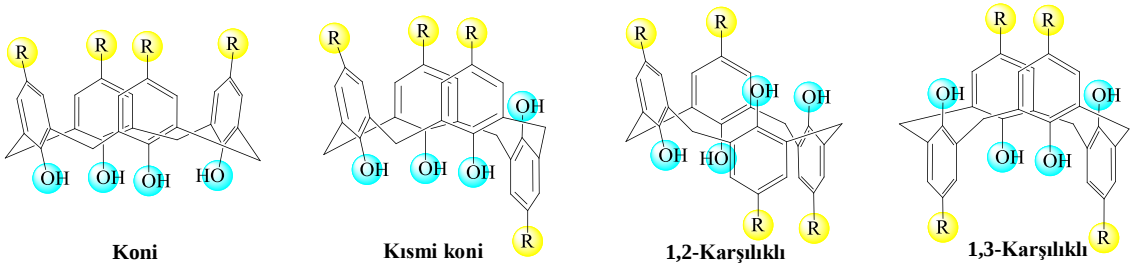
Kaliks[n]arenler ilk olarak 1872 yılında Adolph von Baeyer'in sulu formaldehit ve fenolü ısıtması sonucu elde edilmiştir [148]. Baeyer, bu işlem sonucunda oldukça sert, reçinemsi ve kristal olmayan bir ürün elde etmiştir, fakat yapısı karakterize

edilememiştir. Daha sonraki yıllarda David Gutsche, yaptığı çalışmalar sonucunda bu bileşiklerin yapısını aydınlatmış ve bu bileşiklere "kaliksaren" isminin verilmesini uygun bulmuştur [149]. "Kaliksaren" ismi, Yunanca taç ya da vazo anlamına gelen *Chalice*' den gelmektedir. Gutsche, siklik tetramerin koni biçimindeki konformerinin bir Yunan vazosuna benzemesi nedeniyle bu ismi kullanmıştır [150]. Şekil 1.14'de kaliks[4]arenin halkalı tetramerinin Yunan vazosuna benzeyen konformeri verilmiştir.



Şekil 1.14 Tetramer yapıdaki kaliks[4]aren halkasının yapısı ve Yunan vazosuna benzeyen konformeri.

Tetramerik yapılı halkalı kaliks[4]arenler çeşitli konformasyonlarda bulunabilir. Kaliks[4]arenlerin en yaygın kullanılan ve en kararlı konformasyonu vazo veya koniyi andıran konformasyonudur. Şekil 1.15'de tetramerik yapıdaki kaliks[4]aren halkasına ait konformasyonlar verilmiştir.

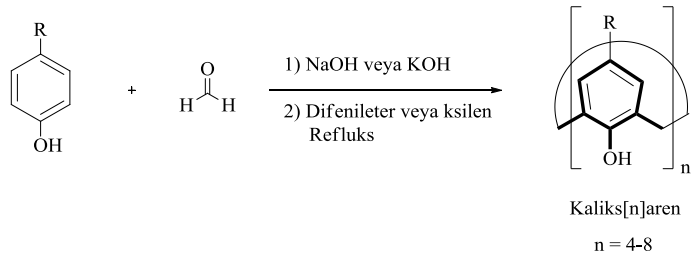


Şekil 1.15 Tetramerik yapıdaki kaliks[4]aren halkasına ait konformasyonlar.

Kaliks[n]arenlerin kararsız üç üyeli, yaygın olarak bilinen tetramerik yapıdaki kararlı dört üyeli ve daha büyük hacimli beş, altı, yedi ve sekiz üyeli türevleri bulunmaktadır. Bununla birlikte az sayıda olsa da 9-20 üyeli çok büyük hacimli kaliksaren bileşikleri de izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Genel olarak dört üyeli tetramerik yapıdaki kaliks[4]aren yapıları kararlı bileşikler olarak bilinmektedir ve daha çok bu tür bileşikler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu sebeple "*kaliksaren*" terimi tetramerik yapılı kaliks[4]arenler ile özdeşleşmiştir. Bundan dolayı "*kaliksaren*" deyince akla koni konformasyonuna sihip kaliks[4]arenler gelmektedir.

1.6.1.1 Kaliks[n]arenlerin sentezi

Kaliks[n]arenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyonu ile elde edilirer (1.61). Tetramer, hekzamer ve oktamer yapıdaki kaliks[n]arenlerin sentezi için genel olarak farklı alkali metal hidroksitleri kullanılmaktadır. Kullanılan metal hidroksitinin oranı tepkimede istenilen ürünün oluşması bakımından temel faktördür.



(1.61)

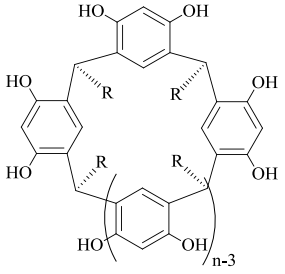
Kaliks[n]aren

n = 4-8

Kaliks[4]aren sentezi için fenol ve formaldehit miktarına bağlı olarak 0,045 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda NaOH kullanılmaktadır. Bu şekilde hazırlanan karışım 2 saat 110 ^{o}C'de ısıtıldıktan sonra 2 saat difenileterde refluks edilir. Kaliks[6]aren sentezi için fenol ve formaldehit miktarına bağlı olarak 0,34 eşdeğer orana karşılık gelen miktarda KOH kullanılmaktadır. Bu karışım ksilende 4 saat refluks edilir. Kaliks[8]aren sentezi için ise, fenol ve formaldehitin 0,030 eşdeğer oranına karşılık gelen miktarda NaOH kullanılır ve ksilende 4 saat refluks edilir.

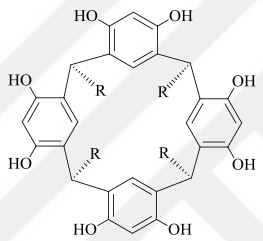
1.6.2 Resorsin[n]arenler

Resorsin[n]arenler (**XXXVII**), 1,3-benzendiol (resorsinol) ve çeşitli aldehitlerin asidik ortamdaki kondenzasyonu ile elde edilen makrosiklik bileşiklerdir [146,147]. Resorin[n]arenler bir çeşit kalik[n]saren bileşiğidir fakat kaliks[n]arenlere oranla bir takım yapısal farklılıklar gösterirler. Bu bileşiklerin "*resorsin[n]arenler*", "*kaliks[n]resorsinarenler*" veya "*resorkarenler*" gibi değişik adlandırmaları olmakla birlikte genel olarak "*resorsin[n]arenler*" olarak isimlendirilirler. Resorsin[n]arenlerde halka büyüklüğü tepkime koşullarına bağlıdır ve aromatik birimlerin sayısı 4 ile 8 arasında değişir.



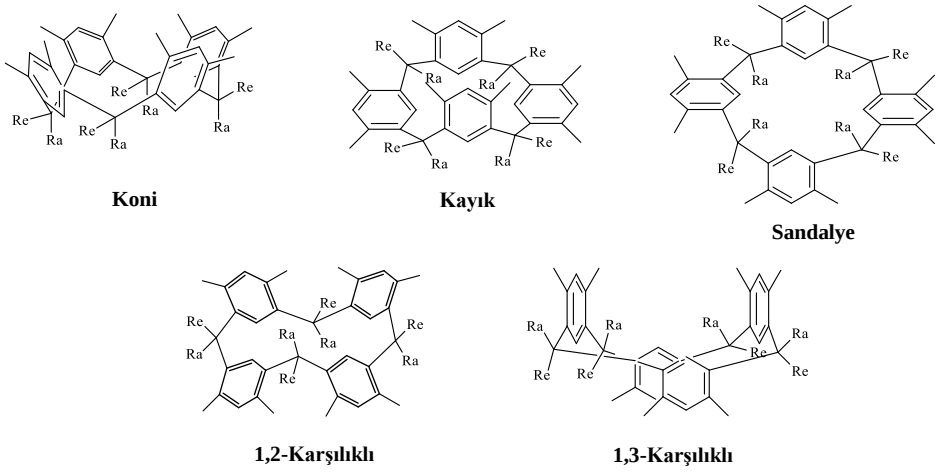
XXXVII

Resorsin[n]arenler, 1872 yılında Adolf von Baeyer tarafından fenol bazlı boyaların sentezi üzerine yapılan bir çalışmada, benzaldehit ve resorsinol karışımına derişik sülfürik asit ilavesiyle kırmızı renkli çözeltinin mor renge dönüşümüyle fark edilmiştir. Bu karışım ısıtıldığında, aslında birbirinin izomerleri olan kristal yapılı ve reçinemsi bir karışım elde etmiştir. Baeyer, o dönemdeki enstrümental analiz tekniklerinin kısıtlı olmasından dolayı elde ettiği bu ürünün yapısını aydınlatılamamıştır [151]. Michael A. 1883 yılında benzaldehit ve resorsinolün tepkimesi sonucu elde edilen resorsin[4]aren bileşiğinin elementel bileşiminin $(C_{13}H_{10}O_2)_n$ olduğunu bulmuştur [152]. Niederl ve Vogel 1940 yılında halkalı tetramerik yapıdaki resorsinaren bileşiklerini karakterize etmişlerdir [153]. Ertdman 1968 yılında halkalı tetramerik yapıdaki resorsin[4]arenlerin yapısı X-ışını kırınımı metoduyla doğrulanmıştır [154]. Şekil 1.16'da tetramerik yapıdaki halkalı resorsin[4]aren yapısı verilmiştir.



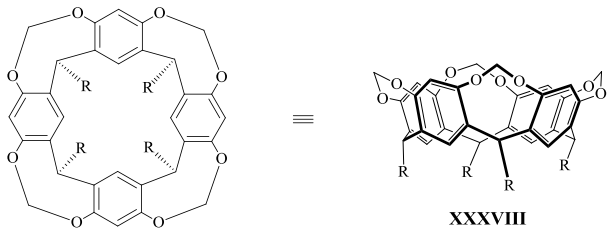
Şekil 1.16 Tetramerik yapılı resorsin[4]aren halkasının genel gösterimi.

Tetramerik yapılı resorsin[4]arenler çeşitli konformasyonlarda bulunabilir. Ayrıca köprü konumundaki sübstitüyentlerin konumuna göre *cis*- veya *trans*-izomerlerinin de olabileceği düşünülürse resorsin[4]aren bileşiğinin çok fazla sayıda izomerinin mümkün olacağı açıktır [155]. Şekil 1.17'de tetramerik yapıdaki resorsin[4]aren halkasına ait konformasyonlar verilmiştir.



Şekil 1.17 Tetramerik yapıdaki resorsin[4]aren halkasına ait konformasyonlar.

Resorsin[n]aren bileşiklerinde, hidroksil gruplarının birbirine köprü konumunda bağlanması sonucu oluşan kova benzeri yapılara "*resorsinaren kavitantı*" denir (**XXXVIII**). Köprü olarak başlıca alkilendioksi köprüleri, dialkilsilikon köprüleri, heterofenilen köprüleri ve fosforil köprüleri kullanılmaktadır [156]. Şekil 1.18'de metilendioksi köprülü resorsin[4]aren kavitantı yapısı verilmiştir.

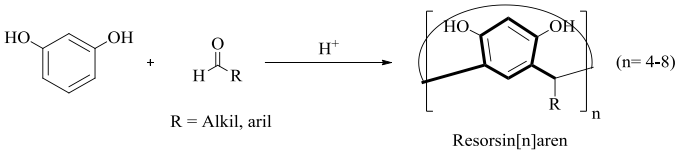


Şekil 1.18 Metilendioksi köprülü resorsin[4]aren kavitantı.

Resorsin[n]aren kavitantları aromatik grupların sayısına bağlı olarak belirli hacimdeki boşluklara sahiptirler ve bu moleküller belirli büyüklükteki molekül ve iyonları hapsetme yeteneğinden dolayı konuk-konak kimyasında katyon, anyon veya molekül taşıyıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.6.2.1 Resorsin[n]arenlerin sentezi

Resorsin[n]arenlerin sentezi genel olarak, resorsinol ve aldehitin asidik ortamdaki kondenzasyonuna dayanmaktadır. Tepkime, genellikle derişik hidroklorik asit varlığında olur ve etil alkol içinde refluks edilmesiyle gerçekleştirilir. Kullanılan aldehite bağlı olarak farklı tepkime koşulları altında halka büyüklüğünü değiştirmek mümkündür (1.62) [157-159].



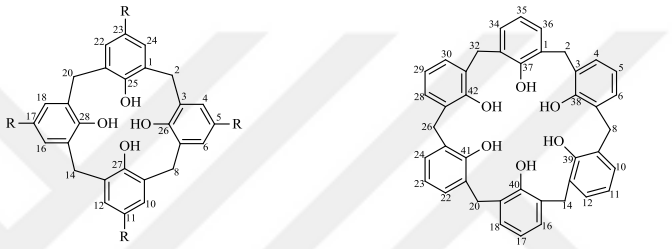
(1.62)

Tetramer yapıdaki halkalı resorsin[4]aren bileşiği genellikle tepkime sonunda ürün karışımı içerisinde kristallenir ve kolaylıkla ayrılır. Bazı durumlarda, ürünü izole etmek için karışıma su eklenir. Aromatik halka sayısı dörtten daha fazla olan büyük polimerler veya oligomerler ara ürünler olarak tepkime karışımı içinde bulunurlar. Bu polimerler veya oligomerler eğer izole edilmezse kondenzasyonun tersinir olması nedeniyle tepkime sonuna doğru büyük oranda siklotetramer yapıdaki kararlı resorsin[4]aren yapısına dönüşmektedir. Bu dönüşüm siklotetramer yapısının konformasyonunun kararlılığının bir sonucudur. Tetramer yapıdaki resorsinaren, farklı fenolik gruplardan oluşabilen hidrojen bağlarının miktarını maksimuma çıkarmak için

kendi kendine kıvrılır. Bu durum tetramerin iki ayrı ucunun birbirine doğru yaklaşmasını sağlar ve hızlı bir şekilde kararlı siklotetramer yapısına dönüşümünü sağlar.

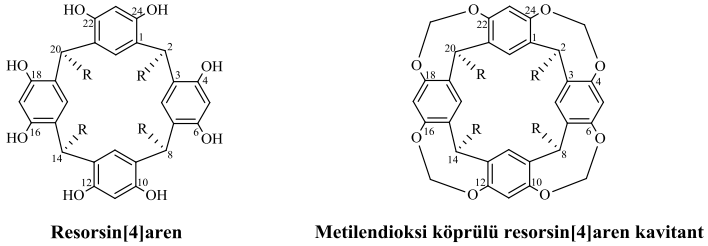
1.6.3 Kaliks[n]arenlerin ve Resorsin[n]arenlerin isimlendirilmesi

Kaliks[n]arenler, araştırmacılar tarafından farklı şekillerde isimlendirilmiştir. Kaliks[n]arenlerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmeleri çok zor olduğundan Gutsche, bu tür bileşiklerin isimlendirilmesinde daha pratik ve kullanışlı bir yöntem önermiştir. Resorsin[n]arenlerin isimlendirmesinde de aynı kurallar geçerlidir. Şekil 1.19'da kaliks[n]aren halkalarının, şekil 1.20'de ise resorsin[n]aren halkasının numaralandırılması gösterilmiştir.



Şekil 1.19 Kaliks[n]aren halkalarının numaralandırılması.

Kaliks ve aren kelimelerinin arasındaki köşeli parantez fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. Bu sebeple bu tür bileşiklerin isimlendirilmesinde, ya aromatik halka üzerindeki sübstitüentlerin yerlerini gösteren numaralandırma sistemi kullanılır, ya da fenolün sübstitüye kısmı ile fenolik birimin sayısını ifade eden isimlendirme sistemi kullanılır. Örneğin, *p*-alkilfenol aromatik biriminden oluşan dört üyeli tetramer yapıdaki bir kaliks[4]aren bileşiği birinci sisteme göre: 5,11,17,23-tetraalkil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren olarak isimlendirilirken ikinci sisteme göre: *p*-alkilkaliks[4]aren olarak isimlendirilir. *p*-Alkilfenol aromatik biriminden oluşan altı üyeli hekzamer yapıdaki bir kaliks[6]aren bileşiği ise, birinci sisteme göre: 5,11,17,23,29,35-hekzaalkil-37,38,39,40,41,42-hekzahidroksikaliks[6]aren olarak isimlendirilirken ikinci sisteme göre: *p*-alkilkaliks[6]aren olarak isimlendirilir.



Şekil 1.20 Resorsin[4]aren halkasının numaralandırılması.

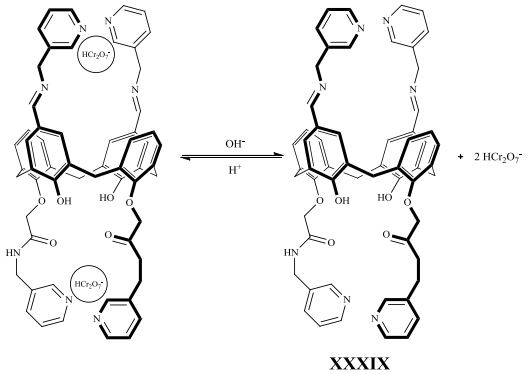
Resorsin[n]aren bileşikleri için de kaliks[n]arenlerin isimlendirilmesine benzer kurallar geçerlidir. Örneğin, tetramer yapıdaki halkalı bir resorsin[4]aren bileşiği: 2,8,14,20-tetraalkilresorsin[4]aren olarak isimlendirilir. Metilendioksi köprüleriyle birbirine bağlı bir resorsin[4]aren kavitantında ise aromatik halkanın metilendioksi köprüleriyle birbirine bağlı olduğu karbon atomlarının numarası yan yana yazılarak metilendioksi köprüsünün hangi atomlar arasında gerçekleştiği belirtilir. Örneğin, metilendioksi köprüleriyle birbirine bağlı basit bir resorsin[4]aren kavitantı: 4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetraalkilresorsin[4]aren şeklinde isimlendirilir.

1.6.4 Kaliks[n]arenlerin ve Resorsin[n]arenlerin uygulama alanları

Kaliks[n]arenler ve resorsin[n]arenler, supramoleküler kimya uygulamalarına dâhil edilen büyük hacimli ve karmaşık yapılı moleküllerdir. Bu karmaşık yapıları, fonksiyonalize edilebilmelerini de beraberinde getirir. Bu nedenle bu moleküller, supramoleküler kimyada geniş uygulama alanlarına sahiptir [160,161]. Bu bileşiklerin önemli bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

1.6.4.1 Katyon, anyon veya molekül taşıyıcısı uygulamaları

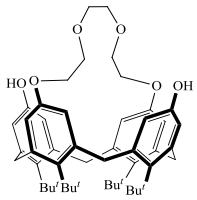
Yılmaz ve arkadaşları, pridil grubu içeren kaliks[4]aren türevleri (**XXXIX**) sentezlemişlerdir. Kaliks[4]aren konisinin alt ve üst uçlarında bulunan bu pridil gruplarının yardımıyla kaliks[4]areni anyon taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Bu bileşik düşük pH'larda suda çözünürken pH > 2.5'de dikromat anyonu taşıyıcısı olarak görev yapmaktadır (1.63) [162].



XXXIX (1.63)

1.6.4.2 Elektrot ve sensör uygulamaları

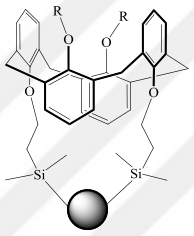
Kılıç ve arkadaşları, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren-oksataç-4 bileşiğini (**XL**) sentezlemiş ve bu bileşiği H^+ iyonu seçici polivinilklorür (PVC) membran elektrot olarak kullanmışlardır [163].



XL

1.6.4.3 Kromotografik uygulamalar

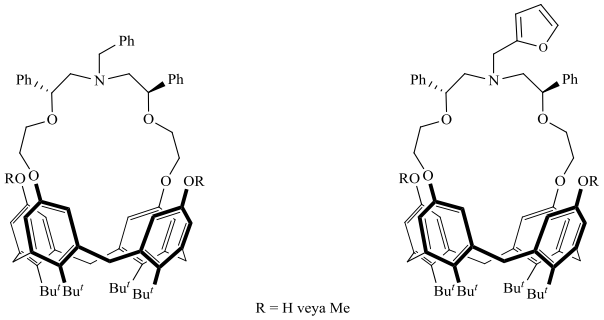
Kaszynska ve arkadaşları, 1,3-karşılıklı konformasyonuna sahip kaliks[4]aren türevlerini sentezlemişlerdir (**XLI**). Bu bileşikleri yüzey alanı, hidroskobik seçicilik, aromatik seçicilik, hidrojen bağı kapasitesi ve iyon değişimi kapasitesi gibi özellikleri bakımından karakterize etmişlerdir. Kromatografik özellikleri bakımından sabit faz kolon dolgu malzemesi olarak ticari kolon dolgu malzemeleriyle karşılaştırmışlardır [164].



XLI

1.6.4.4 Kiral tanınma uygulamaları

Sirit ve arkadaşları, kiral kaliks[4]azataç bileşiklerini (**XLII** ve **XLIII**) sentezlemişler ve bu bileşikleri enantiyoselektif kiral reseptör olarak UV-vis spektroskopisiyle incelemişlerdir. Kiral kaliks[4]aren türevleri, fenilalanin ve alaninmetilester hidroklorür enantiyomerlerine karşı kiral tanınma göstermişlerdir. Kiral reseptör olarak kullanılan ve furfuril grubu bulunduran kiral kaliks[4]azataç türevinin, α-amino asit esterine karşı çok iyi bir enantiyomerik tanıma ayıracı olduğunu gözlemlemişlerdir [165].

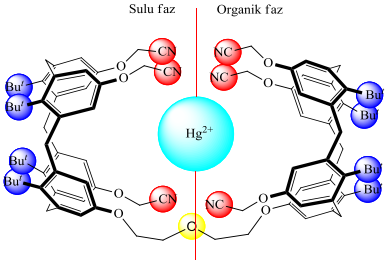


R = H veya Me

XLII **XLIII**

1.6.4.5 Membran-yüzey uygulamaları

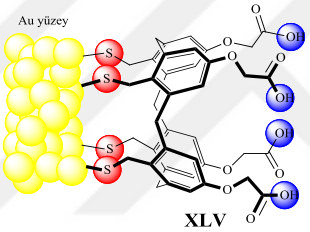
Ersöz ve arkadaşları, hacimli sıvı membran kullanarak bis(kaliks[4]aren) bileşiği (**XLIV**) ile Hg^{2+} katyonunun sulu fazdan organik faza transferi özelliklerini incelemişlerdir (1.64) [166].



(1.64)

XLIV

Koh ve arkadaşları, fenolik birimlerin *p*-pozisyonunda ise tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri (**XLV**) sentezlemişler ve bu bileşikleri altın yüzeyine -SH grubundan immobilize ederek bazı proteinlerin belirlenmesinde tanıyıcı yüzey katmanlar olarak kullanmışlardır (1.65) [167].

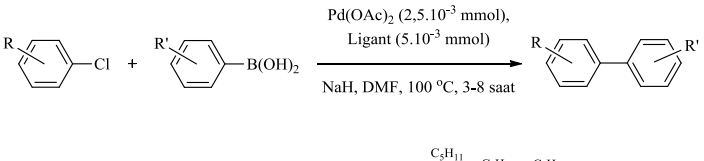


(1.65)

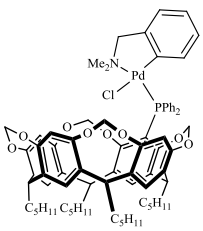
XLV

1.6.4.6 Katalitik uygulamalar

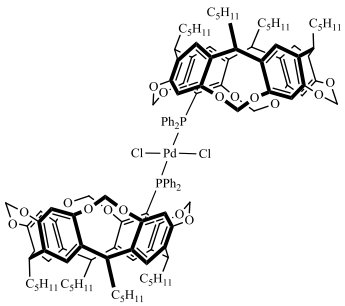
Matt ve arkadaşları, resorsin[4]aren sübstitüye fosfin ligandı içeren palladyum kompleksleri sentezlemişlerdir (**XLVI-XLVIII**). Ayrıca resorsin[4]aren sübstitüye fosfin ligandları ve $Pd(OAc)_2$'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesi sonucu oluşan katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesini incelemişlerdir (1.66) [168].



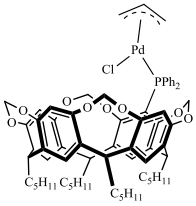
(1.66)



XLVI

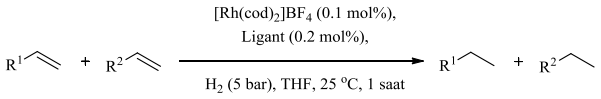


XLVII

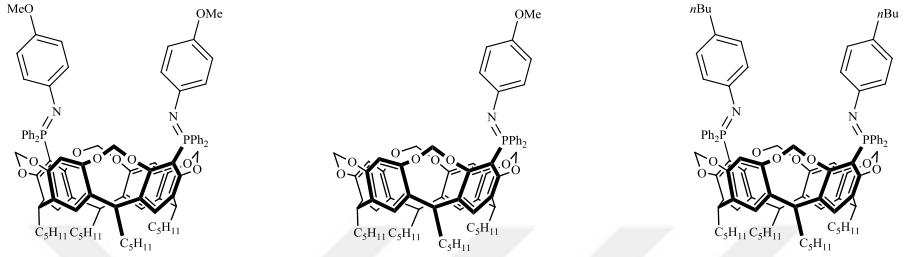


XLVIII

Matt ve arkadaşları bir diğer çalışmasında, iminofosforan grubu içeren resorsin[4]aren ligandları sentezleyerek (**XLIX-LI**) bu ligandların $[Rh(cod)_2]BF_4$ ile *in situ* koşullarda oluşturduğu katalitik sistemin *α*-olefinlerin hidrojenasyonundaki katalitik aktivitelerini incelemişlerdir (1.67) [169].

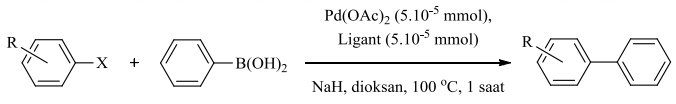


(1.67)

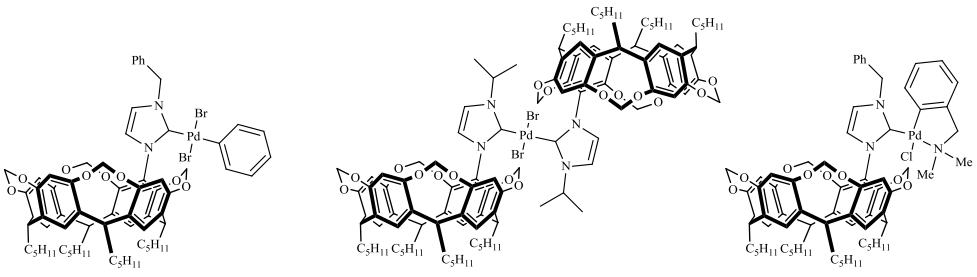


XLIX **L** **LI**

Sémeril ve arkadaşları, resorsin[4]aren sübstitüye imidazol ligandı içeren palladyum kompleksleri sentezlemişlerdir (**LII-LIV**). Ayrıca resorsin[4]aren sübstitüye imidazol ligandları ve $Pd(OAc)_2$'nin *in situ* koşullarda etkileştirilmesi sonucu oluşan katalitik sistemin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitesini incelemişlerdir (1.68) [170].



(1.68)



LII **LIII** **LIV**

1.7 Çalışmanın Amacı

Günümüzde çevre dostu kimyaya olan gereksinim ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmış durumdadır. Bu nedenle katalitik tepkimelere olan ilgi hızla artmaktadır. Son zamanlarda organometalik kimya alanında yapılan çalışmaların çoğu katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Bu durum NHC ligandlarını ve bu ligandları içeren geçiş-metal kompleklerinin önemini oldukça arttırmaktadır.

NHC ligandı içeren geçiş-metal komplekslerinin, endüstriyel açıdan önemli çoğu bileşiğin sentezinde başarılı bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. NHC ligandlarının bu başarısı, direkt olarak elektronik ve sterik özelliklerinin bir sonucudur. NHC ligandlarının yapısında bulunan sübstitüyentlerin değiştirilmesi, karben türlerinin donör ve akseptör özelliğini değiştirdiği gibi, sübstitüyentlerin sterik özellikleri de molekül geometrisini değiştirebilmektedir. Bu durum NHC ligandlarını, benzerleri olan fosfin ligandlarına oranla daha üstün kılmaktadır. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalar, NHC ligandı içeren geçiş-metal komplekslerinin biyolojik aktiviteye sahip olduklarını da göstermiştir. Bunun bir sonucu olarak günümüzde, farklı metaller içeren metal-NHC kompleksleri ile yapılan medikal araştırmaların sayısı da hızla artmaktadır.

Bu çalışmanın amacı fonksiyonel grup içeren yeni NHC ligandları sentezleyerek bu ligandları uygun geçiş metalleriyle etkileştirip metal-NHC kompleksleri hazırlamak, hazırlanan bu metal-NHC komplekslerinin veya *in situ* koşullarda oluşturulan metal-NHC katalitik sisteminin endüstriyel açıdan önemli bazı eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktivitelerini incelemektir. Sentezlenen NHC ligandlarının bir bölümünün kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren grubu içeren NHC ligandları olması da planlanmaktadır. Literatürde kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren grubu içeren NHC ligandlarına çok az rastlanmaktadır. Literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla sübstitüyent olarak kaliks[4]aren resorsin[4]aren grubu içeren NHC ligandları ve bu ligandların geçiş-metal komplekslerinin sentezlenmesi de amaçlanmaktadır. Ayrıca sentezlenen bazı bileşiklerin medikal uygulamalardaki biyolojik özelliklerinin incelenmesi de planlanmaktadır.

Bu amaçla tez kapsamında fonksiyonel grup içeren yeni NHC ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen NHC ligandlarının bir bölümü kaliks[4]aren resorsin[4]aren sübstitüye NHC ligandlarıdır. Sentezlenen NHC ligandları bakır,

palladyum veya gümüş içeren uygun geçiş metal bileşikleriyle etkileştirilerek değişik metal-NHC kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm NHC ligandlarının ve metal-NHC komplekslerinin yapıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR gibi spektroskopik tekniklerle ve element analizi tekniği ile karakterize edilmiştir. Ayrıca bazı NHC ligandlarının ve metal-NHC komplekslerinin yapıları X-ışını analizi ile de aydınlatılmıştır.

Daha sonraki aşamada, sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazol ligandlarının, bakır bileşikleriyle *in situ* koşullarda oluşturduğu Cu/NHC katalitik sisteminin allilik sübstitüsyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiş, kaliks[4]aren resorsin[4]aren sübstitüye imidazol ligandlarının PEPPSI-tipi palladyum-NHC komplekslerinin ise Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen diğer NHC ligandlarının palladyum kompleksleri, heteroaromatik bileşiklerin direkt arilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Gümüş-NHC komplekslerinin ise çeşitli bakteri türleri ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal özellikleri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

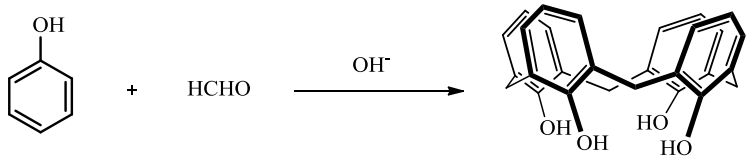
Sentezlenen bileşiklerin bir kısmı neme ve oksijene karşı hassas olduğundan, sentez aşamalarının büyük bir bölümü inert atmosfer ortamında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen tepkimelerde Schlenk tekniği kullanıldı. Schlenkler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak nemi ve oksijeni uzaklaştırıldı ve daha sonra argon gazıyla dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler kullanılmadan önce literatüre uygun olarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [171].

Tepkimelerde kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarımızda sentezlenirken bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 2-metoksietil klorür, 3-metoksipropil klorür, 2-(2-etoksifenoksi)etil bromür, 3-metoksibenzil klorür, 4-metoksibenzil klorür, 3,4,5-trimetoksibenzil klorür, 4-fenoksibütil bromür, benzil klorür, 4-metilbenzil klorür, 3,5-dimetilbenzil bromür, 4-(*ter*)-bütilbenzil bromür, 2,4,6-trimetilbenzil klorür, 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür, 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorür, 2-klorobenzil klorür, 3,4-diklorobenzil klorür, 4-klorobenzil klorür, metil iyodür, 4-izopropilbenzil klorür, 2,2-di(etoksietil) klorür, *n*-bütil klorür, fenol, resorsinol, NBS, *o*-fenilendiamin, formik asit, diklorometan, dietil eter, tetrahidrofuran, *N*,*N*-dimetilformamit, dimetilasetamit, kloroform, $Cu(OTf)_2$ $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$, Ag_2O ve $RuCl_3.3H_2O$ Sigma-Aldrich, TCI ve Merck firmalarından temin edildi. $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ bileşiği ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi [172].

NMR spektrumları, Ascend^{TM} 400 Bruker, Bruker Ultra Shield 300 MHz ve Varian As 300 Merkur NMR spektrometresinde Fransa Rennes 1 Üniversitesi, Fransa Strasbourg Üniversitesi, İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve İnönü Üniversitesi Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarında alındı. Çözücü olarak $CDCl_3$, iç standart olarak TMS kullanıldı. FT-IR ölçümleri, Perkin Elmer Spektrum 100 spektrometresinde ATR ünitesi üzerinde 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı. Erime noktaları, Elektrotermal-9200 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 ^{o}C'den 300 ^{o}C'ye kadar olan HP-5 kolonu yapıldı. GC-MS analizleri ise, Shimadzu GC-MS QP-2010 Plus cihazında HP-5 kolonu kullanılarak gerçekleştirildi.

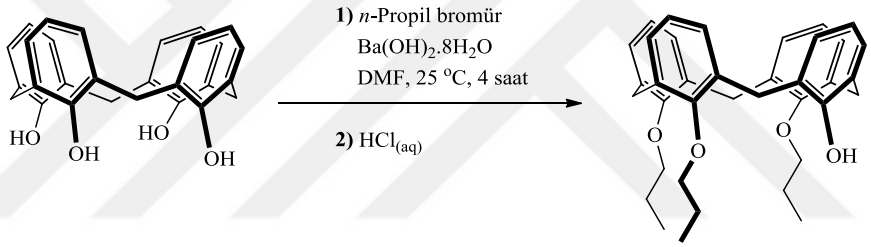
2.1 Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi

2.1.1 25,26,27,28-Tetrahidroksikaliks[4]aren



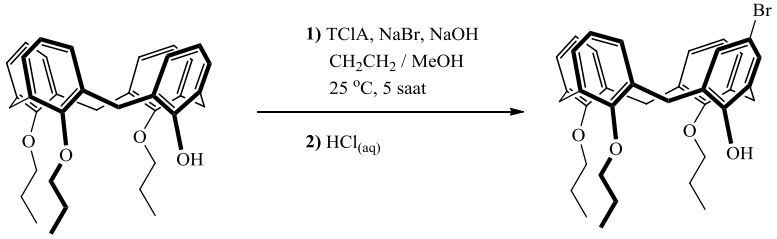
250 mL'lik bir balona fenol (18.8 g; 0.2 mol), % 37'lik formaldehit (81 mL; 1 mol) ve sodyum hidroksit (0.36 g; 0.009 mol) karışımı eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat, 110 ^{o}C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra soğutulan çözeltiye difenil eter ilave edildi ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Tepkime sonunda ham ürün süzüldü ve tolüende kristallendirildi. Verim: % 84 (17.8 g).

2.1.2 25,26,27-Tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren



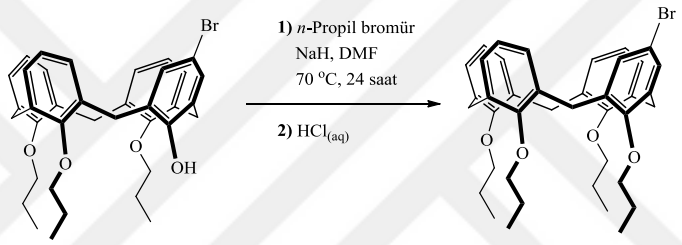
Kaliks[4]aren (10 g; 23.6 mmol) ve *n*-propil bromür (10.16 g; 82.6 mmol) karışımı 80 mL DMF'de çözüldü. Bu çözeltiye $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (37.2 g; 118 mmol) ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Buz banyosunda soğutulan çözeltiye 1N, 100 mL HCl eklenerek asitlendirildi. Ardından 150 mL $CHCl_3$ ilave edildi ve organik faz ayrıldı. Sulu faz iki kez 50 mL $CHCl_3$ ile ekstrakte edildikten sonra organik fazlar birleştirildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve tüm çözücü evapore edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (SiO_2, CH_2Cl_2 / petrol eteri, 25:75, *v*/*v*). Verim: % 91 (11.8 g).

2.1.3 5-Bromo-25,26,27-tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren



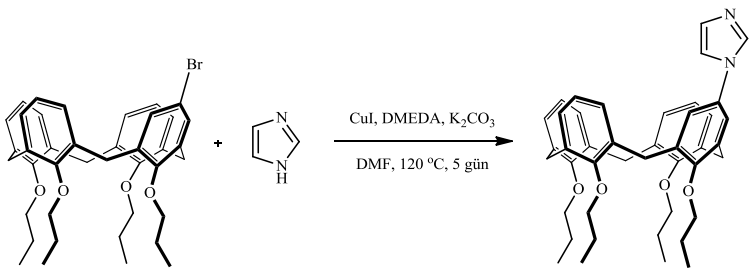
25,26,27-Tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren (10.8 g; 19.6 mmol), NaOH (1.1 g; 27.4 mmol) ve NaBr (2.82 g; 27.4 mmol) 30 mL CH_2Cl_2 / MeOH karışımında (1:1, *v/v*) çözüldü ve buz banyosunda 0 ^oC'nin altına kadar soğutuldu. TCIA, (Trikloroizosiyanürik asit), (2.12 g; 9.12 mmol) kısımlar halinde eklendi ve çözelti oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. CH_2Cl_2 (100 mL), su (50 mL) ve HCl (1N, 15 mL) ilave edildi. Organik faz ayrıldı, sulu faz iki kez 50 mL CH_2Cl_2 ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve iki kez %5'lik $Na_2S_2O_3$ çözeltisi (100 mL) ile yıkandı. Organik faz tekrar ayrılarak Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Tüm çözücü evapore edildi ve ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (SiO_2, CH_2Cl_2 / petrol eteri, 30:70, *v/v*). Verim: % 82 (10.1 g).

2.1.4 5-Bromo-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren



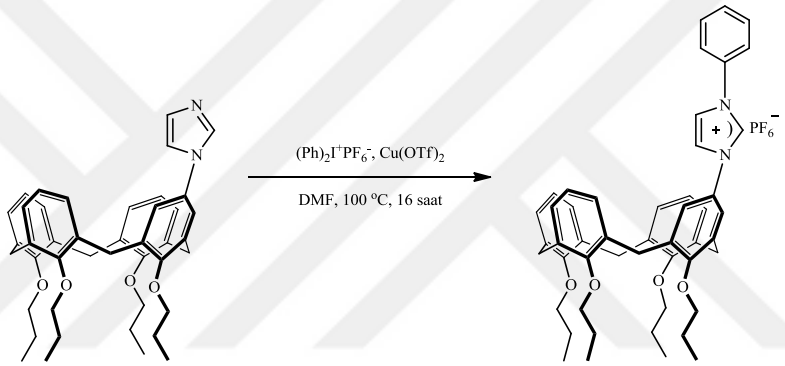
Argon gazı altında 5-bromo-25,26,27-tripropoksi-28-hidroksikaliks[4]aren (10.1 g; 16.08 mmol) ve *n*-propil bromür (2.97 g; 24.16 mmol) kuru DMF'de (10 mL) çözüldü. Oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiye kısımlar halinde NaH (0.58 g; 24.16 mmol) ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırılan çözelti ardından 70 ^oC'de 24 saat karışmaya bırakıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye HCl (0.5N, 20 mL) ve $CHCl_3$ (80 mL) ilave edildi. Organik faz ayrıldı ve sulu faz iki kez 50 mL $CHCl_3$ ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Tüm çözücü evapore edildi ve ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, CH_2Cl_2 / petrol eteri, 24:76, *v/v*). Verim: % 97 (10.5 g).

2.1.5 5-*N*-İmidazolil-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren



Monobromokaliks[4]aren (2.2 g, 3.3 mmol), imidazol (0.336 g, 4.94 mmol), K_2CO_3 (1.138 g, 8.24 mmol) ve DMEDA, (*N*,*N*-dimetiletilendiamin), (0.146 g, 1.656 mmol) 20 mL DMF'de çözüldü. Karışıma CuI (0.328 g, 1.64 mmol) eklendi ve karışım 120 ^oC'de, ışıksız ortamda 5 gün karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra su (50 mL) ve $CHCl_3$ (50 mL) eklendi. Organik faz ayrıldı ve sulu faz iki kez $CHCl_3$ ile (50 mL) eksrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar iki kez 0.2 N Na_4EDTA ile (80 mL) yıkandı. Ayrılan organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve tüm çözücü evapore edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, MeOH / CH_2Cl_2; 2:98, *v*/*v*). Verim: % 78.8 (1.7 g).

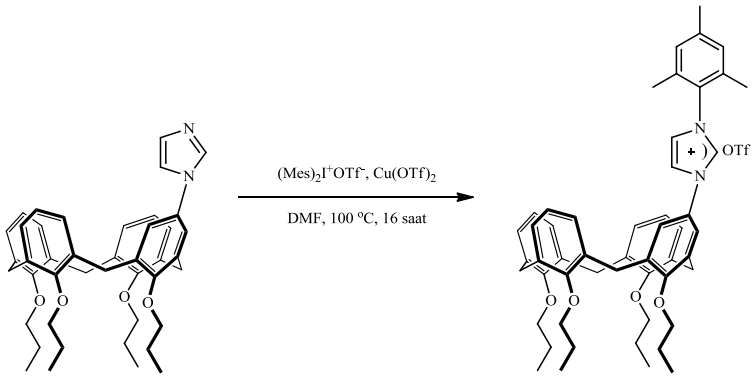
2.1.6 5-(3-Fenil-1-imidazolyum)-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]aren hekzafloro fosfat, 1a



1a

İmidazolilkaliks[4]aren (0.7 g, 1.063 mmol), difenil iyodonyum hekzaflorofosfat tuzu (0,68 g, 1.595 mmol) ve bakır triflat (0.019 g, 5 mol%) argon gazı altında bir schlenk tüpüne eklendi. Ardından 3 mL kuru DMF ilave edilerek karışımın çözünmesi sağlandı. 100 ^oC'de bir gece karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, etil asetat). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 74,7 (0.571 g). % Element analizi $C_{49}H_{55}N_2O_4PF_6$ (M_r = 880.93): Hesaplanan: C: 66.81, H: 6.29, N: 3.18; Bulunan: C: 66.72, H: 6.34, N: 3.15. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 735.42 $[M - PF_6]^+$ (beklenen izotopik profil).

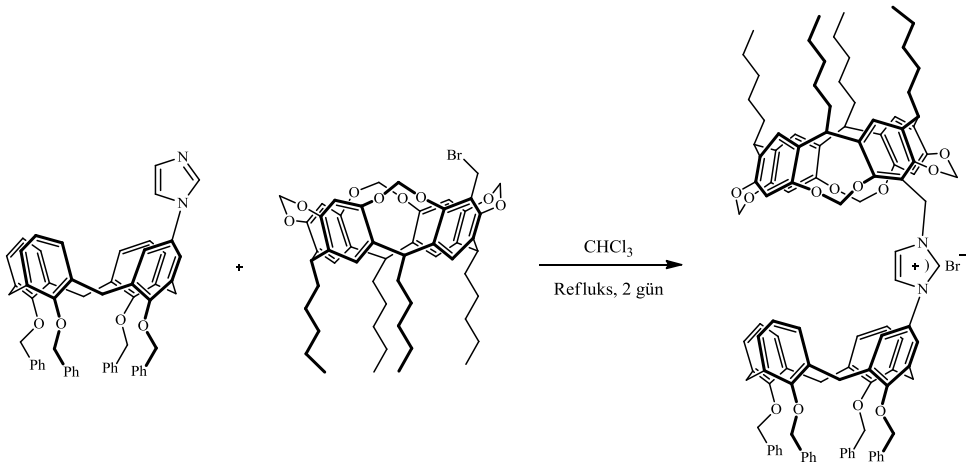
2.1.7 5-(3-(2,4,6-Trimetilfenil-1-imidazolyum)-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]-aren triflat, 1b



1b

İmidazolilkaliks[4]aren (0.493 g, 0.75 mmol), bis(2,4,6-trimetilfenil)iyodonyum triflat tuzu (0,578 g, 1.125 mmol) ve bakır triflat (0.013 g, 5 mol%) argon gazı altında bir schlenk tüpüne eklendi. Ardından 3 mL kuru DMF ilave edilerek karışımın çözünmesi sağlandı. 100 ºC'de bir gece karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, aseton / etil asetat, 10:90, *v/v*). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 71,1 (0.493 g). % Element analizi $C_{53}H_{61}N_2O_7SF_3$ (M_r = 927.12): Hesaplanan: C: 66.66, H: 6.63, N: 3.02; Bulunan: C: 68.55, H: 6.74, N: 2.89. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 777.45 $[M - TfO]^+$ (beklenen izotopik profil).

2.1.8 2-*N*-[(4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil-resorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-[25,26,27,28-tetrabenziloksikaliks[4]aren-5-il]-imidazolyum bromür, 1c

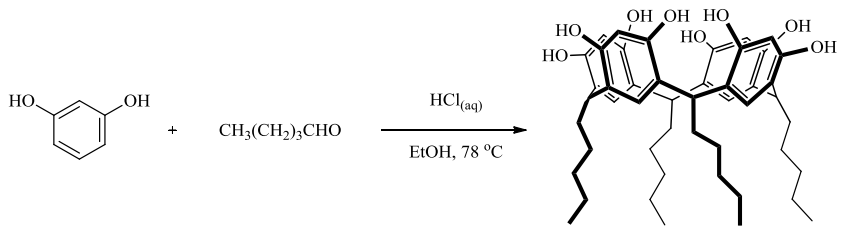


1c

İmidazolilkaliks[4]aren ve 5-bromometil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren'in etkileşiminden **1a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [173].

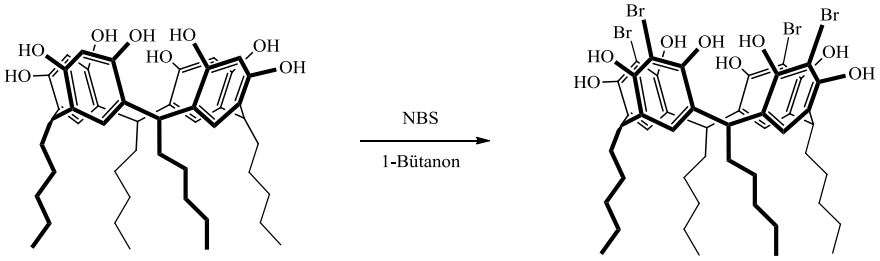
2.2 Resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının sentezi

2.2.1 2,8,14,20-Tetrapentilresorsin[4]aren



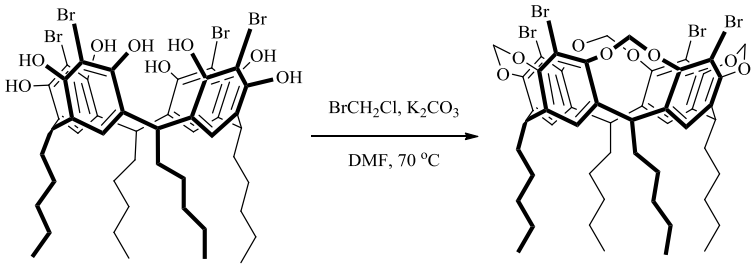
Resorsinol (66.0 g; 0.6 mol) etil alkol (75 mL) içinde çözüldü. Bu karışıma 35 mL % 37'lik hidroklorik asit çözeltisi eklendi ve 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım buz banyosuna alınarak damlatma hunisi yardımıyla azar azar hekzanal (59.9 g; 0.6 mol) eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Karışım 78 ^{o}C'de 1 gün refluks edildi. Oluşan turuncu katı süzüldü, saf suyla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Kurutulan katı, THF (200 mL) içinde çözüldü, çözünmeyen safsızlıklar süzülerek ayrıldı. Berrak çözelti, iki kez doygun NaCl çözeltisi (75 mL) ile yıkandı. Organik faz ayrıldı ve sulu faz iki kez CH_2Cl_2 (50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek tüm çözücü evapore edildi. Ham ürün CH_2Cl_2/petrol eteri karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 85 (98.0 g).

2.2.2 5,11,17,23-Tetrabromo-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren



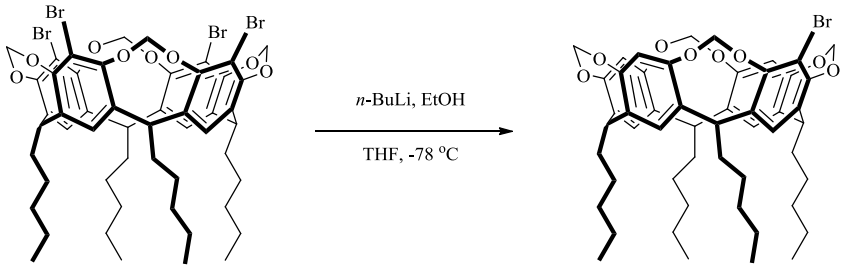
2,8,14,20-Tetrapentilresorsin[4]aren (35 g; 0.045 mol) ve *N*-bromosüksinimid (35.7 g; 0.2 mol) 1-bütanon (75 mL) içerisnde çözüldü ve 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime sonunda oluşan beyaz renkli çökelek süzüldü ve soğuk 1-bütanon (20 mL) ile yıkandı. Beyaz katı, sokslet ekstraksiyon düzeneğinde $CHCl_3$ ile 1 gün ekstrakte edildi. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu. Verim: % 65 (32.3 g).

2.2.3 5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren



5,11,17,23-Tetrabromo-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren (32.3 g; 29.79 mmol), K_2CO_3 (70 g; 0.507 mol) ve $BrCH_2Cl$ (26.9 mL; 0.41 mol), bir schlenkte argon gazı altında kuru DMF (300 mL) içinde çözüldü. Karışım 70 ºC de 24 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tekrar $BrCH_2Cl$ (3.9 mL; 0.06 mol) eklendi ve 70 ºC'de 24 saat daha karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü evapore edildi ve elde edilen katı CH_2Cl_2'de (300 mL) çözüldü. Çözelti su ile (100 mL) yıkandı ve organik faz ayrıldı. Sulu faz iki kez CH_2Cl_2 ile (50 mL) ekstrakte edildi ve organik fazlar birleştirildi. Organik faz iki kez HCl çözeltisi ile (1M, 100 mL) ve daha sonra su ile (50 mL) yıkandı. Elde edilen çözelti Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Tüm çözücü evapore edildi ve ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (SiO_2, CH_2Cl_2 / petrol eteri, 25:75, *v*/*v*). Verim: % 89 (30 g).

2.2.4 Monobromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren

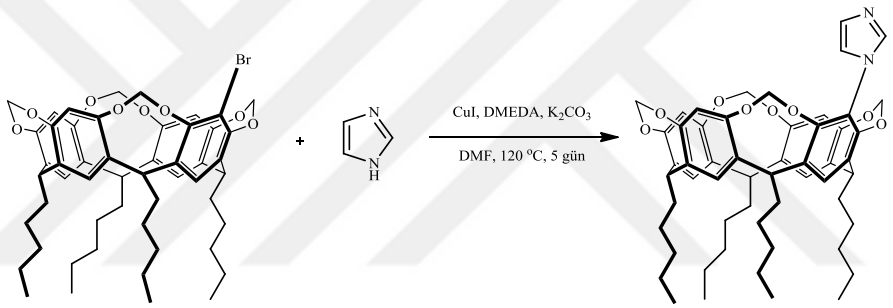


5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren (20 g, 17.66 mmol) argon gazı altında kuru THF (200 mL) içerisinde çözüldü. Çözelti kuru buz banyosunda soğutuldu ve dikkatli bir şekilde, damla damla *n*-BuLi (12,2 mL, 19.4 mmol) (hekzan içerisinde ve 1.6M derişime sahip) eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra etil alkol (1.2 mL) eklendi ve 15 dakika daha karıştırıldı. Ardından ikinci kez damla damla *n*-BüLi (12,2 mL, 19.4 mmol) eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Sonra etil alkol (1.2 mL) eklendi ve 15 dakika daha karıştırıldı. Aynı işlem üçüncü kez tekrarlandı ve bu sefer 15 mL etil alkol eklendi ve 15

dakika karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına getirildi ve iki kez doygun NaCl çözeltisi (100 mL) ile yıkandı. Organik faz ayrıldı ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Tüm çözücü evapore edildi ve sonuçta tetrabromo, tribromo, dibromo (1,2-dibromo ve 1,3-dibromo), monobromo ve bromsuz resorsinaren ürünlerinin bir karışımı elde edildi. Ürün karışımı monobromo ürününü elde etmek amacıyla flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (SiO_2, CH_2Cl_2 / petrol eteri, 30:70, *v*/*v*). Verim: % 42 (6.65 g).

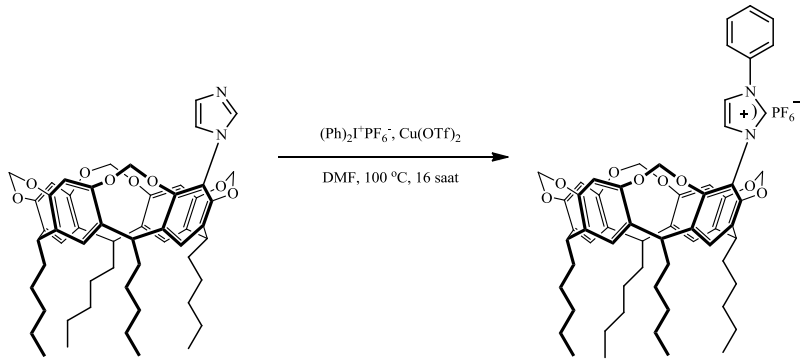
Flash kromatografisi sonucunda ayrılan ve tam olarak tepkimeye girmemiş diğer tetrabromo, tribromo, dibromo (1,2-dibromo ve 1,3-dibromo) ürünleri *n*-BüLi ile tekrar etkileştirildi ve monobromo ürünü elde edilmeye çalışıldı. Yukarıdaki işlemler tekrarlanarak monobromo ürünü toplamda %80'e varan verimlerde elde edildi.

2.2.5 5-*N*-İmidazolil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentilresorsin[4]aren



Monobromoresorsin[4]aren (1 g, 1.12 mmol), imidazol (0.114 g, 1.67 mmol), K_2CO_3 (0.385 g, 2.79 mmol) ve *N*,*N*-dimetiletilendiamin (0.074 g, 0.84 mmol) 20 mL DMF içinde çözüldü. Karışıma CuI (0.159 g, 0.84 mmol) eklendi ve karışım 120 ^oC'de, ışıksız ortamda 5 gün karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra su (50 mL) ve $CHCl_3$ (50 mL) eklendi. Organik faz ayrıldı ve sulu faz iki kez $CHCl_3$ ile (50 mL) eksrakte edildi Birleştirilen organik fazlar iki kez 0.2N Na_4EDTA ile (80 mL) yıkandı. Ayrılan organik faz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve tüm çözücü evapore edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, MeOH / CH_2Cl_2; 4:96, *v*/*v*). Verim: % 73 (0.75g).

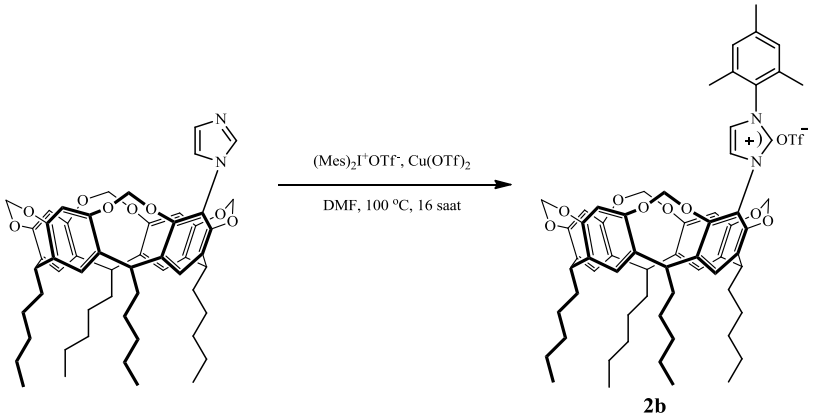
2.2.6 5-*N*-(3-Fenil-1-imidazolyum)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8, 14,20-tetrapentilresorsin[4]aren hekzaflorofosfat, 2a



2a

İmidazolilresorsin[4]aren (0.572 g, 0.648 mmol), difenil iyodonyum hekzaflorofosfat tuzu (0,414 g, 0.972 mmol) ve bakır triflat (0.012 g, 5 mol%) argon gazı altında bir schlenk tüpüne eklendi. Ardından 3 mL kuru DMF ilave edilerek karışımın çözünmesi sağlandı. 100 ºC'de bir gece karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, aseton / etil asetat, 10:90, *v/v*). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 66,8 (0.478 g). % Element analizi $C_{61}H_{71}N_2O_8PF_6$ (M_r = 1105.19): Hesaplanan: C: 66.29 H: 6.48, N: 2.53; Bulunan: C: 66.18, H: 6.31, N: 2.67. MS (ESI-TOF): *m/z*: 959.52 $[M - PF_6]^+$ (beklenen izotopik profil).

2.2.7 5-*N*-(3-(2,4,6-Trimetilfenil-1-imidazolyum)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetra-metilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren triflat, 2b

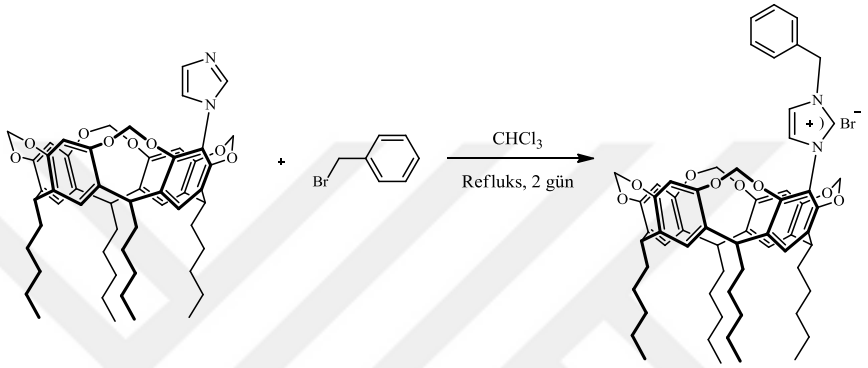


2b

İmidazolilresorsin[4]aren (1 g, 1.13 mmol), bis(2,4,6-trimetilfenil)iyodonyum triflat tuzu (0.873 g, 1.7 mmol) ve bakır triflat (0.02 g, 5 mol%) argon gazı altında bir schlenk tüpüne eklendi. Ardından 3 mL kuru DMF ilave edilerek karışımın çözünmesi sağlandı. 100 ºC'de bir gece karıştırılan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan

sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, aseton / etil asetat, 10:90, *v/v*). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 48 (0.632 g). % Element analizi $C_{65}H_{77}N_2O_{11}SF_3$ (M_r = 1151.37): Hesaplanan: C: 67.81 H: 6.74, N: 2.43; Bulunan: C: 67.77, H: 6.82, N: 2.79. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 1001.58 $[M - TfO]^+$ (beklenen izotopik profil).

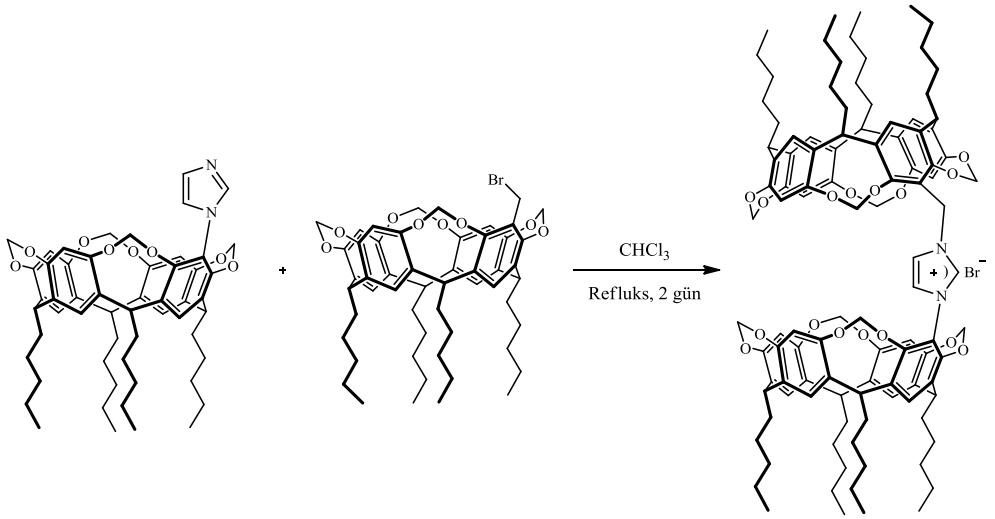
2.2.8 5-*N*-(3-Benzilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, 2c



2c

İmidazolilresorsin[4]aren ve benzil bromür'ün etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [170].

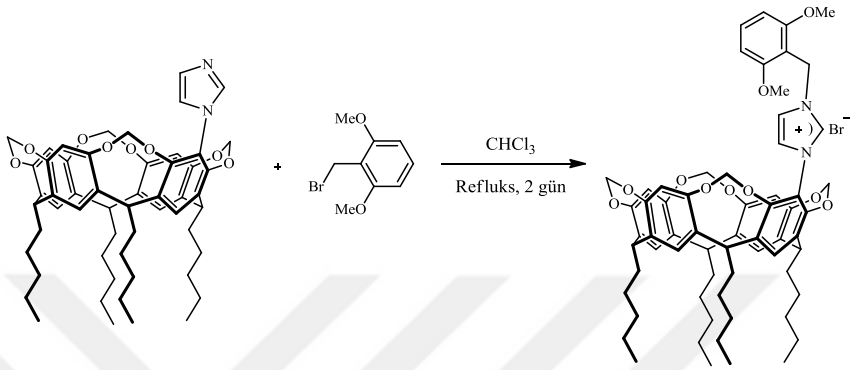
2.2.9 2-*N*-[(4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil-resorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-[4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren-5-il]imidazolyum bromür, 2d



2d

İmidazolilresorsin[4]aren ve 5-bromometil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetra metilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren'in etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [173].

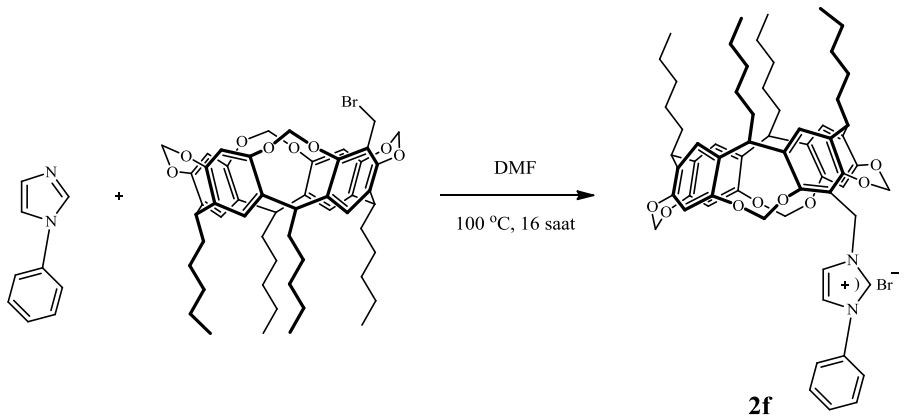
2.2.10 5-*N*-(3-(2,6-Dimetoksibenzil)imidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, 2e



2e

İmidazolilresorsin[4]aren ve 2,6-dimetoksibenzil bromür'ün etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [174].

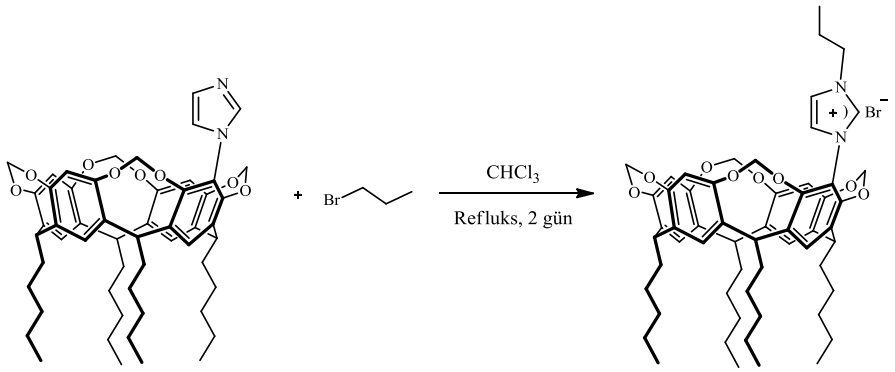
2.2.11 2-*N*-[4(24),6(10),12(16),18(22)-Tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil-resorsin[4]aren-5-metil]-5-*N*-fenilimidazolyum bromür, 2f



2f

N-Fenilimidazol ve 5-bromometil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetra metilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren'in etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [174].

2.2.12 *N*-(3-(*n*-Propil)imidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen-dioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren bromür, 2g

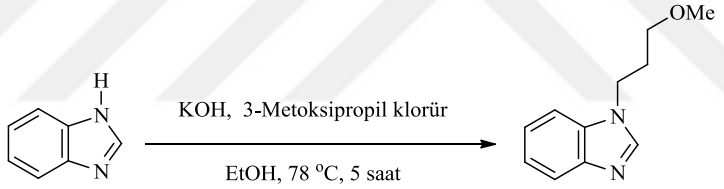


2g

İmidazolilresorsin[4]aren ve *n*-propil bromür'ün etkileşiminden **2a** bileşiğine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [170].

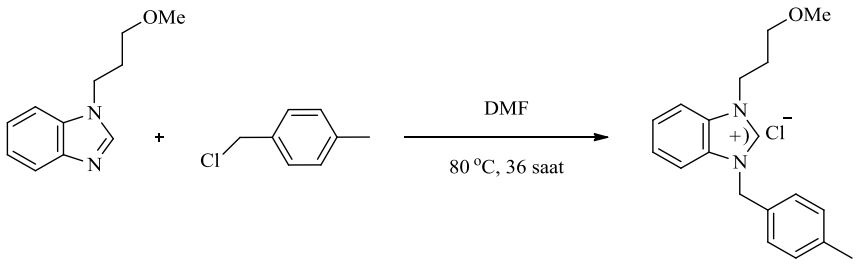
2.3 3-Metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi

2.3.1 *N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol



250 mL'lik bir balona benzimidazol (10 g; 84.74 mmol) ve KOH (4.75 g; 84.74 mmol) eklendi ve üzerine 150 mL etil alkol ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 3-metoksipropil klorür (9.2 g; 84.74 mmol) ilave edildi ve karışım 5 saat refluks edildi. Tepkime sonunda soğutulan çözelti süzülerek çöken KCl tuzu uzaklaştırıldı. Tüm çözücü evapore edildi ve kalan vizkoz sıvı vakum altında damıtıldı. Verim: % 86 (13.85 g), k.n.: 79-81 °C (0.01 mmHg basınçta).

2.3.2 1-(3-Metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3a



3a

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1.11 g; 5.84 mmol) kuru DMF'de (3 mL) çözüldü ve üzerine 4-metilbenzil klorür (0.81 g; 5.84 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 ºC'de 36 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ham ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 91 (1.76 g), e.n.: 130-131 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1560 cm^{-1}. % Element analizi $C_{19}H_{23}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 68.97; H, 7.01; N, 8.47. Bulunan: C, 68.78; H, 7.02; N, 8.49.

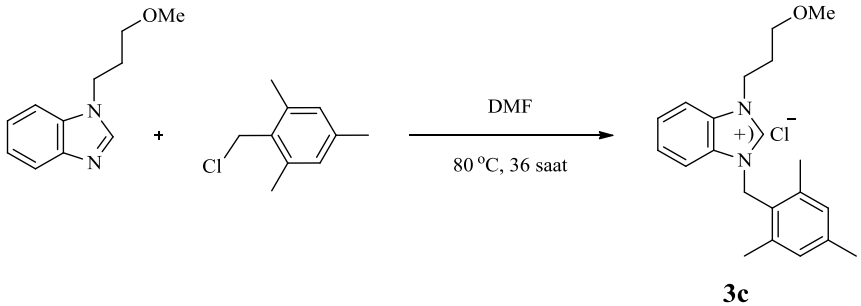
2.3.3 1-(3-Metoksipropil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3b



3b

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1 g; 5.26 mmol) ve 3,5-dimetilbenzil bromürün (1.05 g; 5.27 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (1.74 g), e.n.: 129-130 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1562 cm^{-1}. % Element analizi $C_{20}H_{25}N_2OBr$: Hesaplanan: C, 61.70; H, 6.47; N, 7.20. Bulunan: C, 61.86; H, 6.55; N, 7.30.

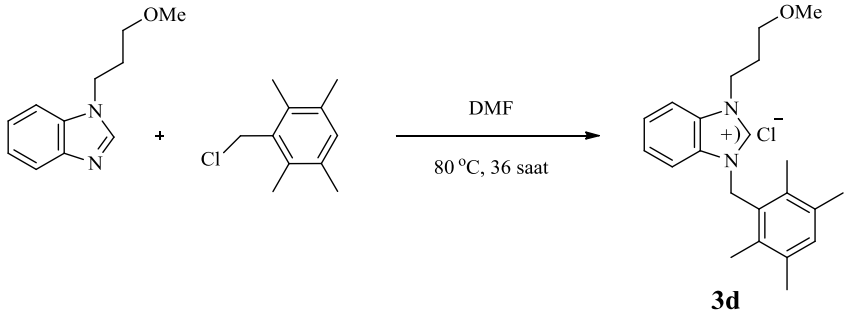
2.3.4 1-(3-Metoksipropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3c



3c

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1 g; 5.26 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzil klorürün (0.88 g; 5.23 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 86 (1.62 g), e.n.: 137-138 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1558 cm^{-1}. % Element analizi $C_{21}H_{27}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 70.28; H, 7.58; N, 7.81. Bulunan: C, 70.29; H, 7.55; N, 7.82.

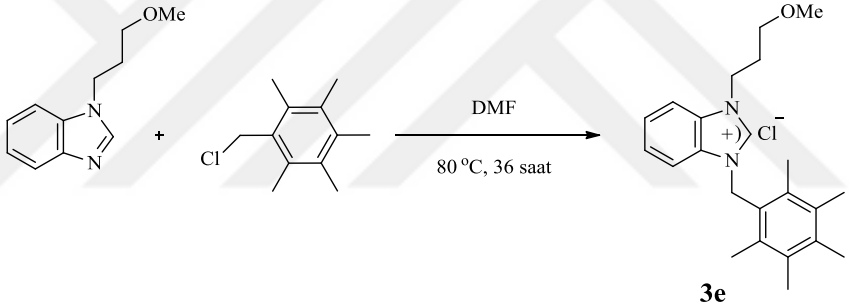
2.3.5 1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3d



3d

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1 g; 5.26 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorürün (0.96 g; 5.27 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (1.66 g), e.n.: 186-187 °C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{22}H_{29}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 70.85; H, 7.84; N, 7.51. Bulunan: C, 70.86; H, 7.85; N, 7.53.

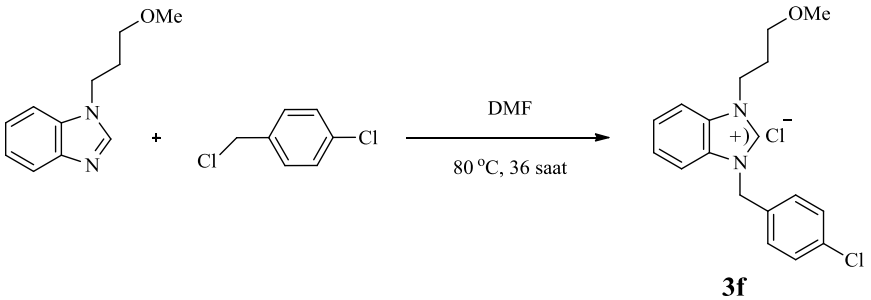
2.3.6 1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 3e



3e

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (0.90 g; 4.76 mmol) ve 2,3,4,5,6-pentametilbenzil klorürün (0.93 g; 4.76 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (1.55 g), e.n.: 143-144 °C, $\nu_{(CN)}$: 1556 cm^{-1}. % Element analizi $C_{23}H_{31}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 71.39; H, 8.07; N, 7.24. Bulunan: C, 71.78; H, 8.12; N, 7.29.

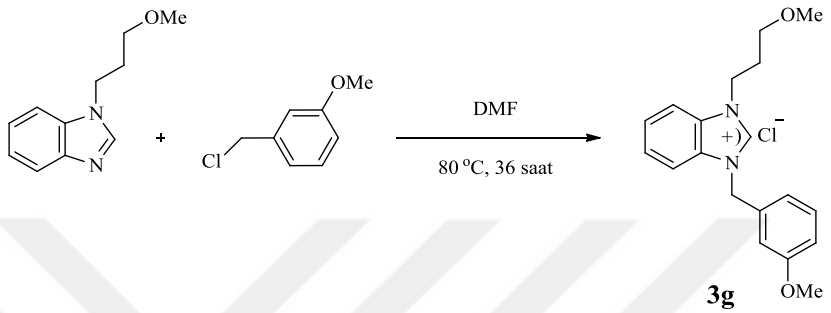
2.3.7 1-(3-Metoksipropil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür, 3f



3f

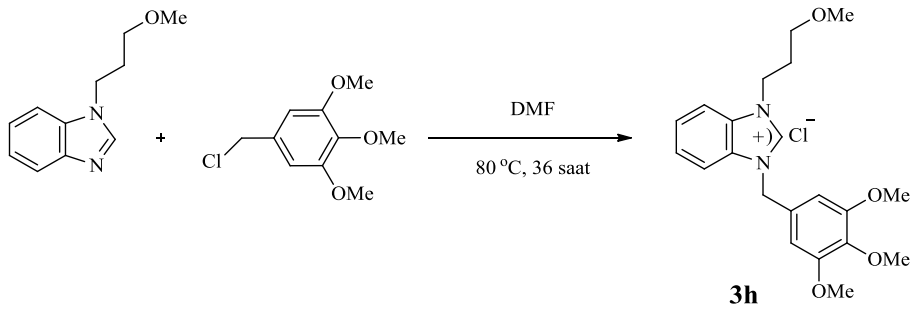
Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1.13 g; 5.94 mmol) ve 4-klorobenzil klorürün (0.95 g; 5.94 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 90 (1.89 g), e.n.: 125-126 °C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{18}H_{20}N_2OCl_2$: Hesaplanan: C, 61.55; H, 5.74; N, 7.97. Bulunan: C, 61.78; H, 5.82; N, 7.99.

2.3.8 1-(3-Metoksipropil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 3g



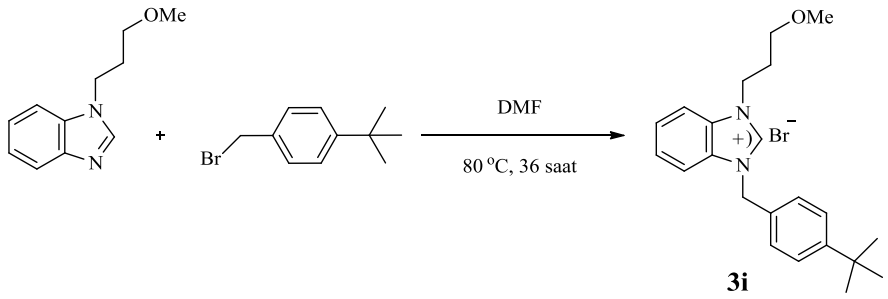
Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1.07 g; 5.68 mmol) ve 3-metoksibenzil klorürün (0.88 g; 5.68 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 74 (1.46 g), e.n.: 95-96 °C, $\nu_{(CN)}$: 1558 cm^{-1}. % Element analizi $C_{19}H_{23}N_2O_2Cl$: Hesaplanan: C, 65.79; H, 6.68; N, 8.08. Bulunan: C, 65.78; H, 6.62; N, 8.01.

2.3.9 1-(3-Metoksipropil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 3h



Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1.1 g; 5.78 mmol) ve 3,4,5-trimetoksibenzil klorürün (1.24 g; 5.78 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 91 (2.15 g), e.n.: 121-122 °C, $\nu_{(CN)}$: 1594 cm^{-1}. % Element analizi $C_{21}H_{27}N_2O_4Cl$: Hesaplanan: C, 61.99; H, 6.69; N, 6.88. Bulunan: C, 62.03; H, 6.72; N, 6.92.

2.3.10 1-(3-Metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 3i



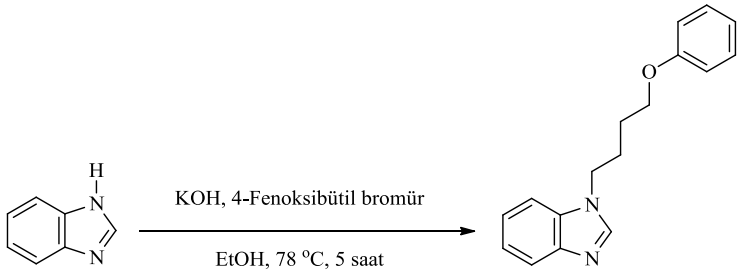
3i

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol (1.11 g; 5.84 mmol) ve 4-(*ter*)-bütilbenzil bromürün (1.32 g; 5.84 mmol) etkileşiminden **3a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 87 (2.12 g), e.n.: 161-162 °C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{22}H_{29}N_2OBr$: Hesaplanan: C, 63.31; H, 7.00; N, 6.71. Bulunan: C, 63.38; H, 7.12; N, 6.79.

2.4 4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi

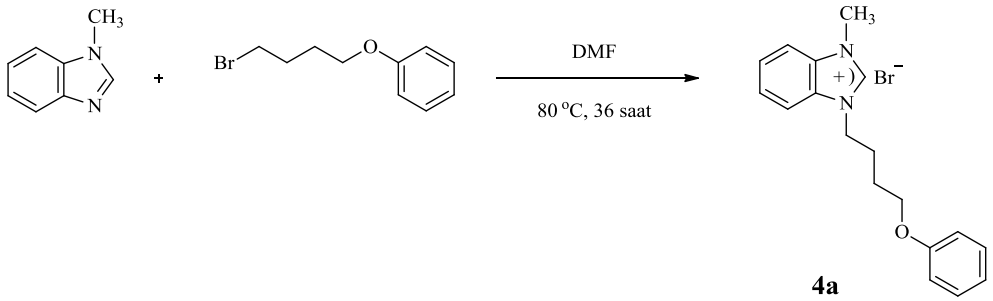
4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezinde kullanılan bazı *N*-alkilbenzimidazol bileşikleri literatüre uygun olarak hazırlanmıştır [40,55,60,61].

2.4.1 *N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol



250 mL'lik bir balona benzimidazol (5 g; 42.37 mmol) ve KOH (2.36 g; 42.37 mmol) eklendi ve üzerine 150 mL etil alkol ilave edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 4-fenoksibütil bromür (9.7 g; 42.37 mmol) ilave edildi ve karışım 5 saat refluks edildi. Tepkime sonunda soğutulan çözelti süzülerek çöken KBr tuzu uzaklaştırıldı. Tüm çözücü evapore edildi ve kalan vizkoz sıvı vakum altında damıtıldı. Verim: % 73 (8.23 g), k.n.: 102-104 °C (0.01 mmHg basınçta).

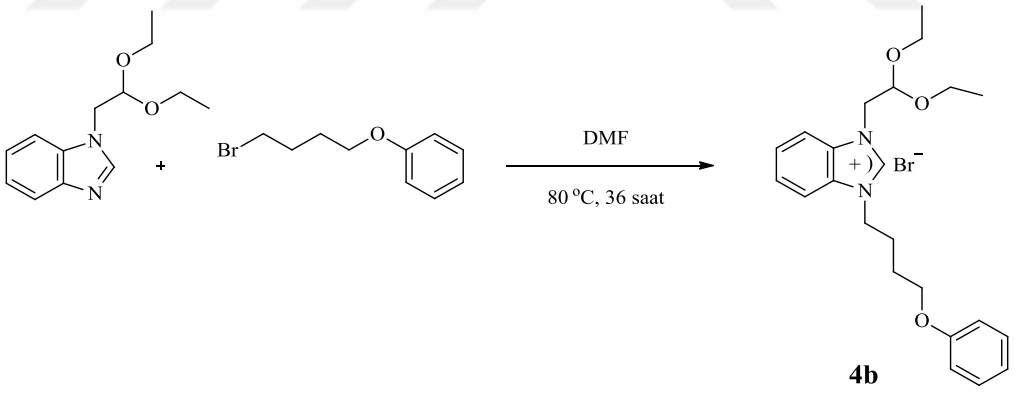
2.4.2 1-(Metil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4a



4a

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [40] *N*-(metil)-benzimidazol (1 g; 7.57 mmol) kuru DMF'de (3 mL) çözüldü ve üzerine 4-fenoksibütil bromür (1.72 g; 7.54 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 ºC'de 36 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ham ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 85 (2.3 g), e.n.: 108-109 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1563 cm^{-1}. % Element analizi $C_{18}H_{21}N_2OBr$: Hesaplanan: C, 59.84; H, 5.86; N, 7.75. Bulunan: C, 59.86; H, 5.88; N, 7.77.

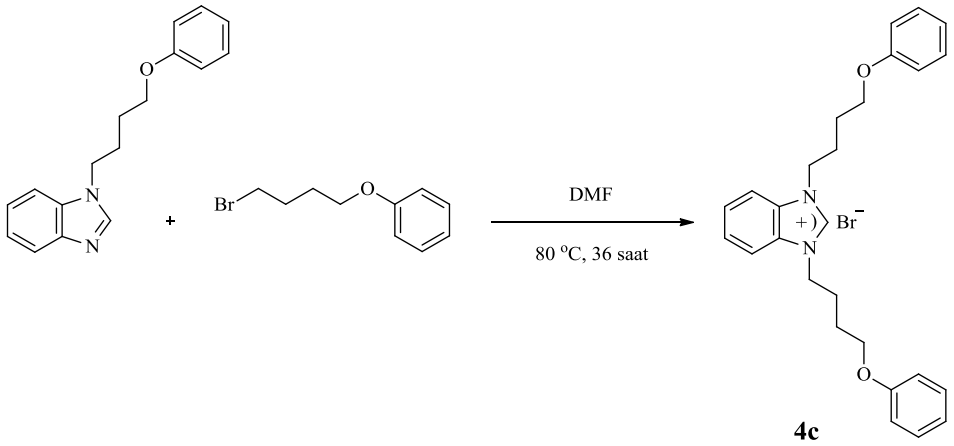
2.4.3 1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4b



4b

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [60] *N*-(2,2-dietoksietil)benzimidazol (1 g; 4.27 mmol) ve 4-fenoksibütil bromürün (0.98 g; 4.27 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 90 (1.78 g), e.n.: 127-128 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1565 cm^{-1}. % Element analizi $C_{23}H_{31}N_2O_3Br$: Hesaplanan: C, 59.61; H, 6.74; N, 6.05. Bulunan: C, 59.63; H, 6.76; N, 6.08.

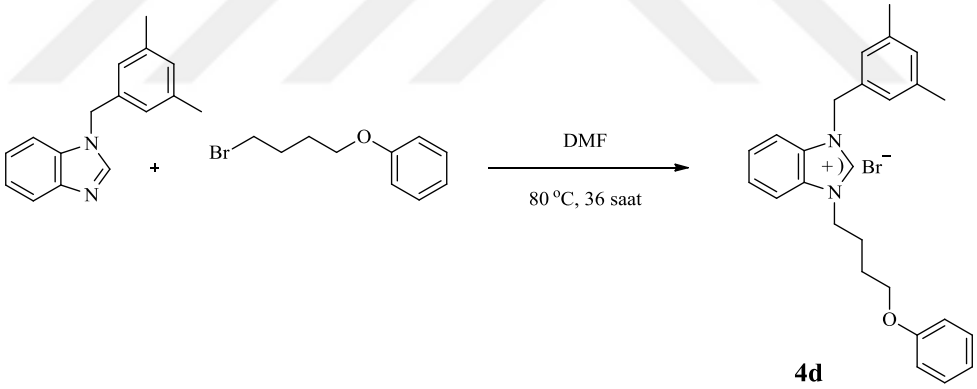
2.4.4 1,3-Bis(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4c



4c

Argon gazı altında, *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol (1 g; 3.75 mmol) ve 4-fenoksibütil bromürün (0.86 g; 3.77 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (1.72 g), e.n.: 81-82 °C, $\nu_{(CN)}$: 1559 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{31}N_2O_2Br$: Hesaplanan: C, 65.45; H, 6.31; N, 5.65. Bulunan: C, 65.47; H, 6.33; N, 5.67.

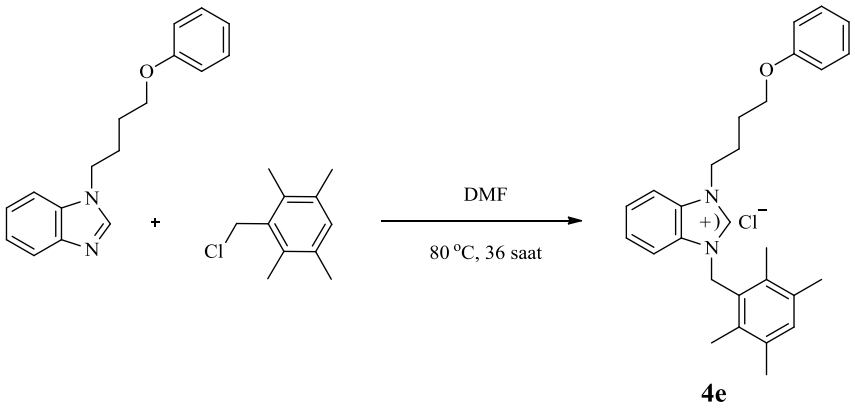
2.4.5 1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4d



4d

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [40] *N*-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol (1 g; 4.23 mmol) ve 4-fenoksibütil bromürün (0.97 g; 4.24 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89 (1.75 g), e.n.: 162-163 °C, $\nu_{(CN)}$: 1560 cm^{-1}. % Element analizi $C_{26}H_{29}N_2OBr$: Hesaplanan: C, 67.10; H, 6.28; N, 6.02. Bulunan: C, 67.12; H, 6.30; N, 6.05.

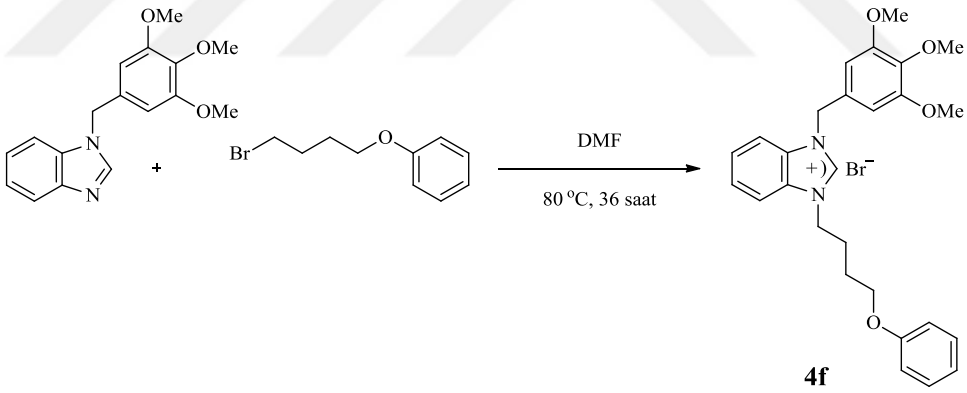
2.4.6 1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 4e



4e

Argon gazı altında, *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol (1 g; 3.75 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorürün (0.68 g; 3.75 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 79 (1.33 g), e.n.: 176-177 °C, $\nu_{(CN)}$: 1556 cm^{-1}. % Element analizi $C_{28}H_{33}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 74.90; H, 7.41; N, 6.24. Bulunan: C, 74.92; H, 7.43; N, 6.26.

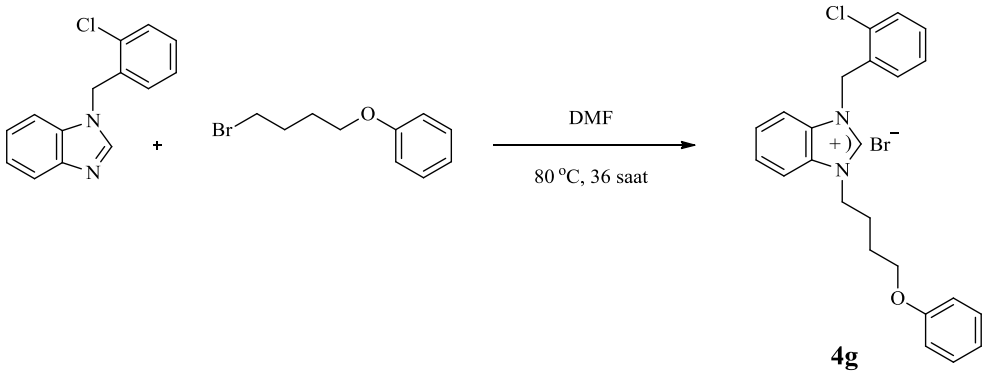
2.4.7 1-(3,4,5-Trimetoksibenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4f



4f

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [55] *N*-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol (1 g; 3.35 mmol) ve 4-fenoksibütil bromürün (0.76 g; 3.73 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 80 (1.41g), e.n.: 116-117 °C, $\nu_{(CN)}$: 1558 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{31}N_2O_4Br$: Hesaplanan: C, 61.48; H, 5.92; N, 5.31. Bulunan: C, 61.49; H, 5.93; N, 5.33.

2.4.8 1-(2-Klorobenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür, 4g

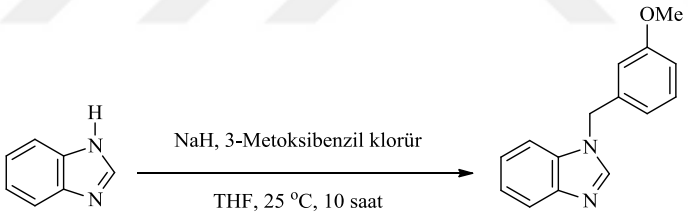


4g

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [61] *N*-(2-klorobenzil)benzimidazol (1 g; 4.12 mmol) ve 4-fenoksibütil bromürün (0.94 g; 4.12 mmol) etkileşiminden **4a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (1.61 g), e.n.: 158-159 °C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{24}H_{24}N_2OClBr$: Hesaplanan: C, 61.10; H, 5.13; N, 5.94. Bulunan: C, 61.13; H, 5.14; N, 5.95.

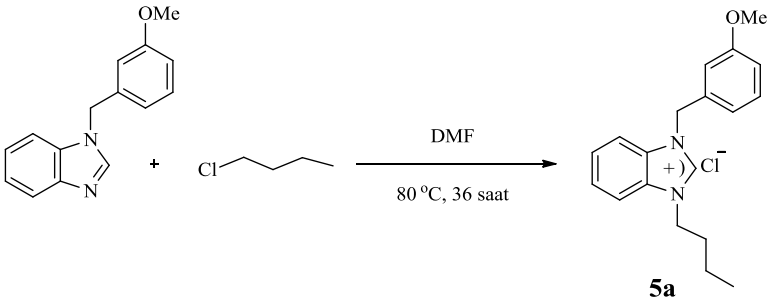
2.5 3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi

2.5.1 *N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol



Vakum altında kurutulmuş 100 mL'lik bir schlenke hekzan ile yıkanmış kuru sodyum hidrür (0.24 g / 10 mmol) eklendi. Üzerine kuru THF (25 mL) ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında bir müddet karıştırıldı. Daha sonra benzimidazol (1.18 g / 10 mmol) kısım kısım ilave edildi. Çözeltiye 3-metoksibenzil klorür (1.57 g / 10 mmol) eklendi ve karışım gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakumda uzaklaştırılarak CH_2Cl_2 (25 mL) ilave edidi. Çözünmeyen NaCl tuzunu uzaklaştırmak için çözelti filtreden süzüldü. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 78 (1.85 g), e.n.: 62-63 °C.

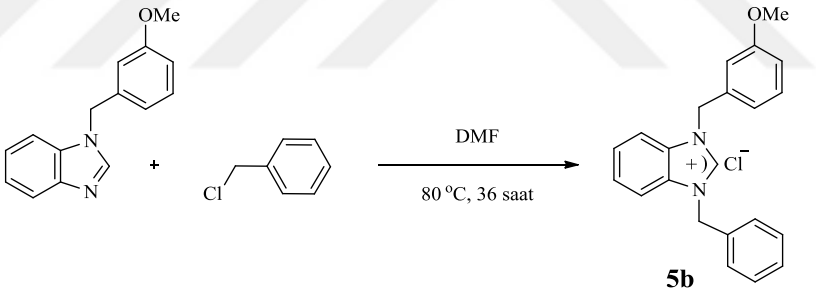
2.5.2 1-(3-Metoksibenzil)-3-(*n*-bütil)benzimidazolyum klorür, 5a



5a

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1 g; 4.2 mmol) kuru DMF'de (3 mL) çözüldü ve üzerine *n*-bütil klorür (0.38 g; 4.13 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 ºC'de 36 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ham ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 79 (1.1 g), e.n.: 102-103 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1560 cm^{-1}. % Element analizi $C_{19}H_{23}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 68.97; H, 7.01; N, 8.47. Bulunan: C, 68.96; H, 7.03; N, 8.49.

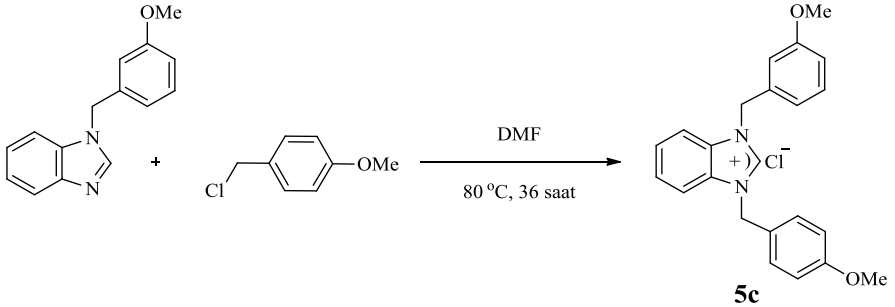
2.5.3 1-(3-Metoksibenzil)-3-(benzil)benzimidazolyum klorür, 5b



5b

Argon gazı altında, *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1 g; 4.2 mmol) ve benzil klorür (0.53 g; 4.2 mmol) etkileşiminden **5a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (1.3 g), e.n.: 131-132 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{22}H_{21}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 72.42; H, 5.80; N, 7.68. Bulunan: C, 72.45; H, 5.83; N, 7.70.

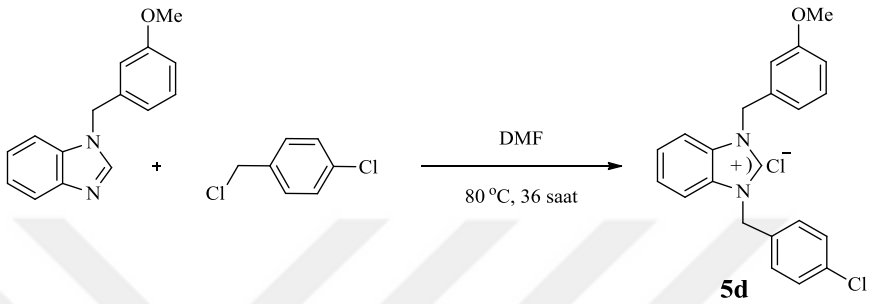
2.5.4 1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 5c



5c

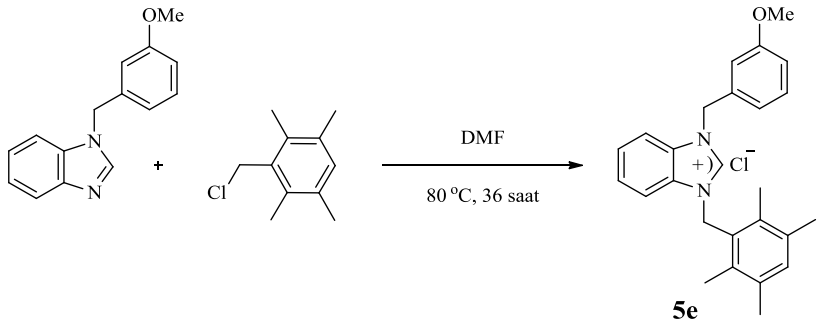
Argon gazı altında, *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1 g; 4.2 mmol) ve 4-metoksibenzil klorür (0.65 g; 4.16 mmol) etkileşiminden **5a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 75 (1.2 g), e.n.: 190-191 °C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{23}H_{23}N_2O_2Cl$: Hesaplanan: C, 69.95; H, 5.87; N, 7.09. Bulunan: C, 69.97; H, 5.88; N, 7.11.

2.5.5 1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür, 5d



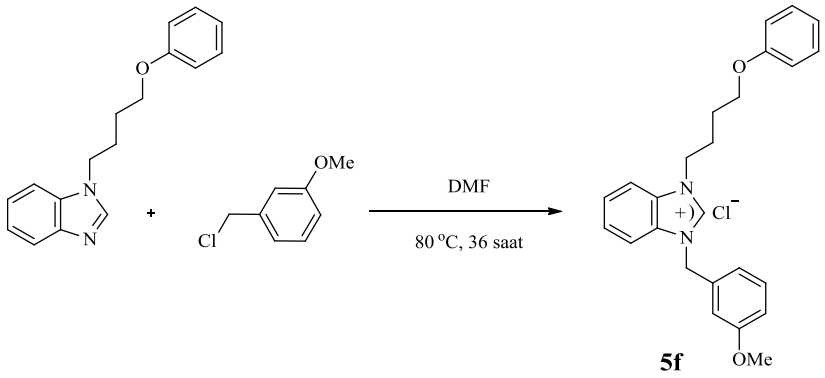
Argon gazı altında, *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1 g; 4.2 mmol) ve 4-klorobenzil klorür (0.67 g; 4.18 mmol) etkileşiminden **5a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 65 (1.1 g), e.n.: 126-127 °C, $\nu_{(CN)}$: 1558 cm^{-1}. % Element analizi $C_{22}H_{20}N_2OCl_2$: Hesaplanan: C, 66.17; H, 5.05; N, 7.02. Bulunan: C, 66.19; H, 5.08; N, 7.05.

2.5.6 1-(3-Metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür, 5e



Argon gazı altında, *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol (1 g; 4.2 mmol) ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil klorür (0.76 g; 4.17 mmol) etkileşiminden **5a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 93 (1.64 g), e.n.: 195-196 °C, $\nu_{(CN)}$: 1558 cm^{-1}. % Element analizi $C_{26}H_{29}N_2OCl$: Hesaplanan: C, 74.18; H, 6.94; N, 6.65. Bulunan: C, 74.20; H, 6.95; N, 6.67.

2.5.7 1-(4-Fenoksibütil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 5f

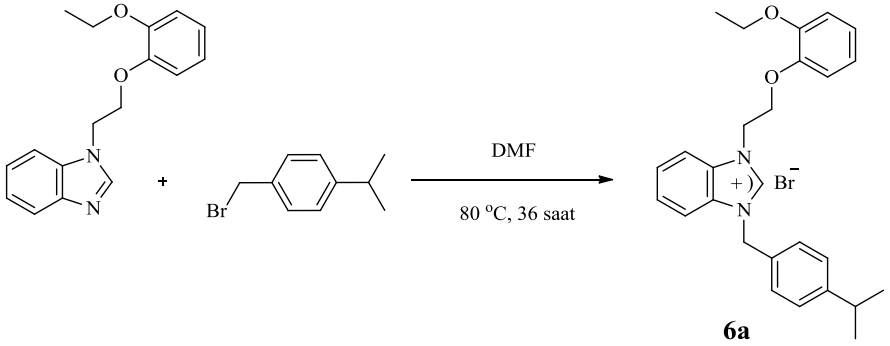


Argon gazı altında, *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol (1 g; 3.75 mmol) ve 3-metoksibenzil klorürün (0.59 g; 3.75 mmol) etkileşiminden **5a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 82 (1.31 g), e.n.: 141-142 °C, $\nu_{(CN)}$: 1563 cm^{-1}. % Element analizi $C_{25}H_{27}N_2O_2Cl$: Hesaplanan: C, 70.99; H, 6.43; N, 6.62. Bulunan: C, 71.02; H, 6.44; N, 6.63.

2.6 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi

2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezinde kullanılan bazı *N*-alkilbenzimidazol bileşikleri literatüre uygun olarak hazırlanmıştır [40,54,55,61].

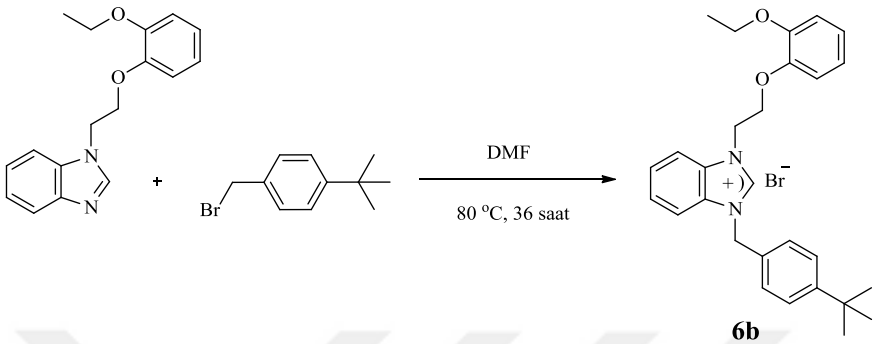
2.6.1 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)benzimidazolyum bromür, 6a



Argon gazı altında, *N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol (1.14 g; 4.06 mmol) kuru DMF'de (3 mL) çözüldü ve üzerine 4-izopropilbenzil bromür (0.86 g; 4.06 mmol) ilave edildi. Çözelti 80 °C'de 36 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözeltiye dietil eter (15 mL) eklenerek oluşan tuz çöktürüldü. Çöken tuz filtreden süzülüp dietil eter ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Ham ürün etil alkol / Et_2O karışımında (1:2)

kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 94 (1.89 g), e.n.: 167-168 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$: 1557 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{31}N_2O_2Br$: Hesaplanan: C, 65.45; H, 6.31; N, 5.65. Bulunan: C, 65.78; H, 6.42; N, 5.79.

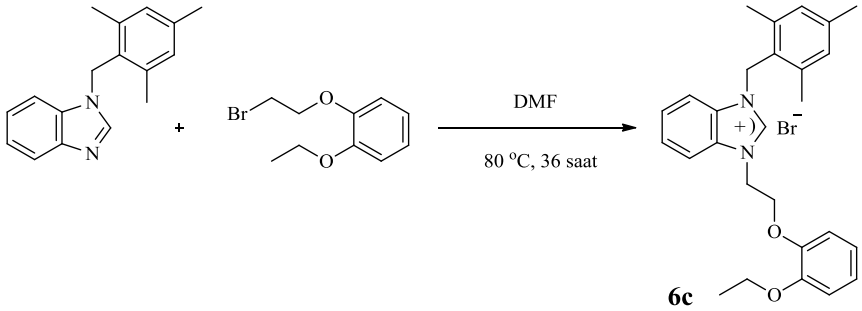
2.6.2 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür, 6b



6b

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [55] *N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol (0.96 g; 3.41 mmol) ve 4-(*ter*)-bütilbenzil bromürün (0.77 g; 3.41 mmol) etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 89.6 (1.56 g), e.n.: 171-172 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$: 1554 cm^{-1}. % Element analizi $C_{28}H_{33}N_2O_2Br$: Hesaplanan: C, 66.01; H, 6.53; N, 5.50. Bulunan: C, 66.48; H, 6.56; N, 5.61.

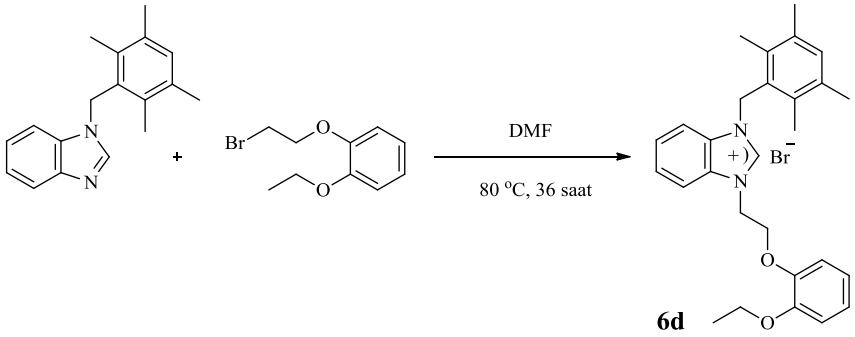
2.6.3 1-(2,4,6-Trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6c



6c

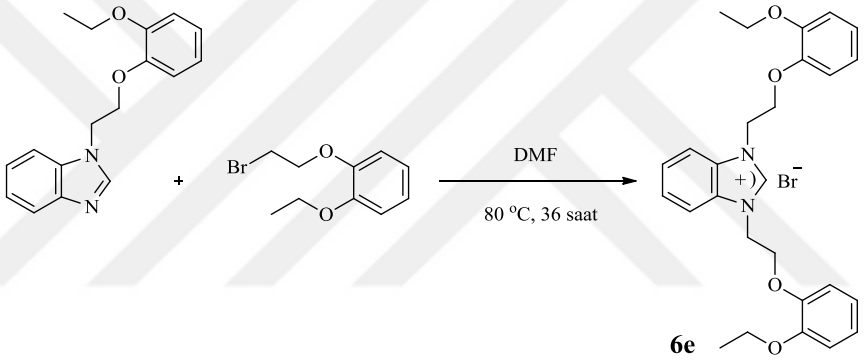
Argon gazı altında, *N*-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol ve 2-(2-etoksifenoksi)-etil bromürün etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [55].

2.6.4 1-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6d



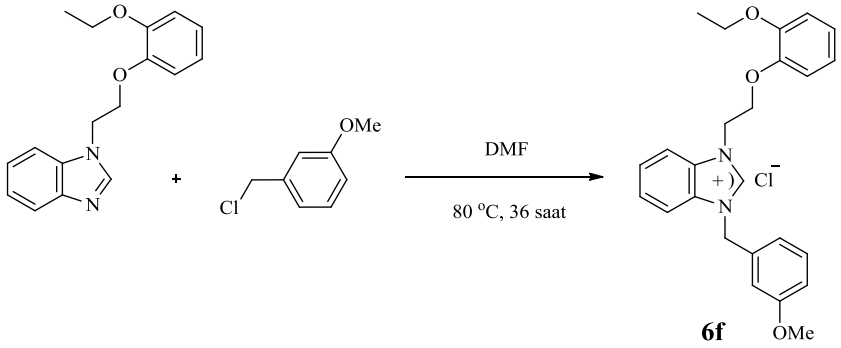
Argon gazı altında, *N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol ve 2-(2-etoksifenoksi)etil bromürün etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [55].

2.6.5 1,3-Bis(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6e



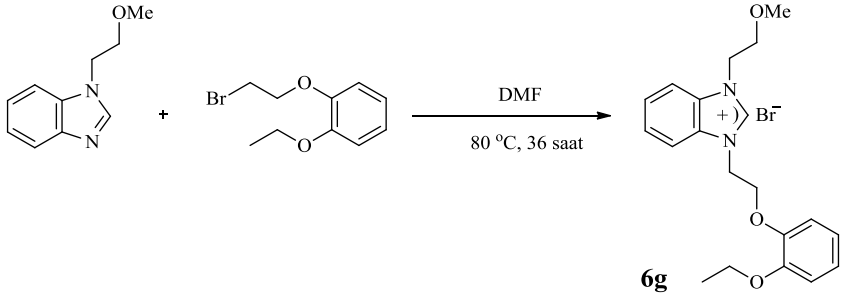
Argon gazı altında, *N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol ve 2-(2-etoksifenoksi)etil bromürün etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [55].

2.6.6 1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür, 6f



Argon gazı altında, *N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol ve 3-metoksibenzil klorürün etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [55].

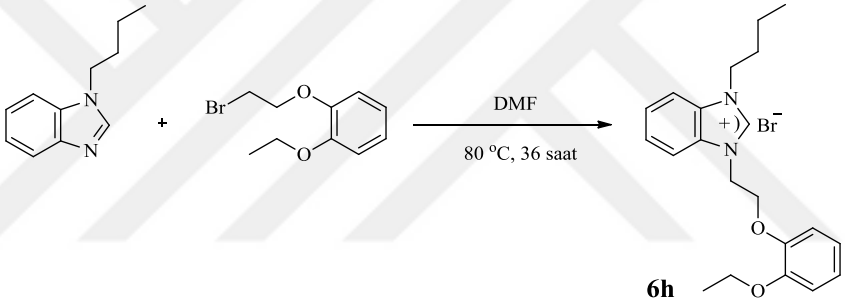
2.6.7 1-(2-Metoksietil)-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6g



6g

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [40] *N*-(metoksietil)benzimidazol (0.82 g; 4.64 mmol) ve 2-(2-etoksifenoksi)etil bromürün (1.13 g; 4.64 mmol) etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 68 (1.33 g), e.n.: 98-99 °C, $\nu_{(CN)}$: 1549 cm^{-1}. % Element analizi $C_{20}H_{25}N_2O_3Br$: Hesaplanan: C, 57.01; H, 5.98; N, 6.65. Bulunan: 57.42; H, 5.87; N, 6.69.

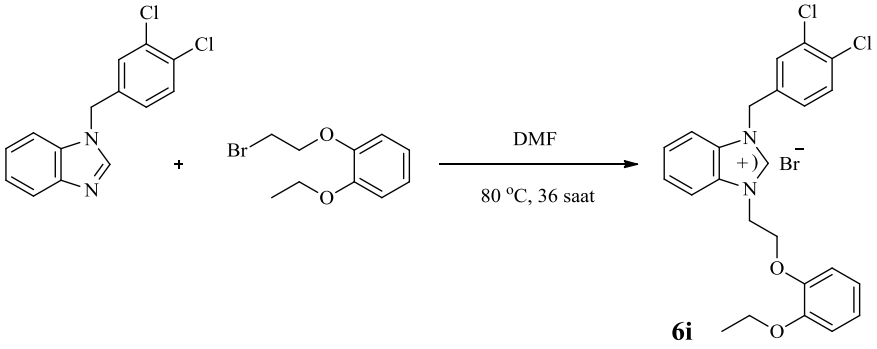
2.6.8 1-(*n*-Bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6h



6h

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [54] *N*-(bütil)-benzimidazol (0.92 g; 5.30 mmol) ve 2-(2-etoksifenoksi)etil bromürün (1.29 g; 5.30 mmol) etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 94 (2.09 g), e.n.: 129-130 °C, $\nu_{(CN)}$: 1564 cm^{-1}. % Element analizi $C_{21}H_{27}N_2O_2Br$: Hesaplanan: C, 60.15; H, 6.49; N, 6.68. Bulunan: C, 60.22; H, 6.57; N, 6.79.

2.6.9 1-(3,4-Diklorobenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür, 6i

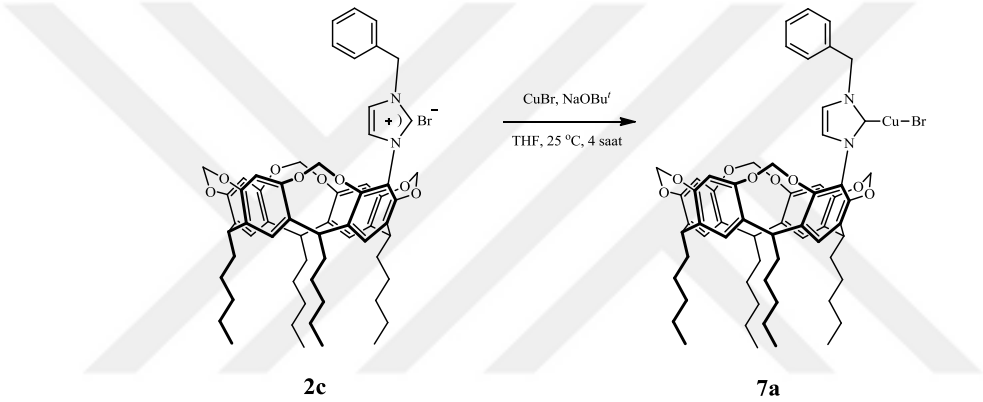


6i

Argon gazı altında, literatüre uygun olarak hazırlanan [61] *N*-(3,4-diklorobenzil)benzimidazol (1 g; 3.62 mmol) ve 2-(2-etoksifenoksi)etil bromürün (0.88 g; 3.60 mmol) etkileşiminden **6a** tuzuna benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 92 (1.73 g), e.n.: 163-164 ^{o}C, $\nu_{(CN)}$: 1562 cm^{-1}. % Element analizi $C_{24}H_{23}N_2O_2Cl_2Br$: Hesaplanan: C, 55.19; H, 4.44; N, 5.36. Bulunan: C, 55.21; H, 4.46; N, 5.38.

2.7 Resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC komplekslerinin sentezi

2.7.1 Bromo-[2-{4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil-resorsin[4]aren-5-il}-5-benzilimidazol-2-iliden]bakır(I), 7a

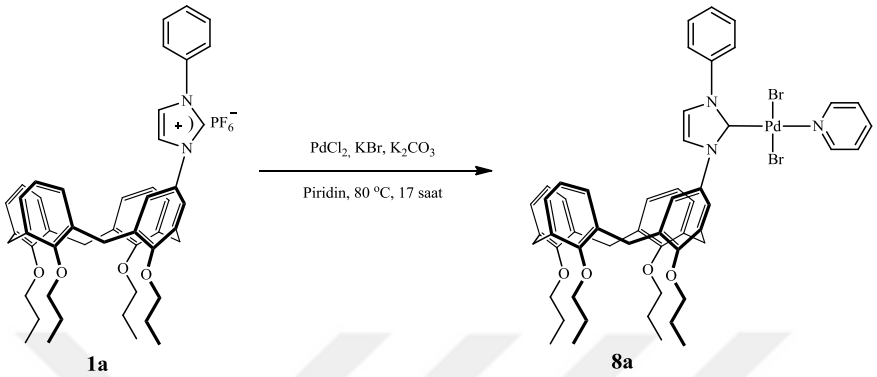


2c **7a**

Argon gazı altında 50 mL'lik bir schleke resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**2c**) (0.3 g; 0.28 mmol), CuBr (0.041 g; 0.28 mmol) ve NaOBu^t (0.027 g, 0.28 mmol) eklendi ve üzerine kuru THF (10 mL) ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım selit üzerinden süzüldü ve tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (MeOH / CH_2Cl_2, 5:95 *v/v*). Ürün CH_2Cl_2 / diizopropil eter karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 38 (0.12 g). % Element analizi $C_{62}H_{72}BrCuN_2O_8 \cdot i Pr_2O$ (M_r = 1116.69 + 60.09): Hesaplanan: C: 66.34, H: 6.85, N: 2.38; Bulunan: C: 66.42, H: 6.91, N: 2.18. MS (ESI-TOF): *m*/*z* = 1076.48 $[M\text{-}Br + CH_3CN]^+$ (beklenen izotopik profil).

2.8 Kaliks[4]aren ve Resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin sentezi

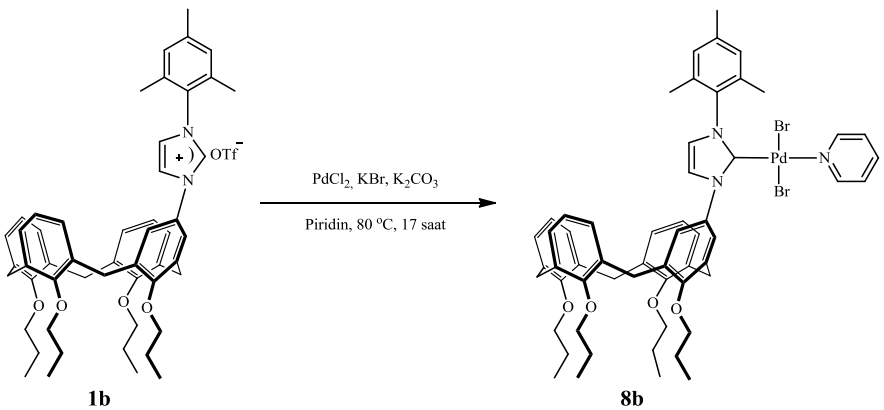
2.8.1 Dibromo-{5-[3-fenil-imidazol-2-iliden-1-il]-25,26,27,28-tetrapropoksikaliks-[4]aren}(piridin)palladyum(II), 8a



1a **8a**

Argon gazı altında bir schlenk içerisine K_2CO_3 (0.157 g, 1.14 mmol), kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**1a**) (0.2 g, 0.23 mmol), $PdCl_2$ (0.060 g, 0.34 mmol) ve KBr (0.540 g, 4.53 mmol) eklendi ve ardından 5 mL piridin ilave edilerek 80 ^oC'de 17 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti selit üzerinden süzüldü. Daha sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, etil asetat). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 46 (0.112 g). Element analizi $C_{54}H_{59}N_2O_4N_3PdBr_2$ (M_r = 1080.29): Hesaplanan: C: 60.04, H: 5.50, N: 3.89; Bulunan: C: 60.18, H: 6.08, N: 3.71. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 1078.20 $[M + H]^+$ (beklenen izotopik profil).

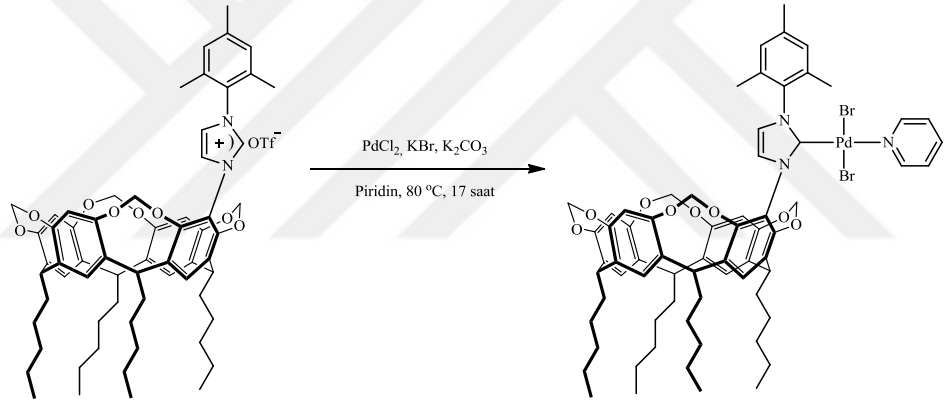
2.8.2 Dibromo-{5-[3-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-iliden-1-il]-25,26,27,28-tetra-propoksikaliks[4]aren}(piridin)palladyum(II), 8b



1b **8b**

Argon gazı altında bir schlenk içerisine K_2CO_3 (0.149 g, 1.08 mmol), kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**1b**) (0.2 g, 0.216 mmol), $PdCl_2$ (0.057 g, 0.32 mmol) ve KBr (0.514 g, 4.32 mmol) eklendi ve ardından 5 mL piridin ilave edilerek 80 ºC'de 17 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti selit üzerinden süzüldü. Daha sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, etil asetat). Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 31 (0.075 g). Element analizi $C_{57}H_{65}N_2O_4N_3PdBr_2$ (M_r = 1122.37): Hesaplanan: C: 61.00, H: 5.84, N: 3.74; Bulunan: C: 61.14, H: 5.91, N: 3.54. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 1120.24 $[M + H]^+$ (beklenen izotopik profil).

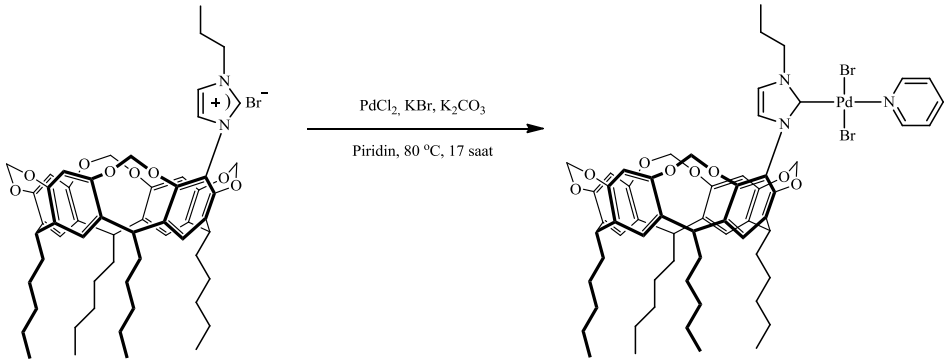
2.8.3 Dibromo-{5-[3-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-iliden-1-il]-4(24),6(10),12(16),-18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin)-palladyum(II), 8c



2b **8c**

Argon gazı altında bir schlenk içerisine K_2CO_3 (0.180 g, 1.30 mmol), resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**2b**) (0.3 g, 0.26 mmol), $PdCl_2$ (0.069 g, 0.39 mmol) ve KBr (0.620 g, 5.21 mmol) eklendi ve ardından 5 mL piridin ilave edilerek 80 ºC'de 17 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti selit üzerinden süzüldü. Daha sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (SiO_2, etil asetat). Ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 43 (0.151 g). Element analizi $C_{69}H_{81}N_3O_8PdBr_2$ (M_r = 1270.53): Hesaplanan: C: 61.54 H: 6.06, N: 3.12; Bulunan: C: 61.66, H: 6.19, N: 2.98. MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 1268.44 $[M - Py]^+$, 1228.43 $[M - Br - Py + MeCN]^+$ (beklenen izotopik profil).

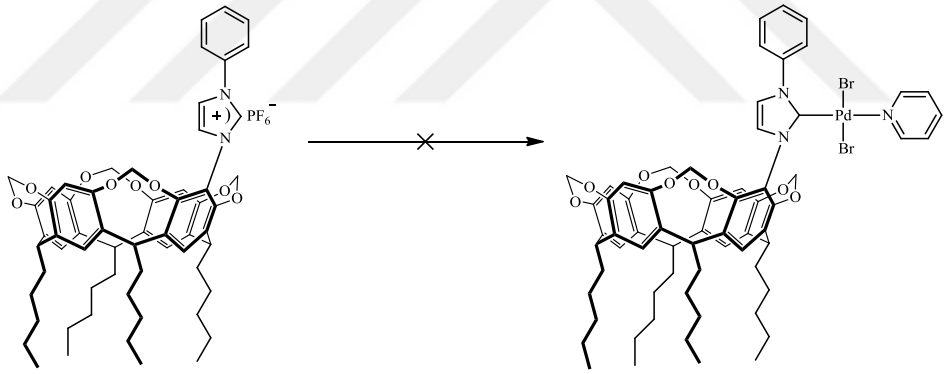
2.8.4 Dibromo-{5-[3-(*n*-propil)-imidazol-2-iliden-1-il]-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin)palladyum(II), 8d



2g **8d**

Resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**2g**) ve $PdCl_2$'nin etkileşiminden **8a** kompleksine benzer şekilde literatüre uygun olarak sentezlendi [175].

2.8.5 Dibromo-{5-[3-fenil-imidazol-2-iliden-1-il]-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetra-metilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}(piridin)palladyum(II)

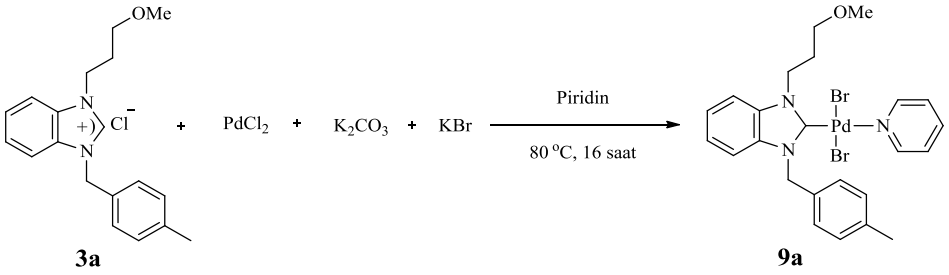


2a

Argon gazı altında bir schlenk içerisine K_2CO_3 (0.187 g, 1.36 mmol), resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzu (**2a**) (0.3 g, 0.27 mmol), $PdCl_2$ (0.072 g, 0.41 mmol) ve KBr (0.646 g, 5.43 mmol) eklendi ve ardından 5 mL piridin ilave edilerek 80 ^oC'de 17 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti selit üzerinden süzüldü. Daha sonra tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürünün ^1H NMR'ı alınarak incelendiğinde ve kompleksin oluşmadığı gözlendi.

2.9 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin sentezi

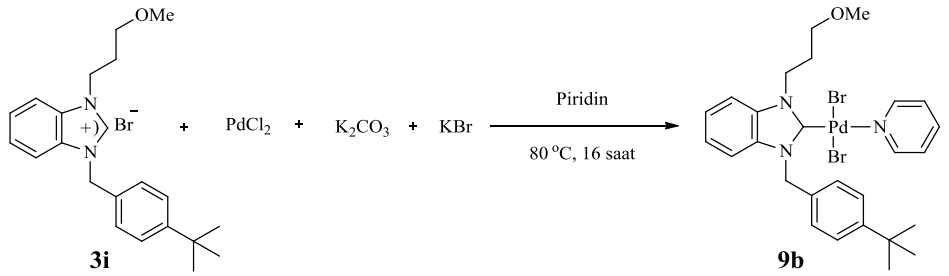
2.9.1 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin) palladyum(II), 9a



3a **9a**

Argon gazı altında, 1-(3-metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3a**) (0.35 g; 1.0 mmol), $PdCl_2$ (0.19 g; 1.1 mmol), K_2CO_3 (0.69 g; 5.0 mmol), KBr (0.12 g; 10 mmol) ve piridin (3 mL) bir schlenke eklendi. Karışım 80 ^oC'de 16 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda çözelti selit üzerinden süzüldü ve tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Katı kısım *n*-pentan ile (3 x 5 mL) yıkandı. Ham ürün CH_2Cl_2 / *n*-pentan karışımda (1:2) kristallendirildi. Verim: % 54 (0.12 g), e.n.: 79-80 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1408 cm^{-1}. % Element analizi $C_{24}H_{27}Br_2N_3OPd$: Hesaplanan: C, 45.06; H, 4.25; N, 6.57. Bulunan: C, 45.08; H, 4.27; N, 6.59.

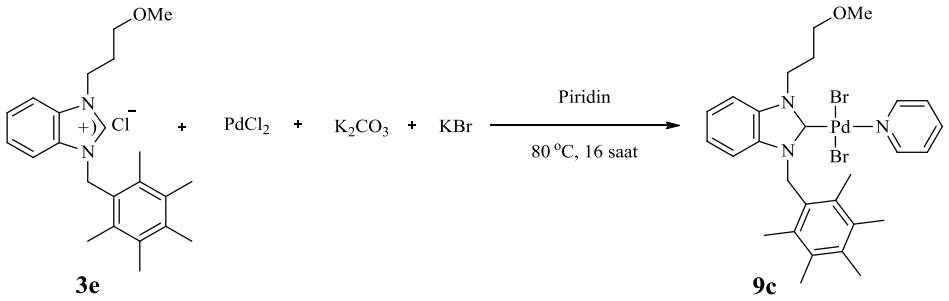
2.9.2 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 9b



3i **9b**

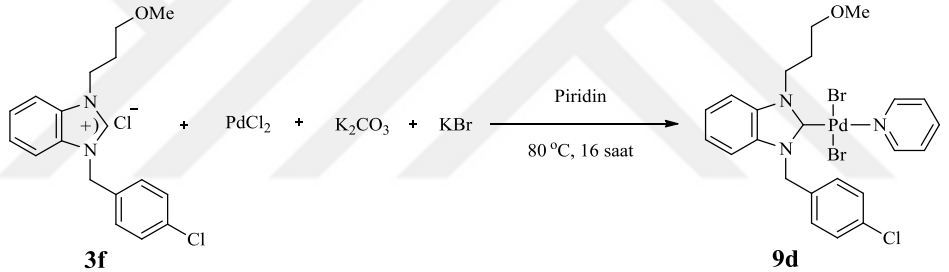
1-(3-Metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür (**3i**) (0.38 g; 0.91 mmol) ve $PdCl_2$ (0.18 g; 1.0 mmol) etkileşiminden **9a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 74 (0.19 g), e.n.: 109-110 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1408 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{33}Br_2N_3OPd$: Hesaplanan: C, 47.56; H, 4.88; N, 6.16. Bulunan: C, 47.60; H, 4.92; N, 6.19.

2.9.3 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 9c



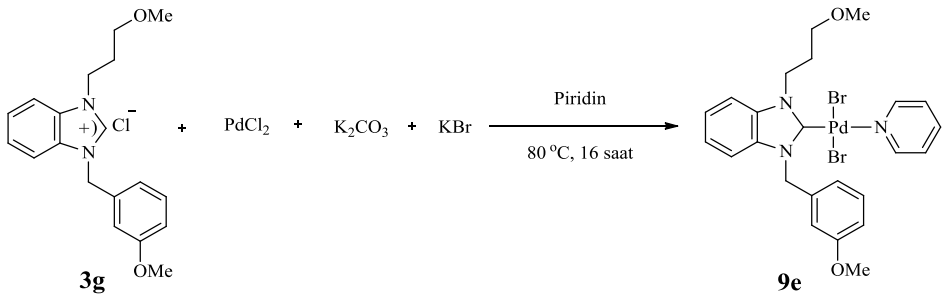
1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3e**) (0.49 g; 1.3 mmol) ve $PdCl_2$ (0.25 g; 1.4 mmol) etkileşiminden **9a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 63 (0.21 g), e.n.: 204-205 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1425 cm^{-1}. % Element analizi $C_{28}H_{35}Br_2N_3OPd$: Hesaplanan: C, 48.33; H, 5.07; N, 6.04. Bulunan: C, 48.34; H, 5.07; N, 6.09.

2.9.4 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(4-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden](piridin) palladyum(II), 9d



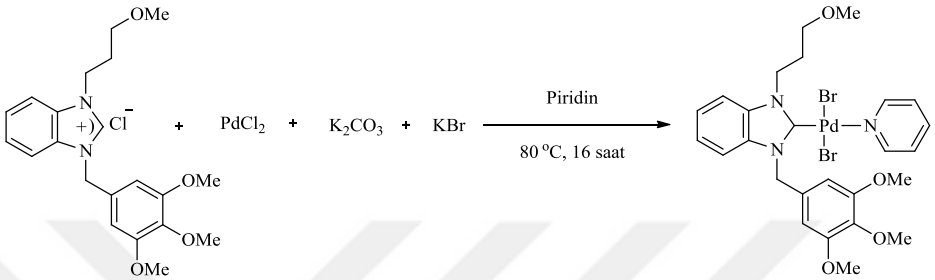
1-(3-Metoksipropil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür (**3f**) (0.35 g; 1.0 mmol) ve $PdCl_2$ (0.19 g; 1.1 mmol) etkileşiminden **9a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 44 (0.10 g), e.n.: 92-93 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1405 cm^{-1}. % Element analizi $C_{23}H_{24}Br_2ClN_3OPd$: Hesaplanan: C, 41.85; H, 3.66; N, 6.37. Bulunan: C, 41.87; H, 3.72; N, 6.39.

2.9.5 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 9e



1-(3-Metoksipropil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür (**3g**) (0.29 g; 0.83 mmol) ve $PdCl_2$ (0.16 g; 0.91 mmol) etkileşiminden **9a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 94 (0.18 g), e.n.: 138-139 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1412 cm^{-1}. % Element analizi $C_{24}H_{27}Br_2N_3O_2Pd$: Hesaplanan: C, 43.96; H, 4.15; N, 6.41. Bulunan: C, 43.95; H, 4.15; N, 6.40.

2.9.6 Dibromo[1-(3-metoksipropil)-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] (piridin)palladyum(II), 9f

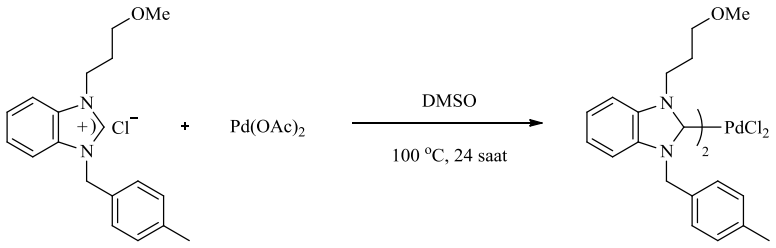


3h **9f**

1-(3-Metoksipropil)-3-(3,4,5-trimetoksibenzil)benzimidazolyum klorür (**3h**) (0.46 g; 0.88 mmol) ve $PdCl_2$ (0.17 g; 0.96 mmol) etkileşiminden **9a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 78 (0.26 g), e.n.: 176-177 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1410 cm^{-1}. % Element analizi $C_{26}H_{31}Br_2N_3O_4Pd$: Hesaplanan: C, 43.63; H, 4.37; N, 5.87. Bulunan: C, 43.68; H, 4.42; N, 5.91.

2.10 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi

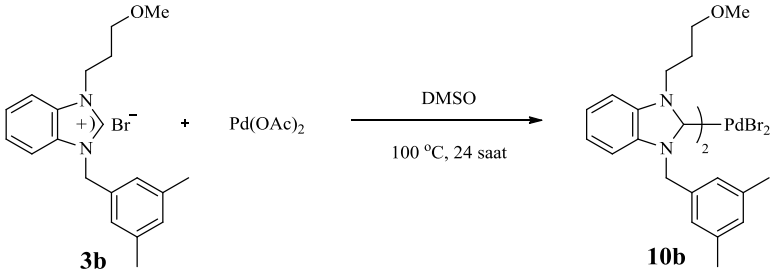
2.10.1 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 10a



3a **10a**

Argon gazı altında, 1-(3-Metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3a**) (0.30 g; 0.90 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.101 g; 0.45 mmol) ve DMSO (3 mL) bir schlenke eklendi. Karışım 100 ^oC'de 24 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımda (1:2) kristallendirildi. Verim: % 73 (0.253 g), e.n.: 278-280 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1405 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 59.57; H, 5.79; N, 7.31. Bulunan: C, 59.67; H, 5.83; N, 7.38.

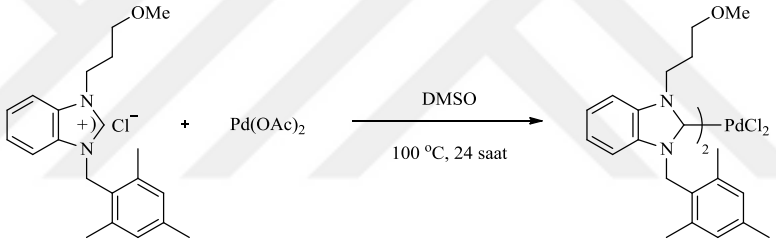
2.10.2 Dibromo-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 10b



3b **10b**

1-(3-Metoksipropil)-3-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazolyum bromür (**3b**) (0.30 g; 0.77 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.087 g; 0.39 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 63 (0.214 g), e.n.: 208-210 °C, $\nu_{(CN)}$: 1405 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 54.40; H, 5.48; N, 6.34. Bulunan: C, 54.45; H, 5.53; N, 6.36.

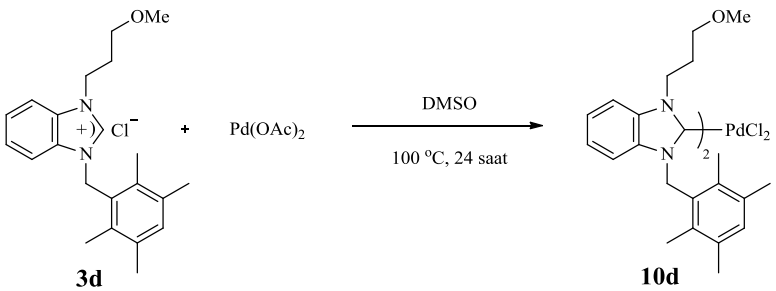
2.10.3 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 10c



3c **10c**

1-(3-Metoksipropil)-3-(2,4,6-trimetilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3c**) (0.30 g; 0.83 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.094 g; 0.42 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 52 (0.178 g), e.n.: 254-256 °C, $\nu_{(CN)}$: 1403 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 61.35; H, 6.37; N, 6.81. Bulunan: C, 61.95; H, 6.73; N, 7.01.

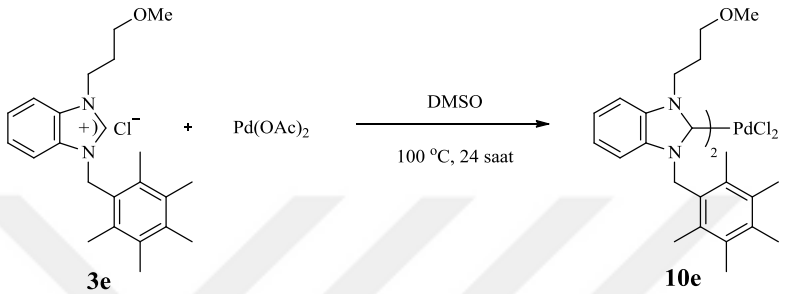
2.10.4 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 10d



3d **10d**

1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3d**) (0.30 g; 0.80 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.090 g; 0.40 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 43 (0.147 g), e.n.: >300 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1384 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 62.15; H, 6.64; N, 6.59. Bulunan: C, 62.51; H, 6.71; N, 6.70.

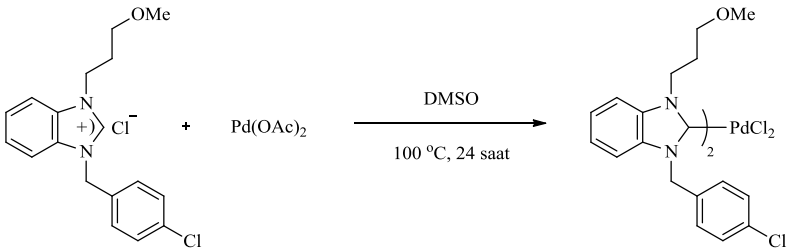
2.10.5 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 10e



3e **10e**

1-(3-Metoksipropil)-3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3e**) (0.30 g; 0.77 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.087 g; 0.39 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 78 (0.265 g), e.n.: >300 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1398 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 62.90; H, 6.89; N, 6.38. Bulunan: C, 62.98; H, 6.96; N, 6.46.

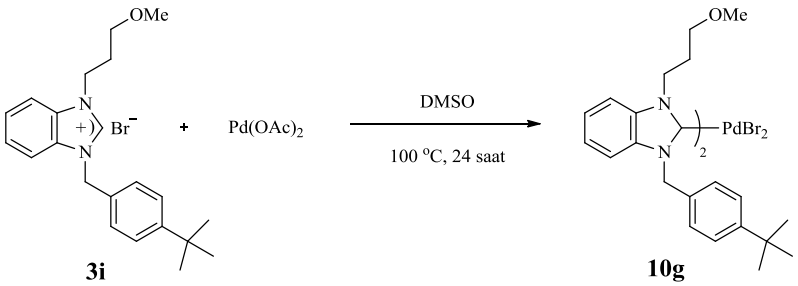
2.10.6 Dikloro-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 10f



3f **10f**

1-(3-metoksipropil)-3-(4-metilbenzil)benzimidazolyum klorür (**3f**) (0.30 g; 0.85 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.095 g; 0.42 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 61 (0.208 g), e.n.: 228-230 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1391 cm^{-1}. % Element analizi $C_{36}H_{38}Cl_4N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 53.58; H, 4.75; N, 6.94. Bulunan: C, 53.59; H, 4.76; N, 6.96.

2.10.7 Dibromo-bis[1-(3-metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 10g

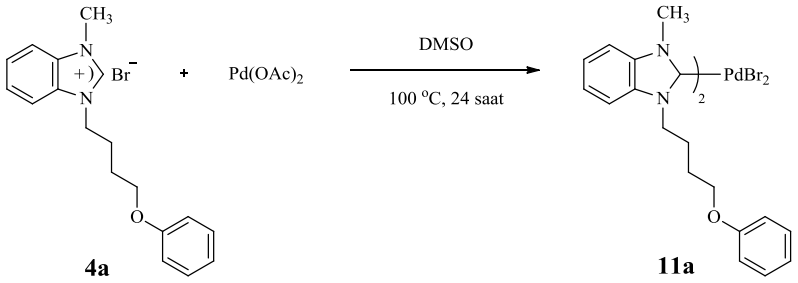


3i 10g

1-(3-Metoksipropil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür (**3i**) (0.30 g; 0.72 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.081 g; 0.36 mmol) etkileşiminden **10a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 66 (0.223 g), e.n.: 250-252 °C, $\nu_{(CN)}$: 1409 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{52}Cl_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 56.27; H, 6.01; N, 5.97. Bulunan: C, 56.38; H, 6.16; N, 6.06.

2.11 4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi

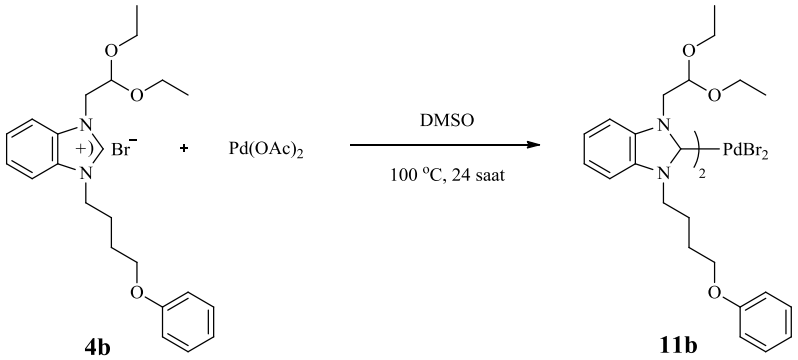
2.11.1 Dibromo-bis[1-(metil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 11a



4a 11a

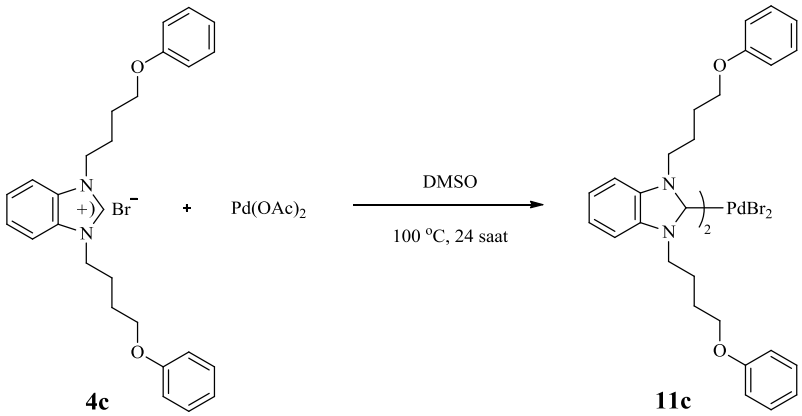
Argon gazı altında, 1-(metil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür (**4a**) (0.30 g; 0.83 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.93 g; 0.41 mmol) bir schlenke eklendi ve üzerine DMSO (3 mL) ilave edildi. Karışım 100 °C'de 24 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımda (1:2) kristallendirildi. Verim: % 50 (0.17 g), e.n.: 190-192 °C, $\nu_{(CN)}$: 1404 cm^{-1}. % Element analizi $C_{36}H_{40}Br_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 52.29; H, 4.88; N, 6.78. Bulunan: C, 52.31; H, 4.90; N, 6.79.

2.11.2 Dibromo-bis[1-(2,2-dietoksietil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 11b



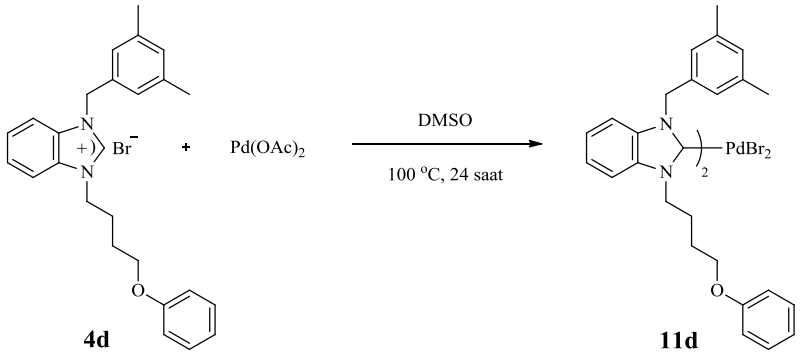
1-(2,2-Dietoksietil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür (**4b**) (0.30 g; 0.64 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.071 g; 0.32 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 46 (0.15 g), e.n.: 155-157 °C, $\nu_{(CN)}$: 1407 cm^{-1}. % Element analizi $C_{46}H_{60}Br_2N_4O_6Pd$: Hesaplanan: C, 53.58; H, 5.86; N, 5.43. Bulunan: C, 53.60; H, 5.87; N, 5.45.

2.11.3 Dibromo-bis[1,3-di(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 11c



1,3-bis(4-fenoksibütil))benzimidazolyum bromür (**4c**) (0.30 g; 0.60 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.67 g; 0.30 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 69 (0.23 g), e.n.: 171-173 °C, $\nu_{(CN)}$: 1407 cm^{-1}. % Element analizi $C_{54}H_{60}Br_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 59.21; H, 5.52; N, 5.12. Bulunan: C, 59.23; H, 5.55; N, 5.14.

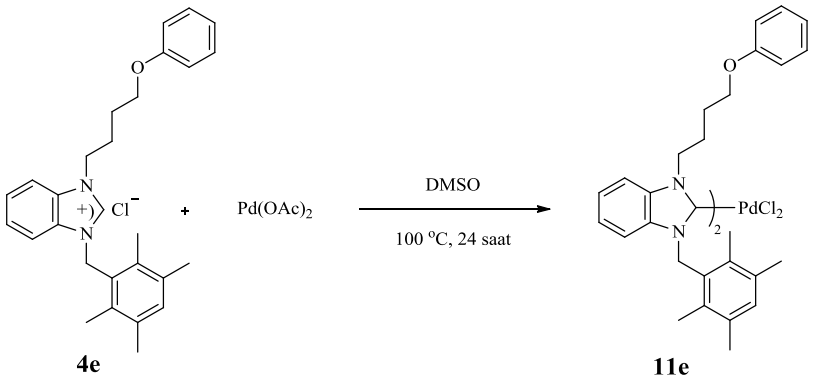
2.11.4 Dibromo-bis[1-(3,5-dimetilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 11d



4d 11d

1-(3,5-Dimetilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür (**4d**) (0.30 g; 0.64 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.071 g; 0.32 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 46 (0.15 g), e.n.: 241-243 °C, $\nu_{(CN)}$: 1404 cm^{-1}. % Element analizi $C_{52}H_{56}Br_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 60.33; H, 5.45; N, 5.41. Bulunan: C, 60.35; H, 5.47; N, 5.43.

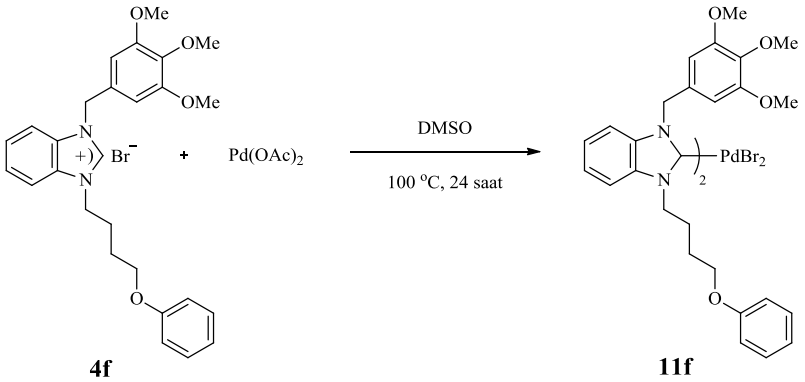
2.11.5 Dikloro-bis[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 11e



4e 11e

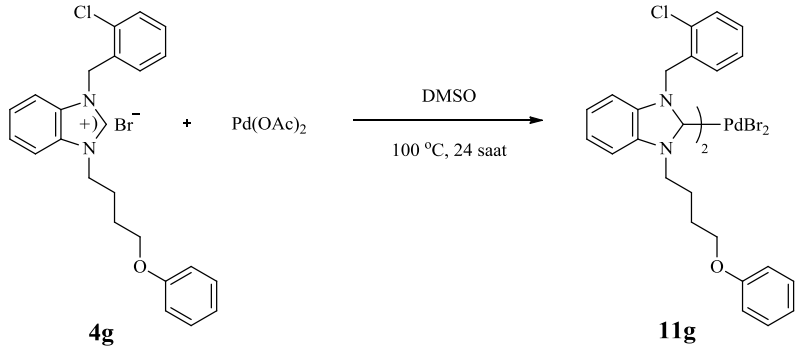
1-(4-Fenoksibütil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**4e**) (0.30 g; 0.67 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.077 g; 0.34 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 55 (0.185 g), e.n.: 128-130 °C, $\nu_{(CN)}$: 1395 cm^{-1}. % Element analizi $C_{56}H_{64}Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 67.09; H, 6.43; N, 5.59. Bulunan: C, 67.15; H, 6.48; N, 5.62.

2.11.6 Dibromo-bis[1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 11f



1-(3,4,5-Trimetoksibenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür (**4f**) (0.30 g; 0.56 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.062 g; 0.28 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 48 (0.155 g), e.n.: 214-216 °C, $\nu_{(CN)}$: 1411 cm^{-1}. % Element analizi $C_{54}H_{60}Br_2N_4O_8Pd$: Hesaplanan: C, 55.95; H, 5.22; N, 4.83. Bulunan: C, 55.97; H, 5.23; N, 4.85.

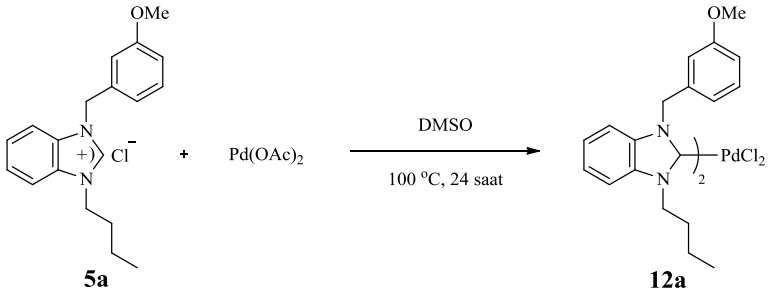
2.11.7 Dibromo-bis[1-(2-klorobenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 11g



1-(2-Klorobenzil)-3-(4-fenoksibütil)benzimidazolyum bromür (**4g**) (0.30 g; 0.64 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.071 g; 0.32 mmol) etkileşiminden **11a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 46 (0.153 g), e.n.: 138-140 °C, $\nu_{(CN)}$: 1409 cm^{-1}. % Element analizi $C_{48}H_{46}Br_2Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 55.01; H, 4.42; N, 5.35. Bulunan: C, 55.03; H, 4.45; N, 5.37.

2.12 3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin sentezi

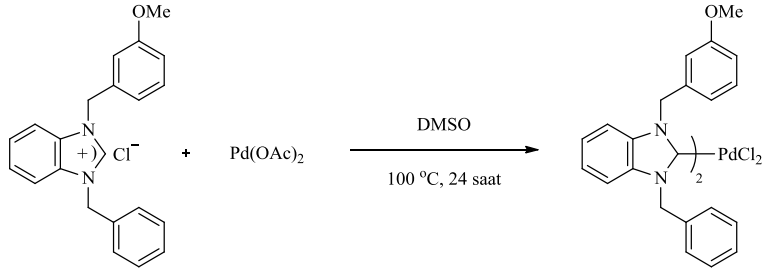
2.12.1 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(*n*-bütil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 12a



5a **12a**

Argon gazı altında, 1-(3-metoksibenzil)-3-(*n*-bütil)benzimidazolyum klorür (**5a**) (0.30 g; 0.90 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.051 g; 0.45 mmol) bir schlenke eklendi ve üzerine DMSO (3 mL) ilave edildi. Karışım 100 ºC'de 24 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımda (1:2) kristallendirildi. Verim: % 53 (0.182 g), e.n.: 148-150 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1403 cm^{-1}. % Element analizi $C_{38}H_{44}Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 59.57; H, 5.79; N, 7.31. Bulunan: C, 59.59; H, 5.80; N, 7.33.

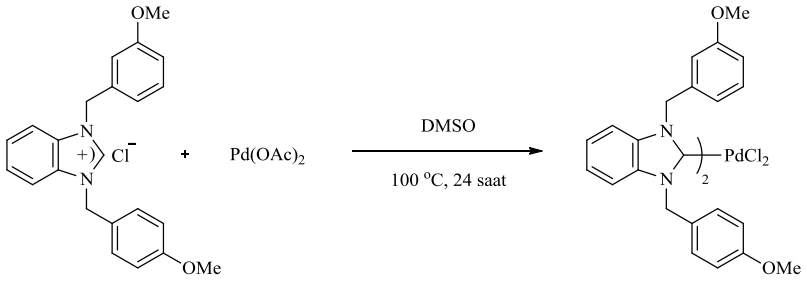
2.12.2 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(benzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 12b



5b **12b**

1-(3-Metoksibenzil)-3-(benzil)benzimidazolyum klorür (**5b**) (0.30 g; 0.82 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.091 g; 0.41 mmol) etkileşiminden **12a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 59 (0.201 g), e.n.: 150-152 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1406 cm^{-1}. % Element analizi $C_{44}H_{40}Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 63.36; H, 4.83; N, 6.72. Bulunan: C, 63.38; H, 4.85; N, 6.75.

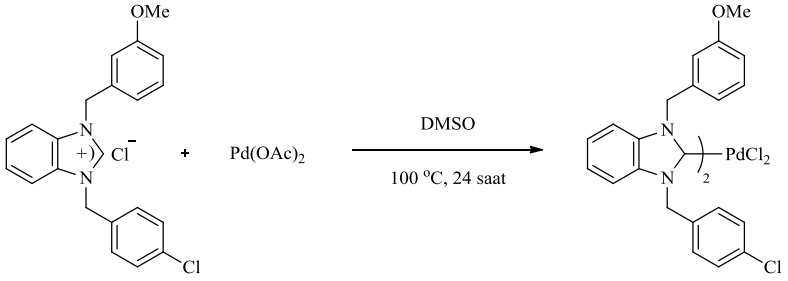
2.12.3 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 12c



5c **12c**

1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür (**5c**) (0.30 g; 0.76 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.084 g; 0.38 mmol) etkileşiminden **12a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 59 (0.20 g), e.n.: 296-298 °C, $\nu_{(CN)}$: 1406 cm^{-1}. % Element analizi $C_{46}H_{44}Cl_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 61.79; H, 4.96; N, 6.27. Bulunan: C, 61.81; H, 4.98; N, 6.29.

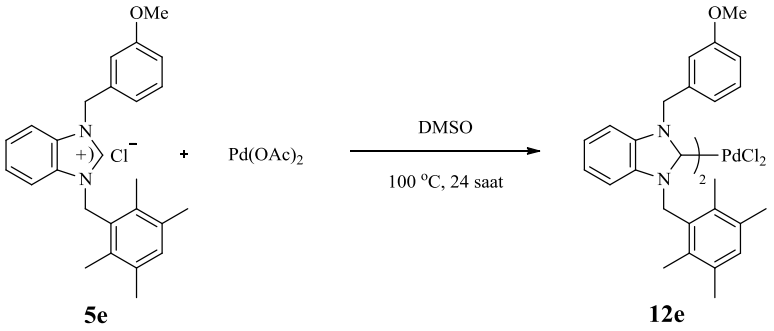
2.12.4 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 12d



5d **12d**

1-(3-Metoksibenzil)-3-(4-klorobenzil)benzimidazolyum klorür (**5d**) (0.30 g; 0.75 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.084 g; 0.37 mmol) etkileşiminden **12a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 52 (0.175 g), e.n.: 201-203 °C, $\nu_{(CN)}$: 1408 cm^{-1}. % Element analizi $C_{44}H_{38}Cl_4N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 58.52; H, 4.24; N, 6.20. Bulunan: C, 58.54; H, 4.26; N, 6.22.

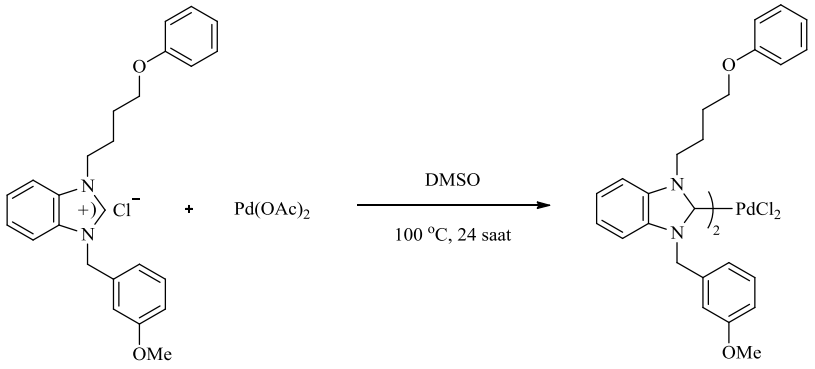
2.12.5 Dikloro-bis[1-(3-metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 12e



5e **12e**

1-(3-Metoksibenzil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazolyum klorür (**5e**) (0.30 g; 0.71 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.079 g; 0.36 mmol) etkileşiminden **12a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 40 (0.134 g), e.n.: 263-265 °C, $\nu_{(CN)}$: 1402 cm^{-1}. % Element analizi $C_{52}H_{56}Cl_2N_4O_2Pd$: Hesaplanan: C, 66.00; H, 5.96; N, 5.92. Bulunan: C, 66.01; H, 5.98; N, 5.94.

2.12.6 Dikloro-bis[1-(4-fenoksibütil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 12f

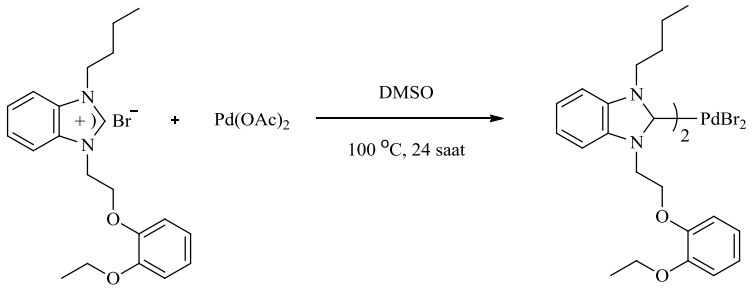


5f **12f**

1-(4-Fenoksibütil)-3-(3-metoksibenzil)benzimidazolyum klorür (**5f**) (0.30 g; 0.70 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.78 g; 0.35 mmol) etkileşiminden **12a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 45 (0.15 g), e.n.: 198-200 °C, $\nu_{(CN)}$: 1408 cm^{-1}. % Element analizi $C_{50}H_{52}Cl_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 57.73; H, 5.26; N, 5.18. Bulunan: C, 57.74; H, 5.28; N, 5.20.

2.13 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin sentezi

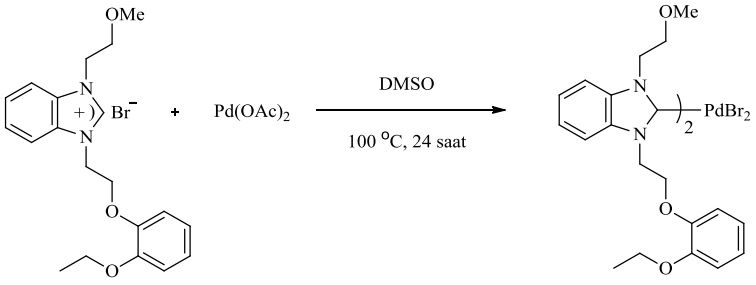
2.13.1 Dibromo-bis[1-(*n*-bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden] palladyum(II), 13a



6h **13a**

Argon gazı altında, 1-(*n*-bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6h**) (0.30 g; 0.71 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0.08 g; 0.36 mmol) bir schlenke eklendi ve üzerine DMSO (3 mL) ilave edildi. Karışım 100 ºC'de 24 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda tüm çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımda (1:2) kristallendirildi. Verim: % 75 (0.174 g), e.n.: 135-137 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1410 cm^{-1}. % Element analizi $C_{42}H_{50}Br_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 53.60; H, 5.36; N, 5.95. Bulunan: C, 53.62; H, 5.37; N, 5.97.

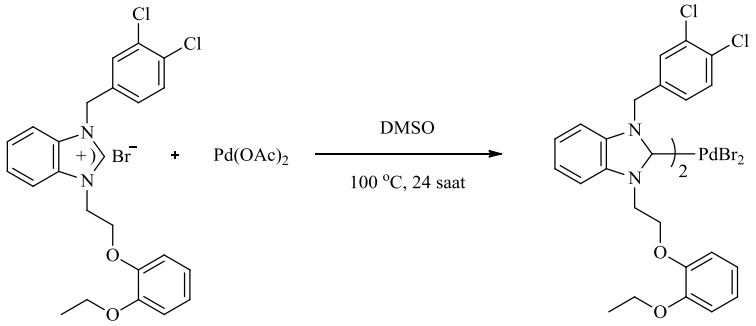
2.13.2 Dibromo-bis[1-(2-metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 13b



6g **13b**

1-(2-Metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6g**) (0.30 g; 0.71 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.08 g; 0.36 mmol) etkileşiminden **13a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 60 (0.20 g), e.n.: 164-166 ºC, $\nu_{(CN)}$: 1409 cm^{-1}. % Element analizi $C_{40}H_{48}Br_2N_4O_6Pd$: Hesaplanan: C, 50.73; H, 5.11; N, 5.92. Bulunan: C, 50.75; H, 5.13; N, 5.94.

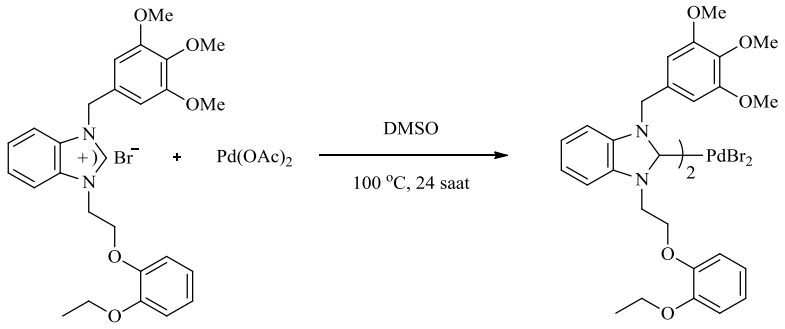
2.13.3 Dibromo-bis[1-(3,4-diklorobenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 13c



6i **13c**

1-(3,4-Diklorobenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6i**) (0.30 g; 0.57 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.63 g; 0.28 mmol) etkileşiminden **13a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 62 (0.20 g), e.n.: 160-162 °C, $\nu_{(CN)}$: 1393 cm^{-1}. % Element analizi $C_{48}H_{44}Br_2Cl_4N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 55.30; H, 4.25; N, 5.37. Bulunan: C, 55.32; H, 4.27; N, 5.39.

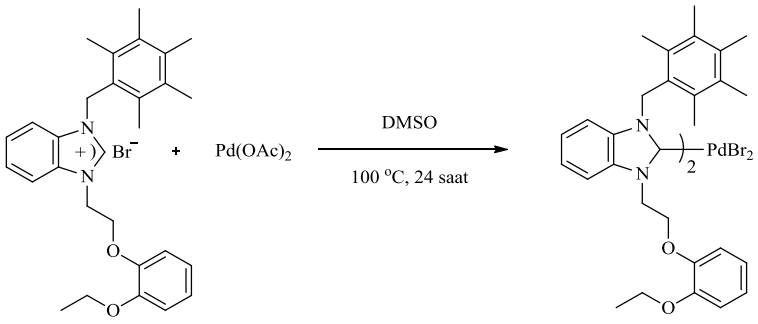
2.13.4 Dibromo-bis[1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 13d



13d

Literatüre uygun olarak hazırlanmış 1-(3,4,5-trimetoksibenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür tuzu [55] (0.30 g; 0.55 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.061 g; 0.28 mmol) etkileşiminden **13a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 63 (0.20 g), e.n.: 198-200 °C, $\nu_{(CN)}$: 1405 cm^{-1}. % Element analizi $C_{54}H_{58}Br_2N_4O_{10}Pd$: Hesaplanan: C, 54.54; H, 4.92; N, 4.71. Bulunan: C, 54.56; H, 4.95; N, 4.73.

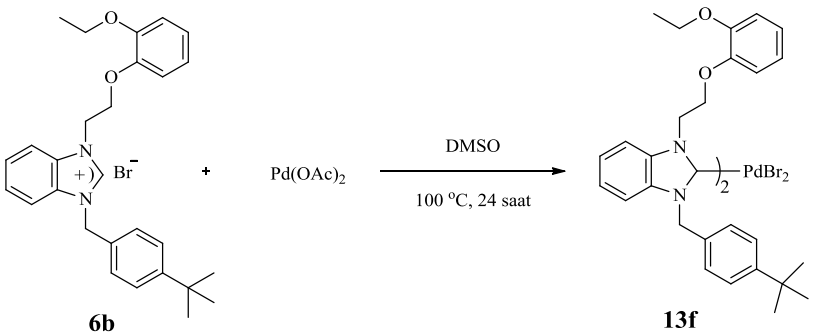
2.13.5 Dibromo-bis[1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 13e



13e

Literatüre uygun olarak hazırlanmış 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür tuzu [55] (0.30 g; 0.57 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.64 g; 0.28 mmol) etkileşiminden **13a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 59 (0.193 g), e.n.: 275-277 °C, $\nu_{(CN)}$: 1399 cm^{-1}. % Element analizi $C_{58}H_{68}Br_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 60.50; H, 5.95; N, 4.87. Bulunan: C, 60.52; H, 5.97; N, 4.89.

2.13.6 Dibromo-bis[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden]palladyum(II), 13f

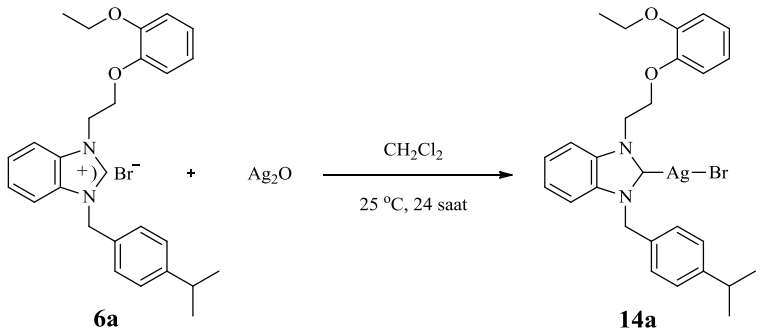


6b **13f**

1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür (**6b**) (0.30 g; 0.58 mmol) ve $Pd(OAc)_2$ (0.066 g; 0.29 mmol) etkileşiminden **13a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 55 (0.178 g), e.n.: 132-134 °C, $\nu_{(CN)}$: 1398 cm^{-1}. % Element analizi $C_{56}H_{64}Br_2N_4O_4Pd$: Hesaplanan: C, 59.87; H, 5.74; N, 4.99. Bulunan: C, 59.89; H, 5.77; N, 4.98.

2.14 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC komplekslerinin sentezi

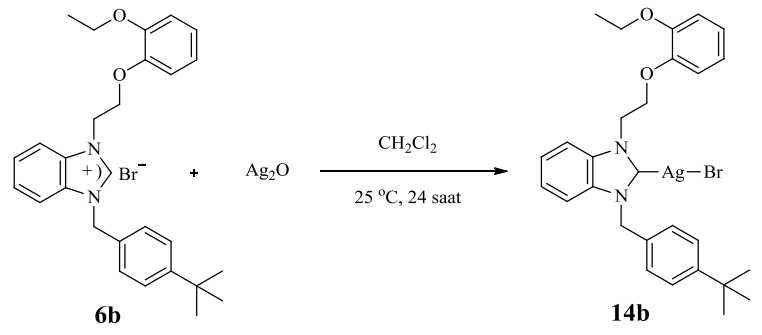
2.14.1 Bromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 14a



6a **14a**

Argon gazı altında 100 mL'lik bir schlenkte 1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-izopropilbenzil)benzimidazolyum bromür (**6a**) (0.35 g; 0.7 mmol) ile Ag_2O (0.081 g; 0.36 mmol) üzerine kuru diklorometan (15 mL) eklendi ve bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti selit üzerinden süzüldü ve tüm çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün CH_2Cl_2 / Et_2O karışımında (1:2) kristallendirildi. Verim: % 67 (0.234 g), e.n.: 161-162 °C, $\nu_{(CN)}$: 1451 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{30}N_2O_2AgBr$: Hesaplanan: C, 53.84; H, 5.02; N, 4.65. Bulunan: C, 53.92; H, 5.07; N, 4.69. LC-MS: 937.4 $[AgL_2]^+$.

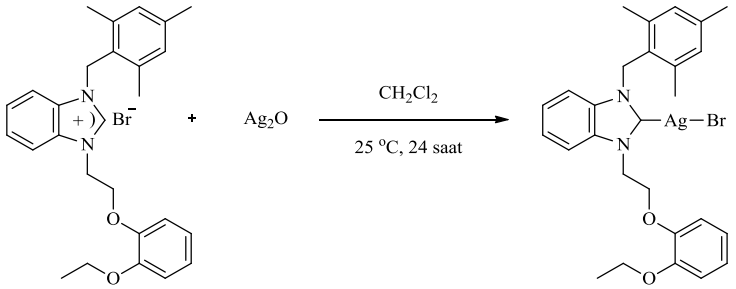
2.14.2 Bromo-[1-(2-(2-etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 14b



6b **14b**

1-(2-(2-Etoksifenoksi)etil)-3-(4-(*ter*)-bütilbenzil)benzimidazolyum bromür (**6b**) (0.32 g; 0.063 mmol) ve Ag_2O (0.072 g; 0.32 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 56 (0.178 g), e.n.: 153-154 °C, $\nu_{(CN)}$: 1478 cm^{-1}. % Element analizi $C_{28}H_{32}N_2O_2AgBr$: Hesaplanan: C, 54.56; H, 5.23; N, 4.55. Bulunan: C, 54.72; H, 5.47; N, 4.69. LC-MS: 965.4 $[AgL_2]^+$.

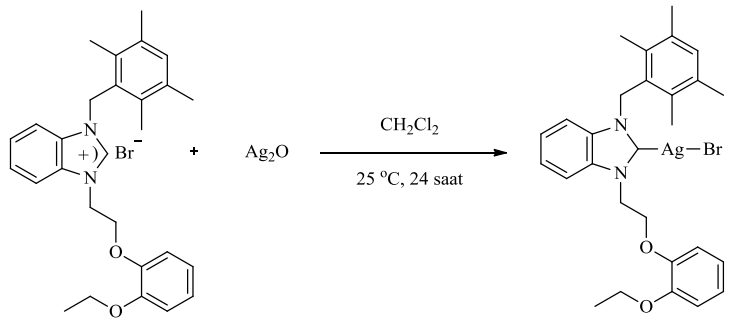
2.14.3 Bromo-[1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 14c



6c **14c**

Literatüre uygun olarak hazırlanmış [55] 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(2-(2-etoksi-fenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6c**) (0.430 g;, 0.087 mmol) ve Ag_2O (0.10 g; 0.045 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 79 (0.342 g), e.n.: 127-128 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1483 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{30}N_2O_2AgBr$: Hesaplanan: C, 53.84; H, 5.02; N, 4.65. Bulunan: C, 53.92; H, 5.12; N, 4.67. LC-MS: 937.2 $[AgL_2]^+$.

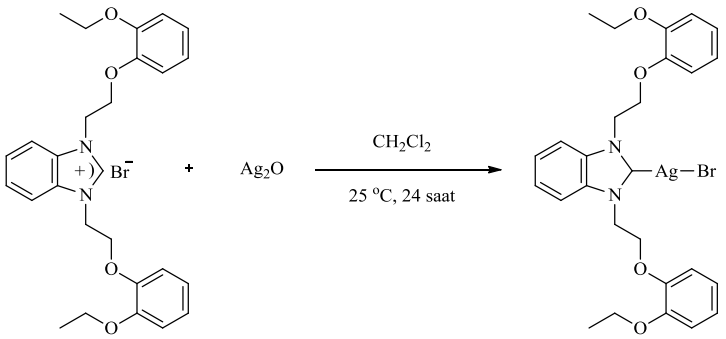
2.14.4 Bromo-[1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 14d



6d **14d**

Literatüre uygun olarak hazırlanmış [55] 1-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6d**) (0.385 g; 0.075 mmol) ve Ag_2O (0.087 g; 0.38 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 83 (0.320 g), e.n.: 139-140 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1436 cm^{-1}. % Element analizi $C_{28}H_{32}N_2O_2AgBr$: Hesaplanan: C, 54.56; H, 5.23; N, 4.55. Bulunan: C, 54.61; H, 5.32; N, 4.56. LC-MS: 965.6 $[AgL_2]^+$.

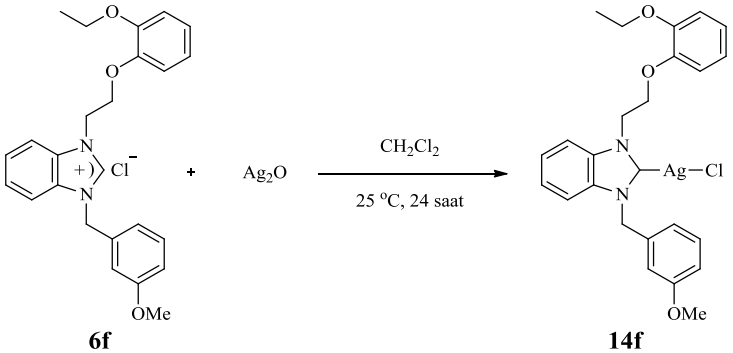
2.14.5 Bromo-[1,3-bis(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden]gümüş(I), 14e



6e **14e**

Literatüre uygun olarak hazırlanmış [55] 1,3-bis(2-(2etoksifenoksi)etil)-benzimidazolyum bromür (**6e**) (0.330 g; 0.62 mmol) ve Ag_2O (0.072 g; 0.32 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 84 (0.278 g), e.n.: 179-180 ^oC, $\nu_{(CN)}$: 1457 cm^{-1}. % Element analizi $C_{27}H_{30}N_2O_4AgBr$: Hesaplanan: C, 51.12; H, 4.77; N, 4.42. Bulunan: C, 51.42; H, 4.87; N, 4.49. LC-MS: 1001.4 $[AgL_2]^+$.

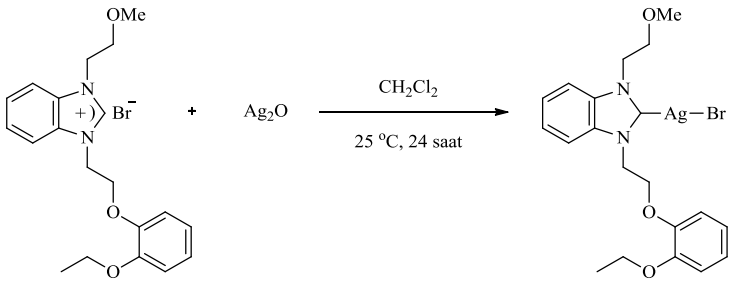
2.14.6 Kloro-[1-(3-metoksibenzil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 14f



6f **14f**

Literatüre uygun olarak hazırlanmış [55] 1-(3-metoksibenzil)-3-(2-(2-etoksi-fenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6f**) (0.39 g; 0.088 mmol) ve Ag_2O (0.10 g; 0.045 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 82 (0.318 g), e.n.: >250 ^oC bozundu, $\nu_{(CN)}$: 1443 cm^{-1}. % Element analizi $C_{25}H_{26}N_2O_3AgCl$: Hesaplanan: C, 55.01; H, 4.80; N, 5.13. Bulunan: C, 55.12; H, 4.87; N, 5.19. LC-MS: 913.3 $[AgL_2]^+$.

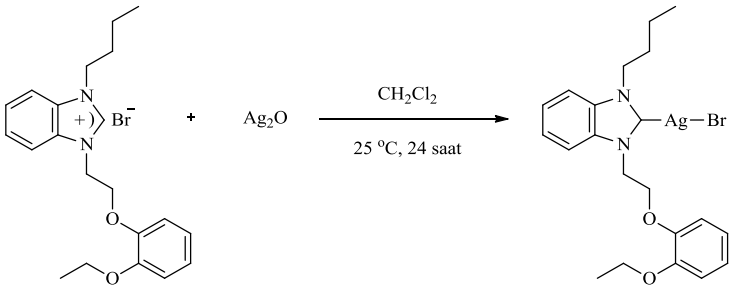
2.14.7 Bromo-[1-(2-metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 14g



6g **14g**

1-(2-Metoksietil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6g**) (0.237 g; 0.56 mmol) ve Ag_2O (0.064 g; 0.29 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 63 (0.187 g), e.n.: 171-172 °C, $\nu_{(CN)}$: 1464 cm^{-1}. % Element analizi $C_{20}H_{24}N_2O_3AgBr$: Hesaplanan: C, 45.48; H, 4.58; N, 5.30. Bulunan: C, 45.62; H, 4.67; N, 5.42. LC-MS: 789.3 $[AgL_2]^+$.

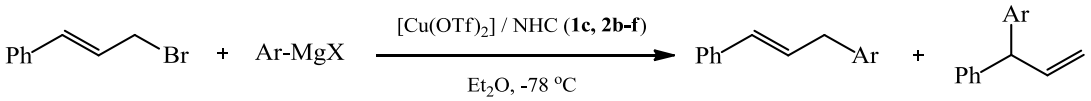
2.14.8 Bromo-[1-(*n*-bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol-2-iliden] gümüş(I), 14h



6h **14h**

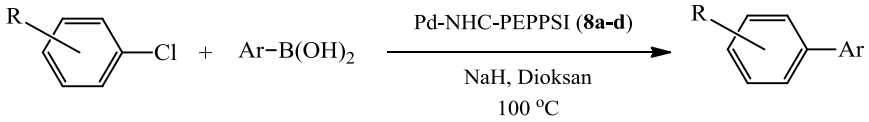
1-(*n*-Bütil)-3-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazolyum bromür (**6h**) (0.354 g; 0.084 mmol) ve Ag_2O (0.098 g; 0.043 mmol) etkileşiminden **14a** kompleksine benzer şekilde sentezlendi. Verim: % 85 (0.301 g), e.n.: 191-192 °C, $\nu_{(CN)}$: 1481 cm^{-1}. % Element analizi $C_{21}H_{26}N_2O_2AgBr$: Hesaplanan: C, 47.93; H, 4.98; N, 5.32. Bulunan: C, 47.99; H, 5.04; N, 5.39. LC-MS: 785.3 $[AgL_2]^+$.

2.15 Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitesi



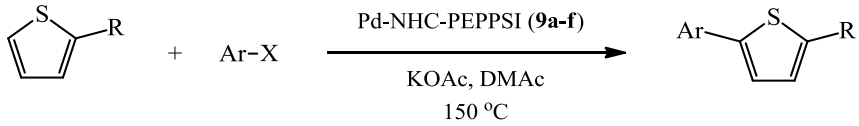
Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları ve $[Cu(OTf)_2]$ bileşiğinin *in situ* koşullardaki etkileşiminden hazırlanan Cu-NHC kompleksleri, sinnamil bromür ve Grignard bileşiklerinin allilik sübstitüsyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. $[Cu(OTf)_2]$ (1 mol%), NHC ligandı (1 mol%) ve 2 mL Et_2O argon gazı altında 15 mL'lik bir schlenke eklendi ve karışım buz banyosu sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Ardından Grignard bileşiği (0.39 mmol) ilave edildi ve schlenk kuru buz banyosu sıcaklığına (-78 °C) getirildi. Sinnamil bromür (0.32 mmol), 1 mL Et_2O'da çözülüp hızlı bir şekilde tepkime ortamına ilave edildi ve tepkime kuru buz banyosu sıcaklığına 1 saat devam ettirildi. Tepkime sonunda karışıma 1M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve sulu faz Et_2O ile ekstrakte edildi (2 x 2 mL). Birleştirilen organik fazlar doygun $NaHCO_3$ ve doygun NaCl ile yıkandı ve ardından susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzülen karışım evapore edildi ve kurutuldu. Ürün karakterizasyonu ve lineer/dallanmış ürün oranı ^1H NMR ile belirlendi.

2.16 Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri



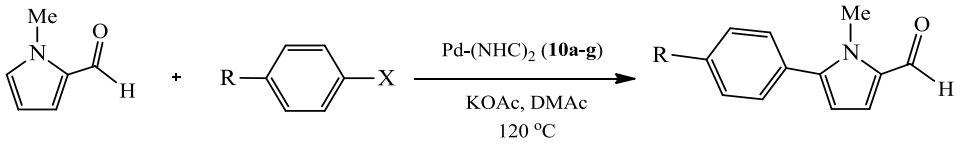
Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri, aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke palladyum kompleksi ($2{,}5.10^{-4}$ mmol, 1 mol%), aril klorür (0,25 mmol), aril boronik asit (0,37 mmol), NaH (%60 oranında mineral yağ içinde, 0,015 g, 0,37 mmol) ve dioksan (0,75 mL) eklendi. Karışım 75 °C'de 1 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan karışım filtreden süzüldü ve iç referans olarak dekan (0,025 mL) eklendi. Dönüşüm yüzdeleri GC ile belirlendi.

2.17 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin 2-sübstitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



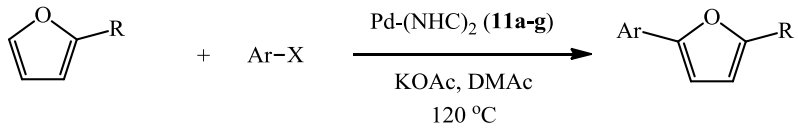
3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri, 2-substitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), tiyofen türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 150 °C'de 2 ile 20 saat arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et_2O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

2.18 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



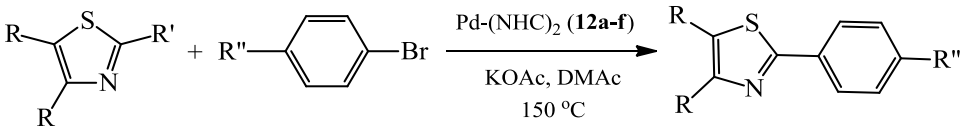
3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri, 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-$(NHC)_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120 °C'de 1 ile 15 saat arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

2.19 4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



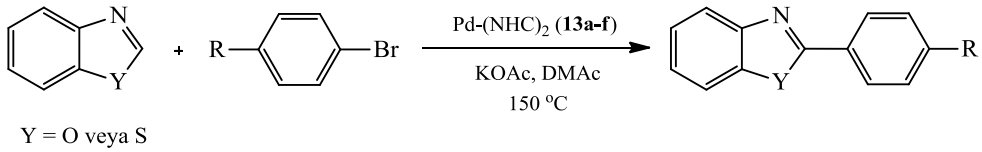
4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ kompleksleri, 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-(NHC)$_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), 2-sübstitüye furan türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120 ºC'de 2 ile 20 saat arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et_2O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

2.20 3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ kompleksleri, 2-sübstitüye tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2- veya C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-(NHC)$_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril bromür (1,0 mmol), tiyazol türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 150 ºC'de 1 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

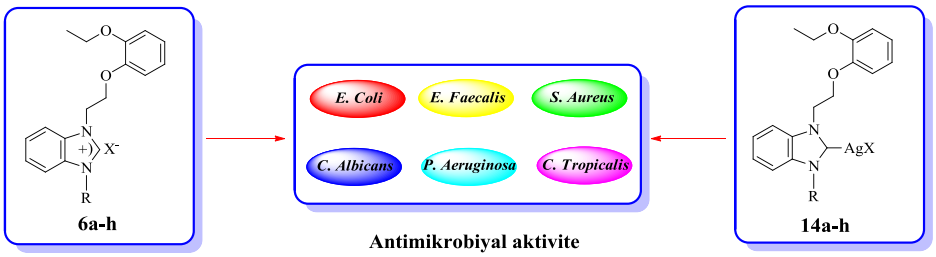
2.21 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



Y = O veya S

2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ kompleksleri, benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-(NHC)$_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril bromür (1,0 mmol), benzotiyazol veya benzoksazol (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 150 ^{o}C'de 4 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

2.22 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri

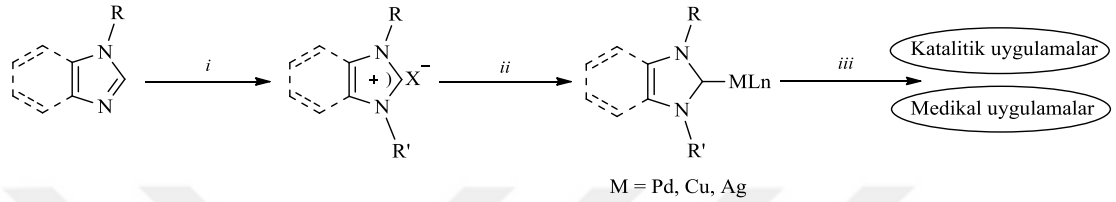


2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının ve bu tuzların Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelendi. Antimikrobiyal aktivite tayinleri Clinical and Laboratory Standards Instıtue (CLSI) tarafından tavsiye edilen agar dilüsyon yöntemi kullanılarak elde edildi [176,177]. Her bileşik için minimal inhibitor konsantrasyonları (MİK) standart bakteri ve mantar suşlarına karşı test edildi. Bakteri suşları: *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 American

Type Culture Collection (ATCC) Rockville, MD tarafından elde edilmiştir. Mantar suşları: *Candida albicans* ve *Candida tropicalis* ise Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Ana Bilim Dalı tarafından tanımlanan suşlardan kullanılmıştır. Bakteri suşları Muller Hinton Broth (HiMedia Laboratories Pvt. Ltd. Mumbai-India) besiyerine, mantar suşları ise RPMI 1640 Broth (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Taufkirchen, Germany) besiyerinde üretilmişlerdir. Standart inoculum elde etmek için bakteri ve mantarların bulanıklığı Mcfarland no: 0.5 eşeline göre hazırlanmıştır [178]. Bütün bileşiklerin çözeltileri DMSO'de hazırlanmıştır. Sulandırılmaları distile su ile yapılmıştır. Test bileşiklerinin derişimleri sırasıyla 800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5 ve 6.25 μg/mL'ye kadar seyreltildi. Seyreltilen test bileşikleri agar ortamına ayrı ayrı eklendi. Hazırlanan agar plakalarına bakteri ve mantarların (10^6 CFUs/mL) standart inoculumlarının (standart miktarları) ekimi steril plastik halka uçlu öze ile (0.01 mL) yapıldı. Bakteriler için Ampicillin ve Ciprofloxacin, mantarlar için ise Fluconazole, standart ilaç olarak kullanıldı. Ekim yapılan tüm plaklar 35 ^{o}C'de etüvde bakteriler için 16-20 saat, mantarlar için 48 saat bekletildi. Sonuçlar agar plakaları yüzeyinde bulunan mikroorganizmalara göre değerlendirildi. Bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimleri, minimal inhibitor konsantrasyonu (MİK) cinsinden verildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde *N*-heterosiklik karben ligandları, metal-NHC kompleksleri ve NHC bileşiklerinin uygulama alanları hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında yeni NHC ligandları sentezlenmiş ve elde edilen bu ligandlar ile yeni metal-NHC kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin katalitik ve medikal uygulamalardaki aktivitesi incelenmiştir.



Bulunan sonuçlar üç başlıkta özetlenebilir:

i) Fonksiyonel grup içeren imidazolyum ve benzimidazolyum tuzlarının sentezi.

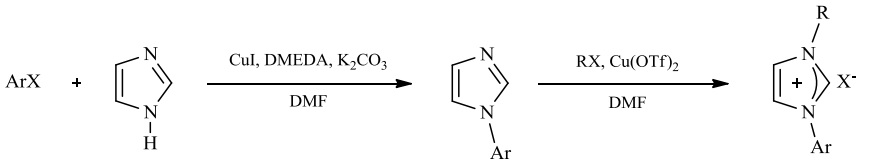
ii) Azolyum tuzlarının palladyum, bakır ve gümüş bileşikleriyle etkileştirilmesi sonucu Pd-NHC, Cu-NHC ve Ag-NHC komplekslerinin sentezi.

iii) Sentezlenen Pd-NHC ve Cu-NHC komplekslerinin katalitik aktivitelerinin incelenmesi, Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi.

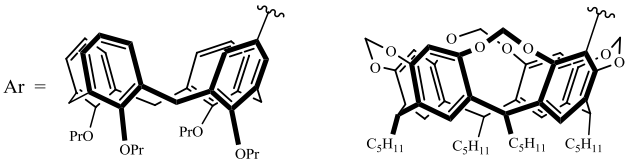
3.1 Sentezlenen Azolyum Tuzları

3.1.1 Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları

İmidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazol bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları sentezlenmiştir. **1c**, **2c**, **2d**, **2e**, **2f** ve **2g** tuzları literatüre uygun olarak hazırlanmıştır [170,173,174]. Sentezlenen imidazolyum tuzları şema 3.1'de verilmiştir.



(1a,b) ve **(2a,b)**

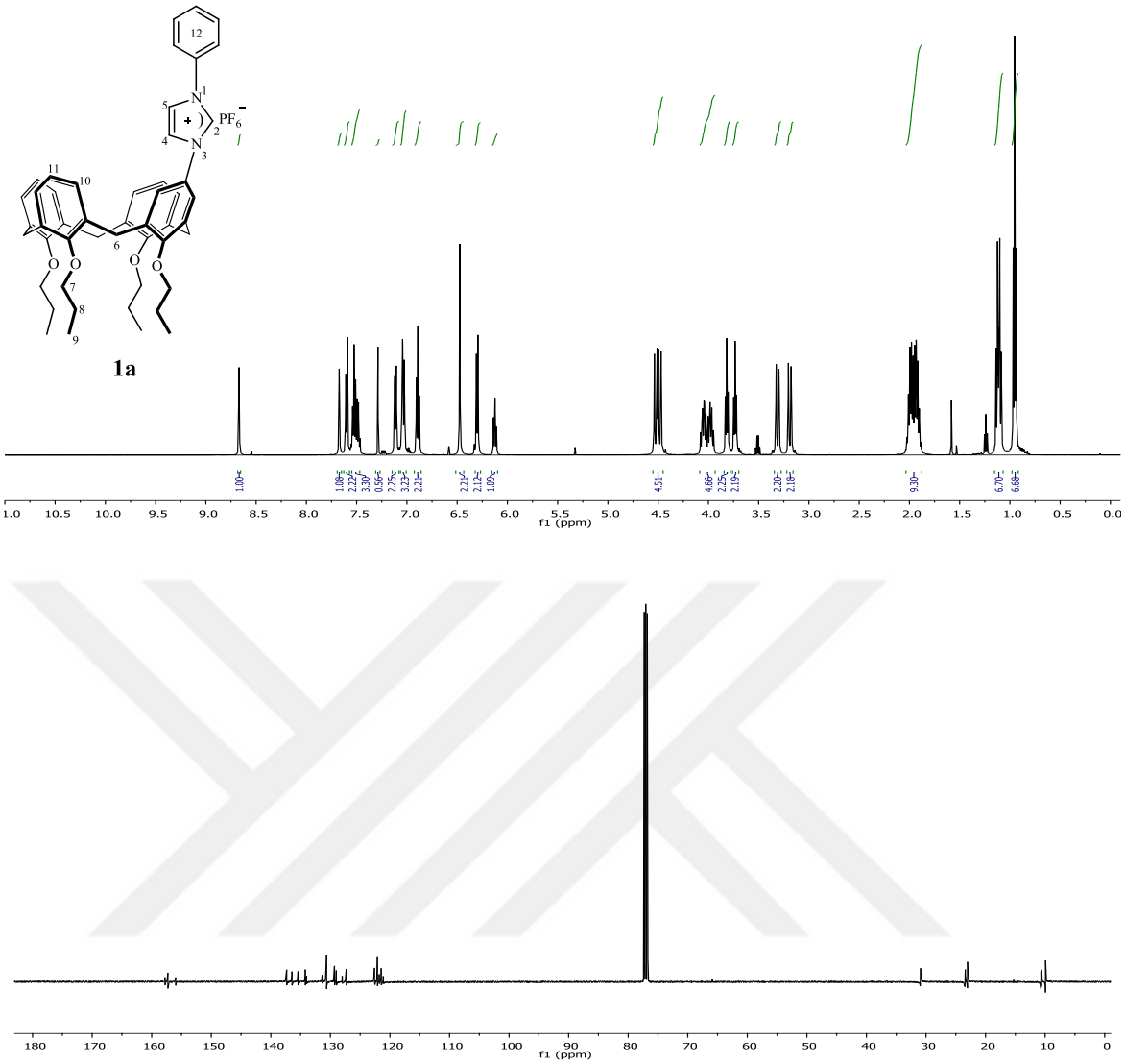


Kaliks[4]aren$(OPr)_4$ Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$

	Ar	R	X
1a	Kaliks[4]aren$(OPr)_4$	C_6H_5	PF_6
1b	Kaliks[4]aren$(OPr)_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf
2a	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	C_6H_5	PF_6
2b	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	OTf

Şema 3.1 Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları.

Sentezlenen imidazolyum tuzlarına ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ve **1a**, **1b** tuzlarına ait X-ışını yapıları şekil 3.1-3.6'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.1-3.4'de sunulmuştur.



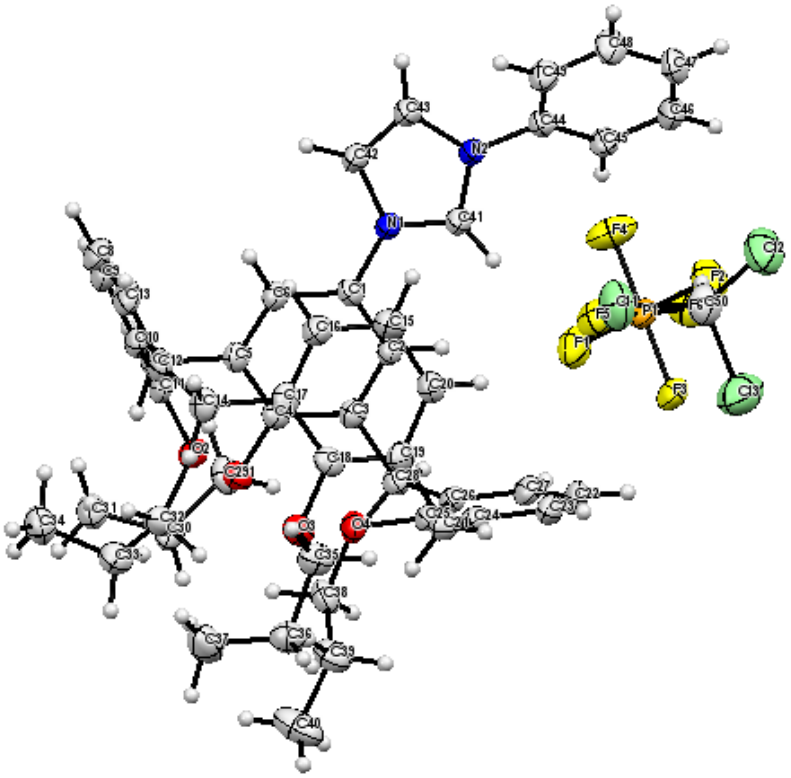
Şekil 3.1 1a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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	8.64 (s, 1H)	137.3	-
4,5	7.02 ve 7.64 (s, 2H)	127.3, 130.7	-
6	3.28 ve 4.50 (AB spin, 4H),	31.0	13.5
	3.16 ve 4.45 (AB spin, 4H)	31.1	13.5
7	3.71 (t, 2H), 3.79 (t, 2H),	76.8, 77.2	7.0, 6.7
	3.92-4.05 (m, 4H),	77.5	-
8	1.86-2.00 (m, 8H)	23.1, 23.5, 23.6	-
9	0.92 (t, 6H), 1.07 (t, 3H),	10.1, 10.7	7.2, 7.5
	1.09 (t, 3H)	10.8	7.5
10,11	6.27 (d, 2H), 6.45 (s, 2H),	121.2, 121.5, 121.8, 122.1,	7.5
	6.86 (d, 2H), 7.01 (d, 2H)	122.5, 122.7, 128.1, 129.0,	7.2, 8.5
	7.44-7.51 (m, 3H)	129.3, 130.6, 131.4, 134.0,	-
12	6.10 (t, 1H), 7.08 (d, 2H),	134.2, 125.4, 136.4, 137.5,	7.5, 7.5
	7.57 (d, 2H)	156.1, 157.4, 157.9	7.5

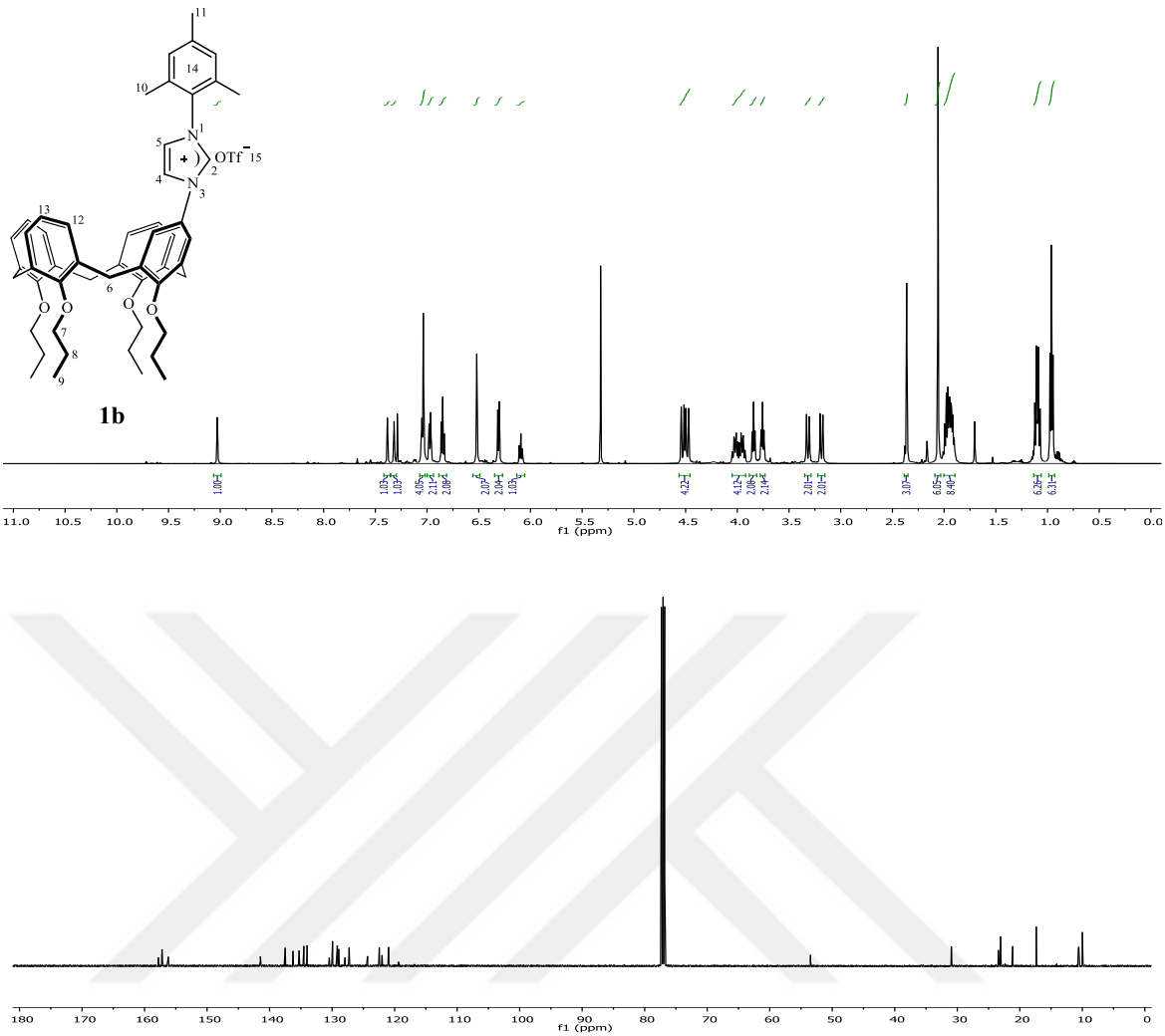
1a Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), imidazol halkasındaki NC**H**N hidrojeninin δ = 8.64 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. İmidazol halkasındaki NC**H**C**H**N aromatik hidrojenler δ = 7.02 ve δ = 7.64 ppm'de gözlenmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-C**H**$_2$-Ar metilen hidrojenleri δ = 3.38 ve 4.50 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz), δ = 3.16 ve 4.45 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz) sinyal vermektedir. Propoksi grubunda oksijene yakın olan ArOC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 3.71 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) olarak, δ = 3.79 ppm'de triplet (^{3}J = 6.7 Hz) olarak ve δ = 3.92-4.05 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. Propoksi grubunda ait ArOCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.86-2.00 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. ArOCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.92 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak, δ = 1.07 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak ve δ = 1.09 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak olarak gözlenmektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.27 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak, δ = 6.45 ppm'de singlet olarak, δ = 6.86 ppm'de dublet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak, δ = 7.01 ppm'de dublet (^{3}J = 8.5 Hz) olarak ve δ = 7.44-7.51 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. İmidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı olan fenil grubuna ait NC$_6$**H**$_5$ aromatik hidrojenleri ise δ= 6.10 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak, δ = 7.08 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak ve δ = 7.57 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

1a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1), imidazol halkasındaki N**C**HN karbonunun δ = 137.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 127.3 ve δ = 130.7 ppm'de gelmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan köprü konumundaki Ar-**C**H$_2$-Ar metilen karbonları δ = 31.0 ve 31.1 ppm'de sinyal vermektedir. Propoksi grubunda oksijene yakın olan ArO**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 76.8, 77.2 ve 77.5 ppm'de gözlenmektedir. ArOCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.1, 23.5 ve 23.6 ppm'de sinyal verirken, ArOCH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 10.1, 10.7 ve 10.8 ppm'de gözlenmektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve imidazol halkasına azot atomu üzerinden bağlı olan fenil grubuna ait N**C**$_6$H$_5$ aromatik karbonlar ise δ = 121.2, 121.5, 121.8, 122.1, 122.5, 122.7, 128.1, 129.0, 129.3, 130.6, 131.4, 134.0, 134.2, 125.4, 136.4, 137.5, 156.1, 157.4, 157.9 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.2 1a Bileşiğinin X-ışını yapısı.

Seçilmiş bağ uzunlukları [Å]: N1-C41 = 1.336(3), N1-C42 = 1.383(3), N2-C41 = 1.331(3), N2-C43 = 1.379(3), C42-C43 = 1.346(3), N1-C1 = 1.450(3), N2-C44 = 1.440(3). Seçilmiş bağ açıları [°]: N1-C41-N2 = 108.64(19), N1-C41-H41 = 125.7, N2-C41-H41 = 125.7, C41-N2-C43 = 108.52(19), C41-N1-C42 = 108.28(19), C41-N1-C1 = 126.21(18), C41-N2-C44 = 126.14(19).



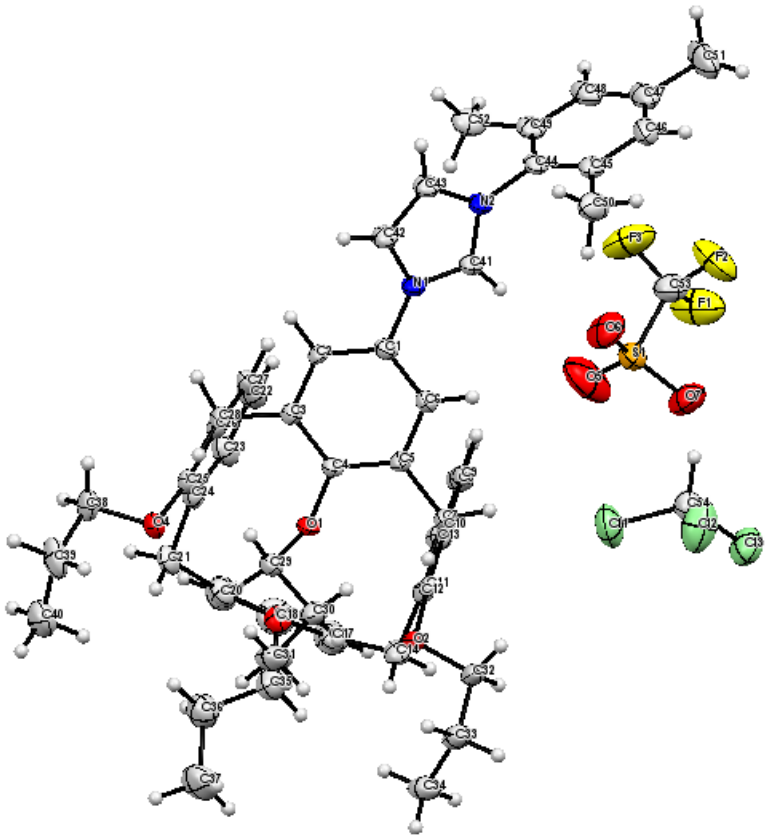
Şekil 3.3 1b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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	9.00 (s, 1H)	141.5	-
4,5	7.29 ve 7.36 (s, 2H)	127.3, 129.9	-
6	3.29 ve 4.50 (AB spin, 4H),	31.1	13.5
	3.16 ve 4.46 (AB spin, 4H)		13.5
7	3.73 (t, 2H), 3.81 (t, 2H),	76.8, 77.1, 77.3	7.2, 7.0
	3.90-3.95 (m, 2H),		-
	3.97-4.02 (m, 2H)		-
8	1.88-1.97 (m, 8H)	23.2, 23.5, 23.6	-
9	0.93 (t, 6H), 1.06 (t, 3H),	10.1, 10.6, 10.7	7.5, 7.5
	1.08 (t, 3H)		7.5
10,11	2.03 ve 2.33 (s, 9H)	17.5, 21.4	-
12,13	6.06 (t, 1H), 6.28 (d, 2H),	121.1, 121.9, 122.0, 122.5,	7.5, 7.5
	6.49 (s, 2H), 6.82 (t, 2H),	124.3, 127.9, 128.9, 129.2,	7.0
	6.94 (d, 2H)	130.4, 134.0, 134.5, 135.3,	7.0
14	7.01 (s, 2H)	136.3, 137.5, 156.3, 157.3, 157.9	-
15	-	120.8	-

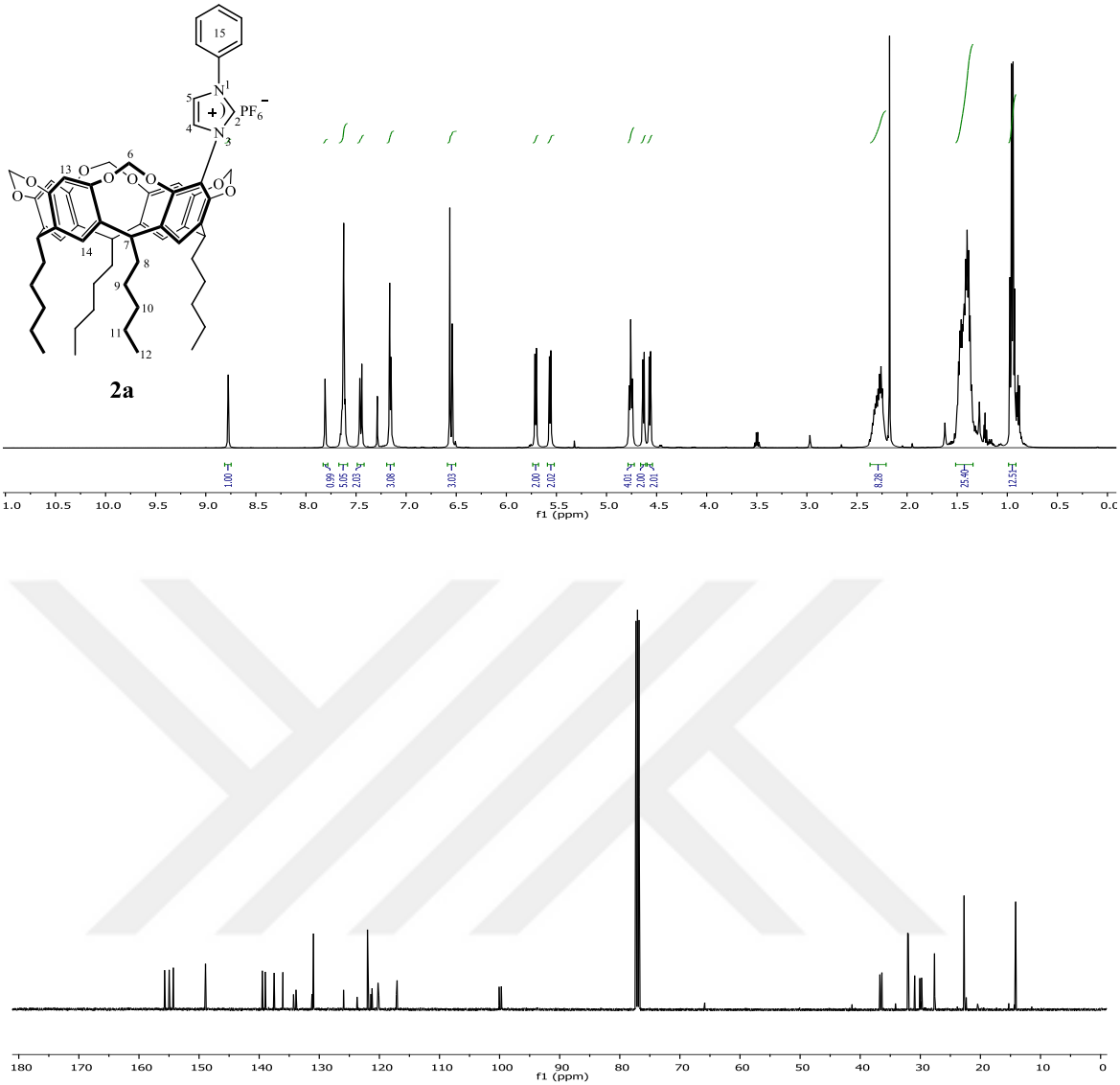
1b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), imidazol halkasındaki NC**H**N hidrojeninin δ = 9.00 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasındaki diğer NC**H**C**H**N hidrojenler δ = 7.29 ve δ = 7.36 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-C**H**$_2$-Ar metilen hidrojenleri δ = 3.29 ve 4.50 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz), δ = 3.16 ve 4.46 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz) sinyal vermektedir. Propoksi grubunda ArOC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 3.73 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz), δ = 3.81 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz), δ = 3.90-3.95 ve δ = 3.97-4.02 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. ArOCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.88-1.97 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. ArOCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.93 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 1.06 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 1.08 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak olarak gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ = 2.03 ve 2.33 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.06 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.28 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.49 ppm'de singlet, δ = 6.82 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) ve δ = 6.94 ppm'de dublet (^{3}J = 7.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. Mezitil grubuna ait NC$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik hidrojenler ise δ = 7.01 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

1b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3), imidazol halkasındaki N**C**HN karbonunun δ = 141.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 127.3 ve δ = 129.9 ppm'de gelmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-**C**H$_2$-Ar metilen karbonları δ = 31.1 ppm'de sinyal vermektedir. Propoksi grubunda oksijene yakın ArO**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 76.8, 77.1 ve 77.3 ppm'de gözlenmektedir. Propoksi grubunda ArOCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.1, 23.5 ve 23.6 ppm'de sinyal verirken, ArOCH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 10.1, 10.6 ve 10.7 ppm'de gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(**C**H$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 17.5 ve 21.4 ppm'de sinyal vermektedir Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve mezitil grubuna ait N**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik karbonlar ise δ = 121.1, 121.9, 122.0, 122.5, 124.3, 127.9, 128.9, 129.2, 130.4, 134.0, 134.5, 135.3, 136.3, 137.5, 156.3, 157.3, 157.9 ppm'de sinyal vermektedir. Triflat anyonuna ait **C**F$_3$SO$_3^-$ metil karbonu ise δ = 120.8 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.4 1b Bileşiğinin X-ışını yapısı.

Seçilmiş bağ uzunlukları [Å]: N1-C41 = 1.332(4), N1-C42 = 1.393(4), N2-C41 = 1.334(4), N2-C43 = 1.379(5), C42-C43 = 1.348(4), N1-C1 = 1.445(4), N2-C44 = 1.451(4), Seçilmiş bağ açıları [°]: N1-C41-N2 = 108.5(3), N1-C41-H41 = 125.8, N2-C41-H41 = 125.8, C41-N1-C42 = 108.7(3), C41-N2-C43 = 108.6(3), C41-N1-C1 = 124.3(3), C41-N2-C44 = 123.2(3).



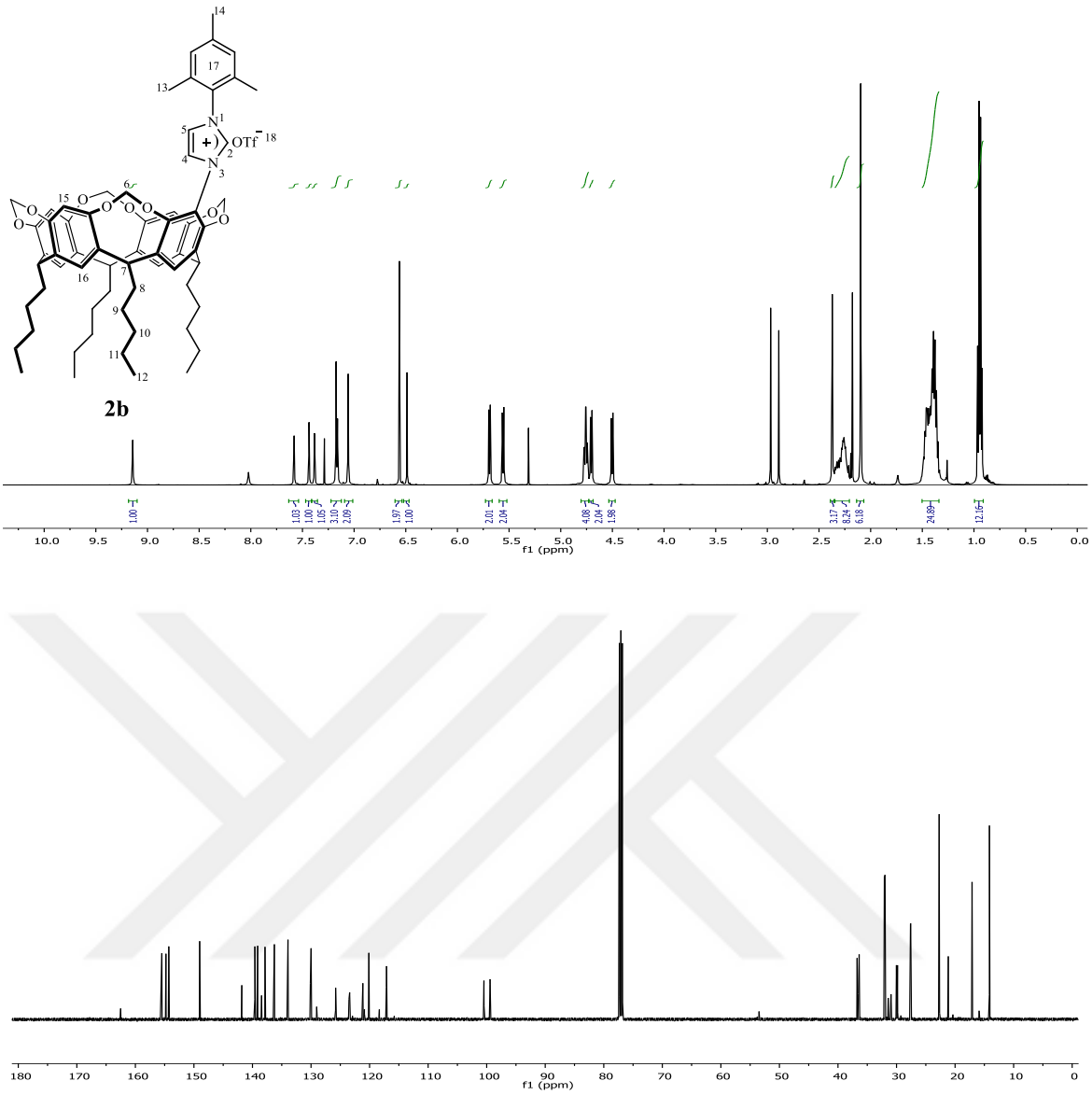
Şekil 3.5 2a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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	8.78 (s, 1H)	148.9	-
4,5	7.29 ve 7.44 (s, 2H)	131.0, 131.2	-
6	4.57 ve 5.71 (AB spin, 4H),	99.7	7.3
	4.63 ve 5.56 (AB spin, 4H)	100.1	7.0
7	4.76 (t, 4H)	36.4, 36.7	7.7
8	2.21-2.37 (m, 8H)	29.8, 30.1	-
9,10,11	1.32-1.50 (m, 24H)	22.7, 22.8, 27.6, 27.7, 32.0, 32.1	-
12	0.94 (t, 6H), 0.96 (t, 6H)	14.1, 14.2	7.3, 7.3
13,14,15	6.54 (s, 1H), 6.56 (s, 2H),	117.1, 117.2, 120.1, 120.2, 121.2,	-
	7.15 (s, 1H), 7.16 (s, 2H),	121.4, 122.0, 123.7, 126.0, 133.9,	-
	7.46 (t, 1H),	134.3, 136.1, 137.5, 139.0, 139.5,	7.5
	7.61-7.64 (m, 4H),	154.3, 155.0, 155.7	-
	7.81 (t, 1H)		7.5

2a Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), imidazol halkasındaki NC**H**N hidrojeninin δ = 8.78 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasındaki diğer NC**H**C**H**N hidrojenler δ = 7.29 ve δ = 7.44 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Resorsinaren molekülünde aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan OC**H**$_2$O metilendioksi hidrojenleri δ = 4.57 ve 5.71 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.3 Hz), δ = 4.63 ve 5.56 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.0 Hz) sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar hidrojenleri δ = 4.76 ppm'de triplet (^{3}J = 7.7 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.21-2.37 ppm aralığında multiplet olarak sinyal verirken, iç ksımda yer alan CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.32-1.50 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.94 ve 0.96 ppm'de triplet (^{3}J = 7.3 Hz) olarak gözlenmektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri ve fenil grubuna ait NC$_6$**H**$_5$ aromatik hidrojenler ise δ = 6.54 ppm'de singlet, δ = 6.56 ppm'de singlet, δ = 7.15 ppm'de singlet, δ = 7.16 ppm'de singlet, δ = 7.46 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 7.61-7.64 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.81 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

2a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5), imidazol halkasındaki N**C**HN karbonunun δ = 148.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 131.0 ve δ = 131.2 ppm'de gelmektedir. Aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan O**C**H$_2$O metilendioksi karbonları δ = 99.7 ve 100.1 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar karbonları ise δ = 36.4 ve 36.7 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda köprü karbonuna yakın **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.8 ve 30.1 ppm'de gözlenirken, CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.7, 22.8, 27.6, 27.7, 32.0 ve 32.1 ppm'de gözlenmektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları ise δ = 14.1 ve 14.2 ppm'de sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve fenil grubuna ait N**C**$_6$H$_5$ aromatik karbonlar ise δ = 117.1, 117.2, 120.1, 120.2, 121.2, 121.4, 122.0, 123.7, 126.0, 133.9, 134.3, 136.1, 137.5, 139.0, 139.5, 154.3, 155.0, 155.7 ppm'de sinyal vermektedir.



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

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

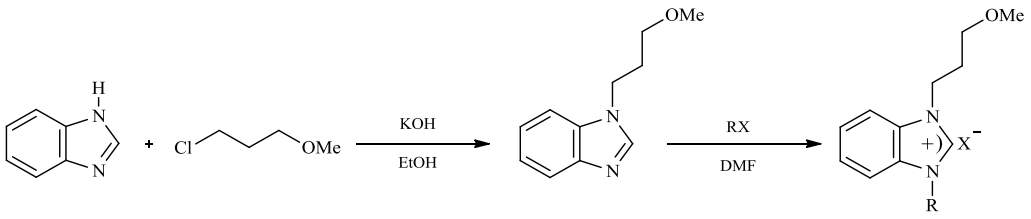
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	9.12 (s, 1H)	149.0	-
4,5	7.36 ve 7.55 (s, 2H)	130.0, 130.1	-
6	4.47 ve 5.66 (AB spin, 4H),	99.5	7.5
	4.68 ve 5.53 (AB spin, 4H)	100.5	7.5
7	4.72 (t, 2H), 4.73 (t, 2H)	36.5, 36.8	8.0, 8.0
8	2.07-2.32 (m, 8H)	29.9, 30.1	-
9,10,11	1.32-1.46 (m, 24H)	22.7, 22.8, 27.6, 27.7, 32.0, 32.2	-
12	0.91 (t, 6H), 0.92 (t, 6H)	14.2	7.5, 7.5
13,14	2.07 ve 2.34 (s, 9H)	17.2, 21.2	-
15,16	6.46 (s, 1H), 6.53 (s, 2H),	117.2, 118.3, 120.1, 120.8, 121.1,	-
	7.13 (s, 1H), 7.15 (s, 2H),	123.4, 123.5, 125.8, 129.0, 133.9,	-
	7.41 (s, 1H)	136.3, 137.9, 138.4, 139.1, 139.6,	-
17	7.03 (s, 2H)	141.8, 154.3, 154.8, 155.5	-
18	-	120.1	-

2b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), imidazol halkasındaki NC**H**N hidrojeninin δ = 9.12 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasındaki diğer NC**H**C**H**N hidrojenler δ = 7.36 ve δ = 7.55 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Resorsinaren molekülünde aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan OC**H**$_2$O metilendioksi hidrojenleri δ = 4.47 ve 5.66 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.5 Hz), δ = 4.68 ve 5.53 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.5 Hz) sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar hidrojenleri δ = 4.72 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) ve δ = 4.73 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.07-2.32 ppm aralığında multiplet olarak sinyal verirken, iç kısımda yer alan CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.32-1.46 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.91 ve 0.92 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ = 2.07 ve 2.34 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.56, 6.53, 7.13, 7.15 ve 7.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Mezitil grubuna ait NC$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik hidrojenler ise δ = 7.03 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

2b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6), imidazol halkasındaki N**C**HN karbonunun δ = 149.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 130.0 ve δ = 130.1 ppm'de gelmektedir. Aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan O**C**H$_2$O metilendioksi karbonları δ = 99.5 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar karbonları ise δ = 36.5 ve 36.8 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda köprü karbonuna yakın **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.9 ve 30.1 ppm'de gözlenirken, CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.7, 22.8, 27.6, 27.7, 32.0 ve 32.2 ppm'de gözlenmektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları ise δ = 14.2 ppm'de sinyal vermektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(**C**H$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 17.2 ve 21.2 ppm'de sinyal vermektedir Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve mezitil grubuna ait N**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik karbonlar ise δ = 117.2, 118.3, 120.1, 120.8, 121.1, 123.4, 123.5, 125.8, 129.0, 133.9, 136.3, 137.9, 138.4, 139.1, 139.6, 141.8, 154.3, 154.8, 155.5 ppm'de sinyal vermektedir. Triflat anyonuna ait **C**F$_3$SO$_3^-$ metil karbonu ise δ = 120.1 ppm'de gözlenmektedir.

3.1.2 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzları

3-Metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle *N*-(3-metoksipropil) benzimidazol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. 3-Metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi şema 3.2'de verilmiştir.

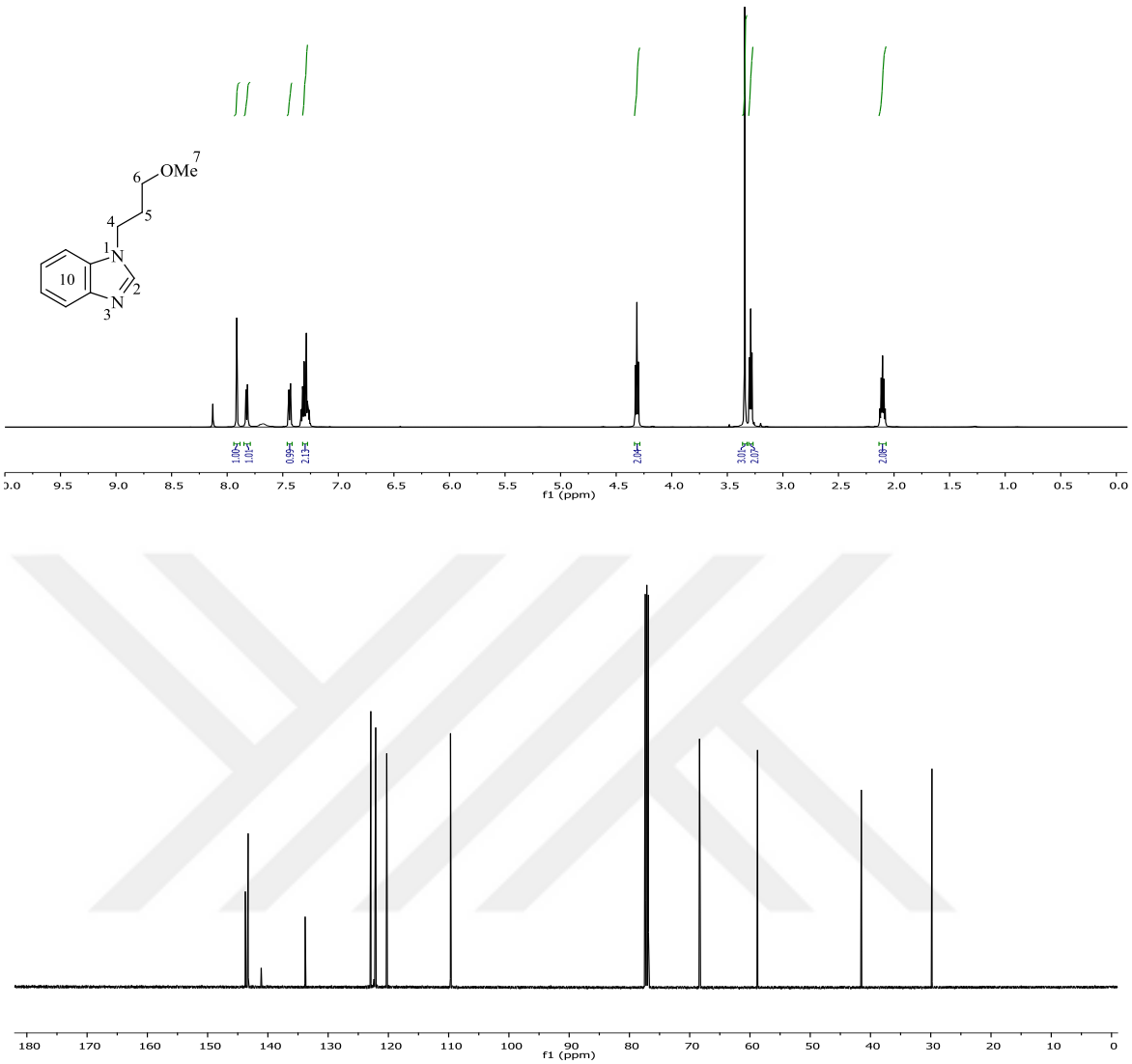


3a-i

	R	X
3a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
3b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
3c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
3d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
3e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
3f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
3g	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
3h	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Cl
3i	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br

Şema 3.2 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen *N*-(3-metoksipropil)benzimidazol bileşiğine ve 3-metoksipropil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.7-3.16'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.5-3.14'de sunulmuştur.



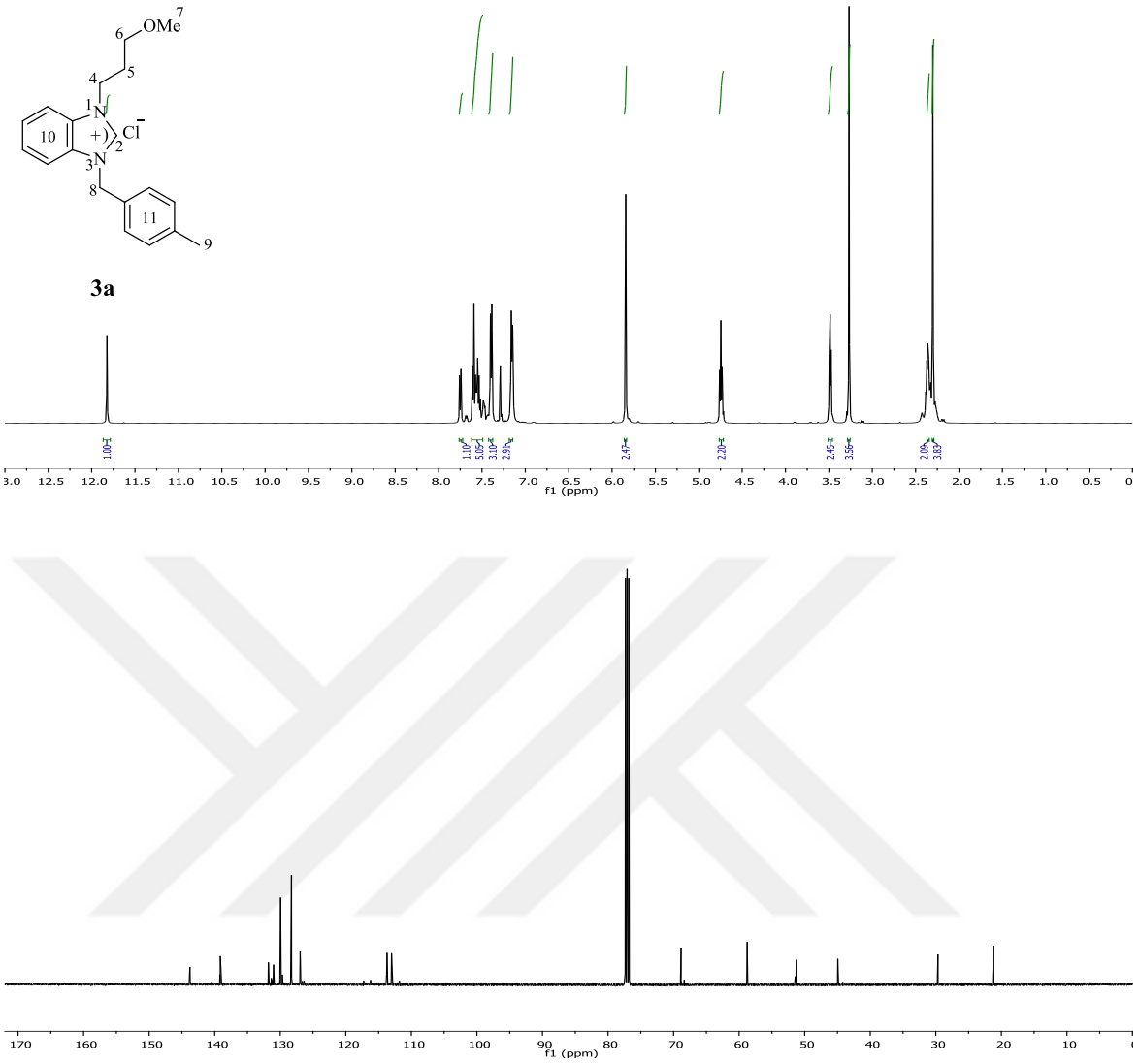
Şekil 3.7 *N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.5 *N*-(3-Metoksipropil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	7.91 (s, 1H)	143.7	-
4	4.31 (t, 2H)	68.4	6.8
5	2.10 (p, 2H)	29.8	5.9
6	3.29 (t, 2H)	41.5	5.7
7	3.34 (s, 3H)	58.7	-
10	7.25-7.34 (m, 2H),	109.7, 120.3, 122.1,	-
	7.44 (dd, 1H),	122.9, 133.8, 143.3	7.0, 1.6
	7.82 (dd, 1H)		6.9, 1.5

N-(3-Metoksipropil)benzmidazol bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), azot atomları arasında kalan NC**H**N hidrojeninin δ = 7.91 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.31 ppm'de triplet (*J* = 6.8 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.10 ppm'de pentet (*J* = 5.9 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.29 ppm'de triplet (*J* = 5.7 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.34 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait aromatik NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri δ = 7.25-7.34 ppm aralığında multiplet olarak, δ = 7.44 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 7.0, 1.6 Hz) olarak ve δ = 7.82 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 6.9, 1.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

N-(3-Metoksipropil)benzmidazol bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7), azot atomları arasında kalan N**C**HN karbonunun δ = 143.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.4 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 41.5 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.7 ppm'de gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait N**C**$_6$H$_4$N karbonları ise δ = 109.7, 120.3, 122.1, 122.9, 133.8, 143.3 ppm'de sinyal vermektedir.



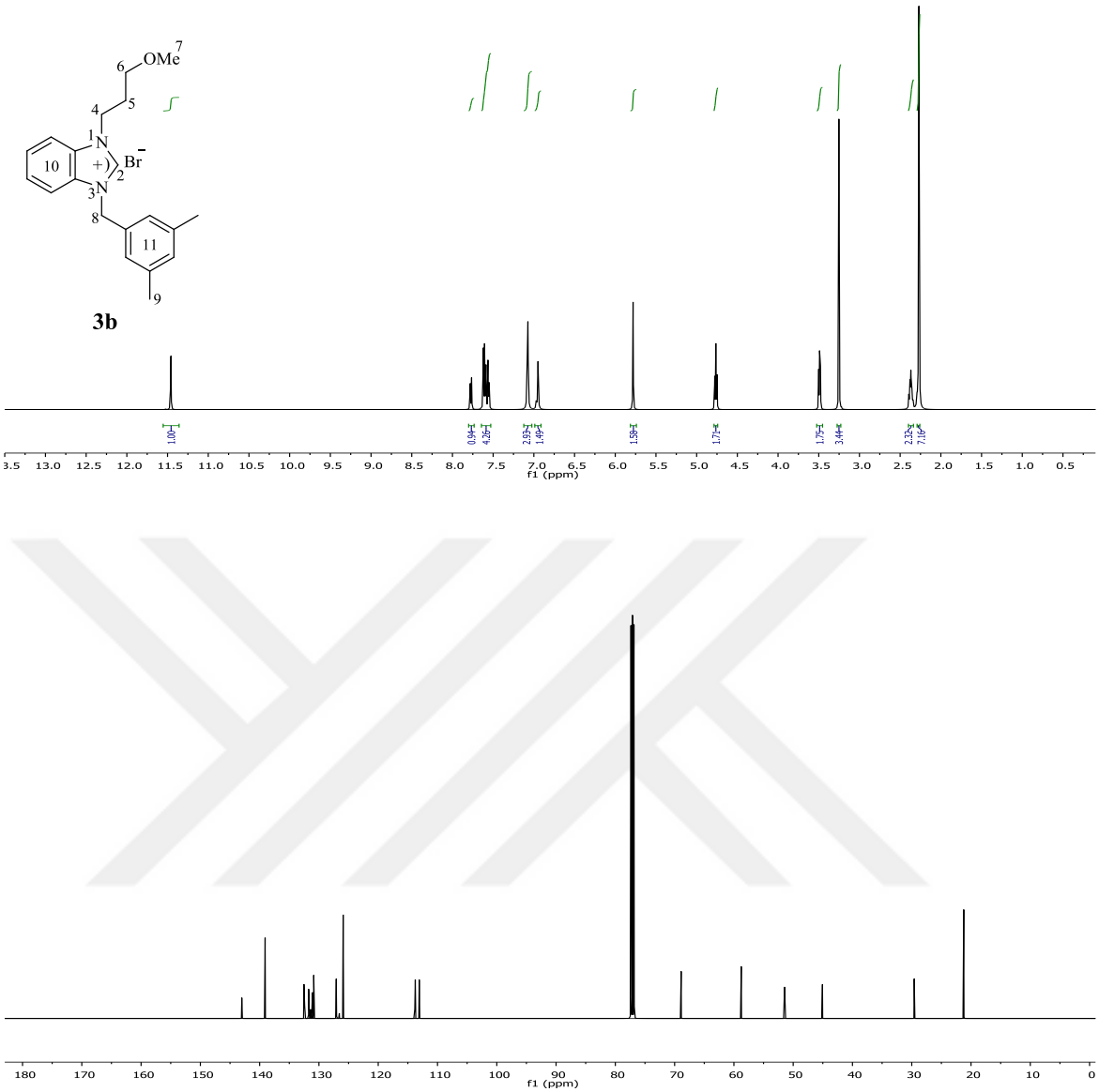
Şekil 3.8 3a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.6 3a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.82 (s, 1H)	143.8	-
4	4.75 (t, 2H)	68.9	7.0
5	2.36 (p, 2H)	29.7	5.6
6	3.49 (t, 2H)	45.0	5.4
7	3.27 (s, 3H)	58.8	-
8	5.84 (s, 2H)	51.3	-
9	2.30 (s, 3H)	21.2	-
10,11	7.15-7.76 (m, 8H)	113.0, 113.7, 126.9, 128.3, 129.9, 130.0, 130.1, 131.0, 131.8, 139.1	-

3a Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.82 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.74 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.36 ppm'de pentet (*J* = 5.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.49 ppm'de triplet (*J* = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.27 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(C**H**$_3$)-4 metil hidrojenleri ise δ = 2.30 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-metilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(CH$_3$)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 7.15-7.76 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

3a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.7 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.0 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.8 ppm'de gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 metilen karbonu δ = 51.3 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(**C**H$_3$)-4 metil karbonu δ = 21.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 karbonları ise δ = 113.0, 113.7, 126.9, 128.3, 129.9, 130.0, 130.1, 131.0, 131.8, 139.1 ppm'de sinyal vermektedir.



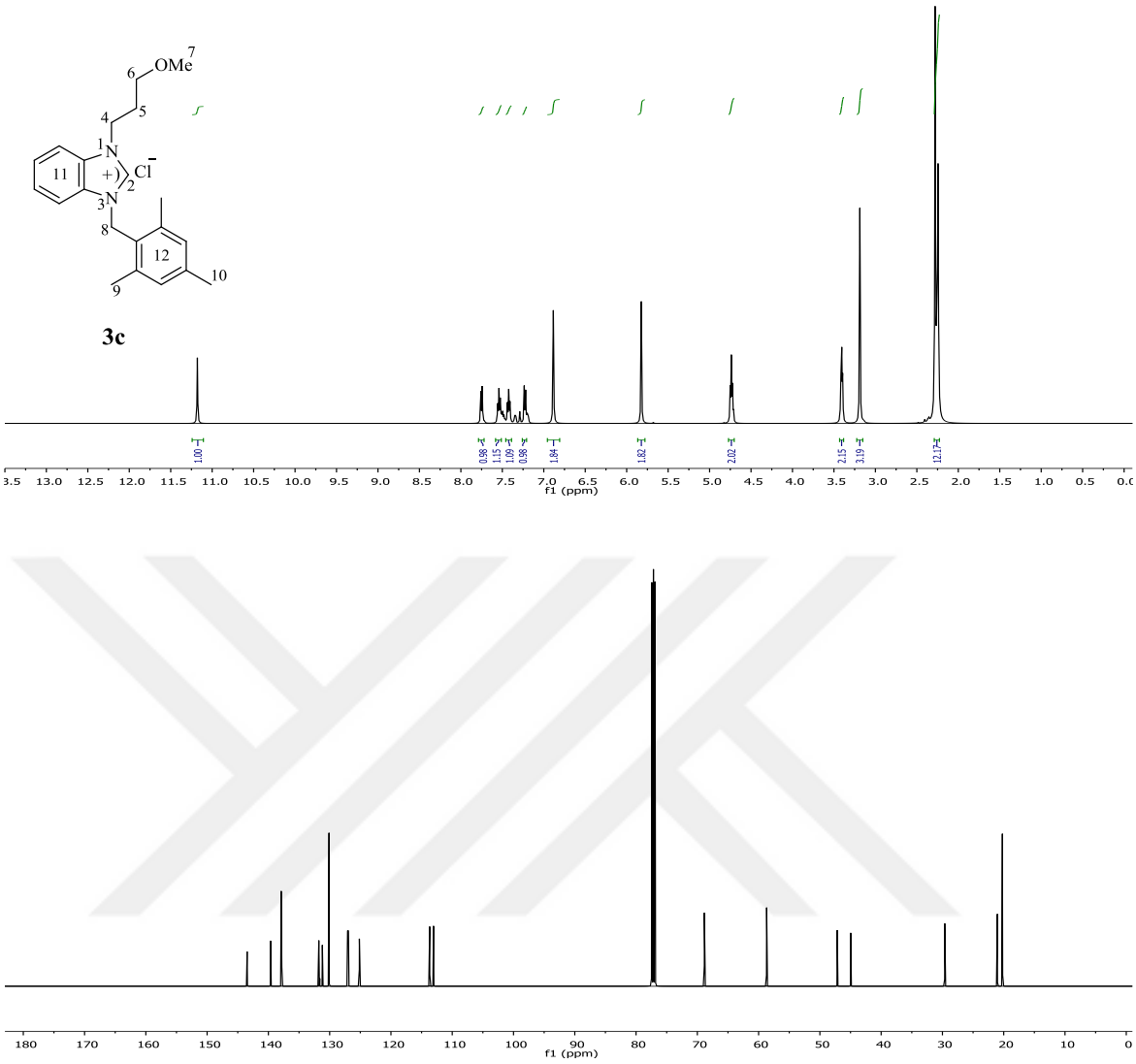
Şekil 3.9 3b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.7 3b 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)	143.0	-
4	4.76 (t, 2H)	68.9	6.9
5	2.37 (p, 2H)	29.6	5.4
6	3.49 (t, 2H)	45.1	5.4
7	3.25 (s, 3H)	58.8	-
8	5.78 (s, 2H)	51.5	-
9	2.27 (s, 6H)	21.2	-
10,11	7.55-7.78 (m, 4H), 6.95 (s, 1H), 7.07 (s, 2H)	113.1, 113.8, 125.9, 127.0, 130.9, 131.7, 132.5, 139.1	-

3b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.46 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.76 ppm'de triplet (*J* = 6.9 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ= 2.37 ppm'de pentet (*J* = 5.4 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.49 ppm'de triplet (*J* = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.25 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 metilen hidrojenleri δ = 5.78 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_3$(C**H**$_3$)$_2$-3,5 metil hidrojenleri ise δ = 2.27 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri δ = 7.55-7.78 ppm aralığında multiplet sinyal verirken, 3,5-dimetilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.95 ppm'de ve δ = 7.07 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

3b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.1 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.8 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 metilen karbonu δ = 51.5 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_3$(**C**H$_3$)$_2$-3,5 metil karbonları δ = 21.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 karbonları ise δ = 113.1, 113.8, 125.9, 127.0, 130.9, 131.7, 132.5, 139.1 ppm'de sinyal vermektedir.



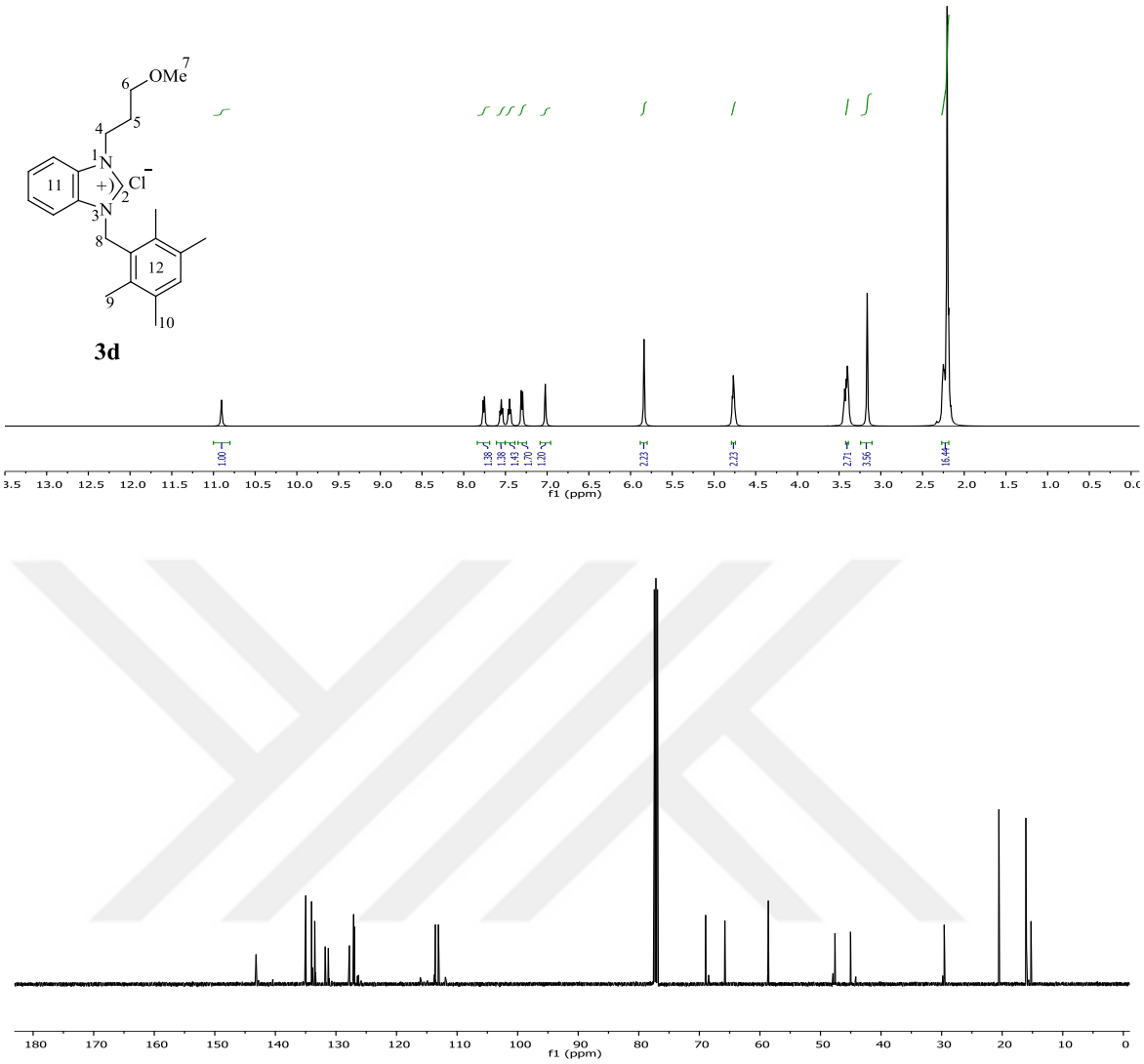
Şekil 3.10 3c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.8 3c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.18 (s, 1H)	143.5	-
4	4.74 (t, 2H)	68.9	6.8
5	2.26 (p, 2H)	29.6	5.4
6	3.41 (t, 2H)	45.0	5.4
7	3.19 (s, 3H)	58.7	-
8	5.82 (s, 2H)	47.2	-
9,10	2.24, 2.28 (s, 9H)	20.0, 21.0	-
11,12	7.22-7.76 (m, 4H), 6.88 (s, 2H)	113.0, 113.7, 125.2, 127.1, 130.1, 131.2, 131.8, 137.9, 139.6	-

3c Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.18 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.74 ppm'de triplet (J = 6.8 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.26 ppm'de pentet (J = 5.4 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.41 ppm'de triplet (J = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.19 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 metilen hidrojenleri δ = 5.82 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.24 ppm'de ve δ = 2.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri δ = 7.22-7.76 ppm aralığında multiplet olarak sinyal verirken, 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.88 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

3c Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.0 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 metilen karbonu δ = 47.2 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 20.0 ppm'de ve δ = 21.0 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 karbonları ise δ = 113.0, 113.7, 125.2, 127.1, 130.1, 131.2, 131.8, 137.9, 139.6 ppm'de sinyal vermektedir.



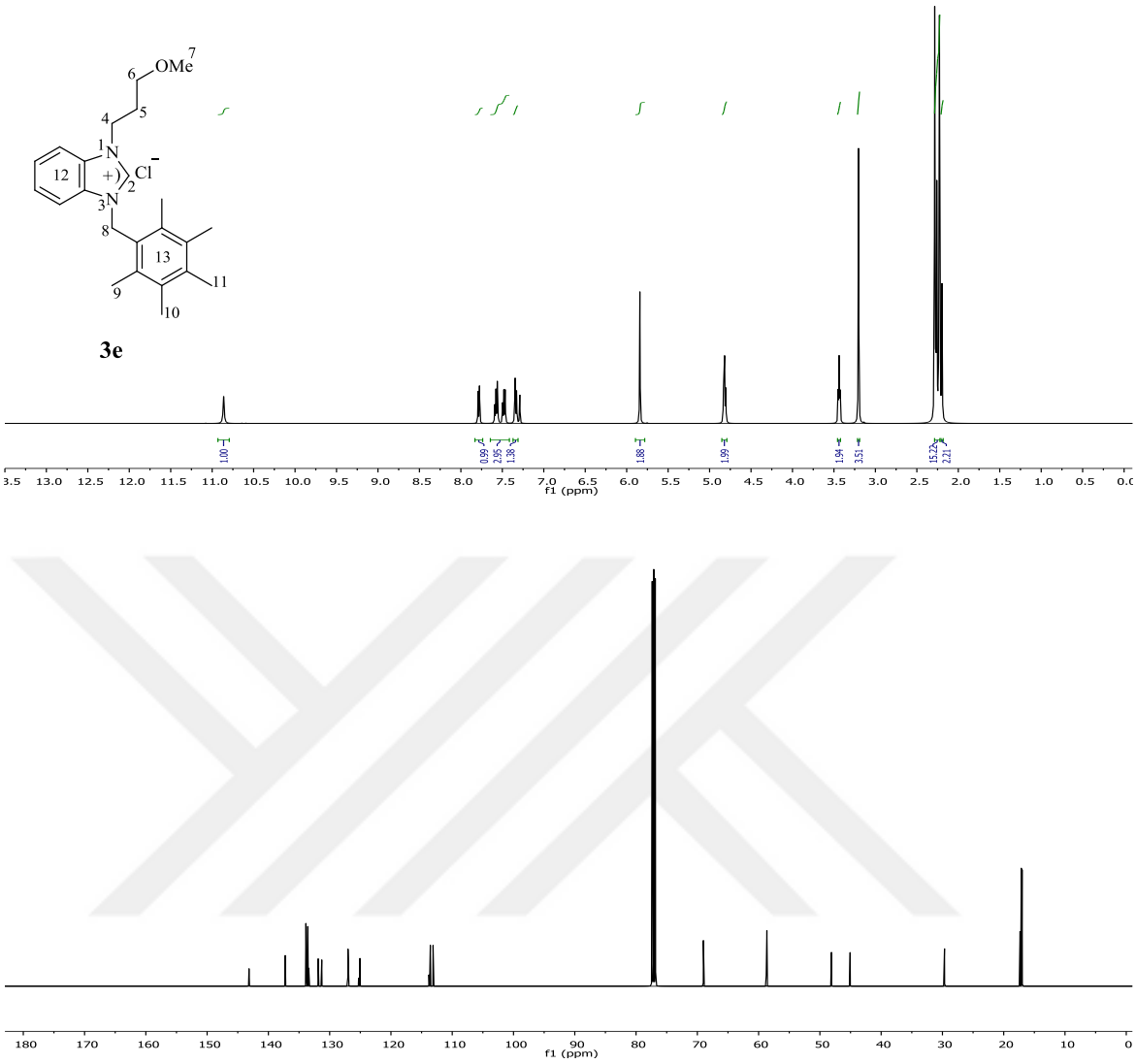
Şekil 3.11 3d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	10.90 (s, 1H)	143.2	-
4	4.77 (t, 2H)	69.0	6.6
5	2.25 (p, 2H)	29.6	5.3
6	3.40 (t, 2H)	45.1	5.4
7	3.16 (s, 3H)	58.6	-
8	5.84 (s, 2H)	47.6	-
9,10	2.20, 2.21 (s, 12H)	16.1, 20.5	-
11,12	7.29-7.77 (m, 4H), 7.02 (s, 1H)	113.1, 113.6, 126.9, 127.1, 127.8, 131.2, 131.8, 133.5, 134.0, 135.0	-

3d Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 10.90 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.77 ppm'de triplet (J = 6.6 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.25 ppm'de pentet (J = 5.3 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.40 ppm'de triplet (J = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.16 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H(C**H**$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.20 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri δ = 7.29-7.77 ppm aralığında multiplet olarak sinyal verirken, 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 aromatik halka hidrojeni δ = 7.02 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

3d Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.0 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.1 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 47.6 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H(**C**H$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.1 ve 20.5 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 113.1, 113.6, 126.9, 127.1, 127.8, 131.2, 131.8, 133.5, 134.0, 135.0 ppm'de sinyal vermektedir.



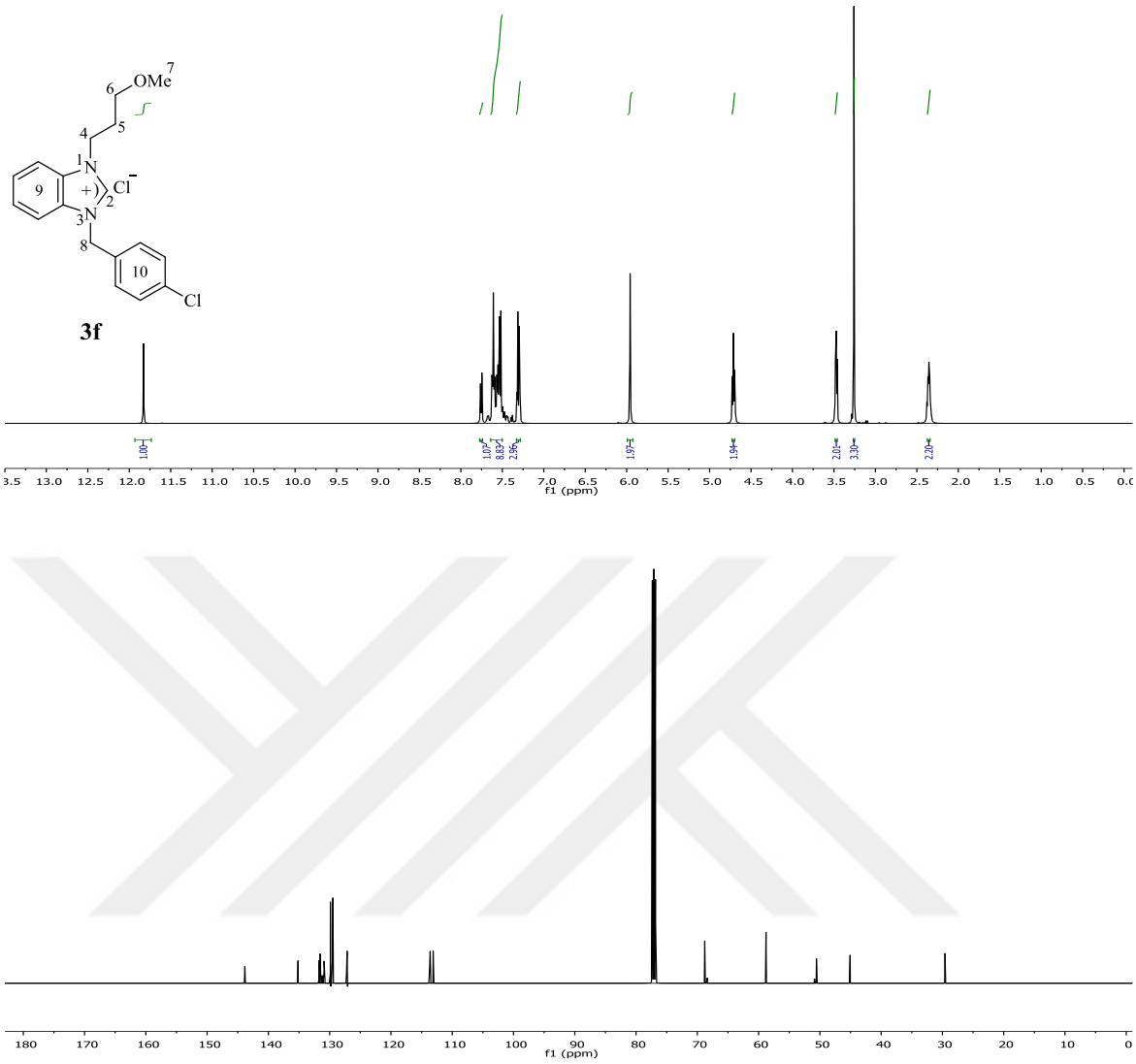
Şekil 3.12 3e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	10.86 (s, 1H)	143.2	-
4	4.82 (t, 2H)	69.0	6.9
5	2.20 (p, 2H)	29.7	5.3
6	3.44 (t, 2H)	45.1	5.5
7	3.20 (s, 3H)	58.7	-
8	5.84 (s, 2H)	48.1	-
9,10,11	2.23, 2.26, 2.28 (s, 15H)	17.0, 17.1, 17.3	-
12,13	7.33-7.79 (m, 4H)	113.1, 113.6, 125.1, 127.0, 131.3, 131.9, 133.6, 133.9, 137.3	-

3e Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 10.86 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.82 ppm'de triplet (*J* = 6.9 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.20 ppm'de pentet (*J* = 5.3 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.44 ppm'de triplet (*J* = 5.5 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.20 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metilen hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$(C**H**$_3$)-2,3,4,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.23 ppm'de, δ = 2.26 ppm'de ve δ = 2.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ise δ = 7.33-7.79 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

3e Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.0 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.7 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.1 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metilen karbonu δ = 48.1 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$(**C**H$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ = 17.0 ppm'de, δ = 17.1 ppm'de ve δ = 17.3 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 karbonları ise δ = 113.1, 113.6, 125.1, 127.0, 131.3, 131.9, 133.6, 133.9, 137.3 ppm'de sinyal vermektedir.



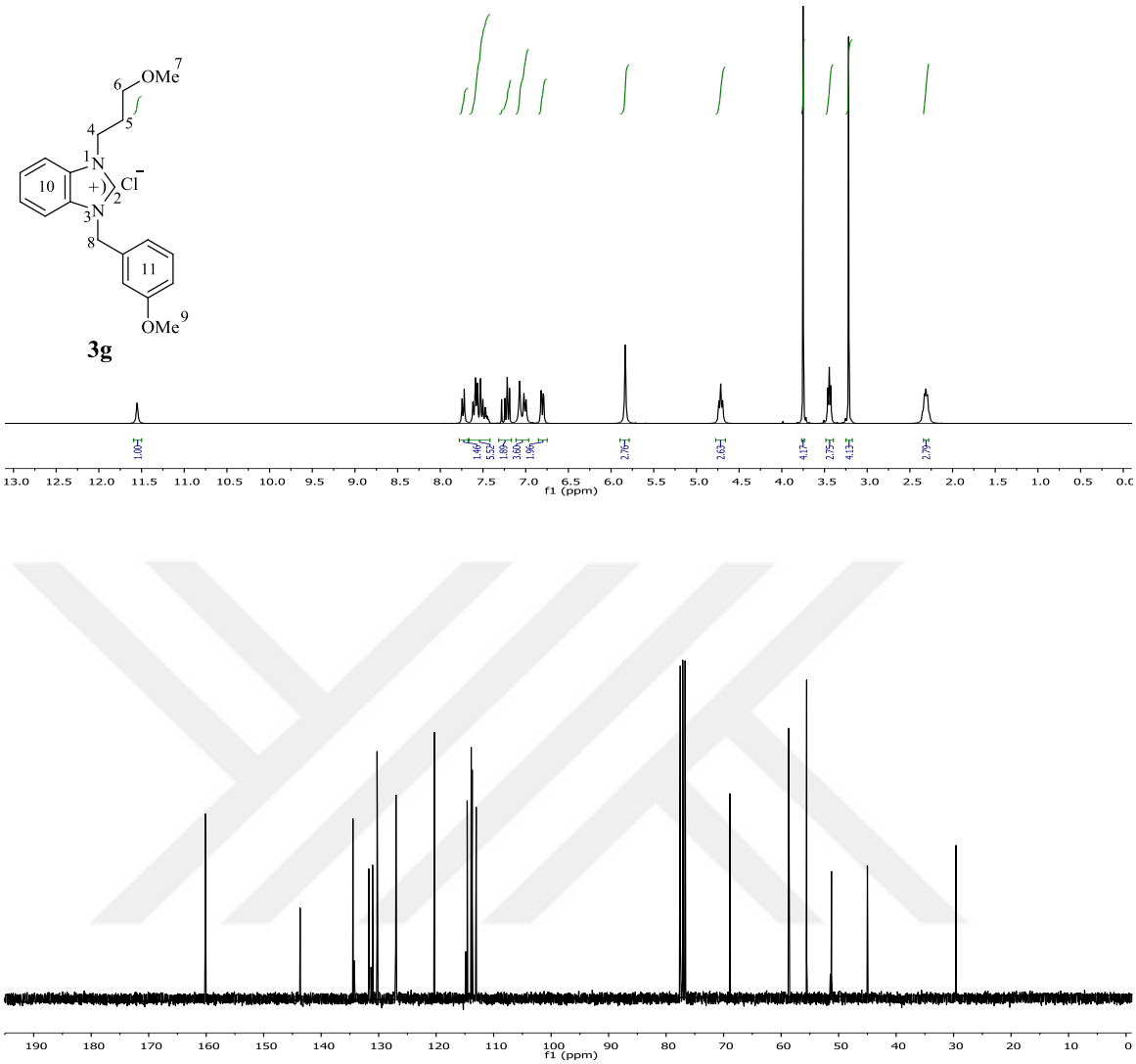
Şekil 3.13 3f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.83 (s, 1H)	143.8	-
4	4.71 (t, 2H)	68.8	7.0
5	2.35 (p, 2H)	29.6	5.4
6	3.47 (t, 2H)	45.1	5.4
7	3.26 (s, 3H)	58.8	-
8	5.96 (s, 2H)	50.6	-
9,10	7.29-7.76 (m, 8H)	113.1, 113.6, 127.1, 129.5, 129.6, 129.9, 130.9, 131.6, 131.7, 135.2	-

3f Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.83 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.71 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.35 ppm'de pentet (*J* = 5.4 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.47 ppm'de triplet (*J* = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ= 3.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.96 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-klorobenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(Cl)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 7.29-7.76 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

3f Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.8 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.1 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.8 ppm'de gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen karbonu δ = 50.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(Cl)-4 karbonları ise δ = 113.1, 113.6, 127.1, 129.5, 129.6, 129.9, 130.9, 131.6, 131.7, 135.2 ppm'de sinyal vermektedir.



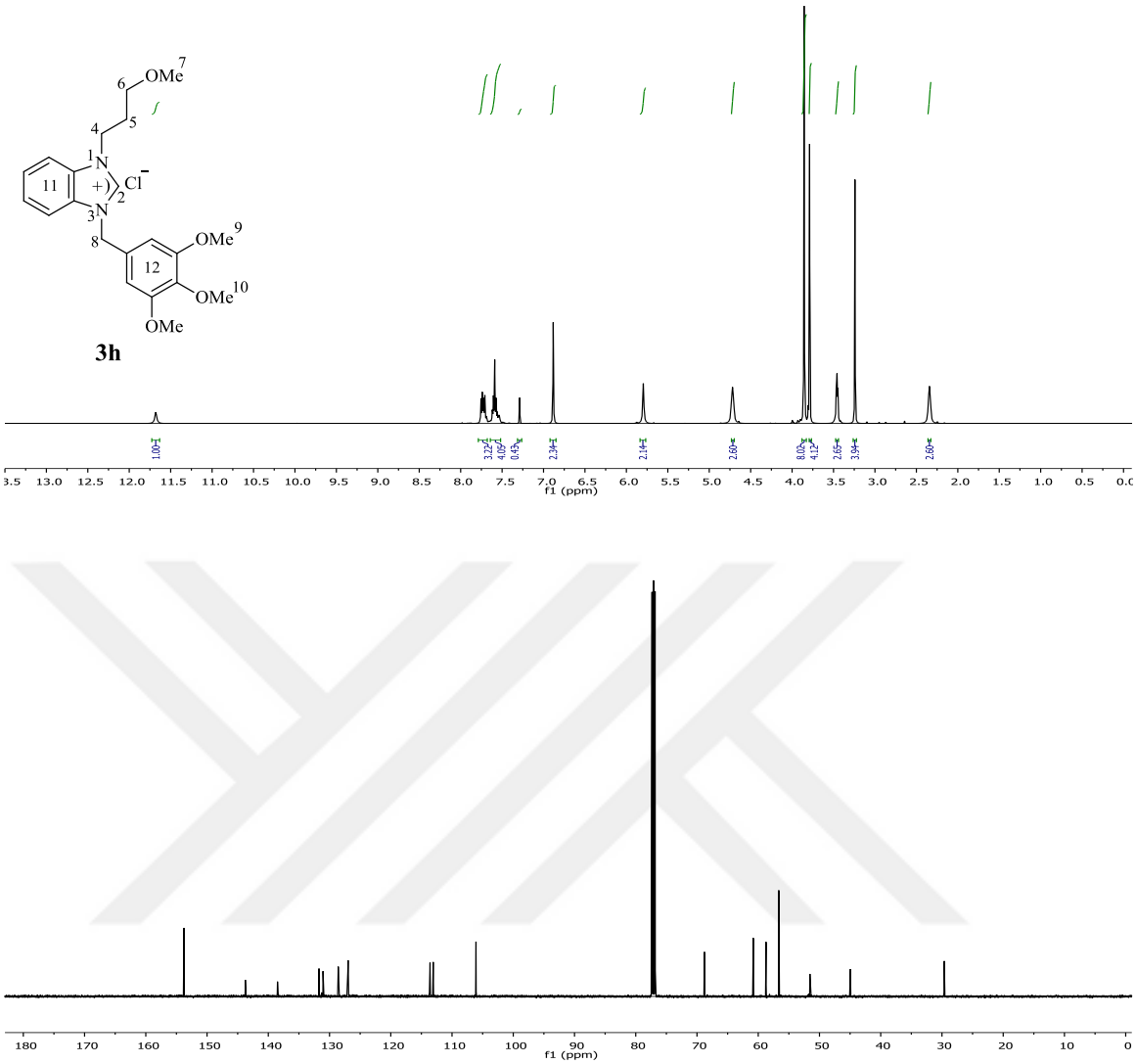
Şekil 3.14 3g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.55 (s, 1H)	143.7	-
4	4.72 (t, 2H)	68.9	6.8
5	2.31 (p, 2H)	29.6	5.5
6	3.44 (t, 2H)	45.0	5.4
7	3.22 (s, 3H)	58.7	-
8	5.83 (s, 2H)	51.2	-
9	3.75 (s, 3H)	55.5	-
10,11	6.79-7.74 (m, 8H)	113.0, 113.7, 113.9, 114.6, 120.3, 127.0, 130.3, 131.1, 131.7, 134.5, 160.2	-

3g Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.55 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.72 ppm'de triplet (*J* = 6.8 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.31 ppm'de pentet (*J* = 5.5 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.44 ppm'de triplet (*J* = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.22 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.83 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubunda aromatik halkaya *m*- konumundan bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.75 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.79-7.74 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

3g Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.0 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.2 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu δ = 55.5 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 karbonları ise δ = 113.0, 113.7, 113.9, 114.6, 120.3, 127.0, 130.3, 131.1, 131.7, 134.5, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.



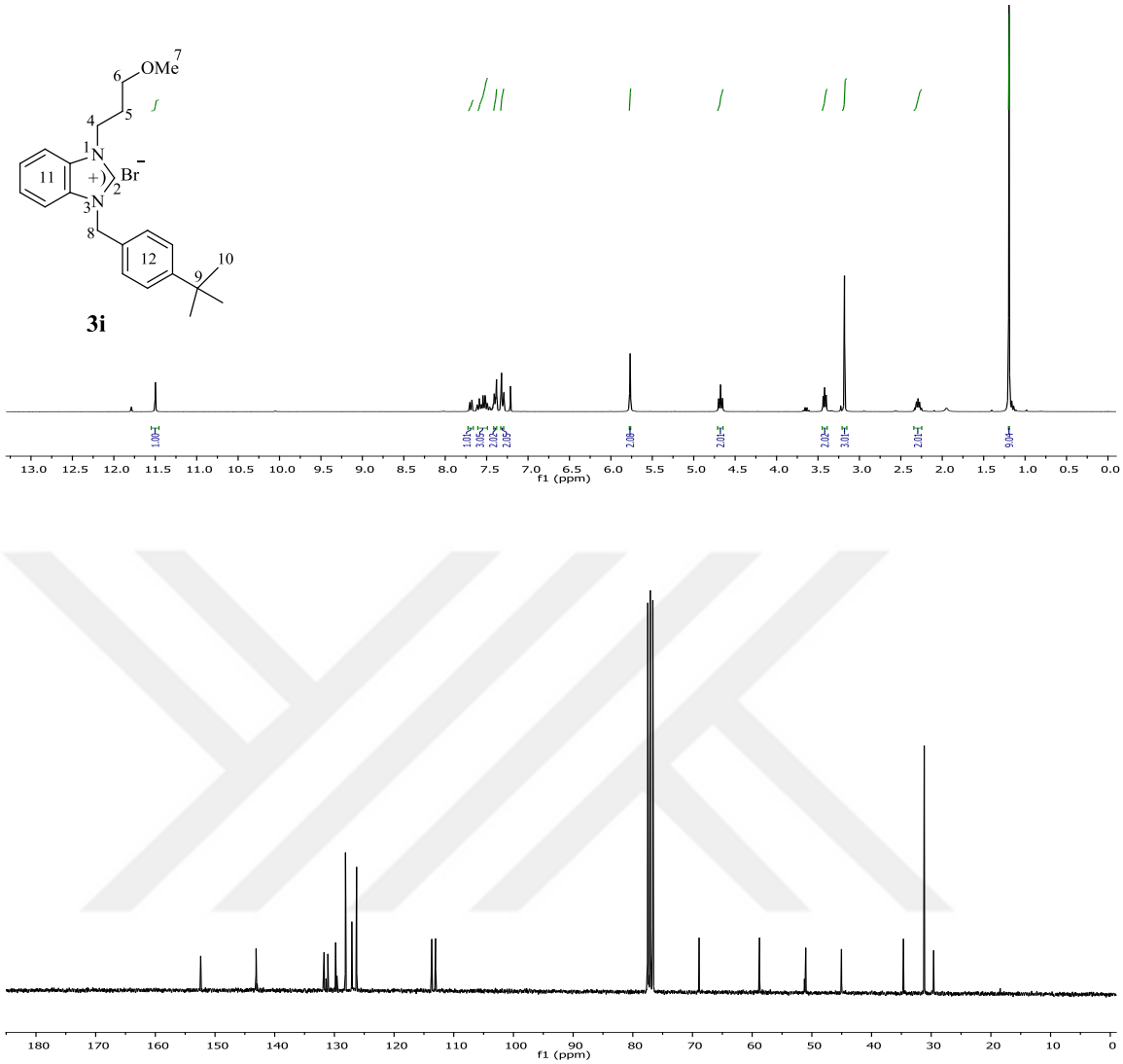
Şekil 3.15 3h Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.68 (s, 1H)	143.8	-
4	4.72 (t, 2H)	68.8	6.4
5	2.34 (p, 2H)	29.6	5.4
6	3.46 (t, 2H)	44.9	5.3
7	3.24 (s, 3H)	58.7	-
8	5.80 (s, 2H)	51.7	-
9,10	3.79, 3.85 (s, 9H)	56.6, 60.8	-
11,12	7.57-7.75 (m, 4H), 6.88 (s, 2H)	106.1, 113.1, 113.6, 127.0, 128.6, 131.1, 131.7, 138.5, 153.8	-

3h Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.68 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.72 ppm'de triplet (*J* = 6.4 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.34 ppm'de pentet (*J* = 5.4 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.46 ppm'de triplet (*J* = 5.3 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.24 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen hidrojenleri δ = 5.80 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_2$(OC**H**$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.79 ppm'de ve δ = 3.85 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri δ = 7.57-7.75 ppm aralığında multiplet olarak gözlenirken, 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.88 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

3h Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.8 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.9 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen karbonu δ = 51.7 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_2$(O**C**H$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ = 56.6 ppm'de ve δ = 60.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 karbonları ise δ = 106.1, 113.1, 113.6, 127.0, 128.6, 131.1, 131.7, 138.5, 153.8 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.16 3i Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

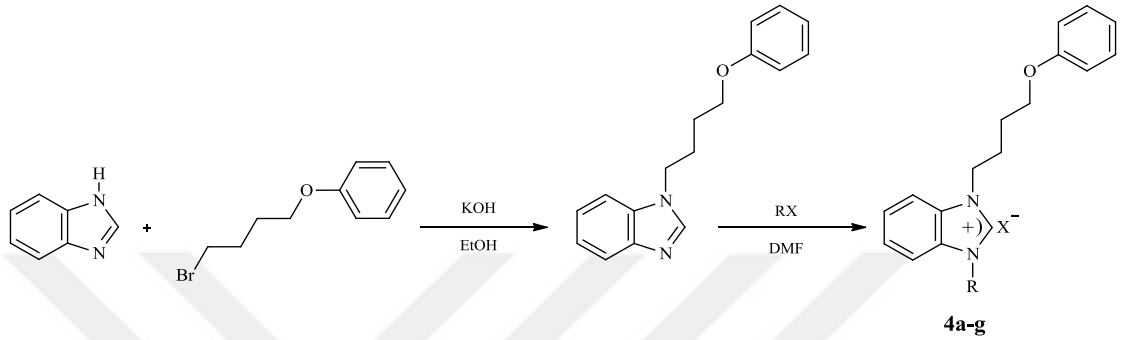
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.50 (s, 1H)	143.1	-
4	4.48 (t, 2H)	68.9	6.9
5	2.29 (p, 2H)	29.6	5.7
6	3.42 (t, 2H)	45.0	5.4
7	3.18 (s, 3H)	58.8	-
8	5.77 (s, 2H)	51.0	-
9	-	34.7	-
10	1.19 (s, 9H)	31.2	-
11,12	7.29-7.71 (m, 8H)	113.1, 113.7, 126.2, 126.3, 127.0, 127.1, 128.1, 129.8, 131.1, 131.7, 152.4	-

3i Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.50 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.48 ppm'de triplet (*J* = 6.9 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.29 ppm'de pentet (*J* = 5.7 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.42 ppm'de triplet (*J* = 5.4 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.18 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.77 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(C(C**H**$_3$)$_3$)-4 metil hidrojenleri ise δ = 1.19 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 7.29-7.71 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

3i Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.0 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.8 ppm'de gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen karbonu δ = 51.0 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(**C**(**C**H$_3$)$_3$)-4 metil karbonları sırasıyla δ = 34.7 ve 31.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 karbonları ise δ = 113.1, 113.7, 126.2, 126.3, 127.0, 127.1, 128.1, 129.8, 131.1, 131.7, 152.4 ppm'de sinyal vermektedir.

3.1.3 Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzları

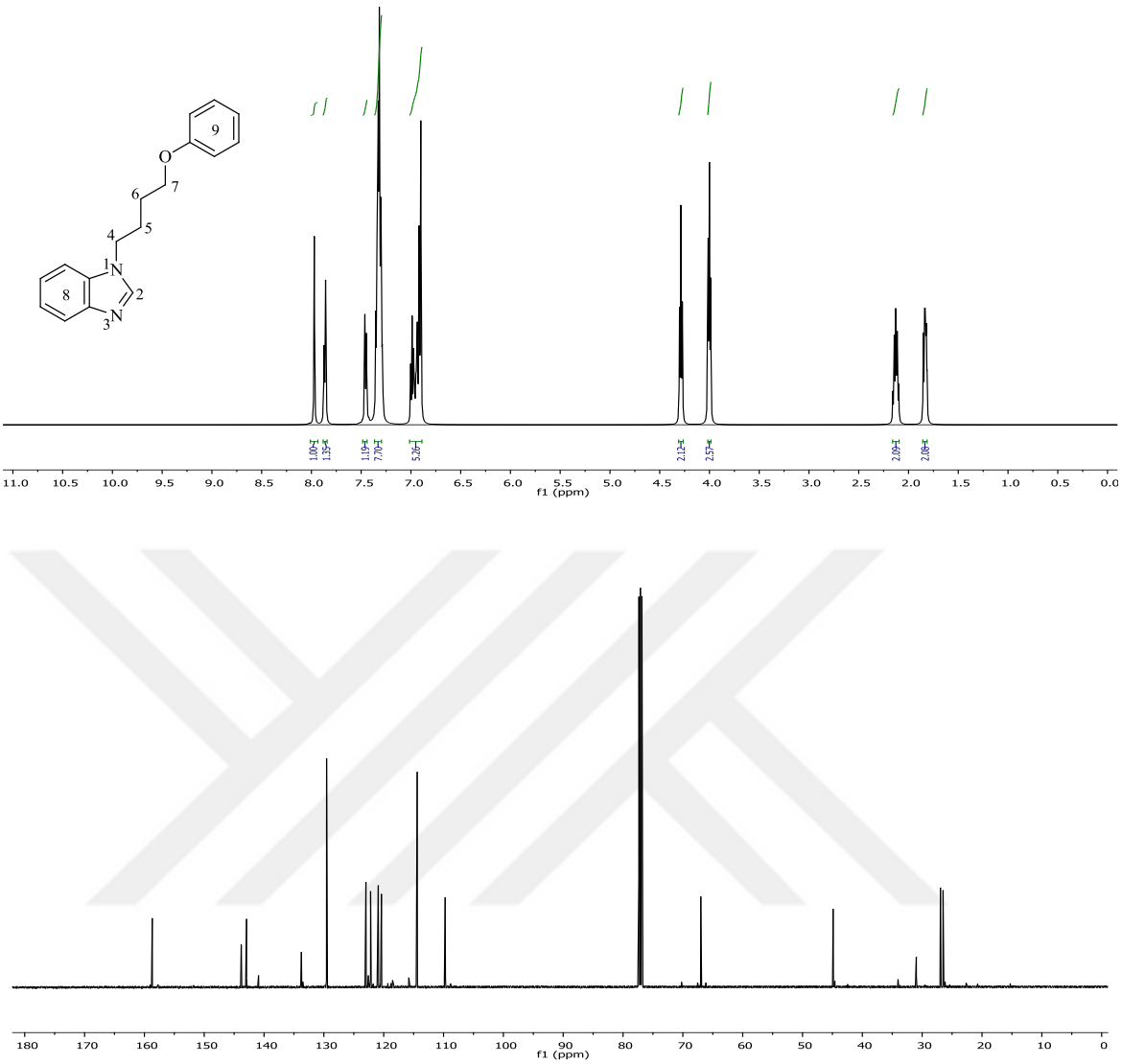
4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. 4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi şema 3.3'de verilmiştir.



	R	X
4a	CH_3	Br
4b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
4c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
4d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
4e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
4f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
4g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-3	Br

Şema 3.3 Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen *N*-(4-fenoksibütil)benzimidazol bileşiğine ve 4-fenoksibütil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.17-3.24'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.15-3.22'de sunulmuştur.



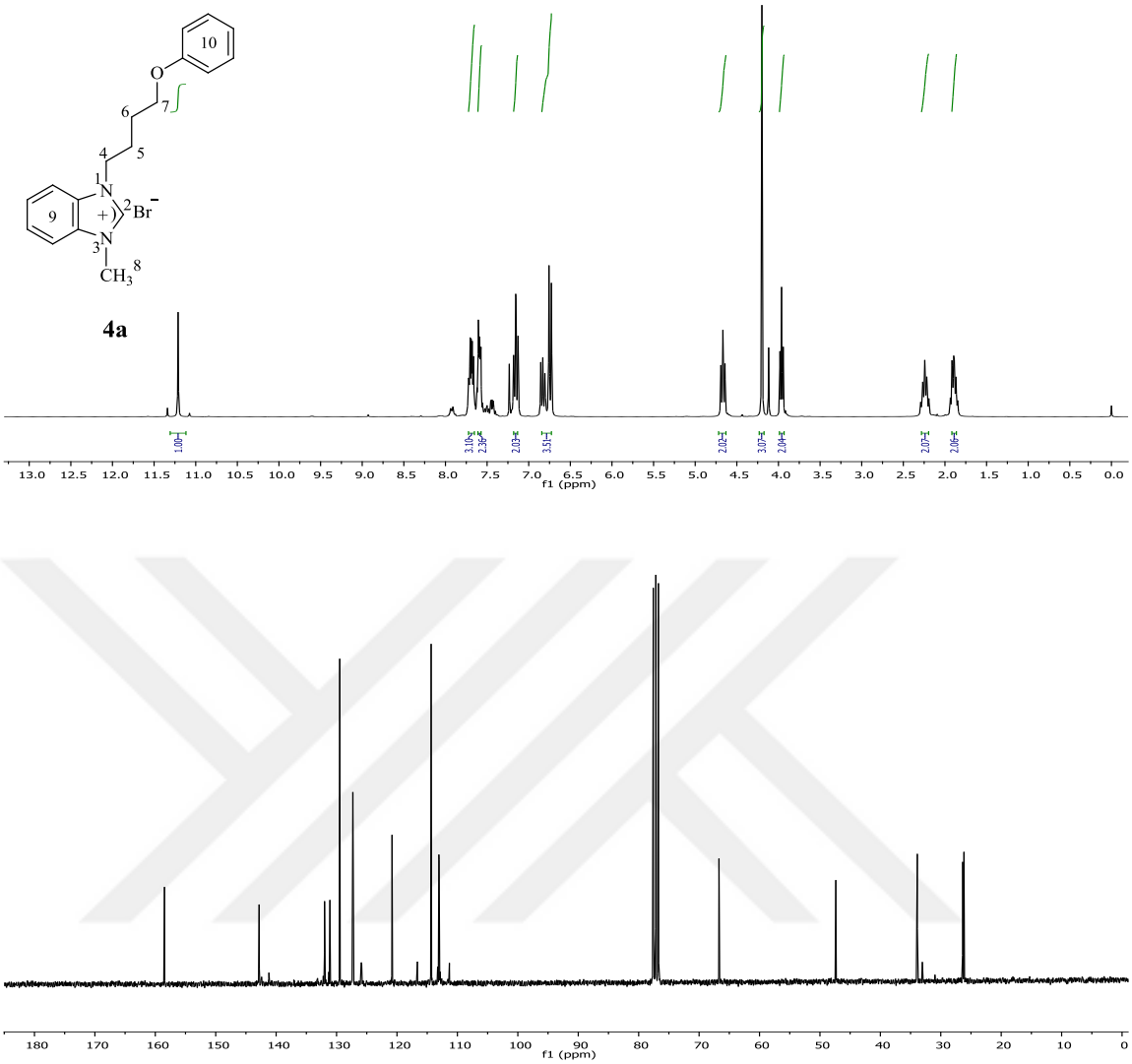
Şekil 3.17 *N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.15 *N*-(4-Fenoksibütil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	7.96 (s, 1H)	143.8	-
4	4.30 (t, 2H)	67.0	7.1
5	2.13 (p, 2H)	27.0	7.4
6	1.84 (p, 2H)	26.5	5.9
7	4.00 (t, 2H)	44.9	6.0
8	6.90 (d, 2H), 6.98 (t, 1H),	109.7, 114.4, 120.4, 120.9,	7.1, 7.4
	7.29-7.36 (m, 4H),	122.2, 123.0, 129.6, 133.8,	-
	7.45-7.46 (m, 1H),	142.9, 158.7	-
	7.84-7.86 (m, 1H)		-

N-(4-Fenoksibütil)benzmidazol bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), azot atomları arasında kalan NC**H**N hidrojeninin δ = 7.96 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.30 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.13 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.84 ppm'de pentet (*J* = 5.9 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 4.00 ppm'de triplet (*J* = 6.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri δ = 6.90 ppm'de dublet (*J* = 7.1 Hz) olarak, δ = 6.98 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak, δ = 7.29-7.36 ppm, δ = 7.45-7.46 ppm ve δ = 7.84-7.86 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

N-(4-Fenoksibütil)benzmidazol bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17), azot atomları arasında kalan N**C**HN karbonunun δ = 143.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 67.0 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 27.0 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 26.5 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 44.9 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ karbonları ise δ = 109.7, 114.4, 120.4, 120.9, 122.2, 123.0, 129.6, 133.8, 142.9, 158.7 ppm'de sinyal vermektedir.



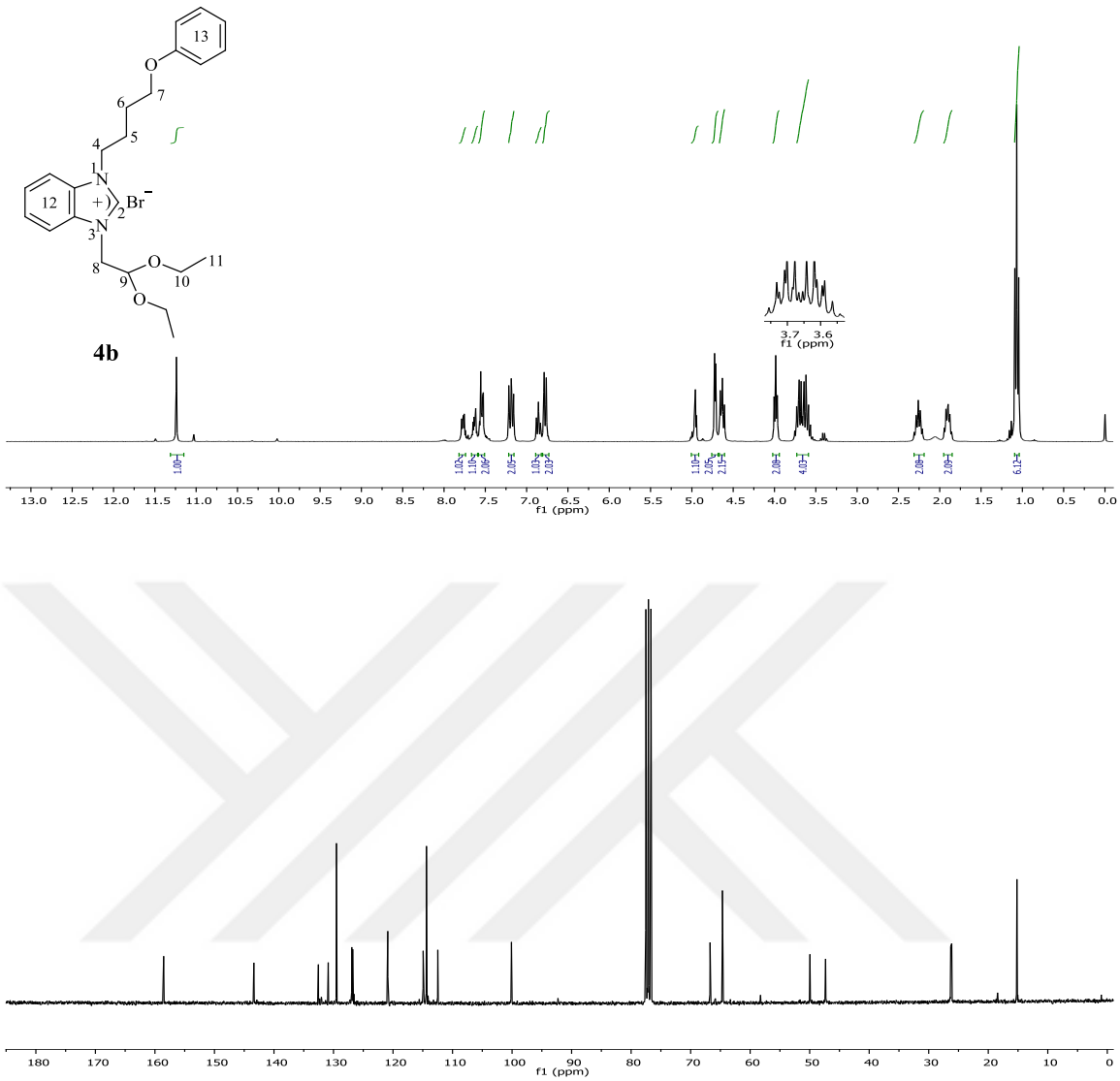
Şekil 3.18 4a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.21 (s, 1H)	142.8	-
4	4.67 (t, 2H)	66.7	7.2
5	2.24 (p, 2H)	26.4	7.2
6	1.89 (p, 2H)	26.2	5.8
7	3.96 (t, 2H)	47.4	5.7
8	4.20 (s, 3H)	33.9	-
9,10	6.73-7.70 (m, 9H)	113.0, 113.1, 114.4, 120.8, 127.3, 129.5, 131.1, 132.0, 158.5	-

4a Tuzunun ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.21 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.67 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.24 ppm'de pentet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.89 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 3.96 ppm'de triplet (*J* = 5.7 Hz) olarak sinyal vermektedir. Metil grubundaki NC**H**$_3$ hidrojenleri δ = 4.20 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri δ = 6.73-7.70 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4a Tuzunun ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.2 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.4 ppm'de sinyal vermektedir. Metil grubundaki N**C**H$_3$ hidrojenleri δ = 33.9 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ karbonları ise δ = 113.0, 113.1, 114.4, 120.8, 127.3, 129.5, 131.1, 132.0, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.



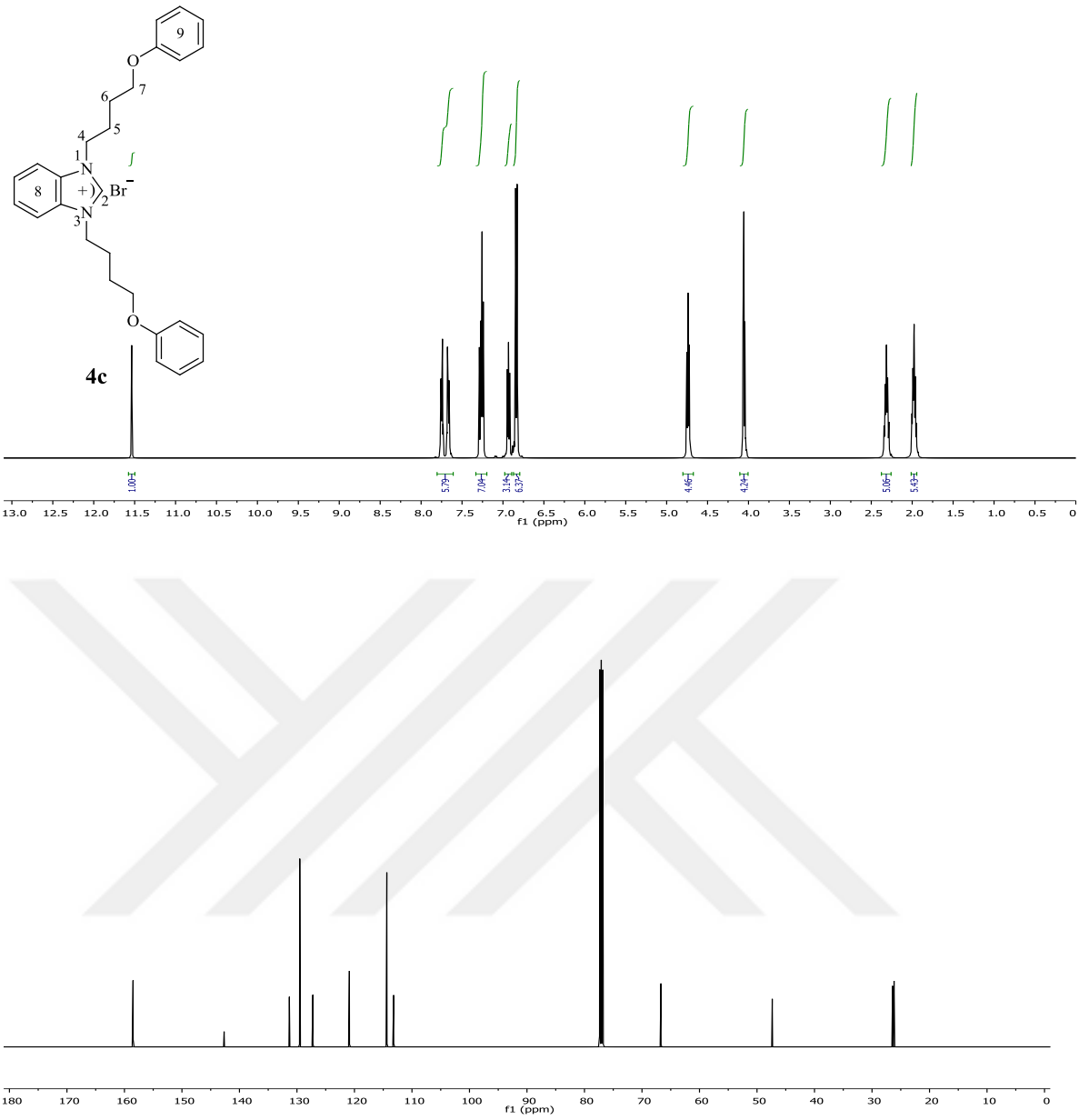
Şekil 3.19 4b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.24 (s, 1H)	143.4	-
4	4.63 (t, 2H)	66.7	7.4
5	2.26 (p, 2H)	26.3	7.3
6	1.90 (p, 2H)	26.1	5.7
7	3.98 (t, 2H)	47.3	5.6
8	4.72 (d, 2H)	50.0	4.2
9	4.96 (t, 1H)	100.1	4.2
10	3.61 ve 3.71 (qq, 4H)	64.7	7.2
11	1.07 (t, 6H)	15.2	7.2
12,13	6.76-7.79 (m, 9H)	112.5, 114.4, 114.9, 120.9, 126.8, 126.9, 129.5, 130.9, 132.5, 158.5	-

4b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.24 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.63 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.26 ppm'de pentet (*J* = 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.90 ppm'de pentet (*J* = 5.7 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 3.98 ppm'de triplet (*J* = 5.6 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,2-Dietoksietil grubunda azot atomuna bağlı etil hidrojenlerinden NC**H**$_2$CH(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 4.72 ppm'de dublet (*J* = 4.2 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojeni ise δ = 4.96 ppm'de triplet (*J* = 4.2 Hz) olarak gözlenirken, etoksi grubunda oksijen atomuna yakın hidrojenlerden NCH$_2$CH(OC**H**$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 3.61 ve δ = 3.71 ppm'de kuvartetin kuvarteti (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$CH(OCH$_2$C**H**$_3$)$_2$ hidrojenleri ise δ = 1.07 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri δ = 6.76-7.79 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.3 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.1 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.5 ppm'de sinyal vermektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait N**C**H$_2$CH(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ karbonu δ = 50.0 ppm'de, NCH$_2$**C**H(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ karbonu δ = 100.1 ppm'de, NCH$_2$CH(O**C**H$_2$CH$_3$)$_2$karbonu δ = 64.7 ppm'de ve NCH$_2$CH(OCH$_2$**C**H$_3$)$_2$ karbonu δ = 15.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ karbonları ise δ = 112.5, 114.4, 114.9, 120.9, 126.8, 126.9, 129.5, 130.9, 132.5, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.



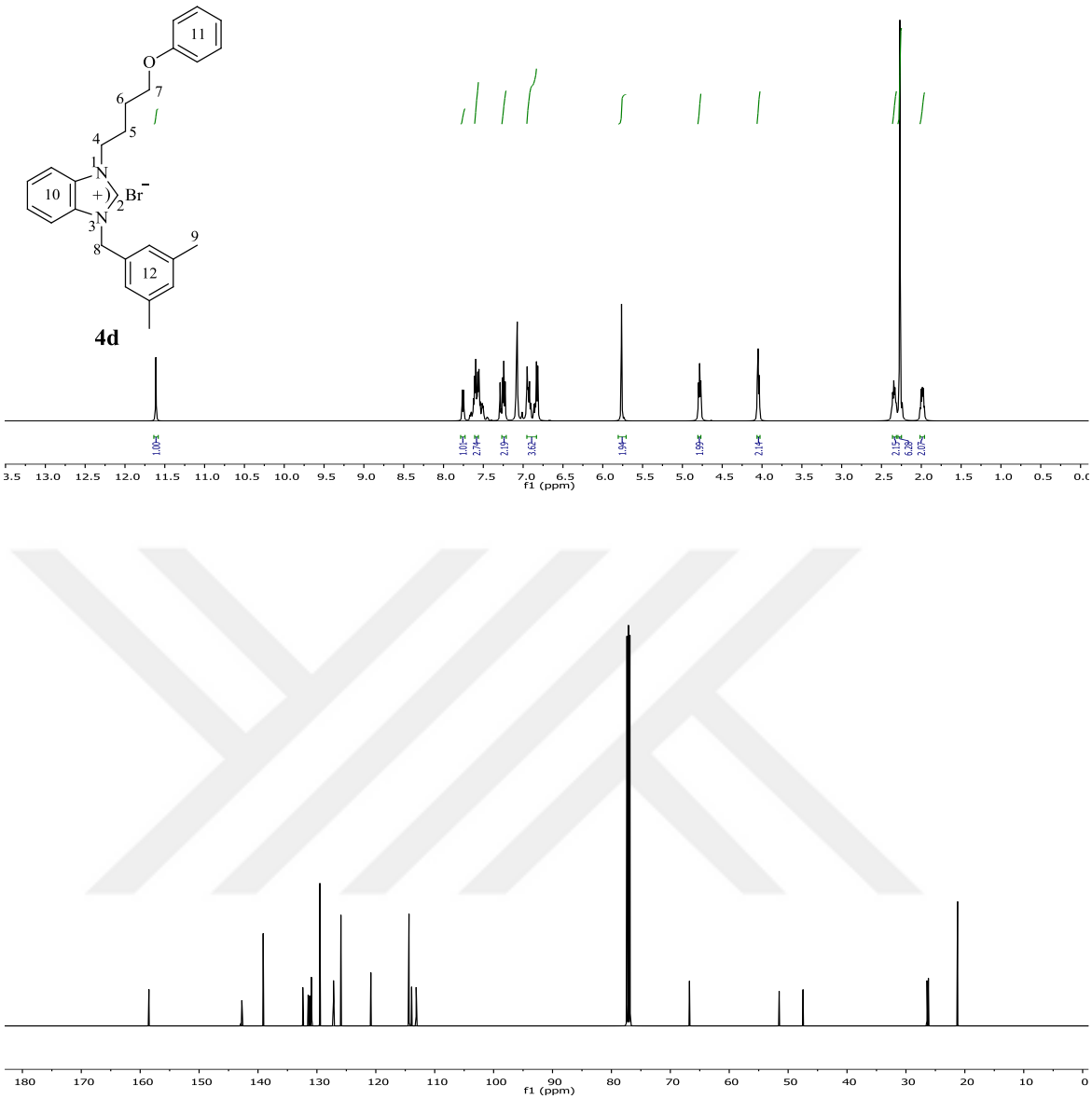
Şekil 3.20 4c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.18 4c 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)	142.6	-
4	4.74 (t, 4H)	66.7	7.5
5	2.31 (p, 4H)	26.4	7.5
6	1.98 (p, 4H)	26.1	5.8
7	4.06 (t, 4H)	47.3	5.8
8,9	6.83-7.76 (m, 14H)	113.2, 114.3, 120.8, 127.2, 129.5, 131.3, 158.5	-

4c Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.54 ppm'de singlet verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.74 ppm'de triplet (*J* = 7.5 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.31 ppm'de pentet (*J* = 7.5 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.98 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.06 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ise δ = 6.83-7.76 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4c Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.1 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.3 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ karbonları ise δ = 113.2, 114.3, 120.8, 127.2, 129.5, 131.3, 158.5 ppm'de gözlenmektedir.



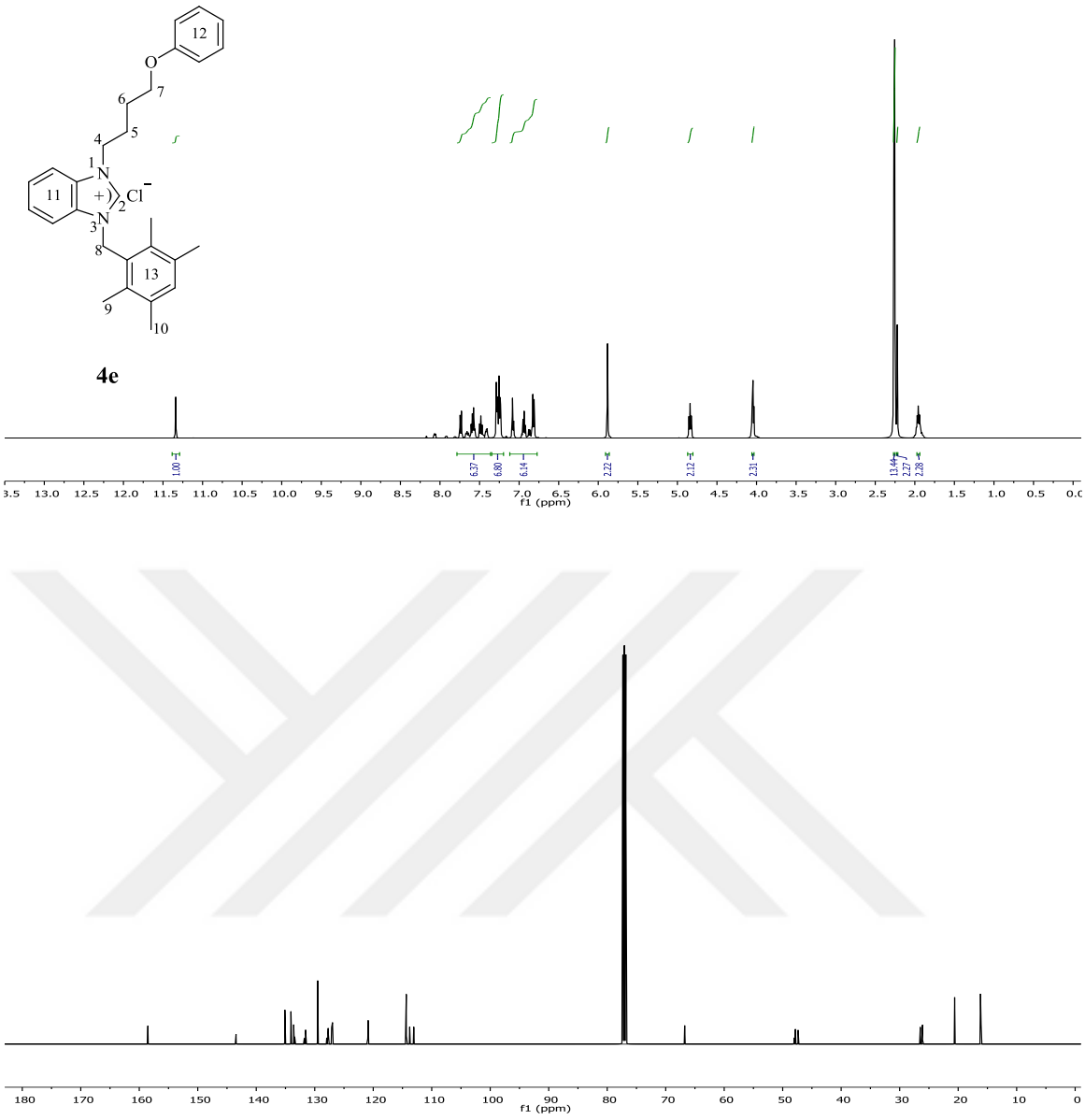
Şekil 3.21 4d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.61 (s, 1H)	142.7	-
4	4.78 (t, 2H)	66.7	7.4
5	2.35 (p, 2H)	26.4	7.4
6	1.99 (p, 2H)	26.2	5.8
7	4.05 (t, 2H)	47.5	5.8
8	5.76 (s, 2H)	51.5	-
9	2.27 (s, 6H)	21.2	-
10,11,12	6.82-7.76 (m, 12H)	113.1, 113.9, 114.4, 125.9, 127.2, 129.5, 130.9, 131.2, 131.5, 132.4, 139.1, 158.5	-

4d Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.61 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.78 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.35 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.99 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.05 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 metilen hidrojenleri δ = 5.76 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı metil hidrojenleri δ = 2.27 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 3,5-dimetilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 hidrojenleri δ = 6.82-7.76 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4d Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.2 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.5 ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 metilen karbonu δ = 51.5 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_3$(**C**H$_3$)$_2$-3,5 metil karbonları δ = 21.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 karbonları ise δ = 113.1, 113.9, 114.4, 125.9, 127.2, 129.5, 130.9, 131.2, 131.5, 132.4, 139.1, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.



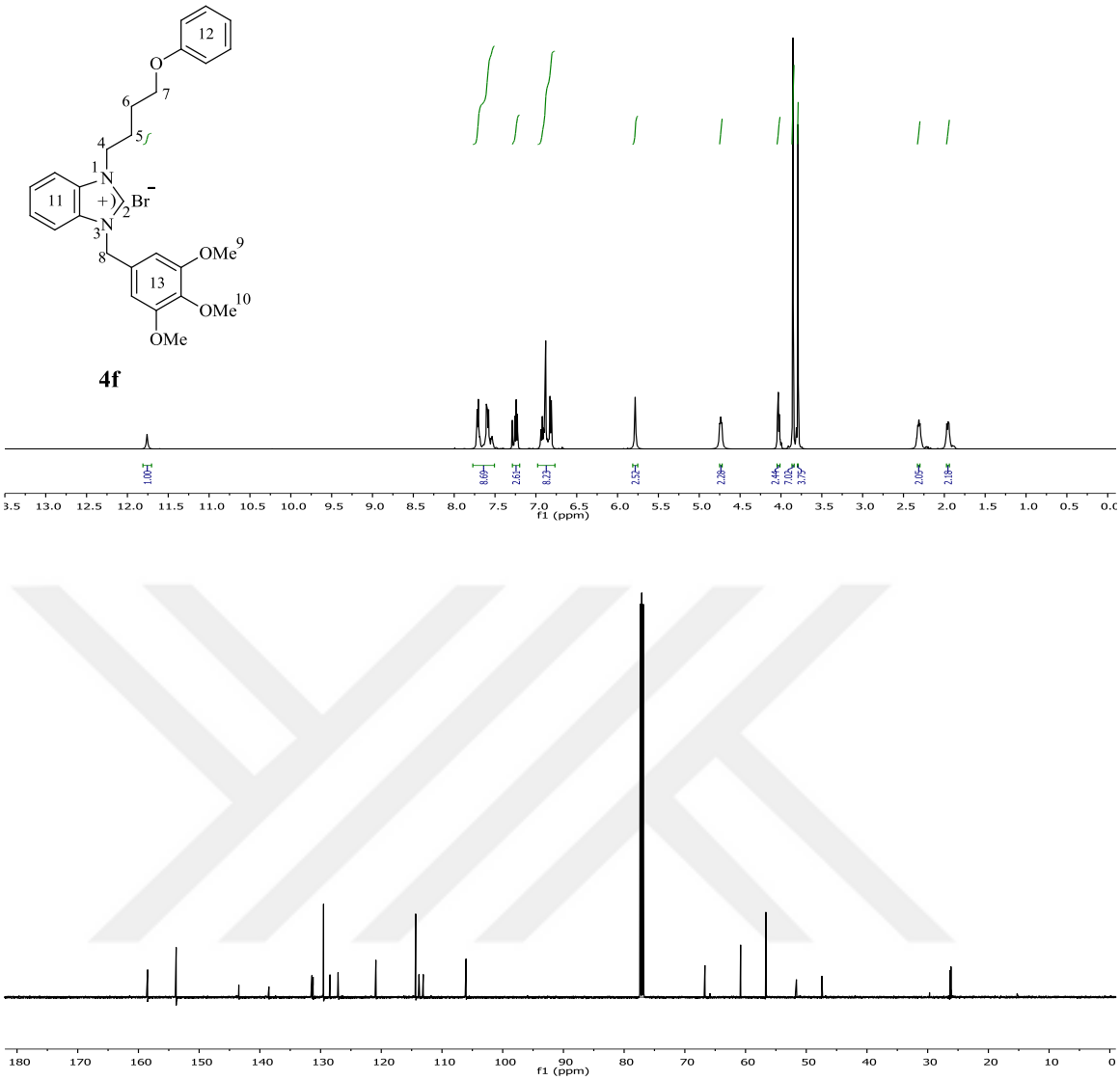
Şekil 3.22 4e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.34 (s, 1H)	143.4	-
4	4.84 (t, 2H)	66.7	7.4
5	2.22 (p, 2H)	26.5	7.4
6	1.95 (p, 2H)	26.1	5.8
7	4.04 (t, 2H)	47.3	5.8
8	5.88 (s, 2H)	47.8	-
9,10	2.25, 2.26 (s, 12H)	16.2, 20.6	-
11,12,13	6.80-8.23 (m, 12H)	113.0, 113.7, 114.3, 120.8, 127.0, 127.1, 127.7, 129.5, 131.5, 131.6, 133.6, 134.1, 135.1, 158.5	-

4e Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.34 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.84 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.22 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.95 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.04 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 5.88 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H(C**H**$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri δ = 2.25 ppm'de ve δ = 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 hidrojeni δ = 6.80-8.23 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4e Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.5 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.1 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.3 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 47.8 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H(**C**H$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.2 ve δ = 20.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 113.0, 113.7, 114.3, 120.8, 127.0, 127.1, 127.7, 129.5, 131.5, 131.6, 133.6, 134.1, 135.1, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.



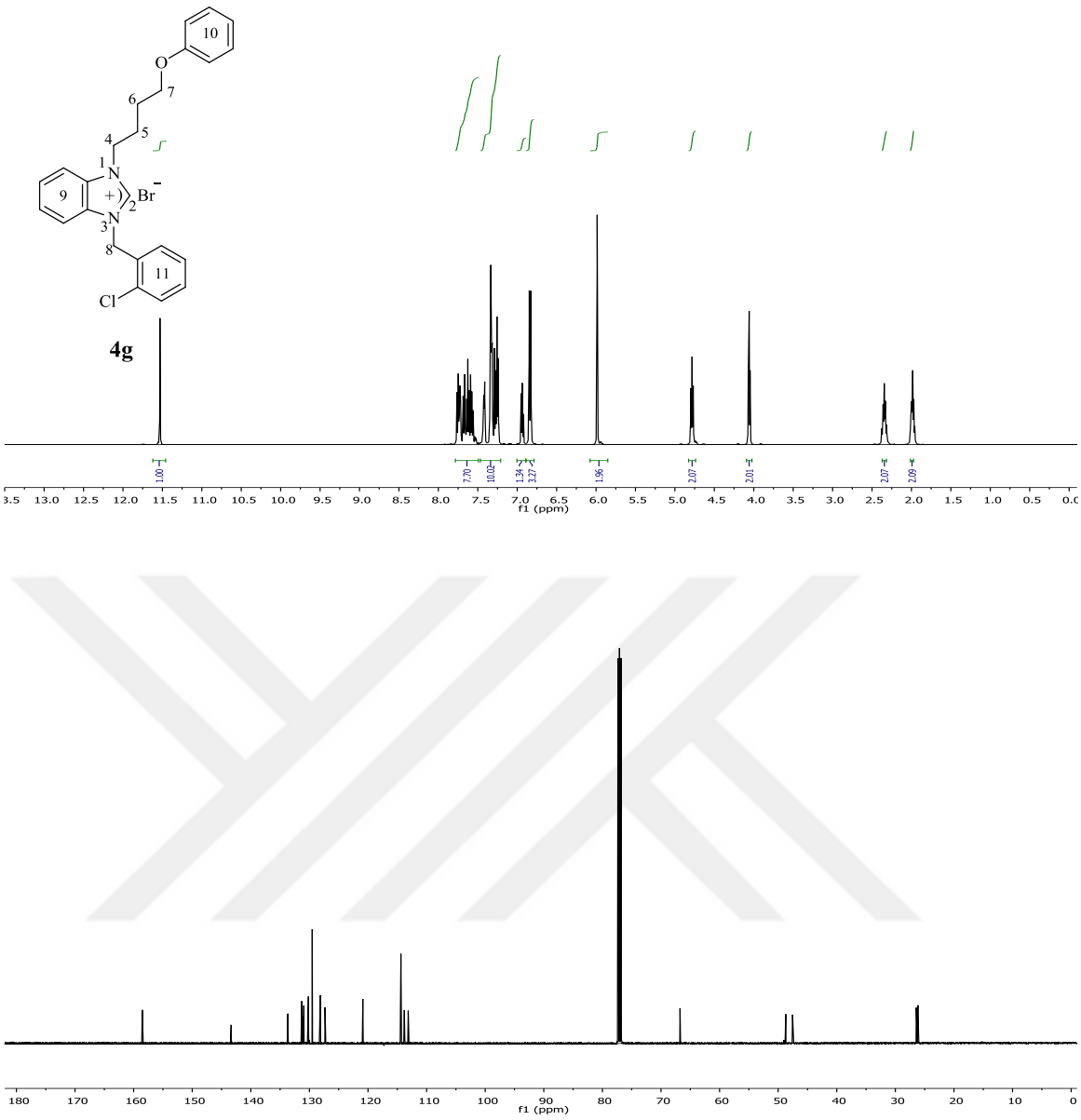
Şekil 3.23 4f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.21 4f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.76 (s, 1H)	143.5	-
4	4.74 (t, 2H)	66.7	7.2
5	2.31 (p, 2H)	26.4	7.2
6	1.96 (p, 2H)	26.2	5.8
7	4.03 (t, 2H)	47.3	5.8
8	5.78 (s, 2H)	51.6	-
9,10	3.85, 3.79 (s, 9H)	56.7, 60.8	-
11,12,13	6.81-7.72 (m, 11H)	106.1, 113.1, 113.7, 114.4, 120.9, 127.1, 128.4, 129.5, 131.3, 131.4, 138.5, 153.8, 158.5	-

4f Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.76 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.74 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.31 ppm'de pentet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.96 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.03 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen hidrojenleri δ = 5.78 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_2$(OC**H**$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri δ = 3.79 ve δ = 3.85 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 hidrojenleri δ = 6.81-7.72 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4f Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.2 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.3 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen karbonu δ = 51.6 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_2$(O**C**H$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ = 56.7 ve δ = 60.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 karbonları ise δ = 106.1, 113.1, 113.7, 114.4, 120.9, 127.1, 128.4, 129.5, 131.3, 131.4, 138.5, 153.8, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.24 4g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.22 4g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

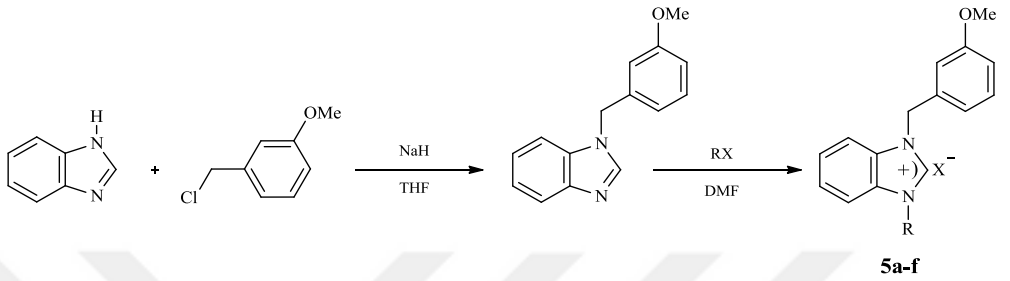
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.53 (s, 1H)	143.3	-
4	4.78 (t, 2H)	66.7	7.3
5	2.34 (p, 2H)	26.4	7.2
6	1.99 (p, 2H)	26.1	5.8
7	4.05 (t, 2H)	47.5	5.9
8	5.99 (s, 2H)	48.7	-
9,10,11	6.83-7.76 (m, 13H)	113.1, 113.8, 114.4, 120.8, 127.2, 127.3, 128.1, 129.5, 130.1, 130.2, 131.0, 131.2, 131.3, 131.4, 133.6, 158.5	-

4g Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.53 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.78 ppm'de triplet (*J* = 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.34 ppm'de pentet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.99 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.05 ppm'de triplet (*J* = 5.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-Klorobenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-2 metilen hidrojenleri δ = 5.99 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 2-klorobenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(Cl)-2 hidrojenleri δ = 6.83-7.76 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

4g Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.24), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.1 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.5 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Klorobenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-2 metilen karbonu δ = 48.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(Cl)-2 karbonları ise δ = 113.1, 113.8, 114.4, 120.8, 127.2, 127.3, 128.1, 129.5, 130.1, 130.2, 131.0, 131.2, 131.3, 131.4, 133.6, 158.5 ppm'de sinyal vermektedir.

3.1.4 Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzları

3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. 3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi şema 3.4'de verilmiştir.

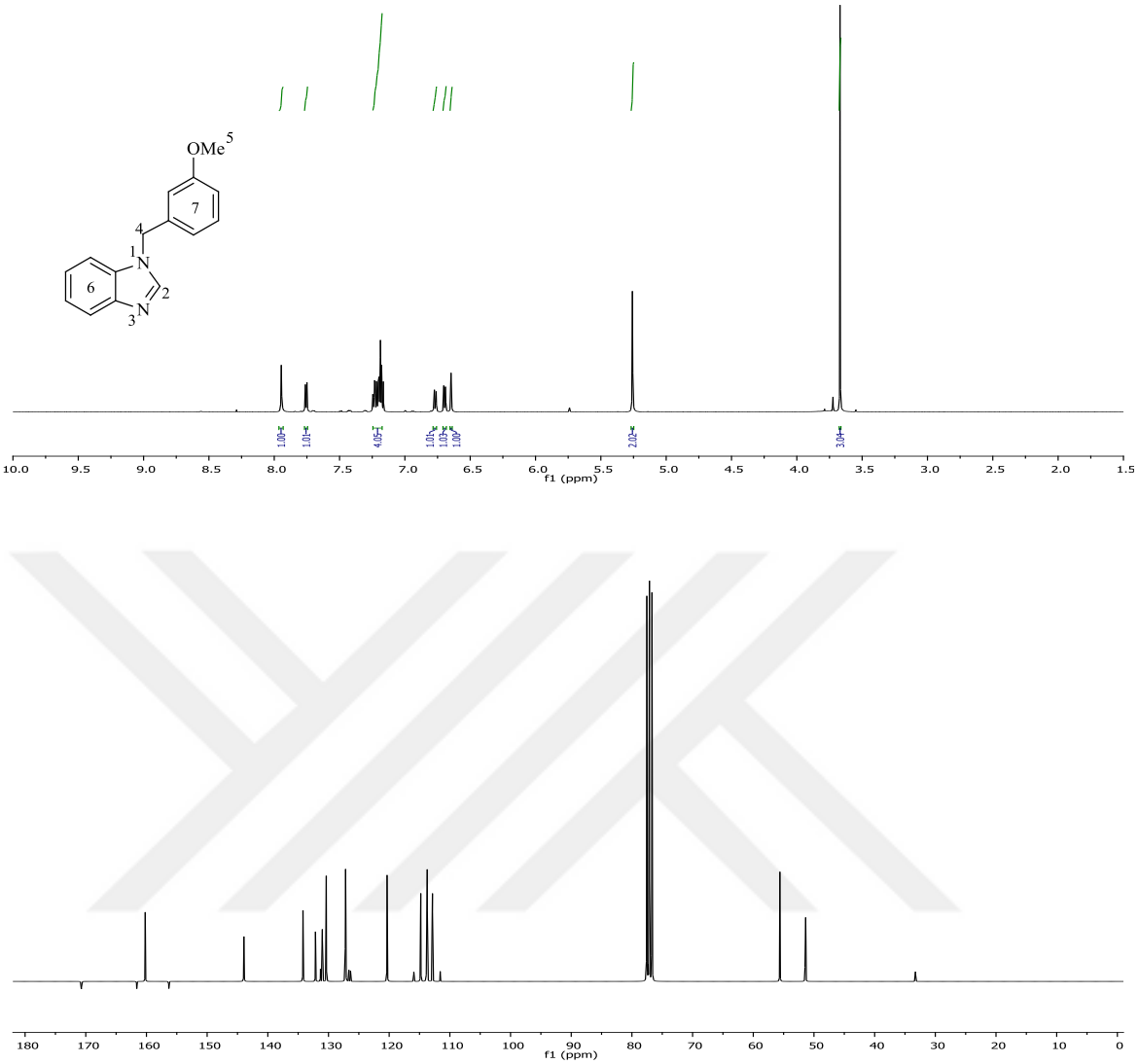


5a-f

	R	X
5a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
5b	$CH_2C_6H_5$	Cl
5c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
5d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
5e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
5f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl

Şema 3.4 Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen *N*-(3-metoksibenzil)benzimidazol bileşiğine ve 3-metoksibenzil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.25-3.31'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.23-3.29'da sunulmuştur.



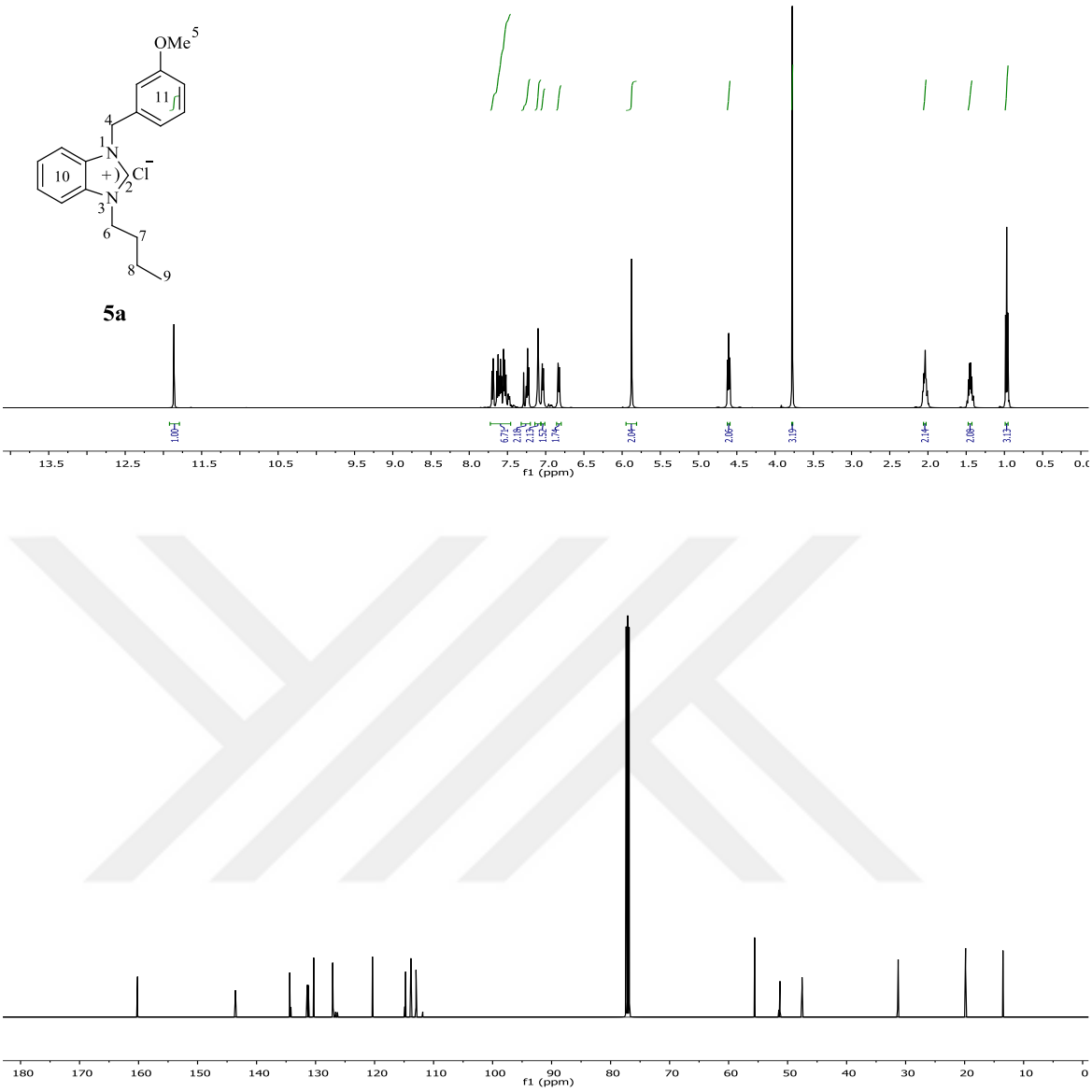
Şekil 3.25 *N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları

Çizelge 3.23 *N*-(3-Metoksibenzil)benzimidazol bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	7.95 (s, 1H)	143.9	-
4	5.26 (s, 2H)	51.4	-
5	3.67 (s, 3H)	55.6	-
6,7	6.65 (t, 1H), 6.70 (dd, 1H),	112.9, 113.7, 113.8, 114.8,	7.2, 7.6, 1.6
	6.77 (dd, 1H),	120.4, 127.2, 127.3, 130.4,	8.2, 2.3
	7.17-7.25 (m, 4H),	131.0, 132.2, 134.2, 160.2	-
	7.76 (d, 1H)		7.3

N-(3-Metoksibenzil)benzmidazol bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), azot atomları arasında yer alan NC**H**N hidrojeninin δ = 7.95 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.26 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.67 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri ise δ = 6.65 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak, δ = 6.70 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 7.6 ve 1.6 Hz) olarak, δ = 6.77 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 8.2 ve 2.3 Hz) olarak, δ = 7.17-7.25 ppm aralığında multiplet olarak ve δ = 7.76 ppm'de dublet (*J* = 7.3 Hz) olarak gözlenmektedir.

N-(3-Metoksibenzil)benzmidazol bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.25), azot atomları arasında kalan N**C**HN karbonunun δ = 143.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.4 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 karbonları δ = 112.9, 113.7, 113.8, 114.8, 120.4, 127.2, 127.3, 130.4, 131.0, 132.2, 134.2, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.



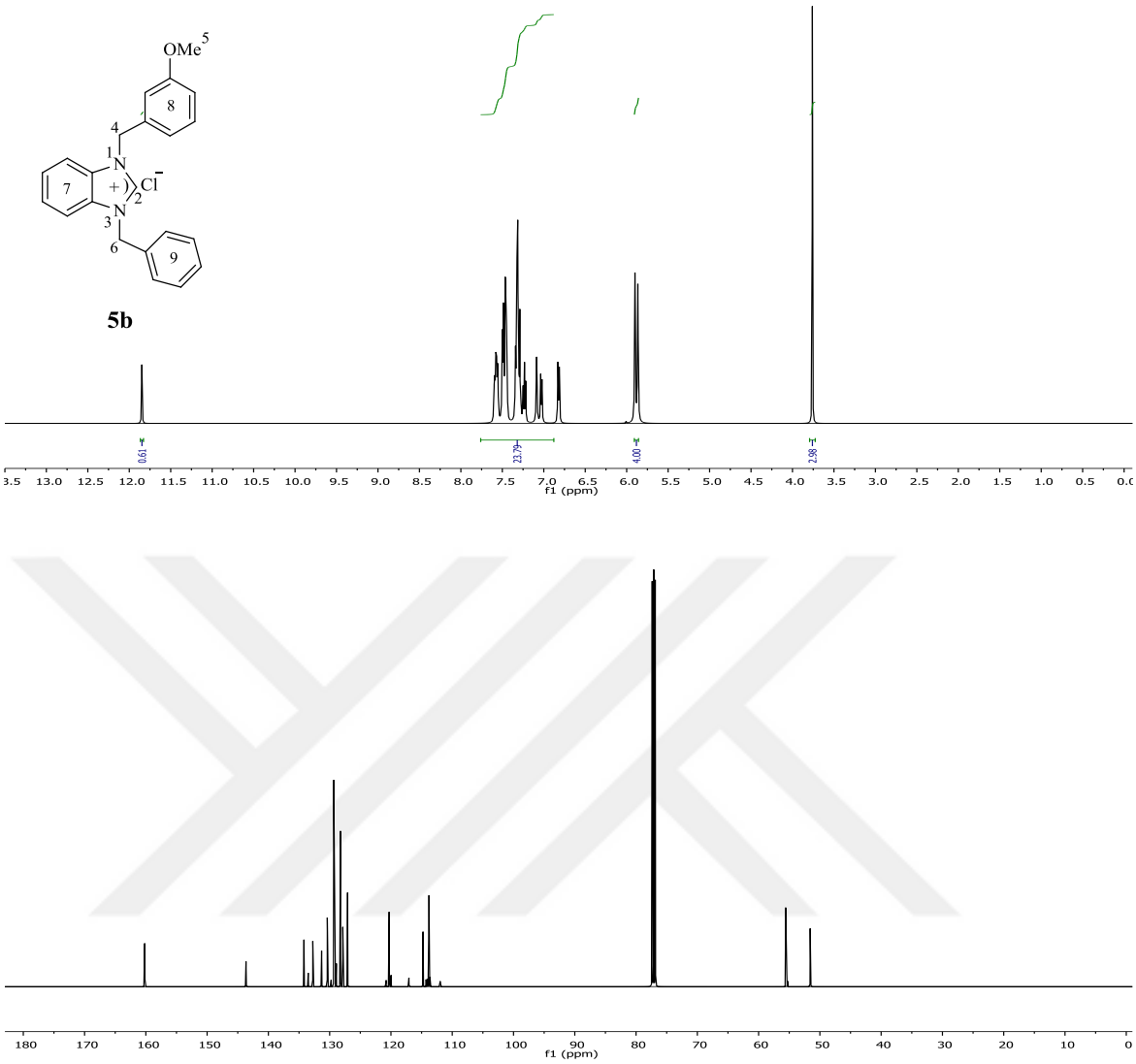
Şekil 3.26 5a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.86 (s, 1H)	143.6	-
4	5.88 (s, 2H)	51.3	-
5	3.77 (s, 3H)	55.6	-
6	4.61 (t, 2H)	47.6	7.5
7	2.04 (p, 2H)	31.3	7.4
8	1.45 (m, 2H)	19.8	-
9	0.97 (t, 3H)	13.5	7.4
10,11	6.82-7.70 (m, 8H)	113.0, 113.8, 113.9, 114.7, 120.4, 127.0, 127.1, 130.3, 131.2, 131.4, 134.4, 160.2	-

5a Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.86 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.88 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.77 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 4.61 ppm'de triplet (*J* = 7.5 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.04 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.45 ppm'de multiplet olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.97 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri δ = 6.82-7.70 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.3 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonu δ = 47.6 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonu δ = 31.3 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonu δ = 19.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonu ise δ = 13.5 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 karbonları δ = 113.0, 113.8, 113.9, 114.7, 120.4, 127.0, 127.1, 130.3, 131.2, 131.4, 134.4, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.



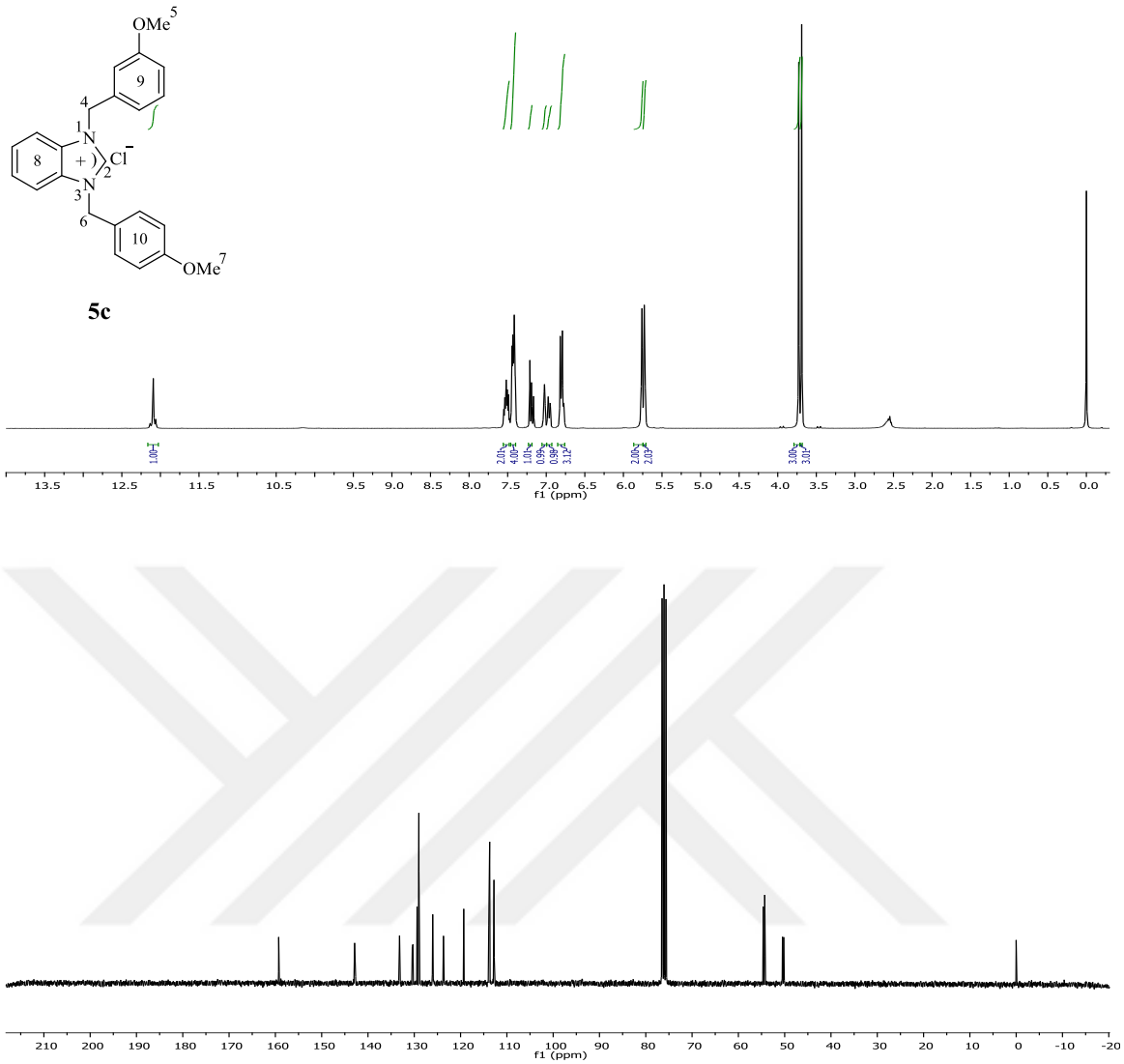
Şekil 3.27 5b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.85 (s, 1H)	143.7	-
4	5.90 (s, 2H)	51.7	-
5	3.76 (s, 3H)	55.6	-
6	5.87 (s, 2H)	51.6	-
7,8,9	6.81-7.60 (m, 13H)	113.7, 113.8, 113.9, 114.7, 114.8, 120.3, 127.0, 127.1, 127.9, 128.3, 129.2, 129.4, 130.4, 131.3, 131.4, 132.8, 134.2, 160.2	-

5b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.85 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC$\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.90 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.76 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzil grubuna ait NC$\mathbf{H}_2C_6H_5$ metilen hidrojenleri δ = 5.87 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve Benzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri δ = 6.81-7.60 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N$\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 51.7 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. Benzil grubuna ait N$\mathbf{C}H_2C_6H_5$ metilen karbonu δ = 51.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N$\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_5$ karbonları ise δ = 113.7, 113.8, 113.9, 114.7, 114.8, 120.3, 127.0, 127.1, 127.9, 128.3, 129.2, 129.4, 130.4, 131.3, 131.4, 132.8, 134.2, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.



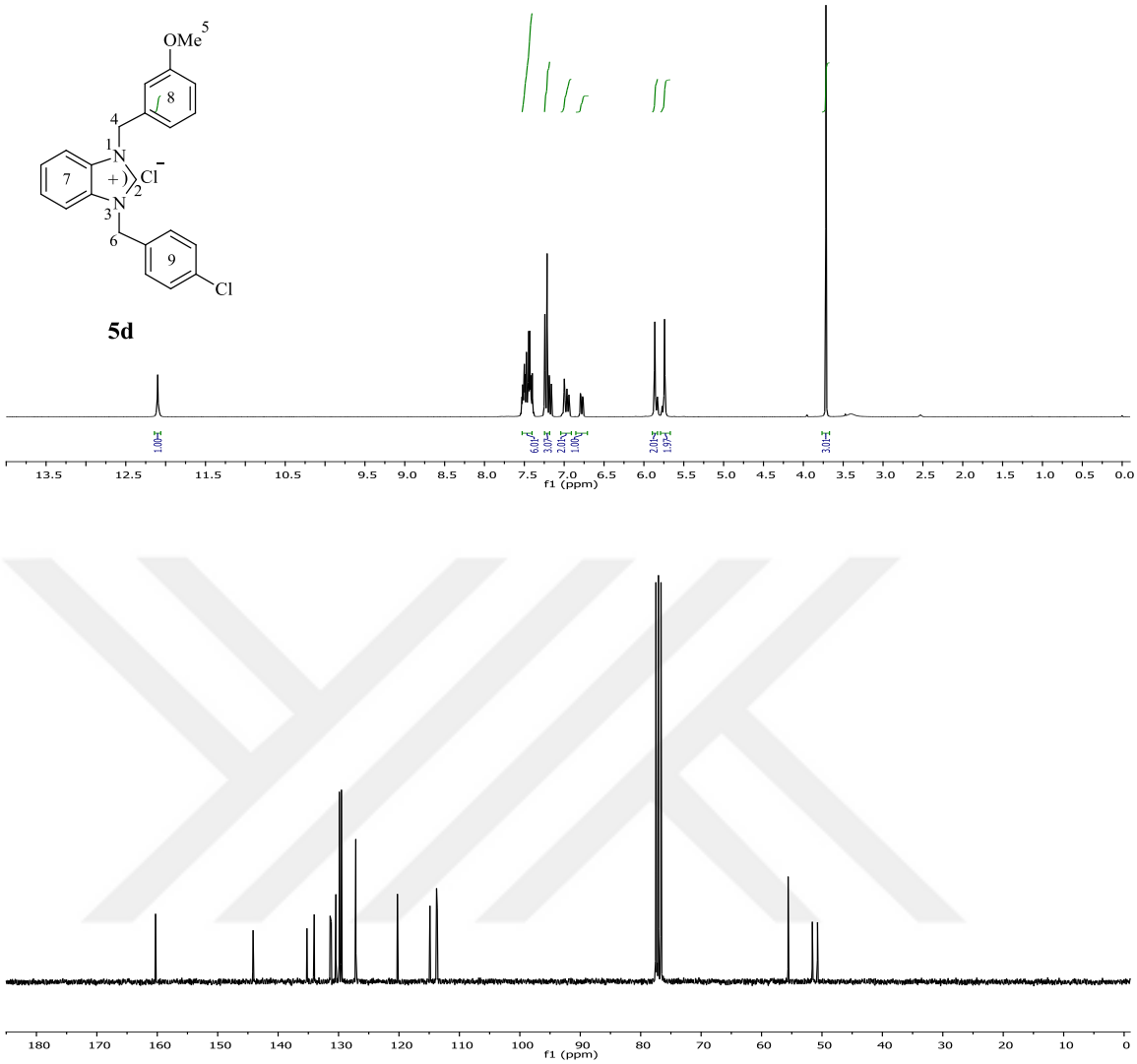
Şekil 3.28 5c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	12.09 (s, 1H)	142.9	-
4	5.73 (s, 2H)	50.2	-
5	3.69 (s, 3H)	54.3	-
6	5.76 (s, 2H)	50.5	-
7	3.73 (s, 3H)	54.6	-
8,9,10	6.78-7.54 (m, 12H)	112.7, 112.8, 113.7, 119.3, 123.7, 126.0, 126.1, 129.0, 129.4, 130.2, 130.4, 133.1, 159.2, 159.3	-

5c Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 12.09 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.73 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.69 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.76 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-4 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.73 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri ve 4-Metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-4 hidrojenleri δ = 6.78-7.54 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5c Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 50.2 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 54.3 ppm'de gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-4 metilen karbonu δ = 50.5 ppm'de ve NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-4 metoksi karbonu ise δ = 54.6 ppm'de gözlenmektedir. gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-4 karbonları ise δ = 112.7, 112.8, 113.7, 119.3, 123.7, 126.0, 126.1, 129.0, 129.4, 130.2, 130.4, 133.1, 159.2, 159.3 ppm'de sinyal vermektedir.



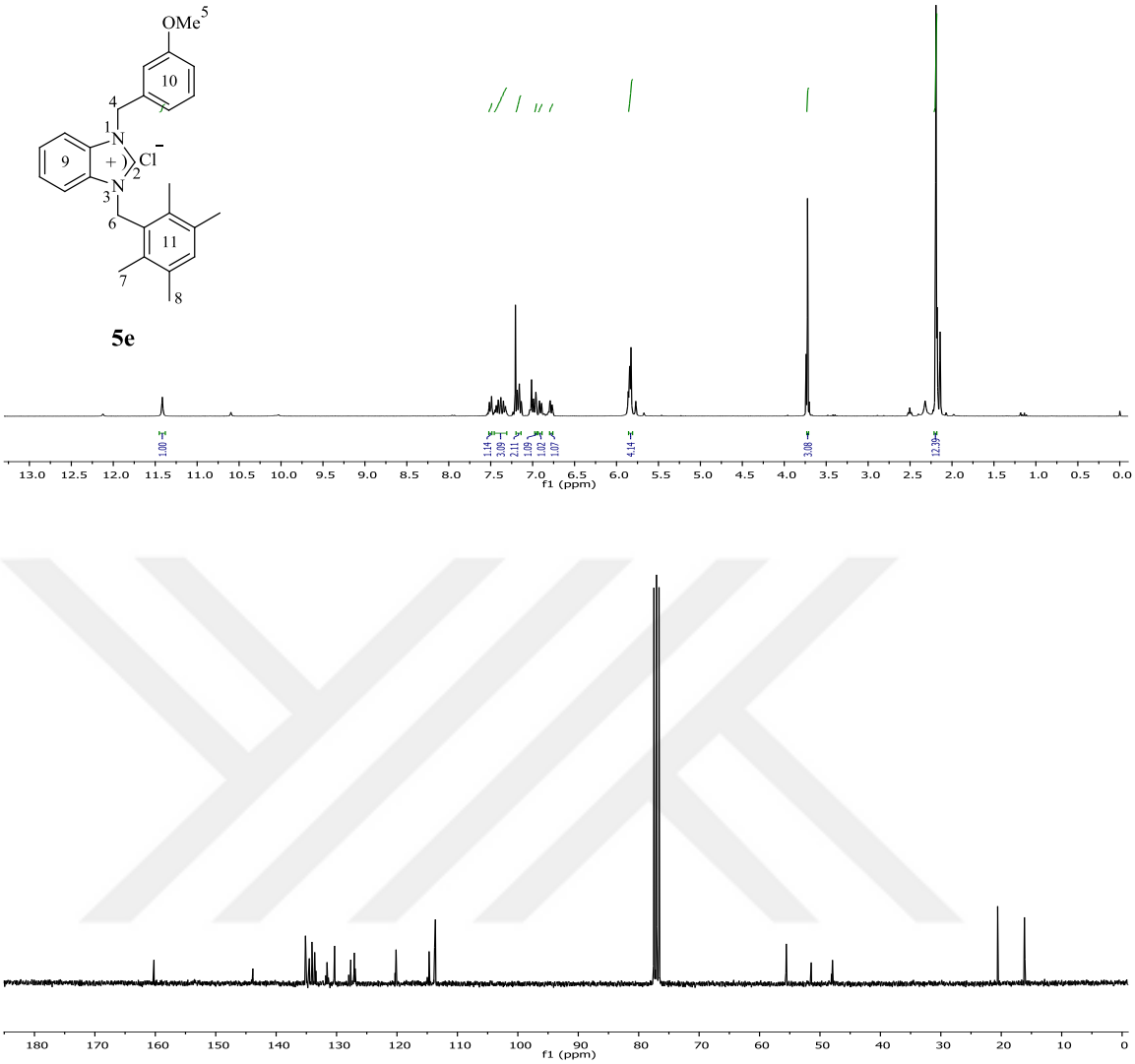
Şekil 3.29 5d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	12.10 (s, 1H)	144.1	-
4	5.86 (s, 2H)	51.6	-
5	3.72 (s, 3H)	55.6	-
6	5.74 (s, 2H)	50.7	-
7,8,9	6.76-7.53 (m, 12H)	113.7, 113.8, 114.9, 120.2, 127.1, 129.5, 129.9, 130.4, 131.2, 131.3, 131.4, 134.0, 135.2, 160.3	-

5d Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 12.10 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.86 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.72 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.74 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri ve 4-klorobenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(Cl)-4 hidrojenleri δ = 6.76-7.53 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5d Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 144.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.6 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. 4-klorobenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen karbonu δ = 50.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(Cl)-4 karbonları ise δ = 113.7, 113.8, 114.9, 120.2, 127.1, 129.5, 129.9, 130.4, 131.2, 131.3, 131.4, 134.0, 135.2, 160.3 ppm'de sinyal vermektedir.



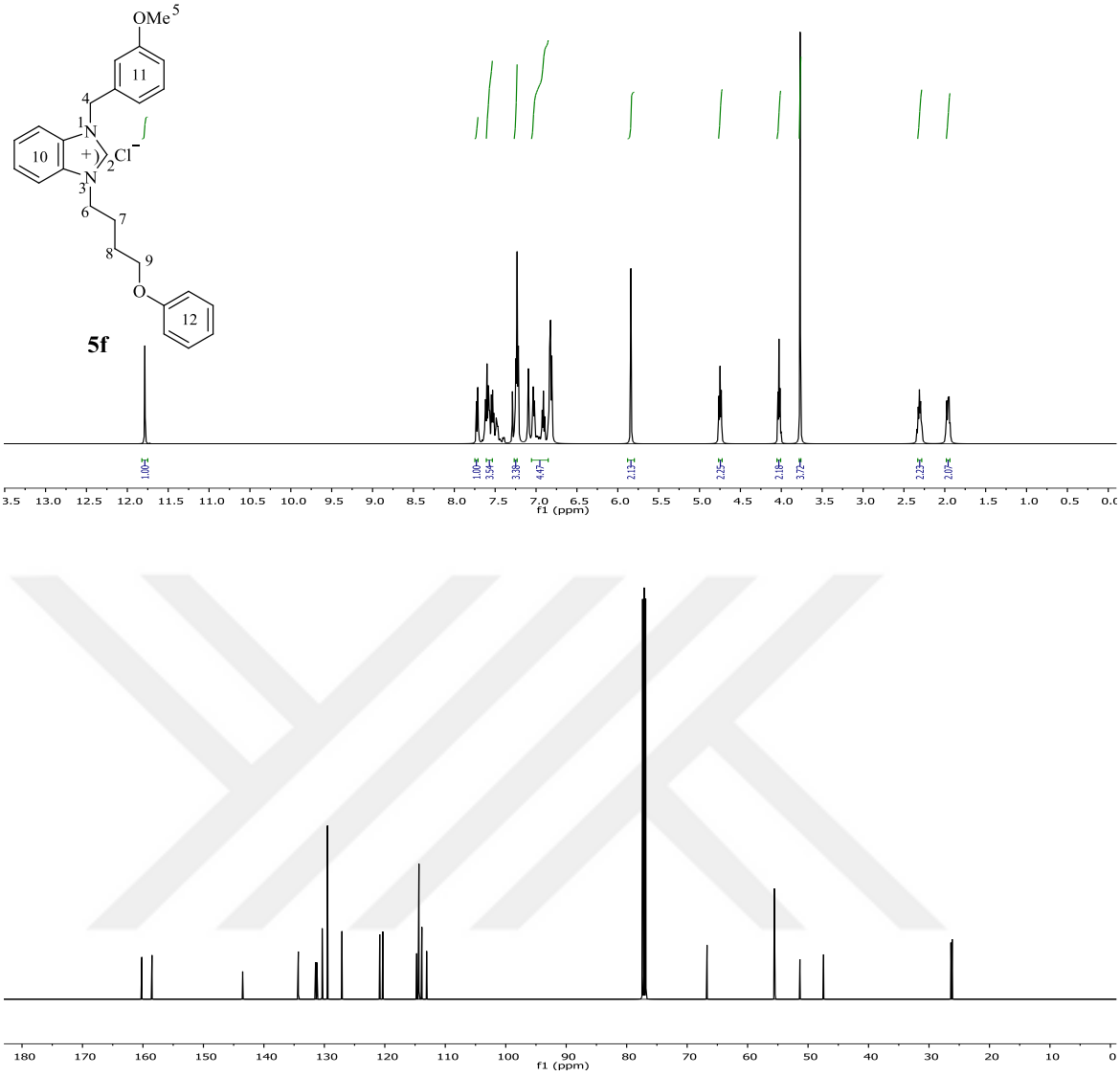
Şekil 3.30 5e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.42 (s, 1H)	143.9	-
4	5.84 (s, 2H)	51.5	-
5	3.72 (s, 3H)	55.6	-
6	5.83 (s, 2H)	47.9	-
7,8	2.18 ve 2.19 (s, 12H)	16.2, 20.6	-
9,10,11	6.76-7.51 (m, 9H)	113.6, 113.8, 114.7, 120.1, 127.0, 127.6, 130.3, 131.6, 133.4, 133.6, 134.1, 134.5, 135.0, 135.1, 160.2	-

5e Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.42 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.72 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 5.83 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H(C**H**$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.18 ve 2.19 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 6.76-7.51 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5e Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.30), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.5 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 47.9 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H(**C**H$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.2 ve 20.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 ve NCH$_2$**C**$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 113.6, 113.8, 114.7, 120.1, 127.0, 127.6, 130.3, 131.6, 133.4, 133.6, 134.1, 134.5, 135.0, 135.1, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.31 5f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.29 5f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

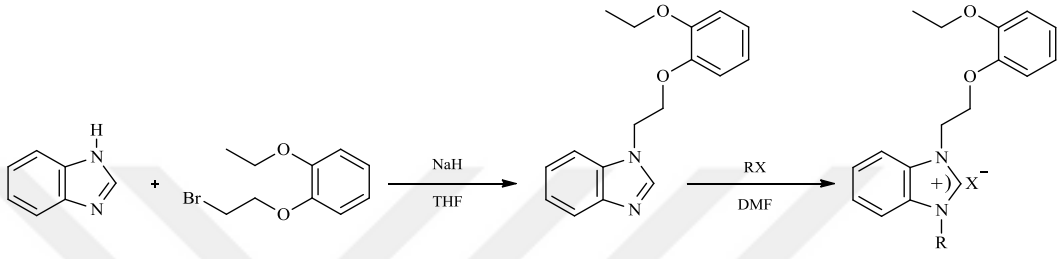
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.78 (s, 1H)	143.5	-
4	5.84 (s, 2H)	51.3	-
5	3.78 (s, 3H)	55.6	-
6	4.75 (t, 2H)	66.7	7.3
7	2.32 (p, 2H)	26.4	7.3
8	1.97 (p, 2H)	26.1	5.8
9	4.04 (t, 2H)	47.4	5.8
10,11,12	6.82-7.71 (m, 13H)	113.1, 113.8, 114.4, 114.8, 120.4, 120.8, 127.2, 129.5, 130.4, 131.2, 131.5, 134.3, 158.5, 160.2	-

5f Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.78 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubunda aromatik halkaya *m*- konumundan bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri δ = 3.78 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.75 ppm'de triplet (*J* = 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.32 ppm'de pentet (*J* = 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.97 ppm'de pentet (*J* = 5.8 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 4.04 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri δ = 6.82-7.71 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

5f Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.31), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 143.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.4 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.1 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 47.4 ppm'de sinyal vermektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 51.3 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu δ = 55.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 karbonları ise δ = 113.1, 113.8, 114.4, 114.8, 120.4, 120.8, 127.2, 129.5, 130.4, 131.2, 131.5, 134.3, 158.5, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir.

3.1.5 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzları

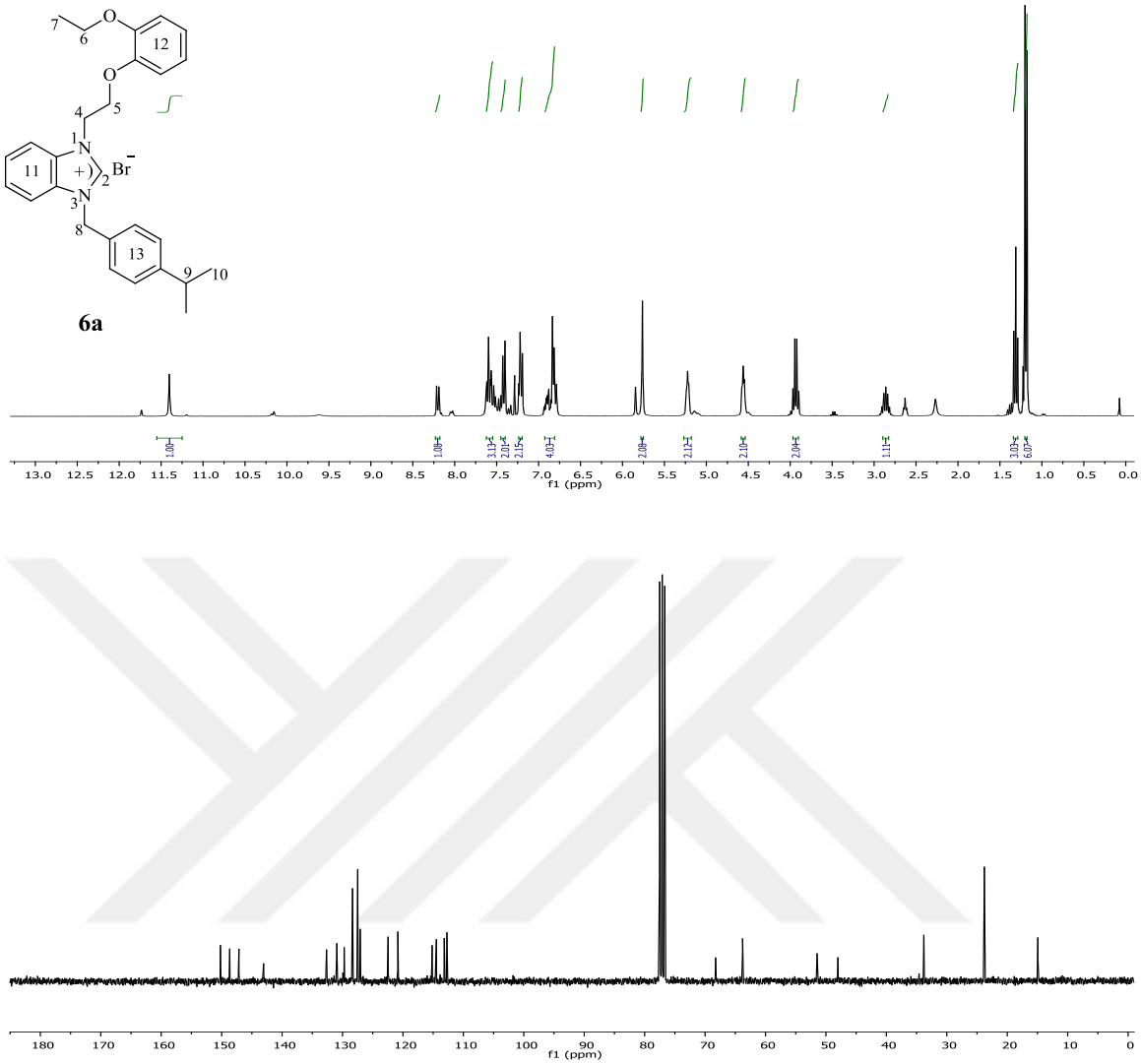
2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi için öncelikle *N*-(2-(2-etoksifenoksi)etil)benzimidazol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşik farklı alkil halojenürler ile etkileştirilerek 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzları sentezlenmiştir. **6c**, **6d**, **6e** ve **6f** tuzları literatüre uygun olarak hazırlanmıştır [55]. 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının sentezi şema 3.5'de verilmiştir.



	R	X
6a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
6b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
6g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
6h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
6i	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br

Şema 3.5 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzları.

Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarına ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.32-3.36'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.30-3.34'de sunulmuştur.



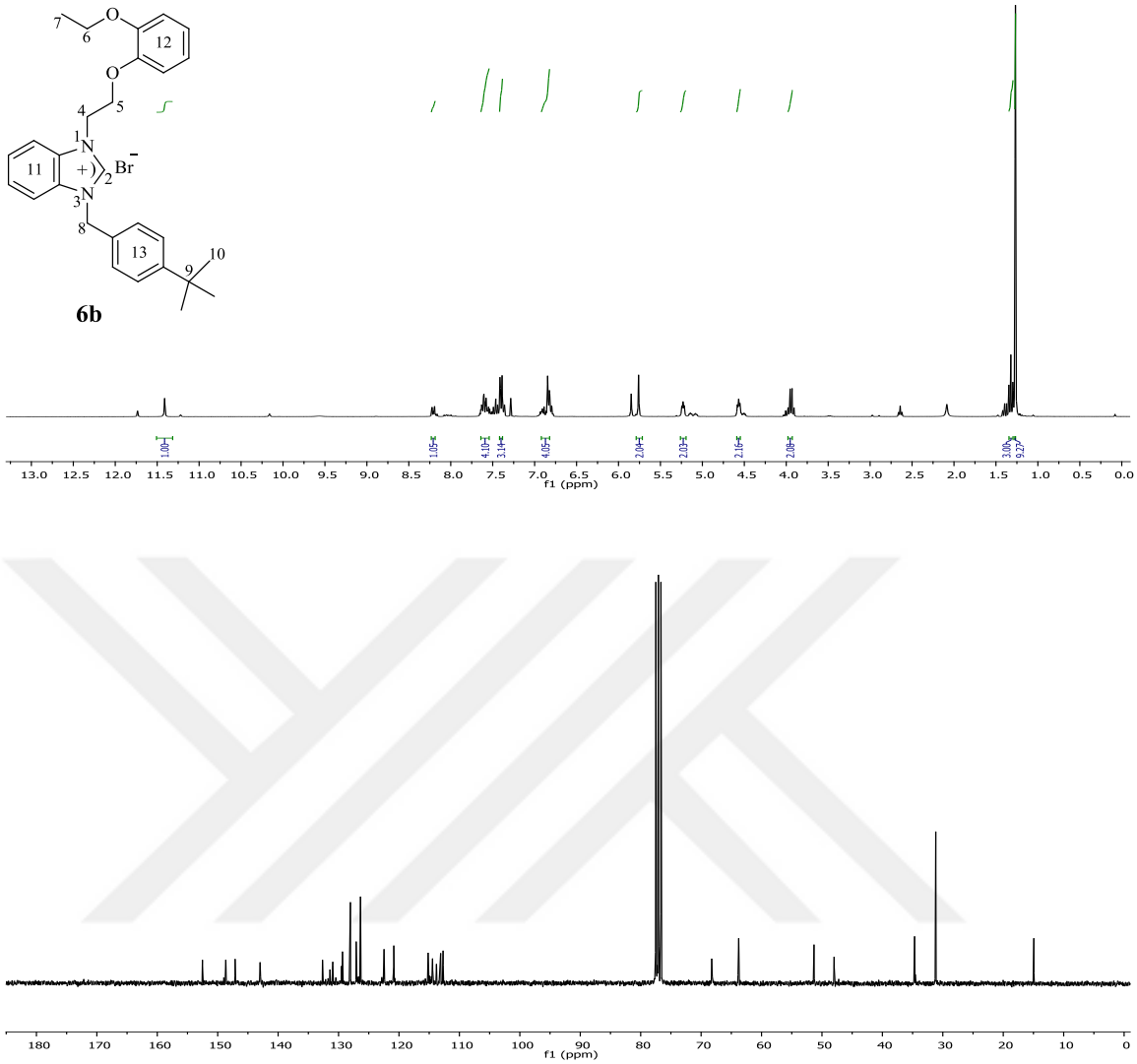
Şekil 3.32 6a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.40 (s, 1H)	143.0	-
4	5.22 (t, 2H)	68.2	4.3
5	4.56 (t, 2H)	63.8	4.3
6	3.93 (q, 2H)	48.0	7.0
7	1.31 (t, 3H)	14.9	7.0
8	5.76 (s, 2H)	51.4	-
9	2.86 (m, 1H)	33.8	-
10	1.19 (d, 6H)	23.8	7.0
11,12,13	6.78-7.62 (m, 11H), 8.20 (d, 1H)	112.7, 113.1, 114.4, 115.1, 120.8, 122.4, 127.0, 127.4, 128.3, 128.4, 129.7, 130.9, 132.6, 147.1, 148.6, 150.2	- 8.0

6a Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.40 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.31 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.93 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* = 4.3 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.22 ppm'de triplet (*J* = 4.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-izopropilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 metilen hidrojenleri δ = 5.69 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}(C\mathbf{H}_3)_2)$-4 metil hidrojenleri sırasıyla δ = 2.86 ppm'de multiplet ve 1.19 ppm'de dublet (*J* = 7.0 Hz) olarak sinyal vermektedir Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(CH(CH_3)_2)$-4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.78-7.62 ppm aralığında multiplet ve δ = 8.20 ppm'de dublet (*J* = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir.

6a Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN 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 = 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 = 68.2 ppm'de sinyal vermektedir. 4-izopropilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 metilen karbonu δ = 51.4 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H(\mathbf{C}H_3)_2)$-4 metil karbonları ise sırasıyla δ = 33.8 ve 23.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 karbonları δ = 112.7, 113.1, 114.4, 115.1, 120.8, 122.4, 127.0, 127.4, 128.3, 128.4, 129.7, 130.9, 132.6, 147.1, 148.6, 150.2 ppm'de sinyal vermektedir.



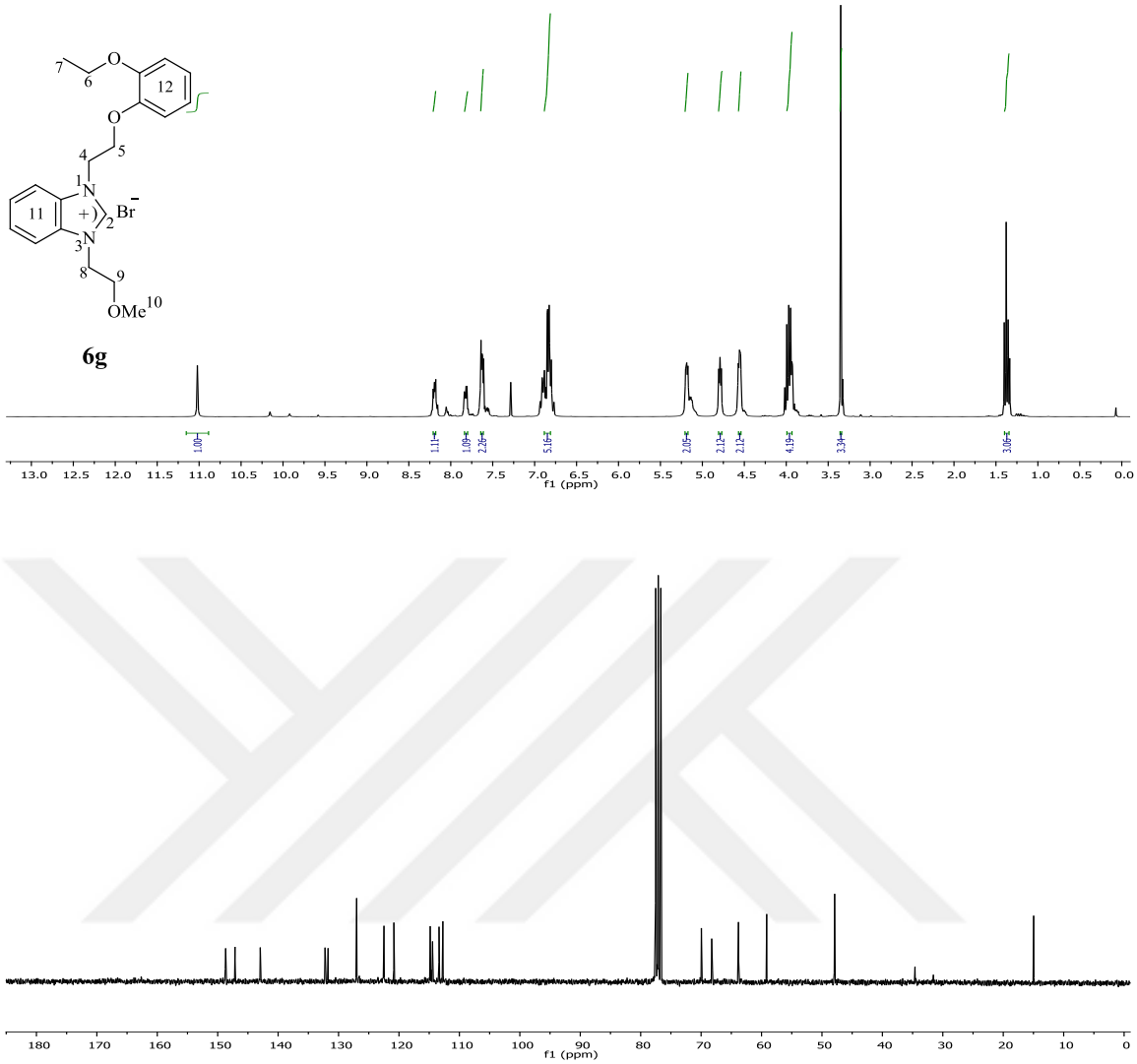
Şekil 3.33 6b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.41 (s, 1H)	143.0	-
4	5.23 (t, 2H)	68.2	4.8
5	4.56 (t, 2H)	63.8	4.9
6	3.93 (q, 2H)	47.9	7.0
7	1.32 (t, 3H)	14.9	6.9
8	5.76 (s, 2H)	51.3	-
9	-	34.7	-
10	1.26 (s, 9H)	31.2	-
11,12,13	6.79-7.63 (m, 11H), 8.21 (d, 1H)	112.7, 113.1, 114.4, 115.2, 120.8, 122.5, 126.4, 127.0, 127.1, 128.0, 128.1, 129.4, 132.7, 147.1, 148.7, 152.5	- 7.8

6b Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.41 ppm'de singlet olarak sinyal 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 = 3.93 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* = 4.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.23 ppm'de triplet (*J* = 4.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen hidrojenleri δ = 5.76 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 metil hidrojenleri δ = 1.26 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.79-7.63 ppm aralığında multiplet ve δ = 8.21 ppm'de dublet (*J* = 7.8 Hz) olarak gözlenmektedir.

6b Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN 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 = 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 = 63.8 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.2 ppm'de sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen karbonu δ = 51.3 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 metil karbonları ise sırasıyla δ = 34.7 ve 31.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ = 112.7, 113.1, 114.4, 115.2, 120.8, 122.5, 126.4, 127.0, 127.1, 128.0, 128.1, 129.4, 132.7, 147.1, 148.7, 152.5 ppm'de sinyal vermektedir.



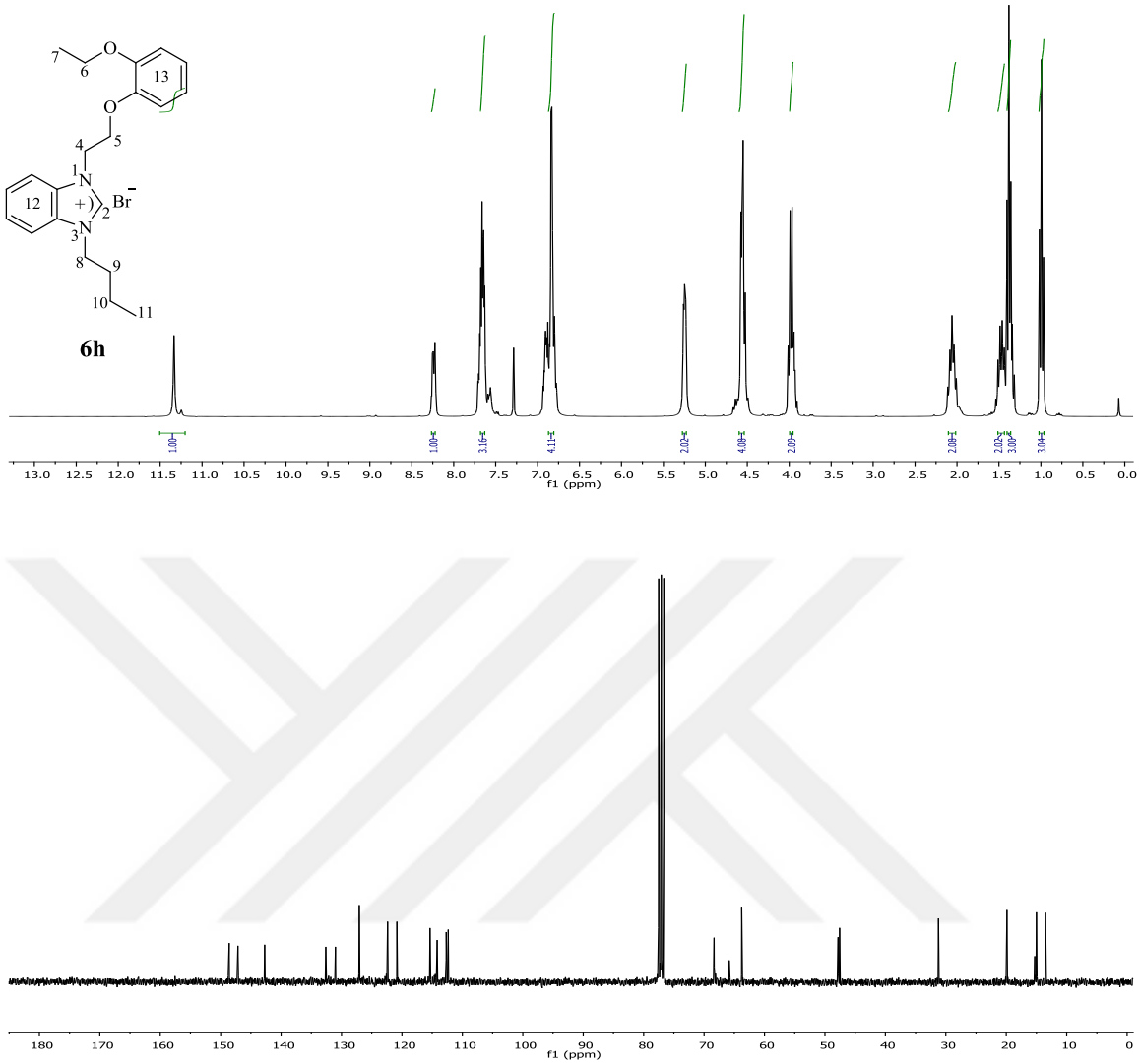
Şekil 3.34 6g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.02 (s, 1H)	142.9	-
4	5.17 (t, 2H)	68.2	4.5
5	4.55 (t, 2H)	63.8	4.5
6	3.94 (q, 2H)	47.9	7.0
7	1.37 (t, 3H)	15.0	6.9
8	4.78 (t, 2H)	69.9	4.6
9	3.97 (t, 2H)	59.1	4.7
10	3.35 (s, 3H)	47.8	-
11,12	6.76-6.93, 7.61-7.64, 7.81-7.84 (m, 7H), 8.19 (d, 1H)	112.7, 113.4, 114.4, 114.8, 120.8, 122.5, 127.0, 131.7, 132.2, 147.1, 148.7	- 7.9

6g Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.02 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.37 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 = 4.55 ppm'de triplet (*J* = 4.5 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.17 ppm'de triplet (*J* = 4.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-metoksietil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 4.78 ppm'de triplet (*J* = 4.6 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ grubuna ait hidrojenler δ = 3.97 ppm'de triplet (*J* = 4.7 Hz), $NCH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ grubuna ait hidrojenler δ = 3.35 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.76-6.93, 7.61-7.64, 7.81-7.84 ppm aralığında multiplet ve δ =8.19 ppm'de dublet (*J* = 7.9 Hz) olarak gözlenmektedir.

6g Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.9 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 = 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 = 63.8 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.2 ppm'de sinyal vermektedir. 2-metoksietil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.9 ppm'de, $NCH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ grubuna ait karbonu δ = 59.1 ppm'de ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ grubuna ait karbonu ise δ = 47.8 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, 113.4, 114.4, 114.8, 120.8, 122.5, 127.0, 131.7, 132.2, 147.1, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir.



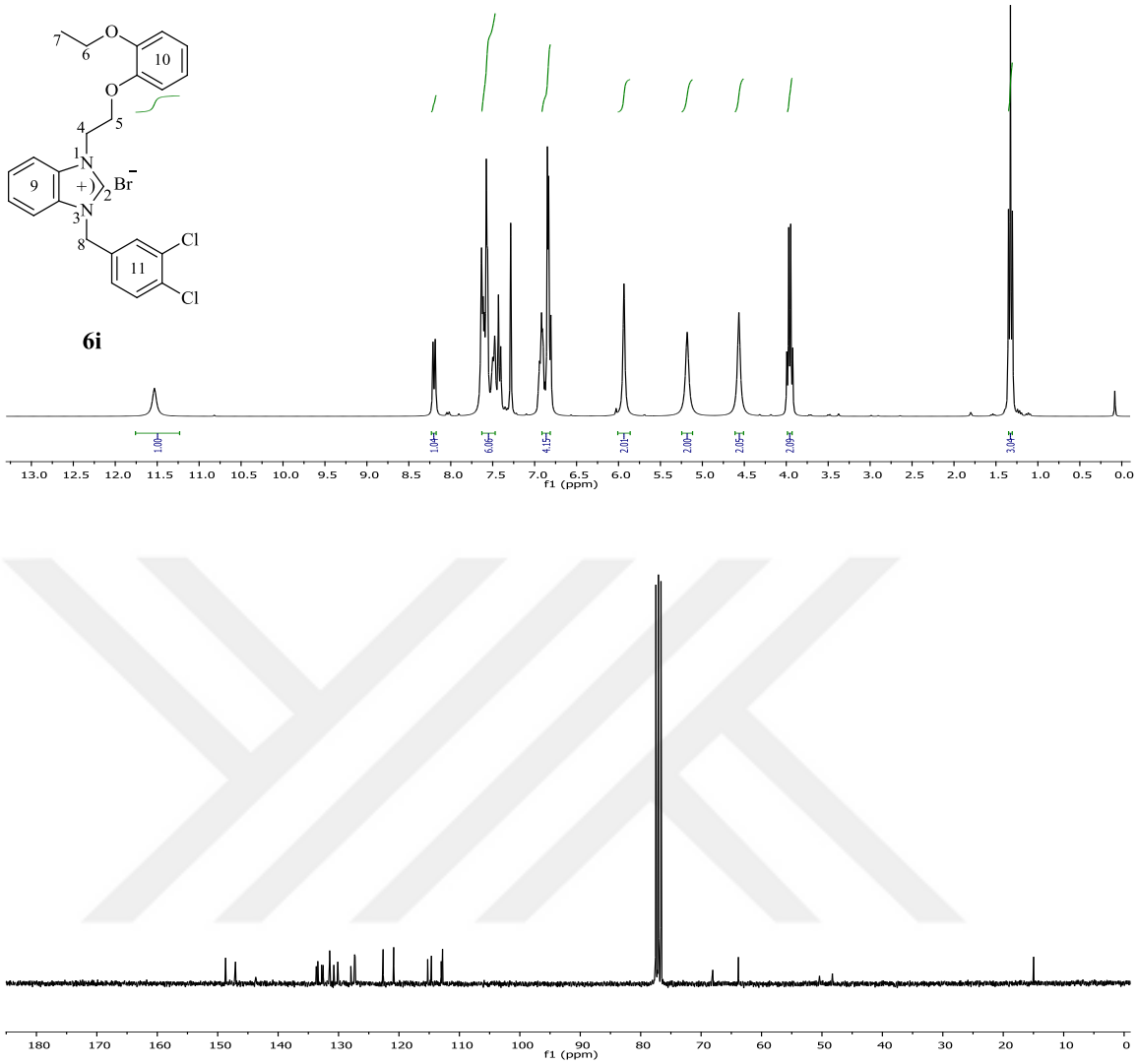
Şekil 3.35 6h Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.3 (s, 1H)	142.7	-
4	5.24 (t, 2H)	68.3	4.4
5	4.56 (t, 2H)	63.7	4.3
6	3.97 (q, 2H)	47.6	7.0
7	1.38 (t, 3H)	15.0	7.0
8	4.54 (t, 2H)	47.8	7.4
9	2.06 (p, 2H)	31.2	7.4
10	1.47 (h, 2H)	19.8	7.4
11	0.99 (t, 3H)	13.5	7.4
12,13	6.77-6.91, 7.63-7.69 (m, 7H), 8.25 (d, 1H)	112.3, 112.7, 114.2, 115.4, 120.8, 122.4, 127.1, 131.0, 132.6, 147.2, 148.6	- 7.9

6h Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.3 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.38 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.97 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* = 4.3 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.24 ppm'de triplet (*J* = 4.4 Hz) olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_3$ hidrojenleri δ = 4.54 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_3$ hidrojenler δ = 2.06 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz), $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_3$ hidrojenler δ = 1.47 ppm'de hekstet (*J* = 7.4 Hz) ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_3$ hidrojenler δ = 0.99 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-6.91, 7.63-7.69 ppm aralığında multiplet ve δ = 8.25 ppm'de dublet (*J* = 7.9 Hz) olarak gözlenmektedir.

6h Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN karbonunun δ = 142.7 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 = 47.6 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 63.7 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.3 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_3$ karbonu δ = 47.8 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_3$ karbonu δ = 31.2 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_3$ hidrojenler δ = 19.8 ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_3$ karbonu δ = 13.5 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 = 112.3, 112.7, 114.2, 115.4, 120.8, 122.4, 127.1, 131.0, 132.6, 147.2, 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.36 6i Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

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

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	11.53 (s, 1H)	143.7	-
4	5.18 (t, 2H)	68.1	4.5
5	4.57 (t, 2H)	62.9	4.5
6	3.96 (q, 2H)	48.3	7.0
7	1.33 (t, 3H)	15.0	6.9
8	5.94 (s, 2H)	50.4	-
9,10,11	6.81-6.94, 7.40-7.63 (m, 10H), 8.20 (d,1H)	112.8, 113.0, 114.6, 115.3, 120.9, 122.6, 127.2, 127.3, 128.0, 130.1, 130.9, 131.5, 132.5, 132.8, 133.4, 133.7, 147.1, 148.7	- 8.1

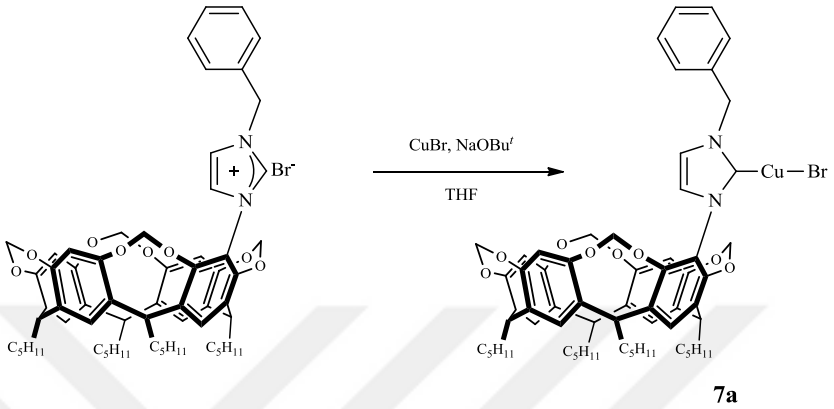
6i Tuzunun ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), asidik karaktere sahip NC**H**N hidrojeninin δ = 11.53 ppm'de singlet olarak sinyal verdiği gözlenmektedir. 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.33 ppm'de triplet (*J* = 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.96 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.57 ppm'de triplet (*J* = 4.5 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.18 ppm'de triplet (*J* = 4.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4-Diklorobenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3$(Cl)-3,4 metilen hidrojenleri δ = 5.94 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_3$(Cl)-3,4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.81-6.94, 7.540-7.63 ppm aralığında multiplet ve δ =8.20 ppm'de dublet (*J* = 4.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

6i Tuzunun ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.36), asidik hidrojenin bağlı olduğu N**C**HN 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 = 48.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 62.9 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.1 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4-Diklorobenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_3$(Cl)-3,4 metilen karbonu δ = 50.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_3$(Cl)-3,4 karbonları δ = 112.8, 113.0, 114.6, 115.3, 120.9, 122.6, 127.2, 127.3, 128.0, 130.1, 130.9, 131.5, 132.5, 132.8, 133.4, 133.7, 147.1, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir.

3.2 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

3.2.1 Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi

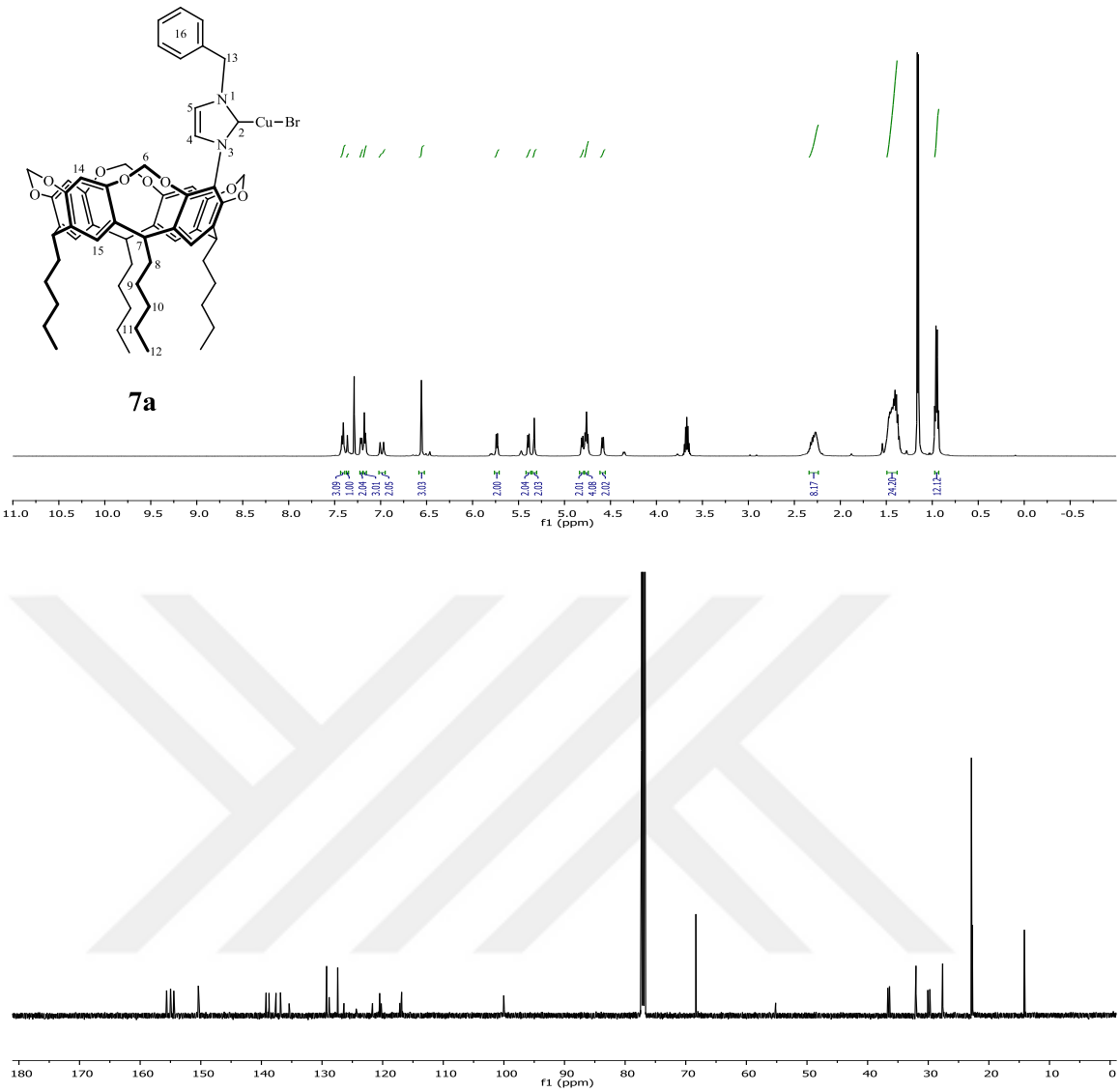
Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi şema 3.6'da verilmiştir.



7a

Şema 3.6 Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksi.

Sentezlenen resorsin[4]aren sübstitüye Cu-NHC kompleksine ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ve kompleksin X-ışını yapısı şekil 3.37 ve 3.38'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.35'de sunulmuştur.



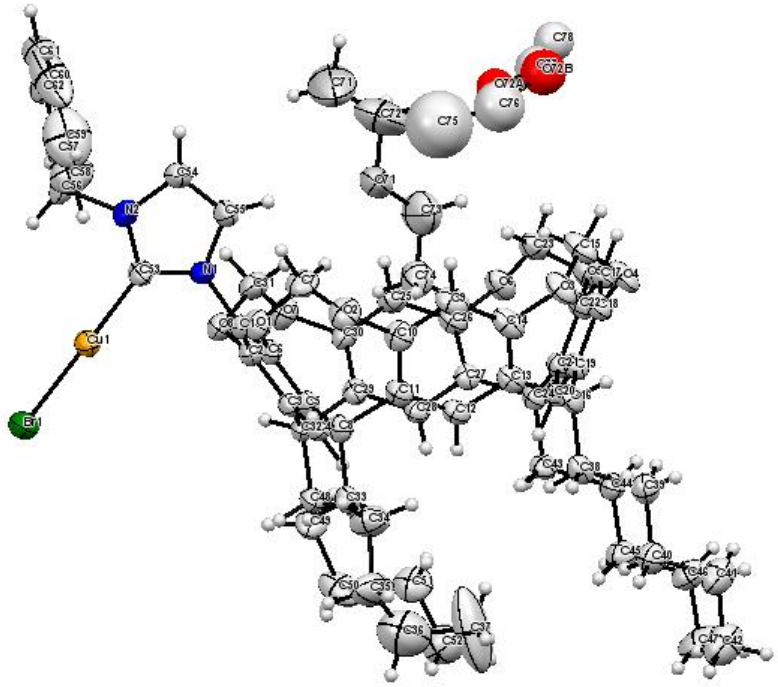
Şekil 3.37 7a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.35 7a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	135.6	-
4,5	7.14 ve 7.33 (s, 2H)	124.5, 126.5	-
6	4.55 ve 5.71 (AB spin, 4H),	100.1	7.0
	4.78 ve 5.36 (AB spin, 4H)	100.2	7.0
7	4.73 (t, 4H)	36.5, 36.8	8.0
8	2.21-2.31 (m, 8H)	29.9, 30.2	-
9,10,11	1.33-1.46 (m, 24H)	22.8, 27.8, 32.2	-
12	0.92 (t, 6H), 0.93 (t, 6H)	14.3	7.0, 7.0
13	5.30 (s, 2H)	55.3	-
14,15	6.53 (s, 3H), 6.94 (s, 1H),	116.9, 117.2, 120.2, 120.5,	-
	6.98 (s, 1H), 7.15 (s, 2H)	121.6, 127.4, 128.8, 129.3,	-
16	7.18 (d, 2H),	132.3, 136.9, 137.6, 138.7,	6.5
	7.23-7.39 (m, 3H)	139.2, 150.4, 154.5, 155.0, 155.6	-

7a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), İmidazol halkasındaki aromatik NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.14 ve δ = 7.33 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Resorsinaren molekülünde aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan OC**H**$_2$O metilendioksi hidrojenleri δ = 4.55 ve 5.71 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.0 Hz), δ= 4.78 ve 5.36 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.0 Hz) sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar hidrojenleri δ = 4.73 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.21-2.31 ppm aralığında multiplet olarak sinyal verirken, iç ksımda yer alan CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.33-1.46 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.92 ve 0.93 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzil grubundaki NC**H**$_2$C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 5.30 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.53, 6.94, 6.98 ve 7.15 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_5$ aromatik hidrojenler ise δ = 7.18 ppm'de dublet (^{3}J = 6.5 Hz) ve δ = 7.23-7.39 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir.

7a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.37), bakırın bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 135.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 124.5 ve δ = 126.5 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan O**C**H$_2$O metilendioksi karbonları δ = 100.1 ve 100.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar karbonları ise δ = 36.5 ve 36.8 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda köprü karbonuna yakın **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.9 ve 30.2 ppm'de gözlenirken, CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.8, 27.8 ve 32.2 ppm'de gözlenmektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları ise δ = 14.3 ppm'de sinyal vermektedir. Benzil grubundaki N**C**H$_2$C$_6$H$_5$ karbonu δ = 55.3 ppm'de gözlenmektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve benzil grubuna ait NCH$_2$**C**$_6$H$_5$ aromatik karbonlar ise δ = 116.9, 117.2, 120.2, 120.5, 121.6, 127.4, 128.8, 129.3, 132.3, 136.9, 137.6, 138.7, 139.2, 150.4, 154.5, 155.0, 155.6 ppm'de sinyal vermektedir.

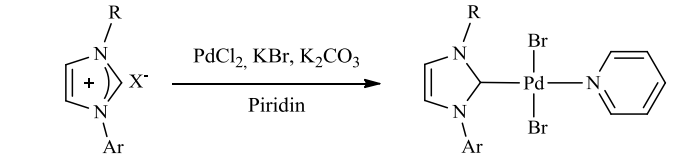


Şekil 3.38 7a Bileşiğinin X-ışını yapısı.

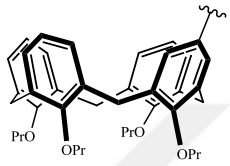
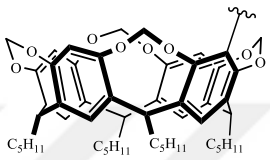
Seçilmiş bağ uzunlukları [Å]: Cu1-C53 = 1.896(4), Cu1-Br1 = 2.2394(6), N1-C53 = 1.347(4), N1-C55 = 1.374(5), N2-C53 = 1.340(4), N2-C54 = 1.397(5), N1-C1 = 1.438(4), N2-C56 = 1.483(5). Seçilmiş bağ açıları [°]: C53-Cu1-Br1 = 179.32(12), C53-N1-C55 = 111.7(3), C53-N1-C1 = 124.9(3), C55-N1-C1 = 123.3(3), C53-N2-C54 = 111.2(3), C53-N2-C56 = 126.0(3), C54-N2-C56 = 122.8(3).

3.2.2 Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri

Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri şema 3.7'de verilmiştir.



8a-d

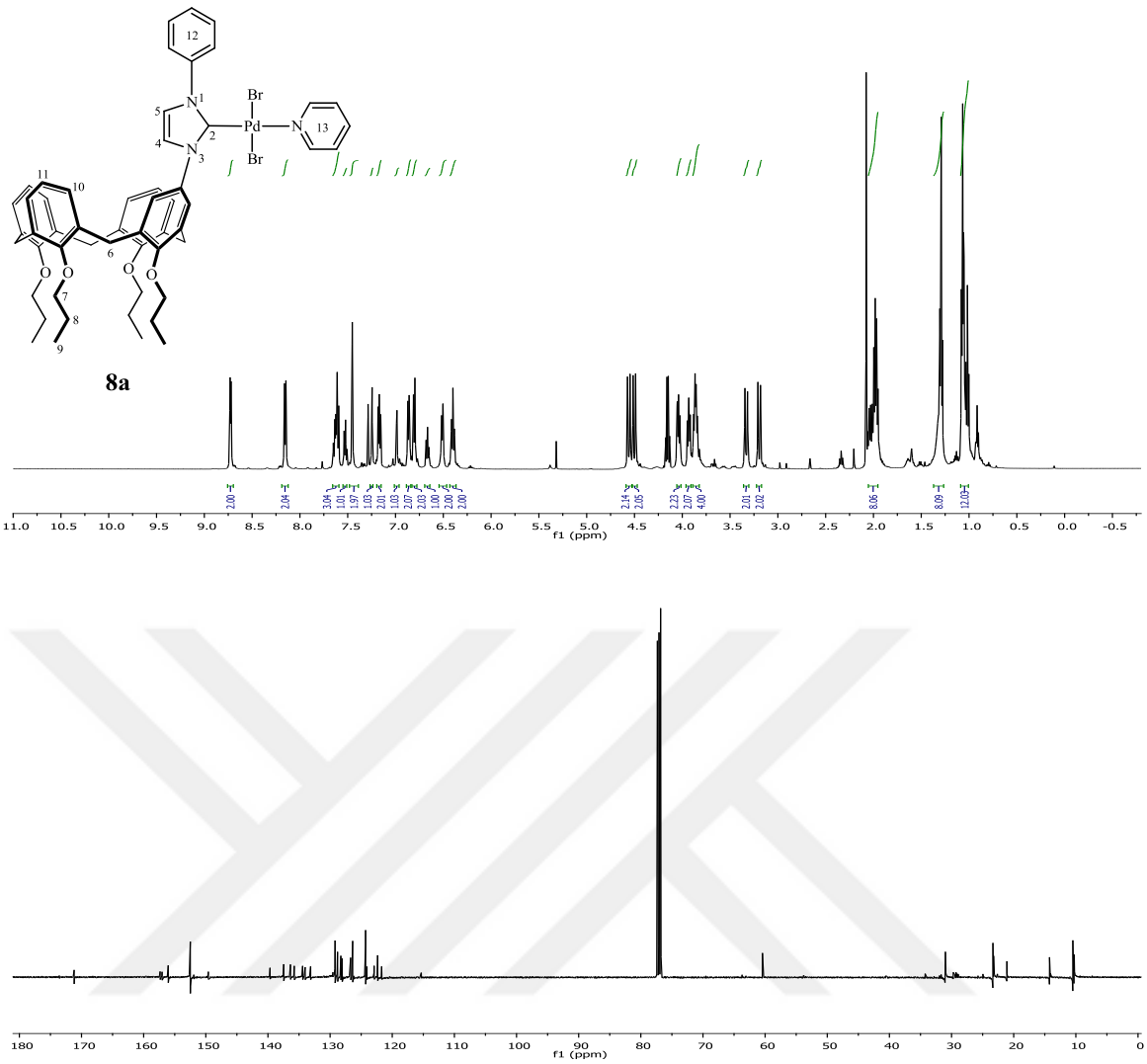
Ar =  veya 

Kaliks[4]aren(OPr)$_4$ Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$

	Ar	R
8a	Kaliks[4]aren(OPr)$_4$	C_6H_5
8b	Kaliks[4]aren(OPr)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8c	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6
8d	Resorsin[4]aren(*n*-pentil)$_4$	$CH_2CH_2CH_3$

Şema 3.7 Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri.

Sentezlenen kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerine ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.39-3.42'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.36-3.39'de sunulmuştur.



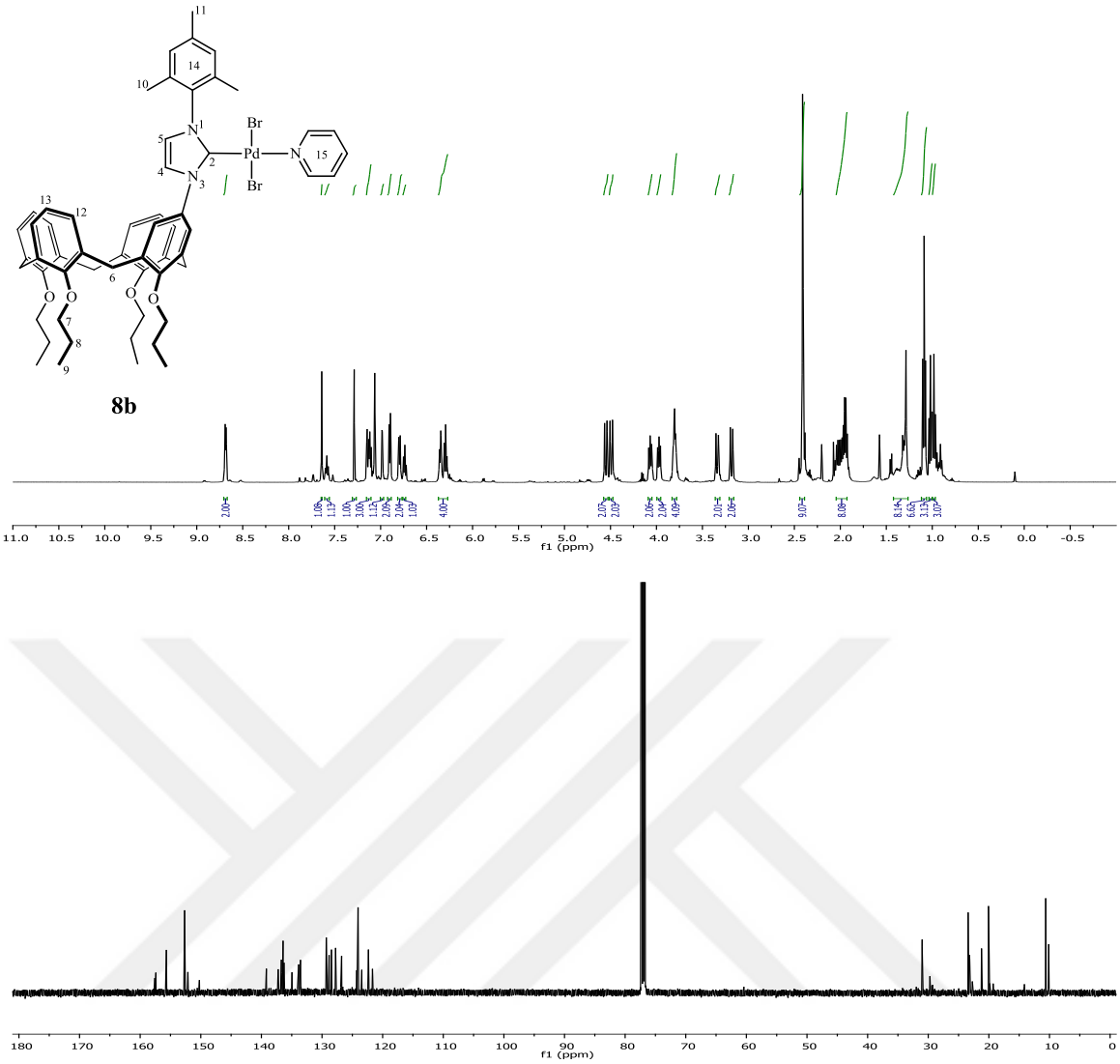
Şekil 3.39 8a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.36 8a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	157.4	-
4,5	6.96 ve 7.22 (d, 2H)	126.3, 129.6	2.0, 2.0
6	3.30 ve 4.53 (AB spin, 4H),	31.0, 31.1	13.5
	3.17 ve 4.47 (AB spin, 4H)		13.0
7	3.81-3.85 (m, 4H),	76.8, 76.9, 77.0	-
	3.90 (t, 2H), 4.01 (t, 2H)		7.7, 7.2
8	1.91-2.03 (m, 8H)	23.3, 23.4	-
9	0.99 (t, 3H), 1.03 (t, 3H),	10.3, 10.4, 10.6	7.5, 7.5
	1.04 (t, 6H)		7.5
10,11	6.37 (t, 2H), 6.48 (d, 2H),	121.7, 122.4, 122.9,	7.5, 7.5
	6.64 (t, 1H), 6.78 (d, 2H),	126.7, 128.1, 128.3,	7.5, 7.5
	6.84 (d, 2H), 7.42 (s, 2H)	128.8, 133.1, 134.0,	7.5
12,13	7.13-7.15 (m, 2H), 7.49 (t, 1H),	134.4, 135.8, 136.4,	7.2
	7.57-7.62 (m, 3H),	137.5, 139.7, 149.6,	-
	8.13 (d, 2H), 8.70 (d, 2H)	152.5, 156.0, 157.0	7.5, 5.0

8a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), İmidazol halkasındaki NC**H**C**H**N aromatik hidrojenler δ = 6.96 ve δ = 7.22 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-C**H**$_2$-Ar metilen hidrojenleri δ = 3.30 ve 4.53 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz), δ = 3.17 ve 4.47 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.0 Hz) sinyal vermektedir. Propoksi grubunda oksijene yakın olan ArOC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 3.81-3.85 ppm aralığında multiplet, δ = 3.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.7 Hz) ve δ = 4.01 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gözlenmektedir. Propoksi grubunda ait ArOCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.91-2.03 ppm aralığında multiplet olarak sinyal vermektedir. ArOCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.99 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 1.03 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 1.04 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak olarak gözlenmektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.37 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.48 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.64 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.78 ppm'de dublet (^{3}J = 8.5 Hz) ve δ = 6.84 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 7.42 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Fenil grubuna ait NC$_6$**H**$_5$ ve pridin grubuna ait NC$_5$**H**$_5$ hidrojenleri ise δ = 7.13-7.15 ppm aralığında multiplet, δ = 7.49 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz), δ = 7.57-7.62 ppm aralığında multiplet, δ = 8.13 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 8.70 ppm'de dublet (^{3}J = 5.0 Hz) olarak gözlenmektedir.

8a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 157.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 126.3 ve δ = 129.6 ppm'de gözlenmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-**C**H$_2$-Ar metilen karbonları δ = 31.0 ve 31.1 ppm'de sinyal vermektedir. Propoksi grubunda oksijene yakın olan ArO**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 76.8, 76.9 ve 77.0 ppm'de gözlenmektedir. Propoksi grubunda ait ArOCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.3 ve 23.4 ppm'de sinyal verirken, ArOCH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 10.3, 10.4 ve 10.6 ppm'de gözlenmektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları, imidazol halkasına bağlı fenil grubuna ait N**C**$_6$H$_5$ karbonları ve paladyuma bağlı pridin halkasındaki N**C**$_5$H$_5$ karbonları δ = 121.7, 122.4, 122.9, 126.7, 128.1, 128.3, 128.8, 133.1, 134.0, 134.4, 135.8, 136.4, 137.5, 139.7, 149.6, 152.5, 156.0, 157.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [173].



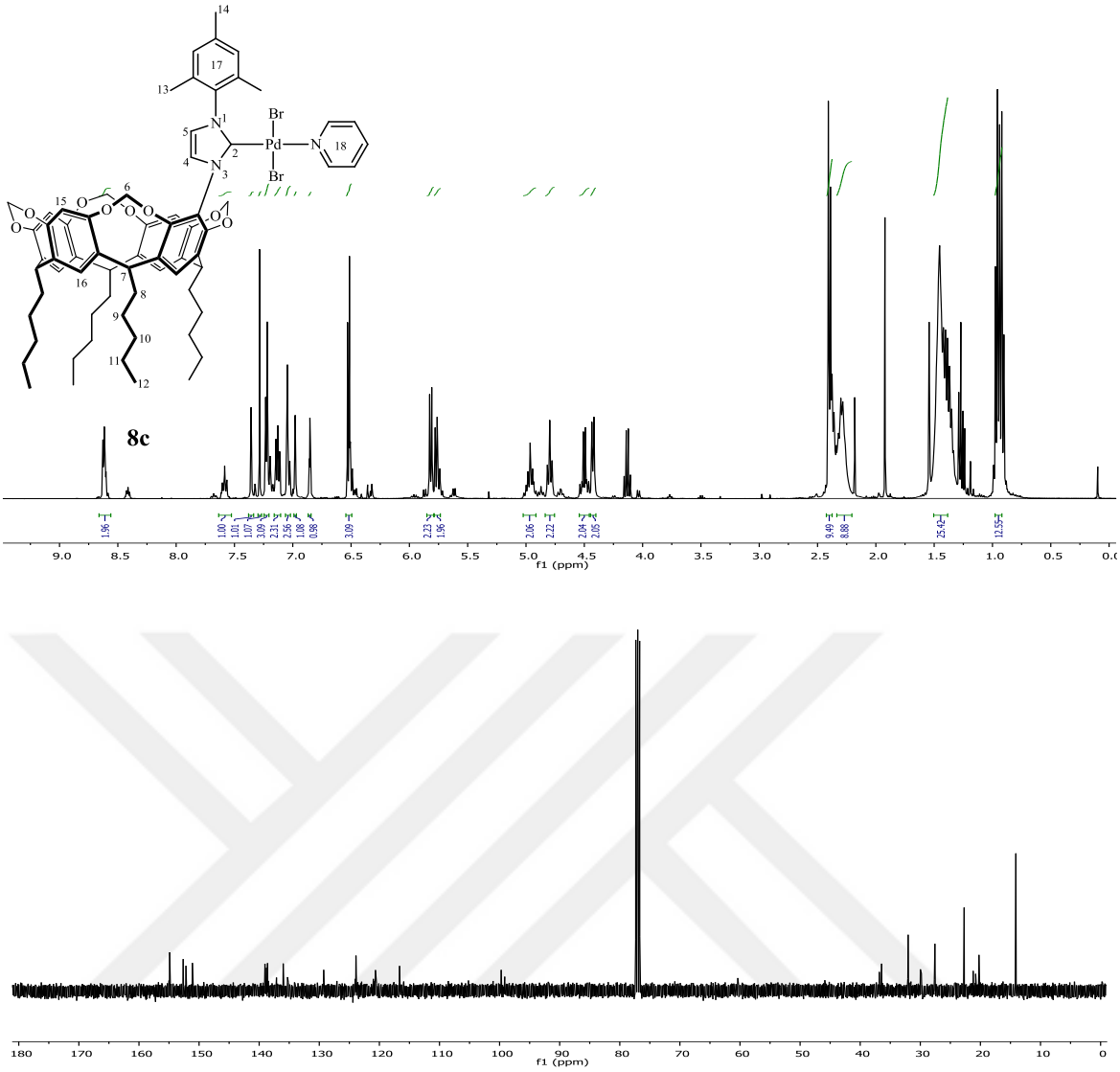
Şekil 3.40 8b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.37 8b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	157.6	-
4,5	6.95 ve 7.12 (d, 2H)	126.8, 129.3	1.5, 1.5
6	3.31 ve 4.52 (AB spin, 4H),	31.1	13.5
	3.16 v3 4.46 (AB spin, 4H)	31.2	13.0
7	3.76-3.79 (m, 4H),	76.7, 76.8, 76.9	-
	3.94 (t, 2H), 4.04 (t, 2H)		7.7, 7.7
8	1.90-2.03 (m, 8H)	23.3, 23.4, 23.5	-
9	0.95 (t, 3H), 0.99 (t, 3H),	10.2, 10.3, 10.7	7.5, 7.5
	1.06 (t, 6H)		7.5
10,11	2.38 (s, 9H)	20.2, 21.3	-
12,13	6.27 (t, 2H), 6.32 (d, 2H),	121.7, 122.3, 123.4, 124.1,	7.5, 7.5
	6.71 (t, 1H), 6.77 (d, 2H),	124.3, 127.8, 128.4, 128.8,	7.5, 7.5
	6.87 (d, 2H), 7.04 (s, 2H)	133.5, 133.6, 133.9, 135.0,	7.5
14,15	7.08-7.10 (m, 2H),	136.3, 136.4, 136.7, 137.3,	-
	7.56 (t, 1H), 7.61 (s, 2H),	139.2, 150.2, 152.1, 152.7,	7.7
	8.66 (d, 2H)	155.7, 157.4	4.5

8b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), imidazol halkasındaki NC**H**C**H**N hidrojenler δ = 6.95 ve δ = 7.12 ppm'de dublet olarak (^{3}J = 1.5 Hz) gözlenmektedir. Ar-C**H**$_2$-Ar metilen hidrojenleri δ = 3.31 ve 4.52 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.5 Hz), δ = 3.16 ve 4.46 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 13.0 Hz) sinyal vermektedir. Propoksi grubunda ArOC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 3.76-3.79 ppm aralığında multiplet, δ = 3.94 ppm'de triplet (^{3}J = 7.7 Hz), δ = 4.04 ppm'de triplet (^{3}J = 7.7 Hz) olarak gözlenmektedir. ArOCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.90-2.03 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir. ArOCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri δ= 0.95 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 0.99 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 1.06 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak olarak gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ = 2.38 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.27 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.32 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.71 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.77 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz), δ = 6.87 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz) ve δ = 7.04 ppm'de singlet olarak, mezitil grubuna ait NC$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik hidrojenler ve pridin grubuna ait NC$_5$**H**$_5$ hidrojenleri ise δ = 7.08-7.10 ppm aralığında multiplet, δ = 7.56 ppm'de triplet (^{3}J = 7.7 Hz), δ = 7.61 ppm'de singlet ve δ = 8.66 ppm'de dublet (^{3}J = 4.5 Hz), olarak gözlenmektedir.

8b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 157.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 126.8 ve δ = 129.3 ppm'de gelmektedir. Kaliksaren molekülünde aromatik halkaları birbirine bağlayan Ar-**C**H$_2$-Ar metilen karbonları δ = 31.1 ve 31.2 ppm'de sinyal vermektedir. Propoksi grubunda ArO**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 76.7, 76.8 ve 76.9 ppm'de gözlenmektedir. ArOCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.3, 23.4 ve 23.5 ppm'de sinyal verirken, ArOCH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 10.2, 10.3 ve 10.7 ppm'de gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(**C**H$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 20.2 ve 21.3 ppm'de sinyal vermektedir Kaliksaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları, mezitil grubundaki N**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 karbonları ve pridin halkasındaki N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 121.7, 122.3, 123.4, 124.1, 124.3, 127.8, 128.4, 128.8, 133.5, 133.6, 133.9, 135.0, 136.3, 136.4, 136.7, 137.3, 139.2, 150.2, 152.1, 152.7, 155.7, 157.4 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [173].



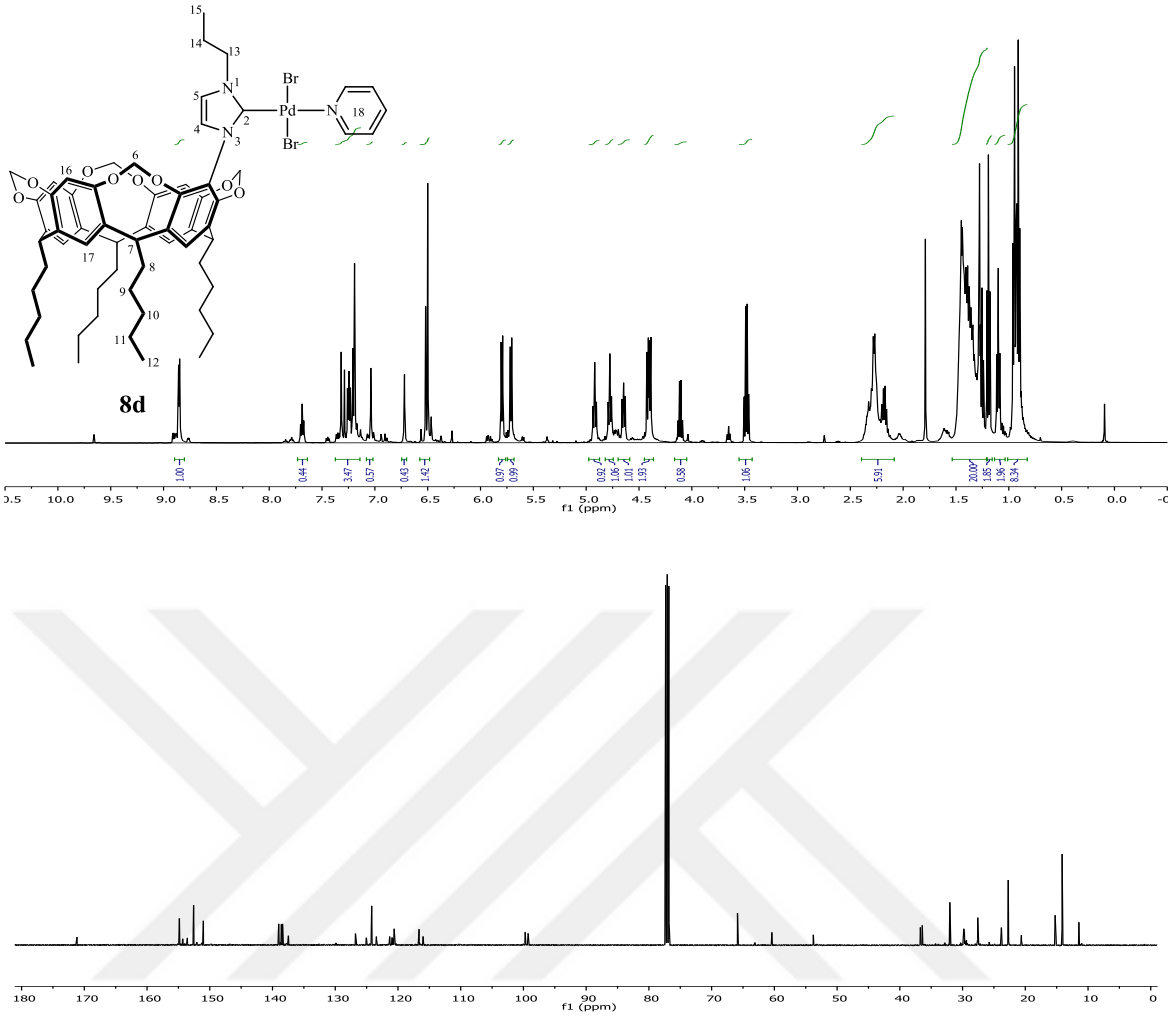
Şekil 3.41 8c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.38 8c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	154.9	-
4,5	6.83 (s, 2H)	124.4, 129.3	-
6	4.40 ve 5.79 (AB spin, 4H),	99.3	7.2
	4.47 ve 5.74 (AB spin, 4H)	99.9	6.8
7	4.77 (t, 2H), 4.94 (t, 2H)	36.6, 37.0	8.0, 8.0
8	2.22-2.33 (m, 8H)	30.0, 30.1	-
9,10,11	1.31-1.46 (m, 24H)	22.9, 27.7, 32.2	-
12	0.89 (t, 6H), 0.93 (t, 6H)	14.2	6.8, 6.8
13,14	2.37 ve 2.38 (s, 9H)	20.4, 21.4	-
15,16	6.49 (s, 2H), 6.51 (s, 1H),	116.1, 116.6, 120.7, 123.9,	-
	7.19 (s, 2H), 7.20 (s, 1H),	136.0, 138.6, 139.0, 142.8,	-
	7.33 (s, 1H)	151.1, 152.2, 152.6, 154.7	-
17,18	7.02 (s, 2H),		-
	7.08-7.12 (m, 2H), 7.54-7.59		-
	(m, 1H), 8.58-8.60 (m, 2H)		-

8c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.41), imidazol halkasındaki NC**H**C**H**N hidrojenler δ = 6.83 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Resorsinaren molekülünde aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan OC**H**$_2$O metilendioksi hidrojenleri δ = 4.40 ve 5.79 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.2 Hz), δ = 4.47 ve 5.74 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 6.8 Hz) sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar hidrojenleri δ = 4.77 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) ve δ = 4.94 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.22-2.33 ppm aralığında multiplet, CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.31-1.46 ppm aralığında multiplet ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.89 ve 0.93 ppm'de triplet (^{3}J = 6.8 Hz) olarak gözlenmektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri δ = 2.37 ve 2.38 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.49, 6.51, 7.19, 7.20 ve 7.33 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Mezitil grubuna ait NC$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik hidrojenler ve pridin grubuna ait NC$_5$**H**$_5$ hidrojenleri ise δ = 7.02 ppm'de singlet, δ = 7.08-7.12, δ = 7.54-7.59 ppm ve δ = 8.58-8.60 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

8c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.41), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 154.9 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 124.4 ve δ = 129.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan O**C**H$_2$O metilendioksi karbonları δ = 99.3 ve 99.9 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar karbonları ise δ = 36.6 ve 37.0 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda köprü karbonuna yakın **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 30.0 ve 30.1 ppm'de gözlenirken, CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.9, 27.7 ve 32.2 ppm'de gözlenmektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları ise δ = 14.2 ppm'de sinyal vermektedir. Mezitil grubundaki NC$_6$H$_2$(**C**H$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 20.4 ve 21.4 ppm'de sinyal vermektedir Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları, mezitil grubuna ait N**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik karbonlar ve piridin halkasındaki N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 116.1, 116.6, 120.7, 123.9, 136.0, 138.6, 139.0, 142.8, 151.1, 152.2, 152.6, 154.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [173].



Şekil 3.42 8d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.39 8d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

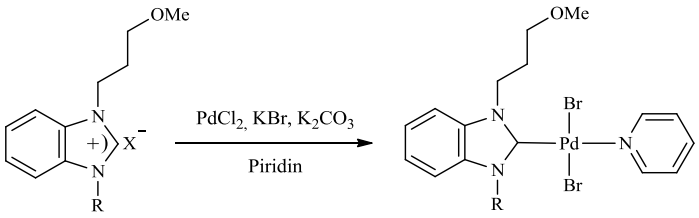
Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	155.0	-
4,5	6.68 ve 7.01 (d, 2H)	123.4, 126.8	1.5, 1.5
6	4.38 ve 5.78 (AB spin, 4H),	99.4	7.2
	4.38 ve 5.70 (AB spin, 4H)	99.9	7.0
7	4.75 (t, 2H), 4.90 (t, 2H)	36.6, 36.8	8.0, 8.0
8	2.12-2.33 (m, 8H)	30.0, 30.1	-
9,10,11	1.31-1.46 (m, 24H)	22.9, 27.6, 32.2	-
12	0.89 (t, 6H), 0.93 (t, 6H)	14.3	7.2, 7.0
13	4.63 (t, 2H)	54.0	7.5
14	2.12-2.33 (m, 2H)	23.9	-
15	1.09 (t, 3H)	11.6	7.5
16,17	6.48 (s, 1H), 6.49 (s, 1H),	116.0, 116.6, 120.6, 120.8,	-
	7.19 (s, 1H), 7.17 (s, 2H),	120.9, 121.3, 124.2, 125.0,	-
	7.30 (s, 1H),	137.5, 138.4, 138.6, 138.7,	-
18	7.20-7.25 (m, 2H),	139.0, 151.0, 153.6, 154.8	-
	7.67 (tt, 1H),		7.5, 1.5
	8.82-8.85 (m, 2H)		-

8d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.42), imidazol halkasındaki NC**H**C**H**N aromatik hidrojenler δ = 6.68 ve δ = 7.01 ppm'de dublet (^{3}J = 1.5 Hz) gözlenmektedir. Resorsinaren molekülünde aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan OC**H**$_2$O metilendioksi hidrojenleri δ = 4.38 ve 5.78 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.2 Hz), δ = 4.38, 5.70 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 7.0 Hz) sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar hidrojenleri δ = 4.75 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) ve δ = 4.90 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.12-2.33 ppm aralığında multiplet, CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.31-1.46 ppm aralığında multiplet ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.89 ve 0.93 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 ve 7.0 Hz) olarak gözlenmektedir. *n*-Propil grubundaki NC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 4.63 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), NCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.12-2.33 ppm aralığında multiplet ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 1.09 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =C**H**- hidrojenleri δ = 6.48, 6.49, 7.19, 7.17 ve 7.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Piridin grubuna ait NC$_5$**H**$_5$ hidrojenleri ise δ = 7.20-7.25 ppm aralığında multiplet, δ = 7.67 ppm'de tripletin tripleti (^{3}J = 7.5 Hz, ^{4}J = 1.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

8d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.42), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 155.0 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına ait N**C**H**C**HN karbonları ise δ = 123.4 ve δ = 126.8 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları üst uçtan birbirine bağlayan O**C**H$_2$O metilendioksi karbonları δ = 99.4 ve 99.9 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkaları alt uçtan birbirine bağlayan ArC**H**Ar karbonları ise δ = 36.6 ve 36.8 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Pentil grubunda **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 30.0 ve 30.1 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.9, 27.6 ve 32.2 ppm'de gözlenmektedir. CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları ise δ = 14.3 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Propil grubundaki N**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$karbonları δ = 54.0 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.9 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları ise δ = 11.6 ppm'de sinyal vermektedir. Resorsinaren molekülündeki aromatik halkalara ait =**C**H- karbonları ve piridin grubuna ait N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 116.0, 116.6, 120.6, 120.8, 120.9, 121.3, 124.2, 125.0, 137.5, 138.4, 138.6, 138.7, 139.0, 151.0, 153.6, 154.8 ppm'de sinyal vermektedir.

3.2.3 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri

Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri şema 3.8'de verilmiştir.

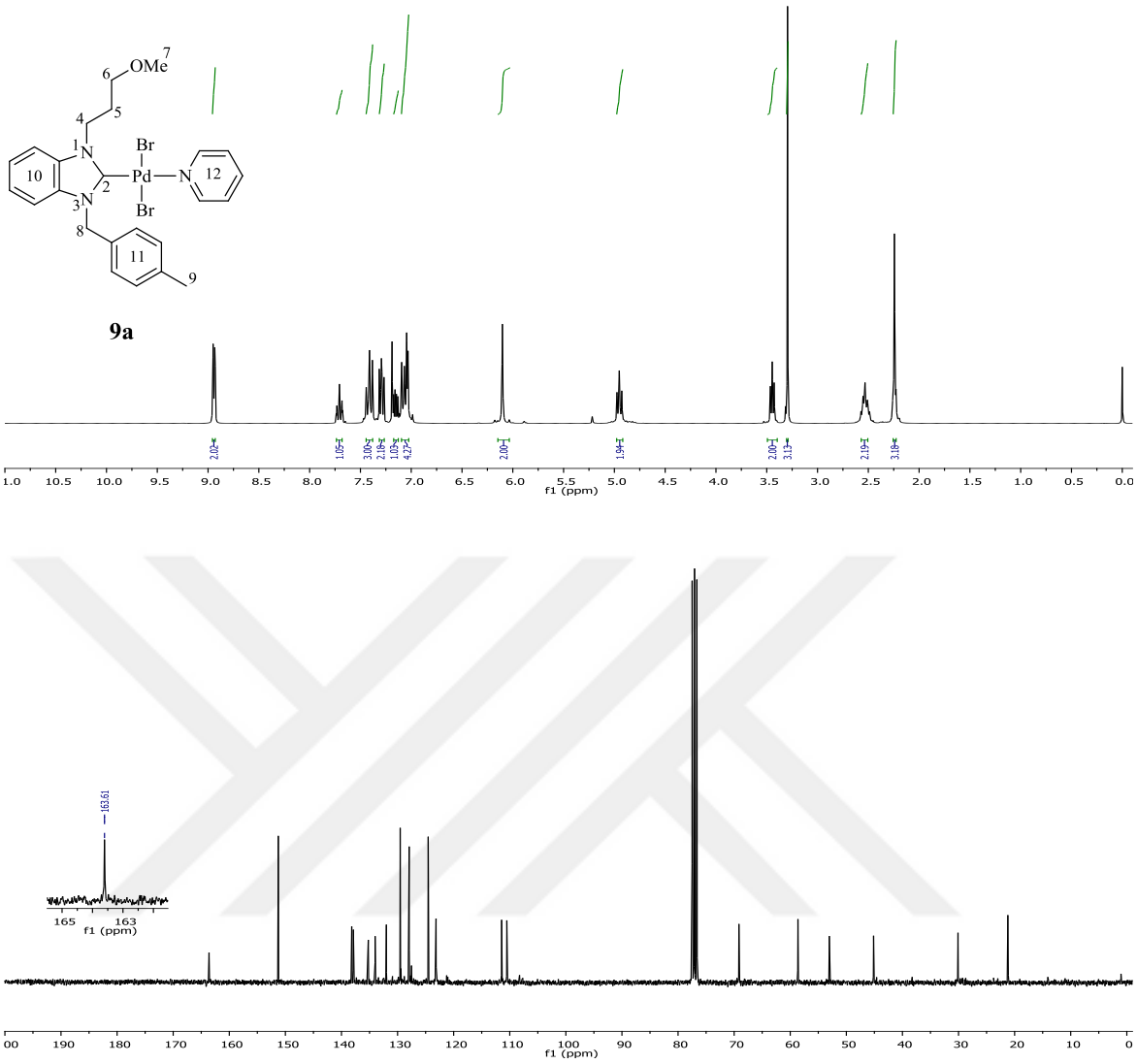


9a-f

	R
9a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4
9b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4
9c	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6
9d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4
9e	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3
9f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5

Şema 3.8 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri.

Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerine ait ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ve **9f** kompleksine ilişkin X-ışını yapısı şekil 3.43-3.49'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.40-3.45'de sunulmuştur.



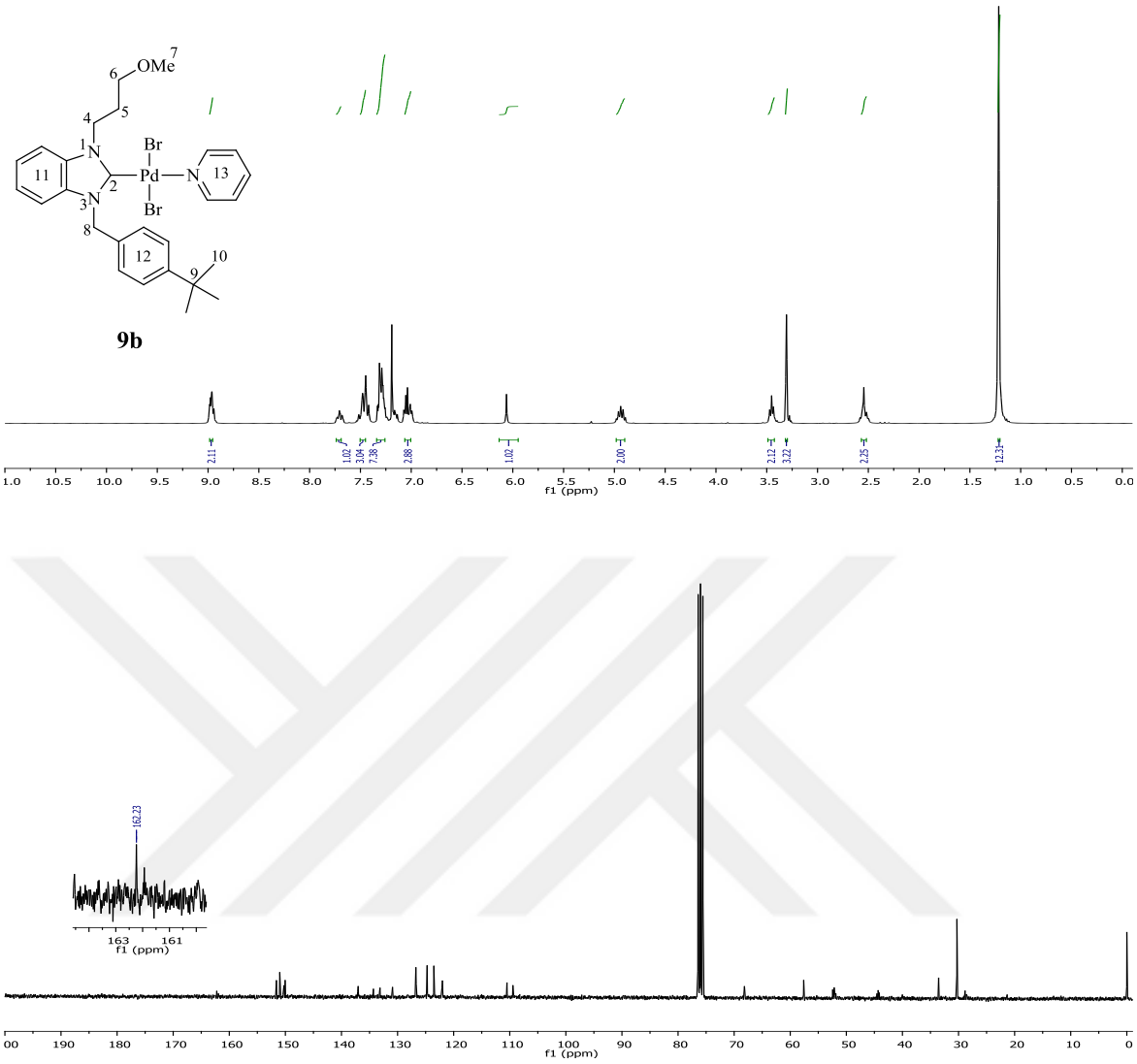
Şekil 3.43 9a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.40 9a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	163.6	-
4	4.95 (t, 2H)	69.1	7.1
5	2.53 (p, 2H)	30.1	7.1
6	3.44 (t, 2H)	45.1	5.6
7	3.29 (s, 3H)	58.6	-
8	6.10 (s, 2H)	53.0	-
9	2.24 (s, 3H)	21.2	-
10,11,12	7.04-7.44 (m, 10H),	110.5, 111.4, 123.1, 123.2,	-
	7.68-7.73 (m, 1H),	124.5, 127.9, 129.5, 132.0,	-
	8.92-8.95 (m, 2H)	134.0, 135.2, 137.8, 138.2,	-
		151.2	

9a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.43), 3-metoksipropil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 4.95 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 2.53 ppm'de pentet (*J* = 7.1 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 3.44 ppm'de triplet (*J* = 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, $NCH_2CH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.29 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH_3)$-4 metilen hidrojenleri δ = 6.10 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}_3)$-4 metil hidrojenleri ise δ = 2.24 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 4-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(CH_3)$-4 hidrojenleri ve piridin halkasına ait $NC_5\mathbf{H}_5$ aromatik halka hidrojenleri δ = 7.04-7.44, 7.68-7.73 ve 8.92-8.95 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

9a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.43), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 163.6 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.1 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 30.1 ppm'de ve $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonu δ = 45.1 ppm'de sinyal verirken $NCH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ppm'de gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH_3)$-4 metilen karbonu δ = 53.0 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H_3)$-4 metil karbonu δ = 21.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH_3)$-4 ve $N\mathbf{C}_5H_5$ karbonları ise δ = 110.5, 111.4, 123.1, 123.2, 124.5, 127.9, 129.5, 132.0, 134.0, 135.2, 137.8, 138.2, 151.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].



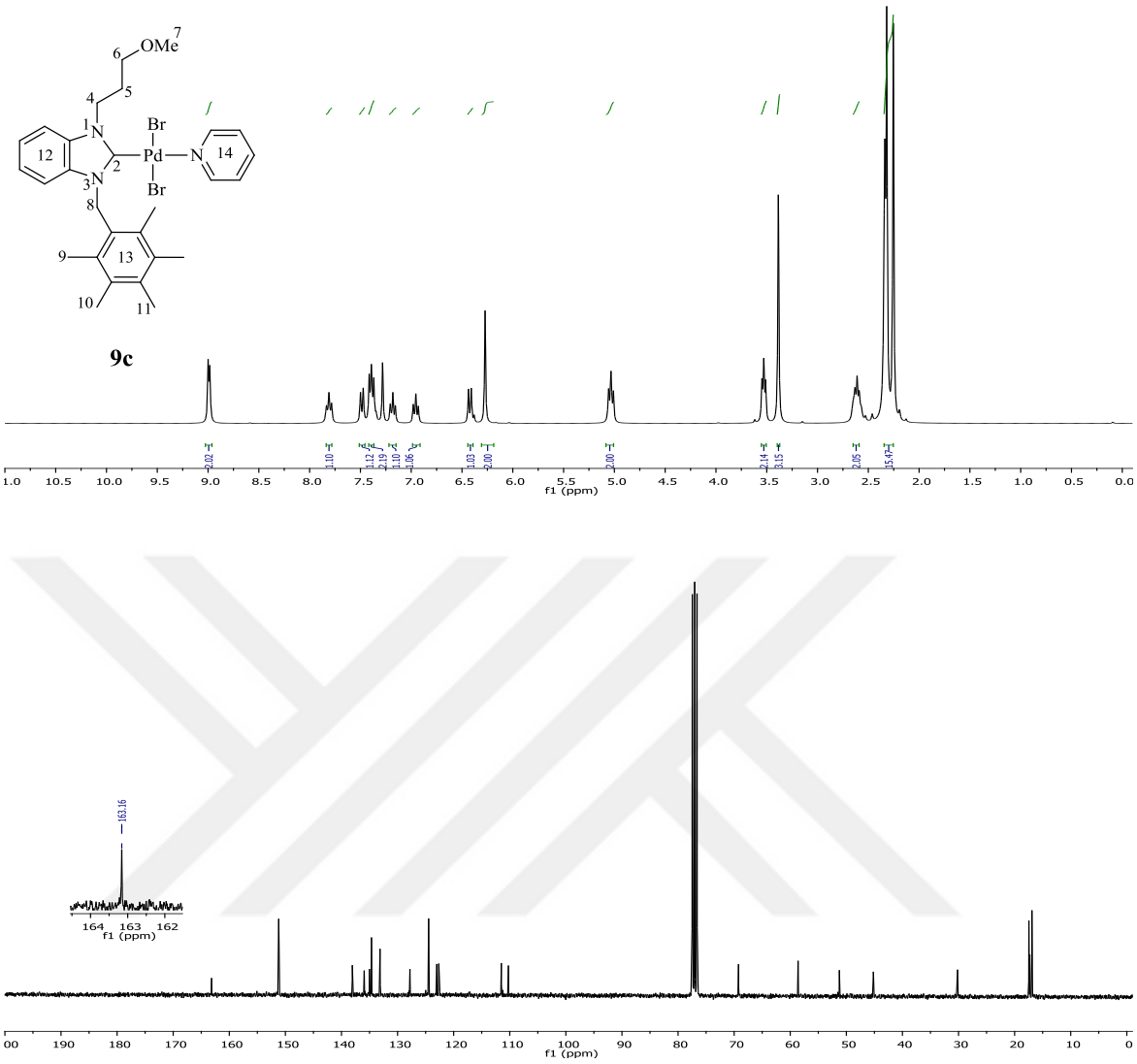
Şekil 3.44 9b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.41 9b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	162.2	-
4	4.93 (t, 2H)	68.1	7.1
5	2.54 (p, 2H)	28.8	5.6
6	3.45 (t, 2H)	44.3	5.3
7	3.30 (s, 3H)	57.6	-
8	6.06 (s, 2H)	51.8	-
9	-	33.5	-
10	1.21 (s, 9H)	30.3	-
11,12,13	7.00-7.48 (m, 10 H),	109.4, 110.5, 122.0, 122.1,	-
	7.68-7.70 (m, 1H),	123.4, 123.5, 124.7, 126.7,	-
	8.94-8.98 (m, 2H)	126.8, 130.9, 133.1, 137.0,	-
		151.0	

9b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.44), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.93 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.54 ppm'de pentet (*J* = 5.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.45 ppm'de triplet (*J* = 5.3 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 6.06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(C(C**H**$_3$)$_3$)-4 metil hidrojenleri ise δ = 1.21 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 hidrojenleri ve piridin halkasına ait NC$_5$**H**$_5$ aromatik halka hidrojenleri δ = 7.00-7.48, 7.68-7.70 ve 8.94-8.98 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

9b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.44), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 162.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.1 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ= 28.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.3 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 57.6 ppm'de gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen karbonu δ = 51.8 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(**C**(**C**H$_3$)$_3$)-4 metil karbonları sırasıyla δ = 33.5 ve 30.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 ve N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 109.4, 110.5, 122.0, 122.1, 123.4, 123.5, 124.7, 126.7, 126.8, 130.9, 133.1, 137.0, 151.0 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].



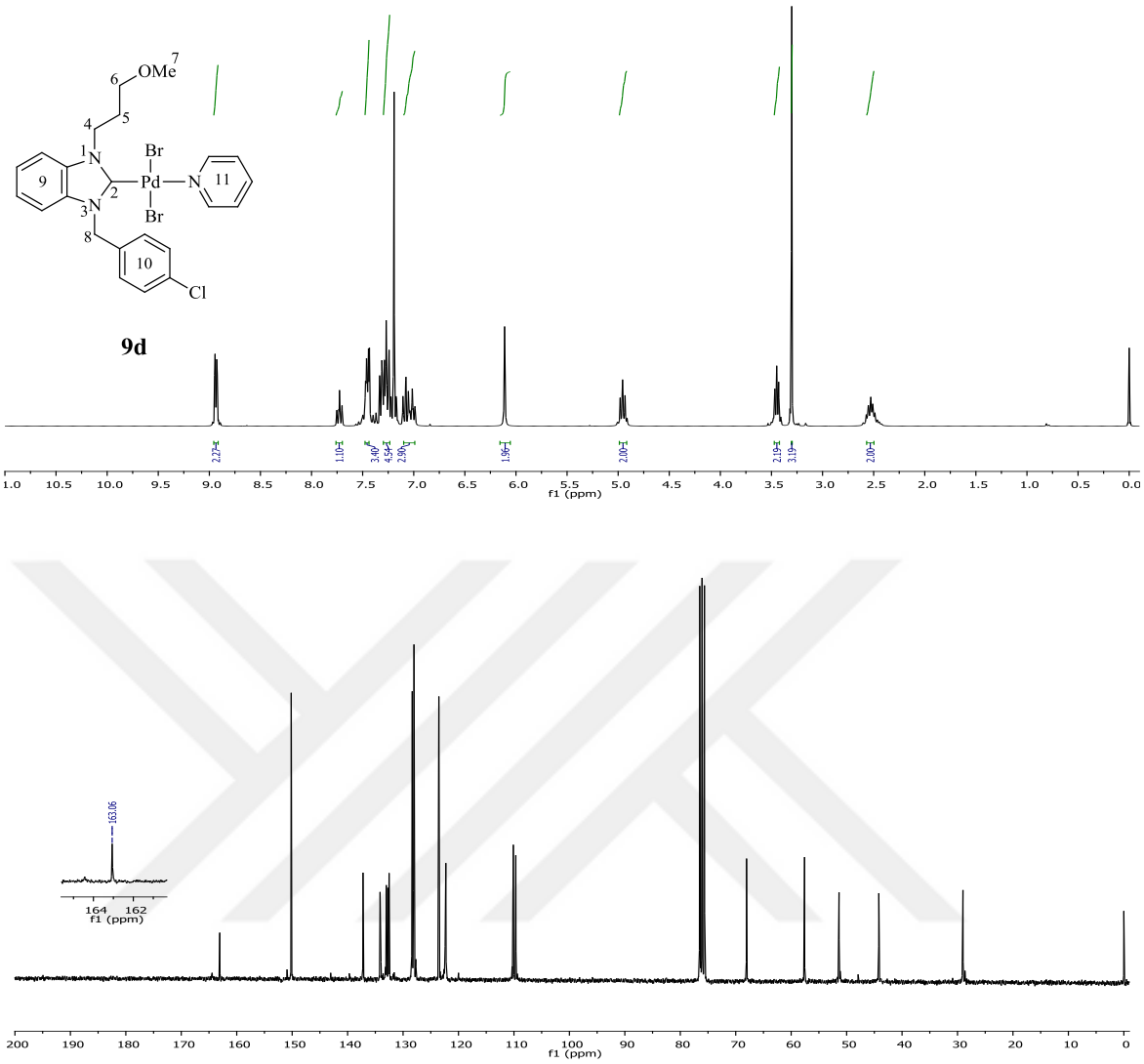
Şekil 3.45 9c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.42 9c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	163.2	-
4	5.03 (t, 2H)	69.2	7.1
5	2.61 (p, 2H)	30.1	6.1
6	3.52 (t, 2H)	45.2	6.2
7	3.38 (s, 3H)	58.6	-
8	6.27 (s, 2H)	51.2	-
9,10,11	2.25, 2.31 ve 2.33 (s, 15H)	16.9, 17.3, 17.4	-
12,13,14	6.42 (d, 1H),	110.2, 111.5, 122.6, 123.0,	8.3
	6.93-7.50 (m, 5H),	124.4, 127.8, 133.1, 134.6,	-
	7.81 (t, 1H), 8.99 (t, 2H)	135.0, 135.9, 138.0, 151.2	7.5, 4.7

9c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.45), 3-metoksipropil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 5.03 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 2.61 ppm'de pentet (*J* = 6.1 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 3.52 ppm'de triplet (*J* = 6.2 Hz) olarak sinyal verirken, $NCH_2CH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.38 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 metilen hidrojenleri δ = 6.27 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6(C\mathbf{H}_3)$-2,3,4,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.25 ppm'de, δ = 2.31 ppm'de ve δ = 2.33 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve piridin halkasına ait aromatik hidrojenler ise δ = 6.42 ppm'de dublet (*J* = 6.2 Hz), δ = 6.93-7.50 ppm aralığında multiplet, δ = 7.81 ppm'de triplet (*J* = 7.5 Hz) ve δ = 8.99 ppm'de triplet (*J* = 4.7 Hz) olarak gözlenmektedir.

9c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.45), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{karben}$ karbonunun δ = 163.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 30.1 ppm'de ve $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonu δ = 45.2 ppm'de sinyal verirken $NCH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 metilen karbonu δ = 51.2 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6(\mathbf{C}H_3)_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ = 16.9 ppm'de, δ = 17.3 ppm'de ve δ = 17.4 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 ve $N\mathbf{C}_5H_5$ karbonları ise δ = 110.2, 111.5, 122.6, 123.0, 124.4, 127.8, 133.1, 134.6, 135.0, 135.9, 138.0, 151.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].



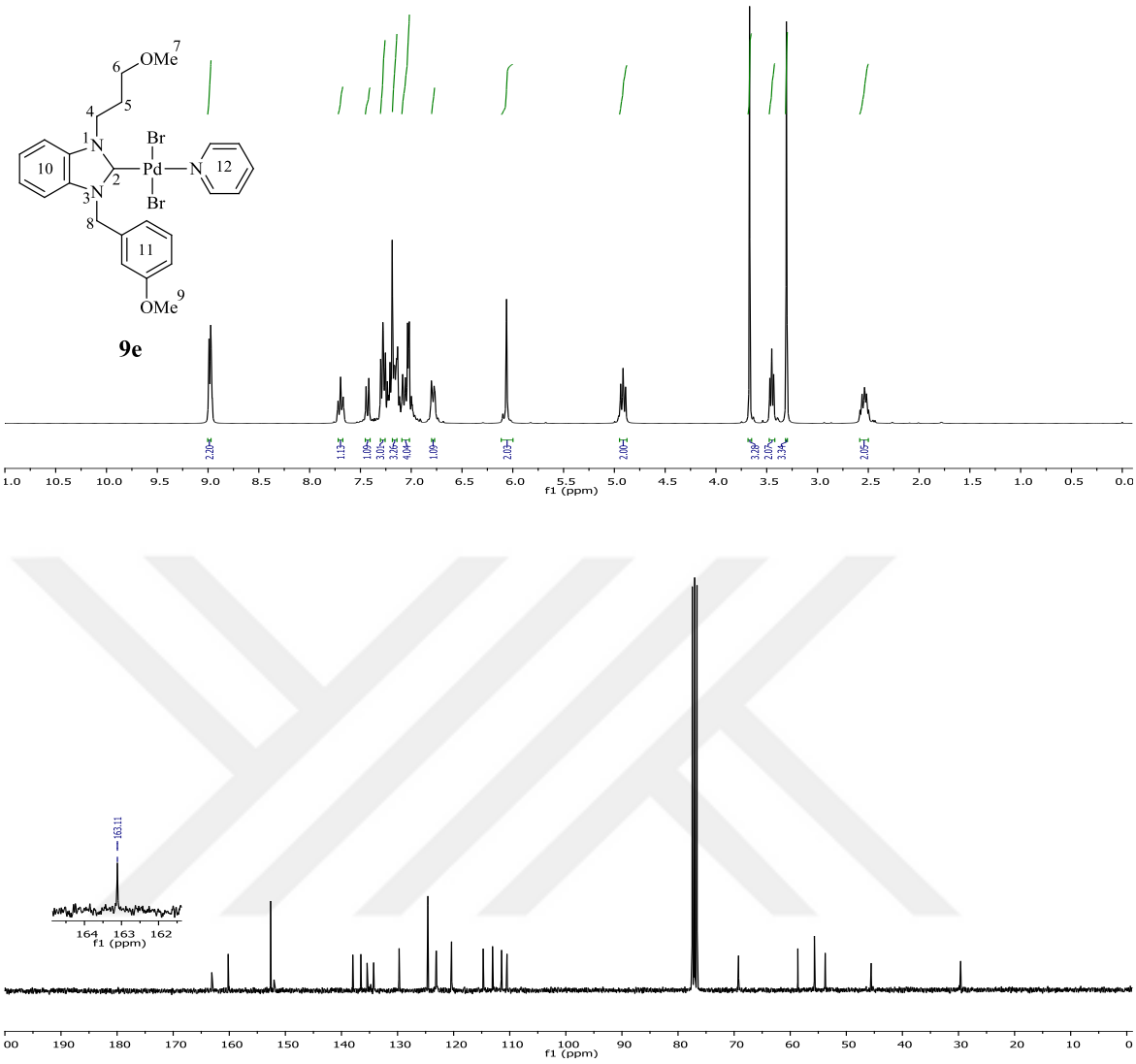
Şekil 3.46 9d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.43 9d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	163.1	-
4	4.93 (t, 2H)	68.0	7.3
5	2.52 (p, 2H)	29.0	7.0
6	3.44 (t, 2H)	44.2	5.5
7	3.30 (s, 3H)	57.6	-
8	6.11 (s, 2H)	51.4	-
9,10,11	7.01-7.46 (m, 10H),	109.7, 110.1, 122.3, 122.4,	-
	7.70-7.75 (m, 1H),	123.6, 128.1, 128.3, 132.5,	-
	8.92-8.94 (m, 2H)	132.8, 133.0, 134.1, 137.2,	-
		150.2	

9d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.46), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.93 ppm'de triplet (*J* = 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.52 ppm'de pentet (*J* = 7.0 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.44 ppm'de triplet (*J* = 5.5 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen hidrojenleri δ = 6.11 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-klorobenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(Cl)-4 hidrojenleri ve piridin halkasına ait NC$_5$**H**$_5$ aromatik halka hidrojenleri δ = 7.01-7.46, 7.70-7.75 ve 8.92-8.94 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

9d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.46), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 163.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 68.0 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.0 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.2 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 57.6 ppm'de gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-4 metilen karbonu δ = 51.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(Cl)-4 ve N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 109.7, 110.1, 122.3, 122.4, 123.6, 128.1, 128.3, 132.5, 132.8, 133.0, 134.1, 137.2, 150.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].



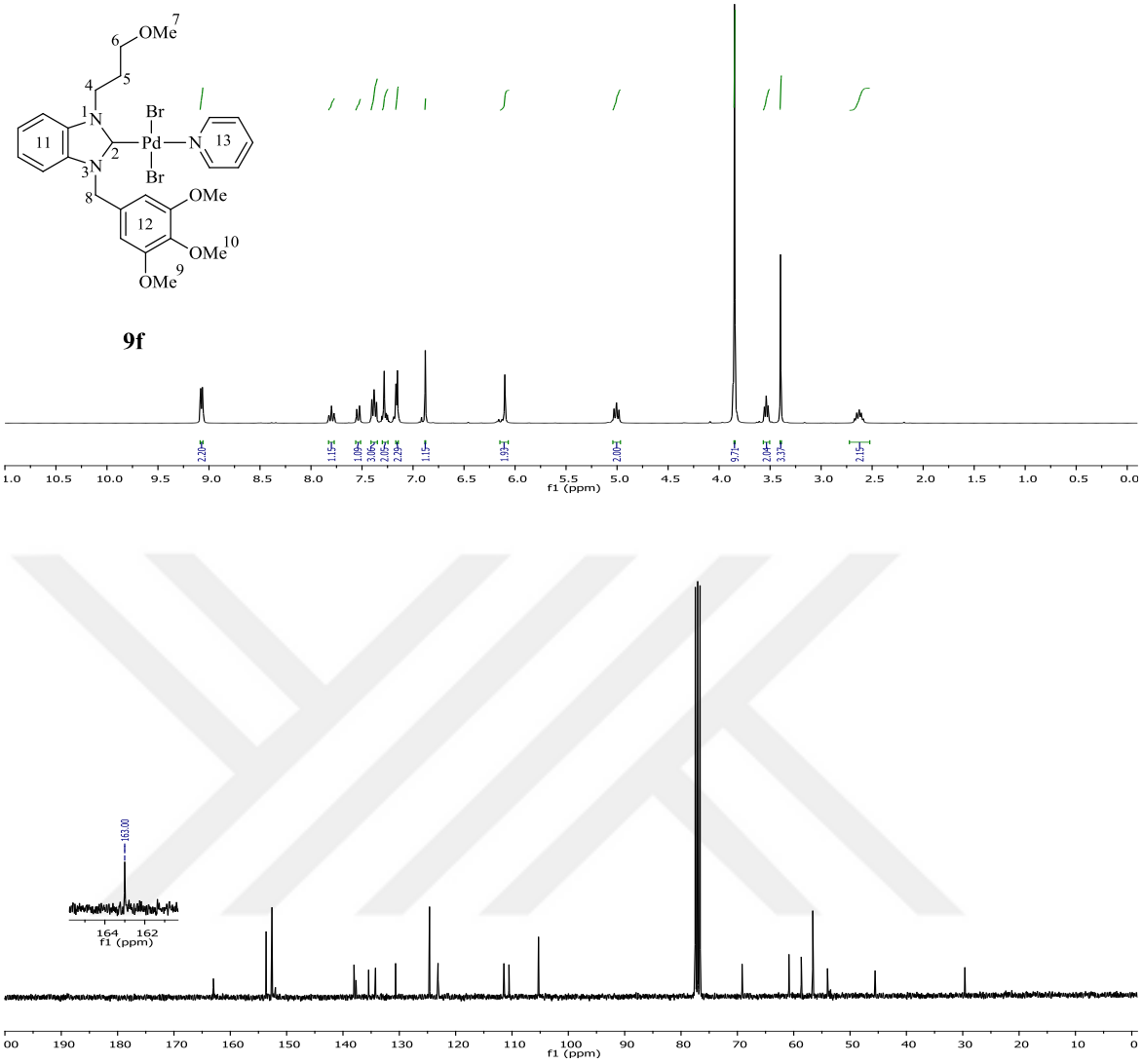
Şekil 3.47 9e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.44 9e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	163.1	-
4	4.91 (t, 2H)	69.2	7.2
5	2.53 (p, 2H)	29.6	6.0
6	3.45 (t, 2H)	45.5	5.6
7	3.30 (s, 3H)	58.6	-
8	6.06 (s, 2H)	53.7	-
9	3.66 (s, 3H)	55.7	-
10,11,12	6.77-7.44 (m, 10H),	110.5, 111.4, 113.0, 114.7,	-
	7.70 (t, 1H),	120.4, 123.0, 123.1, 123.2,	7.6
	8.96-8.99 (m, 2H)	124.6, 129.7, 134.2, 135.4,	-
		136.5, 137.9, 152.6, 160.2	

9e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.47), 3-metoksipropil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 4.91 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 2.53 ppm'de pentet (*J* = 6.0 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 3.45 ppm'de triplet (*J* = 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, $NCH_2CH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 6.06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubunda aromatik halkaya *m*- konumundan bağlı $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.66 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve piridin halkasına ait $NC_5\mathbf{H}_5$ aromatik halka hidrojenleri δ = 6.77-7.44 ppm aralığında multiplet, δ = 7.70 ppm'de triplet (*J* = 7.6 Hz) ve δ = 8.96-8.99 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

9e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.47), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 163.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonu δ = 45.5 ppm'de sinyal verirken $NCH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ppm'de gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 53.7 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu δ = 55.7 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $N\mathbf{C}_5H_5$ karbonları ise δ = 110.5, 111.4, 113.0, 114.7, 120.4, 123.0, 123.1, 123.2, 124.6, 129.7, 134.2, 135.4, 136.5, 137.9, 152.6, 160.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].



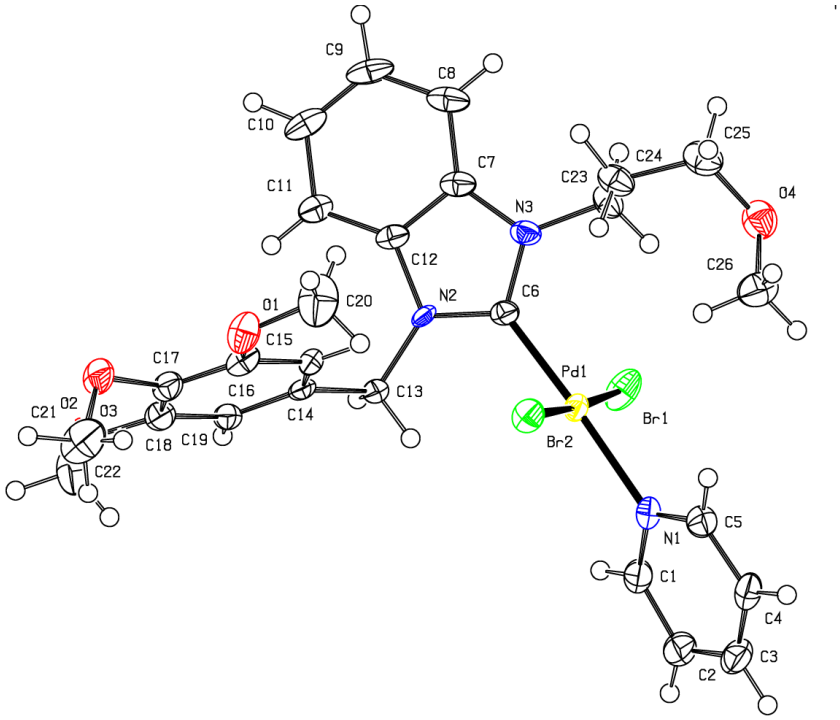
Şekil 3.48 9f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.45 9f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	163.0	-
4	5.00 (t, 2H)	69.1	7.2
5	2.62 (p, 2H)	29.6	7.2
6	3.53 (t, 2H)	45.5	5.6
7	3.39 (s, 3H)	58.6	-
8	6.10 (s, 2H)	54.0	-
9,10	3.84 (s, 9H)	56.6, 60.8	-
11,12,13	6.87 (s, 2H), 7.16 (d, 2H),	105.3, 110.5, 111.4, 123.1,	4.5
	7.36-7.40 (m, 3H),	123.2, 124.6, 130.6, 134.2,	-
	7.54 (d, 1H), 7.80 (dd, 1H),	135.4, 137.7, 138.0, 152.6,	8.1, 8.3, 6.9
	9.07 (dd, 2H)	153.6	6.4, 1.5

9f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.48), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 5.0 ppm'de triplet (*J* = 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.62 ppm'de pentet (*J* = 7.2 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.53 ppm'de triplet (*J* = 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.39 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen hidrojenleri δ = 6.10 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_2$(OC**H**$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.84 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 3,4,5-trimetoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 hidrojenleri ve piridin halkasına ait NC$_5$**H**$_5$ aromatik halka hidrojenleri δ = 6.87 ppm'de singlet, δ = 7.16 ppm'de dublet (*J* = 4.5 Hz), δ = 7.36-7.40 ppm aralığında multiplet, δ = 7.54 ppm'de dublet (*J* = 8.1 Hz), δ = 7.80 ve 9.07 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 8.3, 6.9, 6.4 ve 1.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

9f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.48), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 163.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.1 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 29.6 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.5 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ppm'de gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 metilen karbonu δ = 54.0 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_2$(O**C**H$_3$)$_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ = 56.6 ppm'de ve δ = 60.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$**C**$_6$H$_2$(OCH$_3$)$_3$-3,4,5 ve N**C**$_5$H$_5$ karbonları ise δ = 105.3, 110.5, 111.4, 123.1, 123.2, 124.6, 130.6, 134.2, 135.4, 137.7, 138.0, 152.6, 153.6 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [179].

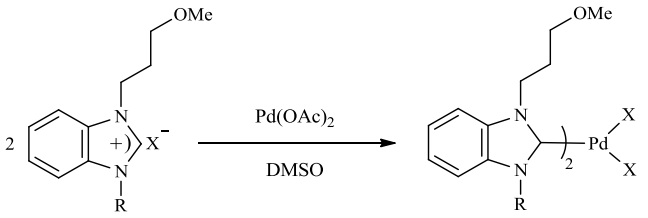


Şekil 3.49 9f Bileşiğinin X-ışını yapısı.

Seçilmiş bağ uzunlukları [Å]: Pd1-C6 = 1.963(7), Pd1-N1 = 2.109(6), Pd1-Br1 = 2.4180(9), Pd1-Br2 = 2.4265(9). Seçilmiş bağ açıları [°]: C6-Pd1-N1 = 177.0(3), C6-Pd1-Br1 = 87.70(19), C6-Pd1-Br2 = 89.17(19), N1-Pd1-Br1 = 92.03(16), N1-Pd1-Br2 = 91.21(16), Br1-Pd1-Br2 = 176.27(4), C5-N1-Pd1 = 123.0(5), C1-N1-Pd1 = 118.9(5), N2-C6-Pd1 = 125.7(5), N3-C6-Pd1 = 127.4(5).

3.2.4 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri

Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri şema 3.9'de verilmiştir.

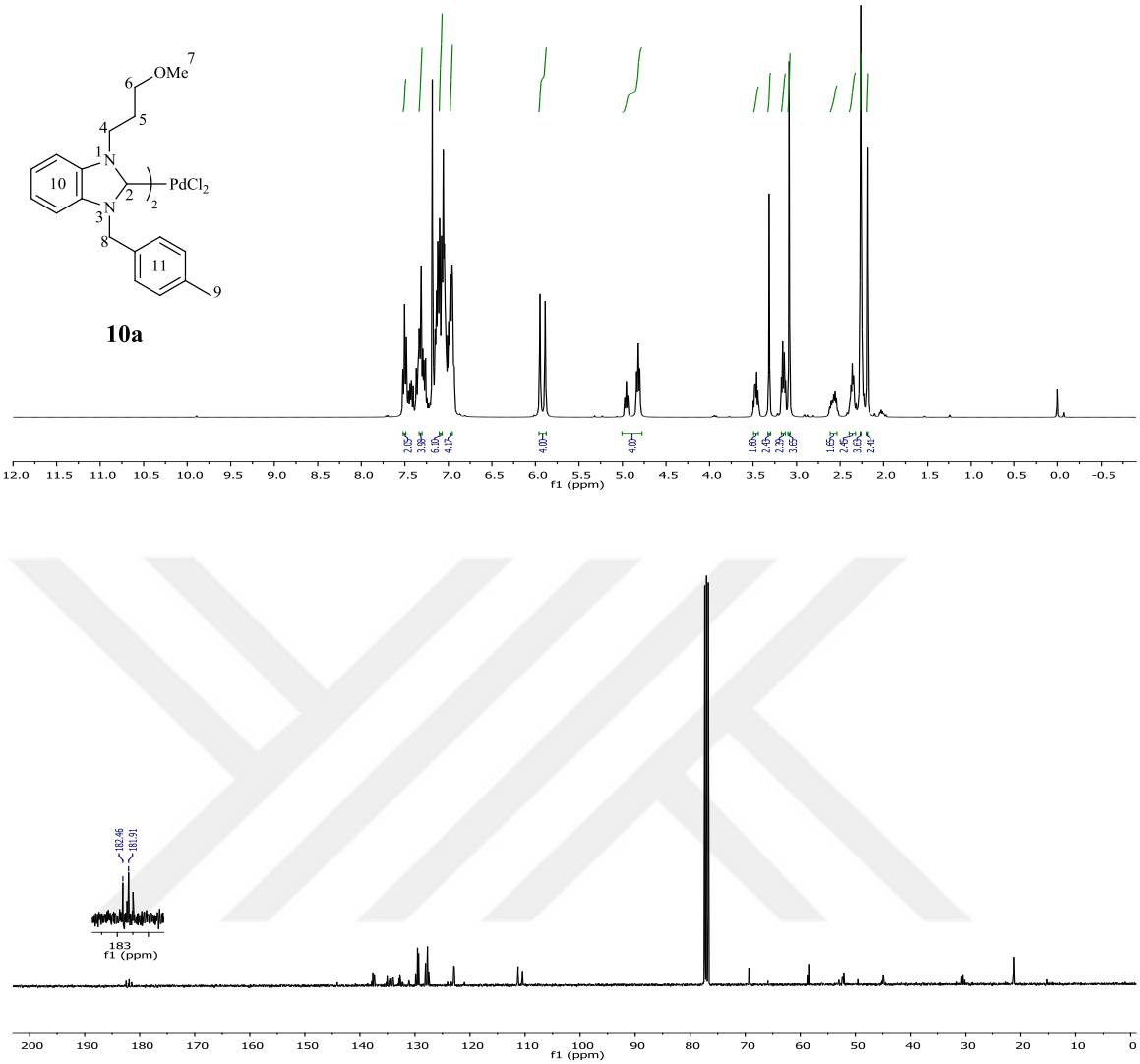


10a-g

	R	X
10a	$CH_2C_6H_4(CH_3)$-4	Cl
10b	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
10c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Cl
10d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
10e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Cl
10f	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
10g	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br

Şema 3.9 Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri.

Sentezlenen 3-metoksipropil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.50-3.56'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.46-3.53'de sunulmuştur.



Şekil 3.50 10a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

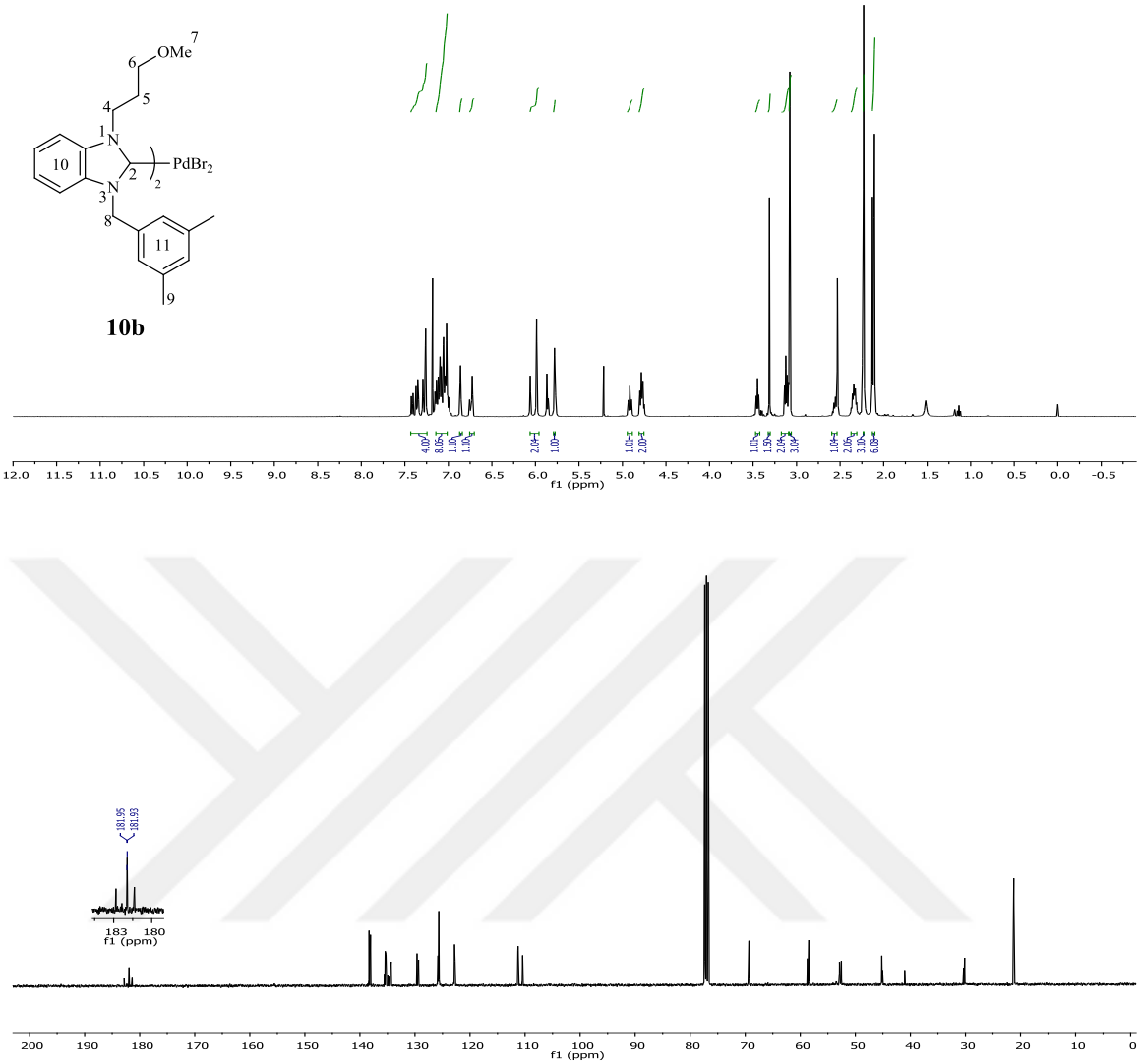
Çizelge 3.46 10a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.9, 182.4	-
4	4.82 ve 4.96 (t, 4H)	69.3, 69.5	7.2, 7.0
5	2.35 ve 2.56 (t, 4H)	30.5, 30.7	5.6, 5.6
6	3.15 ve 3.46 (p, 4H)	44.8, 44.9	5.7, 5.6
7	3.02 ve 3.09 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	5.89 ve 5.95 (s, 4H)	52.1, 52.4	-
9	2.19 ve 2.26 (s,6H)	21.1, 21.2	-
11,12	6.95-7.00 (m, 4H),	110.4, 110.5, 111.2, 111.3, 122.8,	-
	7.03-7.14 (m, 6H),	122.9, 127.5, 127.6, 127.9, 128.0,	-
	7.28-7.35 (m, 4H),	129.5, 129.6, 132.6, 132.7, 133.9,	-
	7.48-7.52 (m, 2H)	134.0, 134.5, 134.6, 134.9, 135.0,	-
		137.3, 137.6	

10a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.50), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.82 ve 4.96 ppm'de triplet (*J* = 7.2 ve 7.0 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.35 ve 2.56 ppm'de pentet (*J* = 5.6 ve 5.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.15 ve 3.46 ppm'de triplet (*J* = 5.7 ve 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.02 ve 3.09 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.89 ve 5.95 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(C**H**$_3$)-4 metil hidrojenleri ise δ = 2.19 ve 2.26 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-metilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(CH$_3$)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.95-7.00, 7.03-7.14, 7.28-7.35 ve 7.48-7.52 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.50), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 181.9 ve 182.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.3 ve 69.5 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 30.5 ve 30.7 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.8 ve 44.9 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 4-Metilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 metilen karbonu δ = 52.1 ve 52.4 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(**C**H$_3$)-4 metil karbonu δ = 21.1 ve 21.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(CH$_3$)-4 karbonları ise δ = 110.4, 110.5, 111.2, 111.3, 122.8, 122.9, 127.5, 127.6, 127.9, 128.0, 129.5, 129.6, 132.6, 132.7, 133.9, 134.0, 134.5, 134.6, 134.9, 135.0, 137.3, 137.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.51 10b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

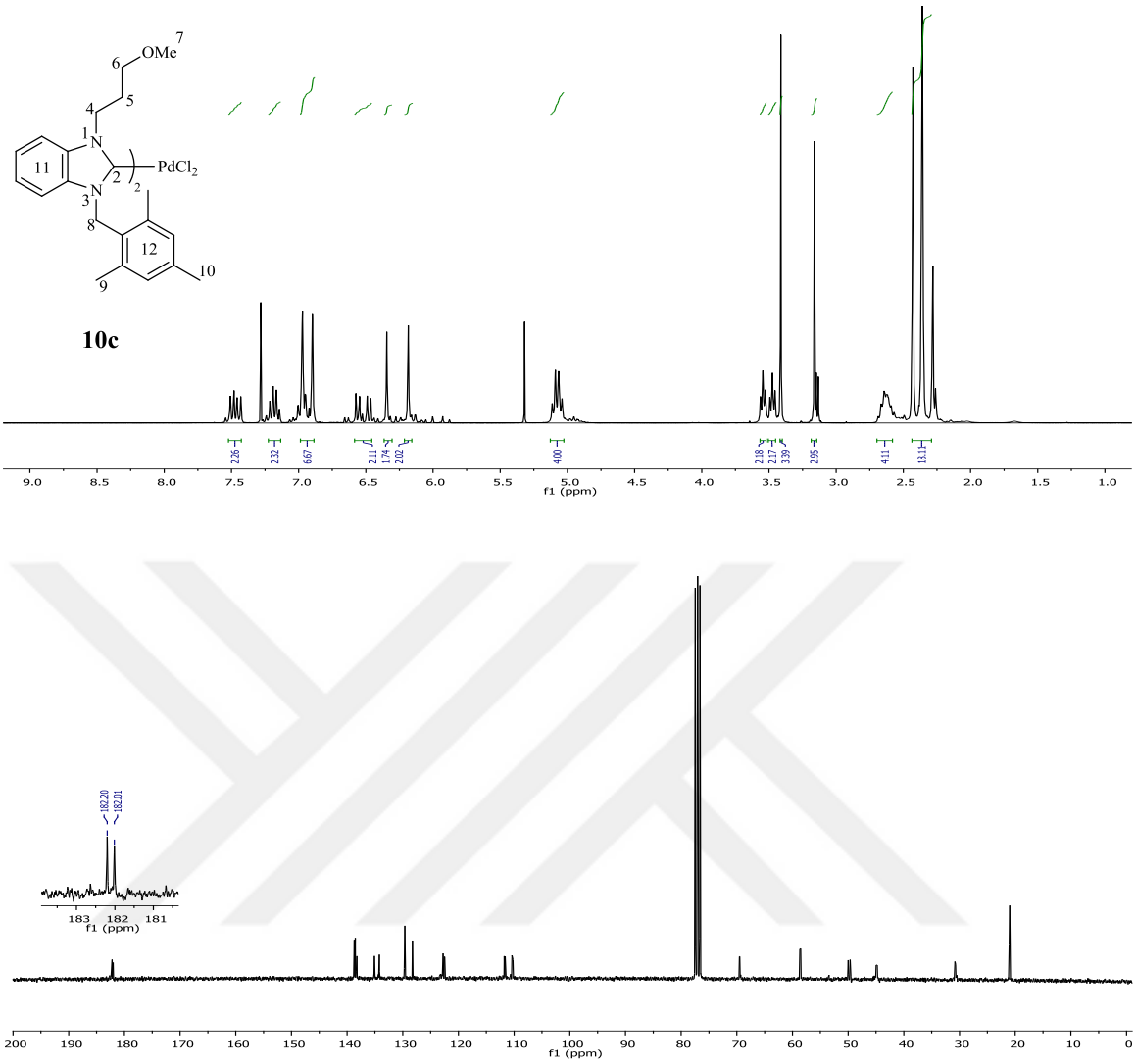
Çizelge 3.47 10b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.9, 182.0	-
4	4.78 ve 4.72 (t, 6H)	69.3, 69.5	7.0, 7.1
5	2.34 ve 2.55 (p, 4H)	30.1, 30.3	5.5, 5.6
6	3.12 ve 3.45 (t, 4H)	45.1, 45.2	5.6, 5.8
7	3.08 ve 3.31 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	5.78 ve 5.99 (s, 4H)	52.5, 52.9	-
9	2.11 ve 2.23 (s, 12H)	21.1, 21.2	-
10,11	6.73 ve 6.86 (s, 2H),	110.4, 110.5, 111.2, 111.3, 122.7,	-
	7.02-7.18 (m, 8H),	122.8, 125.6, 125.7, 125.8, 125.9,	-
	7.34-7.43 (m, 4H)	129.3, 129.4, 129.5, 129.6, 134.3,	-
		134.5, 135.3, 135.4, 138.1, 138.2,	
		138.3, 138.4	

10b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.51), 3-metoksipropil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 4.78 ve 4.72 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 2.34 ve 2.55 ppm'de pentet (*J* = 5.5 ve 5.6 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 3.12 ve 3.45 ppm'de triplet (*J* = 5.6 ve 5.8 Hz) olarak sinyal verirken, $NCH_2CH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.08 ve 3.31 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_4$-3,5 metilen hidrojenleri δ = 5.78 ve 5.99 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6H_3(C\mathbf{H}_3)_4$-3,5 metil hidrojenleri ise δ = 2.11 ve 2.23 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(CH_3)_4$-3,5 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.73ve 6.786 ppm'de singlet, δ = 7.02-7.18 ve δ = 7.34-7.43 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.51), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 181.9 ve 182.0 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.3 ve 69.5 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ= 30.1 ve 30.3 ppm'de ve $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonu δ = 45.1 ve 45.2 ppm'de sinyal verirken $NCH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_3(CH_3)_4$-3,5 metilen karbonu δ = 52.5 ve 52.9 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_4$-3,5 metil karbonları δ = 21.1 ve 21.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_4$-3,5 karbonları ise δ = 110.4, 110.5, 111.2, 111.3, 122.7, 122.8, 125.6, 125.7, 125.8, 125.9, 129.3, 129.4, 129.5, 129.6, 134.3, 134.5, 135.3, 135.4, 138.1, 138.2, 138.3, 138.4 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.52 10c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

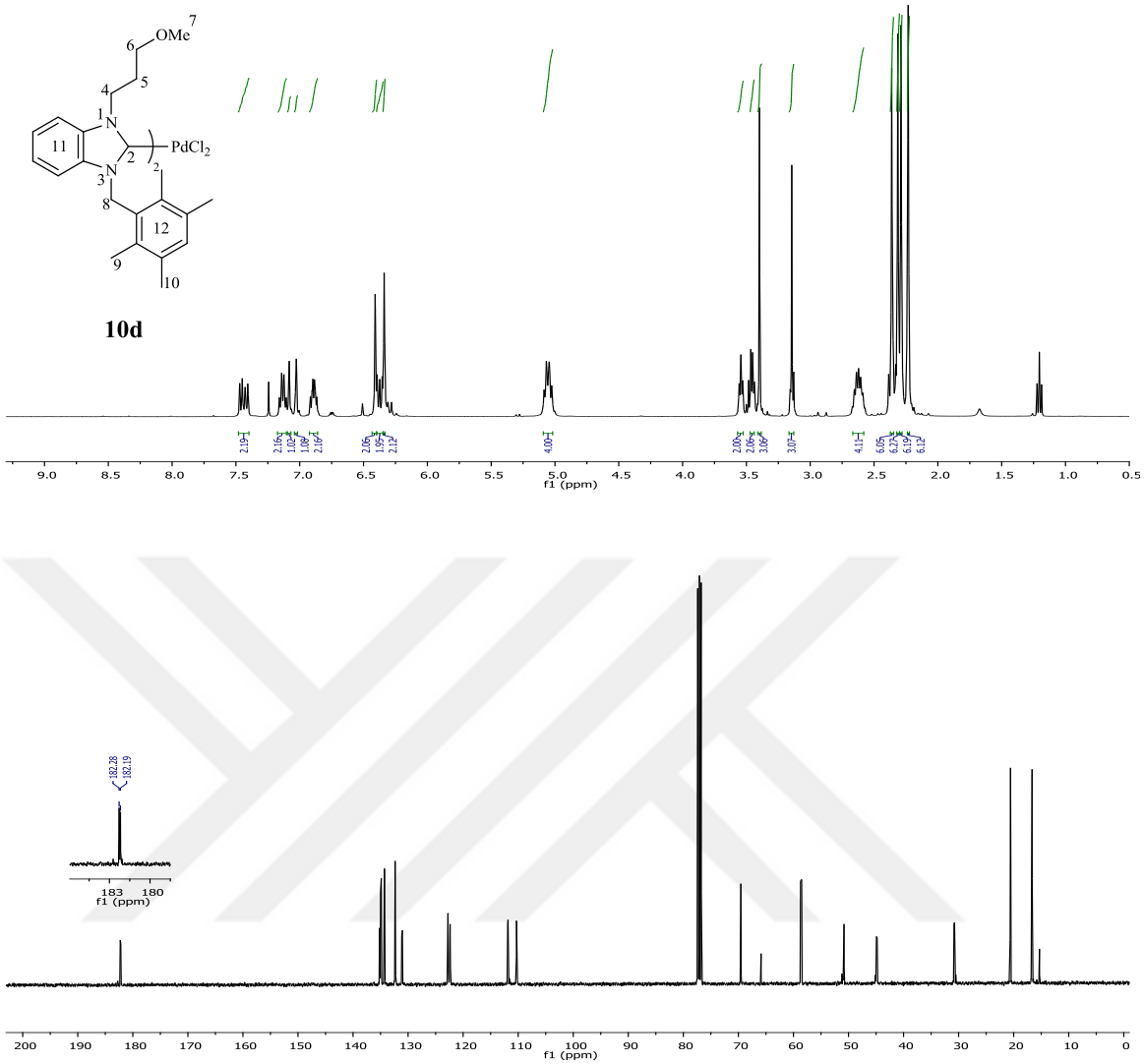
Çizelge 3.48 10c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.0, 182.2	-
4	5.07 ve 5.09 (t, 4H)	69.5, 69.6	7.4, 7.2
5	2.62 ve 2.64 (p, 4H)	30.7, 30.8	5.4, 5.5
6	3.47 ve 3.55 (t, 4H)	44.8, 45.0	5.6, 5.7
7	3.16 ve 3.41 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	6.18 ve 6.34 (s, 4H)	49.6, 50.0	-
9,10	2.26, 2.28, 2.36 ve 2.43 (s, 18H)	20.9, 21.0, 21.1, 21.2	-
11,12	6.90 ve 6.97 (s, 4H), 7.14-7.51 (m, 8H)	110.2, 110.4, 111.6, 111.8, 122.4, 122.5, 122.7, 122.8, 128.3, 129.5, 129.6, 134.2, 135.0, 135.1, 138.2, 138.3, 138.5, 138.6, 138.7, 138.8	- -

10c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.52), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 5.07 ve 5.09 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.2 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.62 ve 2.64 ppm'de pentet (*J* = 5.4 ve 5.5 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.47 ve 3.55 ppm'de triplet (*J* = 5.6 ve 5.7 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.16 ve 3.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 metilen hidrojenleri δ = 6.18 ve 6.34 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.26, 2.28 ppm'de ve δ = 2.36, 2.43 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 2,4,6-trimetilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.90 ve 6.97 ppm'de singlet, δ = 7.14-7.51 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.52), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 182.0 ve 182.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.5 ve 69.6 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 30.7 ve 30.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.8 ve 45.0 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 metilen karbonu δ = 49.6 ve 50.0 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_2$(C**H**$_3$)$_3$-2,4,6 metil karbonları δ = 20.9, 21.0 ppm'de ve δ = 21.1, 21.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_2$(CH$_3$)$_3$-2,4,6 karbonları ise δ = 110.2, 110.4, 111.6, 111.8, 122.4, 122.5, 122.7, 122.8, 128.3, 129.5, 129.6, 134.2, 135.0, 135.1, 138.2, 138.3, 138.5, 138.6, 138.7, 138.8 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.53 10d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

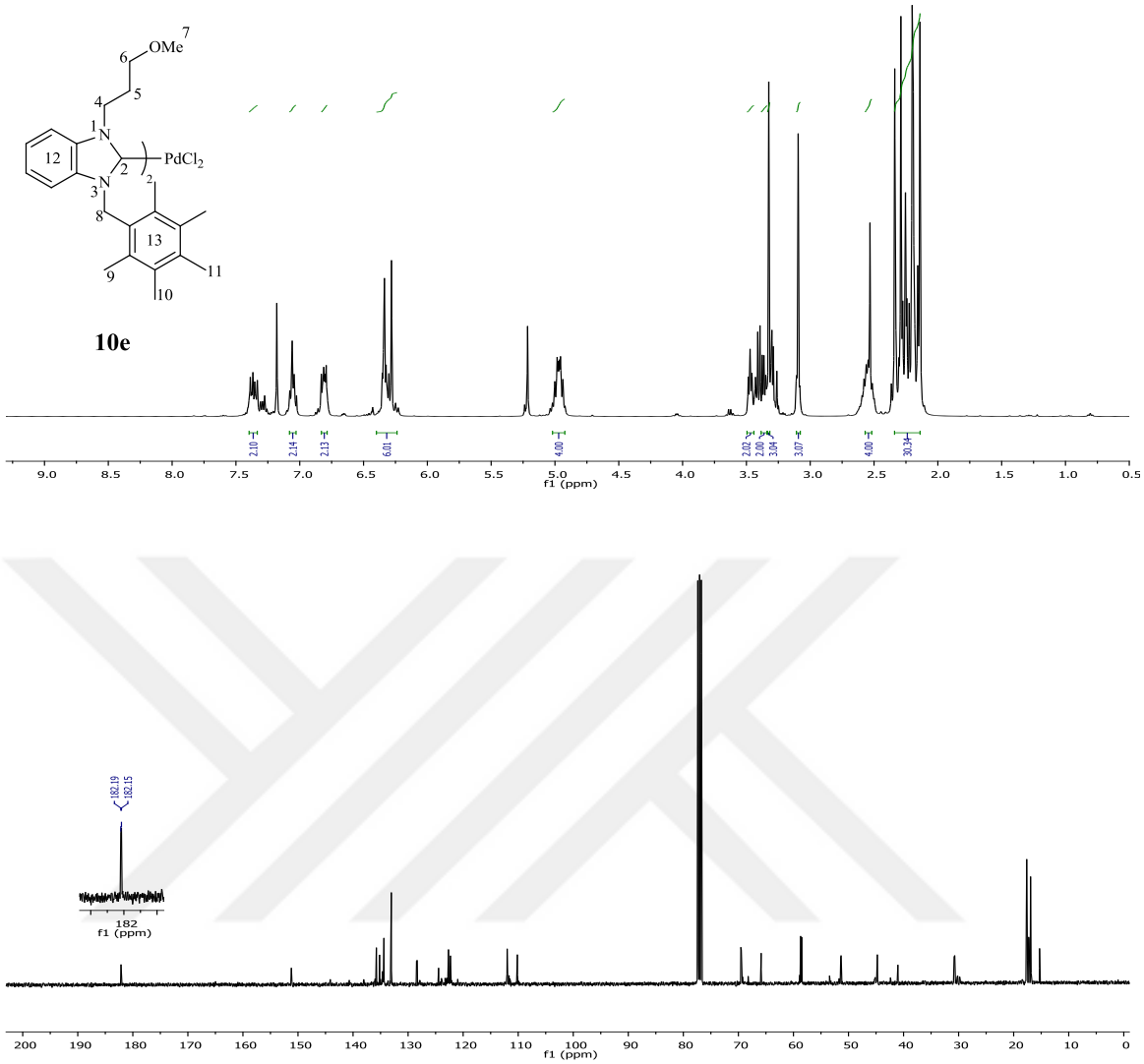
Çizelge 3.49 10d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.2, 182.3	-
4	5.04 ve 5.07 (t, 4H)	69.5, 69.6	7.5, 7.5
5	2.62 ve 2.64 (p, 4H)	30.7, 30.8	5.5, 5.6
6	3.45 ve 3.54 (t, 4H)	44.8, 44.9	5.6, 5.6
7	3.14 ve 3.40 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	6.34 ve 6.41 (s, 4H)	50.8, 50.9	-
9,10	2.23, 2.29, 2.31 ve 2.36 (s, 24H)	16.6, 16.7, 20.5, 20.6	-
11,12	6.35-6.39 (m, 2H),	110.2, 110.3, 111.8, 111.9,	-
	6.87- 6.92 (m, 2H),	122.3, 122.4, 122.7, 122.8,	-
	7.03 ve 7.08 (s, 2H),	131.0, 131.1, 132.4, 132.5,	-
	7.11-7.16 (m, 2H),	134.2, 134.3, 134.4, 134.5,	-
	7.41-7.47 (m, 2H)	134.9, 135.0, 135.1, 135.2	-

10d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.53), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 5.04 ve 5.07 ppm'de triplet (*J* = 7.5 ve 7.5 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.62 ve 2.64 ppm'de pentet (*J* = 5.5 ve 5.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.45 ve 3.54 ppm'de triplet (*J* = 5.6 ve 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.14 ve 3.40 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 6.34 ve 6.41 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H(C**H**$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.23, 2.29 ppm'de ve δ = 2.31, 2.36 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N ve NCH$_2$C$_6$H(C**H**$_3$)$_4$-2,3,5,6 aromatik hidrojenler δ = 6.35-6.39, 6.87-6.92, 7.11-7.16 ve 7.41-7.47 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.03 ve 7.08 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

10d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.53), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 182.2 ve 182.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.5 ve 69.6 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 30.7 ve 30.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.8 ve 44.9 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 50.8 ve 50.9 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H(**C**H$_3$)$_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.6, 16.7 ppm'de ve δ = 20.5, 20.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 110.2, 110.3, 111.8, 111.9, 122.3, 122.4, 122.7, 122.8, 131.0, 131.1, 132.4, 132.5, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 134.9, 135.0, 135.1, 135.2 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.54 10e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

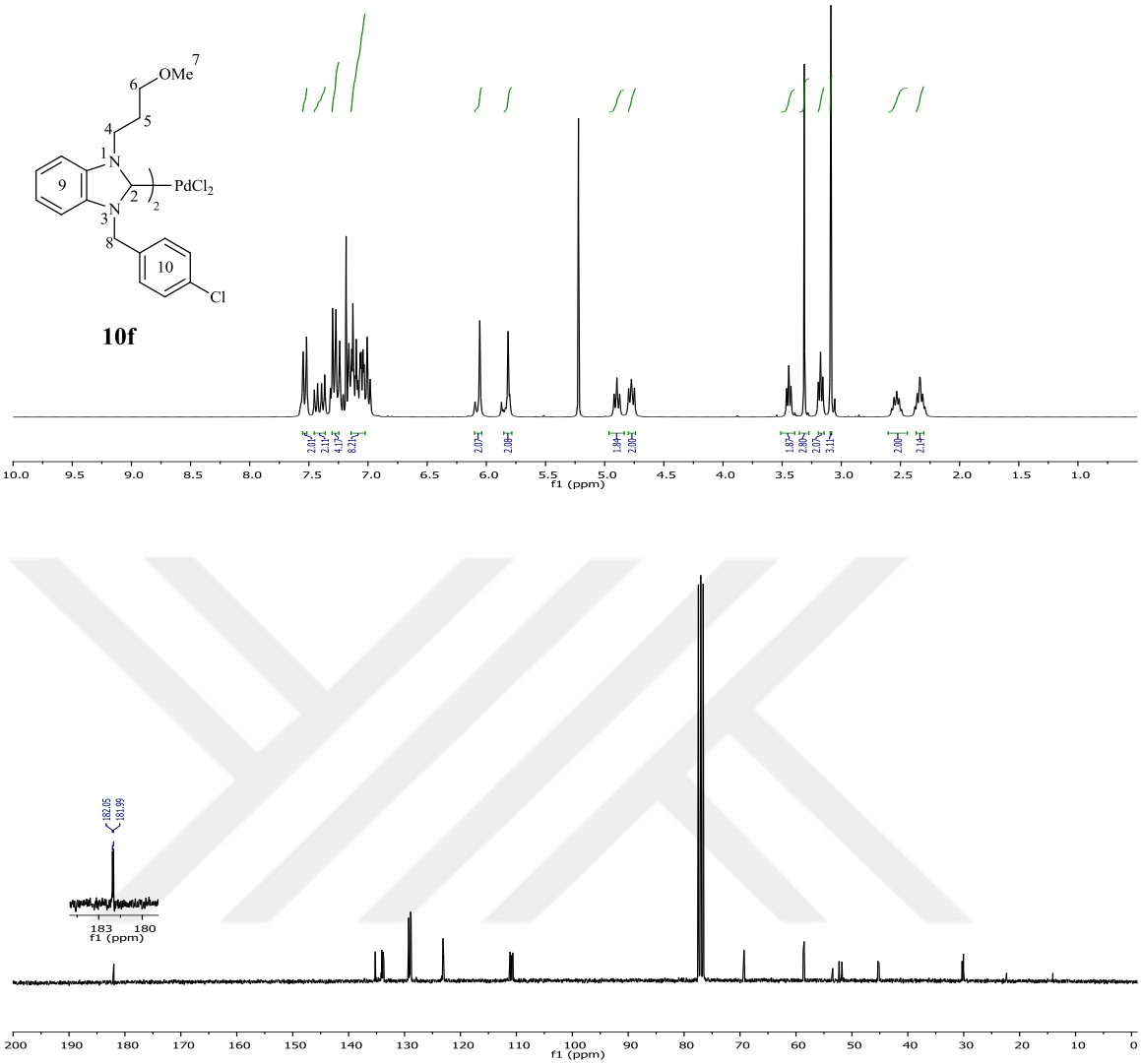
Çizelge 3.50 10e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.1, 182.2	-
4	4.96 ve 4.98 (t, 4H)	69.5, 69.6	7.0, 6.9
5	2.53 ve 2.56 (p, 4H)	30.7, 30.8	5.5, 5.5
6	3.38 ve 3.47 (t, 4H)	44.7, 44.8	5.6, 5.5
7	3.09 ve 3.32 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	6.28 ve 6.34 (s, 4H)	51.3, 51.4	-
9,10,11	2.14, 2.19, 2.20, 2.25, 2.29 ve 2.34 (s, 30H)	16.8, 16.9, 17.2, 17.3, 17.5, 17.6	-
12,13	6.30-6.32 (m, 2H), 6.78-6.83 (m, 2H), 7.03-7.08 (m, 2H), 7.33-7.39 (m, 2H)	110.1, 110.2, 112.0, 112.1, 122.2, 122.3, 122.6, 122.7, 128.3, 128.5, 133.0, 133.1, 134.4, 134.5, 135.1, 135.2, 135.8, 135.9	- - - -

10e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.54), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.96 ve 4.98 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 6.9 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.53 ve 2.56 ppm'de pentet (*J* = 5.5 ve 5.5 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.38 ve 3.47 ppm'de triplet (*J* = 5.6 ve 5.5 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.09 ve 3.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metilen hidrojenleri δ = 6.28 ve 6.34 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$(C**H**$_3$)-2,3,4,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.14, 2.19 ppm'de, δ = 2.20, 2.25 ppm'de ve δ = 2.29, 2.34 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N aromatik hidrojenler δ = 6.30-6.32, 6.78-6.83, 7.03-7.08 ve 7.33-7.39 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.54), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 182.1 ve 182.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.5 ve 69.6 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 30.7 ve 30.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 44.7 ve 44.8 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metilen karbonu δ = 51.3 ve 51.4 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$(**C**H$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ = 16.8, 16.9 ppm'de, δ = 17.2, 17.3 ppm'de ve δ = 17.5, 17.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 karbonları ise δ = 110.1, 110.2, 112.0, 112.1, 122.2, 122.3, 122.6, 122.7, 128.3, 128.5, 133.0, 133.1, 134.4, 134.5, 135.1, 135.2, 135.8, 135.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.55 10f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

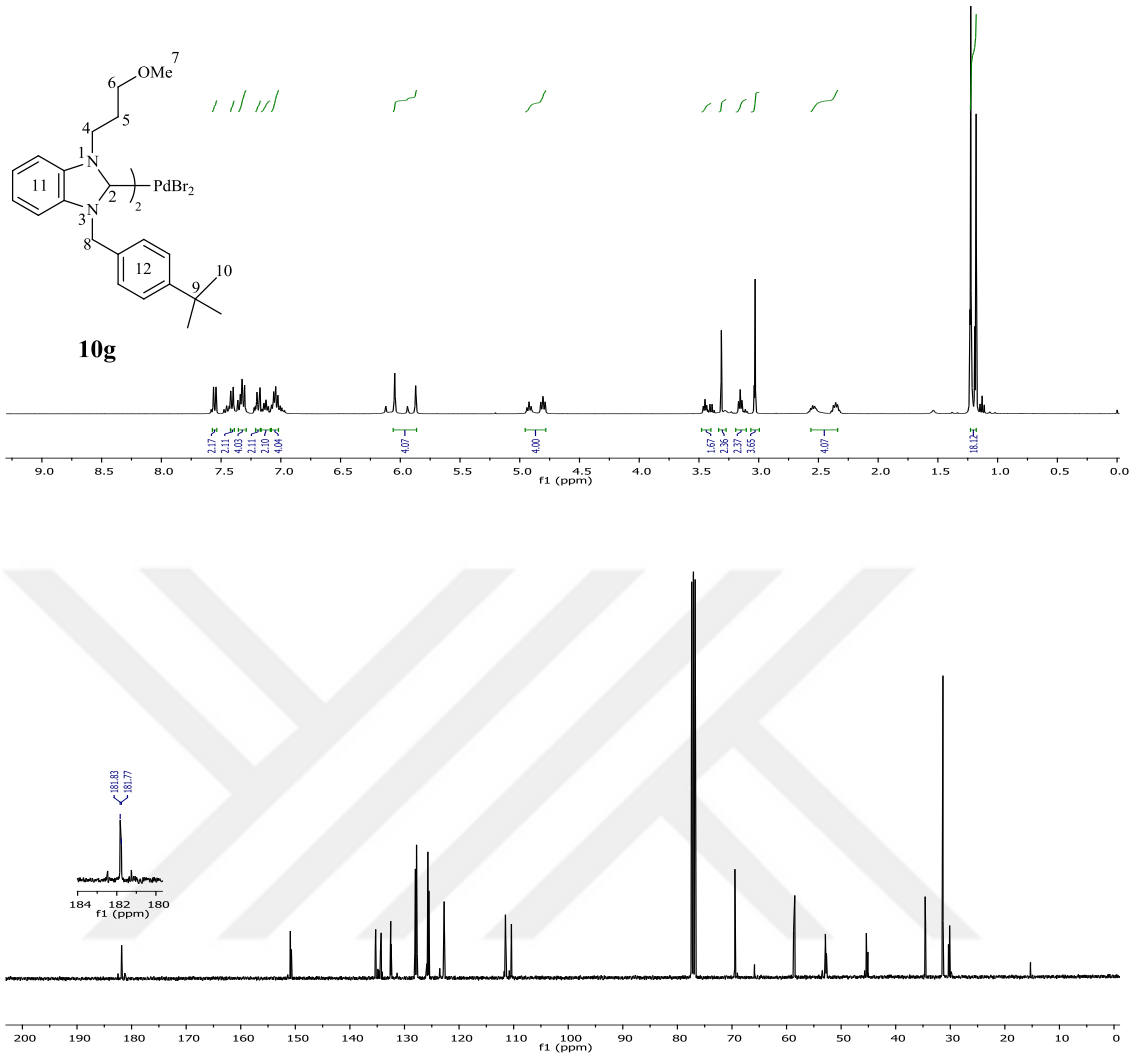
Çizelge 3.51 10f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.0, 182.1	-
4	4.77 ve 4.90 (t, 4H)	69.2, 69.3	7.1, 7.1
5	2.34 ve 2.53 (p, 4H)	30.1, 30.3	7.0, 6.9
6	3.18 ve 3.44 (t, 4H)	45.1, 45.4	5.7, 5.6
7	3.09 ve 3.31 (s, 6H)	58.6, 58.7	-
8	5.82 ve 6.06 (s, 4H)	51.8, 52.3	-
9,10	6.98-7.57 (m, 16H)	110.6, 110.7, 110.9, 111.1, 122.9, 123.0, 123.1, 123.2, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 133.7, 133.8, 133.9, 134.0, 134.1, 134.2, 135.2, 135.3	-

10f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.55), 3-metoksipropil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 4.77 ve 4.90 ppm'de triplet (*J* = 7.1 ve 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 2.34 ve 2.53 ppm'de pentet (*J* = 7.0 ve 6.9 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri δ = 3.18 ve 3.44 ppm'de triplet (*J* = 5.7 ve 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, $NCH_2CH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.09 ve 3.31 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4$(Cl)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.82 ve 6.06 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 4-klorobenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4$(Cl)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 6.98-7.57 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.55), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.0 ve 182.1 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 69.2 ve 69.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2OCH_3$ karbonu δ = 30.1 ve 30.3 ppm'de ve $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonu δ = 45.1 ve 45.4 ppm'de sinyal verirken $NCH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu δ = 58.6 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4$(Cl)-4 metilen karbonu δ = 51.8 ve 52.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4$(Cl)-4 karbonları ise δ = 110.6, 110.7, 110.9, 111.1, 122.9, 123.0, 123.1, 123.2, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 133.7, 133.8, 133.9, 134.0, 134.1, 134.2, 135.2, 135.3 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.56 10g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.52 10g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.7, 181.8	-
4	4.81 ve 4.92 (t, 4H)	69.4, 69.5	7.1, 7.0
5	2.36 ve 2.55 (p, 4H)	30.1, 30.3	5.6, 5.6
6	3.15 ve 3.45 (t, 4H)	45.1, 45.4	5.7, 5.6
7	3.01 ve 3.31 (s, 6H)	58.5, 58.7	-
8	5.87 ve 6.05 (s, 4H)	52.7, 52.9	-
9	-	34.5, 34.6	-
10	1.18 ve 1.22 (s, 18H)	31.3, 31.4	-
11,12	7.02-7.22 (m, 8H),	110.4, 110.5, 111.4, 111.5,	-
	7.30-7.34 (m, 4H),	122.7, 122.8, 125.5, 125.7,	-
	7.40-7.42 (m, 2H),	127.8, 128.0, 132.4, 132.5,	-
	7.54-7.56 (m, 2H)	134.3, 134.4, 135.3, 135.4,	-
		150.7, 150.9	

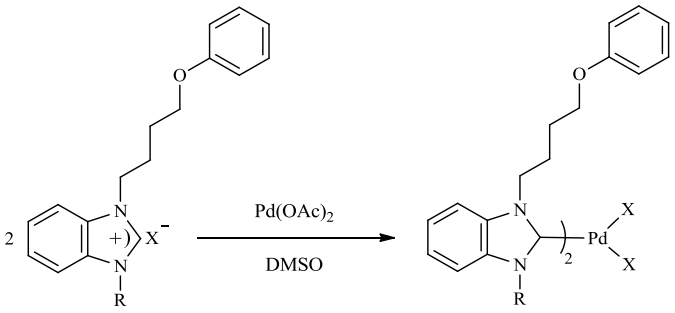
10g Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.56), 3-metoksipropil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 4.81 ve 4.92 ppm'de triplet (*J* = 7.1 ve 7.0 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 2.36 ve 2.55 ppm'de pentet (*J* = 5.6 ve 5.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OCH$_3$ hidrojenleri δ = 3.15 ve 3.45 ppm'de triplet (*J* = 5.7 ve 5.6 Hz) olarak sinyal verirken, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$OC**H**$_3$ metoksi hidrojenleri ise δ = 3.01 ve 3.31 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen hidrojenleri δ = 5.87 ve 6.05 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı NCH$_2$C$_6$H$_4$(C(C**H**$_3$)$_3$)-4 metil hidrojenleri ise δ = 1.18 ve 1.22 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 aromatik halka hidrojenleri δ = 7.02-7.22, 7.30-7.34, 7.40-7.42 ve 7.54-7.56 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

10g Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.56), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 181.7 ve 182.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksipropil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 69.4 ve 69.5 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 30.1 ve 30.3 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OCH$_3$ karbonu δ = 45.1 ve 45.4 ppm'de sinyal verirken NCH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**H$_3$ metoksi karbonu δ = 58.5 ve 58.7 ppm'de gözlenmektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 metilen karbonu δ = 52.7 ve 52.9 ppm'de gözlenirken, NCH$_2$C$_6$H$_4$(**C**(**C**H$_3$)$_3$)-4 metil karbonları sırasıyla 34.5 ve 34.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 karbonları ise δ = 110.4, 110.5, 111.4, 111.5, 122.7, 122.8, 125.5, 125.7, 127.8, 128.0, 132.4, 132.5, 134.3, 134.4, 135.3, 135.4, 150.7, 150.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].

3.2.5 Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri

Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri şema 3.10'de verilmiştir.

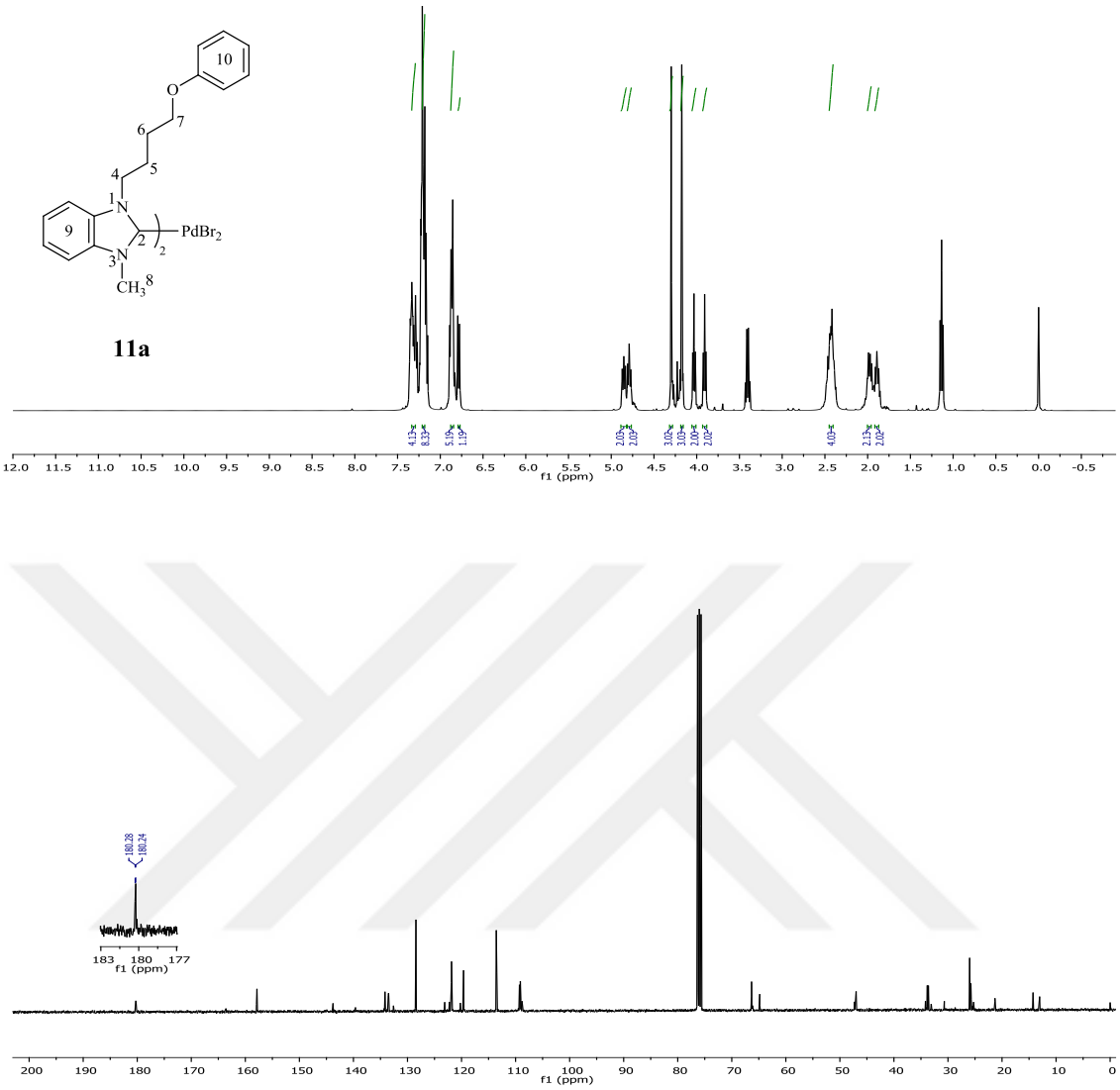


11a-g

	R	X
11a	CH_3	Br
11b	$CH_2CH(OCH_2CH_3)_2$	Br
11c	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Br
11d	$CH_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5	Br
11e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
11f	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
11g	$CH_2C_6H_4(Cl)$-2	Br

Şema 3.10 Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri.

Sentezlenen 4-fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.57-3.63'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.53-3.59'de sunulmuştur.



Şekil 3.57 11a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

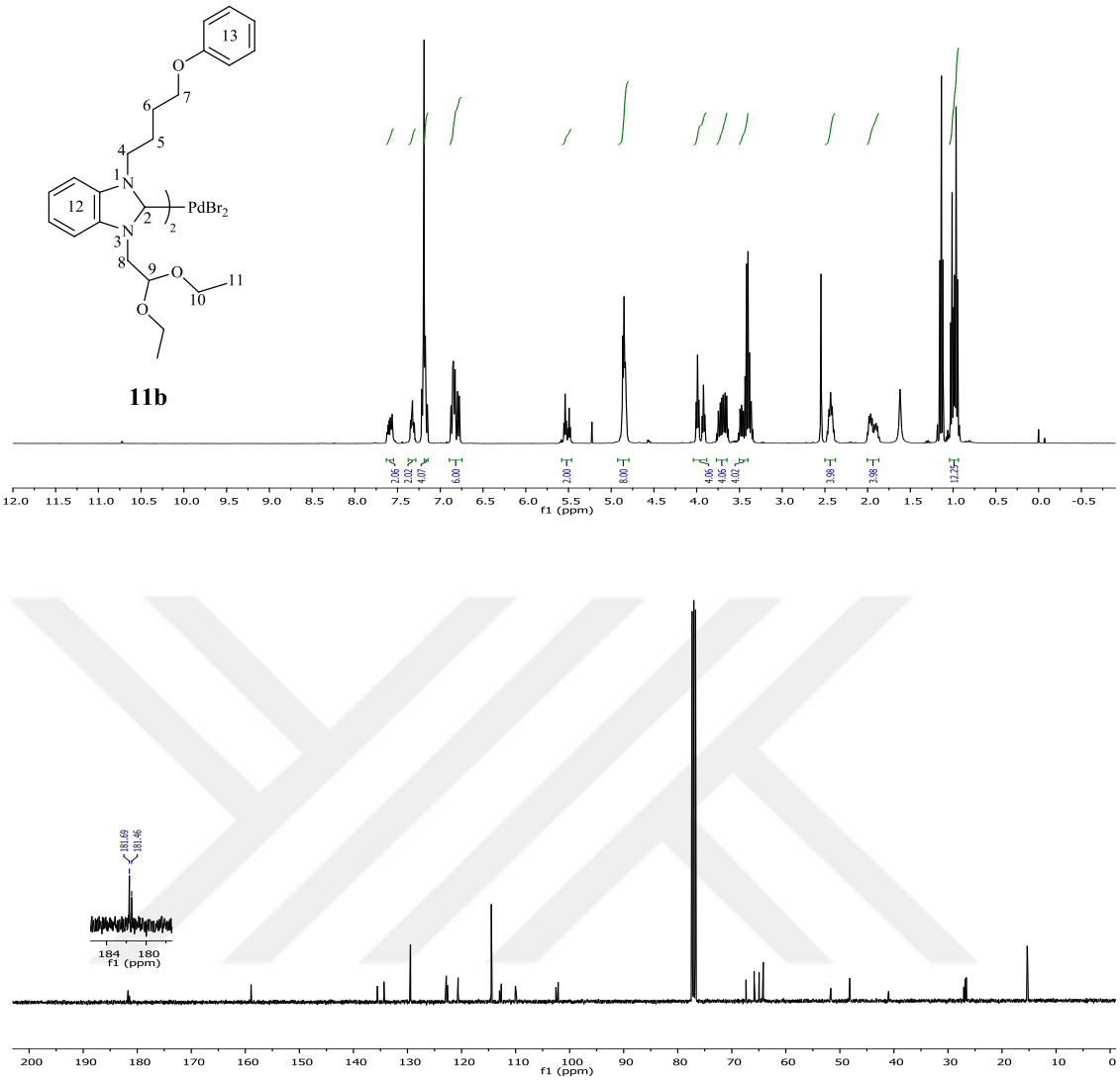
Çizelge 3.53 11a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	180.2, 180.3	-
4	4.79 ve 4.85 (t, 4H)	66.2, 66.3	7.4, 7.5
5	2.42 ve 2.44 (p, 4H)	25.9, 26.0	7.1, 7.2
6	1.89 ve 1.97 (p, 4H)	25.7, 25.8	5.9, 5.9
7	3.91 ve 4.03 (t, 4H)	47.0, 47.1	6.1, 6.1
8	4.17 ve 4.30 (s, 6H)	33.6, 33.8	-
9,10	6.78-6.80 (m, 1H),	113.4, 113.5, 113.6, 113.7,	-
	6.85-6.89 (m, 5H),	119.6, 119.7, 121.9, 122.0,	-
	7.15-7.23 (m, 8H),	128.4, 128.5, 133.5, 133.6,	-
	7.29-7.35 (m, 4H)	134.1, 134.2, 157.8, 157.9	-

11a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.57), 4-fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.79 ve 4.85 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.5 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.42 ve 2.44 ppm'de pentet (*J* = 7.1 ve 7.2 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.89 ve 1.97 ppm'de pentet (*J* = 5.9 ve 5.9 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.91 ve 4.03 ppm'de triplet (*J* = 6.1 ve 6.1 Hz) olarak sinyal vermektedir. Metil grubundaki $NC\mathbf{H}_3$ hidrojenleri δ = 4.17 ve 4.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri δ = 6.78-6.80, 6.85-6.89, 7.15-7.23 ve 7.29-7.35 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.57), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 180.2 ve 180.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 66.2 ve 66.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 25.9 ve 26.0 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 25.7 ve 25.8 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 47.0 ve 47.1 ppm'de sinyal vermektedir. Metil grubundaki $N\mathbf{C}H_3$ hidrojenleri δ = 33.6 ve 33.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ karbonları ise δ = 113.4, 113.5, 113.6, 113.7, 119.6, 119.7, 121.9, 122.0, 128.4, 128.5, 133.5, 133.6, 134.1, 134.2, 157.8, 157.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



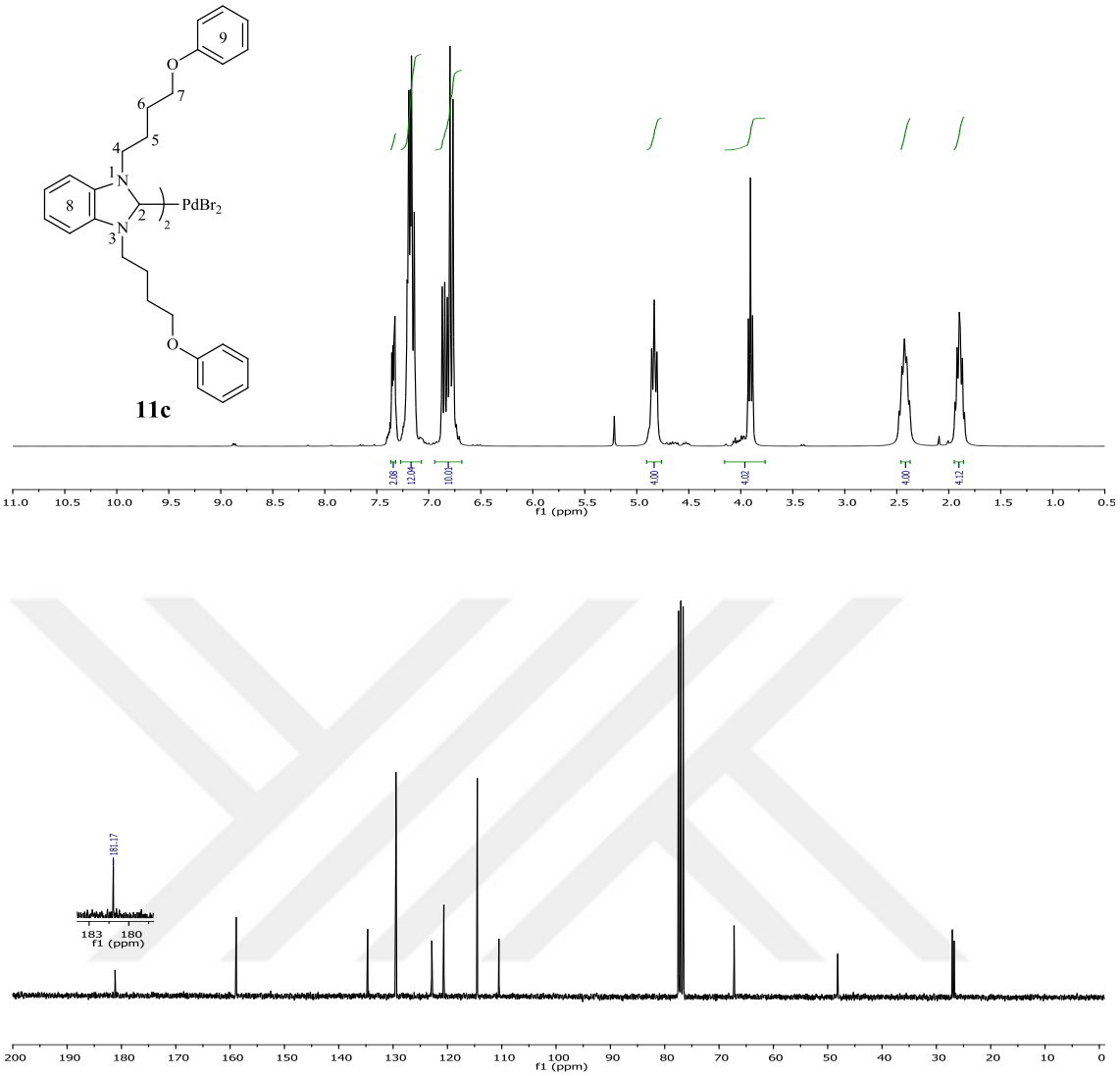
Şekil 3.58 11b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.54 11b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.5, 181.7	-
4	4.84 ve 4.85 (t, 4H)	67.2, 67.4	7.3, 7.3
5	2.43 ve 2.44 (p, 4H)	26.9, 27.0	7.2, 7.3
6	1.92 ve 1.97 (p, 4H)	26.6, 26.7	5.7, 5.7
7	3.92 ve 3.99 (t, 4H)	48.1, 48.2	6.1, 6.1
8	4.86 ve 4.87 (d, 4H)	51.6, 51.7	5.6, 5.7
9	5.49 ve 5.54 (t, 2H)	102.1, 102.5	5.6, 5.6
10	3.36-3.49 (m, 4H), 3.65-3.75 (m, 4H)	64.2, 64.9	-
11	0.97 ve 1.01 (t, 12H)	15.3, 15.4	7.0, 7.0
12,13	6.78-6.88 (m, 6H), 7.15-7.22 (m, 4H), 7.30-7.35 (m, 2H), 7.56-7.62 (m, 2H)	109.9, 110.0, 112.6, 113.0, 114.5, 114.6, 120.6, 120.7, 122.6, 122.8, 129.4, 129.5, 134.4, 135.6, 158.8, 158.9	- - - -

11b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.58), 4-fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.84 ve 4.85 ppm'de triplet (*J* = 7.3 ve 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 2.43 ve 2.44 ppm'de pentet (*J* = 7.2 ve 7.3 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.92 ve 1.97 ppm'de pentet (*J* = 5.7 ve 5.7 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 3.92 ve 3.99 ppm'de triplet (*J* = 6.1 ve 6.1 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 metilen hidrojenleri δ = 5.79 ve 6.0 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,2-Dietoksietil grubunda azot atomuna bağlı etil hidrojenlerinden NC**H**$_2$CH(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 4.86 ve 4.87 ppm'de dublet (*J* = 5.6 ve 5.7 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojeni ise δ = 4.49 ve 5.54 ppm'de triplet (*J* = 5.6 ve 5.6 Hz) olarak gözlenirken, etoksi grubunda oksijen atomuna yakın hidrojenlerden NCH$_2$CH(OC**H**$_2$CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 3.36-3.49 ve δ = 3.65-3.75 ppm'de multiplet olarak, NCH$_2$CH(OCH$_2$C**H**$_3$)$_2$ hidrojenleri ise δ = 0.97 ve 1.01 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri δ = 6.78-6.88, 7.15-7.22, 7.30-7.35 ve 7.56-7.62 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.58), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 181.5 ve 181.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 67.2 ve 67.4 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.9 ve 27.0 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.6 ve 26.7 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 48.1 ve 48.2 ppm'de sinyal vermektedir. 2,2-Dietoksietil grubuna ait N**C**H$_2$CH(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ karbonu δ= 51.6 ve 51.7 ppm'de, NCH$_2$**C**H(OCH$_2$CH$_3$)$_2$ karbonu δ = 102.1 ve 102.5 ppm'de, NCH$_2$CH(O**C**H$_2$CH$_3$)$_2$karbonu δ = 64.2 ve 64.9 ppm'de ve NCH$_2$CH(OCH$_2$**C**H$_3$)$_2$ karbonu δ = 15.3 ve 15.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ karbonları ise δ = 109.9, 110.0, 112.6, 113.0, 114.5, 114.6, 120.6, 120.7, 122.6, 122.8, 129.4, 129.5, 134.4, 135.6, 158.8, 158.9 ppm'de sinyal vermektedir. Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



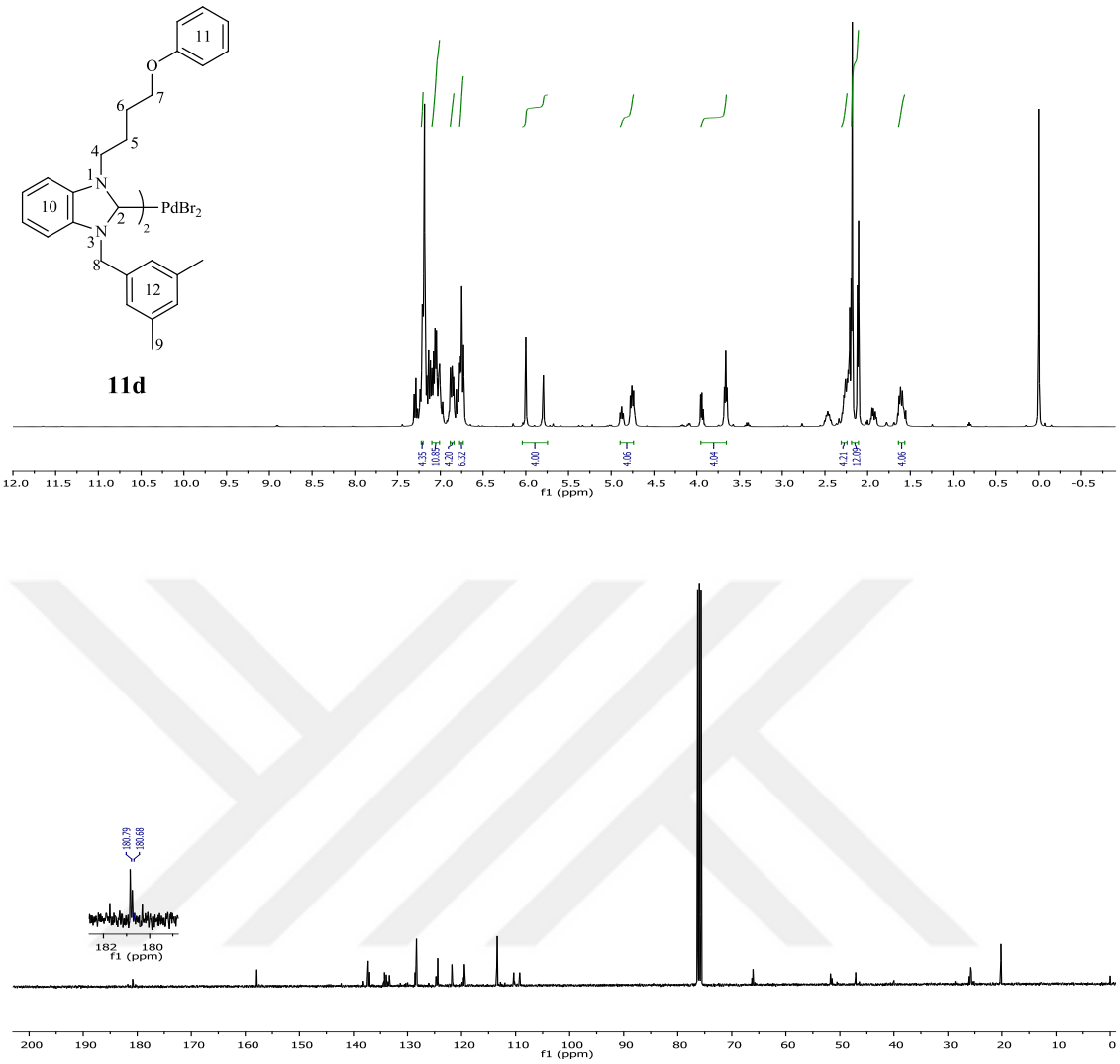
Şekil 3.59 11c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.55 11c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.2	-
4	4.83 (t, 4H)	67.2	7.5
5	2.43 (p, 4H)	27.1	7.3
6	1.90 (p, 4H)	26.7	6.5
7	3.91 (t, 4H)	48.2	6.0
8,9	6.77-6.87 (m, 10H),	110.5, 114.5, 120.7, 122.9,	-
	7.14-7.21 (m, 16H),	129.5, 134.7, 158.8	-
	7.33-7.36 (m, 2H)		-

11c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.59), 4-fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.83 ppm'de triplet (*J* = 7.5 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.43 ppm'de pentet (*J* = 7.3 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.90 ppm'de pentet (*J* = 6.5 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.91 ppm'de triplet (*J* = 6.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri ise δ = 6.77-6.87, 7.14-7.21 ve 7.33-7.36 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.59), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 181.2 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 67.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 27.1 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 26.7 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 48.2 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ karbonları ise δ = 110.5, 114.5, 120.7, 122.9, 129.5, 134.7, 158.8 ppm'de gözlenmektedir.



Şekil 3.60 11d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

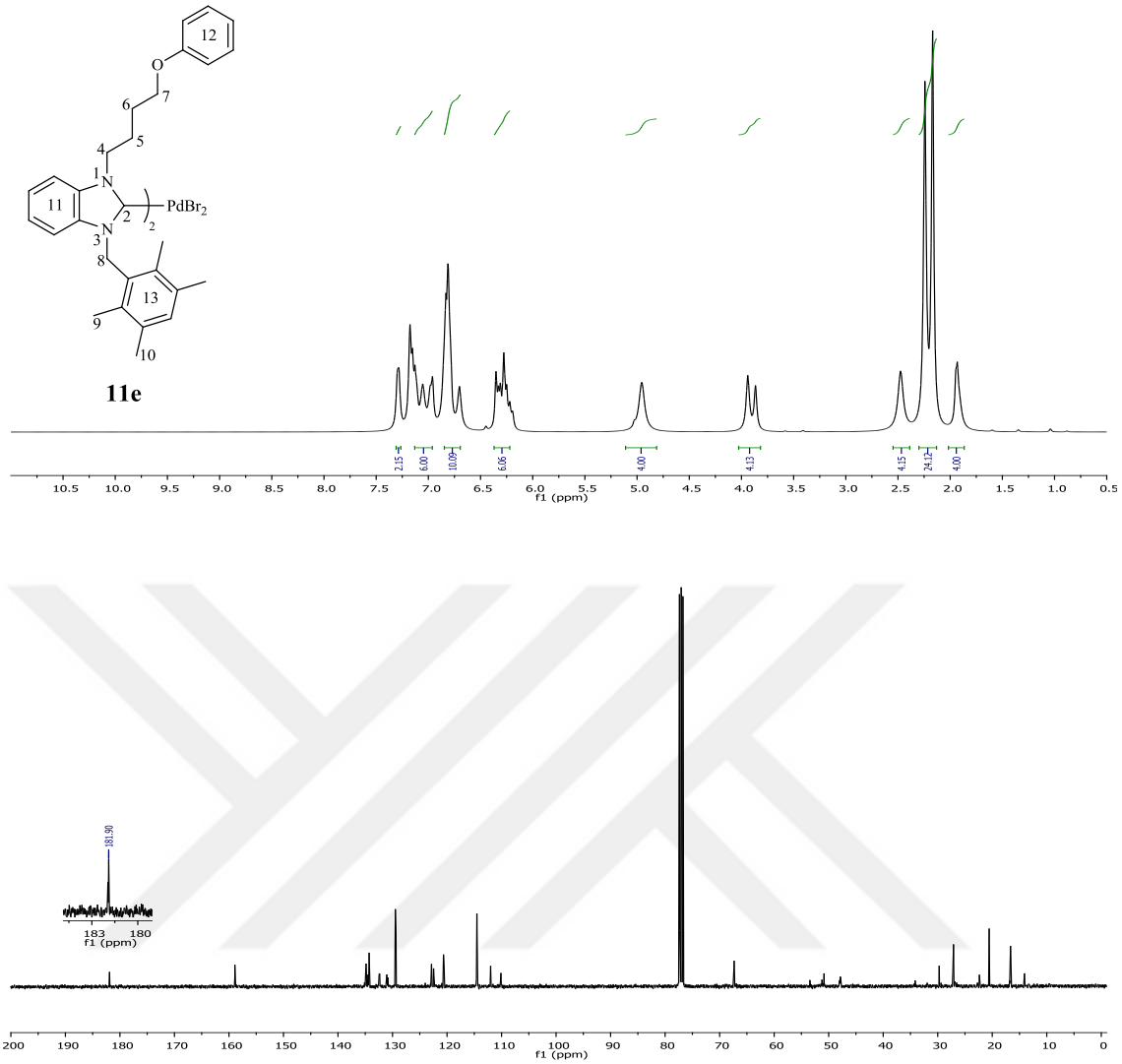
Çizelge 3.56 11d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	180.7, 180.8	-
4	4.76 ve 4.88 (t, 4H)	66.1, 66.3	7.3, 7.2
5	2.26 ve 2.28 (p, 4H)	25.9, 26.0	7.3, 7.3
6	1.61 ve 1.69 (p, 4H)	25.6, 25.7	6.0, 6.0
7	3.66 ve 3.94 (t, 4H)	47.1, 47.2	6.1, 6.0
8	5.79 ve 6.00 (s, 4H)	51.5, 51.7	-
9	2.11 ve 2.18 (s, 12H)	20.1, 20.2	-
10,11,12	6.73-6.77 (m, 6H),	109.2, 109.3, 113.4, 113.5, 121.7,	-
	6.85-6.88 (m, 4H),	121.8, 124.3, 124.4, 124.5, 124.7,	-
	7.01-7.18 (m, 10H),	124.8, 124.9, 128.3, 128.4, 128.5,	-
	7.20-7.24 (m, 4H)	128.6, 133.4, 133.5, 133.8, 133.9,	-
		134.2, 134.3, 137.0, 137.1, 137.2,	
		137.3, 138.2, 138.3, 157.9, 158.0	

11d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.60), 4-fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.76 ve 4.88 ppm'de triplet (*J* = 7.3 ve 7.2 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.26 ve 2.28 ppm'de pentet (*J* = 7.3 ve 7.3 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.61 ve 1.69 ppm'de pentet (*J* = 6.0 ve 6.0 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.66 ve 3.94 ppm'de triplet (*J* = 6.1 ve 6.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 metilen hidrojenleri δ = 5.79 ve 6.0 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı metil hidrojenleri δ = 2.11 ve 2.18 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri ve 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 6.73-6.77, 6.85-6.88, 7.01-7.18 ve 7.20-7.24 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.60), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 180.7 ve 180.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 66.1 ve 66.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 25.9 ve 26.0 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 25.6 ve 25.7 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 47.1 ve 47.2 ppm'de sinyal vermektedir. 3,5-Dimetilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 metilen karbonu δ = 51.5 ve 51.7 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_2$-3,5 metil karbonları δ = 20.1 ve 20.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları ise δ = 109.2, 109.3, 113.4, 113.5, 121.7, 121.8, 124.3, 124.4, 124.5, 124.7, 124.8, 124.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.6, 133.4, 133.5, 133.8, 133.9, 134.2, 134.3, 137.0, 137.1, 137.2, 137.3, 138.2, 138.3, 157.9, 158.0 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



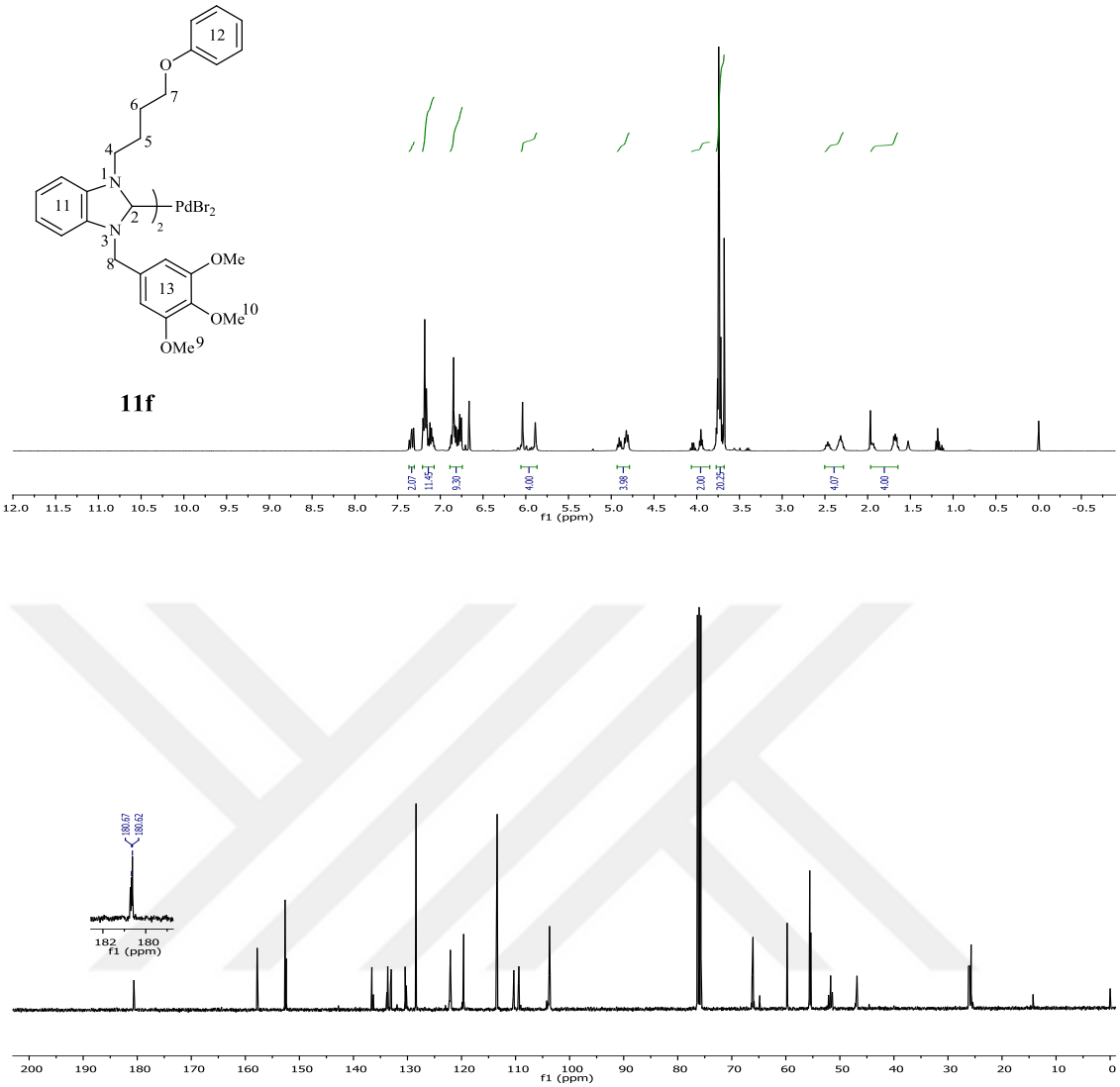
Şekil 3.61 11e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.57 11e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.9	-
4	4.96 (t, 4H)	67.3	7.1
5	2.47 (p, 4H)	29.7	7.2
6	1.93 (p, 4H)	27.1	6.0
7	3.94 (t, 4H)	47.9	5.8
8	6.28 (s, 4H)	50.9	-
9,10	2.17 ve 2.24 (s, 24H)	16.7, 20.6	-
11,12,13	6.31-6.35 (m, 2H), 6.70-7.29 (m, 18H)	112.0, 114.4, 114.5, 120.6, 120.7, 122.9, 129.4, 129.5, 134.3, 134.8, 134.9, 135.0, 158.9	- -

11e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.61), 4-fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.96 ppm'de triplet (*J* = 7.1 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.47 ppm'de pentet (*J* = 7.2 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.93 ppm'de pentet (*J* = 6.0 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.94 ppm'de triplet (*J* = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 6.28 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri δ = 2.17 ppm'de ve δ = 2.24 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojeni δ = 6.31-6.35 ve 6.70-7.29 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.61), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 181.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 67.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 29.7 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 27.1 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 47.9 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 50.9 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.7 ve δ = 20.6 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 112.0, 114.4, 114.5, 120.6, 120.7, 122.9, 129.4, 129.5, 134.3, 134.8, 134.9, 135.0, 158.9 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.62 11f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

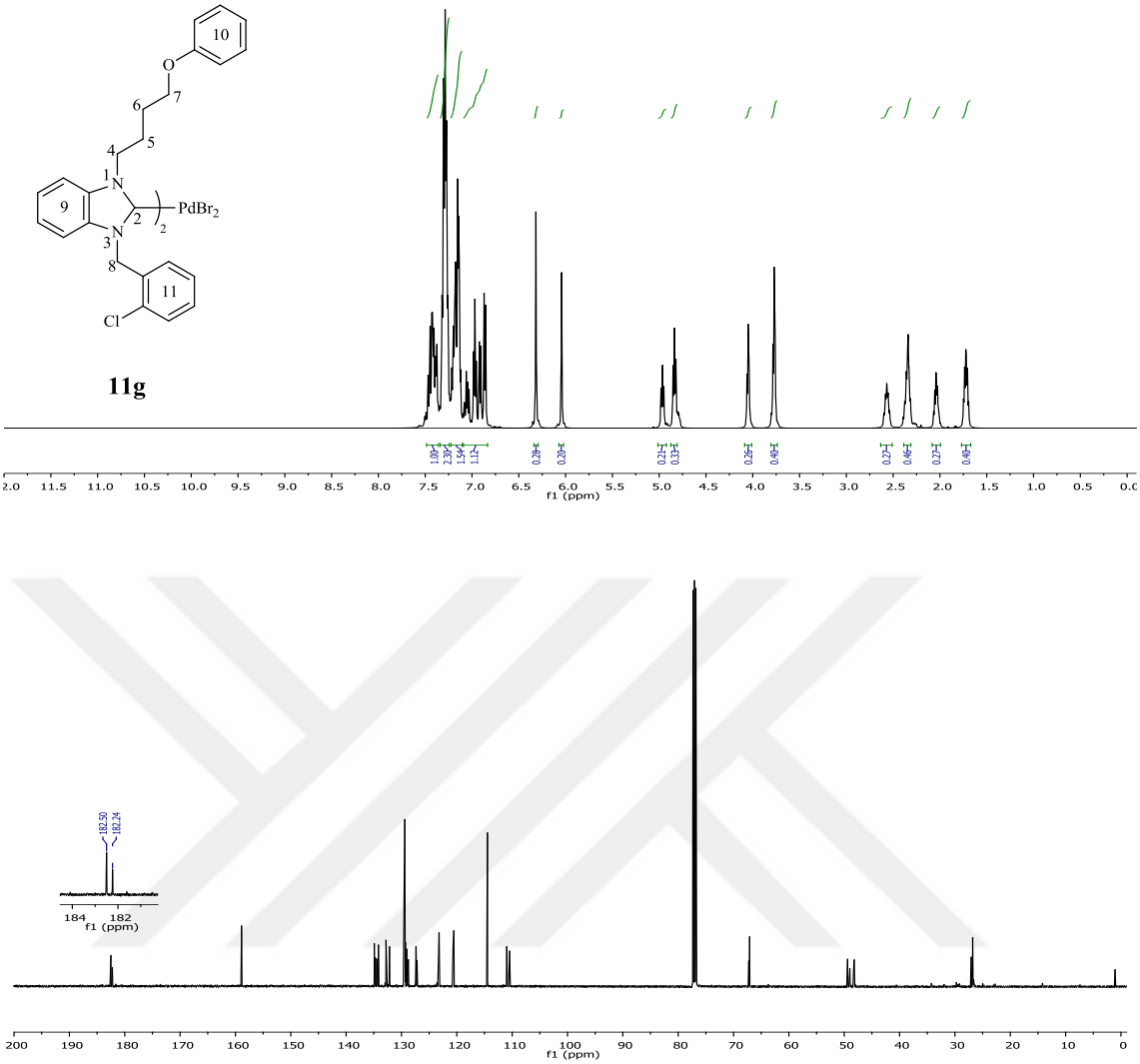
Çizelge 3.58 11f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	180.6, 180.7	-
4	4.82 ve 4.91 (t, 4H)	66.1, 66.2	7.4, 7.4
5	2.32 ve 2.47 (p, 4H)	26.0, 26.2	7.2, 7.2
6	1.68 ve 1.95 (p, 4H)	25.7, 25.9	5.9, 6.0
7	3.84 ve 3.95 (t, 4H)	46.8, 46.9	6.0, 6.0
8	5.89 ve 6.04 (s, 4H)	51.7, 51.8	-
9,10	3.68, 3.72, 3.73 ve 3.74 (s, 18H)	55.4, 55.6, 59.7, 59.8	-
11,12,13	6.75-6.88 (m, 9H), 7.08-7.20 (m, 11H), 7.31-7.36 (m, 2H)	103.6, 103.7, 109.4, 110.3, 113.4, 113.5, 119.6, 119.7, 122.1, 122.2, 128.4, 128.5, 130.2, 130.4, 133.0, 133.2, 133.6, 133.7, 152.4, 152.7, 157.8, 157.9	- - -

11f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.62), 4-fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.82 ve 4.91 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.32 ve 2.47 ppm'de pentet (*J* = 7.2 ve 7.2 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.68 ve 1.95 ppm'de pentet (*J* = 5.9 ve 6.0 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.84 ve 3.95 ppm'de triplet (*J* = 6.0 ve 6.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 metilen hidrojenleri δ = 5.89 ve 6.04 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6H_2(OC\mathbf{H}_3)_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri δ = 3.68, 3.72 ve δ = 3.73, 3.74 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri ve 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_2(OCH_3)_3$-3,4,5 hidrojenleri δ = 6.75-6.88, 7.08-7.20 ve 7.31-7.36 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.62), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 180.6 ve 180.7 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 66.1 ve 66.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 26.0 ve 26.2 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 25.7 ve 25.9 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 46.8 ve 46.9 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 metilen karbonu δ = 51.7 ve 51.8 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H_2(O\mathbf{C}H_3)_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ = 55.4, 55.6 ve δ = 59.7, 59.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları ise δ = 103.6, 103.7, 109.4, 110.3, 113.4, 113.5, 119.6, 119.7, 122.1, 122.2, 128.4, 128.5, 130.2, 130.4, 133.0, 133.2, 133.6, 133.7, 152.4, 152.7, 157.8, 157.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.63 11g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.59 11g 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, 182.5	-
4	4.84 ve 4.97 (t, 4H)	67.1, 67.3	7.5, 7.5
5	2.35 ve 2.57 (p, 4H)	26.9, 27.1	7.3, 7.4
6	1.72 ve 2.04 (p, 4H)	26.7, 26.8	5.8, 5.9
7	3.78 ve 4.05 (t, 4H)	48.2, 49.4	6.0, 6.0
8	6.05 ve 6.32 (s, 4H)	49.0, 49.4	-
9,10,11	6.87 (d, 4H),	110.4, 110.5, 110.9, 111.0,	7.8
	6.92 (d, 4H),	120.5, 120.7, 123.2, 123.3,	7.8
	6.97 (t, 2H),	127.2, 127.4, 128.9, 129.0,	7.3
	7.14-7.47 (m, 16H)	129.3, 129.4, 129.5, 129.6,	-
		132.1, 132.2, 132.7, 132.8,	
		134.2, 134.4, 134.7, 134.9,	
		158.8, 158.9	

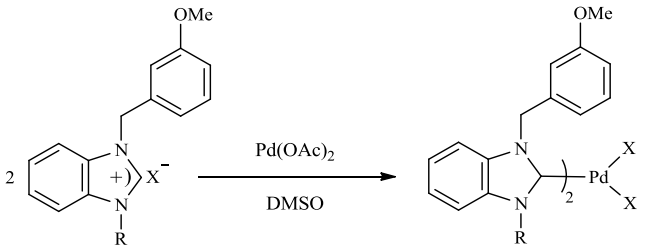
11g Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.63), 4-fenoksibütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 4.84 ve 4.97 ppm'de triplet (*J* = 7.5 ve 7.5 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenler δ = 2.35 ve 2.57 ppm'de pentet (*J* = 7.3 ve 7.4 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 1.72 ve 2.04 ppm'de pentet (*J* = 5.8 ve 5.9 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$OC$_6$H$_5$ hidrojenleri ise δ = 3.78 ve 4.05 ppm'de triplet (*J* = 6.0 ve 6.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-Klorobenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-2 metilen hidrojenleri δ = 6.05 ve 6.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri, 4-fenoksibütil grubuna ait NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$**H**$_5$ hidrojenleri ve 2-klorobenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(Cl)-2 hidrojenleri δ = 6.87, 6.92 ve 6.97 ppm'de dublet (*J* = 7.8, 7.8 ve 7.3 Hz) olarak δ = 7.14-7.47 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

11g Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.63), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 182.2 ve 182.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 66.1 ve 67.3 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.9 ve 27.1 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu δ = 26.7 ve 26.8 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$OC$_6$H$_5$ karbonu ise δ = 48.2 ve 49.4 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Klorobenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(Cl)-2 metilen karbonu δ = 49.0 ve 49.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$O**C**$_6$H$_5$ ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(Cl)-2 karbonları ise δ = 110.4, 110.5, 110.9, 111.0, 120.5, 120.7, 123.2, 123.3, 127.2, 127.4, 128.9, 129.0, 129.3, 129.4, 129.5, 129.6, 132.1, 132.2, 132.7, 132.8, 134.2, 134.4, 134.7, 134.9, 158.8, 158.9 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].

3.2.6 Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri

Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri şema 3.11'de verilmiştir.

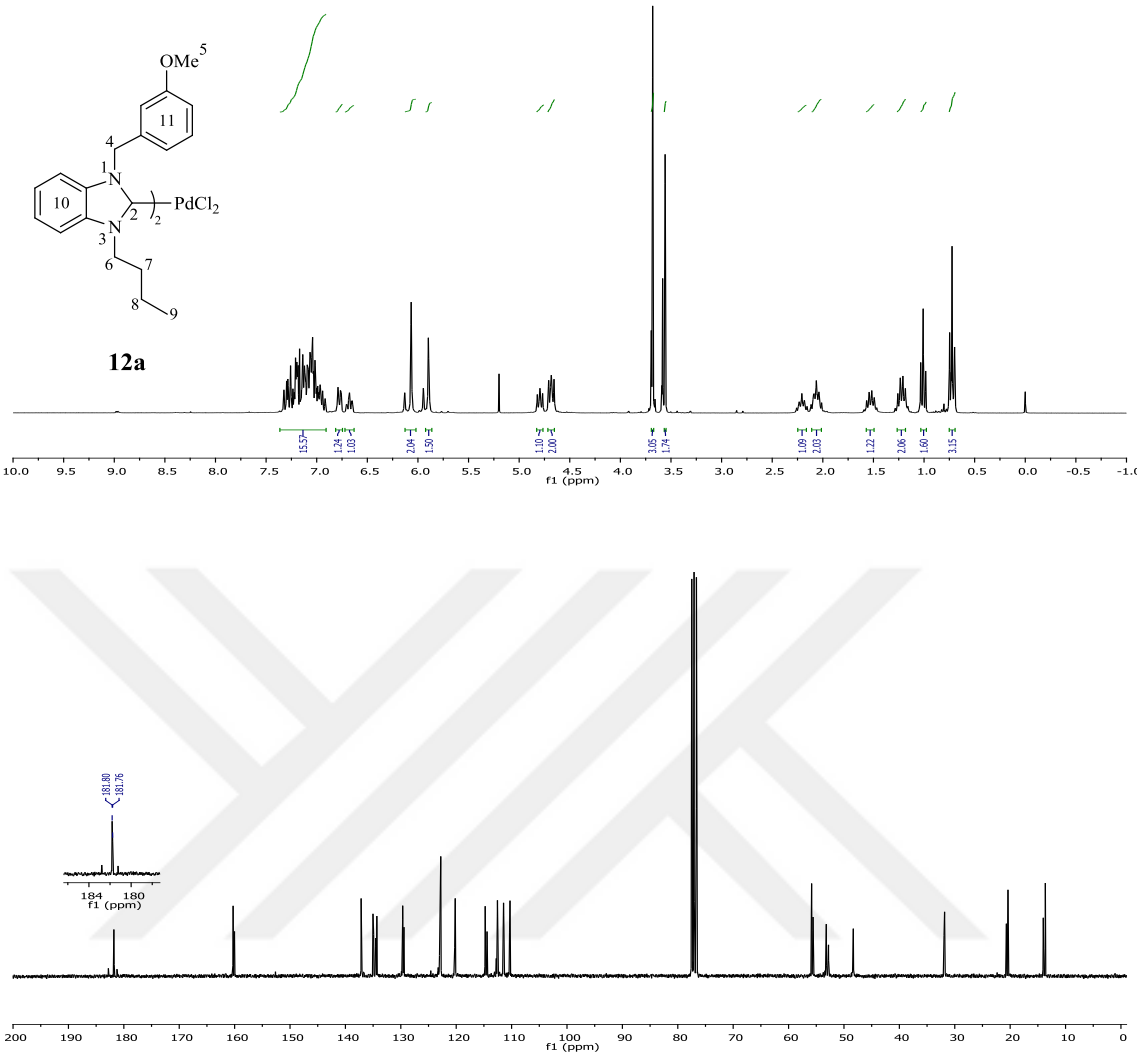


12a-f

	R	X
12a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Cl
12b	$CH_2C_6H_5$	Cl
12c	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-4	Cl
12d	$CH_2C_6H_4(Cl)$-4	Cl
12e	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Cl
12f	$CH_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$	Cl

Şema 3.11 Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri.

Sentezlenen 3-metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.64-3.69'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.60-3.65'de sunulmuştur.



Şekil 3.64 12a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

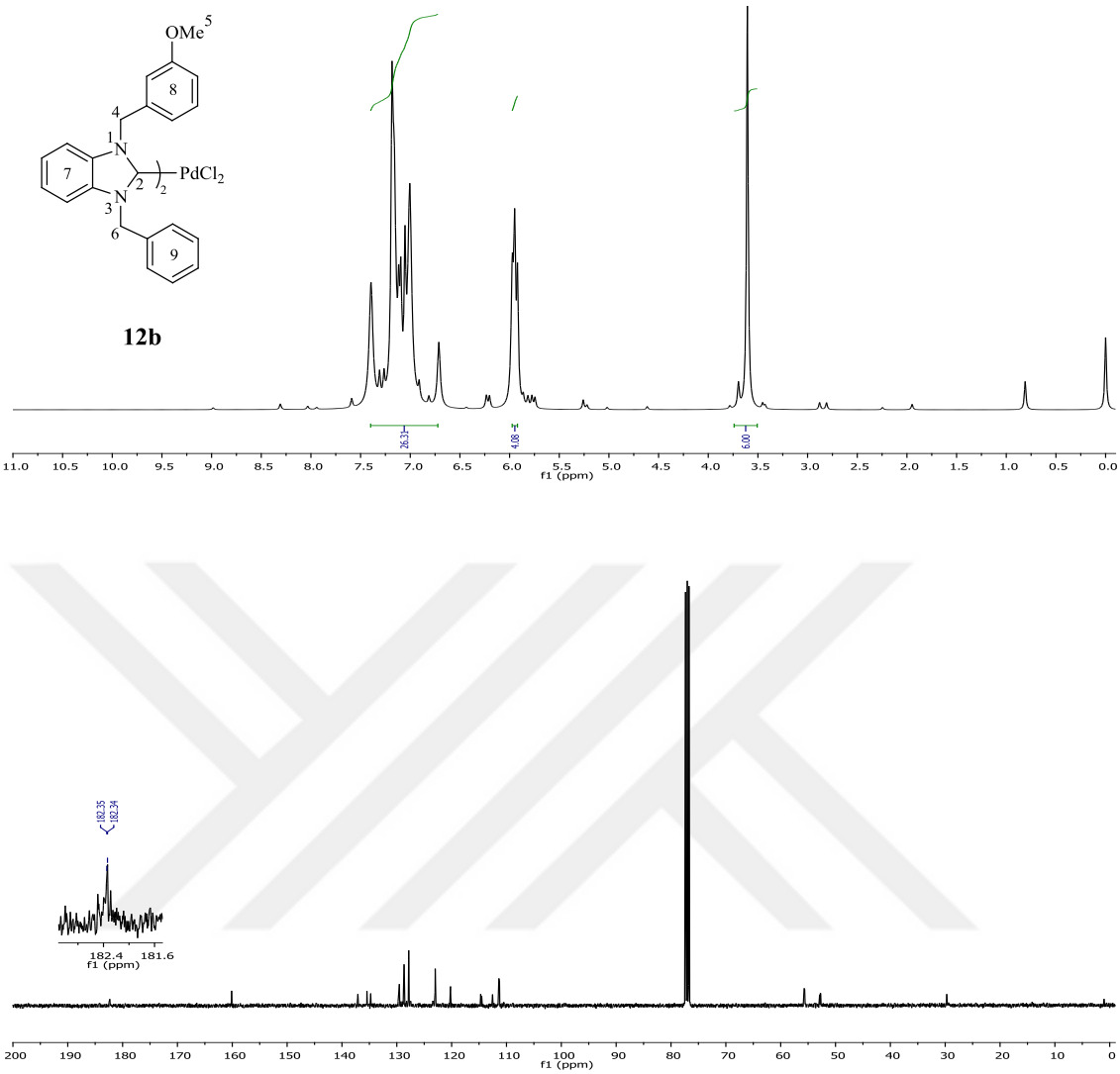
Çizelge 3.60 12a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.7, 181.8	-
4	5.90 ve 6.07 (s, 4H)	52.8, 53.2	-
5	3.56 ve 3.68 (s, 6H)	55.6, 55.8	-
6	4.68 ve 4.79 (t, 4H)	48.3, 48.4	8.0, 7.8
7	2.06 ve 2.21 (p, 4H)	31.8, 31.9	7.6, 7.6
8	1.22 ve 1.53 (h, 4H)	20.4, 20.7	7.7, 7.6
9	0.72 ve 1.01 (t, 6H)	13.7, 14.0	7.4, 7.4
10,11	6.65-7.32 (m, 16H)	110.3, 110.4, 111.4, 111.5, 112.5, 112.6, 114.4, 114.8, 120.2, 122.8, 122.9, 129.4, 129.7, 134.3, 134.6, 134.9, 135.0, 137.1, 137.2, 160.0, 160.3	-

12a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.64), 3-metoksibenzil grubuna ait NC**H**$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen hidrojenleri δ = 5.90 ve 6.07 ppm'de singlet olarak, NCH$_2$C$_6$H$_4$(OC**H**$_3$)-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.56 ve 3.68 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 4.68 ve 4.79 ppm'de triplet (*J* = 8.0 ve 7.8 Hz) olarak, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.06 ve 2.21 ppm'de pentet (*J* = 7.6 ve 7.6 Hz) olarak, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.22 ve 1.53 ppm'de hektet (*J* = 7.7 ve 7.6 Hz) olarak ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 0.72 ve 1.01 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait NC$_6$**H**$_4$N hidrojenleri ve 3-metoksibenzil grubuna ait NCH$_2$C$_6$**H**$_4$(OCH$_3$)-3 hidrojenleri δ = 6.65-7.32 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

12a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.64), palladyumun bağlı olduğu ^{2}**C**$_{karben}$ karbonunun δ = 181.7 ve 181.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 metilen karbonu δ = 52.8 ve 53.2 ppm'de, NCH$_2$C$_6$H$_4$(O**C**H$_3$)-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ve 55.8 ppm'de gözlenmektedir. *n*-Bütil grubuna ait N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonu δ = 48.3 ve 48.4 ppm'de, NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonu δ = 31.8 ve 31.9 ppm'de, NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonu δ = 20.4 ve 20.7 ppm'de ve NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonu ise δ = 13.7 ve 14.0 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait N**C**$_6$H$_4$N ve NCH$_2$**C**$_6$H$_4$(OCH$_3$)-3 karbonları δ = 110.3, 110.4, 111.4, 111.5, 112.5, 112.6, 114.4, 114.8, 120.2, 122.8, 122.9, 129.4, 129.7, 134.3, 134.6, 134.9, 135.0, 137.1, 137.2, 160.0, 160.3 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.65 12b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

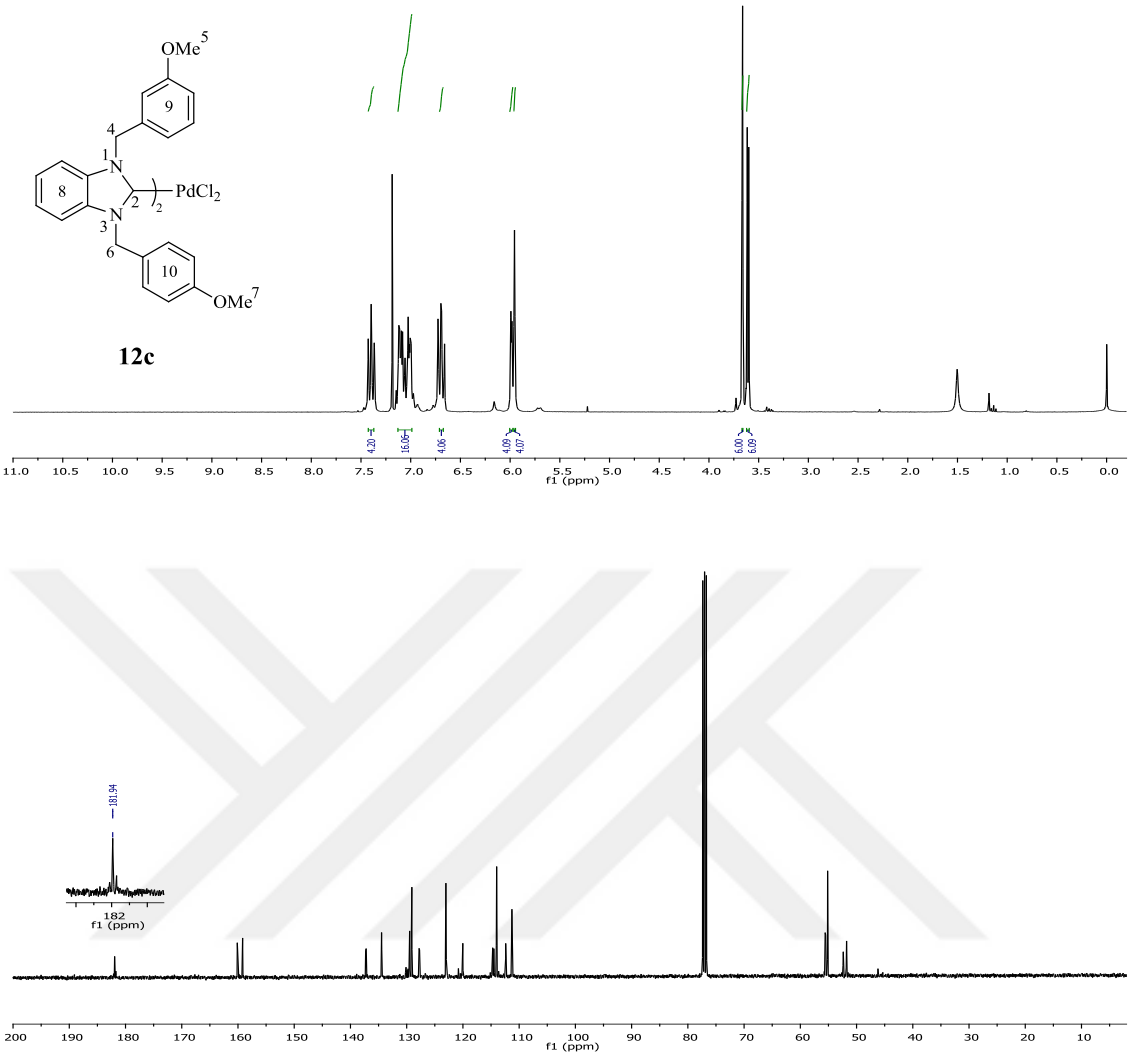
Çizelge 3.61 12b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.3, 182.4	-
4	5.92 ve 5.94 (s, 4H)	52.7, 52.8	-
5	3.61 ve 3.62 (s, 6H)	55.6, 55.7	-
6	5.95 ve 5.97 (s, 4H)	52.9, 53.0	-
7,8,9	6.71-7.39 (m, 26H)	111.3, 111.4, 114.5, 114.7, 120.2, 120.3, 127.8, 127.9, 128.6, 128.7, 134.8, 135.5, 137.0, 137.1, 160.0, 160.1	-

12b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.65), 3-metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.92 ve 5.94 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.61 ve 3.62 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_5$ metilen hidrojenleri δ = 5.95 ve 5.97 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve benzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri δ = 6.71-7.39 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

12b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.65), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.3 ve 182.4 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 52.7 ve 52.8 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ve 55.7 ppm'de gözlenmektedir. Benzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_5$ metilen karbonu δ = 52.9 ve 53.0 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_5$ karbonları ise δ = 111.3, 111.4, 114.5, 114.7, 120.2, 120.3, 127.8, 127.9, 128.6, 128.7, 134.8, 135.5, 137.0, 137.1, 160.0, 160.1 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



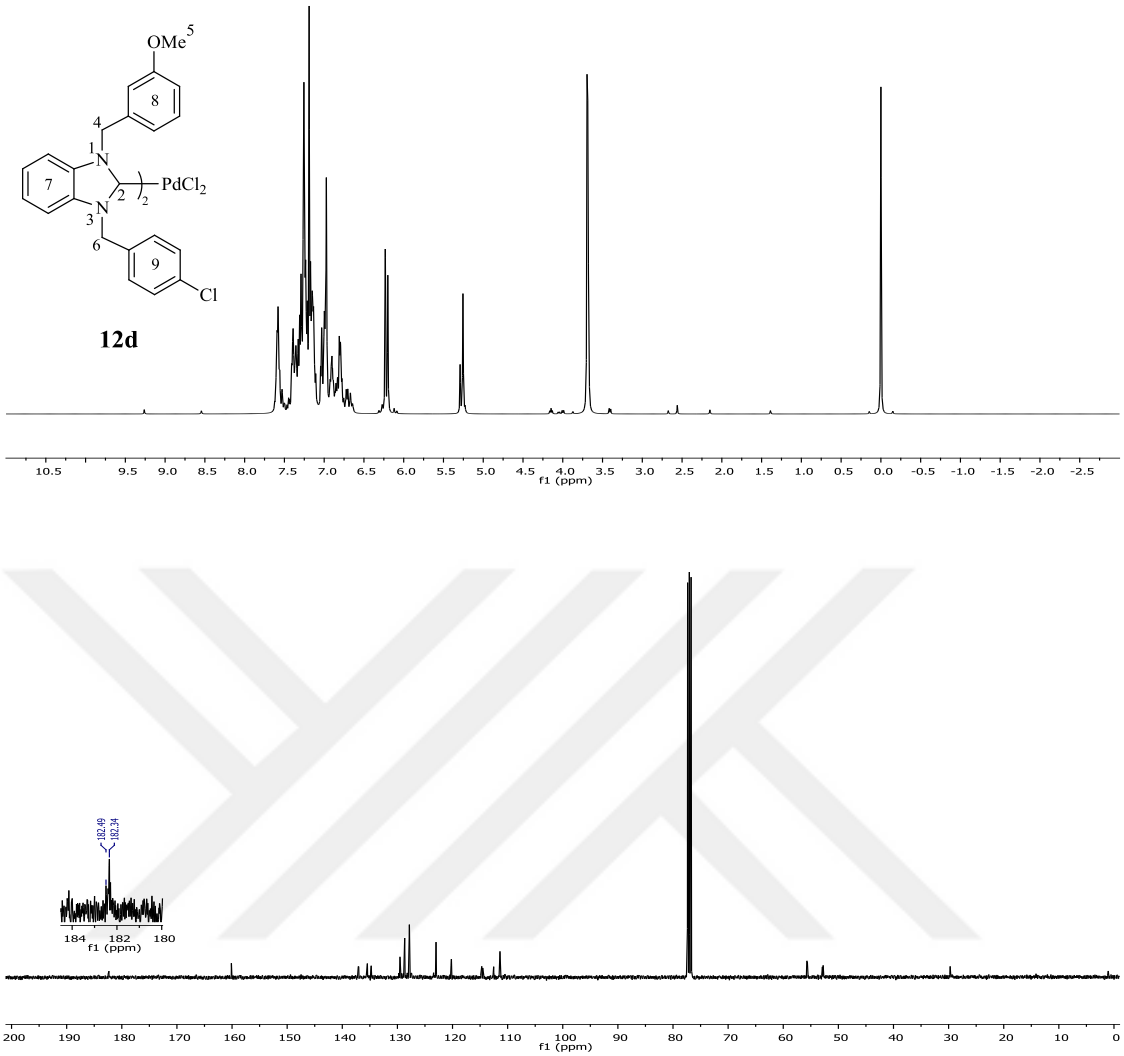
Şekil 3.66 12c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.62 12c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.9	-
4	5.99 (s, 4H)	55.6	-
5	3.66 (s, 6H)	52.4	-
6	5.96 (s, 4H)	55.2	-
7	3.61 (s, 6H)	51.8	-
8,9,10	6.69 (dd, 4H),	111.3, 112.4, 114.0, 114.1,	11.0, 8.8
	6.97-7.15 (m, 16H),	114.5, 114.7, 120.1, 123.0,	-
	7.40 (t, 4H)	127.7, 129.0, 129.1, 129.5,	9.2
		134.5, 137.3, 159.2, 160.1	

12c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.66), 3-metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.99 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.66 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-4 metilen hidrojenleri δ = 5.96 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-4 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.61 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve 4-Metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-4 hidrojenleri δ = 6.97-7.15 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.40 ppm'de triplet (J = 9.2 Hz) olarak gözlenmektedir.

12c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.66), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 181.9 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 55.6 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 52.4 ppm'de gözlenmektedir. 4-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-4 metilen karbonu δ = 55.2 ppm'de ve $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-4 metoksi karbonu ise δ = 51.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-4 karbonları ise δ = 111.3, 112.4, 114.0, 114.1, 114.5, 114.7, 120.1, 123.0, 127.7, 129.0, 129.1, 129.5, 134.5, 137.3, 159.2, 160.1 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.67 12d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

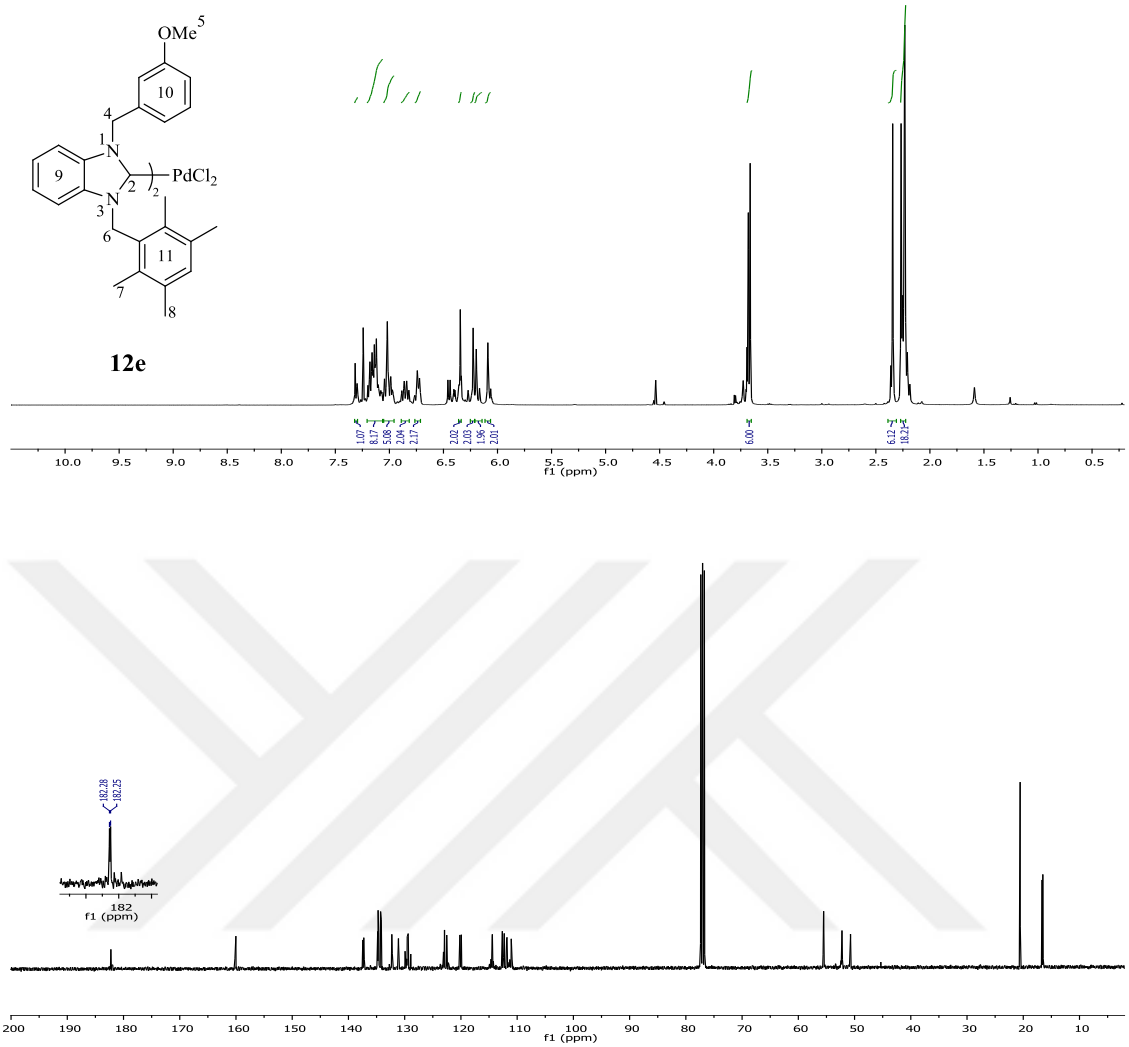
Çizelge 3.63 12d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.3, 182.5	-
4	5.26 ve 5.29 (s, 4H)	52.7, 52.8	-
5	3.69 ve 3.70 (s, 6H)	55.6, 55.7	-
6	6.20 ve 6.23 (s, 4H)	52.9, 53.0	-
7,8,9	6.80-7.59 (m, 24H)	111.3, 111.4, 112.5, 112.6, 114.5, 114.7, 120.2, 120.3, 123.0, 127.8, 127.9, 128.7, 128.8, 129.5, 134.8, 135.4, 135.5, 137.0, 137.1, 160.0, 160.1	-

12d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.67), 3-metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.26 ve 5.29 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.69 ve 3.70 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(Cl)$-4 metilen hidrojenleri ise δ = 6.20 ve 6.23 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve 4-klorobenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(Cl)$-4 hidrojenleri δ = 6.80-7.59 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

12d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.67), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.3 ve 182.5 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 52.7 ve 52.8 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 55.6 ve 55.7 ppm'de gözlenmektedir. 4-Klorobenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(Cl)$-4 metilen karbonu δ = 52.9 ve 53.0 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(Cl)$-4 karbonları ise δ = 111.3, 111.4, 112.5, 112.6, 114.5, 114.7, 120.2, 120.3, 123.0, 127.8, 127.9, 128.7, 128.8, 129.5, 134.8, 135.4, 135.5, 137.0, 137.1, 160.0, 160.1 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.68 12e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

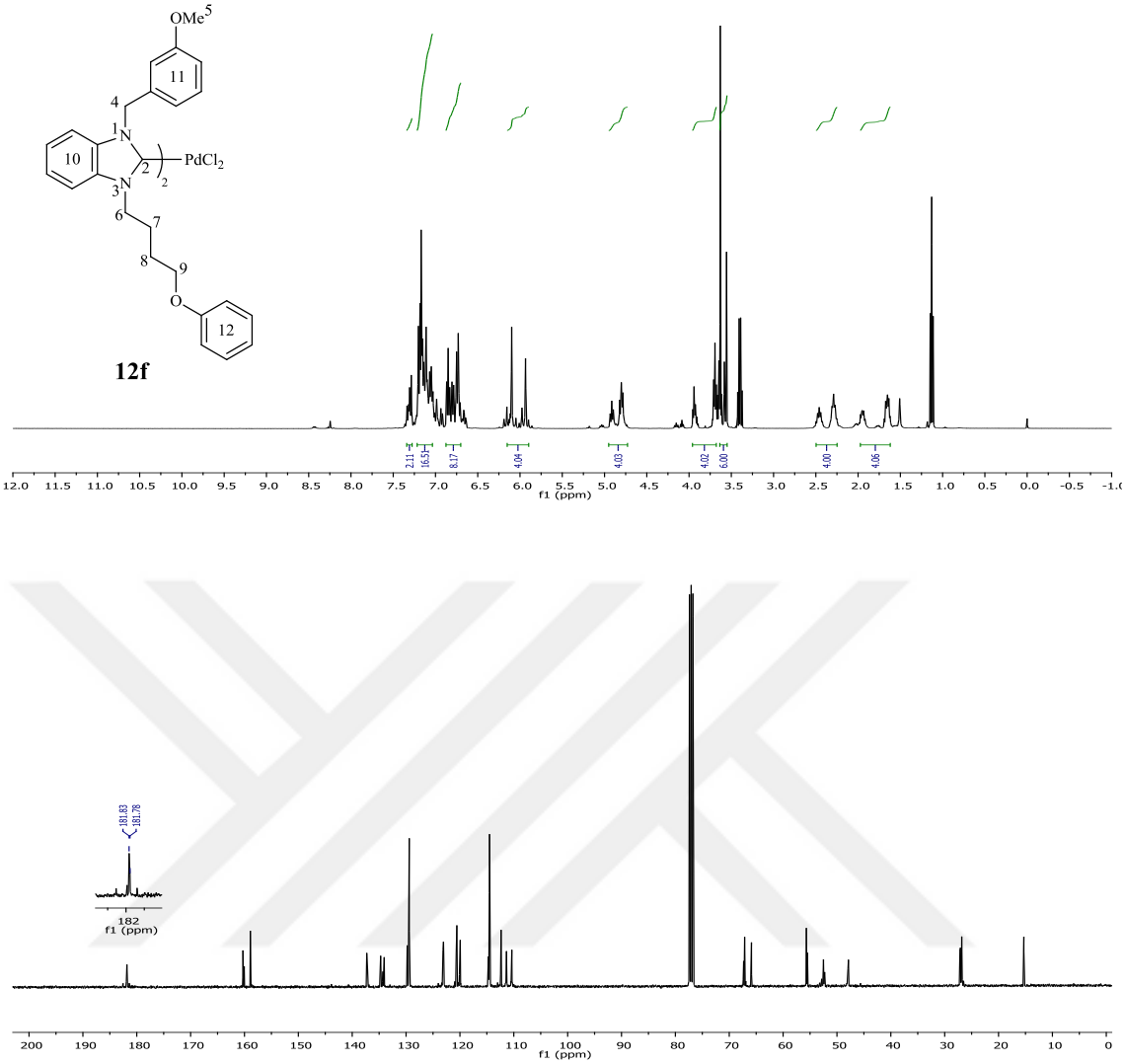
Çizelge 3.64 12e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.2, 182.3	-
4	6.23 ve 6.34 (s, 4H)	52.2, 52.3	-
5	3.66 ve 3.68 (s, 6H)	55.4, 55.5	-
6	6.09 ve 6.20 (s, 4H)	50.7, 50.8	-
7,8	2.23, 2.24, 2.27 ve 2.34 (s, 24H)	16.5, 16.7, 20.5, 20.6	-
9,10,11	6.72-7.32 (m, 18H)	111.0, 111.1, 111.8, 111.9, 112.3, 112.6, 114.4, 114.5, 119.9, 120.2, 122.4, 122.5, 122.9, 123.1, 129.4, 129.6, 131.0, 131.1, 132.2, 132.3, 134.2, 134.3, 134.6, 134.7, 134.8, 134.9, 137.3, 137.4, 160.0, 160.1	-

12e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.68), 3-metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 6.23 ve 6.34 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.66 ve 3.68 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 6.09 ve 6.20 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubunda aromatik halkaya bağlı $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri ise δ = 2.23, 2.24 ve 2.27, 2.34 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 6.72-7.32 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

12e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.68), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.2 ve 182.3 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 52.2 ve 52.3 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 55.4 ve 55.5 ppm'de gözlenmektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 50.7 ve 50.8 ppm'de gözlenirken, $NCH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6 metil karbonları δ = 16.5, 16.7 ve 20.5, 20.6 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 karbonları ise δ = 111.0, 111.1, 111.8, 111.9, 112.3, 112.6, 114.4, 114.5, 119.9, 120.2, 122.4, 122.5, 122.9, 123.1, 129.4, 129.6, 131.0, 131.1, 132.2, 132.3, 134.2, 134.3, 134.6, 134.7, 134.8, 134.9, 137.3, 137.4, 160.0, 160.1 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.69 12f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.65 12f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.7, 181.8	-
4	5.93 ve 6.10 (s, 4H)	52.3, 52.5	-
5	3.36 ve 3.63 (s, 6H)	55.5, 55.7	-
6	4.80 ve 4.90 (t, 4H)	67.1, 67.3	7.0, 7.0
7	2.29 ve 2.46 (p, 4H)	27.1, 27.2	7.1, 7.0
8	1.65 ve 1.95 (p, 4H)	26.8, 27.0	5.9, 6.0
9	3.69 ve 3.94 (t, 4H)	47.9, 48.0	5.8, 5.8
10,11,12	6.70-6.87 (m, 8H),	110.4, 110.5, 111.3, 111.4, 112.3,	-
	7.03-7.20 (m, 16H),	112.4, 114.4, 114.5, 114.6, 114.7,	-
	7.29-7.34 (m, 2H)	119.9, 120.0, 120.6, 120.7, 123.1,	-
		123.2, 129.4, 129.5, 129.6, 129.7,	
		134.1, 134.3, 134.6, 134.7, 137.3,	
		158.9, 160.0, 160.1, 160.3	

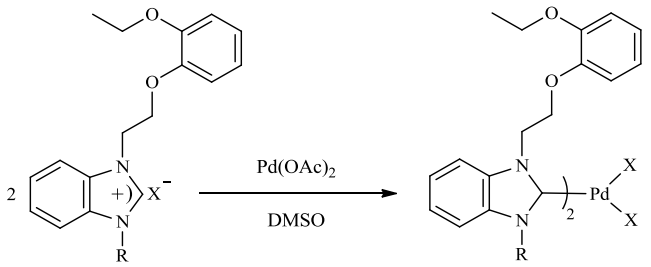
12f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.69), 3-metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.93 ve 6.10 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri ise δ = 3.36 ve 3.63 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 4.80 ve 4.90 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz) olarak, $NCH_2C\mathbf{H}_2CH_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 2.29 ve 2.46 ppm'de pentet (*J* = 7.1 ve 7.0 Hz) olarak, $NCH_2CH_2C\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_5$ hidrojenleri δ = 1.65 ve 1.95 ppm'de pentet (*J* = 5.9 ve 6.0 Hz) olarak ve $NCH_2CH_2CH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_5$ hidrojenleri ise δ = 3.69 ve 3.94 ppm'de triplet (*J* = 5.8 ve 5.8 Hz) olarak gözlenmektedir. Benzimidazol halkasına ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenler, 3-metoksibenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 hidrojenleri ve 4-fenoksibütil grubuna ait $NCH_2CH_2CH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_5$ hidrojenleri δ = 6.70-6.87, 7.03-7.20 ve 7.29-7.34 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

12f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.69), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 181.7 ve 181.8 ppm'de sinyal verdiği gözlenmektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 52.3 ve 52.5 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(O\mathbf{C}H_3)$-3 metoksi karbonu ise δ = 55.5 ve 55.7 ppm'de gözlenmektedir. 4-Fenoksibütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 67.1 ve 67.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 27.1 ve 27.2 ppm'de, $NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_5$ karbonu δ = 26.8 ve 27.0 ppm'de ve $NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_5$ karbonu ise δ = 47.9 ve 48.0 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 ve $NCH_2CH_2CH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_5$ karbonları δ = 110.4, 110.5, 111.3, 111.4, 112.3, 112.4, 114.4, 114.5, 114.6, 114.7, 119.9, 120.0, 120.6, 120.7, 123.1, 123.2, 129.4, 129.5, 129.6, 129.7, 134.1, 134.3, 134.6, 134.7, 137.3, 158.9, 160.0, 160.1, 160.3 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].

3.2.7 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri

Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri şema 3.12'de verilmiştir.

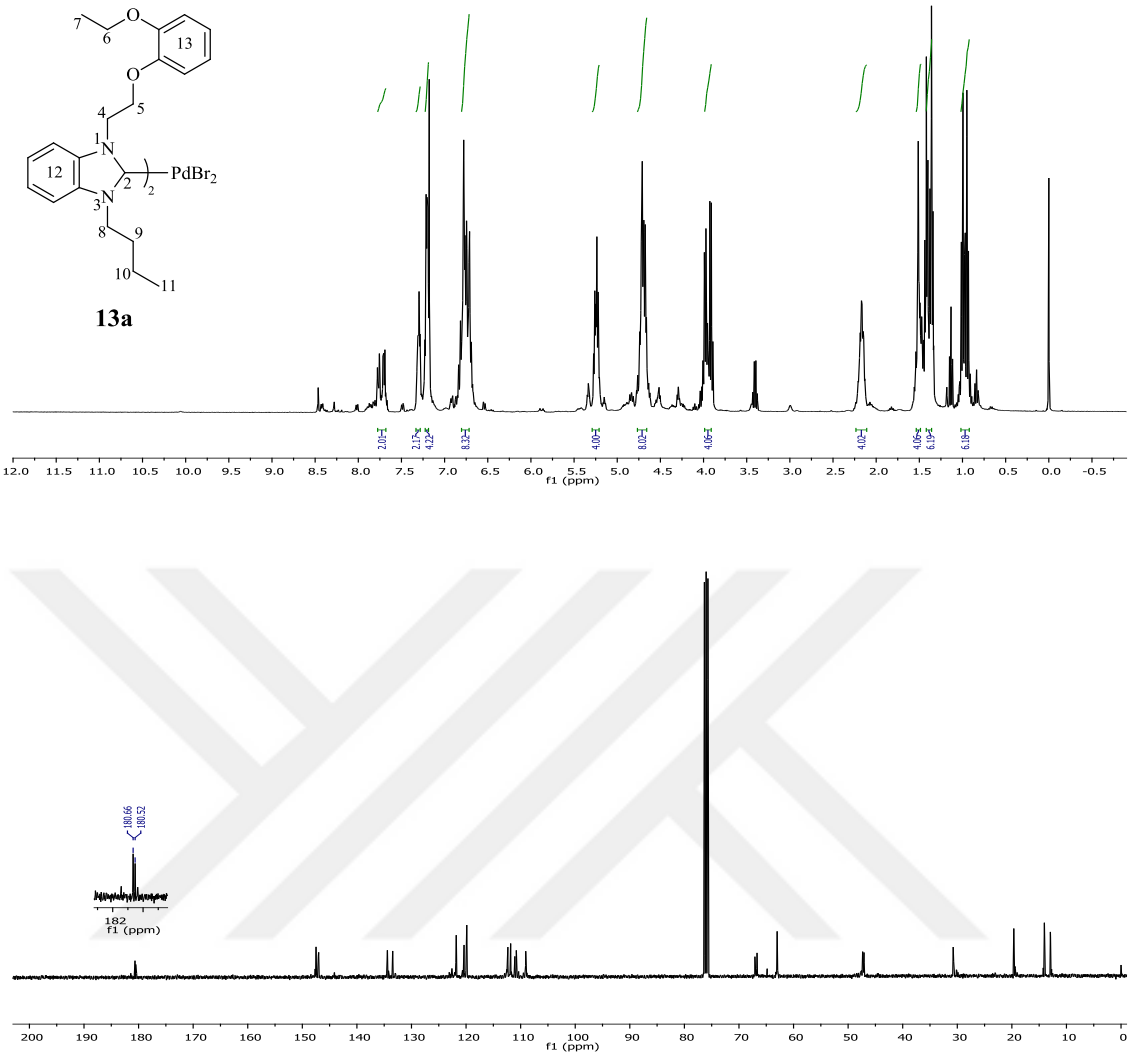


13a-f

	R	X
13a	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br
13b	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
13c	$CH_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4	Br
13d	$CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5	Br
13e	$CH_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6	Br
13f	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br

Şema 3.12 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri.

Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerine ait ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.70-3.75'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.66-3.71'de sunulmuştur.



Şekil 3.70 13a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

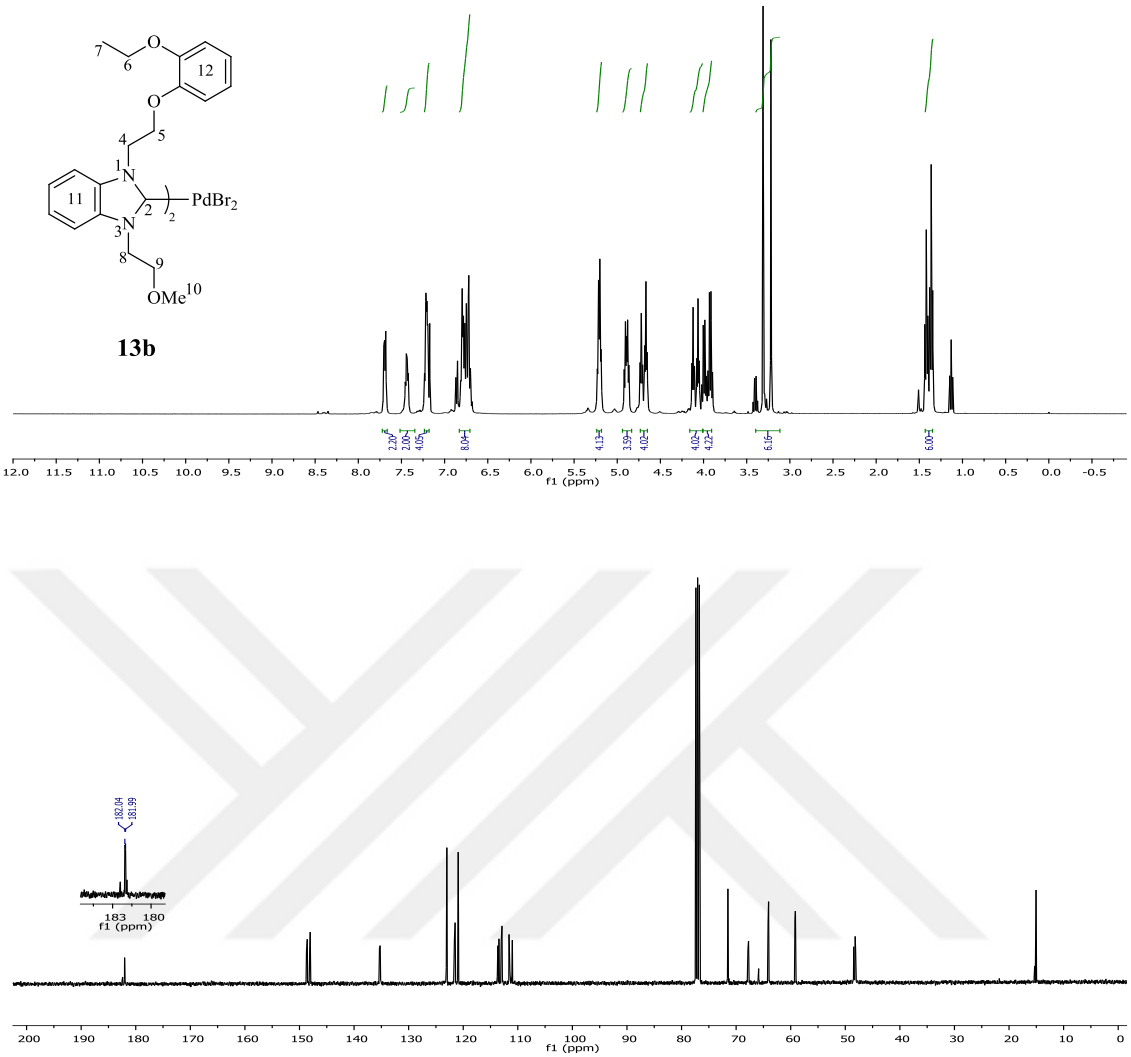
Çizelge 3.66 13a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	180.5, 180.7	-
4	5.24 ve 5.25 (t, 4H)	66.7, 67.1	4.3, 4.3
5	4.71 ve 4.72 (t, 4H)	63.0, 63.1	4.4, 4.4
6	3.92 ve 3.98 (q, 4H)	47.1, 47.2	7.0, 7.0
7	1.36 ve 1.42 (t, 6H)	14.0, 14.1	7.0, 7.0
8	4.68 ve 4.69 (t, 4H)	47.3, 47.4	7.4, 7.4
9	2.16 ve 2.17 (p, 4H)	30.7, 30.8	7.4, 7.4
10	1.51 ve 1.52 (h, 4H)	19.6, 19.7	7.4, 7.4
11	0.95 ve 0.99 (t, 6H)	12.9, 13.0	7.4, 7.4
12,13	6.69- 6.82 (m, 8H),	109.0,109.1, 110.8, 111.1, 111.8,	-
	7.18-7.23 (m, 4H),	111.9, 112.3, 112.4, 119.8,	-
	7.29-7.32 (m, 2H),	119.9, 120.3, 120.4, 121.8,	-
	7.69-7.78 (m, 2H)	121.9, 133.4, 133.5, 134.4,	-
		134.5, 147.0, 147.1, 147.5, 147.6	

13a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.70), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.36 ve 1.42 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.92 ve 3.98 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.71 ve 4.72 ppm'de triplet (*J* = 4.4 ve 4.4 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.24 ve 5.25 ppm'de triplet (*J* = 4.3 ve 4.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_3$ hidrojenleri sırasıyla δ = 4.68 ve 4.69 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz), δ = 2.16 ve 2.17 ppm'de pentet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz), δ = 1.51 ve 1.52 ppm'de hektet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz), δ = 0.95 ve 0.99 ppm'de triplet (*J* = 7.4 ve 7.4 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.69- 6.82, 7.18-7.23, 7.29-7.32 ve 7.69-7.78 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

13a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.70), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 180.5 ve 180.7 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 = 14.0 ve 14.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 47.1 ve 47.2 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 63.0 ve 63.1 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 66.7 ve 67.1 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_3$ karbonlar sırasıyla δ = 47.3, 47.4, 30.7, 30.8, 19.6, 19.7, 12.9, 13.0 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ = 109.0,109.1, 110.8, 111.1, 111.8, 111.9, 112.3, 112.4, 119.8, 119.9, 120.3, 120.4, 121.8, 121.9, 133.4, 133.5, 134.4, 134.5, 147.0, 147.1, 147.5, 147.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.71 13b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

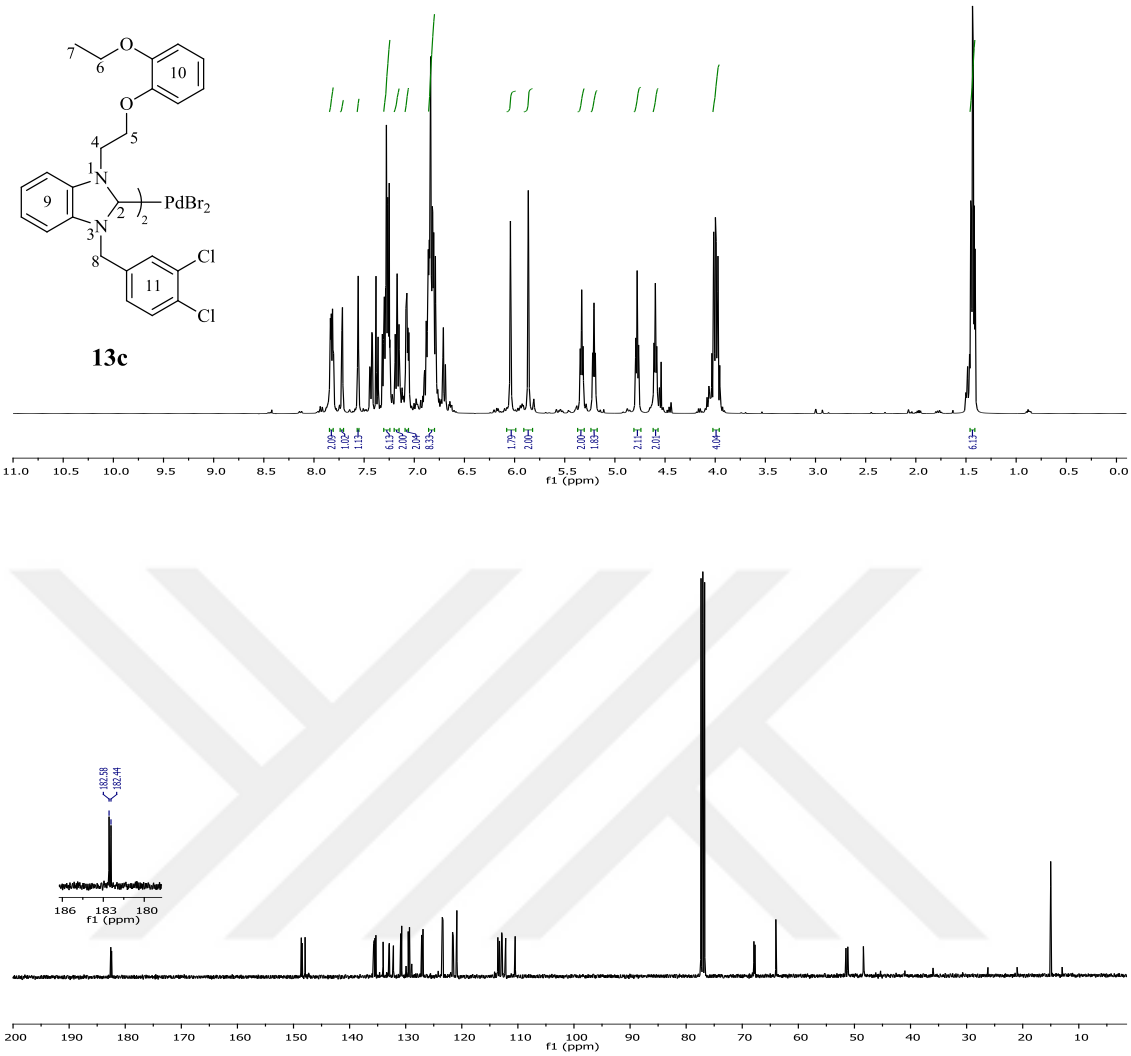
Çizelge 3.67 13b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.0, 182.1	-
4	5.20 ve 5.22 (t, 4H)	67.7, 67.8	5.9, 5.9
5	4.67 ve 4.72 (t, 4H)	64.1, 64.2	5.8, 5.8
6	3.92 ve 3.99 (q, 4H)	48.4, 48.5	7.0, 7.0
7	1.36 ve 1.42 (t, 6H)	15.0, 15.1	7.0, 7.0
8	4.88 ve 4.90 (t, 4H)	71.5, 71.6	5.8, 5.8
9	4.06 ve 4.12 (t, 4H)	59.1, 59.2	5.7, 5.8
10	3.22 ve 3.32 (s, 6H)	48.1, 48.2	-
11,12	6.70-6.81 (m, 8H),	111.0, 111.1, 111.5, 111.6, 112.9,	-
	7.20-7.22 (m, 4H),	113.0, 113.5, 113.7, 120.9, 121.0,	-
	7.42-7.46 (m, 2H),	121.5, 121.6, 123.0, 123.1, 135.1,	-
	7.68-7.70 (m, 2H)	135.2, 135.3, 135.4, 148.0, 148.1,	-
		148.6, 148.7	

13b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.71), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.36 ve 1.42 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.92 ve 3.99 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.67 ve 4.72 ppm'de triplet (*J* = 5.8 ve 5.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.20 ve 5.22 ppm'de triplet (*J* = 5.9 ve 5.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri sırasıyla δ = 4.88 ve 4.90 ppm'de triplet (*J* = 5.8 ve 5.8 Hz), δ = 4.06 ve 4.12 ppm'de triplet (*J* = 5.7 ve 5.8 Hz) olarak, $NCH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri δ = 3.22 ve 3.32 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.70-6.81, 7.20-7.22, 7.42-7.46 ve 7.68-7.70 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

13b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.71), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{karben}$ karbonunun δ = 182.0 ve 182.1 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 = 15.0 ve 15.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 48.4 ve 48.5 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 64.1 ve 64.2 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 67.7 ve 67.8 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonlar sırasıyla δ = 71.5, 71.6 ve 59.1, 59.2 ppm'de, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu ise δ = 48.1 ve 48.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ = 111.0, 111.1, 111.5, 111.6, 112.9, 113.0, 113.5, 113.7, 120.9, 121.0, 121.5, 121.6, 123.0, 123.1, 135.1, 135.2, 135.3, 135.4, 148.0, 148.1, 148.6, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.72 13c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

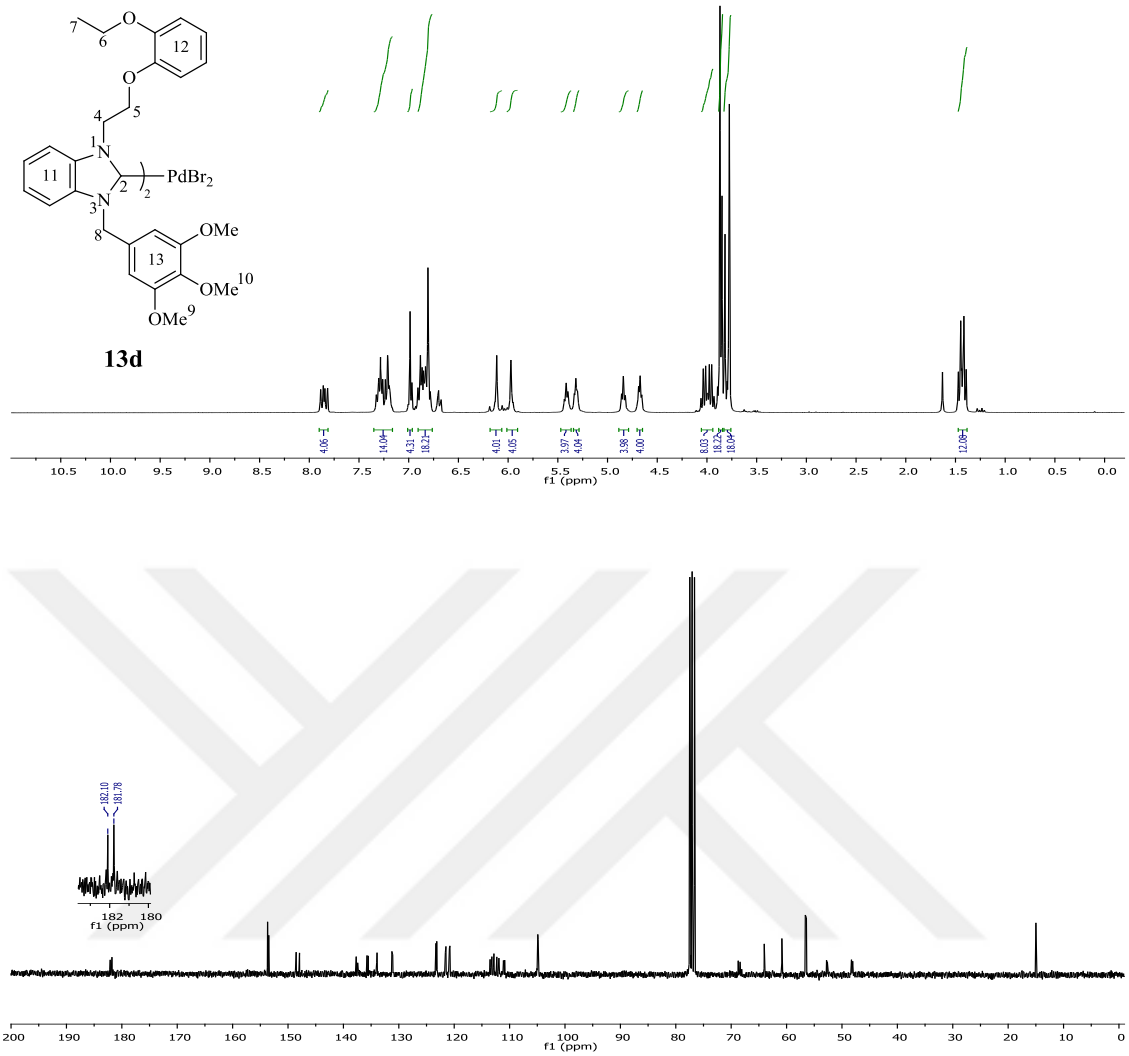
Çizelge 3.68 13c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.4, 182.6	-
4	5.21 ve 5.33 (t, 4H)	67.3, 67.9	5.4, 5.6
5	4.60 ve 4.78 (t, 4H)	63.9, 64.0	5.4, 5.6
6	3.99 ve 4.00 (q, 4H)	48.3, 48.4	7.0, 7.0
7	1.43 ve 1.44 (t, 6H)	15.0, 15.1	7.0, 7.0
8	5.86 ve 6.04 (s, 4H)	51.2, 51.5	-
9,10,11	6.77-7.44 (m, 18H),	110.4, 110.5, 112.1, 112.2, 112.8,	-
	7.56 (d, 1H),	112.9, 113.3, 113.6, 120.8, 120.9,	7.8
	7.72 (d, 1H),	121.5, 121.6, 123.4, 123.5, 126.9,	8.0
	7.82 (dd, 2H)	127.1, 129.3, 129.6, 130.7, 130.9,	12.3, 7.1
		132.2, 132.3, 132.9, 133.0, 133.9,	
		134.0, 135.3, 135.5, 135.6, 135.7,	
		147.8, 147.9, 148.5, 148.6	

13c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.72), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.43 ve 1.44 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.99 ve 4.00 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.60 ve 4.78 ppm'de triplet (*J* = 5.4 ve 5.6 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.21 ve 5.33 ppm'de triplet (*J* = 5.4 ve 5.6 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4-Diklorobenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4 metilen hidrojenleri sırasıyla δ = 5.86 ve 6.04 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(Cl)_2$-3,4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-7.44 ppm aralığında multiplet, δ = 7.56 ve 7.72 ppm'de dublet (*J* = 7.8 ve 8.0 Hz), δ = 7.82 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 12.3 ve 7.1 Hz) olarak gözlenmektedir.

13c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.72), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.4 ve 182.6 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 = 15.0 ve 15.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 48.3 ve 48.4 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 63.9 ve 64.0 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 67.3 ve 67.9 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4-Diklorobenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(Cl)_2$-3,4 metilen karbonları sırasıyla δ = 51.2 ve 51.5 ppm'de sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(Cl)_2$-3,4 karbonları δ = 110.4, 110.5, 112.1, 112.2, 112.8, 112.9, 113.3, 113.6, 120.8, 120.9, 121.5, 121.6, 123.4, 123.5, 126.9, 127.1, 129.3, 129.6, 130.7, 130.9, 132.2, 132.3, 132.9, 133.0, 133.9, 134.0, 135.3, 135.5, 135.6, 135.7, 147.8, 147.9, 148.5, 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.73 13d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

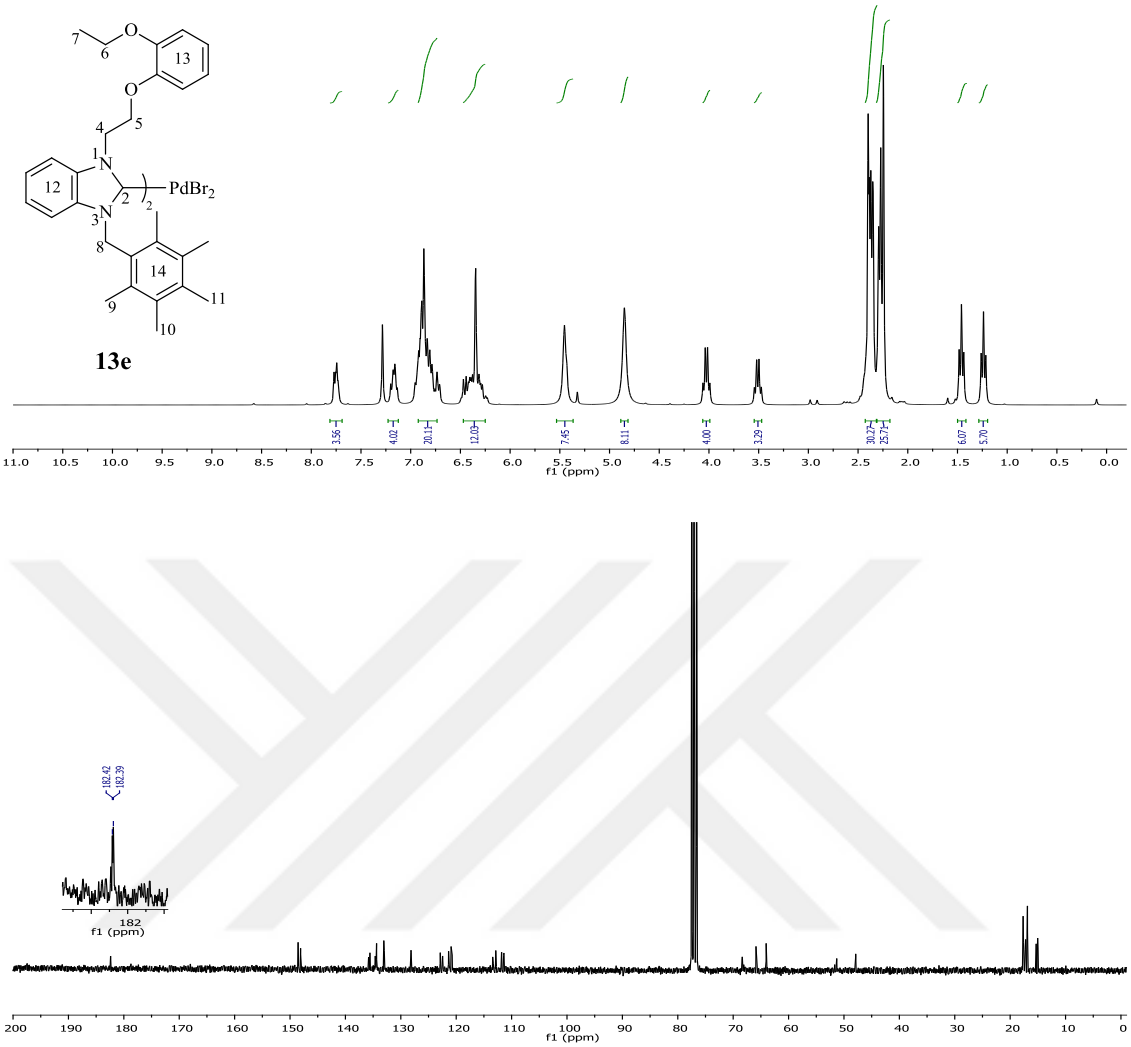
Çizelge 3.69 13d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	181.8, 182.1	-
4	5.32 ve 5.42 (t, 4H)	68.4, 68.7	4.7, 5.3
5	4.67 ve 4.84 (t, 4H)	63.9, 64.0	4.7, 5.5
6	3.96 ve 4.02 (q, 4H)	48.1, 48.3	7.0, 7.0
7	1.35 ve 1.42 (t, 6H)	15.0, 15.1	7.0, 7.0
8	5.97 ve 6.11 (s, 4H)	52.6, 52.8	-
9	3.77 ve 3.87 (s, 12H)	56.4, 56.6	-
10	3.82 ve 3.85 (s, 6H)	60.7, 60.9	-
11,12,13	6.81 (s, 4H),	104.8, 104.9, 110.9, 111.1, 111.9, 112.3,	-
	6.82-6.88 (m, 14H),	112.8, 112.9, 113.2, 113.5, 120.8, 120.9,	-
	6.99 (s, 4H),	121.5, 121.6, 123.2, 123.3, 131.1, 131.3,	-
	7.19-7.33 (m, 14H),	133.9, 134.0, 135.5, 135.7, 137.4, 137.7,	-
	7.83 ve 7.87 (d, 4H)	147.9, 148.0, 148.5, 148.6, 153.5, 153.7	8.1, 8.0

13d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.73), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.35 ve 1.42 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.96 ve 4.02 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.67 ve 4.84 ppm'de triplet (*J* = 4.7 ve 5.5 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.32 ve 5.42 ppm'de triplet (*J* = 4.7 ve 5.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 metilen hidrojenleri sırasıyla δ = 5.97 ve 6.11 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_2(OC\mathbf{H}_3)_3$-3,4,5 metoksi hidrojenleri δ = 3.77, 3.87 ve 3.82 ve 3.85 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_2(OCH_3)_3$-3,4,5 aromatik hidrojenler ise δ = 6.81 ppm'de singlet, δ = 6.82-6.88 ppm aralığında multiplet, δ = 6.99 ppm'de singlet, δ = 7.19-7.33 ppm'de multiplet ve δ = 7.83 ve 7.87 ppm'de dublet (*J* = 4.7 ve 5.3 Hz) olarak gözlenmektedir.

13d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.73), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{karben}$ karbonunun δ = 181.8 ve 182.1 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 = 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 = 63.9 ve 64.0 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.4 ve 68.7 ppm'de sinyal vermektedir. 3,4,5-Trimetoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 metilen karbonları sırasıyla δ = 52.6 ve 52.8 ppm'de, $NCH_2C_6H_2(O\mathbf{C}H_3)_3$-3,4,5 metoksi karbonları δ = 56.4, 56.6 ve 60.7, 60.9 ppm'de sinyal vermektedir. 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 = 104.8, 104.9, 110.9, 111.1, 111.9, 112.3, 112.8, 112.9, 113.2, 113.5, 120.8, 120.9, 121.5, 121.6, 123.2, 123.3, 131.1, 131.3, 133.9, 134.0, 135.5, 135.7, 137.4, 137.7, 147.9, 148.0, 148.5, 148.6, 153.5, 153.7 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.74 13e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

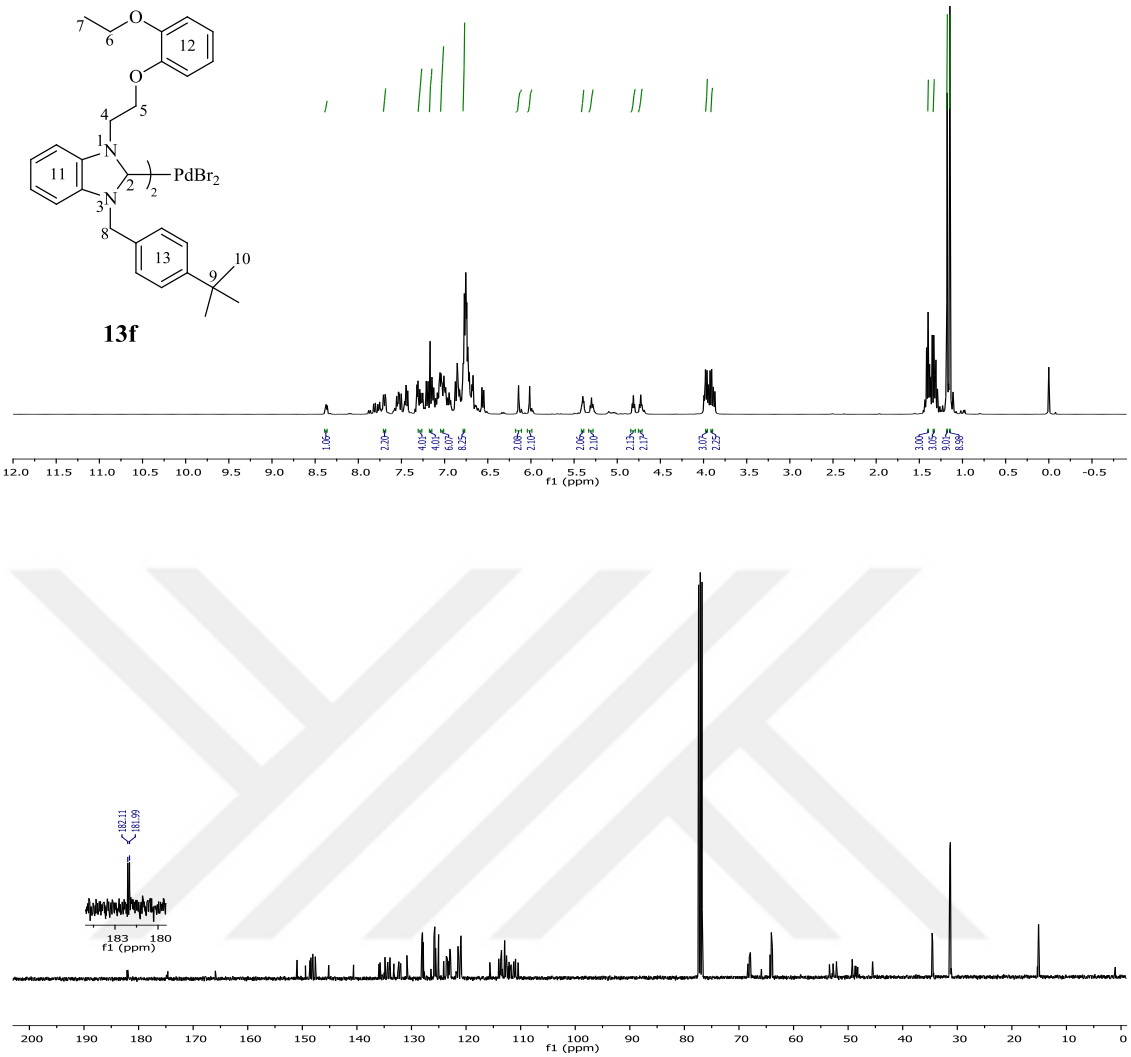
Çizelge 3.70 13e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	182.3, 182.4	-
4	5.45 ve 5.47 (t, 4H)	68.4, 68.7	4.2, 4.3
5	4.85 ve 4.87 (t, 4H)	63.9, 64.0	4.2, 4.2
6	3.51 ve 4.03 (q, 4H)	47.8, 47.9	7.0, 6.9
7	1.24 ve 1.46 (t, 4H)	15.0, 15.3	6.9, 6.9
8	6.35 ve 6.38 (s, 4H)	51.3, 51.4	-
9,10,11	2.25, 2.27, 2.29, 2.35, 2.37 ve 2.40 (s, 30H)	16.8, 16.9, 17.2, 17.6, 17.7, 17.8	-
12,13,14	6.28-6.47 (m, 4H), 6.71-6.95 (m, 8H), 7.17 (dd, 2H), 7.75 (dd, 2H)	111.4, 111.5, 111.7, 111.8, 112.8, 112.9, 113.1, 113.4, 120.7, 120.9, 121.3, 121.4, 122.5, 122.9, 128.1, 128.2, 133.0, 133.1, 134.4, 134.5, 134.6, 134.7, 135.5, 135.6, 135.7, 135.8, 148.0, 148.1, 148.5, 148.6	- - 12.4, 7.5 7.6, 4.5

13e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.74), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.24 ve 1.46 ppm'de triplet (*J* = 6.9 ve 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.51 ve 4.03 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 6.9 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.85 ve 4.87 ppm'de triplet (*J* = 4.2 ve 4.2 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.45 ve 5.47 ppm'de triplet (*J*= 4.2 ve 4.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 metilen hidrojenleri sırasıyla δ = 6.35 ve 6.38 ppm'de singlet, $NCH_2C_6(C\mathbf{H}_3)_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ = 2.25, 2.27, 2.29, 2.35, 2.37 ve 2.40 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.28-6.47 ve 6.71-6.95 ppm aralığında multiplet, δ = 7.17 ve 7.75 ppm'de dubletin dubleti (*J* = 12.4, 7.5, 7.6, 4.5 Hz) olarak gözlenmektedir.

13e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.74), palladyumun bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.3 ve 182.4 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 = 15.0 ve 15.3 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 47.8 ve 47.9 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 63.9 ve 64.0 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 68.4 ve 68.7 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-Pentametilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 metilen karbonları sırasıyla δ = 51.3 ve 51.4 ppm'de, $NCH_2C_6(\mathbf{C}H_3)_5$-2,3,4,5,6 metil karbonları δ = 16.8, 16.9, 17.2, 17.6, 17.7, 17.8 ppm'de sinyal vermektedir. 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 = 111.4, 111.5, 111.7, 111.8, 112.8, 112.9, 113.1, 113.4, 120.7, 120.9, 121.3, 121.4, 122.5, 122.9, 128.1, 128.2, 133.0, 133.1, 134.4, 134.5, 134.6, 134.7, 135.5, 135.6, 135.7, 135.8, 148.0, 148.1, 148.5, 148.6 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].



Şekil 3.75 13f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.71 13f 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	5.30 ve 5.40 (t, 4H)	67.9, 68.1	4.9, 5.0
5	4.73 ve 4.81 (t, 4H)	63.9, 64.0	5.0, 5.1
6	3.91 ve 3.97 (q, 4H)	48.6, 48.7	7.0, 7.0
7	1.35 ve 1.40 (t, 6H)	15.0, 15.1	7.0, 7.0
8	6.02 ve 6.14 (s, 4H)	52.7, 52.8	-
9	-	34.5, 34.6	-
10	1.15 ve 1.18 (s, 18H)	31.3, 31.4	-
11,12.13	6.67-6.88 (m, 8H),	110.9, 111.0, 112.1, 112.3, 113.4, 113.5,	-
	7.01-7.06 (m, 6H),	113.9, 114.0, 115.6, 115.7, 120.8, 120.9,	-
	7.17-7.21 (m, 4H),	123.0, 123.2, 125.6, 125.8, 127.9, 128.0,	-
	7.26-7.32 (m, 4H),	132.3, 132.4, 135.9, 136.0, 147.6, 147.7,	-
	7.68-7.71 (m, 2H)	148.6, 148.7, 151.0, 151.1	-

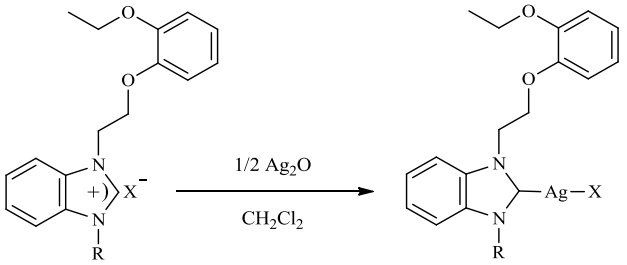
13f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.75), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.35 ve 1.40 ppm'de triplet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.91 ve 3.97 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 ve 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.73 ve 4.81 ppm'de triplet (*J* = 5.0 ve 5.1 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 5.30 ve 5.40 ppm'de triplet (*J* = 4.9 ve 5.0 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen hidrojenleri δ = 6.02 ve 6.14 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 metil hidrojenleri δ = 1.15 ve 1.18 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.67-6.88, 7.01-7.06, 7.17-7.21, 7.26-7.32 ve 7.68-7.71 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmektedir.

13f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.75), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 182.0 ve 182.1 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 = 15.0 ve 15.1 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 48.6 ve 48.7 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu δ = 63.9 ve 64.0 ppm'de ve $N\mathbf{C}H_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonu ise δ = 67.9 ve 68.1 ppm'de sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-bütilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen karbonu δ = 52.7 ve 52.8 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 metil karbonları ise sırasıyla δ = 34.5, 34.6 ve 31.3, 31.4 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ = 110.9, 111.0, 112.1, 112.3, 113.4, 113.5, 113.9, 114.0, 115.6, 115.7, 120.8, 120.9, 123.0, 123.2, 125.6, 125.8, 127.9, 128.0, 132.3, 132.4, 135.9, 136.0, 147.6, 147.7, 148.6, 148.7, 151.0, 151.1 ppm'de sinyal vermektedir.

Komplekse ilişkin ^{13}C NMR'ında karben pikinin iki tane gözlenmesi bize kompleksin *cis / trans* karışımı olduğunu göstermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [180].

3.2.8 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri

Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri şema 3.13'de verilmiştir.

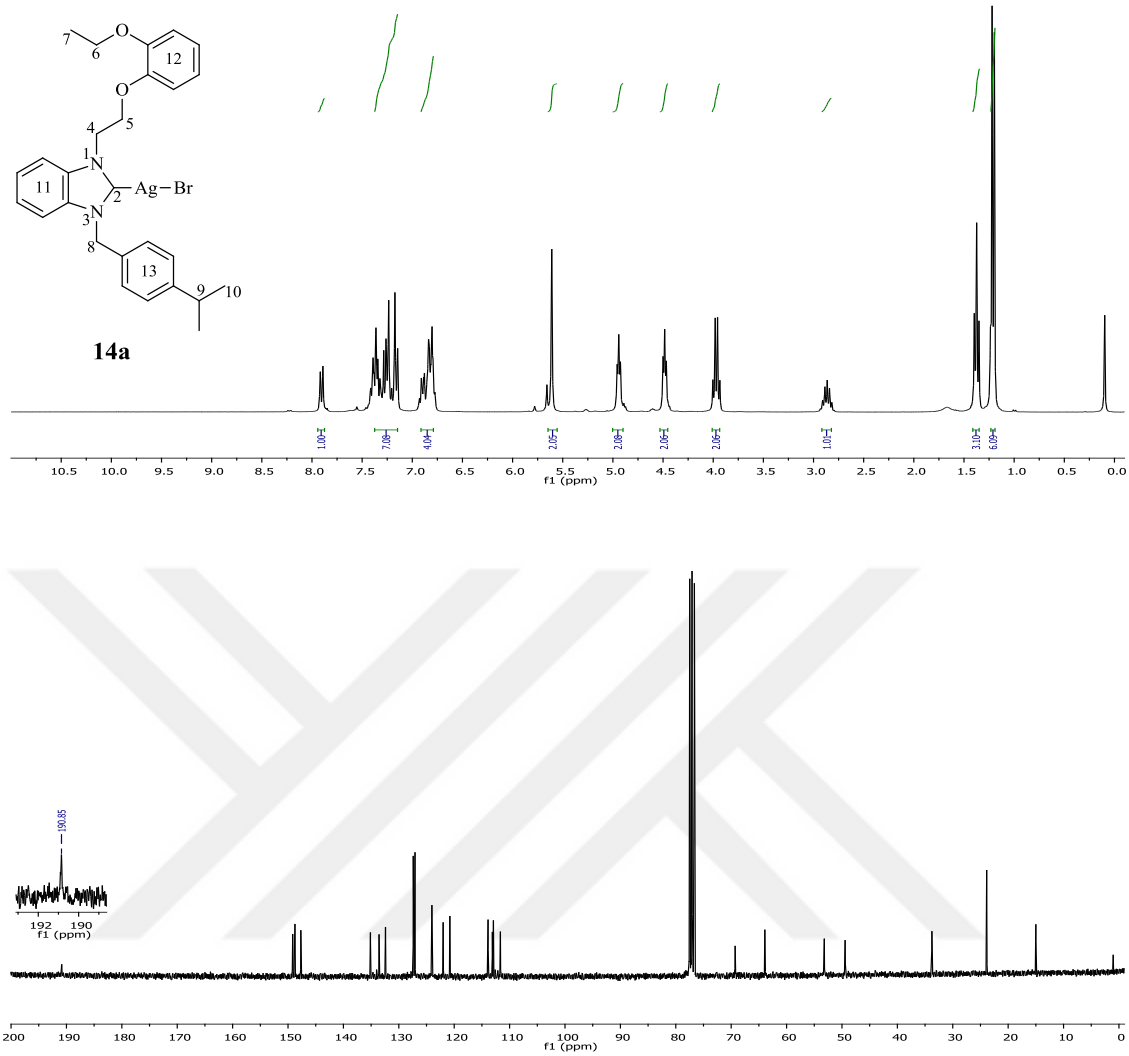


14a-h

	R	X
14a	$CH_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4	Br
14b	$CH_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4	Br
14c	$CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6	Br
14d	$CH_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6	Br
14e	$CH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2	Br
14f	$CH_2C_6H_4(OCH_3)$-3	Cl
14g	$CH_2CH_2OCH_3$	Br
14h	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	Br

Şema 3.13 Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC kompleksleri.

Sentezlenen 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye Ag-NHC komplekslerine ait ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.76-3.83'de verilmiştir. Bu spektrumlardan elde edilen verilere göre açıklanan NMR yorumları çizelge 3.72-3.79'de sunulmuştur.



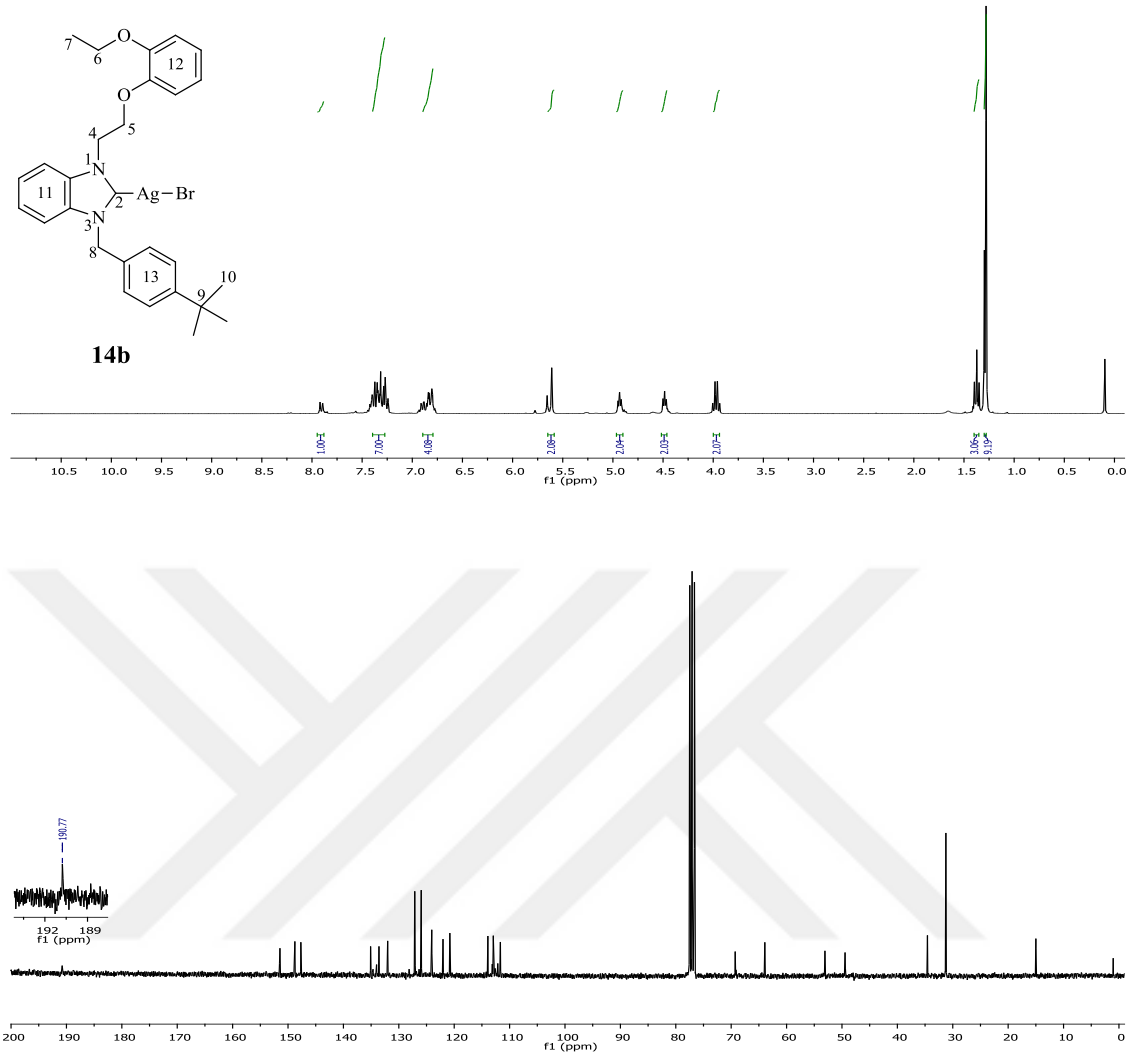
Şekil 3.76 14a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.72 14a Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.9	-
4	4.94 (t, 2H)	69.3	4.8
5	4.48 (t, 2H)	63.9	4.8
6	3.97 (q, 2H)	49.4	7.0
7	1.37 (t, 2H)	15.0	7.0
8	5.61 (s, 2H)	53.2	-
9	2.86 (m, 1H)	33.7	-
10	1.21 (d, 6H)	23.9	6.9
11,12,13	6.77-6.93 ve 7.15-7.41 (m, 11H), 7.90 (d, 1H)	111.7, 112.9, 113.1, 113.9, 120.8, 122.0, 124.0, 127.1, 127.4, 132.4, 133.6, 135.1, 147.7, 148.8, 149.2	- 7.8

14a Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.76), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.37 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.97 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.48 ppm'de triplet (*J* = 4.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.94 ppm'de triplet (*J* = 4.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-İzopropilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 metilen hidrojenleri δ = 5.61 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(C\mathbf{H}(C\mathbf{H}_3)_2)$-4 metil hidrojenleri sırasıyla δ = 2.86 ppm'de multiplet ve δ = 1.21 ppm'de dublet (*J* = 6.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(CH(CH_3)_2)$-4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-6.93 ve 7.15-7.41 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.90 ppm'de dublet (*J* = 7.8 Hz) olarak gözlenmektedir.

14a Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.76), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 190.9 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 = 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 49.4 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 = 69.3 ppm'de sinyal vermektedir. 4-İzopropilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 metilen karbonu δ = 53.2 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}H(\mathbf{C}H_3)_2)$-4 metil karbonları ise sırasıyla δ = 33.7 ve 23.9 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(CH(CH_3)_2)$-4 karbonları δ = 111.7, 112.9, 113.1, 113.9, 120.8, 122.0, 124.0, 127.1, 127.4, 132.4, 133.6, 135.1, 147.7, 148.8, 149.2 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



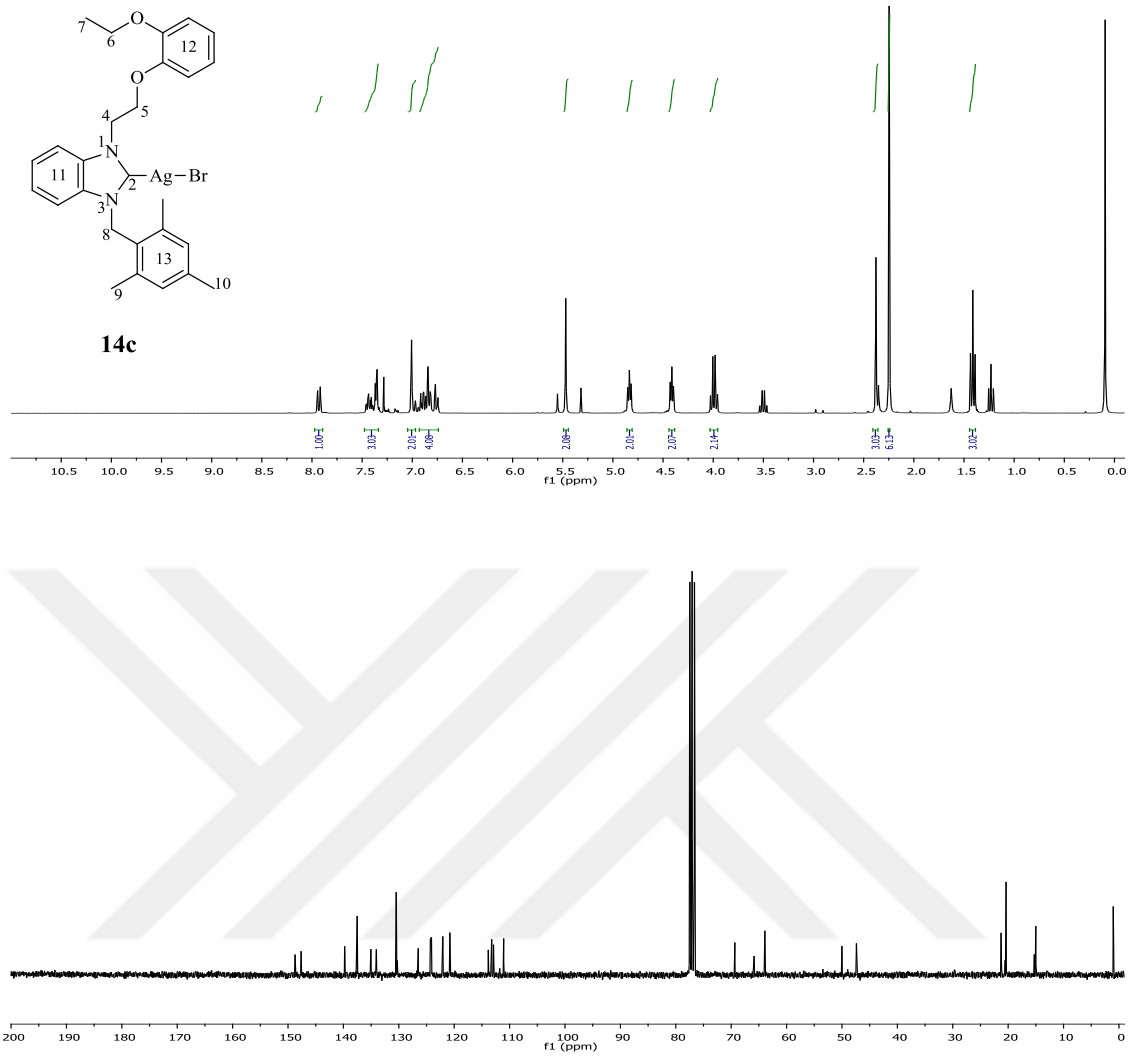
Şekil 3.77 14b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.73 14b Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.8	-
4	4.93 (t, 2H)	69.3	4.9
5	4.48 (t, 2H)	63.9	4.8
6	3.97 (q, 2H)	49.4	7.0
7	1.37 (t, 3H)	15.0	7.0
8	5.61 (s, 2H)	53.1	-
9	-	34.6	-
10	1.28 (s, 9H)	31.2	-
11,12,13	6.77-6.94 ve 7.24-7.42 (m, 11H), 7.91 (d, 1H)	111.7, 112.9, 113.1, 113.9, 120.8, 122.0, 124.0, 126.0, 127.1, 132.0, 133.6, 135.1, 147.7, 148.8, 151.5	- - 7.7

14b Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.77), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.37 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.97 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.48 ppm'de triplet (*J* = 4.8 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.93 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen hidrojenleri δ = 5.61 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 metil hidrojenleri δ = 1.28 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-6.94 ve 7.24-7.42 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.91 ppm'de dublet (*J* = 7.7 Hz) olarak gözlenmektedir.

14b Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.77), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 190.8 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 = 49.4 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 = 69.3 ppm'de sinyal vermektedir. 4-(*ter*)-Bütilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 metilen karbonu δ = 53.1 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 metil karbonları ise sırasıyla δ = 34.6 ve 31.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ = 111.7, 112.9, 113.1, 113.9, 120.8, 122.0, 124.0, 126.0, 127.1, 132.0, 133.6, 135.1, 147.7, 148.8, 151.5 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



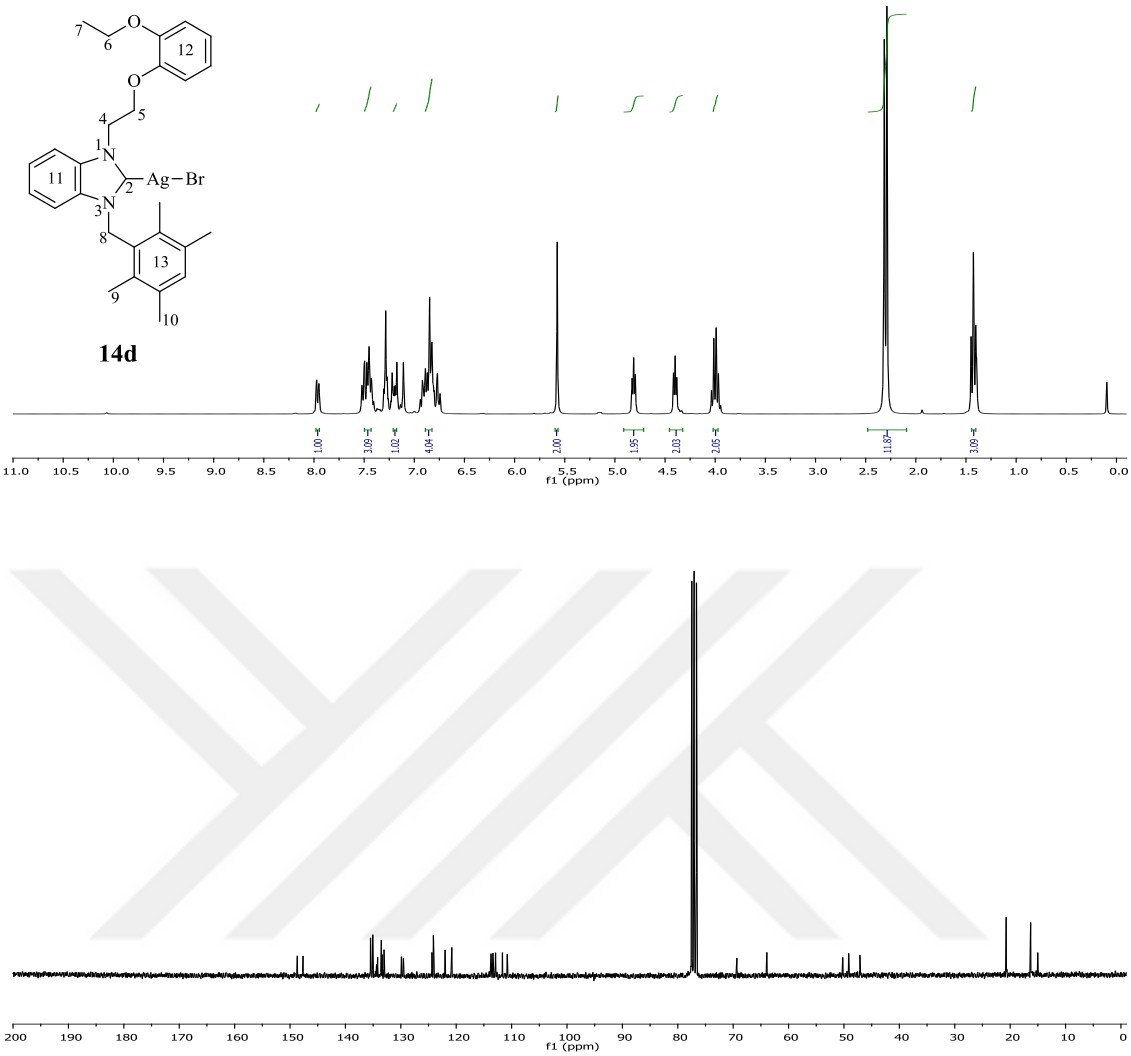
Şekil 3.78 14c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.74 14c Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	-	-
4	4.84 (t, 2H)	69.3	4.9
5	4.41 (t, 2H)	63.9	4.9
6	3.99 (q, 2H)	47.4	7.0
7	1.41 (t, 3H)	15.0	7.0
8	5.47 (s, 2H)	50.0	-
9,10	2.25 ve 2.38 (s, 9H)	20.4, 21.3	-
11,12,13	6.74-6.94 ve 7.33-7.46	111.1, 112.9, 113.2, 113.9,	-
	(m, 7H), 7.01 (s, 2H),	120.8, 122.1, 124.1, 124.3,	-
	7.93 (d, 1H)	126.5, 130.5, 135.0, 137.5,	7.9
		139.8, 147.6, 148.7	

14c Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.78), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.41 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.99 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.41 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.84 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 metilen hidrojenleri δ = 5.47 ppm'de singlet olarak $NCH_2C_6H_2(C\mathbf{H}_3)_3$-2,4,6 metil hidrojenleri sırasıyla δ = 2.25 ve 2.38 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_2(CH_3)_3$-2,4,6 aromatik hidrojenler ise δ = 6.74-6.94 ve 7.33-7.46 ppm aralığında multiplet, δ = 7.01 ppm'de singlet ve δ = 7.93 ppm'de dublet (*J* = 7.9 Hz) olarak gözlenmektedir.

14c Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.78), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunda sinyal gözlenmemektedir. 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 = 47.4 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 = 69.3 ppm'de sinyal vermektedir. 2,4,6-Trimetilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 metilen karbonu δ = 50.0 ppm'de, $NCH_2C_6H_2(\mathbf{C}H_3)_3$-2,4,6 metil karbonları ise sırasıyla δ = 20.4 ve 21.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 karbonları δ = 111.1, 112.9, 113.2, 113.9, 120.8, 122.1, 124.1, 124.3, 126.5, 130.5, 135.0, 137.5, 139.8, 147.6, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



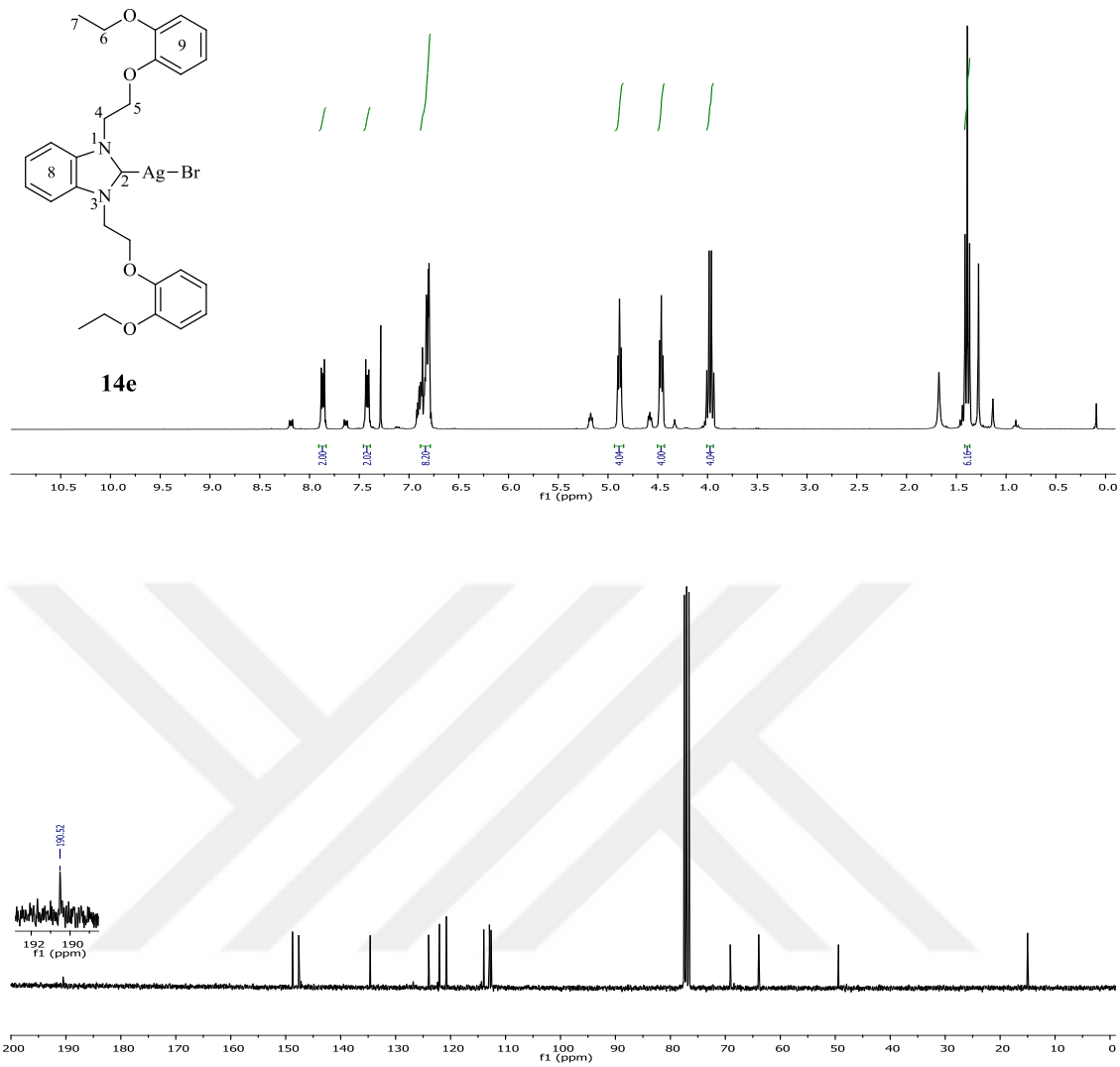
Şekil 3.79 14d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.75 14d Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	-	-
4	4.81 (t, 2H)	69.3	4.7
5	4.40 (t, 2H)	63.9	4.9
6	4.00 (q, 2H)	47.1	6.9
7	1.43 (t, 3H)	15.0	7.0
8	5.58 (s, 2H)	50.2	-
9,10	2.29 ve 2.31 (s, 12H)	16.3, 20.7	-
11,12,13	6.74-6.94, 7.11-7.22 ve 7.41-7.52 (m, 8H), 7.96 (d, 1H)	110.8, 111.6, 112.9, 113.3, 113.7, 120.8, 122.0, 124.1, 124.4, 129.9, 133.0, 133.3, 133.5, 133.6, 134.2, 135.0, 147.6, 148.7	- - 6.8

14d Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.79), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.43 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.0 ppm'de kuartet (*J* = 6.9 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.40 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.81 ppm'de triplet (*J* = 4.7 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H$ $(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen hidrojenleri δ = 5.58 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 metil hidrojenleri sırasıyla δ = 2.29 ve 2.31 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}(CH_3)_4$-2,3,5,6 aromatik hidrojenler ise δ = 6.74-6.94, 7.11-7.22 ve 7.41-7.52 ppm aralığında multiplet, δ = 7.96 ppm'de dublet (*J* = 6.8 Hz) olarak gözlenmektedir.

14d Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.79), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunda sinyal gözlenmemektedir. 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 = 47.1 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 = 69.3 ppm'de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-Tetrametilbenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 metilen karbonu δ = 50.2 ppm'de, $NCH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6 metil karbonları ise sırasıyla δ = 16.3 ve 20.7 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 = 110.8, 111.6, 112.9, 113.3, 113.7, 120.8, 122.0, 124.1, 124.4, 129.9, 133.0, 133.3, 133.5, 133.6, 134.2, 135.0, 147.6, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



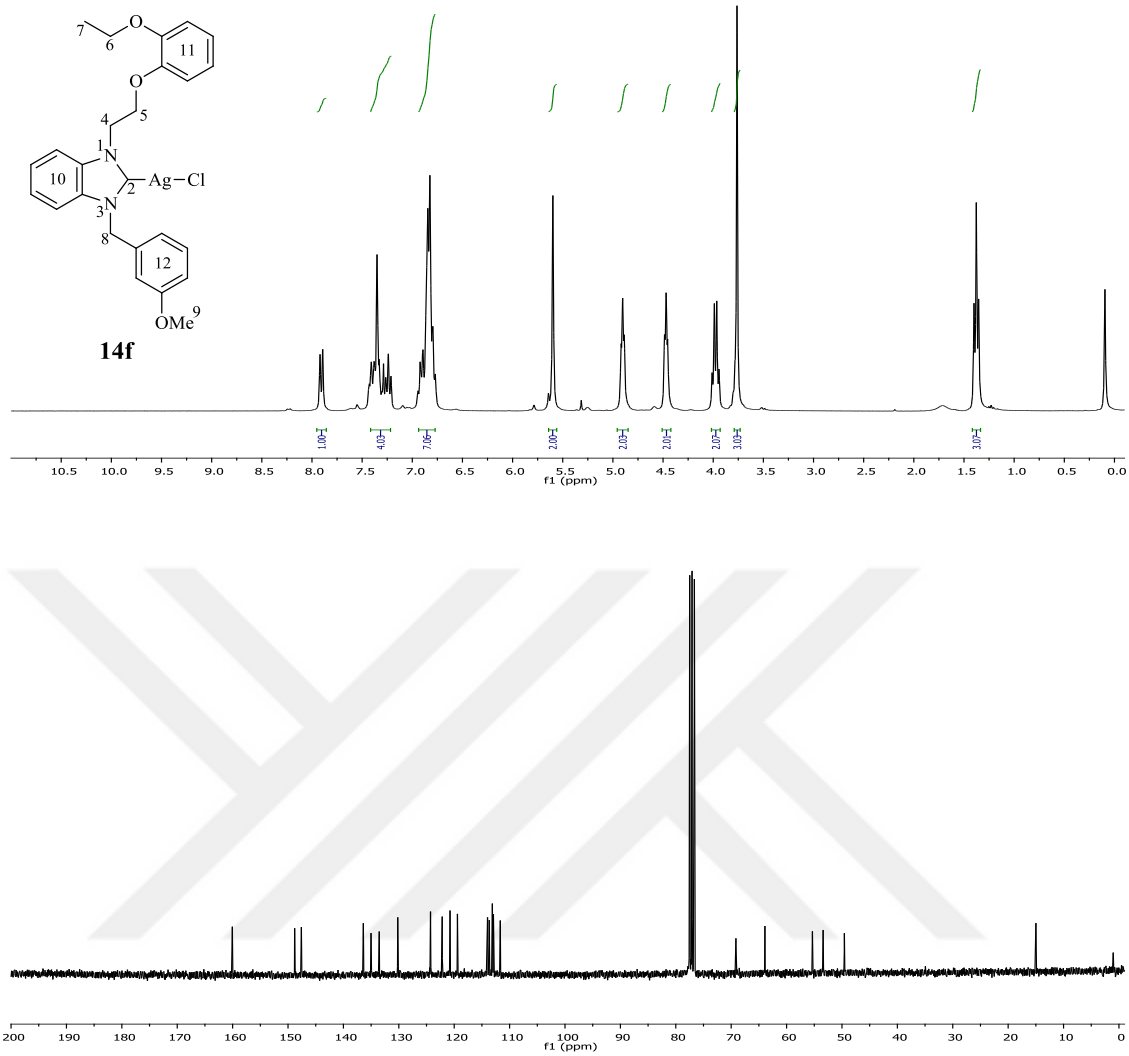
Şekil 3.80 14e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.76 14e Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.5	-
4	4.88 (t, 4H)	69.1	4.9
5	4.46 (t, 4H)	63.9	4.9
6	3.97 (q, 4H)	49.4	7.0
7	1.39 (t, 6H)	15.0	7.0
8,9	6.77-6.92 (m, 8H), 7.42 ve 7.87 (dd, 4H)	112.6, 112.9, 114.0, 120.8,122.0, 124.0, 134.6, 147.6, 148.8	- 6.2, 3.1

14e Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.80), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.39 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.97 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.46 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.88 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-6.92 ppm aralığında multiplet, δ = 7.42 ve 7.87 ppm'de dublet (*J* = 6.2 ve 3.1 Hz) olarak gözlenmektedir.

14e Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.80), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 190.5 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 = 49.4 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 = 69.1 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 = 112.6, 112.9, 114.0, 120.8,122.0, 124.0, 134.6, 147.6, 148.8 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



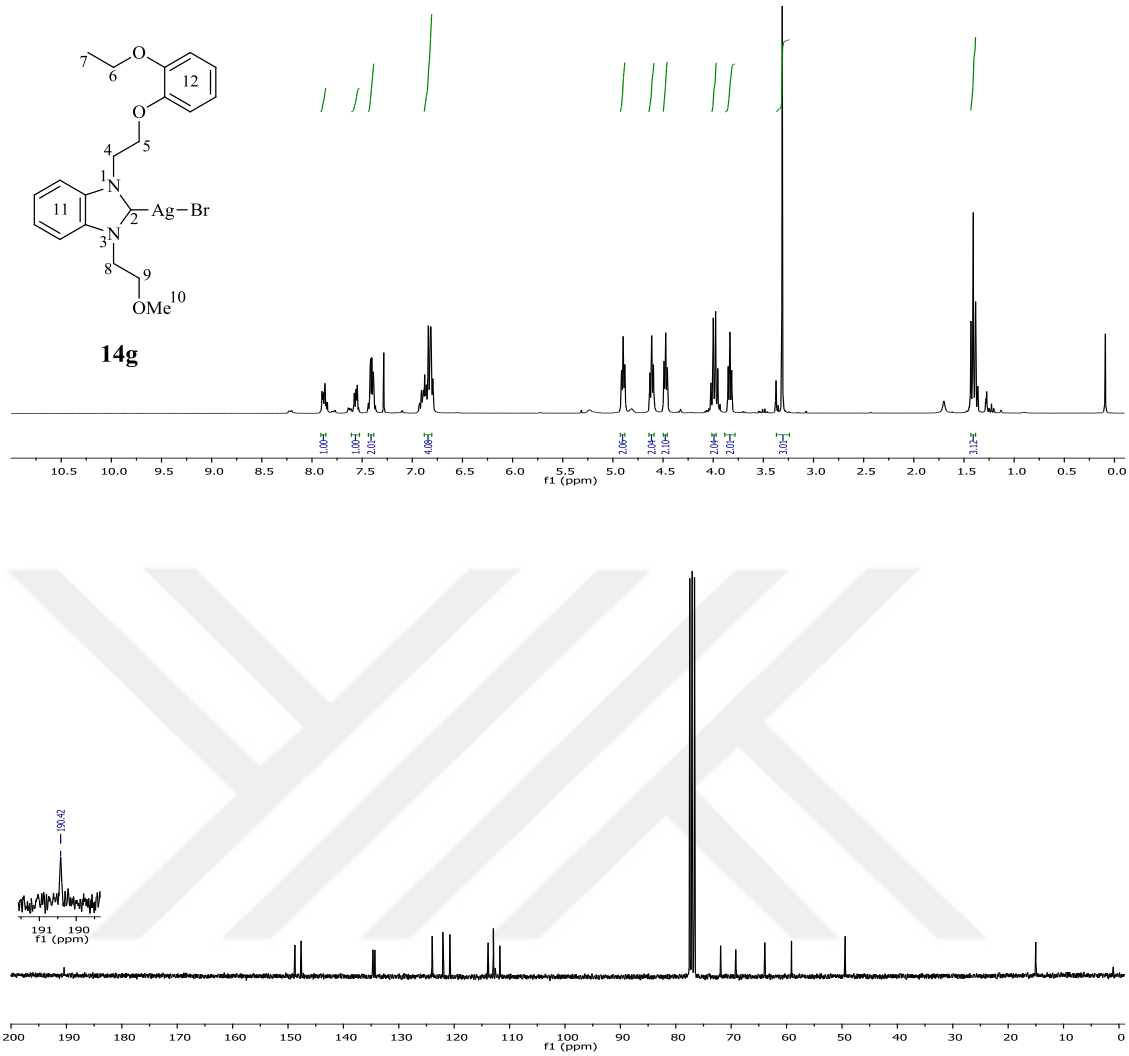
Şekil 3.81 14f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.77 14f Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	-	-
4	4.90 (t, 2H)	69.1	4.6
5	4.47 (t, 2H)	63.9	4.6
6	3.98 (q, 2H)	49.6	6.9
7	1.38 (t, 3H)	15.0	6.9
8	5.60 (s, 2H)	53.4	-
9	3.76 (s, 3H)	55.3	-
10,11,12	6.71-6.92 ve 7.21-7.43 (m, 11H), 7.91 (d, 1H)	111.7, 112.9, 113.1, 113.2, 113.7, 114.0, 119.4, 120.8, 122.2, 124.3, 130.2, 133.5, 135.0, 136.4, 147.6, 148.8, 160.1	- - 8.0

14f Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.81), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.38 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* = 6.9 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.47 ppm'de triplet (*J* = 4.6 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.90 ppm'de triplet (*J* = 4.6 Hz) olarak sinyal vermektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen hidrojenleri δ = 5.60 ppm'de singlet olarak, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metoksi hidrojenleri δ = 3.79 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$, $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(OCH_3)$-3 aromatik hidrojenler ise δ = 6.71-6.92 ve 7.21-7.43 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.91 ppm'de dublet (*J* = 8.0 Hz) olarak gözlenmektedir.

14f Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.81), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{karben}$ karbonunda sinyal gözlenmemektedir. 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 = 49.6 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 = 69.1 ppm'de sinyal vermektedir. 3-Metoksibenzil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(OCH_3)$-3 metilen karbonu δ = 53.4 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(OC\mathbf{H}_3)$-3 metil karbonları ise sırasıyla δ = 55.3 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 ve $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(OCH_3)$-3 karbonları δ = 111.7, 112.9, 113.1, 113.2, 113.7, 114.0, 119.4, 120.8, 122.2, 124.3, 130.2, 133.5, 135.0, 136.4, 147.6, 148.8, 160.1 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



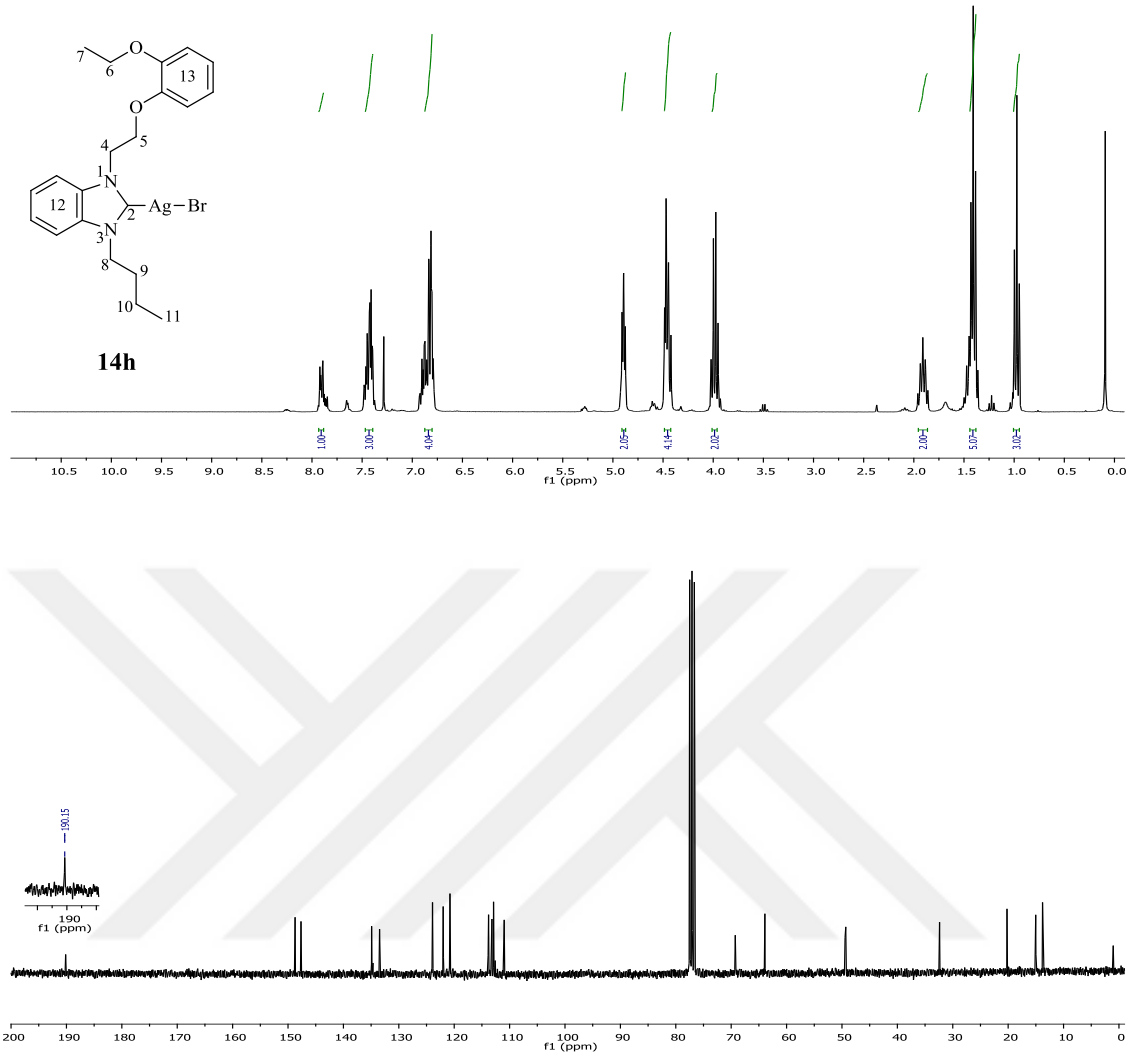
Şekil 3.82 14g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.78 14g Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.4	-
4	4.90 (t, 2H)	69.2	4.9
5	4.47 (t, 2H)	63.9	4.9
6	3.99 (q, 2H)	49.4	6.8
7	1.41 (t, 3H)	15.0	6.9
8	4.61 (t, 2H)	71.9	5.2
9	3.83 (t, 2H)	59.1	5.2
10	3.31 (s, 3H)	49.2	-
11,12	6.79-6.93, 7.37-7.44 ve	111.8, 112.9, 113.0, 113.9,	-
	7.55-7.58 (m, 7H),	120.8, 122.1, 123.9, 124.0,	-
	7.89 (d, 1H)	134.3, 134.7, 147.6, 148.8	9.2

14g Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.82), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.41 ppm'de triplet (*J* = 6.9 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.99 ppm'de kuartet (*J* = 6.8 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.47 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.90 ppm'de triplet (*J* = 4.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OCH_3$ hidrojenleri sırasıyla δ = 4.61 ve 3.83 ppm'de triplet (*J* = 5.2 Hz) olarak, $NCH_2CH_2OC\mathbf{H}_3$ metoksi hidrojenleri δ = 3.31 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.79-6.93, 7.37-7.44 ve 7.55-7.58 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.89 ppm'de dublet (*J* = 9.2 Hz) olarak gözlenmektedir.

14g Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.82), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ= 190.4 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 = 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 49.4 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 = 69.2 ppm'de sinyal vermektedir. 2-Metoksietil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2OCH_3$ karbonlar sırasıyla δ = 71.9 ve 59.1 ppm'de, $NCH_2CH_2O\mathbf{C}H_3$ metoksi karbonu ise δ = 49.2 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ = 111.8, 112.9, 113.0, 113.9, 120.8, 122.1, 123.9, 124.0, 134.3, 134.7, 147.6, 148.8 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].



Şekil 3.83 14h Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları.

Çizelge 3.79 14h Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR verileri.

Konum	^{1}H NMR (δ ppm)	^{13}C NMR (δ ppm)	*J* (Hz)
2	-	190.2	-
4	4.89 (t, 2H)	69.3	4.7
5	4.47 (t, 2H)	63.9	4.5
6	3.98 (q, 2H)	49.3	7.0
7	1.40 (t, 3H)	15.0	7.0
8	4.45 (t, 2H)	49.4	7.4
9	1.91 (p, 2H)	32.4	7.7
10	1.43 (h, 2H)	20.2	7.4
11	0.97 (t, 3H)	13.8	7.3
12,13	6.77-6.93 ve 7.39-7.48	111.0, 112.9, 113.2, 113.8,	-
	(m, 7H),	120.8, 122.0, 123.9, 124.0,	-
	7.91 (d, 1H)	133.5, 134.9, 147.7, 148.7	8.9

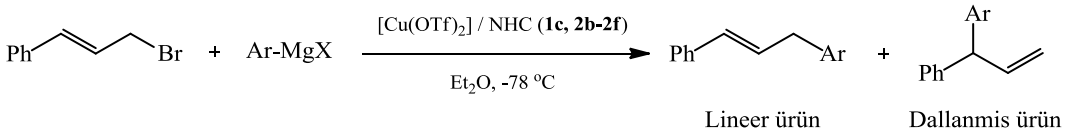
14h Kompleksinin ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.83), 2-(2-etoksi)fenoksietil grubuna ait $NCH_2CH_2OC_6H_4(OCH_2C\mathbf{H}_3)$-2 hidrojenleri δ = 1.40 ppm'de triplet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2CH_2OC_6H_4(OC\mathbf{H}_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 3.98 ppm'de kuartet (*J* = 7.0 Hz), $NCH_2C\mathbf{H}_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri δ = 4.47 ppm'de triplet (*J* = 4.7 Hz) ve $NC\mathbf{H}_2CH_2OC_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 hidrojenleri ise δ = 4.89 ppm'de triplet (*J* = 4.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_3$ hidrojenleri sırasıyla δ = 4.45 ppm'de triplet (*J* = 7.4 Hz), δ = 1.91 ppm'de pentet (*J* = 7.4 Hz), δ = 1.43 ppm'de hektet (*J* = 7.4 Hz), δ = 0.97 ppm'de triplet (*J* = 7.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik halkalara ait $NC_6\mathbf{H}_4N$ ve $NCH_2CH_2OC_6\mathbf{H}_4(OCH_2CH_3)$-2 aromatik hidrojenler ise δ = 6.77-6.93 ve 7.39-7.48 ppm aralığında multiplet ve δ = 7.91 ppm'de dublet (*J* = 8.9 Hz) olarak gözlenmektedir.

14h Kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.83), gümüşe bağlı olduğu $^{2}\mathbf{C}_{\boldsymbol{karben}}$ karbonunun δ = 190.2 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 = 15.0 ppm'de, $NCH_2CH_2OC_6H_4(O\mathbf{C}H_2CH_3)$-2 karbonu δ = 49.3 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 = 69.3 ppm'de sinyal vermektedir. *n*-Bütil grubuna ait $N\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_3$ karbonlar sırasıyla δ = 49.4, 32.4, 20.2 ve 13.8 ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkalara ait $N\mathbf{C}_6H_4N$ ve $NCH_2CH_2O\mathbf{C}_6H_4(OCH_2CH_3)$-2 karbonları δ = 111.0, 112.9, 113.2, 113.8, 120.8, 122.0, 123.9, 124.0, 133.5, 134.9, 147.7, 148.7 ppm'de sinyal vermektedir. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [127].

3.3 Sentezlenen metal-NHC komplekslerinin katalitik ve medikal uygulamaları

Bakır ve palladyum komplekslerinin katalitik özellikleri test edilmiştir. Gümüş komplekslerinin ise farklı mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir.

3.3.1 Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktivitesi



Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları ve $[Cu(OTf)_2]$ bileşiğinin *in situ* koşullardaki etkileşiminden hazırlanan Cu-NHC kompleksleri, sinnamil bromür ve Grignard bileşiklerinin allilik sübstitüsyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. $[Cu(OTf)_2]$ (1 mol%), NHC ligandı (1 mol%) ve 2 mL Et_2O argon gazı altında 15 mL'lik bir schlenke eklendi ve karışım buz banyosu sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Ardından Grignard bileşiği (0.39 mmol) ilave edildi ve schlenk kuru buz banyosu sıcaklığına (-78 ^oC) getirildi. Sinnamil bromür (0.32 mmol), 1 mL Et_2O'da çözülüp hızlı bir şekilde tepkime ortamına ilave edildi ve tepkime kuru buz banyosu sıcaklığına 1 saat devam ettirildi. Tepkime sonunda karışıma 1M HCl çözeltisi ilave edilmiş ve sulu faz Et_2O ile ekstrakte edildi (2 x 2 mL). Birleştirilen organik fazlar doygun $NaHCO_3$ ve doygun NaCl ile yıkandı ve ardından susuz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Süzülen karışım evapore edildi ve kurutuldu. Ürün karakterizasyonu ve lineer/dallanmış ürün oranı ^1H NMR ile belirlendi. Çizelge 3.80'de Grignard bileşiğinin eklenme süresinin lineer/dallanmış ürün oranı üzerindeki etkisi verilmiştir.

Çizelge 3.80 Grignard bileşiğinin eklenme süresinin lineer/dallanmış ürün oranı üzerindeki etkisi[a]

Deney No	NHC	Grignard bileşiğinin eklenme süresi	Dönüşüm[b] (%)	Lineer ürün[b] (%)	Dallanmış ürün[b] (%)
1	**2b**	Yavaş (> 1 saat)	100	68	32
2	**7a**	Yavaş (> 1 saat)	100[c]	70[c]	30[c]
3	**2b**	Yavaş (> 10 dakika)	100	72	28
4	**2b**	Hızlı (< 1 dakika)	100	78	22

[a]Tepkime şartları: $[Cu(OTf)_2]$ (1 mol%), NHC ligandı (1 mol%), sinnamil bromür (0.32 mmol), PhMgBr (0.39 mmol), Et_2O (3 mL), -78 ^oC, 1 saat. [b]Dönüşümler ve lineer/dallanmış ürün oranı ^1H NMR ile belirlenmiştir. [c]Katalizör olarak Cu-NHC kompleksi kullanılmıştır.

Çizelge 3.80 incelendiğinde katalizör olarak Cu-NHC kompleksinin (**7a**) kullanılması veya *in situ* koşullarda NHC (**2b**) / $Cu(OTf)_2$ katalitik sisteminin kullanılmasının dönüşüm ve ürün oranları üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.80, deney no: 1 ve 2). Grignard bileşiğinin eklenme süresinin lineer/dallanmış ürün oranı üzerinde etkili olup olmadığı da incelenmiş ve Grignard bileşiği hızlı bir şekilde eklendiğinde lineer ürün oranın arttığı, yavaş bir şekilde eklendiğinde ise lineer ürün oranın azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.80, deney no: 3 ve 4). Bu nedenle lineer ürün oranını yüksek tutmak amacıyla diğer deneylerde Grignard bileşiği hızlı bir şekilde eklenmiştir. Çizelge 3.81'de nükleofil olarak PhMgBr kullanıldığında NHC ligandlarının aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.81 Nükleofil olarak PhMgBr kullanıldığında NHC ligandlarının aktivitesi[a]

Deney No	NHC	Dönüşüm[b] (%)	Lineer ürün[b] (%)	Dallanmış ürün[b] (%)
1	**1c**	100	84	16
2	**2b**	100	22	78
3	**2c**	100	78	22
4	**2d**	100	69	31
5	**2e**	100	53	47
6	**2f**	100	80	20

[a]Tepkime şartları: $[Cu(OTf)_2]$ (1 mol%), NHC ligandı (1 mol%), sinnamil bromür (0.32 mmol), PhMgBr (0.39 mmol), Et_2O (3 mL), -78 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler ve lineer/dallanmış ürün oranı ^1H NMR ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.81 incelendiğinde dallanmış ürün oranının kullanılan ligandlar açısından **2c** < **2d** < **2e** < **2b** sıralamasına göre arttığı gözlenmektedir (Çizelge 3.81, deney no: 2-5). Bu durum NHC ligandının sterik olarak hacimli olmasının dallanmış ürün oranının artması üzerinde olumlu bir etki yaptığını göstermektedir. **2d** ligandı, imidazol halkasının azot atomunda benzer grupları taşıyan **1c** ve **2f** ligandları ile karşılaştırıldığında sterik olarak daha küçük hacimli kaliks[4]aren ve fenil gruplarının, dallanmış ürün oranını üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir (Çizelge 3.81, deney no: 1 ve 6). Yapılan katalitik denemelerde **2b** ligandı varlığında dallanmış ürün oranının en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Seçiciliğin Grignard bileşiklerinin doğasına bağlı olup olmadığını anlamak için denemeler farklı Grignard bileşikleri kullanılarak da yapılmıştır. Çizelge 3.82'de **2b** ligandı varlığında sinnamil bromürün farklı Grignard bileşikleri ile bakır katalizli allilik alkilasyonu verilmiştir.

Çizelge 3.82 Sinnamil bromürün farklı Grignard bileşikleri ile **2b** ligandı varlığında bakır katalizli allilik alkilasyonu[a]

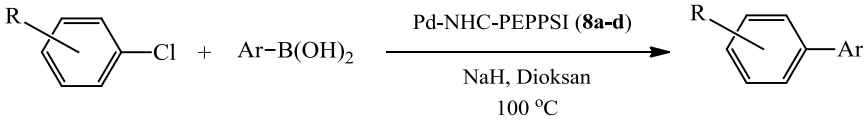
Deney No	NHC	Grignard bileşiği	Dönüşüm[b] (%)	Lineer ürün[b] (%)	Dallanmış ürün[b] (%)
1	**2b**	PhMgBr	100	22	78
2	**2b**	*p*-Cl-(C_6H_4)MgBr	94	48	52
3	**2b**	*p*-F-(C_6H_4)MgBr	100	38	62
4	**2b**	*o*-Me-(C_6H_4)MgCl	2	-	100

[a]Tepkime şartları: [$Cu(OTf)_2$] (1 mol%), **2b** ligandı (1 mol%), sinnamil bromür (0.32 mmol), ArMgX (0.39 mmol), Et_2O (3 mL), -78 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler ve lineer/dallanmış ürün oranı ^{1}H NMR ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.82 incelendiğinde Grignard bileşiklerinin doğasının, dönüşüm ve lineer/dallanmış ürün oranı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. *p*-Sübstitüye Grignard bileşiklerinde lineer/dallanmış ürün oranı birbirine yakınken (Çizelge 3.82, deney no: 2 ve 3), *o*-sübstitüye Grignard bileşiği çok düşük dönüşüm yüzdesine sahip olmasına karşın seçici olarak dallanmış ürün vermektedir (Çizelge 3.82, deney no: 4).

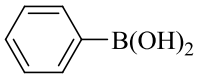
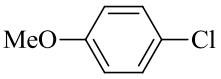
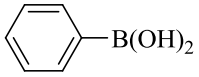
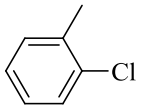
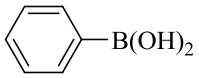
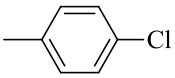
Sonuç olarak, resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda $Cu(OTf)_2$'den hazırlanan Cu-NHC komplekslerinin, sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile allilik alkilasyonunda aktif katalizörler olduğu gözlenmiştir.

3.3.2 Resorsin[4]aren ve Kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri



Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri, aril boronik asit türevlerinin aril klorürler ile Suzuki-Miyaura eşleşmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (**8a-d**) ($2{,}5.10^{-4}$ mmol, 1 mol%), aril klorür (0,25 mmol), aril boronik asit (0,37 mmol), NaH (%60 oranında mineral yağ içinde, 0,015 g, 0,37 mmol) ve dioksan (0,75 mL) eklendi. Karışım 100 °C'de 1 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan karışım filtreden süzüldü ve iç referans olarak dekan (0,025 mL) eklendi. Dönüşüm yüzdeleri GC ile belirlendi. Çizelge 3.83'de **8a-d** komplekslerinin farklı aril klorürler üzerindeki aktivitesi karşılaştırılmıştır.

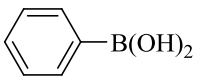
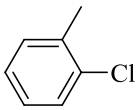
Çizelge 3.83 Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin katalitik aktivitelerinin karşılaştırılması[a]

Deney No	Pd-NHC-PEPPSI	$ArB(OH)_2$	Ar'Cl	Dönüşüm[b,c] (%)
1	**8a**			3
2	**8b**			6
3	**8c**			47
4	**8d**			42
5	**8a**			1
6	**8b**			8
7	**8c**			41
8	**8d**			34
9	**8a**			4
10	**8b**			10
11	**8c**			50
12	**8d**			39

[a]Tepkime şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**8a-d**) ($2{,}5.10^{-4}$ mmol, 0,1 mol%), ArCl (0.25 mmol), $PhB(OH)_2$ (0,37 mmol), NaH (%60 oranında mineral yağ içinde, 0,015 g, 0,37 mmol), dioksan (0,75 mL), 100 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler GC ile belirlenmiştir. [c]İç referans olarak dekan (0,025 mL) kullanılmıştır.

Çizelge 3.83 incelendiğinde, verilen tepkime koşulları altında en aktif katalizörün **8c** kompleksi olduğu anlaşılmaktadır, **8a** kompleksi ise hiçbir denemede yüksek aktivite gösterememiştir (Çizelge 3.83, deney no: 1-12). Bu nedenle **8c** kompleksi referans katalizör olarak belirlenmiş, katalizör oranı 10 kat arttırılarak tepkime süresinin ve sıcaklığın tepkimeye etkisi araştırılmıştır. Yapılan denemeler Çizelge 3.84'de verilmiştir.

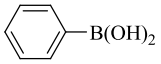
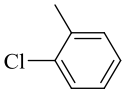
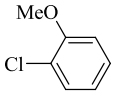
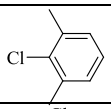
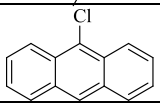
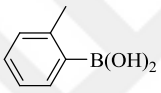
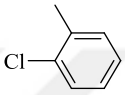
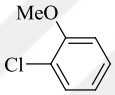
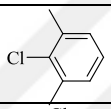
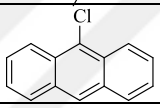
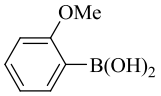
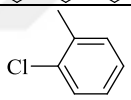
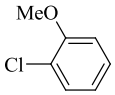
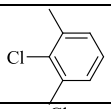
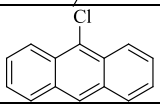
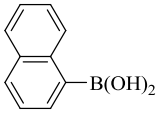
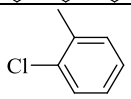
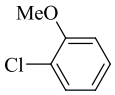
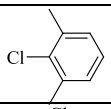
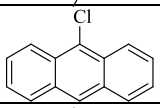
Çizelge 3.84 Tepkime süresinin ve sıcaklığın dönüşüm oranı üzerindeki etkisi[a]

Deney No	$ArB(OH)_2$	Ar'Cl	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	Dönüşüm[b,c] (%)
1			100	1	99
2			75	1	85
3			50	5	72
4			25	16	5

[a]Tepkime şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**8c**) ($2{,}5.10^{-3}$ mmol, 1 mol%), ArCl (0.25 mmol), $PhB(OH)_2$ (0,37 mmol), NaH (%60 oranında mineral yağ içinde, 0,015 g, 0,37 mmol), dioksan (0,75 mL). [b]Dönüşümler GC ile belirlenmiştir. [c]İç referans olarak dekan (0,025 mL) kullanılmıştır.

Çizelge 3.84 incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda tepkime süresi uzun tutulsa bile düşük dönüşümlerin gerçekleştiği görülmektedir (Çizelge 3.84, deney no: 3 ve 4). 100 °C ve 75 °C'deki dönüşüm oranları arasında çok büyük bir fark olmadığı görülmektedir. (Çizelge 3.84, deney no: 1 ve 2). Bu nedenle, tepkime için optimum koşullar 75 °C ve 1 saat olarak belirlenmiş ve diğer deneyler bu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.85'de sterik olarak hacimli aril boronik asit türevleri ve aril klorürler ile yapılan çalışmalar verilmiştir.

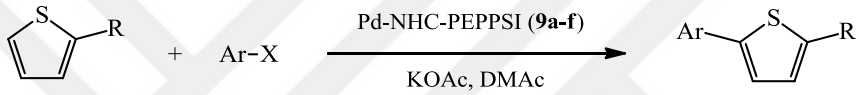
Çizelge 3.85 8c Katalizörünün Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktivitesi[a]

Deney No	$ArB(OH)_2$	Ar'Cl	Zaman (saat)	Dönüşüm[b,c] (%)
1			1	85
2			1	74
3			5	79
4			3	97
5			8	77
6			8	75
7			16	68
8			8	40
9			8	100
10			8	60
11			16	29
12			8	90
13			5	77
14			5	81
15			8	51
16			5	79

[a]Tepkime şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**8c**) ($2{,}5.10^{-4}$ mmol, 1 mol%), ArCl (0.25 mmol), $ArB(OH)_2$ (0,37 mmol), NaH (%60 oranında mineral yağ içinde, 0,015 g, 0,37 mmol), dioksan (0,75 mL), 75 °C. [b]Dönüşümler GC ile belirlenmiştir. [c]İç referans olarak dekan (0,025 mL) kullanılmıştır.

Çizelge 3.85 incelendiğinde resorsin[4]aren sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI (**8c**) kompleksinin aril boronik asit türevleri ve aril klorürler arasındaki Suzuki-Miyaura eşleşmesi için aktif bir katalizör olduğu görülmektedir. Fenil boronik asit ile yapılan katalitik çalışmalarda 2-metilfenilklorür ve 2-metoksifenilklorür ile 1 saatte eşleşme ürünü elde edilirken (Çizelge 3.85, deney no: 1 ve 2), sterik olarak hacimli aril klorürler kullanıldığında tepkime süresinin uzatılması gerekmektedir (Çizelge 3.85, deney no: 3 ve 4). Sterik olarak hacimli aril boronik asit türevleri kullanıldığında ise aril klorürün sterik hacmine bağlı olarak tepkime süresinin uzatılması gerektiği yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır (Çizelge 3.85, deney no: 5-16).

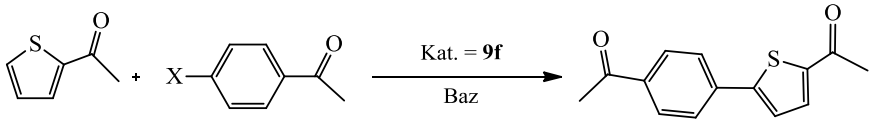
3.3.3 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI komplekslerinin 2-sübstitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-NHC-PEPPSI kompleksleri, 2-substitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla **9f** kompleksi referans katalizör olarak, 2-asetiltiyofen referans heteroaromatik bileşik olarak, 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ise refarans aril halojenürler olarak seçilmiş ve tepkime çeşitli koşullar altında denenmiştir. Argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-NHC-PEPPSI kompleksi (**9f**) (1 mol%), baz (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), 2-asetiltiyofen (2,0 mmol) ve çözücü (2 mL) eklendi. Karışım farklı sıcaklıklarda 2 ile 25 saat arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et_2O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

Çizelge 3.86'da farklı koşullar altında **9f** kompleksinin 2-asetiltiyofenin direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.86 2-Asetiltiyofenin 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi[a].



X = Br, Cl

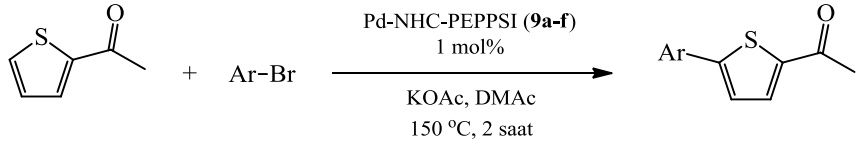
Deney No	[9f] (mol %)	X	Çözücü	Baz	Zaman (saat)	Sıcaklık (ºC)	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1	1	Br	DMAc	NaOAc	2	120	61	54
2	1	Br	DMF	NaOAc	2	120	34	30
3	1	Br	Toluen	NaOAc	2	120	47	41
4	1	Br	DMAc	K_2CO_3	2	120	31	22
5	1	Br	DMF	K_2CO_3	2	120	19	11
6	1	Br	Toluen	K_2CO_3	2	120	24	18
7	1	Br	DMAc	KOAc	2	120	86	71
8	1	Br	DMF	KOAc	2	120	46	37
9	1	Br	Toluen	KOAc	2	120	58	49
10	1	Br	DMAc	KOAc	2	130	91	84
11	1	Br	DMAc	KOAc	2	150	100	91
12	0,5	Br	DMAc	KOAc	2	150	81	78
13	1	Br	DMAc	KOAc	1	150	84	78
14	1	Cl	DMAc	KOAc	2	150	14	8
15	1	Cl	DMAc	KOAc	5	150	24	12
16	1	Cl	DMAc	KOAc	10	150	43	34
17	1	Cl	DMAc	KOAc	15	150	68	58
18	1	Cl	DMAc	KOAc	20	150	87	79
19	1	Cl	DMAc	KOAc	20	120	64	36
20	1	Cl	DMAc	KOAc	20	130	71	51
21	1	Cl	DMAc	KOAc	25	150	90	81

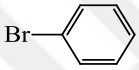
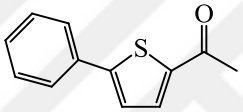
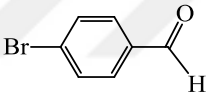
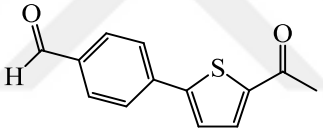
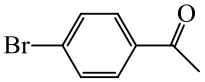
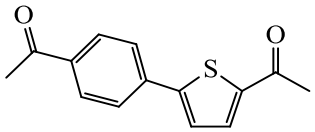
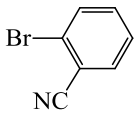
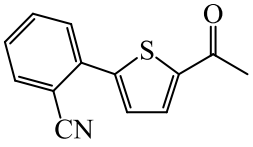
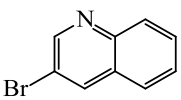
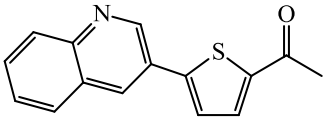
[a]Tepkime Şartları: 2-asetiltiyofen (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), baz (2 mmol), çözücü (2 mL). [b]Dönüşümler aril halojenür esas alınarak GC ve GC-MS ile belirlendi. [c]İzole verim.

Çizelge 3.86 incelendiğinde 4-bromoasetofenon varlığında, 2 saat ve 120 ºC sıcaklık altında, çözücü olarak DMF, tolüen veya DMAc; baz olarak K_2CO_3, NaOAc veya DMAc kullanıldığında en iyi çözücünün DMAc, en iyi bazın ise KOAc olduğu görülmektedir (Çizelge 3.86, deney no: 1-9). Sıcaklığın 120 ºC'den 150 ºC'ye çıkarılması tepkimedeki dönüşüm oranını da arttırmaktadır (Çizelge 3.86, deney no: 10, 11). Katalizör miktarının veya tepkime süresinin azaltılması ise dönüşüm üzerinde olumsuz bir etki yapmaktadır (Çizelge 3.86, deney no: 12, 13). Bu nedenle 4-bromoasetofenon için optimum koşullar 2 saat, 150 ºC olarak belirlenmiştir. 4-Kloroasetofenon için aynı koşullar denendiğinde, dönüşüm oranın düşük kaldığı görülmektedir (Çizelge 3.86, deney no: 14). Tepkime süresi ile doğru orantılı olarak dönüşüm yüzdesinini arttığı gözlenmiştir, fakat 20 saat ile 25 saatteki dönüşüm

yüzdeleri arasında çok büyük bir fark bulunmamaktadır. Aynı zamanda 20 saatte sıcaklığın 150 ºC'den 120 ºC'ye kadar düşürülmesi dönüşüm oranını da azaltmaktadır (Çizelge 3.86, deney no: 15-21). Bu nedenle 4-kloroasetofenon için optimum koşullar 20 saat, 150 ºC olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.87'de 2-asetiltiyofenin, Çizelge 3.88'de ise 2-siyanometiltiyofenin **9a-f** katalizörlüğünde aril bromürler ile direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

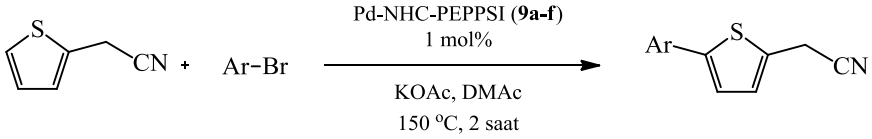
Çizelge 3.87 2-Asetiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

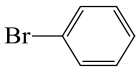
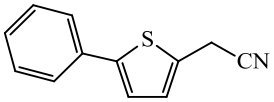
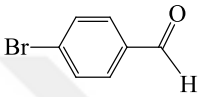
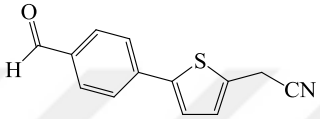
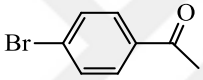
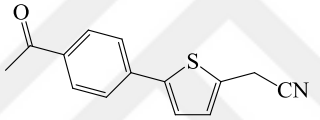
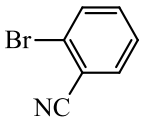
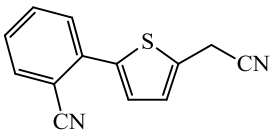
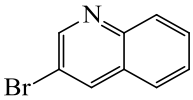
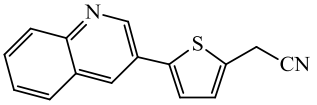


Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**9a**		79	71
2		**9b**		83	75
3		**9c**		90	88
4		**9d**		96	85
5		**9e**		85	80
6		**9f**		90	87
7		**9a**		91	82
8		**9b**		83	79
9		**9c**		100	92
10		**9d**		97	90
11		**9e**		96	84
12		**9f**		100	90
13		**9a**		76	70
14		**9b**		98	88
15		**9c**		93	87
16		**9d**		87	84
17		**9e**		86	81
18		**9f**		100	91
19		**9a**		86	82
20		**9b**		83	74
21		**9c**		100	93
22		**9d**		94	91
23		**9e**		91	83
24		**9f**		100	85
25		**9a**		91	84
26		**9b**		87	81
27		**9c**		98	87
28		**9d**		100	92
29		**9e**		93	88
30		**9f**		98	87

[a]Tepkime Şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**9a-f**) (0.01 mmol), 2-asetiltiyofen (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 2 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.88 2-Siyanometiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

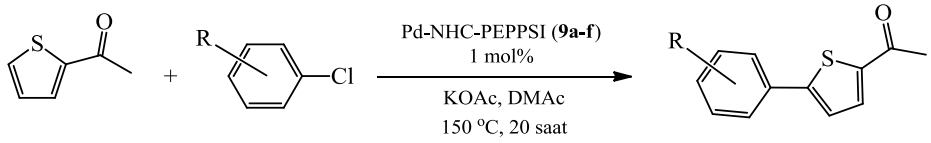


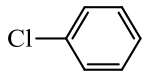
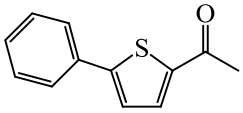
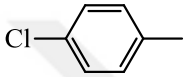
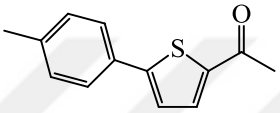
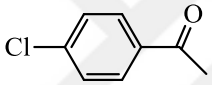
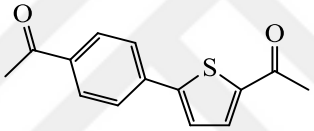
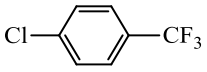
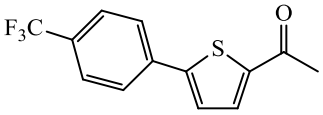
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**9a**		88	84
2		**9b**		78	71
3		**9c**		85	79
4		**9d**		74	69
5		**9e**		89	85
6		**9f**		79	72
7		**9a**		100	91
8		**9b**		90	86
9		**9c**		100	88
10		**9d**		86	80
11		**9e**		90	71
12		**9f**		84	78
13		**9a**		89	81
14		**9b**		88	77
15		**9c**		84	77
16		**9d**		93	87
17		**9e**		97	89
18		**9f**		73	68
19		**9a**		94	89
20		**9b**		76	71
21		**9c**		83	78
22		**9d**		84	79
23		**9e**		81	78
24		**9f**		61	56
25		**9a**		93	86
26		**9b**		87	84
27		**9c**		77	74
28		**9d**		88	82
29		**9e**		84	77
30		**9f**		75	73

[a]Tepkime Şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**9a-f**) (0.01 mmol), 2-siyanometiltiyofen (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 2 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.87 ve Çizelge 3.88 incelendiğinde **9a-f** komplekslerinin 2-asetiltiyofenin ve 2-siyanometiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda aktif katalizörler olduğu, ancak katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görülmektedir. Çizelge 3.89'da 2-asetiltiyofenin, Çizelge 3.90'da ise 2-siyanometiltiyofenin **9a-f** katalizörlüğünde aril klorürler ile direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

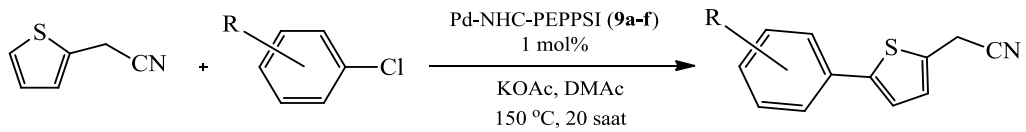
Çizelge 3.89 2-Asetiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

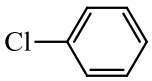
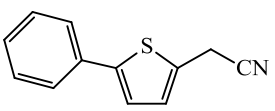


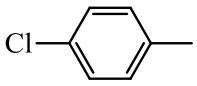
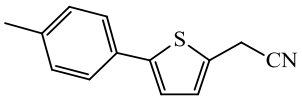
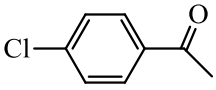
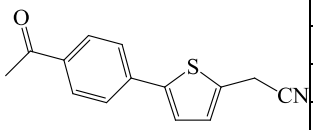
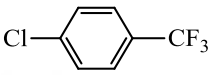
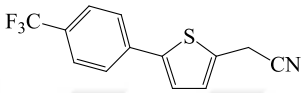
Deney No	Aril klorür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**9a**		87	78
2		**9b**		59	54
3		**9c**		51	44
4		**9d**		63	57
5		**9e**		74	71
6		**9f**		83	76
7		**9a**		71	64
8		**9b**		63	57
9		**9c**		59	51
10		**9d**		68	66
11		**9e**		78	69
12		**9f**		79	61
13		**9a**		78	76
14		**9b**		86	79
15		**9c**		50	41
16		**9d**		76	69
17		**9e**		64	60
18		**9f**		87	79
19		**9a**		80	74
20		**9b**		94	88
21		**9c**		66	61
22		**9d**		88	80
23		**9e**		73	64
24		**9f**		81	72

[a]Tepkime Şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**9a-f**) (0.01 mmol), 2-asetiltiyofen (2 mmol), aril klorür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 20 saat. [b]Dönüşümler aril klorüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim

Çizelge 3.90 2-Siyanometiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu[a].



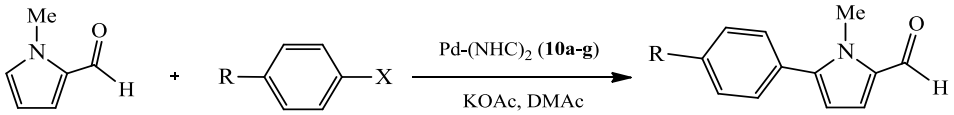
Deney No	Aril klorür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**9a**		73	64
2		**9b**		71	65
3		**9c**		78	74
4		**9d**		71	68
5		**9e**		83	77
6		**9f**		70	68

7		**9a**		62	58
8		**9b**		57	54
9		**9c**		49	44
10		**9d**		67	64
11		**9e**		71	63
12		**9f**		64	59
13		**9a**		85	79
14		**9b**		78	76
15		**9c**		74	70
16		**9d**		88	84
17		**9e**		74	60
18		**9f**		70	61
19		**9a**		69	65
20		**9b**		63	58
21		**9c**		76	72
22		**9d**		75	70
23		**9e**		75	73
24		**9f**		78	74

[a]Tepkime Şartları: Pd-NHC-PEPPSI (**9a-f**) (0.01 mmol), 2-siyanometiltiyofen (2 mmol), aril klorür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 20 saat. [b]Dönüşümler aril klorüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.89 ve Çizelge 3.90 incelendiğinde **9a-f** komplekslerinin 2-asetiltiyofenin ve 2-siyanometiltiyofenin direkt C5-arilasyonunda, 4-klorobenzen ve 4-klorotoluen gibi reaktiviteleri düşük aril klorürler varlığında bile arilasyon ürünü verdiği gözlenmiştir. Yapılan katalitik çalışmalarda **9a-f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmektedir.

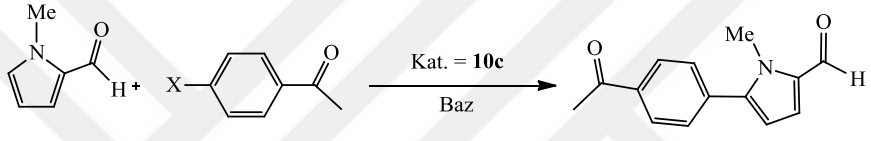
3.3.4 3-Metoksipropil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ kompleksleri, 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla **10c** kompleksi referans katalizör olarak, 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ise referans substrat olarak seçilmiştir. Tiyofen türevlerinin C5-arilasyonunda kullanılan çözücü, baz ve katalizör miktarı iyi sonuç verdiğinden bu tepkimelerde de aynı çözücü, baz ve katalizör miktarı kullanılmıştır. Tepkimedeki diğer optimum koşulları belirlemek amacıyla tepkime süresi ve sıcaklık değerleri ile ön denemeler yapılmıştır. Tepkime için, argon

gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-$(NHC)_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Tepkime, 90 ºC'den 150 ºC'ye kadar değişen sıcaklık değerlerinde ve 1 ile 20 saat arasında değişen tepkime sürelerinde test edildi. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi. Çizelge 3.91'de farklı sıcaklık ve tepkime süreleri altında **10c** kompleksinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.91 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi[a].



X = Br, Cl

Deney No	[10c] (mol %)	X	Çözücü	Baz	Zaman (saat)	Sıcaklık (ºC)	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1	1	Br	DMAc	KOAc	2	150	100	94
2	1	Br	DMAc	KOAc	2	120	100	94
3	1	Br	DMAc	KOAc	2	90	86	73
4	1	Br	DMAc	KOAc	1	120	95	89
5	1	Br	DMAc	KOAc	0,5	120	57	43
6	1	Cl	DMAc	KOAc	1	120	4	-
7	1	Cl	DMAc	KOAc	2	120	11	5
8	1	Cl	DMAc	KOAc	4	120	31	24
9	1	Cl	DMAc	KOAc	8	120	55	45
10	1	Cl	DMAc	KOAc	16	120	87	71
11	1	Cl	DMAc	KOAc	20	120	90	76
12	1	Cl	DMAc	KOAc	24	120	93	79

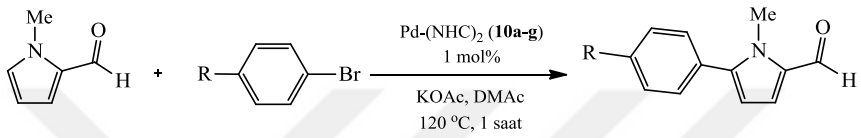
[a]Tepkime Şartları: 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL). [b]Dönüşümler aril halojenür esas alınarak GC ile belirlendi. [c]İzole verim.

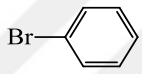
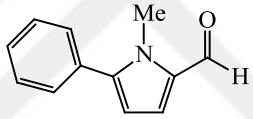
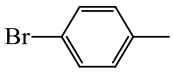
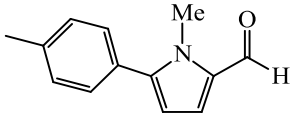
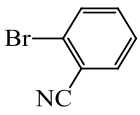
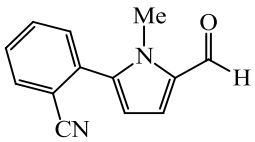
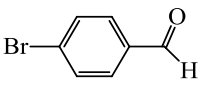
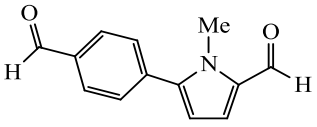
Çizelge 3.91 incelendiğinde 4-bromoasetofenon varlığında, 2 saatte ve 150 ºC ve 120 ºC sıcaklık altında %100 eşleşme ürünü oluşmakta ancak sıcaklık 90 ºC'ye düşürüldüğünde dönüşüm oranı azalmaktadır (Çizelge 3.91, deney no: 1-3). Bu nedenle optimum sıcaklık 120 ºC olarak belirlenmiştir. Tepkime süresi 120 ºC'de 2 saatten 1 saate indirildiğinde dönüşüm oranında fazla bir değişim olmamaktadır, ancak tepkime süresi 0,5 saate indirildiğinde dönüşüm oranında çok büyük bir düşüş gözlenmektedir (Çizelge 3.91, deney no: 4 ve 5). Bu nedenle aril bromürler için optimum tepkime süresi

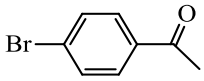
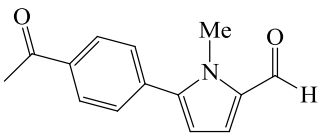
1 saat olarak belirlenmiştir. 4-Kloroasetofenon varlığında, düşük tepkime sürelerinde dönüşüm oranın da düşük kaldığı görülmektedir (Çizelge 3.91, deney no: 6-9). Tepkime 16 saat ile 24 saat arasında denendiğinde bu süreler arasındaki dönüşüm miktarları arasında fazla bir fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.91, deney no: 10-12). Bu nedenle aril klorürler için optimum tepkime süresi 16 saat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.92'de 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril bromürler ile, çizelge 3.93'de ise 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril klorürler ile **10a-g** katalizörlüğündeki direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 3.92 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

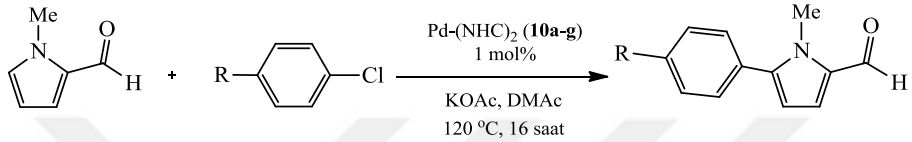


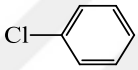
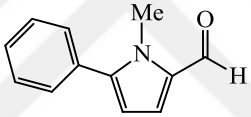
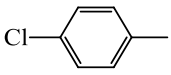
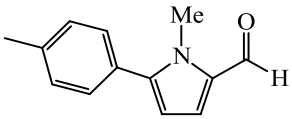
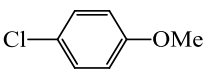
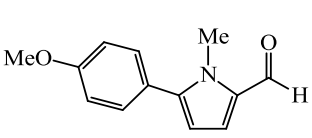
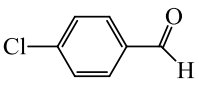
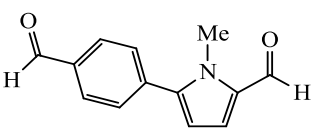
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**10a**		74	59
2		**10b**		71	57
3		**10c**		90	77
4		**10d**		53	41
5		**10e**		88	79
6		**10f**		74	58
7		**10g**		78	64
8		**10a**		83	67
9		**10b**		91	80
10		**10c**		95	82
11		**10d**		68	53
12		**10e**		72	63
13		**10f**		91	79
14		**10g**		78	67
15		**10a**		85	72
16		**10b**		80	69
17		**10c**		97	83
18		**10d**		71	60
19		**10e**		83	68
20		**10f**		89	74
21		**10g**		94	83
22		**10a**		88	73
23		**10b**		97	85
24		**10c**		93	81
25		**10d**		98	85
26		**10e**		84	74
27		**10f**		76	63
28		**10g**		72	58

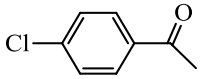
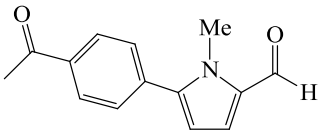
29		**10a**		74	53
30		**10b**		83	69
31		**10c**		95	89
32		**10d**		90	76
33		**10e**		59	42
34		**10f**		68	54
35		**10g**		74	61

[a]Tepkime Şartları: Pd-$(NHC)_2$ (**10a-g**) (0.01 mmol), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.93 1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu[a].



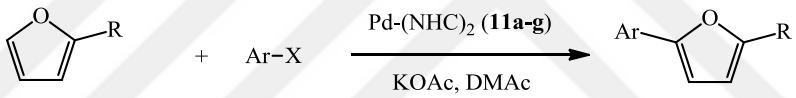
Deney No	Aril klorür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**10a**		68	53
2		**10b**		67	57
3		**10c**		86	75
4		**10d**		65	53
5		**10e**		81	70
6		**10f**		75	61
7		**10g**		79	66
8		**10a**		65	52
9		**10b**		81	69
10		**10c**		89	72
11		**10d**		81	68
12		**10e**		61	47
13		**10f**		74	59
14		**10g**		69	56
15		**10a**		57	45
16		**10b**		62	50
17		**10c**		79	65
18		**10d**		77	65
19		**10e**		49	38
20		**10f**		82	64
21		**10g**		68	53
22		**10a**		64	53
23		**10b**		81	69
24		**10c**		94	86
25		**10d**		84	72
26		**10e**		79	65
27		**10f**		68	57
28		**10g**		57	43

29		**10a**		75	62
30		**10b**		78	65
31		**10c**		87	71
32		**10d**		74	61
33		**10e**		82	71
34		**10f**		79	66
35		**10g**		80	69

[a]Tepkime Şartları: Pd-$(NHC)_2$ (**10a-g**) (0.01 mmol), 1-metilpirol-2-karboksaldehit (2 mmol), aril klorür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 16 saat. [b]Dönüşümler aril klorüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.92 ve Çizelge 3.93 incelendiğinde **10a-g** komplekslerinin 1-metilpirol-2-karboksaldehitin direkt C5-arilasyonunda, aril bromürler ile ve daha az reaktif aril klorürlerle bile yüksek verimlerde arilasyon ürünü verdiği gözlenmiştir. Yapılan katalitik çalışmalarda **10a-g** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmektedir.

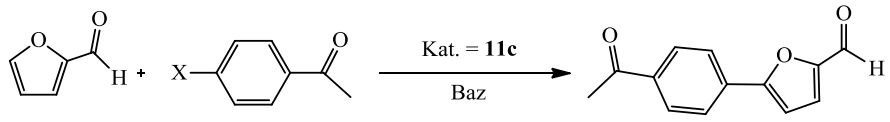
3.3.5 4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



4-Fenoksibütil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri, 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla **11c** kompleksi referans katalizör olarak, 2-furaldehit referans heteroaromatik bileşik olarak, 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ise referans substrat olarak seçilmiştir. Tiyofen türevlerinin C5-arilasyonunda kullanılan çözücü, baz ve katalizör miktarı iyi sonuç verdiğinden bu tepkimelerde de aynı çözücü, baz ve katalizör miktarı kullanılmıştır. Tepkimedeki diğer optimum koşulları belirlemek amacıyla tepkime süresi ve sıcaklık değerleri ile ön denemeler yapılmıştır. Tepkime için, argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-$(NHC)_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), 2-furaldehit (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 120 ^oC'de 2 ile 20 saat arasında değişen sürelerde karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-heksan/Et_2O karışımı (5:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC

ile belirlendi. Çizelge 3.94'de farklı sıcaklık ve tepkime süreleri altında **11c** kompleksinin 2-furaldehitin direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.94 2-Furaldehitin 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi[a].



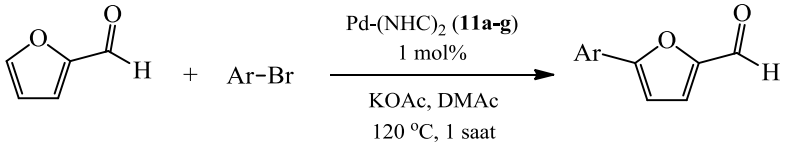
X = Br, Cl

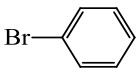
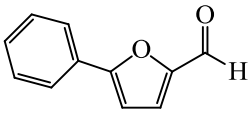
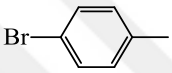
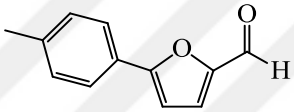
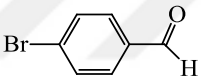
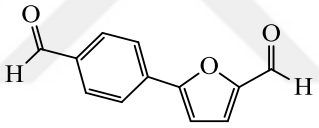
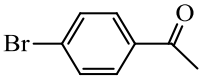
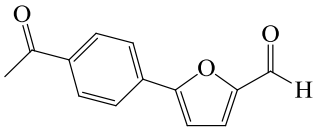
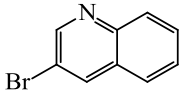
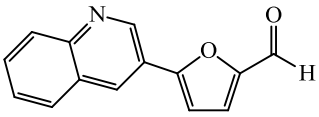
Deney No	[11c] (mol %)	X	Çözücü	Baz	Zaman (saat)	Sıcaklık (ºC)	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1	1	Br	DMAc	KOAc	2	150	100	91
2	1	Br	DMAc	KOAc	2	120	97	87
3	1	Br	DMAc	KOAc	2	90	65	53
4	1	Br	DMAc	KOAc	1	120	94	83
5	1	Br	DMAc	KOAc	0,5	120	43	31
6	1	Cl	DMAc	KOAc	1	120	-	-
7	1	Cl	DMAc	KOAc	2	120	7	-
8	1	Cl	DMAc	KOAc	4	120	25	12
9	1	Cl	DMAc	KOAc	8	120	50	36
10	1	Cl	DMAc	KOAc	16	120	65	47
11	1	Cl	DMAc	KOAc	20	120	82	68
12	1	Cl	DMAc	KOAc	24	120	87	70

[a]Tepkime Şartları: 2-sübstitüye furan türevi (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL). [b]Dönüşümler aril halojenür esas alınarak GC ile belirlendi. [c]İzole verim.

Çizelge 3.94 incelendiğinde, 4-bromoasetofenon varlığında 2 saatte 150 ºC ve 120 ºC'de yüksek oranda eşleşme ürünü oluşmakta ancak sıcaklık 90 ºC'ye düşürüldüğünde dönüşüm oranı düşmektedir (Çizelge 3.94, deney no: 1-3). Bu nedenle optimum sıcaklık 120 ºC olarak belirlenmiştir. Tepkime süresi 1 saate indirildiğinde dönüşüm oranında fazla bir değişim olmamakta, ancak tepkime süresi 0,5 saate indirildiğinde dönüşüm oranında çok büyük bir düşüş gözlenmektedir (Çizelge 3.94, deney no: 4 ve 5). Bu nedenle aril bromürler için optimum tepkime süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. 4-Kloroasetofenon varlığında, düşük tepkime sürelerinde dönüşüm oranın da düşük kaldığı görülmektedir (Çizelge 3.94, deney no: 6-10). Tepkime 20-24 saat arasında denendiğinde dönüşüm miktarları arasında fazla bir fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.94, deney no: 11-12). Bu nedenle aril klorürler için optimum tepkime süresi 20 saat olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.95'de 2-furaldehitin, çizelge 3.96'da ise 2-(*n*-bütil)furanın aril bromürler ile **11a-g** katalizörlüğündeki direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

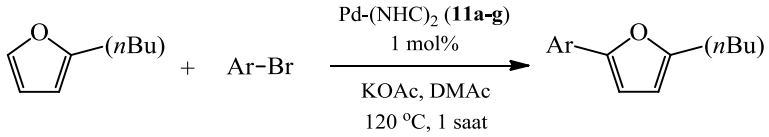
Çizelge 3.95 2-Furaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

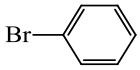
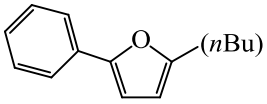
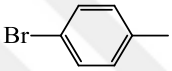
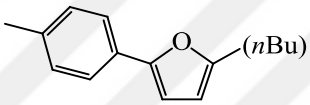
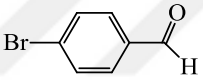
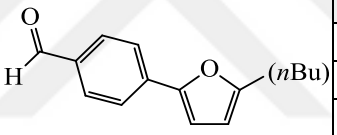
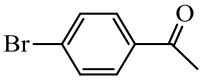
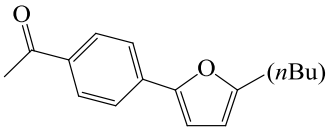
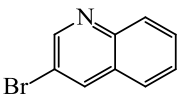
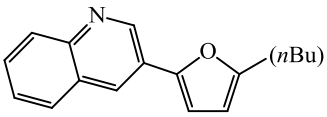


Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**11a**		95	74
2		**11b**		90	71
3		**11c**		98	78
4		**11d**		97	75
5		**11e**		98	82
6		**11f**		90	77
7		**11g**		88	69
8		**11a**		91	68
9		**11b**		92	77
10		**11c**		98	82
11		**11d**		97	70
12		**11e**		94	73
13		**11f**		90	74
14		**11g**		85	69
15		**11a**		89	73
16		**11b**		95	82
17		**11c**		100	85
18		**11d**		91	73
19		**11e**		86	69
20		**11f**		95	70
21		**11g**		90	67
22		**11a**		91	70
23		**11b**		84	77
24		**11c**		94	83
25		**11d**		78	63
26		**11e**		87	73
27		**11f**		88	72
28		**11g**		74	67
29		**11a**		80	58
30		**11b**		84	68
31		**11c**		91	77
32		**11d**		85	71
33		**11e**		90	79
34		**11f**		88	72
35		**11g**		80	65

[a]Tepkime Şartları: Pd-$(NHC)_2$ (**11a-g**) (0.01 mmol), 2-furaldehit (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.96 2-(*n*-Bütil)furanın aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].



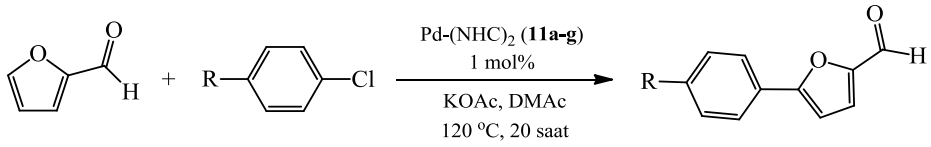
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**11a**		81	68
2		**11b**		88	73
3		**11c**		90	77
4		**11d**		80	69
5		**11e**		75	62
6		**11f**		88	72
7		**11g**		78	61
8		**11a**		89	74
9		**11b**		85	70
10		**11c**		90	78
11		**11d**		79	65
12		**11e**		89	72
13		**11f**		83	68
14		**11g**		71	58
15		**11a**		86	74
16		**11b**		79	66
17		**11c**		87	75
18		**11d**		74	60
19		**11e**		80	65
20		**11f**		77	63
21		**11g**		81	68
22		**11a**		90	79
23		**11b**		90	75
24		**11c**		97	83
25		**11d**		92	80
26		**11e**		84	71
27		**11f**		87	74
28		**11g**		91	79
29		**11a**		90	77
30		**11b**		81	69
31		**11c**		95	78
32		**11d**		92	74
33		**11e**		90	72
34		**11f**		83	68
35		**11g**		87	71

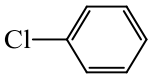
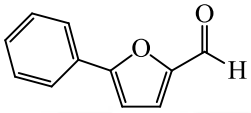
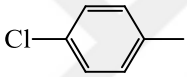
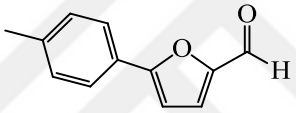
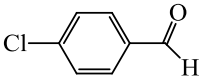
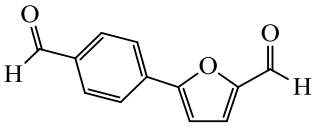
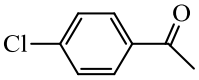
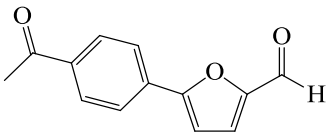
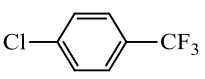
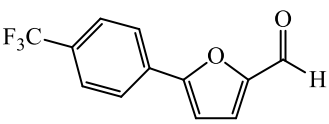
[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**11a-g**) (0.01 mmol), 2-(*n*-bütil)furan (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 2 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.95 ve Çizelge 3.96 incelendiğinde **11a-g** komplekslerinin 2-furaldehitin ve 2-(*n*-bütil)furanın aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda aktif

katalizörler olduğu görülmektedir. Çizelge 3.97'de 2-furaldehitin, çizelge 3.98'de ise 2-(*n*-bütil)furanın aril klorürler ile direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

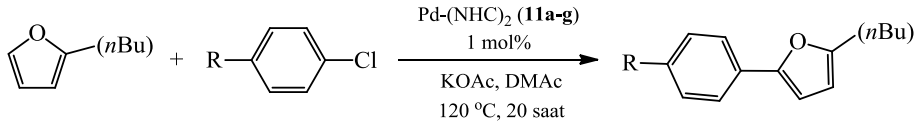
Çizelge 3.97 2-Furaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

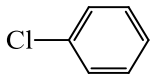
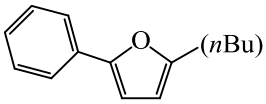
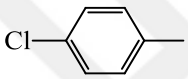
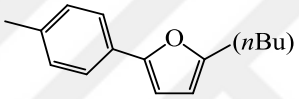
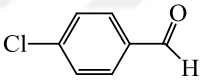
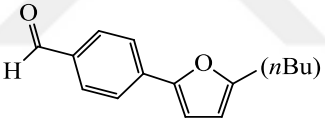
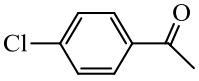
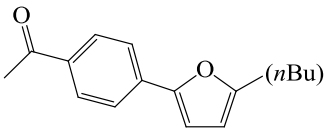
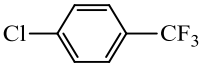
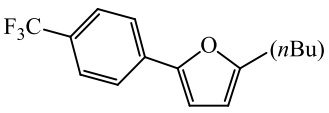


Deney No	Aril klorür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**11a**		80	67
2		**11b**		75	63
3		**11c**		87	72
4		**11d**		69	53
5		**11e**		83	70
6		**11f**		84	70
7		**11g**		65	51
8		**11a**		70	54
9		**11b**		73	58
10		**11c**		87	69
11		**11d**		70	52
12		**11e**		73	60
13		**11f**		75	62
14		**11g**		71	58
15		**11a**		65	50
16		**11b**		68	53
17		**11c**		89	76
18		**11d**		80	68
19		**11e**		76	57
20		**11f**		84	72
21		**11g**		80	65
22		**11a**		68	53
23		**11b**		73	61
24		**11c**		82	68
25		**11d**		72	60
26		**11e**		80	65
27		**11f**		82	69
28		**11g**		75	63
29		**11a**		77	63
30		**11b**		79	68
31		**11c**		90	76
32		**11d**		82	69
33		**11e**		78	64
34		**11f**		88	75
35		**11g**		74	60

[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**11a-g**) (0.01 mmol), 2-furaldehit (2 mmol), aril klorür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 20 saat. [b]Dönüşümler aril klorüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.98 2-(*n*-Bütil)furanın aril klorürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

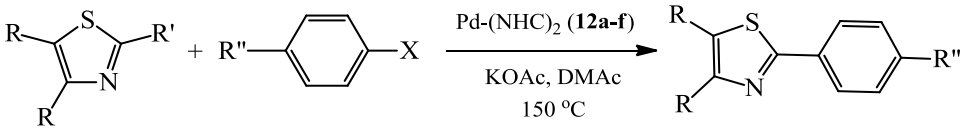


Deney No	Aril klorür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**11a**		69	54
2		**11b**		75	63
3		**11c**		85	72
4		**11d**		76	64
5		**11e**		82	68
6		**11f**		83	70
7		**11g**		61	49
8		**11a**		60	50
9		**11b**		81	67
10		**11c**		86	72
11		**11d**		84	72
12		**11e**		81	69
13		**11f**		68	57
14		**11g**		70	56
15		**11a**		68	55
16		**11b**		69	54
17		**11c**		81	67
18		**11d**		78	63
19		**11e**		73	60
20		**11f**		75	61
21		**11g**		59	45
22		**11a**		82	67
23		**11b**		81	64
24		**11c**		95	80
25		**11d**		84	71
26		**11e**		75	62
27		**11f**		76	65
28		**11g**		65	53
29		**11a**		78	64
30		**11b**		76	61
31		**11c**		88	74
32		**11d**		80	69
33		**11e**		74	61
34		**11f**		70	57
35		**11g**		67	54

[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**11a-g**) (0.01 mmol), 2-(*n*-bütil)furan (2 mmol), aril klorür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 120 °C, 20 saat. [b]Dönüşümler aril klorüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.97 ve Çizelge 3.98 incelendiğinde **11a-g** komplekslerinin 2-furaldehitin ve 2-(*n*-bütil)furanın direkt C5-arilasyonunda, 4-klorobenzen ve 4-klorotoluen gibi reaktiviteleri düşük aril klorürler varlığında bile arilasyon ürünü verdiği gözlenmiştir. Yapılan katalitik çalışmalarda **11a-g** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmektedir.

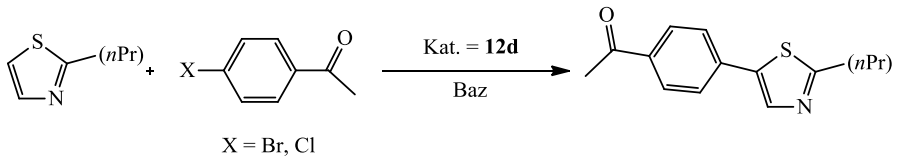
3.3.6 3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ komplekslerinin tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri



3-Metoksibenzil sübstitüye Pd-$(NHC)_2$ kompleksleri, sübstitüye tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2- veya C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla **12d** kompleksi referans katalizör olarak, 2-(*n*-propil)tiyazol referans heteroaromatik bileşik olarak, 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ise referans substrat olarak seçilmiştir. Tiyofen türevlerinin C5-arilasyonunda kullanılan çözücü, baz ve katalizör miktarı iyi sonuç verdiğinden bu tepkimelerde de aynı çözücü, baz ve katalizör miktarı kullanılmıştır. Tepkimedeki diğer optimum koşulları belirlemek amacıyla tepkime süresi ve sıcaklık değerleri ile ön denemeler yapılmıştır. Tepkime için, argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-$(NHC)_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), tiyazol türevi (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 150 ^oC'de 1 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

Çizelge 3.99'da farklı sıcaklık ve tepkime süreleri altında **12d** kompleksinin 2-(*n*-propil)tiyazolün direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.99 2-(*n*-Propil)tiyazolün 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi[a].



X = Br, Cl

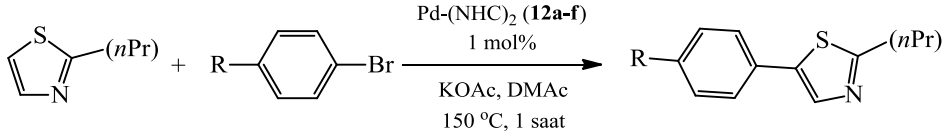
Deney No	[12d] (mol %)	X	Çözücü	Baz	Zaman (saat)	Sıcaklık (ºC)	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1	1	Br	DMAc	KOAc	2	150	100	91
2	1	Br	DMAc	KOAc	2	120	78	64
3	1	Br	DMAc	KOAc	2	90	67	53
4	1	Br	DMAc	KOAc	1	150	94	85
5	1	Br	DMAc	KOAc	0,5	150	64	47
6	1	Cl	DMAc	KOAc	1	150	-	-
7	1	Cl	DMAc	KOAc	2	150	-	-
8	1	Cl	DMAc	KOAc	4	150	4	-
9	1	Cl	DMAc	KOAc	8	150	12	<5
10	1	Cl	DMAc	KOAc	16	150	22	10
11	1	Cl	DMAc	KOAc	20	150	25	15

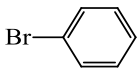
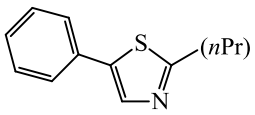
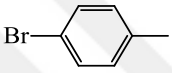
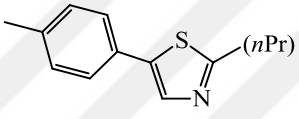
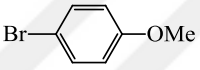
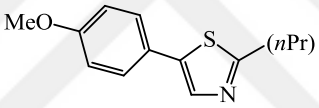
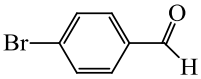
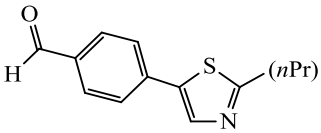
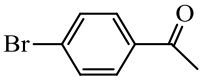
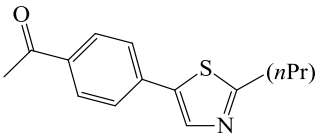
[a]Tepkime Şartları: 2-(*n*-propil)tiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL). [b]Dönüşümler aril halojenür esas alınarak GC ile belirlendi. [c]İzole verim.

Çizelge 3.99 incelendiğinde 4-bromoasetofenon varlığında, 2 saatte ve 150 ºC'de % 100 dönüşüm gerçekleşmektedir, ancak sıcaklık 120 ºC'ye ve 90 ºC'ye düşürüldüğünde dönüşüm oranı da azalmaktadır (Çizelge 3.99, deney no: 1-3). Bu nedenle optimum sıcaklık 150 ºC olarak belirlenmiştir. Tepkime süresi 150 ºC'de 2 saatten 1 saate indirildiğinde dönüşüm oranında fazla bir değişim olmamaktadır, ancak tepkime süresi 0,5 saate indirildiğinde dönüşüm oranında çok büyük bir düşüş gözlenmektedir (Çizelge 3.99, deney no: 4 ve 5). Bu nedenle aril bromürler için optimum tepkime süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. 4-Kloroasetofenon varlığında gerçekleştirilen tepkimelerde, düşük tepkime sürelerinde eşleşme ürünü elde edilememiştir (Çizelge 3.99, deney no: 6-8). Sonraki denemelerde tepkime süresi düzenli olarak arttırılmasına rağmen dönüşüm oranında kaydadeğer bir artış gözlenememiştir (Çizelge 3.99, deney no: 9-11). Bu nedenle aril klorürler ile tiyazol türevlerinin direkt arilasyonu yapılmamıştır.

Çizelge 3.100'de 2-(*n*-propil)tiyazolün aril bromürler ile **12a-f** katalizörlüğündeki direkt C5-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 3.100 2-(*n*-Propil)tiyazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonu[a].

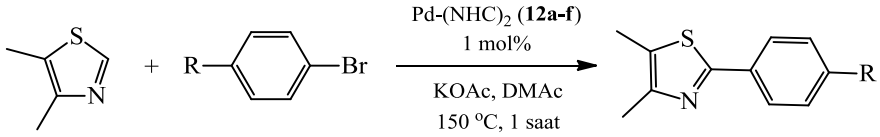


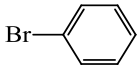
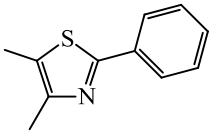
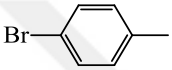
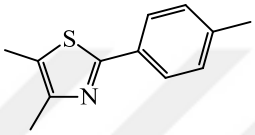
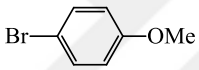
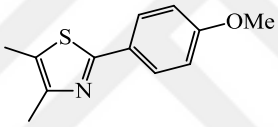
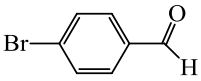
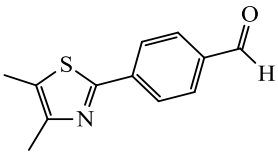
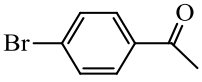
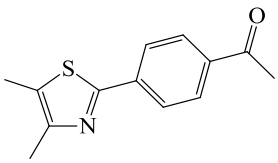
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**12a**		73	61
2		**12b**		67	54
3		**12c**		89	75
4		**12d**		93	83
5		**12e**		84	70
6		**12f**		93	80
7		**12a**		75	62
8		**12b**		82	68
9		**12c**		64	50
10		**12d**		92	80
11		**12e**		85	70
12		**12f**		90	77
13		**12a**		66	54
14		**12b**		71	58
15		**12c**		76	63
16		**12d**		81	68
17		**12e**		68	57
18		**12f**		85	73
19		**12a**		82	70
20		**12b**		89	74
21		**12c**		90	76
22		**12d**		85	70
23		**12e**		92	79
24		**12f**		97	80
25		**12a**		76	62
26		**12b**		84	70
27		**12c**		79	66
28		**12d**		94	85
29		**12e**		89	74
30		**12f**		92	78

[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**12a-f**) (0.01 mmol), 2-(*n*-propil)tiyazol (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.101'de 4,5-dimetiltiyazolün aril bromürler ile **12a-f** katalizörlüğündeki direkt C2-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 3.101 4,5-Dimetiltiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu[a].

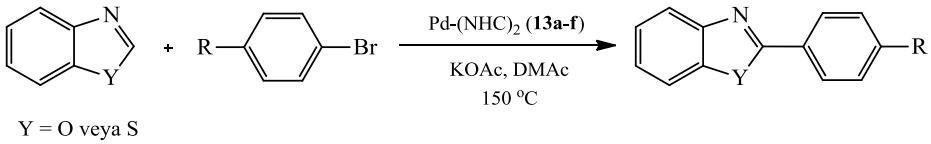


Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**12a**		78	65
2		**12b**		71	57
3		**12c**		83	70
4		**12d**		90	76
5		**12e**		93	80
6		**12f**		97	84
7		**12a**		81	67
8		**12b**		88	75
9		**12c**		74	60
10		**12d**		90	74
11		**12e**		86	73
12		**12f**		84	70
13		**12a**		59	45
14		**12b**		68	53
15		**12c**		75	60
16		**12d**		83	68
17		**12e**		68	55
18		**12f**		87	73
19		**12a**		76	63
20		**12b**		89	74
21		**12c**		79	66
22		**12d**		90	76
23		**12e**		91	76
24		**12f**		79	66
25		**12a**		80	65
26		**12b**		85	86
27		**12c**		81	61
28		**12d**		93	80
29		**12e**		89	76
30		**12f**		90	75

[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**12a-f**) (0.01 mmol), 4,5-dimetiltiyazol (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 1 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.100 ve Çizelge 3.101 incelendiğinde **12a-f** komplekslerinin 2-(*n*-propil)tiyazolün ve 4,5-dimetiltiyazolün aril bromürler ile direkt C2(C5)-arilasyonunda aktif katalizörler olduğu görülmüştür. Yapılan katalitik çalışmalarda **12a-f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmektedir.

3.3.7 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ komplekslerinin benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri

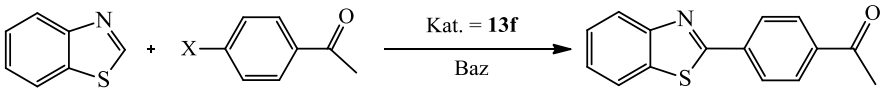


Y = O veya S

2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye Pd-(NHC)$_2$ kompleksleri, benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkimedeki optimum koşulları belirlemek amacıyla **13f** kompleksi referans katalizör olarak, benzotiyazol referans heteroaromatik bileşik olarak, 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ise referans substrat olarak seçilmiştir. Tiyofen türevlerinin C5-arilasyonunda kullanılan çözücü, baz ve katalizör miktarı iyi sonuç verdiğinden bu tepkimelerde de aynı çözücü, baz ve katalizör miktarı kullanılmıştır. Tepkimedeki diğer optimum koşulları belirlemek amacıyla tepkime süresi ve sıcaklık değerleri ile ön denemeler yapılmıştır. Tepkime için, argon gazı altında 10 mL'lik bir schlenke Pd-(NHC)$_2$ kompleksi (1 mol%), KOAc (1,0 mmol), aril halojenür (1,0 mmol), benzotiyazol (2,0 mmol) ve DMAc (2 mL) eklendi. Karışım 150 ^{o}C'de 4 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda soğutulan çözelti filtreden süzüldü ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Ham ürün *n*-pentan/Et_2O karışımı (4:1) ile yıkandı ve mikro silikajel kolonundan CH_2Cl_2 varlığında geçirildi. Ürün karakterizasyonu NMR ve GC-MS ile yapıldı, dönüşüm yüzdeleri ve izole verimler GC ile belirlendi.

Çizelge 3.102'de farklı sıcaklık ve tepkime süreleri altında **13f** kompleksinin benzotiyazolün direkt C2-arilasyonundaki katalitik aktivitesi verilmiştir.

Çizelge 3.102 Benzotiyazolün 4-kloroasetofenon ve 4-bromoasetofenon ile direkt C5-arilasyonuna ait optimum koşulların belirlenmesi[a].



X = Br, Cl

Deney No	[13f] (mol %)	X	Çözücü	Baz	Zaman (saat)	Sıcaklık (ºC)	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1	1	Br	DMAc	KOAc	1	150	67	51
2	1	Br	DMAc	KOAc	2	150	78	64
3	1	Br	DMAc	KOAc	4	150	93	79
4	1	Br	DMAc	KOAc	8	150	97	82
5	1	Br	DMAc	KOAc	4	120	74	58
6	1	Br	DMAc	KOAc	4	90	45	27

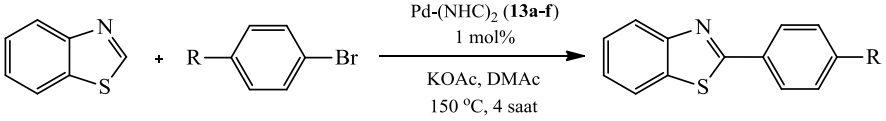
7	1	Cl	DMAc	KOAc	4	150	-	-
8	1	Cl	DMAc	KOAc	8	150	8	-
9	1	Cl	DMAc	KOAc	16	150	14	<5
10	1	Cl	DMAc	KOAc	24	150	20	<10

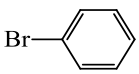
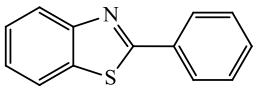
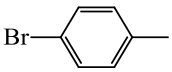
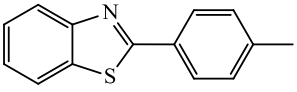
[a]Tepkime Şartları: benzotiyazol (2 mmol), aril halojenür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL). [b]Dönüşümler aril halojenür esas alınarak GC ile belirlendi. [c]İzole verim.

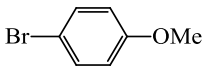
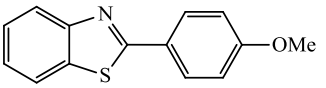
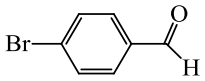
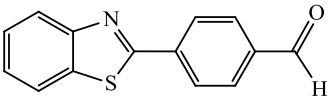
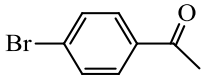
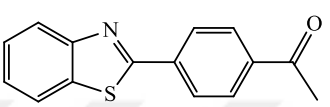
Çizelge 3.102 incelendiğinde 4-bromoasetofenon varlığında 150 ºC'de, tepkime süresi 1-2 saat olarak denendiğinde dönüşümün düşük kaldığı görülmektedir (Çizelge 3.102, deney no: 1 ve 2). Tepkime süresi arttırıldığında ise, 4 ve 8 saatteki dönüşümler arasında fazla bir fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3.102, deney no: 3 ve 4). Bu nedenle tepkime süresi 4 saat olarak seçilmiştir. Sıcaklık 150 ºC'den 120 ºC'ye ve 90 ºC'ye düşürüldüğünde dönüşüm oranı da azalmaktadır (Çizelge 3.102, deney no: 5 ve 6). Bu nedenle optimum sıcaklık 150 ºC olarak belirlenmiştir. 4-Kloroasetofenon varlığında gerçekleştirilen tepkimelerde, düşük tepkime sürelerinde eşleşme ürünü elde edilememiştir (Çizelge 3.102, deney no: 7). Sonraki denemelerde tepkime süresi düzenli olarak arttırılmasına rağmen dönüşüm oranında kaydadeğer bir artış gözlenememiştir (Çizelge 3.102, deney no: 8-10). Bu nedenle aril klorürler ile benzotiyazolün direkt C2-arilasyonu yapılmamıştır.

Çizelge 3.103'de benzotiyazolün aril bromürler ile **13a-f** katalizörlüğündeki direkt C2-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 3.103 Benzotiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu[a].



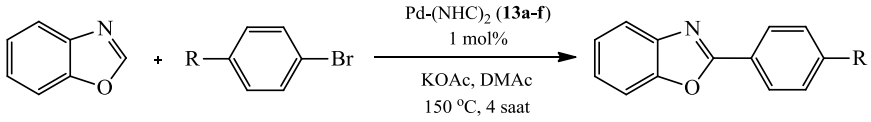
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**13a**		78	63
2		**13b**		65	51
3		**13c**		84	70
4		**13d**		68	54
5		**13e**		85	73
6		**13f**		91	76
7		**13a**		74	60
8		**13b**		69	56
9		**13c**		82	68
10		**13d**		61	48
11		**13e**		73	60
12		**13f**		87	72

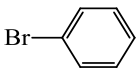
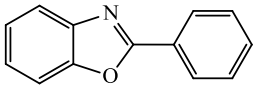
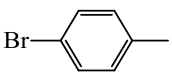
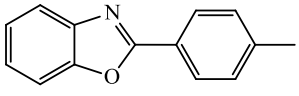
13		**13a**		60	46
14		**13b**		76	62
15		**13c**		75	62
16		**13d**		82	68
17		**13e**		79	65
18		**13f**		83	70
19		**13a**		73	61
20		**13b**		81	65
21		**13c**		82	68
22		**13d**		71	57
23		**13e**		86	72
24		**13f**		92	78
25		**13a**		74	61
26		**13b**		85	72
27		**13c**		89	76
28		**13d**		81	68
29		**13e**		89	78
30		**13f**		93	79

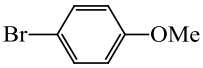
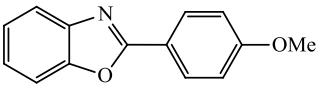
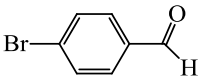
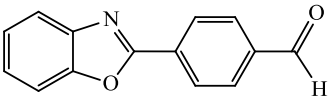
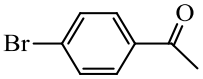
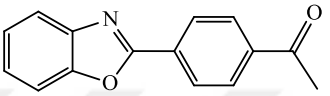
[a]Tepkime Şartları: Pd-$(NHC)_2$ (**13a-f**) (0.01 mmol), benzotiyazol (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 4 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.104'de benzoksazolün aril bromürler ile **13a-f** katalizörlüğündeki direkt C2-arilasyonuna ait veriler yer almaktadır.

Çizelge 3.104 Benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu[a].



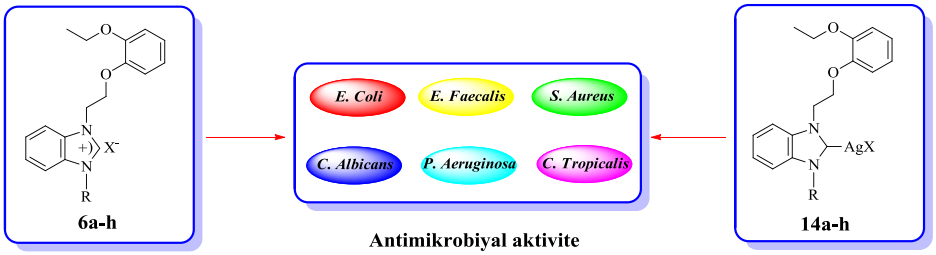
Deney No	Aril bromür	Katalizör	Ürün	Dönüşüm[b] (%)	Verim[c] (%)
1		**13a**		48	32
2		**13b**		64	50
3		**13c**		79	65
4		**13d**		73	60
5		**13e**		76	63
6		**13f**		85	75
7		**13a**		68	54
8		**13b**		79	65
9		**13c**		84	72
10		**13d**		89	76
11		**13e**		72	58
12		**13f**		92	77

13		**13a**		50	37
14		**13b**		68	55
15		**13c**		71	59
16		**13d**		67	54
17		**13e**		83	70
18		**13f**		88	76
19		**13a**		75	60
20		**13b**		86	73
21		**13c**		82	69
22		**13d**		75	61
23		**13e**		90	75
24		**13f**		95	76
25		**13a**		78	64
26		**13b**		89	75
27		**13c**		83	70
28		**13d**		88	73
29		**13e**		93	80
30		**13f**		96	84

[a]Tepkime Şartları: Pd-(NHC)$_2$ (**13a-f**) (0.01 mmol), benzoksazol (2 mmol), aril bromür (1 mmol), KOAc (2 mmol), DMAc (2 mL), 150 °C, 4 saat. [b]Dönüşümler aril bromüre göre GC ile hesaplandı. [c]İzole verim.

Çizelge 3.103 ve Çizelge 3.104 incelendiğinde **13a-f** komplekslerinin benzotiyazolün ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonunda aktif katalizörler olduğu görülmüştür. Yapılan katalitik çalışmalarda **13a-f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı da görülmektedir.

3.3.8 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazolyum tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri



Hazırlanan 2-(2-etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol tuzlarının ve bunların Ag-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bakteri ve mantarların çoğalmasını önleyen en düşük derişimleri minimal inhibitör konsantrasyonu (MİK) olarak verilmiştir. Bulunan sonuçlar çizelge 3.105'de verilmiştir.

Çizelge 3.105 Benzimidazolyum tuzlarının ve Ag-NHC komplekslerinin antimikrobiyal aktivite sonuçları.

Bileşik	MİK[a]					
	Gram-pozitif bakteriler[b]		Gram-negatif bakteriler[c]		Mantarlar[d]	
	EF	SA	EC	PA	CA	CT
6a	800	800	800	800	400	400
6b	200	50	50	400	50	50
6c	800	50	50	800	50	50
6d	800	400	400	800	400	400
6e	400	200	200	400	200	200
6f	800	800	800	800	800	800
6g	800	800	800	800	800	800
6h	50	50	50	50	25	25
14a	25	12,5	12,5	25	12,5	12,5
14b	25	6,25	6,25	25	6,25	6,25
14c	12,5	25	25	12,5	12,5	12,5
14d	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
14e	25	12,5	12,5	25	6,25	6,25
14f	50	50	50	50	50	50
14g	25	25	25	25	12,5	12,5
14h	12,5	6,25	6,25	12,5	6,25	6,25
Ampicillin	1,56	3,12	3,12	-	-	-
Ciprofloxacin	0,78	0,39	1,56	3,12	-	-
Fluconazole	-	-	-	-	3,12	3,12

[a]MİK: Minimal inhibitör konsantrasyonu (µg/mL). [b]EF: *Enterococcus faecalis*, SA: *Staphylococcus aureus*. [c]EC: *Escherichia coli*, PA: *Pseudomonas aeruginosa*. [d]CA: *Candida albicans*, CT: *Candida tropicalis*.

Çizelge 3.105 incelendiğinde, Ag-NHC komplekslerinin, benzimidazolyum tuzlarına oranla daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ag-NHC komplekslerinin benzimidazolyum tuzlarından daha aktif olmaları Ag^+ iyonlarının etkisinden kaynaklanmaktadır.

Benzimidazolyum tuzları 25-800 µg/mL aralığında MİK değerlerine sahiptir. Benzimidazolyum tuzları arasında en etkili bileşiğin *n*-bütil grubu içeren **6h** tuzu olduğu da görülmektedir. Bu tuz, diğer tuzlara oranla daha fazla lipofilik özelliğe sahip olduğundan antimikrobiyal özelliğinin daha fazla olduğu düşünülmektedir. Ag-NHC kompleksleri ise 6,25-50 µg/mL aralığında MİK değerlerine sahiptir. Ag-NHC kompleksleri arasında en etkili bileşiğin de *n*-bütil grubu içeren **14h** kompleksi olduğu görülmektedir. **6h** ligandını içeren **14h** kompleksinin diğer kompleksler arasında en aktif kompleks olması da yine *n*-bütil grubunun lipofilik özelliği ile açıklanabilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde çevre dostu kimyaya olan gereksinim ve atom ekonomisi sunan süreçlerin geliştirilmesi oldukça önem kazanmış durumdadır. Bu nedenle katalitik tepkimelere olan ilgi hızla artmaktadır. Son zamanlarda organometalik kimya alanında yapılan çalışmaların çoğu katalizör dizaynı ve yeni katalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmış durumdadır.

Organometalik kimyada uzun zamandır fosfin ligandlarının kullanıldığı bilinmektedir. Fakat bu ligandların sentezi ve uygulamalarındaki çeşitli zorluklardan dolayı son zamanlarda *N*-heterosiklik karben ligandları fosfin ligandlarına alternatif olarak kullanılmaktadır. 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 kimya ve katalizde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ayrıca bu ligandları içeren metal komplekslerinin medikal uygulamaları da bilinmektedir. Bu durum NHC ligandlarını ve bu ligandları içeren geçiş-metal kompleklerinin önemini oldukça arttırmaktadır.

Bu amaçla yeni *N*-heterosiklik karben ligandları ve bu ligandların geçiş-metal komplekleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin çeşitli uygulamalardaki aktiviteleri incelendi.

Tez kapsamında:

1. Fonksiyonel grup içeren yeni imidazolyum tuzları (**1a,b** ve **2a,b**) ve benzimidazolyum tuzları (**3a-i**, **4a-g**, **5a-f** ve **6a,b,g-i**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

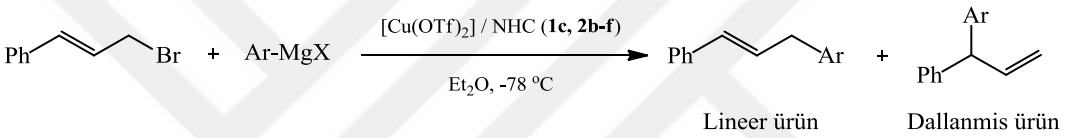
2. Sentezlenen azolyum tuzlarının uygun geçiş metalleriyle etkileştirilmesi sonucu bakır-NHC kompleksi (**7a**), PEPPSI tipi palladyum-NHC kompleksleri (**8a-d** ve **9a-f**), palldyum-$(NHC)_2$ kompleksleri (**10a-g**, **11a-g**, **12a-f** ve **13a-f**) ve gümüş-NHC kompleksleri (**14a-h**) sentezlendi ve yapıları uygun spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

3. Sentezlenen imidazolyum tuzlarının bakır bileşikleriyle *in situ* koşullarda oluşturduğu Cu/NHC katalitik sisteminin allilik sübstitüsyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. İmidazolyum tuzlarından sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC

komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Benzimidazolyum tuzlarından sentezlenen PEPPSI tipi palladyum-NHC komplekslerinin ve palladyum-$(NHC)_2$ tipi komplekslerin, heteroaromatik bileşiklerin direkt arilasyonu tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi. Bazı benzimidazolyum tuzlarının ve bu tuzların gümüş-NHC komplekslerinin ise çeşitli bakteri türleri ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal özellikleri araştırıldı.

Sentezlenen bileşiklere ait uygulamalar sekiz başlık altında toplanabilir.

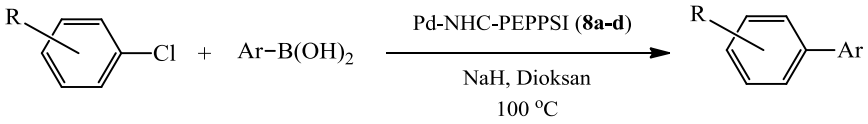
i) Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzları (**1c**, **2b-f**) ve $[Cu(OTf)_2]$ bileşiğinin *in situ* koşullardaki etkileşiminden hazırlanan Cu/NHC katalitik sisteminin, sinnamil bromür ve Grignard bileşiklerinin allilik sübstitüsyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.



Grignard bileşiği olarak fenil magnezyum bromür kullanıldığında tepkime tüm tuzlarda %100 verimle gerçekleşti. Dallanmış ürün oranının, kullanılan ligandlar açısından **2c** < **2d** < **2e** < **2b** < **2f** < **1c** sıralamasına göre arttığı gözlendi. NHC ligandının sterik olarak hacimli olmasının, dallanmış ürün oluşumu üzerinde olumlu bir etki yaptığı sonucuna ulaşıldı. Farklı Grignard bileşikleri ile yapılan çalışmalarda ise tepkime veriminin %2-100 arasında değiştiği, ligandın doğasının yanı sıra Grignard bileşiğinin doğasının da tepkime verimi ve lineer/dallanmış ürün oranı üzerinde etkili olduğu gözlendi.

Sonuç olarak, resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda $[Cu(OTf)_2]$'den hazırlanan Cu/NHC katalitik sisteminin, sinnamil bromürün Grignard bileşikleri ile allilik alkilasyonunda aktif katalizörler olduğu gözlendi.

ii) Resorsin[4]aren ve kaliks[4]aren sübstitüye imidazol ligandlarının PEPPSI tipi Pd-NHC komplekslerinin (**8a-d**), aril boronik asit türevleri ve aril klorürlerin Suzuki-Miyaura eşleşmesindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

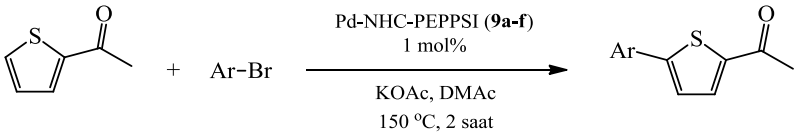


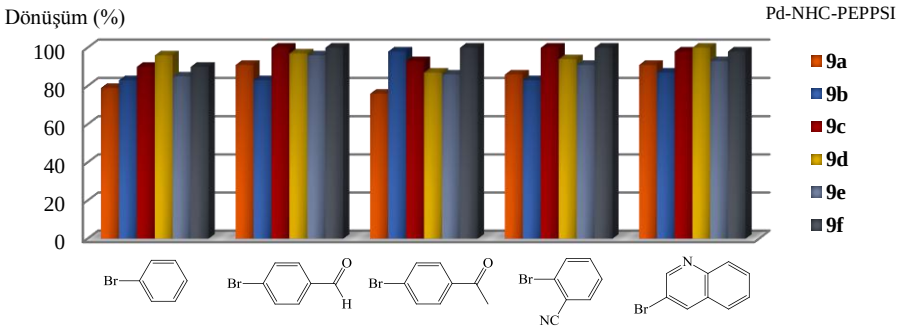
8a-d kompleksleri ile 100 °C'de farklı aril klorürler varlığında yapılan katalitik çalışmalarda 0,1 mol% katalizör yüklemesi ile tepkime veriminin %1-50 arasında değiştiği görüldü. Yapılan çalışmalarda en aktif katalizörün **8c** kompleksi olduğu, **8a** kompleksinin ise hiçbir denemede yüksek aktivite gösteremediği gözlendi.

1 mol% katalizör yüklemesi ile **8c** katalizörü varlığında, 75 °C'de farklı aril boronik asit türevleri ve aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesindeki katalitik aktivitesi incelendi. Fenil boronik asit ile yapılan katalitik çalışmalarda 2-metilfenilklorür ve 2-metoksifenilklorür ile 1 saatte eşleşme ürünü elde edilirken, sterik olarak hacimli aril klorürler kullanıldığında tepkime süresinin uzatılması gerektiği anlaşıldı. Sterik olarak hacimli aril boronik asit türevleri kullanıldığında da aril klorürün sterik hacmine bağlı olarak tepkime süresinin uzatılması gerektiği anlaşıldı. **8c** kompleksinin, aril boronik asit türevleri ve aril klorürler arasındaki Suzuki-Miyaura çapraz eşleşmesi için aktif bir katalizör olduğu sonucuna varıldı.

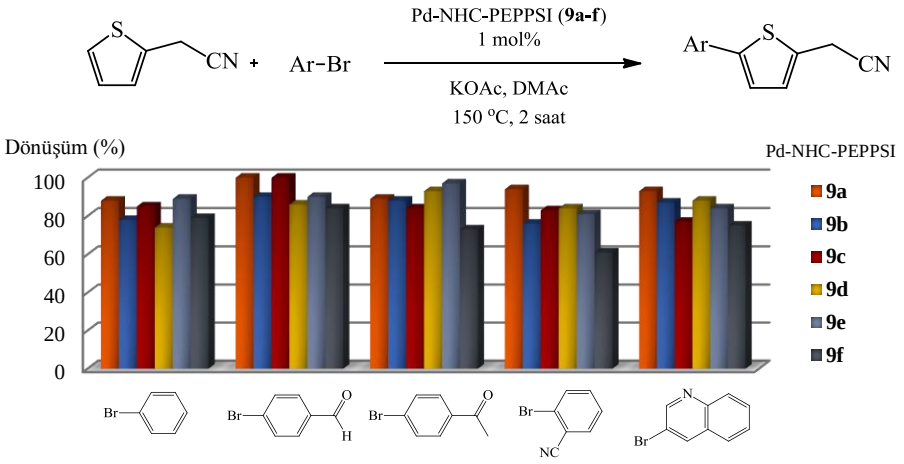
***iii*)** 3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazol ligandlarının PEPPSI tipi Pd-NHC komplekslerinin (**9a-f**), 2-substitüye tiyofen türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkimelerde aril bromür ve aril klorür türevleri kullanıldı.

2-Asetiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda %76-100 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.

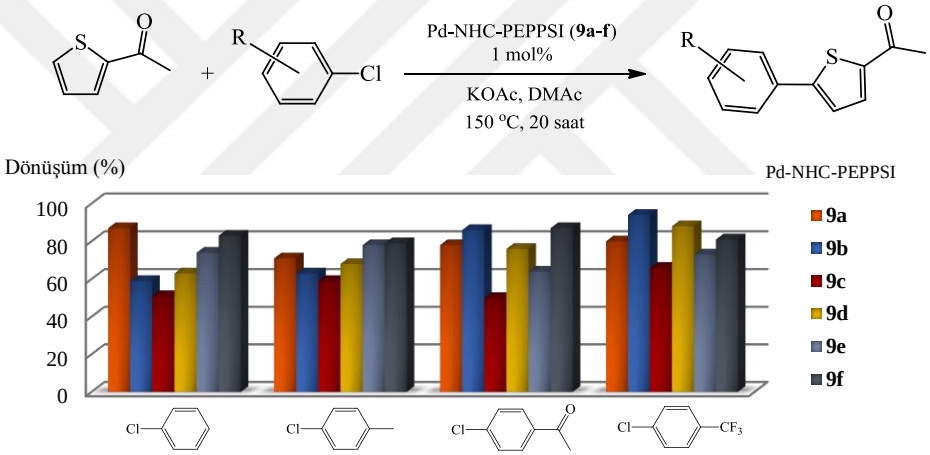




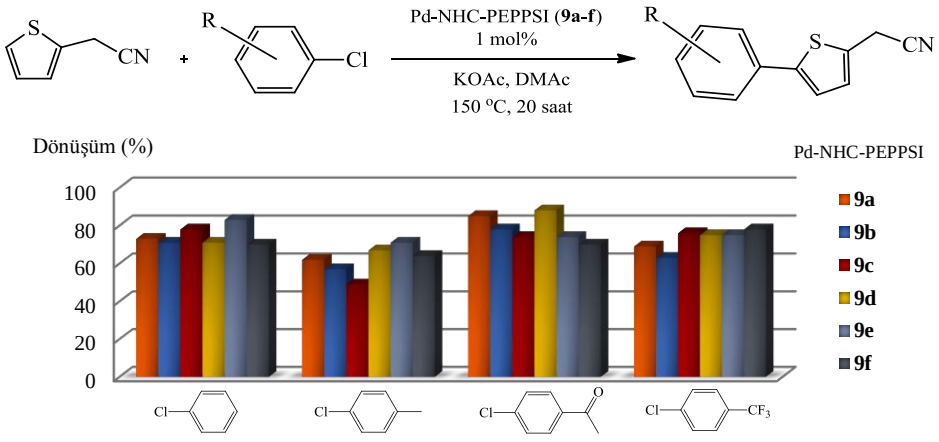
2-Siyanometiltiyofenin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda ise %61-100 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



2-Asetiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonunda %50-94 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



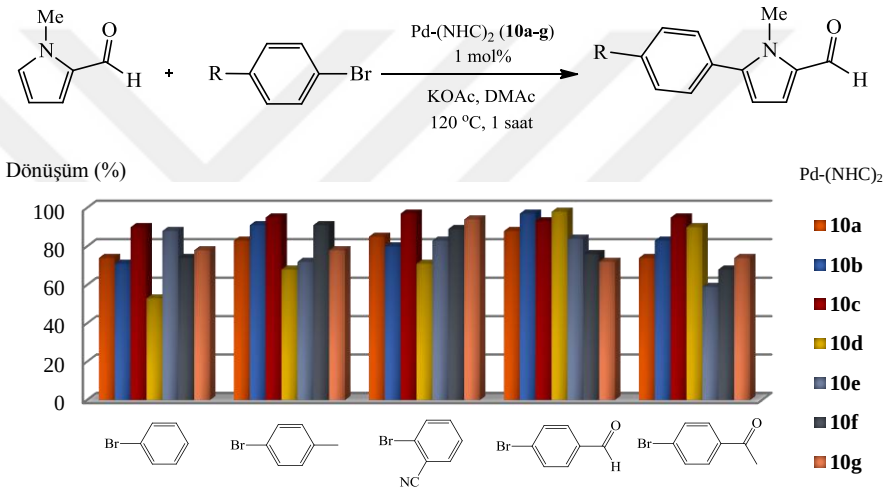
2-Siyanometiltiyofenin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonunda ise %49-88 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



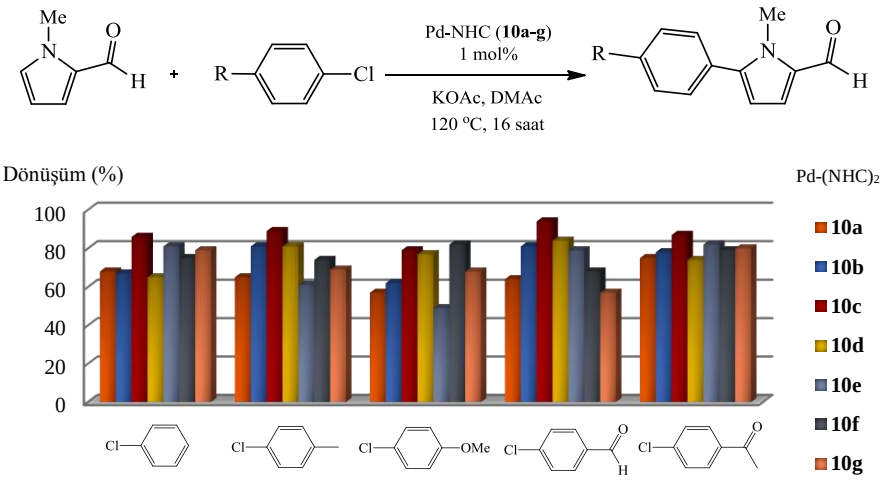
Yapılan çalışmalar incelendiğinde, **9a-f** komplekslerinin 2-asetiltiyofenin ve 2-siyanometiltiyofenin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda aktif katalizörler olduğu, ancak katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görülmektedir.

iv) 3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazol ligandlarının Pd-$(NHC)_2$ tipi komplekslerinin (**10a-g**), 1-metilpirol-2-karboksaldehitin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkimelerde aril bromür ve aril klorür türevleri kullanıldı.

1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda % 53-98 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



1-Metilpirol-2-karboksaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonunda % 49-94 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.

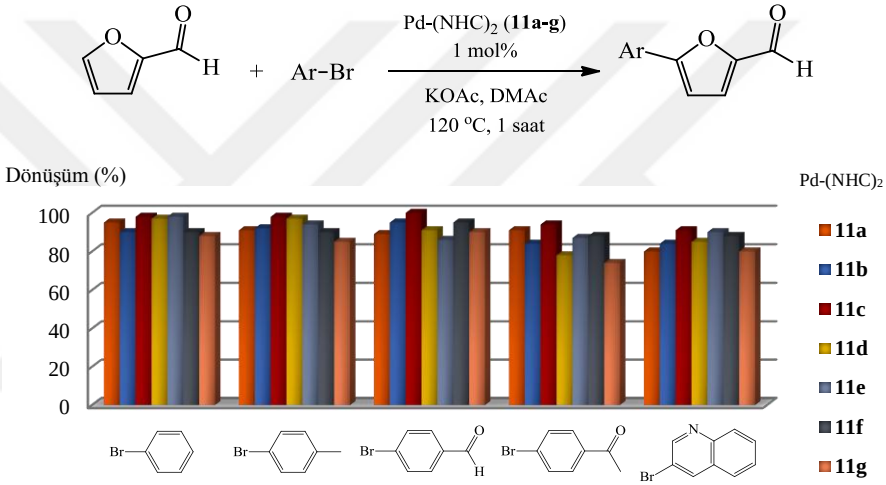


1-Metilpirol-2-karboksaldehitin direkt C5-arilasyonu çalışmaları incelendiğinde, **10a-g** komplekslerinin aktif katalizörler olduğu, 4-klorobenzen ve 4-klorotoluen gibi

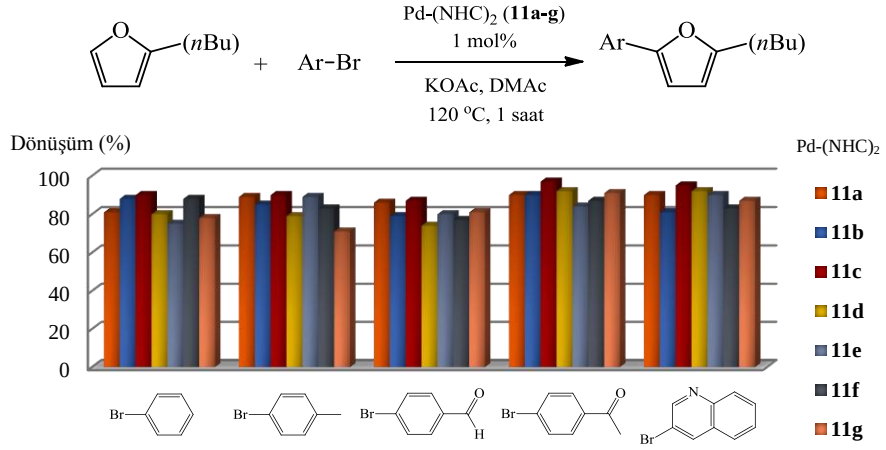
reaktiviteleri düşük aril klorürler varlığında bile arilasyon ürünü verdiği gözlendi. Yapılan çalışmalarda **10a-g** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görüldü.

v) 4-Fenoksibütil sübstitüye benzimidazol ligandlarının Pd-$(NHC)_2$ tipi komplekslerinin (**11a-g**), 2-sübstitüye furan türevlerinin aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkimelerde aril bromür ve aril klorür türevleri kullanıldı.

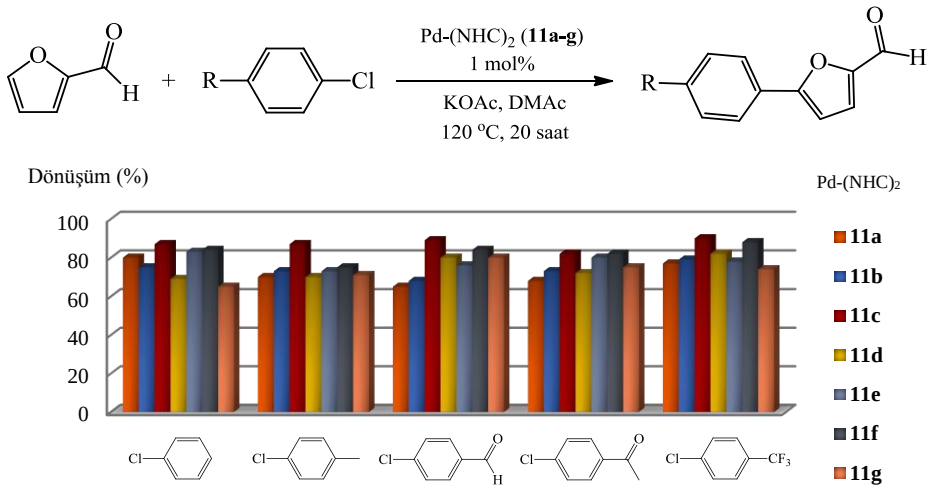
2-Furaldehitin aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda %74-100 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



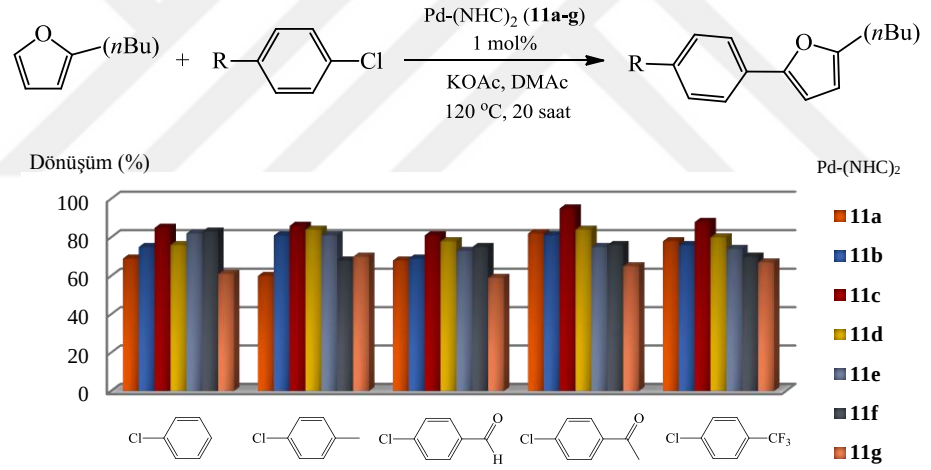
2-(*n*-Bütil)furanın aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda ise %71-97 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



2-Furaldehitin aril klorürler ile direkt C5-arilasyonunda %65-90 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



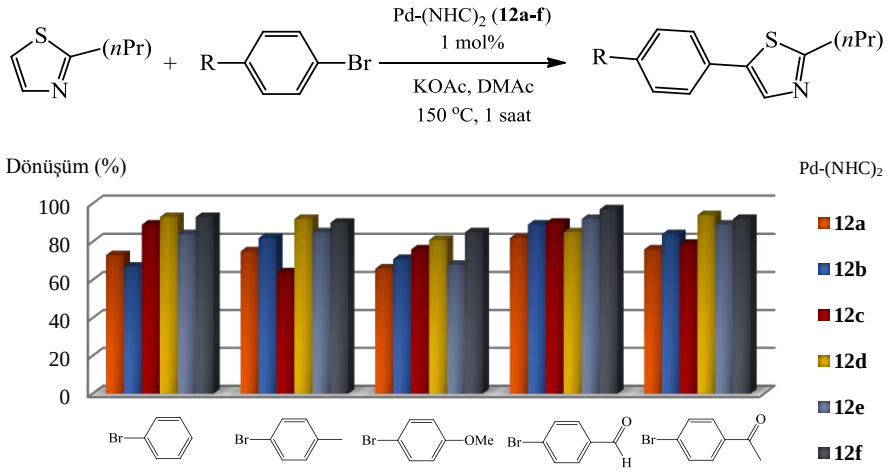
2-(*n*-Bütil)furanın aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda ise %59-95 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



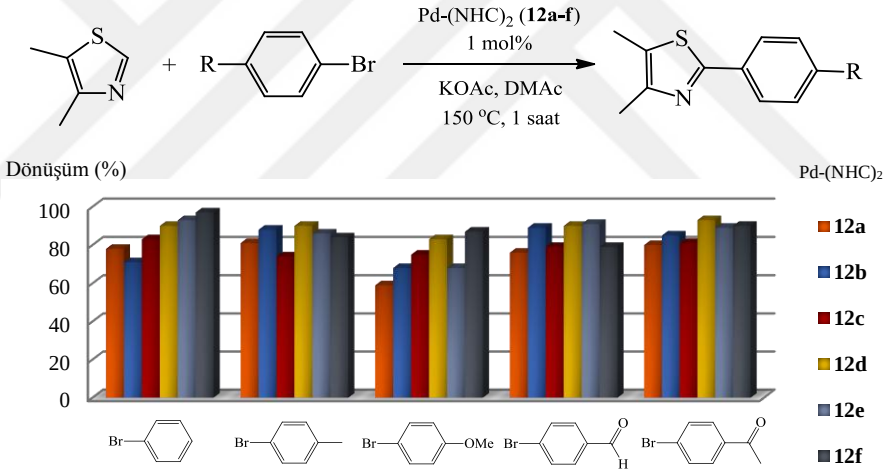
Yapılan çalışmalar incelendiğinde, **11a-g** komplekslerinin 2-furaldehitin ve 2-(*n*-bütil)furanın aril halojenürler ile direkt C5-arilasyonunda aktif katalizörler olduğgözlendi. **11c** kompleksi en aktif kompleks olsa da, **11a-g** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görüldü.

***vi*)** 3-Metoksibenzil sübstitüye benzimidazol ligandlarının Pd-$(NHC)_2$ tipi komplekslerinin (**12a-f**), sübstitüye tiyazol türevlerinin aril bromürler ile direkt C2- veya C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

2-(*n*-Propil)tiyazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonunda %64-97 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



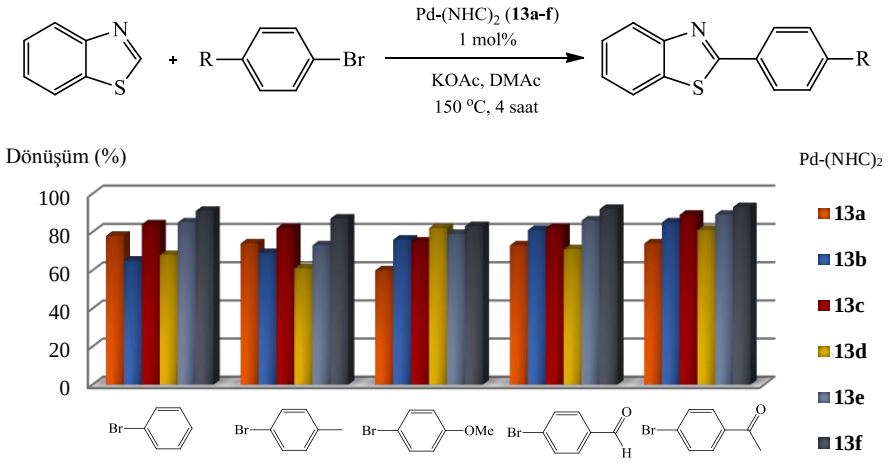
4,5-Dimetiltiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonunda ise %59-97 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



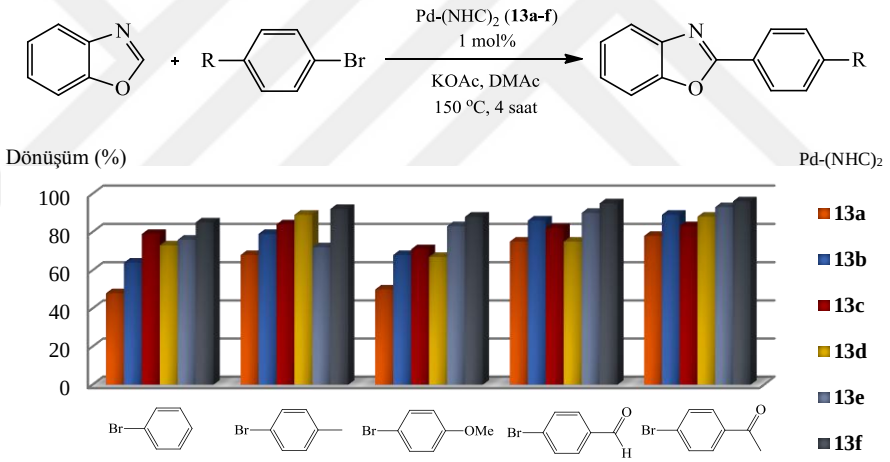
2-(*n*-Propil)tiyazolün ve 4,5-dimetiltiyazolün aril bromürler ile direkt C5- veya C2-arilasyonu incelendiğinde, **12a-f** komplekslerinin aktif katalizörler olduğu gözlendi. Ancak bu kompleksler reaktiviteleri düşük aril klorürler varlığında aktivite göstermedi. Yapılan çalışmalarda **12a-f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görüldü.

vii) 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol ligandlarının Pd-$(NHC)_2$ tipi komplekslerinin (**13a-f**), benzotiyazol ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C5-arilasyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Benzotiyazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonunda %60-93 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



Benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonunda %48-96 arasında değişen tepkime verimleri elde edildi.



Benzotiyazolün ve benzoksazolün aril bromürler ile direkt C2-arilasyonu incelendiğinde, **13a-f** komplekslerinin aktif katalizörler olduğu gözlendi. Ancak bu kompleksler reaktiviteleri düşük aril klorürler varlığında aktivite göstermedi. Yapılan çalışmalarda **13f** kompleksi en aktif kompleks olsa da, **13a-f** komplekslerinin katalitik aktiviteleri arasında belirgin bir farkın olmadığı görüldü.

***viii*)** 2-(2-Etoksifenoksi)etil sübstitüye benzimidazol tuzlarının ve bu tuzların gümüş-NHC komplekslerinin Gram-pozitif, Gram-negatif bakteriler ve mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri incelendi.

Yapılan çalışmalarda, benzimidazolyum tuzlarının 25-800 µg/mL aralığında MİK değerlerie sahip olduğu gözlenirken, gümüş-NHC komplekslerinin ise 6,25-50

μg/mL aralığında MİK değerlerine sahip olduğu görüldü. Benzimidazolyum tuzları arasında en etkili tuzun, diğer tuzlara oranla daha fazla lipofilik özelliğe sahip olan **6h** tuzu olduğu sonucuna ulaşıldı. Gümüş-NHC kompleksleri arasında en etkili kompleksin ise **6h** tuzundan sentezlenen **14h** kompleksi olduğu görüldü.

Test edilen tüm bileşiklerin mantarlar üzerindeki antimikrobiyal etkisinin Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler üzerindeki antimikrobiyal etkisine oranla az bir farkla da olsa daha iyi olduğu anlaşıldı. Sonuç olarak test edilen benzimidazolyum tuzlarının bazılarının ve gümüş-NHC komplekslerinin hepsinin çeşitli mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etkiye sahip olduğu görüldü.

Ayrıca bundan sonraki çalışmalarda;

- Sentezlenen azolyum tuzları ile nikel, rutenyum, rodyum gibi çeşitli geçiş metallerini içeren yeni metal-NHC kompleksleri sentezlenerek bu komplekslerin farklı katalitik uygulamalardaki aktiviteleri incelenecektir.
- Sentezlenen gümüş-NHC kompleksleri ve daha sonradan sentezlenmesi planlanan yeni gümüş-NHC ve altın-NHC komplekslerinin antikanserojen özellikleri başta olmak üzere çeşitli medikal özellikleri araştırılacaktır.
- Kaliks[4]aren ve resorsin[4]aren sübstitüye yeni metal-NHC kompleksleri sentezlenerek farklı katalitik uygulamalarının ve malzeme bilimi alanındaki çeşitli uygulamalarının incelenmesi planlanmaktadır.

5. KAYNAKLAR

[1] W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2nd Ed., Academic Press, New York, 1971 pp: 5-7.

[2] G. Bertrand, *Carbene Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp: 1-25.

[3] W. A. Herrmann, C. Köcher, *N-Heterocyclic Carbenes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36 (1997) 2162-2187.

[4] A. T. Termaten, M. Schakel, A. W. Ehlers, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *N-Heterocyclic Carbene Functionalized Iridium Phosphinidene Complex[Cp*(NHC)Ir=PMes*]: Comparison of Phosphinidene, Imido, and Carbene Complexes*, **Chem. Eur. J.**, 9 (2003) 3577-3582.

[5] M. T. Lee, C. H. Hu, *Density Functional Study of N-Heterocyclic and Diamino Carbene Complexes: Comparison with Phosphines*, **Organometallics**, 23 (2004) 976-983.

[6] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *Dioxygen Activation by a Low-Valent Cobalt Complex Employing a Flexible Tripodal N-Heterocyclic Carbene Ligand*, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (2004) 13464-13473.

[7] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *Steric and electronic effects in the bonding of N-heterocyclic ligands to transition metals*, **J. Organomet. Chem.**, 690 (2005) 5407-5413.

[8] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Ein nucleophiles Carben*, **Chem. Berichte**, 94 (1961) 2389-2393.

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

[10] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex*, **Angew Chem. Int. Ed. Engl.**, 7(2) (1968) 141-142.

[11] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, M. F. Lappert, L. J. M. Muir, K. W. Muir, *An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-$PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]PEt_3$*, **Chem. Commun.**; 8 (1971) 400-401.

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

[13] A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *A stable diaminocarbene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (1995) 11027-11028.

[14] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. Arthus, *Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes-A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 34 (1995) 2371-2374.

[15] R. H. Crabtree, *NHC ligands versus cyclopentadienyls and phosphines as spectator ligands in organometallic catalysis*, **Journal of Organometallic Chemistry**, 690 (2005) 5451-5457.

[16] R. W. Simms, M J. Drewitt, M. Baird, *Equilibration between a Phosphine-Cobalt Complex and an Analogous Complex Containing an N-Heterocyclic Carbene: The Thermodynamics of a Phosphine-Carbene Exchange Reaction*, **Organometallics**, 21 (2002) 2958-2963.

[17] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *Stable, Three-Coordinate $Ni(CO)_2(NHC)$ (NHC= N-Heterocyclic Carbene) Complexes Enabling the Determination of Ni-NHC Bond Energies*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 10490-10491.

[18] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 13314-13315.

[19] D. S. McGuiness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from PdII Heterocylic Carbene*

Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear Implications for Catalysis, **J. Am. Chem. Soc.**, 123 (2001) 4029-4040.

[20] L. R. Titcomb, S. Caddick, F. G. N. Cloke, D. J. Wilson, D. McKerrecher, *Unexpected reactivity of two-coordinate palladium-carbene complexes; synthetic and catalytic implications*, **Chem. Commun.**, (2001) 1388-1389.

[21] Web of Science. (2017). https://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=P2T7h1udoGlyjvThhGK&page=1&cr_pqid=5&viewType=summary&colName=WOS (on-line access on 05 September, 2017).

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

[23] R. R. Schrock, *Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alpha-hydrogen abstraction*, **J. Am. Chem. Soc.**, 96 (1974) 6796-6797.

[24] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, **Organometallics**, 17 (1998) 972-975.

[25] D. J. Nelson, A. Collado, S. Manzini, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, **Organometallics**, 33 (2014) 2048-2058.

[26] P. L. Arnold, S. Pearson, *Abnormal N-heterocyclic carbenes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 251 (2007) 596-609.

[27] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, *Carbene complexes. Part I. Electron-rich olefins as a source of carbene complexes of platinum(II) and palladium(II); and some experiments with* $(CF_3)_2CN_2$, **Journal of the Chemical Society**, **Dalton Transactions**, (1973) 514-522.

[28] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Synthesis and Activity of Ruthenium Alkylidene Complexes Coordinated with Phosphine and N-Heterocyclic Carbene Ligands*, **Journal of the American Chemical Society**, 125 (2003) 2546-2558.

[29] B. Liu, Q. Xia, W. Chen, *Direct Synthesis of Iron, Cobalt, Nickel, and Copper Complexes of N-Heterocyclic Carbenes by Using Commercially Available Metal Powders*, **Angewandte Chemie International Edition**, 48 (2009) 5513-5516.

[30] M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Poyatos, M. Sanaú, R. H. Crabtree, E. Peris, *An N-Heterocyclic Carbene/Iridium Hydride Complex from the Oxidative Addition of a Ferrocenyl-Bisimidazolium Salt: Implications for Synthesis*, **Angewandte Chemie International Edition**, 44 (2005) 444-447.

[31] B. Liu, Y. Zhang, D. Xu, W. Chen, *Facile synthesis of metal N-heterocyclic carbene complexes*, **Chem. Commun.**, 47 (2011) 2883-2885.

[32] H. Küçükbay, *Tetraaminoalkenler (Elektronca Zengin Olefinler)*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1993.

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

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

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

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

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

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

[39] E. Orhan, *Benzimidazolidin Çekirdeği İçeren Elektronca Zengin Olefinlerin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
[40] S. Demir, *Hacimli Benzil Grubu İçeren Diaminokarben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri,* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2001.
[41] M. Yiğit, *Kiral Merkezli Entetraaminlerin Sentezi ve Özellikleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
[42] N. Gürbüz, *Polimer Destekli Karben Kompleksleri ve Özellikleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2002.
[43] K. Karaaslan, *1-Sübstitüye ve 1,3-Disübstitüye Perimidinlerin Sentezi ve Tepkimeleri,* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2003.
[44] S. Yaşar, *İşlevsel Grup İçeren Diaminoakarben Kompleksleri ve Özellikleri,* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2004.
[45] Y. Arıkan, *İyonik Sıvı Katalizörlüğünde Bazı Organik Tepkimeler ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
[46] B. Yiğit, *Bazik Fonksiyonlu N-heterosiklik Karben Kompleksleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2005.
[47] S. Çelik, *Heterosiklik Sübstitüye Bisbenzimidazolidin Türevlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2006.
[48] S. Demir, *Kelat Yapılı N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2007.
[49] S. Yaşar, *Karbon-halojenür Bağlarının N-heterosiklik Karben Katalizörleri ile Aktivasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
[50] Ö. Doğan, *N-Heterosiklik Karben Katalizli C-H Aktivasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
[51] E. Ö. Özcan, *Karben Katalizörlüğünde Ketonların İndirgenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
[52] Ö. Özeroğlu, *İyonik Sıvıda Amin ve Ester Oluşumu*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
[53] M. Akkoç, *N-Heterosiklik Karben Katalizörlüğünde Eterifikasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2009.
[54] N. Temelli, *Gümüş ve Altın N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2010.
[55] M. Kaloğlu, *N-Heterosiklik karben katalizli aminasyon*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2011.
[56] A. Aktaş, *(1,3-Dialkilimidazolin-2-iliden)-Gümüş ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri,* Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2012.
[57] Y. Gökçe, *Demir Karben Katalizli Tepkimeler*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
[58] R. Zengin, *Siklobütan Grubu İçeren NHC ve Metal Komplekslerinin Sentezi ile özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
[59] Ö. Doğan, *Polidentat Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
[60] Z. Şahin, *Metal Katalizli Sübstitüye Amin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
[61] F. Coşkun, *Azot Koordine Metal Karbonil Kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2014.
[62] K. Buldurun, *Benzimidazol Çekirdeği İçeren Azol Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özellikleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
[63] N. Kaloğlu, *Sülfonat Fonksiyonlu Karben Öncülleri ve Özellikleri,* Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.

[64] E. Ö. Karaca, *Tetrahidropirimidin İçeren Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
[65] M. Akkoç, *İmidazol ve Benzimidazol İçeren N-Heterosiklik Karben Öncüllerinin Sentezi ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2015.
[66] D. Kılınç, *Ni, Pd N-Heterosiklik Karben Kompleksleri ve Özellikleri*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2016.
[67] A. Aktaş, *Pd-N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi, Özellikleri, Katalitik Aktiviteleri ve Antikanser Uygulamaları*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2017.
[68] H. Erdoğan, *İşlevsel Grup İçeren N-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2017.
[69] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *The an overview of N-heterocyclic carbenes*, **Nature**, 510 (2014) 485-496.
[70] F. Glorius (Ed.), *Topics in Organometallic Chemistry*: *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Vol. 21, Springer, Heidelberg (2007).
[71] 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.
[72] N. Miyaura, A. Suzuki, *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1979) 866-867.
[73] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides*, **Tetrahedron Lett.**, 20 (1979) 3437-3440.
[74] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Palladium-Imidazol-2-ylidene Complexes as Catalysts for Facile and Efficient Suzuki Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides with Arylboronic Acids*, **J. Org. Chem.**, 64 (1999) 3804-3805.
[75] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Easily Prepared Air- and Moisture-Stable Pd-NHC (NHC= N-Heterocyclic Carbene) Complexes: A Reliable, User-Friendly, Highly Active Palladium Precatalyst for the Suzuki-Miyaura Reaction*, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4743-4748.
[76] K. Inamoto, J. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *Pincer-type bis(carbene)-derived complexes of nickel(II): Synthesis, structure, and catalytic activity*, **J. Organomet. Chem.**, 694 (2009) 389-396.
[77] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *Palladium-Catalyzed Vinylic Hydrogen Substitution Reactions with Aryl, Benzyl, and Styryl Halides*, J. Org. Chem., 37 (1972) 2320-2322.
[78] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *A Pd complex of a tridentate pincer CNC bis-carbene ligand as a robust homogenous Heck catalyst*, **Chem. Commun.**, (2001) 201-202.
[79] S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Tridentate Carbene CCC and CNC Pincer Palladium(II) Complexes: Structure, Fluxionality, and Catalytic Activity*, **Organometallics**, 20 (2001) 5485-5488.
[80] J. A. Loch, M. Albrecht, E. Peris, J. Mata, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Palladium Complexes with Tridentate Pincer Bis-Carbene Ligands as Efficient Catalysts for C-C Coupling*, **Organometallics**, 21 (2002) 700-706.
[81] S. Baba, E. İ. Negishi, *A Novel Stereospecific Alkenyl-Alkenyl Cross-Coupling by a Palladium- or Nickel-Catalyzed Reaction of Alkenylalanes with Alkenyl Halides*, **J. Am. Chem. Soc.**, 98 (1976) 6729-6731.

[82] B. M. O'keefe, N. Simmons, S. F. Martin, *Carbonylative Cross-Coupling of ortho-Disubstituted Aryl Iodides. Convenient Synthesis of Sterically Hindered Aryl Ketones*, **Org. Lett.**, 10 (2008) 5301-5304.

[83] D. Milstein, J. K. Stille, *A General, Selective, and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium*, **J. Am. Chem. Soc.**, 100 (1978) 3636-3638.

[84] G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Palladium/Imidazolium Salt Catalyzed Coupling of Aryl Halides with Hypervalent Organostannates*, **Org. Lett.**, 3 (2001) 119-122.

[85] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Highly Selective Cross-Coupling Reactions of Organosilicon Compounds Mediated by Fluoride Ion and a Palladium Catalyst*, **Synlett**,12 (1991) 845-853.

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

[87] 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.

[88] 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.

[89] C. E. Hartmann, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Highly Active [Pd(μ-Cl)(Cl)(NHC)]$_2$ (NHC= N-Heterocyclic Carbene) in the Cross-Coupling of Grignard Reagents with Aryl Chlorides*, **Organometallics**, 28 (2009) 2915-2919.

[90] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines*, **Tetrahedron Lett.**, 50 (1975) 4467-4470.

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

[92] D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Aryl-Aryl Bond Formation by Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation*, **Chem. Rev.**, 107 (2007) 174-238.

[93] G. P. McGlacken, L. M. Bateman, *Recent advances in aryl-aryl bond formation by direct arylation*, **Chem. Soc. Rev.**, 38 (2009) 2447-2464.

[94] T. Satoh, M. Miura, *Catalytic Direct Arylation of Heteroaromatic Compounds*, **Chemistry Letters**, 36(2) (2007) 200-205.

[95] E. C. Chao, *Canaglıflozın Sodium/Glucose Cotransporter 2 Inhibitor Treatment of Type 2 Diabetes Treatment of Obesity*, **Drugs of the Future**, 36 (2011) 351-357.

[96] D. M. Black, R. G. Bakker-Arkema, J. W. Nawrocki, *An Overview of the Clinical Safety Profile of Atorvastatin (Lipitor), a New HMG-CoA Reductase Inhibitor*, **Arch. Intern. Med.**, 158 (1998) 577-584.

[97] 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.

[98] N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Selective palladium-catalyzed arylation(s) of benzaldehyde derivatives by N-heterocarbene ligands*, **Tetrahedron Lett.**, 46 (2005) 2273-2277.

[99] N. R. Deprez, D. Kalyani, A. Krause, M. S. Sanford, *Room Temperature Palladium-Catalyzed 2-Arylation of Indoles*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 4972-4973.

[100] 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.**, (2009) 1942-1949.

[101] İ. Özdemir, Y. Gök, Ö. Özeroğlu, M. Kaloğlu, H. Doucet, C. Bruneau, *N-Heterocyclic Carbene: Useful Ligands fort he Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromaticswith Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides*, **European Journal of Inorganic Chemistry,** 12 (2010) 1798-1805.

[102] A. R. Martin, A. Chartoire, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Extending the utility of [Pd(NHC)(cinnamyl)Cl] precatalysts: Direct arylation of heterocycles*, **Beilstein J. Org. Chem.**, 8 (2012) 1637-1643.

[103] L. Jiang, S. L. Buchwald, *Palladium-catalyzed aromatic carbon-nitrogen bond formation*. In: de Meijere A, Diederich F (eds) *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*, 2nd edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp: 1-16.

[104] 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.

[105] Y. Zhang, K. C. Ngeow, J. Y. Ying, *The First N-Heterocyclic Carbene-Based Nickel Catalyst for C-S Coupling*, **Org. Lett.**, 9 (2007) 3495-3498.

[106] A. Fürstner, G. Seidel, *Microwave-Assisted Synthesis of Pinacol Boronates from Aryl Chlorides Catalyzed by a Palladium/Imidazolium Salt System*, **Org. Lett.**, 4 (2002) 541.

[107] S. Díez-González, S. P. Nolan, *N-heterocyclic carbene-copper(I) complexes in homogeneous catalysis*, **Synlett**, (2007) 2158-2167.

[108] J. B. Langlois, A. Alexakis, *Copper-catalyzed enantioselective allylic substitution*, **Top. Organomet. Chem.**, 38 (2012) 235-268.

[109] J.-E. Bäckvall, M. Sellén, B. Grant, *Regiocontrol in copper-catalyzed Grignard reactions with allylic substrates*, **J. Am. Chem. Soc.**, 112 (1990) 6615-6621.

[110] A. R. Chianese, P. T. Bremer, C. Wong, R. J. Reynes, *Rigid, Sterically Diverse N-Heterocyclic Carbene-Pyridine Chelates: Synthesis, Mild Palladation, and Palladium-Catalyzed Allylic Substitution*, **Organometallics**, 28 (2009) 5244-5252.

[111] S. Ando, H. Matsunaga, T. Ishizuka, *Syntheses of effectively-shielded N-heterocyclic carbene ligands*, **Tetrahedron**, 69 (2013) 1687-1693.

[112] N. Gürbuz, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, J. -L. Renaud, B. Demersemanc. C. Bruneau, *Regioselective allylic alkylation and etherification catalyzed by in situ generated N-heterocyclic carbene ruthenium complexes*, **Tetrahedron Letters**, 47 (2006) 535-538.

[113] 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.

[114] Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock, The Nobel Prize in Chemistry. (2005). http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005 (on-line access on 06 June, 2017).

[115] J. Louie, R. H. Grubbs, *Highly active iron imidazolylidene catalysts for atom transfer radical polymerization*, **Chem. Commun.**, 2000, 1479-1480.

[116] D. S. McGuinness, V. C. Gibson, D. F. Wass, J. W. Steed, *Bis(carbene)pyridine Complexes of Cr(III): Exceptionally Active Catalysts for the Oligomerization of Ethylene*, **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2003) 12716-12717.

[117] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. P. Nolan, H. Kaur, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *Complete Control of the Chemoselectivity in Catalytic Carbene Transfer Reactions from Ethyl Diazoacetate: An N-Heterocyclic Carbene-*

Cu System That Suppresses Diazo Coupling, **J. Am. Chem. Soc.**, 126 (2004) 10846-10847.

[118] E. A. Baquero, G. F. Silbestri, P. Gomez-Sal, J. C. Flores, E. de Jesuś, *Sulfonated Water-Soluble N-Heterocyclic Carbene Silver(I) Complexes: Behavior in Aqueous Medium and as NHC-Transfer Agents to Platinum(II)*, **Organometallics**, 32 (2013) 2814-2826.

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

[120] 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.

[121] L. Oehninger, R. Rubbiani, I. Ott, *N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry*, **Dalton Trans.**, 42 (2013) 3269-3284.

[122] W. Liu, R. Gust, *Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs*, **Chem. Soc. Rev.**, 42 (2013) 755-773.

[123] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene Metal Complexes*, **Chem Rev.**, 109 (2009) 3859-3884.

[124] S. Silver, *Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds*, **FEMS Microbiology Reviews**, 27 (2003) 341-353.

[125] R. B. Devereux, R. Kramer-Fox, M. K. Shear, P. Kligfield, R. Pini, D. D. Savage, *Diagnosis and classification of severity of mitral valve prolapse: Methodologic, biologic, and prognostic considerations*, **Am. Heart Journal.**, 113 (1987) 1265-1280.

[126] A. Melaiye, R. S. Simons, A. Milsted, F. Pingitore, C. Wesdemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Formation of Water-Soluble Pincer Silver(I)-Carbene Complexes: A Novel Antimicrobial Agent*, **W. J. J. Med. Chem.**, 47 (2004) 973-977.

[127] S. Günal, N. Kaloğlu, İ. Özdemir, S. Demir, İ. Özdemir, *Benzimidazolium salts and their silver complexes: Synthesis and antibacterial properties*, **Inorganic Chemistry Communications**, 21 (2012) 142-146.

[128] S. Patil, A. Deally, B. Gleeson, H. Muller-Bunz, F. Paradisi, M. Tacke, *Synthesis, cytotoxicity and antibacterial studies of symmetrically and non-symmetrically benzyl- or p-cyanobenzyl-substituted N-Heterocyclic carbene-silver complexes*, **Appl. Organometal. Chem.**, 24 (2010) 781-793.

[129] Ö. Doğan, N. Kaloğlu, S. Demir, İ. Özdemir, S. Günal, İ. Özdemir, *Synthesis and antimicrobial activity of novel gold(I) N-heterocyclic carbene complexes*, **Monatsh Chem.**, 144 (2013) 313-319.

[130] C. G. Hartinger, P. J. Dyson, *Bioorganometallic chemistry-from teaching paradigms to medicinal applications*, **Chem. Soc. Rev.**, 38 (2009) 391-401.

[131] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents*, **Nature**, 222 (1969) 385-386.

[132] S. P. Fricker, *Medical uses of gold compounds: Past, present and future*, **Gold Bulletin**, 29 (1996) 53-60.

[133] E. R. T. Tiekink, *Gold compounds in medicine: potential anti-tumour agents*, **Gold Bull.**, 36 (2003) 117-124.

[134] T. J. Siciliano, M. C. Deblock, K. M. Hindi, S. Durmuş, M. J. Panzner, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Synthesis and anticancer properties of gold(I) and silver(I) N-heterocyclic carbene complexes*, J. Organomet. Chem., 696 (2011) 1066-1071.

[135] R. Wai-Yin Sun, A. Lok-Fung Chow, X. H. Li, J. J. Yan, S. Sin-Yin Chui, C. M. Che, *Luminescent cyclometalated platinum(II) complexes containing N-heterocyclic carbene ligands with potent in vitro and in vivo anti-cancer properties accumulate in cytoplasmic structures of cancer cells*, **Chem. Sci.**, 2 (2011) 728-736.

[136] S. Ray, R. Mohan, J. K. Singh, M. K. Samantaray, M. M. Shaikh, D. Panda, P. Ghosh, *Anticancer and Antimicrobial Metallopharmaceutical Agents Based on Palladium, Gold, and Silver N-Heterocyclic Carbene Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 129 (2007) 15042-15053.

[137] M. L. Teyssot, A. S. Jarrousse, A. Chevry, A. De Haze, C. Beaudoin, M. Manin, S. P. Nolan, S. Díez-González, L. Morel, A. Gautier, *Toxicity of Copper(I)-NHC Complexes Against Human Tumor Cells: Induction of Cell Cycle Arrest, Apoptosis, and DNA Cleavage*, **Chem. Eur. J.**, 15 (2009) 314-318.

[138] L. Mercs, M. Albrecht, *Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications*, **Chem. Soc. Rev.**, 39, (2010) 1903-1912.

[139] A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *A modular approach to mainchain organometallic polymers*, **J. Am. Chem. Soc.**, 127 (2005) 12496-12497.

[140] R. Visbal, M. Concepcio´n Gimeno, N-*heterocyclic carbene metal complexes: photoluminescence and applications*, **Chem. Soc. Rev.**, 43 (2014) 3551-3574.

[141] K. M. Lee, C. K. Lee, I. J. B. Lin, *A facile synthesis of unusual liquid-crystalline gold(I)-dicarbene compounds*, **Angew. Chem. Int. Edn. Engl.**, 36 (1997) 1850-1852.

[142] K. Oisaki, Q. Li, H. Furukawa, A. U. Czaja, O. M. Yaghi, *A metal-organic framework with covalently bound organometallic complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 132 (2010) 9262-9264.

[143] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schafer, F. Glorius, *Asymmetric nanocatalysis: N-heterocyclic carbenes as chiral modifiers of Fe_3O_4/Pd nanoparticles*. **Angew. Chem. Int. Edn.**, 49 (2010) 7786-7789.

[144] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Ruthenium nanoparticles stabilized by N-heterocyclic carbenes: ligand location and influence on reactivity*, **Angew. Chem. Int. Edn.**, 50 (2011) 12080-12084.

[145] A. V. Zhukhovitskiy, M. G. Mavros, T. Van Voorhis, J. A. Johnson, *Addressable carbene anchors for gold surfaces*, **J. Am. Chem. Soc.**, 135 (2013) 7418-7421.

[146] C. D. Gutsche, M. Iqbal, D. Stewart, *Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4]arene*, **J. Org. Chem.**, 51 (1986) 742-745.

[147] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Para-tert-butylcalix[4]arene*, **Org. Synth.**, 68 (1990) 234-238.

[148] A. Baeyer, *Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen*, **Chem. Ber.**, 5 (1872) 280-282.

[149] C. D. Gutsche, R. J. Muthukrishnan, *Calixarenes. 1. Analysis of the Product Mixtures Produced by the Base-Catalyzed Condensation of Formaldehyde with Para-Substituted Phenols*, **J. Org. Chem.**, 43 (1978) 4905-4906.

[150] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, **Acc. Chem. Res.**, 16 (1983) 161-170.

[151] A. Baeyer, *About the binding of aldehydes with phenols*, **Chem. Ber.**, 5 (1872) 280-282.

[152] A. Michael,, **J. Am. Chem. Soc.**, 5 (1883) 349.

[153] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *Aldehyde-resorcinol condensations*, **J. Am. Chem. Soc.**, 62 (1940) 2512-2514.

[154] H. Erdtman, S. Hogberg, S. Abrahamsson, B. Nilsson, *Cyclooligomeric phenol-aldehyde condensation products I*, **Tetrahedron Lett.**, 14 (1968) 1679-1682.
[155] P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Resorcinarenes*, **Tetrahedron**, 52(8) (1996) 2663-2704.
[156] W. Sliwa, C. Kozlowski, *Calixarenes and resorcinarenes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp: 1-28.
[157] R. J. M. Egberink, P. U. H. M. Cobben, W. Verboom, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *Högberg compounds with a functionalized box-like cavity*, **Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry**, 12 (1992) 151-158.
[158] L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *Host-Guest Complexation. 48. Octo1 Building Blocks for Cavitands and Carcerands*, **J. Org. Chem.**, 54 (1989) 1305-1312.
[159] E. U. Thoden van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Self-Assembled Monolayers of Receptor Adsorbates on Gold Preparation and Characterization*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 3597-3598.
[160] D. Sémeril, D. Matt, *Synthesis and catalytic relevance of P(III) and P(V)-functionalised calixarenes and resorcinarenes*, **Coordination Chemistry Reviews**, 279 (2014) 58-95.
[161] P. Neri, J. L. Sessler, M. -X. Wang, *Calixarenes and Beyond*, Springer International Publishing Switzerland (2016).
[162] Ö. Ediz, M. Tabakçı, S. Memon, M. Yılmaz, D. M. Roundhill, *A Convenient Approach towards the Synthesis of a "Proton Switchable" Chromium(VI) Extractant Based on Calix[4]arene*, **Supramolecular Chemistry**, 16(3) (2004) 199-204.
[163] A. Demirel, A. Doğan, E. Canel, S. Memon, M. Yilmaz, E. Kiliç, *Hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on a p-tert-butylcalix[4]arene-oxacrown-4*, **Talanta**, 62 (2004) 123-129.
[164] M. Sliwka-Kaszynska, G. Gorczycaa, M. Slebioda, *Characterization of 1,3-alternate calix[4]arene-silica bonded stationary phases and their comparison to selected commercial columns by using principal component analysis*, **Journal of Chromatography A**, 1217 (2010) 329-336.
[165] H. N. Demirtaş, S. Bozkurt, M. Durmaz, M. Yilmaz, A. Sirit, *Chiral calix[4]azacrowns for enantiomeric recognition of amino acid derivatives*, **Tetrahedron**, 65 (2009) 3014-3018.
[166] H. K. Alpoğuz, S. Memon, M. Ersöz, M. Yılmaz, *Transport Kinetics of Hg^{2+} Through Bulk Liquid Membrane Using Calix[4]arene Ketone Derivative as Carrier*, **Sep. Science Tech.**, 39(4) (2004) 799-810.
[167] H. Chen, M. Lee, S. Choi, J.-H Kim, H.-J Choi, S.-H Kim, J. Lee, K. Koh, *Comparative Study of Protein Immobilization Properties on Calixarene Monolayers*, **Sensors**, 7 (2007) 1091-1107.
[168] L. Monnereau, H. El Moll, D. Sémeril, D. Matt, L. Toupet, *Resorcinarenyl-Phosphines in Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of Aryl Chlorides*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2014) 1364-1372.
[169] T. Chavagnan, C. Bauder, D. Semeril, D. Matt, L. Toupet, *Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane)*, **Eur. J. Org. Chem.**, (2017) 70-76.
[170] N. Şahin, D. Sémeril, E. Brenner, D. Matt, İ. Özdemir, C. Kaya, L. Toupet, *Resorcinarene-Functionalised Imidazolium Salts as Ligand Precursors for*

Palladium-Catalysed Suzuki-Miyaura Cross-Couplings, **ChemCatChem**, 5 (2013) 1116-1125.

[171] D. D. Perrin, W. F. F. Armarego, D. R. Perrin *Purification of laboratory chemicals*, Pergamon Press Ltd. Sec. Ed., (1980).

[172] M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *(hexamethylbenzene)Ruthenium Complexes*, **Inorganic Syntheses**, 21 (1982) 74-78.

[173] N. Şahin, D. Semeril, E. Brenner, D. Matt, C. Kaya, L. Toupet, *Palladium-catalysed Suzuki-Miyaura cross-coupling with imidazolylidene ligands substituted by crowded resorcinarenyl and calixarenyl units*, **Turk. J. Chem.**, 39 (2015) 1171-1179.

[174] M. Kaloğlu, N. Şahin, D. Sémeril, E. Brenner, D. Matt, İ. Özdemir, C. Kaya, L. Toupet, *Copper-Catalysed Allylic Substitution Using 2,8,14,20-Tetrapentyl resorcinarenyl-Substituted Imidazolium Salts*, **European Journal of Organic Chemistry**, 33 (2015) 7310-7316.

[175] N. Şahin, *Pd(II), Ni(II) ve Ru(II) metallerinin azol komplekslerinin sentezi ve katalitik özellikleri*, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2012.

[176] National Clinical and Laboratory Standards Instıtute. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically: ApprovedStandard, 7 ed. CLSI Document M7-A7; National Clinical and Laboratory Standards Instıtute: Wayne, PA, USA, 2003.

[177] Clinical and Laboratory Standards Instıtute. Reference Method for Broth Dilution AntifungalSusceptibility Testing of Yeasts: Approved Standard, 2nd ed. NCCLS document M27-A2;National Clinical and Laboratory Standards Instıtute: Wayne, PA, USA, 2002.

[178] J. Hindler, L. Hochstein, A.Howell, Preparation of routine media and reagents used inantimicrobial susceptibility testing. Part 1. McFarland standards. In *Clinical MicrobiologyProcedures Handbook*; Isenberg, H.D., Ed.; American Society for Microbiology: Volume 1, pp. 5.19.1-5.19.6, Washington D. C., USA, 1992.

[179] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, **Chem. Eur. J.**, 12 (2006) 4743-4748.

[180] 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

Ad Soyad: Murat KALOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: MALATYA, 07.02.1984

Adres: Tecde Mahallesi Hayrat Sokak No: 2/24, 44110 Yeşilyurt / MALATYA

E-Posta: murat.kaloglu@inonu.edu.tr

Lisans: Dicle Üniversitesi, Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü (2003-2008).

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik kimya Anabilim Dalı (2008-2011).

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Araştırma görevlisi, İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi (2009-Devam ediyor).

Yayın listesi:

1) İ Özdemir, Y. Gök, Ö. Özeroğlu, **M. Kaloğlu**, H. Doucet, C. Bruneau, *N-Heterocyclic Carbenes: Useful Ligands for the Palladium-Catalysed Direct C5 Arylation of Heteroaromatics with Aryl Bromides or Electron-Deficient Aryl Chlorides*, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 12 (2010) 1798-1805.

2) İ Özdemir, N. Gürbüz, N. Kaloğlu, Ö. Doğan, **M. Kaloğlu**, C. Bruneau, H. Doucet, *N-Heterocyclic carbene-palladium catalysts for the direct arylation of pyrrole derivatives with aryl chlorides*, **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, 9 (2013) 303-312.

3) E. Üstün, S. Demir, F. Coşkun, **M. Kaloğlu**, O. Şahin, O. Büyükgüngör, İ. Özdemir, *A theoretical insight for solvent effect on myoglobin assay of $W(CO)_4L_2$ type novel complexes with DFT/TDDFT*, **Journal of Molecular Structure**, 1123 (2016) 433-440.

4) N. Kaloğlu, **M. Kaloğlu**, İ. Özdemir, S. Günal, İ. Özdemir, *Silver-N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties*, **Journal of The Chinese Chemical Society**, 64 (2017) 420-426.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Yayınlar:

1) **M. Kaloğlu**, N. Şahin, D. Sémeril, E. Brenner, D. Matt, İ. Özdemir, C. Kaya, L. Toupet, *Copper-Catalysed Allylic Substitution Using 2,8,14,20-Tetrapentyl resorcinarenyl-Substituted Imidazolium Salts*, **European Journal of Organic Chemistry**, 33 (2015) 7310-7316.
2) **M. Kaloğlu**, D. Sémeril, E. Brenner, D. Matt, İ. Özdemir, L. Toupet, *The Influence of Imidazolylidene Ligands with Bulky Resorcinarenyl Substituents on Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling*, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 7 (2016) 1115-1120.
3) **M. Kaloğlu**, N. Kaloğlu, İ. Özdemir, S. Günal, İ. Özdemir, *Novel benzimidazol-2-ylidene carbene precursors and their silver(I) complexes: Potential antimicrobial agents*, **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 24 (2016) 3649-3656.
4) **M. Kaloğlu**, İ. Özdemir, V. Dorcet, C. Bruneau, H. Doucet, *Palladium-NHC-PEPPSI complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in the direct C5-arylation of 2-substituted thiophene derivatives with aryl halides*, **European Journal of Inorganic Chemistry**, 10 (2017) 1382-1391.

Sunumlar:

1) **Kaloğlu M.**, Özdemir İ., Sübstitüye Benzimidazol Grubu İçeren Pd-NHC Komplekslerinin Sentezi, *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, P97, 30 Mayıs-2 Haziran 2013 Tokat, Türkiye.
2) **Kaloğlu M.**, Özdemir İ., Gürbüz N., Heteroatom İçeren Aromatik Bileşiklerin Pd-NHC Katalizli Arilasyonu, *5th National Catalysis Conference*, P92, 23-26 Nisan 2014 Adana, Türkiye.
3) **Kaloğlu M.**, Özdemir İ., Gürbüz N., Doucet H., Bruneau C., Dixneuf P. H., *N*-Heterocyclic carbene-palladium Catalyzed Biaryl Coupling by Direct C-H Activation, *2nd International Symposium on C-H Activation*, 30 Haziran-3 Temmuz 2014 Rennes, Fransa.
4) **Kaloğlu M.**, Özdemir İ., Doucet H., Bruneau C., Pd-PEPPSI-Type *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in The Direct Arylation Reactions, *6. Ulusal Kataliz Kongresi*, 27-30 Nisan 2016 Bursa, Türkiye.